

II 部

目 次

1. 昭和62年度研究課題および利用報告書

- 1.1 昭和62年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（実績4000点未満）…………… 2
- 1.2 昭和62年度利用報告書（実績4000点以上）…………… 10

2. ユーザ発表論文

- 2.1 ユーザ論文一覧…………… 206
- 2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況…………… 231

1. 昭和62年度研究課題および利用報告書

昭和62年度の研究課題のうち、利用実績が4,000点（CPU 10時間）未満のプロジェクトに関しては1.1項に研究課題名の一覧として記載した。また利用実績が4,000点（10時間）以上のプロジェクトに関しては提出された利用報告書の全文を1.2項に掲載した。

《略号の説明》

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

2. プロジェクトコードの第1字目

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

3. 利用区分

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

4. 利用点数の実績／許可

| | |
|--------|--------|
| 実…………… | 利用点数実績 |
| 許…………… | 利用許可点数 |

1.1 昭和62年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（利用点数実績4,000点未満）

（昭和63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・ 理論有機化学 | 林 久 治 (4) | 0 / 6400 ○ |
| 協力研究・前期 | | | | |
| BA1 | ATOMCIプログラムの機能拡充・改良 | 北大・理・化学 第二 | 佐々木 不可止 (1) | 3227 / 5600 × |
| BA6 | イオン分子衝突における電荷移行反応 | 東北大・科学計 測研究所 | 楠 勲 (1) | 1018 / 11600 ○ |
| BO4 | 分子のポテンシャル曲面と電子密度曲面の計算科学 | 中京大・教養・ 情報科学 | 秦 野 甯 世 (1) | 75 / 4000 ○ |
| BO7 | 多チャンネル量子欠損理論による分子の自動イオン化の研究 | 九大・総合理工・ 分子工学 | 中 島 慶 治 (1) | 1575 / 9200 ○ |
| 協力研究・後期 | | | | |
| BA6 | イオン分子衝突における電荷移行反応 | 東北大・科学計 測研究所 | 楠 勲 (1) | 1749 / 10400 ○ |
| BM6 | 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 | 名大・理・物理 学 | 斎 藤 稔 (1) | 22 / 19600 ○ |
| BO4 | 分子のポテンシャル曲面と電子密度曲面の計算科学 | 中京大・教養・ 情報科学 | 秦 野 甯 世 (1) | 32 / 4000 ○ |
| BO9 | ヨウ化リチウムホルムアミド溶液の分子動力学計算 | 東工大・総合理 工・電子化学 | 伊 藤 澄 子 (1) | 1770 / 6400 ○ |

| 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) |
|---------------|--|--------------------|------------------|--|
| 施設利用 (B) | | | | |
| CB0 | 蛋白質のX線結晶構造解析と精密化 | 名大医短 | 佐々木 教 祐 (4) | 0 / 8800 ○ |
| CE1 | シクロペンタジエニルコバルトとその 構成分子の電子状態 | 理化学研究所・ 解媒研究室 | 野 村 興 雄 (1) | 2920 / 3200 ○ |
| CL4 | 蛍光解析による生体高分子の研究 | 三重県立看護短 大 | 田 中 文 夫 (1) | 2291 / 4800 ○ |
| 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 (4) | 493 / 3600 ○ |
| CQ8 | 芳香族分子のZFS定数 | 横国大・工・物 質工学 | 樋 口 治 郎 (1) | 2088 / 3600 ○ |
| CT5 | 水溶性高分子, 生体高分子あるいは, そのモデル物質の相互作用に関する分 子軌道法による研究 | 阪工大・工・一 般教育 | 影 本 影 弘 (5) | 2051 / 4000 ○ |
| CZ2 | 面・分子干渉におけるエネルギー交換 | 三重大・工・機 械工学 | 加 藤 征 三 (3) | 3203 / 3200 ○ |
| DB1 | シリルカルベンの電子構造と反応性に ついての研究 | 金城学院大・家 政・化学 | 山 川 仁 (1) | 3944 / 5200 ○ |
| DF6 | ポリエン化合物の分子構造と分子振動 | 東大・理・化学 | 田 隅 三 生 (4) | 2908 / 6400 ○ |
| DI7 | 純粋流体と流体混合物の分子熱力学 | 金沢大・自然科 学・物質科学 | G. CIOCCA (1) | 0 / 4000 ○ |
| 施設利用 (A) | | | | |
| CB4 | ヘモグロビンの動的立体構造 | 名大・理・物理 学 | 妹 尾 康 喜 (1) | 2125 / 3200 × |
| CE5 | 光合成初期過程の理論的研究 | 静大・教育・化 学 | 広 田 文 彦 (1) | 3139 / 3200 ○ |
| CE9 | 高分子固体の巨視的変形に及ぼす分子 運動の光学的ならびに力学的解析 | 名工大・工・材 料工学 | 前 田 松 夫 (1) | 3933 / 4000 ○ |
| 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) | 3126 / 3200 ○ |
| CF5 | H S F 恒等式を用いた電荷密度及びス ピン密度の計算 | 東理大・理・化 学 | 石 田 和 弘 (1) | 2365 / 3200 ○ |

| 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) |
|---------------|---------------------------------------|-------------------|------------------|--|
| CF 8 | 有機化合物の自動構造解析 | 豊橋技科大 | 佐々木 慎一 (1) | 144 / 2400 ○ |
| CG 1 | ライブラリプログラムの利用 | 信州大・工・工 業化学 | 鈴木 哲 (1) | 0 / 400 ○ |
| CG 4 | 電子散乱による分子の電子分布の研究 | 静大・理・化学 | 柴田 周三 (2) | 916 / 2800 ○ |
| CG 7 | アルカリ金属分子の電子励起状態に関する理論的研究 | 神戸大・理・化学 | 馬場 正昭 (5) | 177 / 1200 ○ |
| CH 2 | 固体表面における低エネルギー希ガス原子のイオン化過程 | 奈良教育大・教育・技術 | 六田 嘉明 (1) | 1165 / 3200 ○ |
| CH 5 | 金属-金属結合の研究 | 名工大・工・化学 | 尾中 証 (1) | 239 / 800 ○ |
| CH 6 | 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 | 青山学院大・理 工・化学 | 松本 志郎 (6) | 2872 / 3200 ○ |
| CJ 1 | 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) | 15 / 3200 ○ |
| CK 0 | 視物質ロドプシン及びその類化合物のNMR化学シフトと電子構造 | 東工大・工・高 分子工学 | 櫻井 実 (3) | 3136 / 6800 ○ |
| CK 6 | 分子集合体の理論的研究 | 阪大・薬・製薬 化学 | 佐々木 喜男 (6) | 2 / 2400 ○ |
| CL 7 | 有機化合物のラジカルイオンの電子状態に関する研究 | 京大・理・化学 | 志田 忠正 (3) | 804 / 3200 ○ |
| CL 8 | ラジカル電子状態のMO計算 | 奈良女子大・理 ・化学 | 山本 正夫 (2) | 851 / 3600 ○ |
| CN 1 | 蛋白質-核酸相互作用の構造化学的研究 | 東工大・理・生 命理学 | 竹中 章郎 (2) | 441 / 3200 ○ |
| CN 3 | 電解質溶液の微視的構造と動的性質に関する研究 | 東工大・総合理 工・電子化学 | 大瀧 仁志 (6) | 2100 / 3200 ○ |
| CN 6 | 無機材料の結晶構造解析 | 名工大・工・材 料工学 | 大里 齊 (1) | 10 / 2400 ○ |
| CO 1 | 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 (4) | 1517 / 3200 ○ |

| プロジェクト コード | 研究課題名 | 所属 | 代表利用者 (メンバー数) | 点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出) |
|---------------|--|--------------|------------------|--|
| C O 6 | 分子力場及び <i>ab initio</i> 計算による有機化合物の立体配座の研究 | 横国大・工・応用化学 | 広 田 稷 (2) | 2271 / 6000 ○ |
| C P 5 | 生体異物の電子構造 | 徳島大・教養 | 吉 川 研 一 (1) | 1583 / 1600 ○ |
| C P 7 | 磁気吸収スペクトル解析 | 名工大・工・応用化学 | 高 橋 憲 助 (3) | 0 / 3200 ○ |
| C Q 4 | 複素環化合物の構造解析 | 名芸大・一般教育・化学 | 長谷川 勘 一 (2) | 1740 / 3200 ○ |
| C Q 5 | 遷移金属錯体中の電子密度分布 | 東工大・工業材料研究所 | 田 中 清 明 (2) | 819 / 2400 ○ |
| C Q 6 | 分子軌道法による有機化合物の立体配座解析 | 名城大・薬・製薬学 | 寺 田 幸 正 (1) | 203 / 2400 ○ |
| C R 7 | リン酸化合物の電子状態の計算 | 東洋大・工・教養 | 本 多 満 男 (1) | 437 / 2000 ○ |
| C S 7 | 一次元格子におけるカオスの振動の研究 | 静大・教養・物理学 | 長 島 弘 幸 (2) | 137 / 3200 ○ |
| C T 3 | ジシクロヘプタ [5, 6 ; b] ピラジノ [2, 3 - g] キノザリン-3, 11 - ジオンの電子スペクトル | 茨城大工短・工業化学 | 山 口 裕 之 (2) | 2306 / 3200 ○ |
| C T 8 | Recursion 法による非周期系の研究 | 東北大・理・化学第二 | 三 上 泰 (2) | 209 / 3200 ○ |
| C U 6 | 金属水素化物の構造および電子状態の研究 | 阪大・理・化学 | 千 原 秀 昭 (3) | 1551 / 3200 ○ |
| C U 9 | テトラシアノ (X_2) 金属錯体の分子軌道計算 | 名市大・薬・製薬学 | 後 藤 正 文 (2) | 2816 / 3200 ○ |
| C V 4 | 分子の赤外強度の <i>ab initio</i> 計算 | 東京工芸大・工・工業化学 | 植 村 允 勝 (1) | 3009 / 3200 ○ |
| C V 7 | モデルポテンシャル X_α 法によるペロブスカイト型結晶の電子構造の計算 | 九大・教養・物理学 | 甲 木 伸 一 (3) | 2299 / 3200 ○ |
| C W 0 | 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) | 1490 / 2800 × |
| C W 6 | 異核多核金属錯体の X線解析 | 熊本大・工・応用化学 | 松 本 尚 英 (2) | 0 / 1600 ○ |

| プロジェクト コード | 研究課題名 | 所属 | 代表利用者 (メンバー数) | 点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出) |
|---------------|---|----------------------|------------------|--|
| C X 2 | 依縮小装置 | 茨城大・理・物 理学 | 佐々木 憲 (1) | 96 / 3200 ○ |
| C Y 2 | X線回折法による未知物質の構造決定 | 茨城大・理・化 学 | 仲野 義晴 (1) | 451 / 2400 ○ |
| C Y 6 | 分子の電子状態と分子スペクトル | 岐阜薬科大・薬・ 製造薬学 | 宇野 文二 (2) | 1543 / 2400 ○ |
| C Z 0 | 光分解によって生成するラジカルのM O計算による研究 | 新潟大・理・化 学 | 徳江 郁雄 (3) | 1719 / 2400 ○ |
| C Z 6 | 5位にヘテロ置換基を有するシクロペ ンタジエンの立体配座解析 | 岐阜大・工・応 用化学 | 加藤 晋二 (6) | 335 / 2400 ○ |
| D B 0 | 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) | 608 / 3200 ○ |
| D B 9 | 生体高分子と異物分子の分子間相互作 用モデルの研究 | 東京都臨床研・生 命情報工学研究室 | 神沼 二真 (5) | 1471 / 3200 ○ |
| D C 6 | 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 (3) | 1088 / 1200 ○ |
| D C 7 | 分子動力学法及びX線回折法による溶 融塩及びガラスの構造解析 | 千葉大・工・合 成化学 | 持永 純一 (5) | 0 / 3200 ○ |
| D D 3 | 蛋白質分子の構造エネルギー解析 | 早大・社会科学 | 輪 湖 博 (1) | 3010 / 3200 ○ |
| D D 6 | カルコゲンを配位子として含むコバル トホスフィン錯体の構造 | 名大・理・化学 | 喜多 雅一 (3) | 2680 / 4400 ○ |
| D E 7 | 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 (4) | 487 / 3200 ○ |
| D F 1 | 低次元物性の数値的方法による研究 | 筑波大・物理学 系 | 高田 慧 (3) | 1294 / 3200 ○ |
| D F 2 | 典型元素における超原子価化合物の性 質 | 広島大・理・化 学 | 山本 陽介 (1) | 2429 / 3200 × |
| D G 0 | 層状遷移金属ダイカルコゲナイド及び 層間化合物の電子状態 | 阪大・基礎工・ 物性物理工学 | 鈴木 直 (3) | 1955 / 3200 ○ |
| D G 1 | メスバウアー分光法とMO法によるア ンチモン(V)化合物の電子状態の研 究 | 都立大・理・化 学 | 矢永 誠人 (2) | 1092 / 2800 ○ |

| プロジェクト コード | 研究課題名 | 所属 | 代表利用者 (メンバー数) | 点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出) |
|---------------|---|--------------------|------------------|--|
| D G 3 | 熔融金属-塩系中の伝導電子の運動量 分布 | 東工大・原子炉 工学研究所 | 高木隆三 (3) | 1778 / 2400 ○ |
| D G 6 | 蛋白質の静電場・静電ポテンシャルの 計算 | 東大・工・物理 工学 | 中村春木 (1) | 224 / 3200 ○ |
| D G 7 | ヘテロおよびイソポリ酸塩の結晶構造 | 東大・理・化学 | 佐佐木行美 (1) | 446 / 3200 ○ |
| D G 9 | N ₂ OによるSi(111)の酸化機構.XPS 法 | 豊橋技科大・工・ 電気電子工学 | 並木章 (2) | 44 / 3200 ○ |
| D H 0 | 反応性中間体のMO計算 | 名大・工・応用 化学 | 沢木泰彦 (2) | 3160 / 3200 ○ |
| D H 2 | 機能性色素の分子軌道計算と構造相関 | 阪府大・工・応 用化学 | 中澄博行 (3) | 671 / 3200 ○ |
| D H 6 | 混合配位子錯体生成の熱力学と立体構 造 | 新潟大・理・化 学 | 澤田清 (2) | 325 / 2000 ○ |
| D I 0 | カチオンラジカルの電子状態 | 広島大・工・応 用理化学 | 塩谷優 (2) | 2887 / 4000 ○ |
| D I 8 | 分子動力学法による過冷却液体の構造 変化 | 明治大・工・精 密工学 | 円谷和雄 (4) | 2587 / 3200 ○ |
| D J 5 | 金属錯体の多核NMRと分子軌道計算 | 愛知県立大 | 田浦俊明 (1) | 3070 / 3200 ○ |
| D J 6 | 硫黄架橋モリブデンおよびタングステ ンクラスターの分子軌道 | 岡山理科大・理・ 化学 | 柴原隆志 (4) | 0 / 3200 ○ |
| D J 7 | Hellmann-Feynman力の軌道分割に よる分子構造, 分子間相互作用, 遷移状 態, 反応経路の解析 | 東大・教養・化 学 | 石田俊正 (1) | 1604 / 3200 ○ |
| D J 8 | 遷移金属錯体の結晶構造と物性 | 関西学院大・理・ 化学 | 御厨正博 (1) | 1364 / 3200 ○ |
| D J 9 | 遷移金属錯体の立体配座 | 広島大・理・化 学 | 中沢浩 (4) | 2467 / 3200 ○ |
| D K 0 | 固体及び分子集合体における電子-格 子相互作用に関する理論的研究 | 工業技術院・電 総研・基礎部 | 浅井美博 (1) | 0 / 3200 ○ |
| D K 1 | 反応衝突の理論的研究 | 名大・教養・化 学 | 高塚和夫 (1) | 38 / 3200 ○ |

| 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) |
|---------------|---|-------------|------------------|--|
| DK2 | ハイゼンベルグハミルトニアンを用いた高スピン有機分子の電子状態の計算 | 阪市大・理・化学 | 手木 芳 男 (3) | 2577 / 3200 ○ |
| DK4 | N, N, N', N'-テトラメチル-P-フェニレンジアミン (TMPD) 分子の励起三重項状態の平衡構造最適化及び振動解析 | 早大・理工・化学 | 高橋 博 影 (2) | 3412 / 3200 ○ |
| DK5 | 高酸化状態の金属錯体が及ぼす電子移動反応の研究 | 茨城工業高専・一般科目 | 渡 邊 義 孝 (1) | 13 / 3200 × |
| DK6 | 光電子分光および発光X線スペクトルの理論計算 | 東大・生産技術研究所 | 河 合 潤 (1) | 37 / 3200 ○ |
| 所 内 | | | | |
| AA4 | MO法による有機化合物の物性, 反応性の解明, およびX線解析法とDNMR法による有機分子構造の検討 | 関連領域 | 岩 村 秀 (2) | 820 / 2000 ○ |
| AB0 | 低温温度計の目盛付け | 機器センター | 木 村 啓 作 (2) | 11 / 400 ○ |
| 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 | 森 健 彦 (4) | 2828 / 4000 ○ |
| AB8 | 光化学反応及び分子線反応実験のデータ解析 | 分子集団 | 正 畠 宏 祐 (4) | 441 / 7200 × |
| AC1 | UVSOR用分光器の波長較正II | 極端紫外光実験施設 | 福 井 一 俊 (6) | 3181 / 3600 ○ |
| AC6 | 液体と非晶質の構造 | 分子構造 | 宇田川 康 夫 (4) | 891 / 7200 ○ |
| AC7 | 気相における化学反応素過程の研究 | 電子構造 | 花 崎 一 郎 (5) | 1608 / 18000 ○ |
| AD3 | 超短パルスレーザーの開発とその新しい非線形分光への応用 | 装置開発室 | 高 木 芳 弘 (4) | 0 / 400 ○ |
| AD7 | 光化学反応および光電気化学反応の研究 | 電子構造 | 吉 原 經太郎 (4) | 11 / 3600 ○ |
| AD8 | 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 | 機器センター | 山 崎 巖 (4) | 2909 / 7200 ○ |

| プロジェクト コード | 研究課題名 | 所属 | 代表利用者 (メンバー数) | 点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出) |
|---------------|---------------------------------------|-----------|----------------------|--|
| A F 0 | 生体色素の共鳴ラマン散乱とその振動解析 | 分子構造 | 北川 禎三 (1) | 0 / 400 ○ |
| A F 6 | 常磁性化合物の電子構造 | 錯体化学実験施設 | 手老 省三 (1) | 25 / 3600 ○ |
| A G 1 | 貯蔵リング内におけるビーム運動の解析及び新光源のシミュレーション | 極端紫外光実験施設 | 米原 博人 (4) | 0 / 1200 ○ |
| A H 0 | 様々な状態での分子集合体の物理及び化学的性質 | 分子集団 | 丸山 有成 (4) | 819 / 1200 ○ |
| A H 3 | サリチルアルデヒドのプロトン移動の <i>ab initio</i> 計算 | 分子集団 | 長岡 伸一 (1) | 3275 / 3600 ○ |
| A I 5 | 炭化水素の熱的異性化過程の理論的研究 | 理論 | P. N. SKANCKE (1) | 3557 / 3600 ○ |
| A J 2 | 錯体の反応と構造の解析 | 錯体化学実験施設 | 中島 清彦 (1) | 1050 / 3600 ○ |

<生理学>

施設利用 (A)

| | | | | |
|-------|-------------------|---------|--------------|------------------|
| K A 4 | 生理的活性物質の電子状態 | 京大・医・医学 | 品川 泰子 (3) | 1913 / 2400 ○ |
| K A 7 | 生理活性物質の動的構造と活性の相関 | 徳島大・薬 | 寺田 弘 (1) | 59 / 1600 ○ |

<基礎生物学>

施設利用 (B)

| | | | | |
|-------|------------------|--------------|--------------|------------------|
| Q A 6 | 生物における形態形成の理論的研究 | 中部大・工・工学基礎系列 | 関村 利朗 (5) | 510 / 13600 ○ |
|-------|------------------|--------------|--------------|------------------|

施設利用 (A)

| | | | | |
|-------|-------------------------|--------------|--------------|-----------------|
| Q A 4 | 感覚情報処理過程の非線形シミュレーションと解析 | 名工大・工・電気情報工学 | 石井 直宏 (3) | 0 / 3200 × |
| Q A 5 | 数理生態モデルにおける拡散の影響Ⅲ | 静大・工・共通講座 | 竹内 康博 (1) | 417 / 1200 ○ |

1.2 昭和62年度利用報告書（利用点数実績 4,000 点以上）

利用報告書目次

（利用許可点数 8,000 点未満）

| | | |
|---|------------|----|
| 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 | 14 |
| 電子密度解析による原子の酸化状態の研究 | 細矢治夫・他 | 15 |
| MC-SCF法を用いたいくつかの分子に対する理論的考察 | 伊藤礼吉・他 | 16 |
| 半導体表面，超微粒子および準結晶の構造と電子状態 | 山口豪・他 | 17 |
| 結合間電子非局在化機構と分子および反応の設計 | 稻垣都士・他 | 18 |
| 溶融塩電池の電解液 (AlCl ₃ -NaCl, Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃) に関する研究—溶液構造と動的性質 | 小浦延幸・他 | 19 |
| 高分子鎖の電子構造とNMR化学シフト | 安藤勲・他 | 20 |
| 低配位状態にあるリン化合物の <i>ab initio</i> 計算 | 吉藤正明 | 21 |
| ガラス構造の計算機シミュレーション | 井上博之 | 22 |
| 親電子付加に関する理論的研究 | 湊敏 | 23 |
| 分子軌道法によるアミノ酸・ペプチドの研究 | 正村眞佐雄 | 24 |
| ウレアーゼ活性と阻害剤の研究 | 篠田裕之 | 25 |
| 多原子協同系の非線形不安定と量子カオス | 大野稔彦 | 26 |
| 物質中に埋め込まれた分子（超原子）の電子状態の研究 | 中山隆史・他 | 27 |
| 非晶質薄膜の構造解析 | 難波徳郎 | 28 |
| マイクロ波分光法による分子構造の研究 | 角本輝充 | 29 |
| 金属錯体の構造化学 | 磯邊清・他 | 30 |
| 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 | 31 |
| 水分子クラスターの安定性 | B. J. YOON | 32 |
| ブロンズ系化合物における新型超伝導探究 | 佐藤正俊・他 | 33 |
| 機器センター共同利用実験装置におけるデータ処理 | 山崎巖・他 | 34 |
| 非水溶媒中における金属錯体の溶存状態に関する熱力学的構造化学 的研究 | 石黒慎一・他 | 35 |
| フェニルナイトレンの電子状態の理論的研究 | 茅幸二・他 | 36 |

(利用許可点数 8,000 点以上)

| | | |
|---------------------------------|---------------|-----|
| 近赤外部におけるラマン効果によるポリアセチレンの構造の研究 | 田 仲 二 朗・他 | 38 |
| 有効交換相互作用系の一般化MO計算 | 山 口 兆 | 40 |
| プロトン移動のダイナミクス | 岩 田 末 廣 | 42 |
| 水のエネルギー揺らぎに関する理論的研究 | 田 中 秀 樹 | 44 |
| 鉄ポリ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 | 46 |
| 分子振動の旋光強度の理論計算 | 菅 田 宏 | 48 |
| 燃焼の素反応に関する理論的研究 | 青 柳 睦 | 50 |
| ルテニウム錯体触媒によるメタノールC-H活性化の機構理解 | 板 垣 弘 昭 | 52 |
| 酸化物高温超伝導体の電子帯構造と電子格子相互作用 | 鈴 木 直 | 54 |
| 高温超伝導酸化物化合物の電子状態の研究 | 山 崎 隆 浩 | 56 |
| 蛋白質立体構造の変化と運動 | 郷 信 広・他 | 58 |
| 固体メタンおよび水の物性の研究 | 片 岡 洋 右・他 | 60 |
| 酵素反応および薬物受容体の量子力学および動力学的研究 | 梅 山 秀 明・他 | 64 |
| 素反応過程の経路と動力学機構の研究 | 笛 野 高 之・他 | 66 |
| イオンの溶媒和過程の理論計算 | 生 田 茂 | 70 |
| 化学相互作用と溶媒和の理論的研究 | G. G. HALL ・他 | 72 |
| 光化学反応機構に関する量子化学的研究 | 津 田 穰・他 | 74 |
| 励起分子と触媒系の電子状態と化学反応 | 中 辻 博・他 | 78 |
| 表面および不純物系の電子状態 | 浅 田 寿 生・他 | 82 |
| 非電解質水溶液の計算機実験 | 中 西 浩一郎・他 | 84 |
| 分子動力学シミュレーションによる溶融塩の輸送現象及び構造の研究 | 岡 田 勲・他 | 86 |
| 遷移金属錯体の構造、電子状態、触媒作用に関する分子軌道研究 | 榊 茂 好・他 | 88 |
| 分子の電子状態に関する理論的研究 | 西 本 吉 助・他 | 92 |
| 分子のSCF-CI計算 | 大 野 公 男・他 | 94 |
| 化学反応機構に関する理論的研究 | 酒 井 章 吾 | 98 |
| 分子の電子状態と化学反応に関する研究 | 平 尾 公 彦・他 | 100 |
| 生体分子の構造と機能に関する分子軌道法的研究 | 相 田 美 砂子・他 | 102 |
| 遷移金属化合物および合金の電子構造 | 森 永 正 彦・他 | 104 |
| 有機化学に対する計算化学的手法の適用 | 大 沢 映 二・他 | 106 |
| 気相・液相・固相における分子の電子状態の研究 | 今 村 註・他 | 108 |

| | | |
|--|---------|-----|
| 固体表面と遷移金属の電子状態 | 寺倉清之・他 | 112 |
| 有機化学反応における反対称性軌道相互作用 | 山辺信一 | 114 |
| 興味ある性質を持つ分子および反応系の理論的研究 | 永瀬茂・他 | 116 |
| 分子振動状態に関する理論計算プログラムの改良とその応用 | 平川暁子・他 | 118 |
| 吸着分子の分子振動解析 | 伊藤正時・他 | 120 |
| 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 | 122 |
| 均一系・不均一系の電子移動反応の機構 | 垣谷俊昭・他 | 124 |
| 分子の励起状態に関する理論的研究 | 岩田末廣・他 | 126 |
| 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 | 130 |
| 化学反応の動的過程に関する理論的研究 | 山邊時雄・他 | 132 |
| モデルポテンシャルを用いた分子計算 | 酒井嘉子・他 | 134 |
| 表面・界面・クラスターの構造と電子過程 | 塚田捷・他 | 136 |
| DV-X α 法による遷移金属錯体の分子内電荷移動に関する研究 | 海津洋行・他 | 138 |
| 伝導性高分子のドーパされた構造 | 福留秀雄・他 | 140 |
| 分子軌道法による有機分子の構造と反応性 | 平野恒夫・他 | 142 |
| 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 | 144 |
| 中・大員環状化合物の立体配座 | 深沢義正・他 | 146 |
| 1, 3-環状付加反応の分子軌道論的研究 | 阿知波一雄・他 | 148 |
| メゾスコピックな系の電子状態の研究 | 上村洸・他 | 150 |
| バンド理論による化合物の電子構造 | 竹ヶ原克彦・他 | 152 |
| 固体表面における電子の局在化と反応性に関する量子化学的研究 | 市川恒樹・他 | 154 |
| メタンを含むイオン分子反応の研究 | 阿部康夫・他 | 156 |
| 遷移金属の化学結合と局所原子構造の量子論 | 太田幸則・他 | 158 |
| 気相および液相における化学反応の理論的研究 | 加藤重樹・他 | 160 |
| 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 | 162 |
| ルテニウム錯体触媒によるメタノールC-H活性化の機構理解 | 斉藤泰和・他 | 164 |
| 低次元性電導体の動的性質に関する理論的研究 | 和田靖・他 | 166 |
| 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 | 168 |
| 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 | 172 |
| 新しい遷移金属錯体の合成, 構造及び触媒作用 | 高谷秀正・他 | 174 |
| 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 | 176 |

| | | |
|-----------------------|---------------|-----|
| 分子の動的諸過程の理論的研究 | 中 村 宏 樹・他 | 178 |
| 金属の相転移に関する理論的研究 | 那 須 奎一郎・他 | 180 |
| 溶液内化学反応の理論 | 大 峰 巖・他 | 182 |
| 遷移金属錯塩の構造と性質 | 木 田 茂 夫・他 | 186 |
| クラスター中の化学反応の理論研究 | J. M. LEE | 188 |
| 分子間相互作用における新しい近似方法の応用 | I. RÖEGGEN | 190 |
| 遷移金属錯体の反応機構に関する理論的研究 | S. Q. JIN | 192 |
| 分子クラスターの電子状態の研究 | 西 信 之・他 | 194 |
| 固体の電子状態の研究 | 柳 瀬 章 | 196 |
| 反応動力学の理論的研究 | S. C. PARK | 198 |
| 溶液内化学反応の理論 | P. G. WOLYNES | 200 |
| 光分解反応に関する理論的研究 | S. J. ZHENG | 202 |
| 電荷移動速度論に関する電子状態計算 | M. D. NEWTON | 204 |

| | |
|---------|-------|
| 分 CD7 施 | |
| 実 | 4,682 |
| 許 | 5,200 |

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、中田尚男、藪崎竜三、石小蘭(愛知教育大)、桜井寛、武田直仁(名城大薬) 藤川千枝(名古屋女子大)

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等の電子状態を分子軌道法を用いて計算し、それらの構造・性質の検討を通して、反応解析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、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i)~iii)、さらに有機合成反応における立体選択性の理論的検討としてiv)について研究した。

2. 研究方法・計算方法

種々のイオンや遷移状態等の構造推定を行うとともに、反応のポテンシャルエネルギー曲線やMO計算で得られた諸量等を用いてフラグメンテーション機構を検討し、また、立体選択性には振動論を用いた検討を行った。今回の報告書の範囲では、計算方法としてMINDO/3法とCINDO/2法を用いた。

3. 研究成果

- i) ペリジジンから生成する二価陽イオンの構造推定とフラグメンテーション
ペリジジンおよびそのフラグメントの種々の二価イオンの構造推定を行うとともに、それらの電子状態の特徴やフラグメンテーションについても検討した。
- ii) 偶数電子イオンにおける McLafferty 反応の機構
通常奇数電子イオンにおいてみられる McLafferty 反応が偶数電子イオンにおいても考えられるが、その特徴として反応が協奏的か段階的かをモデルの系について検討した。
- iii) edtea の FAB MS におけるフラグメンテーション機構
プロトン付加した前駆イオンおよびそれからのフラグメントイオンの構造推定を行い、edtea の遷移金属錯体の場合との差異を検討した。
- iv) 1,3-双極性付加環化反応におけるレギオ選択性
非対称ペリジニウムメチリドと活性アルキンの1,3-双極性付加環化反応におけるレギオ選択性について、相対計算を用いた検討を行った。

4. 発表実績

- 小西、藪崎、石、中田、藤川 第2回日中連合質量分析討論会、62年9月宝塚
- 松本、内田、池見、田中、朝日、加藤、小西 Bull. Chem. Soc. Jpn. 60, 3645 (1987)
- 橋田、小西 愛知教育大学研究報告(技術科学) 21, 105 (1988)
- 松本、池見、小西、石、内田、青山 J. Heterocycl. Chem. 印刷中
- 松本、山内、内田、小西 日化春季年会、63年4月
- 松本、池見、小西、内田 同上
- 高井、前田、小西、中田 質量分析連合討論会、63年5月名古屋
- 岡庭、小西、中田、桜井 同上
- 松下、横田、小西、伊佐 同上

| | |
|---|-------|
| 分 | CK2 施 |
| 実 | 5,966 |
| 許 | 6,400 |

電子密度解析による原子の酸化状態の研究

Studies on the Oxidation States of Atoms
by the Electron Density Analysis

○細矢治夫、鷹野景子、出穂倫代、熊谷玲子（お茶大理）

1. 研究目的・内容

特定の原子種が、異なる環境のもとで、いくつかの異なる酸化状態をとることが知られているが、現在もなお有用な酸化数という古典的な概念の理論的裏づけを、精密な電子波関数を用いた厳密計算で行うのが本研究の目的である。

今回我々は、種々の酸化状態をとることで興味深い窒素原子を含む一連の有機化合物について検討し、無機、有機共通の酸化数概念の拡張の可能性を探り、酸化数割りふりの規則性を見いだしたので報告する。

2. 研究方法・計算方法

SCF計算及び電子密度解析の計算は、RKNGAUSS 及び SCMOlyX（慶大、岩田グループ）を一部改良して行った。基底関数は、藤永らの MIDI-4 である。C, N, O, H から成る約四十種の飽和及び不飽和鎖状化合物について計算を行った。球平均差電子密度 $\Delta\rho_a(R)$ を求め、また差電子密度分布図を描くことによって方向依存性を検討した。

3. 研究成果

これまでの研究で、水素原子の酸化数を、 $O\ H^{+1}$ に対して $C\ H^{+1/2}$ と修正することにより、無機化合物と有機化合物の両系列にわたって統一的に酸化数概念が適用できることが示されている。さらに今回、窒素に結合している水素は結合領域において $C\ H$ と $O\ H$ の中間の $\Delta\rho_a$ 値をとることがわかった。そこで、 $N\ H^{+3/4}$ とし、C, O, H から成る系についてのこれまでの解析結果と共に酸化数の割り振りを検討したところ、 $N\ H_m$, $C\ H_n$, $O\ H$ という原子団毎の酸化数の部分和が、隣接し合う原子団の組合せによって決まる酸化数の結合成分のたし合わせで表されるという簡単な規則性が見いだされた。

また、二重結合を一つ含む不飽和化合物については、対応する構造の飽和化合物中の原子の酸化数と簡単に対応づけできるグループと、二重結合に隣接する電子供与基から二重結合部分への電荷移動の為に酸化数の値が飽和化合物とは簡単に結びつけられないグループの2つに大別された。このような不飽和結合の系では、 σ 電子、 π 電子に分けた電子密度解析により、分子形成にともなう電子密度分布の変化の詳細を明らかにした。さらに複雑な構造を持つ不飽和化合物中の原子の酸化状態については、一般則を見いだすことはできなかったものの共鳴構造式を用いて理解することができた。

4. 発表・出版実績または予定

熊谷、鷹野、細矢 分子構造総合討論会、1987年10月 金沢

鷹野、熊谷、出穂、細矢 分子構造総合討論会、1987年10月 金沢

細矢、鷹野、岡本 "Physical Organic Chemistry 1986", Studies in Organic Chemistry, Vol.31, M. Kobayashi ed., Elsevier, Amsterdam, 1987, pp.493-500.

鷹野、岡本、細矢 J. Phy. Chem., 印刷中

熊谷、鷹野、細矢 J. Phy. Chem., 投稿予定

| | |
|---|-------|
| 分 | CK9 施 |
| 実 | 6,576 |
| 許 | 6,800 |

MC-SCF法を用いたいくつかの分子に対する理論的考察

Multi-Configurational SCF Studies on Some Molecules

○伊藤礼吉、笹金光徳、小松義典、亀山隆 (早大理工)

1. 研究目的、内容

本プロジェクトは分子の基底状態および励起状態の非経験的分子軌道計算を行うことを目的としている。今年度はMC-TDHF法を用い、いくつかの分子について励起エネルギー、遷移モーメント、分極率テンソルおよび分子内ポテンシャルを求めることであった。研究成果は以下になる。

A. MC-TDHF法を用いた分子の励起状態の研究

閉殻配置だけによる基底状態MC-SCF法を基盤とし、KurtzらによるAGPをもとにしたPropagator法における最適化自由度を拡張した方法により、励起エネルギーを計算し、さらに遷移モーメント、分極率も求めた。LiH分子の $A^1\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $C^1\Sigma$, $^1\Sigma$ および $^1\Pi$ 状態について、Hujinaga(63)→(611/1*1*)基底関数を用いた計算を行った。

B. ab-initio法によるHe₂およびHeHの相互作用ポテンシャル解析

Graphical Unitary Group法によるfull CI計算とPriceらによるBasis set-superposition errorの補正を加えたSDCI計算を行い、He₂, HeHの相互作用ポテンシャルを求めた。He₂については[He/4s1p1d]による基底状態のポテンシャルを求め、SDCIにおける補正式の有効性を確認した。HeHについては[He/6s4p1d][H/6s4p]による $X^2\Sigma^+$, $A^2\Sigma^+$, $B^2\Pi$, $C^2\Sigma^+$ 状態のfull CIポテンシャル曲線を求めた。

C. ab-initio SDCI法による(ClHCl)⁻の水素結合ポテンシャルの解析

(ClHCl)⁻分子について、6-31G**SDCIによる2次元の水素結合ポテンシャルを求め、差分法による分子振動解析を行って、構造最適化(単極小ポテンシャルに近いことが判明)および振動スペクトル ν_1 , ν_2 , および $\nu_1 + \nu_2$ の帰属を行った。(マトリックス単離法の実測値と良い一致を示した。)

2. 発表、出版実績または予定

1. 市原、笹金、伊藤, 分子構造総合討論会 1987年 10月、金沢。
2. 笹金、伊藤, 同上 1987年 10月、金沢。
3. 斎藤、伊藤, 8'th WORKSHOP ON HYDROGEN BOND RESEARCH 1987.9. (POLAND).
4. 市原、笹金、伊崎、宮崎、伊藤, Bull.Chem.Soc.Jpn., 61 (1988) 1014.
5. 市原、笹金、伊藤, Bull.Chem.Soc.Jpn., (1988) (投稿中)
6. 斎藤、伊藤, J.Mol.Struct., (1988) (投稿中)

| | |
|---|-------|
| 分 | CN5 施 |
| 実 | 5,662 |
| 許 | 6,400 |

半導体表面、超微粒子および準結晶の構造と電子状態

Atomic Structure and Electronic States of Semiconductor Surfaces, Fine Particles and Quasicrystals

° 山口豪、森田省吾、藤間信久

1. 研究目的・内容

第一に、半導体表面の原子構造および電子状態を求める。第二に、遷移金属超微粒子の電子状態を求める。第三に、準結晶の原子構造を求めることである。

2. 研究方法・計算方法

第一の課題については、Si(111)2×1再構成表面について、いわゆるPandeyモデルに基づき、LEEDスポット強度への格子振動の影響を電算機により求めた。

また、局在軌道を用いた分子軌道計算プログラムを作成し、Si(111)2×1再構成表面の不对電子のによるエネルギー・バンド構造を電算機により求めた。

第二の課題については、AlおよびCuのマイクロ・クラスターの電子状態を、立方対称性を有する場合と、正二十面体対称性を有する場合について、電算機により求めた。

第三の課題については、準結晶の構成要素であると思われる5回対称のクラスターの、電子散乱の構造因子を電算機により求めた。

3. 研究成果

第一の課題については、格子振動による熱散漫散乱スポットが現れ、Pandeyモデルの鎖が表面に平行か傾いているかによってパターンが異なるので、実験と比べることにより、傾きの程度を決められることを見いだした。(実績1、2) また、局在軌道法によって得たバンド構造は、実験をかなり良く再現できることが分かった。(実績3、7、11)

第二の課題については、原子核理論の殻モデルに対応して、特定のマジック数の個数のクラスターが、エネルギー的に安定であることが分かった。(実績4、8、12)

第三の課題については、準結晶の原子構造のモデルを作るための方針が分かった。(実績5、6、9、10、13)

4. 発表・出版実績または予定

- 1)山口、原田 Appl.Surf.Sci.印刷中
- 2)山口、原田 Phys.Rev.印刷中
- 3)森田、山口 静岡大学大学院電子科学研究科研究報告書 第9号 印刷中
- 4)藤間、山口 Phys.Rev.投稿中
- 5)山口 Phys.Rev.投稿中
- 6)山口、藤間 Phys.Rev.投稿中
- 7)森田、山口 日本物理学会 62年9月
- 8)藤間、山口 同上 同上
- 9)山口、菅野 同上 同上
- 10)山口、藤間 同上 同上
- 11)森田、山口 日本物理学会 63年3月
- 12)藤間、山口 同上 同上
- 13)山口、菅野 同上 同上

| | |
|---|-------|
| 分 | CUS 施 |
| 実 | b,309 |
| 許 | b,400 |

結合間電子非局在化機構と分子および反応の設計

Mechanism of Electron Delocalization between Chemical Bonds and Design of Molecules and Reactions

○ 箱垣都士 (岐大工)、岡島武彦 (岐大工)、森嘉男 (岐大工)

1. 研究目的・内容

分子および反応を設計するための基本的概念を、とくに結合間の電子非局在化の観点から構築することを目的とする。今回は軌数の関係上、立体配座適応 (Conformational Adaptation) という新しい概念を提唱する。

2. 研究方法・計算方法

GAUSSIAN 80 プログラムを用いた分子軌道計算を行なった。

3. 研究成果

図1は、プロピレン(1)とビニルメチルエーテル(2)および各々のアニオンラジカルの構造とエネルギーを、3-21G (STO-3G) 基底関数を用いて計算したものである。興味深いことに、プロピレンよりビニルメチルエーテルの方がエネルギー的にアニオンラジカルになりやすいことが示唆されている。このことは、有機化学の常識である、メチルよりメトキシ基の方が電子供与性が強いということと全く逆の結果である。アニオンラジカルの構造を平面と仮定して計算すると、有機化学の常識と一致した結論が得られる。そこで、立体配座適応という新しい概念を提唱することにした。つまりπは電子を受け取ることにより、π結合が電子供与体になり、置換基のメトキシ基が受容体になるよう立体配座を変える(スキム)。

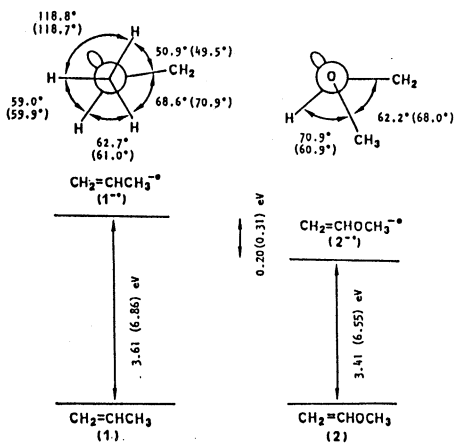
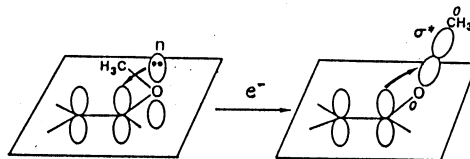


図 1

スキム 1



4. 発表・出版実績または予定

箱垣、後藤 J. Am. Chem. Soc. 109, 3234 (1987)

塩、片岡、清水、今井、箱垣、後藤、木戸、田中、木村、橋本、J. Chem. Soc., Perkin I 2531 (1987)

山村、三宅、箱垣、岡島、中筋、村田 基礎有機化学連合討論会、1987年10月仙台

箱垣、後藤 第1回ヘテロ原子化学国際会議、1987年7月神戸

森、箱垣 第18回中部化学関係学協会連絡協議会、1987年10月長野

| | | |
|---|-------|---|
| 分 | 7 | 施 |
| 実 | 5,098 | |
| 許 | 5,600 | |

溶融塩電池の電解液 (AlCl₃-NaCl, Li₂CO₃-K₂CO₃) に関する研究

— 溶液構造と動的性質 —

Studies on the electrolytes (AlCl₃-NaCl, Li₂CO₃-K₂CO₃) for molten salt battery

— Structure and kinetic properties of the electrolytes —

○小浦延幸, 高見則雄 (東理大理工)

1. 研究目的・内容

我々は、Al/FeS₂型溶融塩二次電池の電解液であるAlCl₃-NaCl系溶融塩の、溶液X線回折およびMD法コンピューターシミュレーションによる解析を行ない、さらにこれを応用して、将来のエネルギー変換システムとして注目されている溶融炭酸塩型燃料電池に関して、Li₂CO₃溶融塩についての解析を行なってきた。今回、その電解液であるLi₂CO₃-K₂CO₃二元系溶融塩についての溶液構造の解析を行ない、溶液組成変化による溶液中イオン種の構造変化およびその動的性質等の基礎的知見を得ようとした。

2. 研究方法・計算方法

Li-K二元系炭酸塩のシミュレーション方法は、前報のLi₂CO₃一元系の方法を基に行なった。Li⁺およびK⁺をそれぞれ108個とCO₃²⁻108個を基本セル中に配置した。二体ポテンシャルはHaggins-Mayer型ポテンシャルを用いた。プログラムは、分子研登録ライブラリーMDAN03のベクトル版を作製し(登録コードCR3V, AS3V MDAN03)、これに改良を加えたものを使用した。

3. 研究成果

Li₂CO₃-K₂CO₃系溶融塩浴のX線回折法ならびにMD法各々から得られた干渉関数をFig.1に示す。広い範囲において両者は良い一致を示し、このシミュレーションが実際の溶融塩浴構造をよく表していると考えられた。Li⁺イオンおよびK⁺イオンとCO₃²⁻イオンについての二体相関関数g(r)はFig.2のようになり、Li-CおよびK-Cの最近接距離はそれぞれ0.270, 0.340 nm, Li-OおよびK-Oは0.195, 0.285nmと得られた。また、これらイオン相互の角度分布関数の計算結果より、CO₃²⁻イオンに近接するカチオンの位置関係が明らかとなった。CO₃²⁻イオンのまわりのカチオンの配位位置は、イオン半径を考慮すれば、Fig.3のようになると考えられ、X線回折により推論された結果とよく一致した。

4. 発表・出版実績または予定

藤本, 小浦: 電化第54回大会,

62年4月

小浦, 藤本: 電化, 62年10月号

藤本, 小浦: 電化, 投稿中

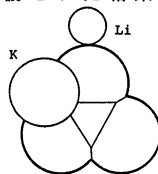


Fig.3 The positions of Li⁺ and K⁺ around CO₃²⁻ in 50mol%Li₂CO₃-50mol%K₂CO₃ melt.

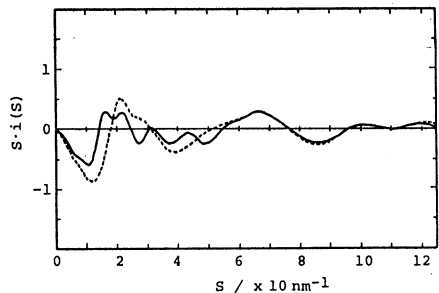


Fig.1 Interference functions $S \cdot i(S)$ of 50mol%Li₂CO₃-50mol%K₂CO₃ melt.
—: MD, - - -: X-ray

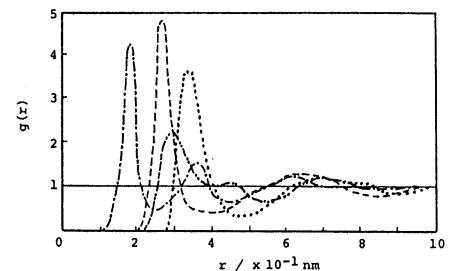


Fig.2 Pair correlation functions $g(r)$ of 50mol%Li₂CO₃-50mol%K₂CO₃ melt.
—: Li-C, - - -: K-C
· · · ·: Li-O, - · - ·: K-O

分 子 鎖 施
 実 6,372
 許 6,400

高分子鎖の電子構造とNMR化学シフト

Electronic Structure and NMR Chemical Shift of Polymer Chains

* 安藤 勲 (東工大工)、安藤慎治 (東工大工)、黒子弘道 (東工大工)

1. 研究目的・内容

固体状態における高分子鎖の化学シフトを観測することによって、NMR化学シフトは特定はコンホメーションについてのテンソル量として得られる。これらの情報をさらに深く理解し、詳細な知見を得るためには理論的な手法を用いたアプローチが必要となる。そこで、高分子鎖の電子構造を直接評価することのできるtight-binding(TB)近似を用いた化学シフトの計算を、ポリオキシメチレン(POM)の結晶構造を再現するため7本鎖に対して行い、分子鎖の鎖間相互作用と化学シフトの関係を明らかにすることを試みた。

2. 研究方法・計算方法

TB-CND0/2によりMOを求め、遮蔽定数はsum-over-state(SOS)法により、右式に従って計算した。この計算は私共が開発したプログラムを用いた。

$$\sigma_A^d(k) = \frac{\mu_B e^2}{6\pi m_0^2} \sum \sum P_{\mu\nu}(k) \langle \phi_\mu(r) | r^{-1} | \phi_\nu(r) \rangle$$

$$\sigma_{A,\alpha\beta}^p(k) = - \frac{\mu_B \hbar^2 e^2}{4\pi m_0^2} \sum \sum \sum \langle r^{-3} \rangle_{2p}$$

$$\cdot ({}^1E_n^0 - {}^1E_0)^{-1} \sum \sum [X(j,n,n,\beta,\gamma)$$

$$\cdot X(1,n,n,\gamma,\alpha) - Y(j,n,n,\beta,\gamma)$$

$$\cdot Y(1,n,n,\gamma,\alpha) + X(j,n,n,\gamma,\alpha)$$

$$\cdot X(1,n,n,\beta,\gamma) - Y(j,n,n,\gamma,\alpha)$$

$$\cdot Y(1,n,n,\beta,\gamma)]$$

3. 研究成果

POMにはX線,IR等の研究から、斜方晶と三方晶の2つの結晶系が存在することが知られている。その化学シフトは斜方晶の化学シフトは三方晶のそれに比べ、2.4ppm高磁場にシフトすることがわかった。

$$P_{\mu\nu}(k) = \sum C_{\mu n}^{\dagger}(k) \cdot C_{\nu n}^{\dagger}(k)$$

$$X(j,n,n,\beta,\gamma) = C_{jn}^{R\beta} C_{jn}^{I\gamma} + C_{jn}^{R\beta} C_{jn}^{I\gamma} - C_{jn}^{R\gamma} C_{jn}^{I\beta} - C_{jn}^{R\gamma} C_{jn}^{I\beta}$$

$$Y(j,n,n,\beta,\gamma) = C_{jn}^{R\beta} C_{jn}^{I\gamma} - C_{jn}^{R\beta} C_{jn}^{I\gamma} + C_{jn}^{R\gamma} C_{jn}^{I\beta} - C_{jn}^{R\gamma} C_{jn}^{I\beta}$$

$$({}^1E_n^0 - {}^1E_0)^{-1} = \epsilon_n - \epsilon_n - J_{nn} + 2K_{nn}$$

理論計算に用いた幾何パラメータはX線回折のデータを用いた。結晶状態を再現していると考えられる7本鎖による計算では、等方平均化学シフトの高磁場シフト、化学シフト異方性の大きさ、そしてエネルギー安定性に関して実測を定性的に再現している。斜方晶の高磁場シフトは σ_{33} の寄与が大きい、TB計算ではこの傾向を再現しており、POMのような孤立電子対をもつ異方性の大きい分子では、化学シフトの挙動を説明するには分子鎖の相互作用が重要であることが明らかとなった。

表1 ^{13}C NMR化学シフトの実験値および計算値

| | 実験値 | | | | | 計算値 | | | | |
|------------|----------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| | σ_{iso} | σ_{11} | σ_{22} | σ_{33} | $\Delta\sigma$ | σ_{iso} | σ_{11} | σ_{22} | σ_{33} | $\Delta\sigma$ |
| 三方晶 | 88.4 | 108 | 88 | 77 | 35 | -55.13 | -124.7 | -111.2 | -97.2 | 27.5 |
| 斜方晶 | 86.0 | 108 | 84 | 66 | 42 | -52.39 | -126.3 | -106.5 | -92.0 | 34.3 |
| Δ^a | 2.4 | 0 | 4 | 7 | 7 | 2.74 | -1.6 | 4.7 | 5.2 | 6.8 |

a) σ (三方晶) - σ (斜方晶)

4. 発表・出版実績または予定

- H. Kurosu, T. Yamanobe, T. Komoto and I. Ando, Chem. Phys., 116, 391 (1987)
- H. Kurosu, T. Yamanobe and I. Ando, J. Chem. Phys. 投稿中
- S. Ando, I. Ando, A. Shoji and T. Ozaki, J. Am. Chem. Soc. 印刷中

| | |
|---|-------|
| 分 | DB7 施 |
| 実 | 4,100 |
| 許 | 4,400 |

低配位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

(東大理) 吉藤 正明

1. 研究目的

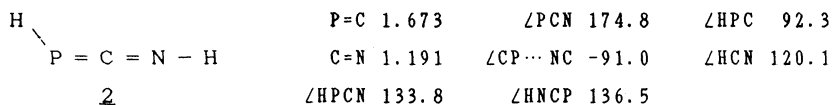
低配位状態 (例えば、2 配位) にあるリン原子を含む特異構造の化合物に関して理論計算を行い、構造や反応性に関する知見を得ることを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

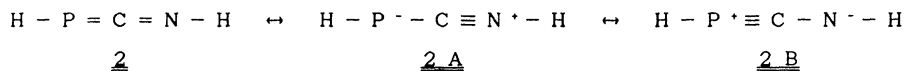
今回、実際に単離・同定のできた 1-アザ-3-ホスファアレン、 $2,4,6\text{-Bu}'_3\text{C}_6\text{H}_2\text{P}=\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_5$ (1) の親化合物である $\text{HP}=\text{C}=\text{NH}$ (2) について、以下のように ab initio 計算を行った。basis set は、3-21G、6-31G(d)、6-31G(d,p)、6-31G(2d,p) レベルで HF 計算を行った。使用したプログラムは、GAUSSIAN 82 である。

3. 研究成果

いくつかのレベルで化合物 2 の ab initio 計算を行ったところ、最適化構造は basis set 依存性があることがわかった。計算で求められた 2 の 6-31G(2d,p) の最適化構造を下に示した (A および ')。



atomic charge は、H P C N H の順に 0.034、-0.151、0.167、-0.379、0.328 である。距離、角度については、X 線で観測された値ともよく一致している。比較のために、 $\text{HP}=\text{CH}_2$ 、 $\text{HP}=\text{C}=\text{PH}$ 、 $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$ 、 $\text{HN}=\text{CH}_2$ などの化合物についても同様な計算をした結果、2 には、1 の NMR や IR から予想できる様に、2A の共鳴寄与がある程度あることがわかった。また、計算でも実測でも、 $\text{P}=\text{C}=\text{N}$ の直線性がやや崩れている。P と N との、なんらかの相互作用が効いていると思われるが、詳細については、現在検討中である。



4. 発表・出版実績または予定

吉藤、新津、佐々木、天辰、稲本、永瀬、第 15 回有機硫黄・リン化合物討論会 (東京)、1988 年 1 月

吉藤、新津、豊田、稲本、広津、小田垣、樋口、永瀬、Polyhedron、投稿中
 広津、小田垣、樋口、吉藤、新津、稲本、日本化学会第 56 春季年会 (東京)、1988 年 4 月

吉藤、豊田、松田、新津、稲本、広津、樋口、Tetrahedron, 44, 1363 (1988)

| | |
|---|-------|
| 分 | DC4 施 |
| 実 | 4,365 |
| 許 | 4,400 |

ガラス構造の計算機シミュレーション

Computer Simulation of Glass Structures

○井上 博之（都立大工）

1. 目的

液体のシミュレーションとして開発された分子動力学(MD)法は、ガラスの構造や物性に対するシミュレーションとしても極めて有効であることが報告されてきた。このシミュレーションの結果を左右する要因として、(1)セルの大きさやステップ数と(2)与えるポテンシャルエネルギーがある。近年、計算機の能力の飛躍的向上にともなって要因(1)に対しては、かなりの考察が可能となってきた。しかし、要因(2)に対してはケイ酸塩系やホウ酸塩系などの酸化物ガラスのシミュレーションにおいてもイオン性二体ポテンシャルが用いられているのが現状である。近年、MD法に用いるポテンシャルに量子化学計算の結果を用いる例が報告されてきているが、その計算方法においても検討課題は多く残されていると考えられる。本研究では、原子間のポテンシャルエネルギーの計算において、近距離には量子化学計算を長距離には従来の二体ポテンシャルを用いた計算方法を用い、この方法の可能性を探ることを目的とした。本研究においては量子化学計算の方法には、今後、計算精度の向上や基本セルの拡大によりMD法のさらに大きな可能性が期待できると考えている。

2. 方法

量子化学計算において実際の各ステップごとに計算を行うことをねらいとし、(1)高速かつ(2)発散しないことの条件を設定し、半経験的手法として有名なCNDO/2の方法を参考にさらに計算の高速化のために計算の簡略化して用いた。SiO₂ガラスのシミュレーションを例に説明する。第二近接までの原子間のポテンシャルは、PopleらのCNDO/2法を用い、SCFの条件は無視して計算を行った。計算の高速化のために基本セルの中の構造より構造単位を抜きだして上記の計算を行った。この計算には2種類の構造単位を仮定した。Siを中心としたSiO_n多面体とその頂点のO原子にSi原子が結合している場合にはその結合方向にH原子を付けた(SiO_nH_m)、O原子を中心に考え2個のSi原子と結合している場合には(O₂Si₂O_nH_m)の2種類の構造単位により個々の原子の受ける力を算出する。以上の計算によって与えられる結果の絶対値的評価のためにポテンシャルの2次微分から基準振動を求め、実測を再現できるように係数を掛けた。さらに、この計算範囲に入らない原子間ポテンシャルは、Born-Mayer型の二体ポテンシャルを用い、Ewald法によって算出した。

3. 結果

α 、 β -quartz, α 、 β -cristobaliteの結晶構造を基にこれらの基準振動計算を行った結果、SiO₂ガラスにおける赤外吸収、ラマン散乱の実測よりえられたスペクトルと充分な対応が得られた。さらに、構造と力の定数はSiO₂系のままにSiの原子量をGeの原子量に変えて同様の計算を行うことにより、SiO₂とGeO₂ガラスのスペクトルの違いを再現できた。

4. 発表予定

井上、大倉、金澤 昭和63年度日本セラミックス協会年会 1988.5.26 東京

| | |
|---|-------|
| 分 | DD8 施 |
| 実 | 5,554 |
| 許 | 5,600 |

親電子付加に関する理論的研究

Theoretical Study on Electrophilic Additions

○ 湊 敏 (弓削商船高専)

1. 研究目的・内容

本研究は有機化学反応の基本となる反応の1つである親電子付加の反応機構を分子軌道法により研究し、結合の生成・切断、反応に伴う分子変形・電子の移動をひき起こす要因を軌道相互作用の立場から明らかにしようとするものである。本研究では、ハロゲン分子が炭素・炭素二重結合に付加する反応機構と立体選択性について考察した。

2. 研究方法・計算方法

反応系のモデルとして、弗素分子とエチレン；(1)、塩素分子とエチレン；(2)、臭素分子とエチレン；(3)の3つの反応系を選んだ。分子軌道計算は、3-21G基底を用いて、GAUSSIAN80により行った。まず、(1)~(3)の系について、反応に関与する中間体および遷移状態の構造をエネルギー勾配法により求めた。次に、求められた構造が中間体であるか遷移状態であるかを確かめるために振動解析を行った。

3. 研究成果

反応(2)と(3)は、同じ反応機構で進行することが確かめられたので、本報告には(1)および(2)についてのみ記述する。図1に反応(1)、(2)に関与する中間体および遷移状態の構造を示した。(1)、(2)の反応とも、まず C_{2v} のπ錯体(1F, 1Cl)を生成することが示された。しかし遷移状態の構造は(1)、(2)の反応に関して全く別で、(1)では4中心型の遷移状態(2F)をとり、協奏的に F_2 分子が付加するが、(2)では3中心型の遷移状態(2Cl)をとり、それがクロロニウムイオン(3Cl)と塩素アニオンに分解することが示された。この反応機構の差は軌道相互作用の立場から説明され、またこの差が、 F_2 分子のcis付加と Cl_2 分子、 Br_2 分子のtrans付加といった立体選択性の差を与えることが示された。

4. 発表・出版実績または予定

山辺・湊・稲垣 J.Chem.Soc.Chem.Comm., 印刷中

湊・山辺 J.Am.Chem.Soc., 印刷中

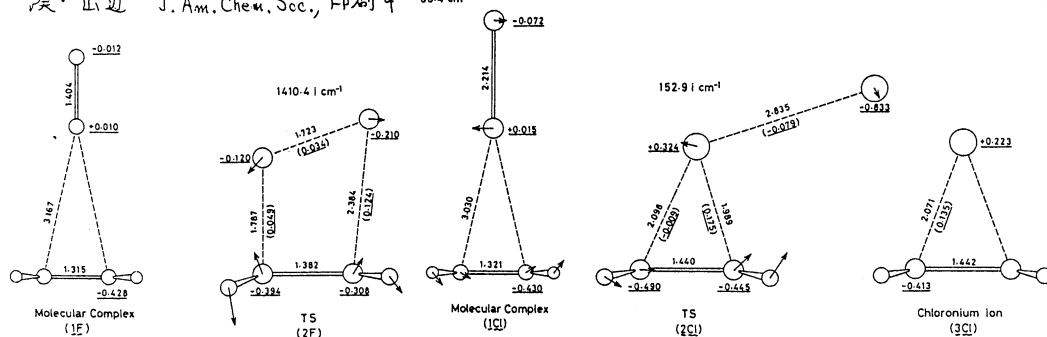


図1. 中間体・遷移状態の構造と振動モード

| | |
|---------|--|
| 分 配 額 | |
| 実 5,604 | |
| 許 5,600 | |

MO study for Amino acids and Peptides

°正村 眞佐雄 (岡大歯)

1. 研究目的・内容

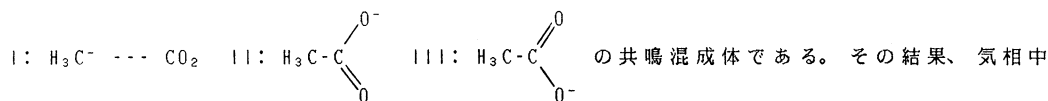
本研究の目的は、「気相中と結晶中における(A)protonated speciesと(B)deprotonated speciesの構造の特徴を調べること。」である。

2. 研究方法・計算方法

使用プログラムは、Gaussian 80、Gaussian 82とMOPACである。エネルギー勾配法を使用して、分子中のすべての内部座標を最適化した。基底として、STO-3G、3-21G、6-31G*、6-31+G、6-31++G*、MP2/6-31G*とMND0を使用した。(A)deprotonated speciesとして、 HCOO^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ と CH_3O^- を使用した。(B)protonated speciesとして、 CH_3NH_3^+ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ 、 CH_3OH_2^+ と CH_3FH^+ を使用した。

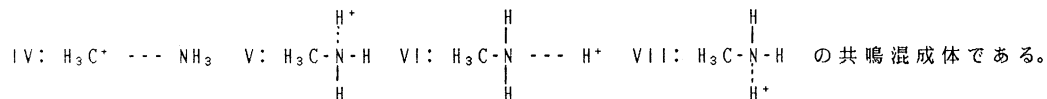
3. 研究成果

(A)本研究は、「気相中で、これらのdeprotonated speciesのマイナス電荷は、deprotonated species内に広く分布する。結晶中で、これらのdeprotonated speciesのマイナス電荷は、気相中の場合よりも、局在化しているに違いない。」ことを示している。たとえば、気相中の CH_3COO^- の構造は、



で、 CH_3COO^- のC-C結合距離は、 CH_3COOH のC-C結合距離よりも長い。一方、結晶中で、結晶中の陽イオンの影響のために、 CH_3COO^- のマイナス電荷は、-C O Oに局在化しているにちがいない。「結晶中の CH_3COO^- のC-C結合距離は、気相中の場合よりも短い。」ことは、この推測を支持している。

(B)気相中で、これらのprotonated speciesのプラス電荷は、protonated species内に広く分布する。結晶中で、これらのprotonated speciesのプラス電荷は、気相中の場合よりも、局在化しているにちがいない。たとえば、気相中の CH_3NH_3^+ の構造は、



その結果、C-N結合距離が、異常に長い(1.52 Å)。結晶中で、陰イオンの影響のために、 CH_3NH_3^+ の構造は、VとVIとVIIとの共鳴混成体にちがいない。「結晶中の CH_3NH_3^+ のC-N結合距離は、気相中の場合よりも短い。」ことは、この推測を支持している。

(C)4-21GとMND0によると、気相中で、グリシン両性イオン型のC-C(1.6 Å)とC-N結合距離(1.52 Å)は、異常に長い。「(A)と(B)から判断して、このイオンの電荷が、イオン内に広く分布しているにちがいない。」ことが、結合の伸張の原因と思う。

4. 発表・出版実績または予定: (A)正村 投稿予定 (B)正村 投稿予定

| | | |
|---|-------|---|
| 分 | DEb | 施 |
| 実 | 5,163 | |
| 計 | 5,200 | |

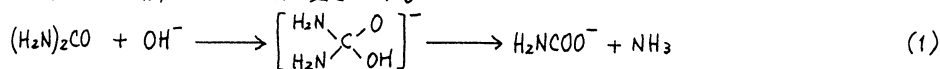
ウレアーゼ活性と阻害剤の研究

Study on the Urease Activity and Inhibitors

篠田裕之(富山医薬大薬)

1. 研究目的・内容

ウレアーゼによる尿素加水分解は尿路結石と関連するなど医学薬学上重要なテーマであるが、活性機構や阻害機構はほとんど解明されていない。我々の基礎実験(吸収スペクトル測定)およびMINDO/3法の計算からは、塩基触媒による尿素加水分解は次の2段階反応である可能性が高いことが示唆された。



これらの機構を詳細に決定するため非経験的分子軌道計算を行った。

2. 研究方法・計算方法

全ての計算は分子研計算機センターのGaussian 80を用い、4-31G基底で実行した。反応に関与する分子、イオン、中間体の安定構造は前年度までに決定してある。今年度は(1)式の後半の反応の遷移状態の構造を決定し、(1)式全体の反応のポテンシャルプロファイルと詳細に検討した。

3. 研究成果

(1)式の間mediateであるイオンは平面型(尿素の炭素原子と水酸イオンの酸素原子の距離は3.1642Å)が最も安定であり、従来考えられていた四面体型構造(上述の原子間距離は1.5561Å)はそれよりも33.9Kcal/molも高いエネルギーであった。また、二つの中間体イオン間の構造異性化には、平面型からみて38.5Kcal/molの活性化エネルギーを必要とする。(1)式の後半の反応は四面体型構造を出発点とし、その活性化エネルギーは20.0Kcal/molであった。これらのことから(1)式の反応は、次の3ステップから成り立っていることが明らかとなった。

(i) 平面型中間体の形成

(ii) 四面体型中間体への異性化

(iii) アンモニアの分離

これらのステップのエネルギー変化は図1に示した。図より、反応は原系のエネルギーより低い部分で進行しているが、これは、アニオンが関与する場合には溶媒効果が大きいことと関連していると考えられる。

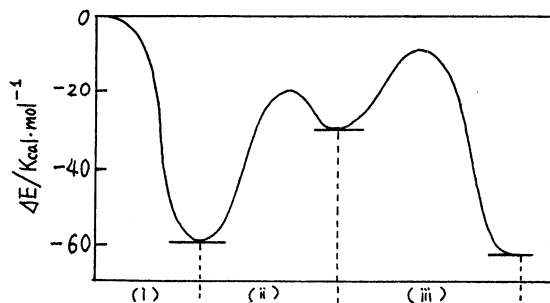


図1. 各ステップのポテンシャルプロファイル

4. 発表予定

篠田 分子構造総合討論会、63年10月東京。

| | | |
|---|-------|---|
| 分 | DH3 | 施 |
| 実 | 4,032 | |
| 許 | 4,400 | |

多原子協同系の非線形不安定と量子カオス

Non-linear Behavior and Quantum Chaos
in Cooperative Atomic systems

Toshihiko OHNO (Kurume Institute of Technology; transferred from Fukuyama University)

1. Research objects

For atomic radiation systems resonantly interacting each other, it is seen that chaotic atomic motion appears when coupling between atoms and radiation is strong enough or a certain detuning frequency exists. Quantum treatments are now tried for this closed systems which have definit hamiltonian of atomic and radiation field, without external force like a pumping et.al..

2. Methods of analysis

We construct quantum mechanical systems corresponding to the former systems treated classically. Spin state is represented by the atomic coherent states. Field state is now represented by coherent states. Distribution function is used for describing the behavior of systems. Variable of that function are expectation value of quantum variable, that is, angular variables of Bloch space and field amplitude. Distribution function is expanded by the complete set of eigenfunctions, whose coefficients were calculated by Runge-Kutta program modified for the vector processors.

3. Results.

Numerical values of 1st order coefficients of either legendre series or hermite ones represent the motion of corresponding classical variables. Fig.1 shows the variation of expected spin variable and electrical field, and their x-y trajectory, for the same conditions as classical ones. Time variation may be seen to be high cut-offed filtered. Chaotic motion may not become extinct but may be hidden somewhere in the systems, where classical variable shown here, were included in only a partial space.

Now we see the quantum parameter which was included in higher terms than 1st, but distribution function also shows the whole structure. Therefore, using the all coefficients, we calculate this function and show it by graphical technique, which were shown in fig.2, where the appearance of function is seen to correspond to the classical case more than the 1st order variables, that is, classical chaotic structure in the quantum system, appears in the shape of distribution functions. Complexity of two dimensional function should be measured quantitatively.

In fig.2 the contour lines are also represented for the respective distribution functions, and in fig.2 ones of the other case are also shown. The analogy with spin systems of ferro-magnetism, suggest that the distribution will have self-similar or fractal patterns when the chaotic motion of system is occurring. Fractal dimensions obtained from the respective contour lines are nearly equal to an integer numbers and changed for all the cases of coupling constant, that shows that fractal dimension does not represent the complexity of function.

- 1) 大野稔彦, 日本物理学会秋の分科会, 量子エレクトロニクス, 仙台, 1987年9月.
- 2) 大野稔彦, 日本物理学会年会, 量子エレクトロニクス, 郡山, 1988年3月.

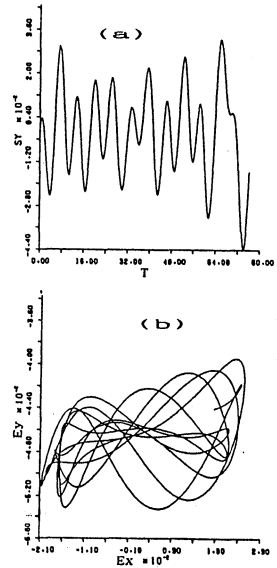
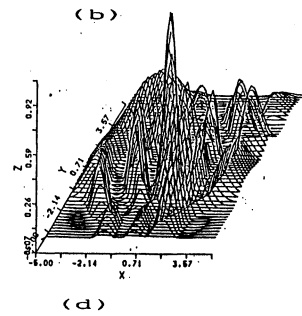


Fig.1



(d)



Fig.2

| | |
|---|-------|
| 分 | DJØ 施 |
| 実 | 6,106 |
| 許 | 7,600 |

物質中に埋め込まれた分子(超原子)の電子状態の研究

— 周辺媒質の分極について —

Study of the electronic structure of molecule (superatom) in a solid

— Polarization of outer medium —

°中山隆史、藤本憲司、吉原知樹(千葉大理)

1. 研究目的・内容

最近の結晶成長法の進歩により、固体中に異種原子(固体・分子等)を任意の構造で埋め込まれた物質が人工的に作られ始めている。本研究では、半導体中に半導体が埋め込まれた糸を中心にして、この糸の電子状態を扱う手法を開発し、その解明を目的とする。

電子状態を扱う理論的立場から観ると、この糸は無窮大の媒質と有限サイズの分子が混在した糸ということができる。そこで重要となるのが、有限サイズの分子に対する周りの媒質の応答をどのように扱うかという点である。そこで本研究では、有限サイズの分子を無窮大媒質に対する摂動的な外場と考え、線型応答理論の範囲内で媒質の非局所的誘電関数を求めることにより、任意の形の外場への応答を第一原理からミクロに決定する。

2. 研究方法・計算方法

まず代表利用者作成の既存のプログラムを用いて、無窮大媒質の基底状態の性質を密度汎関数法に基づく非経験擬ポテンシャル法バンド計算で決定した。次にこの基底状態を用いて、線型応答の範囲内で媒質結晶内の不均一電荷分布を考慮し、第一原理から、RPA-Adler-Wiser形式の非局所的誘電関数 $\epsilon(r, r', \omega)$ を求める高速プログラムを開発した。このプログラムをスーパーコンピュータで使用するこにより、定量的な計算が初めて可能になった。

3. 研究成果

上記の手法・プログラムを用いて、GaAs, AlAs, GaAs/AlAs 界面からなる媒質糸の外場への応答を調べた。特に今年度は、外場と考える分子を基本的な外部点電荷の形に与えることで、以下の誘電的性質を明らかにした。(1); GaAs, AlAs, GaAs/AlAs 界面いずれの場合も、外部点電荷に対するスクリーニングの形状は、古典電磁気の予想する $1/\epsilon_0 r$ の形と比較すると、外部点電荷から 2~3 ボンドの距離範囲内では大きく異なる。この結果から、有限サイズの分子に局在した電子状態をクラスター法等で扱う場合には、分子界面から 5~10 Å の範囲をクラスター内部に取り入れる必要があることが明らかになった。(2); 外部点電荷が媒質の原子上(Ga, Al, As)、ボンド上、空格子点上の各サイトに位置する場合、その周りのスクリーニングポテンシャルの強度は、サイトの違いにより 2 倍も異なる。この結果から、有限の分子糸が媒質結晶のどこに位置するかによって、出現する束縛エネルギーレベルの値は、約 0.5 eV 異なることが予想される。(3); GaAs/AlAs 界面上に外部点電荷を配置すると、界面の両側でスクリーニングポテンシャルに約 1% の非対称性が出現する。

4. 発表・出版実績又は予定

中山 : 日本物理学会第 43 回年会、1988 年 福島

分 施
実 5,829
許 6,000

非晶質薄膜の構造解析

Structural Study of Amorphous Thin Films

○ 薙波 徳郎 (東大生研)

1. 研究目的

非晶質薄膜は、電子材料を中心に広い分野で応用されているが、その構造に関する情報はほとんど得られていない。X線回折法に因れば、動径分布関数から原子配置の中距離構造に関する情報を得ることができるが、従来の等傾角法による広角ゴニオメータを用いた場合、薄膜からの散乱強度は小さく十分な情報を得ることは困難である。薄膜X線回折装置の開発と、それにより得られる散乱強度の定量的解析手法の確立により、薄膜の構造に関する情報が得られるようになった。これにより、薄膜の構造と物性を結び付けることが可能になった。しかし、ハンドビルドにより構造モデルを構築しようとした場合には、薄膜中の構造欠陥まで考慮されたモデルを作成することは大変困難である。現在、熔融塩やバルクのガラスにおいては、その原子構造をコンピュータ・シミュレーションにより再現することが盛んに行われている。このコンピュータ・シミュレーションを薄膜の生成過程に応用することが可能になれば、薄膜の構造に関する知見がより多く得られるようになると思われる。

2. 計算方法

モンテカルロ法による薄膜形成シミュレーションの概略は、以下に述べる通りである。まず、ユニットセルのX-Y方向にはレプリカのセルを配置しておき、各原子の入るサイトを結晶構造をもとに決めておき、Z方向からランダムな角度と位置に原子を降らせる。基板あるいは既に付着した原子と接触したら、最も配位数が大きくなる最近接のサイトに移動させた後、次の原子を降らせる、というものである。また、分子動力学法(MD)では、あらかじめ基板原子の座標を何層か決めておき、表面付近の原子は蒸発粒子と相互作用することで、その位置は変化するが、下層原子は固定しておき、その座標は変化しないものとする。モンテカルロ法の場合と同様にZ方向から原子を降らし、表面原子との相互作用により構造緩和を行うというものである。

3. 研究成果

モンテカルロ法の場合、fcc及びbcc結晶構造を持つ薄膜では、ある方向に優先的に成長する柱状構造を再現することができたものの、セル全体ではモデルの密度はかなり低いものであった。現時点では、各原子のサイトを固定しており、また各原子間の相互作用を考慮した構造緩和プロセスを組み込んでいないため、構造緩和が不十分であるためであると思われる。今後は、ポテンシャルエネルギーを考慮した緩和を行うことが必要であると思われる。

クーロンポテンシャルを用いたMD計算の場合、長距離の相互作用を計算する際 Ewaldの方法が用いられるが、薄膜の場合Z方向にはレプリカのセルを置いていないため、この方法を採用することはできない。そこで、2対ポテンシャルを直接微分して各原子に働く力を計算した。こうして得られた構造モデルでは、最近接の原子間距離が長くなり過ぎる傾向にあった。このため、別の構造緩和を考慮する必要があると思われる。また、通常の熔融法により作成された弗化アルミ系のガラスについて Ewaldの方法を用いた構造緩和を行って見たところX線により得られた結果と良く一致した構造を再現することができた。

4. 発表状況及び予定

- 薙波ら 窯業協会ガラス部会第26回ガラス討論会、60年11月岡山
薙波、安井 窯業協会ガラス部会第27回ガラス討論会、61年10月名古屋
薙波、安井 窯業協会ガラス部会第28回ガラス討論会、62年11月東京
薙波、安井 2nd International Conference on the Effect of
Modes of Formation on the Structure of Glass、62年6月Nashville、USA
薙波ら 5th International Symposium on Halide Glasses、63年5月裾野(予定)
薙波、安井 日本セラミックス協会 年会、 63年9月長岡(予定)

分 DJ3 施
実 5,261
許 6,400

マイクロ波分光法による分子構造の研究

Study of Molecular Structure by Microwave Spectroscopy

○角本輝充 (広島大・理)

1. 研究目的・内容

マイクロ波分光法などの実験結果によると、 XCH_2Y 型の分子種の分子構造について興味深い傾向がみられる。例えば、メチレン基がつくるHCH面のハロゲン置換基側への傾きの程度が、FからIと電気陰性度が減少するにつれて大きくなるという通常の化学的概念とは逆の傾向がみられる。そこで、 XCH_2Y 型の分子種 ($X, Y = CH_3, CN, H, F, Cl, Br$) について、ab initio MO 計算を行ない、置換基による分子構造の変化について系統的な研究を行なった。

2. 研究方法・計算方法

上記の XCH_2Y 型の21種の分子種について、STO-3G, 3-21G, 4-31G*, の基底関数を用いてRestricted-Hartree-Fock法により構造最適化を行なった。用いたプログラムは分子研ライブラリのGaussian 82である。

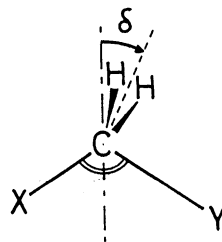


図1. δ の定義

3. 研究成果

右図のようにメチレン基の水素原子の傾きの程度を表わすパラメータとして δ を定義する。すなわち、 α ($X-C-Y$) の二等分線とHCH面とのなす角を δ とし、Y側に傾いている場合を正とする。

3種の基底関数を用いた計算結果を表に示す。STO-3Gの結果を除いて、CN, F, Clと電気陰性度が小さくなるにつれて δ が大きくなるという傾向がほぼ再現された。特に4-31G*による計算結果は信頼でき得る実験結果と0.3°以内でよく一致している。また、HはCNとFの間に位置している。その他にもC-X結合距離などに興味深い系統的な傾向が明らかとなった。現在、さらに解析を進めているところである。また、同時に XCH_2CN 系列の分子種についてマイクロ波分光法による実験が進行中である。

表1. 種々の基底関数を用いた δ 値(度)
上段よりSTO-3G, 3-21G, 4-31G*

| x \ y | CH ₃ | CN | H | F | Cl | Br |
|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-------|
| CH ₃ | 0.00 0.00 0.00 | 1.76 1.44 2.69 | 2.49 2.62 3.42 | 0.17 2.90 3.72 | 4.43 9.44 5.14 | 2.03 |
| CN | | 0.00 0.00 0.00 | 0.97 1.33 0.82 | -1.91 0.43 0.01 | 2.24 6.11 1.37 | 0.09 |
| H | | | 0.00 0.00 0.00 | -2.24 0.16 0.61 | 1.55 6.64 1.71 | -0.82 |
| F | | | | 0.00 0.00 0.00 | 4.39 6.33 1.31 | 1.96 |
| Cl | | | | | 0.00 0.00 0.00 | -2.63 |
| Br | | | | | | 0.00 |

4. 発表・出版実績または予定

角本、林 分子構造総合討論会、63年10月、東京

稲草、角本、林 分子構造総合討論会、63年10月、東京

| | |
|---|--------|
| 分 | AA5 所内 |
| 実 | 4.812 |
| 許 | 7.200 |

金属錯体の構造化学

Structural Study on Coordination Compounds

磯邊 清(分子研), 島海 幸四郎(分子研), 大塩 寛紀(分子研), 小澤 芳樹(分子研)
杯 宜仁(分子研)

1. 研究目的・内容

単結晶X線回折法, EXAFS法やESR, NMRスペクトロスコピー等の構造解析手段を用いて金属錯体の分子構造および結晶構造を明らかにし, 金属錯体の化学的性質や固体物性との関連を調べることを主たる目的とする。

昨年度に引き続き, 強い電子格子相互作用を示すハロゲン架橋一次元混合原子価錯体について, 架橋ハロゲン原子位置の変位と物性との相関について検討した。またスピングロスオーバー錯体については, スピン遷移速度に及ぼす結晶構造の影響を検討した。新に有機金属基を含むオキサイドクラスターについての研究を開始し, 不飽和炭化水素の触媒的酸化, メタセシス反応におけるクラスターの触媒能とその構造との関連を調べ, それらの反応機構の解明にあたり, ている。

2. 研究方法・計算方法

オキサイドクラスターは $[Cp^*MCl_2]_2$ ($M=Rh, Ir, Cp^*=C_5Me_5$) Na_2MoO_4 との反応より合成し, 室温あるいは低温で結晶構造を決定する。ハロゲン架橋一次元金属錯体などの興味ある物性を示す金属錯体を合成し, 単結晶X線回折法等により結晶構造を明らかにし, 磁化率等の固体物性との相関をみる。スピングロスオーバー錯体については相転移前後および中間温度での構造解析を行う。X線構造解析には, 分子研ライブラリーに登録されている構造解析用のプログラムシステム, UNICS II, MULTAN78, ORTEPなどを利用している。また高精度の解析を行うため, RADIEL等の精密解析用プログラムなども利用している。

3. 研究成果

オキサイドクラスターは上述した方法で合成し, $[Cp^*MMoO_4]_4$ を得た。そのX線構造解析の結果, それがTriple-Cubane骨格をもつことを明らかにした (Annual Review 1987 p121参照)。同時にシクロハキセンの酸化反応を触媒することも見いだした。今後構造との関連を調べたい。ハロゲン架橋一次元金属錯体では, 新奇な臭素架橋 $N^{IV}-N^{IV}$ 錯体の構造を検証するため, 低温での構造解析と単核の N^{IV} 錯体の構造解析を行い, パリエルズ歪みのない一次元鎖状構造をとっていることを確認し, 物性との相関について検討している。新たに常磁性の O_2 を一次元鎖に導入することに成功し, 磁気的性質を明らかにした。スピングロスオーバー錯体では相転移前後および中間点で, それぞれ結晶解析に成功し, スピン遷移速度と, Fe-OとしてFe-N結合距離との間に関連があることを見いだした。

4. 発表・出版実績または予定

Y. Hayashi, K. Toriumi, & K. Isobe, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 印刷中

K. Toriumi, T. Karao, Y. Umetsu, A. Ohyoshi, M. Yamashita & T. Ito, J. Coord. Chem 印刷中

Sang-Chun, K. Toriumi & K. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 投稿中

大塩, 島海, 坂東, 才37回錯塩化学討論会, 62年10月東京

| | |
|---|--------|
| 分 | ABZ 所内 |
| 実 | 5,533 |
| 許 | 7,200 |

Calculation of the Potential Surface and the Trajectory for Ion-Molecule Reactions

○小谷野猪之助、今村隆史、鈴木信三、今城尚志

－ 静電レンズ系の設計 －

低エネルギー領域でのイオン衝突実験を行う上で要求されることは、十分な強度を持った低エネルギーイオンビームをいかに作るかという点にある。現在建設中の衝突中間状態観測装置の場合、イオン源としては放電型のデュオ・プラズマトロンやコルトロン（目的とするイオンの種類により使い分ける）を使用し、磁場型質量分析計によりイオン種の選別を行った後、適当な速度まで減速しイオン-分子反応室にまで導く形をとっている。この場合必要となる静電レンズ系は大別して

- i) 十分な引き出し電位でイオンを引き出し、質量分析計までイオンを移送するためのレンズ系
- ii) 質量選別されたイオンを反応に適したエネルギーまで減速し反応室に導くための減速レンズ系及びマッチングレンズ系

の2つである。本研究では豊橋技術科学大学の 大岩元教授が開発した静電光学系評価用プログラム 'ESGL' を用いて電場及び軌道計算を行った。

同プログラムでは電場計算を行う際、無限小のギャップを持つ円筒レンズについては軸上電場を双曲線正接関数によって近似して、またギャップが有限の場合は Readらによって提案されている近似関数を用いている。同プログラムの特色は軸上ポテンシャルを解析的関数に近似することにより、軌道と収差を同時に追跡出来、また追跡する軌道の個数を増やすことで評価する収差の種類を増やすことが出来る点である。なお、計算結果と電極電位との相対誤差は最大で 10^{-4} 程度である。

イオン引出し部のトランスポートレンズ系の計算結果を図1に示す。（引出し電位）／（入射スリット部での加速電位）= $4/3$ となる条件で中間電極の位置と電位をパラメーターにして計算を行った。図1 a) に比べ b) の方が角倍率が小さくなっており、質量選別器とのマッチングも良い。

なお、減速レンズ系についても現在設計が進められている。

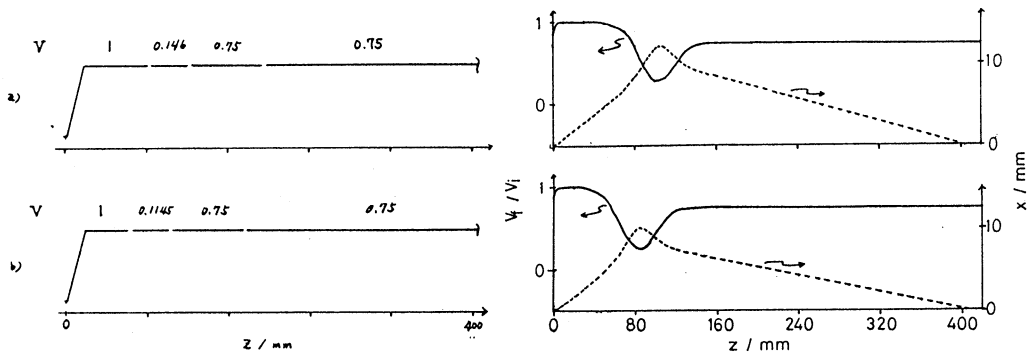


Fig. 1

| | |
|---|--------|
| 分 | AF5 所内 |
| 実 | 6,313 |
| 許 | 7,200 |

水分子クラスターの安定性

Stability of Water Clusters

Byoung Jip Yoon

(Kangreung National University, Kangreung Kangwondo 210-702, Korea)

1. Research Objectives

Studies for understanding the structure of liquid water have been continuing interests for experimentalists and theoretians. The liquid state of water has many anomalous properties and the anomalies have been explained by assuming small water clusters, especially, in case of explaining volumetric properties. The clusters existing in liquid water should have smaller molar volume than the volume for ice. Therefore, this work has been intended to propose some reasonable structures of water clusters which are stable in free energy, in liquid phase, and have smaller molar volume than that of the hexagonal structure of ice.

2. Research Methods and programs Used

ab initio molecular orbital (MO) energy calculations are carried out for water-water interactions including two-body and three-body contributions at various geometries and conformations by using the GAUSSIAN82 program with sufficiently large basis set for neglecting the superposition errors. ab initio MO energy calculations and the normal mode analysis are also performed for small water clusters using the same program to get the vibrational frequencies and their entropies but with, more or less, smaller basis sets than those used for water-water interactions. In order to fit the ab initio results of molecular interactions to an analytical potential functions, the program SALS has also been used.

3. Research Results

Three-body energies for sixty different configurations of cubic ice structures are obtained and two-body energies for randomly chosen different orientations varying monomer geometries are also obtained for three-body water-water interactions and for two-body interactions of flexible water molecules, respectively. The total three-body interactions of low-density and high-density ices are calculated. The total three-body interaction of low-density ice is attractive but that of high-density ice is repulsive. The strongly hydrogen-bonded water clusters have the higher vibrational frequencies and thus smaller vibrational entropies than loosely hydrogen-bonded clusters. Therefore, the comparison of stability of water clusters must be done upon the basis of free energy.

| | |
|---|--------|
| 分 | AG5 所内 |
| 実 | 4,653 |
| 許 | 7,600 |

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), 社本真一(分子研)

1). 研究目的・内容 — 導電性遷移金属酸化物, ブロンズ, 及びその類似酸化物に対して, 主に新型超伝導物質探索の観点から, それらの構造と物性について, 極低温X線回折装置, 電子顕微鏡(SEM, EPMA)と種々の低温物性測定装置を用いて研究を行っている。特に最近では, BednorzとMüllerによる高温超伝導の発見以来, 各分野から精力的に研究が行われている($La_{1-x}M_x$)₂CuO₄系 (M = Sr, Ba, Ca等), LnBa₂Cu₃O_{7-δ}系 (Ln = Y, ランタン元素), Bi-(Sr, Ca)-Cu-O系 (Bi₂Sr_{2-x}CuO_{6-δ}, Bi₂Sr₂CaCu₂O₉等), Tl-(Ba, Ca)-Cu-O系 (Tl₂Ba₂CuO₆, Tl₂Ba₂CaCu₂O₉等) における超伝導機構を解明することに焦点を絞っている。

2). 研究方法・計算方法 — 計算機の使用は, ①結晶構造の精密解析, ②X線粉末回折パターンのRietveld解析, ③超伝導体における電子のトンネル効果の解析を主な目的として行われる。頻繁に使用しているプログラムは, UNICS III (梶井, 小林) と RAUIEL (Coppensら)である。この他に本年度は, 単結晶X線回折実験において, 非常に大きい線吸収係数をもつ結晶に対しても信頼できる反射データを得ることも目的として, セーティングパラメータと結晶形状より入射・回折X線の平均自由行程を最小にする回折角を計算するプログラムを制作した。

3). 研究成果 — 昭和62年度は, LnBa₂Cu₃O_{7-δ} (Ln = Y, Dy, Ho), La₂CuO₄, Bi₂Sr_{2-x}CuO_{6-δ}, Tl₂Ba₂CaCu₂O₉の構造解析とYBa₂Cu₃O_{7-δ}の電子トンネル効果の解析を行った。研究初期段階で得られたLn系の結晶の電気抵抗の振舞いは半導体であったが, 構造解析から, これらはδ ~ 1.0の結晶であることがわかり, この系の超伝導と酸素占有位置, 濃度の関係について重要な知見を得た。La₂CuO₄は(La_{1-x}M_x)₂CuO₄系の母結晶で, これ自身は特別な処理を加えない限り超伝導を示さないが, この物質の構造を明確にしておくことは超伝導機構を考える上で非常に重要である。従って, この物質がT ~ 510Kで空間群Abma(低温相)よりI4/mmm(高温相)に構造相転移を起こすことを確認し, 更に両相の構造を決定した。Bi₂Sr_{2-x}CuO_{6-δ}は長周期超格子構造をとるため, 構造解析も非常に困難にしていたが, 我々により, はじめて構造を精密に決定することができた(これは, 昭和63年度に引き続いて解析した結果である。) Tl₂Ba₂CaCu₂O₉は, Bi系に見られる長周期超格子構造をとらないため, 構造解析には非常に都合の良い物質であった。この物質のX線, 電子線回折, EPMA解析を系統的に行い, この系にみられる陽イオンの非化学量論的組成を含めて完全に構造を決定した。

4). 発表・出版実績または予定(計算機を使用したものについてのみ掲げる) — 小野田他(2件); 世良他, 日本物理学会1987年9月, 東北大, 小野田他, 日本物理学会1988年4月, 日大, 小野田他, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L363, LP76, suppl. 1049 (1987), 小野田他, J. Solid State Chem. 69, 67 (1987), 佐藤他; 小野田他, Proc. Int. Workshop on Novel Mechanisms of Superconductivity, Berkeley (1987), 佐藤他, Proc. Yamada Conf. 仙台 (1987), 世良他, Solid State Commun. 65, 997 (1988), 小野田他, Jpn. J. Appl. Phys. submitted (1988).

機器センター共同利用実験装置におけるデータ処理

| | |
|---|--------|
| 分 | AH6 所内 |
| 実 | 4,087 |
| 計 | 7,200 |

Data Processing for the Experimental Equipment in the Instrument Center

○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

機器センターでは現在、計算機センターとの間に2本のTSS回線を持ち、レーザー分光分析装置、ナノ秒時間分解蛍光分光装置などの利用に於て、各種データ処理のために計算機センターを利用している。これらの設備及びソフトウェアは機器センター施設利用者に公開されている。また設備およびソフトウェアの充実にともない、さらに利用者が増加している。そこで機器センター教官の課題プロジェクトとは区別し、施設利用者のためのプロジェクトを申請し、その中でデータ処理を行うことを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

不特定多数の施設利用者が、個々のプロジェクトに基づいてレーザー分光分析装置、ナノ秒時間分解蛍光分光装置を用い、データを得ている。これらの観測データから真のデータを求めるためにはシステムの応答関数を用いて、デコンボリューションすることが必要である。施設利用者自身がプログラムを組むことも可能であるが、ここでは主に機器センター職員が開発した非線形最小二乗法プログラムを利用し、データ解析を行っている。

3. 研究成果

不特定多数の施設利用者によるものであるから研究成果は分散している。

- (1) アルカリハライドの共鳴二次発光と励起状態の緩和過程に関する研究
- (2) 芳香族ポリシランの電子状態に関する研究
- (3) 有機単結晶における励起子緩和のダイナミックスに関する研究
- (4) 配列ホルフィリン系の励起エネルギー移動、電子移動に関する研究
- (5) 高分子フィルムの近界面領域の光エネルギー緩和に関する研究
- (6) アルカリ金属の分子・原子の励起状態とダイナミックスに関する研究
- (7) 時間分解蛍光測定によるタンパク質構造の研究
- (8) Studies on Excited State Dynamics in Condensed Phases

7. 発表・出版実績または予定

- 新井他、日本化学会春季年会、1988年4月（東京）
松井他、Chem. Phys., 113 (1987) 111
板谷他、Chem. Phys., Lett., 138 (1987) 231
加藤他、J. Chem., Phys., 87 (1987) 1987
坂井他、高分子学会、1988年5月（名古屋）
大須賀他、日本化学会春季年会、1988年4月（東京）
加藤他、日本物理学会、1988年3月（福島）
水野他、日本物理学会、1988年3月（福島）

| | |
|---|--------|
| 分 | AH9 所内 |
| 実 | 4,748 |
| 許 | 5,600 |

Thermodynamic and Structural Studies of Metal Complexes
in Nonaqueous Solvents

○石黒慎一（分子研）、小堤和彦（分子研）、鈴木炎（分子研）、佐藤敬一（分子研）

1. 研究目的・内容

本研究ではイオン性表面活性剤である Triton X-100 のミセル水溶液中およびジメチルホルムアミド (DMF) 中での Co(II)-SCN 錯体の生成についてカロリメトリー、分光光度法での研究結果を報告する。Triton X-100 ミセル水溶液からは $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ が Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ などを対イオンとし、有機相によく溶媒抽出される。しかしイオド錯体としては抽出されない。Zn(II) についても同様である。しかし Ni(II)、Mn(II) イオンは SCN 錯体でもイオド錯体としては抽出されにくい。一方 Cd(II) や Hg(II) は SCN 錯体では抽出されにくいがいオド錯体としてよく抽出される。これにはミセル相中での錯形成や錯体構造が関係しているものと考えられる。ミセル相は一種の非水溶媒と見ることができ、従ってこのミセル水溶液中および純非水溶媒中の錯形成を比較した。

2. 研究方法・計算方法

反応熱を全自動滴定カロリメトリーシステムを用いて測定し、データを大型コンピュータを用いた非線形最小二乗法により解析した。このプログラムでは錯形成反応の生成定数およびエンタルピーを同時に決定することができる。

3. 研究結果

さまざまな Triton X-100 濃度における SCN 錯体の生成および Triton 濃度 10%w/w で対陽イオンを Li^+ , Na^+ , NH_4^+ と変えての Co(II) の SCN 錯体の生成を調べ、比較・検討した。0%w/w 以外いずれの Triton の濃度でも $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ が生成した。この錯体は Triton 濃度がたかくなるとより生成しやすくなることから、ミセル中に生成することが結論された。実際この錯体は水溶液中では生成しないが DMF 中では容易に生成し、 $\log \beta = 9.91$ の大きな生成定数を示した。また溶液の色はミセル溶液でも DMF 中でも 4 配位構造に特有なブルーを示した。このことはミセル相が非水溶媒中と似た環境になっていることを示唆している。ミセル溶液中での溶媒抽出は対イオンを代えると $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+$ の順に容易になりこれは錯形成が強まる順序と一致した。これら対イオンの水和がこの順に弱まることおよび生成エンタルピーがその順により発熱的になることから、テトラ錯体はミセル相に $M_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ なるイオン対として取り込まれ、この過程でアルカリ金属イオンの脱水和が起こると考えられた。

Co(II) イオン以外の金属イオンでもミセル中に錯体が生成すれば容易に抽出されると考えられる。DMF 中で Zn(II) は Co(II) より安定な SCN 錯体を生成し ($\log \beta (\text{Zn}) = 13.31$)、また Triton のミセル溶液から有機相によく抽出される。しかし Mn(II) および Ni(II) の SCN 錯体の生成定数は Zn(II) や Co(II) に比べて小さい ($\log \beta (\text{Mn}) = 5.61$, $\log \beta (\text{Ni}) = 6.41$)。Mn(II) および Ni(II) は抽出されにくく、この錯体の安定度の差が Zn(II)、Co(II) と Mn(II)、Ni(II) の溶媒抽出の違いをもたらしたと考えられた。

さらに SCN イオンが N, S いずれの原子で配位するかが溶媒抽出の難易につよく関係する。X 線回折その他の錯体構造の研究から、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)、Zn(II) に SCN イオンは N 原子で配位するが、Hg(II) には S 原子で、また Cd(II) には N, S いずれもが配位することが結論されている。イオド錯体は抽出しやすいが S 配位の金属錯体は抽出しにくく、SCN イオンが S 原子で配位すると N 原子を外側に向ける結果、この錯体は水溶液中で水素結合を形成して安定化しミセル相に移行しないものと考えられた。

4. 発表・出版実績

石黒、佐藤、沢田、外林、斉藤 錯塩化学討論会、62年10月東京
石黒、外林、佐藤、斉藤 Inorg. Chem., in press.

| | |
|---|--------|
| 分 | AJ7 所内 |
| 実 | 7,330 |
| 許 | 7,200 |

フェニルナイトレンの電子状態の理論的研究

Theoretical Study of Phenyl Nitrene

小沢啓一郎、[○]茅幸二（慶応大理工）

< 1 > 研究目的

芳香族ラジカルの中でも最も基本的な分子のひとつであるフェニルナイトレン (PhN) は、アジドの光分解過程の中間体として重要で様々な研究がなされてきたが、分光学的には反応性が高いために低温マトリックス中によるものがほとんどである。特に T₁-T₀ 遷移に関する気相の実験の研究報告はほとんどなされておらず、理論的研究も非常に乏しい。フェニルナイトレンはそのπ電子軌道が交互炭化水素のベンジルなどと類似しているため近接する2つの電子状態を持つ複雑な電子スペクトルを有する。本研究では、ab initio MCSCF法を用いてフェニルナイトレンの基底状態および最低励起三重項状態の構造を決定し 0-0 遷移エネルギーを求めた。また、振動解析を行い超音速自由噴流中の LIF スペクトルによる実験結果とあわせて基底状態および最低励起三重項状態における分光学的性質を検討した。

< 2 > 研究方法・計算方法

計算は、ab initio MCSCF 法を用いプログラム "GAMESS" によりフェニルナイトレンの基底状態および最低励起三重項状態の構造を求め解析的エネルギー勾配法を用いて振動解析を行った。基底関数は STO-3G を使い、MCSCF においては7個のπ軌道およびn軌道における全ての可能な電子配置を考慮した。

< 3 > 研究成果

図1にフェニルナイトレンの基底状態および最低励起三重項状態における最適化構造を示す。基底状態は平面でベンゼンの基底状態の構造と非常に類似しており、励起状態では同様に平面を保ち多少x軸方向に延びた構造をとっている。基底電子状態 (T₀) の対称性は ³A₂ で従来の H u c k e l 法などによる計算結果を支持するものになった。最低励起三重項状態は、ππ* (π₄ → π₆) によるもので、電子状態の対称性は、³A₂ となり以前の p p p L C A O S C F M O C I 法によるもの (³B₂) と異なった結果を得た。これは、π₄ と π₆ の分子軌道のエネルギーが非常に近接しており今回の ab initio MCSCF 法では、以前の結果と比べ逆転していることによるものと考えられる。0-0 遷移エネルギーは、3,06 eV (24702 cm⁻¹) と求まり、マトリックス中の吸収スペクトルの値 (24876 cm⁻¹) とほぼ一致したが、今回の超音速自由噴流中の LIF スペクトルの値 (27143 cm⁻¹) と比較すると小さい値を示した。マトリックス中の吸収スペクトルの値は、スペクトルの形状がブロードなために0-0 遷移エネルギーの見積りが難しいという点から本研究の気相における値のほうがより正確であると考えられ計算値の方が小さい値を示しているという結論が得られた。図2に超音速自由噴流中のフェニルナイトレンの LIF スペクトルを示す。実験は親分子 (o-クロロアニリン, イソシアン酸フェニル) をエキシマレーザー (ArF, KrF) で光解離した後得られた励起スペクトルで 27143 cm⁻¹ に最も強いピークが観測されそれより高波数側に何本もの振電バンドが観測された。

これらの励起状態及び基底状態の振動構造の解析のために解析的エネルギー勾配法を用いそれぞれの状態の振動解析を行った。表1に基底状態 (T_0) および励起状態 (T_1) の各振動モードの基準振動数を示す。(実験値は励起状態の値) 励起状態における計算値は実験値と比較すると、10~20%大きく見積ってしまうことを考慮にいとよく一致していると考えられる。基底状態においても計算値では6員環の典型的な振動モードが表れて(1, 6a, 6b, 12, 18a, 18bなど)いるが発光を観測する実験においてはこれらの振動モードより強い発光が2202 cm^{-1} に観測され、計算値には表れていない結果を得た。最近フェニルナイトレンアニオンの光電子スペクトルにおいて一重項状態がこのエネルギー領域に観測されていることからこの状態への遷移の可能性などを現在検討中である。

< 4 > 発表・出版実績または予定

- ・小沢、石田、長村、富宅、茅 日本化学会春期年会、1988年4月 東京
- ・K. Ozawa, T. Ishida, K. Fuke and K. Kaya, Chem. Phys. Letters in preparation.

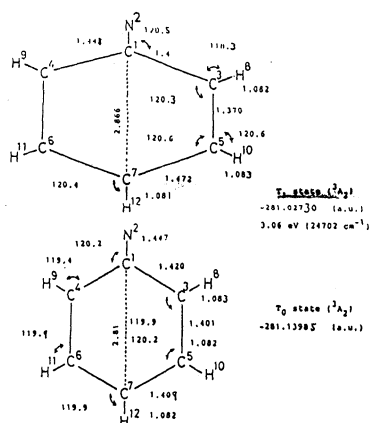


図1 フェニルナイトレンの T_0 及び T_1 状態における最適化構造

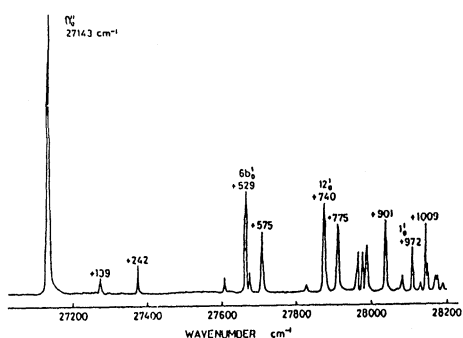


図2 フェニルナイトレンのケイ光励起スペクトル

表1 フェニルナイトレンの各振動モードの基準振動数

| | C_6H_5N T_0 | C_6H_5N T_1 | C_6H_5N T_1 |
|----|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 計算値 cm^{-1} | 計算値 cm^{-1} | 実験値 cm^{-1} |
| 1 | B2 4 | B2 4 | 139(6) |
| 2 | B1 18b | B2 16b | 242(10) |
| 3 | A2 16a | B2 17b | 6a 472(8) |
| 4 | B2 16b | B1 18b | 6b 520(35) |
| 5 | A1 6a | A2 16a | 534(7) |
| 6 | B1 6b | A1 6a | 575(21) |
| 7 | B2 17b | B2 5 | 691(3) |
| 8 | B2 11 | B1 6b | 740(31) |
| 9 | A2 10a | B2 11 | 775(24) |
| 10 | A1 12 | A2 10a | 829(14) |
| 11 | B2 10b | A1 12 | 841(14) |
| 12 | A2 17a | B1 14 | 852(17) |
| 13 | B2 5 | B2 10b | 901(25) |
| 14 | A1 1 | A1 19a | 945(6) |
| 15 | B1 14 | A2 17a | 1 972(16) |
| 16 | A1 19a | A1 1 | 994(3) |
| 17 | B1 19b | B1 19b | 1009(24) |
| 18 | A1 7a | A1 8a | 1016(10) |
| 19 | A1 8a | B1 15 | 1031(6) |
| 20 | B1 15 | A1 7a | 1038(6) |
| 21 | B1 3 | B1 3 | 1053(3) |
| 22 | B1 8b | B1 8b | 1143(8) |
| 23 | A1 18a | A1 18a | 1148(4) |
| 24 | A1 9a | B1 9b | 1175(3) |
| 25 | B1 9b | A1 9a | 7a 1244(3) |
| 26 | A1 13 | B1 7b | 3729 |
| 27 | B1 7b | A1 13 | 3731 |
| 28 | A1 20a | A1 20a | 3747 |
| 29 | B1 20b | B1 20b | 3749 |
| 30 | A1 2 | A1 2 | 3761 |

| | | |
|---|--------|---|
| 分 | B01 | 課 |
| 実 | 6,271 | |
| 許 | 21,600 | |

近赤外部におけるラマン効果によるポリアセチレンの構造の研究

Near Infrared Raman Spectroscopy of Doped Polyacetylene

○田仲二郎 田仲智津子(名大理) 平尾公彦(名大教養)

1. 研究目的・内容

ポリアセチレンは、合成したまゝの状態では絶縁体であるが、ドーピングによって、電気伝導率が約 10^4 Scm^{-1} になり良導体となる。我々の研究室では、このメカニズムを研究するために、ラマンスペクトルによる分子振動の解析、赤外部における電子スペクトルの研究を行ってきた。これと平行して、分子ならびに電子構造をより深く理解するために、*ab initio* SCF MO法を用いてモデル分子についての計算を継続して行った。またアルカリ金属のドーピングの際に起る電子移動過程についても、上記の計算法によって研究中である。

2. 研究方法・計算方法

炭素数2個から16個までのポリエンと、炭素数3個から15個までのポリエンラジカル、ならびに炭素数12個までの上記化合物に、リチウムあるいはナトリウムが1原子または2原子配位した化合物について、その最適化構造と、分子軌道を求めた。また、分子振動の解析を行うために、 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Li}$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Na}$ の振動数の計算も行った。用いた基底関数系は、主としてSTO-3Gと3-21Gである。用いたプログラムはGaussian 82と、Gamesである。

3. 研究成果

3.1 奇数鎖ポリエンラジカルの電子構造

C_3 から C_{15} までのポリエンラジカルについて各々の最適化構造を求め、それらの被占π軌道の各軌道エネルギーを、炭素数に対してプロットし、その外挿から、無限のポリエンラジカル鎖のπ電子の充満帯の中が、約 4.8 eV (STO-3G) であるという結果を得た。

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}$ ラジカル, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}(-)$ アニオン, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}(+)$ カチオンについて計算した結果、アニオンのHOMOは、カチオンのHOMOより、はるかに高い軌道エネルギーを持つが、この両イオンのHOMOとLUMOの間隔は等しく、その大きさは、中性ラジカルのHOMOとLUMOの間隔の $1/2$ に等しい。いわゆるMID GAP準位ができることを示している。

3.2 偶数鎖ポリエンの電子構造

C_2 から C_{16} までの偶数鎖ポリエンの最適化構造を求め、それらの被占π軌道の各軌道エネルギーを炭素数に対してプロットし、その外挿から、無限のポリエン鎖のπ電子の充満帯の中が約 6.8 eV (STO-3G) であるという結果を得た。

上記の計算結果を用いてHückel MOのパラメータの見積りを行うことができる。

3.3 偶数鎖アニオンラジカルの生成過程と分子構造

ポリアセチレンのアルカリ金属ドーピングは、先づ少段階として、偶数鎖に、偶数個のアルカリ金属原子が配位して1重項状態の配位化合物を生じる。この状態は、前回の報告に記した荷電ソリトン構造を偶数個持っている。更にドーピングが進むと、反応は次の段階に入り、パウリ常磁性を示すと共に、導電率が上昇する。これは、荷電ソリトン構造では出来なかったポリエン鎖（炭素数10または12個）に1個のアルカリ金属原子が配位し、アルカリ金属から電子移動が起り、いわゆるポーラロン構造ができることによる。この状態での配位の様式、分子軌道などを明らかにするため、モデル化合物として、 $C_{12}H_{14}Na$, $C_8H_{10}Na$, $C_8H_{10}Li$, C_6H_8Li について、STO-3G と、3-21G を用いて最適化構造を求める計算を行った。

電子移動の起る過程におけるMOの変化を調べるため、アルカリ金属原子とポリエン鎖の距離を変えて、計算を続行中である。電子の移動は、非常にせまい距離の範囲内で急激に起ることがわかった。

3.4 ドープしたポリアセチレンの電子構造と電気伝導機構

3.3に記したように、ドーピングの初期過程では、2個づつのアルカリ金属原子が同時に配位し、対称中心を持つ構造を形成していく。実験の結果から、10数個の炭素原子に対し、1個のアルカリ金属原子が配位するところまでは、1重項状態であることがわかった。ドーピングが、これ以上進むと、炭素数12または10という短いポリエン鎖に、2個のアルカリ金属原子が配位できなくなり、3.3に記したポーラロン構造が生じる。

この結果、ポーラロン鎖と荷電ソリトン鎖が交互に並んだ1次元鎖が生成する。

荷電ソリトン構造のモデル化合物 C_7H_9Li のHOMOと、ポーラロン構造のモデル化合物 $C_8H_{10}Li$ のHOMOを比較すると、その軌道エネルギーはほぼ等しく、これらが相互作用することによって、狭い金属的エネルギー帯が生成されることが考えられる。このエネルギー帯は、 $3/4$ 充填されているため金属的となり、パウリ常磁性と、高い電気伝導性が現れることになる。

3.5 結語

以上のように、ポリアセチレンのドーピングによって生ずる電気伝導のメカニズムを、分子構造と、電子構造の両面から明らかにすることができた。

4. 発表予定

清水, 榊原, 長谷川, 神谷, 田仲, 田仲 International Conference on Science and
Technology on Synthetic Metals June 26 - July 2, 1988 Santa Fe, New Mexico

田仲, 田仲, 平尾 分子構造総合討論会, 63年10月 東京

| | |
|---|--------|
| 分 | BGS 協前 |
| 実 | 23,998 |
| 許 | 50,400 |

有効交換相互作用系の一般化MO計算

Generalized MO Calculations of Exchange-Coupled Systems

山口 兆 (阪大基礎工)

1. 研究目的

本研究は電子相関が本質的に重要な役割を演じる凝縮重電子系の物性を *ab initio* 分子軌道法を用いて研究することを目的とする。ここでは特に中性子散乱によりスピン相関が観測された銅酸系化合物およびその関連物質の磁性について考察する。さらに磁気的秩序によるホール回の実効引力の生成メカニズムの解析を行い、いわゆる高温超伝導現象の理解とその説明を試みる。

2. 研究方法・計算方法

研究方法および計算方法共に61年度の報告書(p47)にあるものと同じである。

3. 研究成果

(a)銅フッ素系超交換相互作用:銅酸化物に F^{\ominus} イオンを導入あるいは置換すると超伝導転移温度(T_c)が上昇するという報告がなされた。そこで $[CuF_2Cu]^{+2}$ ユニットにおいて、有効交換相互作用(J_{eff})を求めた。結果を図1に示した。図1Aより、低スピン(LS)および高スピン(HS)状態のポテンシャル曲線の形状はよく似てい子が、その平衡核間距離($R=1.92 \text{ \AA}$)の近傍ではLS状態の方が少し安定になる。この距離での J_{ab} を計算すると、MP展開における四次近似(PUMP4)のレベルで -120 cm^{-1} 程度になる。この値は $KCuF_3$ 結晶での実験値 -132 cm^{-1} (190K)と良く一致しており、 $KCuF_3$ 結晶がC軸方向での一次元反強磁性体に近い事実とも矛盾しない。しかし、この値は $[CuO_2Cu]^{+2}$ ユニットのそれの十分の一程度であるから、我々のJ-modelによれば T_c はフッ素の導入あるいは置換により減少すると言える。最近の実験結果はフッ素の導入により T_c が減少する傾向にあることを示しており、計算結果と矛盾しない。

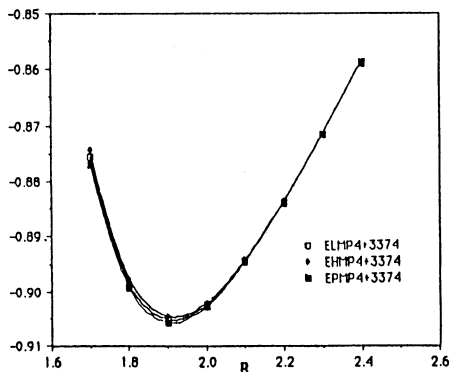


図1A PUMP4法による $Cu^{+2}F^{-1}Cu^{+2}$ 二量体の低(L)及び高(H)スピン状態に対するポテンシャル曲線
RはCu-F間距離

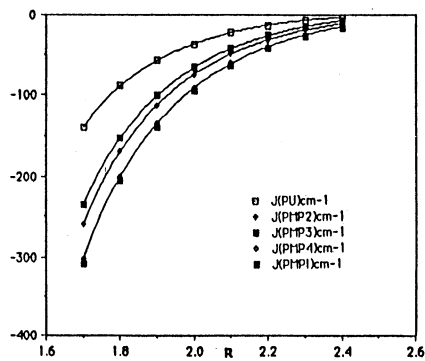


図1B PUMP4法による $Cu^{+2}F^{-1}Cu^{+2}$ 二量体の有効交換積分(J)
(cm^{-1})

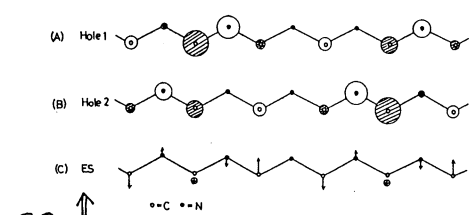
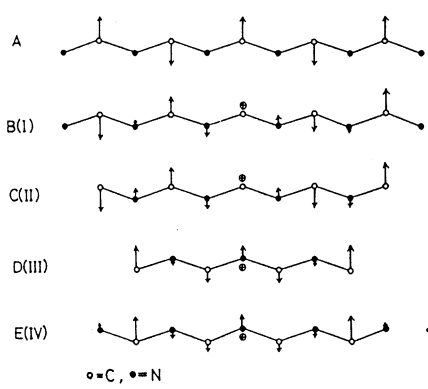


図3 The MO coefficients of holes 1 and 2 (A and B) determined for the cluster, $H_2C-NH-CH_2-NH-CH_2$, by the *ab initio* MO (4-31G) method. The electronic structure ES (C) for the dication state of the cluster is determined by the populations of the net charges and spin densities obtained.

図2 Spin fluctuations concluded for clusters (size $n=1$ or 2 in Fig. 4) of azomethyne by the *ab initio* UHF (4-31G) calculations. The electronic structures of the clusters are depicted by the populations of net charges and spin densities.

(b) 正孔の非局在化: 銅酸化物の二次元平面 CuO_2 に導入された正孔は等電性のキヤリアーに存在するので、その性質を調べることは大変重要である。そこで $[Cu^{+3}O^{-2}Cu^{+2}]$ を計算した所、 O^{-2} から Cu^{+3} へ CT が起こり、 $[Cu^{+2}O^{-1}Cu^{+2}]$ が生成した。 $Cu^{+2}O^{-1}$ 間には強い反強磁性相互作用が働くので、 $Cu^{+2}Cu^{+2}$ 間は定性的に強磁性的になる。この事はホール生成により CuO_2 面の反強磁性相互作用が破壊されていくことを意味する。さらに小さなクラスター系にホールが局在すればホール間には三重型のスピンカップリングに示すことを見る。今回の研究では $(CuO)_x$ クラスターの *ab initio* 計算は不可能であったので等電子的な $(C_2N_2)_x$ クラスターにホールを導入して、その振りを調べた。図2, 3 にその結果を調べた。図2より、ホールは Cu 上のスピンとカップルしており、さらに格子の上に振らていることが判明した。これらの data より、高温超伝導は一重型であることを指摘した。即ち、ホールの非局在化がスピンの干渉効果をもたらし、ホール間には一重型の相互作用が働くと云える。

(c) 可能相図: *ab initio* 計算の結果を Extended Hubbard モデルにあてかえ、 O^{-2} から Cu^{+2} への CT エネルギー Δ を変数にすると図4に示した電子的相図が得られる。即ち、反強磁性絶縁体 (AFI) をドーピングすることにより、スピンガラス (SG), 強磁性絶縁体 (FRI), 反強磁性金属 (AFM), あらゆる SDW, 金属, 超伝導相等が得られる可能性があるが、どの条件下で何が発生するかについてはより詳細な研究が必要である。今後、地道に研究を進める予定である。

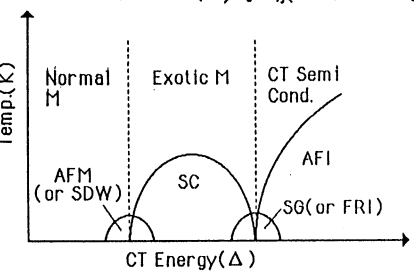


図4 反強磁性銅酸化物のドーピングにより可能と考えられる各種電子相。Δはドーピングにより変化する。

4. 発表・出版, その他.

山口, 高厚, 留野, 那須; Jpn. J. Appl. Phys., 26, L1362, L2037 (1987)
 同上; Jpn. J. Appl. Phys., 22, L509 (1988)
 山口, 留野; Jpn. J. Appl. Phys., 22, L393 (1988).
 山口, 高厚, 留野, 中筋, 村岡; Jpn. J. Appl. Phys., 22 in press (1988).
 山口, 小川, 豊田, 留野; Chem. Phys. Lett., 123, 371 (1988).
 山口, 高厚, 留野, 那須; Physica C in press (1988).

分 BHZ 協後

実 10,467

許 13,200

プロトン移動のダイナミクス

Dynamics of Proton Transfer

岩田末廣 (慶応大理工)

1. 研究目的

量子化学計算と言うと今では分子軌道法に基づく分子の電子波動関数の計算を意味してしまうが、分子の中の核の運動を量子力学的に取り扱うことも量子化学の大切な一分野である。本研究では分子振動の波動関数を数値的に求める。分子振動の波動関数は普通は調和振動子近似で求められる。あるいは、必要があれば、調和振動子の固有関数を基底関数として摂動計算や変分計算が行われる。非調和性が強く、かつ振幅がおおきいところのような近似は必ずしもよくないのは、予想がつく。分子間のプロトン移動は、振幅が大きく、かつ、トンネル効果が重要と思われるので、量子力学的取扱いが必要となる。

2. 研究方法・計算方法

ここでは、基底関数展開をしないで、数値的にシュレジンガー方程式を解いてしまう。有限要素法は微分方程式を解く手段として広く使われているが、意外とシュレジンガー方程式の解法に使われている例が少ない。一つの理由は十分精度がないと考えられていたからである。我々は一自由度系と二自由度系のシュレジンガー方程式を解くプログラムを開発した。一自由度系については5次関数まで使えるようにして精度をあげ、二自由度系では、三十数万次元の一般固有値問題を高速で解くことを可能にするプログラムを開発し、節の数を大きくして精度を向上させた。

後者のプログラムでは、HITACのS810のベクトル性能と拡張記憶を有効に利用している。

3. 研究成果

このプログラムの応用として、直線



分子中のH原子の運動とM - - M間の振動の相互作用の様子を調べた。図1はこのモデルのポテンシャルエネルギー曲面の等高線図である。縦軸がM - - Mの距離(R)、

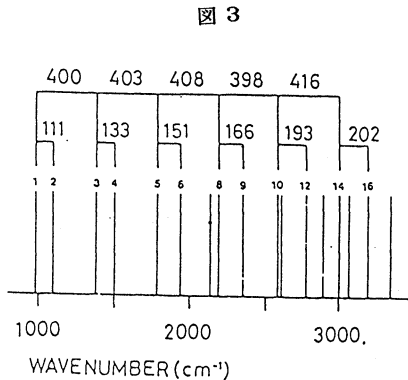


図 3

図 1

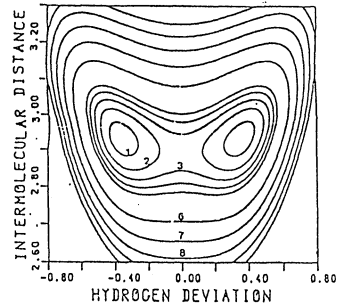
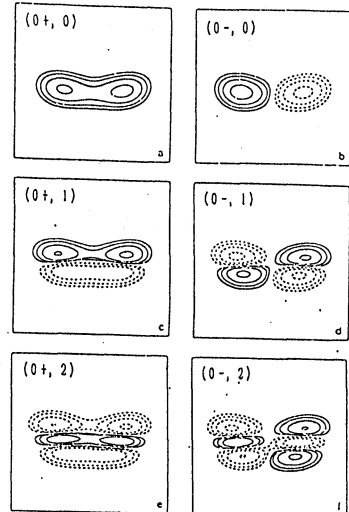


図 2



横軸がM—Mの中心から測ったHの位置(x)である。一番安定な位置は片方のMにHが局在しているM—H—Mであるが、量子力学的にはトンネル効果によってこの状態は対を作って二つの状態に分裂している。図2がエネルギー準位である。図3がその波動関数である。図2では一連の対が約400の間隔を作って並んでいるのが明かである。この対がトンネル効果によって分裂した準位である。このことをより一層はっきりさせるために、中心原子Hの質量を2倍、3倍にしたときのエネルギー準位を図4に示す。図2に見られる400の間隔が分子間振動、M—Mの振動、の励起に対応している。興味深いのはこのM—Mモードの励起にともなって、トンネル効果による分裂幅が顕著に大きくなっていることである。いかえると、分子間振動に相当するモードの励起によって、プロトンのトンネル移動が促進される。このような現象は、実験的にも、富宅、茅らによって観測されている。この現象は、二つの振動モードがポテンシャルエネルギー項と運動エネルギー項の両方で強く結合しているから起きる。図3の波動関数を見ると、どんな機構でプロトンの移動が促進されているかを知ることが出来る。

(0+, 2)と記した波動関数は、M—Mの運動についてノードが二つあるが、x軸にはノードがない。M—M間距離の長いところで、この波動関数は右側と左側に分離しているが、M—Mが短いところではつながっている。古典的な言葉使いをすると、M—M運動が励起されると、プロトンは山の下側のトンネルを抜ける道に加えて、山の尾根を越えて行くことが出来るようになる。このことをより顕著に示しているのは、図5に示したより高い励起状態の波動関数である。(0+, 5)と帰属した状態は、Rが小さいところでは、静的な見方をすると、x=0(対称水素結合)の位置にいるという見方ができる。このような大振幅で、また二つのモードの結合が重要な問題には、我々が開発した数値解法は有力な手段と言えよう。

4. 研究発表

Nobuyuki Sato and Suehiro

Iwata, J.Chem.Phys. 88

(1988)

図4

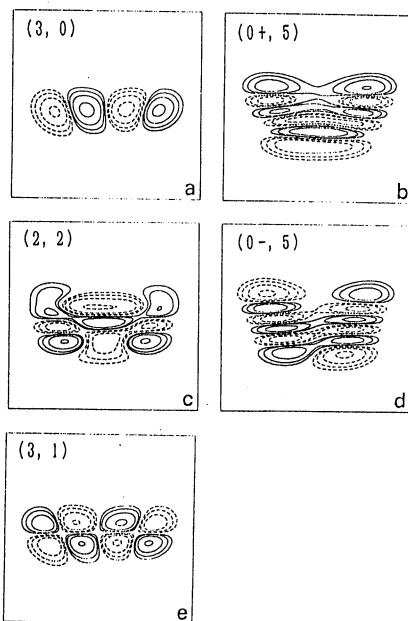
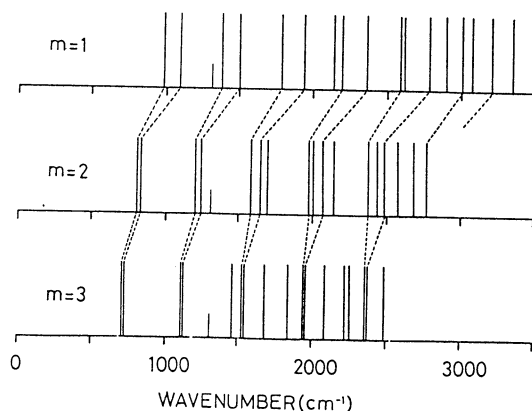


図5



分 B J 協 協 体

実 18,995
許 19,600

水のエネルギー揺らぎに関する理論的研究

Theoretical Study on Energy Fluctuation in Water

○ 田中秀樹 (京大 工)

1. 研究目的. 内容

個々の水分子のポテンシャルエネルギー揺らぎがその運動エネルギーの揺らぎよりも遙かに大きいことの原因を明らかにすることにより、水の構造と動的な性質に関する新たな概念化を行うことを目的とする。このポテンシャルエネルギー揺らぎは水和電子の性質、様々な溶質の水に対する溶解現象、水溶液中での化学反応等と密接な関係があることが予想され、これらの現象や性質を明らかにするうえで、エネルギー揺らぎのミクロな見地からの理解は非常に重要な役割を果たすであろうことは容易に想像される。本研究では、まず水の分子動力学計算を長時間にわたって行ない、比較的遅い水分子のポテンシャルエネルギー揺らぎが水素結合の生成、消滅に関係していること示すとともに、それが起こる頻度の評価を行う。次に、分子動力学計算によって得られたトラジェクトリーの各瞬間におけるポテンシャルエネルギーの極小を与えるような分子配置を求める。これによって、水分子の分子運動は、ポテンシャルエネルギー極小の位置のまわりの振動と極小間の遷移として捉えることが出来る。さらに、このようにして求めたエネルギー極小の配置の周りでの規準振動解析を行い、個々の水分子のエネルギーの時間変化が調和振動で記述される程度について検討する。将来の計画として、このような調和振動では表されない分子運動によるエネルギー揺らぎ（それは水素結合の生成、消滅を伴っていると考えられる）、の特徴についても検討する予定である。

2. 研究方法, 計算方法

水の個々の分子運動を調べるために、分子動力学計算を行なう。粒子数は216、温度は298.15 K、密度は実験値を用いた。分子間相互作用はTIP5P2であらわし、また遠距離の相互作用はEwaldのsumにより取り扱い、その他は通常の分子動力学計算の方法に従った。エネルギー極小の配置は運動方程式（時間に関して二次の微分方程式）を一次に置き換えることにより求めた。規準振動解析のためには更に、Newton-Raphson法を用いた。プログラムは全て自作であり、スーパーコンピュータ用に書き換える事によってかなり高いベクトル化率を達成することが出来た。

3. 研究成果

エネルギー揺らぎのなかで比較的遅い成分と分子運動との関連を詳細に調べる為に、これまで一部行っていた水の分子動力学計算を100ピコ秒まで延長した。0.1ピコ秒のオーダーの揺らぎを取り除くために、分子動力学計算で得られた分子配置（I-構造）を1ピコ秒程度にわたって平均化した（V-構造）。このときのある水分子のV-構造のポテンシャルエネルギー（速いエネルギー変化は除かれている）を図1に示す。I-構造での揺らぎ（図2）に匹敵する位の大きさの揺らぎがみられ、それには水素結合の組替えを

伴っていることが予想されるが、事実個々の分子運動を調べることによってこの予想は確認された。

分子動力学計算で得られた分子運動のトラジェクトリーの中で、図1の2ピコ秒から2.9ピコ秒まで0.01秒ごとの分子配置についてエネルギーの極小化を行った。このようにして得られた分子配置をQ-構造と呼ぶことにする。Q-構造はアモルファス状の水に相当すると考えられるが、その個々の水分子のエネルギー分布を図3に示す。I, V, Qの順に安定な状態の分布にシフトしているが、Q-構造でも -20 kcal/mole 以上のエネルギーを持つ分子が多数存在していることは注目すべきである。図4に各構造におけるエネルギーを示す。分子は、2.5ピコ秒あたりで大きく回転し水素結合の組替えが起こっているが、そのための不安定化は回転が起こるよりも前にQ-構造では準備されていることが分かる。

Q-構造はポテンシャルエネルギー極小の配置に相当し、熱運動はその周りでの振動と各配置間の遷移であるが、まず調和振動としてどの程度揺らぎが表されるかを検討した。そのために25の配置について規準振動解析を行った。その結果速いエネルギー変化は、ほぼ規準振動として記述されることが分かった。振動に関する状態密度を図5に示す。予想されるように、この状態密度は室温での水の速度相関関数の強度スペクトルと低振動数部分を除いてよく一致している。

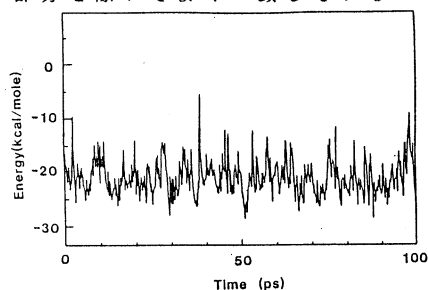


図1 V-構造における水分子のポテンシャルエネルギー。

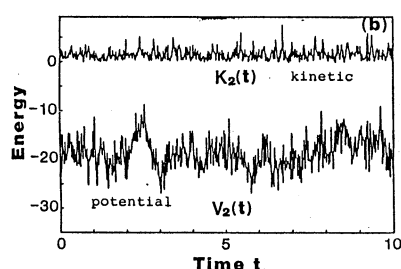


図2 I-構造における水分子のポテンシャル及び運動エネルギー。

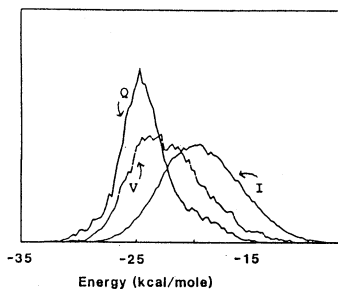


図3 水分子のポテンシャルエネルギー分布。

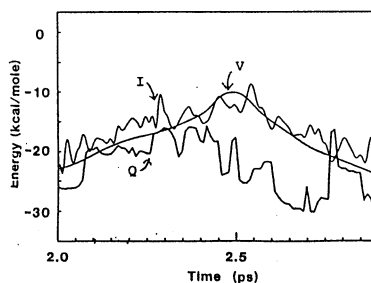


図4 Q-構造におけるポテンシャルエネルギー。

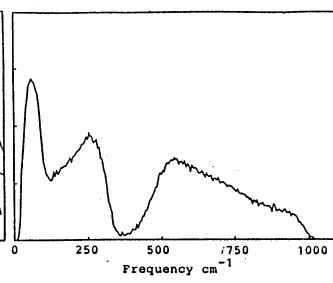


図5 振動の状態密度。

4. 発表, 出版 実績及び予定

H. Tanaka and I. Ohmine, J. Chem. Phys. 87, 6128(1987).

I. Ohmine, H. Tanaka, and P. G. Wolynes, J. Chem. Phys. 投稿中

| | |
|---|--------|
| 分 | BMB 協賛 |
| 実 | 11,306 |
| 許 | 15,200 |

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) (現在、(株)蛋白質工学研究所)

1、研究目的、内容

鉄ポルフィリン錯体は、生体内で重要な働きをする一連のヘムタンパク質に共通した反応中心である。ヘムタンパク質の反応過程において、鉄ポルフィリン錯体は鉄の電子状態と鉄近傍の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って重要な役割を演じている。

チトクローム C3 は生体内で電子伝達を行うヘムタンパク質であり、その中に鉄の酸化還元電位が異なる 4 つのビスイミダゾール鉄ポルフィリン錯体を含むことが知られている。近年、Scheidtらは、チトクローム C3 の反応中心のモデルであるビスピリジン 3 クロル鉄ポルフィリン錯体 $\text{Fe(III)(OEP)(3-Clpy)}_2$ について、3 クロルピリジン分子面の結合軸の回りの向き (図 1 の ϕ で表す) に依存して鉄のスピン状態が異なることを報告した。すなわち、 $\phi = 41^\circ$ では低スピンと高スピンとのスピン平行状態に $\phi \sim 10^\circ$ では中間スピンと高スピンとの量子混合状態にあるとした。この実験事実はチトクローム C3 の機能との関連において興味を持たれている。

筆者は、分子研計算機センターの柏木浩助教授と協力して、ビスピリジン鉄ポルフィリン錯体 FeP(py)_2 (図 1) に対して *Ab initio* 分子軌道計算を行うことによって鉄の電子状態と軸配位子の向きとの関係について理論的研究を行ってきた。

2、研究方法、計算方法

ビスピリジン鉄ポルフィリンは C_{2h} 対称性を持つ。対称性はピリジンの回転に対して保たれる。鉄とピリジンとの結合距離として、スピン状態に特徴的な値 2.1 Å (低スピン) と 2.3 Å (中間スピン、高スピン) を選びそれぞれについてピリジンの向きを変えて ($\phi = 0^\circ, 15^\circ$ と 45°) 計算を行った。計算には、*ab initio* 分子軌道法のプログラム JAMOL3 を用いた。

3、研究成果

鉄-ピリジン結合距離の変化 ($\text{Fe-py} = 2.1 \rightarrow 2.3 \text{ \AA}$) およびピリジンの回転 ($\phi = 45^\circ \rightarrow 15^\circ \rightarrow 0^\circ$) に伴う全エネルギーの増減を表 1 に示す。また、それぞれの分子構造におけるメスバウアーパラメタ (四重極モーメント、アイソマーシフトおよび異方性パラメタ) の計算値をそれぞれ表 2、表 3 および表 4 に示す。これらの表から以下の結論が導かれる。

- (1) 三価低スピン状態 (最低エネルギー電子配置は $2B_{3g}$ と $2B_{2g}$) は、 $\text{Fe-py} = 2.1 \text{ \AA}$ 、 $\phi = 45^\circ$ の構造が最も安定で実現される。その他の構造は実現されない。また、安定構造におけるメスバウアー四重極モーメントの計算値 (1.93、1.89) は実験値 (1.88、2.10) と良く一致する。
- (2) 三価中間スピン状態 (最低エネルギー電子配置は $4B_{1g}$) および三価高スピン状態 ($6A_g$) では、 $\text{Fe-py} = 2.1 \text{ \AA}$ の構造をとりえず、 $\text{Fe-py} = 2.3 \text{ \AA}$ で $\phi = 45^\circ$ と 0° の構造をとる。ピリジンは結合軸の回りに自由に回転できると考えられる。この電子状態のメスバウアースペクトルは観測されていない。
- (3) 二価低スピン状態 ($1A_g$) は、 $\phi = 45^\circ$ 、 $\text{Fe-py} = 2.1 \text{ \AA}$ でエネルギーが最小であることを以前の計算で示した (J.Chem.Phys.82,3716(1985))。この構造におけるメスバウアースペクトルパラメタの計算値は実験値に一致した。
- (4) 鉄の $3d\pi$ 軌道からのイオン化ポテンシャルは、 $1A_g$ 状態と $2B_{2g}$ (または $2B_{3g}$) 状態とのエネルギー差で表すことができる。我々の結果から、イオン化に必要なエネルギーはピリジンを回転 ($\phi = 45^\circ \rightarrow 0^\circ$) させることによって約 4 kcal/mol だけ減少することが分かる。

4、発表、出版実績または予定

- (1) 斎藤、柏木 J.Chem.Phys.投稿準備中

図1 ビスビリジジン鉄ポルフィリン
 $\text{FeP}(\text{py})_2$ の分子構造。
 上下のビリジジンは結合軸の
 回りに回転する。この回転角を、
 ビリジジンを含む平面と
 Fe —(ポルフィリン窒素) 結合
 との成す角 ϕ で表す。

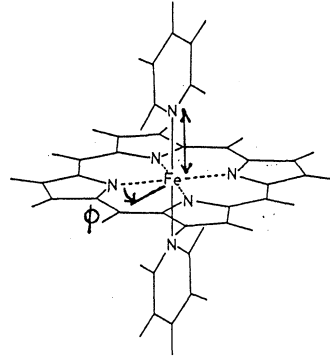


表1 ビスビリジジン鉄ポルフィリン $\text{FeP}(\text{py})_2$ における
 鉄—ビリジジン結合距離の変化および
 ビリジジンの回転に伴う全エネルギーの変化
 (kcal/mol)

| | ビリジジンの回転角 (ϕ) | | |
|---|----------------------|-----|------|
| | 45° | 15° | 0° |
| $\text{Fe}-\text{py} = 2.1 \text{ \AA}$ | | | |
| 1Ag | 0.0 | 2.8 | 2.9 |
| 2Ag | 0.0 | 2.8 | 2.9 |
| 2B2g | 0.0 | - | 6.9 |
| 2B3g | 0.0 | 2.4 | 6.4 |
| 4B1g | 6.8 | - | 9.3 |
| 4B2g | 11.1 | 5.7 | 6.1 |
| 4B3g | 12.4 | - | 6.0 |
| 6Ag | - | 8.2 | 8.5 |
| $\text{Fe}-\text{py} = 2.3 \text{ \AA}$ | | | |
| 1Ag | -1.3 | - | -0.4 |
| 2Ag | 5.4 | - | 6.2 |
| 2B2g | 6.1 | - | 11.8 |
| 2B3g | 6.9 | - | 12.3 |
| 4B1g | 0.0 | - | 0.6 |
| 4B2g | 2.8 | - | 0.0 |
| 4B3g | 3.4 | - | 0.0 |
| 6Ag | 0.0 | - | 0.4 |

表2 ビスビリジジン鉄ポルフィリン $\text{FeP}(\text{py})_2$ の
 メスバウアー四重極モーメント (QS mm/sec)。

| | ビリジジンの回転角 (ϕ) | | |
|---|----------------------|-------|-------|
| | 45° | 15° | 0° |
| $\text{Fe}-\text{py} = 2.1 \text{ \AA}$ | | | |
| 1Ag | 0.56 | 0.55 | 0.54 |
| 2Ag | -2.35 | -2.36 | -2.37 |
| 2B2g | 1.93 | - | -3.32 |
| 2B3g | 1.89 | 1.90 | -3.18 |
| 4B1g | 0.57 | 0.56 | 0.56 |
| 4B2g | 4.58 | -1.23 | -1.23 |
| 4B3g | 4.61 | - | -1.15 |
| 6Ag | 0.59 | 0.57 | 0.57 |
| $\text{Fe}-\text{py} = 2.3 \text{ \AA}$ | | | |
| 1Ag | 1.17 | - | 1.16 |
| 2Ag | -1.57 | - | -1.59 |
| 2B2g | 2.47 | - | -3.87 |
| 2B3g | 2.46 | - | -3.79 |
| 4B1g | 1.42 | - | 1.40 |
| 4B2g | 3.95 | - | -2.37 |
| 4B3g | 3.97 | - | -2.22 |
| 6Ag | 1.40 | - | 1.39 |

表3 ビスビリジジン鉄ポルフィリン $\text{FeP}(\text{py})_2$ の
 メスバウアーアイソマーシフト (IS mm/sec)

| | ビリジジンの回転角 (ϕ) | | |
|---|----------------------|-----|------|
| | 45° | 15° | 0° |
| $\text{Fe}-\text{py} = 2.1 \text{ \AA}$ | | | |
| 1Ag | 0.58 | - | 0.59 |
| 2Ag | 0.19 | - | 0.19 |
| 2B2g | 0.19 | - | 0.19 |
| 2B3g | 0.19 | - | 0.19 |
| 4B1g | 0.22 | - | 0.22 |
| 4B2g | 0.23 | - | 0.22 |
| 4B3g | 0.23 | - | 0.23 |
| 6Ag | 0.25 | - | 0.25 |
| $\text{Fe}-\text{py} = 2.3 \text{ \AA}$ | | | |
| 1Ag | 0.63 | - | 0.64 |
| 2Ag | 0.23 | - | 0.23 |
| 2B2g | 0.23 | - | 0.23 |
| 2B3g | 0.23 | - | 0.23 |
| 4B1g | 0.23 | - | 0.24 |
| 4B2g | 0.25 | - | 0.25 |
| 4B3g | 0.25 | - | 0.26 |
| 6Ag | 0.27 | - | 0.27 |

表4 ビスビリジジン鉄ポルフィリン $\text{FeP}(\text{py})_2$ の
 メスバウアー異方性パラメータ (η mm/sec)。

| | ビリジジンの回転角 (ϕ) | | |
|---|----------------------|-------|-------|
| | 45° | 15° | 0° |
| $\text{Fe}-\text{py} = 2.1 \text{ \AA}$ | | | |
| 1Ag | -0.09 | -0.11 | -0.13 |
| 2Ag | 0.03 | 0.06 | 0.06 |
| 2B2g | -0.76 | - | 0.24 |
| 2B3g | -0.67 | -0.73 | 0.30 |
| 4B1g | -0.11 | -0.23 | -0.27 |
| 4B2g | -0.86 | 0.80 | 0.81 |
| 4B3g | -0.84 | - | 0.58 |
| 6Ag | -0.07 | -0.17 | -0.20 |
| $\text{Fe}-\text{py} = 2.3 \text{ \AA}$ | | | |
| 1Ag | -0.03 | - | -0.05 |
| 2Ag | 0.03 | - | 0.06 |
| 2B2g | -0.27 | - | 0.55 |
| 2B3g | -0.24 | - | 0.59 |
| 4B1g | -0.01 | - | -0.04 |
| 4B2g | -0.61 | - | 0.38 |
| 4B3g | -0.60 | - | 0.35 |
| 6Ag | -0.02 | - | -0.05 |

分 B03 協前
協後
実 11,239
許 14,648
11,600
14,800

分子振動の旋光強度の理論計算

Theoretical Calculation of Vibrational Optical Activity

○菅田 宏 (阪大蛋白研)

1. 研究目的・内容

赤外領域における分子振動遷移に対する円偏光二色性 (IRCD, VCD) は、光学活性分子の絶対構造、コンホメーション、分子間相互作用等の新しい研究手段として、その有用性が示され注目されている。これまで VCD スペクトルの解釈は、主として経験的モデルに基づいて行われてきたが、その遷移磁気双極子能率の見積りに限界があった。そこで本研究では、分子内水素結合系の VCD の理論計算を行い、IRCD のコットン効果とコンホメーションの関係を明らかにする。

2. 研究方法・計算方法

基準振動 i に対する吸収強度 (ϵ) および円偏光二色性強度 ($\Delta\epsilon$) は、双極子強度 (D) および旋光強度 (R) と次式で関係づけられる。

$$D_i = |\langle 1_i | \mu | 0_i \rangle|^2 = 10^3 \ln 10 (3hc/8\pi^3 N) f \epsilon (\lambda) / \lambda d \lambda$$

$$R_i = \text{Im} \{ \langle 0_i | \mu | 1_i \rangle \cdot \langle 1_i | m | 0_i \rangle \}$$

$$= 10^3 \ln 10 (3hc/32\pi^3 N) f \Delta\epsilon (\lambda) / \lambda d \lambda$$

ここで μ および m は電気および磁気双極子演算子である。

基準振動解析、双極子強度および旋光強度の計算に必要なデータを取り出すよう GAUSSIAN 82 を改良し、各基準振動の対する双極子強度および旋光強度を計算するためのプログラムを整備した。1、2-プロパンジオール、 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、および乳酸、 $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ について、6-31G 基底関数を用いて分子内水素結合の安定構造を求めた。得られた各安定構造に対して基準振動を計算するとともに、双極子強度および旋光強度を計算した。

3. 研究成果

1、2-プロパンジオールの分子内水素結合を形成する安定なコンホメーションとして表 1 に示すような 8 種類の構造が得られた。最も安定な構造は $\text{H-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-H}$ に関

表 1 (R) - 1, 2-プロパンジオールの安定構造とエネルギー

| conformation | TG ⁻ G ⁺ | G ⁻ G ⁻ G ⁺ | G ⁺ G ⁻ T | G ⁺ G ⁻ G ⁻ | TG ⁺ G ⁻ | G ⁺ G ⁺ G ⁻ | G ⁻ G ⁺ T | G ⁻ G ⁺ G ⁺ |
|------------------|--------------------------------|--|---------------------------------|--|--------------------------------|--|---------------------------------|--|
| τ (H-O-C-C) | 174° | -87° | 54° | 44° | -175° | 94° | -56° | -47° |
| τ (O-C-C-O) | -58° | -56° | -58° | -55° | 58° | 57° | 59° | 57° |
| τ (C-C-O-H) | 52° | 44° | 171° | -85° | -52° | -45° | -178° | 84° |
| energy/kJ | 0 | 5.20 | 0.82 | 7.25 | 4.10 | 9.02 | 1.89 | 7.61 |

表 2 (S) - 乳酸の安定構造とエネルギー

| 構造 | CCC | G ⁻ S ⁻ C | G ⁺ S ⁺ C | TTT |
|------------------|------|---------------------------------|---------------------------------|-------|
| τ (H-O-C-C) | -13° | -48° | 48° | -178° |
| τ (O-C-C=O) | 3° | -148° | 147° | -179° |
| τ (O=C-O-H) | 0° | 2° | -2° | 179° |
| energy/kJ | 0 | 3.94 | 5.87 | 12.32 |

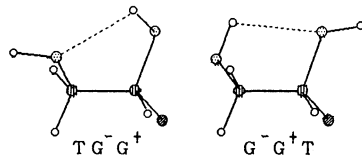


図 1. (R)-1,2-propanediol

して TG^-G^+ 、 ついで G^-G^+T である。乳酸については表 2 および図 2 に示すような 4 種類の安定構造が得られた。最も安定な構造は、 $H-O-C-C$ 、 $O-C-C=O$ 、および $O=C-O-H$ に関して CCC である ($T = 180^\circ$ 、 $C = 0^\circ$ 、 $G^+ = \pm 60^\circ$ 、 $S^+ = \pm 120^\circ$)。

1、2-プロパジオールにおいて、分子内水素結合した OH 伸縮振動の旋光強度の符号は、水素結合に関与しない free の OH 基のコンホメーション、また、1級あるいは2級の OH 基いずれが水素結合の供与体になるかにかかわらず、 $O-C-C-O$ 結合のコンホメーションによって決まり、 G^+ と G^- で互いに逆符号を示す。このことからこの吸収帯のコットン効果は分子内水素結合の5員環構造の絶対構造を反映していることがわかる。

(S)-乳酸の4種の分子内水素結合構造に対する双極子強度と旋光強度の計算値を図2に示す。乳酸においては、 α -位の不斉炭素原子に直接結合した $C-H$ 伸縮振動の旋光強度は、4種の分子内水素結合の構造いずれに対してもすべて同符号で、この吸収帯のコットン効果は、不斉炭素原子の近傍の局所的な不斉構造に依存していることがわかる。一方、アルコール性 OH およびカルボン酸の OH の伸縮振動のコットン効果は、分子内水素結合の各構造によりその符号は異なり、コンホメーションに依存する。

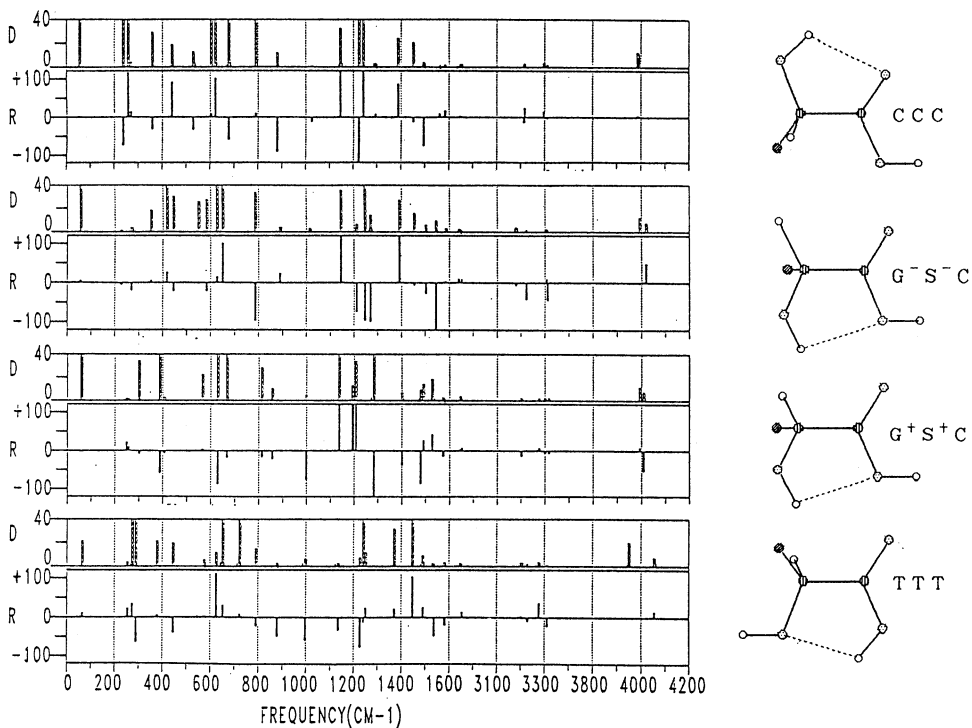


図 2. (S)-乳酸の双極子強度と旋光強度

4. 発表、出版実績

諸熊、菅田 Chem. Phys. Lett.、134、23 (1987)。

諸熊、菅田 分子構造総合討論会、62年10月 金沢

| | |
|---|--------|
| 分 | B08 協前 |
| 実 | 10,821 |
| 許 | 12,000 |

火然焼の素反応に関する理論的研究 (電荷移動反応に関する研究)

A Theoretical Study of Combustion Reaction.

(A Theoretical Study of Charge Transfer Reaction)

○青柳 睦 (名大・理)*

*現在 分子研

1. 研究目的・内容

電荷移動反応 $N^+ + CO \rightarrow N + CO^+$ の反応機構を理論的に研究した。特に実験で明かにされている次の二つの結果を説明することを目的とした。

(i) CO^+ イオン (生成物) の回転状態分布が振動状態 $v=0$ と $v=1$ とで全く異なる。 $v=0$ の回転分布は 410K のボルツマン分布で表わされ、一方、 $v=1$ の回転分布は、高い回転準位が励起され、平衡分布から大きくはずれている。これらの違いは、反応に二つのメカニズムが関与している可能性があることから、系のポテンシャル面の情報が必要である。

(ii) $N^+ + CO$ の反応には $NO^+ + C$ を生成する発熱反応のチャネルがあることが知られている。しかしこの反応が断熱ポテンシャル面上で進行するにもかかわらず、 $N + CO^+$ の電荷移動チャネルが全生成物の 90% 以上を占めている。このことは $[NCO]^+$ 系の低い電子状態間に、非常に効率の大きい、非断熱遷移を起す状態間交差があることを示唆する。

2. 研究方法・計算方法

計算の対象とした電子状態は共線配置で $1^3\Sigma$, $2^3\Sigma$, $1^3\Pi$, C_s 対称性の下では $1^3A'$, $2^3A'$, $3^3A'$ である。原子配位置として、2つの共線配置 $[N-CO]^+$, $[N-OC]^+$ と一つの T 形配置 $[C-N-O]^+$ を選んだ。ポテンシャルエネルギー面の計算は MCSCF 法と MRDCI 法を用いた。MCSCF 法で用いた参照電子配置は 9 軌道に 11 電子を振り分けるすべての電子配置を考慮した。全電子配置数は 1512 である。MRDCI 法に用いた一電子関数は、1つは基底状態の MCSCF 波動関数を自然軌道 (NO) に変換したものを用い、他の 1つは、2つの電子状態の一電子密度行列を平均化して得られた行列を対角的にする NO (averaged-natural orbital) を用いた。以後これら NO をそれぞれ NO-I, NO-II と記す。MRDCI に用いた参照電子配置の数は 24 である。摂動論により配置の選択を行った。実際に対角化した CI 行列の次元は約 2万次元となった。MCSCF 計算には、GAMESS を改良したものを用い、MRDCI 計算には Buenker 教授らの作成した CI プログラムを用いた。

3. 研究成果

Table II. Critical point energies(hartree) on the potential surfaces obtained by the MRDCI(NO-I) and MRDCI(NO-II) methods.

| State and geometries | MRDCI(NO-I) | MRDCI(NO-II) |
|--------------------------------------|-------------|--------------|
| Reactants $N(^3P) + CO(X^1\Sigma)$ | -166.9784 | -166.9981 |
| products $N(^4S) + CO'(X^2\Sigma)$ | -167.0218 | -167.0260 |
| Collinear $r(N-C) : 3.6 \text{ \AA}$ | | |
| $1^3\Sigma$ | -167.0131 | -167.0134 |
| $2^3\Sigma$ | -166.9959 | -167.0021 |
| $1^3\Pi$ | -167.0012 | -166.9920 |
| Collinear $r(N-O) : 3.5 \text{ \AA}$ | | |
| $1^3\Sigma$ | -167.0035 | -167.0182 |
| $2^3\Sigma$ | -166.9984 | -167.0153 |
| $1^3\Pi$ | -166.9834 | -166.9807 |
| T-shape $r(N-X)^* : 2.8 \text{ \AA}$ | | |
| $1^3A'$ | -167.0168 | -167.0176 |
| $2^3A'$ | -167.0017 | -167.0080 |
| $3^3A'$ | -166.9319 | -166.9412 |

* X is the center of C-O bond.

Table I. Geometries and harmonic frequencies of NCO' and NOC' complexes.

| isomer XYZ' | $r(XY)^a$ | $r(YZ)$ | str.(XY) ^b | str.(YZ) | bent(XYZ) |
|----------------|-----------|---------|-----------------------|----------|-----------|
| NCO' | 1.418 | 1.108 | 780 | 2341 | 411 |
| NOC' | 1.493 | 1.112 | 676 | 2112 | 360 |

^aunit of bond length is \AA . ^bunit is cm^{-1}

表-2から、反応熱の計算値はMRDCI(NO-I), (NO-II)でそれぞれ、1.18 eV, 0.96 eVと行った。実験値は0.54 eV。

図-1, 図-2 から、 $[NCO]^+$ 系の基底状態に中間体 NCO' , NOC' に対応する安定点が存在し、これらの分子構造、基準振動数は表-2に示した。図-1を見ると、基底状態 $1^3\Sigma$ と励起状態 $2^3\Sigma$ の間に弱い状態間交差が見られる。図-2では、この様子が大きく異なり $2^3\Sigma$ 状態と $1^3\Sigma$ 状態の間の avoided-crossing がはるよりわかる。この状態間の最小エネルギー間隔はMRDCI (NO-II) 法で 0.08 eV と行った。

図-3は T-Shape に $N, C-O$ と配したときのポテンシャルカーブで、分子の対称性が C_s に下- $T=2$ に対応して、3つの $3^3A'$ が反応に関係してくる。共線形で $1^3\Pi$ の $2^3A'$ 状態が $r(N-X)=2.8 \text{ \AA}$ 付近で基底状態 $1^3A'$ と弱く Avoided-crossing を起していることがわかる。以上の結果から、 $[NOC]^+$ 配置に、非常に強い非断熱遷移の path が存在することが、新しく示された。

4. 発表 ①青柳 分子構造総合討論会 62年10月(金沢) ② M. Aoyagi, (Chem. Phys. Lett. (submitted))

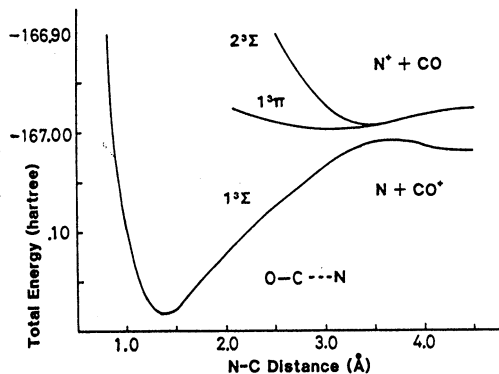


図-1 MRDCI (NO-I) によって得られた共線形 $[N-CO]^+$ のポテンシャルカーブ。

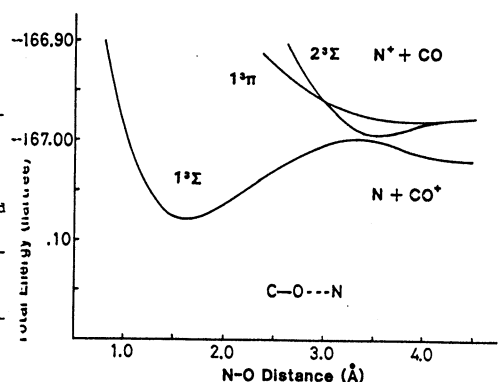


図-2 共線形 $[N-O-C]^+$ のポテンシャルカーブ。

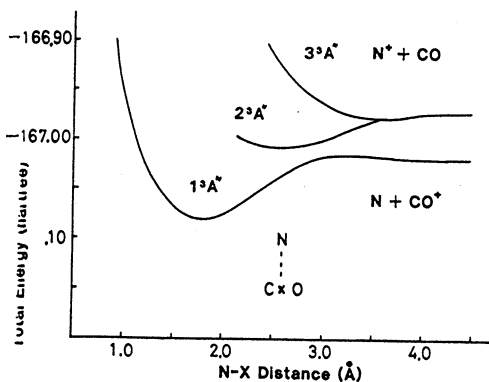


図-3 T-Shapeポテンシャルカーブ, XはC-O結合の中点。

| | |
|---|--------|
| 今 | BP 協議後 |
| 実 | 15,578 |
| 許 | 15,600 |

ルテニウム錯体触媒によるメタノール C-H 活性化の機構理解

Mechanism Elucidation on Catalytic C-H Activation of Methanol

○板垣弘昭 (東大生研)

1. 研究目的・内容

触媒サイクルに組み込まれた遷移金属錯体の反応性解析は、触媒最適設計を通して化学技術の進展に直接寄与する極めて重要な量子化学的研究課題である。特に C-H 結合の開裂と形成、H-H 分子の生成と活性化という正逆両反応過程を同一条件下で追跡できるアルコールの脱水素ノカルボニル化合物の水素化反応では、遷移状態を素反応過程の両側から検討することができるので興味深い。新規錯体種 $[Ru(OAc)Cl(PEtPh_2)_3]$ にメタノールからホルムアルデヒドと水素を生成する触媒作用のあることが初めて見出された。しかしこの触媒種はヒドリドカルボニル錯体 $[RuClH(CO)(PEtPh_2)_3]$ にしたいに構造変化し、最終的に完全に失活する。触媒が長期間にわたり活性を維持するには、メタノールの C-H 結合切断を円滑に行ない、かつ、失活錯体の生成を防ぐ必要がある。配位メトキシ基の C-H 切断機構および失活錯体の MO レベルでの解析を通し、長寿命かつ高活性の錯体触媒の設計指針を得ることを本研究の目的とする。

2. 研究方法・計算方法

先に計算した $[Ru(OCH_3)Cl(PH_3)_3]$ での 2通りの C-H 結合切断過程の構造およびエネルギープロフィールを MO レベルで比較検討する。次に、 $[RuClH(CO)(PH_3)_3]$ について、実際生成する立体構造とその幾何異性体を計算し、Ru-CO 結合を MO レベルで比較する。プログラムは *ab initio* 法 (Gaussian 82) を用いた。構造の最適化は、エネルギー勾配法を用い、RHF 法により錯体の Cs 対称保持条件下、full optimization により行った。基底関数は、Ru には相対論的有效内核ポテンシャル近似と原子価 double- ζ 基底、O, C, H 各原子には 3-21G, Cl, PH_3 配位子には STO-2G 基底系をそれぞれ採用した。

i) $CH^{\delta-} \cdots Ru$ 原子間の agostic 相互作用

先の計算によれば、 $[Ru(OCH_3)Cl(PH_3)_3]$ にみられる $CH^{\delta-} \cdots Ru$ 原子間の agostic 相互作用は、メトキシ基の配位位置に依存する。過剰な条件下 (還流温度: 65°C) でメタノールの強い C-H 結合を切断しなければならぬ以上、切断に有利な agostic 相互作用の発現はこの反応にとり重要と考えられる。agostic 相互作用発現に最も関係の深い MO を Fig. 1 に示す。Path (I) (メタノール酸素がホスフィンに対し trans 位に配位し反応が進行) の原系錯体 (2) の MO 43a' では、Ru dxy 軌道が Cl の px 軌道だけでなく、H δ の 1s 軌道とも同位相で混合し、agostic 相互作用発現に寄与しているのに対し、Path (II) (メタノール酸素がクロリドに対し trans 位に配位し反応が進行) の原系錯体 (5) の MO 42a' では、Ru dxy 軌道が H 1s

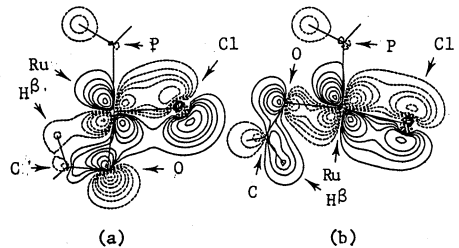


Fig. 1. Contour Maps of (a) MO 43a' of (2) and (b) MO 42a' of (5). The Contours are $\pm 0.025, \pm 0.050, \pm 0.075, \pm 0.100, \pm 0.150, \pm 0.200, \pm 0.250, \pm 0.300,$ and ± 0.400 au. Solid and dotted lines denote positive and negative values, respectively.

軌道と逆位相となり、agostic相互作用の発現を妨げている。agostic相互作用の発現には、H 1s と Ru d_{xy}軌道が同位相で空間的に広がり、充分な混合が起こるとよい。また、(2)の MO 43a'において、クロリド配位子の強いπ donor性が Ru d_{xy}軌道を大きくし、agostic相互作用に寄与している点も注目値する。

ii) C-H結合切断のための活性化エネルギー

先の計算において、[Ru(OCH₃)Cl(PH₃)₃]におけるメトキシ基のC-H切断の活性化エネルギーが、Path(I)と(II)でそれぞれ13.0 kcal/mol, 22.4 kcal/molと大きく異なるよう算出されたことは、反応速度からみて非常に重要である。解析の結果、Fig.2に示した軌道変化が活性化エネルギーを異にする最大の要因であった。Path(I)原系錯体(2)のMO 42a'は、遷移状態(3)に亙ると、中心金属 d 軌道は s_{xy}型から s_{yz}型に変化し、電子が H^{δ+}, P, Cl各原子間に同位相で広範囲にわたって非局在化し、軌道エネルギー値は大きく安定化した。これはクロリド配位子の強いσ donor性によるものである。他方Path(II)原系錯体(5)のMO 43a'は、遷移状態においても中心金属の d_{xy}軌道がそのまま保持され、軌道エネルギー値はむしろ不安定化した。このように、Path(I)と(II)の活性化エネルギー値の違いは、クロリドとホスフィンのσ donor性の強弱から理解できることがわかった。

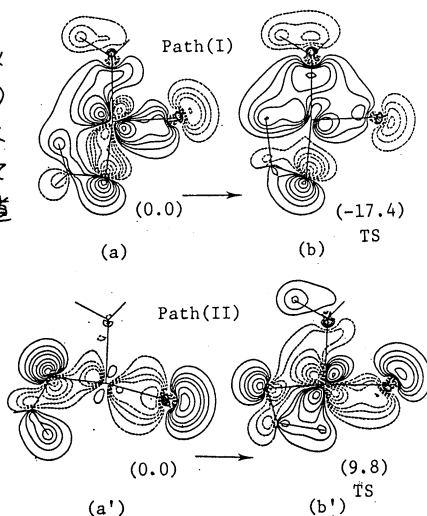


Fig. 2. Contour Maps of (a) MO 42a' of (2), (b) MO 41a' of (3), (a') MO 43a' of (5), and (b') MO 43a' of (6).

Relative Energies are in kcal/mol. The contours are ±0.025, ±0.050, ±0.075, ±0.100, ±0.150, ±0.200, ±0.250, ±0.300, and ±0.400 au. Solid and dotted lines denote positive and negative values, respectively.

iii) 失活錯体 [RuClH(CO)(PH₃)₃]と幾何異性体

失活錯体(8)およびその幾何異性体(9)の最適化構造と相対エネルギー値をFig.3に示す。

(8)の Ru-C 距離(1.84 Å)は、(9)の値(1.88 Å)よりやや短いことが注目される。解析の結果、π donor性の強いクロリド配位子から中心金属を介して、trans位のπ*(CO)軌道に電子が非局在化し、その結果 Ru-C結合が強められることがわかった。このことから、クロリド配位子の強いπ donor性は、失活錯体生成に対する要因でもあると考えられる。

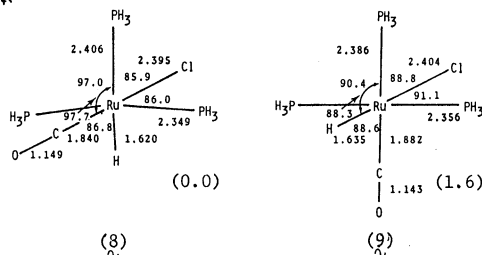


Fig. 3. Optimized Geometries of (8) and (9).

The Bond Distances are in Angstroms and the Angles in Degrees. Relative Energies are in kcal/mol.

iv) 触媒設計指針

活性錯体種の活性化から失活までのMOレベルの解析により、配位子に関する錯体触媒の設計指針としては、そのσ donor性は強い(活性化エネルギー値の値F)ものが望ましく、π donor性の強さ(agosticの発現と失活促進)には最適値があると結論付けられる。

4. 発表・出版実績または予定

板垣・篠田・斎藤 第35回有機金属化学討論会 63年11月 吹田

| | |
|---|--------|
| 今 | BPI 協賛 |
| 実 | 9,341 |
| 許 | 12,000 |

酸化物高温超伝導体の電子構造と電子格子相互作用
等

Electronic Band Structure and Electron-Lattice
Interaction in High Tc Oxide Superconductors

鈴木 直 (大阪大基礎工)

1. 研究目的・内容

酸化物高温超伝導体は発見以来、その超伝導発現機構をさぐる理論的・実験的研究が世界的な規模で広く行われている。しかし現在なお解決の糸口がつかめない状況である。これら一連の物質は電子相関の効果が非常に強い物質であることが研究の伸展と共に明らかになってきた。このような物質では電子が遷歴的であるとしてあつかうバンド理論はその適用が制限されると一般的に信じられている。他の型の理論的なあつかいは、対象を抽象化し研究者がそれぞれの判断で問題の核心を捕らえていると信ずるモデルを立て、その上に理論を展開している。一方バンド理論は現象が観測される物質の結晶構造を忠実に取り入れて計算を実行する。局所密度近似というかなり強引な近似をその基礎においているため電子相関の強い物質では、計算結果を直接に現象にあてはめることが、適当でない場合が多い。しかしこのような場合でも電荷分布等の量では、実際の物質での状況を反映したものがえられていた。この研究では表記の物質で観測された結晶構造を忠実に取り入れた計算をすることで結晶のわずかな変形の効果が電子構造にどのように反映されるか、及び関連する物質の電子構造を併せ見ること、モデルを抽出場合の基礎をあたえることを目指している。

2. 研究方法・計算方法

使用したプログラムは「固体の電子状態の研究(柳瀬)」で開発されたものを使用した。

3. 研究成果

今期には La_2CuO_4 で見られる、正方晶から斜方晶への変形の効果を調べた。この変形では Cu を囲んでいる酸素の八面体がわずかに傾く。その結果結晶の空間群が $Cmca$ に落ち単位胞の体積が二倍になる。スピン-軌道相互作用を考慮にいれない計算結果は、フェルミエネルギーがあるバンドでは、正方晶のそれと非常によく対応しており、この変形が少なくともこの部分では非常に小さいことが結論される。しかしスピン-軌道相互作用を考慮にいれると、正方晶の電子構造の計算結果で見られた大きなフェルミ面が変形によってもたらされた、ゾーン境界で細分されることが結論された。この結果が超伝導発現機構にどのように関係しているか現段階では判然とはしないが、問題を整理するには役に立つと考えている。

4. 発表・出版実績

柳瀬、小野崎、寺倉、朴 JJAP Series1 Superconducting Material(1988)258-259
ed. by S.Nakajima & H.Fukuyama

| | |
|---|--------|
| 分 | BP2 協後 |
| 実 | 5,979 |
| 計 | 9,600 |

高温超伝導酸化物化合物の電子状態の研究

Electronic Structures of High-Tc Superconducting Oxide Compounds

○山崎 隆浩 (阪大基礎工)

1. 研究目的・内容

目的) 高温超伝導転移温度を示す酸化物化合物が相次いで発見されている。バンド計算によって、これらの系の化合物の電子状態を計算し、物性特性を理解することを目的とする。

内容) Ca_2CuO_3 , Sr_2CuO_3 の電子状態を full-potential linearized augmented plane wave (FLAPW) 法を用いて計算する。

High-Tc 化合物 La_2CuO_4 系の二次元的な Cu-O の network が High-Tc に寄与する役割を理解するために、1 次元的な Cu-O の連鎖をもつ Ca_2CuO_3 , Sr_2CuO_3 について計算し、比較する。

上述の事を予定していた。

2. 研究方法・計算方法

self-consistent な full-potential LAPW 法を用いて計算する。入力データは結晶の対称性、格子定数、各原子の位置、及び各原子の電子配置である。

self-consistent LAPW 法で求めた Ca_2CuO_3 , Sr_2CuO_3 の potential を出発点の potential とする。LAPW 法では空間を muffin-tin 球と中間領域に分け、potential を muffin-tin 球内で球対称、中間領域で一定としている。これ得られた potential をもとに、今度は正確に Poisson 方程式を解いて potential を決定する。この方法で電荷密度が収束するまで iteration を続ける。

3. 研究成果

結局途中で中止。当初の目的を達成できず。

理由) 収束性がよくなく、iteration を続けたのだが、途中でファイルが満すという重大なミスをしてしまった。最初からやり直すには時間が足りなかった。

4. 発表・出版実績または予定

なし。

| | |
|---|--------|
| 分 | CA4 施 |
| 実 | 24,829 |
| 許 | 38,400 |

蛋白質立体構造の変化と運動

Changes and dynamics of protein conformation

○ 郷信広（京大理）、野口俊之（九大工）、水野裕重（九大理）、
吉沖周三（八代高専）、勝山マリコ（九大理）、肥後順一（九大理）、
入佐正幸（九大理）、松隈純滋（九大理）

1. 研究目的、内容

今日、蛋白質の活性を理論的に研究するためには、その静的構造の解明に加えて、変化と運動の側面の解明がますます重要になりつつある。我々のグループではこれまで、高速立体エネルギー計算法、立体構造エネルギー極小化、規準振動解析およびモンテ・カルロ・シミュレーションなどの手法を開発し、蛋白質の静的および動的な側面を研究してきた。

今回は、球状蛋白質リゾチームの規準振動解析を行いさらに生体高分子の体積計算用プログラムを開発し、それらをもとにして体積揺らぎ幅と等温圧縮率および加圧による立体構造変位を計算した。リゾチームは二つのドメインから成り、その境界は活性部位を含むクレフトを形成する。この特徴的な構造の力学的側面を、計算によって引き出そうと試みた。高圧下での X-線構造解析の実験結果と、計算結果を比較する。

2. 研究方法、計算方法

(2. 1) 規準振動解析

蛋白質の動きは規準振動解析で決める。我々は、結合角と結合長を一定の値に固定して、蛋白質の立体構造エネルギー関数を結合の回転角のみで記述している。エネルギー極小構造のまわりで立体構造エネルギー関数を二次近似して得られる運動方程式を解くと、様々な振動数を伴う規準振動モードが得られる。運動方程式を解く際に分子研の同時対角化プログラム（MSL2 中の YDEG4M）を使用した。

(2. 2) 体積計算法

体積計算用プログラムは基本的に次のアルゴリズムで設計した。即ち、蛋白質を構成原子の中心位置とその半径で特徴づけられた、重なり合う球の集合で定義する。三次元直交座標軸を辺とする直方体の中に、その系を置く。この直方体を小さい立方体に分割しておき、ある注目する立方体がどれかの球に含まれていたらその体積を勘定することで、系の体積を近似的に計算していく。

(2. 3) 体積揺らぎの計算法

各規準振動モードでの構造変化に伴う体積変化を計算していく。体積揺らぎの二乗は各モードでの体積揺らぎの二乗の和で表される。

(2. 4) 加圧による立体構造変化の算出

規準振動解析により得られる規準振動モードを変数に用いて T-P 分布関数を書き下し、

高圧下での安定構造を求める。

3. 研究成果

見積られた体積揺らぎ幅は 105 \AA^3 である。それをもとに等温圧縮率を計算すると $11.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{dyn}$ であり、実験値 $4.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{dyn}$ とオーダーは合う。

蛋白質にかかる圧力を 0 から 1000 気圧へと変化させて行ったときの $C\alpha$ 原子間距離の変化を、三角マップとして図-1に示す。図から二つのドメインはそれ自身比較的硬く、ドメイン間はそれに比べて柔らかいことが判る。規準振動解析の最低振動数モード (3.9 cm^{-1}) での原子の揺らぎを図-2に示す。これにより第一ドメインと第二ドメインはそれぞれ協調的に振動し、またドメイン間のクレフトを開け閉めする運動があることが判る。以上の結果は、リゾチームが二つのドメインからなるという構造上の特徴を、力学的にうまくとらえている。さらには、規準振動モードを用いて蛋白質を記述することの有効性の一例をも与えている。

さらに主鎖に沿って数残基程度のより硬い部分が見いだせる (S1~S8)。各部分は二次構造と割合によく対応している。これと同様の結果は、BPTI の規準振動解析の計算でも得られている。このことは、蛋白質がいくつかの硬い部分とそれをつなぐ比較的柔らかい鎖で構成される、という力学的描像を示唆している。

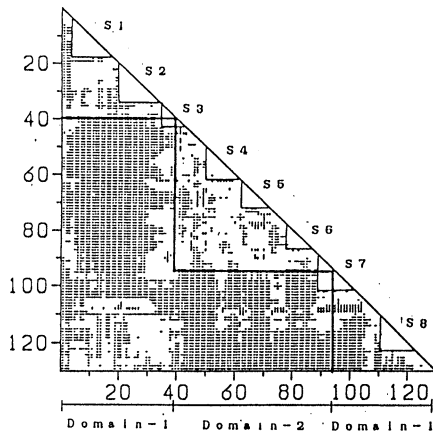


図-1 +印は距離が 0.08 Å 以上伸びる $C\alpha$ 原子ペアであり、-印は縮むペアである。

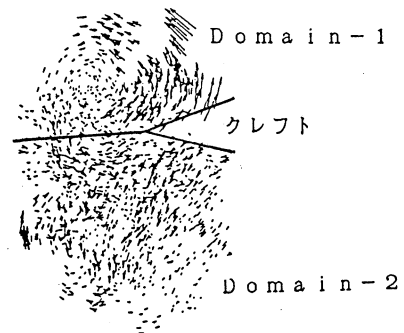


図-2 振幅は 5 倍されている。

4. 発表・出版実績または予定

- 妹尾 康喜, 郷 信広, 蛋白質・核酸・酵素, 32(6), 716-721 (1987).
 G. Wagner, W. Braun, T. F. Havel, T. Schaumann, N. Go and K. Wuetrich,
 J. Mol. Biol., 196, 611-639 (1987).
 H. Wako and N. Go, J. Comp. Chem., 8, 625-635 (1987).
 T. Nishikawa and N. Go, Protein, 2, 308-329 (1987).
 H. Taketomi, F. Kano and N. Go, Biopolymers, 27, 527 (1987).

| | |
|---|--------|
| 分 | CAR 施 |
| 実 | 42,643 |
| 許 | 42,800 |

固体メタンおよび水の物性の研究

Study of the properties of solid methane and water

○片岡 洋右（京大理）、岡田 謙吉（岐阜大教養）、辰巳 武（京大理）、
岡本 博文（京大理）、松本 充弘（京大理）、木村 光男（京大理）

1. 研究目的・内容

水についてのこれまでの研究において、我々は *ab initio* 分子軌道法計算に基づく Carravetta & Clementi (CC) ポテンシャルを用いた分子動力学 (MD) 計算により、水の状態方程式を非経験的に求めることができた。さらにこの状態方程式に基づいて様々な状態点における大規模な計算機実験を行なって種々の輸送係数を計算し、そこにみられる水の異常性の原因を明らかにしつつある。

本年度は、実用上も興味のもたれる不均一系での水および水溶液の挙動の研究の第一歩として、気液界面を MD 法によりシミュレートし、界面物性の異常性の分子レベルでの理解を目指した。

2. 研究方法・計算方法

MDの方法は通常行なわれている、粒子数 N ・体積 V ・全エネルギー E 一定の *micro canonical ensemble MD* であり、時間積分は Verlet の leap-frog 法による。完全周期境界条件を使い、また Coulomb 長距離力の計算には Ewald の方法を用いている。不均一系では通常の長距離相互作用の補正は困難なので行わず、代わりに cut-off length を 12\AA と大きくとっている。

我々のプログラムは、Daresbury 研究所の CCP5 プログラムライブラリの中の多原子分子流体のシミュレーションプログラム MDMPOL を参考に開発したものであり、高いベクトル化率 (99% 以上) を有し、さらにリストベクトルの採用や組み込み関数の TABLE 化等のスーパーコンピュータ向けチューニングにより水分子 1000 個の大規模な系での MD 計算においても 1.7sec/step (S810/10 上で) 程度の高い性能を得ている。

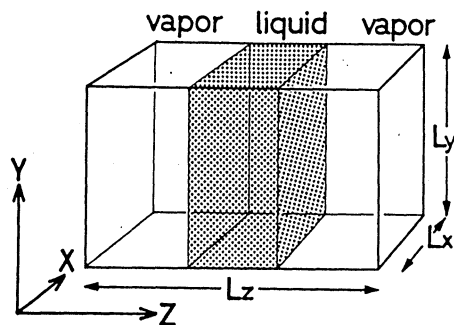


FIG.1. The simulation cell.

このCCP5ライブラリは分子研のプログラム・パッケージに登録されているので利用されたい。

用いた水分子間相互作用ポテンシャルはバルク液体の熱力学量や構造をよく再現することがこれまでに確かめられているCCポテンシャルである。

3. 研究成果

(1) 熱力学量

圧力テンソルの異方性から表面張力 γ を求めることができる。水は単純液体に比べて大きな γ を持つことが知られているが、我々の系では実測値の約半分の値(図2)が得られた。モデルポテンシャルの単純性からしてこれはよい精度で実験を再現しているといえよう。

表面過剰エネルギー u_s は定義によりバルク相のエネルギーと実際の系のエネルギーの差として容易に求めることができる。実測値よりやや小さいが、温度が下がるにつれて低下する傾向をよく再現している。

γ はまた表面過剰(ヘルムホルツ)自由エネルギーと解釈できるので、次式より表面過剰エントロピー s_s を求めることができる:

$$\gamma = u_s - T s_s$$

水の気液界面の特徴として、低温で s_s が著しく低下することが知られておりその原因は強い水素結合に帰せられているが、計算機実験においてこの傾向が確認できたのは初めてであろう。特に γ や u_s に比べて s_s がより実測値に近いことは、シミュレーションを用いた界面の構造の研究を大いに勇気づけるものである。

(2) 一体分布と界面の厚さ

得られたensembleから一体の分布関数である"density profile" $\rho(z)$ と"energy profile" $u(z)$ が得られる。界面の統計力学ではこれらをししば

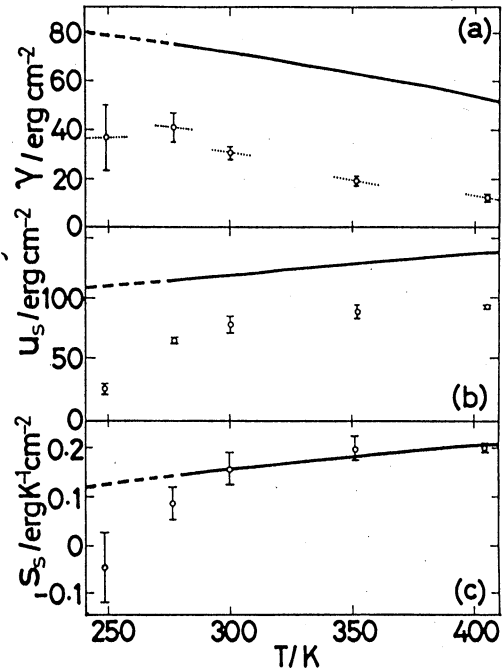


FIG.2. The surface excess quantities; solid lines are experimental data.

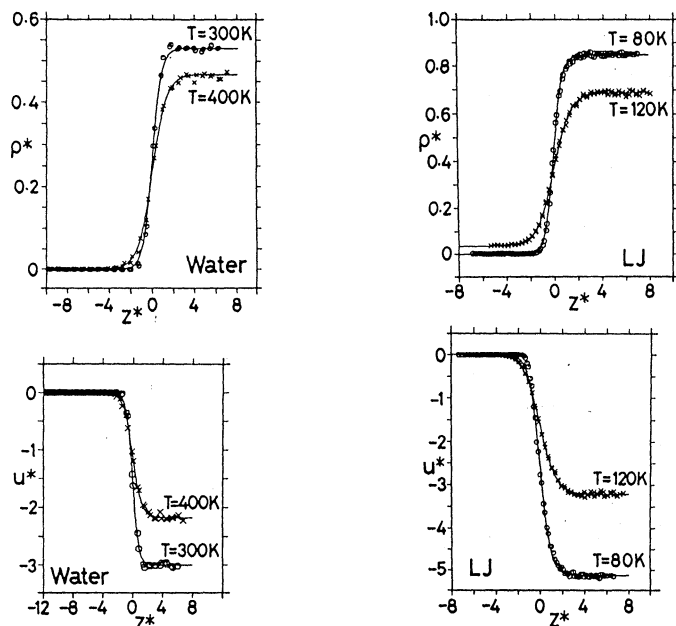


FIG.3. The density profile and the energy profile in reduced units.

tanh型の関数で表わすが、図3から明らかのようにこれは Lennard-Jonesのような単純液体にはよく当てはまるが、水ではかなりずれることが分かる。

これらの分布関数から界面の厚さ(density profileの厚さ t_d と energy profileの厚さ t_u)を見積ることができる(図4)が、その温度依存性は水とLJではかなり異なることが分かった。これは「水の界面はエネルギー的に極めてシャープである」ことを示唆するものと考えられる。なお実験的には偏光解析法により界面の厚さを見積るのが一般的だが、そこで使われる種々の仮定、中でも tanh型profile の仮定が水の場合必ずしも良くないために、同じ手法でシミュレーションデータを解析すると(図4の t_d^{sl}) 結果が t_d と一致しない。これまで偏光解析の結果から、水の気液界面は異常に薄いといわれてきたが、再考の余地があろう。

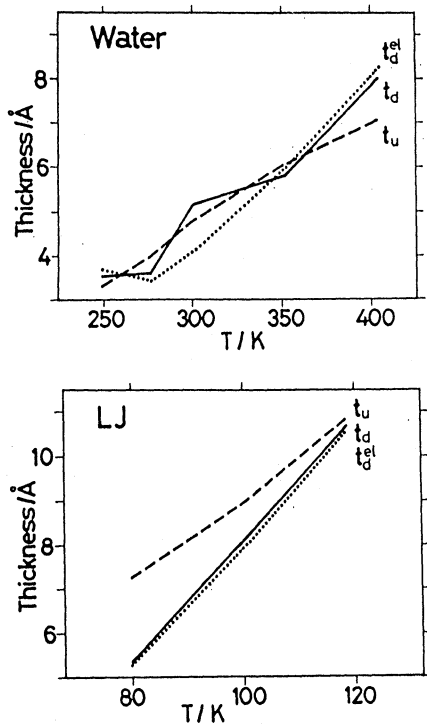


FIG.4. The temperature dependence of the surface thicknesses.

(3) 表面における分子配向と表面電位

シミュレーションの結果を用いて界面からの様々な深さにおける水分子の配向の様子を知ることができる。これは分子の対称軸と界面の法線とのなす角 θ と対称軸回りの回転角 ϕ の分布関数 $P(\theta, \phi)$ として表わせる。その結果、図5に示すような2種類の典型的な配向が見つかった。これらはいずれも近接分子と3本の水素結合が可能な配向であり、界面でできる限り多くの水素結合を維持しようとする傾向の反映と考えられる。しかしながら $\langle \ln P(\theta, \phi) \rangle$ から計算される“一体エントロピー”の大きさは表面エントロピー s_s の低温での低下を説明するには不十分であり、水の表面過剰熱力学量の異常性は一体の分子配向だけでは理解できないことが分かった。

実験的にはこの分子配向は表面電位 χ として観測できる。シミュレーションの結果は $T=300\text{K}$ で $\chi \sim 0.16\text{ V}$ を与える(表1)が、これは実測値 $\chi=0.1\sim 0.2\text{ V}$ と

良い一致を示す。表面電位は2つの液相でのイオンの溶媒和の違いを考える上で非常に重要であるが、計算機実験はこうした方面にも寄与できるものと期待される。

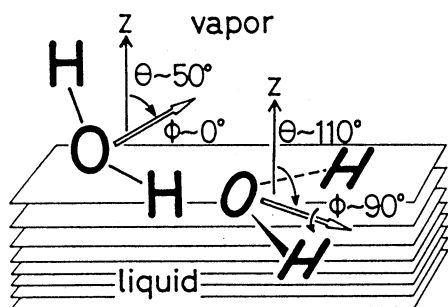


TABLE 1. Surface potential χ .

| T (K) | χ (V) |
|-------|------------|
| 400 | 0.009 |
| 350 | 0.102 |
| 300 | 0.162 |
| 250 | 0.167 |

FIG.5. Two typical orientations of water.

4. 発表・出版実績または予定

- 片岡 J.Chem.Phys. 87, 589(1987)
- 松本・片岡 J.Chem.Phys. 88, 3233(1988)
- 片岡・松本 日本化学会春季年会、1987年4月 東京
- 松本・片岡 分子構造総合討論会、1987年10月 金沢
- 片岡・松本 溶液化学シンポジウム、1987年10月 福岡
- 岡田 日本化学会秋季年会、1987年10月 福岡
- 片岡 分子シミュレーション討論会、1987年12月 京都
- 松本・片岡 International Symposium "Molecular and Dynamic Approaches to Electrolyte Solutions"、1988年1月 東京
- 片岡・松本 京都大学大型計算機センター ベクトル計算機応用シンポジウム、1988年3月 京都

| | |
|---|--------|
| 分 | CBZ 施 |
| 実 | 14,254 |
| 許 | 15,600 |

酵素反応および薬物受容体の量子力学的および動力学的研究

A Quantum Mechanical and Dynamical Study on the Enzymatic Reaction and the Drug Receptor

○ 梅山秀明（北里大薬）、小松克一郎（同）、神谷健秀（同）、金子寛生（同）、中川節子（同）、久保寺秀夫（同）、梅澤洋二（同）、植木靖之（同）、赤羽健司（同）

1. 研究目的・内容

タンパク質は、生体の構造や機能を司る重要な物質である。本研究グループの目的は、酵素反応機構を分子レベルで理論的に明らかにすることであり、これに沿って酵素反応の研究を分子軌道法を用いて行ってきた。近年多くの研究者によって明らかにされてきたように、常温の生体中でタンパク質は熱的な運動をしており、この熱的揺らぎの効果がタンパク質の機能に大きな影響を与えるため、酵素反応を研究するに当たってこの効果を適切に取り入れることが重要なポイントになる。

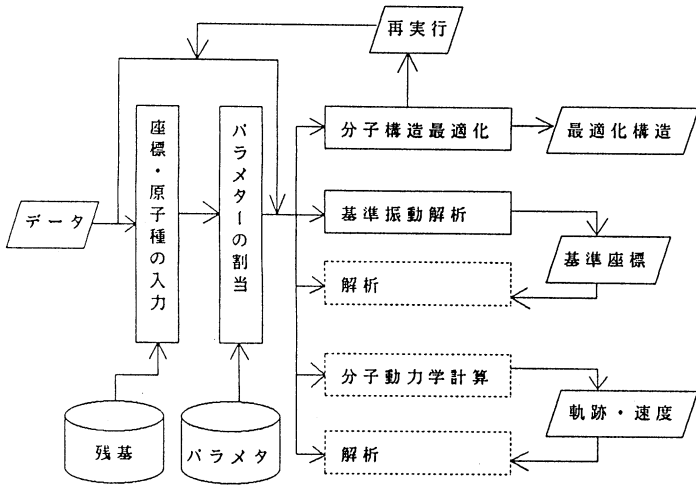
このような目的のため、酵素や核酸などの巨大分子を扱える分子力学のプログラムとして、M. Karplus らによる CHARMM や P. Kollman らによる AMBER などが知られているが、ソースプログラムの取扱やプログラムの構成などの点から、独自のプログラムの開発の必要に迫られた。特に重要な点の一つは、量子化学計算による反応機構の計算と組み合わせることであり、この種の試みは、Kollman らのプログラム Quest があるが、我々の目的には必ずしもそぐわない点が多い。

2. 研究方法

プログラムの開発は、主にワークステーション（一部はパソコン）を用いた。大型計算機への移植は、東大計算機センターと分子研計算機センターでおこなった。Hess 行列の行列要素の計算の一部に REDUCE を使用した。

3. 研究成果

プログラムの流れの概要を図に示す。破線部分は、未完成あるいは整備中のものである。



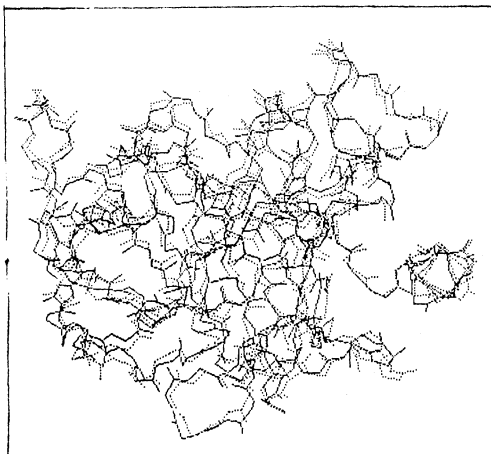
プログラムの基本的な機能として、(1) エネルギー極小化による分子構造の最適化、(2) 基準振動解析、(3) 分子動力学計算 などがある。

分子力場は現在 AMBER のものを用いているが、他の力場を組み込むことは比較的容易である。最適化、動力学計算にはエネルギー関数の一次微分、振動解析には二次微分（Hess 行列）が必要である。他のプログ

ラム (CHARMM, AMBER, MM2 等) では、ねじれ角の変位に対するエネルギーにフーリエ級数型の式を用いており、ねじれ角 ϕ ではなく、 $\cos\phi$ を変数とすることによって平面分子の微分の計算において生じる singularity を避けている。我々のプログラムでは、一次微分には Willson の s ベクトルを用い、二次微分は直接 $\nabla\nabla^T\phi$ を計算することにより、より一般的な関数型を取り扱えるようになっている。これは、Hess 行列を展開する基底として、結合面内のベクトルと面に垂直なベクトルの 2 種類を用いて行列要素が非対称になる表式を使うことによって可能となった。

現在まだ開発中であり、プログラムを使用した具体的な成果はあまり出ていない。

図は、タンパク質分解酵素である trypsin (united atom approximation で 2008 原子) を共役勾配法で最適化した結果である。初期構造は PDB データバンクの 1TPP を用い、誘電率を 1 (真空中) とし、AMBER の旧版のパラメータを用いている。また、1TPP に含まれる Ca^{2+} は、除いてある。2つの構造は、最小二乗法で重ね合わせた。(実線: optimized, 破線: 1TPP)



現在、低波数振動モードの解析部分と分子動力学計算及びその解析部分の整備を中心にプログラムの作成を行っている。実際に巨大分子にて使用するためにはアルゴリズムやコーディングの改良によって高速化を計る必要があると考えられる。スーパーコンピュータ用の tune up も検討中である。

4. 発表・出版実績

- 久保寺、梅山 Chem. Pharm. Bull. 35,3087(1987); ibid. 35,4377(1987)
- 久保寺、梅山 有機合成化学 第 45 巻 1073 頁 1987 年
- 小松、梅山 防菌防黴誌 Vol.15,469(1987)
- 赤羽、小松 in "Three-dimensional structure and Drugaction", p.206,
ed. by Iitaka and Itai, Univ. of Tokyo press
- 金子、梅山 第 15 回構造活性相関シンポジウム 1987 年 東京; 佐々木、久保寺、松崎、梅山 (同); 中川、Yu、Karplus、梅山 (同); 赤羽、梅山 (同); 滝中、梅山 (同); 植木、梅山 (同)
- 小松、梅山 日本薬学会年会 1987 年 京都; 植木、梅山 (同)
- 小松、梅山 「新薬のリードジェネレーション」, p.119 ; 赤羽、梅山 (同) , p.136 ; 久保寺、梅山 (同) , p.149

分 CB7 施

実 51,105
評 51,600

素反応過程の経路と動力学機構の研究

Paths and Dynamical Mechanisms of Elementary Reactions

阪大基礎工 ○ 笛野高之・山口 兆・高原洋一・中野雅由・横山啓一
横田静夫・芳賀尚樹

1. 研究目的

含窒素ジラジカル類の気相反応を集中的に取り上げ、反応経路と反応機構の理論的説明を試みるとともに、実験的研究への指針を得ることを目的とする。

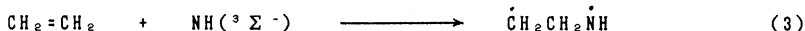
2. 計算方法

構造最適化と反応経路の追跡は、IMSPAK GAUSSIAN 70,80 あるいは 82 を用いる SCF 計算によった。使用した基底関数は、対象によって 4-31G, 4-31G*, 4-31G** である。反応の始原系・生成系・遷移状態 (TS) の大部分について、振動解析を実施した。ジラジカルの場合には、経路上の主要点において multi-reference double-excitation (MRD) CI 計算を行なうことをもって常法とした。電子配置の選択のための最小 threshold は、CI 次数が 8000-10000 に納まるように選び ($T_m = 5 \sim 20 \mu \text{hartree}$), threshold T を増加させた時の結果から、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、電子相関の評価を高精度化するべく、Langhoff-Davidson 摂動補正を施した "full CI" 推定値をもって CI エネルギー E_{CI} とした。

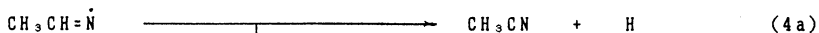
3. 研究成果

3. 1 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ジラジカルの異性化・分解¹⁾

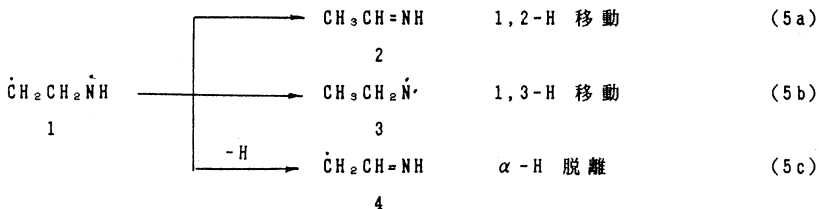
気相における $\text{NH}(^3\Sigma^-)$ のエチレンへの付加反応



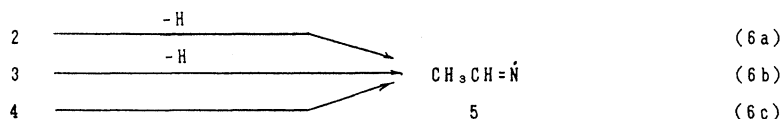
によって生成する 1,3-ジラジカル (1) は、異性化 (水素原子移動) と分解 (α 結合切断) を経て、最終的には、ほぼ 1 : 1 の CH_3CN と HCN を与える。 CH_3CN と HCN とに対する直接の precursor は $\text{CH}_3\text{CH}=\dot{\text{N}}$ ($^2\text{A}'$) であると考えられる。



$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{H}$ から $\text{CH}_3\text{CH}=\dot{\text{N}}$ に至る反応ルートの第 1 段階として、次の単分子過程が可能であろう。



生成中間体はそれぞれ次のような第2段階の単分子反応によって、precursorラジカル(5)となる。



これら三つの反応ルート a, b, c, の優劣を診断するために、素反応 (5a)-(6c) の経路を SCF 計算によって追跡し、遷移状態 (TS) と中間体の各最適構造のエネルギーを MRD-CI 計算をした。1重項および3重項ジラジカルの場合について、得られたエネルギー障壁 ΔE^* と反応エネルギー ΔE は表1に示すごとくである。1重項ジラジカル反応ルート [反応 (5a') + (6a')] が圧倒的に有利であると結論できる。

表1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}$ の単分子反応における ΔE^* と ΔE (kcal/mol)

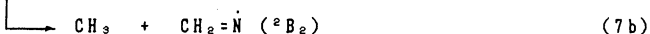
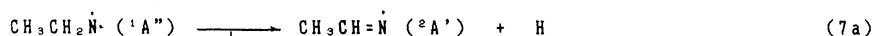
| ジラジカル の スピン状態 | 第1段階 (1の反応) | | | 第2段階 (2にいたる反応) | | |
|---------------------|-------------|--------------|------------|----------------|-------------------|------------|
| | 素反応 | ΔE^* | ΔE | 素反応 | ΔE^* | ΔE |
| 3重項 | (5a) | 54.6 | -3.3 | (6a) | 27.4 | 7.6 |
| | (5b) | 28.0 | -24.7 | (6b) | 40.5 | 29.0 |
| | (5c) | 24.5 | 11.0 | (6c) | 40.4 | -6.7 |
| 1重項 | (5a') | 7.1 | -62.8 | (6a') | ---- ^a | 76.2 |
| | (5b') | 53.9 | 25.1 | (6b') | 2.1 | -11.7 |
| | (5c') | 41.0 | 13.7 | (6c') | 46.8 | -0.3 |

a エネルギー障壁のない endoergic 反応。

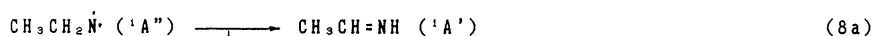
3.2 1重項エチルニトロレンの単分子反応経路^{1,2)}

1重項 $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{N}}$ は、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}_2$ の熱または光分解によって発生する。基底状態の3重項 ($^3A''$) からの励起エネルギーは約 40 kcal/mol であり、化学的に著しく不安定である。一般に、アルキルニトロレンでは、N 原子上の2個の対電子の軌道が擬縮重状態にあるため、1重項 (1E) の場合、開殻電子構造(xy型)と閉殻電子構造 (x^2-y^2 型)とが可能であり、前者 ($^1A''$) はピラジカル性を示し、後者 ($^1A'$) は協奏(挿入)反応性を持つ¹⁾。1重項 $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{N}}$ の単分子反応としては、次のような過程が考えられる。

分解反応



H 原子移動



H 原子移動を伴う閉環反応



4-31G 基底関数を用いて、反応 (7) と (8) では UHF SCF 法、反応 (9) では RHF SCF 法によって、反応経路を追跡した。

次いで、MRD-CI 計算によって、反応のエネルギー障壁 ΔE^* と反応エネルギー ΔE を計算した (表 2)。

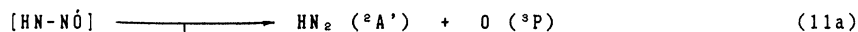
α -H 原子脱離 (7a) で生成したラジカル $\text{CH}_3\text{CH}=\dot{\text{N}}$ は、さらに α 結合を切断して CH_3CN , HCN にいたる。1,2 原子移動 (8a) によって生成するエタンイミン $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$ は、自発的に分解して $\text{CH}_3\text{CH}=\dot{\text{N}}$ となるであろう。これらに次いで、“分子内挿入” (9) が起こりやすいと思われる。²⁾

| 反応 | ΔE^* | ΔE |
|------|--------------|------------|
| (7a) | 2.1 | -11.7 |
| (7b) | 7.5 | -10.6 |
| (8a) | 2.9 | -87.9 |
| (8b) | 28.9 | -25.1 |
| (9) | 6.4 | -54.3 |

3.3 $\text{NH} (^1\Delta)$ と NO との反応³⁾

$\text{NH} (^1\Delta)$ では、閉殻構造 (x^2-y^2) と開殻構造 (xy) とが縮重状態にある。前者は挿入反応 ($\Delta E^* = 0$ kcal/mol)、後者のジラジカルは H 原子引き抜き ($\Delta E^* = 3-8$ kcal/mol) しやすい。ジラジカル性を備えている限り、ラジカルとの会合反応 ($\Delta E^* = 0$ kcal/mol) が第 3 の反応形式として重要であると思われる。そこで、反応ラジカルとして NO を選び、反応の詳細を検討した。

反応は、付加体 HN-NO ラジカルの生成を経由する 2 段階過程であると考えられる。



付加体には 3π 電子構造 ($^2A''$) と 4π 電子構造 ($^2A'$) とが可能であり、そのおののに *cis*型と *trans*型がある。それらを 3C, 3T, 4C, 4T とラベルする。

SCF 計算によって追跡したところ、 $\text{NH} (^1\Delta) + \text{NO}$ と相関するのは 4C, 4T であることがわかった。 $\text{NH} (^3\Sigma^-) + \text{NO}$ は 3C にいたる。CI 計算によると、付加体の生成によるエネルギー変化 ΔE は、 $\text{NH} (^3\Sigma^-) + \text{NO}$ を基準として、-18.4 (3C), 12.9 (3T), -60.2 (4C), -60.5 (4T) kcal/mol である。

付加体の分解過程を SCF 計算によって追跡し、次いで CI 計算によってポテンシャルエネルギーの変化を検討した。結果は、図 1 に示すごとくである。反応 (11a) は、エネルギー障壁のない吸熱過程である。反応 (11b), (11c) の遷移状態 (TS1 と

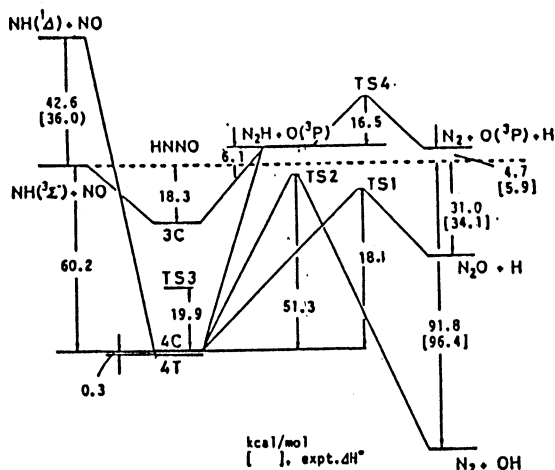


図 1. $\text{NH} + \text{NO}$ 系のポテンシャルエネルギー側面図 (4-31G**CI)

TS2) の構造は、図 2 に示すような平面構造である。いずれも 4 C と相関する。4 T は反応の途上もしくは反応に先立って 4 C に異性化する。異性化は、平面構造の遷移状態 (TS3) を経て進行する。反応 (11a) によって生成した $\text{HN}_2(^2A')$ は、遷移状態 (TS4) を経て容易に分解して $\text{H} + \text{N}_2$ となる。

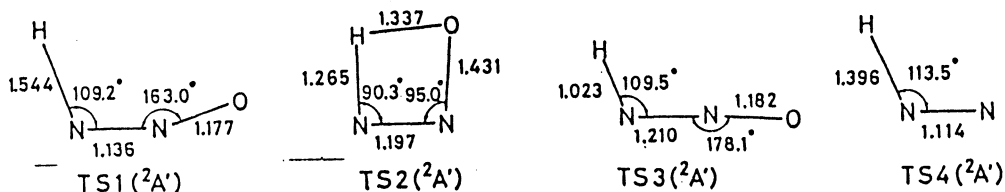


図 2. HNNO の単分子反応の遷移状態構造 (4-31G**)

図 1 から明らかのように、 $\text{NH}(\Delta) + \text{NO}$ 反応系では、 N_2O に至る経路(11a)がエネルギー的に最も有利である。

4. 発表論文

- 1) T.Fueno, K.Yamaguchi and O.Kondo, J. Am. Chem. Soc., submitted.
- 2) T.Fueno, J. Mol. Struct. (Theochem), in press.
- 3) T.Fueno, M.Fukuda and K.Yokoyama, Chem. Phys., in press.
- 4) T.Fueno and R.J.Buenker, Theoret. chim. Acta, 73,123(1988).
- 5) T.Fueno and M.Kamachi, Macromolecules, in press.
- 6) T.Fueno and S.Yokota, Chem. Lett.,1987,1641.
- 7) K.Yamaguchi, Y.Takahara, T.Fueno, in "Studies in Organic Chemistry", ed. W.Ando and Y.Morokuma, 33,263(1987).
- 8) K.Yamaguchi, Y.Takahara, T.Fueno and K.N.Hauk, Theoret. chim. Acta, in press.
- 9) K.Yamaguchi, T.Tsunekawa, Y.Toyoda and T.Fueno, Chem. Phys. Lett.,143,371 (1988).

| | |
|---|--------|
| 分 | CB8 施 |
| 実 | 9,637 |
| 許 | 10,000 |

イオンの溶媒和過程の理論計算

Theoretical Study on the Solvation of the Ions

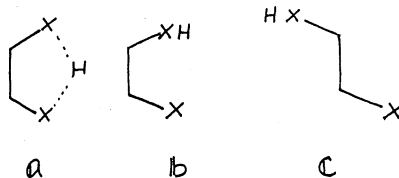
生田 茂 (都立大・教養)

1. 目的

分子内に二つの塩基性グループ (-OH, -NH₂) を持つ、エチレングリコール、エチレンジアミンのプロトン付加体の構造を決定し、電子相関を含んだエネルギー計算を行うことにより分子内水素結合エネルギーと求める。

分子内の二つの塩基性グループの間のプロトン移動に関するポテンシャルについて考察する。

プロトン付加体の骨格 (OCCO or NCCN) と同一平面上に固定して構造を最適化した。これ迄の計算は、Hartree-Fock レベルでも構造が最も安定であること、また、電子相関 (mp2 レベル) を取り込むことにより a と b のエネルギー差がほとんどなくなることを示した。¹⁾



今回行ったプロトン付加体の構造の完全最適化 (fully optimization) による結果は、b 構造が平面からずれることにより、更に安定化することと示している。

今回新たに最適化した構造を用いたエネルギー計算によると筆者らがこれ迄報告した分子内水素結合エネルギー¹⁾ が小さすぎたことを示唆している。

2. 計算手法

(構造の最適化)

HF/6-31G* 法で、すべてのパラメーターを最適化した。

さらに、HF/3-21G, MP2/3-21G 法による最適化を行い、電子相関の寄与について考察した。

(エネルギー計算)

最終エネルギーは、HF/6-31G* 法で最適化した構造を用いて、MP3/D95V** 法で計算した。ここで、D95V** 基底は、Huzinaga-Dunning の split valence 基底に、すべての原子に分極関数と加えたものである。

(Configuration Interaction 計算)

エチレンジアミンのプロトン付加体の a 構造について、電子相関の性質を知るために valence 軌道からの二電子・二電子初起 CI 計算を行った。Configuration の数は 71177 であった。

(用いたプログラム)

Gaussian 82, North-Dakota 版 Gamess プログラムを使用した。

3. 成果

(構造最適化)

HF/6-31G* 法で最適化した各構造の骨格 (OCCO or NCCN) の dihedral angle

を示すと次のようになる。

ω 構造の dihedral angle が, protonated ethylene glycol で 46.4° , protonated ethylenediamine で 48.7° となり, 共に互に相対からかなりずれる。

(分子内水素結合エネルギー)

Hartree-Fock レベルでは, ω 構造が最も不安定であるが, 電子相関を考慮すると, ϵ 構造より安定になる。

三つの構造の中で ω 構造が最も安定であり, 電子相関を考慮しても変わりない。(表1)

従って, ϵ と ω 構造のエネルギー差が, 分子内水素結合エネルギーに相当する。各レベルで求めた分子内水素結合エネルギーを表2に示す。

mp3/D95V** レベルで求めたエチレングリコールのプロトン付加体の分子内水素結合エネルギーは 12 kcal/mol , エチレンジアミンのプロトン付加体は 10 kcal/mol である。これまで報告した値³⁾よりそれぞれ大きい。完全最適化により, 主に ω 構造が平面からずれ, relax されるためである。

ω 構造と ϵ 構造の零点振動エネルギー等の補正が必要であるが, 計算値とこれまでのエチレンジアミンのプロトン付加体の実験値 ($6.7^{2)}$ と $12.6^{3)}$ kcal/mol) と比較することができる。エチレンジアミンのプロトン付加体の計算値 (10.3 kcal/mol) は, 両者の実験値の中間にあたり, いずれの実験値がより確からしいかを示すにはいけなかった。

(分子内プロトン移動)

完全最適化により, ω 構造がさらに安定化されたため, ω 構造とのエネルギー差は, エチレングリコールのプロトン付加体で 7.5 kcal/mol , エチレンジアミンのプロトン付加体で 5.5 kcal/mol になった。従って, プロトン移動のポテンシャルは double-well である。一方の塩基から他方の塩基へのプロトン移動は, 管路の構造変化を伴ったものになる。

4. 発表論文

- 生田, 野村, J. Chem. Phys., **87**, 3701 (87).
 生田, ibid., **87**, 1900 (87).
 生田, 今村, J. Molec. Struct. (Theorchem), **153**, 269 (87).
 生田, 野村, ibid., **153**, 315 (87).
 生田, ibid., **153**, 89 (87).
 生田, ibid., **149**, 279 (87).

« References »

- 1) S. Ikuta and O. Nomura, J. Molec. Struct. (Theorchem), **153**, 315 (87).
- 2) M. Mautner et. al., J. Am. Chem. Soc., **102**, 6393 (80).
- 3) R. Yamdagni and P. Kebarle, ibid., **95**, 3504 (73).

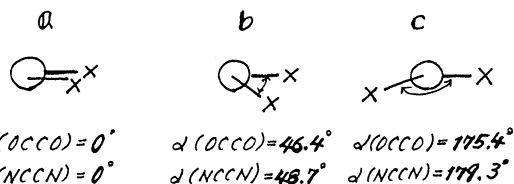


表1. 全エネルギー (in hartrees): Protonated ethyleneglycol

| 方法 \ 構造 | ω | ω | ϵ |
|------------|------------|------------|------------|
| HF/3-21G | -228.00467 | -228.00633 | |
| mp2/3-21G | -228.42847 | -228.43343 | |
| HF/6-31G* | -229.22438 | -229.24475 | -229.22778 |
| HF/D95V** | -229.30537 | -229.32200 | -229.30609 |
| mp2/D95V** | -229.95075 | -229.96071 | -229.94084 |
| mp3/D95V** | -229.97978 | -229.99157 | -229.97260 |

表2. 分子内水素結合エネルギー (in kcal/mol)

| 方法 \ 構造 | Protonated ethylene glycol | | | Protonated ethylenediamine | | |
|------------|----------------------------|----------|------------|----------------------------|----------|------------|
| | ω | ω | ϵ | ω | ω | ϵ |
| HF/6-31G* | -2.1 | 10.6 | 0 | -2.9 | 9.5 | 0 |
| HF/D95V** | -0.5 | 10.0 | 0 | -2.6 | 8.8 | 0 |
| mp2/D95V** | 6.2 | 12.5 | 0 | 7.7 | 10.7 | 0 |
| mp3/D95V** | 4.5 | 11.9 | 0 | 4.9 | 10.3 | 0 |

分 CCφ 施

実 14,734
計 14,800

化学相互作用と溶媒和の理論的研究

A Theoretical Study of Chemical Interactions and Solvation

○ G.G.Hall(京大工)、藤本 博(京大工)、岩瀬考司(京大工)、水上善博(京大工)、遠藤 潤(京大工)、齊藤中哉(京大工)、田野 哲(京大工)、浜田智之(京大工)、川崎真一(京大工)
角田 誠(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SYSS3、#PROG(GAUS82)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はない。そこで、溶媒和作用を単純化して理論的に取り扱うための新しい手法を開発し、その応用を試みた。一方、化学的な相互作用はきわめて局所的な現象である場合が多く、通常の分子軌道計算で求まる軌道をそのまま使う代わりに、これに適当な変換を施して得られる局在化した軌道を使うことによって、化学相互作用の特徴がより簡潔に表現できると考えられる。本研究では、化学相互作用に関与する2個の分子の間で軌道が対をつくり、少数の軌道対で相互作用がほとんど表現できる手法を提案し、その応用をはかってきた。とくに大型分子の相互作用の解析に有効であり、有機反応ばかりでなく、表面への化学吸着についての考察も行なった。また、この考えに基づいた孤立分子に対する新しい反応性の尺度を提唱し、置換基効果や反応性の大小を簡単に解釈し、予測できることを示した。

3. 研究成果

溶媒和に関する理論的取扱い — 溶質分子を各原子の位置を中心とする一組の球の集まりで表現し、それぞれの球の大きさを原子の van der Waals半径によって定めた。一つ一つの溶媒分子はそれぞれ球で表わし、溶媒和する溶媒分子の最大数を簡単な式で算出した後、ある特別に設定した関数の極小値を用いてこれを検討する手法を導出した。溶媒分子を表わす球の直径の違いによって、溶質分子をとり囲む溶媒分子の個数がどのように変化するかを調べることが可能である。炭化水素分子については、分子をとり囲む溶媒球の個数によって定義される溶媒和の尺度と、これらの炭化水素の水に対する溶解度との間に良好な相関が認められた。また、極性の分子に対しては、第一溶媒層がつくる静電場の効果を上記の尺度に含めて極性分子の溶解度を議論することも可能であった。

化学相互作用に関する理論的取扱い — 分子と分子あるいは分子とイオンとの相互作用は選択的におこる場合が多い。通常、これらの選択性は電子的な効果に由来すると考えられている。電子的な効果を有機化学の考えに照らして理論的に取り扱う方法として、軌道相互作用の理論が広く用いられ、有用な情報を提供してきた。通常、軌道相互作用の議論には分子軌道計算によって得られる分子軌道関数が用いられるが、分子軌道関数は分子全体に非局在化する傾向をもつので、必ずしもよい表現法であるとはいえない。本研究では形も構造も異なる多数の分子が同形式の反応を行うこと、さらに、同一の分子がまったく

異なる様式の反応を行うことに留意し、化学反応における類似性と多様性を同時に表現することのできる軌道相互作用概念を展開させてきた。一つの例として、図1はニッケルクラスタの(100)面上に吸着した水素分子と相互作用する軌道である。上側の軌道は水素分子の被占 σ 分子軌道と反結合性の相互作用をし、下側の軌道は水素分子の空 σ^* 分子軌道と結合性の相互作用をする。なお、水素分子はニッケル表面上に黒い丸で示すように吸着しているものとする。ニッケルクラスタに対して求まる分子軌道の一つ一つは、クラスタの全領域にひろがっているが、これらの線形結合で与えられる相互作用軌道は、図のようにかなり狭い領域に局在化している。とくに、下側の電子の非局在化を表わす軌道の局在化が顕著である。図2は、これらの相互作用軌道を横から眺めたものである。下側の軌道はほぼ第一層の金属原子に局在化しており、電子の非局在化は表面のきわめて限られた範囲の、しかも表層においておこることが判る。これに反して、上側の軌道は第二層まで広がっており、交換反発が相互作用の中心から数個はなれた原子までおよび、また、結晶の内部まで浸透する性質のものであることが判る。これは、種々の面に対する化学吸着の難易を考えていく上で重要な点である。図3は電子の非局在化を表わす軌道を、図1に示すクラスタを単位セルとする周期系の軌道関数に射映して求めた状態密度である。この相互作用軌道には、フェルミ準位に近い準位よりも、さらにエネルギーの低い準位からの寄与が大きいことが示され、化学吸着における軌道相互作用の特徴が示されている。

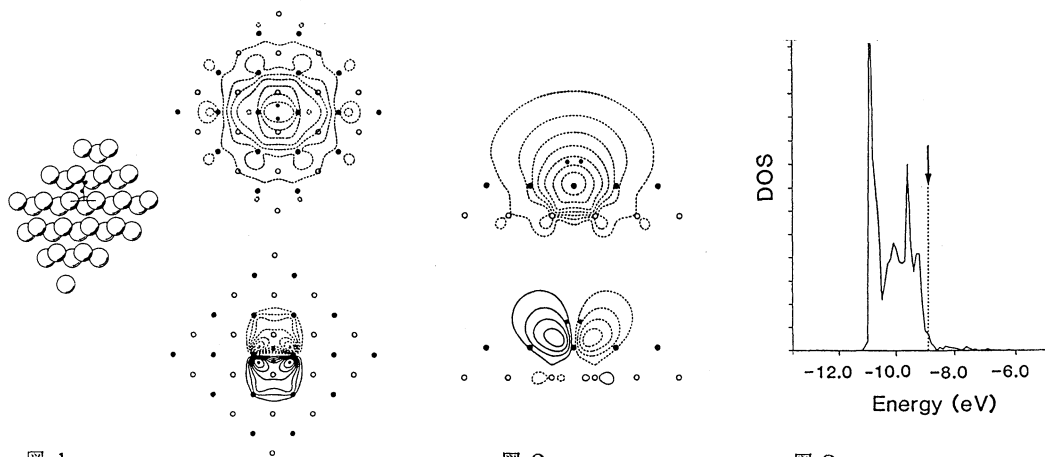


図 1

図 2

図 3

さらに、反応中心近傍に局在化した軌道を孤立分子において作り、その電子を供与するポテンシャル、電子を受容するポテンシャルと、付加反応や芳香族置換反応などにおける置換基効果との間にきわめて良好な相関の存在することを明らかにした。

4. 発表・出版実績または予定

Hall, Smith, Theochem, 印刷中

藤本, 川村, J. Phys. Chem., 91, 3553 (1987).

藤本, Acc. Chem. Res., 20, 448 (1987).

藤本, 遠藤, 水谷, 福井, Theochem, 163, 249 (1988).

藤本, 川村, 一石, 福井, Theochem, 印刷中

分 施
実 47,707
許 53,200

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

(千葉大薬) ○津田 穰、笈川節子、森下陸夫

1. 研究目的・内容

本課題では、ab initio MO法を用いて、光化学反応などにより生起する、気相中の不安定化学種が関与する反応素過程を明らかにすることを目的としている。本年度は、GaAs 混晶薄膜を制御良く成長させる技術として注目されているMOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法による結晶成長機構を明らかとするため、a) アルキルガリウムの気相熱分解反応素過程、b) GaAs 混晶の単原子層成長機構、についての研究を行い、以下の結果を得たので報告する。

2. 3. 研究方法・研究成果

a) アルキルガリウムの気相熱分解反応機構¹⁾

GaAs 系結晶をMOCVD法で成長させる際にGa源として用いられるトリメチルガリウム(TMG)とトリエチルガリウム(TEG)の熱分解反応機構について、MIDI-1基底を用いた ab initio 分子軌道計算により、両機構の反応素過程のポテンシャルエネルギー変化を計算した結果、TMGはラジカル分解、TEGは分子機構で熱分解が進行すること、また、MOCVD反応器中での両者の分解温度差が大きいことがこの機構で定性的に予測できることを昨年度の報告書で述べた。今回、計算をさらに進めて、Eyringの遷移状態理論により反応の活性化ギブス自由エネルギー変化を求め、反応速度定数の計算を行った。実験値との対応は良くなり、特にTMGの場合にはPriceらによる熱分解反応速度式がほぼ再現される。

ポテンシャルエネルギーの計算は、ab initio MO法により行い、基底関数系はMIDI-1、MP3/MIDI-4を用いた。反応系、生成系および反応の遷移状態における分子の構造は、エネルギー勾配法によりすべての自由度について最適化した。また、得られた分子構造について基準振動解析を行い、各構造が極小点および鞍点(遷移状態)にあることを確かめると共に、ポテンシャルエネルギー値の零点補正と各自由度についての分配関数の計算を行った。計算には、GAMESS及びGAUSSIAN82プログラムを用いた。

反応分子系であるTEGは高高いエチル基が3ヶもあり、全部を取入れて計算することが困難であるので、反応に直接に関与しない2ヶのエチル基をH原子で置換えたモデル分子GaH₂(C₂H₅)を用いた。TMGについてはTMG自身と、TEGとの比較のために同様なモデル分子GaH₂(CH₃)について計算を行った。

TMG、TEGのラジカル分解の生成エネルギーの計算値は、MIDI-1で60.1及び58.5kcal/molであり、MP3/MIDI-4で65.6及び61.6kcal/molであり、実測の平均結合解離エネルギーをほぼ一致している。TMGのモデル系もTMG自身とほとんど同じ値を与える。次に、TEGの分子分解反応であるが、これは図1に示す遷移状態(TS)を経て起こる。図中の矢印はTSでの反応座標方向を示す振動ベクトルで、矢印の方向に進むと複合体を一度形成した後エチレンが脱離する。逆に進むとTEGにもどる。反応の最も高いポテンシャルエネルギー障壁はTSにあるので高温では分解反応はTSを越えれば進行する。

次に、Eyringの遷移状態理論から、反応速度定数k(T)を

(1)式により計算することを考えた。

$$k(T) = A \cdot \exp(-\Delta E^{\ddagger}/RT) \\ = \kappa \cdot (k_B T/h) \cdot \exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT) \\ = \kappa \cdot (k_B T/h) \cdot (q^{\ddagger}/q^0) \cdot \exp(-\Delta E^{\ddagger}/RT) \quad (1)$$

ここに、 ΔE^{\ddagger} は反応の活性化エネルギー、 ΔG^{\ddagger} は活性化ギブス自由エネルギー、 q^{\ddagger}/q^0 は反応の遷移状態での反応座標方向の自由度を除くすべての自由度についての分配関数、 q^0 は反応開始前の分子の分配関数、Tは反応温度(Kelvin)、 k_B はボルツマン定数、hはプランク定数である。 κ は透過係数でここでは1とした。

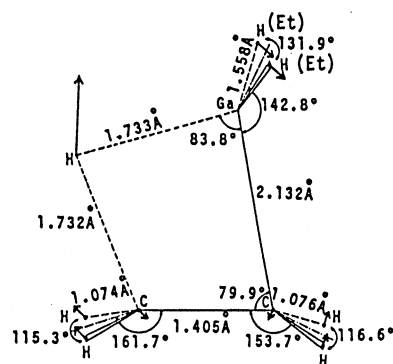


図1 TEG分子分解過程の遷移状態構造

Table 1. The molar potential energy of activation $\Delta E^{0\dagger}$, the molar standard Gibbs free energy of activation $\Delta G^{0\dagger}$ and the pyrolysis temperature (PT) of alkyl galliums.^{a)}

| Molecule | TMG | GaH ₂ (CH ₃) | GaH ₂ (C ₂ H ₅) | GaH ₂ (C ₂ H ₅) |
|---------------------------------------|------------|-------------------------------------|---|---|
| Reaction type ^{b)} | R | R | R | M |
| $\Delta E^{0\dagger}$ (kcal/mol) | 59.4(63.3) | 59.9(62.0) | 57.0(59.5) | 43.6(41.2) |
| $r(\text{Ga}-\text{C})(\text{\AA})^c$ | 4.43(4.25) | 4.49(4.27) | 4.44(4.22) | — |
| $q^{0\dagger}/q^0$ | 211.(2252) | 64.6(545.) | 432.(4511) | 0.063(0.063) |
| $\Delta G^{0\dagger}$ (kcal/mol) | 51.3(51.6) | 53.6(52.5) | 48.7(47.8) | 47.3(44.8) |
| PT(calc.: °C) ^{d)} | | 489(489) | 420(424) | 402(381) |
| experiment.(°C) | 489 | 489 | — | 326 |

a) The values outside and inside parentheses are obtained by MIDI-1 and MP3/MIDI-4 calculations, respectively, at their pyrolysis temperatures.

b) R: the radical decomposition. M: molecular elimination.

c) Critical bond distance in Radical decomposition.

d) The pyrolysis temperatures are calculated assuming the temperature of TMG or GaH₂(CH₃) is 489 °C.

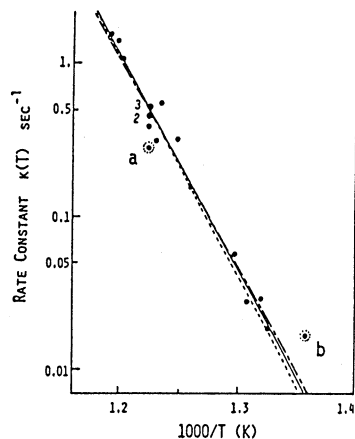


Fig. 2. The temperature-dependence of reaction rate constant $k(T)$ of TMG.

— $\log_{10}k(T)(\text{sec}^{-1}) = 16.91(\pm 1.17) - [64.3(\pm 4.3)(\text{kcal/mol})/2.303RT]$ ($n=18, s=0.075, r=0.98, F=490(>99\%)$): experiment
 - - - $\log_{10}k(T)(\text{sec}^{-1}) = 16.33 - [62.2(\text{kcal/mol})/2.303RT]$: by MIDI-1
 - · - · $\log_{10}k(T)(\text{sec}^{-1}) = 17.45 - 66.4(\text{kcal/mol})/2.303RT$: by MP3/MIDI-4

(1)式により反応速度定数を計算しようとする、遷移状態を特定しなければならない。ところが、分子分解反応では、遷移状態を、反応座標に沿う反応分子の構造変化に伴うポテンシャルエネルギー変化 ΔE^0 の鞍点(saddle point)として定義できるのであるが、ラジカル解離反応では、反応座標に沿うポテンシャルエネルギーは単調増加(Morseポテンシャル)するのみであるから、この定義を用いることができない。(1)式に示したようにEyringの絶対反応速度論では、反応速度 $k(T)$ は活性化ギブス自由エネルギー ΔG^\ddagger によって決まるから、反応座標に沿うギブス自由エネルギー変化 ΔG^0 の鞍点を求めることにより遷移状態(活性錯体)を定義することができる。そこで、TMGが2ヶのラジカル分子に解離するとして、ポテンシャルエネルギー変化をMorse曲線で近似し、曲線上の各点の分配関数を次のように計算して ΔG^0 を求め、その鞍点を見出すことを行った。まず、並進と回転分配関数は分子の質量と慣性モーメントから求める。振動分配関数は生成する2ヶのラジカル分子の振動分配関数に、結合軸(z)回りのねじれ振動を分子内自由回転とみなした項と、結合軸をはさむ2ヶのラジカル分子のx-z及びy-z平面内の変角振動(4ヶ)の項を考慮した。最後の項は最も見積りが難しいが、Hase(J. Chem. Phys., 57(1972)730)がエタンのラジカル分解について行った方法に従って評価した。即ち、振動数は結合距離の伸張により指数関数的に減少するとした。

こうして得られた遷移状態における $\Delta E^{0\dagger}$ と $q^{0\dagger}/q^0$ (表1)から、TMGの熱分解反応速度定数の温度変化を予測した結果を実測値と共に、図2に示した。図中、一点鎖線はMIDI-1を用いた時の、点線はMP3/MIDI-4の場合の理論計算値から、また実線は実測値から、それぞれ得られた温度変化曲線である。●は実測データ。理論計算値は広い温度範囲にわたって実測値を良く再現しており、実測値は二つの計算値の中間の値を与えている。

もう一つの実験値として、MOCVD反応容器中に導入した反応ガス(500SCCM)が50%分解する温度を熱分解温度として測定している。TMG、TEGの流入初濃度は同一であるから、50%分解が起こる温度において両者の反応速度定数は等しくなっているはずである。つまり、 $k(T_{\text{TMG}}) = k(T_{\text{TEG}})$ である。従って、TMGの分解温度 T_{TMG} がわかれば、TEGの分解温度が計算できる。そこで、TMGの分解温度を489°C(実験値)と与え、TEGの分解温度が何度になるかを、ラジカル分解、分子分解と比べると、MIDI-1では、それぞれ420°C、402°Cとなり、MP3/MIDI-4では424°C、381°Cとなる(表1)。共に分子分解の時に分解温度が低

く、TEGの分解温度がTMGに比べて150度以上も大幅に低下するという実験結果を再現している。この結果から、両者の熱分解の主機構は異なっており、TMGはラジカル機構、TEGは分子機構で進行することが再確認された。

b) GaAs混晶の単原子層成長機構

MOCVDによるGaAs結晶の(100)面の成長では、Ga層の単原子層成長制御が著しく困難である。この理由を明らかにし、Ga層の単原子層成長を起こす条件を探るために、*ab initio* MO法で反応のポテンシャルエネルギー変化を計算することにより、成長機構の研究を行った。基底関数系にはMIDI-1を用いた。他はa)と同じである。

Ga層の成長が起こるGaAs結晶(100)面はAs面であるが、図3に示すような二つの形態が考えられる。すなわち、結晶表面上のAsの非結合電子対 lone pairが、表面にあらわれている場合(a)とあらわれていない場合(b)である。(a)の場合、反対側のGa面には1ヶのH原子がついており、(b)の場合には2ヶのH原子がついている。このようなAs(100)面にアルキルガリウムが近づいたときに生ずる相互作用の形態は、(a)Asのlone pairがGa原子へ配位する、あるいは、(b)Asに結合したH原子を介してGa-H-As bridgeを作る、のいずれかである。両者の相互作用による安定化エネルギーをモデル反応について求めた所、(a)が9.84、(b)が2.20kcal/molとなり、Asのlone pairがGa原子へ配位する構造(a)が安定であることがわかった。したがって、図3の二つのAs面の内、(a)が(b)に比べて活性な面であると考えられる。

次に、このGaAs(100)As面とアルキルガリウムの反応を考える。As面のモデルとして、隣合った2ヶのAs原子を選び、結晶中のGaをH原子で置きかえた。アルキルガリウムGaR₁R₂R₃はGaH₃で置換えた。このAs面モデルにGaH₃を近づけると、系が電荷をもたない場合には、図4の安定中間体が

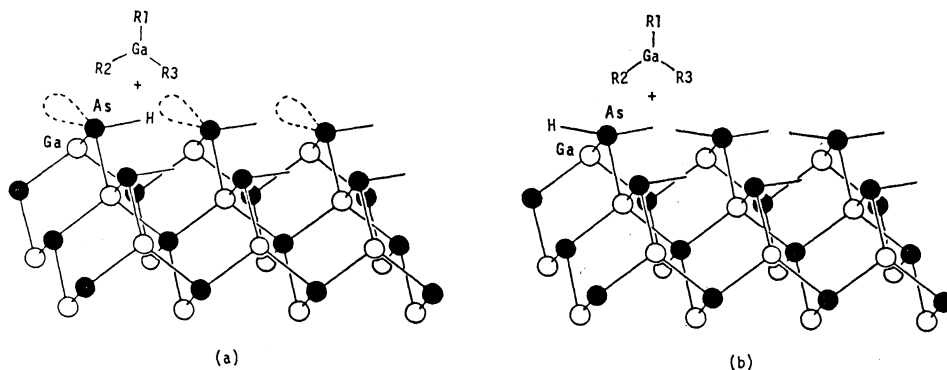


図3 水素過剰存在下のGaAs(100)As面

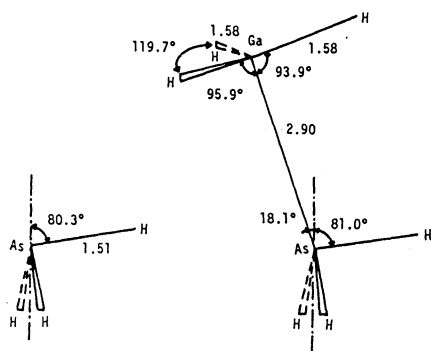


図4 GaAs(100)As面とアルキルガリウムとの相互作用によって生ずる安定中間体

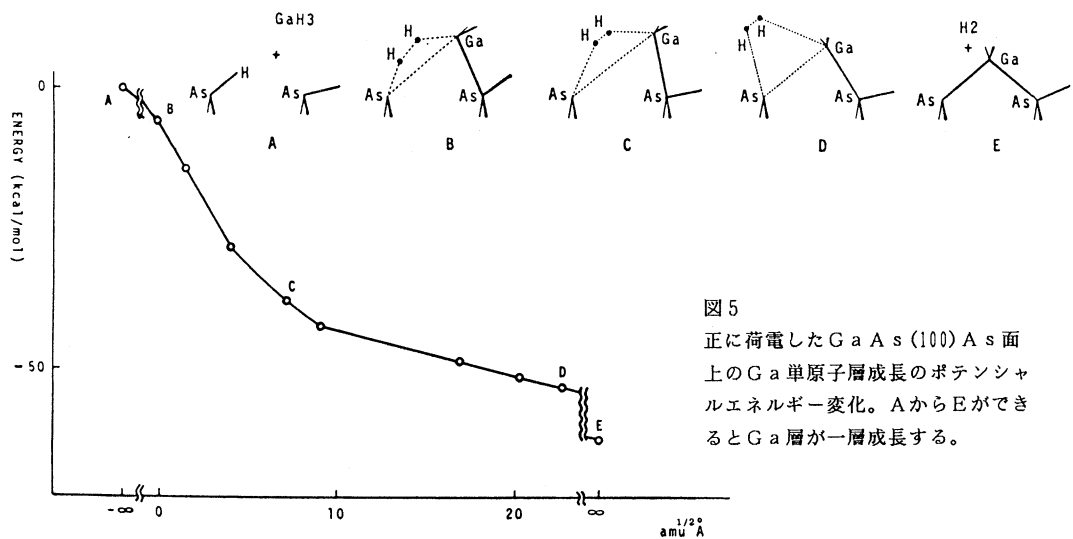


図5
正に荷電したGaAs(100)As面上のGa単原子層成長のポテンシャルエネルギー変化。AからEができるとGa層が一層成長する。

得られることがわかった (安定化エネルギー: 9.2 kcal/mol)。この中間体を構成するGaH₃の1ヶのH原子と、Asに結合したH原子からH₂分子 (実際にはアルキル分子) が生成・離脱すれば、Gaは結晶面に固定され、GaAs(100)面のエピタキシャル成長が一段階すすむことになる。計算から、このときAs面が正に帯電していると、成長反応が容易に起こることがわかった。即ち、図5に示すように、系のエネルギーは反応進行に伴い、単調減少するだけであり、活性化エネルギーを要しない。

n型半導体と真空との界面においてバンドの曲がりがあると、positive holeがGaAs表面に蓄積される。また、p型半導体の場合には電子が蓄積される。青柳らは、n型GaAs(100)As面にArレーザー(514.5nm)を照射し、基板温度400℃でTMGによる結晶成長が起こるのを見いだした。このとき、レーザー照射がなければ結晶成長は起こらない。これは、光照射によって発生したpositive holeが表面に集まるためと考えることができ、本研究の結果を支持する実験である。

GaAs(100)As面での成長過程をまとめると次のようになる。まず、アルキルガリウムが、表面のAsのlone pairと相互作用して表面に捕捉される。次に、新しく出来たGa-As結合の回転によって、Gaに結合しているアルキル基が隣接したAsに結合している水素原子に近づき、相互作用が起こる。その結果として生成した炭化水素が脱離することによって、もう一つのAs-Ga結合が生成し、結晶成長が一段階すすむ。このとき、As面が正に荷電していると反応は自発的に進む。

以上のように、GaAs結晶のAs面に正孔を形成することができれば、成長温度コントロールによる単原子層成長制御が可能であることが示された。中性及びアニオン構造については現在研究中である。

4. 発表、出版実績

- 1) 菱川、津田他: Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L564-L566 (1987); 分子構造総合討論会 1987年10月 金沢; 応用物理学会年会 1988年3月東京; J. Crystal Growth (1988) in press.
- 2) 津田、菱川、森下: 応用物理学会年会 1988年3月東京; Jpn. J. Appl. Phys. (1988) in press.; 分子構造総合討論会 1988年10月 東京
- 3) M. Tsuda, S. Oikawa, Y. Okamura, and M. Nakajima, The Role of Oxygen in Chemistry and Biochemistry, W. Ando and Y. Moro-oka eds., Elsevier, Amsterdam (1988) pp.533-539
- 4) M. Tsuda, Materials Science Reports, **2** (1987) pp.185-314
- 5) M. Tsuda, M. Nakajima, and S. Oikawa, Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L527-L529 (1987)

分 施
実 89,833
許 94,400

励起分子と触媒系の電子状態と化学反応

Electronic Structure and Chemical Reaction of Excited
Molecules and Catalytic Systems

(京大工) ○中辻 博、北尾 修、小森 正敏、中尾 武寿、伊沢 勝、中井 浩巳

1. 研究目的・内容

本課題では、主に次の3つの研究テーマについて、理論計算を行った。

- (1a) 共役分子の励起状態とイオン化状態に関する研究
- (1b) 触媒作用の Dipped Adcluster Model
- (1c) モリブデン錯体の Chemical Shift に関する研究

2. 研究方法・計算方法

- (2a) SAC/SAC-CI法 (SAC85プログラム) を用いた。
- (2b) Pd、Ptの内殻電子をECPで置き換えた。Hartree-Fockレベル、correlationレベルの両方で計算した。後者には SAC/SAC-CI法 (SAC85プログラム) を用いた。
- (2c) HONDOGプログラムを基とし、有限摂動法によった。

3. 研究成果

(3a) これまでの、我々の共役π電子系の研究の経験を基に、naphthaleneとtrans-,cis-butadieneの励起状態に関する研究をSAC/SAC-CI法を用いて行った。

Naphthaleneのイオン化状態と励起状態: 次の3点に注目した。(1)これまで全く理論的に研究されていなかった13~20eV領域のイオン化ポテンシャルの系統的な同定。(2)Valence π-π*励起に対するσ電子相関の効果。(3)実験的に明確なスペクトルの同定がなされていないRydberg励起に関する理論的同定。

Ionization potential: 図1にπ+σ active spaceの結果を実験スペクトルと共に示した。理論スペクトルの強度は、monopole近似により計算した。実験スペクトルにおいてこれまでに同定があるのは、13eV以下のピークであり、13~20eVについては今回のSAC-CIの結果を基に我々が初めて同定を行った。まず、実験スペクトル13~15eVのピークに対しては、4本ないし5本の理論ピークを対応させることができる。また、15~17eVの領域に対しては2本の理論ピークを対応させることが可能である。実験スペクトル16.0eVのピークに対しては、次のような2通りの解釈が可能である。すなわち、15.1eVにあるB_{1u}の対称性をもつ理論スペクトルをこれに対応させるものと、16.0eVの弱いshake upピークを対応させるものである。後者の場合、15.1eVの理論ピークは実験スペクトル14.8eVにあるshoulderピークに対応させることができる。この同定の場合、問題となるのは16.0eVのshake upピークの強度が実験スペクトルのそれに比べて小さ過ぎることである。

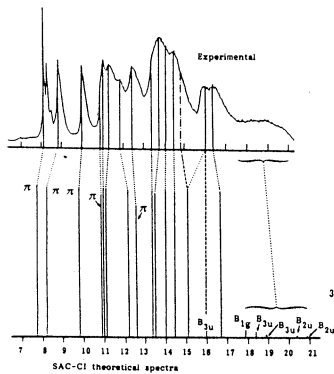


Fig.1. Experimental(above) and theoretical (below) ionization spectra of naphthalene.

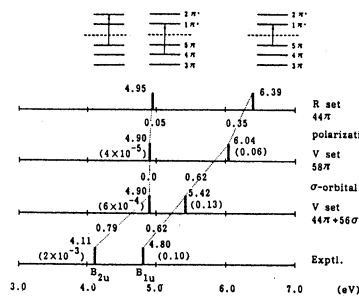


Fig.2. Comparison of the theoretical and experimental excitation energy for the lower two singlet valence excitations of naphthalene (eV). The values in parentheses show oscillator strengths.

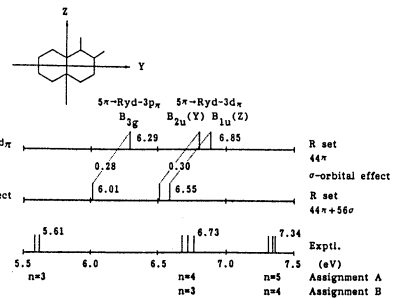


Fig.3. Comparison of the theoretical result for the 5π→3pπ and 3dπ Rydberg transitions with the two experimental assignments (A and B) due to the Angus et al. and Robin, respectively.

しかしながら、一般にmonopole近似ではshake upピークの強度は小さくすぎるようであり、したがって後者の同定もあり得るものとする。実験値からの偏差の平均は、前者の同定を採用すれば0.28eVとなり、後者では0.16eVとなる。さらにエネルギーの高い17.5~20eVの領域にある比較的弱いブロードなピークは、 B_{1g} 、 B_{3u} 、 B_{2u} の対称性をもったshake upピークにより説明できることも分かった。

Singlet 励起状態: Valence singlet励起の下から2つのstates B_{2u} 、 B_{1u} に対する結果を図2に示した。d π polarization functionと σ 軌道の両者共 B_{2u} stateには影響がなかった。実験値との差は0.79eVである。一方、 B_{1u} stateではd π polarization functionを加えることによって励起エネルギーが0.35eV低くなり、active spaceに σ 軌道を含めることによってさらに0.62eV下がり、全体として0.97eVの改良で、実験値との差は0.62eVとなった。他のstateについては現在計算中である。

Rydberg 励起状態: Rydberg励起として 5π から $3p\pi$ と $3d\pi$ への励起エネルギーを計算し、その結果を図3に示した。 σ 軌道の効果は約0.3eVで、valence B_{1u} のその約半分である。Rydberg d π 遷移には、AngusらとRobinの2つの同定が提案されており、Angusらは5.6eVのピークを $3d\pi$ 、6.7eVのピークを $4d\pi$ と同定しているのに対しRobinは6.7eVのピークを $3d\pi$ 軌道への遷移としている。我々の今回の計算では、Robinの同定を支持する結果となった(図3のB)。実験値との差は0.18eVである。5.61eVのピークは、 $5\pi \rightarrow 3s$ 又は $3p$ 遷移と考えられる。 $5\pi \rightarrow 3p\pi$ 遷移は6.01eVと計算された。

trans-, cis-butadieneの励起状態: trans-とcis-butadieneのsingletとtripletのvalence励起とRydberg励起について、大規模なactive spaceによる計算を行った。trans体に対する理論値と実験値の比較は図4に、second momentは図5に示した。 σ 電子相関はイオニックなvalence励起に非常に重要な役割をしている。この効果はtrans型 $1^1B_u(V)$ で1.36eV、cis型の $1^1B_u(V)$ で0.70eVである。これらは、他のvalenceやRydberg励起に比べて非常に大きい。これまで、trans-butadieneのvalence励起 1^1B_u stateはab initioでは実験値より1~2eV高く計算されることが知られていたが、SAC-CI計算では6.39~6.43eVとなり実験値と0.47~0.51eVの範囲で求められた。対応するcis型の 1^1B_u stateは5.5eVとなり、cyclopentadieneの対応する状態の実験値と0.29eVの差となった。他の励起状態も含めた平均誤差は0.2eVとなり実験値との対応は非常に良かった。また、 π 共役系のイオニックなvalence stateの波動関数が、 π 電子相関のみを含む時にRydberg stateのように広がるが、 σ 電子相関を含むとquasi-valence stateに収縮することが今回の 1^1B_u の計算にもはっきりと示された。

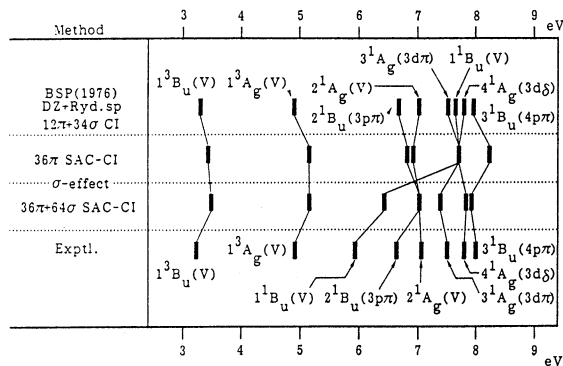


Fig.4. Comparison of the theoretical and experimental excitation energies of trans-butadiene.

(3b) 固体表面の触媒作用の量子化学的研究において、クラスターモデルはよく用いられる。しかしながら、このモデルはクラスターの背後にある固体金属の影響を完全に無視しているために、電荷移動やスピン移動の大きな表面反応過程の研究には不十分であると思われる。そこで、クラスターと吸着子・反応子の系をadclusterと呼び、このadclusterが固体金属の"電子浴"に浸って(dip)いて、自由に電子を交換しているモデル—dipped adcluster model(DAM)—を提唱した。**Dipped adcluster modelとその応用:** Adclusterと固体金属の電子の間に平衡が成立していて、それは(1)式のように表現されるとする。

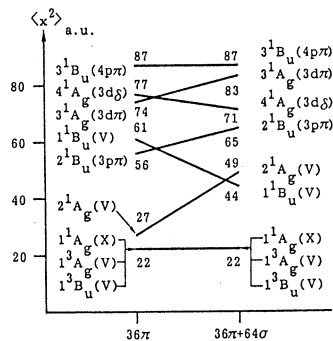


Fig.5. Schematic summary of the 36π and 36π+64σ SAC CI results for the electronic part of the second moment of trans-butadiene. The X axis is perpendicular to the molecular plane.

すなわち、

$$\mu \geq -\delta E(n) / \delta n \quad (1)$$

ここに、 $E(n)$ は n 個の電子が流入したadclusterのエネルギーであり、 μ は金属表面の電子の化学ポテンシャルである。Adclusterは部分系であるので、 n は整数であるとは限らない。Adclusterのエネルギー $E(n)$ は分子軌道法によって計算した。DAMの最初の応用として、とりあえず1個の金属原子と O_2 とでadclusterをつくり、金属バルクとの相互作用を許した。金属表面には(111)面を用い、on-top、side-on及びon-top、end-on型で O_2 を近づけた。また、電子相関の効果はSAC/SAC-CI法によって計算した。

Pd、Ptと O_2 との相互作用: 白金族のPd、Ptは、金属表面として O_2 を吸着し、また、孤立系として MO 、 MO_2 ($M=$ Pd、Pt)等の分子を形成する。図6は、adcluster Pd- O_2 に電子が流れ込んだ時の系のエネルギーを示している。この場合、電子がトンネル効果など何らかの方法でadcluster内に染み込むと、バルクから電子が急激に流入し $n=1.0$ となった時、系が安定化する。この時、 O_2 の核間距離は約 1.4\AA と、自由な O_2 の平衡核間距離 1.2\AA に比べて長くなっている。図7には O_2 がPd atomあるいはPd表面へ近づいた時のポテンシャル曲線を示した。さらに電子相関を含めた解析をPd O_2 系について行い、表1にその結果と実験値を比較した。安定化エネルギーは孤立系で 7.2kcal/mol 、表面系で 44kcal/mol となり、孤立系と表面系との相違が明確になった。今後、さらにこの理論を展開・応用することにより、金属表面の触媒作用に関する理解が深められるものと期待される。

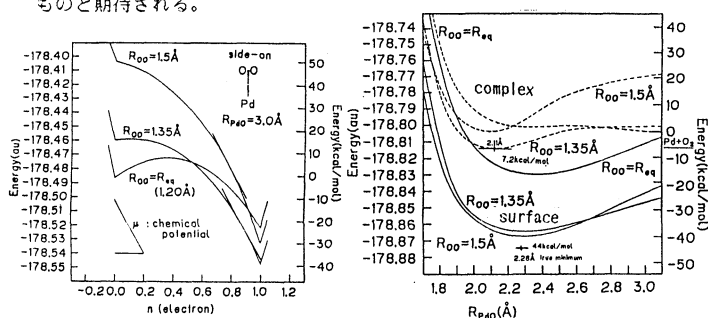


Fig.6. $E(n)$ curve for the Pd- O_2 system.

Fig.7. Potential curves of Pd- O_2 system (SAC/SAC-CI).

Table 1. Stabilization energy(kcal/mol), equilibrium distances(A), vibrational frequencies(cm^{-1}) for Pd- O_2 system.

| | O_2 | | Pd- O_2 | |
|--|-------|---------|-----------|-------|
| | free | complex | surface | (UM) |
| stabilization energy (kcal/mol) | | | | |
| HF | | 19.9 | 57 | |
| SAC-CI | | 7.2 | 44 | |
| explt. | | | 72.0 | |
| Req(Pd- O_2) (A) | | | 2.07 | 2.25 |
| SAC-CI | | | 2.11 | 2.28 |
| ω_{Pd-O_2} (cm^{-1}) | | | 720 | 544 |
| HF | | | 591 | 413 |
| explt. | | | 427* | 480* |
| Req($O-O$) (A) | 1.20 | | 1.32 | 1.35 |
| HF | | | 1.33 | 1.43 |
| SAC-CI | | | | |
| explt. | 1.207 | | 1024* | 1035* |
| ω_{O-O} (cm^{-1}) | | | 1231 | 1251 |
| HF | 1707 | | 1005 | 1030 |
| SAC-CI | | | 1024* | 1035* |
| explt. | 1580 | | | |

* H. Huber, W. Klotzbucher, G.A. Ozin, A. Vander Voelt, Can. J. Chem. 51, 2722 (1973).

† R. Imbihl, J.E. Demuth, Surf. Sci. 173, 395 (1986).

(3c) 金属錯体の持つ様々な性質はその電子状態を忠実に反映するものである。そのため、性質の発現機構を詳しく解析することによって得られる知見は、金属錯体の化学を理解する上で大変有用であると考えられる。この観点から、本研究ではNMRで観測される金属核の化学シフトを、非経験的分子軌道法によって理論的に研究し、その発現機構の解明に努めた。金属錯体としては、実験データが豊富に蓄積されており、その理論的解明が望まれているモリブデン錯体を取り上げた。

方法: 対象としたMo錯体は、一般式 $[MoO_4-nX_n]^{2-}$ ($n=0\sim 4$, $X=S, Se$) と表せるものである。錯体の構造は、 $Mo-O=1.83\text{\AA}$ 、 $Mo-S=2.15\text{\AA}$ 、 $Mo-Se=2.27\text{\AA}$ 、とし、結合角は全て 109.7° (Td angle)とした。また、磁気遮蔽テンソル σ は、有限摂動法によりHartree-Fock近似の範囲内で計算した。

結果と考察: 化学シフトに対する実験値と理論値の相関を図8に示した。理論による結果は実験値を極めてよく再現しており、この方法が信頼性の高いものであることがわかる。表2に化学シフト値と磁気遮蔽定数 σ を、反磁性項 σ^{dia} と常磁性項 σ^{para} に分解し、さらにそれぞれをcore MOの寄与とvalence MOの寄与に分けて解析した結果を示した。この表から、 σ に対して σ^{para} の寄与が主であること、 σ^{para} のうちでもvalence MOの寄与が支配的であることがわかる。更に σ^{para} をモリブデンの各A0とリガンドの寄与に分けた表3によれば、化学シフトは主にMoのd軌道によって決まっている。そこで、これらのMo錯体の分子軌道のうち、Moのd軌道が主となっている分子軌道(占有軌道と空軌道の両方)のリガンドの変化に伴う挙動に注目した。摂動論によれば、2次の摂動項 σ^{para} は、

$$\sigma^{\text{para}} = (\text{const}) \cdot \frac{[\langle \Phi_0 | \sum L_{tk} r_k^{-3} | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \sum L_{uk} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \sum L_{uk} | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \sum L_{tk} r_k^{-3} | \Phi_0 \rangle]}{(E_n - E_0)} \quad (2)$$

と書ける。 Φ_0 , Φ_n は、それぞれ基底状態と励起状態の波動関数、 L は角運動量、 t, u はx、y、z軸、 r_k は電子の位置である。この式から、分子の積分項の変化と分母の励起エネルギーの二つの因子が σ^{para} を支配していることがわかる。分子の積分項の変化を調べるため、簡単に一電子励起だけを考え、 Φ_0 , Φ_n をA0で展開することによって解析したところ、この項の変化は小さいことがわかった。従って励起エネルギーの変化が重要であると思われるが、図9に示したMo錯体の軌道エネルギー図ではこれが如実に現れている。つまり、化学シフトに重要な寄与をするMoのvalence d軌道によってできたvirtual $4d\sigma^*$ と $4d\pi^*$ はソフトなりガンドの数の増加にともなって大きく安定化しており、valenceの $4d\sigma$, $4d\pi$ からこれらの軌道への励起エネルギーが大きく変化することが重要である。すなわち、モリブデン錯体の化学シフトは、錯体のvirtual $4d\sigma^*$, $4d\pi^*$ の変化に依存すると考えられる。この $4d\sigma^*$, $4d\pi^*$ 軌道はモリブデンの $4d$ 軌道とリガンドのvalence p軌道からなる軌道である。そこで、リガンドのみからなる仮想的な分子 X_4^{2-} ($X=O, S, Se$)のM0を検出したところ、そのvalence outer-p軌道が大きく変化していることがわかった。従って、 $4d\sigma^*$, $4d\pi^*$ 軌道の変化はリガンドのvalence outer-p軌道の変化によって生じるものと考えられる。

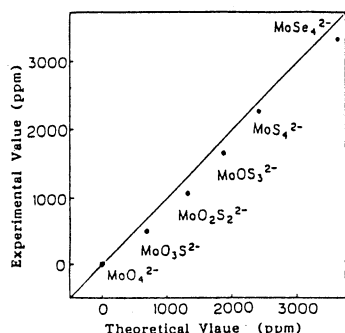


Fig.8. Comparison between theoretical and experimental values for Mo chemical shift.

Table 2. Diamagnetic and paramagnetic contributions to the ^{95}Mo magnetic shielding constant, and their analysis into core and valence M0 contributions. (ppm)

| molecules | σ^{dia} | | | | σ^{para} | | | | σ^{total} | exptl. shift |
|---|-----------------------|---------|------|-------|------------------------|---------|-------|-------|-------------------------|--------------|
| | core | valence | sum | shift | core | valence | sum | shift | | |
| MoO ₄ ²⁻ | 3968 | 195 | 4163 | 0 | -172 | -5429 | -5601 | 0 | -1438 | 0 |
| MoO ₃ S ²⁻ | 3958 | 190 | 4148 | 15 | -34 | -6236 | -6269 | 668 | -2121 | 683 |
| MoO ₂ S ₂ ²⁻ | 3948 | 185 | 4132 | 31 | 122 | -6933 | -6810 | 1209 | -2801 | 1367 |
| MoOS ₃ ²⁻ | 3938 | 180 | 4117 | 46 | 306 | -7728 | -7422 | 1821 | -3305 | 1857 |
| MoS ₄ ²⁻ | 3928 | 175 | 4102 | 60 | 505 | -8443 | -7938 | 2337 | -3895 | 2258 |
| MoSe ₄ ²⁻ | 3928 | 169 | 4097 | 66 | 668 | -9820 | -9152 | 3550 | -5055 | 3339 |

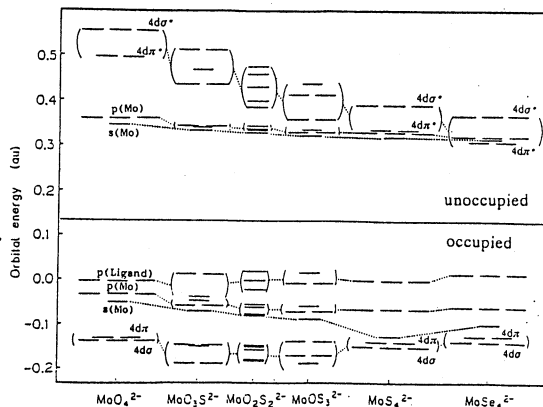


Fig.9. Orbital energy diagrams for the Mo complexes.

4. 発表・出版実績

1. 中辻、波田、米沢、J. Am. Chem. Soc. **109**, 1902 (1987).
2. 中辻、波田、米沢、Surface Sci. **185**, 319 (1987).
3. 中辻、J. Chem. Phys. **87**, 4995 (1987).
4. 中辻、松崎、米沢、J. Chem. Phys. 印刷中。
5. 中辻、中尾、諫田、Chem. Phys. **118**, 25 (1987).
6. 中辻、Theoret. Chim. Acta, **71**, 201 (1987).
7. 北尾、中辻、J. Chem. Phys. **87**, 1169 (1987).
8. 波田、横野、中辻、Chem. Phys. Letters, **141**, 339 (1987).
9. 北尾、中辻、J. Chem. Phys. 印刷中。
10. 中辻、小森、北尾、Chem. Phys. Letters, **142**, 446 (1987).
11. 北尾、中辻、Chem. Phys. Letters, **143**, 528 (1988).
12. 中辻、北尾、中辻、中辻、小森、北尾、中辻、中尾、分子構造総合討論会、1987年10月、金沢。
13. 中辻、中尾、触媒討論会、1987年10月、福岡。
14. 中辻、生物物理学会、1987年11月、徳島。
15. 中辻、伊沢、中辻、中井、中辻、杉本、日本化学会春季年会、1988年4月、東京。

| | |
|---|--------|
| 分 | CC7 施 |
| 実 | 18,776 |
| 許 | 38,000 |

表面および不純物系の電子状態

Electronic structure of surfaces and impurity systems

浅田寿生, 星野敏春, 中島伸治, 瀬野忠愛, 桑原弘 (静岡大学工業短期大学部)

局在軌道法による非周期系の電子状態の研究

不純物系や分子系などの非周期系の電子状態は、各原子に中心をもつ局在軌道を基底として用いる LCAO 法が有効であることはよく知られており、又、その際、最小基底組を用いる場合には、自由原子波動関数よりは、収縮した関数を用いるのがより事を経験的に知られている。我々は、これまでに、この収縮した局在軌道を、Adams-Gilbert-Anderson 流にカーネンから求める処方により二種を検討を加え、実際的に有効な方法を提案してきた。本研究では、これを不純物系や分子系に適用して、これらの電子状態を明らかにすることを目的とした。

I. 半導体中異常ミューオン⁺の電子状態の研究 (星野, 浅田)

1. 研究目的, 内容

ダイヤモンド, Si, Ge, GaP, GaAs の半導体において ミューオン $Mu (\mu^+e^-)$ の内部確率には二種類あることが実験的に確かめられている。その中の一つは、正四面体格子間位置にあると比較的容易に説明されようであるが、他の一つは、永らくその素性が明らかになれず、異常ミューオン (Mu^*) と名づけられて来た。しかし、最近、Symons 等は $(F-H-F)^-$ などの分子で見られる強い三中心結合相互作用からの類推より、 Mu^* は母体原子間のボンドを押し広げて、その中心に位置している ($X-Mu-X$, X =母体原子) のではないかと推定した。このボンド中心に入る模型に従って Ertle 等のグループはダイヤモンド中の Mu^* について、HF 法と PRDDO-HF 法とで、フラスター ($C_{44}H_{42}Mu$ など) について、電子状態を計算し、C-C ボンドを 42% 広げて、その中心に Mu が入れば非常に強く安定化されることを確かめた。また母体の Si の場合には、Si-Si ボンドを 35% 広げて、その中心に入ると安定になることも確かめている。しかしながら、hyperfine coupling constant について実験値との比較においては、Fermi Contact からの寄与は大きく過ぎ、電子相関の寄与が重要なのはどうかと主張している。一方 Sahoo 等は HF 法でフラスターに対する計算から、 Mu^* は空格子奥近傍の $\langle 111 \rangle$ 軸上に存在するといふモデルを提唱している。本研究は、無限結晶中の不純物を扱うグリーン関数法の厳密な定式化の下で、上記の大きな局所格子歪も取り入れ、電子相関は LSD (local spin density functional 法) の範囲内で取り入れ、半導体中 Mu^* の電子構造を明らかにすることを目的とする。

2 研究方法, 計算方法

局在軌道はカウス型解析関数で展開し、まず最近接原子からなるフラスターの中のその基底関数を求めた。 (局在軌道の作成)。この局在軌道を最小基底組として、母体の電子状態を Self-consistent バンド計算で求める。多数電子の影響は NCP (norm-conserving-pseudopotential) を採用して取り込む。交換相互作用ポテンシャルの取り

減り反 LSDK による。(Ceperley-Alder の式による)。各 iteration の電荷を再計算した平面状 (SPW) の展開するにこれより、次の iteration の μ の potential を得た。

バンド計算の結果を用いて、母体のグリーン関数を計算した。不純物系のグリーン関数は Dyson 方程式より求められるが、その際 A.R. Williams 等の ad-space idea を用いて不純物近傍の波動関数の記述を容易にした。不純物領域は、ほぼ μ の $X - \mu - X$ にとりながら二近接原子 μ の領域ととらえた。(領域の拡大によって計算時間は飛躍的に増大する)。不純物領域以外の原子配置は外部を母体と同じ配置として self-consistent に決定するが、外部の原子配置のゆがみも考慮され、Keating model によって取り入れた。

3. 研究成果

計算の対象としてのは、ダイヤモンド中の μ である。他の母体については順次計算を実行して行く予定である。

局所格子歪の空間変化は未だ最終の数値として押し之切れていないが、ほぼ Ertle 等の予測に近い。この配置では、Symons 等の議論から推論されるように、価電子帯の下部に強い三中心結合相互作用からなる状態があらわれ、禁止帯の中にも非結合状態と交絡状態があらわれる。全電子数の計算から非結合状態は一つの電子に占有されているが、その波動関数は、主に μ のまわりにある μ の C 原子にそれぞれ中心とした混成軌道から構成され、その電子分布は μ 核上では零である。その結果として、価電子帯の majority spin の電子がみる交換相互作用ポテンシャルは minority spin 電子のみより μ 核近傍では負が大きくなり、 μ 核上の majority spin 価電子帯の電子は minority spin の電子より多くまわりに流れ出る。この様な機構により、価電子帯の電子は分散され、負の小さな hyperfine coupling constant があらわれる。(Fermi contact 寄与)。計算で得られた値は、この寄与から ~ 53 MHz で実験値は -26 MHz であるが、free μ の値 (4963 MHz) より格段小さく、かつ負である、という傾向はよく再現している。一方双原子相互作用からの寄与は ~ 388 MHz (実験値 370 MHz) で実験との一致は非常によい。これらの計算値は、不純物領域とを比べると若干変更をうけ、又、実験値との比較を行うには μ の安定位置近傍の零点振動を考慮した計算値の平均化を行わねばならぬが、少く変更を受けると思われるが、その扱いは進行中である。

4. 参考文献, 出版実績, 又々予定

- (1) 星野, 浅田, 寺倉: 日本物理学会 (1976 年秋) 28aE8.
- (2) 星野, 浅田, 寺倉: 日本物理学会 (昭和 63 年春) 31aL1-2
- (3) 星野, 浅田, 寺倉: Solid State Commun. 投稿予定

II. C, S: 3 との近接格子の原子構造安定化機構の研究 (星野, 浅田)

半導体超伝導格子の原子構造安定化機構、特に magic number の存在の機構を明らかにする事と目的とする。構成原子が 10 個を超えると第一原理からの計算は数値上不可能になるが、可能な範囲で計算した結果を用いて、信頼性のあるモデルハミルトニアンを構築し、比較的大きなクラスターにも比較的よい結果を得る事を期す。このモデルハミルトニアンは構成原子の散らばり構造を構築する局在軌道の適用は、各相互作用定数を合理的に求めたことにより比較的容易である。以下ハミルトニアンは構成原子についての研究は各先行中である。

- (1) Terakura, Hoshino, Asada: in 'Springer Series in Material Science' 4, 257-62 (1987)

| | | |
|---|--------|---|
| 分 | CDの | 施 |
| 実 | 20,738 | |
| 許 | 28,400 | |

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，衣川健一，高宮正昭，水谷泰久（京大工），飯田雅康（奈良女子大理），足達義則（名工大情報処理教育センター），藤原一期（大阪産業大教養）

1. 研究目的・内容

計算機実験の手法を用い，実験室での測定では得られない微視的な情報を直接計算することによって，水溶液中の各分子の構造とダイナミクスを調べ，疎水性相互作用などの特殊な分子間相互作用の本質を分子レベルで説明することを目的とする。これまでのプロジェクトとの継続性を考慮し，題名と主目的に変化はないが，実際には水溶液のモデルとなる，経験的ポテンシャル（主として Lennard-Jones）で相互作用する系の流体（気相を含む）状態全般のシミュレーションも，副次的な目的としている。62年度は具体的には次のような計算を行った。

- (1) フルオロアルコール無限希釈水溶液の分子動力学 (MD) 計算結果の詳細な解析
- (2) アセトン+水の分子間ポテンシャルのMO計算にもとづく決定
- (3) Lennard-Jones (LJ) 流体混合物における局所組成 (LC) の密度依存性のモンテ・カルロ (MC) 計算による決定と Percus-Yevick (PY) 積分方程式による計算
- (4) LJ分子の表面吸着層における相転移のMDシミュレーション
- (5) ベンゼン+メタノールの分子間ポテンシャルのMD計算にもとづく決定

2. 研究方法・計算方法

用いた方法は (a) 分子の Geometry のエネルギー勾配法による決定と水素結合性二量体のMO計算，MOデータの非線形最小自乗法による分子間ポテンシャルのパラメータの決定，(b) メトロポリス・スキームによる Monte Carlo計算および (c) 分子動力学計算であり，(a)の一部を除き，自作のプログラムによった。計算時間の多くは，(3)のMC計算と(2)および(5)のMO計算のために使われた。

3. 研究成果

(1) フルオロアルコール無限希釈水溶液

前回の報告以後，特に動的性質について詳細な解析を行ったが，その内容は近く発表の報文（下記の文献3）にゆずる。

(2) アセトン+水の分子間ポテンシャルエネルギー関数

われわれが従来行ってきた会合性分子+水のポテンシャル決定の一環として，aprotic solvent に着目し，まず，アセトンをとりあげた。アセトン水二量体のMO計算ではまず，4-31Gの基底の関数を用い，電子相関は無視し，Hartree-Fock法を用い，凡そ150の異なる相対配置での計算を行って，従来と同様のポテンシャル関数にfitさせた。その際，アセトンのカルボニル基には二つの擬電荷，水に対してはMCY型のそれを仮定した。得られたポテ

ンシャル等高線図によると、親水性部分でのポテンシャルの深さは最大 -34kJmol^{-1} であった。

(3) LJ混合流体の局所組成の密度依存性

この問題については、61年度にわれわれが従来から用いているLB-2-1モデルについて密度が0から0.85（液相領域）の範囲でLCを求め、その結果は Prausnitzらの予測に従わないことを明らかにした。本年度は上記のモデルについて広範な計算を行って、エネルギーおよびサイズ・パラメータの効果について徹底的な検討を行った。その結果（図1～3）を要約すると

イ. LCの全組成からのずれは密度の増加と共に増大して0.15付近で極値をとり、次いで減少に向う。

ロ. ただし、成分のサイズ差が大きいときはの大きい液相領域で再び増加する傾向もみられる。

ハ. 低密度ではLCは引力相互作用に支配されるが高密度では斥力の効果が優勢となり、流体の構造の詳細についても、全体と同じ傾向がみられた。

以上の結果をさらに詳細に解析すれば、高圧混合流体の状態方程式のLCを利用した表現に対する指針が得られるものと期待される。

(4) LJ分子の表面吸着層における挙動

表面層における分子の挙動、例えば、ぬれ転移に関する分子レベルでの理解を目的として、LJモデルについて若干の予備的計算を行ったが、その解析や大規模計算は63年度に継続される予定である。

(5) ベンゼン+メタノール系における会合構造

61年度より引続き、ベンゼン+メタノールの分子間ポテンシャル決定のためのMO計算をつづけ、ほぼ完成したが、その詳細は63年度に予定のMC計算の結果と共に報告の予定である。

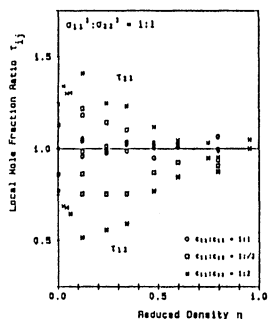


図 1

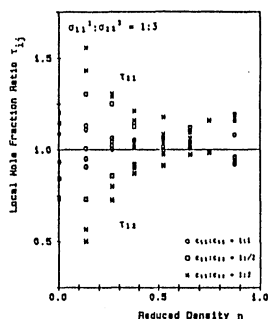


図 2

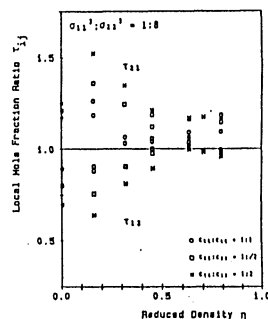


図 3

4. 発表・出版実績又は予定

- 1) Y. Adachi et al., Fluid Phase Equi. 39, 1 (1988).
- 2) 高宮正昭, 中西浩一郎, 化学工学協会年会, 1987. 10, 姫路工大
- 3) 衣川健一, 中西浩一郎, J. Chem. Phys. 印刷中.
- 4) 足達義則, 中西浩一郎, 化学工学協会年会, 1988. 4, 東北大

分 CD1 施

実 10,714
許 11,200

分子動力学シミュレーションによる 熔融塩の輸送現象及び構造の研究

Transport Phenomena and Structure of Molten Salts Studied
by Molecular Dynamic Simulation

○岡田 勲、岡崎 進、巾崎潤子、遠藤 聡、大鳥範和、楊 肇政、福永靖一（東工大総理工）

1. 研究目的・内容

主としてクーロン相互作用の支配するイオン性液体である熔融塩を対象として、その静的及び動的性質を分子動力学計算により分子論的に明らかにすることを目的とする。

分子動力学計算においては仮定された分子間相互作用がすべての結果に対し本質的な役割をはたしており、本報告においてはab initio計算に基づく硝酸塩と水酸化物における異符号イオン間相互作用について議論する。その中でも特に水酸化物イオンは最も単純な分子内振動を有する系であり、振動、回転、及び並進運動を議論する上で最も興味深い物質である。そこで、水酸化リチウムに対し分子内自由度を含むab initio計算を行い、その際得られる力を分割することにより、分子内振動を明確に取り込んだ分子動力学計算に必要な原子間相互作用を得ることを試みたので、これについて詳細に議論する。

2. 研究方法・計算方法

分子軌道計算にはGAUSSIAN80を用いた。用いたbasis setはTatewaki and HuzinagaによるMIDI4にdiffuse関数を加えたものである。Polarization関数は相互作用エネルギーの最小値付近で2%程度の相互作用エネルギーの変化をもたらしたが、これは充分小さく従って無視した。

水酸化物については、孤立状態で最も安定な結合距離である 0.9709\AA （実験値 0.964\AA ）に固定した OH^- イオンと Li^+ イオンとの相互作用を概観し、その上で必要と思われる Li^+ イオンの配向に対し、実際に OH^- イオンを振動させた。 OH^- イオンは直線状分子であるため、 OH^- を含む平面上で OH 軸に対して片側だけリチウムを配向させればよい。本計算においては、Fig. 1に示すように、 OH^- イオンの質量中心と Li^+ イオンの距離 r 及び配向角 θ 、並びに O-H の伸縮に対する r_{OH} の計3つを変数とした。 $r_{\text{OH}} = 0.9709\text{\AA}$ と固定したものに対しては、 Li^+ イオンの様々な配向について計408点のMO計算を行い、さらにこのうち112点の Li^+ イオンの配向に対し、実際に r_{OH} を 0.85\AA から 1.08\AA までの間で7点振動させた785点の計算を行い、あわせて1193点についてのエネルギー及び各原子に働く力を得た。

硝酸リチウム及び硝酸ナトリウムについては系が複雑なため、まずrigid rotorとしてのポテンシャル関数を上記と同様な方法で求めた。

3. 研究成果

(1) 振動を含まない相互作用

OH^- イオン並びに NO_3^- イオンをrigid rotorとして取り扱ったときの Li^+ イオンとのイオン間相互作用をFig. 2に示す。三対称な NO_3^- イオンと比較して、 OH^- イオンでは分極により酸素側と水素側で相互作用の大きさに顕著な差異が見られ、 Li^+ イオンに対し大きな異方性を有している。

(2) OH^- イオンの伸縮振動

この系においては振動の非調和性が顕著であり、関数への最適化に際してはモース型のポテンシャル関数が必要であった。Fig. 3に Li^+ イオンの様々な配向に対し、力に関して最適化されたモース関数より求めた OH^- イオンの伸縮振動の力の定数を示す。明らかに Li^+ イオンが酸素側にあるときはblue shiftを示し、逆に水素側にあるときはred shiftを示すなどイオンの配向により OH^- イオンの振動は大きな影響を受けており、シミュレーションを行うにあたってはこの効果を含めることが不可欠となる。

(3) 原子間ポテンシャル関数

様々な r 、 θ 、及び r_{OH} に対して得られたポテンシャルエネルギーを用いて、仮定した適当な関数を最適化することにより水酸化リチウムの系に対し酸素-リチウム、水素-リチウム、酸素-水素の原子間ポテンシャル関数を得ることが出来る。

また一方、各原子に働いている力は、MO計算で得られた分子軌道を用いて直接計算することが出来る。この各原子に働く力 f_{Li} 、 f_{O} 、 f_{H} を直接解析的に表すための一つの試みとして原子間の相互作用に基づく力、 f^{LiO} 、

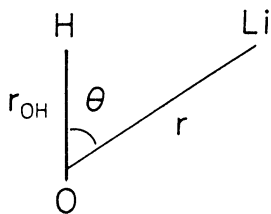


Fig. 1 OH⁻イオンに対するLi⁺イオンの配向パラメータ。

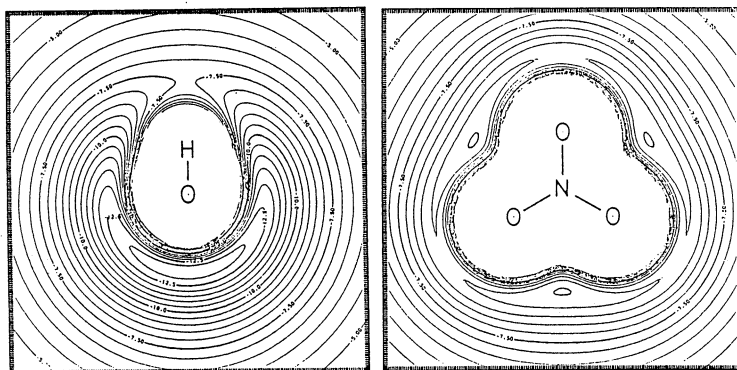


Fig. 2 OH⁻イオン及びNO₃⁻イオンに対するLi⁺イオン配向のポテンシャル等高線図。

f^{LiH} 等を導入すると、次の様な6組の方程式、

$$\begin{aligned} f_{Li} &= f^{LiO} + f^{LiH} & f^{LiO} + f^{OLi} &= 0 \\ f_O &= f^{OL} + f^{OH} & f^{LiH} + f^{HLi} &= 0 \\ f_H &= f^{HL} + f^{HO} & f^{OH} + f^{HO} &= 0 \end{aligned}$$

により各原子間相互作用を得ることができる。Fig. 4は、 $\theta = 120^\circ$ 、 $r = 1.9\text{\AA}$ 、 $r_{OH} = 0.9709\text{\AA}$ に対するものであるが、力は上式全てを満足し、力の分割は正常に行われた。つまり、この系における相互作用点は各原子の質量中心に取り得ると示されている。このようにして分割した原子間相互作用 $f^{OLi}(r)$ 、 $f^{HLi}(r)$ をFig. 5に示す。

現在までのところこれらの溶融塩系に対し、rigid rotorモデルにおける分子動力学計算を実施中であり、さらには、中心力モデルによる計算も計画中である。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) 岡田、Z. Naturforsch. **42a**, 21(1987).
- 2) Baluja, 遠藤、岡田、Proc. Joint International Symp. Molten Salts, 295(1987).
- 3) 岡田、第29回岡崎コンファレンス、1987年5月、岡崎。
- 4) 巾崎、岡田、電気化学協会日米合同大会、1987年10月、Honolulu.
- 5) 巾崎、岡田、第1回分子シミュレーション討論会、1987年12月、京都。
- 6) 岡崎、大鳥、岡田、第1回分子シミュレーション討論会、1987年12月、京都。
- 7) 岡崎、大鳥、岡田、J. Chem. Phys. 投稿予定。

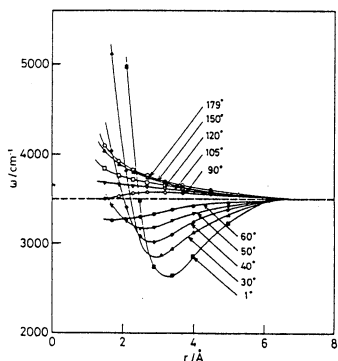


Fig. 3 Li⁺イオン存在下でのOH⁻イオン伸縮振動の力の定数。

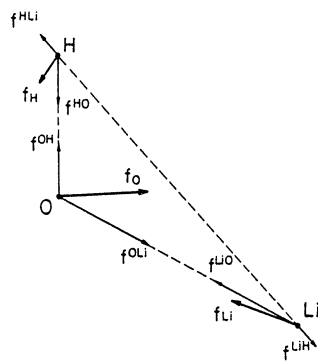


Fig. 4 力の分割による原子間相互作用。

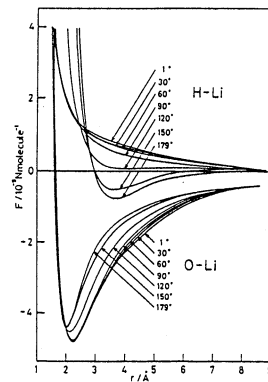


Fig. 5 LiOHにおけるLi-O、Li-H原子間相互作用。

| | |
|---|-----------------|
| 分 | BA5 協前 CD2 施 |
| 実 | 23,590 |
| 許 | 27,017 |
| | 24,000 |
| | 27,600 |

遷移金属錯体の構造・電子状態・触媒作用に関する分子軌道研究

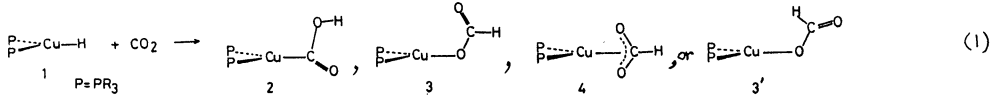
An ab-initio MO Study of Stereochemistry, Electronic Structure, and Catalytic Ability of Transition Metal Complexes

○ 柳 茂好 (熊本大工), 大久保 捷敏 (熊本大工)

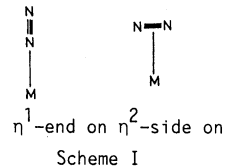
1. 研究目的・内容

遷移金属錯体は、次に述べるように、基礎的な面から応用的な面から極めて魅力的な一群の化合物である。例えば、工業触媒反応、有機合成反応の触媒として応用されている他、これらの活性種、中間体とも関連性のある有機金属錯体は、その構造・反応の多様性・新奇性から注目されている。又、酵素の活性点に遷移金属錯体が含まれていることから類似モデル錯体の合成と反応が無機生物化学の領域で活発に研究されている。interestな小分子、N₂, CO₂などが遷移金属錯体を形成することにより活性化される事が知られているが、これは、N₂, CO₂-fixation に関連し錯体触媒化学、生物無機化学分野で注目されているばかりでなく、結合性、電子状態に関連し理論化学分野からも興味を集めている。これらの錯体の多くは、典型的な non-Werner 型遷移金属錯体であり、著者らは、Ni(0), RR(I) 錯体の構造、電子状態、結合性に関する ab-initio MO 研究、二、三の錯体触媒の素反応過程の ab-initio MO 研究を行ない、既にいくつかの成果をあげている。

本年度は、N₂, CO₂-fixation に関連し次の二つの研究、(1) CuH(PH₃)₂ の Cu-H 結合への CO₂ 挿入反応に関する ab-initio MO / MP2 研究、(2) Ni₂(PH₃)₂(N₂) の構造、電子状態に関する ab-initio MO / SD-CI 研究を行なう。前者の目的は CO₂-fixation 反応の特徴を電子



論的に明らかにし、CO₂-fixation に適する錯体触媒を開発するための知見を得ることであり、後者では、N₂ の二種類の配位構造 (Scheme I) の相対安定性、構造に電子相関がどのように影響するかが明らかにすることである。



2. 研究方法・計算方法

CuH(PH₃)₂ への CO₂ 挿入反応には、Gaussian 82 並びに IMSPACK プログラムを使用した。三種の Basis set を用い、Small Basis set (BS-I) では、Cu の内殻軌道は Hay の Effective Core Orbital (ECP) を、原子価軌道は (3s 2p 5d / 2s 2p 2d) で、C, O には MIDI-3 を、H 配位子は (4s / 2s), PH₃ は STO-2G を使用した。Medium Basis set (BS-II) では、Cu については BS-I と同じ、C, O には (9s 5p / 3s 2p), H 配位子は (4s / 3s), P は MIDI-4, PH₃ の H には (3s / 2s) を使用、Large Basis set (BS-III) では、Cu には (14s 11p 6d / 5s 4p 3d) を、他の原子には BS-II と同じものを使用した。構造の最適化は BS-I で、Energetics, Bonding nature の議論は BS-II, BS-III で行なった。

Ni₂(PH₃)₂(N₂) の MO 研究には、Gaussian 82 並びに MELD プログラムを使用した。予備的な MP2 計算では、Ni, P の内殻軌道は Hay の ECP で、原子価軌道は各々 (3s 2p 5d / 2s 2p 2d) (3s 3p / 2s 2p) で、N には MIDI-4 を、H には (4s / 2s) を用い、SD-CI 計算には、Huzinaga の Basis set から引用した (13s 10p 6d / 5s 4p 3d) を、P には MIDI-4 を使用した。

3. 研究成果

3.1 $\text{CuH}(\text{PH}_3)_2$ への CO_2 挿入反応: (1)式に示した $\underline{2}$ ~ $\underline{4}$ の Product の相対安定性は既に昨年度の報告書に記載の通り、 $\underline{4}$ が最も安定で、以下 $\underline{3}$ 、 $\underline{3}'$ 、 $\underline{2}$ の順に不安定となるが、 $\underline{2}$ と $\underline{3}$ のエネルギー差はわずかである。 $\underline{2}$ は $\underline{3}$ 、 $\underline{4}$ に比べはるかに不安定であるので、 $\underline{3}$ もしくは $\underline{4}$ が生成物と考えて CO_2 挿入反応を検討した。いずれも C-H 結合が新たに生成するので、C-H 結合距離を反応座標にとって、構造、エネルギー変化を求め、図 1、2 に示した。活性障壁は、BS-I では約 8 kcal/mol、BS-II の Hartree-Fock level では約 13 kcal/mol

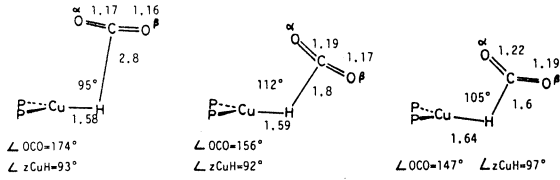


Figure 1 Geometry changes during the CO_2 insertion into the Cu-H bond of $\text{CuH}(\text{PH}_3)_2$

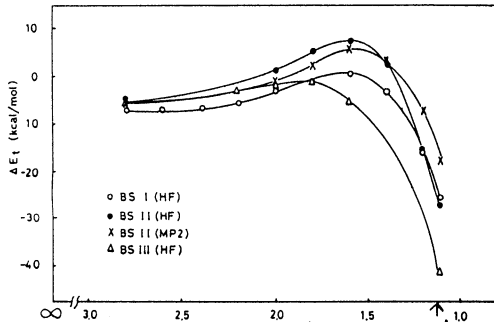


Figure 2 Energy change caused by CO_2 insertion into a Cu-H bond of $\text{CuH}(\text{PH}_3)_2$. A standard (energy 0) is taken for the infinite separation between CO_2 and $\text{CuH}(\text{PH}_3)_2$

$\underline{4}$ の異性化過程も、 ≈ 8 kcal/mol (BS-I 使用) で進行する。従って、 CO_2 挿入反応は、 $\underline{3}'$ を生成する過程が最も重要であると考えられる。

図 4 に、 $\underline{3}'$ を生成する過程の Mulliken Population 変化を示した (図 4 は BS-II によるものであるが、BS-III でも同様の変化が得られている)。 CO_2 が $\text{CuH}(\text{PH}_3)_2$ に接近するに従い、H 配位子の Population は一端増大し $R(\text{C}-\text{H}) = 2.0$ Å 付近で最大となした後、減少してゆく。一方、 CO_2 部分の Population は単調に増大してゆく。以上の結果は、 $\text{CuH}(\text{PH}_3)_2$ から CO_2 への電荷移動相互作用、並びに $\text{CuH}(\text{PH}_3)_2$ 部分での分極が重要であることを示唆する。そこで、諸態、軌道による相互作用エネルギー分

MP2 level も同様
13 kcal/mol であるが、
Cu 原子に All-electron
basis set を用いた BS-
III では約 5 kcal/mol と
なり、活性障壁は電子
相関より、Basis set の
影響を大きく受ける。

これは、Cu(I) が安定な d^{10} 電子配置を持つこと、遷移状態付近では、Cu-H 結合切断が余り進行していない事、ECP は All-electron の core に比べ多少硬い事などによると考えられる。遷移状態付近の構造 (BS-II では $R(\text{C}-\text{H}) = 1.6$ Å、BS-III では 1.8 Å (図 1 参照) は、 $\text{CuH}(\text{PH}_3)_2$ 部分はほとんど歪みを起していないのに対し CO_2 部分は、 LOCO の bonding が始まっている。図 2 の $R(\text{C}-\text{H}) = 1.09$ Å の構造は (1) 式 $\underline{3}'$ に

相当するが、この $\underline{3}'$ は、図 3 に示したように、no-barrier で $\underline{3}$ に異性化する。 $\underline{3}$ から

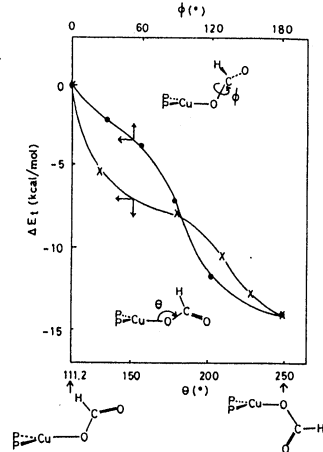


Figure 3 Energy change in the isomerization from $\underline{3}'$ to $\underline{3}$. The BS-I is used (HF calculation)

計算を行ない、結果を表1に示した。遷移状態付近では、 $\text{CuHCPH}_3)_2$ から CO_2 への電荷移動が安定化に寄与しているが、 CO_2 から $\text{CuHCPH}_3)_2$ への電荷移動の寄与は、ほとんどない。分極相互作用と別途見つけたところ、 $\text{CuHCPH}_3)_2$ 部分は、 $R(\text{C-H})=1.8\text{\AA}$ で -27.5 kcal/mol の安定化であるのに対し、 CO_2 部分は -1.9 kcal/mol で、ほとんど分極相互作用が起きていない。静電相互作用は、 $\text{C}^{\delta+}$ と $\text{H}^{\delta-}$ 間の静電安定化に加えて、 $\text{Cu}^{\delta+}$ と $\text{O}^{\delta-}$ との静電安定化も起きている。これらの知見を Scheme II に模式的に示した。活性障壁の origin は、 $\text{CuHCPH}_3)_2$ と CO_2 間の Exchange Repulsion, 及び CO_2 部分の DEF (deformation energy; 歪みによる不安定化) である。

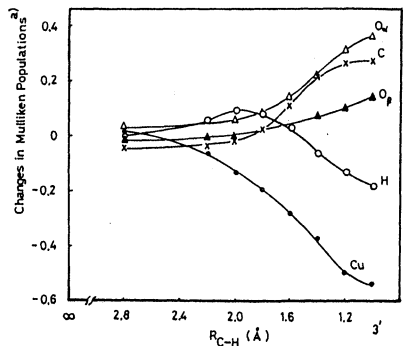


Figure 4 Mulliken population changes caused by CO_2 insertion into the Cu-H bond. (BS-II' is used). A standard (change 0) is taken for the infinite separation.

以上の結果から、 CO_2 insertion を容易に進行させるには、金属部分が分極しやすい

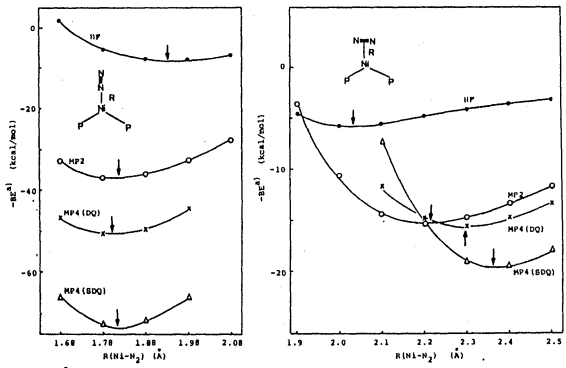
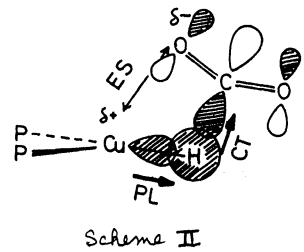
Table 1 Energy decomposition analysis of interaction between $\text{CuH}(\text{PH}_3)_2$ and CO_2 : BS-III is used. (kcal/mol)

| R(C-H) ΔE | DEF | total $\text{CuH}(\text{PH}_3)_2 \text{CO}_2$ | | | | ES | EX | CTPLXA | CTPLXB | R |
|-----------|------|---|-----|------|-------|-------|------|--------|--------|------|
| | | DEF | INT | ES | EX | | | | | |
| 2.8 | -5.0 | 1.4 | 0.7 | 0.7 | -5.6 | -11.8 | 14.3 | -1.8 | -0.9 | -5.4 |
| 2.0 | -0.8 | 6.0 | 0.2 | 5.8 | -6.8 | -32.4 | 39.8 | -10.5 | -2.7 | -1.0 |
| 1.8 | -0.1 | 12.8 | 0.2 | 12.5 | -12.9 | -53.9 | 74.1 | -23.8 | -5.0 | -4.3 |

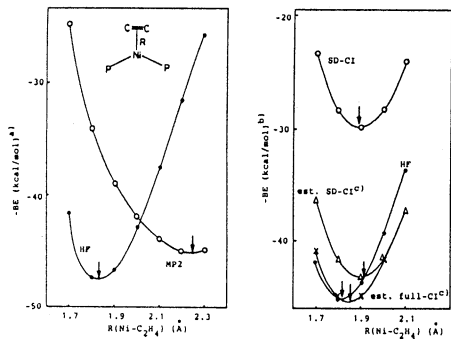
必要と考えられる。実際、 CO_2 insertion が報告されている反応系は、 $\text{W}(\text{CO})_5(\text{OR})^-$, $\text{M}(\text{CO})_5\text{H}^-$ などである。この条件を満足している。

3.2 $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{N}_2)$ 及び $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ の構造、結合性に関する SD-CI 研究。我々は既にほとんどの遷移金属窒素錯体は、 η^2 -side on でなく η^1 -end on が安定となるのは、 N_2

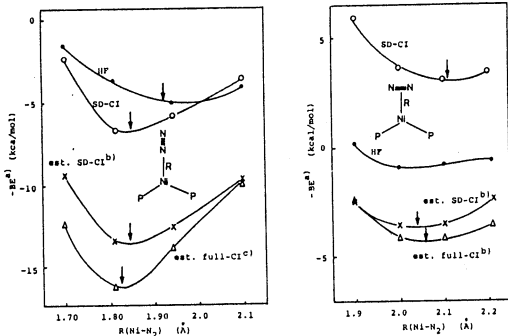
の四極子能率に基づく静電相互作用が、 η^1 -end on に有利になるためである事を Hartree-Fock level で明らかにしている。しかし、静電相互作用が重要でない場合、例えば $\text{Ni}(\text{O})$ 錯体などの場合の検討は十分でない。実際、 $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{N}_2)$ のその構造は図5に示すように安定性に大差はない。又、Potential Curve も浅く、有効な binding は見えない。MP 法により電子相関を考慮すると、 η^1 -end on の binding energy は η^2 -side on より大きくなり(図5) 実験結果と一致する。 $\text{Ni}-\text{N}_2$ 距離も電子相関による影響を受け、 η^1 -end on では短くなり実験結果との一致は良好となる。 η^2 -side on



(A) η^1 -end on N_2 (B) η^2 -side on N_2
Figure 5 MPn (n=2-4) calculations of $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{N}_2)$ with ECP for Ni



(A) Hartree-Fock and MP2 with ECP for Ni
 (B) Hartree-Fock and SD-CI with all electron basis for Ni
 Figure 6 MP2 and SD-CI calculations of $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$



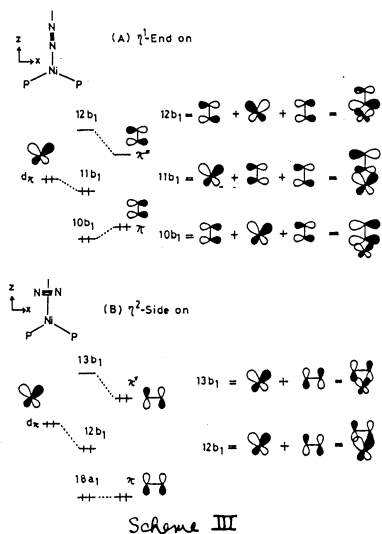
(A) η^1 -end on N_2
 (B) η^2 -side on N_2
 Figure 7 SD-CI calculations of $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{N}_2)$

では、 $\text{Ni}-\text{N}_2$ 距離は著しく長くなる(図5-B)。以上のように η^1 -end onと η^2 -side onの相対安定性はMP計算により再現されたが、 η^1 -end onのbinding energyはMP4(SDQ)では約73 kcal/molとなり、 $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{N}_2)$ での N_2 binding energyの実測値23 kcal/mol、 N_2 よりbindingの強いとされるolefinの $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2$ への実測binding energy約30 kcal/molを大きく上まわっている。又、 $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ でも、MP2 levelで $\text{Ni}-\text{C}$ 結合距離が実測値を上まわってしまふ。従って、 $\text{Ni}(10)$ 錯体ではMP計算は不適切と考えられる。

そこでSD-CI計算を行なう。そこで3 (Shruehl 10^{-4} hartreeでPerturbation Selectionを行ない、約7200~8000 Spin adapted configuration functionを考慮、 $\zeta_0 \cong 0.93$)、図

7に示すように、 η^1 -end onのbinding energyは約17 kcal/molと適きな値であり、かつ、 η^2 -side onのbinding energyより大きい。 $\text{Ni}-\text{N}_2$ 距離に対する電子相関効果は、 η^1 -end onでは $\text{Ni}-\text{N}_2$ 距離が短くなり実験との一致は良くなる。 η^2 -side onでは $\text{Ni}-\text{N}_2$ 距離は大きく変化しない。 η^2 -side onと類似構造の $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ では $\text{Ni}-\text{C}$ 距離はSD-CI計算によりむしろ長くなるが、実験値との一致は良好である。 η^1 -end on、 η^2 -side onに対する電子相関効果の相違は、non-dynamical correlationにより容易に説明される。Natural orbitalのoccupation numberより、 η^1 -end onでは $11b_1 \rightarrow 12b_1$ 、 η^2 -side onでは $12b_1 \rightarrow 13b_1$ のexcited configurationの寄与が大きい。Scheme IIIのorbital mixingにより、 η^1 -end onの $11b_1 \rightarrow 12b_1$ はnon-bonding \rightarrow anti-bonding typeのexcitationで、 η^2 -side onの $12b_1 \rightarrow 13b_1$ はbonding \rightarrow anti-bonding typeのexcitationである。

いずれも、 π -back bondingが電子相関により改善される事、他のtypeのcorrelationが結合距離を短くすると考えられるので、 η^1 -end onは、 $\text{Ni}-\text{N}_2$ 結合距離が短くなるが、 η^2 -side onでは、non-dynamical correlationが $\text{Ni}-\text{N}_2$ 距離を長くする為、打ち消し合い、変化は小さい事が明らかとなる。4. 成果。神化。能謀討論会(1987,10月)、神化、Inorg. Chem., 26, 2499(1987), 26, 3278(1987), Inorg. Chem., 27, in press. 神化、Inorg. Chem., 投稿中。



Scheme III

| | |
|---------|--------|
| 分 CD5 施 | |
| 実 | 36,691 |
| 許 | 39,200 |

分子の電子状態に関する理論的研究

Theoretical Studies on the Electronic Structure of Molecules

○西本吉助(阪市大理)、北希和文、甲斐栄子、田中英次、荒川運、榎井克典、磯福椿、大田芽久、本多一彦、福富信世、村形哲伸

1. 研究目的および内容

本プロジェクトは①剛性分子の反応機構、②酵素モデル系への反応性、③有刺ホテニシル法への応用に関する研究を行う。本年からは新たに④分子集団系の巨視的性質の研究を始めた。以下、各テーマ毎に述べる。

① π 系を主とする分子の分子内水素移動反応の基底状態と励起状態における反応機構の違いを理論的に明らかにする事が目的である。今までの研究の一環として、本年はホルムアルデヒドの $1\pi\pi^*$ 状態のホテニシル面を計算し、基底状態と $1\pi\pi^*$ 状態の反応機構の違いを考察した。

② DNA塩基対間のプロトン移動は、RNA合成の際の mismatch の原因となり、突然変異の原因の一つとして注目されている。本研究ではこの現象の解明の基礎研究として、ホルムアルデヒド二量体をモデルとして水素結合系におけるプロトン移動の機構を研究した。

③ 前年度の成果である分子間ホテニシル関数をより適用性のあるものにするために拡張を行った。基本的な符号に対して bond-bond ホテニシルを対応させた場合は、それらが構成された分子の分子間ホテニシルを設定できる方法を開発した。

④ 我々の分子間ホテニシル関数を用いた液体 HF のモンテカルロシミュレーションを行った。この液体は等温圧縮率が異常に大きいなど、水素との水素結合を液体とは非常に異なっており、その原因を分子レベルで解明する事は液体一般のより深い理解につながると思われる。

2. 研究方法・計算方法

Ab initio MD 計算は全てこのテーマにおいて、分子研ライブラリアログラム IMSPACK と GAUSSIAN92 を用いた。その他のプログラムについては各テーマ毎に述べる。

① Huzinaga-Dunning-Hay の [3s2p/2s] 基底関数で GAMESS (廣田文、長村氏作成) を用いて、full SCF の CI derivative 計算を行った。

② 構造計算には 3-21G 基底関数を用い、エネルギー計算は 4-31G 基底関数を用いた。

③ ホテニシル関数を設定する際には必要に応じて参照ホテニシル面を導き出した STO-3G 基底関数による SCF 計算を行った。分子間ホテニシル関数、及びその設定のためのプログラムは独自に作成した。

④ 単発セル当たり 125 分子、メトロポリスランダムウォーク法 (N, T, V) でいくつかの温度と密度でモンテカルロシミュレーションを行った。平衡に達するまで 10,000 ステップ (125x10,000 4-7) を実行し、その後の 10,000 ~ 20,000 ステップを統計平均を行った。プログラムは京大・田中氏のものをもとに、我々の分子間ホテニシル関数計算プログラムを組み込んだ。

3. 研究成果

① 図1にホルムアルデヒド(1)、C-ヒドロキシイオン(2)の $1\pi\pi^*$ 状態の構造を示す。比較

のため、()内に基底状態の構造を示した。1ではC=O結合、2ではC=N結合が伸び、1と2とも $\angle N-C-O$ 角がかなり小さくなった。図2は1→2のボアマンシヤルエネルギー曲線(PEC; active space内のSDTCI計算による)を示す。ただし、 π 軌道状態のPECはFranck-Condon状態のものである。この結果より、 π 軌道状態での分子内水素移動反応のエネルギー障壁の高低は約15 kcal/molとなり、基底状態の約56 kcal/molと比べて桁違いに低くなる2に分れた。

②ホルムアミド二量体(FA dimer)のみ々協奏プロトン移動および、 NH_2 が外部から相互作用したときのPECの様子には二量体の水素結合エネルギーを図3に示す。この結果より、蛋白質残基(NH_2 でモデル化)が相互作用する二つは、エネルギー障壁が少し高くなり、プロトン移動がおそいことになる2に分れる。この結果は、蛋白質残基やDNA塩基対への相互作用は単にRNA合成のためのlocal meltingを誘起する機能だけでなく、塩基間のmiss matchingを防ぐ制御機能も含むも2に分れる2を予想させる。

③先にも述べた、局在結合軌道間の相互作用を用いた分子間ボアマンシヤル軌道法、transferableに2つ分子のようにLMOの軌道を無視できるようにボアマンシヤル軌道法を改良して、C-H, N-H, O-H, C-C, C-Oなどの基本的な結合対は2つボアマンシヤル軌道法を用いた。H₂O, CH₄, C₂H₆, CH₃OHなどの分子間ボアマンシヤル軌道法を構築し、満足な精度でab initio ボアマンシヤル軌道法を再現せよ2を達成した。

④図4に示したボアマンシヤルエネルギー分布関数を示す。図3から2つのピークが見える2つ。すなわち、液体HF中でHF分子は2つの異なる環境にあり2を示す。エネルギー基準(-16 kJ/mol以下)で水素結合関係を解析した結果、ピークAは3本、ピークBは2本、ピークCは1本の水素結合を持つ2つ分子2に分れる2を示す。他のMCの結果も参考に2液体HFの分配関数を作り、種々の熱力学量を導いた。

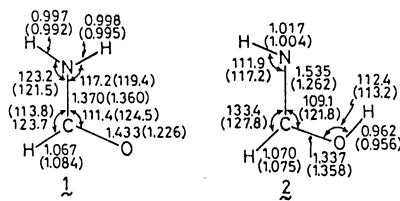


図1. 1と2の π 軌道状態の構造。()内は基底状態の構造。

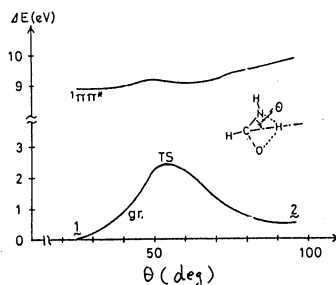


図2. θ に依ったPEC (SDTCI計算)

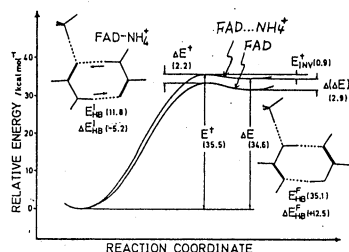


図3. FA dimerのPECと水素結合エネルギー

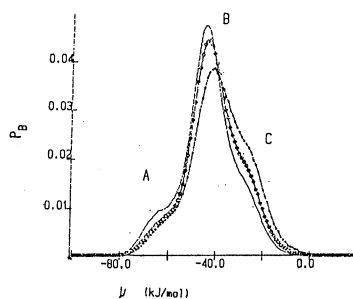


図4. ボアマンシヤルエネルギー分布関数 (-: 240.0 K, 〇: 273.0 K, 〇: 300.0 K)

本多, 北條, Chem. Phys. Letters, 148, 53 (1987)

田中, 西本, THEOCHEM 印刷中, 大田, 西本, 田中, 馬場, 影本, Bull. Chem. Soc. Jpn. 投稿中, 西本, 田中, WATOC'87 '87, 8 (ウタベ2), 大田, 福屋, 西本, 分子構造総合討論会, 62年10月(全訳), 本多, 北條, 西本, 田中, 井村, 北條, 西本, 田中

| | | |
|---|--------|---|
| 分 | CEの | 施 |
| 実 | 86,759 | |
| 計 | 87,200 | |

分子のSCF-CI計算

SCF-CI calculation of Molecules

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), 長内有(同), 村上明德(同), 青嶋秀美(同), 庄田孝行(同), 山本裕一(同), 村上弘(同), 望月祐志(同), 阪井健男(同), 笠城栄明(同), 青木仁(同), 大槻一雅(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主に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) Cu_nCO の励起状態; $n=4, 5$ 系に対するCOの励起状態の研究を行う。

ii) オールトランス-1, 3 ブタジエンとオールトランス1, 3, 5-ヘキサトリエンの電子状態; 視物質レナールに関する基礎的研究を目的として、特に 2^1A_g と 1^1B_u のエネルギー差にシフトして計算を行う。

iii) フロロメタン, CH_nF_{4-n} の光電子スペクトルの振動解析; 多くの振動構造が報告されているがその帰属が明確ではない。ab-initio SCF-CIによる計算結果と調和振動子近似によるフランク-コンドン因子に基づいて解析を試みる。

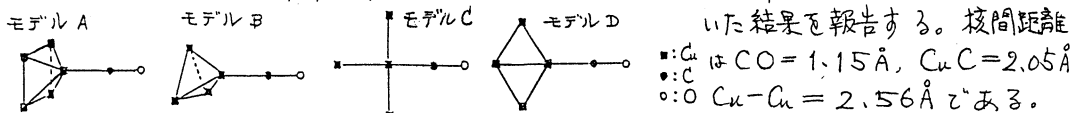
iv) CNO (Composite Natural Orbital) を用いたベンゼンのCI計算; CNOは大きな分子の電子相関を効率よく記述する考に考案された近似的自然軌道であり、これまでブタジエンに適用して良い結果を得たが、更にベンゼンにおいてその有効性をテストする。

2. 計算方法

大部分の計算はATOM SCF, ATOM CI, JAMOL3, GRAYOL, MICA3, 及びKAMUYを用いて波動関数とエネルギーを得る。

3. 研究成果

i) Cu_nCO の励起状態; 金属表面に吸着したCO分子の低い励起状態に対するEELSの解釈は定説がない。励起状態の電子構造を明らかにするためCuクラスターとCO分子からなる系をモデルとして、split valence基底関数を用い、SCF+Tamm-Dancoff CIにより計算を行った。以下に示す4種類(一部既報)のクラスターを用いた結果を報告する。核間距離



$$E_{st} = E_{SCF}(Cu_n) + E_{SCF}(CO_{free}) - E_{SCF}(Cu_nCO)$$

で与えられる。基底状態の吸着安定化エネルギーはモデルA, B, C, Dに対して各々 0.62 eV , 0.58 eV , 0.35 eV , 0.45 eV となり、CO/Cu金属の吸着エネルギー 0.68 eV ($(1,0,0)$ 面), 0.56 eV ($(1,1,1)$ 面), 0.52 eV ($(1,1,0)$ 面) との良好一致を得た。これらの系のCO内軌道励起エネルギーとCO/Cu金属面上のEELSを次頁の図1に比較する。遷移の帰属は新たな計算によるもので、 $6-7 \text{ eV}$ 及び

8-9 eV の二つのバンドに $5\sigma \rightarrow \pi^*$ と $\pi \rightarrow \pi^*$ が共に寄与し、40 eV は高い方の二つのバンドのいずれかに寄与すると考えられる。

ii) オールトランス 1, 3 ブタジエンとオールトランス

1, 3, 5 ヘキサトリエンの電子状態; 視覚の初期過程における光学的興味と関連していくつかの研究があるが、ここでは特に多くの研究者の注意を引く 2^1A_g と原子価型 1^3B_u

表1. ブタジエンの垂直励起エネルギー

| state | present | NG | CD | 実験値 |
|------------------|---------|------|----------|---------------|
| 2^1A_g | 7.08 | 7.06 | 6.2, 6.7 | 6.1-6.7, 7.06 |
| valence 1^3B_u | 6.83 | | 6.2 | 5.71 - 6.29 |
| 1^3A_g | 4.82 | 5.08 | | 4.8, 4.9 |
| 1^3B_u | 3.24 | 3.35 | | 3.2, 3.3 |

単位 e.V.

NG : M.A.C. Nascimento and W.A. Goddard, Chem.Phys.36,147(1979)

CD : R.J. Cave and E.R. Davidson, J.phys.Chem. 91,4481(1987)

表2. ヘキサトリエンの垂直励起エネルギー

| state | present | NG | CD | 実験値 |
|------------------|---------|------|---------|----------|
| 2^1A_g | 5.56 | 5.87 | 5.6-5.7 | 5.7-6.45 |
| valence 1^3B_u | 5.40 | 6.56 | 4.92 | 5.15 |
| 1^3A_g | 3.99 | 4.32 | | 4.2 |
| 1^3B_u | 2.87 | 2.71 | 2.8 | 2.7 |

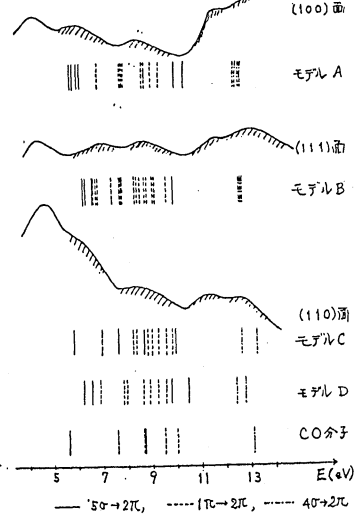
単位 e.V.

NG : M.A.C. Nascimento and W.A. Goddard, Chem.Phys.36,147(1979)

CD : R.J. Cave and E.R. Davidson, J.phys.Chem. 92,614(1988)

iii) フロロメタン, CH_3F_{4-n} の光電子スペクトルの振動解析; split valence 基底関数を用い、SCF勾配法によって分子構造を最適化し、イオン化エネルギーはCIにより求めた。求めた力の定数を用いて調和振動子近似に基づく振動波動関数を求め、基底状態の零点振動状態と各イオン化状態の振動状態とのフランク-コンドン因子を求めた。振動モードは全対称振動モードのみを考慮に入れた。 CH_2F_2 に関する計算結果と実験との対応は大変良好である。13eV-14eV の間にある低エネルギー側のバンドはオキイオン化状態 $2B_2$ への遷移によるものであり、高エネルギー側のバンドは $2B_1, 2A_1, 2A_2$ 状態への遷移が重なっておきていることが示されている。

図1 Cu_nCOの励起エネルギーとEELS



状態のエネルギー準位の計算結果を報告する。用いた基底関数系

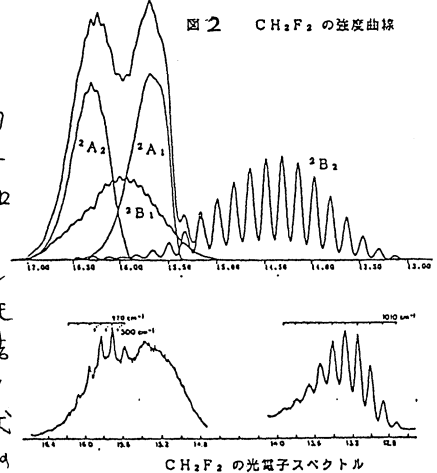
は IS 3p1d/3s

1p] + 残ったp軌道からなり、エッチングで求めた電子相関用自然軌道から作った両分子の電子相関用自然軌道からCNOE構成し、MR-SDCIを行った。

表1, 2に計算結果と過去の計算, 実験値と比較する。本計算と実験との一致は大変良く、 2^1A_g は原子価型 1^3B_u よりわずかに上にありと云う説を支持する結果を得た。

全体の強度曲線

図2 CH₂F₂の強度曲線



iv) CNOを用いたベンゼンのCI計算; split valence型の基底関数を用いて、エチレン分子から求めた自然軌道に基づいてベレゼレのCNOを構成した。基底状態と励起状態の波動関数とエネルギーをCNOを用いたCIとSCF軌道とそのまゝ用いたCIを行った。その中で空位軌道の一部を取り除いた計算を比較し、その収束性の違いを二つのMOセットに対し調べた。その結果CNOを用いた場合は全エネルギーのみならず、励起エネルギーについてもSCF MOを用いた場合より収束性が早く、以前に報告したブタジエンと同程度の効率の良さで波動関数を求めることが出来た。ポルフィンの電子構造研究にこの手法を用いる計画があるが、その前段としてバイピロールに適用する試みを行っている。

v) CuCH_2 の幾何学的構造と振動エネルギー; シェロウク型錯体と考えられる CuCH_2 が単離され、その振動解析が最近行われた。本研究では CH_2 と金属表面との相互作用の研究が念頭にあるが、その出版実として CuCH_2 を取り上げ、構造決定、振動エネルギーの計算を行った。この系は Cu と $\text{CH}_2(^3B_1)$ の相互作用によって出来た分子であるが、 CuCH_2 中の $\angle\text{HCH}$ は $\text{CH}_2(^3B_1)$ の 133° に比べてむしろ $\text{CH}_2(^1A_1)$ に近い 114° と小さくなった。これはシェロウク型錯体に見られる特徴に対応する。更に右表

Table 3

The vibrational analysis for $\text{CuCH}_2(^2B_1)$, $\text{CH}_2(^3B_1)$, and $\text{CH}_2(^1A_1)$.

に示すように、振動エネルギーも実験値と大変良く一致を得たが、 CuCH_2 の CH_2 部分の CH 伸縮、 $\angle\text{HCH}$ 偏角の振動数は $\text{CH}_2(^3B_1)$ のものよりも $\text{CH}_2(^1A_1)$ の値に近い値を示している。

| | frequency (cm^{-1}) | $\omega\text{C-H}$ | $\omega\text{H-C-H}$ | $\omega\text{Cu-C}$ |
|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| $\text{CuCH}_2(^2B_1)$ (present) | | 2868 | 1406 | 618 |
| | (expt.) ^a | 2960.7 | 1344.9 | 614.0 |
| free $\text{CH}_2(^3B_1)$ (present) | | 3366 | 1080 | |
| | (OYS) ^b | 3218 | 1175 | |
| free $\text{CH}_2(^1A_1)$ (present) | | 3101 | 1415 | |
| | (OYS) | 2992 | 1441 | |

^a) FTIR results by Chang et al. [11];

^b) Computational results by

Osamura et al. [27].

vi) 層間分子 cyclic C_3H の計算; 東京天

文台野辺山観測所において cyclic C_3H と推定されたU-lineが観測された。野辺山、名古屋大理工学研究所、当グループの村上明徳による協力によるものである。回転定数が良く一致する事以外に、計算によって基底状態が 2B_2 (対称軸に関して、 π 軌)状態であることが示され、それが観測からの予測と良く対応する事が決りとなり cyclic C_3H が発見されたとの結論に達した。

4. 発表、出版実績又は予定

i) 学会発表

- ・望月祐志, 田中皓, 大野公男, 館脇洋; 分子構造総合討論会, 1987年10月金沢
- ・青木仁, 野呂武司, 大野公男; 同上
- ・庄田孝行, 野呂武司, 大野公男; 同上
- ・竹下幸一; 同上

ii) 発表論文

- 村上明德, 川口健太郎, 齊藤修二; *Publ. Astron. Soc. Japan* 39, 189 (1987)
- 田中皓, 望月祐志, 河口貴司, 大野公男, 館脇洋; *Springer Series in Material Sci.* 4, *Microclusters*, 87 (1987) Ed. Y. Nishina, S. Ohnishi, and S. Sugano
- 佐々木不可止, 田中皓, 野呂武司, 富樫雅文, 野村力, 関谷雅弘, 五ノ井敏行, 大野公男. *Theor. Chim. Acta*, 72, 123 (1987)
- 山本智, 齊藤修二, 大石雅寿, 鈴木博子, 石川晋一, 海部宣男, 村上明德; *The Astrophys. J.* 332, L55 (1987)
- 阪井健男, 田中皓, 村上明德, 岩城宏明, 寺嶋秀美, 庄田孝行; *J. Phys. B* 21, 229 (1988)
- 山本祐一, 野呂武司, 大野公男; *Coll. Czech. Chem. Comm.* *in press*

| | | |
|---|--------|---|
| 分 | CEZ | 施 |
| 実 | 23,589 | |
| 許 | 24,000 | |

化学反応機構に関する理論的研究

Theoretical studies on the radical reaction mechanisms

○ 酒井章吾 (大阪学院大)

[A] 典型金属原子による触媒反応機構

1. 研究内容

金属原子による反応は基本的な触媒反応機構を理解する上で重要な分野であり、近年、実験的にも、理論的にも非常に興味を持たれている。例えば、10°Kにおいて、CH₄とAl原子のマトリックス中での反応が報告されている。この反応は、C-H結合へのAl原子の直接的な挿入反応が基底状態で起こるとされている。しかし、最近この挿入反応は励起状態でのみ進行するという実験的反論が報告された。この点を明確にするために、挿入反応を *ab initio* MO法を用いて取り扱った。反応系としては、H₂+Al、CH₄+Al、およびSiH₄+Alの系について検討した。

2. 計算方法

反応系のポテンシャルエネルギーはMC-SCF-CI (basis set 3-21G)法、およびUMP3/6-31(d)法により求めた。また、電子移動のメカニズムを調べるためにLMO-centroids analysisを行った。これらの計算は、GAMESS (North Dakota version) およびGAUSS82プログラムを用いた。

3. 研究成果

α) H₂+Al : X-H結合へのAl原子の挿入反応として最も簡単なモデルであるH₂+Al → HAlHについて検討した。生成物の基底状態は、²A₁ stateであり、生成熱はUMP3/6-31G(d)/3-21G法による結果-9.3 kcal/mol (exothermic)であった。次にこの反応のC_{2v}対称性における反応径路を検討した。H-H結合距離(r)を1.0Å、および1.5Åと固定し、H-H結合の中心とAl原子との距離(R)を変化させたポテンシャルエネルギーを、MC-SCF-CI法を用いて計算した。その結果を図1に示す。図よりr=1.0Åの場合、²B₂および²B₁ statesは単調なエネルギー変化が示される。²A₁ stateにおけるenergy barrierは、Al(²P)+H₂のsurfaceとAl(²S)

+H₂のsurfaceのavoided crossingに存在している。

r=1.5Åの場合、²B₂ stateはR=1.8Å付近でエネルギー極小が見られ、²A₁ stateはRの短い距離で非常に大きく安定化していく。このことより反応は、Al原子がH₂に近い距離のところで、C_{2v}対称性からずれ、²B₂と²A₁がavoided crossingを起こして

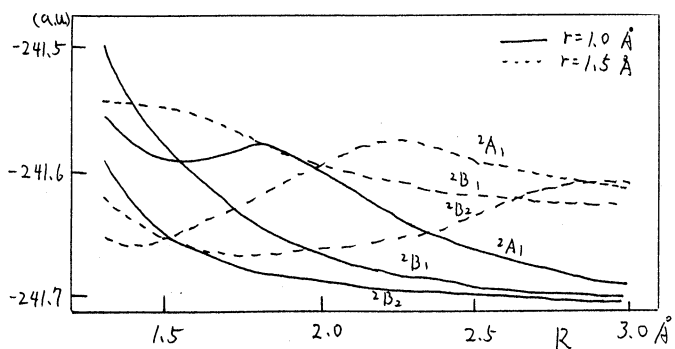
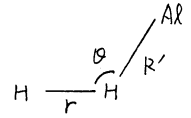


Fig Potential Energy Surfaces for Al + H₂ reaction

反応が進行するものと考えられる。次に対称性を C_{2v} から C_s および $C_{\infty v}$ (colinear にある: 水素引抜き反応) 対称性へのポテンシャルエネルギーの変化を MC-SCF-CI 法で計算した。H-H および H-AR の距離を固定し ($r=1.312$, $R'=1.776$ (水素引抜き反応の遷移状態) および $r=1.5$, $R'=1.677$ (図1における $r=1.5$, $R=1.5$ に対応)) θ を変化させた。その結果、基底状態 (C_{2v} での 2B_2 に対応) は θ の変化に対して、ほとんど変化しない。 $\theta=70^\circ\sim 90^\circ$ で、わずかなエネルギー極少を示す。第一励起状態 (C_{2v} での 2A_1 に対応) は C_{2v} 対称性にある点で極少を示した。以上のことから、 H_2 への AR 原子の挿入反応は、生成物に近い構造で 2B_2 および 2A_1 states の avoided crossing (遷移状態) を通して起こることが明らかとなった。



b) $CH_4 + AR$: 生成物の基底状態は、HARCH が trans 型にある ${}^2A'$ state であり、生成熱は、 -2.2 kcal/mol (exothermic) であった。この反応では、挿入反応の遷移状態を基底状態では、見いだすことができなかった。また、水素引抜き反応の活性化エネルギーは 53.7 kcal/mol であった。そこで $H_2 + AR$ の場合と同様 $C-H$ (1.706 Å), $AR-H$ (1.80 Å) と固定して、角 $ARHC$ (θ) の変化によるポテンシャルエネルギーを MC-SCF-CI 法により計算した。その結果、基底状態および第一励起状態のポテンシャルエネルギーは、両方とも、 θ の増加とともに、エネルギーが簡調に減少し、 $\theta=180^\circ$ (水素引抜き反応に対応) でエネルギー極少を示した。このことより、 $CH_4 + AR$ の場合、AR と $C-H$ 結合の近距離では、メチル基の反撥エネルギーが大きく、挿入反応への経路が見えなくなる、たものと考えられる。

c) $Si_2H_4 + AR$: $CH_4 + AR$ 反応との比較のためにシラン系について検討した。生成物の基底状態は、trans 型の ${}^2A'$ state であり、生成熱は -9.8 kcal/mol であった。この系の挿入反応の遷移状態は、 $Si-H=1.942$ Å, $H-AR=1.764$ Å, 角 $ARHSi=121^\circ$ であった。(IRC 計算により、挿入反応の遷移状態であることを確認した。) この構造で、角 $ARHSi$ (θ) のみを変化させた場合のポテンシャルエネルギーを同様に計算した。その結果、このポテンシャルエネルギーは、基底状態では 120° 付近でエネルギー極少値を持ち、第一励起状態では 85° 付近 ($H_2 + AR$ の系での C_{2v} 対称性に近い構造) でエネルギー極少値を示した。このことより、 Si_2H_4 の場合、 $Si-H$ 結合と AR の近距離では、 Si_2H_4 基との反撥が、それほど大きくないためと思われる。

〔B〕分子構造

a) ベンゾイルオキシラジカルの構造および電子状態

ベンゾイルオキシラジカルのベンゼン環および COO 基の平面か、co-planar な構造および twisted な構造について、4つの電子状態 (2B_2 , 2A_2 , ${}^2A'$, ${}^2A''$) の計算を行なった。

b) $HSiF_3$, $HSiF_3^-$, および $HSiF_3^{2-}$ の構造および電子状態

上記の化合物の安定構造、および、Normal Vibration の計算を行なった。またこれらの安定性と、反応性についても調べた。

4. 発表・出版実績または予定

酒井、諸熊、J. Phys. Chem. 91, 3661 (1987)

酒井、分子構造総合討論会 62年10月 金沢

酒井、M.S. Gordon, J. Phys. Chem. 投稿中, 酒井、J. Deig, M.S. Gordon, J. Phys. Chem.

投稿中, 酒井、井本、投稿予定, 酒井、井本、笛野、投稿予定、

分 CEb 施
実 28,031
許 28,800

分子の電子状態と化学反応に関する研究

Study of the Electronic Structure of Molecules and
the Chemical Reactions

○宇尾公秀(名大教養)・丹羽 亨(名大教養)・和佐田裕昭(名大理)
小峯俊英(名大理)

1. 研究目的・内容

本研究課題では、(1)クラスター展開法による分子の電子状態理論の開発とその応用、(2)化学反応機構の理論的解明を行なっている。(1)については、クラスター展開法を利用した電子相関理論の開発、そのアルゴリズムの開発と化学現象への応用を目的とし、(2)については、*van der Waals* 分子やイオンクラスターの構造と安定性の問題、*SN2* 反応を例に、気相、クラスター、溶液反応の差異に注目して、その機構を理論的に解釈することを目的としている。

2. 研究方法・計算方法

分子の電子状態の研究には、*ab initio* 分子軌道法、電子相関の処理は *SD-CI*, *SAC*, *SAC-CI* 法を利用し、分子シミュレーションには *Monte Carlo* 法を使用し、プログラムは、*SCF* 分子軌道法は *MONSTERGAUSS*, *HONDOG* を利用、電子相関については、当研究室で開発したプログラムを使用し、

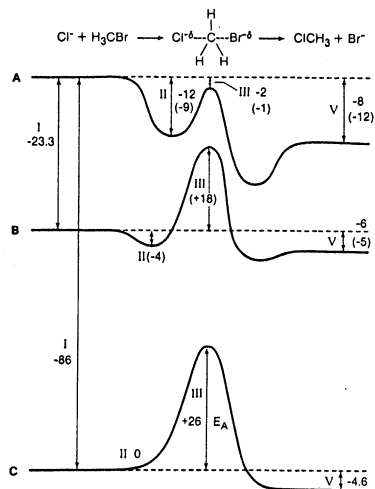
3. 研究成果

(1) 大次元連立一次方程式の解法

SAC 法や擾動論等で、大次元連立一次方程式の解法を必要とする。係数行列が対称行列の場合には、共役勾配法が有効であるが、非対称行列の場合には適用できない。本研究では *Krylov sequence* を用い、近似解による部分空間に射影して左右の連立方程式(小次元)を解くことで、非対称連立一次方程式を解く新しい方法を開発した。*Davidson* による行列式の解法と同様に、*sparse* 行列も効率的に扱え、係数行列を直接作る必要はなく、分子積分からの直接法も可能であり、実用的である。係数行列が対称の場合には、前処理した共役勾配法の一変形となる。実際は *SAC* 法のプログラムを組み込んであるが、解への収斂状態も良く、極めて安定である。

(2) 気相、クラスター、液相反応の理論的研究

SN2 反応 ($Cl^- + CH_3Br \rightleftharpoons ClCH_3 + Br^-$) を例に、*ab initio* 法、モンテカルロ法を利用して、気相、クラスター、液相反応の差異に注目して研究を進めた。右図は、気相 (A)、クラスター (2分子の H_2O を考慮) (B)、液相 (C) のポテンシャル曲線である。 CH_3 の *umbrella* 効果の重要性も指摘され、現在溶媒を変えて研究を続行中である。



[3] H₂S の内殻価電子イオン化反応についての研究

内殻価電子のイオン化においては、イオン化スペクトルと、放出された電子がもつていた分子軌道との間の一対一的な対応が、くずれてしまう。これは、内殻価電子を放出させるためには、高いエネルギーを与えることが必要であるが、それが、他の価電子を励起するのにも用いられて、高い励起状態のカチオンになるからである。この様な、同時イオン化＝励起プロセスによって、サテライトピークと呼ばれるスペクトル構造が得られる。この様な、内殻価電子イオン化を理論的に扱うために、SAC-CI法を用いた。構造は、H-C間距離 1.336 Å, ∠ HSH 92.12° を用いた。基底関数

| H ₂ S Ionization Potential and Main Configuration calculated with DZP | | | | |
|--|--------|---------------------------------------|-------------|--|
| Ionization Energy (eV) | | Main Orbital | Intensity I | Main Configuration |
| Calc. | Exptl. | | | |
| 10.07 | 10.42 | 2b ₁ | 0.950 | 0.97(2b ₁) ⁻¹ |
| 13.19 | 13.37 | 5a ₁ | 0.946 | 0.97(5a ₁) ⁻¹ |
| 15.64 | 15.42 | 2b ₂ | 0.940 | 0.97(2b ₂) ⁻¹ |
| 22.29 | 22.12 | 4a ₁ | 0.359 | 0.67(2b ₁) ⁻² (6a ₁) ¹ + 0.59(4a ₁) ⁻¹ |
| 24.48 | 23.12 | 4a ₁ | 0.341 | 0.61(2b ₁) ⁻² (6a ₁) ¹ - 0.58(4a ₁) ⁻¹ |
| 28.20 | ~27.4 | 4a ₁ | 0.038 | 0.73(5a ₁) ⁻² (6a ₁) ¹ + 0.47(2b ₂) ⁻¹ (5a ₁) ⁻¹ (3b ₂) ¹ |
| 28.21 | | 2b ₁ | 0.004 | 0.89(2b ₁) ⁻¹ (2b ₂) ⁻¹ (3b ₂) ¹ |
| 29.74 | ~29.8 | 4a ₁ | 0.063 | 0.77(5a ₁) ⁻¹ (2b ₂) ⁻¹ (3b ₂) ¹ + 0.45(2b ₂) ⁻¹ (5a ₁) ⁻¹ (3b ₂) ¹ |
| 31.47 | | 4a ₁ (5a ₁) | 0.007 | 0.71(2b ₂) ⁻¹ (5a ₁) ⁻¹ (3b ₂) ¹ - 0.59(5a ₁) ⁻² (6a ₁) ¹ |
| 32.69 | ~31.9 | 4a ₁ | 0.019 | 0.91(2b ₁) ⁻² (7a ₁) ¹ |
| 33.35 | | 4a ₁ (5a ₁) | 0.008 | 0.85(2b ₂) ⁻² (6a ₁) ¹ |

として、Huzinaga-Dunning double-zeta に S 上には d 型分極関数 (exponent 0.6), H 上には p 型分極関数 (exponent 1.0) を加えたものを用いた。また、スペクトル強度の推定計算のために、monopole 近似を用いた。結果を表 1 に示した。表からわかるように、実験において、22.29 eV および、24.48 eV にみられるピークは、4a₁ 軌道からの一電子イオン化配置に、shake-up 配置の振動が加わったことが原因で現れることがわかる。また、28~33 eV のサテライトピーク群の全体的な傾向がうまく再現されていることもわかる。ただ全体的に計算ピークは高エネルギー方向におかれている。次に、実験的に、その存在の真疑について問題となっていた、

19.5 eV 付近のピークは、H₂S 単体由来としては、ないらしいということがわかった。

[4] (NH₃)₂ の構造と安定性についての研究

過去、分極率の測定の実験から linear 構造が支持されていたが、最近の双極子モーメントの測定の実験においては cyclic 構造が示唆された。本研究では、過去における計算がほとんど SCF レベルにとどまっているのに対し、電子相関を考慮した計算を行った。

DZP の基底関数系を用い NH₃ の monomer および dimer の linear と cyclic 構造について構造最適化を行った (右図)。さらに、基準振動の振動数から零点エネルギーおよびエントロピー等の熱力学的物理量を計算した。

計算結果より、linear 構造と cyclic 構造のエネルギー差は非常に小さい。また、分極関数は cyclic 構造においてより寄与が大きい。零点エネルギーとエントロピーは両構造でほぼ変わらない。

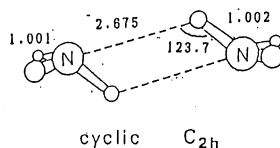
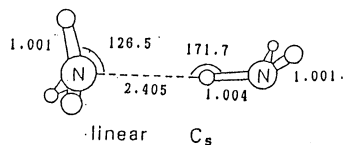


図. DZP 基底関数系による (NH₃)₂ の構造最適化結合距離は Å 単位

- 1 Iterative Methods for the Solution of Large Systems of Linear Equations
K.Hirao, J.Comput.Phys. in press.
- 2 S_n2 Reactions in the Gas Phase. Transition States for Cl⁻ + CH₃Br = ClCH₃ + Br⁻
K.Hirao and P.Kebarle, submitted for publication.
- 3.Solvation Energies of Ions and Ionic Transition States
P.Kebarle and K.Hirao, Discussion of the Faraday Society, in press.
- 4.Computational Studies about Satellite Peaks of the Inner-Valence Ionization
H.Wasada and K.Hirao, submitted for publication

| | |
|---|--------|
| 分 | CG9 施 |
| 実 | 13,140 |
| 評 | 14,400 |

○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における塩基間水素結合相互作用についての考察¹⁾

DNAは、Watson-Crick type の thymine(T)-adenine(A), cytosine(C)-guanine(G)の水素結合相互作用によって二重らせんが維持されている。以前は、DNAの構造はほとんど均一であると考えられていたが、最近、塩基配列に依存してかなり不均一な構造をしていることが、X線解析などによって明らかになってきた。そこで、Watson-Crick type の水素結合相互作用の安定性や変化のしやすさについて考察する。

B 8-Hydroxyguanine の特性についての考察²⁾

DNAにおいて、グアニン塩基の水酸化によって生じる8-hydroxyguanineが、酸素ラジカルによって引き起こされる突然変異や発癌に重要な役割を果たしていることが明らかになってきた。そこで、この修飾塩基がどのような機構で突然変異を生じるのかについて考察する。

C アニソール類及びフェノール類の¹³C NMRスペクトルの電子密度による解釈³⁾

固体において、アニソール類やフェノール類の、オルト位及びメタ位のCのNMRスペクトルは二重にスプリットしている。このスプリットの原因を明らかにし、スペクトルの解釈を試みる。

2. 研究方法・計算方法

IMSPACKのプログラムを用いて、ab initio MO 計算をおこなった。使用した基底関数は、A 4-31G, B 3-21G, C 3-21G 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 T-A と C-G の塩基間水素結合エネルギーを、Fig. 1 に示す R と ϕ の関数として求めた結果、それらが最も安定な配置は、Table I に示すように、DNA中で平均的に得られる配置とほぼ等しいことが見いだされた。すなわち、DNA二重らせんの幅は、塩基間水素結合相互作用によって決められている。昨年度までに、DNAのA型、B型という高次構造は、塩基間スタッキング相互作用によって決められていることを示した。このように、核酸塩基は、スタッキング相互作用や水素結合相互作用を通して、DNAの構造や機能発現に重要な役割を果たしている。また、T-A対の方がC-G対より水素結合の配置が変化しやすいことが見いだされ、したがって、このことが、塩基配列に依存して核酸の構造がかなり不均一であることの原因であると考えられる。

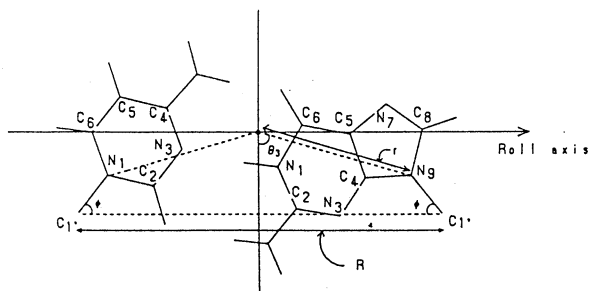


Figure 1. Parameters for determining the geometry of a hydrogen-bonded base pair. The roll axis passes through C_6 of the pyrimidine base, according to the assumption of Arnott, Dover, and Wanacott (ref. 14).

Table I Geometrical parameters corresponding to the most stable conformation of the Watson-Crick type base pair.

| | ϕ | R | θ_s | r |
|-------------------------------|--------|-------|------------|-------|
| Thymine-adenine ^a | 56.0 | 10.50 | 74.3 | 4.611 |
| Cytosine-guanine ^a | 54.5 | 10.75 | 74.6 | 4.701 |
| Base pair in DNA ^b | 51.5 | 10.85 | 74.5 | 4.675 |

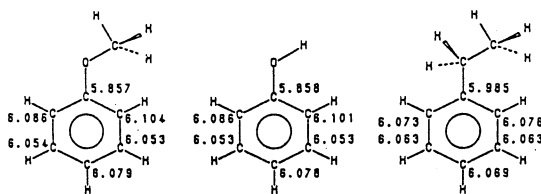
Lengths are in angstroms, angles in degrees.
Symbols are defined in Figure 1.

^aThis work.

^bX-ray diffraction study by Arnott, Dover, and Wanacott¹⁴.

B グアニン塩基の8位の水酸化によって生じる化合物は、6,8-diketo体であることが、計算で見いだされ、X線解析の結果とも一致した。グアニンの8位に酸素原子がつくことによって、分子全体の静電ポテンシャルに大きな変化を与え、したがって、塩基間スタッキング相互作用に大きな影響を及ぼしてDNAの高次構造に変化を与え、また、DNA polymerase等の蛋白質との相互作用にも影響を与えたと考えられる。

C アニソール、フェノール及びエチルベンゼンのオルト位のCのNMRスペクトルは、前二者の場合は二重にスプリットしているのに対して、後者の場合はスプリットしていない。これらの分子の電子密度を次に示す。前二者の場合はオルト位の電子密度に大きな差があるのに対して、後者の場合はほとんど差がない。一連の置換体のNMRスペクトルを測定し、電子密度との相関をみた結果、良い直線関係があることが見いだされた。



4. 発表・出版

- 1) 相田 Journal of Computational Chemistry, in press.
- 2) 相田、西村 Mutation Research, 192(1987) 83-89.
- 3) 齊藤、横井、相田、児玉、小田、佐藤 Magnetic Resonance in Chemistry, in press.

| | |
|---|--------|
| 分 | CH8 施 |
| 実 | 24,940 |
| 許 | 25,600 |

遷移金属化合物および合金の電子構造

Electronic Structures of Transition Metal Compounds and Alloys

○ 森永正彦、加藤正人、上村高敏 (豊橋技術科学大学)

1. 研究目的・内容

分子軌道理論に基づく金属の新しい見方を求めて、種々の金属クラスターを用いて合金の電子構造を計算してきた。これまでは合金元素として主に金属元素を中心に考えてきた。しかし炭素、窒素、酸素のような非金属元素も金属元素と同様に重要である。例えば鉄鋼材料はFe-C系の合金であり、炭素が主要合金元素である。そこで本研究では、これまであまり研究されていないfcc鉄中のこれら非金属元素の電子状態を系統的に調べた。

2. 研究方法・計算方法

fcc Fe中で、炭素、窒素、酸素原子はいずれも図1に示すような侵入型位置に入る。そこで、図1のクラスター、 $Fe_{14}X$ を用いてDV-X α 法によりその電子構造を計算した。図中の $Fe^{(1)}$ 、 $Fe^{(2)}$ はそれぞれ中心の非金属元素Xから、第1、第2近接位置にある鉄原子である。XをC、N、Oと変えたときのX-Fe間の結合の変化に特に注目して研究を進めた。計算には、兵庫教育大学の足立氏が開発したプログラムを用いた。

3. 研究成果

(a) 非金属元素-鉄間の結合 図2に、X-Fe間の電子のOverlap populations, $n(X-Fe)$ のエネルギー分布と、レベル構造とともに示す。ここで実線はX-s, pとFe-3d間の $n_1(X-Fe)$ であり、点線はX-s, pとFe-4s, 4p間の $n_2(X-Fe)$ である。低エネルギー側に位置する $12a_{1g}$ と $15t_{1u}$ は、それぞれX-2s, X-2pを主成分とするレベルであり、これらの $n_1(X-Fe)$ 、 $n_2(X-Fe)$ は、図(a)~(c)のいずれの場合も正である。しかしフェルミレベル(E_f)までのすべてのレベルについて調べてみると、 $n_1(X-Fe)$ はほとんど正であり結合的といえるが、 $n_2(X-Fe)$ は正負が混ざっている。このことよりX-Fe間の結合には、X-s, pとFe-d間の共有結合が最も寄与していることがわかる。

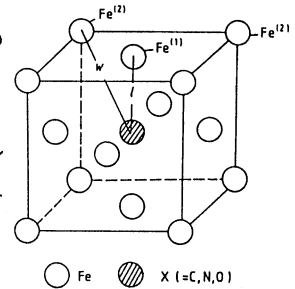


図1 クラスター模型

(b) 結合次数 図3に、Fe-X間の結合次数を示す。図中で例えば $Fe^{(1)}$ s, p, d-Xpは、 $Fe^{(1)}$ 原子のs, p, dとX原子のpの間の結合次数である。Total(全体)は図中の4つの結合次数の成分の和である。この図から、 $Fe^{(1)}$ s, p, d-Xp間の結合が最も重要であり、また $Fe^{(2)}$ -X間の結合は小さく反結合的になっている

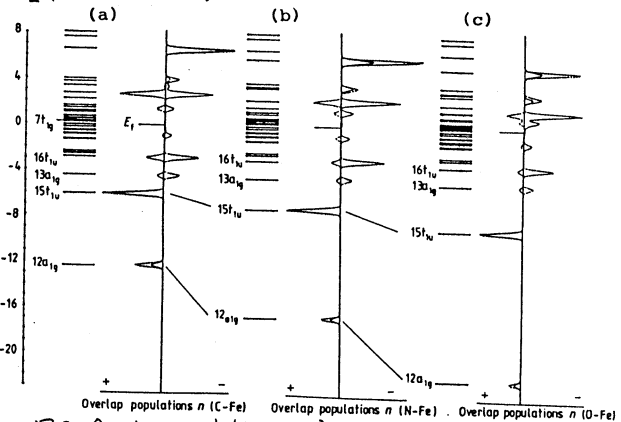


図2 Overlap populationsのエネルギー分布; (a) C, (b) N, (c) O

ことがわかる。全体の結合次数の大きさは、 $Fe-C > Fe-N > Fe-O$ の順に変わる。
 (c) 電子密度分布 図4は、(001)面の差電子密度 $\Delta\rho = \rho(Fe_{14}X) - \rho(Fe_{14})$ である。

実線は電子が過剰にある領域を、また点線は電子が不足している領域を示す。(a)の $X=C$ のとき、 $C-Fe^{(1)}$ 方向には過剰に電子があり、 $p-d$ σ 結合がみられる。一方(c)の $X=O$ の場合、 $O-Fe^{(1)}$ の軸方向には電子の不足した領域が現れるが、軸方向から離れた方向に過剰の電子がある。従って、 $O-Fe^{(1)}$ 間には弱い $p-d$ π 結合があるものと思われる。

一方、非金属元素のイオン性はOで大きく、Cで小さい。以上の結果より、 $X-Fe$ 間の結合は、Cでは共有結合的だがOではかなりイオン結合の成分が増えることがわかる。この事実は、鉄系化合物の結合性にも反映している。実際、 Fe_3C は共有結合性、 FeO はイオン結合性の化合物である。

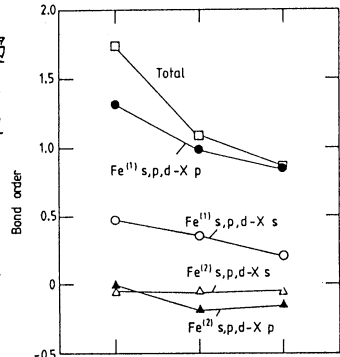


図3 Fe-X間の結合次数

(d) 格子の歪みと結合次数 非金属元素がfcc Fe中に入ると格子が歪む。その効果を調べるために、図1の $X-Fe^{(1)}$ 間の距離 l 、 $X-Fe^{(2)}$ 間の距離 w を変えて計算し、その結合次数の変化を調べた。図5がその結果である。歪みのないCase Aに比べ、 l, w をともに4%増加させたCase Bでは、全体の結合次数は減少している。一方、 l のみ4%増加させたCase Cでは、Case Aに比べ、 $Fe-N$ 間、 $Fe-Fe$ 間、Totalのいずれの結合次数も増加している。このようにXから第一近接位置にある $Fe^{(1)}$ 原子の変位により、 $Fe-N$ 間の結合が安定している。最近接原子が大きく歪むことは、弾性論の教えるところであるが、その理由も電子論から理解できる。

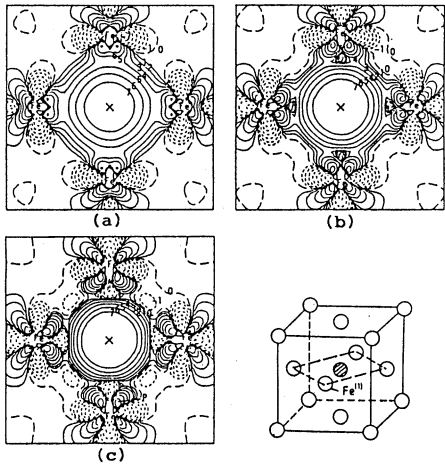


図4 差電子密度分布 (a) C, (b) N, (c) O

4. 発表・出版実績または予定

- (1) 森永、湯川、足立、村 J. Phys. F: Met. Phys. 18, 923 (1988)
- (2) 森永、曾根、上村、大高、湯川 J. Appl. Cryst. 21, 41 (1988)
- (3) 森永、湯川、足立、村 J. Phys. F: Met. Phys. 17, 2147 (1987)
- (4) 森永、江崎、加藤、湯川、足立 Proc. of the 5th Japan Institute of Metals Int. Symposium on Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys, March 14-17, 1988, Kyoto.
- (5) 森永、湯川、足立、鎌土 J. Less-Common Metals 印刷中.
- (6) 森永、湯川、真屋、曾根、足立 Proc. of the 6th World Conf. on Titanium, June 5-9, 1988, Cannes, France.
- (7) 湯川、森永、西山、松本、村田、江崎 Proc. of the 14th Int. Symposium on the Radiation Effect, June 27-30, 1988, MA.
- (8) 湯川、森永、村田、江崎、井上 Proc. of the Superalloys Conf., Sept. 18-22, 1988, Pennsylvania.

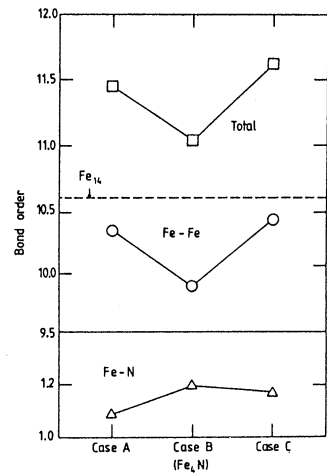


図5 Fe-N系の格子歪みと結合次数

分 施

実 11,918
許 31,600

Application of Computational Chemical Techniques to Organic Stereochemistry

○大沢映二、J. M. Rudzinski、D. Barbiric (北大理)

1. 研究目的、内容

本プロジェクトの目的は(1)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の手法を適用して、応用理論化学的解釈を与える事、および(2)Ab initio分子力学力場の作成である。

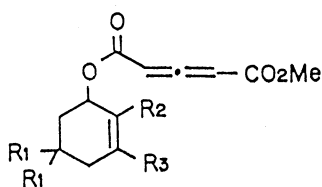
2. 研究方法、計算方法

プログラムとしては目的(1)に関しては既存のMM2', QCFP, BIGSTRN3, MNDOM, MOPACおよびGAUSSIAN82を主として用い、目的(2)に対しては新しく作成した。

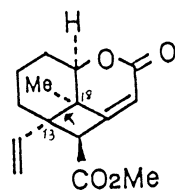
3. 研究成果

(1) 最近注目をあびているC₆₀炭素クラスターに関してC₇₀との熱力学的性質の比較をかねて詳細なAM1計算を行った[1-3]。

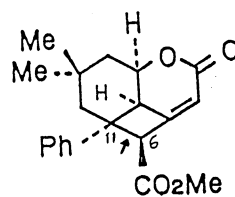
1-Methoxycarbonylallene-3-carboxylic acids 1の熱による珍しい(2+2)型分子内環化反応生成物2、3において前者においてはC13-C18結合が、また後者においてはC6-C11結合が、それぞれ1.596(4)、1.610(3)と以上に長い。2と3はよく似た構造であるにも拘らず四員環内の異なる位置の結合が以上伸長を示すのはそれぞれC13とC11と結合している置換基(ビニルとフェニル)の微妙な平衡回転角の違いによってenhanced through-bond相互作用による結合伸長効果[4]に差が現われたためであることが明らかになった。これは分子内非結合相互作用が原因となって特定の位置のC-C結合長が選択的に大きく変化した最初の例である[5]。



1



2



3

昨年に引き続いてプリズマン合成の基礎となる歪エネルギーに関する計算を続行した[6, 7]、またMM2'用ヘテロ原子及び置換基のパラメータ作成を行なった[8-10]。

(2) Ab initio力場に関しては、力場作成の際に主要な道具となるべきパラメータ最適化プログラムAMPOP2がようやく一応完成した。テストを兼ねてエタン、プロパン、i-およびn-ブタン、シクロペンタン、ネオペンタン、シクロヘキサンの気相電子線回折構造及び赤外振動数を標準値としてMM2類似力場を作成してみたところ、最適化は予想どおりに

進行し、MM2にはば匹敵する構造再現計算能力を持ち、しかも赤外振動数を良く再現することの出来る新しい力場を作ることが出来た [1 1]。この新力場においては1,4-非結合相互作用を他の非結合相互作用こうとは別の関数を与えて扱った。新相互作用項はMM2のねじれポテンシャルにおける一周周期性項の相当し、両者を比べてみると、後者が過小に見積られていた事が明かとなった。分子内力場における局所的な through-bond相互作用がこれまで考えられていたよりも強いことを意味すると考えられ、興味深い。

[1] J. M. Rudzinski, Z. Slanina, M. Togashi, E. Osawa, and T. Iizuka, "Computational Study of Relative Stability of $C_{60}(I_h)$ and $C_{70}(D_{5h})$ Gas-Phase Clusters", Thermochem. Acta **1987**, 125, 155-162.

[2] Z. Slanina, J. M. Rudzinski, and E. Osawa, " $C_{60}(g)$ and $C_{70}(g)$: A Computational Study of Pressure and Temperature Dependence of Their Populations", Carbon **1987**, 25, 747-750.

[3] " $C_{60}(g)$, $C_{70}(g)$ Saturated Carbon Vapour and Increase of Cluster Population with Temperature: A Combined AM1 Quantum Chemical and Statistical-Mechanics Study", Z. Slanina, J. M. Rudzinski, and E. Osawa, Coll. Czech. Chem. Commun. **1987**, 52, 2831-2838.

[4] "Generation of Long Carbon-Carbon Single Bonds in Strained Molecules by Through-Bond Interaction", E. Osawa and K. Kanematsu, in the Series 'Molecular Structures and Energetics', A. Greenberg and J. F. Liebman, Eds., Verlag Chemie International, Inc.; Deerfield Beach, Fl., 1986, Vol. 3, Chapt. 7, p. 329-369.

[5] "Periselective Intramolecular Cycloaddition of Allene-1,3-dicarboxylates. Unusual Structural Features of [2+2] Cycloadducts", M. Yoshida, Y. Hidaka, Y. Nawata, J. M. Rudzinski, E. Osawa, and K. Kanematsu, J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 1232-1238.

[6] "Theoretical and Experimental Study of [2+2]-Photoclosure Approach toward [7]-Prismane Analogs", G. Mehta, S. Padma, E. D. Jemmis, G. Leela, E. Osawa, and D. A. Barbiric, Tetrahedron Lett. in press.

[7] "Structures and Energies of [n]-Prismanes", E. D. Jemmis, J. M. Rudzinski, and E. Osawa, Chem. Express **1988**, 3, 109-112.

[8] "Revised Molecular Mechanics Parameters for Biphenyl", S. Tsuzuki, K. Tanabe, E. Osawa, Y. Nagawa, and H. Nakanishi, J. Mol. Struct. in press.

[9] "Refinement of Molecular Mechanics Parameters - Determination of Parameter for 'Nitro Group' (in Japanese)", K. Tanabe, S. Tsuzuki, T. Uchimaru, and E. Osawa, Chem. Express **1988**, 3, 263-266.

[10] "Tentative Molecular Mechanics Parameters for Amide Group", K. Tanabe, S. Tsuzuki, and E. Osawa, Chem. Express **1987**, 2, 329-332.

[11] "Progress Report on the Construction of an Ab Initio-Based Molecular Mechanics Force Field", E. Osawa, Abstract S-1 for Workshop on Molecular Mechanics and Molecular Dynamics, April 4-8, 1988, Talahassee, Florida.

分 研 施

実 38,495
許 40,000

気相・液相・固相における分子の電子状態の研究

A Study on the Electronic Structures of Molecules
in Vapor, Liquid and Solid Phases.

○今村 詮・齊藤 昊・大作 勝・諫田 克哉・藤 博幸・谷 誠治・鈴木 正人（広島大理）

本プロジェクトは、A) 気相、B) 液相、C) 固相における分子の電子状態をab initio法を用いて計算を行なうもので、分子の構造や物性、反応機構について理論的見地から考察し、経験的事象を理論的根拠へと導くことを目指している。

A) 気相

1. 研究目的・内容

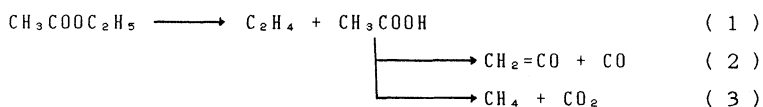
気相における熱分解反応の場合、反応速度を支配するものは、分解経路のポテンシャルエネルギーと遷移状態の構造の複雑さである。これに対し、化学反応を経て生じた分子の場合、分解する過程で過剰のエネルギーを持つと共に、その過程の遷移状態の構造が、次の反応の遷移状態に影響を与えることも考えられるため、通常の場合とは、異なった挙動を示すことが期待される。実際、いくつかのエステルについて、我々の衝撃波管を用いた実験から、第二ステップの反応が加速され、分解経路の選択性にも変化が生じることが確かめられた。そこで、本研究では、これらの実験結果を分子軌道計算から、考察してみた。

2. 研究方法・計算方法

ab initio計算は、分子研ライブラリープログラムのGaussian82を用い、RHF法で行なった。構造最適化には、エネルギー勾配法を用い、種々の基底関数でエネルギーを推測すると共に、Moller-Plesset摂動法(MP法)により、電子相関の効果を取り入れた。

3. 研究成果

ここでは、酢酸エチルの場合について述べる。このエステルは、以下の経路で分解し、



酢酸を生成する。また、酢酸は、以前の実験結果から、反応(2)の脱水経路、及び反応(3)の脱炭酸経路の競争反応で分解し、両経路の速度定数は、ほぼ等しいことがわかっている。そこで、酢酸自身を分解させた場合と酢酸エチルの分解から生成した酢酸の場合とで、何等かの違いがみられないか、実験を行なった。その結果、酢酸エチルから生成した酢酸の分解速度定数は、酢酸自身の場合に比べて低圧側で大きくなる傾向を示し、エステルから生じた励起酢酸分子の緩和が低圧ほど遅く励起したまま次の反応に入ることを示している。また、酢酸エチルの場合には、脱水経路(2)の割合が、増加する結果が得られた。この実験事実を説明するため、経路(2)、(3)の遷移状態の構造を求めた(Fig.1)。脱水経路(2)については(TS-2)、4-31Gで C_s 対称、3-21Gでは、対称性を持たない結果となった。(この反応については、Ruelleも計算している。しかし、彼の求めた構造は、虚数振動数が2個あり、真の遷移状態に対応していないように思われる。)基底関数と方法の違いにより、相対的なエネルギー差は、異なっている(Table 1)。しかし、前指数因子は、脱水経路(2)について $10^{14} \cdot 2^4 \text{s}^{-1}$ (3-21G)、 $10^{14} \cdot 0.9^7 \text{s}^{-1}$ (4-31G)で、脱炭

酸経路(3)では、 $10^{14.12} \text{s}^{-1}$ (3-21G)、 $10^{14.00} \text{s}^{-1}$ (4-31G)となり、両経路の差違は極めて小さく、酢酸の熱分解実験において経路(2)と(3)が、ほとんど等しい速度定数を与えることを支持している。また、酢酸エチルの場合には、経路(2)の割合が増加するが、これは、各経路の遷移状態構造から、次のように説明できる。酢酸エチルの分解の遷移状態の計算結果は、まだ得られていないが、Fig.1のTS-1のような構造をとると思われる。これによると、エステルのカルボニル酸素は、酢酸の水酸基に変化する。すなわち、C=O結合が最初の遷移状態(TS-1)を越えるとき、二重結合から単結合へと距離が長くなり、経路(2)の遷移状態構造(TS-2)を取り易くする。一方、TS-1の構造からは、経路(3)のC-C結合を特に励起することは、考えられない。したがって、酢酸エチルの分解で生じる酢酸は、経路(2)の反応に進み易いことが予想され、実験結果と一致している。

また、ギ酸メチルやギ酸エチルについても同様の実験及び計算を行なっており、実験データとab initio計算を組み合わせることによって、有力な知見を得ている。

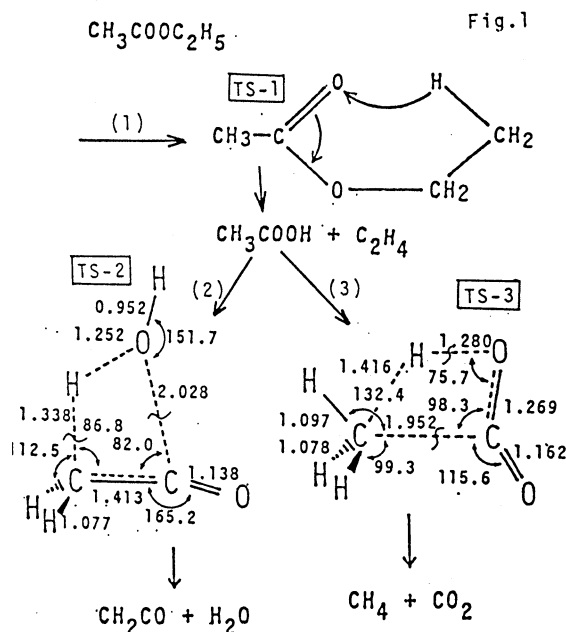


Table.1 Total Energies (in hartrees) and relative energies (in kcal mol⁻¹) for the hydration TS-2 and the decarboxilation, TS-3

| method | Acetic acid | TS-2 | TS-3 |
|--------------------------|--------------------|--|--|
| HF/3-21G | -226.5342 (0.0) | -226.3926 (88.9) | -226.3692 (103.6) |
| MP2/3-21G ^a | -226.9598 (0.0) | -226.8374 (76.8) | -226.8324 (79.9) |
| HF/4-31G | -227.4703 (0.0) | -227.3229 (92.55) | -227.2921 (111.9) |
| MP2/4-31G ^b | -227.9032 (0.0) | -227.7784 (78.3) | -227.7654 (86.5) |
| MP2/6-31G ^{**a} | -228.4520 (0.0) | -228.3144 (86.4) | -228.3229 (81.0) |
| MP2/6-31G ^{**b} | -228.4510 (0.0) | -228.3126 (88.4) | -228.3270 (77.9) |

^aAt HF/3-21G optimized geometries. ^bAt HF/4-31G optimized geometries.

B) 液相

1. 研究目的・内容

化学進化の段階にある原始生命体あるいは化学反応系は、現在の生体系の中に見受けられる反応に比べ非常に単純な構造をもっていたであろう。しかし、それらの単純な反応は、生命の起源を考える上で基本的なステップであったと考えられる。これらの反応は、その単純さゆえに化学反応としてとらえやすく、化学進化の問題は分子軌道法の応用が期待される分野であろう。筆者らは、このような観点から、核酸複製系における金属イオンの選択の問題をとりあげてみた。

現在知られている多くの核酸複製酵素、例えばDNAポリメラーゼやRNAポリメラーゼ、ま

た逆転写酵素などは、亜鉛イオン含有酵素であることが知られている。また、無酵素条件下における核酸重合実験によって、亜鉛イオンは化学進化の非常に初期の段階から核酸複製系に密接な関係があったことが示唆されている。核酸複製酵素中では、亜鉛イオンはプライマー鎖末端の3'水酸基に結合しており、その脱水素化を促進していると考えられている。原始海中には、多くの金属が含まれていたと考えられているが、その中から亜鉛イオンが核酸複製系によって選択されたのは歴史的偶然によるものだったのか、それともなんらかの必然的要因が作用したのであろうか。この問題について次のような計算を行った。

2. 研究方法・計算方法

核酸全構造を考慮したab initio計算を行なうことは不可能であるので、直接金属イオンの作用を受ける部分として3'水酸基の領域をメタノールでモデル化し、このモデル分子の酸素に亜鉛イオン (Zn^{2+}) を結合させ、その電子状態を計算した。また、比較のため、生体内に多く見受けられる Ca^{2+} や Mg^{2+} を結合させて、その電子状態を計算した。なお、使用したプログラムはGAMESS, baseはminil, また金属イオンには、Hay, WadtのECPを用い、各モデル分子の構造について最適化を行なった(結合能に関するモデル分子については、Table 2、脱水素化に関しては、Table 4 参照)。

3. 研究成果

金属イオン選択の要因としては、その金属イオンの3'水酸基への結合の効率と3'水酸基からの脱水素化の効率の2点が考えられるので、前者については、各金属イオンの結合エネルギー及び金属イオンと酸素間のoverlap populationによって、また後者は、モデル分子の水酸基の水素と酸素間のoverlap populationおよび水素の正電荷の増加によって評価した。結合能に関する計算のモデル分子はFig. 2に示されているが、Mが金属イオンを表わしており、modell, 2, 3のそれぞれにおいて、Mは Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} である。計算結果は、Table 3に示されている。また、脱水素化の効率に関するモデル分子もFig. 3に示されている。この時、水素受容体のモデル分子としてアンモニア分子を加えた。modell, 2において、Mは Zn^{2+} , Mg^{2+} であり、modell3は、金属イオンが結合していない場合を表わしている。これら計算結果はTable 5に示されている。

Table 3に示されているように、結合能に関しては比較した3種の金属イオンの中で、 Zn^{2+} が最も有効に働き得ること、また Ca^{2+} は最も水酸基に結合しにくいことがわかる。そこで Zn^{2+} と Mg^{2+} を取り上げ、Fig. 3に示すモデル分子を用いて脱水素化の効率が調べられた。その結果 (Table 5) は、 Mg^{2+} よりも Zn^{2+} のほうが脱水素化を促進しやすいことを示唆している。これらのことから化学進化の段階における核酸複製系による亜鉛イオンの選択はある程度必然的要因、すなわち3'水酸基への結合能及びそこから脱水素化の効率に支配されてなされたものと推測される。

Fig. 2

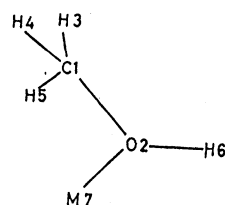


Fig. 3

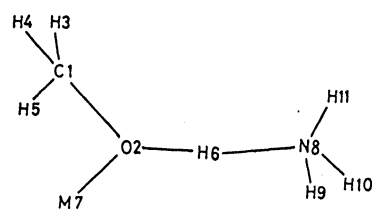


Table 2

| | model 1 | model 2 | model 3 | model 4 |
|------------------|------------|------------|------------|------------|
| a) bond length | | | | |
| C1 - O2 | 1.58344 | 1.55096 | 1.52431 | 1.50383 |
| H3 - C1 | 1.16148 | 1.15944 | 1.15511 | 1.14647 |
| H4 - C1 | 1.16148 | 1.15944 | 1.15511 | 1.14647 |
| H5 - C1 | 1.15125 | 1.14879 | 1.14678 | 1.14377 |
| H6 - O2 | 1.01813 | 1.01443 | 1.01049 | 1.01178 |
| M7 - O2 | 1.87501 | 1.89385 | 2.26220 | - |
| b) bond angle | | | | |
| H3-C1-O2 | 107.3356 | 108.2692 | 110.2528 | 111.8229 |
| H4-C1-O2 | 107.3356 | 108.2692 | 110.2528 | 111.8229 |
| H5-C1-O2 | 108.6552 | 108.8346 | 109.5898 | 108.8553 |
| C1-O2-H6 | 106.4696 | 105.3676 | 104.4390 | 105.9399 |
| M7-O2-C1 | 128.5882 | 127.4260 | 125.0790 | - |
| c) torsion angle | | | | |
| H3-C1-O2-H6 | -59.9889 | -60.1329 | -60.3461 | -61.4433 |
| H4-C1-O2-H6 | 59.9889 | 60.1329 | 60.3461 | 61.4433 |
| H5-C1-O2-H6 | 180.0 | 180.0 | 180.0 | 180.0 |
| M7-O2-C1-H5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | - |
| d) total energy | -177.06144 | -114.41118 | -149.94509 | -114.24538 |

Table 3

| | model 1 | model 2 | model 3 |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|
| overlap population between M7 and O2 | 0.15752 | 0.13488 | 0.00706 |
| binding energy | -0.18067 | -0.16578 | -0.08907 |

Table 5

| | model 1 | model 2 | model 3 |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|
| overlap population between O2 and H6 | 0.10549 | 0.16934 | 0.28286 |
| charge on hydrogen | +0.44697 | +0.45167 | +0.36612 |

Table 4

| | model 1 | model 2 | model 3 |
|------------------|------------|------------|------------|
| a) bond length | | | |
| C1 - O2 | 1.52217 | 1.51669 | 1.49751 |
| H3 - C1 | 1.15347 | 1.15225 | 1.14563 |
| H4 - C1 | 1.15347 | 1.15225 | 1.14563 |
| H5 - C1 | 1.14453 | 1.14406 | 1.14262 |
| H6 - O2 | 1.36643 | 1.21389 | 1.02427 |
| M7 - O2 | 1.82523 | 1.85018 | - |
| H6 - N8 | 1.20257 | 1.31541 | 1.86547 |
| N8 - H9 | 1.07378 | 1.06677 | 1.05237 |
| N8 - H10 | 1.07378 | 1.06677 | 1.05237 |
| N8 - H11 | 1.07363 | 1.06818 | 1.05237 |
| b) bond angle | | | |
| H3-C1-O2 | 108.9907 | 109.5986 | 112.3318 |
| H4-C1-O2 | 108.9907 | 109.5986 | 112.3318 |
| H5-C1-O2 | 112.9596 | 112.2419 | 107.4638 |
| C1-O2-H6 | 104.1925 | 103.9370 | 105.9880 |
| M7-O2-C1 | 121.1988 | 121.4877 | - |
| O2-H6-N8 | 175.9745 | 176.8914 | 178.7588 |
| H9-N8-H6 | 112.0810 | 112.8655 | 108.5063 |
| H10-N8-H6 | 112.0810 | 112.8655 | 108.5063 |
| H11-N8-H6 | 110.7295 | 111.0217 | 114.3043 |
| c) torsion angle | | | |
| H3-C1-O2-H6 | -60.1978 | -60.1110 | -61.1928 |
| H4-C1-O2-H6 | 60.1978 | 60.1110 | 61.1928 |
| H5-C1-O2-H6 | 180.0 | 180.0 | 180.0 |
| M7-O2-C1-H5 | 0.0 | 0.0 | - |
| C1-O2-H6-N8 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| H9-N8-H6-O2 | 119.3737 | 119.3221 | 121.2166 |
| H10-N8-H6-O2 | -119.3737 | -119.3221 | -121.2166 |
| H11-N8-H6-O2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| d) total energy | -232.95118 | -170.28734 | -170.05522 |

(Bond lengths in angstroms, bond and dihedral angles in degrees, energies in au)

C) 固相

固相の分子、特に高分子の電子状態を強い結合の近似と ab initio 法を結び付けて計算を行なった。さらに、高分子のエネルギー帯構造と分子構造との関連について Through-Space/Bond 相互作用の概念を用いて解析し、ポリアセチレンやポリフルオロアセチレンに適用して、興味ある結果を得ている。

A) B) C) 4. 発表・出版実績または予定

- 今村、青木 Int. J. Quantum Chem. S21, 137 (1987)
 今村、青木 Synthetic Metals 17, 135 (1987)
 谷、今村、諫田 J. Biol. Phys. 15, 17 (1987)
 角本、後河内、斉藤、今村 J. Phys. Chem. 91, 183 (1987)
 角本、斉藤、今村 J. Phys. Chem. 91, 2366 (1987)
 藤、今村、諫田 FEBS Lett. 219, 279 (1987)
 青木、今村、佐々木 Bull. Chem. Soc. Jpn 61, 1063 (1988)
 青木、今村、諸熊 J. Chem. Phys. 印刷中
 斉藤、榎下、角本、佐々木、今村 J. Phys. Chem. 印刷中
 鈴木、今村 Int. J. Quantum Chem. 投稿中
 青木、今村、諸熊 Theoret. Chim. Acta 投稿中
 藤、諫田、今村 J. Theor. Biol. 投稿中
 藤、諫田、今村 日本生物物理学会、62年 11月 徳島
 斉藤、佐々木、下藤、芳信、今村 第4回 化学反応討論会、63年 6月 長岡 など

| | |
|---|--------|
| 分 | CL6 施 |
| 実 | 21,505 |
| 許 | 30,800 |

寺倉清之（東大物性研）、石田浩（東大物性研）、朴崎宅（東大物性研）、
滝沢聡（東大物性研）

1. 研究目的・内容

密度汎関数法における局所密度近似（LDA）を基礎とし、バンド計算によって種々の系の物性の微視的理解を得ることが我々のグループの研究目的である。62年度の主要な研究内容は前年度からの継続・発展として、

- 1) 貴金属-遷移金属間合金の相安定性の電子論（滝沢、寺倉）
 - 2) 金属表面でのアルカリ吸着系の電子論（石田、寺倉）
- であるが、緊急課題として
- 3) 酸化物高温超伝導体の電子論（朴、寺倉）

が加わった。

2. 研究方法・計算方法

LDAによるバンド計算を行い、固有エネルギー分布、電子密度分布、全エネルギーなどから系の特徴を抽出する。具体的な計算方法は上に挙げた各課題毎に1) Augmented Spherical Wave (ASW)法、2) 擬ポテンシャル法+平面波展開、3) Full-potential Linear Augmented Plane Wave (FLAPW)法を用いた。

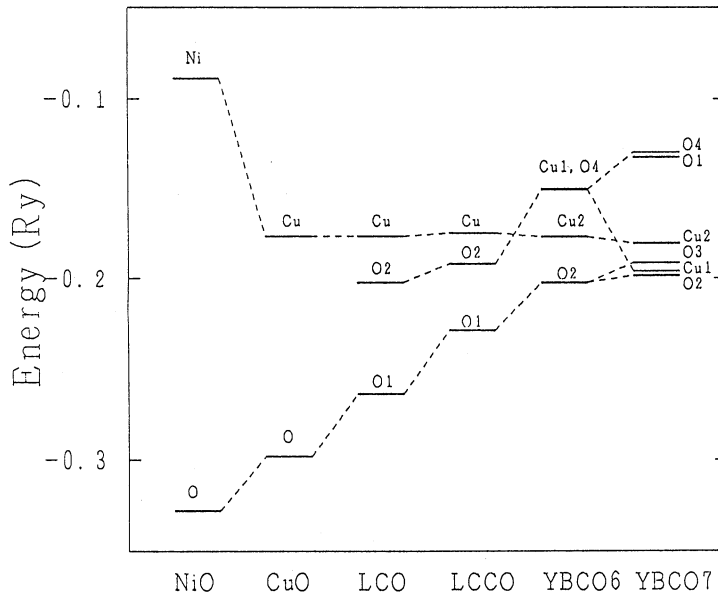
3. 研究成果

上述の研究課題のそれぞれについて、成果の要点を記しておく。

1) 9種類のAB合金（ただし、AとしてはNi, Pd, Ptの一つ、BとしてはCu, Ag, Auの一つ）の相安定性を調べた。これらの合金はCuPdがCsCl型になることを除けば、基本的にはfcc格子の上での原子の配列の問題と考えられる。与えられたA, Bの組に対して、単体金属A, Bの他にL1₂のA₃B, AB₃およびL1₀のAB秩序合金を仮定し、かつ一つの系に対して5つの異なった格子定数に対してバンド計算による全エネルギー計算を行う。その結果からAB合金の生成熱を求め、析出型、秩序合金型、無秩序合金型のいずれになるかを調べた。また、生成熱の中身を弾性エネルギーと化学エネルギーに分離した。計算結果は、存在する実験データをよく再現すると共に、実験データの不十分な部分に対して興味深い知見を与えてくれた。

2) 昨年度に引き続き、下地金属をジュリウムで近似した計算を精密化すると共に、より現実的な系としてAlを下地としてNaを吸着させた系について、被覆率を変えた詳細な電子状態計算を行った。アルカリ吸着に対する従来の描像は、被覆率の小さい時はアルカリ原子の電子は下地に移動しており、被覆率の増大と共に戻ってくるというものであった。我々の計算結果はこの描像が不完全であり、アルカリ原子の荷電状態は被覆率に殆ど依らないことを示唆している。電子状態計算の詳しい解析を基にして、仕事関数の被覆率依存性を説明する新しい解釈を提案した。

3) 酸化物高温超伝導体が電子相関の強い系に属することを示唆するいくつかの実験データが集積し、LDAによバンド計算には限界があると考えられるようになった。しかしながら、関連の物質を系統的に調べることにより個々の系の特徴を抽出することは意義のあることと思われる。我々は、NiO, CuO, La_2CuO_4 (LCO), $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ (LCCO), $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO y , $y=6,7$)の6種類の系を扱った。計算結果の一部として、Ni又はCuのdバンドの重心と、酸素のpバンドの重心を各系について計算したものを図に示す。(原子の名前の付け方については下記の文献5)の寺倉、朴、小口による解説記事を参照のこと。)拡張されたハバード・モデルについての解析から、p-dエネルギー分離の大きさがクーパー対の安定化を支配することが示されている。また、このエネルギーダイアグラムは光学的実験の解釈にも有用である。



4. 発表・出版実績または予定

- 1) 石田、寺倉：Phys. Rev. B 36 (1987) 4510. 2) 毛利、寺倉、小口、渡辺：Acta metall. 36 (1988) 547. 3) 朴、寺倉、小口、柳瀬、池田：to be published in J. Phys. Soc. Jpn.. 4) 滝沢、寺倉、毛利：to be published in Phys. Rev. B.
 5) 寺倉、朴、小口：固体物理 22巻 (1987) 761.

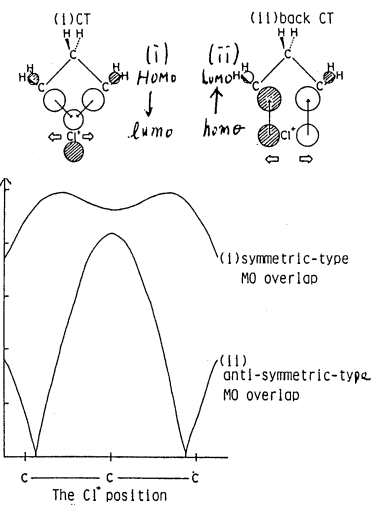
分 05 施
 実 21,134
 許 21,200

有機化学反応における反対称性軌道相互作用 The anti-symmetric orbital interaction in organic reactions.

山 辺 信 一 (奈良教育大学)

1. 研究目的, 内容

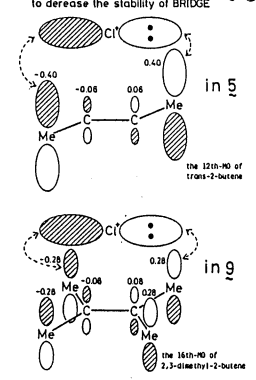
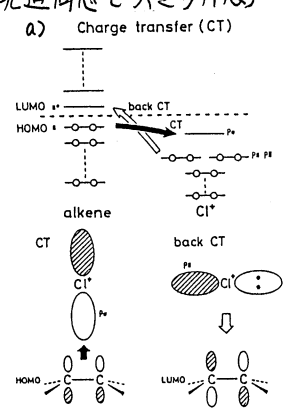
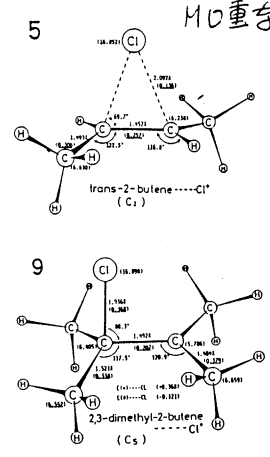
有機反応で, 2つの分子間のHOMO-LUMO相互作用が反応経路を決めることはよく知られている。通常, 一方向きの電荷移動(CT)がsymmetricな型であれば, もう一方の逆CTはanti-symmetricな型となる。結合生成の観点からは, 逆CTの方が重要である。例えば, 右図のシクロヘキサジエン(C₆H₆)に塩素陽イオンCl⁺が付加したC_{2v}型4員環構造において, (i)の対称的なMO重なりを通して起るCTは, Cl⁺の横断れに伴う変化が小さい。他方, (ii)の反対称MO重なりでの逆CTはCl⁺変位につき顕著な変化を示す。2本のC-Cl結合を協奏的に生成させるためには, (ii)のような軌道相互作用が用いられるべきである。この相互作用がどのように, 反応経路や中間体の構造を左右するかを分子軌道計算で調べた。



2. 研究方法, 計算方法

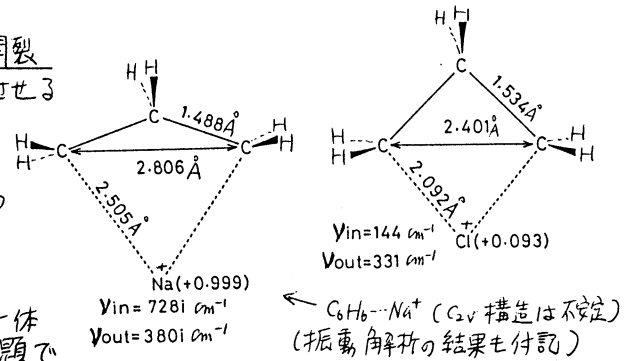
GAUSSIAN 82のプログラムを用い, 3-21G基底で計算, 左に(3-2)はMIDI-1基底。

3. 研究成果 (3-1) オレフィンの塩素陽イオン付加体の構造。ラジカル捕捉剤を添加し, 暗室でオレフィンに塩素分子を付加させると, 親電子の反応が起る。中間体の陽イオン付加物の構造がアルキルの差で変化することを見出した。特に, 左下図のcが橋かけ構造であるのに対し, aは古典的OPEN構造である相違が注目される。この場合, 下図のCTはaとcの差異を与える要旨ではなく, b)の交換斥力の大小が重要である。反対称型MO重なりが被占軌道同志で大きければ, 中間体の橋かけ構造を不安定にしよう。

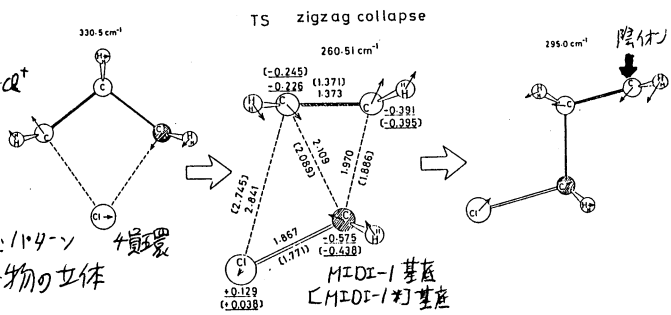


③-2) ツクロロロリン環の親電子の開裂

ツクロロロリンに臭素分子を付加させると、予想に反するツクロロ炭化水素が生成する。threoでなく、erythro体が90% (>85%)できる。この親電子付加の機構は長い間、不明であった。右端図のような4員環中間体が介在することは予想されていたが、それが何故 erythro体生成という立体化学につながるか問題であった。冒頭でも触れた、反対称型MO重なり由来する逆CTの有($C_2H_5 \cdots Na^+$)、無($C_2H_5 \cdots Na^+$)が中間体の安定性、不安定性を支配していることを、まず確認した。他の $C_2H_5 \cdots X^+$ でもこの基準の正当性が認められた。

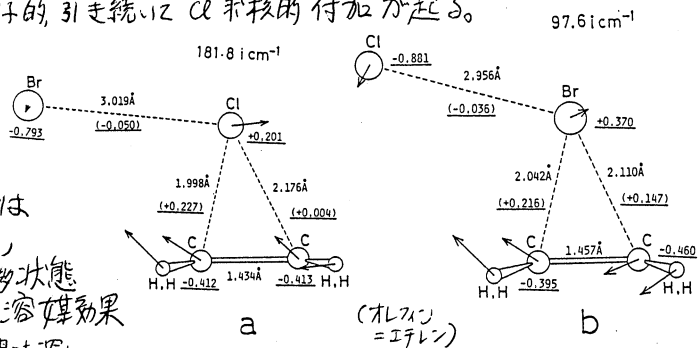


次に本命の陰イオン付加での立体化学。右図のようなツクロロロリン- Cl^+ の異性化の遷移状態(TS)は約20kcal/moleの活性化エネルギーを持つことが判明した。すなわち、熱的に容易に起る、全く新しい反転1,4- π 4員環である。このzigzag機構で生成物の立体化学が合理的に説明できる。



③-3) 臭素塩素化の機構

$Br-Cl$ 分子がイオニックにオレフィンに付加する反応がある。選択的に、 Br^+ 親電子的、引き続いで Cl^- 求核的付加が起る。勿論、 $Br-Cl$ の LUMO が Br 上に大きな成分を持つところが選択性的原因であるが、(Br^+ , Cl^-) としての付加が原理的に起るかどうかは不明であった。右図の如く、2通りの親電子付加の遷移状態が求まった。これらのTSも溶媒効果無しで分析しているのが興味深い。活性化エネルギーは b より a の方が約27kcal/mole 大きい。この差より、オレフィンの種類に依るが、 Br^+ Cl^- の付加が選択的に起るであろうと言える。



活性化エネルギーは b より a の方が約27kcal/mole 大きい。この差より、オレフィンの種類に依るが、 Br^+ Cl^- の付加が選択的に起るであろうと言える。

出版実績、予定

1. 平岡, 滝本, 山辺, Bull. Chem. Soc. JAPAN, 60, 2727 (1987).
2. 平岡, 水瀬, 山辺, J. Phys. Chem., 91, 5274 (1987).
3. 平岡, 水瀬, 山辺, J. Chem. Phys., 89, 3647 (1987).
4. 平岡, 滝本, 山辺, J. Amer. Chem. Soc., 109, 7346 (1987).
5. 松村, 山辺, 藤岡, 柳沢, 藤村, Phys. Rev. B, 31, 6145 (1985).
6. 平岡, 水瀬, 山辺, J. Phys. Chem., 印刷中.
7. 山辺, 渡船, 垣田, Chem. Commun. (JCS), 印刷中.
8. 渡船, 山辺, J. Amer. Chem. Soc., 印刷中.
9. 山辺, 辻, 平尾, Chem. Phys. Letters, 印刷中.
10. 平岡, 水瀬, 山辺, Chem. Phys. Letters, 印刷中.

分 007 施

実 56,830
許 57,600

興味ある性質を持つ分子および反応系の理論的研究

Theoretical Study of Chemically Interesting Molecular Systems

○水 頼茂、工藤貴子、中野真理、鞍掛稔也（横浜国大教育）

1. 研究目的、内容

有機化学において中心的な役割をなしている炭素化合物に匹敵する、あるいはそれ以上の物性と機能を持つ物質の理論的構築を目的とする。このために、炭素と同族のケイ素、ゲルマニウム、スズおよびリン化合物に特に注目した。

2. 計算方法

ab initio分子軌道計算は、3-21Gおよび6-31G*基底関数を主に用いて実行した。必要に応じて、さらに大きな基底関数を用いた。電子相関の効果はMPおよびCI法により計算した。使用したプログラムはGAUSSIAN82とMELDである。

3. 研究成果

(a) 芳香族ケイ素化合物

ベンゼンの炭素をケイ素で順次置換していくと、芳香族性がどのように変化するかを明らかにした。その結果、図1に示すように、ケイ素で交互に三置換したものは、ベンゼンよりも大きい芳香族性を持つことを、

見出した。ベンゼンの炭素骨格をすべてケイ素で置換したヘキサシラベンゼンは、ベンゼンの約半分の芳香族安定化エネルギーを持つ。図2に示すように、ヘキサシラベンゼンの興味ある性質は、その原子価異性体であるヘキサシラデューベンゼン、ヘキサシラベンズバレン、ヘキサシラプリズマン等とのエネルギー差が数kcal/mol程度と非常に小さく、対応する炭素化合物では非常に不安定な正三角柱構造のヘキサシラプリズマンが最も安定になることである。これは、ケイ素には不飽和結合よりも飽和結合を形成しようとする強い傾向と、比較的low歪みの多面体化合物を形成することができる性質があるからである。

(b) ケイ素の多面体化合物

我々は先に、四員環を数多く含む多面体化合物程、ケイ素化合物は炭素化合物よりも大きく低歪みになることを

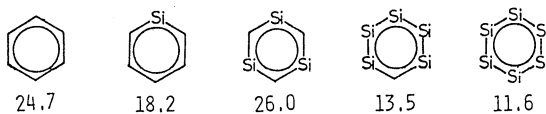


図1 芳香族安定化エネルギー (kcal/mol)

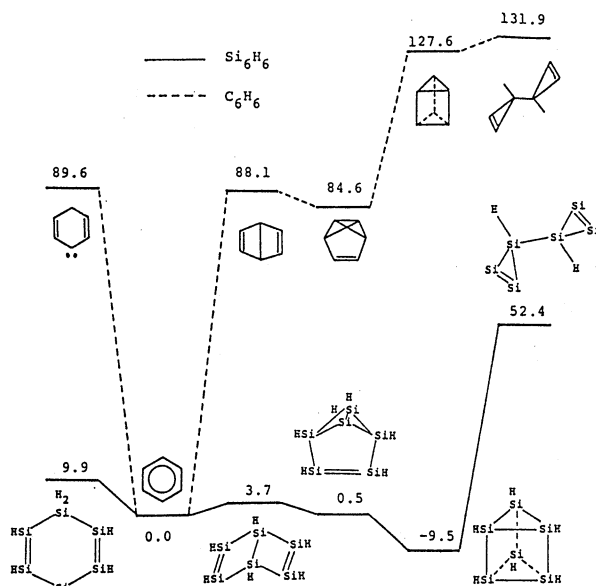


図2 Si₄H₈原子価異性体とC₆H₆原子価異性体の相対エネルギー (kcal/mol)

指摘した。今回は、三員環のみからなる環状化合物の特性を明らかにした。その結果、三員環のみからなるケイ素環状化合物は、強い "bond stretch isomerism" を示すことを見出した。従来の予想とは異なり、正四面体のテトラシラテトラヘドラン (1) はエネルギー極小点に対応せず、エネルギー障壁なしに図3に示す遷移状態 (2) を經由してテトララジカル (3) に分解することを提案した。

(c) 含ゲルマニウム環状化合物

ケイ素の場合と同様に、ゲルマニウムを骨格に持つ三員環のみからなる環状化合物は "bond stretch isomerism" を示すが、四員環を導入することにより低歪み化合物を設計できることを指摘した。

(d) 異常な構造を持つケイ素、ゲルマニウム化合物

通常の場合では説明が困難な程異常に短い橋頭位間及び非結合原子間距離を持つケイ素、ゲルマニウム環状化合物の理論設計を行い、これらの異常な結合を π -complexモデルを用いて一般的に説明した。

(e) 含 Si、Ge、Sn 四面体構造種カチオンの Jahn-Teller 変形

ポテンシャルエネルギー面上の定常点の相対安定性と速度論的安定性を明らかにした。また、これらの安定性に対する置換基の電子論的役割を検討した。

(f) HOSO_2 と HOSO_2 ラジカルの理論的同一

4. 発表、出版実績

- 工藤、永瀬、分子構造総合討論会、1987年10月金沢
- 中野、永瀬、分子構造総合討論会、1987年10月金沢
- 永瀬、工藤、中野、分子構造総合討論会、1987年10月金沢
- 工藤、永瀬、Organometallics, 6, 1586 (1987)
- 永瀬、工藤、Organometallics, 6, 2456 (1987)
- 永瀬、橋本、秋元、J. Phys. Chem., 92, 641 (1988)
- 永瀬、工藤、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 54 (1988)
- 山高、永瀬、J. Org. Chem., 印刷中
- 工藤、永瀬、Chem. Phys. Lett., 印刷中
- 工藤、永瀬、Chem. Phys., 印刷中
- 永瀬、工藤、鞍掛、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 印刷中
- 永瀬、中野、Angew. Chem., 印刷中
- 永瀬、中野、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 印刷中
- 赤坂、永瀬、矢部、安藤、J. Am. Chem. Soc., 投稿中
- 永瀬、工藤、Organometallics, 印刷中

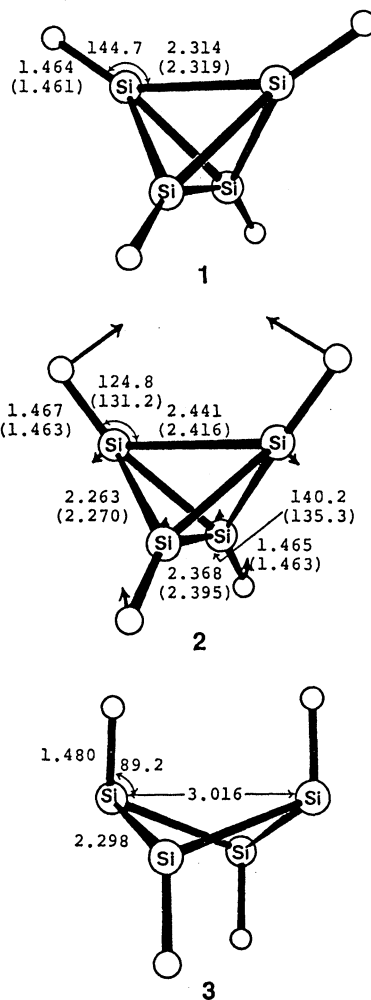


図3 テトラシラテトラヘドランの分解

| | |
|----------|--------|
| 分 CP の 施 | |
| 実 | 4,986 |
| 許 | 10,800 |

分子振動状態に関する理論計算プログラムの改良とその応用

Improvement of ab initio MO program for the study on
molecular vibration and its applications

○平川暁子, 板井昭子, 浜田嘉昭, 西村善文 (東大・薬)

1. 研究目的・内容

近年、振動分光法により実験的に得られる諸量を、非経験的分子軌道法計算(主にHF SCF法)により理論的に求め、実験値と比較する研究が数多く行われている。それらの研究はまず、スペクトルの帰属や解釈の妥当性に対する確認と修正、次に未検出スペクトルの予測と再実験による検出、および新物質の同定などの目的において成果を収めることができた。さらに、こうした研究の蓄積によって、分子の種類、観測量の種類に対する各種理論計算法や基底関数の適用限界や補正法などが具体的に明らかにになりつつある。このような着実な進歩のもとに、分子振動研究への非経験的分子軌道法計算の活用はますます盛んになると思われるが、こうした手法をさらに一般化し有効利用するためには周辺プログラムの開発や応用例の積み重ねによる経験的知見の獲得が必要であると思われる。本プロジェクトでは分子軌道法計算の直接結果をそのままに処理して分子振動に関する情報を得たり、分子振動を解析して視覚的に把握しやすいように図形化するなど、振動分光学研究に必要な、使いやすい計算機プログラムを整備することを目的としている。

2. 進展状況

2-1) 4-31G基底の *ab initio* 計算に対応した分子軌道図の表示

STO3G基底の *ab initio* 計算に対応して各準位の分子軌道の空間的広がり(形と符号も)及び電子密度分布をプロッターに出力するためのプログラムPSI/クク(Jorgensonら)を改造して、4-31G基底の計算結果を用いて同様の図が書けるようにした。また、分子を見る方向を自由に変えたり、他軌道あるいは他分子の対応する軌道との比較が会話的に容易に行えるように、カラー三次元コンピュータ・グラフィック・ディスプレイ上に表示できるようなプログラムを開発した。新プログラムはSTO3G, 4-31G いずれの基底の *ab initio* 計算結果にも対応できるようにになっている。

2-2) 振動による分子軌道および電荷分布の変化量の表示

上記プログラムの機能を一部利用して、2つの異なる状態(例えば、伸縮振動における典型的な原子位置)間における分子軌道の形や広がり、電子密度の変化が、空間的に理解しやすいように表示することを可能にした。

2-3) 基準振動形の三次元グラフィックス表示

分子軌道計算の直接結果である $L \times$ マトリックスを入力データとして、実測値を再現できる力の定数を得ることができる基準振動解析プログラムを開発した。内部座標系に変換した F_s マトリックスに対し、最小二乗法によるスケールングを行うことにより力の定数が得られるが、この時、振動モードの識別はPEM(ポテンシャル・エネルギー・ディストリビューション)解析の結果を用いて行い、PEM値が一義的に決定できる階層関係を保つようにプログラム内で判断できるようにしている。次にこのプログラムの出力

である $L\alpha$ マトリックスをもとにして、各基準振動における各原子の動き（運動の方向とその大きさ）を各原子からの矢印をもって表現し、三次元コンピュータ・グラフィックス画面上に描けるプログラムを開発した。また、本プログラムは基準振動形の表示に限らず、次々に入力される多数の座標と運動ベクトルを表示できるので、一般の分子運動を長い時間スケールでシミュレートするために最近よく行われている、ニュートン力学と経験的ポテンシャル・エネルギー計算を組み合わせた分子動力学計算（モレキュラー・ダイナミックス）の結果を表示することができる。

2-4) 高振動エネルギー・レベルの計算

分子の結合方向に沿った変位や結合角のみを変形する座標（曲線座標）に沿った調和あるいは高次の非調和定数は分子軌道計算プログラムで容易に計算できるので、これらの定数をテンソル変換した後、基準座標系（直線座標）の定数に変換し、実測値に対応する基本振動やさらに高い結合音、倍音レベルを計算できるプログラムを作成した。

3. 今後の方針

上記のプログラムはまだ単体として個別に機能しており、使い易くするためには適宜に統合してやる必要がある。また、分子軌道計算で出力される情報を、振動分光研究にさらに役立てていくために必要な周辺プログラムは依然として多く残されている。例えば赤外線吸収強度やラマン効果の大きさ、振動励起状態を定量性良く計算するプログラムが必要で、今後それらの開発を行っていく予定である。

4. 発表・出版実績または予定

- Y. Amatatsu, Y. Hamada and M. Tsuboi: *J. Mol. Spectrosc.* **123**, 476-485 (1987). Pyrolysis of Amines: Infrared Spectrum of *N*-Methylketenimine
- N. Sato, Y. Hamada and M. Tsuboi: *Spectrochim. Acta* **43A** 943-954 (1987). Vibrational and Conformational Analysis of *n*-Propylamine by means of Infrared Spectroscopy and *ab initio* MO calculation.
- Y. Hamada, N. Sato and M. Tsuboi: *J. Mol. Spectrosc.* **124** 172-178 (1987). Amino Wagging and Torsion Vibrations of Vinylamine
- T. Ohwada, A. Itai, T. Ohta and K. Shudo: *J. Am. Chem. Soc.* **109** 7036-7041 (1987). Nitroethylene Yields *N,N*-Dihydroxyiminium Methylum Dication in Trifluoromethanesulfonic Acid. Dications Stabilized by γ Delocalization.
- Y. Teriumi, A. Itai, M. Kagechika and K. Shudo: 投稿準備中
アニリン酸アミド誘導体におけるアミド結合のコンホメーション。

分CQI施
実 4,848
許 13,200

吸着分子の分子振動解析

Molecular Vibrational Analysis of Adsorbates

伊藤正時, 高橋真知子, 古川裕高, 北村居男, 松田誠司, 塩川恵一, 大場茂, 高澤滋幸 (廣応大理工)

1. 近年、赤外・ラマン分光法により、種々の表面への吸着分子の状態を調べることが可能になって来た。吸着分子や溶媒取分子の分子内振動は、分子間相互作用により、その振動数が変化する。その変化の起因するところを調べることにより吸着に関する情報を得ることができ、その分子振動の正確な解釈を求めめるために、比較的簡単な分子と、吸着モデル分子を取り上げ、非経験的分子振動計算を行った。吸着状態と振動数変化の関係を調べ最適な分子としてピリジンを用い、モデル分子には、ピリジニウムイオン、ピリジン水和物を選んだ。非経験的分子軌道法により求めた最適化構造の各々の分子の基準振動数を決定し、実験値と比較検討し、吸着構造を推定することと最終目的とする。

2. ピリジン程度の大きさの分子においても、適当なスケール因子を導入することにより、4-31Gレベルの計算で実験振動数を再現できることが知られている。そこで、基底関数として、4-31GおよびSTO-3Gを採用し、GAMESSプログラムにより、分子構造の最適化を行った。得られた最適化構造を基に、GAUSSIAN 82を用いて、分子の基準振動数を求めた。ピリジン、ピリジニウムイオン(PyH^+)、ピリジン塩酸塩($PyHCl$)にはそれぞれ27個、30個、33個の基準振動モードがある。波数シフトを議論するにあたり、 PyH^+ と $PyHCl$ の基準振動とピリジンのものと対応付けが必要がある。そのため、GAUSSIAN 82の出力である成分表示された振動ベクトルを、パーソナルコンピュータ(PC-9800km2)を用いてグラフィック表示するプログラムを開発した。各々の基準モードを直接比較することにより、異なる分子間の振動数変化を調べることが可能となる。

3. 図1に、4-31G基底関数を用いて得られたピリジン、 PyH^+ 、 $PyHCl$ の最適化構造を示す。ピリジンに関しては、マイクログラフ分光法から決定された構造をよく再現している。 PyH^+ と $PyHCl$ の最適化構造においては、結合距離に相違がみられる。N-C結合は PyH^+ ではPyより長く、対イオンまで考慮した $PyHCl$ では短くなった。また、Pyに H_3O^+ を付加させた場合、N-C結合距離はPyのものより長くなるという結果が得られた。X線構造解析によると、窒素の孤立電子対にHClや他の配位子が付加すると、N-C結合が短くなることが知られており、 $PyHCl$ では、1.325 Åと決定されている。以上の結果より、*ab initio*計算において、単独に陽イオン付加体を考えた場合には、N-C結合に関与するπ電子が実際以上にN-H結合に流れ込み、N-C結合が弱まってしまうこと、そこで、アニオン Cl^- まで考慮することにより、アニオンからの逆供与の結果、

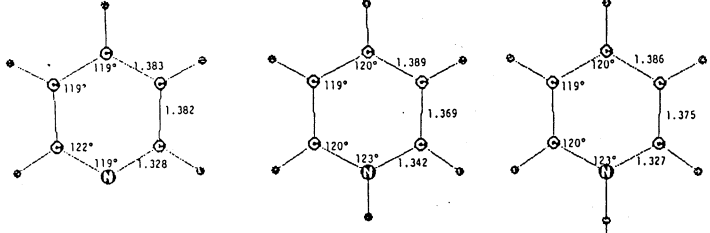


図1. ピリジン, ピリジニウムイオン, ピリジン塩酸塩の最適化構造

*ab initio*計算において、単独に陽イオン付加体を考えた場合には、N-C結合に関与するπ電子が実際以上にN-H結合に流れ込み、N-C結合が弱まってしまうこと、そこで、アニオン Cl^- まで考慮することにより、アニオンからの逆供与の結果、

表1. Vibrational Frequencies (cm⁻¹)

| Pyridine | Pyridinium ion | Pyridine hydrochloride |
|-------------|----------------|------------------------|
| 1 454.057 | 2 458.305 | 4 462.441 |
| 2 485.521 | 1 445.140 | 5 476.082 |
| 3 686.028 | 3 694.515 | 6 707.000 |
| 4 743.972 | 4 720.350 | 7 732.424 |
| 5 813.714 | 5 780.772 | 8 798.386 |
| 6 865.490 | 6 850.466 | 9 876.990 |
| 7 1029.010 | 7 1021.960 | 10 1030.660 |
| 8 1098.170 | 9 1094.930 | 11 1112.160 |
| 9 1105.010 | 8 1025.970 | 12 1122.490 |
| 10 1143.420 | 10 1152.270 | 13 1147.100 |
| 11 1170.090 | 12 1187.400 | 15 1188.370 |
| 12 1176.230 | 11 1167.320 | 14 1171.650 |
| 13 1194.300 | 13 1187.990 | 17 1213.710 |
| 14 1197.870 | 14 1190.790 | 16 1198.460 |
| 15 1245.280 | 16 1300.450 | 18 1272.110 |
| 16 1335.910 | 18 1364.020 | 21 1360.990 |
| 17 1358.110 | 17 1350.070 | 19 1341.260 |
| 18 1528.530 | 20 1574.620 | 22 1484.960 |
| 19 1619.010 | 22 1734.390 | 23 1578.940 |
| 20 1663.620 | 21 1665.890 | 24 1668.580 |
| 21 1774.200 | 23 1816.140 | 25 1733.880 |
| 22 1782.350 | 24 1816.260 | 26 1820.470 |
| 23 3359.090 | 25 3398.680 | 29 3383.610 |
| 24 3371.430 | 26 3418.520 | 30 3405.570 |
| 25 3380.610 | 27 3420.840 | 31 3410.110 |
| 26 3391.370 | 28 3433.010 | 32 3425.840 |
| 27 3401.090 | 29 3436.120 | 33 3429.770 |
| | 15 1232.350 | 20 1346.570 |
| | 19 1464.310 | 27 1837.500 |
| | 30 3785.120 | 28 2322.570 |
| | | 1 -47.025 |
| | | 2 89.534 |
| | | 3 254.456 |

表2 環呼吸振動の振動数 (cm⁻¹)

| | Py | Py-HCl 水溶液 | Py 水溶液 | SERS |
|--------|------|------------------|--------|-------------|
| 実測値 | 992 | 1011 | | 1001 1005~9 |
| 計算値 | 1098 | PyH ⁺ | PyHCl | |
| | | 1095 | 1112 | |
| scaled | 992 | 989 | 1005 | |

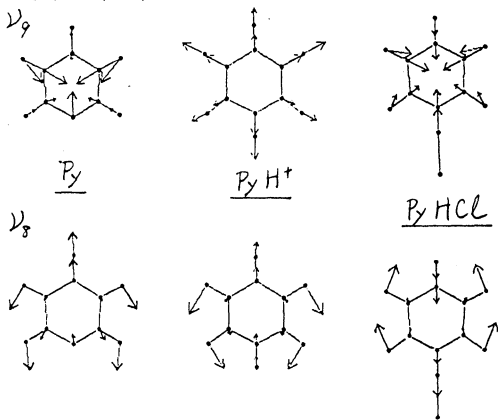
N-C結合が強められていることが判明した。

表1には、*ab initio* 計算により求めた基準振動数を各モード毎に対応させて示した。基準振動の帰属に際しては、二つの方法を考慮した。①は、各モードに対する分子内対称座標の寄与の大きさの比較から種類の分子の基準振動の対応付けをする方法である。この場合、各々の結合の力の定数が分子により変化する今回のケースなどでは、スケーリングが先行するため、*ab initio* 計算の精度を落とす可能性が大きくなる欠点がある。②の方法は、モードを視覚的にとらえ、直接比較するものである。例として、図2に2種類の基準モードを図示した。この方法による対応付けは、計算精度を落とさず、かつ正しく帰属できること

が判明したため、②の方法により得られた対応付けが表1である。得られた振動数は、既報の結果と同様に、実測値と比較して10~20%過大評価されている。

表2には、ピリジン環呼吸振動の種々の条件下での実測値と計算値を合わせて記した。実測値は、プロトン化、水相、吸着(SERS)状態すべしにわたって、Pyに比べて高波数シフトしている。環呼吸振動には、N-C伸縮の力の定数の寄与が大きくなることを考え合わせると、前述のN-C結合距離の短縮と高波数シフトはよく対応していることとなる。一方、計算値は、PyH⁺で低波数、PyHClで高波数シフトしており、やはり、図1に掲げた最適化構造をよく反映している。さらに、プロトン化などによりシフトした実測振動数の帰属を明確に行うために、スケーリングの際、Poppeらの提案に基づき、振動数そのもののスケーリングを行った。ここには、Pyのスケールリング因子をそのままでPyH⁺、PyHClに適用し、得られた値を表2に並記した。因子0.90を考慮したPyHClの値は、実測値をかなり良く再現しており、正しいモデルの選択により、微小な波数シフトも予測しうることを示している。さらに、類似分子の振動の帰属に、粗い近似ではあるが、上記のスケールリング因子を適用しうる可能性を示された。

図2. 基準振動モード



4. 高橋・長村・中川・味戸・伊藤 分子構造総合討論会, 62年10月会報

| | |
|---|-------|
| 分 | Q2 施 |
| 実 | 8,171 |
| 許 | 8,000 |

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

Study of density correlations and phase stability of the assemblies of chain and/or particle like molecules

○岡本 宏(名工大), 白田 成男(名工大), 矢野 秀彦, (名工大), 渡辺 義信(名工大)

7. 研究目的, 内容

鎖状分子や粒子状分子の集合体の統計熱力学的性質, 相安定性と応力の関係をシミュレーションにより研究すること。

昭和62年度鎖状分子集合体については前年度にひきつづき、2体および3体相互作用をもつ系を対象としてそのくりこみ群変換の可能性について検討した。粒子状分子集合体については、一様切断流氷における過渡現象と定常状態とを分子動力学法により検討した。

2. 研究方法, 計算方法

2.1 鎖状分子集合体、SC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m-merをランダムに配列したもの(サンプル)を多数作成する。最近接要素 pair および triplet 相互作用を決定する。計算機はサンプル毎にその配列のもつボルツマン重率に比例した確率で次々と作成しファイル上に蓄積する。別のプログラムはこれらのサンプルをファイルから読出して種々の物性値を平均量として算出する。

2.2 粒子状分子集合体 3次元連続空間において周期的境界条件をみたす一辺の長さBなるセルの中にN本のL~J粒子が存在している。X軸方向の速度成分の平均値 $\overline{u_x}$ はY軸方向にある一定の速度勾配 γ をもつようにする。このことと温度一定(運動エネルギー一定)という条件を保証するため、粒子の運動はEvansの方程式に支配されると考える。方程式は4次の予測子, 修正子法を用いて解き、出発子の計算にはRunge-Kuttaの方法を用いた。最初 $\gamma=0$ として計算を始め、熱平衡状態を実現させる。次に突然に所定の γ を加える。一定時間間隔で応力テンソル P_{xy} , x, y, z軸方向の運動エネルギー K_x, K_y, K_z , ポテンシャルエネルギー \overline{U} 等を計算する。

3. 研究成果

3.1 鎖状分子集合体、連続体模型によれば1本の鎖状分子のもつある形態 $U(r)$ に対する統計重率は

$$P(r) = \exp\left[-\frac{1}{2} \int_0^S ds \left(\frac{dU}{ds}\right)^2 - \frac{\sigma}{2} \int_0^S ds \int_0^S ds' \delta(U(r_s) - U(r_{s'})) - \frac{g}{6} \int_0^S ds \int_0^S ds' \int_0^S ds'' \delta(U(r_s) - U(r_{s'})) \delta(U(r_{s'}) - U(r_{s''}))\right) \quad (1)$$

と与えられる。 σ, g はそれぞれこの模型における2体および3体相互作用である。 $\sigma=g=0$ のとき鎖はRandom Walkとなり、またオズワルド係数 $A_2=0$ となる。また鎖の形態をくりこみ群変換の対象としてみると $\sigma^*=0, g^*=0$ は固定点である。

それぞれのモデルにおいては要素間の重なり合いがないということと最近接 pair 相互作用 $\eta = \exp[-\epsilon_2/kT]$ と最近接 triplet 相互作用 $S = \exp[-\epsilon_3/kT]$ が要素間の相互作用を支配している。若し模型(1)が十分に普遍的であるならば、それぞれのモデル

でもこれに対応して、 A_2 が鎖長によらず0に等しく、また固定点としての要件を満足しているような溶媒条件 $\eta_{\text{④}}$, $S_{\text{④}}$ が存在するはずである。

われわれは既に $\eta_{\text{④}} \approx 1.24$, $S_{\text{④}} = 7.035$ において A_2 が鎖長によらずほとんど0があることを見出している。それならばこの溶媒条件は固定点としての要件の一つとして、重合度のよび m' なる2つの系の重心のまわりの鎖要素の分布関数がスケール則

$$P(m, \eta_{\text{④}}, S_{\text{④}}, \gamma) = S^{-d} P(m', \eta_{\text{④}}, S_{\text{④}}, \gamma') \quad (2)$$

$$S^{-1} \gamma = \gamma'$$

を満足しているはずである。Fig. 1は分子間分布関数についてこれを調べたものである。現在は A_2 の正確度を向上させるため新しいプログラムを作成中である。

3. 2ⁿ粒子状分子集合体、一例として $\gamma = 2$ で得られた剪断応力 P_{xy} の時間依存性をFig. 2に示す。尤く t_0 では $\gamma = 0$ としてあり、 P_{xy} はほとんど0である。 $t = 10^3$ で突然 γ を加えると、 P_{xy} はあるピークを経て定常値に近づく。 $P_{xy \text{ max}}$ はこの流体の剪断応力破壊における降伏値であると理解できる。現在までの結果をまとめると、

1. $\gamma < 1$ の範囲で関係 $\sigma \sim \gamma$, $P \sim \gamma$ はKawasaki, Guntonの予言と一致。
2. $\gamma > 1$ ではこの予言からうずれがいろいろしり。
3. $\gamma > 1$ ではエネルギー等分配則が成立しない。
4. エネルギー散逸の割合は、定常状態で極小になるように見えるがこのことを確定するためにはより詳細な実験が必要である。

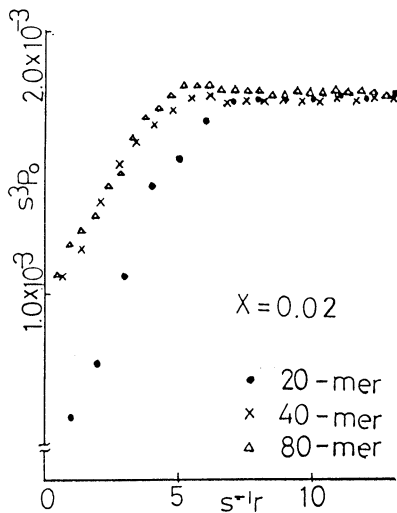


Fig. 1

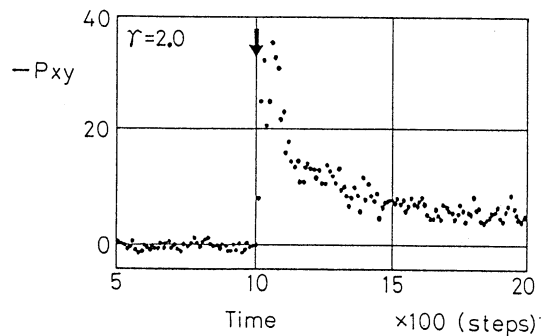


Fig. 2

4. 発表

H. OKAMOTO, Y. OHDE 31st. IUPAC Macromol. Symp. Merseburg. 講演
H. OKAMOTO, J. Chem. Phys. 88 5095 1988

| | | |
|---|--------|---|
| 分 | 0.3 | 施 |
| 実 | 9,490 | |
| 許 | 20,800 | |

均一系・不均一系の電子移動反応の機構

Mechanism of Electron Transfer Reactions in Homogeneous and Heterogeneous Systems

○垣谷俊昭(名大理), 斎藤稔(名大理), 別府良孝(愛知技術短期大学)

1. 研究目的・内容

電子移動反応速度を制御する分子機構を明らかにすることが本研究の目的である。マーカーに始まる電子移動に対する伝統的な理論によれば、エネルギー・ギャップ ΔE が反応前後の全緩和エネルギー E_r より大きくなると電子移動速度が減少するという *inverted region* の存在が予言される。これに対して、極性溶媒中光誘起電荷分離反応の実験結果は *inverted region* が存在しないことを示唆している。この矛盾を解決するために、我々は荷電分子のまわりの極性溶媒は誘電飽和をおこし、分極座標に対する自由エネルギー曲線が中性分子のまわりのそれと比べて非常に大きいと仮定し、光誘起電荷分離反応に於ては *inverted region* が存在しなくてもよいことを理論的に示した。

我々は、上記エネルギー曲線のちがいが実際におこっていることを確かめるために、モンテ・カルロ・シミュレーションの計算を行うことにした。

2. 研究方法・計算方法

分子イオンに対して、電荷 ze をもつ半径 r_0 の剛体球を仮定する。極性溶媒分子に対して、双極子能率 μ をもつ半径 a の剛体球と仮定する。分子イオンを球状の容器の中央に固定する。N個の極性溶媒分子をこの容器の中に入れて、動かす。容器の境界面に N_b 個の極性溶媒分子を random に配置し、固定する。計算に用いるパラメータは次のように選ばれる。

$$a = r_0 = 2.2 \text{ \AA}, \quad \mu = 2D, \quad N = 360, \quad N_b = 284, \quad \gamma = 0.45, \quad T = 300K, \\ MCS = 10,000$$

ここで γ は動きうる溶媒分子の空間充填率、MCS は全体のモンテ・カルロ・ステップ数である。データ解析においては、 $z \geq 0.5$ のとき、はじめの 1,000 ステップを無視し、残りの 9,000 ステップを用い、 $z < 0.5$ のとき、はじめの 7,000 ステップを無視し、残りの 3,000 ステップを用いる。

3. 研究成果

まず最初に、容器内の空間を半径 4.4 \AA の球の外側に 1.1 \AA ずつの厚みをもつ球殻に分割し、内側から α 殻、 β 殻... と名付ける。各溶媒分子に対して、その中心が属する殻番号で分類を行う。

以上の準備のもとで、各殻における溶媒一分子当りの半極方向の分極の大きさを計算し、それを P_r とする。図1は各殻で求めた P_r/μ が z の値と共にどのように変るかを示す。 α 殻では、 $z = 0.6$ から勾配が減少しはじめる。 z の値が大きくなれば、イオンから与えられる電場が強くなるのであるから、図1より、 α 殻では $z = 1$ でかなりの誘電飽和が存在し、 $z = 2$ でほとんど誘電飽和が完成するようになる。予期しなかった結果は、 β 殻が $z = 0.6$ あたりで下に凸の曲線になり、変曲点か $z = 1$ あたりが存在することである。これは、 β 殻では $z < 1$ で飽和がおこっていないか、 α 殻で飽和

がおこったために、強い電場が有り抜けてきたことを示すのであろう。

次に溶媒配向に対する自由エネルギー曲線を求めるために P_r/μ の出現のヒストグラムを作る。図2は $z = 1.0$ の場合のオージェについてのヒストグラム $f(P_r/\mu)$ である。これから、自由エネルギーは $\Delta g = -kT \ln f(P_r/\mu)$ によって求められる、これを図2の下図に示す。このようにして、各殻の P_r/μ の関数として自由エネルギー曲線が求まる。図3はオージェに対して、自由エネルギー曲線が z の値とともにどのように変化するかを示す。これから直ちに、 z の値が増すとオージェの自由エネルギー曲線の曲率の増すことがわかる。ここで、もし電場に対する分極の応答が線型であれば、自由エネルギーの曲率は z の値に無関係であることに注意したい。我々の結果は、強い電場に対して非線型に応答した分極が得られており、誘電飽和しているのである。このような誘電飽和かどのような範囲でおこなっているのかを示したのが図4である。ここで、 C は自由エネルギー曲線の曲率で $C = d^2w/d(P_r/\mu)^2$ で定義される。図4から、オージェのみが強く誘電飽和していることがわかる。

以上の結果より、分子イオンに接触しているか、1.1 Å ぐらいはなれてゆるく接触している溶媒分子(平均7個)が誘電飽和をおこなっていることが明らかになった。

4. 発表・出版履歴

T. Kakitani,
30th Okazaki
Conference (Okazaki,
Oct., 1987).

栗野脩世, 斎藤統
垣谷俊昭. 第25回
日本生物物理学会
(徳島, 1987年11月)

栗野脩世, 斎藤統
垣谷俊昭. オ1回
分子シミュレシ
ョン討論会(京都,
1987年12月).

Y. Hatano, M. Sai-
to, T. Kakitani and
N. Mataga, J.
Phys. Chem. 92
(1988) 1008.

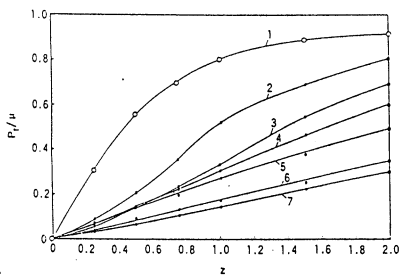


図1.

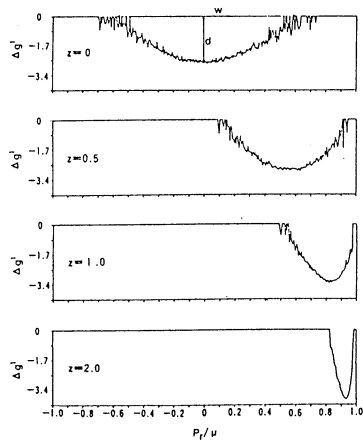


図3.

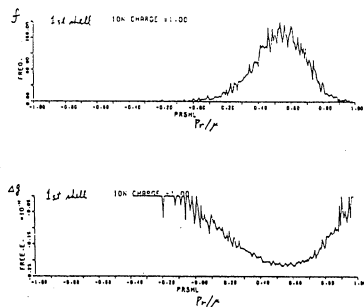


図2.

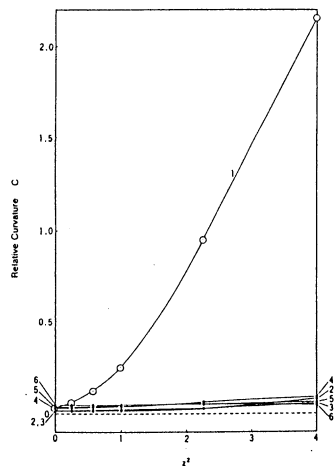


図4.

分 CR4 施

実 119,049

許 122,000

分子の励起状態に関する理論的研究

Theoretical Studies of Excited States of Molecules.

○ 岩田末廣、長村吉洋、佐藤信行、井上敏宏、橋本健朗、中村健介、寺石和夫、
中田一人、森山誠司、依田信幸、小関英資、常見憲男 (慶応大理工)

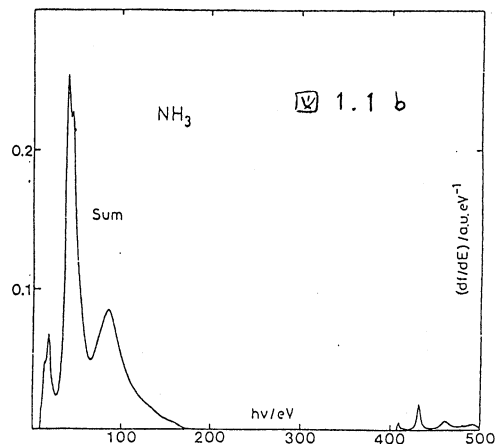
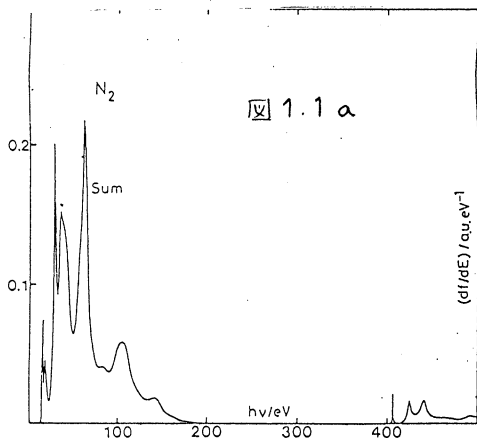
種々の研究課題を実施したが、そのうち、四つの課題についてここでは報告する。

1. 全振動子強度分布のCI行列からの直接計算

1. 1 研究目的・内容 光吸収断面積は、振動子強度分布と比例関係にあるが、シンクロトロン放射光の利用によってひろい領域の測定が可能になった。イオン化エネルギーより高いエネルギーの領域の光吸収断面積を計算するには、イオン化断面積も計算しなければならない。イオン化断面積をまとも計算するためには、イオン化された電子の波動関数、いかえると、電子の連続状態の波動関数が必要となる。これは、2原子分子も含めて容易ではない。しかも、イオン化エネルギーとか励起エネルギーの計算には電子相関を考慮する必要があるのはよく知られている。この困難を避けるためにいろいろな試みが研究されているが、電子相関を含めた計算はこれまで行われていなかった。

1. 2 研究方法・計算方法 我々は最近、分子軌道計算の手法をそのまま使って、近似的ではあるが、振動子強度分布を計算する方法を開発した。この方法では、通常より沢山の基底関数を使って、後は、普通に配置間相互作用計算のハミルトニアン行列を作る。その後、Lanczos recursive 法を発展させた方法を使ってスペクトルを描く。

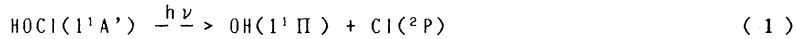
1. 3 研究成果 図 1. 1 は、N₂ と NH₃ の 500 eV までの振動子強度分布であるが、それぞれ約一万次元のハミルトニアン行列から直接計算したものである。400 eV に現れる内殻電子の励起とイオン化のスペクトルも含めておおよその傾向を示している。二つの分子の違いをかなり定量的にも表すのに成功している。この方法の応用範囲は広いので現在計算をいろいろと進めている。



2. HOF と HOCl の光解離断面積の理論計算

2. 1 研究目的・内容

オゾン層の破壊に関する光化学反応系として有名である ClOx サイクルでは HOCl 分子が貯蔵分子（オゾン層の破壊速度を減少させる働きをする分子）の一つである。この HOCl の光解離の速度がどの程度であるかは多くの研究がなされている。実験においては紫外光吸収スペクトルが測定され、その吸収断面積が求められている。図 1 に示すように 220nm と 320nm の二つのピークが観測され、オゾンが 330nm 以下の光を強く吸収することから 320nm の吸収が大気光化学に重要である。その解離は次の様になるとされている。



一方、Jaffeらは、配置間相互作用(CI)による計算を行い光吸収断面積を求め 220nm にのみピークを得た(図 2. 1)。本研究では HOCl および類似分子である HOF 分子について、理論的に光解離断面積を見積ることを目的とする。

2. 2 研究方法・計算方法

基底関数系は MID14* を用い、GVB-PP法により軌道を改善した後、CI 法による計算を行うことにより、基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲線と遷移双極子モーメントを得た。次にこのポテンシャル上の核の運動のシュレジンガー方程式を数値的に解いて遷移双極子モーメントを積分して理論吸収スペクトルを得た。遷移確率の計算には解離状態の波動関数を求めて積分しなければならない。遷移モーメントは結合距離に著しく依存しているので、しばしば用いられるフランク・コンドン因子で近似することは出来ない。

2. 3 研究成果

基底状態の $v''=0$ の状態からの理論計算吸収スペクトル(log スケール)をそれぞれ図 2. 2 に示した。HOCl 系では(図 2. 2) 36000cm^{-1} (285nm) 付近と 58000cm^{-1} (173nm) 付近に二つのピークを持つことが分かった。実験結果に比べてわずかに高エネルギー側になっている。この分子の結合エネルギーは小さいので基底状態の振動分布を考慮する必要がある。これを含めると低エネルギー側へのシフトが予想される。また、HOF 系についても同様な結果が得られた。図 2. 2 中の点線は各励起状態からの寄与を示している。また、これらの励起状態は、すべて非直線分子であることも分かった。

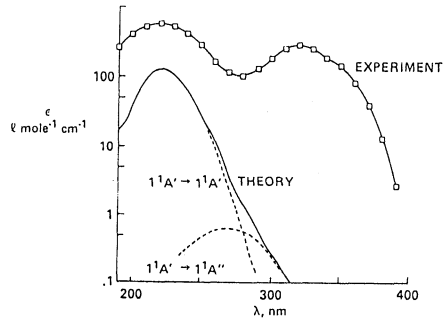


図 2. 1

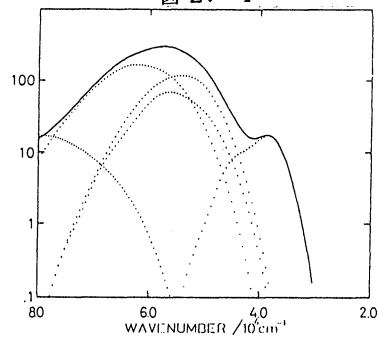
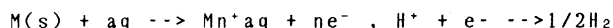


図 2. 2

3 Be 原子の水和過程と水素発生

3. 1 酸性水溶液中で Be 原子が Be^{2+} イオンになる過程は、金属が溶液中にイオンとして溶解していく過程とも関連し、大変興味深い。形式的に、

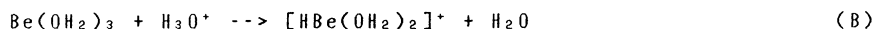


と書かれる酸化過程は、実際にはどの様にして起っているのだろうか。本研究では、Be 原子をこの反応のモデルとして取りあげ、 $\text{Be}^0 \rightarrow \text{Be}^I \rightarrow \text{Be}^{II}$ と酸化されてゆく過程において、それぞれの酸化状態ではどのような化学種なのか、さらにどのような機構で水素分子を発生しているのかについて、分子論的に研究した。

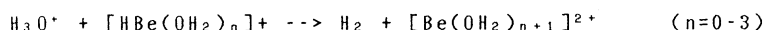
3. 2 理論計算は *ab initio* RHF 法に基づき、解析的エネルギー勾配法によって安定構造及び遷移状態を求めた。基底関数には ST0-3G, 3-21G を用い、プログラムは GAUSSIAN-82 を使用した。

3. 3 Be^0 原子と Be^I の水和物に関する今までの研究から、それぞれの水和物は $\text{Be}(\text{OH}_2)_3$ と $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ であると結論された。

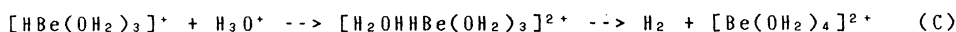
次に中間の酸化状態 Be^I の化学種は Be と H_3O^+ から生成されると考えられるが、安定な $(\text{HBeOH}_2)^+$ は、単分子的には生成しないことがわかった。既に水和している Be 原子と H_3O^+ が反応すると、 $[\text{HBe}(\text{OH}_2)_n]^+$ を障壁無しで形成する。つまり Be^0 から Be^I への酸化の第一段階は、以下の反応であると結論出来る。



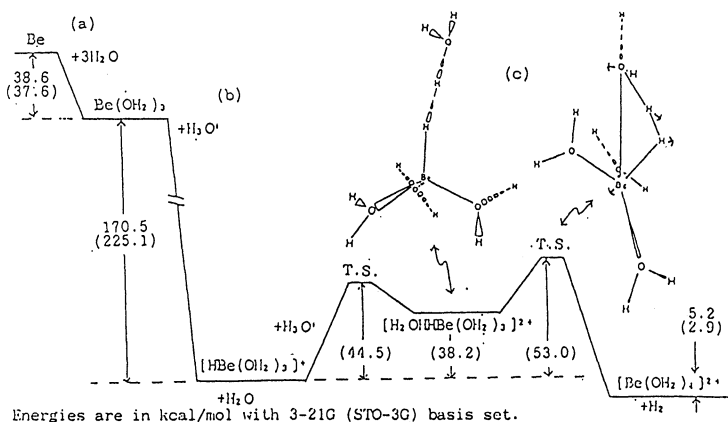
次に Be^I が Be^{II} へと酸化される過程は、 BeH^+ 及びその水和物がさらにもう一分子の H_3O^+ と反応し、水素を発生して水和 Be^{2+} になる



である。この反応で、 $n=0, 1, 2$ の時には、生成物のエネルギーの方が反応物よりも高く進行しない。 $n=3$ になると初めて生成物のエネルギーが僅かではあるが低くなった。十分水和することによって、反応障壁はより低くなると考えられる。実際の反応は次のようにまとめられる



以上から水和 Be 原子が、 H_3O^+ と二段階で反応して水素を発生し、最終的に水和 Be^{2+} イオンとなる。この時各反応種の水和エネルギーの差を利用して、反応が進行することがわかった。図に $n=3$ の反応のエネルギー関係を示した。



4 最低励起三重項におけるベンゼンの基準振動

4. 1 ベンゼンの励起状態については、多くの分光学的研究がなされているが、その構造やポテンシャルエネルギー面の様子については、まだ充分わかっているとは言えない。これまで、*ab initio* MCSCF法に基づき、ベンゼンの基底状態ならびに最低励起一重項状態 ($S_1: {}^1B_{2u}$) について、安定構造および基準振動数を求めた結果、実測値とのよい対応を見た。そこで本研究では、実験的に充分解明されていない最低励起三重項状態 ($T_1: {}^3B_{2u}$) についての構造および平衡核配置付近でのポテンシャルエネルギー面の様子を理論的に詳しく検討した。

4. 2 理論計算は、*ab initio* MO法に基づく多配置 (MC) SCF法を用い、電子配置には 6π 電子が6個の π 軌道を占めるすべての可能な配置を考慮した。分子構造は解析的エネルギー勾配法によって最適化した。分子の振動解析は、エネルギーの解析的一次微分より数値的に二次微分を求めることにより行った。基底関数は 6-31G、プログラムは "GAMMESS" を使用した。

4. 3 ベンゼンの T_1 状態は、基底状態や S_1 状態と違って、正六角形構造から D_{2h} symmetry への対称性の低下が起こっているということ、1967年に van der Waalsらが pseudo Jahn-Teller 効果によって予言した。それ以来いくつかの実験が行われたが、その構造がキノイド型なのか、アンチキノイド型なのか、そのエネルギー差はどれくらいか、などについては、まだはっきりしていない。

そこで、まず正六角形構造が安定かどうかを確かめるために、 D_{6h} 対称性を保って核配置を最適化すると、C-C bond は 1.432\AA 、C-H bond は 1.072\AA が得られた。この構造で振動解析を行ってみると、縮重した E_{2g} モード (ν_8) が 924 i cm^{-1} なる虚の振動数を持っている。そこで、正六角形から D_2 対称性にずらした2つの構造 (キノイド、アンチキノイド型) を求めたところ、キノイド型はアンチキノイド型に比べてごくわずか (0.4 kcal/mol) 安定となり、正六角形構造からは約 1.4 kcal/mol の安定化がもたらされている。

各構造での振動解析の結果から、アンチキノイド型は虚の振動数を1つ持ち、ベンゼン環の pseudo-rotation による遷移状態になっていることが見出された。最も安定な構造はキノイド型ではあるが、これらのエネルギー差は極めて小さく、ポテンシャルエネルギー面は非常に平坦で、実験的に構造による差異を決定することは不可能であろうと思われる。以上の結果を、 ν_8 モードに沿ったポテンシャル面の様子として、右図にまとめた。

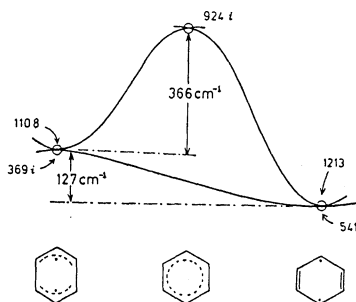


Fig. 1 - The potential energy surface along the $E_{2g}(\nu_8)$ normal mode for the lowest triplet (${}^3B_{1u}$) state of benzene obtained by the MCSCF method. The units are cm^{-1} for the energy differences and the vibrational frequencies at the stationary points.

5. 発表論文

[1]N.Sato, S.Nanbu and S.Iwata, Chem.Phys.Lett., 146, 275 (1988) [2]N.Sato and S.Iwata J.Comput.Chem., 9, 222 (1988) [3]E.Ishiguro, S.Iwata, A.Mikuni, Y.Suzuki, H.Kanamori and T.Sasaki, J.Phys.B. At.Mol.Phys., 20, 4725 (1987) [4]Y.Takei, T.Yamaguchi, Y.Osamura, K.Fuke and K.Kaya, J.Phys.Chem., 92, 577 (1988) [5] Y.Osamura, Chem.Phys.Lett., 145, 541 (1988) [6]M.Aoyagi and Y.Osamura, submitted. [7] N.Sato and S.Iwata, J.Chem.Phys., in press (1988) [8]S.Iwata, T.Inoue and S.Moriyama, submitted [9]K.Hashimoto and S.Iwata to be submitted [10]T.Kimura, N.Sato and S.Iwata, in preparation [11]Y.Osamura et. al. Theor.Chim.Acta, 72, 71 (1987), ibid 72, 93 (1987) [12]N.Yoda, K.Hashimoto, Y.Osamura and S.Iwata to be submitted [13]K.Hashimoto, Y.Osamura and S.Iwata to be submitted [14]K.Nakamura, Y.Osamura and S.Iwata in preparation [15]S.Nanbu, K.Nakata and S.Iwata to be submitted [16]Y.Muto and S.Iwata in preparation 他に講演発表がおよそ十数件。

| | | |
|---|--------|---|
| 分 | CS1 | 施 |
| 実 | 14.4b2 | |
| 許 | 14.800 | |

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)、田中庸裕(京大工)、
西村靖雄(京大工)

62年度プロジェクトテーマは[1]酸化バナジウムおよび酸化ニオブクラスターの幾何構造・電子構造に関する研究、[2]これらの触媒をシリカおよびアルミナに担持した場合、担体が触媒の構造に与える影響に関する研究、および[3]酸素欠陥チタニア表面の高反応性に関する研究からなる。この内、[1]、[2]についてはその後の発展はあるものの前年度の利用報告書で詳しく中間報告をしたので、ここでは[3]についてのみ報告する。

1. 研究目的・内容 - チタニアは触媒あるいはその担体として広く用いられているが、チタニア自身の表面科学的研究も盛んに行われている。ideal単結晶面をもつチタニアは分子の吸着などに対して相互作用が弱い、高温水素還元などにより酸素欠陥を生じさせると、分子をより強く吸着することが知られている。これは酸素欠陥により新しい活性サイトが形成されたとして説明されている。我々のグループは以前、周期モデル拡張Hückel法を用いて、TiO₂(110)表面および、その酸素欠陥表面について電子状態を比較するとともに、CO分子を吸着させたときの吸着エネルギーを、種々のサイトについて計算したが、吸着過程のエネルギー変化を論ずるには半経験法では不十分であるため、本プロジェクトで改めて非経験分子軌道法計算を行い、表面-分子間相互作用に関する再検討を行った。

2. 研究方法・計算方法 - TiO₂(110)表面の原子配列を図1に示す。●はチタン原子、○は酸素原子を表す。表面から突き出した酸素原子は少し大きく描いてある。また、点線の丸印は下層にある酸素原子を表す。計算を行うために切出した表面のモデルクラスター(MODEL-A~Cと呼ぶ)も図中に示してある。各モデルの原子構成はMODEL-AではTi₃O₆である。MODEL-Bでは周辺部の下層原子2個を省いたためTi₄O₆となる。

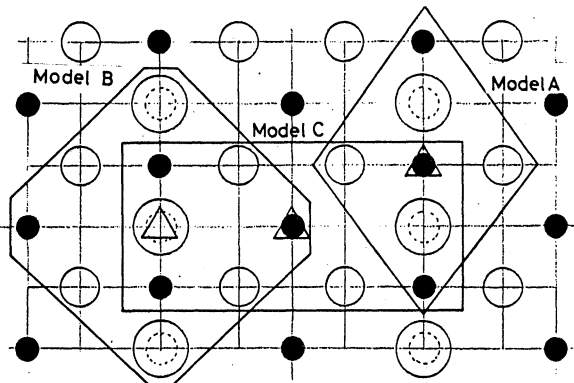


図1 TiO₂(110)表面とモデルクラスター
また、MODEL-Cでは中央に下層原子1個を加えたためTi₆O₉であり、できるだけTi:O=1:2になるようにクラスターを採った。MODEL-Aで表面から突き出した酸素原子の一つを取り去った酸素欠陥モデルをMODEL-A', MODEL-Bで取り去ったものをMODEL-B'とする。CO分子はすべてクラスターの中央にC末端で吸着する。すなわち、MODEL-A、CではTi原子の上であり、MODEL-BではO原子の上である。

GAUSSIAN82プログラムで全電子を考慮したHartree-Fock計算を行った。Ti、O原子とも二種類の基底関数を併用し、COおよび吸着サイトに近い位置の原子にはsplit valence基底を置き、遠い位置の原子はminimal基底で表した。

3. 研究成果 - 3.1. 五つのモデルクラスターにCOを近づけていったときのエネルギー変化を図2に示す。(横軸RはTi原子面からC原子までの距離) MODEL-AではCOのC原子と表面の2個のO原子との反発から予想されるようにR=3.5 Å付近から不安定化が起こる。しかしMODEL-A'では安定化が起こる。極小点はR=2.0 Å付近で、安定化エネルギーは36kcal/molである。

MODEL-Bは表面のO原子上への吸着であり、MODEL-Aと同様に不安定化が起こる。このO原子の存在しないMODEL-B'では2個のTi原子への橋架けサイトとなり、COは30kcal/mol (R=2.0 Å)の安定化エネルギーで吸着する。

MODEL-Cにおいても比較的弱い吸着状態があることがわかる。安定化エネルギーはR=2.5 Åで16kcal/molである。

3.2. 吸着状態のCO分子の電荷と表面原子との結合の様子をpopulationを用いて調べた。(図は省略) ideal表面では、安定化するしないにかかわらずCOは表面に接近すると分子内での分極は増大するが分子上の電荷はほとんど変化しない。一方、酸素欠陥表面ではCOは負電荷を帯び、表面からの電荷移動が起こることを示す。

MODEL-AではCOは表面のTiおよびO原子と終始反結合性であるが、MODEL-A'ではCOはTi、Oの両原子とも結合性になる。MODEL-BではCOと表面O原子との反発が不安定化の原因であることを裏付けるようにC-O間の反結合性がC-Ti間の結合性を圧倒している。MODEL-B'およびMODEL-Cにおける結合はC-Ti間の結合性相互作用によって説明され、C-O間はほとんど非結合性である。

以上のまとめとして、表面酸素原子上への吸着は反発的である。MODEL-Cで表されるサイトでも弱い吸着は起こるが、酸素欠陥サイトではより強い吸着が起こる。これらの結果は先のEH計算と定性的には一致するが、今回の非経験分子軌道計算により、現実的なポテンシャル曲線が得られた。

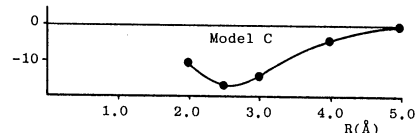
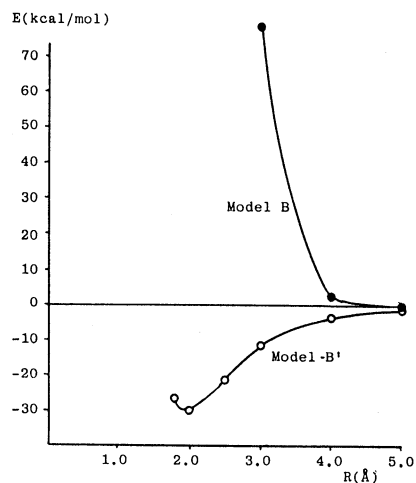
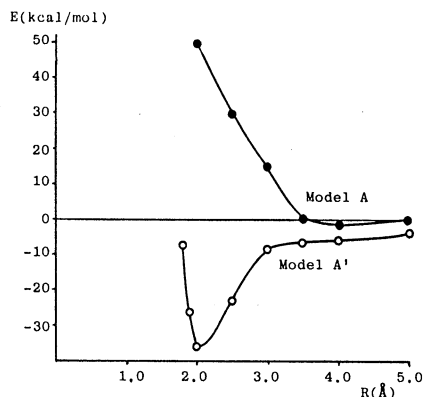


図2 CO吸着のエネルギー変化

4. 発表・出版実績または予定 - 小林、山口、第60回触媒討論会(A)、1987年10月福岡。

小林、山口、第7回表面科学講演大会、1987年12月東京。

小林、山口、田中、西村、川上、吉田、表面科学 第8巻 第3号 p.186-191。

H.Kobayashi, M.Yamaguchi, T.Tanaka, Y.Nishimura, H.Kawakami, and S.Yoshida,

J.Phys.Chem. 92, 2516(2516).

H.Kobayashi and M.Yamaguchi, Surface Science, to be submitted.

分 CS3 施
 実 11,611
 許 27,600

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、長岡正隆、小池恒明、笛野博之、池内省吾、鈴木哲夫、黒崎讓 (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) 化学反応素過程に関する、極限的反応座標 (IRC) を用いる反応路解析
- (2) 分子集合体のダイナミクス
- (3) 共役分子系に於ける電子間非断熱相互作用

2. 研究方法、計算方法

分子軌道及びポテンシャル面の計算には Gaussian82 プログラムを用いた。IRC の追跡に必要なエネルギー勾配の計算には、これらの他に HONDOG プログラムを用いた。非断熱的な電子状態の解析は、Gaussian80 及び Gaussian82 に必要なサブルーチンを付け加えることにより行った。

3. 研究成果

(1) 化学反応素過程に関する、極限的反応座標 (IRC) を用いる反応路解析

Si と H₂O との反応により HSiOD は trans 体も cis 体も観測されるが、HSiOH は trans 体のみ観測されるという同位体効果が現れている。HSiOH の trans-cis 異性化反応について各々の異性体を (3N-6) 次元の mass-weighted 空間である分子 "構造" 中の "cell" で定義し、cell 間のトンネリングによる局在性の

概念より検討した。trans-cis 間のエネルギー差は小さく、零点振動補正を行っても、同位体効果による差は認められなかった。図 1 に IRC に沿ったポテンシャルエネルギー面を示した。同位体効果は cis 側での cell にはあまり現れていないが、trans 側での cell には TS の近傍より顕著に現れている。構造の変化は $\angle \text{SiOH}$ を除いてほぼ一定で、異性化反応は IRC 方向である SiOH 変角振動に対応する一次元の経路とみなせる。図 1 では HSiOH の trans 体側の cell が HSiOD に比べて拡大しており、HSiOH の波動関数は trans 側の cell に大きく局在し、trans 体のみ観測されたと考えられる。

(2) 分子集合体のダイナミクス

分子集合体としての van der Waals (vdW) 分子を取り扱う理論的手法として、全角運動量を保存する内部座標ハミルトニアンを用いた振動論を展開し、その応用として三体 vdW 分子における振動前期解離過程の動力学を研究した。まず量子動力学による研究として、三体 vdW 分子系の解離生成物である二原子分子について、その回転分布に対する質量効果及び電子状態変化の影響を考察した。その際必要となる行列要素の値の計算を大型計算機を用

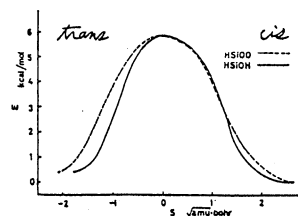


図 1

いて行った。得られた結果は報告されている実験結果と定性的に一致した。又、古典論的動力学的の研究として三体vdW分子系を古典力学的な三体系とみなして内部運動を記述する古典力学的なハミルトニアンを導出し、トラジェクトリ計算を行った。実際にはハミルトンの運動方程式をRunge-Kutta-Gill法に基づいて数値積分し、トラジェクトリを求めた。さらに各結合間のエネルギー移動過程を内部座標の共役運動量の時間変化を調べることでより解析した。

(3)共役分子系に於ける電子間非断熱相互作用

酸化物高温超伝導体の発見に伴って、新たにクーバー対生成の様々な機構が提唱されている。この関連に於て、我々は振電相互作用に基づく電子間の引力相互作用の評価を行っている。本研究では、材料設計の指針として共役分子系の構造変化に伴う振電相互作用をab initio分子軌道法を用いて計算した。

Cooper対を生成する時間反転対称対の有効相互作用は、i番目の軌道から、j番目の軌道への遷移によって表される。

$$V_{\text{eff}}^{ij} = V_{\text{coul}} - \Delta_{ij} = \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(2)\psi_j(1) \rangle - \sum_n \frac{|\langle \psi_i | \frac{\partial f}{\partial Q_n} | \psi_j \rangle|^2}{(\epsilon_i - \epsilon_j)^2}$$

ここで V_{coul} はクーロン反発エネルギー、 Δ_{ij} は引力相互作用、 $\sum_n |\langle \psi_i | \frac{\partial f}{\partial Q_n} | \psi_j \rangle|^2$ は軌道ごとのvibronic constant、 Q_n は基準振動座標を表す。

トランスポリアセチレンのオリゴマーモデルであるトランスブタジエン、およびトランス-シス異性化経路上の遷移状態(TS)についての計算結果を以下に示す。構造の概略を図2にあげる。HOMO-LUMOおよび(HOMO-1)-HOMO遷移に於ける各々の積分値を表1に示す。後者の遷移はp-型のdopant存在下で可能である。(HOMO-1)-HOMO遷移に於ける Δ_{ij} はトランス-TS変形に対して2桁増加しているがvibronic constantはほとんど変化しない。一方、軌道エネルギー差の自乗は、2桁減少している。すなわちこの遷移に於ける Δ_{ij} の振舞いは軌道エネルギー差に大きく依存しているといえる。

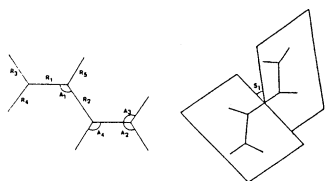


図 2

表 1 Electronic interactions in the HOMO-LUMO or HOMO-1-HOMO excitation. (in au)

| | HOMO - LUMO | | HOMO-1 - HOMO | |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | trans | TS | trans | TS |
| V_{coul} | 7.59×10^{-2} | 5.23×10^{-1} | 1.14×10^{-1} | 1.02×10^{-1} |
| Δ_{ij} | 3.41×10^{-7} | 1.20×10^{-6} | 6.35×10^{-5} | 1.60×10^{-3} |
| $\sum_n \langle \psi_i \frac{\partial f}{\partial Q_n} \psi_j \rangle ^2$ | 8.75×10^{-8} | 3.34×10^{-7} | 9.58×10^{-7} | 8.40×10^{-7} |
| $(\epsilon_i - \epsilon_j)^2$ | 2.57×10^{-1} | 2.78×10^{-1} | 1.51×10^{-2} | 5.29×10^{-4} |

4. 発表・出版実績

立花・浅井・池内・山邊 Synth.Metals, 17,149(1987). 立花・井上・笛野・山邊・堀 Synth.Metals, 19, 99(1987).立花 Synth.Metals, 19,105(1987).木下・寺前・長岡・立花・山邊 Synth.Metals, 19,317(1987).堀・山邊・立花・浅井・福井・小林・谷口 THEOCHEM, 38,295(1987).立花・笛野・小泉・山邊・福井 J.Phys.Chem. 92,935(1988).浅井・山邊・福井 Theor.Chim.Acta, 73,147(1988).小泉・立花・山邊 THEOCHEM, 41,37(1988)
池内・浅井・立花・山邊 分子構造討論会,1987年10月金沢. 山邊・高田・笛野・立花・井上 分子構造討論会,1987年10月金沢. 笛野・黒崎・立花・山邊 分子構造討論会, 1987年10月金沢. 長岡・鈴木・立花・山邊 分子構造討論会,1987年10月金沢. 鈴木・長岡・立花・山邊 分子構造討論会,1987年10月金沢.

| | |
|---|--------|
| 分 | CS5 施 |
| 実 | 9,285 |
| 許 | 12,400 |

モデルポテンシャルを用いた分子計算

The Use of the Model Potentials in Molecular Calculations

○酒井嘉子（九大・教養） 三好永作（福岡歯大）

1. 研究目的

最近の研究によって、モデルポテンシャル法は、全電子を考慮したab initio Hartree-Fock計算と比較し得る信頼度を持ってきた。本研究では、遷移金属元素や典型元素に対してモデルポテンシャルのパラメータと原子軌道のセットを系統的に決め、それらのセットを使用して、金属クラスター、金属錯体、および分子一般に適用し分子軌道（MO）計算を行う。

2. 計算方法

モデルポテンシャル法におけるa原子のハミルトニアン (h_a) は次のように表される。

$$h_a = \sum_i^{n_{v,a}} \left[-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{m,a}(r_i) \right] + \sum_k^{n_{b,a}} B_{k,a^c} | \phi_{k,a}(r_i) \rangle \langle \phi_{k,a}(r_i) | \\ + \sum_{i>j}^{n_{v,a}} (1/r_{ij})$$

ここで、 $n_{v,a}$ は原子価電子数、 $n_{b,a}$ は内殻の数、 $\phi_{k,a}$ は内殻軌道を表す。第2項はシフト演算子であり、第1項中の $V_{m,a}$ は次式で表されるa原子のモデルポテンシャルである。

$$V_{m,a}(r) = (Z_a - n_{c,a})/r_a \left[1 + \sum_{l=1}^3 A_{l,a} \exp(-\alpha_{l,a} r_a^2) + \sum_{l=4}^6 A_{l,a} r_a \exp(-\alpha_{l,a} r_a^2) \right]$$

ただし、 $r_a = |r - R_a|$ (R_a : a原子の核位置)、 $n_{c,a}$ は内殻電子数、 $\{A_{l,a}, \alpha_{l,a}, B_{k,a^c}\}$ は決めるべきa原子のモデルポテンシャルのパラメータである。これらのパラメータは、a原子のnumerical Hartree-Fock計算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される。これらのパラメータを使用し、N個の価電子をもつ分子にモデルポテンシャル法を適用する場合、その分子のハミルトニアンは次のように書ける。

$$H = \sum_{i=1}^N h^{ps}(i) + \sum_{i>j}^N 1/r_{ij} + \sum_{a>b} (Z_a - n_{c,a})(Z_b - n_{c,b})/R_{ab}$$

ここで、 h^{ps} は次のような擬1電子演算子である。

$$h^{ps}(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_a^{n_{c,a}} \left[V_{m,a}(r_{ai}) + \sum_k B_{k,a^c} | \phi_{k,a}(r_{ai}) \rangle \langle \phi_{k,a}(r_{ai}) | \right]$$

分子の計算はJAMOL3およびMICA3を使用して行った。

3. 計算結果

モデルポテンシャル法による、 Cu_2 のs-sおよびd-s遷移状態の励起エネルギーを全電子(AE)計算値とともに表1に示す。s $\sigma_g \rightarrow$ s σ_u 遷移に対する励起エネルギーは、1重項3重項とも、総ての計算値がよく一致している。d $\pi_g \rightarrow$ s σ_u 遷移に対しては、モデルポテンシャル法による計算値は、最も高精度の全電子計算AE3により近くなっている。1重項

表1 Cu₂の励起エネルギー (eV) . R_{cu-cu} = 4.55 a.u.

| | | SD1 | SD2 | SPD1 | SPD2 | AE1 | AE2 | AE3 |
|-----------------------------|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| State | Transition | | | | | | | |
| $3\Sigma_u^+$ | $s\sigma_g \rightarrow s\sigma_u$ | 1.10 | 1.08 | 1.11 | 1.09 | 1.09 | 1.09 | 1.11 |
| $1\Sigma_u^+$ | $s\sigma_g \rightarrow s\sigma_u$ | 2.59 | 2.59 | 2.54 | 2.49 | 2.41 | 2.47 | 2.48 |
| $3\Pi_u$ | $d\pi_g \rightarrow s\sigma_u$ | 4.37 | 4.38 | 4.36 | 4.34 | 4.07 | 4.01 | 4.19 |
| $1\Pi_u$ | $d\pi_g \rightarrow s\sigma_u$ | 4.56 | 4.57 | 4.53 | 4.52 | 4.21 | 4.18 | 4.36 |
| Singlet-Triplet Separation | | | | | | | | |
| $1\Sigma_u^+ - 3\Sigma_u^+$ | | 1.49 | 1.51 | 1.43 | 1.40 | 1.32 | 1.38 | 1.37 |
| $1\Pi_u - 3\Pi_u$ | | 0.19 | 0.19 | 0.17 | 0.18 | 0.14 | 0.17 | 0.17 |

SD1, (311/1*/311);
 SD2, (311/1*1*/311);
 SPD1, (311/311*/311);
 SPD2, (311/311*1*/311);
 AE1, (33321/3211*/311);
 AE2, (53321/5211*/311);
 AE3, (533111/52111*/4111).
 1* means a p-type polarization function.

表2 CoF₆²⁻のCT状態の励起エネルギー (eV) .

| State | Transition | SD1 | SD2 | SPD1 | SPD2 | SPD3 | AE1 | AE2 |
|-----------|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $2T_{1g}$ | $t_{1g} \rightarrow 2t_{2g}$ | 1.65 | 1.61 | 2.37 | 2.28 | 2.14 | 2.51 | 2.26 |
| $2T_{1u}$ | $t_{1u} \rightarrow 2t_{2g}$ | 1.98 | 1.93 | 2.75 | 2.66 | 2.65 | 2.92 | 2.69 |

SD1, Co (311/1*1*/311), F (31/31) optimized for F atom;
 SD2, Co (41/1*1*/311), F (31/31) optimized for F⁻ ion;
 SPD1, Co (411/311*1*/311), F (31/31) optimized for F atom;
 SPD2, Co (51/41*1*/311), F (31/31) optimized for F⁻ ion;
 SPD3, Co (51/41*1*/311), the F basis set is the same as AE1;
 AE1, Co (12s8p5d)/[8s6p3d], F (8s4p)/[5s3p] optimized for F⁻;
 AE2, Co (533111/51111*1*/4111), the F basis set is the same as AE1.

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、1987年10月金沢
 三好、酒井 分子構造総合討論会、1987年10月金沢
 酒井、三好、クロブコウスキー、藤永 J. Comput. Chem. **8**, 224 (1987).
 酒井、三好、クロブコウスキー、藤永 J. Comput. Chem. **8**, 256 (1987).
 酒井、三好 J. Chem. Phys. **87**, 2885 (1987).
 三好、酒井、三好 J. Chem. Phys. **88**, 1470 (1988).
 三好、酒井 J. Comput. Chem. 印刷中
 三好、酒井、村上、岩城、寺嶋、庄田、河口 J. Chem. Phys. 印刷中
 酒井、三好 J. Chem. Phys. 投稿中
 藤永、酒井、三好 J. Amer. Chem. Soc. 投稿中
 三好、三好、酒井 J. Chem. Phys. 投稿予定

3重項間のエネルギー差は、s-sおよびd-s遷移に対して総ての計算値がよく一致している。

表2にCoF₆²⁻のFからCoへの電荷移動状態の励起エネルギーの計算値を示す。これらの状態に対して、4s電子と3d電子のみを取り扱うSD1やSD2のモデルポテンシャル計算では0.7~0.8 eVも全電子計算より低い値を与える。しかし3p電子をも取り扱うSPD1やSPD2では、モデルポテンシャル計算はより精度の高いAE2との極めて良い一致を与える。全電子計算AE1はAE2に比べて0.2 eV高い値を与えている。

| | |
|---------|--------|
| 分 CVb 地 | |
| 実 | 12,808 |
| 許 | 15,600 |

表面・界面・クラスターの構造と電子過程

Structures and electronic processes of surface, interface and cluster.

○塚田 捷, 島 信幸, 影島博之, 常行真司 (東大理)

1. 研究目的・内容

i) MgO (111) 極性表面の電子状態

酸化物の表面は色々な表面反応で触媒として働らくが, その表面状態の理解は十分で無い。我々は MgO の (100) 中性表面と (111) 極性表面の電子状態の研究を行ない, 清浄な (111) 表面には 2D 電子・ホール状態が存在する事を見出した。然し現実の (111) 表面では欠陥やファセット等が生じてこの表面状態が変化する可能性がある。此処では MgO (111) 表面に欠陥がある場合の表面状態を研究する。

ii) 超伝導超格子の理論

最近の高温超伝導物質の発見以来, 超伝導素子が注目を浴びている。特に半導体超格子やメゾスコピックな系での超伝導は, 理論的にも興味深い点が多い。我々はこの様なメゾスコピックな系, 不均一な系として超伝導超格子の微視的な超伝導機構の研究を行なう。

2. 研究方法・計算方法

i) MgO (111) 表面を 7 原子層から成る薄膜模型で近似する。一番外側の面は同種原子とし, 内部層と較べて原子密度が半分になる様欠陥を作る。組成は $(MgO)_2 (111) 2 \times 1$ となる。この様にする理由は, 電荷移動が無くとも内部電場が零になる為エネルギー的に安定であると思われるからである。本計算では最外層の原子を Mg とした。この点については後で考察する。この系の電子状態を LCAO-X α -2D バンド計算法で計算した。基底には数値で与えられた物を用い, 長距離ポテンシャルは 2D エヴァルト和をとった。

ii) 不均一な系の超伝導では, ペアポテンシャルの空間依存性が大切になるので超伝導転移温度を正しく求める為には次のゴルコフ方程式を数値的に解かねばならない。G ω は 1 体グリーン関数

$$\Delta(x) = T \sum_{\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} K_{\omega}(x, x') \Delta(x') dx', \quad K_{\omega}(x, x') = G_{\omega}(x, x') G_{-\omega}(x, x')$$

リーマン関数である。超格子系をクローニッヒ・パニエーモデルで置き換えると, 1 体グリーン関数を解析的に求める事が出来る。これを用いてゴルコフ方程式を数値的に解き, 超伝導転移温度を求めた。系が並進対称であるので単位胞で線型積分方程式を解けば良い。x 座標をメッシュに分け, 固有値問題として取り扱う。温度 T を動かして最大固有値が 1 になる時の T が, 超伝導転移温度を与え, その時の固有ベクトルがペアポテンシャルとなる。超格子の様な不均一系の超伝導では, 単位胞中のペアポテンシャルの空間変化が期待される。此処では, 2 つの物質相, 超伝導相 S と超伝導相 N とから構成される超薄層超伝導超格子を考える。それぞれにおける有効電子-電子相互作用を V_S, V_N とする。 V_S を一定として V_N を変化させてペアポテンシャルの振舞いを調べる。

3. 研究成果

i) 得られた MgO (111) 面のバンド構造を図 1 に示す。最外層の Mg 原子面密度が半分になったために電荷移動が無くとも表面電荷密度と内部電荷密度との間に $v_S = \frac{1}{2} v_0$ の関係がほぼ成

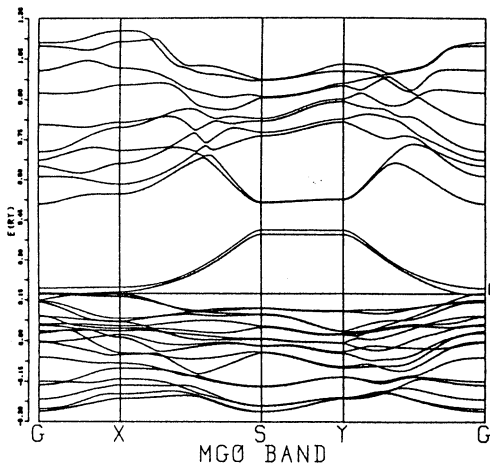


図 1. MgO(111) バンド

り立っている。その結果清浄なMg(111)表面で生じていた表面二次電子系は殆んど無くなっている。然し僅かに残る内部電場を打ち消す為に僅かに電荷移動が生じ、表面層の状態は内部の状態と完全にはならない。表面Mgの3SバンドはOの2Pバンドに接している。また表面Mg原子が鎖状に配列している事を反映して表面Mgの3Sバンドは一次元的性格を帯びている。表面の原子面密度を半分にするだけでは内部電場を完全に打ち消せないのだから表面層-内部層間に電荷移動が生ずる。その結果HOMOとLUMOは接して存在する。もし最外層がOならば、最外層Oの2Pバンドがギャップを隔てたMgのバルク3Sバンドに接する近高エネルギー側にずれ

なければならぬので、最外層がMgである時に較べてエネルギー的に不利であると考えられる。これは、実験では(111)表面層でMgが多く存在する様に観測されている事実と矛盾しない。現実的に安定性を議論するには全エネルギーの計算をせねばならないが、これはファセット構造の問題と共に将来の課題である。

ii) 図2にペアポテンシャルの相対的な大きさの空間依存性を色々な V_N の値に対して示した。 V_S と V_N が同じ時でさえ局所的な状態密度の不均一性のためにペアポテンシャルは単位胞中で一定とはならない。図2(a)ではフェルミエネルギーにおける状態密度はSの方がNより大きく(b)では逆にNの方が大きい。図2(a)においては、 V_N が変化してもS中のペアポテンシャルの振舞いは変化しない。これに対して(b)においては(a)とは異なった振舞いをする。 V_N が減るにつれてペアポテンシャルの分布はS側の方で一段と増え始める。そして V_N の値がある程度小さくなると、S-N界面でペアポテンシャルの値が最大になる。超伝導に有利な要因として高い状態密度と大きな有効引き相互作用をあげる事が出来る。超伝導転移温度 T_c はこうした条件が片方の物質で同時に満たされないと大きく減少する。さらに異種の物質の境界でペアポテンシャルの値が最大になる事もある。

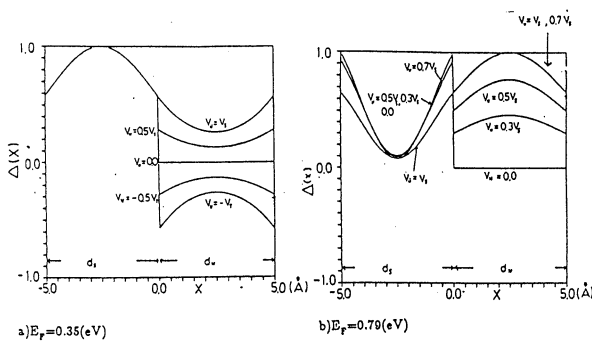


図 2. パーポテンシャル

4. 発表・出版実績, 予定

1) M. Tsukada and N. Shima
Phys. Chem. Minerals (1987)
15 35

2) Y. Tanaka and M. Tsukada
Phys. Rev. B 投稿中

| | | |
|---|-------|---|
| 分 | CWI | 施 |
| 実 | 4,800 | |
| 許 | 8,000 | |

DV-Xα法による遷移金属錯体の分子内電荷移動に関する研究

A Study on the Intramolecular Charge Transfer State of Transition Metal Complexes
Using by the Method of the DV-Xα Calculation

○海津 洋行(東工大・理)、小林 宏(北里大・衛生)、大野 修(東工大・理)
木村 仁史(東工大・理)、松沢 英世(東工大・理)、宮川 浩二(東工大・理)

1. 研究目的・内容

我々はこれまで比較的小さな分子から、大きな錯体までを対象とし、DV-Xα法により電子励起およびイオン化による電子の再配列が分子軌道エネルギー、電子分布および遷移エネルギーにどのような影響を与えるかについて、特に電荷移動励起について計算機実験を行ない、実測と比較できる結果を得てきた。

今回は[Cr(bpy)(CO)₄] (bpy: 2,2'-ビピリジン) が一電子還元された錯体 [Cr(bpy)-(CO)₄]⁻ と一電子酸化された錯体 [Cr(bpy)(CO)₄]⁺ について配位子と中心金属との相互作用について明らかにするためこれらの錯体の基底状態の計算を行なった。ビピリジンの電荷密度の変化を考察するため Z-bpy についても同様の計算を行なった。

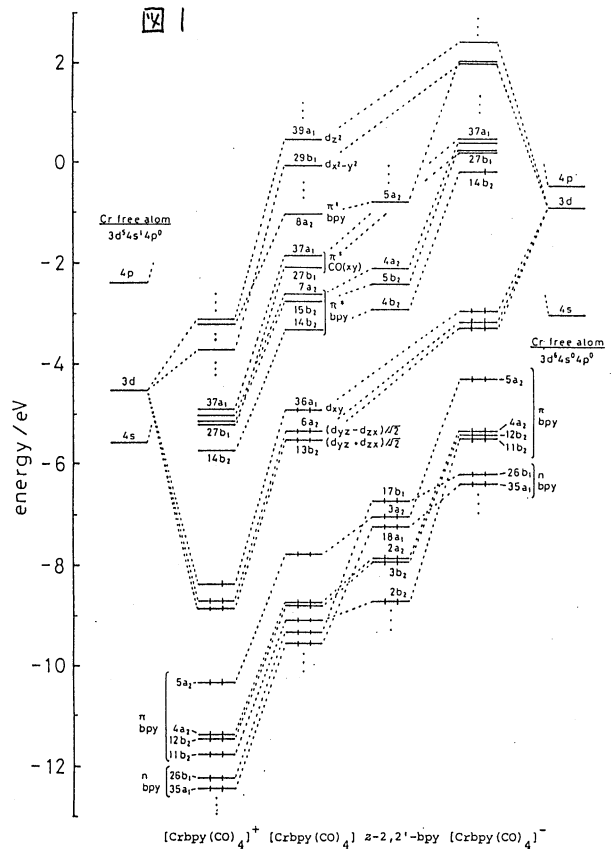
2. 研究方法・計算方法

DV-Xα法のプログラムは兵庫教育大学・足立裕彦らの開発したものをを用いた。

3. 研究成果

図1に分子軌道とエネルギーを示す。

図2に酸化状態の異なる三つの錯体 [Cr(bpy)(CO)₄]⁻、[Cr(bpy)-(CO)₄]、[Cr(bpy)(CO)₄]⁺ について金属原子、bpy、軸および平面のCOの電荷(図a)とσ供与およびπ逆供与(図b)の変化を示す。[Cr(bpy)(CO)₄]に一個電子をいれるとbpyのπ*軌道(14b₂)に電子が捕獲される。[Cr(bpy)(CO)₄]⁻の中心金属の電荷は0.43eであり、bpy上には-0.78e、CO上には-0.12e(軸)および-0.21e(平面)となっている。bpyの窒素とCOの炭素から供与されるσ電子は0.32e、0.29e



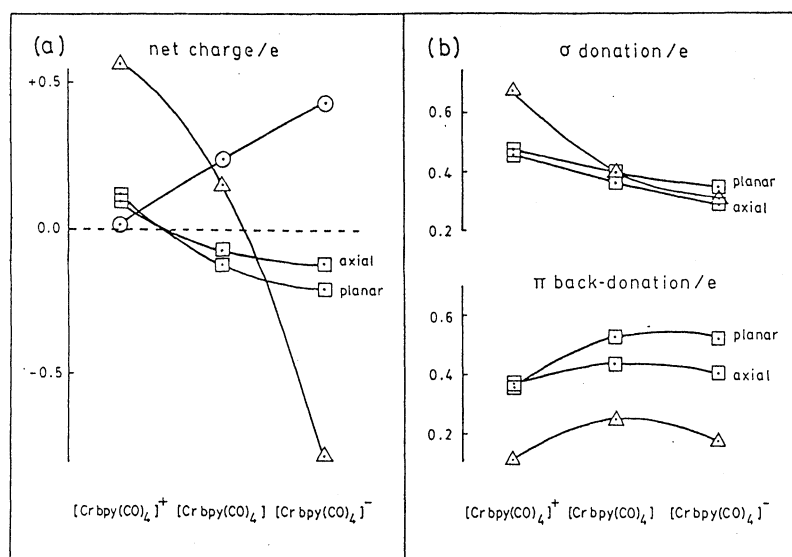
(軸)と0.35e(平面)であり、中心金属から bpy および CO へのπ逆供与はそれぞれ 0.18e、0.41e(軸)、0.53e(平面)である。一個の電子をいれると、bpyの電荷が0.93e増加し、中心金属へのσ供与は必ずしも増加しているわけではない。

[Cr(bpy)(CO)₄]から電子を一個とると、金属 dπ軌道(3d_{xy})から電子がとられる。中心金属の電荷は0.02eで、bpyは0.57e、COは0.09e(軸)、および0.12e(平面)である。bpyの窒素およびCOによるσ供与は0.68e、0.46e(軸)、0.48e(平面)であった。一方、bpy、COへの逆供与は0.11e、0.37e(軸)、0.36e(平面)であった。

錯体に電子をいれていくと、中心金属の電荷は+0.02e、+0.24eおよび+0.43eと増加する。電子をとるとCr原子の3d軌道の電子の占有数は減少する。しかし酸化するにつれて4s、4p軌道を通して配位子からの供与が増加している。

[Cr(bpy)(CO)₄]⁻中で3d軌道は[Cr(bpy)(CO)₄]中に比べてほんのわずかながら広がる。また、[Cr(bpy)(CO)₄]⁺では4sおよび4p軌道がcontractしている。

72



○ 金属原子 △ ビピリジン □ CO

発表・出版実績または予定

木村、海津、小林 化学会春季年会、1988年4月(東京)

小林、海津、木村、松沢、足立 Mol. Phys.、印刷中

石田、海津、足立、小林 Inorg. Chem.、投稿予定

| | |
|---------|----------------|
| 分 CY3 施 | |
| 実 許 | 6,471 8,000 |

伝導性高分子のドーピング構造

Doped Structures of Conducting Polymers

○ 福留 秀雄、高橋 聡、井川 淳志、下位 幸弘 (京大理)

1. 研究目的、内容 ホリアセチレンのような共役伝導性高分子はドーピングにより荷電ソリトンを生成し、それが電気伝導をはじめとする特異な物性を持っている。ドーパントイオンとの相互作用により、荷電ソリトンの電子、格子構造は影響を受ける。特に、ドーパントイオンによる荷電ソリトンのピン止めは電気伝導に深刻な影響を与える。この研究は、荷電ソリトンとドーパントイオンの相互作用の効果を系統的に解明し、共役伝導性高分子の物性におけるドーパントイオンの役割を明らかにすることを目的とする。

2. 研究方法、計算方法 この研究では最も典型的な伝導性高分子であるホリアセチレンを主な対象とする。ドーパントイオンとの相互作用としてはクーロン相互作用のみを考える。ホリアセチレンに対してはPPPモデルを使用する。荷電ソリトンの計算はUHf近似を用いて行う。一本の鎖上の荷電ソリトン、 S^+ 、に対する近接ドーパントイオン、 D^- 、の量比 D^-/S^+ が 1 と 3 の場合について計算を行う。 $D^-/S^+ = 3$ の場合、過剰のドーパントイオンは隣接鎖上のソリトンをピン止めした dipoles として近似する。

3. 研究成果 PPPモデルでは、ソリトン間には斥力が働かず、ソリトン格子のエネルギーはドーピング濃度 y と共に増大するが、ドーパントイオンとの相互作用によりこのエネルギー増大を打消すことができる。荷電ソリトンの正味荷電、荷電交代分極電、格子変形の揺らぎはドーパントイオンとの相互作用によりことごとく程度に縮まる。しかし実験と合うようにえらんだパラメータに対し、PPPモデルのソリトンにはドーパントイオン存在下でも、ほぼ純粋の位相ソリトンであることが示され、一つの位相変数で記述することが可能である。ソリトン準位バンド間遷移エネルギーはドーパントイオンとの相互作用により増大することが示され、ドーピングおよび光誘起ソリトンの吸収スペクトルのちがいがドーパントイオンのクーロン場による効果であることがわかる。ドーパントイオンによりピン止めされた荷電ソリトン格子における電流相互作用は、ソリトン格子の interstitial および hole 欠陥による、とする電気伝導機構をゆけゆけは提唱したが、これらの欠陥の正味荷電分布が大きく揺らぎしていることが示された。このことからこれらの欠陥に対する近似的解析法についての懸念が湧いた。

4. 発表、出版実績まだは予定

福留、高橋、合成金属国際会計' 63年6月 サンタフェ(USA) 発表予定

○平野恒夫（東大工）、宮島 隆（東大工）、野々山信二（東大工）、
村谷宏明（東大工）、高田 明（東大工）、梅屋真一郎（東大工）

1. 研究目的・内容

有機分子の構造、特にヘテロ原子を含んだ分子の立体配座は、生理活性物質等の反応性において非常に重要な意味を持つ。しかしながらこれらヘテロ原子を含んだ分子の立体配座を理論的に正確に予測することには困難が伴う。

たとえば、ポリエーテルや糖におけるO-C-C-O結合に関して、立体的および静電的な予想に反してゴーシュ配座の安定化がおこっている事実をゴーシュ酸素効果という。この現象は安部とMarkによりポリエチレンオキシドについて指摘され、その後、安部と本研究者によって種々の置換エポキシドポリマーについて一般的な現象であることが確認された。しかしながらその本質については、パラメーターに依存する半経験的分子軌道法による説明があるのみで、初期のab initio分子軌道法による試みはすべて失敗している。

そこで本研究では、ゴーシュ酸素効果を発現する分子としてポリエチレンオキシドのモノマーモデルである1, 2-ジメトキシエタン（1, 2-DME）をとりあげ、さまざまなレベルの分子軌道法計算による検討を試みた。

2. 研究方法・計算方法

1) MOPACプログラムを用いて、MND0レベルで1, 2-DMEのT体、G体（Fig. 1）を構造最適化して、T配座を基準としたG配座の配座エネルギー ΔE を求めた。また、1, 2-DMEのO-C-C-O二面角を0°から180°まで10°きざみで変化させ、エネルギー変化を調べた。

2) Gaussian 82プログラムを用いてHF/STO-3G、HF/6-31G**レベルで1, 2-DMEのT体、G体（Fig. 1）を構造最適化して、T配座を基準としたG配座の配座エネルギー ΔE を求めた。さらにHF/6-31G**で得られた構造について、HF/D95**（+diffuse function on O）の計算を行った。

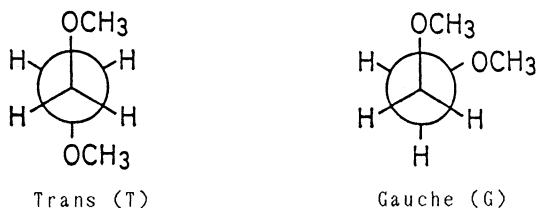


Fig. 1 Trans and Gauche conformers of 1,2-DME

3. 研究成果

Table 1 に計算の結果得られた最適構造をまとめた。いずれの計算方法でも結合長については実験値を良く再現しているが、結合角、特に酸素を含んだ<COCについてはSTO-3G以外は過大評価をし、<OCCについてはいずれの方法でも過小評価をしている

ことが分かる。これは実験値自体が8種類の回転異性体の平均値であることが原因であるとも考えられるが、MNDO法による $\angle \text{COC}$ の値、 119.5° は誤差が大き過ぎると思われる。

Table 1 Optimized geometries of 1,2-DME (Bond length, r , in angstroms and bond and dihedral angles, \angle and ϕ , in degrees)

| | MNDO | HF/STO-3G | HF/6-31G** | exp. ^{a)} |
|------------------------|-------|-----------|------------|--------------------|
| Trans | | | | |
| $r(\text{O}-\text{C})$ | 1.402 | 1.433 | 1.394 | 1.410 |
| $r(\text{C}-\text{C})$ | 1.563 | 1.549 | 1.514 | 1.504 |
| $r(\text{C}-\text{H})$ | 1.122 | 1.097 | 1.089 | 1.109 |
| $\angle \text{COC}$ | 119.5 | 109.6 | 114.3 | 110.7 |
| $\angle \text{OCC}$ | 107.7 | 107.7 | 107.7 | 113.2 |
| $\angle \text{CCH}$ | 110.0 | 109.4 | 109.6 | 110.0 |
| Gauche | | | | |
| $r(\text{O}-\text{C})$ | 1.399 | 1.435 | 1.394 | 1.410 |
| $r(\text{C}-\text{C})$ | 1.559 | 1.548 | 1.510 | 1.504 |
| $r(\text{C}-\text{H})$ | 1.122 | 1.097 | 1.089 | 1.109 |
| $\angle \text{COC}$ | 119.6 | 109.6 | 114.2 | 110.7 |
| $\angle \text{OCC}$ | 110.0 | 108.5 | 109.4 | 113.2 |
| $\angle \text{CCH}$ | 110.2 | 109.1 | 109.3 | 110.0 |
| ϕOCCO | 65.2 | 74.2 | 71.7 | 61.9 |

a) E. E. Astrup, Acta Chem. Scand., 1979, A33, 655.

Fig. 2はMNDO法を用いて計算した際の1, 2-DMEのO-C-C-O二面角に対するT配座を基準とした配座エネルギーの変化のグラフである。ここでは参考のために1, 2-DMEの酸素原子を炭素に置き換えた分子であるn-ヘキサンのC-C-C-C二面角に対する配座エネルギーの変化も示した。このグラフより、1, 2-DMEにおいては対応する炭化水素に比べてゴーシュ配座の安定化が起こっていることが分かる。

Table 2に各分子軌道法による ΔE をまとめた。今回行った計算のうちでも良い計算である ΔE は負とはならず、ゴーシュ配座の安定化を再現することはできなかった。

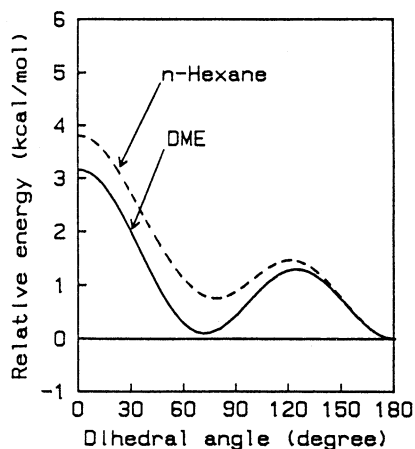


Table 2 Conformational energies of 1,2-DME (kcal/mol)

| | Method | ΔE |
|---|------------------------|------------|
| 1 | MNDO | 0.11 |
| 2 | HF/STO-3G | 0.60 |
| 3 | HF/6-31G** | 1.45 |
| 4 | HF/D95** ^{a)} | 1.42 |

a) D95** + diffuse function on O

Fig. 2 Dihedral angle dependence of conformational energies calculated by MNDO

4. 発表・出版実績または予定
なし

| | | |
|---|--------|---|
| 分 | DA8 | 施 |
| 実 | 7,300 | |
| 許 | 24,000 | |

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 metals and their mixtures.

〇能勢修一、米沢富美子、中西秀、坂本昇一、
森弘之、青木圭子、石田慶子（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なことが多い。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、安定な結晶構造がbcc構造となるSWポテンシャル（単純金属のモデル）を用いて、長時間のアニールを行い、ガラス状態の安定性を調べた。また、ガラス状態において構造パラメータの変化の様子がLJポテンシャルとSWポテンシャルで異なることを解明するために、粒子数13～55個の微小クラスターでどのような配置が安定になるかを調べた。

3. 研究成果

前年度に単純金属の構造を再現するSWポテンシャルで相互作用する864個の粒子系を液体より急冷して、ガラス状態を作り出した。この時のガラス転移温度は、約150Kであった。ガラス転移温度より少し低い温度125Kで等温・等圧に保ちながら長時間のシミュレーションを行いガラス状態の安定性を調べた。急冷、徐冷各4例づつのうち、徐冷2例、急冷1例を除いて、全て4万ステップまでに結晶化した。徐冷の1例は、20万ステップまでガラス状態を保っている。他の2例では、16万および18万ステップにおいて結晶化が起った、。特にその1つの例では、864個という、立方体にbcc構造をいれるのに適さない粒子数にもかかわらず、少しの格子変形を受けただけの完全なbcc構造が得られた。

長時間ガラス状態を保った場合のポテンシャルエネルギーの時間変化を見ると、5万ス

テップ付近まで続いている緩やかな緩和と、それ以上の長い時間でみられる非常ゆっくりとした緩和に区別される。この長時間ガラス状態を保っている例により、平均自乗変位より粒子の動きを調べると、この温度で 10^{-7} cm²/s 程度の非常に小さな拡散係数を与える。各粒子の動きを調べると、粒子がときたま、隣接粒子距離程度のジャンプを行っていることがわかった。

LJポテンシャルの場合には、長時間ガラス状態を保ったものの構造解析により、結晶的な局所構造もかなりの割合で存在することがわかっていたが、SWポテンシャルの場合、結晶的な局所構造はほとんど見られなかった。また、局所的に正20面体的な粒子配置を持つ割合が、LJポテンシャルより大きいことがわかっている。

この局所構造の違いを解析するため粒子数 $N=13\sim 55$ の微小クラスターについて、正20面体構造が入り組んだ多正20面体構造(POLY)と正20面体構造がそのまま大きくなった多層正20面体構造(MULTI)のどちらの構造が安定になるかを調べた。すでに、Northbyにより報告されている、LJポテンシャルの場合、 $N=30$ を境にして、粒子数が大きい場合は、MULTI構造が安定となる。それに対し、SWポテンシャルでは、 $N=42$ までPOLY構造の方が安定であった。

急冷によりガラス状態に変わる場合、粒子は、自分のすぐ近くの粒子配置だけを見て、より安定な構造を取ろうとするため、微小クラスターで見られる構造とよく似た構造となる。SWポテンシャルの場合、上記のクラスターの計算より、POLY構造がより安定と考えられる。従って、より多くの正20面体構造が存在するというシミュレーションと一致する結果が得られた。

4. 発表

F. Yonezawa, S. Nosé, and S. Sakamoto Z. Phys. Chem. (Neue Folge) 156, S. 77 (1988)

S. Nosé, and S. Sakamoto, F. Yonezawa Z. Phys. Chem. (Neue Folge) 156, S. 91 (1988)

F. Yonezawa, S. Nosé, and S. Sakamoto J. Non-Cryst. Solids 95&96, 83 (1987)

F. Yonezawa, S. Nosé, and S. Sakamoto J. Non-Cryst. Solids 97&98, 373 (1987)

能勢・坂本・米沢 日本物理学会 62年9月 仙台

坂本・能勢・米沢 日本物理学会 63年3月 郡山

米沢 山田コンファレンス“イオン溶液における構造形成” 62年11月 京都

能勢・米沢 固体物理 22, 23 (1988)

分 DB4 施

実 12,279
許 12,400

中・大員環状化合物の立体配座

The conformation of medium and large ring compounds

○ 深沢義正、笛吹修治、岡島俊哉（広島大理）

（研究目的・研究内容）

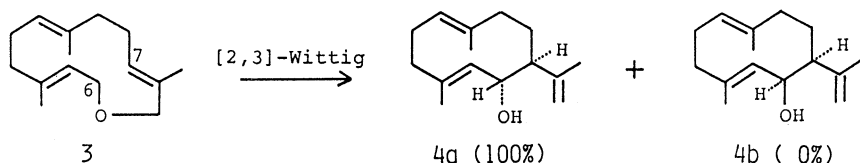
我々は現在まで、中・大員環状化合物の安定立体配座の研究を行ってきたが、今回、それらの反応性と立体選択性について検討した。中・大員環状化合物の反応においては、基底状態の立体配座から生成物の立体化学を正しく予測できる場合（例えば11員環ジテルペノイドであるドラペランのエポキシ化反応）もありうるが、一般には、反応の遷移状態を正確に求めなければ反応性や立体選択性の正しい予測は不可能である。しかしながら、我々が実際に扱っているような大きな分子の行う反応に対して、非経験的分子軌道法（*ab initio*法）を直接適用して反応の遷移状態を求めることは、計算時間や経済的理由などにより不可能である。そこで我々は、最初にHoukらにより提唱された、分子を反応に直接関与する反応部位と残りの部位の2つに分解して考える手法（*ab initio*-MM2法）を、中・大員環状化合物の行う反応に適用することを考えた。

（研究方法・研究成果）

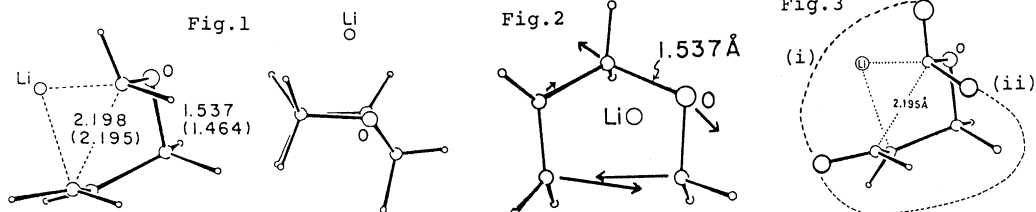
ab initio-MM2法は、同一の反応では、反応部位の構造は単純な分子でも複雑な分子でもほとんど同じであると考え、単純な化合物で求めた遷移状態の構造を反応部位の構造として固定し、次いで、反応に直接関与しない残りの部分を分子力場法により構造最適化して、大きな分子の反応に対する遷移状態とみなす手法である。実際に使用したプログラムは GAUSSIAN 82 である。

すでに我々は、この方法を幾つかの反応例に適用してかなりの成功を納めている。すなわち、14員環内に組み込まれたジエンとジエノフィルの分子内Diels-Alder反応を用いたステロイド骨格の合成に対する生成物の立体化学を調べた。実験的には、1からは2の立体を持つ化合物のみが生成する。Diels-Alder反応の遷移状態については、すでにHouk(1984)らによって最も単純な系である1,3-butadieneとethyleneの反応に対して求められており、その構造を反応部位として組み込み、幾つかの取得る遷移状態における各立体エネルギーから生成物の立体化学及びその生成比を調べたところ、化合物2が98%の割合で生成することが予測され、実験結果と全く一致した。

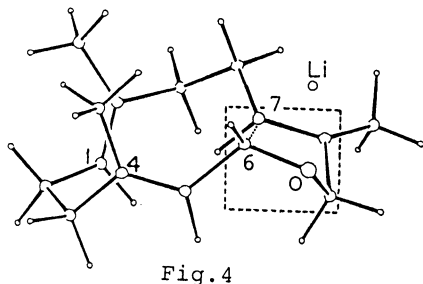
さらに、13員環ジアリルエーテル3から[2,3]-Wittig転位反応を用いた10員環骨格を持つゲルマクレン類の合成反応に対する立体選択性を調べた。すでに高橋らは、C6位とC7位の立体がトランスである異性体4aのみ生成しシス体4bは全く得られないことを報告している。[2,3]-Wittig転位反応の遷移状態については、現在まで協奏機構であるという仮定のもとに幾つかのモデルが提案されているものの、分子軌道法を用いた正確な計算は行われていない。そこで我々は、今回新たに遷移状態の構造(RHF/3-21G)を求め



た。(Fig.1) 得られた構造は、メチレン基を頂点とするエンベロープ型をとっており Trost のモデルに対応するものであった。MP2/6-31G**/3-21G における活性化エネルギーも 11.8kcal/mol とかなり小さく、また、一つの虚数振動数に対応する振動モードは、Fig.2 に示すように協奏機構に対応するものであることを示唆している。この構造を用いて、先の手法により、生成する10員環ゲルマクレン類の立体化学を調べた。すなわち、



得られた構造を[2,3]-Wittig 転位の反応部位として固定すると、残りのアルキル鎖の部分がとりうる環化の仕方は、Fig.3 に示すような2種類が考えられる。そこで、我々が先に開発した MMRS プログラムを用いてアルキル鎖の取得る配座の検討を行ったところ、実際に得られたトランス体 **4a** の生成へ導く(ii)のような配座は4種類あるのに対して、シス体 **4b** へ導く(i)のような立体を持つ配座は得られなかった。このことは、分子 **3** が(i)の立体を保持するような遷移状態の構造を取得ないことを意味する。この結果は、高橋らの実験結果をよく再現した。Fig.4 には、ab initio-MM2法により(ii)の構造において得られた最も安定な遷移状態の構造を示した。



このように、分子を反応部位と残りの部位の2つに分解して考える手法は、比較的粗い近似ながらも精度のよい結果を与える。今後、この方法をさらに拡張し、複雑な有機化合物の反応性を比較的少ない計算時間で正しく評価しうる可能性を探る。

- 高橋、神田、根本、北村、辻、深沢 J.Org.Chem., 51, 3393(1986);
 高橋、清水、土井、辻、深沢 有機合成シンポジウム、1987年6月東京;
 高橋、根本、神田、辻、深沢、岡島、藤瀬 Tetrahedron, 43, 5499(1987)
 中村、深沢 有機合成協会誌 45, 1044(1987)
 高橋、土井、辻、深沢 日本化学会第56春季年会予稿集(2XIA15) 1988年4月東京;
 深沢、岡島、灰野 日本化学会第56春季年会予稿集(2XIA16) 1988年4月東京;
 岡島、深沢、高橋 日本化学会第56春季年会予稿集(2XIA17) 1988年4月東京;
 高橋、清水、土井、辻、深沢 J.Amer.Chem.Soc., 110, 2675(1988);
 深沢、岡島、加藤 16th International Symposium on the chemistry of
 Natural Products 1988年5月京都;
 岡島、深沢、高橋 J.Amer.Chem.Soc. 投稿予定; 深沢、岡島 T.L. 投稿予定;

分 施
実 9,603
許 12,400

1, 3-環状付加反応の分子軌道論的研究
 - 有機合成反応の分子軌道論的研究の一例として -
 Theoretical Studies on Organic Synthetic Reactions, such as
 1,3-Dipole Cycloaddition, using MO Theory

(静岡県大・薬) * 阿知波一雄, 寺尾良保, 青野雅博, 常盤広明, 今井信行

[研究目的・内容]

本プロジェクトは分子軌道計算を用いて実際の有機合成反応の既知実験事実を理論的に解析し、更に反応及びそれに基づく物理量の予測を行って実験有機化学に対する分子軌道理論の有効性を立証することを主たる目的とした。

具体的な課題としては以下のものを取り上げた。

- (i) 実際の合成戦略に用いられる種々の1, 3-双極子環状付加反応における位置及び立体選択性に関する分子軌道論的解析。
- (ii) カルボニル化合物の不斉水素化に用いられる光学活性phosphine-Rh錯体の不斉触媒配位子設計新コンセプトの理論的確立。
- (iii) 飽和ケトン置換体に特徴的な $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく旋光性と立体配座及び構造の歪みの相関に関する理論的解析。特に旋光強度と遷移モーメントの計算によって、置換基がカルボニル $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に及ぼす掌性振動効果の電子論的考察。

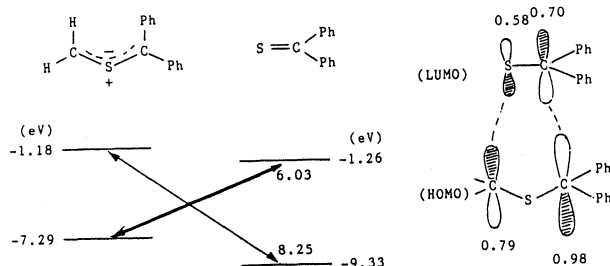
[研究方法・計算方法]

計算は主に分子研の登録プログラム Gaussian 82, GAMESS, MNDOC, 及びQCPE#344「ICON」を用いて実行した。

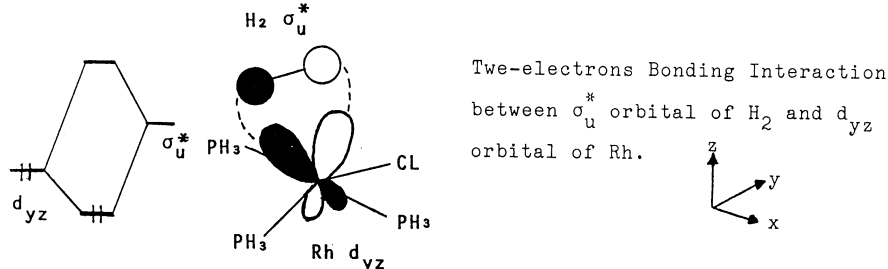
1, 3-dipole に対してはPopleらの6-31+G** (Double zeta + polarization + diffusion) 及びDunningらの(9s5p)系等の基底関数を用いてSCF法(開殻系はUHF法)及びMP2法により平衡核配置を決定した。実際の反応分子に対するフロンティア軌道計算は、Minimal baseであるSTO-3Gを用いて実行した。また、Geometry変化のHOMO, LUMOに対する影響を考察し、軌道間相互作用の理論的解析を行った。Rh-Wilkinson錯体に対しては舘脇らのMINI-1基底関数を用いSCF-レベルシフト法でエネルギー計算を実行した。合成反応に用いられるRh-BPPM, BPCM, BCPP錯体(原子数~150)は共鳴積分hrsを加重平均した拡張Hückel法によってその分子軌道を求めた。その結果を基にしてRh錯体へのH₂の付加の機構を軌道相関図及びWalsh diagramにより理論的に解析した。飽和ケトン分子の旋光強度及び遷移モーメントはMNDOC-dipole velocity法によって算出した。

[研究成果]

(i) 当研究室で新たに開発したチオカルボニルイリドの1, 3-dipole付加反応の位置選択性をフロンティア軌道理論に基づき理論的に説明することができた。



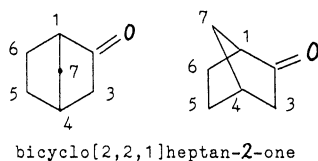
(i i) カルボニル配位Rh錯体に対するH₂付加は完全なH-H bondの解離を伴わない協奏的機構で進行し、フロンティア軌道支配の反応である。今回の分子軌道計算の結果、phosphine配位子の電子供与性置換基の効果はRhの占有d_{yz} (もしくはdxz) 軌道のエネルギーレベルに反映され、d_{yz}(もしくはdxz)とH₂の非占有σ_u*軌道との相互作用を増強することが判った。Rhの占有d_{yz} (dxz) 軌道は配位子とπ反結合的軌道であるため、配位子に電子供与性置換基が導入されると不安定化するものと考えられた。更に、基質カルボニル化合物に隣接するphosphine配位子にcyclohexyl基などの電子供与性置換基が導入されると、Rhに対する基質カルボニル化合物のback donationが強くなることを見い出された。また、Rh-phosphine錯体に対して基質カルボニル化合物はη²-配位体を安定に形成することが、相対論的有効内殻ポテンシャルを用いたab-initio LCAO-SCF-MO法の計算結果から判った。



(i i i) 旋光測定 の標準物質であるCamphorの基本骨格bicyclo[2, 2, 1]heptan-2-oneを有する一連の化合物に対して、MNDOC-DFP法に基づいて構造最適化を実行した。その結果、これらの化合物中のカルボニル基は完全な平面構造をとっておらず、endo方向にわずかに折れ曲がっていることが判った。また、この非平面性は骨格に導入される置換基の位置に強く依存していることから、この効果を取り入れて計算した旋光強度の大きさと符号は実測値、及び経験的対称則であるOctant則から推定される結果とよい一致を示すことが判った。また同様の結果がヘテロ置換cyclohexanone誘導体に対しても得られた。

Table Calculated and Observed Rotatory Strengths

| Compound | Methyl Substituted Position | Rotatory Strength (10 ⁻⁴⁰ cgs) | |
|--------------------|-----------------------------|---|-------|
| | | Calc. | Obsd. |
| norcamphor | --- | -1.31 | -1.25 |
| α-fenchocamphorone | 7,7- | -6.33 | -6.26 |
| camphor | 1,7,7- | -4.53 | -4.60 |
| epicamphor | 4,7,7- | -4.50 | -4.47 |
| camphenylone | 3,3- | +0.88 | +0.83 |
| fenchone | 1,3,3- | +2.17 | +2.11 |
| β-fenchocamphorone | 5,5- | +1.41 | +1.43 |
| isofenchone | 1,5,5- | +0.38 | +0.45 |
| episofenchone | 4,6,6- | -1.38 | -1.37 |



(i v) 以上の他、反応の遷移状態を含む反応経路解析によって、1, 3-dipole環状付加反応の位置及び立体選択性の理論的考察を実行中である。

[発表・出版実績または予定]

Y.Terao, M.Aono, K.Achiwa, Hetrocycles, 27, 981 (1988)

H.Tokiwa, M.Kamiya, J.Mol.Struc.(THEOCHEM), in printing

H.Tokiwa, M.Kamiya, Chem.Lett., to be submitted

H.Tokiwa, O.Nomura, Y.Akahori, K.Achiwa Inorg.Chem., in preparation

常盤, 高橋, 森本, 赤堀, 阿知波, 野村, 日本薬学会第108年会, 1988年4月広島
高橋, 阿知波, 第34回有機金属討論会, 1987年11月京都

| | |
|---|--------|
| 分 | DE5 施 |
| 実 | 14,167 |
| 計 | 17,200 |

ミリスコピックな系の電子状態の研究
 — $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ のバンド構造の計算 —

Electronic structure of mezzoscopic systems

— LSD calculation of electronic structure of high Tc superconductor: La-Sr-Cu-O systems

○上村 光, 白石 賢二, 杉野 修, 渡辺 聡, 富山 哲夫 (東大理)

斎藤 理一郎

1. 研究目的・内容

(1) 局所スピン密度汎関数による $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ のバンド構造の計算

白石、上村は、東大・理の島、NEC基礎研の押山淳、千葉大・理の中山隆史と共同で、スピンの偏極を考慮した所スピン密度汎関数によって $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ のバンド構造の計算をおこなった。

(2) 磁場中 2次元準結晶ペンローズ格子の電子状態

富山、上村は磁場中 2次元準結晶ペンローズ格子の電子状態について考察を行った。

(3) リチウムクラスターのマジックナンバーの金属結合モデルによる導出およびその第一原理からの正当化

杉野、上村はリチウムクラスターのマジックナンバーの金属結合モデルによる導出を試みた。

(4) 化合物半導体中の遷移金属不純物の電子状態

渡辺、上村は、半導体中の遷移金属不純物において本質的に重要な役割をはたす多重項の効果を、あいまいな仮定を用いず第一原理から取り扱う方法を開発し、ZnS, ZnSe, GaAs, GaP中の Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} 不純物に適用した。

2. 研究方法・計算方法

(1) 局所スピン密度汎関数による $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ のバンド構造の計算

価電子に対するイオン中心ポテンシャルとして norm conserving relativistic pseudo-potential を採用し、交換相関相互作用ポテンシャルについては、Ceperley と Alder によって数値的に得られたポテンシャルを Perdew と Zunger が解析的な形に直したものをを用いた。この方法に基づいて全エネルギーとバンド構造の計算を自己無撞着に行った。

(2) 磁場中 2次元準結晶ペンローズ格子の電子状態

一様な磁場をかけた 2次元ペンローズ格子上の 1 電子状態のエネルギースペクトルを、LCAO 近似を用いて考察した。

(3) リチウムクラスターのマジックナンバーの金属結合モデルによる導出およびその第一原理からの正当化

(4) 化合物半導体中の遷移金属不純物の電子状態

新しく開発した方法では、まず局所密度汎関数法に基づくクラスター法によって自己無撞着に遷移金属不純物の電子状態を計算する。次に、不純物準位を占める電子のみを陽に考慮する配位子場理論の多体ハミルトニアンを、クラスター法で得られた波動関数を用いて対角化し、各多重項のエネルギーを求める。

3. 研究成果

(1) 局所スピン密度汎関数による $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ のバンド構造の計算

$x=0$ の La_2CuO_4 については、2つの部分格子からなる反強磁性相と常磁性相について、全エネルギーとバンド構造を計算し、反強磁性の方が Cu 原子 1 個あたり 0.05 eV エネルギーが低いこと、磁気モーメントが $0.43 \mu_B / Cu$ で Cu サイトに局在していること、反強磁性相は約 0.6 eV のエネルギーギャップをもつ絶縁体であることなどを明らかにした。この結果は、 La_2CuO_4 が反強磁性絶縁体であることを計算で初めて示したもので、この内容は Solid State Commun. に発表した。この計算で、3d 電子と同じ領域に大きな振幅をもつ 3s 及び 3p 電子を内殻として扱っている点に問題があり現在その効果を検討している。なお我々のバンド計算ではフェルミ面のネスティングによって反強磁性絶縁体相が現われたが、強い電子相関によって起こるモット絶縁体相との関係も議論している。また $x=0.5$ の $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ の場合にも、virtual crystal 近似を用いて計算を行い、反強磁性絶縁体が基底状態になることを示した。さらに $0 < x < 0.5$ については常磁性相についてバンド計算を行った。その際 c 軸方向の距離を全エネルギーを極小にするように決めたと、 $0 < x < 0.5$ では CuO の八面体が c 軸方向に伸び、 $x=0.5$ で正八面体になること (Cu^{2+} イオンにおけるヤーン・テラー相互作用の存在を示唆)、x の増加とともに dx^2-y^2 と d_{z^2} の二つのバンドにキャリアが共存することが重要であることが分った。この成果は、1988年8月京都で開かれた第18回低温国際会議で発表した。

(2)磁場中2次元準結晶ペンローズ格子の電子状態

畠山・上村は、以前、数値計算により、エネルギーベクトルは、磁場の強さに対して、黄金比の長さの比の2種の周期を持ち、その2種の周期の並び方はフィボナッチ列になっていることを示した。

畠山・上村は、さらにエネルギーベクトルの準周期性について理論的に考察を行い、その起源を解明した。以下にその概略を記す。まず、フィボナッチ数を f_n とし、 f_{2m} 個の太ったひし形と、 f_{2m-1} 個の痩せたひし形からなる、ペンローズ格子の閉じた系を考える。この系の電子状態は太ったひし形・痩せたひし形を通る磁束 $\phi_F \cdot \phi_T$ の小数部分にのみ依存する。ただし全体の系を通る磁束は磁束量子の n 倍に量子化され、太ったひし形と痩せたひし形の面積比が黄金比 τ であることから、 $\phi_F = \tau \phi_T$ 、という条件がつく。この条件から、磁場中のペンローズ格子のエネルギーベクトルは、ある 1 を周期とする関数 $g(x)$ を用いて $g(n/\tau^2)$ と書けることが示せる。 n は全体の系を通る磁束量子の数で磁場の強さと解釈できるので、エネルギーベクトルは磁場の関数として準周期の関数である。さらにこの証明に対して図形的解釈を与え、一次元の準結晶であるフィボナッチ格子を二次元の正方格子から、射影によって得る方法と関係づけ、黄金比の長さの2種の周期の並び方は $p(n) = [(n+1)/\tau - 0.5] - [n/\tau - 0.5]$ で得られるフィボナッチ列であることを証明した。

(3)リチウムクラスターのマジックナンバーの金属結合モデルによる導出およびその第一原理からの正当化

杉野は、第一原理からの分子軌道計算により、4、6、8個のリチウムクラスターの安定構造を求め、その共通の性質として、化学結合(ボンド)の概念が良く当てはまることを見いだした。すなわち、これらのクラスター間の全エネルギーの差を決めているのは局在された価電子軌道及び内殻間の静電エネルギーの差であり、局在された価電子軌道(以下ボンドと呼ぶ)及び内殻の自己エネルギーや電子相関エネルギーは個数の変化に鈍感であることが定量的に分かった。これらの小さなクラスターの計算結果を再現でき、かつある程度大きなクラスターに適用できるモデルとして、ボンドと内殻を配置してそれらの全エネルギーを最小化する方法を提案した。このモデルでは、(1)ボンドのある一つの関数で近似し、内殻は点電荷で近似する。(2)全エネルギーはボンドと内殻の静電エネルギーで表し、(3)クラスターの配置は全エネルギーを最小になるように決める。このモデルを用いると、4、6、8個のリチウムクラスターの安定構造及び全エネルギーの差を半定量的に再現でき、この方法をもっと大きなクラスター(28個まで)に適用したところ、このモデルがKnightらのマジックナンバーの実験と良い一致を示すことが分かった。なおこのモデルによると、クラスターの安定性はボンドのパッキングが重要であることが分かった。

(4)化合物半導体中の遷移金属不純物の電子状態

(1)いずれの場合にも基底状態はフントの規則を満たす高スピン状態となる。(2)ZnS中の不純物とZnSe中の不純物は励起状態の多重項のエネルギーや順序が良く似ている。又、GaAs中の不純物とGaP中の不純物とも励起状態構造はかなり似ているが、I I - V I 中の不純物とI I I - V 中の不純物とを比べると、その多重項構造はかなり異なっている、ことなどが分かった。

4. 発表・出版実績または予定

<出版>

K. Shiraishi, A. Oshiyama, N. Shima, T. Nakayama, R. Saito and H. Kamimura:

LSD calculation of electronic Structure of high Tc superconductor: La-Sr-Cu-O systems, Japan J. Appl. Phys. 26 (1987) Supplement 26-3, 983.

S. Watanabe and H. Kamimura: Multiplet structures of transition-metal deep impurities in GaAs,

J. Phys. C: Solid State Phys., 20 (1987) 4145.

上村 光、畠山哲夫: 磁場中2次元ペンローズ格子の電子状態、物理学会誌 Vol.42 No.10 1987

畠山哲夫、上村 光: 磁場中ペンローズ・タイルの電子状態、固体物理 Vol.22 No.11 1987

<国際会議講演>

XVIII International Conference on Low Temperature Physics(京都、1987年8月)

K. Shiraishi, A. Oshiyama, N. Shima, T. Nakayama, R. Saito and H. Kamimura:

LSD calculation of electronic Structure of high Tc superconductor: La-Sr-Cu-O systems

<日本物理学会報告>

1987年秋の分科会(1987年9月26日~29日、東北大学)

1987年第43回年会(1988年3月31日~4月3日、日大郡山)

渡辺 聡、上村 光: 化合物半導体中の3d遷移金属不純物の電子状態における多重項の効果

杉野 修、上村 光: リチウム金属クラスターのマジックナンバーの金属結合モデルによる導出

畠山哲夫、上村 光: 磁場中2次元ペンローズ格子の電子状態

分 DE9 施
 実 8,731
 許 15,600

バンド理論による化合物の電子構造

Electronic Structures of Compounds by Band Theory

〇〒〒原克彦, 播磨尚朝, 金田保則(東北大理)

1. 研究目的・内容

昨年には引連続酸化物超伝導体の参照系として $BaBiO_3$ 及び La_2CuO_4 の電子構造を調べた。 $BaBiO_3$ では従来から問題になっている breathing-mode の凍結によるギャップ生成の可能性を、 La_2CuO_4 では反強磁性秩序によるギャップ生成について調べた。

2. 研究方法・計算方法

従来と同様、自己無撞着 APW 法により計算を行った。

3. 研究成果

a). $BaBiO_3$

Bi 周囲の酸素八面体の breathing-mode の凍結により FCC 構造となり格子定数は理想的パロブスカイト型構造の 2 倍の 8.17 \AA となる。空間群は $Fm\bar{3}m$ で、 $Ba-8c: (1/4, 1/4, 1/4), \dots$; $Bi-4b: (1/2, 1/2, 1/2)$; $Bi-4a: (0, 0, 0)$; $O-24e: (\pm x, 0, 0) \dots$ 。理想的パロブスカイト型では $x=0.25$ であるが、breathing-mode の凍結として $x=0.24$ とする。この値は 1976~78 年の Cox 達と Thornton 達の中性子散乱の実験に相当。 $Bi-1-O=2.262 \text{ \AA}$, $Bi-2-O=2.088 \text{ \AA}$ 。Ba と O の muffin-tin 半径は文献 1 と同一にし、 $Bi-1$ と $Bi-2$ はそれぞれ O と接する様に決めた。よって 2.034 (Ba), 1.279 ($Bi-1$), 1.105 ($Bi-2$), 0.983 \AA (O)。他の計算の詳細等は文献 1 と一致。バンド構造を図 1、状態密度を図 2 に示す。価電子帯と伝導帯は 0.24 eV の重なりがあり、ギャップは生じない。 $Bi-1$ と $Bi-2$ の muffin-tin 球内の電荷数は 2.09 と 1.40 である。

b). 反強磁性 La_2CuO_4

中性子散乱実験で測定された反強磁性秩序状態に対応する電子状態を求めた。酸素八面体の傾きを無視すると底心斜方晶 $Cmmm$ となる。(a と c 軸の定義が $Cmca$ と逆になる)。計算では格子定数 a と c の値は正方晶 K_2NiF_4 (文献 2) の 1.2 倍で 5.385 \AA , b は 13.17 \AA とした。原子座標は $La-4i: (0, \pm 0.362, 0)$; $La-4j: (0, \pm 0.862, 1/2)$; $Cu-2a: (0, 0, 0)$; $Cu-2c: (1/2, 0, 1/2)$

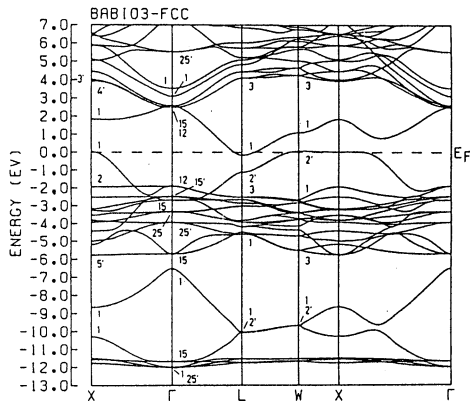


図 1. FCC- $BaBiO_3$ のバンド構造

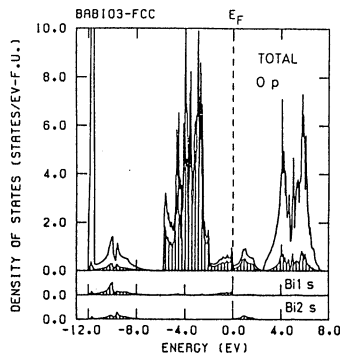


図 2. FCC- $BaBiO_3$ の状態密度

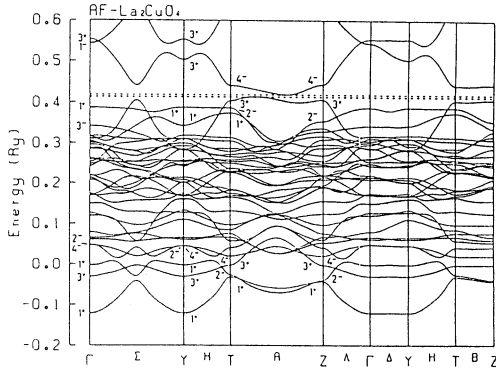


図3. 反強磁性La₂CuO₄のバンド構造

01-80: (±1/4, 0, ±1/4), ...; 02-4i: (0, ±0.182, 0); 03-4j: (0, ±0.682, 1/2).
 muffin-tin 半径は文献2と同一。APWの数は660である。交換相関効果をGunnarssonとLundqvist(1976)による局所スピン密度(LSD)近似で扱うと、反強磁性状態が安定化しない。これは良く知られたLSDの不備によるものである。Cu原子の磁気モーメントの値が実験値と一致する様交換分裂の大きさを大きくした。丁度2倍にすることにより、Cu当りの磁気モーメントが0.39μ_Bとなった。バンド構造が図3、状態密度が図4である。ギャップの大きさが0.07eVと非常に小さい。次に電子-格子相互作用を調べるため、格子定数aとcをも5%大きくした計算を行った。muffin-tin半径は不変とした。フェルミ面近傍のバンド構造が図5、状態密度が図6である。ギャップは消滅する。Op-Cudの混成が弱くなり、図6からわかる様に価電子帯が狭くなり、フェルミ準位が約1eVほど上がる。これが電子-格子相互作用に対応すると考えられる。よってbreathing-modeがギャップに大きな影響を与える事を考えられる。

引用文献1) K.Takegahara and T.Kasuya; J.Phys.Soc. Jpn. 56, 1478(1987), 2) K.Takegahara et al.; Jpn. J. Appl. Phys. 26, L352(1987).

4. 発表・出版実績

- 1) 竹原, 糟谷 日本物理学会, 62年9月仙台.
- 2) 金田, 酒井, 糟谷 日本物理学会, 62年9月仙台.
- 3) 竹原, 糟谷 日本物理学会 63年3月郡山.
- 4) 播磨, 酒井, 柳瀬, 糟谷 日本物理学会 63年3月郡山.
- 5) 糟谷, 竹原 文部省科研費特定研究新起超伝導物質, 酸化銅高温超伝導体研究成果報告集, 63年3月, p.241.

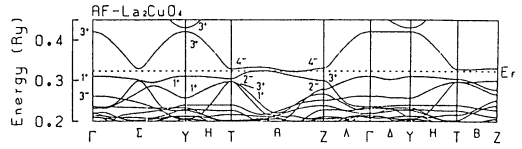


図5. 反強磁性La₂CuO₄(a, c 軸も5%大きくした場合)のバンド構造.

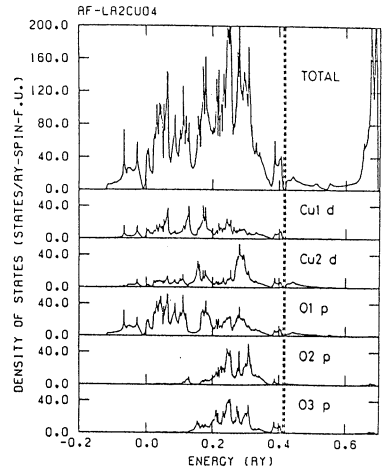


図4. 反強磁性La₂CuO₄の状態密度

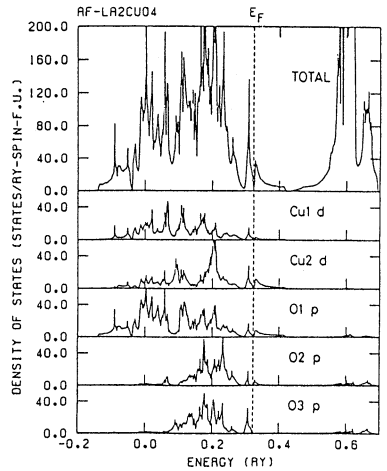


図6. 反強磁性La₂CuO₄(a, c 軸も5%大きくした場合)の状態密度

| | |
|---|--------|
| 分 | DF8 施 |
| 実 | 10,801 |
| 許 | 11,600 |

固体表面における電子の局在化と反応性に関する量子化学的研究

Quantum Chemical Studies of Electron Localization and Reaction on The Solid Surface.

田地川浩人(北大工)・田中琢(北大工)・小笠原正明(北大工)・市川恒樹(北大工)

[研究目的・内容]

我々は主に、放射線化学における反応、特に、溶媒和電子やラジカル種等の放射線照射初期生成種や反応中間体の研究、および酸化物触媒表面での分子の活性化機構についての研究を行っている。本課題では、分子軌道法をはじめとする理論的アプローチを用いて、分子間相互作用、分子構造および反応速度について、理論的な解釈を得ることを目的としている。

本年度の課題は、(A)メチルラジカルによる水素引き抜き反応、(B)溶媒和電子の構造と電子状態、(C)遷移金属水和錯体の構造とg-tensor異方性、(D)小分子の活性化メカニズムである。

[研究方法]

基底関数として、6-31Gを使用し、ab-initio-MO法で反応のポテンシャルエネルギー面および、基準振動を求めた。この面上で、反応速度へのトンネル効果の影響を見るために、反応の始状態を溶媒和構造にとって単分子反応の反応速度理論であるRRKM理論、および、遷移状態理論を用いて計算し、メタノールのCH₃基とOH基からのH原子引き抜きを比較した。また、SCF-MO計算は、JAMOL3、およびGaussian82を、MR-SD-CI計算はMICA3を用いた。

[研究成果]

(A)メチルラジカルによる水素引き抜き反応は、遊離基的脂肪族置換反応の初期過程として重要な反応である。メタノールマトリックス中で、メチルラジカルを生成させると、周りを取り囲んでいるメタノール分子から水素原子を引き抜いて、メタンとメタノールラジカルが生成する。この反応の、実験事実をまとめると①気相反応における見かけの活性化エネルギーは、メタノールのOH基からの水素原子引き抜きのほうが低いにも関わらず、低温では選択的にCH₃基からの引き抜きが起こる。②同位体分子CD₃OHのマトリックスにすると、反応速度が極端に小さくなる同位体効果を示す ③低温ではアレニウスプロットが曲がり、量子力学的トンネル効果が現れる、などの特徴がある。

i) 遷移状態理論による反応速度定数計算。メタノールのOH基からの引き抜きでは、高温から低温までsaddle point経由の経路が優先し、全温度域で熱反応支配である。これに対し、CH₃基からの引き抜きでは、熱反応支配の高温域では、saddle point経由の経路が最も優先するが、80K付近から低温ではポテンシャルの山を染み出す直線経路が優先となり、反応速度はトンネリング支配となった。

ii) RRKM理論による計算。Fig.1に、メタノールのOH基およびCH₃基からのH原子引き抜き反応での、古典的RRKM理論およびトンネリングを考慮したRRKM理論によるミクロカノニカルな反応速度定数を示した。図中のstick diagramは、活性化エネルギーの計算値である。古典的RRKM理論では、活性化エネルギーの低いOH基からの引き抜きのほうが全エネルギー域で有利である。トンネル効果を考慮した場合、高エネルギー領域ではOH基からの引き抜きが有利であるのに対し、障壁よりわずかにエネルギーが下がるとCH₃基からの引き抜き反応が有利に進行することが明らかになった。これらの結果から、メタノールのCH₃基から水素原子が引き抜かれるのは、この反応が、低温ではトンネリング支配で進むことによると結論づけられる。

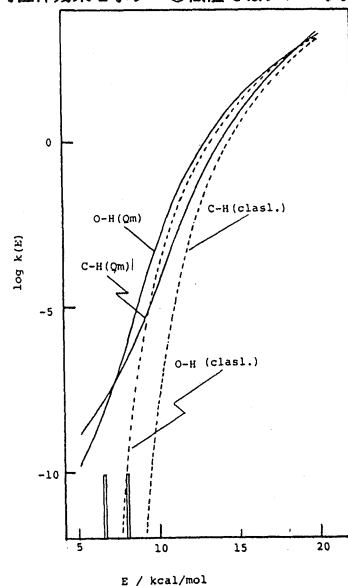


Fig.1 RRKM理論による反応速度定数。(C-H)はメタノールCH₃基からの引き抜き、(O-H)はOH基からの引き抜きのもの。

(B) 溶媒和電子

溶媒和電子(または捕捉電子)は、放射線化学反応における初期過程で重要な役割を演じる化学種であり、古くから多くの研究が行われている。数年前までは、電子が安定化するためには、数個の溶媒双極子が必要とされてきたが、最近、電子スピンエコーの測定などから、水では、最近接分子は、僅か2個であるという結果が出されている。本課題では、水およびメタノール系での溶媒和電子についてモデル計算を行い、水素結合の効果、捕捉サイトおよび電子状態について理論的な検討を行った。

アルコールおよび水系の結晶は水素結合によるネットワークで構成されているため、このような水素結合系への过剩電子の効果を水およびメタノール水素結合系(dimerおよびtrimer)についてモデル計算を行った。H₂O-Linear-form-dimerの系へ过剩電子が入ってきた場合、不對電子は、水素結合鎖上のO原子の diffuseな sp軌道と鎖上 Hの diffuseな s軌道からできる結合性のσ(sp-s)軌道へ入る。このダイマー系のポテンシャルは分子間距離 2.70Å付近でバウンドしておりメタスティブルなダイマーとなっている。dimer→trimer と増やすと、水素結合の末端のO-H基に Spin population が大きくなり、反結合的になる。これは、末端プロトンの脱離の可能性を示している。Methanol-dimer-Anionの系では、水素結合鎖の(O..H-O)がσ*の強い反結合軌道になり、ポテンシャルは解離型となった。つまり、过剩電子は水素結合鎖を壊す効果を示している事になる。これらの事より局在化電子が存在するためには水素結合の欠陥が必要であると結論した。これは、メタノール多結晶等(結晶が完全結晶に近い)では局在化電子が得られない実験事実に対応している。つぎに、捕捉サイトとして、Kevan モデル的な(OH..OH)-Site、およびメチレン-水酸基タイプの(CH₂..HO)-Site、(CH..HO)-Siteの3つのdefectについてモデル計算を行った。Fig.2に(OH..HO)-Siteの分子間 Potential energy curveを示した。最も安定なのは(OH..HO)-Siteであるがメチレン-水酸基サイトもバウンドしている。これは、この Super-moleculeのSOMO が、メチレン側のC原子の Rydberg-sp 軌道と OH基のH原子の Rydberg-s 軌道とのσ(sp-s)タイプの結合性軌道を作ること起因する。このメチレン基が回転して(CH..HO)-Site となるとσ(sp-s)相互作用が弱くなり不安定化するものと考えられる。また、不對電子の分子軌道を mapとして表すと、(CH₂..HO)の中間あたりに、スピン密度の高い空間が見られる。(Reference.1) これは、CおよびH原子の互いのRydberg likeな軌道同志のoverlapによって作られた電子の軌道である。また、CおよびH原子上にも比較的スピン密度が高いところが見られ、anion 的性質も見られる。

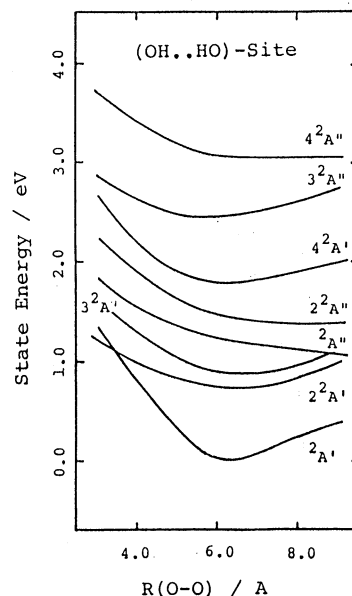


Fig.2 Potential energy curves of the (OH..HO)-type interaction for the ground and low-lying excited doublet state at the valence full active MR-SD-CI level.

[発表・出版実績または予定(本課題関係)]

- 1) 田地川、小笠原、M.Lindgren、A.Lund, J.Phys.Chem., 1988, 92, 1712.
- 2) 田地川、市川、吉田, J.Phys.Chem. (to be published).
- 3) 田地川、小笠原, 化学反応討論会, 1987年 6月東京
- 4) 田地川、小笠原, 分子構造総合討論会, 1987年10月金沢
- 5) 田地川、小笠原, 放射線化学討論会, 1987年10月名古屋
- 6) 田地川、市川、吉田, 錯塩化学討論会, 1987年10月東京
- 7) 市川、田地川, 触媒化学討論会, 1987年10月福岡
- 8) 田地川、塩谷, 放射線化学討論会, 1987年10月名古屋
- 9) 小笠原、田地川, 日本化学会春季会, 1987年 4月東京

分 D G z 施

実 8,756
許 8,800

メタンを含むイオン分子反応の研究

Study on Ion/Molecule Reaction of Methane

○阿部康夫、岡田 聰（阪府放中研）

1. 研究目的・内容

メタン-亜酸化窒素 ($\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$) 系のイオン分子反応で観測されたイオン m/z 30、44、46、および58は重水素置換法によって、それぞれ CH_4N^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ 、 $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}^+$ 、および $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$ と決定された。 CH_4N^+ が重要な中間体と考えられるけれども、その構造および生成機構を実験から求めることができなかった。また、 m/z 30 → 44 および 44 → 58 は質量数 14 すなわち CH_2 の増加に相当する。この増加が C-C 結合生成を伴うものか否かを知ることは非常に興味深い。

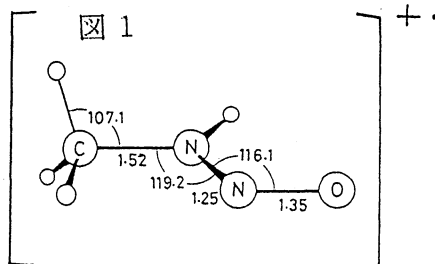
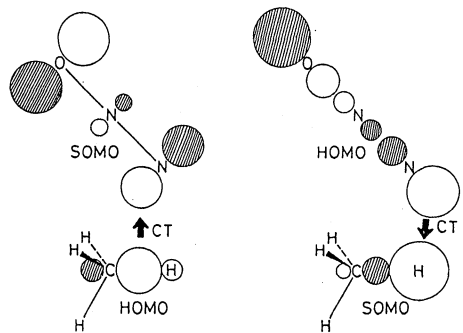
2. 研究方法・計算方法

分子軌道計算はすべて、分子研ライブラリプログラム GAUSSIAN82 を用いた。構造は 3-21G 基底を用いて最適化した。安定中間体および遷移状態は振動解析により確認した。エネルギー値は MP3/6-31G**/HF/3-21G で求めた。フロンティア軌道計算は STO-3G を用いた。

3. 研究成果

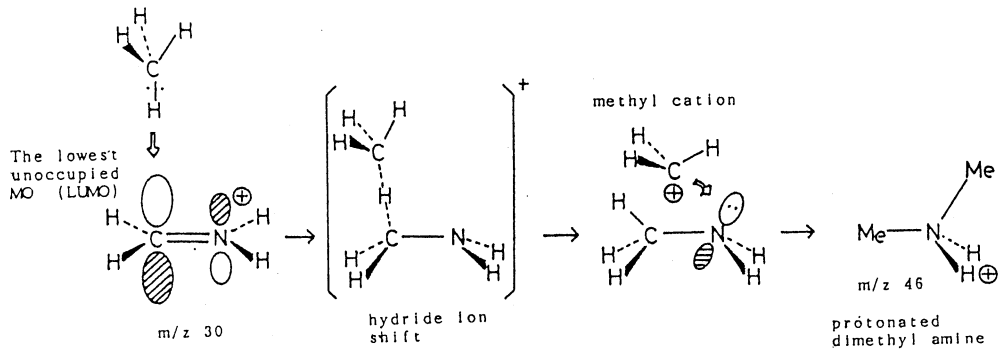
a) CH_4N^+ の生成反応

CH_4N^+ の構造はナイトレン誘導体の CH_3NH^+ とエチレンタイプの CH_2NH_2^+ の 2 種類が考えられる。 CH_2NH_2^+ は HF/6-31G* で構造最適化でき安定構造が得られたのに対し、 CH_3NH^+ は安定構造が得られなかった。Pople らもエチリデン CH_3CH の安定構造がないと報告していることから考えると、 CH_3NH^+ は不安定イオンで異性化して安定な CH_2NH_2^+ になる反応が予想される。フロンティア軌道を検討した結果メタンがイオン化されても亜酸化窒素がイオン化されても HOMO, SOMO 間で電荷移動が起こり挿入反応が可能であると解った。計算の結果メタンの C-H 結合に N が挿入したカチオンラジカルの安定構造が図 1 のように得られた。実験的にはこのイオンは過剰のエネルギーにより励起されているため N-N 結合がきれて、 NO と CH_3NH^+ に分解するためこのイオンは検出されなかった。



b) CH_4N^+ へのメタンの付加反応

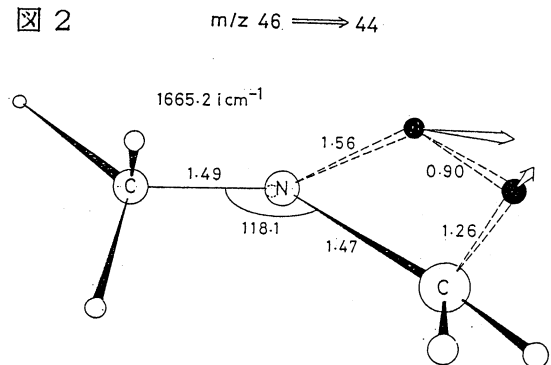
CH_2NH_2^+ のLUMOはC原子上に大きくここへメタンのH原子が関与してハイドライドシフトを起こし、カチオン性のメチル基がNの対電子に捕捉されるとプロトン化ジメチルアミン $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}^+$ が得られる。



c) $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}^+$ の脱水素反応

図2に脱水素反応の遷移状態を示す。N-H結合の一つが大きく伸びて5個のC原子を形成するような形になっている。黒丸は脱離する水素原子を示す。この原子間距離は0.9Åである。振動解析の結果一個の負の振動数を得た。この振動モードを矢印で示す。脱水素したあとの $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ はC=N結合を有しているので、これにメタンが付加すると $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}^+$ になり次いで脱水素すれば $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$ が生成する。

図 2



残念ながらC-C結合生成は否定されたけれども主要なイオンの生成機構はすべて説明された。

4. 発表・出版実績および予定

阿部、岡田、堀井、谷口、山辺 J. Chem. Soc. Perkin 2, 1987, 715

岡田、阿部、谷口、湊、山辺 日本化学会 1987年10月 福岡

岡田、阿部、谷口、湊、山辺 日本化学会 1988年4月 東京

岡田、阿部、谷口、山辺、湊 J. Phys. Chem. 投稿中

遷移金属の化学結合と局所原子構造の量子論

分 DH9 施

実 4,566
許 11,200

Quantum theory of chemical bonds and local atomic structure of transition metals

○太田 幸則 (名大 工)、 井上順一郎 (名大 工)

1. 研究目的・内容

シリコンなど s-p 電子共有結合結晶では理解の進んでいる局所原子構造の化学結合論的理解が、最近の固体電子論の発展により、遷移金属系においても可能になりつつある。我々の目的は、その発展を基にして遷移金属結合における結合エネルギー、原子間力、さらにはその局所原子構造の、量子力学に基礎を置いた定量的計算を行うこと、そしてそれに化学結合論的直観的記述を与える事である。研究対象は、結晶構造安定性、人工超格子の構造と磁性、点欠陥や粒界を含む格子欠陥構造、マイクロクラスターの構造安定性などであり、またこれらへのスピン分極の影響などが調べられる。

2. 研究方法・計算方法

タイトバインディングリカーゾン法 (C. Nex 作製の Cambridge Recursion Library を基礎にして、それに改良 [1] を加えたプログラムを用いる) によりバンドオーダーを数値計算する。この方法は従来の k 空間でのバンド計算法とは異なり原子構造の並進対称性を仮定しない実空間によるものであり、格子欠陥の問題など非周期系の取扱には都合がよい。これに基づき、原子間ポテンシャル、原子間力等の計算を行い、さらにその化学結合論的解析を行う。これに関してプログラム Quantum-mechanical atomistic relaxation package を開発、改良する [2]。この部分は太田と D. Pettifor 達英国のグループとの共同研究である。今までの所一原子及び二原子空孔による金属結合状態の変化、遷移金属粒界構造の緩和などを研究してきている。また周期系を取り扱うために通常の k 空間法によるタイトバインディングバンド計算法のプログラム (TBPack: 太田作製) を開発した。これは、s、p、d 電子原子を含む任意の対称性を持つ格子に対して有効に利用できるものである。この方法によって遷移金属規則合金あるいは化合物の磁性の統一的説明を行う。さらに、電子構造計算の精密化のため LMT0 法 (H. Skriver 作製の LMTOPACK) を利用し始めている。これによりラーベス相化合物などの局所電子状態がかなり正確に計算でき、その特異な磁気状態の実験が説明できる。以上のような電子構造計算法は分子動力学の方法と組み合わせることで系のより現実的なシミュレーションを可能にする。現在、分子動力学のプログラム (MOLDY: Harwell Library) との結合が検討されている所である。

3. 研究成果

(i) 一原子空孔の問題は、物質の構造を考える際の電子論の重要性を示し得る最も基礎的問題である。我々は遷移金属中の空孔にこのモデルを適用し、欠陥力、原子変位、形成エネルギー等を経験することにより、従来用いられているペアポテンシャルモデルあるいは二次モーメントタイトバインディングモデルが欠陥構造の記述には不十分であることを指摘し

た[2,3]。

(ii) BCC 遷移金属中の二原子空孔形成による原子間結合エネルギー変化が調べられ、さらに非緩和形成エネルギーが第一近接、第二近接、及び第三近接の配位に対して計算、比較された。非緩和二原子空孔では第一近接の空孔配位が最も低いエネルギーを持つという結果が得られた[6]。

(iii) 遷移金属間化合物の結晶構造安定性についての研究がこの模型に基づいて行われた。原子サイズ、エネルギー準位ミスマッチ、価電子数といった因子が構造決定に対して果たす役割がタイトバインディングモデルによって調べられた。そして、Pettifor による構造エネルギー差定理に基づいて共有結合エネルギーを構造間で比較することにより、1:1, 1:2, 1:3 の組成比を持つ二元規則合金あるいは化合物の構造地図が求められ、Pettifor によるメンデレエフ数によって整理された実験的構造地図の特徴的領域を定性的に良く再現することがわかった[5,9]。

(iv) BCC モリブデン中の $\Sigma = 5$ (310) 対称傾斜粒界の構造緩和計算がタイトバインディングモデルを用いて行われた。ボンドオーダーはリカージョン法により5次モーメントまで正確に計算され、また計算時間の短縮のため sub-block relaxation の方法及び harmonic region の導入を行った。その結果、振動形の multi-layer の緩和構造(基本的には capped trigonal prism 構造)がえられ、簡単なペアポテンシャルモデルの結果と較べてかなり小さい粒界面に垂直な方向の膨張が得られた[4,10]。

(v) TPt 規則合金(T=3d 遷移元素)の電子構造及び磁性が研究された。タイトバインディング法の簡単な計算によって、この系特有の常磁性、強磁性、反強磁性といった磁性状態がグローバルに説明できることが示され、またその CuAuI 構造の特徴的な tetragonality (c/a 比)はスピン分極によって生じていると結論された[7]。同様の計算が TPt₃ 規則合金に対しても行われた。

(vi) 遷移金属マイクロクラスターの構造安定性がタイトバインディングモデルで計算され、バルク結晶あるいは超微粒子の構造との関連が議論された[8]。

4. 発表・出版実績または予定

- [1] 井上、太田; J. Phys. C: Solid State Phys. 20 (1987) 1947
- [2] 太田、Finnis、Pettifor、Sutton; J. Phys. F: Met. Phys. 17 (1987) L273
- [3] 太田、Pettifor、Finnis、Sutton; 日本物理学会、62年10月、仙台
- [4] 太田; 「遷移金属、稀土類、アクチナイド元素を含む遍歴電子系の理論」研究会、62年12月、大阪
- [5] 太田、Pettifor; 日本物理学会、63年3月、郡山
- [6] 太田; Physica B 149 (1988) 印刷中
- [7] 太田、宮内、志水; J. Phys. F: Met. Phys. (1988) 投稿中
- [8] 太田; J. Phys. Soc. Japan (1988) 投稿中
- [9] 太田、Pettifor; 1988 投稿予定
- [10] 太田、Finnis、Sutton、Pettifor; 1988 投稿予定

| | | |
|---|--------|---|
| 分 | DI9 | 施 |
| 実 | 23,837 | |
| 計 | 24,000 | |

気相および液相における化学反応の理論的研究

Theoretical Study on Chemical Reactions in Gas and Liquid Phase

加藤 聖樹(東大教養)、天辰 禎晃(東大教養)

1. 研究目的

多原子分子の光化学反応については、その液相内でも起こる場合、気相における反応と大きく異なる場合があること知られている。本研究では、光化学反応中間体の寿命など液相内反応の場合、溶媒の極性や粘性によるような変化を受けるかという問題を実体的なモデルを用いて検討することを目的とし、具体的には、溶質分子の基底、励起状態のポテンシャル面、溶質-溶媒の相互作用ポテンシャルと分子軌道法を用いて計算し、その情報に基づいて動力学モデルを建て、光化学過程における動的相互作用の機構を明らかにする。今年度は、カルボニル化合物の光化学反応の代表例である Norrish type II 反応と *N,N*-ジメテルアミノベンゾニトリルの *C*-*T* 状態形成の問題を取り上げ、特に気相状態でのポテンシャル面、溶質-溶媒分子の相互作用ポテンシャルの計算をおこなった。

2. 研究方法

ポテンシャル面の計算には IMSPACK の修正版を用いた。また、Norrish II ジラジカルのスピン密度の計算には Buenker の MRD-CI プログラムを用いた。更に、*N,N*-ジメテルアミノベンゾニトリルの励起状態の計算には、新しい CI プログラムを作製した。このプログラムは、積分変換、Formula tape の作製、対角化の3つの部分からなり、積分変換、対角化の部分でベクトル化された基底基底数1000以上を必要とする分子のポテンシャル面の計算には適している。

3. 研究成果

(A) Norrish type II 光化学反応についての研究

Norrish type II 反応は6位の炭素に水素をもつカルボニル化合物によって起こる代表的な光化学反応であり、水素引き抜きによる生成される三重項ジラジカルが一重項ジラジカルへ系間交叉を起こす過程で重要な役割を果たす。本研究では、この系間交叉に伴う動的相互作用を明らかにするために、(a) ジラジカル中間体(三重項、一重項)の構造とエネルギーの計算、(b) 一重項ジラジカルからの分解、水素移動、閉環反応の遷移状態の計算、(c) 三重項-一重項遷移を引き起こす行列要素の評価、(d) 動力学計算を実行するためのモデルハミルトニアンの構築をおこなう。溶媒分子との相互作用を考慮に入れ、動力学計算をおこなう。ここでは Norrish type II を起こす最小の分子であるブタールに注目し取り扱ひ、本年度は主として電子状態についての計算をおこなった。先づ、13個の原子を含むこの系に注目して気相状態におけるポテンシャル面を計算するためにジラジカルの平衡核配置の最適化をおこなった。三重項状態については UHF 法を用い、一重項状態については TSCF 法を用いた。用いた基底基底数は3-21基底である。ブタールから生成される1,4ジラジカルには多くの回転異性体が存在するが、ここでは末端の *C*-*C* 結合に対する内部回転を除き、3個の内部回転角に対する安定な回

転異性体18個の構造を求めた。また、いくつかの内部回転に対する回転障壁も求めた。結果は、三重項ジラジカル異性体では、ゴ-シェ・ゴ-シェ型が最も安定であること、また、半数以上の異性体のエネルギーが最も安定な異性体よりも1 kcal/mol以内であることなどがわかった。この結果と内部回転障壁の計算値を用いると、熱平衡状態では多くの異性体が存在することになる。更に、三重項と一重項のエネルギー差を求めたため、三重項状態ではRHF法、一重項状態ではTCSCHF法により三重項の各異性体の平衡核配置を計算をおこなったが、その上下関係は2つのCC結合まわりの回転前に依存し、一重項状態の安定性はTCSCHF波動関数のイオン性と強い相関を示し、これらジラジカル軌道間の距離と方向により決められることになった。また、一重項ジラジカルの平衡構造は、波動関数のイオン性が小さいときは三重項ジラジカルの構造とほとんど一致し、イオン性の増加と共に差が小さくなるという結果を得た。以上の結果を用いると、物理的に合理的なポテンシャル関数を作ることができる。ここでは、molecular mechanics型のポテンシャル関数を作り、上の計算結果を良く再現するようにパラメータを設定した。また、スピン・軌道相互作用、hyperfine相互作用の行列要素をRHF, TCSCHF, RHF-SECIの波動関数をもとにして書き下し、そのパラメータも計算した。現在、モデルハミルトニアンを構築をおこなっている。動力学計算は次年度実行の予定である。

(B) N,N-ジメチルアミノベンゾニトリル(DMABN)のCT励起状態に付いての研究

DMABNは極性溶媒中ではS₁状態への吸収の後、S₁状態からの発光と共に長波長領域に未知の発光が観測される。この長波長側の発光は極性溶媒により安定化されたCT状態からの発光であるといわれている。しかし、このN lone pair軌道がベンゼン環と平行になるCT状態は、系がC_{2v}の対称性をもちとするとdipole forbiddenであり、この状態からの発光の機構に付いても明らかにならないう。本研究では、DMABNの励起状態のポテンシャル面の計算をおこない、その基づいてCT状態の性質、発光の機構、更にはCT状態を成の動力学に付いての研究をおこなう。本年度はまずDMABNの基底状態の構造を最適化し、その構造を基本としてN(CH₃)₂基の面外角と内部回転角を座標にとりて25個の構造に付いて計算をおこなった。この計算では基底関数としてMINI4ジメチル基を除くC, N原子のP軌道をスプリットさせたものを用いた。基底関数の数は9となった。また、CIの次元数は約9600とした。結果は、基底状態の平衡位置での励起エネルギーはS₁状態では約1eVを大きく評価されているが、S₁-S₂状態のエネルギー差は実験値とよく一致している。また、dipole forbiddenのCT状態からの発光に付いてもその可能な機構に付いて合理的な解釈を得ることになった。現在、溶媒分子との相互作用に付いての計算をおこなっている。

4. 発表

加藤, J. Chem. Phys. 88, 3045 (1988)

青柳・加藤, J. Chem. Phys. 印刷中

| | |
|---|--------|
| 分 | DJ2 施 |
| 実 | 48,082 |
| 許 | 59,200 |

分子、固体および表面の電子状態の理論的研究

Theoretical Studies on Electronic Structure of
Molecules, Solids and Surfaces.

○ 里子允敏（日大文理）、久保康則（日大文理）

1. 研究目的・内容

固体表面では表面上の分子・超微粒子の動的過程、表面吸着過程、固体では f 電子を含むランタン・アクチニド系金属間化合物の諸物性等の観測され、興味を集めている。超微粒子はその大きさにより物性は変化するが、多体相互作用を考慮した金属・半導体超微粒子理論研究と比較した例はない。それは多体相互作用を取り入れた計算手法が明かでないためであろう。この計算目的は電子状態を考慮した多体相互作用を取り入れることにより、二体相互作用とは本質的に異なる現象を明らかにすることである。

一方、ランタン・アクチニド系金属間化合物、高温超伝導体等は光電子放出等の解析からは強結合電子系とみなされている。しかし、一電子描像が本当に破綻しているかどうかについては未だ不明確のようである。ところで、最近固体内の電子状態をより直接的に観測する手法として陽電子消滅角相関プロファイルの 3 次元マップ（J（3D））が開発され、これらの系について測定がすすんでいる。この研究ではこれらの系の J（3D）を電子状態から計算し実測値との比較を通して、これらの系に対する一電子近似の正否の定量的理解を深める。

2. 研究方法・計算方法

動的計算法は次のように行う。まず動的過程の相互作用ポテンシャルを少数原子について LBF-力解析法により求める。その相互作用を再現するようにモデルハミルトニアン of 相互作用パラメータをきめ、そのハミルトニアンをさらに大きな系に拡張して用いる。動的過程はカール・スライザーの方法つまり、原子の位置座標、原子の波動関数を同時に時間の各ステップ毎に解く方法を取った。また固体表面の効果を考えるために表面クラスターモデルを考え、その周囲の原子のポテンシャルを考慮した Indented Model を取った。

f 電子系のモデル物質としては LaB6、CeB6 を選ぶ。これらは結晶構造が同じで、CeB6 の場合、価電子として f 電子を含むことを除けば同様な電子状態をとることが期待される。まず LaB6、CeB6 の電子構造を FLAPW 法で自己無撞着に計算する。得られた電子密度から陽電子のポテンシャルを求め、基底状態の陽電子を計算する。得られた電子状態、陽電子状態を使い J（3D）を計算する。

3. 研究成果

(A) 超微粒子の動的過程

モデルハミルトニアンとして s 電子のみのヒュッケル近似をとり、分子動力学を計算を調べた結果、超微粒子内の各原子が独立に運動しているのではなく電子数に依存したクラスター単位での集団運動が表面付近で得られた。こうした運動の本質は各クラスターの安定な原子数のエネルギーが低くエントロピー効果を上回るためと考えられる。こうした運動様式は二体相互作用では得られず多体相互作用に特徴的な運動と考えられる。こうし

た集団的な運動は固体を蒸発させたときにクラスター単位として液体より飛び出すことにより観測されるものと期待される。

また表面と微粒子とのエネルギー移動をとりいれるため、固体を Indented Modelとして、プログラムを拡張し動力学計算を行った。Indented Model を検討するため、融解温度を動力学計算より求めると、表面第一層は温度 T_0 で融解し始め、表面より内部では温度 $T_1 \sim 2T_0$ で融解する。特徴として後者が第一種の相転移転移であるのに、前者は異なることである。この表面に微粒子をのせて、エネルギー移動による構造変化を計算中である。

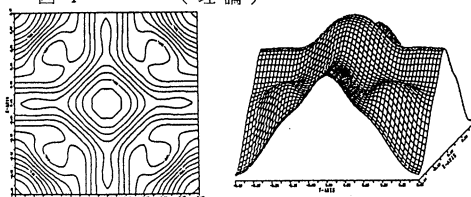
(B)内殻正孔による表面原子脱離

内殻電子放射による表面原子の脱離を明らかにするため、MgO表面原子に働く原子間力を LCAO-force method により計算し、表面原子配置の緩和、電子配置相互作用の重要性を指摘した。

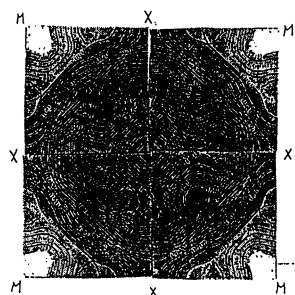
(C)重い電子系の一電子バンドについて

LaB6, CeB6 に対し $J(3D)$ をブリルアンゾーンの $\langle 001 \rangle$ 方向の3つの面 ((000) 点、 $(001/4)$ 点、 $(001/2)$ 点を中心とする面) について求めた。得られた結果は実験と良い対応を示した。その一例を CeB6 について図1に示す。図に示したものは陽電子の見る電子の運動量分布をブリルアンゾーン内の (000) 点を中心とした (001) 面にたたみ込んだものである。実験値は色の濃淡で分布の強弱を表している。理論と実験の比較から知られるように分布の全体的構造 ((000) 点を頂点とし周囲に球面状に広がりM点の回りで分布強度が最低になる構造) この構造において、球面状構造のX方向に伸びるもの、M点の回りで急に強度が落ちるものは、フェルミエネルギーから5eV以下の電子状態に起因しており、 (000) 点付近の膨らみ構造はフェルミエネルギー付近の電子状態 (これらは本来ボロン(B)のp電子に起因するがCeのf電子との強い混成により出来たものである。) によっている。特に (000) 点付近の凸面構造はf電子を主としたフェルミ面を構成する電子状態に起因しており興味ある結果である。この例に見る様に局在性の強いf電子がその伝導バンドに寄与すると見なされる物質でも一電子描像が悪くない場合があることが示された。

図1 (理論)



(実験)



1. 発表・出版実績又は予定

- 1) 里子: 日本物理学会 1987年(春)名古屋
- 2) 里子: 日本物理学会 1988年(春)郡山
- 3) Tian, Satoko他: Phys. Rev. 36, 6390(1987).
- 4) Satoko, Tian他: Appl. Surf. Sci. 印刷中
- 5) 久保 日本物理学会、1987年(秋)仙台
- 6) 久保、浅野: 日本物理学会 1988年(春)郡山
- 7) 久保、浅野: Phys. Rev. 投稿予定

分 DJ4 施

実 9,975
許 15,200

ルテニウム錯体触媒によるメタノール C-H 活性化の機構理解

Mechanism Elucidation on Catalytic C-H Activation of Methanol

板垣弘昭(東大生研)、春藤泰和(東大生研)

1. 研究目的・内容

触媒サイクルに組み込まれた遷移金属錯体の反応性解析は、触媒最適設計を通して化学技術の進展に直接寄与する極めて重要な量子化学的研究課題である。特に C-H 結合の開裂と形成、H-H 分子の生成と活性化という正逆両反応過程を同一条件下で追跡できるアルコールの脱水素/カルボニル化合物の水素化反応対は、遷移状態を素反応過程の両側から検討することができるので興味深い。新規錯体種 $[Ru(OAc)Cl(PEtPh_2)_3]$ にメタノールからホルムアルデヒドと水素を生成する触媒作用のあることが初めて見出され、アセタト=座配位者に置換したメトキシ配位者が C-H 切断を受け、ヒドリド中間体に変わるという機構が提案された。agostic 相互作用、C-H 結合切断の活性化エネルギーなどに対する配位子効果の理論的解析から、錯体触媒の設計指針をひき出すことを本研究の目的とする。

2. 研究方法・計算方法

錯体種 $[Ru(OAc)Cl(PH_3)_3]$ の最適化構造を求め、アセタト配位子の 2 つの酸素原子と中心金属間の結合と比較検討する。次に、錯体

$[Ru(OCH_3)Cl(PH_3)_3]$ におけるメトキシ配位子の C-H 切断過程の最適化構造とエネルギープロフィールを求める。プログラムは abinitio 法 (Gaussian 82) を用いた。構造の最適化は、エネルギー勾配法を用い、RHF 法により錯体の Cs 対称保持条件下、full optimization により行なった。基底関数は、Ru には相対論的有效内殻ポテンシャル近似と原子価 double- ζ 基底、O, C, H 各原子には 3-21G, Cl, PH_3 配位子には STO-2G 基底系とそれぞれ採用した。

3. 研究成果

活性錯体種 $[Ru(OAc)Cl(PEtPh_2)_3]$ へのメタノールの配位方法は、Fig. 1 に示すように 2 通りある。反応が、Path (I) または Path (II) のどちらで進行するかの見え得るため以下の計算を行なった。

i) 錯体種 $[Ru(OAc)Cl(PH_3)_3]$ の最適化構造

活性錯体種 $[Ru(OAc)Cl(PH_3)_3]$ (1) の最適化構造を Fig. 2 に示す。ホスフィン配位子に対し trans 位の酸素と中心金属間の距離 (2.19 Å) が、クロリドに対し trans 位の酸素と中心金属間の距離 (2.16 Å) より長いことが注目される。この結合距離の違いは、ホスフィンおよびクロリド配位子の酸素原子への

Fig. 1. Methanol Coordination to the Sites Available for C-H Bond Splitting.

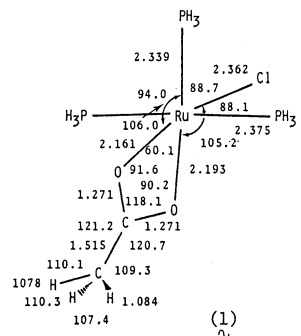
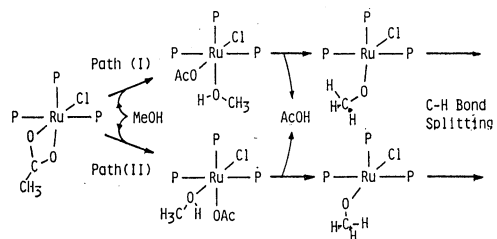


Fig. 2. Optimized Geometry of (1). The Bond Distances are in Angstroms and Angles in Degrees.

trans 影響の相異によるものである。この相異について、Contour Map により、2つの Ru-O 原子間の結合性に関与するすべての MO を解析した結果、Fig. 3 に示すように、Ru dπ-O pπ 軌道間の結合性相互作用が強いためであることがわかった。これは、ホスフィンより π donor 性に富むクロリド配位子から中心金属を介して、trans 位の酸素原子へ電子が非局在化し、結合が強められることに起因する。以上の計算結果から、メタノールはホスフィンに対し、trans 位 (Path (I)) に配位する可能性が高いと推論された。

ii) C-H 結合切断過程の最適化構造とエネルギープロフィールを Fig. 4 に示す。Path (I) において、原系錯体 (2) の RuH^β 距離 (2.16 Å) は短く、CH^β 距離 (1.14 Å) は他の 2 つの CH (1.09 Å) より明らかに長く、また、

∠RuOC (92.4°) も sp³ 混成の値 109° よりはるかに小さな値となった。以上から H^β と Ru 原子間に agostic 相互作用が存在しているといえる。遷移状態 (3) の RuH^β と CH^β 距離およびエネルギー値は、(2) より (4) に近かった。また、C-H 切断の活性化エネルギー値は 13.0 kcal/mol と算出された。次に Path (II) において、原系錯体 (5) の RuH^β 距離 (2.84 Å) は長く、CH^β 距離 (1.10 Å) は他の 2 つの値 (1.09 Å) とほとんど変わらなかった。また ∠RuOC (115.4°) は、かなり大きな値となった。以上の点から H^β と Ru 原子間には agostic 相互作用はないといえる。遷移状態 (6) の RuH^β、CH^β 距離およびエネルギー値は、(5) より (7) に近かった。また、活性化エネルギー値は 22.4 kcal/mol と算出され、Path (I) の場合より大きな値となった。

これら計算結果を合わせ考えると、活性錯体種 [Ru(OAc)Cl(PEtPh₂)₃] によるメタノールの液相脱水素反応は、Path (I) で進行するものと推論される。

4. 発表・出版実績または予定

坂垣・篠田・香藤 第 35 回有機金属化学討論会 63 年 11 月 吹田

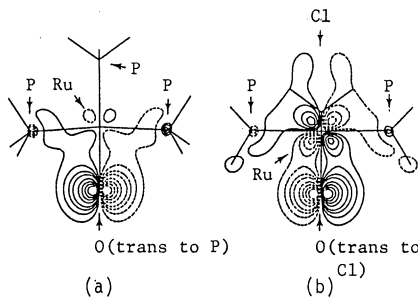


Fig. 3. Contour Maps of MO 47a' of (1).

Contour Maps (a) on the plane A, containing Ru and O(trans to P) atoms, and (b) on the plane B, containing Ru and O(trans to Cl) atoms. Two planes are vertical to the symmetry plane, containing Ru, P, and Cl atoms and O₂CCH moiety. The contours are ±0.025, ±0.050, ±0.075, ±0.100, ±0.150, ±0.200, ±0.250, ±0.300, and ±0.400 au. Solid and dotted lines denote positive and negative values, respectively.

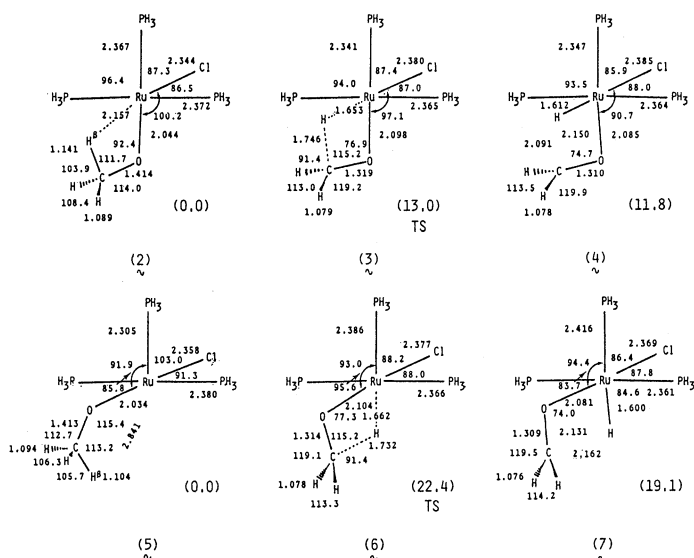


Fig. 4. Optimized Geometries of (2), (3), (4) in Path (I), and (5), (6), (7) in Path (II).

The Bond Distances are in Angstroms and the Angles in Degrees, Relative Energies are in kcal/mol.

分 DK3 施
実 4,978
許 21,600

低次元性電導体の動的性質に関する理論的研究

A Theoretical Study on Dynamical Properties
of Low-Dimensional Conductors

・ 和田 靖、大淵泰司、伊藤浩之、寺井 章、岩野 薫、中谷正吾、栗田晴彦、米満賢治、針谷喜久雄、古川信夫、間野 肇（東大理）

1. 研究目的・内容

a) ポリアセチレンの電導機構

ポリアセチレンは炭素と水素だけからなる典型的な準1次元物質であり、薄膜が合成されて以来、実験理論両面から活発に研究されてきた。しかし、ドーパした試料の電気伝導など動的機構については、応用上重要にもかかわらず、まだ理論的に解明されたとは言えない。本研究は、その機構を解明すると共に、非線型励起ソリトンの役割を明らかにすることを目標とする。

b) 電荷密度波のダイナミクス

準1次元物質（NbSe₃、ブルーブロンズ）における電荷密度波（CDW）の示す物性の研究は、この10年間にわたる多くの研究者の努力により、静的な側面はかなり解明されてきた。しかし、物理現象として最も興味深いCDWの運動に関しては、多くの興味深い実験結果が報告されているにもかかわらず、理論的な解明は未だ混沌の中にあると認めざるを得ない。これは、問題となる物理現象がまさに系の非線型性かつ多自由度的な側面の研究であり、摂動論や少数自由度に落としての解析では本質を捉えられないからである。それ故に、具体的なモデルを用いてのCDWの運動の数値シミュレーションは、この研究を進める上で不可欠のものであると考えられる。具体的には、電場下でのCDWの運動に伴う narrow band noise や種々のメモリー現象がどのようなメカニズムで出現するのかを考察する。

c) 2次元系の超伝導と電子格子相互作用

1986年秋以来世界的注目を浴びている酸化物超伝導体の超伝導出現機構については、様々な説が出されている。本研究では、高温超伝導を「2次元性と大きな電子格子相互作用」という観点からみたときに、どれだけ物性を矛盾なく説明できるかについて検討する。特に、T_cのドーパント濃度依存性、及び、正方晶斜方晶相転移との関係を中心に研究する。

2. 研究方法・計算方法、及び、研究成果

a.1. 完全結合交替近似 — — — 寺井は、サイト型不純物やボンド型不純物があっても、格子は完全な結合交替状態にあるとし、断熱ポテンシャルが極小になるように結合交替振幅を決めた。不純物ポテンシャルが強くなるに従い、振幅は超伝導のBCS曲線に似た振舞いをしながら、連続的に消失した。この数値計算は、Su-Trullingerによる厳密解を再現した。さらに、光学型フォノンのエネルギーと、電子波動関数の参与数の計算を行なった。

a.2. サイト型の不純物 — — — 大淵は次のようなSu-Schrieffer-Heeger (SSH)モデルを拡張したモデルを考えた。ある一つのポリアセチレン鎖に注目する。そのまわりにある3次元的に乱雑に分布したドーパントと他の鎖上に蓄えられた電荷が注目している鎖の格子点に作るクーロン・ポテンシャルを計算し、その上での電子のサイト・エネルギーとして考慮する。このモデルの特徴はクーロン力が長距離力であるためにサイト・エネルギーが

乱雑ではあるが、長い相関距離を持っている点である。このモデルを用いてドーパント濃度を変えつつ、基底状態、格子振動、動的電気伝導度を計算した。興味深いことに、サイト・エネルギーの乱雑さのためにドーパントから供給される電荷を蓄えるのに必要な数以上に、正負の電荷を持ったソリトンができることが確認された。これはソリトン間の電荷のホッピング機構を中性ソリトンが存在しなくとも説明できることを示す点で注目される。

a.3. ボンド型の不純物 ——— 岩野は SSHモデルを、ボンド型の不純物を含む場合に数値的に解いた。電子バンドが半分詰まった場合、結合交替は空間平均をとるとほとんど変化しない。一方、電子状態は、ある不純物濃度以上で、そのギャップが消失する。荷電ソリトンのゴールドストーンモードの振動数は、ピン止めポテンシャルの強さの分布を反映して、幅広く分布する。その平均振動数は不純物濃度と共に増加する。一方、やはり赤外活性である三番目の局在モードの平均振動数はほとんど変化しない。そして、ゴールドストーンモードに対するその相対強度は不純物濃度と共に大きくなる事が明らかになった。

a.4. 2次元半充填電子格子系と共役2重結合 ——— 寺井は、SSHモデルを2次元に拡張し、電子半充填での格子状態を断熱近似の下で調べた。1次元系では格子が2量体化することはよく知られているが、2次元系では4量体化することを示した。

b. 電荷密度波のダイナミクス ——— 伊藤は、準一次元系物質 (NbSe_3) における CDW の non-linear dynamics を研究した。一定のパルス幅の電圧を十分に長い間隔において繰り返し印加すると、常に反応が定常化することが実験的に見出されている。電流振動はパルスが終わるとき常に山であるという奇妙な性質がある。伊藤は CDW が空間的に不規則に分布する荷電不純物によりピン止めされるというモデルを用いて数値シミュレーションを行い、その結果を基に可能なシナリオを提案した。このような系は数多くの準安定状態をもつ。一つのパルスによって、系は一つの準安定状態から一つの準安定状態へ移る。この二つの状態が同じなら反応は定常化する。従って、はじめ任意の準安定状態から出発しても、数パルスの間に上のような準安定状態へ移行する focusing メカニズムがあればよい。このメカニズムが系の配位空間の性格と密接に関連していることを明らかにした。

c. 2次元系の超伝導と電子格子相互作用 ——— 酸化物高温超伝導体では、強い電子相関及び電子格子相互作用を有する CuO_2 層が超伝導を担っていると考えられている。米満、和田は、2次元系特有の van Hove 特異性が、電子格子系に与える影響を詳細に調べるため、La系酸化物のパラメタを用い、電子相関はひとまず無視したモデルをたて、異方性を完全に取り入れたエリアシベルグ方程式を解いて超伝導転移温度を求めた。様々な格子振動のモードと伝導電子との結合の強さをいろいろ変えて計算したが、van Hove 特異点付近でも、異方性をならした方程式で精度よく転移温度を求められる事がわかった。ドーパント濃度を変えながら計算すると、van Hove 特異点近傍で格子振動のソフト化が強くなるため、転移温度が対数的に増大する。故に実験で見られるような転移温度とドーパント濃度の関係は得られなかった。

3. 発表・出版実績または予定

大淵, 和田 日本物理学会(分科会), 62年9月仙台: 伊藤 物性研短期研究会, 62年11月
岩野, 和田 日本物理学会(年会), 62年4月郡山: 寺井 J. Phys. Soc. Jpn. 投稿予定
米満, 和田 日本物理学会(年会), 62年4月郡山

分 AAØ 所内
実 269,474
許 270,000

分子の電子状態及び化学反応機構に関する理論的研究

Theoretical Studies on the Electronic Structure of
Molecules and the Mechanism of Chemical Reactions

○諸熊奎治、山下晃一、古賀伸明、藪下聡、青木百合子、中村振一郎、小澤忠弘、
Andrea Dorigo (分子研理論研究系分子基礎理論第一部門)

1. 研究目的、内容

本研究グループは、以前より主に *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、昨年にひきつづき

- 1) 光やレーザーによる励起状態における化学反応
- 2) 遷移金属錯体の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, MCSCF法, CI法, Møller-Plesset摂動法, エネルギー勾配法などの計算方法を用いた。使用したプログラムは、主に GAUSSIAN80, GAUSSIAN82, MELD, GAMESS, CO LUMBUSである。

3. 研究成果

A. 反応性衝突過程 $\text{Na}(3s, 3p) + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}$ のポテンシャル面と動力学 (山下)

電子状態を初期選択した $\text{Na}(3s, 3p)$ と HCl の反応性衝突過程のポテンシャル面を MRSD-CI 法により調べた。2種の基底関数 (1) ECPに基づいた DZP+Ap(Cl) (2) Roos-Siegbahn $\text{Na}[12s9p/8s6p]$, $\text{Cl}[10s7p1d/6s6p1d]$, $\text{H}[6s2p/5s2p]$ を用いた。(1)により R_{NaCl} , R_{HCl} , θ_{NaClH} を変化させて広い領域の基底、励起状態のポテンシャル面を計算し、遷移状態や衝突中間体の構造、エネルギー値について (2) を用いてより精度良く検討した。基底状態において 10.7 kcal/mol の late barrier をもつ bent 型遷移状態が見つかった。そこでポテンシャル面を Murrell-Sorbie 型解析関数に最適化させ、古典トラジェクトリー計算により反応確率の HCl 分子の振動、回転や並進エネルギー依存性を検討した。最近 Lee らが Na の電子励起により反応確率が高められる可能性を示したが、励起状態のポテンシャル面の形状、基底状態との非断熱相互作用の様子から定性的に説明できた。今後、励起状態での動力学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)

本研究の目的は、化学反応の遷移状態の分光学的検証の可能性を理論的に検討しようとするものである。昨年度まで $\text{K} + \text{NaCl} \rightarrow \text{Na} + \text{KCl}$ に関して、主に衝突過程でのレーザー吸収スペクトルの構造について研究を行った。本年度はさらに励起状態での動力学を考慮して発光過程の機構とスペクトルの形状について研究を進めた。モデルとしてレーザー場と分子の相互作用を含んだ分子一場断熱ポテンシャル面を考え、レーザー光の吸収・発光過程を断熱ポテンシャル面間の乗り移りを伴う古典的トラジェクトリー計算により取り扱った。 $\text{Na}(3p)$ からの理論発光スペクトルは Brooks らの実験結果と定性的に一致し、吸収過程で反

映されていた基底状態のダイナミックスが励起状態の吸熱性と深い衝突中間対に原因するダイナミックスにより打ち消され、スペクトルに構造が現れにくいことが分かった。現在逆過程 $\text{Na} + \text{KCl} \rightarrow \text{K} + \text{NaCl}$ について $\text{K}(4p)$ からの発光過程を検討している。

C. CH_3I , ICN の光分解反応のポテンシャル面と、生成物の回転励起 (藪下)

古くから実験的に調べられた上記反応のポテンシャル面を、I 原子に相対論的有效内殻ポテンシャルを用いて CI 計算した結果、 CH_3I の最低励起状態は Mulliken が予想した様に ${}^3\text{E}(n \rightarrow \sigma^*)$ 、 ICN のものは McGlynn の予想とは異なり ${}^3\Pi(\pi \rightarrow \sigma^*)$ となった。またそれぞれの励起エネルギーは、実験的に得られた吸収ピークの位置と良く一致した。さらに CH_3I についてはスピン軌道相互作用により分裂した ${}^3\text{Q}_0$ と ${}^1\text{Q}_1$ 状態の交差点 (conical intersection) の近傍でのみ生成物の回転を与えるトルクが働くが、 ICN については ${}^3\Pi$ 、 ${}^1\Pi$ 状態ともに分子の変角振動について不安定であり (Renner-Teller 効果)、生成物の回転運動はポテンシャル面のかなり広い領域で誘起される事がわかった。

D. ウィルキンソン錯体によるオレフィン水素化触媒サイクル (古賀)

ウィルキンソン錯体 ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) によるオレフィン触媒サイクルでは、Halpern によって提案された機構が妥当であると考えられている。我々は、昨年度、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ を触媒活性種とした Halpern 機構のポテンシャル面の様子を調べてきた。今年度は、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)$ 、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)$ 、 $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_2$ による触媒サイクルのポテンシャル面を求め、中心金属や配位子の比較によってそれらの効果を調べた。Pd、Pt 錯体の場合、触媒サイクルとして不利であることが明らかとなった。これは、Pd の場合、弱い Pd-C、Pd-H 結合のために中間体が不安定であるからであり、Pt の場合、強い Pt-C、Pt-H 結合のために最終ステップである還元脱離が起こりにくいととも、 β 脱離による異性化が容易だからである。また、Cl はオレフィン挿入を律速とする働きをしている。

Halpern 機構では、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2$ はトランスであるが、最近、シスに異性化した後、サイクルが進むという提案がされた。我々の計算によれば、この異性化は吸熱的で、起こりにくいと考えられる。

E. Rh 複核錯体の熱分解 (古賀)

昨年度、Rh 複核錯体の CC カップリング反応 $\{\text{CpRh}\}_2(\mu\text{-CH}_2)_2(\text{CH}_3)(\text{H}) \rightarrow \{\text{CpRh}\}_2(\mu\text{-CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{H})$ の反応物、生成物および遷移状態の構造を最適化し、この反応は還元的脱離反応であることを明らかにした。今年度は、比較のために、単核錯体の反応、 $\text{CpRh}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CpRh}(\text{PPh}_3)$ を検討した。複核錯体の反応は発熱的であるとともに活性化エネルギーも約 20 kcal/mol と低い。一方、単核錯体の反応は約 60 kcal/mol の活性化エネルギーを要し、吸熱的でもある。複核錯体の反応物では、Rh-Rh 間に単結合があり、 RhCH_2Rh が三員環を構成している。上記の CC カップリング反応は、この三員環の歪のために、進みやすいと考えられる。

F. ノルボルネン誘導体へのヒドロボレーションの立体選択性 (小澤)

ノルボルネン誘導体へのヒドロボレーションでは、反応系中でホウ素の転移した生成物のみが位置および立体選択的に得られる。実験的には 2 つの反応中間体と 3 つの遷移状態を持つ反応経路が推測されたが、確証を得るには至らなかった。そこでわれわれは *ab initio* MO 法を用いて、予想した反応経路の妥当性の検討を試みた。現在までのところ、反応物と 2 つの中間体および 1 つの遷移状態の構造最適化が終了しており、どの中間体も反

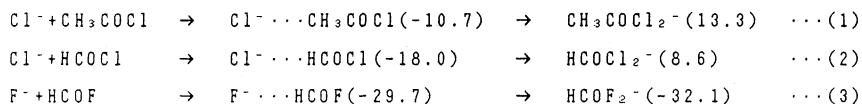
応をトラップしてしまうほど安定ではなく（反応系に対して19.1kcal/mole, 9.4kcal/mole安定化）、また遷移状態も反応の進行を止めるほど活性化エネルギーは高くない（9.8kcal/mole）。以上の結果より、現時点では予想した反応は妥当であると言える。今後の方針としては、残りの2つの遷移状態と生成物の構造最適化を行い、エネルギー曲線を作成して、実験結果と一致するかどうか検討する予定である。

G. コーブ転移反応の椅子型およびボート型遷移状態のCASSCF法による研究（諸熊）

表記遷移状態を、6軌道中6電子被占から生じる全励起配置を含めたMCSCF計算によって、3-21G基底で最適化した。両構造ともgradEの数値微分に基づく全振動解析によって遷移状態であることを確認した。椅子型の場合、2つのアリル基間距離Rは2.086Åで、自然軌道解析によると電子構造は閉殻性が強い。この他、アリル基間距離R=1.611Åと短く、開殻性の強い中間体が見つかったが、このエネルギーはアリル基2個のエネルギーよりも9kcal/molも高く、コーブ転移反応はこの中間体を経由しないと考えられる。我々の結果はコーブ転移がconcerted（中間体なし）かつsynchronous（結合の生成・切断が同時に起こる）であることを示しており、Dewarらの結論と全く異なっている。椅子型-ボート型遷移状態間のエンタルピー、エントロピー差を実験と比較するとともに、討論を加えた。

H. 気相カルボニル基への求核置換反応（藪下）

従来特に液相で上記反応は四面体構造の付加物である中間体を経て進むと考えられてきたが、最近の気相における実験には四面体の遷移状態の存在を示唆するものもある。本研究では昨年度からの継続として、この付加物の性質を調べるため、次の反応を考え、



反応(1)に対してはMP2/6-31G*+Apで、(2)と(3)に対してはMP4/6-31G*レベルで上記かつこ内に示した反応物に対する相対エネルギー(kcal/mol)を得た。さらに反応(1)、(2)の付加物RCOCl₂⁻は遷移状態で、構造最適化の結果RC≡O^{*}にCl⁻が2つ弱く結合した平面構造である事が、また反応(3)の付加物は正四面体構造の中間体である事がわかった。

I. FHFアニオン分子の振動構造（山下）

FHFアニオン分子の振動構造について、これまでSDQCI/DZP+Ap(F)法により求めたポテンシャル面を用いて対称伸縮Q₁、非対称伸縮Q₂振動モードを考慮した2次元量子力学的変分法により検討した。今年度はさらに変角Q₂振動モードの自由度を加え計算を3次元に拡張した。ab initioポテンシャル面をQ₁、Q₂、Q₃の多項式に最適化し3次元変分計算によりfundamental, overtone, combination bandの各振動数と振動遷移双極子モーメントを計算した。その結果、以前川口らによりν₃に帰属されたbandはν₁とν₃のcombination bandであることが判った。ν₃の振動数、強度の計算値は最近川口らにより再帰属された実験値と良い一致を示した。

J. SCF繰り込み摂動論と、高分子-不純物相互作用系への応用（青木）

周期性高分子の電子状態をab initio法のレベルで求める方法はすでに確立されているが、非周期性高分子の電子状態を求める方法論は十分確立されていない。そこで我々は、周期性高分子にドーバント等が加わって相互作用している状態を求めるために、周期性高分子

からスーパーセルを作成し、これに新たに加わる相互作用項を繰り込み摂動法を用いて評価した。これをSCFのレベルで行うようにプログラミングを行い、モデル水素原子ポリマーに対して適用した。全相互作用系をまともにab initio法で解く場合に比べて、SCFの回数が少なく能率良く解くことが出来た。さらにプログラミングに工夫すれば、直接対角化出来ないような巨大な系に対して少ない次元で電子状態を求めることが可能と思われる。

K. Ab Initio M.O. investigations of nucleophilic additions of organocopper reagents. (Dorigo)

The 1,4-addition of methylcopper to acrolein, via a six-membered cyclic transition state, is favored over 1,2-addition at the MP2/6-31G**/HF/3-21G level. In contrast, 1,2-addition is the preferred process in the reaction of methyl lithium.

Both results are in agreement with the regioselectivities observed experimentally.

4. 共同研究

本研究グループは、国内外の研究者と以下のような共同研究を行っている。

- A. 遷移金属錯体の構造、電子状態、触媒作用の理論 (熊大工 禎)
- B. イオン・分子衝突における電荷移行反応のポテンシャル面 (東北大 楠)
- C. 分子振動の旋光強度の理論計算 (阪大蛋白研 菅田)
- D. ルテニウム錯体触媒によるメタノールC-H活性化の機構 (東大工 板垣)
- E. C1CNの励起状態のポテンシャル面と光解離反応 (河北師範大学 Zheng)
- F. $\text{Co}^{2+}(\text{NH}_3)_6$ と $\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_6$ 間の電荷移動反応の遷移状態 (ブルックヘブン国立研 Newton)

5. 論文

1. K. Ohta and K. Morokuma, An ab Initio MO Study on Electron Transfer in Gas-Phase Hydrated Clusters: $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0, 1, \text{ and } 2$), J. Phys. Chem. 91, 401 (1987).
2. K. Morokuma and H. Sugeta, Ab Initio Derivative Calculation of Vibrational Circular Dichroism, Chem. Phys. Lett. 134, 23 (1987).
3. X.-Y. Fu, R.-Z. Liu, and K. Morokuma, An ab Initio MO Study of the Hydrogen Bond Complex between Cyclopropane and Hydrogen Fluoride, J. Mol. Sci. (Wuhan, China), 5, 21 (1987).
4. K. Yamanouchi, S. Kato, K. Morokuma, M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, and K. Kuchitsu, Nuclear Quadrupole Coupling Tensors for Hydrazine, Methylhydrazine, and 1,2-Dimethylhydrazine as Determined by Microwave Spectroscopy and ab Initio Calculation, J. Phys. Chem. 91, 828 (1987).
5. N. Koga, C. Daniel, J. Han, X.-Y. Fu, and K. Morokuma, Potential Energy Profile of a Full Catalytic Cycle of Olefin Hydrogenation by the Wilkinson Catalyst, J. Am. Chem. Soc. 109, 3455 (1987).
6. K. Yamashita, S. Yabushita, K. Morokuma, and I. Kusunoki, Reply to Comment by Farnell and Ogilvie on "Ab Initio Calculations of Doublet States of NH^{*+} ", Chem. Phys. Lett. 137, 193 (1987).
7. S. Sakai and K. Morokuma, Theoretical Studies on the Acetylene-Vinylidene Rearrangement with a Metal Atom (Li, Be, B, Na, Mg, and Al), J. Phys. Chem. 91, 3661 (1987).
8. S. Nakamura, M. Takahashi, R. Okazaki, and K. Morokuma, An ab Initio MO Study of Isomers of HNS_2 and HNO_2 , J. Am. Chem. Soc. 109, 4142 (1987).
9. P.N. Skancke, K. Yamashita, and K. Morokuma, A Theoretical Study of Thermal Reactions of Bicyclo[2.1.0]pent-2-ene, J. Am. Chem. Soc. 109, 4157 (1987).
10. K. Yamashita and K. Morokuma, Ab Initio Calculations of the Dipole Moments in Low-Lying Electronic States of the CCN Radical, Chem. Phys. Lett. 140, 345 (1987).
11. I. Røeggen, K. Morokuma and K. Yamashita, On the Binding Energy of the Ground State of Be_2 , Chem. Phys. Lett. 140, 349 (1987).

マイクロ波分光およびレーザー分光による分子構造の研究

| | |
|---|--------|
| 分 | AAZ 所内 |
| 実 | 8.129 |
| 許 | 12.800 |

Study of Molecular Structure by Microwave and Laser Spectroscopy

○ 廣田榮治 (分子研), 森田紀夫 (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), 金森英人 (分子研), 梶田雅穂 (分子研), 佐藤忠一 (分子研), 藤竹正晴 (分子研), R. F. Curl (Rice Univ., 分子研), 百瀬孝昌 (京大理, 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。光分解によって生成する短寿命分子の高分解能スペクトルを時間分解測定し、光化学反応機構解明に資する。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、固定波長赤外カスレーザー (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もつ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附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) 赤外半導体レーザー運動学的分光法によるフリーラジカルの構造とダイナミクス
昨年度にひきつづき CCH ラジカルをアセチレンの 193 nm 光分解で生成し、 $7v_2^1-1v_2^1$ および $1v_3$ 状態から 3600 cm^{-1} , 3693 cm^{-1} にある振電状態への遷移に対応するバンドを解析した。これらのバンドおよび前に観測したバンドを用いて CCH の反応をもつたダイナミクスについて情報をえた。 CCD についても $1v_3$ バンドを観測、解析した。

CH_3I の 248 nm 光解離によって生じた CH_3 ラジカルについて測定を拡張し、 v_2 の小さな状態により多く分子が分布しているという以前の結果を確認した。(2) 分子イオンの分光 HCO^+ , DCO^+ のマイクロ波スペクトルを観測、解析した。変角振動第 2 励起状態では $\Sigma(\ell=0)$ 成分のみが観測され、 $\Delta(\ell=\pm 2)$ 成分は観測されず、この事実を近傍に存在する荷電粒子の及ぼすシュタルク効果によって説明した。また DCO^+ v_2 バンドが $4v_2^0$ とフェルミ相互作用をしていることを確かめた。 FHF^- について測定を拡張し、 v_3 , v_2 基音バンドおよび $v_1+v_3-v_1$ バンドを 1300 cm^{-1} 附近に検出した。前に 1850 cm^{-1} 附近に観測したバンドを v_1+v_3 に帰属した。すべてのデータを同時に解析し、 $G_S, v_1, v_2, v_3, v_1+v_2$ 状態の分子定数を決定した。 FDF^- についても v_2, v_3 バンドを観測した。以前 1400 cm^{-1} 附近に観測したバンドを $2v_1+v_3-v_1$ に再帰属した。この他 $\text{C}_2\text{HCl}^- v_3, v_1+v_3, \text{HC}_3\text{NH}^+ v_3, \text{DCO}_2^+ v_1, \text{FHz}^+ v_2, \text{BrH}_2^+ v_2$ バンドを観測、解析している。(3) フリーラジカルの高分解能分光 $\text{LiO}, \text{NaO}, \text{KO}$ を主としてマイクロ波分光によって検出、 Λ -二重項、超微細構造定数を決定し、分子はほとんど完全にイオンのことを確かめた。 PS と SPCl_3 の放電により発生し、赤外分光によって分子定数を決定した。 CH_3O とくに ^{13}C 種のミリ波スペクトルを測定し、超微細構造定数から分子内の不対電子分布を論じた。(4) 高温分子の分光 LiH 分子の振動回転スペクトルを赤外分光によって観測し、マイクロ波分光の結果と併せて精密な分子定数をえた。強度測定から双極子モーメントの原子間距離による 1 次微分係数を決定した。また水素による圧力幅パラメータを測定し、 LiH と H_2 の分子間ポテンシャルを論じた。(5) シリレンの分子構造 SiCl_2 分子の回転スペクトルを振動基底状態のみならず、 $v_2=1, v_2=2$ についても測定し、分子内ポテンシャルについて詳細な知見をえた。 $\text{Si}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}, \text{Si}^{37}\text{Cl}_2, ^{29}\text{Si}^{35}\text{Cl}_2$ についても測定を行った。また SiFCl の回転スペクトルを観測、解析した。(6) 無極性分子の分子構造 シクロブタン 1,2- d_2 トランス形では昨年度検出した $eq-eq$ 形に加えて $ax-ax$ 形を検出し、スペクトル解析を行った。シス形に対しては、パッカリングによって誘起される角運動量がゼロになるような座標系をえらび、通常の非対称度の他にパッカリングによってみまおこされる非対称項をとり入れることにより回転スペクトルの分裂を説明した。

4. 発表および出版実績

梶田, 川口, 廣田, 日本物理学会 1987 年秋の分科会, 1987.9, 仙台。金森, 廣田, 分子構造総合討論会, 1987.10, 金沢。百瀬, 遠藤, 志田, 廣田, 同上。遠藤, 廣田, 同上。山田, 廣田, 同上。板橋, 加藤, 西脇, 後藤, 山田, 廣田。第 35 回応物関係連合会, 1988.3, 東京。梶田, Cur1, 金森, 山田, 廣田, 日本物理学会第 43 回年会, 1988.3, 郡山。廣田, 遠藤, 藤竹, Chickos, 日化第 56 春季年会, 1988.4, 東京。山田, 藤竹, 廣田, 同上。藤竹, 谷本, 廣田, 同上。金森, 廣田, 同上。川口, 廣田, 同上。

Ohno, Matsuura, Endo, Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **118**, 1 (1986). Endo, Saito, Hirota, *J. Chem. Phys.* **85**, 1770 (1986). Saito, Endo, Hirota, *J. Chem. Phys.* **85**, 1778 (1986). Hirota, *J. Mol. Struct.* **146**, 237 (1986). Hirota, *J. Chem. Soc. Jpn.* **1438** (1986). Suzuki, Hirota, *J. Chem. Phys.* **85**, 5541 (1986). Suzuki, Saito, Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **120**, 414 (1986). Kawaguchi, Hirota, *J. Chem. Phys.* **85**, 6910 (1986). Yamada, Chang, Hirota, *J. Chem. Phys.* **86**, 3804 (1987). Kanamori, Hirota, *J. Chem. Phys.* **86**, 3901 (1987). Endo, Hirota, *J. Chem. Phys.* **86**, 4319 (1987). Kanamori, Seki, Hirota, *J. Chem. Phys.* **87**, 73 (1987). Kawaguchi, Suzuki, Saito, Hirota, *J. Opt. Soc. Amer.* **B4**, 1203 (1987). Kajita, Endo, Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **124**, 66 (1987). Endo, Kanamori, Hirota, *Chem. Phys. Lett.* **141**, 129 (1987). Kawaguchi, Butler, Yamada, Bauer, Minowa, Kanamori, Hirota, *J. Chem. Phys.* **87**, 2438 (1987). Endo, Chang, Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **126**, 63 (1987). Yamada, Hirota, *J. Chem. Phys.* **87**, 6434 (1987). Kawaguchi, Hirota, *J. Chem. Phys.* **87**, 6838 (1987).

| | |
|---|--------|
| 分 | AA3 所内 |
| 実 | 14,161 |
| 許 | 14,400 |

新しい遷移金属錯体の合成、構造 及び触媒作用

Syntheses, Structures, and Catalytic Reactivities of New Transition Metal Complexes

○高谷秀正・真島和志・太田哲男（化学試料室）

1. 研究目的・内容

ビス(シクロペンタジエニル)チタナシクロペンタンは一酸化炭素と反応し、シクロペンタノンを高収率で与える。アシル錯体がこの反応の中間体と考えられているが非常に不安定なため、スペクトルによっても検知されていない。一方、われわれは先に、チタノセン-エチレン錯体とアルデヒドとの反応で得られるチタナ-2-オキサシクロペンタン[1]が1気圧の一酸化炭素と反応し、安定なチタンアシル錯体[2]を与えることを示した。また、X線構造解析によって、この錯体は図-1に示すように η^1 -アシル構造をもつことを明らかにした。これまで、4族遷移金属のアルキルメタロセンと一酸化炭素の反応によって得られる錯体には η^2 -アシル錯体のみが知られており、 η^1 -アシル錯体はこれが初めての例である。そこで、これらのアシル錯体の構造、安定性について非経験的分子軌道法を用いて考察した。

2. 研究方法・計算方法

(1) X線構造解析

新規に得られたメタラサイクル化合物のX線結晶解析をUNICS III,CRYSTANシステムを利用して行った。

(2) ab-initio MO計算

錯体のシミュレーションモデルとして $Cl_2Ti(COCH_3)(R)(R=CH_3,OH)$ の構造の最適化を行なった。このモデルではCp*をClに、CH₂をHに置き換えた。プログラムは分子研ライブラリーのGAUSSIAN 82(RHF, energy gradient)を用いた。計算に使用した基底関数は、Ti、COCH₃、OHの価電子AOにsplit-valence qualityのものを、各内殻電子AOとClにはminimalを用いた。

3. 研究成果

$Cl_2Ti(COCH_3)(OH)(type A)[3]$ の構造の最適化。錯体[2]のシミュレーションモデルとして $Cl_2Ti(COCH_3)(OH)$ の構造の最適化を行なった。この構造は η^2 -アシル錯体であり、local energy minimumである。

$Cl_2Ti(COCH_3)(CH_3)[4]$ の構造の最適化。ビス(シクロペンタジエニル)-2-オキソチタナシクロヘキサン[2]のモデルとして $Cl_2Ti(COCH_3)(CH_3)[4]$ の構造の最適化を[3]の場合と同様の手順で行なった。[4]も η^2 -アシル錯体である。Ti-CO結合距離は[3]で2.073 Å、一方、[4]では2.062 Åで前者の方がわずかに長い。また、カルボニル酸素とチタンとの距離はそれぞれ 2.073 Å と 2.062 Å で、これもわずかに前者が長いという結果が得られたが、総合的にみてこの2つの錯体はひじょうによく似た構造を持っている。これらの錯体において、置換基OHとCH₃の差は電荷分布によく反映されている。つまり、OHが結合した[3]のTi原子上の電荷は+0.593で、[4]のそれは+0.486となっており、前者の電荷がかなり大きい。したがって、[3]の水酸基のinductive効果による電子吸引効果が大きく、チタンのカルボニル酸素に対する親和力は[4]より[3]の方が大きいと考えられる。

$Cl_2Ti(COCH_3)(OH)(type B)[5]$ の構造の最適化。錯体[3]のアシル基を180°回転させたモデル(type B)[5]について構造を最適化した。この構造は η^2 -構造で[3]より1.7 Kcal/mol安定である。Ti原子上

の電荷は+0.637で先に示した[3]あるいは[4]に比べてかなり大きくなっている。また、Ti---O=C結合距離はこれらのうちで最も短い。

チタン-炭素結合への一酸化炭素挿入反応の機構

これまで知られている4族遷移金属のメタロセンアルキル錯体への一酸化炭素の挿入では、[3]および[4]のようにカルボニル酸素が外側を向いた中間体を経て熱力学的に安定な[5]のタイプの錯体に変化するという機構が提唱されている。我々は[3]から[5]への異性化の機構について検討した。

先験的に、[3]から[5]への異性化には2つの機構が考えられる。その一つはまずアシル基が η^1 -配位となってからTi-C結合のまわりに180°回転し[5]に異性化する機構(A)で、他の一つは η^2 -錯体のまま回転する機構(B)である。

計算では η^1 -アシル錯体はエネルギー極小構造として存在しない。仮に η^1 -アシル構造を仮定して計算すると[5A]より17kcal/mol不安定となる。したがって、 η^1 -アシル錯体を經由する機構Aは17kcal/mol以上の活性化エネルギーを必要とする。つぎに機構Bの可能性を検討した。[3]のアシル基を η^2 -構造を保ったままで回転させ[5]への異性化におけるエネルギー変化を計算し、その結果を図-1に示した。活性化エネルギーは2 kcal/molと小さく、電子的にはアシル基はほぼ自由に回転することができると考えられる。このモデルではシクロペンタジエニル基の立体障害が考慮されていないが、この立体障害が小さければ機構Bによる異性化は容易に起こると予想される。

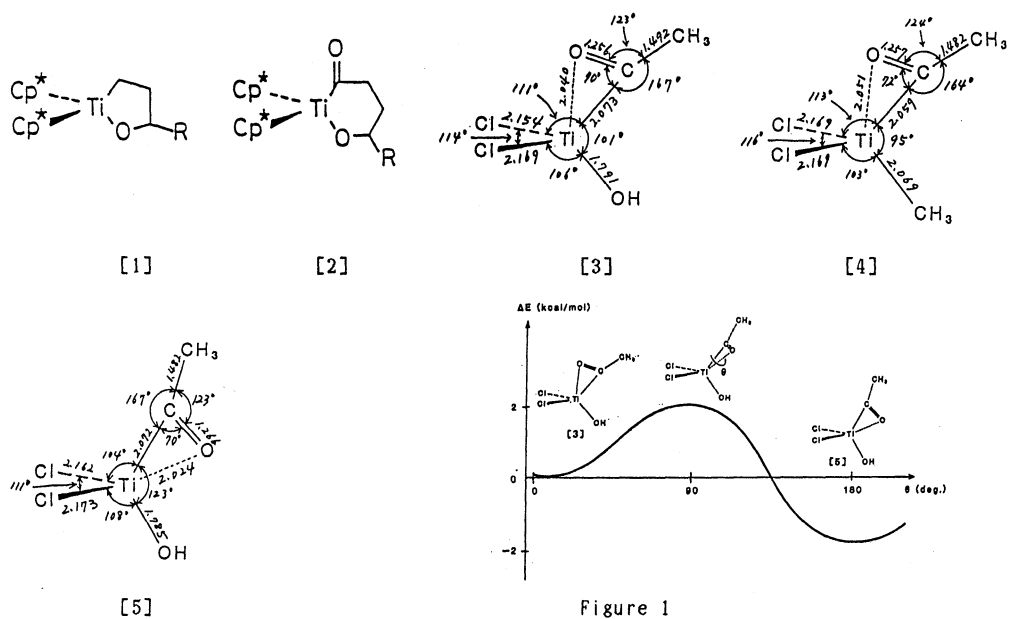


Figure 1

4. 発表・出版実績

真島、山川、高谷 日本化学会第56春季年会、63年4月東京

K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohyoshi, and H. Takaya, *Organometallics*, 6, 885 (1987)

分 AAb 所内
実 138,058
許 144,000

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

Development of Programs for Quantum
Chemistry and Investigation of Electronic
Structures of Metal Complexes

° 柏木 浩, 長嶋雲兵, 山本茂義, 関谷雅弘(分子研)

1. 研究目的*内容

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。

1 a. 開発またはレベルアップしながら使用している主なプログラムは次の 4 本である。

- (イ) 分子軌道計算のプログラム JAMOL4
- (ロ) CASSCF 計算のプログラム JASON2
- (ハ) 原子の CI 計算のプログラム ATOMCI
- (ニ) 分子のモデリングプログラム KORIN

1 b. 理論研究については鉄ポルフィン錯体の CASSCF 計算など 3 b. で示す進展が見られた。

2. 研究方法・計算方法

1. 及び 3. を参照。

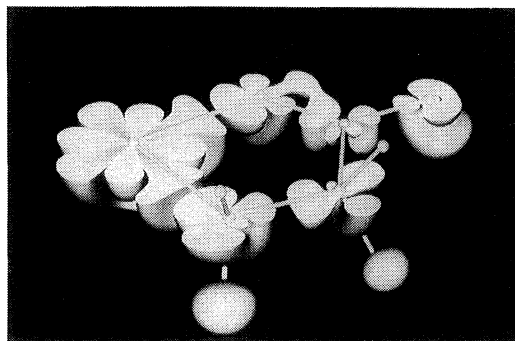
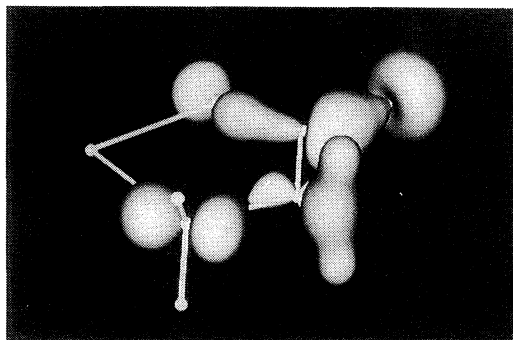
3. 研究成果

3 a. プログラムのレベルアップと開発

(イ) SCF 部分のベクトル化、I/O の高速化、初期分子軌道の自動計算の多様なオプション、ネットチャージ計算などが強化された JAMOL4 をライブラリに登録した。

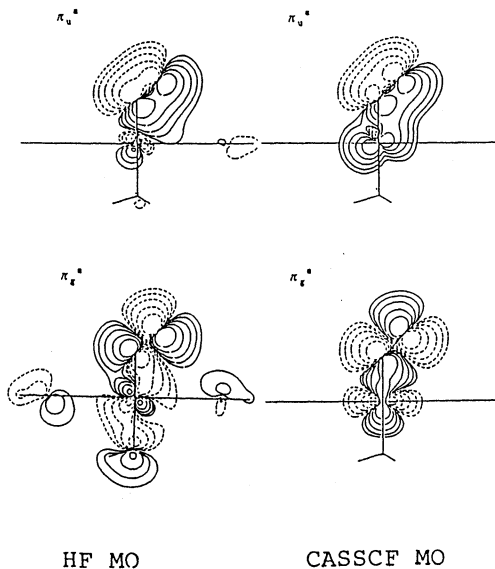
(ロ) 分子のモデリングのプログラム KORIN の完成を見た。このプログラムは分子軌道、電子密度のカラフルで多様な 3 次元画像を生成するためのものである。上の写真は Cu グリシンの分子軌道、下の写真はグリシンに Cu イオンが配位したときの電子密度変化を示す。原図はもちろんカラーで大変美しい。

S-820 のベクトルプロセッサを用いることにより、2~3 分の CPU 時間で画像を生成できる。



3 b. 理論研究の成果

- (イ) 酸素分子の配位した鉄ポルフィン錯体の *minimal basis* による *CASSCF* 計算を行い、*Hartree-Fock* とはまったく異なる解を得た。この解は $Fe(I) - O_2$ と形式表現のできるものであるが、右図に示すように *CASSCF* の自然軌道は鉄と酸素にまたがって分布し、*Hartree-Fock* の分子軌道とは大変異なる。この解の信頼性を確認するために *extended basis* による計算を準備している。
- (ロ) $Fe-O$ 結合を持つポルフィリン錯体のポルフィン π カチオンラジカルについて、*CASSCF* 計算を実行した。この錯体はベルオキシダーゼ *compound I* のモデルである。*compound I* のモデルとの比較により $Fe-O$ 結合の電子構造がポルフィンのイオン化によっても不変であることを明らかにした。
- (ハ) *CASSCF* と *CI* 計算により平衡核配置から遠く離れた位置における CO 分子の波動関数を解析した。普通の *SDCI* 計算では考慮されない 4 電子励起も重要であり、*full-CI* とほぼ同じ描像を与える *CASSCF* 法の有効性を示した。
- (ニ) Cr および Mn^+ の数状態について *multi-reference-SDCI* 計算を行い、励起エネルギーについて実験値との誤差が 0.2~0.3 eV 程度の好結果を得た。 Cr の低い励起状態には 50% 以上のリドベルグキャラクターを持つものがあるなどの新しい発見も得られた。



4. 発表・出版

- *S. Yamamoto, J. Teraoka and H. Kashiwagi, *J. Chem. Phys.* 88, 303 (1988).
- *S. Yamamoto and H. Kashiwagi, *Chem. Phys. Lett.* 145, 111 (1988).
- *U. Nagashima and S. Yamamoto, *Chem. Phys. Lett.* 143, 299 (1988).

| | |
|---|---------|
| 分 | AD4 所内 |
| 実 | 103,791 |
| 許 | 103,000 |

分子の動的諸過程の理論的研究

Theoretical Studies of Molecular Dynamic Processes

- 中村宏樹, 岩井正博, 大崎明彦, 染田清彦, 中村正人*, 宇佐見義之*(分子研)
 (*現在東京大学物性研究所) (★現在東京工業大学理学部)

1. 研究目的・内容

励起分子の関与する動的諸過程, 原子分子過程における非断熱遷移, 化学反応素過程の動力学等々分子の動的諸過程の理論的研究を行い、各種過程のメカニズムの解明, 遷移確率, 断面積, 反応速度等の諸量の評価方法の開拓及び具体的評価を行う事を目的とする。

2. 研究方法・計算方法

(1) 高励起分子の動的過程

超励起分子の関与する動的過程を多チャンネル量子欠損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ク状態の遷移を特徴づける断熱的量子欠損である。光イオン化, 自動イオン化, 解離性再結合過程, 結合性イオン化等々の諸過程が統一的に調べられる。プログラムはすべて我々自身で作成したものである。

(2) 化学反応素過程の動力学

(i) 共線系超球座標の利用による原子移行反応の研究

回転運動に関する瞬間近似及び断熱近似を用いる事により、重原子移行及び軽原子移行の3次元反応を2次元問題化し超球座標で有効に取扱う事が出来る。超球座標を固定した時の固有値問題は差分法で解き、超球半径に沿っての散乱問題はR-行列伝播法により緊密結合の式を解いて解明する。漸近領域では超球座標をヤコビ座標に接続して計算効率を高める。以上の取扱いにより、3次元反応の取扱いが容易になると同時に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。

(ii) 反応における回転状態分布の研究

回転遷移は振動遷移と異なり運動学的因子によって主に支配されていること、及び反応におけるポテンシャルエネルギー曲面の稜線の重要性に着目し、詳細な動力学的計算をしないで回転分布を予測する理論を考案した。始・終両チャンネルにおける回転非弾性遷移に対してはIOS (Infinite Order Sudden) 近似を適用し、粒子相対による遷移に対しては歪曲波近似を単純化したものを用いる。IOS-PW近似と呼ぶ。プログラムは勿論我々独自で作成したものである。

(3) 非断熱遷移の研究

2準位非断熱遷移に対する半古典論を用いて、各種非断熱遷移問題の研究を行っている。プログラムはすべて独自で作成したものである。

3. 研究成果

(1) 高励起分子の動的過程

水素分子の最低2電子励起状態の関与する結合性イオン化 $H + H^* \rightarrow H_2^+ + e^{-1}$, 及びNOの自動イオン化機構の解明を進めた。後者については現在論文と執筆中である。

(2) 化学反応素過程の動力学

(i) 超球座標利用による原子移行反応の研究^{2,3)}

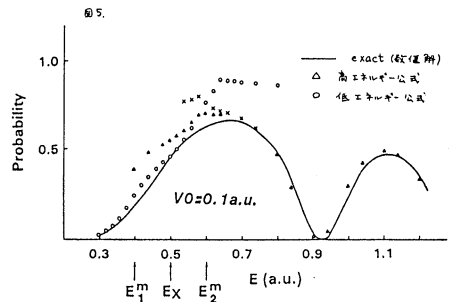
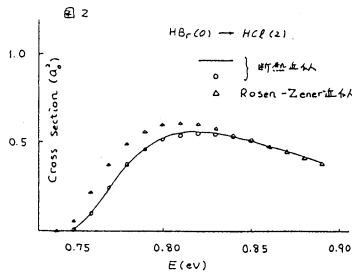
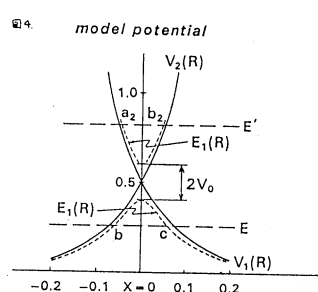
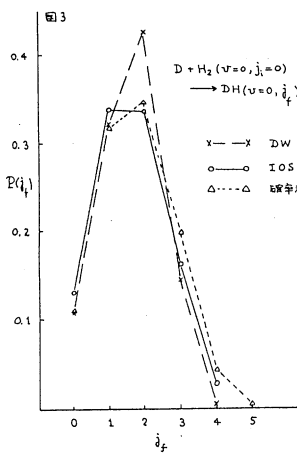
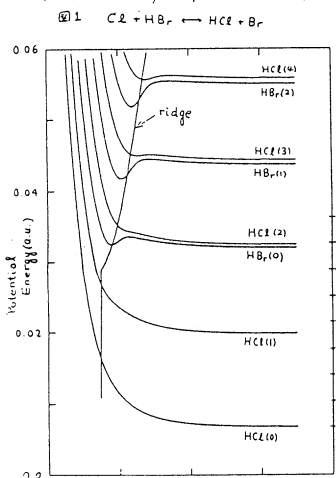
断熱・瞬間近似ともにプログラムの基本的部分已经完成しており、現在 $Cl + H_2$, $Br + HCl$ 等の反応系への応用を進めている。例として、反応 $HBr(v=0) + Cl \rightarrow HCl(v=2) + Br$ のポテンシャル曲線図と3次元反応断面積の衝突エネルギー依存性を図1, 2に示す。用いたポテンシャルは Sato パラメータ 0.154 の LEPS である。ポテンシャル曲面依存性や同位体効果の研究を現在進めている。

(ii) 回転状態分布の研究

我々の考案した IOS-DW 近似による回転分布の計算例を図3に示す。

(3) 非断熱遷移の研究

多準位問題、及びトンネル型非断熱遷移問題の研究を行った。^{4,5)} 後者については、実用性のある解析的近似公式を提唱した。モデルポテンシャル系(図4)に対する計算例を図5に示す。○印が低エネルギー近似公式、△印が高エネルギー近似公式である。



4. 発表・出版実績

- 1) H. Takagi and H. Nakamura, J. Chem. Phys. 88, 4552 (1988).
- 2) H. Nakamura, Chem. Phys. Lett. 141, 77 (1987).
- 3) A. Ohsaki and H. Nakamura, Chem. Phys. Lett. 142, 37 (1987).
- 4) H. Nakamura, J. Chem. Phys. 87, 4031 (1987).
- 5) H. Nakamura, Invited papers of the XV ICPEAC (North-Holland, 1988) p. 413.

金属の相転移に関する理論的研究

| | |
|---|--------|
| 分 | AE6 所内 |
| 実 | 30,315 |
| 許 | 32,400 |

Theoretical Study for Phase Transitions in Metal

○那須奎一郎（分子研），林秀光（分子研），滝本淳一（分子研）

1. 研究目的・内容

電子が格子振動を介した引力により二個ずつ対を形成しボーズ凝縮するという超伝導現象は、物性物理学の基本的問題として学術的に重要な問題であり、又、常温超伝導の実現等にも関連して応用上も極めて重要な問題である。しかし、これまで超伝導体に関する理論的研究の大部分は電子の遍歴性に比較して引力が弱い場合に限られており、一般に“強結合理論”と呼ばれているマクミラン等による理論も弱結合に対する補正理論にすぎない。ところが最近、 Ti_4O_7 , $YBa_2Cu_3O_7$, $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$, NaV_2O_5 , 等々の擬一次元及び擬二次元金属酸化物において、電気抵抗、帯磁率、比熱等にこれまでの金属にはない異常な振舞いが観測され、これに伴って極めて強い引力を持つ超伝導体の理論が注目されるようになってきた。このような現状に鑑み、最近、那須は弱結合から強結合の極限までを包含するモデル・ハミルトニアンによる理論を導いた。これによれば、引力が増加するに従って、BCS状態は 4He の様な超流動状態へ連続的変質する事が明らかになり、更に、転移温度は電子が対になる温度(T_{c1})と対間でコヒーレンスが生まれる温度(T_{c2})に分裂する事が示された。しかも、 T_{c2} は遍歴性と引力が同程度になる時に最大値をとる。この結論は、ごく最近発見された T_c が $90^{\circ}K$ にも達するCu-O型の超伝導の問題にも密接に関係しており、緊急に具体的な計算を推進する必要がでてきた。従って本年度は主にこの目的を中心に計算を進める。

2. 研究方法・計算方法

擬一次元、又は擬二次元金属酸化物を主な対象にして、電子格子結合と電子間クーロン斥力の両者をパラメータとして含む多電子系のモデル・ハミルトニアンを考案し、電子格子結合による引力が電子の遍歴性に比較して弱い場合から強い場合までパラメータを変化させて、起こりうる状態をコンピュータでシミュレートする。これにより超伝導から超流動へ変質していく様子を解明し、電子対間でコヒーレンスが生じる温度の上限を明らかにする。又、この種の現象に対し、クーロン斥力が電荷とスピンの揺らぎを通して如何なる影響を与えるかを解明する。理論的計算方法としては、C.P.A., R.P.A., LADDER APPROX等を主に用いて、計算を進める。

3. 研究成果

酸化物高温超伝導体を主な対象にして、電子格子相互作用のみが存在するというモデルに基づき、超伝導転移温度を理論的に算出することができた。この理論は経路積分法に基づくもので、電子格子相互作用が弱いBCS的領域から、強いバイ・ポーロンの領域までを統一的視点から解明することのできる、きわめて新しい理論で、世界ではじめて得られたものである。この理論の結論によれば、転移温度はBCS的領域からバイ・ポーロンの領域に移り変わり、ていど中間的領域で最大になり、酸化物高温超伝導体の場合について、この理論で T_c を試算してみると 100°K 程度になり、実験結果とよく一致する事がわかった。

以上の成果は昭和62年7月に京都で開催された第18回低温物理学国際会議で発表され、更に仙台に於ける山田コンファレンスに於いても発表されたが、国内外の研究者から高い評価を受けた。又、Physical Review Bの1988年3月号に掲載される予定である。

4. 発表の出版実績または予定

K. Nasu, Physical Rev. B37, No.7 (1988).

K. Nasu and A. Yanase, Jpn. J. Appl. Phys. 26, 1095 (1987).

K. Nasu, Physica 148B, 378 (1988).

| | |
|---|---------|
| 分 | AE8 所内 |
| 実 | 215,128 |
| 許 | 216,000 |

溶液内化学反応の理論

A theoretical study of chemical reactions in solutions

○大峰 巖, 青柳 暁,

笹井理生, 田中秀樹 (分子科学研究所)

我々は化学反応のダイナミクスに関して以下のような研究を, 本センターの計算機を用いて, 行った。

- (1) 水の構造, 動的揺ぎ, 集団運動 (田中, 大峰)
- (2) 溶液内振動エネルギー緩和過程の onset について (北尾, 大峰)
- (3) ポリアセチレンの光反応過程の動力学 (笹井)
- (4) $N^+ + CO$ の反応過程 (青柳)

以下に各々の内容について述べる。

(1) 水の構造, 動的揺ぎ, 集団運動

水の動的揺ぎについて研究を進めてきているが, 水の集団運動が大きな揺ぎの原因である可能性が明らかになってきたので, 以下にその内容を述べる。

(a) 長いトラジェクトリー計算 前年度までに水の大きなエネルギー揺ぎがピコ秒の単位で起るこゝ, 揺ぎの速い成分が振動, また遅い成分が構造的なものであることが分, ていた。この様な揺ぎのおこる周期をある程度量的に確定するために, 100 ps のトラジェクトリー計算を行った。図1に示してあるのが, 水分子 I (I という名前) のポテンシャルエネルギーの時間的变化である。(ここでは速い振動成分は時間平均をとり, 遅い成分が表示されている)。統計量としては, 大きな揺ぎ $10 \sim 20 \text{ kcal/mole}$ は1分子当り 10 ps に1回起ることが分った。また不安定状態 (17) が小さい) にある水は, ほとんど回転することが, Angular Correlation function を調べることによ, て分った。

(b) 水の基本的構造の時間変化 この水分子のエネルギー揺ぎの原因を探るために, Quenching法という方法を用いて水の基本的構造を求め, その時間的变化を解析した。Quenchingとは, ある時刻 t における水の構造をその local minimum に落してゆく事ぞ, これには overdamped MD (time step 10^{-17} s と 10^{-16} s) を用い, 一つ当り約 40000 ~ 80000 step がかかる。(時間 $1 \sim 2$ 時間 / configuration)。このようにして求めた Q-structure の時間变化が図2に示してある。これは $t = 2.34 \text{ ps}$ から $t = 2.35 \text{ ps}$ に於ける各水分子の変位の大きさが太線で画かれている (点線は $t = 2.35 \text{ ps}$ における各水分子の OH 結合を表わしている)。図より明らかかなように, 右下部分の約 20 個の水が集団的に動いている。このような collective motion が水の基本構造の変化の中心である。このような局在した集団運動が時間と共に位置を変化させて, 例えば内弧を画いたり, 空間的に突然広がったり, また消えたりする。このような運動は水分子の結合が弱い所で起こ, ていいる。このような集団運動の大きさを, もっと量的に示すには次のようなモ-メント比を計算すればよい。

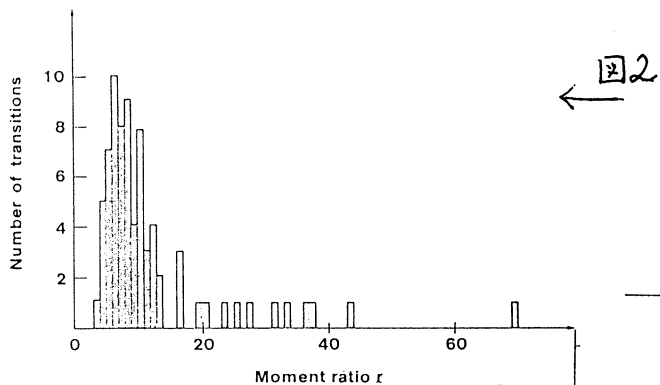
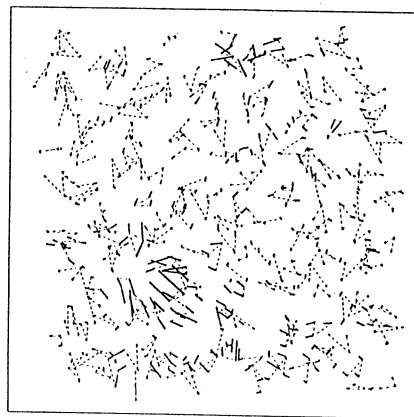
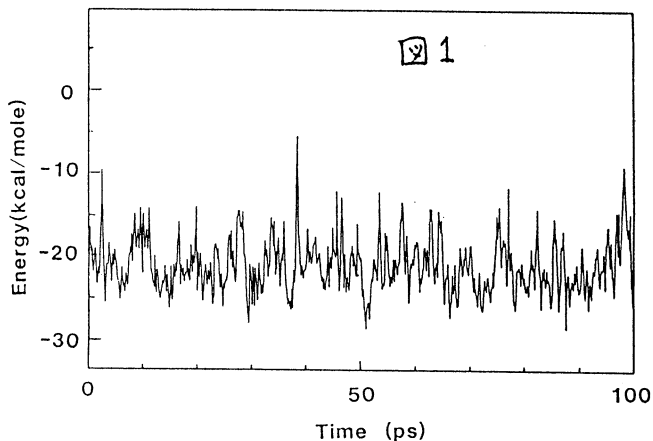
$$r = \langle \Delta R^4 \rangle / \langle \Delta R^2 \rangle \langle \Delta R^2 \rangle, \quad \Delta R^2 = \sum_i x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 \quad (i = \text{H or O})$$

r が小さければ非局在的 (広がった) 変化, r が大きければ局在的変位を表わしている。

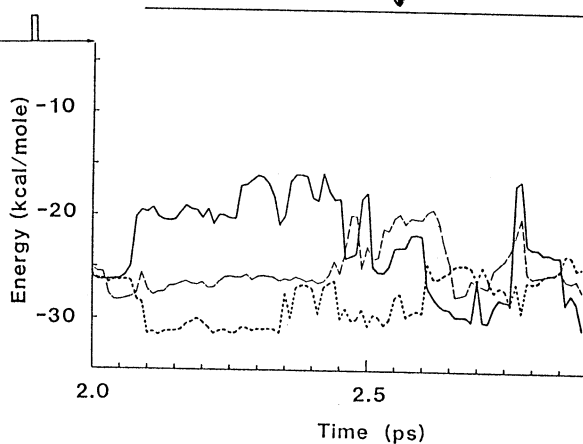
図3より明らかのように、 τ は4~6位であり、これは30~50位の水が1つの集団運動の単位をなしていることを示している。このような集団運動が水の大きなエネルギー変化の原因である。また水同士の相互作用がflip-flop的、すなわち1つの水分子のエネルギーが下がると他の水分子のエネルギーが上がる、であることが図4の V_i ($i=1,2,3$)の変化をみることで分る。また correlation function

$$\langle\langle \Delta V_i \Delta V_j \rangle\rangle = \frac{\langle \Delta V_i \Delta V_j \rangle}{\langle \Delta V_i \rangle^2} ; \Delta V_i = V_i(t) - V_i(t - \Delta t)$$

を計算すると表1のように i と j が近傍同士 ($R_{ij} < 3.4 \text{ \AA}$) -0.5 位になる、ということから分る。すなわち水では、①集団運動 と ②flip-flop energy exchange があり、エネルギー揺ぎが10~20 kcal/moleに達している。

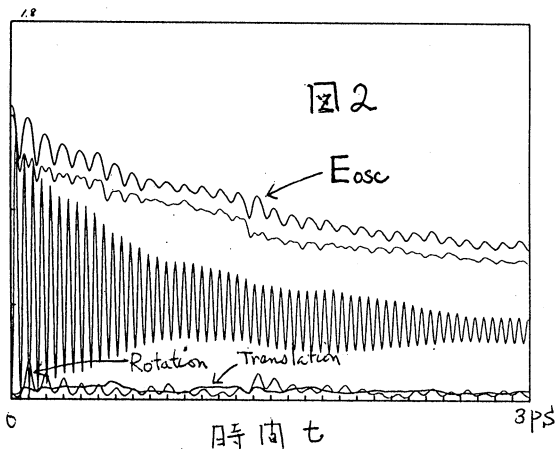
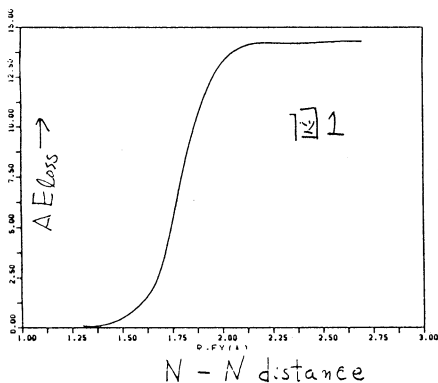


| R_{ij} | $\langle\langle \Delta V_i \Delta V_j \rangle\rangle$ | |
|--------------|---|----|
| 2.6~3.2 Å | -0.5 | 表1 |
| 3.2~4.0 | -0.2 | |
| 4.0~ | 0.0 | |



(2) 溶液内振動エネルギー緩和過程の onset について

光励起された分子は一般に巨大な変位運動 (\AA 以上の変位) を伴う。従ってこのような運動の溶媒中でのエネルギー緩和の記述は、従来の流体力学的な方法と衝突論的方法では不十分である。このような巨大変位の緩和過程を調べることによって、この過程に幾つかの onset が存在する事が明らかになってきた。振動子の大きさがある程度以上大きくなると、溶媒へのエネルギー散逸が急速に増加する。これに似たことは、分子内振動緩和 (IVR) でも起こっており、1つのモードのエネルギーを上げてゆくところから急激に他のモードへエネルギーが移動してゆく。図1に示すのが N_2 を Ar 溶媒の中に入れた時の N_2 の振動エネルギーの散逸の大きさを表わしている。 N_2 の振幅が $R_{\text{ex}} = 1.5 \text{\AA}$ 位からエネルギー散逸速度が急激に上ってゆく。(ground state での R は 1.1\AA)。 $R_{\text{ex}} = 1.8 \text{\AA}$ におけるエネルギー緩和の様子を図2に示している。 N_2 の振動エネルギーの減少と共に、回転エネルギーの立ち上りがみえる。回転エネルギーはすぐに周りの Ar との衝突により緩和する。この N_2 のエネルギーの散逸過程で、 $\text{V} \rightarrow \text{R} \rightarrow$ 周りの Ar, step 2. どれが bottleneck になっているかを現在調べている。またこのエネルギー緩和過程の他の onset, すなわちエネルギーを受け取った Ar の緩和過程が, phonon と方向性の強い shock wave 的なものかの onset についても研究を進めつつある。



(3) ポリアセチレンの光反応過程の動力学

ポリエン, $(\text{CH})_n$; $n \leq 22$ の一重項最低励起状態は基底状態と同じ A_g 対称性を持つ光子吸収禁制状態であることが知られている。理論的にこの A_g 状態のエネルギーを正しく計算するためには大規模 CI 展開が必要である。従って低エネルギー A_g 状態の存在は、ポリエンで電子相関が本質的な役割を持つことの証拠とされてきた。同様のことが、無限に長いポリエン分子、ポリアセチレン, $(\text{CH})_\infty$ でもある可能性が強い。ポリアセチレンの物性、特に励起状態での動力学は電子相関をとり入れたモデルで見直される必要がある。

我々はポリアセチレンの A_g 励起状態の電子構造と動力学を朝永, Luther らのボソン表示を用いて調べた。電子状態はボーズ統計に従う量子的な位相演算子 $\theta(x)$ によって

表わせる。規則的に結合交替している時、格子自由度は凍結したままで、電子励起として、ソリトン (S^e)、反ソリトン (\bar{S}^e)、オノブリーザー (B_1^e)、オスブリーザー (B_2^e) が可能である。通常よく議論される“中性ソリトン”は位相表示では、位相差 π のソリトンであるが、ここでの S^e (\bar{S}^e) は位相差 2π (-2π) のソリトンである。つまり、 S^e (\bar{S}^e) は2つの中性ソリトンが結合した様な電子構造を持つ。 B_1^e , B_2^e は共に $S^e - \bar{S}^e$ 対の束縛状態である。 S^e , B_1^e , \bar{S}^e はそれぞれ三重項励起状態の $S_z = +1, 0, -1$ に対応し、 B_2^e は一重項 A_g 励起に対応している。

A_g 励起状態での格子緩和を調べるために我々は電子及び格子の運動方程式を半古典近似の下で、数値的に解いた。半古典近似では電子励起状態は“励起の内部構造”と“励起の重心位置の確率分布”で表わせる。図1に数値シミュレーションの結果を示した。励起の内部構造がソリトンの非線形パルスであることが格子変形の駆動力となり、中性ソリトン対が生成されていく。

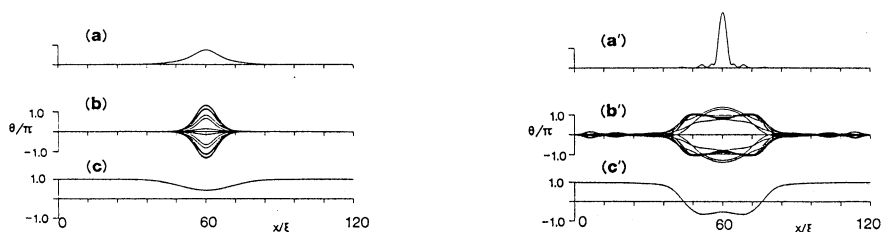


図1. (a)、(a')は励起の重心位置の確率分布、(b)、(b')は励起の内部構造、(c)、(c')は格子の結合交替の程度。横軸は位置 x をコヒーレント長さ a を単位として表わしたものの、 a は平均炭素原子間距離の2.6倍、(a) ~ (c) は $t = 8.8 \text{ fsec}$ 、(a') ~ (c') は $t = 48.4 \text{ fsec}$ での状態を表わす。

(4) $N^+ + CO$ の反応過程

この部分は、青柳のセンターレポート共同研究の部分に書いてある内容と同一である。

(5) 成果

- 田中, 大峰 J. Chem. Phys. 87, 6128-6139 (1987)
- 大峰, 田中, P. G. Wolynes J. C. P. (投稿中)
- 大峰 化学 136 (1988年) (化学同人)
- 田中, 大峰 化学 6月号巻頭 (化学同人)
- 青柳 分子構造討論会 (金沢) 1987年10月
- 笹井ら 合成金属の科学と技術に関する国際会議 1988年6月 米国ニューメキシコ
- 笹井, 福留 Prog. Theor. Phys. 74, 61 (1988)
- 青柳 Chem. Phys. Letters (Submitted)

| | |
|---|--------|
| 分 | AI0 所内 |
| 実 | 15.212 |
| 許 | 22.400 |

遷移金属錯塩の構造と性質

Structures and Properties of Transition Metal Complexes

○木田茂夫(分子研), 半田真(分子研), 安里英治(分子研), 高妻孝光(分子研)

1. 研究目的・内容

i) 新たに合成・単離した金属錯体, $[Mn_2(L-py)(C_6H_5COO)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ ($L-py = 2,6-bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl-4-methylphenolate(1-)$, および $[Cu_2(tpmc)NO_3](PF_6)_3$ ($tpmc = N,N',N'',N'''-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetrazacyclotetradecane$) の分子構造の詳細を明らかにするため, それぞれについて単結晶 X線構造解析を行った.

ii) ジアルコキシ架橋二核銅(II)錯体におけるスピン交換相互作用に及ぼす架橋構造諸因子の効果を *ab initio* MO 計算によって明らかにしようとした.

2. 研究方法・計算方法

i) ユニフトセルパラメーターおよび回折強度の測定は理学 AFC-5R 四軸型自動回折計で, Mo K α 線を用いて行った. 構造解析は UNICS-III, MULTAN 78, および ORTEP プログラムを用いて行った.

ii) 二核錯体中の金属イオン M_1, M_2 間のスピン交換相互作用のハミルトニアンを $\mathcal{H} = -2J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ で表し, スピン分極型 HF 法に基づいて, GAUSSIAN-82 を用いてエネルギー準位を計算し, J 値を求めた.

3. 研究成果

i) $[Mn_2(L-py)(C_6H_5COO)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ は独立した二核陽イオン, ClO_4^- , H_2O から成っている. 錯陽イオンの構造は図1に示す通りで, 各 Mn の配位構造は歪んだ八面体であるが, $Mn(1)$ と $Mn(2)$ の配位結合距離は前者の方が後者より明らかに短くなっている. すなわち $Mn(1)-O, 1.905-2.147 \text{ \AA}$; $Mn(2)-O, 2.123-2.184 \text{ \AA}$; $Mn(1)-N, 2.022-2.217 \text{ \AA}$; $Mn(2)-N, 2.224-2.304 \text{ \AA}$ である. このことは $Mn(1)$ は $Mn(III)$ で, $Mn(2)$ は $Mn(II)$ であることを明瞭に示している. 又, $Mn(1)$ のまわりの $O(1), O(4), N(1), N(2)$ は平面正方形配位であるが, $N(3), O(2)$ はこの軸位に位置し, Mn との結合距離は平面配位のそれらに比し $0.15 \sim 0.2 \text{ \AA}$ ほど長くなっている. これは $Mn(III)(d^4)$ 高スピン型に特徴的なヤーン・ララー効果のおこっていることを示している. 以上の事実は, この錯体は $Mn(III)$

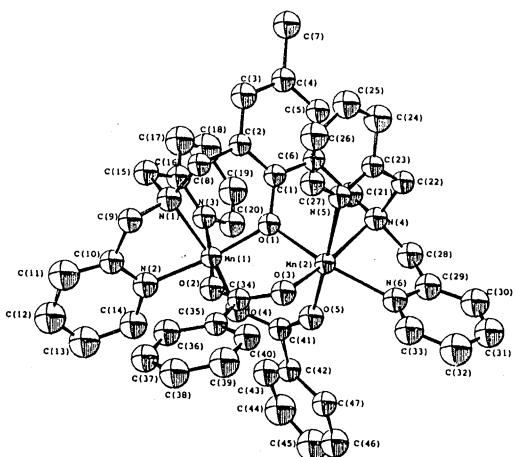


図1. $[Mn_2(L-py)(C_6H_5COO)_2]^{2+}$ の構造

Mn(IV) の酸化状態が明瞭に分離した混合原子価錯体であることを示している。この結論は、電気化学的および磁性測定の結果とよく一致している。

$[\text{Cu}_2(\text{tpmc})\text{NO}_3](\text{PF}_6)_3$ の陽イオンの構造は図2の通りで、2個のCuは NO_3^- によってつながれている。この二核錯体の特徴は、二つのCuの配位構造が甚しく異なっている点である。すなわち、Cu1ではCu1-N6結合(2.231 Å)が軸配位で四角錐をつくっているのに対し、Cu2では軸配位はO2(2.456 Å)である。この構造は $[\text{Cu}(\text{taec})(\text{CH}_3\text{COO})](\text{NO}_4)_3$ の構造とよく似ている。(tpmcの-CH₂-の代わりに-CH₂-CH₂-NH₂を置換基とした配位子がtaecである)。

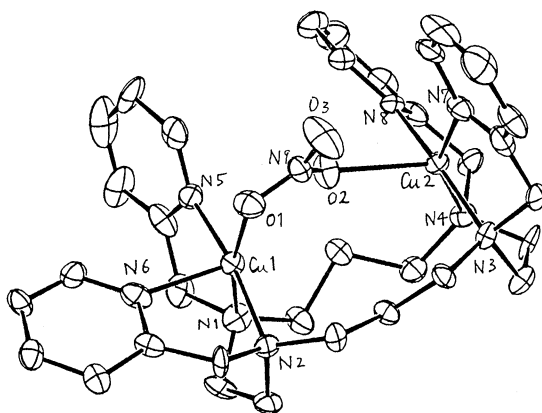


図2. $[\text{Cu}_2(\text{tpmc})\text{NO}_3]^{3+}$ の構造

ii) 図3のような二核銅(II)錯体を仮定し、 α (Cu-O-Cu角)、 θ (CuO-Cu平面とCOベクトルの角)、および φ (二つの配位平面のなす角)を変化させて、最低一重項と三重項とのエネルギー差に相当するJ値を求めた。その結果は図4~6に示した。Jの計算値は多数のジアルコキシ架橋二核銅(II)錯体の実験的に求めたJ値に比べると一般に小さいが、各構造パラメータとの相関はよくわかる。 α の増大と共に-J値が急激に大きくなる傾向は図4から明らかである。この傾向は既に実験的に以前から指摘されていることとよく一致する。これに比べて、 θ や φ の変化は、 α の場合ほど大きなJ値の変化をもたらさないことが示された。

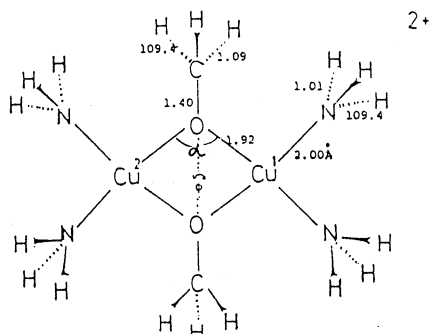


図3. 計算した錯体の構造

4. 発表・出版実績・予定

- 鈴木, 御厨, 村田, 上原, 大塩, 木田, 齋藤, Bull. Chem. Soc. Jpn. **60**, 4305 (1987).
- 御厨, 木田, 村瀬, Chem. Lett, **1988**, 35
- 平田, 石賀, 木田, 錯塩化学討論会 62年10月, 東京
- 守里, 御厨, 木田, 全上

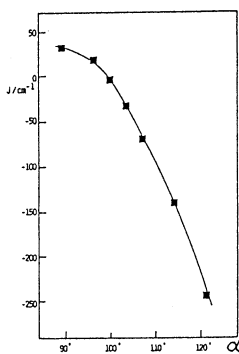


図4. α (Cu-O-Cu角)に対するJ値の変化

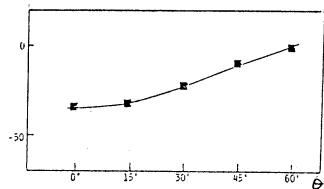


図5. θ (CuO-Cu平面とCOの角)

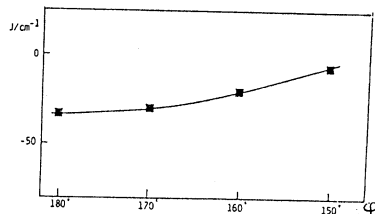


図6. φ (二つの配位平面のなす角)

| |
|----------|
| 分 A11 所内 |
| 実 10,341 |
| 許 21,600 |

クラスター中の化学反応の理論研究

Theoretical Studies of Chemical Reactions in Clusters

Jong-Myung Lee (IMS)

| | |
|---|--------|
| 分 | A18 所内 |
| 実 | 9,314 |
| 許 | 10,800 |

分子間相互作用における新しい近似方法の応用

Testing and application of a new approximation scheme for intermolecular interactions

I. Røeggen, Visiting scientist at IMS, Okazaki

1. Research Objectives

- (1) To use a recently proposed energy decomposition scheme to analyse the character and the origin of the bonding in $(\text{HF})_2$.
- (2) To estimate the binding energy of $(\text{HF})_2$.

2. Methods and programs

If the general extended geminal model (I. Røeggen, J. Chem. Phys. 79 (1983) 5520) is truncated at the double pair correction level, the total electronic energy of a supermolecule (composite system) including nuclear electrostatic energy, can be written as a sum of intra- and interfragment energies:

$$E_{\text{tot}}^{\text{EXG}} = \sum_{\gamma} E^{\text{frag},\gamma} + \sum_{\gamma < \delta} E^{\text{frag},\gamma-\text{frag},\delta}$$

The intermolecular potential is given by

$$U = \sum_{\gamma} (E^{\text{frag},\gamma} - E_{\text{isolated}}^{\text{frag},\gamma}) + \sum_{\gamma < \delta} E^{\text{frag},\gamma-\text{frag},\delta},$$

where $E_{\text{isolated}}^{\text{frag},\gamma}$ is the energy of the isolated subsystem γ .

$$U = \sum_{\gamma} \Delta_{\gamma}^{\text{dist}} + \sum_{\gamma, \delta} \Delta_{\gamma, \delta}^{\text{int}}$$

where

$$\Delta_{\gamma, \delta}^{\text{int}} \equiv E^{\text{frag},\gamma-\text{frag},\delta} = \Delta_{\gamma, \delta}^{\text{coul}} + \Delta_{\gamma, \delta}^{\text{exch}} + \Delta_{\gamma, \delta}^{\text{corr}}$$

In the last equation the interaction energy is partitioned into coulombic, exchange and correlation energy components.

The calculations are performed by using the EXGEM6 program written by I. Røeggen, University of Tromsø, Tromsø, Norway.

3. Results

Partitioning of the intermolecular potential for $(\text{HF})_2^{a,b,c}$

| | | |
|------------------------------|-----------|--|
| Δ_1^{dist} | 0.019989 | ^a All energies in atomic units |
| Δ_2^{dist} | 0.013855 | ^b Experimental geometry for the dimer |
| $\Delta_{1,2}^{\text{coul}}$ | -0.029562 | ^c The proton acceptor and the proton |
| $\Delta_{1,2}^{\text{exh}}$ | -0.004970 | donor are characterized by indices |
| $\Delta_{1,2}^{\text{corr}}$ | -0.002679 | 1 and 2, respectively. |
| U | -0.003367 | |

The dominating components are the coulombic terms $\Delta_{1,2}^{\text{coul}}$ and the distortion energies Δ_1^{dist} and Δ_2^{dist} . On the basis of this work we suggest that hydrogen bonded systems are characterized by the following relation between the energy components:

$$|\Delta_Y^{\text{dist}}| \sim |\Delta_\delta^{\text{dist}}| \sim |\Delta_{Y,\delta}^{\text{coul}}| \gg |\Delta_{Y,\delta}^{\text{exh}}| \sim |\Delta_{Y,\delta}^{\text{corr}}|$$

By using a contracted GTO type basis set of [7s,4p,2d/4s,2p], the calculated binding energy is 8,84 kJ/mol. Estimation of lower and upper bounds for the binding energy yields 8.2 kJ/mol and 12.8 kJ/mol, respectively. Since the currently accepted experimental value is (23 ± 2) kJ/mol (Redington, J. Chem. Phys. 86 (1982) 552), it is suggested that the discrepancy between our theoretical results and the experimental result is due to some very questionable constraining equations used in the determination of the experimental value for the binding energy.

4. Publication

The manuscript will be submitted to Chem. Phys.

| |
|----------|
| 分 A19 所内 |
| 実 25,183 |
| 許 25,200 |

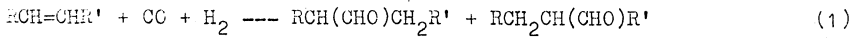
遷移金属錯体の反応機構に関する理論的研究

Theoretical Studies of Reaction Mechanisms of
Transition Metal Complexes

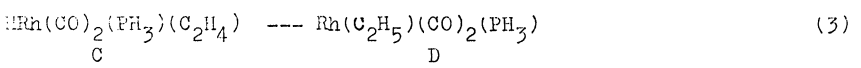
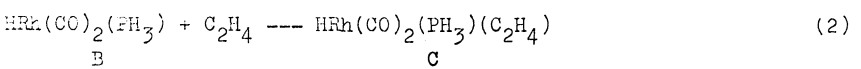
Jin Su Qian (IMS and Beijing Normal University, China)

1. Research Objective

Hydroformylation of olefin(eq.1) is one of the most important industrial processes using soluble transition-metal catalyst, but its mechanism is still imperfectly understood.



The main objective of our research is to determine the reaction paths of ethylene hydroformylation catalysed by the model rhodium catalyst $(Rh(H)(CO)_2(PH_3)_2)$. We have so far studied the first three elementary steps of the catalytic cycle and paid especially attention to the second (eq.2, ethylene coordination) and the third (eq.3, ethylene insertion) steps. We have also investigated isomerization of ethylene complexes which are products of the second step.



2. Research Methods and Programs Used

All the geometrical parameters were optimized with the energy gradient technique at the MIF level of calculation under the effective core-potential (ECP) approximation using the GAUSSIAN82 program implemented with McMurchie-Davidson's ECP integral code. We adopted for the Rh atom, Hay and Wadt's relativistic ECP with valence double-zeta basis function. The split-valence 3-21G was used for hydride, ethyl and carbonyl groups and STO-2G for the spectator ligands PH_3 .

3. Research Results

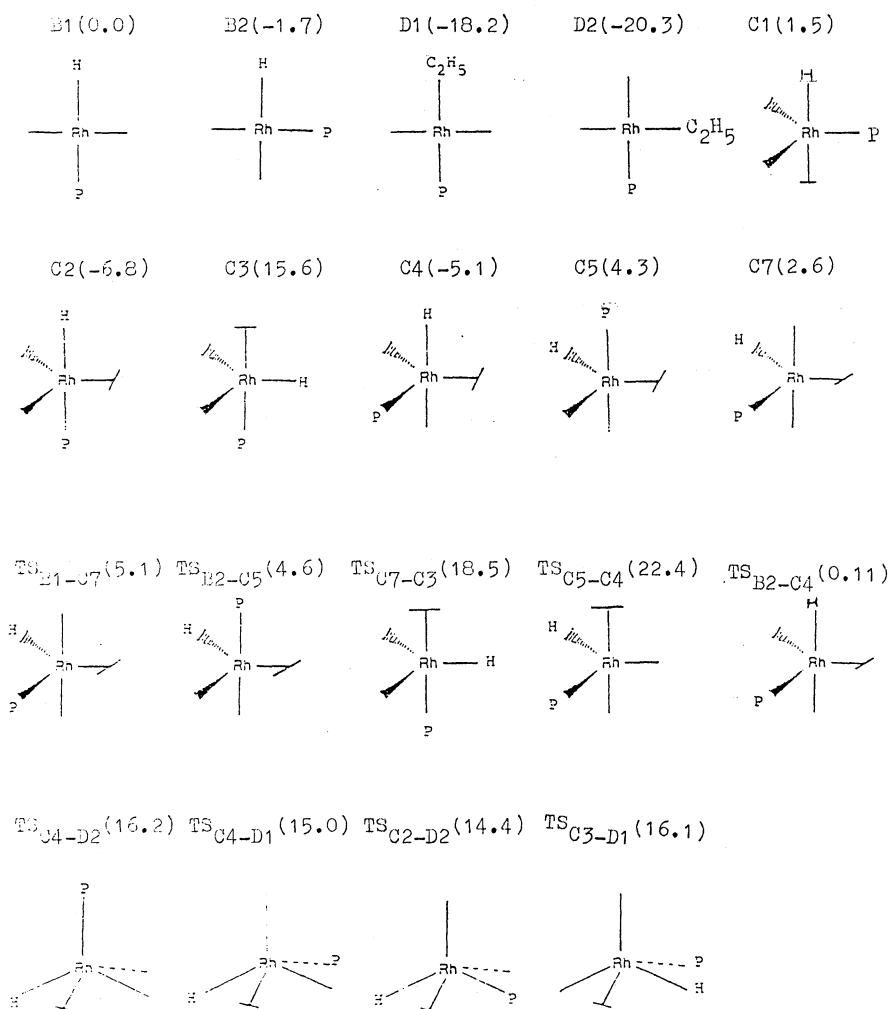
In Scheme 1 are shown the equilibrium and transition structures that have so far been determined. There are two isomers of B, cis isomer B1 and trans isomer B2. The six isomers of C, i.e. C1, C2, C3, C4, C5, and C7 were determined. There is an other possible isomer, but it is not stable. The structures of isomers of D were determined also.

The d^8 five coordinate complexes (C) are trigonal bipyramidal as expected. The ethylene coordination which gives the more stable C2 and C4 take place any activa-

tion barrier. The olefin insertion of C2 and C4 requires an activation energy of about 20 kcal/mol. Interestingly, the corresponding transition structures are square pyramidal.

Although the equilibrium and transition structures shown in Scheme 1 were determined, they do not cover all the possible reaction paths. The geometry optimization of other possible stationary points is in progress, in order to obtain the global picture of potential energy surface for reactions (2) and (3).

Scheme 1. Sketch of optimized structures of reactants, products and transition states. The numbers in parenthesis are relative energies in kcal/mol. The relative energies of B1 and B2 involves the energy of ethylene.



分 AJの所内
 実 29,734
 許 39,200

分子クラスターの電子状態の研究

Study of Electronic Structure of Molecular Clusters

○西 信之(分子研) 篠原 久典(分子研) 山本 和典(分子研)

1. 研究目的・内容

我々は、分子研で開発された液体流を分子線化する装置を用いて溶液をクラスタービーム化し、その質量スペクトルを解析することで溶液内の分子会合の研究をすすめている。一連の研究の中で、エタノールと水の混合系を取扱った際に、クラスター中にエタノール分子が濃度からの予想以上に多く含まれていることを見いだした。水分子の水素結合による二量化エネルギーは 5.4 kcal/mol と実験的に求められており、計算値もよく対応しているが、アルコールの二量化エネルギーの測定はまだなく、信頼度の高い計算値も少ない。そこで今回は、得られた質量スペクトルの結果を説明する手がかりを得るため、水・メタノール・エタノール分子からなる様々な二量体の結合エネルギーを、*ab initio*法で求めた。

2. 研究方法・計算方法

(実験方法)

“液体流分子線化装置”を用いてエタノール水溶液のクラスター化を行ない、電子衝撃法によるイオン化ののちに、四重極質量分析計で質量スペクトルを得た。

(計算方法)

水・メタノール・エタノールからなる8種の水素結合二量体の全構造パラメーターについて最適化計算を行ない、二量化エネルギーを得た。計算には分子研ライブラリープログラムである GAUSSIAN 82 を使い、基底関数系には 6-31G** を採用した。

3. 研究成果

図1にエタノール水溶液(エタノールのモル分率 0.17, 0.073, 0.034)から生成したクラスターの質量スペクトルを示す。これよりエタノール濃度が高い溶液では、質量スペクトルはほとんどエタノールクラスターばかりになる。図1のスペクトルでは、クラスター中にエタノール分子が多く見いだされ、溶液中に多量に存在しているはずの水分子はあまり見られない。エタノールのモル分率が 0.034 のものには、かなりの水分子がクラスター中に含まれているが(図1-c)、エタノールの存在量はモル分率から期待される量より数倍多い。

表1には、計算から得られた水素結合エネルギー

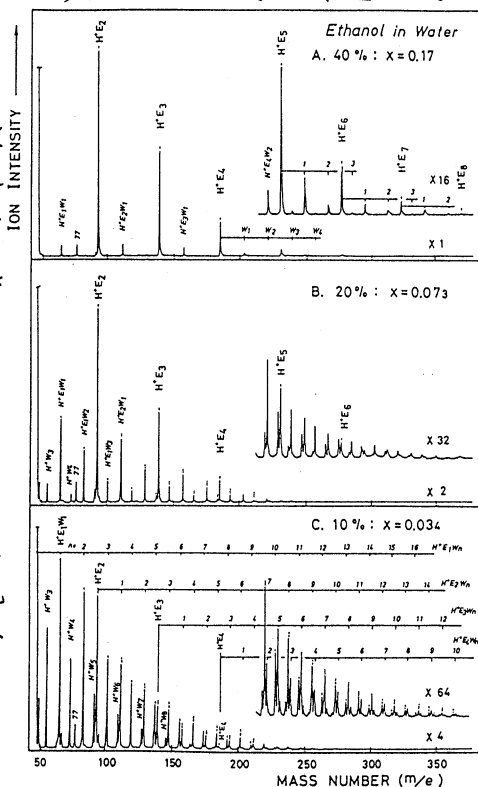


図1. エタノール水溶液のクラスター質量スペクトル

一をまとめてある。得られた最適化構造の一部を、図2に示す。分子の配向は、ビの二量体も基本的には水の二量体と同じであった。表1より、エタノールの二量化エネルギーは5.7 kcal/molで、水-水あるいは水-アルコールの水素結合二量体のそれとほとんど等しい。つまり、エタノールクラスターの水溶液中での成長は、二量化エネルギーからは全く説明できない。

純エタノール液体からは、エタノール水溶液に比べて少ないクラスターしか生成せず、しかも三量体以上のクラスターはほとんど含まれない。一方ここに水を加えてゆくと、エタノールの大きなクラスターが現われ、30℃ではこの強度はエタノールのモル分率が0.4付近で最大となる。即ち溶液中の水分子がエタノールクラスターの生長を促進している。さらに水を加えてゆくと、図1の様にエタノールと水の混合クラスターが生成しはじめる。また溶液の温度を変化させてクラスターを生成させてみると、低温ほどエタノールクラスターの成長が進むことがわかった。クラスター強度の温度変化から、溶液中でクラスターから水分子(W)が離れて替

| proton donor | proton acceptor | D_p (kcal/mol) |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------|
| HOH | OH ₂ | 5.54 (obsd.=5.4) |
| | OHCH ₃ | 5.42 |
| | OHC ₂ H ₅ | 5.85 |
| CH ₃ OH | OH ₂ | 5.52 |
| | OHCH ₃ | 5.42 |
| C ₂ H ₅ OH | OH ₂ | 5.44 |
| | OHC ₂ H ₅ | 5.66 |

表1. 水-アルコールの二量化エネルギー

りにエタノール分子(E)がつく置換反応(1)は、ほぼ4 kcal/molの発熱反応であることが判明した。この安定化は水素結合エネルギーからは説明不可能で、エタノールのエチル基に対する水分子の疎水性水和によるものと考えられる。水分子がほとんどこの疎水性水和に関与していると思われる溶液(エタノールのモル分率0.2以上)からのクラスタースペクトルには、水分子がほとんど含まれていないことから、疎水性水和している水分子の水素結合はかなり弱くなっていることが予想される。

4. 発表・出版

西, 古賀, 大島, 山本, 永見, 分子構造総合討論会, 1987年10月 金沢

N. Nishi, K. Koga, C. Ohshima, K. Yamamoto, U. Nagashima, K. Nagami, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) August Issue

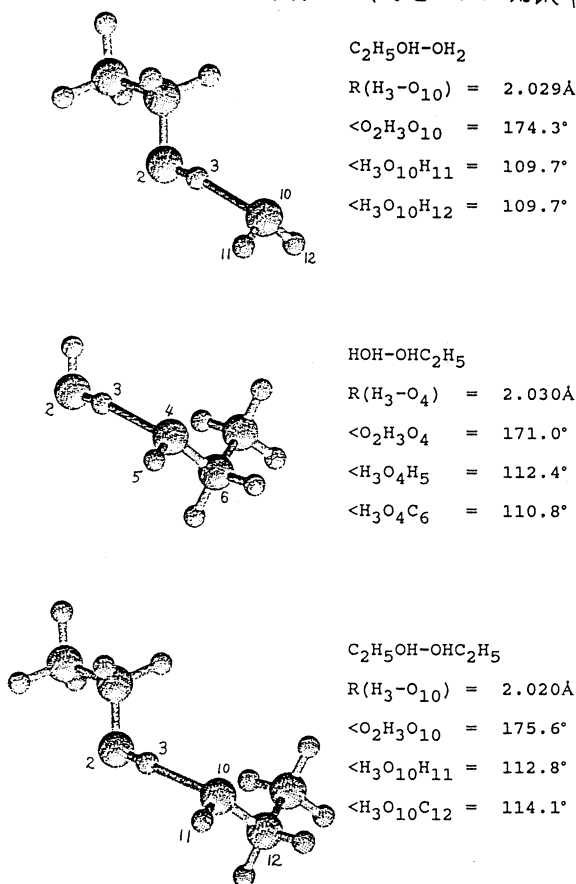


図2. エタノール-水の二量体の最適化構造(6-31G**)

| | |
|---|---------|
| 分 | AJ 所内 |
| 実 | 53,893 |
| 許 | 54,000 |

固体の電子状態の研究

Electronic State in Solid

○柳瀬章（分子研客員）（大阪府立大総合）

1. 研究目的・内容

局所密度近似に基づいた結晶固体の電子状態の計算法を用いて、高温超伝導体として注目された銅酸化物における超伝導機構の解明を目指した。また同じ方法を用いて価数揺動状態にあるCe化合物の研究をおこなった。後者については研究の当初から、また前者については研究の伸展につれて、局所密度近似のような一体近似的な記述が適当でない物質であるとの認識が一般的であった。この研究では、このような困難が予想される物質をあえてとりあげている。精度の高い計算を遂行し常識的に予想される困難が実際にどのようなものかを見出すことで、一般的な物質できわめて有効な手段であるこの方法の適用範囲を広げることを目的とした。実際この研究により、他の型の理論では具体的な物質の個々の個性を取り入れた議論がほとんど不可能であるこれらの分野で、いくつかのはっきりとした結論をうることができた。

局所密度近似の計算を、高い精度で計算するプログラムは我々のグループが最近数年をかけて開発してきた。この研究ではこのプログラム開発を継続しより広い種類の結晶に適用してプログラムの安定性を高め完成に近づけることも本研究の大きな目的の一つであった。我々の取り上げた物質はこの観点からも適当な物質であったと考えている。局所密度近似では自己無撞着に電子の感じる一電子ポテンシャルを決定する手続きが必要になる。上にあげた物質はこの過程の遂行がそれぞれの理由で困難な物質であり開発されたプログラムにとっては格好な試練となり、完成度を高めることに役にたった。

2. 研究方法・計算方法（本年度に行ったプログラムの改良点を中心にして）

分子科学研究所計算機システムの特徴に記憶容量の少ない点を補う、高速の補助記憶装置がある。本年度のプログラム改造はこの機能の有効利用をはかることに重点をおいておこなった。中間データを補助記憶に移す書換えを行った結果、実記憶上に必要とするメモリー量を約半分にすることに成功した。La₂CuO₄の斜方晶型（結晶の単位胞原子14個）での計算では1200次元の行列を用いた計算を実行することに成功した。しかし計算の実行には計算時間の点で問題があった。S810のシステムでは自己無撞着に結晶ポテンシャルを求める1回の計算にほとんど2時間を必要とした。しかしこの点もS820に切り換えられた後は改善され現在は十分利用できるようになっている。

3. 研究成果

酸化物高温超伝導体についての成果はプロジェクトコード（BP1）の報告の内容と重複する。ここでは価数揺動状態についての研究成果について述べる。

a) CeNiSnの電子構造

この物質は電気抵抗の実験から、非常に狭いエネルギーギャップを持った物質であることが予測されていた。また帯磁率等の実験は、価数揺動系であることを示している。結晶構造は斜方晶のTiNiSn型の結晶構造を持ち、空間群Pnmaに属する。単位胞に4分子で都合12個の原子を含むかなり複雑なものである。

我々の計算は予備的な段階として、マフィンティンポテンシャルを用いたものを行い、バンドエネルギーの重なりが約10 mRdで、電子・ホールキャリア数が共に単位胞あたり0.07である半金属的なバンド構造をえた。さらにマフィンティン近似をしない方式での計算では、重なりが約半分になることを確かめた。この物質ではスピン軌道相互作用の効果がバンドの重なりを減少させる効果を持つことが予測されるが、実際定量的に計算した結果ほとんど重なりをなくする効果があることが判明した。実験で抵抗の温度変化から見積られたエネルギーギャップは0.04 mRyである。この値は実験的にはまだ不確かなものであるが我々の計算結果はCeNiSnにエネルギーギャップがあるとすれば、それは4fバンドにできた混成のためのギャップであると結論してよいことを示している。

b) YbB₁₂の電子構造

この物質は良質な結晶が作成され、詳しい実験がなされており価数揺動系でエネルギーギャップを持ったものであることが実験的には確定している。抵抗の温度変化から見積られたギャップの大きさは約30 Kと非常に小さい。結晶構造は面心立方格子でYbとB₁₂の分子がNaCl型の結晶を組んでいる。この物質ではYbが立方対称の位置を占めているため、ブリルアンゾーン(BZ)の対称性のよい点での4f状態と他の状態との混成が選択的になる。スピン軌道相互作用を含まない計算の結果では、Bのp状態からできた二重縮退の反転に対して偶の対称性を持つΓ点の状態を中心にした小さなホールポケットとX点とW点を結ぶBZのエッジにそった電子ポケットを持った電子構造がえられる。後者はYbの4f成分の強い状態からできている。この場合もスピン軌道相互作用により、バンドの重なりがなくなり絶縁体的なバンドがえられる可能性が非常に高い。

4. 発表・出版実績または予定

- | | | |
|-------|---|------|
| 柳沢、柳瀬 | Intern. Conf. Magnetism in Paris 1988年7月 | 発表予定 |
| 柳瀬、播磨 | Intern. Conf. Crystal-Field Effect and Heavy-Fermion Physics 1987年7月 | 発表予定 |

| | |
|---|--------|
| 分 | AJ3 所内 |
| 実 | 14,570 |
| 許 | 18,000 |

反応動力学の理論的研究

Theoretical studies of reaction dynamics

Seung C. Park (IMS)

1. Research Objects

The main objective of this research is developing and testing an approximate quantum mechanical treatment of light atom transfer reaction, eg,



to calculate state to state cross-sections and rate constants in order to compare with experimental results.

2. Research Methods and Program Used

The collinear-type hyperspherical coordinates and the adiabatic approximation (with respect to hindered rotation) are employed to investigate the three dimensional light atom transfer reactions which involves in solving the following eigenvalue problem at fixed r_λ and R_λ :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r_\lambda^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \gamma_\lambda^2} + \cot \gamma_\lambda \frac{\partial}{\partial \gamma_\lambda} - \frac{\Omega^2}{\sin^2 \gamma_\lambda} \right) + V_b(\gamma_\lambda : r_\lambda, R_\lambda) - \epsilon_{n\Omega}^\lambda(r_\lambda, R_\lambda) \right] \Psi_{n\Omega}^\lambda = 0, \quad (2)$$

where

$$V_b(\gamma_\lambda : r_\lambda, R_\lambda) = V(r_\lambda, R_\lambda, \gamma_\lambda) - V(r_\lambda, R_\lambda, \gamma_i = 0). \quad (3)$$

On our approximate treatment the accurate adiabatic and the T.S.T. expression of the state to state cross-sections are followings:

$$\sigma_{v_i \rightarrow v_f}^{acc}(E_i) = \frac{\pi}{k_{v_i}^2} \sum_l (2l+1) P_{v_i \rightarrow v_f}^l(E_i) \quad (4)$$

$$\sigma_{v_i \rightarrow v_f}^{T.S.T.} \approx \frac{\pi}{k_{v_i}^2} \frac{1}{B^\ddagger} \int_0^{E_i} d\epsilon P_{v_i \rightarrow v_f}^{l=0}(\epsilon) \quad (5)$$

where $\overline{k_{v_i}^2}$ is the averaged wave vector respect to rotational state j for a given vibrational state v_i and the B^\ddagger is the rotational constant at transition state.

The rate constants are calculated at given temperatures using following expressions,

$$k_{v_i \rightarrow v_f}^{acc}(T) = \frac{h^2}{(2\pi\mu\kappa T)^{3/2}} \frac{1}{f_{rot}} \sum_l (2l+1) \times \int_0^\infty dE \exp^{-E/\kappa T} P_{v_i \rightarrow v_f}^l(E) \quad (6)$$

$$k_{v_i \rightarrow v_f}^{T.S.T}(T) \approx \frac{h^2}{(2\pi\mu\kappa T)^{3/2}} \frac{1}{f_{rot}} \left[\sum_l (2l+1) e^{-E_l^{\dagger}/\kappa T} \right] \times \int_0^{\infty} d\epsilon e^{-\epsilon/\kappa T} P_{v_i \rightarrow v_f}^{l=0}(\epsilon) \quad (7)$$

3. Research Results

The calculations were carried out for the temperature range from 200K to 500K to compare with available experimental results. The calculated results for the rate constants are in good agreement with experimental results as shown in the Table I. The results of the T.S.T approximation are in good agreement with both the accurate results as well as the experimental results. The temperature dependence of the calculated results show the Arrhenious behavior and the activation energy and the prefactor for that are well agree with experimental dates as shown in the Table II.

4. Publications

in preparation.

Table I. Calculated and experimental rate constants

| T | $k^{T.S.T}$ | k^{acc} | k^{exp} |
|-----|-------------|------------|-------------------|
| 200 | 7.981(-18) | 1.033(-17) | na |
| 300 | 4.409(-16) | 5.664(-16) | 1.95(-16) : 318 K |
| 400 | 3.214(-15) | 4.096(-15) | 1.67(-15) : 403 K |
| 500 | 1.024(-14) | 1.279(-14) | na |

Unit : $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Table II. Calculated and Experimental Arrhenius parameters

| Rate constant | A ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) | E_a (Kcal/mol) |
|---------------|---|------------------|
| k^{acc} | 1.48(-12) | 4.72 |
| $k^{T.S.T}$ | 1.21(-12) | 4.74 |
| k^{exp} | 1.70(-12) | 4.5 |

| | |
|---|--------|
| 分 | AJ4 所内 |
| 実 | 19,952 |
| 許 | 21,600 |

溶液内化学反応の理論

A theoretical study on chemical reactions in solutions

Peter G. Wolynes (IMS)

Joint study with Ohmine's group at IMS has been carried out on water dynamical fluctuations.

1. Research Object

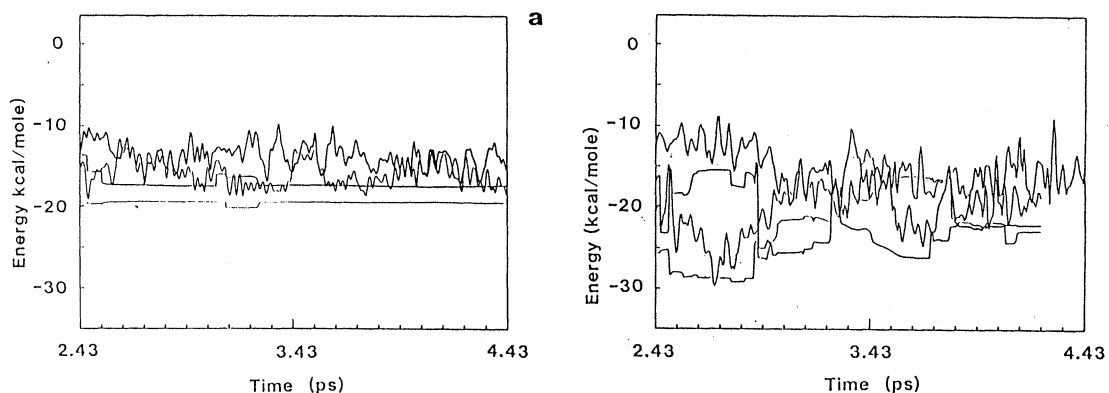
Large local energy fluctuations in liquid water and their physical origin are investigated by using classical Molecular Dynamics (MD) calculation and quenching techniques.

2. Method and Result

Performing a trajectory calculation of 100 picosecond, it is found that large rotational motions of individual water molecules, which are always associated with potential energy destabilization of 10-20kcal/mole, occur once in about 10 picoseconds. The stabilization and destabilization of the individual water molecules are induced by cooperative motions. In order to analyze these cooperative motions in the liquid water, the water structures are quenched to their local minima (called the inherent structures). Comparing the inherent structures successively visited by the system, it is found that collective motions of about 10-40 molecules localized in space occur in unstable regions. The potential energy fluctuation of individual molecule can reach up to 15kcal/mole even in the inherent structures. The strong potential energy correlation among neighbouring molecules indicates these cooperative motions cause the "flip-flop" type energy exchanges; as a molecule is stabilized, another is to be unstabilized and vice versa. A flip-flop motion does not involve a (large) energy barrier but causes large energy fluctuations of the individual molecules. A large portion of potential energy fluctuations of the individual water molecules is accounted for as the superposition of fluctuations in the inherent structures and those in the normal modes build upon these structures.

Size dependence of the energy fluctuations is examined by using the following procedure. A MD calculation is carried out for all molecules (216 molecules in a cubic box with the periodic boundary condition) up to a certain time t_0 . Then, the coordinates of m molecules are suddenly fixed as those at t_0 . The MD calculation is continued for the rest n molecules ($n+m=216$) in the fixed m molecular

environment. For $n=1$ (not shown in a figure), it is a rather trivial one particle motion in the field of the 215 fixed molecules. The potential energy fluctuation is 180° out of phase of the kinetic fluctuation. If the water molecule is unstably bounded with the environment, it exhibits a rather irregular aperiodic motion, while if it is stably bounded, it yields regular vibrations. Fig.1 shows the potential energies V_i for $n=3, 10$ and 40 where the n molecules are chosen to be the water molecule $i=1$ and its neighbours, and $t_0=2.43\text{ps}$ is chosen. Note that the water molecule $i=1$ at $t_0=2.43\text{ps}$ is fairly unstably bounded. For $n=3$ (Fig.1a), the potential energy V_1 varies about 8kcal/mole as maximum. There are three distinct Q structures in $t=2.43\text{-}4.43\text{ps}$. The V_i energy difference among these Q structures is rather small ($\sim 3.5\text{kcal/mole}$). The water molecule $i=1$ is high in energy at $t=2.43\text{ps}$ and so it tends to release the energy to neighbours. With the rigid environment with $n=3$, however, the large energy relaxation is not possible. The situation alters as n becomes 10 where the water structure become flexible enough to undergoes large reorganization, resulting in the significant relaxation of V_1 . The magnitude of the potential energy change in the Q-structure transitions, ΔV_i , increases as the number of moving particle n . ΔV_i can reach up to 10kcal/mole for $n=40$ (see $t\sim 2.53\text{ps}$ in Fig.1b). It should be mentioned here that the successive inherent structures of these n particle dynamics in the fixed environment exhibit more distinct flip-flop type transitions, and the time required for such transitions for each molecule is longer than that required when all water molecules are allowed to move. Water molecular motions are strongly correlated with each other. It seems neighbour fluctuations open up the distinct multiminima dynamics of a water molecule, which then causes the fluctuations of others and so on. This observation may be useful in setting up a self-consistent theory of water dynamics.



Publication

I. Ohmine, H. Tanaka and P.G. Wolynes, J. Chem. Phys. (submitted).

| | |
|---|--------|
| 分 | AJ5 所内 |
| 集 | 22,594 |
| 計 | 25,200 |

Zheng Shi-jun (IMS and Hebei Teachers' College, China)

1. Research Objectives

The experimental results which indicate the rotational distribution of ClCN fragments are highly excited show that the excited electronic state which dissociates is bent (J. B. Halpern and W. M. Jackson, *J. Phys. Chem.*, vol.86, No.18 (1982) 3528). The question to be made sure in nature is interested by the theoretical chemists. It is the main objective to calculate the potential curves and surfaces of some excited states of ClCN by MCSCF (CAS) method, then to explain the experimental fact as a theory way from the calculations results.

Boyd A. Waite and Brett I. Dunlap (*J. Chem. Phys.*, vol.84, No.3 (1985) 1391) have calculated the ClCN upper potential surface by $X\alpha$ method. Their lowest singlet excited state in the vicinity of ground-state equilibrium geometry is ${}^1\Sigma^-$ state. S. Yabushita proved that ${}^1\Sigma^-$ can't be going to the ground state of product in the linear dissociation and doubted the shape of their potential surface.

In our work, to calculate the low-lying excited state potential curves in linear dissociation is the first step. In the next step, I'm going to calculate the low-lying excited states 'A', 'A' potential surfaces of bent molecule.

2. Research Methods and Programs Used

The basis sets DZP are used in molecular integral. In MCSCF calculations, the active space chosen by us includes three σ orbitals and six π orbitals with ten electrons, labeled as MC (9/10), for calculating the states in linear geometry. The active space for the bent states calculations includes six a' orbitals and three a'' orbitals. To compare the result questions with which are obtained by new active space, the MC (10/12) is used.

The program used is COLUMBUS.

3. Research Results



(1) At equilibrium geometry (linear), the ground state and some excited states were calculated by SCF and MCSCF (CAS). The linear molecule belongs to C_{2v} group for calculations and the bent one belongs to C_s group. The vertical transition energies calculated by the different methods are listed in energy order as followed,

Table 1.

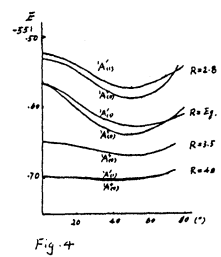
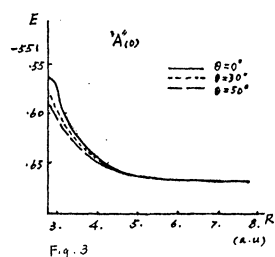
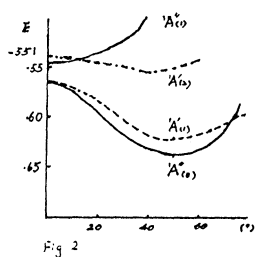
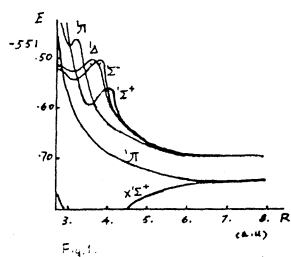
| | |
|-------|--|
| SCF | ' Σ^- (7.18), ' Δ (7.61), ' $\Pi_{(1)}$ (8.00), ' Σ^- (10.43), ' Δ (10.58), ' Σ^+ (10.70), ' $\Pi_{(2)}$ (11.84) |
| MCSCF | ' $\Pi_{(1)}$ (8.90), ' Σ^- (9.27), ' Δ (9.60), ' Σ^+ (10.19), ' $\Pi_{(2)}$ (10.85), ' Σ^- (12.97), ' Σ^+ (13.98) |

* The data in the parentheses are the vertical transition energies with e.v. unit.

By MCSCF, the lowest excited state is ' Π ', but ' Σ^- '. The transition energies are better approached to the experimental spectra data. (G. W. King, J. Mol. Spectra, 21 (1966) 339).

(2) The excited state potential curves (in linear dissociation) were calculated by MC (9/10) (614 or 678 configurations included) (See fig.1~4). The ' Π ($\pi \rightarrow \sigma^*$)' state has the lowest energy in all the linear dissociation procedures, and it is the only one which can be going to the ground state of product among all excited state. The ' Σ^- ' state can only be going to the excited state of product and it will be across a barrier about 0.96 eV from equilibrium point to the dissociated point.

(3) The surface of 'A' and 'A'' in bent geometry were calculated by MC (9/10). 'A''(0) and 'A'(1) are corresponding to the lowest ' Π ' at equilibrium point. 'A''(0) and 'A'(1) still corresponding to ' Π ' in linear dissociation. However 'A''(0) is the lowest excited state and its surface is the lowest layer among all excited state surfaces without other one crossing except $\theta > 0^\circ$ or $R < 2.5$ a.u.



The most important conclusion is that the molecule becomes bent with a large angle when excited by a photon and then it's going dissociate to product autolly without any barrier so that the CN fragment has a high rotational energy.

Using the reasonable potential surface (' Π -'A''), one can calculate the rotational energy distribution of the molecular fragment.

4. Publications

This paper by S. Yabushita, S. J. Zheng and K. Morokuma will be submitted to J. Am. Chem. Soc. or other international journal.

| | | |
|---|--------|----|
| 分 | AJb | 所内 |
| 実 | 24,401 | |
| 許 | 23,600 | |

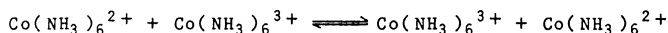
電荷移動速度論に関する電子状態計算

Structure and Energetics of High-Spin and Low Spin $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ Complexes

M. D. Newton, Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory
Upton, New York 11973 USA

1. Research Objectives

The observed kinetics of the electron exchange process,



do not appear to be consistent with a simple thermal reaction involving the ground state electronic configurations of the $2+(\text{t}_{2g}^5 \text{e}_g^2 / {}^4 \text{T}_{1g})$ and $3+(\text{t}_{2g}^6 / {}^1 \text{A}_{1g})$ species. The latter situation would correspond to a low-probability three-electron process. Acceptable one-electron mechanisms are thought to involve the ligand-field excited configurations, $\text{t}_{2g}^6 \text{e}_g({}^2 \text{E})$ and $\text{t}_{2g}^5 \text{e}_g({}^3 \text{T}_{1g})$, for the 2+ and 3+ reactants, respectively. These configurations can drive the reaction either by spin-orbit mixing in the ground states or as thermally populated excited states. In either case it is critically important to have a reliable estimate of the energy-separation of the above high-spin and low-spin configurations. Accordingly we have carried out correlated electronic structure calculations for the ${}^1 \text{A}_{1g}$, ${}^3 \text{T}_{1g}$, ${}^4 \text{T}_{1g}$, and ${}^2 \text{E}_g$ states at equilibrium and transition state geometries.

2. Research Methods and Programs Used

The $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ calculations employed a flexible GTO basis set (an adapted Wachters basis for Co - 8s/5p/3d/1f, and the split-valence 4-31G basis for NH_3). All calculations employed the IMS-adapted version of the Gaussian 82 program (benefitting greatly from modifications due to N. Koga), and were executed in the HITAC 810 and 820 computers. Geometries were optimized at the UHF level, maintaining an octahedral CoN_6 framework. Since a single-reference approach seemed appropriate for all the ionic complexes of interest, electron correlation was treated at the 2nd order Møller Plesset level (MP2), based on the UHF reference configurations. All valence electrons were correlated, with the 1s nitrogen and 1s-2p cobalt electrons frozen in the core defined by the UHF orbitals. While the split d-basis for Co was adequate at the UHF level, one additional (diffuse) d-function was added to provide radial flexibility for the

correlated (MP2) wavefunctions. The exponent for the single f-primitive GTO was optimized at the MP2 level.

3. Results

The calculated equilibrium Co-N bond lengths $r(\text{\AA})$ are as follows:

| | <u>calc</u> | <u>exp</u> |
|--|-------------|------------|
| $\text{Co}^{3+}(\text{t}_{2g}^6/\text{e}_g^1 \text{A}_1 \text{g})$ | 2.07 | 1.97 |
| $\text{Co}^{2+}(\text{t}_{2g}^5 \text{e}_g^2/\text{t}_{1g}^4 \text{T}_1 \text{g})$ | 2.29 | 2.19 |

While the calculated values are systematically large by 0.1 \AA , we note that this difference is rather modest in comparison with discrepancies found for many other transition metal complexes. Furthermore, the fact that the shift is the same for both ions means that the calculated inner-sphere activation energy (~ 16 kcal/mole) is expected to be reliable.

The energy splitting can be summarized as follows, where the energy for the high-spin state for each species (2+ and 3+) has been adjusted by the constant term which brings the 3+ energy splitting at the calculated equilibrium Co-N separation into agreement with the experimental value (13,000 cm^{-1}):

$$\Delta E^{2+} \equiv E(^2E_g) - E(^4T_1g) = -61,000 + 29,700 r \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta E^{3+} \equiv E(^3T_1g) - E(^1A_1g) = 108,700 - 46,200 r \text{ (cm}^{-1}\text{)}.$$

Thus at equilibrium, the calibrated calculations indicate that ΔE^{2+} is 7000 cm^{-1} (previous estimates have ranged from 2000 cm^{-1} to 9000 cm^{-1}). However, as a result of the r-dependence, the ΔE^{2+} and ΔE^{3+} values at the calculated transition state ($r^\ddagger \sim 2.15 \text{\AA}$) are appreciably reduced:

$$\Delta E^{2+}(r^\ddagger) = 2800 \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta E^{3+}(r^\ddagger) = 9400 \text{ cm}^{-1}.$$

These small transition state splittings, in conjunction with spin-orbit mixing estimates based on atomic spin-orbit parameters and first-order perturbation theory, imply that the electronic transmission factor may be as large as ~ 0.05 , as opposed to earlier estimates of $\kappa \sim 10^{-3}$ based on the larger values of ΔE at equilibrium geometries. The further possibility that the 2E state of the 2+ species provides a lower-energy transition state (as suggested by Larsson et al.) can be evaluated after the transition state is more precisely characterized by additional UHF calculations, currently underway.

4. Publications

M. D. Newton, in "The Challenge of d and f Electrons", ACS Symposium Series, to be published; M. D. Newton, J. Phys. Chem., in preparation.

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1987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223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: Ab Initio Study of Structure and Stability of Beryllium Compounds
Kenro HASHIMOTO, Yoshihiro OSAMURA and Suehiro IWATA /
J.Mol.Struct., Theochem, 152(1987)101
- 2: Theoretical Study of Oxygen Atom (1D) Insertion into Methane
Mitsuo NAKAJIMA, Minoru TSUDA and Setsuko OIKAWA /
Chem.Pharm.Bull., 35(1987)941
- 3: The Importance of the Positively Charged Surface for the Epitaxial
Growth of Diamonds at Low Pressure
Minoru TSUDA, Mitsuo NAKAJIMA and Setsuko OIKAWA / Jpn.J.Appl.
Phys., 26(1987)L527
- 4: On the Reaction Mechanism of the Pyrolyses of TMG and TEG in MOCVD
Growth Reactors
Minoru TSUDA, Setsuko OIKAWA, Mutsuo MORISHITA and Masao MASHITA
/ Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987)L564
- 5: A Theoretical Study on the Mechanism of Oxidation of L-Ascorbic
Acid
Yasuo ABE, Satoshi OKADA, Hideo HORII, Setsuo TANIGUCHI and
Shinichi YAMABE / J.Chem.Soc.Perkin Trans.II, (1987)715
- 6: A Determination of the Stabilities and Structures of $F^-(C_6H_6)$ and
 $F^-(C_6F_6)$ Clusters
Kenzo HIRAOKA and Susumu MIZUSE / J.Chem.Phys., 86(1987)4102

- 7: Ab Initio MO Calculations of Effective Exchange Integrals between Transition-Metal Ions via Oxygen Dianions: Nature of the Copper-Oxygen Bonds and Superconductivity
Kizashi YAMAGUCHI, Yoichi TAKAHARA, Takayuki FUENO and Keiichiro NASU / Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987)L1362
- 8: Studies of Liquid Water by Computer Simulations. V. Equation of State of Fluid Water with Carravetta-Clementi Potential
Yosuke KATAOKA / J.Chem.Phys., 87(1987)589
- 9: Synthesis of New Fischer-Type Carbene Complexes: Characterization and Reactions of Titanoxycarbene-Metal Complexes Derived from $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4)$ and Metal Carbonyls
Kazushi MASHIMA, Kouki JYODOI, Akira OHYOSHI and Hidemasa TAKAYA / J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1986)1145
- 10: Reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiOC}[\overline{=\text{Re}(\text{CO})_4\text{Re}(\text{CO})_5}]\text{CH}_2\text{CH}_2$ with tert-Butyl Isocyanide: Molecular Structure of a New Zwitterionic Complex Involving $(\eta^2\text{-Imido})\text{titanium}$ and Acyldirhenium Carbonyl Moieties
Kazushi MASHIMA, Kouki JYODOI, Akira OHYOSHI and Hidemasa TAKAYA / Organometallics, 6(1987)885
- 11: Ion/Molecule Reactions in Gaseous Isopropyl Alcohol
Kenzo HIRAOKA, Hajime TAKIMOTO and Shinichi YAMABE / Bull.Chem.Soc.Jpn., 60(1987)2727
- 12: High-Symmetric Structure of the Gas-Phase Cluster Ions $\text{X}^-\cdots\text{C}_6\text{F}_6$ (X = Cl, Br, and I)
Kenzo HIRAOKA, Susumu MIZUSE and Shinichi YAMABE / J.Phys.Chem., 91(1987)5294
- 13: Chemical Effects of Satellites on X-Ray Emission Spectra — I. Observation of Chemical Effects in Cl K_α Spectra
Jun KAWAI, Kenji FUJISAWA, Yohichi GOHSHI and Chikatoshi SATOKO / Spectrochim.Acta, 42B(1987)729
- 14: Chemical Effects of Satellites on X-Ray Emission Spectra — II. A General Theory of the Origin of Chemical Effects and its Application to Cl K_α Spectra

- Jun KAWAI, Chikatoshi SATOKO and Yohichi GOHSHI /
Spectrochim.Acta, 42B(1987)745
- 15: Chemical Effects of Satellites on X-Ray Emission Spectra — III.
A Theory of the Origin of Chemical Effects for Small Covalency
Limits and its Application to Cl K_{α} Spectra
Jun KAWAI, Chikatoshi SATOKO and Yohichi GOHSHI /
Spectrochim.Acta, 42B(1987)1125
- 16: Photoexcitation and Photofragment Fluorescence Studies of
Methanethiol in Vacuum Ultraviolet
I.TOKUE, A.HIRAYA and K.SHOBATAKE / Chem.Phys., 116(1987)449
- 17: A Theoretical Approach to the Investigation of the Photochemical
Internal Cycloaddition in Penta-1,4-diene and Hexa-1,5-diene
Masaru OHSAKU / J.Chem.Soc.Perkin Trans.II, (1987)1027
- 18: ^{13}C NMR Chemical Shift and Electronic Structure of
Polyoxymethylene in the Solid State
Hiromichi KUROSU, Takeshi YAMANOBE, Tadashi KOMOTO and Isao ANDO
/ Chem.Phys., 116(1987)391
- 19: Evaluation of the Orientation of Non-crystalline Polymeric Chains
with a Polarized Fluorescence Method
Sadao HIBI, Akihiro YOKOYAMA, Keiko ITOH, Eiji NAKANISHI and
Matsuo MAEDA / Kobunshi Ronbunshu, 44(1987)409
- 20: Orientation Distribution Function in Crystallites of Rolled High
Density Polyethylene Films
Kouji SUZUKI, Sadao HIBI, Takashi TORII, Masaaki KOBAYASHI, Eiji
NAKANISHI and Matsuo MAEDA / Kobunshi Ronbunshu, 44(1987)491
- 21: Orientation Distribution Function of Crystallites and Each
Diffracted Plane in the Crystal with Off-angle Re-drawing of Rolled
Polyethylene Films
Takashi TORII, Sadao HIBI, Eiji KODAMA, Eiji NAKANISHI, Matsuo
MAEDA and Kouichi FUJIMOTO / Kobunshi Ronbunshu, 44(1987)503
- 22: Molecular Orientation and Laser Raman Scattering Intensity of
Stretched Polyethylene Films
Sadao HIBI, Toshiyasu KATSUNO, Hiroyuki KATAYAMA, Mikiyasu SAITO,

- Yuji TORASAWA and Matsuo MAEDA / Kobunshi Ronbunshu, 44(1987)573
- 23: The Large Dipole Moment of Cyclomaltohexaose and its Role in Determining the Guest Orientation in Inclusion Complexes
Masaki KITAGAWA, Hajime HOSHI, Minoru SAKURAI, Yoshio INOUE and Riichiro CHUJO / Carbohydr.Res., 163(1987)C1
- 24: Medium Effects on the Molecular Electronic Structure. I. The Formulation of a Theory for the Estimation of a Molecular Electronic Structure surrounded by an Anisotropic Medium
Hajime HOSHI, Minoru SAKURAI, Yoshio INOUE and Riichiro CHUJO / J.Chem.Phys., 87(1987)1107
- 25: Ab Initio MO Study on the Protonated Species of Fluoro-Methanes and Fluoro-Silanes: Structures and Energetics
Shigeru IKUTA / J.Mol.Struct., Theochem, 149(1987)279
- 26: Geometries and Energetics in the Proton-Bound Dimers: $H^+(PH_3)_2$, $H^+(H_2S)_2$, and $H^+(HCl)_2$
Shigeru IKUTA / J.Mol.Struct., Theochem, 152(1987)89
- 27: Intramolecular Hydrogen Bonding of Protonated Ethylene Diamine
Shigeru IKUTA and Okio NOMURA / J.Mol.Struct., Theochem, 152(1987)315
- 28: Ab Initio MO Study on the β^- Decay of Tritiated Water (OHT)
Shigeru IKUTA and Masashi IMAMURA / J.Mol.Struct., Theochem, 153(1987)269
- 29: Electron Correlation Effect on the Geometries and Energetics: Proton-Bound Ammonia Dimer, $(H_3N-H--NH_3)^+$
Shigeru IKUTA / J.Chem.Phys., 87(1987)1900
- 30: Ab Initio MO Study on the Acidity Scale of HCl and HBr
Shigeru IKUTA and Okio NOMURA / J.Chem.Phys., 87(1987)3701
- 31: Stability and Structure of Cluster Ions: Halide Ions with CO_2
Kenzo HIRAOKA, Susumu MIZUSE and Shinichi YAMABE / J.Chem.Phys., 87(1987)3647
- 32: Stabilities and Structures in Cluster Ions of Five-Membered Heterocyclic Compounds Containing O, N, and S Atoms
K.HIRAOKA, H.TAKIMOTO and S.YAMABE / J.Am.Chem.Soc.,

- 109(1987)7346
- 33: Ab Initio MO Study of Fe Out-of-Plane Displacement and Fe-Ligand Vibration in Five-Coordinate Fe-Porphyrin
Minoru SAITO and Hiroshi KASHIWAGI / Int.J.Quant.Chem.,
Quant.Chem.Symp., 21(1987)661
- 34: Theory of Electronic Structures of Chemisorption on Oxide Surfaces
Masaru TSUKADA and Nobuyuki SHIMA / Phys.Chem.Minerals,
15(1987)35
- 35: Efficient Formulas for Molecular Integrals over the Hiller-Sucher-Feinberg Identity Using Cartesian Gaussian Functions: Towards the Improvement of Spin Density Calculations
Takamasa MOMOSE and Tadamasa SHIDA / J.Chem.Phys., 87(1987)2832
- 36: Comparative Analysis of Electronic States of Saturated Dioxo and Dithia Heterocycles and Their Radical Cations
Takamasa MOMOSE, Ryuji TANIMURA, Kiminori USHIDA and Tadamasa SHIDA / J.Phys.Chem., 91(1987)5582
- 37: Absorption Spectra and PPP-MO Calculations of Dithiolato Nickel Complexes
Hisayoshi SHIOZAKI, Hiroyuki NAKAZUMI and Tejiro KITAO / J.Jpn.Soc.Colour Mat., 60(1987)415
- 38: Synthesis and Absorption Spectra of Triarylmethane Dyes Containing a Heterocyclic Ring (II)
Hiroyuki NAKAZUMI, Takeshi KURIYAMA, Yoshihisa SHIRAISHI and Tejiro KITAO / J.Jpn.Soc.Colour Mat., 60(1987)420
- 39: Microwave Spectrum, Barrier to Internal Rotation, and Dipole Moment of 1,2,3-Pentatriene
Teruhiko OGATA, Akiyoshi MOCHIZUKI and Eiichi YAMASHITA / J.Chem.Phys., 87(1987)2531
- 40: MD Computer Simulation for Li_2CO_3 Melt
Nobuyuki KOURA, Nobukazu FUJIMOTO and Hideo OHNO / Denki Kagaku, 55(1987)785
- 41: Bond Energies and Defect Forces around a Vacancy in BCC Transition Metals

- Y.Ohta, M.W.FINNIS, D.G.PETTIFOR and A.P.SUTTON / J.Phys.F: Met. Phys., 17(1987)L273
- 42: Orbital Symmetrisation of the Recursion Method
J.INOUE and Y.OHTA / J.Phys.C: Solid State Phys., 20(1987)1947
- 43: Ab Initio Molecular Orbital Study of Reactivity of Active Alkyl Groups. I. Deprotonation of Acetaldehyde with Amide, Hydroxide or Fluoride Ions
Tokihiko NIIYA, Miho YUKAWA, Hiroki MORISHITA and Yoshinobu GOTO / Chem.Pharm.Bull., 35(1987)4395
- 44: An Ab Initio Molecular Orbital Study on the Characteristics of 8-Hydroxyguanine
Misako AIDA and Susumu NISHIMURA / Mut.Res., 192(1987)83
- 45: Theoretical Study of the Electron Affinities of MF_6 and MF_6^- (M=Cr, Mo, and W) Using a Model Potential Method
Yoshiko SAKAI and Eisaku MIYOSHI / J.Chem.Phys., 87(1987)2885
- 46: Raman Spectra and Electronic Structure of Alkaline Metal Doped Polyacetylene and β -Carotene
Jiro TANAKA, Yasuyoshi SAITO, Masaaki SHIMIZU, Chizuko TANAKA and Masashi TANAKA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 60(1987)1595
- 47: Time-Resolved Resonance Raman Studies of Transient Species in the Photoionization of N,N,N',N'-Tetramethyl-p-Phenylenediamine in Solution
Hiroaki ISAKA, Shinichi SUZUKI, Tomoyuki OHZEKI, Yoshiki SAKAINO and Hiroaki TAKAHASHI / J.Photochem., 38(1987)167
- 48: The Ground State Wavefunction of Carbon Monoxide far from Equilibrium
Umpei NAGASHIMA and Shigeyoshi YAMAMOTO / Chem.Phys.Lett., 143(1988)299
- 49: Ab Initio MO Study of Palladium-Assisted Nucleophilic Attack on a Coordinated Olefin: Semiquantitative Understanding of the Reaction and the Mechanism of Palladium Acceleration
Shigeyoshi SAKAKI, Katsuhiko MARUTA and Katsutoshi OHKUBO / Inorg.Chem., 26(1987)2499

- 50: Modified Oxidation Number as Applied to Carbon Compounds.
Electron Number Analysis with Ab Initio Molecular Orbital
Calculation
Haruo HOSOYA, Keiko TAKANO and Mari OKAMOTO / "Physical Organic
Chemistry", M.KOBAYASHI ed., Elsevier, (1987)493
- 51: Simple Relation between Arrhenius Activation Parameters for Non-
Radiative Processes from Proton-Transferred Forms of
Intramolecularly Hydrogen-Bonded Molecules
Shin-ichi NAGAOKA / J.Photochem.Photobiol., A: Chemistry,
40(1987)185
- 52: Electronic-State Dependence of Intramolecular Proton Transfer of
o-Hydroxybenzaldehyde
Shin-ichi NAGAOKA, Umpei NAGASHIMA, Nobuhiro OHTA, Masahisa
FUJITA and Takeshi TAKEMURA / J.Phys.Chem., 92(1988)166
- 53: F Ion Conduction Mechanism in Glasses Based on ZrF₄
Hiroyuki INOUE and Itaru YASUI / Mat.Sci.Forum, 19-20(1987)161
- 54: The Study on the Structure of ZrF₄-BaF₂-RF₃ (R=Al, La) Glasses
Hiroyuki INOUE and Itaru YASUI / J.Non-Cryst.Solids, 95&96
(1987)217
- 55: Laboratory and Astronomical Detection of the Cyclic C₃H Radical
Satoshi YAMAMOTO, Shuji SAITO, Masatoshi OHISHI, Hiroko SUZUKI,
Shin-ichi ISHIKAWA, Norio KAIFU and Akinori MURAKAMI / Ap.J.,
322(1987)L55
- 56: Syntheses and Characterization of Dinuclear Manganese(II,II) and
Manganese(II,III) Complexes with Phenolate and Two Carboxylate
Bridges
Masatatsu SUZUKI, Masahiro MIKURIYA, Shuji MURATA, Akira UEHARA,
Hiroki OSHIO, Sigeo KIDA and Kazuo SAITO / Bull.Chem.Soc.Jpn.,
60(1987)4305
- 57: Preparation and Structural Characterization of Binuclear
Manganese(III) Complexes with 1,5-Bis(salicylideneamino)-3-pentanol
and Its Derivatives
Masahiro MIKURIYA, Sigeo KIDA and Ichiro MURASE / Chem.Lett.,

(1988)35

- 58: Ab Initio RHF and CASSCF Studies on Fe-O Bond in High-Valent Iron-Oxo-Porphyrins
Shigeyoshi YAMAMOTO, Junji TERAOKA and Hiroshi KASHIWAGI /
J.Chem.Phys., 88(1988)303
- 59: A CAS SCF Study of the Iron-Oxo-Porphyrin π Radical Cation: Similarity in Fe-O Electronic Structure between Peroxidase Compounds I and II
Shigeyoshi YAMAMOTO and Hiroshi KASHIWAGI / Chem.Phys.Lett.,
145(1988)111
- 60: Electronic Spectra and Molecular Structure of Biphenyl and Para-Substituted Biphenyls in a Supersonic Jet
Yuichiro TAKEI, Tetsuya YAMAGUCHI, Yoshihiro OSAMURA, Kiyokazu FUKE and Koji KAYA / J.Phys.Chem., 92(1988)577
- 61: Structural and Electrical Properties of (BEDT-TTF)₅Hg₃Br₁₁
T.MORI, P.WANG, K.IMAEDA, T.ENOKI and H.INOKUCHI / Solid State Commun., 64(1987)733
- 62: Structural and Electrical Properties of (BEDT-TTF)₃Cl₂(H₂O)₂
Takehiko MORI and Hiroo INOKUCHI / Chem.Lett., (1987)1657
- 63: Syntheses and Physical Properties of Tetrakis(methylthio)-tetraselenafulvalene (TTC₁-TSeF) and Tetrakis(methylseleno)-tetraselenafulvalene (TSeC₁-TSeF)
Naoko IWASAWA, Gunzi SAITO, Kenichi IMAEDA, Takehiko MORI and Hiroo INOKUCHI / Chem.Lett., (1987)2399
- 64: Quasi Three-Dimensional Electrical Conductor Having Alternating Mixed Stacks: Tetrakis(methyltelluro)tetrathiafulvalene (TTeC₁-TTF)·TCNQ Complex
Naoko IWASAWA, Fumihiko SHINOZAKI, Gunzi SAITO, Kokichi OSHIMA, Takehiko MORI and Hiroo INOKUCHI / Chem.Lett., (1988)215
- 65: A BEDT-TTF Complex Including a Magnetic Anion, (BEDT-TTF)₃(MnCl₄)₂
Takehiko MORI and Hiroo INOKUCHI / Bull.Chem.Soc.Jpn.,
61(1988)591
- 66: Crystallization and Glass Formation Processes in Liquid Sodium:

- A Molecular Dynamics Study
M.S.WATANABE and K.TSUMURAYA / J.Chem.Phys., 87(1987)4891
- 67: Trapping and Oxidation of CO at Surface Step Sites of MgO
K.MATSUMURA, S.YAMABE, H.FUJIOKA, Y.YANAGISAWA and R.HUZIMURA /
Phys.Rev.B, 36(1987)6145
- 68: Hyperfine Coupling Constants of NCO in $\tilde{A}^2\Sigma^+$ by Sub-Doppler
Spectroscopy
Tetsuo SUZUKI, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc.,
120(1986)414
- 69: The Microwave Spectrum of the PH₂ Radical
Masatoshi KAJITA, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc.,
124(1987)66
- 70: The Microwave Spectrum of Cyclopropane-1,1-d₂ Molecular Structure
of Cyclopropane
Yasuki ENDO, Man Chai CHANG and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc.,
126(1987)63
- 71: The Microwave Spectrum of the Thiomethoxy Radical CH₃S
Yasuki ENDO, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys.,
85(1986)1770
- 72: The Microwave Spectrum of the PF₂ Radical in the \tilde{X}^2B_1 Ground
Vibronic State
Shuji SAITO, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys.,
85(1986)1778
- 73: Magnetic Interactions in HCF and HSiF Studied by Sub-Doppler
Spectroscopy
Tetsuo SUZUKI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 85(1986)5541
- 74: Magnetic Field Modulated Infrared Laser Spectroscopy of the
Chloronium ClH₂⁺ Ion ν_2 Band
Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 85(1986)6910
- 75: Infrared Diode Laser Spectroscopy of the PF Radical
Chikashi YAMADA, Man Chai CHANG and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys.,
86(1987)3804
- 76: Infrared Laser Kinetic Spectroscopy of a Photofragment CS

- Generated by Photodissociation of CS₂ at 193 nm: Nascent
Vibrational-Rotational-Translational Distribution of CS
Hideto KANAMORI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 86(1987)3901
- 77: The Submillimeter-Wave Spectrum of the HCCO Radical
Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 86(1987)4319
- 78: Infrared Diode Laser Kinetic Spectroscopy of the CCH Radical ν_3
Band
Hideto KANAMORI, Kanekazu SEKI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys.,
87(1987)73
- 79: Observation of the Gas-Phase Infrared Spectrum of BH₃
Kentarou KAWAGUCHI, J.E.Butler, Chikashi YAMADA, S.H.BAUER,
Tatsuya MINOWA, Hideto KANAMORI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys.,
87(1987)2438
- 80: Infrared Diode Laser Spectroscopic Study of the Active Nitrogen.
The Electronic Transition between the Lowest Singlet Metastable
States $a^1\Pi_g - a'^1\Sigma_u^-$, 0-0 Band
Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 87(1987)6434
- 81: Diode Laser Spectroscopy of the ν_3 and ν_2 Bands of FHF⁻ in 1300
cm⁻¹ Region
Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 87(1987)6838
- 82: Third-Order Anharmonic Potential Constants and Equilibrium
Structures of the Formyl and Hydroperoxyl Radicals
Eizi HIROTA / J.Mol.Struct., 146(1986)237
- 83: Submillimeter-Wave Spectroscopy of $a^1\Delta$ SO in Excited Vibrational
States Produced by 193 nm Photolysis of Cl₂SO
Yasuki ENDO, Hideto KANAMORI and Eizi HIROTA / Chem.Phys.Lett.,
141(1987)129
- 84: Laser Magnetic Resonance of NH₂ in \tilde{A}^2A_1 and Highly Excited
Vibrational States of \tilde{X}^2B_1
Kentarou KAWAGUCHI, Tetsuo SUZUKI, Shuji SAITO and Eizi HIROTA /
J.Opt.Soc.Am.B, 4(1987)1203
- 85: A Simultaneous Determination of Third-Order Vibrational
Anharmonicity Constants and Equilibrium Structure — Molecular

Structure of Non-linear HXY-type Molecules

- Eizi HIROTA / J.Chem.Soc.Jpn., Chem.Indust.Chem., (1986)1438
- 86: Reliability of AM1 in Determining the Equilibrium Structures of Unionized Amino Acids
M.MASAMURA / J.Mol.Struct., Theochem, 164(1988)299
- 87: The Field Dependence of Intensity of Neutron Scattering for a Tetrahedral Ion
Yoshiaki OZAKI / J.Phys.Soc.Jpn., 56(1987)4190
- 88: Single Crystal X-Ray Diffraction Study of $(La_{1-x}M_x)_2CuO_{4-\delta}$ (M=Sr and Ba), $La_2CuO_{4-\delta}$ and $LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Ln=Y, Dy and Ho) Systems
Masashige ONODA, Shin-ichi SHAMOTO, Masatoshi SATO and Syoichi HOSOYA / "Novel Superconductivity", S.A.WOLF, V.Z.KRESIN eds., Plenum, (1987)919
- 89: Structure Determination of Low-Dimensional Conductor Sodium Molybdenum Purple Bronze $Na_{0.9}Mo_6O_{17}$
M.ONODA, Y.MATSUDA and M.SATO / J.Solid State Chem., 69(1987)67
- 90: Crystal Structures of $(La_{1-x}M_x)_2CuO_{4-\delta}$ (M=Sr and Ba)
Masashige ONODA, Shin-ichi SHAMOTO, Masatoshi SATO and Syoichi HOSOYA / Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987)L363
- 91: Crystal Structures of $YBa_2Cu_3O_x$ and $LnBa_2Cu_3O_x$ (Ln=Ho and Dy)
Masashige ONODA, Shin-ichi SHAMOTO, Masatoshi SATO and Syoichi HOSOYA / Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987)L876
- 92: Structural Study of $(La_{1-x}M_x)_2CuO_{4-\delta}$ by X-Ray Four Circle Diffraction
Masashige ONODA, Shin-ichi SHAMOTO, Masatoshi SATO and Syoichi HOSOYA / Jpn.J.Appl.Phys., 26Suppl.(1987)1049
- 93: Why is Mg^{2+} Necessary for Specific Cleavage of the Terminal Phosphoryl Group of ATP?
Kenichi YOSHIKAWA, Yasuo SHINOHARA, Hiroshi TERADA and Shigeki KATO / Biophys.Chem., 27(1987)251
- 94: NMR Study of the Lithium Salts of Aniline Derivatives
Shoichi IDE, Kazuhisa IWASAWA, Akihiro YOSHINO, Tadayoshi YOSHIDA and Kensuke TAKAHASHI / Magn.Reson.Chem., 25(1987)675

- 95: New Description of the Substituent Effect on Electronic Spectra by Means of Substituent Constants — IV. Charge Transfer Spectra of EDA Complexes of Tetracyanoethylene with meta-Disubstituted
Bunji UNO, Yoichi NINOMIYA, Kenji KANO and Tanekazu KUBOTA /
Spectrochim.Acta, 43A(1987)955
- 96: Energetics of the Sequential Electroreduction and Electrooxidation Steps of Benzenoid Hydrocarbons
Tanekazu KUBOTA, Kenji KANO, Bunji UNO and Tomonori KONSE /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 60(1987)3865
- 97: New Description of the Substituent Effect on Electronic Spectra by Means of Substituent Constants. V. $n-\pi^*$ Transition of Aliphatic Carbonyl Groups
Bunji UNO, Kenji KANO, Noriya HOSOI and Tanekazu KUBOTA /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 61(1988)1431
- 98: New Organic Conductor $(\text{TTT})_2\text{OCNAQ}(\text{DMF})$. Transverse Interaction through the OCNAQ Molecules
Tamotsu INABE, Tsutomu MITSUHASHI and Yusei MARUYAMA / Chem.
Lett., (1988)429
- 99: Characterization of Iron Oxide in $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Catalyst
Takashi IDA, Hideyasu TSUIKI, Akifumi UENO, Kazuyuki TOHJI, Yasuo UDAGAWA, Kumiko IWAI and Hirotoishi SANO / J.Catal.,
106(1987)428
- 100: Novel Approach for Structure Analysis by X-Ray Raman Scattering
Kazuyuki TOHJI and Yasuo UDAGAWA / Phys.Rev.B, 36(1987)9410
- 101: Spin Alignment in Organic High-Spin Molecules. A Heisenberg Hamiltonian Approach
Yoshio TEKI, Takeji TAKUI, Masakatsu KITANO and Koichi ITOH /
Chem.Phys.Lett., 142(1987)181
- 102: Computer Study of Glass Transition
Fumiko YONEZAWA, Shuichi NOSE and Shoichi SAKAMOTO / J.Non-Cryst.Solids, 95&96(1987)83
- 103: Computer Simulations of Preparation and Annealing of Amorphous Solids

- Fumiko YONEZAWA, Shuichi NOSE and Shoichi SAKAMOTO / J.Non-Cryst.Solids, 97&98(1987)373
- 104: Computer Simulations of the Glass Transition
Fumiko YONEZAWA, Shuichi NOSE and Shoichi SAKAMOTO / Z.Phys. Chem.Neue Folge, 156(1988)77
- 105: A Computer Simulation of the Glass Transition for a System of Particles Having the bcc Structure as its Crystalline Form
Shuichi NOSE, Shoichi SAKAMOTO and Fumiko YONEZAWA / Z.Phys. Chem.Neue Folge, 156(1988)91
- 106: Tentative Molecular Mechanics Parameters for Amide Group
Kazutoshi TANABE, Eiji OSAWA, Seiji TSUZUKI and Tadafumi UCHIMARU / Chem.Express, 2(1987)329
- 107: Structures and Energies of [n]-Prismanes
Eluvathingal D.JEMMIS, Jerzy M.RUDZINSKI and Eiji OSAWA / Chem.Express, 3(1988)109
- 108: Periselective Intramolecular Cycloaddition of Allene-1,3-dicarboxylates. Unusual Structural Feature of [2+2] Cycloadducts
Mitsutaka YOSHIDA, Yukari HIDAKA, Yoshiharu NAWATA, Jerzy M. RUDZINSKI, Eiji OSAWA and Ken KANEMATSU / J.Am.Chem.Soc., 110(1988)1232
- 109: Nanosecond Pulse Fluorometry of Conformational Change in Phenylalanine Hydroxylase Associated with Activation
Shinichi KOIZUMI, Fumio TANAKA, Norio KANEDA, Koji KANO and Toshiharu NAGATSU / Biochemistry, 27(1988)640
- 110: Analyses of Nonexponential Fluorescence Decay Functions of a Single Tryptophan Residue in Erabutoxin b
Fumio TANAKA, Norio KANEDA, Noboru MATAGA, Naoto TAMAI, Iwao YAMAZAKI and Kyozo HAYASHI / J.Phys.Chem., 91(1987)6344
- 111: Semiclassical Theory of Nonadiabatic Transitions
Hiroki NAKAMURA / "Electronic and Atomic Collisions", H.B. GILBODY, W.R.NEWELL, F.H.READ, A.C.H.SMITH eds., Elsevier, (1988)413
- 112: Resonance in Collinear Chemical Reactions Caused by Barrier

- Penetration and Non-Adiabatic Coupling
 Hiroki NAKAMURA / Chem.Phys.Lett., 141(1987)77
- 113: Approximate Quantum Mechanical Treatment of Light-Atom Transfer Reactions
 Akihiko OHSAKI and Hiroki NAKAMURA / Chem.Phys.Lett.,
142(1987)37
- 114: Ionization of Rydberg Atoms in Thermal Collisions with Polar Molecules
 Toshizo SHIRAI and Hiroki NAKAMURA / Phys.Rev.A, 36(1987)4290
- 115: Quantum Mechanical Studies of Ion-Molecule Reactions: The He + H₂⁺ and the (Ar + H₂)⁺ Systems
 Michael BAER and Hiroki NAKAMURA / J.Phys.Chem., 91(1987)5503
- 116: Semiclassical Treatment of Nonadiabatic Transitions: Multilevel Curve Crossing and Nonadiabatic Tunneling Problems
 Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 87(1987)4031
- 117: A Three-Dimensional, Quantum Mechanical Study of Exchange and Charge Transfer Processes in the (Ar + H₂)⁺ System
 Michael BAER and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 87(1987)4651
- 118: Theoretical Study of Associative Ionization of Hydrogen Atoms
 Hidekazu TAKAGI and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 88(1988)4552
- 119: Theoretical Study on the Catalytic Activity of Palladium for the Hydrogenation of Acetylene
 H.NAKATSUJI, M.HADA and T.YONEZAWA / Surf.Sci., 185(1987)319
- 120: Electronic Mechanism in Cadmium Chemical Shift
 H.NAKATSUJI, T.NAKAO and K.KANDA / Chem.Phys., 118(1987)25
- 121: Exponentially Generated Wave Functions and Excited States of Benzene
 Hiroshi NAKATSUJI / Theor.Chim.Acta, 71(1987)201
- 122: Cluster Expansion of the Wave Function. Valence and Rydberg Excitations and Ionizations of Benzene
 O.KITAO and H.NAKATSUJI / J.Chem.Phys., 87(1987)1169
- 123: Dipped Adcluster Model for Chemisorptions and Catalytic Reactions on a Metal Surface

- Hiroshi NAKATSUJI / J.Chem.Phys., 87(1987)4995
- 124: Frozen Core and Virtual Orbitals in the MC SCF Theory
M.HADA, H.YOKONO and H.NAKATSUJI / Chem.Phys.Lett.,
141(1987)339
- 125: Cluster Expansion of the Wavefunction: Ionizations and Some Low-
Energy Excitations of Naphthalene
H.NAKATSUJI, M.KOMORI and O.KITAO / Chem.Phys.Lett.,
142(1987)446
- 126: Cluster Expansion of the Wavefunction: Valence and Rydberg
Excitations of Trans- and Cis-Butadiene
O.KITAO and H.NAKATSUJI / Chem.Phys.Lett., 143(1988)528
- 127: Nature of Conjugation in Hydronitrogens and Fluoronitrogens.
Excessive Flow of Unshared Electron Pairs into σ -Bonds
Satoshi INAGAKI and Naomi GOTO / J.Am.Chem.Soc., 109(1987)3234
- 128: An Unexpected Double Cycloaddition of [1,2,4]Triazolo[1,5-a]
pyrimidine N-Ylide with Activated Acetylenes and Alkenes
Mikio HORI, Tadashi KATAOKA, Hiroshi SHIMIZU, Eiji IMAI, Kiyomi
TANAKA, Kazuhiko KIMURA, Yoshinobu HASHIMOTO, Satoshi INAGAKI,
Naomi GOTO and Masaru KIDO / J.Chem.Soc.Perkin Trans.I,
(1987)2531
- 129: Ab Initio Molecular Orbital Calculations of Effective Exchange
Integrals between Transition Metal Ions
Kizashi YAMAGUCHI, Tetsuya TSUNEKAWA, Yasuyuki TOYODA and
Takayuki FUENO / Chem.Phys.Lett., 143(1988)371
- 130: Ab Initio SCF MO Study of the Gas-Phase Reaction $C_6H_6 + CH_3 \rightarrow$
 $C_6H_5(CH_3)H \rightarrow C_6H_5CH_3 + H$
Takayuki FUENO and Shizuo YOKOTA / Chem.Lett., (1987)1641
- 131: Electronic Structures of the S_2O and S_3 Isomers: An Ab Initio CI
Study
Takayuki FUENO and Robert J.BUENKER / Theor.Chim.Acta,
73(1988)123
- 132: Forced Vectorization in the Direct Simulation Monte-Carlo Method
Masaru USAMI and Seizo KATO / Joho Shori Gakkai Runbunshi,

- 28(1987)1217
- 133: The Effects of Seeding and Mass-Separation in Molecular Beams of He-Ar Mixture
Seizo KATO, Nobuyuki TSUJINO, Manabu KATAGIRI and Tetsuo FUJIMOTO / Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu, 53(1987)3498
- 134: Study on Liquid-Vapor Interface of Water. I. Simulational Results of Thermodynamic Properties and Orientational Structure
Mitsuhiro MATSUMOTO and Yosuke KATAOKA / J.Chem.Phys., 88(1988)3233
- 135: Zwitterionic and Diradical Breathers in Trans-Polyacetylene
Masaki SASAI and Hideo FUKUTOME / Prog.Theor.Phys., 79(1988)61
- 136: Prediction of Carcinogenicity of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on the Basis of their Chemical Structures
Yoshikatsu MIYASHITA, Tohru OKUYAMA, Kazutomo YAMAURA, Kiyokatsu JINNO and Shin-ichi SASAKI / Anal.Chim.Acta, 202(1987)237
- 137: ¹³C NMR Spectra of Substituted 2-Thiophenecarboxylic Acid Methyl Esters and MNDO Calculations
Hajime SATONAKA, Kazuhisa ABE and Minoru HIROTA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 60(1987)953
- 138: Substituent Effect on the Spin-trapping Reactions of Substituted N-Benzylidene-t-butylamine N-Oxides
Katsumi MUROFUSHI, Kazuhisa ABE and Minoru HIROTA / J.Chem.Soc.Perkin Trans.II, (1987)1829
- 139: CNDO-Electrostatic Potential Maps for α -Cyclodextrin
Minoru SAKURAI, Masaki KITAGAWA, Hajime HOSHI, Yoshio INOUE and Riichiro CHUJO / Chem.Lett., (1988)895
- 140: Dynamic Stability of Carbonyl Ylides
Akitomo TACHIBANA, Masahiko KOIZUMI, Iwao OKAZAKI, Hiroyuki TERAMAE and Tokio YAMABE / Theor.Chim.Acta, 71(1987)7
- 141: Tunneling Instability in the Cis-Trans Isomerization Reaction of Hydroxysilylene
Akitomo TACHIBANA, Hiroyuki FUENO, Masahiko KOIZUMI, Tokio YAMABE and Kenichi FUKUI / J.Phys.Chem., 92(1988)935

- 142: The Molecular Structure of the Lowest Triplet State of Benzene:
Quinoid or Anti-Quinoid?
Yoshihiro OSAMURA / Chem.Phys.Lett., 145(1988)541
- 143: Calculation of Fluid Properties and Phase Equilibria by Computer
Simulation
Koichiro NAKANISHI / Kagaku Kogaku Bussei Teisu, 9(1987)1
- 144: Generalized Equation of State for Lennard-Jones Fluids — I. Pure
Fluids and Simple Mixtures
Yoshinori ADACHI, Ichiro FUJIHARA, Masaaki TAKAMIYA and Koichiro
NAKANISHI / Fluid Phase Equilibria, 39(1988)1
- 145: First Principles Calculation of Thermodynamic Properties of Noble-
Metal Alloys
T.MOHR, K.TERAKURA, T.OGUCHI and K.WATANABE / Acta Metall.,
36(1988)547
- 146: Coverage Dependence of the Work Function and Charge Transfer on
the Alkali-Metal-Jellium Surface
H.ISHIDA and K.TERAKURA / Phys.Rev.B, 36(1987)4510
- 147: Heats of Dilution of Water-Soluble Polymer Solutions
Hideyuki AZUMA, Kazuo HANADA, Yoneharu YOSHIKAWA, Yoshihiro BABA
and Akihiro KAGEMOTO / Thermochim.Acta, 123(1988)271
- 148: Intermolecular Interaction between Polynucleotide Duplex and L-
Lysine and/or L-Glutamic Acid by Ab Initio MO Calculation
Yoneharu YOSHIKAWA, Yoshihiro BABA and Akihiro KAGEMOTO / Rep.
Prog.Polym.Phys.Jpn., 30(1987)835
- 149: Temperature Change of OD ESR and Freon Matrix ESR of the Radical
Cations of 9,10-Octalin and Cyclohexene
A.V.VESELOV, V.I.MELEKHOV, O.A.ANISIMOV, Yu.N.MOLIN, Kiminori
USHIDA and Tadamasa SHIDA / Chem.Phys.Lett., 133(1987)478
- 150: Microwave Spectra and Substitution Structure of Fluoroallene
Teruhiko OGATA, Kazuhito FUJII, Mitsugu YOSHIKAWA and Fumihiko
HIROTA / J.Am.Chem.Soc., 109(1987)7639
- 151: Current Properties of Wood under D.C. Electric Field VI:
Dielectric Properties of Cellulose (3)

- Kouyoh KITSUTA and Hideyuki KONISHI / Bull.Aichi Univ.Educ.,
37(1988)105
- 152: Electronic Stability Effect on Local Strain in Martensite
M.MORINAGA, N.YUKAWA, H.ADACHI and T.MURA / J.Phys.F: Met.Phys.,
17(1987)2147
- 153: Electronic State of Interstitial Atoms (C, N, O) in FCC Fe
M.MORINAGA, N.YUKAWA, H.ADACHI and T.MURA / J.Phys.F: Met.Phys.,
18(1988)923
- 154: X-Ray Determination of Static Displacements of Atoms in Alloyed
Ni₃Al
M.MORINAGA, K.SONE, T.KAMIMURA, K.OHTAKA and N.YUKAWA / J.Appl.
Cryst., 21(1988)41
- 155: Theoretical Studies on the Acetylene-Vinylidene Rearrangement with
a Metal Atom (Li, Be, B, Na, Mg, and Al)
Shogo SAKAI and Keiji MOROKUMA / J.Phys.Chem., 91(1987)3661
- 156: Coordination Mode and Bonding Nature of Carbon Dioxide in d⁸
[Co(alcn)₂(CO₂)]⁻ (alcn = HNCHCHCHO⁻). An Ab Initio MO Study
S.SAKAKI and A.DEDIEU / Inorg.Chem., 26(1987)3278
- 157: Computational Studies on CH/ π Interactions
Tatsuya TAKAGI, Akito TANAKA, Sanshiro MATSUO, Hironobu MAEZAKI,
Mika TANI, Hedeaki FUJIWARA and Yoshio SASAKI / J.Chem.Soc.Perkin
Trans.II, (1987)1015
- 158: Development and Applications for the Simulator of Intermolecular
Potentials. II. Hydration Effects on the Conformation of Tyramine
Tatsuya TAKAGI, Akito TANAKA, Mika TANI, Hironobu MAEZAKI,
Hideaki FUJIWARA and Yoshio SASAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn.,
61(1988)329
- 159: Large Local Energy Fluctuations in Water
Hideki TANAKA and Iwao OHMINE / J.Chem.Phys., 87(1987)6128
- 160: Orientation Distribution Function in Crystallites of Rolled
Polypropylene and Poly(vinyl alcohol) Films
Sadao HIBI, Kouji SUZUKI, Taeko HIRANO, Takashi TORII, Kenichi
FUJITA, Eiji NAKANISHI and Matsuo MAEDA / Kobunshi Ronbunshu,

- 45(1988)237
- 161: Ab Initio Calculations on Localized Electrons in Alcoholic
Matrices: Hydrogen-Bond Defect Model
H.TACHIKAWA, M.OGASAWARA, M.LINDGREN and A.LUND / J.Phys.Chem.,
92(1988)1712
- 162: New Generation of 1,3-Dipoles from Organosilicon Compounds and
Syntheses of Heterocycles
Yoshiyasu TERA0, Masahiro AONO and Kazuo ACHIWA / Heterocycles,
27(1988)981
- 163: Analysis of Paired Interacting Orbitals for Extended Systems.
Application to the Protonation of Conjugated Carbon Chains and the
Chemisorption of H₂ on Ni Surfaces
Hiroshi FUJIMOTO and Hiroshi KAWAMURA / J.Phys.Chem.,
91(1987)3555
- 164: Paired Interacting Orbitals: A Way of Looking at Chemical
Interactions
Hiroshi FUJIMOTO / Acc.Chem.Res., 20(1987)448
- 165: A Study on the Active Region of Molecules and Chemical Reactivity
Hiroshi FUJIMOTO, Jun ENDO, Yoshitaka MIZUTANI and Kenichi FUKUI
/ J.Mol.Struct., Theochem, 163(1988)249
- 166: A Theoretical Study on the Mechanism of Internal Conversion of S₁
Benzene
Shigeki KATO / J.Chem.Phys., 88(1988)3045
- 167: Isomerization of Allene \rightleftharpoons Propyne in Shock Waves and Ab Initio
Calculations
Terumitsu KAKUMOTO, Toshiaki USHIROGOUCHI, Ko SAITO and Akira
IMAMURA / J.Phys.Chem., 91(1987)183
- 168: Unimolecular Decomposition of Oxalic Acid
Terumitsu KAKUMOTO, Ko SAITO and Akira IMAMURA / J.Phys.Chem.,
91(1987)2366
- 169: Perturbational Approach to Aperiodicity of Polymer Systems
Akira IMAMURA and Yuriko AOKI / Int.J.Quant.Chem., Quant.Chem.
Symp., 21(1987)137

- 170: Iterative Transfer Perturbation Method and its Applications to the Interaction between a Polymer and Small Molecules
A.IMAMURA and Y.AOKI / Synthetic Metals, 17(1987)135
- 171: Role of Mg²⁺ in the Ribozyme System
Hiroyuki TOH, Akira IMAMURA and Katsuya KANDA / FEBS Lett.,
219(1987)279
- 172: A Molecular Orbital Study of the Metabolic Pathway with Hydroquinone Intermediate from Benzene as Carcinogen
Seiji TANI, Akira IMAMURA and Katsuya KANDA / J.Biol.Phys.,
15(1987)17
- 173: A Through Space/Bond Interaction Analysis of the Shape of the Band Structure of Polyacetylene
Yuriko AOKI, Akira IMAMURA and Takae SASAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn.,
61(1988)1063
- 174: Macroring Contraction Methodology. 3. Total Syntheses of Costunolide and Haageanolide Using Transannular [2,3]-Wittig Rearrangement of 13-Membered Diallylic Ethers as Key Reaction
Takashi TAKAHASHI, Hisao NEMOTO, Yutaka KANDA, Jiro TSUJI, Yoshimasa FUKAZAWA, Toshiya OKAJIMA and Yutaka FUJISE / Tetrahedron, 43(1987)5499
- 175: Macroring Contraction Methodology. 4. A Novel Route to Steroid A, B, C Rings by the Transannular Diels-Alder Reaction of the 14-Membered (E,E,E)-Macrocyclic Triene
Takashi TAKAHASHI, Katsuya SHIMIZU, Takayuki DOI, Jiro TSUJI and Yoshimasa FUKAZAWA / J.Am.Chem.Soc., 110(1988)2674
- 176: Density Dependence of the External Degrees of Freedom: Application to a Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory
Fluid Phase Equilibria, 41(1987)59
- 177: Substituent Effects on Chloronium-Ion Intermediates
Shinichi YAMABE, Toshinori TSUJI and Kimihiko HIRAO / Chem.Phys. Lett., 146(1988)236
- 178: Hexasilabenzene (Si₆H₆). Is the Benzene-Like D_{6h} Structure Stable?
Shigeru NAGASE, Hiroyuki TERAMAE and Takako KUDO / J.Chem.Phys.,

86(1987)4513

- 179: Theoretical Search for the Silanone-to-Silylene Isomerization
Takako KUDO and Shigeru NAGASE / Organometallics, 6(1987)1586
- 180: Some Interesting Properties in Silapropellanes and Derivatives. A
Theoretical Study of Inverted Tetracoordinate Silicon
Shigeru NAGASE and Takako KUDO / Organometallics, 6(1987)2456
- 181: Aryliminodimagnesium Reagents. XI. Two-Electron Oxidation of the
Reagent Molecules in the Reaction with Some Oxidizing Agents and
with Strongly Push-Pull Substituted α -Benzylideneacetophenones
Masao OKUBO, Shunsei YOSHIDA, Yoshiji EGAMI, Koji MATSUO and
Shigeru NAGASE / Bull.Chem.Soc.Jpn., 60(1987)1741
- 182: Protonation and Alkylation of 1-Arylpropenyl-lithium
Jiro TANAKA, Masatomo NOJIMA, Shigekazu KUSABAYASHI and Shigeru
NAGASE / J.Chem.Soc.Perkin Trans.II, (1987)673
- 183: HOSO₂ and HOSO₄ Radicals Studied by Ab Initio Calculation and
Matrix Isolation Technique
Shigeru NAGASE, Satoshi HASHIMOTO and Hajime AKIMOTO / J.Phys.
Chem., 92(1988)641
- 184: An Ab Initio Comparative Study of Bicyclo[1.1.0]tetrasilane and
Bicyclo[2.2.0]hexasilane
Shigeru NAGASE and Takako KUDO / J.Chem.Soc., Chem.Commun.,
(1988)54
- 185: Dynamic Electron Transfers in B₂H₆ and Cu(PH₃)₂(BH₄)
Kenzi HORI and Akitomo TACHIBANA / Theor.Chim.Acta, 70(1986)153
- 186: Mechanism of the Hydroxylation and the NIH-Shift by Cytochrome P-
450
M.TSUDA, S.OIKAWA, Y.OKAMURA and M.NAKAJIMA / "The Role of Oxygen
in Chemistry and Biochemistry", W.ANDO, Y.MOROOKA eds., Elsevier,
(1988)533
- 187: The Correlation Effect on the Electron Affinity of SF₆
Eisaku MIYOSHI, Yoshiko SAKAI and Sakuichiro MIYOSHI / J.Chem.
Phys., 88(1988)1470
- 188: Theoretical Emission Spectra of NeAl⁺ and ArAl⁺ in the Vacuum

Ultraviolet Region

- Nobuyuki SATO, Shinkoh NANBU and Suehiro IWATA / Chem.Phys.Lett.,
146(1988)275
- 189: Nuclear Quadrupole Coupling Tensors for Hydrazine,
Methylhydrazine, and 1,2-Dimethylhydrazine As Determined by
Microwave Spectroscopy and Ab Initio Calculation
Kaoru YAMANOCHI, Shigeki KATO, Keiji MOROKUMA, Masaaki SUGIE,
Harutoshi TAKEO, Chi MATSUMURA and Kozo KUCHITSU / J.Phys.Chem.,
91(1987)828
- 190: Reply to Comment by Farnell and Ogilvie on "Ab Initio Calculations
of Doublet States of NH^+ "
Koichi YAMASHITA, Satoshi YABUSHITA, Keiji MOROKUMA and Isao
KUSUNOKI / Chem.Phys.Lett., 137(1987)193
- 191: Ab Initio Calculations of the Dipole Moments in Low-Lying
Electronic States of the CCN Radical
Koichi YAMASHITA and Keiji MOROKUMA / Chem.Phys.Lett.,
140(1987)345
- 192: On the Binding Energy of the Ground State of Be_2
I.ROEGGEN, K.MOROKUMA and K.YAMASHITA / Chem.Phys.Lett.,
140(1987)349
- 193: An Ab Initio MO Study of the Hydrogen Bond Complex between
Cyclopropane and Hydrogen Fluoride
Xiao-yuan FU, Ruo-zhuang LIU and Keiji MOROKUMA / J.Mol.Sci.,
5(1987)21
- 194: Potential Energy Profile of a Full Catalytic Cycle of Olefin
Hydrogenation by the Wilkinson Catalyst
N.KOGA, C.DANIEL, J.HAN, X.Y.FU and K.MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc.,
109(1987)3455
- 195: An Ab Initio MO Study of Isomers of HNS_2 and HNO_2
Shinichiro NAKAMURA, Masaki TAKAHASHI, Renji OKAZAKI and Keiji
MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 109(1987)4142
- 196: A Theoretical Study of Thermal Reactions of Bicyclo[2.1.0]pent-2-
ene

- P.N.SKANCHE, K.YAMASHITA and K.MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc.,
109(1987)4157
- 197: SiC Agostic Interaction with Ti: Origin of Alkenyl Group
 Distortion in $Ti(C(SiH_2CH_3)=CH_2)_X_2^+$. An Ab Initio MO Study
 Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 110(1988)108
- 198: Time-resolved EPR Study of the Excited Triplet States of Zinc
 Schiff-Base Complexes
 Shozo TERO-KUBOTA, Kouto MIGITA, Hiroki OSHIO and Jiro HIGUCHI /
 "Electronic Magnetic Resonance of the Solid State", John A.WEIL
 ed., The Canadian Society for Chemistry, (1987)619
- 199: Ab Initio MO Studies on the Correlation and Spin Correlation
 Effects for Copper-Oxygen and Copper-Halogen Bonds in High- T_C
 Copper Oxide Superconductors
 Kizashi YAMAGUCHI, Yoichi TAKAHARA, Takayuki FUENO and Keiichiro
 NASU / Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987)L2037
- 200: A Universal MO-VB Approach to Electron and Spin Correlations in
 Copper-Oxide Clusters: Néel Order, Spin Fluctuation and High- T_C
 Superconductivity
 Kizashi YAMAGUCHI and Takayuki FUENO / Jpn.J.Appl.Phys.,
27(1988)L393
- 201: Ab Initio MO Studies of the Hole Delocalization in Copper Oxides
 and Related Species: Necessity of the Extended Hubbard Model
 Kizashi YAMAGUCHI, Yoichi TAKAHARA, Takayuki FUENO and Keiichiro
 NASU / Jpn.J.Appl.Phys., 27(1988)L509
- 202: Extended Hartree-Fock (EHF) Theory of Chemical Reactions
 III. Projected Møller-Plesset (PMP) Perturbation Wavefunctions for
 Transition Structures of Organic Reactions
 K.YAMAGUCHI, Y.TAKAHARA, T.FUENO and K.N.HOUK / Theor.Chim.Acta,
73(1988)337
- 203: Many-Polaron Theory for Superconductivity in Quasi Two-Dimensional
 Strongly Coupled Electron-Phonon Systems
 Keiichiro NASU / Physica, 148E(1987)378
- 204: Tunneling and Relaxation from the Free State to the Self-Localized

- State of the Exciton: Nonadiabatic Multi-Step Theory
Keiichiro NASU / J.Luminescence, 38(1987)90
- 205: Hot Luminescence in F Center under One- and Two-Photon Excitations
S.MURAMATSU, K.NASU and M.AIHARA / J.Luminescence,
40&41(1988)603
- 206: Superconducting Transition Temperatures of Strongly Coupled
Electron-Boson Systems: A Self-Consistent Method for Fluctuation
from the Bardeen-Cooper-Schrieffer Limit to the Bipolaronic Limit
Keiichiro NASU / Phys.Rev.B, 37(1988)5075
- 207: Application of Finite-Element Method to the Two-Dimensional
Schrödinger Equation
Nobuyuki SATO and Suehiro IWATA / J.Comput.Chem., 9(1988)222
- 208: FTIR Detection of Unstable Molecules: Infrared Spectrum of 1-
Azetine
Yoshiaki AMATATSU, Yoshiaki HAMADA and Masamichi TSUBOI /
J.Mol.Spectrosc., 123(1987)267
- 209: FTIR Detection of Unstable Molecules: Infrared Spectrum of 2-
Azabutadiene
Yoshiaki AMATATSU, Yoshiaki HAMADA and Masamichi TSUBOI /
J.Mol.Spectrosc., 123(1987)276
- 210: Pyrolysis of Amines: Infrared Spectrum of N-Methylketenimine
Yoshiaki AMATATSU, Yoshiaki HAMADA and Masamichi TSUBOI /
J.Mol.Spectrosc., 123(1987)476
- 211: Amino Wagging and Torsion Vibrations of Vinylamine
Yoshiaki HAMADA, Nobuo SATO and Masamichi TSUBOI /
J.Mol.Spectrosc., 124(1987)172
- 212: Vibrational and Conformational Analysis of n-Propylamine by Means
of i.r. Spectroscopy and Ab Initio MO Calculations
Nobuo SATO, Yoshiaki HAMADA and Masamichi TSUBOI /
Spectrochim.Acta, 43A(1987)943
- 213: Nitroethylene Yields N,N-Dihydroxyiminium-Methylium Dication in
Trifluoromethanesulfonic Acid. Dications Stabilized by Y
Delocalization

- Tomohiko OHWADA, Akiko ITAI, Toshiharu OHTA and Koichi SHUDO /
 J.Am.Chem.Soc., 109(1987)7036
- 214: Haldane Gap and the Spin 1 Antiferromagnetic Integrable Model
 Kazuo SAITOH, Satoshi TAKADA and Kenn KUBO / J.Phys.Soc.Jpn.,
56(1987)3755
- 215: Dynamical Theory of Low-Energy Ionization of Inert-Gas Atoms at
 Surfaces
 Y.MUDA and D.M.NEWS / Phys.Rev.B, 37(1988)7048
- 216: Novel Triple Cubane-Type Organometallic Oxide Clusters:
 $[MCp^*MoO_4]_4 \cdot nH_2O$ ($M = Rh$ and Ir ; $Cp^* = C_5Me_5$; $n = 2$ for Rh and 0
 for Ir)
 Yoshihito HAYASHI, Koshiro TORIUMI and Kiyoshi ISOBE /
 J.Am.Chem.Soc., 110(1988)3666
- 217: 高温超伝導のメカニズムをさぐる
 山口 兆、中野雅由、笹野高之
 化学 42 (1987) 583
- 218: 分子化学工学(I): 分子設計および微視的操作
 山口 兆
 化学工学 51 (1987) 441
- 219: 分子化学工学(II): 分子集団設計および分子配列・積層技術
 山口 兆
 化学工学 51 (1987) 513
- 220: 分子化学工学(III): 分子システム設計および物質設計支援システム
 山口 兆
 化学工学 51 (1987) 603
- 221: アモルファス固体の計算機実験
 能勢修一、米沢富美子
 固体物理 23 (1988) 22
- 222: 結晶構造因子から波動関数の表示へ
 田中清明
 日本結晶学会誌 30 (1988) 119
- 223: 酸化物高温超伝導体の構造と電子状態
 寺倉清之、朴 琦宅、小口多美夫
 固体物理 22 (1987) 761

2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況（昭和63年6月末現在）

| 〈コード〉 | 〈名 前〉 | 〈メンバ数〉 | 〈論文数〉 | 〈論文番号〉 |
|-------|--------------|--------|-------|--|
| AA0 | 諸熊奎治 | (10) | 10 | 155 189 190 191 192 193 194 195 196 197 |
| AA2 | 廣田榮治 | (12) | 18 | 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 |
| AA3 | 高谷秀正 | (3) | 2 | 9 10 |
| AA4 | 岩村秀 | (2) | 0 | |
| AA5 | 磯邊清 | (5) | 2 | 56 216 |
| AA6 | 柏木浩 | (4) | 4 | 33 48 58 59 |
| AB0 | 木村啓作 | (2) | 0 | |
| AB1 | 森健彦 | (4) | 5 | 61 62 63 64 65 |
| AB2 | 小谷野猪之助 | (4) | 0 | |
| AB8 | 正昌宏祐 | (4) | 1 | 16 |
| AC1 | 福井一俊 | (6) | 0 | |
| AC6 | 宇田川康夫 | (4) | 2 | 99 100 |
| AC7 | 花崎一郎 | (5) | 0 | |
| AD3 | 高木芳弘 | (4) | 0 | |
| AD4 | 中村宏樹 | (6) | 8 | 111 112 113 114 115 116 117 118 |
| AD7 | 吉原經太郎 | (4) | 0 | |
| AD8 | 山崎巖 | (4) | 1 | 110 |
| AE6 | 那須奎一郎 | (3) | 7 | 7 199 201 203 204 205 206 |
| AE8 | 大峰巖 | (3) | 2 | 135 159 |
| AF0 | 北川禎三 | (1) | 0 | |
| AF5 | B.J. YOON | (1) | 0 | |
| AF6 | 手老省三 | (1) | 1 | 198 |
| AG1 | 米原博人 | (4) | 0 | |
| AG5 | 佐藤正俊 | (3) | 5 | 88 89 90 91 92 |
| AH0 | 丸山有成 | (4) | 1 | 98 |
| AH3 | 長岡伸一 | (1) | 2 | 51 52 |
| AH6 | 山崎巖 | (4) | 0 | |
| AH9 | 石黒慎一 | (3) | 0 | |
| AI0 | 木田茂夫 | (4) | 2 | 56 57 |
| AI1 | J.M. LEE | (1) | 0 | |
| AI5 | P.N. SKANCKE | (1) | 0 | |
| AI8 | I. ROEGGEN | (1) | 0 | |
| AI9 | S.Q. JIN | (1) | 0 | |
| AJ0 | 西信之 | (3) | 0 | |
| AJ1 | 柳瀬章 | (1) | 0 | |

| 〈コード〉 | 〈名 前〉 | 〈メンバ数〉 | 〈論文数〉 | 〈論文番号〉 |
|-------|--------------|--------|-------|---------------------------------------|
| AJ2 | 中島清彦 | (1) | 0 | |
| AJ3 | S.C. PARK | (1) | 0 | |
| AJ4 | P.G. WOLYNES | (1) | 0 | |
| AJ5 | S.J. ZHENG | (1) | 0 | |
| AJ6 | M.D. NEWTON | (1) | 0 | |
| AJ7 | 茅幸二 | (2) | 0 | |
| BA1 | 佐々木不可止 | (1) | 0 | |
| BA5 | 榑茂好 | (1) | 2 | 49 156 |
| BA6 | 楠勲 | (1) | 1 | 190 |
| BG5 | 山口兆 | (1) | 10 | 7 129 199 200 201 202 217 218 219 220 |
| BH2 | 岩田末廣 | (1) | 0 | |
| BJ8 | 田中秀樹 | (1) | 1 | 159 |
| BM6 | 斎藤稔 | (1) | 1 | 33 |
| BM8 | 林久治 | (4) | 0 | |
| B01 | 田仲二朗 | (3) | 1 | 46 |
| B03 | 菅田宏 | (1) | 0 | |
| B04 | 秦野富世 | (1) | 0 | |
| B07 | 中島慶治 | (1) | 0 | |
| B08 | 青柳睦 | (1) | 0 | |
| B09 | 伊藤澄子 | (1) | 0 | |
| BP0 | 板垣弘昭 | (1) | 0 | |
| BP1 | 鈴木直 | (1) | 0 | |
| BP2 | 山崎隆浩 | (1) | 0 | |
| CA4 | 郷信広 | (8) | 0 | |
| CA8 | 片岡洋右 | (6) | 2 | 8 134 |
| CB0 | 佐々木教祐 | (4) | 0 | |
| CB2 | 梅山秀明 | (9) | 0 | |
| CB4 | 妹尾康喜 | (1) | 0 | |
| CB7 | 笛野高之 | (7) | 9 | 7 129 130 131 199 200 201 202 217 |
| CB8 | 生田茂 | (1) | 6 | 25 26 27 28 29 30 |
| CC0 | G.G. HALL | (10) | 3 | 163 164 165 |
| CC1 | 津田穰 | (3) | 4 | 2 3 4 186 |
| CC2 | 中辻博 | (6) | 8 | 119 120 121 122 123 124 125 126 |
| CC7 | 浅田寿生 | (5) | 0 | |
| CD0 | 中西浩一郎 | (8) | 2 | 143 144 |
| CD1 | 岡田勲 | (7) | 0 | |

| 〈コード〉 | 〈名 前〉 | 〈メンバ数〉 | 〈論文数〉 | 〈論文番号〉 |
|-------|-------|--------|-------|--------------------------------|
| CD2 | 榑茂好 | (2) | 2 | 49 156 |
| CD5 | 西本吉助 | (11) | 0 | |
| CD7 | 小西英之 | (7) | 1 | 151 |
| CE0 | 大野公男 | (17) | 1 | 55 |
| CE1 | 野村興雄 | (1) | 2 | 27 30 |
| CE2 | 酒井章吾 | (1) | 1 | 155 |
| CE5 | 広田文彦 | (1) | 0 | |
| CE6 | 平尾公彦 | (4) | 0 | |
| CE9 | 前田松夫 | (10) | 5 | 19 20 21 22 160 |
| CF2 | 足立裕彦 | (1) | 3 | 152 153 154 |
| CF5 | 石田和弘 | (1) | 0 | |
| CF8 | 佐々木慎一 | (11) | 1 | 136 |
| CG1 | 鈴木哲 | (1) | 0 | |
| CG4 | 柴田周三 | (2) | 0 | |
| CG7 | 馬場正昭 | (5) | 0 | |
| CG9 | 相田美砂子 | (4) | 1 | 44 |
| CH2 | 六田嘉明 | (1) | 1 | 215 |
| CH5 | 尾中証 | (1) | 0 | |
| CH6 | 松本志郎 | (6) | 0 | |
| CH8 | 森永正彦 | (3) | 3 | 152 153 154 |
| CJ1 | 尾形照彦 | (1) | 2 | 39 150 |
| CJ6 | 大沢映二 | (3) | 3 | 106 107 108 |
| CK0 | 櫻井実 | (3) | 3 | 23 24 139 |
| CK1 | 今村詮 | (7) | 8 | 17 167 168 169 170 171 172 173 |
| CK2 | 細矢治夫 | (4) | 1 | 50 |
| CK6 | 佐々木喜男 | (6) | 2 | 157 158 |
| CK9 | 伊藤礼吉 | (4) | 0 | |
| CL4 | 田中文夫 | (1) | 2 | 109 110 |
| CL6 | 寺倉清之 | (4) | 3 | 145 146 223 |
| CL7 | 志田忠正 | (3) | 3 | 35 36 149 |
| CL8 | 山本正夫 | (2) | 0 | |
| CN1 | 竹中章郎 | (2) | 0 | |
| CN3 | 大瀧仁志 | (6) | 0 | |
| CN5 | 山口豪 | (3) | 0 | |
| CN6 | 大里齊 | (1) | 0 | |
| CO1 | 後藤良宣 | (4) | 1 | 43 |

| 〈コード〉 | 〈名 前〉 | 〈メンバ数〉 | 〈論文数〉 | 〈論文番号〉 |
|-------|-------|--------|-------|-----------------------------|
| C05 | 山辺信一 | (1) | 8 | 5 6 11 12 31 32 67 177 |
| C06 | 広田穰 | (2) | 2 | 137 138 |
| C07 | 永瀬茂 | (4) | 7 | 178 179 180 181 182 183 184 |
| CP0 | 平川暁子 | (4) | 6 | 208 209 210 211 212 213 |
| CP5 | 吉川研一 | (1) | 1 | 93 |
| CP7 | 高橋憲助 | (3) | 1 | 94 |
| CP9 | 吉川典彦 | (4) | 0 | |
| CQ1 | 伊藤正時 | (8) | 0 | |
| CQ2 | 岡本宏 | (4) | 0 | |
| CQ3 | 垣谷俊昭 | (3) | 0 | |
| CQ4 | 長谷川勘一 | (2) | 0 | |
| CQ5 | 田中清明 | (2) | 1 | 222 |
| CQ6 | 寺田幸正 | (1) | 0 | |
| CQ8 | 樋口治郎 | (1) | 0 | |
| CR4 | 岩田末廣 | (12) | 5 | 1 60 142 188 207 |
| CR7 | 本多満男 | (1) | 0 | |
| CS1 | 山口克 | (5) | 0 | |
| CS3 | 山邊時雄 | (11) | 3 | 140 141 185 |
| CS5 | 酒井嘉子 | (2) | 2 | 45 187 |
| CS7 | 長島弘幸 | (2) | 0 | |
| CT3 | 山口裕之 | (2) | 0 | |
| CT5 | 影本彰弘 | (5) | 2 | 147 148 |
| CT8 | 三上泰 | (2) | 0 | |
| CU5 | 稲垣都士 | (3) | 2 | 127 128 |
| CU6 | 千原秀昭 | (3) | 0 | |
| CU9 | 後藤正文 | (2) | 0 | |
| CV4 | 植村允勝 | (1) | 0 | |
| CV6 | 塚田捷 | (4) | 1 | 34 |
| CV7 | 甲木伸一 | (3) | 0 | |
| CW0 | 蒲池幹治 | (1) | 0 | |
| CW1 | 海津洋行 | (6) | 0 | |
| CW6 | 松本尚英 | (2) | 0 | |
| CW7 | 小浦延幸 | (2) | 1 | 40 |
| CX2 | 佐々木恵 | (1) | 0 | |
| CY2 | 仲野義晴 | (1) | 0 | |
| CY3 | 福留秀雄 | (4) | 1 | 135 |

| 〈コード〉 | 〈名 前〉 | 〈メンバ数〉 | 〈論文数〉 | 〈論文番号〉 |
|-------|-------|--------|-------|---------------------|
| CY6 | 宇野文二 | (2) | 3 | 95 96 97 |
| CZ0 | 徳江郁雄 | (3) | 1 | 16 |
| CZ2 | 加藤征三 | (3) | 2 | 132 133 |
| CZ4 | 安藤勲 | (3) | 1 | 18 |
| CZ6 | 加藤晋二 | (6) | 0 | |
| CZ8 | 平野恒夫 | (6) | 0 | |
| DA8 | 能勢修一 | (7) | 5 | 102 103 104 105 221 |
| DB0 | 寺阪利孝 | (1) | 0 | |
| DB1 | 山川仁 | (1) | 0 | |
| DB4 | 深沢義正 | (3) | 2 | 174 175 |
| DB7 | 吉藤正明 | (1) | 0 | |
| DB9 | 神沼二真 | (5) | 0 | |
| DC4 | 井上博之 | (1) | 2 | 53 54 |
| DC6 | 村上幸夫 | (3) | 0 | |
| DC7 | 持永純一 | (5) | 0 | |
| DD3 | 輪湖博 | (1) | 0 | |
| DD6 | 喜多雅一 | (3) | 0 | |
| DD8 | 湊敏 | (1) | 0 | |
| DE2 | 阿知波一雄 | (5) | 1 | 162 |
| DE3 | 正村真佐雄 | (1) | 1 | 86 |
| DE5 | 上村洸 | (6) | 0 | |
| DE6 | 篠田裕之 | (1) | 0 | |
| DE7 | 山根隆 | (4) | 0 | |
| DE9 | 竹ヶ原克彦 | (3) | 0 | |
| DF1 | 高田慧 | (3) | 1 | 214 |
| DF2 | 山本陽介 | (1) | 0 | |
| DF6 | 田隅三生 | (4) | 0 | |
| DF8 | 市川恒樹 | (4) | 1 | 161 |
| DG0 | 鈴木直 | (3) | 0 | |
| DG1 | 矢永誠人 | (2) | 0 | |
| DG2 | 阿部康夫 | (2) | 1 | 5 |
| DG3 | 高木隆三 | (3) | 0 | |
| DG6 | 中村春木 | (1) | 0 | |
| DG7 | 佐佐木行美 | (1) | 0 | |
| DG9 | 並木章 | (2) | 0 | |
| DH0 | 沢木泰彦 | (2) | 0 | |

| 〈コード〉 | 〈名 前〉 | 〈メンバ数〉 | 〈論文数〉 | 〈論文番号〉 |
|-------|-----------|--------|-------|------------|
| DH2 | 中澄博行 | (3) | 2 | 37 38 |
| DH3 | 大野稔彦 | (1) | 0 | |
| DH6 | 澤田清 | (2) | 0 | |
| DH9 | 太田幸則 | (2) | 2 | 41 42 |
| DI0 | 塩谷優 | (2) | 0 | |
| DI7 | G. CIOCCA | (1) | 1 | 176 |
| DI8 | 円谷和雄 | (4) | 1 | 66 |
| DI9 | 加藤重樹 | (2) | 3 | 93 166 189 |
| DJ0 | 中山隆史 | (3) | 0 | |
| DJ1 | 難波徳郎 | (1) | 0 | |
| DJ2 | 里子允敏 | (2) | 0 | |
| DJ3 | 角本輝充 | (1) | 2 | 167 168 |
| DJ4 | 斉藤泰和 | (2) | 0 | |
| DJ5 | 田浦俊明 | (1) | 0 | |
| DJ6 | 柴原隆志 | (4) | 0 | |
| DJ7 | 石田俊正 | (1) | 0 | |
| DJ8 | 御厨正博 | (1) | 2 | 56 57 |
| DJ9 | 中沢浩 | (4) | 0 | |
| DK0 | 浅井美博 | (1) | 0 | |
| DK1 | 高塚和夫 | (1) | 0 | |
| DK2 | 手木芳男 | (3) | 1 | 101 |
| DK3 | 和田靖 | (11) | 0 | |
| DK4 | 高橋博彰 | (2) | 1 | 47 |
| DK5 | 渡邊義孝 | (1) | 0 | |
| DK6 | 河合潤 | (1) | 3 | 13 14 15 |
| KA4 | 品川泰子 | (3) | 0 | |
| KA7 | 寺田弘 | (1) | 1 | 93 |
| QA4 | 石井直宏 | (3) | 0 | |
| QA5 | 竹内康博 | (1) | 0 | |
| QA6 | 関村利朗 | (5) | 0 | |

編集後記

本レポートもNo.9を数えて、分子研電子計算機センターも10周年を迎えんとしている。柏木助教授も本文中に記しているようにこの十年間は大きな事件もなく、計算機もユーザもきわめて順調に発展してきたといえると思う。分子研センターが発足した当時はバッチ処理からTSS処理へと時代は動こうとしていた。そして10年、時代はその中で発展し、いま分散処理が脚光を浴びてきている。これから先さらに10年、分子研センターはどのように進むべきであろうか。

話は替わって4月よりワークステーション(WS)としてIRIS-4D/70GTを使ってUNIX下でグラフィックプログラムKORINを開発し始めている。この計算機にはX-WINDOW, NeWS, Post Scriptなどが組み込まれていてグラフィックライブラリ(GL)とのFORTRAN, Cでのユーザインタフェースがサポートされている。しかし、この計算機の最大の特徴はその強力なグラフィックエンジンにある。ピクセル画像の処理能力もさることながら3次元のオブジェクト処理能力がすばらしい。リアルタイムでの画像、動画の操作が夢でなくなってきている。IRISのようなWSを使ってよいプログラムをつくるためには従来のプログラミングとは発想の転換を必要とするようである。すなわちWSで高度の会話性、リアルタイム性を追求するためにCPUを常に占有してしまうプログラムを書かねばならない。このため使用者からみてアイドル状態の時でもプログラムは常に一定のループを繰り返しており、CPUを労費している状態が続いている。従ってマルチタスク、マルチジョブで動ける環境ではあるがグラフィックウィンドウの数が多くなると極端に効率が悪くなる。ある意味では従来ではCPUをムダ使いする悪いプログラムというのがWSではよいプログラムである。ここら辺が旧来の大型計算機で頭が固くなってしまった人には抵抗がある。

最近ではスーパーグラフィックワークステーション(SGWS)などが続々と市場に現われている。これらはIRISの機能にベクトルプロセッサを付加したものと考えれば大体よい。これらも高度の会話性、グラフィック機能を使うためにはやはりシングルユーザ用と考えるといけないだろう。

IRISにも類似品が多数出てきているが、こうしたハードウェアのコンセプトやPost Script, NeWS, Ethernetなどのアイデアの創造はすべて米国からのものである。このあたりに、計算機では日本は米国に追いつき追い越そうとしているという人もいるが、やはりまだほんとうに後進国だと思う。

(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

1988年8月発行

№9（1987年4月～1988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)