

## II 部

# 目 次

1. 平成元年度研究課題および利用報告書 .....	1
1. 1 平成元年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（実績4000点未満） .....	2
1. 2 平成元年度利用報告書（実績4000点以上） .....	13
2. ユーザ発表論文 .....	243
2. 1 ユーザ論文一覧	
2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況 .....	267

## 1. 平成元年度研究課題および利用報告書

平成元年度の研究課題のうち、利用実績が4,000点（CPU10時間）未満のプロジェクトに関しては1.1項に研究課題名の一覧として記載した。また利用実績が4,000点（10時間）以上のプロジェクトに関しては提出された利用報告書の全文を1.2項に掲載した。

<略号の説明>

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

### 2. プロジェクトコードの第1字目

分子科学関係	所内	A
	課題・協力研究	B
	施設利用	C～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 平成元年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（利用点数実績4,000点未満）

（平成2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)
<分子化学>				
協力研究・前期				
BD0	衝突によるエネルギー移動とM <sub>J</sub> 依存性	神戸大・理・化学	加藤 肇 (1)	3712/4800 ○
BQ7	有機分子性結晶の結晶構造の予測手法の開発	東大・工・合成化学	平野 恒夫 (1)	0/6400 ○
BQ8	線型3原子分子モデルを用いた電子的二重励起状態にある原子の衝突ダイナミックス	電通大・情報処 理センター	小山 直人 (1)	215/6000 ○
BQ9	多電子励起状態の分子モデルによる数値計算	電通大・電子物 性工学	渡辺 信一 (1)	167/3600 ○
BR0	有機金属と金属酸化物および硫化物によるクラスターの合成と性質	鳴門教育大・学 校教育・自然系	馬越 啓介 (1)	66/800 ○
BR1	電荷移動錯体及びイオンラジカル塩の結晶中における分子間相互作用の研究	東北大・理・化学	宮仕 勉 (1)	118/400 ○
BR2	大環状ポリアミンルテニウム錯体の合成と電子移動反応のプロープとしての特性に関する研究	広島大・医・総 合薬学	高橋 利和 (1)	0/400 ○
協力研究・後期				
BD0	衝突によるエネルギー移動とM <sub>J</sub> 依存性	神戸大・理・化学	加藤 肇 (1)	3259/4000 ○
BO2	超電導体の探索とその評価	国際超電導工学 研究所	森 初果 (1)	292/800 ○

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)
BQ7	有機分子性結晶の結晶構造の予測手法の開発	東大・工・合成 化学	平野恒夫 (1)	1/2400 ○
BR0	有機金属とカルボン酸によるクラスターの合成と性質	鳴門教育大・学 校教育・自然系	馬越啓介 (1)	219/800 ○
BR2	大環状ポリアミンルテニウム錯体の合成と電子移動反応のプロープとしての特性に関する研究	広島大・医・総 合薬学	高橋利和 (1)	0/400 ○
BR5	アンチモンとタングステンから成る水溶性酸化物の構造と性質	東大・理・化学	市田光 (1)	0/3200 ○
BR6	電荷移動錯体及びイオンラジカル塩の結晶中における分子間相互作用の研究	東北大・理・化 学	鈴木孝紀 (1)	144/2400 ○
BR7	配位多面体集合体の構造化学	東大・教養・化 学	岩本振武 (1)	16/800 ○
施設利用 (B)				
CA8	固体メタンおよび水の物性の研究	京大・理・化学	片岡洋右 (5)	261/60000 ○
CG5	運動方程式法の分子集合体への応用	信州大・繊維・ 素材開発化学	渋谷泰一 (3)	2224/11600 ○
CK0	ホスト-ゲスト包接現象の理論的研究	東工大・工・生 体分子工学	櫻井実 (4)	2850/7600 ○
CK9	MC-SCF法を用いたいくつかの分子に対する理論的考察	早大・理工・化 学	伊藤礼吉 (6)	3807/6800 ○
CO3	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)	52/10000 ○
CO6	分子力場及びab initio 計算による有機化合物の立体配座の研究	横国大・工・物 質工学	広田穰 (2)	116/5200 ○



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)
CP0	二酸化塩素のポテンシャル曲面の研究	東大・薬・製薬 化学	浜田 嘉昭 (1)	2/11600 ○
CT5	水溶性高分子, 生体高分子およびそのモデル分子の相互作用に関する分子軌道法および分子力場法による研究	阪工大・工・一 般教育	影本 彰弘 (9)	2645/3600 ×
CV4	分子の赤外強度のab initio 計算	東京工芸大・工 工業化学	植村 允勝 (1)	23/6800 ○
CV6	表面・界面・クラスターの電子構造とダイナミクス	東大・理・物理 学	塚田 捷 (5)	3192/47200 ○
CW7	溶融炭酸塩型燃料電池の電解液に関する研究—溶液構造と動的性質—	東理大・理工・ 工業化学	小浦 延幸 (2)	3723/5200 ○
CZ8	ab initio 分子軌道法による未知星間分子の予測	東大・工・合成 化学	平野 恒夫 (3)	95/4000 ○
DD6	カルコゲン, ホスフィンが配位した金属錯体の構造と性質	名大・理・化学	喜多 雅一 (6)	3639/5200 ○
DG1	メスバウアー分光法とMO法によるアンチモン化合物の電子状態の研究	都立大・理・化 学	矢永 誠人 (2)	3157/5600 ○
DJ1	新しい非晶質材料の構造に関する研究	東大・生産技術 研究所	安井 至 (3)	2466/17600 ○
DJ3	マイクロ波分光法による分子構造の研究	広島大・理・化 学	角本 輝充 (1)	1195/4000 ×
DM2	BDシミュレーション法による生体系の動力学	北里大・衛生・ 化学	小林 宏 (4)	0/3200 ×
DM5	酵素, 補酵素および生体関連化合物の構造, 電子状態, 生体活性機能に関する分子軌道法研究	熊本大・工・応 用化学	大久保 捷敏 (3)	2707/4000 ○
DM7	分子及び分子集合体の電子構造と電子的性質	広島大・理・物 性学	関 一彦 (3)	0/7200 ○

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)
DN 1	蛋白質分子の静的・動的構造	名大・理・生物 学	野口俊之 (1)	0/31600 ○
DN 2	薬物設計のための分子の静的動的挙動と反 応性の解析	東大・薬・製薬 化学	板井昭子 (4)	2110/18400 ○
施設利用 (A)				
CA 7	遷移金属錯体の単結晶 X線回折の解析	岐阜大・工・応 用化学	川村 尚 (2)	1254/3200 ○
CE 5	生体分子の構造と機能の理論的研究	静大・教育・化 学	広田文彦 (1)	0/3200 ○
CE 9	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	日比貞雄 (7)	894/3200 ○
CF 2	金属化合物の電子状態	兵庫教育大・学 校教育	足立裕彦 (1)	3201/3200 ○
CF 5	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)	0/3200 ○
CF 8	有機化合物の自動構造解析	豊橋技科大	佐々木 慎一 (11)	2217/2800 ○
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 ○
CH 5	金属-金属結合の研究	名工大・工・化 学	尾中 証 (1)	346/800 ○
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 (5)	1445/3200 ○
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)	3190/3200 ○
CK 6	分子集合体の理論的研究	阪大・薬・製薬 化学	高木達也 (4)	2904/3200 ○

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)
CL4	蛍光解析による蛋白質構造の研究	三重県立看護短 大	田中文夫 (1)	2846/3200 ○
CN1	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 (4)	0/3200 ×
CN6	無機材料の結晶解析	名工大・工・材 料工学	大里 齊 (1)	8/2400 ×
CO1	ピリジン, ピリミジン誘導体の活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討	福岡大・薬・製 薬化学	後藤良宣 (4)	3186/3200 ○
CP5	生体機能に関する分子論的研究	名大・教養・化 学	吉川研一 (3)	0/3200 ○
CP7	磁気吸収スペクトル解析	名工大・工・応 用化学	高橋憲助 (2)	399/3200 ○
CQ4	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 (3)	375/3200 ○
CQ6	分子軌道法による有機化合物の立体配座解析	名城大・薬・製 薬学	寺田幸正 (1)	3992/4000 ○
CR7	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)	610/2000 ○
CS5	モデルポテンシャルを用いた分子計算	九大・教養・物 理学	酒井嘉子 (2)	2861/3200 ○
CT8	スペクトル線形状の回帰連分数法による研究	東北大・理・化 学第二	三上 泰 (2)	22/3200 ○
CV5	分子内水素結合を有する化合物の分子軌道法による研究	弘前大・理・化 学	片桐茂良 (2)	40/800 ○
CY6	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)	2293/3200 ○
CY7	高分解能赤外・遠赤外スペクトルの解析	城西大・理・化 学	中川邦明 (1)	469/3200 ○

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)
CZ0	光分解によって生成するラジカルのMO計算による研究	新潟大・理・化学	徳江郁雄 (2)	198/3200 ○
CW0	重合反応の反応規制や立体規制に関する研究	阪大・理・高分子学	蒲池幹治 (1)	2695/2800 ○
DB2	ジアリールエチレン類のエチレン結合の長さについて	東大・教養・化学	小川桂一郎 (1)	11/2400 ×
DB6	円二色性法とX線法による有機化合物の絶対構造決定	東北大・非水溶液化学研究所	原田宣之 (1)	6/400 ○
DB9	生体高分子と異物分子の分子間相互作用モデルの研究	国立衛生試験所 化学情報部	神沼二真 (2)	2633/3200 ○
DF5	マスマスペクトロメトリーによる遷移金属錯体の開裂機構の研究	福井大・教育・化学	伊佐公男 (1)	2048/3200 ○
DG7	ヘテロおよびイソポリ酸塩の結晶構造	東大・理・化学	市田光 (3)	1975/3200 ○
DH0	反応性中間体のMO計算	名大・工・応用化学	沢木泰彦 (3)	3179/3200 ○
DH3	多原子系と電磁界共鳴相互作用における量子カオス	久留米工業大・工・電子情報	大野稔彦 (1)	673/3200 ○
DI0	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 (4)	355/3200 ○
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	Giuseppe Ciocca (1)	0/3200 ×
DJ5	金属錯体の分子軌道計算	愛知県立大	田浦俊明 (1)	0/3200 ○
DJ7	流体中における分子の動力学	静大・教養・化学	石田俊正 (1)	3080/3200 ○
DJ8	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)	283/3200 ○

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)
DK 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(強い電子相関 の存在する系での超伝導機構)	通産省・工業技 術院・電総研・(1) 電子基礎部	浅井美博	2/3200 ○
DK 2	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)	3181/3200 ○
DK 8	強誘電体の分子構造に関する理論計算	早稲田高等学校	齋藤俊和 (1)	1054/3200 ○
DL 0	金属蛋白質の電子移動反応の機構	名城大・理工・ 一般教養	高倍昭洋 (1)	0/3200 ○
DL 3	MO法による有機化合物の物性, 反応性の 解明およびX線解析法による有機分子構造 の検討	三重大・工・工 業化学	村田滋 (1)	31/1600 ○
DL 4	低エネルギー原子衝突における原子的特性	岡山理科大・理 応用物理学	中川幸子 (1)	189/3200 ○
DL 8	接触分析法において触媒として作用する金 属錯体の構造化学的熱力学的研究	筑波大・化学系	小堤和彦 (3)	1371/1600 ○
DL 9	生体の反応機構の解析	国立がんセンタ ー研究所	五百城義和 (1)	0/3200 ○
DM 3	極性液体の理論的研究—RAM理論による polar hard dumb-bell fluids の分布関数 の計算—	名大・工・化学 工学	野村浩康 (2)	3185/3200 ○
DN 7	制癌剤を目指した新規ヘテロ縮合環の合成 研究	熊本大・薬・薬 品資源学	大川原正 (4)	0/3200 ○
DN 8	三電子原子系の状態の微細・超微細構造	明星大・理工・ 電気工学	土方克法 (1)	1402/3200 ×
DN 9	半導体界面における化学反応の理論的研究	東大・教養・物 理学	浅野攝郎 (2)	2409/3200 ○

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)
DO0	有機金属化学気相成長に於ける反応機構の理論的解析	佐賀大・理工・電子工学	小川博司 (4)	46/3200 ○
DO1	ヘテロエピタキシャル成長初期過程の理論的研究	豊橋技科大・三工学系	第吉田明 (3)	10/3200 ○
DO2	立体選択的エステル加水分解触媒の分子設計	山口女子大・家政	伊原靖二 (2)	20/3200 ○
DO3	フッ化物のFK $\alpha$ サテライトスペクトルの強度解析	早大・理工・材料工学	宇田応之 (4)	3734/6400 ○
DO4	シリケート面の構造と電子状態の研究	東大・教養・化学	山岸皓彦 (4)	695/3200 ○
DO5	$^{31}\text{P}$ 2次元CPMAS NMRスペクトルのline shapeの計算	都立大・理・化学	久保厚 (1)	2287/7200 ○
DO6	粉末試料による結晶内電子密度分布の観測	名大・工・応用物理学	坂田誠 (6)	111/3200 ○
DO7	ペルオキシダーゼ反応における電子移動機構	千葉大・薬・総合薬品科学	細谷東一郎 (2)	3171/3200 ○
DO9	酸素原子反応の量子化学的検討	東大・工・総合試験所	幸田清一郎 (2)	3971/7200 ○
DP0	一酸化炭素分子の電子励起状態の構造研究	東工大・資源化学研究所	関根重幸 (3)	3148/3200 ○
DP1	半導体表面構造およびその清浄化に関する研究	早大・理工・電子通信学	星野忠次 (1)	2072/3200 ○
DP3	炭化ケイ素半導体の不純物の電子状態	京大・化学研・核放射線研究	中松博英 (1)	42/3200 ○
DP4	分子動力学シミュレーションによる分子集合体の動的構造の研究	京大・化学研・生理機能設計	大島玄久 (1)	22/3200 ○

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)
DP5	C <sub>4</sub> 対称性をもった環状イコサペプタイド の分子力場計算；金属サルファイドクラス ターを有効に安定化しうるアミノ酸シーケ ンスの抽出	東理大・理・化 学	山 村 剛 士 (3)	2500/3200 ○
DP7	希ガスクラスタライオンの電子状態に関す る計算	東大・理・化学	池 上 努 (1)	1482/3200 ○
DP8	界面の方法によるスピン系の相転移	東工大・理・物 理学	小 野 昱 郎 (5)	3280/3200 ○
DP9	遷移金属錯体の構造および反応機構に関す る研究	京大・工・工業 化学	高 谷 秀 正 (3)	113/3200 ○
所 内				
AB0	低温温度計の目盛付け	機器センター	木 村 啓 作 (2)	33/400 ○
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)	1221/3600 ○
AB2	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	分子集団	古谷野 猪之助 (3)	382/3600 ○
AB7	励起状態の光電子スペクトルにおける振動 構造の理論的解析	分子集団	木 村 克 美 (4)	0/3600 ○
AC1	UVSOR用分光器の波長較正 IV	極端紫外光実験 施設	福 井 一 俊 (7)	766/3200 ○
AC6	EXAFSによる触媒構造の研究	分子構造	宇田川 康 夫 (5)	1696/3600 ○
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)	9/7200 ○
AD7	有機結晶及び半導体表面での電子移動反応 の研究	電子構造	吉 原 經 太 郎 (5)	3559/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
AD 8	分子集合体の光化学反応初期過程の研究	機器センター	富宅 喜代一 (2)	3446/7200 ○
AF 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)	53/400 ○
AG 1	貯蔵リング内におけるビーム運動の解析及 び新光源シミュレーション	極端紫外光実験 施設	米原 博人 (3)	0/1200 ○
AG 5	ブロンズ系化合物における新型超伝導探究	分子集団	佐藤 正俊 (5)	1183/6800 ×
AJ 0	分子クラスターの電子状態の研究	電子構造	西 信之 (3)	0/10800 ○
AJ 2	錯体の反応と構造の解析	錯体化学実験施 設	中島 清彦 (2)	3490/3600 ○
AK 7	導電性有機物質の構造と物性の研究	分子集団	薬師 久彌 (4)	1933/4000 ○
AK 8	古典トラジェクトリー法による化学反応の 動力学計算	理 論	Ying Xie (1)	2943/6400 ○
AL 1	大環状ポリアミン金属錯体の構造化学	錯体化学実験施 設	木村 栄一 (3)	48/2000 ○
AL 4	高スピン有機分子および有機強磁性ポリマ ーのスピン整列機構	電子構造	伊藤 公一 (1)	3615/3600 ○
AL 6	脱離分子に関する分子運動論的諸性質の研 究	分子集団	大野 佑一 (3)	904/3600 ○
AM 1	分子磁性体の構造と電子状態	極低温センター	阿波賀 邦夫 (2)	545/1200 ○
AM 4	多電子格子系の物性	理 論	篠塚 雄三 (1)	15/2000 ○
AM 5	気相炭素陽イオンの安定性	関連領域	都野 雄甫 (3)	532/3600 ○



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

AM9	ランタニド化合物の電子構造	理論	Zhen-Xiang Li	2041/3600 (1) ○
-----	---------------	----	---------------	--------------------

AN0	量子欠損理論の新しい展開と応用	理論	F. H. Mies	489/10800 (1) ○
-----	-----------------	----	------------	--------------------

<生理学>

施設利用(A)

KA4	生理的活性物質の電子状態	京大・医・医学	品川 泰子	2741/2800 (1) ○
-----	--------------	---------	-------	--------------------

KA7	生理活性物質の動的構造と活性の相関	徳島大・薬・生 物薬品化学	寺田 弘	26/1600 (3) ○
-----	-------------------	------------------	------	------------------

KA8	界面近傍における水分子の動態	岐阜大・医・生 理学	桑田 一夫	504/3200 (2) ○
-----	----------------	---------------	-------	-------------------

<基礎生物学>

施設利用(A)

QA7	INDO-CI法によるフィコシアニン発 色団の光学的性質の解析	関東学院大・工 基礎科目	杉本 徹	956/3200 (2) ○
-----	------------------------------------	-----------------	------	-------------------

所内

OA6	カイコのHomeotic gene産物の機能の解析	発生生物学	上野 孝治	27/2000 (3) ○
-----	---------------------------	-------	-------	------------------

1. 2 平成元年度利用報告書（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）

合成電導性物質の電子構造の研究	田 仲 二 朗・他	17
電子密度解析による原子の酸化状態の研究	細 矢 治 夫・他	18
徐冷モンテ・カルロ法によるタンパク質の構造予測	岡 本 祐 幸・他	19
化学反応のab initio 計算による研究	長 岡 伸 一	20
金属錯体の構造化学	磯 邊 清・他	21
様々な状態での分子集合体の物理及び化学的性質	丸 山 有 成・他	22
サリチルアルデヒドのプロトン移動のab initio 計算	長 岡 伸 一	23
新共役電子系の設計と新物質の構築	中 筋 一 弘・他	24
多重励起状態にある原子のダイナミックス	松 澤 通 生	25

（利用許可点数8,000 点以上）

金属酸化物のCASSCF CI計算	山 口 兆	27
光分解反応のポテンシャル曲面の理論計算	藪 下 聡	29
水のエネルギー揺らぎに関する理論的研究	田 中 秀 樹	31
分子振動の旋光強度の理論計算	菅 田 宏	33
ルテニウム錯体触媒によるメタノール液相脱水素反応ab Initio法による研究	板 垣 弘 昭	35
Vaska型ロジウム錯体の光触媒作用による飽和炭化水素の脱水素反応 —溶存COの役割—	板 垣 弘 昭	37
trans-MoL <sub>2</sub> Me <sub>8</sub> [16]aneS <sub>4</sub> (L=CO <sub>2</sub> , PhNCO)のヘテロクムレン配位に及ぼす立体電子効果	安 達 知 浩	39
芳香族化合物の求電子的アルキル化反応の機構に関する理論的研究	中 村 建 介	41
大環状アミンで修飾した粘土電極の研究	山 岸 皓 彦	43
蛋白質立体構造の変化と運動	郷 信 広・他	45

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 .....	梅山 秀明・他	47
素反応過程の経路と動力学機構の研究 .....	笛野 高之・他	49
イオンの溶媒和過程の理論計算 .....	生田 茂	51
分子軌道法による化学相互作用系の理論計算 .....	藤本 博・他	53
光化学反応機構に関する量子化学的研究 .....	津田 穰・他	55
励起分子と触媒系の電子状態と化学反応 .....	中辻 博・他	57
表面および不純物系の電子状態 .....	浅田 寿生・他	61
非電解質水溶液の計算機シミュレーション .....	中西 浩一郎・他	63
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 .....	岡田 勲・他	67
非ウェルナー型遷移金属錯体の構造・電子状態・触媒活性に関するab initio MO研究 .....	榊 茂好	69
分子の電子状態に関する理論的研究 .....	西本 吉助・他	73
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	75
分子のSCF-CI計算 .....	大野 公男・他	77
反応を想定した不安定化学結合の研究 .....	野村 興雄	81
典型金属による触媒反応機構の理論的研究 .....	酒井 章吾	83
分子の電子状態と化学反応に関する研究 .....	平尾 公彦・他	85
固体中のミュオンの運動に関する理論と計算機実験 .....	北原 和夫・他	89
遷移金属化合物および合金の電子構造 .....	森 永正彦・他	91
気相・液相・固相における分子の電子状態の研究 .....	今村 詮・他	95
固体表面と遷移金属の電子状態 .....	寺倉 清之・他	99
有機化合物のラジカルイオンの電子状態に関する研究 .....	志田 忠正・他	101
有機ラジカルの電子状態のMO計算 .....	山本 正夫・他	103
マイクロクラスターおよび半導体表面の構造と電子状態 .....	山口 豪・他	105
環状アゾ化合物の分解経路の研究 .....	山辺 信一	107
高周期典型元素の特性を利用した分子設計と反応制御の理論的研究 .....	永瀬 茂・他	109
すす生成の化学反応機構 .....	吉川 典彦・他	111
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	113
電子移動反応の研究 .....	垣谷 俊昭・他	115
分子の励起状態に関する理論的研究 .....	岩田 末廣・他	117

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	小林久芳・他	121
化学反応の動的過程に関する理論的研究	山邊時雄・他	123
結合間の電子非局在化機構と分子および反応の設計	稲垣都士・他	125
フルポテンシャル-LAPW法による金属表面の電子構造の研究	吉森昭夫・他	127
高分子鎖の電子構造とNMR化学シフト	安藤勲・他	129
分子の構造と反応性に関する理論的研究	堀憲次・他	131
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	133
ロジウム錯体による触媒反応の反応機構に関する研究	山川仁・他	135
中・大員環状化合物の立体配座	深澤義正・他	137
ガラス構造の計算機シミュレーション	井上博之	139
非電解質溶液の分子論的研究	村上幸夫・他	141
化学反応の径路に関する理論的研究	湊敏	143
有機合成反応の分子軌道論的研究	阿知波一雄・他	145
薬物の構造	正村眞佐雄	147
バンド理論による化合物の電子構造	竹ヶ原克彦・他	149
有機化合物の回転異性化と分子振動	田隅三生・他	151
常磁性分子の電子状態と化学反応に関する量子化学的研究	田地川浩人・他	153
L-アスコルビン酸とヒドロキシルラジカルの反応機構	阿部康夫・他	155
固体及び固体表面の電子状態	柳瀬章・他	157
分子動力学法による過冷却液体の構造変化	円谷和雄・他	159
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	161
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	165
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	167
共鳴ラマン分光法及び分子軌道計算による短寿命分子種の構造の研究	高橋博彰・他	169
秩序性分子集合体の表面構造特性の研究	山崎巖・他	171
テルリドおよびスタナンと炭素求核剤との反応に関するab-initio計算	神戸宣明・他	173
生体分子の量子化学的・情報化学的研究	柏木浩・他	175
液体の微視的動態解析	伊藤澄子	177
金属ハロゲン化物のガラス化に関する分子シミュレーション	衣川健一・他	179

二色性ノイズにより誘起される化学反応	森田昭雄・他	181
表面吸着原子・分子によるポジトロニウム分光の計算プログラム開発	石井晃・他	183
マンツル鉍物の超高压高温下における構造及び物性の計算機シミュレーション	松井正典	185
不安定化学種の理論的研究	加藤博史・他	187
生物における形態形成の研究	関村利朗・他	189
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	191
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	195
量子化学計算のためのプログラム開発と応用	北浦和夫・他	197
分子の動的諸過程の理論的研究	中村宏樹・他	199
金属の相転移に関する理論的研究	那須奎一郎・他	203
溶液内化学反応の理論	大峰巖・他	205
水の構造の理論的研究	Byoung Jip yoon	209
可視・紫外・真空紫外レーザー多光子励起による原子分子の高励起状態の研究	森田紀夫・他	211
金属錯体の結晶構造と分子動力学的研究	池田龍一・他	213
二原子分子の超励起状態の理論的研究	S. N. Rai	215
シンクロトロン放射を用いた酸-水系の研究	E. Nagy	217
有機金属化合物の反応に関する理論的研究	古賀伸明	219
有機銅試薬の求核付加反応の理論的研究	Andrea Dorigo	221
超原子価構造と反応に関与する典型元素化合物の理論研究	Simon Mathieu	223
C-H結合活性化に関する理論的研究	Feliu Maseras	225
新規複素環化合物の合成と物性の解明	山下敬郎・他	227
遷移金属錯体の反応機構に関する理論的研究	Yanbo Ding	229
有機合成反応開発における分子軌道計算の利用	中村栄一	233
電解質溶液の分子力学シミュレーションとX線による構造解析	大瀧仁志・他	235
三原子分子のポテンシャル関数と振動回転スペクトルのCASSCF-CI計算	Pavel Rosmus	237
多次元半古典力学の理論研究	R. Ramaswamy	239
O <sub>3</sub> 光解離のポテンシャル面とダイナミックスの理論的研究	Claude Leforestier	241

分	CBI 施
実	4,881
許	6,400

○ 田仲二郎 田仲智津子 (名古屋大学理学部)

1. 研究目的・ 合成電気伝導性物質の電気伝導機構の解明のために、その電子構造を研究する方向で、銅酸化物超伝導体と、ドーピングしたポリエンの電子構造を、分子軌道計算で研究した。

2. 計算方法 銅酸化物超伝導体の電子エネルギー構造は、光電子、X線吸収スペクトルの実験結果からフェルミ面はO 2 p軌道のみから成っていることが示されている。この系は電子相関が強いいため、通常のパンド計算では上述の事実を説明できていない。我々は、Cu 3 d軌道の対称性、O 2 p軌道との結合性を考え、CuO<sub>2</sub>面を、CuO<sub>4</sub><sup>6-</sup>イオンとCu<sup>2+</sup>イオンから成る格子と見做し、CuO<sub>4</sub><sup>6-</sup>クラスターの、軌道計算を行った。CuO<sub>4</sub><sup>6-</sup>イオンの構造は、X線結晶構造の結果を用いた。CuO<sub>4</sub><sup>6-</sup>に近接する4個のCu<sup>2+</sup>イオンの位置に4個のBe<sup>2+</sup>イオンを配置し、(CuO<sub>4</sub>Be<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>イオンについて ab-initio UHF SCF MO計算をGAUSSIAN82プログラムを用いて行った。基底関数は、藤永ら2)による、ガウス型関数Cu(2D)(5333/53/5), O(3p)(43/4), Be<sup>2+</sup>(1S)(3)である。またドーピングしたポリエンについては、Naが配位した系をモデルにして、3-21G基底関数を用いてGAUSSIAN 82により UHF SCF MO計算を行った。

3. 研究成果 CuO<sub>4</sub><sup>6-</sup>イオンの軌道エネルギーとMOを図1に示す。図中の測定値は、高橋ら2)による、光電子スペクトルから得られた値である。図1のα HOMOはCu 3 dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>とO 2 pσから成るが、隣接するCuの3 dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>のα軌道が空いているために、同形のβ軌道と同じ位置まで安定化する。このため、HOMOは、面内のO 2 pπ軌道より成ることが説明される。次に、このMO間の相互作用を、tight binding 近似により計算した。(分子研 神谷幸司が担当) この際、近接原子間の相互作用エネルギーには、経験的値を導入した。この結果、高橋ら1)による光電子スペクトルをよく説明出来た。ポリエンについては、いわゆるポーラロン構造のMOの形を明らかに出来た。

4. 発表・出版

- 田仲, 神谷, 田仲, Phisica C 161(1989)451-458.
- 神谷, 田仲, 田仲, 分子構造総合討論会, 1989 札幌
- 田仲, 分子構造総合討論会, 1989 札幌

- 1) T. Takahashi et. al., Nature 334(1988)881.
- 2) S. Huzinaga, ed. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations(Elsevier, Amsterdam 1984)

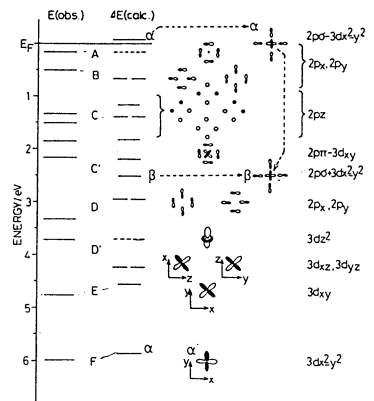


Fig. 2. Calculated and observed orbital energies of CuO<sub>4</sub><sup>6-</sup>. The roman capitals are nomenclature of levels according to Takahashi et al. [7]. The calculated levels marked by greek letters are singly occupied and others are doubly filled. The orbital shapes are illustrated on the right side.

## 電子密度解析による原子の酸化状態の研究

分	CK2施
実	5,216
許	6,400

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

○細矢治夫、鷹野景子（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、精密な電子波動関数を用いた厳密計算で行うのが本研究の目的である。

これまで我々は、解析的な電子数解析により、球平均差電子密度、 $\Delta\rho_0(R)$ 、と酸化数との比例関係を見だし、種々の典型元素について検討を行った結果、H, C, N, O, F, Si, P, S, Cl原子の酸化状態についての系統的な知見を得た。特に有機化合物、無機化合物の両者にわたって同一の尺度で酸化状態の解釈ができたことの意義は大きい。

現在は、ベンゼンを基本骨格とする縮合多環芳香族化合物について、酸化状態だけでなく芳香族性についての知見も得ることを目的として解析を進めている。

### 2. 研究方法・計算方法

SCF計算及び電子数解析の計算は、SCMOLYX（慶大、岩田研）を一部改良して行った。基底関数として、STO-6G及びMIDI-4を用いた。ベンゼンとその原子価異性体及び縮合多環芳香族化合物21種（ $C_6H_6 \sim C_{24}H_{12}$ ）について計算を行った。球平均差電子密度  $\Delta\rho_0(R)$ を求め、また差電子密度分布図を描いて方向依存性を検討した。

### 3. 研究成果

まず、SZ（STO-6G）の結果について述べる。H原子のまわりの $\Delta\rho_0(R)$ 曲線は全て、飽和化合物中のCH結合のHと非常によく一致している。芳香族化合物中のC原子については、ベンゼンのものとよく類似している。特にポリアセンの系列（ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン）については、非常に一致がよい。kinkをもつ、フェナントレン、クリセン、ピセンの系列では、系が大きくなるほど非等価な原子が増えるが、 $\Delta\rho_0(R)$ 値のばらつきも大きくなる。 $\Delta\rho_0(R)$ 値とMulliken net chargeとの相関を見ると、H原子については比例関係がみられた。C原子についてMulliken net chargeに着目すると、H原子に隣接するC原子と、C原子とのみ結合しているC原子と二つのグループに大別されるが、CH基としてまとめると差がなくなる。このことは、これら芳香族化合物中のC-C間の分極が小さいことに対応すると考えられる。

DZ（MIDI-4）では、C原子について飽和化合物と不飽和化合物とでピーク位置の異なる $\Delta\rho_0(R)$ 曲線が得られた。これは、SZの結果とは異なる点である。DZレベルでの計算は現在進行中であるが、飽和化合物の時とは異なり、SZレベルの結果と必ずしも平行ではない。さらなる微細構造が出て来る可能性も示唆されるが、鎖状炭化水素と比較するとベンゼンのC原子の酸化数は、 $-1/2$ 程度と見積られることがわかった。

### 4. 発表・出版実績または予定

細矢、鷹野 PACIFICHEM'89, 1989年12月 ホノルル

鷹野、吉村、岡本、細矢 J. Phys. Chem., 94, 2820 (1990).

鷹野、出穂、細矢 J. Phys. Chem. 投稿予定

分 DP2 施	
実	4,330
計	4,400

## 徐冷モンテ・カルロ法による タンパク質の構造予測

Prediction of tertiary structures of globular proteins  
by the Monte Carlo simulated annealing method

○岡本祐幸、中澤隆（奈良女大理）、川合光（東大理）、福来正孝（京大基研）

### 1. 研究目的・内容

タンパク質の立体構造は、その機能と深い関わりを持っているため、構造予想問題は、生物物理、化学に於ける重要な問題のひとつである。我々の目標は、普通のタンパク質の構造を予想する事であるが、现阶段では、比較的扱い易い、アミノ酸残基数が10個程度のポリペプチドでアルゴリズムの有効性を試している。本プロジェクトでは、特に RNase A の C-ペプチド [1-13] の構造計算を行った。このペプチドは酵素中では X 線解析によって 3 周の  $\alpha$ -helix 構造を有することが知られている。また、水中では 0 °C 近傍で約 30% の  $\alpha$ -helix 構造が存在することが、CD スペクトルのデータから示唆されている。本研究では、シミュレーションに如何なる制限をもつけずに  $\alpha$ -helix 構造を再現し、直接実験結果と比較することによって我々の方法の有効性を示すことを目的とした。

### 2. 研究方法・計算方法

タンパク質の構造には、ポテンシャル・エネルギーの極小値に対応する準安定状態が無数に存在するため、シミュレーションが、最終的に、エネルギー最小値に対応する構造に到達することは至難の技である。我々はこの種の最適化問題に適すると考えられている徐冷モンテ・カルロ法を導入した。（川合、菊地、岡本、Protein Engineering 3, 85, 1989）エネルギーのパラメーターとしては、アミノ酸に対して、Scheraga が CND0/2 等を使って決定したものを用いた。プログラムは、我々が独自に開発・改良したものを使用した。

我々の方法の特徴は、従来のように、初期構造として特定の構造を用いたり、最終構造として実験結果に向かうような weighted sampling をせず、完全にランダムな初期状態からシミュレーションを始め、sampling も全くランダムに行うことにある。

なお、今回の計算には、HITAC S820/80 換算計約 50 時間を要し（うち 10 時間は分子研）奈良女、京大、東大等のコンピューターも併せて利用した。

### 3. 研究成果

全くランダムな 20 個の初期構造から始めて、10000 モンテ・カルロ ステップのシミュレーションを行った。20 個の最終構造のうち、8 個は 1 周以上の  $\alpha$ -helix 構造を示した。特に、一番エネルギーの低い状態では、最も顕著な（2.5 周の） $\alpha$ -helix が得られた。また、従来のモンテ・カルロ法では  $\alpha$ -helix ができないことを確かめ、徐冷モンテ・カルロ法の有効性を確認した。

更に、特定の 2 残基間の静電相互作用が  $\alpha$ -helix の安定性に必要であるという実験結果（Baldwin et al.）を再現した。これは、両方の残基を中性にしてシミュレーションを行い、 $\alpha$ -helix ができないことから確認された。

### 4. 発表・出版実績または予定

川合、岡本、福来、中澤、菊地 投稿中（これは letter であり、本論文は現在作成中）



分	DP6 施
実	4,348
許	4,400

○長岡伸一（愛媛大理）

### 1. 研究目的・内容

本プロジェクトでは、(1)プロトン移動、(2)抗酸化反応、(3)ピリジンの低位三重項状態の研究を行ったが、本報告書では(3)の結果について述べる。

ピリジンは最も単純な N ヘテロ環分子であるが、その分光学的特性は極めて特殊であり、蛍光も燐光も極めて弱い。こうした燐光の性質は、近接した (n, π\*) と (π, π\*) 状態間の振電相互作用によって疑似ヤーンテラー相互作用が働き、ポテンシャル面がゆがむためと考えられている。こうした予想を確かめるために ab initio 計算を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

ピリジンの ab initio 計算は GAUSSIAN 82 プログラムを使って行った。主として用いられた基底関数系は STO-3G である。本研究は分子科学研究所電子計算機センターの長嶋雲兵博士との共同研究として実行された。

### 3. 研究成果

CI 計算よりピリジンの第一励起三重項状態 ( $T_1$ ) は  $B_1(n, \pi^*)$ 、第二励起三重項状態 ( $T_2$ ) は  $A_1(\pi, \pi^*)$  状態であり、

二状態間のエネルギー差は極めて小さいことがわかった。二状態間を振電相互作用でカップルする振動は  $b_1$  対称の  $\nu_{16b}$  振動（ボート型振動）と予想される。図 1 に  $T_1$  状態の最適化構造を示す。最適化構造は確かに  $\nu_{16b}$  に対応する基準座標に沿ってゆがんだボート型をしており、最適化構造に対する  $T_1$  状態は

${}^3B_1(n, \pi^*)$  状態と  ${}^3A_1(\pi, \pi^*)$  状態の振電相互作用による混合であると考えられる。図 2 に CI 計算による図 1 の  $\angle NM_1A$  を関数とする  $S_0$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  状態のポテンシャル曲線を示す。図 2 では  $\angle C_5M_2B = 0.217 \angle NM_1A$  と仮定され、 $\angle NM_1A$  と  $\angle C_5M_2B$  以外の結合距離と結合角は  $T_1$  状態で最適化されている。図 2 は実験より示唆されているポテンシャル曲線と一致している。

### 4. 発表・出版実績または予定

長岡、長嶋 J. Phys. Chem. 印刷中

図 1

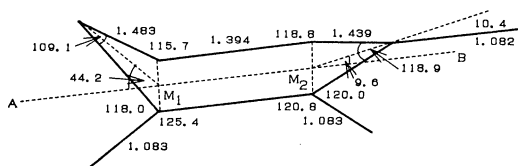
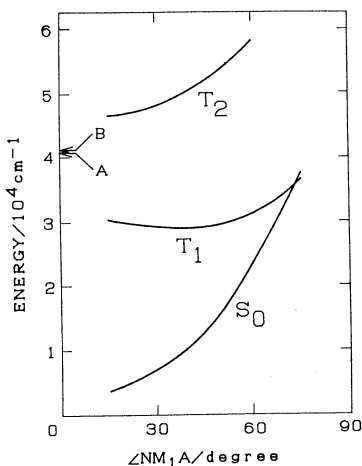


図 2



## 金属錯体の構造化学

分	AAS 所内
実	4,742
許	7,200

## Structural Study on Coordination Compounds

磯邊 清(分子研), 鳥海幸四郎(分子研), 大塩寛紀(分子研), 小澤芳樹(分子研)  
林 宣仁(分子研), 永田 央(京大理)

### 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相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, 有機金属基を含むオキサイドクラスターおよびイオウクラスターについては, それらの構造と反応性ならびに光および電気物性との関連, ハロゲン架橋一次元混合原子価錯体については, 架橋ハロゲン原子位置の変位と電子格子相互作用との相関, さらに分子集合体における種々の機能発現の爲の基礎的研究として,  $\pi$ 軌道をもつ有機配位子で架橋した金属複核錯体については, その合成及び電子的, 磁氣的相互の解明にあたってきた。

### 2. 研究方法・計算方法

酸化物クラスターでは  $[(RhCp^*)_{4-m}(IrCp^*)_mV_6O_{19}]$  ( $m=1, 2, 3$ ) の有機金属混合型クラスターの合成を行い,  $^{17}O$ ,  $^{51}V$  の核種の化学シフトと立体構造との関連を検討した。一方, 硫化物クラスターについては有機金属基の提供できる配位数とクラスターの構造との相関ならびにその構造と電気化学的挙動についての関連を明らかにした。ハロゲン架橋一次元金属錯体では, 金属イオンおよびハライドの種類による構造パラメーターの変化を明らかにし, それらの光および電気物性に及ぼす影響を検討した。さらにピラジン骨格をもつ架橋配位子を用いて銅複核錯体を合成し, それらの構造と銅1価-2価混合原子価状態の安定性との関連を検討した。

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, MULTAN 78, ORTEP などを利用し, 精密解析には, RADIEL 等のプログラムを用いている。

### 3. 研究成果

$[(RhCp^*)_3(IrCp^*)V_6O_{19}]$  のX線構造解析を行い,  $^{51}VNMR$  スペクトルにおいて等強度の二本のシグナルが現われることの説明を見いだした。また  $[Cp^*RhP(OEt_3)_3Mo_3S_4]$  を合成し,  $Rh(\overset{S}{\underset{S}{\parallel}})Mo_3(\overset{S}{\parallel})$  骨格をもつことを明らかにした。一方ハロゲン架橋一次元ニッケル錯体ではクロロ錯体の合成にも成功し, その構造も明らかにした。ピラジン架橋銅複核錯体に関しては, 構造及び分子軌道計算により, 金属の  $d$  軌道と配位子との重なりが相互作用に非常に重要であることを見いだした。

### 4. 発表・出版実績または予定

張・小澤・林・磯邊 J. Organomet. Chem., 323, C21 (1989)

小澤・林・磯邊 Chem. Lett., 1990, 249

鳥海・知田・三谷・坂東, 山下, 藤井 J. Am. Chem. Soc., 111, 2341 (1989)

大塩・鳥海・林 J. Chem. Soc. Dalton Trans., in press

様々な状態での分子集合体の物理及び化学的性質

分 AHØ 所内
実 4,092
許 4,400

Physics and Chemistry of Various Types of Molecular Aggregates

○丸山有成(分子研)、稲辺 保(分子研)、星 肇(分子研)、A. J. Dann(分子研)、M. R. Fahy(分子研)、I. Luneau(分子研)

1. 研究目的、内容 本プロジェクトは、結晶、非晶質、液体等の様々な状態における分子集合体を研究対象とし、その物理的性質を探るために、光学、磁気、電気等の物性を測定するが、あわせてその構造の研究も行う。また、得られた物性、構造の情報をもとにし、分子集合体の物性制御や、新しい物質、新しい分子集合状態のデザインも行う。

2. 研究方法、計算方法 現在までのところ、計算機センターの利用は四軸型X線回折実験により得られた反射データをもとにUNICS III(開発者: 桜井)を用い構造解析を行う場合が中心となっている。

3. 研究成果 分子内水素結合を持つサリチリデンアニリン誘導体、及びその電荷移動錯体の構造研究により、プロトン移動と電子状態、特に分子間電荷移動相互作用との関連性が調べられている。また、分子間に水素結合を持つ様々な電荷移動錯体において、電気的性質と水素結合構造との関係について現在検討中であり、プロトン移動と伝導電子系の結びついた新しい物性実現の可能性が調べられている。

また、分子研客員教授であったR. J. Fleming氏との共同研究も行われ、以下にその概要を記述する。

#### The Purpose

The purpose was to determine some of the configurational properties of freely-rotating polymer chains (not confined to a regular lattice), subject to excluded volume and rigid boundary constraints. The results have practical importance in the description of a wide range of systems ranging from biological cell boundary phenomena to colloidal stability against flocculation.

#### The Method of Calculation

The method of calculation adopted was Monte Carlo simulation. The repeat units of the chain were modeled as spheres of unit diameter, the centres of consecutively-added spheres also being separated by unit distance. The centre of the first sphere is terminally attached to the origin (0, 0, 0), and each additional sphere is added to the growing chain by two calls to the random number generator routine which yield  $\cos \theta$  ( $\theta$  is the bond angle between two consecutively-added spheres) and the azimuthal angle  $\phi$ . The coordinates of the centre of each sphere are stored in the computer memory, and a check is made for violation of the excluded volume and rigid boundary conditions immediately after the addition of each sphere. If either condition is violated the chain is discarded and the building of a new chain from the origin is commenced, but the statistics of the failed chain up to and including the penultimate sphere are included in the running totals being compiled for averaging at the end of the calculation.

#### The Results

The mean-square end-to-end length  $\langle R_n^2 \rangle$  of a chain containing  $n$  links, and the corresponding mean square radius of gyration  $\langle S_n^2 \rangle$  were calculated from a simulation of 300, 000 chains each containing 15 links, i.e. 16 spheres. These results were in good agreement with those of Croxton, but the calculated total sphere density distributions differed considerably from Croxton's close to the rigid boundary defined by  $z=0$ . This also led to significant differences in the numbers and mean lengths of tails, trains and loops close to the boundary. The reason for these differences seems to be an error in either the present Monte Carlo programmes or those used by Croxton. Extensive checks have convinced me that the present results are free from error.

#### 4. 発表、出版実績

稲辺, 星野, 三谷, 丸山, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 2245 (1989)  
Dann, 星, 丸山, J. Appl. Phys., 67, 1371 (1990).  
星, Dann, 丸山, J. App. Phys., 67, 1845 (1990).

分 AH3 所内	
実	7,482
許	7,600

An ab initio calculation on the proton transfer of salicylaldehyde

○長岡伸一（分子研）

### 1. 研究目的・内容

分子内水素結合した分子の励起状態におけるプロトン移動は多くの研究者に興味をもたれ種々の研究が行われている。報告者は、サリチルアルデヒドの種々の状態におけるプロトン移動を研究してきた。しかし、分子内水素結合した分子のイオン状態におけるプロトン移動についてはほとんど研究されていない。そこで今回サリチルアルデヒドのイオン状態における動的過程を ab initio 計算を用いて研究した。

### 2. 研究方法・計算方法

サリチルアルデヒドの第一イオン化状態における最適化構造は GAUSSIAN82 を用いて、STO-3G 基底関数系を使って求めた。第一イオン化状態へ垂直励起後におけるサリチルアルデヒドを構成する原子の古典的軌跡を求めるために、ルンゲークッタ法を用いた。勾配を求める際には、GAUSSIAN82 を用いて STO-3G 基底関数系を使い UHF 計算を行った。本研究は分子科学研究所電子計算機センターの長嶋雲兵博士との共同研究として実行された。

### 3. 研究成果

図 1 にサリチルアルデヒドの第一イオン化状態における最適化構造と波動関数の節、図 2 に第一イオン化状態へ垂直励起後における 0.2 ピコ秒間の構成原子の古典的軌跡を示す。軌跡において、O-O と O-H の振動が極めて大きく、二つの振動はベンゼン骨格の振動と強くカップルしている。最終的には第一イオン化状態においてサリチルアルデヒドは O-H 結合が伸びた構造に至る（図 1）。

図 1

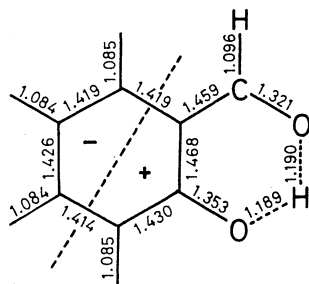
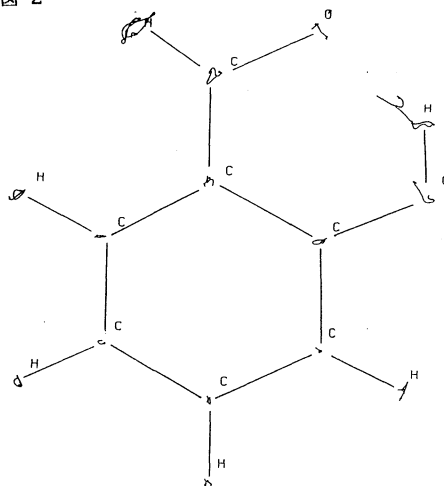


図 2



### 4. 発表・出版実績または予定

長嶋、長岡、勝又 J. Phys. Chem. 投稿中

分	AM2 所内
実	5,348
許	7,200

○中筋一弘、北川敏一、豊田二郎、杉浦健一

### 1. 研究目的・内容

分子の設計・合成を基盤として新共役電子系の開拓を行い、特異集合体場および新物質の構築を目指す。さらに、実験的観点から、分子集合体設計手法の開拓を行うことを研究目的とする。本研究は有機分子性金属、超伝導体、強磁性体、およびその他の電子物性に関連する新物質開発の基礎研究となる。当面、以下の五課題を中心とした研究を展開する。

1) 多段階レドックス型ドナー、およびアクセプター、ならびに多段階両性レドックス系の開拓、2) スピン分極型安定中性ラジカルの開拓、3) 水素-電子連動型分子集合体の開拓、4) 特異な共役形を有する有機金属錯体の開拓、5) 分子集合体場の設計と制御の基礎研究。

### 2. 研究方法・計算方法

研究計画達成のため、基本的には、(i)新しい分子の設計・合成、(ii)物性の評価、(iii)分子および集合体設計の改良、の三つのサイクルを繰り返す。このようなサイクルの中で、現在までに、置換ベンゾキノンの多段階両性レドックス挙動における酸化還元電位と、フロンティア軌道のエネルギーレベルとの相関関係について、半経験的分子軌道計算(MNDO、PM3)を用いて検討を行った。また、合成した分子の単結晶X線構造解析(UNICSⅢ)も現在進行中である。

### 3. 研究成果

新規に合成した4種を含む16種の置換p-ベンゾキノンのレドックス電位をCV法により測定した。その結果、従来知られている二段階の還元波に加えて、一段階あるいは二段階の酸化波を観測し、ハメットの置換基定数( $\sigma_m + \sigma_p$ )/2に対して良好な直線の相関関係が得られた。また、その傾きは、 $E_2^{red}$ 、 $E_1^{red}$ 、 $E_1^{ox}$ の順に増大し、置換基の電子供与性が大きいほどキノンの両性度( $E_1^{ox} = E_1^{ox} - E_1^{red}$ )は高くなり、セミキノンラジカルアニオン $1^{•-}$ の生成定数 $[(RT/F) \ln K = E_1^{ox} - E_1^{red}]$ は減少すると結論できる。この $E_1^{ox}$ は、理論的にキノンのHOMO-LUMOギャップで近似できると予想され、実際、MNDO法で計算したHOMO、LUMOのエネルギーレベルは、 $(\sigma_m + \sigma_p)/2$ に対して直線プロットを与え、その傾きは、 $E_1^{ox}$ ならびに $E_1^{red}$ の傾きに極めてよく一致した。

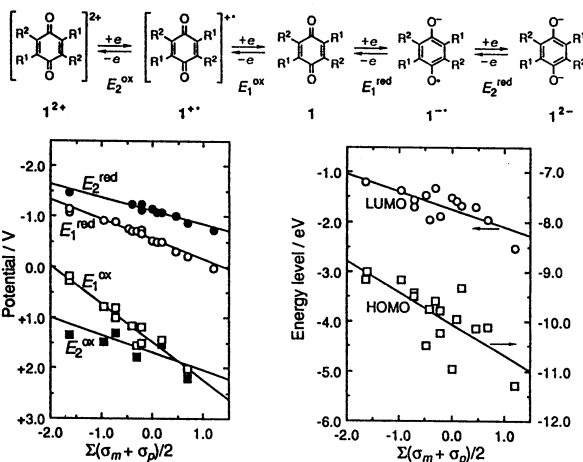


Fig.1. Plot of redox potential of substituted p-benzoquinones vs.  $\Sigma(\sigma_m + \sigma_p)/2$ .

Fig.2. Plot of LUMO and HOMO levels of substituted p-benzoquinones vs.  $\Sigma(\sigma_m + \sigma_p)/2$ .

### 4. 発表・出版実績または予定

- 1 Kazuhiro Nakasuji, Akio Oda, Jiro Toyoda, Ichiro Murata, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1990 印刷中
- 2 Toshikazu Kitagawa, Jiro Toyoda, Kazuhiro Nakasuji, Hiroshi Yamamoto, Ichiro Murata, Chem. Lett., 1990 印刷中
- 3 北川敏一, 豊田二郎, 中筋一弘, 山本宏, 村田一郎, 日本化学会第59春季年会 1990年4月神奈川
- 4 豊田二郎, 中筋一弘, 小田晃央, 村田一郎, 日本化学会第59春季年会1990年4月神奈川
- 5 杉浦健一, 中筋一弘, 豊田二郎, 三谷洋興, 岡本博, 岡庭香, 河本充司, 田中二郎, 日本化学会第59春季年会 1990年4月神奈川

分	AM7 所内
実	5,074
許	7,200

多重励起状態のある原子のダイナミクス

Dynamics of Atoms in Multiply Excited Atoms

○松澤通生 (分子研(若員), 電通大電気通信)

### 1 研究目的・内容

原子の多重励起状態のうち、最も簡単と考えられる電子的二重励起状態については、その電子間の相関についてかなりよく分かってきた。He, H<sup>-</sup>のような二電子系、特に電子相関の強い同核二重励起状態では、 $e^-He^{2+}e^-$ のような線形三原子分子の如き配置を近似的にとる事が知られている。但し電子は軽い等と考えると、折れ曲りや可い線形分子と見なせる。Heのシュレーディンガー方程式は近似的にこれらの分子と同じく、回転・振動の基準モードに分解される。但し分子の対称、反対称振動に対応する二つの相当するポテンシャルの極小は存在しない。しかしこれらの電子の相関による一種の集団運動に対応する近似的な量子数が見出されている。これを分子モデルと云う。一方電子の相関が強い場合を記述するのに適した超球座標  $R = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}$ ,  $\alpha = \tan^{-1}(r_2/r_1)$  を用いて、He, H<sup>-</sup>のシュレーディンガー方程式を解き、そのエネルギー準位、波動関数を求めた。これを用いて He, H<sup>-</sup>から他粒子と弱く相互作用を有する場合、二電子相関の強い状態にある原子にどのような振舞いを有するかを調べ衝突ダイナミクスにおける電子相関の役割を明らかにする。

### 2 研究方法・計算方法

超球座標を用いて、He, H<sup>-</sup>のシュレーディンガー方程式を解く。超半径  $R$  を固定し、超球調和関数、 $L_n$  より提案される解析的チャンネル関数を用いてハミルトニアンを対角化する。これにより超球座標の意味での断続ポテンシャルを得る。この超球ポテンシャル中の振動状態を求めると、これらの状態のエネルギー準位、固有関数が求まる。これを用いて電子的二重励起状態のあるHe原子の荷電粒子衝突による励起断面積をボルン近似により評価した。極く標準的なライブラリーを除けば、プログラムは我々の研究室で書かれたものを用いた。

### 3 研究成果

上記ボルン近似の計算結果を全角運動量が  $S, P, D$  の状態間について、励起電子の主量子数が6位迄について多数評価し、そのシステムティアクシ値向(傾向則)を見出した。これらの結果を上記モデルより物理的に解釈した。これによれば、励起二重原子は、上記の如く線形分子と見なすと、その内部状態を変えない傾向がある。但し原子内電子はFermionであるためバリエリの排他律に従う事からの制約を受ける。これはs-p励起のような場合に起る。この結果は老励起の際の選択則についても統一的な説明を与える。

### 4 発表予定

渥美, 石原, 小山, 松澤 Phys. Rev. A 投稿予定

白 紙

( ページ調節のため )

分 Bq5 協前  
 実 34,949  
 許 50,400

阪大基礎工 ○山口 兆

1. 研究目的・内容

ホールを導入された銅酸化物の電子物性に関する知見を得ることを目的として、 $[CuO_6]^{-10,-9}$  クラスターの C A S S C F 計算を実行した。また、 $CuO_6$  平面と等電子的な他の物質系の可能性を検討する目的で種々の反強磁性的有機物質系ならびに金属ポルフィリン系物質の電子状態について研究した。

2. 研究方法・計算内容

遷移金属イオン間の超交換相互作用の *ab initio* 計算は A P U M P 法により、G A U S S 8 2 プログラムにて実行された。混合原子価銅酸化物の C A S S C F 計算は J A S O N プログラムにて実行された。高スピンイオンラジカル系物質の C A S S C F 計算は H O N D O 7 によった。

3. 計算成果

(1) 図 1 に  $CuO_6$  クラスターの座標系を示した。表 1 に M I D I - 4 基底を用いた各種方法による全エネルギーおよび相対エネルギーをまとめた。表 1 より、一電子酸化以前の  $CuO_6$  クラスターではホールを一個追加すると、それは主として酸素上の面内  $\pi$  軌道に導入されることがわかる。 $CuO_6$  クラスターからなる  $CuO_2$  平面ではホールは  $Cu-O$  軸方向の面内  $\sigma$  軌道にはいるとの実験報告があり、今後  $Cu_4O_m$  などの C A S S C F 計算が望まれるが現状では不可能である。従って、前年度報告したように比較的大きい遷移金属酸化物クラスターに対しては Hubbard モデル計算が有効であると言える。

(2) 次に、遷移金属 2 核錯体における超交換相互作用を検討する目的で図 2 に示した電子配置について高スピンおよび低スピン状態の全エネルギーを計算し、

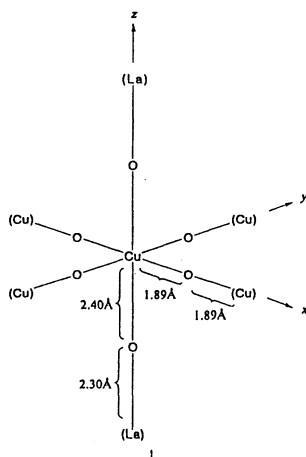


TABLE I. Total energy of the  $CuO_6$  cluster. Total energy +2089 (arbitrary units).

State	RHF	FVCI-1*	FVCI-2 <sup>b</sup>	CASSCF <sup>c</sup>	CI dimension
$^2A_g$	-0.5687	-0.5714	-0.5229	-0.5833	610
$^2B_{1g}$	-0.4351	-0.4595	-0.4158	-0.5720	575
$^2B_{2g}$	-0.5427	-0.5448	-0.4361	-0.5624	575
$^2B_{1u}$	-0.4102	-0.4386	-0.4007	-0.5380	575
$^2B_{2u}$	-0.4154	-0.4443	-0.4064	-0.5828	575
$^1A_g$	-0.3195	-0.3457	-0.2026	-0.4230	3624
			(3.89)	(1.62)	
$^1B_{1g}$	-0.3942	-0.4146	-0.4044	-0.4825	3432
			(0.28)	(0.00)	
$^1B_{2g}$	-0.3814	-0.4068	-0.4021	-0.4751	3432
			(0.13)	(0.20)	
$^1A_u$	-0.3410	-0.4149	-0.4053	d	3384
			(0.26)		
$^1B_{1u}$	-0.3709	-0.4000	-0.3959	-0.4490	3432
			(0.11)	(0.91)	
$^1B_{2u}$	-0.3767	-0.4096	-0.4029	-0.4796	3432
			(0.18)	(0.08)	
$^3A_g$	-0.3315	-0.3412	-0.3384	d	4659

\*First eigenvalue in FVCI.

<sup>b</sup>Second eigenvalue in FVCI. Number in parentheses is the energy difference from the first eigenvalue of the same irreducible representation (in eV).

<sup>c</sup>Number in parentheses is energy difference from the CASSCF  $^1B_{1g}$  energy (in eV).

<sup>d</sup>CASSCF procedure did not converge.

FIG. 1. Coordinates of the  $CuO_6$  cluster.



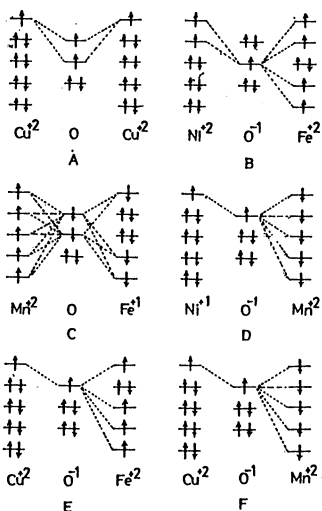


Fig.2 Electronic configurations and orbital interaction schemes for the three center systems in Table 2

Table 2 Superexchange integrals ( $J_{ab}$ ) between transition metal ions and oxygen anion by the ab initio MO method<sup>a)</sup>

Formal Structure	Main Config.	ab	$J_{ab}$ (cm <sup>-1</sup> )
[Cu <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup> Cu <sup>2+</sup> ]	Cu <sup>1</sup> O Cu <sup>1</sup>	OO	8360(1.8), 8690(1.9)
[Cu <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup> Cu <sup>2+</sup> ]	Cu <sup>2+</sup> O Cu <sup>2+</sup>	CuO	386(1.7), 340(1.8), 299(1.9) 260(2.0), 223(2.1), 188(2.2)
[Ni <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup> Fe <sup>3+</sup> ] <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> O <sup>1-</sup> Fe <sup>2+</sup>	NiO	74(1.7), 82(1.8), 92(1.9)
[Mn <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup> Fe <sup>3+</sup> ] <sup>1+</sup>	Mn <sup>2+</sup> O <sup>1-</sup> Fe <sup>1</sup>	MnO	-146(1.7), -83(1.8), -44(1.9)
[Ni <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup> Mn <sup>2+</sup> ] <sup>2+</sup>	Ni <sup>1+</sup> O <sup>1-</sup> Mn <sup>2+</sup>	MnO	-253(1.7), -138(1.8), -66(1.9)
[Cu <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup> Fe <sup>3+</sup> ] <sup>1+</sup>	Cu <sup>2+</sup> O <sup>1-</sup> Fe <sup>2+</sup>	CuO	185(1.7)
[Cu <sup>2+</sup> O <sup>2-</sup> Mn <sup>2+</sup> ] <sup>2+</sup>	Cu <sup>1+</sup> O <sup>1-</sup> Mn <sup>2+</sup>	MnO	-466(1.7), -250(1.8), -116(1.9)

a) Main configuration means the most important configuration formed from the formal structure by the single or double charge transfers.

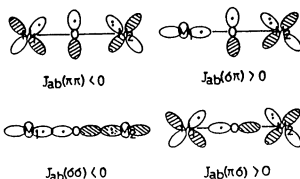


Fig.3 Antiferromagnetic ( $J_{ab}(0) < 0$ ) and ferromagnetic ( $J_{ab}(0) > 0$ ) interactions between transition metal ions and oxygen anion

A P U M P 法 ( M I N I 基底使用) より有効交換積分 ( $J_{ab}$ ) の値を求めた。その結果を表 2 にまとめた。表 2 の  $J_{ab}$  の符号は図 3 に示した拡張金森 - Goodenough 規則の予測とよく一致する。図 3 で酸素上の  $p\pi$  AO にホールが入る場合には銅酸化物でも  $J_{ab}$  の絶対値が小さく他の遷移金属 (Fe, Mn) などとの大きな差異はみられない。この事実は銅酸化物の高温超伝導機構を考える上で重要となろう。

(3) その他、磁性と伝導性の絡み合う有機及び有機金属化合物系に関する研究を実行した。特に銅酸化物と等電的な有機系として有機 R V B モデルと有機近藤モデルに相当する物質を提案した。いずれの場合も電荷の揺らぎを中心に考える Little のモデルとは異なりスピンの揺らぎあるいはスピンと電荷の揺らぎの共同効果を考える点で異なっている。

#### 4. 発表論文・解説・その他

1. K. Yamaguchi, M. Nakano, H. Namimoto and T. Fueno, in "Progress in high temperature superconductivity-vol. 15 (Ed. Y. Murakami, World Scientific, London, 1989) 189.
2. K. Yamaguchi, H. Namimoto, T. Fueno, S. Yamamoto and K. Nasu. Physica C **163-164**, 1333 (1989)
3. K. Yamaguchi, H. Namimoto and T. Fueno, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **176**, 151(1989).
4. K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, MRS Intl Mtg. on Adv. Mats vol **6** 385 (1989).
5. K. Yamaguchi, T. Fueno, N. Ueyama, A. Nakamura and M. Ozaki, Chem. Phys. Lett. **164**, 210 (1989).
6. K. Nakasuji, M. Yamaguchi, I. Murata, K. Yamaguchi, T. Fueno, H.-O. Nishiguchi, T. Sugano and M. Kinoshita, J. Am. Chem. Soc., **111**, 9265 (1989).
7. K. Yamaguchi, T. Fueno, M. Ozaki, N. Ueyama and A. Nakamura, Chem. phys. Lett. **168**, 56 (1990).
8. K. Yamaguchi, Intern. J. Quant. Chem. **37**, 167 (1990)
9. 山口 兆、機能材料、**10**、5 (1990)
10. 山口 兆、6 章、「分子化学工学」(横書店、1989)。
11. 山口 兆、「分子設計のための量子化学」、2 部 4 章 (西本吉助ら編、講談社サイエンス、1989) (1990)。
12. 山口 兆、「新材料開発のためのコンピューターケミストリー入門」**III** 部 4 章 (田辺和俊編、化学工業日報社、1989)。

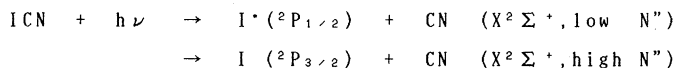
光分解反応のポテンシャル曲面の理論計算

分	BH6	協後
実	13,003	
計	36,000	

Theoretical Calculations of Potential Energy Surfaces of  
Photodissociation Reactions

○ 藪下 聡 (広大理)

1. 研究目的・内容。 CH<sub>3</sub>I, ICN 等のヨウ化物の光分解反応で最近特に興味を持たれている問題に、生成物の回転励起がある。例えば ICN の Aバンド (λ = 210 ~ 300nm) において、



の様に、終状態の電子状態と回転分布の間に強い相関があることが報告されている。また ICN については、この回転励起を再現するようなポテンシャル曲面が Goldfieldらによって作られ、このチャンネル依存性は二枚の励起ポテンシャル曲面間の非断熱相互作用によって生じるとされた。このモデルの妥当性を調べるため、ICN 分子についてスピン軌道 (SO) 相互作用を種々の方法で取り入れた CI 計算を行い、この光分解反応に関与する励起ポテンシャル面を求めた。

2. 研究方法・計算方法。ヨウ素の様な重原子系の理論計算には、相対論的なものも含む内殻電子の効果を一体のポテンシャルで置き換える方法が有用である。ここでは Hay と Wadt (HW)、Christiansen ら (CH) の内殻領域にノードが無いもの、さらに酒井と三好 (SM) によるノードの有るものの三種の内殻ポテンシャルをヨウ素に使用し比較した。SO 相互作用項としては、HW, SM のものには調節した有効殻電荷を持った半経験的な式を、CH のものには彼らの非経験的なものを用いた。いずれの場合も C, N の基底関数は Huzinaga-Dunning の DZP を用いた。昨年までの研究で、ICN の Aバンドの主成分は CH<sub>3</sub>I のものと同様 n → σ\* 励起である事、Cont SOCI 法と完全に変分的な SOCI 法の差は最大 2 mH 程度である事、<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>\* と <sup>1</sup>Π<sub>1</sub> の交差位置はかなり遠距離である事等が判っている。そこで CI 計算に用いる分子軌道を、次の様な状態平均 (SA) MCSCF 法で決定した。つまり結合領域 (R<sub>ci</sub> < 5.0 a<sub>0</sub>) 用に X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>, <sup>3</sup>Π<sub>x</sub>, <sup>3</sup>Π<sub>y</sub>, <sup>1</sup>Π<sub>x</sub>, <sup>1</sup>Π<sub>y</sub>, <sup>3</sup>Σ<sup>+</sup>(σσ\*), <sup>3</sup>Σ<sup>+</sup>(ππ\*), の重みを 1:3:3:1:1:1.5:1.5 にとったもの (W<sub>1</sub> とする) と、解離極限 (R<sub>ci</sub> > 4.5 a<sub>0</sub>) 用に重みを 1:3:3:1:1:3:0 (つまり <sup>3</sup>Σ<sup>+</sup>(ππ\*) を含まないもの、W<sub>2</sub> とする) の二種類の重みの取り方によった。また変角に対するポテンシャル面の計算には全て W<sub>2</sub> を用いた。MCSCF の CAS は (σ', π, σ, n, σ\*, π\*)<sup>1,2</sup> の 9 軌道 12 電子で、また CI の Reference をこの CAS に (σ'π)<sup>5-6</sup>(σnσ\*)<sup>5-7</sup>(π\*)<sup>0-1</sup> の制限を入れて作り、この Reference からの一電子励起まで考慮した POLCI に使用した。この CI の次元は、C<sub>s</sub> 点群, S (スピン量子数) = 0, 1 で A', A'' とも 14 万程度である。さらに平衡核配置で、MRSD Cont SOCI 計算 (C<sub>2v</sub> でそれぞれ約 160 万次) を行った。使用したプログラムは COLUMBUS で、SM ポテンシャルに必要な積分は IMS 版 GAUSSIAN86 によった。

3. 研究成果。表-1 に実験的平衡核配置での垂直励起エネルギーを示す。三種の内殻ポテンシャルともほぼ 0.1 eV 以内の一致を示している。この一致はヨウ素の基底関数の縮小度を Triple-zeta にして初めて得られたもので、DZ 以下だとかなり不一致を示した (特に CH のものが)。さらに二電子励起まで入れた Cont SOCI 法によると <sup>3</sup>Π<sub>g</sub>\* への励起エネルギーは 5.02 eV で Aバンドの吸収極大と良く一致している。また <sup>3</sup>Π<sub>g</sub>\* と <sup>1</sup>Π<sub>1</sub> の交差位置 (R<sub>x</sub>) も内

殻ポテンシャルの種類にはあまり依存せず、常に  $R_x = 5.0 - 5.1 a_0$  であった。この値は以前のモデルのものよりかなり長い。

直線解離のポテンシャル図は、昨年の報告書の図とよく似ているのでここでは省略する。図-1 に  $\theta = 180^\circ - \angle$  ICN に対する変角ポテンシャル曲線を示す。分子の結合領域では  ${}^3\Pi_{0+}$ 、 ${}^1\Pi_1$  共に変角によって同程度不安定化するが、 $R_{c1} = 4.5 a_0$  では

かなり平坦になる。次に  $R_{c1} = R_x$  の領域では  ${}^3\Pi_{0+}$  と  ${}^1\Pi_1$  に対応する  $A'$  状態間のエネルギー差が角度  $\theta$  に強く依存している。さらに  $R_{c1} \sim 7 a_0$  までの領域では  ${}^1\Pi_1$  のポテンシャルは変角に対して平坦なままであるが、 ${}^3\Pi_{0+}$  のものは基底状態

${}^1\Sigma^+_{0+}$  との間の強い相互作用のため変角により持ち上げられている。次に  $R_{c1} = R_x$  の近傍で  $\theta$  : 一定のポテンシャル曲線から diabatic なエネルギーと相互作用  $H_{12}(\theta)$  を求め、 $I^-$  チャネルへの非断熱遷移確率

$P(\theta)$  を Landau-Zener の公式に従って計算した。その  $\theta$  依存性を図-2 に示すが、ここで光解離は  ${}^3\Pi_{0+}$  への励起により始まり、 $R = R_{00}$  と  $R_x$  におけるポテンシャルの差が全て seam に垂直な速度になると仮定した。以上の結果を踏まえて次の様な光解離のモデルを考えた。光解離は主に  ${}^3\Pi_{0+}$  への励起により始まる。このポテンシャル面は Franck-Condon 領域では変角に対して不安定で、CN に回転のトルクを与える。 $R_{c1} = 4.5 a_0$  付近の平坦な領域ではこのトルクは消えるが  $\theta$  は増え続ける。次に  $R_{c1} = R_x$  の領域を通過するとき、図-2 の

様にその時の  $\theta$  の値によって  $I^-$ 、 $I$  チャネルの分岐比が変化する。つまりこの  $\theta$  が小さい軌跡は  $P(\theta)$  が 1 に近く diabatic に  $I^-$  チャネルに行く。  $\theta$  が小さいため回転励起の可能性は小さい。一方  $\theta$  が大きい軌跡は  $P(\theta)$  がかなり小さいため adiabatic に  $I$  チャネルに行くようになる。このとき  $\theta$  が大きいため回転励起の可能性は高い。さらに  $R_x < R_{c1} < 7 a_0$  の領域においては、 ${}^3\Pi_{0+}$  ( $I^-$  チャネル) はまだ有限の曲率を持っているが、 ${}^1\Pi_1$  ( $I$  チャネル) は平坦であるので、上述の回転励起のチャネル依存性が助長される。

4. 出版予定。

藪下、諸熊 Chem. Phys. Lett. 投稿予定

Table-1 Vertical Excitation Energies (eV) of ICN.

State	SOC1		Cont SOC1		MRSO CI
	HW	HW	CH	SM	
${}^3\Pi_2$	4.45	4.45	4.51	4.47	4.42
${}^3\Pi_1$	4.63	4.64	4.70	4.65	4.62
${}^3\Pi_{0+}$	4.97	4.97	5.04	5.00	
${}^3\Pi_{0-}$	4.99	5.01	5.09	5.05	5.02
${}^1\Pi_1$	5.57	5.59	5.66	5.58	5.58

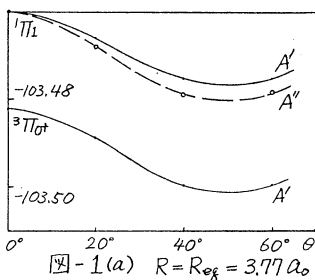


図-1(a)  $R = R_{0g} = 3.77 a_0$

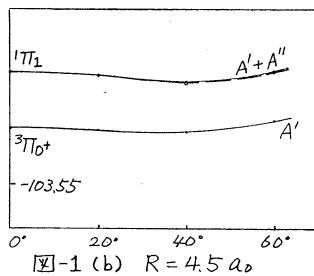


図-1(b)  $R = 4.5 a_0$

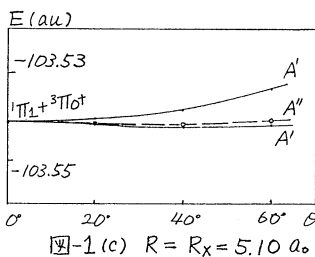


図-1(c)  $R = R_x = 5.10 a_0$

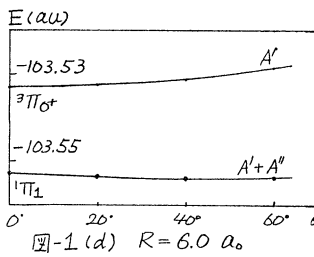


図-1(d)  $R = 6.0 a_0$

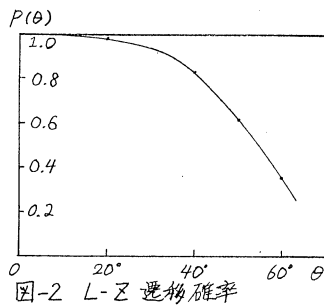


図-2 L-Z 遷移確率

分 B78 協後  
実 14,76K  
許 14,800

Theoretical Study on Energy Fluctuation in Water

(京大工) ○田中秀樹

### 1. 研究の目的・内容

我々は水の分子動力学(MD)計算の結果から、個々の水分子の持つポテンシャルエネルギーの揺らぎが、対応する運動エネルギーの揺らぎと比べて非常に大きいことを発見した。その中で速い揺らぎはCoulombポテンシャルが作用する系での熱運動の特徴を反映し、遅い揺らぎは水素結合の組替えに関係していることをこれまでに明らかにしてきた。

液体状態の水の集団としての運動の特徴をより詳細に検討するために、配置空間における水分子の時間発展を調べることにした。集団としての水のポテンシャル表面の特徴と実際の運動の軌跡との関連を追求し、できるだけ分子レベルでの力学的な見方から、水の分子運動を記述することを目的とした。

### 2. 研究方法・計算方法

MDシミュレーションとその解析のための、水の分子間相互作用はTIPS2, TIP4Pポテンシャルを採用した。後の解析の便宜のため相互作用を二次微分まで連続になるように補正を行った。MDシミュレーションから得られた連続的な分子運動の軌跡を、不連続なポテンシャルエネルギーが極小の構造(Q構造)近傍での振動的な運動と、Q構造間の遷移である拡散的な運動に分割してあらわす。このQ構造はガラス状の氷に対応しており、液体としての水の構造を顕著に反映している。そのためにまず、MD計算からえられた各時刻での分子の配置から出発して、対応するポテンシャル極小のQ構造を求める。各Q構造で基準振動解析を行い、分子間振動の状態密度を求めると共に調和振動子の集合としての自由エネルギー等が計算できる。さらに、隣接する2つのQ構造に関する遷移のポテンシャルエネルギー障壁を評価した。

MD計算は通常の方法で行い、またQ構造は通常の時間に関して二階の微分方程式を一階に置き換えることにより求めた。遷移のエネルギー障壁は、ポテンシャルエネルギーの二つのQ構造を結ぶ線積分を最小にする経路を求めることにより決定した。

以上の計算は線形計算を除いて、全て自作でありベクトル化率もおおむね99%を越えている。

### 3. 結果成果

MD計算の結果、分子集合体を古典的に扱っていること、粒子数の少ないことにもかかわらず、熱力学量・構造・輸送量を精度よく再現できていることから、エネルギー揺らぎもまた現実のものと考えてもよい。我々はこの大きな揺らぎの可能となる原因が、集団的な運動にあると当初から考えていたが、これを明確にするために以下のような解析を行った。

Q構造近傍における水の分子運動をポテンシャルエネルギーを位置に関して2次まで展開した調和振動近似による振動解析により記述を行った。実際のポテンシャル面は高次の項が重要である。これを確かめるため、各規準座標方向でのポテンシャルを計算した。図

1のように、中間的なモードの大部分は調和振動が非常によく成立し、高い振動数では3次の、また低い振動数では4次の項が重要である。振幅が比較的小さいときにも、高振動数では三次の項の、極端な低振動数では四次の項の寄与が大きいことが分る。隣接する2つの局所安定構造における各分子の動きから、集団運動の単位を推定した。64と216分子の系でその値は若干異なるが、10~40分子が同時に大きな変異を起こしていることが明らかとなった。

その遷移のエネルギー障壁を評価するために、ある安定構造と隣接する安定構造を結ぶ経路に沿ってのポテンシャルエネルギーを最小化するような(反応)経路を探した。ほとんどの場合、遷移の障壁は非常に低いことが分かった。一例を、二つの構造の配置空間における点を直線で結んだ(最小運動)経路とあわせて図2に示す。この遷移の低いエネルギー障壁は、集団的な水素結合の生成・消滅により可能になっている。実際、数個の水分子の水素結合が消滅すると他の分子間で生成して、大きな運動エネルギーを必要とせず、1個の水分子のポテンシャルエネルギーが大きく変化することが可能となっている。水のダイナミクスをより詳細に検討するために配置空間におけるポテンシャル面の詳細を現在検討中である。

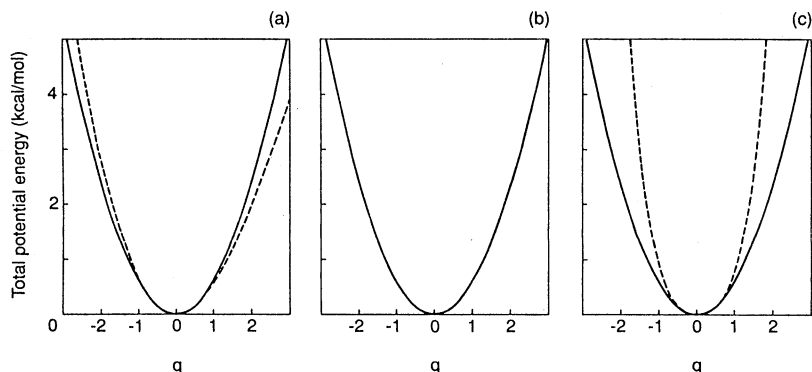


図1 規準座標に沿ったポテンシャルエネルギー。破線はポテンシャル関数から計算、実線は調和振動近似。規準座標は振動数でスケールしてある。(a):  $992 \text{ cm}^{-1}$ , (b)  $600 \text{ cm}^{-1}$ , (c)  $28 \text{ cm}^{-1}$ 。

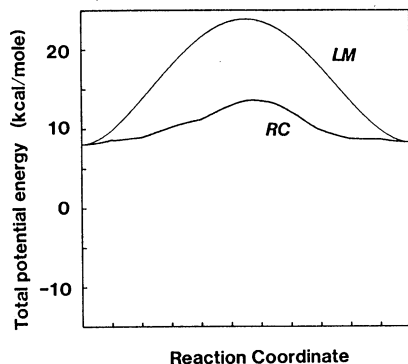


図2 隣接するQ-構造間の経路に沿ったポテンシャルエネルギーの一例。(RC)反応座標方向,(LM)最小運動経路。単位はkcal/mol。

#### 4. 出版・発表実績

1. H. Tanaka and I. Ohmine, J. Chem. Phys. 91, 6318(1989).
2. 田中秀樹, 化学と工業, 43, 161(1990).

分 803 実許	協前
	協後
	18,355
	22,875
	21,200
	24,000

○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、紫外・可視域における電子遷移に基づく CD に比べ対象となる分子に制限がなく、より多くの情報が得られることから、光学活性分子の新しい研究手段として注目されている。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 VCD 強度の理論計算を行い、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 ( $\epsilon$ ) 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 ( $R$ ) に比例し、基本音に対する電気 ( $\mu$ ) および磁気 ( $m$ ) 遷移双極子能率を用いて次式のように表される。

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

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

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

電気および磁気双極子能率の核変位  $\Delta R$  に対する微係数は、基底電子状態の波動関数の核変位および磁場 ( $H$ ) に対する一次微分より次式によって計算できる。

$$\langle 1 | \mu | 0 \rangle_i = (\partial \mu / \partial Q_i)_0 \langle 1 | Q_i | 0 \rangle$$

$$\langle 1 | m | 0 \rangle_i = (\partial m / \partial P_i)_0 \langle 1 | P_i | 0 \rangle$$

$$(\partial \mu_\alpha / \partial R_{N\beta})_0 = (\partial \langle \Psi_G | \mu_\alpha | \Psi_G \rangle / \partial R_{N\beta})_0$$

$$(\partial m_\alpha / \partial \dot{R}_{N\beta})_0 = (e Z_N / 2) \epsilon_{\alpha\beta\gamma} R^0_{N\beta} - 2i \hbar \langle (\partial \Psi_G / \partial R_{N\beta})_0 | (\partial \Psi_G / \partial H_\alpha)_0 \rangle$$

## 3. 研究成果

酸素原子にのみ分極関数を取り入れた 6-31G(\*) 基底を用いて ab initio HF 法で 1,2-エタンジオール、(R)-1,2-プロパンジオールおよび (R)-2,3-ブタンジオールの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解析的に計算したエネルギー二次微分から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。表 1 に 1,2-ジオールについて得られた分子内水素結合の安定構造に対するエネルギーと H-O-C-C-O-H に関するコンホメーションを示す。表 2 に 1,2-ジオールの OH 伸縮振動に対する双極子強度 ( $D$ ) および旋光強度 ( $R$ ) の計算結果を示す。

(R)-配置をもつ H-O-CH(CH<sub>3</sub>)-C-O の分子内水素結合のコンホメーションは、 $g^+g^-$  構造のほうが  $g^-g^+$  よりも一般に安定である。また分子内水素結合受容体の OH は、H-O-C-C-O に関してトランスのほうが安定である。水素結合供与体の OH 伸縮振動の波数は受容体のそれに比べ  $10-40 \text{ cm}^{-1}$  低波数に計算され、実測の結果とよく対応する。(R)-1,2-プロパンジオールおよび (R)-2,3-ブタンジオールの安定なコンホメーションに対する旋光強度は負の符号を示し、実測の負の VCD バンドとよく対応している。

表 1. 1,2-ジオールの安定構造とエネルギー

コンホメーション	二面角			E/kJ
	HOCC	OCCO	CCOH	
HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH				
tG <sup>+</sup> g <sup>-</sup>	-169	62	-54	0.0
g <sup>+</sup> G <sup>+</sup> g <sup>-</sup>	77	58	-46	2.6
(R)-HO-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-OH				
tG <sup>-</sup> g <sup>+</sup>	169	-59	51	0.0
g <sup>-</sup> G <sup>-</sup> g <sup>+</sup>	-77	-56	44	1.8
g <sup>+</sup> G <sup>-</sup> t	53	-60	166	-0.1
g <sup>+</sup> G <sup>-</sup> g <sup>-</sup>	45	-56	-76	3.0
tG <sup>+</sup> g <sup>-</sup>	-169	60	-52	3.4
g <sup>+</sup> G <sup>+</sup> g <sup>-</sup>	82	57	-45	5.3
g <sup>-</sup> G <sup>+</sup> t	-55	60	-175	1.2
g <sup>-</sup> G <sup>+</sup> g <sup>+</sup>	-47	57	75	4.1
(R)-HO-CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> )-OH				
tG <sup>-</sup> g <sup>+</sup>	167	-57	50	0.0
g <sup>-</sup> G <sup>-</sup> g <sup>+</sup>	-78	-53	42	2.2
tG <sup>+</sup> g <sup>-</sup>	-175	58	-53	1.4
g <sup>+</sup> G <sup>+</sup> g <sup>-</sup>	82	56	-46	3.8

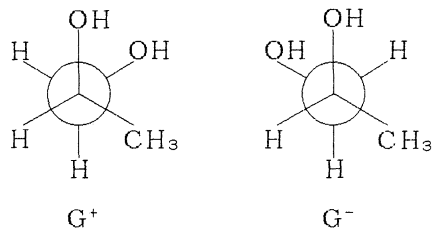


図. (R)-1,2-プロパンジオール

表 2. 1,2-ジオールのOH伸縮振動に対する双極子強度 (D/(Debye)<sup>2</sup>) および旋光強度 (R x 10<sup>5</sup>/(Debye)<sup>2</sup>)

コンホメーション	分子内水素結合受容OH基				分子内水素結合供与OH基			
	r(H-O)	振動数 cm <sup>-1</sup>	振動子 強度	旋光 強度	r(H-O)	振動数 cm <sup>-1</sup>	振動子 強度	旋光 強度
HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH								
tG <sup>+</sup> g <sup>-</sup>	0.9471	4119	0.0055	0.0026	0.9495	4089	0.0058	-0.0015
g <sup>+</sup> G <sup>+</sup> g <sup>-</sup>	0.9482	4098	0.0040	0.0083	0.9499	4080	0.0061	-0.0051
(R)-HO-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-OH								
tG <sup>-</sup> g <sup>+</sup>	0.9470	4120	0.0057	-0.0020	0.9498	4087	0.0064	0.0002
g <sup>-</sup> G <sup>-</sup> g <sup>+</sup>	0.9481	4100	0.0041	-0.0069	0.9502	4079	0.0068	0.0063
g <sup>+</sup> G <sup>-</sup> t	0.9476	4112	0.0048	-0.0048	0.9496	4088	0.0060	0.0020
g <sup>+</sup> G <sup>-</sup> g <sup>-</sup>	0.9493	4081	0.0024	-0.0619	0.9501	4079	0.0069	0.0586
tG <sup>+</sup> g <sup>-</sup>	0.9469	4122	0.0060	0.0018	0.9501	4080	0.0054	0.0059
g <sup>+</sup> G <sup>+</sup> g <sup>-</sup>	0.9471	4118	0.0043	0.0008	0.9505	4072	0.0059	0.0057
g <sup>-</sup> G <sup>+</sup> t	0.9476	4111	0.0043	0.0011	0.9497	4087	0.0058	-0.0031
g <sup>-</sup> G <sup>+</sup> g <sup>+</sup>	0.9483	4099	0.0039	0.0061	0.9501	4079	0.0059	-0.0077
(R)-HO-CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> )-OH								
tG <sup>-</sup> g <sup>+</sup>	0.9475	4112	0.0049	-0.0045	0.9497	4089	0.0069	0.0008
g <sup>-</sup> G <sup>-</sup> g <sup>+</sup>	0.9493	4081	0.0026	-0.0701	0.9502	4079	0.0079	0.0685
tG <sup>+</sup> g <sup>-</sup>	0.9475	4113	0.0047	0.0001	0.9503	4076	0.0055	0.0043
g <sup>+</sup> G <sup>+</sup> g <sup>-</sup>	0.9472	4117	0.0043	0.0004	0.9508	4067	0.0057	0.0031

#### 4. 発表予定

菅田・諸熊、分子構造総合討論会、90年、発表予定

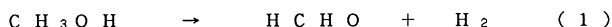
分	BP	協	前
実	13,448		
許	13,600		

Mechanism Elucidation on Catalytic C-H Activation of Methanol

○板垣弘昭(東大工)

## 1. 研究目的・内容

ホスフィン配位ルテニウム(II)錯体  $[\text{Ru}(\text{OAc})\text{Cl}(\text{PEtPh}_2)_3]$  はメタノールを脱水素し,ホルムアルデヒドと水素を与える(反応(1))。失活後の構造および脱水素活性に対する添加物



効果から,アセタト配位子の占める互いに cis 位の配位座が活性サイトであると結論付けられた。このサイト上で,メタノールの C-H 結合が切断され,ヒドリド中間体が生成すると考えられる。既に, C-H 結合切断に要する活性化エネルギーが二つの反応経路について算出され,また,一方の反応経路において  $\text{CH}^\beta \cdots \text{Ru}$  間 agostic 相互作用の発現することが示されている。活性向上には,メタノールの C-H 結合切断過程を円滑に行うことが必要である。今回,配位メトキシ基の C-H 結合切断に対するハロゲン配位子の置換効果( $\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$ )を検討し,より高活性を持つ錯体触媒の設計指針を得ようと試みた。

## 2. 研究方法・計算方法

錯体  $[\text{Ru}(\text{OCH}_3)\text{Br}(\text{PH}_3)_3]$  におけるメトキシ配位子の 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求め,先に求めた  $[\text{Ru}(\text{OCH}_3)\text{Cl}(\text{PH}_3)_3]$  の場合と比較検討する。量子化学計算は, ab initio RHF 法(Gaussian 82)を用いた。基底関数は Ru には相対論的有效内殻ポテンシャル近似法を用い, O, C, H, 各原子には, 3-21G, Br および  $\text{PH}_3$  基には ST0-2G 基底系をそれぞれ採用した。構造の最適化は,錯体の Cs 対照保持下 full optimization により行った。

## 3. 研究成果

3.1  $[\text{Ru}(\text{OCH}_3)\text{Br}(\text{PH}_3)_3]$  における C-H 結合切断過程

錯体種  $[\text{Ru}(\text{OAc})\text{Br}(\text{PEtPh}_2)_3]$  へ

のメタノール配位方法は Fig. 1 に示すように二通りある。二つの反応経路における 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. 2 に示す。Path (P) の原系錯体(1)において, Ru-H 距離 ( $2.04 \text{ \AA}$ ), C-H 距離 ( $1.15 \text{ \AA}$ ) および  $\angle \text{RuOC}$  ( $88.6^\circ$ ) の値から H と Ru 原子間に agostic 相互作用の発現が認められる。また,この agostic 相

互作用は Cl 錯体の場合 (Ru-H ( $2.16 \text{ \AA}$ ), C-H ( $1.14 \text{ \AA}$ ),  $\angle \text{RuOC}$  ( $92.4^\circ$ )) より大きなものとなっている。一方, Path(Cl) の原系錯体(4)では,  $\text{CH}^\beta \cdots \text{Ru}$  原子間に agostic 相互作用は認められず, Cl 錯体の場合と同様の結果となった。

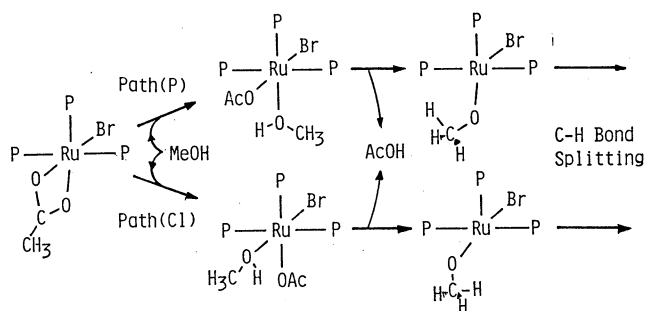


Fig. 1 Possible Reaction Path for Dehydrogenation of Methanol with  $[\text{Ru}(\text{OAc})\text{Br}(\text{PEtPh}_2)_3]$  catalyst



C-H結合切断に要する活性化エネルギー値は、Path(P)で11.3kcal/molと算出され、Cl錯体の場合(13.0kcal/mol)より小さな値となった。一方、Path(Cl)では22.8kcal/molとなり、Clの場合(22.4kcal/mol)との差は小さかった。

以上から、ハロゲン配位子のClからBrへの置換による影響は次の2点に要約できる。

1) Path(P)で原型錯体のCH<sup>β</sup>...Ru間agostic相互作用がより大

きくなる。2) Path(P)でC-H結合切断に要する活性化エネルギー値が小さくなる。

### 3.2 LMOによるC-H結合切断機構解析

Path(P)によるC-H結合切断に重要なLMOをFig.3に示す。C-H切断過程は、初期段階でのCH $\sigma$ 軌道から中心金属の空軌道への供与的相互作用((a))と、反応の進行に伴う中心金属の被占d<sub>xy</sub>軌道からCH $\sigma^*$ 軌道への逆供与的相互作用((b))により進行することが、LMO解析により簡潔に示されている。ハロゲン配位子置換によるPath(P)での活性化エネルギー低下は、より $\pi$ donor性の強いBrの配位によりRu d<sub>xy</sub>軌道がelectron-richとなり、trans位のCH $\sigma^*$ 軌道への逆供与が有利となるためと考えられる。

以上の計算結果から、触媒[Ru(OAc)X(PEtPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]において、配位子Xの $\pi$ donor性は、trans位のC-H結合切断を容易にするとの結論を得た。

### 4. 発表・出版実績または予定

第66回触媒討論会(広島)

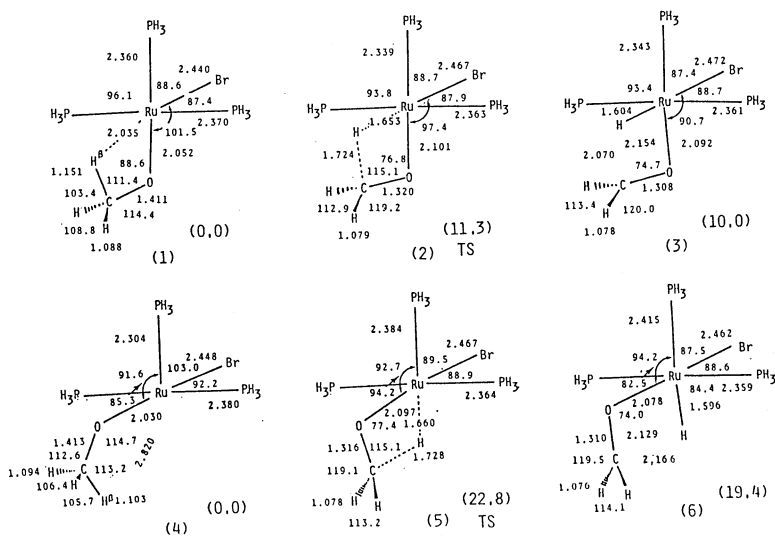


Fig. 2 Optimized Geometries of (1), (2), (3) in Path(P), and (4), (5), (6) in Path(Cl)  
The bond distances are in angstroms and the angles in degrees. Relative energies are in kcal/mol.

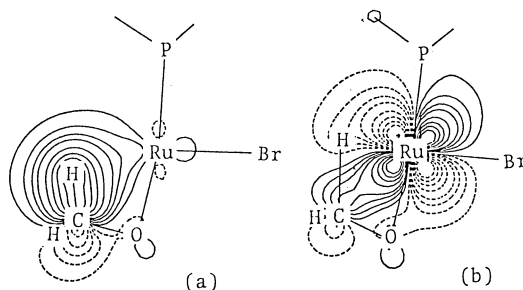


Fig. 3 Boys LMOs Representing (a) Donative Interaction from the CH $\sigma$  Bond to the Empty Metal Orbital in (1) and (b) Back Donative Interaction from the Occupied d<sub>xy</sub> Orbital to the CH $\sigma^*$  Orbital in (2)

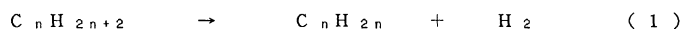
分BP協後  
実 15,283  
許 18,000

Vaska型ロジウム錯体の光触媒作用による飽和炭化水素の脱水素反応  
- 溶存COの役割 -  
Dehydrogenation of Saturated Hydrocarbons by Photocatalysis  
Using Vaska-Type Rhodium Complexes -Effect of Dissolved CO-

○板垣弘昭(東大工)

### 1. 研究目的・内容

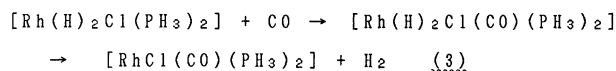
Vaska型ロジウム錯体  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  は、光照射下、各種アルカンに対し高い脱水素触媒活性を示す(反応(1))。反応は、1光子過程として進行し、MLCT励起によるCO配位子の



脱離で生じた配位不飽和種  $[\text{RhCl}(\text{PR}_3)_2]$  が活性種と考えられている。反応サイクルには次の4種の素過程が含まれている。1)配位不飽和種の生成, 2)C-H結合切断(基質の酸化的付加,  $\beta$ 水素脱離), 3)アルケンの脱離, 4)ジヒドリド錯体  $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{PR}_3)_2]$  からの水素分子の脱離。我々は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{31}\text{P}$ -NMRスペクトル追跡から、ジヒドリドモデル錯体  $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$  が、トルエン中、100℃に加熱されても水素をほとんど放出しないのに対し、CO雰囲気下では、30℃でも容易に放出し、 $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$  に変化することを明らかにした(Fig.1)。このことは、反応サイクル中生成するジヒドリド錯体  $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{PR}_3)_2]$  が、溶存COの配位を受けると、極めて速やかに水素を放出し出発錯体を再生するとを強く示唆している。本研究では、水素脱離過程に対するCOの影響についてab initio法による量子化学的検討を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

ジヒドリド錯体  $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{PH}_3)_2]$  から水素が単分子的に進行する解離機構(2)と、COの配位を経由する会合機構(3)を比較検討する。



量子化学計算は、ab initio RHF法(Gaussian 82)を用いた。基底関数は、Rhについては1sから3d軌道に対し相対論的有效内殻ポテンシャル近似法、4s, 4p軌道には  $[1s1p]/(3s3p)$ 、また4d, 5s, 5p軌道については  $[2s2p2d]/(2s2p4d)$  基底形をそれぞれ採用した。O, C, H各原子には3-21G, ClおよびPH<sub>3</sub>基にはSTO-2G基底形をそれぞれ採用した。構造の最適化は錯体のCs対称保持下full optimizationにより行った。

### 3. 研究成果

反応(2)及び(3)における各錯体の最適下構造と相対エネルギー値をFig. 2に示す。錯体(1)における水素原子間距離は、1.75Åと大きく、H<sub>2</sub>はジヒドリドとして中心金属に配位しているといえる。錯体(1)がCOの配位を受け(2)に変化するに伴い、Rh-H距離が1.55Åから1.59Å(H:trans to Cl)および1.56Å(H:trans to C)に伸びた。つぎに(2)がH<sub>2</sub>を放出したVaska錯体(3)では、Rh-C距離が

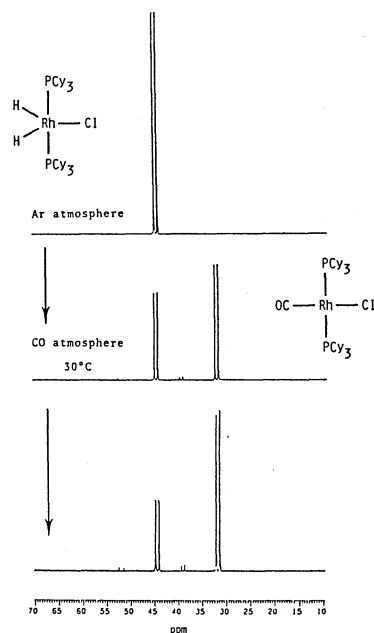


Fig. 1 Effect of Dissolved CO on H<sub>2</sub> Elimination from  $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$   $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were taken at 30 °C under CO atmosphere.

1.93Åとなり，放出前の  
2.14Åより小さな値を示した。

ジヒドリド錯体からの水素の直接脱離は10.54 kcal/molの吸熱反応であるのに対し，COの配位を受ける場合は29.36kcal/molの発熱反応と算出された。これら相対エネルギー値の計算結果は，ジヒドリドモデル錯体  $[\text{Rh}(\text{H})_2-\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$  が100 °Cの加熱では水素をほとんど放出しないのに対し，CO雰囲気下では容易に放出すると

いう実験事実を支持するものである。また，途中生成するジヒドリドカルボニル錯体(2)は，(3)+H<sub>2</sub>より13.29kcal/molエネルギー値が高い。これは， $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  錯体が極めて不安定であるという実験事実とも照応するものと考えられる。Fig. 3に示すように三配位不飽和種  $[\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2]$  に，H<sub>2</sub>が配位する場合は10.54 kcal/mol，COの場合39.90kcal/molの発熱反応と算出された。反応(2)と(3)におけるエネルギー変化の差は，H<sub>2</sub>とCOのRh錯体への配位による安定化の相違に起因すると捉えられる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

日本化学会第59春季年会(横浜)

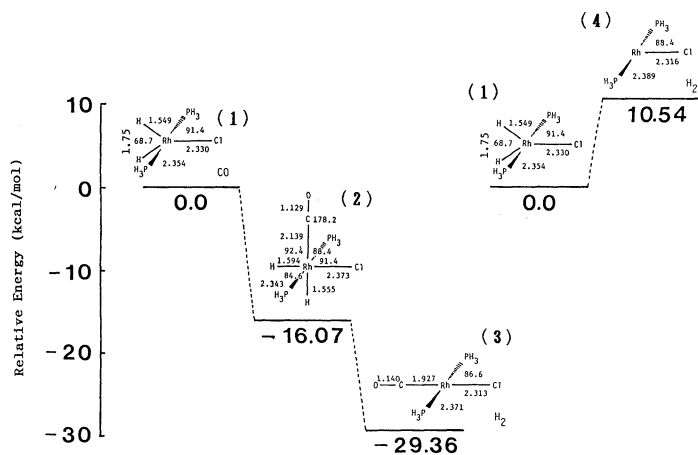


Fig. 2 Relative Energies and Optimized Geometries for H<sub>2</sub> Elimination from  $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{PH}_3)_2]$  with and without CO Coordination

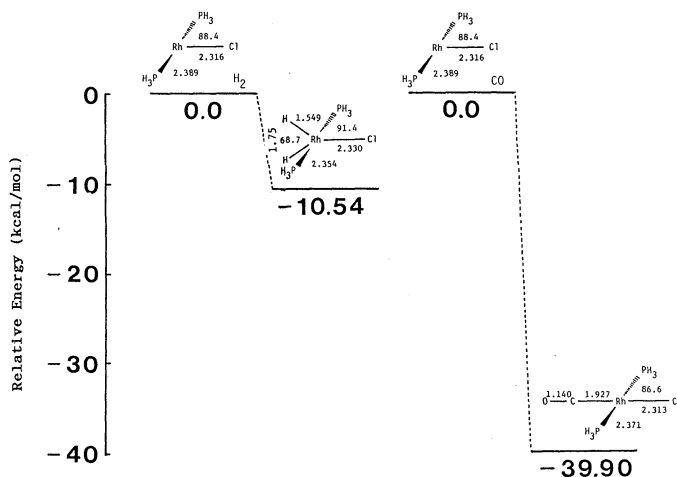


Fig. 3 Relative Energies and Optimized Geometries for H<sub>2</sub> and CO Coordination to  $[\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2]$

分 BP7 協後  
 実許 6,072  
 8,400

クラウンチオエーテルモリブデン(0)錯体, trans-MoX<sub>2</sub>L(X=N<sub>2</sub>, PhNCO,

L=Me<sub>8</sub>[16]aneS<sub>4</sub>)の構造と電子状態

Stereochemistry and electronic structure of Mo(0) crown thioether complexes trans-MoX<sub>2</sub>L(X=N<sub>2</sub>, PhNCO, L=Me<sub>8</sub>[16]aneS<sub>4</sub>).

○安達知浩(阪府大・総合科学)

### 1. 研究目的. 内容

我々のグループはイオウ配位子のみを補助配位子として有する最初の合成モリブデン窒素錯体の例としてクラウンチオエーテル(Me<sub>8</sub>[16]aneS<sub>4</sub>=3,3,7,7,11,11,15,15-octamethyl-1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane)を補助配位子とする trans-Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>L(L=Me<sub>8</sub>[16]aneS<sub>4</sub>)合成し、この錯体が類似の trans-Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>(2)よりも求核性が高く、2では認められない ArylX, PhCH Xにより配位窒素が N-arylationや N-benylationされることを示してきた。<sup>1)-2)</sup> さらに、1は種々の π-酸と容易に反応し、PhNC, COとは trans-Mo(η<sup>1</sup>-π-acid)<sub>2</sub>Lを、HC=CHやヘテロクムレン類(CO<sub>2</sub>, PhNCO, PhNCS)とは trans-Mo(η<sup>2</sup>-π-acid)<sub>2</sub>Lを与える。特に trans-Mo(η<sup>2</sup>-PhNCO)<sub>2</sub>L(3)の X線構造は Lが syn-conformationをとるため配位環境の違う軸配位座で PhNCOが識別され、環炭素側の配位座には η<sup>2</sup>-O, C-PhNCOが、反対側には η<sup>2</sup>-N, C-PhNCOが配位している。

本研究の目的は次の2つである。

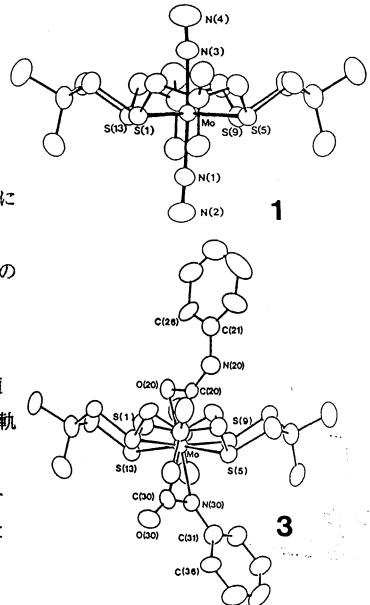
- モデル錯体 trans-Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>に対する ab-initio計算により、チオエーテル配位子特性を定量的に理解すること。
- 錯体3の2つの軸配位座における PhNCO分子の特異な識別の原因を探ること。

### 2. 研究方法. 計算方法

- 1の C<sub>4v</sub>対称なモデル錯体 trans-Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>の構造最適化を GAUSSIAN82で行った。Moの内核軌道はECPを、原子価軌道は(4s5d/3s3d)を、またS, N, HにはSTO-3Gを用いた。
- 3のモデル錯体 trans-Mo(η<sup>2</sup>-HNCO)<sub>2</sub>(SH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>に対する EMO計算には ICON8を、3及び3の異性体に対する分子力場計算には MOLBD3を用いた。

### 3. 研究成果

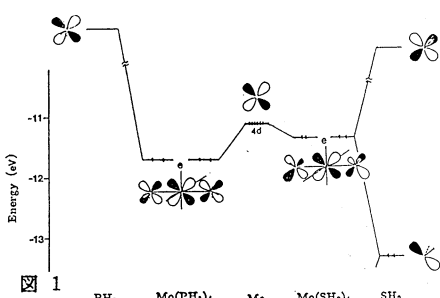
1) Mo-S距離を2.44Åに固定した trans-Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>の最適化構造と1の X線構造との比較を2.50Å, 2.55Åの Mo-S距離での最適化構造と共に表1に示す。Mo-S距離が2.44Åの場合、X線構造とかなりよい一致が認められる。ab-initioレベルでの結合性の評価は現在試行中の3-21GのN電子軌道を用いた計算を待たねばならぬが、定性的には、SH<sub>2</sub>配位子から Mo原子への供与軌道として、SH<sub>2</sub>面内にあるエネルギーの低いσ(sp混成)軌道とより高いエネルギーのSH<sub>2</sub>面に垂直なpπ軌道の2種の軌道が存在し、trans-Mo(SH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>部分構造では、Mo原子はH<sub>2</sub>S配位子のpπと重なりが大きくなるように水素原子側にずれた方が安定になり、X線構造も ab-initio法による最適化構造もこの考え方を支持する。このことは重要なことにMo原子の4S面からのずれは16員環クラウンチオエーテルのリングサイズによるのではないことを示している。Mo-S距離を増大した ab-initio計算の結果も Mo原子の4S面からのずれ



は大きく変化しないことを示しており、これを支持する。一方、Moのdπ軌道はS原子の高位の軌道への逆供与

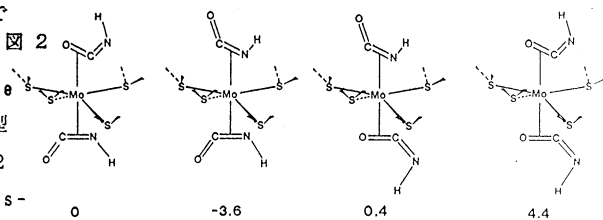
表 1	Mo-S (Å)	Mo-N1 (Å)	N1-N2 (Å)	Mo-N3 (Å)	N3-N4 (Å)	Mo dev. from 4S plane (Å)	angle between SH <sub>2</sub> plane and Mo-S vector (°)	relative energy (kcal/mol)
Observed	2.442(1)	1.991(5)	1.104(8)	2.002(5)	1.111(8)	0.101(1)	124°	
Calcd.	2.44	1.9593	1.1591	1.9946	1.1534	0.062	121.4°	0
	2.50	1.9581	1.1595	1.9929	1.1537	0.055	120.0°	-4.6
	2.55	1.9576	1.1595	1.9920	1.1538	0.048	119.0°	-6.1

と同時にpπ軌道と反結合的相互作用をもつ。従って、図1に示すようにsyn-Mo(SH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>は対応するMo(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>に較べて軸配位座へのπ-供与性が高くなることを示している。また、C<sub>4v</sub>対称のMo(SH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>部分構造では4S面に対してMoが浮上した側の軸配位座へのπ-供与性が大きくなり、配位能に差異を生じ、観測値、計算値共この定性的理解を支持する。さらに計算ではMo-S距離が1より大きい方が安定、且つMoの窒素配位能も漸増することから、より大きなクラウンチオエーテル錯体でのN<sub>2</sub>配位の可能性を示唆する。



2) 3のTdに歪んだMoLの軸配位座へのs-σ配置のη<sup>2</sup>-PhNCO配位にはη<sup>2</sup>-O,C型とη<sup>2</sup>-N,C型のどちらが安定であるのかを調べるため図2

図 2



にMoLと同じMoS<sub>4</sub>骨格をもつモデル錯体trans-Mo-(η<sup>2</sup>-HNCO)<sub>2</sub>(SH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>の異性体の相対エネルギー(図中の値kcal/mol)を比較し、Mo(SH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>へのHNCOの配位にはη<sup>2</sup>-N,C型がη<sup>2</sup>-O,C型より有利であることが判った。η<sup>2</sup>-N,C-配位とη<sup>2</sup>-O,C-配位の差異はMo(SH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>を平面分子として単純化したC<sub>2</sub>対称のtrans-Mo(η<sup>2</sup>-O,C-HNCO)<sub>2</sub>(SH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>とtrans-Mo(η<sup>2</sup>-N,C-HNCO)<sub>2</sub>(SH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>でも認められるのでそのInteraction-diagramを図3に示す。η<sup>2</sup>-O,C配位は逆供与ではη<sup>2</sup>-N,C配位より有利であるが、N原子→Mo原子への供与による安定化とO原子→Mo原子の供与による安定化の差が前者の逆差を克服するためη<sup>2</sup>-N,C-配位が安定となる。これは定性的にはO原子のp軌道のエネルギーがN原子のp軌道のそれより低いことに起因する。それにもかかわらず、3において環炭素鎖で混んだ軸配位座でη<sup>2</sup>-O,C-PhNCOが見いだされるのは立体化学的な効果が考えられる。表2に示す分子力場法による解析により、混んだ軸配位座へのη<sup>2</sup>-N,C-PhNCO配位構造はそのPhNCOと混んだリングとの異常な近接により、η<sup>2</sup>-O,C-PhNCOより10kcal/mol以上不安定となることが明らかとなった。

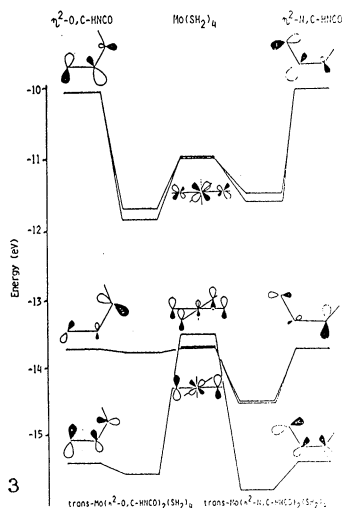


表 2	Complex	Strain Energy (kcal/mol)
	trans-Mo[Sec-η <sup>2</sup> -O,C-PhNCO][Pri-η <sup>2</sup> -N,C-PhNCO]Me <sub>8</sub> [16]aneS <sub>4</sub>	61.68
	trans-Mo(η <sup>2</sup> -N,C-PhNCO) <sub>2</sub> Me <sub>8</sub> [16]aneS <sub>4</sub>	74.00
	trans-Mo[Sec-η <sup>2</sup> -N,C-PhNCO][Pri-η <sup>2</sup> -O,C-PhNCO]Me <sub>8</sub> [16]aneS <sub>4</sub>	72.87

Ref. 1) J. Am. Chem. Soc., **110**, 4873 (1988)  
2) Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1040**, 28, (1989)  
4 発表・出版実績または予定

J. Am. Chem. Soc. 投稿準備中

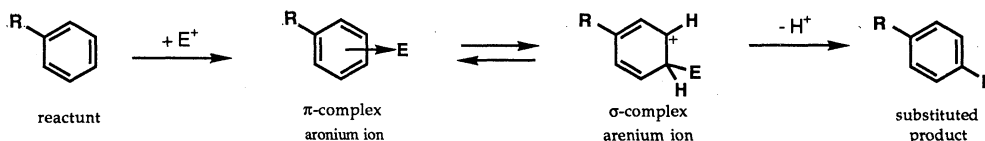
分	BR3 協後
実	22,566
許	32,400

## Theoretical Study on the Mechanism of Electrophilic Aromatic Substitution

○中村建介 (慶大理工)

## 1. 研究目的・内容

芳香族炭化水素化合物に対する求電子の置換反応は、ニトロ化、ハロゲン化、Friedel-Crafts 反応等、有機合成上最も基本的な反応の一つである。一方その機構については、過去多くの機構的研究がなされているにも関わらず、不明な点が多い。置換基の位置選択性についてもハメット則による理解とは必ずしも一致しない。求電子種や、反応条件により異なるが、一般に芳香族親電子置換反応のメカニズムとしては以下のように考えられている。



芳香環に対する求電子剤の攻撃により  $\pi$ -complex 或は  $\sigma$ -complex が生成しプロトン脱離により置換生成物に到る。この過程において、 $\sigma$ -complex いわゆる (Wehland 錯体) については、いくつかの系で、その安定性が単離、或はスペクトル的に確認されているが、反応経路におけるその役割については明かでない。また、 $\pi$ -complex については間接的にその存在が示唆されるのみであったが、反応系全体の律速過程となっている可能性や、アルキル化の際の立体選択性の低下に寄与している可能性もある。本研究プロジェクトでは、特に、こうした研究の基礎段階として、分子状ハロゲンによるハロゲン化の選択性、反応機構について明かにすることを試みた。

Table 1. Potential energy relationship of oxonium ion mediated chlorination of benzene. (Relative energy(kcal/mol) are in parenthesis)

Species	HF/STO-3G	HF/3-21G*
Reactant $C_6H_6 + Cl_2 + H_3O^+$	-1212.336977 (0.0)	-1219.888316 (0.0)
Reactant Complex (RC 1) $C_6H_6Cl_2H_3O^+$	-1212.354986 (-11.30)	-1220.089474 (-126.13)
Ionic Intermediate $C_6H_6Cl^+ + Cl^- + H_3O^+$	-1212.047781 (181.33)	-1219.765017 (77.31)
Transition State (TS 1) $C_6H_6Cl_2H_3O^+$	-1212.354071 (-10.70)	-1212.084395 (-122.94)
Wehland Complex $C_6H_6Cl^+ + HCl + H_2O$	-1212.338833 (-1.16)	-1219.997038 (-68.17)
Product $C_6H_5Cl + HCl + H_3O^+$	-1212.36216 (-15.8)	-1219.93381 (-28.5)

## 2. 研究方法・計算方法

計算は閉核SCF法により解析的エネルギー勾配法を用いて各平衡点の構造を最適化した。基底関数としては STO-3G および、塩素原子上に分極 d 関数を加えた split valence型の3-21G\*基底関数を用いた。用いたプログラムは GAUSSIAN 82 及び GAUSSIAN 86 である。

### 3. 研究成果

本研究では特に芳香核の分子状塩素 ( $\text{Cl}_2$ ) による塩素化について、置換の配向性を支配するであろう  $\pi$ -complex から  $\sigma$ -complex へ到るポテンシャルエネルギー面の挙動を明かにする事を第一の目的として研究を進めた。芳香族の求電子的なニトロ化やスルホン化においては、 $\text{NO}_2^+$  や  $\text{SO}_3^+$  等の裸のカチオン種が求電子剤として作用していると考えられている。一方、分子状ハロゲン ( $\text{X}_2$ ) によるハロゲン化においては、分極したハロゲン分子 ( $\text{X}^\delta-\text{X}^{\delta+}$ ) による芳香環への求電子的攻撃が起きていると考えられており、このことはハロカチオン ( $\text{X}^+$ ) の生成がエネルギー的にも非常に不利であるという計算結果 (表1) に対応している。実験的にはヨード化やブロム化に於てはこうした分極を助けるために2分子の  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  が反応に関与していることが速度論的に示唆されているし、 $\text{ZnCl}_2$ 等のルイス酸の添加が反応を促進することも知られている。本計算では、このようなハロゲン化反応を再現するためのモデルとして、ベンゼン、 $\text{Cl}_2$ 分子に分極を補助するためのオキシニウムイオン ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) を加えた系を扱った。その結果、基底関数系として STO-3G, 3-21G\* を用いた場合にそれぞれ  $\pi$ -complex に対応すると考えられる、弱い錯体 (RC 1) とそこから  $\sigma$ -complex にいたる過程の遷移状態 (TS 1) が見いだされた。

これまで置換ベンゼンへの求電子的置換の配向性に対する理論的研究は対応する  $\sigma$ -complex の安定性によるものが主であった<sup>1)</sup>。このことは速度論的な研究によりハロゲン化における律速段階が  $\sigma$ -complex に類似しているという結果に基づいている<sup>2)</sup>。一方 Houk等は、ab initio 分子軌道法を用い、求電子剤と芳香環との距離を固定し early な ( $\pi$ -complex的) 遷移状態が求電子攻撃の配向性を支配している可能性を示唆している<sup>3)</sup>。今回の計算により、新たに見いだされた 基質錯体 (RC 1)、遷移状態 (TS 1)等の構造はハロゲン化においても求電子置換の配向性が  $\sigma$ -complex の安定性よりもむしろ反応基質のフロンティア軌道に依存していることを示唆している。

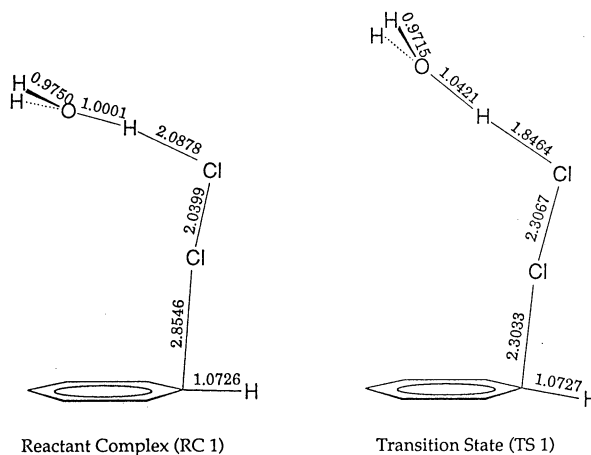


Figure 1. Optimized structure of reactant complex and transition state of oxonium ion mediated chlorination of benzene (HF/3-21G\*, Cs symmetry)

1) R. C. Binning, K. M. Sando, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2948 (1980)

2) G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.*, 1971, 4,240

3) C. Santiago, K. N. Houk, C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1338 (1979)

### 4. 研究発表

1) 中村、長村、1990年度分子構造討論会発表予定

2) 中村、長村、論文投稿予定

分	BR4 協後
実	6,954
許	9,200

大環状アミンで修飾した粘土電極の研究

Molecular Dynamics of Cyclic Polyamine Molecules

Intercalated in a Clay

○ 山岸皓彦（東大教養）、松下信之（東大教養）

### 1. 研究目的・内容

本プロジェクトにおいては、層状無機化合物である粘土鉱物の層間に吸着した金属錯体の吸着構造を理論的に研究することを目的とした。粘土鉱物はシリケートとアルミネートの2次元網目状構造を持ち、その層間に種々のイオンを取り込むことが知られている。我々は、光学活性な金属錯体を持ちいて吸着分子間の立体化学的な相互作用を調べてきた。ここではまず、吸着体としての粘土の電子的性質を分子軌道法の計算によって明らかにした。実験的に見出されてい吸着分子の立体規則的な会合体の形成が、果して理論的に予想されるものであるのかどうかを検討するための準備とした。

### 2. 研究方法・計算方法

以下の手順にしたがって、粘土面の電子的性質についての理論計算を行った。(1) 粘土表面を形成するシリケート層の電子状態を、1-6個の $\text{SiO}_4^{4-}$ が結合したもの(以下クラスタと呼ぶ)についてMO計算をおこなった。用いた基底関数はSTO-3Gである。

(2) 粘土にイオンが吸着したモデルとして、クラスタの上に点電荷を置き、系のエネルギーをMO法によって求めた。これを点電荷の色々な位置について計算し、これより点電荷のポテンシャルエネルギーを得た。

(3) MO法によるマリケンのポピュレーション(有効電荷)を基に、点電荷と粘土面との静電的な相互作用のエネルギーを求め、その結果を(2)におけるポテンシャルエネルギーと比較した。

(4) 粘土面上に金属錯体を置き、静電的なエネルギーを(3)と同様にして求めた。

### 3. 研究成果

(1) 例として、図1に示したクラスタについての計算結果を示した。種々のシリケートクラスタの電子状態を計算した結果を、各原子上の有効電荷によって表1に示した。 $\text{Al}^{3+}$ が $\text{Si}^{4+}$ に置換したクラスタについての計算結果を表2に示した。これらの結果より、 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ および $\text{O}$ の各原子上の有効電荷はクラスタの大きさに依存せず一定の値を示すことが解った。したがって無限に広がった粘土のシリケート面においても同じ大きさの有効電荷を持つことが予想される。

(2) 次に図1のクラスタの上に点電荷をおき、種々の位置について系のエネルギーをMO法で計算した。得られた結果を図2に示した。ここでエネルギーは点電荷がクラスタから無限にはなれた点を0としている。これは、点電荷のポテンシャルエネルギーに相当する。



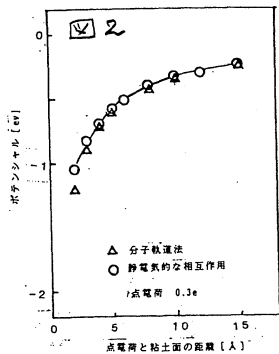
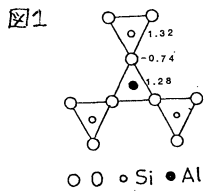
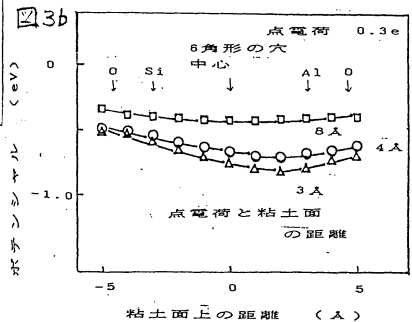


表1 各クラスターの有効電荷

クラスター	bridge O	Si
	—	+1.38
	-0.71	+1.38
	-0.70	+1.38
	-0.70	+1.38
	-0.70	+1.38
	-0.70	+1.38

表2

クラスター	bridge O	Si	Al
	—	—	+1.18
	-0.74	+1.31	+1.22
	-0.74	+1.32	+1.28



(3) 同じクラスターについて有効電荷と点電荷との静電気エネルギーを計算しこれを図2に(2)と比較して示した。点電荷があまりクラスターに近くない限りにおいては、両者はよく一致することが解った。これより粘土面上へのイオンの吸着は、主に静電気力によることが解った。そこで、よりおおきなクラスターについて静電気エネルギーを求めた。図3に示したのはその例で、粘土のシリケート面を構成する6個の $SiO_4^{4-}$ (うち一個がAlと置換している)によって囲まれた穴である。この穴の上を粘土面から一定の距離で点電荷を動かした時のエネルギーを示してある。これよりこの穴はほぼ中央でポテンシャルの極小値が存在することが解る。実際の粘土面でも、アルカリ金属イオン等はこのような極小値に位置していると考えられる。

(4) フェナントロリンのトリスキレート型金属錯体の吸着を(3)と同様に調べた。隣あった3個の穴の中央にこの錯体を置き、3回軸を面に垂直にして回転した。そのときの静電気エネルギーを求めた。その結果、3個の配位子の下端がそれぞれ穴の中央にある時に、エネルギーが極小値をとることが解った。

4. 発表・出版実績または予定

佐藤、山岸、加藤

日本化学会春季年会、1990年4月神奈川

## 蛋白質立体構造の変化と運動

今CA4 施
実 12,345
許 36,800

### Changes and dynamics of protein conformation

- 郷 信広 (京大理)、入佐正幸 (京大理)、伊倉貞吉 (京大理)、麻野英三 (京大理)、高橋勝利 (京大理)、倭 剛久 (京大理)、北尾彰朗 (京大理)、天能精一郎 (京大理)、平田文男 (京大理)、GIBRAT, Jean-Francois (京大理)。

#### 1. Purpose

There is now well documented evidence that mobility plays an important role in the biological activity of proteins. An example of this is afforded by enzymes made of two domains delineating an active site cleft. The relative motion of the two domains with the concomitant opening and closing of the cleft is thought to be important for explaining the catalytic reaction.

We carried out a normal mode analysis of Human Lysozyme with two purposes: the first one was to study the dynamics of the protein itself, paying a special attention to the relative motion of the two domains and the second purpose was to characterize the thermally excited state.

#### 2. Method

Only a brief description of the computational steps involved is given here.

The first step is the location of a minimum energy conformation starting from the regularized conformation. The minimization is performed using Newton's method, taking advantage of the development in this laboratory of an algorithm for the fast computation of the gradient and the Hessian in dihedral angle space.

The second step is the calculation of second derivative matrix (the Hessian) at the minimum point.

The third step is the calculation of the coefficient matrix for the kinetic energy when this latter is expressed as a function of the generalized coordinates (the dihedral angles).

The last step is the solution of the generalized eigenvalue problem using a subroutine of the mathematical library. The eigenvalues give the vibrational time-scales (frequencies) and the eigenvectors give the principal axes of the quadratic.

Using these eigenvalues and eigenvectors it is possible to calculate the mean square fluctuations for the dihedral angles and the cartesian coordinates.

#### 3. Results

The comparison of the mean-square fluctuations of the backbone atoms determined from the temperature factors (B-factors) and calculated with the normal mode analysis shows a reasonable agreement between the experimental and the theoretical data. Only the first loop of the second domain shows a different behavior in the calculated data, exhibiting larger fluctuations. A study of the packing of the proteins in the crystal led us to the conclusion that the motion of this loop is somehow hampered by other close proteins in the crystal and therefore shows small fluctuations in the X-ray data.

The dynamics of the protein is dominated by a few normal modes with very low frequency. It is shown that only ten modes contributes 55% of the mean-square fluctuations. A comparison of the mean-square fluctuations of the

backbone atoms due to all the modes and the same plot due only to the ten previous modes reveals that these latter provide a good approximation for the dynamics of the protein. None of the modes with a very low frequency shows all the characteristics of the general curve, but each one contributes a specific pattern or part of a specific pattern and the contribution of the ten modes together gives a mean-square fluctuations plot which is very similar to the general curve. As previously mentioned the motion of the two domains is thought to be important for the biological activity. We, therefore, developed a method for finding the position of the hinge axis and the r.m.s. value of the rotational angle which does not necessitate any prior knowledge. The method search for the parameters of a hinge motion which gives the best agreement with the pattern of change in all the distances between the two domains calculated with the normal mode analysis. The hinge axis we found goes through Ca55 and Ca76, that is, at the base of the beta sheet in the second domain. The position of this axis is notably different of the position previously guessed by examining the structure. The r.m.s. value of the rotation angle is also twice as large in our model (3.4 degree). It is also shown that the first normal mode alone provides a good approximation for the hinge bending motion (see figure 1).

In this work we were interested in examining if the thermal fluctuations can generate a change in the topology of atom packing. It appears that, under the assumption of harmonicity of the potential energy, there is only a small change in the topology of atom packing involving mainly a few atoms located on the edge of the active site cleft. Therefore the motion can be described as very nearly elastic. However, as mentioned previously, the normal mode analysis is based on the assumption that the potential energy is a quadratic. In fact we know that the potential energy surface is populated by a huge number of minima organised in tier. Clearly more work is needed to take into account the anharmonicity of the potential energy surface in the description of the thermally excited state.

#### 4. Presentation in meetings - Publication.

Presentations at the 27th meeting of the Japanese Society of Biophysics (Tokyo 09/89), and at the 3rd meeting on Molecular Simulation (Kyoto 01/90).

J-F. Gibrat and Go N., Proteins, (1990) in press.

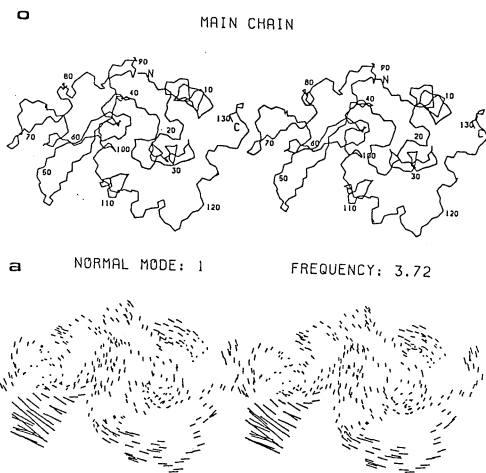


Fig.1 Stereo drawings of the molecule (a) with the displacement vectors due to the first normal mode (b). The magnification of the vectors is 8.

分	CB2	施
実	11,176	
計	13,200	

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）、小杉節子（同）、神谷健秀（同）、三井士子（同）

### 1. 研究目的・内容

酵素としての機能を持つタンパク質は生命を支える最も基本的な物質の一つであり、機能的・構造的側面から生命活動の中核をなすものである。本研究グループの目的のひとつは、このような酵素の反応の活性中心における様子を分子レベルでとらえることである。タンパク質の揺らぎはその酵素としての機能に重要な影響を持つことが知られている。酵素反応を微視的にとらえるとき、遷移状態や反応座標の構造を議論することは重要であるが、従来の分子軌道法を用いた理論的手法では、酵素の活性部位のみを取り出したモデル計算であるため、分子全体の運動の影響を取り入れることは不可能であった。酵素の活性部位を構成するアミノ酸残基は、空間的には互いに接近しているが、主鎖のペプチド結合にそった一次構造上の位置はかなり離れている。このため、分子全体に広がった運動は、分子骨格そのものを動かし、活性部位周辺の分子構造の変化を引き起こす可能性があると考えられる。

今年度は、酵素トリプシンの活性部位の構造およびその反応経路に対する分子振動の影響を理論的に調べることとし、非経験的分子軌道法によるモデル化合物を用いた計算と、分子力場法による分子の振動構造の解析とを結合して酵素反応の解析を試みた。

### 2. 研究方法・計算方法

反応中心の計算には分子軌道法を用い、活性部位の残基の側鎖および基質はイミダゾール、水、ホルムアミドの分子でモデル化した。周りの原子のうち活性部位近傍（8Å以内）のものとはイオン性の原子（Ca原子、イオン化した側鎖、末端残基）は部分点電荷で近似し、これらの原子と活性部位の原子間に Lennard - Jones 型の相互作用を加えた。プログラムは分子研ライブラリーの GAUSSIAN 80 に手を加えて用いた。分子全体の動きの解析には古典的分子力場を用い、X線による構造をもとに分子構造を最適化した後、二面体角のみを変数とする基準振動解析を行った。力場計算のパラメータはプログラム AMBER と同じものを用いた。

### 3. 研究成果

プロトン移動の過程は酵素反応において最も重要なステップのひとつであり、プロトンの donor 原子と acceptor 原子の間の距離は、移動過程のエネルギー障壁に大きく影響すると考えられる。モデル的な遷移状態の構造をもとにして、活性部位周辺の原子によって生ずる電場の影響と、donor-acceptor間の距離の変位の影響を分子軌道法で調べた。その結果、予想されたようにプロトンの移動に対する障壁は、電場の影響およびdonor-acceptorの距離の現象によって安定化される傾向を示した。（図1）

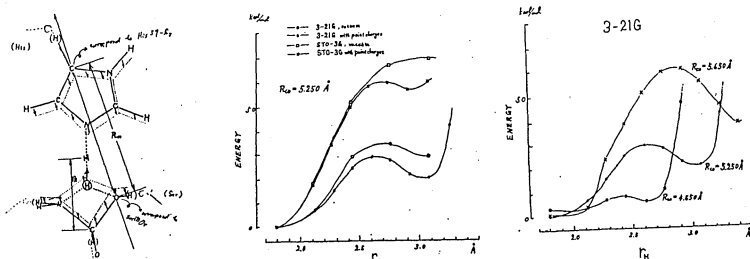


図1 モデル的なプロトン移動経路に沿ったポテンシャル曲線

次に分子力場法を用いてモデルで無視されていた分子全体の自由度の影響を調べた。運動に伴って起こる donor-acceptor の距離の変位に注目し、この変位に対する寄与の大きさをもって、運動の各自由度の反応に対する「活性」の指標とした。

今 donor 原子と acceptor 原子間の距離の変位を基準座標あるいは二面体角を用いて展開することを考える。最小のエネルギー変化をもって最大の変位を得るように変分条件を課すと以下の結果を得る。

$$Q_k = \frac{\epsilon}{\lambda k} \sum_a \sum_{r=x,y,z} \eta_r (K_a^r - K_a^b) V_k^a$$

この最適な変位を基準座標および二面体角によって表した結果を示す。基準座標空間 (図2-A) ではかなり広がった分布をなしているのに対して、二面体角の空間 (図2-B) では、ある特定の自由度に集中している様子がみられる。この自由度は活性部位の Ser195 の側鎖の内部回転を表しており、この分子においては分子全体に広がった運動よりも活性部位周辺に局在した運動の方が重要であることを示している。

以上のことは、酵素反応を扱う従来の方法、つまり活性中心の構造は量子化学的手法によって、周辺の残基などの構造は分子力場によってそれぞれの構造を分離して考えるという立場を原則として正当化するものと考えられるが、より定量的な関係は多くの要因を注意深く検討しなければならない。このような解析により、運動の非局在性とモデルの妥当性を検討することができる可能性があると考えられる。

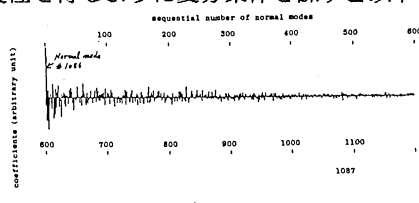


図2-A 基準座標

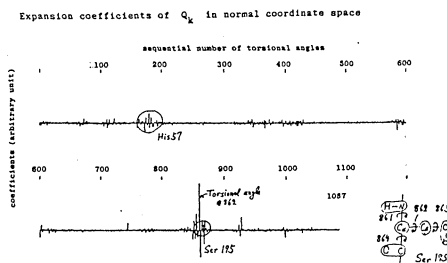


図2-B 二面体角

#### 4. 発表・出版実績

K. Akahane, Y. Nagano, H. Umeyama; Chem. Pharm. Bull., 37,86(1989).

H. Kubodera, S. Nakagawa, H. Umeyama; J. Pharmacobio-Dyn., 13,212(1990)

梅山秀明; 日本化学会第58春季年会, 1989年4月東京

K. Kamiya, H. Umeyama; Theory of Environmental Effects on Molecular Structure and Chemical Reactivity, 1989年6月 カナダ

神谷健秀, 梅山秀明; 分子構造総合討論会, 1989年9月札幌

分CB7施  
実 76.587  
許 77.200

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・中野雅由・横山啓一・高根慎也・波元英夫  
横田静夫・北池 宏至

### 1. 研究目的

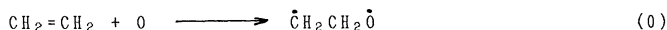
不安定中間体としてのジラジカルは、その生成に引き続いて単分子分解することが多い。分解の形式は、1重項と3重項とで顕著に異なる。本研究では、特に含酸素1,3-ジラジカルとしての $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ の構造特性と単分子反応経路について、系統的な検討を完了した。

### 2. 計算方法

構造最適化と反応経路の追跡をSCF計算によって行ない、励起エネルギーならびに反応障壁高さを近似スピン射影Møller-Plesset(APUMP)計算またはMRD-CI計算によって求めた。MRD-CI計算では、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

エチレンとO原子との反応の第一段階は、ジラジカル $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ の生成である。



$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ジラジカルには、1重項および3重項のおおのについて $\text{CH}_2$ 部分のラジカル軌道( $\sigma$ と $\pi$ )ならびにO原子上のラジカル軌道( $\sigma$ と $\pi$ )の組み合わせから、4種類の構造が考えられる。各々の最適構造に対し、始原系 $\text{C}_2\text{H}_4+\text{O}(^3\text{P})$ からのエネルギー差 $\Delta E$ の計算値を表1に示す。

表1  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ の相対エネルギー $\Delta E$  (kcal/mol)

	1重項				3重項			
	$\sigma\sigma$	$\sigma\pi$	$\pi\sigma$	$\pi\pi$	$\sigma\sigma$	$\sigma\pi$	$\pi\sigma$	$\pi\pi$
MRD-CI	-24.1	-10.8	-12.3	-17.7	-7.7	-8.6	-7.7	-7.1
APUMP <sub>2</sub>	-31.5	-16.4	-14.2	-19.1	-16.7	-19.3	-19.7	-19.4
APUMP <sub>∞</sub>	-30.1	-14.6	-12.5	-17.5	-14.8	-17.5	-15.7	-17.4

最も安定なのは $^1\sigma\sigma$ であり、閉殻構造の寄与が顕著に大きい。3重項ジラジカルのうちで最も安定なのは $^3\sigma\pi$ である。

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ の単分子反応として、 $\alpha$ -H脱離と1,2-H原子移動が可能である。



(2)

反応(1)と(2)の経路を追跡し、遷移状態(それぞれTS1およびTS2)の最適構造を求めた。 $^3\sigma\pi$ は $^3\text{TS1}$ を経て $\alpha$ -H脱離し、ホルミルメチルラジカル $\text{CH}_2\text{CHO}$ ( $^2\text{A}'$ )を生成する。1,2-H移動( $^3\text{TS2}$ )のエネルギー障壁は高い。 $^1\sigma\sigma$ の場合は、逆に、 $\alpha$ -H脱離してビニルオキシラジカル $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{HO}$ ( $^2\text{A}'$ )に至る経路( $^1\text{TS1}$ )の障壁は高く、1,2-H移動によって $\text{CH}_3\text{CHO}$ に至る経路( $^1\text{TS2}$ )が圧倒的に有利である。この場合、 $^1\sigma\sigma$ の電子構造特性にかんがみ、経路の追跡は5軌道6電子MC-SCF計算によった。

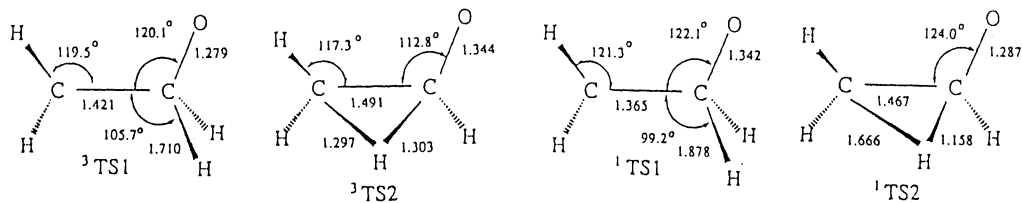


図 1. 反応(1)と(2)のTS最適構造(6-31G\*)

これらの単分子過程のAPUMP2ポテンシャルエネルギー変化を図2に示す。

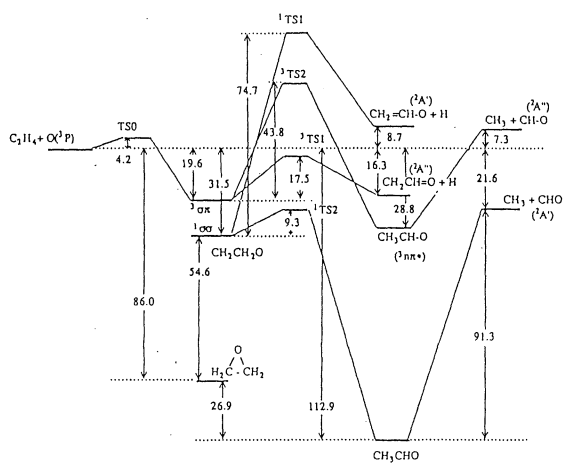


図 2. CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O系のポテンシャルエネルギー側面図  
数値はkcal/mol単位 (APUMP2/6-31G\*)

#### 4. 発表論文

- 1) Y. Takahara, K. Yamaguchi and T. Fueno, Chem. Phys. Lett., 158, 95(1989).
- 2) M. Nakano, K. Yamaguchi and T. Fueno, Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors, Springer Proceedings in Physics 36, 98(1989).
- 3) M. Nakano, K. Yamaguchi and T. Fueno, *ibid.*, 103(1989).
- 4) M. Nakano, M. Okumura, K. Yamaguchi and T. Fueno, Mol. Cryst. Liq. Cryst., in press.
- 5) K. Yamaguchi, Y. Toyoda and T. Fueno, Chem. Phys. Lett., 159, 459(1989).
- 6) K. Yamaguchi and T. Fueno, Chem. Phys. Lett., 159, 465(1989).
- 7) K. Yamaguchi, H. Namimoto, T. Fueno, T. Nogami and Y. Shiota, Chem. Phys. Lett., 166, 408(1990)
- 8) T. Fueno, Y. Takahara and K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett., 167, 291(1990).
- 9) T. Fueno, K. Yamaguchi and O. Kondo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 1316(1990).

分	C88	施
実	9,093	
許	9,200	

## イオンの溶媒和過程の理論計算

### HBr<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの構造と振動数

#### Theoretical study on the solvation of ions

○生田 茂 (都立大教養)

#### 1. 研究目的・内容

著者らは、非経験的分子軌道法を用いて、HCl<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの電子状態と振動数の計算を行ない既に報告した(J. Chem. Phys. **91**, 3539(1989))。Hartree-Fock MO法ではイオン-双極子構造(C<sub>∞v</sub>)が安定なのに対し、電子相関を考慮すると4電子3中心結合のD<sub>∞h</sub>対称構造が安定となった。非対称伸縮振動(ν<sub>3</sub>)はanharmonicityが大きく、得られるポテンシャルの型(即ち、計算の精度)に強く依存することを指摘した。

一般にX-H-X結合において、X-X距離が大きくなるにつれ、対称構造から非対称構造へ、中心のH原子のポテンシャルはsingleからdouble wellへと変化する。今回報告するHBr<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンのBr-Br距離は、HCl<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンにおけるCl-Cl距離等に比べて大きいいため、HBr<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの安定構造、H原子のポテンシャルに関する研究は大変興味深いものである。

したがって、今年度はHBr<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの構造を決定すると共に、Br-Br距離(l(Br-Br))とその中心からのH原子の変位(l(H))を二つのパラメータとするポテンシャル曲面を求め、二次元振動解析を行ない、対称伸縮振動(ν<sub>1</sub>)、非対称伸縮振動数(ν<sub>3</sub>)を計算した。また、Br<sup>-</sup> + HBr → HBr<sub>2</sub><sup>-</sup>反応のエンタルピー変化を求め、実験値と比較した。

#### 2. 研究方法・計算方法

(1) 構造決定—Moller-Plessetの二次(MP2)、三次(MP3)の摂動法を用いて安定構造を求めた。

(2) 二次元ポテンシャル曲面の計算—l(Br-Br)とl(H)を二つのパラメータとし、3.35 ≤ l(Br-Br) ≤ 3.85 Å, 0.0 ≤ l(H) ≤ 0.7 Åの69点のMP2/Basis set I法のエネルギーを用いて内挿・外挿を行ない500\*500のメッシュとした。

(3) 振動数の計算—上述した二次元ポテンシャル曲面を用いてo-SCF CI法(F. L. Tobin et. al. J. Phys. Chem. **83**, 905(1979))により二次元振動解析を行なった。

(4) Br<sup>-</sup> + HBr → HBr<sub>2</sub><sup>-</sup> 反応のエンタルピー変化の計算—MP3法を用いて反応のエネルギー変化(ΔE)を計算し、熱エネルギー及びPV項の補正を取り込んだ。

(5) 基底関数—次の二つの基底を使用した。

(i)Basis set I; Br原子にはDunningの「8s6p5d」短縮基底に拡がったp関数(ζ=0.044)を加えた。水素原子には「3s2p」短縮基底を用いた。

(ii)Basis set II; Br原子にはPartridgeのprimitive基底を「13s10p3d」に短縮し、水素原子には「3s2p1d」短縮基底を用いた。

(6) 使用したプログラム—MO計算にはGAUSSIAN82と GAUSSIAN86,二次元振動解析には齊藤俊和氏のプログラムを用いた。

#### 3. 研究成果

Hartree-Fock MO法で求めた最安定構造はいずれの基底においてもC<sub>∞v</sub>構造、一方MP2, MP3法で求めた構造はD<sub>∞h</sub>対称性となった。MP3/Basis set I法で求めたl(Br-Br)は3.426Åで、MP2法の値(3.414Å)より0.012Å長い。MP2/Basis set II法で求めたl(Br-Br)は3.360Åである。したがって、l(Br-Br)は3.37Åと予想される。



MP2/Basis set I法で求めたI(Br--Br) vs I(H)の二次元ポテンシャル曲面を図1に示す。最も安定な構造が $D_{\infty h}$ 対称性を持つこと、また、I(H)の変位が大きくなるにつれI(Br--Br)と強くcoupleすることが分かる。I(Br--Br)を3.414Åに固定して求めた全エネルギーのI(H)依存性( $\nu_3$ 振動のポテンシャル)を図2に示す。極小値付近のポテンシャルが極めてflatである一方、I(H)=0.3Å付近から急激に立ち上がり、harmonic近似が成り立たないことが分かる。

図1を用いて二次元振動解析で求めた各振動数を表1に示す。表中の実験値は固体マトリックスの値であり、気体状態の値に比べて小さいことが知られており、本計算値が妥当なものと考えられる。

MP3法を用いて求めた $\text{Br}^- + \text{HBr} \rightarrow \text{HBr}_2^-$ 反応のエンタルピー変化は、MP3/Basis set I + corr法で-20.7 kcal/mol, MP3/Basis set II + corr法で-21.2 kcal/molである。ここでcorr(-1.5 kcal/mol)は反応物と生成物の熱エネルギー(並進、回転、振動)の差及びPV-work項の補正である。これらのエンタルピー変化の値は、Kebarleらの最近の高圧質量分析計での実験値(-21 kcal/mol)と良く一致している。

今回求めた $\text{HBr}_2^-$ におけるI(Br--Br), 水素結合エネルギー(HBE),  $\nu_1, \nu_3$ の値を $\text{HCl}_2^-, \text{HF}_2^-$ のそれぞれの値と比較すると、I(X--X) vs HBE( $\text{HX}_2^-$ ), I(X--X) vs  $\nu_1$ において直線関係が成り立つ一方、 $\nu_3$ においては、 $\nu_3(\text{HF}_2^-) > \nu_3(\text{HBr}_2^-) > \nu_3(\text{HCl}_2^-)$ となる。

#### 4. 発表

1. 生田、斉藤、野村 J. Chem. Phys. **91**, 3539(1989).
2. 矢永、遠藤、中原、生田、三浦、高橋、竹田 Hyperfine Interactions **52**, 147(1989).
3. 生田、野村 Chem. Phys. Lett. **154**, 71(1989).

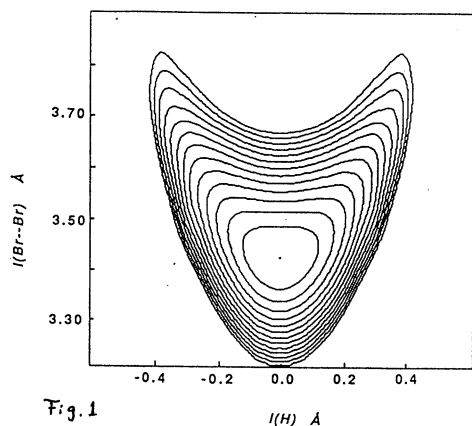


Fig. 1

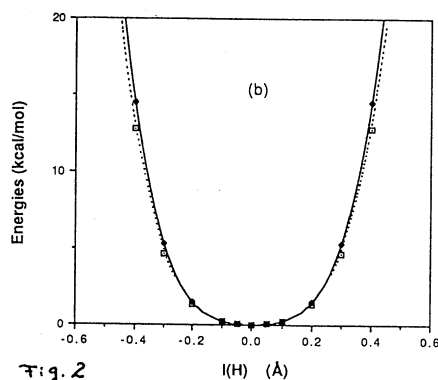


Fig. 2

Table 1. Calculated vibrational-frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) in  $\text{HBr}_2^-$  and  $\text{DBr}_2^-$

		BrHBr <sup>-</sup>				
Method		$\nu_1(\sigma_g)$	$\nu_3(\sigma_u)$	$\nu_1+\nu_3$	$\nu_2(\pi_u)$	
2D Analysis <sup>a</sup>	MP2	200	837	1010	765 <sup>c</sup>	
Experimental <sup>b</sup>		164	728	-	-	
		BrDBr <sup>-</sup>				
Method		$\nu_1(\sigma_g)$	$\nu_3(\sigma_u)$	$\nu_1+\nu_3$	$\nu_2(\pi_u)$	$\nu_3(\text{H})/\nu_3(\text{D})^d$
2D Analysis <sup>a</sup>	MP2	199	569	750	-	1.47
Experimental <sup>b</sup>		170	498	-	-	-

<sup>a</sup>Two-dimensional vibration-analysis. The potential energy surface, obtained with the MP2 method with the contracted [8s6p5d(Br)/3s2p(H)] basis set augmented with a diffuse p-function on two Br atoms, is used.

<sup>b</sup>Experimental frequencies in the matrix. <sup>c</sup>One-dimensional vibration-analysis is used. <sup>d</sup>Ratio of the asymmetric vibration.

分 CCØ 施
実 12,477
許 13,600

○藤本 博(京大工), 大脇成義(京大工), 神部恭久(京大工), 矢吹寿秀(京大工)、  
辻村典之(京大工), 小杉信博(京大工), 大石泰生(京大工), 多田健紀(京大工)

### 1. 研究目的・内容

本課題では、主に、次の2点について研究を行った。

#### (1) カルベン型反応中間体の電子構造と反応に関する理論的研究

カルベンは多くの合成反応に利用される重要な中間体である。カルベンの多様な反応性は、置換基に依存しており、置換基効果を系統的に調べることは、反応性や反応機構を知る上で有効である。本研究では、三員環化合物の合成に重要であり、しかも、対称禁制の反応として、軌道論的にも興味深いオレフィンへの付加反応を取り上げ、置換基効果に重点をおいて、反応機構を理論的に明らかにすることを試みた。

#### (2) 安定な炭化水素イオンと、その相互作用に関する理論的研究

電子移動(E T)機構による反応は、まず両基質間で電子が移動し、続いて結合が生成開裂する二段階の過程と考えられ、その可能性が議論されている。実験でE Tを捉えるのは難しく、理論計算によって有用な指針が得られる可能性がある。また炭化水素イオンの安定性の由来を明らかにすることは種々の反応設計に役立つと思われる。そこで炭化水素陽イオンの安定性について理論的研究を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

利用したプログラムは、GAUSSIAN82である。

分子軌道計算を非経験方法により行い、得られた計算結果を相互作用軌道対(IHMO)と、局在化フロンティア軌道(LFO)の方法で解析した。

### 3. 研究成果

#### (1) 一重項カルベンの付加反応性

エチレンに対するメチレンの付加反応で重要な役割を演じる二組の相互作用軌道対を、図1に示した。軌道対( $\psi'_1, \phi'_1$ )は、反応開始時には主としてメチレンのLUMO( $p$ )とエチレンのHOMO( $\pi$ )で構成されるが、反応終結時には前者のLUMOと後者のLUMOから構成される軌道対へと変化する。反応途中では、これら二つの軌道相互作用が強く混ざりあう。軌道対( $\psi'_2, \phi'_2$ )にも同様の変化が見られ、このことは反応途中でカルベンの電子昇位( $\sigma \rightarrow \pi$ )が重要であることを意味する。また一重項のカルベンは被占軌道と空軌道の両方を持っているため求核的にも求電子的にも働き、それは置換基に左右される。そこで、このカルベンに各種の置換基を有する

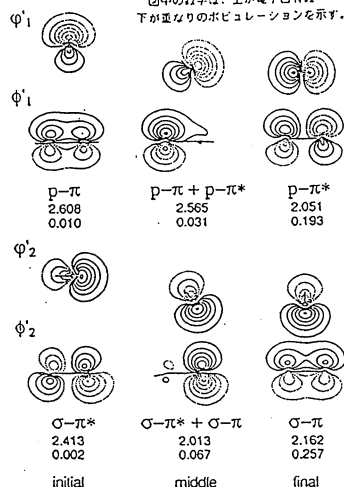


Figure 1 Two important pairs of interacting orbitals participating in the interaction between  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ .

ものについて同様の計算を行った結果、軌道対 ( $\psi'_2, \phi'_2$ ) は置換基に対して殆ど影響されないが、軌道対 ( $\psi'_1, \phi'_1$ ) には、大きな変化がみられ、求核的なカルベンほど、 $\psi'_1$  中の HOMO の係数が大きく、同時に  $\psi'_2$  中の LUMO の係数が大きくなることがわかった。 $\psi'_1$  の変化は、特に顕著であり、求核性の強いカルベンでは  $\sigma$  と  $p$  の強い混合によって反応が可能となる。つまり置換基による一重項カルベンの反応性の

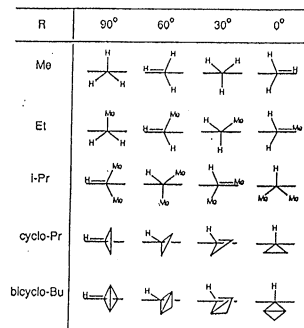
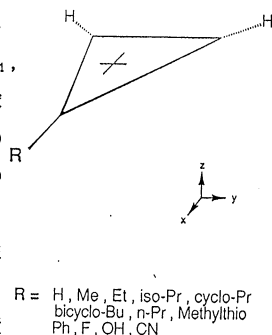


Figure 2 Models of cyclopropenyl ions

の変化は、相互作用軌道対 ( $\psi'_1, \phi'_1$ ) に顕著に現れ、その原因は、求核性の強いカルベンにおいては、電子の非局在化がおり難く、強い重なり反発を抑えて、反応を進行させるために必要な、カルベン内部の  $\sigma \rightarrow \pi$  の電子昇位に基づいていることがわかった。

#### (2) 炭化水素陽イオンの安定性

まず、図2のシクロプロペニリウムイオン類をモデルとして陽イオンと置換基の IHMO を求めた。シクロプロピル基は配座によるエネルギー差が大きく  $0^\circ \cdot 30^\circ$  に比べ  $60^\circ \cdot 90^\circ$  が、大きく安定化されており、これは  $\pi$  型 IHMO によって表される超共役相互作用の大きい配座と一致している。 $\sigma$  型 IHMO は共有結合を表し誘起的な相互作用を含むが、いずれの置換基も配座による変化は小さく、超共役が陽イオンの安定性を支配していることがわかる。

次に、陽イオンの求核剤に対する安定性を調べた。これには LFO による  $\lambda_{unco}$  を用いた。これは空軌道空間において、ある参照軌道に最大の振幅を与えるように混成した軌道のポテンシャルとして定義され、値が大きいほど安定である。参照軌道としては置換基の  $\alpha$  位、及び  $\beta$  位にある炭素の  $2p_z$  軌道を選んだ。結果は表1に示すが、 $\alpha$ 、 $\beta$  位での  $\lambda_{unco}$  を陽イオンの安定性の尺度となる実験値 ( $pK_{R^+}$ )<sup>1,2)</sup> に対してプロットしたところ、 $\pi$  共役系であるフェニル基を除いて、 $\alpha$  位の方が相関が良かった。

#### 4. 発表・出版実績

- 1) 矢吹、藤本、日本化学会第59春季年会 20433
- 2) 藤本、水谷、遠藤、神部、J.Org.Chem., 54, 2568 (1989)

Table 1 Electron-accepting orbital energies and  $pK_{R^+}$  values

R	$\lambda_{unoc.} (\alpha-C)$	$\lambda_{unoc.} (\beta-C)$	$pK_{R^+}^1)$	$pK_{R^+}^2)$
H	-0.04379	-0.04379	-0.67	
Me, 90°	-0.00826	-0.01720		
<u>Me, 0°</u>	-0.00830	-0.01722		
Et, 90°	-0.00111	-0.01099		
Et, 60°	-0.00152	-0.01108		
Et, 30°	-0.00186	-0.01121		
<u>Et, 0°</u>	-0.00199	-0.01126	4.0	
i-Pr, 90°	0.00453	-0.00585		
i-Pr, 60°	0.00445	-0.00588		
i-Pr, 30°	0.00375	-0.00624		
<u>i-Pr, 0°</u>	0.00335	-0.00630		
cyclo-Pr, 90°	0.01209	0.00004		5.04
cyclo-Pr, 60°	0.00787	-0.00302		
cyclo-Pr, 30°	0.00109	-0.00793		
cyclo-Pr, 0°	-0.00157	-0.00985		
bicyclo-Bu, 90°	0.01119	0.00013		
bicyclo-Bu, 60°	0.00881	-0.00172		
bicyclo-Bu, 30°	0.00494	-0.00464		
bicyclo-Bu, 0°	0.00351	-0.00580		
Ph, 90°	0.06371	0.06479		
<u>Ph, 0°</u>	0.07992	0.07190	2.6	
n-Pr	0.00124	-0.00841		3.8
MeS	0.00596	0.00840		3.76
F	-0.03950	-0.04866		
OH	-0.00374	-0.01893		
CN	-0.05011	-0.06014		

Underline shows the most stable conformation.

1) Okamoto (1983)

2) Kerber (1973)

分CC1施

実 40,383  
許 42,400

## 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、シリコン薄膜気相成長にモノシラン分子と共に用いられるジシラン分子の三重項状態からの分解過程の研究と、最近STMで観察されるようになったシリコン(001)表面のダイマー構造に関する研究を行い、以下の結果を得たので報告する。

## 2、研究方法

反応のポテンシャルエネルギー曲面の計算には、*ab initio* MO法で最小エネルギー経路(IRC)を求めた。基底関数系には3-21Gを用い、Siにはs及びp型のRydberg軌道を加えた。最安定構造、遷移状態構造についてはエネルギー勾配法で最適化を行ない、各エネルギーについては、Moeller-Plessettの2、3、4次摂動計算を行い、電子相関の効果を考慮した。計算には分子研ライブラリプログラムGAUSSIAN82を用いた。

## 3、研究成果

## 3. 1. ジシランプラズマの反応素過程——三重項状態からの分解

Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>プラズマはSiH<sub>4</sub>プラズマと共にa-Si:H膜生成等の応用面で大変重要であるが、SiH<sub>4</sub>プラズマに比べて、反応活性種の生成素過程、膜成長素過程についての説明が遅れている。ここでは、特に低温プラズマの特徴である三重項状態への直接励起に注目して、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>プラズマの反応素過程を明らかにする。

計算により得られた基底状態のSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の最安定構造はD<sub>3d</sub>構造であり、電子状態は一重項状態1A<sub>1g</sub>である。Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(1<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>)は、プラズマ中の低エネルギー電子との衝突により三重項状態に遷移する。この時分子の形は変わらないと考えて得られた、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の最低励起三重項状態のエネルギーは6.85 eVであり、電子状態は1<sup>3</sup>A<sub>2u</sub>であった。この値は最近広角電子線散乱の実験から測定された6.3 eVとほぼ一致した。

次に、この1<sup>3</sup>A<sub>2u</sub>状態から始まる最小エネルギー経路を求め、どのような反応経路が開け、どんな反応活性種が生成するかを調べた。結果を図1に示す。Si-Si結合が切断する方向に、エネルギーが単調減少するポテンシャルエネルギー超曲面が得られ、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>分子は最低三重項状態に垂直励起すると、自発的にシリルラジカル2分子を生成することが分かった。また、この時、シリルラジカルは1ヶあたり約50 kcal/mol

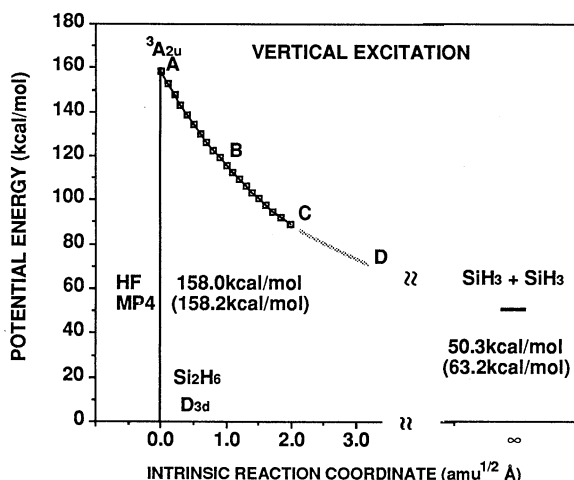


図1 ジシランの三重項状態からの分解反応のIRC

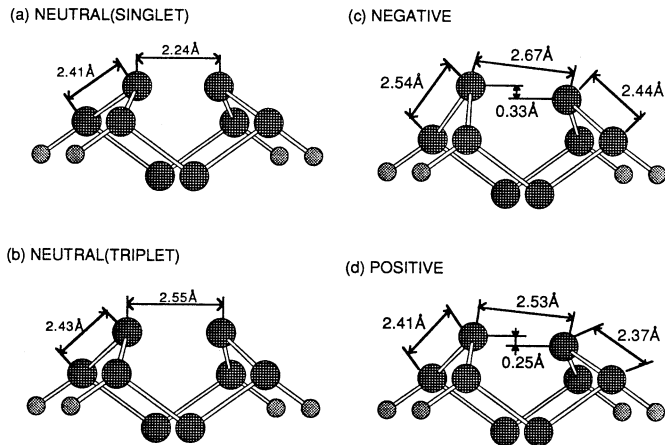


図2 Si(001)表面モデル化合物の構造(第4層以下は表示を省略)

の過剰エネルギーを得るので、別のSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>と衝突すると水素引抜きを起こしてSi<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ラジカルとSiH<sub>4</sub>分子を生じることが分かった。これらの結果は、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>プラズマを用いたa-Si:H膜の成膜過程にSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>分子の一電子衝突過程で生じる2種類の活性種が関与していること、一方、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>プラズマ中の強発光種SiH\*の発光過程は二電子衝突プロセスであるという実験結果を良く説明できる。

### 3. 2. シリコン(001)表面のダイマー構造——その成因と電子状態について

Si(001)表面は、ダイマー構造の形成により、周期性を持ったいくつかの異なる再配列構造をとることが知られている。ダイマー構造としては、非対称ダイマーと対称ダイマーの2つが存在し、STM(走査型トンネル顕微鏡)の観察によれば、これらは同一表面上に共存する。ここでは、この二つの異なる構造が存在する成因を明らかにする。

はじめに、Si(001)面の第一層のみによって表面の再配列が起こり、第二層以下は結晶構造を保持していると仮定した。表面より第5層までの原子に注目して、シリコン(001)面を表現するモデル化合物を構成した。この化合物について、一重項状態、三重項状態、及び、電気的に(+)または(-)に帯電した場合について、そのエネルギーと最安定構造を決定した。

結果を図2に示す。表面が電気的に中性の、一重項状態においても、三重項状態においても、対称ダイマーが形成された。一方、表面が電気的に(+)または(-)に帯電した場合には、非対称ダイマーが形成された。つまり、Si表面において、ダイマーの周辺に電子が引き付けられて負電荷が過剰となったり、逆に、周辺から電子が引き抜かれて正電荷を帯びている状態では、ダイマーは非対称になると結論できる。

STMによる実験では、Si(001)表面のテラスはおもに対称ダイマーから構成される(2×1)構造で占められており、ダイマー欠陥やステップの存在する部分においてのみ非対称ダイマーが観察されている。これは、欠陥やステップの存在する部分では、電荷の偏りが生ずるからである。

## 4. 研究発表

[1] 津田穰、笈川節子、他：応用物理学会秋期年会(福岡、89年9月)；プラズマプロセッシング研究会(東京、90年1月)

[2] 津田穰、笈川節子、他：応用物理学会秋期年会(福岡、89年9月)その1；応用物理学会春期年会(東京、90年3月)その2、その3、その4；『STM(走査型トンネル顕微鏡)の化学・バイオへの利用』シンポジウム(筑波、90年6月)

[3] M. Tsuda, S. Oikawa, K. Sato; J. Chem. Phys., 91 (1989) 6822-6829

[4] M. Tsuda, S. Oikawa, M. Morishita; J. Crystal Growth, 99 (1990) 545-549

[5] J. Photopolymer Sci. Technol., 2 (1989) 325-339

# 励起分子と触媒系の電子状態と化学反応

Electronic Structures and Chemical Reactions of Excited  
Molecules and Catalytic Systems

分CC2 施

実 24,9756

許 272,000

(京大工) ○中辻 博、水上 善博、中尾 武寿、中井 浩巳、

江原 正博、杉本 学、福西 快文、斎藤 真司

## 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) Cs-Xe系の衝突誘起吸収過程に関する理論的研究

(1b) 銀表面上における酸素分子の化学吸着過程とその電子メカニズムに関する研究

(1c) Sn, Ge, Ti錯体のChemical Shiftに関する理論的研究

## 2. 研究方法・計算方法

(2a) エネルギー及び遷移双極子能率はSAC-CI法(SAC85プログラム)で求めた。衝突誘起吸収の換算吸収係数については古典的準定常理論に従って評価した。

(2b) Dipped Adcluster Model(DAM)を用い、金属バルクからadclusterへの電子移動及び金属表面による鏡像力の効果を取り込んだ。量子化学計算には、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) 近年ファン・デル・ワールズ分子(vdw分子)の光協奏過程の1つとして、アルカリ(アルカリ土類)-希ガス系の衝突誘起吸収過程が報告されている。この過程はvdw分子の励起状態の化学反応として興味深く、さらにその状態間遷移確率が大きいことから発光過程についても注目されている。Cs-Xe系で観測される衝突誘起吸収は、Cs原子において $6s \rightarrow 7s, 5d$ などの禁制遷移が、共存するXe原子の'衝突'に伴う摂動によりdipole-allowedな遷移として'誘起'される現象である。また、S-P許容遷移に対してはスペクトルの線幅の広がりとして観測される。本研究ではこれらの電子遷移過程のメカニズムを解明することを目的とした。衝突誘起吸収の換算吸収係数: Fig.1にSAC-CI法を用いて計算したポテンシャル曲線を、Fig.2には $6s \rightarrow 7s, 6s \rightarrow 5d$ 遷移に対する遷移双極子能率のCs-Xe距離依存性を示す。Fig.3には $6s \rightarrow 5d$ 遷移の換算吸収係数を示した。

Cs-Xe系の誘起吸収スペクトルが孤立系の遷移に対して $6s \rightarrow 7s$ はレッドシフト、 $5d \Sigma$ はブルーシフト、 $5d \Pi$ はレッドシフトするという結果が得られており、実験と一致している。すなわち $6p \Sigma, 5d \Sigma$ は分子軸上の軌道へのRydberg励起状態であるが、比較的長い距離でrepulsiveな効果が作用している。 $5d \Sigma$ 状態は $6p \Sigma, 7s$ 状態と相互作用することによってhumpを持ち(Fig.1)、その結果、 $R=6$

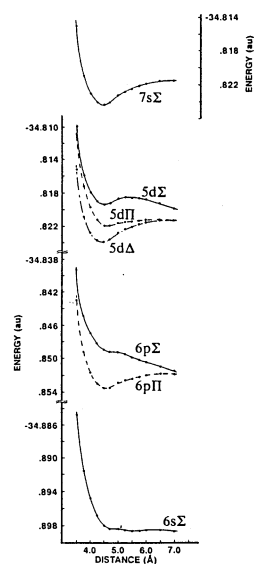


Fig.1. Potential energy curves for the 6S, 6P, 5D and 7S states of CsXe without including spin-orbit coupling.

.0Å付近でポテンシャル曲線が立ち上がりスペクトルはブルーシフトを示す。一方、7s, 6p $\Pi$ , 5d $\Pi$ 状態についてはCs'のイオン芯がXe原子に分極を起こしてvdw相互作用を行う。その結果、系は安定化しレッドシフトを示す。またCs原子のスピン軌道結合定数が小さい( $\zeta_s = 39\text{cm}^{-1}$ )ことを反映してスピン軌道相互作用の効果は小さい。Fig.1ではCs原子の7s, 5d状態への励起エネルギーは正しく再現されておらず、今後の課題である。

Fig.2に示すように原子では遷移確率を持たない吸収であっても核間距離が接近すると、たとえば5d $\Sigma$ 状態には6s $\rightarrow$ 6p $\sigma$ の配置混合が起こり遷移双極子能率が生じて誘起吸収が起こる。核間距離がさらに短い所からの遷移は基底状態のボルツマン因子によってその確率は著しく減少する。

Fig.3に示したように計算結果は実験のスペクトルの形状を再現している。6s $\rightarrow$ 5d $\Sigma$ では古典的な式を用いた吸収強度は発散しているが、実際に観測される実験スペクトルでもこの位置で鋭い吸収線が得られている。

6s $\rightarrow$ 6pについてはCs原子で既に許容遷移であるため、衝突による摂動は線幅の広がりとして現れる。6p状態ではCs原子のスピン軌道結合定数が大きい( $\zeta_p = 369\text{cm}^{-1}$ )ことから分裂は顕著となり、スピン軌道相互作用を考慮した6p $\Sigma_{1/2}$ , 6p $\Pi_{1/2}$ , 6p $\Pi_{3/2}$ 状態について評価する必要がある。6p $\Sigma_{1/2}$ はブルー側、6p $\Pi_{1/2}$ , 6p $\Pi_{3/2}$ 状態はそれぞれの共鳴線に対してレッド側の吸収広がりを与えることが確認された。

以上、CsXe系のポテンシャル曲線および遷移双極子能率から理論的にスペクトルを再現することによって衝突誘起吸収過程におけるvdw錯体の電子状態について詳しい情報が得られた。

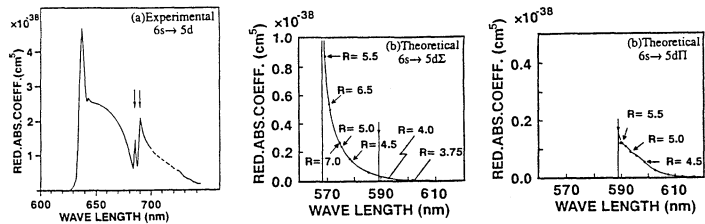


Fig.3. (a) Experimental and (b) theoretical reduced absorption coefficients for the 6S-7S transitions. In the theoretical spectra, R denotes the Cs-Xe distance in Å.

(3b) 銀は、エチレンの部分酸化に唯一の有効な触媒である。しかし、この酸化反応のメカニズムは必ずしも解明されているとは言えない。それは、反応の主役である吸着酸素の状態が未だ謎となっているためである。そこで、銀表面上にはどのような吸着酸素が存在するのか、また、それらはどのような電子状態を持ち、どのような物性を示すかを知る必要がある。本研究では、これらの疑問を電子状態理論により解明することを目指した。具体的には、酸素分子が銀表面に近づく過程1と、銀表面上でO-O距離が伸びる過程2について調べ、そこに参与している表面-分子相互作用系の電子状態について研究した。

酸素分子の吸着過程: Fig.4に、過程1に対するpotential curveを示す。解離極限での基底状態(Ag $_2^{-1}\Sigma^+g^+ + O_2^{-3}\Sigma^-g^-$ )に由来する $^3B_2$ 状態のpotential curveは、repulsiveで、吸着が起こらない。しかし、bulkから1個の電子(n=1)が流入した $^2A_2$ 状態はattractiveで、

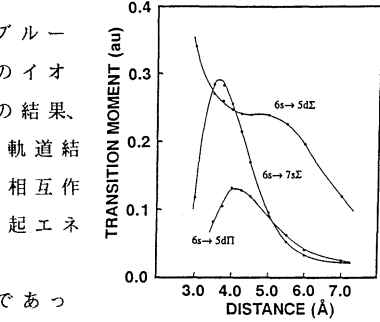


Fig.2. Dependence of transition dipole moments on the Cs-Xe distance for the 6S-7S and 6S-5D transitions.

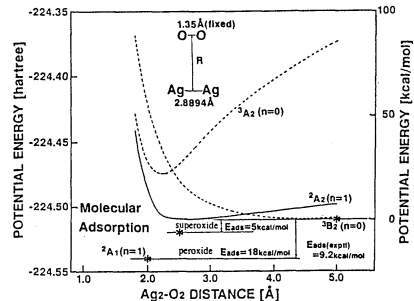


Fig.4. Potential energy curves for the approach of O $_2$  onto Ag $_2$  in the Ag $_2$ O $_2$  adcluster. n denotes the number of electrons transferred from the bulk metal to the adcluster.

2.6Åにenergy minimumを持つ。O-O距離をreoptimizeした時のenergyは、図中の\*(asterisk)である。この ${}^2A_2$ 状態は、superoxide種( $O_2^-$ )に相当する。更に、 $n=1$ ではperoxide種( $O_2^{2-}$ )に相当する ${}^2A_1$ 状態のpotential minimumが $R(Ag_2-O_2)=2.0A, R(O-O)=1.66A$ に存在する。これらの状態の吸着エネルギーは、各々5.5kcal/molと17.8kcal/molと計算される。実験による分子状吸着エネルギーは、Ag(111)面で9.2kcal/mol、Ag(110)面で9.3kcal/molである。Fig.4で、 ${}^3A_2$ 状態は $Ag_2$ から $O_2$ へのCT状態であるが、bulkからは電子が供給されていない。そのため、 $O_2$ の接近とともに系は安定化するが、解離極限に比べてかなり高いエネルギーとなっている。このことは、 $O_2$ の化学吸着の記述には、bulkからの電子移動は不可欠であることを示している。

**吸着酸素分子の解離過程:** Fig.5に、過程2に対するpotential curveを示す。この図は、 $Ag_2-O_2$ 距離を2.0Åに固定し、 $n=1$ として、O-O距離を伸ばして計算される。このとき、3種類の接近した状態が存在し、 ${}^2A_2$ 状態と ${}^2B_1$ 状態がsuperoxide種、 ${}^2A_1$ 状態がperoxide種とassignされる。これらの吸着状態の力の定数は、図中に示すように実験値と良く一致している。安定構造での $O_2$ の電荷は、 ${}^2A_1$ が約-1.4、 ${}^2A_2$ と ${}^2B_1$ が-0.5~-0.6である。

解離吸着はperoxide種( ${}^2A_1$ )から導かれることが予想されるが、この状態のcurveは $R(O-O)=2.8894A$ まで単調に立ち上がり、解離安定化しない。これは、 $O^-$ の負電荷同志の静電反発のためと考えられる。実際、 $R(O-O)=2.8894A$ では、その反発力は60kcal/molと見積られる。したがって、O-Oが解離安定化するためには、O-O距離が更に伸びる必要がある。

このような考察から、更にO-O距離を伸ばした状態の計算をするため、linearな $Ag_4$ に $O_2$ を吸着させたモデルを採用した。Fig.6に、 $Ag_4O_2$ 系( $n=1$ )のpotential curveを示す。この図では、分子状吸着状態のほかに、解離吸着状態に対応するpotential minimumが存在する。 $Ag_4-O_2$ 距離もoptimizeすると、解離吸着状態( ${}^2A_1$ )は $R(O-O)=5.7788A, R(Ag_4-O_2)=1.60A$ で最安定となる。このことから、解離吸着の構造はtwo-fold, bridge-site型で、 $R(Ag-O)=2.16A$ と計算され、実験値の2.06~2.17Åと良く一致している。解離吸着酸素の電荷は-0.98である。

以上のことから、銀表面での酸素分子の分子状吸着には、Agの5s bandから $O_2$ の $2p\pi$ 軌道への電子移動が重要で、その移動する電子数の違いでsuperoxide種とperoxide種が存在することが理論的に明らかになった。更に解離吸着は、peroxide種から導かれることも示された。また、この電子移動には従来のクラスターモデルでは表現できないバルクからの電子移動も含まれている。

(3c) 多核NMRの実験的研究によって、これまでに膨大なNMRパラメーターが蓄積されてきているが、そのほとんどはまだ理論的解釈がなされていない。我々は、これまでに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、その発現機構を解明してきたが、本研究ではIV族元素であるSn, Geの化学シフトについて研

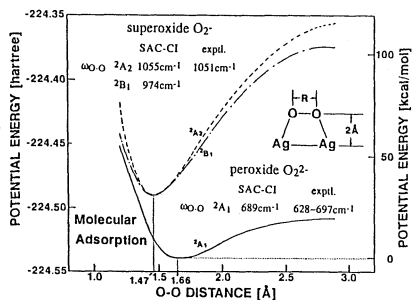


Fig.5. Potential energy curves for the O-O dissociation process in the  $Ag_2O_2$  adcluster.

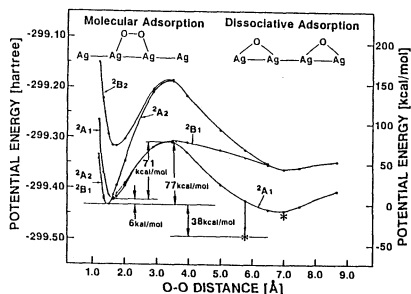


Fig.6. Potential energy curves for the O-O dissociation process in the  $Ag_4O_2$  adcluster.



究を行った。まず、Snの化学シフトでは、配位子の置換によってU-Shape型を示すもの( $\text{SnMe}_{4-x}\text{H}_x$ )と、直線型を示すもの( $\text{SnMe}_{4-x}\text{H}_x$ )が実験的に知られている。今回、我々の理論で、これらのU-shape型と直線型を示すことができた。実験値との比較をFig.7に示すが、比較的良く対応している。Snの化学シフトでは、Snイオンの原子エネルギー準位よりp機構が主に寄与することが予想され、実際、直線型を示す系ではp機構が主であるが、U-shape型を示す系ではp機構とd機構の両方が重要な寄与をしており、Snのd軌道がU-shapeに重要であることが解る(Table 1)。

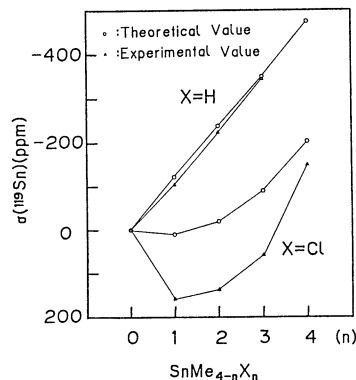


Fig.7. Comparison between theoretical and experimental values for Sn chemical shift.

Table 1. Diamagnetic and paramagnetic contributions,  $\sigma^{dia}$  and  $\sigma^{para}$ , to the Sn nuclear magnetic shielding constant  $\sigma$  and their analyses into core and valence MO contributions and into s, p and d AO contributions of Sn and the ligand AO (in ppm)

Compounds	$\sigma^{dia}$					$\sigma^{para}$					$\sigma^{total}$		Exptl. shift					
	MO contribution core	valence	AO contribution Sn(s)	Sn(p)	Sn(d) Ligands	MO contribution core	valence	AO contribution** Sn(p)	Sn(d) Ligands	total shift	total shift							
SnH <sub>4</sub>	5041	55	2371	1805	892	28	5096	124	-85	-1328	-1242	-170	-1	-1413	-599	3663	-475	-
SnH <sub>3</sub> H	5049	77	2370	1804	892	60	5126	94	-104	-1464	-1357	-199	-12	-1568	-444	3558	-350	-346
SnH <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5058	99	2370	1803	892	92	5157	63	-123	-1588	-1463	-225	-23	-1711	-301	3446	-238	-225
SnH <sub>2</sub> H	5066	122	2369	1802	893	124	5188	32	-145	-1714	-1571	-252	-36	-1859	-153	3329	-121	-105
SnH <sub>2</sub>	5075	145	2369	1802	893	156	5220	0	-179	-1833	-1675	-268	-49	-2012	0	3208	0	0
SnH <sub>2</sub> Cl	5108	145	2369	1801	893	188	5251	-31	-184	-1870	-1765	-248	-40	-2054	42	3197	11	154-166
SnH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5141	142	2369	1802	893	219	5283	-63	-205	-1850	-1815	-205	-34	-2055	43	3228	-20	137
SnHCl <sub>3</sub>	5171	146	2369	1802	894	252	5317	-97	-214	-1805	-1818	-173	-28	-2019	7	3298	-80	6
SnCl <sub>4</sub>	5204	146	2368	1802	894	286	5350	-130	-228	-1712	-1763	-158	-19	-1940	-72	3410	-202	-150

\*\* For the paramagnetic term, the Sn s AO contribution vanishes identically because the s electron does not have an angular momentum.

同様にGeの化学シフトに関しても研究を行った。Geが四極子核であることより、実験値は少ないが、理論的にSnと同様、 $\text{GeMe}_{4-x}\text{H}_x$ が直線型、 $\text{GeMe}_{4-x}\text{Cl}_x$ がU-shape型を示すことが示された(Fig.8)。次に、初期遷移金属元素であるTiの錯体におけるTiの化学シフトの研究を行った。Tiなどの遷移金属では、ハロゲン配位子の置換( $\text{TiX}_4$ , X=F, Cl, Br)

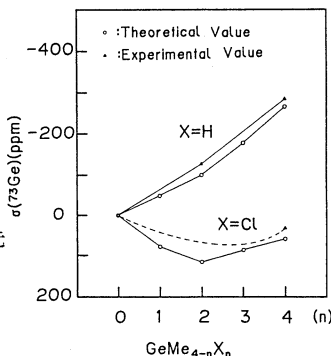


Fig.8. Comparison between theoretical and experimental values for Ge chemical shift.

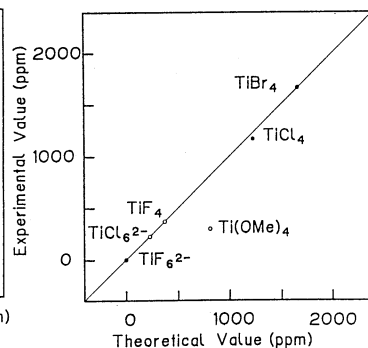


Fig.9. Comparison between theoretical and experimental values for Ti chemical shift.

による化学シフトのシフト方向が、典型金属のそれと異なる逆ハロゲン依存性を示すが、本研究において理論的にも実験同様の逆ハロゲン依存性がみられた(Fig.9)。

#### 4. 発表・出版実績

1. 水上、中辻、J.Chem.Phys., 印刷中。
2. 中辻、中尾、Chem.Phys.Letters, 167, 111(1990).
3. 中辻、中尾、Chem.Phys.Letters, 167, 571(1990).
4. 中辻、伊沢、J.Chem.Phys., 91, 6205(1989).
5. 中辻、中井、投稿中。
6. 中辻、江原、投稿中。
7. 中辻、杉本、Inorg.Chem., 29, 1221(1990).
8. 中辻、杉本、齊藤、Inorg.Chem. 印刷中。
9. 中辻、齊藤、Int.J.Quant.Chem., 印刷中。
10. 中辻、齊藤、J.Chem.Phys., 印刷中。
11. 中辻:中井、中辻:中辻、江原:齊藤、中辻、分子構造総合討論会、1989年9月、札幌。
12. 中井、中辻:杉本、中辻、錯体化学討論会、1989年10月、水戸。
13. 中辻、福西、日本化学会春季年会、1990年4月、横浜。

表面および不純物系の電子状態.

分 CC7 施  
実 18,510  
許 24,000

Electronic Structure of Surfaces and Impurity Systems.

〇 浅田寿生, 星野敏春 (静岡大学工業短期大学部)  
中島伸治

### I. 局在軌道法による非周期系の電子状態の研究

局在軌道からなる最少基底組は, 短距離相互作用からなる強結合イミットニアルを第一原理から導くのに不可欠であり, アモルファスや不純物系などの非周期系の電子状態の計算に有効である。その際用いる基底関数は, 対応する自由原子波動関数よりやや収縮したものを採用する方がより事は経験的に知られてゐる。我々はアンダーソンの化学擬ポテンシャル法の考えに基づき, 自由原子よりやや収縮した局在軌道よりなる最少基底組を求めた方法と提案し, これを分子の凝集エネルギー, 不純物系の電子状態の計算などに適用し, その有効性を検証して来た。

### 1. 局在化軌道による完全結晶の凝集エネルギーの計算

#### (1) 研究内容, 目的.

ダイヤモンド, Si, Ge, GaP, GaAs の五つの半導体中において, ミュオニウム ( $\text{Mu: } \mu^+$ ) の波数補正のシグナルには二種類あり二つが実験的に確かめられてゐる。その中の一つは, 等方的に正四面体格子間位置の空隙性である。他の一つは, 非等方的に前者のシグナルにくらべて, 少々複雑な構造を示し, その番号は永らく不明であつた。異常ミュオニウム  $\text{Mu}^*$  と名づけられてゐる。最近, 我々の計算の結果, 二, 三を占める  $\text{Mu}^*$  はポイント欠陥 (つまり  $\mu^+$  の位置) としてはいまい説明されることが信じられる) によつて来た。これより我々は, Symons 等の推論と Castle 等のクラスター計算の結果を示す原子配置を用いて, 計算を実行して来たのであるが, 凡そはダイヤモンドの  $\text{Mu}^*$  の場合, 我々の計算が  $\mu^+$  の場合の全エネルギーの計算より, 不純物の遷移の格子歪を決定するというフィケートな問題の過程で, 我々の用ゐる局在化軌道 (LO) 最少基底組が, その本質である完全結晶の凝集エネルギーの位置に根本的誤差を帯びることから必要となつた。よつて半導体 (ダイヤモンド), 単純金属 (Li), 遷移金属 (bcc Fe) について計算を実行した。

#### (2) 研究方法, 計算方法

- (i) 局在化軌道  $E$  からスケーリング関数を用いて, 最近接原子を以て  $\mu^+$  のクラスター中の LO を求める。
- (ii) この LO を最少基底組の基底関数として自己無撞着ハミルトン計算を実行する。
- (iii) 格子定数を逐次変じて, 全エネルギーを計算し, 凝集エネルギー, 平衡原子間距離を決定する。

B) 研究結果

Fig.1~3にそれぞれ bcc Li, C, Fe の AO および対称する LO の波動関数図表を示す。Fig.3にはおおよそ d 関数の LO は AO とほとんど違わないの2、示している。

Fig.1~3で、それぞれを LO は対称する AO と比較して、大き(収縮)していることを見る。

Table 1 に、bcc Li, シヤモント, bcc Fe について、凝集エネルギー、平衡原子間距離の計算結果を示す。

以上の結果 LO-振動基組がより収縮して、計算が都合よく、全般的外に凝集エネルギーを記述していることを示している。

	実験	LO	他の計算
Li(bcc)	E	7.37	8.65
	d	2.92	2.93
Li(bcc)	E	1.65	1.56
	d	5.73	5.53
Fe(bcc)	E	6.25	6.13
	d	5.41	5.50

E: 凝集エネルギー (e.v.), d: 平衡原子間距離 (a.u.)

- (1) M.T.Yin, M.L.Cohen, Phys. Rev. B **24** 6121 (81)
- (2) V.L.Moruzzi, J.F.Janak, A.R.Williams in "Calculated Electronic Properties of Metals" Pergamon (79)

Table.1 凝集エネルギーと平衡原子間距離

(4) 参考文献、出版実績、又は予定

- (1) 浅田, 星野, 寺倉: 日本物理学会(平塚, 平成三年) 29aW4.
- (2) T.Asada, T.Hoshino, K.Terakura: to be submitted to Phys.RevB

II. Generalized Gradient Expansion 法による密度汎関数法の局在近似の発展

最近、Langreth-Mehl-Hu および Perdew, Perdew-Wang による提唱された Generalized Gradient Expansion の LDFE 拡張のため、Bagno-Jepsen-Gunnarsson (Phys.Rev B40, 1997 (89)) による2次元版。我々はこれを導入し、Cra antiferro の問題、合金の T<sub>1</sub> 等の計算の改良の為に適用する。

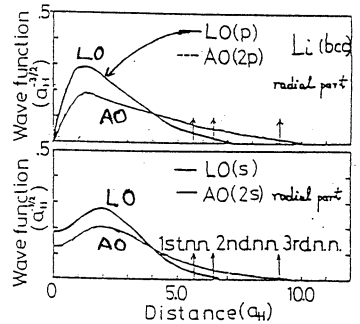


Fig. 1 Li (bcc)

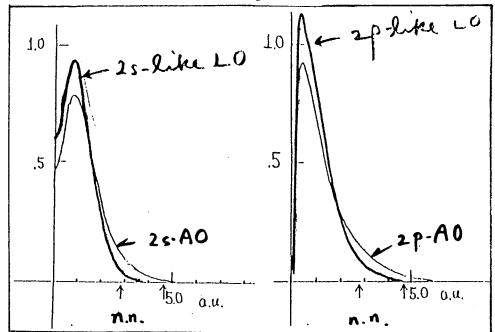


Fig. 2 Diamond

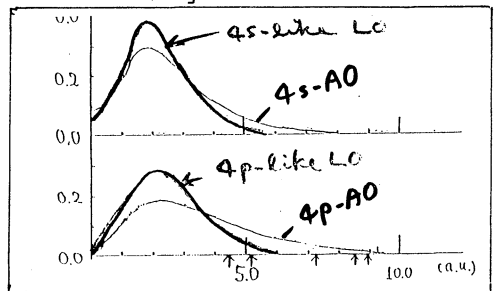
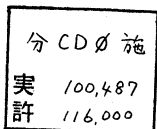


Fig. 3 bcc Fe



非電解質水溶液の計算機シミュレーション

Computer Simulation on Aqueous Solutions of Nonelectrolytes

(京大工) ○中西浩一郎, 田中秀樹, 稲田勲, 野村和宏, 西村徹, 林治尚,  
(中部大学経営情報学部) 足達義則

## 1. 研究目的・内容

水の水素結合に由来する性質は、非電解質が水に溶解する際に示す熱力学量にも顕著に反映される。無極性溶質の溶解に伴う水の構造変化は、水の水素結合が強化または増加によると考えられている。親水性の溶質では、水と溶質が水素結合することにより、親水性水溶液の性質を決めているのであろうと考えられる。しかし、多価アルコールが低温でガラス化し相転移を示さなくなることなどの原因は現在も明らかではない。

これまで種々の非電解質の水和と溶質間相互作用に関する研究が行われてきたが、その大部分はこれまでに想像されていた現象の、微視的な視点からの直接の確認でしかなかった面が大きいことは否定できない。このために、本プロジェクトでは非電解質水溶液の構造と熱力学量の関係を分子レベルで明らかにすることを目的とする。ここで取り上げた非電解質は、無極性球対称の希ガス、アルコール、内部自由度を有する  $n$ -ブタンである。

この他に水溶液への応用と会合性溶液の構造に関する興味から、気液平衡を直接実現し相図を描く、ベンゼン-メタノール溶液でのメタノールの会合状態を調べることなどを行った。

## 2. 研究方法・計算方法

非電解質水溶液の計算は分子動力学 (MD) 法とモンテカルロ (MC) 法によって行った。水分子間の相互作用は TIP4p ポテンシャルで、希ガスは L-J ポテンシャルで記述した。アルコール等は OPLS ポテンシャル等を用いた。またベンゼン-メタノールに関しては量子化学計算と最適化により分子間相互作用をあらわした。大部分の計算では、これらの相互作用は 7~9 Å で連続的にカットし、遠距離部分の相互作用に対する補正は行っていない。

MD シミュレーションは Newton-Euler の運動方程式を解くことにより行ったが、 $n$ -ブタンの内部自由度である二面角を取り扱うために束縛力学を用い、Shake と呼ばれる方法を新たに導入した。MC 計算は通常のカノニカル集団で行ったが、無極性溶質導入に伴う自由エネルギー変化を求めるために、温度を変化させたいくつかのアンサンブルでの計算を行った。

以上の計算に加えて無極性溶質の水和の研究では、構造の特徴をより明確にするために、MD 計算で得られた構造に対応するポテンシャルエネルギー極小の構造 (Q-構造) をもとめ、水素結合網の特徴を調べた。また、Q-構造をもとに規準振動解析、自由エネルギー、エントロピーの評価等を行った。

以上の計算において、ベンゼン-メタノール系の相互作用関数を求める際の量子化学で Gaussian80 を用いたことと、規準振動解析での線形計算に library プログラムを用いた他はすべて自作であり、特に MD 計算と Q-構造を求めるためのプログラムのベクトル化率は

非常に高い。

### 3. 研究成果

#### (1) 無極性溶質の水和構造

溶質としては大きさの異なる Ne (2.8Å) と Xe (4.1Å) および Ne より僅かに大きな Nr (3.1Å) を溶質とした。温度は 25 °C, 密度は 1 気圧での実験値を用いた。溶質の濃度は Q-構造や規準振動解析を精度良く行うため 3 モル%とした。MD 計算を 10000 ステップ以上行い, 80~100個の Q-構造を求め, 規準振動解析と自由エネルギー, エントロピーを評価した。MD 計算から得られた熱力学量を表 1 に示す。混合のエンタルピーは無  
限希釈での実験値と一致しない。無限希釈での MC 計算によれば, Xe と Nr の水溶液は  
実験と一致し, Ne のみが正のエンタルピーを示す。水和エネルギーの溶質による差の原  
因として考えられる, 分子間振動の状態密度の変化と Q-構造におけるエネルギー差を調  
べた。Xe 水溶液では非調和項の影響は純水の場合と同様に非常に大きい, Ne (Nr)  
では幾分小さくなっている。MD 計算におけるエネルギー差が Q-構造におけるエネルギ  
ー差よりも大きいために, Ne (Nr) 水溶液では純水よりもいくつかのモードがハード  
になっていると考えられる。Xe 水溶液では 5 員環の数が溶質近傍で増えていることが確  
かめられた。規準振動解析をもとに計算された自由エネルギーは, その値は符号が実験値  
と合うだけである。調和振動の状態密度の変化からでは, 実験からのエントロピー減少を  
再現することはできない。実測の熱力学量には, 非調和の項の変化と Q-構造の状態密度  
の変化を考慮しなければならないことが明かとなった。

表 1 純水 (W) と Ne, Nr, Xe 水溶液の熱力学量。Δ は水和に関する量, また E は過剰量を表わす。H, U, Uw, T はエンタルピー, 内部エネルギー, 水の内部エネルギー, 温度を意味する。温度は K, その他は kJ/mol である。

系	W	Ne	Nr	Xe
MD 計算				
T	301.0	295.3	300.4	293.5
U	-42.07	-40.92	-40.76	-41.39
ΔH <sup>E</sup>		16.9	13.2	0.4
Uw	-42.21	-41.74	-41.80	-42.03
Q-構造				
U	-52.24	-50.81	-50.82	-51.00
ΔU <sup>E</sup>		9.2	8.8	0.9
Uw	-52.24	-51.98	-51.96	-52.05

#### (2) n-ブタンの溶液構造と二面角のダイナミックス

最も簡単な回転の内部自由度を有する分子として n-ブタンを取り上げ, 二面角の分布

の溶媒依存性を調べ、また二面角の時間発展を調べ、回転のメカニズムを検討した。系としては、純粋な *n*-ブタンとアルゴン中及び水中のブタンを選んだ。溶液の中での一つのブタンはサンプル数が非常に少ないため二面角の分布を求めることは不可能であるので、純粋な *n*-ブタンの二面角の分布を図 1 に示す。図から分かるとおり、真空中と比べてトランスよりゴーシュが液体中ではより安定であり、これは鎖状分子の fold する傾向と一致している。また溶媒の種類による変化や、ブタンの内部回転のメカニズムについては現在検討中である。

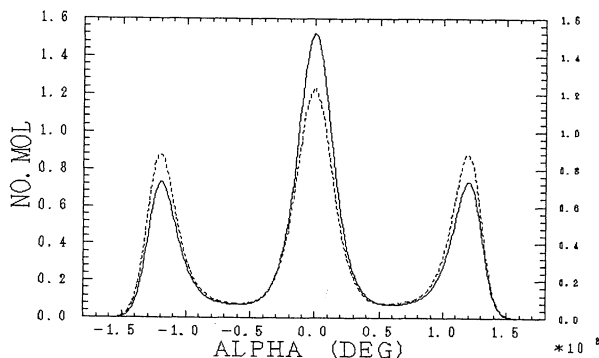


図 1 *n*-ブタンの二面角  $\alpha$  の分布。実線は真空中、破線は *n*-ブタン中。温度 484 K、密度 0.63 g/cm<sup>3</sup>。ゴーシュの割合が真空中と比べて 8% 程度増加している。

### (3) エチレングリコール水溶液の MD シミュレーション

エチレングリコールの構造はゴーシュとトランスに固定し、さらに前者については分子内水素結合をしているもの (I) としていないもの (II) の、計 3 種の溶質について MD 計算を行った。内部エネルギーを表 2 に示す。

表 2 エチレングリコール無限希釈水溶液の MD 計算による熱力学量。

系	温度	ポテンシャル エチレングリコール	エネルギー 水
トランス	297.97	-119.4	-41.63
ゴーシュ I	299.22	-120.7	-41.74
ゴーシュ II	300.01	-152.8	-41.53

### (4) LJ 二成分系の気液平衡

Gibbs アンサンブルでの計算機シミュレーションにおいて、LJ 二成分系での気液平衡を実現した。これは、二つのセルを考え、それぞれのセル内での粒子移動、相間の粒子移動、及びセルの体積変化を適当に組み合わせることで達成した。初期状態で不安定な二つのセ

ルの密度が変化し、安定な気相と液相に分離しているようすが図2から分かる。系のサイズにより若干の違いがみられるものの、対象とするモデルについての熱力学的知識をほとんど必要とせず相平衡状態を精度良く決定することができた。

(5) ベンゼン-メタノール溶液のMC計算

ベンゼン-メタノール溶液の会合状態を調べるため、通常のモンテカルロ法に基づくシミュレーションを行った。メタノールのモル濃度は5, 10, 25, 50%とし、メタノールの会合の様子を図3に示す。

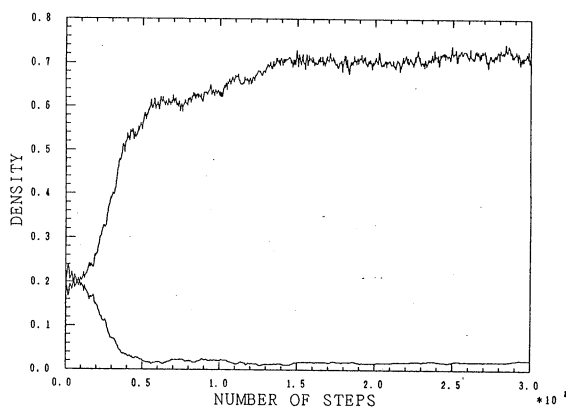


図2 LJ一成分系の換算温度0.9における二つのセルの密度(縦軸)変化。横軸はモンテカルロステップ。

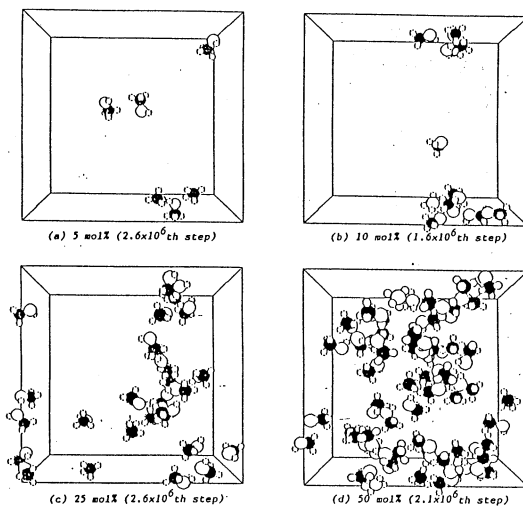


図3 ベンゼン-メタノール系のMC計算における溶液構造の一例。図のメタノール濃度は5, 10, 25, 50モル%である。図中ではメタノールのみを示し、ベンゼンは描いていない。

4. 出版及び発表実績

- (1) 高宮, 中西, Mol. Phys., 印刷中
- (2) Abusleme, Vera, 中西, Fluid Phase Equi., 印刷中
- (3) 足達, Lu, 中西, Fluid Phase Equi., 印刷中
- (4) 田中, 中西, Mol. Simulation, 投稿中
- (5) 中西, '分子化学工学', 槇書店, 1989年(分担執筆)
- (6) 田中, 中西, 日化春季年会, 1989年4月, 京都
- (7) 足達, 中西, 日化春季年会, 1989年4月, 京都
- (8) 田中, 中西, 分子構造総合討論会, 1989年9月, 札幌
- (9) 稲田, 田中, 中西, 分子構造総合討論会, 1989年9月, 札幌
- (10) 野村, 中西, 分子構造総合討論会, 1989年9月, 札幌
- (11) 田中, 中西, 溶液化学シンポジウム, 1989年11月, 仙台
- (12) 足達, 中西, 溶液化学シンポジウム, 1989年11月, 仙台

分CDI施
実 12.675
許 12.800

# 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

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

○岡田 勲、岡崎 進、市崎潤子、大鳥範和、鈴木康伸（東工大総理工）

## 1. 研究目的・内容

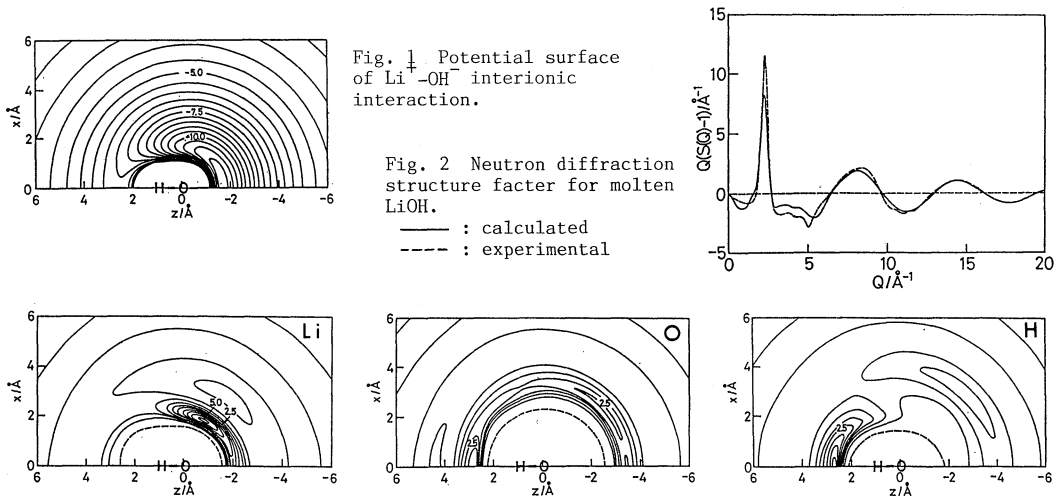
クーロン液体におけるイオン間相互作用は、通常分子性液体における分子間相互作用と比較して極めて大きなものであり、希ガス原子間の数百～千倍、また水素結合系と比較しても数十倍に及ぶ。このため、クーロン系の液体構造やイオンの動力学は、基本的には”分子の形”、つまり反発力によって概ね支配されているとしても、加えて引力も液体物性に大きな寄与をなしているものと考えられる。アルカリ水酸化物におけるOH<sup>-</sup>イオンは、図1に示すように金属イオンとの相互作用に極めて大きな異方性を有している。この異方性を持った大きな引力的相互作用が、集団としての液体構造の決定にどのように働いているかを明かにしていくことは極めて興味深い。ここでは、今年度行った研究の中から、溶融LiOHに対する分子動力学計算に基づいて行った詳細な構造解析結果について報告する。

## 2. 研究方法・計算方法

分子動力学計算については前年度までの報告と同様であり、ここでは省略する。

## 3. 研究成果

各原子間動径分布関数のフーリエ変換から求めた中性子散乱構造因子の計算値を、我々の実測値と共に図2に示す。計算値と実験値との一致は充分満足なものである。この構造をより詳細に検討するために、OH<sup>-</sup>イオンC<sub>∞</sub>対称軸のまわりのLi、O、Hの各原子の分布を図3に示す。Li<sup>+</sup>-OH<sup>-</sup>間相互作用から容易に予想されるように、Li<sup>+</sup>イオンはO側に集中しており、H側ではほとんど相関を有していない。さらに、対ポテンシャル最小点とは異なった位置に最大存在確率を示しており、注目に値する。これは、集団系としての性質であろう。一方、OとHは、OH<sup>-</sup>イオンのH側にある程度大きな相関を有している。同符号電荷に基づく大きな反発力にもかかわらず、最近傍にこのように配位することは驚くべきことである。これは、OH<sup>-</sup>イオン間の直接的な相関ではなく、Li<sup>+</sup>とOH<sup>-</sup>イオン間の極めて強い相互作用から派生した二次的な構造が存在することを意味している。さらに詳細には、OH<sup>-</sup>イオンはそのH原子同士を互いに直接向き合わせ配向している。また、O側においては、配位しているOH<sup>-</sup>イオンはそのOをOH<sup>-</sup>





イオン側に向けて配位しているように見える。これもおそらくは、Li<sup>+</sup>イオンの介在に基づくものであろう。これらのことは、他の様々な分布関数を通して明らかにされている。

これら構造に対する構造緩和のorderを見積るため、様々な原子間に対する時空間相関関数のself part及びdistinct partの計算を行った。図4には、Li-Oに関する結果を示す。概ね1 psもすれば構造はほぼ消失していることが明らかである。このことをより定量的に示すために、新たに構造に関する相関関数

$$C_s(t) = (G_d^{max}(t) - 1) / (G_d^{max}(0) - 1)$$

を定義した。ここで $G_d^{max}(t)$ は時刻 $t$ における時空間相関関数の第1ピークの高さである。Li-O, O-Oに対する結果を図5に示す。上式で定義された相関関数に対する緩和時間は、それぞれ0.4及び0.5 psであり、非常に速い構造緩和を示している。図には、ラマン散乱及び赤外線吸収と関係づけられるOH<sup>-</sup>イオンの回転に関する相関関数 $C_R^2(t) = (1/2) \langle 3 \cos^2 \theta(t) - 1 \rangle$ 及び $C_R^1(t) = \langle \cos \theta(t) \rangle$ も同時に示した。ここで $\theta(t)$ はOH<sup>-</sup>イオンの回転角である。図からも明らかなように、OH<sup>-</sup>イオンの、大きな $t(>0.1 \text{ ps})$ において指数関数的に緩和する回転の相関関数の傾きが、構造緩和のそれとほぼ同程度であることは非常に興味深い。図6に示されるような透視図による直接観察より、OH<sup>-</sup>イオンがlibrationのみを行っているときは、周囲のLi<sup>+</sup>イオンも比較的局在化された振動的な並進運動を行っているが、OH<sup>-</sup>イオンが大きく回転するときは、周囲のLi<sup>+</sup>イオンも長距離に及ぶ大きな並進運動を行い、イオンの再配列を伴っていることが容易に見出される。このように、OH<sup>-</sup>イオンの構造緩和と回転緩和とは極めて密接に結び付いていること、つまり、液体中における分子の回転運動は、液体全体の集団運動としての側面を濃厚に有していることが明らかとなった。このことは、水溶液など、他の非クーロン液体においても多かれ少なかれ存在しているものと推測される。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 岡崎、岡田、J. Chem. Phys. 90, 5595(1989).
- 2) 遠藤、岡田、Z. Naturforsch. 44a, 1131(1989).
- 3) 岡田、溶融塩、33, 87(1990).
- 4) 岡崎、大鳥、岡田、J. Chem. Phys. 92(1990), 印刷中.
- 5) 岡崎、大鳥、岡田、J. Chem. Phys. 投稿中.
- 6) 岡崎、岡田、Mol. Simulat. 投稿中.
- 7) 岡田、遠藤、Baluja、Z. Naturforsch. 投稿中.
- 8) 岡田、岡崎、大鳥、40th ISE Meeting, 1989.9, Kyoto.
- 9) 岡崎、大鳥、岡田、分子構造総合討論会、元年9月、札幌.
- 10) 岡田、岡崎、大鳥、2nd Eurasia Conference on Chemistry, 1990.4, Seoul.
- 11) 岡田、CAMSE '90, 1990.8, Tokyo, 発表予定.
- 12) 岡田、3rd China-Japan Symposium on Molten Salt Chemistry, 1990.9, Beijing, 発表予定.

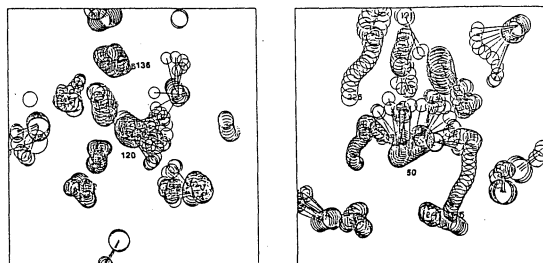


Fig. 6 Perspective pictures of ionic motion.  $\Delta t = 5 \text{ fs}$ , so that total duration is 0.15 ps.

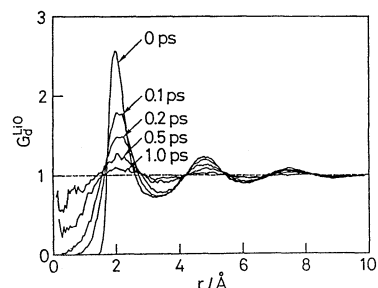


Fig. 4 Distinct part of Li-O van Hove function  $G_d^{Li-O}(r, t)$ .

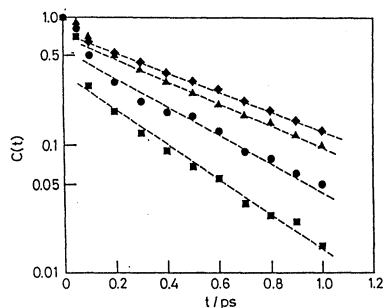


Fig. 5 Structural and rotational autocorrelation functions.

- :  $C_s^{Li-O}(t)$
- ▲ :  $C_s^{O-O}(t)$
- :  $C_R^2(t)$
- ◆ :  $C_R^1(t)$

分 分 実 許	BA5 協前
	CD2 施
	31,678
	31,463
	32,000

非ウイルナー型遷移金属錯体の構造・電子状態・触媒活性に関する

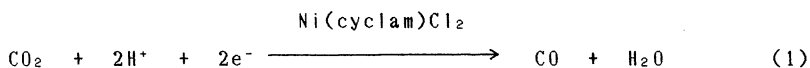
ab-initio MO研究

An ab initio MO Study of Geometry, Electronic structure,  
and Catalytic Activity of non-Werner Transition Metal Complexes

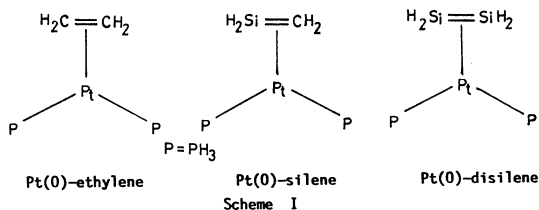
○ 榑 茂好 (熊本大学工学部)

1. 研究目的・内容: non Werner型遷移金属錯体は工業的並びに有機合成化学的に有用な触媒作用を発揮し応用的な面で重要な位置を占めている。それと共に結合性・電子状態が有機化合物、典型金属化合物、あるいはWerner型遷移金属錯体と異なり、又、構造・結合性・反応性が中心金属の酸化状態・電子配置・共存配位子の種類により多様な変化を示すと言う特徴もある。更に、不活性な分子を配位により活性化すると共に、不安定な分子を配位により安定化する作用もあり、これらのことから、配位化学・分子科学分野でも興味深い研究対象となっている。

本研究課題では、このようなnon Werner型の遷移金属錯体のab initio MO研究を行い、構造・結合性・電子状態を明らかにするとともに、錯体触媒反応の重要な素反応の電子的過程に関する分子レベルでの知見を得ることを目的としている。本年度は、(1)NiF(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-(CO<sub>2</sub>)及びその類似CO<sub>2</sub>錯体のab Initio MO/SD-CI研究、並びに(2) Pt(0)のエチレン、シレン、ジシレン錯体のab Initio MO/MP2研究を行った。前者は最近注目を集めている二酸化炭素のNi(cyclam)Cl<sub>2</sub>錯体による電気化学的還元反応における中間体のモデル錯体で



あり、提案されている中間体が妥当なものであるか、CO<sub>2</sub>はNi(II)に配位できるか、あるいはNi(I)に配位できるか、その配位結合性はどのようなものであるか、などを検討する。後者は、シリコンの化学分野で最近遷移金属錯体を用いた新しいシリコン化合物の合成が試みられているが、それに関連したものである。これまで、遷移金属とシリコンとの結合に関する基礎的知見は乏しく、分子軌



道研究も行われていない。そこで、比較的性質の判っているPt(0)-ethylene錯体と同様の構造・電子状態を持つPt(0)-silene、disilene錯体 (Scheme 1) のMO研究を始めて行い、分子レベルでの知見を得ようとするものである。

2. 研究方法・計算方法: (1)ではMELDプログラムを用い、ab Initio MO/SD-CI計算を行った。Niには、Huzinagaらが<sup>3</sup>D(d<sup>9</sup>s<sup>1</sup>)状態に対して提案した(433/43/5)に4p関数 (exponentと展開係数は4sと同じ) とdiffuseな3d関数 (exponent=0.20) を加えた後split-valence typeにcontractした(43321/4321/411) setを用いた。CO<sub>2</sub>及びFにはHuzinagaらのMIDI-4 basis setを、又、NH<sub>3</sub>には化合物が大きいためMINI-4 basis setを用いた。但し、geometry optimizationに際しては、Fのbasis setをminimal (MINI-4) とした。SD-CI計算に際しては、vertical orbitalsはCIの収束を良くするため、K-orbitalに変換し、又、perturbation selectionによりCI次元を小さくした。perturbation selectionの thres-

holdは200  $\mu$ hとした。この場合、estimated single double correlationの約85%が variational CI calculation に含まれている。thresholdの値の大小がCO<sub>2</sub>のbinding energyに及ぼす影響を、Ni<sup>II</sup>F(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)の<sup>1</sup>A状態について検討し、この範囲では thresholdの影響は小さいことを確認している。

(2)ではgaussian82プログラムを用い、ab initio MO/MPn (n=2-4)計算を行った。geometry optimizationはHartree-Fockレベルで行った。Ptでは5s,5p,5d,6s,6p軌道を valence orbitalとして取扱い、それより内殻の軌道はHayらによるEffective Core Potentialで置き換えた。C,SiにはMIDI-3、Hには(31)set、PH<sub>3</sub>にはSTO-2Gを用いた。その後、MPLレベルでgeometrical parameterに対するcorrelationの効果を検討した。この場合、C,SiにはMIDI-4 basis-setを、PH<sub>3</sub>にはMIDI-3 setを用いた。

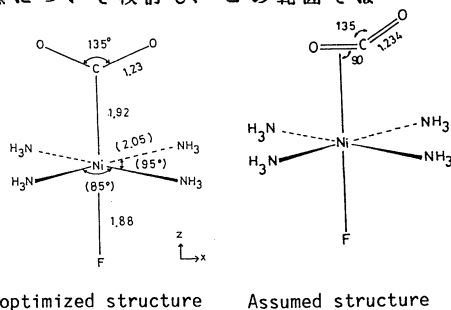
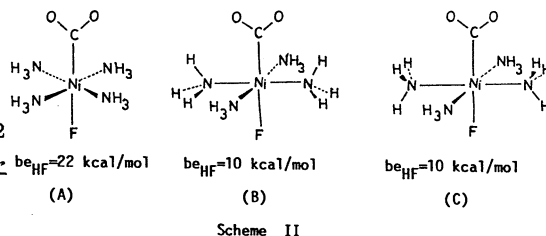


Fig.1 Examined structures of NiF(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)

### 3. 研究成果:

#### (1) Ni(II)及びNi(I)-CO<sub>2</sub>錯体の構造・電子状態・結合性に関するab Initio MO/SD-CI研究:

Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-flameの構造はNi(cyclam)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のX線構造解析結果から引用し、Ni-F距離、Ni-CO<sub>2</sub>部の構造のみをoptimizeした。Ni<sup>I</sup>F(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)のoptimized structureはFig.1に示すように、 $\eta^1$ -C配位構造を持ち、Ni-CO<sub>2</sub>部分の構造は典型的な $\eta^1$ -C配位錯体[Co(R-salen)(CO<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>のCo-CO<sub>2</sub>部分の構造によく一致している。CO<sub>2</sub>のorientationはスキーム2に示す3種について検討した。AはNi-NH<sub>3</sub>に staggered、BはNi-NH<sub>3</sub>に eclipsedであり同時に $\delta^+$ に分極しているH原子と $\delta^-$ に分極しているO原子が接近している。これはSauvageらが提案した配位CO<sub>2</sub>とcyclamのN-H $\delta^+$ との静電的安定化の是非を検討するために計算した。Cはeclipsedであるが、BのようなO $\delta^-$ とH $\delta^+$ との静電安定化は無い。A、B、Cの内最も安定であるのは、Aであり、BとCは同程度の安定化を示した。従って、CO<sub>2</sub>はNi-NH<sub>3</sub>に staggeredであり、Sauvageの提案したCO<sub>2</sub>のO $\delta^-$ とcyclamのH $\delta^+$ との静電安定化は起こらないと言える。 $\eta^2$ -side-on配位構造(Fig.1参照)は、後述するように $\eta^1$ -C配位構造に比べ極めて不安定であったため、optimizeしていない。 $\eta^1$ -C配位構造でも、Ni<sup>I</sup>F(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)の場合のみ正のbinding energy が得られ(HFレベルで22



Scheme II

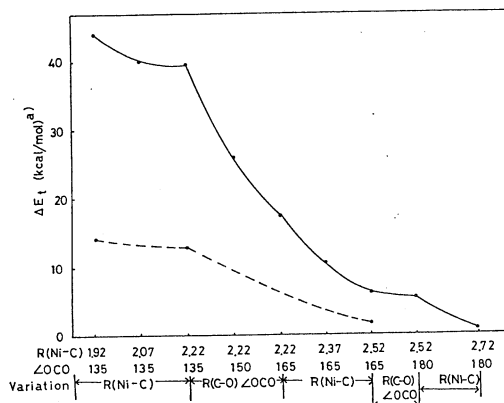


Fig.2 Energy change by CO<sub>2</sub> dissociation from [Ni<sup>I</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>  
solid line: HF-calculation, dashed line: SD-CI calculation.

得られ(HFレベルで22

kcal/mol、SD-CIレベルで48kcal/mol)、CO<sub>2</sub>は安定な配位結合を形成しているが、カチオン性の[Ni<sup>I</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>、Ni(II)錯体の[Ni<sup>II</sup>F(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>では、いずれの電子配置でもbinding energyは大きく負であり、これらの場合、CO<sub>2</sub>の配位は起こり得ない。

Table 1 Relative energy and CO<sub>2</sub> binding energy of Ni<sup>I</sup>F(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>) 1, [Ni<sup>I</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 2, and [Ni<sup>II</sup>F(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> 3 (kcal/mol)

Compound	state	relative energy	binding energy <sup>a</sup>	
			HF	SD-CI <sup>b</sup>
1	<sup>2</sup> A <sub>2</sub> (d <sub>z</sub> <sup>2</sup> d <sub>xy</sub> <sup>1</sup> )	0	22	48
	<sup>2</sup> A <sub>1</sub> (d <sub>z</sub> <sup>2</sup> d <sub>xy</sub> <sup>2</sup> )	27		
2	<sup>2</sup> A <sub>2</sub> (d <sub>z</sub> <sup>2</sup> d <sub>xy</sub> <sup>1</sup> )	0	-44	-14
	<sup>2</sup> A <sub>1</sub> (d <sub>z</sub> <sup>2</sup> d <sub>xy</sub> <sup>2</sup> )	62		
3	<sup>1</sup> A <sub>2</sub> (d <sub>z</sub> <sup>2</sup> d <sub>xy</sub> <sup>0</sup> )	0	-80	-29
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (d <sub>z</sub> <sup>2</sup> d <sub>xy</sub> <sup>2</sup> )	44		
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub> (d <sub>z</sub> <sup>2</sup> d <sub>xy</sub> <sup>1</sup> )	-51	-96	

a) Et(50 Å separation between Ni and CO<sub>2</sub>) -Et(complex). b) After Davidson correction.

近して行く。従って、CO<sub>2</sub>は、Ni(II)錯体でしかも適当なcounter ligandの存在する場合に限り、Niに配位できると結論できる。

CO<sub>2</sub>配位によるMulliken Population変化を表2に示したが、安定なCO<sub>2</sub>配位錯体を形成する[Ni<sup>I</sup>F(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)]でNiからCO<sub>2</sub>への大きい電荷供与相互作用が見られるが、それ以外のNi(II)のカチオン錯体とNi(II)錯体ではNiからCO<sub>2</sub>への電荷移動は半分以下である。従って、[Ni<sup>I</sup>F(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)]でのみCO<sub>2</sub>配位が安定であるのは、Ni(II)になりd-orbitalのenergy levelが不安定になること、F<sup>-</sup>によりd<sub>z<sup>2</sup></sub>のenergy levelが不安定になること、[Ni<sup>I</sup>F(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]が中性となりC<sup>δ+</sup>との静電不安定化が緩和されることなどによると思われる。以上の結果から、CO<sub>2</sub>をNi錯体存在下で電気化学的に還元する場合、Ni(II)に配位できる適切なアニオン性の配位子の存在が触媒活性を向上させるものと期待できる。

なお、Ni<sup>I</sup>F(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)におけるNiからCO<sub>2</sub>への大きな電荷移動相互作用によりO原子上に大きなδ-電荷が蓄積し、O原子へのH<sup>+</sup>攻撃が容易に起こると期待される。このことは、Sauvageuによって提案されたNi(II)錯体によるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元反応の機構を支持するものである。今後、一層詳細な検討を行う。

(2) Pt(0)-ethylene, silene, disilene錯体の構造・結合性・電子状態: HFレベルでのoptimized structureをFig.3に示した。いずれも、Pt-P結合距離が過大評価されているが、Pt-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>部分の構造は類似錯体のX線構造解析結果とよく一致している。さて、遷移金属錯体とsilene, disileneとの相互作用において、重要な点は(イ) Si=C, Si=Si結合がどの位弱められているか、Si-C, Si-Si単結合まで弱くなっているか、(ロ)Si原子のtrans influence効果はC原子のそれに比べて大きいか、小さいか、などであろう。 Pt-P結合距離は

Table 2 Mulliken population change caused by CO<sub>2</sub> coordination in Ni<sup>I</sup>F(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(η<sup>1</sup>-CO<sub>2</sub>) 1, [Ni<sup>I</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(η<sup>1</sup>-CO<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> 2, and [Ni<sup>II</sup>F(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(η<sup>1</sup>-CO<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> 3

Compounds	1	2	3
Ni	-0.687	-0.351	-0.156
F	-0.066	-0.016	-0.059
CO <sub>2</sub>	0.872	0.409	0.264

Positive value means an increase in Mulliken population by CO<sub>2</sub> coordination.

更に、[Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>では、Fig.2に示すように、Ni-C距離のlengthning、CO<sub>2</sub>のdistortionの減少により、全エネルギーは次第に安定化してゆき、この錯体はinfinite separationの構造に接

ethylene錯体に比べ (Pt-P=2.41Å)、silene錯体 (Pt-P=2.49、2.40Å)、disilene錯体 (Pt-P=2.45Å) になるに従い、次第に長くなってゆく。又、silene錯体では、Si原子のtrans位のPt-P結合距離 (2.49Å) はC原子のtrans位のそれ (2.40Å) に比べ長くなっており、C原子に比べtrans-influence effectは大きい。表3にC=C、C=Si、Si=Si距離を free moleculeとPt(0)錯体とで比較しているが、各々、約0.1、0.119、0.125Å長くなっている。又、これらの結合のforce constantは約半分程度に減少している。以上の結果から確定的なことは言えないが、silene、disileneの配位結合もethyleneとよく似ていると言って良いだろう。

Table 3 Changes in geometry and Mulliken population caused by binding energy {be: Et(Pt coordination of L (L=C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>, or Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub>))

L	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		SiH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>		Si <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
	free	complex	free	complex	free	complex
be(HF:kcal/mol)	2.7		36.6		51.8	
R(X-Y)	1.315	1.411	1.703	1.822	2.127	2.252
f(X-Y)	1.48	0.86	0.38	0.19	0.68	0.34
Q(L)	-0.163		-0.120		+0.006	
dπ	1.52		1.49		1.46	
R(Pt-X)						
HF	2.043		2.063		2.142	
MP2	2.055		2.073		2.127	
MP3	2.039		2.061		2.123	
MP4(DQ)	2.056		2.076		2.137	
MP4(SDQ)	2.068		2.082		2.142	

a) R(X-Y)=distance between X and Y (X,Y=C or Si), f(X-Y)=force constant of X-Y bond (X,Y=C or Si),  
 b) Q(L)=Mulliken charge on the L ligand (L=C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, SiH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)  
 c) R(Pt-X)=distance between Pt and the center of X-Y bond.

(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>eq + Et(L)eq - Et(Pt (PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L)eq) を表3に示したが、ethyleneのそれは2.7kcal/molで殆ど安定化を起こしていないのに対して、sileneでは37kcal/mol、disileneでは52kcal/molと相当大きい安定化を起こしている。この値はHFレベルのものであり、今後electron correlationの効果を検討する必要があるが、定性的には配位結合の強さはethylene < silene < disileneの順に強くなる、と言って良い。Mulliken populationの変化(表3)にも興味深い傾向が見られる。

ethylene錯体では、配位により相当大きい電荷がPtからethyleneに流れ込んでいるが、sileneでは電荷の流入は減少し、disileneでは殆ど電荷の変化は起こっていない。にもかかわらず、disilene錯体では、π-逆供与相互作用に關与するd<sub>xz</sub>軌道のorbital populationの減少が大きい。即ち、disilene錯体では、供与、逆供与いずれも強いと言える。以上のように、silene, disileneの配位結合の特徴を明らかにすることができた。

近い将来、遷移金属錯体とSi化合物の反応を検討する予定であるが、そのためelectron correlationがmetal-Si相互作用にどのような影響を与えるかを検討したが、表3に示すように、その変化は小さい。少なくとも、HFレベルでのgeometry optimizationはC化合物と同程度信頼できると思われる。

#### 4. 発表・出版実績及び予定;

- (1) S.Sakaki, T. Aizawa, N. Koga, K. Morokuma, K. Ohkubo, Inorg. Chem., **28**, 103 (1989).
- (2) S.Sakaki, K. Ohkubo, Inorg. Chem., **28**, 2583 (1989).
- (3) S.Sakaki, K. Ohkubo, J. Phys. Chem., **93**, 5655 (1989).
- (4) S.Sakaki, K. Ohkubo, Organometallics, **8**, 2970 (1989).
- (5) S.Sakaki, N. Koga, K. Morokuma, Inorg. Chem. in press.
- (6) S.Sakaki, J. Am. Chem. Soc., in press.
- (7) 神、大久保、有機金属化学討論会、1989.9 (東京)。
- (8) 神、第59春期年会 (特別講演)、1989.4 (横浜)。

分 CD5 施	
実 許	21,692
	43,600

分子の電子状態に関する理論的研究

Theoretical Studies of Electronic Structure of Molecules

○ 西本吉助、北村和夫\*、中野榮子、荒川達、本多一彦、森田健雄、柳下真治 (阪市大理)

1. 研究目的および内容

本プロジェクトは①両親分子の反応機構、②酵素モデル系の反応性、③分子間ポテンシャル函数とその応用、に因りて研究を行つた。以下では主に③について述べる。

2. 研究手法・計算手法

計算は全て我々が作成した分子集合体の構造とエネルギー計算のためのプログラムを用いた。分子間ポテンシャルの作成に必要な ab initio 相互作用エネルギーの計算は、Sun ワークステーション版 EMSPACK で行つた。

3. 研究結果

① 水の構造と熱力学量

水素結合性液体の熱力学的特徴を水素結合の強さによる寄与に注目して、簡単なモデルにもとづいて分配函数を導き、必要なパラメータをモンテカルロシミュレーションで評価することによつて解析した。水分子は剛体として扱い、並進、回転の自由度は全て束縛された運動として剛体振動子として扱つた。水分子のエネルギー  $E_T$  は

$$E_T = E_H + \sum_{j=1}^{6m} (n_j + \frac{1}{2}) h\nu_j$$

とし、水素結合項、 $E_H$  は

$$E_H = E_H N_H + E_0$$

とした。  $N_H$  は結合の数、  $E_H$  は結合 (本当りのエネルギー) である。  $E_H$ ,  $E_0$  及びその温度依存性などは  $M$  の結果を用いて最小二乗法により決めた。このハミルトニアンで分配函数を求め、熱力学量を計算した結果を、図1、図2に示す。水の  $C_V$  の特徴は、単純液体と比べて値が大きく、また温度と共に小さくなることであるが、図1に示すようにこれは結合面の寄与によることである。図2に示す各熱力学量も水の特徴を定性的に再現している。

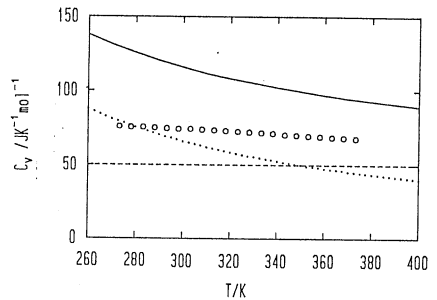


図1.  $C_V$ . 実線は計算値、○は実験値。実線は「結合」、破線は「振動子」項の寄与。

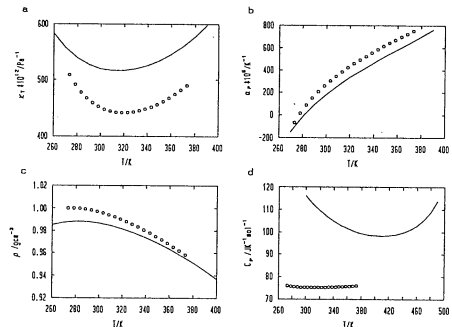


図2.  $K_T$  (a),  $\Delta_p$  (b),  $\rho$  (c),  $C_p$  (d).

実線は計算値、○は実験値。

0.1 MPa の値。

\* 1989年6月まで

②  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n$  クラス A- の構造と熱力学量

$\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n$  の構造と、 $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n$  の差分熱力学量を分子レベルで理解するため、精度の高い分子内ポテンシャル関数を作成し、構造最適化、振動数解析、モンテカルロシミュレーションを行った。図3は  $n < 7$  の安定構造の模式図とエネルギーを示す。構造的特徴から、イオンが中心にくるイオンセンター型(IC)と、イオンがクワスターの端にくるピラミッド型(PY)に分類できる。一般にPYはICよりエネルギーが安定であり、図4の例で示すように室温ではIC型のみならず分布している。これは図5に示すように、IC型はPY型に比べてより多くの低振動数の振動モードを有しているため、エントロピー的に有利になるためである。熱力学量を得るために、各々のクラスで各クワスターが熱平衡にあると仮定して、次の分配関数、

$$Z = \prod_i g_i \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{g_i}$$

を用いて計算した。ただし、図5に示すような低振動数のモードに対しては調和振動子近似を用いることはできないので、 $40 \text{ cm}^{-1}$  以下のものに対しては箱型井戸ポテンシャルとして計算した。(図6)  $\Delta H$  は MC、理論値ともに見極める傾向とあっていながら、エントロピー変化は先に述べた低振動数モードが極める鏡数に影響するから、定量的な値を得るには困難があり、さらなる検討が必要である。

4. 発表・出版

本多, 北浦, 西本 Mol. Simulation 印刷中  
 本多, 北浦, 西本 分子構造総合討論会, 1989年9月(札幌)  
 麻田, 北浦, 西本 同上, 浦下, 北浦, 西本 同上




















1.	Cl-M				
	-12.3				
2.	M-Cl-M				
	-24.3	-26.3			
3.					
	-35.7	-30.0	-30.5	-41.5	
4.					
	-40.9	-51.2	-53.0	-55.9	-
5.					
	-61.5	-65.0	-66.7	-66.9	-67.2
6.					
	-76.5	-77.0	-77.7	-79.4	

図3  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n$  の安定構造の模式図とエネルギー (kcal/mol)

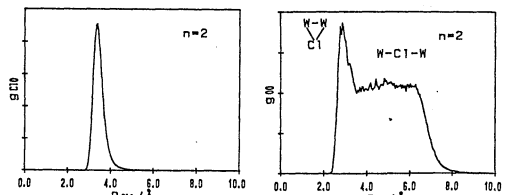


図4.  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2$  の動径分布関数 (モンテカルロシミュレーション) 温度は 298 K.

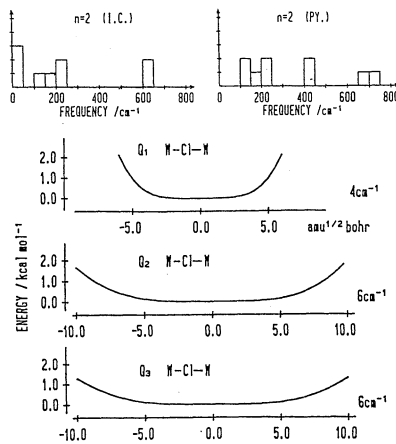


図5  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2$  の分子内振動の振動数分布(上)と低振動数モードのポテンシャルカーブ(下).

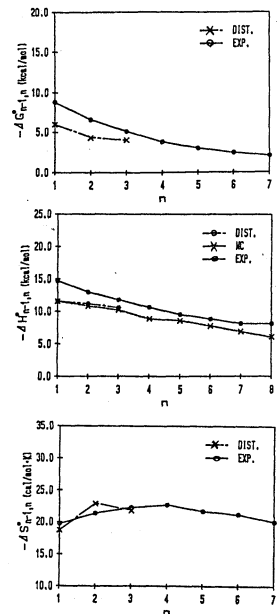


図6  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n$  の  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  DIST: 理論, MC: モンテカルロ

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

分 CD7 施  
実 8.196  
許 8.800

A Calculation on the Electronic Structures of Reaction Intermediates and Transition States by Molecular Orbital Methods

○小西英之, 中田尚男, 藤川千枝, 岡庭博之, 黒野定 (愛知教育大)  
桜井寛, 武田直仁 (名城大薬)

1. 研究目的・内容

種々の化学反応における中間体や遷移状態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、化学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、マススペクトロメトリーにおけるイオン構造とフラグメンテーション機構について検討した。

2. 研究方法

いわゆる逆配置(磁場先行型)二重収束質量分析計を用い、種々のイオン化法によって生成した正または負の分子イオン、分子イオン種、フラグメントイオンの質量を測定するとともに、それらイオンからの単分子崩壊あるいは衝突活性化解離(CAD)の過程を直接追跡することは、気相イオンの構造や崩壊反応の機構を解析する。高真空下での測定結果に対して理論計算の結果を直接対応させることが可能となるため、実験結果の解析に対して理論計算は有効な手段となる。今回利用した計算方法は、ab initio法(GAMESS), MINDO/3法である。

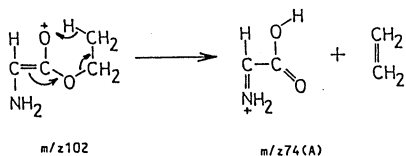
3. 研究成果

1) 偶数電子イオンにおける転位を伴う崩壊機構

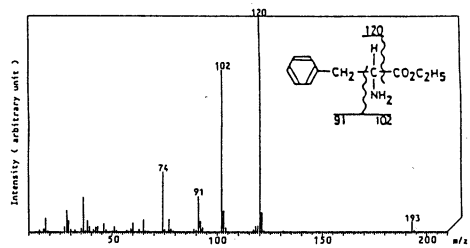
不対電子をもつイオンの McLafferty 崩壊に相当する反応が偶数電子(閉殻)イオンにおいても起こるかどうかが議論の対象になっている。フェニルアラニンエチルエステルの電子イオン化(EI)スペクトルでは、 $m/z$  102 から  $m/z$  74 へのフラグメンテーションがそれにあたる可能性があるため、 $m/z$  102 のイオンを前駆イオンとし、衝突活性化解離によるフラグメントイオンのスペクトル(CAD/MIKE)をとった。

フラグメンテーション機構としては、

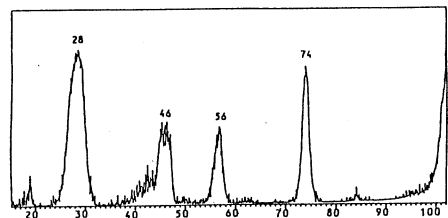
McLafferty 型



のなかには ion-neutral complex を経る経路が



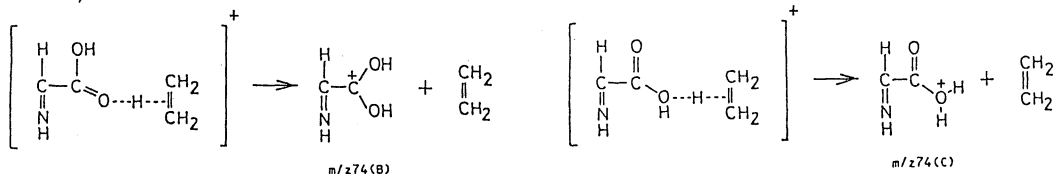
EI Mass spectrum of L-phenylalanine ethyl ester



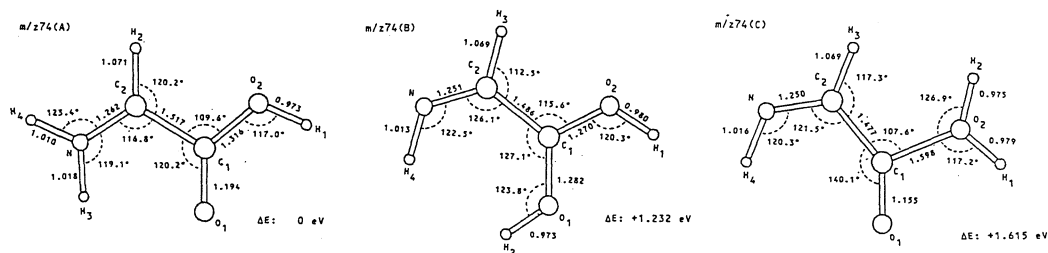
EI/CAD/MIKE spectrum of L-phenylalanine ethyl ester (m/z 102)



2通り考えられる。

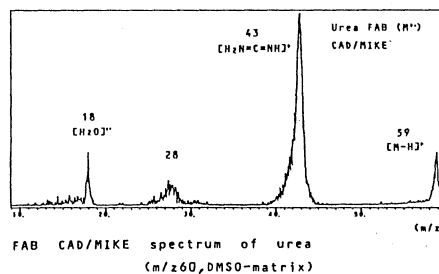
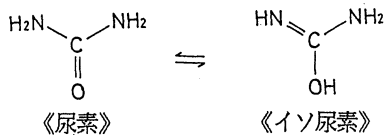
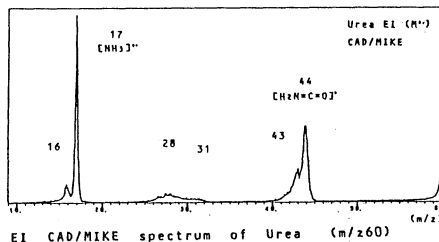


いずれの場合にも生成する m/z 74 のイオン構造が (A) ~ (C) のように異なる可能性があるが、3-21G 基底とした *ab initio* 計算からは安定なものは (A), (B), (C) の順であった。m/z 74 由来の m/z 46 イオンの MIKE スペクトルから、m/z 46 の前駆イオンの構造は m/z 74 (A) と考えられることがわかった。したがって、m/z 102 イオンから直接 m/z 74 (A) を生成すれば McLafferty 型と考えられるものの、m/z 74 (B) または (C) を経て m/z 74 (A) に転位する可能性も残されおり、さらに検討が必要である。



ii) FABMS による尿素の構造解析

尿素を試料とした EI および FAB (高速原子衝撃) マススペクトル測定を行うと、それぞれ分子イオンからの MIKE スペクトルに差があり、イオン構造は異なることが示される。種々の測定法による解析から EI は尿素型、FAB はイソ尿素型の



それぞれイオンから断裂し得ることを明らかにするとともに、3-21G 基底の *ab initio* 計算から、異性化やイオン化の際の両異性体の特徴を検討するとともに、フラグメンテーションの機構についても検討した。

4. 発表実績

池田, 小西, 中田 質量分析連合討論会, 1990年5月, 大阪  
 南野, 小西, 俣佐

## 分子のSCF-CI計算

分	CE#施
実	129,132
許	134,000

SCF-CI calculation of molecules

○大野公男、佐々木不可止、田中皓、野呂武司、長内有、関谷雅弘、山本裕一、村上弘、阪井健男、大槻一雅、小笠原克之、寺嶋秀美、望月祐志

### 1. 研究目的、内容

a)  $O_2$ とCuから成る系についてはその基底状態に関して詳しい研究がなされている。この状態は光化学的異性化を通じてOCuOとなる。この過程を調べることは大変興味深い、OCuOの発光スペクトルの同定が明確化されていないので、ここではOCuOの励起状態の波動関数、エネルギーを求めて、スペクトルの解析を行う。

b) 酢酸銅の電子構造：2核錯体酢酸銅はその結合様式、銅スピン間相互作用のメカニズム更に励起状態の性質は  $d \rightarrow d$  なのか、 $d2 \rightarrow d2$  なのか又配位子が関与しているのか全く明確ではない。現在最低1、3重項状態のエネルギー差も正しく出ない状況にある。ここでは多参照関数からの1、2電子励起CI計算によって最低1、3重項状態のエネルギー差および励起状態の性質を調べる。

c) 酸素分子の振動子強度の計算：オーロラの発光現象など大気圏上層での酸素原子のふるまいは古くから興味をもたれており、電子衝突による励起に対する散乱断面積の理論計算が数多く行われている。計算された光学振動子強度はいずれも最近の実験値に比べて20%程大きな値となっている。本計算では使用する基底関数と電子相関に十分注意を払って配置間相互作用法を行い、得られた波動関数を用い三重項及び五重項S、P状態の  $np - n's$  ( $2 \leq n, n' \leq 6$ ) 間の高精度の光学吸収遷移振動子強度の計算を行った。

d) アルゴン原子の基底状態の精密計算：アルゴン原子の基底状態 ( $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6$ ) の電子相関エネルギーをCI計算によってできるだけ正確に計算する。この際使用する基底関数および電子配置を系統的に変化させ正確な電子相関エネルギーを評価する。収束性を系統的に調べることによって、より小規模の計算によって生じる誤差の原因を明らかにすることができる。

### 2. 研究方法、計算方法

SCF(JAMOL3, JAMOL4)、MCSCF(JASON2)、CI(MICA3, KAMUY, ATOMCI)、更に大きな分子の部分系に対する自然軌道を求めて大きな分子の電子相関を有効に記述する方法(CNO)によるプログラムがあり、それらによって計算を行った。

### 3. 研究成果

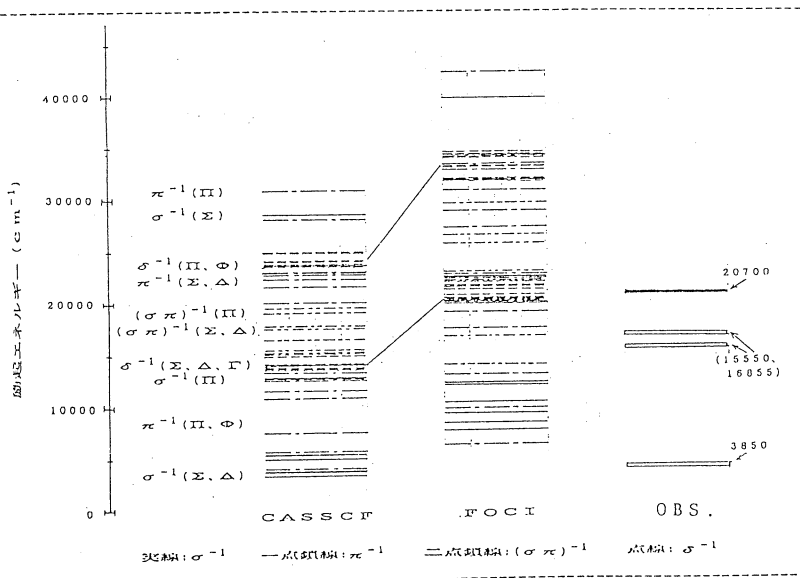
a)  $CuO_2$ 分子は稀ガスマトリクス中に折れ曲がったCuOOの形で安定に存在する。これは光化学反応により、OCuOの構造に変化する。化学的にはこの光化学反応の過程の解明そしてOCuOの励起状態の同定が未確定なので興味深い。ここではOCuO構造での電子構造を調べ、更に励起エネルギーを求めて発光スペクトルと比較して同定を行う。大きな基底関数[6s5p3d1f/4s3p1d]を用いて、まずCASSCFによってMOと主要電子配置を求めそれらを基にして多参照1,2電子励起CI(ここでは仮想軌道への励起にある制限をつけたFirst Order CI(FOCI))を遂行した。基底状態の平衡構造は中心対称な直線形CuO平衡距離は1.736Åである。得られた励起エネルギーを実験値<sup>1)</sup>とともに下図に示す。O2pとCu3dのエネルギー準位が互いに非常に近くに在るためこの様に沢山の準位が狭いエネルギーの範囲に存在すると考えられる。これらの状態は電子のポピュレーション解析から大雑把にCu<sup>+</sup>、O<sup>-0.5</sup>となっている。銅はほぼ3d<sup>9</sup>(4s4p)<sup>1</sup>の構造である。もしこの結合が配位結合的であれば、基底状態はdσに空孔が出来ると安定するように考えられるが、dσ<sup>-1</sup>ではなくほぼdπ<sup>-1</sup>になり、<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>状態となる。この状態は強い共有結合性を示す。実

験のスペクトル中で20700 $\text{cm}^{-1}$ にある強い遷移強度の励起状態状態に対してはFOCIによって20079 $\text{cm}^{-1}$ , 22641 $\text{cm}^{-1}$ に得られた電気的雙極子許容の ${}^2\Sigma_u^+$ ,  ${}^2\Pi_u$ 状態であろうと考えられる。

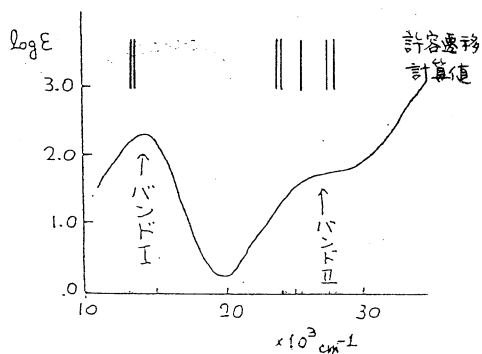
引用文献

- 1) V.E. Bondybey and J.H. English; JPC, 88(1984)2247
- 2) C.W. Bauschlicher Jr., S.P. Walch, and H. Partridge; JCP, 76(1982)1033
- 3) C.W. Bauschlicher Jr., P. Siegbahn, and L.G.M. Pettersson; Theoret Chim Acta, 74(1988)479

CASSCFとFOCIによる垂直励起エネルギー



b) 酢酸銅は触媒作用があり、その電子構造を明らかにすることは重要な事である。以下で二つの銅の結合様式、励起状態の電子構造を明らかにすることを目的とする。酢酸銅については、DZ+Pの基底関数を用いて、基底状態に対するCASSCF及びそこで得られたMOを用いて励起状態に対して完全原子価CIを遂行した。BAND I(1.6-1.8eV)は従来からある説(どちらかのCuでの $3d_{xy} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$ 遷移)の他に $3d_{xz} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{yz} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$ 遷移も寄与することが分かった。従来その同定について $3d_{xz} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{yz} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$ 遷移、配位子内励起、2電子励起、あるいはCu-Cu linkによってできる新しい励起状態への遷移など、大きく意見が分かれていたBand I(3.3eV)は2個のCuで同時に3d内励起が起こる吸収帯であることが示された。この結果は最近のRoss等<sup>4)</sup>の実験結果の解析を支持する。



引用文献

4) P. Ross, P. Cassoux, J. P. Daudey, J. P. Malrieu, J. Amer. Chem. Soc., 103, 4007 (1981)

c) 基底関数としてスレーター型軌道を用いた。1s, 2s, 2p軌道はClementi-Roettiのハートレー・フォック用の基底を改良したものを用い、励起軌道ns, np (n ≥ 3)用の基底は等比(even-tempered)の基底関数を使った。電子相関を記述するためにはd基底とf基底を用いた。計算にあたり、基底関数の比を変える、使用する電子相関用軌道のタイプを制限する、励起のタイプを制限することにより、計算された振動子強度の収束性を調べた。表に三重項状態2p<sup>4</sup>-2p<sup>3</sup>3s間の遷移振動子強度の値を示した。軌道指数の比が2のもの、sp基底だけを用いて一電子励起電子配置だけの計算以外はすべて計算値が実験値(0.047 - 0.049)の範囲の中に収まっており、f<sub>L</sub>とf<sub>U</sub>も良好な一致を示し、計算の精度によらずほぼ一定の値を示している。表に示した以外の励起においてもf<sub>L</sub>とf<sub>U</sub>とはよい一致を示したが実験値と比べるとその値はわずかに大きくなっている。

ratio	f <sub>L</sub>	f <sub>U</sub>	orbital	config.	f <sub>L</sub>	f <sub>U</sub>
2	0.0635	0.0307	sp	SCI	0.0428	0.0419
√3	0.0494	0.0468	sp	SDCI	0.0490	0.0466
1.5	0.0494	0.0465	spd	SDCI	0.0454	0.0470
√2	0.0492	0.0468	spdf	SDCI	0.0448	0.0474
extend	0.0490	0.0466	spdf	2rSDCI	0.0462	0.0486
実験値	( 0.047 - 0.049 )		実験値	( 0.047 - 0.049 )		

d) アルゴン原子の基底状態の精密計算：基底関数は軌道指数の比を一定とするスレーター型軌道を用いた。s、p、dの組は軌道指数の比を1.5から2.5まで変化させて1, 2電子励起CIを行った。さらに電子相関用軌道としてf、g、h、iと加えながらCI計算を繰り返した。これらの軌道でも軌道指数の比を系統的に変化させて、完全な基底関数を用いたときの1, 2電子励起CIによって得られる電子相関エネルギーの極限を見積った。次にsからhまでの軌道を使い、順次重要な電子配置を参照関数として加えてCI計算を行い、この基底関数によるfull CIの電子相関エネルギーを見積った。完全基底関数系に対する見積とfull CIの見積の加法性を仮定して最後に完全基底関数系を用いたfull CIによる電子相関エネルギーを見積った。得られた相関エネルギー -0.710 au は、Clementiの推定値 -0.732 au の実に 97% を再現しており満足のいく結果といえる。

表1. 1、2電子CIによって得られる相関エネルギー( au )の角運動量に対する収束性

角運動量	推定値	総和
sp	0.208	0.208
d	0.318	0.526
f	0.090	0.616
g	0.033	0.649
h	0.010	0.659
h-inf	0.015	0.664

表2. 相関エネルギー( au )の配置空間に対する収束性

参照関数の重み (参照関数の個数)	相関エネルギー
0.945 ( 1 )	-.423662
0.963 ( 2 )	-.442032
0.970 ( 3 )	-.449519
0.974 ( 4 )	-.454434
1.0 ( infinity )	-.470 ( 推定値)

$$\begin{aligned}
 \text{電子相関エネルギー} &= 1、2 \text{電子励起CI (基底関数極限)} \\
 &+ \text{full CI} - 1、2 \text{電子励起CI} \\
 &= -0.664 - 0.470 + 0.424 \\
 &= -0.710
 \end{aligned}$$

4. 発表・出版実績または予定:

- 望月、田中、大野、館脇 Phys. Rev. B39 (16) 11907 (1989)  
 長内、野呂、佐々木 J. Phys. B 22, 3615 (1989)  
 長内、野呂、佐々木 J. Phys. B 22, 3631 (1989)  
 田中、阪井、寺嶋 Theoret. Chim. Acta 76, 213 (1989)  
 望月、田中、柏木 Chem. Phys. 投稿予定  
 望月、長嶋、山本、柏木、田中 分子構造総合討論会、元年9月札幌  
 山本、野呂、大野 分子構造総合討論会、元年9月札幌  
 阪井、田中、寺嶋 分子構造総合討論会、元年9月札幌  
 大槻、野呂、佐々木 日本物理学会、元年10月鹿児島  
 山本、野呂、大野 環太平洋化学会、元年12月ホノルル

分	CEI 施
実	4,884
許	8,800

# 反応を想定した不安定化学結合の研究

Study of Unstable Chemical Bonds Leading to Reaction

○野村興雄（理化学研究所）

## 1. 研究目的・内容

化学反応を定性的に理解するために短寿命中間体の性質を知ることが実験より要望されている。しかし、多くの場合、これらは実験にかからない為、計算と理論の助けを借りてスペキュレーション（想定）をある程度確実にする必要がある。

光触媒作用を示すバナジウム・クロム・モリブデンの各酸化物は励起三重項が本質的な律速段階となっている事が申請者の解析から判った。これを確実にし、新しい実験の材料を提供し、実用化させる。

$\text{HBr}_2^-$ と $\text{HCl}_2^-$ は分子研でもプラズマ化学として研究している。前者の性質を解明し、測定を行なう前の準備材料を揃えておく。

## 2. 研究方法

分子の形を決める為にガウシアン86（または82）を使って一つの分子種につき40分 x 30点計算する。予備計算（基底関数・電子配置・モデルに必要な分子数）昨年実施済みなので今年は纏めに向ける。

$\text{HBr}_2^-$ はガウシアン82とGAMESSでMP2-CIを行なう。このソフトウェアは分子科学研究所にしかないし、ファイルは分子科学研究所でしか取れないので是非お願いしたい。

## 3. 研究成果

最初に必要時間として24時間申請をしたが、分けの判らない理由で12時間に削られてしまった。何をやれという積もりなのだろうか。これでは結果が何も出ないので、年度末近くになって追加申請したところ、センター長のお蔭で22時間に回復して貰った。どうやら、少しだけ結果が出た。

光触媒の理論的部分は申請者が触媒作用を解明した。それまでは、Goddardらの膨大な計算があるが、触媒がサイクルをなす説明には成功していなかった。実は、この部分は励起状態がからんでいるので、計算が膨大になる。何とかなるかと思って始めたところ、あっという間に点数が尽きてしまった。これは、理論と予備計算を分子構造討論会で発表しただけにとどまった。今後、点数をけちって仕事が半端になるような事のないようにして戴きたい。

$\text{HBr}_2^-$ は生田茂・斎藤俊和両氏との共同研究である。各自の得手を生かして研究の質を高めている。化学結合の考察は申請者が行なった。その結果、ポテンシャルは二極小になるはずはないということが判った。精度の低い計算では、二極小になってしまう。単

極小の信念の下に精度をあげた計算を行なったところ、どうやら纏まる所まで漕ぎつけた。この計算は申請者・生田茂・斎藤俊和の利用できる研究資源をすべて使い尽くして行なった。従って、分子科学研究所の計算機もそれらの一部を担っている。しかし、分子科学研究所には我々には無い強力なハードウェアとソフトウェアがあるので、此処一番の時にはやはり頼みにしなければならない。

投稿論文に意見がついてきて、補足計算を行なう必要が出た。センター長に追加申請をお願いしたところ、10時間戴いて論文が完成した。記して感謝する。

#### 4. 発表・出版実績または予定

S. Ikuta, T. Saitoh, O. Nomura, J. Chem. Phys. 91(1989) 3539

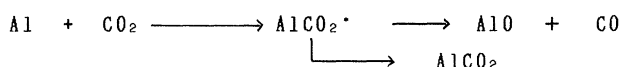
典型金属による触媒反応機構の理論的研究

分CE2施  
実 19,181  
許 22,400

Theoretical studies on the chemical reaction mechanisms  
with main metals

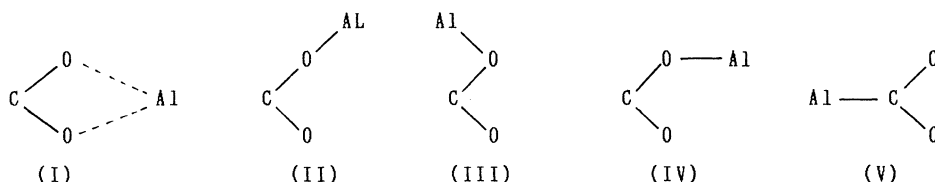
大阪産業大学 酒井章吾

1. 研究目的: 典型金属による触媒反応は金属原子の持つ特性のため新しい反応設計及び制御への発展が期待でき、理論及び実験の両面から注目を集めている。本研究では典型金属が関与している反応について取扱い、他の有機反応との相違点及び類似点について比較検討を行う。これらの結果から新しい反応設計への可能性を調べることを目的とする。
2. 研究方法: 反応のポテンシャル面を求めるため非経験的分子軌道計算(基底関数: 3-21G及び6-31G(d))を行った。また、計算方法としてはUHF-SCF法及び電子相関の効果を含めるためMP計算をも行った。以上の計算は本研究所のGAUSSIAN82プログラムを用いた。
3. 研究成果: アルミニウム原子とCO<sub>2</sub>の反応はAlOとCOを生ずる反応であり300-1900 Kで非アレニウス性を示すことがよく知られている。1988年Parnisらはこの反応の圧力効果を調べることにより次のような反応メカニズムを提唱した。彼らの実験から錯体AlCO<sub>2</sub>の生成 barrier >1.0kcal/mol、AlとCO<sub>2</sub>の結合エネルギーは >9kcal/molであるとして求め



られた。すなわち、反応系とCO<sub>2</sub>\*の間に平衡が成立し、CO<sub>2</sub>\*から二つの反応経路があるとしたものである。この反応機構をより詳細に調べるため非経験的分子軌道計算を行った。

a) AlCO<sub>2</sub>錯体: 錯体の構造として次の五つについて検討した。先にLi, Na原子とCO<sub>2</sub>の錯体構造として(I)および(II)の構造が報告されている。一方、典型金属の代わりに水素原子



の場合(III), (IV)、および(V)の構造が安定化合物として知られている。我々の計算結果AlCO<sub>2</sub>の構造はHF/3-21G計算においては(I)および(II)の構造が安定となり、HF/6-31G(d)およびMP2/6-31G(d)計算においては(I), (III)および(IV)の構造が安定となった。いずれの計算方法においても(V)の構造は force constant matrix が一つの負の固有値を持ち、(II)または(III)の遷移状態と考えられる。また、最も安定な構造は(I)であり、MP4(SDTQ)/6-31G(d)レベルの計算で(III)または(IV)よりも3kcal/molほど安定となった。AlとCO<sub>2</sub>の結合エネルギーは(I)で12.3kcal/mol、(III), (IV)で9.6kcal/molおよび9.4kcal/molであり、これらの値は実験から予測された値(>9kcal/mol)と非常によい一致を示した。

b) Al + CO<sub>2</sub> → AlCO<sub>2</sub> 反応機構: 反応経路として次の三つの経路について検討した。すなわち、錯体(I), (III)及び(IV)を直接生成する経路である。まず、錯体として最も安定な(I)を生ずる経路について調べた。錯体(I)の基底状態は<sup>2</sup>A<sub>1</sub>状態でありC<sub>2v</sub>対称性を保持した<sup>2</sup>A<sub>1</sub>状態の経路における遷移状態を計算した。しかし求められた構造の for



ce constant matrix は二つの負の固有値を持ち真の遷移状態ではなかった。このエネルギーbarrierはHF/6-31G(d)で33.7kcal/molであり、実験で予測されている値(>1.0kcal/mol)より、はるかに高い。またこの構造での $^2B_1$ ,  $^2B_2$ 状態のエネルギーは $^2A_1$ 状態よりもさらに高く、これらの状態と $^2A_1$ 状態とのavoided crossingを通しての反応経路の可能性は、ほとんどないと考えられる。 $^2A_1$ 状態での反応経路を調べることによってAlとCO<sub>2</sub>への接近により角(O-C-O)が急激に変化し、これに伴ってAl原子上の電荷が急激に減少する電荷移動型の反応であることが明かとなった。次にtrans型及びcis型(III), (IV)への反応経路を検討した。その結果cis型(III)への直接の反応経路は見つからずtrans型(IV)への反応に対する遷移状態を求めることが出来た。この遷移状態でのMP4(SDTQ)/6-31G(d)によって計算された活性化エネルギーは1.2kcal/molであり実験から予測された値(>1.0kcal/mol)と非常によい一致を示した。以上のことよりAlとCO<sub>2</sub>の付加によるAlCO<sub>2</sub>錯体への反応経路はtrans型錯体を生じる反応である。また(I), (III), (IV)の錯体間の異性化反応のbarrierは1kcal/mol以下であり、これらの間での異性化は容易に起こりうると考えられる。

c)  $AlCO_2 \longrightarrow AlO + CO$  反応機構:  $AlCO_2$ 錯体からのAlOとCOへの解離反応においてcis型錯体からの反応経路は存在せず、trans型錯体からの解離反応における遷移状態を求めることが出来た。この反応のエネルギー barrier は23.7kcal/molであり、Al+CO<sub>2</sub>から14.1kcal/molの高さである。この結果はAl+CO<sub>2</sub>反応の非アレニウス性を示すものと考えられる。 $OH + CO \longrightarrow CO_2 + H$ の反応は上記の反応の逆反応であるが、上記の反応と同様に非アレニウス性を示す反応としてよく知られている。この反応に関してはポテンシャルエネルギーが詳細に計算されている。これらの反応のポテンシャル面及び構造による大きな差は二つある。一つは後者の反応では錯体(I)に対応する構造を持たないことであり、これはアルミニウムの金属性としての特徴を示したものだと考えられる。第二にAl(H) + CO<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  Al(H)CO<sub>2</sub>の反応において、Hの場合はcis型の遷移状態を取るのに対しAlの場合trans型であった。cis型をとれば結合していない酸素のローンペアとAlの3s軌道との反発が大きくtrans型の遷移状態をとるためと考えられる。またこの遷移状態でのエネルギーbarrier(Hの場合32.6kcal/mol)の違いはAlの場合3s軌道と炭素の空軌道との相互作用による安定化が大きく働いていると思われる。以上のように、反応としては全く異なったように見える2つの反応においても基本的には同じ反応に分類することができ、反応を正確に分類することにより新しい反応の予測及び反応設計に役立つと考えられる。

#### 4. 発表・出版実績及び予定

- (1) 酒井, 分子構造総合討論会, 1989年 9月札幌
- (2) S.SAKAI, Forty Years of Quantum Chemistry, An International Conference in Honor of Professor John A. Pople, 10月 Georgia U.S.A. (1989)
- (3) S.SAKAI, J.DEISE, M.S.GORDON J.Phys.Chem., 93, 1888-1893 (1989)
- (4) S.SAKAI, M.IMOTO, J.Mol.Structure(Theochem) 187, 317-323 (1989)
- (5) S.SAKAI, J.Phys.Chem., 投稿中
- (6) S.SAKAI, S.INAGAKI, J.Am.Chem.Soc., 投稿中
- (7) S.SAKAI, J.Phys.Chem., 投稿予定

分	CE6	施
実	39,554	
許	40,000	

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

- 平尾 公彦 (名大 教養)、和佐田裕昭 (名大 理)、小畑 繁樹 (名大 理)  
丹羽 淳 (名大 教養)、茂木 孝一 (名大 教養)

1. リン酸エステルの加水分解反応についての理論的研究

【研究目的】 DNAは、遺伝情報を世代から世代に伝えてゆくために重要な働きをする分子である。この分子は、リン酸エステル結合によって形成されており、また、RNAもリン酸エステル結合によって形成されている。類似した構造にもかかわらず、DNAとRNAでは、加水分解に対する性質が全く異なっている。100℃、1Nの水酸化ナトリウム水溶液中で反応させても、DNA分子は変化しない。一方、RNA分子は、容易に加水分解してしまう。RNAのモデル分子である2-ヒドロキシメチルフォスフェイトを、25℃、1Nの水酸化ナトリウム水溶液中で反応させるとわずか25分の半減期で分解してしまう。この高い反応性は、RNA型分子ではDNA型分子のデオキシリボースがリボースに置き代っており、この結果、隣接した水酸基の攻撃による五配位体が形成されることによると言われている。リン酸エステルの加水分解反応を含め、リン化合物の求核置換反応は五配位中間体を經由して進行すると言われている。求核試薬の侵入は三方両錐型の中間体を形成しつつアピカル方向から起こり、脱離基は同様にアピカル方向から抜けて行く。反応にさいして、五配位中間体が十分に長い寿命を持つならば分子内でのリガンドの再配列が起こる。この分子内異性化反応は、擬似回転反応として知られている。この反応によって、アピカル方向のリガンドとエクソトリアル方向のリガンドとが三方両錐型の中間体内で入れかわる。擬似回転反応は、多くの含リン化合物について研究されている。リンの化学の重要性から考えて、含リン分子の擬似回転反応のメカニズムには興味を持たれるが中間体の反応であるので、直接測定できない。我々は、ab initio法を用いてリン酸エステルの加水分解反応との関連において、特に擬似回転反応に焦点をあてて研究を行った。

【計算方法】 対象とした分子は、 $\text{PH}_5$ 、 $\text{PF}_4\text{CH}_3$ 、 $\text{PF}_3(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{PO}(\text{OH})_4^-$  および  $\text{P}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_7$  である。計算にあたっては、GAUSSIAN 86を用いてSCFレベルで対象とした全ての化合物の構造を最適化した。basis setにはHuzinaga-Dunning double-zetaを基本に、リン原子上および中心リン原子に直接結合しているリガンド原子上にd型分極関数(第2周期元素)とp型分極関数(H上)を加えたものを用いた。 $\text{P}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_7$ の計算にあたっては、炭素原子上にもd型分極関数を加えた。さらに、 $\text{PO}(\text{OH})_4^-$ のホスホニル酸素上にはdiffuse関数を加えた。SCFレベルで最適化した構造において、MP2, MP3, MP4で相関エネルギーを求めた。

【研究結果】 我々の計算から得られた $\text{PH}_5$ のHOMOを示したのが図-1である。HOMOにはd軌道が関与していることがわかる。 $\text{PH}_5$ の電子配置をつぎに示した。

$(\text{core})^{10}(1a_1')^2(1e')^2(2e')^2(1a_2'')^2(2a_1')^2(3e')^0(4e')^0(3a_1)^0(2a'')^0 \dots$

HOMOからLUMOへの遷移密度は、 $a_1' \times e' = e'$ となる。遷移密度を図-2に示した。

擬似回転は、 $e'$  表現の分子内振動によって起こることが予想される。振動解析の結果はこれを支持している。(図-3)  $PF_4CH_3$ と $PF_3(CH_3)_2$ において擬似回転反応の起こり易さの違いを、エネルギー的に比較したのが図-4である。 $PF_3(CH_3)_2$ において擬似回転反応が起こらないのは、擬似回転反応の進行とともにエネルギーが高くなる一方で、エネルギー極小構造が存在しないからであるといえる。このため1個のメチル基がアピカル位に配位したものは、安定に存在できない。

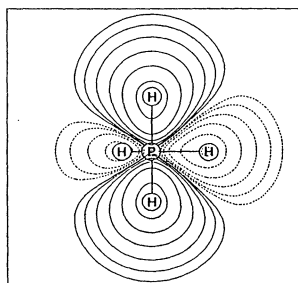


図-1

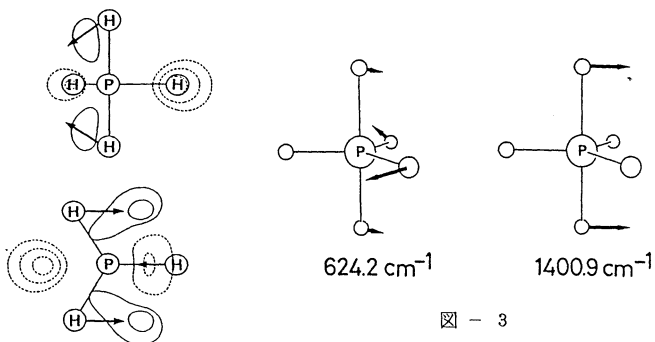


図-3

図-2

擬似回転反応が起こった後、アピカル軸方向のリガンドが非対称であるような異性体ができる場合には、遷移状態と非対称異性体のエネルギー差が大変小さくなるか、安定な擬似回転成生物が存在しない傾向は、 $PF_3(CH_3)_2$ 以外の分子においてもみられた。この結果から実験において、一見擬似回転反応が起こらないように見える理由を説明することができた。リン酸と水酸基の反応によって形成される $PO(OH)_4^-$ においては、図-5に示すように、擬似回転反応異性化反応が起こる

ものと期待される。特に、リンの環状五配位分子のモデルである $PO_2C_2H_7$ においては、ポテンシャル障壁がきわめて低く容易に異性化反応が進行するものと期待される。(図-6) この結果より、加水分解反応の過程で環状五配位中間体が形成されるRNAの反応では、擬似回転反応が容易に起こることが化学的には予想される。

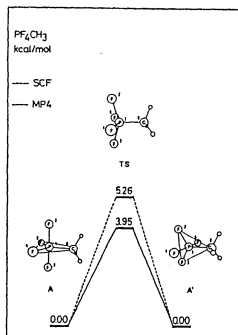


図-4

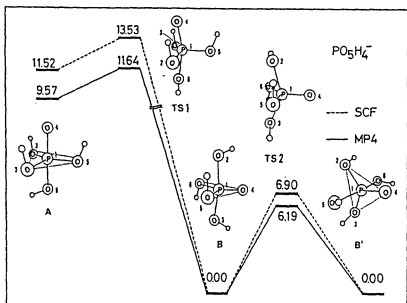
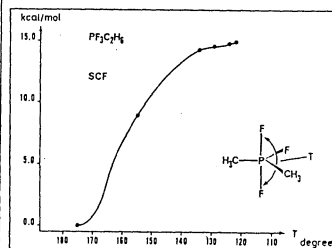


図-5 (単位: kcal/mol)

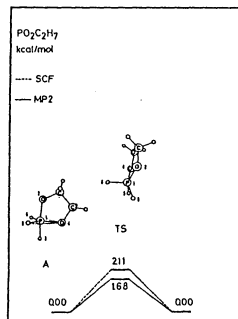


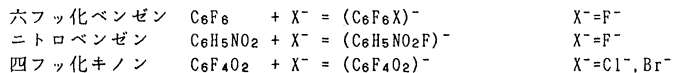
図-6

## 2. マイゼンハイマー型錯体の理論的研究

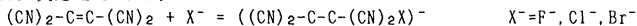
### 【目的・内容】

通常の化学反応は複雑な凝縮系で行われるがその理論的な取り扱いには種々の困難を伴う。一方で量子化学計算の進歩により気相反応についてはほぼ定量的な取り扱いが可能となりつつある。このような状況のなか、気相と液相の中間に位置するクラスター反応は広く興味もたれ、実験結果も集積されている。本研究においてはこれらクラスター反応のうち中間体としてマイゼンハイマー型錯体を経由すると思われる分子に注目して計算を行った。

Aromatic反応としては、



Aliphatic反応としては、



をとりあげてこれらの反応において形成されると思われる中間体について理論的に追跡し、安定構造及び結合の様式についての検討を行った。

### 【研究方法・計算方法】

basis setはDZ + Pを用いた。反応経路にそって出発物質、electrostatic complex、マイゼンハイマー型錯体等の構造をSCFレベルで最適化しさらにポテンシャル曲線を描いた。用いたパッケージはHONDO7である。

### 【研究結果】

マイゼンハイマー型錯体を経由するか静電錯体を経由するかは、式

$$\phi_{\text{total}} = a \cdot \phi_{\text{charge-transfer}} + b \cdot \phi_{\text{electrostatic}}$$

におけるaとbの大小関係で決定される。すなわちaが大きいときはマイゼンハイマー型が、逆にbが大きいときには静電型が形成される。Fig. 1にC<sub>6</sub>F<sub>6</sub>錯体のポテンシャル曲線を示す。中央の極小点がマイゼンハイマー型錯体、左右の極小点が静電型に相当する。Fig. 2にはIRCを示した。フッ素アニオンは遠達力であるクーロン相互作用によりC<sub>6</sub>F<sub>6</sub>の主軸に沿って接近し、まず静電的な錯体が形成され、ついでより安定な共有結合生成によるマイゼンハイマー型錯体が生成する。Fig. 3には差電子密度地図を示す。環中央にアニオンがある場合の炭素-フッ素間の電子の移動とマイゼンハイマー型錯体を形成したときの結合の生成の様子が示されている。

他の錯体についても同様の検討を行った。得られた平衡構造と安定化エネルギーをFig. 4に示す。これらのうち、C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>O<sub>2</sub>+Br<sup>-</sup>においてはマイゼンハイマー型の平衡構造が二種計算されたこと、(CN)<sub>2</sub>-C=C-(CN)<sub>2</sub>+F<sup>-</sup>においてはマイゼンハイマー型錯体しか生成しないこと、逆にC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>においてはアニオンがF<sup>-</sup>であってもマイゼンハイマー型錯体の方がより不安定であることが注目される。

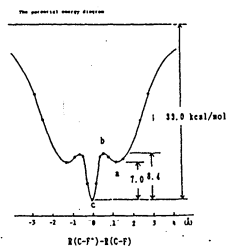


Fig. 1

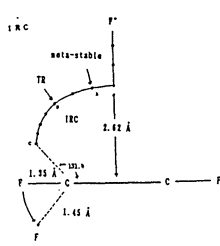


Fig. 2

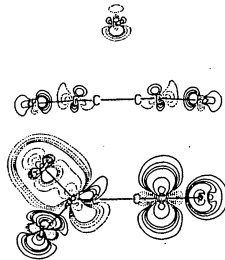
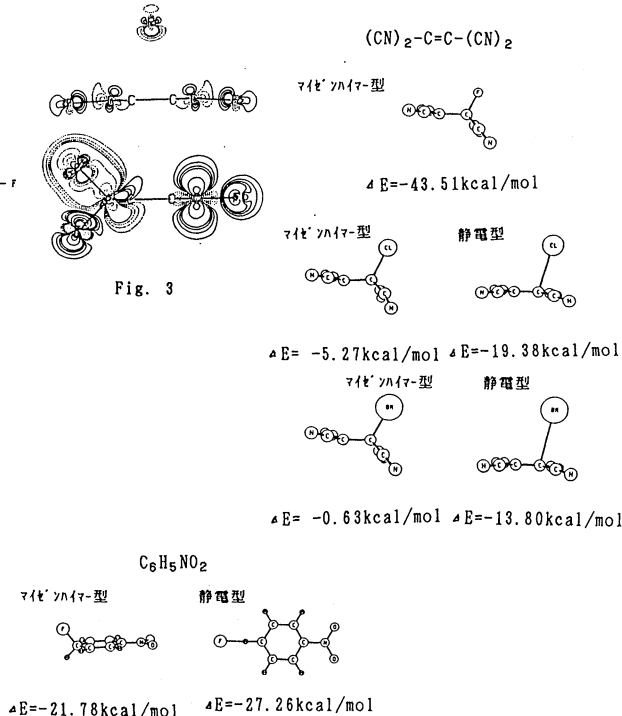
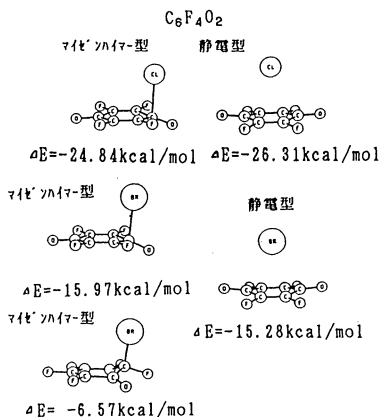


Fig. 3



### 3. プロトン化エタン $C_2H_7^+$ の振動解析

#### 【目的・内容】

カルボカチオンは、構造的にも化学反応中間体としての重要性からも広く興味を集めてきた。プロトン化エタンについても理論・実験両者による種々のアプローチがなされてきた。特に最近の、Leeらによる赤外吸収スペクトルの測定はその構造を解明する上できわめて重要な情報を提供した。しかし、これらのスペクトルは従来から提唱されてきた二種類の異性体の振動解析では説明できない。本研究では、旧来の異性体以外の第三の構造の検索も含めた高精度計算を行い、理論と実験のギャップを埋めることを試みた。

#### 【研究方法・研究方法】

basis setsはTZ + DPを用いた。まず予想される構造異性体についてSCFレベルでの構造最適化を行い得られた平衡構造を用いてCI計算を行った。さらに基準振動解析及び赤外強度を求めた。CI計算については我々の開発したプログラムを、それ以外の計算はHONDO7を用いた。

#### 【研究結果】

得られた異性体をFig.1~Fig.3に基準振動解析の結果をTable 1~Table 3に、Energy diagramをFig.4に示す。従来のbridged structureの基準振動は実験結果と比較的よい一致を示す。しかしtight open structureはこれらのスペクトルを説明することができない。今回新たにもとまったloose open structureはclassical  $C_2H_5^+$ に水素分子がゆるく結合した形である。この構造によれば、H-H伸縮振動由来と思われる $3964\text{cm}^{-1}$ の吸収を説明できるばかりでなく他の吸収についても比較的良好な一致を示す。この構造は他の異性体に比べエネルギー的に最も不安定でありエネルギー障壁も低い。実験事実とも併せて考えれば、このloose open structureはLeeらの測定にかかる異性体の構造の有力な候補であると思われる。

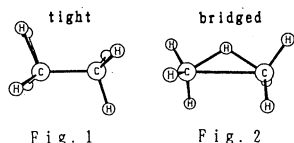


Fig. 1

Fig. 2

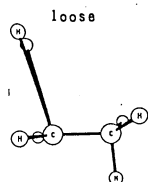


Fig. 3

Table 1  
tight  
open

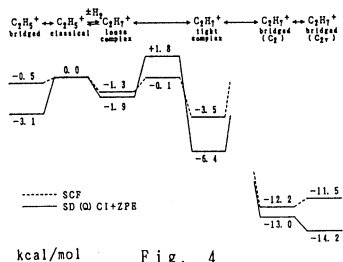
$\nu$	Species	Calculated frequencies [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Calculated intensities [ $D^2A^{-2}\text{amu}^{-1}$ ]	Observed frequencies [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1	A'	3091	2.19	3964
2	A''	2972	0.02	2825
3	A''	2954	0.02	2762
4	A''	2942	0.90	2683
5	A'	2884	0.03	2601
6	A'	2880	0.30	2521

Table 2  
bridged

$\nu$	Species	Calculated frequencies [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Calculated intensities [ $D^2A^{-2}\text{amu}^{-1}$ ]	Observed frequencies [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1	B <sub>2</sub>	3075	0.64	3128
2	A <sub>2</sub>	3063	0.00	
3	A <sub>1</sub>	3027	0.77	3082
4	B <sub>1</sub>	3021	0.75	
5	A <sub>1</sub>	2904	0.04	
6	B <sub>1</sub>	2901	0.45	2945
7	B <sub>1</sub>	2021	18.37	
8	A <sub>1</sub>	1737	0.34	
9	A <sub>1</sub>	1410	0.67	
10	B <sub>2</sub>	1401	1.05	
15	B <sub>1</sub>	1177	1.67	
17	B <sub>1</sub>	902	11.08	

Table 3  
loose  
open

$\nu$	Species	Calculated frequencies [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Calculated intensities [ $D^2A^{-2}\text{amu}^{-1}$ ]	Observed frequencies [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1	A'	4055	1.52	3964
2	A''	3046	0.76	2825
3	A''	2989	0.16	2762
4	A''	2940	0.11	2683
5	A'	2910	0.20	2601
6	A'	2636	2.46	2521



kcal/mol Fig. 4

#### 【発表・出版実績または予定】

- 和佐田、平尾 分子構造総合討論会 元年9月札幌。
- 和佐田、平尾 Chem. Phys., 138, 277(1989)。
- 和佐田、平尾 J. Am. Chem. Soc., 投稿中。
- 二石、小畑、平尾 分子構造総合討論会 元年9月札幌。
- 小畑、平尾 Chem. Phys. 投稿予定。

固体中のミューオンの運動に関する理論と計算機実験

分	CF6 施
実	20,622
計	39,600

Theoretical and Computational Study for the Dynamics of Muon in Solid

○北原和夫(東工大理), 石田義明(東工大理), 宇佐見義之(東工大理), 寺門弘訓(東工大理), 中村正人(東工大理), 上野貴久(東工大理)

1. 研究目的・内容

(1) 固体中のミューオンの運動について

- a. 固体氷素中の  $\mu^+$  の運動状態, H原子との結合状態を調べ,  $\mu SR$  の実験の理論的解釈を与える。
- b. 磁場に分布がある場合,  $\mu^+$  のスピンが磁場の分布, 量子的波動の伝播などによってどのような緩和関数を示すかを, 一次元系で計算機シミュレーションを行うことにより, 明らかにする。
- c.  $\mu^+$  のスピン緩和を, 古典的ランダムウォークのモデルで扱い,  $b$  の量子拡散の場合と比較する。
- d.  $\mu^+$  のスピン緩和と量子拡散を, 経路積分法により非摂動的に扱う。

(2) 電析における拡散律速凝集のシミュレーション

2電極間の電位差を増加させてゆくと, 凝集パターンがフラクタル構造から密構造へと変化する事が実験的に知られており, これを電場・拡散場の結合した系として数値的に解き, 凝集の機構を明らかにする。

(3) 非極性凝縮媒質中におけるイオン-電子再結合過程

電場中の電子と中性媒質分子との衝突過程を記述する運動論的方程式において, 運動量緩和が濃度緩和と比較して速いという仮定のもとに, 任意の電場強度で成り立つ拡散方程式を導き, この挙動(定常解)を数値的に調べる。

2. 研究方法・計算方法

(1) 固体中のミューオンの運動について

- a.  $H_2 \mu^+$  の構造と振動モードの計算は分子研の CIEプログラムを用いる。
- b. 一次元系で磁場が交互にサイト毎に符号を変える場合, 磁場の変動が Fibonacci 系列となっている場合については, 格子点の数を 144 個にとり周期的境界条件を課して Schrödinger 方程式のエネルギー固有値ならびに波動関数を求め, スピンの  $x$  成分(磁場は  $z$  方向)を計算する。磁場がランダムな場合は格子点の数が 34 の系を扱い, 1000 のサンプル平均を行う。
- c. 古典的ランダムウォークの場合は, ラフォーラス変換によって条件付スピン期待値に対する方程式を線形代数方程式に変換する。これを数値的に解いて最後に LAPIN で逆変換してスピン期待値の時間依存性を求める。
- d. ランダム磁場を Gauss 分布と仮定すると, 磁場との相互作用の平均をとると, 異なる時刻の粒子位置の相関関数があらわれる。これをさらに経路平均をし定数(経路による時間のみによる)でおきかえてスピン緩和関数を求める。この表式の数値的評価を計算機で行う。

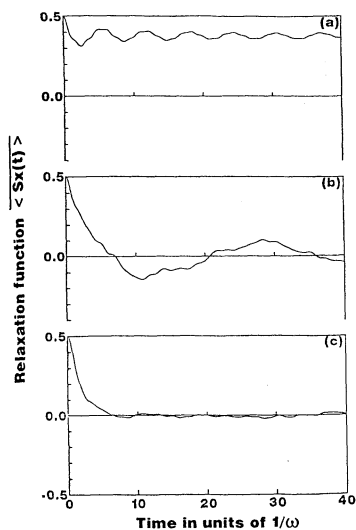
- (2) ある凝集パターンが与えられたときは、凝集体上で濃度0とし、濃度場の境界値問題を解く。パターン成長の機構としては、濃度勾配が最大のところが最大確率で成長するようにする。これによりかえすことによって、パターン成長の時間発展を追う。
- (3) イオン電子再結合過程に対する拡散方程式を、無限遠で1、原点で0(吸込み)という境界条件で解く。

### 3. 研究成果

(1) a.  $H_2\mu^+$  の中心に  $H_2\mu^+$  の固い構造があることが分り、現在、この  $H_2\mu^+$  の回転によって生じる電気双極子電場による周囲の水素分子の反作用場を解析的に求め、回転に対するポテンシャル障壁を求めている。それによると、回転が熱活性化過程とすることによって、緩和速度を説明できる見通しである。

b. 量子拡散の場合、スピン緩和は磁場の分布の仕方によって右図のようになる。(a)は磁場が交互に符号を変える場合で、波束が広がると共に磁場が平均化されてスピンの運動が停止する。(b)は磁場が準周期的(Fibonacci数列)の場合である。自己相似的構造があることから、スピン緩和に「ゆり戻し」がある。

(c)は磁場がランダムな場合で緩和が急速である。下の図は、それぞれの場合について、緩和関数のFourierスペクトルをとったものである。

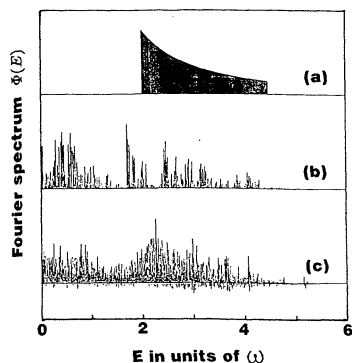


c. 古典拡散の場合には、ゆり戻し緩和するが、Laplace変換の極の構造が、(a)-(c)の場合、定性的に異なることが、数値計算の結果判明した。

d. 現在、計算を続けている。

(2) 数値計算の結果と実験結果はよい一致を示し、構造変化の機構は、電場と拡散場を連立させることで説明できることが分った。

(3) 現在、計算方法の改善を怠っていない。無限遠の境界条件は計算機には不都合である。



### 4. 発表・出版実績

北原, "μSR in Solid Hydrogen" 第36回岡崎コンファレンス, 1989年11月分子研

宇佐見 学位論文 "Fractal and Crossover Phenomenon on Electrochemical Deposition" 1990年1月 東工大

中村, 安田, 北原, 甲元 "Spin Depolarization on a Linear Chain with Quasiperiodic Larmor Frequencies" J. Phys. Soc. Jpn 59 826 (1990)

# 遷移金属化合物および合金の電子構造

分 CH8 施  
実 43,151  
許 43,200

Electronic Structures of Transition Metal Compounds and Alloys

○ 森永正彦、江崎尚和、斉藤淳一、伊藤 涉、武末 尚久 (豊橋技科大)

## 1. 研究目的・内容

これまで、分子軌道理論を基にして、従来のバンド理論とは違った立場から、種々の化合物ならびに合金の電子構造を計算し、材料の新しい見方を探求してきた。平成元年度の研究では、(1)金属系A15型超伝導材料の電子構造の計算と材料設計への応用、(2)遷移金属化合物NbCの炭素原子空孔のまわりの原子変位と電子構造の関係、および(3)金属間化合物TiAlの変形過程の電子状態などを主なテーマとして取り上げた。本レポートでは、これらのうちで(3)の結果を中心に報告することにする。

これまで材料の機械的性質は、専ら転位論で取り扱われてきたが、これに電子論の見方を導入することがこの研究の目的である。TiAlは最近最も注目されている軽量耐熱金属間化合物であり、世界各国で研究が精力的に進められている先端材料である。しかしTiAlは、セラミックスと同様たいへん脆いことが、最大の欠点であり、その実用化を防げている。そこで本研究では、この材料の脆性、延性の問題に初めて分子軌道計算法を適用した。

## 2. 研究方法・計算方法

電子構造の研究には、DV-X $\alpha$ クラスター法を用いた。兵庫教育大学の足立裕彦氏の開発したプログラムを用いて計算した。

TiAlの結晶構造を図1に示す。TiAlのすべり変形は(111)面(斜線を施した面)で起こる。そこで図2(a)に示すように、この(111)原子面を3層重ねたクラスター模型を考えた。この模型では、②層内の中心の16番のAl原子が、変形の前後で常に第1近接原子をもつように工夫されている。計算では①、②層は固定し、③層のみを全体にいろいろな方向に変位させた。にクラスター模型を上から見た図3中に、③層の変位方向、D,A,PA,PDを示す。Dは $1/2[110]$ で普通転位の方

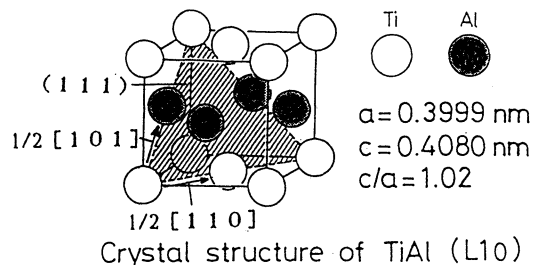


図1 TiAlの結晶構造

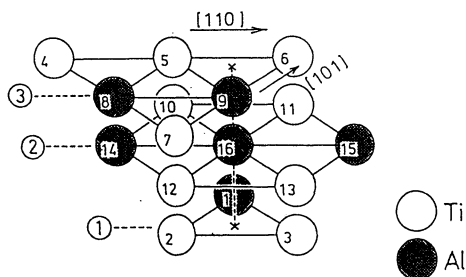


図2 化学量論組成のTiAlのクラスター模型

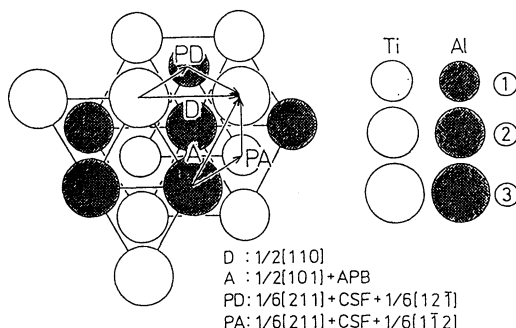


図3 化学量論組成のTiAlのクラスター模型の変形方向



向であり、変形前後に積層構造の乱れは生じない。一方、Aは $1/2 [101]$ で超転位の方向であり、変形後に積層構造が乱れ、逆位相境界(Anti-Phase Domain Boundary:APB)が生じる。またPD、PAはそれぞれD、Aを部分転位(Partial dislocation)に分けて変位させた方向である。PD、PAの中間段階では、積層欠陥と逆位相境界が重なった複雑な積層欠陥(Complex Stacking Fault:CSF)が生じる。このように③層を4方向に、それぞれ5段階で除々に変位させ、その過程の電子状態を計算した。

### 3. 研究成果

(1) 状態密度 図4に変形過程の状態密度を示す。それぞれの図中の $E_f$ は、フェルミ・レベルを示す。(a)は変形前の状態密度である。これは以前、我々が $Ti_3Al_{11}$ クラスターで計算した状態密度とよく一致している。(a)→(b)→(c)は普通転位の変形方向、(a)→(d)→(e)は逆位相境界の生成する変形方向である。(a)→(f)→(c)、(a)→(f)→(e)はそれぞれ部分転位に分解した場合である。普通転位の変形方向の(a)と(c)を比較すると、あまり変化していない。したがって、積層構造を乱さない方向への変形は、電子状態にほとんど影響を及ぼさないといえる。一方、逆位相境界をつくる方向への変形の(a)と(e)を比較すると、フェルミ・レベル近傍で特に変化している。また(f)はCSFの状態であるが、かなり大きく状態密度が変わっている。

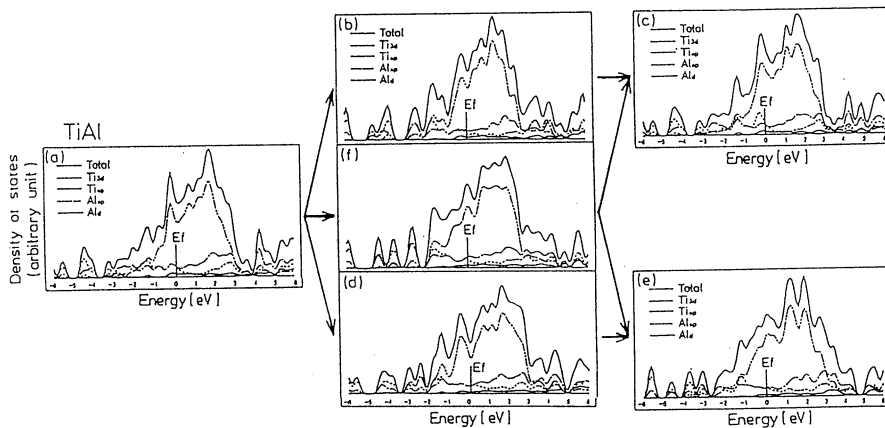


図4 化学量論組成のTiAlの変形過程の状態密度

(2) イオン性 図5には変形過程の原子のイオン性を示す。○はTi原子、●△はAl原子のイオン性である。ただし△はクラスター模型の16番のAl原子のイオン性であり、●はその他のAl原子のイオン性である。イオン性は、Ti原子が正の値、Al原子が負の値になっている。このことからTiAl中ではTi原子からAl原子へ電荷の移行が起きていることがわかる。すなわち

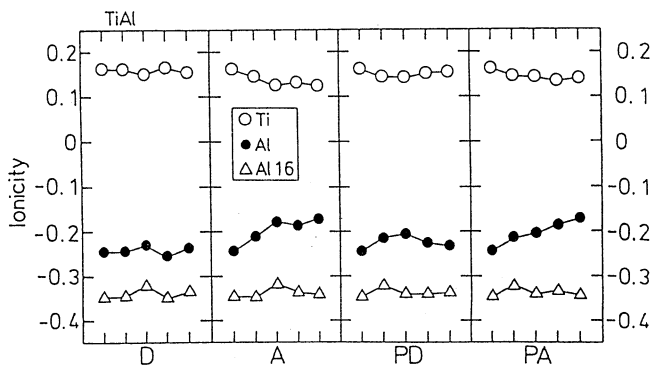


図5 化学量論組成のTiAlの変形過程のイオン性の変化

Paulingの電気陰性度は、TiとAlは共に1.5と同じ値であるが、TiAl中ではTiよりAlの方が電気陰性度が大きいように振舞っていることが明らかである。

普通転位の方向D、PDをみると、変形過程でTi原子、Al原子の値はあまり変化しない。しかし、逆位相境界の生じるA、PAの方向への変形では、Ti原子の正の値が小さくなり、Al原子の負の値も小さくなっている。これより、逆位相境界をつくる変形は、原子間の電荷移行に影響を及ぼしていることがわかる。

(3) 結合次数 結合次数の議論する前に、原子レベルでのせん断変形を考えてみる。せん断変形では図6(a)に示すように、Aの元の原子結合を切って中間段階のBに移り、Cで新しい結合が生じて元に戻る。このときAからB、Cへの変形が容易に起こる方が変形抵抗であるパイエルス応力も小さく、より延性的になると考えられる。次にこのことを電子軌道のレベルで考えてみる。図6(b)のような方向性のある電子軌道の場合、Aの古い原子間結合を切って、Cの新しい原子間結合が生じるまでの中間のBで、上下の原子の電子軌道の重なりがなくなっている。このように結合に強い方向性がある場合、変形抵抗であるパイエルス応力が大きくなり、材料は変形しにくくなり、結果として脆性的に破壊すると思われる。これに対して、図6(c)のような等方的な電子軌道の場合、AからCへ移る中間段階のBでも軌道の重なりが依然存在する。このため、AからCへの変形が容易に起こると考えられる。このような原子間の結合に方向性があまりない場合は、高延性が期待できる。

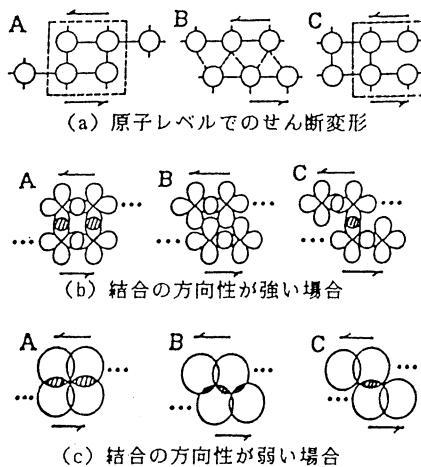


図6 せん断変形の際の原子間の結合の変化

そこで本研究では、すべり面の上下の原子の間の結合の大きさを結合次数を使って見積るとともに、その変形過程での変化を推定した。

図7に、TiAlの変形過程における結合次数の変化を示す。ここでは前述の議論より、クラスター中の16番のAl原子と4、5、6、7番のTi原子に注目して、それぞれの結合次数の大きさを比較している。図中の△は、それらの結合次数の和である。普通転位の方向Dでは、変形により16番のAl原子と4番のTi原子が近づくため、それらの間の結合(結合次数)が大きくなる。しかし、6番のTi原子は逆に遠ざかるので、結合次数は単調に減少している。結合次数の和(△)を見ると中間に最小値があるが、他の変形過程と比較すると、それほど大きな結合次数の減少ではない。それに対して超転位の方向Aでは変形後、結合次数がかなり減少していることがわかる。したがって、逆位相境

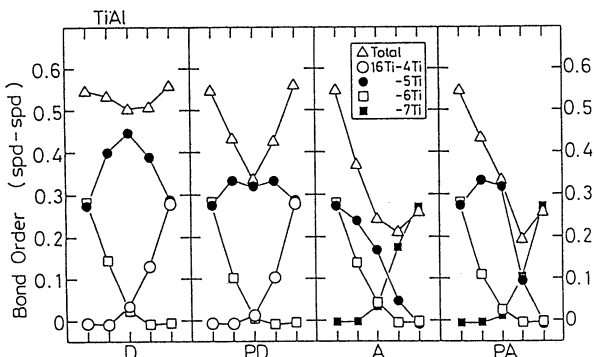


図7 化学量論組成のTiAlの変形過程の結合次数の変化 (s,p,d電子すべてを考慮)

界の方向Aでは変形後、結合次数がかなり減少していることがわかる。したがって、逆位相境

界ができると原子間の結合が弱くなっているといえる。このことから逆位相境界のできるA方向への変形は、Dの普通転位の方向に比べ、難しいと考えられる。また、PD、PAのそれぞれの中段階のCSFの状態では結合次数が大きく減少し、不安定な状態になっている。そのため逆位相境界と同様に、CSFのできる方向への変形は容易ではないと考えられる。これらのことは、実験により確認されている。

(4) Ti rich側のTiAlおよびTi<sub>3</sub>Al化合物との比較

16番のAl原子をTi原子に置き換えて、Ti richなTiAlの変形についても調べた。s,p,d電子全体で計算した結合次数の変化は、図7の結果と同様な傾向を示すが、結合次数の成分をみると、かなり変化している。すなわち図8(a)の右側の図に示すように、Al原子と置換したTi原子は、その周りの原子と金属的なd-d結合を助長させ、変形途中でその大きさが最大となる。このようなd-d結合の増大により、Ti richなTiAlは、Al RichなTiAlに比べ延性が高いものと思われる。

Ti<sub>3</sub>Alは六方晶構造であり、主なすべり面は(0001)面であり、主なすべり方向は[1120]である。この変形過程も3層の原子面からなるクラスター模型を使って調べた。図8(b)の左側の図に示すように、△印で示すd-d結合次数は、Ti richなTiAlの場合と同様、変形中間段階で最大値をとっている。一方右側の図に示すように、方向性の高いp-d結合

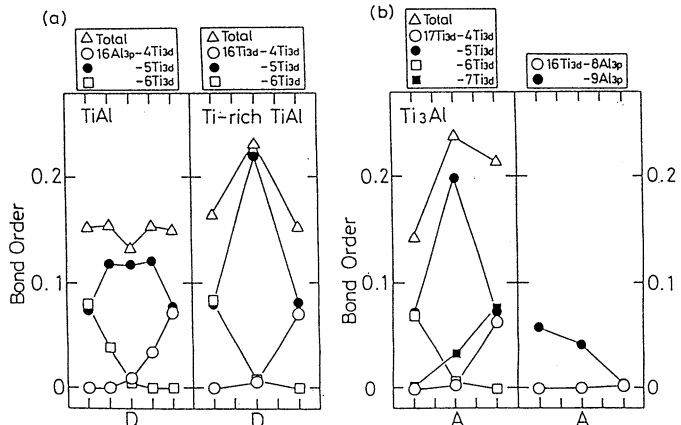


図8: 化学量論組成のTiAlとTiリッチ側の非化学量論組成のTiAlの結合次数の比較(a)と、Ti<sub>3</sub>Alの変形過程の結合次数の変化(b)

次数は変形とともに減少している。このような原子間の結合状態の変化がTi<sub>3</sub>Alの延性を高める一つの原因になっているものと考えられる。

このように、今まで専ら転位論で取り扱われてきた材料の変形に関する問題にも、電子論は有効であることがわかった。

4. 発表・出版実績または予定

- (1) 森永、斉藤、湯川、足立: Acta metall. mater. 38, 25(1990).
- (2) 湯川、森永、西山、松本、村田、江崎: "Reduced Activation Materials for Fusion Reactors" Eds. R.E.Klueh et al., ASTM(1990), pp.30-46.
- (3) 斉藤、森永、湯川、足立: 日本学振第123委員会研究報告、印刷中。
- (4) 森下、芦田、筑田、森永、湯川、足立: 日本金属学会誌、印刷中。
- (5) 森永、斉藤、湯川、足立、那須: 軽金属、40, 56 (1990).
- (6) 森永、湯川、真屋、曾根、足立: Proceedings of the, Sixth World Conference on Titanium, (1989), pp.1601-1606.
- (7) 江崎、森永、加藤、湯川: Acta metall. mater. 投稿中。
- (8) 斉藤、森永、湯川、足立: ほか3編、日本金属学会、秋期大会、1989年10月、札幌、発表。
- (9) 伊藤、森永、湯川、東中川、大井: 日本原子力学会、秋の大会、1989年10月、日立、発表。

分	CKI	施
実	59,512	
許	60,000	

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

○今村 詮、齊藤 昊、大作 勝、藪下 聡、叶克 洪、前川 浩二、末信 克浩、竹内 志津雄、  
林 慎一郎（広島大 理）

本プロジェクトの目的は、様々な系における分子の電子状態を主に *ab initio* 分子軌道法を用いて計算し、分子の構造、反応性、反応機構等について理論的に求め、実験結果と比較検討することにある。

[ 反応の経路と遷移状態 ]

1. 研究目的・内容

a) 基底アクロレインの単分子熱分解機構。アクロレインの単分子熱分解については、実験的研究および理論的研究ともにこれまでに報告はない。これはアクロレイン分子の不安定さのために通常の熱分解実験が困難なためと思われる。試料をアルゴン中に10-200ppmに希釈して衝撃波で1000K以上に加熱するとエチレンとCOに分子脱離する。また、同時に水素原子を生じる遅い反応も観測される。分子脱離反応がどのような機構であるかを調べるために、可能な遷移状態の構造を *ab initio* 法により求める。

b) 基底アクリロニトリルの単分子熱分解機構。この分子の単分子熱分解については、最近の実験研究の報告によると四中心型分子脱離機構を経由してアセチレンとシアン化水素を生じる経路が主反応である。しかし、エチレンの場合等が三中心型遷移状態をとることを考えると上記の結論には疑問が残る。このことを確かめるために種々の反応経路の遷移状態の構造とエネルギーを *ab initio* 法により求める。

c)  $N(^4S)$  と  $H_2$  の反応。この反応についてのデータは報告されていない。今回実験によりその速度定数を得たので、この反応の遷移状態の構造とエネルギーを *ab initio* 法により求める。

2. 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法およびUHF法でおこなった。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評価すると共に、Møller-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

a) アクロレインから単分子的にアセチレンとCOに分解する反応として Fig.1に示す3つの経路がある。すなわち、(i)は一段階の三中心型TS、(ii)は途中にシクロプロパノンを生じる、(iii)ピラジカルを生じる二段階の四中心型TSを経由する。これらのポテンシャルエネルギーには大差ないことから、いずれの経路が支配的であるかを判断することは困難である。さらに精度をあげた計算が要求される。

b) アクリロニトリルの分解機構は予想したように三中心構造のTSのほうが四中心TSより低いエネルギーを与える(Fig.1). しかし、いずれのTSも100kcal/mol以上のポテンシャルエネルギーを与えることから、熱分解では分子脱離反応は主反応にはなりえないと考えられる。この結果はLifshitzらの実験結果とは異なる。

c)  $N(^4S)$ の二分子反応の研究はほとんどない。今回、 $H_2$ 分子との二分子反応について計算した結果、直線状N-H-H TSを経由してNHとHをあたえる。そのポテンシャルエネルギー35kcal(MP4/4-31G/6-31G\*\*)は実測の活性化エネルギー33.4kcalとよく一致する(Fig.3)。

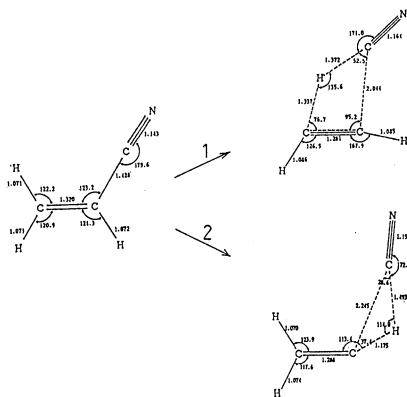


Fig.1 アクリロニトリルの分子脱離経路のTS

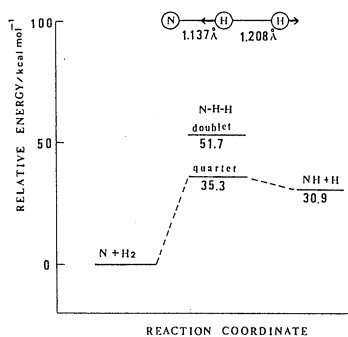


Fig.3 二分子反応  $N(^4S) + H_2$  のTS

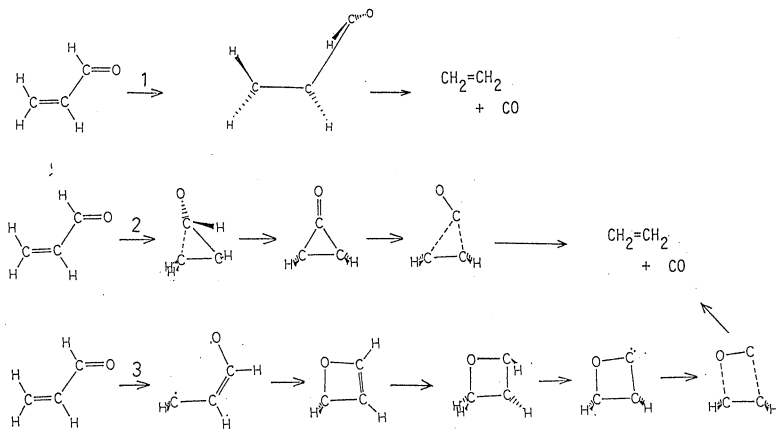


Fig.2 アクロレインの分子脱離経路のTS

4. 発表・出版または予定

1. 下藤、芳信、安達、渡部、斉藤、今村 第五回化学反応討論会 1989年6月大阪
2. 下藤、斉藤、今村 J. Phys. Chem. 投稿中
3. 斉藤、安達、渡部、下藤、今村 Chem. Phys. Lett., 165, 383 (1990)
4. 杉本、斉藤、今村 第六回化学反応討論会 1990年6月東京 発表予定
5. 越、吉村、福田、松為、斉藤、渡部、今村、C. Chen J. Chem. Phys. 投稿中

[ 重原子系の電子状態の研究 ]

1. 研究目的・内容。 重原子系の電子状態の計算法の中で、相対論的内殻ポテンシャル(RECP)法に基づく方法が最も実用的であり、今後も広く適用されるものと期待出来る。特に重原子系ではスピン軌道(SO)相互作用を含めた全ハミルトニアンを対象とする。本研究ではこの全ハミルトニアンの解をL-S結合法によるSCF, MCSCF, CI法で求め、SO相互作用が電子状態に及ぼす効果、L-S結合法の重原子系への適用性等を調べる。また比較のために、一部jj結合法によるSCF法でも行った。計算は、ほとんどの典型元素と、簡単な二原子分子で行った。

2. 計算法。 Christiansenらによる平均RECPとSOポテンシャルを通常の原子価殻のハミルトニアンに加えて全ハミルトニアンとする。基底関数は彼らのものをプリミティブのまま使用した。使用したプログラムは COLUMBUS code で、SO相互作用のための変更、改良などを行った。

3. 研究成果。 表-1, 2 にSnとPbのSO分裂した $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$ 状態の結果を示す。この表でのMCSCF, CI法は(6p)<sup>2</sup>だけ(例えば $^3P_0$ と $^1S_0$ を含む)のもので、MCSCF法が変分的に最良となる。また例えばjj-CIはjj結合によるSCF軌道を使ったCIエネルギーを示す。従ってこれらの状態の記述には、SnではLS結合が、またPbではjj結合がより良い事が判る。Pbの(6p)<sup>2</sup>を参照関数として二電子励起まで含めたMRSDCI法によると、5dを凍結した場合はS(CSFのスピン)=0,1で十分収束した結果が得られた。また縮約SOC1法は最大6mH程度の誤差を含んだ。5dを含めたSOC1の結果を下の表-3に示す。5d軌道がSO相互作用で分極するため、S=0, 1だけでは不十分でS=2まで入れないと収束した結果は得られない事が判る。

Table-1 Total energies (in a.u.) of Sn atom.

term	LS-SCF	jj-SCF	LS-CI	jj-CI	MCSCF
$^3P_0$	-68.006854	-67.987402	-68.008790	-68.008062	-68.009232
$^3P_1$	-68.001346	-68.001346	-68.001346	-68.001346	-68.001346
$^3P_2$	-67.990700	-67.977080	-67.992366	-67.992277	-67.992377

Table-2 Total energies (in a.u.) of Pb atom.

term	LS-SCF	jj-SCF	LS-CI	jj-CI	MCSCF
$^3P_0$	-59.782712	-59.792015	-59.802737	-59.803852	-59.803860
$^3P_1$	-59.763802	-59.763802	-59.763802	-59.763802	-59.763802
$^3P_2$	-59.729387	-59.739791	-59.744705	-59.745778	-59.745796

Table-3 Total energies (E+59.0 a.u.) of Pb atom.  
The excitation energies (in a.u.) are given in parenthesis.

State	Cont SOC1 S=0,1	SOC1 S=0,1	SOC1 S=0,1,2	SOC1 S=0,1,2,3	Exp.
$^3P_0$	-0.982089	-0.994277	-1.000600	-1.000612	(0.0)
$^3P_1$	-0.952331 (0.0298)	-0.962171 (0.0321)	-0.969270 (0.0313)	-0.969283 (0.0313)	(0.0356)
$^3P_2$	-0.936324 (0.0458)	-0.948598 (0.0457)	-0.953119 (0.0475)	-0.953127 (0.0475)	(0.0485)

1. 藪下、上川、今村 第五回化学反応討論会 1989年6月大阪。 2. 藪下、上川、今村 分子構造討論会 1989年9月北海道。 3. 上川、藪下、今村 分子構造討論会 1989年9月北海道。 4. 竹内、藪下、今村 分子構造討論会 1989年9月北海道。 5. 藪下、上川、今村 日本化学会第59春季年会 1990年4月横浜。

[ 高分子の電子状態の研究 ]

1. 研究目的・内容

機能性高分子の物性や、蛋白質、核酸などの生体高分子の構造と機能の関連を理論的に研究する上で、非周期性高分子の電子状態および分子構造を決定しうる量子化学的技法の開発は必須のものである。この目的のため、我々は、Elongation法を考案し、拡張ヒュッケル法のレベルでその有効性を検討した。

2. 研究方法・計算方法

Elongation法の特徴は、実際の高分子合成過程を理論計算の上で再現している点にある。まず、数ユニットからなる出発クラスターの電子状態を通常分子軌道計算により求める。次に、以下の式で示す2×2の直交変換を繰り返すことにより、A領域に局在化したMO {φ<sub>a</sub>}とB領域に局在化したMO {φ<sub>b</sub>}を構成する(Fig.4)。

$$\phi_a = \sin\theta \psi_a + \cos\theta \psi_b = \sum_{\substack{on(A+B) \\ r}} (\sin\theta C_{ar} + \cos\theta C_{br}) \chi_r$$

$$\phi_b = -\cos\theta \psi_a + \sin\theta \psi_b = \sum_{\substack{on(A+B) \\ r}} (-\cos\theta C_{ar} + \sin\theta C_{br}) \chi_r$$

ここでθは次式で定義されるLが最大になるように定める。

$$L = \sum_r^{\substack{onA \\ r}} \sum_s^{\substack{onA \\ s}} (\sin\theta C_{ar} + \cos\theta C_{br}) (\sin\theta C_{as} + \cos\theta C_{bs}) S_{rs}$$

$$+ \sum_r^{\substack{onB \\ r}} \sum_s^{\substack{onB \\ s}} (-\cos\theta C_{ar} + \sin\theta C_{br}) (-\cos\theta C_{as} + \sin\theta C_{bs}) S_{rs}$$

そして、新たに付加するモノマーと、クラスターのA領域との相互作用は無視し、B領域に局在化したMO {φ<sub>b</sub>}とモノマーのMOからなる固有値問題を解くことにより、1ユニット伸長したクラスターの電子状態を求める。この操作により解くべき固有値問題の次数は全過程を通じてほぼ一定に保たれる。

以上のステップを繰り返すことにより、クラスターを1ユニットずつ伸長してゆき、任意の長さの高分子鎖の電子状態を求めることができる。更に、この方法とエネルギー勾配法を組み合わせるにより、高分子鎖の伸長順序をも考慮して構造を最適化することができる。

3. 研究成果

ポリエチレンに応用した計算結果をTable 1,2 に示す。全エネルギー、電子密度の両者とも通常の拡張ヒュッケル法により得られた結果との一致は非常によい。また、分子の両端の電子密度の比較から、この方法では分子を非対称的に扱っているにもかかわらず、電子密度の対称性がよく保存されていることがわかる。これらの結果はElongation法の有効性を示すものである。

Table 4.  
CH3-(CH2)<sub>n</sub> の全エネルギー (eV)

n	Ext.Hückel	Elongation
	-850.32685	
10	-1162.94587	-1162.94480
11	-1267.15176	-1267.15080
12	-1371.35783	-1371.35679
16	-1788.18208	-1788.18079
26	-2830.24266	-2830.24072
CH3 (CH2) <sub>26</sub> CH3	-2953.04209	-2953.04085

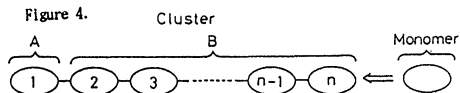


Table 5. 電子密度 (N=28)

	H0	H1	H2	H3	HN-2	HN-1	HN	HN'
Ext.Hückel	0.8797	0.8802	0.8933	0.8920	0.8920	0.8933	0.8802	0.8797
Elongation	0.8797	0.8802	0.8933	0.8920	0.8920	0.8933	0.8802	0.8797
	C1	C2	C3		CN-2	CN-1	CN	
Ext.Hückel	4.3718	4.2004	4.2172		4.2172	4.2004	4.3717	
Elongation	4.3718	4.2004	4.2172		4.2172	4.2004	4.3717	

分	CL6 施
実	13,677
許	39,200

## 固体表面と遷移金属の電子状態

The Electronic Structure of Solid Surfaces and Transition Metals

○寺倉清之（東大物性研），石田浩（東大物性研），滝沢聡（東大物性研），  
小林一昭（東大物性研）

### 1. 研究目的・内容

密度汎関数における局所密度近似を基礎として、固体のバルクの物性，表面および界面での物性を電子論的に調べる。我々が最近扱ってきた問題は、酸化物高温超伝導体の基礎物性，金属中微量元素による固溶体硬化，貴金属-遷移金属合金の相安定性，金属および半導体表面でのアルカリ吸着などである。適切な計算手法は扱う系および問題に依存しているので，計算手法の開発は常にプロジェクトの中でのかなりのウエイトを占めることになる。

### 2. 研究方法・計算方法

計算方法の共通の基礎は密度汎関数法における局所密度近似である。この基礎の上で、FLAPW法，ASW法，擬ポテンシャル法によって具体的な計算を行った。擬ポテンシャル法を基礎とした、第一原理分子動力学法（Car-Parrinello法）は、安定構造を求める強力な手法であり、更にはダイナミックスも扱える可能性があるということで、最近の電子状態理論の方法論的進展の中でも特に重要な地位を占めるものである。我々のグループでも今後の重要課題の一つとして、この方法の開発に取り組むことにした。この手法を用いて、固体表面吸着系の安定構造の解析を行いつつある。

### 3. 研究成果

#### 3-1 Al 合金での固溶体硬化

Al に少量のLiを添加するとヤング率が增大することが見出された。Li添加は合金の比重を小さくするので、Al-Li合金は航空機材料として重要視されている。種々の添加物による弾性の変化を電子論的に調べその機構を明らかにした。前年度は添加物として非遷移金属元素のみを扱ったが、今年度は遷移金属元素による効果を調べた。これまでの非遷移金属元素の場合とはかなり違った結果が得られており、その微視的な機構の解明が進行中である。

#### 3-2 貴金属-遷移金属合金の相安定性

貴金属（Cu, Ag, Au）はd殻が完全に満たされているとはいえ、s-d混成を通してフェルミ準位近傍でのd状態の存在がそれらの物性に微妙な影響を与えており、種々の物性の微視的立場からの理解はまだ不十分である。我々はこれまでに貴金属合金の相安定性を系統的に調べてきたが、今年度はその中の特定の系 CuPt に注目して詳細な研究を行った。特に、圧力誘起構造相転移の可能性を理論的に予言した。CuPtはこの系だけに見られる特異な fcc格子を基礎としたCuPt構造をとることで知られている。一方、CuもPdもそれぞれは単体としては fcc構造であるのに、CuPdは bcc格子を基礎としたCsCl構造をとる。これらのことが電子状態計算によって正しく再現されることは昨年度に示した。我々はまず、CuPtとCuPdのこうした相違にはPtでの相対論の効果が必要な役割を果たしていることを明らかにした。つい



で、CuPtに圧力をかけ、CuPt構造とCsCl構造の間の相対的な安定性の圧力効果を調べた。FLAPW法による詳細な計算によると、CuPtは高压下 (> 40 GPa) でCsCl構造のほうが安定になることが示された。但し、これまでの計算にはスピン軌道相互作用の効果が考慮されていないので、この点についての最終チェックを行っている。

### 3-3 固体表面でのアルカリ吸着

アルカリ吸着による仕事関数の変化の機構の解明と、それに関連する実験の解析を行った。具体的計算は下地をジェリウムで近似したものから、現実的なAl下地の場合、そして更にSi下地へと発展させ、昨年度はSi(001)-(2x1)へのK吸着を詳しく扱った。Si(001)-(2x1)表面では表面Siのダングリングボンドからなる $\pi$ および $\pi^*$ バンドがバルクのバンドギャップの間に表面状態として表れる。ここにKを吸着させると、吸着量に応じてこれらの表面バンドが埋められていく。このことは、一見すると従来のGurneyの描像とコンシステントであり、Kはその価電子を下地のSiに与えて自分自身は正にイオン化したのではないかと思わせる。しかし、詳しい解析を行うと、KとSiの間には強い結合ができており、上述の表面状態はKのところには大きい振幅を持っていることがわかる(図1, 2参照)。下地がSiの場合においても、仕事関数の被覆度依存性を決めるのは電荷移動の被覆度依存性によるのではなく、吸着原子と下地の共有結合の被覆度依存性によることを示した。

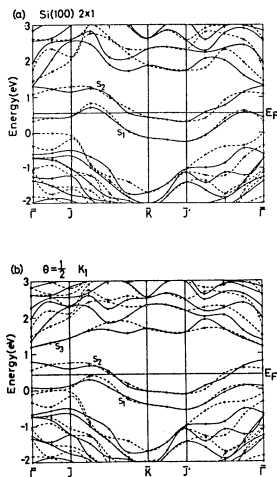


図 1

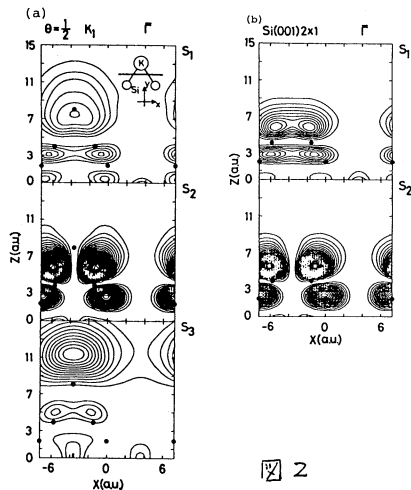


図 2

図 1. K/Si(001)-(2x1)のバンド構造。(a)は清浄表面、(b)はK吸着についてのLevineモデル。 $S_1$ ,  $S_2$ および $S_3$ は表面状態。実線(破線)はスラブの中心に対して対称(非対称)な状態に対応する。

図 2. 表面状態の $\Gamma$ 点での電荷密度。(a)はLevineモデル、(b)は清浄表面。

### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 神藤欣一, 寺倉清之: Phys. Rev. B 39 (1989) 7509.
- 2) 石田浩, 寺倉清之: Phys. Rev. B 40 (1989) 11519.
- 3) 寺倉清之, 毛利哲雄, 小口多美夫: Materials Science Forum 37 (1989) 39.

分	CL7 施
実	31,867
許	40,000

有機化合物のラジカルイオンの電子状態に関する研究

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

○志田忠正（京大理）、加藤立久（京大理）、百瀬孝昌（京大理）、山口真（京大理）、松下道雄（京大理）、高橋順子（京大理）

### 1、研究目的・内容

我々の研究室では低温剛体溶媒中における放射線照射の手法を用いることにより、通常不安定なラジカルやラジカルイオンを安定に生成することができ、その分光学的および磁気的情報を実験的に得ることができる。本研究の目的は、観測した分子について、*ab initio* 分子軌道計算を行ない、実験・理論両面からのデータを相補的に取り扱うことによって、1) 実験で得られた新しい事実を分子軌道法の立場から正しく理解し、スペクトルの同定などを行なうこと、2) 多原子分子のラジカルやラジカルイオンについての計算が、現在どの程度実験結果と一致し、未知の化学種に対する計算による予測がどの程度信頼できるか、といった*ab initio*法の適用限界を明らかにすること、および3) 未知の化学種に対して実際に計算による予測を行ない、反応中間体などの同定に役立てる、といったことにある。今年度は特に、電子励起スペクトルに現われる、Franck-Condon 因子の計算、及び異方的超微細結合定数の計算を主として行なった。

### 2、研究方法・計算方法

使用した*ab initio*計算のプログラムは、Gaussian82, GAMESS, HONDO7, およびSAC85である。またFranck-Condon因子や超微細結合定数などを計算するプログラムは自作した。

### 3、研究成果

#### (1) Franck-Condon因子の計算

最近のレーザー誘起蛍光(LIF)などの高分解能分光の発達によって、不安定分子の基底および励起状態の振動に関する詳細な実験値が得られつつあり、分子構造や電子状態に関して有用な情報を与えている。そこで、我々はFranck-Condon因子の計算を行なうことにより電子スペクトルの強度の計算を試みた。Franck-Condon因子の計算には、いわゆるDuschinsky効果の問題があるが、今回我々は、KupkaとCibbの式(*J.Chem.Phys.* **85**,1303(1986))に基づいた、Duschinsky効果を完全に取り込んだプログラムを作成し、計算を行なった。対象とした分子はピノキシラジカルであり、その $\tilde{B} \leftrightarrow \tilde{X}$ 遷移に着目した。

分子構造、基準振動はDZ+分極の基底関数でMCSCF法により求めた。得られた結果を用いてFranck-Condon因子の計算を試みたところ、その電子スペクトル、LIFスペクトルをかなり再現できることが明らかになった。

図1にその一例としてラジカルの $\tilde{B}$ 状態の $\nu_9$ を励起したときに得られるLIFの実測スペクトルと計算値を示す。解析の結果、このスペクトルにはDuschinsky効果の影響がかなり出ていることが明らかになった。さらに今まで行なわれてきたスペクトルの同定にいくつか誤りがあることを指摘し、ピノキシラジカルの $\tilde{X}$ 及び $\tilde{B}$ 状態のfundamentalの振動数およびその振動の性格を明らかにすることが出来た。<sup>9</sup>

以上の成果を踏まえて、さらに今まで観測されていないビニルチオラジカルのFranck-Condon因子の計算を試み、その特徴あるスペクトルパターンを予測した。この結果は、現在我々が固相中で観測しているイオウを含む一連のラジカルの同定に非常に有用な情報を与えている。

### (2) 超微細結合定数の計算

我々はこれまでに等方的超微細結合定数の計算においては、SAC-CI法がかなり大きな分子まで適用できることを示してきた。一方、ESRなどの実験では等方的定数と同時に異方的結合定数も観測されるが、これは分子内での不對電子の広がりの方角や、分子の構造を反映している物理量であり、不安定分子を研究する上で非常に重要な量である。そこで、今年度は新たにこの異方的定数の計算を試みた。その結果、等方的定数と同様にSAC-CI法によって2原子、3原子分子のみならず、ピノキシラジカルのような大きな分子についても、そのテンソルの主軸方向までかなりの精度で計算できることを明らかにすることが出来た。<sup>11</sup>

さらにこれらの応用として四、五、六員環環状エーテルのラジカルカチオンの結合定数の計算を試み、これらエーテル類に特有の大きな結合定数をほぼ再現することが出来た。現在その値を解析中であるが、高励起状態の寄与がかなり大きく、この解析によって酸素を含む分子の特異性を明らかにすることが出来ると期待される。<sup>12</sup>

### (3) その他

その他として、我々が観測したデータの理解のために、固相中でのESRの線形に現われる分子運動の解析<sup>1, 2, 5</sup>や、共鳴ラマン散乱のスペクトル解析<sup>3, 4</sup>などを行ない、それぞれ興味ある結果を得ることが出来た。

### 4、発表・出版実績または予定

1) 丑田、志田、霜越 *J.Phys.Chem.* **93**, 5388 (1989); 2) 松下、百瀬、加藤、志田 *Chem.Phys.Lett.* **101**, 461 (1989); 3) 河島、加藤、志田 *Chem.Phys.Lett.* **165**, 59(1990); 4) 加藤、村木、志田 *Chem.Phys.Lett.* **164**, 388 (1989); 5) 松下、百瀬、志田 *J.Chem.Phys.* **92**, 4749 (1990); 6) 松下、百瀬、志田、手木、工位、伊藤 *J.Am.Chem.Soc.* 印刷中; 7) 百瀬 分子研究会「高分解能分光とダイナミクス」1989年7月 岡崎; 8) 志田 環太平洋国際化学会議 1989年12月 ハワイ; 9) 山口、百瀬、志田 *J.Chem.Phys.* 投稿中; 10) 山口、百瀬、志田 *J.Chem.Phys.* 投稿中; 11) 百瀬、山口、志田 *J.Chem.Phys.* 投稿中; 12) 百瀬、山口、高橋、志田 投稿準備中

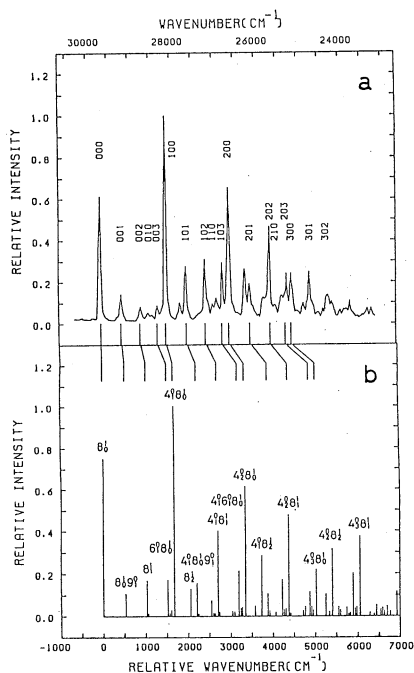


図 1

分	CL8 施
実	17,861
許	26,400

Ab Initio MO Calculation of Electronic Structures  
of Organic Radicals

○山本正夫 (奈良女大理) ・竹内孝江 (奈良女大理) ・樋口紀子 (奈良女大理)

### 1. 研究目的・内容

EIマスペクトル ( Fig.1) で観測された、環状ジペプチド *cyclo*-(Gly-Gly) のフラグメンテーション機構を *ab initio* MO計算により解明した。

前年は、UHF/ST0-3G基底で最適化した *cyclo*-(Gly-Gly) の分子イオンの構造を中性分子の構造と比較して、環開裂の機構を推定した。中性分子がカチオンラジカルになると、Ci対称性がくずれ、ペプチド結合のC-Nの二重結合性が増し、隣接するN-C結合が切れ易くなって、*m/z* 71 ([M-CONH]<sup>+</sup>) のイオンの生成につながる事がわかった。

本年は、生成物と反応中間体の構造およびポテンシャルエネルギー曲線を、*ab initio* MO法を用いて計算し、分解機構を検討した。

### 2. 研究方法・計算方法

*cyclo*-(Gly-Gly)の中性分子、反応中間体および生成物の構造をUHF/3-21G基底により最適化し、その構造について、UHF/4-31G基底でエネルギーを計算した。プログラムは、分子研ライブラリプログラムIMSPACK, GAUSSIAN 82を使用した。

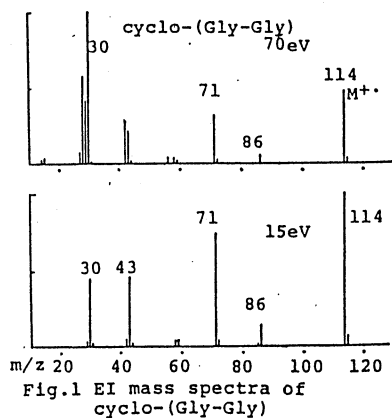
### 3. 研究成果

計算した、*cyclo*-(Gly-Gly)の中性分子、反応中間体および生成物のエネルギーダイアグラムを Fig.2 に示す。

UHF/4-31G//UHF/3-21G のエネルギーダイアグラムは UHF/3-21G//UHF/3-21G のものとほとんど一致した。

計算した相対エネルギーは

*m/z* 86 ([M-CO]<sup>+</sup>) + CO のほうが  
*m/z* 71 + CONH より低いにもかかわらず、  
Fig.1 を見ると *m/z* 71 のイオンがより  
大きなピークを示している。



これは、さらに小さなイオンに分解する反応のエネルギー障壁が、  
 $m/z$  86  $\rightarrow$   $m/z$  59, 58, 30 のほうが  $m/z$  71  $\rightarrow$   $m/z$  42, 43 よりも小さくてすむからであると考えられる。

$m/z$  42 のイオン生成の相対エネルギーが、Fig.2 のエネルギーダイアグラムにおいて非常に高くなっている。これは、 $m/z$  42 が  $m/z$  71 の単純開裂により生じるため、低エネルギー電子衝撃 (15eV) においてピークが減少するという、実験結果を裏付けるものである。

$m/z$  43 のイオンとしては、 $C_2H_5N^{+\cdot}(b)$  と  $C_2H_3O^+(a)$  の二種類が考えられるが、相対エネルギーを比較すると、(b) のほうが約 1.6 eV 安定であることがわかった。これから、(b):(a) の存在比が 5:2 であるという実験結果を説明できる。

UHF/4-31G//3-21G

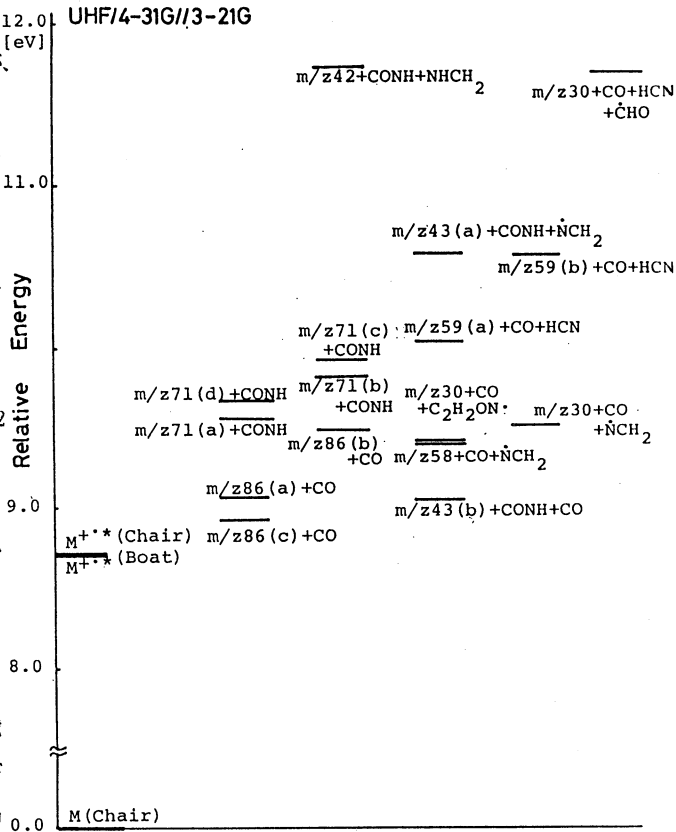


Fig.2 The Energy relations of the radical cation species and the neutral molecules

4. 発表・出版業績または予定

- 横田、竹内、岩森、山本、質量分析連合討論会、1989年 5月 東京
- 田中、竹内、山本、質量分析連合討論会、1989年 5月 東京
- 竹内、山本、質量分析連合討論会、1989年 5月 東京
- 竹内、山本、鈴木、小谷野、化学反応討論会、1989年 5月 大阪
- 樋口、山本、竹内、西本、日本化学会春季年会、1990年 4月 神奈川
- 田中、竹内、山本、質量分析連合討論会、1990年 5月 大阪
- 竹内、安田、岩井、山本、質量分析連合討論会、1990年 5月 大阪
- 山本、堀口、横田、田中、竹内、岩井、竹村、質量分析、37,117(1989)

分CN5施  
実 9,988  
許 11,600

## マイクロクラスターおよび半導体表面 の構造と電子状態

Structure and Electronic States of Microclusters and Semiconductor Surfaces

○山口豪、藤間信久、森田省吾、趙衛国

### 1. 研究目的・内容

第一に、貴金属・遷移金属マイクロクラスターの電子状態を求める。第二に、半導体表面の原子構造および電子状態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、 $DV-X\alpha-LCAO$ 法によって、貴金属マイクロクラスターを例として、電算機による計算が可能な立方対称なCuクラスターの電子状態を計算した。また、 $DV-X\alpha$ 法のプログラムをスピン偏極の場合に拡張し、遷移金属マイクロクラスターの電子状態を求めた。

第二の課題については、Siなどの半導体表面からクラスターを切り出し、 $DV-X\alpha-LCAO$ 法によって、表面のモデルとしてのクラスターの電子状態を求めた。

また、局在軌道法を用いた分子軌道計算プログラムを作成し、Siなど半導体表面の不對電子状態を求めた。すなわち、Si(111)表面の $2 \times 1$ 再構成構造について、いわゆるPandeyの $\pi$ -結合鎖モデルに基づき、エネルギー・バンド構造を電算機により求めた。さらに、上記表面のステップの再構成した原子構造を求め、その電子状態を計算している。

### 3. 研究成果

第一の課題のうち、まず貴金属マイクロクラスターの電子状態については、次のことが分かった(文献1、2、3、5、8、9、16、18、19)。すなわち、①価電子準位は、3d原子軌道成分が支配的な3d準位と、4s原子軌道成分が支配的な4s準位に分けられる。②3d準位は、エネルギー的には密に分布し、空間的にはクラスターを構成する各原子付近に局在している。③4s準位は、エネルギー的にはいくつかのグループを形成し、離散的に分布している。空間的にはクラスター全体に広がっている。これらのグループは、クラスターサイズが大きくなるにつれてエネルギー位置があまり変化しない3d準位を飛び越えるように、下がっていく。最高被占有準位は4s準位である。④これらの4s準位は殻模型の準位に良く対応している。

次に、遷移金属マイクロクラスターについては、次のことが分かった。すなわち、①価電子準位は、同様に、空間的に原子付近に局在する3d準位と、クラスター全体に広がる4s準位に分けられる。4s準位は、エネルギー的にいくつかのグループをつくり、各グループはそれぞれ殻模型の準位に対応している。②3d準位は最高被占有準位付近に密に分布し、3d準位よりも下にある4s準位の状態数の分だけ3d準位上に不對ホールができる。この3dホールによる磁気モーメントには、不連続なサイズ依存性が現れる。③磁気モーメントは、クラスターを構成する原子、とくに、中心よりも周囲の原子に局在している。

第二の課題については、Si(001)表面のステップの電子状態について、計算を実行中である(文献13)。Si表面の電子状態については既にいくつかの研究がなされているが、ステップについては、ちゃんとした計算は、まだ、なされていない。Si表面から切り出

したクラスターにH原子を付けて、その電子状態を非経験的に求める。この計算の報告は、今春の物理学会や今夏の国際会議で発表しつつある。

また、Si(111)表面の原子構造としては、 $\pi$ -結合鎖モデルが正しいということになっているが、局在軌道法によってこのモデルの電子状態を求めた。実験のバンド・ギャップを得るには鎖を表面平行方向から傾けねばならないこと、価電子帯の分散を得るには不對電子の向きを原子のボンド方向から傾けねばならないことが分かってきた。我々は、これらのことをちゃんと吟味した後論文として纏めたいと思っている。なお、この計算は *ab initio* 計算であるので、CPU時間としてはかなり多量に消費した。

その他、準結晶(文献4、6、10、14、17、20)や高温超伝導体(文献7、11)の電子状態、走査トンネル顕微鏡/分光(文献12)および磁気光学(文献15)の研究も行った。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 山口、藤間 Z.Phys.D---Atoms, Molecules and Clusters 12(1989)369-371
- 2) 藤間、山口 J.Phys.Soc.Jpn. 58(1989)1334-1346
- 3) 藤間、山口 J.Phys.Soc.Jpn. 58(1989)3290-3297
- 4) 山口、藤間 J.Phys.Soc.Jpn. 57(1989)4606-4618
- 5) 藤間、山口 J.Non-Crystal.Solids 117&118(1989)285-288
- 6) 山口、藤間 *ibid* 117&118(1989)765-768
- 7) 山口、藤間 J.Phys.Soc.Jpn. 投稿中
- 8) 藤間、山口 静岡大学大学院電子科学研究科研究報告書 10(1989)7-20
- 9) 藤間 静岡大学博士論文 元年2月
- 10) 山口 1st China-Japan Seminar on Quasicrystals 元年11月 東京
- 11) 山口、藤間 2nd Int. Symp. on Superconductivity 元年11月 茨城
- 12) 村上他 4th Int. Conf. on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy 元年7月 茨城
- 13) 山口 文部省科学研究費 重点領域「新物質相としての固体表面の理論」研究会 元年7月および12月
- 14) 山口 文部省科学研究費 重点領域「準結晶の電子状態・物性の理論」研究会 元年2月および12月
- 15) 山口 文部省科学研究費 特定研究「新しい光磁気材料の開発と物性研究」研究会 元年1月
- 16) 山口 物性研究所「マイクロクラスターの諸問題」研究会 元年1月 東京
- 17) 山口 日本物理学会 元年3月 神奈川
- 18) 藤間、山口 同上
- 19) 藤間、山口 同上 元年10月 鹿児島
- 20) 山口、藤間 同上

分 C05 施  
実 34,256  
計 34,000

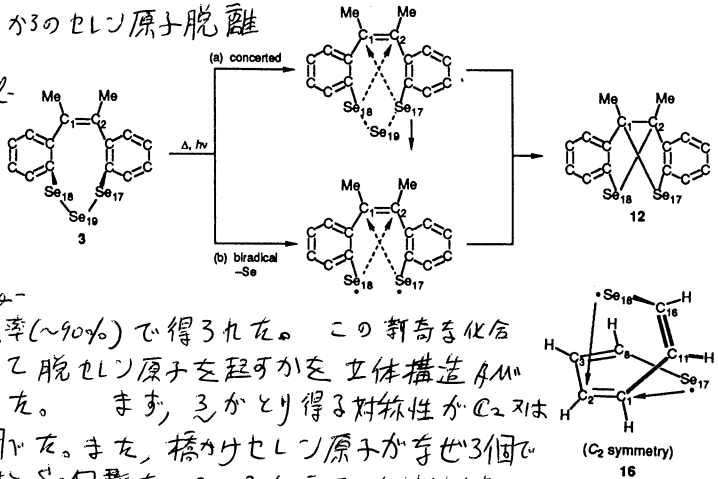
# 環状アゾ化合物の分解経路の研究

A study on the decomposition path of cyclic azo compounds

○ 山辺 信一 (奈良教育大学)

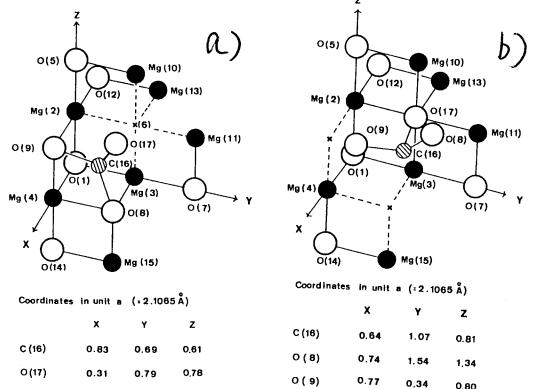
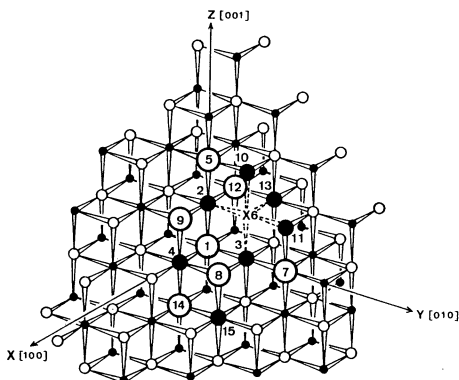
## 1 環状トリセレンド化合物から3つのセレン原子脱離

合成された 12,13-dimethyl-dibenz[a,d,h]-1,2,3-tri-selenonine (3) に加熱又は光照射したと23, 5a,10a-dihydro-5a,10a-dimethyl-dibenz[a,b,f]seleno-



[3,2-b] Selenophene 12 が高収率 (~90%) で得られた。この新奇な化合物がいかなる過程を経て脱セレン原子を起すかを立体構造 AM<sup>1</sup> 軌道相互作用の観点から調べた。まず、3 がとり得る対称性が C<sub>2</sub> 又は C<sub>s</sub> のと 53 かを分子模型で調べた。また、橋かけセレン原子が奪った3個の空位も吟味した。対称性と Se 個数をいろいろかえて、立体的ゆがみの程度を比較した結果、C<sub>s</sub> 対称性で Se 3 個以外、どうしてもゆがみが大きくなってしまふことが判明した。実際、この予測が3の X 線結晶構造で確認された。次に、3 の分解過程は、図の (a) 協奏的、AM<sup>1</sup> (b) ヒラツカル中間体経由の2通りが考えられる。(a) の過程は、2つの Se 原子の C<sub>1</sub>=C<sub>2</sub> ビニル結合への付加を伴うので、相互の立体方向性が問題となる。(しかし、この過程(a)は 2つの C--Se 結合生成、AM<sup>1</sup> Se--Se 結合切断の軌道の位相が一致しなことがわかった。(b) ヒラツカル中間体が介在する場合は、この安定構造が C<sub>2</sub> 又は C<sub>s</sub> 対称性を有するかを UHF STO-3g optimization で比較した。上図 16 の C<sub>2</sub> 対称性が判明し、かつその形で2重のラジカル付加のフロンティア軌道相互作用が含まれていることがわかった。実際、3の分解でラジカル開始剤 AIBN 添加による収率があつた。

## 2 MgO イオン結晶上での一酸化炭素の酸素原子の交換反応



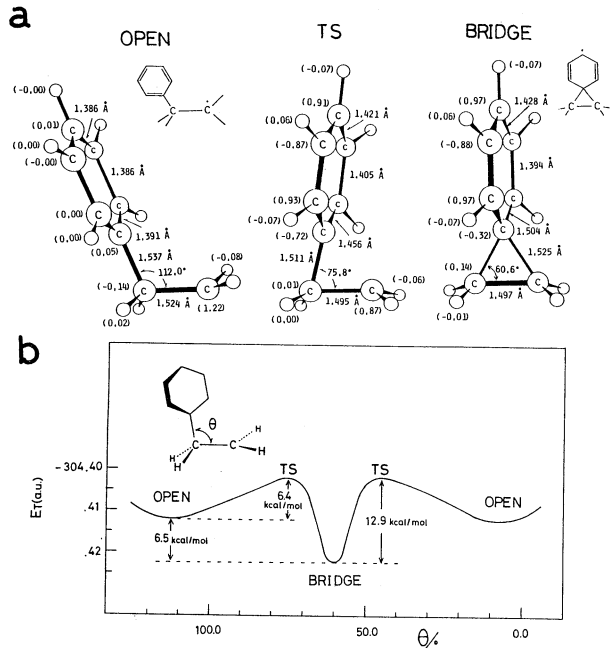


高真空で焼いた酸化マグネシウム表面に同位体ラベルした  $C^{18}O$  を吸きつけたところ、酸素原子の交換反応  $C^{18}O \rightarrow C^{16}O$  が観測された。11eVといわれる大きな結合エネルギーを有する2原子分子CO内の結合交替がなぜMgO表面上で起こるかは理論的に興味ある。113113な表面サイトの活性点へのCOの吸着を分子軌道法のモデルクラスター上で調べた。その結果、(111)-サイトの境界で、かつ欠陥(X6)を持つ前ページの左図のサイトで、合理的に交換反応が説明できることがわかった。そのクラスターモデルでは(MgO)<sub>7</sub>の番号付原子をあらかじめ分子軌道計算で考慮し、残りの76個のイオンは点電荷イオン(Madelung potential)で近似した。このクラスター上でCOの安定吸着構造を追跡したところ、a), b) 2通りの最適化構造が求まった。a)では吸着種COがC(19)とO(8)相手に橋かけ結合で拘束されている。a)がb)に異性化して、O(17)が欠陥X6に入り込むと、CO<sub>3</sub>型の中間体が形成された。この中間体より、 $C^{18}O \rightarrow C^{16}O$  交換やCO<sub>2</sub>発生が合理的に説明できる。

### ③ アリール基の1,2転位の橋かけラジカル中間体

陽イオン性のアリール基がシグマトロピー反応を起こすことはよく知られているが、ラジカル種の転位反応は他の反応(例: 水素引き抜き)がすみやかに起つてよく説明がされていなかった。特に、橋かけ結合を有する中間種が安定中間体が遷移状態に対処するかという基本的な疑問が残っていた。

まず、母体 ( $R_1=R_2=R_3=R_4=X=H$ ) のラジカルで転位反応のエネルギー変化を計算したところ、橋かけ体がUHF, ROHF両方法とも安定中間体と求まった。次に、 $X=CN, NH_2$  とπ電子基の1位の置換基効果を調べたが、殆んど構造は変わらず、中間体であることがわかった。 $R_1, R_2, R_3, R_4$  をメチル基に変えても、橋かけ安定中間体の構造は影響を受けず、アリールラジカル転位で安定中間体の存在を求めたことにする。ただし、中間体でのspin contaminationが大きく、実際は上図bでBRIDGEよりOPENの方が安定である。



### 出版実績予定

丹羽, 竹見, 飯田, 山辺, 奥村, Bull. Chem. Soc. Japan, **62**, 2240 (1989年)  
 岡田, 阿部, 谷口, 山辺, 湊, Ibid., **62**, 2129 (1989年)  
 岡田, 阿部, 谷口, 山辺, JCS. Chem. Commun., **1989**, 610  
 山辺, Chem. Lett., **1989**, 1523  
 山崎, 吉村, 山辺, 新屋, 田村, J. Org. Chem., **55**, 263 (1990)

藤村, 柳沢, 松村, 山辺, Phys. Rev. B, **41**, 3786 (1990)  
 平岡, 水瀬, 山辺, J. Phys. Chem. EP利中  
 山崎, 山辺, Tetrahedron Lett. EP利中  
 山辺, 山崎, 湊, 新屋, Bull. Chem. Soc. Japan, EP利中

分 707 施  
実 68,225  
許 69,600

○永瀬茂、工藤貴子、金子哲也（横浜国大教育）

### 1. 研究目的・内容

高周期典型元素の特性を利用することにより、これまでの炭素化合物にみられない新しい構造や機能を持つ分子と反応系を理論計算により開発することを目的とする。このために、有機化学で中心的な役割をなしている炭素と同族の高周期元素を主に取り上げ、周期の違いによりどのような様な興味ある特性が得られるかを *ab initio* 分子軌道計算により検討した。

### 2. 計算方法

*ab initio* 分子軌道計算は、double-zeta + polarization 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。高周期元素には有効内殻ポテンシャル法を用いて計算した。電子相関の効果は、GVB, MP, CI法により計算した。使用したプログラムは、GAUSSIANとHONDOである。

### 3. 研究成果

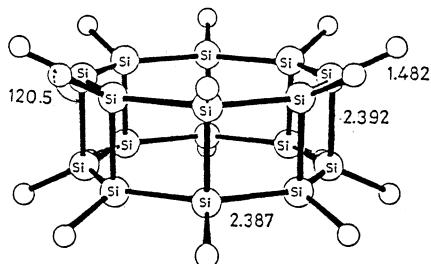
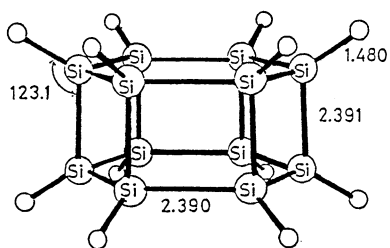
#### (a) ビシクロ化合物とポリマー

ビシクロ[2.2.0]ヘキサンの高周期14族類似体は新しい素材であるラダーポリマーの設計に重要な役割をなす。ビシクロ[2.2.0]ヘキサンは高歪み化合物であるが、その骨格の炭素を同族のケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛で置換していくと、20-35kcal/molも低歪みになる。これは、高周期の元素になるほど混成を起さず  $(ns)^2(np)^2$  の電子配置を化合物を形成しても保持しようとする傾向が強くなるからである。高周期元素骨格は屈曲性に富み、HOMO-LUMOエネルギー差も小さくなる。まだ予備的計算の段階であるが、高周期元素を骨格に持つ多環状化合物の非線形光学効果は対応する炭素化合物に比較して相当に大きいことが期待される。

#### (b) $[n]$ -シラプリズマン: $(SiH)_n$ ( $n = 2 - 8$ )

$n = 2, 3, 4$  に関してはすでに報告した。さらに大きな  $n = 6$  や  $n = 8$  も下図に示すように炭素化合物と同じ  $D_{nh}$  対称構造を持つ。興味ある事実は、 $n$  が増大してもケイ素多面体化合物は対応する炭素多面体化合物よりも、 $n = 5$  は 53kcal/mol、 $n = 6$  は 70kcal/mol、 $n = 8$  では 141kcal/mol も低歪みになることである。それに加え、ケイ素多面体化合物では、 $n$  が 5 より大きくなっても

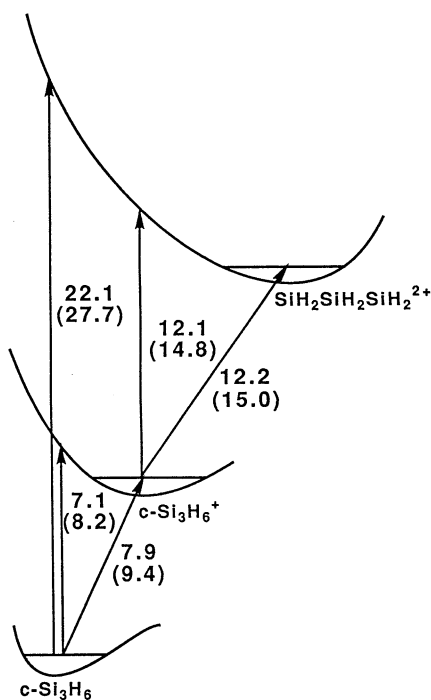
各 SiH 単位にかか  
る歪みが炭素多面  
体化合物のように  
大きく増大しない  
のは興味深い。ま  
た、HOMO-LUMOエ



エネルギー差も減少し分極率も3倍以上大きくなり、興味ある物性が期待できる。

(c) シクロトリシランのカチオンとジカチオン

ケイ素化学の新しい領域を開くために、小員環化合物のカチオンとジカチオンのポテンシャルエネルギー面を研究した。シクロトリシラン( $c\text{-Si}_3\text{H}_6$ )は $D_{3h}$ 対称の正三角形構造をとるが、電子を一つ抜いたシクロトリシランラジカルカチオン( $c\text{-Si}_3\text{H}_6^+$ )はJahn-Teller変形を受け二等辺三角形構造をとる。 $c\text{-Si}_3\text{H}_6^+$ は異性化に対してもフラグメント化に対しても安定である。しかし、電子をもう一つ抜いたジカチオンでは、開環構造のトリシリレンジカチオン( $\text{SiH}_2\text{SiH}_2\text{SiH}_2^{2+}$ )が最安定構造になる。右図にはシクロプロパンのカチオンとジカチオンの相対エネルギー(括弧内の値)との比較を示す。



(d) 反応性と反応機構

- (1) シリレンと酸素分子の反応中間体
- (2) ジシリランの光酸化反応の中間体
- (3) Wittig反応の立体選択性と遷移状態

(4) ラジカル( $\text{CH}_3$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{GeH}_3$ ,  $\text{SnH}_3$ ,  $\text{PbH}_3$ )のエチレンへの付加反応経路と反応性等を明かにした。(1)-(3)は実験化学との共同研究であり、理論計算を併用することにより興味ある結果が得られた。(4)では、高周期の元素になるほどHOMOとLUMOのエネルギー準位よりも軌道の重なりが反応性を予測する際に重要になることを指摘した。

4. 発表、出版実績

- 1) S. Nagase, T. Kudo, and M. Souma, International Symposium on Organosilicon Chemistry Directed Towards Material Science, March, 1990, Sendai.
- 2) S. Nagase, The Eight International Conference on Catalyst: Empirical and Semi-empirical Rules in Synthetic Design, March, 1990, Osaka.
- 3) S. Nagase and T. Kudo, Chem. Phys. Lett., 163, 23 (1989).
- 4) T. Kudo and S. Nagase, Chem. Phys. Lett., 164, 217 (1989)
- 5) W. Ando, M. Kako, T. Akasaka, S. Nagase, T. Kawai, Y. Nagai, and T. Sato, Tetrahedron Lett., 6705 (1989).
- 6) S. Nagase and T. Kudo, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 630 (1990).
- 7) S. Nagase and T. Kudo, Chem. Phys. Lett., submitted for publication.
- 8) S. Nagase and T. Kudo, Inorg. Chem., submitted for publication.
- 9) A. Pross, H. Yamataka, and S. Nagase, J. Phys. Org. Chem., submitted for publication.

分 CP9 施
実 14,614
許 14,800

すす生成の化学反応機構

Chemical Reaction Mechanism of Soot Formation

○吉川典彦, 出口祥啓, 田村雅人, 白川光義, 袴田和喜 (豊橋技術科学大学)

1. 研究目的・内容

すす粒子生成の前駆段階である分子レベルの化学反応過程は, 60以上の化学種と200以上の素反応を含む複雑なものであり, 多くの未解決な問題が残っている。本研究ではレーザー分光法の開発とともに化学反応の数値シミュレーションを行ない, 信頼性の高い化学反応機構を確立することを最終的な目標とする。全体の研究は以下の主要な仕事に分けられる。

- (i) レーザー分光法の開発 (a) 多成分反応系中の主要な化学種の同定法の確立, (b) 蛍光・ARS のスペクトルシミュレーション技術の確立と温度・濃度決定法の確立
- (ii) Stiff型化学反応方程式数値解法の開発 (a) 特に桁落ちとStiff特性に対応の良い計算方法の確立, (b) すず化学反応方程式の解析
- (iii) 実験と計算の比較・検討

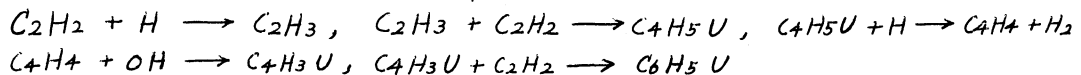
2. 研究方法・計算方法

現在幾つかの反応モデルがあるが, どれも実験的検証が不十分である。本研究では, まずFrenklachが提唱した反応モデルを基本にして, レーザー分光の実験と数値解析を並行して, 比較・検討した。化学反応方程式は不安定であり, 数値積分法の選択は充分注意して行なう必要がある。NASAのLomaxとBaileyによって開発されたimplicit法を用い, Gear法等と比較しつつ計算を行なった。

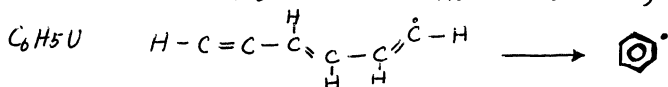
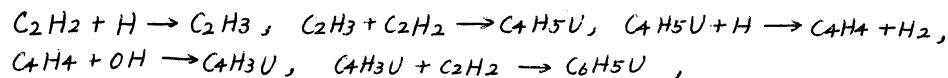
3. 研究成果

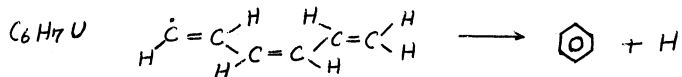
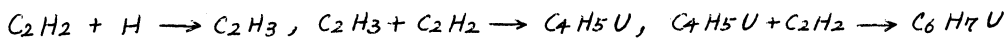
(1) マタン-空気反応系等の計算を2倍・4倍精度で行ない比較した結果, 計算の初期段階で2倍精度では桁落ちが生じ, 場合によっては大きな誤差の原因となることがわかった。すす生成反応は更に複雑で不安定であるため, これは重大な問題となる。現在, 桁落ちの効率的な判定法について検討中である。

(2) 図1に当量比4のアセチレン-酸素混合気を99%窒素希釈した反応系における計算結果の例を示す。温度は1400 K, 圧力は1気圧である。多くの素反応のうち, 初期段階では以下の反応が重要であることが, 寄与率の計算からわかった。

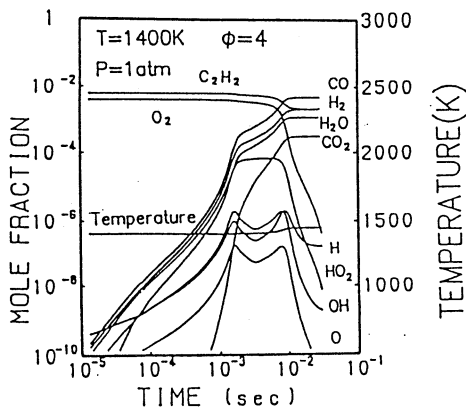


これらの反応では, 燃料分子はC<sub>2</sub>炭化水素の重合, C<sub>4</sub>炭化水素の脱水素反応・アセチレンとの重合を経てベンゼン環へと遷移していく。幾つかの環化反応経路のうち, 以下の2つが主要なものであることがわかった。





環化が行なわれると、一環→二環→三環へと遷移していく。多環化反応の一例を図2に示す。多環芳香族炭化水素が水素原子との反応により脱水素され、これとアセチレンの反応によって不飽和炭化水素がベンゼン環に付加される。この不飽和炭化水素が環化を行ない多環化が進む。本研究ではA<sub>6</sub>R<sub>5</sub>までの多環化を考慮して計算を行なった。



(a) 主要な化学種

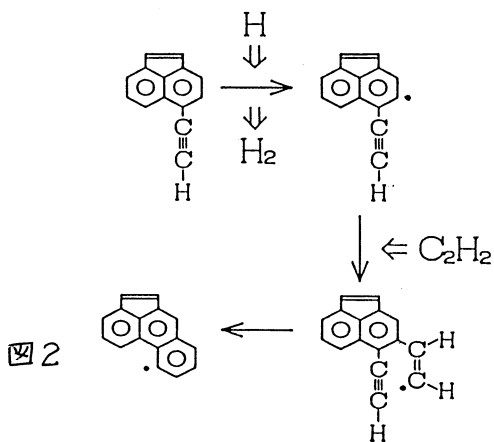
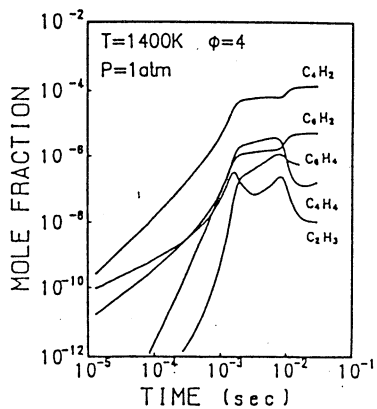
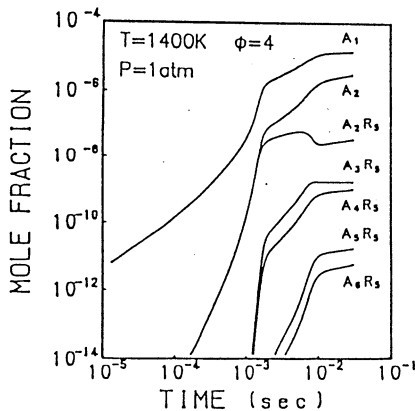


図 2



(b) C<sub>n</sub>炭化水素



(c) 芳香族炭化水素

(3) アントラセン等幾つかの代表的な生成物質のレーザー励起蛍光計測を行なったが、定量的な比較は現在のところ困難であることがわかった。  
(4) 計算時間が1ケースあたり30分~1時間かかり、計算効率向上の方法を考へる必要がある。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 出口, 吉川, 大竹 日本機械学会論文集 517号B編 PP. 2830~2837, 1989.
- 2) 出口, 吉川, 大竹 " 518号B編 PP. 3234~3238, 1989.
- 3) 出口, 吉川, 大竹 " 投稿中(掲載決定)
- 4) 出口, 吉川, 大竹 5th Int. Symp. of Laser Application to Fluid Dynamics, Lisbon, Portugal, 1990年7月発表予定.
- 5) 出口, 吉川, 大竹 Applied Optics 投稿予定

鎖状および粒子状分子集合体における密度相関と相安定性の研究

分	CQ2 施
実	9,827
許	14,800

STUDY OF DENSITY CORRELATIONS AND PHASE STABILITY OF THE ASSEMBLIES OF CHAIN AND/OR PARTICLE LIKE MOLECULES

○岡本 宏 (名工大), 加藤 元士 (名工大), 植村 和樹 (名工大)

1. 研究目的・内容

鎖状ポリマーのスケーリング理論を組みこめるモデルはいくつがあるが、いずれにおいても実在のポリマー、或は格子ポリマーとの対応は充分には明瞭でない。いずれのモデルも極めて長いポリマーを前提としているように見えるがその基準が実は与えられていない。前報告に於て我々は有限長格子ポリマーのスケーリングをくりこみ群の文脈にシフトしながら、シカシ従来理論の枠組からは離れて、数値実験的に構築することと試みた。それによれば、格子ポリマー要素間には、最近接2体相互作用の他に3体相互作用を導入すると要素数10程度の格子ポリマーにおいて既にスケーリングが成立つ。この有限長ポリマーのスケーリングは無限長ポリマーのスケーリングを含まないものである。それでは無限長ポリマースケーリングへの漸近挙動は理論モデルの挙動と一致するであらうか。今回はこの問題について貧窮域領域で研究した。

2. 研究方法・計算方法

2.1 基礎方程式 格子ポリマーの統計がくりこみ群の文脈で記述できるとすればポリマー鎖上で距離  $r$  だけ離れた2点間の相関  $\Gamma(r; n, \eta, \xi)$  は

$$\Gamma(r; n, \eta, \xi) = S^{-d} \Gamma(r'; n', \eta', \xi') \quad (1)$$

$$r = Sr'$$

によってくりこみ変換後の相関  $\Gamma(r')$  と関係づけられている。ここで  $S$  は粗視化比,  $n, n'$  は変換前後の鎖長,  $\eta, \eta'; \xi, \xi'$  は変換前後の2体相互作用, 3体相互作用である。今  $\Gamma(r)$  を用いて得られる  $r$  についての  $m$  次のモーメントを  $\langle r^m \rangle_r$  とする。換算モーメント  $M_{p \dots}$  を、

$$M_{p \dots}^{m, n} = \langle r^m \rangle / \langle r^m \rangle^{m/n} \quad (2)$$

と定義すれば、これがくりこみ群変換に対して不変であることは直ちにわかる。すなわち3次元パラメータ空間の流れ線上で任意の換算モーメントは一定である。3次元空間内の曲線は2つの曲面の交わりで与えられること、パラメータ空間の中で、 $M_{p \dots}^{m, n}$  一定の点の集合は1つの曲面をつくることを考えれば、ある流れ線は、または任意の換算モーメント  $M_x^{m, n}$  は2つの換算モーメント  $M_{ref.1}, M_{ref.2}$  を与えることにより決定されることかわかる。

$$M_x^{m, n} = M_{x \dots}^{m, n}(M_{ref.1}, M_{ref.2}) \quad (3)$$

有限長ポリマーの換算モーメントも無限長ポリマーの換算モーメントも同一の関係(3)を満足しているはずである。

3. 研究成果

関係(3)を確認するためには3次元プロットが必要である。結果を見やすくするためその断面表示を行なった。その一例を Fig.1 に示す。

すべてを要約すると次のようになる。  $1500 > n > 100$  で、Table 1 に示す溶媒条件の範囲で、

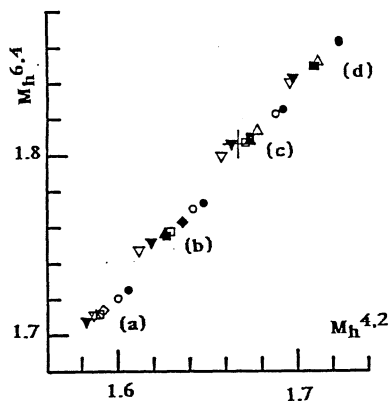
(a) 関係(3) は任意の換算モーメントの組み合わせに対して確かに成立つ。

(b) 有限長格子ポリマーのデータを用いてつくられた曲面(3) 上に、Gauss ポリマーの点も確かに存在する。この特長は、Freed らの連続体モデルポリマーが、ある溶媒条件のとき Gauss ポリマーと一致するようにつくられていることと同様である。この曲面はモデルによらない普遍的なものと予想される。Gauss 点近傍でそれらと平面で近似した。その結果が Table 2 である。

(c) Freed らの連続体モデルポリマーでは Gauss ポリマーへの漸近は線形くりこみ群の文脈にしたがっている。しかし今回研究した範囲の有限長格子ポリマーでは認められず、格子ポリマーのスケールングが線形くりこみ群の文脈に従うには重合度  $n$  が、数 1000 以上は必要になるものと思われる。

Figure 1 Cross sections of  $M_h^{8.6}$  vs ( $M_h^{6.4}$ ,  $M_h^{4.2}$ ) for polymers with various  $n$ ,  $\eta$ , and  $\xi$  by the planes of  $M_h^{8.6} = 1.800$  (a); 1.850 (b); 1.908 ( $M_h^{8.6}$  value for gaussian chain) (c); and 1.950 (d).

Symbols  $\langle \rangle$ ,  $\triangle$ ,  $\square$ ,  $\nabla$  and  $\circ$  are for polymers with  $\xi = 1$  and  $n = 225, 340, 500, 750$  and 1000 respectively. Symbols  $\diamond$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$ ,  $\blacktriangledown$  and  $\odot$  are for polymers with  $\xi = 1.05$  and  $n = 225, 340, 500, 750$  and 1000 respectively.  $\oplus$  means the gaussian point.



(注)  $M_h^{m,n}$  は末端間距離の分布に関する換算モーメントである。

Table I The solvent conditions ( $\eta$ ,  $\xi$ ) investigated. The values of  $\eta$  were in the range from  $\eta_{\min}$  to  $\eta_{\max}$  with an interval of 0.005

$\xi$	$\eta_{\min}$	$\eta_{\max}$
1.0	1.270	1.360
1.037	1.210	1.260
1.05	1.185	1.205

Table II Numerical values of the coefficients in master planes ( $M_z^{k,l} - G_z^{k,l}$ ) =  $a_0 + a_1(M_z^{m,n} - G_z^{m,n}) + a_2(M_y^{p,q} - G_y^{p,q})$  with confidence intervals for the 95% confidence coefficient and the coefficient of determination  $R^2$ . They were evaluated from the experimental points the distance from which to the gaussian point is less than 0.05 in the corresponding reduced moment spaces. The cases in which  $R^2$  were less than 0.92 were omitted.

$z$	$x$	$y$	(k,l)	(m,n)	(p,q)	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$R^2$
h	h	h	(8.6)	(6.4)	(4.2)	0.0031 ± 0.0026	-1.34 ± 0.40	2.17 ± 0.37	0.929
r	r	r	(8.6)	(6.4)	(4.2)	-0.0016 ± 0.0010	-0.87 ± 0.21	1.78 ± 0.14	0.984
s	s	s	(8.6)	(6.4)	(4.2)	-0.0057 ± 0.0019	-1.02 ± 0.23	1.74 ± 0.19	0.961
d	d	d	(8.6)	(6.4)	(4.2)	-0.0073 ± 0.0030	-0.64 ± 0.32	1.57 ± 0.31	0.938
s	r	r	(4.2)	(6.4)	(4.2)	0.0003 ± 0.0010	0.80 ± 0.21	0.92 ± 0.14	0.986
s	r	r	(6.4)	(6.4)	(4.2)	-0.0003 ± 0.0020	-0.54 ± 0.41	2.20 ± 0.29	0.964

#### 4. 発表論文

渡辺, 加藤, 両本 *Macromolecules* 印刷中  
 矢野, 両本 *Macromolecules* 印刷中  
 加藤, 両本 *J. Phys. A.* 投稿中

分CQ3 施
実 5,586
許 19,600

○ 垣谷俊昭（名大理）、別府良孝（聖徳女子短大）

## 1. 研究目的・内容

電子移動速度のエネルギー・ギャップ則は電子移動前後の自由エネルギー曲線の性質を反映する。極性溶媒分子が、荷電溶質からの電場に対して非線形応答の分極をもつ場合には、自由エネルギー曲線は変形し、エネルギー・ギャップ則も古典的なマーカス理論からはずれていく。

これまでに我々は、点双極子をもつ剛体球モデルを用いてモンテカルロシミュレーションによって自由エネルギー曲線の計算を行ってきた。その結果、非線形性はある程度得られるが、あまり大きなものではなかった。今回は、永久双極子の他に電子分極も可能とした分子モデルを採用し、モンテカルロシミュレーションによって自由エネルギー曲線の曲率を計算し、電子分極の非線形性への寄与を検討する。

## 2. 研究・計算方法

我々は既に、定性的ではあるが、溶媒分子の電子分極は非線形応答を増大させる可能性を指摘してきた。以下のシミュレーションでは、永久双極子と共に電子分極を考慮して行なう。電子分極の変化は瞬時（約1 fs）に起こるので、各モンテカルロの逐次計算の段階で次の連立方程式を解きながら進行しなければならない。

$$\vec{P}_i = \vec{\mu}_i + \vec{\alpha}_i \vec{F}_i \quad (1)$$

$$\vec{F}_i = \vec{E}_i^\circ - \sum_j \vec{T}_{ij} \vec{P}_j \quad (2)$$

ここで

$$T_{ij}^{\alpha\beta} = (\delta_{\alpha\beta} - 3 r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta / r_{ij}^2) / r_{ij}^3 \quad (3)$$

$$\vec{E}_i^\circ = Ze \cdot \vec{r}_{i0} / r_{i0}^3 \quad (4)$$

上の式で  $\vec{P}_i$  は溶媒分子  $i$  の全体の双極子能率、 $\vec{\mu}_i$  は永久双極子能率、 $\vec{\alpha}_i$  は溶媒分子の電子分極率テンソル、 $\vec{F}_i$  は溶媒  $i$  にできる局所場、 $r_{ij}$  は溶媒分子間距離、 $\alpha$ 、 $\beta$  は  $x$ 、 $y$ 、 $z$  の成分、 $\vec{r}_{i0}$  は溶質から溶媒分子への距離ベクトルを示す。ここでは簡単のため溶質分子は一つだけ考え半径  $R$  の球形容器の中心に固定する。以下の計算で  $\mu = 2D$ 、溶媒分子の数  $N = 100$  に選び、その中心が容器の壁を越えないように境界条件を選ぶ。空間充填率は常に  $0.45$  に選ばれる。通常、 $10^4$  モンテカルロステップ ( $10^\circ$  configuration) をとり、始めの  $10^3$  ステップを統計から除く。自由エネルギーを表現する座標について、直感的には分極の大きさが考えられるがこのような座標では、反応が起こる瞬間にすべての溶媒分子の位置と配向を固定したまま、初期状態のエネルギーと終状態のエネルギーが等しくなるというエネルギー保存則を満たさない。エネルギー保存則を常に満たす適切な反応座標が最近見いだされた。これは、始状態のハミルトニアン  $H^r$  と終状態のハミルトニアン  $H^p$  を用いて  $f = H^r - H^p$  で定義される。実際の反応の座標軸は  $x$  で表現され、始状態および終状態の自由エネルギー曲線  $G^r(x)$ 、 $G^p(x)$  は次式によって求められる。



$$\exp(-\beta G^r(x)) = \beta^{-1} \int \delta(f-x) \exp(-\beta H^r) d\Gamma \quad (5)$$

$$\exp(-\beta G^p(x)) = \beta^{-1} \int \delta(f-x) \exp(-\beta H^p) d\Gamma \quad (6)$$

ここで、 $\beta$  は  $1/k_B T$ ,  $\Gamma$  は規格化した溶媒配向空間である。

### 3. 研究成果

計算結果を表1に示す。電子分極率テンソルは主軸を  $x$ 、 $y$ 、 $z$  に選び値が書かれている。アセトニトリルの実験値  $\alpha_x = \alpha_y = 3.85 \text{ \AA}^3$ 、 $\alpha_z = 5.74 \text{ \AA}^3$  を参考にして様々な条件を与えた。並進・回転が熱平衡にあるときは溶質の半径  $r_0$  の値にかかわらず大体  $k_o/k_n = 1.7$  ぐらいになる。ここで、 $k_o$  は溶質が荷電状態の系の自由エネルギー曲線の曲率、 $k_n$  は溶質が中性状態の系の自由エネルギー曲線の曲率である。もし電子移動反応のトンネル因子が溶媒の並進運動の速度より大きければ、溶媒の並進を固定して考えることが出来る。並進運動を固定すると、 $k_o/k_n$  の値が3-4の値に増大することがわかる。種々のエネルギー・ギャップ則の実験データを説明するためには4倍程度の曲率比があればよいことが示されているので、電子分極が寄与した非線形応答（誘電飽和）が極性分子溶液中で実現していることを強く示唆する。すなわち、予想した通り、電子分極率は分極の非線形応答を増大するように働くことが示された。

表1. さまざまな分極率の値で計算して曲率比  $k_o/k_n$ 。溶媒の半径は  $2.2 \text{ \AA}$  に固定している。

$N=100$  (ただし、\*は  $N=360$ )。

$r_0$	並進・回転が熱平衡時の			並進固定、回転は熱平衡時の	
	$\alpha_x$	$\alpha_y$	$\alpha_z$	$k_o/k_n$	$k_o/k_n$
2.2	0	0	0	1.20*	1.70*
	0	0	5	1.73	
	0	0	10	1.67	2.89
	8	8	8	1.57	
1.6	0	0	10	1.72	4.00

### 4. 発表・出版実績または予定

秦野 肇世、榎本吉孝、垣谷俊昭 J. Mol. Simu. 投稿中

別府良孝、垣谷俊昭 Chem. Phys. 投稿中

分	CR4 施
実	163,346
許	172,000

○岩田末廣、長村吉洋、井上敏宏、橋本健朗、中村建介、松沢秀則、  
南部伸孝、上野義明、入沢 潤 (慶応大理工)

## 1. ピナコール転位反応の転位能に関する理論的研究

1.1 ピナコール転位反応は、従来、Wagner-Meerwein 転位等と同様、カルボニウムイオン中間体を経る段階的機構により進行するため、立体制御が困難であると考えられてきたが、近年、土橋、鈴木らにより、立体特異的な反応が報告されており<sup>1)</sup>、また、我々は*ab initio* 分子軌道法を用いた理論的研究により、協奏的機構が有利であることを示している<sup>2)</sup>。この協奏機構に対するモデルを用いてピナコール転位を実際に利用する上でのもう一つの問題点である置換基による転位能の違いについて検討した。

1.2 *Ab initio* 分子軌道計算は、プログラムにはGAUSSIAN82を用いて閉殻HF-SCF法により行なった。

1.3 一般に転位基の選択性は転位基自身の転位し易さのほかに生成物の安定性、転位しない基に依る遷移状態の安定化等の寄与があり簡単に予測することは難しい。ここでは、1つの置換基を持つ1,2-ジオール(1)について、図2に示した可能な3つの転位経路(path I~III)について調べた。その結果、表1に示した様に、置換基Rがメチル基の場合にはメチル基自身の転位は最も不利であり、高い転位能を持つとされるビニル基の場合には path II の水素転位が大きな生成物の安定化をもたらすにも関わらず、ビニル基自身の転位が優先する事が示された。また、シクロプロピル基についてもその比較的高い転位能が示された。またビニル基、シクロプロピル基の転位能の高さの原因と考えられてきた、 $\pi$ -軌道、および、擬 $\pi$ -軌道の関与がその転位の遷移状態のジオメトリー(図1)から明らかに示された。

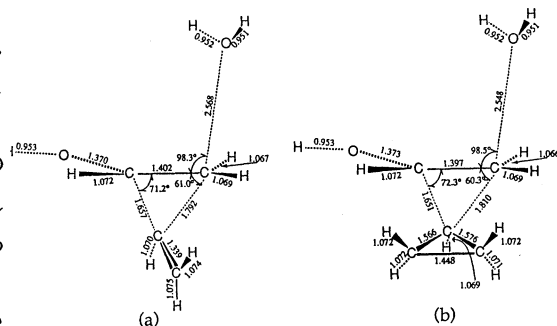


図1 ビニル基およびシクロプロピル基の転位の遷移状態

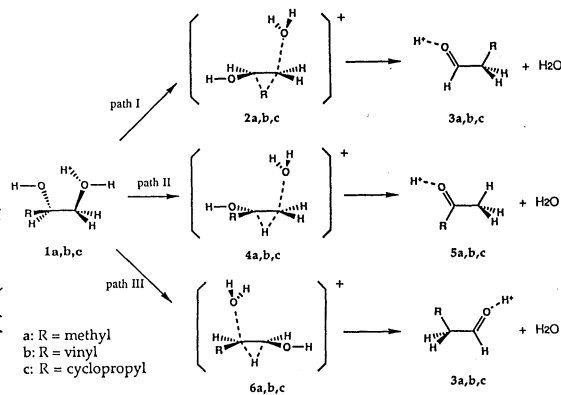


図2 1-置換-1,2-ジオールの可能な3つの転移経路

表1 1,2-ジオールの1,2-転位における基質、遷移状態、生成物の相対エネルギー (kcal/mol) (6-31G\*\*//6-31G)

R	Path	Reactant	T.S.	Product
methyl	I	-268.31590 (0.0)	-268.27256 (27.1)	-268.34401 (-17.6)
	II	-268.31590 (0.0)	-268.27904 (23.1)	-268.36305 (-29.6)
	III	-268.31590 (0.0)	-268.28463 (19.6)	-268.34401 (-17.6)
vinyl	I	-306.14876 (0.0)	-306.13198 (10.5)	-306.18493 (-22.7)
	II	-306.14876 (0.0)	-306.12034 (17.8)	-306.21419 (-41.0)
cyclopropyl	I	-345.18779 (0.0)	-345.15620 (19.8)	-345.20963 (-13.7)

- 鈴木, "有機合成化学協会誌", 46, p.365, (1988)
- 中村, 長村, "日本化学会誌", p.1393, (1989)

2. アルカリ金属イオンと希ガス原子のエキシマー発光の理論スペクトル

2. 1 序 希ガス二原子分子はしばしば励起状態でエキシマーと呼ばれる安定な分子を形成し、真空紫外及び紫外領域に幅広く強い発光を示す。希ガス原子と閉核イオンからなる二原子分子 $ArB^+, NeB^+, ArAl^+, NeAl^+$ がエキシマー型の発光を示すことを当研究室では理論的に予測した。これらの系のうち $ArAl^+$ の発光は信州大学の山下により見いだされている。さらに、これらの系の一つとしてアルカリ金属イオンと希ガスからなる二原子分子があり、昨年Langhoffらにより発光が見いだされた。本研究ではアルカリ金属であるLiの陽イオンと希ガスであるNe, Arを選び、 $ArLi^+, NeLi^+$ の発光特性を理論的に研究した。

2. 2 方法  $ArLi^+, NeLi^+$ の基底、励起状態についてのab initio SCF MO CI計算を行った。基底関数としてはMIDI4\*に希ガスの励起状態を記述するために広がったs関数を加えたものを用いた。解離極限が正しく記述されるように、参照電子配置を選んだうえで、各対称性ごとに1000~3000次の電子配置を選択しCI計算を行って遷移双極子モーメントと図1に示すポテンシャルエネルギー曲線(以下PEC)を得た。次に当研究で開発したDIAVIB及びDIAINTを用いて核の運動の波動方程式を数値的に解き、発光スペクトルと発光寿命を求めた。

2. 3 結果 図1は $NeLi^+$ におけるPECである。今までのエキシマーとは異なり、励起状態の平衡核間距離は基底状態のそれよりかなり長いことが分かる。発光の遷移は通常の振動準位間の遷移が主成分をしめることとなる。励起状態の振動周波数が小さいことから、各振動準位がボルツマン分布していると仮定し温度を300Kとして発光スペクトルを描くと図2になる。この図には、Langhoffから私信により得たスペクトルを載せておく。理論結果はLanghoffらの実験結果と位置、形ともに再現している。本研究により、実験スペクトルに見られる長波長側の鋭い減少は終状態の振動準位が解離極限に収束しているためであることが明らかになった。従って、Langhoffらの観測した発光スペクトルが $NeLi^+$ によるものと帰属される。発光寿命については $1^1\Pi v'=0$ 状態が2.6nsec,

$2^1\Sigma^+ v'=0$ は4.3nsecと見積もられた。 $ArLi^+$ についてもほぼ同様な結果が得られた。発光寿命は $1^1\Pi v'=0$ は2.3nsec,  $2^1\Sigma^+ v'=0$ は4.5nsecと見積もられた。

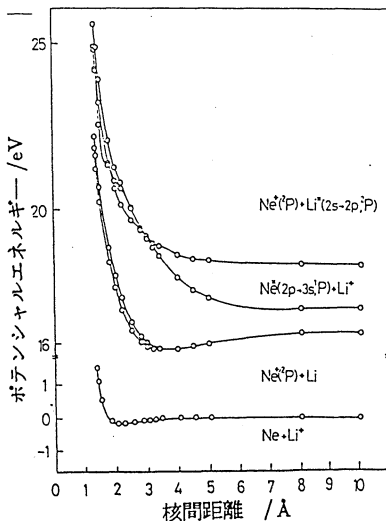


図1  $NeLi^+$ のポテンシャル曲線

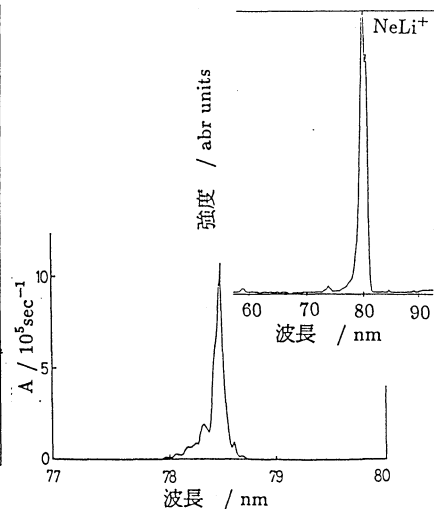


図2  $NeLi^+$ の発光スペクトル

3. エチレンと種々の金属イオンの電荷移動相互作用によって新しく出現する赤外スペクトルの観測と理論的解析

3. 1序 ゼオライト触媒の表面活性を研究する目的で、種々のイオン交換モルデナイトへのエチレンの吸着を赤外分光法で観測したところ、本来赤外不活性なエチレンの全対称振動が出現した(図1:  $1581\text{cm}^{-1}$ (C=C伸縮))。そこで、この原因をエチレン(電子供与体)と金属イオン(電子受容体)の電荷移動相互作用と関連させ、非経験的分子軌道法により、モデル錯体の計算を行なった。

3. 2理論および方法 振動準位間の遷移 $\nu$ - $\nu'$ 強度は双極子モーメントの微係数 $\partial\mu(Q)/\partial Q$ の2乗に比例する。実験によれば、電荷移動相互作用の結果エチレンの全対称モード $Q_5$ による双極子モーメントの変化が生じている。CIFを電子受容体とする分子錯体をモデルに選び、非経験的分子軌道法のエネルギー勾配法により構造を最適化し、振動解析をおこなった。C=C距離に対する双極子モーメントの変化を調べて、振動強度の見積もりを行なった。計算にはGAUSSIAN 82を使用した。

3. 3結果および考察 得られた最適構造のデータを図2に示す。エチレンとClの距離は  $3.163\text{\AA}$ で他の $\pi$ - $\sigma$ 型錯体と著しい変化は無い。また、表1は振動解析の結果である。C=C伸縮振動( $Q_5, A_g$ )は $1829\text{cm}^{-1}$ で、エチレンのみからの振動数シフトはほとんどない。分子面に垂直な双極子モーメントの大きさが $Q_5$ に強く依存する。これは電荷移動量がC=C距離に依存するからである。微係数の変化から見積もった振動強度も観測にかかる程度の大きさになった。この結果、観測された $1581\text{cm}^{-1}$ の吸収帯の遷移モーメントの方向は変位の方向とは異なり、分子面に垂直であると結論される。

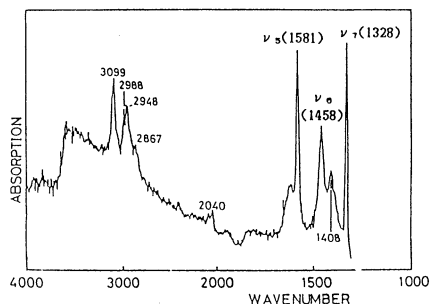


図1 Cd-モルデナイトに吸着したエチレンの赤外吸収スペクトル

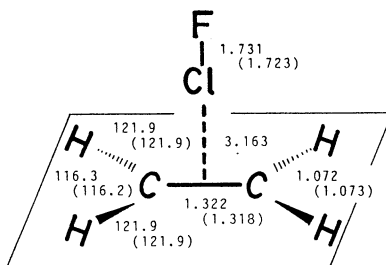


図2 最適化したエチレン-Cl錯体の距離(Å)、角度(°)

表1 エチレン-Cl錯体の振動解析

	$C_2H_4$ -ClF	$C_2H_4^{13}C$		
basis set	MIDI-4	3-21G		
	$\nu_5(A_g)$	$\nu_5(A_g)$	$\nu_5(B_{3u})$	$\nu_7(A_g)$
frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	1829	1842	1640	1552
$\partial\mu/\partial Q$ ( $\text{D}/\text{\AA}$ )	2.21	0.00	0.21	0.00
intensity ( $\text{D}^2/\text{\AA}^2 \cdot \text{amu}$ )	0.7			

- 1) Y.Yamaguchi, M.Frisch, J.Gaw, H.F.Schaefer and J.S.Binkley, J. Chem. Phys. 84, 2262(1986)

#### 4. その他の研究課題

##### 4.1 N<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の内殻励起

N<sub>2</sub> 分子の内殻電子励起状態（1電子励起およびイオン化しきい値以上の2電子励起）のポテンシャルエネルギー曲線を非経験的分子軌道法にもとづく配置間相互作用法によって計算し、連続状態との相互作用を研究した。更に、Schake-up 状態（N 1s 電子のイオン化と同時に外殻電子が励起した状態）のポテンシャルエネルギー面を同方法で計算し、これらの状態からのオージェ過程と解離過程との競合関係を調べた。

##### 4.2 CCH 分子の $1^2A'$ 、 $2^2A'$ および $1^2A''$ 状態のポテンシャルエネルギー曲面

アセチレンの光解離生成物であるエチニルラジカル（CCH）は、直線形では最低状態が  $1^2\Sigma^+$ 、それに近接して第一励起状態  $1^2\Pi$  があり、曲ると  $1^2\Sigma^+$  は  $1^2A'$ 、 $1^2\Pi$  は  $2^2A'$  と  $1^2A''$  となることが知られている。本研究では、CC 結合が伸びると2つの  $2A'$  状態が相互作用を強め、基底状態は曲ったほうがより安定であるということを確認、各電子状態における振動準位を求めるために、 $1^2A'$ 、 $2^2A'$  および  $1^2A''$  状態のポテンシャルエネルギー曲面を、ab initio 分子軌道法に基づく配置間相互作用（CI）法によって計算した。

##### 4.3 ベンゼン陽イオンの分子構造と電子状態

ベンゼンの励起状態やイオン状態は、軌道の縮重のために複雑な電子状態をもち、分光学的手段によっても充分解明されているとはいえない。励起三重項状態では2次の Jahn-Teller 効果によってエネルギー的に極めて近いキノイド構造とアンチキノイド構造を pseudo-rotation していることを最近明らかにしたが、ここではベンゼンのイオン化状態についてそのポテンシャルエネルギー面の様子を ab initio MCSCF 法を用いて調べた。

#### 5. 出版・発表

- [1] K.Nakamura and Y.Osamura, 日本化学会誌 **1989**,1392(1989)
  - [2] K.Nakamura, Y.Osamura and S.Iwata, *Chem.Phys.***136**,67(1989)
  - [3] Y.Osamura, *Theor. Chem. Acta*, **76**,113(1989)
  - [4] Y.Osamura, F.Mitsuhashi and S.Iwata, *Chem. Phys. Lett.* **164**,205(1989)
  - [5] K.Hashimoto and Y.Osamura, *Chem. Phys. Lett.* **164**,353(1989)
  - [6] K.Hashimoto and S.Iwata, *J. Phys. Chem.* **93**,2165(1989)
  - [7] K.Nakamura and Y.Osamura, *Tetrahedron. Lett.* **31**, 251(1990)
  - [8] K.Nakamura and Y.Osamura, *J. Phys. Org. Chem.*, in press
  - [9] K.Hashimoto, N.Yoda, Y.Osamura and S.Iwata, *J. Am. Chem. Soc.*, in press
  - [10] T.Inoue and S.Iwata, *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)*, in press
  - [11] T.Nagata, J.Hirokawa, T.Ikegami, T.Kondow, and S.Iwata, *Chem. Phys. Lett.*, in press
- その他学会発表十数件

分CSI施  
実 8,706  
許 16,800

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

○小林久芳（京府大）、吉田郷弘（京大工）、西村靖雄（京大工）

1. 研究目的・内容 - 酸化マグネシウムは典型金属酸化物でありながら水素やメタン分子を解離吸着する。実験的研究によりこれらの分子中のH-H、C-H結合は酸化マグネシウム表面の配位不飽和なマグネシウムおよび酸素原子のサイトでヘテロリティックに解離するといわれている。本課題では昨年度に引続き、非経験分子軌道計算によりMgO(100)表面での水素およびメタン分子の解離吸着反応について調べた。今年度は、相互作用エネルギーに及ぼす電子相関の効果および反応中の電子分布の変化と結合の生成・消滅との関係を調べたので報告する。

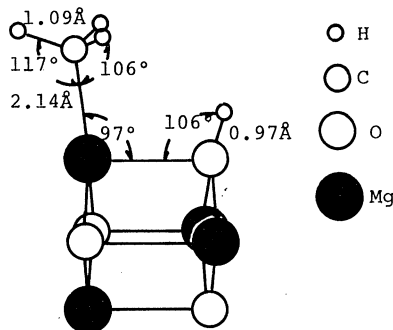


図1 Mg<sub>4</sub>O<sub>4</sub>クラスターと吸着メタン

2. 研究方法・計算方法 - MgO(100)表面として図1のような立方体のMg<sub>4</sub>O<sub>4</sub>クラスターを用いた。解離吸着のモデルとして水素分子の場合では、ヘテロリティック解離型と2種のホモリティック解離型を、メタン分子ではHとCH<sub>3</sub>、MgとOの組合せによりそれぞれ2種類のヘテロリティック解離型とホモリティック解離型を考えた。これらの7種類のモデルについて解離吸着系の構造を最適化する計算を行った結果、水素吸着では、ヘテロリティック解離型(Mg-H/O-H型)とホモリティック解離型の1つ(2(O-H)型)が安定であった。一方、メタン分子ではヘテロリティック解離型1つ(Mg-CH<sub>3</sub>/O-H型)のみで安定化が得られた。

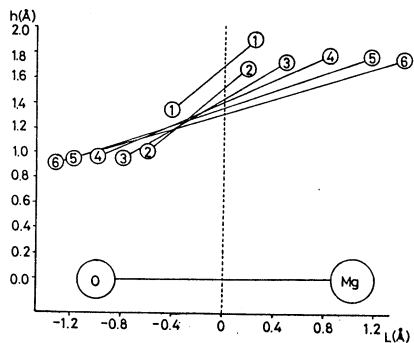


図2 Mg-H/O-H型の反応経路

計算の精度はHFレベルであるが、一部MP2振動計算を行なった。基底関数はsplit-valence型を用いGAUSSIAN82プログラムを使用した。

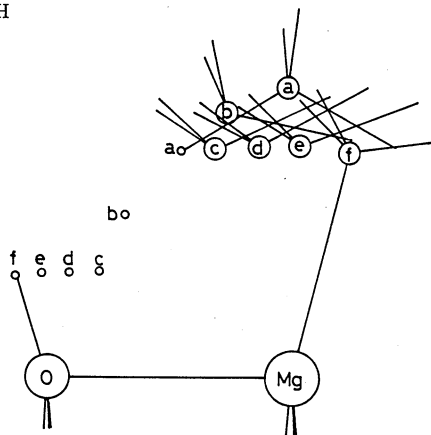


図3 Mg-CH<sub>3</sub>/O-H型の反応経路

3. 研究成果 - 水素のMg-H/O-H型の吸着エネルギーはHFレベルで37 kcal/molであったがMP2レベルでは19 kcal/molに減少した。また、2(O-H)型では45 kcal/mol(HF)から31 kcal/mol(MP2)へと減少した。後者の遷移状態

の活性化エネルギーも  $68 \text{ kcal/mol}$  (HF) から  $54 \text{ kcal/mol}$  (MP2) へと減少した。このMP2計算により、全エネルギーに基づく議論には電子相関が重要であることがわかるがHFレベルでも定性的には正しい描像を与え得ると言える。

メタン吸着での吸着エネルギーは  $23 \text{ kcal/mol}$  (HF) から  $9 \text{ kcal/mol}$  (MP2) へと減少したが、活性化エネルギーは  $7 \text{ kcal/mol}$  (HF) から  $11 \text{ kcal/mol}$  (MP2) へとむしろ増大した。一般的に、クラスターモデルによる計算では、生成系に比べて始原系(特にフリークラスター)の記述が悪くなるが、電子相関はこれを改善する方法にエネルギーを修正することがわかる。

上記の2つのヘテロリティック解離型に対して、反応経路に沿った構造変化を図2、3に示す。両方ともO原子と結合するH原子が(下に傾いて)先にクラスターに接近することがわかる。水素吸着の配置2のときH-H結合長  $1.0 \text{ \AA}$ 、メタン吸着の配置cでC-H結合長  $1.5 \text{ \AA}$ である。これ以降、HおよびC原子は表面に平行にそれぞれ反対方向へ移動する。

メタン吸着の過程でC-H結合が切れて、Mg-C、O-H結合が形成される様子を調べるため、系のMOをInteraction Localized Orbital (ILO)に変換した。このうち結合の生成・消滅に重要な2個のILOを図4に示した。ILO-9は初めメタンのC-H結合に局在する軌道であるが、反応の進行とともにMgおよびO原子の領域へ広がり、Mg-C結合を形成する。また、O原子上のローブはプロトンの接近で回転し、O-H結合にも寄与していることがわかる。

ILO-11もC-H結合に局在する軌道であるがノードがC原子上にある。C-H結合長が伸びるにつれてノードもO原子の方へシフトするので、反応の途中ではC-H反結合性軌道の性格をもつことがわかる。この軌道は最終的にMg-C、Mg-O結合の形成に寄与する。

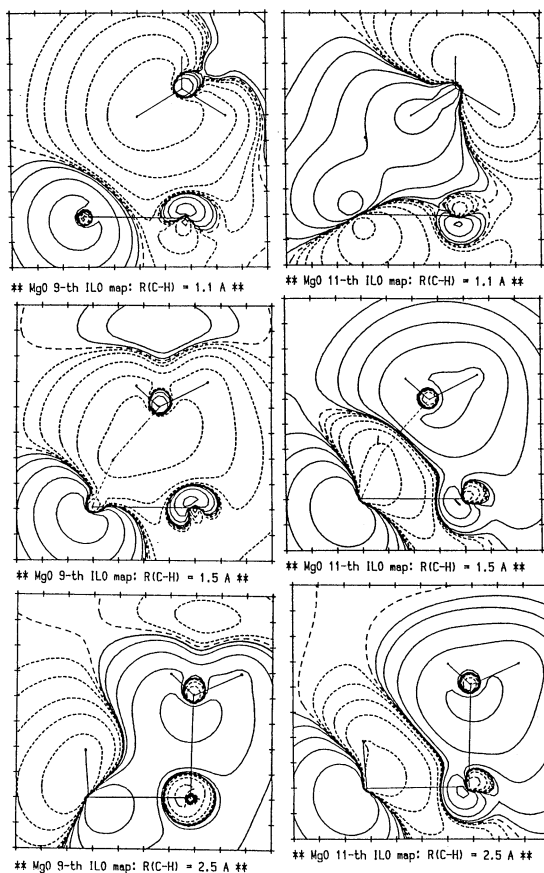


図4 メタン吸着で結合の交替に最も寄与するILO

4. 発表・出版実績または予定 - H.Kobayashi, M.Yamaguchi and T.Ito, in "Acid-Base Catalysis", p.139-146, K.Tanabe et al. edited, Kodansha, Tokyo, 1989.

H.Kobayashi, M.Yamaguchi and T.Ito, J.Phys.Chem., in press.

H.Kobayashi and M.Yamaguchi, in "Methane Activation, Conversion and Utilization", p.81-83, preprint of PACIFICHEM'89, Dec. 17-20, Honolulu, Hawaii.

T.Ito, T.Tashiro, M.Kawasaki, T.Watanabe, K.Toi and H.Kobayashi, J.Am.Chem.Soc., to be submitted.

今 CS3 施  
実行 37.583  
時間 38.000

化学反応の動的過程に関する理論的研究

Theoretical Studies on the Dynamic Aspects of Chemical Reaction

山邊時雄, 立花明知, 田中一義, 笛野博之, 鈴木哲夫, 石川滋, 黒崎譲 (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) 振電相互作用に基づく超伝導機構

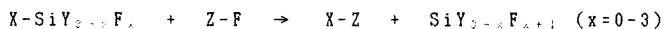
2. 研究方法、計算方法

分子軌道及びポテンシャル面の計算には GAUSSIAN82 及び GAUSSIAN86 プログラムを用いた。IRC の追跡に必要なエネルギー勾配の計算には、これらの他に GAMESS プログラムを用いた。非断熱的な電子状態の解析は、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。

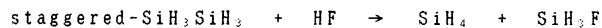
3. 研究成果

(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

フッ素化合物によるシリコンの熱エッチングは、LSI の製造技術として極めて重要である。しかし熱エッチングの反応機構は未だ解明されていない。本研究では熱エッチング反応の素過程、特にシリコン表面に解離吸着したフッ素原子のマイグレーション反応に着目し、次のようなモデル反応を提唱した。



ここで X, Y, Z はシリコンバルクを表す。IRC 計算は X, Y, Z をそれぞれ SiH<sub>3</sub>, H, H で置換し、x=0 とした次の反応



に対して行った。図 1 にこの反応の遷移状態の最適化構造 (RHF/3-21G<sup>\*\*</sup>) を示す。この構造の対称性は C<sub>1</sub> であり、反応全域にわたって C<sub>1</sub> 対称性が保持されるものと考えられる。また、図 2 にこの反応の IRC (RHF/3-21G) に沿った結合長の変化を示す。ここで、s < 0, s = 0, s > 0 はそれぞれ反応物、遷移状態、生成物に対応している。図 2 からわかるように、Si<sub>1</sub>F 結合は遷移状態付近でほぼ生成が完了しているのに対して、Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 結合は遷移状態後の s = 3.0 付近で生成が完了している。また、FH<sub>4</sub> 結合は遷移状態後に解離が進行している。すなわちこの反応路解析の結果から、フッ素原子のマイグレーション反応においては新しい SiF 結合が反応初期に生成するという特徴が明らかとなった。

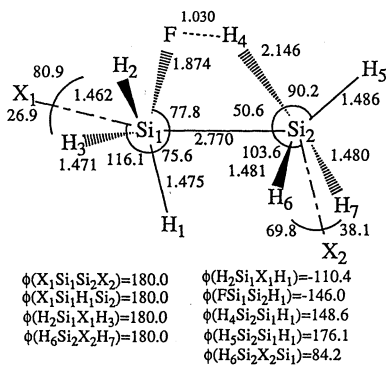


図 1

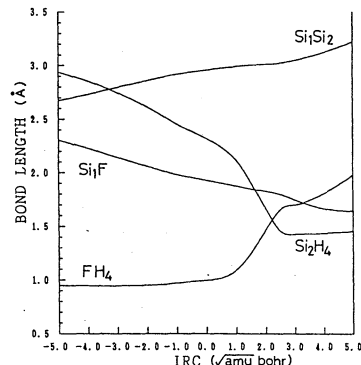


図 2



## (2) 分子集合体のダイナミクス

ファンデルワールス(vdW)分子系は非剛性分子系の代表例であり、単分子反応のモデル系として注目されている。近年(NO)<sub>2</sub>vdW分子の振動前期解離(VP)過程について(a)(<sup>14</sup>N<sup>16</sup>O)<sub>2</sub>では対称NO伸縮振動を励起した場合の寿命τ<sub>1</sub>より非対称NO伸縮振動を励起した場合の寿命τ<sub>2</sub>の方が20分の1程度短い(b)同位体置換を行っても寿命はあまり変化しない、という実験結果が報告されている。我々は全角運動量J=0の場合の内部座標Hamiltonianを用い、またNOの対称及び非対称伸縮振動モードとvdWポテンシャルの斥力項とのカップリングを考慮したモデルポテンシャルを導入してこのVP過程を摂動論により解析した。寿命τ<sub>1</sub>, τ<sub>2</sub>及び対応する線幅Γ<sub>1</sub>, Γ<sub>2</sub>の計算結果は表1に示した様に実験結果と定性的・定量的に良い一致を示した。

表 1

	r <sub>1</sub> /(10 <sup>-19</sup> erg)	r <sub>1</sub> (ns)	r <sub>2</sub> /(10 <sup>-17</sup> erg)	r <sub>2</sub> (ps)
( <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O) <sub>2</sub>	9.62	1.10 (0.88) <sup>a)</sup>	1.87	56.3 (39) <sup>a)</sup>
( <sup>15</sup> N <sup>16</sup> O) <sub>2</sub>	9.01	1.17	1.76	60.0
( <sup>14</sup> N <sup>18</sup> O) <sub>2</sub>	7.79	1.35	1.53	69.0
( <sup>15</sup> N <sup>18</sup> O) <sub>2</sub>	7.46	1.41	1.47	71.9

a) Values in parentheses are corresponding experimental results of Casassa et al. (J. Chem. Phys. 89, 1966 (1988)).

## (3) 振電相互作用に基づく超伝導機構

酸化銅超伝導体の発見に伴い、様々な高温超伝導理論が提唱されているが、その発現機構は未解決である。我々は高温超伝導体の設計指針として振電相互作用に基づく超伝導性引力的電子相関を取り上げ、酸素を含む低次元有機伝導体の分子モデル(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(C<sub>2v</sub>, D<sub>2h</sub>)について、非経験的分子軌道法を用いてその評価を行った。引力的相関は軌道振電定数および軌道エネルギー差によって特徴づけられる。軌道振電定数は引力的相関の強度を与え、この分子のそれはポリアセチレンのモデル分子であるトランスブタジエンのものより大きいことが分かった。D<sub>2h</sub>対称の分子のC-O結合を引き延ばすと、ψ<sub>8</sub>、ψ<sub>9</sub>間の軌道エネルギー差の減少により、より大きい引力が得られる。このことは分子軌道係数の規準振動座標微分の増加に関係づけられることが分かった。図3にψ<sub>8</sub>の分子軌道係数とその微分を模式的に示す。この微分の型はψ<sub>8</sub>と一致する。縦波振動がψ<sub>8</sub>を分極させ、ψ<sub>9</sub>にはない酸素原子の2Pz軌道を誘起する。この係数微分は酸素原子で大きく、クーバー対形成に酸素原子が重要な働きをすることが分かった。

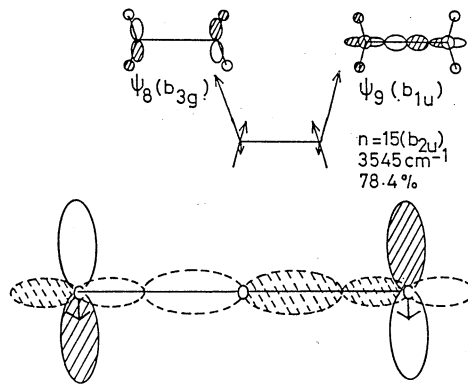


図 3

## 4. 出版実績

立花, 小泉, 村島, 山邊 Theor. Chim. Acta 75, 401(1989). 立花, 小泉, 田中, 山邊, 福井 J. Mol. Struct. THEOCHEM 200, 207(1989). 立花, 笛野, 田中, 村島, 小泉, 山邊 Int. J. Quantum Chem. 印刷中. 立花, 黒崎, 世良, 田中, 笛野, 山邊 J. Phys. Chem. 印刷中. 立花, 鈴木, 松田, 山邊 J. Phys. Chem. 印刷中. 立花, 鈴木, 倭, 山邊 Chem. Phys. 印刷中. 立花, 笛野, 石川, 山邊 Chem. Phys. Lett. 160, 353(1989). 立花, 石川, 多田, 山邊 in The Physics and Chemistry of Organic Superconductors (Springer-Verlag) 印刷中.

分C05施

実 8,313  
許 9,600Mechanism of Electron Delocalization between Chemical Bonds and  
Design of Molecules and Reactions

○ 稲垣都士、石田勝、漆畑雅博、杉浦孝司、吉見道成、伊藤義孝、川地正浩、紅谷康文  
大橋一義（岐阜大工）

### 1. 研究目的・内容

結合から結合への $\sigma$ 電子の非局在化に関する研究の一環として、さきはその二面角依存性を研究し、立体配座を支配する因子として、従来言われているビシナル結合間の非局在化のみならず、ジェミナル結合間の非局在化も重要であることを明らかにした。今回は、 $\sigma$ 電子非局在化の結合角依存性を研究し、角度ひずみが分子の性質に及ぼす効果について明らかにした。

シクロプロパン1は結合角から予想されるよりはるかに安定な化合物であることが熱化学的なデータから知られている。この安定性はDewar, Cremerらにより、 $\sigma$ 芳香族性として説明されてきた。 $\pi$ 電子系の化学から考えれば、芳香族性の基本的な属性の一つは電子の非局在化である。電子の非局在化は結合性軌道から反結合性軌道への電子伝達によって記述される。したがって1が芳香族性を持つならばC-C結合は伸びると予想される。しかし、結合距離はシクロブタン2、プロパン3より短くなっている（表1）。本研究では1における角度ひずみが予想以上に低い原因を、ジェミナル結合間の $\sigma$ 電子非局在化の結合角依存性の観点から明らかにした。

### 2. 研究方法・計算方法

結合から結合への $\sigma$ 電子の非局在化を数値的に評価するため、電子配置解析法を用いた（式1）。基底電子配置（ $\Phi_0$ ）は、それぞれの結合の結合性軌道に2電子ずつ収まった配置である。結合軌道は混成軌道 $sp^n$ を用いて表した。この際 $\Phi_0$ の係数（ $C_0$ ）を最大にするように、 $sp^n$ の $n$ を最適化して用いた。

$$\Psi = C_0 \Phi_0 + \sum C_r \Phi_r + \dots \quad (\text{式1})$$

分子の幾何構造は実験値を用い、分子の電子状態はab initio分子軌道計算（STO-3G基底関数）で求めた波動関数を電子配置解析した。

### 3. 研究成果

ジェミナル位の関係にあるC-C結合（図1）間の $\sigma$ 電子非局在化量を表1に示す。それは電子伝達配置（ $\Phi_r$ ）の係数（ $C_r$ ）を $C_0$ で割ったものである。非局在化量の絶対値は1においては他の分子に比べて異常に小さく、芳香族性があるとは考えられない。また、結合距離が2, 3に比べ1において短いことは、少ない非局在化量と符号している。

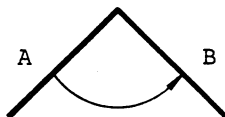


図 1

表1. 結合距離と非局在化量

分子	結合距離 <sup>a</sup> (Å)	非局在化量( $C_T/C_G$ ) <sup>b</sup>
1	1.51	-0.0105
2	1.55	-0.0560
3	1.54	-0.0541

<sup>a</sup>実測値。 <sup>b</sup> $S_{GT} > 0$ としたときの符号。

表1より  $C_G C_T S_{GT} < 0$ であることがわかる。この点は、 $\pi$ 電子の非局在化とは本質的にことなり、非局在化に伴って結合間の反結合性が高まることを意味する。従って1で反結合性の電子非局在化量が小さいことは、角度ひずみを予想より和らげていると考えられる。

$\sigma$ 電子のジェミナル非局在化を支配している因子を探るため、2つの結合から成る系(図1)をモデルに使い、非局在化の角度依存性を拡張ヒュッケルにより算出した結果、結合角が $60^\circ$ 前後の時にその絶対値が最少となり(図2)、1の非局在化量の小さいことが結合角に起因していることが強く示唆された。また、実際とりうる結合角の範囲で非局在化は反結合性であり、結合角とともにその度合いが強くなる。反結合性非局在化の原因は、 $s\sigma\sigma^* > 0$ のとき  $h\sigma\sigma^* - s\sigma\sigma^* h\sigma\sigma > 0$ であることによる(図3)。すなわち、 $|h\sigma\sigma^*| < |s\sigma\sigma^* h\sigma\sigma|$ のためである。

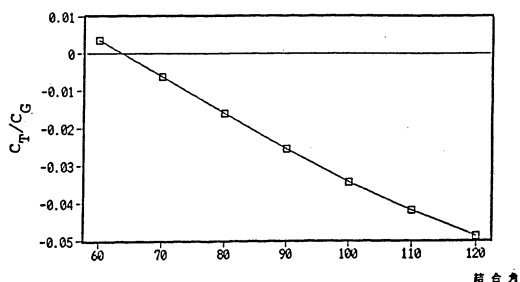


図2. ジェミナル $\sigma$ 電子非局在化の結合角依存性( $S_{GT} > 0$ )

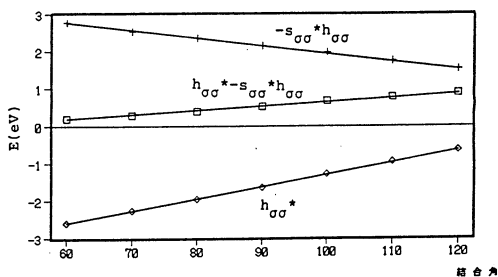


図3. 反結合性非局在化の原因となる軌道相互作用

#### 4. 発表・出版実績または予定

稲垣都士、森嘉男、後藤なをみ Bull. Chem. Soc. Jpn. **63**, 1098 (1990)

稲垣都士、岡島武彦、山村公明、三宅秀吉、中筋一弘、村田一郎、Bull. Chem. Soc. Jpn. 印刷中

山辺信一、小山哲治、湊敏、稲垣都士、Bull. Chem. Soc. Jpn. 印刷中

稲垣都士、漆畑雅博 Bull. Chem. Soc. Jpn. 投稿中

酒井章吾、稲垣都士 J. Am. Chem. Soc. 投稿中

吉川賢一、後藤なをみ、稲垣都士 第59回日本化学会春季年会、2年4月横浜

石田勝、紅谷康文、稲垣都士、加藤晋二 第59回日本化学会春季年会、2年4月横浜

川地正浩、漆畑雅博、稲垣都士 第59回日本化学会春季年会、2年4月横浜

フルポテンシャル-LAPW法による金属表面の電子構造の研究

分	CX9 施
実	9,064
許	18,400

Investigation of Metal Surfaces by Fullpotential-LAPW Method

○吉森 昭夫、坂野 脩 (阪大基礎工)

1. 研究目的・内容

固体表面は、物理的・化学的に固体バルクと異なる様々の物性を有する。これに対する、理論的・実験的研究が様々なされているが、当研究のような、計算機を用いたものは、他のアプローチに対する基本的データの提供とともに、実験でも理論でも考慮しきれない、様々な要素のうちの大抵なものとして抽出することも目的のひとつである。

特に、 $d$ 電子のある系では、 $d$ 電子をコアと考えると粗すぎて、物理的に良い描像になら、ないようである。これは、 $d$ 電子の局在性と軌道の方向性という2つの要素が、同時に重要であるということだろう。表面系のみにかかわらず、このような $d$ 電子の関与した系に対する、計算機によるアプローチは、Hohenberg-Kohnの変分原理、及びKohn-Shamの仮定に基づく、バンド計算法がそのひとつにある。我々は、ここ10年で発展してきた、フルポテンシャル-LAPW法も使わせてもらって、 $d$ 電子をもつ金属の表面の状態に対する研究を行う。

具体的に計算してみた系を以下に例挙する。

- ① W(001)面
- ② Mo(001)面
- ③ Nb(001)面

2. 研究方法・計算方法

前年度から製作してきた、single-slab-Fullpotential-LAPW法のプログラムを、用いたが、その基本的考え方を説明する。表面系のような、並進対称性の破れた系の問題としては、

- ① 基底関数のとり方。つまり、微分方程式の境界条件の設定のし方。
- ② クーロンポテンシャルをどのように求めるか。
- ③ 表面の電子分布の異方性の、多体効果への影響。

①は、Krausnerらの論文<sup>1)</sup>を参考にさせてもらった。②は、Weinert<sup>2)</sup>の論文を参考に、表面へ適用できる式を導いて、プログラムした。single-slabのように、並進対称性の破れた系のための、プログラミングでは、電荷中性を保つようにすることが大切である。このため、1重指数関数法でプログラムをつくったが、この精度については、次節で述べる。また、対称性を考慮して、計算量が少くするプログラムも、別のversionとして製作した。計算量の節約のため、主に、このプログラムで計算を行った。

1) H. Krausner, M. Posternak & A. J. Freeman Phys. Rev. B 19 1706 (1979)

2) M. Weinert J. Math. Phys. 22 2433 (1981)

### 3. 研究成果

1. 研究目的・内巻で述べたように、 $W(001)$  面、 $Mo(001)$  面、 $Nb(001)$  面において、密度汎関数法の有効ポテンシャルを得た。ほぼ、頂いた点数を使い、だが、途中、計算精度の問題があらわれた。このため、当初予定していた、relaxation を考慮してのトータル・エネルギーの計算には、手をつけなかった。

計算精度の問題とは、入力したポテンシャルと出力したポテンシャルの差が、真空の region (表面から電荷がもれ出しているところ) において、他の領域よりも、2けた程度、精度が悪い点である。このため、エネルギーの精度としては、 $10^{-2}$  Ryd 程度で、表面の総エネルギーの計算に、たえらぬ精度ではない。このことが、わかっ、てから、プログラムの bug の可能性も考慮してみたが、どうも、数値積分の精度が悪いため、電荷中性が破られているためのものである。これは、このプログラム製作中にも心配していたことであ、るが、数値積分の方法を1重指数関数法から、他のよい方法にかえる必要がありそうである。

以上の事情から、成果としては、上の表面系について、収束したポテンシャルをえたことである。このポテンシャルをもとに、分散関係を論ずることは、精度の点から、許されるので、只今、このことについて検討中である。

また、引き続き、プログラムの改良を行、ていきたいと考えた。

### 4. 発表・出版実績

なし

分	C24 施
実	14,708
許	20,800

○安藤 勲(東工大工)、黒子弘道(東工大工)、関 庚薫(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。これまで、このような観点から、いくつかの合成高分子の<sup>13</sup>C NMR化学シフトおよびテンソルを私共が開発したtight-binding(TB) MO法と化学シフト理論を結び付けた方法により、高分子鎖の電子構造を直接評価すると共に化学シフトの計算を行い、高分子鎖の<sup>13</sup>C NMR化学シフトと電子構造、コンホメーションの関係を明らかにしてきた。本研究では、ポリ(L-アラニン)のNMR化学シフト及びテンソルを計算し、高分子鎖間相互作用と<sup>13</sup>C NMR化学シフトとの関係、特にhelix senseと<sup>13</sup>C NMR化学シフトと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-INDO/SによりMOを求め、遮蔽定数はsum-over-states(SOS)法により、次式に従って計算した。

$$\sigma_A^d(k) = \frac{-\mu_0 2e^2}{4\pi 3m_e^2} \sum_v^A \sum_{v'}^A P_{vv'}(k) \langle \phi_{v'}(r) | r^{-1} | \phi_v(r) \rangle$$

$$\sigma_{A,\alpha\beta}^p(k) = \frac{-\mu_0 h^2 e^2}{4\pi m_e^2} \sum_m^{2occ} \sum_n^{2occ} \sum_j^A \langle r^{-3} \rangle_{2p} ({}^1E_m^n - {}^1E_0)^{-1}$$

$$\times \sum_j^B \sum_l^B [X(j,m,n,\beta,\gamma)X(l,m,n,\gamma,\alpha) - Y(j,m,n,\beta,\gamma)Y(l,n,m,\gamma,\alpha)$$

$$+ X(j,m,n,\gamma,\alpha)X(l,n,m,\beta,\gamma) - Y(j,m,n,\gamma,\alpha)Y(l,n,m,\beta,\gamma)]$$

where

$$P_{vv'}(k) = \sum_n^{occ} C_{vn}^*(k) C_{v'n}(k)$$

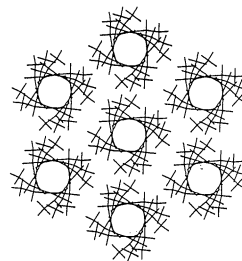
$$X(j,m,n,\beta,\gamma) = C_{jm}^{R\beta} C_{jn}^{I\gamma} + C_{jn}^{R\beta} C_{jm}^{I\gamma} - C_{jm}^{R\gamma} C_{jn}^{I\beta} - C_{jn}^{R\gamma} C_{jm}^{I\beta}$$

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

これらの計算は私共が開発したプログラムを用い、計算モデルとしては鎖間相互作用を評価するために右図のような7本鎖モデルを用いて化学シフト(遮蔽定数)を計算した。

3. 研究成果

ポリ(L-アラニン)は固体状態で右巻きα-ヘリックス(α<sub>R</sub>)をとり、左巻きα-ヘリックス(α<sub>L</sub>)



は通常の処理では存在しない。しかし、L-アラニン残基の $\alpha$ -ヘリックスは、例えばD-アラニン中に巻き込ませることによって、左巻きを巻かせることができる。これらの固体高分解能 $^{13}\text{C}$  NMRによって測定した化学シフト値を表1に示す。この表からわかるよ

Table 1 The observed  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of poly(L-alanine) and poly( $\beta$ -benzyl L-aspartate) in the solid state

	helix sense	C $\alpha$	C $\beta$	C=O
		ppm		
poly(L-alanine)	$\alpha_R$	52.4	14.4-15.7	176.4
	$\alpha_L$	49.1	14	172.9

うに、左巻きのC $\alpha$ 、C $\beta$ 、C=Oの全ての炭素の化学シフトが右巻きより高磁場側にシフトしている。この化学シフト差の起因として考えられるのは、

1. 二面角( $\phi$ ,  $\psi$ )が逆符号であることによるコンホメーションの違い
2. パッキングの違いによる鎖間相互作用の変化

が考えられる。まず、1.の効果のみを考慮できる1本鎖モデルを用いて遮蔽定数計算を行い、その結果を表2に示したが、この1本鎖モデル計算では、C $\alpha$ 、C $\beta$ 、C=Oとも実測の傾向を再現していな

Table 2 The calculated  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts for  $\alpha_R$ - and  $\alpha_L$ -poly(L-alanine) using single polymer chain model.

helix sense	C $\alpha$	C $\beta$	C=O
ppm <sup>a)</sup>			
$\alpha_R$	-83.7	-67.6	-186.9
$\alpha_L$	-84.5	-68.6	-187.1

a) The negative sign means deshielding.

い。そこで次に1.と2.の効果も考慮できる7本鎖モデルにより遮蔽定数を評価した。この結果を表3に示す。この結果は、1本鎖とは逆の傾向を示し、パッキングの違いが

Table 3 The calculated  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts for  $\alpha_R$ - and  $\alpha_L$ -poly(L-alanine) using seven polymer chains model.

R	helix sense	C $\alpha$	C $\beta$	C=O
A	ppm <sup>a)</sup>			
8.55	$\alpha_R$	-76.7	-59.6	-167.9
	$\alpha_L$	-72.3	-55.9	-160.4

a) The negative sign means deshielding.

電子構造や遮蔽定数に影響を及ぼしていることを示し、7本鎖モデルを用いることにより実測の傾向を再現できることがわかる。以上の結果よりhelix senseを議論するには鎖間相互作用を含めた計算が重要であり、パッキングを考慮することによってポリ(L-アラニン)の右巻き、左巻き $\alpha$ -ヘリックスの化学シフトの挙動を合理的に説明できることがわかった。

#### 4. 発表・出版実績または予定

黒子・安藤 高分子学会、89年10月福井

黒子・安藤 J. Mol. Struct. (Theochem), 投稿予定

分 DA2 施  
実 12,753  
許 12,800

○堀憲次、上村明男（山口大教養）、谷誠治（山口大理）

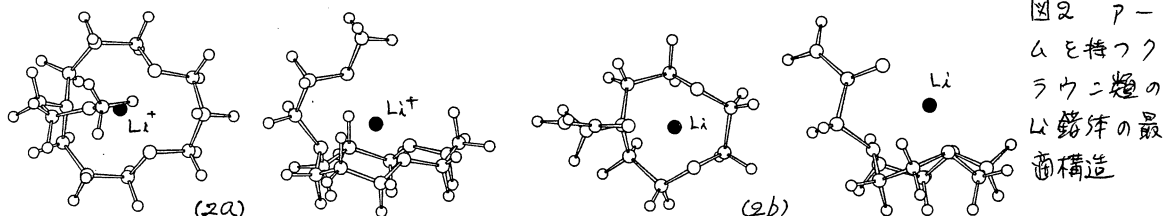
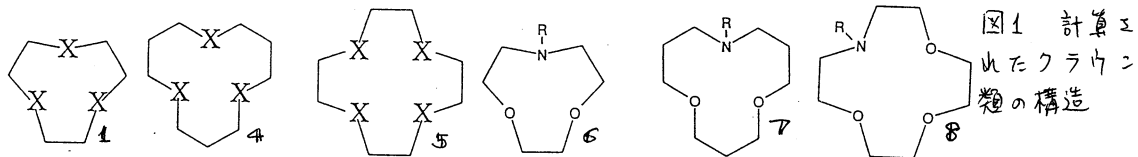
1. 研究目的・内容（本年は、クラウン化合物の特異な構造を持つ機能性分子の「部品」としての可能性の検討を行った）：クラウンエーテルやその類似化合物（クラウン類）の持つ選択的にカチオンと結合する性質を利用して、例えば分子認識能やカチオンの選択的輸送などの機能を持つ分子の合成・物性に関する研究が広く行われている。とりわけ、クラウン化合物に、エーテルやアミド基など官能基を有する側鎖（アーム）を付与した分子は、「機能性分子の設計」の観点から興味深く、多くの類似化合物が合成されている。このような分子を設計するためには、クラウン骨格ばかりでなく、付与されたアームの性質やその効果を検討する必要がある。本研究では、アームを持つクラウンエーテル及びそのリチウム錯体の安定構造の解析、機能性アームの効果についての評価を行い、機能を持つ分子の設計指針を検討することを目的とした。

2. 研究方法・計算方法

分子軌道計算にはMNDO近似SCF-MO法を用い、クラウン類の構造最適化を行った。

3. 研究成果

9～12員環のクラウン類、(a)9-12員環のクラウンエーテル（1a-5a）、(b)9-12員環の環状ポリアミン（1b-5b）、(c)窒素に3つのメチル基を付加したポリアミン（1c-5c）、(d)1a,4a,5aの一つの酸素を窒素で置換（6d-8d）、(e)6d-8dにメチル基を付加したもの（6e-8e）、(f)6d-8dにCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>を付加したもの（6f-8f）、(g)6d-8dにCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>を付加したもの（6g-8g）、(h)6d-8dにCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>を付加したもの（6h-8h）、(i)6d-8dにCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>を付加したもの（6i-8i）、(j)6d-8dにCH<sub>2</sub>C=O(NH<sub>2</sub>)を付加したもの（6j-8j）（図1）及びそれらのLi錯体について分子構造の最適化を行った。最適化された分子の幾つかの構造を図2に示した。表1には、最適構造における、環の大きさ及びリチウム錯体を形成する際の安定化エネルギー、空孔の大きさを示した。空孔の大きさとして、分子中に含まれるドナー原子の数により、それらを含む円または球の半径を用いた。半径及びΔEの項の括弧内の数値は、Li錯体の半径及びアームの付加によるΔEの増加をそれぞれ示す。





アームを持たないクラウン類の錯体形成に伴う安定化エネルギー ( $\Delta E$ ) は、1a~4aでは -52.2, -59.2, -68.3, -74.5 kcal/mol、1b~4bでは -75.3, -76.7, -81.8, -86.2 kcal/mol とそれぞれ計算された。 $\Delta E$  は、環の大きさと共に大きくなっている。クラウン骨格の窒素原子は、1個当たり 4-7 kcal/mol 程度酸素原子より大きい  $\Delta E$  を与える。ポリアミン類 1b~4b (1.72 ~ 2.13 Å) は、ポリエーテル類 1a~4a (1.54 ~ 2.04 Å) に比べ大きい空孔を有しているが、これはアミンにおける N-C 結合がエーテルの C-O 結合にくらべ 0.06 Å 程度長いからである。最適化されたクラウン類の空孔 (最も半径の大きい 5b でさえ 2.12 Å) は、Li-O、Li-N の Van der Waals 半径の和 (それぞれ 2.25、2.30 Å) に比べると小さい。Li との錯体形成により、1a, 1b, 2a のクラウン類の空孔半径は小さくなっている (表 1 の括弧内の数値)。Li は 4b, 5a, 5b (図 2A) 以外のクラウン環の中に取り込まれていなかった。この結果は、小さなクラウン環に付与するアームは錯体形成時に Li の上下から配位できず、従って、2 本以上のアームは分子の機能に関与しないことを示唆している。

6d~8e の  $\Delta E$  は、ポリエーテルとポリアミンの中間の値を示し、これらにアームを付与した 6f~8j では、アームの無い場合に比べて 6 ~ 17 kcal/mol 程度増加している。また、7 のアームの効果は 6 及び 8 のそれに比べ効果が小さいものの、クラウン骨格との相互作用が大きいから、7 が最も大きい  $\Delta E$  を得ている。短いメチレン鎖のアームは長いアームに比べ小さい  $\Delta E$  を与える (6f, 6h の  $\Delta E$  はそれぞれ 6.13, 12.71 kcal/mol)。計算された 7g の Li 錯体の空孔半径は 1.96 Å とかなり小さく、そのため Li は空孔の中に取り込まれていなかった。一方、図 2 に示すように、メチレン鎖一つ長い 7h でも Li はクラウン骨格の空孔の中には取り込まれていないが、アームとクラウン環により大きく包み込まれている。7h の類似分子が、相当するアームを持たない分子に比べ高いリチウム輸送効率を持つことが実験的に確かめられているが、この構造的特徴が大きく関与しているものと思われる。最適化された分子の中で、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  型のアームを持つものが「包み込み」の効果が大きい。アミド (i) 型のアームは、エーテルアームと類似のエネルギーを与えるが、包み込みの効果はあまり大きくない (図 2C)。 $\Delta E$  を考慮すると、(i) のアミンの水素をメチル置換した分子が最も効率良く金属輸送を行うと考えられる。

表 1 計算されたクラウン類の空孔の大きさ (Å) 及び安定化エネルギー (kcal/mol)

分子	半径	$\Delta E$	半径	$\Delta E$	半径	$\Delta E$
	1		4		5	
a	1.66(1.54)	-52.2	1.79(1.77)	-74.5	2.04(1.97)	-56.0
b	1.72(1.72)	-75.3	1.87(2.06)	-86.2	2.12(2.13)	-90.3
	6		7		8	
d	1.62(1.69)	-63.00	2.64(1.87)	-78.63	2.40(2.21)	-70.88
e	1.62(1.68)	-61.49	2.75(1.87)	-77.93	2.26(2.21)	-65.08
f	2.18(1.70)	-69.13(6.13)	2.13(1.98)	-84.10(5.46)	2.14(2.20)	-79.87(8.99)
g	2.08(1.70)	-74.30(11.30)	2.11(1.97)	-89.46(10.82)	2.12(2.60)	-84.59(13.71)
h	2.15(1.68)	-75.71(12.71)	2.15(1.96)	-89.62(10.98)	2.20(2.78)	-83.04(12.16)
i	2.16(1.69)	-80.23(17.23)	2.15(1.97)	-94.28(15.64)	2.17(2.27)	-88.05(17.17)
j	2.09(1.63)	-76.81(13.81)	2.12(1.93)	-91.12(12.48)	2.17(2.72)	-84.59(13.71)

#### 4. 発表・出版実績または予定

- (1) 堀、春名 日本化学会九州支部・中国四国支部合同大会 1989年 9月 熊本
- (2) 上村、堀 有機反応化学討論会 1989年 10月 松山
- (3) 上村、堀、小野 J. Org. Chem., 1990, 55, 2437
- (4) 堀、樋口、上村 J. Org. Chem., 投稿中

分	DA8	施
実	19,416	
許	29,600	

## 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.

○能勢修一、米沢富美子、中西秀、坂本昇一、森弘之、長尾辰哉、山口俊夫（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

今までは、原子間に実効的な対ポテンシャルを考えて、シミュレーションを実行してきたが、今年度からは、電子の波動関数をあらわに考慮して、量子力学的に原子間相互作用を計算しながら原子を動かしていこうとする新しいシミュレーション法（Car-Parrinello法）を中心にする。対象として、結晶及びアモルファス状態のシリコン、及び微小クラスターについて、その構造、電子状態を調べる。Car-Parrinello法は、現在結晶のバンド計算で主流となっている密度汎関数法を基礎として、電子の波動関数を古典的な運動法則に従って動かしていこうとするもので、行列の対角化を行なうことなしに、固有値、固有関数を定めることができ、さらに、従来の方法に比べ大幅な計算の高速化ができる手法として注目されている。

### 3. 研究成果

#### 1) 結晶シリコン

Car-Parrinello法の応用のテストとして、Appelbaum-Hamannによる局所的な擬ポテンシャルを用い、結晶シリコンにおいて、基底状態の波動関数にどのように収束していくかを調べた。Car-Parrinello法では、波動関数の古典的な運動エネルギーの値を、準安定状態に落ち込まないように段階的にうまく0に近づけていくことにより、固有値、固有関数を知ることができる。この時どのようなステップで0にしていくとよいか、また、波動関数の規格直交化法との関係を調べた。

拘束条件を加えることにより、規格直交化を行なう場合（Loewdinの直交化）、体系のエネルギーおよび、波動関数の対称性が保存されるため、初期配置から基底状態への収束は、ほとんど実現できない。このため、わざと対称性を壊すようなGram-Schmidtの対角化法を用いると良いという提案がされており、確かにこの方法を用いると、収束性のよいことがわかった。

大規模な計算を行なうための準備として温度ステップをどのように下げていくのが良いか調べた結果、まず初期配置において、かなりの高温状態にしばらく保ち、いろいろの状態の混じった状態にしておいた上で、温度を下げていくことが、正しい基底状態に収束させるために必要であることがわかった。

## 2) 微小金属クラスター

ここで問題とするのは、アルカリ金属および水銀について、微小クラスターのイオン化ポテンシャルの粒子数依存性に違いがあることである。実験では、アルカリ金属については、クラスターを単に帯電した球と考えたクラスターの半径の逆数に比例するという式で粒子数依存性は、良く表されるが、水銀の場合、粒子数が17以下と、粒子数が100以上では、異なる極限值を持ち、粒子数17から70の範囲で、一方から他方への乗り移りの現象が見られる(図1)。これは、クラスターの性格が非金属的なものから、金属的に変ることに関係するためであると考えられている。

この問題には、将来Car-Parrinello法を適用していく予定だが、今年度は、アルカリ金属については、s電子、水銀については、s、p電子を考え、各波動関数の形は固定して考える簡単なモデル系について分子軌道計算を行なった。上記の簡単な模型にも関わらず、水銀については、粒子数が20以上について実験と一致するイオン化ポテンシャルの下方へのずれが確認された。(図2)

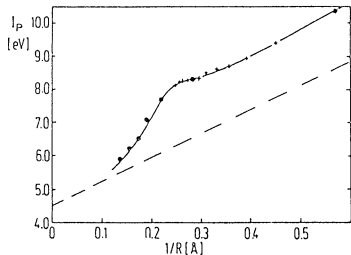


図1 水銀のイオン化ポテンシャルの粒子数依存性 (実験)

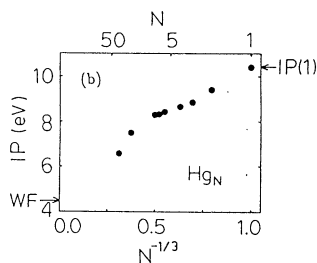


図2 計算結果

## 4. 発表

米沢・坂本・能勢 第24回山田カンファレンス 1989年8月 山中湖

米沢・坂本 第7回液体およびアモルファス金属国際会議 1989年9月 京都

坂本・米沢・能勢 同上

S. Sakamoto, F. Yonezawa, F. Wooten, S. Nose, and M. Hori, J. Non-Cryst. Solids

117&118, 281 (1990)

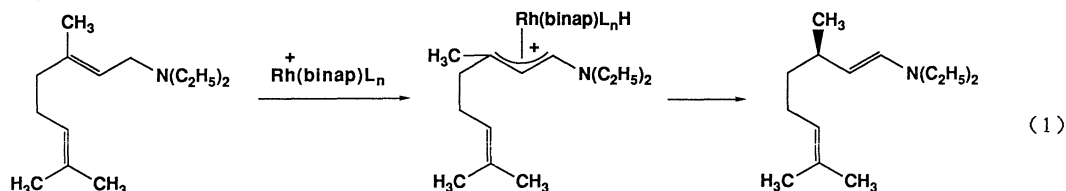
F. Yonezawa, S. Sakamoto, and F. Wooten, J. Non-Cryst. Solids 117&118, 477 (1990)

分 DBI 施
実 13,464
許 14,000

○山川 仁， 小栗祐巳子（金城大）

### 1. 研究目的・内容

不斉ビスホスフィン(BINAP)を配位子に持つロジウム錯体はオレフィン類の不斉水素化反応の効果的な触媒である。このロジウム錯体を触媒に用いると、アリルアミン誘導体であるゲラニルアミンにエナンチオ選択的に1,3-水素移動を起こすことができる(1式)。この反応においてエナンチオ選択性が決まるのはRhにゲラニルアミンが窒素原子で配位している段階であると考えられる。ついで、2個のβ位水素のうちの1個がRhによって選択的に引き抜かれてπ-アリル錯体が生成する。しかし、このロジウム-ゲラニルアミン錯体を実験的に単離し、あるいは核磁気共鳴スペクトル等の測定手段によって構造を決定することはきわめて困難であるとされている。そこで、昨年度につづき、分子軌道法によってこの反応の構造を計算し、反応機構を検討した。



### 2. 研究方法・計算方法

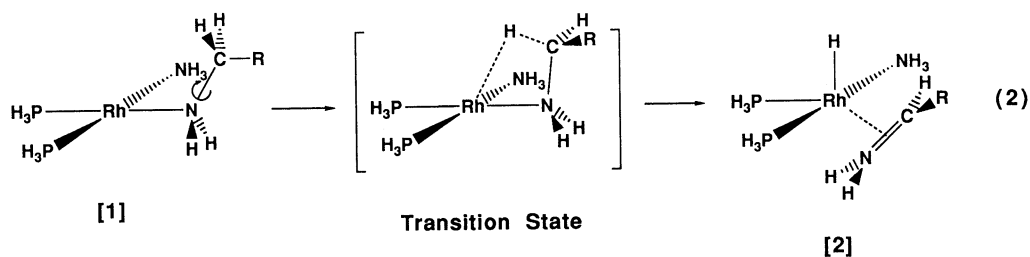
Associative な反応機構では中間体に、5配位の配位的に飽和な錯体が推定される。本研究では4配位のRh(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)[1]とRh(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)[3]、5配位のRh(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(H)(NH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)[2]とRh(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(H)(NH<sub>2</sub>=CHCH=CH<sub>2</sub>)[4]の構造を計算した。これらの錯体において開裂するβ位水素結合と中心金属の間に存在し、エナンチオ選択性を決定している相互作用について検討した。プログラムは分子研ライブラリーのGAUSSIAN 82 (RHF, energy gradient法)を用いた。基底関数はRh原子にHayのpseudopotential, Rhと各アミン配位子の原子価AOにDZ型を、PH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, 内殻AOにはminimalを用いた。

### 3. 研究成果

β位水素引き抜きの反応には2通りの反応機構が考えられる。第一はassociativeな機構で、アミンがaxialを向いた4配位子錯体からβ水素の移動が起こる。18電子説によればこの錯体のRhは16電子でさらに水素を引き抜く能力がある。第二はdissociativeな反応機構で、まず、1つのアミン配位子が脱離し3配位錯体が生じる。この錯体のRhは14電子で前者より配位力が強い。つぎに、β位の水素がRhと相互作用して反応が進行する。今年度はassociativeなメカニズムについて検討した。

#### Rh(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(H)(NH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)[2]の構造

4角錐構造を初期構造に設定して最適化を行った。エネルギー極小構造は図-1に示す様



R = H, E = -849.6800 au

R = H, E = -849.6292 au

R = CH=CH<sub>2</sub>, E = -925.6106 au

R = CH=CH<sub>2</sub>, E = -925.6538 au

な、紙面内に存在するPH<sub>3</sub>, H, NH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>がY字形に位置した三角双錐構造であった。この錯体の全エネルギーは、出発化合物 [1] より31.9Kcal/mol高い。

Rh(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(H)(NH<sub>2</sub>=CHCH=CH<sub>2</sub>) [4] の構造

[2]と同様の手順で構造の最適化を行った。ビニル基が置換することによって構造の著しい変化はみられない。[2]と類似した三角双錐構造をとることが明らかとなった。出発物質 [3] とのエネルギー差は、29.3Kcal/molであり、ビニル基の効果によりわずか1.6Kcal/mol 安定化されている。

associative メカニズムの可能性

反応速度論的な研究により、本反応はassociative なメカニズムで進行することが示唆されているが、R.Hoffmannらは分子軌道計算を行い、dissociativeメカニズムを提唱している。本計算によれば、本反応がassociative なメカニズムで進行するためには、図-2に示す様に少なくとも、29.3Kcal/mol以上の活性化エネルギーを必要とするため、むしろdissociativeなメカニズムの可能性を検討すべきであろう。

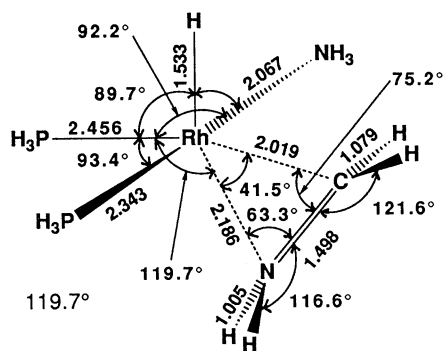


Figure 1. Optimized Structure of Rh(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)(H)(NH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>).

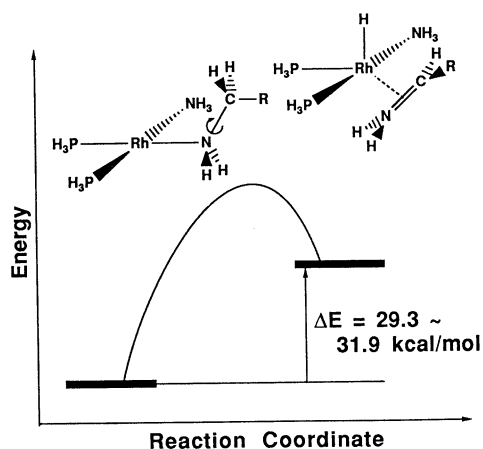


Figure 2.

#### 4. 発表・出版実績

計算が完了しだい発表する。

分DB4 施
実 10,388
許 10,400

○ 深澤 義正、笛吹 修治、岡島 俊哉 (広島大理)

(研究目的、研究内容)

コンピュータの発達に伴う計算速度の高速化によって、理論計算の精度が向上し、分子の反応性や立体選択性を事前に正しく予測することが現実的なテーマとなりつつある。我々は、この課題に対するアプローチの一つとして、*ab initio*法と分子力場法(MM2)を組み合わせて用いることによって、実際の有機合成の標的となるような大きな化合物における反応の立体選択性を予測し得る可能性について検討してきており、現在までに、中・大員環状化合物における反応を主として取り扱い、エポキシ化反応、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、13員環ジアリルエーテルの[2,3]-Wittig転位を用いた10員環ゲルマクレン類の合成反応などにおける生成物の立体化学が計算により正しく再現できることを明らかにしてきた。今回は、カルボニル基への求核付加反応の一例として、シクロヘキサノン類に対するMeLiの反応について検討した。

(研究方法、計算方法)

*ab initio*-MM2法は、対象とする分子を反応に直接関与する反応部位と残りの部位の二つに分割して取り扱う手法である。すなわち、反応が本質的に同じならば、遷移状態の構造は簡単な分子の反応でも複雑な分子の反応でもほとんど同じであると仮定し、簡単な化合物で求めた遷移状態の構造を反応部位の構造に割り当て、残りの部分の構造を分子力場法で最適化し、得られた構造を全体の分子の最もエネルギーの低い遷移状態の構造とする。この方法は、Houkらによって提唱され、比較的簡単な分子における反応の立体選択性が正しく評価できることが示されている。

今回、遷移状態の構造およびエネルギーの計算は 3-21G基底により行った。使用したプログラムは Gaussian 82 である。

(研究成果)

種々のシクロヘキサノン誘導体に対するMeLiの付加反応の立体選択性を調べるためには、まず、反応部位の正確な構造を、簡単なモデル化合物に対する反応の遷移状態の構造で置

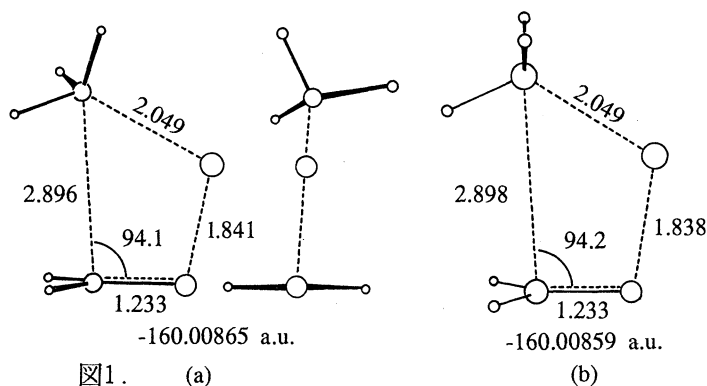
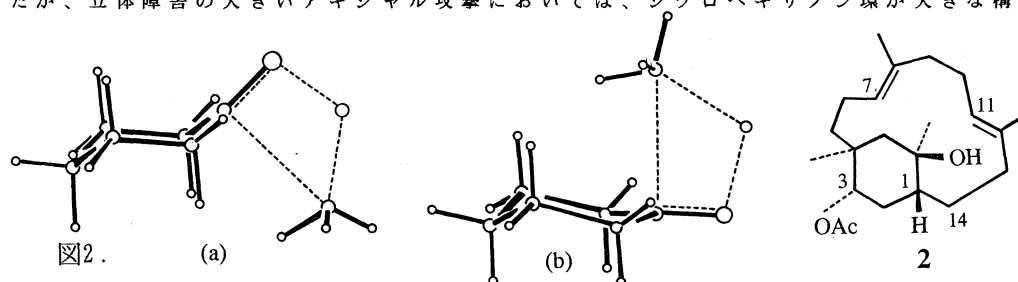


図1. (a)

(b)

き換える必要がある。カルボニル化合物に対するMeLiの付加反応については、すでに、K. N. Houkらによって最も簡単なホルムアルデヒドとの反応の遷移状態の構造が報告されているが(図1b)、詳しい構造データが記されていない。そこで我々は、彼らと同じ3-21 G基底を用いて再計算を行ったところ、報告された構造よりエネルギーがわずかに小さい構造を新たに見出すことができた(図1a)。この構造は、Houkらの求めたCs対称構造とは異なり、MeLiはカルボニルの $\pi$ 軌道の面内から接近するのではなく、5度程度傾いた方向から接近することがわかる。しかしながら、原子間距離、結合角は両者の間でほぼ同じであった。

この構造を用いて、シクロヘキサノン類に対するMeLiの付加反応の立体選択性を評価した。エクアトリアル攻撃、アキシアル攻撃に対応する遷移状態の構造をそれぞれ下に示したが、立体障害の大きいアキシアル攻撃においては、シクロヘキサノン環が大きな構造変



化を示しており、また、その遷移状態のエネルギーは、エクアトリアル攻撃の場合に比べて、1.9kcal/mol不安定であると計算された。それにもかかわらず、表1に示すように、1における二種類のアルコールの生成比の実測値はほぼ4:1であり、顕著な選択性の差は現われていない。この理由として、アキシアル攻撃(図2b)においては、形成されつつある結合と2,6位の $\alpha$ 側のC-H結合がアンチペリプラナーとなるため、カルボニルの $\pi^*$ 軌道とC-H結合の $\sigma^*$ 軌道との軌道相互作用が生じ、その結果、 $\pi^*$ 軌道の準位が低下することにより、遷移状態が安定化されるという説明が、Ann

	obsd. eq. : ax.	calcd. eq. : ax.
1	79 : 21	—
	92 : 8	92 : 8
	83 : 17	78 : 22
	100 : 0	100 : 0.03

によってなされている。そこで、アキシアル攻撃に対応する遷移状態のエネルギーに、このような安定化による補正を行い、種々のメチル置換体における選択性を計算したところ、表1に示すように、その予想値は実験値をよく再現した。そこで、より複雑な系として、白蟻の防御物質である3 $\alpha$ -アセトキシ-15 $\beta$ -ヒドロキシ-7,16-セコトルネルピタ-7,11-ジエン(2)の合成前駆体であるケトン体に対してMeLiの付加反応の立体選択性を同様な手法を用いて調べたところ、この場合にも計算値は実験結果を再現することがわかった。

(発表、出版実績)

高橋、清水、土井、辻、深澤 J. Amer. Chem. Soc., 110, 2675(1988).

高橋、根本、神田、辻、深澤、岡島、藤瀬 Tetrahedron, 43, 5499(1987).

岡島、深澤、鈴木、野依 日本化学会第59春季年会(3D146) 1990年4月 横浜

分	DC4 施
実	18.935
許	19.200

ガラス構造の計算機シミュレーション

Computer Simulation of Glasses Structure

○井上博之（東京大学工学部）

### 1. 研究目的

ガラス・非晶質の構造は、原子配列において結晶の場合と異なり特定の規則性がなく、詳細な検討が極めて困難な物質である。実用材料としての研究に対してこれらのガラスの物性発現の根源である構造に対していまだに決定的な解析の方法論がない。現状では、多くの構造研究から得られる様々な次元の構造情報をいかに結合させて行くかが構造研究においても、また、構造と物性を論じる上においても重要である。

本研究は、これらの構造情報を具体的に比較検討するための構造モデルの作成に分子動力学法を用いた場合のその適用性の検討を行った。具体的には、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  系ガラスにおける組成とAl原子の酸素配位数の変化とX線動径分布関数との比較を行い、半経験的に求めた原子間ポテンシャルの妥当性を検討した。

### 2. 実験方法

#### 2-1. X線回折測定

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  系ガラスの中から4種の試料のX線回折測定を行なった。(表1) 試料の組成は、これまで作花らの報告しているAl原子の酸素4、6配位の領域からそれぞれ2種選択した。X線回折測定は、従来通りに行い動径分布関数を得た。

#### 2-2. 分子動力学法

このガラス系においてP-O, Al-O, Na-O結合のイオン性が異なり、特にP-O結合は、共有結合が強いために単純にこれまでのガラスの分子動力学法で用いられているようなポテンシャルパラメータの決定の方法とは異なる方法を用いた。

リン酸塩の基準として最適化構造の $\text{H}_3\text{PO}_4$ のクラスターを用いてこのクラスター内部の3種のポテンシャル(P-O, P=O, O-O)に関して、量子化学計算にGAUSS80H(基底関数にSTO-3G\*)を用いて検討を行った。さらに、このガラス系により近いクラスター構造としてAl原子を含む $(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_3$ クラスターを用いた。この構造は、 $\text{AlPO}_4$ のBerlinite構造から $\text{AlPO}_7$ を取り出し周囲の酸素には、それぞれ結合している陽イオンの方向にH原子を付加して電気的中性を保った。このクラスターを用いてAl-O, P-Oの結合距離を各々変化させてポテンシャルエネルギーを求めた。上記で求めたエネルギー変化を個々の原子に有効電荷を仮定して以下の式(1)のポテンシャルパラメータを最小自乗法により求めた。

$$\Phi = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + B \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) \quad (1)$$

さらに、実際の組成に対するシミュレーションを行い、そのX線動径分布関数との一致によりパラメータの修整を行った。

上記で求めたポテンシャルとパラメータを用いて初期座標を乱数で与え、運動エネルギーを稼ぐことにより冷却した。用いた基本セルは実測のガラスの密度よりもとめクーロンポテンシャルの計算にはEwaldの方法を用いた。時間 $\Delta t$ は、 $1 \cdot 10^{-15}$ secとして15000stepかけて構造モデルを作成した。

### 3. 結果と考察



### 3-1. X線構造解析

試料 1~4の動径分布関数を P-O, O-O, Na-O原子対による面積を差し引き Al-Oの原子対による面積から配位数を求めると試料 1,2では、Alの酸素配位数は明らかに4であり、 $P_2O_5$ の含有量の多い試料 3,4の Al原子の酸素配位数は6とこれまでの作花らの蛍光X線による報告と一致した。図1に試料 1,3の実測の動径分布関数と計算により求めた各原子対の寄与を示した。

### 3-2. 分子動力学法

GAUSS80Hの計算結果から、ポテンシャルパラメータを算出した。PとAl原子の有効電荷の割合には大きな差があった。Al原子は、その割合として約80-90%であるのに P原子は、約60%程度である。さらに、実際に分子動力学法によりシミュレーションを行って各ポテンシャルの詳細な検討を行った結果を表2に示した。

ここで得たポテンシャルを用いて上記4種のガラスの構造モデルから Al原子の酸素配位数を求めた。すべての構造モデルで Al原子の配位数は、4~4.5の範囲であり、6配位領域においても配位数の増加が見られなかった。これは、リン酸アルミニウム系のクラスターが  $AlO_4$  を基準としているために4配位構造は再現できたが、6配位構造を取るためのポテンシャルとしては不适当であることを示している。今回の報告では、6配位領域には、ポテンシャルパラメータを再度修正して構造モデルを作成した。試料 1と3のガラスの実測と計算の動径分布関数を図2に示した。現状では、このガラス系全体を再現できる計算方法とパラメータではないが、量子計算によるポテンシャルの決定がその構造に比較的近ければ十分に適用できることを示した。

### 4. 投稿予定

井上博之、金澤孝文 投稿予定

Table 1.  $Na_2O-Al_2O_3-P_2O_5$  compositions (mol%)

Sample No.	$Na_2O$	$Al_2O_3$	$P_2O_5$
1	50.4	20.7	28.9
2	40.4	21.0	38.6
3	20.8	24.1	55.1
4	0.0	37.4	62.6

Table 2. Values of parameters in potentials

	$B(10^{-14}J)$	$\rho(A)$
Na-Na	2.29	0.29
Na-Al	1.66	0.29
Na-P	1.36	0.29
Na-O	2.68	0.29
Al-Al	1.52	0.29
Al-P	1.41	0.29
Al-O	14.78	0.20
P-P	1.40	0.29
P-O	18.02	0.18
O-O	1.18	0.35

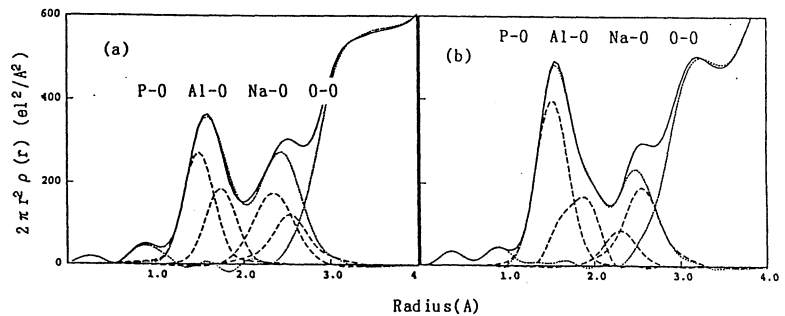


Fig. 1. Observed and calculated pair function distribution curves.  
(a) Sample 1 (b) Sample 3

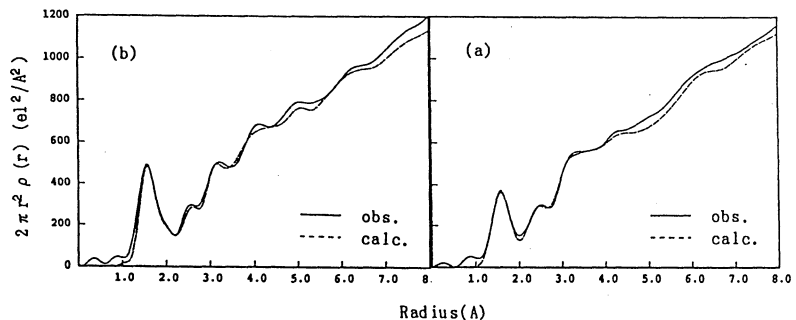


Fig. 2. Observed and calculated pair function distribution curves.  
(a) Sample 1 (b) Sample 3

分	DC6 施
実	11,975
許	12,800

○村上幸夫、 田村勝利、 鷺見浩一、 大路浩之（阪市大理）、 藤原一朗（阪産大教養）

### 1. 研究目的・内容

溶液のエンタルピー、体積、熱容量等の熱力学量に対する成分分子の形状や大きさの違いによる影響を微視的立場から理解することを目的とする。今年度は、モデル二原子分子-単原子分子溶液系のMonte Carlo計算を行い、得られた微視的情報とこの系の熱力学的挙動との関連性について考察した。

### 2. 研究方法・計算方法

モデル単原子分子には、これまで計算機実験で単純液体のモデルとしてよく使用されているA rを用いた。モデル2原子分子には、仮想的なA r二量体を用いた。単原子分子、2原子分子の各分子の相互作用は、Lennard-Jones Potentialで表され、各merのLJ parameterは、同じ値をとり、それぞれ  $\epsilon/k=119.8(K)$ 、 $\sigma=3.405 \times 10^{-10}$  (m)である。また、2原子分子の原子間距離は、 $0.46\sigma$ である。計算は温度を100Kとし、NTVアンサンブルで行った。粒子数は256個である。二原子分子を成分1とした。計算した溶液系の濃度はモル分率で0.1,0.3,0.5,0.7,0.9である。純成分、及び各濃度での液体状態の点数の密度でMC計算を行い、それらの結果を最小自乗法にかけ圧力依存性を求めた。特定の圧力での値は、その係数から求めた。

### 3. 研究成果

図1、2にいくつかの圧力での過剰体積 $V^E$ 、過剰エンタルピー $-H^E$ の濃度依存性を示す。図1より、この系の $V^E$ は、かなり大きな負の値をとり、圧力の増加にともなってその絶対値は減少する。一方、図2より、 $H^E$ は正の大きな値をとり、 $V^E$ と逆の挙動を示す。一般的に、 $V^E$ と $H^E$ は同符号をとると言われているがこの系では、反対の符号をとる。このような熱力学的挙動を微視的観点から議論するため、種々の分布関数を求めた。このうち二原子分子間の配向分布は次のようにして求めた。図3に示すように、ある二原子分子(1)と、その横方向 $\pi/3 \leq \theta \leq 2\pi/3$ 、 $|R_1 - R_2| < 2\sigma$ の空間内に含まれる他の二原子分子(2)とのなす角 $\xi$ をベクトルaとbの内積から計算し、その分布 $X_\xi$ を求めた。平均が1になるように規格化した。図4は0気圧付近での各濃度での配向分布を示す。この図からわかるように、二原子分子の純粋状態では、若干平行な配向が多い。単原子分子との混合によりこのような配向は減少すると予想されるが実際には、二原子分子の高濃度側(x=0.9,0.7)では逆に、この傾向が強くなり、分子の密な充填が可能となる。その結果、 $V^E$ が負の値をとると推測される。

Pattersonらは、環状アルカン+鎖状アルカン系の熱力学的測定から成分分子の形状や大きさに差がある場合、それらの差が溶液の配向秩序に大きな影響を与えることを示唆している。今回の計算では、このような影響がより単純な系でも存在することを示している。

次に、図5に0気圧付近の各濃度での両成分のpotential energy(PE)の分布 $X_{PE}$ を示す。二原子分子のPEは単原子分子と混合することにより正の方向にshiftし、溶液状態の方が純粋状態より束縛がゆるむことがこの図からわかる。単原子分子の場合、傾向は逆になる。このとき、両者を比較すると二原子分子の正のshiftの方が大きく、これがこの系の $H^E$ を正にしていることがわかる。

以上、成分分子に形状や大きさに差がある場合、特殊な分子間相互作用が存在しなくとも溶液状態では配向の秩序性が強められ、 $V^E$ は負の値をとる。一方、 $H^E$ は、溶液中での各成分分子の微視的な環境の変化に依存し、この系の場合、二原子分子は、配向秩序を強化しつつもそのenergetic束縛がゆるむことにより正の値をとる。これは、 $V^E$ と $H^E$ は同符号をとるという通則が、一般的には成り立たないことを示している。

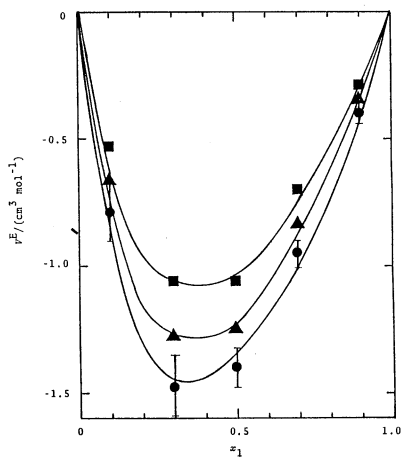


図1  $V^E$  濃度依存性  
成分1: 二原子分子  
●: 0atm ▲: 100atm ■: 200atm

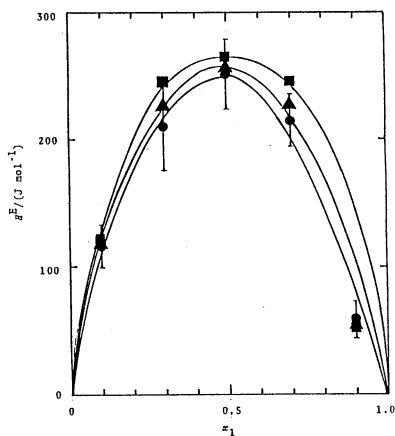


図2  $H^E$  濃度依存性  
成分1: 二原子分子  
●: 0atm ▲: 100atm ■: 200atm

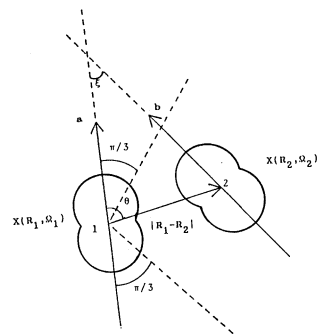


図3 配向分布の計算法

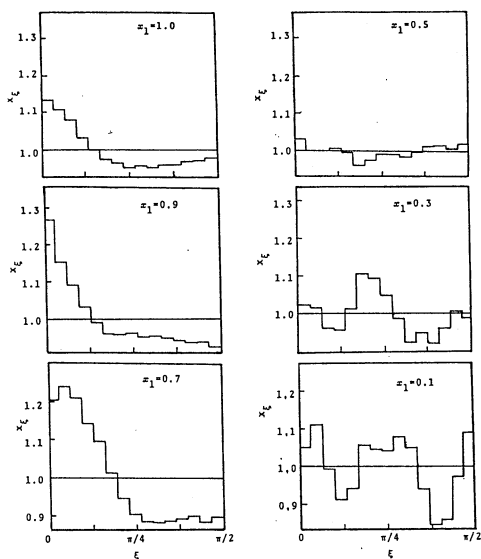


図4 二原子分子の配向分布  
0atm 付近

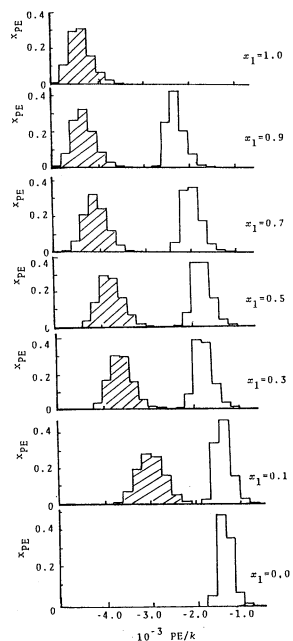


図5 potential energy 分布関数  
0atm 付近

4. 発表・出版実績または予定

1. 鷲見、大路、村上、藤原
2. 鷲見、大路、野上、村上、藤原
3. 鷲見、大路、村上、藤原

第3回分子シミュレーション討論会 '90年1月 京都  
日本化学会第59春季年会 '90年4月 横浜  
J. Molecular Simulation 受理

化学反応の経路に関する理論的研究

分	DD8 施
実	9,945
許	10,000

Theoretical Study on Chemical Reaction Paths

○湊 敏 (奈良大学)

1 . 研究目的・内容

本研究は、分子軌道計算により化学反応の経路を求め、求められた経路に基づいて軌道相互作用を考察することにより化学反応機構を明らかにし、新しい化合物や特定の化合物の合成のための分子設計に役立つ知見を得ようとするものである。本年度は、主として対称禁制の反応である 1, 3-転移の経路と反応機構および  $\alpha$ -ヘリックス蛋白質におけるペプチドグループの一次元的分子鎖の構造とその一次元的分子鎖におけるプロトン移動について考察した。

1, 3-転移については、アリル基 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ) 上でのメチル基および Cl 基の転移をモデル系として選び、メチル基の転移についてはその立体化学について、Cl 基の転移についてはその孤立電子対の役割に注目して研究を進めた。

ペプチドグループの一次元的分子鎖については、ホルムアミドの水素結合系をモデルとして選び、それらの多量体の構造について研究した。また、プロトン化ホルムアミド 2 量体におけるプロトン移動についても研究した。

2 . 研究方法・計算方法

分子軌道計算は、GAUSSIAN80, GAUSSIAN82, および AMPAC により行った。エネルギーの極値を与える構造については、振動解析を行い求められた構造が安定中間体であるか遷移状態であるかを確認した。

① 1, 3-転移について

メチル基の転移については、立体保持をとまなうシュブラーシュブラー型 (S-S) の経路と立体反転をとまなうシュブラーアンタラ型 (S-A) の経路を ST0-3G, 3-21G 基底を用いて、RHF 法で求めた。また、ST0-3G 基底では MP2 法でもこれらの経路を追跡した。

Cl 基の転移については、3-21G 基底により RHF 法でその経路を求めた。

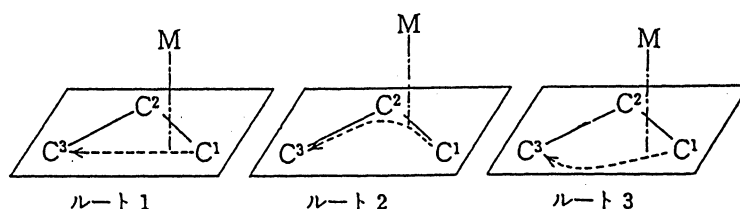
② ペプチドグループの一次元的分子鎖について

ホルムアミド単体および 2 量体については、6-31G 基底による RHF 法と MNDO-PM3 法でそれらの構造を求めた。ホルムアミド 3 量体・4 量体の構造およびプロトン移動の経路については、MNDO-PM3 法で求めた。

3 . 研究成果

① 1, 3-転移について

メチル基の S-S 型の経路はルート 2 であり、メチル基の S-A 型の経路および Cl 基の経路はルート 3 であることが分



かった。表1に活性化エネルギーを示した。メチル基の転移は、対称禁制の反応であることを示し、非常に高い活性化エネルギーを持っている。しかし、電子相関を含んだS-S型の径路では活性化エネルギーが6割弱程度に低下している。一方、S-A型の径路では電子相関を考慮するとメチル基とアリル基に分解することが分かった。S-S型の径路について、基底関数の精度をあげた電子相関を考慮した計算ではさらなる活性化エネルギーの低下が期待されるので、メチル基の1, 3-転移はS-S型で連続的1, 2-転移の様相をおびていると考えられる。S-S型の立体保持をとまなう径路は、実験により観測されている結果と一致している。Cl基の転移については、現実的な活性化エネルギーを与えている。メチル基のS-A型径路とCl基の径路の活性化エネルギーの大きな差は、転移する基のp軌道の大きさの差にあると考えられる。即ち、Cl場合には軌道の広がり大きい3p軌道とアリル基の両端の2p軌道がうまく重なることができるが、メチル基の場合には2p軌道は広がりが小さくアリル基の軌道とうまく重なることができないためと考えられる。

表1. 活性化エネルギー (kcal/mol)

	STO-3G		3-21G
	RHF	MP2	RHF
メチル基 (S-S)	167.2	91.9	131.5
メチル基 (S-A)	177.6	X	114.1
Cl基			47.4

では、基底関数の精度をあげた電子相関を考慮した計算ではさらなる活性化エネルギーの低下が期待されるので、メチル基の1, 3-転移はS-S型で連続的1, 2-転移の様相をおびていると考えられる。S-S型の立体保持をとまなう径路は、実験により観測されている結果と一致している。Cl基の転移については、現実的な活性化エネルギーを与えている。メチル基のS-A型径路とCl基の径路の活性化エネルギーの大きな差は、転移する基のp軌道の大きさの差にあると考えられる。即ち、Cl場合には軌道の広がり大きい3p軌道とアリル基の両端の2p軌道がうまく重なることができるが、メチル基の場合には2p軌道は広がりが小さくアリル基の軌道とうまく重なることができないためと考えられる。

#### ②ペプチドグループの一次元的分子鎖について

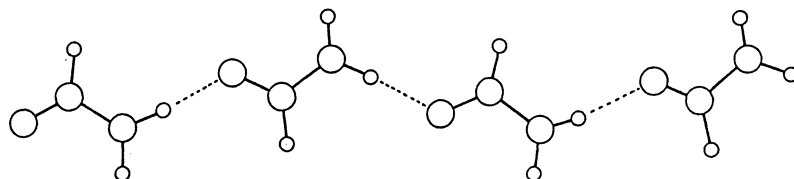
ホルムアミドおよびその2量体について、その構造とエネルギー変化を6-31G, MNDO-PM3法で考察した。MNDO-PM3法は、ホルムアミド単体の平面性は正しく再現できないが、水素結合距離は6-31G法とほぼ一致する値を示すことが分かった。MNDO-PM3法で、ホルムアミドが平面の分子であるとしてその4量体までの構造を求めた。図1に4量体の構造を示した。図1からホルムアミドは、一次元的水素結合鎖を作ることが分かった。また、プロトン化ホルムアミド2量体におけるプロトン移動の活性化エネルギーは、16.5kcal/molと計算された。

表2. エネルギー・エントロピー変化

n	dimer	trimer	tetramer
n	2	3	4
$\Delta E_{n-1,n}^*$	-8.3		
$\Delta S_{n-1,n}^{**}$	-18.836		
$\Delta E_{n-1,n}^*$	-2.7	-3.9	-4.4
$\Delta S_{n-1,n}^{**}$	-46.381	-50.210	-48.951

\* kcal/mol, \*\*e.u,

上段: 6-31G, 下段: MNDO-PM3



#### 4. 発表・出版実績

図1. ホルムアミド4量体の構造

市ノ瀬, 湊, 日本物理学会年会, 3月31日, 於阪大

岡田, 阿部, 谷口, 山辺, 湊, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 2129(1989).

## 有機合成反応の分子軌道論的研究

今 DE2 施

実 19,184  
許 19,600

Theoretical Studies on Organic Synthetic Reactions using MO Theory

(静岡県大・薬) ° 阿知波一雄, 寺尾良保, 今井信行, \*常盤広明, 高橋寿, 井口潔

### [研究目的・内容]

前年度に引き続き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やマスペクトル中のフラグメンテーション反応等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本年度は取り上げた.

(i) 種々の置換基を持つプロキラルな基質化合物の選択的不斉水素化に用いられる各種金属錯体 (Rh, Ru, Pd, など) の不斉触媒配位子設計・新概念の理論的確立

(i i) マスペクトルにおけるフラグメンテーションの様式と構造の分子軌道計算

(i i i) 天然アルカロイド化合物の芳香族的安定性に対するトポロジカル電荷安定則の適用と, それらの関係起源に対する理論的解析

(i v) 実際の合成戦略に用いられる環状付加反応の反応起源の分子軌道論的解析

(v) 量子力学的基本定理 (Hellmann-Feynman の定理および virial 定理) と, LCAO 近似波動関数の精度改良に関する理論的考察

### [研究方法・計算方法]

計算には分子研の登録プログラム Gaussian 82 をはじめとして, Gaussian 86, GAMESS (Schaefer版, North Dakota版), MOPAC, HONDO7, MELD 等を使用した. また, 金属錯体や天然アルカロイド化合物等の比較的大きい分子の定性的計算には QCPE #344 を当研究室で改良したものをを使用した.

金属錯体のエネルギー計算は金属原子に Wadt-Hay らの相対論的有效内殻ポテンシャルを置いて, RHF 法によって実行した. その際に他の原子には Pople らの ST0-3G 標準 Base Set を用いた. また, 電子吸引・電子供与等の様々な置換基を持つ基質化合物が, 金属錯体に配位する際の置換基の効果を定性的に解析するために, 共鳴積分  $h_{rs}$  を加重平均した拡張 Huckel 法を用いた. さらに, 最近合成化学的に高活性の Ru-Phosphine 錯体が注目されていることから, 中心金属の種類の違いによる Phosphine 金属錯体の活性差も理論的に解析した.

E1 マスペクトルにおけるエチルアミンイオンの開裂機構は象徴的現象として長い間理論的検討が重ねられてきたが, 本プロジェクトでは D95V\* Base Set レベルの CAS-SCF 法を用いて信頼できる理論的開裂エネルギーを算出した.

天然アルカロイド化合物に対する分子軌道計算は, まず構造をアニオン窒素に Diffuse function を置いた ST0-3G レベルでの ab-initio 法で最適化し, その構造に基づき半経験的な MNDO 法で電荷分布を再計算することによって実行した.

Diels-Alder 反応および 1,3-dipole 等の環状付加反応の反応起源を解析するために, virial 定理成立下でのエネルギー分割法を用いて反応経路計算を実行した.

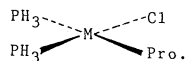
(\*現在 星薬科大学)

(i) 各種置換オレフィン, アミドなどの基質化合物中に導入された置換基の効果は水素付加反応を支配する  $d-\sigma^*$  相互作用の強さに反映されるが, phosphine配位子中に導入された置換基の効果よりも弱いことが判った. また, オレフィンの場合は電子吸引基の導入が有効であることが示唆された. さらに, 中心金属としてはRuがその  $d$ -軌道の活性度からも有利であり, 安定なbisphosphine錯体を形成できる場合には, 強い触媒活性が理論的にも期待される.

The d-orbital Energies of the Various Bisphosphine Complex

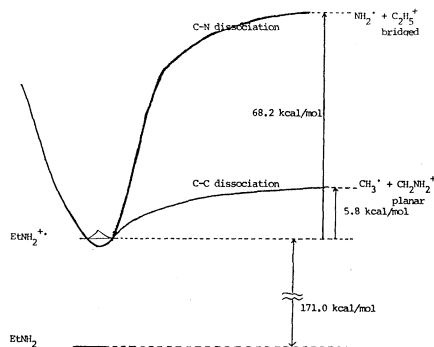
Metal atom	d-orbital energy (HOMO)
Ru	-0.1424
Rh	-0.1871
Pd	-0.2165

The energies are given in atomic unit. All calculations are carried out by using the ab-initio method at the STO-3G level.



M: Ru, Rh, Pd  
Pro.: Prochiral Substrate

(ii) 電子衝撃法によって生ずるエチルアミンイオンは, アミン窒素原子上の残留lone-pair電子の働きで, C-C開裂が優先的に起こることが実験的に知られている. しかし, いまだにC-CおよびC-N開裂エネルギーの信頼できる理論値は得られていないため, 今回, 電子相関を考慮したCAS-SCF/D95V\*法によりそれらを計算した. 右図の計算値は実測値およびMP4(SDTQ)法との対応もきわめてよく, 信頼できる理論値となり得るものである. さらに, 現在のCAS-SCF波動関数を参照配置としたMR-SDCI法により, 励起状態をも含めた反応解析を実行中である.



(iii) 統一的な芳香族性の理論的解析に用いられるTopological Charge Stabilization Ruleを実際天然に存在する種々のアルカロイド化合物に適用したところ, 非常によく適合し, 今回計算したNet Chargeの大きいところには電気陰性度の大きい窒素原子が必ず存在し, 天然物にもTCS則が適用できることが立証された.

(iv) H<sub>2</sub>分子の共有化学結合性の合理的な説明に成功したRuedenbergらのT-Vエネルギー解析法に基づき, Diels-Alderおよび1,3-dipoleの2つの環状付加反応の反応経路をHF法で計算した. その結果, これらの2つの環状付加反応はDriven Forceを異にすることが判った.

(v) Hellmann-Feynmanの定理とvirial定理は量子力学における基本的定理にもかかわらず, 現在我々が利用しているLCAO近似波動関数はこの両者とも満足しない. そこで, 波動関数の近似を改良するために, これらの両者の定理を満足する波動関数をLowdinのuniversal scaling法およびNakatsujiのfamily basis setを用いて作成し, 双極子モーメント, 振動数などの種々の物理量の変化を調べたところ, 実測値に対してかなりよい改善(信頼度の向上)がみられた.

[発表・出版実績または予定]

J. Aihara, H. Ichikawa, H. Tokiwa, and Y. Okumura, Bull. Soc. Chem. Japan, in print

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

H. Tokiwa, H. Ichikawa, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), to be submitted

常盤, 市川, 分子構造総合討論会, 1990年9月北海道

常盤, 市川, 質量分析連合討論会, 1990年5月東京

分	DE3 施
実	13,884
許	18,400

The structures of drugs

○正村 眞佐雄 (岡大歯)

## 1. 研究目的・内容

水溶液中の (A)  $\text{HCOO}^-$  と (B)  $\text{CH}_3\text{O}^-$  の構造を予想すること。

## 2. 研究方法・計算方法

使用プログラムは、GAUSSIAN 82、NBOとCHELPである。エネルギー勾配法を使用して、分子中のすべて、あるいは、一部の内部座標を最適化した。点電荷を求めるために、Natural population analysisを使った。

(A) 水溶液中の  $\text{HCOO}^-$  の構造を予想するために、図に示した水の影響を考慮する必要がある：(1) 第一水和圏の影響、(2) 第二水和圏の影響、(3)  $\text{HCOO}^-$  の H と水との相互作用、(4) バルクの水の影響。これらの影響を評価するために、 $\text{HCOO}^- (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 0 \text{ --- } 8$ ) と  $\text{H}_2\text{O}' \dots \text{HCOO}^- (\text{H}_2\text{O})_n$  クラスターの構造を最適化した。O' ... HC 結合角を、 $180^\circ$  に固定した。

(B) 研究は、まだ完成していない。現在、つぎのことまで行った。 $\text{CH}_3\text{O}^- (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 0 \text{ --- } 4$ ) の構造を  $6-31++G^*$  で最適化した。これらの構造に基づいて、(1) 第一水和圏 ( $n = 1 \text{ --- } 3$ ) と (2) 第二水和圏の影響を評価した。

## 3. 研究成果

(A) (1) 表1から、第一水和圏 ( $n = 1 \text{ --- } 6$ ) は、 $\text{HCOO}^-$  の構造に影響する：水が多くなるにつれて、 $\text{HCOO}^-$  の H 上のマイナス電荷は水の方へますます流れる。そのため、共鳴構造  $\text{H}^- \dots \text{CO}_2$  の寄与はだんだん小さくなる。その結果、C-H 結合距離は短くなり、H 上の電荷はだんだん陽性になる。水が多くなるにつれて、C 上の正電荷はだんだん大きくなる。(2) 表1から、7番目と8番目の水の影響はない。したがって、第二水和圏の影響は、ほとんどないと予想できる。(3)  $\text{H}_2\text{O}' + \text{HCOO}^- (\text{H}_2\text{O})_n \longrightarrow \text{H}_2\text{O}' \dots \text{HCOO}^- (\text{H}_2\text{O})_n$  の安定化エネルギーは、 $-0.3 \text{ kcal/mol}$  である。したがって、 $\text{H}_2\text{O}'$  は、まわりの水に引きつけられる。O' ... H 距離が、最適化された O' ... H 距離より  $1 \text{ \AA}$  長い時、この反応による  $\text{HCOO}^-$  の構造変化は極めて小さい： $\Delta C-H = -0.001 \text{ \AA}$ ,  $\Delta C-O = 0.002 \text{ \AA}$ ,  $\angle HCO = 0.3^\circ$ ; H、C、O 上の電荷の変化は、それぞれ  $0.02$ 、 $-0.01$ 、 $-0.01 e$  である。 $\text{H}_2\text{O}'$  の電荷はモノマー  $\text{H}_2\text{O}$  の電荷と同じである。したがって、 $\text{HCOO}^-$  の H と水との相互作用による  $\text{HCOO}^-$  の構造変化は、極めて小さいと予想できる。(4) バルクの水の影響は、極めて小さいと予想した。(4) の影響は、C 上の電荷を除いて、(3) の影響の逆であると予想した。

以上から、水溶液中の  $\text{HCOO}^-$  の構造は、 $\text{HCOO}^- (\text{H}_2\text{O})_n$  中の  $\text{HCOO}^-$  の構造とほとんど同じと予想できる。

(B) 表2から、(1) 第一水和圏は、 $\text{CH}_3\text{O}^-$  の構造に影響することがわかる：水が多くなるにつれて、 $\text{CH}_3\text{O}^-$  の CH<sub>3</sub> 上のマイナス電荷は水の方へますます流れる。そのた



め、共鳴構造  $H^- \dots CH_2=O$  の寄与はだんだん小さくなる。その結果、C-O結合距離は長くなり、C-H結合距離は短くなる。(2) 4番目の水の影響はないので、第二水和圏の影響はほとんどないと予想できる。

4. 発表・出版実績または予定

(A) 正村 Chem. Phys. Lett. 投稿中

正村 日本化学会第59春期年会、2年4月横浜

(B) 正村 投稿予定 (研究終了後)

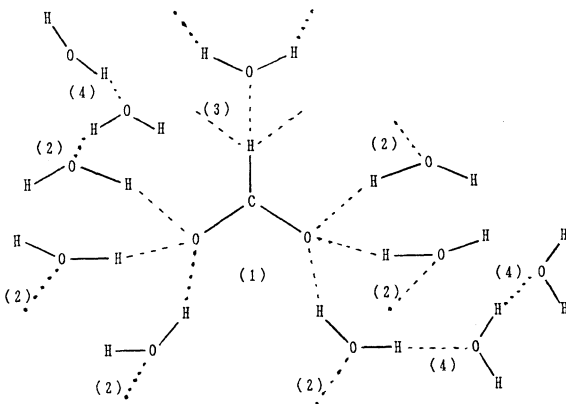
Table 1: The 3-21+G optimized structure of  $HC00^-(H_2O)_n$  cluster in the gas phase<sup>a)</sup>

n	C-H	C-O	HCO	$q_H$	$q_C$	$q_O$	$q_{O'}$
0	1.103	1.266	115.2	0.044	0.742	-0.893	
1	1.098	1.264	115.6	0.063	0.769	-0.898	-1.084
2	1.094	1.263	115.9	0.080	0.796	-0.906	-1.078
3	1.091	1.265	116.2	0.096	0.798	-0.899	-1.068
4	1.089	1.266	116.3	0.110	0.805	-0.896	-1.061
5	1.088	1.268	116.4	0.120	0.815	-0.903	-1.053
6	1.086	1.269	116.6	0.129	0.826	-0.913	-1.045
7	1.086			0.129	0.826	-0.911	-1.064
8	1.0865			0.129	0.826	-0.909	-1.063
HC00H	1.073	1.282	117.9	0.179	0.762	-0.739	

<sup>a)</sup> Mean values. Bond distances in Å; angles in degrees.  $q_H$ : charge on the H of  $HC00^-$ ,  $q_C$ : charge on the C of  $HC00^-$ ,  $q_O$ : charge on the O of  $HC00^-$ , and  $q_{O'}$ : charge on the O in the outermost  $H_2O$ .

Table 2: The 6-31++G\* optimized structure of  $CH_3O^-(H_2O)_n$  cluster in the gas phase

n	C-O	C-H	HCO
0	1.329	1.122	115.1
1	1.341	1.113	114.1
2	1.352	1.107	113.5
3	1.362	1.102	112.9
4	1.363	1.101	
CH <sub>3</sub> OH	1.402	1.085	110.1



分 DE9 施

実 18,461  
許 18,800

○竹ヶ原克彦、酒井治、金田保則、清水幸弘（東北大理）

## 1. 研究目的・内容

a) 昨年に引き続き酸化物超伝導体の参照系の電子構造を調べた。特に1989年初めに報告され、従来の酸化物超伝導体とは異なり、電子がドーブされた  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  及び  $\text{Nd}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_4$  系が多くに興味を集めている。この系でドーブされた電子の性質を調べるため  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  型結晶構造を持つ  $\text{M}_2\text{CuO}_4$  ( $\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Th}$ ) の電子構造を自己無撞着 APW法で計算した(竹ヶ原)。

b) ウラン三元化合物は種々の異常物性を示すことから、最近多くの実験結果が報告されている。中でも  $\text{UNiSn}$  は反強磁性磁気転移に伴い、金属(反強磁性) - 半導体(常磁性) 転移を示す。この金属 - 半導体転移の起源を探るため参照系  $\text{ThNiSn}$  の電子構造を求めた(竹ヶ原)。

c) 希土類化合物に於ける価数揺動状態の本質を理解する目的で、近藤効果(一不純物アンダーソン模型)を数値的繰り込み群の手法で調べた(酒井、清水)。また同様の目的でベータ仮説による s-d 模型の厳密解を数値計算した(竹ヶ原)。

## 2. 研究方法・計算方法

バンド計算は従来から用いている自己無撞着 APW法のプログラムを使った。数値的繰り込み群及び厳密解の計算プログラムは独自に開発したものである。

## 3. 研究成果

a)  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  型  $\text{M}_2\text{CuO}_4$  ( $\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Th}$ ) の電子構造

$\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  型構造を持つ  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の電子構造については、既に昨年度報告した。  $\text{CuO}_2$  面内で  $\text{Cu-}3d(x^2-y^2)$  と  $0\text{-p}$  軌道とが混成効果により結合・反結合バンドに大きく分離する。フェルミ準位はこの反結合バンドの中心に位置し、半分満たされたバンドになる。この計算ではフェルミ準位近傍に他の電子的バンドは存在しない。Ndの一部をCeもしくはThで置換した効果を見るため、 $\text{Ce}_2\text{CuO}_4$  及び  $\text{Th}_2\text{CuO}_4$  の電子構造を求めた。これらの系ではCeとThいずれも4価となり、電子数が分子当り2個増えるためフェルミ準位が上昇するが、Ce-5dもしくはTh-6dバンドが降りて来る。従ってCeもしくはThで置換することによってドーブされた電子は、この降りてきたdバンドに入るものと考えられる。

b)  $\text{ThNiSn}$  の電子構造

ThとSnはNaCl型構造をなしNiが(3/4, 3/4, 3/4)に位置しFCC構造をとる。この系のバンド構造の特徴を理解するため、同じ結晶構造を持つThRhSb及びより簡単なNaCl型構造を持つThSbの電子構造も調べた。ThSbではSb-p軌道より成る3枚の価電子帯と、その上にTh-6d軌道より成る伝導帯が存在し、僅かに重なっている。Thが4価と成ることからTh-dバンドが半分満たされる。ThRhSbではRh-4d軌道がSb-pバンド

のほぼ中央に位置し Sb-p 軌道との混成効果により結合・反結合バンドに分離しこれらの中間に非結合バンドが位置する。Th-d バンドは Rh-d 軌道との混成のため押し上げられ、価電子帯との間にギャップが生ずる。ThSb で Th-d バンドを満たしていた 1 個の電子は Rh-4d バンドに入るためフェルミ準位はギャップ中央に来て、半導体となる。ThNiSn では電子数が ThRhSb と同じ事からやはり半導体となった。但し Th-d バンドに居た電子は Sn-p バンドに移動した。常磁性 UNiSn では U が 4 価で 5f 電子が局在して居るため ThNiSn と同じ事情で半導体となる。一方反強磁性状態では、ある特定の対称性を持つ 5f 状態のみが占有され、この状態と価電子帯との混成効果に因り価電子帯のトップが押し上げられ、系は金属状態に転移するものと考えられる。

#### c) Sm 的な多重項構造を持つ系の近藤効果

$La_{1-x}Sm_xSn_3$  のように Sm 不純物を含む系は、Ce や Yb を不純物として含む系と異なり磁性状態と一重項状態間の価数揺動に加えて磁性状態間の価数揺動が存在する。このような場合の近藤効果を調べる目的で Wilson 流の数値的繰り込み群の方法で軌道縮帯のある一不純物 Anderson モデルの帯磁率の温度変化を計算した。ただし大型計算機の能力の制約から j-j coupling scheme のモデルを用い一電子状態の全角運動量を表す  $j$  を  $3/2$  とした。このモデルでは不純物のアトミックな状態として 6 つの状態が存在するが Sm 的な多重項状態をモデル化し、磁性状態間の価数揺動の近藤状態への寄与を調べるために、支配的な状態を  $f^1$  とし、 $f^2$  の  $J=0$  と  $J=2$  のアトミックなエネルギー差  $\Delta$  をパラメータとし数値計算を行った。

その結果全ての場合で基底状態は一重項状態となったが、 $\Delta$  の値によって近藤状態の構成について次の 2 つのメカニズムが存在することが解った。 $\Delta$  が小さい時は  $f^1 + h$  ( $h$  はホール) 的な対称性を持った一重項状態であり、 $\Delta$  が大きくなると  $f^1 + c$  ( $c$  は伝導電子) 的な対称性の一重項状態となり、近藤温度  $T_K$  は 2 つのメカニズムの移り変わるところで最低になる。

$La_{1-x}Sm_xSn_3$  では  $Sm^{2+}$  の第一励起状態 ( ${}^7F_1$ ) と基底状態 ( ${}^7F_0$ ) のエネルギー差が 400K 程度であることから近藤状態ではこの 2 つのメカニズムのうち、 $f^5 + h$  的な対称性を持った一重項状態となっていると考えられ、熱起電力の測定結果と一致する。

#### 4. 発表・出版実績および予定

竹ヶ原	日本応用磁気学会、第 62 回研究会「磁性材料のフロンティア」
	元年 9 月つくば
竹ヶ原、糟谷	日本物理学会、元年 10 月鹿児島
酒井、清水、糟谷	日本物理学会、元年 10 月鹿児島
清水、酒井、糟谷	日本物理学会、元年 10 月鹿児島
竹ヶ原、糟谷	日本物理学会、2 年 3 月豊中
酒井、清水、糟谷	日本物理学会、2 年 3 月豊中
清水、酒井、糟谷	日本物理学会、2 年 3 月豊中
竹ヶ原、糟谷	Solid State Commun. 74, 243 (1990)
竹ヶ原、糟谷	J. Phys. Soc. Jpn. 59, no.6 (1990) (印刷中)
竹ヶ原、糟谷	Physica B (印刷中)
清水、酒井、糟谷	Physica B (印刷中)

有機化合物の回転異性化と分子振動

分	DF6 施
実	14,517
許	14,400

Rotational Isomerization and Molecular Vibrations of Organic Compounds

○田隅三生（東大理）、朴 春根（東大理）、吉田 弘（東大理）  
今井 豊（東大理）、金沢孝記（東大理） 石橋 孝章（東大理）

1. 研究目的・内容

我々はab initio MO法の振動分光学への応用として次に示す研究を行った。

- (1) ヘキサトリエンジアニオンの基準振動解析
- (2) 1,3,5,7,9-デカペンタエンの基準振動解析
- (3) エチレングリコールの各異性体の相対エネルギーの計算
- (4) N-メチルアセトアミド二量体の構造最適化

2. 研究方法・計算方法

Ab initio MO計算はGAUSSIAN82（分子研ライブラリ）を用いた。ヘキサトリエンジアニオンおよびデカペンタエンの構造最適化ならびに振動計算は RHF/6-31Gのレベルで行った。エチレングリコールについては RHF/6-31G\*\*のレベルで、N-メチルアセトアミドについては RHF/3-21G(H\*)のレベルで行った。基準振動解析はGAUSSIAN82により計算された直交座標表現のものをグループ座標表現に変換した後、我々が開発したプログラムを用いてスケールリングを行いGF法により計算した。

3. 研究成果

- (1) ヘキサトリエンジアニオンの基準振動解析

トープされたポリアセチレンのモデル分子として、ヘキサトリエンジアニオン-Li錯体の基準振動解析を行った。振動計算は、我々が以前に中性のヘキサトリエンで得たスケール因子を転用して行った。計算結果は、共鳴ラマンスペクトルの実測値をよく説明し、中性のものとはジアニオンとは振動形が大きく異なることが明らかとなった。

- (2) 1,3,5,7,9-デカペンタエンの基準振動解析

直鎖ポリエンの分子力場が共役鎖長によりどのように変化するかを明らかにするために、デカペンタエンの基準振動解析を行った。振動計算では、ヘキサトリエンで定めたスケール因子を転用して行った。表1に、共役鎖長の変化による分子力場の変化を示す。ヘキサトリエンからオクタテトラエンへの変化に較べるとオクタテトラエンからデカペンタエンへの変化は小さくなっている。

表1. 直鎖ポリエン $C_1=C_2-C_3=C_4-C_5=C_6\cdots$ の分子力場（単位：mdyn/Å）

Force const.	$C_6H_8$	$C_8H_{10}$	$C_{10}H_{12}$
$C_1=C_2$ stretch	8.136	8.116	8.114
$C_3=C_4$ stretch	7.891	7.820	7.800
$C_5=C_6$ stretch	—	—	7.749
$C_2-C_3$ stretch	5.061	5.074	5.075
$C_4-C_5$ stretch	—	5.138	5.154

### (3) エチレングリコールの各異性体の相対エネルギーの計算

低温アルゴンマトリックス中に単離した1,2-エタンジオール (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) は吹き付け直後の状態から少なくとも5種類以上の回転異性体が存在し、そのうち4種類の異性体は赤外光誘起異性化反応に関わることが示された。

これらの異性体の帰属および反応経路を明らかにするため、実験結果に基づき、可能性のあるものと考えられた5種類の異性体 (tGg<sup>-</sup>, gGg<sup>-</sup>, g<sup>-</sup>Gg<sup>-</sup>, tTt, gTg<sup>-</sup>) について6-31G<sup>\*\*</sup>レベルで構造最適化を行い、各異性体間の相対エネルギーを計算した。

その結果を表2に示す。

### (4) N-メチルアセトアミド二量体の構造最適化

N-メチルアセトアミド (CH<sub>3</sub>CONHCH<sub>3</sub>) 二量体のもっとも安定と思われるコンホマーについて完全構造最適化を行なった。用いた基底関数は3-21Gで、水素結合部分の水素にp型の分極関数を加えることにより信頼度のよい構造を得ることができた。

水素結合部分のC=OおよびNHは、単量体の対応する部分と比較して、共に若干長くなる傾向が認められた (C=O:1.218Å→1.226Å, NH:0.986Å→0.994Å)。

これは実測の赤外吸収スペクトル中の会合体に由来するアミドIバンドおよびNH伸縮振動のバンドが低波数シフトすることと対応している。

単量体については解析的に二次の力の定数を求め、基準振動解析を行なった。面外の低波数の振動数は4-31G、3-21Gなど用いる基底関数によってかなり異なった値が得られ、信頼度は低い。面内の振動数については比較的良い値が得られた。現在、実験値を用いた力の定数のスケージングを検討中である。

今後、二量体の振動計算を行い会合体由来のバンドのより確かな帰属に役立てたいと考えている。

## 4. 発表・出版実績または予定

朴、田隅 分子構造総合討論会、2B14、1989年9月、札幌

吉田、西沢、古川、田隅 分子構造総合討論会、4B04、1989年9月、札幌

田隅、朴 THE 1989 INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS OF PACIFIC BASIN SOCIETIES  
1989年12月、ホノルル

金沢、田隅 日本化学会第59春季年会、2F130、1990年4月、横浜

吉田、田隅 日本化学会第59春季年会、2F137、1990年4月、横浜

吉田、田隅 XIIth International Conference on Raman Spectroscopy,  
1990年8月、コロンビア、米国南カロライナ州

吉田、田隅 J. Chem. Phys., 投稿予定

表2. 1, 2-エタンジオールの各異性体間の相対エネルギー

	/kcal mol <sup>-1</sup>
tGg <sup>-</sup>	0.00
gGg <sup>-</sup>	0.64
g <sup>-</sup> Gg <sup>-</sup>	1.28
tTt	2.02
gTg <sup>-</sup>	2.44



[B] 低温凝縮相中でのラジカルによる水素原子引き抜き反応の理論的研究

低温マトリクスまたは固相中で照射によりメチルラジカルを生成させると、周りのアセトニトリル分子から水素原子を引き抜き、メタン分子と $\text{CH}_2\text{CN}$ ラジカルになることが知られている。この反応の特徴として、1) 高温気相中での反応の活性化エネルギーにたいして、低温マトリクスでの見かけの活性化エネルギーが非常に小さい。2) 77Kにおいても大きな同位体効果を示す、などの実験結果が得られている。また、Williamsらは、照射と暗所中の反応速度定数を測定し、照射時に生じた $\text{hot-CH}_3$ 分子は反応に関与してしていないことを明らかにし、Tunnel 効果によって進行していることを示唆した。これらの実験事実も考慮して、本研究では、この水素原子移動反応を振動エネルギーによるトンネリングモデルとして理論的に研究し、反応のdynamicsおよび同位体効果などの諸問題について考察を行った。

■方法及び結果■

アセトニトリル-メチルラジカル系における水素原子移動反応(引き抜き反応)に伴う反応のポテンシャルエネルギーを  $\text{MIDI-2}$ を基底関数とした $\text{ab-initio}$  HF法で計算し、それらの点を $V(\xi) = 1/2\beta \hbar (A\xi^2 + B\xi^3 + C\xi^4)$ 型のポテンシャル関数にfittingした。反応パスとして、 $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3\text{CN}$ 系で最適化した構造にC-C間距離を固定した経路(path-I)、およびメチルラジカルとアセトニトリルが無限大離れたエネルギーよりも高くなるまで接近した点からの経路(path-II)の2つのpathを選んだ。また、比較のためにRRKM理論により鞍点を通る反応パスの速度定数も計算した。振動固有関数は、26個のHermite関数のLinear Combinationで表し、H-matrixを対角化し数値解を求めた。得られた固有関数を用いてwell内の壁をヒットする固有振動数と透過確率の積によりトンネリング速度定数とした。カノニカル速度定数はBoltzmann分布を仮定し求めた。Fig. 3にアセトニトリル-メチルラジカル間の水素原子移動反応のdouble-well-potentialおよび計算によって得られた振動単位を示す。この反応は発熱的であり、始状態の零点単位は生成系の $v=1$ のレベルと同程度である。Fig. 4に振動の波動関数を示す。波動関数のmixingは $v=3$ より見られる。path-IIについて、H原子移動のカノニカルトンネリング速度のArrhenius-plotは、およそ100K付近から直線から曲がり出し、およそ60Kで一定値になった。これはトンネリングが影響していることを示している。また、77Kにおける重水素原子との比較では、Path-IIについてH原子が約1.5倍の速度定数を持つ結果が得られた。

[発表・出版実績または予定]

- |                 |   |
|-----------------|---|
| 1) 田地川, 小笠原     | J. Phys. Chem. <b>1990</b> , <u>94</u> , 1746.  |
| 2) 田地川, 市川, 吉田, | J. Am. Chem. Soc. <b>1990</b> , <u>112</u> , 977. および J. Am. Chem. Soc. <b>1990</b> , <u>112</u> , 982. |
| 3) 田地川, 小笠原, 吉田 | Radiat. Phys. Chem. (投稿中)   |
| 4) 田地川, 小笠原, 吉田 | 日本化学会春期会 1989年4月京都  |
| 6) 田地川          | 分子構造総合討論会 1989年9月札幌   |
| 8) 西平, 石橋, 田地川  | 分子構造総合討論会 1989年9月札幌   |
| 5) 西平, 石橋, 田地川  | 日本化学会春季会 1989年4月京都  |
| 7) 穂刈, 田地川, 吉田  | 分子構造総合討論会 1989年9月札幌   |

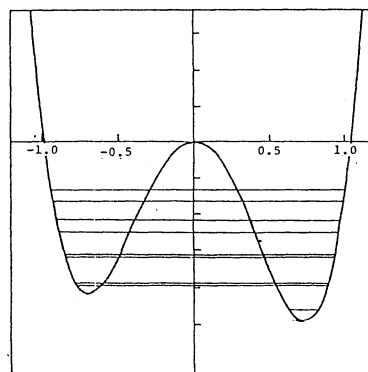


Figure 3. Potential energy curve and associated eigenvalues for the hydrogen atom transfer in  $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{CH}_3$  system.

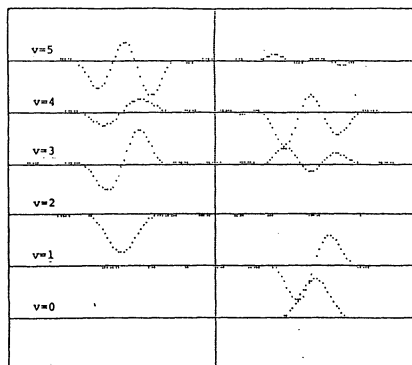


Figure 4. Normalized eigenfunctions, corresponding to the first six energy levels of potential functions in fig. 2.

分	DG-2	施
実	10,253	
許	10,400	

## L-アスコルビン酸とヒドロキシルラジカルの反応機構

### A Reaction Mechanism of L-Ascorbic Acid and Hydroxyl Radical

○阿部康夫、岡田 聰（阪府大研）（前 阪府放中研）

#### 1. 研究目的、内容

抗酸化剤として有用な L-アスコルビン酸は水の放射線分解によって生成する OH ラジカルを捕捉する。ESR の測定から L-アスコルビン酸の一電子酸化ラジカルおよび OH 付加ラジカルの存在が認められている。L-アスコルビン酸と OH ラジカルの反応機構を確立するため分子軌道計算を行ない次の 3 つの問題点を明らかにする。

- (1) エンジオール基への付加位置はどの様にして決まるか？
- (2) 付加物からの脱水反応はどのように起こるか？
- (3) 不安定ラジカル種の構造

#### 2. 計算方法

構造は計算時間を考慮して MNDO 法を用いて最適化した。閉核系は RHF 法、開核系は UHF 法を用いた。遷移状態の計算は L-アスコルビン酸の官能基部分のモデル化合物として、2,3-ジヒドロキシ-2-プロペナル（トリオースレダクトン）について MNDO 法で求めた。安定中間体および遷移状態は振動解析によって確認した。エネルギー値は GAUSSIAN82 を用いて L-アスコルビン酸の 5 員環内および 5 員環に直接結合している酸素原子のみ 3-21+G、他の酸素原子および他原子は標準の 3-21G で計算した。

#### 3. 研究成果

##### (1) OH ラジカルの付加位置

フロンティア軌道理論に基づいて HOMO<sup>2</sup> + LUMO<sup>2</sup> の係数を比較すると、非解離型トリオースレダクトンおよび L-アスコルビン酸ではカルボニル基から遠いエノール炭素 (C<sub>3</sub>) が大きい。一方、解離型のものではカルボニル基に隣接したエノール炭素 (C<sub>2</sub>) が大きい。すなわち酸解離によって付加位置が変化すると予想される。プロトンの脱着反応は σ 軌道で起こるのに、OH 付加に寄与する π 軌道へ影響を及ぼすことは興味深い。付加ラジカルの安定性を比較してみると、非解離型のものでは両基質とも C<sub>3</sub> 付加が C<sub>2</sub> 付加よりも安定になり、速度論的にも熱力学的にも C<sub>3</sub> 付加が優先すると考えられる。しかし解離型では L-アスコルビン酸は C<sub>2</sub> 付加が安定であるのに対し、トリオースレダクトンでは C<sub>3</sub> 付加が安定であった。トリオースレダクトンへの OH 付加反応の TS を求めたところ、活性化エネルギーは FMO で予想した通り、非解離型では C<sub>3</sub> 付加、解離型では C<sub>2</sub> 付加が低かった。従って OH ラジカルは非解離型では C<sub>3</sub> へ、解離型では C<sub>2</sub> へ付加する。

##### (2) 付加物からの脱水反応

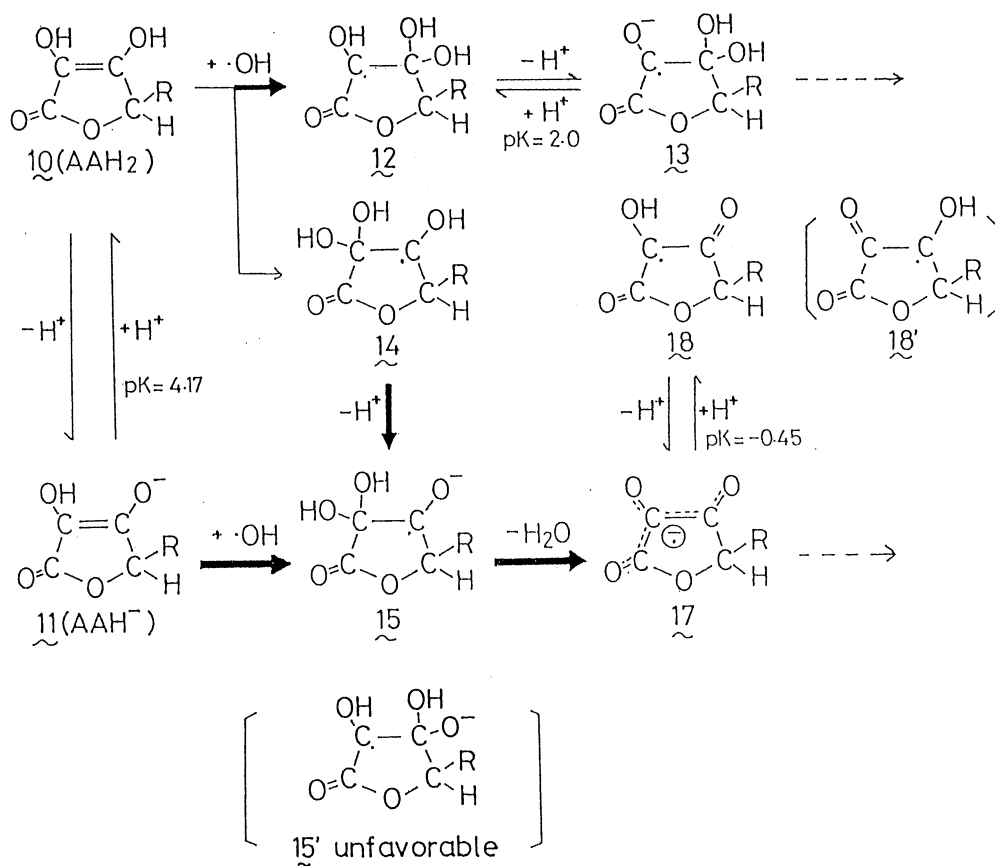
OH 付加ラジカルは gem-ジオール化合物であるので脱水し易いと予想される。非解離型トリオースレダクトンの C<sub>3</sub> 付加ラジカルと、解離型レダクトンの C<sub>2</sub> 付加ラジカルについてエネルギー変化を見ると、前者はわずかに吸熱的であるのに対し、後者は発熱反応である。従って中性ラジカルからは脱水せず、アニオンラジカルからは脱水すると予想できる。これを確認するため gem-ジオールの一つの OH 基に H<sup>+</sup> を近づけたところ、中性ラジカルは C-O 結合が 1.54Å で安定構造が得られたのに対し、アニオンラジカルでは C-O 結合が完全に切れ、脱水が容易であった。

##### (3) 不安定ラジカル種の構造



L-アスコルビン酸については、ESR 測定によって非解離型で2種 (C<sub>2</sub>,C<sub>3</sub>) の OH 付加ラジカルとその共役塩基が観測されているのに対し、アニオンラジカルとしては付加ラジカルは観測されず、脱水ラジカルとそのプロトン種ラジカルのみが観測されている。これは脱水反応の難易の計算結果と一致している。一方、トリオースレダクトンでは ESR 測定のデータがなく、吸収スペクトルによる同定が試みられ不安定ラジカル種を付加ラジカルであると予想していたが、λ<sub>max</sub>や pK 値を考えると脱水したアニオンラジカルであると結論できる。

L-アスコルビン酸とヒドロキシルラジカルの反応機構を次図に示す。破線矢印は二量化あるいは不均化による停止反応を表わしている。



#### 4. 発表・出版実績および予定

- 岡田、阿部、谷口、山辺 J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1989, 610.
- 岡田、阿部、谷口、山辺、湊 Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 2129(1989).
- 阿部、岡田、谷口、山辺 日本化学会 1989年4月 京都
- 阿部、岡田、谷口、林、山辺 放射線化学討論会 1989年10月 広島
- 阿部、岡田、谷口、山辺 環太平洋国際化学会議 1989年12月 ホノルル
- 阿部、岡田、谷口、山辺 J. Am. Chem. Soc. 投稿中

分	D45 施
実	22.216
計	22.400

○柳瀬章 宮原俊治 播磨尚朝（阪府大総合科）

## 1. 研究目的・内容

最近、フェルミ面の実験的研究が盛んであるCe化合物（重い電子系）及びその参照系や関連物質について、相対論的LAPW法と局所密度近似を用いた電子状態の計算を行い、一電子状態の立場から実験の解析を行う。最近のフェルミ面の研究対象となっている物質の多くは低い対称性しか持たない斜方晶の結晶構造を取るものが多く、これらの結晶構造ではバンド理論がよい近似であると予想される参照系の物質についても計算例があまりない。重い電子系のフェルミ面の研究はそれ自体が電子の強い相関効果を研究する上で重要であるが、参照系においてもフェルミ面を求め実験と比較することで低対称性の物質に対するマフィンティン近似の有効性を知る事が出来る。具体的にはLaNi、CeNi、LaCu6に対してフェルミ面の計算を行い、実験との比較を行う。

CeNiは価数揺動物質として知られており、参照物質のLaNiと共に近年ドハースファンアルフェン(dHvA)効果の実験が行われ、フェルミ面の研究が行われている。これらの物質のバンド計算を行い、実験と比較する事で低対称性の物質に対するバンド計算の有効性とCeNiにおける4f電子の役割が明かとなる。

重い電子系の中でもCeCu6は低温まで秩序状態に転移せず1500mJ/K<sup>2</sup>molという大きな電子比熱を持つ事でよく知られている。参照系のLaCu6は数年前よりdHvA効果の実験が行われていたが、この物質は大きな単位胞を持つ事もあり、いままでバンド計算が行われていなかった。近年、CeCu6についても実験が行われ、実際に80me(m<sub>0</sub>は自由電子質量)の重い電子が観測されたこともあり、CeCu6に対して他のグループでバンド計算が行われたが、満足のいく結果は得られていない。LaCu6に対してフェルミ面を求め実験と比較することで、この系での電子構造を明らかにしバンド計算の有効性を吟味する。

また、ギャップを持つ価数揺動物質として知られるCeNiSnについては昨年度の計算でバンド計算からギャップを持つ可能性があることが解ったが、今年度はその参照系であるLaNiSnとYbNiSnの計算を行い、電子構造の比較を行う。Ceの4f電子の電子とホールを入れ換えたYbは金属的な振舞いをする事が知られており、YbNiSnの電子構造を明らかにする事はCeNiSnを考える上で重要である。

これらの物質はすべて斜方晶である。

## 2. 研究方法・計算方法

既に関連したスピン軌道相互作用を考慮したLAPW法と局所密度近似に基づくプログラムを用いて計算を行い、実験結果と比較を行う。実験と比較するにはフェルミ面の極値断面積を計算するプログラムが必要であるが、これは独自のものを開発し使用する。

### 3. 研究成果

#### ・LaNi、CeNiについて

共に電子構造の計算を行いフェルミ面を求めた。LaNiについては詳細なフェルミ面の極値断面積の計算も行い実験結果と比較した。主要なブランチについては実験結果とよい一致を示したが、強磁場磁気抵抗から示唆されているc軸方向の開軌道が計算では得られていない等の問題点もある。この不一致の原因は、LaNiがCrB型の結晶構造であり、一次元的なチェーンを持ちマフィンティン球の充填率が低く、マフィンティン近似がこの結晶構造に対しては悪い近似になっている事が考えられる。そこでこの構造に対しては現在フルポテンシャルの計算を行い、マフィンティン近似の影響を調べている。CeNiに関しては実験と一致する部分もあるが、実験結果が十分でない事もあり詳細な比較検討は行っていない。

#### ・LaCu6について

電子構造とフェルミ面の極値断面積の計算を行い、実験と比較を行った。伝導帯は主にCuの4s電子からなり、4枚のバンドが多数の小さなフェルミ面を作ることが解った。実験的には多くのブランチは観測されていないが、信号強度を考慮することによって実験結果をほぼ説明できた。実験との一致の程度は大きいフェルミ面に対しては良いが、小さなフェルミ面に対しては5mRy程度のエネルギー誤差がある事が結論された。この誤差は斜方晶の物質に特有なものではなく、立方晶の物質でも見られるものであり、これによって斜方晶に対してもある程度マフィンティン近似の有効性が確認された。引続き次年度でCeCu6の計算を行い、この物質での4f電子の振舞いを明らかにする予定である。

#### ・CeNiSnの参照物質について

参照系のLaNiSnとYbNiSnについて電子構造の計算を行い、これらはCeNiSnとは異なり、エネルギーギャップを持たず金属的な振舞いをする事が示された。これは実験結果と一致する。この系は現在盛んに実験が行われている系であり、さらにCePdSnの計算も行いギャップがCeNiSnに特有な物であるかどうかを考える必要があると考えられる。

### 4. 発表・出版実績または予定

播磨、宮原、柳瀬 「アクチナイド化合物の物性」(フェルミ面の研究班)研究会、  
89年5月 仙台

播磨、宮原、柳瀬 International Conference on the Physics of HIGHLY CORRELATED  
ELECTRON SYSTEMS, 89年9月 Santa Fe, USA  
Physica B (1990)205-208

播磨、宮原、石飛、北村、柳瀬 日本物理学会秋の分科会、89年10月 鹿児島

播磨、柳瀬 「物性研究における計算物理」研究会、89年10月 東京

播磨、柳瀬、長谷川 日本物理学会年会、90年3月 豊中

播磨、柳瀬、長谷川 「アクチナイド化合物の物性」研究会、90年6月 仙台

播磨、柳瀬、長谷川 19th International Conference on Low Temperature Physics,  
90年8月 Brighton, U.K. proceedingsは印刷中

播磨、柳瀬、長谷川 J.Phys.Soc.Jpn 投稿中

分	DI 8 施
実	12,605
許	25,600

# 分子動力学法による過冷却液体の構造変化

A Molecular Dynamics Study  
of Supercooled Liquid

明治大学理工学部 ◯山谷 和雄、渡辺 誠、近藤 鋭治、青木 優、渡辺 圭一、高木 伸一、小高 秀文、  
中田 慎二、馬場 秀成

## 1. 研究目的・内容

前年度までの研究では、分子動力学により単体金属液体の急冷過程をシミュレートし、これにより得られたガラスの局所構造をボロノイ多面体法を用いて解析し、同構造とその安定性について調べてきた。それにより次の諸点を明らかにした。

- ・ 5 角面数の多いボロノイ多面体ほど、その中心原子のもつポテンシャルエネルギーは低くなる。
- ・ 12 個の 5 角面のみから構成されている多面体をもつ原子、すなわち 20 面体クラスターの中心原子はポテンシャルエネルギーが最も低い。
- ・ 20 面体クラスターの中心原子周囲の局所二体分布関数は、その第 2 ピークに大小の順で顕著な分裂が現れる。すなわち、従来の実験あるいはシミュレーションにおいて観察されている系平均の二体分布関数における第 2 ピークの分裂は、この局所的に最安定な 20 面体クラスターの存在にもとづいている。

今年度は、昨年度に引き続き過冷却液体あるいはガラス中に存在する 20 面体クラスターに着目し、次の研究を行ったものである。すなわち、

- (I) ガラスが変形（加工）を受けた場合の構造変化、特に、20 面体クラスター数の変化（同クラスターの変形に対する安定性）。
- (II) 液体状態からの連続冷却過程における 20 面体クラスターの形成機構とその寿命。
- (III) ガラス構造の粒子数（システムサイズ）依存性、特に、周期境界条件が 20 面体クラスターの形成に与える影響。

研究（I）は、ガラスのせん断変形過程を弾性変形領域のみならず塑性変形領域までシミュレートし、この間の 20 面体クラスター数とその空間分布状態の変化を調べることにより、同クラスターの変形（加工）に対する安定性を明らかにする。研究（II）は、液体の連続冷却過程における 20 面体クラスターの形成機構（形成開始温度、ライフタイムなど）、あるいは同クラスターの形成過程に対する冷却速度依存性を調べる。これにより、ガラス構造の冷却速度依存性を明らかにする。研究（III）は、通常の分子動力学法で用いられている周期境界条件が、ガラスあるいは過冷却液体の構造に対して与えている影響を調べる。特に、5 回対称性をもつ 20 面体クラスターの形成機構が周期境界条件により受ける影響を調べる。そのため、粒子数（システムサイズ）の異なった系を液体状態から連続冷却し、その間の構造変化を調べる。

## 2. 研究方法・計算方法

振動型二面体間ポテンシャルをもつナトリウム原子の運動状態を周期境界条件の下に再現した。

(I) まず、単体ガラスを得るため、融点より 10K 高い (381K) 液体状態から階段状に温度を下げガラスの形成過程をシミュレートした。このときの冷却速度は  $8 \times 10^{13} \text{ Ks}^{-1}$  であり、ガラス転移温度は  $T_g = 120\text{K}$  であった。これにより得られたガラスに対して次の変位を時間に対し階段状に与えることにより、せん断変形過程を再現した。すなわち、

$$x_i \leftarrow x_i + \alpha (z_i / L)$$

ここで、 $x_i$ 、 $z_i$  は、 $i$  番目の原子の  $x$ 、 $z$  座標、 $L$  はシミュレーションセルの一辺の長さで、 $\alpha$  は定数（階段状変形の微小変形量）である。このときの温度は 4.2K とした。また、この変形過程における構造変化をボロノイ多面体解析法により調べた。

(II) 液体の冷却過程における 20 面体クラスターの形成機構を調べるため、融点より 10K 高い液体ナトリウム系を連続冷却（温度を時間に対して直線状に下げる）過程を再現した。その際、同過程における構造変化の冷却速度依存性を調べるため、3 種類の冷却速度 ( $8 \times 10^{14}$ 、 $8 \times 10^{13}$ 、 $8 \times 10^{12} \text{ Ks}^{-1}$ ) で冷却し、この間の構造変化をボロノイ多面体解析法により調べた。

(III) ガラス構造の粒子数（システムサイズ）依存性を調べるため、粒子数  $N$  を 6 種類 ( $N = 125, 250, 500, 1000, 2000, 4000$ ) に変えて、

融点より10K高い液体状態から連続冷却した。もちろん、これら6種類の系は密度が一定である。その際、冷却速度は、 $8 \times 10^{14} \text{ Ks}^{-1}$ と $8 \times 10^{12} \text{ Ks}^{-1}$ の2種類とした。このとき、それぞれの冷却速度に対する冷却に対して、冷却開始前の原子初期構造を5種類(381Kにおいて4000, 5000, 6000, 7000, 8000ステップ間等温保持したときの構造)に変えてシミュレートした。この間の構造変化をポロノイ多面体解析法により調べた。

### 3. 研究成果

(I) 単体ガラスのせん断変形過程では、変形が開始されると系のポテンシャルエネルギーは増加し、歪量5.9%まで放物線の形状を示した。さらに、これより歪量が増加するとこのエネルギーはその放物線から偏差し、徐々に減少する傾向を示した。このことより、その歪量までは弾性変形領域であり、それ以上は塑性変形領域であることがわかる。この2つの領域において、ポロノイ多面体解析を行った結果、20面体クラスタの数は変化しないことがわかった。すなわち、同クラスタは、変形(加工)に対しても安定である。

(II) 液体状態からの連続冷却過程において、冷却速度が最も遅い( $8 \times 10^{12} \text{ Ks}^{-1}$ )系の場合、融点直下の温度領域において20面体クラスタの形成が開始した。さらに、温度の減少と共にその数が増加し、ガラス転移温度( $T_g = 120\text{K}$ )以下の温度領域においてはその数が一定値に近づく傾向があった。このことは、 $T_g$ 以下の温度領域では、原子の長距離拡散運動がなくなり、局所的熱振動のみを行っている(構造が凍結する)ことに原因している。次に、より冷却速度の速い( $8 \times 10^{13} \text{ Ks}^{-1}$ )系の場合、20面体クラスタ数の温度依存性は、それが遅い系の場合とほぼ同様の傾向を示したが、全温度領域にわたりその数が少ない特徴があった。さらに、冷却速度のもっとも速い( $8 \times 10^{14} \text{ Ks}^{-1}$ )系の場合、20面体クラスタ数は温度が減少しても増加せず、全温度領域にわたりほぼ一定であった。これらのことは、液体急冷により得られるガラスの構造は冷却速度に依存し、それが遅い系ほど局所的に安定な20面体クラスタの数が多いいことを示している。また、極端に冷却速度が速いと、ガラスが形成されるのではなく、超高速急冷液体(rapidly quenched liquid)となることも示された。

(III) 液体状態からの冷却過程で、結晶化した例がいくつか観察された。その場合、系の粒子数(システムサイズ)が少ない系ほど結晶化しやすい傾向があることがわかった。これは、従来のレナードジョーンズ(LJ)系における結果(Honeycutt and Andersen, J. phys. Chem. 90, 1585(1986))と傾向が一致する。すなわち、冷却過程における系の構造あるいは動的性質は、LJ系のみならず振動型二体間ポテンシャルをもつ系においてもその粒子数(システムサイズ)に依存することを示している。ガラス形成が成功した系の構造をポロノイ多面体法により解析した結果、冷却過程において20面体クラスタの数に粒子数依存性は現れなかった。ガラス構造の粒子数依存性の詳細を解析することは今後の課題である。

### 4. 発表

円谷、渡辺	J. Chem. Phys. 92, 4983(1990).	
渡辺、円谷	J. Non-Cryst. Solids. 117&118, 187(1990)	
近藤、円谷、渡辺	J. Chem. Phys. 投稿中	
渡辺、円谷	分子研大型計算成果発表会(岡崎市、1989年8月)	
渡辺、円谷	第7回液体およびアモルファス金属国際会議-LAM7 (京都市、1989年9月)	
円谷、渡辺	科学技術庁金属材料技術研究所、財団法人新技術振興渡辺記念会 計算材料科学に関する調査研究委員会 研究報告会(目黒区、1989年12月)	
渡辺、円谷	第3回分子シミュレーション討論会(京都市、1990年1月)	
近藤、円谷	第3回分子シミュレーション討論会(京都市、1990年1月)	
渡辺、酒井、円谷	単体ガラスの緩和過程の構造解析	日本物理学会 1989 春
渡辺、栗林、円谷	単体ガラスの変形による構造変化II	日本物理学会 1989 春
近藤、円谷	単体液体の冷却と加熱過程	日本物理学会 1989 秋
渡辺、円谷	単体ガラスの変形過程における構造変化	日本物理学会 1989 秋

## 気相および液相における化学反応の理論的研究

分 DI9 施  
実 55,971  
許 60,000

Theoretical study on chemical reactions in gas and liquid phase

○加藤 重樹、安藤 耕司、片桐 秀樹 (栗大・教養)

### 1. 研究目的・内容

本研究グループでは、気相および液相における化学反応の機構、特にその動的性質について、*ab initio*分子軌道法に基づいてポテンシャル面を計算し、それに基づいた具体的なモデルを用いて研究をしている。具体的なテーマとしては、液相の過程では、(1)ジメテルアニリンのイオン化に伴う溶媒の誘電緩和の動力学、(2)溶媒中でのジラジカルのスピンの緩和や異性化反応のモデルポテンシャルの構築について取り上げ、また、気相の過程では(3)  $(NO)_2$  のポテンシャル面と振動前期解離、(4)アセチレンの分子内動力学について研究した。更には、実験研究者との共同研究として  $(CO)_2$  の励起状態についての計算も行った。

### 2. 研究方法・計算方法

分子の電子状態・ポテンシャル面の計算は、主として HONDO7, IMSPACK, MRDCI プログラムにより行った。特に、本研究課題では、MCSCF法を多用するため、HONDO7のCI, MCSCF, gradientの部分を書き改め、ベクトル化率を上げるようにした。また、MRDCI計算では、Buenkerのオリジナルプログラムを改良し、10万次元近くをルーチン的に取り扱えるようにした。溶媒内の反応ではモンテカルロ法やMD法を用いたが、今年度はMD法のプログラムを自作した。このプログラムのベクトル化率は約90%である。

### 3. 研究成果

#### (1)ジメテルアニリンのイオン化に伴う溶媒の誘電緩和の動力学

*N,N*-ジメテルアニリン(DMA)は電子移動反応における典型的な電子供与体分子であり、この分子のイオン化に伴う極性溶媒の誘電緩和の動力学についての研究は、溶媒内での電子移動反応の機構を明らかにする上で重要な知見を与えることが期待される。本研究ではDMAの中性とカチオンの状態および溶媒である水分子との相互作用のポテンシャル面を *ab initio*法により求め、それを用いてMD計算を行った。具体的には、中性、カチオンの状態に対して、各々、RHFおよびUHF法を用いて *N-C* 結合回りのねじれ角とジメテル基の面外角の2つの大振幅座標についてポテンシャル面を求めた。結果は、カチオンは平面構造が安定であるが、中性ではねじれ角が  $30^\circ$  位が安定な構造となった。DMAと水の相互作用ポテンシャルは、静電項とLennard-Jones項の和で表わした。静電項は、DMAの密度行列を用いて静電ポテンシャルを計算し、それを再現するようにDMAの電荷を決めた。また、Lennard-Jones項は、GKモデルを用いて決めた。更に、この相互作用ポテンシャルの妥当性を検証するため、実際にDMA-水系の分子軌道計算をおこない、パラメータを補正した。水-水の相互作用ポテンシャルには TIP3P モデルを用いた。

MD計算はDMA分子1個と250個の水の系に対して行った。計算では通常の周期

境界条件を課し、長距離のクーロン相互作用には Ewald summation 法を用いた。計算は、先づ、中性状態にフリーでおこす。その熱平衡状態の trajectories からランダムに位相空間上の点を選り出し、Franck-Condon 原理を仮定しマイオン化状態の初期値とした。イオン化後の緩和過程を DMA と水溶媒の相互作用エネルギーの時間変化を用いて解析した。図 1 に計算結果の典型的な例を示した。DMA-水間の相互作用エネルギー  $V_{ws}$  は約  $25 \text{ ps}^{-1}$  の振動数で振動しながら減衰する damped oscillator 的な時間依存性を示している。

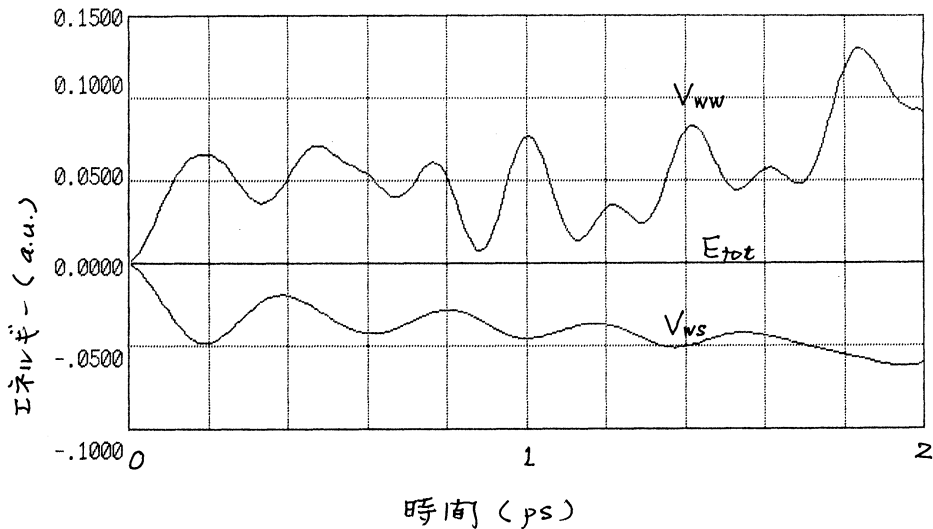
上の非平衡緩和過程の特徴を解析するため以下の解析をおこなった。先づ、damped oscillation の一般化 Langevine 方程式

$$\mu \dot{V}_{ws} = -\frac{\partial U}{\partial V_{ws}} - \mu \int_0^t d\tau \delta(\tau) V_{ws}(t-\tau) + R(t)$$

で表現できると仮定し、 $V_{ws}$  に対する potential of mean force  $L(V_{ws})$  を計算した。結果は、effective な振動数

$$\omega = \sqrt{\frac{\partial^2 U}{\partial V_{ws}^2}} \quad \mu = \frac{k_B T}{\langle \dot{V}_{ws}^2 \rangle}$$

は上述の振動の振動数とよく対応していることがわかった。また、カチオン状態での熱平衡状態の trajectories のスペクトル解析の結果、 $25 \text{ ps}^{-1}$  のピークが存在し、それが水-水のクーロン相互作用と関連していることが明らかになった。現在、麻酔の解析とその分子論的起源にフリーの解析をおこなっている。



## (2) 溶液内反応のモデルポテンシャル

溶液内、特に極性溶媒内での化学反応を記述するためには、溶質分子のポテンシャル面を溶媒-溶質相互作用に対して安定になるように表現する必要があり、本研究では特に、光化学過程に注目し、(a) ジラジカル反応中固体のスピンハミルトニアンによる古典モデルの構築、(b) ステルベンの異性化反応の速熱ポテンシャル面の計算に取り組んだ。(b) の反応は、溶液内の化学反応の典型的な例であり、実験的・理論的に多くの研究がなされているが、不明な点も多くある。これは、理論的には、ステルベンの励起状態の現実的なポテ

ンシヤル面と溶媒分子との相互作用ポテンシヤルにフリの知見が少なくことによる。当然、*ab initio* 分子軌道法による励起状態のポテンシヤル面にフリの計算をおこなえばより正確な状態は極めて困難である。従って、ここでは、ステルベンとベンジルラジカルの複合体と考えてベンジルラジカルのポテンシヤル面を基にしてステルベンのポテンシヤル面を構成することと試みている。先づ、MCSCF法(基底はSTO-3G)を用いて、ベンジルラジカルの基底状態、励起状態、アニオン、カチオン状態の平衡核配置を計算し、力の定数、 $\cdot\text{CH}_2$ 基のベンゼン環に対する内部回転のポテンシヤルを求めた。次に、このステルベン間の相互作用項を求めるため、ステレンの励起状態における $\text{C}=\text{C}$ の内部回転のポテンシヤル曲線の計算をおこなった。現在、ステレンとベンジルラジカルとメチレンの複合体と見なして相互作用の行列要素の計算をおこなっている。これをステルベンに外挿する予定である。また、現在の計算はSTO-3G基底によるものであり、計算項の値を改良するため大きな基底関数を用いた計算をおこなう予定である。

### (3) $(\text{NO})_2$ のポテンシヤル面と振動前期解離

近年、*vander Waals* 錯体の振動前期解離にフリの多くの研究がおこなわれている。  $(\text{NO})_2$  の前期解離では、 $\nu_1$  と  $\nu_4$  の励起の間に着しい *mode selectivity* (約25倍) があること知られている。本研究では、この  $(\text{NO})_2$  のポテンシヤル面を *ab initio* 分子軌道法で計算し、それに基づいて前期解離の機構を論じることと試みた。先づ、MCSCF法を用いて  $(\text{NO})_2$  の基底状態に対し、この  $\text{NO}$  分子間の重心間の距離を固定して他の自由度の最適化をおこなった。用いた基底関数はDZPである。次に、MRD-CI法を用いて、最適化した構造に沿って計算をおこなった。結果は、MCSCF法では  $\text{NO}$  分子間の結合エネルギーはほとんど0であったが、MRD-CI法では  $1.8 \text{ kcal/mol}$  となり、実験値 ( $2.3 \text{ kcal/mol}$ ) に近い値が得られた。また、安定位置での  $\text{N}-\text{N}$  結合距離は  $2.7 \text{ \AA}$  となり実験値 ( $2.3 \text{ \AA}$ ) より長くとなっている。以上の結果より、  $(\text{NO})_2$  は分散力によって、今回の計算では電子相関の効果は十分に取らなければならないと考えられる。

この  $\text{NO}$  分子が相互作用したとき、それぞれ4個の1重項と3重項状態ができる。振動前期解離の有力な機構として、1重項-3重項結合が考えられるため、上の経路に沿ってMRD-CI法により、8個の状態に対するポテンシヤル曲線を計算した。結果は図2に示したが、基底状態  $^1\text{A}_1$  状態を除いて他の全々の状態が反発型になっている。また、図から明らかのように、3重項状態の最低エネルギー状態は  $^3\text{B}_1$  状態であり、 $^1\text{A}_1$  の安定構造における  $^1\text{A}_1$ - $^3\text{B}_1$  状態間のエネルギー差は約  $6 \text{ kcal/mol}$  となった。このエネルギー差は、  $(\text{NO})_2$  の  $\text{NO}$  伸縮振動の振動数  $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$  とよく対応している。

$(\text{NO})_2$  のより広い領域でのポテンシヤル面を7つ求めるため、  $\text{NO}$  の重心間距離の  $2.1 \sim 5 \text{ \AA}$  の間の7点に対し、 $\angle\text{ONN}$  を  $60^\circ, 120^\circ, 150^\circ$  にとり、MRD-CI法により  $^1\text{A}_1, ^3\text{B}_1, ^3\text{A}_2$  の3つの状態のエネルギーを計算した。現在、Valence Bond型のポテンシヤル関数を仮定して、  $(\text{NO})_2$  のポテンシヤル面の解析表現を得る計算をおこなっている。

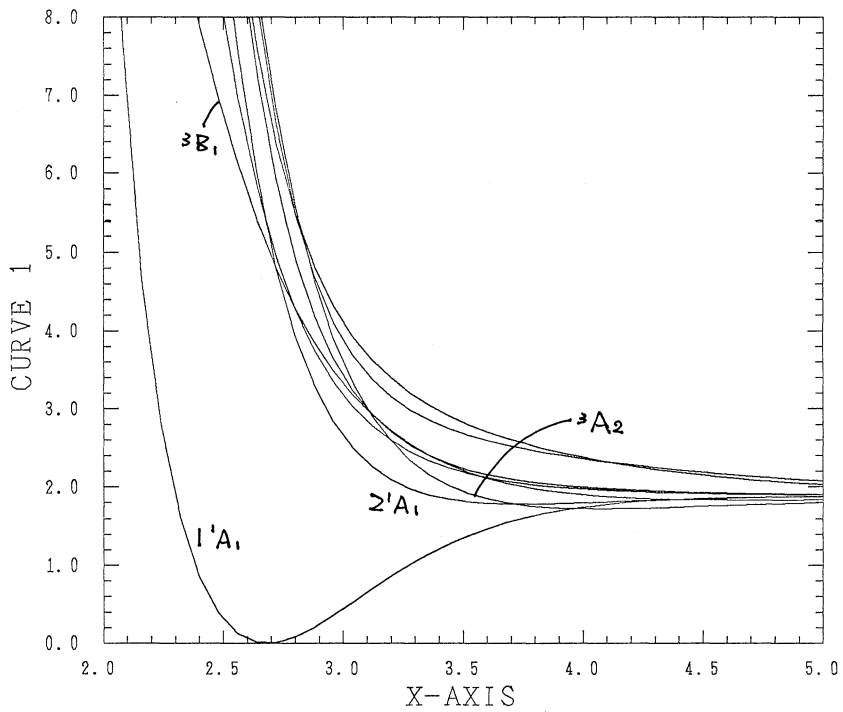
スピン軌道相互作用を含めた動力学計算は次年度におこなう予定である。

### (4) アセチレンの分子内動力学

多原子分子の動力学にフリは多くの理論的研究がある。その大部分は百歩トラジェクトリー法に基づくものである。本研究では、水素原子を含む  $\text{ABH}_2, \text{AH}_3$  分子の動力学を量子力学を用いて取り扱おうとするものである。具体的には、これらの分子のハミル



図2



トニオンを原子. 分子の電子状態に対する方法を用いて表わそうとするものである。現在、アセチレンのC-H伸縮の倍音状態を取り扱うためのプログラムの作製中である。

4. 研究発表

加藤、天辰, J. Chem. Phys. 92, 0000 ('90)

目村、大野、加藤, J. Phys. Chem. 94, 2313 ('90)

分 DJ2 施  
実 18,442  
許 37,600

Theoretical Studies on Electronic Structure of  
Molecules, Solids and Surfaces.

○里子允敏(日大文理)、久保康則(日大文理)

## 1. 研究目的・内容

固体表面、微粒子において、表面反応・電場や光による脱離・分解過程、あるいは金属・半導体の層成長や結晶成長において、ミクロな動的過程の実験的・理論的研究が盛んに行われているが、基本的な考え方や機構すらあいまいな点の多いモデルにより研究されてきた。固体においては3d遷移金属電子、あるいはランタニド、アクチニド系金属間化合物等の重い4f電子においては、一電子近似によるバンド計算が疑問となるが、その限界について明かとはなっていない。そこで本研究では密度汎関数法に基づき電子状態計算を行い、その結果と実験と比べることにより各種機構の検討を行い、また動的手法の開発並びにバンド理論による一電子近似がどの程度再現可能であるか調べることを目的とする。そして電子状態の局在性の度合に応じて、電子相関の効果をどのように取り扱ったらよいかを理論的に明かにしたい。

## 2. 研究方法と研究成果

### 2. 1 固体表面上の分子・微粒子の動的過程

#### (1) 研究方法・計算方法

Local density functional-X $\alpha$ クラスター法により、基底状態、励起状態の電子状態を計算し、表面吸着、微粒子などの安定構造・ポテンシャル面を調べる。表面原子に働く力はクラスター内の原子間相互作用による力とクラスター外電荷の電場E(r)による力との和でもとめた。内殻励起した電子状態は正孔ポテンシャル法を用いて求める。動的計算法は、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カール・スプライザーや逐次対角する方法を取りその電子状態の統計平均から物理量を求めた。

#### (2) 研究成果

##### (A) 固体表面における内殻電子励起による脱離

前年度に引き続き、内殻電子励起による表面原子・分子の脱離機構として、Menzel-Gomer(MG)、Knotek-Feibelman(KF)、Coulomb-explosionなどの諸機構を検討するため、MgO表面およびOH基の吸着した系、およびNaF表面をモデルとして調べた。その結果、①遷移状態法による励起エネルギーの計算値と脱離スペクトル実験値の比較よりKF機構のようにAuger機構が重要であること②しかしKF機構のような静電的なイオン間の反発力で表面原子の脱離はかならずも起こらないこと③内殻励起により価電子軌道から励起状態への励起により結合状態が変化し脱離が引き起こされること、特にF原子では2pから表面準位3s軌道への励起によること④表面ではO<sup>-</sup>の状態では吸着し、Auger機構が関係しO<sup>+</sup>で脱離をする事もあること⑤OHの吸着した系ではO原子の内殻励起により、KF機構でもHは脱離すること⑥KF機構では脱離原子の電荷は必ずF<sup>+</sup>であるが我々の計算ではそうは必ずしもならず、中性原子の脱離もあり得ること 等が得られた。

##### (B) 超微粒子の構造と動的過程

超微粒子、表面の電子状態、構造、動力学的計算を行い、種々の物理量(構造変化、振動、表面張力)の表面効果を調べた。振動解析を行った結果、状態密度は低エネルギー

側のピークとバルクと同様な全エネルギー領域にわたる広いカーブとの和になる。低エネルギー側のピークは主として表面原子が表面に垂直な振動による。これは2体力と定性的には同じである。温度上昇とともに表面運動が盛んとなり、表面層の相が変化（融解に相当）が起こる。通常の2体力と比べ相関運動の効果がより強いことが分かった。また表面張力と電子状態の関係を調べるため層状のバンド計算プログラムを作成し計算中である。

## 2. 2電子相関の強い系のバンド計算と運動量分布計算

### (1) 研究方法・計算方法

3d遷移金属Fe、Ni、重い電子系として $RB_5$  ( $R=La, Ce, Pr, Nd$ )、 $RSb$  ( $R=La, Ce, U$ )を対象とした。Fe、Niは代表的強磁性遷移金属で、 $RB_5$ 、 $RSb$ 系は一電子描像が比較的良く成り立つと思われる $R=La$ を参照系として、価電子としてのf電子数の増加に伴う電子構造の変化を系統的に調べられるからである。これらの電子構造をFLAPW法により計算する。得られた電子状態からコンプトン散乱、陽電子消滅による運動量分布を計算し実験値との比較しポテンシャルの非局所効果を検討する。

### (2) 研究成果

Fe、Niのsp的電子状態の情報として中性子散乱による負の分極の報告があるが、その値はバンド計算によるものと比べてかなり大きい。ごく最近の単結晶による高精度のコンプトン散乱の実験結果はsp-的電子の負の分極が(111)方向で顕著であり、(100)方向では小さいことを示した。この結果は今までのバンド計算による結果では説明出来なかったが、今回の計算結果は実験結果を非常に良く再現した。そのポイントは運動量分布の計算で十分多数の逆格子ベクトルを使用したこと、p-的電子のエネルギー準位を有効に下げる非局所ポテンシャルを採用したことにある。 $RB_5$  ( $R=La, Ce, Pr, Nd$ )の陽電子消滅による実験結果はk-空間の各点での運動量分布を与えており、対応する計算結果との比較において、 $R=La$ を参照系にして4f電子の増減に対する電子構造（特にフェルミレベル付近）の特徴を調べた。その結果、価電子として4f電子を持たない $R=La$ 、4個の4f電子を持つ $R=Nd$ の運動量分布はバンド的記述がかなり良いことがわかった。 $R=Ce$ の場合はゾーンの境界付近の運動量分布はバンド描像でかなり再現可能であるが、 $k=0$ 付近の分布はバンド的記述が適当でないことが示唆され、 $R=Pr$ の場合もそれに似た結果が得られた。これは4f電子の他の電子との異方的混成効果に起因することが指摘され、4f電子の相関ポテンシャルの定量的検討に有効であることが解った。 $RSb$  ( $R=La, Ce, U$ )の陽電子消滅による運動量分布の実験結果は、現在の所、一次元の情報だけである。対応する計算値は、 $R=La$ の場合は実験値とかなり良い対応を示し、 $R=Ce$ の場合は対応が良くない。 $R=U$ の場合はこれらの中に位置しているようである。この結果は、4f、5f電子状態の違いを探る糸口を与えるものと期待されるので、さらにミクロな情報を与える実験との比較を検討中である。

## 3. 発表・出版実績又は予定

里子：日本物理学会1989年秋（鹿児島）

C.Satoko新材料創世討論会「組織の超微細化と界面制御」1990.2（osaka）

C.Satoko他：Surf. Science223,101(1989). Zeit fur Physik D 14,237(1989).

里子他：コンピュータによるシリコンテクノロジーⅡp170-195(1990).

久保他：日本物理学会、1989年秋（鹿児島）、1990年春（大阪）

Y.kubo他：Phys.Rev.29.3322(1989).submitted in Phys.Rev.Lett. and Phys.Rev.

分 DK3 施
実 15,880
許 16,400

○和田 靖、寺井 章、米満賢治、針谷喜久雄、古川信夫、大槻東巳  
Geraldo Silva、白崎良演（東大理）

## 1. 研究目的・内容

共役高分子のひとつであるポリアセチレンは、その基本的な構造、その中に存在し得るソリトン、及び、ドーピングを行った時発現する高い電気伝導度等の理由により、この分野の研究の中心的物質である。ポリアセチレンは、本来は半導体だが、ドーピングを行い、電子、または、ホールを増やしたとき、0.5%付近のドーピング濃度で急激に電気伝導度が上がることが知られている。その大きさは、研究の初期の段階ですでに  $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  程度で、最近では Cu その他の金属と比べても遜色のないサンプルも合成されている。ところが、1%から5、6%ぐらいのドーピングまでは、電気伝導度は緩やかに上昇するが、パウリ帯磁率はほとんど零のままである。このことは、電気伝導がスピンを持たないキャリアーによることを示し、荷電ソリトンが電気伝導に大きく関わっていることを示唆している。

5、6%付近の半導体・金属相転移については多くの理論家により考察が試みられている。ランダムな不純物の濃度が増加するとともに、格子の周期と不整合な電荷密度波状態からパイエルス歪のない状態への相転移という仮説がある。ソリトン格子からポーラロン格子への相転移という仮説もある。しかし、赤外吸収の実験はかなり高濃度（～18%）ドーピング領域までパイエルス歪が残っていることを示している上に、電子エネルギー損失の実験はポーラロン格子から予想されるバンド構造と矛盾している。従って、全ての実験事実を矛盾なく説明できる理論は未だに得られていないと言える。

前年度、我々は低濃度のドーピング領域における不純物とソリトンの関わり合いを計算機シミュレーションにより考察し、興味深い知見を得た。今年度は、半導体・金属相転移の機構を解明するために、高濃度の領域を中心に考察した。

## 2. 研究方法・計算方法

今年度は、高濃度のドーピング領域におけるポリアセチレン中のソリトンと不純物との関わりを数値シミュレーションによって求めた。扱ったモデルは、前年度と同様の拡張された Su-Schrieffer-Heeger (SSH) モデルである。

$$H = \sum_n (-t_0 + \alpha(u_{n+1} - u_n))(C_{n+1}^\dagger C_n + h.c.) \\ + \sum_n I_s(n) C_n^\dagger C_n + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2$$

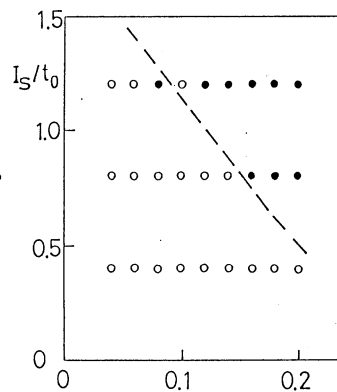
ここで、 $C_n, C_n^\dagger$  は、 $n$  番目のサイト上の電子の消滅、生成演算子、 $u_n$  は、 $n$  番目の C-H 単位の変位、 $K$  はばね定数、 $M$  は C-H 単位の質量、 $I_s(n)$  は短距離、ランダムな不純物に相当する。ランダム系に特有な多数の準安定状態を扱うため、iteration の方法を用いる。p 型不純物を考え、 $I_s(n)$  の符号を正に取る。全電子数は全サイト数から不純物の数だけ減らす。

### 3. 研究成果

研究方法・計算方法で説明した方法による計算の結果、次のようなことがわかった。

1. 不純物と同数個だけの荷電ソリトンが生成する。ソリトンには強くピンされ変形を受けたものと、ほとんど自由なものがある。
2. 格子の二量体構造が消えることは決してない。
3. 不純物の濃度が高く、その強度が強いつき、電子のエネルギーギャップは消失する。
4.  $I_s = 1.2t_0$  と取ると、ギャップの消失する不純物濃度は約 8% である。
5. 不純物ポテンシャルが遠距離力の場合には短距離力の場合と定性的に違わない。

計算の結果得られた、格子の二量体構造が残ったままで電子のエネルギーギャップが消失した状態は、5、6% 以上のドーピング領域における金属状態に対応すると考えられる。観測されているパウリ帯磁率の大きさもほぼ説明できる。ただ、電気伝導のような動的性質については、低次元系に特有の電子局在の問題があり、まだ問題が残る。鎖間相互作用を取り入れて高次元の効果を考察することが今後の課題である。



相図：横軸は不純物濃度、縦軸は不純物強度。○(●)は電子ギャップ有(無)を表す。

### 4. 発表・出版実績または予定

K. Harigaya, Y. Wada and K. Fesser: Absence of Impurity Bands in Conjugated Polymers, Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 2401.

K. Harigaya: Electronic States in Doped Trans-Polyacetylene - Coherent Potential Approximation and Compensated Doping -, J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 1348.

K. Iwano, Y. Ono, A. Terai, Y. Ohfuti and Y. Wada: Effects of Impurities in Polyacetylene - Bond-Type Short-Ranged Impurities, J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 2450.

- |              |                            |
|--------------|----------------------------|
| 針谷、寺井、和田     | 日本物理学会 (分科会)、元年 1 0 月鹿児島大学 |
| 針谷、Fesser、和田 | 日本物理学会 (分科会)、元年 1 0 月鹿児島大学 |
| 針谷           | 日本物理学会 (分科会)、元年 1 0 月鹿児島大学 |
| 小野、寺井        | 日本物理学会 (分科会)、元年 1 0 月鹿児島大学 |
| 寺井、岩野、小野     | 日本物理学会 (分科会)、元年 1 0 月鹿児島大学 |
| 白崎、和田        | 日本物理学会 (分科会)、元年 1 0 月鹿児島大学 |
| G. Silva、和田  | 日本物理学会 (分科会)、元年 1 0 月鹿児島大学 |
| 白崎、和田        | 日本物理学会 (年会)、2 年 3 月大阪大学    |
| G. Silva、和田  | 日本物理学会 (年会)、2 年 3 月大阪大学    |
| 小野、寺井        | 日本物理学会 (年会)、2 年 3 月大阪大学    |
| 寺井、小野        | 日本物理学会 (年会)、2 年 3 月大阪大学    |
| 針谷、寺井        | 日本物理学会 (年会)、2 年 3 月大阪大学    |

K. Harigaya and A. Terai: in preperation.

分	DK4 施
実	19.107
計	19.600

Studies of the structures of transient species by resonance  
Raman spectroscopy and molecular orbital calculations.

(早大・理工) ○高橋 博彰、阿部 二郎

### 1. 研究目的・内容

本年度はスピロピラン類を中心に研究を行った。無色型のスピロピラン類は紫外光照射によりスピロ炭素の部位で光開裂し赤色ないし青色に着色した数種類の過渡分子種を生成し、光を遮断するとともに無色に戻るフォトクロミズムを示すことが知られている。われわれは、これまでに種々のスピロピラン化合物の過渡分子種の時間分解共鳴ラマンスペクトルを測定し振動形の帰属、分子構造及び生成機構に関する研究をおこなってきたが、本研究の目的は2,2',-Spiro[2H-1-benzopyran] (SBP)の過渡分子種の時間分解共鳴ラマンスペクトルを測定するとともに半経験的分子軌道計算と ab-initio計算による構造最適化を行い、実験・理論両面からのデータを相補的に取り扱うことによって実験事実を分子軌道法の立場から理解すること、及び種々の計算方法の信頼度を調べることである。

### 2. 研究方法・計算方法

半経験的分子軌道計算にはMOPACを、ab-initio計算については Gaussian86を使用して行なった。(ともに分子研ライブラリ)

### 3. 研究成果

Fig. 2は異なった溶媒を用いた場合の紫外光照射後100nsec後のラマンスペクトルであるが、無極性溶媒であるシクロヘキサン中では $1500\text{cm}^{-1}$ と $1482\text{cm}^{-1}$ のバンドで代表されるおにも1種類の過渡種が存在しており比較的極性の大きなアセトニトリルとメタノール中においては、さらに $1513\text{cm}^{-1}$ と $1450\text{cm}^{-1}$ 近辺のバンドに代表される他の過渡種が現われてくるのがわかる。このことは過渡種の双極子モーメント及び相対的エネルギーが影響しているものと考えられるが、過渡分子種についてまずAM1法で構造最適化を試みたがその結果を、Fig. 3 (a)及び Table. 1に示してある。(構造はTTT型についてのみ示してある。)この結果より無極性溶媒中においては主として双極子モーメントが一番小さくエネルギー的に最も安定なTTT型(3個のC-C結合回りで trans-trans-trans型)が、極性溶媒中においてはさらにCTT型が存在してくるものと考えられる。

さらにST0-3G基底関数を用いてab-initio計算によって構造最適化を行なったが、Fig. 4に示すようにAM1法に比べて結合交代が顕著になっていることがわかる。そこで 3-21G基底関数による最適化を検討したが、2電子積分の数が莫大になり計算時間がかかりすぎるためにFig. 3の(c), (d)に示すようなモデル分子についての計算を行なった。この際にモデル分子の妥当性を確認するためにST0-3Gによる計算も行なった。その結果、結合の非局在化が見られAM1法の結果に近い構造が得られた。過渡分子種のような不安定中間体では電子相関の効果が大きく影響してくると考えられるが本研究においては、SCFレベルの範囲内での計算のみを行なった。これらの計算結果からSBP分子の過渡分子種は共鳴構造においてオルト・キノイド型の寄与がツイッターイオン型の寄与よりも大きいことが明かになった。さらにFig. 4には種々の同位体置換体を用いて過渡分子種の振動形の帰属を行なった結果を示してあるが、計算で得られた構造に良く対応していることがわかる。

以上のように時間分解共鳴ラマン分光法と分子軌道計算を併用することによって短寿命分子種の構造について有益な知見が得られるようになってきたが、今後はさらに多くの分子に応用して分子構造だけに留まらずに光化学反応の機構についても解析を進めて行きたいと考えている。

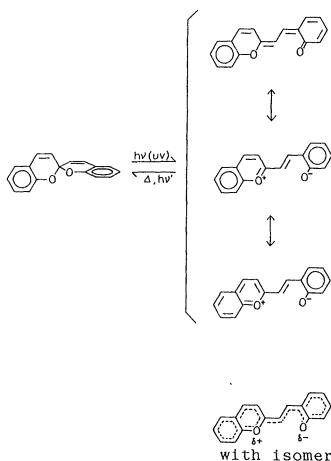


Fig.1 Photochromic reaction of SBP.

Table 1. Calculated relative energies and dipole moments of different configurations of the transient species of SBP.

Configuration	Relative energy (Kcal/mol)	Dipole moment (Debye)
TTT	0.0	4.5
CTT	0.5	5.2
CTC	2.0	4.2
TTC	3.1	4.7

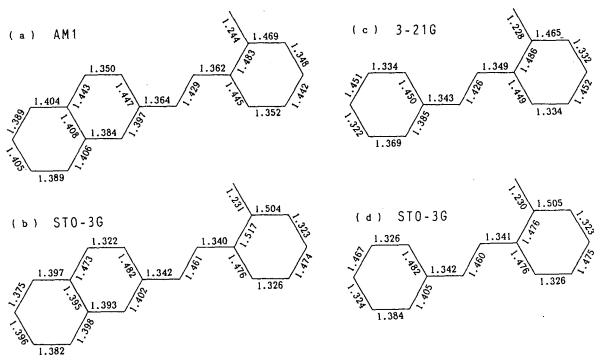


Fig.3 Optimized geometry of SBP obtained by the AM1 and ab-initio calculations.

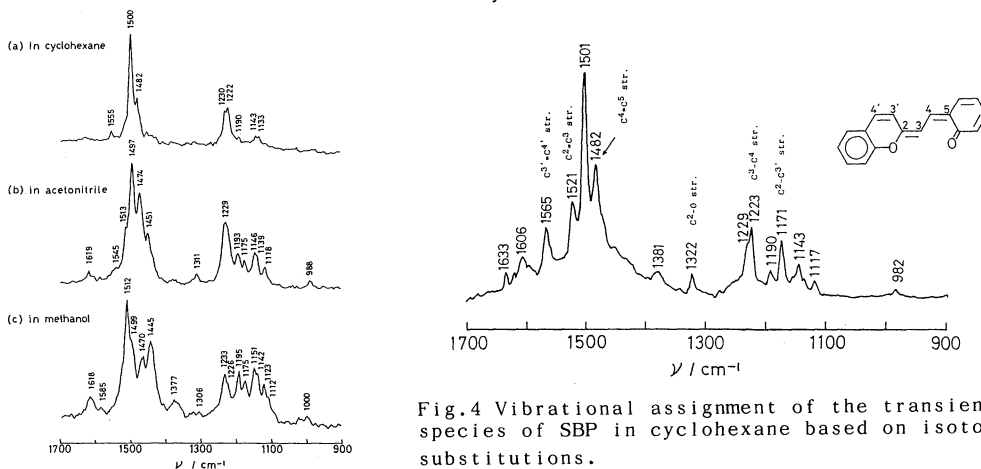


Fig.4 Vibrational assignment of the transient species of SBP in cyclohexane based on isotopic substitutions.

Fig.2 Resonance Raman spectra of transient species of SBP in different solvents taken 100 ns after UV(308 nm) irradiation.

4. 発表・出版実績または予定

阿部、湯沢、下島、橋本、高橋	第59日化春季年会、	平成2年4月神奈川
阿部、下島、高橋	第59日化春季年会、	平成2年4月神奈川
國松、下島、阿部、高橋	日本分光学会春季講演会、	平成2年5月東京
橋本、下島、湯沢、日浦、阿部、高橋	J. Mol. Structure	投稿中
阿部、國松、下島、高橋	J. Phys. Chem.	投稿中

秩序性分子集合体の表面構造特性の研究

分 DMφ 施
実 7,750
許 8,400

Structural Characterization of Ordered Molecular Assemblies

○山崎 巖、玉井尚登、米沢 順、黒田俊也 (北大工)

1. 研究目的・内容

一般に電子移動や励起エネルギー移動などは、ドナー・アクセプターの特異な幾何学的形態に大きく依存し、その機構に関しては興味を持たれる。そこで、我々は有機分子の空間的な配列を人工的にコントロールしたラングミュア・プロジェクト(LB)多層膜や高分子、あるいは光合成アンテナ色素系などを取り上げ、その蛍光減衰曲線や時間分解蛍光スペクトルをサブピコ秒レーザーを使い、検討を行う。そして、特異な幾何学構造や表面構造と励起エネルギー緩和の関係性を明らかにし、新しい機能性分子組織体の設計指針を与えることを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

有機分子を累積したLB単分子膜や多層膜の蛍光は、サブピコ秒色素レーザーによる時間相関光子計数法を使用して測定され、その蛍光減衰曲線や時間分解スペクトルは、光合成アンテナ色素系における励起エネルギー輸送の結果と比較し、検討を行なった。また、蛍光プローブとしてピレンを含むセルロースの溶液中における秩序構造についても調べた。蛍光減衰の解析には、緩和機構に応じて種々のモデルを立て、Marquardtアルゴリズムに基づく非線形最小自乗法に、チャンネルシフト法を組み合わせることでデコンボリューションによる解析を行なった。

3. 研究成果

1) LB単分子膜、多層膜における励起エネルギー緩和過程 …… 単分子LB膜中における色素分子の分布は、不均一なフラクタル構造をとっていると考えることにより、多くの色素分子の励起エネルギー緩和過程を説明することが可能であり、さらに均一多層膜系においては、層数が増加するとエネルギー移動ダイナミックスの次元(apparent dimension)が3次元に近づくことが明らかになった。また、LB多層膜におけるシーケンシャルなエネルギー移動に関しては、エネルギードナーのアルキル鎖の数をかえて成膜性を向上させたところ、ドナー層に隣接するアクセプター層へのエネルギー移動効率に大幅な改善が見られ、膜構造との関係性が明らかにされた。

2) 合成高分子の溶液中における秩序構造 …… セルロース系の合成高分子は、溶液中で相転移を示すことが時間分解蛍光スペクトル、蛍光寿命の解析により明らかにされた。

3) 光合成細菌の励起エネルギー輸送 …… 種々のアンテナ色素系におけるエネルギー輸送のダイナミックスを蛍光寿命、時間分解蛍光スペクトルによって明らかにした。

4. 発表・出版実績または予定

山崎、F.Winnik等 分子構造総合討論会、1989年9月札幌；山崎、P.-S.Song等 同討論会；高橋、山崎等 日本化学会第59春季年会 1990年4月神奈川；黒田、山崎等 同年会





分	DM 8 施
実	6,336
許	8,400

## テルリドおよびスタナンと炭素求核剤との反応に関するab-initio計算 Ab-initio Study on the Reaction of Tellurides and Stannanes with Carbon Nucleophiles

○神戸宣明（阪大工）、園田 昇（阪大工）、日色知樹（阪大工）、新子泰憲（阪大工）

### 1. 研究目的・内容

炭素アニオン種は、有機合成化学における炭素骨格形成のためのビルディングブロックとして極めて重要な反応種であり、その効率のよい生成法の開発と反応性の制御が重要な課題となっている。最近、我々は2価の有機テルル化合物が有機リチウム試薬と低温下速やかに反応し、リチウム-テルル交換反応が効率良く進行することを見出すとともに、この反応が炭素アニオン種の新しい生成法として極めて有用であることを明かにした。本プロジェクトでは、このリチウム-テルル交換反応および、現在有機リチウム化合物の調製法として広く用いられているリチウム-スズ交換反応について、その遷移状態ならびに、本反応の中間体と考えられているアート錯体の構造とエネルギーを非経験的分子軌道計算により求め、反応過程に関する詳細な知見を得るとともに、本反応の支配因子を明かにする事を目的として行なった。また、ヨウ素、セレンについても同様の計算を行い、これら元素との反応性の比較を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

本プロジェクトでは、モデル反応系としてテルル化水素 ( $H_2Te$ )、スタナン ( $H_4Sn$ )、セレン化水素 ( $H_2Se$ ) およびヨウ化水素 ( $HI$ ) とヒドリド ( $H^-$ ) との反応について、分子軌道計算を行なった。プログラムはライブラリープログラムの "GAUSS82" をもちい、テルル、スズ、セレン、ヨウ素の中心元素には、Hay と Wadt の有効内殻ポテンシャル、原子価軌道に double-zeta + anion sp (Sn, Te) + anion s (H) + d (Sn, Te) を用いたRHF法による構造最適化を行なった。また、テルルとスズについては  $Me_2Te$ 、 $Me_4Sn$  とメチルアニオンとの反応についても同様の計算を行った。メチル体の計算には、基底関数として 3-21G(C,H) + anion sp (C) を用いた。また、エネルギーはHF計算により得られた構造に、MP2 法による電子相関を加えて求めた。

### 3. 研究成果

アート錯体  $H_3Te^-$ 、 $H_5Sn^-$ 、 $H_3Se^-$ 、 $H_2I^-$  の最小エネルギーを与える anion sp の  $\zeta$  を求め、それぞれ 0.030 (Te)、0.096 (Sn)、0.026 (Se)、0.027 (I) の値を得た。この値を用いて、これら元素の水素化体およびアート錯体の平衡構造を求めた。その結果、 $H_4Sn$ 、 $H_2Te$ 、 $H_2Se$ 、 $HI$  の最適化構造は実測値とほぼ一致した。アート錯体については、第4周期元素であるスズ、テルル、ヨウ素の場合、HFレベルで平衡構造が求まった。 $H_3Te^-$  は、アピカル位に二個の水素を有する三方両錐に近い構造であり、他の置換基を有する3配位テルルアニオンについて明かにされている構造と類似しており、本計算結果は妥当なものと考えられた。 $H_5Sn^-$  は三方両錐構造、 $H_2I^-$  は直線構造となった。一方、 $H_3Se^-$  の場合には、 $C_3$  対称性を保持した最適化では、テルルの場合と同様の平衡構造 ( $C_{2v}$  対称) が得られたが、 $C_1$  に対称性を落とした場合には、この構造は遷移状態となった。しかし、MP2 法により電子相関を考慮すると、この構造は平衡構造となった。これらのアート錯体の構造を図1に示す。いずれの場合も三中心四電子結合よりなり、負電荷は二つのアピカル水素に局在化している。

中性分子( $H_nM$ )とヒドリドからアート錯体( $H_{n+1}M^-$ )を生成する反応のエネルギー変化を表1に示す。第4周期の元素については、いずれも発熱反応となり、周期率表の左に位置する元素ほどアート錯体の相対的安定性が増大することが明かとなった。セレンについては、HFレベルでは吸熱反応、MP2レベルでは発熱反応となったが、いずれも原系とのエネルギー差は小さい。HFレベルでは、これらの反応には遷移状態は存在せず、テルル、スズ、ヨウ素についてはエネルギーは単調減少となった。一方、HFレベルで  $H_3Se^-$  の平衡構造を求めることを試みたが、本反応座標から外れ、 $HSe^- + H_2$  に解離する反応経路が存在することが明かとなった。

表1.  $\Delta E (H_nM + H^- \rightarrow H_{n+1}M^-)$

M	HF(kcal/mol)	MP2(kcal/mol)
Se	1.81	-4.43
Sn	-25.43	-28.04
Te	-18.01	-21.54
I	-12.62	-18.57

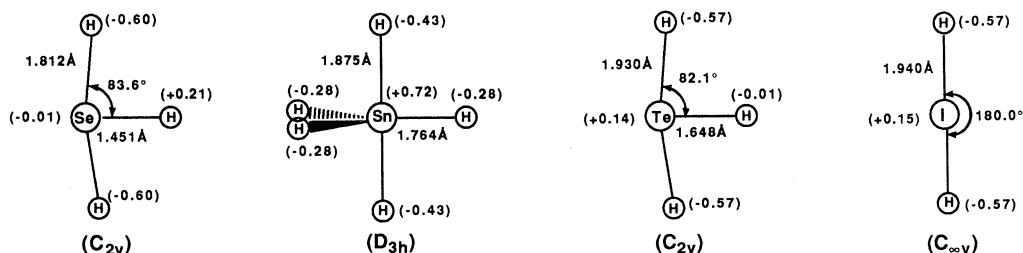


図1. アート錯体の最適化構造 (括弧内は形式電荷)

メチル体については、メチル基の配向の異なる複数の構造が考えられるが、そのうち可能性の高い構造として、 $Me_2Te$  ( $C_{2v}$ 対称2種、 $C_s$ 対称1種)、 $Me_3Te^-$  ( $C_s$ 対称2種)、 $Me_4Sn$  ( $T_d$ 対称1種)、 $Me_5Sn^-$  ( $C_s$ 対称1種)について、構造の最適化を行った。テルルについては、対応する水素化体を用いた計算で得られた知見を基に、 $Me_2Te$ の1つのメチル基に体し、アンチの方向からメチルアニオンが攻撃するものと考え、 $Me_2Te$ の最安定構造と $Me_3Te^-$ の最安定構造がうまく対応した。また、1つのTe-C結合距離を固定し、反応座標にそった中間体のエネルギーを求めたところ、 $Me_2Te + Me^- \rightarrow Me_3Te^-$ の反応のエネルギー変化は単調減少となり、遷移状態は存在しなかった。本反応の反応エネルギーは、HFレベルで-26.13kcal/mol、MP2レベルで-31.10kcal/molであった。対応するスズ化合物の反応エネルギーはHFレベルで-35.01kcal/molとなり、メチル体についても、スズの方がテルルより、アート錯体の相対的安定性は大きいことが明かとなった。

今後、次の2つの方向に向けて本研究を展開する予定である。

①水素化体をモデル化合物として用い、アート錯体およびその生成過程における中間体の安定性について、テルルとセレン、スズ、ヨウ素をそれぞれ比較することにより、周期および族による差異を、分子軌道およびそれに関与する原子軌道のレベルで明らかにする。

②リチウムを対カチオンとして加えることにより、実際の反応系に近い系についての計算を行う。この計算においては、溶媒の効果も考慮する予定である。

#### 4. 発表・出版実績または予定

日色、森田、井上、神戸、小川、柳、園田、J. Am. Chem. Soc., 112, 455(1990).  
井上、日色、神戸、小川、柳、園田、日本化学会第59春季年会、平成2年4月、横浜。

分 DM9 施  
 実 15.3/2  
 許 40,000

Investigations on Biomolecules by Quantum Chemistry  
 and Information Chemistry

○ 柏木 浩、岡本正宏（九工大情報工）

1. 研究目的・内容

生体分子および生体分子に関連するシステムの量子化学的・情報化学的研究を行っている。研究グループの新規発足のため、長期的計画は検討中である。このため1989年度の計算機利用はこれまでの研究の継続の色彩が濃い。主な研究内容は次の3点である。

1) ヘム酸素錯体のSCF-MCSCF計算

文献1に報告したように図1の $\text{FeP} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{O}_2$  (P = ポルフィン) のminimal basisのSCF-MCSCF計算は既に完了し、この分子の基底状態がこれまでのどの計算結果とも異なる電子状態にあることを示した。しかし、minimal basisの結果では信頼性が不足しているので、MCSCFレベルでは極限に近い計算を試み、鉄-酸素結合の電子構造を確定することが目的である。

2) 酸素反応系の構造と機能に関する情報化学的研究

図2のような酵素が関連する生化学反応系の多次元非線形連立微分方程式を解くことにより、反応系の持つオン・オフ機能を調べ、新たな工学的制御素子をデザインすることを目的としている。オン・オフ機能は脳神経系にみられるしきい値論理機能に類似しており、ニューラルネットワーク用の素子としての応用も期待される。(文献3)

3) グラフィックプログラムKORIN/IRISの機能強化

分子の内部や周辺の状態を映像化するためのプログラムKORIN/IRISを開発してきた。今年度は伊奈諭(分子研電子計算機センター)、秦野助教授(中京大教養)との共同研究として、分子周辺の静電場の表現の強化を行った。これは求核反応、求電子反応などの反応サイトの予測をグラフィカルに行うためのものである。

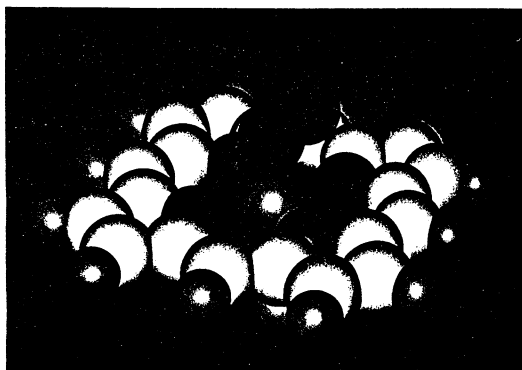


図1 ヘム酵素錯体のモデル

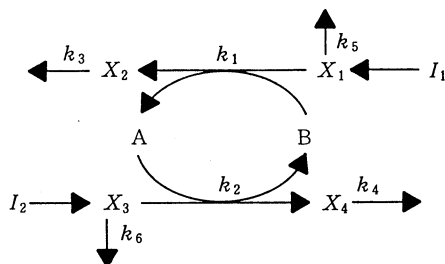


図2 酵素環状共役反応系

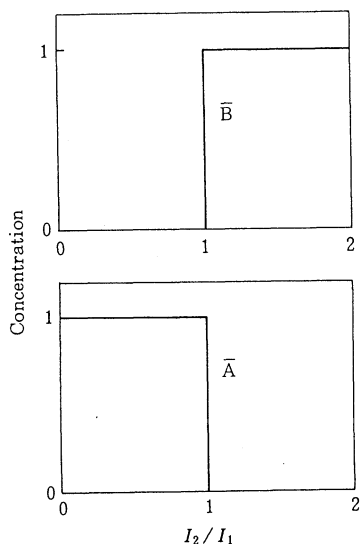


図3 図2の系の  $I_2 / I_1$  に対する A, B の定常値 ( $\bar{A}$ ,  $\bar{B}$ ) ( $K_5 = K_6 = 0$ )

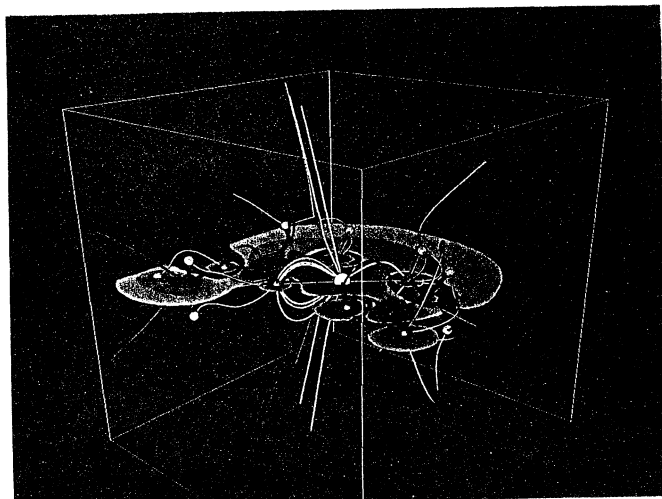


図4 KORIN / IRIS による静電場の断面図と電気力線。分子は Mg-グリシン-グリシンメチルエステル。(原図はカラー)

## 2. 研究方法・計算方法 及び 3. 研究成果

### 1) ヘム酸素錯体の SCF-MCSCF 計算

JAMOL4 と JASON2 を用いて計算を行っている。この種の計算としては前例のない大規模計算であるためプログラムのチューニングとテスト計算を繰り返している段階である。

### 2) 酵素反応系の構造と機能に関する情報化学的研究

代謝系に数多く存在する酵素環状共役反応系(例: 図2)を取り上げ数理モデルをたて、多次元非線形連立常微分方程式の数値計算を行い、図3のようなオン・オフ現象を見いだしている。プログラムは自作のものである。前記のような反応系には過去の入力情報を記憶する性質も持っていることが明らかになり、ニューロコンピューターの素子のモデルとして検討している。

### 3) グラフィックプログラム KORIN / IRIS の機能強化

分子軌道から求められる分子周辺の静電場の図形表現の方法を検討し、図4の他2~3の表現方法を試みた。図4ではそれぞれの原子から出る電気力線を異なる色で描き、反応イオンの接近経路を示している。

## 4. 発表・出版実績

- 1) S.Yamamoto, H.Kashiwagi, Chem. Phys. Lett. 161, 85(1989).
- 2) Y.Mochizuki, U.Nagashima, S.Yamamoto, H.Kashiwagi, ibid, 164, 225(1989).
- 3) 岡本、信学技報、Vol.89, No.463, 107(1990).
- 4) 伊奈、柏木、情報化学討論会、1989年11月、大阪。

分 DN Ø 施  
実 7,191  
許 11,200

○ 伊藤澄子 (東京工業大学工学部)

### I. 研究目的、内容

分子動力学計算法と分子軌道法をもちいて、液体構造および液体の動的特性を明らかにすることを目的としている。本研究では溶融 Li (Br, I) 1:5 混合塩について分子動力学法 (MD 法) を適用し構造と物性を明らかにした。

### II. 研究方法、計算方法

混合塩に単一塩のモル体積の加成性を仮定し 1 辺 25.789Å の基本セルの中に Li イオンを 216 個、Br イオンを 36 個、I イオンを 180 個配し、下記の BMH 型の二体ポテンシャル関数を用い分子動力学計算を行った。

$$u(r) = z z e^2 / 4\pi \epsilon_0 r + A b \exp\{(\sigma + \sigma - r) / \rho\} - c / r - d / r$$

ここで  $z$  は電荷、 $e$  は電気素量、 $A$  はポーリング定数、 $b$  は常数、 $\sigma$  はイオンサイズパラメーターであり、 $c$ 、 $d$  は Mayer より固体の物性値より決められた値を用いた。 $\rho$  は softness parameter で Tosi-Fumi の値に 0.92 を乗じた。まず温度一定で数千ステップ運動させ 1200 K で平衡状態に達させた後、内部エネルギー一定でシミュレーションを行なって解析をした。

### III. 結果

MD 法により得られた二体相関関数を図 1 に示す。図 2 に  $g(r)$  関数が 2 度目に 1 になる距離までの配位圏で Br イオンおよび I イオンのまわりの Li イオンの配位数の分布を示す。Br イオン、I イオンとも 3 配位がもっとも頻度が多いが I イオンのほうが配位数が高くなる傾向を示した。図 3 に Br イオンおよび I イオンを中心にした角度相関関数を示す。Br イオンの場合には  $113^\circ$  にピークがあらわれ正 4 面体構造サイトに Li イオンが存在している確率が高いと考える事ができる。I イオンの場合は分布のひろがりが見られ  $90^\circ$  付近の分布が増え、 $180^\circ$  付近でも急激に減少しない事より、配位構造に欠けのある、4 配位構造、5 配位構造、6 配位構造が混在していると考えられる。図 4 に速度相関関数を示す。質量の効果が明白にあらわれ Li イオンでは顕著な振動が見られるが、I イオンではほとんど振動的様相を示さずほぼ  $\exp$  型のカーブが観測された。図 5 にパワースペクトラムを示す。Li イオンは非常に広い振動数領域に分布を示すのに対し、I イオンは低波数領域にシャープなピークを示し、Br イオンは両者の中間的スペクトラムを示した。異符号イオンが離れていく速度は Br イオンでは  $148 \text{ m/s}$ 、I イオンでは  $173 \text{ m/s}$  となり、I イオンのほうが Br イオンより大きいにもかかわらず速く動く Chemla 効果が観測された。

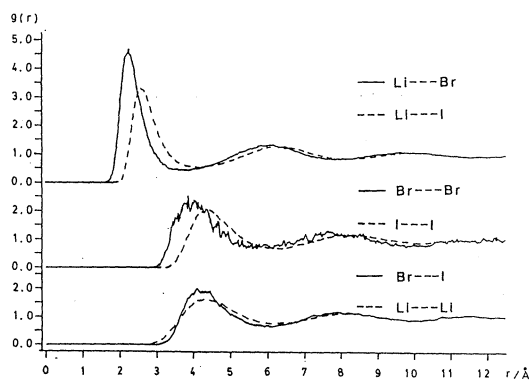


図1 二体相関関数

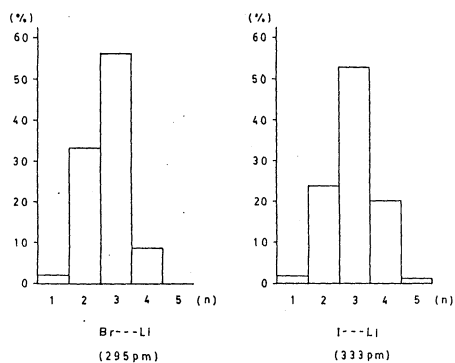


図2 配位数の分布

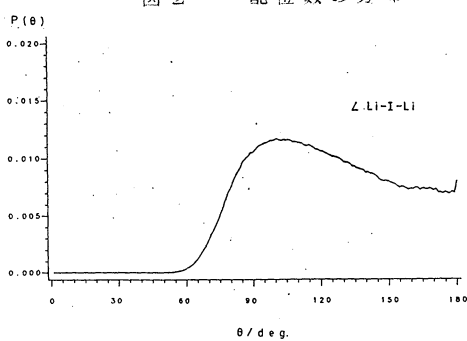
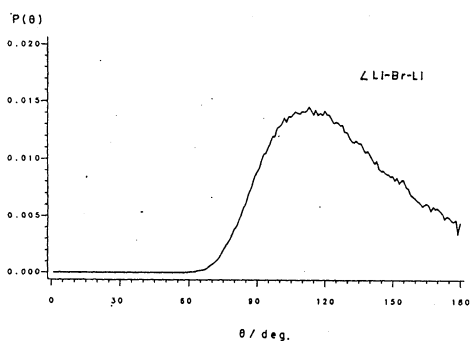


図3 角度相関関数

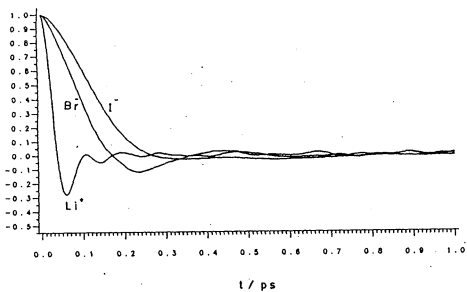


図4 速度相関関数

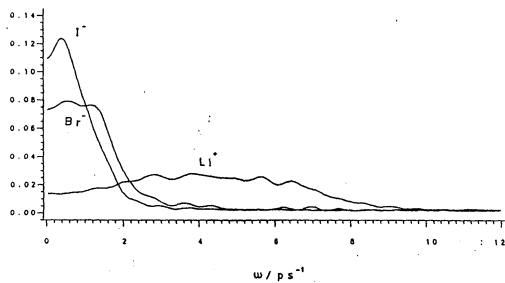


図5 パワースペクトラム

IV. 発表、出版実績または予定

伊藤、小長井、高橋 第3回分子シミュレーション学会、90年1月京都

伊藤、小長井、高橋 Eurasian Conference on Chemistry in Soul, 90年5月ソウル

伊藤、小長井、高橋 Z. Naturforsch., 45a, in press.

分	DN3 施
実	4,873
許	16,400

○衣川健一, 田中博史, 角野広平 (大工試)

### 1. 研究目的・内容

金属ハロゲン化物のガラスは、近年、その優れた赤外透過特性のために技術的な関心を集めているが、従来知られているガラス・アモルファス物質と比べて特異的ともいえる成分上の特徴を持っている。例えば、 $\text{LiCl}$ を主成分とする $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}-\text{BaCl}_2$ 系のガラスがその一例であるが、この構成成分には典型的なイオン結合性物質しか含まれていない。実験室の急冷速度でガラス転移を起こす液体は、通常、ある程度共有結合性を帯びているか( $\text{SiO}_2$ がその典型)、あるいは分子の形状に異方性が大きい(極端な例はポリマー)場合が多く、この $\text{LiCl}$ 系のような単原子分子イオン液体がガラス化することは極めて珍しい。一方、ハロゲン化物ガラスのなかでも、強力なガラス形成剤である $\text{BeF}_2$ は、 $\text{SiO}_2$ に似た構造、物性をもつ。われわれの研究の目的は、それぞれのガラス、液体系の構造的・動的な特徴を明らかにし、その上で $\text{LiCl}$ 系の特徴を古典的なガラス形成物質である $\text{BeF}_2$ 系と比較することにある。

### 2. 研究方法・計算方法

完全イオンモデルを仮定した、 $\text{BeF}_2$ 、 $2\text{NaF} \cdot \text{BeF}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{BeF}_4$ 、および $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ 系に対し、Nosé-Andersenの方法による定温一定圧分子動力学計算を行なった。イオン間には経験的な2対ポテンシャルを仮定し、一定の圧力の下で、液体状態から設定温度を下げて急冷をかけることにより、ガラス状態を達成するMD計算を行なった。各種物理量は急冷後3~60psのトラジェクトリーの平均から求めた。MD計算および解析のプログラムはすべて自作である。

### 3. 研究成果

#### (1) $\text{BeF}_2$ 系

図1に、 $\text{BeF}_2$ 系の温度に対する各種熱力学関数のプロットを示す。エンタルピー、内部エネルギー、体積の屈曲が約950Kに現れており、ガラス転移点の存在が認識できる。

定圧熱容量 $C_p$ は、実測値によく一致した、 $25.9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ なる値となった。これは、Dulong-Pettitの法則から予言される $3R$ に非常に近い。転移前後の比熱の変化は、 $2.0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ と小さい。

ガラス網目構造の指標となる $\text{Be}-\text{Be}$ の相関は1400Kの液体状態においても極めて強く、鋭い動径分布関数のピークを与えており、液体およびガラスの構造が、同一のポテンシャル面上の運動によって形成されていることが示唆された。これを明らかにするため、各温度の任意の時刻の配置から、Stillinger-Weberの方法によってクエンチングを行ない、各温度の固有構造(inherent structure)を求めた。いずれの固有構造も300Kのガラスの構造によく一致していること、各固有構造のもつポテンシャルエネルギーが、わずか $1.8 \text{ kJmol}^{-1}$ の幅の中に分布していることがわかった。従って、温度を変えても固有構造はほぼ同じであり、液体状態では、各温度同一の固有構造からの単純な熱励起による構造が反映されていると考えられる。このことは、転移前後の比熱の変化の小さいこととも関



連し, Angellの分類にいうところの”強い (strong)”液体一般の特徴と見なされる。

(2)  $2NaF \cdot BeF_2$ 系,  $Na_2BeF_4$ 系  
 Angellによれば, ”強い”液体に添加成分を導入することによって, 液体の性質が”弱化する”(粘度のような緩和特性が非アレニウスのなずれを示し, 転移前後の比熱の変化が大きくなる)。また, 回転の自由度を伴う系は, 一般に”弱い (fragile)”性質を示す。これら2つの系は(1)の系に $NaF$ を添加した系であり, さらに $Na_2BeF_4$ は $2NaF \cdot BeF_2$ における局所構造 $BeF_4^{2-}$ を正四面体の剛体分子に固定して回転の自由度を導入したものである。

ガラス転移前後の比熱の変化は,  $2NaF \cdot BeF_2$ 系,  $Na_2BeF_4$ 系でそれぞれ2.1, 3.5  $JK^{-1}mol^{-1}$ となり, いずれも, (1)の系の2.0  $JK^{-1}mol^{-1}$ よりも大きく, さらに, 回転の自由度の導入によって大きくなっている。

(3)  $50LiCl - 40KCl - 10CsCl$ 系

この系では,  $Li-Cl$ の対相関は他のカチオン-アニオンのペアに比べ, 強い。動径分布関数の第一ピークは, 同温度における $LiCl$ 溶融塩のものに比べて高く,  $BeF_2$ 系における $Be-F$ のものに匹敵する。その結果, (1)(2)の系と同様,  $Li$ の近距離構造は $LiCl_4^{3-}$ 四面体構造単位が支配的である。このような4面体構造はイオンの局所的なエネルギー的安定性を保証し, アモルファス物質一般によくみられる。しかし,  $Li-Li$ の動径分布関数の第一ピークは, 300Kのガラス状態で2つに分裂し,  $Li-Cl-Li$ の連結の異なる仕方が存在することがわかる。これは(1)(2)とは違う点である。この分裂したピークは, van Hove関数によれば, 0.3 psほどで緩和し, 1200Kの液体状態と同じ1つのブロードなピークとなる。このような短時間スケールでの構造緩和は, 1つには $Li$ イオンの高周波数での振動運動が原因である。300Kのガラス状態での平均自乗変位の短時間部分をみれば,  $Li$ イオンのそれは, 0.08 ps付近で一旦減少した後, 時間と共に増加し, 1~2 psでフラットになる。このように平均自乗変位が一旦減少することは, 他のイオン種にはみられないことであり,  $Li$ の振動的な運動を示している。各イオンの速度自己相関関数のパワースペクトルをみると,  $Li$ イオンは, 他のイオンよりも高周波数の300~500  $cm^{-1}$ の広い範囲に振動の分布を持っている。ガラスの主成分であり, 構造の骨格をなす $Li$ イオンのこのような運動は興味深い。このような短時間スケールでの振動が, 長時間スケールでの緩和にどのように関係しているのかを知るのには, 今後の課題である。

4. 発表

衣川, 角野, 田中  
 同

ガラス討論会, 元年11月京都  
 分子シミュレーション討論会, 2年1月京都

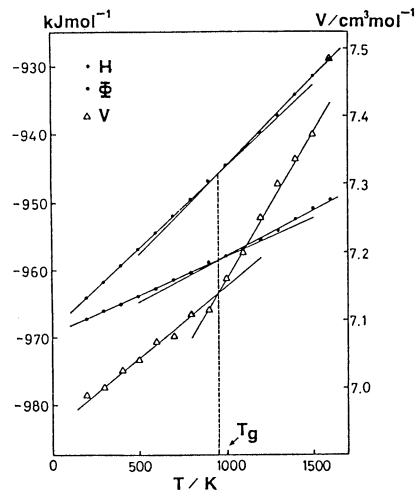


図1.  $BeF_2$ 系のエンタルピー(上側), ポテンシャルエネルギー(下側), 体積( $\Delta$ )の温度に対する変化

分 DN 4 施
実 17,631
許 17,600

C h e m i c a l   R e a c t i o n s   I n d u c e d   B y  
D i c h o t o m o u s   N o i s e

○ 森田昭雄、吉田真史 （東大教養）

1. 目的、内容：本研究では、強制濃度揺らぎを伴う二次反応、 $A \rightleftharpoons A^*$ 、 $A^* + B \rightleftharpoons C$  について調べた。これは、活性状態にある反応物、 $A^*$ の濃度が外的環境によって揺らぐ系に対応する。一次反応では、濃度揺らぎは平均値に寄与しないが、非線形二次反応ではその効果があり、これを調べることを目的とした。そして、この濃度揺らぎを二色性ノイズであるとして、その影響を調べた。濃度揺らぎを白色ノイズとした場合には、反応の進み方や平衡状態の組成が、揺らぎのない場合と異なることが既に知られている（森田、1988）。しかし、より現実的な反応に応用する場合には、揺らぎを白色ノイズとすると多少不都合な点もある。例えば、白色ノイズは、 $(-\infty, +\infty)$ の範囲を値をとるため、濃度に白色ノイズを加えると負の濃度になることがある。また、白色ノイズは変動する頻度が無限大であるため、比較的時間スケールの長い揺らぎは表現することができない。

そこで、白色ノイズの代わりに、二色性ノイズを用いることにした。二色性ノイズ、 $\lambda(t)$ は、 $\{-E, +E\}$ の二つの値の間を単位時間当たり $\gamma/2$ 回変動し、 $\langle \lambda(t), \lambda(0) \rangle = E^2 \exp(-\gamma t)$ という時間相関をもつ有色ノイズである。したがって、パラメーター $E$ と $\gamma$ によって、揺らぎの強度と頻度を任意に選ぶことができる。この二色性ノイズを、不可逆反応の反応速度定数揺らぎ、および一次反応の濃度揺らぎに適用した場合については、既に解析的に多くの知見が得られており、特に $\gamma$ の値によって系のふるまいが大きく変化することがわかっている（森田、1990）。

今回はこれらの研究をさらに発展させ、二次可逆反応、 $A + B \rightleftharpoons C$ における $A$ の濃度の二色性揺らぎが、生成物 $C$ の濃度、 $x$ に及ぼす影響を調べた。そのため、反応速度式： $\dot{x} = k(a_0 + \lambda(t) - x)(b_0 - x) - k'x \cdots (1)$ と二色性ノイズの性質から、確率密度 $P(x, t)$ を各種の $\gamma$ 、 $x_0$ について求めた。ここで、 $a_0$ 、 $b_0$ 、 $x_0$ はそれぞれ $A$ 、 $B$ 、 $C$ の初濃度である。この系は、(1)式に揺らぎが乗法的に入っており、かつ非線形であるため、解析的な手法には限度があり、計算機による数値計算に頼らざるを得ない部分がある。

2. 研究方法、計算方法：生成物濃度の確率密度 $P(x, t)$ を求めるためには、二つの方法がある。第一はフォッカー・プランク方程式を用いる方法であるが、今回の系の場合、過渡状態の解を解析的に求めることは不可能であり、 $x$ と $t$ に関する連立偏微分方程式を、差分法による数値計算で解いた。しかし、問題の設定上、初濃度は確定値であるため、 $P(x, 0)$ はデルタ関数であり、さらに二色性ノイズの性質上、過渡状態の $P(x, t)$ にもデルタ関数が含まれる。このため、差分法による計算には非常に長い時間を要し、精度や初期条件などに様々な制約がある。このような困難を克服するため、第二の方法として、モンテカルロ・シミュレーションのプログラムを開発した。まず、合同法によって発生させた一様乱数から、二色性ノイズの変動がポアソンのことを利用して、 $\lambda(t)$ を作成する。次に、この $\lambda(t)$ を(1)式に代入して $x(t)$ を計算し、1個のサンプルの挙動を求める。以上の操作を繰り返して、時刻 $t$ における各サンプルの $x$ を集計して、 $P(x, t)$ 等を計算する。サンプルの個数は通常、100万から300万個必要であるが、反応条件を適当に選べば、1時間程度の計算時間で、反応開始から平衡状態まで観察することができた。これは、(1)式が、 $\lambda(t) = +E, -E$ のそれぞれについて解析的に積分可能

であることも有利に働いており、数値積分が必要な反応速度式をもつ系については、さらに計算時間を要することになる。

3. 研究成果: モンテカルロ・シミュレーションによって求めた、 $P(x, t)$  の例を図1に示す。初期条件は、 $a_0=2$ 、 $b_0=1$ 、 $x_0=0$ 、反応速度定数は  $k=k'=1$ 、二色性ノイズのパラメーターは、 $E=0.5$ 、 $\gamma=10$  (a)、6 (b)、4 (c) である。この結果から、まず二つの特徴を指摘することができる。第一は、分布の幅が有界であり両側にデルタ関数を伴っていることである。これは二色性ノイズを加えられた系に特有の性質であり、分布両側のデルタ関数は、その時刻までの間、 $+E$  あるいは  $-E$  の一方が加えられ続けたサンプルに対応する。第二は、過渡状態で、分散が平衡状態の分散より大きくなる、揺らぎの突出現象が見られることである。これは、揺らぎが乗法的に加えられた系の性質であり、白色ノイズの場合にも観察されている。(森田 1988)

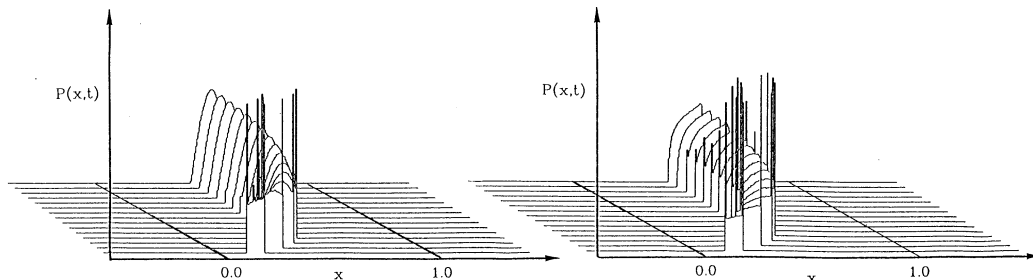
最も注目すべき結果は、ノイズの頻度  $\gamma$  によって、分布の形が大きく異なることである。 $\gamma=10$  では、中央部の高い分布であるが、 $\gamma=6$  では右上がりの分布になり、 $\gamma=4$  では両側が高く中央部が低い分布となる。このことは、フォッカー・プランク方程式から解析的に求めた平衡分布  $P_{eq}(x)$  に  $\gamma$  による分岐があることに対応している(図2)、分岐がどういう機構によるものであるかは説明可能である。

前述のように、二色性ノイズを用いた理由の一つは、ノイズの頻度を任意に選べることであるが、その結果ノイズ誘起の転移が確認されたことは、非常に有意義なことである。比較的長時間スケールの長い揺らぎが生じている現実の反応系では、揺らぎの影響によって、定量的な変化ばかりでなく、非常に大きな定性的変化が引き起こされている可能性が高い。

4. 発表: 吉田、森田 日本化学会春期年会 1990年4月

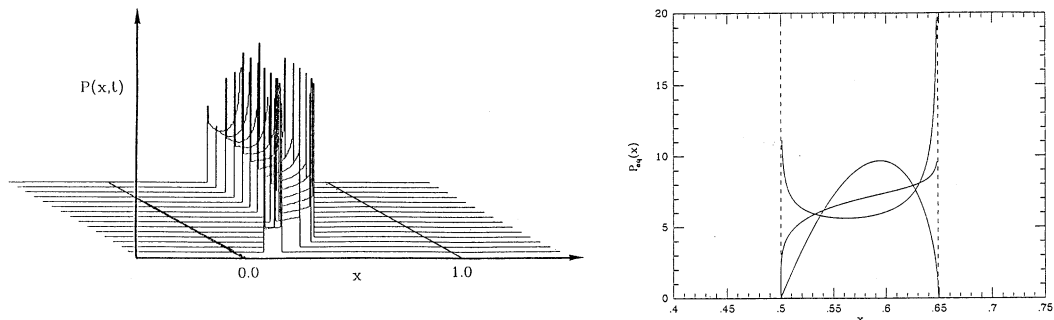
図1 (a)

(b)



(c)

図2



表面吸着原子・分子によるポジトロニウム分光の計算プログラム開発

分DN5 施  
実 34,062  
許 34,400

Development of Computational Programs of Positronium Formation  
Spectroscopy from Atomic and Molecular Adsorptions on Solid Surfaces

○石井晃（鳥取大教養）、逢坂豪（鳥取大教養）、新藤茂（東京学芸大）、新田英雄（東京学芸大）

### 1. 研究目的・内容

陽電子の中性化（ポジトロニウム形成）が一般に表面第一原子層より外側でのみ起こることを利用して、角度分解光電子分光より表面により敏感な分光法を開発して、表面に吸着する原子・分子の電子状態を調べることを目的とする。本利用は理論面、計算物理面からの研究であって、任意の陽電子入射に対してバンド構造を取り入れた電子分光の計算プログラム開発を目指す。また、これに関連した研究として、新藤が中心となって表面付近での陽電子の自己エネルギーの計算を行なった。

### 2. 研究方法・計算方法

イギリスのPendryの開発した、電子線回折の手法を応用した角度分解光電子分光スペクトル計算プログラム（PEOVER, NEWPOOL, SLON）を土台として、これの行列要素の部分をポジトロニウム形成のものに取り替え、さらに終状態光電子の計算の部分を陽電子にして新しいプログラムを作る。ここでPEOVERとはHopkinson, Pendry, Titterton が1980年に発表した原型のプログラムで、NEWPOOLはこれを単位表面格子当り2個の原子に拡張したもの、SLONはさらに単位表面格子当り10個の原子が入れられるプログラムである。行列要素はIshii-Pendry(Surf.Sci.209(1989)23)で求められたものを用いる。

陽電子の自己エネルギーの計算では、新藤によって発展させられた準古典的調和振動子モデルを用い、電子密度に数値計算によるものを用いる。

### 3. 研究成果

研究は先ず角度分解光電子分光プログラムの詳細な分析と実験に合うスペクトルの計算による、各表面のパラメータの決定から行なわれた。先ず最初にバンド構造がよく知られていて、光電子分光の実験もポジトロニウム形成の実験も行なわれているアルミニウムに付いて計算を行なった。角度分解光電子分光のスペクトルの計算の一例を図1に示す。この図の一番上が実験と比べるスペクトル、その下が表面の下各原子層からの寄与である。鋭いピークは表面状態を表わしている。表面状態のピークは必ずしも第ゼロ層、即ち表面バリアーの部分が支配的ではないことがわかる。また、それぞれの面からの寄与は展開した各項に相当するので、必ずしも正の値とはなっていない。図2にこれに対応するポジトロニウムスペクトルを掲げる。

ポジトロニウム状態は金属や半導体の内部では安定に存在し得ないし、電子は表面バリアーを越えて外側には存在しない。従ってポジトロニウム形成は表面バリアーの付近でのみ起こるとIshii-Pendryの理論では仮定しているが、光電子分光の例からわかるように各層からの寄与そのものは必ずしも正の値とは限らない。ポジトロニウムスペクトルの計算は現段階では角度分解光電子分光スペクトルの表面バリアーの部分のみを計算する形にな

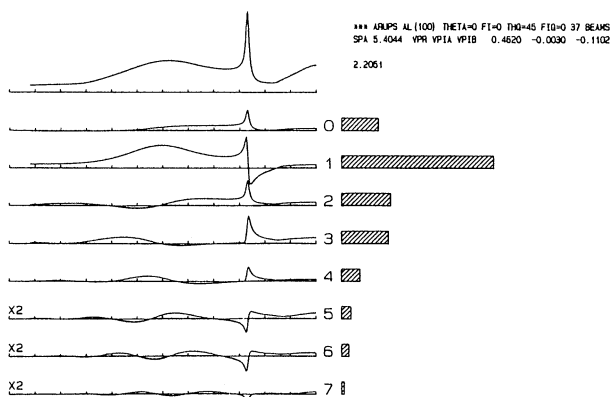


図 1

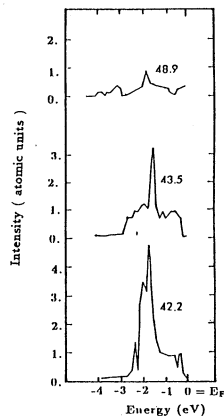


図 2

っていて、鋭い表面状態ピークが現われる場合には光電子の場合と似たように負の部分が現われて来る。この困難は第一原子層以下の各原子層でのポジトロニウム形成の計算を加え合わせることで解消される。この、マフィンティン内でのポジトロニウム形成の部分は、現在解析的計算の部分は終了し、目下具体的にプログラムにしている最中である。

光電子分光に対して逆光電子分光があるように、逆ポジトロニウム分光が考えられる。これはポジトロニウム生成の逆過程で、表面の電子空状態を観測するもので、このアイデアに沿ってポジトロニウム形成の計算プログラムを応用した計算を行ない、逆光電子分光の結果と比較して議論した。

表面付近での陽電子の自己エネルギーは、計算上は陽電子の緩和時間と関連して来るので、計算結果を大きく左右する。ことにポジトロニウム形成分光表面に敏感なことがポイントなので、平均自由行路の見積はきわめて重要である。新藤の理論を応用した計算結果は陽電子の自己エネルギーの虚数部は実数部に比べてやや大きいことを示している。これは実験結果と一致している。また、陽電子による二次電子の評価はポジトロニウム分布の計測上問題となる。チャンネルリング状態の二次電子の分布を計算するプログラムを陽電子の場合に試運転している段階である。

#### 4. 発表・出版実績または予定

石井 Nuclear Instrum. Methods in Phys.Res. B48 (1990) 386

石井 Proceedings of the 12th Werner Brandt International Conference  
on the Penetration of Charged Particles in Matter p.329  
(CONF-8909210, U.S. Department of Commerce)

新藤 Nuclear Instrum. Methods in Phys.Res. B48 (1990) 14

新藤 Proceedings of the 12th Werner Brandt International Conference  
on the Penetration of Charged Particles in Matter p.421  
(CONF-8909210, U.S. Department of Commerce)

石井、新藤 Surface Science (投稿中)

石井、逢坂 Surface Science (投稿中)

分	DN6 施
実	15,153
許	15,600

マンテル鉱物の超高压高温下における構造及び物性の  
計算機シミュレーション

Computer Simulation of the Structural and Physical Properties of  
Mantle Minerals under Ultra-High Pressure and High Temperature

○松井正典（金沢医大）

### 1. 研究目的・内容

下部マンテルの密度、地震波速度、及び超高压高温条件下での種々マンテル鉱物の物性研究から、下部マンテルは、主に、(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>ペロフスカイトと(Mg,Fe)Oマグネシオウスタイト（岩塩型構造）とから成ることが報告されている。しかしながら、それら鉱物の成分比については、上部マンテル構成鉱物の高温高压下での相転移によるパイロライトモデル（ペロフスカイトのモル成分比が88%）から、殆どがペロフスカイトから成るとするものまで、種々の議論がある（例えば、Ringwood, 1975; Jackson, 1983; Ito et al., 1984; Anderson & Bass, 1986）。この不確定さの原因は、下部マンテルにおける超高压高温領域での、(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>ペロフスカイトと(Mg,Fe)Oマグネシオウスタイトの物性データの著しい不足によるものである。

一方、最近の（超）大型計算機の著しい進歩により、物質科学の種々の分野で計算機シミュレーションの重要性が近年益々増大している。上述のような、超高压高温下での物性研究等、実験データの入手が極めて困難な場合には、特に有用である。今回の研究の目的は、分子動力学法を用いた計算機シミュレーションにより、MgSiO<sub>3</sub>ペロフスカイトとMgOの両者について、下部マンテルを想定した超高压高温下での構造、熱膨張、及び圧縮率を高精度で求め、得られたシミュレーション結果と、地震波、高温高压実験等からの観測データを比較することにより、下部マンテルの鉱物組成を推定することにある。

加えて、マンテル深部の重要鉱物、ステイショバイトSiO<sub>2</sub>のモデル物質として、酸化チタン（IV）TiO<sub>2</sub>をとりあげ、TiO<sub>2</sub>の種々の多形について、それらの構造及び物性を分子動力学法を用いて求め、可能な実測値と比較した。

### 2. 研究方法・計算方法

結晶格子エネルギーを二体間相互作用V<sub>ij</sub>の和で近似した。V<sub>ij</sub>としては、我々の従来の研究（Matsui et al., 1987; Matsui, 1988）同様、次式を用いた。

$$V_{ij} = q_i q_j r_{ij}^{-1} - C_i C_j r_{ij}^{-6} + f(B_i + B_j) \exp[(A_i + A_j - r_{ij}) / (B_i + B_j)]$$

右辺はそれぞれ、クーロン項、ファンデアワールス引力項、及び反発項を示す。fは標準の力で4.184 kJ mol<sup>-1</sup> Å<sup>-1</sup>である。r<sub>ij</sub>は原子iとj間の距離、q<sub>i</sub>、A<sub>i</sub>、B<sub>i</sub>、C<sub>i</sub>はそれぞれ、原子種iの有効電荷、反発半径、ソフトネス係数、ファンデアワールス係数を示す。MgSiO<sub>3</sub>ペロフスカイト及びMgOに必要なエネルギーパラメータは、我々が先に求めたもの（Matsui, 1988, 1989）を使用した。但し、MgOのパラメータのうちのq<sub>Mg</sub> (= -q<sub>O</sub>)、A<sub>O</sub>、B<sub>O</sub>については、300 K、0 GPaでのMgO結晶のモル体積と圧縮率の実測値（Mao & Bell, 1979）をより精度良く再現するべく若干の改良がくわえられた。その際に、MgOの熱膨張率の計算値が実測値（Anderson & Suzuki, 1983）と余りずれないように考慮した。TiO<sub>2</sub>におけるエネルギーパラ

メータは、TiO<sub>2</sub>ルチル、ブルッカイト及びアナターゼの実測の結晶構造、及びTiO<sub>2</sub>ルチルの実測の弾性定数を用いて求められた。これらのエネルギーパラメータを求める際に、プログラムWMIN(Busing, 1981; Busing & Matsui, 1984)を使用した。

圧力、温度を任意の設定値に保つための、定圧MDについては Parrinello & Rahman(1981)の方法を、定温MDについては Nosé(1984)の方法を用いた。結晶内の原子の運動についての、MDにおける古典力学的手法は、高温の限界においてのみ近似的に正しい。構造及び物性への量子補正は、自由エネルギーの、プランク定数hによるWigner-Kirkwood展開を用いたMatsui(1989)の方法により行った。定温定圧MD法の原プログラム(CTPMD)は、慶応大学、能勢修一氏より提供いただいた。今回使用したMDプログラムは、CTPMDに量子補正等の修正を加えたものである。

### 3. 研究成果

MgSiO<sub>3</sub>ペロフスカイト: 300 K, 0 GPaでの結晶構造の計算値と実測値との一致は、極めて満足ゆくものであった。例えば、格子定数の誤差は、a, b, c軸についてそれぞれ0.1%, 0.1%, 0.7%であった。Si-O結合距離の誤差は、いずれも0.01 Å以内であった。又、8種の最近接Mg-O距離における誤差は、最大でも0.04 Åであった。300 Kでのモル体積の圧力依存の計算結果についても、120GPaまでの圧力範囲(下部マントルの大部分にわたる圧力範囲を含む)で、非常に良い精度でKnittle & Jeanloz(1987)の実測値を再現することに成功した。常圧での体積熱膨張率の計算値は、400 Kで $2.9 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 、800 Kで $4.0 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ であったが、これらの値は、Williams et al.(1989)による300 Kと850 K間の実測値、 $3.3(5) \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ と良く対応している。

MgO: 常圧下での、500 Kから1000 Kの温度範囲での、モル体積、体積熱膨張率、体積弾性率、モル比熱における実測値と計算値との差は、最大でそれぞれ0.5%, 20%, 4%, 1%であった。300 Kでのモル体積の、常圧から100 GPaに至る圧力範囲での計算値は、極めて高精度で実測値(Perez-Albuerné & Drickamer, 1965; Mao & Bell, 1979)を再現することが見いだされた。

下部マントルの鉱物組成: 下部マントルの鉱物組成モデルは種々報告されているが、それらのうち、良く引用されるものとして、前述のパイロライトモデルとコンドライトモデル(ペロフスカイトのモル成分比が88%)をとりあげた。地震波観測からのデータによれば(PREM; Dziewonski & Anderson, 1981)、800 kmの深さでの密度と断熱体積弾性率はそれぞれ、4.46 g/cm<sup>3</sup>、318 GPaである。計算値に含まれる誤差を考慮すれば、今回のシミュレーション結果は、パイロライト及びコンドライトモデルに対して次のように要約される。まず、パイロライトモデルは、800 kmの深さでの温度が2000 K付近、バルクの鉄イオンのモル成分比が0.1程度のとき、密度、体積弾性率の両者共、PREMと良く一致する。これらの温度及び鉄イオンの成分比の条件は、共に、充分“もつともらしい”値である。一方、コンドライトモデルも又、密度、体積弾性率共、PREMと矛盾しないが、この場合には、かなりの高温(2300 K以上)が要求される。

### 4. 発表・出版実績または予定

松井 日本結晶学会、平成元年11月横浜; 分子シミュレーション討論会、2年1月京都  
松井 Molecular Simulation(1990) 印刷中

不安定化学種の理論的研究

分	D08 施
実	11,644
許	18,000

Theoretical Study of Some Unstable Compounds

○加藤 博史, 田中 英司, 川内 進, C. Smith (基礎化学研究所)

1. 研究目的. 内容

(A) 振動解析を通じての  $Be_n$  クラスターの安定性の検討を行った。従来系統的には行われていなかった前記クラスターの振動解析より、すべて実の振動数をもつ Stable Species, 唯一個の虚の振動数をもつ Transition State Species, 一個以上の虚の振動数をもつ Unstable Species を明らかにした。さらに HF-optimized 構造での MP4 計算を行った。とくに TS Species についてはその虚の基準振動変位より安定構造種を求めた。

(B)  $Bn^+$  cluster のイオン解離反応の MP4 計算を行った。S. L. Anderson らの  $Bn^+$  の collision-induced dissociation (CID) の実験結果 (J. Phys. Chem., 92, 5803 (88)) と比較するため、その理論計算を行った。

2. 研究方法. 計算方法

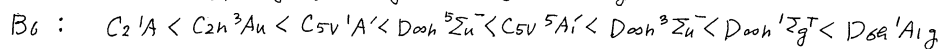
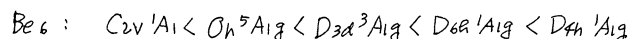
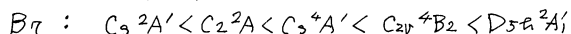
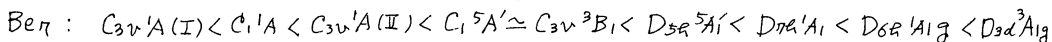
上記クラスター ( $4 \leq n \leq 8$ ) を 3-21 G で opt 化を行ない、振動解析した。さらに最適構造で MP4 計算を行った。計算では、すべての  $n$  毎に五重項までの安定種を求めようとし、基底系は UHF, UMP4 法で扱った。計算は Gauss 82, 86 によった。

3. 成果

(A)  $Be_n$ ,  $B_n$  クラスター ( $4 \leq n \leq 8$ ) につき、現在までに約 120 種以上の species を取り扱ひ、そのうち約 50% が Stable Species であった。また TS species については表に示すように新しい構造の安定種を求めた。主な結果を列挙すると

○  $Be_n$  では、Td, D3h, D2d など三員環を主体とする対称性の高い compact な安定種が、比較的高い振動数 ( $> 300 \text{ cm}^{-1}$ ) をもって存在することを確認された。これらのクラスターは Be の結晶 (hcp 対称) の小枝とみると考えられる。一方、 $B_n$  では、 $n \geq 5$  で、五員環構造を基本とする安定種がえられ、B の結晶の unit となる Icosahedron 構造の小片となる。但し、 $B_n$  は  $Be_n$  のような compact 構造の安定種は比較的少なく、より低い対称性、とくに平面構造に近い安定種が多い。

○ 上記の高対称性、高最低振動数の安定種に並存し、低対称性、低振動数 ( $< 200 \text{ cm}^{-1}$ ) の安定種も数多く見い出した。一例を示すと、MP4 のエネルギー順序で



である。なお、 $Be_7$  で最初の数化合物はほぼ 10 kcal/mol 以内である。

○ 次表に示したように、比較的低い障壁の TS-S 状態が存在し、これらの species では活発な構造変化が比較的低温でも行われている。さらに低い最低振動数をもつ安定種もその自身の振動励起によってやはり構造変化を簡単に行なっていると予測される。

○ 上記の高対称性、高振動数の安定種と低振動数、低対称性の安定種の共存はクラスター



の一方の特性を示すものとして今後さらに検討する。  
 ○ MP4 の結果ではすべての  $n$  に最低多重度のクラスターが最安定となったが、 $n$  の増加に伴ない、高い多重度の安定種とのエネルギー差は小さくなる傾向にある。  
 ○ 計算手法として、とくに低い対称性の species の SCF 収束不良などに精度の高い計算手法が必要と考えられる。

(B)  $B_n^+$  のイオン反応

下表にその結果の一部を示した。  $B_n$  の最安定種を母体とするイオンがやはり最安定で  $n \leq 8$  までの  $B_n$  と  $B_n^+$  の対称性、電子状態は下表のとおり

n	2	3	4	5	6	7	8
Sym.	$D_{\infty h}$	$D_{3h}$	$D_{2h}$	$C_{2v}$	$C_2$	$C_s$	$C_{2h}$
$B_n$	$3\Sigma_g$	$2A_1'$	$1A_g$	$2A_2$	$1A$	$2A''$	$2A_2$
$B_n^+$	$2\Sigma_g$	$1A_1'$	$2A_g$	$1A_1$	$2B$	$1A'$	$2B_u$

$B_n^+$  のイオン解離の結果の一部は下表のとおりである。ほぼ満足な平行関係が実験と 3-21G MP4 の E の間にみられる。⊕

The Heat of Ionic Dissociations of  $B_n^+$  Clusters (e.V) by 3-21G MP4

Process	E	Anderson	
		AP*	6-31G ⊕
$B_2^+ \rightarrow B^+ + B$	1.6	0.8	0.7
$B_3^+ \rightarrow B^+ + B_2$	3.1	2.3	1.1
$B_2^+ \rightarrow B^+ + B$	3.8	4.3	2.0
$B_3^+ \rightarrow B^+ + B$	9.1 (Ip)**	9.7	9.1
$B_4^+ \rightarrow B^+ + B_3$	2.2	2.4	1.2
$B_2^+ \rightarrow B^+ + B_2$	5.0	no obsd.	3.2
$B_3^+ \rightarrow B^+ + B$	3.7	8.0	2.8
$B_4^+ \rightarrow B^+ + B$	10.5 (Ip)	9.8	8.6
$B_5^+ \rightarrow B^+ + B_4$	3.7	3.6	
$B_2^+ \rightarrow B^+ + B_3$	7.4		
$B_3^+ \rightarrow B^+ + B_2$	8.0		
$B_4^+ \rightarrow B^+ + B$	6.8	7.1	
$B_5^+ \rightarrow B^+ + B$	6.5 (Ip)	7.8	6.6
$B_6^+ \rightarrow B^+ + B_5$	4.4	3.2	
$B_2^+ \rightarrow B^+ + B_4$	5.3		
$B_3^+ \rightarrow B^+ + B_3$	8.5		
$B_4^+ \rightarrow B^+ + B_2$	7.5		
$B_5^+ \rightarrow B^+ + B$	3.2	2.7	
$B_6^+ \rightarrow B^+ + B$	8.2 (Ip)	7.8	8.4

\* Experimental Appearance Potentials (eV)  
 \*\* Adiabatic Ionization Potentials.

Some TS-S Transitions with Lower Energies (kcal/mol): 3-21G

	TS	→	S	E	MP4- E
Be <sub>4</sub>	C <sub>3v</sub>	$5A_1 \rightarrow$	C <sub>2</sub> $5A$	2.2	7.1
Be <sub>5</sub>	C <sub>4v</sub>	$3B_1 \rightarrow$	C <sub>2</sub> $3B$	0.8	2.2
	C <sub>2v</sub>	$5A_1 \rightarrow$	C <sub>2</sub> $5A$	1.2	0.9
Be <sub>6</sub>	D <sub>2h</sub>	$1A_g \rightarrow$	C <sub>2v</sub> $1A_1$	0.6	2.1
Be <sub>7</sub>	C <sub>2</sub>	$1A \rightarrow$	C <sub>1</sub> $1A'$	4.3	-9.0
	"	$\rightarrow$	C <sub>3v</sub> $1A_1$	5.7	-8.0
	C <sub>s</sub>	$1A' \rightarrow$	C <sub>2</sub> $1A$	0.0	-0.1
	C <sub>2</sub>	$3B \rightarrow$	C <sub>3v</sub> $3B_1$	1.4	-4.0
Be <sub>8</sub>	D <sub>2d</sub>	$1A_g \rightarrow$	C <sub>2</sub> $1A$	1.1	0.0
	D <sub>4d</sub>	$3A_{1g} \rightarrow$	D <sub>2d</sub> $3B_1$	2.7	18.5
B <sub>4</sub>	D <sub>4h</sub>	$1A_{1g} \rightarrow$	D <sub>2h</sub> $1A_g$	1.1	4.6
	D <sub>2h</sub>	$3B_{1u} \rightarrow$	C <sub>2h</sub> $3B_u$	3.3	-4.5
				18.5	4.0
B <sub>5</sub>	C <sub>2v</sub>	$4B_1 \rightarrow$	C <sub>2</sub> $4B$		
B <sub>6</sub>	C <sub>2h</sub>	$1A_g \rightarrow$	C <sub>2</sub> $1A$	7.6	20.0
B <sub>7</sub>	C <sub>2v</sub>	$4B_2 \rightarrow$	C <sub>s</sub> $4A'$	0.0	-0.3
	C <sub>2v</sub>	$2A_1 \rightarrow$	C <sub>s</sub> $2A'$	11.7	2.7
B <sub>8</sub>	D <sub>2h</sub>	$1A_g \rightarrow$	C <sub>2h</sub> $1A_g$	4.6	9.2
	C <sub>2h</sub>	$3A_u \rightarrow$	C <sub>s</sub> $3A''$	9.5	23.3

とくに、一般的には  $B_n^+ \rightarrow B^+ + B_{n-1}$  のイオン解離反応が最も発現しやすいことは計算と実験がよく一致した。さらに、 $B_6^+$  にみられるように、 $n$  の増大に伴ない、上記  $B^+$  の解離反応とともに、 $B_n^+ \rightarrow B + B_{n-1}^+$  の反応熱も低下する。この傾向も理論と実験の両結果はよく一致した。現在さらに  $n$  の大きいクラスター及びそのイオンの計算をすすめている。

発表予定

加藤・田中, 日化研集号, No.8, 1183 ('89)  
 " " , 分子構造総合討論会, 札幌 ('89)  
 H. Kato, A. Tanaka, 投稿準備中  
 H. Kato, Y. Yamashita, S. L. Anderson, K. Morokuma, 投稿準備中

基QA6 施  
 実 17,218  
 許 20,000

・関村利朗（中部大女短大）、宮島佐介（中部大工）、三村昌泰（広島大理）、鳥居平和（中部大工）、太田康仁（中部大工）、渡辺和明（中部大工）、吉村健一郎（中部大工）

1. 研究目的・内容

多細胞生物にみられる様々なパターン・形態・構造が、その構成要素である分子・細胞などからどの様な機構によって形成されるかという問題は、生物科学の重要課題であっていろいろな生物について、分子から細胞・器官に至る各レベルで実験的研究が進んでいる。本プロジェクトでは、実験的研究と協力して計算機シミュレーションおよび理論的解析により、個々の生物や構成レベルを超えて共通に働くパターン形成機構の解明と包括的かつ現実的なモデルの発見を目的とする。

2. 研究方法・計算方法

・リボソーム（脂質二重層膜小胞）の形態形成モデルの研究：超分子としての細胞および細胞内小器官のモデルとしてのリボソームの形態安定性を、二重層膜に蓄えられる弾性の曲げエネルギーの観点から検討する。数値計算は専ら、ガウスの方法を用いた多重数値積分が中心となる。

・鱗翅類の翅における鱗粉配列パターン形成モデルの研究：この鱗粉細胞の配列パターンには著しい規則性が観察されている。第一は鱗粉細胞が前後方向に平行列を作る事第二はそれらの鱗粉平行列が

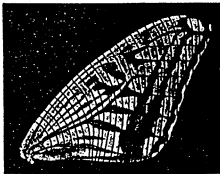


図1 ナミアゲハのハネ。カラーパターンの上に鱗粉配列パターンの略図を重ねてある。

の基部・外縁方向にはほぼ一定の間隔で並ぶ事である（図1）。この鱗粉配列パターンの形成過程は、まず、さなぎ初期に翅全面を覆っている未分化上皮細胞（E）の中から鱗粉の母細胞（S1）が分化してくる。その際、S1細胞はまわりをE細胞によって取り囲まれており、S1細胞どうしが接する事はない。その後、S1細胞は翅の基部・外縁方向に細長く変形すると同時に細胞の配置換え（細胞選別）が起こり、最終的に

翅の基部・外縁方向に直交する鱗粉平行列が完成する。我々は理論モデルとして空間2次元の離散モデルを考え、数理的にまた計算機シミュレーションにより鱗粉配列パターン形成の機構を解析する。

・生物の体重と最長寿命の相関に関する研究：

生物の寿命は1日程度から100年のオーダーにいたるまで幅広く分布している。一方、生物の体重と最長寿命の間には比較的簡単な関係がある事が知られている（図2）。我々は以前から成長問題、特にフラクタルな形態について研究を行ってきたが、上述の問題は成長素子・細胞に寿命を考慮すれば個体間の寿命に差異が生じると考えて解決出来ると、仮定する。モデルは癌細胞の成長や伝染病の伝播などの問題に応用されているEpidemicsの

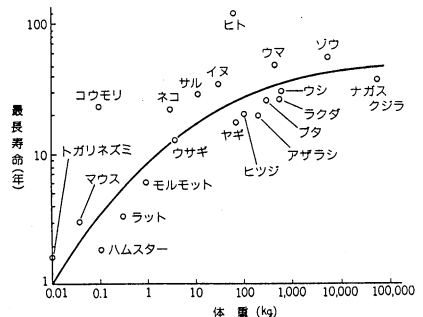


図2 哺乳動物の体重と最長寿命

モデルを用いる。正方格子を考え、原点に細胞があり周辺に成長していく。1ステップに外周のどこか一つが新しい細胞になれる。従って外周が活性な格子点であるが、それが有限寿命を有し、時間後には成長し得なくなると仮定する。ここで、時間は外周の点1つが選ばれ2つ目が選ばれる間に  $1 / (\text{外周の点の数})$  だけ進められると考える。

### 3. 研究成果

・ リボソームの形態形成モデルの研究: Forma Vol.4; The Proceedings of the 7th International Conference on Mathematical and Computer Modelingで論文出版し(関村、宝谷: 1989,1990)、又 Journal of Theoretical Biology(1990)に投稿中である。

・ 鱗翅類の翅における鱗粉配列パターン形成モデルの研究: 我々はパターン形成機構

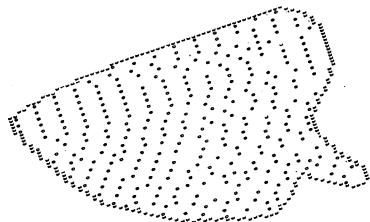


図3 計算機シミュレーションによる鱗粉配列パターン

の可能な要因として、a)鱗粉細胞分化における隣接抑制機構(Lateral Inhibition:LI),b)細胞移動におけるランダムネス(Randomness in Cell Movement:RN),c)化学物質濃度勾配に対する差次的走化性(Differential Chemotaxis:DC),d)差次的細胞間接着力(Differential Cell Adhesion:DCA),e)細胞の大きさの差(Differential Cell Size:DCS)を考慮して解析し、次の結果を得た: 1)初期の翅の鱗粉細胞の”均一分布パターン”形成には要因LIが必要である。2)

全体にわたる鱗粉配列パターン形成は要因DCによって再現出来る。この事は翅の基部から外縁方向に向かう化学物質の濃度勾配がある事を示唆する。3)鱗粉細胞の全細胞に対する細胞数比は要因DCSを考慮して正しく評価出来る(関村、吉田: 1990)(図3)。

・ 生物の体重と最長寿命の相関に関する研究: 現在、我々が得ている結果を図4に示す。体重の大きなもの程平均寿命(最長ではない)が長くなるが、ある程度で飽和する傾向が窺える。ここで重要な結論としては、個体の寿命が成長素子・細胞の寿命から決定される事である。この飽和傾向は、細胞分裂が有限回数である事を仮定して導く事が出来た(宮島: 1990)。その他の種々の要因の影響については今後の課題である。

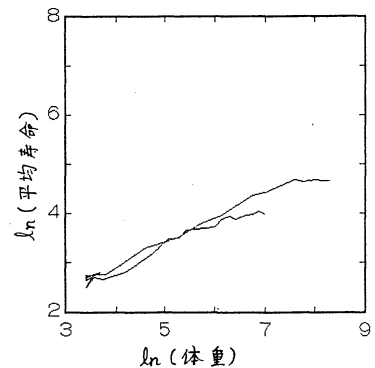


図4 体重と平均寿命の計算結果

### 4. 発表・出版実績または予定

- 1)関村、宝谷:(1989).Forma 4, 27.
- 2)関村、宝谷:(1990).in Proceedings of the Seventh International Conference on Mathematical and Computer Modeling.(ed.Xavier J.R. Avula), Pergamon Press/NY
- 3)関村、宝谷:(1990).Journal of Theoretical Biology( submitted ).
- 4)関村、宮島(編):(1989).Proceedings of the Second Nagoya Meeting on Pattern Formation. KTK Scientific Publishers/Tokyo.
- 5)関村、吉田:(1990).Forma 5, Supplement( to be published ).
- 6)宮島:(1990).in Dynamics and Pattern in Complex Fluid.(eds.K.Kawasaki and A. Onuki), Springer-Verlag.
- 7)宮島:(1990).Forma 5, Supplement( to be published ).

分子の電子状態及び化学反応機構に関する理論的研究

分 AAØ 所内  
実 359,460  
許 360,000

Theoretical Studies on the Electronic Structure of Molecules and  
the Mechanism of Chemical Reactions

○諸熊奎治、山下晃一、天辰禎晃、沢辺恭一、川村浩、遠藤潤、福永宏雄、小澤忠弘、  
Ding Yanbo (分子研理論研究系分子基礎理論第一部門)

### 1. 研究目的、内容

本研究グループは、以前より主に非経験的分子軌道法を用い、分子の電子状態や、化学反応機構について、理論的研究を行ってきた。本年度の主な研究テーマは、昨年に引きつづき、

- 1) 光やレーザーによる励起状態における化学反応、
- 2) 遷移金属錯体の構造と反応性、
- 3) 触媒表面での化学反応、
- 4) 有機反応機構、
- 5) 溶液中の化学反応の溶媒効果などである。

### 2. 計算方法

電子状態の計算、ポテンシャル面の計算にはab initio SCF法、MCSCF法、CI法、Møller-Plesset摂動法を用い、構造の決定にはエネルギー勾配法を可能な限り用いた。使用したプログラムはGAUSSIAN82/86、MELD、GAMBLESS、HONDO、COLUMBUS、MOLPRO88、IMSPACK、CADPACなどである。分子動力学計算、モンテカルロ計算には目的に応じたプログラムを作成した。また、遷移金属錯体の拡張ヒュッケル計算にICONを用いた。

### 3. 研究成果

#### A. 遷移状態スペクトロスコピーの理論的研究：ClHCl<sup>-</sup>アニオンの光電子スペクトル (山下)

ClHCl<sup>-</sup>アニオンは安定に存在するが、そのFranck-Condon領域は中性Cl+HCl→ClH+Cl反応の遷移状態領域に対応する。Neumarkらはアニオンの光電子スペクトルに中性基底電子状態の遷移状態領域における非対称伸縮振動のプログレッションを観測した。そこで[7s6p3d1f/4s3p1d]基底を用いたCASSCF/MRSDCI計算により非対称伸縮振動のFranck-Condon強度を計算し、実験スペクトルと比較した。<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>状態への振動遷移に基づいたスペクトルの帰属は実験結果と良い一致を示した。また、いくつかのスペクトルのピークは<sup>2</sup>Π状態への振動遷移へ帰属され、遷移状態領域の電子励起状態への振動遷移も含まれている可能性を指摘した。

#### B. レーザー触媒反応Na+HClの遷移状態スペクトロスコピーの理論設計 (山下)

反応のスキームとして、基底状態においてNa原子とHCl分子を衝突させ、レーザー照射により電子励起状態へ上げ、第一励起状態の衝突錯合体を経た後、励起Na原子を生成するnon-reactiveなチャンネルと、基底状態へquenchされ生成物H+NaClを与えるreactiveなチャンネルを考える。分子一場ポテンシャル面の解析からレーザー波長が750nmの場合、laser-dressed 1A'状態と2A'状態は励起状態衝突錯合体近傍で交差することが判った。ポテンシャル面間の乗り移りを考慮した古典軌跡計算により、レーザー吸収スペクトルと、Na(3P)からの発光スペクトル、基底状態生成物NaClの生成強度が励起状態衝突錯合体近傍でのポテンシャル面と動力学を反映する可能性があることを示し、このレーザー触媒反応が遷移状態スペクトロスコピーに適した系であることを理論設計した。

### C. ヨウ化メチルの光解離反応の動力学 (天辰)

ヨウ化メチルの光解離反応の動力学に関して、最近、生成物のCH<sub>3</sub>の回転励起、ν<sub>2</sub>モードの振動励起などに対する新たな実験の報告がいくつかなされている。そこで、スピン軌道相互作用を考慮にいれたCI計算を行い、ポテンシャル面を解析関数にフィットした。このポテンシャル関数を用いた古典的トラジェクトリー計算により、動力学の理論的考察を行った。その結果、振動、回転分布のchannel依存性、すなわち、I-channelは振動、回転とも励起され、I\*-channelはいずれもcoldであるという最近の報告と一致した。このchannel依存性は、conical intersectionの外側のポテンシャル面の形状を反映するものであることがわかった。

### D. ホルムアルデヒド(nπ\*)遷移の振動構造の溶媒効果 (福永)

基底状態及び(nπ\*)励起状態のホルムアルデヒド-水の2体の分子間ポテンシャルをrのべき乗(r<sup>-12</sup>, r<sup>-8</sup>, r<sup>-3</sup>, r<sup>-1</sup>)の和でフィッティングした。このポテンシャルを用いて、基底状態の平衡構造のホルムアルデヒド水溶液のモンテカルロシミュレーションを行った。また、シミュレーションで得られた水の配置と励起状態のホルムアルデヒドに関するポテンシャルを用いて、遷移エネルギーの分布を計算した。遷移エネルギーのシフトの大きさとエネルギー分布は実測のスペクトルと良く対応している。現在、nπ\*遷移の振動構造のシミュレーションを行っているところである。

### E. MgO触媒表面の吸着サイトの配位数と活性の関係に関する理論的研究 (沢辺)

MgO触媒表面上の吸着サイト原子の配位数と水素解離吸着の安定性の研究を行った。計算法はab initio法の制限Hartree-Fock法を用い、また基底関数としては、水素、酸素原子が陰イオンのことなることから、3-21G基底にdiffuse関数を付加した3-21G+(H, O)Gを用いた。以下、吸着サイトのMgまたはOの配位数がnのとき、Mg<sub>n,c</sub>-O<sub>n,c</sub>とサイトを表すことにする。もっとも安定な吸着は欠陥サイトのモデルといえる、valley siteのもので、このサイトの上では、水素はbridge型に吸着し、吸着エネルギーは-45.5kcal/molとなる。また、on top型で吸着するものとしては、低配位のサイトであるMg<sub>1,c</sub>-O<sub>1,c</sub>サイト上での吸着がもっとも安定で、(MgO)<sub>1</sub>のモデルでは、-34.3kcal/mol、(MgO)<sub>2</sub>では-39.0kcal/molと-30.3kcal/molの吸着エネルギーが得られた。(MgO)<sub>3</sub>で二つの値を示したのは、サイトの配位数が同じ3のものでも、吸着サイトの隣の原子の配位数まで考慮に入れたとき、Mg<sub>3,c,4,4</sub>-O<sub>3,c,4,4</sub>とMg<sub>3,c,3,4</sub>-O<sub>3,c,3,4</sub>というように区別され、前者の方が安定な吸着サイトとなる。

### F. MgO触媒表面の共吸着に関する理論的研究 (沢辺)

MgO触媒反応の理解のために共吸着現象を(MgO)<sub>4</sub>、(MgO)<sub>6</sub>のクラスターモデルを使用して計算した。(MgO)<sub>6</sub>上では、Mg<sub>4,c</sub>-O<sub>4,c</sub>が単独水素分子の解離吸着に対しては不活性なサイトであるが、その隣のMg<sub>3,c</sub>-O<sub>3,c</sub>サイトに水素が吸着していると、Mg<sub>4,c</sub>-O<sub>4,c</sub>に水素は解離吸着をし安定化する。また、水素だけではなく同種の協奏作用による水素吸着サイト安定化はイオンの解離するH<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>などとの共吸着でも起こる。(MgO)<sub>4</sub>モデルを使用した計算によると、それらの共吸着による安定化エネルギーは、ともに-25kcal/molとなった。この協奏作用は、解離吸着をしないC0との共吸着では見られなかった。また、点電荷のみを"共吸着"した場合には、安定化は-12.5kcal/molとなった。このとき共吸着している水素からクラスターへの電荷移動が起こっていることから、協奏作用が単なる静電的な相互作用だけでなく、電荷移動も関与していることがわかった。

## G. Rh錯体によるオレフィンのヒドロホルミル化触媒サイクル (Ding)

Rh錯体 $\text{HRh}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_2$ によるヒドロホルミル化触媒サイクルは、実験によって中間体 $\text{HRh}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_2$ へのオレフィン配位、Rh-H結合へのオレフィン挿入、Rh-alkyl結合へのCO挿入、 $\text{H}_2$ 酸化的付加、アルデヒドの還元的脱離の各素反応過程からなり、 $\text{H}_2$ 酸化的付加が律速段階と考えられている。エチレンと $\text{PH}_3$ を用いたモデル触媒サイクルの各ステップの中間体と遷移状態の構造は、前年および本年度の別プロジェクトによってRHFレベルで決定してある。そこで、本プロジェクトでは、電子相関の効果をMP2レベルで検討した。RHFレベルでは、アルデヒド還元的脱離が27kcal/molの活性化エネルギーを持つ律速段階となった。MP2レベルでは、このステップの活性化エネルギーは下がり、オレフィン挿入とCO挿入がともに約22kcal/molという最も大きな活性化エネルギーを持つ。実験との違いは検討中である。また、20電子中間体 $\text{HRh}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_2$ -(olef)の可能性も提案されているが、この中間体は計算によれば、不安定であることを明らかにした。

## H. Ti-Me結合へのオレフィンの挿入機構 (川村)

Ziegler型触媒によるプロピレン重合においてその立体制御は重要な問題である。昨年度構造決定したエチレン挿入モデル $(\text{CH}_3\text{TiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)^+)$ の遷移状態の構造( $\text{C}_1$ 対称性)を基に、プロピレンの挿入方向を決定する因子をエネルギー分割法にて検討した。この結果、主に立体的な反発により、プロピレンは特定の立体配置で挿入し易いことがわかった。また、この触媒反応の副反応である $\beta$ -脱離過程 $(\text{RR}'\text{CHCH}_2\text{TiCl}_2^+ \rightarrow (\text{遷移状態}) \rightarrow \text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HTiCl}_2^+)$ についてもRHF/3-21G(Ti;MIDI4)にて構造最適化を行った。プロピレン挿入の生成物(iso-BuTiCl<sub>2</sub><sup>+</sup>)からの脱離の遷移状態の方がエチレン挿入の生成物(n-PrTiCl<sub>2</sub><sup>+</sup>)のそれより低いことがわかり、実験の傾向とも一致した。

## I. Hydrozirconationの理論的検討 (遠藤)

Kaminsky触媒は、高活性・高立体規則性を持つオレフィン重合触媒として近年注目をされているが、その活性種および重合過程は現在明らかになっていない。本研究では、Hydrozirconation  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{Cl}) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_5)$ を、Kaminsky触媒による高分子成長反応(逆反応を高分子切断反応)のモデル反応と考え、非経験的分子軌道法を用いて、反応機構の検討をおこなった。基底関数は、CpについてはST0-3G、他の配位子には3-21Gを用い、Zr原子には12電子をあらわに考慮したECPとsplit-valenceの基底関数を使用した。RHFレベルで構造を決定しMP2レベルでエネルギー計算した結果、以下の3点が明らかとなった。1)エチレンは、Zr錯体の水素及び塩素配位子の間より挿入する。MP2レベルでは活性化エネルギーは1kcal/mol、反応による発熱は30kcal/molである。2)反応の途中に、安定な $\pi$ 錯体が存在せず、直接4中心遷移状態を経由する。3)生成物のエチルZr錯体では、agostic相互作用は起きていない。

## J. 5配位ケイ素化合物によるヒドロシリル化—分子軌道法による反応の解析— (小澤)

ヒドロシリル化においては、5配位ケイ素化合物の方が4配位ケイ素化合物よりも活性の高いことが最近の実験により明らかにされた。しかし、高活性の理由については、まだ解明されていない。我々は、非経験的分子軌道法によって、5配位化合物のモデル反応: $(\text{HO})_4\text{SiH}^+ + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow (\text{HO})_4\text{SiOCH}_3^-$ と4配位化合物のモデル反応: $(\text{HO})_4\text{SiH} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow (\text{HO})_4\text{SiOCH}_3$ の反応性の違いを解析した結果、5配位ケイ素化合物が高活性なのは次の二つの理由によることを明らかにした。1)5配位ケイ素化合物は構造変化が容易で、遷移状態における分子内の歪エネルギーが小さい。2)5配位化合物の遷移状態では、Hの $\text{H}_2\text{CO}$ へのtransferがまず起こる、looseな3

中心遷移状態をとるため、4配位化合物のtightな4中心遷移状態よりも分子間距離が離れ、交換反発が小さい。

#### 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 榑；分子研 古賀）
- B. 不飽和化合物への求核付加反応における立体選択性（分子研 Dorigo）
- C. 超原子価化合物の理論（分子研 Mathieu）
- D. 遷移金属錯体によるエチレンのCH結合活性化（パロセロナ大 Maseras）
- E. ランタニド化合物の電子状態（長春応用化学研究所 Li）
- F. 水の構造の理論的研究（Kangreung大 Yoon）
- G. 分子振動の旋光強度の理論計算（阪大蛋白研 菅田）
- H. Rh錯体によるアルカンの脱水素化反応の理論的研究（東大工 板垣）
- I. 1,4-ペンタジエン励起状態の閉環反応の理論的研究（広大理 大作）
- J. オキシアリルとその誘導体の一重項-三重項エネルギー差（ワシントン大 Borden）
- K. コープ転移の置換基効果（ワシントン大 Borden）
- L. 不安定中間体の振動・回転構造（フランクフルト大 Rosmus）

#### 5. 発表・出版実績

山下、諸熊 化学反応討論会、1年6月大阪； 天辰、藪下、諸熊 同； 沢辺、古賀、岩澤、諸熊 日本化学会春季年会、1年4月京都； 福永、諸熊 同；  
山下、諸熊 分子構造総合討論会、1年9月札幌； 天辰、藪下、諸熊 同； 沢辺、岩澤、古賀、諸熊 同； 小澤、古賀、諸熊 同； 川村、古賀、諸熊 同； 古賀、諸熊 有機金属化学討論会 1年9月東京； 川村、古賀、諸熊 同； Dorigo、諸熊 同； 沢辺、岩澤、古賀、諸熊 1年10月長崎

1. P. N. Skancke, N. Koga, and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 1559 (1989).
2. Y. Aoki, A. Imamura, and K. Morokuma, *Theo. Chim. Acta* 75, 247, (1989).
3. A. E. Dorigo and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 4635 (1989).
4. N. Koga and K. Morokuma, in "The Challenge of d and f Electrons. Theory and Computation", ed. D. R. Salahub and M. C. Zerner, *Am. Chem. Soc. Symposium Series* No. 394, p. 77 (1989).
5. K. Morokuma, K. Yamashita, and S. Yabushita, ed. A. Lagana, *NATO ASI Series*, (Kluwer, Dordrecht), P. 37 (1989).
6. A. E. Dorigo and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 6524 (1989).
7. N. Koga and K. Morokuma, in "Topics in Physical Organometallic Chemistry"; Vol. 3, ed. M. F. Gielen, (Freund Publishing House, London), p. 1 (1989).
8. T. Yamaguchi, Y. Sasaki, A. Nagasawa, T. Ito, K. Koga, and K. Morokuma, *Inorg. Chem.*, 28, 4311 (1989).
9. K. Yamashita and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 91, 7477 (1989).
10. A. E. Dorigo and K. Morokuma, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1884 (1989).

分 AA2 所内

実 6,440

許 9,200

マイクロ波分光およびレーザー分光による分子構造の研究

Study of Molecular Structure by Microwave and Laser Spectroscopy

- 廣田榮治（分子研）、山田千慳（分子研）、遠藤泰樹（分子研）、鈴木俊法（分子研）、藤竹正晴（分子研）、W. Lewis-Bevan (Southern Illinois Univ., 分子研)、堀之内理美（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、とくに不對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、マイクロ波及びラジオ波、可変波長赤外半導体レーザー、エキシマレーザー励起色素レーザーを光源とした分子分光法、あるいはこれらの光源を2つ以上用いた二重（多重）共鳴法である。短寿命分子は放電により連続的に、あるいはエキシマレーザー光によりパルス的に生成した。後者では反応生成物の非平衡分布を観測した。測定した高分解能スペクトルの解析は次のように行う。電子、振動、回転、微細および超微細相互作用をふくめた分子のハミルトニアンを作り、適当な基底関数系を用いてエネルギー行列をもとめ、その固有値を計算する。このプロセスを遷移の始状態と終状態について個別に行い、遷移周波数をもとめる。実験を開始する前に分子定数を用いてスペクトルを予想し、これに従って実測を行い順次分子定数を改善して行くのが一般的な方法である。充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ックス

a. CCHラジカルの $A^2\Pi$ 状態の位置は未だ明確に決められていない。さらにCCHでは $\nu_1$ 振動バンドがA-X遷移の領域に期待されるため、これも同定されていない。この問題を解決する一つのステップとしてCCDをとりあげ、その $\nu_1$ バンド観測を試みた。2851  $\text{cm}^{-1}$ に $\Sigma-\Sigma$ 型、2796  $\text{cm}^{-1}$ に $\Pi-\Sigma$ 型のバンドが観測された。前者の下の状態は $\nu_3=1$ 状態であることがわかった。 $\nu_1+\nu_3-\nu_3$ ではないかと考えている。後者は $\nu_1+\nu_2$ または $\nu_3+n\nu_2$



( $n=5$ )と思われる。最近 $2470\text{ cm}^{-1}$ 附近に2つの弱いバンドが観測された。一つは $\Pi-\Sigma$ 、他は $\Sigma-\Sigma$ で、現在帰属を検討中である。b. 昨年度検出に成功したビニルラジカルの解析を進め、C-H 面内rocking振動について対称、逆対称状態の回転定数Aの比、および $\text{CH}_2$  wagging状態におけるよわいコリオリ相互作用からC-H 二極小ポテンシャル障壁を $1500\text{ cm}^{-1}$ 前後と推定した。c.  $0+\text{CH}_4$ の反応を、生成する $\text{CH}_3$ ラジカルを中心にモニターすることによって研究した。 $0(^1\text{D})$ ,  $0(^3\text{P})$ 何れからスタートしても $\text{CH}_3$ ラジカルの $\nu_2$ 振動分布には大きな差異のないことがわかった。d.  $193\text{ nm}$ における $\text{CH}_3\text{I}\rightarrow\text{CH}_3+\text{I}$ によって生成した $\text{CH}_3$ ラジカル $\nu_2$ バンドのスペクトルを再検討した。光分解初期に現われるスパイク状の信号は、初期に生成された $\text{CH}_3$ が大きい速度をもつため急速に赤外ビームから逃げ去ることによると結論した。そこでこのスパイク状の信号を詳しく解析し、 $\text{CH}_3$   $\nu_2$ 状態分布を再決定した。e.  $\text{CD}_3\text{CDO}$ の $308\text{ nm}$ 光解離により $\text{CDO}$ を生成し、 $846\text{ cm}^{-1}$ の $\nu_3$ バンドを観測した。

(2)フリーラジカル、分子イオン等の高分解能分光 マイクロ波分光では、 $\text{S}_2\text{Cl}_2$ あるいは $\text{SCl}_2$ を放電することにより $\text{S}_2\text{Cl}$ を、Al vaporと $\text{N}_2\text{O}$ の反応で $\text{AlO}$ を、Rb, Csと $\text{N}_2\text{O}$ の反応でそれぞれ $\text{RbO}$ ,  $\text{CsO}$ を生成し、微細、超微細構造をふくめた解析を行い、分子定数を精密に決定した。またNaとKをそれぞれ同時に蒸発させることにより $\text{NaK}$ 分子を生成、そのスペクトルを観測、解析した。一方 $\text{NaBH}_4$ を蒸発させることにより3組の対称コマスペクトルを検出した。このうち2組はとくに大きな擾動を受けており、 $\text{BH}_4^-$ 基の分子内大振幅運動の効果と考えられる。また $\text{H}_2\text{NBH}_2$ をアミノボレインの熱分解により生成し、その振動励起状態の回転スペクトルを測定した。さらに $\text{GeF}_4$ の放電により $\text{GeF}^+$ を発生し、回転スペクトルを測定した。この結果赤外振動回転スペクトルのJの帰属を確定することができた。赤外半導体レーザー分光ではAlと $\text{H}_2$ の高温( $\sim 1500^\circ\text{C}$ )反応により $\text{AlH}$ を生成、その振動回転スペクトルを測定、解析した。色素レーザー分光では $\text{HGeBr}$ ,  $\text{HGeCl}$ の観測に成功した。

(3)その他の分子の分光 昨年度にひきつづきシクロブタン-1,1,3,3- $d_4$ の解析を行い、完結した。cis-1,2, - $d_2$ の解析をひきつづき行い、ほぼ満足すべき結果をえた。

#### 4. 発表および出版実績

板橋、西脇、真金、後藤、山田、廣田、第50回応用物理学会講演会、1989.9、福岡。板橋、西脇、真金、後藤、山田、廣田、同上。真金、板橋、西脇、後藤、山田、廣田、同上。真金、板橋、西脇、後藤、山田、廣田、同上。山田、藤竹、廣田、Cohen、分子構造総合討論会、1989.9。札幌。伊藤、廣田、朽津、同上。藤竹、廣田、同上。廣田、藤竹、遠藤、Chickos,同上。鈴木、廣田、同上。川嶋、川口、鈴木、藤竹、廣田、同上。真金、板橋、西脇、内藤、後藤、山田、廣田、第37回応用関係連合講演会、1990.3。内藤、板橋、西脇、真金、後藤、山田、廣田、同上。板橋、西脇、真金、内藤、後藤、松田、山田、廣田(2件)、同上。鈴木、廣田、日化第59回春季年会、1990.4、横浜。山田、廣田、同上。廣田、同上。金森、廣田、同上。

Matsumura, Kanamori, Kawaguchi, Hirota, J. Chem. Phys. 89, 3494 (1988). Kanamori, Hirota, J. Chem. Phys. 89, 3962 (1988). Kawaguchi, Amano, Hirota, J. Mol. Spectrosc. 131, 58 (1988). Hirota, Endo, Fujitake, Della, Pigou, Chickos, J. Mol. Structure 190, 235 (1988). Kawashima, Endo, Hirota, J. Mol. Spectrosc. 133, 116 (1989). Itabashi, Kato, Nishiwaki, Goto, Yamada, Hirota, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L325 (1989). Yamada, Fujitake, Hirota, J. Chem. Phys. 90, 3033 (1989). Yamada, Fujitake, Hirota, J. Chem. Phys. 91, 137 (1989).

分	AA6	所内
実	101,961	
許	108,000	

量子化学計算のためのプログラム開発と応用

Development and Application of Program for Quantum  
Chemical Calculations

○北浦和夫\*, 長島雲兵, 山本茂義, 望月裕志 (分子研)

### 1. 研究目的・内容

本プロジェクトでは (1)分子集合体の構造とエネルギー計算のためのプログラムの開発と応用 (2)大規模行列の対角化プログラムの開発 (3)銅酸化物の電子状態の研究を行なった。

### 2. 研究方法・計算方法

(1)では我々が先に提案した分子間ポテンシャル関数を用いた分子集合体の計算のためのプログラムを作成した。(2)では大規模C I計算に応用できるプログラムを作成した。(3)はJAMOL 4, JASON 2を用いて計算を行った。

### 3. 研究成果

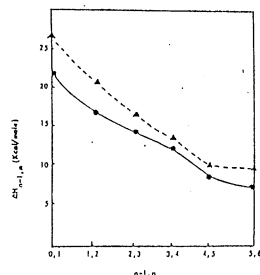
#### (1) 分子間ポテンシャル関数とその応用プログラムの開発

分子間ポテンシャル作成のためのプログラムとして次のものを作成した。

a) 目的とする分子二量体の配置を距離, 配置などを一定の手順で発生させて, ab initio 相互作用エネルギーを計算する。b) 各孤立分子について, 原子上の点電荷の値を決めるため, ab initio 静電ポテンシャルを計算する, c) a), b) のデータを使って, 最小二乗法によりポテンシャルのパラメータを決める, などのプログラムを作成した。

さらに, 分子クラスターへの応用計算のためのプログラムとして, d) 構造最適化計算, e) 分子間振動の振動数解析, f) モンテカルロシミュレーション, などのプログラムを作成した。また, 液体のモンテカルロシミュレーションのためのプログラムも作成した。

これらのプログラムを用いて,  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$  クラスターの構造とエネルギーの計算を行った。図に,  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$  のエンタルピー変化の実験値と結合エネルギー差の計算値を示す。298Kでのモンテカルロシミュレーションを行った結果,  $n=3$  までは $\text{NH}_3$ は第1溶媒和圏にあるが,  $n=4$  では1分子が第2溶媒和圏へとび出しているクラスターもかなりの分布をしていることが分かった。 $n=6$  ではさらに第3溶媒和圏に1分子がとび出したクラスターも分布していることが分かった。



△Hの実験値 (●) と  
△B. E.の計算値 (▲)

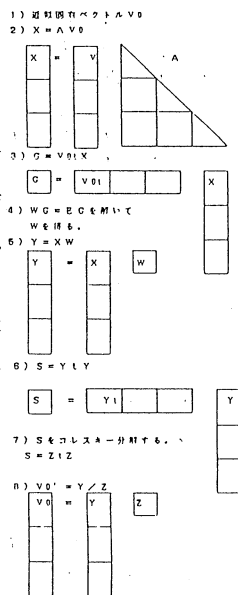
#### (2) 大規模行列の対角化プログラムの開発

今回開発した大規模疎行列対角化のプログラムは, 主記憶容量に依存した次元数の制限撤廃と精度低下の防止を目標とし, 近い将来メモリ分散型の大規模並列ベクトル計算機にも適用することを考慮して設計した。

本プログラムで採用したジェニングス法のアルゴリズムを図に模式的に示した。本プログラムの基本的な考え方は, 大次元疎行列の行列要素を非ゼロ要素のみ2インデックス(i, j)付きでブロック化して低速の大容量記憶(ディスク)

\* 1989年7月から

に保存する。この時、ブロック内で行列要素はランダムに並んでいてよい。またブロック長(1 \* m)は主記憶の大きさに適当に最適化する。近似固有ベクトル行列等のベクトル行列類もブロック化して高速の半導体記憶に保存する。図からも判るように、演算はほぼこのベクトルのブロックを4つ主記憶内に保存すれば、このブロック毎に実行できる。各ブロック毎の演算が終了してからブロック毎の足し込みを行うようにすると部分和の和をとることになるので精度の低下を防止することができる。このブロック毎の演算は小次元のベクトルのかけ算であり、またそれぞれ独立に行うことができるので図に示したステップのうち、小行列の対角化とコレスキー分解のステップを除けば全て並列に計算することができる。これらのステップのうち一番CPU時間を要するのは2)であるが、非ゼロ要素のみを利用すると、パイプライン計算機を最大限に利用できるので効率はおちない。また主記憶に4ブロック(Vに2ブロック、Xに2ブロック)置くことにしたため、Aの読み込みは1度でよい。CI計算ばかりでなく大次元の有限要素法などにも応用したいと考えている。

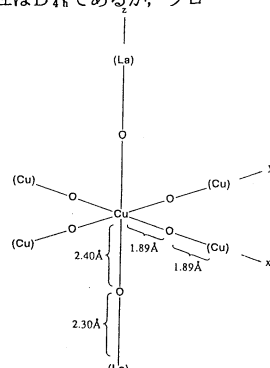


### (3) 銅酸化物クラスタの電子状態

銅酸化物高温超伝導のメカニズムについての知見を得るため、 $Cu_2O_8$ および $Cu_2O_{11}$ クラスタのab initio分子軌道計算を行った。 $Cu_2O_8$ についてはRHF, FVCI (full-valence CI), CASSCF計算を、 $Cu_2O_{11}$ に関してはRHF計算のみを行った。図は計算に使用した $Cu_2O_8$ クラスタの座標系である。分子の対称性は $D_{4h}$ であるが、プログラムの制約から $D_{2h}$ で計算した。用いた基底関数はMIDI-4で、銅には4pとdiffuse-3d酸素にdiffuse-2pをさらに加えたものである。FVCI, CASSCF計算においては、銅の3d, 4s, 酸素の2p原子軌道を主成分24個の分子軌道をactive軌道とした。

銅II価( $3d^9$ )、酸素の負II価( $P^6$ )の状態から1個電子をぬいて(extra hole)得られるスピン一重項を計算したところ、 $\sigma$ -holeである $^1A_g$ 状態よりも $Cu_2O_2$ 平面内の $\pi$ 軌道にholeが生じる $^1B_g$ 状態の方が安定となった。(この傾向は $Cu_2O_{11}$ でも同じであった)

$^1B_g$ 状態のCASSCF波動関数においては、主配置のweightは0.382しかなく、これに2電子対励起やspin-flip励起が混じる。



$Cu_2O_8$ クラスタの構造と座標系

## 4. 発表・出版

- 長岡, 長嶋 J. Phys. Chem. 94, 1425(1990)
- 藤本, 長嶋他 J. Chem. Phys. 92, 4077(1990)
- 長嶋, 長岡, 勝又 J. Phys. Chem. Submitted
- 山本, 山口, 那須 Phys. Rev. B in press
- 山口, 山本, 那須 固体物理 24, 350(1989)

分AD4 所内  
実 135,833  
許 136,800

## 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（分子研）

### 1. 研究目的・内容

励起分子の特異な性質とそれが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発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) 高励起分子の性質と動的過程

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グ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、詳しい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、粒子組替えによる遷移に対しては歪曲波近似を簡単化したものを用いる。IOS-DW近似と呼ぶ。プログラムは勿論我々独自に作成したものである。角運動量結合の取扱い方を変更しCPU時間を減少させて一般の3原子系に適用出来る様にする為の改良を行っている。

##### (iii) 3次元超球座標系の利用による3原子系厳密解

超球半径を固定して2次元固有値問題を解き3次元系の厳密解を求める為のプログラム作成を行っている。2次元固有値問題を差分法で解いた場合のDHT系のJ=0の予備的結果が得られる迄になっている。固有値をDVR法で求めCPU時間を節約する試みも行っている。

(iv) 反応自由度と振動自由度の分離による化学反応過程の解釈

多自由度系の反応を取扱う為には反応にとって大事な自由度とそうでない自由度を知りそれを分離して取扱う様にすることが大変重要である。位相空間内において最大分離条件を課す事により分離曲面を定義・導入した。分離曲面の安定性を解析する事によって、反応過程の解釈を行う事が出来る。

(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。本年度は、周期系非断熱トンネル問題の研究を開始した。

プログラムはすべて独自に作成したものである。

3. 研究成果

(1) 高励起状態の解析

NO分子の多光子イオン化実験を解析し、超励起状態に関する情報を求めた。これを用いて、解離性再結合過程の研究を行った。結果の一部を図1に示す。また、原子の2電子励起状態を集団運動の立場から論じ分子モデルに対して微視的立場からの根拠づけを行った。結果の一部を図2に示す。更に、分子の2電子励起超励起状態を原子との対応をつけながら同じ立場から研究している。

(2) 反応素過程の動力学

(i) 瞬間及び断熱近似に基づく超球座標の方法を用いて  $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ ,  $\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$  及びこれらの同位体系の反応を研究した。結果の一部を図3-5に示す。又、一般の化学反応に対しては遠心力ポテンシャル一定の近似を導入し、有効に断面積と反応速度定数が計算出来る事を示した。

(ii) IOS-DW近似を更に使い易くした独立事象近似を用いて回転遷移を研究した。  $\text{H} + \text{H}_2$ ,  $\text{D} + \text{H}_2$  系に適用してその有効性を示した。結果の一部を図6に示す。

図1. Total dissociative recombination cross sections as a function of electron energy for  $\text{NO}^+$ .  $\circ$  indicates the initial vibrational state of  $\text{NO}^+$ .  $\circ$  and  $+$  indicate experimental values (Ref. 5 and 3, respectively).

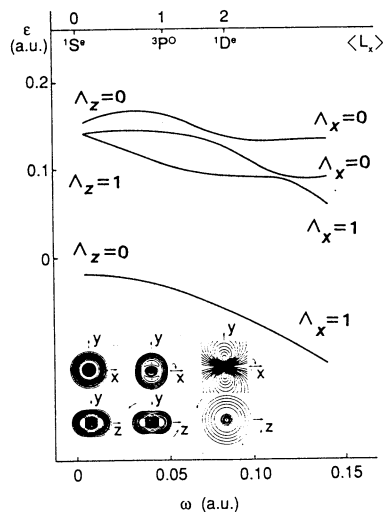
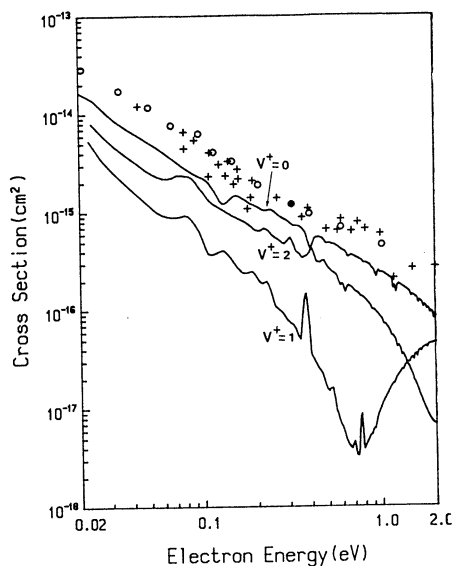
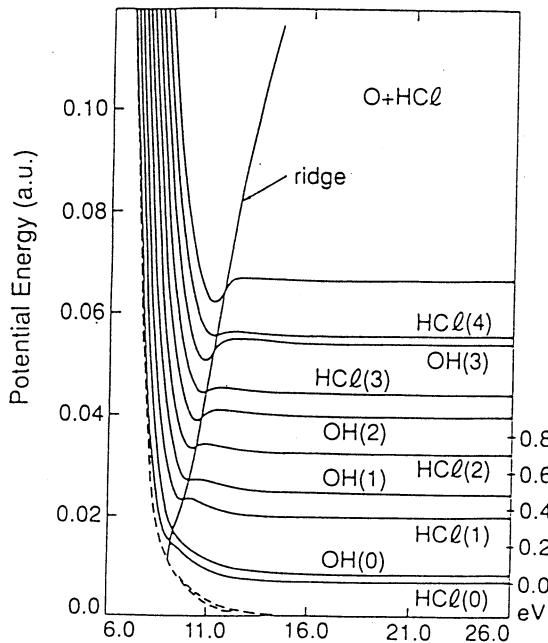
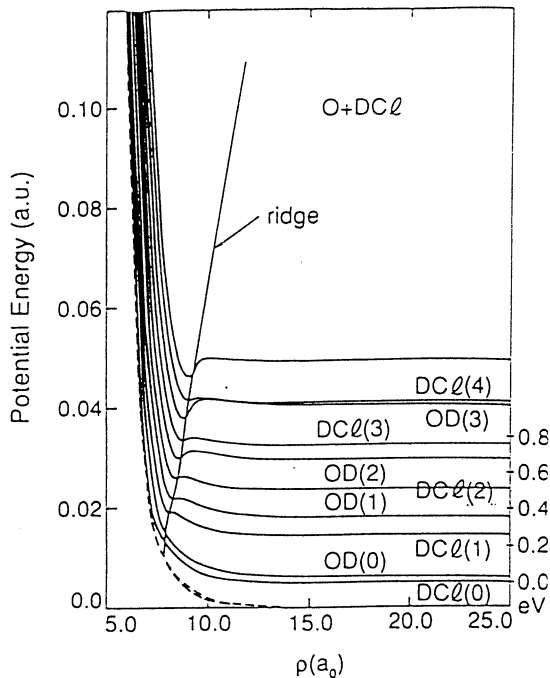


図2. Single-particle energies and electron distribution of  $\text{Li}^-$  in the rotating frame as a function of angular velocity  $\omega$ . Only  $s$  and  $p$  functions are included in the calculation.

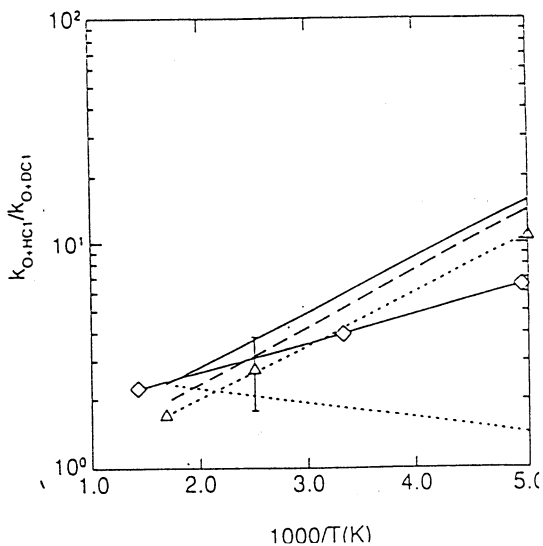
3. Vibrationally adiabatic potential energy curves as a function of hyperradius  $\rho$  for the O+HCl reaction system for  $\ell=0$  and  $m=0$  (ground hindered rotational state).



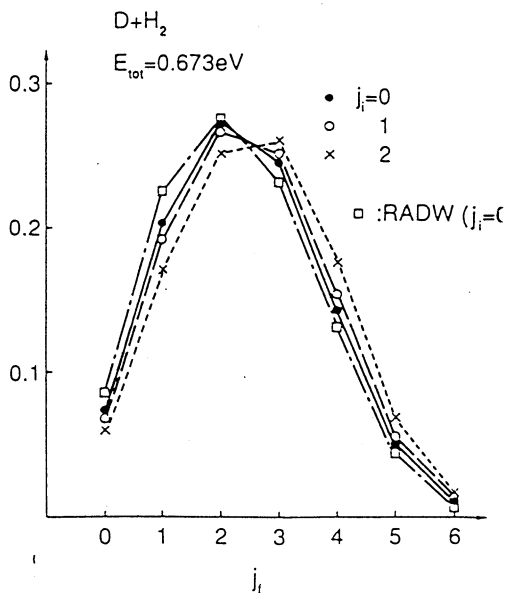
4. The same as Fig. 3 for the O+DCI system.



5. Semilog plots of the kinetic isotope effect  $k_{O+HCl}/k_{O+DCI}$  as a function of  $10^3/T$ . Present  $\ell$ -sum results (—) and CCPA (---). The experimental results of Brown and Smith (· · · · ·, Refs. 27, 30), Wong and Bell (· · · · ·, Ref. 29) and quasiclassical trajectory results by Parsky and Broida (— o —, Ref. 4). Those are calculated based on the Arrhenius parameters except the present results.



6. Overall rotational state distribution  $P(j_f; j_i)$  for  $D + H_2$ . □: RADW ( $j_i=0$ )



#### 4. 発表・出版実績

- (1) K. Nakashima, H. Nakamura, Y. Achiba, K. Kimura, J. Chem. Phys. 91 1603 (1989).
- (2) M. Iwai and H. Nakamura, Phys. Rev. A40 2247 (1989).
- (3) M. Iwai and H. Nakamura, Phys. Rev. A40 6695 (1989).
- (4) A. Ohsaki and H. Nakamura, Physics Reports 187 1 (1990).
- (5) H. Nakamura, Inter. Reviews in Phys. Chem. (in press, 1990).
- (6) S. C. Park, H. Nakamura and A. Ohsaki, J. Chem. Phys. (in press, 1990).
- (7) M. Nakamura and H. Nakamura, Chem. Phys. (in press, 1990).

分 AEm 所内  
実 141,481  
許 144,000

金属の相転移に関する理論的研究

Theoretical Studies of Phase Transition in Metals

○那須 奎一郎、岩野 薫、鈴木 正人（分子研）

## 1. 研究目的・内容

### 1.1 金属酸化物高温超伝導に関する理論

Ba-K-BiO<sub>3</sub>, La-Sr-Cu-O等々の金属酸化物型高温超伝導体のモデルとして、極めて強い電子格子相互作用を持つ多電子系を想定し、この系での転移温度が、電子格子相互作用の結合強度にいかに関係するかを解明する。

### 1.2 一次元的ハロゲン架橋型混合原子価金属錯体での電荷移動型励起子とその非線型格子緩和

擬一次元ハロゲン架橋型混合原子価金属錯体中に、光で電荷移動型励起子が生成させられた時の光吸収スペクトルの形状、又、この電荷移動励起子が格子との相互作用を通して、エネルギーを失い、ソリトン対やポーラロン対等々へ、非線形の格子緩和を起こす様子を解明する。

## 2. 研究方法、計算方法

2.1 超伝導に関しては、汎関数積分とコヒーレント・ポテンシャル近似を結合した方法を用いる。具体的には、フォノンを介した電子間引力をハバード・ストラトノビッチ変換を用いて、熱振動しているオーダー・パラメータとの線形相互作用の形に書き換えて、一体問題に還元し、この一体問題を乱雑系に用いられるコヒーレント・ポテンシャル近似を用いて解き、転移温度を定める。用いる計算は、非線方程式を数値的に解く方法が主である。

2.2 電荷移動励起子とその格子緩和に関しては、主に、平均理論とCI計算を併用し、これに、古典的モンテ・カルロ・シミュレーションの方法を結合して計算する。具体的には、200サイト程度の大きさの、一次元鎖を想定し、電子-格子、相互作用、電子間のハバード型斥力、サイト間の電子-電子斥力等を考慮に入れ、与えられた格子配位について電子状態や、電子状態間の遷移の振動子強度を計算する。これには励起子効果は考慮されていないので、二電子励起の枠内で、電子相関の行列要素を対角化し、励起子帯の計算を行い、基底状態のボルツマン因子をかけて、光吸収スペクトルの計算を行う。具体的には、ソリトン型格子緩和とポーラロン型格子緩和に分け、それぞれ、変分的な経路を想定して、緩和経路に沿った断熱ポテンシャル面の計算を行う。

## 3. 研究成果

3.1 超伝導の転移温度に関しては、電子格子相互作用の結合強度の全領域を、弱結合から強結合まで統一的に表現できる理論を確立することができた。この理論は、弱結合の極限では、エライアッシュベグ方程式に一致し、又、強結合では、パイ・ポーロンの擬スピン型平均場理論に一致する。転移温度は、弱結合領域では、結合定数の増加と共に指数函数的に増



加し、又、強結合領域では、結合強度の増加とともに減少するという結果を与える。更に、この理論は、BCS領域からボイ・ポーロン領域まで変化する際の、変化の連続性と不連続性にも、明確な結論を与えることができた。これによれば、電子のバンド帯巾がフォノンのエネルギーよりもはるかに大きい場合は、不連続になるし、又、同程度の場合は連続的となる。以上の結論はBa-K-Bi-O型化合物の超伝導とも関連し大変重要な意味をもつことがわかった。

3.2 電荷移動型励起子のスペクトル形状に関しては、サイト間電子-電子斥力が強い場合、吸収帯の主な部分は、励起子帯吸収によるものとなり、自由電子正孔対による吸収帯への寄与はかなり小さいことが判明した。又、アーバツク則の問題や、高励起状態の問題等もあきらかにできた。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1 那須 奎一郎、物理学最前線（共立出版）、大槻義彦編  
印刷中（1990年）。
- 2 岩野薫、那須 奎一郎、日本物理学会、平成2年4月、大阪大
- 3 鈴木正人、那須 奎一郎、J. C. P. (1990年)、印刷中。

分	AE8 所内
実	215,903
許	360,000

○大峰 巖、 笹井 理生、 北尾 修 (分子科学研究所)

(1) 目的と対象

我々は、溶液内化学反応の基礎となる、溶媒の分子レベルでの構造、ダイナミクスについて次のような研究をおこなった。

- (a) 水の構造とダイナミクスについて、
- (b) クラスターの構造とダイナミクスについて、
- (c) 水の不安定性に関する理論。

(2) 方法論

前年度に引きつづいて、水の様な多自由度系に用いられる、Quenching法、基準振動解析法、Reaction Coordinate (RC) 決定法をさらに改良した。また今年度特にNormal Mode Excitation法を開発しモード間のMixingを解析する事に依って、水のダイナミクスが、BallisticなものかActivatedなものかを決定しようとした。そのためのプログラムを多数開発した。

クラスターのダイナミクスに関するプログラムも同様に開発した。

水の不安定性に関するスピングラスモデルを開発し、その解析に必要なプログラムを作成した。

(3) 内容

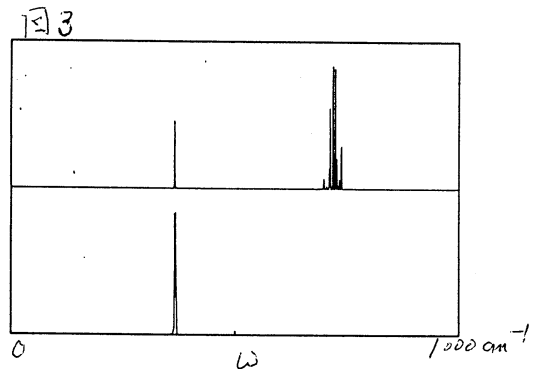
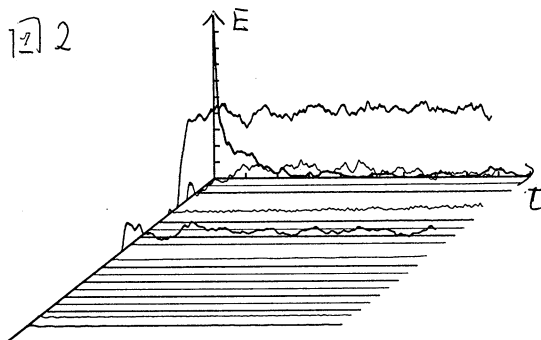
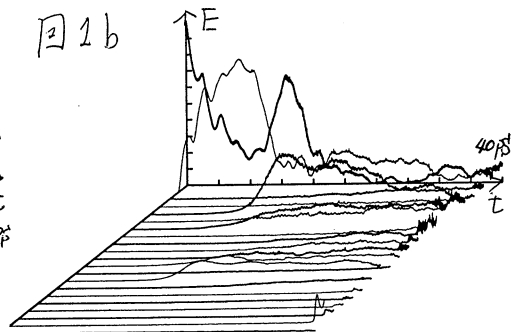
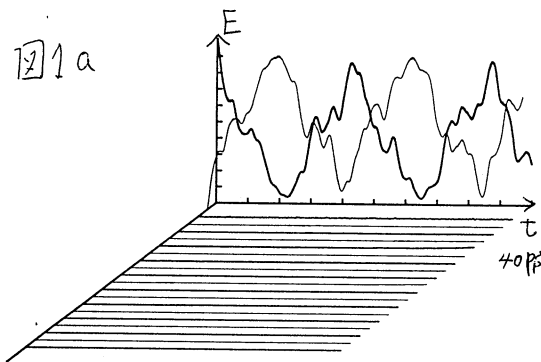
3-1 水のダイナミクス : 我々は水の集団運動についての研究を行ってきた。水のダイナミクスにのトラジェクトリーにQuench法を用いてLocal-Minima (これをInherent-structuresと呼ぶ) を求める。このLocal-Minimaは幾つかの郡に分けられる。即ち小さな変化のみを伴うInherent-structuresの時間系列の群をOverall-Inherent-Structure(OIS)とすると、OISとOISの間の変位は大きく、その変化にともなうエネルギーの山はそれほど高くない。Inherent-structure(IS)間の遷移(構造的遷移)のReaction-Coordinate(RC)を調べてみると、山の高さは平均的には、2-3kcal/molであるが、時として20kcal/molにも達する事がある。この事は水のダイナミクスがActivatedとBallisticの両方を兼ね備えて事を示しているが、本年度はその原因を探る事にした。

水のエネルギーポテンシャル面の多次元性、特にポテンシャル曲面の非調和性に依るモード間のMixingの様相、モードのエネルギーの緩和、多次元の遷移の反応座標等を調べる。まず各minimum(IS)でのNormal-modeを求め、その1つに初期エネルギー(E<sub>init</sub>)を与えへその後のトラジェクトリーの様子を調べる。モードのMixingに依ってモード間のエネルギー交換が起こり、励起モードの緩和が促進されるか、場合によってはInherent-structure間の遷移がおこる。緩和速度が遷移速度より速ければProcessはActivated-typeであり、

その逆の場合はBallisticになる。

(3-1-a) 高い周波数のモード励起: 水の高い周波数のモードはいわゆるLibration(Rotational-Vibration)から成り立っており、その変位ベクトルは空間的に広がった回転的な振動で出来ている。このモードを種々の初期エネルギー ( $E_{init}$ ) 励起したトラジェクトリーに伴う各モードのエネルギーを図1に示してある。図1(図1-a)から分かる様に室温程度の励起エネルギー ( $E_{init}=1-4$ ) では励起モードは近くの周波数の1つ又は2つのモードのみとMixingしその間でエネルギーを交換しているため、モードのエネルギーはRecursionを起こし、緩和はほとんど起きていない。しかしエネルギーがある一定値を超えると他の多くのモードともMixingし速い緩和が起きる(図1-b)。

(3-1-b) 中間的周波数にある局在モードの励起: 中間的周波数の領域には'空間的に局在した数水分子の並進と少しの回転とからなるモード'が少数(10個位)存在している。その1つを励起すると、励起モードは幾つか非局在的モードとCoupleして速く緩和してしまう。その様子が図2に(高い周波数から数えて)  $k=188$  番目のモードについて示されている。即ちこれらの局在モードを叩かれると水はActivated-Dynamicsとして振る舞う。この  $k=188$  のモードはその約2倍の周波数を持つ幾つかのモードとフェルミ共鳴を行っている。その様相は図3に示された変位ベクトルの時間相関関数のフーリエ成分を見ることにより明らかになる。2倍の周波数の領域には多くのモードが存在するがその中の数個としかCoupleしない。これはモード間のAtomic-Displacement-Overlapが大きな場合のみCoupleが起こる事によることが分かった。

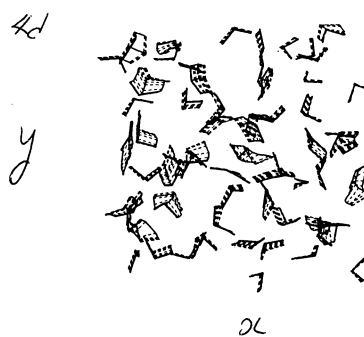
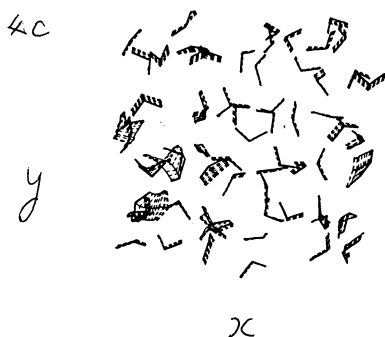
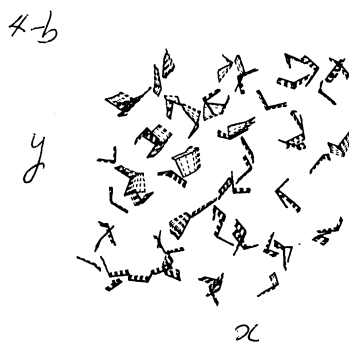
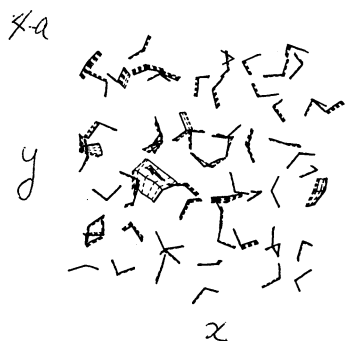


(3-1-c) 低い周波数モードの励起： 低いモードは並進的振動より出来ているが、この1つを励起すればほとんどの場合Inherent-structure間の遷移を引き起こす。この遷移には2種類あり (a) 低い初期エネルギーではLocalizeした(1つ又は数個の)水分子の変位を伴う。その例が図4 a に示してある。このlocalizeした遷移のReaction-Coordinate(RC)はほとんどBarrierlessであるが、そのベクトル成分は多くのモードのMixingにより出来上がっており励起されたモードのベクトルの方向から大きくずれている。Localizeした遷移は動く水分子が他の水分子と水素結合していない為ではない。事実、この水分子は周りの3つの水分子と水素結合しているが、遷移によって結合の相手を変え、かつさらに安定化する為に起こる。中間的周波数のLocalized-modeを大きく励起すると同じ様な遷移が起こる。(b) 励起のエネルギーが或値を超えるとRCは(a)のものからBifurcate(分岐)して励起モードの方向により沿った遷移が可能になる。その様なRCの例が図4 c に示してある。この遷移のRCは多くの水分子の変位から出来ている。また比較的高いエネルギー障壁をもっており、その値は2-5kcal/molであり実際の室温のTrajectoryで充分越え得る高さである。

以上の解析によって分かった事をまとめると、

(1) あるLocalized-modeとあるLow-frequency-modeが水のダイナミクスにとってActiveであり、他の多くのモードは余り関与しない。

(2) 与えられるエネルギーによって遷移の種類が変わってくる。即ちRCのBifurcationが多く存在する。



3-2. クラスターの構造とダイナミクス: アルゴン・クラスターに対しての水と同様の解析を行っている。ここでは温度の違いに依ってクラスターのダイナミクスの様相が如何に異なるかを解析しようとした。温度の低いときは或構造 (Inherent-structure) の周り振動のみであるが、温度の上昇と共に、まず表面モードが励起され、さらに内部の構造変化を起こす遷移と発展していく様子を調べた。その様な変化に伴う、ポテンシャル・エネルギー面の積層構造、多くの Reaction-Coordinates の解析を行った。

3-3. 水分子のつくる水素結合ネットワークの揺らぎと不安定化:

ポリマーゲルのネットワーク理論に似た手法を用い、低温の水の特異な熱力学ゆらぎの説明を試みた。平均場方程式を数値的に解き、水が安定して存在できる領域を P T 平面上に示した。氷点以下の過冷却、又は負圧領域ではネットワークのゆらぎが異常に増大し、水は不安定化する。安定限界に近づくにつれ、過冷却領域では「氷らしさ」を表す相関距離が温度の  $-1/2$  乗で増大し、陰圧領域では「ダングリングボンド」の分布を表す相関距離が温度の  $-1/4$  乗で増大する。比熱、圧縮率はどちらの領域でも温度の  $-1/2$  乗で発散し、実験データを説明する。水の溶媒効果、疎水相互作用などを説明する理論モデルの基礎が検討された。

発表

- (1) 田中、大峰 J.Chem.Phys.91,6318(1989)
- (2) 大峰、田中 J.Chem.Phys.(to be published)
- (3) 青柳、大峰、Kohler J.Phys.Chem.94,3722,1990
- (4) 笹井 International. J. Quantum Chem. 37,559(1990)
- (5) 大峰 I C C P A C (Hawaii) 1989.12
- (6) 北尾、大峰 分子シミュレーション討論会、京都、平成2年1月25日
- (7) 大峰 化学、44巻12号、pp794-798(1989)、化学同人

分	AF5 所内
実	21,890
許	43,200

# 水の構造の理論的研究

Theoretical Study on the Structure of Water :

ab initio Potential Function of Flexible Water-Water Interaction

Byoung Jip Yoon

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

## 1. Research Objectives

The water-water interaction has been a subject of wide and continued interest for experimentalist as well as theoreticians. Various water-water pair potential functions for rigid water molecule have been proposed. They assumed that the geometry of water monomer is fixed with one that is stable in gaseous state. However the potential function for flexible water molecule is required for the following purposes: i) For the deformation and energy enhancement in condensed phases; It is known by experiments that the average OH-bond distance in ice is longer than that of the equilibrium OH-bond distance of water monomer in gaseous phase. The deformation of water monomer loses its own one-body energy, however it enhances the overall many-body interactions. ii) In order to also examine the intra- and/or intermolecular vibrational frequency shift in condensed phases, the potential function for flexible water molecule is needed. In ices, the interactions enhanced by OH-bond elongation has been discussed<sup>(1)</sup> but in that case the OH-bonds are deformed symmetrically, however, in liquid phases, it requires a potential function for assymetric deformations of OH bond length and HOH bond angle of water molecule. In this research, we present forms of potential function which provide this interactions and optimize some small water clusters.

## 2. Research Methods and Program Used

ab initio molecular orbital calculations for dimer interactions have been performed with the Hartree-Forck-Roothaan SCF method using the GAUSSIAN80 program with the basis set used by Dunning et al.<sup>(2)</sup> In the calculations, the monomer geometry of water was varied. We have also used the SALS program (IMS Computer Center Program No.313) for the least square fit to make analytic potential functions with the ab initio results. We have used 40 data in Table I of ref. 1 for fitting, in which OH-bonds are symmetrically stretched (with fixed HOH bond angle as  $104.52^\circ$ ) and the orientations are those appear in ordered ice structures. We have added new extra 80 data of assymmetrically deformed dimer energies with

varying the four OH bond lengths and two HOH bond angles of each water molecule at various orientations.

### 3. Research Results

The two-body interaction for undeformed monomers,  $\Delta E^2$  can be expressed well with a model based on assumed point-atomic (or point-charge) distances between molecules even though the real interaction is due to the dispersed electrons around nucleus centers.  $\Delta\Delta E^2$  is the difference of two-body interaction ( $\Delta E^2$ ) of deformed dimer from that of undeformed one with the same OO distance and in the same orientation, as is defined by,

$$\Delta\Delta E^2(\text{deformed}) = \Delta E^2(\text{deformed}) - \Delta E^2(\text{undeformed}; R=0.9572\text{\AA}, \langle\text{HOH}\rangle=104.52^\circ) \quad (1)$$

The difference,  $\Delta\Delta E^2$ , cannot be expressed well by the difference as is expressed in Eq. (1) of two-body "model" potential function that is fitted for  $\Delta E^2$  (undeformed) and is given by assuming a water molecule as one being consisted of several point-atoms, even though the model function represented well the two-body interaction itself. We have found that it is effective to fit  $\Delta\Delta E^2$  considering the following formulation,

$$\Delta\Delta E^2(\text{deformed}) = \Delta e^2(\text{deformed}) - \Delta e^2(\text{undeformed}) \quad (2)$$

in which  $\Delta e^2(\text{deformed})$  is another expression for two-body energy with interatomic distances assuming several point-atoms (or point-charges) for model function between deformed molecules, and the second term in the right hand side is that for undeformed ones with fixed OH-bonds and HOH bond angles as  $R_{\text{OH}}=0.9572\text{\AA}$  and  $\langle\text{HOH}\rangle=104.52^\circ$ .  $\Delta e^2$  is differ from  $\Delta E^2$  in magnitude, i.e.,  $\Delta e^2$  is smaller than  $\Delta E^2$ , but we have considered the same form for both. For the model function, an MCY type<sup>(3)</sup> function has been used. The several sets of parameters will be present elsewhere. The optimized dimer structures with flexible potential functions agree well with ab initio result.

### 4. References

- 1) B.J. Yoon, K. Morokuma, and E.R. Davidson, J. Chem. Phys. 83, 1223 (1985).
- 2) T.H. Dunning, R.M. Pitzer, and S. Aung, J. Chem. Phys. 57P 5044 (1972).
- 3) O. Matsuoka, E. Clementi, and M. Yoshimine, J. Chem. Phys. 64, 1351 (1976).

可視・紫外・真空紫外レーザー多光子励起による原子分子の高励起状態の研究

< 理論計算による原子の2電子高励起状態の解析 >

Study of highly excited electronic states of atoms and molecules by VIS/VUV laser multiphoton excitation

○ 森田紀夫 藤井朱鳥 熊倉光孝 (分子研・分子構造学第一研究部門)

分 AK 所内
実 30,873
計 39,600

## 1. 研究目的・内容

励起軌道に複数の電子が上がった状態(多電子励起状態)の原子では、強い電子相関のために電子系は顕著な協同運動を示すことが予想される。多電子励起状態のうちでも最も基本的なものは2電子励起状態であり、これをよく理解することが一般の多電子励起状態の挙動の理解の上で重要なことは明かである。

この20年近くの間、HeやHのように原子核と2個の電子のみで構成された原子における2電子励起状態の運動は、かなりよく理解されるようになった。即ち、2電子励起原子をX-Y-X型の対称直線3原子分子(Xが電子、Yが原子核)と考えた場合、その回転及び折れ曲がり振動のスペクトルと実際のスペクトルとが良い一致を示すことがわかってきた。また、数値計算で得られた電子の確率密度分布においても、明らかに直線3原子分子の回転や振動に対応した電子の局在が起こっており、「実際」に2電子励起原子が「分子」になっていることが確かめられている。この分子模型が成り立つために本質的に重要なことは、相互作用のないときのそれぞれの電子が、純粋なクーロン場に支配されていることである。この時、電子の運動は、分子におけるボルン・オープンハイマー近似と同等の断熱近似によって、変数分離が可能となる。

このように、1電子状態が純粋なクーロン力で支配されている原子については良く理解されるようになったが、もっと一般の原子、例えばアルカリ土類原子のように、励起された2電子が裸の原子核の周りではなくコアイオンの周りを回っているような場合には、電子の運動の理解は未だ非常に未熟な段階にある。

このような背景のもとに、本研究者はレーザーの多段多光子励起によってCa原子の2電子高励起状態のスペクトルを観測してきている。本研究は、非経験的理論計算の結果がこのような原子の2電子励起状態に対して、まずどの程度実際のスペクトルを再現できるか、そして良い一致が得られた場合にはその電子密度分布がどのようになっているか等を上に述べた事柄を念頭において調べることを目的としている。

## 2. 研究方法・計算方法

本研究ではCI計算によるエネルギー準位と電子密度分布の計算、及びR行列法と多チャンネル量子欠損理論(MQDT)による実際の励起スペクトルの再現を行った。また、後者の方法による電子密度分布の計算も一部行っている。両者の計算とも、前年度中に自作したプログラムコードを用いて行なった。尚、このプログラムコードでは名古屋大学数値演算パッケージ(NUMPACK)の中から14のサブルーチンとそれらが参照する10の孫サブルーチンを使用している。

## 3. 研究成果

CI法によって計算されたエネルギー固有値と実験で得られたエネルギー準位との間には、2・3の状態を除いて非常に良い一致を見ることが出来た。この良い一致に基づいて、計算された固有ベクトルから電子の確率密度分布を求めてみた。2電子の運動は3つの内部自由度を考えればよい。しかし、図示するにはそのうちのひとつを固定するか積分して潰さなければならない。3つの自由度を表す座標として、He原子等でよく用いられるのは超球座標と呼ばれるもので、2つの電子の軌径の比を表す量 $\alpha = \tan^{-1}(r_2/r_1)$ 、2つの電子がコアイオンをはさむ角度 $\theta = \cos^{-1}(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2)$ 、および超球半径 $R = (r_1^2 + r_2^2)^{1/2}$ の3つの独立変数からなり、Rを固定して $\alpha$ 、 $\theta$ の関数として描かれる。

図1(a)は、Caの10s10s状態の分布である。Rは、 $r_1$ 、 $r_2$ を変数とした電子密度分布における最も高いピーク(最確値)に固定している。この図で明らかのように、コアと等距離にある電子密度の角度分布が、 $\theta = 180^\circ$ ではなく $\theta = 150^\circ$ にピークを持つ。これは単純に考えると、水分子のように、電子がコアをはさんで折れ曲がっていることを意味する。このような分布は、He型原子に対する分子模型の場合には、縮退した折れ曲がり振動による回転運動が励起された状態には見られるが、10s10s状態のように全角運動量がゼロの状態には見られない。Caに於けるこの異常な確率密度分布は、図1(b)に示したHe原



子のものとは比べるとよくわかる。図1(b)は主量子数が9の振動回転基底状態の分布を表わしているが、明らかに $\theta=180^\circ$ に分布が集中しており、振動も回転もしていない直線3原子分子状態をよく表わしている。

図1(a)に見られるようなCa原子の角度相関は、他のいくつかのnsns状態にも現れる。それらは、図1(b)に示したHe原子の基底状態のみならず、He原子のどの振動励起状態の角度相関とも異なっており、Ca原子特有のものである。このような角度相関は、電子系が折れ曲がった形を持つ場合の他に、「捻れた蝶ネクタイ」のような形を持つ場合にも現れることが予想される。いずれの場合においても軸対称性が破れた形であり、He型原子の場合のような単純な分子模型が成り立つ状態ではないことは明白である。

このような角度相関の直接の原因となっている配置混合の仕方は、固有ベクトルの解析によって明かにすることができた。また、このような形は、コアイオンの存在のためにクーロン場の持つ高い対称性が壊れ、電子系はよりバラエティーに富んだ形をとってエネルギーを下げることを許されるようになったためであると解釈できる。しかし、詳しいメカニズムはまだ明確になっていない。また、果してこのような形を基本とした集団運動があるのかどうかも今のところわからない。いずれにしても、このような原子の「形」は電子系の自己無撞着性に起因する強い非線型相互作用によって生じていることは明白で、そのメカニズムを明らかにすることが今後の課題である。

R行列法とMQDTによって計算された励起スペクトルの例を図2(a)~(d)に示した。図に見えるピークは、6sns準位( $n=9\sim 13$ )の共鳴であり、それぞれの図の上側が実験データ、下側が計算結果である。図にみられるように、両者はかなりよく一致している。この計算方法によっても、一部の準位について電子密度分布を求めているが、CI法によって得られた結果とほぼ一致している。

#### 4. 発表・出版実績または予定

森田：日本物理学会；1989年10月

森田：日本物理学会；1990年 3月

森田：「応用物理」58巻、12号、1737頁（1989年）

Norio Morita and Toshifumi Suzuki; Phys.Rev.A, **41**, 2370 (1990)

N.Morita; J.Phys.B (in press)

図1

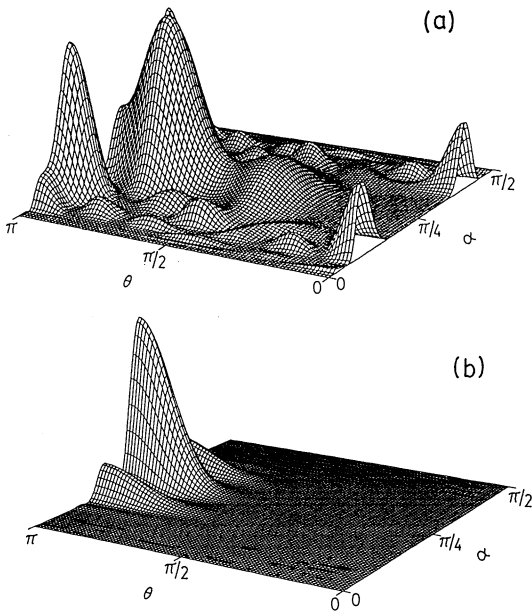
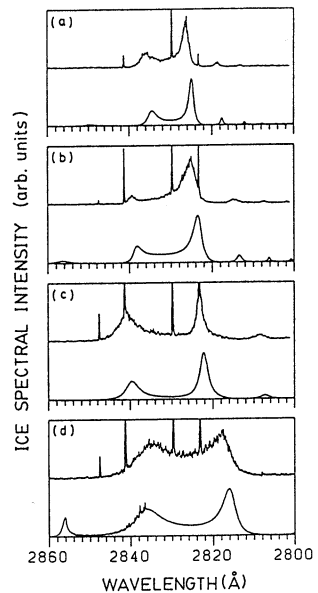


図2



分 AK2 所内
実 10,323
許 10,800

Studies on Crystal Structure and  
Molecular Dynamics in Metal Complexes

○池田 龍一, 石川 厚, 増田 秀樹 (分子研)

### 1. 研究目的・内容

金属錯体結晶のマクロな特性、例えば電気伝導性、構造相転移、磁気的性質などを、ミクロな分子構造の変化、分子やイオンの運動状態の変化として理解することを目的とする。実験手段としては固体磁気共鳴 (NMR, ESR, NQR)、熱分析、X線回折等を用い、これらの温度変化の測定を行う。(池田、石川)

酵素の基質特異性や抗体の抗原識別などにおけるタンパク質の分子認識能力は、タンパク質高次構造中の識別部位に存在する各種アミノ酸残基によってなされていることはよく知られている。これら酵素活性部位のX線解析から生体系での分子認識に水素結合・静電的相互作用・疎水的相互作用・配位的相互作用等の非共有結合相互作用が重要な役割を果たしていることは明かである。われわれはこれら弱い相互作用の重要性に着目し、特に芳香環-芳香環相互作用について、モデル金属錯体を用いてその溶液構造・固体構造について検討を行った。(増田)

### 2. 研究方法・計算方法

固体高分解能<sup>2</sup>H NMRスペクトルを、近年その方法が確立した、quadrupole echo法を用いて、高磁場下で測定する。得られたスペクトルの温度及びラジオ波パルス間隔依存性を、シミュレーションによって得られた理論スペクトルと比較することにより、固体中の分子構造・分子運動のモード・運動のタイムスケールなどの動的パラメーターを決定する。スペクトルの理論計算に用いたプログラムは昨年度所内で開発したR J U M P F, R J F F T, S P C S I M。行列の対角化、高速フーリエ変換などが含まれる。(池田、石川)

モデル金属錯体として、芳香環を有するアミノ酸と芳香性アミンを含む三元金属錯体を合成し、溶液中の構造についてはそのスペクトル挙動 (NMR, CD, UV-VIS)、固体構造についてはX線結晶構造解析より明かにし、更に分子軌道計算から考察した。使用したプログラムはU N I C S I I I、Q C P Eである。(増田)

### 3. 研究成果

(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ND<sub>2</sub>Cl結晶中の陽イオンの運動モード、運動の速さの温度変化を決定し、従来予想されていた相転移近傍での陽イオンの運動(イオン面内のflip)は間違いで、イオン面の180° flipが起こっていることが明らかになった。(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl結晶について種々のパルス間隔と温度において測定したスペクトルとそれらのシミュレーションの結果を図1に示す。構造相転移点(313K)近傍における陽イオンの180° flipの速さ、およびCN CとDND結合角の温度変化をそれぞれ図2、図3に示す。(池田、石川)

フェナンスロリンとジアミノプロピオン酸を配位した白金錯体[[Pt(phen)(dap)]とインドール酢酸は水溶液中では隣接基効果に伴う大きな負のCDスペクトルを与えるが、非極性有機溶媒であるジオキサンを添加すると減少することから、芳香環同士のスタッキング相互作用の存在が示唆された。また、<sup>1</sup>H-及び<sup>13</sup>C-NMRシグナルは芳香環の環電流効果による高磁場シフトを示し、溶液中での会合体形成を裏づけた。また、Pt(phen)(en)-インドール酢酸の結晶構造が解析でき、図4に示すような3.6Åの距離でスタッキングした構造が観測され、相互作用の直接的証拠が得られた。これらの分子

の分子軌道計算を行い検討したところ、インドール環のHOMOの軌道とフェナンスロリン環のLUMOの軌道の対称性が図5に示すようによく対応しており、HOMO-LUMO間の電荷移動型相互作用であることが示唆された。更にこの会合体の吸収スペクトルにおいて350nm付近に電荷移動によるものと思われる弱い広幅の吸収が観測されたことから、HOMO-LUMO型のCT錯体であることが明らかになった。このような会合体は芳香環間のエネルギー移動や電子移動等の基礎研究としても重要である。(増田)

図1 Observed and Simulated  $^2\text{H}$  Spectra of  $(\text{CD}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$

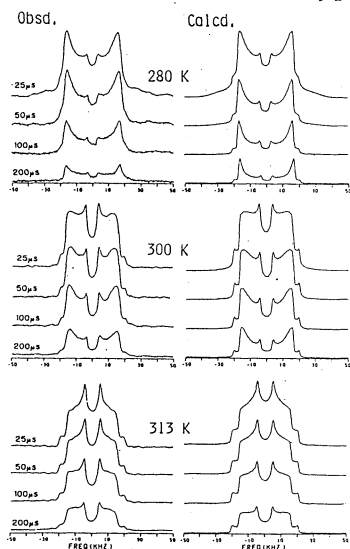


図2 Jump Rate of  $180^\circ$  Flip of Dimethylammonium Cations

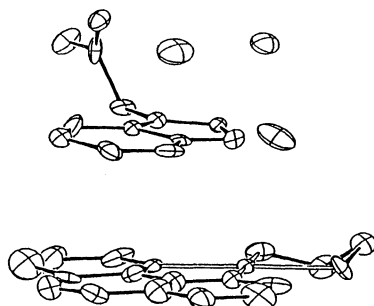
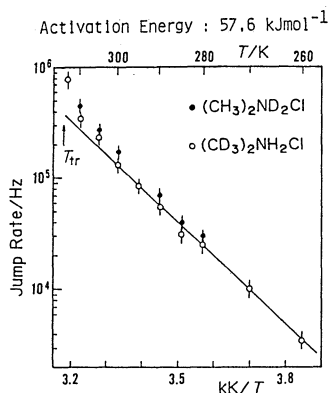


図4 Molecular structure of  $[\text{Pt}(\text{phen})(\text{en})] \cdots \text{I-COO}^-$ .

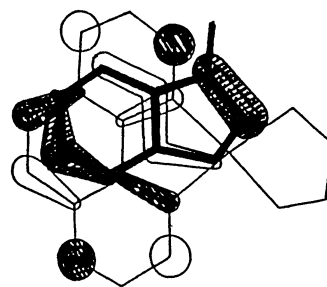
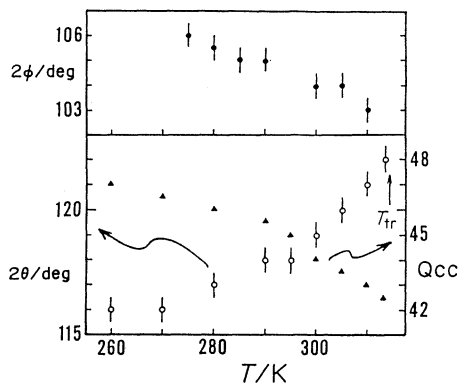


図5 Orbital symmetry obtained by EOMO.

図3 Temperature Dependences of  $^2\text{H}$  Quadrupole Coupling Constant(Qcc) and C-N-C Bond Angle( $2\theta$ ) in  $(\text{CD}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ , and Bond Angle D-N-D( $2\phi$ ) in  $(\text{CH}_3)_2\text{ND}_2\text{Cl}$



#### 4. 発表・出版実績または予定

池田、C. A. McDowell, 10th International Symposium on NQR Spectroscopy, Takayama, 1989.

山内、小谷、高妻、増田、鳥海、斉藤、Inorg. Chem., 22, 4066 (1989)

小谷、関口、石黒、増田、山内、生体機能関連シンポジウム、2年6月広島

杉森、小谷、増田、山内、生体機能関連シンポジウム、2年6月広島

Theoretical Studies of Superexcited States  
of Diatomic Molecules

二原子分子の超励起状態の理論的研究

o Sachchida N. Rai (North Eastern Hill Univ.)

分 AK 9 所内
実 26,854
許 28,800

1. Research Objectives

Characteristic features and dynamic processes of doubly excited superexcited states of diatomic molecule are investigated. These states are expected to have very peculiar properties, originating from the electron-electron correlation effect. Research objectives here are (1) to investigate how the various properties of the states change, depending on the internuclear distance, the symmetries of the states and the nuclear charge, (2) to analyze the electronic motions in these states from the view point of correlated or collective motion in comparison with the atomic doubly excited states, and (3) to investigate the various dynamic processes involving superexcited states such as multi-photon ionization.

2. Research method and programs used.

In order to carry out the proposed research it was planned to modify the Takagi-Nakamura computer code (consisting of over 70 subroutines and function subprograms) developed during the course of earlier investigations so that one can use more flexible trial functions in the variational calculation of scattering phase shifts. The method is based on the Kohn-Hulthen's variational principle to evaluate the elastic scattering phase shifts of electrons by a fixed nuclei hydrogen molecular ion. The phase shifts are calculated as a function of electron wave number at various fixed internuclear distances. The basis functions are the two-center Coulomb wave functions (regular and irregular) and the short range functions. Everything is formulated with use of the spheroidal coordinates. Resonance structure in the phase shift as a function of the wave number is analyzed by the Breit-Wigner formula to derive information on the resonance energy and width. This procedure is repeated at each internuclear distance. The resonance energies as a function of internuclear distance give the potential energy curves of the doubly excited states, and the widths give the autoionization width of those states. The original computer code written by Takagi and Nakamura neglects the  $m$ -polarization contributions with  $m$  the magnetic quantum number of electron. This effect might not be important for resonance energies, but may play an important role in correlation. With a view to complement the present studies and also to get a priori information about the resonance energies of the various doubly excited states, quantum chemical calculations were also carried out using the configuration interaction method based on that of Bates et.al.

To improve upon the flexibility of the trial functions, both electrons are now allowed to possess magnetic quantum numbers ( $m$ -polarization). Incorporation of these terms in the trial functions resulted in a substantial modification of several subroutines in the original code. In addition to that, an analytical expression for the definite integral of the product of three associated Legendre functions had to be derived. The required subprograms for the evaluation of this integral were coded, tested and added to the original program. Furthermore, in order to improve upon the method of solving the simultaneous linear equations and to overcome the instability, a normalization of the column vectors before solving the full matrix was carried out. To this effect, two library subroutines have been added to the original code. Another modification was to improve the accuracy of the numerical results. Gaussian integral subroutines of 64, 80 and 96 points are incorporated.

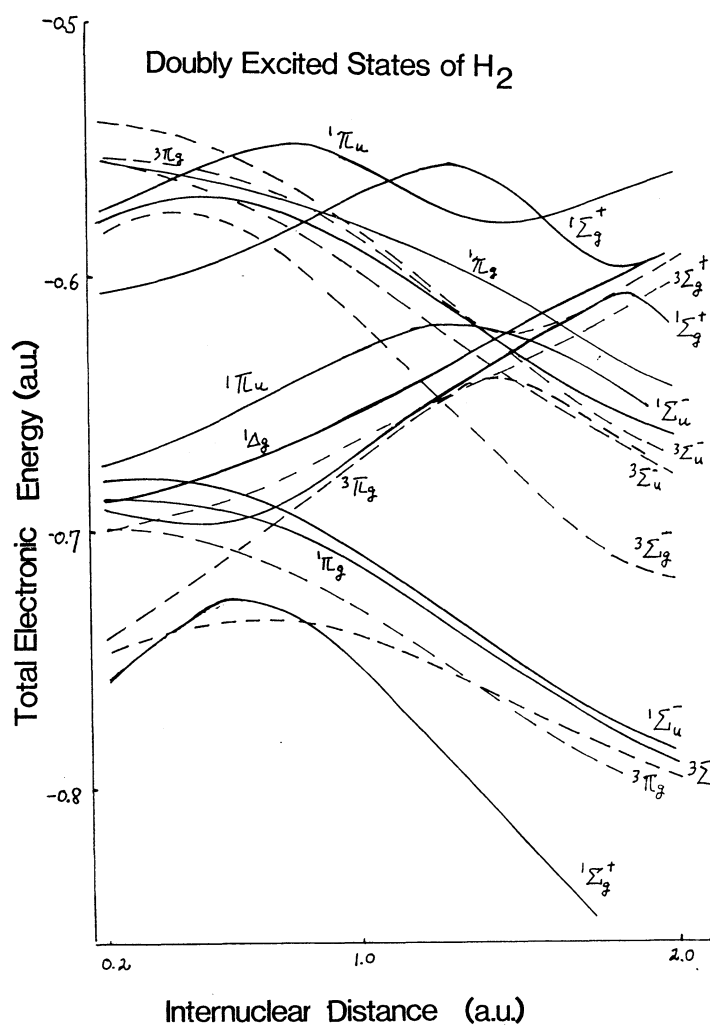
### 3. Research results

After the modifications mentioned above, preliminary calculations of s-, p-, and d-wave phase shifts were performed at internuclear distances around 1.0 atomic unit. In comparison with the previous results reported by Takagi and Nakamura, it is found that there is negligible change in the resonance energies, but that values of phase shifts as well as those of resonance width and quantum defects are significantly changed, depending on the states. This gives hope of getting some new and interesting results in near future.

Using the newly prepared code based on the method of Bates et al, the resonance energies of the various doubly excited states as a function of internuclear distance in a range from 0.2  $a_0$  to 2.0  $a_0$  were calculated. Results are shown below. These will be analyzed and compared with the results obtained from the scattering calculations. The present research work is still underway.

### 4. Publication

No publication has been prepared yet.



分 ALØ 所内	シンクロトロン放射光を用いた酸-水系の研究
実 22,563	Synchrotron Radiation Study on Acid-Water System
許 22,000	

シンクロトロン放射光を用いた酸-水系の研究  
Synchrotron Radiation Study on Acid-Water System

- E. von Nagy-Felsobuki (Department of Chemistry, University of Newcastle, Australia), K. Kimura (IMS)

#### 1. PURPOSE

Solute-solvent interactions are of paramount importance in everyday chemistry. The solvation of even the simplest organic acid in an aqueous system is not well understood, because such systems have not as yet been definitively characterized by any spectroscopic technique. Following the previous work of Kimura and coworkers on the synchrotron radiation measurement of appearance potentials of homonuclear molecular clusters, in the present work we propose to investigate the photoionization efficiency (PIE) spectra of organic acid-water clusters such as  $[(\text{HCOOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  and  $[(\text{CH}_3\text{COOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  using the UVSOR facility. As it is anticipated that under our experimental conditions the major component will be the respective dimers, we are eager to model to the intermolecular interactions with ab initio MO techniques.

#### 2. CALCULATION

The geometries for RH and  $\text{RH}_2^+$  molecules were calculated using the Bemy gradient optimization package within the GAUSSIAN 82 suite of programmes. Full 3N-6 optimizations were performed for both neutrals and cations using the internal STO-3G, 3-21G and 6-31G\*\* bases sets. The STO-3G\*\* basis set was constructed from the internal STO-3G basis, adding the standard p polarization functions on the hydrogens of many of the neutrals have been reported for some bases sets in this work often not all geometrical coordinates were reported. Hence for those molecules a full 3N-6 optimization was repeated.

#### 3. RESULTS

$\text{HCOOH}$  and  $(\text{HCOOH})\text{H}^+$  All bases sets calculate a planar structure for  $\text{HCOOH}$  and essentially reproduce the experimental structure. Perhaps the most noticeable error is the 3-21G predicted H-O-C bond angle. The STO-3G, STO-3G\*\* and 6-31G\*\* calculate this angle as  $105^\circ$ ,  $104^\circ$  and  $109^\circ$  which compares favourably with the experimental determination of  $106^\circ$ . However, the 3-21G calculation gives this angle as  $113^\circ$ .

Ab initio calculations using these bases sets have been performed also for the series  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  as well as for their cations. Relative proton affinities have also been calculated. All the results will be published soon.

#### 4. PAPER TO BE PUBLISHED

E. I. von Nagy-Felsobuki and K. Kimura, J. Phys. Chem., in press (1990).



分 AL2 所内  
実 107,432  
許 108,000

Theoretical Studies on the Structures and Reactions  
of Organometallic Compounds

○古賀伸明 (分子研)

### 1. 研究目的、内容

遷移金属の有機金属化合物の構造と化学反応及び触媒プロセスの解明を主な目的としている。本年度は、主に1)Rh複核錯体のCC結合生成反応、2)(CpRu)<sub>2</sub>(μ-H)<sub>2</sub>からのH<sub>2</sub>脱離反応、3)shift operatorを用いた置換基効果の評価について計算を行った。

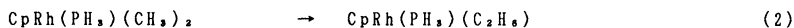
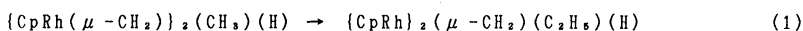
### 2. 計算方法

RHF法、およびMøller-Plesset摂動法によるエネルギー計算、構造最適化にはGaussian82および86を用いた。また、MCSCF法による構造最適化にはHONDO7を、またMCSCFエネルギー計算にはMOLPRO88も用いた。

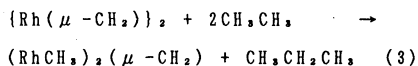
### 3. 研究成果

#### Rh複核錯体のCC結合生成反応

我々は、実験的に研究された{Cp\*RhCH<sub>3</sub>(μ-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>からのCC結合生成反応のモデル反応(式1)



に関するRHF法による理論的研究を行い、この複核錯体の反応は還元的脱離であること、単核錯体CpRh(PH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の還元的脱離よりも容易であること、この違いはRh(μ-CH<sub>2</sub>)Rhの三員環にかかる歪によると考えられることを報告した。今年度は、この反応における電子相関の効果調べるとともに、反応(1)と(2)のより定量的な比較を行った。構造最適化はRhにECP+DZを配位子にはSTO-2Gを用いていたが、その構造でのMP2エネルギー計算では、CpにSTO-3Gを、それ以外の配位子には6-31G\*を用いた。結果を表1に示す。二つの反応は電子相関によってより求熱的になるが、二つの反応の差はそれほど変わらない。求熱性の差は上に述べた歪によると考えられるが、それを式3の、



isodesmic reactionによって評価した。計算方法によらず、RHF、MP2とも三員環の歪は約9kcal/molと計算され、これは反応(1)と(2)の反応エネルギーの違いに良く一致し、先の結論を支持している。活性化エネルギーの差はこの反応エネルギーの差よりも大きい。μ-CH<sub>2</sub>は、負電荷を持つ単核錯体のCH<sub>3</sub>と異なり、正電荷を

表1 反応(1)と(2)のenergetics(kcal/mol)

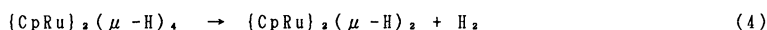
		reactant	TS	product
(1)	RHF	0.0	21.7	-9.0
	MP2	0.0	41.8	24.9
(2)	RHF	0.0	58.7	3.8
	MP2	0.0	65.6	35.1

The basis functions used are ECP+DZ for Rh, 6-31G\* for hydride, CH<sub>3</sub>, and CH<sub>2</sub> and STO-3G for Cp rings.



持つ。このことから、複核錯体ではRhがすでに一部還元されているとともに、静電的に複核錯体の反応が有利であり、したがって、その活性化エネルギーが小さくなっていると考えられる。  
{CpRu}<sub>2</sub>(μ-H)<sub>4</sub>からのH<sub>2</sub>の脱離反応

昨年度、我々は{CpRu}<sub>2</sub>(μ-H)<sub>4</sub>の構造を決定し、4つの橋掛けRuHRu3中心2電子結合によって二つのRuはつながっていることを見いだした。今年度は、このRu複核錯体からのH<sub>2</sub>脱離反応(式4)を調べた。RHF法でRuにECP+DZ、HにDZ、CpにSTO-3Gを用いて、構造最適化した。



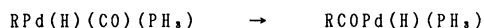
RHFレベルでは中間体のH<sub>2</sub>錯体が存在するが、MP2レベルでは反応物が安定になり遷移状態が消え、H<sub>2</sub>脱離は57kcal/molのup-hillになる。電子相関は非局在したRuHRu結合を安定化させている。また、この反応エネルギーから、一つのRuHRu結合のエネルギーは74kcal/molと計算され、強い結合であることがわかる。

#### shift operatorを用いた置換基効果の評価

置換基効果はσ誘起効果とπ共鳴効果によって定性的に考えられている。そういう効果を定性的に半経験的分子軌道法に取り込むことは、クーロン積分を変化させることによってなされ、電子状態の変化について重要な情報を与えてきた。そこで、非経験的分子軌道法の範囲内で同様の計算をshift operatorを用いて行う方法を提案し、いくつかの系に適用してテストを行った。その一例を示す。



式5でX=Hの時、ΔE=0kcal/molである。このHの1s軌道のエネルギーレベルをshift operatorを用いて上下することにより、Hの電気陰性度をartificialに変化させることができる。こうして本物の置換基を使うことなしに、例えば、X=CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, OH, Fの場合のΔEを再現することができる。例えばFのΔEは、3-21G基底関数を用いた場合0.6hartreeだけ水素の1s軌道をシフトすることにより再現できる。また、次の有機金属反応のR=CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>の場合の結果を、R=CH<sub>3</sub>の水素原子の1s軌道をシフトすることによって、定性的に再現できることを示した。



shift operatorのエネルギー微分の計算は、容易に通常のプログラムに組み込める。上の反応物の構造も、shift operatorを使った計算は真の計算結果をよく再現した。

#### その他

i) Pd(H)<sub>2</sub>(CO)(PH<sub>3</sub>)におけるヒドリドのカルボニルへのmigrationとPd(H)(CH<sub>3</sub>)(CO)(PH<sub>3</sub>)におけるメチルのカルボニルへのmigrationの比較、ii) 有機金属反応ではないが、(Z)-1,5-hexadiyn-3-eneと(Z)-1,2,4-heptatrien-6-yneが熱的に閉環し、ピラジカルを与える有機反応の比較をCASSCF法を用いて行った。

#### 4. 発表・出版実績

古賀、諸熊、分子構造総合討論会、1年9月札幌；古賀、諸熊、有機金属化学討論会、1年9月東京；榊、古賀、諸熊、大久保 Inorg. Chem. 1989, 28, 103；Skandke, 古賀、諸熊 J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 1559；古賀、諸熊 American Chemical Society Symposium Series 394, 1989, p.77；古賀、諸熊 Topics in Physical Organometallic Chemistry, 1989, Vol.3 p.1；Jayatilaka, Amos, 古賀 Chem. Phys. Lett. 1989, 163, 151；山口、佐々木、長沢、伊藤、古賀、諸熊 Inorg. Chem., 1989, 28, 4311.

分	AL3 所内
実	107,800
許	108,000

Theoretical Studies of Nucleophilic Additions of  
OrganoCopper reagents

◦Andrea Dorigo, Institute for Molecular Science, Okazaki 444

1. Research objectives.

The purpose of this research was to investigate the addition reactions of dialkylcuprates to electron-deficient C=C bonds. In particular, the effect of substituents on the mode of approach of the reagent - and hence the stereoselectivity - was of primary concern. We were also interested in deriving similar stereoselectivity models for the S<sub>N</sub>2' reaction with allylic systems. In both cases, our goal was to assess the directing effects of individual substituents present in achiral substrates in order to predict the chirality of the isomer formed when both substituents are present. In addition, the mechanistic issue of the viability of postulated intermediates (in particular, Cu<sup>III</sup> species) was investigated.

2. Research Methods and Programs used.

Restricted and Unrestricted Hartree-Fock theory, Moller-Plesset perturbation theory (MPn), and complete active space self-consistent field (CASSCF) methods were used. Basis sets of single- and double-z quality were employed. For copper, an effective core potential was used to describe the inner-shell (up to and including 3p) electrons. Programs used in the course of this research included Gaussian 82, Gaussian 86, HONDO7, and GAMESS.

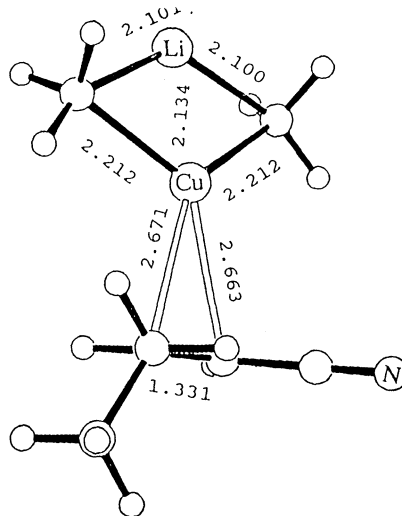
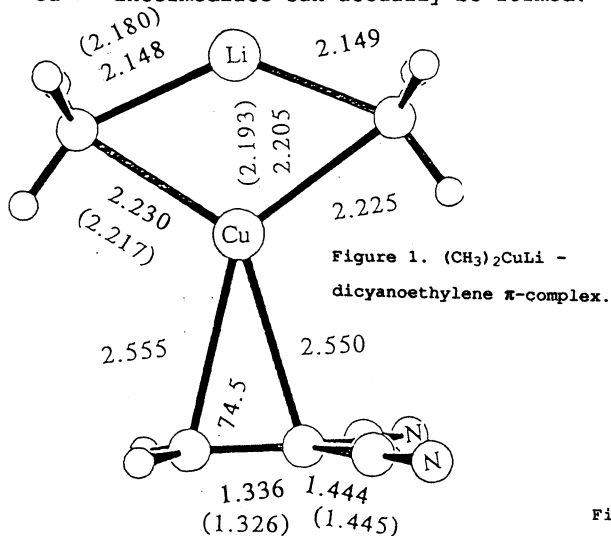
3. Research results.

Calculations were done on the complexation of lithium dimethylcuprate with appropriate Michael acceptors, such as acrolein and 1,1-dicyanoethylene (Figure 1). It was found that a stable complex is formed in both cases. When a substituent, such as an ethyl group, is present on C<sub>γ</sub>, then there are three kinds of modes of approach of the nucleophile to the C=C bond, corresponding to the terminal methyl group being located in the *anti*, *outside*, or *inside* position. It was found that the preference, in the case of the ethyl-substituted cyanoolefin in Figure 2, is for the *anti* position, followed by the *outside* and *inside* positions. This suggests that three groups of unequal size,

such as would be present in a chiral substrate, would be arranged with the largest (L) *anti*, the smallest (S) *inside*, and the mid-sized group *outside*. This is in agreement with the experimentally observed *diastereoselectivity* observed for the addition of dialkylcuprates to chiral acceptors, such as diesters.

Similar studies were performed on the complexation of lithium dimethylcuprate to allylic substrates, a preliminary event in the  $S_N2'$  reaction of these systems. It was found that the leaving group X (X = OH, OCOH, or Cl) in  $CH_2=CH-CH_2X$  prefers the *anti* position to the *outside* - which implies that, in cyclic systems, *anti* attack should always be favored over *syn*, which is in agreement with experimental observation. On the other hand, the *inside* position is favored for X = OH. This position is unattainable in cyclic systems, however, so that the above conclusion remains unchanged.

Mechanistic aspects of these were also considered. Thus, the viability of a  $Cu^{III}$  species as an intermediate in these reactions (postulated by Corey) was examined for model systems such as  $CuH_3$  and  $Cu(CH_3)_3$ . However, at all levels of theory (HF, MP2, and CASSCF four-electron four-orbital calculations (the latter only for  $CuH_3$ ) geometry optimization resulted in the loss of  $H_2$  (or  $C_2H_6$ ) and formation of the monovalent  $CuH$  (or  $CuCH_3$ ). It thus appears unlikely that a  $Cu^{III}$  intermediate can actually be formed.



#### 4. Publications.

- 1) Dorigo, A. E.; Morokuma, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1884.
- 2) Dorigo, A. E.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.*, in press.

分	AL5 所内
実	79,800
許	90,000

超原子価構造と反応に関与する典型元素化合物の理論研究

Theoretical Study of Main Group Elements Involved in Hypervalent Structures and Reactivities.

◦Simon Mathieu, Institute for Molecular Science, Okazaki 444

1. Research objectives.

The purpose of this study was to define the hypervalence ability of the main group elements involved in organic compounds.

Systems containing second row atoms of group 14 to 16 have been studied. Periodic trends with respect to hypervalency have been examined in group 16 through substitution of sulfur by the corresponding heavier Se and Te elements.

The main goal of this research has been to understand the factors stabilizing hypervalent structures and to contribute for a better knowledge of their reactivity.

2. Research Methods and Programs Used.

Stationary points were optimized with the ab initio RHF method with polarization and diffuse functions in extended s,p-basis set. Effective core potentials were used to describe the inner-shell electrons of the central atoms ( Si, P, S, Se, Te) Electron correlation has been calculated at the MP2 level. Programs used in this study are GAUSSIAN82 and GAUSS IMSPACK.

3. Research Results.

Structure and Reactivity in Group 16 Elements.

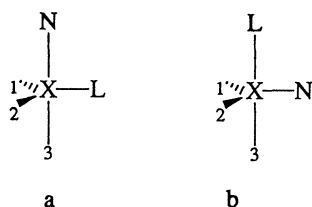
Properties of  $XH_n$  neutral and ionic molecules ( $X=S, Se, Te$  and  $n=2$  to 6) were studied as a function of X atomic number. Since hypervalency was first seen as the structural consequence of mixing ns and np valence atomic orbitals (AO'S) with d AO'S, the role of polarization functions have been analysed. Full geometry optimizations have been carried out without and with polarization functions. The effect of such functions increases with the valency but still remains small. In all cases the energy stabilization observed is inferior to 2% i.e. 1.6% in the case of the highly coordinated  $XH_6$  compound. Geometries are somewhat more sensitive to the use of polarization functions in the case of hypervalent structures. The biggest effects being still small with 6.4% shortening of SH apical bond in  $SH_5^+$  and 9.7% bending of valence angles in  $SH_4$ .

In conclusion of this part: hypervalency has been found to be almost correctly described without any contribution of polarization functions.

The elimination reaction  $\text{XH}_6 \rightarrow \text{XH}_4 + \text{H}_2$  has been investigated for  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ . This reaction has been found to proceed through a zwitterionic transition state of  $\text{XH}_5^+/\text{H}^-$  type. The non-least motion path for elimination is realized through a charge transfer interaction from the forming  $\text{XH}_4$  moiety to the  $\text{H}_2$  molecule. Substitution of the more weakly bound hydrogen atom by a more electron attractive group must favour the elimination reaction by stabilization of the transition state structure. We evidenced this by means of fluorine substitution which reduces the activation barrier by about 20 kcal/mol.

Equatophilicity in trigonal bipyramids (TBP).

The dominant feature of ten-electron TBP species is the presence of two distinct types of ligand site: apical and equatorial.



Defined as the change in energy  $E_b - E_a$  when two groups  $\text{N}$  and  $\text{L}$  exchange apical and equatorial positions, apicophilicity of  $\text{N}$  relative to  $\text{L}$   $A(\text{N}_\text{L})$  is referred to the stabilization gained when an equatorial ligand is permuted into an apical position, and generally parallels with the ligand

electronegativity.

Considering pentacoordination at phosphorus, we were able to assign the origin of the isomer energy difference in  $\text{PH}_4\text{F}$  to the strong equatorial preference of the hydrogen atom. The effect of fluorine in  $\text{PH}_4\text{F}$  is to stabilize the  $\text{C}_{2v}$  structure in two ways:

- PF equatorial bond is stronger than PF apical bond,
- reduction of bond-bond electron repulsions is greater when fluorine occupies the equatorial site.

These two observations are against the electronegative ligand apicophilicity and the electronegativity rule must be seen as the observable consequence of the electropositive ligand equatophilicity. We defined this last concept as the interaction energy difference between equatorial and apical ones which measure is given by a negative value.

分	AL7 所内
実	46,801
許	46,800

### CH結合活性化に関する理論的研究

Theoretical study of CH Activation

•Feliu Maseras (Univ. Autònoma of Barcelona, Bellaterra, Catalonia)

In the last years the important elementary process of intermolecular C-H breaking by organometallic complexes has been characterized in several experiments, both from saturated and unsaturated substrates. The activation of the ethylene C-H bond by  $\text{MCpPR}_3$  complexes to give the vinyl hydride complex  $\text{MCpPR}_3(\text{C}_2\text{H}_3)\text{H}$  has recently been object of an extensive experimental report (1). The most noticeable feature of this system is the fact that the pi-olefin complex does not seem to be an intermediate in the reaction of the olefin with the metallic center.

Ab initio calculations were performed on the model system  $\text{RhCpPH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ . Most of the work, including all geometry optimizations, was made at the closed shell RHF-SCF level with a basis set which was double-zeta for the metal and olefin atoms, and single-zeta for the spectator ligands cyclopentadienyl and phosphine. The last part of the work consisted in a more refined calculation of the stationary points with a better basis set (double-zeta for all the atoms), and introduction of electron correlation through the Møller-Plesset formalism. The program used was the modified version of the GAUSSIAN 82 package available at IMS. It includes the ability to deal with effective core potentials, and the bielectronic integrals are vectorized with the Obara algorithm.

The calculations show the existence of two deep and clearly different minima in the system, corresponding to the pi complex and the vinyl hydride complex. The pi complex is more stable than the vinyl hydride by 21.8 kcal/mol. In this complex, the ethylene has a specially strong bond to the metal, as indicated by the long C-C distance of 1.42 Å.

Two different paths connecting directly the reactants and the vinyl hydride complex were characterized through their transition states. The two paths are energetically very similar, being related by a kind of local stereoisomery.

The central question under discussion for this system is, as said above, the possible intermediacy of the pi-complex in the oxidative addition reaction. If pi-complex were an intermediate, there would be a low energy path connecting it to the vinyl hydride complex in the potential hypersurface. Calculation of some points of the surface showed that the pi-complex is deep in a dead-end valley, with no direct connection to the product of oxidative addition.

The improvement of the basis set and, specially, the introduction of correlation energy, rises substantially the relative energy of the reactants, and previously located transition states are no longer stationary points in the correlated hypersurface. However, the essential relationship between pi-complex and vinyl hydride is conserved: pi-complex is far from the path connecting reactants and products, and thus is not an intermediate.

This result, that agrees with experimental data, was rationalized through orbital analysis. The two orbitals of the  $\text{RhCpPH}_3$  fragment suitable for the pi complexation are the same as those playing the leading role in the C-H activation. This is the reason why in this case pi-complex does not play its usual role as starting step in metal-olefin reactivity. C-H activation and olefin complexation are not steps of the same process, but competitive reactions.

#### Reference

- (1) P.O. Stoutland and R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 5732-5744 (1988).

## 新規複素環化合物の合成と物性の解明

分 AL8 所内
実 8,578
許 18,000

Synthesis and physical characterization of novel heterocyclic compounds.

○山下敬郎、田中彰治 (分子研)

### 1. 研究目的・内容

物性、機能性について興味をもたれる新規  $\pi$  電子系複素環化合物を分子設計し、合成を行なう。得られた化合物について X 線結晶構造解析・各種分光法・電気化学的性質の測定を行い、分子軌道計算結果と併せて分子・電子構造上の特性を明らかにする。

### 2. 研究方法・計算方法

X 線結晶構造解析は分子研ライブラリープログラムシステム UNICSIII, MULTAN78, ORTEP を用いて行なった。分子軌道計算はライブラリープログラム MOPAC(MNDO, AM1), JAMOL4(RHF/STO-3G, 4-31G), JAPIC2(電子密度表示), GAUSSIAN 82(RHF/STO-3G, 3-21G, 4-31G, energy gradient法, Murtaugh-Sargent法)を用いて行なった。

### 3. 研究成果

a) チエノ[3,4-c][1,2,5]チアジアゾール **1** は非古典的 10  $\pi$  電子系を有するヘテロペンタレンであり、その分子・電子構造に興味をもたれる。また、**1** をセグメントとする  $\pi$  共役ポリマー **3** は、高いキノイド性を有しポリチオフェンに比較して小さなバンドギャップを持つと予想される点、高分子鎖間の S—N 相互作用による配向性、次元性の向上が期待される点から、導電性物質としての性質も興味深い。合成上の困難さからこの系について構造・物性研究が行なわれた例はないが、今回我々は母体化合物 **1**、及び  $\pi$ -ブチル置換体 **2** を合成・単離し、スペクトル及び構造データを得ることができた。

化合物 **1** 及び関連化合物としてチオフェン **4**、イソチアナフテン **5** について分子軌道計算 (RHF/STO-3G) を行なった結果、**1** の  $\pi$  電子系の特徴として、1) C $\alpha$ —C $\beta$  位の  $\pi$  電子ポビュレーションが顕著に低下すること。2) 原子上の  $\pi$  電子密度は C $\alpha$  位で顕著に増加、S 位で減少すること。3) HOMO-LUMO ギャップは著しく低下することが予想された。

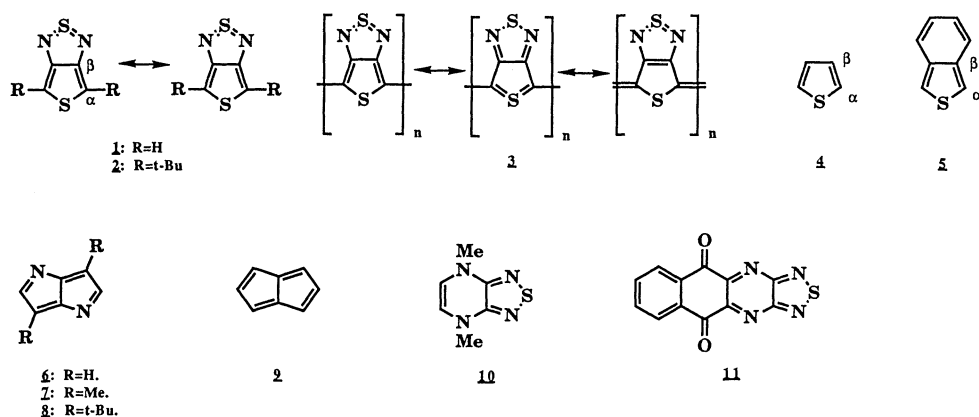
比較的安定な **2** の X 線結晶構造解析の結果、その C $\alpha$ —C $\beta$  結合長はチオフェンに対し 0.03 Å 増加していることが分かり、その  $\pi$  結合性の低下を確認した。また、**1** の C $\alpha$  炭素の NMR シグナルはチオフェンの場合に比して、23ppm 高磁場シフトしていることから、 $\alpha$  位に於ける電子密度の増加が支持される。**1** の UV スペクトルの最長吸収極大 (418 nm) はチオフェン **4** (231nm)、イソチアナフテン **5** (305 nm) に比較して長波長部にあり、**1** が他のチオフェン系より小さな HOMO-LUMO ギャップを持つことも分かった。このようなモノマーの特性が共役ポリマー **3** の物性にどのように反映されるかについて知見を得るため、その合成及び電子状態の理論的検討を現在行なっている。

b) 1, 4-ジアザペンタレン **6** はペンタレン **9** よりも高い反芳香族性を持つことが共鳴エネルギーや電子構造に基づく芳香族性指数 (REPE, TREPE, Absolute Hardness) から



予想されており、その分子構造上の特性を実験的に解明することは興味深い。我々は、速度論的に安定化させたジアザペンタレン **8** を合成し、X線結晶構造解析を行なった。得られたデータはモデル化合物として **7** を用いた分子軌道計算結果 (MNDO, RHF/STO-3G, RHF/4-31G) と併せて検討を行なった。MNDO法による構造最適化では結合長が 0.005 - 0.068 Å 過大に評価されたが、ab initio 法による最適化では STO-3G 基底で 0.037 Å 以内、4-31G 基底では 0.010 Å 以内で **8** の結合長を再現できた。次に4-31G 基底により無置換体 **6** の構造最適化を行なった結果、アルキル置換による構造変化は最大 0.010 Å となり、**8** が母体化合物の構造をよく反映していることが分かった。また、**8** の結合長を用いて芳香族性指数 (HOMA<sub>d</sub> 値) を計算したところ、0.36 となり、芳香族系に対する値 0.9-1.0、さらに非芳香族ポリエン類の値 0.6-0.7 と比較して顕著に小さく1、4-ジアザペンタレンの反芳香族性を支持する結果と言える。なお、4-31G 基底を用いた構造最適化計算結果より評価した **6** および **9** の HOMA<sub>d</sub> 値は 0.22, 0.37 となり、分子構造に基づく芳香族性指数からも1、4-ジアザペンタレンがペンタレン自身よりも高い反芳香族性を持つことが支持される。

c) そのほか、新規ドナーとして **10**、新規アクセプターとして **11** について MNDO法、ab initio 法 (RHF/STO-3G) による分子軌道計算を行ないその電子構造、結晶構造及び酸化還元特性について検討を行なった。



#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 山下、江口、鈴木、甲、宮仕、田中、Angew. Chem., in press.
- 2) 山下、津幡、鈴木、宮仕、向井、田中、Chem. Lett., 1990, 454-448.
- 3) 斉藤、牛田、伏原、山下、田中、高橋、Heterocycles, **31**, 115-122(1980).
- 4) 田中、清峰、鈴木、甲、宮仕、向井、小林、J. Am. Chem. Soc., 投稿予定。
- 5) 山下、江口、鈴木、宮仕、International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 1989年 8月、大阪。
- 6) 田中、清峰、宮仕、小林、同上。
- 7) 向井、田中、清峰、鈴木、甲、熊谷、宮仕、小林、同上。
- 8) 田中、戸村、山下、日本化学会春季年会、1990年 4月、横浜。

分	AL9 所内
実	60,920
許	61,200

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

oYanbo DING ( IMS and Beijing Normal University),  
Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA ( IMS )

1. Research Objectives

The hydroformylation or OXO reaction, occurring in the presence of cobalt and rhodium complex catalyst, have been extensively studied. The reaction is used to convert olefins to the saturated aldehydes via reaction of the olefin with syn-gas. A mechanism proposed by Evans, Osborn, and Wilkinson have been widely accepted. This mechanism involves such a catalytic cycle shown in Fig. 1 .

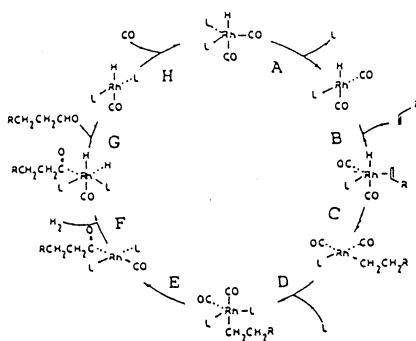


Figure 1. The full catalytic cycle of olefin hydroformylation

In previous paper, Koga et al made a study on this subject, but have not completed the calculations on the full cycles of this hydroformylation. In this paper we will complete the full potential profiles. Our goals are the followings: (i) to deter-

mine the fully optimized geometrical structures of the intermediates, (ii) to determine the fully optimized geometrical structures of (nearly) all the transition states connecting them, (iii) to determine the energies of the species involved, to draw the potential energy profile of the entire process, and to identify the rate-determining steps, and (iv) to elucidate factors that control the factors of the potential energy surface.

## 2. Research methods and programs used

All the geometrical parameters of the intermediates as well as the transition states were optimized with the energy gradient technique at the standard restricted Hartree-Fock (RHF) level under the effective core potential (ECP) approximation.

We used the programs GAUSSIAN 82 and the following Gaussian basis sets. The relativistic ECP obtained by Hay and Wadt was used to replace core (up to 4p) electrons for the metal center Rh. When optimizing all intermediates as well as transition states, we used the following Gaussian basis sets (referred to as the basis I): a valence double- $(3s, 3p, 4d) / [2s, 2p, 2d]$  set for the transition metal rhodium atom, the 3-21G set for hydrides and the carbonyl group, and a minimal the STO-2G set for the ligand PH<sub>3</sub> because of the action of PH<sub>3</sub> mainly as a spectator ligand though there are two steps involve its dissociation and association in the full catalytic cycle. Finally, we adopted a larger basis sets to make the final calculations of energetic of the full potential energy surface at the optimized geometries for a reaction path. This basis set is referred to as the basis II: an uncontracted valence  $(3s, 3p, 4d)$  set for Rh, the (535) for

remaining atoms except for hydrides with (4)/[3] triple-basis set. Further, the frozen-core second-order Møller-Plesset (MP2) calculations were carried with basis sets II for the reaction path at the optimized geometries as to consider the effects of electron correlation.

### 3. Research results

We obtained the full potential energy surface of the above catalytic cycle at RHF level and MP2 level (Fig. 2). From our calculation, the intramolecular insertion processes (olefin insertion and CO insertion) have higher activation energies, so they are the possible rate-determining steps.

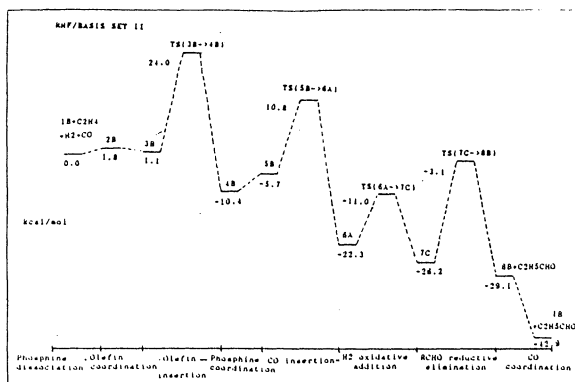


Figure 1. Potential energy profile of the entire catalytic cycle of olefin hydroformylation by rhodium complex, in kcal/mol at RHF level with basis set II.

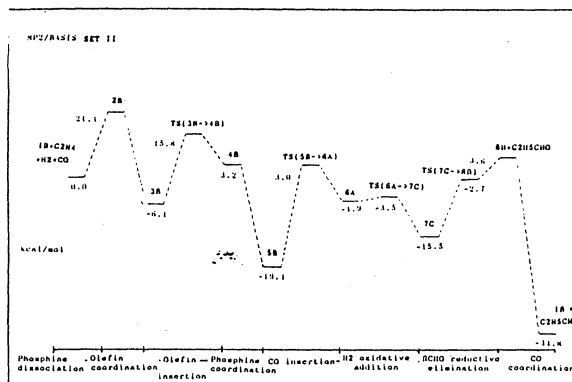


Figure 2. Potential energy profile of the entire catalytic cycle of olefin hydroformylation by rhodium complex, in kcal/mol at MP2 level with basis set II and at the optimized geometries.

### 4. Publication

No publication has been prepared yet.



分 AMØ 所内
実 43,005
許 43,200

## 有機合成反応開発における分子軌道計算の利用

Molecular Orbital Calculations for the Development of New Organic Reactions

○中村栄一（東工大理）

### 1. 研究目的・内容

本研究は有機合成反応の開発を行なうにあたり分子軌道計算を基盤とした反応予測の可能性を検証し、反応デザインの合理化を主たる目的として行なった。ここではすでに反応機構が明らかとなった反応の進行する理由を理解することを目的とするのみならず、現在開発しつつある反応の反応経路や、新規に合成した化合物の反応性を予測することも目的としている。

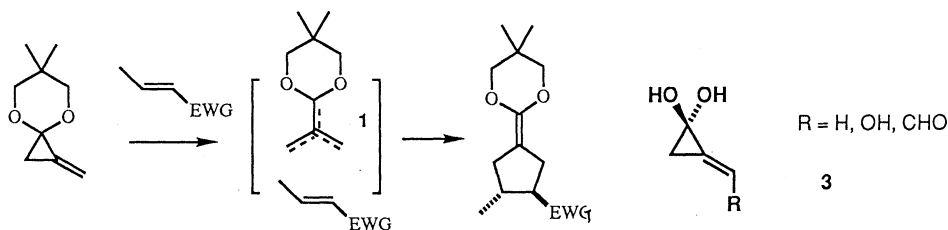
具体的には主として歪み化合物の反応と生理活性に関係して以下のような検討を行なった。（1）置換メチレンシクロプロパンの熱反応によるトリメチレンメタン活性種生成の反応機構。（2）新規抗生物質ペントリシンの分子構造。（3）シクロプロパノール誘導体の分子構造。

### 2. 研究方法・計算方法

理論計算はab initio HF法およびCAS MCSCF法をもちい、前者はプログラム GAUSSIAN82、後者は GAMESSを用い、分子構造はいずれも解析的エネルギー勾配法を用いて求めた。基底関数は主として3-21Gを用いた。

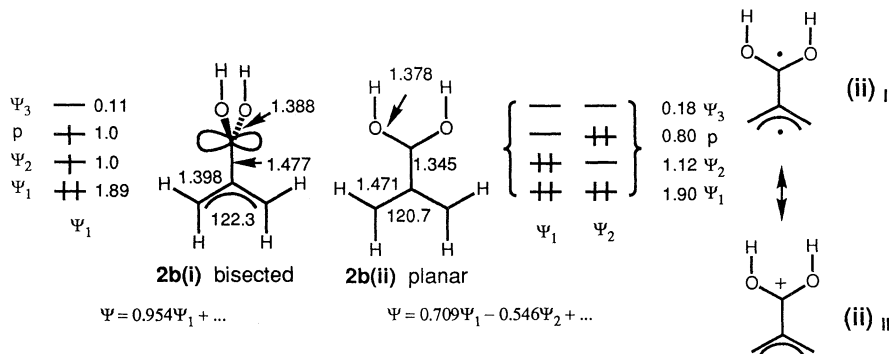
### 3. 研究成果

（1）置換メチレンシクロプロパンの熱反応によるトリメチレンメタン活性種生成の反応機構。我々が最近発表した式1の反応はトリメチレンメタン活性種1をへて進行すると考えらる全く新しい[3+2]付加環化反応である[S. Yamago and E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 7285-7286 (1989)]。本反応は実験的にはzwitterionを経由する6電子系の付加環化反応と考えられる挙動を示すため、このような反応機構の妥当性を出発系のモデル3のHF計算および置換トリメチレンメタン2のMCSCF計算より検証した。



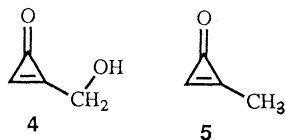
分子構造を最適化しつつ行なったMCSCF計算の結果、2ではこれまで知られている無置換トリメチレンメタンと異なりシングレット状態においてbisected (2i)とplanar (2ii)の両配座異性体のエネルギーはほとんど等しいこと、かつ完全にピラジカルである無置換体とは異なりplanar体2(ii)がかなりの分極を示すことが明かとなった。このことは本付加環化反応が(ii)<sub>1</sub>と(ii)<sub>II</sub>の極限構造式で示されるようなトリメチレンメタン活性種をへる、Diels-Alder反応と類似した6電子系の新しい反応例である可能性を示唆しており、反応がオレフィンの立体化学を保持したまま進行し、かつ反応速度がかなりの溶媒効果を受けるといふ実験事実とも矛盾しない。さらに置換メチレンシ

クロプロパンのモデル化合物 3 についても計算を行ない、出発物質の分子構造および分子軌道と、実験的に観測された反応性の間には直接の関連が見いだせないことから、逆に本[3+2]付加環化反応がメチレンシクロプロパンとオレフィンの直接の2分子反応ではないという結論を得た。



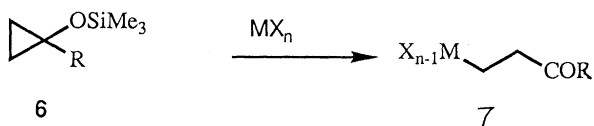
## (2) 新規抗生物質ペニトリシンの構造

ペニトリシン 4 は青かびから単離された抗生物質であり、4 炭素からなること、天然から得られた数少ないシクロプロペノンであること、などから極めて興味深い化合物である。種々の類縁体を合成し生理活性を調べたところ、ヒドロキシメチル基が活性発現に必須であることがわかった。そこでメチルシクロプロペノン 5 と 4 との分子構造と分子軌道を HF/3-21G で求め比較したところメチル基上の水酸基の三員環骨格への影響は全く見られなかった。一方 4 の水酸基をプロトン化したものではその構造に顕著な特徴が見られた。この計算結果を基に現在水酸基を修飾した類似化合物の合成、生理活性の検討を行なっている。



## (3) シクロプロパノール誘導体の分子構造。

シロキシシクロプロパン 6 と金属ハロゲン化物の反応は金属ホモエノラートの合成反応として重要である。本反応ではシクロプロパン上の R 基が H, アルキル, アルコキシと変わることによってシクロプロパンの反応性が大きく変化する。特に R がアルコキシ基の場合の置換基効果が極めて大きい。この点を 3-21G 基底を用いた ab initio 法で検討したところ、基底状態の分子構造には 6 から 7 への変換を裏付けるような置換基効果は現われないが、分子軌道的には最高被占軌道のエネルギーに大きな置換基効果が現われることがわかった。すなわち金属と最高被占軌道の相互作用が反応の成否に重要な役割を果たしていることが示唆された。



## 4. 発表・出版実績または予定

(1), (3) については実験結果との一致を現在確認中であり、それが済み次第投稿予定、(2) については口頭発表を行なった：伊坂、徳山、山子、江尻、宮地、中村、第 3 1 回天然有機化合物討論会、1989年10月名古屋

分	AM 3 所内
実	17,528
許	18,000

○大瀧仁志(分子研・錯体)、福島信弘(東工大・総合理工)、和泉研二(東北大・理)

## 1. 研究目的・内容

溶液中には種々の溶質が溶解しているにもかかわらず、巨視的には均一に見える。しかし、微視的に見ると溶解している分子(あるいはイオン)がかなり規則的に配列しており、その様な秩序は長距離になるに従って急速に失われることが知られている。本プロジェクトは、それらのイオンや分子が引き起こす様々な挙動の動的過程(結晶の溶解・析出、結晶核の出現、結晶成長、錯形成反応)を静的構造と関連づけて解明することを主目的としたものである。

A. 溶液中における溶解過程、結晶核生成、結晶成長は溶媒中で物質が溶けたり、沈澱あるいは析出するという大変身近な現象であるにもかかわらず、そのダイナミクスに関するミクロ的なメカニズムは、今までほとんど解明されていない。本研究は、結晶成長の初期の段階である結晶核生成、並びに微結晶の溶解過程のミクロ的なメカニズムを分子動力学シミュレーション法により、解明することを目的としている。(福島、大瀧)

B. 水溶液中から発生する核は、熱力学的に安定な相の結晶核とは限らない。準安定相よりも安定相の出現が遅れる現象は、安定相の表面エネルギーが準安定相よりもはるかに大きいためと説明されているが、結晶核形成に重大な影響を及ぼしているであろう溶液構造との関連については、ほとんど論じられていない。そこで、準安定相の出現がしばしば見られ、かつ、可視吸収スペクトルや溶液X線回折などにより比較的溶液構造の研究が容易な遷移金属(II)ハロゲン化物を用い、安定相の構造並びに準安定相における核形成に関する現象を、溶液構造と結晶構造との関連性より解明することを目的とし、まず、本年度は特に未決定であった一連の四水和物の結晶構造をX線により決定した。(和泉、大瀧)

## 2. 研究方法・計算方法

A. フッ化セシウム結晶の周りに水分子を配置し、分子動力学法によりシミュレートした。結晶はCs<sup>+</sup>とF<sup>-</sup>がそれぞれ32個ずつから成る立方体とし、系に含まれる水分子の数は216個である。イオン-イオン相互作用については、Tosi-Fumi ポテンシャル、水-水相互作用については、MCYポテンシャル、水-イオン相互作用については KPCポテンシャルを用いた。結晶の一辺の長さは 1204 pm、系全体は一辺が 2019 pm の立方体の箱の中に納められており、水分子は箱の壁面において、その重心が完全弾性的に衝突できるものとした。(福島、大瀧)

B. 臭化鉄(II)、塩化コバルト(II)、臭化コバルト(II)、塩化ニッケル(II)、臭化銅(II)の水溶液をそれぞれ温度コントロールし、四水和物結晶を成長させた。X線結晶構造解析には、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 III, MULTAN78, ORTEP などを利用した。R-factor は、2.5 から 5.7 であった。(和泉、大瀧)

## 3. 研究成果

A. 12 ps までの分子動力学シミュレーションを行った結果を図1に示す。この時間内では、フッ化物イオンだけが解離して行くのが観察され、塩化ナトリウム結晶の時と同様に溶解の初期段階で結晶より脱離してゆくのは陰イオンであった。(福島、大瀧)

B. 二価遷移金属ハロゲン化物四水塩は、金属のまわりにハロゲン化物イオンが2個、水分子が4個配位した六配位八面体を基本としているが、図2に見られるようにハロゲン化物イオンがシス位に配位するものとトランス位に配位するものが存在することがわかった。表1に見られるシス・トランスの不則性の原因については現在 *ab initio* 計算にて検討中である。塩化コバルト(II)などではシス型である四水塩がトランス型である二水塩・六水塩にくらべて核形成しにくいことが顕微鏡観察により確認されている。(和泉、大瀧)



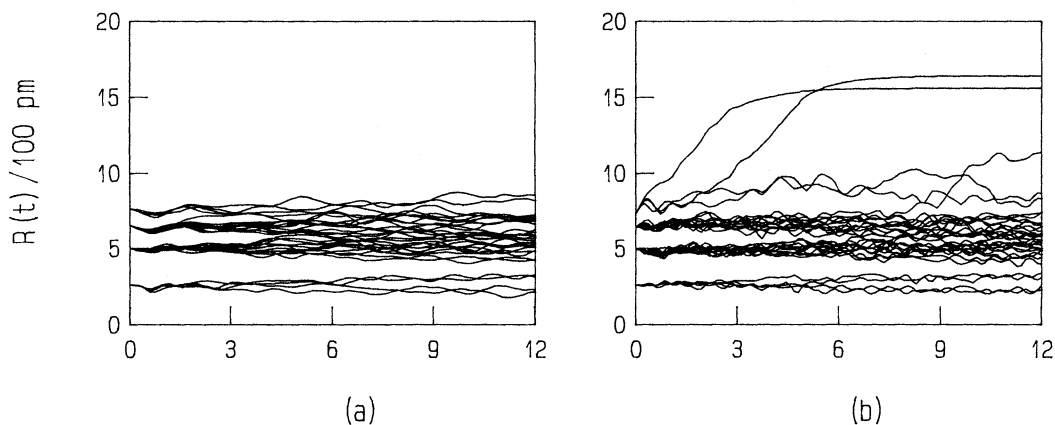


図1.  $t = 0 \sim 12$  ps における結晶の中心からの  $\text{Cs}^+$  イオンの変位 (a)、 $\text{F}^-$  イオンの変位 (b)

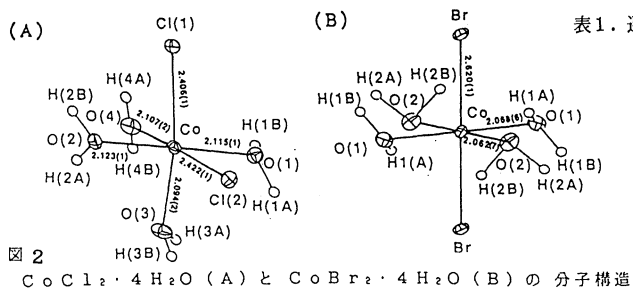


表1. 遷移金属 (II) ハロゲン化物四水塩結晶における構造の違い

	$\text{Cr}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
$\text{Cl}^-$	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>t</i>	<i>c</i> *	<i>c</i> *	—
$\text{Br}^-$	—	<i>c</i>	<i>t</i> *	<i>t</i> *	—	<i>t</i> *

\*;our results *c*;cis *t*;trans

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 大瀧、福島 Pure & Appl. Chem, 61, 170(1989).
- 2) Radnai, Ishiguro, Ohtaki, J. Sol. Chem., 18, 771(1989).
- 3) Ohtaki, Hoshi, Chem. Lett., 401(1990).
- 4) Rajalakshmi, Seshasayee, Aravamudan, Yamaguchi, Nomura, Ohtaki, 59, 1252 (1990).
- 5) Ohtaki, Seki, J. Macromol. Sci. Chem., 印刷中.
- 6) Waizumi, Masuda, Ohtaki, Tsukamoto, Sunagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 投稿中.
- 7) Waizumi, Masuda, Ohtaki, Burkov, Scripkin, Acta. Cryst., 投稿中.
- 8) Radnai, Inoue, Ohtaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 投稿中.
- 9) 大瀧 US-Japan Joint Seminar, Rider Collage, NJ, USA, 1989,7.
- 10) 和泉、塚本、砂川 The Ninth International Conference on Crystal Growth. 1989,8, Sendai.
- 11) 和泉、増田、大瀧、塚本、砂川 錯体化学討論会、1989,9. 水戸.
- 12) 和泉、増田、大瀧、Burkov 電気化学協会、1990,4. 京都.
- 13) 和泉、増田、大瀧、塚本、砂川 日化第59春季年会、1990,4. 神奈川.
- 14) Otki, Tamura, Fukushima, 2nd EurAsia Conference on Chemistry in Seoul (EuASC2S), Seoul, 1990,4.
- 15) Waizumi, Masuda, Ohtaki, Tsukamoto, Sunagawa, EuASC2S, Seoul, 1990,4.
- 16) Ohtaki, Seki, EuASC2S, Seoul, 1990,4.

分 AM 6 所内
実 35,817
許 36,000

## 三原子分子のポテンシャル関数と振動回転スペクトルのCASSCF-CI計算

CASSCF-CI Calculations of Potential Energy Functions  
and Ro-Vibronic Spectra for Triatomics

◦Pavel Rosmus (Frankfurt Univ ., FRG)

### 1. Research Objectives

It is planned to perform ab initio CASSCF-CI calculations of three-dimensional potential, electronic dipole, electronic transition moment and other property functions for triatomics. Using this information the nuclear motion problem is going to be solved by perturbation theory and variationally. The variational approach will take full into account of anharmonicity effects, vibration-rotation and electronic angular moment-nuclear motion coupling. The corresponding wavefunctions and the electric dipole functions will be used to calculate radiational transition probabilities. The goal of the study is to provide rotationally resolved spectra directly comparable with experiments and to characterize the electronic states by accurate compact analytical potential energy and property functions.

### 2. Research Results

(a) Theoretical Potential Energy and Electric Dipole Moment Functions of HCF( $X^1A'$  and  $a^3A''$ ).

Highly correlated CEPA electric wave functions have been used to calculate the three-dimensional potential energy and electric dipole moment functions of the  $X^1A'$  and  $a^3A''$  states of HCF. The analytic expansions of these functions have been employed in variational and perturbational calculations of the vibrational band origins and spectroscopic constants. For the singlet ground state the vibrational band origins agree with available experiments to within 2 to 20  $\text{cm}^{-1}$ , the rotational constants to within 0.04  $\text{cm}^{-1}$ . Theoretical spectroscopic constants of similar accuracy are presented also for the triplet state. The singlet-triplet separation is calculated to be 13.9

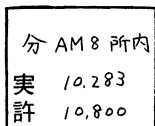
kcal/mol, in agreement with the experimental upper bound of  $14.7 \pm 0.2$  kcal/mol. The dipole moments have been calculated to be  $1.394 \pm 0.05$  D ( $X^1A'$ ) or  $1.049 \pm 0.05$  D ( $a^3A''$ ), respectively, and vibrational radiative transition probabilities are also given. Anomalous variations of radiative lifetimes in some low-lying vibrational levels have been found in the singlet state of HCF which are due to anharmonic coupling effects.

(b) Theoretical Rotationally Resolved Spectra for the  $X^1A_1$  and  $a^3B_1$  States of  $SiH_2$ .

Three-dimensional Potential energy and electric dipole moment functions for the  $X^1A_1$  and  $a^3B_1$  states of SiH have been calculated from highly correlated CEPA electronic wavefunctions. The analytic representations of these functions have been used to evaluate rotational-vibrational spectra by perturbation theory and by variational approach, which fully accounted for anharmonicity and rotational-vibrational coupling effects. The quartic force fields in normal coordinates have been employed in the calculation of the equilibrium spectroscopic constants for  $SiH_2$ ,  $SiD_2$  and  $SiHD$ . Absolute line positions and intensities for several low-lying vibrational states (up to  $J''=11$ ) have been evaluated. The results for the  $1\nu_2$  band of the singlet state agree well with the recent spectral data (C. Yamada et al. 1990). The strongly overlapping  $1\nu_2$ ,  $1\nu_3$  and  $2_2$  bands were analyzed by means of the theoretical rotational-vibrational line positions and intensity patterns. To date, there are no high resolution data known for the  $^3B_1$  state. Hence, the theoretical ro-vibrational spectra may alleviate the experimental search for bands characterizing this electronic state.

### 3. Publication

B. Weis, P. Rosmus, K. Yamashita and K. Morokuma, J. Chem. Phys. 92, 6635 (1990).



### 1. Research objectives

The primary objective of this research is to develop a multi-dimensional semiclassical theory particularly for collision processes. A major difficulty in such a multi-dimensional theory stems from classical mechanical chaotic behaviour, so that the classical chaos in collision processes and its relation to quantum dynamics were examined first in the present research program.

### 2. Research method and programmes used

The classical and quantum mechanical dynamical behaviour of several prototypical models of molecular vibrational inelastic collision was calculated. The classical mechanical analysis consists of two methods: (1) a simple integration of classical trajectory and (2) the decoupling surface analysis (DSA), which has been already presented by K.Someda and H.Nakamura at IMS. In the quantum mechanical analysis, S-matrix elements for the systems mentioned above were calculated by R-matrix propagation method. Basic computer codes necessary for these calculations have already been prepared by us.

### 3. Research results

The classical mechanical behaviour of the model systems,

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + D[V_0 e^{-\alpha(Q-q)} - 1]^2 + \frac{p^2 + q^2}{2} \quad (1)$$

and

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + V_0 e^{-\alpha(Q-q)} + \frac{p^2 + q^2}{2}, \quad (2)$$

which describe collinear collision of atom and harmonic oscillator, was examined. The plots of the final vibrational action  $J_f$  against the initial vibrational phase  $\theta_i$  for system (1) showed a fractal curve as shown in Fig.1. This phenomenon identifies the chaos in collision processes, so called the irregular scattering (IS). For system (2) the corresponding plot always showed a smooth curve; namely, there is no IS in system (2). On the other hand, the DSA asserts that the IS is related to resonant scattering which corresponds to trajectory trapped to a certain dynamical well. The presence of such dynamical well can be predicted by the examination of the effective Hamiltonian,  $H_{\text{eff}}$  generated by the DSA. The DSA analysis applied to these two systems indicated that system (1) has a dynamical well but system (2) has not. Thus the validity of the prediction of the IS by the DSA was confirmed.

As the most primitive model system that has a dynamical well (but no static potential well), we considered the following system:

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + e^{-Q} + \frac{1}{2}(p^2 + \Omega(Q)^2 q^2) \quad (3)$$

where

$$\Omega = 1 - \frac{1}{2} \text{sech}(Q/2)$$

and

$$\mu = 1.$$

By examining the  $J_f$  versus  $\theta_i$  plots with the different initial vibrational actions  $J_i$  and collision energies  $E_{\text{coll}}$ , the phase diagram for the IS was obtained (Fig.2). This phase diagram was consistent with the qualitative prediction by the DSA.

The relation between the classical and quantum dynamics can be made clear in model system (3). In this system the condition that  $H_{\text{eff}}$  has a dynamical well is shown to be equivalent to the condition that the

quantum mechanical adiabatic potential has a well. In the latter case, there can be a resonant scattering in quantum mechanics. The quantum mechanical calculation for system (3) showed that there were several isolated resonances (Fig.3a). When the reduced mass  $\mu$  increases, the density of quasi-bound states held by each adiabatic potential well increase, and resonances come to overlap each other (Fig.3b). That is to say, one possible quantum mechanical manifestation of the classical chaos in collision processes is overlapping resonance. The system (1) with realistic parameters was also found to show such overlapping resonances, or in other words, a wide fluctuation of the transition probabilities against the collision energy.

#### 4.Publication

Papers have not yet been written. The results were presented at Discussions on Chemical Reactions (July,1990,Tokyo).

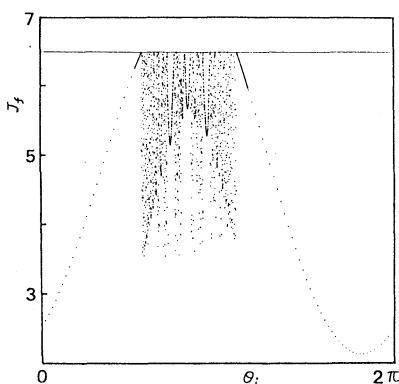


Fig.1. The plot of  $J_f$  against  $\theta_i$  with  $J_i = 5.5$  and  $E_{\text{coll}} = 1.0$  a.u.

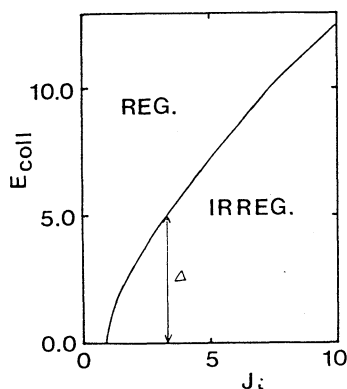


Fig.2. The phase diagram of the IS in system (3).

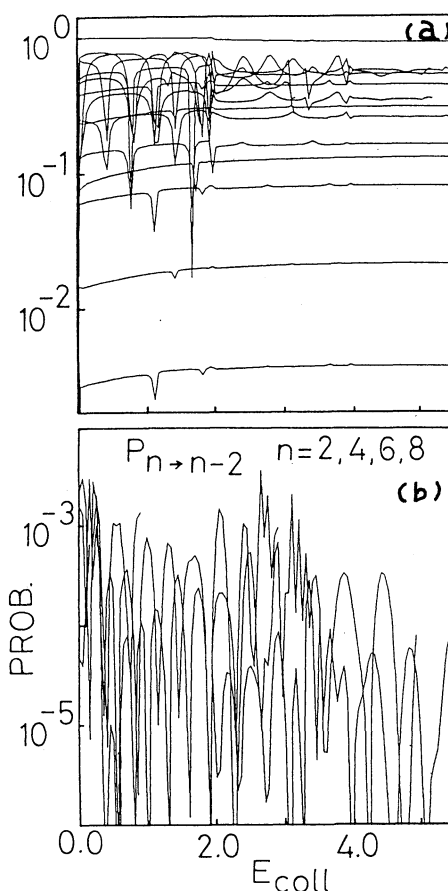


Fig.3. The transition probabilities as function of the collision energy. Panel (a) corresponds to system (3) with  $\mu = 1$ , and (b) to that with  $\mu = 111$ .

分 ANI 所内
実 7,781
許 9,200

Theoretical Study of Potential Energy Surface and Dynamics of O<sub>3</sub> Photodissociation

○Claude Leforestier (Universite de Paris-Sud, France)

1. 研究目的

最近、大気圏における化学反応との関連で注目されているオゾン分子の光解離過程をポテンシャル面の *ab initio*計算と、ダイナミックスの量子力学計算に基づいて理論的に研究する。オゾン解離過程のポテンシャル面に関しては、これまで Hay, Pack, Walker, Heller (HPWH, 1982)による *ab initio*計算が報告されているが、基底状態の解離エネルギー ( $D_0$ )、励起 B 状態の障壁エネルギー ( $\Delta E_{ex}$ ) 等のエナージェティックスについては実験値との一致が非常に悪い。Sheppard, Walker (SW, 1983)は実験値を用いて HPWHを経験的に補正したポテンシャル面を報告しているが基底状態分子の Franck-Condon領域以外では用いることができない。本研究では新たにオゾン解離過程のポテンシャル面を計算し、特に  $O_3 \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O(^1D)$  でのブロードな吸収からなる Hartleyバンドに現れる微細構造を、電子励起状態における遷移状態領域でのダイナミックスと関連させて解析することを目的とした。

2. 計算方法

励起、基底状態のポテンシャル面の *ab initio*計算は、DZP基底を用い、酸素原子の p 軌道から成る 12電子9軌道の CASSCF法と、得られた 1292参照配置からの全ての1電子励起を考慮した 92300次元の CI法により行った。より高次の電子励起の効果を Davidsonに従って見積もった。尚 CASSCF計算に際して基底状態 1A' と励起状態 2,3,4A' を平均した。以上の *ab initio*計算には MOLPRO プログラムを用いた。次にポテンシャル面を Murrell-Sorbie 型の解析関数へ最適化し、Hartleyバンドへの吸収過程のダイナミックスを、励起状態の波動関数の時間発展を示す相関関数の量子力学的計算により解析した。全吸収断面積は相関関数の Fourier変換により得られる。

3. 研究結果

表 1 に  $\Delta E_{ex}$ 、 $D_0$  について本研究、HPWHによる値、実験値を比較する。

Table 1. Energetics

	This study	HPWH	Exp.
$\Delta E_{ex}(eV)$	1.219	1.72	0.97
$D_0(eV)$	0.886	0.38	1.05

本研究の計算値はHPWHと比較して、それぞれの値についてより実験値と良い一致を示しているが、特にD<sub>0</sub>については著しく改善されている。また、基底状態安定分子の構造はR(o-o)=2.457 bohr,  $\theta$  =116.1 degと得られ、実験値R=2.402 bohr,  $\theta$  =116.8 degと比較して良い一致を示した。各励起状態への垂直励起エネルギーはそれぞれ、4.737eV(2A'), 5.427eV(3A'), 8.978eV(4A')と得られた。3A'状態への励起エネルギーについては実験値4.1~5.6eVが報告されている。

本研究で得られたポテンシャル面の様相はHPWH, SWと比較して、いくつかの点で顕著な違いを示した。特に光解離過程のダイナミクスと関連して重要と考えられるのは、B状態のポテンシャル面が基底状態安定分子のFranck-Condon領域(B状態の遷移状態領域に対応する)でHPWH, SWと比較してより急勾配を持つことである。Hartleyバンドに現れる微細構造は、光吸収によりB状態へFranck-Condon励起し、一度B状態の遷移状態領域から離れた波束が再びこの領域へ戻ることによると考えられる。従って、より急勾配の場合、遷移状態領域へ戻る波束は減少する。このことは相関関数に現れる再帰構造に反映される。SWによるポテンシャル面を用いて相関関数を量子力学的に計算すると再帰構造の強度は、Johnson, Kinseyらの実験値と比較して10倍程度強く得られる。一方、本研究でのポテンシャル面を用いた場合、再帰構造の強度はSWを用いた場合と比較して約3分の1程度となり、実験結果とより良い一致を示した。従って、本研究でのポテンシャル面はB状態のFranck-Condon領域をより精度良く再現していると考えられる。

#### 4. 研究成果

K. Yamashita, K. Morokuma and C. Leforestier, "A new ab initio potential energy surface and quantum exact three-dimensional dynamics of the ozone photo-dissociation", to be published.

(文責: 山下)

## 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1989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218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: On the Evaluation of Cross Section and Rate Constant of Atom-Diatom Reactions in the Sudden and Adiabatic Approximations  
Akihiko OHSAKI, Hiroki NAKAMURA and Seung C. PARK /  
Comput. Phys. Commun., 52(1989)291
- 2: Theory of Rotational Transition in Atom-Diatom Chemical Reaction  
Masato NAKAMURA and Hiroki NAKAMURA / J. Chem. Phys.,  
90(1989)4835
- 3: Theoretical Study of Dissociative Recombination of Electrons with  $H_2^+$  and  $CH^+$   
Hiroki NAKAMURA, Hidekazu TAKAGI and Keiji NAKASHIMA /  
"Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Applications", J. B. A. MITCHELL and S. L. GUBERMAN eds.,  
World Scientific, (1989)73
- 4: Spin and Charge Densities from the Hiller-Sucher-Feinberg Identity:  $H_2^+$  and BeH  
Kazuhiro ISHIDA / Chem. Phys. Lett., 158(1989)217
- 5: Intramolecular Dissociative Isomerization and the Presence of Trans Influence in 12-Sb-6 Ate Complexes and Their Protonolysis



- Yohsuke YAMAMOTO, Hisao FUJIKAWA, Hiroshi FUJISHIMA and Kin-ya AKIBA / J.Am.Chem.Soc., 111(1989)2276
- 6: The Entropy Inhibition of a Gas-Phase  $S_N2$  Reaction  
Satoshi OKADA, Yasuo ABE, Setsuo TANIGUCHI and Shinichi YAMABE / J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1989)610
- 7: An Oxygen Exchange of Arsenate and Alkylarsonate Ions with Water  
Nobuko NIWA, Midori FUSHIMI, Masayasu IIDA, Yuko HORIE, Shinichi YAMABE and Akiko OKUMURA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 62(1989)2240
- 8: Bridged Radical Intermediates of Aryl [1,2] Rearrangements  
Shinichi YAMABE / Chem.Lett., (1989)1523
- 9: The Structures of  $HCOO^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $C_2H_5COO^-$  and  $CH_3O^-$  in Gas Phase and in Crystal Structure by *Ab Initio* and Resonance Theory  
M.MASAMURA / Theor.Chim.Acta, 75(1989)433
- 10: Electronic Structure of CO Adsorbed on Small Cu Clusters: Theoretical Study on Excited States  
Yuji MOCHIZUKI, Kiyoshi TANAKA, Kimio OHNO and Hiroshi TATEWAKI / Phys.Rev.B, 39(1989)11907
- 11: Theoretical Study of the Photoabsorption Cross Sections of HOCl and HOF  
Shinkoh NAMBU, Kazuto NAKATA and Suehiro IWATA / Chem.Phys., 135(1989)75
- 12: Second-Order Jahn-Teller Effect of Cyclobutadiene in Low-Lying States. An MCSCF Study  
Kensuke NAKAMURA, Yoshihiro OSAMURA and Suehiro IWATA / Chem. Phys., 136(1989)67
- 13: Interactions of Excited Lithium Atom with Molecular Hydrogen.III. Orthogonality Constrained MCSCF+NCI Calculations of Potential Energy Surfaces and Electronic Wave Functions in the Potential Crossing Region  
Masayuki TOYAMA, Takayuki UCHIDE, Toshimasa YASUDA, Tokuo KASAI and Shiro MATSUMOTO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 62(1989)2781
- 14: CASSCF Study on the Fe-O<sub>2</sub> Bond in a Dioxygen Heme Complex  
Shigeyoshi YAMAMOTO and Hiroshi KASHIWAGI / Chem.Phys.Lett., 161(1989)85

- 15: Intramolecular Proton Transfer in Various Electronic States of o-Hydroxybenzaldehyde  
Shin-ichi NAGAOKA and Umpei NAGASHIMA / Chem.Phys., 136(1989)153
- 16: Molecular Orientation near Liquid-Vapor Interface of Methanol: Simulational Study  
Mitsuhiro MATSUMOTO and Yosuke KATAOKA / J.Chem.Phys., 90(1989) 2398
- 17: High-Resolution Far-Infrared Spectrum of CH<sub>3</sub>SH  
Kuniaki NAKAGAWA and J.W.C.JOHNS / J.Mol.Spectrosc., 138(1989)102
- 18: The Structure of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> in Aqueous Solution: An Ab Initio Study  
M.MASAMURA / Chem.Phys.Lett., 162(1989)329
- 23: Autoionization mechanism of NO molecule: Calculation of quantum defect and theoretical analysis of multiphoton ionization experiment  
Keiji NAKASHIMA, Hiroki NAKAMURA, Yohji ACHIBA and Katsumi KIMURA / J.Chem.Phys., 91(1989)1603
- 24: Formation process of a bipolaron and light-absorption bands in halogen-bridged mixed-valence metal complexes  
A.MISHIMA and K.NASU / Phys.Rev.B, 40(1989)5593
- 25: Electron Transfer by Isolated Rhodamine B Molecules Adsorbed on Organic Single Crystals. A Solvent-Free Model System  
Klaus KEMNITZ, Nobuaki NAKASHIMA and Keitaro YOSHIHARA / J.Phys.Chem., 92(1988)3915
- 26: Temperature Dependence of Fluorescence Decays of Isolated Rhodamine B Molecules Adsorbed on Semiconductor Single Crystals  
Klaus KEMNITZ, Nobuaki NAKASHIMA, Keitaro YOSHIHARA and Hiroyuki MATSUNAMI / J.Phys.Chem., 93(1989)6704
- 27: Vacuum ultraviolet absorption spectra of thiirane and thietane  
Ikuro TOKUE, Atsunari HIRAYA and Kosuke SHOBATAKE / J.Chem.Phys., 91(1989)2808
- 29: An Ab Initio Study on the Intramolecular Hydrogen Bond of Protonated Ethylene Glycol and Ethylenediamine

- Shigeru IKUTA and Okio NOMURA /  
Chem.Phys.Lett., 154(1989)71
- 30: The  $\text{ClHCl}^-$  Anion: its chemical bond, vibrations, and free energy  
Shigeru IKUTA, Toshikazu SAITOH and Okio NOMURA /  
J.Chem.Phys., 91(1989)3539
- 31:  $\text{Li}^+$ - $\text{OH}^-$  Intra- and Interionic interactions Derived from decomposition of *Ab initio* three body force  
Susumu OKAZAKI and Isao OKADA / J.Chem.Phys., 90(1989)5595
- 32: *Ab Initio* Calculation of Phase Stability of Noble-Metal Alloys  
K.TERAKURA, T.MOHRI and T.OGUCHI / Materials Science Forum  
37(1989)39
- 33: Electronic theory for phase stability of nine *AB* binary alloys, with  $A=\text{Ni, Pd, or Pt}$  and  $B=\text{Cu, Ag, or Au}$   
Satoshi TAKIZAWA, Kiyoyuki TERAKURA and Tetsuo MOHRI /  
Phys.Rev.B, 39(1989)5792
- 34: Electronic theory for solid-solution hardening and softening of dilute Al-based alloys: Elastic-moduli enhancement of Al-Li alloys  
Kin-ichi MASUDA-JINDO and Kiyoyuki TERAKURA / Phys.Rev.B,  
39(1989)7509
- 35: A Mechanistic Study of a Gas-Phase Ion/Molecule Reaction between  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  and  $\text{CH}_4$   
Satoshi OKADA, Yasuo ABE, Setsuo TANIGUCHI, Shinichi YAMABE and Tsutomu MINATO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 62(1989)2129
- 36: A Molecular Orbital Study of Cyclodextrin Inclusion Complexes. II. The Structural Analysis of  $\alpha$ -Cyclodextrin Inclusion Complex with *m*-Nitrophenol in Aqueous Solution Based on the Quantum-Chemical Solvation Theory  
Minoru SAKURAI, Masaki KITAGAWA, Hajime HOSHI, Yoshio INOUE and Richirô CHÛJÔ / Bull.Chem.Soc.Jpn., 62(1989)2067
- 37: A Method for Estimating Medium Effects in Heterogeneous Systems. Theoretical Analysis of Complexation-Induced  $^{13}\text{C}$ -NMR Chemical Shift Changes in  $\alpha$ -Cyclodextrin-Guest Systems  
M.SAKURAI, H.HOSHI, Y.INOUE and R.CHÛJÔ / Chem.Phys.Lett.,  
163(1989)217
- 38:  $\text{CH}/\pi$  Interaction: Implications in Organic Chemistry

- Motohiro NISHIO and Minoru HIROTA /Tetrahedron, 45(1989)  
7201
- 39: Can Hydrogen Atoms in Alkyl Group Interact with  $\pi$ -Electrons  
of Double Bonds? Theoretical Study for the CH-- $\pi$   
Interaction on Organic Molecules  
Kazuhisa SAKAKIBARA and Minoru HIROTA / Chem.Lett.,  
(1989)921
- 40: How to Determine the Force Constants of MM2 Force Field in  
a Consistent Way ?  
Yasunori HASE, Kazuhisa SAKAKIBARA and Minoru HIROTA /  
Chem.Lett., (1989)1507
- 41: *Ab Initio* molecular orbital and resonance Raman studies of  
the structure of the lowest triplet state of N,N,N',N'-  
tetramethyl-*p*-phenylenediamine  
Jiro ABE, Tomo-o MIYAZAKI and Hiroaki TAKAHASHI / J.Chem.  
Phys., 90(1989)2317
- 42: Molecular orbital and resonance Raman studies of the  
structures of N,N'-disubstituted indigo dyes  
Jiro ABE, Yutaka NAGASAWA and Hiroaki TAKAHASHI / J.Chem.  
Phys., 91(1989)3431
- 43: Model Calculation for the Frequency Shift in Co Coadsorbed  
with K on Cu(001)  
Shinichi KATSUKI, Yoshiko SAKAI and Eisaku MIYOSHI  
/ Surf.Sci., 220  
(1989)181
- 44: Analytic Expression of the Second Derivatives of Electronic  
Energy for Full Configuration Interaction Wave Functions  
Yoshihiro OSAMURA / Theor.Chim.Acta, 76(1989)113
- 45: A Theoretical Study of the Photodissociation of Acetylene  
in Its Lowest Excited Singlet State  
Yoshihiro OSAMURA, Fujiko MITSUHASHI and Suehiro IWATA /  
Chem.Phys.Lett., 164(1989)205
- 46: Analytic Energy Gradients with Respect to Orbital Exponents  
for Molecular SCF Wavefunctions  
Kenro HASHIMOTO and Yoshihiro OSAMURA / Chem.Phys.Lett.,  
164(1989)353
- 47: A Theoretical Study of the Bent Form of CuO<sub>2</sub>  
Yuji MOCHIZUKI, Umpei NAGASHIMA, Shigeyoshi YAMAMOTO and  
Hiroshi KASHIWAGI / Chem.Phys.Lett., 164(1989)225

- 48: A New Access to Acyl- and Aroyllithiums Via Lithium-Tellurium Exchange  
Tomoki HIIRO, Yoshiyuki MORITA, Toru INOUE, Nobuaki KAMBE, Akiya OGAWA, Ilhyong Ryu and Noboru SONODA / J.Am.Chem.Soc., 112(1990)455
- 49: Synthesis and Unusual Selenium Extrusion Reaction of a Cyclic Triselenide  
Shoko YAMAZAKI, Takuya YOSHIMURA, Shinichi YAMABE and Toshio ARAI and Hatsue TAMURA / J.Org.Chem., 55(1990)263
- 50: Electronic states of Si(100) Reconstructed Surfaces  
Zizhong ZHU, Nobuyuki SHIMA and Masaru TSUKADA / Phys.Rev.B, 40(1989)11868
- 51: <sup>13</sup>CNMR Chemical Shift and Crystal Structure of Polyethylene Chains in the Solid State as Studied by Tight-Binding Theory within the INDO/S Framework  
Hiromichi KUROSU, Isao ANDO and Takeshi YAMANOBE / J.Mol.Struct.(Theochem), 201(1989)239
- 52: A Study of Dielectric Solvent Effect on Silicon-29 NMR Chemical Shifts of Some Chlorosilanes  
Toshio TAKAYAMA, Isao ANDO and Tetsuo ASAKURA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 62(1989)1233
- 53: Molecular Effect on Interatomic Potentials  
S.T.NAKAGAWA / Radiation Effects in Defects and Solids, 112(1990)1
- 54: Interatomic Potential in Solids and Its Applications to Range Calculations  
S.T.NAKAGAWA and Y.YAMAMURA / Radiation Effects, 105(1988) 239
- 55: Depth Profiling and Stoichiometric Changes Due to High-Fluence Ion Bombardments  
S.T.NAKAGAWA and Y.YAMAMURA / Nucl.Instr.and Meth.in Phys.Res.B, 33(1988)780
- 56: Self-Exchange Velocities in Molten (Li,Na,K)Cl of the Eutectic Composition Reflecting the Chemla Effect for the Internal Mobilities  
Akira ENDOH and Isao OKADA / Z.Naturforsch., 44a(1989)1131
- 57: Molecular Structure and Vibrational Treatment of Dimethyl Sulphide and Ethyl Methyl Sulphide in Complexes with HCl: A Theoretical Study

- Masaru OHSAKU / J.Mol.Struct.(Theochem), 204(1990)57
- 58: Oxygen-Isotope exchange between CO adsorbate and MgO surfaces  
R.HUZIMURA, Y.YANAGISAWA, K.MATSUMURA and S.YAMABE / Phys.Rev.B, 41(1990)3786
- 60: Interchromophoric Homoconjugation Effect and Intramolecular Charge-Transfer Transition of the Triptycene System Containing a Tetracyanoquinodimethane Chromophore  
Nobuyuki HARADA, Hisashi UDA, Kazuhiro NAKASUJI and Ichiro MURATA / J.Chem.Soc.Perkin Trans.II, (1989)1449
- 61: Two-Dimensional Network of the Ferromagnetic Organic Radical, 2-(4-Nitrophenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-oxyl 3-N-Oxide  
Kunio AWAGA, Tamotsu INABE, Umpei NAGASHIMA and Yusei MARUYAMA / J.Chem.Soc.,Chem.Comm., (1989)1617
- 62: Microwave Spectrum, Nuclear Quadrupole Coupling Constants for Chlorine, and Structure of 1-Chloro-1-fluoroallene  
Teruhiko OGATA / J.Mol.Spectrosc., 139(1990)253
- 63: Preparation and Characterization of Copper(II) Complexes with 1,4,8,11-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane  
Eiji ASATO, Hans TOFTLUND, Sigeo KIDA, Masahiro MIKURIYA and Keith S. MURRAY / Inorg.Chim.Acta., 165(1989)207
- 64: Preparation, Electronic Properties and Crystal Structure of Imidazolebis(1,10-phenanthroline)copper(II) Bis(hexafluorophosphate)  
Masahiro MIKURIYA, Keiko KUSHIDA, Hisashi OKAWA and Hiroki OSHIO / Inorg.Chim.Acta., 159(1989)149
- 65: A Unique Mononuclear Iron(III) Complex with the Binucleating Ligand 2,6-Bis[N-(2-pyridylethyl)-iminomethyl]-4-methylphenol  
Masahiro MIKURIYA, Keiko KUSHIDA, Hirokazu NAKAYAMA, Wasuke MORI and Michihiko KISHITA / Inorg.Chim. Acta., 165(1989)35
- 66: A Thiolate-Bridged Binuclear Nickel(II) Complex with a Tripod-like N<sub>3</sub>S-ligand. Formation of a Novel Disulfide-Bridged Binuclear Nickel(II) Complex  
Makoto HANDA, Masahiro MIKURIYA and Hisashi OKAWA / Chem.Lett., (1989)1663

- 67: EHMO Calculation of  $[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{NH}_3)_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  Solvation Model: Which Kind of Electron of Carboxylate Ligands is Preferred by Solvent Molecules,  $\sigma$  or  $\pi$  ?  
Toshiaki TAURA / Inorg.Chim.Acta., 163(1989)133
- 68: EHMO Study on the Solvation Site in the System  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} \cdot \text{H}_2\text{O}$   
Toshiaki TAURA / Inorg.Chim.Acta., 165(1989)27
- 69: Coverage Dependence of the Electronic Structure of Potassium Adatoms on the Si(001)-(2x1) surface  
H.ISHIDA and K.TERAKURA / Phys.Rev.B, 40(1989)11519
- 70: Electronic Band Structure of ThNiSn  
Katsuhiko TAKEGAHARA and Tadao KASUYA / Solid State Communications, 74(1990)243
- 71: Mechanism of Delocalization of  $\sigma$ -Electrons from Bonds to Bonds. Conformationally Dependent Delocalization between Geminal Bonds in Antiperiplanar Effects  
Satoshi INAGAKI, Yoshio MORI and Naomi GOTO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 63(1990)1098
- 72: Charge Density by the Use of the Hiller-Sucher-Feinberg Identity. Perturbative Corrections and Configuration Interaction Effects  
Kazuhiro ISHIDA / Int.J.Quant.Chem., 36(1989)213
- 74: Ionization of Low-Rydberg-State He Atoms by Dipole-Forbidden Rotational Deexcitation of  $\text{NH}_3$   
Toshizo SHIRAI and Hiroki NAKAMURA / Phys.Rev.A, 40(1989)7377
- 75: Chemical-Reaction-Theoretical Approach to the Muon-Transfer Process  
Akihiko OHSAKI and Hiroki NAKAMURA / Phys.Rev.A, 38(1988)2798
- 78: Generator-Coordinate Representation of the  $O(4)$  Supermultiplets of Doubly Excited States  
Masahiro IWAI and Hiroki NAKAMURA / Phys.Rev.A, 40(1989)2247
- 79: Cranking Model of Collective Rotational Motion of Atomic Electrons  
Masahiro IWAI and Hiroki NAKAMURA / Phys.Rev.A, 40(1989)6695
- 80: Structure and Optical Properties of a Thermochromic Schiff

- base. Low-Temperature Structural Studies of the *N,N'*-Disalicylidene-*p*-Phenylenediamine and *N,N'*-Disalicylidene-1,6-Pyrenediamine Crystals  
 Tamotsu INABE, Naomi HOSHINO, Tadaoki MITANI and Yusei MARUYAMA / *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 62(1989)2245
- 81: The Structure and Properties of Phthalocyanine Films Grown by the Molecular Beam Epitaxy Technique.I.Preparation and Characterization  
 Anthony J.Dann, Hajime HOSHI and Yusei MARUYAMA / *J.Appl.Phys.*, 67(1990)1371
- 82: The Structure and Properties of Phthalocyanine Films Grown by the Molecular-Beam Epitaxy Technique.  
 II.Ultraviolet/Visible Spectroscopic Study  
 Hajime Hoshi, Anthony J.Dann and Yusei MARUYAMA / *J.Appl.Phys.*, 67(1990)1845
- 83: Electronic States of the  $\text{CuO}_x$ ( $x=4,5,6$ ) Model Clusters  
 I.Effect of Hole Density and Cu-O Bond Lengths  
 Rika SEKINE, Maki KAWAI and Hirohiko ADACHI / *Physica C*, 159(1989)161
- 84: Cluster Model Investigation of the Electronic State and Chemical Bond in Cuprous and cupric Oxide  
 H.ADACHI and M.TAKANO / *Physica C*, 157(1989)169
- 85: Atomic Layer Epitaxial Growth Mechanism of a Gallium Layer on the(100) As Surface of GaAs Crystals in Mvpe  
 Minoru TSUDA, Setsuko OIKAWA, Mutsuo MORISHITA and Masao MASHITA / *Journal of Crystal Growth*, 99(1990)545
- 86: On the Primary Process in the Plasma-Chemical and Photochemical Vapor Deposition from Silane.III.Mechanism of the Radiative Species  $\text{Si}^*(^1P^o)$  Formation  
 Minoru TSUDA, Setsuko OIKAWA and Kazufumi SATO / *J.Chem.Phys.*, 91(1989)6822
- 87: Elementary Reactions in Photochemistry of 2-Diazoquinones and 2-Diazoketones  
 Minoru TSUDA and Setsuko OIKAWA / *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2(1989)325
- 89: Molecular Orbital Study for Electronic Structures of Metallic Microclusters  
 Shoichi SAKAMOTO, Fumiko YONEZAWA, Frederick Wooten, Shuichi NOSÉ and Motoo HORI / *Journal of Non-Crystalline*



- Solids, 117/118(1990)281
- 90: Theoretical Study of Metal-Nonmetal Transition in Microclusters  
Fumiko YONEZAWA, Shoichi SAKAMOTO and Frederick WOOTEN /  
Journal of Non-Crystalline Solids, 117/118(1990)477
- 91: Millimeter- and Submillimeter- Wave Spectra of the Vibrationally Excited CCD Radical  
Yasuki ENDO, Hideto KANAMORI and Eizi HIROTA /  
Chem.Phys Lett., 160(1989)280
- 92: The Microwave Spectrum of the LiO Radical  
Chikashi YAMADA, Masaharu FUJITAKE and Eizi HIROTA /  
J.Chem.Phys., 91(1989)137
- 93: Detection of the NaO Radical by Microwave Spectroscopy  
Chikashi YAMADA, Masaharu FUJITAKE and Eizi HIROTA /  
J.Chem.Phys., 90(1989)3033
- 94: Diffusion Coefficient and Reaction Rate Constant of the SiH<sub>3</sub> Radical in Silane Plasma  
Naoshi ITABASHI, Kozo KATO, Nobuki NISHIWAKI, Toshio GOTO,  
Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA /  
Jpn.J.Appl.Phys., 28(1989)L325
- 95: Microwave Spectrum, Molecular Structure, and Force Field of HBO  
Yoshiyuki KAWASHIMA, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA /  
J.Mol.Spectrosc., 133(1989)116
- 96: Development of Millimeter- and Submillimeter- Wave Spectroscopy and its Application to Isotopically-Substituted Nonpolar Molecules, Deuterated Cubane and Deuterated Cyclobutanes  
Eizi HIROTA, Yasuki ENDO, Masaharu FUJITAKE, Ernest W.DELLA, Paul E.PIGOU and James S.CHICKOS /  
J.Mol.Struct., 190(1988)235
- 97: Infrared Diode Laser Spectroscopy of the  $\mu_2+\mu_3$  Band of CCH  
Kentarou KAWAGUCHI, Takayoshi AMANO and Eizi HIROTA /  
J.Mol.Spectrosc., 131(1988)58
- 98: Vibronic Bands of the CCH Radical Observed by Infrared Diode Laser Kinetic Spectroscopy  
Hideto KANAMORI and Eizi HIROTA /  
J.Chem.Phys., 89(1988)3962
- 99: Infrared Diode Laser Kinetic Spectroscopy of the  $\mu_3$  Band of

C<sub>3</sub>

- Keiji MATSUMURA, Hideto KANAMORI, Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 89(1988)3491
- 100: Spin Depolarization on a Linear Chain with Quasiperiodic Larmor Frequencies  
Masato NAKAMURA, Toshimichi YASUDA, Kazuo KITAHARA and Mahito KOHMOTO / J.Phys.Soc.Jpn., 59(1990)826
- 101: Aromatic Ring Stacking in Ternary Copper(II) Complexes [Cu(Histamine)(L-AA)(ClO<sub>4</sub>)](AA=Phenylalaninate, Tyrosinate). Structural Evidence for Intramolecular Stacking Involving a Coordinated Imidazole Ring  
Osamu YAMAUCHI, Akira ODANI, Takamitsu KOHZUMA, Hideki MASUDA, Koshiro TORIUMI and Kazuo SAITO / Inorg.Chem., 28(1989)4066
- 102: Molecular Dynamics Study of Molten Lithium Iodide  
S.ITOH, M.KONAGAI and K.TAKAHASHI / Z.Naturforsch, 45a(1990)
- 103: Ab Initio Study of the Disulphide Bond  
Part2. The Change in Atomic Distance between Sulphur Atoms on the Reduction of Disulphide to Dithiol  
Mitsuo HONDA and Masahiro TAJIMA / J.Mol.Struct.(Theochem), 204(1990)247
- 104: Theory of Inverse Positronium Formation Spectroscopy  
Akira ISHII / Nucl.Instr.and Meth.in Phys.Res.B, 48(1990)386
- 105: Asymmetry of Self-Energies of Electrons and Positrons in Solids  
Shigeru SHINDO / Nucl.Instr.and Meth.in phys.Res.B, 48(1990)14
- 106: Positronium Formation and Photoemission Spectroscopy for Surface  
Akira ISHII /
- 107: Effective Mass of Bulk and Surface Positrons due to Plasmon Excitation  
Shigeru SHINDO /
- 108: Positronium Formation Spectroscopy for Surface Electronic Structure  
Akira Ishii and Shigeru Shindo /
- 109: Theoretical Analysis of Angle-Resolved Photoemission for

Simple Metals

Akira Ishii and Tsuyoshi Aisaka /

- 110: X-Ray Diffraction Study of Microstructure of Amorphous Tungsten Trioxide Films Prepared by Electron Beam Vacuum Evaporation  
Tokuro NANBA and Itaru YASUI / J.Solid State Chem., 83(1989)304
- 111: Various Coordination Modes of 1,1'-Bis(Diphenylphosphino)ferrocene, dppfe, with Metals. Syntheses and X-Ray Structural Characterization of Metal Carbonyl Complexes of dppfe,  $\text{MeCCO}_3(\text{CO})_2\text{dppfe}$  and  $[\text{ClMn}(\text{CO})_4]_2\text{dppfe}$   
Satoru ONAKA, Atushi MIZUNO and Shigeru TAKAGI / Chem.Lett., (1989)2037
- 112: Estimation of the Value of  $\Delta R/R$  for  $^{121}\text{Sb}$  Nucleus by Means of Mössbauer Spectroscopy and Molecular Orbital Calculation  
M.yanaga, K.ENDO, H.NAKAHARA, S.IKUTA, T.MIURA, M.TAKAHASHI and M.TAKEDA / Hyperfine Interactions, 52(1989)147
- 113: Adsorption of  $\text{N}_2$ , CO and NO on Fe(111) Surface Model Calculation by DV- $X\alpha$  Method  
Chen RONG and Chikatoshi SATOKO / Surf.Sci., 223(1989)101
- 114: Triangle Contraction in Six-Membered-Ring Silicon Clusters  
S.SAITO, S.OHNISHI, C.SATOKO and S.Sugano / Z.Phys. D-Atoms, Mol.and Clusters., 14(1989)237
- 115: Electronic Structure and Positron Annihilation in  $\text{LaB}_6$  and  $\text{CeB}_6$   
Y.KUBO and S.ASANO / Phys.Rev.B, 39(1989)8822
- 116: Resonance Raman Spectra and Excited-State Geometry of the Radical Cation of *p*-Dichlorobenzene  
Tatsuhisa KATO, Naoki MURAKI and Tadamasu SHIDA / Chem.Phys.Lett., 164(1989)388
- 117: Molecular Motion of the Radical Cations in the Condensed Phase as Studied by ESR: Diazabenzenes  
Michio MATSUSHITA, Takamasu MOMOSE, Tatsuhisa KATO and Tadamasu SHIDA / Chem.Phys.Lett., 161(1989)461
- 118: Photoinduced Isomerization Observed for Ring-Opened Radical Cations of Methyl-Substituted Ethylene Oxides

- Kiminori USHIDA, Tadamasu SHIDA and Kazuo SHIMOKOSHI /  
J.Phys.Chem., 93(1989)5388
- 119: Resonance Raman Study of the Radical Cation of Naphthalene  
in a Glassy Matrix at 77k  
Hitoshi KAWASHIMA, Tatsuhisa KATO and Tadamasu SHIDA /  
Chem.Phys.Lett., 165(1990)59
- 121: Solute-Stationary Phase Interaction in Gas-Liquid  
Chromatography. Evaluation of the Relative Retention Value  
for Substituted Halogenobenzene Derivatives  
Yoshio SASAKI, Tatsuya TAKAGI, Hideko KAWAKI, Shiho FUJII  
and Fumika MASUDA / Chem.Pharm.Bull., 38(1990)948
- 122: Medium Effects on the Molecular Electronic  
Structure.III.Quantum-Chemical Analysis of Solvent-Induced  
<sup>13</sup>CNMR Chemical Shift Changes of Some Polyene Compounds  
Minoru SAKURAI, Hajime HOSHI, Yoshio INOUE and Riichirō  
CHŪJŌ / Bull.Chem.Soc.Jpn., 63(1990)1335
- 123: A Molecular Orbital Study of Cyclodextrin (Cyclomalto-  
Oligosaccharide) Inclusion Complexes. III, Dipole Moments  
of Cyclodextrins in Various Types of Inclusion Complex  
Minoru SAKURAI, Masaki KITAGAWA, Hajime HOSHI, Yoshio  
INOUE and Riichiro CHŪJŌ / Carbohydrate Res, 198(1990)181
- 125: A Theoretical Study of the Thermal Degenerate Rearrangement  
in Methylenecyclobutane  
P.N.SKANCKE, N.KOGA AND K.MOROKUMA /  
J.Am.Chem.Soc., 111(1989)1559
- 126: Potential Energy Surface of Olefin Hydrogenation by  
Wilkinson Catalyst  
Comparison between Trans and Cis Intermediates  
Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / ACK Symposium Series,  
(1989)77
- 127: Ab Initio Molecular Orbital Studies of Intermediates and  
Transition States of Organometallic Elementary Reactions  
and Homogeneous Catalytic Cycles  
Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / Topics in  
Phys.Organomet.Chem., 3(1989)1
- 128: Facile Regioselective Ligand Substitution for the In-Plane  
Bridging Acetates in  
Octakis(μ-acetato-O,7')Tetraplatinum(II)  
Tadashi YAMAGUCHI, Yoichi SASAKI, Akira NAGASAWA,

- Tasuku ITO, Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA /  
Inorg.Chem., 28(1989)4311
- 129: Theoretical Studies of Nucleophilic Additions of  
Organocopper Reagents to Acrolein. Rationalization of the  
Differences in Regioselectivity in the Reactions of  
Methylcopper and Methyllithium  
Andrea E.DORIGO and Keiji MOROKUMA /  
J.Am.Chem.Soc., 111(1989)4635
- 130: Potential Energy Surfaces of Several Elementary Chemical  
Reactions  
Keiji MOROKUMA, Koichi YAMASHITA and Satoshi YABUSHITA /  
NATO ASI Series C, (1989)37
- 131: Stereoselectivity of the Nucleophilic Addition of  
Organocopper Reagents to Chiral  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl  
Compounds. Ab Initio Molecular Orbital Studies of Steric  
and Electronic Effects  
Andrea E.DORIGO and Keiji MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 111  
(1989)6524
- 132: A Theoretical Study of Transition State Spectroscopy: Laser  
Dressed Potential Energy Surface and Surface Hopping  
Trajectory Calculations on K+NaCl and Na+KCl  
Koichi YAMASHITA and Keiji MOROKUMA /  
J.Chem.Phys., 91(1989)7477
- 133: Theoretical Studies of the Role of Complexation in the  
Conjugate Addition of Dialkylcuprates to Electron-Deficient  
C=C Bonds. Influence on the Stereochemistry of the Reaction  
Andrea E.DORIGO and Keiji MOROKUMA /  
J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1989)1884
- 134: Dynamics of Charge Transfer from Molecule to Semiconductor  
at Surface: Numerical Method for Nonadiabaticity and  
Irreversibility in Discretecontinuum Transition  
Masato SUZUKI and Keiichiro NASU /  
J.Chem.Phys., 92(1990)4576
- 135: Ab Initio Molecular Orbital Study on Water Dimer Anions  
Hiroto TACHIKAWA and Masaaki OGASAWARA /  
J.Phys.Chem., 94(1990)1746
- 136: Geometrical Structure and Electronic States of the Hydrated  
Titanium(III) Ion. An Ab Initio CI Study  
Hiroto TACHIKAWA, Tsuneki ICHIKAWA and Hiroshi YOSHIDA /

- J.Am.Chem.Soc., 112(1990)982
- 137: Hydration Structure of Titanium(III)Ion. ESR and Electron Spin-Echo Study  
Hiroto Tachikawa, Tsuneki Ichikawa and Hiroshi YOSHIDA /  
J.Am.Chem.Soc., 112(1990)977
- 138: Theoretical Study of Metal NMR Chemical Shifts: Tin Complexes  
H.NAKATSUJI, T.INOUE and T.NAKAO / Chem.Phys.Lett.,  
167(1990)111
- 139: Theoretical Study on the Metal NMR Chemical Shift. Molybdenum Complexes  
H.NAKATSUJI and M.SUGIMOTO / Inorg.Chem., 29(1990)1221
- 140: Calculation of Hyperfine Splitting Constants with Slater-type Cusp Basis by the Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction Theory  
H.NAKATSUJI and M.IZAWA / J.Chem.Phys., 91(1989)6205
- 141: Design of Low Activation Austenitic Steels by the D-Electron Concept  
N.YUKAWA, M.MORINAGA, K.NISHIYAMA, Y.MATSUMOTO, Y.MURATA and H.EZAKI / Reduced Activation Materials for Fusion Reactors, ASTM STP 1047, R.E.KLUEH, D.S.GELLES, M.OKADA and N.H.PACKAN, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1990)30
- 142: Electronic Effect on the Ductility of Alloyed TiAl Compound  
M.MORINAGA, J.SAITO, N.YUKAWA and H.ADACHI / Acta Metall. Mater., 38(1990)25
- 143: Theoretical Design of Titanium Alloys  
M.MORINAGA, N.YUKAWA, T.MAYA, K.SONE and H.ADACHI / Sixth World Conference on Titanium, France (1988)1601
- 144: Double Proton Transfer in the Dihydroxyethylene-Glyoxal Complex  
Akitomo TACHIBANA, Masahiko KOIZUMI, Eishi TANAKA, Tokio YAMABE, Kenichi FUKUI and Tsutomu MINATO /  
J.Mol.Struct.(Theochem), 200(1989)207
- 145: A Vibronic Model of Cooper Pairing in a Two-Dimensional Sheet of Cu-O Squares in High- $T_c$  Copper Oxide Superconductors  
Akitomo TACHIBANA, Hiroyuki FUENO, Shigeru ISHIKAWA and Tokio YAMABE / Chem.Phys.Lett., 160(1989)353

- 146: A String Model for the Chemical Reaction Coordinate in Static External Fields  
Akitomo TACHIBANA, Masahiko KOIZUMI, Masatoshi MURASHIMA and Tokio YAMABE / *Theor.Chim.Acta*, 75(1989)401
- 147: Electronic Structure of the CuO<sub>2</sub>-Plane of Cuprate Superconductors  
Jiro TANAKA, Koji KAMIYA and Chizuko TANAKA / *Physica C*, 161(1989)451
- 148: S-Wave Pairing Mediated by Double Excitation of Triplet in Two Band Systems with Intermediate Electron Correlation  
Keiichiro NASU / *Physica C*, 162-164(1989)815
- 151: Dynamics of Excited State Relaxations in some Proteins  
F.TANAKA and N.MATAGA / *Studies in Surface Science and Catalysis*, 47(1989)551
- 152: Picosecond-Resolved Fluorescence Spectra of D-Amino-Acid Oxidase. A New Fluorescent Species of the Coenzyme  
Fumio TANAKA, Naoto TAMAI and Iwao YAMAZAKI / *Biochemistry*, 28(1989)4259
- 153: Temperature-Induced Changes in the Coenzyme Environment of D-Amino Acid Oxidase Revealed by the Multiple Decays of FAD Fluorescence  
Fumio TANAKA, Naoto TAMAI, Iwano YAMAZAKI, Nobuaki NAKASHIMA and Keitaro YOSHIHARA / *Biophys.J.*, 56(1989)901
- 154: High-Pressure Optical Study of Partially Oxidized Metallophthalocyanines and Metallotetrabenzo-Porphyrins  
Takashi IDA, Hideo YAMAKADO, Hideki MASUDA and Kyuya YAKUSHI / *Mol.Cryst.Lig.Cryst.*, 181(1990)243
- 155: Intramolecular and Liquid Structure of 2,2,2-Trifluoroethanol by X-Ray Diffraction  
T.RADNAI, S.ISHIGURO and H.OHTAKI / *J.Solution Chem.*, 18(1989)771
- 156: Structural Studies on Superionic Glass AgI-Ag<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>  
A.RAJALAKSHMI, M.SESHASAYEE, G.ARAVAMUDAN, Toshio YAMAGUCHI, Masaharu NOMURA and Hitoshi OHTAKI / *J.Phys.Soc.Jpn.*, 59(1990)1252
- 157: Dissolution of an NaCl Crystal with the(111) and (-1-1-1)Faces  
Hitoshi OHTAKI and Nobuhiro FUKUSHIMA / *Pure & Appl.Chem.*, 61(1989)179

- 158: Characterization of Highly Selective Cu-Ni Amination Catalysts  
Hiroshi ABE, Satoko HOSHI, Kazunari DOMEN, Ken-ichi MARUYA, Hitoshi OHTAKI and Takaharu ONISHI / Chem.Lett., (1990)401
- 159: On the Multiplicity of carbenes Conjugated with Pyrrole and Furan Moieties: Molecular Orbital Calculation and Reaction of 2-(1-Methyl)-Pyrrolylmethylene and 2-Furylmethylene with Cis- and Trans-Stilbenes  
Katsuhiro SAITO, Takahiro USHIDA, Hiroshi FUSHIHARA, Yoshiro YAMASHITA, Shoji TANAKA and Kensuke TAKAHASHI / Heterocycles, 31(1990)115
- 160: Benzo[g][1,2,5]Thiadiazolo[3,4-b]Quinoxaline-5,10-Dione and Its Selenium Analogue. An Unusual Type of Quinones  
Yoshiro YAMASHITA, Yoshiaki TSUBATA, Takanori SUZUKI, Tsutomu MIYASHI, Toshio MUKAI and Shoji TANAKA / Chem.Lett., (1990)445
- 161: Laser Spectroscopic Observation and Large-Scale Configuration-Interaction Calculation of Doubly Excited *Msns*  $1S^e$  States of Ca Atoms  
Norio MORITA and Toshifumi SUZUKI / Phys.Rev.A, 41(1990)41
- 162: Synthesis and Tautomerism of 1,5-Bis(Alkylamino)-4*H*-Benzo[a]Phenothiazin-4-Ones  
Kan-ichi HASEGAWA, Makoto SAKAKIBARA, Tetsuya ISHIDA and Yoshio UENO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 63(1990)1467
- 163: Electronic Structure of Poly(Tetrafluoroethylene) Studied by UPS, VUV Absorption, and Band Calculation  
Kazuhiko Seki, Hiroshi TANAKA and Toshiaki OHTA / Physica Scripta, 41(1990)167
- 164: Ab Initio Study of the Structures and Vibrational Frequencies of  $CH_3SiF_3$ ,  $[CH_3SiF_4]^-$  and  $[CH_3SiF_5]^{2-}$   
Shogo SAKAI and Minoru IMOTO / J.Mol.Struct.(Theochem), 187(1989)317
- 165: Modified Oxidation Number as Applied to Organic Compounds Containing Nitrogen Atoms. Electron Number Analysis with Ab Initio Molecular Orbital Wave Functions  
Keiko TAKANO, Reiko YOSHIMURA, Mari OKAMOTO and Haruo HOSOYA / J.Phys.Chem., 94(1990)2820
- 166: Hydrophobic Effect on the Protein-Ligand Interaction;



- Hydrophobic Field-Effect Index and Hydrophobic Correlation Index  
Kenji AKAHANE, Yasuo NAGANO and Hideaki UMEYAMA /  
Chem.Pharm.Bull., 37(1989)86
- 167: Ab Initio Study on the Transition State of Acylation Step of Trypsin Catalysis  
Hideo KUBODERA, Setsuko NAKAGAWA and Hideaki UMEYAMA /  
J.Pharmacobio-Dyn., 13(1990)212
- 168: Theoretical Study of Dielectric Saturation in Molecular Solutions by the Monte Carlo Simulation  
Yasuyo HATANNO, Toshiaki KAKITANI and Akira YOSHIMORI /  
J.Phys.Soc.Jpn., 59(1990)1104
- 169: Shapes of the Electron-Transfer Rate vs Energy Gap Relations in Polar Solutions  
Akira YOSHIMORI, Toshiaki KAKITANI, Yoshitaka Enomoto and Noboru MATAGA / J.Phys.Chem., 93(1989)8316
- 171: Quantum Chemical Calculations of Ground Electronic State of High- $T_c$  Copper Oxides  
Yoshihiro ASAI / J.Phys.Soc.Jpn., 58(1989)3264
- 172: Kinetic and Molecular Orbital Studies on the Rate of Oxidation of Monosubstituted Phenols and Anilines by Horseradish Peroxidase Compound II  
Junji SAKURADA, Reiko SEKIGUCHI, Koichi SATO and Toichiro HOSOYA / Biochemistry, 29(1990)4093
- 173: Anti-Selective Michael Addition of Thiols and Their Analogues to Nitro Olefins  
Akio KAMIMURA, Hiroyuki SASATANI, Toshihiro HASHIMOTO, Takashi KAWAI, Kenzi HORI and Noboru ONO /  
J.Org.Chem., 55(1990)2437
- 174: Formation of 1,2-Dioxolane in the Singlet Oxygenation of a Silicon-Silicon  $\sigma$ -Bond: Peroxonium Ion Intermediate  
Wataru ANDO, Masahiro KAKO, Takeshi AKASAKA, Shigeru NAGASE, Takatoshi KAWAI, Yasushi NAGAI and Tadashi SATO / Tetrahedron Lett., 30(1989)6705
- 175: The Cyclotrisilane Radical Cation and Its Ring-Opened Isomers. A Theoretical Study of  $\text{Si}_3\text{H}_6^+$   
Takako KUDO and Shigeru NAGASE /  
Chem.Phys.Lett., 164(1989)217
- 176: Theoretical Study of a Silylene-Oxygen Adduct. Is a

- Silanone Oxide Structure ( $\text{H}_2\text{SiOO}$ ) Kinetically Stable in the Singlet State?  
 Shigeru NAGASE, Takako KUDO, Takeshi AKASAKA and Wataru ANDO / Chem.Phys.Lett., 163(1989)23
- 177: The Jahn-Teller Split HOMO of the Cyclohexane Cation in Selectively Alkyl-Substituted Cyclohexanes: An ESR and MNDO/INDO MO Study  
 Masaru SHIOTANI, Mikael LINDGREN and Takahisa ICHIKAWA / J.Am.Chem.Soc., 112(1990)967
- 178: Electronic Structure and Enhanced Reactivity of Carbon Dioxide Coordinated with a Rhodium(I) Complex. An Ab Initio MO Study  
 Shigeyoshi SAKAKI, Tetsuro AIZAWA, Nobuaki KOGA, Keiji MOROKUMA and Katsutoshi OHKUBO / Inorg.Chem., 28(1989)103
- 179: Ab Initio MO Study of  $\text{CO}_2$  Insertion into a  $\text{Cu(I)-H}$  Bond. Semiquantitative Understanding of Changes in Geometry, Bonding, and Electron Distribution during the Reaction  
 Shigeyoshi SAKAKI and Katsutoshi OHKUBO / Inorg.Chem., 28(1989)2583
- 180: Ab Initio Molecular Orbital Configuration Interaction Study of  $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{N}_2)$ . Differences in Electron Correlation Effects between  $\eta^1$ -End-On and  $\eta^2$ -Side-On  $\text{N}_2$  Coordination Modes  
 Shigeyoshi SAKAKI and Katsutoshi OHKUBO / J.Phys.Chem., 93(1989)5655
- 181: Ab Initio MO Study of  $\text{CO}_2$  Insertion into a  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-CH}_3$  Bond. Critical Difference from  $\text{CO}_2$  Insertion into a  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-H}$  Bond  
 Shigeyoshi SAKAKI and Katsutoshi OHKUBO / Organometallics, 8(1989)2970
- 182: Transient Molecules, Free Radicals and Molecular Ions, Investigated by High-Resolution Spectroscopy  
 Eizi HIROTA / Int.Rev.in Phys.Chem., 8(1989)171
- 183: Spin Alignment in a Model Compound of Organic Ferrimagnets  
 Koichi ITOH, Takeji TAKUI, Yoshio TEKI and Takamasa KINOSHITA / Mol.Cryst.Lig.Cryst., 176(1989)49
- 186: X-Ray Structural Studies of Green and Brown Crystals of *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{N}_48)]\text{X}(\text{N}_48=1,4,7,10\text{-Tetraazacyclopentadecane}, \text{X}=\text{NO}_3^-, \text{BF}_4^-, \text{and ClO}_4^-)$   
 Masanobu Tsuchimoto, Hiroyuki Takazawa, Masakazu KITA,

- Matsuo NONOYAMA, Shigeru OHBA, Yoshihiko SAITO and Junnosuke FUJITA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 63(1990)785
- 187: Atomic Structure of Quasicrystals. I. Structure Factor of Icosahedral Clusters  
Tsuyoshi YAMAGUCHI and Nobuhisa FUJIMA / J.Phys.Soc.Jpn., 57(1988)4206
- 188: Shell Structure of Electronic States of Cu Clusters  
T.YAMAGUCHI and N.FUJIMA / Z.Phys.D-Atoms,Molecules and Clusters, 12(1989)369
- 189: Shell Structure of Electronic States of Icosahedral Al and Cu Clusters  
Nobuhisa FUJIMA and Tsuyoshi YAMAGUCHI / J.Phys.Soc.Jpn., 58(1989)1334
- 190: Magnetic Anomaly and Shell Structure of Electronic States of Nickel Microclusters  
Nobuhisa FUJIMA and Tsuyoshi YAMAGUCHI / J.Phys.Soc.Jpn., 58(1989)3290
- 191: Atomic Structure of Al-Mn Quasicrystal  
T.YAMAGUCHI and N.FUJIMA / J.Non-Crystalline Solids, 117/118(1990)765
- 192: Shell Model and Magnetism of Transition-Metal Microclusters  
Nobuhisa FUJIMA and Tsuyoshi YAMAGUCHI / J.Non-Crystalline solids, 117/118(1990)285
- 193: Local Structure and Energetics in a Model Glass  
M.S.WATANABE and K.TSUMURAYA / J.Non-Crystalline Solids, 117/118(1990)187
- 195: Cyclopentenone Annulation Reaction Using (E)-1-(Phenylseleno)-2-(Trimethylsilyl)Ethene  
Shoko YAMAZAKI, Mie HAMA and Shinichi YAMABE / Tctrahcdron Lett., 31(1990)2917-2920
- 196: Stabilities and Structures of  $C_6F_6^-(C_6F_6)$  and  $C_6F_6^+(C_6F_6)$   
Kenzo HIRAOKA, Susumu MIZUSE and Shinichi YAMABE / J.Phys.Chem., 94(1990)3689
- 197: Calculation of Rotational Energy Levels of  $CH_4$  in Solid Ar  
Yoshiaki Ozaki / J.Phys.Soc.Jpn., 59(1990)1277
- 198: Introduction of Two-Dimensional NMR Spectral Information to an Automated Structure Elucidation System,CHEMICS. Utilization of 2D-INADEQUATE Information  
Kimito FUNATSU,Yutaka SUSUTA and Shin-ichi SASAKI /

- J.Chem.Information and Computer Sciences, 29(1989)6
- 200: Potential Energy Curves for Transition Metal Dimers and Complexes Calculated by the Approximately Projected Unrestricted Hartree-Fock and Møller-Plesset Perturbation (Apump) Methods  
Yoichi TAKAHARA, Kizashi YAMAGUCHI and Takayuki FUENO / Chem.Phys.Lett., 158(1989)95
- 201: Ab Initio Calculations of Effective Exchange Integrals for Triplet Carbene Clusters. Importance of Stacking Modes for Ferromagnetic Interactions  
Kizashi YAMAGUCHI, Yasuyuki TOYODA and Takayuki FUENO / Chem.Phys.Lett., 159(1989)459
- 202: An Effective Spin Hamiltonian for Clusters of Organic Radicals. Application to Allyl Radical Clusters  
Kizashi YAMAGUCHI and Takayuki FUENO / Chem.Phys.Lett., 159(1989)465
- 203: Possibilities of Organic Ferromagnets and Ferrimagnets by the Use of Charge-Transfer(CT)Complexes with Radical substituents. Ab Initio Mo Studies  
Kizashi YAMAGUCHI, Hideo NAMIMOTO, Takayuki FUENO, Takashi NOGAMI and Yasuhiko SHIROTA
- 204: CNDO/S-CI Calculations of Hyperpolarizabilities. I: Substituted Benzenes, Polyaza Compounds and Related Species  
M.NAKANO, K.YAMAGUCHI and T.FUENO / Springer Proceedings in Physics, 36(1989)98
- 205: CNDO/S-CI Calculations of Hyperpolarizabilities. II: Clusters of Formaldehyde, Urea and Nitrobenzene  
M.NAKANO, K.YAMAGUCHI and T.FUENO / Springer Proceedings in Physics, 36(1989)103
- 206: Computational Study of the Isomerizations and Fragmentations of the Singlet and Triplet CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH Diradicals  
Takayuki FUENO, Kizashi YAMAGUCHI and Osamu KONDO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 63(1990)901
- 207: Approximately Projected Uhf Møller-Plesset Calculations of the Potential Energy Profiles for the Reaction of the Triplet Oxygen Atom with Ethylene  
Takayuki FUENO, Yoichi TAKAHARA and Kizashi YAMAGUCHI / Chem.Phys.Lett., 167(1990)291

- 208: Frequency Increase of the C=C  $a_g$  Stretch Mode of Polyenes in the  $2^1A_g^-$  State: Ab Initio MCSCF Study of Butadiene, Hexatriene, and Octatetraene  
Mutsumi AOYAGI, Iwao OHMINE and Bryan E. KOHLER / J.Phys.Chem., 94(1990)3922
- 209: Potential Energy Surfaces for Water Dynamics: Reaction Coordinates, Transition States, and Normal Mode Analyses  
Hideki TANAKA and IWAo OHMINE / J.Chem. Phys., 91(1989)6318
- 210: Nonlinear Phase Excitations in the PPP Model of Polyacetylene  
Masaki SASAI / Int.J.Quant.Chem., 37(1990)559
- 211: Electronic Structures of Transition Metal Oxides by the Two-Band Hubbard Model. Valence-Bond Full CI Study  
Kizashi YAMAGUCHI, Masayoshi NAKANO, Hideo NAMIMOTO and Takayuki FUENO /
- 212: N-Bands Hubbard Models for Doped Transition Metal Oxides. Cooperation of Charge and Spin Fluctuations for the High- $T_c$  Superconductivity  
Kizashi YAMAGUCHI, Hideo NAMIMOTO, Takayuki FUENO, Sigeyoshi YAMAMOTO and Keiichiro NASU / Physica C, 162-164 (1989)1333
- 213: Ab Initio Calculations of Effective Exchange Integrals. Possibilitites of Superparamagnetic, Mictomagnetic and Amorphous Ferromagnetic States for Aggregates of Aromatic Free Radicals and Polymer Radicals  
Kizashi YAMAGUCHI, Hideo NAMIMOTO and Takayuki FUENO / Mol.Cryst.Lig.Cryst., 176(1989)151
- 214: Ab Initio Mo Studies of Magnetic Interactions and Excitations for Transition Metal Oxides and Halides  
Kizashi YAMAGUCHI, Yoichi TAKAHARA and Takayuki FUENO /
- 215: Antiferromagnetic Spin Couplings Between Iron Ions in Iron-Sulfur Clusters. A Localized Picture by the Spin Vector Model  
Kizashi YAMAGUCHI, Takayuki FUENO, Norikazu UYAMA, Akira NAKAMURA and Masaaki OZAKI / Chem.Phys.Lett., 164(1989)210
- 216: Synthesis and Characterization of Phenalenyl Cations, Radicals, and Anions Having Donor and Acceptor

- Substituents: Three Redox States of Modified Odd Alternant Systems  
Kazuhiro NAKASUJI, Masakazu YAMAGUCHI, Ichiro MURATA, Kizashi YAMAGUCHI, Takayuki FUENO, Hiroaki OHYA-NISHIGUCHI, Tadashi SUGANO and Minoru KINOSHITA / J. Am. Chem. Soc., 111(1989)9265
- 217: A General Spin-Orbital (Gso) Description of Antiferromagnetic Spin Couplings Between four Irons in Iron-Sulfur Clusters  
Kizashi YAMAGUCHI, Takayuki FUENO, Masa-aki OZAKI, Norikazu UYAMA and Akira NAKAMURA / Chem. Phys. Lett., 168(1990)56
- 218: N-Band Hubbard Models for Copper Oxides and Isoelectronic Systems. New Models for Organic and Organometallic Magnetic Conductors and Superconductors  
Kizashi YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 37(1990)167
- 219: Ab Initio Study on the Low-Lying Triplet States of Pyridine  
Shin-ichi NAGAOKA and Umpei NAGASHIMA / J. Phys. Chem., 94(1990)4467
- 220: Cu, Ni マイクロクラスターの電子状態の殻構造とNi マイクロクラスターの磁気異常  
藤間信久、山口 豪  
静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 (1989)7
- 221: マイクロクラスターの諸問題  
塚田 捷、菅野 暁、仁科雄一郎、新井敏弘、山口 豪  
物性研だより 28(1989)13
- 222: アルミニウムおよびチタンアルミナド中の合金元素の電子状態と材料特性  
森永正彦、斎藤淳一、湯川夏夫、足立裕彦、那須三郎  
軽金属 40(1990)56
- 223: レーザー多光子励起によるCa原子の2電子励起状態の観測とその電子相関の研究  
森田紀夫  
応用物理 58(1989)1737
- 224: 低温酸素マトリックス中での光化学反応による過酸化物中間体の生成と構造  
赤阪 健、矢部 明、永瀬 茂、安藤 亘  
日本化学会誌 8(1989)1440
- 225: レーザ誘起蛍光法を用いた0Kの温度・濃度計測  
出口祥啓、吉川典彦、大竹一友  
日本機械学会論文集 55(1989)2830

- 226: ラマン散乱法を用いたアセチレンの温度・濃度計測  
出口祥啓、吉川典彦、大竹一友  
日本機械学会論文集 55(1989)3234
- 227: 分子動力学法による水の構造と集団運動の研究  
田中秀樹  
化学と工業 43(1990)161
- 228: MD法シミュレーションによる50mol%Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-50mol%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
熔融塩の構造解析  
藤本延和、小浦延幸  
電気化学および工業物理化学 57(1989)910
- 229: 分子の超励起状態；その動的過程と量子欠損理論  
中村宏樹、高木秀一  
日本物理学会誌 45(1990)87
- 230: B<sub>4</sub>-クラスターのD<sub>2h</sub>, D<sub>4h</sub>構造の安定性について  
加藤博史、田中英司  
日本化学会誌 (1989)1183
- 231: 熔融塩の分子動力学シミュレーション-実験との対比  
岡田 勲  
熔融塩 33(1990)87
- 232: スピンを機能源とする有機材料  
山口 兆  
機能材料 (1990)23
- 233: 複合材料設計 I. 高温超伝導物質  
山口 兆  
分子化学工学 (1989)91
- 234: 機能をもつ分子の設計  
山口 兆  
分子設計のための量子化学 2(1989)195
- 235: 超伝導材料-材料知識工学に向けて  
山口 兆  
新材料開発のためのコンピュータケミストリー入門 3(1989)191
- 236: 水のマイクロ構造はどこまでわかったか  
大峰 巖  
化学 44(1989)794

2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況（平成2年6月末現在）

〈コード〉	〈名前〉	〈ムカビ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
AA0	諸熊 奎治	12	10	125,126,127,128,129,130,131,132,133,178
AA2	廣田 榮治	7	10	91,92,93,94,95,96,97,98,99,182
AA5	磯辺 清	6	0	
AA6	北浦 和夫	3	0	
AB0	木村 啓作	2	0	
AB1	森 健彦	4	0	
AB2	小谷野 猪之助	3	0	
AB7	木村 克美	4	1	23
AC1	福井 一俊	7	0	
AC6	宇田川 康夫	5	0	
AC7	花崎 一郎	5	0	
AD4	中村 宏樹	4	9	1,2,3,23,74,75,78,79,229
AD7	吉原 經太郎	5	3	25,26,153
AD8	富宅 喜代一	2	0	
AE6	那須 奎一郎	4	4	24,134,148,212
AE8	大峰 巖	3	4	208,209,210,236
AF0	北川 禎三	1	0	
AF5	Byoung Jip Yoon	1	0	
AG1	米原 博人	3	0	
AG5	佐藤 正俊	5	0	
AH0	丸山 有成	4	4	80,81,82,61
AH3	長岡 伸一	1	0	
AJ0	西 信之	3	0	
AJ2	中島 清彦	2	0	
AK0	森田 紀夫	3	2	161,223
AK2	池田 龍一	3	0	
AK7	薬師 久弥	4	1	154
AK8	Ying Xie	1	0	
AK9	S.N.Rai	1	0	
AL0	E.Nagy	1	0	
AL1	木村 栄一	3	0	
AL2	古賀 申明	1	1	178
AL3	Andrea Dorigo	1	3	129,131,133
AL4	伊藤 公一	1	1	183



〈コード〉	〈名 前〉	〈メカ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
AL5	Simon Mathieu	1	0	
AL6	大野 佑一	3	0	
AL7	Feliu Masaras	1	0	
AL8	山下 敬郎	2	1	160
AL9	Y.Ding	1	0	
AM0	中村 栄一	1	0	
AM1	阿波賀 邦夫	2	1	61
AM2	中筋 一弘	4	2	60,216
AM3	大瀧 仁志	3	4	155,156,157,158
AM4	篠塚 雄三	1	0	
AM5	都野 雄甫	3	0	
AM6	Pavel Rosmus	1	0	
AM7	松澤 通生	1	0	
AM8	R.Ramaswamy	1	0	
AM9	Zhen Xiang Li	1	0	
AN0	F.H.Mies	1	0	
AN1	C.Leforestier	1	0	
BA5	榊 茂好	1	0	
BD0	加藤 肇	1	0	
BG5	山口 兆	1	20	200,201,202,203,204,205,206,207,211,212, 213,214,215,216,217,218,232,233,234,235
BH6	藪下 聡	1	1	130
BJ8	田中 秀樹	1	2	209,227
B02	森 初果	1	0	
B03	菅田 宏	1	0	
BP0	板垣 弘昭	1	0	
BP7	安達 知浩	1	0	
BQ7	平野 恒夫	1	0	
BQ8	小山 直人	1	0	
BQ9	渡辺 信一	1	0	
BR0	馬越 啓介	1	0	
BR1	宮仕 勉	1	1	160
BR2	高橋 利和	1	0	
BR3	中村 建介	1	0	
BR4	山岸 皓彦	1	0	

〈コード〉	〈名 前〉	〈メカ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
BR5	市田 光	1	0	
BR6	鈴木 孝紀	1	1	160
BR7	岩本 振武	1	0	
CA4	郷 信広	10	0	
CA7	川村 尚	2	0	
CA8	片岡 洋右	5	2	16,197
CB1	田仲 二郎	2	1	28
CB2	梅山 秀明	4	2	166,167
CB7	笛野 高之	8	15	200,201,202,203,204,205,206,207,211,212, 213,214,215,216,217
CB8	生田 茂	1	2	29,30
CC0	藤本 博	8	0	
CC1	津田 穰	2	3	85,86,87
CC2	中辻 博	8	3	138,139,140
CC7	浅田 寿生	3	0	
CD0	中西 浩一郎	7	0	
CD1	岡田 勲	5	3	31,56,231
CD2	榊 茂好	1	4	178,179,180,181
CD5	西本 吉助	6	0	
CD7	小西 英之	7	0	
CE0	大野 公男	13	1	10
CE1	野村 興雄	1	2	29,30
CE2	酒井 章吾	1	1	164
CE5	広田 文彦	1	0	
CE6	平尾 公彦	5	0	
CE9	日比 貞雄	7	0	
CF2	足立 裕彦	1	2	83,84
CF5	石田 和弘	1	2	4,72
CF6	北原 和夫	6	1	100
CF8	佐々木 慎一	11	1	198
CG1	鈴木 哲	1	0	
CG5	渋谷 泰一	3	0	
CH5	尾中 証	1	1	111
CH6	松本 志郎	5	1	13
CH8	森永 正彦	5	4	141,142,143,222

〈コード〉	〈名前〉	〈メパ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
CJ1	尾形 照彦	1	1	82
CK0	櫻井 実	4	4	36,37,122,123
CK1	今村 詮	9	1	57
CK2	細矢 治夫	2	1	165
CK6	高木 達也	4	1	121
CK9	伊藤 礼吉	6	0	
CL4	田中 文夫	1	3	151,152,153
CL6	寺倉 清之	4	4	32,33,34,69
CL7	志田 忠正	6	4	116,117,118,119
CL8	山本 正夫	3	0	
CN1	竹中 章郎	4	0	
CN5	山口 豪	4	8	187,188,189,190;191,192,220,221
CN6	大里 齊	1	0	
CO1	後藤 良宣	4	0	
CO3	秦野 甯世	1	1	168
CO5	山辺 信一	1	8	6,7,8,35,49,58,195,196
CO6	広田 穰	2	3	38,39,40
CO7	永瀬 茂	3	4	174,175,176,224
CP0	浜田 嘉昭	1	0	
CP5	吉川 研一	3	0	
CP7	高橋 憲助	2	0	
CP9	吉川 典彦	5	2	225,226
CQ2	岡本 宏	3	0	
CQ3	垣谷 俊昭	2	2	168,169
CQ4	長谷川 勘一	3	1	162
CQ6	寺田 幸正	1	0	
CR4	岩田 末廣	9	5	11,12,44,45,46
CR7	本多 満男	1	1	103
CS1	小林 久芳	3	0	
CS3	山邊 時雄	7	3	144,145,146
CS5	酒井 嘉子	2	1	43
CT5	影本 彰弘	9	0	
CT8	三上 泰	2	0	
CU5	稲垣 都士	9	1	71
CV4	植村 允勝	1	0	

〈コード〉	〈名 前〉	〈メソバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
CV5	片桐 茂良	2	0	
CV6	塚田 捷	5	2	50,221
CW0	蒲池 幹治	1	0	
CW7	小浦 延幸	2	1	228
CX9	吉森 昭夫	2	0	
CY6	宇野 文二	2	0	
CY7	中川 邦明	1	1	17
CZ0	徳江 郁雄	2	1	27
CZ4	安藤 勲	3	2	51,52
CZ8	平野 恒夫	3	0	
DA2	堀 憲次	3	1	173
DA8	能勢 修一	7	2	89,90
DB1	山川 仁	2	0	
DB2	小川 桂一郎	1	0	
DB4	深沢 義正	3	0	
DB6	原田 宣之	1	1	60
DB9	神沼 二真	2	0	
DC4	井上 博之	1	0	
DC6	村上 幸夫	5	0	
DD6	喜多 雅一	6	1	186
DD8	湊 敏	1	2	35,144
DE2	阿知波 一雄	6	0	
DE3	正村 眞佐雄	1	2	9,18
DE9	竹ヶ原 克彦	4	1	70
DF5	伊佐 公男	1	0	
DF6	田隅 三生	6	0	
DF8	田地川 浩人	4	3	135,136,137
DG1	矢永 誠人	2	1	112
DG2	阿部 康夫	2	2	6,35
DG5	柳瀬 章	3	0	
DG7	市田 光	3	0	
DH0	沢木 泰彦	3	0	
DH3	大野 稔彦	1	0	
DI0	塩谷 優	4	1	177
DI7	Giuseppe Ciocca	1	0	

〈コード〉	〈名 前〉	〈メバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
DI8	円谷 和雄	9	1	193
DI9	加藤 重樹	3	0	
DJ1	安井 至	3	1	110
DJ2	里子 允敏	2	3	113,114,115
DJ3	角本 輝充	1	0	
DJ5	田浦 俊明	1	2	67,68
DJ7	石田 俊正	1	0	
DJ8	御厨 正博	1	4	63,64,65,66
DK0	浅井 美博	1	1	171
DK2	手木 芳男	3	1	183
DK3	和田 靖	8	0	
DK4	高橋 博彰	2	2	41,42
DK8	斎藤 俊和	1	1	30
DL0	高倍 昭洋	1	0	
DL3	村田 滋	1	0	
DL4	中川 幸子	1	3	53,54,55
DL8	小堤 和彦	3	0	
DL9	五百城 義和	1	0	
DM0	山崎 巖	4	2	152,153
DM2	小林 宏	4	0	
DM3	野村 浩康	2	0	
DM5	大久保 捷敏	3	4	178,179,180,181
DM7	関 一彦	3	1	163
DM8	神戸 宣明	4	1	48
DM9	柏木 浩	2	2	14,47
DN0	伊藤 澄子	1	1	102
DN1	野口 俊之	1	0	
DN2	板井 昭子	4	0	
DN3	衣川 健一	3	0	
DN4	森田 昭雄	2	0	
DN5	石井 晃	4	6	104,105,106,107,108,109
DN6	松井 正典	1	0	
DN7	大川原 正	4	0	
DN8	上方 克法	1	0	
DN9	浅野 攝郎	2	0	

〈コード〉	〈名 前〉	〈引用数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
D00	小川 博司	4	0	
D01	吉田 明	3	0	
D02	伊原 靖二	2	0	
D03	宇田 応之	4	0	
D04	山岸 皓彦	4	0	
D05	久保 厚	1	0	
D06	坂田 誠	6	0	
D07	細矢 東一郎	2	1	172
D08	加藤 博史	4	1	230
D09	幸田 清一郎	2	0	
DP0	関根 重幸	3	0	
DP1	星野 忠次	1	0	
DP2	岡本 祐幸	4	0	
DP3	中松 博英	1	0	
DP4	大畠 玄久	1	0	
DP5	山村 剛士	3	0	
DP6	長岡 伸一	1	2	15,219
DP7	池上 努	1	0	
DP8	小野 昱郎	5	0	
DP9	高谷 秀正	3	0	
KA4	品川 泰子	1	0	
KA7	寺田 弘	3	0	
KA8	桑田 一夫	2	0	
OA6	上野 孝治	3	0	
QA6	関村 利朗	7	0	
QA7	杉本 徹	2	0	

## 編集後記

二章の通信・ネットワークの項で紹介しましたように、現在のところ（所外の方々にはまだあまりメリットがないので実感がないと思いますが）分子研いや機構全体をあげてのLANの構築が急ピッチで進んでいます。先行しているのがFDDI光ループ基幹ネットワークとethernetサブネットワーク系の整備拡張です。こちらについては7月24日に開通式典が盛大に行なわれました。そのあと待ちかまえているのがDPBX（デジタル電話交換機）を中心としての音声とデータ通信の統合化整備です。これらのLANはやがて近いうちに国内のあるいは外国のLANや計算機とも接続されるのは目に見えており、そのときには所外の方々にも多大なメリットが出てくるものと思います。最終的な目標は（外国も含めて）所外の研究者も所内の研究者も分子研の計算機を使う上では全く差が出ないこと、すなわち各研究者が物理的にはどこにしようとも、自分の居室や自宅のパソコンやワークステーションから見た大型計算機の使い勝手や操作性がセンターへ来て使うときとまったく同じように見える（行える）ことにあるのは間違いありません。

またこれも、所外の方には当面ほとんど関係がないと思われませんが、学情ネットワークのノードが機構に本年末に設置され、来年（平成3年）2月から稼働サービスを開始することが決まっています。

昭和61年1月に当時の新システムS-810/10の導入と同時に光基幹LANとethernet系が完成されましたが、時期やや尚早のため十分な機能を果たせていませんでした。その後のTCP/IPプロトコルの普及とFDDI規格の出現により、5年後に異機種接続が可能な現在のLANに脱皮することができたわけです。またDPBXの導入については分子研南実験棟の平成元年度4月の完成に合わせて新たな内線電話増設用および構内通信回線用として100回線入れたものですが、旧来のクロスバ交換機との併設とならざるを得なかったため内線電話の転送ができなくなるなどの弊害もありました。機構全体の電話系がすべてDPBXに置き変わる日が、DPBXのメリットが本当に生かされるときであり、それも平成2年度末には導入できる見通しになりました。機構内ネットワーク勉強会のメンバーを始めとして多くの方々の努力により、いくつかの障害を乗り越えて、当初頭に描いていたネットワークの形が、予想していなかった非常に早いペースで次々と実現されてきました。

私事ですが、こうした機構内での新しい展開の結果を見届けたいような気もします。ほんとうはNo.10で最後の編集後記にしたかったのですが、とうとうNo.11まで来てしまいました。最後の編集後記にしてはどれも締まらない話で終わってしまいました。

（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

1990年8月発行

No.11 (1989年4月～1990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)