

II 音3

目 次

1. 平成2年度研究課題および利用報告書	1
1. 1 平成2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2年度利用報告書（実績4000点以上）	13
2. ユーザ発表論文	283
2. 1 ユーザ論文一覧	283
2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況	314

1. 平成2年度研究課題および利用報告書

平成2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2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3年6月末現在）

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
<分子科学>				
協力研究・前期				
B02	有機超電導体の探索とその評価	（協）国際超電導産業技術研究センター	森 初 果	712/4000 ○
B05	磁性高分子COPNA樹脂のスピンガラス的挙動の研究	阪市大・理・化学	手 木 芳 男	3403/4000 ○
B09	溶液のダイナミクスと輸送係数の計算	西東京科学大・理工	伊 藤 澄 子	740/6000 ○
BR0	有機金属とウェルナー型錯体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	154/4000 ○
BR5	水溶性タングステン酸化物の構造	東大・理・化学	市 田 光	0/4000 ×
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	72/4000 ○
BR7	配位多面体連結による高次錯体構造	東大・教養・化学	岩 本 振 武	1733/4000 ○
BS1	マイクロ波分光による不安定分子・フリーラジカルの分子構造	京大・理・化学	百 瀬 孝 昌	3472/4000 ○
協力研究・後期				
B02	有機超電導体の探索とその評価	（協）超電導工学研究所	森 初 果	309/4000 ○
B05	ビフェニル骨格をもつ高スピン有機分子の励起状態の研究	阪市大・理・化学	手 木 芳 男	1856/4000 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
BR 6	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)	448/4000 ○
BS 2	PQQを含む銅錯体の結晶構造解析	阪大大学院・理 学研究科	中村暢文 (1)	4/4000 ○
BS 3	電導性有機電荷移動錯体の研究	京大・理・化学	矢持秀起 (1)	0/4000 ○
BS 4	π -電子-d電子相互作用を持つ有機金属 クラスターの電子状態及び構造の解析	豊橋技科大・工 物質工学	永島英夫 (1)	362/4000 ○
BS 5	熱ソルボリシスと光ソルボリシスにおける 溶媒効果	九大・工・応用 化学	谷口宏 (1)	3166/4000 ○
BS 6	結晶相光異性化反応の動的構造解析	東工大・理・化 学	関根あき子 (1)	0/4000 ○

施設利用 (B)

C B 2	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	北里大・薬・薬 品物理化学	梅山秀明 (4)	130/18000 ○
C E 1	反応を想定した不安定化学結合の研究	理化学研究所	野村興雄 (1)	1974/4000 ○
C K 0	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)	3663/4400 ○
C O 3	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)	2544/44000 ○
C O 6	分子力場及びab initio計算による有機化 合物の立体配座の研究	横国大・工・物 質工学	広田穣 (2)	46/4800 ○
C Q 3	電子移動反応の研究	名大・理・物理	垣谷俊昭 (2)	3354/18400 ○
C S 1	金属および金属酸化物クラスターの電子状 態と反応性に関する量子化学的研究	京都府大・生活 科学・応用化学	小林久芳 (3)	1204/13200 ○

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)
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 (10)	3531/4000 ○
CY3	一次元電子系における量子ゆらぎ	京大・理・物理	福留秀雄 (6)	2571/58000 ○
DI8	分子動力学法による過冷却液体の構造変化	明大・理工・精密工学	円谷和雄 (9)	55/18000 ○
DK7	分子振動の旋光強度の理論計算	阪大・蛋白質研究所	菅田宏 (1)	391/6800 ○
DP2	徐冷モンテカルロ法によるタンパク質の構造予測	奈良女大・理・物理	岡本祐幸 (4)	3936/4000 ○
DQ0	電子相関の効果を考慮した大型分子および金属クラスターの電子状態の研究	中京大・教養	山本茂義 (1)	2358/24000 ○
DQ4	クワンチドットを補助配位子とする低原子価Mo錯体の π -酸配位子($\text{HC}\equiv\text{CH}$, CO_2 , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)の配位化学のためのab-initio計算	大阪府大・総合科学	安達知浩 (1)	920/5200 ×
DT0	希土類原子の多重項と配位子場分裂	電通大・電気通信・電子工学	斉藤理一郎 (1)	2990/11200 ○
施設利用 (A)				
CA7	遷移金属錯体の単結晶X線回折の解析	岐阜大・工・応用化学	川村尚 (2)	416/3200 ○
CF2	金属化合物の電子状態	兵庫教育大・学校教育	足立裕彦 (1)	2931/3200 ○
CF6	液体における電子・イオン再結合過程の非平衡統計力学	東工大・理・応用物理	北原和夫 (5)	0/3200 ○
CF8	有機化合物の自動構造解析	豊橋技科大	佐々木慎一 (7)	143/3200 ○

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)
CG1	ライブラリプログラムの利用	信州大・工・物 質工学	鈴木 哲 (1)	4/3200 ○
CH5	金属-金属結合の研究	名工大・工・化 学	尾中 証 (1)	177/3200 ○
CH6	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)	3195/3200 ○
CJ1	マイクロ波分光法による分子構造の研究	静大・教養・化 学	尾形 照彦 (1)	2437/3200 ×
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 (5)	0/3200 ○
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)	2995/3200 ○
CP7	磁気吸収スペクトル解析	名工大・工・応 用化学	高橋 憲助 (4)	2086/3200 ○
CQ4	複素環化合物の構造解析	名芸大・一般教 育・化学	長谷川 勸一 (2)	489/3200 ○
CQ5	結晶内電子密度分布の解析	名工大・工・化 学	田中 清明 (1)	19/3200 ○
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)	564/3200 ○
CQ9	巨大遷移金属クラスターの電子状態	阪大・基礎工・ 物性物理工学	那須 三郎 (2)	2337/3200 ○
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)	245/3200 ○
CT8	回帰連分数法による波束動力学的研究	東北大・理・化 学	三上 泰 (1)	2/3200 ○
CV4	分子の赤外強度のab initio計算	東京工芸大・工 業化学	植村 允勝 (1)	95/3200 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
C V 5	分子内水素結合を有する化合物の分子軌道法による研究	弘前大・理・化学	片桐茂良 (2)	110/3200 ○
C Y 2	X線回折法による未知物質の構造決定	茨城大・理・化学	仲野義晴 (1)	363/3200 ○
C Y 6	分子の電子状態と分子スペクトル	岐阜薬科大・薬製造薬学	宇野文二 (2)	3036/3200 ○
C Z 0	光分解によって生成するラジカルのMO計算による研究	新潟大・理・化学	徳江郁雄 (2)	0/3200 ○
D B 2	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)	1/3200 ○
D D 6	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 (5)	1437/3200 ○
D G 7	ヘテロ及びイソポリ酸塩の結晶構造	東大大学院・理学系	橋本正人 (5)	3925/4000 ○
D H 0	反応性中間体のMO計算	名大・工・応用化学	沢木泰彦 (2)	1963/3200 ○
D H 3	多原子系と電磁界共鳴相互作用における量子カオス	久留米工大・工電子情報工学	大野稔彦 (1)	3209/3200 ○
D I 0	カチオンラジカルの電子状態	広島大・工・応用理化学	塩谷優 (4)	1663/3200 ○
D J 1	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	赤坂洋一 (1)	248/3200 ○
D J 5	金属錯体の分子軌道計算	愛知県立大	田浦俊明 (1)	0/3200 ○
D J 8	遷移金属錯体の結晶構造と物性	関西学院大・理化学	御厨正博 (5)	0/3200 ○
D K 0	酸化物超伝導体の電子構造とスピン構造	通産省・工業技術院・電総研	浅井美博 (1)	12/3200 ○

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 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)	3063/3200 ○
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)	1425/3200 ○
DL 4	電荷移行における原始的特性	岡山理科大・理 応用物理学	中川幸子 (1)	16/3200 ○
DM 3	極性液体の理論的研究-RAM理論, RISM理論 などによる極性液体の分布関数, 誘電率の 計算	名大・工・化学 工学	野村浩康 (2)	0/3200 ○
DM 5	光合成における二酸化炭素固定反応および そのモデル反応への分子軌道法研究による アプローチ	熊本大・工・応 用化学	大久保捷敏 (4)	2344/3200 ○
DN 0	液体状態の分子動力学計算	西東京科学大・ 理工	伊藤澄子 (1)	2460/3200 ○
DN 7	制癌剤を目指した新規飽和ヘテロ縮合環の 合成研究	熊本大・薬・薬 品資源学	大川原正 (4)	0/3200 ○
DO 1	半導体薄膜成膜機構の理論的研究	豊橋技科大・第 3工学系	吉田明 (2)	3208/3200 ○
DO 2	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)	0/3200 ○
DO 6	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)	328/3200 ○
DO 7	ペルオキシタ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)	3153/3200 ○
DP 3	X線吸収励起状態の研究	京大・化学研・ 核放射線	中松博英 (1)	56/3200 ○
DP 4	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・ 界面化学	林宗市 (2)	0/3200 ○

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)
DP 9	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)	2477/3200 ×
DQ 7	多価重イオンによる二次電子励起の研究	早大・理工・物 理学	大槻 義彦 (2)	3870/3200 ○
DQ 8	“Diabatic-by-sector”法によるイオン化断面面積の計算	電通大・電気通 信・電子物性工	渡辺 信一 (2)	2932/3200 ○
DQ 9	金属錯体の構造化学	奈良女大・理・ 化学	加藤 昌子 (2)	1561/3200 ○
DR 1	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	姫路工大・理・ 物質科学	小谷野 猪之助 (2)	0/3200 ○
DR 2	蛋白質モジュール立体構造の一次構造からの導出	名大・理・生物 学	郷 通子 (5)	2531/3200 ○
DR 3	GaAs表面-吸着分子相互作用のモデル計算	理化学研究所 (1)	野々山 信二 (1)	96/3200 ○
DR 4	新規な π -アセプターのアニオンおよびリアニオンカルの π 電子密度分布のab initio計算	茨城大・理・化 学	平山 昌甫 (1)	2066/3200 ○
DR 5	ジフェニルポリエンの電子励起状態並びにエキサイプレックスの振動スペクトルの研究	東工大・資源化 学研・基礎測定	紙透 俊雄 (2)	0/3200 ○
DR 6	シアー流中でのケイ酸塩融体の構造変化の分子動力学計算	東北大・選鉱製 錬研・製鋼	小川 浩 (1)	0/3200 ○
DR 7	高圧力下の分子の励起状態	阪大・基礎工・ 物性物理工学	小林 融弘 (1)	4/3200 ○
DR 8	カルベンの分子軌道計算とX線結晶解析	名工大大学院・ 物質工学	伏原 周志 (1)	2923/3200 ○
DR 9	有機金属化合物の気相反応に関する分子論的研究	奈良女大大学院 人間文化研究	田中 基子 (1)	2342/3200 ○
DS 0	2次元下地周期ポテンシャル上の単一層原子・分子系の相転移	福岡教育大・教 育・理科	三谷 尚 (1)	3506/3200 ○

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)
DS1	希土類マンガナイトの電子構造計算	豊橋技科大・物 質工学	亀頭直樹 (1)	84/3200 ×
DS2	分子軌道法による分子構造と反応解析	岐阜薬科大・薬 製造薬学	葛谷昌之 (2)	1365/3200 ○
DS3	分子の構造および電子散乱断面積のab initio計算	北大・理・化学	小中重弘 (4)	3163/3200 ○
DS4	超イオン導電体における相転移の研究	新潟大大学院・ 自然科学研究	下條冬樹 (4)	9/3200 ○
DS5	酸化物高温超伝導体の電子状態の理論的研究	新潟大・理・物 理学	加賀裕之 (2)	0/3200 ○
DS6	光学機能有機材料の理論設計	通産省・工業技 術院	太田浩二 (2)	121/3200 ○
DS8	有機金属とウェルナー型錯体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)	126/3200 ○
DS9	固体表面の反応性と吸着分子の電子状態に関する理論的研究	東大・理・化学	沢辺恭一 (1)	2854/3200 ○
DT2	修飾電極の分子構造表示	愛知技術短大・ 電子工学	井上祥史 (1)	3195/3200 ○
DT3	生体関連物質と金属イオンとの相互作用に関する構造化学的研究	豊橋技科大・工 物質工学	青木克之 (1)	64/3200 ○
DT4	有機金属クラスターの電子励起状態の研究	成蹊大・工・工 業化学	森田真 (4)	1035/3200 ○
DT5	分子のダイヤモンド表面での化学吸着構造	早大・理工・電 子通信	川原田洋 (2)	3002/3200 ○
DT6	会合性溶液の分子動力学	金沢大大学院・ 自然科学研究	Krzysztof Moorthi (1)	0/3200 ○
DT7	カルボン酸と金属イオンの複合体形成に関する理論的研究	鹿大・教育・家 政	中村泰彦 (1)	2827/3200 ○

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)
DT8	フェニルジシランの分子内電荷移動状態に 関する理論的研究	群馬大・工・応 用化学	関 春 夫 (2)	0/3200 ○
DT9	エキゾチックアトムの化学	名大・理・化学	篠 原 厚 (3)	8/3200 ○
DU0	分子軌道法による食品化学反応の解析	鳥取大・教育・ 食物学	大 塚 譲 (2)	51/3200 ○
DU1	SDW状態におけるCrの電子構造	奈良県立医大・ 医・物理学	平 井 國 友 (1)	3200/3200 ○
DU2	アルカリハライド結晶中の自発的局所格子 変形によって安定化する励起子の電荷分離	山形大・理・物 理学	長 坂 慎一郎 (1)	1107/3200 ○
DU3	縮合多環芳香族化合物の分子軌道計算	東邦大・理・生 物分子科学	大 西 勲 (2)	5/3200 ○
DU4	異常な固体CDスペクトルを示す金属錯体 の結晶構造	静大・理・化学	宇津野 峻 司 (3)	0/3200 ○
所 内				
AA2	マイクロ波分光およびレーザー分光による 分子構造の研究	分子構造	廣 田 榮 治 (5)	2731/7200 ○
AB0	低温温度計の目盛付け	機器センター	木 村 啓 作 (2)	0/3600 ○
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)	2333/3600 ○
AC1	UVSOR用分光器の波長較正V	極端紫外光実験 施設	平 谷 篤 也 (6)	17/3600 ○
AC6	EXAFSによる触媒構造の研究	分子構造	宇田川 康 夫 (4)	2003/3600 ○
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 (6)	26/5600 ○

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)
AD7	溶液および半導体表面における電子移動反応の研究	電子構造	吉原 経太郎 (4)	1450/3600 ○
AF0	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 (2)	465/3600 ○
AG1	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	磯山 悟朗 (1)	0/3600 ○
AH0	様々な状態での分子集合体の物理及び化学的性質	分子集団	丸山 有成 (4)	614/3600 ○
AJ2	錯体の反応と構造の解析	錯体化学実験施設	中島 清彦 (1)	639/3600 ○
AM1	分子磁性体の構造と電子状態	極低温センター	阿波賀 邦夫 (3)	292/3600 ○
AM5	気相炭素陽イオンの安定性	関連領域	都野 雄甫 (4)	0/3600 ○
AN5	液体・溶液中の分子間相互作用の基礎解析	錯体化学実験施設	川泉 文男 (1)	3992/3600 ○
AN7	コバロキシム結晶の動的構造解析	分子集団	大橋 裕二 (1)	234/3600 ○
AO1	炭酸ガス, 窒素固定による有機化合物合成	錯体化学実験施設	田中 晃二 (4)	465/3600 ○
AO2	典型元素の化学の理論研究	理論	Jerzy MOC (1)	525/7200 ○

<生理学>

施設利用(A)

KA4	生理的活性物質の電子状態	京大・医・生理学	品川 泰子 (1)	3195/3200 ○
KA7	生理活性物質の動的構造と活性の相関	徳島大・薬・生物薬品化学	寺田 弘 (3)	78/3200 ○

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)
KA 8	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 (2)	399/3200 ○

<基礎生物学>

所 内

OA 6	Homeobox蛋白と催奇形性化合物の分子構造 解析	発生生物学	上野 孝治 (4)	26/3600 ○
------	-------------------------------	-------	--------------	--------------

1. 2 平成2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）

粘弾性流体の流動解析	新垣 勉	18
合成導電性物質の電子構造の研究	田仲 二郎・他	19
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	20
分子集合体の理論的研究	高木 達也・他	22
ab initio TDHF法を用いた分子の電子状態の理論的考察	伊藤 礼吉・他	23
蛍光解析による蛋白質構造の研究	田中文夫	24
熔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	小浦 延幸・他	25
秩序性分子集合体の表面構造特性の研究	山崎 巖・他	26
大環状アミンで修飾した粘土電極の研究	山岸 皓彦・他	27
半導体表面構造およびその清浄化に関する研究	星野 忠次・他	29
界面の方法によるスピン系の相転移	小野 昱郎・他	30
原子の多電子励起状態の構造とダイナミックス	松澤 通生・他	31
有機セレン化合物の安定性と構造について	村井 利昭	32
金属錯体の構造化学	磯 邊 清・他	33
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	木村 克美・他	35
金属蛋白質における活性部位金属錯体の生物無機化学的研究	増田 秀樹・他	36
導電性有機物質の構造と物性の研究	葉 師 久 彌・他	37
多次元半古典力学の理論的研究	R. Ramaswamy	38
光学活性金属錯体の結晶構造の研究	久司 佳彦・他	40
シアン化合物およびイソシアン化合物の電子スペクトルの計算	鈴木 薫	41

（利用許可点数8,000 点以上）

有機物質系の三次非線形感受率の計算手法の検討	山口 兆	43
非線形光学過程の量子化学計算	山口 兆	45

光分解反応のポテンシャル曲面の理論的計算	藪 下 聡	47
水のエネルギーゆらぎに関する理論的研究	田 中 秀 樹	49
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	51
芳香族親電子置換反応の機構に関する理論的研究	中 村 建 介	53
固体表面の反応性と吸着分子の電子状態に関する理論的研究	沢 辺 恭 一	55
原子移行反応過程の理論的研究	大 崎 明 彦	57
原子核反応理論の化学反応動力学研究への応用	上 村 正 康	61
ヘテロ原子化合物と有機リチウム化合物からのアート錯体生成反応に		
関する分子軌道計算	神 戸 宣 明	63
蛋白質立体構造の変化と運動	郷 信 広・他	65
固体メタンおよび水の物性の研究	片 岡 洋 右・他	67
ヘモグロビンの動的立体構造	妹 尾 康 喜	69
素反応過程の経路と動力学機構の研究	笛 野 高 之・他	71
ファン・デル・ワールス半径の非等方性に関する理論計算	生 田 茂	73
分子軌道法による化学相互作用系の理論計算	藤 本 博・他	75
光化学反応機構に関する量子化学的研究	津 田 穰・他	77
励起分子と触媒系の電子状態と化学反応	中 辻 博・他	79
表面および不純物系の電子状態	浅 田 寿 生・他	83
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	85
分子動力学シミュレーションによるクーロン液体の構造と動的性質	岡 田 勲・他	89
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	榎 茂 好・他	91
分子の電子状態および分子集団の諸性質に関する理論的研究	西 本 吉 助・他	93
分子のSCF-CI計算	佐々木 不可止・他	97
分子素子設計に関する理論的研究	酒 井 章 吾	101
分子の電子状態と化学反応に関する研究	和佐田 裕 昭・他	103
一次元高分子におけるエキシトン状態のEOM法による取扱い	渋谷 泰 一・他	105
遷移金属化合物および合金の電子構造	森 永 正 彦・他	107
気相・液相・固相における分子の電子状態の研究	今 村 詮・他	111

電子密度解析による原子の酸化状態の研究	細 矢 治 夫・他	115
固体表面と遷移金属の電子状態	寺 倉 清 之・他	117
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	119
有機ラジカルの電子状態のMO計算	山 本 正 夫・他	121
マイクロクラスターおよび半導体表面の電子状態	山 口 豪・他	123
プロトン親和力の理論的計算	山 辺 信 一	125
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	127
すす生成の化学反応機構	吉 川 典 彦・他	129
分子の励起状態に関する理論的研究	岩 田 末 廣・他	131
化学反応の動的過程に関する理論的研究	山 邊 時 雄・他	135
モデルポテンシャルを用いた分子計算	酒 井 嘉 子・他	137
σ , π -ジアニオン反応中間体および π 面選択性	稲 垣 都 士・他	139
表面・界面・クラスターの電場下の電子状態とダイナミクス	塚 田 捷・他	141
高分子鎖の電子構造とNMR化学シフト	安 藤 勲・他	143
分子の構造と反応性に関する理論的研究	堀 憲 次・他	145
非可積分な量子系における量子古典対応	戸 田 幹 人・他	147
電子状態も考慮した分子動力学シミュレーションによる固体物性の研究	能 勢 修 一・他	151
遷移金属錯体による触媒反応の反応機構に関する研究	山 川 仁・他	153
フツリン酸塩ガラスの構造	井 上 博 之	155
非電解質溶液の分子論的研究	村 上 幸 夫・他	157
化学反応の経路に関する理論的研究	湊 敏	159
水溶液中におけるプロトン化・脱プロトン化されたイオンの構造	正 村 眞 佐 雄	161
強相関係の電子構造	竹 ヶ 原 克 彦・他	163
有機化合物の回転異性化と分子振動	田 隅 三 生・他	165
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	167
放射線化学反応の理論的研究	阿 部 康 夫・他	169
固体及び固体表面の電子状態	柳 瀬 章・他	171
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	173
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	177
高励起状態の関与する化学反応の理論的研究	石 田 俊 正	179

導電性高分子における金属・絶縁体転移	和田 靖・他	181
分子軌道計算及び時間分解共鳴ラマン分光法による不安定中間体の構造に関する研究	高橋 博彰・他	183
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	187
生体分子の量子化学的・情報化学的研究	柏木 浩・他	189
ポテンシャル揺らぎと液体分子運動の非平衡過程	森田 昭雄・他	191
表面吸着系によるポジトロニウム分光の計算プログラム開発	石井 晃・他	193
鉄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	195
遷移金属化合物の電子状態の理論的計算	浅野 攝郎・他	197
フッ化物のFK α サテライトスペクトルの強度解析	宇田 応之・他	199
不安定化学種の理論的研究	加藤 博史・他	201
酸素原子反応の量子化学的検討	幸田 清一郎・他	203
一酸化炭素分子の電子励起状態の構造研究	関根 重幸・他	205
化学反応のab initio計算による研究	長岡 伸一・他	207
希ガスクラスターイオンの電子状態に関する計算	池上 努	209
水和金属錯体の理論的研究	橋本 健朗	211
複合液体の非線形ダイナミックス	土井 正男・他	213
両親媒性分子を含む系の動力学の研究	川崎 恭治・他	217
イオン分子反応の理論的研究	谷口 節男・他	219
分子クラスターの分子動力学シミュレーション	樋渡 保秋・他	221
化学反応の理論的解析	大作 勝	225
生物におけるパターン形成モデルの研究	関村 利朗・他	227
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	229
分子集合体の構造と物性の理論的研究	北浦 和夫・他	233
分子の動的諸過程の理論的研究	中村 宏樹・他	235
金属の相転移に関する理論的研究	那須 奎一郎・他	239
溶液内化学反応の理論	大峰 巖・他	241
原子および分子の高電子励起状態の研究	森田 紀夫・他	245
有機金属化合物の構造と反応に関する理論的研究	古賀 伸明	247
立体選択的有機反応の理論的研究	Andrea Dorigo	249

ケイ素・リンの五配位性：置換基効果の理論	Simon Mathieu	251
金属表面上の吸着分子の状態と表面反応のダイナミクス	大野 佑一・他	253
新規複素環化合物の合成と物性	山下 敬郎・他	255
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	257
新共役電子系の設計と新物質の構築	中筋 一弘・他	261
分子動力学シミュレーション及びX線回折法による溶液の構造化学的 研究	大瀧 仁志・他	265
グリッド法の3原子分子振動構造への応用	C. Leforestier	267
電子相関問題に関する研究	平尾 公彦	269
遷移金属活性種の構造・電子状態とそれらの反応における電子的過程 に関するMO研究	榑 茂好	271
高振動励起HCP分子のab initio計算	T. Kavanaugh	275
酸化銅型高温超伝導体の電子状態に関する理論	Kee Hag Lee	277
濃厚懸濁液における非平衡ブラウン運動のシミュレーション	Angeliki Rigos	279
低次元物質での電子格子相互作用と電子相関	Xin Sun	281

粘弾性流体の流動解析

分	BS8 協後
実	6,770
許	6,800

Flow Simulation of Viscoelastic Fluids

○新垣 勉 (名工大)

研究目的・内容

ポリマー製造工程での未反応モノマーの蒸発分離除去や加工過程での射出成形法等と関連して、高分子流体の流動や高分子流体中の伝熱・物質移動現象の解析手法確立が重要な課題となっている。本研究の主目的は、高分子流体を多数の小孔から減圧下に押し出し、糸状に流下させつつ未反応モノマーや溶剤等の揮発成分を蒸発分離するいわゆるストランド型脱揮発装置を取り上げ、自由表面を有する高分子流体の流動・伝熱・物質移動問題として、その数値シミュレーション・プログラムを開発し、さらに、蒸発特性に及ぼす諸因子の影響を明らかにすることである。なお、粘弾性流動解析は大規模計算を必要とするため、まず初年度は純粘性流体についてプログラムを開発し、計算時間の短縮化を計りつつ段階的にプログラム改造を行うこととした。

2. 研究方法・計算方法

まず、プログラム開発の第一段階として、ニュートン流体を対象とし、複雑な伝熱面形状と自由表面を有する乱流流れについて、速度場と温度場の解析プログラムを完成した。次に、ストランド型脱揮発装置のシミュレーション用にプログラムを改造するため、境界条件を修正し、流体モデルを擬塑性流体に拡張した。解析手法としては、Upwind型のGalerkin有限要素法を用い、連続式と運動方程式を連立させ、適当な液面形状から出発して速度場を求めた後、液面条件式を解いて液面を修正し、反復計算により速度場と液面形状を取束させた。また、その結果を用い拡散方程式とエネルギー方程式(いづれも反応項を含む)を連立させて解くことにより濃度場、温度場、蒸発速度等を推定した。

3. 研究成果

イ) 第一のプログラムを、伝熱面に粗さ要素を施した場合に適用し、粗さ要素近傍における逆流渦の構造と伝熱促進機構との関係について詳細な理論的検討を行った。その一部を下記英文誌に投稿し、最近印刷を完了した。

ロ) 改造した第二のプログラムを、実プラントにおけるポリスチレンからのモノマーの脱揮発装置に適用し、操作条件とポリマー物性とを用いて実装置の脱揮発性能を評価する方法を確立した。その成果の一部は下記の学会誌(和文)に投稿し、掲載決定の通知を得ている。

4. 発表・出版実績または予定

1) 新垣、岩田、丹下、平岡、山田、川泉 :

Journal of Chem. Eng. of Japan, 24, No.2, 171 (1991)

2) 榊原、高見、新垣、山田、平岡: 化学工学論文集、掲載決定

合成導電性物質の電子構造の研究

分 CBI 施

実 7,598
許 7,600

Electronic Structure of
Synthetic Metals.

○田仲二朗 田仲智津子 名古屋大学理学部

1. 研究目的 ポリアセチレンは、N型、P型、いずれのドーピングによっても、導電性を持つようになる。ドーピングの初期段階では、半導体であって、その状態では、荷電ソリトンができていていると考えられている。さらにドーピングが進むと金属的な性質を持つようになることが実験により示されている。この変化を、分子構造、電子構造の立場から説明することが目的である。

2. 研究方法 第一段階 ポリエン鎖にドーパントが配位した時の分子構造は実験からは決められていない。従って、この構造をab initio MO 計算により構造最適化によって求めた。用いたプログラムは、GAUS82, GAUS86。基底関数は、3-21G。分子研計算センターの計算機を用いた。第二段階 ab initio MO計算の結果得られた基本構造をポリエン鎖、ラジカル鎖で繋いだ長鎖の化合物のMO計算を PPP法によって行なった。第三段階 N個のユニットセルからなる分子鎖のエネルギーバンドをPPP法により計算した。

3. 研究成果

研究した構造は、① 荷電ソリトンといわれている状態のモデル構造。奇数個の炭素原子からなるポリエンラジカル鎖に 1個の1価原子が配位する。電子を受け取った（または、電子を与えた）炭素鎖はsinglet 状態である。②偶数個の炭素原子からなるポリエン鎖に 1個の1価原子が配位した構造（ポーラロン構造、doublet）③ 奇数個の炭素原子からなるポリエンラジカル鎖に 2個の1価原子が配位した構造（荷電ソリトン+ポーラロン構造、doublet、以下、ボルソン構造とよぶ。）である。①として C11H13Na, C11H13Cl, ②として C12H14Na, ③として C13H15Na2, C13H15Cl2, について、ドーパントとポリエン鎖の間で電荷移動が起こった分子構造を、ab initio MO 計算により 構造最適化を行って、求める事ができた。上記3種の構造においてアルカリ金属イオンは、ポリエンの分子面の中には位置せず、分子面の上下に存在する。塩素イオンは、ポリエンの分子面内にある。いずれの場合にもドーパントは、ポリエンの3個の炭素原子と閉殻構造を作るので、2個の C₃Na（または、は C₃Clグループ）が、偶数個の炭素からなる共役系を間に挟んでいると、ソリトン-アンチソリトン対ができる。これに対し、奇数個の炭素原子を間に挟んでいると、その奇数個の炭素から成る鎖はラジカル鎖となることがわかった。

次に、こうして求められた基本構造を組み合わせ、ユニットセル内の炭素数100程度までのドーピングしたトランス鎖についてPPP法によるMO計算を用いてエネルギーバンドを求めた。この結果、ボルソン構造2個がポリエン鎖を介して対称中心をもつように配置されたユニットを持つ化合物について、Pドーピング、Nドーピングの両者について、HOMOとLUMOのバンドがk=πにおいて0.02eVまで接近し、金属性を示す構造を見出した。

4. 発表 田仲. 田仲 International Conference on Science and Technology
of Synthetic Metals. Tubingen, F. R. G., 1990. Sept.

田仲. 田仲 Synthtic Metals, 41-43, 3709-3712(1991) 印刷中

田仲. 田仲 分子構造討論会 1990、9月 福岡

田仲. 田仲 Nobel symposia NS81 (1991, June)

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 4.573
許 6.400

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

○小西英之, 中田尚男, 黒野定, 池田芽浩, 南野智 (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。

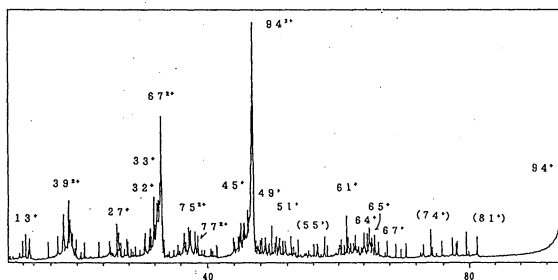
2. 研究方法・計算方法

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、これらの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によって、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は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(HONDO/7), MINDO/3法である。

3. 研究成果

i) フェノール類の二価正イオンの構造とフラグメンテーション

フェノール類の二価正イオンからの崩壊をMIKE法を用いて測定したところ、二価フラグメントイオンを生成する場合にH, OH脱離が主に起こるが、Charge-Separation反応の場合にはC-C崩壊が容易に起こることが示された。また、レゾルシノールにおいては、二価フラグメントイオン生成においてもC-C崩壊が容易に起こることが示された。MINDO/3法を用いたMO計算の結果からは、二価イオンであっても環状構造を維持している場合には正電荷はベンゼン環内にあり、結合崩壊もOH基に隣接したC-C間が起こりやすいこと等、実験結果の一部について説明できることが示された。



CAD/MIKE Spectrum of Doubly-Charged Phenol Cation (M = 84)
(HV = 1.5) Collision Gas: He

ii) 偶数電子イオンにおける転位を伴う崩壊機構

昨年度に続き、フェニルパラニンエチルエステルの電子イオン化の際のみとれる m/z 102 イオンから m/z 74 イオンへのフラグメンテーションにおいて、McLafferty型と Ion/Neutral Complex 型の 2通りの機構を差之、MINDO/3法を用いて種々の化学種や遷移

状態の構造を推定し、
反応のポテンシャルエネルギー曲線を求めた。

McLafferty型機構についての結果を右図に示す。遷移状態AT3を経る協奏的機構はエンタルピーとエントロピーの両観点から不利であり、为一段が律速となる段階的機構の可能性が考えられる。

Ion/Neutral Complex型中間体を経る機構では、中間体としてBIとCIの構造が推定された。

この型の機構については遷移状態に関して計算結果が十分得られてはいないが、この機構の寄与もありうると思えると思われる。

iii) 尿素分子イオンの異性化機構

尿素のFABマススペクトルで得られる分子量相当イオンは尿素の互変異性体であるイソ尿素であることを、同位体標識化合物を用いたCAD/MIKEスペクトルから明らかにした。また、このイオンは二量体にあたる質量のイオンから多量に生成することを見出したので、異性化の機構をab initio計算(3-21G基底)により検討した。結晶中での分子配列を基にH移動が2つの型の分子間相互作用により起こると仮定し、二量体のカチオンラジカルのMO計算を行った結果、Hの移動としてはperp.型が起こりやすく、この機構の異性化への寄与も考えられるという結果を得た。

4. 発表実績

村田, 小西, 中田 質量分析連合討論会, 1991年5月, 東京

池田, 小西, 中田 同上

南野, 小西, 伊佐 同上

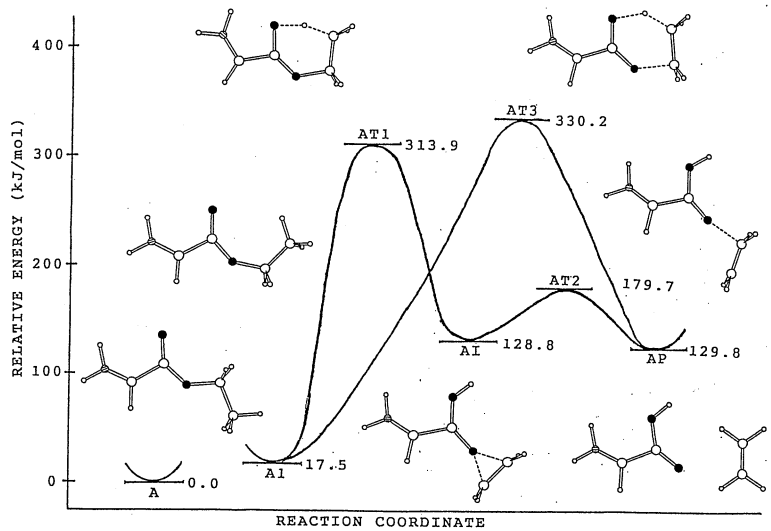
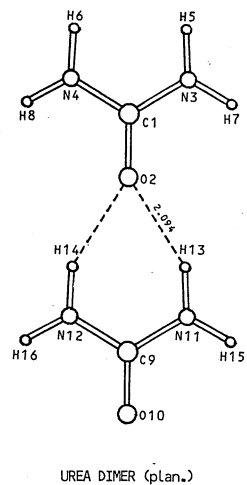
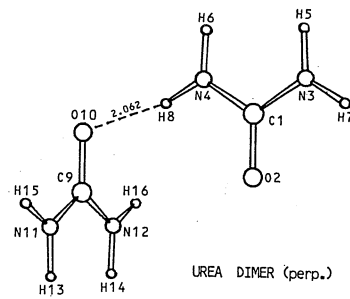
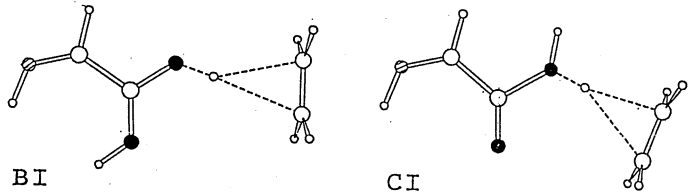


Fig. Energy profiles for the reaction of A



分CK6施
実 6.527
許 6.400

分子集合体の理論的研究

Theoretical Studies on the Molecular Clusters

(阪大薬) ○高木 達也、野田 昭宏、伊藤 勝彦、藤原 英明

1. 研究目的・内容

クラウンエーテルに代表されるイオノフォアは、包接する物質の高選択性のため、その有用性が注目されているが、そのdriving forceについては様々な検討がなされているものの、未だ明らかになっていない。そこで我々は、12-crown-4とLi⁺の系をモデルケースとして小規模なモンテカルロ法により包接のdriving forceの予備的検討を行なうとともに、溶媒分子の密度と配向を同時に表現し得る汎用プログラムの作成を行い、今回の結果に適用した。

2. 研究方法・計算方法

12-crown-4の構造としては、free ligand及びLiSCN錯体のX線結晶構造解析(それぞれC₁, C₄ conformer)による値を初期値としてMNDO法により二面角のみを最適化した。Li⁺は12-crown-4のcavityの中心から0.05/0.55/1.05nm離れた位置に固定し、Li⁺が包接された状態と離れた状態での溶媒の構造の差異を検討した。溶媒にはクラウンエーテルと配位能がほとんど変わらないと考えられるジメチルエーテル(DME)を選択した。分子間ポテンシャルとしては、DME~DME間、DME~12-crown-4間はJorgensenら(1990)によるOPLSを、Li⁺~DME間及びLi⁺~12-crown-4間はCorongiuら(1978)による文献値を用いた。

MC計算については、通常のMetropolisの方法により、Li⁺:12-crown-4:DME=1:1:343の系で、周期境界条件を用い、minimum image conventionによる近似を施して行った。セルの1辺の長さは3.34nmとした(DMEの沸点付近の密度と、12-crown-4の298Kでの密度より求めた)。計算過程についてはAnnealation/Equilibration/Production = 2000/3000/15000cycleであった。また使用したプログラムは、MNDO計算にはQCPE #523,AMPAC、MC計算にはベクトル化率98.5%の自作のものを使用した。

さらに、MC計算により得られる結果、例えば存在確率分布、配向パラメータや、シミュレーション中の1場面の状態を見るために、グラフィック端末N6970(NBC)上で汎用的に使用できるソフトの開発を行なった。これは分子種、分子数等の条件にかかわらず、入力データ中にそれらを指定をしてやることにより、様々なデータに対応できるようにしたものである。また、存在確率分布と配向パラメータは同時に表現した方がより結果を把握しやすいと考えられるため、それらを濃度と色調(赤~緑)により同時に見られるようにした。

3. 研究成果

MC計算のproduction stepでの分子配置を10cycle毎に記録したのから平均分子間相互作用エネルギーを計算すると下表ようになった。全体のエネルギー(E_{TOTAL})は、予想とは逆の傾向(包接された方が不安定)を示しているが、溶媒間相互作用(E_{DD})が、包接された場合に安定化する傾向を見せており、これが包接の際の熱的安定化に寄与していると考えられる。E_{TOTAL}が予想と逆の傾向を示すことについては、もう少し小規模な系について行った結果と比べてもあまり改善されないことから、多体間相互作用も考慮する必要があると予想される。

平均分子間相互作用エネルギー

R (Li-CROWN)	E _{TOTAL}	E _{DD}	E _{CD}	E _{LC}	E _{LD}
nm	kJ/mol				
0.05	-8532.7	-6123.7	-79.6	-223.1	-2106.3
0.55	-8663.6	-6060.6	-85.8	-7.2	-2510.0
1.05	-8704.5	-6047.1	-118.2	8.7	-2547.8

E_{DD} : DME~DME E_{CD} : crown~DME

E_{LD} : Li⁺~DME E_{LC} : Li⁺~crown

4. 発表・出版実績または予定

- 1) 野田、高木、前崎、永井、村埜、松村、北条、藤原 第4回分子シミュレーション討論会、1990年12月京都
- 2) 高木、北条、野田、松村、藤原、佐々木 第13回情報化学討論会、1990年11月豊橋
- 3) 松村、高木、永井、野田、北条、藤原 第7回ソフトウェアコンファレンス、1991年3月大阪
- 4) 高木、野田、前崎、松村、藤原 分析化学、印刷中

分CK9 施
実 4,351
許 4,400

ab initio TDHF法を用いた
分子の電子状態の理論的考察
ab-initio TDHF Studies on the electronic state of Some Molecules

○伊藤 礼吉、

時末 康弘 (早大理工)

1. 研究目的, 内容

本プロジェクトはいくつかの小分子について基底および励起状態の非経験的分子軌道計算を行うことを目的としている。本年度はTDHF法を用いた周波数依存分極率の計算と、地球環境問題でとりあげられているフロン分子の熱分解過程の計算をおこなった。

(A) TDHF法を用いたBe, Li⁻, B⁺の周波数依存非線形分極率の計算

閉殻配置だけによるMC-SCFを用いて得られた解を非摂動参照状態とするMC-TDHF法を用い、Be⁺, Li⁻およびBeの周波数依存非線形分極率の値を求める目的で、本年度はTDHF法により、Finite Field Perturbation methodを用いて分極率計算を行なった。(すなわちD(∞h)対称性のとき、 $\epsilon=0$ での計算のあと、 $\epsilon=\epsilon_1, \epsilon=2\epsilon_1, \dots$ と連続する3つの ϵ で3次解法を行い、得られた $P^{(2)}(0)$ より安定性に注目して $P^{(4)}(0)$ 順次を求めることができる。これを利用すると高次の分極率を求めることができる。)本年度の計算では[17s16p13d]基底関数系を用い双極子分極率, 2次超分極率を計算したところ, Archibongら(1990)の計算値とHFレベルではほぼ一致する計算値を得た。次年度においては電子相関の効果を見積る予定である。

(B) メタン型クロロフルオロカーボン(CFC)類のOHラジカルによる

水素引き抜き反応過程の計算

フロン22(CHClF₂), CHCl₃, CHF₃, CHCl₂FのOHラジカルとの反応チャンネルをいくつか仮定し, その中間状態のエネルギーおよび反応エンタルピーをMND0C, AM1およびGAUSSIAN86を用いて計算した。いずれの分子でもH₂O脱離過程がH, Cl, Fなどのラジカル脱離過程やHCl, HF分子の脱離過程よりも小さな活性化エネルギーと大きな安定化エネルギーをもち, 広角度の反応チャンネルを有することが明らかになった。

2. 発表, 出版実績または予定

1) 笹金, 伊藤; 分子構造総合討論会 1990年 10月, 福岡 2bP68.

2) 笹金, 伊藤; J.Chem.Phys. 92 (1990) 3619.

蛍光解析による蛋白質構造の研究

分 CL4 施
実 5.695
許 5.600

Fluorometric Study on Protein Structure

田中文夫 (三重県立看護短期大学)

1. 研究目的・内容

蛋白質の局所構造やその動的性質について研究するため、トリプトファン残基の時間分解蛍光をピコ秒領域で測定し、計算機解析を行った。蛋白質系は単一のトリプトファンを含む erabutoxin b, nuclease b およびその遺伝子工学的的手法によるアミノ酸置換誘導体 (計 7 種) においてある。

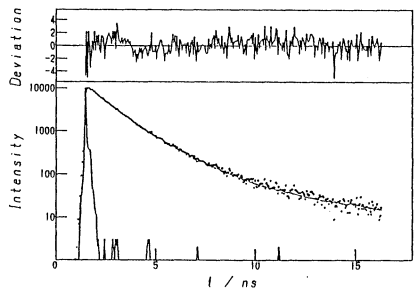
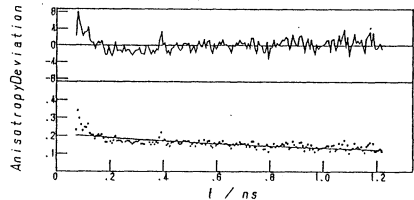
2. 研究方法・計算方法 および結果

1) erabutoxin b 単一のトリプトファンを有する時間分解蛍光 (強度・偏光解消) の実験データを同時にミニミゼーションによる理論式を開発し、プログラミング (タカノ) を使用した。解析方法は、X線構造解析で得られた三次元座標を用い、トリプトファンを蛍光消光すると考えらる Lys-27 と蛍光体との相対配向について仮定を行い、トリプトファンを蛍光消光する分子内回転によって仮定した配向に於いて変化を考慮して理論式によってミニミゼーションして行った。計算結果は図に示したように強度の減衰がかなりよい

Best-fit parameters of the observed decays of fluorescence intensity and anisotropy of erabutoxin b with the rotational model.

k_q^a	p	Diffusion coefficient ^c				α_a^d	χ^2_e	χ^2_f	χ^2_g
		D_{yy}	D_{zz}	D_{yz}	D_{zx}				
1.02		0.66	0.50	0.50			1.632		
1.01		0.28	0.56				1.503		
0.99	0.187	0.50	0.39	0.39			1.617		
1.13	1.611	0.79	0.86				1.395		
1.05		0.38	0.44		78	3.230	1.781	5.147	
1.02		0.46	0.51		16	2.008	1.592	2.558	
1.02		0.31	0.13	0.53	35	1.902	1.587	2.412	

^a Averaged quenching constant over the rotational angles. Represented in unit of ns^{-1} .
^b Height of potential energy. Represented in unit of kT.
^c Diffusion coefficients of internal rotation. Represented in unit of ns^{-1} .
^d Angle between z-axis and the transition moment of absorption (excitation, at 295 nm) in the indole ring.
^e The value of chi-square for total data of decays of the intensity and anisotropy.
^f The value of chi-square for the intensity decay.
^g The value of chi-square for the anisotropy decay.



fitting が得られた。また best-fit パラメータを Table に示した。

2) nuclease b とそのアミノ酸置換誘導体測定した蛍光強度の減衰データを蛍光波長毎の多指数関数 fitting と全波長の測定データも同時に多指数関数を用いて fitting を行うグローバルフットプリントの両方法で計算解析した。結果はスペースの関係で省略する。

erabutoxin b トリプトファン蛍光の強度と偏光異方性の同時ミニミゼーション

3 発表・出版実績または予定

トリプトファンを有する超高速時間分解蛍光と蛋白質構造のダイナミクス; 田中文夫・又賀昇; 蛋白質核酸酵素 2223-2235 (1990) ピコ秒領域における蛋白質の動き; 田中文夫・玉井尚登; 生物物理 No.5 1-5 (1990) Non-exponential Decay of Fluorescence of Tryptophan and its Motion in proteins; F. Tanaka & N. Mataga; Yamada International Conference 29; May 12-16, 1991.

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 —

Studies on the electrolyte for the molten carbonate fuel cells.

— Structure and kinetic properties of the electrolyte —

○小浦延幸, 藤本延和 (東理大理工)

分 CW7 施
実 6,013
許 6,000

1. 研究目的・内容

溶融炭酸塩型燃料電池(MCFC)実用化においては、浴による金属腐食は重要課題である。実験から、浴中での金属腐食は浴組成に大きく影響されることが確認されている。そこで、金属腐食を浴側から検討するため、金属から溶出した金属イオンを含んだ浴の融体構造を知ることで、その金属腐食を解析しようと試みた。MCFCの構成材(ステンレス)の主要構成元素であるFeの2価イオンを含んだ浴について、MD法によるシミュレーションを試みた。

2. 研究方法・計算方法

前報で行った $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 浴のシミュレーションを基に、さらに金属イオンとして Fe^{2+} イオンを加えた浴について計算を行った。基本セル内に配置した CO_3^{2-} イオンは108個とし、浴中に金属イオンが微量に溶解していると想定して、 Fe^{2+} イオンは4個とした。これに、 $\text{Li/K(mol}\%)=62.0/38.0, 50.0/50.0, 42.7/57.3$ となるように Li^+ および K^+ イオンを配置した。二体ポテンシャルは、Huggins-Mayer型を用いた。プログラムは、分子研登録ライブラリ-MDAN03のベクトル版(登録コードCR3V,AS3V MDAN03)に改良を加えたものを使用した。

3. 研究成果

Fig. 1に CO_3^{2-} イオンのまわりの Fe^{2+} の角度 θ 分布を示す。各浴とも、 Fe^{2+} イオンは CO_3^{2-} イオンのC-O結合軸方向に存在する確率の高いことが考えられた。また、43/57浴の方がピークの幅は広がっており、 Fe^{2+} の存在範囲は広いものと考えられた。さらに、

Fe^{2+} イオンのまわりに存在する CO_3^{2-} に着目し、その酸素原子と Fe^{2+} イオンとの距離の分布をFig. 2に示す。第1近接にあるのは CO_3^{2-} イオンの1つの酸素原子であり、第2近接は同じ CO_3^{2-} イオン内の残りの2つの酸素原子によるものと考えられる。第1近接のピークは、いずれの浴においても変化はないが、第2近接のピークは、43/57浴の方が短距離側の分布も大きくなっており、ピークの幅も広がっている。以上のことから、浴組成によって、 CO_3^{2-} イオンのまわりの Fe^{2+} イオンの存在分布の変化することが明らかとなり、腐食性とも関連づけることができた。

4. 発表・出版業績または予定

藤本,小浦 電化誌,'91年7月号

藤本,小浦 電化誌, 投稿予定

藤本,小浦 電化'90年度秋期大会,1990年9月千葉

藤本,小浦 電化第58回大会,1991年4月千葉

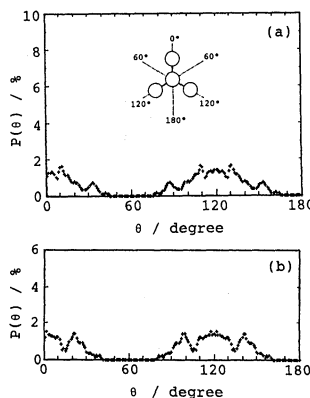


Fig.1 Angular distribution of Fe^{2+} ion around an CO_3^{2-} ion in $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ melts.
(a) 62.0mol% $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-38.0mol}\%$ K_2CO_3
(b) 42.7mol% $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-57.3mol}\%$ K_2CO_3

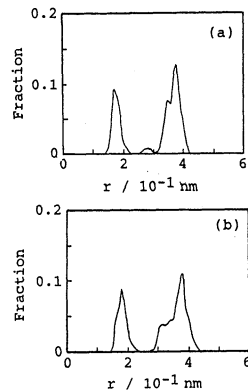


Fig.2 Distribution of oxygen atoms around an Fe^{2+} ion in $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ melts.
(a) 62.0mol% $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-38.0mol}\%$ K_2CO_3
(b) 42.7mol% $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-57.3mol}\%$ K_2CO_3

分DMO施
実 4,593
許 7,200

○山崎 巖、西村賢宣、黒田俊也、高橋修一、山崎トモ子（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の光化学過程は、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、その機構に関して興味を持たれる。我々は有機分子の空間的な配列を制御したラングミュア・プロジェクト（LB）多層膜、および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用い、検討を行った。また、さらに高速な蛍光現象を観測するために、光子計数型ストリークカメラを使用した蛍光測定装置を構築した。

2. 研究方法・計算方法

サブピコ秒色素レーザーによる時間相関光子計数法に基づいて蛍光減衰曲線の測定を行った。組織体を構成する分子の構造や配向に注目し、光合成アンテナ色素系、有機分子を累積したLB単分子膜や多層膜について計測を行い、検討した。蛍光減衰曲線の解析には、緩和機構に応じて種々のモデル（拡張指数関数及びフラクタル）を立て、非線形最小自乗法に、チャンネルシフト法を組み合わせた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

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）は2次元から3次元に向かって増加するが、その次元は層間と同一面内でのそれぞれのドナー・アクセプター間の距離の比に依存し、成膜条件によっては3次元よりも小さい値に収束する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、膜構造との関係が明らかにされた。

2) 光合成細菌の励起エネルギー輸送

蛍光寿命、時間分解蛍光スペクトルの解析により、種々の光合成細菌アンテナ色素系におけるエネルギー輸送の機構が解明され、今後のLB累積膜設計指針に対して多くの有益な知見を与えた。

3) 光子計数型ストリークカメラによる蛍光分光

この装置の装置応答関数をベシクルによって測定したところ、12psが得られ、従来の方法による40psに比べ、改善がみられた。また、時間軸-波長軸が同時測定可能なため、測定時間が大幅に減少した。

4. 発表・出版実績または予定

西村、山崎等 日本化学会第60春季年会 1991年4月横浜；横幕、山崎等 同年会；高木、山崎等 同年会

分 D04 施
実 6,987
許 7,600

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（北大）、松下信之（東大）

1. 研究目的

粘土修飾電極の作用を研究するために、粘土の電子構造と粘土と金属錯体との相互作用について理論的な研究を行った。まず粘土については、そのモデルとしてシリケートとアルミネートのクラスターについて分子軌道計算を行った。クラスターの大きさを変えたときの各原子上の有効電荷の変化について着目した。つぎに、金属錯体との相互作用については、静電気相互作用と van der Waals 相互作用によるエネルギーを計算した。それによって、金属錯体の安定な吸着状態について推定した。

2. 研究方法

クラスターの電子状態を Hartree-Fock 法 (STO-3G 基底) によって計算した。Mulliken 電荷が、クラスターの大きさによってどのように変わるかを調べた。つぎに、クラスター上の点電荷のポテンシャルエネルギーを同様にして求めた。得られたエネルギー曲線を再現するようにクラスターを構成する各原子の有効電荷を求めた。

金属錯体として $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ をとりあげ、この錯体の吸着構造を調べた。まず配位子 phen の分子軌道計算を行い、原子の Mulliken 電荷を有効電荷とした。上でもとめたクラスターの有効電荷を用いて、有効電荷間の静電気エネルギーを求めた。これにさらに、van der Waals 相互作用によるエネルギーを加えて、錯体の吸着エネルギーとした。このエネルギーを錯体の種々の位置と配向で求めた。

3. 研究成果

図 1 (A) は、図 1 (B) で示したシリケートのクラスター上に単位正電荷を置いたときの静電気相互作用によるポテンシャル曲線である。ここで、

$E_{es}(MK)$ は、Mulliken 電荷を用いたときのポテンシャルエネルギー、

$E_{es}(STO)$ は、分子軌道法 (STO-3G) によって求めた空間電荷密度を再現するような有効電荷を用いたときのポテンシャルエネルギー、

$E_{es}(SV)$ は、拡張した基底による分子軌道法によって求めた空間電荷密度を再現するような有効電荷を用いたときのポテンシャルエネルギー、

$E_{pol}(STO)$ は、分極によるエネルギーである。

図 2 (A) は、図 2 (B) で示したシリケートとアルミネートからなるクラスター上に単位正電荷を置いたときの静電気相互作用によるポテンシャル曲線である。

図 3 は、クラスター上の錯体の配向を変えながらエネルギーを求めた結果である。

図4は、計算によって求めた錯体の安定な吸着構造である。これは、X線構造解析や電気2色性の測定による実験結果とよく一致する。

4. 発表

佐藤、山岸、加藤 錯体化学討論会、90年会10月金沢

佐藤、山岸、加藤 Clay and Clay Minerals (投稿中)

図1(A)

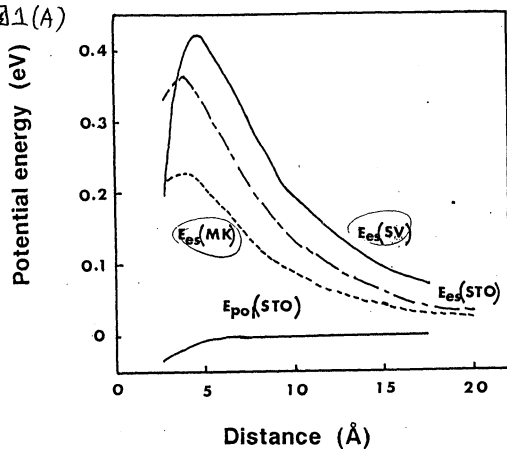


図2(3)

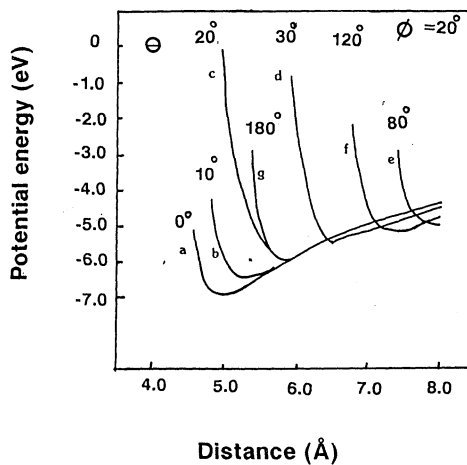


図1(B)



図2(B)

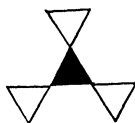


図2(B)

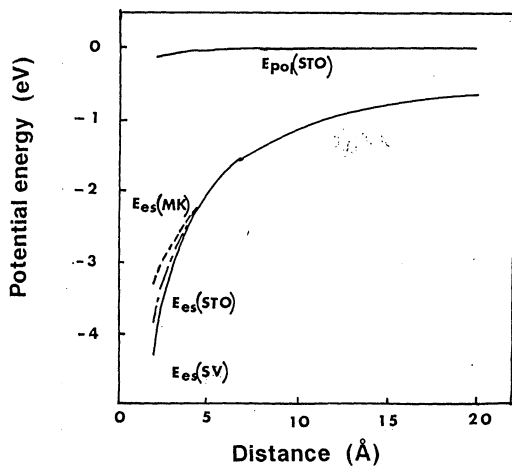
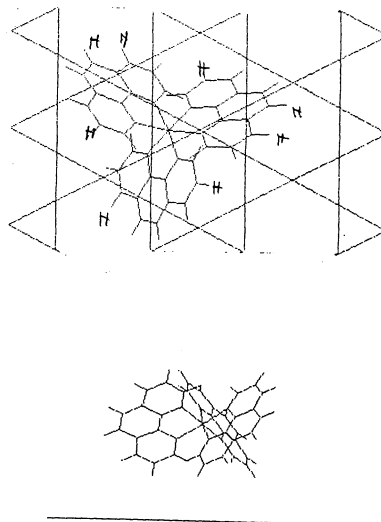


図2(4)



分 DPI 施
実 6.241
許 6.400

半導体表面構造およびその清浄化に関する研究

Studies of Semiconductor Surface Structure and Surface Cleaning

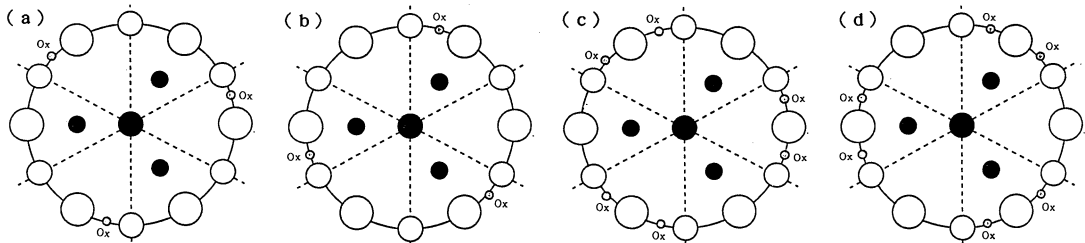
○星野忠次、上野智雄、鈴木清久（早大・理工）

1. 研究目的・内容

Si (111)面上の(7X7)再配列構造は、従来から不純物の吸着していない完全に清浄な表面を保証するものと見なされてきた。Si (111)表面では、2つの安定な再配列構造が存在する。1つはへき開直後に現れる(2X1)構造である。この(2X1)構造を昇温すると650K付近で(1X1)構造を介して(7X7)構造へと相転移を起こす。いったん(7X7)構造ができると室温まで戻しても構造は変化しない。その上、この(7X7)表面上にアモルファスSiを堆積しても界面に(7X7)構造が保持されるなど非常に安定な構造である。この(7X7)構造の原子配列として、いわゆるDASモデルが一般的に受け入れられている。しかしながらこのDASモデルは4員環が3個も隣接する部分を含む(単結晶Siは6員環のみで構成される)など、歪の非常に大きな構造であるため、それほど安定であるとは考えにくい。一方、大泊らは(7X7)構造が酸素原子等の不純物の多く含まれたCZ基板でも容易に得られること、Siの酸化物は非常に安定であるなどの理由により、(7X7)構造は酸素原子により安定化された構造であることを提唱した。本研究では酸素を含む修正モデルが妥当なものであるかどうか評価を行う。

2. 研究方法・計算方法

STMによる実験の結果から、「(7X7)領域は表面のステップ端から形成され始め、このときステップ端には必ずコーナーホールが位置している。吸着原子層(adatom)が整っていない場合でも、常にコーナーホールの位置は定まっている。」などの知見が得られており、コーナーホールの形成が(7X7)構造生成に大きく関係しているとの見方が強い。そこでコーナーホールに酸化物が形成され構造が安定化されていると仮定したモデルと通常のDASモデルとについて系の歪の大きさを比較した。酸素の導入された修正モデルとして図1に示すような4つの構造を考えた。(a)はStacking Fault層に3つの酸素原子を入れた場合、(b)はUnstacking Fault層に入れた場合、(c)、(d)はそれぞれに6つの酸素原子を入れた場合である。



歪による系のエネルギーの増加を計算する方法としてKeatingポテンシャル法を用いている。これは固体結晶における特定原子間の結合長及び結合角を基準にとり、モデル系の歪の大きさをそれらの基準値からのずれにより評価するものである。次に、透過電子線回折法(TED)における電子線の回折強度をもとにR因子を求めた。このR因子は、回折強度の実験値とモデルより算出される値のずれを測る尺度となる。

3. 結果

DASモデル及び酸素を入れた各修正モデルについて、系全体の歪が最も小さくなるようにモデルの原子位置を修正してゆき、最安定構造を求めた。そのときの系のエネルギーを表1に、各安定構造におけるR因子の値を表2に示す。

どの修正モデルにおいても、DASモデルに比べエネルギー的に安定であることが分かる。特に酸素原子を6個入れた場合には、かなり安定化することが分かる。しかしながら、この場合にはR因子の値は非常に大きくなり現実的なものとは考えにくい。従って、モデル(a)、(b)のような構造であれば、酸素原子により構造が安定化されている可能性がある結論できる。

4. 発表

大泊、上野 応用物理学会 1990年 秋期

各モデルにおける歪の大きさとR因子の値

	エネルギー増加 [eV]	R因子 [%]
DAS	7.894	3.4
(a)	6.290	3.8
(b)	6.293	3.7
(c)	5.494	6.5
(d)	5.495	6.7

分	DP8 施
実	6.373
許	6.400

界面の方法によるスピン系の相転移

Phase Transitions for Spin Systems by Interface Methods

○ 小野 昱郎 (東工大理工), 山縣 敦, 加園 克己, 上野 陽太郎, 尾関 之康 (東工大理工)

1. 研究目的・内容

モンテカルロシミュレーションを用いて, 共存する秩序相の間の界面張力などを数値的に求め, 相転移の転移温度, 臨界指数, 秩序相の力学的性質を調べる.

今回は, 2次元6-クロック模型の中間相の存在と転移の性質, q -状態ポッツ模型の吸着現象を研究した.

2. 研究方法・計算方法

我々は, 系が界面を含む, または含まないような境界条件を与える. 両者の各温度でのエネルギーを, メトロポリス法によるモンテカルロシミュレーションで求めそれらの差をとり, 数値積分を行って界面の自由エネルギーを得る. この界面の自由エネルギーを規格化して界面張力を求め, その温度依存性及びサイズ依存性から目的とする性質を知ることができる.

吸着現象は上と同様な方法で正味の吸着量を計算し, 有限サイズスケールリングで解析する.

3. 研究成果

6-クロック模型については, その中間相が $0.75 < T < 0.90$ の温度で存在することを確かめることができた. また中間相と無秩序相の間の転移が Kosterlitz-Thouless 的であることが分かった. さらに中間相において相関関数の臨界指数が温度に依存していることを示せた.

3-状態ポッツ模型の正味の吸着量の有限サイズスケールリングに対して non-singular background による補正が無視できないことを示した.

4. 発表・出版実績または予定

山縣 日本物理学会秋の分科会 1990年10月岐阜 'フラクタル上の n -ベクトルモデル'

尾関・中村・西森 日本物理学会秋の分科会 1990年10月岐阜 'フラクタル分解による量子スピン系の数値計 I-転送行列法-'

山縣・小野 J. Phys. A24(1991)265

加園・山縣・上野 日本物理学会春の分科会 1991年3月東京 '弱い1次相転移の有限サイズスケールリング I'

山縣・加園 日本物理学会春の分科会 1991年3月東京 '弱い1次相転移の有限サイズスケールリング II'

山縣 Z. Phys. B 投稿中

加園・小野 'Re-entrant phase transitions of the Blume-Emery-Griffiths model in the two and three dimensions' 準備中

加園・小野 国際磁気会議 1991年9月エジンバラ 'A PHASE DIAGRAM FOR S=1 BEG MODEL' 発表予定

小野・山縣 国際磁気会議 1991年9月エジンバラ 'Interface Profile of Kosterlitz-Thouless Phase of 3-state Antiferromagnetic Potts Model' 発表予定

分 DRO 施
実 6.377
許 6.400

原子の多電子励起状態の構造とダイナミクス

Structures and Dynamics of Multiply Excited States of Atoms

○松澤通生(電通大, 電気通信), 小山直人(電通大, 電気通信), 日野健一(電通大, 電気通信)

1 研究目的・内容

原子の多電子励起状態では、電子間の相関が強くなり、独立粒子的なモデル(Hartree Fock+CI)では不十分の点が多い。最近、多電子励起状態の中で最も簡単な二電子励起状態における電子相関についての理解が進んだ。特に電子相関の強い同殻二電子励起状態では、“ $e^-He^{2+}e^-$ ”の如き、折れ曲がりや可変線形三原子分子とみなせる事がわかってきた。これに対応する集団運動に対する近似的な量子数が見出されている。(分子モデル)。このモデルにより、完全に電子をばらばらに取れたイオン(A^{2+})衝突によるHe原子の二電子励起過程における電子相関の役割を調べよう事を目的とする。

2 研究方法・計算方法

二電子系HとHeKについて、電子相関の強い、すなわち二個の電子が一つの存在として振舞うのを記述するのに適した球座標($R=\sqrt{r_1^2+r_2^2}$, $\tan\alpha=r_2/r_1$, r_1, r_2 : 電子の軌径ベクトルの絶対値)を用いてシュレディンガー方程式を解く。これにより、HとHeの電子相関を十分考慮した二電子励起状態の波動関数、エネルギー準位を求めた。これらを用いて、二電子系の電子相関の強い状態を記述し、上述の $A^{2+}+He$ 系の二電子励起過程について、一次及び二次ボルン近似、緊縮結合法により衝突断面種の評価を行った。極く標準的なプログラムを除けば、我々の研究室で書いたプログラムを用いている。

3 研究成果

荷電粒子、中性粒子が多電子励起原子と擾動的に相互作用を有するとき、Heは線形三原子分子としてみると、二つの電子がそれと粒子である事から生ずる制約を除くと、分子としての内部状態を保存する傾向がある。 A^{2+} イオンによるHe基底状態からの励起については、 $2s2p^2$ 二電子励起状態を直接一次過程から励起し、他の二電子励起状態へはこれを経由して行く事がわかった。一方陽子と反陽子によるHeの二重イオン化における差はくくべて、励起過程での陽子衝突、反陽子衝突の差は小さい。上記分子モデルに基づけば、衝突過程中のHe中の二電子の強く相関した運動と進捗する事が、理論的計算の上で可能である。

4 発表・出版実績および著

T. Aizumi, T. Ishihara, N. Koyama and M. Matsumura, *Phys. Rev. A* **42** 6391 (1990)
 K. Moribayashi, K. Hino, M. Matsumura and M. Kimura, *Phys. Rev. A* 投稿中
 M. Matsumura, N. Koyama, M. Maeda and T. Ishihara 第12回原子物理学国際会議 90年8月 Ann Arbor Michigan, 森林健隆, 日野健一, 松澤通生, 日本物理学会 91年3月東京
 K. Moribayashi, K. Hino, M. Matsumura and M. Kimura 第17回原子衝突国際会議 91年7月 Brisbane

分DS7施

実 4,356
許 4,400

有機セレン化合物の安定性と構造について

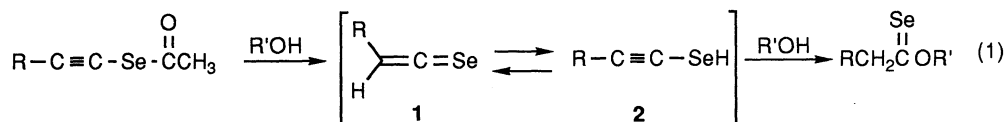
On the Stability and Structure of Organoselenium Compounds

○村井利昭、

(岐阜大学)

1、研究目的・内容

有機セレン化合物の合成や反応に関する実験的研究は広く行なわれているが、それに比べて構造や反応挙動を解明するための理論的研究は多くない。そこで本研究ではわれわれの行なっている有機セレン化合物合成(式1)の中間体として考えられる不安定化学種のひとつであるセレノケテン(1)とアルキンセレノール(2)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、いずれがこの反応の中間体として大きく寄与しているかを明かにするとともに反応過程に関する知見を得ることを目的とした。

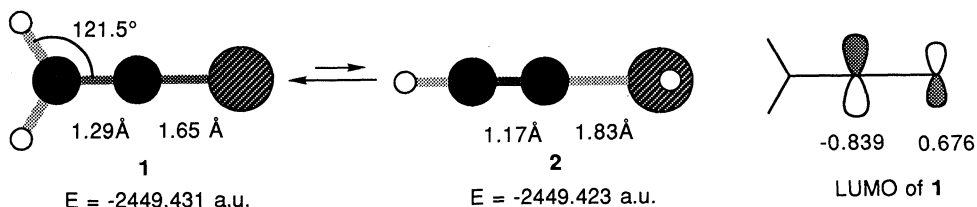


2、研究方法・計算方法

ab-initio計算は、1,2 いずれも R = H のものを選び分子研ライブラリープログラムの GAUSSIAN86を用い、STO-3G基底関数によりRHF法で行なった。

3、研究成果

得られた計算結果の一部を下に示した。平面分子であるそれぞれのトータルエネルギーの差は 5.27 Kcal/mol であり1と2の平衡はほぼ100% 1側にかたよっていると推定される。また、1のフロンティア軌道は LUMO がセレンの結合した炭素上に広がっており、全原子電荷も同じ炭素上がδ+性を帯びている。これらのことより式1の反応は中間にセレノケテン1を生成し、続いてアルコールが1のセレノカルボニル炭素を攻撃することにより進行しているものと思われる。



4、発表・出版実績または予定

石原、小室、村井、加藤 セレン・テルル化学国際会議、91年7月大阪

分	AA5 所内
実	4,636
許	7,200

金属錯体の構造

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)
赤司治夫 (分子研), 林 宜仁 (分子研)

1. 研究目的・内容

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

昨年度に引き続き, 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為の基礎的研究として, 元軌道をもつ有機配位子で架橋した金属簇核錯体については, その合成および電子的, 磁氣的相互作用を説明する。

2. 研究方法・計算方法

酸化物クラスターの研究では(TBA)VO₃ (TBA = *n*-Bu₄N) と [(η³-C₄H₇)₂Rh(CH₃CN)₂]PF₆ との反応により, (TBA)₂[(η³-C₄H₇)₂Rh]₂V₄O₁₂を得た。このクラスターはV₄O₁₂の八員環上に(η³-allyl)₂Rh基をもつめずらしい構造をしていることが⁵¹V, ¹³Cおよび¹H核のNMRより推定され, しかも常温でV₄O₁₂骨格あるいはη³-allyl基が動的挙動を示すことが明らかにした。そこでX線結晶解析を行い, その分子構造よりV₄O₁₂骨格とη³-allyl基のフレキシビリティと動的挙動の関連を明らかにする。イオウクラスターに関しては異核金属を含む直線型金属錯体ポリマーの合成物質として, 今回三つの異種金属が並列した錯体の合成を行った。そのひとつとして, 前年度合成した[Cp*RhP(OEt)₃WS₄]とCuClとの反応より[Cp*RhP(OEt)₃WS₄CuCl]を得た。X線構造解析によりRh-W-Cuの直線型構造をもっていることを明らかにする。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, それの光および電気物性におよぼす影響を検討する。さらにオキサラトアニオンを架橋配位子とする二種の銅(II)錯体集合体を合成しその構造と磁氣的相互作用を検討し, 分子軌道計算により, 理論的にも理解を深める。

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 III, MULTAN 98, ORTEPなどを利用し, 精密解析には, RADIEL等のプログラム, また分子軌道計算にはQCPEを用いて行った。

3. 研究成果

酸化物クラスターに関しては(TBA)₂[(η³-C₄H₇)₂Rh]₂V₄O₁₂の合成に成功し, しかも構造解析に適した単結晶が得られた。図1にその分子構造を示している。V₄O₁₂骨格はtwist-boat-chair (TBC) 配置を取っていることがわかり, しかも他のboat-boat (BB)とtwist-chair (TC)の異性体間のエネルギー差が小さく溶液中ではこれら三者の間で早い変換が起っていることを明らかにした。またRhに配位している二つのη³のallyl配

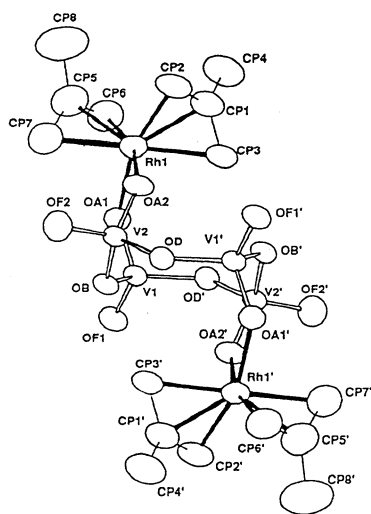


Fig. 1 Perspective view of $[(\eta\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Rh}]_2(\text{V}_4\text{O}_{12})^{2-}$ with selected interatomic distances (Å) and angles ($^\circ$): mean V-O_A 1.668, V-O_B 1.805, V-O_D 1.799, V-O_F 1.617, Rh-O_A 2.169; Rh-Cp₁ 2.15(2), Rh-Cp₂ 2.09(2), Rh-Cp₃ 2.23(2); mean O_B-V-O_D 110.7; V-O_B-V 121.0, V-O_D-V 134.4, V-O_{A1}-Rh 124.4(3), V-O_{A2}-Rh 140.2(4), O_{A1}-Rh-O_{A2} 87.8(3). (Prime denotes a transformation of X, Y, Z.)

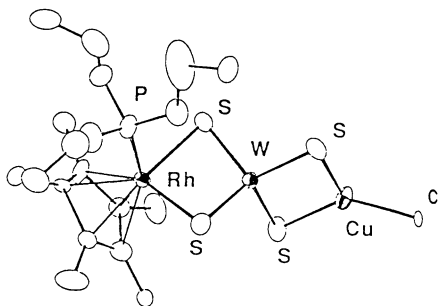


Fig. 2 Structure of $[\text{Cp}^*\text{RhP}(\text{OEt})_3\text{WS}_4\text{CuCl}]$

formula	$\text{RhMoCuS}_4\text{ClPO}_3\text{C}_{16}\text{H}_{30}$
M. W.	815.31
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1$
$a / \text{Å}$	10.281(2)
$b / \text{Å}$	11.967(1)
$c / \text{Å}$	10.785(1)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	94.73(1)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	1322.2(2)
Z	2
$\mu (\text{Mo K}\alpha) / \text{cm}^{-1}$	63.24
No. of reflections	2938
R / R_w	0.063/0.074

位子は固体中、あるいは -70°C の溶液では非等価であるが、室温で溶液状態では σ - π 転移を経て、二つのアリル基は等価になることを明らかにした。一方、イオウクラスター $[\text{Cp}^*\text{RhP}(\text{OEt})_3\text{WS}_4\text{CuCl}]$ の分子構造を図2に示している。合成指針どおり WS_4 を架橋配位子として $\text{Rh}-\text{W}-\text{Cu}$ の直線型三核クラスター分子であることが判明し、現在銅に配位した Cl 原子を二核錯体で置換することにより、直線型5核錯体の合成を行っている。

ハロゲン架橋一次元錯体では、極限的な均一電子状態にあるNi錯体を合成し、X線結晶解析により、その鎖状構造を明らかにした。

4. 発表. 出版実績

侯・小澤・磯邊 *Chem. Lett.*, 1990, 1863

小澤・林・磯邊 *Acta Cryst. section C* **47**, 637 (1991)

馬越・磯邊 *J. Organomet. Chem.*, **392**, 115 (1990)

林・小澤・磯邊 *Inorg. Chem.*, **30**, 1025 (1991)

山下・鳥海 *Inorg. Chim. Acta*, in press

大塩・長嶋 *Inorg. Chem.*, **29**, 3321 (1990)

分 AB7 所内
実 4.141
許 5.600

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

Theoretical Analysis of Vibrational Structure in Photoelectron Spectra of Excited States

○ 木村克美 (分子研)、高橋正彦 (分子研)、奥山克彦 (分子研)、尾関博之 (総研大)

1. 研究目的・内容 我々は気相分子カチオンの振動分光を目的とした高分解能しきい光電子アナライザーを考案・製作し、これをレーザー-MPI法に応用しn-プロピルベンゼン回転異性体(トランス型, ゴーシュ型)の励起電子状態からの光電子振動スペクトルを 16 cm^{-1} (2 meV)の分解能で測定することができた。多原子分子カチオンの振動数の情報は通常のIR・ラマン分光法では得難いものである。ここでは得られたカチオンの光電子振動スペクトルを解析するため、カチオンの基準振動数を理論的に計算し、詳細な分子カチオンの分光学的知見を得た。

2. 研究方法・計算方法 Gaussian 82を用いて、カチオンの基底電子状態における安定分子構造をSTO-2G基底関数を用いて構造最適化を行い基準振動数を求めた。

3. 研究成果 n-プロピルベンゼンではプロピル基の回転によるトランス型とゴーシュ型回転異性体が安定に存在する。 $S_1(\pi\pi^*)0^0$ 準位を中間状態とした際のトランスおよびゴーシュ型の光電子振動スペクトルを図1に示す。トランス型カチオンは $82, 212, 300\text{ cm}^{-1}$ の振動数をもつ振動モードA, B, Cの倍音・結合音で帰属でき、ゴーシュ型カチオンは $46, 73, 207, 252\text{ cm}^{-1}$ の振動数をもつ振動モードP, Q, R, Sの倍音・結合音で帰属できた。表1にab initio計算で求めたトランス型異性体カチオンの振動数を示す。これらの基準振動とその対称性からトランス型異性体は C_s の対称性をもち、両異性体ともイオン化に伴いプロピル基とベンゼン面の角度が大きく変化すると考えられる。

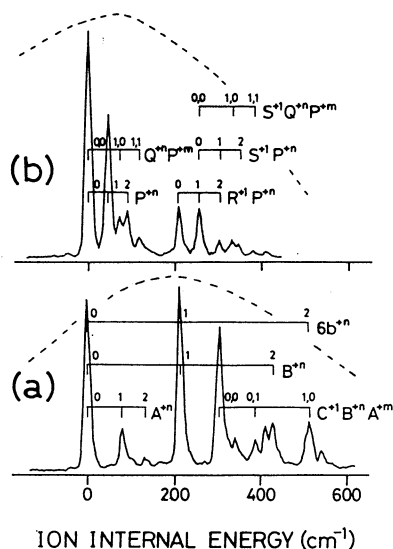


図1: 光電子スペクトル
(a)トランス, (b)ゴーシュ

実験値	計算値 ^{a)}	帰属	対称性 (C_s)
82	79	A	A'
212	214	B	A'
300	303	C	A'
504	503	6b	A''

表1: トランス型カチオンの振動数

a) 因子0.9を乗じてある, 単位はすべて cm^{-1}

4. 発表・出版実績または予定

高橋ら、分子構造総合討論会、90年10月福岡

高橋ら、J. Mol. Struct. 印刷中

高橋ら、Chem. Phys. Lett. 投稿中

高橋ら、J. Chem. Phys. 投稿予定

分AK2所内
 実 5,880
 許 7,200

金属タンパク質における活性部位
 金属錯体の生物無機化学的研究

Bioinorganic Studies on Metal Complexes as
 a Model for Active Site in Some Metalloproteins

○増田 秀樹, 杉森 保 (分子研)

1. 研究目的・内容

生体は多種多様な化学反応を極めて精密に、且つ確実な制御のもとに行う場であり、その化学反応が高度に組織化されたプロセスであるが故に、熱力学的平衡からかなりかけ離れた生命現象を維持できるのである。このような非平衡を維持するための生物機能の一つとして、酵素の基質特異性が重要な働きをしていることは言うまでもないことである。中でも酵素の基質特異性発現の上で酵素-基質複合体形成段階が最も重要な寄与をしており、これは全て酵素の特異的分子識別能力によって発揮されている。この複合体形成能は水素結合・疎水結合・静電的相互作用・電荷移動型相互作用・配位的相互作用等の非共有性相互作用と呼ばれる非常に弱い結合の相乗的な分子間相互作用の結果によるものである。我々はこれらの相互作用のそれぞれを遷移金属イオンの特性を利用しモデル的に分子設計し、その相互作用様式及び強さについてその溶液構造・結晶構造から検討した。

2. 研究方法・計算方法

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ジアミンを含む三元系金属錯体(金属としてPd, Cu, Pt等)、芳香性ジアミンの白金錯体とAMPとの複合体を合成し、溶液中の構造についてはNMR, CD, UV-VIS等により、固体構造についてはX線結晶構造解析により明らかにした。更に、拡張ヒュッケル法による分子軌道計算から、その相互作用様式について考察した。使用したプログラムはUNICSIII, QCPEである。

3. 研究成果

図1・2にはピピリジンとエチレンジアミンが配位した白金錯体とAMPとの複合体のX線解析から得られた結晶構造とその構造にもとずいた分子軌道計算の結果を示す。その結果、アデニン環はピピリジン環との間で芳香環同士のスタッキングで安定化し、またリン酸基は白金イオン及びエチレンジアミンの水素原子との間で水素結合或は静電的相互作用によって結合していることが分かる。また、芳香環間の相互作用は吸収スペクトルに電荷移動吸収帯が見られ、この相互作用を裏付けている。

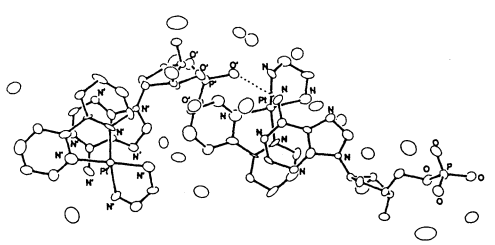


図 1

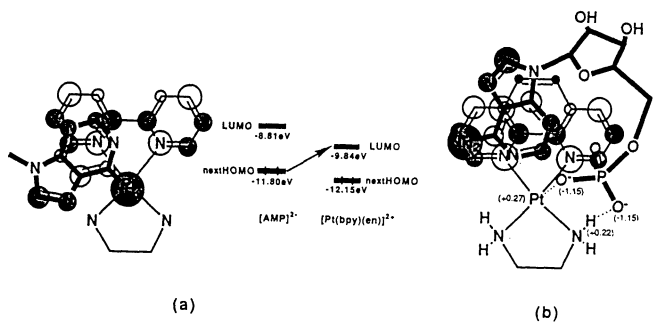


図 2

4. 発表・出版実績

増田、杉森、小谷、山内、 *Inorg. Chim. Acta*, **180**, 73 (1991)
 小谷、島田、増田、山内、 *Inorg. Chem.*, **30**, 2133 (1991)

分	AK7 所内
実	5,361
許	7,200

導電性有機物質の構造と物性の研究

Study on the structure and properties of conducting organic materials.

○薬師久弥 (分子研)、鶴川彰人 (分子研)、井田隆 (分子研)、今村隆史 (分子研)、
山門英雄 (総研大)、岩崎賢太郎 (総研大)、A. A. Zakhidov (分子研)、河本充司 (分子研)

1. 研究目的・内容

新しい物性を示す物質の開発とその電子構造の解明を通して新しい物質概念の構築を目指す。現在は導電性および超伝導性に目的を絞り、有機分子あるいは錯塩を素材とする導電性物質の開発研究を行っている。電子状態の探索には、マイクロ波領域から遠赤外、赤外-可視-紫外領域までの誘電関数を種々の装置により測定したデータを解析することにより評価し、これを基にしてバンド構造に関する知見を得ている。BEDT-TTF 系については、その結晶構造と電子構造の関係について詳細な研究を行ってきた。現在、この結果をふまえて新しいドナーの設計・開発を、分子軌道計算を併用して行っている。また、結晶中における分子間クーロン相互作用についても、積極的に計算機を利用した解析を進めている。

2. 研究方法・計算方法

- (1) 合成した単結晶試料の構造解析をライブラリプログラム「UNICS-III」, 「CRYSTAN」を用いて行う。
- (2) 単結晶試料における偏光反射スペクトルをモデル関数を用いた非線形最小自乗法により解析し、誘電関数を求める。
- (3) 分子間クーロン相互作用の影響を調べるため、3次元マーデルング計算を分子中の電荷分布を考慮して行う。

3. 研究成果

(1) 新規アクセプター分子である BTDATCNQ を用いて当研究室で作成した導電性および電荷移動型錯体、フタロシアニンラジカル塩の構造解析を行いその結晶構造を明らかにし、電子構造との関連について知見を得ることができた。その過程の中で構造解析プログラム CRYSTAN を改良した CRYSTAN-90 を開発し構造解析に要する非本質的な時間を大幅に短縮することができ、最小限の結晶学の知識で短時間の内に構造解析を行えるようになった。

このプログラムシステムは全空間群を自動的に判別し、また精密化の際に問題となる特殊位置の取扱をプログラムが自動的に行うことができる。

(2) 当研究室で製作された顕微反射分光装置で測定した偏光反射スペクトルから非線形最小自乗法をもちいて古典的調和振動子モデルにより解析し誘電パラメータを短時間の内に決定する事ができた。

(3) センターのライブラリプログラム をもちいて BTDATCNQ、フタロシアニンなどの分子軌道を計算し、その MO 係数を基に結晶内での分子間相互作用の大きさを見積ることができた。

(4) (1)~(3)の結果を総合して導電性有機結晶の結晶構造と電子状態の密接な関係を明らかにすることができた。

4. 発表・出版実績または予定

岩崎、鶴川、河本、山下、薬師、鈴木、*Acta. Cryst. B* 投稿予定

岩崎、鶴川、河本、井田、山下、薬師、鈴木、*Acta. Cryst. C* 投稿予定

鶴川、岩崎、河本、山下、薬師、鈴木、*Phys. Rev. B* 印刷中

鶴川、岩崎、河本、山下、薬師、鈴木、分子構造討論会、90年10月福岡

山門、鶴川、薬師、日本化学会春季年会、91年4月東京

岩崎、鶴川、河本、井田、山下、薬師、鈴木、日本化学会春季年会、91年4月東京

分 AM8 所内
実 4,727
許 5,600

多次元半古典力学の理論的研究

Theoretical Studies of Multidimensional Semiclassical Dynamics

○Ramakrishna Ramaswamy

1. Research Objectives: There were several components to the research program followed at IMS, and these are described separately below.
 - a) Study of Chaotic Scattering: The phenomenon of chaotic or irregular scattering has received much attention in recent times. One major interest here is in seeing the correlations between classically trapped trajectories and quantum-mechanical scattering resonances. It is also of interest to identify features of the nonlinear scattering problem that lead to chaotic scattering.
 - b) Study of Eigenvalue distributions in Integrable systems: In the study of quantum chaos, one important aspect is the distribution of eigenvalues. These have different forms depending on the nature of the underlying classical motions. While classically chaotic systems have been studied quite intensely, integrable systems have not received much attention. We are particularly interested in the case of multidimensional harmonic oscillators as these have potential application in a variety of contexts.
 - c) Study of relaxation in complex Systems: Recently, it has been seen that certain extended dynamical systems spontaneously show power-law correlations in space and time. This phenomena termed self-organized criticality, is presumed to underlie a large class of naturally occurring systems. We are interested in seeing the spectrum of energy relaxation in such cases, and the systems we study are cellular-automata models of complex dynamics such as sandpiles or liquids.
2. Research Methods and Programs Used : The computer programs that were used were fairly standard algorithms. No special libraries/packages were used.
3. Research Results:
 - a) A variety of model systems were studied and it was possible to correlate the occurrence of resonances in the quantum mechanical scattering to the occurrence of trapped trajectories in the classical scattering. We also adapted a technique of analysis developed by K Someda and H Nakamura so that it was possible to predict the occurrence of chaotic scattering.
 - b) The analysis for a two-dimensional harmonic oscillator was carried out in its entirety using analytic techniques, but that for higher dimensions required some degree of computations. The complete pathology of harmonic oscillator systems was shown to arise from subtle number - theoretic properties.

Theoretical studies of Multidimensional Semiclassical Dynamics

Ramakrishna Ramaswamy

c) The noise spectrum of self-organized critical systems was shown to be quite complicated with different behaviours in different frequency regimes. There seems to be a regime which shows $1/f$ noise, but the origins of this are still far from clear. Extensive computations have been done for sandpile automata, but more systems need to be studied.

4. Publications:

- a) Level Spacings in Harmonic Oscillators, A Pandey and R Ramaswamy, Physical Review A, 1991.
- b) Classical Chaos in Molecular Inelastic Collisions and its Quantum Mechanical Manifestation, K Someda, R Ramaswamy and H Nakamura.
- c) Chaos in Chemical Dynamics, R Ramaswamy, in Reaction Dynamics: Recent Advances, ed. N. Sathyamurthy, Narosa, New Delhi, 1990.
- d) The Noise spectrum of Directed Abelian Sandpiles, R Ramaswamy and D Dhar, J Phys.A, 1991

分AN4施

実許 6.148
7.600

光学活性金属錯体の結晶構造の研究

The Study of Crystal Structures of Optically Active Metal
Complexes

○久司佳彦（分子研・錯体合成）、川本達也（分子研・錯体合成）、下村博志（大阪大
理院博士後期・分子研受託院生）

1. 研究目的・内容

金属錯体を試料として選び、不斉識別の機構を検討することがこのプロジェクトの目的である。その際、ラセミ体、光学活性体の中にみられる構造上の差が大きい手がかりを与えらると思われるが、結晶構造の面から、まずstaticな系についてのデータを単結晶X線解析により収集する。また、金属錯体の中でもコバルト(III)やパラジウム(II)のような反磁性の系では、溶液中で、高分解能NMRによる反応中間体等の追跡も可能であり、配位子として光学活性なものを用いればCDスペクトルも利用できると思われる。そこで、まず、コバルト(III)を例として八面体型六配位錯体の不斉識別を検討し、またパラジウム(II)を例として平面型四配位錯体の不斉識別を検討する。さらに、両者の異同についても研究し、特定の配位環境における不斉識別のモデルの構築を試みる。

2. 研究方法・計算方法

四軸回折計で測定した反射データから出発して、標準的なX線結晶解析のプログラムのセットを用いて構造解析を行う。この際、光学活性体では、絶対構造の決定も併せて行う。非線形の最小自乗法を主に用いるが、その際の出発モデルとしての近似構造は三次元フーリエ合成による電子密度図より組み立てる。なお使用した分子研ライブラリプログラムには、必要に応じて、適宜自作の小プログラムによる補助的な機能を追加して用いた。

3. 研究成果

トリス(シッフ塩基)コバルト(III)錯体の系では、アルキルアミン部分の鎖長に依存して結晶析出の際に、左右の見分けの可否が実際に発現することを見いだした(文献1)。ジミド(ジアミン)パラジウム(II)の系では、メソ体と光学活性体の中に大きな差のある場合とほとんど差のない場合とが、存在することが判明した(文献2)。そして、これらを手がかりとして、溶液中での平衡をNMR法で探査し、ジアステレオマーの存在比を決定し、また、相互変換の反応機構についても貴重な結果が得られた(文献3)。新しく合成したフェロセン誘導体をふくむ金属錯体についてもそれらの構造決定に成功した(文献4)。

4. (1) 川本、隈、武内、久司、錯体化学討論会、90年10月(金沢)。

(2) 下村、隈、小森田、久司、錯体化学討論会、90年10月(金沢)。

(3) 下村、隈、小森田、久司、日化春季年会、91年4月(横浜)。

(4) 川本、久司、日化春季年会、91年4月(横浜)、J.C.S. Chem. Commun., 投稿中。

分 A03 施
実 4,600
許 3,600

シアン化合物およびイソシアン化合物の電子スペクトルの計算

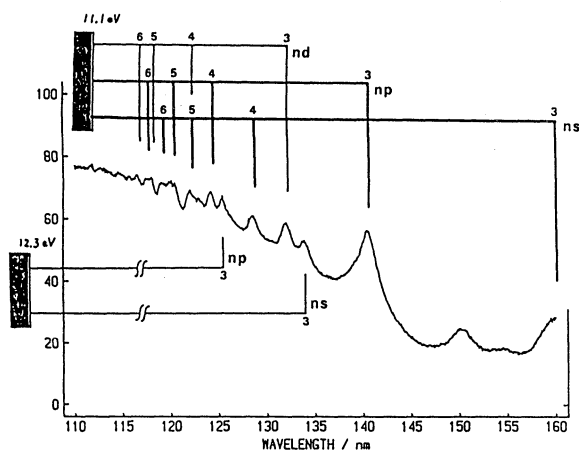
Calculation of Electronic Spectra of Cyanides and Isocyanides

○鈴木 薫 (分子研)

1. 研究目的・内容 シアン化合物の光解離過程の研究に比べて、その異性体であるシアン化合物については研究例が限られている。われわれは分子科学研究所の UVSOR 光を用いて、真空紫外領域でシアン化合物とイソシアン化合物の吸収スペクトルおよび解離フラグメント $CN(A^2\Pi_i)$ と $CN(B^2\Sigma^+)$ の生成励起スペクトルを測定した。その結果、n-Bu 基と t-Bu 基のイソシアン化合物では、鋭いピークが連続帯に重なっている特徴的なスペクトルが得られた。しかも、この鋭いピークは $CN(B^2\Sigma^+)$ の生成には対応しているが、 $CN(A^2\Pi_i)$ の生成にはほとんど寄与していないことがわかった。以上の結果を理解するため ab initio 計算を行い、スペクトルの同定に役立てることが本研究の目的である。

2. 研究方法・計算方法 分子研ライブラリープログラム中の分子科学プログラムパッケージの GAUSSIAN-82 をもちいて、RCN と RNC (R = CH_3 , n-Bu) について、ab initio 法による分子軌道計算を行った。基底関数は 3-21G をもちい、RHF の範囲で計算した。

3. 研究成果 n-BuNC で観測された鋭いピークは Rydberg 遷移によるものと推定し、これを確かめるために、Koopmans の定理によりイオン化ポテンシャルを計算した。シアン化合物については、 CH_3CN と n-BuCN でイオン化ポテンシャルの計算値は実測値よりも 0.3 eV 程度高い値が得られた。イソシアン化合物については、 CH_3NC では計算値は実測値よりも 1 eV 程度大きくなり、一致はあまり良くない。n-BuNC の光電子スペクトルではしきい値の付近に 9.9 eV と 11.1 eV にピークが観測されるが、計算結果は 11.9 eV であり、 CH_3NC の結果を考えると、イオン化ポテンシャルとして後者をとるのが妥当である。このイオン化ポテンシャルをもちいと、観測された鋭いピークは、ほとんど、第一イオン化ポテンシャルに収束する Rydberg 系列に帰属することができた (図)。



る Rydberg 系列に帰属することができた (図)。n-BuNC とは対照的に n-BuCN では明確な Rydberg 遷移が観測されていない。これは Rydberg 遷移に寄与する分子軌道の性格の違いによるものと考えられる。実際、その分子軌道は n-BuCN の場合には $C\equiv N$ に局在化しているが、n-BuNC の場合には、かなり、非局在化していることが計算の結果わかった。しかし、このことは、さらに検討する必要があると思われる。

4. 発表・出版実績 鈴木、田林、正島、日本化学会春季年会、91年4月、横浜。

分 B45 協前
実 51,361
許 52,000

有機物質系の三次非線形感受率の計算手法の検討

Development of Computational Methods of Third-order
Hyperpolarizabilities(γ)

○ 山口 兆 (北大理)

1. 研究目的・内容

大きな非線形光学特性を示す有機物質系は近年、実験的・理論的研究が盛んに行われている。しかし、理論的予測という点では現在のところまだ定性的あるいは半定量的方法が模索されている段階である。本研究は3次の超分極率(γ)の半定量的予測が可能な *ab initio*計算の手法を確立し、また大きなサイズの系では *ab initio*計算の結果を定性的に再現できる半経験的手法を開発することを目的とした。さらにこれらの手法を用いていくつかの共役有機分子系についてその γ の特徴を決定している要因を検討した。

2. 超分極率の計算・解析方法

超分極率の理論的計算手法としては大きく分けて摂動論、変分法に基づく方法がある。時間依存摂動論については以前にTDPT3タイプ近似を提案した。¹⁾本研究では時間無依存摂動論(Rayleigh-Schrödinger perturbation theory = RSPT), および変分法のcoupled-Hartree-Fock(CHF)法を用い、さらに変分法においては電子相関の効果を見積るためHF計算の後、Møller-Plesset 2次摂動(MP2)法を行った。非経験的方法では、Table 1に示す超分極率計算用の拡張基底6-31G+PD²⁾を用い、HONDO7を使って有限場(finite field = FF)法によって静電場の γ を算出した。半経験的方法ではINDO法を用い、RSPT, CHFおよびCHF+MP2法によって静電場の γ を算出した。さらにCHF法においてはマリケン電子密度の3次微分(PS)³⁾を利用して γ の値を次のように近似し、 γ の空間的特徴を考慮できる解析手法(γ 密度解析)を提案した。²⁾⁻⁴⁾

$$\gamma_{iiii} \approx -\frac{1}{3!} \sum_s (PS)_{ss}^{(3)i} q_s \quad (1)$$

ここで q_s は原子軌道 s が中心をおく原子サイトの座標の i 成分である。これにより、各原子上に割り振った γ 値というものが考えられ、 γ 密度を各原子サイト上にプロットすることで γ の大きさ、符号、空間的寄与についての情報を得ることができる。この方法ではまた、 π, σ 軌道の寄与や α, β 電子の寄与なども分けて考慮することが可能となった。

3. 研究成果

Fig. 1に示すような π 共役分子系の z 方向 γ を上記の各方法で算出した結果をTable 2, 3に示す。Table 2より、このような小、中サイズ系ではINDO法の結果は*ab initio*法に比べて絶対値はかなり小さな値しか与えないことがわかった。さらに電子相関について0次のRSPT0法では定性的傾向があわない場合があった。またINDO法におけるMP2の効果は系によって大きく異なり例えば(a)ブタジエンでは2倍近く増大することがわかった。Table 3では3種類の芳香族系を*ab initio*, INDO法により検討した。両者ともに定性的傾向は一致しており、INDO CHF/CHF+MP2法が中サイズ以上の系の γ の定性的傾向予測に利用できることが示された。これらの結果からドナー基、あるいはアクセプター基のみがついた一置換ベ

ンゼンの γ の単なるベクトル和に比べてドナー，アクセプター二置換ベンゼンの値は増大していることがわかった。これらの系の π ， σ 電子の空間的な γ に対する寄与を調べるために γ 密度解析を行った。Fig.2より (a)ブタジエン，(b)ジアセチレンの系では π 電子が正の γ の寄与， σ 電子が負の γ の寄与を示し， π 電子の寄与が σ 電子の寄与より大きく全体として正の γ を与えていることがわかった。(f) *p*-ニトロアニリンでも π 電子の寄与が全 γ を決定しており，ドナー基からアクセプター基への分子内電荷移動(CT)に基づく正の大きな γ を与えることを示唆していた。

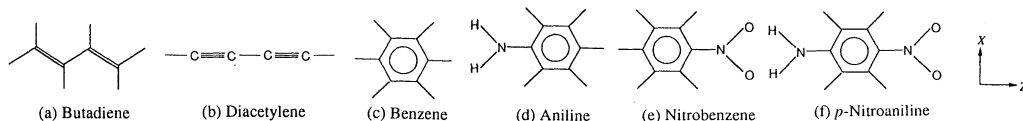


Fig.1. π -Conjugated molecules studied.

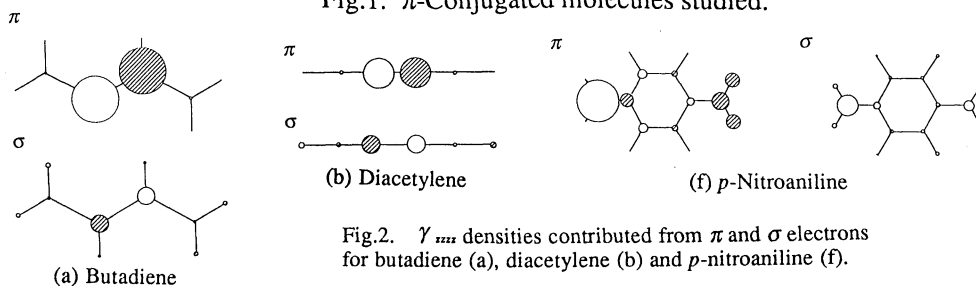


Fig.2. γ_{mzz} densities contributed from π and σ electrons for butadiene (a), diacetylene (b) and *p*-nitroaniline (f).

Table 1. Exponents for diffuse and polarization Gaussian orbitals for 6-31G+PD.

Atom	<i>p</i>	<i>d</i>
C	0.05230	0.05230
N	0.05822	0.05822
O	0.07191	0.07191

Table 2. γ_{mzz} values [a.u.] calculated by the ab initio and INDO methods for butadiene (a), diacetylene (b) and benzene (c).

System	Ab initio CHF	INDO		
		RSPT0	CHF	CHF+MP2
(a)	4316.3	426.3	372.0	743.3
(b)	3929.4	498.2	303.0	488.1
(c)	2336.7	255.5	140.2	191.6

Table 3. γ_{zzz} values [a.u.] calculated by the ab initio and INDO methods for aniline (d), nitrobenzene (e) and *p*-nitroaniline (f) shown in Fig.1.

System	Ab initio		INDO		INDO/Ab initio	
	CHF	CHF+MP2	CHF	CHF+MP2	CHF	CHF+MP2
(d)	5033.1	4452.6	817.9	1113.4	0.163	0.250
(e)	5804.2	7945.1	921.4	1195.1	0.159	0.150
(f)	16906.8	31993.7	4504.7	6830.9	0.266	0.214

4. 発表・出版実績または予定

- M. Nakano, K. Yamaguchi and T. Fueno, CNDO/S-CI calculations of hyperpolarizabilities. III. Regular polyenes, charged polyenes, disubstituted polyenes, polydiacetylene and related species, Mol.Cryst.Liq.Cryst., 1990, **182A**, 1.
- 中野, 奥村, 山口, 笛野 日本化学会第59春期年会, 90年4月
- M. Nakano, K. Yamaguchi and T. Fueno, Uncoupled- and coupled-Hartree-Fock calculations of the third-order hyperpolarizabilities of π -conjugated polyenes with and without defects, Chem.Phys., submitted.
- M. Nakano, K. Yamaguchi and T. Fueno, Coupled-Hartree-Fock calculations of the third-order hyperpolarizabilities of substituted polydiacetylenes, Chem.Phys.Lett., submitted.

分 B G 5 協後
実 58,991
許 60,000

非線形光学過程の量子化学計算

Theoretical Studies on Nonlinear Optical Processes

○ 山口 兆 (北大理)

1. 緒言

有機物質系の示す大きな非線形光学特性は近年、注目を浴びており、その実験的・理論的研究が盛んに行われている。本研究では3次の超分極率(γ)を理論的に解析・計算する手法を開発すると同時に、その特徴を決定している要因を種々の有機分子・クラスター系について検討した。

2. 超分極率の計算・解析方法¹⁻⁷⁾

本研究では超分極率の理論的計算手法として時間無依存摂動論(Rayleigh-Schrödinger perturbation theory = RSPT), および変分法のcoupled-Hartree-Fock(CHF)法を用いた。以前、我々は時間依存摂動論(TDPT)に基づいたTDPT3タイプ近似¹⁾により、主に寄与する仮想遷移過程のタイプによる γ の解析法を提案した。本研究の方法は直接励起状態を扱わないため仮想遷移過程を解析することはできない。そこでCHF法においてはマリケン電子密度の3次微分(PS)⁽³⁾を利用して γ の値を次のように近似し、 γ の空間的特徴を考慮できる解析手法(γ 密度解析)を提案した。

$$\gamma_{iii} \approx -\frac{1}{3!} \sum_s (PS)_{ss}^{(3)} q_s^i \quad (1)$$

ここで q_s^i は原子軌道 s が中心をおく原子サイトの座標の i 成分である。これにより、各原子上に割り振った γ 値というものが考えられ、 γ 密度を各原子サイト上にプロットすることで γ の大きさ、符号、空間的寄与についての情報を得ることができる。この方法ではまた、 π , σ 軌道の寄与や α , β 電子の寄与なども分けて考慮することが可能となった。

3. 有機物質系の γ についての計算

3. 1. ポリアセチレン系の鎖長方向 γ の計算^{2,3)}

通常のポリアセチレン、中央に欠陥を持つソリトン種について鎖長方向の γ をINDO CHF法によって算出した。荷電ソリトン種の γ は符号が正となり鎖長依存性は通常ポリエンに比べて大きい。さらに密度プロットから荷電ソリトン種の各サイト上の γ 密度の大きさは通常のポリエンのそれよりかなり増大しているが、欠陥付近に互いに逆の寄与をする領域があり鎖長が短い場合は γ の大きさは小さくなる傾向があることがわかった。このことから欠陥を導入すると各部分の局所的 γ の絶対値は増大するが欠陥の周囲に全 γ とは逆の符号の寄与を引き起こす傾向があることがわかった。そのため欠陥を含む短鎖系の構造によっては全 γ の符号が反転する場合もあるのではないかと考えられる。

3. 2. 置換ポリジアセチレン系の鎖長方向 γ の計算^{2,4)}

ポリジアセチレンの側鎖にドナー基(アミノ基), アクセプター基(ニトロ基)を導入することで鎖長方向の γ がどのように変化するかをINDO CHF法によって検討した。その結果、2重結合ユニットにドナー基あるいはアクセプター基のみがついたユニットが交互に繰り返

返されている系が鎖長依存性・ γ の絶対値ともに最も大きかった。この原因はドナー、アクセプターユニット間の鎖長方向の電荷移動(CT)にあると考えられる。

3. 3. 分子間電荷移動(CT)を利用する新しい3次非線形光学系^{2,5)}

本研究ではドナー(D;trans-7'7'ニフル)、アクセプター(A;trans-7'7'ニフル)分子より構成される電荷移動錯体系のモデル(交互積層型,分離積層型)についてそのカラム方向の γ について検討した。2~8量体の結果より,すべての系で分子間CTに起因する正の γ が生じていることがわかった。また,交互積層型,中性分離積層型ではサイズにかかわらずユニット当りの γ 値はほぼ一定であり,イオン性分離積層型ではサイズが小さいうちは非線形的に増大するが,すぐに飽和して中サイズ以上ではほぼ一定になることがわかった。また γ の絶対値は交互積層型が分離積層型に比べて大きかった。

3. 4. 有機非線形系の分類⁶⁾と新規3次非線形物質の設計^{2,7)}

TDPT 3タイプ近似及び γ に寄与する分子間相互作用の種類に基づいて4つに分類した。すなわち反転対称中心を持つか持たないかによる分類とthrough-bond相互作用かthrough-space相互作用どちらを利用しているかによる分類である。さらにこれらの分類に基づき分極分子をポリマー主鎖にぶらさげて隣接側鎖部分でthrough-space相互作用,主鎖でthrough-bond相互作用を利用し鎖長方向の γ を増大させる新しい3次非線形系を提案した。

参考文献

1. M. Nakano, K. Yamaguchi and T. Fueno, CNDO/S-CI calculations of hyperpolarizabilities. III. Regular polyenes, charged polyenes, disubstituted polyenes, polydiacetylene and related species, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1990, 182A, 1.
2. 中野、山口、笹野、'分子内・分子間電荷移動を利用する π 共有有機系の3次超分極率の理論的研究'、高分子論文集, 1990, 47, 779.
3. M. Nakano, K. Yamaguchi and T. Fueno, Uncoupled- and coupled-Hartree-Fock calculations of the third-order hyperpolarizabilities of π -conjugated polyenes with and without defects, Chem. Phys., submitted.
4. M. Nakano, K. Yamaguchi and T. Fueno, Coupled-Hartree-Fock calculations of the third-order hyperpolarizabilities of substituted polydiacetylenes, Chem. Phys. Lett., submitted.
5. M. Nakano, K. Yamaguchi and T. Fueno, Coupled-Hartree-Fock calculations of the third-order hyperpolarizabilities for mixed and segregated charge-transfer clusters, Chem. Phys., submitted.
6. M. Nakano, K. Yamaguchi and T. Fueno, A classification of the third-order organic nonlinear optical systems and proposal of new-type systems, in "Proceedings of the CAMSE'90" (Elsevier), in press.
7. M. Nakano, K. Yamaguchi and T. Fueno, A new model of the third-order nonlinear optical systems which utilize both through-bond and through-space charge-transfer effects: Polymeric systems with polar side chains, Synthetic Metals, in press.

光分解反応のポテンシャル曲面の理論計算

分 BH6 協後
実 38,107
許 38,000

Theoretical Calculations of Potential Energy Surfaces of
Photodissociation Reactions

○ 藪下 聡 (広大理)

1. 研究目的・内容。 ハロゲン化シアン XCN (X=Cl, Br, I)の光分解反応は古くから研究され、非常の多くの結果が蓄積されているが、その励起ポテンシャル曲面に関する情報は限られている。前年度までの研究で、スピン軌道(SO)相互作用を含めたCI(SOCI)計算を、ICNの最低光吸収バンド(A-バンド)からの光分解反応に適用し、最近の詳細な実験結果を解析した。今年度はX=Cl, Br, Iのハロゲン原子の変化で、励起エネルギーがどう変わるか? これらの分子で全電子計算と内殻ポテンシャル法はどの程度合っているのか? A-バンドからの分解生成物であるCNが、X=Clの時は多少振動励起するのにX=Br, Iの時はそうでないのはなぜか? A-バンドの他に α , B, C等のバンドが知られているがそれらの帰属、及び生成物の各状態への相関の様子、等の問題に答えるため本研究を行った。

2. 研究方法・計算方法。(2-1) まずハロゲン原子の内殻ポテンシャルの信頼性を調べるため、原子価殻をTZPにして、全電子計算(AE, X=Iは除く), Hay-Wadt ECP(HW), Christian sen ECP(CH), 及び酒井・三好のModel Potential (MP)を使用し、XCN分子の実験的平衡核配置における $^3\Pi(n \rightarrow \sigma^*)$, $^1\Pi(n \rightarrow \sigma^*)$, $^3\Sigma^+(\pi \rightarrow \pi^*)$ 状態への垂直励起エネルギーを、SCF, SR-SDCI法で計算した。ただしX=Cl, BrのAE計算にはそれぞれMcLean-Chandler, McGrath-Radomの基底関数を用い、またC, Nには標準的なHuzinaga-DunningのDZPを使用した。

(2-2) 次に R_{cn} を実験値に固定し、直線構造のまま R_{cx} のみ変化させる直線解離モデルで、 $XCN \rightarrow CN(X^2\Sigma^+, A^2\Pi, B^2\Sigma^+) + X(^2P)$ に相関する励起状態を求めた。ここでは、X=ClにはAE, X=Br, IにはHWを用い、 $^1, ^3(\Sigma^+ \times 3, \Sigma^- \times 1, \Pi \times 3, \Delta \times 1)$ の合計16状態を含む、状態平均(SA)MCSCF法($\sigma^*, \pi, \sigma, n, \sigma^*, \pi^*$)¹²によりポテンシャル曲線を求めた。またCNの振動励起の可能性を調べるため、 R_{cx} を実験値に固定し直線構造のまま R_{cn} のみ変化させ、同様の計算を行った。(2-3) さらにX=BrについてSO相互作用の効果を調べるため、昨年ICNに用いたPOLCIレベルのContracted SOCI計算をBrCNで行った。使用プログラムはCOL UMBUSで、MP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。(3-1) 表-1にSR-SDCI+Davidson補正による垂直励起エネルギー、及び Π 状態の一重項・三重項エネルギー差を示す。方法による違いはX=Br, Iについては0.1eV
Table-1. SR-SDCI+Q vertical excitation energies (eV) of XCN.

	ClCN				BrCN				ICN		
	AE	HW	CH	MP	AE	HW	CH	MP	HW	CH	MP
$^3\Pi$	7.36	7.47	7.43	7.33	6.07	6.02	6.03	6.12	4.63	4.69	4.66
$^1\Pi$	7.96	8.12	8.06	7.94	6.72	6.73	6.70	6.77	5.44	5.50	5.42
$^3\Sigma^+$	6.21	6.27	6.26	6.25	6.14	6.13	6.17	6.16	6.04	6.06	6.06
$^1\Pi - ^3\Pi$	0.60	0.65	0.63	0.61	0.65	0.71	0.67	0.65	0.81	0.81	0.76

以内であるが、X=Clでは特にHWのものが少し高めである。またΠ状態の一重項・三重項エネルギー差に関しては、AEとMPの一致は非常に良好であるが、HW,CHの方法は内殻領域にノードが無い事を反映して、0.05eV程度過大評価している。CN部分をTZPにしても同様であった。(3-2) 図-1にX=Cl, Br, Iの垂直励起エネルギーを比較した。Franck-Condon領域で、低励起状態は近似的に、 σ^* への一電子励起： $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 、 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、及び π^* への一電子励起： $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 等と表される。X=Cl, Br, Iの変化により、 $R_{CN}=1.629, 1.790, 1.995 \text{ \AA}$ と変わるため、 σ^* の軌道エネルギーはかなり変化するが、主にCN部分に大きな軌道係

数を持つ π^* 軌道はX依存性が小さい。このため σ^* への励起エネルギーはX=Cl→Iの変化によって2~3eVも低エネルギー側に移動するのに対し、 $\pi \rightarrow \pi^*$ は0.3eV以内、 $\sigma \rightarrow \pi^*$ は0.5eV程、低エネルギー側に移動するだけである。これらの情報は吸収バンドの帰属に重要なものである。直線解離のポテンシャル曲線は紙面の都合で省略するが、多くの交差、非交差を含んでいる。図-2にClCNの R_{CN} の関数としてのポテンシャル曲線を示す。上記の励起状態のうち特に低エネルギーの $\pi \rightarrow \pi^*$ 型のもは、 π, π^* 軌道がCN間の結合に強く寄与しているため、 R_{CN} が基底状態より0.15Å程度伸びたとき最安定であるが、 $n \rightarrow \sigma^*$ 型ではほとんど R_{CN} が伸びない事がわかる。X=Br, Iでも同様であった。これらの結果と励起エネルギーの考察より、A-バンドはXがBr, Iの時 $n \rightarrow \sigma^*$ 型で、またX=Clの場合は $n \rightarrow \sigma^*$ 型に $\pi \rightarrow \pi^*$ 型の励起が混ざったもので、その分CNが振動励起するものと理解できる。(3-3) BrCNのCont SOCI計算の結果、 ${}^3\Pi_g$ と ${}^1\Pi_g$ の交差位置(R_x)は約2.91ÅでICNの2.70Åより少し長めである。この事はBrのSO相互作用がIの約半分であることから容易に理解でき、またそこでの非断熱相互作用もICNのものより小さいと予想できる。

4. 発表・出版実績及び予定.

- (1) 薮下、諸熊 Chem. Phys. Lett., 175, 518 (1990)
- (2) 天辰、諸熊、薮下 J. Chem. Phys., 94, 4858 (1991)
- (3) 薮下 中化連秋期大会、1990年10月(名古屋)
- (4) 薮下 分子構造総合討論会、1990年10月(九州)
- (5) 薮下、諸熊 投稿予定.

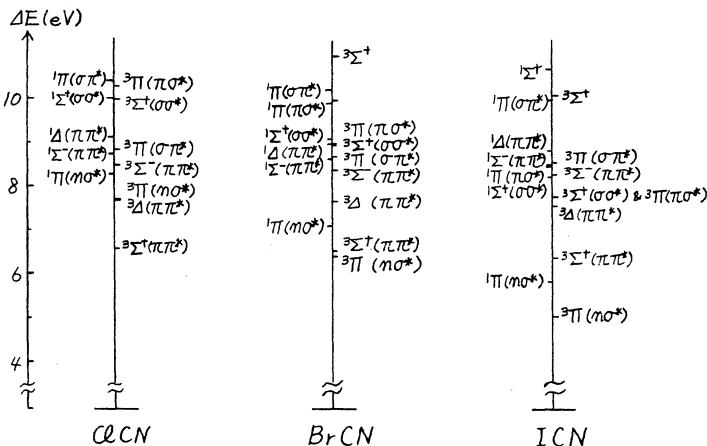


図-1 XCNの垂直励起エネルギー

数を持つ π^* 軌道はX依存性が小さい。このため σ^* への励起エネルギーはX=Cl→Iの変化によって2~3eVも低エネルギー側に移動するのに対し、 $\pi \rightarrow \pi^*$ は0.3eV以内、 $\sigma \rightarrow \pi^*$ は0.5eV程、低エネルギー側に移動するだけである。これらの情報は吸収バンドの帰属に重要なものである。直線解離のポテンシャル曲線は紙面の都合で省略するが、多くの交差、非交差を含んでいる。図-2にClCNの R_{CN} の関数としてのポテンシャル曲線を示す。上記の励起状態のうち特に低エネルギーの $\pi \rightarrow \pi^*$ 型のもは、 π, π^* 軌道がCN間の結合に強く寄与しているため、 R_{CN} が基底状態より0.15Å程度伸びたとき最安定であるが、 $n \rightarrow \sigma^*$ 型ではほとんど R_{CN} が伸びない事がわかる。X=Br, Iでも同様であった。これらの結果と励起エネルギーの考察より、A-バンドはXがBr, Iの時 $n \rightarrow \sigma^*$ 型で、またX=Clの場合は $n \rightarrow \sigma^*$ 型に $\pi \rightarrow \pi^*$ 型の励起が混ざったもので、その分CNが振動励起するものと理解できる。(3-3) BrCNのCont SOCI計算の結果、 ${}^3\Pi_g$ と ${}^1\Pi_g$ の交差位置(R_x)は約2.91ÅでICNの2.70Åより少し長めである。この事はBrのSO相互作用がIの約半分であることから容易に理解でき、またそこでの非断熱相互作用もICNのものより小さいと予想できる。

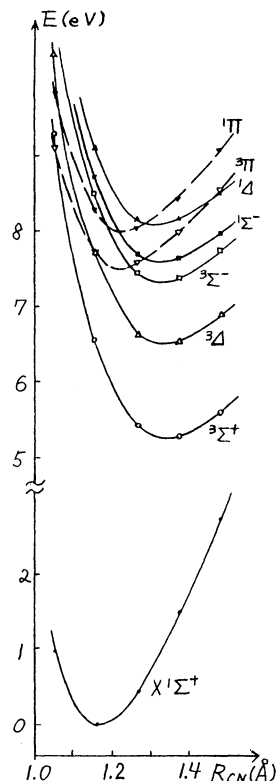
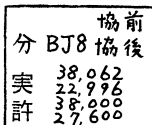


図-2 ClCNのポテンシャル図



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ゆらぎが、対応する運動エネルギーのゆらぎと比べて非常に大きいことを発見した。その中で速いゆらぎは 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、遅いゆ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力学的に追求し、またこれを水素結合の組替えとして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TIP32, 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。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う。MD計算は通常の方法で行い、またQ構造は通常的时间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。これらをもとに以下の解析を行った。

(1) 64個の系で、いくつかのQ-構造において基準座標方向に運動エネルギーを与え、以後普通のMD計算を行うことにより、モード間の結合や隣接するQ-構造への遷移を調べた。

(2) 水素結合の組替えに関しては、Q-構造において水素結合する可能性のある分子対を選び、この対が新たに水素結合したときのQ-構造を求めた。これにより配置空間での隣接エネルギー極小構造を求めることが出来、また実際の遷移との比較も可能となる。

(3) 216個の系で、一連のQ-構造の配置空間における距離と二体エネルギーの差の大きさとの関係を調べた。

以上の計算は線形計算部分を除いて、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

(1) いくつかのQ-構造において各モード (粒子数64, モード数381) に運動エネルギーを与え、運動の様子やモード間の結合を調べた。1モードに室温程度の低いエネルギーを与えれば、高振動モードの場合には若干の近接順位のモードと結合するのみであり、長時間周期的な運動を繰り返す。運動エネルギーは20倍以上にして始めて隣接Q-構造への遷移を起こす。中間程度の振動モード ($280 \sim 440 \text{ cm}^{-1}$) は回転と並進

が同時に関与し、対応する分子運動は局在化している。これらのモードは倍音と結合し、エネルギーの緩和は速く、隣接 Q-構造への遷移を起こす。極端に低い振動数のモードは、低いエネルギー障壁で隣接する Q-構造への経路に関係しているが、実際の遷移は、モードに与えられたエネルギーに大きく依存していることが分かった。

(2) 代表的な 3 個の Q-構造を選び、水素結合の組替えをもとに、隣接 Q-構造をもとめた。水素結合の組替えに成功したときのエネルギー障壁や配置空間における距離を調べ、また他の水素結合がどの様に影響を受けるかを検討した。(1)での解析と同様に、隣接 Q-構造への遷移には、かなり多く(3~20)の水素結合の組替えを伴い、このときの運動は、大部分が並進であることが確認された。実際のトラジェクトリーとこのような操作で得られた Q-構造との関連については現在検討中である。

(3) (1), (2) と比べて大きな系(216 水分子)での、4 ps 間の MD の軌跡から 400 の Q-構造を求め、これらの相互の配置空間における距離を求め、それを図式化して図 1 b (図 1 a は MD から得られた構造における距離)に表した。2 つの Q-構造における二体間の相互作用の差(の絶対値)の分子対に対する和についても同様の図を図 2 に示す。これらから、水の構造はある代表的な水素結合のパターンと類似のパターンをしばらくの間取りながら、ある時刻には大きく水素結合の組替えを生じている。これを(2)で得られた結果とあわせて今後解析する。

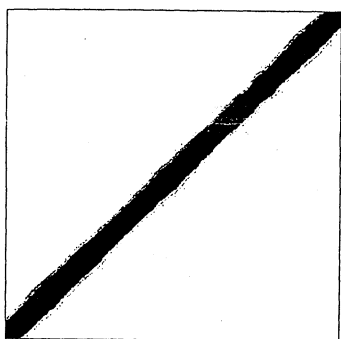


図 1 a MD から得られた縦及び横軸で与えられる時刻での構造の配置空間における距離。

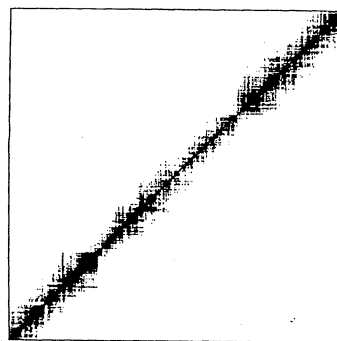


図 1 b Q-構造での縦及び横軸で与えられる時刻での配置空間における距離。

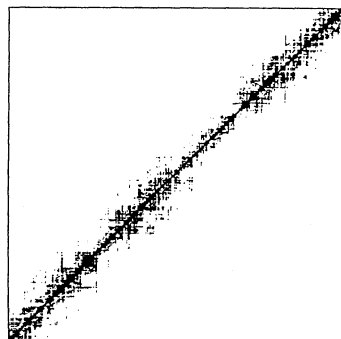


図 2 Q-構造での縦及び横軸で与えられる時刻での配置空間における距離。

4. 出版・発表実績

1. I. Ohmine and H. Tanaka, J. Chem. Phys. 91, 6318(1989).
2. I. Ohmine and H. Tanaka, Molecular Dynamics, Springer Verlag Ed. by P. Yonezawa

分BPO協後
 実 16,533
 許 16,800

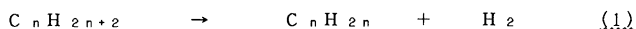
Vaska型ロジウム錯体の光触媒作用による飽和炭化水素の脱水素反応
 - 溶存COの役割 -

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

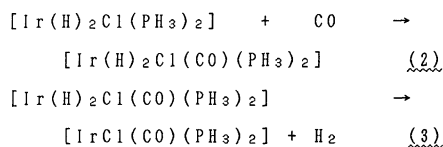
Vaska型ロジウム錯体 $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ は光照射下、極めて高いアルカン脱水素活性(反応(1))を示す。また、イリジウム錯体 $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ にも活性が見いだされた。いずれの錯



体でもMLCT励起によるCO配位子の脱離で生じる配位不飽和種 $[\text{MCl}(\text{PR}_3)_2]$ が活性種であり、反応はSchemeのような1光量子過程で進行すると考えられている。我々は、 $^1\text{H-NMR}$ および $^{31}\text{P-NMR}$ スペクトル追跡から、ジヒドリド錯体 $[\text{Ir}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$ へのCO配位による $[\text{Ir}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ の生成は室温で容易に進行するが、この錯体からの水素脱離による $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ の生成には 100°C 程度の加熱を必要とすることを明かにした。一方、 $[\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$ はCOの配位を受けると室温でも極めて速やかに水素を放出し、 $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ を与えることが明かとなっている。したがって、Vaska型錯体によるアルカン光脱水素反応において、ジヒドリドカルボニル中間体からの水素脱離は、中心金属がIrの場合極めて遅く、Rhでは速やかに進行すると考えられる。本研究では水素脱離過程における中心金属の影響に関し、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

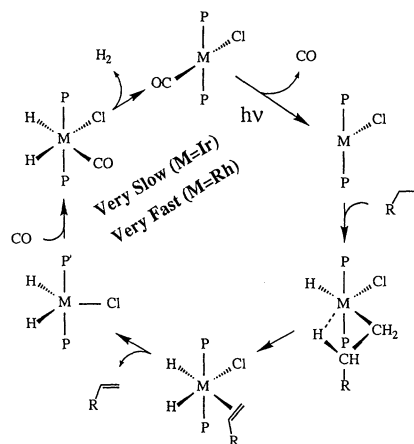
反応(2)、(3)のエネルギープロフィールを算出し先のロジウムの結果と比較検討する。



量子化学計算は、ab initio RHF法(Gaussian 82)を用いた。基底関数は、Irについては1sから4d軌道に対し相対論的有効内殻ポテンシャル近似法、5s, 5p軌道には $[1s1p]/(3s3p)$ 、また5d, 6s, 6p軌道については $[2s2p2d]/(2s2p3d)$ 基底形をそれぞれ用いた。O, C, H各原子には3-21G, Clおよび PH_3 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.1に示す。また、Rh錯体の場合をFig.2に示す。錯体(2)と(5)および(3)と(6)の構造において、Ir-C距離は対応するRh-C距離より短く(1.98Å(2) vs. 2.14Å(5); 1.86(3)Å vs. 1.93Å(6))、C-O距離は逆にIr錯体の方が長い(1.14Å(2) vs. 1.13Å(5); 1.15(3)Å vs. 1.14Å(6))。こ



Scheme Reaction Mechanism for Alkane Dehydrogenation with $[\text{MCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ under Photoirradiated Conditions (M=Ir, Rh)

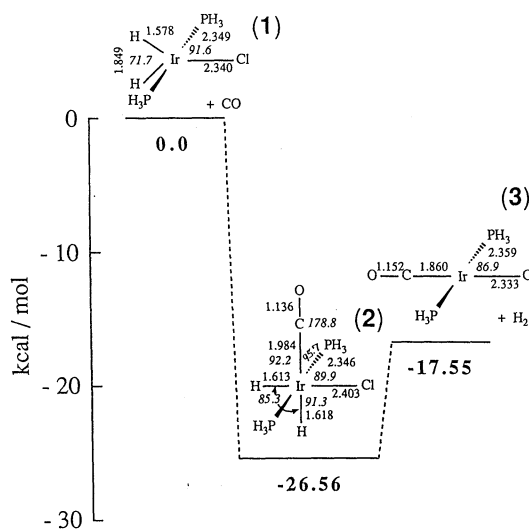


Fig.1 Relative Energies and Optimized Geometries for H₂ Elimination from [IrCl(H)₂(PH₃)₂] to Generate [IrCl(CO)(PH₃)₂]

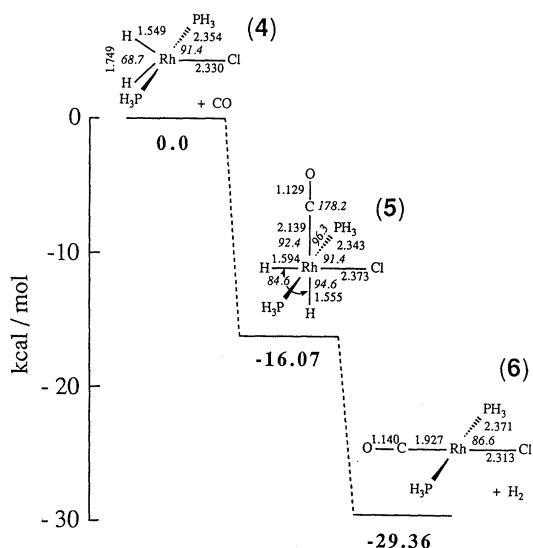


Fig.2 Relative Energies and Optimized Geometries for H₂ Elimination from [RhCl(H)₂(PH₃)₂] to Generate [RhCl(CO)(PH₃)₂]

れは、M d π - C p π (bonding)軌道を介した中心金属から π^* (CO)軌道への電子供与がIr錯体により強いと考えられる。

錯体(1)へのCOの配位(反応(2))は、26.56 kcal/molの発熱過程であるのに対し、錯体(2)からの水素脱離は9.01kcal/molの吸熱過程であった。これら相対エネルギー値は、ジヒドリド錯体[Ir(H)₂Cl(PCy₃)₂]へのCO配位が室温で容易に進行するが、生成した[Ir(H)₂Cl(CO)(PCy₃)₂]からの水素脱離による[IrCl(CO)(PCy₃)₂]の生成には100℃程度の加熱が必要であるという実験結果を支持するものである。また、Rh錯体の場合、錯体(4)へのCOの配位が16.07 kcal/mol、錯体(5)からの水素脱離が13.29kcal/molのともに発熱過程である点は、[Rh(H)₂Cl(PCy₃)₂]がCO配位により室温でも極めて速やかに水素を放出し[RhCl(CO)(PCy₃)₂]を与える実験事実と照応している。

Fig.3に示すように[M(H)₂Cl(PH₃)₂]からの水素の脱離による三配位不飽和種[MCl(PH₃)₂]の生成反応では、中心金属がIrの場合49.18kcal/mol、Rhでは10.54kcal/molの吸熱過程と算出された。この錯体においてはIr-H結合はRh-Hより19.32kcal/mol((49.18-10.54)/2)結合エネルギーが強いと評価される。[M(H)₂Cl(CO)(PCy₃)₂]錯体からの水素脱離過程におけるエネルギープロファイルの違いは、M-H結合の相違に起因すると捉えられよう。

4. 発表・出版実績または予定

第10回光がかかわる触媒化学シンポジウム(和光)

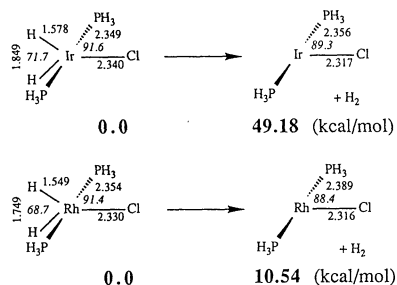


Fig.3 Relative Energies and Optimized Geometries for H₂ Elimination from [MCl(H)₂(PH₃)₂] to Generate [MCl(PH₃)₂] (M = Ir, Rh)

分 BR3 協前
実 18,435
許 20,400

芳香族親電子置換反応の機構に関する理論的研究

Theoretical Study of the Mechanism of Electrophilic Aromatic Substitution

○中村建介(慶大理工)

1. 研究目的、内容

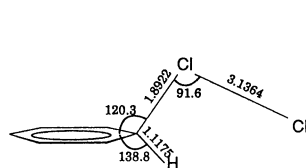
芳香族炭化水素化合物に対する親電子置換反応は Friedel-Crafts 反応等、有機合成化学における最も基本的な反応の1つであるが、その機構については、明らかになっていない。例えば、ニトロ化の場合には、溶液反応でも、気相中でも遊離の NO_2^+ イオンが求電子種になっているとされているが、分子状ハロゲンによるハロゲン化や、Friedel-Craftsアルキル化において、求電子種がどのような構造のものなのか、あるいは中間体としてどのような構造が存在し、どのような経路で反応が進行しているのかといった点に関しては、間接的な推測の域をでていない。また、一般の芳香族化合物について反応を行う場合に、置換基に対する位置選択性は、重要な問題であるが、一般に知られているハメット則等による理解は必ずしも現実の結果とは一致しない。理論的な立場からこの反応の機構を検討することは、こうした反応の選択性を考慮する上でも極めて重要であると考えられる。本研究プロジェクトでは、親電子芳香族置換反応に関する理論的研究の第一歩として求電子的ハロゲン化、具体的にはベンゼンの塩素化及び弗素化について検討した。

2. 研究方法、計算方法

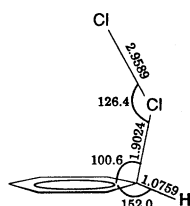
計算は閉核SCF法により、解析的エネルギー勾配法を用いて各平衡点の構造を最適化した。基底関数としては、STO-3G及び、塩素原子上に分極d関数を加えたspit valence型の3-21G*基底関数を用いた。用いたプログラムは GAUSSIAN82 及び GAUSSIAN86 である。

3. 研究結果

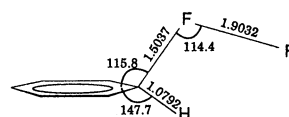
ハロゲン分子 X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) についてエチレンに対する求電子的付加反応の遷移状態をモデル化し、付加のcis, trans 選択性を議論した結果が、山辺等により報告されている。¹⁾ そこでまず、ベンゼンに対する Cl_2 の求電子攻撃について同様の検討を行った。その結果、図1に示すような、置換生成物を与える遷移状態(2)が見いだされた。閉核SCFレベルにおいては、試みた基底関数によらず付加反応(2)の方が低い活性化エネルギーを与えたが、電子相関の考慮(MP2/3-21G(*)//RHF/3-21G(*)により、置換反応が、僅かながら(2.0kcal/mol)有利に進行することが見いだされた。置換反応の遷移状態(1,3)で特に注意すべき点はその構造が σ 錯体型構造に類似している点である。芳香族親電子置換反応の位置選択性に関する初期の理論研究²⁾において、 σ 錯体構



Transition State of Substitution (1)
70.3 kcal/mol
330i cm⁻¹



Transition State of Addition (2)
68.1 kcal/mol
164i cm⁻¹

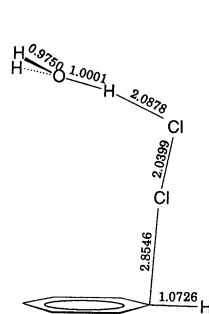


Transition State of Substitution (3)
89.8 kcal/mol
1145i cm⁻¹

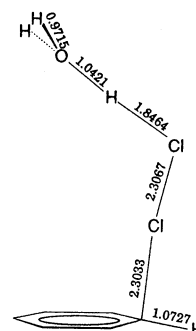
(RHF/3-21G, Cs symmetry)

(RHF/3-21G*, Cs symmetry)

造の安定性が生成物の選択性に対応することが報告されている。今回の結果はこのσ錯体構造が、安定な中間体としてではなく、遷移状態として反応の選択性に直接関連していることを示している。また分子のイオン性解離には通常 100kcal/mol 以上のエネルギーが必要だが、この遷移状態では、分極した 4 中心型構造をとることにより、閉核 SCF レベルでその活性化エネルギーは 70kcal/mol 程度となっている。実際の溶液反応においてはルイス酸等の酸触媒により反応が促進されることが知られている。これはハロゲン分子の分極を補助するためであるが、この効果を考慮するために、ベンゼン、Cl₂ の反応系にオキソニウムイオン (H₃O⁺) を加えた系について検討した。その結果、π錯体型の基質錯合体 (4) とそこから僅かな活性化障壁を経てσ錯体型の生成物に到る遷移状態(5)が見いだされた。以上の結果は、芳香族親電子置換反応の律速過程が、強い酸性条件下ではπ錯体、弱い酸性条件下ではσ錯体に類似した構造をとっているとする Olah 等の実験的な報告³⁾と一致する。有機溶媒中での Cl₂ の求電子置換においては、Cl₂ について 2 次で反応が進行しているとされており 2 分子目の Cl₂ が分極の促進に寄与していると考えられる。こうした場合を含めて、実際の反応においては(1)の機構と(5)の機構との中間的な状態を通過して反応が進行していると考えられる。今後の課題としては、より大規模な電子相関の考慮、溶媒による各状態の安定化の影響を取り入れることが必要である。



Reactant Complex (4)
-12.8 kcal/mol



Transition State (5)
-9.58 kcal/mol
234i cm⁻¹

(RHF/3-21G*, Cs symmetry)

4. 研究発表

- 1) 中村、長村、1990年度分子構造総合討論会 (福岡)
- 2) K. Nakamura and Y. Osamura, J. Phys. Org. Chem., 3, 737, (1990)
- 3) 中村、長村、論文投稿予定

分 BR8 協前
 実 39,205
 許 39,200

Theoretical Study on the Electronic Structures of Adsorbed
 Molecules and the Reactivities of Solid Surfaces

○ 沢 辺 恭 一 (東 大 ・ 理)

1. 研究目的・内容

固体表面の触媒反応を *ab initio* 分子軌道法で解明していくことが本課題の目的であり、この協力研究では固体表面として酸化マグネシウム表面を取り上げ、その表面への化学吸着に関して研究を行った。内容としては、以下の2点である。

- 1) 酸化マグネシウムの触媒反応は、その表面上の吸着サイトの配位数が触媒活性に影響を及ぼすことが予想される。そこで、MgO 表面上の様々な配位数を持つサイト上での水素解離吸着状態を計算し、その吸着エネルギーと吸着サイトの配位数との関連を研究した。
- 2) 触媒反応では、反応ガスが触媒表面上に共吸着して反応が進行していく機構 (Langmuir-Hinshelwood 機構) が考えられている。そこで、MgO 表面への水素と種々のガスとの共吸着状態を研究した。

2. 研究方法・計算方法

電子状態の計算は、制限 Hartree-Fock 法、及び 2 次の Møller-Plesset 摂動 (MP2) 法を用い、それらの手法を扱えるプログラムとして Gaussian86 を用いた。また、モデルクラスター部分の 2 電子積分は化学吸着の際にクラスターの構造を固定させたため、常に同じ値を持つので、一度計算した積分を保存しておけばその後の SCF、MP2 計算に再利用できるようなルーチンを作成して付加してある。MgO 表面の吸着サイトのモデルとしては、結晶から吸着サイト付近を切り出した形の $(\text{MgO})_n$ ($n=4, 6, 8$) のクラスターモデルを用いた (図 1)。Mg と O の間の距離は bulk の値と同じ 2.1056 \AA に固定した。基底関数は、陰イオンのなる原子には 3-21G に diffuse 関数を付加した 3-21+G 基底を用いた。

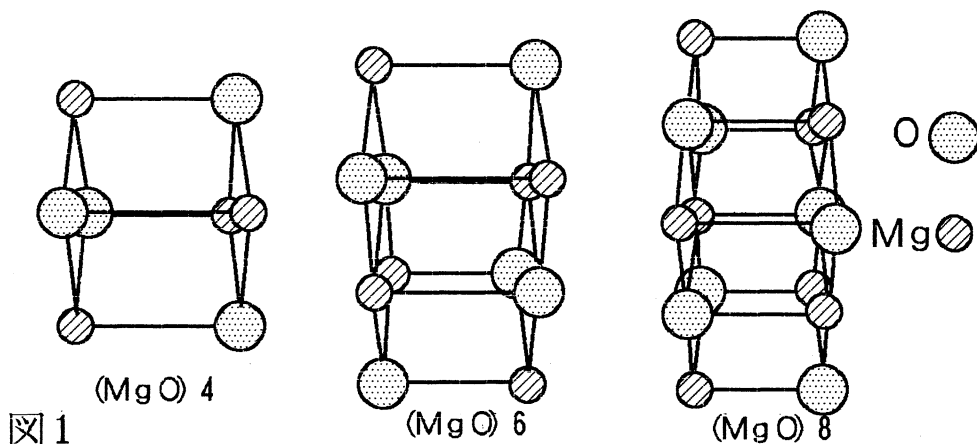


図 1

3. 研究成果

1) 吸着サイトの原子の配位数と吸着の安定性について

(MgO)₆、(MgO)₈のモデルクラスターを用いて、3、4、5配位の原子からなる吸着サイト、すなわち、Mg_n-O_{n'} (n, n'=3, 4, 5)のサイト上での水素解離吸着の構造最適化を行うと、Mg_{3c}-O_{3c}のサイト上でのみ安定な吸着をする。また、MgとO間にbridgeに吸着したタイプとして、(MgO)₈モデル

クラスターの谷状の部分で水素解離吸着の構造最適化を行うと、このタイプの吸着がもっとも安定であった。表1に、主な吸着エネルギーを示す。(MgO)₈モデルでは吸着サイトの原子の隣の原子の配位数の違いを見ることができる。

吸着サイト	吸着エネルギー* (kcal/mol at RMP2 level)
Mg _{3c} -O _{3c} on (MgO) ₄	13.8
Mg _{3c} -O _{3c} on (MgO) ₆	16.6
Mg _{3c} -O _{3c} on (MgO) ₈	13.7(Mg _{3c34} -O _{3c34})
Mg _{3c} -O _{3c} on (MgO) ₈	20.7(Mg _{3c44} -O _{3c44})
valley site on (MgO) ₈	33.1

表1で、3c34とあるのは、吸着サイト表1*孤立系と吸着した生成系との相対エネルギーを吸着エネルギーとしている

の原子が3配位で、その隣の

原子がそれぞれ3、4配位であることを示す。この表から、吸着サイトの隣の原子の配位数によっても、吸着の強さは変化することがわかる。つまり、MgO表面の吸着は、吸着サイトの配位数によって、区別されるだけでなく、そのサイトの周囲の状態(配位数)も影響してくることが示唆される。

2) 共吸着

(MgO)₄へのH₂、H₂O、NH₃の解離吸着構造を最適化計算すると、イオンの解離吸着構造が得られる。この後、それら解離吸着種の吸着したサイトの隣のサイトに水素を共吸着させると、それぞれの単独吸着の吸着エネルギーの和より21-22kcal/mol(RMP2/3-21+G)大きい吸着エネルギーが得られた。つまり、共吸着した吸着質間の協奏作用によって安定化が起こっている。COのMg上への分子状吸着と水素との共吸着では協奏作用はみられない。解離吸着した分子はイオンの性になっているので、静電相互作用が働いている。また、各共吸着状態で水素から(MgO)への電荷移動が起こっていることから、電荷移動も協奏作用に寄与しているといえる。水素共吸着構造で片方の1対の水素の代わりに1対の正負の点電荷を置いても、この安定化は見られ、電荷移動が起こった。つまり、正負のイオンの性で解離する吸着種がMgO表面に存在すれば、協奏作用によってその隣の吸着サイトが活性化されることが示唆される。例えば、単独の水素解離吸着は3配位のサイト上のみで安定であったが、その隣に水の解離吸着(H-O-Mg-OH)の存在があれば、高配位のサイトにも吸着することが予想される。実際、(MgO)₈のモデルクラスターで、このH₂、H₂Oの解離共吸着の吸着エネルギーを見積もると32.5kcal/mol(RMP2/3-21+G)である。以上から、共吸着は吸着サイトの化学に重要であることが提案される。

4. 発表

沢辺恭一、古賀伸明、岩澤康裕、諸熊奎治 分子構造総合討論会 1990年10月福岡

原子移行反応過程の理論的研究

	協前
分	BR9
	協後
実	16,919
	4,560
許	20,000
	27,600

Theoretical Studies of an Atomic Transfer Process

○大崎明彦（宮大工）

1. 研究目的・内容

研究所在職中の研究の引継、研究成果の整備および計算機プログラムの完成を主目的とする。原子移行反応過程の動力学を超球座標を用いて理論的に研究する。ポテンシャルエネルギー曲面のトポグラフィ、反応分子の質量や内部エネルギー、衝突エネルギーあるいは温度等が反応動力学をどのように支配しているかを理解することを研究目的とする。分子研に在職中に、標的分子の回転状態に対して瞬間近似や断熱近似を用いた近似理論の定式化とその近似理論を用いた反応の計算を行っており、その有効性を調べる。その為には、近似計算による反応確率や断面積を近似を用いないで計算した値（厳密解）と比較しなければならない。上述の研究を遂行するため、厳密解用の計算機プログラムを開発する必要がある。反応の厳密計算は、水素原子を含む軽い3体系を用いて、これまで2～3の研究グループだけで行われている。まず、厳密解用のテストプログラムを作製し、その完成を目指す。差分法や最近その有効性が指摘されたDVR法を用いた3原子系の厳密解用のテストプログラムの作製し、そのプログラムの一般化と高速化のアルゴリズムの検討を

2. 研究方法・計算方法

3原子系の化学反応を取り扱う為に超球座標系を採用する。超球座標では、次元を拡張することにより多体系を仮想的な一粒子問題と考へて解く。この座標系では、反応チャンネルと生成チャンネルを対等に取り扱うことができる。しかも空間回転によって相互のチャンネルが結び付けられているので、座標系の組み替えを必要とする原子移行反応を取り扱う上で便利である。化学反応に良く用いられている3次元系の超球座標としてはDeivesの座標系、Johnsonの座標系、及びKuppermanの座標系などがある。超球座標だけで原子交換反応の計算をすると高エネルギー領域では反応確率が振動し収束しない事がある。この見かけ上の反応確率の振動は、漸近領域において超球座標が良い座標系になっていない事に由来する。したがって反応領域では超球座標、漸近領域ではヤコビ座標を用いるのが理想的である。Johnson座標系、及びKupperman座標系では、反応領域で3つの反応チャンネル（ $A + BC \rightarrow AB + C$ ； $B + CA \rightarrow BC + A$ ； $C + AB \rightarrow CA + B$ 、ただしABCは任意の原子を表す）を同等に取り扱える。これに対してDeives座標系では、一つの反応チャンネル（例えば、 $A + BC \rightarrow AB + C$ ）について着目しているので、3つの反応チャンネルを対等には取り扱えないが、漸近座標系（ヤコビ座標系）との対応は付け安い。

本研究では、反応領域を記述するのにJohnson型超球座標を用いる。まず、超球

座標系を用いた3原子系の厳密解を求める為に差分法およびDVR法により2次元の変微分方程式の固有値問題を直接解くプログラムを開発する。差分法に於いては、精度を高めるため等間隔5点公式を用いて2次元の変微分方程式を離散化する。アルゴリズムが簡単なのでプログラムのコーディングが容易である。最もプリミティブなテストプログラムを作成するのに使用する。一方、DVR法は、J. C. Lightなどによって開発された多次元偏微分方程式の固有値問題を数値的に解く方法である。2次元の場合には、片方の座標をパラメータとした1次元シュレディンガー方程式の差分解を用いて、2次元の変微分方程式を解く。差分も単純な等間隔でなくルジャンドル関数の零点を利用する巧妙な方法である。これにより等間隔差分に比べて分点数以上の精度が得られる。3原子系の化学反応に対する計算では、2次元の固有値が100~200個求めれば十分であるから、1次元の基底関数の個数を制限する事により速やかに固有値と固有関数を計算できる。それらを利用して散乱方程式を解き反応断面積を計算する。また、散乱方程式は、J. C. LightらによるR行列伝播法を用いて計算する。この計算方法は閉じたチャンネルを含む散乱方程式を解くのに極めた有効な方法である。

入射エネルギーが十分低ければ全角運動量Jの大きな部分からの寄与は小さい。この場合には、超球座標だけでも計算できるだろう。これまで多くの研究者によって $D + H_2 \rightarrow D + H + H$ 反応が調べられている。まず、反応系のポテンシャルとしてH₃の最も正確なLSTH関数を使用し、全角運動量J=0の場合でテストを行う。エネルギーが大きくなるとJの大きな成分からの寄与が増大する。数値計算では、散乱確率(S行列)は有限の散乱半径Rの所で求めなくてはならない。角運動量Jが大きくなると、Rでの遠心力ポテンシ

にRを大きく取ることはできない。非断熱遷移が起こる場所は、ポテンシャル曲面の稜線近傍に局在している。超球座標からヤコビ座標への変換は、原子の組み替え(非断熱遷移)の起こる場所より外側で行えば良い。

Johnson系からDelves系への変換は、超球半径一定の条件下で接続すれば良いので、比較的容易である。これに対して、Johnson系からヤコビ系への直接変換では、超球半径の広い範囲にわたって波動関数を保存しなければならず、大容量のメモリーを必要とする点で不利である。

散乱方程式ではコリオリ結合により、全角運動量が1だけ異なる状態が結合する。単独のJに対する計算でも長時間の数値計算と大容量メモリーを必要とするので、全断面積を求めるためにはR行列伝播法による計算機プログラムの改良も必要である。これについても検討を行う。

3. 研究成果

コーディングの楽な5点差分法を用いて2次元変微分方程式を解く計算機プログラムを作製し、全角運動量J=0、に対してH₃系のテスト計算を行った。超球半径 $\rho = 1 \sim 8$ (a. u.) の範囲の断熱準位を計算した。精度的には、まだ十分とは言えないが、3次元反応系の厳密な量子論による計算が可能であることを示した。計算精度の向上と計算速度の改善のためDVR法による2次元変微分方程式用のプログラムの開発を行った。この

プログラムのテストをする為、 $D + H_2 \rightarrow DH + H$ 反応の計算を行った。反応系のポテンシャルとしてH3の最も正確なLSTH関数を使用した。今回の計算は全角運動量 $J = 0$ に対するものである。低いエネルギー領域では、我々のプログラムが従来の結果を良く再現する事を確認した。しかし、高エネルギー領域では反応確率が振動し、まだ十分ではない。この見かけ上の反応確率の振動は、漸近領域では超球座標が良い座標系になっていない事に由来する。

ポテンシャル曲面のトポグラフィの効果も研究した。LSTH関数以外のポテンシャル関数を用いて前述の計算を行い、ポテンシャル曲面の僅かな違いにより反応確率が大きく変化する事を示した。

4. 発表・出版実績または予定

1991年3月24日 学習院大学

物理学会にて

「 $D + H_2 \rightarrow HD + H$ の反応動力学：ポテンシャル曲面のトポグラフィの効果と遠心力ポテンシャル一定近似」

高田彰二、中村広樹、大崎明彦

	協前
分 BSO	協後
実	1,520
評	5,445
	7,600
	5,600

原子核反応理論の化学反応動力学研究への応用

Application of Nuclear Reaction Theory to
Chemical Reaction Dynamics

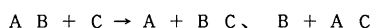
○上村正康（九大理）

1. 研究目的・内容

上村は1977年に散乱問題に対するKohn-Hulthen変分原理を原子核反応に適用できるように、非局所ポテンシャル多チャネル系に発展させ[1]、多くの核反応データの解析に成功を収めた。この理論は、原子核反応分野では、複合粒子間反応を扱うスタンダードな方法の一つとして広く活用されている。また、上村が最近、ミュオン分子（ $d\ t\ \mu$ などの3体系）の束縛状態を高速・高精度に解く方法として提唱した「ヤコビー座標ガウス型基底関数を用いる組替えチャネル結合法」[2]は、上記[1]の方法と連結させて、ミュオン原子衝突・移行反応にも非常に有用であることが分かっている[3]。

本研究では、化学反応動力学のエキスパートである分子研中村宏樹教授と共同し、上記理論を化学反応動力学の基礎的研究に応用しようとするものである。最も基礎的な3原子系化学反応を例にとり、チャネル結合変分法の定式化、行列要素積分計算の工夫、特に、3体力のガウス型関数展開の可能性の検討、試行関数の形と解析積分の可能性の検討、境界条件の設定法などをまず調べる。ついで、変分S行列の停留値、停留点の一致度の検討を行う。しかる後、反応断面積の算出、反応メカニズムの分析などを行う。

2. 研究方法・計算方法



のタイプの化学反応を考える。電子の相互作用はすべて消去されて、A、B、Cの3つの原子間ポテンシャルが与えられているとする。このポテンシャルは3体力を含み、具体的な形として、LEPSポテンシャルなどを考える。

3体系の3つの組替えヤコビー座標とり、第1、第2、第3チャネル、と呼んでおく。シュレーディンガー方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_c} \nabla_c^2 - \frac{\hbar^2}{2M_c} \nabla_{R_c}^2 + V_1(r_1) + V_2(r_2) + V_3(r_3) + W(r_1, r_2, r_3) - E \right] \Psi_{JM} = 0$$

の形に書ける。解き方は、上村が開発したヤコビー座標組み替えチャネル結合変分法を用いる[1~3]。Kohn-Hulthen変分法のS-行列versionを、多元の組み替えチャネルを含む場合に拡張したものであり、試行関数の設定に非常に有用な工夫がある。これはヤコビー座標系を陽に用いる非断熱の方法であり、適用範囲が広い。この方法は、原子核分野では、複合粒子間の反応を扱う方法としてスタンダードなものになっている。核子-核子散乱を3-quark-3-quarkレベルから論じる研究にも応用されている。

まず、AB分子、BC分子、AC分子の2体問題を解き、基底状態、励起状態の波動関数を用意する。連続エネルギー状態は離散化しておく。これらを

$$\phi_{n\ell}^{(1)}(r_1), \quad \phi_{n\ell}^{(2)}(r_2), \quad \phi_{n\ell}^{(3)}(r_3)$$

と書く。全波動関数は、

$$\Psi_{JM} = \sum_{n_{2L}} [\phi_{ne}^{(1)}(R_1) \chi_{n_{2L}}^{(1)}(R_1)]_{JM} + \sum_{n_{2L}} [\phi_{ne}^{(2)}(R_2) \chi_{n_{2L}}^{(2)}(R_2)]_{JM} \\ + \sum_{n_{2L}} [\phi_{ne}^{(3)}(R_3) \chi_{n_{2L}}^{(3)}(R_3)]_{JM}$$

と書ける。 $\phi^{(c)}$ は given であり、 $\chi^{(c)}$ は unknown である。ヤコビー座標系を用いているので $\chi^{(c)}$ に対する境界条件の入れ方は正確にできる。 $\chi^{(c)}$ の内部領域を適切な基底関数で展開する。この後の解き方は説明のスペースがないので、[1~3] を参照されたい。

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

[2] M. Kamimura, Phys. Rev. A38 (1988) 621.

M. Kamimura and H. Kameyama, Nucl. Phys. A508 (1990) 17.

[3] M. Kamimura, Muon Catalyzed Fusion 3 (1988) 335.

M. Kamimura, Muon Catalyzed Fusion 6 (1991).

3. 研究成果

我々の方法で最大の努力を要する点は、3体系の内部基底関数により、ハミルトニアン行列要素を求めるところである。計算時間を短縮するために、出来る限り解析的に6重積分を行わなくてはならない。特に、3体力 (LEPS など) のところが大変であり、これを積分し易い解析関数で展開しておくことが肝要であると判断した。我々がしばしば行っているように、精度よくガウス型関数 (2変数) で展開することが分かった。また、始、終状態の2原子分子の基底、励起状態もガウス型基底関数でよく表されることがわかった。

次なる問題点は、ここで非常に手こずっているのだが、 $\chi(R)$ の内部領域に用いる基底関数の選択である。多重積分に適していること、および内部での振動の様子をよく記述出来ることの2つが要請される。ガウス型基底関数は前者の要請には最適だが、化学反応での入射エネルギーを考えると後者の要請に応えるには少々無理があることが分かった。調和振動子固有関数やその他の候補者を検討しているが一長一短がある。この決着にはまだまだ時間を要する。

そこで、並行して、 $\chi^{(c)}(R)$ を差分法により求めることを検討し始めている。この方法は、精度は良いが、計算時間がかかりすぎるので、これまで避けてきたが、スーパーコンピュータの発達により、あまり障害ではないかも知れないと思い始めている。最初のステップとして慎重を期すため、既に経験のあるミューオン原子衝突・移行反応の変分法による計算 (上述) を、 $\chi^{(c)}(R)$ については差分法で求めるようにプログラムの変更を行っている。非常な労力を要したが $J=0$ についてはほぼ完了したが、 $J \neq 0$ では、まだ少し虫がいるようであり、チェック中である。これが完成すれば、化学反応問題への拡張を始める。まず、3体力を含められるようにし、ついで、始・終状態の振動・回転励起状態を多数含められるようにする。計算時間や記憶容量の問題が発生するであろうから、この点の工夫も必要になるであろう。いずれにしても、大プロジェクトである。

4. 発表・出版実績または予定

「なし」。上述のように、非常に難しい大プロジェクトであるため、

未だ1年間では発表に値する計算結果を出すに至っていない。

分 BS7 協後
 実 16,579
 許 16,800

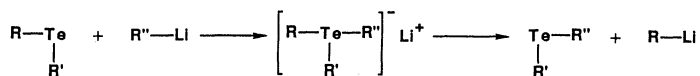
ヘテロ原子化合物と有機リチウム化合物からのアト錯体生成反応に関する分子軌道計算

A MO Study on the Reaction of Heteroatom Compounds with Organolithiums Leading to Ate Complexes

○神戸宣明 (阪大工)

1. 研究目的・内容

スズ、テルル、ヨウ素等のヘテロ原子化合物は、有機リチウム試薬と容易に反応し、中間に対応するアト錯体を経て、下式で表されるリチウム-メタロイド交換反応が進行する。本反応は有機リチウム化合物の調製法として極めて有用な反応であり、既に有機合成反応に広く利用されている。本研究は"GAUS86"を用いた非経験的分子軌道法計算により、その遷移状態(及び中間体)の構造とエネルギーを求め、その反応過程ならびに各元素による差異と一般性を明らかにする事を目的としている。本研究では、ヘテロ元素としてテルルについて詳細な計算を行い、その知見を基に同周期のスズ、ヨウ素、及び同族のセレンについても同様の計算を行い比較する。今期の研究では、モデル反応として、テルル化水素(H₂Te)とリチウムヒドリド(LiH)から H₃TeLiに至る反応における2つの可能性の高い反応経路について詳細に検討した。また、スズについても同様の計算を行ない、遷移状態に近い構造が求まった。



2. 研究方法・計算方法

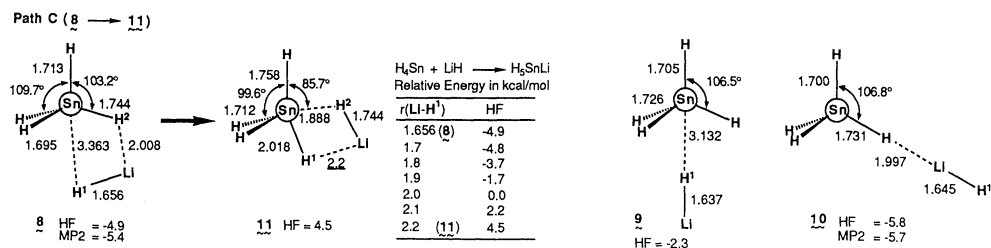
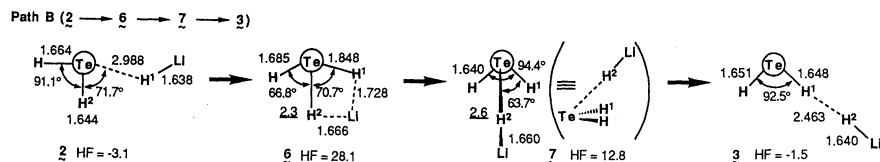
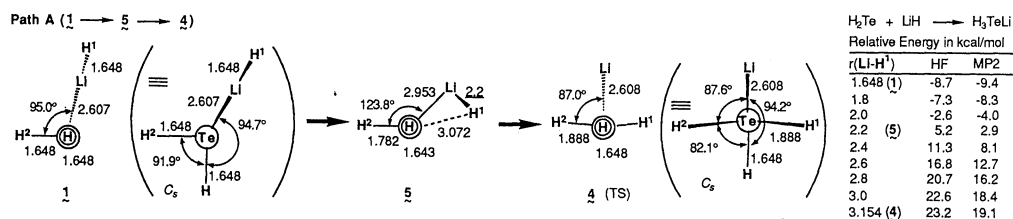
プログラムはライブラリープログラムの"GAUS86"を利用し、テルル、スズ、セレン、ヨウ素の中心元素には、HayとWadtの有効内殻ポテンシャル、原子価軌道にdouble-zeta + anion sp(Te, Sn, I, Se) + anion s(H) + d(Te, Sn, I, Se)を用いたRHF法による構造最適化を行なった。中心元素のdiffuse関数のξ値はアト錯体 H₃Te⁻, H₃Sn⁻, H₃Se⁻, H₂I⁻を用いて求めた値0.030(Te)、0.096(Sn)、0.026(Se)、0.027(I)を使った。リチウムには3-21G基底関数を用いた。メチル体の計算には、基底関数として3-21G(C, H) + anion sp(C)を用いる予定である。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

まず、テルル化水素(H₂Te)とリチウムヒドリド(LiH)とのコンプレックスについて計算を行ったところ、1、2、3の平衡構造が求まった。1は、テルルのローンペアに、リチウムヒドリドが配位したものである。2は、テルルにリチウムヒドリドがヒドリド側から配位したものであり、配位している反対側のH-Te結合が少し長くなっていることから、このコンプレックスはハイパーバレント性を有している。3は、テルル化水素の陽性な水素にリチウムヒドリドが配位したものであり、交換反応には関与しないものと考えられる。次に、H₃TeLiについて2つの水素を等価として構造最適化を行ったところ、4の構造が求まった。これはリチウムが、1つのアピカル水素(H¹)からもう1つのアピカル水素(H²)へ移る遷移状態に対応しているものと考えられる。4の構造からLi-H¹の距離を少しずつ短

くして構造の最適化を行ったところ、1 から 5 のような構造を經由して遷移状態 4 に至る経路 (Path A) が存在すること、またこの過程でエネルギーはなだらかに増加していることが明らかとなった。

また、別の反応経路として、アピカル位とエカトリアル位の水素交換の経路も可能性がある。そこで、2 の構造からエカトリアル結合 (Te-H²) を徐々に伸ばして構造の最適化を行ったところ、途中 6 および 7 のような構造を経て 3 に至る経路 (Path B) が求めた。6 では、リチウムが H¹ から H² へ移りつつある。この経路は、Path A よりもエネルギーが高いことから、テルルの場合には、Path B は可能性が低いと考えられる。



また、スズにも同様の計算を行ない、 H_4Sn と LiH とのコンプレックスとして、8、9、10 の平衡構造が求めた。スズの場合にはローンペアがないため、リチウムが1つの水素から別の水素に直接移動する、Path B に類似した経路で交換反応が進行するものと推測される。この場合には、途中で疑似回転を伴う場合と伴わない場合の2つの経路が可能であるが、後者の経路における遷移状態に近い構造として、11 が求めた (Path C)。

4. 発表・出版実績

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	CA4 施
実	28.860
許	30.400

Changes and dynamics of protein conformation

○郷 信広、平田文男、Jean-Francois Gibrat、入佐正幸、伊倉貞吉、高橋勝利、
倭 剛久、北尾彰朗、天能清一郎、水口賢司、三浦伸一、川田正晃 (京大理)

1. 研究目的、内容

蛋白質の構造およびダイナミックスに対して溶媒環境（水およびイオン）が果たす役割を解明することは生物物理における基本的課題の一つである。生体高分子内で起きる種々の時間スケールの構造揺らぎは溶媒の構造揺らぎと密接な相関をもっていることが予想されるが、この相関を分子論的レベルで明らかにする目的で、比較的単純なポリペプチド（メリチン）の真空中および溶液中での計算機実験を行ない比較検討を行なった。メリチンは26残基よりなるポリペプチドであるが、二つのアルファヘリックスが連結した構造を有し、このヘリックス間の相対的運動とそれに対する溶媒の影響に興味の焦点がある。

2. 研究方法、計算方法

本研究では以下の三つの計算機実験を行なった。(a) 真空中でのポリペプチドの基準振動解析、(b) 真空中でのポリペプチドの分子動力学(MD)計算(c) 溶液中でのポリペプチドのMD計算。ポリペプチドのポテンシャル関数としては標準的な分子力場ポテンシャル関数を使用し、エネルギーパラメタとしてAMBERパラメタを用いた。また、水に関してはSPC(単純点電荷)モデルを使った。溶液系のシミュレーションは1304個の水分子および6個の塩素イオンを含み、それらに周期境界条件を課して行なった。真空中および溶液中の分子動力学シミュレーションではそれぞれ50 psecのトラジェクトリを求め解析に用いた。

3. 研究成果

(A) スペクトル

メリチンのスペクトル強度はMD計算より得られる速度相関関数からフーリエ変換により求めることができるが、その真空中での曲線は基準振動解析より得られた振動数分布と良い一致を示した。この結果は真空中ではペプチドがほぼ調和振動子的に運動していることを意味する。また溶液中のMDと真空中のMDの比較において、高振動数モードでは両者は比較的良い一致を示した。このことは結合の伸縮、変角振動など高周波数のモードが溶媒の影響をあまり受けないことを示している。一方、分子全体としての協同的な運動に対応する低振動数モードに着目した場合、溶液中では真空中で見られた調和振動子的相関が消失し、むしろ、液体に特徴的な拡散的振る舞いをしめた。

(B) 構造の主成分分析

MDシミュレーションの各ステップにおけるポリペプチドの構造は、分子全体としての並進、回転を除く多次元アカルト座標空間内の一点で代表される。代表点はMDシミュレーションの時間経過とともにこの空間内に一つの分布をなし、この分布の分散、共

分散行列は分子の揺らぎを表す。この分布の主軸のうち、その方向の分散（揺らぎ）が大きいものからいくつかを選んで主成分ベクトルと呼ぶ。メリチンの第一、第二主成分ベクトルの方向は二つのアルファヘリックスの相対運動（折れ曲がり運動）に対応するが、真空中および溶液中のトラジェクトリをこの二つの方向に射影し、その時間相関関数を求めた結果を図1に示す。（a、第一主成分方向：b、第二主成分方向：実線、真空中：破線、溶液中）真空中では折れ曲がり運動が極めて周期的に変化するのに対して、溶液中では運動の相関が非常に速く消失している。溶液中でのこのような振る舞いはBrown運動に特徴的なものである点に着目し、我々はSzabo等によって提起されたLangevinモード解析の方法に基づきこれを解析した。その結果を図1中に一点鎖線で示してある。これらのうち第二主成分方向への射影はトラジェクトリより直接求めたものと約10 psec付近まで良い一致を示している。これは（図には示されていないが）第三、第四主成分方向にも共通した傾向であり、Langevinモード解析の有効性を示している。一方、第一主成分方向では両者の振る舞いが大きく異なっている。このモードはメリチンのヘリックス軸の折れ曲がり運動に対応するが、その詳細な解析の結果、一つの構造から他の構造への飛躍的な遷移を見いだした。第一主成分方向の両者の違いはこの構造遷移に起因するものと考えられる。

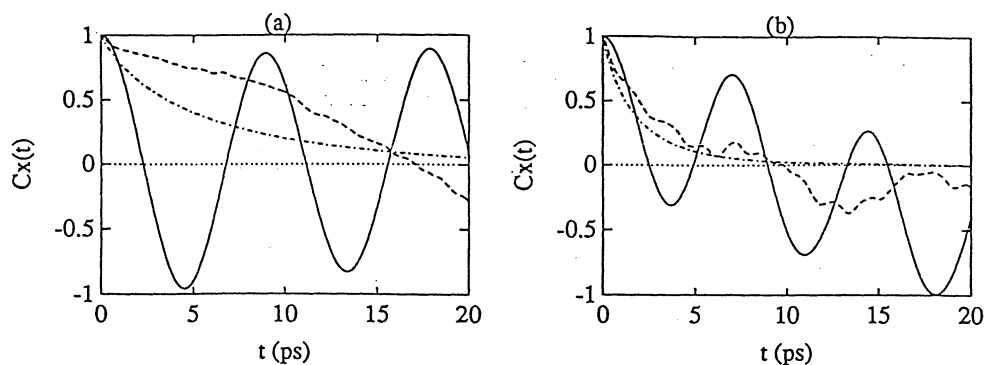


図1 第一、第二主成分方向の揺らぎの相関関数

4. 発表、出版実績または予定

郷、Biophys. Chem., **35**, 105 (1990)

木寺、郷、Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **87**, 3718 (1990)

Jean-Francois Gibrat、郷、Proteins, **8**, 258 (1990)

妹尾、郷、J. Mol. Biol., **216**, 95 (1990)

妹尾、郷、J. Mol. Biol., **216**, 111 (1990)

伊倉、郷、稲垣、Proteins, **9**, 81 (1991)

堀内、郷、Proteins, 印刷中

北尾、郷、J. Comp. Chem., 印刷中

遠藤、輪湖、永山、郷、Proc. Nato Advanced Sci. Symp. Series, 印刷中

北尾、平田、郷 J. Mol. Biol., 投稿予定

分 CA8 施
実 36,536
許 36,000

固体メタンと水の物性の研究

Study of the properties of solid methane and water

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

1. 研究目的・内容

われわれはこれまで水素結合系液体として最も重要な水とメタノールについてそれぞれの気液界面の熱力学量と構造を分子動力学法（Molecular Dynamics）で調べてきた。これらの系では液相及び界面の熱力学的性質を剛体分子の取扱で2体分子間相互作用近似で半定量的にシミュレーションにより再現できることを示し、界面付近での分子配向に特徴があることを明らかにできた。今回は水とメタノールの溶液の場合の気液界面を調べる。

2. 研究方法・計算方法

メタノールについてはJorgensenのTIPSポテンシャル、水は同じくTIPS4ポテンシャルを仮定した。これらのポテンシャルでは分子は変形しない。またメタノールではメチル基はひとかたまりと考えている。酸素・水素原子等の上に部分電荷を置き、相互作用点を仮定している。1000分子を含む基本セルを用い、直方体的な周期境界条件を使った。初期配置では純粋系の場合と同様に分子の重心はフィルム状の液相を作っている。

Ewaldの方法で相互作用の和をとり、Verlet法で積分した。300 Kの温度について、メタノールのモル比が $X_M = 0, 5, 10, 20, 30, 50, 75, 100\%$ の場合を50ないし88 psの時間範囲で分子動力学シミュレーション法により調べた。

MDの方法は分子数・体積・全エネルギー一定のミクロカノニカルMDである。

プログラムはCCP5プログラム・ライブラリの中のMDMPOLをもとにして作った。

3. 研究成果

まず液相部分の熱力学量（モル体積・エネルギー等）がメタノール水溶液の実験値と大きさの程度と濃度依存性が対応することを確かめた。

図1に表面張力の濃度依存性を示した（ X_M はメタノールのモル分率）。水の持っていた大きな表面張力がメタノールの混入で急速に低下する様子が再現されている。絶対値での実験値との比較でも良い一致を示している。

図2に density profile を tanh関数で近似して得られた界面の厚さの濃度依存性を示す。メタノールの濃度が増すに連れて厚さが増えるのは、メタノール分子の方が水分子より大きいためである。

図3に液相でのメタノールの濃度を系全体での平均濃度（仕込の濃度）と比較している。液相ではメタノール濃度が平均より小さくなっている。これは界面にメタノールが集まる傾向を示している。実際、界面でのメタノール分子の過剰量を計算すると図4のようにモル濃度 0.2-0.4 付近で最も顕著にそれが現れている。

その他の熱力学量や分子配向の特徴を解析してこの系が最も簡単な界面活性剤のモデルとなっていることがわかった。

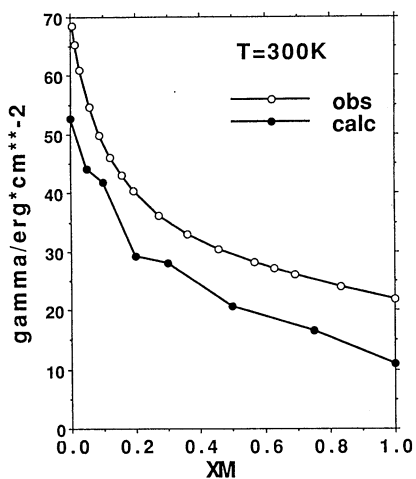


図1 メタノール水溶液の表面張力の濃度依存性
(横軸の濃度 X_M は系全体でのメタノールの濃度でモル比)

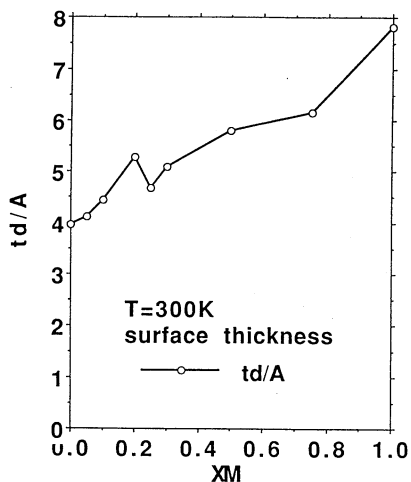


図2 メタノール水溶液の気液界面の厚さの濃度依存性

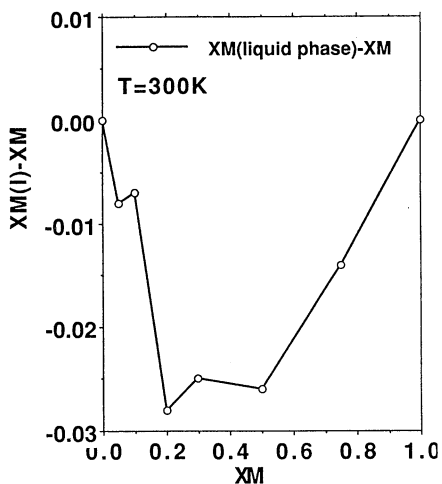


図3 液相でのメタノール濃度 (モル比)

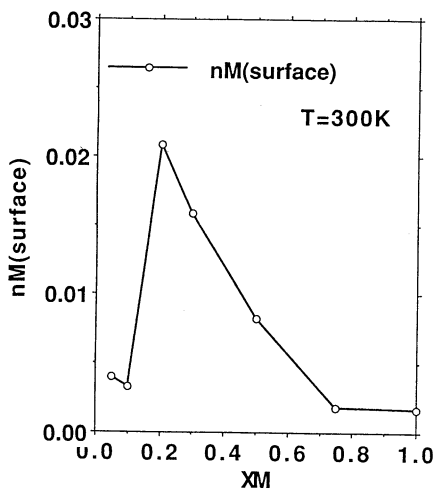


図4 気液界面でのメタノール分子の過剰量

4. 発表・出版実績または予定

片岡, Adv. Thermodynamics, Vol. 2 p 273 (1990)

尾崎, 分子構造総合討論会 1990年10月 福岡.

片岡, 分子構造総合討論会 1990年10月 福岡.

片岡, 溶液化学討論会 1990年12月 新潟.

尾崎, 分子シミュレーション討論会 1990年12月 京都.

片岡, 分子シミュレーション討論会 1990年12月 京都.

ヘモグロビンの動的立体構造

分	CB4 施
実	25,410
許	25,600

Dynamic Aspect of Conformation of Hemoglobin

○妹尾 康喜 (名大理)

1. 研究目的・内容

酸素吸着によるヘモグロビンの構造変化は、電子状態の変化によるヘムの構造変化、1つのサブユニット内の3次構造変化、4つのサブユニット間の4次構造変化の3つのレベルから成る。近年発展の著しい蛋白質の動力学的理論計算により、これ等個々のレベルの特性を明らかにしつつレベル間の相互作用を統一的に解析することが出来よう。立体構造エネルギー関数とその1次および2次微分係数の高速ベクトル計算を手段として、各部位のゆらぎの大きさと部位間のゆらぎの相関から動力学的性質を調べ、一方で酸素吸着による構造変化とそのエネルギー論の研究を行い、協同的酸素吸着の仕組みを深く理解するのが本研究の目的である。第1段階としてミオグロビンの研究を経て(論文1,2)、現在、第2段階としてヘモグロビンの α 鎖と β 鎖から成る2量体 $\alpha_1\beta_1$ の計算を進めている。

2. 研究方法・計算方法

基準振動解析の前段階として、X線構造から出発するエネルギー極小化を行った。プログラムはミオグロビンの計算に用いたものを2量体 $\alpha_1\beta_1$ が扱える様に拡張し、ニュートン法で2通りの極小化を行った。(a) 立体構造エネルギー関数 E を標的にする。(b) 原子間距離の拘束ポテンシャル V を加え、 $E+V$ を極小化する($V = w \sum_{(i,j)} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2$, r_{ij} および r_{ij}^0 は原子ペア (i,j) の計算距離およびX線構造における距離, w は重みで極小化の過程で徐々に減少させ最終的に0にする)。他方、酸性残基のCOOHと塩基性残基の NH_2 の荷電について2通りの場合を扱った。(i) 対として 4.5\AA 以内の距離にあるときのみ COO^- と NH_3^+ にする($\alpha_1\beta_1$ の立体構造を表わす独立変数の数は1636)。(ii) 更にHisを考え、Hisの N^{E2} と他のCOOHが 4.5\AA 以内のとき $N^{E2}H^+$ と COO^- にする(独立変数の数は1633)。

3. 研究成果

2量体 $\alpha_1\beta_1$ 用に作成したプログラムの性能は、エネルギー関数を計算するCPU時間が1.4秒、1次微分係数と2次微分係数の全てを求めるCPU時間が37秒で、エネルギー極小化とそれに続く種々の解析にとって十分である。上記の場合の{(a)と(b)}, {(i)と(ii)}の組合せで4つのエネルギー極小構造を得た(C1, C2, C3, C4)。C1は(a)-(i), C2は(b)-(i), C3は(a)-(ii), C4は(b)-(ii)。極小エネルギーおよび1原子当たり平均のX線構造からの原子変位を表1に示す。原子変位は2量体全体を比較した場合と α 鎖と β 鎖を個々に比較した場合を示し、()内は主鎖原子のみを比較した場合の値である。エネルギーは原子間距離の拘束を入れる方が下がるが、X線構造からのずれは拘束を入れても殆んど変らなかつた。1つのサブユニット内の3次構造変化は $1.2\sim 1.3\text{\AA}$ でミオグロビンの場合と同程度であるが、2量体全体としての変形は $1.6\sim 1.8\text{\AA}$ とかなり大きい。これは

サブユニット間の相対的な回転運動が加わるためである(相対的な並進運動は小さい)。図1に極小構造C2とC4について残基毎に平均化された原子変位を示す。サブユニットの剛体としての回転により特に大きく動くのはFヘリックスとFGコーナーを中心とする領域並びにそれに近いHヘリックスのC末端側である。これらの領域はヘモグロビンの中で他の2量体 $\alpha_2\beta_2$ とのサブユニット間相互作用に関与する重要な場所であり、またサブユニット内ではヘムとの間に強い動的相互作用を持つ場所でもある。このことから2量体 α,β はヘモグロビンの中とは異なる4次構造をとり、この4次構造変化はヘモグロビンの機能と直接関連していることが推定される。

Table 1 Energies (kcal/mol) and atomic shifts (Å) from X-ray structures of 4 conformations.

conformation	C1	C2	C3	C4
(energy)	-2615.517	-2655.112	-2675.620	-2695.368
(shift)				
for dimer	1.652(1.460)	1.654(1.449)	1.791(1.608)	1.626(1.427)
α -chain	1.167(0.915)	1.234(0.960)	1.314(1.054)	1.240(0.927)
β -chain	1.336(1.041)	1.255(0.997)	1.256(1.007)	1.266(1.025)

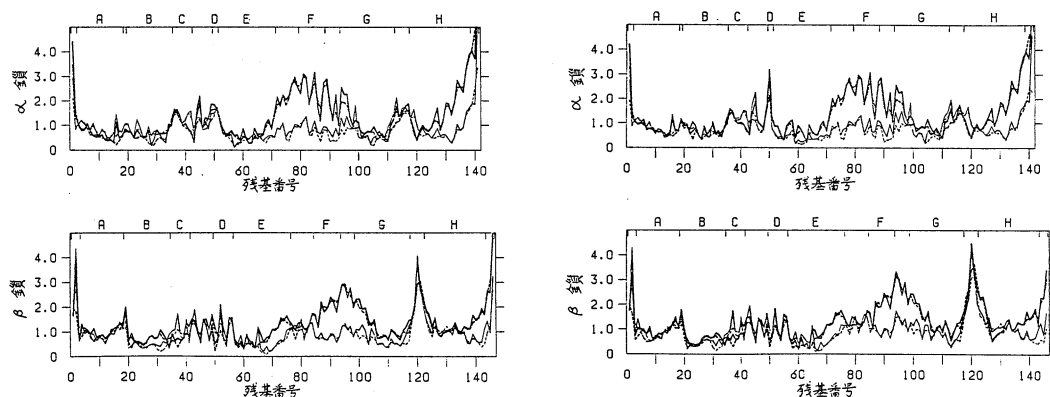


図1. エネルギー極小化による残基毎の平均原子変位(X線構造からのずれ)。

(左)極小構造C2, (右)極小構造C4。(太線)2量体全体をX線構造と比較, (細線) α 鎖と β 鎖をそれぞれ個々にX線構造と比較。(実線)H原子を除く全重原子が比較の対象。(点線)主鎖原子(N, C $^\alpha$, C)のみが比較の対象。

4. 発表・出版実績

- (1) Seno, Y. & Gō, N. (1990). *J. Mol. Biol.* 216, 95-109.
- (2) Seno, Y. & Gō, N. (1990). *J. Mol. Biol.* 216, 111-126.
- (3) 妹尾: 第41回タンパク質構造討論会, 1990年9月京都.
- (4) 倭, 妹尾, 郷: 日本生物物理学会第28回年会, 1990年10月福岡.
- (5) 倭, 妹尾, 郷: 第4回分子シミュレーション討論会, 1990年12月京都.

分 CB7 施
実 87,955
許 88,000

素反応過程の経路と動力学機構の研究

Paths and Dynamical Mechanisms of Elementary Reactions

○ 笛野高之・山口 兆・横田静夫・中野雅由・横山啓一・高根慎也・奥村光隆
北川淳一・三宅克二 (阪大基礎工)

1. 研究目的

気相反応速度の実験的研究と関連して、反応系のポテンシャルエネルギー変化の様相ならびに律速段階の実体を理論計算によって正確にとらえることは有意義である。本年度は、NHの発生源としてのHNCOならびにHN₃の単分子ならびに2分子反応、NHとO₂との反応の速度についての研究を完了した。

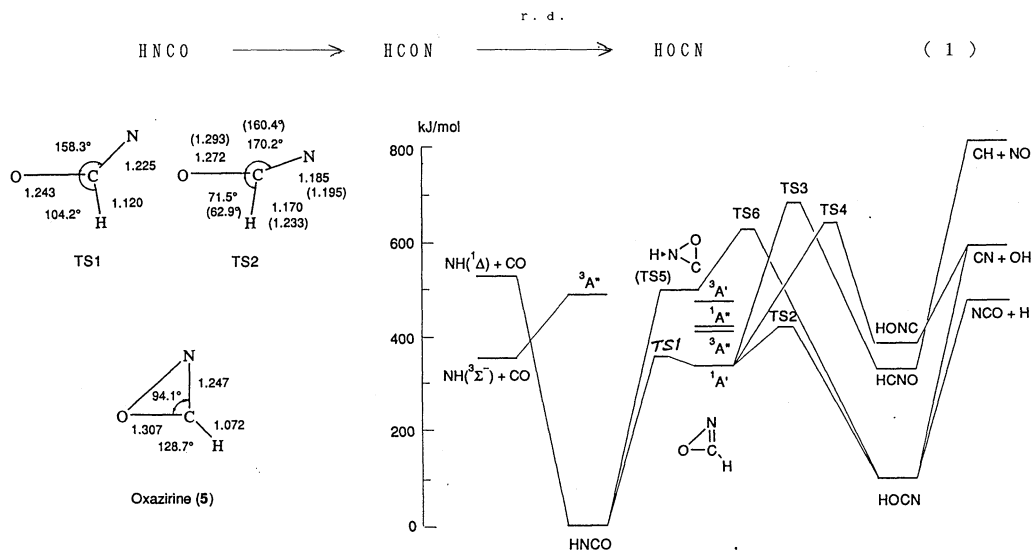
2. 計算方法

反応経路の追跡はUHF(2重項)もしくはMC(1重項)SCF計算によった。エネルギー極小および極大構造に対してはMRD-CI計算を行い、Langhoff-Davidson摂動補正を施した“full CI”推定値をもってCIエネルギーE_{CI}とした。使用した基底関数は主として6-31G(d,p)関数である。

3. 研究成果

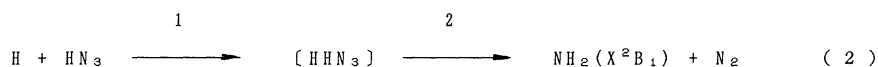
3. 1 HNCOの異性化

1988年度に実施した予備計算(MC-SCF/STO-3G)を“DZ+polarization+correlation”のレベルで完成した。イソシアン酸HNCOは1,2-H移動を伴いつつ、環化と開環を経てシアン酸HOCNに異性化するものと思われる。異性化のエネルギー障壁(TS2)の高さは $\Delta E_{CI}^{\ddagger} = 423$ kJ/molである。



3. 2 HN₃とH原子との反応

付加反応を律速段階とする2段階反応である。



付加反応および分解過程の遷移状態(TS1とTS2)ならびに付加体と生成系の相対エネルギー(H + HN₃を基準とする)は表1のごとくである。

表1. H + HN₃ → NH₂ + N₂ のエネルギー変化

CI//Geometry	ΔE _{CI} (kcal/mol)			
	TS1	HNN ₃	TS2	NH ₂ + N ₂
6-31G(d,p)//6-31G(d,p)	6.3 ₉	-79.2 ₂	-74.7 ₀	-76.8 ₁
[4s2p1d]//6-31G(d,p)	4.7 ₅	-80.1 ₂	-76.3	-79.9 ₄

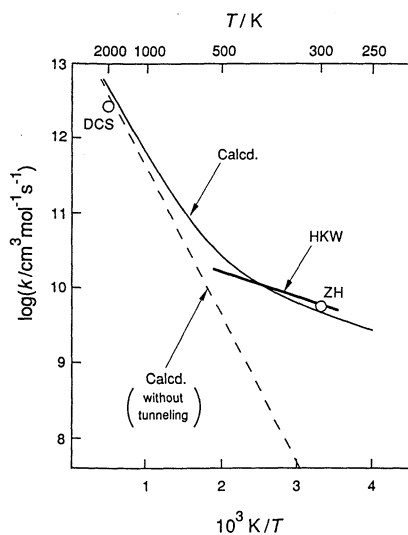
理論的活性化エネルギーをE₀=5.0kcal/molとして、2次反応速度定数をTST計算すると、実験値 $k=1.53 \times 10^{13} e^{-4600/RT} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ とよく一致した。

3. 3 NHのO₂との反応

付加体HN₂O(1A')のNOOHへの異性化が律速段階であることは、既報のとおりである。

異性化のエネルギー障壁高さ(NH + O₂を基準とする)はΔE_{CI}[‡]=27kJ/mol、振動補正によりΔE₀[‡]=35kJ/molとなった。

H移動によるトンネル効果を考慮に入れて、2次反応速度定数をTST計算すると、図に示すごとく、300<T(K)<2000にわたって実験とよく一致した。



4. 発表論文

- 1) T. Fueno, Y. Takahara and K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett., 167, 291(1990)
- 2) T. Fueno, K. Yamaguchi and O. Kondo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 1316(1990)
- 3) M. Nakano, M. Okumura, K. Yamaguchi and T. Fueno, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 182, 1(1990)
- 4) K. Yokoyama, H. Kitaike and T. Fueno, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 1741(1991)
- 5) K. Yokoyama, Y. Sakane and T. Fueno, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 1748(1991)
- 6) K. Yokoyama, S. Takane and T. Fueno, Bull. Chem. Soc. Jpn., in press
- 7) T. Fueno, K. Yokoyama and S. Takane, Theoret. Chim. Acta, in press

分CB8施

実 15,970

許 16,000

電子密度分布の異方性と分子間相互作用エネルギー

Anisotropy of electron density distribution and interaction potential-energy

○生田 茂 (都立大・教養)

1. 分子 (RX) 中の原子 (X) の非結合方向の電子密度分布は、結合している相手原子又は基 (R) によって、球形からずれることが知られている。今回、著者等は、原子Xとして、ハロゲン原子 (F, Cl, Br)、アルカリ金属原子 (Li, Na, K)、水素原子 (H) を取り上げ、種々のRによるX原子の非結合方向の電子密度分布の球形からのずれを定量的に求めた。また、RX分子とHe原子や正負電荷との「相互作用エネルギーの異方性」に対する「電子密度分布の異方性」の影響を調べた。

2. 分子の構造最適化にはHF/6-31G**法、電子密度分布の計算、RX分子とHe原子や正負電荷との相互作用エネルギーの計算にはHF/6-311G(2d,p)法を用いた。第2周期の原子の基底関数にはMcLean & ChandlerのTriple-zeta基底、K, BrにはDouble-zeta基底を用いた。尚、各ハロゲン原子には一個ずつの広がったp軌道関数を加えた。(HF)₂分子の相互作用エネルギーの計算にはMP3/6-311G(3df,2p)法を用いた。本計算にはGAUSSIAN86及びNorth-Dakota版GAMESSプログラムを用いた。

3. 著者等はこれまで、電子密度の値が0.005 auである表面をファン・デル・ワールス半径と仮定すると、これまで提案されている値によく合うことを報告した。本報告においても電子密度が0.005 auの値を示す原子核位置からの距離 (表面) をファン・デル・ワールス半径と仮定した。

各RX分子における原子Xの二つの非結合方向のファン・デル・ワールス半径 (r_s, r_h) を表1に示す。

図1にHCl分子のCl原子における二つの非結合方向の電子密度分布を示す。結合軸に平行な方向の電子密度が結合軸に垂直な方向の電子密度より常に少なく、Polar flattening (異方性) が存在していることが分かる。

図2にNaH分子のNa原子の二つの非結合方向の電子密度分布を示す。Na原子の異方性は極めて小さく、Na原子は球形に近いことが分かる。

図3に種々の分子における r_s と r_h の相関をプロットした。イオン結合性の大きい分子の r_s, r_h の値は極めて近く、傾き1の直線にのることが分かる。共有結合性が強まるにつれ、直線からずれる。結合軸方向のp軌道電子が、相手原子の電子親和力が強まるにつれ電子を奪われ、polar flatteningが大きくなるものと考えられる。

ハロゲン原子と結合しているK, Na原子においては、 $r_s < r_h$ となり、polar extensionがなりたっていることが分かる。表2に、NaF分子のF原子を-1電荷で置き換えたときのNa原子の二つの方向の電子密度分布を孤立したNa⁺イオンにおける値と比べてある。このモデルシステムにおいて、 r_h (Head-on)方向の電子密度は r_s (Sideways-on)方向の電子密度や孤立したNa⁺イオンの値よりも大きく、polar extensionがなりたっていることが分かる。このように、NaF分子におけるNa原子のpolar extensionはF原子上の負電荷とNa原子上の電子雲との静電反発によるものであることが分かる。

図4に(HF)₂分子におけるHead-on contactとSideways-on contactの二つの配置における反発エネルギーを、二つのF原子間距離の関数として示す。いずれのF原子間距離においてもSideways-on contactにおける反発エネルギーの方が大きいことが分かる。結合軸に垂直な方向の電子密度が結合軸に平行な方向の値より常に大きいことより説明することができる。

図5にHClとNaH分子におけるHe原子との二つの方向 (r_s, r_h) における相互作用 (反発) エネルギーを、ClとHe原子間距離、NaとHe原子間距離の関数として示す。それぞれの反発エネルギーの異方性は、図1、図2における電子密度分布の異方性を極めてよく反映していることが分かる。

- (1) 石川、生田、片田、佐野、Acta Cryst., **B46**, 592-598(1990).
- (2) 生田、石川、片田、佐野、Acta Cryst., **B46**, 23-28(1990).
- (3) 生田、斎藤、野村、J. Chem. Phys., **93**, 2530-2536(1990).
- (4) 生田、J. Molec. Struct. (Theochem), **205**, 191-201(1990).

Table 1 r_s and r_h of alkali-metal atoms (A) in molecules (AR) and their anisotropies (Δ)

6-311G(2d,p) basis set used for first-row atoms, MC-311G(2d,p) for second-row atoms and DZP for K and Br atoms. For each halogen atom one diffuse p function is added.

R	r_s	r_h	$r_s - r_h$	Atomic charges
$A = \text{Li}$				
K	0.915	0.826	0.089	-0.436
Na	0.895	0.817	0.078	-0.087
Li	0.894	0.813	0.081	0.000
H	0.835	0.805	0.030	0.332
Br	0.829	0.807	0.022	0.551
Cl	0.827	0.808	0.019	0.588
F	0.827	0.813	0.014	0.721
(Li ⁺)	0.794	0.794	0.000	1.000
$A = \text{Na}$				
K	1.208	1.168	0.040	-0.363
Na	1.190	1.156	0.034	0.000
Li	1.190	1.153	0.037	0.087
H	1.134	1.134	0.000	0.392
Br	1.115	1.121	-0.006	0.576
Cl	1.113	1.124	-0.011	0.727
F	1.110	1.126	-0.016	0.861
(Na ⁺)	1.100	1.100	0.000	1.000
$A = \text{K}$				
K	1.510	1.500	0.010	0.000
Na	1.497	1.492	0.005	0.363
Li	1.491	1.492	-0.001	0.436
H	1.469	1.483	-0.014	0.734
Br	1.466	1.473	-0.007	0.950
Cl	1.463	1.473	-0.010	0.959
F	1.464	1.478	-0.014	0.972
(K ⁺)	1.460	1.460	0.000	1.000

Electronegativities in eV*

K	Na	Li	H	Br	Cl	F
2.42	2.85	3.01	7.18	7.59	8.30	10.41

* Pearson (1988a,b).

Table 2 r_s and r_h of halogen atoms (X) in molecules (RX) and their anisotropies (Δ)

6-311G(2d,p) basis set used for first-row atoms, MC-311G(2d,p) for second-row atoms and DZP for K and Br atoms. For each halogen atom one diffuse p function is added.

R	r_s	r_h	$r_s - r_h$	Atomic charges
$X = \text{Br}$				
K	1.894	1.853	0.041	-0.950
Na	1.876	1.828	0.048	-0.676
Li	1.868	1.814	0.054	-0.551
H	1.838	1.643	0.195	-0.117
Br	1.827	1.600	0.227	0.000
Cl	1.827	1.580	0.247	0.102
F	1.822	1.523	0.299	(0.425)*
Br ⁻	1.900	1.900	0.000	-1.000
$X = \text{Cl}$				
K	1.777	1.739	0.038	-0.959
Na	1.758	1.717	0.041	-0.727
Li	1.748	1.700	0.048	-0.588
H	1.715	1.556	0.159	-0.164
Br	1.700	1.523	0.177	-0.102
Cl	1.696	1.510	0.186	0.000
F	1.696	1.439	0.257	0.287
Cl ⁻	1.778	1.778	0.000	-1.000
$X = \text{F}$				
K	1.456	1.428	0.028	-0.972
Na	1.443	1.418	0.025	-0.861
Li	1.433	1.397	0.036	-0.721
H	1.376	1.300	0.076	-0.366
Br	1.353	1.303	0.050	(-0.425)*
Cl	1.362	1.300	0.062	-0.287
F	1.344	1.241	0.103	0.000
F ⁻	1.459	1.459	0.000	-1.000

* In order to avoid the convergence problem in BrF, the 6-31G(d) basis set is used for F.

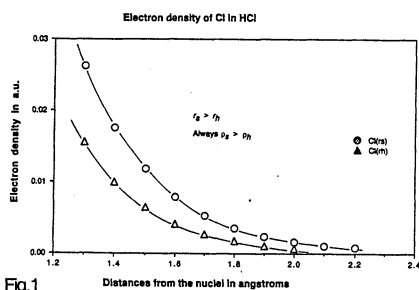


Fig.1

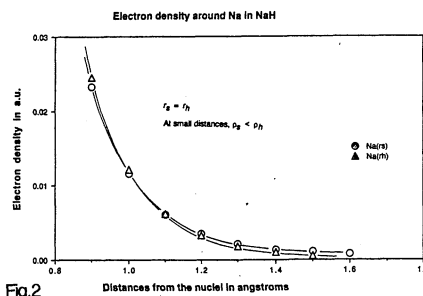


Fig.2

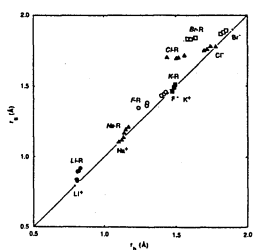


Fig.3 Correlation between r_s and r_h of atoms in molecules.

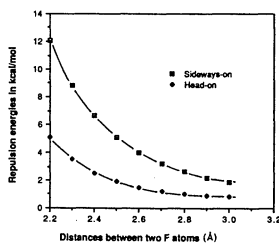


Fig.4 Calculated repulsion energies of the $(\text{FH})_2$ dimer in the sideways-on and head-on contacts as a function of distance between the two F atoms. $1 \text{ kcal mol}^{-1} = 4.1868 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Table 2 Electron-density distribution around the Na atom

Contracted [6s5p1d] basis set (Poirier, Kari & Csizmadia, 1985) used.

l (a.u.)†	(Na ⁺ ...-e) [*] electron densities‡		Na ⁺
	Sideways-on	Head-on	
1-5	0.0510	0.0520	0.0508
1-6	0.0337	0.0344	0.0334
1-7	0.0223	0.0229	0.0221
1-8	0.0148	0.0153	0.0147
1-9	0.0099	0.0103	0.0098
2-0	0.0066	0.0069	0.0066
2-1	0.0044	0.0047	0.0044
2-2	0.0030	0.0032	0.0030
2-3	0.0020	0.0022	0.0020
2-4	0.0014	0.0015	0.0013
2-5	0.0009	0.0010	0.0009

* A point negative charge is placed 1.885 Å from the Na nucleus.

† Distances from the Na nucleus.

‡ In atomic units. $1 \text{ a.u.} = 6.7483 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$.

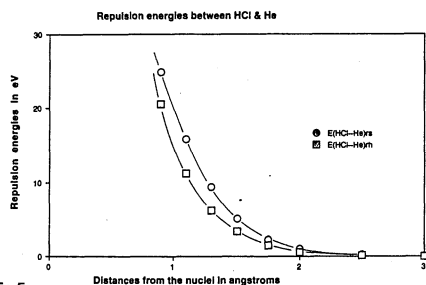


Fig.5a

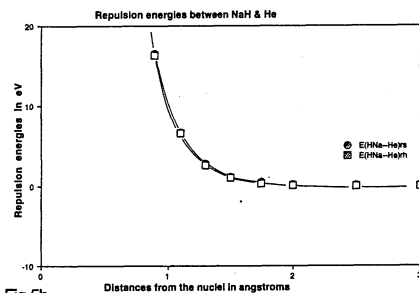


Fig.5b

分CCO施
実 11,995
許 12,000

分子軌道法による化学相互作用系の理論計算

M0 Theoretical Studies of Chemical Interacting Systems

○藤本博（京大工）、小杉信博（京大工）、大石泰生（京大工）、多田健紀（京大工）、
矢吹寿秀（京大工）、畑上到（京大工）、有田直正（京大工）、窪田雅明（京大工）

1. 研究目的・内容

本研究は、分子間相互作用や化学反応の選択性を支配する因子を電子的、立体化学的な見地より明らかにすることを目的としている。分子間相互作用は通常反応中心と呼ばれる分子の限られた領域に局在して起こるため、従来の正準分子軌道のみを用いた考察では明確に捉えることはできず、さらに反応系の複合化や分子の巨大化によりその特徴がますますわかりにくくなっていく。一方、理論計算の化学への応用をいっそう有効にするためには、化学種の反応性を非経験的に予測できることが重要な課題である。本研究ではこれらの問題に対して、分子軌道法に基づく新しい軌道相互作用概念を導き、これらを精密な理論計算と結合することにより新しい化学概念の展開をめざした。

2. 研究方法・計算方法

ライブラリプログラム（GAUSSIAN 82, HONDO7）を使用し、反応過程で生成する化学種の構造とその電子状態を求めた。得られた正準分子軌道、結合次数行列から相互作用軌道対の方法（自作プログラム）を用いて新しい局在化軌道を求め、これを視覚化することにより化学相互作用の特性の解析を行った。また化学選択性の評価および反応性の尺度の定量化を局在化フロンティア軌道の方法（自作プログラム）を用いて行った。

3. 研究成果

3-1. 相互作用軌道対の方法を用いた結合様式の表現

同数の原子価電子を持つ第二周期と第三周期の同族元素について化学相互作用系における結合様式の差異を軌道相互作用の見地から明らかにした。計算例として、クラウンエーテル—リチウムカチオン系と珪素および炭素の五配位アニオン系を選び議論した。

図1に8-crown-4（8C4）とリチウムカチオンおよび8C4の酸素原子を硫黄原子に置換したクラウン化合物（8S4）とリチウムカチオンとの相互作用を比較した様子を示す。8S4の場合、明らかに広範囲に広がった硫黄の3p軌道からリチウムカチオンの2sおよび2p軌道への電子の非局在化が強く起こり、より集中性をもった配向が可能になる。また、カチオンと8S4間の距離は対応する8C4に比較して大きいいため交換反発も小さく、重なり稠度が大きくなって強くカチオンを捕捉する。

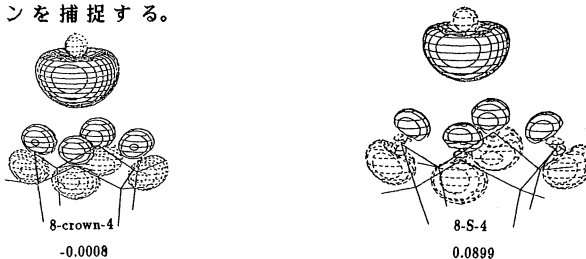


図1. クラウンエーテルとリチウムカチオンとの相互作用軌道対

図2に五配位アニオン (SiH_3F_2^- および CH_3F_2^-) における相互作用様式を示す。一番目の軌道対は F_2^{2-} からカチオンへの電子移動を表し両者とも結合性を示すが、二番目の軌道対において珪素および炭素中心でその様式が異なる。珪素化合物では SiH_3^+ の比較的能量の低い σ^* 空軌道が F_2^{2-} の σ 軌道と結合的に相互作用して系を安定化するが、 CH_3^+ にはこのような空軌道がないため交換反発が大きく、五配位炭素種は安定構造にはならない。

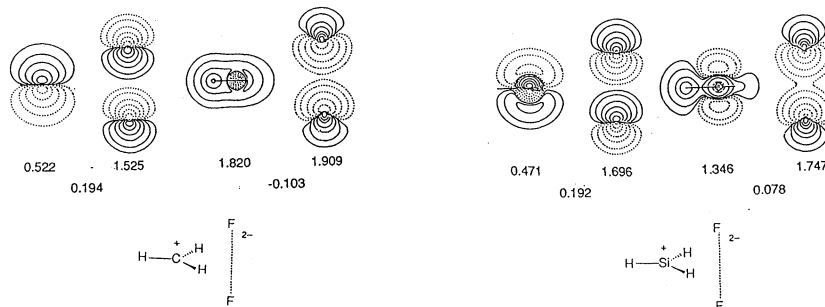


図2. 炭素および珪素の五配位アニオン系における相互作用軌道対の比較

3-2. 局在化フロンティア軌道の方法を用いた反応性の予測

一重項カルベンのアルケン二重結合に対する付加反応性が α 位置換基の関与により変化する様子を局在化フロンティア軌道の方法を応用して非経験的に求めた。図3に、横軸に置換スチレンの局所的な相対的反応ポテンシャル λ 、縦軸にこの付加反応での反応性指標をとって両者の相関を示す。同時に、実験による Hammett プロットの結果を示すが、カルボキシレートカルベンの場合には求核性が非常に強くなることがよく再現され、反応性に対する置換基効果を簡単な理論計算で予測できることが示された。

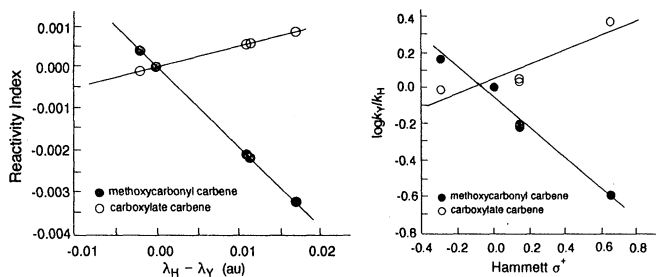


図3. カルベンのアルケン二重結合への付加反応性の理論計算結果と実験結果の比較

4. 発表・出版実績または予定

- 有田、矢吹、畑上、藤本 日本化学会第61回春期年会、91年4月横浜
- 藤本、畑上、窪田、大石 日本化学会第61回春期年会、91年4月横浜
- 藤本、大脇、福井 *Gazz. Chim. Ital.* **120**, 229(1990)
- 藤本、田野、神部 *J. Phys. Chem.* **95**, 1612(1991)
- 藤本、畑山、川崎、大石 *J. Chem. Soc.* 印刷中
- 藤本、矢吹、玉尾 投稿予定
- 畑上、大石、窪田、藤本 投稿予定
- 畑上、佐原、藤本 投稿予定

分 CC1 施
 実 47,862
 許 51,200

光化学反応機構に関する量子化学的研究
 Quantum Theoretical Research on Photochemical Reaction Mechanism

(千葉大薬) ○津田 穰、笈川節子

1、2、研究目的と方法

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、以下の4課題について計算を行ったので報告する。計算方法は(1), (2), (4)では *ab initio* MO法を用い、分子研ライブラリプログラム GAUSSIAN86を主として使った。(3)ではPM3法を用い、MOPAC5.0を拡張して使った。

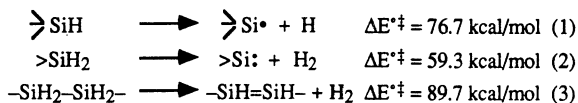
3、研究成果

(1) Si(001)表面の酸化膜生成過程 [1]

シリコン結晶面は酸素分子と容易に反応して酸化膜を生成し絶縁膜となるため、シリコン結晶の物性に大きな影響を与えることが知られているが、この酸化膜の構造、生成機構には未だに不明の点が多い。著者らの研究からSi(001)表面は(2x1)ダイマー構造をしており、一重項状態をとることがわかっている。ここに酸素分子が近づく時、どのような反応が起こってくるかを調べた(基底関数は3-21G)。その結果、(a)反応種である酸素分子の電子状態がスピン一重項および三重項状態のいずれであっても、酸素分子は表面に吸着して安定化し、酸素分子の自発的解離は起こらない。(b)系の電子状態が三重項の場合、わずか4.7kcal/molの活性化エネルギーで、三重項状態の酸素原子と一重項状態のシリコン酸化物に分れることがわかった。また、このポテンシャルエネルギー曲面を詳細に調べると、酸素分子が表面近傍まで解離せずに接近した後20kcal/molの活性化エネルギーで分解する経路があること、さらに、シリコン表面に接近した酸素分子が表面シリコンダイマーの構造には変化を与えずに約5kcal/mol程の活性化エネルギーで、2つの原子状酸素(一つは三重項状態、他は一重項状態)に解離する経路がある、等の興味深い機構が存在することがわかった。

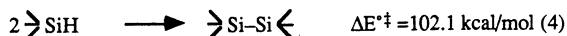
(2) アモルファスシリコン(a-Si:H)成長表面の反応素過程 [2]

a-Si:H成長表面は、枝分かれした鎖状の $-(SiH_2)_n-SiH_3$ に覆われており、a-Si:H成長とは、この鎖の一次的成長と三次元バルク構造への変性とは並行して起こっている現象であると考えられる。このような現象が起こるためには、まず、鎖状 $-(SiH_2)_n-SiH_3$ から水素脱離が起こらなければならない。鎖状 $-(SiH_2)_n-SiH_3$ は、一端がバルク固体に止められている以外は、自由に動いていると考えられるので、モデル化合物として、自由分子 $SiH_3-SiH_2-SiH_2-SiH_3$ を採用した。この化合物の鎖中央のSiH₂部分からの水素脱離の様式としては次の3つがある。(ΔE^{\ddagger} は反応の活性化エネルギー(3-21G基底、MP4補正後の値))



末端の-SiH₃からの水素脱離様式には(1)、(2)があるが、その活性化エネルギー(3-21G基底、MP4補正後)は上記の値と余り変わらない。この結果から、a-Si:Hの表面水素脱離は主として反応(2)によって起こると考えられるが、高温になれば(1)、(3)の寄与も増大する。また、a-Si:H膜が三次元ネットワークを形成

する上で、隣接した二つの α -Si:H鎖から水素脱離が起こることが考えられている。



しかし、計算の結果をみると、これは最も起こり難い反応であることがわかる。 α -Si:H表面からの水素脱離の活性化エネルギーの実測値は、350-460℃で2.7eV(62kcal/mol)と報告されており、理論計算から得られた上記の反応機構を支持している。

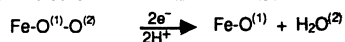
次に、ここに生じたシリレン $\ddot{\text{Si}}$ から生起する反応を検討した。比較的低温のCVD反応条件（圧は数Torr以下）では、シリレン $\ddot{\text{Si}}$ は、気相中の原料ガス SiH_4 や分解生成物と反応する以前に、隣接した $-\text{SiH}_2-$ から水素原子を転移し、ジシレン構造 $-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-$ を生成する($\Delta E = 16.2 \text{ kcal/mol}$)。このジシレン構造 $\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-$ はプラズマCVDの主分解生成物であるシリルラジカルとは反応できるが、モノシランとは反応しない。一方、高温になると水素脱離が広範囲で起こるので、隣接位置に $-\text{SiH}_2-$ が残ることが少なく表面はシリレンの連なった構造になる。このため、モノシランが表面に来ると挿入反応が起こり、成長が進む。熱CVDとプラズマCVDでの反応温度の違いは、こうした表面領域でのシリレン構造の密度と反応推進分子の違いに起因する。

(3) シリコン原子による気相シリコン結晶成長過程 [3]

シリコン(001)面は(2x1)ダイマー構造を取っているため、その成長過程で面方向(SAステップとSBステップ)によって異なった構造が現れ、成長速度が大きく異なることが知られている。そこで、一重項シリコン原子によるシリコン(001)面のSBステップ成長機構の研究を行った。SBステップとはダイマー列が延びる方向がその面の成長方向に一致するステップである。モデルにはSi原子44、H原子34の分子系を用い、PM3法で計算した。その結果、成長過程には二種類のSBステップ構造が現れ、1つは、LUMO電子がステップ角のSi原子のp軌道(ダングリングボンド)に局在した構造Aであり、他は表面が π 結合で飽和した構造Bであることがわかった。2つの構造の間のエネルギー差をみると、前者の方が安定な構造であった。SBステップ成長は $A \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow B$ の反応を繰り返すことにより起こると考えられる。

(4) 酵素P-450の基質酸化—特に酸素分子解離機構 [4]

酵素P-450の基質酸化は、一電子還元されたヘム鉄に酸素分子が配位した後、さらに一電子還元される次の反応式によりO(2)が水分子となって脱離し、残ったO(1)が基質を酸化するという機構によって進



行すると考えられている。ところが、ab initio MO法で、この過程を詳細に検討した結果、酸素分子の解離は二電子還元されただけでは起こらず、周囲にプロトン供与体2分子があり、さらに基質分子があっ
てはじめて起こることがわかった。これは、従来の説と異なり、ヘム鉄から遠い位置の酸素原子O(2)が基質に挿入されるのであり、O(1)はヘム鉄に配位する水分子として残ることが示された。この機構で酸化サイクルが回るとヘム鉄の配位子は無理なく交換することができる。

4. 研究発表

[1] 津田、笈川他：応用物理学会秋期年会、1990年9月盛岡；春期年会、1991年3月平塚

[2] 津田、笈川他：応用物理学会秋期年会、1990年9月盛岡；春期年会、1991年3月平塚

[3] 津田、笈川、古川：応用物理学会春期年会、1991年3月平塚；7th Int. Conf. Vapor Growth Epitaxy (July, 1991, Nagoya)；J. Crystal Growth, submitted

[4] 津田、笈川、畑：日本薬学会、1991年3月東京；日本生物物理学会、1991年9月仙台

[5] J. Photopolymer Sci. Technol., 3 (1990) 249-258

分 CC2 施
実 235,872
許 240,000

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

(京大工) ○中辻 博、 水上 善博、中尾 武寿、
中井 浩巳、杉本 学、江原 正博、福西 快文

1. 研究目的・内容

本課題では、主に次の4つの研究テーマについて、理論計算を行った。

- (1a) 多電子励起状態・イオン化状態に関する研究
- (1b) ZnO表面における水素分子の吸着過程に関する研究
- (1c) 遷移金属錯体の励起状態と金属核NMR化学シフトに関する研究
- (1d) 二核遷移金属錯体の金属-金属間の配位結合に関する研究

2. 研究方法・計算方法

- (2a) SAC-CI(general-R)法により計算した。
- (2b) SAC/SAC-CI法(SAC85プログラム)を用いた。
- (2c) SAC/SAC-CI法(SAC85プログラム)を用いた。
- (2d) Hartree-Fock法(HONDO7プログラム)を用いた。

3. 研究成果

(3a) 励起分子の化学反応を記述する際に有効な理論として既にEGWF/EX-EGWF法を提案し、そのプログラム開発を進めてきた。今回は従来のSAC-CI計算を少し拡張したSAC-CI(general-R)法について報告する。この方法ではSAC-CIの励起演算子R-operatorをsingle,doubleに限定せず、更に高い励起演算子も含めている。これにより、これまでの計算では必ずしも正確ではなかった多電子励起状態やshake-upイオン化などについても精度よく計算することができる。

C₂は空のpσ軌道を持つために、多電子励起配置によって記述される状態が比較的低エネルギー領域に多数存在する。この分子についてFull-CIとSAC-CI(general-R法)の比較を行った。例として表1にC₂の平衡核間距離における基底・励起状態のエネルギーを比較した。2電子過程以上の状態についてもFull-CIとの一致は良好であり、平均誤差はsinglet,triplet,ion,anion状態でそれぞれ2.90,5.51,3.35,4.78 mhartreeであった。

(3b) ZnOはオレフィンの水素化触媒であり、その反応の第一段階としてZnO表面への水素の解離吸着が考えられている。本研究ではZnO(1010)表面上におけるH₂分子の解離吸着反応を、HF法及びSAC/SAC-CI法により研究した。化学反応の影響は局在化しているとして、一つのZnO分子を表面のモデルとしたが、金属酸化物のようなイオン性固体の表面を記述するには静電場(マデリングポテンシャル)を取り込むのが一般的である。静電場を作るために固体のZnとOを正負の電荷で置き換えた。このような

Table 1. Full-CI and SAC-CI results in hartree for C₂ at R=1.24253Å(equilibrium distance)

State	Excitation level	Main configuration ^{a)} (C>0.3)	Full-CI		SAC-CI (general-R) ^{b)}	
			size	energy	size	energy
			<i>d</i> ^{c)} × 10 ²			
singlet						
¹ Σ _g ⁺	0	0.85(2222)–0.35(20222)	748	-75.52629	46	-75.51985 6.44
						112 -75.52378 2.51
¹ Σ _g ⁺	1	0.96(22121)	654	-75.45297	86	-75.45147 1.50
¹ Σ _g ⁺	2	0.63(22202+22022)–0.32(20222)	748	-75.42469	112	-75.42195 2.74
¹ Δ _g	2	0.68(22202–22022)	748	-75.42356	112	-75.42130 2.26
¹ Π _g	2	0.90(21212)+0.36(2211101)	654	-75.32814	69	-75.32437 4.73
¹ Σ _g ⁺	1	0.86(21221)	688	-75.30272	111	-75.30186 0.86
¹ Σ _g ⁺	2	0.60(20222)+0.39(22222)–0.30(212111–2112101)	748	-75.25569	112	-75.24821 5.48
¹ Σ _g ⁺	1	0.62(221201–2221001)	620	-75.22000	79	-75.21597 4.03
¹ Δ _g	1	0.63(221201)+0.62(2221001)	620	-75.20743	111	-75.20551 1.92
			(2.90 ± 1.46) ^{d)}			
triplet						
³ Π _g	1	0.94(22121)	950	-75.50716	158	-75.50437 2.79
³ Σ _g ⁺	1	0.91(21221)	960	-75.48006	152	-75.47606 4.00
³ Σ _g ⁺	2	0.96(22112)	940	-75.45908	95	-75.45324 5.84
³ Π _g	2	0.90(21212)	960	-75.42334	124	-75.41957 3.97
³ Σ _g ⁺	1	0.57(222101–2212001)+0.31(21221)	960	-75.28156	152	-75.27305 8.31
³ Δ _g	1	0.62(2221001–2212001)	940	-75.25753	152	-75.24966 6.07
³ Π _g	2	0.80(2211101)+0.48(222011)	960	-75.23213	124	-75.22875 5.38
³ Σ _g ⁺	1	0.62(2221001–2212001)	940	-75.23070	115	-75.22491 5.79
³ Π _g	2	0.59(2211101)+0.48(222011–220211)–0.34(2211101)	960	-75.19460	124	-75.18999 4.61
³ Σ _g ⁺	2	0.50(212111–2112101)–0.42(212111–2112101)	920	-75.19404	124	-75.18586 8.18
			(5.51 ± 1.72) ^{d)}			
cation						
¹ Σ _g ⁺	1	0.84(22121)–0.39(20122)	756	-75.06396	145	-75.05952 4.44
¹ Δ _g	2	0.66(22201–22021)	784	-74.99347	141	-74.99174 1.73
¹ Σ _g ⁺	2	0.61(22201+22021)–0.37(20221)	784	-74.99019	141	-74.98752 2.67
¹ Σ _g ⁺	2	0.82(22111)–0.48(22111)	728	-74.97066	109	-74.96950 4.16
¹ Π _g	2	0.85(21211)	756	-74.96718	139	-74.96376 3.42
¹ Σ _g ⁺	1	0.90(2122)	784	-74.96041	149	-74.95513 5.28
¹ Π _g	3	0.89(22102)	756	-74.95202	145	-74.94621 5.81
¹ Δ _g	3	0.64(21202–21022)	728	-74.89972	123	-74.89819 1.53
¹ Σ _g ⁺	3	0.61(21202+21022)	784	-74.88227	149	-74.88018 2.09
¹ Σ _g ⁺	2	0.81(20221)	784	-74.84186	141	-74.83864 3.22
¹ Σ _g ⁺	3	0.78(21112)+0.45(21112)	728	-74.83681	123	-74.83394 2.87
			(3.38 ± 1.34) ^{d)}			
anion						
² Σ _g ⁺	1	0.93(22221)	1164	-75.57950	133	-75.57263 6.87
² Π _g	2	0.96(22122)	1100	-75.54346	142	-75.54102 2.44
² Σ _g ⁺	2	0.87(21222)	1144	-75.48444	121	-75.48003 4.41
² Π _g	1	0.88(22201)	1100	-75.35620	125	-75.35020 6.00
² Σ _g ⁺	2	0.64(22211)–221201)	1144	-75.52372	121	-75.51868 5.04
² Σ _g ⁺	2	0.65(222101)–0.50(221211)+0.45(221211)	1056	-75.32055	125	-75.31667 3.86
² Π _g	3	0.78(221201)+0.56(222021)	1100	-75.31882	125	-75.31391 4.91
² Δ _g	2	0.59(221211)+0.57(2221101)+0.35(2221101)+0.32(221211)	1056	-75.31794	121	-75.31379 4.15
² Δ _g	2	0.60(221211)–0.58(2221101)+0.36(2221101)–0.33(221211)	1056	-75.30293	125	-75.29987 3.06
² Σ _g ⁺	2	0.65(2221101)–0.49(221211)+0.47(221211)	1056	-75.28780	125	-75.28073 7.07
			(4.78 ± 1.45) ^{d)}			

^{a)} The MO ordering is (2σ_g)(2σ_g^{*})(π_g)(π_g^{*})(π_g^{*})(σ_g^{*})(σ_g^{*})(σ_g^{*}).

^{b)} The first row is the SAC value and all the others are the SAC-CI values.

^{c)} *d* shows the difference from the full-CI result.

^{d)} (x ± y) where x means the average discrepancy from the full-CI value and y means the standard deviation, both in mhartree.

計算では、用いる点電荷が少ないとその数によって電場が大きく変化するため、多数の電荷が必要であるされていた。しかし、固体表面の電場への、内部の電荷の寄与を調べると、各層の作る電場は面に垂直な方向に指数関数で急速に減衰するため、表面第一層と第二層を考慮するだけで十分なことがわかった。更に、電荷の列の作る電場も調べた結果、ZnOの分子軸方向の電荷が重要であり、電荷の選び方によって少数の電荷でモデルングポテンシャルが表現できることがわかり、表面は1個のZnOと、それを取り囲む32個の電荷(±0.5)の配列により表現した。この表面にH₂を近づけHP法から得たMOにHellmann-Feynman定理を用い、H原子に働く力を計算し、H₂の解離吸着の経路を調べ、これにそってSAC/SAC-CI法で基底状態、励起状態を計算した。

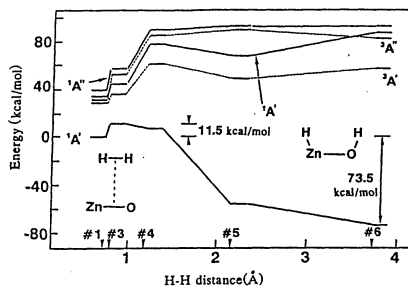


Fig. 1. Potential Energy Surface of H₂ dissociation on ZnO(1010) surface by SAC/SAC-CI theories.

SAC/SAC-CI法によるポテンシャルカーブを図1に示す。モデルングポテンシャルの有無に関わらず、H₂はZnO上で励起状態を経ず、基底状態(1A')で解離吸着し、Zn-H結合と、O-H結合を生成した。励起状態ではポテンシャル曲面はrepulsiveで反応は起こらない。吸着熱73.5kcal/mol、活性化エネルギー11.5kcal/molを得た。次に、反応機構を調べた。ZnOの分極による静電場が水素のHOMOをZnの方へ、LUMOをOの方へ偏らせ、この軌道の変形により、反応に活性な軌道同士の重なりが増大し反応を容易にすることがわかった。特に、ZnO分子の代わりに、それに相当する点電荷(±0.5)を置くだけで、水素の解離曲線が大きく安定化される(H-H間距離2.2Åに於て、電荷が無いとき98kcal/molから43kcal/molに減少)など、金属酸化物触媒における表面の電荷分極の重要性が示された。また、ZnとOの結合軌道は反応に関与せず、Zn-O結合を保持する働きをしている。これは、ZnOが触媒として作用している間、表面が安定に保たれることを示している。水素は、表面上に吸着されたが、モデルングポテンシャルを考慮しないとき、水素はZnOの分子軸上、つまり面内に吸着された。これは表面ではありえないことである。また、基底状態のポテンシャルカーブは、活性化エネルギーがやや増大(2.5kcal/mol)する程度で、ほとんど差が見られなかった。つまり、固体による静電場の効果は活性化、吸着エネルギーよりも、吸着構造に大きな変化を与えることが分かった。

酸化亜鉛は半導体としても用いられるが、そのバンドギャップは基底状態と励起状態のエネルギー差に相当し、3.2eVと測定されている。ZnO分子では、基底状態(1Σ⁺)と励起状態(3Π)が近接し、そのエネルギー差はわずか0.1eVであったが、モデルングポテンシャルの考慮は3Πを不安定化し、そのエネルギー差は1.6eVと求められた。また、その他の励起状態についても同様の傾向が見られた。1Σ⁺→3Π(1Π)の電子励起は固体の電場に逆らった電荷移動(0→Zn)を伴うため、モデルングポテンシャルを加えることにより、励起エネルギーの増大が見られたのである。つまり、固体による静電場の効果は、励起状態に大きな影響を与えることがわかった。

(3c) 系統的に励起スペクトルが観測されているMoO_{4-n}Sn²⁻(n=0-4)、MoSe₄²⁻について、励起状態の理論計算を行った。また、これらの錯体でのMo-NMR化学シフトに関する研究で定性的に議論された励起エネルギーと化学シフトの関係を定量的に明らかにするため、d-d*遷移に相当する磁気的許容遷移も計算し、化学シフト発現の電子のメカニズムを明らかにした。

基底状態 図2に錯体の軌道エネルギー準位を示した。各軌道はMoO₄²⁻では、

- 1t₂ : M(dσ)とO(pσ)のσ結合 ; 1e : M(dπ)とO(pπ)のπ結合 ; 1a₁ : O(p)のnonbonding軌道
- 2t₂ : O(p)の弱い結合軌道 ; 1t₁ : O(p)の弱い反結合軌道 ; 3t₂ : M(p)のnonbonding軌道
- 2a₁ : M(s)のnonbonding軌道 ; 2e : M(dπ)とO(pπ)のπ反結合 ; 4t₂ : M(dσ)とO(pσ)のσ反結合

配位子の置換とともに非占有軌道4t₂と2eが大きく変化し、これは励起エネルギーの変化に反映される。

配位子の置換に伴う電子状態の変化はnet chargeにも大きく現れた。配位子の電気陰性度を反映して、モリブデンの電荷が

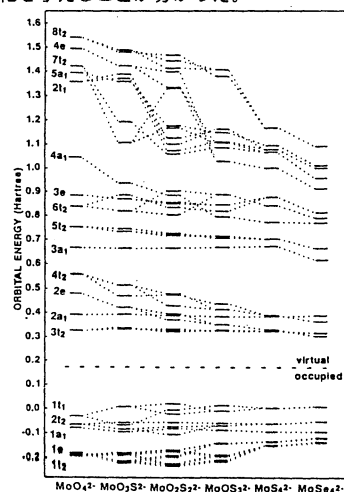


Fig. 2. Orbital energy levels of the active space for MoO_{4-n}Sn²⁻ and MoSe₄²⁻.

大きく変化し、 MoO_4^{2-} では結合がかなりイオン結合的であるのに対して、 MoS_4^{2-} 、 MoSe_4^{2-} は共有結合的であり、Mo-O結合はM o-S、Mo-Se結合よりもかなり強いことがわかった。

励起状態 MoO_4^{2-} の理論スペクトルを図3に示す。我々の計算では一番低い光学許容な $1T_2$ 状態は4.37eVの位置にあらわれたが、この遷移の振動子強度はきわめて小さかった。一方、 $2T_2$ 状態は大きな振動子強度を持ち、エネルギー的にも一致することから、実験で観測されている第一ピークに帰属した。この遷移は $2t_2 \rightarrow 3t_2$ の性質を持つ電荷移動型の遷移である。以前のSCCC法や χ α 法の研究では、この遷移は $1t_1 \rightarrow 2e$ に帰属されている。第3ピーク、第4ピークに関してもこれと同様に帰属を行ったところ、以前の研究とは異なる結果となった。ZieglerらやOnopkoらは、それぞれ、 $3t_2 \rightarrow 2e$ 、 $1t_1 \rightarrow 4t_2$ の遷移に帰属しているが、我々の帰属は $2t_2 \rightarrow 2a_1$ 、 $2t_2 \rightarrow 2e$ となった。

図4に、 MoS_4^{2-} の結果を示した。この錯体のスペクトルと MoO_4^{2-} のそれとの相違点は、低エネルギーの領域に $1t_1 \rightarrow 2e$ の光学禁制な $1T_1$ 状態に帰属される大変弱いバンドが存在することである。光学許容な第1バンドは、 $1t_1 \rightarrow 2e$ の $1T_2$ 状態である。また、この MoS_4^{2-} や、 MoSe_4^{2-} では配位子のsoftnessを反映して第二バンドからいくつかの配置が混合した状態が見れることがわかった。更に、 MoS_4^{2-} の4番目のバンドとして $1t_1 \rightarrow 2e$ の遷移に相当する $6T_2$ 状態があらわれている。これは他の錯体では観測されていない金属と配位子の結合軌道から金属と配位子の反結合軌道への遷移である。

$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ の実験スペクトルには、3.15eVの位置に第一バンドが現れている。本研究ではそれに相当する状態は現れなかった。この結果に加えて、この錯体は速度論的に安定であること、 $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ のスペクトルをスケールして $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ のそれと重ねると非常によく一致すること、次に述べる励起エネルギーとMo-NMR化学シフトとの相関をみるとこのピークだけが大きくずれることなどから、3.15eVのピークは $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ のピークではないことがわかった。

^{95}Mo -NMR化学シフト 我々はすでにこれらの錯体での ^{95}Mo -NMR化学シフトを計算し、磁的に許容なd-d*遷移のエネルギー ΔE の大小によって化学シフト δ が決まるとの結論を得ている。更にこの一連の錯体では、化学シフトに重要な非占有の d^* ($2e, 4t_2$)軌道が配位子の置換とともに一緒に変化することから、 $\delta = A + B/\Delta E$ の関係があると予測した。

結果を図5に示す。横軸は磁的に許容なd-d*遷移のなかでエネルギーの低い $1t_2 \rightarrow 2e$ の遷移エネルギー縦軸は化学シフトの実験値である。磁的に許容なこの状態の対称性はTdの分子ならば T_1 状態である。低い対称性の分子になると T_1 は A_2 と $E(C_{3v})$ 、 $A_2, B_1, B_2(C_{2v})$ 等に分かれるので、この対称性の分子では複数個の点をプロットしている。図から明らかのようにモリブデンの化学シフトは磁的に許容なd-d*遷移エネルギーの逆数とよい直線関係にあることがわかり、我々の予測した関係が成立することがわかった。

図6には光学許容な最低励起状態への励起エネルギー(実験値)と化学シフトの実験値との相関を示した。この励起状態は $1t_1 \rightarrow 2e$ であり、図5の遷移 $1t_2 \rightarrow 2e$ の遷移エネルギーとほぼ平行に変化すると考えられ、図5のようなプロットをすれば同様の直線関係が得られるはずである。図中の白丸で示された $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ の第一ピークは、直線から大きくずれており、これが $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ のものではないことを示唆している。

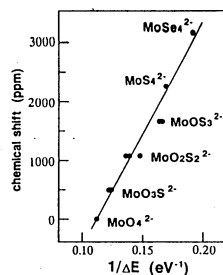


Fig. 5. Relationship between the inverse of the lowest magnetically allowed d-d* excitation energies (ΔE) and the chemical shifts.

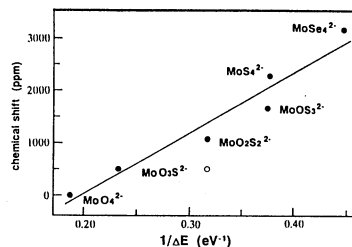


Fig. 6. Relationship between the inverse of the lowest optically allowed transition energies (ΔE) and the chemical shifts.

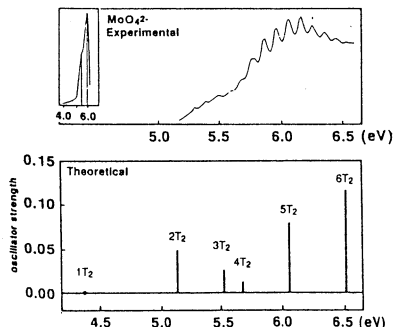


Fig. 3. Experimental and theoretical electronic spectra of MoO_4^{2-} .

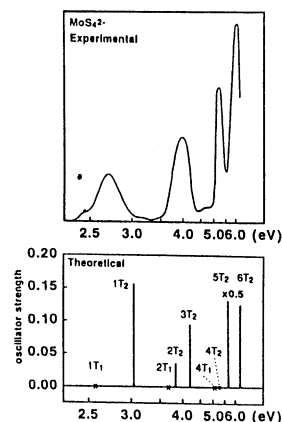


Fig. 4. Experimental and theoretical electronic spectra of MoS_4^{2-} .

(3d) 二核金属錯体(Me_3P)(OC) $_4\text{Os-M}(\text{CO})_5$ ($\text{M}=\text{Cr, W}$)の金属間結合は、 Os が M に2電子を供与する金属-金属間の配位結合であると考えられる。この金属間配位結合の性質を共有結合との比較において検討するため、配位結合を持つ(OC) $_5\text{Os-M}(\text{CO})_5$ ($\text{M}=\text{Cr, W}$)と共有結合を持つ(OC) $_5\text{M-M}(\text{CO})_5$ の計算を行った。

金属-金属間の結合エネルギー、force constant、結合長、および結合軸の回転エネルギー障壁を表1に示した。 Os-Cr 、 Os-W の結合エネルギーは Mn-Mn 、 Re-Re の結合エネルギーと比較して小さい。しかしながらforce constantは同程度であり、平衡構造での結合の強さが配位結合と共有結合で変わらないことを示している。配位結合で結合エネルギーが小さくなる理由は、解離に伴い $\text{Os}(\text{CO})_5$ の構造がpyramid型から三方両錐型に変化し、大きな安定化を得るためである。金属間の結合長は実験値と良く一致しており、金属間配位結合、共有結合ともに本研究により、よく記述されていることがわかる。回転のエネルギー障壁は Os-Cr と Mn-Mn が Os-W と Re-Re より大きく、配位結合と共有結合との差は見られなかった。エネルギー障壁は金属間の結合長に比例しており、配位子 CO 間の反発による差であると考えられる。図7に各錯体が金属-金属間結合を形成したときの電子密度差を示した。電子密度差 $\Delta\rho$ は次式で定義する。

$$\Delta\rho = \rho[(\text{OC})_5\text{M-M}'(\text{CO})_5] - \rho[\text{M}(\text{CO})_5] - \rho[\text{M}'(\text{CO})_5]$$

Os-W 、 Os-Cr では Os 側から Cr 、 W 側へ電子密度が移動している。さらに、 Os の配位子 CO から電子密度が減少し、他方の配位子 CO の電子密度が増加している。これは錯体形成時の電子の移動が金属核近傍のみでなく、フラグメント全体に及んでいることを示している。

図8に錯体を形成する際の軌道相関図を示す。両者とも $\text{Os}(\text{CO})_5$ のHOMOと $\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M}=\text{Cr, W}$)のLUMOが金属-金属間の σ 結合軌道の形成に寄与しており、他の π 、 δ 軌道は金属-配位子 CO 間の結合性を保っている。 Os-Cr では、結合性 σ 軌道がHOMOであるのに対し、 Os-W の σ 軌道は安定であり、 π 軌道がHOMOとなっている。このことから Os-W 錯体と Os-Cr 錯体は求核性の試薬に対する反応性が異なることが示唆される。

Table 2. Property of the metal-metal bond in the binuclear complexes; (OC) $_5\text{Os-M}(\text{CO})_5$ ($\text{M}=\text{W, Cr}$) and (OC) $_5\text{M-M}(\text{CO})_5$ ($\text{M}=\text{Mn, Re}$)

property	Os-W	Os-Cr	Re-Re	Mn-Mn
bond energy(kcal/mol)	20.9	7.7	54.0	32.5
exptl.	----	----	51	22
rotational barrier(kcal/mol)	4.5	5.9	4.6	5.5
bond length(A)	3.04	2.86	2.98	2.86
exptl.	3.08	2.98	3.04	2.90
force constant(mdyne/A)	1.08	0.79	1.53	0.66
exptl.	----	----	0.82	0.59

4. 発表・出版実績

1. 中辻、Chem.Phys.Lett. **177**,331(1991).
2. 中辻、J.Chem.Phys.印刷中。
3. 中辻、福西、Int.J.Quantum.Chem.印刷中
4. 中辻、斉藤、J.Chem.Phys. **93**, 1865(1990).
5. 中辻、杉本 Inorg.Chem. **29**,1221(1990)
6. 中辻、杉本、斉藤、Inorg.Chem. **29**, 3095(1990).
7. 中辻、平尾、水上 Chem.Phys.Lett.印刷中
8. 水上、中辻 J.Chem.Phys. **92**,6084(1990)
9. 水上、中辻 J.Mol.Struct.THEOCHEM,印刷中
10. 中辻、井上、中尾 Chem.Phys.Lett. **167**,111(1990)
11. 中辻、中尾 Chem.Phys.Lett. **167**,571(1990)
12. 中辻、中井 Chem.Phys.Lett. **174**,283(1990)
13. 中辻、中井、福西 J.Chem.Phys.印刷中
14. 中辻、江原 Chem.Phys.Lett. **172**,261(1990)
15. 中辻、斉藤 Int.J.Quant.Chem. **39**,93(1991)
16. 中井、中辻;中辻、江原、化学反応討論会、1990年6月、東京
17. 中辻、水上、江原;水上、中辻;中辻、中尾;中辻、福西;中井、中辻、分子構造総合討論会、1990年10月、福岡
18. 中辻、川嶋、波田;中辻、形舞、波田、中井、三木;江原、中辻;中辻、大森、中井;中辻、福西;杉本、佐々木、水上、波田、中辻、日本化学会春季年会、1991年4月、横浜

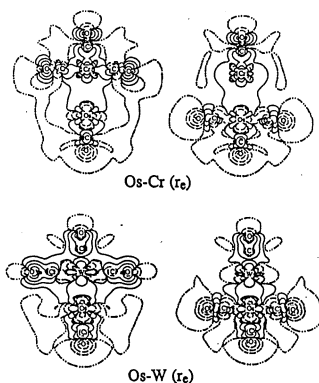


Fig. 7. Contour maps of $\Delta\rho$ of (OC) $_5\text{Os-M}(\text{CO})_5$ ($\text{M}=\text{Cr, W}$) at $r(\text{Os-Cr})=2.98\text{\AA}$ and $r(\text{Os-W})=3.08\text{\AA}$, respectively. The solid and broken lines indicate the increase and decrease of density, respectively.

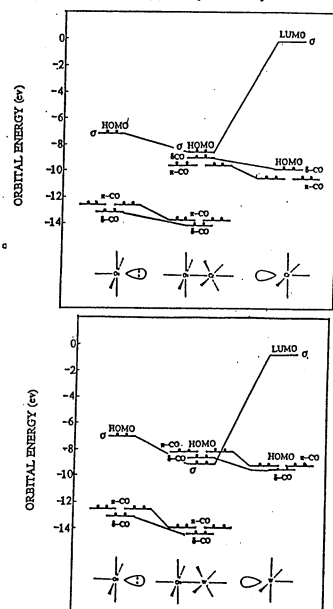


Fig. 8. Orbital correlation diagrams for (OC) $_5\text{Os-M}(\text{CO})_5$ from $\text{Os}(\text{CO})_5$ and $\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M}=\text{W, Cr}$).

分 CC7 施
実 43,199
許 43,200

表面および不純物系の電子状態

Electronic Structure of Surfaces and Impurity Systems

° 浅田寿生, 星野敏春 (静岡大学工業短期大学部)

工. 非局所密度汎関数法による遷移金属の電子状態の研究 (浅田)

(1) 研究目的, 内容

局所近似密度汎関数法(LDF)は、その近似の程度から予想されるよりほかに良い定量性を示すが、随所にその破綻の行状も見せている。SIC など LDF を改良する試みも種々考えられて来たが、最近、LDF が持っている大きな長所である "扱い易さ" - potential の orbital 非依存性 - を害うことなく、LDF を大きく越える新しい表式が Langreth-Melnik (Phys. Rev. B28, 1809 (83)), Perdew-Wang (Phys. Rev. B33, 8806 (86)) によって提唱された。原子に対する計算例は LDF に対し大きな改善がある事を示している。

本研究は、Perdew-Wang (PW) の表式を広く遷移金属に適用し、それが LDF の結果にどの様な変更を加えるものであるか、真に LDF の代替となり得るものかどうかを検証することにある。現在までに完了したのは bcc と fcc の Fe の磁性と凝集エネルギーについてである。

(2) 研究方法, 計算方法

計算は、LMTO 法による band 計算と self-consistent ϵ potential を求めるプログラムおよび total energy を求めるプログラムはパッケージとしてほい確立している。

(3) 研究結果

(i) bcc Fe

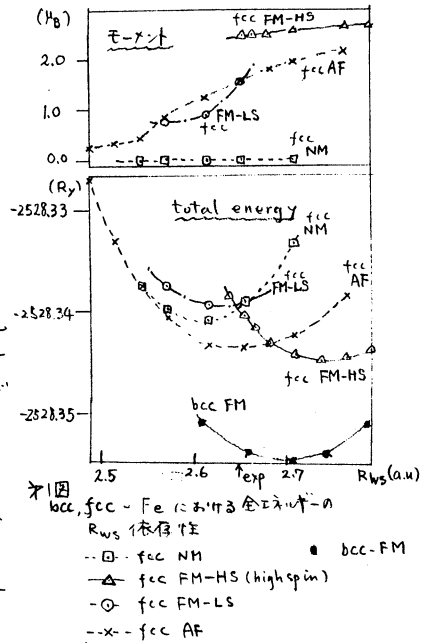
ferromagnetic state (FM) に対し、cohesive energy $E_{coh} = 0.375 R_y$, 平衡格子間隔 $a_{eq} = 5.501$ a.u. と実験値 $0.317 R_y$, 5.406 a.u. にかなり近い値を示し、non-magnetic (NM) に対し $0.037 R_y$ だけ安定になっている。

(ii) fcc Fe

実験的には fcc-Fe では antiferro (AF) が観測されているが、LDF のこれまでの計算では、NM と AF の minimum total energy が $1 mRy$ の order で差がなく、どちらが実現されるかは決定出来なかった。今回の非局所近似の計算では、図 1 の結果を得、実験値の格子間隔のところで AF の minimum energy をもつことが得られた。

(iii) Fe ground state

図 1 から見られるように、PWA 非局所密度汎関数は Fe に対し、bcc FM を ground state とする。LDF では fcc NM が fcc AF が ground state とおこいたことの大改善である。



(4)発表, 出版実績又は予定.

1. 浅田, 寺倉 日本物理学会(改算) 3P-p5-49
2. 浅田, 寺倉 日本物理学会(学院) 24p-p5-64
3. K.Terakura, N.Hamada, H.Katayama-Yoshida, T.Hoshino, T.Asada : Progress Theor Phys Suppl. 101, 79 (80)
4. T.Asada, K.Terakura : to be submitted to Phys. Rev. B.

II. kKRグリーン関数法による金属中の不純物原子間の相互作用エネルギーの研究(星野)

(1) 研究目的, 内容

金属中の不純物間の相互作用の研究は、抗散・短距離秩序などの物理的解釈に基礎的データを供給する。最近、Rh, Pd, In などの probe 原子を金属中に打ち込み、放射されるγ線の角度相関(PAC)を測ることにより、不純物間の相互作用エネルギーを測定することの可能となり、特に、Fe, Cu, Ni, Ag, Pd, Rh, Au 中の稀薄合金について測定された。本研究は、第一原理からの高精度の計算方法であるkKR-グリーン関数法を用いて、不純物原子間の相互作用の微視的機構を明らかにすることを目指す。これを行うには、Ag, Pd を母体とし、probe とし、Rh, Pd, In, 不純物原子として母体、probe 原子と同じ周期律表の行にある Zr ~ Sb からなる組み合わせがある。

(2) 研究方法, 計算方法.

kKR-グリーン関数法により、probe と隣接する不純物原子を含む2個の原子よりなるクラスター内のポテンシャルを self-consistent に決定し、total energy difference を求める表式より、probe-不純物原子間の相互作用エネルギーを評価する。

(3) 研究成果

計算結果は、図1, 図2に集成されている。計算結果と実験値との比較は驚くほどよい。(特に Pd 中の Rh probe の場合に限れば、格子実験との一致は悪い。) したがって相互作用エネルギーの不純物原子依存性について、詳細な検討を加え、微視的機構を明らかにした。

(4) 発表, 出版実績又は予定

1. U. Klemradt, B. Drittler, T. Hoshino, R. Zeller and P. H. Dederichs, N. Stefanou Phys. Rev. B 33, 9487 (91)
2. P. H. Dederichs, T. Hoshino, B. Drittler, K. Abraham, R. Zeller. submitted to Physica B.
3. T. Hoshino, P. H. Dederichs, R. Zeller, U. Klemradt, B. Drittler to be submitted to Phys. Rev. B.
4. 星野, U. Klemradt, B. Drittler, R. Zeller, P. H. Dederichs 日本物理学会(学院) 2SpA2.
5. 星野, K. Abraham, B. Drittler, R. Zeller, P. H. Dederichs 同上 2SpA3.

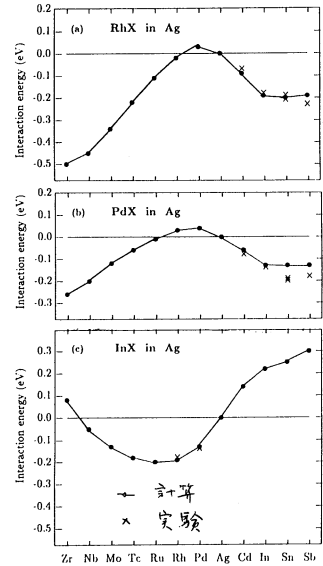


図 1

Ag 中の probe 原子 (Rh, Pd, In) と隣接不純物 (Zr ~ Sb) との相互作用エネルギー

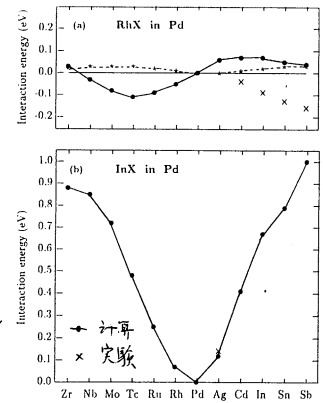


図 2

Pd 中の probe 原子 (Rh, In) と隣接不純物 (Zr ~ Sb) との相互作用エネルギー

分	CD0	施
実	95,147	
許	94,800	

(京大工) ○中西浩一郎・田中秀樹・北尾修・林治尚・西村徹・吉岡研二郎・松本正和
(中部大学経営情報) 足達義則

1. 研究目的・内容

計算機実験の手法を用い、実験室での測定では得られない微視的な情報を直接計算することにより、水溶液系の構造とダイナミクスを調べ、疎水性相互作用等の複雑な分子間相互作用の本質を分子レベルで解明する事を目的とする。又、題名からははずれるが、これまでのプロジェクトの発展として、経験的ポテンシャルで相互作用する系の流体状態全般のシミュレーションも目的とする。平成2年度には具体的には次の研究を行った。

- (1)無極性溶質の水和構造
- (2)n-ブタンの溶液構造と回転異性のダイナミクス
- (3)エチレングリコール水溶液の水和構造と分子運動
- (4)Lennard-Jones流体系の相平衡
- (5)メタンと4フッ化炭素の混合物の相分離の機構
- (6)アルゴンクラスターの動的過程
- (7)ベンゼン-メタノール二成分系の溶液構造

2. 研究方法・計算方法

計算機シミュレーションは分子動力学(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TIPS4ポテンシャル、アルコール等はOPLSポテンシャル、希ガスにはLJポテンシャルを用いている。ベンゼン-メタノール間のポテンシャルは量子化学計算による結果をもちいている。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にGaussian80を用いた事と、基準振動解析等の線形計算でNUMPACを用いた以外は総て自作のプログラムによった。

3. 研究成果

研究目的の内、特に平成2年度に進展が有った(2),(3),及び(5)について報告する。

(2)n-ブタンの溶液構造と回転異性のダイナミクス

直鎖状アルカンの最も単純な分子であるn-ブタンについて、その分子内2面角の分布を中心に、分子内での配座回転のメカニズム等をMD計算を基に考察した。

n-ブタンは特に分子内回転とその動的資質に着目する為に、結合角・結合距離を一定値としたC原子骨格のみの等質量の4点系モデルを用いた。分子内の束縛力は、数値的な解法である Shake アルゴリズムを用いた。分子間相互作用としては、LJポテンシャルモデルとして 12-6 LJ ポテンシャルを与え、Repulsive-LJ (RLJ) ポテンシャルモデルとして 12-6 LJ ポテンシャルの反発項部分のみを与えた。分子内2面角に対しては、実験値等の値をフィッティングしたポテンシャルを与えた。また、無限 Ar 希釈溶液ではAr 107 個と LJ

モデルブタンを1分子、異種分子間相互作用には Lorentz-Berthelot 則を適用した。

去年度までの研究で、溶液系では、他分子からの寄与は、相対的に trans 状態より gauche 状態をより安定させる事が明らかにされた。この効果により、溶媒中で鎖状の分子がより内側へ"fold"する傾向が生じると考えられる。取り扱ったモデルでは、理想気体中での分布から相対的に 3~5% 程度 trans 状態の減少、gauche 状態の増加が確認された。これらは Pratt, Chandler 等による理論的な研究で示される、"液体中では分子が'short range packing'する"ことに一致している。しかし、彼らの研究では使用モデルが Hard Reference 系である事、シフトが7%以上と大きい点が異なる。RLJ モデルでの分子内2面角分布では、シフトが 9~11% 程度となった。これにより、理論的研究での反発項のみのポテンシャルでは、分子間の構造はうまく再現できるが、分子内の構造についてはシフトの割合を大きく見積り過ぎている、と考えられる。

n-ブタンの分子内2面角の挙動とその時間依存性に注目する為に、無限 Ar 希釈溶液についてもMD計算を行い、分子内で配座回転が何故どの様に起こるのか、を考察した。201.21K、 $\rho^*=0.50$ の条件でのMD計算の結果で、幾度かブタンの分子内2面角の trans \leftrightarrow gauche と"回転"した前後 0.965 ps 間について注目した。図1には、2面角に対してのブタン自身が受けるポテンシャルを示した。着目した 0.965 ps 間でのブタンの分子内2面角の運動は、先ず系として十分な運動エネルギーを有している事が主因である。かつその配座回転は、任意のArの接近・衝突等の"強い"影響により引き起こされるのではなく、Ar全体としての"弱い"集団影響で転位のポテンシャル障壁が引き下げられ回転しやすくなり、主に回転の振動運動が中心となって配座が転位する、と考えられる。

(3)エチレングリコール水溶液の水和構造と分子運動

ポリオールには水の凍結防止、蛋白質の変性防止効果があり、この現象を分子運動との関連で解明する事と目的とする。ポリオールとして最も簡単なエチレングリコールを取り上げ、その無限希釈水溶液系についてMD計算を行い、その水和構造に着目した。

水溶液中で安定と思われるエチレングリコールの立体配座は幾つかあり、その中から、三種選んで分子内運動を凍結し、剛体として取り扱う剛体モデルとエチレングリコール分子の全二面角における分子内回転を許容する可動モデルを考えた。剛体モデルとしては配座を gauche と trans に固定し、さらに前者については分子内水素結合を有する gauche(H)モデルと有しない gaucheモデルを採用した。

去年度までの研究で、エチレングリコール分子の系内でのポテンシャルエネルギーの平均値は trans, gauche(H)モデルで -120 kJ/mol, gaucheモデルで -153 kJ/mol という結果となった。gauche(H)モデルで分子内水素結合を形成している水素の位置辺りに、gaucheモデルにおいて水分子が存在すればエチレングリコール分子の二つの酸素位置からのクーロン相互作用を受ける事ができ、他のモデルに比べてエネルギー的に有利な結合を形成する事ができる。実際の水和において、図2に示した動径分布関数から、gaucheモデルの第1ピークはこの位置に存在する水分子によるものであり、確かにその水分子がポテンシャルエネルギー低下に寄与していると言える。

一方、可動モデルでは系内において gauche(H)モデルに近い形をとる場合が多く、分子内水素結合が大部分の時間において生じている事が解った。図3に示した可動モデルの動径分

布関数は先の図の *gauch(H)* モデルの物に形状が似ている。

動的なデータとして拡散係数を出してみた。可動モデルでは前述のように *gauch(H)* モデルの形をとる場合が多く、動径分布関数も *gauch(H)* 系のものと形状が似ていたが、拡散係数については可動モデル系の方がかなり大きい。他の剛体モデルと比較しても可動モデル系の拡散係数は大きい。分子の回転運動に関しては再配向自己相関関数より分子の回転の緩和時間を求めた。以上の事から分子内運動の寄与により水和内水分子の拡散は速くなり、水和殻内水分子の回転緩和時間が剛体モデルよりも短い事が明らかになった。

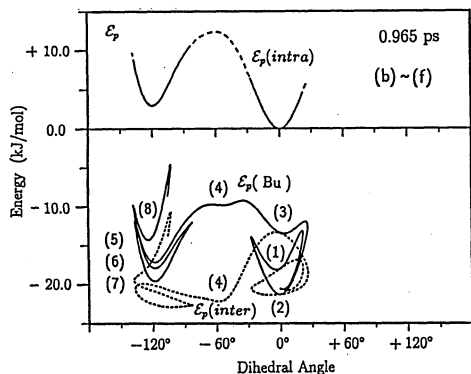


図1. 2面角ポテンシャル (上;分子内,中;総和,下;分子間)

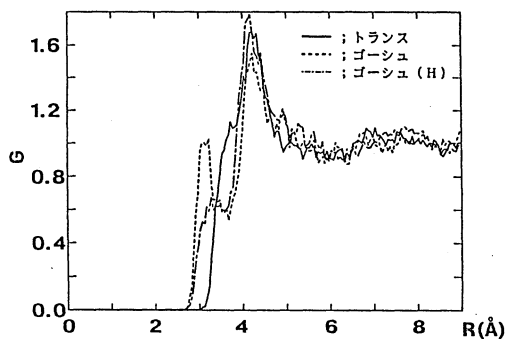


図2. 剛体モデルのエチレングリコール-水の重心間の動径分布関数

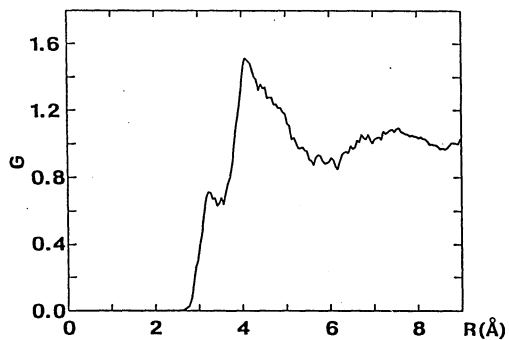


図3. 可動モデルのエチレングリコール-水の重心間の動径分布関数

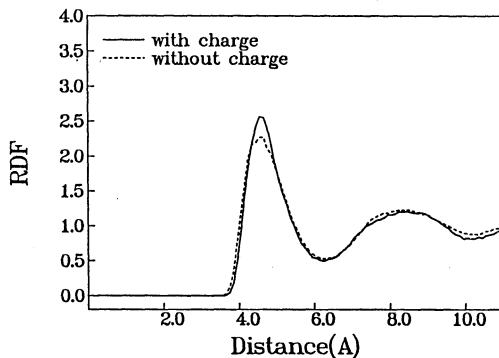


図4(a). CF4-CF4の動径分布

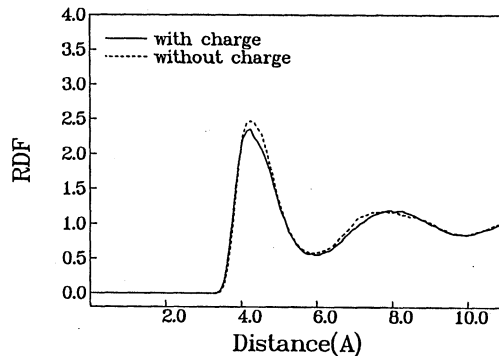


図4(b). CF4-CH4の動径分布

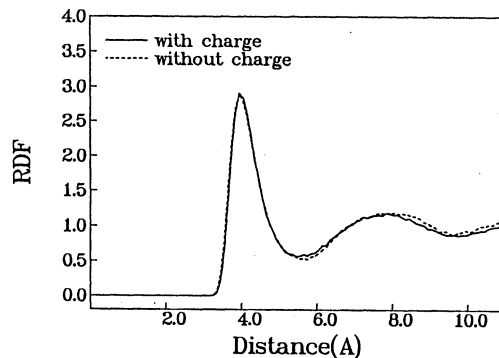


図4(c). CH4-CH4の動径分布

(5)メタンと4フッ化炭素の混合物の相分離の機構

CH₄とCF₄の分子はどちらも4面体型の形状をしており、さらにフッ素原子と水素原子では van der Waals 半径に大差が無いために、分子の大きさもさほど変わらない。しかし、両者とも非極性分子であるにも拘らず、これらの混合物は94.5K以下で相分離を起こす。今までの研究では、異種分子間ポテンシャルパラメータを恣意的に小さく設定して取り扱っている。ここでは、相互パラメータを補正するのではなく、純CH₄、純CF₄から予想される相互作用を用いた場合に相分離が再現できるかどうかを明らかにする事を目的とした。

分子間のポテンシャルのうち、特に分子内分極に起因するクーロン相互作用に注目した。即ち、CF₄分子ではF原子の電気陰性度が非常に大きいので、外郭原子と中心原子の間の分子内分極はCH₄とは逆向きである。これが2成分が混ざり難い原因の一つだと考えられる。分子内分極を考慮にいたした分子モデルを用いて、純CH₄、純CF₄、及びそれらの等量混合物のシミュレーションを行い、混合エンタルピー変化を求めて、分子内分極の分子間相互作用への寄与を見積もった。CF₄には能勢等のモデルを採用し、CH₄にはRighini等のモデルと新たなモデルを採用した。我々のモデルは水素原子上にLJポテンシャルのサイトを置き、Righiniのモデルよりポテンシャル分布の異方性を大きく表現できている。

図4(a),(b),及び(c)にはCF₄-CF₄,CF₄-CH₄,CH₄-CH₄の動径分布関数を載せた。分子内分極有り無しとは、(a)と(b)の図に違いが見られる。分子内分極による相互作用があると、分子内分極が無い場合に比べて、CF₄同士が強く引き合う。相対的にCH₄とCF₄の間の相互作用が弱くなり、その結果、相分離が起きると考えられる。我々のCH₄のモデルでは純CH₄液体の密度及び動径分布関数に関し実験値を良く再現した。そして、これを使って、混合物のシミュレーションを行ったところ、過剰体積、過剰エンタルピーともに相分離の現象とつじつまの合う傾向を示す事が確かめられた。

4. 出版及び発表実績

- (1)Takamiya and Nakanishi, Mol.Phys.,70,767 (1990).
- (2)Abusleme, Vera, and Nakanishi, Fluid Phase Equil., 58, 81 (1990).
- (3)Tanaka and Nakanishi, Mol. Phys., in press.
- (4)Adachi and Nakanishi, Mol. Simulation, in press.
- (5)Nishimura and Nakanishi, Mol. Simulation, in press.
- (6)中西, 実験化学講座3「基本操作 III コンピュータ利用」(分担執筆),丸善 (1991).
- (7)田中, 化学と工業, 43, 161 (1990).
- (8)西村,中西, 化学工学会春期年会, '90年4月, 名古屋; 秋期年会, '90年10月, 金沢.
- (9)中西,林, 中部化学関係学協会支部連合秋季大会, '90年10月, 名古屋.
- (10)田中,中西, 分子構造総合討論会, '90年10月, 福岡. (11)吉岡,田中,中西, 同上.
- (12)松本,田中,中西, 同上. (13)西村,中西, 同上. (14)北尾,大峰, 同上.
- (15)田中,中西, 溶液化学シンポジウム '90年12月 新潟. (16)吉岡,田中,中西, 同上.
- (17)林,田中,中西, 分子シミュレーション討論会 '90年12月 京都.
- (18)松本,田中,中西, 同上. (19)中西,野村 同上. (20)北尾,大峰,中西, 同上.
- (21)野村,中西, 化学工学会春期年会, '91年3月, 東京.
- (22)西村,中西,藤原 日本化学会春期年会, '91年3月, 横浜. (23)北尾,大峰,中西, 同上.

分CDI施
実 33,702
計 34,000

分子動力学シミュレーションによる クーロン液体の構造と動的性質

Molecular Dynamics Simulation Study
of Structure and Dynamics of Coulombic Liquids

○岡田 勲、岡崎 進、巾崎潤子、宮本裕史、深田孝司（東工大総合理工）

1. 研究目的・内容 分子やイオンの様々な運動の中で、振動運動は化学反応の直接の契機ともなる重要な分子運動のひとつである。この運動は、集団系である液体中においては、周囲の分子やイオンとの相互作用の影響を大きく受け、その性質は時々刻々変化しているものと考えられる。これまで、実験的に、また理論的に実に様々な研究がなされてきているが、特に液体中における振動緩和に対する実験的研究に関しては、赤外線吸収及びラマン散乱スペクトルによる多くの詳細な研究がある。そこで得られているスペクトルに共通な典型的特徴として、例えば、図1(a)において、ここで議論する熔融LiOHにおけるOH⁻イオンの伸縮振動に対してもよく示されているように、気相中のスペクトルと比較して、(i) スペクトルのピーク位置は高波数または低波数側にシフトする、(ii) スペクトルの線幅は必ずよりbroadとなる、(iii) 強い相互作用系においては、スペクトルはしばしば非対称にすなる、といったことがよく知られている。これらの実験事実に対しては、例えば線幅に関しては、(イ) energy transfer、(ロ) 衝突によるdephasing、(ハ) 場がinhomogeneousなことによるbroadening、等々で議論されている。しかしながら、これらの説は、いずれも実験値に対する充分条件としてしか機能し得ず、これらの寄与の定量的な相互関係は全く明らかでない。

本年度研究においては、物理化学において基本的な現象のひとつである上記スペクトルのふるまいの起源を明らかにすることを目的として、強い相互作用系を構成する熔融LiOHにおいて、振動子であるOH⁻イオンの置かれている場が静的にどのような分布を持ち、またどのように時間的に変化しているか（時間依存のポテンシャル $V(t)$ に相当）を、MD計算とMO計算とを組合せ用いることにより見積る。

2. 計算方法 対象とする系は図1(a)の実験と同一、つまり、773 Kでの熔融LiOHとした。MD計算に関しては、すでに報告している通りであり、ここでは省略する。融体中のOH⁻イオンの振動ポテンシャルに関しては、剛体回転子モデルでのMD計算から得られたある瞬間の構造に従い、周囲のイオンの運動は凍結したままで、注目している振動子の原子間距離 r_{OH} を変化させ、そのそれぞれに対しMO計算を実施して得られたエネルギー曲線からMorse関数のパラメータを見積った。これを多くの時刻 t において、また多くの振動子に対して行い、場の時間変化と静的分布を得た。ここでは計算時間節約のため、注目しているOH⁻イオンには電子と軌道を与えたが、“環境”を構成しているその他のすべてのイオンに対しては、その静電場が最も大きく寄与すると近似して、仮想電荷のみを置いた。basis setはMIDI4+, またMO計算プログラムにはGSCF3を用いた。さらには、ここで得られた時間依存のポテンシャルを用いて、まずは第一近似として（あまり正しくはないであろうが）古典的に運動方程式を解いて、 $\langle r_{OH}(t)r_{OH}(0) \rangle$ のフーリエ変換よりスペクトルの見積りを行った。

3. 研究成果 図1(b)に、 $\nu=0 \rightarrow 1$ の遷移エネルギーの静的な分布の計算結果を示す。真空中における孤立OH⁻イオンに対する遷移エネルギーと比較して、(i) blue shift, (ii) 大きなband broadening, (iii) 非対称スペクトル、のすべてにわたり、実測値と定性的には全く良い一致を示している。これは、液体中におけるピークのシフトやバンドのひろがり等において、上記 inhomogeneous broadeningが大きな役割を果たしていることを意味しており、スペクトルの解釈にひとつの方向を与え得るものである。しかしながら定量的に見ると、シフトの大きさ、バンドのひろがり共に計算値においてはこれらを過大評価している。これは、周囲のイオンの運動が、図1(b)においては無視されていることに起因しているものと思われる。図2には、あるOH⁻イオンが感じている場の時間変化を、そのイオンの分光学パラメータで示した。明らかに、振動子自身のlibrationに基づくであろう周期約40 fsの速い変化がみられ、その大きさは数百cm⁻¹にも及んでいる。この変化の速さ($\tau_c = 31$ fs)は、振動運動そのものと比較して数分の1でしかなく、従って速い場の変化に対する運動の応答の遅れ、つまり、スペクトル的には motional narrowingの現象が起こるのであることが容易に予想される。実際に運動方程式を解くと、 $\langle r_{OH}(t)r_{OH}(0) \rangle$ のフーリエ変換としてのスペクトルは図1(c)のようになる。(b)と(c)の比較から明らかのように、motional narrowingが大きく現れ、この現象がスペクトルの形状の決定に大きな役割を果たしていることが示されている。量子効果については、相互作用表示における運動方程式の数値解を平成3年度に求める計画である。

4. 発表・出版実績または予定

1) 岡崎、大鳥、岡田、J. Chem. Phys. **92**, 7505(1990). 2) 岡崎、大鳥、岡田、J. Chem. Phys. **93**, 5954(1990). 3) 岡田、遠藤、Baluja、Z. Naturforsch. **46a**, 148 (1991). 4) 岡田、溶融塩、**33**, 87(1990). 5) 岡崎、岡田、Mol. Simul. **6**(1991), 印刷中. 6) 岡崎、宮本、岡田、Phys. Rev. B, 投稿予定. 7) 宮本、岡崎、岡田、J. Chem. Phys. 投稿予定. 8) 岡崎、岡田、J. Chem. Phys. 投稿予定. その他、口頭発表12件

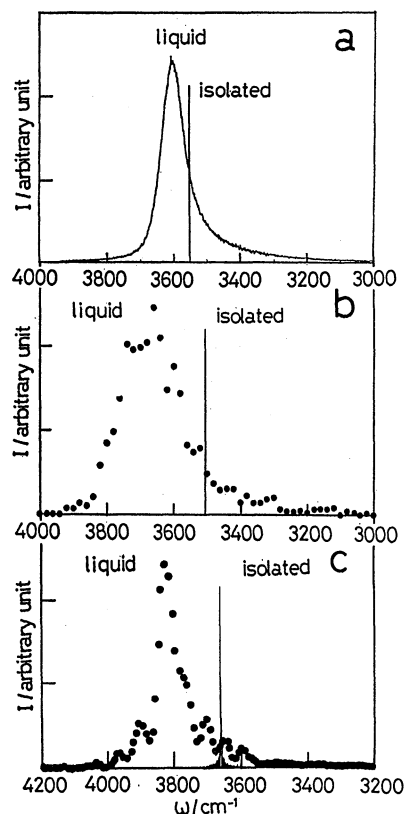


Fig. 1 Vibrational spectra of OH⁻ ion in the LiOH melt. (a) experimental (b) static distribution of vibrational transition frequency $\nu=0 \rightarrow 1$ (c) Fourier transformation of $\langle r_{OH}(t)r_{OH}(0) \rangle$ obtained by solving a classic equation of motion.

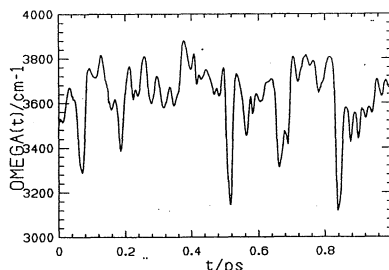


Fig. 2 Time evolution of vibrational transition frequency $\nu=0 \rightarrow 1$ for an OH⁻ ion in the LiOH melt.

分CD2 施
実 15,869
許 16,000

非ウエ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

梅 茂好 (熊本大工), 水谷 裕喜 (熊本大工)

1. 研究目的の内容

遷移金属錯体は、その多様な構造、結合性、反応性から、配位化学はもとより、触媒化学、生化学、分子科学など多くの分野で興味をもたれており、我々も有機金属錯体を中心とした遷移金属錯体の理論研究を行い、多くの成果を上げてきた。最近では遷移金属錯体を光エネルギーの化学的変換に応用しようと言う試みも活発に研究されており、そのような遷移金属錯体の光化学的挙動を分子レベルで明らかにするために、励起状態での電子状態、反応性等に関する知見が求められているが、錯体の励起状態に関する理論研究は希である。我々は、1,10フェナントロリンの誘導体(NNと略す)を配位子とする銅(I)錯体, $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PR}_3)_2]^+$, を用いて水の光還元反応の電子伝導体となるメチルピオローゲン(MV²⁺)の触媒的還元反応に成功している。この $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PR}_3)_2]^+$ の光触媒活性は、励起状態寿命に大きく依存する。銅錯体は、励起状態で構造変化を起こし、その結果溶媒分子が配位し、振動緩和により励起状態寿命が短くなると言われている。しかし、励起状態での構造などについての知見はほとんどない。

本研究では、 $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PR}_3)_2]^+$ の基底状態及び励起状態についてab initio MO/MP2計算を行い、構造、結合性を明らかにすると共に、溶媒分子(H₂O)の配位の可能性を理論的に検討した。

2. 研究方法・計算方法

基底状態については通常のab initio RHF-MO計算を、3重項励起状態についてはab initio UHF-MO計算を行った。いずれもGaussian 82プログラムを用いた。構造最適化計算では、Cuの内殻軌道はHayの有効内殻ポテンシャルで置き換え、原子価軌道には(3s 2p 5d / 2s 2p 2d)を、C,NにはMIDI-1、H原子には(3s/2s)、PH₃にはMINI-1基底を用いた。MP2計算には、CuにMIDI-4類似の(13s10p5d/5s4p3d)を、C,N,PにMIDI-4、Hに(4s/2s)を用いた。構造最適化にはエネルギー勾配法を用い、MP2計算は内殻軌道をactive spaceから除外して行った。 $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PR}_3)_2]^+$ はab-initio MO計算には大きすぎるのでPR₃はPH₃に、又1,10-フェナントロリンは、ジイミン(HN=CH=CH=NH,以下diNと略す)におきかえた。

3. 研究成果

基底状態の構造と結合性: 基底状態では、Td-like構造をとり、P1構造はMP2-levelで16kcal/mol不安定であった(表1)。diN配位子のC=N,C-C distanceは、配位によりほとんど変化していない(図1)。Td-like,P1構造で、電子分布に大きい差は見られず、Td-like構造はSteric-effectによりP1構造より安定になっていると思われる。

励起状態の構造と結合性: Cu(I)にフェナントロリンなど、NN配位子が配位した場合Cuのd電子がNNのπ*軌道に励起したMLCT励起状態が形成される。C_{2v}対称では、4種類の励起状態が可能である。基底状態での最適構造、又、最低3重項励起状態での最適構造について相対安定性を比較したところ、Td-like,P1いずれの構造でも³A₂(d_{xz}→π*)励起

Table 1 Relative stabilities of $[\text{Cu}(\text{diN})(\text{PH}_3)_2]^+$ and binding energies (B.E.) of H_2O to $\text{Cu}(\text{I})$ (Kcal/mol)

		no- H_2O	with H_2O	B.E.
$^1\text{A}_1$	Td	0	0	8.4
	PL	16.5	12.0	12.9
$^3\text{A}_2$	Td	75.3	77.6	6.1
	P1	69.2	58.5	19.2

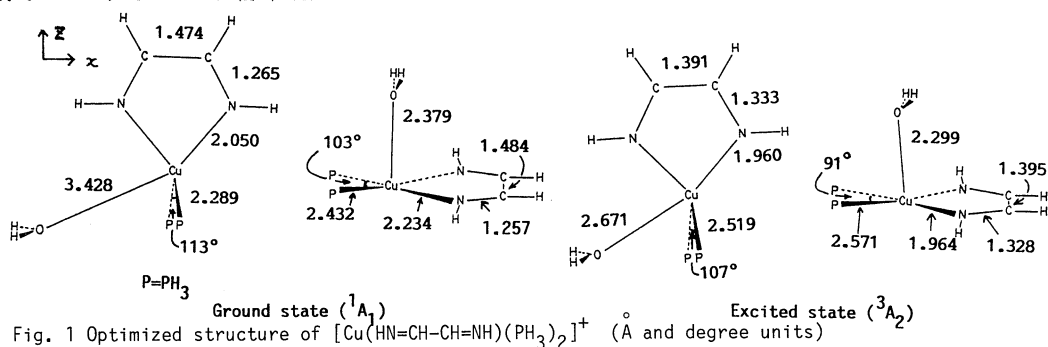
の π^* 軌道に励起したというMLCT励起状態のイメージ通りのspin分布になっている。

$^3\text{A}_2$ ではTd-like構造に比べP1構造の方が安定であるが、そのエネルギー差はMP2 levelでわずか2 kcal/mol程度であり、周囲の状況でTd-like \rightarrow P1の構造変化が起こりやすいと考えられる。

基底状態、励起状態での H_2O の配位： $^1\text{A}_1$ のTd-like構造では、Cu-O結合距離も長く、配位結合も弱い(図1、表1)。P1構造ではCu-O結合距離は、配位合距離に近くっており、配位による安定化エネルギーもTd-like構造に比較すれば大きい。それにもかかわらず、Td-like構造より不安定である。

$^3\text{A}_2$ 状態では、Td-like、P1構造いずれもCu-O結合距離は $^1\text{A}_1$ 状態に比べて短く、配位による安定化エネルギーも大きい。この場合もTd-like構造に比べ、P1構造での H_2O の配位が強く、この結果、P1構造はTd-like構造に比べ19kcal/mol安定となる。

以上、要約すると、MLCT励起状態における銅(I)錯体の構造、結合性、スピン分布を初めて明らかにすることが出来た。



4. 発表・出版実績

榎 古賀 諸熊, Inorg.Chem., 29 3110 (1990). 榎, J. Am. Chem. Soc., 221, 7814 (1990)
 榎 家城, J. Am. Chem. Soc., in press. 榎 家城, Inorg.Chem., 投稿中. 榎, 日本化学会第59回春季年会 1990年4月, 横浜. 榎 水谷 新井 川崎, 光化学討論会, 1990年9月京都. 榎 古賀 諸熊, 第60回秋季年会, 1990年10月広島. 榎 家城 第60回秋季年会 1990年10月 広島. 榎, 第40回錯体化学討論会, 1990年10月, 金沢. 榎 古賀 諸熊, 分子構造総合討論会, 1990年10月, 福岡. 榎 家城, 有機金属化学討論会, 1990年10月, 大阪

分CD5施
実 40,818
許 41,200

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

○西本吉助、松下叔夫、甲斐栄子、荒川透、麻田俊雄、浦下真治、大久保千秋
(阪市大理)

1. 研究目的・内容

①ベンゼン誘導体カチオン(Ph-CH-R)におけるR-Ph間の立体反発とPh-C間の共役との関係
を調べる目的で安定な立体配置を構造最適化により求めた。

②一酸化炭素と励起一酸化炭素から炭素原子が生成する反応 $C0+C0^* \rightarrow C0^2+C(^3P)$ について
MO計算を基に反応機構の解明を行った。

③分子性結晶の構造は最密充填構造を実現するように決定されると考えられている。この
考え方にに基づき、適当な分子間ポテンシャル関数を設定できれば、そのエネルギー極小の構
造が結晶構造に対応すると考えられる。そこで、共役系分子の分子間相互作用に対して新し
い分子間相互作用ポテンシャル関数を作成し、共役系の分子性結晶の構造を計算した。

④ $A^+B^-(H_2O)_n$ クラスターの研究はイオンの水和に対する知見を得るための一つの手段であ
り、同時にミクロな系とマクロな系をむすぶ上で重要なテーマとして位置づけられ、近年実
験・理論の両面から注目を集めている。本課題において、先に提案した bond-bond 相互作用
の立場にたった新しいタイプの分子間ポテンシャル関数を $Li^+ \cdot Cl^-$ と H_2O からなる系に適
用し、 $LiCl(H_2O)_n$ の構造最適化を行った。さらに、モンテカルロシミュレーションの結果に
基づいて構造と熱力学的諸量の関係を理論的に検討した。

2. 研究方法・計算方法

ab initio計算はすべてのテーマについてIMSPAK、Gaussian86、HONDO7で行った。

①RHF/STO-3Gにより図1に示したカチオン(a)-(e)について最適化構造を求めた。②基底関
数としてDunning(9s,5p) valence doubleに分極関数を加えたものを用いRHF法で中間体、遷
位状態の構造を求め振動解析を行った。③④適当にサンプルした配置に対してRHF/STO-3G
によりエネルギーを求めこのポテンシャル面を再現するように分子間ポテンシャル関数のパ
ラメータを最小二乗法で決定した。これ
をもとにシミュレーションを行った。

3. 研究成果

①表1に図1の(a)-(e)のカチオンのベン
ゼン部分の結合長、カチオンサイトC7
とベンゼン炭素C1及びカチオンサイトと
結合している置換基R1、R2の炭素原子と
の距離及び結合角を示す。ベンゼン環と
置換基の平面性は二面角R1-C7-C1-C6で与
えられる(180度なら同一平面)。構造
の最適化に際して対称性はいっさい考慮
していない。(b)についてはR1-C7-C1-C

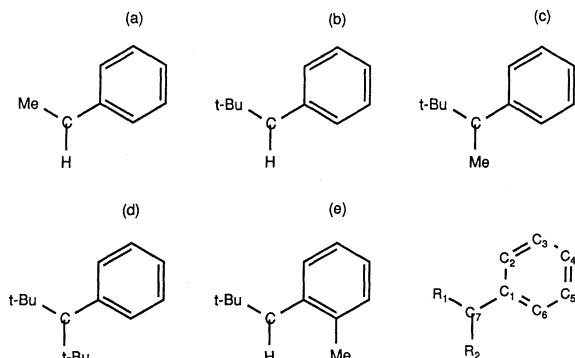


Fig. 1 Chemical structures of calculated cation molecules.

6=90度から最適化をスタートさせたが平面構造が得られた、(c)及び(e)については(b)の結果とメチル基の立体反発は小さいと思われることから平面構造から最適化を行った。(d)は平面構造からスタートさせたが平面性が崩れたC2の対称性を有する構造が得られた。平面構造を有する(a)、(b)、(e)ではC7-C1はベンゼンの結合距離とほぼ同じ値1.39Aとなっており強い共役が生じていると思われる。一方ベンゼン環はC2-C3、C5-C6が短くなり逆にC1-C2、C3-C4、C4-C5伸び結合交替が生じている。これらの分子におけるtert-butyl基とベンゼン環との立体反発は分子全体の平面性を保ったままR1-C7-C1を大きくする(約132度)ことにより一部解消されている。(d)では立体反発を解消するためt-Bu部分がベンゼン環に対して約60度もずれた構造を取っている。C7-C1=1.49Aと非常に長くなっていることまたベンゼン環の結合長も無置換ベンゼンのそれと同じでありさらに結合交替がまったく見られないことから共役はほとんどないと考えられる。

②表2にRHF/DZV+Pで得られた最適化構造を図2には反応のポテンシャルエネルギー側面図を示した。図中の数値は相対エネルギー(kcal/mol)を表し括弧内は零点エネルギーを考慮した値である。C0($^1\Sigma^+$)+C0($^3\Pi$)のエネルギーは各最適化構造

でのエネルギーであり、 $^1\Sigma^+$ から $^3\Pi$ へのvertical excitation energyはこれより6.1kcal上にある。従って全体としてのエネルギー障壁の高さは3.5kcal/mol(零点エネルギーを含む)となる。C0($^1\Sigma^+$)+C0($^3\Pi$)→中間体O-C-C-Oの反応は対称性からco-linearでは反応は起こ

Table 1. The optimized geometric parameters. The numbering of atoms is shown in Fig 1.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Bond length					
C1-C2	1.4406	1.4381	1.4301	1.4040	1.4452
C2-C3	1.3673	1.3687	1.3742	1.3822	1.3617
C3-C4	1.4093	1.4071	1.3978	1.3909	1.4108
C4-C5	1.4041	1.4012	1.3988	1.3909	1.3933
C5-C6	1.3712	1.3724	1.3727	1.3822	1.3842
C7-C1	1.3852	1.3940	1.4314	1.4903	1.3870
C7-R1	1.5171	1.5416	1.5676	1.5722	1.5445
C7-R2			1.5333	1.5722	
Bond angle					
C7-C1-C6	119.05	117.22	119.74	120.42	119.14
R1-C7-C1	126.65	131.80	124.60	117.59	132.00
R2-C7-C1			118.09	117.59	
Dihedral angle					
R1-C7-C1-C6	180.00	179.83	179.94	124.55	179.91

Table 2. The optimized geometries at the lowest triplet state. The numbering of atoms is shown in Fig.3

C0		O-C-C-O(linear)		CO2 $^1\Sigma^+$	
C0	1.117($^1\Sigma^+$)	C-C	1.282	C-O	1.145
	1.184($^3\Pi$)	C-O	1.167		
TS1		Three-membered		TS2	
R1	1.146	C1-O2	1.158	C1-O2	1.147
R2	1.359	C1-O3	1.370	C1-O3	1.232
R3	1.324	O3-C4	1.391	C1-C4	1.651
O2-C1-C3	172.33	O2-C1-O3	138.95	O2-C1-O3	153.86
C1-C3-O4	71.24	C1-O3-C4	61.00	O2-C1-C4	138.46
O2-C1-C3-O4	179.33				

Fig2. Potential Energy Curve

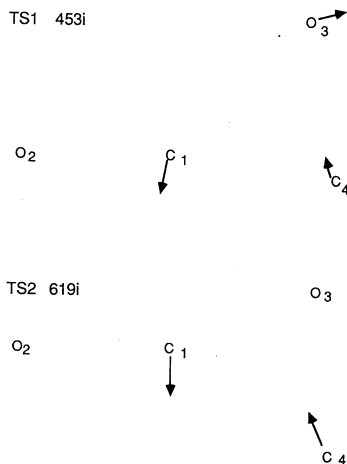
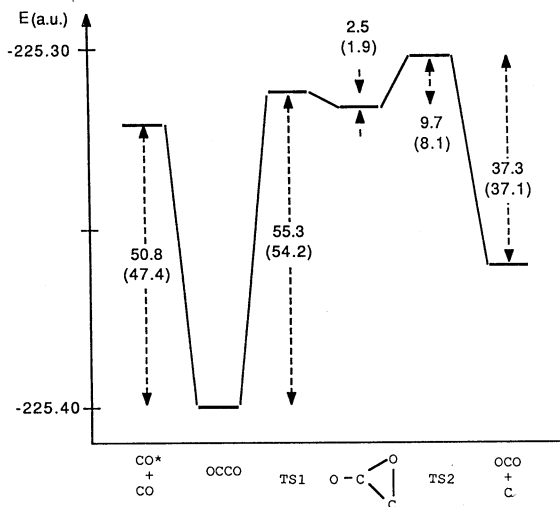


Fig 3. The normal modes with imaginary frequency at the TS1 and TS2

らない。C-C距離を反応座標としてCsを保持しながら近づけるとエネルギー障壁なしにこの中間体の構造が得られた。図2に二つのsaddle pointにおける虚数の振動数を与えるモードを図示した。TS1では角C1-C4-03が開く変位、TS2ではC1-C4と03-04の結合生成に対応している。このポテンシャル面は構造的に近い領域に2個のsaddle pointとlocal minimumが存在しているという特徴を持っている。従って反応経路を確定するためにはIRC等の計算が必要になる。またより信頼性の高い方法による検討が必要である。

◎表3及び表4に、ベンゼンの結晶構造の計算結果を示した。ベンゼンは、1気圧のもとで斜方晶系の結晶を形成することが知られている。これ以外に、高圧下で単斜晶系の結晶構造をとる。前者をbenzene I、後者をbenzene IIと呼ぶことにする。重なり積分型ポテンシャルを使って計算した結果では、格子エネルギーをやや過大に評価していることから、実験値と比較して格子定数が小さめにでている。しかし、benzene IIの単位胞は $\beta = 106.8^\circ$ となり、単斜晶系の結晶であることが明確に示されている。また、格子エネルギーの比較から、通常の条件ではbenzene Iが安定であることも示されている。

Table 3. The calculated results of the benzene I (Pbca)

	実測値 [2]	重なり積分型	6-exp 型
格子定数 (Å, 度)	a 7.39 b 9.42 c 6.81	7.053 8.871 6.552	7.43 9.29 6.93
体積 (Å ³)	V 474.1	409.9	477.4
エネルギー (kcal/mol)	E_{es} ... E_{out} ... E_{disp} ... E -12.5	-2.938 +6.152 -17.972 -14.758	-4.13 -12.9

表5にはエチレン結晶の構造計算の結果を示した。エチレンは、単位胞あたり2個の分子を含んだ単斜晶系の結晶を作る。重なり積分型ポテンシャル関数を使って計算した結果は、ベンゼンの場合と同様に単位胞の大きさは小さくでているが、 $\beta = 94.17^\circ$ となり、単位胞の形は再現できている。

表6及び表7には、アセチレン分子の結晶構造の計算結果を示した。アセチレンは立方晶系の結晶を形成する(acetylene I)。また、さらに低温領域(133K以下)では斜方晶系の結晶構造(acetylene II)をとる。ベンゼン・エチレンの場合と同様に単位胞が小さめにでているが、結晶構造の実測結果の再現性は良好である。特に低温ではacetylene IIが安定であるという実験

Table 6. The results of acetylene I (Pa3)

	実測値 [10]	重なり積分型	ab initio
格子定数 (Å)	a 6.091 b 6.091 c 6.091	5.7616 (5.7616) (5.7616)	6.122 (6.122) (6.122)
体積 (Å ³)	V 226.0	191.3	229.4
エネルギー (kcal/mol)	E_{es} ... E_{out} ... E_{disp} ... E -5.81	-3.555 +2.800 -5.660 -6.415 -2.543 -5.810

Table 4. The calculated results of the benzene II (P21/c)

	実測値 [3]	重なり積分型	6-exp 型
格子定数 (Å, 度)	a 5.417 b 5.376 c 7.532 β 110.0	5.258 5.581 7.107 106.83	5.557 5.399 7.402 112.6
体積 (Å ³)	V 206.1	199.6	204.9
エネルギー (kcal/mol)	E_{es} ... E_{out} ... E_{disp} ... E -	-1.811 +6.051 -18.712 -14.472	-3.46 -11.2

Table 5. The calculated results of the ethylene (P21/n)

	実測値 [11]	重なり積分型	6-exp 型
格子定数 (Å, 度)	a 4.626 b 6.620 c 4.067 β 94.39	4.284 6.412 4.158 94.17	4.730 6.205 4.005 88.5
体積 (Å ³)	V 124.2	113.9	117.5
エネルギー (kcal/mol)	E_{es} ... E_{out} ... E_{disp} ... E -3.908	-0.978 +1.913 -4.862 -3.926	-1.41 +4.84 -8.89 -5.46

Table 7. The results of acetylene II (Cmca)

	実測値 [7]	重なり積分型	ab initio
格子定数 (Å)	a 5.546 b 6.001 c 6.188	5.106 5.873 6.137	5.73 6.29 6.36
体積 (Å ³)	V 205.9	184.0	229.2
エネルギー (kcal/mol)	E_{es} ... E_{out} ... E_{disp} ... E -	-3.322 +3.013 -6.168 -6.478 -2.47 -5.61

結果に対応するデータが得られることは、重なり積分型ポテンシャルの精度を示すものとして注目できる。

④新しいポテンシャル関数を用いた構造最適化による結果から、一部を Fig.4 に示す。 $\text{LiCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ の最安定構造は、water-shared ion pair であり、 Li^+ の第一配位圏に配位する H_2O の数は 4 である。室温付近におけるモンテカルロシミュレーションからも同じ結果を得ている。この値は、高濃度の LiCl 水溶液の X 線回折法や分子動力学法から報告されている値に等しい。つまり、クラスターの段階ですでに高濃度の水溶液の局所構造を再現していると考えられる。また、熱平衡にあるクラスターが最適化構造からの振動励起構造のみをとると仮定して分配関数をたて、構造と熱力学的諸量の関係を調べた。

分配関数とモンテカルロシミュレーションから得られたエンタルピー変化の比較を Fig.5 に示した。同様に Li^+ イオンと Cl^- イオンのイオン間距離の比較を Fig.6 に示した。両者の傾向はよく一致していることがわかる。Fig.5 において $n=7$ で大きな屈曲が認められる。これは、 Li^+ と H_2O の水素結合の強さが first shell と second shell で約 4 倍程度異なることに起因している。first shell では強く enthalpy favor であり、最安定構造からの変位は小さい。問題としていた熱力学量のマクロの値への収束傾向は見られなかった。

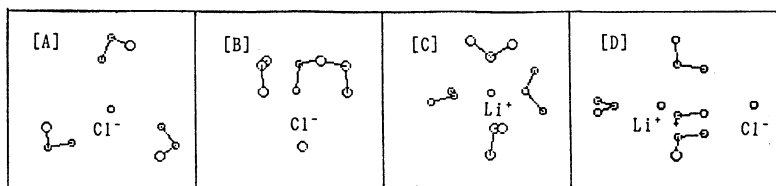


Fig.4 Projections of the optimized configurations of the ion-water clusters. [A] $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_3$, l.c.; [B] $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_3$, PY.; [C] $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_4$; [D] $\text{LiCl}(\text{H}_2\text{O})_4$

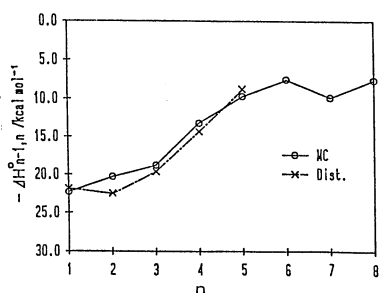


Fig.5 A comparison of calculated enthalpy changes between Monte Carlo simulations and distribution functions.

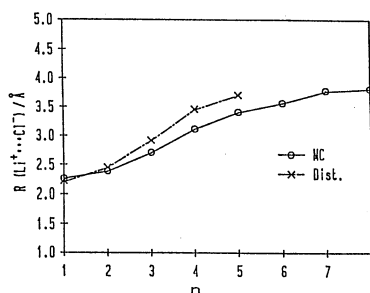


Fig.6 A comparison of calculated $\text{Li}^+\cdots\text{Cl}^-$ distances between Monte Carlo simulations and distribution functions.

4. 発表・出版実績または予定

浦下、麻田、松下、西本、北浦 分子構造総合討論会、90年10月九州
 麻田、浦下、松下、西本、北浦 分子構造総合討論会、90年10月九州
 麻田、浦下、松下、西本、北浦 溶液化学シンポジウム 90年12月新潟
 松下、西本 7th ICQC、91年7月フランス
 麻田、西本 7th ICQC、91年7月フランス

分 CEO 施
実 68,943
許 100,000

分子の SCF - CI 計算

SCF - CI calculation of molecules

○ 佐々木不可止、田中皓、野呂武司、長内有、山本裕一、阪井健男、大槻一雅、齊藤史郎
津田健一郎

1. 研究目的、内容

a) 外殻 2 電子系の遷移振動子強度；Be($2s^2$)やMg($3s^2$)のように最外殻に 2 電子が在る原子系の励起状態 $^1D(2snd$ 或は $3snd)$ から $^1P(2snp$ 或は $3snp)$ への遷移振動子強度は理論計算値が実験値と良い一致が得られない。計算の立場から見ると、これらの状態の主配置 $2snd$ 或は $3snd$ に対して、 $2pnp$ 或は $3pnp$ が強く混じるのだが、従来精度の良い波動関数が得られなかったためと考えられる。本研究はBe-Ne $^{6+}$ 、Mg-Si $^{2+}$ に対して内殻の電子相関をも取り込んで計算を行う。

b) 水酸化クロムおよび水酸化銅イオンの電子構造；遷移金属イオンの化合物或は遷移金属イオンを不純物として含む固体の磁氣的、光学的、化学的性質の多様な性質は過去多くの研究者の興味をひき、実験理論の両面から研究されてきた。理論的には配位子場の理論が d 電子に由来する磁氣的光学的性質の解明に役にたってきた。しかし電荷移動の状態のような配位子と金属の電荷が揺らいだ状態の記述には配位子場の理論を超えた多電子理論を用いる必要がある。本研究では二核錯体を主な研究対象として先ず酢酸銅の研究を開始したが、電荷移動の状態の記述が容易でないことが分かったのでより簡単な単核の水酸化クロムイオン(Cr(H $_2$ O) $_6^{++}$)と水酸化銅イオン(Cu(H $_2$ O) $_6^{++}$)を取り上げて、d-d 遷移および電荷移動(CT)状態の研究を行った。

2. 研究方法、計算方法

SCF (JAMOL3、JAMOL4)、MCSCF (JASON2)、およびCI (MICA3、KAMUY、ATOMCI)を用いて計算を行った。

3. 研究成果

a) 外殻 2 電子系の遷移振動子強度；s p d f による STF 基底関数を用い、MR-SD CI による波動関数を用いて得た振動子強度を求めた。振動子強度の長さによる f_r と速度による f_v との相乗平均を他の計算と比較して表 1 にBe, C $^{2+}$ とNe $^{6+}$ の結果を、表 2 にMg、Al $^+$ とSi $^{2+}$ の結果を示した。表には示していないが本計算では f_r と f_v がどの場合でも 95% 以上の一致を得た。Be に関してはChangの結果と一致が悪い。Chang等の計算でも f_r と f_v の一致は良く本計算が良く収束した結果を与えているとは言えない。本計算での内殻電子の取扱は十分ではなく、近似の精度を更に上げた計算を行う必要がある。

表1 Be型イオンの遷移振動子強度

Transition	Present	MCSCF ^a	Other
Be			
2s2p ¹ P - 2p ² ¹ D	0.0025	0.0017	0.0001 ^b
- 2s3d ¹ D	0.396	0.414	0.413 ^b
C ²⁺			
2s2p ¹ P - 2p ² ¹ D	0.179		0.213 ^c
- 2s3d ¹ D	0.513		0.595 ^c
Ne ⁶⁺			
2s2p ¹ P - 2p ² ¹ D	0.129		0.139 ^c
- 2s3d ¹ D	0.524		0.549 ^c

a: Saha H P, Fischer C F, Phys. Rev. A35, 5240 (1987)

b: Chang T N, Phys. Rev. A39, 4946 (1989)

c: Glass R, J.Phys. B12, 1633 (1979)

表2 Mg型イオンの遷移振動子強度

Transition	Present	MCSCF ^a	Other
Mg			
3s3p ¹ P - 3s3d ¹ D	0.209	0.209	0.245 ^b
- 3s4d ¹ D	0.148	0.150	0.109 ^b
- 3s5d ¹ D	0.144	0.140	0.118 ^b
Al ⁺			
3s3p ¹ P - 3p ² ¹ D	0.0011	0.0012	
- 3s3d ¹ D	1.35	1.38	1.21 ^c
- 3s4d ¹ D	0.41		0.088 ^c
Si ²⁺			
3s3p ¹ P - 3p ² ¹ D	0.041	0.043	
- 3s3d ¹ D	1.69	1.72	1.21 ^c
- 3s4d ¹ D	0.097		0.02 ^c

a: Fischer C F, Can. J. Phys. 53, 184 (1975)

Fischer C F, Godefroid M, Nucl. Instru. Meth. 202, 307 (1982)

b: Chang T N, Phys. Rev. A36, 447 (1987)

c: Martin I, Barrientos C, Gutiez I, Int. J. Quantum. Chem. 37, 221 (1990)

b) 水酸化クロムおよび水酸化銅イオンの電子構造 ;

Cr (H₂O)₆²⁺の電子構造 ; 二核錯体酢酸クロムの電子構造の研究が本来の目的であるが、その準備としてCr (H₂O)₆²⁺の特に電荷移動の状態の研究を行った。

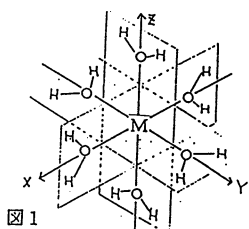


図1

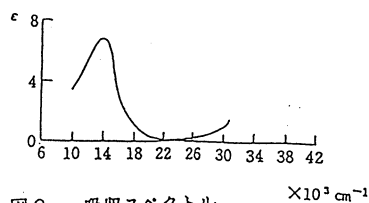


図2

吸収スペクトル

$\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$

イオンの構造は図1に示す。対称操作はD_{2h}点群に属する (Cr-O距離はz軸方向とxy面内とで各々2.272 Å、2.024 Å)。Cr-O結合距離は酢酸クロムから取った。H₂Oの構造は単体のものを用いた。Crの基底関数には藤永、館脇による[3 3 3 2 1 / 3 2 1 / 3 1 1]に4p用の広がったp軌道(軌道指数0.086)と広がったd軌道(軌道指数0.0889)を加えた。酸素の基底関数は[4 2 1 / 3 1]、水素には[3 1]を用いた。配位子場吸収帯に対応する状態は基底状態に対するSCF計算で得た軌道を用いて1個のCSFを参照関数として簡単な1, 2電子励起CIを行った。電荷移動吸収帯に対応する励起状態は主要関数が多数のCSFで記述される複雑な構造を示す。ここでは基底状態から見た1電子励起CIを行い

、低いエネルギー状態の波動関数の主要部から参照関数を選び出しそこから1電子励起CIを行った。そこで得た自然軌道(NO)を用い、また主要なCSFを参照関数として選り直して簡単な1, 2電子励起CIを行った。

基底状態はd電子の配置がほぼ $(dz^2)^1(dx^2-y^2)^1(dyz)^1(dzx)^1$ で表わされる 5A_g 状態である。配位子場吸収帯は図2に示す如く1.7 eV(14000 cm^{-1})付近のピークで、計算によると、 dx^2-y^2, dyz, dxz から dx^2-y^2 励起した3状態が対応し、励起エネルギーは各々1.51 eV, 1.68 eV, 1.53 eVと観測値とたいへん良い一致を得た。最低エネルギーの電荷移動励起状態は $^5B_{1u}$ で、励起エネルギーは7.98 eVであった。その性質は配位子から金属への電子遷移(LMCT)ではなく金属から配位子への遷移(MLCT)であらわされる。 34000 cm^{-1} (4.3 eV)付近から電荷移動の励起状態への遷移によると考えられる大きな吸収帯がある。上記 $^5B_{1u}$ はこのピークを成す状態の一つに対応すると考えられるが、一致は悪い。

Cu(H₂O)⁶⁺の電子構造；前年度において二核酢酸銅の基底状態ならびに励起状態の結果を報告したが、酢酸銅の吸収バンド1及びバンド2は各々どちらか一方の銅内のd-d1電子励起及び同時に2つの銅でd-d遷移が起こる状態との結論を得た。しかしCT遷移と考えられるバンド3に対して励起エネルギーがよく一致する状態を得ることが出来なかった。そこで酢酸銅と良く似たスペクトルを示すCu(H₂O)⁶⁺を取り上げた。イオンの構造は図1と同じ形で(Cu-O距離はz軸方向とxy面内とで各々1.94 Å、2.43 Å)である。Cuの基底関数には藤永、舘脇(2)による[33321/321/311]に4p用の広がったp軌道(軌道指数0.117)と広がったd軌道(軌道指数0.16)を加えた。酸素の基底関数は[421/31]、水素には[31]を用いた。この広がったd軌道はCuイオンのd¹⁰状態のエネルギー改善に重要である。これらの基底関数を用いて得られたCu(H₂O)⁶⁺のSCF、簡単な1, 2電子励起CI及びDavidsonのQcorrectionによって得た基底状態の全エネルギー及び励起エネルギーを表3に示す。なお用いたd軌道は5成分から成るものである。

表3 Cu(H₂O)⁶⁺の計算結果

状態	SCF	SDCI	Qcorrection	Obs.
2A_g *	-2087.7753	-2088.593	-2088.711	-----
$^2B_{1g}$ †	1.02	1.09	1.12	
$^2B_{2g}$ †	1.10	1.25	1.28	1.6
$^2B_{3g}$ †	1.24	1.60	1.70	
$^2B_{1u}$ †	10.40	8.87	8.43	
$^2B_{2u}$ †	10.05	8.43	7.94	4-5
$^2B_{3u}$ †	10.54	8.98	8.54	

*) 全エネルギー (a.u.) †) 励起エネルギー (eV)

${}^2B_{1g}$, ${}^2B_{2g}$ と ${}^2B_{3g}$ の状態はd-d遷移の状態であるが励起エネルギーは実験と良い一致を得る。 ${}^2B_{1u}$, ${}^2B_{2u}$ と ${}^2B_{3u}$ は共にLMCTの状態であるが、実験との一致はSCFレベルでもCIレベルでも悪い。CIとSCFを比較すると、CIによって少し改善が見られLMCT状態状態で電子相関の効果が大きそうである。現在Cr(H₂O)₆²⁺と共に、更に大きな規模のCI計算を進めている。また対称性が壊れた解の重要性についても検討する。

引用文献；

- 1) F.A.Cotton, B.G.de Boer, M.D.La Prade, J.R.Pipal, and D.A.Ucko, Acta Cryst. B27, 1664(1971)
- 2) S.Huzunaga, J.Andzelm, M.Klobukowski, E.Radzio-Andzelm, Y.Sakai and H.Tatewaki, physical science data,16, Elsevier, (1984)
- 3) 大野公男、佐々木不可止、田中皓、野呂武司、新しい機能性材料の設計、作成、物性制御平成元年度報告、4 1 3 頁
- 4) H.Ohtaki and M. Maeda, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2197 (1974)
- 5) O.G.Holmes and D.S.McClure, J. Chem. Phys. 26,1686 (1957)

4. 発表・出版実績または予定；

山本、野呂、大野； Chinese J. Atomic and Mol. Phys. 7,1580 (1990)

望月、田中、柏木； Chem. Phys.151, 11 (1991)

山本、野呂、大野； 投稿中

小笠原、望月、野呂、田中； 投稿中

阪井、田中； 投稿準備中

小笠原、望月、野呂、田中； 第5回ISSPIC(5th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters) 1990年9月ドイツ、
コンスタンツ

小笠原、望月、野呂、田中； 分子構造総合討論会 1990年10月 福岡

阪井、田中； 分子構造総合討論会 1990年10月 福岡

野呂、大槻、佐々木； 分子構造総合討論会 1990年10月 福岡

分 CE2 施
実 21,465
許 27,200

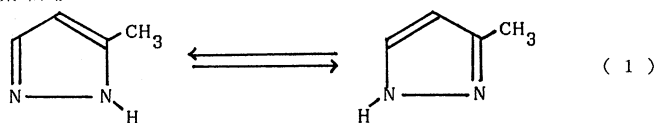
Theoretical Studies on the Molecular Electronic
Devices Design

○酒井章吾 (大阪産業大工学部)

1. 研究目的: 計算機性能の向上と共に大規模計算が可能になり、信頼性の高い非経験的分子軌道計算が可能になった。このような理論的手法を用いて、分子設計の1つの試みとして分子素子の可能性について検討した。分子素子は1981年にCarterにより提案され近年まで空想状のモデルと考えられてきた。しかし、最近の実験技術の進歩により個々の分子に対する操作が可能になりつつあり、コンピュータのハードウェアに対するスイッチ素子として注目されている。このようなスイッチング機構を生ずる分子としては、水素転移によるもの、電荷移動によるものなど多数提案されている。今年度はこの提案されているモデルに対する理論的可能性を水素転移によるものについて検討した。

2. 研究方法: 分子の構造、エネルギーは非経験的分子軌道法を用いて計算した。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計算を行った。計算は本研究所のGAUSSIAN86プログラムを用いた。

3. 研究成果: 水素転移型の記憶素子モデルとして多数提案されているが、中でも5-メチルピラゾールによるスイッチング機構はよく知られている。それは式(1)のような水素転移によるスイッチング機構である。このスイッチング



機構の説明に用いられているポテンシャル面のモデルを図1に示す。これはa状態のstate0からb状態に励起させることによりstate1に変化し、またa状態のstate1からc状態に励起させることによりstate0に変化させるという機構である。この機構の妥当性について調べた。

(1) ピラゾール

ピラゾールの基底状態及び三重項励起状態における水素転移の反応物、遷移状態の構造を示す。基底状態の反応物(ピラゾール)はよく知られているような平面構造である。

最低励起三重項状態を考えた場合、基底状態からの $n \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 状態が存在する。平面構造を仮定した場合、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 状態が $n \rightarrow \pi^*$ 状態よりも約39 kcal/molほど低い。計算により求められた平面構造での $\pi \rightarrow \pi^*$ 状態の構造は五員環部分はほぼ三重項状態(III)と一致している。また平面構造と非平面構造とのエネルギー差はわずか5 kcal/molである。一方

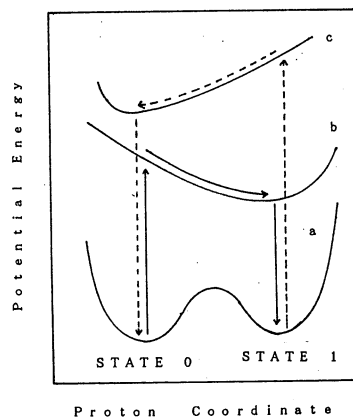
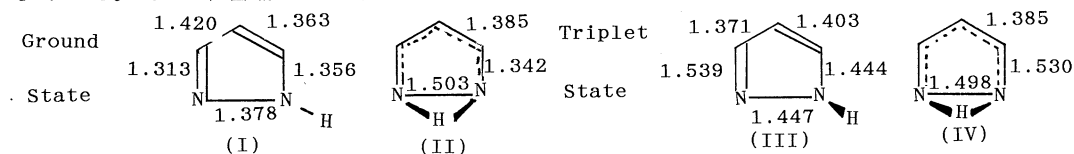


図 1



基底状態での水素移動のポテンシャル障壁は 3.7 kcal/mol であり、励起状態の場合 5.1 kcal/mol となり、基底状態の場合より 1.4 kcal/mol ほど障壁が大きく図 1 のポテンシャルモデルとは大きく異なっている。また平面構造を仮定した場合の $n \rightarrow \pi^*$ と $\bar{n} \rightarrow \pi^*$ の水素移動による barrier は約 4.0 kcal/mol ほど $n \rightarrow \pi^*$ 状態の方が高い。これらの理由は下の (3) の結果から明かである。

(2) ピラゾール置換体: Me-, F-, OH-, ピラゾール置換体に対して、ピラゾールの場合と同様、基底状態、三重項状態の反応物、遷移状態の構造及びエネルギーを計算した。この結果、反応物及び生成物（置換基が 2 の位置と 4 の位置の差）のエネルギー差は数 kcal/mol 以下であり、反応のポテンシャルにはほとんど影響しない。このことから Carter が提案したメチルピラゾールのポテンシャル面からのスイッチング機構は成立しないと考えられる。

(3) モデルの可能性: 上記ピラゾールの水素転移は n 軌道と $\sigma(N-H)$ 結合及び σ^* 軌道の相互作用の問題であり、これらの相互作用は図 2 の軌道で表現できる。これより基底状態、 $n \rightarrow \pi^*$ 、 $\bar{n} \rightarrow \pi^*$ 状態では Ψ_2 に電子が占有することになり転移の遷移状態のエネルギーが不安定になることが予測される。これは上記の計算結果とも一致する。軌道概念から n 軌道が空の場合 (n 軌道から 2 電子励起と同等) Ψ_1 だけの相互作用であり遷移状態が低いことが予測される。

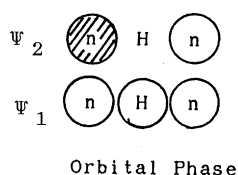
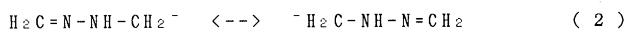


図 2

それで次のようなモデル分子を取り扱う。これはアニオンであり、ピラゾールを開環した物と類似である。このモデルで平面を仮定し基底状態、1 電子、2 電子励起での構造及び水素転移のエネルギー



障壁を計算した結果、角 (CH₂-N-NH) は基底状態では 121 度であり 1 電子、2 電子励起では 142 度、177 度と大きく変化する。またエネルギー障壁は、それぞれ 6.4 kcal/mol, 6.2 kcal/mol, 及び 2.4 kcal/mol となり、2 電子励起で急激に減少する。このことより Carter モデル (N-H 転移) による分子素子は角 (C-N-N) の自由度及び 2 電子励起が重要なポイントであることが明らかとなった。

4. 発表・出版実績または予定

- (1) S. SAKAI, American Conference on Theoretical Chemistry 8 月 San Diego (U.S.A.) (1990)
- (2) 酒井、分子構造総合討論会 10 月 福岡 (1990)
- (3) S. SAKAI, S. INAGAKI, J. Am. Chem. Soc., 112, 7961 (1990)
- (4) S. SAKAI, J. Phys. Chem., 95, 175 (1991)
- (5) S. SAKAI, J. Phys. Chem., 印刷中
- (6) S. SAKAI, J. Phys. Chem., 投稿中
- (7) S. SAKAI, J. Comp. Chem., 投稿中

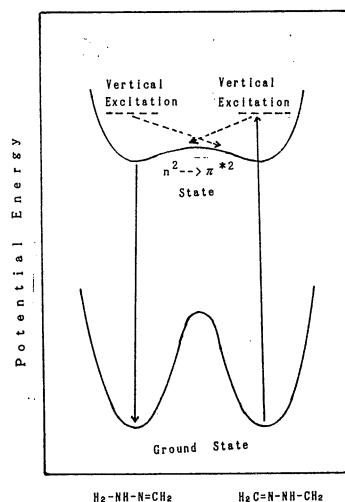


図 3

分 CEG 施
実 29.938
許 30.000

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

○和佐田裕昭(名大理)、茂木孝一(名大理)、小畑繁樹(名大理)

1 リン化合物の擬回転反応についての理論的研究

【序論】 これまで、第三周期以降の元素を含む化合物の性質と第二周期までの元素のみを含む化合物の性質の違いに注目し、その特徴の理論的説明を目指し研究を行ってきた。ここでは、リン化合物の擬回転反応についての研究を取り上げる。5配位リン化合物の化学に関し、Westheimerがリン酸エステルの加水分解反応での5配位中間体を提案している。中間体が十分に長い寿命を持つならば、擬回転反応により、リガンドの再配列化が起こる。これは、中間体の反応であるので直接測定できない。私達は、ab initio法によって5配位リン化合物の擬回転反応に焦点を当て研究を行っている。

【計算方法】 計算にあたり、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。使用したbasis setはDZPである。SCFレベルで最適化した構造で、MP4で相関エネルギーを見積った。使用したプログラムは分子科学研究所計算機センター登録のGAUSSIAN-86である。

Table The relationship between the possibility of the pseudorotation and the number of the equatorial groups

(a) acyclic molecule

Number of the equatorial groups	Pseudorotation	Some examples (acyclic molecule)
0	Yes	PF ₅
1	Yes	PF ₄ CH ₃ , PF ₄ H
2	No	PF ₃ (CH ₃) ₂ , PF ₃ H ₂
3	No	PF ₂ (CH ₃) ₃
4	No	PF(CH ₃) ₄
5	Yes	PH ₅ , P(CH ₃) ₅

【研究結果】 本研究ではいくつかの5配位リン化合物をとりあげ、擬回転反応を考察した。擬回転反応における安定な異性体と不安定な異性体のエネルギー関係解析し、エカトリアル部分の安定性が分子全体の安定性を決定していることを明らかにした。これは、水素、メチル基やメチレン基など共有結合性の基がエカトリアル位に配位しやすいというequatoriphilicityの概念を用いて説明される。これにより、表に示すような、擬回転反応の反応性に関する予測をすることが出来る。エカトリアル平面部分に対する置換基効果を調べた結果、リンの3d軌道に対するフッ素の置換基効果は、かなり大きいことが分かった。リン酸のモデル分子の擬回転反応のポテンシャルエネルギー障壁の高さは低く、擬回転反応は容易に進行するものと考えられる。これは、RNAの加水分解反応の中間体のモデル分子でも擬回転反応が、かなり容易に起こっていることを示唆するものである。

(b) cyclic molecule

Number of the equatorial groups	Pseudorotation	Some examples (cyclic molecule)
0	Yes	PfO(CH ₃) ₅
1	No	PfO(CH ₃) ₄
2	Yes	Pf(CH ₃) ₅

【発表・出版実績または予定】和佐田、平尾 J. Am. Chem. Soc. 投稿中

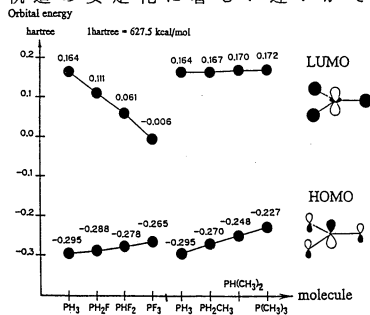
2 リン化合物のアピカル結合の性質についての理論的研究

【序論】 リン化合物の結合の性質、構造や反応性に関し、多くの研究がなされている。理論的な取り扱いにおいては、構造やアピカル結合の性質を研究するため、3中心4電子結合モデルや混成軌道モデルなどいろいろなモデルが用いられている。しかし、擬回転反応の機構、apicophilicityの本質は何か、アピカル結合の性質、アピカル結合に対するd電子の寄与など、議論の対象となっているものが多くある。本研究では、5配位反応中間体における擬回転反応の機構を理論的に解明するという目的の一環として、5配位化合物の結合の性質、置換基効果を扱った。

【計算方法】 本研究のab initio計算で用いたbasis setはDZPレベルのものである。計算に用いたプログラムは、分子科学研究所計算機センター登録のGAUSSIAN-86である。

【研究結果】 アピカルリガンドとして2個のフッ素をもつ5配位化合物が、アピカル方向の軌道相互作用を通じて形成されたときの全エネルギー及び対称、反対称軌道の安定化対称軌道の安定化は、対称軌道の場合もほとんど同じであり、エカトリアルフッ素による置換基効果はほとんどないことが分かった。反対称軌道電子は元々中心リン原子に集中しており、軌道相互作用は、軌道空間の拡張により軌道を安定化する。反対称軌道は同種のアピカルリガンドが配位すると、どの場合もほぼ同じ程度だけ安定化するものと考えられる。これ

に對して、對稱軌道電子は元々引き延ばされたいアピカルリガンド上にあり、それらの間で、エカトリアル部分のLUMOと三中心の違による相互作用によって安定化される。したがって、3中心の相互作用をする能力の違による対称軌道の安定化に著しい違いがでてくるものと考えられる。次に、エカトリアル置換基効果について検討し、結果を図1に示した。エカトリアル位に配位するフッ素の個数が増加するにつれLUMOの軌道エネルギーが大きく低下する。一方、メチル基は余り大きな置換基効果を示さない。HOMOに対する置換基効果はいずれの場合も小さいが、メチル基による作用はいくらかある。LUMOに対する置換基効果は、σアトラクション相互作用によるものである。アピカルリガンドを固定した場合、フッ素がエカトリアル位に配位するとアピカルHOMOとのエネルギー差は小さくなり軌道相互作用が増大し、大きな安定化が得られると予想される。



【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、90年10月福岡
和佐田、平尾 Inorg. Chem. 投稿中

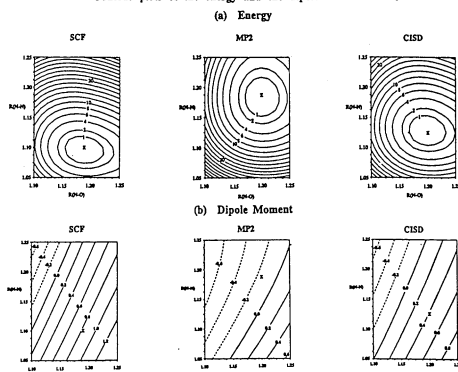
3、一酸化二窒素の双極子能率とNNO...HFの理論的研究

【序論】 双極子能率が0.161Dと非常に小さい一酸化二窒素と、フッ化水素の分子クラスターは、屈曲構造と直線構造の二つが存在する。双極子能率や水素付加エネルギーが、電子相関の方法に大きく依存する一酸化二窒素の電子構造と、その分子クラスターの安定性を研究することは、興味深い課題である。

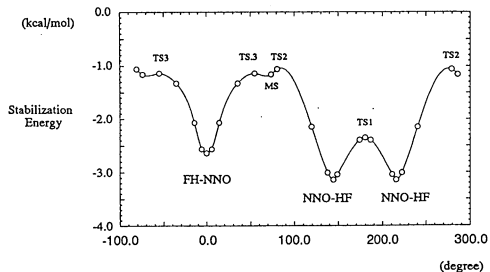
【計算方法】 基底関数はDZpとTZ2pを使用した。SCFレベルで構造最適化し、電子相関エネルギーは、SDCIおよびMP4で計算した。使用したプログラムは分子科学研究所計算機センター登録のGAUSSIAN-86である。

【研究結果】 一酸化二窒素は、双極子能率がN-Oの距離と電子相関の方法に大きく依存している。双極子能率がSDCIで0.346Dで正となるが、MP2では-0.173Dと負となり、実験値と反対になる。これは、MP2計算の構造最適化が実験値を正しく再現していないためである。我々はSDCI計算を用い、フッ化水素が一酸化二窒素の酸素末端と窒素末端の両末端でvan der waals結合する、2つの安定構造を確認した。屈曲構造の方が直線構造より安定であり、安定化エネルギーは273cm⁻¹である。一方、MP計算ではその振動の次数を上げて行くごとに、安定化エネルギーと双極子能率が振動している。異性化反応の活性化エネルギーは497cm⁻¹であり、異性体が存在するに充分な反応障壁があることが分かった。

Contour plots of the energy and the dipole moment of N₂O



Potential energy surface of NNO-HF



【発表・出版実績または予定】
茂木、平尾 分子構造総合討論会、90年10月福岡
茂木、小峰、平尾 J. Chem. Phys. 投稿中

分 CG5 施
実 5.480
許 8.400

一次元高分子におけるエキシトン状態のEDM法による取扱い

Equation of motions method for the excitonic states in one-dimensional polymers.

○ 炭谷泰一、成田進、青木百合子 (信州大・繊維)

1. 研究目的・内容

分子軌道法による小さな分子の量子化学的計算は近年急速な進歩を遂げたが、一方高分子や分子集合体に対する量子化学的方法論の研究は非常に少ない。そこで今回、周期性高分子における励起状態や電荷移動状態をより手軽に精度よく求めるための量子化学的方法を定式化することを目的とし、PPP法のレベルで簡単な計算を行なった。

2. 研究方法・計算方法

行列要素の計算の比較的容易な運動方程式法の立場から、電子相関の効果を取り込み、一次元周期性高分子の励起状態のバンド構造を求める。

まず、周期性高分子に対するエネルギーバンド構造をPPP-Tight binding 近似を用いて求める。次に、電子-正孔フロン引力の強い(相対運動が小さい)Frenkel型エキシトンとして取り扱うために、結晶全体に広がった結晶軌道を、ワニヤ変換により各サイトに局在化させる。この局在化軌道を基底として、エキシトンの並進運動を考慮して運動方程式を解き、励起エネルギー、励起状態のバンド構造、波数関数の広がりなどを求める。

具体的には、図1に示したように、特定のサイトに作用する生成消滅演算子の線形結合のフーリエ変換により、

$$\alpha_{\lambda}^{\dagger}(k) = N^{-1/2} \sum_M \exp(ikR_M) \sum_J \sum_m \sum_n \left\{ Y_{m\gamma}(R_J; k) a_{m\gamma}^{(M+J)\dagger} a_{\gamma}^{(M)} - \Delta_{m\gamma}(R_J; k) a_{\gamma}^{(M+J)} a_{m\gamma}^{(N)} \right\} \quad (1)$$

と、並進運動の波数ベクトルkの励起状態 $|\lambda(k)\rangle$ を生成する演算子を表わすことのできる。ここでmはparticle state, γ はhole stateを表わし、運動量の選択則を用いた。遷移演算子(1)式に対する運動方程式は、

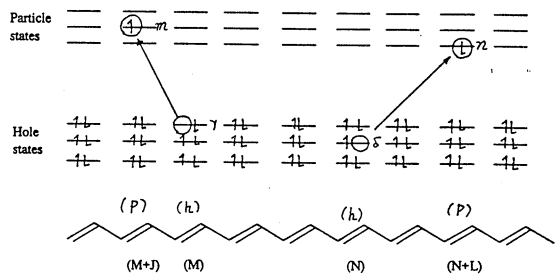
$$[H, \alpha_{\lambda}^{\dagger}(k)]|0\rangle = \hbar\omega_{\lambda}(k) \alpha_{\lambda}^{\dagger}(k)|0\rangle \quad (2)$$

2. 固有値問題

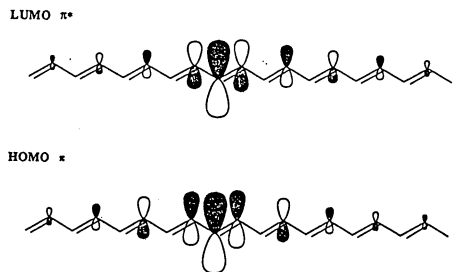
$$\begin{bmatrix} A(k) & B(k) \\ -B(k)^* & -A(k)^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y_{\lambda}(k) \\ Z_{\lambda}(k) \end{bmatrix} = \hbar\omega_{\lambda}(k) \begin{bmatrix} D(k) & 0 \\ 0 & D(k) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y_{\lambda}(k) \\ Z_{\lambda}(k) \end{bmatrix}$$

$$X_{m\gamma, n\delta}^{(K)}(R_J, R_L) = \sum_N \exp(ikR_N) X_{m\gamma, n\delta}^{(JDN+LN)}(R) \quad (X=A, B, D)$$

Interaction between wannier functions localized on the (M), (M+J), (N), and (N+L)-th unit cells



Wannier functions for polyacetylene



を、特定のKに対して解く。行列要素は、フーリエ関数を基底に

$$A_{m\gamma, n\delta}^{(JONLNL)} = [1 + (-1)^\delta] V_{m\gamma, n\delta}^{(JONLNL)} - V_{m\gamma, n\delta}^{(JONLLO)} + \delta_{m\gamma, n\delta} N^{-1} \sum_k \{ \exp[ik(R_J - R_{N+L})] \delta_{ON} \epsilon_m(k) \}$$

$$B_{m\gamma, n\delta}^{(JONLNL)} = [1 + (-1)^\delta] V_{m\gamma, n\delta}^{(JONLON)} - (-1)^\delta V_{m\gamma, n\delta}^{(JONLND)} - \exp[ik(R_O - R_N)] \delta_{J, N+L} \epsilon_\gamma(k),$$

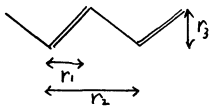
$$D_{m\gamma, n\delta}^{(JONLNL)} = \delta_{m\gamma, n\delta} \delta_{JN+L} \delta_{ON}$$

で与えられる。ここに上付添字は各々の軌道が局在化しているサイトを示す。固有値から励起子のエネルギー帯がわかり、係数 $Y_{m\gamma}(R_J, k)$, $Z_{m\gamma}(R_J, k)$ から励起子の相対運動の広がりを知ることが出来る。

3. 研究成果

計算は、ポリアセチレンのπバンドを PPP Tight-binding 近似で求め、これをフーリエ変換して、図2に示した局在化軌道を作り、これに対して固有値問題(3)式を解く。この計算は charge transfer 型のエキシトンを仮定しているが、右図において

$r_1 = 1.154$, $r_2 = 2.434$, $r_3 = 1.701$ の場合、励起エネルギーの収束値 (K=0) を得るには、6個めのサイトへの charge transfer を(少なくとも)考慮する必要があることがわかった。Peirls 不安定性と励起エネルギーとの関係をみるために、幅Rの r_1/r_2 に対して計算を行ない、得られた



励起子帯と結合エネルギー(励起子の)を下の表に示す。結合交替が小さくなるにつれ、励起エネルギーは小さくなり、波数関数の広がりは大きくなる。(in eV)

r_1/r_2		\ K	0	$\pi/4$	$\pi/2$	$3\pi/4$	π	結合エネルギー
0.47391	1 励起	TDA	2.648	4.581	5.727	6.122	6.212	2.706
		RPA	2.634	4.493	5.677	6.050	6.105	2.720
	2 励起	TDA	4.659	5.236	6.550	7.470	7.839	0.695
		RPA	4.626	5.236	6.501	7.442	7.825	0.728
0.48066	1 励起	TDA	2.357	4.444	5.562	5.978	6.089	3.525
		RPA	2.343	4.359	5.519	5.914	5.985	3.541
	2 励起	TDA	4.413	5.037	6.453	7.443	7.854	1.471
		RPA	4.377	5.036	6.403	7.416	7.827	1.507
0.48876	1 励起	TDA	1.918	4.281	5.361	5.802	5.821	3.214
		RPA	1.891	4.227	5.332	5.746	5.821	3.241
	2 励起	TDA	3.926	4.700	6.315	7.320	7.721	1.206
		RPA	3.870	4.681	6.260	7.291	7.686	1.262
0.49709	1 励起	TDA	1.476	4.078	5.163	5.638	5.766	2.806
		RPA	1.423	4.092	5.145	5.589	5.673	2.857
	2 励起	TDA	3.422	4.468	6.207	7.202	7.583	0.858
		RPA	3.330	4.400	6.153	7.176	7.539	0.950
0.49997	1 励起	TDA	1.335	3.993	5.102	5.589	5.722	2.640
		RPA	1.267	4.026	5.087	5.544	5.631	2.708
	2 励起	TDA	3.255	4.431	6.176	7.162	7.535	0.720
		RPA	3.146	4.352	6.125	7.138	7.488	0.829

4. 発表・出版実績までに予定

なし

分 CH8 施
実 50,126
許 52,000

遷移金属化合物および合金の電子構造

Electronic Structure of Transition Metal Compounds and Alloys

○森永正彦、江崎尚和、斉藤淳一、窪田康浩、鈴木敦子（豊橋技科大）

1. 研究目的・内容

従来のバンド理論とは違った、分子軌道理論の立場から材料を理解するため、これまで種々の化合物及び合金の電子構造を計算してきた。そして電子・原子レベルからの材料の新しい見方を探究してきた。平成2年度の研究では、(1)最近注目されている軽量耐熱金属間化合物のTiAlの双晶変形と電子構造との関係、(2)遷移金属化合物及び合金の電子状態と水素過電圧の関係、および(3)アルミニウム合金の機械的性質の電子論による予測とその材料設計への応用を、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。しかしながら、これまでの不断的努力にもかかわらず、転位論による材料強度の予測は大変難しい。また、この問題に対する電子論による取り扱いも無いに等しいのが現状である。我々は昨年度の研究により、十種にも近い合金元素を含む実用アルミニウム合金の強度が、驚くべきことには、電子論の一つのパラメータによって予測できることを発見した。このパラメータは、アルミニウム合金の分子軌道計算から得られた。

2. 研究方法・計算方法

電子構造の計算には、DV-X α クラスター法を用いた。兵庫教育大学の足立裕彦氏が開発したプログラムを使った。アルミニウムの計算に使ったクラスター模型を図1に示す。中心の合金元素Mをいろいろ変えて、その電子状態をセルフコンシステントに計算し、Mの合金中の個性を示すパラメータを求めた。

3. 研究成果

(1) 合金元素のs軌道エネルギーレベル

アルミニウムに、非遷移金属を入れたときのエネルギーレベル構造の一例を図2に示す。各レベル図の上に示したのが合金元素名である。

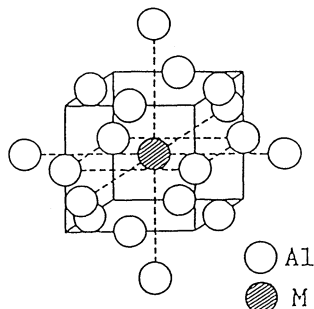


図1 アルミニウムの計算に用いたクラスター模型

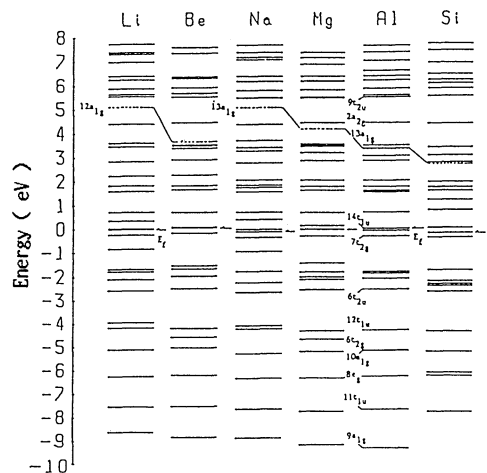


図2 幾つかの非遷移金属を含むクラスターのエネルギーレベル構造

ただし、A1はM=A1の場合であり、置換前の純アルミニウムの結果である。これを見ると、低エネルギーの9a1gレベルからフェルミレベル近傍の14t1uレベルまでは、A1の3s、3p成分からなり、伝導バンドを形成している。

s成分は広いエネルギー域にわたって広がっており、各々のレベルの占有割合は比較的小さい。しかしながらフェルミレベルより約3.3eV上にある13a1gでは、中心のA1(M=A1)のs成分の割合が比較的高い。このようなレベルの位置は、点線で示すように、合金元素Mが変わるとともに、周期表の元素の位置に従って単調に変化している。図3に示すように、この合金元素のs軌道レベル(以下Mkと略記)は、電気陰性度と相関を持つ。アルミニウムのような自由電子的な振舞いをする金属では、合金元素とアルミニウム原子の間の電荷移行が、物性を理解する上で重要である。この意味で、Mkパラメータは、原子間の化学結合を表すパラメータであると考えられる。また、このMkは原子の大きさとも相関をもつこともわかっている。

(2) 合金の平均Mkパラメータ

図1のクラスター模型を使って求めた各合金元素のMk値を用い、各種実用アルミニウム合金の平均のMkパラメータを次式で定義した。

$$\overline{Mk} = \sum X_i \cdot (Mk)_i, \quad (1)$$

$$\Delta \overline{Mk} = \sum X_i \cdot |(Mk)_i - (Mk)_{Al}| \quad (2)$$

ここで、 X_i はi元素の合金中の原子分率、 $(Mk)_i$ および $(Mk)_{Al}$ はそれぞれi元素のMk値および純アルミニウムのMk値である。これらのパラメータを用いて、展伸用アルミニウム合金の機械的性質を評価した。なお実用アルミニウムの強度特性および合金組成は、Metals Handbook およびアルミニウムハンドブックの標準的機械的性質および合金規格組成を用いた。また \overline{Mk} あるいは $\Delta \overline{Mk}$ を計算するための合金元素量は、規格組成範囲内において合金元素に

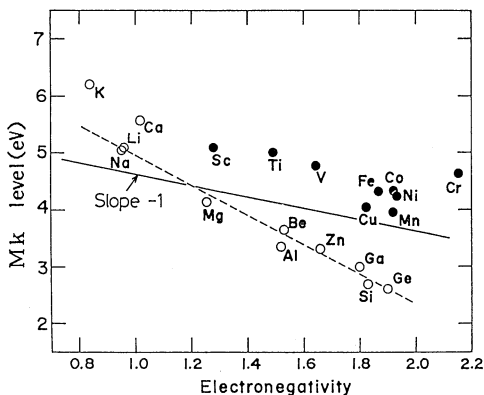


図3. 合金元素のs軌道エネルギーレベルと電気陰性度

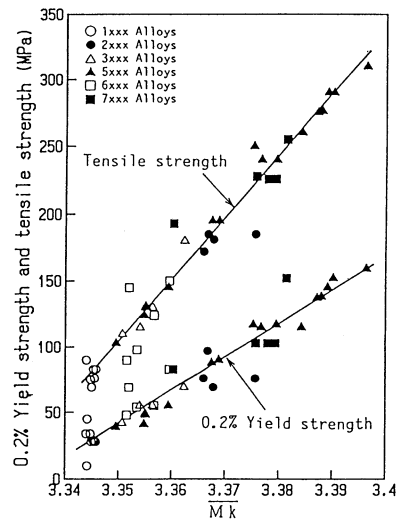


図4. 展伸用A1合金の焼きなまし材の引張強さ及び耐力とMkの関係

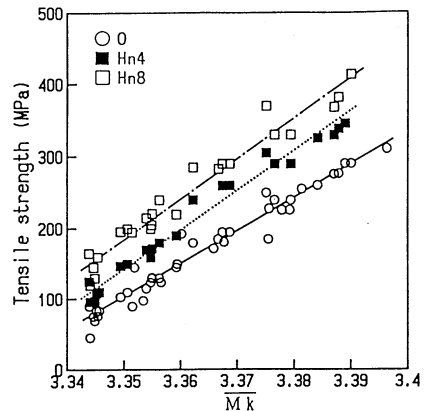


図5. 展伸用A1合金の冷間加工材の引張強さとMkの関係

については中間値を、不純物元素については上限値を用いた。

(3) 非熱処理型アルミニウム合金の機械的性質

図4にアルミニウム合金の焼きなまし状態(0材)の引張強さおよび耐力と \overline{Mk} の関係を示す。 \overline{Mk} と引張強さおよび耐力には、合金系に関係なく、直線関係が認められ、 \overline{Mk} が大きい合金ほど、両性質とも大きいことがわかる。また図5に、JIS規格に基づいて冷間加工を施したアルミニウム合金(Hn4材およびHn8材)の引張強さと \overline{Mk} の関係を示す。冷間加工材においても0材と同様に、合金系に関係なく、 \overline{Mk} と引張強さには直線関係が認められ、 \overline{Mk} が大きくなるほど、引張強さは向上することが明らかになった。なお(2)式の $(Mk)_i$ に代えて、合金元素の電気陰性度あるいは原子半径を入れ、整理した場合にも、図6に示すように同様な傾向が認められたが、そのばらつきはかなり大きい。すなわちそれら純金属のパラメータよりも、分子軌道計算で得られたパラメータの方が、合金効果を含んでいるため、ばらつきが少ないといえる。図4や図5のような強度と \overline{Mk} の間の直線的な相関の存在は、おそらく原子間の化学結合が機械的性質を左右していることを物語っている。

上記のような \overline{Mk} と強度特性との直線関係は、ブリネル硬さ、せん断強さおよび疲れ強さと \overline{Mk} の間にも成り立つ。さらに低温(77K)における引張強さおよび耐力と \overline{Mk} の間にも、上記と同じ直線関係が成り立っている。

(4) 熱処理型アルミニウム合金の機械的性質

図7に、人工時効した熱処理型Al合金(T6処理材)の引張強さと ΔMk の関係を示す。合金系に関係なく、 ΔMk と引張強さには、定量的関係が認められ、 ΔMk が大きい合金ほど、引張強さが大きい。さらに他の強度特性(耐力、ブリネル硬さ等)と ΔMk の間にも上記と同様な関係がある。

このように電子論的パラメータと強度特性の間には強い相関が認められ、それらの関係は直線近似でできることが明らかになった。

(5) 非熱処理型Al-Mg合金の合金設計

上記の定量的な関係を使って、自動車のボディパネル材用の新合金の設計を試みた。強度および成形性の開発目標として、引張強さ30kgf/mm²(294MPa)および伸び30%を掲げた。

前述のように、一定の引張強さになるような \overline{Mk} 値をまず算出する。次に、この値になるように(1)式を使って、各合金元素量 X_i を求めるわけである。図8は、横軸をAl-Mg系の主要元素であるMg量、

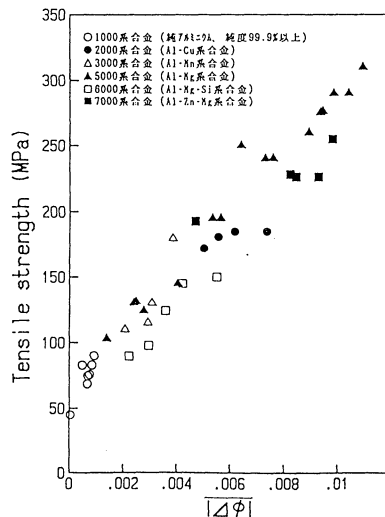


図6 展伸用Al合金の焼きなまし材の引張強さと $\sqrt{\phi}$ の関係

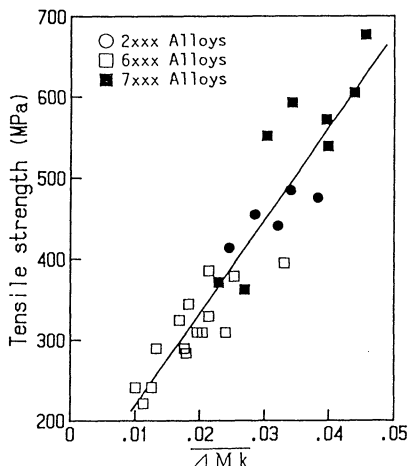


図7 展伸用Al合金のT6処理材の引張強さと \sqrt{Mk} の関係

縦軸をMn当量(AIおよびMg以外の合金元素の強度に及ぼす影響をMnの影響として換算した値)とし、等引張強さとなる組成位置を求めたものである。なお図中にはAI-Mg系実用合金の組成位置を●印で示し、その上に引張強さ、その横の括弧内に伸びを併示した。引張強さ30kgf/mm²(294MPa)は、点線で示した合金組成位置で得られる。伸びの向上のためには、合金元素量は最小に抑える必要がある。このためMnの添加量は0.2%とした。その結果、図8の□の位置の組成となり、Mg量は5.3%と決定できた。このようにして設計したAI-5.3%Mg-0.2%Mn-(0.05%Y-0.05%Zr)を実際に溶製したところ、表1に示すように予想通り、30kgf/mm²,30%の性能が得られた。

このように、電子論を使って機械的性質が予測できることがわかった。そしてその予測に基づいて新合金が容易に設計できた。このように分子軌道計算は、材料特性を評価する上で有効な方法だと結論できる。

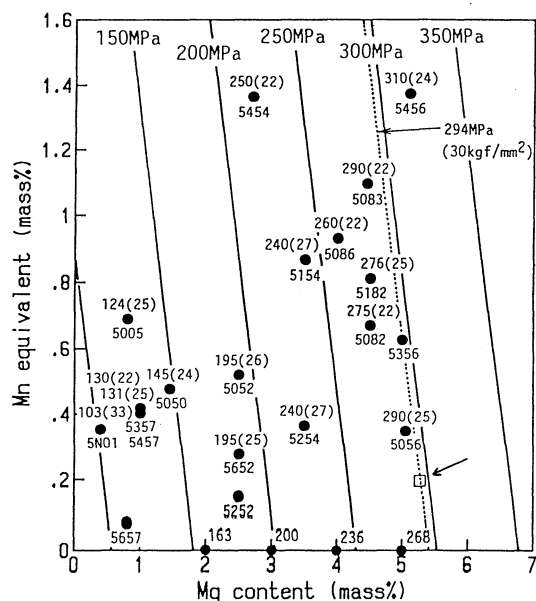


図8 AI-Mg-Mn当量系合金の等引張強さ線図

表1 アルミニウム合金の理論設計例

	引張強さ (kgf/mm ²)	0.2%耐力 (kgf/mm ²)	伸び (%)
比較合金 (5182)	28	13	25
設計合金	30	15	30

4. 発表・出版実績または予定

- (1) 森永: 「先端材料の基礎知識」日本材料学会編、オーム社、pp.287-297(1991).
- (2) 斉藤、森永、湯川、足立: 耐熱金属材料第123委員会研究報告書31(2),195(1990).
- (3) 森永、斉藤、湯川、足立: 日本金属学会会報30,63(1991).
- (4) 森永、湯川: Proceedings of CAMSE'90,東京 8月28-31日(1990)印刷中.
- (5) 武末、森永、加藤、湯川、大嶋、原田、佐々木、花田: 同上 印刷中.
- (6) 森永: 中国ハルビン工大、特別講演 9月(1990).
- (7) 江崎、森永、加藤、湯川: Acta metall. mater. 印刷中.
- (8) 斉藤、森永、湯川、足立: Proceedings of the Sixth JIM International Symposium on Intermetallic Compounds, June 17-20, Sendai(1991)印刷中.
- (9) 高木、斉藤、森永、湯川: 同上、印刷中.
- (10) 江崎、森永、湯川、足立: Phil. Mag. A 印刷中.
- (11) 江崎、森永、湯川、渡辺: J. Electrochem. Soc. 印刷中.
- (12) 森永、那須、足立、湯川: J.Phys.:Condensed Matter 投稿中.
- (13) 斉藤、森永、湯川、足立: Acta metall. mater. 投稿中.
- (14) 京武、武末、森永、湯川: 日本金属学会誌、投稿中.

分CKI施

実 61,418
許 60,000

気相・液相・固相における分子の電子状態の研究

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

○今村 詮・斉藤 昊・薮下 聡・叶 克洪・前川浩二・林 慎一郎・加藤 毅
上川和寿・杉本悦子 (広島大 理)

本プロジェクトは、A)気相、B)液相、C)固相における分子の電子状態をab initio法および半経験的分子軌道法を用いて計算を行うもので、分子(高分子も含む)の構造や物性、反応機構について理論的見地から考察し、経験的事実を理論的根拠へと導くことを目指している。

A) 気相

1. 研究目的・内容

本研究では、比較的大きなカルボニル化合物であるピルビン酸の気相での単分子熱分解機構について研究を行った。

2. 計算方法

計算は、まず可能な反応機構を設定し、生成物および反応経路中に現れる反応中間体、遷移状態の構造をRHF法を用いたエネルギー勾配法により構造最適化した。基底関数系には3-21Gを用い、MP法によって電子相関の効果を考慮してエネルギーを計算した。使用したプログラムはGAUSSIAN82である。

3. 実験方法

実験装置は内径9.4cmの標準型衝撃波管を用いた。試料をArで希釈後、温度800-1400Kに加熱した。反応物および生成物の反応挙動を調べる目的で真空紫外吸収測定を行った。使用した光源の波長は、800-1000Kでは193nm、1000-1400Kでは180nmである。生成するCO₂については伸縮振動に対応する4.2μmの発光の経時変化を追跡した。

4. 研究成果

ピルビン酸は4つの内部回転自由度があるため実験では構造決定が困難であるが計算により構造最適化した結果図1のコンフォメーションがもっとも安定である。また、分解の第一段階の遷移状態の構造はTS(1)であることを確かめた。これはtightな5-中心配置をとり、速度定数を算出した結果logA(s⁻¹)=13.81、Ea=40.6Kcal/molとなり、我々の実験結果およびより低温条件で得られたTaylor氏

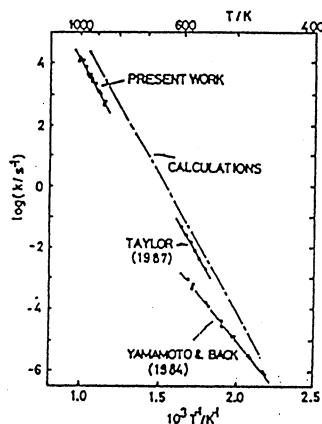


図2. kについてのアレニウスプロット

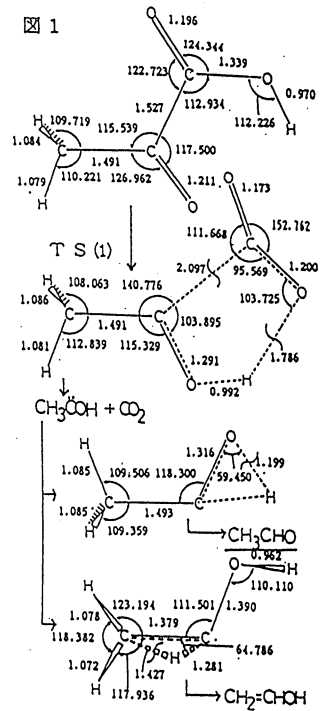


図1

による実験値を支持している。また、真空紫外吸収からも5-中心遷移状態を経る反応経路を支持する結果が得られた。よって、熱分解は5-中心遷移状態を経る反応経路をとると思われる。このTS(1)からはヒドロキシメチルカルベン CH_3COH と CO_2 が生成する。さらにこのカルベンがアセトアルデヒド CH_3CHO に異性化するが、 CH_3CHO の収量が常に CO_2 の90%程度になるという報告があることから別の経路としてこのカルベンのビニルアルコール $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ への異性化を考えた。これは分析中に重合して減少してしまう。以上の2つの異性化反応には共に3-中心遷移状態を経たH原子の移動が必要である。そこでこの異性化反応について計算した結果、ポテンシャル障壁は、各々39.3、41.0Kcal/molでほぼ等しい。ただし、カルベンからの異性化速度についてアレニウスパラメータを評価すると、アルデヒド側が $\log A=13.44$ 、 $E_a=30.2$ 、アルコール側が $\log A=12.65$ 、 $E_a=32.0$ であり実験での温度領域ではアルデヒドへの異性化速度の方がアルコールへの異性化よりも10倍程度大きい。したがって、 CH_3CHO の収量についての説明が可能になると思われる。

B) 固相

1. 研究目的・内容

高分子材料の電気物性は、高分子の熱、光物性と深い関わり合いがあり、分子の構造、分子鎖の運動、荷電の挙動などが電気物性にどのように反映するかを、分子のレベルで見極めることは、重要である。規則的な高分子に対しては、その電子状態を求める方法は、非経験的分子軌道法のレベルで既に確立されている。従ってこれからは、不規則性をどのような理論的方法を用いて取り扱うかということが、種々の現象の解明には重要な問題となってくる。そこで、ランダム系あるいは非晶質高分子の電子構造を明らかにするため、種々のサブユニットを次々つなぎながら電子状態を、求めていくための理論的方法を開発し、拡張ヒュッケル法のレベルで行った。この方法は、いわば、重合反応の道筋を理論的にmimicしたことになり、理論的重合法ともいうべきものである。

2. 研究方法・計算方法

Elongation法では、数個のモノマーからなるクラスターから出発して次々にモノマーを加えていくことにより、任意の長さのポリマーの電子状態を求めることができる。この方法の特色は、解くべき固有値問題の行列式の次数を一定にするために以下の操作を行うことである。すなわち、まず出発系の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、クラスターを、付加するモノマーと相互作用するB領域と、相互作用の無視できるA領域に分割するために、MOをUniform Localization法により、それぞれの領域に局在化させる。すなわち、クラスターの2個のMOを考え、領域A、領域Bの各々における重なり和が最大となるようなユニタリー変換を行う。式で示すと、

$$\begin{pmatrix} \phi_a \\ \phi_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta & \cos \theta \\ -\cos \theta & \sin \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_a \\ \phi_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_a(A) + \phi_a(B) \\ \phi_b(B) + \phi_b(A) \end{pmatrix}$$

と仮定し

$$L = \langle \phi_a(A) | \phi_a(A) \rangle + \langle \phi_b(B) | \phi_b(B) \rangle$$

において

$$dL/d\theta = 0, \quad d^2L/d\theta^2 < 0$$

となる θ を用いて変換を行う。

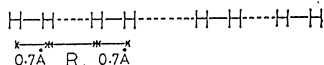
こうして求めた局在化軌道と、新しい付加分子を相互作用させて、影響を受けなかった領域 (A) を切り捨てる。この新しいクラスターの軌道を再び局在化させ次々サブユニットをつなぎながら高分子を理論的に構成していくことができる。尚、この方法ではモノマーがどんな分子でもよいので、非周期性高分子にたいしても適用することができる。

3. 研究成果

この方法の信頼性を調べるために、いくつかの高分子に適用した。すなわち、仮想的なポリ水素分子系、ポリエチレン、およびポリプロピレンのエネルギーと電子分布を、この Elongation法で計算し、通常の拡張ヒュッケル法による計算結果と比較した。尚、Elongation法によるポリエチレンとポリプロピレンの計算には、局在化の効率をよくするために、混成軌道を基底として用いている。以下、得られた結果を順次のべる。

a. ポリ水素分子系

水素分子が直線状に並んだ仮想的な高分子系 (右図参照) を、考える。水素分子内の結合距離として、 0.7\AA を用い、分子間の距離としては、 1.0\AA とゆう一定値を用いた規則系と、 $0.85\text{\AA} - 1.15\text{\AA}$ の間に一様に分布する不規則系について計算を行った。得られた結果を右図の表に示したが、両方法により得られた結果は、完全に一致しており、この Elongation法の信頼性の高さを示しているといえる。更に強調すべきことは、この方法は、規則系のみならず不規則系にも適用できることである。従って、この方法は、将来、非周期性生体高分子にも、応用できると考えられよう。



規則系 : $R = 1.0 \text{\AA}$
 不規則系 : $R = 0.85 \sim 1.15 \text{\AA}$

全エネルギー (eV)

n	規則系		不規則系	
	Ext. Hückel	Elongation	Ext. Hückel	Elongation
15			-494.044	-494.044
20	-650.114	-650.114	-655.782	-655.782
25			-814.370	-814.370
30	-972.555	-972.556		-974.897
35				-1135.334
40	-1294.997	-1294.998	-1298.048	-1298.050
50	-1617.438	-1617.440		
100	-3229.650	-3229.644		

b. ポリエチレン

次に、この方法をポリエチレンに適用した。さきにも述べたように、この系には、混成軌道を基底とした計算を行った。 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ の全エネルギーは、Elongation法では、 -2953.04085 eV であるのにたいして、拡張ヒュッケル法では、 -2953.04209 eV になり、やはり信頼性の高いことが、実在の高分子についても確かめられた。また、この系の電子密度の結果を下に示すが、両者の一致は、極めて良好である。

(H₂)_n 規則系の電子密度 (n=100)

	H1	H2	H3	H4	H197	H198	H199	H200
Ext. Hückel	1.182	0.876	1.016	0.958	0.958	1.016	0.876	1.182
Elongation	1.182	0.876	1.016	0.958	0.958	1.016	0.876	1.182

電子密度 (N=28)

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

c. ポリプロピレン

ポリプロピレンには、アイソタックチック、シンジオタックチック及びこれらのまざりあったアタックチックがあるが、これらのいずれも、Elongation法は非常に有効であること

がわかった。

◎ 発表・出版実績または予定

- 斉藤, 安達, 渡部, 下藤, 今村, Chem.Phys.Lett., 165,383(1990)
斉藤, 望月, 芳信, 今村, Chem.Phys.Lett., 167,347(1990)
斉藤, 佐々木, 芳信, 今村, Chem.Phys.Lett., 170,385(1990)
下藤, 斉藤, 今村, J.Phys.Chem., 95,155(1991)
越, 吉村, 福田, 松為, 斉藤, 渡部, 今村, J.Chem.Phys., 93,8703(1990)
関, 田中, 太田, 青木, 今村, 藤本, 山本, 井口, Physica Scripta, 41,167(1990)
林, 青木, 今村, Synthetic Metals , 36,1(1990)
渡辺, 今村, Bull.Chem. Soc.Jpn., 63,1678(1990)
青木, 今村, 村田, Tetrahedron, 46,6659(1990)
赤木, 門倉, 白川, 寺前, 今村, Int.J,Quantum Ccem., 24,41(1990)
青木, 今村, J.Mol.Struct.(Theochem), 印刷中
林, 藪下, 今村, Chem,Phys.Lett., 印刷中
今村, 青木, 前川, J.Chem.Phys., 投稿中
青木, 今村, J.Am.Chem.Soc., 投稿中
斉藤, 岡田, 杉本, 今村, J.Phys.Chem., 投稿中

分	CK2 施
実	17,724
許	18,000

電子密度解析による原子の酸化状態の研究

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

○細矢 治夫、 鷹野 景子、 六車 千鶴 (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。

われわれはこれまでに、ガウス型関数で書かれた精密な非経験的分子軌道関数を用いた電子数解析によって、多くの無機化合物と有機化合物中の構成原子の酸化状態を系統的に調べ、古典的な酸化数の量子化学的な意味づけと修正を行ってきた。一方、 π 電子構造の半経験的分子軌道計算によって、ベンゼンからグラフアイトに至る縮合多環芳香族炭化水素の構造安定性や、各構成6員環がベンゼンとしての性質 (aromaticity, benzene character) をどのように保存しているかのトポロジー依存性を広範に解析した結果、比較的簡単な規則によってこれらの分子の基底電子状態の諸性質が統一的に理解できることを見いだした。今回、これらのベンゼン系の芳香族炭化水素の非経験的分子軌道波動関数の電子数解析を行い、半経験的分子軌道計算による結論がどの程度まで正しいかを明らかにするとともに、これらの分子の構成原子上の酸化状態を検討した。

2. 研究方法・計算方法

ベンゼンからコロネンまでの18種の縮合多環芳香族炭化水素の基底状態について、RH Fレベルの非経験的分子軌道計算を行った。基底関数にはSTO-6G、MIDI-4を用いた。得られた波動関数から球平均差電子密度 $\Delta \rho_{\theta}(R) = \rho_{\theta}^{m=0}(R) - \sum_i^{atom} \rho_{\theta i}(R)$ を計算し、各原子の酸化状態を検討した。プログラムは、慶応大岩田グループのMOLVXを用いた。分子構造は全て実測のデータを用い、分子の平面性を仮定して計算を行った。分子形成における電子密度分布の変化を表す差電子密度分布図や部分 π 電子密度図 (ρ_{π} : HOMOから数えて3つ目までの軌道の寄与の和) を描いた。また、Polanskyの提唱したbenzene characterも計算した。その際に、非経験的分子軌道法においては、重なり積分行列をユニタリー変換するなど、重なり積分を無視しているHMOやPPPの分子軌道計算との対比が容易に行えるような変換を施した。

3. 研究成果

<構成原子の酸化状態>

全てのベンゼン系芳香族炭化水素の水素原子のまわりでの $\Delta \rho_{\theta}(R)$ はほとんど同じ曲線を描き、メタンの水素原子の曲線とよく似ていることが示された。炭素原子は、水素と結合したもの(>C-H)と炭素とのみ結合したもの(>C=)の2種類に分類され、非環式の炭化水素について得られたデータとつじつまの合う結果が得られた(図1)。そこで、芳香族炭化水素については、 CH に+1/2、 >CH に-1/2、 >C= に0と帰属することができた。

<差電子密度分布図>

分子平面から1a.u.離れた面では、結合次数の高いところで電子が増加している様子が、分子平面上では、 σ 結合形成による電子の移動の様子や σ 電子が π 電子の影響を受けている様子がみられたが、MIDI-4の方がSTO-6Gより結合形成の様子を解釈しやすい結果を与えている。

<部分 π 電子密度図(ρ_{π})と benzene character>

STO-6GとMIDI-4の波動関数から描いた電子の ρ_{π} は、PPP法の結果とよく似ている。Clarの提唱した aromatic sextet のパターンを最もよく示すのは MIDI-4 の ρ_{π} 図である(図2)。種々の炭化水素の各6員環についての benzene character の値も Clarのパターンをよく表しているが、その傾向が HMO \rightarrow PPP \rightarrow STO-6G \rightarrow MIDI-4の順にコントラストが強くと現れていることが注目される。また、 ρ_{π} の意味づけを行うために、benzene character と、その各軌道からの寄与の和との相関を調べた。その結果、HOMO だけ、或いは HOMO から数えて2つ目までの寄与では相関が悪く、HOMO から数えて3つ目までの軌道の和をとると相関がよくなることがわかった。このことは、HMO法、PPP法による結果と一致する。

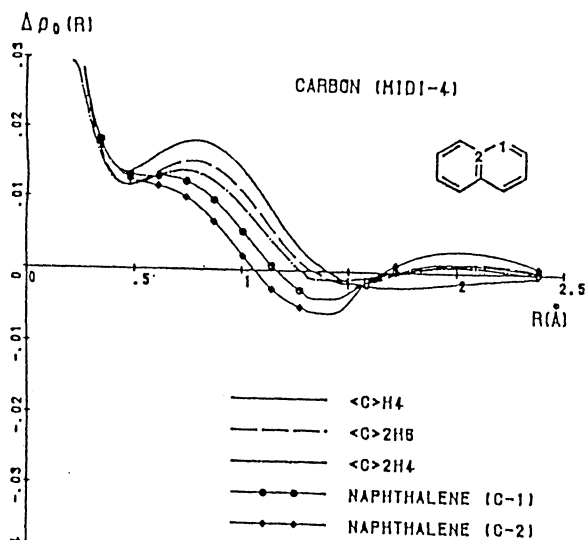


図1. 炭素原子のまわりでの $\Delta\rho_0(R)$ 曲線

炭素原子の酸化数: メタン (-2)

エタン (-3/2)

エチレン (-1)

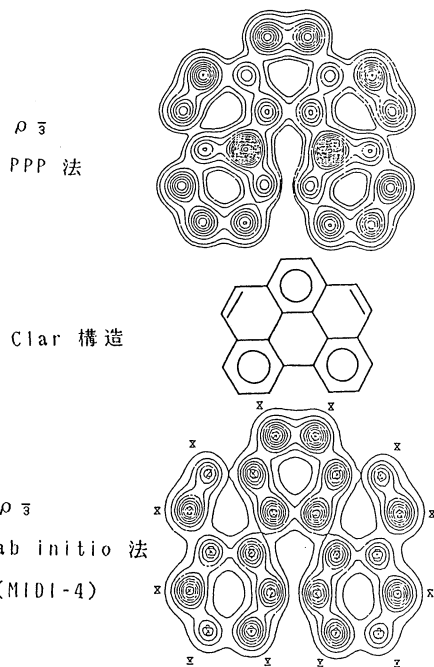


図2.

部分 π 電子密度図(ρ_{π})と Clar 構造

4. 発表・出版実績または予定

鷹野、細矢 分子構造総合討論会 1990年10月 福岡

六車、鷹野、細矢 分子構造総合討論会 1990年10月 福岡

鷹野、出穂、細矢 J. Phys. Chem. 投稿予定

分	CL6 施
実	34,384
許	34,400

○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

密度汎関数法における局所密度近似を基礎とし、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、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。適切な計算方法は扱う系および問題に依存しているので、計算手法の開発はプロジェクトの中で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んできたが漸く完成したので、平成2年度はSi(001)表面でのアルカリ吸着の問題に適用した。

3. 研究成果

3-1 貴金属-遷移金属合金の相安定性

これは数年来の課題であるが、平成2年度には次の2つのことを扱った。

1) CuPtでの圧力誘起構造相転移の理論的予言：CuPtは常温常圧ではこの系にだけ知られる、L1₁構造をとる。一方、CuPdはB2構造（CsCl型）をとる。バンド計算に基づいて体積の関数として全エネルギー計算を行うことにより、CuPtは約47 GPaでL1₁構造からB2構造に構造相転移する可能性があることを指摘した。これまでの計算にスピン軌道相互作用を考慮した結果、わずかに転移圧力が増大した。

2) クラスタ展開による原子間有効相互作用の導出：これまではfcc格子での最近接原子からなる正4面体を考え、その範囲内での2体、3体、4体相互作用を求めた。しかしながら、この近似ではL1₁構造を扱うことができない。そこで、正8面体までの多体相互作用および第3、第4近接原子間相互作用まで考慮するように近似を拡張した。このようにして得られた原子間相互作用を、現象論的解析の結果と比較した。

3-2 第一原理分子動力学法によるSi(001)表面でのアルカリ吸着の構造と電子状態

Si(001)表面でのアルカリ吸着については多くの実験、理論の研究がなされてきたが、なお多くの問題が残されている。例えば、飽和吸着量の絶対値すら確定的ではない。我々

はアルカリ原子としてNa, K を考え、被覆率が $\theta = 0.5, 1.0$ の場合について、安定な吸着位置、吸着エネルギー、仕事関数および電子密度分布を求めた。計算はSiの10層のスラブがそれと同じ厚さの真空層を挟んで周期的に並んだモデルについて行った。

吸着エネルギーの計算結果を図に示す。この図から次のようなことが判る。左端では清浄Si表面と自由なアルカリ原子が(2x1)表面単位格子当たり2個存在する。中央はアルカリ原子の一つがHH-位置またはT3-位置に吸着した状態(いずれも $\theta = 0.5$ に対応)である。左端と中央の状態のエネルギー差が図中に示されており、それは $\theta = 0.0$ から 0.5迄の吸着エネルギーの平均値を与える。また、この図は $\theta = 0.5$ での安定吸着位置はT3-位置であることを示している。同様に、右端と中央とのエネルギー差から $\theta = 0.5$ から 1.0までの吸着エネルギーの平均値が得られる。Kについてのこの結果は熱脱離スペクトルの解析と良い一致を示す。またこの計算から、 $\theta = 1.0$ でも安定な吸着状態にあることがわかるので、飽和吸着量は $\theta = 1.0$ に対応すると思われる。仕事関数の計算結果もよく実験値を再現する。

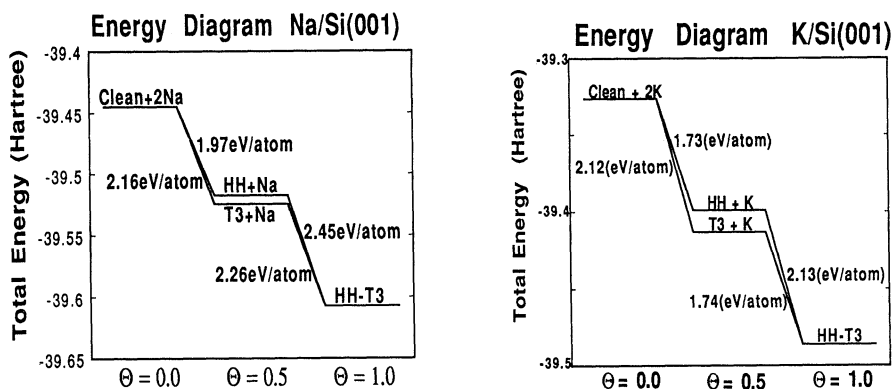


図1. Si(001)表面におけるNa(左図)とK(右図)の吸着エネルギー

4. 発表・出版実績または予定

- 1) S. Takizawa, S. Bluegel, K. Terakura and T. Oguchi: Phys. Rev. B 43, 947 (1991).
- 2) K. Kobayashi, S. Bluegel, H. Ishida and K. Terakura: Surf. Sci. 24, 349 (1991).
- 3) Y. Morikawa, K. Kobayashi, S. Bluegel and K. Kobayashi: Phys. Rev. に投稿済。

分CL7施

実 50.197
許 50.800

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)、河島整(京大理)、村木直樹(京大理)

1. 研究目的・内容

我々の研究室では、低温凝縮相における放射線照射により、通常の方法では観測できないラジカルイオン等の不安定中間体を容易に生成することができ、その諸物性を実験的に観測することができる。これらの活性中間体の多くは、従来未知の化学種であるため、その同定をはじめとして、分子構造、電子状態、反応性等について正しい結論を導くことは、実験データだけからでは難しいことが多い。本研究の目的は、演算可能でかつ実測結果と比較するために十分な信頼度を失わない近似の範囲内で分子軌道計算を行い、実測データと計算結果を相補的に比較検討することによって、新しい活性分子に関する知見を得ることを主な目的としている。今年度は主として 1)超微細結合定数(hfcc)の計算、および 2) Franck-Condon因子の計算を行った。

2. 研究方法・計算方法

使用した ab-initio計算のプログラムは、分子研公開の Gaussian86, HONDO7, および SAC85である。また、Knowles-Handyのアルゴリズムを用いたSlater行列式に基づくFull-CI計算のプログラムを作製し、使用した。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ものを用いている。

3. 研究成果

1)超微細結合定数(hfcc)の計算

我々はこれまでに通常の計算では再現が難しいhfccについて、その等方項および異方項それぞれについてSAC/SAC-CI法を用いることにより定量的な結果が得られることを明らかにした。³⁾本年度はその応用として、エーテル類のラジカルカチオン、フレオン溶媒中において γ 線照射で生成する溶媒由来のラジカル等、実験上重要ないくつかのラジカルのhfccについて計算を行い、以下のような成果をあげることができた。

a) 脂肪族エーテルのラジカルカチオンは、その化合物と等電子的な炭化水素ラジカルと比べて、 β 水素のhfccが約2倍の大きな値をもつことが実験的に知られている。これまでは、この大きなhfccを計算により定量的に再現することができなかったために、大きなhfccを持つ物理的な理由は明らかではなかった。今回我々は、SAC-CI法を用いることにより、脂肪族エーテルのラジカルカチオンのhfccをほぼ定量的に再現することができた。そこで、得られたSAC-CI波動関数、および比較のために計算したいくつかのactive空間内のCASSCF波動関数を解析することにより、大きなhfccを与える物理的メカニズムを明らかにした。その結果、空間を通した直接的なSpinのひろがりによる寄与は全体の約40%程度であ

り、残りのほぼ60%以上がC-Oの σ 結合を作っている電子を通したSpin Polarizationによる寄与であることが明らかになった。すなわち、エーテル化合物ではスピン交換相互作用によるスピンの広がりが重要であることが明らかになった。また、3電子励起以上の多電子励起配置によるhfccへの寄与が大きなウエイトをしめており、脂肪族エーテルのラジカルカチオンの電子状態の特異性を明らかにすることができた。¹²⁾

b) CCl_3F はラジカルカチオンのESRシグナルを観測するための溶媒としてよく用いられる。その理由は、 γ 線照射で生成する溶媒由来の中性ラジカル CCl_2F のESRシグナルの線幅がブロードニングによりほとんど消失し、溶質のシグナルを邪魔しないため、と言われているが、これまでにその裏付けはなく、推測のみで議論されていた。今回実際に CCl_2F のhfccを理論的に予測し、そのESRスペクトルをシミュレーションすることにより、その線幅のブロードニングについて、初めて理論的裏付けをすることができた。¹³⁾

c) CH_3F のラジカルカチオンは、気相中では縮退した ^2E の電子状態を持っていると考えられる。このラジカルカチオンのESRスペクトルがNeマトリックス中で観測されているが、そのスペクトルは ^2E 状態から予測されるものとは大きく異なっていた。そこでこの分子の電子状態およびhfccをSAC-CI法により計算し、実測のスペクトルと比較検討した結果、マトリックス中では縮退が解け、 $^2\text{A}''$ の状態になっていることを明らかにした。¹¹⁾

2) Franck-Condon因子 (FCF) の計算

吸収・LIF・共鳴ラマン散乱等で得られる振電スペクトルの強度の解析にはFCFの計算が必要である。我々は昨年度の終わりから今年度の前半にかけて、ビノキシラジカルおよびチオビノキシラジカルのX-B遷移について基準振動解析を行い、それをもとにDuschinsky効果を完全に取り入れたFCFの計算を試みた結果、実測のスペクトルを十分な精度で再現することができることを明らかにし、さらにこれまでの実験データの同定の誤りを訂正することができた。^{1, 2)} 現在はさらにその応用としてDuschinsky効果が無視できないと思われる実験データが得られているフェノキシラジカルのLIF、ジクロロベンゼンラジカルカチオンの吸収および共鳴ラマン散乱等について計算を遂行中である。

一方で、Duschinsky回転行列を実測のスペクトル強度から実験的に求める試みもっており、SVLなどのデータが十分にあれば回転行列を決定することが可能であることを示した。¹⁴⁾

4. 発表・出版実績または予定

- 1) 山口、百瀬、志田 J.Chem.Phys. 93, 4211 (1990);
- 2) 山口、百瀬、志田 J.Chem.Phys. 93, 4223 (1990);
- 3) 百瀬、山口、志田 J.Chem.Phys. 93, 7284 (1990);
- 4) 志田、百瀬 Gordon会議(Radical Ions) 1990年6月 New Hampshire;
- 5) 志田、百瀬 Gordon会議(Radiation Chemistry) 1990年6月 Rhode Island;
- 6) 百瀬、山口、志田 第20回フリーラジカル国際シンポジウム 1990年9月;
- 7) 山口、百瀬、志田 分子構造総合討論会、1990年10月福岡;
- 8) 山口、百瀬、志田 分子構造総合討論会、1990年10月福岡;
- 9) 百瀬、山口、志田 ESR討論会 1990年11月東京;
- 10) 志田他 第十回大型計算成果発表会 1990年9月 岡崎;
- 11) L.B.Knight, Jr., B.W.Gregory, D.W.Hill, C.A.Arrington, 百瀬、志田 J.Chem.Phys. 94, 67 (1991);
- 12) 百瀬 Theor. Chim. Acta 印刷中;
- 13) 志田、加藤、百瀬、松下 J.Chem.Phys. 投稿中;
- 14) 百瀬、志田 投稿準備中;

分	CL8 施
実	28,705
許	30,400

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）
川本三紀子（奈良女大理）

1. 研究目的・内容

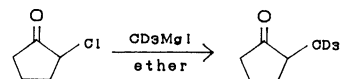
私たちは、シクロペンタノンとそのメチル誘導体のマススペクトルについて研究している¹⁾。2-メチルシクロペンタノンのEIマススペクトル(EIMS)の主なイオンは、分子イオンと、 $C_5H_7O^+$ 、 $C_5H_6^+$ 、 $C_5H_5O^+$ 、 $C_4H_5O^+$ のフラグメントイオンである。これらの生成にメチル基がどのように関与するのかを確かめるためにab initio MO計算を行った。実験的にはメチル基を重水素ラベルすることにより、メチル基の関与する様式を追跡した。

2. 研究方法・計算方法

中性分子、基底状態の分子イオン及びフラグメントイオンのエネルギーと最適化構造のab initio MO計算を3-21G基底で行い、フラグメンテーションとの対応について検討した。使用したプログラムは、分子研のライブラリプログラムGAUSSIAN 86とGAUSSIAN 82である。

2-メチルシクロペンタノン- d_3 (methyl)をScheme 1の方法で合成した。EIMSの測定はRMU-6M質量分析計を用い、衝撃エネルギーを数段階に変えて行い、必要に応じて高分解能測定やメタステーブルピークの検出も併せて行った。

<Scheme 1>



また、B/Eリンク走査スペクトルの測定をM-2000質量分析計で行った。

3. 研究成果

Fig. 1に、2-メチルシクロペンタノンとその重水素ラベル化合物のEIMSを、Table 1に、2-メチルシクロペンタノン- d_3 のメタステーブル分解をそれぞれ示した。重水素化により、分子イオンピークは m/z 98から m/z 101に、ベースイオンピークは m/z 42から m/z 45に、フラグメントイオン m/z 69は m/z 72にそれぞれ3amuシフトした。水が脱離したピークは m/z 81と82に、メチル基が脱離したピークは m/z 83と84に現れた。一方、 m/z 55はシフトが見られなかった。このことより、脱水反応には2位のメチル

Table 1. Metastable Decomposition of 2-Methylcyclopentanone- d_3 .

Parent Ion	Daughter Ions	
	Position of m^*	B/E Linked Scan
101 (M^{++})		86, 83, 82, 72
73	45 (27.8)	
72		44

1) 古田, 竹内, 山本, 質量分析連合討論会要旨集 p 54(1988).

基が関与していることがわかった。メチル脱離については、環開裂後に CD_3 が脱離するほかに、低エネルギーでは CD_2H 脱離が大きく現れた。 CD_2H 脱離は環開裂する前にメチル基上の水素が酸素側に転位し、水素移動を伴って脱離したと考えられる。

Fig. 2 に、計算した最適化エネルギーをまとめた。計算した3つの構造の $C_5H_7O^+$ の中で、水素転位の後にメチル基が脱離したイオンが最も安定で、これはEIMSや重水素ラベル化合物のEIMSの結果と一致する。

Fig. 2 より、 $C_5H_6^+$ は $CH_2CHCH_3^+$ 、 $C_5H_5O^+$ は CH_2CHCO^+ 、 $C_4H_6O^+$ は $CH_2C(CH_3)CO^+$ が最もエネルギー的に安定な構造であることがわかる。そのほかに、分子イオンからエチレン脱離 (m/z 70) に引き続き、COを脱離して生成するイオン (m/z 42) はEIMSには最大ピークとして現れ、重水素化実験などから逐次分解であることが明らかになっている。この m/z 70 には2つの構造が考えられ、 m/z 70 が生成する際に水素転位が生じ安定化する場合と、引き続きCOが脱離する場合の2つ場合がエネルギー的に可能であることが計算から示唆された。

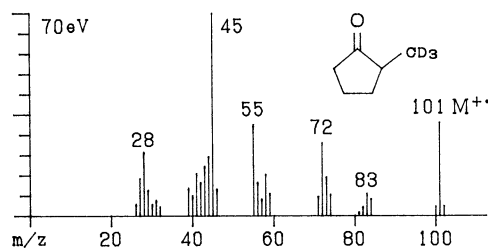
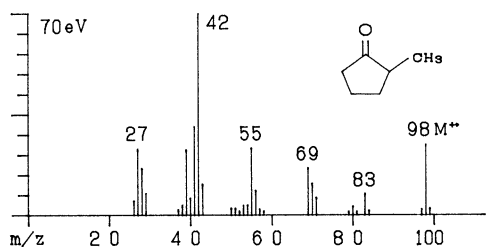


Fig. 1. EIMS OF 2-METHYLCYCLOPENTANONE AND ITS DEUTERIUM LABELED COMPOUND

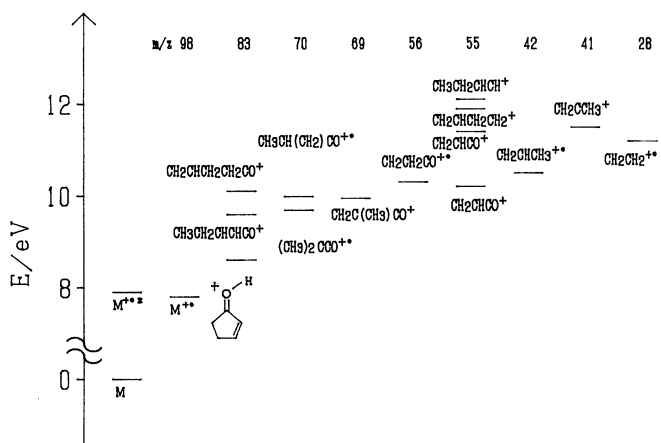


Fig. 2. CALCULATED RELATIVE ENERGIES OF 2-METHYLCYCLOPENTANONE CATION AND FRAGMENT IONS

4. 発表・出版業績または予定

竹内, 小林, 山本, 質量分析連合討論会, 1991年 5月 東京

田中, 竹内, 山本, 質量分析連合討論会, 1991年 5月 東京

川本, 竹内, 山本, 質量分析連合討論会, 1991年 5月 東京

T. Takeuchi, Y. Kobayashi, and M. Yamamoto, 12th IMSC, 1991, Amsterdam

M. Tanaka, T. Takeuchi, and M. Yamamoto, 12th IMSC, 1991, Amsterdam

分 CN5 施

実 10,234
許 11,600

マイクロクラスターおよび半導体表面 の電子状態

Electronic States of Microclusters and Semiconductor Surfaces

山口豪（静大工）、藤間信久（静大工）

1. 研究目的・内容

①半導体表面の電子状態：Si(100)2x1表面のステップ近傍の電子状態を計算することにより、ステップ近傍の原子構造および表面に電場を加えたときの原子構造の変化について明らかにする。

②遷移金属マイクロクラスターの電子状態：第一に、Mnマイクロクラスターの電子状態を計算することにより、質量分析実験において観測されたMnクラスターの魔法数についてその起源を明らかにする。第二に、Co系マイクロクラスターの電子状態を計算することにより、Co系クラスターの水素分子の吸着に対する活性について明らかにする。

2. 研究方法・計算方法

課題①については、Si(100)2x1表面ステップ付近から原子数25個程度のクラスターを切り出し、表面のモデルとしてのクラスターの電子状態をDV-X α -LCAO法によって求める。また、このクラスターを電場中に置いた場合の電子状態についても計算する。以上の計算をステップ構造の異なる数種類のクラスターについて行い、それらをSTMなどの実験結果と比較し、ステップの構造およびステップにおける電場効果について議論する。

課題②については、以下の方法でそれぞれのクラスターの電子状態を計算する。：
Mnクラスターでは、原子数4~14程度の正四面体多重双晶型陽イオンクラスターの電子状態をスピン分極DV-X α -LCAO法によって計算する。この計算結果と質量分析の実験結果を比較し、Mnクラスターの魔法数と殻構造を起源とする魔法数との関係を議論する。Co系クラスターでは、正二十面体対称Co₁₃クラスターおよび中心のCo原子をV原子に置き換えたCo₁₂Vクラスターの電子状態をDV-X α -LCAO法によって計算する。さらに、これらのクラスターに水素分子を吸着させた状態で電子状態を計算し、水素の1s軌道とCoおよびVの3d軌道との結合状態について議論する。

3. 研究成果

課題①のうち、まずステップの構造については、計算により求めたダングリングボンドの電子密度分布とSTMによる実験結果とを比較した。その結果、Si(100)2x1表面のSaステップの場合、これまでに提唱されているステップ構造モデルでは実験結果がうまく再現できないことを明らかにし、新たな構造モデルを提唱した(文献2、3、5、10)。また、電場効果については、電場の方向がダイマーに対して垂直な場合と平行な場合では、ダングリングボンドの電子密度分布が大きく異なることを明らかにした。すなわち、電場の方向がダイマーに対して垂直な場合、電場を加えてもダングリングボンドの電子密度分布には大きな変化は見られないが、平行な場合はダングリングボンドの電子密度分布が電場の方向に沿って非対称になることを明らかにした(文献16)。この結果は表面に電場を加えたときに起こるステップの移動の機構と密接な関係があると思われる。現在、より

大きなクラスターの電子状態を計算中である。これにより、ダンダリングボンドおよびダイマーの σ ボンドの電場による変化を求め、ステップの移動の機構を明らかにすることを試みている。

次に、課題②の遷移金属マイクロクラスターの電子状態については、以下のことを明らかにした。(i) Mn 陽イオンクラスターで観測された魔法数の間隔はアルカリ金属クラスターなどに見られる殻構造による魔法数の間隔と類似しているが、この事実を、原子数4~14のMnクラスターの電子状態を計算することにより、価電子準位の構造から明らかにした(文献4、7、9、13)。すなわち、価電子準位は、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、エネルギーの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。最高被占有準位が4s準位にありかつその準位が閉殻になる時、クラスターが安定になり、魔法数が現れる。(ii) Coクラスターは一般に水素分子の吸着に対して活性であるが、Co₁₃クラスターのCo原子の一つをV原子で置き換えたCo₁₂Vクラスターは水素吸着に対して不活性であることが知られている。我々は上記の方法による電子状態の計算から次のことを明らかにした(文献17)。すなわち、価電子準位のうち中心原子の3d軌道を成分として含む準位では、中心原子がCoの場合、周辺のCo原子の3d軌道とH原子の1s軌道が結合状態をつくるが、中心原子がVの場合、結合状態をつくらない。これは中心原子と周辺原子の間の3d軌道の相互作用によるものである。この研究については、結果をより一層吟味するため、現在様々な構造のクラスターの電子状態を計算中であり、計算がまとまり次第論文にする予定である。

その他、準結晶(文献12、15、18)や高温超伝導体(文献1)の電子状態および走査トンネル顕微鏡/分光(文献6、11)の研究も行った。

4. 発表・出版実績または予定

- | | | | |
|-----------|-------|---|------------------|
| 1) | 山口・藤間 | J.Phys.Soc.Jpn. 59(1990)3289-3298 | |
| 2) | 山口・藤間 | J.Phys.Soc.Jpn. 58(1991)1028-1039 | |
| 3) | 山口・藤間 | Surface Science 242(1991) 233-238 | |
| 4) | 藤間・山口 | Z.Phys.D---Atoms, Molecules and Clusters | 印刷中 |
| 5) | 山口・藤間 | 山田コンファレンス | 90.7.4 大阪 |
| 6) | 村上他 | 山田コンファレンス | 90.7.4 大阪 |
| 7) | 藤間・山口 | 5th Int. Symp. Small Particles & Inorganic Clusters | 90.9.10 KONSTANZ |
| 8)9)10) | 山口、藤間 | 日本物理学会1990年秋の分科会 | 90.10.2-4 岐阜 |
| 11) | 村上他 | 日本応用物理学会東海支部表面セミナー | 90.10.27 岡崎 |
| 12) | 山口 | 2nd China-Japan Seminar on Quasicrystals | 90.11.8 北京 |
| 13) | 藤間・山口 | 東京大学物性研究所短期研究会 | 90.11.14 東京 |
| 14) | 山口 | 電子技術総合研究所流動研究講演会 | 90.11.20 つくば |
| 15) | 山口 | 文部省科学研究費 重点領域「準結晶の構造と物性」研究会 | 90.12.17 熱海 |
| 16)17)18) | 山口、藤間 | 日本物理学会1991年春の分科会 | 91.3.25-26 東京 |

分 C05 施
実 24,073
許 24,000

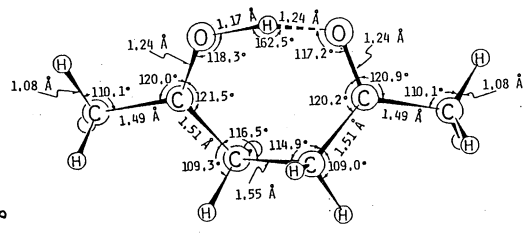
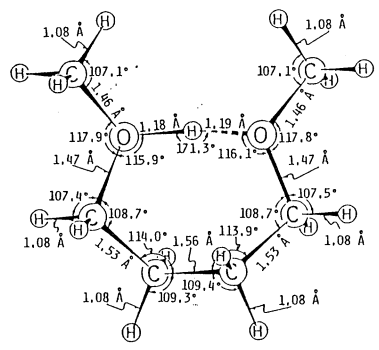
プロトン親和力の理論的計算

Theoretical Study on the Proton Affinity

○ 山辺 信一 (奈良教育大学)

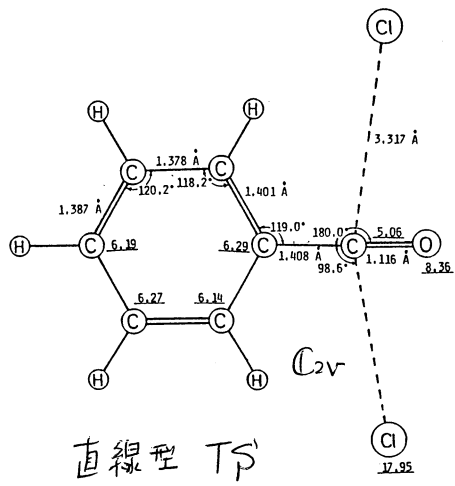
1 二塩基化合物のプロトン親和力(PA)の計算

近年、精度高い計算で信頼できるPAが得られるようになった。(しかし、ヒエテルやヒケトンなどの大きな有機化合物でPAがどの程度の信頼性で得られるかは報告例はあまり無い。MP2/6-311G(*)//RHF/3-21Gの方法で、右の分子、1,4-dimethoxybutane や 2,5-hexanedione の中性及びプロトン体の構造を求め、PAを計算した。他のヒエテル、ヒケトン類も併せて、実験-計算PAの一致度をバランサが見られる。温度やBSSE補正も入れて、良い一致の場合: PA(実験) = +207.8 kcal/mole
PA(計算) = +206.9 kcal/mole
悪い一致の場合: PA(実験) = +213.8 kcal/mole
PA(計算) = 221.8 kcal/mole。

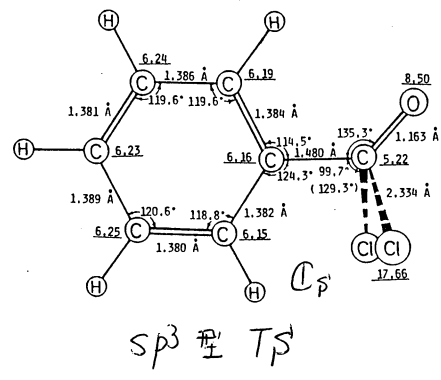


個々の系で、この一致度を調べたが、実験値の基となる Vant Hoff プロットの誤差がある場合も含まれている。精度の点で、これらの系は接触に立っている。実験 VS 計算の、化学的には、O-H...O 水素結合の角度と PAには良い相関が見られた。

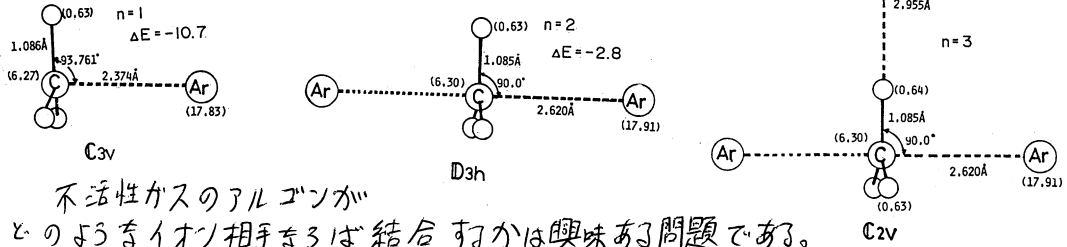
2 塩化ベンゾイルと塩化物イオンの求核置換反応



不飽和炭素上の置換反応では、2つの遷移状態が共存する可能性が有るとの提案。



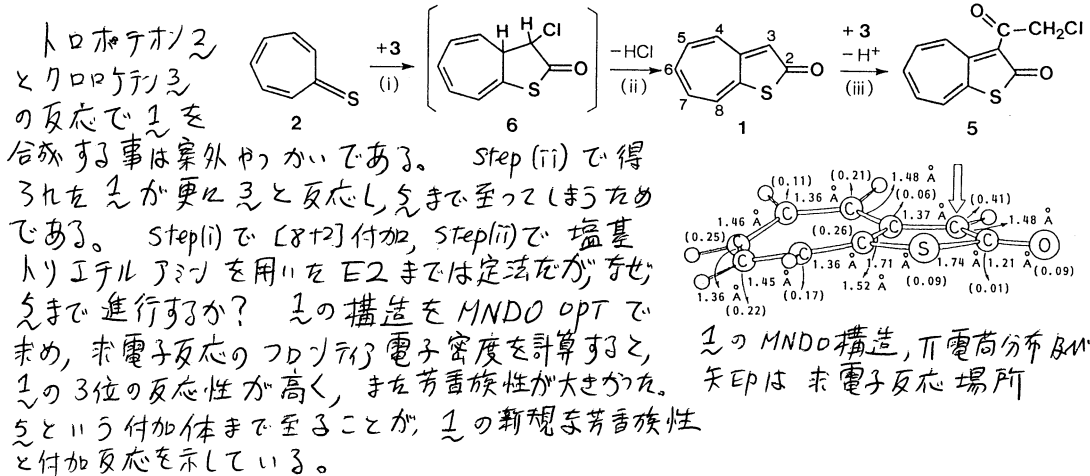
③ CH₃⁺(Ar)_n 気相クラスターの構造と安定性



不活性カスのアルゴンか

このようにイオン相手をもつ結合する場合は興味ある問題である。気相で、メチル陽イオン CH₃⁺ を中心とした Ar 原子溶媒のクラスターの結合エネルギーが求められた。CH₃⁺---Ar の結合エネルギー 11.3 kcal/mole は、今回の MP2/6-311G 基底のそれ -ΔE = 10.7 kcal/mole と良く一致しており、Mulliken 型電荷移動錯体の構造であった (n=1)。n=2 の CH₃⁺Ar---Ar の実測エネルギー 2.26 kcal/mole は計算値 2.8 kcal/mole と一致し、D_{3h} の対称型構造が求められた。n=1 と n=2 の、この大きな結合エネルギーの差は、n=1 でメチル陽イオンの炭素原子上に蓄積された電子密度が、2 個目の Ar 原子の接近を阻んでいるためである。サイズの大きな Ar 原子は、この密度に敏感である。n ≥ 3 では Ar はメチル陽イオンの C-H 結合沿いの水素結合で、エネルギーは 2 kcal/mole 以下になってしまふ。MP2/6-311G の計算で、良く実測エネルギーを再現できること、及び不活性ガス Ar もさすがに強い求電子体 CH₃⁺ に錯体を作ることを見な。

④ 1-thia-2-azulenone (cyclohepta[b]thiophen-2-one) 1 の芳香族性



⑤ 出版実績, 予定。

- 山崎, 決, 山辺, Tetrahedron Lett., 31, 2917 (1990年)
- 山辺, 小山, 湯, 箱, Bull. Chem. Soc. Japan, 63, 1684 (1990年)
- 町口, 山辺, Tetrahedron Lett., 31, 4169 (1990年)
- 町口, 山辺, Chem. Lett., 1990, 1511 以下

- 柳沢, 藤村, 松村, 山辺, Surface Science, 242, 513 (1991年)
- 平岡, 久高, 山辺, Chem. Phys. Lett., 178, 103 (1991年)
- 平岡, 森, 山辺, J. Chem. Phys., 94, 2697 (1991年)
- 山崎, 水野, 山辺, J. Chem. Soc., Perkin II, 1991

分	07 施
実	38,015
許	64,000

○永瀬茂（横浜国大教育）、工藤貴子（群馬大教養）

1. 研究目的・内容

前年度に引き続き、高周期典型元素の特性をできるだけ統一的観点から明らかにし、既知の炭素化合物にはみられない新しい構造や物性および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、周期と族の違いによりどのような特異な性質が得られるかを系統的に解明する。これらの情報を整理することにより、適用範囲の広い新しい結合と反応の一般則を確立する。そして、新規な性質と結合を持つ分子の設計と高選択的反応制御のための指針を実験に先立って与える。

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法とMP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)二重結合化合物

エチレンの骨格炭素を高周期の14族元素で置換していくと平面構造をとらずトランス折れ曲がり構造をとり、最高周期の鉛にいたっては二重結合を全く形成しなくなる。これは、高周期の元素になるに従い、原子価軌道のns軌道とnp軌道の空間的な広がりには差ができ、混成軌道を形成しにくくなるからである。15族元素も高周期になると混成を起こさなくなる。しかし、この非混成の性質は15族元素の場合には二重結合形成にとって特別に不都合にはならず、最高周期のビスマスでも π 結合を形成するという興味ある事実を明らかにした。

(b)芳香族化合物

ベンゼンの骨格炭素をケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛で置換していくとラジカル性を発現し、トランスに折れ曲がったイス形の非平面構造が Ge_6H_6 では9kcal/mol、 Sn_6H_6 では23kcal/mol、 Pb_6H_6 では63kcal/molも安定になる。現在、平面正六角形の芳香族構造を安定化さす置換基を検討中である。他方、15族元素を骨格にもつヘキサホスファベンゼン(P_6)もヘキサビスマベンゼン(Bi_6)もエネルギーの極小点になる。

(c)多面体化合物

高周期元素骨格は炭素骨格より大きく低歪みになる。例えば、図1のキュビルキュバンではケイ骨格は炭素骨格よりも128kcal/molも低歪みになる。また、置換する元素が高周期の元素になるほど、低歪み化が顕著になる。しかし、三員環を数多く含む時は、低歪み化はほとんどなくその弱い結合性のために結合の伸張が起こる。

(d) 異常な原子間距離をもつ化合物

ケイ素の三重結合が多くの試みにも関わらずいまだに単離されていない。しかし、下図のケイ素ポリマー(H-(Si₂O₃)_n-H)はケイ素の単結合距離とケイ素の三重結合距離が交互に並んだ注目すべき最初の例として非常に興味深い。また、ケイ素の原子価は見かけ上6以上になっており、超原子価という観点からも興味深い。

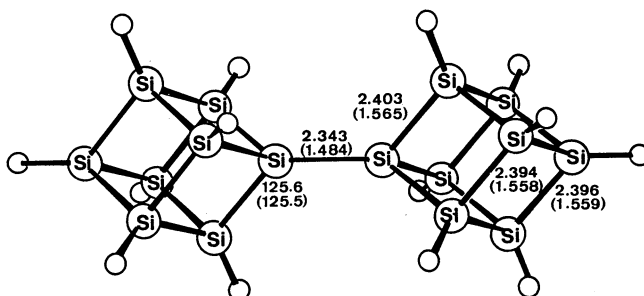
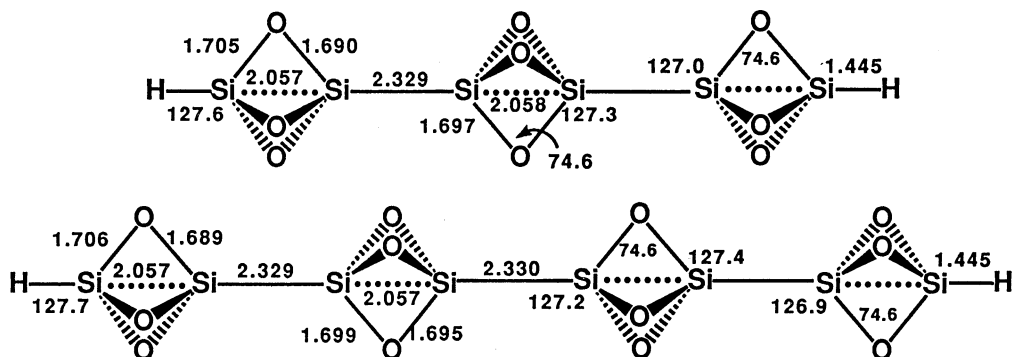


図1 ケイ素骨格と炭素骨格(括弧内)の構造



このような異常に短い非結合原子間距離は、ゲルマニウム、スズ、鉛を骨格にもつ類似の化合物においても見られる。同様なことは、リンをはじめとする15族の高周期元素を骨格にもつ類似化合物においても起こる。

4. 発表、出版実績

永瀬、日本化学会第60秋季年会10月広島

永瀬、第21回中部化学関係連合秋季大会10月名古屋

工藤、永瀬、分子構造総合討論会10月福岡

永瀬、日本化学会関東支部講演会11月東京

永瀬、工藤、J. Chem. Soc. Chem. Commun., 630 (1990)

永瀬、鈴木、鞍掛、J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1724 (1990)

赤坂、加古、永瀬、矢部、安藤、J. Am. Chem. Soc., 112, 7804 (1990)

永瀬、化学、45, 162 (1990)

Houk, Mueller, Caramella, Paddon-Row, 永瀬、Tetrahedron Lett., 31, 7289 (1990)

永瀬、有機ケイ素戦略資料(サイエンスフォーラム社)、1, 163 (1991)

永瀬、Polyhedron, 印刷中

Pross, 山高、永瀬、J. Phys. Org. Chem., 印刷中

山高、永瀬、鞍掛、花房、Phosphorus and Sulfur, 印刷中

工藤、永瀬、Chem. Phys., 印刷中

工藤、永瀬、Chem. Phys., 投稿準備中

分CP9 施
実 10,052
許 10,000

すす生成の化学反応機構

Chemical Reaction Mechanism
of Soot Formation

○吉川典彦, 白川光義, 袴田和喜, 井川幸一, 庄司義之
(豊橋技術科学大学エネルギー工学系)

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, 多くの化学種と素反応を含む複雑なものであり, 未解決な問題も多い。本研究では, レーザ分光法の開発とともに反応の時間変化の数値シミュレーションを行ない, 信頼性の高い反応機構を確立する事を最終的な目標とする。本年度は, 特に以下の二点について重点的に研究を行なった。

- (1) s t i f f な反応系では, 計算の初期段階で負の化学種濃度が現れ, この原因は桁落ちによるものである事が知られている。桁落ちの原因と過程を詳細に追求して, その処理方法を確立した。
- (2) 昨年度は60の化学種と422の素反応を考慮して解析を行なったが, 本年度は化学種を138に素反応を788に増し, 現在提唱されているもののうちで最も大規模な計算が出来るようにした。

2. 研究方法・計算方法

反応は定圧過程を仮定して, 時間積分はNASAのL o m a x と B a i l e y によって提唱された一段階陰的差分法を用いる。反応機構はF r e n k l a c h によって提唱されたものを用いている。

3. 研究成果

(1) 桁落ち過程の追跡とその処理方法

化学反応の初期段階の計算では, 非常に微小な濃度(モル分率 $\leq 10^{-30}$)の計算が必要となるが, 桁落ちが原因となって負の化学種濃度を与える事が知られている。従来, この対策としては, 時間刻みを小さくするか, 2倍精度から4倍精度に上げて計算を行なう事が考えられた。しかし, 一般的に, こうした方法は計算効率を著しく低下させる。本研究では, まず, 幾つかの計算例について計算過程の詳細な追跡を行ない, その原因を追求した。

L o m a x - B a i l e y の計算法では, $A X = B$ (A: 濃度のヤコビアン行列, X: 濃度の変化量, B: 反応速度)という行列式を解く必要がある。ここでは, ガウスの消去法によって計算する場合を考える。一例として, 当量比1・初期圧力1気圧・初期温度1500Kのメタン-酸素の定圧燃焼の計算を考える。時刻2.2046-3.20276 μ s e c へのガウス消去計算の途中で行列成分の計算に以下の演算過程がある事が判った。

$a = b - c d$, $b = -.14828527196122041D-03$, $c = -.30938785718933841D-02$,
 $d = .47928601111992947D-01$, $c d = -.14828527196122041D-03$

この演算では, $a = 0.0$ になるべきであるが, 計算機の結果は

$a = -.10164395367051604D-19$ であり, 桁落ちによって, 誤差が生じている事が判る。この程度の誤差は通常の計算では結果に大きな影響を与える事はないが, 変数自体が微量

である場合には重大な欠陥となる。この場合には、化学種 C_4H の濃度は 10^{-6} のオーダーであり、桁落ち誤差 10^{-2} よりもはるかに小さい量であり、結果として負の濃度を得た事が判った。他の計算例でも、桁落ちは計算結果が本来 0 であるべき箇所で発生している事が判った。計算を改善するために、この例で、時間刻みを小さくして前の $1/100$ の 10^{-8} sec に落としても、桁落ち誤差の影響は取り除く事が出来なかった。本研究では、桁落ちが同じパターンで起きていることに着目して、2倍精度計算における減算に全てチェックをかけ、e-f の計算で e, f 両者が 13 桁まで同じである場合には、強制的に計算結果を 0 とおくようにした。この様な補正の結果、反応初期段階において負の濃度が現れる事は無くなった。

(2) 反応過程のシミュレーション結果

昨年度よりも考慮する化学種数と素反応数を増した事により、より詳細な解析が可能となり、従来の実験結果を定性的に説明できるような計算結果が得られた。図 1 は 0.4% C_2H_2 -0.1% O_2 -99.5% Ar, 分子数密度 1×10^{-4} [mol/cc] の場合の PAH (多環芳香族炭化水素) の濃度の時間変化を示す。 $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_4 \rightarrow A_7$ (A はベンゼン環を、下添字はベンゼン環の個数を表す) とより高級な PAH に成長することが示される。ここでは、7 環のベンゼン環から成るコロネン以上の PAH がすす粒子生成に関与するとみなし、これらをすすと定義した。図 2 は、同じ混合気に対して、反応時間と初期温度を変えて、すす生成率を計算した結果である。ここでは、燃料に含まれる炭素がすす粒子に変換される割合をすす生成率とした。具体的には、7 環のベンゼン環から成るコロネン以上の PAH の分子に含まれる炭素原子の総数を、初期状態における燃料分子のアセチレンに含まれる炭素原子の総数で割ったものをすす生成率とした。約 1400 K ですす生成率が最大になり、これは一般にベル型温度依存性と呼ばれ、実験的にも確認されている。

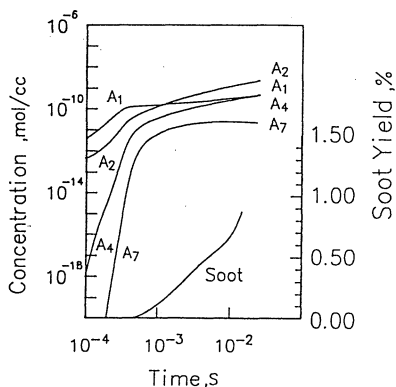


図 1

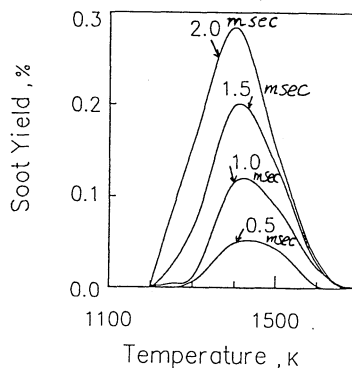


図 2

4. 発表・出版実績または予定

- (1) 出口・吉川・大竹：5th Int. Symp. Laser Appli. to Fluid Dynamics, Lisbon, Portugal, (1990).
- (2) 出口・吉川・大竹：日本機械学会論文集B編，56巻531号，pp. 3522-3528, (1990).
- (3) 袴田・吉川：第28回燃焼シンポジウム，水上温泉，(1990).

分子の励起状態に関する理論的研究

分CR4施

実 140,318

許 140,000

The theoretical Studies of Excited States of Molecules

○岩田末廣、長村吉洋、中村建介、松沢秀則、南部伸孝、入沢 潤、上野義明、
鈴木一規 (慶応大理工)

1. ジアジン類の励起状態における構造の理論的研究

[序] ベンゼンのN置換体であるジアジン類 (ピラジン、ピリミジン、ピリダジン) は、分光学の分野では詳細な研究がなされ、特に励起状態の緩和過程については興味深い現象が観察されている。本研究では *ab initio* 分子軌道法を用いてピラジンとピリミジンの基底および励起電子状態のエネルギーと分子構造について理論的に調べた。

[方法] ジアジン類の電子構造では6つの π 軌道と2つの窒素上の非結合 (n) 軌道が重要な役割をはたしている。これら8つの軌道を活性 (active) として、 $6\pi + 2n$ 軌道10電子系のすべての電子配置を考慮した CAS MCSCF の計算を行った。基底関数は STO-3G および Dunning の DZ を用いた。また基底状態および低励起状態については振動解析も行い調和振動数を計算した。

[結果] ジアジンには2つの窒素が存在するため、 n 軌道は対称的 (n_+) と非対称的 (n_-) な2通りの組合せを生じる。本研究では、これら n 軌道から π 軌道に遷移する $n-\pi^*$ 状態と、 π 軌道間の遷移による $\pi-\pi^*$ 状態について一重項・三重項両励起状態の安定構造を求めた。図 1-1 にピラジンについて DZ 基底による D_{2h} 対称での最適化した基底状態および各励起状態の構造と相対的エネルギーを示した。最低励起三重項状態は ${}^3B_{1u}$ ($\pi-\pi^*$) と計算されるが、 ${}^3B_{3u}$ ($n_+-\pi^*$) も非常に近接して存在する。振動解析の結果、 $n-\pi^*$ 状態は一重項・三重項ともに D_{2h} 構造では安定でなく、より対称性の低い構造をとっていることがわかった。一方、 ${}^3B_{1u}$ ($\pi-\pi^*$) 状態は D_{2h} 対称が最も安定であることがわかった。また、最低励起一重項 (S_1) 状態である ${}^1B_{3u}$ ($n_+-\pi^*$) の下にエネルギー的に近接していくつかの三重項状態が存在することが明らかとなり、これは S_1 状態からの緩和過程に対する研究でなされている仮定を支持するものである。

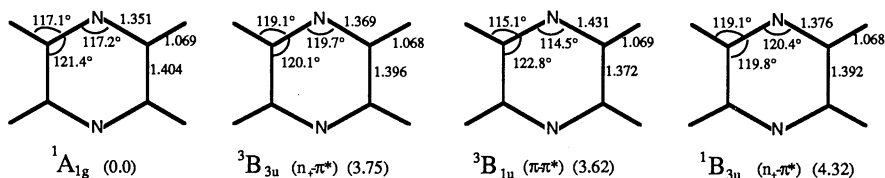


図 1-1. MCSCF 法 DZ 基底を用いて得られた D_{2h} 対称でのピラジンの基底状態および低い励起状態における最適化構造。結合距離は Å, () 内は基底状態からの相対的エネルギーを eV で表したものの。

2. HeK⁺ の真空紫外発光スペクトルの理論研究

【序論】 Langhoff らは希ガス (Rg) とアルカリ金属 (M) 蒸気の混合系を高エネルギー Ar⁺ ビームで励起することによって、極端真空紫外部に (RgM)⁺ のエキシマー発光と帰属できるスペクトルを測定している。我々は、ab initio MO CI 法によって一連の (RgM)⁺ の理論発光スペクトルを研究してきたが、本研究ではこのうち HeK⁺ を中心にして報告する。

【計算方法】 基底関数は、K については A. Wachters の基底関数に 2 つの分極関数を加え (8s6p2d)、He については (5s5p2d) を使った。解離極限の励起エネルギーが実験値に一致するように参照電子配置を選び、配置選択法を使ってポテンシャルエネルギー曲線 (PEC) と状態間の遷移双極子モーメントを得た。得られたポテンシャルエネルギー曲線上での、核の運動の波動方程式を数値的に解き、発光スペクトルと寿命を計算した。

【結果及び考察】 図 1 は HeLi⁺、HeNa⁺、HeK⁺ の理論発光スペクトルである。図 2 は Langhoff らにより測定されたエキシマーの発光スペクトルで a) HeLi⁺、b) HeNa⁺、c) HeK⁺ である。図 1・図 2 より明かなように、鋭いスペクトルは、位置・形状共に実験データと一致している。発光は、基底状態の PEC の解離的部分への遷移である。M=K では、解離極限において He⁺...K と He...K⁺ (3p → 4s と 3p → 3d) がほとんど縮重しているため、結合距離の小さい所で配置間相互作用の結果、新しい極小が現れる。この極小からの発光が図 2 の幅広いスペクトルである。図 2 の c) により、実験ではこの発光は同定されていないことがわかる。

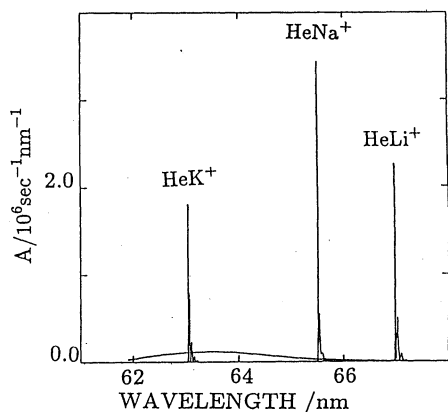


図 1

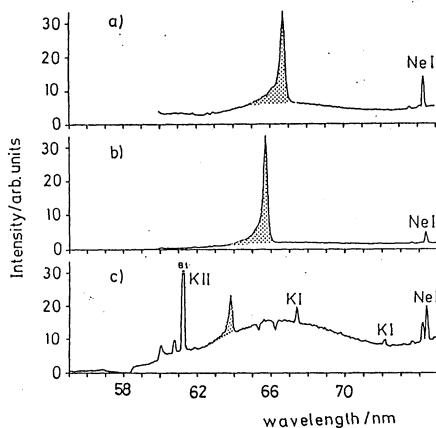


図 2

3. 非断熱遷移を考慮した古典軌跡計算と波束動力学計算の比較

【序論】 時間依存シュレディンガー方程式を数値的に直接解くことにより、素反応過程を正確に解明する研究が近年盛んに行われて来ている。本研究では一自由度二準位問題と二自由度二準位問題について量子論と古典論の二つの方法に従い計算し、両者の結果を比較する

【計算方法】量子論による方法は透過表現を基に、高速フーリエ変換を使った数値解法により行った。一方、古典論による方法は断熱表現を基に Tully [J. C. Tully, J. Chem. Phys., 93, 1061 (1990).] が提唱した手段に従い非断熱遷移を考慮した古典軌跡計算を行った。

【結果及び考察】図1の一自由度二準位モデル系で計算を行った。物質の質量として水素原子を選び、初期波束（波動関数）としては、ガウス型の関数を V_+ ポテンシャル上の -2.5(a.u.) の位置に、運動量を非交差点へ向けて与えた。初期波束の確率を 1 とした時、生成される 4 つの場合に対する確率、

- 1) V_+ ポテンシャル上を反射される確率、
- 2) V_+ ポテンシャル上を透過し 2.5(a.u.) の位置に達する確率、
- 3) V_- ポテンシャル上へ非断熱遷移し -2.5(a.u.) の位置に達する確率、
- 4) V_- ポテンシャル上へ非断熱遷移し 2.5(a.u.) の位置に達する確率、

のエネルギー依存性を調べた。

図2は量子論と古典論により得られた4)の確率を、初期運動エネルギーを横軸にとり示す。L-ZはLandau-Zenerの遷移確率を示す。初期運動エネルギーが大きくなるに伴い、量子論と非断熱遷移を考慮した古典論の結果が一致することが分かる。古典論では運動エネルギーが $0.1(E_h)$ の位置から、ステップ関数的に立ち上がっている。これはこのエネルギー値が V_- ポテンシャル上を無限遠まで移動できる敷居値となるためである。一方、量子論では不確定性原理から波束はその運動量において幅を持つためスムーズな線で確率が示される。まとめると、非断熱遷移を考慮した古典軌跡計算と波束動力学計算を比較した時、量子的効果が顕著にでる水素のような軽い原子の場合でも運動エネルギーが大きければ、古典論で量子論をほぼ記述できる。しかし、運動エネルギーが小さければ、非断熱結合項の大きさによりこの古典論における手法では量子論を正確には記述できない。

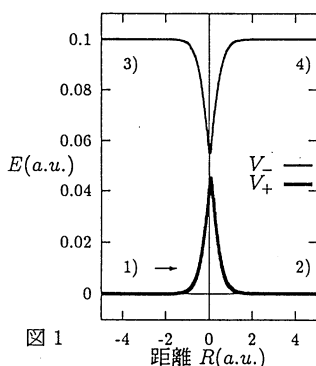


図1

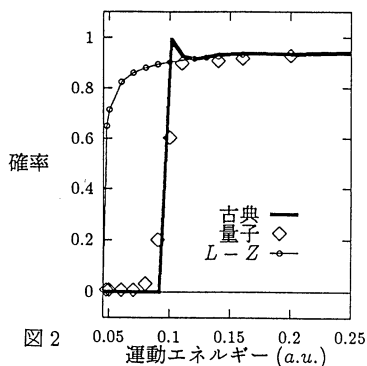


図2

4. Al 原子、Al⁺ イオンの水和

【目的】 Al(H₂O)_n の光イオン化実験では、Al⁺ に 4 つの水分子が配位した場合が安定であるという報告が最近なされた。これは水和物の安定構造では中心金属の原子価軌道電子数にオクテット則が成立するという経験則とは異なっている。そこで Al 原子、Al⁺ イオンの水和構造を検討した。

[方法] 6-31G 基底関数を用いて SCF (Al^+ イオンには RHF 法、Al 原子には UHF 法) 波動関数に対するエネルギー勾配法により分子構造を最適化した。

[結果と考察] 図 4-1 に $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n \leq 3$) の構造を示した。水が酸素側から Al^+ に直接ついた構造は見つからず、Be 同様オクテット則がなりたっている。 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 2$) の構造を図 4-2 に示した。 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2$ の SOMO は O - Al - O のなす分子面に垂直に広がっており、また分子面にも残りの原子価軌道が広がっていて、第三の水を置いて構造を最適化したところ、第三の水分子は Al から離れながら回転して Al に向ける構造に至った。このことから、水分子が水素側から Al に結合しオクテット則を満たす構造を検討する必要があることがわかった。

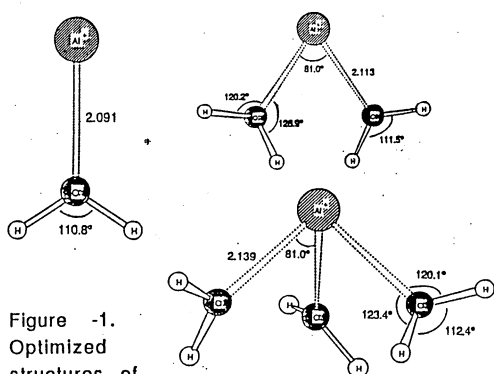


Figure -1.
Optimized
structures of
 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n=1-3$) by RHF/6-31G method.

The values are given in Angstroms and degrees.

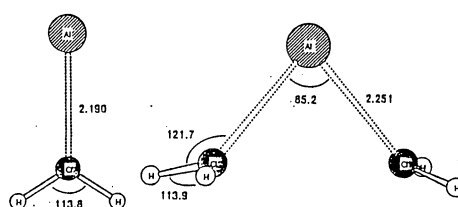


Figure -2. Optimized structures of $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_m$ ($m=1-2$) obtained by UHF method with 6-31G basis set. The values are given in angstrom and degrees.

5. その他の研究課題

- a) 電荷移動錯体の励起状態に関する研究
- b) 軌道指数因子の最適化
- c) 星間空間における化合物形成反応の機構

6. 出版・発表

- [1] H. Matsuzawa, H. Yamashita, M. Ito and S. Iwata, *Chem. Phys.*, **147**, 77 (1990)
- [2] T. Nagata, J. Hirokawa, T. Ikegami, T. Kondou and S. Iwata, *Chem. Phys. Letters*, **171**, 433 (1990)
- [3] T. Inoue and S. Iwata, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **243**, 147 (1991)
- [4] S. Iwata, S. Nanbu and H. Kitajima, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3707 (1991)
- [5] K. Hashimoto, S. Iwata and Y. Osamura, *Chem. Phys. Letters*, **174**, 649 (1990)
- [6] K. Hashimoto, N. Yoda, Y. Osamura and S. Iwata, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7189 (1990)
- [7] K. Nakamura and Y. Osamura, *J. Phys. Org. Chem.*, **3**, 737 (1990)
- [8] K. Hashimoto and Y. Osamura, *J. Chem. Phys.*, in press.

分子構造総合討論会 (1990年10月) 8件、日本化学会春期年会 (1991年3月) 5件、
その他学会発表 数件

分CS3 施

実 35,718
許 36,000

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、黒崎譲、石川滋、吉田直人、廣田俊、倭正也(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

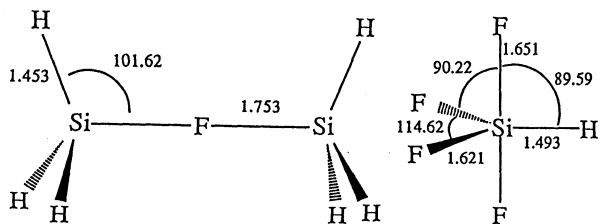
- (1) 化学反応素過程に関する、極限的反応座標(IRC)を用いる反応路解析

シリコンのフッ素によるエッチング反応にはドーピング効果が存在することが知られている。最近、このようなドーピング効果は物理的なメカニズムだけでは説明することができず、むしろ化学的メカニズムが関与していることが示唆された。そこで、我々はドーピング効果の化学的機構を明らかにすることを目的とし、ab initio 分子軌道計算を行った。

未ドーブおよび p 型、n 型シリコンは、それぞれ中性および正、負に荷電した小さなクラスタでシミュレートした。構造最適化にはケイ素原子に分極関数を加えた 3-21G(*) 基底関数を用い、相対エネルギーは中性種とカチオン種に MP3/6-31G**//HF/3-21G(*)、アニオン種に MP3/6-31+G**//HF/3-21G(*) を用いた。表 1 に示したように Si-Si 結合のフッ素による切断は、未ドーブシリコンよりもドーブした状態の方が容易であることがわかった。しかし、実験結果はこれに反し、p 型シリコンは未ドーブシリコンと比べてエッチング速度が遅く、フッ素化層が厚くなる。このことは、フッ素により切断した Si-Si 結合が、さらにフッ素により架橋した図 1(a) に示したような安定な構

表 1. 反応熱(kcal/mol)

reaction	ΔH
$F + H_3SiSiH_3 \rightarrow FSiH_3 + SiH_3$	-68.1
$F + H_3SiSiH_3^+ \rightarrow FSiH_3 + SiH_3^+$	-103.9
$F + H_3SiSiH_3^- \rightarrow FSiH_3 + SiH_3^-$	-113.3



(a) $H_3Si-F-SiH_3^+$ (D_{3h}) (b) SiF_4H^- (C_{2v})

図 1. 最適化構造

造(Si-F-Si*)を形成することでフッ素化層が厚くなるとともにエッチング速度が遅められると説明できた。また、n 型の実験結果ではエッチング速度は速いがフッ素化層は未ドーブシリコンよりもわずかに薄いだけであることが知られている。このことは反応中間体として形成される図 1(b) に示したようなケイ素の 5 配位構造が n 型シリコンのエッチングにおいて安定で

あるため反応が速いにもかかわらずフッ素化層が薄くならないと説明できた。さらに、これらの反応中間体の安定性はBader-Pearsonの摂動論によって解釈することができた。

(2)分子集合体のダイナミクス

イオン-分子反応においてイオンの振動が反応に及ぼす影響に焦点を当てた理論計算を行った。 $\text{NH}_3^+ - \text{NH}_3$ のプロトン移動反応について、 NH_3^+ のかさ型反転振動モードを励起すると反応が抑制されることが知られている。この反応が振動モード特異的である原因としては振動によって NH_3^+ が振動誘起双極子モーメントを持つようになり、それが反応のポテンシャル面を変動させて反応抑制が起こる可能性がある。そこでボワーズらの古典力学的なイオン-分子反応理論を拡張してアンモニアカチオンに振動誘起双極子モーメントが生じた場合を取り扱えるようにした。カチオンに生じる双極子モーメントは、双極子モーメントを固定した場合にはその向きに応じて斥力に寄与する場合と引力に寄与する場合とがある。ここで振動の時間スケールの方が並進の時間スケールより短いことを考慮すると実際には双極子モーメントが斥力に寄与すると考えられる。そこで空間の各点で双極子モーメントが最も斥力に寄与する向きをサンプリングすることにより、振動のエネルギーが増すと反応が抑制されるという実験結果を定性的によく再現できた。さらに、アンモニアの回転が反応に及ぼす影響を考慮するためにトラジェクトリ計算を行った。その結果回転エネルギーが増すと反応が抑制されることが分かった。

(3)振電相互作用に基づく超伝導機構

本研究では振電相互作用に基づく電子間の引力的相互作用を、ポリアセチレンのヘテロ原子置換体の構造単位モデルなどについて、*ab initio*分子軌道法を用いて計算した。超伝導性振電相互作用は、核の運動量と電子の場の演算子との非断熱交換関係に基づく正確な振電ハミルトニアンから得られる。この振電相互作用は、その強度と選択則を与える拡張振電定数(EOVC)と軌道エネルギー差とによって特徴づけられる。

ヘテロ原子および三重結合をもつポリマーの構造単位とポリアセチレンのモデルであるtrans-ブタジエンとの比較を行った。構造単位モデルのHOMO-1とHOMOとの間の電子散乱過程に注目すると、ポリアセチレンの-NH-, -O-置換体はポリtrans-ブタジエンよりも大きな振電相互作用が得られ、さらに、EOVCの増加が見いだされた。これらのポリマーモデルの振電相互作用は振動モード特異的に誘起される。ポリジアセチレンの-O-置換体はlinear構造からbent構造への変形で、HOMO-1とHOMOとの軌道エネルギー差が減少し、大きな振電相互作用が現れることが見いだされた。従って、この大振幅振動によって、Fermi面近傍の電子に引力相互作用が現れることが分かった。

ポリアセチレンのケイ素置換体の構造単位モデルとして、シレン、ジシレンを選び、エチレンとの比較を行った。炭素をケイ素に置換すると軌道エネルギーの増加が起こる。シレンでは分子面内の σ 型と π 型の軌道が接近し、これらの軌道間の電子散乱過程に大きな引力相互作用が見いだされた。面内の π 軌道からと同様に、面外の π 軌道から電子を引き抜くことで、これらの軌道にホールを注入することができる。分子面に平行にこのポリマーを積層させれば、分子面間での電子対形成は、クーロン反発が小さいという点で分子面内での対形成より有利であると期待される

4. 出版実績

立花,黒崎,川内,山邊,J. Phys. Chem.,95,1716(1991). 立花,川内,山邊,J. Phys. Chem., 95,2471(1991). 川内,立花,山邊,J. Phys. Chem.,印刷中. 立花,石塚,山邊,J. Mol. Struct(T heochem),228,259(1991). 立花,鈴木,吉田,寺本,山邊,Chem. Phys.,投稿中. 立花,浅井,池内,石川,山邊,Theor. Chim. Acta.,78,1,(1990). 立花,廣田,石川,山邊, J. Mol. Struct(The ochem),印刷中. 立花,石川,山邊,Mol. Eng.,印刷中. 立花,石川,浅井,片桐,山邊,Int. J. Qu ant. Chem.,印刷中.

分CS5施

実 15,854
許 16,000

モデルポテンシャルを用いた分子計算

The Use of the Model Potentials in Molecular Calculations

○酒井嘉子(九大・教養) 三好永作(九大・教養) 甲木伸一(九大・教養)

1、研究目的

最近の研究により、モデルポテンシャル法による分子計算は、全電子 ab initio 計算と比較し得る信頼度を持つてきた。本研究において、すでに遷移金属(Sc~Hg)に対して、モデルポテンシャルのパラメータのセットを系統的に決め、いくつかの遷移金属元素を含む分子に適用し、基底状態の平衡核配置、励起エネルギー、イオン化エネルギー、電子親和力などで全電子計算とのよい一致を得た。また、典型元素(Li~Rn)についてのモデルポテンシャルのパラメータも新しく決定し、これらの原子を含む系の計算でも成功をおさめている。これらのモデルポテンシャルをさらに金属錯体、金属クラスターなど多くの系に適用し、モデルポテンシャルの信頼性をチェックしながら、これまで全電子計算では手の届かなかった第5、第6周期の重原子を含む系や大きな系の電子構造を調べる。

2、研究方法・計算方法

N個の価電子を持つ分子のハミルトニアンを、モデルポテンシャルを用いて表せば、

$$H = \sum_{i=1}^N h^{mp}(i) + \sum_{i,j}^N 1/r_{ij} + \sum_{a,b} (Z_a - n_a)(Z_b - n_b)/R_{ab}$$

ここで、a, bは原子の番号であり、i, jは電子についてはしる。Z_a, n_aはa原子の核電荷と内殻電子数を表す。h^{mp}(i)は次のような擬一電子演算子である。

$$h^{mp}(i) = -\Delta_i/2 + \sum_a \{ V^{mp}(r_{a1}) + \sum_k^{n_a} B_{ak} | \phi_{ak}(r_{a1}) \rangle \langle \phi_{ak}(r_{a1}) | \}$$

V^{mp}(r_{a1})は原子aについて決められたモデルポテンシャルであり、最後の項は内殻軌道に関するシフト演算子である。原子について決められたモデルポテンシャルを用いて、①アルカリハライド(CsF, CsI)の平衡核間距離と双極子モーメントをSCFおよびCI計算で求め、②銅および銀表面上のCOとKの共吸着についてのモデル計算を行った。使用プログラムは主にJAMOL4およびMICA3である。

3、計算結果

①CsFおよびCsIの計算結果を表1に示す。CsFについて、結合距離の実測値との差は、SCFで、

[表1] CsFおよびCsIの計算結果

	CsF			CsI		
	SCF	SDCI	Expt.	SCF	SDCI	Expt.
結合距離(A)CO	2.428	2.415	2.345	3.457	3.423	3.315
振動数(cm ⁻¹)	336	338	353	107	108	119
双極子モーメント(debye)	8.73	8.68	7.85		12.90	11.69
解離エネルギー(eV)	4.80	4.95	5.32	2.85	2.94	3.47

0.083Å, Clで0.070Åである。Daviesが行った全電子SCF計算の実測値との差は0.165Åであるので、われわれの計算での改良は、effectiveにモデルポテンシャルの中に入っている相対論的效果によるものであると考えられる。双極子モーメントの計算値もDaviesの計算値(9.39 debye)に比較して実測に近い値を与える。なお、CsIについての本格的計算は、始めてのものである。

⑧ $\text{Cu}_{12}\text{K}_2\text{CO}$ と $\text{Ag}_{12}\text{K}_2\text{CO}$ クラスターは、第1層、第2層、それぞれ6個の金属原子を配して、(001)面とした。幾何学的配置は下図の通りである。計算の結果を、表2に示す。 Ag_{12}CO では、有限のAg-C間距離で全エネルギーが極小になる所が求まらず、この計算の範囲ではCOはAg(001)表面のbridge siteには吸着しない結果となった。COのCu上の吸着も他の遷移金属上の吸着に比べて弱い。Ag上ではCu上よりさらに吸着しにくいと結論される。なお、表で $\text{K}_2\text{CO}(1)$ はCu上の配置と同様に、 $\text{K}_2\text{CO}(2)$ はAg上の配置と同様にしてある。今回の計算によって得られた結論はつぎの通りである。

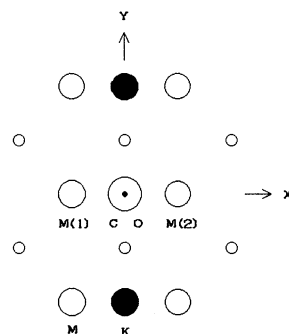
① CO/K/Cu(001)系で起こるCO伸縮振動数

の異常減少は、 $2\pi_x$ と $2\pi_y$ 軌道への電荷移動によって引き起こされる。

② KからCOへの電荷移動を通しての直接相互作用は、この振動数減少に本質的な役割を果たしている。このタイプの相互作用はKとCOの距離がある程度短くならないと起こらない。

③ アルカリ金属原子の共吸着はC-O結合を弱め、金属-C結合を強める。

④ COは、アルカリ原子の存在下でAg(001)表面に吸着できる。このときの振動数減少は、銅の場合より小さい。



[表2] 吸着によるCO伸縮振動数の変化とCO上の σ および π 電子の増減

Clusters	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$r_e(\text{\AA})$	σ	π_x	π_y	total
CO	2240	1.127	0	0	0	0
Cu_{12}CO	1877	1.171	-0.13	0.60	0.03	0.50
CO^-	1723	1.238	0	0	1.00	1.00
$\text{K}_2\text{CO}(1)$	1710	1.237	-0.12	-0.01	0.94	0.81
$\text{K}_2\text{CO}(2)$	1728	1.233	-0.12	-0.01	0.92	0.79
$\text{Cu}_{12}\text{K}_2\text{CO}$	1574	1.241	-0.17	0.11	0.95	0.89
$\text{Ag}_{12}\text{K}_2\text{CO}$	1723	1.229	-0.11	0.02	0.95	0.86

4、発表・出版実績または予定

三好、酒井、甲木 第26回山田コンファレンス, 1990年6月大阪

酒井、三好、阿武 分子構造総合討論会, 1990年10月福岡

三好、酒井、甲木 分子構造総合討論会, 1990年10月福岡

藤永、酒井、三好、成田 J. Chem. Phys. 93, 3319-3325 (1990).

三好、酒井、三好 Surface Sci. 242, 531-537 (1991).

分CU5施
実 36,952
許 39,200

σ, π -ジアニオン反応中間体および π 面選択性

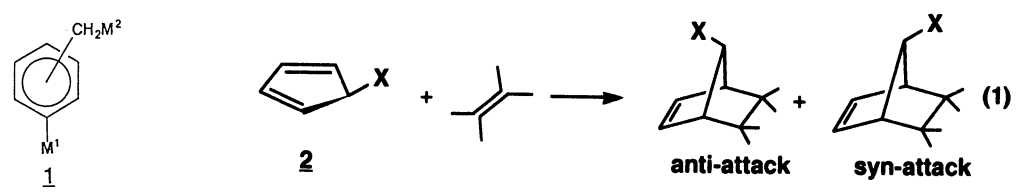
σ, π -Dianion Intermediates and π -Facial Selectivity

○ 稲垣都士、石田勝、成瀬有二、伊藤義孝、川地正浩、紅谷康文、吉川賢一（岐阜大工）、後藤なをみ（名文理短）

1. 研究目的・内容

(i) σ, π -ジアニオン反応中間体：形式的に1で表されるジアニオンについて、幾何構造と異性体の相対的安定性、およびそれらに及ぼすアルカリ金属対カチオンの効果を明らかにする。

(ii) π 面選択性：5位に置換基Xを有するシクロペンタジエン2のDiels-Alder反応の π 面選択性(式1)が、Xにどのように依存するかを予測する。



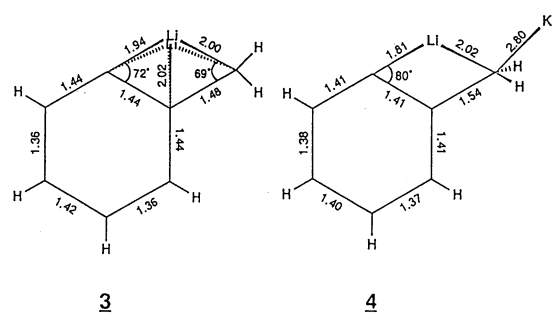
2. 研究方法・計算方法

(i) ジアニオン1の3種 ($M^1=M^2$ =孤立電子対; $M^1=M^2=Li$; $M^1=Li, M^2=K$) の幾何構造を ab initio 分子軌道計算 (STO-3G基底関数) によって最適化して、幾何構造上の特徴を明らかにするとともに、o-, m-, p-異性体の相対的安定性を算出する。

(ii) 軌道混合則から2の軌道の π 面非等価性を予測し、ab initio 分子軌道計算により最適化した構造に基づいて軌道変形を検証する。またこれに基づいて π 面選択性を予測する。

3. 研究成果

(i) 1のo-, m-, p-異性体の相対的エネルギーを表1に示す。裸のジアニオン ($M_1=M_2$ =孤立電子対) の場合、エネルギーは $m < p < o$ -異性体の順に増加する。これは共鳴構造から予想される π 電子分布を考慮すれば、静電的な反発で理解できるものである。対カチオンがLiの場合 ($M^1=M^2=Li$)、二重橋架け構造



3をもったo-異性体が圧倒的に安定である。 σ -Li, π -K ($M^1=Li, M^2=K$) の場合にもo-異性体の圧倒的安定性は変わらない。Liは同様に橋架け構造4をとるが、Kはとらない。現在、 σ -アニオンから σ, π -ジアニオンを生成する反応の選択性との関連を実験により検証中である。

表1. σ, π -ジアニオン1の相対的安定性 (Kcal/mol)

$M^1=M^2=\text{孤立電子対}$			$M^1=M^2=\text{Li}$			$M^1=\text{Li}, M^2=\text{K}$		
o	m	p	o	m	p	o	m	p
15.0	0.0	7.8	-22.8	0.0	5.4	-19.3	0.0	3.7

(ii)シクロペンタジエン骨格のHOMO(π)は、Xの被占軌道(n)よりエネルギーが高い ($\epsilon_\pi > \epsilon_n$) 場合には、2のHOMOの主成分になる。 $\epsilon_\pi = \epsilon_n$ の場合には、HOMOにもNHOMOにもほぼ同等に寄与する。 $\epsilon_\pi < \epsilon_n$ の場合にはNHOMOの主成分である。HOMOはsyn方向で、NHOMOはanti方向で反応しやすいように変形することは、軌道混合則によって容易に予測することができる(図1)。したがって、 $\epsilon_\pi > \epsilon_n$ の場合はsyn攻撃、 $\epsilon_\pi = \epsilon_n$ の場合にはsyn/anti、 $\epsilon_\pi < \epsilon_n$ の場合にはanti攻撃が優先すると結論できる。この予測をab initio分子軌道計算によって、X=V,VI,VII族について検証した。表2にVI族について結果をしめす。HOMO,NHOMOの $p\pi, s, p\sigma$ の係数の符号は軌道混合則からの予測と完全に一致した。X=OHの場合、 π はほとんどHOMOに寄与し、これよりsyn攻撃が予想される。X=SHの場合、 π はHOMO, NHOMOにほぼ同程度寄与し、選択性は失われる。X=SeHの場合、 π の寄与は、NHOMOにやや大きくなり、anti攻撃が期待できる。これらの予測は実験事実と一致する。同様の解析より、軌道ひずみが支配的であるとすれば、V,VI族についてはsyn攻撃が優先すると予測される。

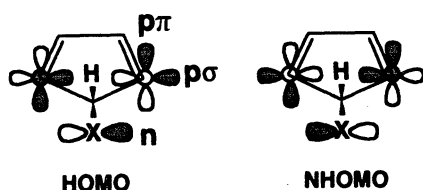


図1

表2. 5-X-シクロペンタジエンのHOMO,NHOMO

X		係数		
		C($p\pi$)	C _s	C($p\sigma$)
OH	HOMO	0.523	0.022	0.028
	NHOMO	0.081	-0.114	-0.202
SH	HOMO	0.368	0.061	0.063
	NHOMO	0.384	-0.061	-0.073
SeH	HOMO	0.319	0.059	0.057
	NHOMO	0.426	-0.047	-0.055

4. 発表・出版実績または予定

- 山辺信一、小山哲治、湊敏、稲垣都士 Bull. Chem. Soc. Jpn. 63, 1684 (1990)
 稲垣、岡島、山村、三宅、中筋、村田 Bull. Chem. Soc. Jpn. 63, 2099 (1990)
 稲垣都士、漆畑雅博 Bull. Chem. Soc. Jpn. 63, 3117 (1990)
 富岡、平井、田林、村田、伊沢、稲垣、岡島 J. Am. Chem. Soc. 112, 7692 (1990)
 酒井章吾、稲垣都士 J. Am. Chem. Soc. 112, 7961 (1990)
 石田勝、紅谷康文、稲垣都士、加藤晋二 J. Am. Chem. Soc. 112, 8980 (1990)
 稲垣都士、後藤なをみ、吉川賢一 投稿中
 宮田、品田、二宮、内藤、伊達、岡村、稲垣 投稿中
 後藤なをみ、吉川賢一、稲垣都士 第60回日本化学会秋季年会、2年10月広島
 石谷嘉史、吉川賢一、稲垣都士 第61回日本化学会春季年会、3年4月横浜
 吉川賢一、稲垣都士 第61回日本化学会春季年会、3年4月横浜

分 CV6 施
実 52,012
許 56,800

表面・界面・クラスターの電場下の電子状態とダイナミクス

Electronic states and dynamics of surface, interface and cluster
under electric field

○塚田 捷（東大理）、島 信幸（姫路工大理）、常行真司（東大理）、
影島 博之（東大理）、小林 功佳（東大理）、
山内 淳（東大理）

1. 研究目的・内容

走査トンネル顕微鏡／分光（STM／STS）は表面を原子スケールで見られることを可能にした画期的な装置であるが、その解釈は単純ではない。本研究の目的は表面・探針の電子状態を第一原理的に解き、それに基づきトンネル電流の計算することによりSTM／STSで実際に何が見えているのかを調べることである。このため、以下の点について研究を行った。

(1) STM像における探針構造および原子種の影響

STM像が探針先端部のミクロな原子配置や電子状態にどう影響されるのかという問題は、STMの分解能や一般性に関わる基本的な問題である。我々は探針の原子配置や原子種を変えてグラファイトのSTM像の計算を行った。

(2) Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B表面上の負性微分抵抗

Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B表面上のSTSで負性微分抵抗が観測されているが、そのミクロなメカニズムについては明かではない。我々は、探針の電子状態を取り入れてSTSのシミュレーションを行った。

(3) Si(100)再構成表面のSTM／STS

Si(100)面は表面原子が再構成してダイマー構造を作っていることで有名である。ところが、LEEDやUPSなどの実験からは非対称なダイマー構造が得られているが、STMでは対称な像が観測されている。この違いの原因を明らかにするために対称と非対称両方の構造に対して、STMのシミュレーションを行なった。

(4) Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面のSTM

Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面はその構造について長年議論が続いてきた。最近青野らが提案した構造モデルは多くの実験を説明する。我々は、この構造でのSTM像を計算し実験と比較し、青野らのモデルについて議論した。

2. 研究方法・計算方法

トンネル電流の計算にはBardeenの式をLCAO基底を用いて展開した式を用いた。このため、表面・探針系それぞれの電子状態をDV-X α -LCAO法によって計算した。探針については、探針先端をクラスターで近似した。表面はグラファイト、Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B/defect系、Si(100)2x1の対称・非対称ダイマー構造、Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Agについて計算を行った。グラファイト、Si(100)、Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Agについてはバンド計算を行った。Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B/defect系についてはクラスター計算を行った。

3. 研究成果

(1) STM像における探針構造および原子種の影響

探針として $W_{13}C$ 、 $W_{18}C_3$ 、 Ti_5C_{14} クラスターを用いてグラファイトのSTM像を計算した。その結果、STM像は探針先端の構造に大きく影響されるが、原子の種類にはあまり依存しないことがわかった。また、探針原子一つ一つのトンネル電流への寄与を計算したところ、探針先端の原子によるものがほとんどで、2層目以上の部分の寄与は10%程度しかないことがわかった。

(2) $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B表面上の負性微分抵抗

探針の種類を変えてSTSの計算を行ったところ、 $W_{18}[111]$ の場合には、電圧が2.2Vのところでは負性微分抵抗が現われるが $W_{14}[110]$ 、 $Pt_{18}[111]$ の場合には現われなかった。この原因を調べたところ、 $W_{18}[111]$ 探針の場合には、トンネル活性な軌道があって、ほとんどの軌道がそれを通して流れているためであることがわかった。すなわち、負性微分抵抗は、 $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B表面の欠陥サイトに局在したダングリング・ボンド・レベルと探針のトンネル活性軌道との間の共鳴トンネルによっておこることがわかった。

(3) $Si(100)$ 再構成表面のSTM/STS

対称と非対称両方の構造に対して、STMのシミュレーションを行なった結果、対称ダイマーは占有状態のSTM像の実験結果を再現しているように見えるが、非占有状態やSTSスペクトルを再現できないこと、逆に非対称ダイマーはSTM像は再現できないが、STSスペクトルは実験と一致する結果が得られた。このことから、実験で観測されているのは、非対称ダイマーが探針の影響などで、対称に見えているためと思われる。

(4) $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面のSTM

青野らによって提案されたモデルを使ってSTM像を計算したところ、STMで観測された電流のピークは3つの銀原子の作る三角形の中央に対応していることが明らかになり、STMにおいて電子状態が本質的に重要であることが示唆された。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) M. Tsukada, K. Kobayashi, and N. Isshiki: Effect of Tip Atomic and Electronic Structure on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy, *Surface Sci.* 242 (1991) 12-17.
- 2) M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Shima and N. Isshiki: STM/STS Simulation of $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B Surface, *J. Vac. Sci. and technol.*, in press (1991).
- 3) K. Kobayashi, N. Isshiki, and M. Tsukada: Effect of Tip Atomic Structure on Scanning Tunneling Spectroscopy, *Solid State Commun.* 74 (1990) 1187-1191.
- 4) N. Isshiki, K. Kobayashi and M. Tsukada: Effect of electronic states of the tip on the STM Image of Graphite, *Surface Sci. Lett.*, 238(1990) L 439-L445.
- 5) S. Watanabe, M. Aono and M. Tsukada: Theoretical Calculations of Electronic Structure and STM image of the $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag Surface, *Phys. rev. Lett.*, submitted.

分C24施

実 24,646

許 26,800

高分子鎖の電子構造とNMR化学シフト

Electronic Structure and NMR Chemical Shift of Polymer Chains

*安藤 勲(東工大工)、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 ^{13}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 ^{13}C NMR化学シフトと電子構造、コンホメーションやhelix sense等との関係を明らかにしてきた。本研究では、導電性高分子であるポノフェニレンスルフィドやポリピロールのNMR化学シフトの測定および計算を行い、コンホメーションや導電性と ^{13}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

高分子モデルに対しては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。

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

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

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

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

where

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

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

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

さらに、低分子モデルに対してはFPT-INDO法により局所構造依存の遮蔽定数(化学シフト)を評価した。これらの計算は私共が開発したプログラムを用いて行った。

3. 研究成果

^{15}N ラベルしたピロールを用いて電解重合法によりドーピングされたポリピロールを調製し、さらに脱ドーピング処理をした試料を調製した。これらの試料の電気伝導度および ^{15}N 化学シフト測定を行った。ポリピロールの ^{15}N NMRスペクトルから環境の異なる窒素

原子が少なくとも4成分ある事がわかった。これらのピークを高磁場側から $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ とした。脱ドーブ試料とドーブ試料の ^{15}N NMRスペクトル測定から、ドーブ試料は脱ドーブ試料に比べ低磁場シフトし、高磁場側の3本のピークの強度変化が観測された。電気伝導度はドーブ試料が脱ドーブ試料に比べ高い伝導性を示した。

このNMRスペクトルの挙動を合理的に説明し、ポリピロールの電子構造および高次構造に関する知見を得るために、FFT-INDOおよびTB-INDO/S-SOS法により、ポリピロールの低分子モデルおよび高分子モデルの遮蔽定数計算を行った。

低分子モデル

ポリピロールは理想的には2,5-位で結合するが、2,3-位での結合も存在すると考えられる。さらに、ドーブ状態の1つとしてキノイド型を考えて計算を行った。ここで、結合様式と結合のねじれを考慮して56種類のモデルに対して計算を行った。図1に用いたモデルの一部を示す。これらの結果から、キノイド型の遮蔽定数は芳香族型のそれに比べ低磁場シフトすることがわかった。また、ポリピロールのピーク β, γ がそれぞれ芳香族型、キノイド型に相当すること、ドーブ状態は脱ドーブに比べキノイド型を多くとっていることが示唆された。また、窒素原子に結合している水素原子と他の水素原子との距離が近づくると遮蔽定数は低磁場シフトすることがわかった。このことから最も低磁場側の δ 成分はこのような構造を持つと考えられる。

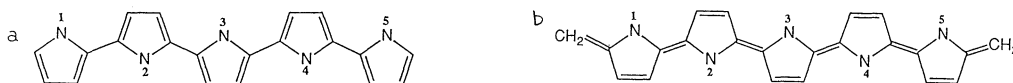


図1 a) 芳香族型 b) キノイド型

高分子モデル

キノイド型および芳香族型の高分子モデルに対してTB-INDO/S-SOS法により遮蔽定数およびバンドギャップの計算を行った。キノイド型に対しては窒素原子にプラスのチャージを持たせたモデルでは芳香族型のポリピロールに比べ遮蔽定数は低磁場シフトしている。また、キノイド型のバンドギャップ(3 eV)は芳香族のバンドギャップ(4~5 eV)に比べて小さく、電気伝導性が高いことが示唆された。

以上の結果から、キノイド型の ^{13}C NMR等方平均化学シフトは芳香族型のそれに比べ、低磁場シフトすることがわかった。これより、ピーク β, γ がそれぞれ芳香族型、キノイド型に相当すること、ドーピング状態においては脱ドーブ状態に比べてキノイド型を多くとっていることが示唆された。

今後はモデルやMOあるいは遮蔽定数の評価方法を改良し、より、詳細な検討を行う予定である。

4. 発表・出版実績または予定

菊池・黒子・安藤 高分子討論会、91年10月岡山、発表予定

菊池・黒子・安藤 Macromolecules, 投稿予定

分 DA2 施

実 13,183
許 12,800

分子の構造と反応性に関する理論的研究

Theoretical Study on Molecular Structure and Reactivity

○堀憲次、上村明男（山口大教養）、谷誠治（山口大理）

1. 研究目的・内容（本研究は、分子の構造・反応性を理論計算を用いて検討することを目的としている。本年は主に、非常に興味深い反応性を有するビニルカチオンについて検討した。） α -ハロステレン類の光照射により生成するビニルカチオンは、求核試薬と反応して相当するビニル誘導体を生成する（スキーム I）。しかしながら、アルコキシド等の強い塩基を用いると、ビニル化合物ばかりでなくイプソ位にアニオン付加した生成物もスキーム I に示した生成物の比で得られる。ソルボリシス条件下ではこのイプソ体は生成されないが、アニル部分のメチル基が置き換えられた生成物を与える。イプソ化合物は酸性条件下で容易に分解・求核付加をうけてビニル化合物を生成する。ビニルカチオンの共鳴では、

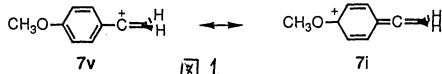


図 1

ソルボリシス・光反応による生成物の違いは説明できない。本研究では、非経験的分子軌道計算を用いてビニルカチオンの電子状態・反応性、さらにはスキーム I に示された反応の機構を検討する事を目的とした。

2. 研究方法・計算方法 分子軌道計算には、分子研の GAUSSIAN86 を用いた。分子構造は、藤永らの MINI1 基底を用い、エネルギーグラジエント法により最適化を行った。最適化された構造を図 2 に示す。光照射されたビニルカチオンの電子状態を検討するため、最適化された構造に GVB-OSS 計算を行った。

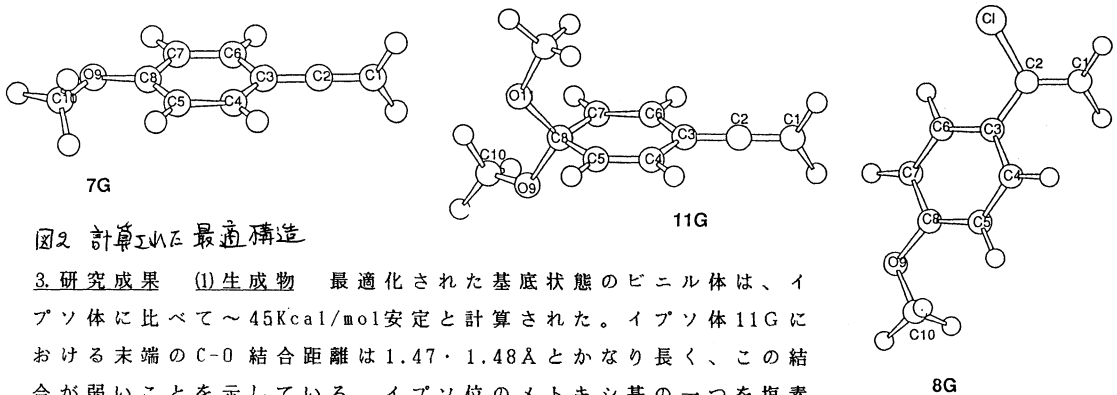
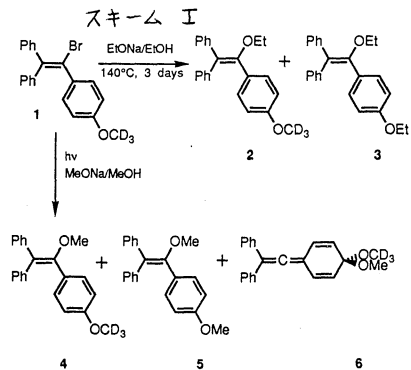


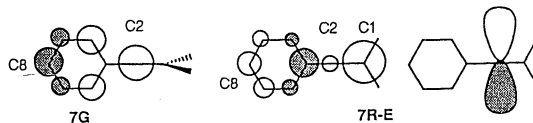
図 2 計算された最適構造

3. 研究成果 (1) 生成物 最適化された基底状態のビニル体は、イプソ体に比べて $\sim 45 \text{Kcal/mol}$ 安定と計算された。イプソ体 11G における末端の C-O 結合距離は $1.47 \cdot 1.48 \text{\AA}$ とかなり長く、この結合が弱いことを示している。イプソ位のメトキシ基の一つを塩素に置換した 9G における C-Cl 結合は 1.97\AA と、ビニル型の 8G (1.86\AA) に比べてかなり長い。イプソ化合物では、構造的制約により



強い結合が生成されないため、ビニル体に較べ不安定であると考えられる。ビニル型の生成物(8G)では、末端ビニル基とアニシル基は共役しえない構造と計算された。

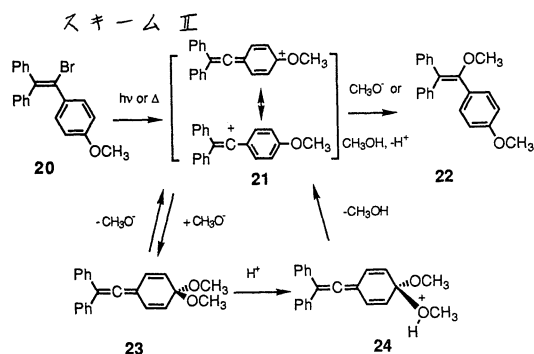
(2) ビニルカチオン 基底状態のビニルカチオン(7G)は、イブソ体と同じアレン型の構造を持ち、またパラ位のメトキシ基はベンゼン環と共鳴する構造を持っていると計算された。基底状態のビニルカチオンでは、C8の方がC2より大きい正電荷を持っている(右図)。しかし、求核反応に關与する7Gの最低空軌道(LUMO)はC2に大きい広がりを持っており、ビニル誘導体の生成が有利であると考えられる。しかしながら、C8への求核攻撃の可能性を完全に否定するほど大きな差とは考えられない。7Gの構造と末端のメチレン基を90度回転させた構造を用いた励起一重項(それぞれ7E及び7R-E)の計算を行ったところ、7R-Eの方が7Eより10.9kcal/mol安定と計算された。



	LUMO		SOMO1			SOMO2
	C8	C2	C8	C2	C1	C2
MO Coeff.	0.511(-0.488)	0.619(0.678)	0.212	0.195	0.703	1.001
Charge	0.302(0.188)	0.159(0.200)	0.302	0.088		

(3) 反応機構 7Gとメトキシイオンの反応

生成物10G(ビニル型)と11G(イブソ型)の生成に伴う安定化エネルギーは、それぞれ-291.6及び-214.6Kcal/mol、クロルイオンではそれぞれ-182.7、-137.4Kcal/molと計算された。これらの結果は、ビニル位が有利な求核攻撃位置であることを示している。一方、7Gと7Gのメトキシ基を塩素に置換したビニルカチオンを比較すると、7Gの方がかなり安定であった。また、10Gのビニル位、11Gのイブソ位のメトキシ基にプロトン付加した化合物の計算を行ったところ、ビニル化合物ではC-O距離は大きく変化しなかったが、イブソ体では、11Gに較べて0.13Å長くなった。この結果は、イブソ体ではプロトン付加によりこの結合が大きく弱化することを示している。以上のことから、スキームIIに示すような反応機構が考えられる。即ち、熱または光により、 α -ハロスチレンはビニルカチオンが生成する。求核試薬は、生成したカチオンのC2とC8の両方の炭素を攻撃し、ビニル型およびイブソ型生成物を与える。ソルボリシスでは反応条件が厳しいため、不安定なイブソ化合物は分解し再度ビニルカチオンを生成する。この時、強い求核試薬を用いるとメトキシ基が置換された生成物が得られる。光反応では、反応条件があまり厳しくないため、生成したイブソ化合物の一部は分解されずに単離される。



4. 発表・出版実績または予定

- (1) 堀、鎌田、北村、小林、谷口 日本化学会第60秋期年会 1990年広島
- (2) 上村、堀 日本化学会第60秋期年会 1990年広島
- (3) 谷、久保田 日本化学会第60秋期年会 1990年広島
- (4) 堀、齊藤、北村、小林、谷口 日本化学会第61春季年会 1991年横浜
- (5) 堀、樋口、上村 J. Org. Chem., 1990, 55, 5900
- (6) 堀、鎌田、北村、小林、谷口 J. Org. Chem., 投稿中

分 DA4 施

実 18.839
許 18.800

非可積分な量子系における量子古典対応

Quantal-Classical Correspondence in Non-Integrable Quantum Systems

○ 戸田幹人、市川雄二、高見利也（京大理）

1. 研究目的、内容

近年、フェムト秒の時間スケールでの反応過程を実験的に研究する方法が開発され始めた。そこでの現象の理解のためには、従来統計的な反応論で用いられてきたエルゴード性を仮定することができず、反応過程のダイナミクスに基づくより微視的な理論が必要である。反応過程に寄与する高励起状態のダイナミクスは一般に非可積分であるから、反応過程の微視的な理論のためにはカオスと呼ばれる乱雑な現象に対する研究が不可欠である。特に、最近の理論的な研究の中で重要なのは次の2点である。1つは、古典系のカオスが単純にエルゴード性を意味しないこと、もう1つは、古典系のカオスが必ずしも量子系のカオスを意味しないことである。古典論においては、KAM トーラスが壊れた後に残るカントールのトーラスの存在、量子論では、Reinhart らによる *vague torus* の提唱、Heller による *scar* の発見が、カオスに対して単純にエルゴード性を仮定することに疑問を投げ掛けている。他方、Casati、Chirikov らによって1次元量子写像における局在現象が発見され、カオスにおける量子古典対応の破れが示された。本研究では、次の2点を中心に、量子カオスのエルゴード性、およびカオスにおける量子古典対応を研究することを目的とする。

(i) 量子カオスの断熱不変性

Reinhart は *vague torus* の考えに基いて、KAM トーラスが存在しない時の量子状態の断熱不変性を論じている。しかし彼の議論は、KAM トーラスが壊れた直後に対してしか適用することができない。本研究ではより一般に、量子カオスの断熱不変性を研究する。特に、Heller が発見した *scar* 状態の断熱不変性に焦点を当て、断熱不変性を特徴付ける時間スケールが、古典的に何に対応するかを調べることを目的とする。また、隣接する状態間で多重に非断熱遷移が発生する時、その統計的な性質を対応する古典系の非断熱的な挙動と比較し、非断熱遷移における量子古典対応の可否を検討する。

(ii) 多自由度カオス系のエルゴード性

古典系におけるカントールのトーラス、量子カオスにおける局在現象の研究は、1自由度の写像を対象とするものに限られており、多自由度系でどこまで通用するかは明らかではない。本研究では、多自由度量子カオス系に対して、エルゴード性および量子古典対応の有無を位相空間表示を用いて研究する。

2. 研究方法、計算方法

(i) 量子カオスの断熱不変性

本年度は、Casati らによる1自由度量子写像とビリヤード系を対象とした。量子写像では時間発展演算子をQR法で対角化し固有状態を求める。この固有状態を初期値として、パラメーターがゆっくり変化する下での時間発展をFFT法で計算し、隣接する状態への遷移確率がパラメーター変化の時間スケールにどう依存するかを調べる。また、対応する古典論では、周期軌道をニュートン法で求め、パラメーターが時間変化する際の周期軌道の変化を計算し、量子系との比較を行なう。QR法、FFT法はセンターのルーチンを用いる。ニュートン法のプログラムは自作する。ビリヤード系に対しては、境界要素法およびHellerによるフーリエ分解法の2つの方法で、固有値と固有状態を求めた。フーリエ分解法の方が計算速度が早く、サンプリング点の数を多くすることができる等の利点がある。しかし、すべての固有状態が求まる保証はなく、ワイルによる漸近的な状態密度と比較することでこの点の確認を行なった。ビリヤード系では、パラメーターの時間変化の下で状態の時間発展を計算するアルゴリズムが無い。このため、静的にパラメーターを変えてそれぞれの値に対して固有状態を求め、断熱的なエネルギー準位に沿ってHellerの*scar*状態がどう変化するかを調べる。また、一見すると乱雑に見えるエネルギー準位のパラメーター変化に対して、近似的に断熱的な量子数を見出す可能性を検討する。プログラムはすべて自作した。

(ii) 多自由度カオス系のエルゴード性

本年度は、1次元量子写像が相互作用した2自由度量子写像を対象にした。最小不確定性波束を初期状態にしてFFT法で時間発展を求め、伏見表示を用いて位相空間表示にし、対応する古典論との比較を行なう。そのために、4次元の位相空間を表示するグラフィックスを自作する。

3. 研究成果

以下、1次元量子写像の断熱不変性、ビリヤード系の断熱不変性、多自由度カオス系のエルゴード性の3つに分けて述べる。

(i) 1次元量子写像の断熱不変性

量子カオスは、非断熱遷移の多重性で特徴付けることができる。このことを、次のようにエントロピー的な量を導入して定量化することができた。

$$S(n) \equiv \sum_m |\langle m|U|n \rangle|^2 \ln |\langle m|U|n \rangle|^2$$

ここで U はパラメーターの時間変化を含む時間発展演算子、 n は最初のパラメーターの値における固有状態に対する、 m は変化後の値における固有状態に対する番号とする。このエントロピーを用いて、Reinhart らによる vague torus を含め近似的にトーラスが存在する時と、それすら存在しないパラメーター領域とでは、非断熱遷移の多重性が大きく異なることがわかった。一見すると、量子カオスにおいて非断熱遷移の多重性が大きいことは、系のエルゴード性から当然のことである、と考えられるかも知れない。しかし、そうではない。量子カオスにおいて、パラメーター変化の時間スケールを変えて非断熱遷移を計算すると、エントロピーは大きい値に留まっているが、遷移が起こる先の状態分布が大きく変化する場合がある。このことは、次のことを示唆する。良い量子数がトーラスに対応して存在している時には、異なるトーラスの周波数の差が共鳴条件を決めている。これに対して、エルゴード系では特定の状態を強く結ぶ選択則は存在していないはずである。従って、上記の系ではエルゴード性が不十分であって、特定の状態間に強い共鳴が発生していることを示唆する。問題は、近似的にもトーラスが存在していない時に、共鳴現象を特徴付ける時間スケールが何かである。我々はこれに対して次の作業仮説を持っている。Heller によれば、固有状態は古典系の周期軌道に対応する。この時、共鳴現象の時間スケールは、異なる周期軌道を結ぶヘテロクリニック軌道の時間スケールなのではないか。このことを確かめるために、古典カオスの周期軌道を求めるニュートン法によるプログラムを開発している。系の不安定性が強い場合、十分の数の周期軌道を求めることに成功していないが、現在この作業を続行中である。

(ii) ビリヤード系の断熱不変性

スタジアム中のビリヤードは、Heller が scar を提唱した時に用いた系である。図1に示すのは、スタジアムの長さを変えた時のエネルギー準位の変化であり、量子カオスに特徴的なレベル反発が多く見られる。しかし良く見ると、近接するレベル間を非断熱遷移で結んで、滑らかなレベル変化が得られるのではないかと考えられる。このことから、近似的に断熱的な量子数と言うアイデアが出てくる。即ち、断熱的なレベル変化に沿うよりも近接レベル間を飛び移った方が、波動関数の定性的な特徴が連続的にたどれるのではないか。その時、長い時間スケールに関しては非断熱的であり、短い時間スケールに対しては断熱的であると言う意味で、近似的に断熱的な量子数を定義できるのではないか。具体的にこれを求めるには、最も近接する2つのレベルから始めて順にヤコビ法の逆に対応する操作、即ち非断熱的なレベルの変化を求める計算を行っていく。この方法は、レベル反発が2つのレベル間に限られることを前提にしている。この結果得られた、近似的に断熱的なレベル変化を図2に示す。これが物理的に何を意味しているのかを知るには、ここで得られたレベル変化に沿って、固有状態のどのような性質が不変であるかを調べる必要がある。我々は、近似的に断熱的な量子数は scar が対応する古典周期軌道であると予想しているが、この点の検証は今後の問題である。

図 1

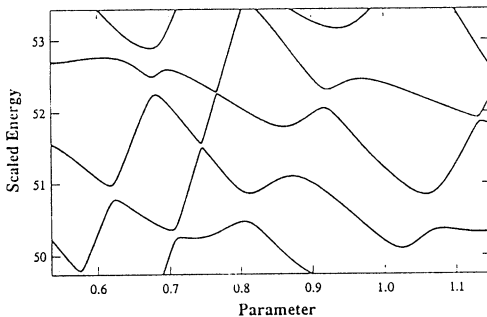
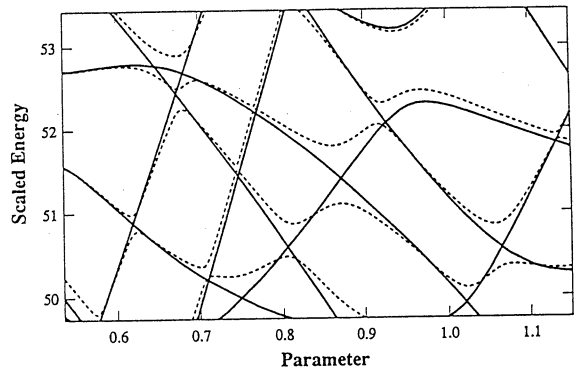


図 2



(iii) 多自由度カオス系のエルゴード性

4次元位相空間を見やすい形で表示するグラフィックスの開発に予想以上に時間がかかっている。特に、波動関数について十分な情報を得るには、メッシュを $(128)^4$ 以上の細かさにする必要があることが判明した。従って、4次元空間のデータを一度に作るのではなく、切断面に沿って順次計算するようにプログラムを変更している。このため、当初考えていたテーマについては、来年度以後に行なうことにした。

(iv) まとめ

本年度の結果をまとめておく。量子カオスには、可積分系におけるような意味での良い量子数は存在しないが、このことは単にエルゴード性を意味するのではない。動的にパラメータを変えた場合には共鳴現象、静的にパラメータを変えた時には近似的に断熱的な量子数の存在に見られるように、エルゴード性が不十分であることに起因する新しい現象がある。これらの現象は、古典系の周期軌道に基付いて量子古典対応から理解できると予想しているが、この点の検証は今後の課題である。

4. 発表予定

高見、日本物理学会（91年9月）で発表予定

分 DA8 施
実 15,109
許 36,400

電子状態も考慮した分子動力学シミュレーションによる固体物性の研究

Study of solid state properties

using by ab-initio molecular dynamics simulations

○能勢修一、米沢富美子、中西秀、坂本昇一、長尾辰哉、
山口俊夫、打越晋、大橋洋士、山田敏之（慶大理工）

1. 研究目的・内容

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

これを用い、共有結合を持つ系の結晶構造変化を中心に調べることを目的とする。今年度は、特にシリコンの常圧相と高圧相の構造の安定性の比較を行なった。

2. 研究方法・計算方法

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

尚、前年度からの継続として、従来からのシミュレーションを用いた研究も並行して行なっている。

3. 研究成果

1) 結晶シリコン

Car-Parrinello法を用いる前段階の1つとして、ダイヤモンド構造の結晶シリコンで体積、結晶軸の長さの比を変えて、全エネルギーの計算を行ない、高圧相で見られるβ錫構造とダイヤモンド構造の相変化の圧力の値をみつめた。実験で得られるβ錫構造では軸比が $c/a=0.54$ である。ダイヤモンド構造は、おなじ構造で $c/a=\sqrt{2}$ としたものに対応している。この計算には、Bachelet等による擬ポテンシャル、PerdewとZungerによる交換相関エネルギーを用いた。結晶の単位胞について、電子の波動関数を平面波で展開し、エネルギーのカットオフを $8R_y$ とした。ブリルアンゾーンの中で13個の点を取った。

体積・軸比を変えて求めた1原子当りのエネルギーを図1に示す。ダイヤモンド構造では、格子定数が $a=5.43\text{\AA}$ の時にエネルギーが最小となった。これは、実験値とよく一致している。β錫構造について、エネルギーが最小となったのは、 $c/a=0.6$ で、実験より少し大きい。軸比を 0.6 とした時と、ダイヤモンド構造のエネルギーの体積変化を図2に示す。これより求めた転移圧は、 8.5GPa となり、実験値 11GPa よりも小さくなっている。

2) ダイヤモンド構造での格子振動

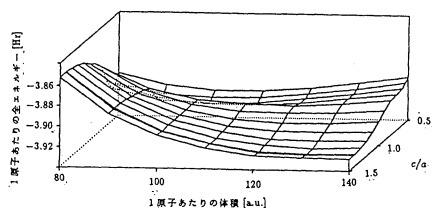


図1 軸比体積を変えた時の
β錫構造のエネルギー

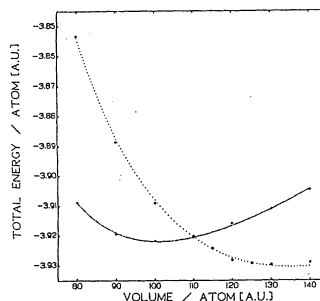


図2 β錫構造(+)とダイヤモンド構造(●)の
エネルギーの体積変化

Car-Parrinello 法を用いた計算として、最安定な原子配置から、格子振動 $\Gamma_{25'}$ モードに対応する変位を与えて、時間変化させ、原子運動に電子状態が追隨していく様子を調べた。この計算では、波動関数の質量を300原子単位、エネルギーのカットオフを $6 R_y$ にし、ブリルアンゾーンの Γ 点のみ考えた。

1つの固有モードのみ励起したため、ボンドの長さや各エネルギー準位は、周期的に変動した。この質量の値(原子の約170分の1)では、波動関数は原子の動きに十分速く追隨している。

3) 糸相と液相の2相共存状態

一定の速度勾配を持つクエット流での原子の振舞いを非平衡分子動力学シミュレーションで調べた。速度勾配が大きな領域で、流れに垂直な面内で結晶的な構造を持つ新しい相(糸相)が現れる。この相と液相の2相共存状態での境界面の向きは、シミュレーションでは常に同じである。

なぜ、この方向が選ばれるのかを調べるため、他の配向の境界面を持つ初期条件から出発してシミュレーションを行なった。この結果、通常シミュレーションで得られる配向が安定であることが確かめられた。1つのシミュレーションでは、不安定な配向から、安定な配向への変化が見られた。

4. 発表

山田・能勢 日本物理学会 1990年10月 (岐阜)

山田・能勢 日本物理学会 1991年3月 (東京)

打越・矢幡・山口・坂本・米沢 日本物理学会 1991年3月 (東京)

山口・打越・矢幡・坂本・米沢 日本物理学会 1991年3月 (東京)

能勢・山田 谷口シンポジウム 1990年11月 (志摩)

米沢 谷口シンポジウム 1990年11月 (志摩)

T. Yamada and S. Nose, Phys. Rev. A42, 6282 (1990)

分 DBI 施
実 10,702
許 10,800

○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。また、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。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ヒドリド中間体が生成し、反応が進行する。しかし、この反応の中間体を実験的に単離、あるいは構造を決定することはきわめて困難である。そこで、昨年度につづき、分子軌道法によってこの反応の反応中間体の構造を計算し、反応機構を検討した。

2. 研究方法・計算方法

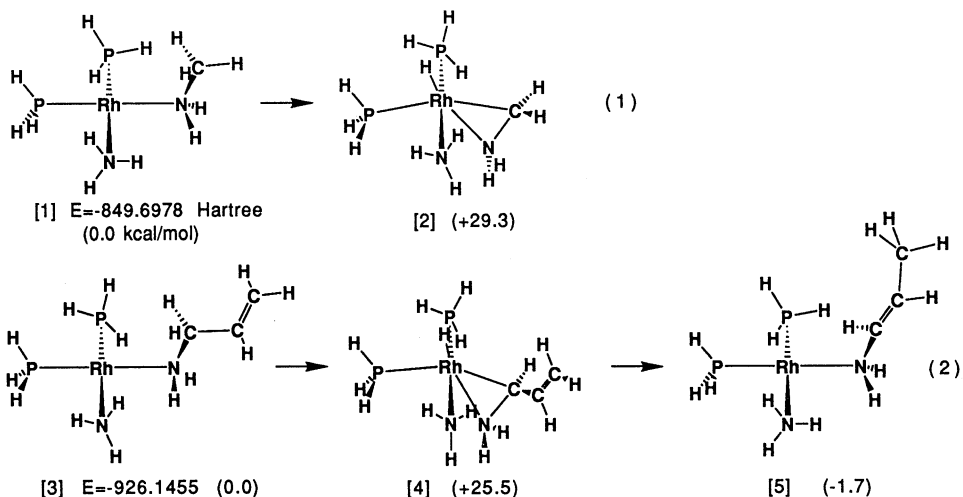
Associativeな反応機構に関しては4配位錯体の $\text{Rh}(\text{PH}_3)_2(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{CH}_3)$ [1]と $\text{Rh}(\text{PH}_3)_2(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ [3], dissociativeな反応機構では3配位の $\text{Rh}(\text{PH}_3)_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)$ [6]と $\text{Rh}(\text{PH}_3)_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ [9]を出発物質とする反応経路について検討した。プログラムは分子研ライブラリーのGAUSSIAN 82,86 (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A0にDZ型を, PH_3, NH_3 , 内殻A0にはminimalを用いた。各分子(中間体)について、すべての構造パラメータを最適化した。

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配位錯体からβ水素の移動が起こる。中間に双三角錐構造のヒドリド錯体が生成する。18電子説によれば4配位錯体の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、アミンがequatorialを向き、β位の水素がRhと相互作用して引き抜かれる。生成するヒドリド錯体はsquare plane構造でなく、三角錐構造をとる。(1)-(4)式に示した反応機構について検討した。

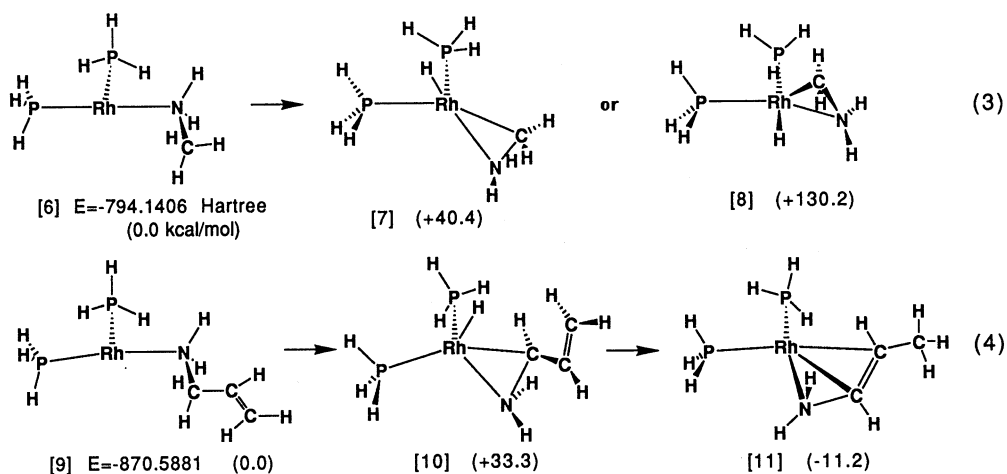
Associativeなメカニズムについて

錯体[1]のアミンはaxialを向き、β-水素の移動がおこる。中間体[2]は[1]より29.3 kcal/mol不安定である。ヒドリドとイミン配位子がY字型になりやすい。[1]のメチルアミンにビニル基が置換した錯体[3]も同様に、双三角錐型の[4]を与える。[4]は[3]より25.5 kcal/mol不安定である。ビニル基により3.8 kcal/mol安定化されている。[4]からπ-アリル錯体に移行する反応経路は、窒素原子のRh原子に対する配位力が二重結合より大きいため考えづらい。つぎに、Rh-H結合に炭素-炭素二重結合が反応し、[5]を与える。[5]の二重結合はRhに弱く配位している。



Dissociativeな反応機構について

3配位錯体 [6] と [9] では vacant site とアミンの間の相互作用のため、N-C 結合は equatorial を向いている。この構造から β 水素の移動が起こればエネルギー的には有利であると考えられるが、実際には square plane 構造ではない中間体へ移行する。N-C 結合が axial を向いた [8] はエネルギー的に不利である。また、[7] は三角錐構造で、associative な反応機構における中間体と同等である。出発物質 [6]、[9] がアミン配位子と vacant site との相互作用によって安定化されているだけ、わずかに不利になっている。[11] ではアミンの二重結合がロジウムに強く配位するため、[5] より安定化されている。今回の計算では、2つの反応機構の中間体のエネルギー差はわずかで、3配位錯体を經由するか否かは断定はできなかった。



4. 発表・出版実績

計算が完了しだい発表する。

分 DC4 施
実 11,632
許 16,800

フッリン酸塩ガラスの構造

Structure of Fluorophosphate Glasses

○井上博之（東大工）

1. 研究目的・内容

フッリン酸塩ガラスは、その屈折率の特性からガラスレーザー用のホストガラスとして知られている。これらのガラス組成は、 AlF_3 と CaF_2 を主成分とするフッ化物と P_2O_5 などのリン酸を原料としている。特に、添加した希土類イオンの周囲の構造やその周囲の原子との相互作用は、希土類イオンの吸収や発光に強く影響する。このためにこのガラス中の組成と構造の関係を解明することは、その応用の面からもきわめて重要と考えられる。本研究は、このガラスの種々の組成における構造を把握し、解析することを目的として行った。特にここでは、計算機シミュレーションを用いた構造モデルの作成について報告する。

2. 研究方法

[分子動力学法]

約200個の原子からなる立方体の基本セルを用い、 $\Delta t = 1.0 \times 10^{-15} \text{sec}$ とした。初期座標は、乱数で与え18000 stepで5000~300 Kまで冷却しガラスの構造モデルとした。300Kにおける基本セル容積は、実際のガラスの密度から求めた。原子間相互作用は、クーロン力の項 e^2/r とBorn-Mayerの反発項 $B_{ij} \exp(-r/\rho)$ の2体ポテンシャルで近似した。(a) AlF_3 - CaF_2 系のフッ化物ガラスのシミュレーションを行い、フッ化物系のポテンシャルの妥当性について検討を行った。(b) このフッ化物ガラスに PO_4 を添加し、P-Oを始めとするP原子の周囲の結合と $\text{PO}_n\text{F}_{4-n}$ 四面体の構造について検討を行った。

ポテンシャルのパラメータは、これまで報告してきた AlF_3 - CaF_2 系と Na_2O - Al_2O_3 - P_2O_5 系ガラスで用いたものを基準とし、これらの系にないものはイオン半径をもとにした。

また、振動計算のフーリエ変換には、Blackman-Harris windowを用い、300 K 10000 stepのシミュレーションから振動スペクトルを求めた。

3. 研究成果

(a) $40\text{AlF}_3 \cdot 40\text{CaF}_2 \cdot 20\text{BaF}_2$ ガラス

AlF_3 - CaF_2 系ガラスの構造に関してこれまでにX線および中性子線回折からの動径分布関数と分子動力学法によるガラスの構造モデルの比較を報告してきた。このガラスの構造は、 AlF_6 八面体を基本単位とし、この八面体が連結した鎖状構造を成している。この構造モデル中にAlに配位していないF原子が全F原子の約15%存在している。この孤立F原子は、これまでの酸化物ガラスの構造の概念からはずれており、このガラス系構造としても今後詳細に検討すべき問題である。この構造モデルから求めた300Kにおける AlF_n 多面体の伸縮振動のスペクトルを図1にkawamotoらの実測のラマンスペクトルとともに示した。実測のラマンスペクトルの周波数と半値幅ともによく一致していることがわかる。これは、本研究で用いたポテンシャルが原子間距離や配位数だけでなく、振動から求められる力の定数からも十分に評価できることを示している。

(b) フッ化物ガラス中の PO_4

次に、フッ化物ガラスの中に PO_4 四面体を1個入れて四面体の安定性とできた PO_xF_{4-x} の振動スペクトルを検討を行った。高温においてP-Oの結合は、P-O-Alの結合を持つ場合にのみ安定に存在し、P原子から脱離したO原子は、Al-O-Al結合を作ることがわかった。これは、今回のポテンシャルを用いた場合には、P-O⁻よりP-O-AlやAl-O-Alの結合が安定なことを示している。ここで得られた PO_4 , PO_3F , PO_2F_2 四面体の300Kにおける伸縮振動の一例を図2にBuhlerの振動モードの帰属とともに示した。実測と充分に対応し、2体ポテンシャルの近似のレベルでポテンシャルのパラメータの妥当性が評価できる。

さらに、全ての原子の初期座標を乱数により与え、O/Pの比率による構造モデル中の構造単位の変化を観察した。P原子の周囲の配位が無秩序であると仮定するとその最大頻度は、 PF_4 あるいは POF_3 となるのに対してシミュレーションによる構造モデル中では、 PO_2F_2 あるいは PO_3F の頻度が高く、F原子より負の電荷の大きいO原子がこの系で最も正の電荷の大きいP原子と結合を作ること示している。現状では、冷却速度も速く、基本セルも小さいために PO_nF_{4-n} 四面体の安定性の絶対的評価は困難であるが、傾向としてはこれまでの構造研究と対応している。また、酸素との結合では、P-O-AlとAl-O-Alが全体の70%を占め、先に示した酸素周囲の結合の安定性と一致している。

現在、この系に希土類元素を添加し、その周囲の構造とその発光特性に与える影響を検討している。

4. 発表・出版実績または予定

井上、牧島 CAMSE 90、90年8月 東京

井上、牧島 日本セラミックス協会ガラス討論会、90年10月 札幌

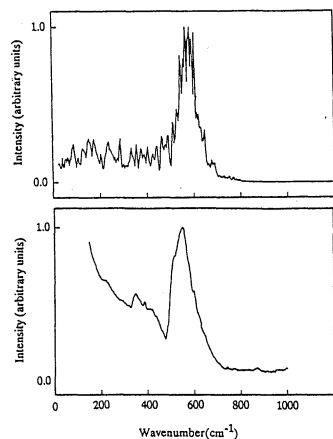
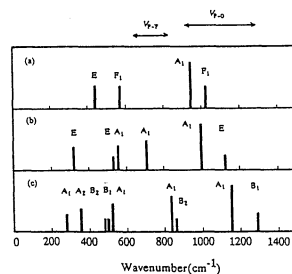
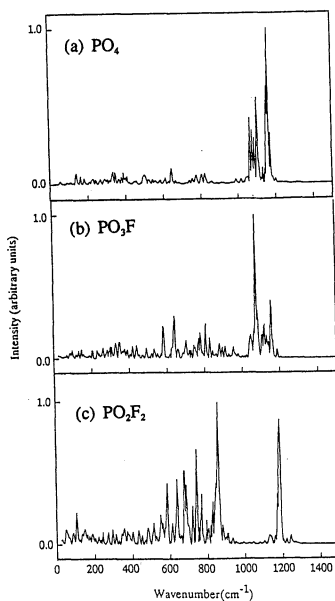


Fig.1 The vibrational spectrum of AlF_3 polyhedra in the structure model for $40AlF_3 \cdot 40CaF_2 \cdot 20BaF_2$ glass and observed Raman spectrum.
*Y.Kawamoto et al., J. Non-Cryst. Solids 85(1986) 335.



The vibration modes of (a) PO_4 , (b) PO_3F and (c) PO_2F_2 units
K.Buhler and W.Bues, Z. Anorg. Allgem. Chem., 300 (1961) 62.

Fig.2 The vibrational spectrum of PO_4 , PO_3F , PO_2F_2 tetrahedra in the model.

非電解質溶液の分子論的研究

分DC6施

実 14,000
許 14,800

Molecular Interaction of Nonelectrolyte Solutions

・村上幸夫、田村勝利(阪市大理)、大路浩之(東海大理)、藤原一郎(阪産大教養)

1. 研究目的・内容

分子の形状や大きさの違いが溶液・液体の熱力学量に与え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3原子分子溶液系の H^E , V^E , 等の過剰熱力学量と溶液の微視的構造との関連を調べる準備段階として様々な結合角をもった3原子分子モデル物質の状態方程式や熱力学量をMonte Carlo法で計算し、分子の形状、大きさがこれらの量に及ぼす影響とくに結合角に対する依存性について考察した。

2. 研究方法・計算方法

計算は温度を200K, 250K, 300Kとし、NVTアンサンブルで行なった。粒子数は108個である。スラップは始めの2000スラップを棄却し、それ以降3000スラップにおいて統計計算を行なった。モデル3原子分子には結合角の異なるプロパン類似分子を用いた。分子間相互作用は、他分子との原子間相互作用の和とし、Lennard-Jonesポテンシャルで表した。各原子のL-Jパラメータは皆等しいとし、 $\epsilon/\epsilon_0 = 72$ (K)、 $\sigma = 3.923$ (Å)の値を用いた。結合距離は1.53 (Å)である。上記の温度、モデル3原子分子の結合角、 90° , 109.47° , 120° , 150° , 180° の各系列について圧力、ポテンシャルエネルギー等の熱力学量を求めた。

3. 研究成果、経過

fig. 1に5種類の結合角をもったモデル3原子分子の状態方程式の一部を示す。温度は250Kである。fig. 1より結合角が大きくなるに従い、同じモル体積における圧力が正の方向へシフトして行くことがわかる。これは結合角が広がるにつれ分子が立体的にかさ高くなり、同じモル体積でも結合角の小さい分子同士より、隣合う分子との反発が大きくなる為と考えられる。この点についてさらに詳しく考察するためfig. 2に示すように同じ体積での、圧縮因子及び圧縮因子へのモデル3原子分子の中心原子と両端の原子からの寄与(ビリアル)の結合角に対する依存性を求めた。fig. 2より端の原子のビリアルは結合角が広がるにつれて値が大きくなって行くが中心原子のビリアルに大きな変化はない。ここでは判りやすくするため負の符号をビリアルへ含めて行くので(fig. 2参照)その値が大きければ圧力を正の方向へ引き上げる寄与が大きくなることになる。したがってfig. 1で見た圧力の正の方向へのシフトは端の原子からの寄与が主であることがわかる。fig. 3に端の原子同士、fig. 4に分子の重心同士の動径分布関数を示す。fig. 3から結合角が広がるにつれて第一ピーク(約1.10)が高くなって行くことがわかる。これは端の原子同士が接近し、結合角の広がりによる圧力の正の方向へのシフトは端の原子の寄与によることを支持している。また結合角が小さいほどピークは幅広く、大きいほど球状単原子分子であるAr等の動径分布関数と類似している。これは

り重心同士の動径分布関数とは逆に端の原子では結合角の広い方が球状性をもり、小エリ方が非球状性をもつといえる。これは端の原子に対して他の分子が接近できる分子表面を考えた時、結合角90°の場合他の2原子にブロックされるのに対し(配位に異方性がある。)、結合角180°では90°のものに比べて他分子の接近できる分子表面が大きく球状単原子分子に近い性質をもつからである。(配位が異方的である。)(C図参照)
 現時階で、モデル3原子分子の結合角を30°変化(結合角90°→結合角120°)させると熱力学量に有意の差が現れることが確認できた。また結合角の変化による熱力学量への影響は端の原子の寄与が大き。他にポテンシャルエネルギー、エンタルピーの結合角依存性、圧力一定における熱力学量の結合角依存性も計算しており、今後も検討を続けていく予定である。

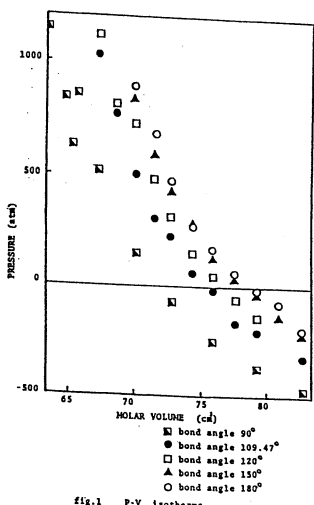


fig.1 P-V isotherms

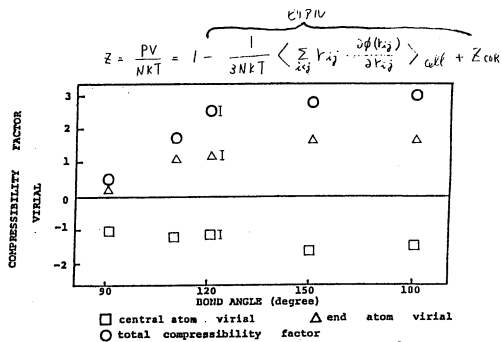


fig.2 The dependence of compressibility factor and virial on bond angle



C

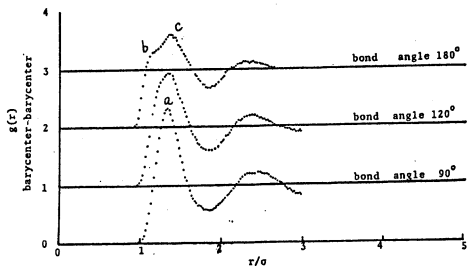


fig.3 Radial distribution function at 69.92 (cm³/mol)

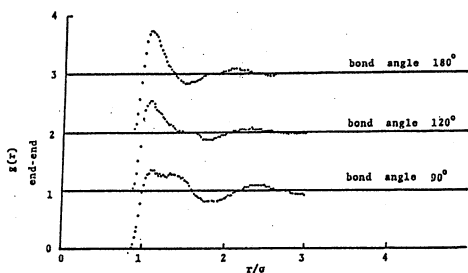


fig.4 Radial distribution function at 69.92 (cm³/mol)

4. 発表

- 1、大路、村上、藤原
- 2、大路、村上、藤原

溶液化学シンポジウム '90年12月 新潟
 第4回分子シミュレーション討論会 '90年12月 京都

分	DD8 施
実	7,894
許	8,400

○ 凌 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径路を求め、求められた径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立体保持を伴うメチル基の 1, 3-転移の径路と反応機構、および α -ヘリックス蛋白質におけるプロトン移動について考察した。

シュブラ型の 1, 3-転移は、Woodward-Hoffmann則によれば対称許容の熱反応では反転を伴うことが知られている。しかしながら、実験では立体保持を伴う反応が見つけられている。この対称禁制の反応の機構を明らかにするために、アリル基 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$) 上でのメチル基の転移をモデル系として選び、その電子状態と立体化学についての研究を進めた。

電子移動を伴う生物現象において、電子は電子伝達種を通じてドナー分子からアクセプター分子へ伝達されていく。その伝達距離は 30~70 Å におよぶとされているが、このような長い距離を、単純な量子力学的なトンネル効果にしたがって電子が移動していくとは考えにくい。この電子が移動する機構を明らかにするために、電子伝達種として α -ヘリックス蛋白質を想定して分子軌道法による研究を行った。分子軌道計算は、 α -ヘリックス蛋白質そのものではなく、その水素結合鎖構造をモデル化したホルムアミド水素結合鎖について行った。

2 . 研究方法・計算方法

分子軌道計算は、GAUSSIAN82, GAUSSIAN86, およびMOPAC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かめた。

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 (S-S) 型の径路と立体反転をとまなうシュブラーアंतरラ (S-A) 型の径路を6-31G*基底を用いて、MP2法で求めた。

② α -ヘリックス蛋白質におけるプロトン移動について

ホルムアミド 2 量体・3 量体・4 量体にプロトンを付着させた水素結合鎖 (プロトン化ホルムアミド) について、プロトン移動の径路を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 1, 3-転移は、2つの径路を持っていることが分かった。第1の径路は、立体反転を伴う S-A 型の径路で、1 段の反応である。第2の径路は、立体保持の S-S 型の径路であり、これは中間体を経由していく 2 段の反応である。即ち、まず 1, 2-転

移を起こし安定中間体を生成し、その後また1, 2-転移を起こし1, 3-転移を完了させる。この結果は、昨年度報告したRHFレベルでの結果とは異なっている。RHFレベルでの計算では、S-S型の径路も1段の反応であることが示された。このことから、1, 3-転移の径路を追跡するには、電子相関を含んだ計算が必要であることが分かった。

② α -ヘリックス蛋白質におけるプロトン移動について

プロトン化ホルムアミド2量体・3量体・4量体におけるプロトン移動の径路と遷移状態の構造およびその活性化エネルギーを求めた。その結果、ホルムアミド水素結合鎖におけるプロトン移動については、プロトン化ホルムアミド2量体におけるプロトン移動と定性的な傾向は変わらないことが分かった。プロトン化ホルムアミド鎖におけるモデル計算の結果、プロトン化によって解放されるエネルギーは200kcal/mol程度であり、このエネルギーを小出しに使いながら、隣接するペプチドグループは次々に不安定化され、ホルムアミドはケト型からエノール型に連続的に変化していく。これに伴って、図1に示すように電荷が次々と移動する。ケト型からエノール型への変化による不安定化のエネルギーは10kcal/molであったので、エネルギー的には約20個のホルムアミド間のプロトン移動が可能と考えられる。これは、実測されている程度の電子移動の距離に対応している。このことは、 α -ヘリックス蛋白質が、プロトン化によって電子伝達系としての役割を果たす可能性を示唆している。

4. 発表・出版実績・発表予定

市ノ瀬, 湊, 日本物理学分科会, 10月4日, 於岐阜

市ノ瀬, 湊, 日本物理学会年会, 3月26日, 於学習院

市ノ瀬, 湊, 国際量子化学会VII, 7月2-5日, France(Menton), 発表予定

山辺, 小山, 湊, 稲垣, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 1684(1990).

表1. 活性化エネルギー (kcal/mol)

	遷移状態	中間体	遷移状態
S-A型	94.9		
S-S型	105.0	85.2*	19.8

*反応基質とのエネルギー差

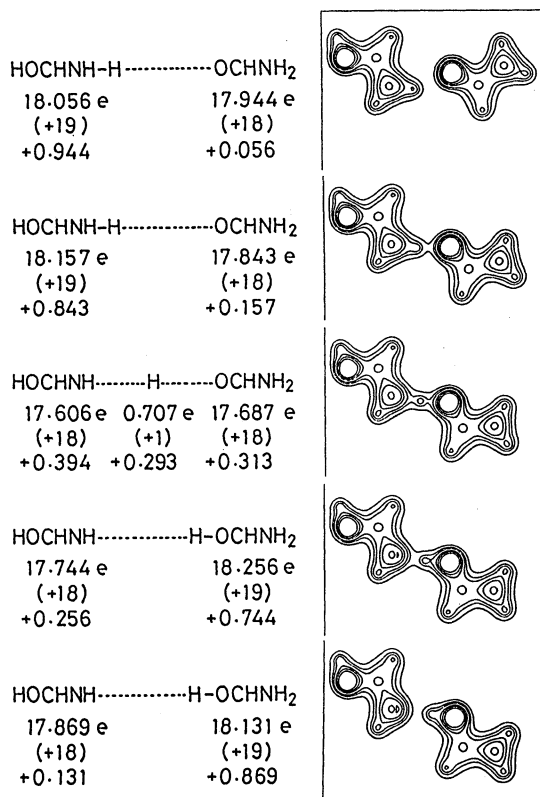


図1. プロトン移動による電荷の変化

分 DE3 施
実 18,998
許 19,200

水溶液中におけるプロトン化・脱プロトン化されたイオンの構造

The structures of protonated species and deprotonated species
in aqueous solution

0正村 眞佐雄 (岡大歯)

1. 研究目的・内容

水溶液中の (A) HCOO^- 、(B) OH^- と (C) CH_3O^- 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、GAUSSIAN 86、IMSPAK と NBO 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) 前年度のつづきを行った。(1) $\text{HCOO}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0 - 4$) クラスタ (図) の構造を $6-31++G^*$ で最適化した。(2) $3-21+G$ を使って、 $\text{HCOO}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 3, 4$) の構造を完全最適化した。 $\text{HCOO}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 5, 6a, 6b$) (図) の二面角以外のパラメータを最適化し、つぎに、この最適化構造の $\text{O} \dots \text{HOH}'$ 二面角を 60 度回転した構造のエネルギーを求めた。(3) $\text{HCOO}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の n が大きくなると、 $\text{O} \dots \text{HOH}$ の距離が伸びる。エネルギー分割を使って、その原因を調べた。(4) 最適化した構造が、極小構造であることをたしかめるために、振動解析を行いつつある。

(B) 第一水和圏の水の数を調べるために、 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0 - 6$) の構造を $3-21+G$ で最適化した。 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ (図) にたいして、振動解析をおこなった。

(C) 第一水和圏の水の数を調べるために、 $\text{CH}_3\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0 - 5$) の構造を $3-21+G$ で最適化した。

3. 研究成果

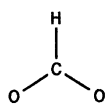
(A) (1) (2) $6-31++G^*$ と $3-21+G$ による最適化構造に関して、いずれ出版される論文を参照下さい。 $\text{HCOO}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 5, 6a, 6b$) の $\text{O} \dots \text{HOH}'$ 二面角を 60 度回転したら、 $4 - 11 \text{ Kcal/mol}$ 安定化する。この安定化は、分子内水素結合が生じるためである。(3) $\text{HCOO}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の n が大きくなるときに $\text{O} \dots \text{HOH}$ の距離が伸びる原因は、水同志の静電反発であることが示唆された。

(B) 振動解析より、 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ の C_3v コンホマーは、極小構造でない。 C_3 コンホマーは、極小構造である。 C_3 コンホマーは、 C_3v コンホマーよりも 3.3 Kcal/mol 安定である。この原因は、 C_3 コンホマーが分子内水素結合を有するためである。 OH^- の O に少なくとも 5 つの水分子が、水素結合できることが示唆された。

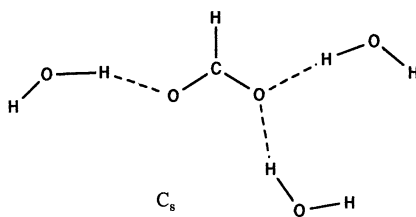
(C) CH_3O^- の O に少なくとも 4 つの水分子が、水素結合できることが示唆された。

4. 発表・出版実績または予定

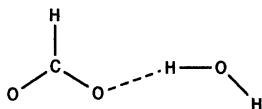
(A) 正村 J. Phys. Chem. 投稿中



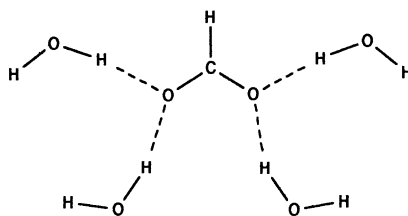
C_{2v}



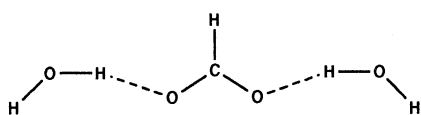
C_s



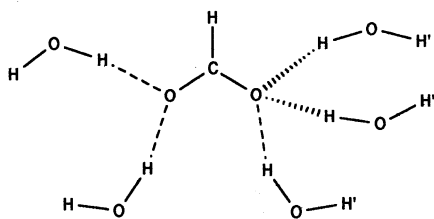
C_s



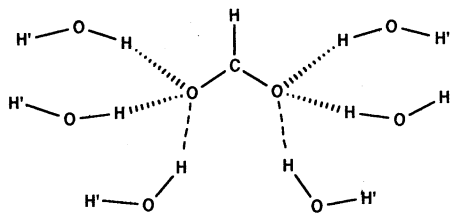
C_{2v}



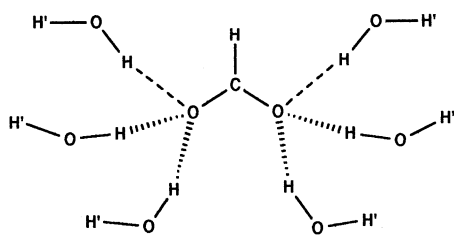
C_{2v}



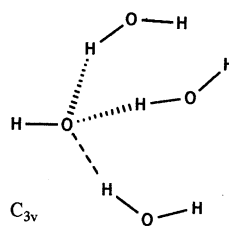
C_s



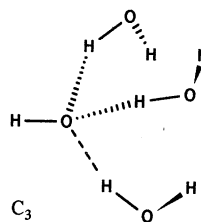
C_{2v} , $HCOO'(H_2O)_{6a}$



C_{2v} , $HCOO'(H_2O)_{6b}$



C_{3v}



C_3

強相関係の電子構造

分DE9 施

実 21,740

許 21,600

Electronic Structure of Highly Correlated System

○竹ヶ原克彦、酒井治、金田保則、清水幸弘（東北大理）

本プロジェクトの目的は、A) 電子間相関の強い系である酸化物超伝導体及び f 電子系（希土類、アクチナイド）化合物の電子構造をバンド理論より求める事と、B) 電子間相関の強い不純物系の静的・動的物理量を数値くりこみ群の方法で求める事である。

A) バンド理論（竹ヶ原、金田）

1. 研究目的・内容

i) 酸化物超伝導体

昨年に引き続き $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ 系でドーピングされた電子の性質を調べるため、 Nd_2CuO_4 型結晶構造を持つ $LaThCuO_4$ の電子構造を計算した。

ii) f 電子系化合物

種々の特異な物性を示す f 電子系、例えば価数転移を示す $YbInCu_4$ や、ギャップを持つウラン3元系 $U_3Ni_3Sb_4$ 等の電子構造を調べている。また、ウラン化合物中磁気秩序を持つ系で唯一ドハース・ファンアルフエン効果 (dHvA) の測定がなされている、 Th_3P_4 型結晶構造をもつ U_3P_4 、 U_3As_4 の電子構造を調べている。比較的遍歴性が大きいと言われているウラン化合物の中で、これらの系ではウランの 5 f 電子が局在している物質であり、希土類 4 f 電子系に近い物質である。この電子状態を、希土類系で成功をおさめている p-f 混成模型によって計算し、フェルミ面の形状等を実験事実と比較・検討を行なっている。

2. 研究方法・計算方法

バンド計算には、従来から用いている自己無撞着 APW法、分子研ライブラリ FLAPW法及び独自開発した LMT O法のプログラムを用いた。

3. 研究成果

酸化物超伝導体及び $YbInCu_4$ や $U_3Ni_3Sb_4$ 系の結果に付いては、既に発表した論文を参照されたい。以下に現在計算を進めている U_3P_4 系について記す。p-f 混成模型においては、f 電子が混成する前の無摂動系の電子状態が必要であるが、これらの系の無摂動系として用いる、 Th_3P_4 、 Th_3As_4 の電子状態の計算には、FLAPWプログラム（使用した計算方法は、LAPW法）を用いた。混成状態の計算には、この計算で作成されたポテンシャルを用い、有効 5 f レベルを仮定して、LMT O法により計算した。4 価のウラン $5f^2$ の局在状態は、原子的極限において L S 結合の 3H_4 が基底状態であるが、計算は j j 結合で行なった。この物質に特徴的な磁気構造まで考慮した計算の結果、中性子散乱で得られた磁気構造と、dHvAの実験で得られたフェルミ面の双方を満足に説明する電子状態は、残念ながら得られず、今後の課題となっている。実際、この物質のフェルミ面の位置・形状は価電子帯の上端と混成する占有 5 f 電子状態に敏感であり、この模型におけるパラメーターの一つである占有 5 f 状態をどの様に選ぶかによって大きく変化する。今後詳細な解析が必要である。

4. 発表・出版実績および予定

竹ヶ原、糟谷	日本物理学会、2年10月岐阜
竹ヶ原、糟谷	日本物理学会、3年3月東京
金田、酒井、糟谷	日本物理学会、3年3月東京
竹ヶ原、糟谷	Physica B163, 216 (1990)
竹ヶ原、糟谷	J. Phys. Soc. Jpn. 59, 2098 (1990)
竹ヶ原、糟谷	J. Phys. Soc. Jpn. 59, 3299 (1990)
竹ヶ原、金田、糟谷	J. Phys. Soc. Jpn. 59, 4394 (1990)
竹ヶ原、糟谷	J. Phys. Soc. Jpn. 60, no.7 (1991) 印刷中

B) 数値くりこみ群 (酒井、清水)

1. 研究目的・内容

価数揺動系物質の電子状態を理解する基本的モデルの一つである一不純物アンダーソン模型の熱力学量と励起スペクトルを、数値くりこみ群の方法で計算した。

2. 研究方法・計算方法

数値くりこみ群の計算プログラムは独自開発をしたもので、スーパーコンピュータ向きに高速化してある。

3. 研究成果

強相関系物質の電子状態を理解することを目的とし、これまでに一不純物アンダーソン模型について様々な方法で調べられてきた。とくに、この模型の熱力学量については、数値くりこみ群 (NRG) の方法、及びベータ仮説による厳密解によって全温度領域について厳密に計算されている。しかし、その励起スペクトルについては近似解のみが得られていた。我々は軌道縮退のある一不純物アンダーソン模型にNRGの方法を適用し、熱力学量 (帯磁率、比熱) に加えて、一粒子励起スペクトル (光電子分光、逆光電子分光BIS)、磁気励起スペクトル (中性子散乱)、電荷励起スペクトルを計算し、各種の総和則を数%以下の精度で満たし、十分広いエネルギー領域で信頼できる結果を得た。さらに、これらスペクトルの低エネルギー領域を近藤温度 T_K でスケールして示し、次の結果を得た。近藤ピーク (一粒子励起スペクトルの低エネルギー部分) は半値幅 $3T_K$ 程度の広がりをもち非対称な場合にはBIS側に肩を持った構造になり、そのピーク位置は2重縮退の場合にはフェルミレベル直上にあり縮退度が大きくなるにつれて T_K 程度の位置となる。また、磁気励起スペクトルは、 T_K 程度の位置にピークをもちNRGから求められる有効ハミルトニアンのパラメータを用いたRPAで良くフィットできる。電荷励起スペクトルは非対称な場合に励起エネルギーで割ることによって T_K 程度の位置にピーク構造を持つ。

4. 発表・出版実績および予定

酒井、清水、糟谷	日本物理学会、2年10月岐阜
酒井、清水、糟谷	日本物理学会、3年3月東京
清水、酒井、糟谷	日本物理学会、3年3月東京
高山、酒井、糟谷	日本物理学会、3年3月東京
清水、酒井、糟谷	Physica B163, 401 (1990)

分 DF6 施

実 12,294
許 12,800Rotational Isomerization and Molecular Vibrations of Organic
Compounds

(東大理) ○田隅三生、朴春根、吉田弘、今井豊、金沢孝記、山北佳宏、横田明

1. 研究目的・内容

分子軌道法とコンピューターの発展により、かなり大きな分子についても回転異性化や分子力場に関する情報を計算により得ることが可能となりつつある。しかし、これまでの本プロジェクトでの研究の結果、Hartree-Fock近似に基づく非経験的分子軌道計算により得られる分子力場は、実測振動数に基づいて決定される分子力場を十分には再現しない場合もあることが明らかになった。今年度は、以下の3種の分子に関しこの点について詳細に検討した。①ポリエン鎖に共通する分子力場の構築：これまでに我々は実験と計算の両面から直鎖ポリエン分子の力場を研究してきたが、特に炭素・炭素の二重結合が同位相に伸縮するモードの振動数に、計算結果と実測データの間でかなりの不一致が見られるという問題があった。そこで今年度は、電子相関までを含めた精密な分子軌道計算を行ない不一致の原因を明らかにすると同時に、我々が実験的に得てきたヘキサトリエンからデカペンタエンの実測振動数を再現するような、種々の共役鎖長を持つポリエン鎖に共通な分子力場の構築を試みた。②1,2-エタンジオールの回転異性体：我々は回転異性体を持つ種々の分子の希ガスマトリックス中の赤外光誘起コンフォメーション変化を赤外吸収スペクトルを用いて研究してきた。1,2-エタンジオールについては、アルゴンマトリックス中で赤外光によるコンフォメーション変化と暗所での逆反応のあることが明らかとなったが、これらの変化を説明するために種々の回転異性体の相対的なエネルギーを知る必要があった。今回1,2-エタンジオールの6種類の回転異性体について構造最適化とエネルギー計算を行って各異性体の安定性について検討した。③p-ベンゾキノジメタンの振動解析：p-ベンゾキノジメタンは、キノイド構造を持つ最小の炭化水素であり、キノイド構造を研究する際のモデル分子として都合がよい。われわれは、p-ベンゾキノジメタンの分子振動を、実験と計算との両面から研究してきた。しかしこの分子は極めて重合しやすいため、測定された振動スペクトルには不純物によるバンドが含まれている可能性があり、ab initio 計算は不可欠である。そこで今回p-ベンゾキノジメタンの構造最適化と振動解析を行った。

2. 研究方法

プログラムは主としてPopleらのGAUSSIAN82及び86(分子研ライブラリー)を用い、以下の計算を行った。①ポリエンの分子力場に与える電子相関の影響を検討するために、ブタジエンについてMP2/6-31Gレベルでの非経験的分子軌道計算を行った。また、ポリエンの一般的な分子力場の構築は、Hartree-Fock計算の結果を実測値に基づいて補正して得た力の定数に、今回明らかにされたブタジエンにおける電子相関の影響を取り込む形で行った。②1,2-エタンジオールの6種類の回転異性体について6-31G**レベルでの構造最適化とエネルギー計算、およびMP2/6-31G**レベルでのエネルギー計算を行って、各回転異性体の安定性について検討した。③p-ベンゾキノジメタンの構造最適化を行い、その構造をもとに直交座標における力場を計算した(RHF/6-31G)。そして得られた力の定数を既知のヌ

表1 プタジエンの力の定数

	HF/6-31G	MP2/6-31G
C=C str	8.522	8.830
C-C str	5.086	4.661
C=C str / C=C str	-0.070	-0.101
C=C str / C-C str	0.299	0.324

ここで示した値はスケール因子により補正したものの単位: $\text{mdyn} / \text{\AA} (=10^2 \text{ Nm}^{-1})$

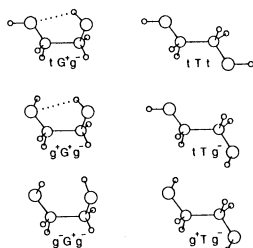


図1 1,2-エタンジオールの回転異性体

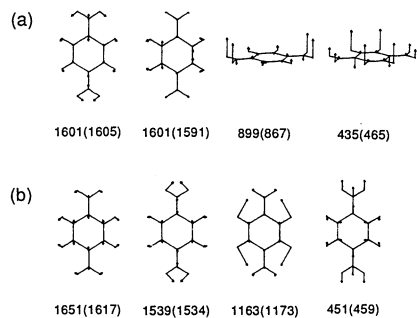
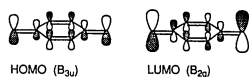
図2 遷移強度の強いモード (a) 赤外 (b) ラマン
計算値(実測値) / cm^{-1} 

図3 p-ベンゾキノジメタンのHOMOとLUMO

ルギー差が小さくなった、2) GコンフォーマーとTコンフォーマーのエネルギー差が大きくなった、の二点が顕著である。③ p-ベンゾキノジメタンの振動スペクトル中に強く現われる振動モードについての計算結果を図2に示す。計算された振動数の相対誤差の標準偏差は面内振動で1.5%、面外振動で7.1%であった。なおHOMO、LUMOは図3に示す通りで、 S_0 の電子状態は A_g 、 S_1 の電子状態は B_{1u} と計算された。

4. 発表・出版実績

- 吉田、田隅 分子構造総合討論会、1990年、福岡
 吉田、田隅 第12回国際ラマン分光学会議、1990年、米国南カロライナ州コロンビア市
 吉田、田隅 日本化学会第61春季年会、1991年、横浜
 朴、田隅 J. Phys. Chem. **95**, 2757 (1991)
 山北、古川、田隅 分子構造総合討論会、1990年、福岡

表2 計算された各回転異性体の相対エネルギー

ab initio level	relative energy, kJ mol^{-1}					
	tG ⁺ g ⁻	g ⁺ G ⁺ g ⁻	g ⁻ G ⁺ g ⁻	tTt	tTg ⁻	g ⁺ Tg ⁻
4-21G	0.00	3.68	9.54	10.67	13.35	14.02
6-31G**	0.00	2.69	5.37	8.47	9.87	10.19
MP2/6-31G**	0.00	0.83	5.08	13.50	13.59	12.51

ケール因子で補正することにより振動解析を行った。

3. 研究成果

① プタジエンの分子力場に与える電子相関の影響は、表1に示すように隣りあう二重結合の伸縮の交差項に大きく見られる。共役鎖長の変化による直鎖ポリエンの分子力場の変化は炭素・炭素間の伸縮振動に顕著に見られ、それ以外の力の定数は長さにかかわらずほぼ一定の値を持つ。そこで本研究では、ポリエンに共通な分子力場として、29種の固定された値を持つ力の定数と5種の共役鎖長に依存する力の定数を選んだ。

交差項は二つの結合間の距離に対して幾何級数的に減少するようにした。特に炭素・炭素の遠距離間の交差項は、MP2法の計算結果や振電相互作用が共役鎖長が長くなるほど大きくなるという実験的な知見を考慮して、共役鎖長が長くなるほど増大する補正因子を加えた。今回得た力場ではHF法を単純にスケールしたものに比べ計算結果が改善されている。② 検討した1,2-エタンジオールの回転異性体を図1に示した。また表2には計算された各異性体のエネルギーを文献による4-31Gレベルの計算結果と合せて示す。6-31G**レベルでは4-31Gレベルと定量的には差があるが異性体の安定性の順序については同じであった。一方MP2/6-31G**レベルでは安定性の順序に関しても若干異なる結果を与えた。特に1)最も安定な異性体tG⁺g⁻と次に安定な異性体g⁺G⁺g⁻のエネルギー差が小さくなった、2)GコンフォーマーとTコンフォーマーのエネルギー差が大きくなった、の二点が顕著である。③ p-ベンゾキノジメタンの振動スペクトル中に強く現われる振動モードについての計算結果を図2に示す。計算された振動数の相対誤差の標準偏差は面内振動で1.5%、面外振動で7.1%であった。なおHOMO、LUMOは図3に示す通りで、 S_0 の電子状態は A_g 、 S_1 の電子状態は B_{1u} と計算された。

分 DF8 施

実 15.847
許 16.800

常磁性分子の電子状態と化学反応に関する量子化学的研究

Quantum Chemical Studies on Electronic States and Chemical Reactions
of Pramagnetic Molecules

○田地川浩人(北大工)・市川恒樹(北大工)・小笠原正明(北大工)

[研究目的・内容]

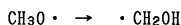
当プロジェクトは、放射線化学の分野における諸現象、特に、低温マトリックス中のラジカル種の電子状態および化学反応および放射線照射初期生成化学種や反応中間体を対象に、分子軌道法をはじめとする理論的アプローチを用いて、分子間相互作用、分子構造および反応速度について、理論的な解釈を得ることを目的としている。本年度の課題は、[A] 分子内水素原子移動反応への溶媒効果に関する理論的研究 [B] 酢酸メチルカチオンラジカルにおける分子内水素原子移動反応である。

[研究方法] 使用したプログラムは、SCF-MO計算において、JAMOL4、GAMESS、およびGaussian86を、MR-SD-CI計算はMICA3を用いた。また、反応速度定数の計算は、Millerのトンネル効果を考慮したRRKM理論、および、LeRoyの方法を用いて計算を行った。

[研究成果]

[A]分子内水素原子移動反応への溶媒効果に関する理論的研究

メトキシラジカルからメタノールラジカルへの異性化反応は、メタノール多結晶中で4 Kから77 Kへの昇温により進行する。また、マトリックス中では、多結晶中より速く反応が進行すると考えられている。



本研究では、この反応へ及ぼす媒質の効果をj知るために、気相中、メタノール多結晶中および凝縮相(水)中での、この反応の速度定数についてモデル計算を行った。化学反応速度の理論計算は、Millerによるトンネル効果を含むRRKM理論を用いた。RRKM理論では、反応種および遷移状態における振動モードを見積る必要があり、これらのモードは回りの媒質の摂動によって変化する。気相中では、反応系中の振動モードは互いに直交化しているが、近くに溶媒分子がやってくるとその溶媒分子の振動モードを通して、反応系中の振動モードどうしがカップルすると考えることができる。n個の溶媒分子を含む系での Hessian matrix K^s は、次のように表される。

$$K^s = \begin{pmatrix} R_{ij} & I_{r1} & I_{r2} & \dots & I_{rn} \\ \cdot & S_{11} & S_{12} & \dots & \cdot \\ \cdot & & S_{22} & & \cdot \\ & & & \cdot & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & S_{nn} \end{pmatrix}$$

ここで、 R_{ij} は溶媒が無い場合の反応系の成分、 S_{ij} ($i=j$)は溶媒分子の成分、 I_{rn} は反応系と溶媒分子の相互作用項、 S_{ij} ($i \neq j$)は、配位している溶媒分子間の相互作用項である。相互作用が小さいとき、この行列 K^s を、各行列要素を2体問題に還元して計算し、その行列要素から組み立てることができる。さらに、この行列を対角化することにより、

$$\Lambda = U^T \cdot M^{-1/2} \cdot K^s \cdot M^{-1/2} \cdot U$$

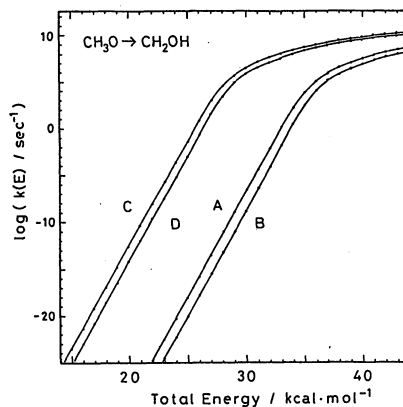


Fig.1 RRKM速度定数 (A)結晶中 (B)気相中 (C)結晶中 (Ea補正後) (D)気相中 (Ea補正後)

溶媒と反応系との振動カップリング効果を含む振動モードとその振動数を得る。図1に振動カップリングおよびトンネル効果を含むRRKM理論により計算 (CCD+ST4/D95V**// HF/D95**)したマイクロカノニカル反応速度定数を示す。図2に温度平均された速度定数をアレニウスプロットの形で示す。活性化エネルギーが低いこと、および反応座標方向の振動モードがメチル基の変角モードであることよりトンネル効果はそれほど顕著には現れていない。これらの結果より、結晶中および凝縮相中での反応性の違いを媒質効果として説明できる。

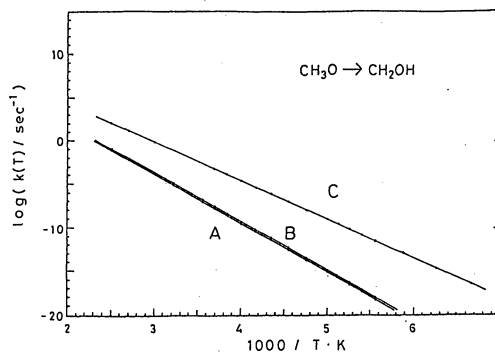


Fig.2 カノニカル速度定数のアレニウスプロット。(A)気相中(B)結晶中(C)マトリクス中。

[B] 酢酸メチルカチオンラジカルにおける分子内水素原子移動反応

4 K フレオンマトリックス中において γ 線照射により生成した酢酸メチルカチオンラジカルを、77 K に昇温するとメチル基からカルボニル酸素へ分子内水素移動反応 (McLafferty転位) がおきる可能性がESR測定により示されている。本研究は、この水素原子移動反応の反応機構を理論的に解明することを目的として行った。

酢酸メチルカチオンラジカルについてab-initio MO計算を行ったところ、基底電子状態として ${}^2A''$ と ${}^2A'$ の接近した二つの状態をとり得ることが示された。前者は π co型、後者はno型ラジカルである。水素原子移動反応の ${}^2A''$ ポテンシャル面上での活性化エネルギーは ${}^2A'$ 面上での値に対して4倍程度になった。このことは水素原子移動反応が ${}^2A'$ を経由して起こることを示している。つぎにRRKM理論によってエネルギー依存の反応速度定数を計算した。古典論より求めたアレニウスプロットでは低温においても反応速度定数が下がり続ける。これに対してトンネル効果を考慮したカーブは低温領域で一定値に近づき77 Kでも反応が起こり得ることを示している。また、メチル基水素を重水素に置換したものは、100 K以下の低温領域において反応速度定数が 10^{-27}sec^{-1} 以下になり、水素移動反応が観測されなくなることが予想される。これは重水素置換によってトンネリング確率が著しく低下するためである。以上のことより反応機構は次のようになると結論された。まずイオン化により中性分子は ${}^2A''$ のポテンシャル面上に遷移し、ただちに構造緩和して ${}^2A''$ になる。4 Kではこのラジカルが実験的に観測される。昇温により ${}^2A''$ の対称性をもつラジカルは、 ${}^2A'$ のポテンシャル面上に無輻射遷移する。この後ただちに ${}^2A'$ ポテンシャル面内でトンネル効果により水素原子移動が起こり反応生成物に至る。これまでのこの反応は ${}^2A''$ ポテンシャル面上を経由して進行すると予想されてきたが、本研究の結果、 ${}^2A''$ は ${}^2A'$ へ至る反応経路の途中でのみ関与し、 ${}^2A'$ 状態 (σ ラジカル) が水素原子移動反応の中間体となっていることが明らかになった。

[発表・出版実績または予定]

- 1) 田地川, 小笠原 J. Phys. Chem. **1990**, 94, 1746.
- 2) 田地川, 市川, 吉田, J. Am. Chem. Soc. **1990**, 112, 977.
- 3) 田地川, 市川, 吉田, J. Am. Chem. Soc. **1990**, 112, 982.
- 4) 田地川, 小笠原, 吉田 Radiat. Phys. Chem. **1991**, 37, 107.
- 5) 小笠原, Lindgren, 田地川 Defect Control in Semiconductor, K. Sumino(ed.), Elsevier, p1715, **1990**.
- 6) 田地川, S. Lunell 分子構造総合討論会 1990年10月福岡
- 7) 西平, 田地川, 吉田 分子構造総合討論会 1990年10月福岡
- 8) 田地川, 小笠原, A. Lund 放射線化学討論会 1990年10月仙台

分 DG-2 施
実 10,392
許 10,400

放射線化学反応の理論的研究

Theoretical Study on Radiation Chemistry

○阿部康夫、岡田 聡（阪府大研）

1. 研究目的、内容

L-アスコルビン酸水溶液を放射線照射すると種々の過渡ラジカルが ESR で測定され、この結果をもとに L-アスコルビン酸と OH ラジカルの反応機構が提案されている。この反応機構を詳しく解明するため、前年度から継続して分子軌道計算を行っている。すでに、(1) エンジオール基への付加位置、(2) 付加物からの脱水反応、(3) 不安定ラジカル種の構造について前年度のセンターレポートで報告した。今年度は、エネルギー変化をもとに反応機構を詳しく検討した。

2. 計算方法

(1) MNDO 法は分子研ライブラリープログラム MOPAC を用いた。閉殻系は RHF 法、開殻系は UHF 法を用いて構造最適化した。遷移状態は NLLSQ 法によって求めた。エネルギー値は閉殻系はそのまま、開殻系は RHF 法による一点計算で求めた。

(2) *Ab initio* 法は分子研ライブラリープログラム GAUSSIAN86 を用いて、モデル化合物のトリオースレダクトンについてのみ計算した。閉殻系は RHF 法、開殻系は UHF 法を用いて 3-21G で構造最適化した。エネルギー値は閉殻系、開殻系ともに全ての酸素原子に diffuse 関数を用いる ROHF/3-21(+)-G による一点計算で求めた。

3. 研究成果

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 MNDO 法による分子軌道計算をもとに検討したところ、ESR の測定結果を矛盾なく説明できることが分かった。そこで、L-アスコルビン酸のモデル化合物であるトリオースレダクトン (2,3-ジヒドロキシ-2-プロペナル) を用いて、遷移状態についても構造最適化を行い、詳しい検討を試みたところ、MNDO 法では FMO によって優勢と判断された反応位置への付加反応が、計算でも活性化エネルギーが小さく、FMO の正しさが速度論的にも証明された。すなわち、カルボニル基の炭素原子を C_1 とすると、非解離型のトリオースレダクトンではカルボニル基から遠いエノール炭素 (C_3) への付加反応の活性化エネルギーは、カルボニル基に近いエノール炭素 (C_2) への付加よりも 1.6 kcal/mol 小さい。生成物の安定性を検討すると C_2 付加ラジカルは C_3 付加ラジカルよりも 6.8 kcal/mol 安定で、速度論的にも熱力学的にも C_2 付加が優勢であることがわかる。また解離型トリオースレダクトンでは C_2 への付加反応の活性化エネルギーは C_3 への付加よりも 7.1 kcal/mol 小さい。また、活性化エネルギーの値は非解離型よりも小さく、解離型のトリオースレダクトンの方が付加されやすいことを示している。付加物の安定性を考察すると、 C_2 付加物は C_3 付加物に比べて 0.4 kcal/mol 計算上、熱力学的に不安定になるが、実際にはエネルギー差がないと判断できる。

Ab initio による計算結果は非解離型トリオースレダクトンの反応について MNDO 計算結果と同じ傾向を示し、FMO の予測と一致したが、解離型トリオースレダクトンでは C_2 付加に対する活性化エネルギーが C_3 付加に対するものより小さく、またエネルギー値は非解離型のものよりも小さい値を示した。しかし、 C_2 付加と C_3 付加の活性化エネルギーの差は非解離型のものに比べて

小さく、位置選択性に対する FMO の差ほどの大きな差異はなかった。付加ラジカルの安定性においても、予想に反して C₂付加物の方が C₃付加物より 3.8 kcal/mol 不安定になった。FMO 予測との不一致の原因は構造最適化の際に用いた基底関数系が 3-21G であったため陰イオンの非結合電子対を記述できなかったと考えられる。実際に解離型トリオースレダクトンの C₂-OH 付加ラジカルと C₃-OH 付加ラジカルを UHF/3-21 (+)G で最適化し、ROHF/3-21(+)+G で一点計算したときの全エネルギーは C₂付加物の方が 5.5 kcal/mol 安定で、FMO の予測と一致している。遷移状態についても UHF/3-21(+)+G で最適化計算できれば FMO の予測と一致する可能性はあるが、膨大な計算時間が予想されるので、実行できない。

L-アスコルビン酸は対称性がないので、ヒドロキシルラジカルの付加が 5 員環平面の上から進行するのか、あるいは下から進行するかという興味がある。付加ラジカルそのものではその差を区別できないが、遷移状態を求めてみると、非解離型および解離型アスコルビン酸の両方とも、側鎖であるジヒドロキシエチル基の置換していない側からの付加がエネルギー的に起こりやすいことが分かった。非解離型アスコルビン酸への OH ラジカル付加反応の活性化エネルギーは C₂付加の場合 34.7 kcal/mol で C₃付加の 33.0 kcal/mol よりわずかに大きい。付加ラジカルの安定性は C₂付加ラジカルが原系から 44.0 kcal/mol 安定であるのに対し、C₃付加ラジカルはそれよりもさらに 3.2 kcal/mol 安定である。これらの付加ラジカルの脱水反応は吸熱的であるため、脱水しにくいと考えられる。

一方、解離型アスコルビン酸の場合には、活性化エネルギーは C₂付加が 20.9 kcal/mol で C₃付加の 29.6 kcal/mol より小さく、さらにこれらの値は非解離型のものよりも小さく、アスコルビン酸は解離した方が反応性に富むことが分かる。付加ラジカルの安定性は C₃付加ラジカルが原系から 16.6 kcal/mol 安定で、C₂付加ラジカルはさらに 18.9 kcal/mol 安定である。これらの付加アニオンラジカルの脱水反応は発熱的であるため容易に脱水することが分かった。また非解離型の付加ラジカルは脱水しにくいけれど、それらが解離してアニオンラジカルになれば容易に脱水することも分かった。

L-アスコルビン酸についての計算結果は ESR による実験事実を矛盾なく説明できた。

4. 発表・出版実績および予定

岡、中尾、阿部、堂丸 J. Organomet. Chem. 381, 155(1990).

阿部、中尾、堀井、北尾、中澄、松居、他 日本化学会 1990年10月 広島

阿部、中尾、堀井、北尾、林、谷口 日本化学会 1990年10月 広島

岡田、阿部、谷口、山辺 日本化学会 1991年4月 横浜

夏川、中澄、松居、阿部、北尾 日本化学会 1991年4月 横浜

阿部、岡田、北尾、谷口、山辺 J. Am. Chem. Soc. 投稿中

固体及び固体表面の電子状態

分 DG5 施

実 18,842
許 23,600

Electronic States in Solids and Surfaces

○柳瀬章 播磨尚朝 石飛秀樹（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。今年度は CeCu_2Si_2 と CeCu_6 についての計算を行った。これらの物質は共に重い電子系として知られ、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重い電子系における $4f$ 電子の役割が明かとなる。

CeCu_2Si_2 は重い電子系の中でも低温で超伝導転移する物質として以前より知られていたが、ごく最近になって dHvA 効果の実験が行なわれた。以前にいくつかのバンド計算が行なわれているが、実験と満足に比較できるものが無かったので計算を行った。Ce 原子の $4f$ 状態の役割を明らかにする目的で参照系の LaCu_2Si_2 の計算も行った。

重い電子系の中でも CeCu_6 は低温まで秩序状態に転移せず $1500\text{mJ}/\text{K}^2\text{mol}$ 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 LaCu_6 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ち斜方晶という低対称性しか持たないので最近までバンド計算が行われていなかった。近年、 CeCu_6 についても実験が行われ、実際に $80m_0$ (m_0 は自由電子質量) の重い電子が観測された。同時に CeCu_6 に対するバンド計算も他のグループで異なる計算方法を用いて行なわれたが、実験との十分な比較は行なわれていない。昨年度の研究で参照系の LaCu_6 に対してフェルミ面を求め実験と比較し、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明らかにしたので、今年度は CeCu_6 に対してフェルミ面を求め実験と比較した。

2. 研究方法・計算方法

既に開発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。ポテンシャルの形状を仮定しないいわゆるフルポテンシャルの計算の可能なプログラムも開発して使用可能であるが、計算時間が非常に多くかかるので今年度はマフィンティン近似を用いた計算だけを行った。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、これは独自のもので開発し使用する。

3. 研究成果

• CeCu₂Si₂について

近年イギリスの Springford のグループで dHvA 効果の実験に成功し、10⁶Oe 台に円筒状のフェルミ面があることが報告された。最初に Ce の 4f 電子が遍歴的になっている場合の通常のバンド計算を行い、フェルミ面を求め実験を説明出来る事を示した。しかしながら、この系に関しては参照系の LaCu₂Si₂の実験が無い事から、4f 電子が局在的になっている場合のフェルミ面の情報がないので、引き続き LaCu₂Si₂の計算も行い、フェルミ面を求めた。これは CeCu₂Si₂の 4f 電子が局在的になっている場合にほぼ相当している。局在した場合も同じ様なフェルミ面が得られ、実験と詳細に比較した結果、局在モデルの計算結果の方がよりよく実験を説明でき、4f 電子はほぼ局在しているという結論を得た。

• CeCu₆について

昨年度は参照系の LaCu₆に対する計算を行い実験と比較することにより、実験との一致の程度は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が、大きいフェルミ面に対してはよく一致している事が確認された。この程度の誤差は斜方晶の物質に特有なものではなく、立方晶の物質にも見られるものであり、斜方晶の物質に対してもマフィンティン近似を用いた計算の有効性が確認された。今年度は引き続き CeCu₆の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。結果は全く実験を説明できなかった。この計算結果は他のグループの計算結果とは比較的よく一致しており計算の信頼性はあると考えられる。実験との不一致の原因はいろいろ考えられるが、一つは Ce 化合物は 4f 電子がほぼ一個占有されており、この 4f 電子の電荷分布は低対称の物質では大きな異方性を持っている可能性がある。すなわち、低対称性の Ce 化合物に対してはマフィンティン近似が悪い近似になっていると考えられる。他の可能性としては CeCu₂Si₂の場合と同じ様に Ce の 4f 電子が局在し、なおかつ大きな混成効果を持ち LaCu₆と大きく異なるフェルミ面を持っている場合である。また、計算で考慮されていない大きな電子相関効果が重要である可能性もある。今後は他の低対称性の重い電子系の計算と並行して上記の可能性をさぐる計算を行っていく予定である。

4. 発表・出版実績または予定

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.: Physica **B 165&166** 341-342 (1990)

播磨、柳瀬 日本物理学会秋の分科会、90年10月 岐阜

播磨、柳瀬、長谷川 J.Phys.Soc.Jpn **59** 4054-4064 (1990)

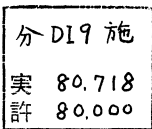
播磨、柳瀬 「アクチナイド化合物のフェルミ面の研究」研究会、90年12月 仙台

播磨、柳瀬 「アクチナイド化合物の物性研究」理論班合同研究会、
90年12月 箱根

播磨、柳瀬 J.Phys.Soc.Jpn **60** 21-24 (1991)

播磨、柳瀬 日本物理学会春の分科会、91年3月 東京

播磨、柳瀬 International Conference on Magnetism 90年9月 Edinburgh, U.K.:
発表予定



気相および液相における化学反応の理論的研究

Theoretical study on chemical reactions in gas and liquid phase

○加藤重樹、安藤耕司、片桐秀樹、森田明弘、鶴沢武士（京大理）

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、特に電子状態間遷移を伴う反応の機構について *ab initio* 分子軌道法によって得られたポテンシャル面に基づいて論じることを目的としている。今年度は、気相の反応ではスピン状態間の遷移に注目し、1重項-3重項遷移が重要な役割を果たすと考えられる光解離反応に取り組んだ。また、多原子分子の動力学を量子論によって取り扱うことを目的としアセチレンの高振動励起状態およびアンモニアの光解離反応に対する取り組みも始めた。一方、溶液内の化学反応では、極性溶媒中での光誘起電子移動反応の動力学を明らかにするため(1)水およびメタノール中でのジメチルアニリン(DMA)のイオン化の伴う誘電緩和過程、(2)メタノール中でのジメチルアミノベンゾニトリル(DMABN)の分子内電子移動過程についての分子動力学計算をおこなった。また、基底、励起およびイオン化状態におけるアントラセンの極性溶媒分子との相互作用ポテンシャルのパラメータを決めDMA-アントラセンの分子間電子移動反応の動力学計算をおこなう準備をおこなった。

2. 研究方法、計算方法

反応分子系の電子状態、ポテンシャル面の計算は、主として HONDO7 及び MRDCI のプログラムによりおこなった。HONDO7はQCPEによるものを用いたが、ベクトル化率を高め、更に目的に応じて改良を重ねている。今年度は、特に、スピン軌道相互作用の行列要素を計算するためにBreit-Pauliハミルトニアン¹の1電子、2電子部分についての積分プログラムを作成した。また、CI波動関数に対する行列要素を求めるため Knowl-Handy の方法によるfull-CIプログラムを作成し、更にその波動関数に対するスピン軌道相互作用を計算するプログラムを作った。分子動力学計算を初めとする気相、液相における動力学計算のプログラムはほとんど全てが自作である。

3. 研究成果

(A)気相における反応

A-1. H₂O₂ の光解離反応のポテンシャル面と Λ -二重項

H₂O₂ の光解離反応において生じる OH ラジカルには、 Λ -二重項の分布に偏りがあり、その分岐比はラジカルの回転量子数と相関をもつことが知られているが、その原因はまだ解明されていない。ここでは、その機構を解明するため反応過程に関与する電子構造についての詳細な情報が必要であると考え、解離極限でラジカル対に相関する全ての状態について、そのポテンシャル面をMRDCI法で求めた。基底関数としてはDZPを用い、6-in-4 CAS SCF法により求めた natural orbital をCI計算の基底に用いた。更に、一重項と三重項状態間のスピン-軌道相互作用の行列要素を、Breit-Pauli ハミルトニアンに基づいて計

算した。

得られたポテンシャル面を検討した結果、光励起によって生成されるA状態は最低³B状態と交差し、その交差面の形状は系間交差にとって有利な特徴をもっていることが分かった。最低³B状態の電子構造は $n\sigma^*$ と $\sigma\sigma^*$ の電子配置の重ね合わせで表されるが、A状態との交差面上ではO-O間距離が1.6Å以上の領域では $\sigma\sigma^*$ を強く持つことが分かった。この領域ではA($n\sigma^*$)状態と³B状態の間では、 $n-\sigma$ 軌道間の直交性からみて大きなスピン-軌道相互作用をもつことが期待される。図1にスピン-軌道相互作用の行列要素を示したが、交差面上ではほぼ $50-90\text{cm}^{-1}$ と計算された。A状態から³B状態への系間交差は、この光解離反応の重要な経路であるといえる。

この系間交差を考えると生成物OHの $\Lambda-2$ 二重項の分極を理解することができる。光解離生成物の $\Lambda-2$ 二重項は、不對電子の軌道の向きと回転面の関係によって支配されることが知られているが、最低³B状態の $\sigma\sigma^*$ 電子配置は解離極限で2つの不對電子軌道がO-O軸の方向を向く傾向をもっている。また、 H_2O_2 の光解離反応の $v-J$ 相関は、回転ベクトル J と相対速度 v が平行に近いことがポテンシャル面の形状から明かである。従って、³B状態の解離極限では $\Lambda-2$ 二重項の A'' 成分が優勢となる。更に、回転量子数 J と $\Lambda-2$ 二重項の分岐比の関係もポテンシャル面の交差の位置を考えると説明することができる。

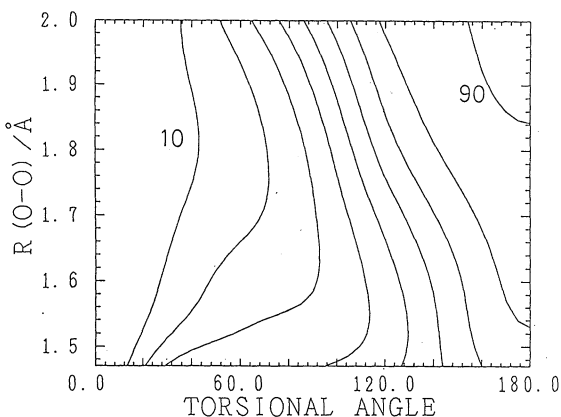


図 1.

A-2. (NO)₂の振動前期解離におけるモード選択性

(NO)₂の振動前期解離反応ではNOの非対称伸縮(ν_4)モードを励起した方対称伸縮(ν_1)モードを励起するよりも解離反応速度が著しく大きいことが知られている。このことを説明するために幾つかの機構が提案されているが、我々はスピン-軌道相互作用による一重項-三重項遷移が重要な役割を果たすとして研究を続けてきた。昨年度は、(NO)₂のポテンシャル面をCASSCF-MRDCI法により計算し、³B₁状態への遷移が ν_4 振動モードの励起により可能であることを報告した。今年度は、(NO)₂の基底状態¹A₁と³B₁状態および³A₂状態との間のスピン-軌道相互作用の行列要素の大きさを計算した。計算にはCASSCF波動関数をそのまま使い、行列要素はA-1と同様 Berit-Pauliハミルトニアンに基づいて求めた。図2に基底状態の平衡位置において ν_4 モードに沿って変位させたときのスピン-軌道相互作用の行列要素の値の変化と示した。今回の計算により、(1)¹A₁と³A₂状態の間の行列要素は ν_1 、 ν_4 の両方のモードに対して変化は非常に小さい。(2)¹A₁と³B₁状態の間の行列要素は ν_4 モードに対しては大きく変化する、という結果が得られた。Fermiのgolden ruleを用いると前期解離反応の速度は、スピン-軌道相互作用の行列要素のNO伸縮基準座標に対する微分値の2乗とNOの相対運動についてのFranck-Condonファクターの積として与えられるが、この結果と¹A₁と³B₁状態のエネルギー差が ν_4 モードを励起するのに必要なエ

エネルギーによく対応していることを考えると、この系の振動前期解離反応のモード選択性は容易に説明することができる。

A-3. 多原子分子の動力学の量子論による取扱い

近年レーザー分光法などの発達により多原子分子において化学反応が重要となるエネルギー領域での振動、回転量子状態についての詳細な知見が得られるようになり、反応動力学との関連で興味もたれている。本研究では、従来古典力学によって取り扱われてきた多原子分子の振動励起状態を量子論によって記述することを目的とし、特に、量子効果が重要と考えられる水素を含んだ分子について取り扱った。具体的には、アセチレンの高振動励起状態およびアンモニアの光解離反応についての研究を始めた。

まず、アセチレンは重い2つの粒子(C)と2つの軽い粒子(H)からなる系であるため、水素分子のアナロジーと見なし、C原子の運動とH原子の運動に対してBorn-Oppenheimer

r近似的を適用し、その後で質量分極項などの補正をおこなう。C₂H₂の波動関数は、その基底関数としてC₂Hの波動関数を用い、電子状態の計算と同様のCI法を用いる計算する。C₂Hの波動関数はC-Cの重心を原点にとり、C-C軸を極軸とする極座標で記述し、discrete variable representation(DVR)法によりCC距離の関数として求めた。現在、アセチレンの波動関数を求めるためのCI法のプログラムを作成中である。

アンモニアの光解離反応の動力学は原子の類似物として取り扱う予定である。今年度は動力学計算をおこなうためのポテンシャル面の計算をおこなった。基底関数はTZDPにN原子上にdiffuseなsおよびp関数を加えたものをもちいた。エネルギーの計算は、ポテンシャル面が交差あるいはavoided crossingする領域をよく記述するために、基底、第一及び第二励起状態の3つの状態に対して平均化したCASSCF法により1電子軌道関数を求め、それを用いてMRDCI法により計算した。アンモニアのポテンシャル面を解析関数で表すためMurrell-Sorbie型の展開を用い、その際に必要なNH₂、NHのポテンシャル関数の決定もおこなった。この計算によって得られたエネルギー障壁は6.9kcal/mol、解離の反応熱は24kcal/molである。現在、3個のH原子を等価に扱うため原子の電子状態に対して用いられている超球座標を用いて動力学を記述することを検討している。

(B) 液相における反応

B-1. 水及びメタノールでのDMAのイオン化に伴う誘電緩和の動力学

光誘起電子移動反応の典型的なドナー分子であるDMAについて、そのイオン化に伴う極性

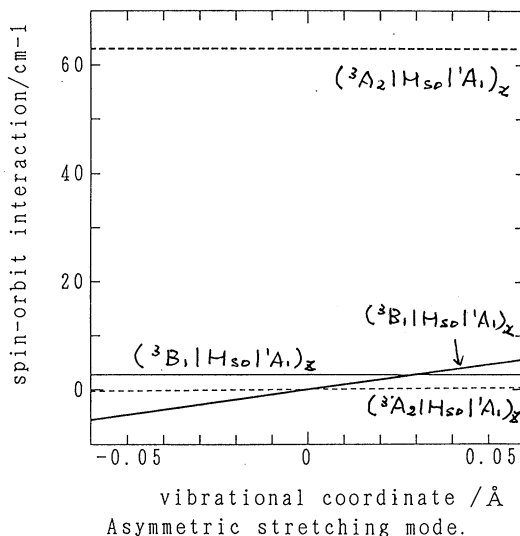


図 2

溶媒（水とメタノール）の誘電緩和の動力学について分子動力学法によって研究をおこなった。本研究は昨年度に開始したものであるが、今年度の計算によって一応の決着をみた。まず、平衡状態に対する計算をおこない、(1)溶媒和エネルギーの計算とその連続誘電体モデルとの比較、(2)溶媒-溶質間の動径分布関数を求め第一溶媒和圏の構造の解析をおこなった。また、反応座標を2つの状態間のポテンシャルエネルギー差として定義し、それに沿った自由エネルギー曲線を計算したが、2つの状態に対応する自由エネルギー曲線は等しい曲率をもつ放物線で良く近似され、誘電飽和などの非線型効果は見られなかった。次に、2つのポテンシャル面間のsurface hoppingを想定して初期値を生成し、非平衡トラジェクトリー法により反応座標および溶媒の配向分極の時間発展について計算をおこなった。結果は、(1)水の方がメタノールより緩和時間が短い、(2)双方とも、緩和のエネルギーに対しては第一溶媒和圏からの寄与が大きい、(3)溶媒の配向緩和に対しては溶質分子からの距離に余り依存しない、となった。更に、非平衡トラジェクトリー計算から得られる応答関数と平衡状態における時間相関関数を比較したが、この系では揺動散逸定理がよく成り立っていることが分かった。この結果に基づき、気相の光化学反応に用いられる反応座標モデルをもちいて今回の計算結果を説明する動力学モデルを作った。

B-2. メタノール中でのDMABNの分子内電子移動反応の動力学

メタノール中でのDMABNの励起状態における電荷移動状態生成反応の動力学を分子動力学法をもちいて調べた。分子動力学計算はDMABNと216個のCH₃OHの系に対しておこなった。トラジェクトリーは、S₁状態とS₂状態のポテンシャル面の交差点と出発点として計算した。結果は、TICT状態を生成する時間に幅広い分布があることが分かった。現在、ポテンシャル面の解析をおこなっている。

4. 発表、出版実績

- 加藤、天辰、J.Chem.Phys. 92, 7241 (1990)
- 原田 他、Surf.Sci. 242, 95 (1991)
- 原田 他、Chem.Phys.Lett. (印刷中)
- 森田、加藤 J.Phys.Chem. (投稿中)
- 安藤、加藤 J.Chem.Phys. (投稿中)
- 安藤、加藤 分子構造総合討論会、1990 福岡
- 片桐、加藤 分子構造総合討論会、1990 福岡
- 鶴沢、加藤 分子構造総合討論会、1990 福岡
- 荒井、加藤、幸田 分子構造総合討論会、1990 福岡

分DJ2施
実 19,421
許 35,600

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

遷移金属固体の3d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電子は、電子の局在性のため多体効果が大きく一電子近似によるバンド計算による取扱が疑問となる。また固体表面、微粒子において、表面反応・脱離・分解過程、あるいは層成長や結晶成長のような動的過程の研究が盛んに行われているが、基本的な機構すらあいまいなモデルにより研究されている。そこで本研究では密度汎関数法に基づいた電子状態計算あるいはそのためのプログラムの開発を行い、その結果と実験と比べることにより各種機構の検討・動的手法の開発を行う。また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。

2. 研究方法と研究成果

2. 1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

密度汎関数法による局所スピン密度近似(LSDA)によるバンド計算から求めた3d遷移金属の磁気モーメントは2~3%の精度で実測値を再現するが、そのモーメントの主な担い手は3d電子であり、s-p電子状態の記述に関しては検討が不十分であった。そこで、LSDAによるバンド計算より3d遷移金属(Fe, Ni)の磁気コンプトン散乱を求め、これらの系に対する一電子近似の限界を定量的に調べる。

一方、アクチニド化合物や希土類化合物のf電子系では、元々局在性の強いf電子と伝導電子との混成効果のため、低温で有効質量が増大し重い電子系となる場合がある。このような多体効果が重要な系においてもLuttinger則は成立しフェルミ面は観測される。f電子を価電子として持つ物質では未だ定量的理解が満足なものでなく、明瞭な描像が望まれる。その有効な方法の一つはf電子の局在性が強いとみなされる高温と、局在性が緩むと考えられる低温で、フェルミ面を検証することである。今回は局在モデルに基づいて計算を行い高温と低温の電子状態を詳細に調べる。

(1) Fe, Niの計算はAPW, LAPW, FLAPW法を使用した、又、ポテンシャルも数タイプの相関ポテンシャルを使用し、その効果を調べた。

(2) 希土類化合物のf電子系、RbB(R=Ce, Pr, Nd)、RSb(R=La, Ce, Pr, Nd)の電子構造の計算は、f電子を局在させた場合と、そうでない場合について、FLAPW, KKR法により行い、dHvA振動、陽電子消滅による運動量分布を求める。

(2) 研究成果

最近の高精度の磁気コンプトン散乱の実験結果はs-p電子の負の分極は(111)方向で顕著であり、(100)方向では小さいことを示し、従来のバンド計算による結果では説明できなかった。しかし、今回の計算では実測されたフェルミ面を再現するようにp電子にたいする相関ポテンシャルを有効に取り入れることを行った結果はその傾向を定量的に良く説明することができた。またAPW法の観点からすると、補強すべき展開のための波はこのような単体金属の場合でも数百必要であることがわかった。一方、希土類

化合物においては、R B 6、R S b系共にR = L a以外はそのf電子を局在させた計算が実験結果を良く再現することが指摘できた。即ち、d H v Aの実験結果がR = L a以外の場合も、R = L aの場合と非常に良くにており、f電子の局在性が指摘されていたが、低温領域での電子状態がR = L a以外は複雑な反強磁性のため定量的計算が行われていなかったが、陽電子消滅による運動量分布を調べる立場からこの点が確認されたわけである。

2. 2 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

LCAO-密度汎関数法により、表面吸着、微粒子などの安定構造・電子状態のポテンシャル面を求める。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とり、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) イオン結晶、半導体表面と分子・微粒子との相互作用

超微粒子の大きさにより、固体表面との相互作用変化を調べた。具体的にはMoS₂表面クラスタにおいて、Cクラスタのサイズ、構造(直線、リング状)による電子状態の違いを求めた。直線構造では、表面との相互作用が大きく、電荷移動の大きいことが分かった。また、アルカリハライドNaF表面からの脱離機構を調べるために、表面吸着クラスタの電子状態並びに原子に働く力をLCAO-X α 法により計算した。その結果、表面F+イオンの脱離がKnotek-Feibelman機構のような単純なクーロン斥力により起こるのではないことを得た。また内殻励起によるアルカリハライド・遷移金属酸化物の放射スペクトルにおいて、価電子軌道の軌道再配置によるサテライト構造を説明した。

(B) 微粒子の動的過程

昨年度に続き、TIGHT-BINDINGモデルとカー・バリネロ法を組み合わせて、電子状態、微粒子構造を計算する。TIGHT-BINDINGパラメーターの距離依存を固体のバンド計算でよく知られたAndersen型 $R^{-(2l+1)}$ と仮定し、アルカリ金属微粒子構造、エネルギーの粒子サイズ変化を調べた。その結果Exp型よりもアルカリ微粒子の魔法数(2,8,18,20)が説明できることを示した。

(C) 超微粒子の動的過程とプログラム開発

微粒子、固体表面、溶液など大きな系の動的過程の計算効率を上げるため、運動エネルギーを密度汎関数と近似する。電荷による展開係数を適当に選ぶと、運動エネルギーの精度を上げることができる。この近似も多くのイオン結晶酸化物、金属などに適用すると、ある程度のよい結果が得られることが得られた。さらに大きな系に適用するため、電荷密度を適当な電荷(通常原子軌道の電荷分布)の線形結合 $\rho(r) = \sum n_i \rho_i$ と近似し、カー・バリネロによる動力学計算を行うプログラムを開発中である。

3. 発表・出版実績又は予定

久保: 日本物理学会 1990年(秋)岐阜、1991年 春(東京)

KUBO: Phys. Rev. 42, 4431(1990)、Phys. Rev. 投稿中

里子: 日本物理学会 1990年(秋)岐阜

SATOKO: Taniguchi Symposium 1990, Springer Series(in press).

KAWAI and SATOKO: Phys. Rev. Lett. 65, 2193(1990).

分 DJ7 施

実 17.688
許 18.000

高励起状態の関与する化学反応の理論的研究

Theoretical Study on Chemical Reactions of Highly Excited States

○石田俊正（静岡大教養）

1. 研究目的・内容

本研究では高励起状態における化学反応を理論的に解明することを目的とする。特に、イオン化連続状態に埋もれている高励起共鳴状態の自動イオン化として、ペニングイオン化を取り上げ、高励起共鳴状態およびイオン化状態のポテンシャル面、両状態間の遷移確率を理論的に求め、ペニングイオン化過程の機構を明らかにすることを目的とする。

本年度は、 $N_2 + He^*(2^3S) \rightarrow N_2^+ + He + e^-$ の系について共鳴状態 $N_2 + He^*(2^3S)$ 、イオン化状態 $N_2^+ + He$ のポテンシャル面の計算を行った。

2. 研究方法・計算方法

$N_2 - He^*(2^3S)$ の共鳴状態のポテンシャル面を 1 配置参照 SD CI 計算と 9 配置参照 SD CI 計算により決定した。基底は D Z P 基底に $He\ 2s$ 軌道に相当する diffuse 関数を加えたものを使った。1 配置参照 SD CI 計算は、 $N_2 - He$ 基底状態の分子軌道および参照配置として最低三重項状態を用い、 N_2 の $1\pi_g^*$ 軌道までの励起を許して行った。プログラムとして、分子研の HONDO7 を用いたが、共鳴状態に対応する根が下から 16 個めには現れず、それ以上の根を求めようとすると収束しなかった。そこで、根をすべて求めるプログラムを作成して、対応根を求めた。9 配置参照 SD CI 計算には、分子研の JAMOL4、MICA3 を用いた。参照配置として、 N_2 の $3\sigma_g$ 、 $1\pi_u$ 、 $2\sigma_u$ 軌道および He の $1s$ 軌道から He の $2s$ 軌道および N_2 の $1\pi_g^*$ 軌道へ励起した配置を取った。イオン化状態については、 N_2 の $3\sigma_g$ 、 $1\pi_u$ 、 $2\sigma_u$ 軌道から一電子放出した配置を参照配置として SD CI 計算を行った。

3. 研究成果

図 1 と図 2 に $N_2 - He^*(2^3S)$ の共鳴状態のポテンシャル面 V^* の 1 配置参照 SD CI 計算および 9 配置参照 SD CI 計算による結果をそれぞれ示した。図で、 r は N_2 分子の中心 M と He^* との距離、 θ は N_2 分子軸と $He^* - M$ とのなす角を表している。図から、① N_2 に He^* が分子の中心に対し、分子軸方向から接近する場合も、分子軸に垂直方向から接近する場合も、斥力的なポテンシャルになること、② 分子軸方向から接近する場合の方が、垂直方向から接近する場合よりもポテンシャル面が急激に立ち上がること、③ この二つの特徴は CI の規模（9 配置参照 SD CI と 1 配置参照 SD CI）によらないことがわかる。Hotop と Niehaus はペニングイオン化電子スペクトルの解析から、 $V^*(R)$ の極小を 10 meV であると見積もっているが、①の結果は矛盾しないものとなっている。②は、最近行われたペニングイオン化断面積の速度依存性の実験において、 σ 軌道に対応する状態よりも π 軌道に対応する状態において、速度にともなう部分断面積の増加の割合が大きいという実験事実を説明する。

$N_2^+(3\sigma_g^{-1}, 1\pi_u^{-1}, 2\sigma_u^{-1}) - He$ のポテンシャル面 V^+ の計算結果を図 3 - 図 5 に示した。 $N_2^+(1\pi_u^{-1}) - He$ については垂直方向からの接近の場合 2 状態を生じるが、その一方 (2A_1) を示した。いずれのポテンシャル面も分子間距離 R が 3.0 - 3.5 Å まで平坦である。軸方向からの接近に対しては単純な斥力ポテンシャルを、垂直方向からの接近に対しては分子間距離 2.7 - 2.8 Å のところに浅い極小を示している。イオン化基底状態 $N_2^+(3\sigma_g^{-1}) - He$ は第 3 励起状態 $N_2^+(2\sigma_u^{-1}) - He$ とほぼ同様な曲線を示している。第 1、第 2 励起状態 $N_2^+(1\pi_u^{-1}) - He$ は軸方向からの衝突に対してはポテンシャルの立ち上がり方が $N_2^+(3\sigma_g^{-1}) - He$ 、 $N_2^+(2\sigma_u^{-1}) - He$ に比べ分子間距離の大きいところから始まり、逆に、垂直方向からの衝突については分子間距離の小さいところから始まることわかる。これは、 N_2 の σ 電子、 π 電子の分布の違いによると考えられる。 V^* の結果と合わせると、エネルギーシフト

$V^*(R) - V^+(R) - \{E(\text{He}^*) - \text{IP}(\text{N}_2)\}$ (ここで、 $E(\text{He}^*)$ は $\text{He}^*(2^3\text{S})$ の励起エネルギー、 $\text{IP}(\text{N}_2)$ は N_2 のイオン化ポテンシャルである。) が正になることがわかる。このことは、有限の R での遷移を反映するのベニングイオン化電子スペクトル (PIES) の各イオン化バンドが、 $R = \infty$ における遷移に対応する光電子スペクトルにおけるバンドに比べ、正のエネルギーシフトを与えることと対応している。

以上の計算は高励起状態を扱うため、より大きな系への適用が必ずしも容易でないと考えられるので、 $\text{N}_2\text{-He}^*$ と価電子数の同じ系である $\text{N}_2\text{-Li}$ の系の SCF 計算を行い、ポテンシャルの類似性を調べた。図 6 に結果を示した。 $\text{N}_2\text{-Li}$ の系においては軸方向からの接近の場合、垂直方向の接近の場合に比べポテンシャル曲線が急激に立ち上がることは、 $\text{N}_2\text{-He}^*(2^3\text{S})$ 系と同じであるが、ポテンシャル曲線が交差するところが異なっていた。また、横軸のスケールが他の図と異なることに注意すると、 $\text{N}_2\text{-He}^*(2^3\text{S})$ 系と比べ、立ち上がりの始まる R が小さいことがわかる。

その他、Hartree-Fock 軌道の漸近挙動に関する予備的な計算を行った。

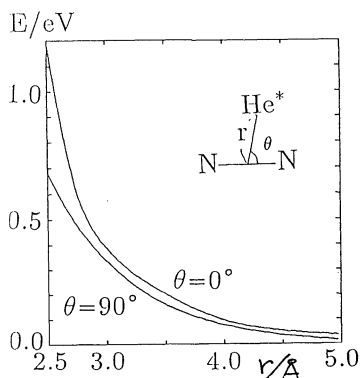


図 1. $\text{N}_2\text{-He}^*(2^3\text{S})$ のポテンシャル面 (SRSDCI)

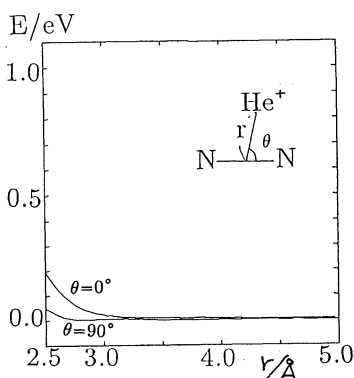


図 3. $\text{N}_2^+(3\sigma_g^-)\text{-He}$ のポテンシャル面

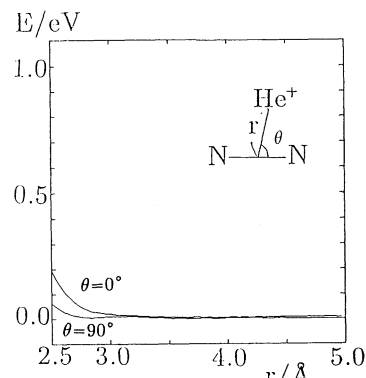


図 5. $\text{N}_2^+(2\sigma_u^-)\text{-He}$ のポテンシャル面

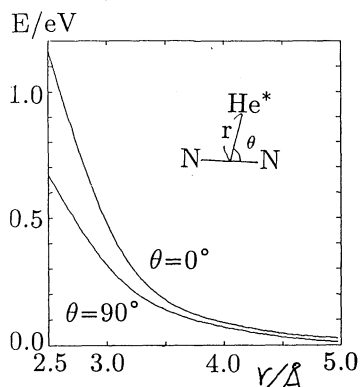


図 2. $\text{N}_2\text{-He}^*(2^3\text{S})$ のポテンシャル面 (MRSDCI)

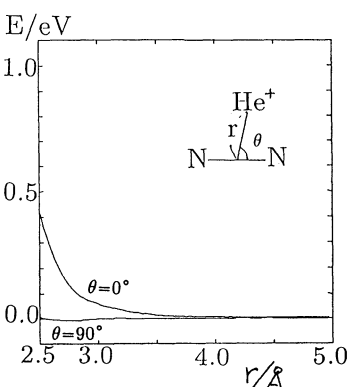


図 4. $\text{N}_2^+(1\pi_u^-)\text{-He}$ のポテンシャル面

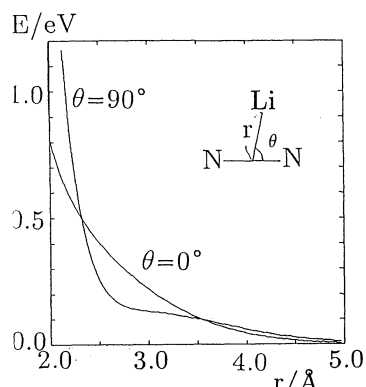


図 6. $\text{N}_2\text{-Li}$ のポテンシャル面

4. 発表・出版実績または予定

石田 分子構造総合討論会、1990年10月 福岡

大野、高見、見附、石田 分子構造総合討論会、1990年10月 福岡

大野、高見、見附、石田 J. Chem. Phys. 94, 2675 (1991).

石田 日本化学会第61春季年会、1991年3月 横浜

石田 Chem. Phys. Lett. 投稿予定

分	DK3 施
実	32,637
許	33,600

導電性高分子における金属・絶縁体転移

Metal-Insulator Transition in Conducting Polymers

○和田 靖, 寺井 章, 針谷喜久雄, 古川信夫, Geraldo Silva, 白崎良演, 向井秀夫 (東大理)

1 研究目的・内容

ソリトンとは物質内の非線型励起相互作用による励起で、メソスコピックな相構造の形成とそのダイナミクスに大きな役割を果たしている。その性質を明らかにし、運動を制御することは実用上も重要である。導電性高分子、とりわけポリアセチレン、はソリトン励起をもつ典型的な系であり、集中的研究の対象となっている。トランスポリアセチレンに不純物でドーピングすると絶縁体・金属転移が起こる。その原因として幾つかの機構が提案されている。我々は不純物のランダムな配置からくるディスオーダーの効果をとり上げて、この転移を研究した。

2 研究方法と研究成果

2.1 ドーピングにともなう金属・絶縁体転移

2.1.1 研究方法

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。

$$H = \sum_n (-t_0 + \alpha(u_{n+1} - u_n))(C_{n+1\sigma}^\dagger C_{n\sigma} + h.c.) + \sum_n \sum_{n_i} V_s(n - n_i) C_{n\sigma}^\dagger C_{n\sigma} + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2$$

ここで、 $C_{n\sigma}, C_{n\sigma}^\dagger$ 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 単位の鎖方向の変位、 K はばね定数、 M は C-H 単位の質量、 $V_s(n)$ が荷電不純物の寄与である。有限サイズ (100 サイト) のシステムに不純物をランダムに分布させる。各不純物配置に対して、格子配置と電子系の波動関数を自己無撞着に決める。ランダム系に特有な多数の準安定状態を扱うために反復法を用いる。つまり、反復法を始める格子の初期変位もランダムに変え、異なる準安定状態を求める。同じ準安定状態に複数回収束するときは、その回数をその状態の統計的重率と見なす。アクセプタードーピングの場合を考え、電子を不純物と同数個分だけ half-filling から減らす。不純物によるクーロンポテンシャルの効果は、長距離型ポテンシャルで表されるとする。ポテンシャル強度は正に取る。

2.1.2 研究成果

得られた格子配置は、正負の荷電ソリトン、正負のソリトン格子、及び局所的 π 共役欠陥といった様々なパターンからなる。オーダーパラメータの初期値と不純物配置を 100 回変えた結果から物理量の平均を求めた。平均化されたオーダーパラメータは、全ての不純物濃度と強度に対して、消えることはない。不純物濃度または強度が大きいとき、エネルギーギャップは消失する。ポリアセチレンに対してもっともらしい誘電定数を仮定すると、実験で得られる、数%のオーダーの金属転移に対する臨界濃度を説明できる。ドーパント濃度の上昇に伴うパウリ常磁性の出現、及び、高濃度域でも格子変位が残っていることを示す実験事実と定性的に一致する。観測されるパウリ常磁性の大きさもほぼ説明できると云ってよい。この結果は、不純物が短距離のサイト型不純物であるか、長距離型であるかには依存しない。

2.2 鎖間相互作用と電荷移動

2.2.1 研究方法

最近の X 線回折の実験によると、高配向ポリアセチレンは秩序だった 3 次元構造をなしている。荷電ソリトンの鎖間ホッピング機構が不純物を微量ドーブしたポリアセチレンの電気伝導に主要な役割を果たしていると予想されている。Silva と寺井は、多鎖の問題は複雑なので、とりあえず 2 鎖のダイナミクスを計算機実験で調べた。鎖間の相互作用は最近接サイト間のみ働くとした。この場合、基底状態では、2 鎖のギャップパラメータは絶対値が等しく、符号が異なる。

2.2.2 研究成果

まず、片方の鎖のみにソリトンがいる場合について考察した。鎖間相互作用は一部のサイトに働くとした。荷電ソリトンが電場によって加速されて、鎖間相互作用のある部分に侵入すると、荷電ソリトンのもっていた電荷の一部がソリトンのいない鎖の方に移動した。また、荷電ソリトンは鎖間相互作用のために減速した。次に、両方の鎖にソリトンが1個ずつ存在するケースを考察した。2つのソリトンのうち一方は電荷をもっていて、もう一方はもっていないとした。鎖間相互作用は全サイトに働くとした。荷電ソリトンを加速すると、それにひきずられてスピンソリトンも移動はじめる。この2つのソリトンは重心運動の他に、相対振動運動を行う。それに伴い、荷電ソリトンからスピンソリトンへ電荷移動が起こるが、単位時間当りの移動率は相対距離にほとんど依存しないことが分かった。

2.3 ドーバント間相互作用とバイポーラロン

2.3.1 研究方法

金属転移の議論では、完全に乱れたドーバント配置を仮定していた。しかし、現実のポリアセチレンにおいては、ドーバントが互いに相関を持って分布している可能性がある。針谷は、その相関効果を調べるために、ドーバント間相互作用の効果を研究した。拡張されたバイエルス-ハバード模型において、2個の長距離型不純物ポテンシャルを考えた。分子鎖上の電子間クーロン相互作用 U 、 V はハートリー-フォック近似で取り入れた。不純物間には直接の長距離クーロンポテンシャルを考えた。

2.3.2 研究成果

全エネルギーを最小にする、不純物の座標、格子配置、電子波動関数を求めた。ドーバント間には鎖上の電子を媒介にした引力が働き、バイポーラロンが形成された。ドーバント間距離はコヒーレンス長のオーダーである。自由なバイポーラロンに存在する2個のギャップ内単位は、強いドーバントポテンシャルによって、高エネルギー側に移動した。鎖上のクーロン相互作用はドーバントポテンシャルの効果を弱める働きをする。クーロン相互作用が強くなるとギャップ内単位は低エネルギーに移動する。動的伝導度を計算したところ、ギャップ内の局在単位による1個の孤立したピークが低エネルギー域に存在することが分かった。対応する実験データはまだ無いが、捕らえられたバイポーラロンを観測する手がかりになるものと思われる。

3 発表・出版実績または予定

A. Terai and Y. Ono: Electric Field Induced Depinning of a Charged Soliton from an Impurity Center in Polyacetylene, J. Phys. Soc. Jpn. 60 (1991) 196-203.

A. Terai and Y. Ono: Dynamics of a Soliton Pair in Polyacetylene, in preparation.

K. Harigaya, A. Terai, Y. Wada, and K. Fesser: Electronic States in Doped Conducting Polymers: Numerical Simulation of Disordered Systems, Phys. Rev. B 43 (1991) 4141-4151.

K. Harigaya and A. Terai: Metal-Insulator Transition in Doped Conducting Polymers: Disappearance of Electronic Gap with Persisting Bond Alternation, Solid State Commun. 78 (1991) 335-338.

K. Harigaya and A. Terai: Metal-Insulator Transition in Doped Conjugated Polymers: Effects of Short-Ranged Site-Type Impurities, submitted to Phys. Rev. B.

K. Harigaya and A. Terai: Metal-Insulator Transition in Doped Conjugated Polymers: Effects of Long-Ranged Coulomb Potentials, submitted to Phys. Rev. B.

K. Harigaya: Inter-Impurity Interaction and Structure of a Trapped Bipolaron in Doped Conjugated Polymers, submitted to J. Phys. Soc. Jpn.

G.M. e Silva and A. Terai: Dynamics of Solitons in Polyacetylene with Interchain Coupling. I. Single Soliton, submitted to Phys. Rev. B.

G.M. e Silva and A. Terai: Dynamics of Solitons in Polyacetylene with Interchain Coupling. II. Soliton Pair, in preparation.

和田, 針谷: ポリアセチレンの金属転移

1990年6月物性研短期研究会

針谷, 寺井: ポリアセチレンの金属転移-長距離型不純物ポテンシャルの場合

日本物理学会, 1990年10月岐阜大学

寺井, 小野: ポリアセチレンにおけるソリトン-ソリトン衝突のシミュレーション II

同上

針谷: 導電性高分子におけるドーバント間相互作用の効果

日本物理学会, 1991年3月学習院大学

G. Silva, 寺井: ポリアセチレンにおける鎖間相互作用と電荷移動

同上

分DK4施

実 43,096

許 44,000

分子軌道計算および時間分解共鳴ラマン分光法による不安定中間体の構造に関する研究

Studies on the structure of unstable intermediates by molecular orbital calculation and time-resolved resonance raman spectroscopy.

○高橋博彰（早大理工）、阿部二郎（早大理工）

1. 研究目的・内容

我々はこれまでにいくつかのジベンゾスベリル化合物について時間分解共鳴ラマン分光法を用いてその基底状態、最低励起三重項状態、及びラジカルカチオンの構造及びダイナミクスについて研究してきた。そのスペクトルの波数シフトからこれらの構造についていくつかの定性的な知見が得られたが、スペクトルの解釈を補強し、また構造に関するより明確な知見を得るために分子軌道計算を行った。

またシクロヘプタトリエン環は大振幅の反転運動をしていることが知られているが、それに伴う立体異性体の存在や熱力学的パラメーターについてラマン分光法、NMR、及び分子軌道計算を用いて研究した

2. 研究方法・計算方法

実験的手法として、基底状態については非共鳴のラマン分光法及び400MHzの¹H-NMRを、励起状態については時間分解共鳴ラマン分光法を使用した。また計算にはab-initio法（分子研ライブラリーのGaussian86、基底関数はSTO-3G及び3-21G）及び半経験的分子軌道法（AM1法）を用いた。半経験的分子軌道法のプログラムは、基底状態では分子研のライブラリーよりMOAPACを使用し（RHF計算）、励起状態については我々が作成したプログラムを用いてGUGA法によってスピン対称性を考慮したSDCI計算を行った。

3. 研究成果

(1) ジベンゾスベリル化合物の励起状態の構造について

まず時間分解共鳴ラマン分光法によって測定された5H-Dibenzo[a,d]cycloheptene (DBCH)、5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-ol (DBCH-5-ol)、5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-one (DBCH-5-one) の各状態のスペクトルを図1~3に示す。シクロヘプタトリエン環のC=C伸縮振動ないし両側のベンゼン環の振動モードに帰属されると考えられる

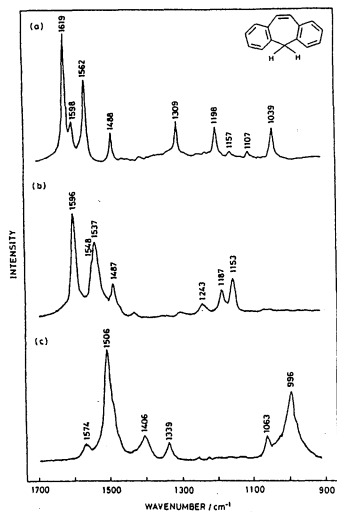


図1 DBCHの(a) S₀(b) S₁(c) T₁のラマンスペクトル

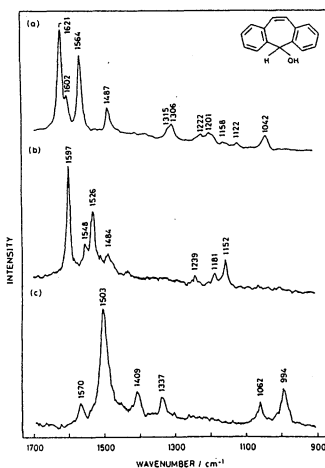


図2 DBCH-5-olの(a) S₀(b) S₁(c) T₁のラマンスペクトル

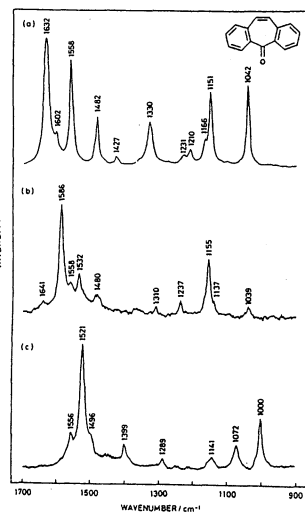


図3 DBCH-5-oneの(a) S₀(b) S₁(c) T₁のラマンスペクトル

1500-1600 cm^{-1} の領域のバンドに注目すると、 R^{++} の場合はスペクトルパターンは基底状態に似ており全体的に低波数シフトしているが、 T_1 の場合はさらに低波数シフトしているだけでなくスペクトルパターンもかなり異なっている。このことから R^{++} では基底状態に比べベンゼン環とシクロヘプトリエン環のC=C結合が緩んだ構造をしており、 T_1 ではその緩みはさらに大きくなり基底状態とはかなり異なった振動モードをしていると考えられる。またDBCH-5-ol, DBCH-5-oneのスペクトルはどの状態もDBCHのものに似ており、分子構造の類似性を示唆している。DBCH-5-oneのスペクトルは他のものと波数が若干異なるが、これはC=Oがあるためにこの部位の炭素が SP_3 でなく SP_2 混成をとっているため環のひずみに違いがあるためであろう。

次に図4に今回の研究で行ったDBCHのab-initio計算による最適化構造を示す。計算には分子研ライブラリのGaussian86を用いた。基底状態には3-21G基底関数を用いてRHF法により、 T_1 はSTO-3G基底関数を用いUHF法により、また R^{++} はSTO-3G基底関数でROHF法によって計算を行った。得られた構造は、基底状態と比べて R^{++} ではシクロヘプトリエン環のC=C結合は1.329 Åから1.407 Åに伸びており、逆に両側の単結合は1.454 Åから1.432 Åに縮み、また両側のベンゼン環は構造が変化しキノイド構造に近づいている。 T_1 になるとさらにこの傾向が強くなるという結果が得られ、実測のスペクトルを反映した構造になっていると考えられる。

また図5に見られるように半経験的分子軌道法のAM1法による結果でもこの構造を支持したものとなった。なお基底状態についてはAM1/RHFで計算し、 R^{++} 、 T_1 についてはAM1法でSDCIによって電子相関を考慮した計算を行った。ab-initio計算とAM1計算の結果を比較してみると S_0 に付いてはほぼ似た構造になっているが、特に T_1 についてはかなり差が見られる。ab-initio計算による最適化構造ではAM1法に比べ結合交替が顕著であり、 T_1 のシクロヘプトリエン環のC=C結合はAM1法では1.423 Åであるのに対し、

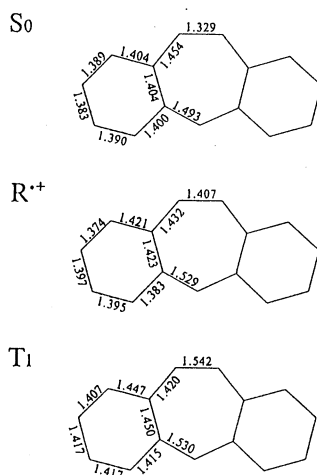


図4 ab-initio計算によるDBCHの S_0 、 R^{++} 、 T_1 の最適化構造

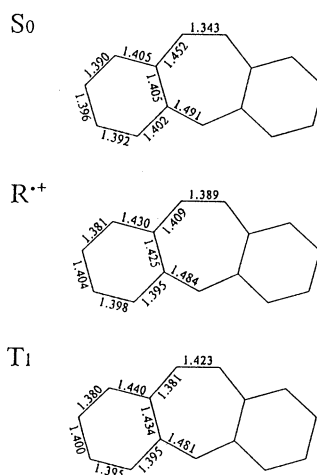


図5 AM1/SDCI計算によるDBCHの S_0 、 R^{++} 、 T_1 の最適化構造

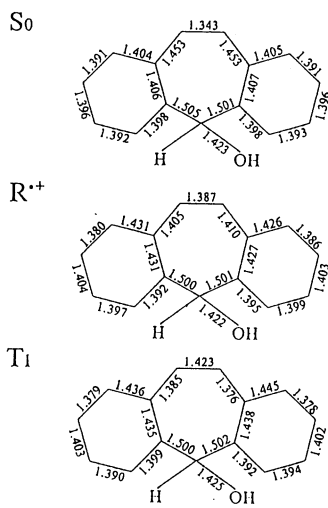


図6 AM1/SDCI計算によるDBCH-5-olの S_0 、 R^{++} 、 T_1 の最適化構造

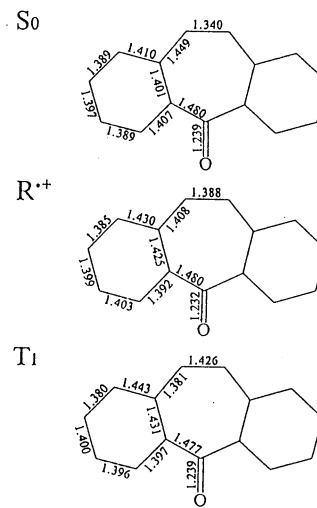


図7 AM1/SDCI計算によるDBCH-5-oneの S_0 、 R^{++} 、 T_1 の最適化構造

ab-initio法では1.542Åとほぼ単結合の長さにまでなっている。T₁, R⁺に対しab-initio計算ではST0-3G基底関数を用いたため、基底関数の貧弱さが問題になっていると考えられる。一方AM1法は構造に関してはdoubleξ相当のab-initio計算の結果とかなり近い構造が得られている例が多く報告されているが、今回の結果でもS₀ではほぼ同じ値が得られておりST0-3G計算による結果より信頼性が高いと考えられる。

DBCH-5-ol、DBCH-5-oneについてもAM1/SDCIを用いて同様な計算をおこない、図6、7に示すような構造が得られた。DBCH、DBCH-5-ol、DBCH-5-oneのS₀、R⁺、T₁の構造を比較すると非常に良く似ていることが分かり、ラマンスペクトルの類似性と対応した結果が得られた。DBCH-5-oneが特に大きく持つであろうと思われるシクロヘプタトリエン環のひずみに関しては、最適化構造からははっきりとした知見を得ることはできなかった。

(2) 異性体の反転ポテンシャル及び熱力学的安定性について

基底状態のDBCH及びDBCH-5-olのラマンスペクトルを分解能を上げて測定し比較してみると、1620cm⁻¹、1310cm⁻¹、1200cm⁻¹近辺のバンドがDBCHでは1本であるのに対しDBCH-5-olでは2本に割れていることが分かった。(図2では1621cm⁻¹となっているバンドは1626cm⁻¹と1618cm⁻¹のバンドが分解能が低いために重なって見えている。)これらの2本のバンドの相対強度は温度によって変化することから2つの異性体が溶液中で共存していると考えられる。これはシクロヘプタトリエン環が反転運動をすることによって2つの構造間を行き来する大振幅振動を行っているからである。DBCHではこの2つは等価となりラマンスペクトルは同一のものとなって区別できないが、DBCH-5-olでは不等価になるため図8に示すようにOH-axial型とOH-equatorial型の異性体が存在し、バンドもそれぞれに対応して2つに分裂すると考えられる。温度可変ラマンスペクトルを測定し1628cm⁻¹と1618cm⁻¹のバンドを波形分離してその相対強度から異性体のエネルギー差ΔHを見積もったところ520(cal/mol)という値が得られた。

NMRの測定によって5位およびOH基のプロトンのケミカルシフトから異性体の帰属をし、積分強度比からOH-equatorial型の方がエネルギー的に安定であることがわかった。また温度可変にすることによりΔHとして541(cal/mol)という値が得られた。さらにスピン結合定数について解析することにより、OH基の自由回転の止まった低温下ではH₅-C₅-O-H₆の二面角φは大雑把に見積もってOH-axial型では180°、OH-equatorial型では60°であることが推定された。さらにより簡単な系であるDBCHについて温度可変NMRで調べたところDBCHの反転運動の活性化自由エネルギーΔG*として9.71(kcal/mol)が得られた。

さて、このように実験から求められた値に対し分子軌道計算を用いて理論的に

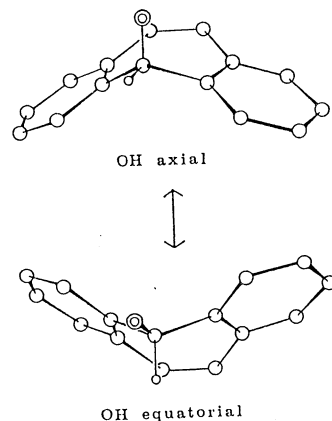
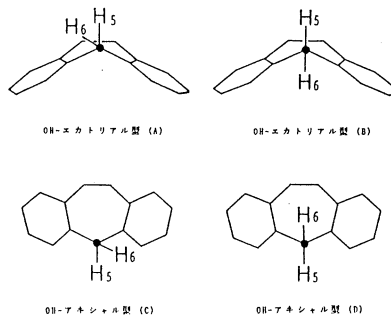


図8 DBCH-5-olの立体異性体 (●は酸素原子を表わす)

表1 DBCH-5-ol基底状態の相対エネルギーの二面角依存性

異性体のタイプ	H ₅ -C ₅ -O-H ₆ のなす二面角(φ) (deg)	相対エネルギー (cal/mol)
OH-エクatorial型 (A)	58	0
	180	1930
OH-アキシアル型 (B)	60	725
	180	658



計算し、比較を行った。まずはDBCH-5-01のab-initio計算による構造最適化について述べる。最適化構造は先に示した通り(図6)であるが、H₅-C₅-O-H₆のなす二面角φをいろいろ変えた初期構造を用いて構造最適化を行い、OH-axial型、OH-equatorial型それぞれ二つずつのエネルギー極小構造が得られた(表1)。NMRからOH-equatorial型の方が安定だということがわかったが、ab-initio計算からもOH-equatorial型の方が658(cal/mol)だけ安定であり、この値はラマンスペクトル及びNMRから見積もられた値を良く再現していることがわかった。さらにNMRから推測されたように、OH-equatorial型の二面角φは58°の方が180°より安定であり、OH-axial型ではわずかな差ではあるが180°の方が安定であることが計算によっても支持された。同様な結果はAM1計算からも得られΔHは560(cal/mol)となった。

DBCHの反転ポテンシャルの活性化自由エネルギーは温度可変NMRから9.71(kcal/mol)という値が得られたが、ポテンシャル局面の様子を見るためにAM1法によって分子軌道計算を行った。反転ポテンシャルの座標として2つのベンゼン環のなす角αを選び、αを0°から75°まで5°刻みで動かして各αの点で構造の最適化を行い、SCFエネルギーをプロットした(図9)。またT₁及びR⁺のエネルギー曲線も基底状態の構造を用いてSDCI計算を行ってプロットした。反転ポテンシャルの基底状態における活性化自由エネルギーは9.2(kcal/mol)と計算され実験値と非常に良く一致している。さらにT₁及びR⁺については基底状態と異なり活性化自由エネルギーはかなり小さくなっていることを示唆している。

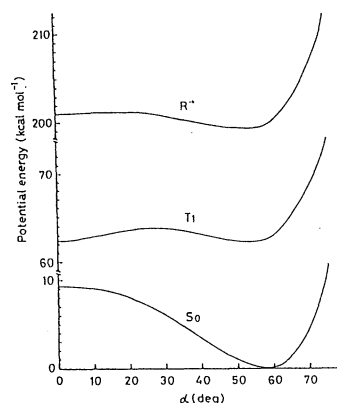


図9 DBCHのS₀、T₁、R⁺のポテンシャル曲線

T₁状態及びR⁺における立体異性体の存在について温度可変ラマンスペクトルによって調べたところ、T₁状態において1503cm⁻¹の大きなバンドの肩にある1485cm⁻¹のバンド強度が温度を上げるとともに増大することがわかった。このことからT₁状態においても基底状態と同様にOH-axial型とOH-equatorial型の二種類の異性体が存在していると推定されるが、残念ながらラマンスペクトルからはどちらの異性体が安定かを判断することはできず、また波形の分離が困難なためΔHを求めることもできなかった。またR⁺についてはこのような現象は見られず、どちらか一方のみが存在していると思われる。

そこでAM1/SDCI法を用いて様々な初期構造を考慮して構造最適化計算を行ったところ、T₁、R⁺ともにOH-axial型、OH-equatorial型に対応する二つのエネルギー極小構造が得られた。なお最適化構造については既に図6に示してあるが結合長についてOH-axial型とOH-equatorial型の間有意の差はみられなかった。T₁、R⁺ともに基底状態と同じようにOH-equatorial型の方が安定であり、そのエネルギー差はT₁で560(cal/mol)、R⁺では2.26(kcal/mol)となった。ΔHがT₁では基底状態とあまり変わらないことからT₁では二つの異性体が共存している可能性が強いに対し、R⁺では基底状態の約4倍という大きな値になっておりOH-equatorial型のみが支配的に存在している可能性が強いことを示唆している。このようにT₁では二つの異性体が存在しており、R⁺では一つの異性体だけが安定に存在しているということが実験と理論の両面から支持された。

4. 発表・出版実績

- 阿部、国松、下島、高橋、分子構造討論会 91年10月福岡
 橋本、下島、湯沢、日浦、阿部、高橋、J. Mol. Struct. 242, 1(1991)
 阿部、国松、下島、高橋、Chem. Phys. Lett. 178, 547(1991)

分DM8 施
実 19,413
許 20,000

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）、井上雅人（阪大工）、井上 徹（阪大工）

1. 研究目的・内容

周期率表で後周期に属するヘテロ元素は、ハイパーバレント結合を有するアート錯体を生成しやすいという特徴を有しており、この特性を活用する有用な有機合成反応が数多く開発されている。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、テルルのアート錯体を中間体としてリチウム-テルル交換反応が効率良く進行することを見い出すとともに、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。本研究では、テルルを中心に、同族のセレンおよび同周期の元素であるスズ、ヨウ素の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、それらを比較することにより、各元素の特性を明らかにすることを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

プログラムはライブラリープログラムの“GAUSS86”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(Te,Sn,I,Se) + anion s(H) + d(Te,Sn,I,Se)を用いたRHF法による構造最適化を行なった。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。中心元素の diffuse関数の ζ 値はアート錯体 H_3Te^- 、 H_3Sn^- 、 H_3Se^- 、 H_2I^- を用いて求めた値 0.030(Te)、0.096(Sn)、0.026(Se)、0.027(I)を用いた。本研究では、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、相互作用を明らかにすることを重点に計算を行なった。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。

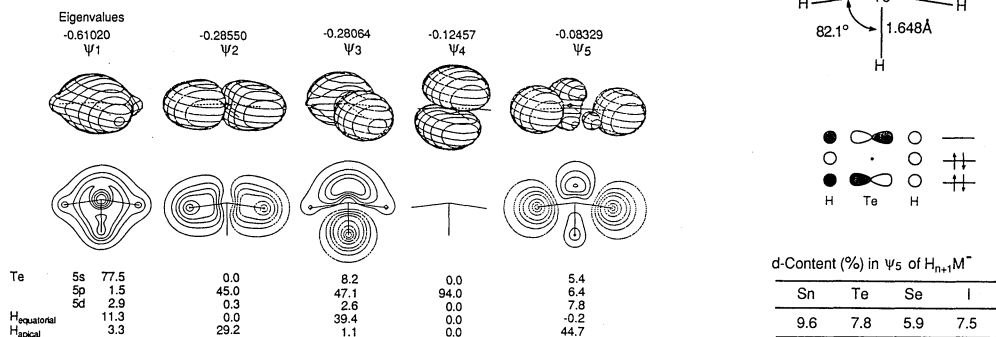
3. 研究成果

H_4Sn 、 H_2Te 、 H_2Se 、HIの最適化構造は実測値とよく一致した。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、2つのローンペアをエカトリアル位に有する三方両錐に近い構造 (C_{2v})であり、 H_3Sn^- 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_{2v} の構造は HFレベルで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。いずれの場合も、負電荷は三中心四電子結合よりなるハイパーバレント結合に関与する2つのアピカル水素に局在化しているが、スズの場合にはエカトリアル位の水素にも負電荷が分散していること、およびエカトリアル結合の長さが H_4Sn よりかなり伸びていることより、エカトリアル結合もハイパーバレント性を有することが明かとなった。中性分子(H_nM)とヒドリドからアート錯体 ($H_{n+1}M^-$)を生成する反応において、ヒドリドはH-M結合の逆方向から中心元素に攻撃することが明かとなった。そのエネルギー変化は、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增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、いずれのレベルでも原系とのエネルギー差は小さい。テルル、スズ、ヨウ素についてはHFレベルでは、これらの反応には遷移状態

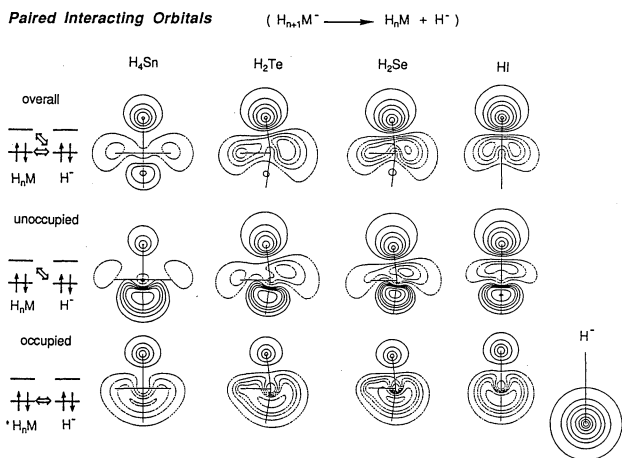
は存在せず、エネルギーは単調減少となった。

下図には、 H_3Te^- の3次元、および分子の平面で切った2次元の正準分子軌道図、ならびに各分子軌道に対する、テルルの5s, 5p, 5d軌道、エカトリアルおよびアピカル位の水素の原子軌道の寄与をそれぞれ%で示した。ハイパーバレント結合は2番目と5番目に対応しており、5番目の軌道にはd軌道がかなり混ざっている。d軌道の寄与は、セレン、ヨウ素、テルル、スズの順に大きくなり、これはアート錯体の安定性の傾向と一致している。

Molecular Orbitals of H_3Te^-



次に、藤本らの方法により、アート錯体をヒドリドと残りのフラグメントに分け、相互作用軌道を求めた。ヒドリドの占有軌道と、フラグメント側の非占有軌道および占有軌道との相互作用をそれぞれ中段および下段、この2つ相互作用を合せた図を上段に示した。ヒドリドはこれらフラグメントの下端に位置する。定性的ではあるが、安定なアート錯体を生成するものほどフラグメント側の σ^* 軌道が大きく広がり、また反発する占有軌道の密度が低い。また、安定なアート錯体を生成するスズの場合には、この2つの効果を合せても結合性軌道がはっきりと残っている。ヒドリドはH-M結合の σ^* 軌道と相互作用しながら近づくものと考えられる。



4. 発表・出版実績

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 41,273

許 46,800

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。平成2年度における計算機利用の目的は次の3点であった。

1) ヘム酸素錯体のSCF-MCSCF計算

ヘモグロビン、ミオグロビンの反応中心であるヘム酸素錯体の電子構造は多数の研究者による長年の研究にも関わらず、いまもって確定的にはなっていない。われわれの *minimal basis* のSCF-MCSCF計算によって、この分子の電子構造は多数の電子配置の混合から成り立っていることが明らかになったが、信頼にたる波動関数は未だ得られていない。この研究は、Hartree-Fockの極限に近い *basis set* をもちいて、Fe-O₂結合の電子状態を明らかにしようとするものである。

2) 分子軌道計算のプログラムJAMOLのUNIX化

UNIXワークステーションの高速化と普及が急速に進んでいる。スカラ性能はスーパーコンピュータも追い越す勢いである。また、次に述べるようなグラフィックス能力もUNIXワークステーションの上で急速に高度化している。分子研センターのIRISワークステーションを使って、JAMOLプログラムのUNIX化を行った。

3) グラフィックスプログラムKORIN/

IRISの機能強化

2)と関連して、分子軌道、電子密度、静電場などを表示するKORINプログラムの強化をIRISワークステーションを用いて行った。

2. 研究方法・計算方法 および 3. 研究成果

1) ヘム酸素錯体のSCF-MCSCF計算

ヘム酸素錯体は写真1のディスプレイに描かれているような分子である。計算にもちた構造では、側鎖は省き、C_sの対称性をもたしている。JAMOL4によるSCF計算まで完了し、現在JASON2によるMCSCF計算を実行している。この計算に要したファ

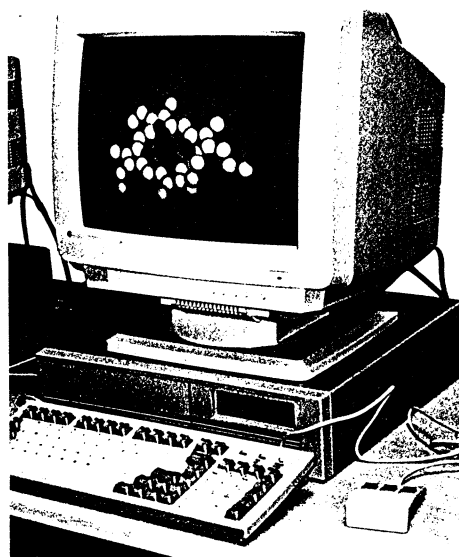


写真1 ヘム酸素錯体の
ディスプレイ

イル容量は次の通りであった。2電子積分4.20GB、スーパーマトリックス4.25GB。これらのデータは、計算実行中はパラレルIOディスク上に置き、保存には追記型の光ディスクを用いた。ソーティングなどに使用したワーキングファイルの容量も同程度である。

このような大型ファイルの入出力は未踏の領域であったため、ディスクシステムの不備などのため、正常実行にたどり着くまで、多くの試行を必要とした。SCF繰り返し計算におけるS-820のベクトル性能とパラレルIOきわめて有効に働いた。

1回の繰り返し毎に、約3GBのデータの入力と積和計算が行われたが、CPU時間は48秒、実行時間は3.5分であった。収束回数は23回である。

2) 分子軌道計算プログラムJAMOLのUNIX化

UNIX化を完了し、分子研センターとプログラム交換機構JCPEに登録中である。

3) グラフィックスプログラムKORIN/IRISの強化

分子軌道計算から求められる分子周辺の静電場を表現するために、電気力線表示を整備した。電気力線の表現には、標準の実線のものとはチューブのものがあり、電場の勾配の変化を色で表せるオプションもある。写真2はチューブ表現を使ったものである。2)と同じく、分子研センターとJCPEに登録中である。

4. 発表・出版実績

- 1) T.Sakuma, T.Takada, H.Kashiwagi, H.Nakamura, Int.J.Quant.Chem., Quant.Bio.Symp. 17,93(1990).
- 2) Y.Mochizuki, K.Tanaka, H.Kashiwagi, Chem.Phys.Lett.in press(1991).
- 3) 伊奈、秦野、柏木、NICOGRAPH、東京(1990).

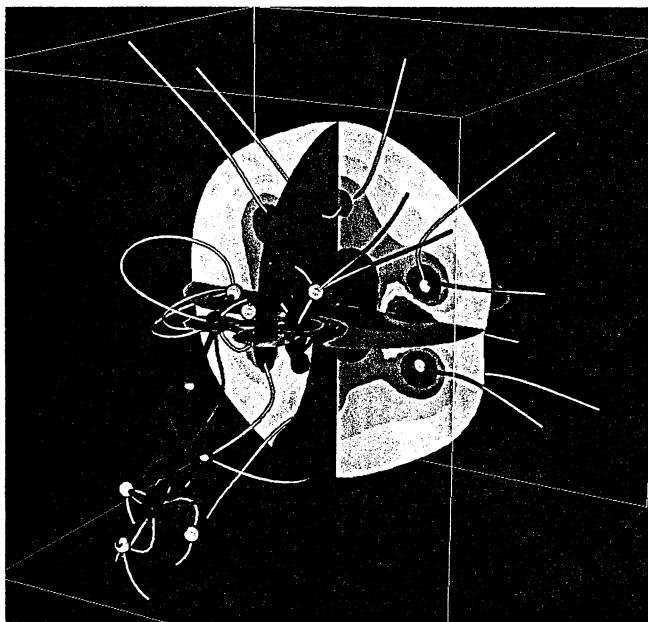


写真2 KORIN/IRISによる電気力線の表現。分子はアセチルコリン。

分	DN4施
実	17,364
許	18,800

ポテンシャル揺らぎと液体分子運動の非平衡過程

Fluctuations in potential energy and non-equilibrium processes of motion of liquid molecules

○ 森田昭雄 吉田真史 (東大教養)

1. 研究目的・内容：

化学反応の多くは溶液状態でおこなわれる。その反応速度は、反応分子の構造や反応機構だけでなく、溶媒分子の動的な性質にも依存する。本研究では、溶媒の粘度が反応速度に及ぼす影響に重点をおいた。この問題に関する理論的な基礎は K r a m e r s によって築かれ、反応速度係数の粘度依存性に極大値があるという結果は、K r a m e r s のターンオーバーとして知られている。しかし、同理論では、低粘度領域については反応直後の動的過程を、中高粘度領域については十分時間を経た定常過程を考察しており、極大値の存在が明確に示されているわけではない。また、定常過程についての数学的取り扱いには問題点もある(森田⁽¹⁾)。そこで、定常過程の挙動を全粘度領域について検討することにした。しかし、解析的な方法の場合には、粘度の大きさに応じて、異なった近似を用いる必要があるので、数値計算をおこなった。

2. 研究方法・計算方法：

一次不可逆反応 $A \rightarrow B$ を、W型ポテンシャル内におけるブラウン粒子の運動とみなす。一方の井戸にある粒子を反応物 A、他方の井戸にある粒子を生成物 B とし、初期には一方の井戸にのみ粒子を分布させる。不可逆性を再現するため、中央の障壁付近に一種の吸収壁を設定し、その位置まで到達した粒子は反応が完了したものとして、ブラウン運動を中止させる。そして、吸収壁に到達しない粒子数の時間変化から、この反応の反応速度係数 k を求める。

1 個のブラウン粒子の軌跡は、次の L a n g e v i n の式を数値計算して求める

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\beta \frac{dx}{dt} - \frac{dU(x)}{dx} + w(t)。$$

ここで、m は粒子の質量、 β は溶媒粘度に対応する摩擦係数、U (x) はポテンシャル、w (t) は溶媒からの揺動力である。U (x) は、x の多項式とした。w (t) は揺動散逸定理をみたく白色ノイズを想定しているが、二色性ノイズで近似した。その方法は前年度までの研究で確立されている。上式は一般に数値積分をおこなうことになる。初期状態は任意に選ぶことができるが、計算時間を節約するため、マックスウェル・ボルツマン分布とした。上述の吸収壁を $x = x_w$ に設定し、粒子がこの点に到達した時点で軌跡の計算を終了する。確率密度 $p(x, v, t)$ や反応速度係数を求めるためには、このようにして求めた軌跡を 10 万から 100 万個重ね合わせる必要があるため、大型計算機の利用が有用である。

3. 研究成果：

- (1) . 初期状態に依存しない、定常過程が実現することが確認された。この過程では、確率密度の形状は時間変化しないことがわかった。そして、位置空間の分布はボルツマン分布に従うが、速度空間の分布はマックスウェル分布とは多少の差違があった。この差違は上記の吸収壁の影響である。(2) . 反応物に相当する粒子数は指数関数的に減少することがわかった。このため、一次不可逆反応の反応速度係数に対応する量が得られた。(3) . この反応速度係数 k は、摩擦係数 β に対して極大値をもつことがわかった。(図1) すなわち、K r a m e r s のターンオーバーが確認された。既存の理論的研究と異なり、全粘度領域について同一の手順で考察したことに意味がある。また、速度分布が常に非平衡状態であることがターンオーバーの原因であることがわかった。(4) . 反応速度係数 k はアレニウス型ではなく、前指数因子に温度を含むことがわかった。

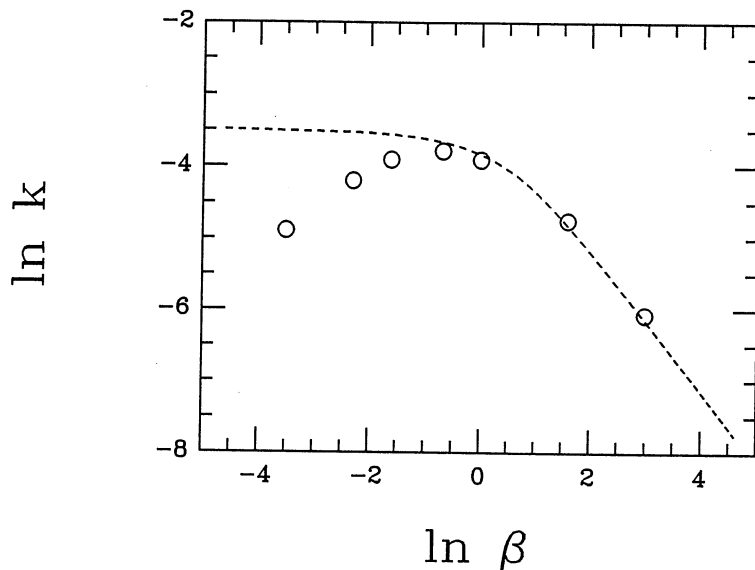


図1. 反応速度係数の粘度依存性

$$U(x) = \begin{cases} x^2 & (x < 2) \\ 8 - (x-4)^2 & (2 \leq x < 6) \\ (x-8)^2 & (6 \leq x) \end{cases} \quad \begin{array}{l} x_w = 6 \\ \text{サンプル数: } 50 \text{ 万} \\ \text{破線: K r a m e r s の中高粘度領域の式} \end{array}$$

4. 発表：

- (1) . 森田 J. Chem. Phys. 1991 (in press)
- (2) . 森田 J. Molecular Simulations 1991 (in press)
- (3) . 森田 分子構造討論会 1990年 10月 福岡
- (4) . 吉田、森田 分子構造討論会 1990年 10月 福岡
- (5) . 森田 第13回溶液化学シンポジウム 1990年 12月 新潟
- (6) . 吉田、森田 第13回溶液化学シンポジウム 1990年 12月 新潟
- (7) . 森田 日本化学会第61春季年会 1991年 4月 神奈川
- (8) . 吉田、森田 日本化学会第61春季年会 1991年 4月 神奈川

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	32,521	
許	36,000	

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）、飯高敏晃（早稲田大理工）

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。

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に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に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, Titterington 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たり2個の原子に拡張したもの、SLONはさらに単位表面格子当たり10個の原子が入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。

又、ポジトロニウム形成の応用として、表面に吸着している原子・分子の結合電子を奪ったポジトロニウム形成を、吸着子の原子配置の決定に用いる方法を提案し、計算を行なう。

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い、角度分解光電子分光のスペクトルの計算で実験と比較することに依って、計算に用いる表面のパラメータを決め、それを用いてこれに対応するポジトロニ

ウムスペクトルを計算した。

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。このプログラムの完成に依って角度分解ポジトロニウムスペクトルの精密な計算が可能となる。

角度分解ポジトロニウムスペクトルは表面の電子状態の測定に役立つが、一方、ポジトロニウム形成を別のやり方で応用すると、表面吸着原子の配置を決められることがわかった。これは表面吸着原子と下地の表面とを結びつけている結合電子をポジトロニウム形成で奪って、その吸着原子を脱離させてその強度を測ることで達成される。なぜなら、そのポジトロニウム形成強度はその原子の吸着位置での陽電子の波動関数の強度に比例するからである。しかも、このポジトロニウムを用いる方法はdiffused LEED と違って脱離して来る原子そのものを（イオンとして）測定するので、他の原子の信号が混じることはない。又、EXAFSと違って陽電子線を照射するだけですべての原子について、原則的には適用可能である。従って、特に水素原子についてが興味深いと思われるので、本年度は1s状態についてだけのプログラムを作ってSi(100)2x1表面上の水素についての計算を行なった。

4. 発表・出版実績または予定

石井、新藤 *Surface Science* **242** (1991) 256

石井、逢坂 *Surface Science* **242** (1991) 250

石井 鳥取大学教養部紀要 24 (1990) 21

石井 *Radiation Effects and Defection Solids* 印刷中

石井、村田 *Surface Science* 投稿中

分 DN6 施

実 15,952
許 16,000

鉄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

—分子動力学法によるTiO₂多形の構造及び物性の計算—

Computer simulation of the structural and physical properties
of iron under ultra-high pressure and high temperature

○松井正典（金沢医大）

1. 研究目的・内容

酸化チタン（IV）TiO₂には天然に3種の多形、ルチル、アナターゼ、及びブルッカイト、が知られている。これらのうち、ルチルが、常温常圧下における安定相で、他の2者は準安定相と考えられている（Navrotsky & Kleppa, 1967; Jamieson & Olinger, 1969）。これら3相は、いずれも、高压下で（高温が必要な場合もある）、 α -PbO₂型構造の高压相（TiO₂ IIと呼ばれている）に転移するが、この高压相は、常圧下でも準安定相として存在が可能である（McQueen et al., 1967; Simons & Datchille, 1967）。その他、衝撃圧縮実験から、ホタル石（又は、歪んだホタル石）型構造をもつ超高密度相の存在が示唆されている（McQueen et al., 1967; Kusaba et al., 1988）。

本研究の目的は、常温常圧下で存在可能な酸化チタン（IV）の4種の相、ルチル、アナターゼ、ブルッカイト、及びTiO₂ II、の構造とそれらの温度、圧力依存、及びエネルギー的安定性を、分子動力学（MD）法を用いて、高精度で再現あるいは予測することにある。加えて、酸化チタン（IV）は、マントル深部の重要鉱物、ステイショバイトSiO₂、のモデル物質として適しており、本研究は、地球科学的にも極めて意義深い。

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_{ij} の和で近似した。 V_{ij} 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⁻¹ Å⁻¹である。r_{ij}は原子iとj間の距離、q_i、A_i、B_i、C_i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。酸素イオンの有効電荷（=-チタンイオンの有効電荷/2）については、Traylor et al. (1971)が、ルチルにおけるフォノンの分散関係の実測値を用いて求めた値を使用した。又、酸素イオンのファンデアワールス係数は、我々が先に、MgSiO₃結晶その他で求めた値（Matsui, 1988）を使用した。その他の必要なエネルギーパラメータは、ルチル、アナターゼ及びブルッカイトの実測の結晶構造（Meagher & Lager, 1979; Abrahams & Bernstein, 1971; Rao et al., 1970; Horn et al., 1972）、及びルチルの実測の弾性定数（Manghnani et al., 1972; Fritz, 1974）を用いて求められた；TiO₂ IIの結晶構造は、粉末X線解析により得られている（Simons & Datchille, 1967）が、求められた原子座標の精度が不十分であり、そのため、エネルギーパラメータを求めるための観測データとしては、今回は含めなかった。

MD計算を行うための基本セルとして、ルチル、アナターゼ、ブルッカイト、TiO₂ IIのそれぞれについて、単位格子の96倍（4a₁ x 4a₂ x 6c；576粒子系）、32倍（4a₁ x 4a₂ x 2c

; 384粒子系)、18倍(2a x 3b x 3c; 432粒子系)、48倍(4a x 3b x 4c; 576粒子系)のものを選んだ。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Nose(1984)の方法を用いた。構造及び物性への量子補正はMatsui(1989)により行った。

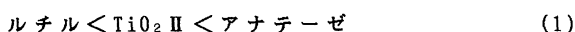
3. 研究成果

4相のそれぞれについて、300 K、0 GPaでの構造の計算値と実測値との一致は、かなり満足のゆくものであった。例えば、格子定数の誤差は、最大でも2%であった。Ti-O距離の平均値における実測値と計算値との差は、4相のいずれについても0.01 Å以内であった；個々の最近接Ti-O距離の最大誤差は、ルチル、アナターゼ、ブルッカイト、TiO₂ IIについてそれぞれ、0.05 Å, 0.02 Å, 0.06 Å, 0.06 Åであった。モル体積の実測値は、TiO₂ II < ルチル < ブルッカイト < アナターゼであるが、我々の計算値も同一の傾向を示した。

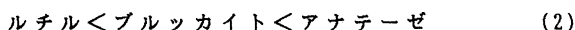
圧縮率については、これまで、ルチルのみ精密な実測値が報告(Manghnani et al., 1972; Fritz, 1974; Ming & Manghnani, 1979)されていたが、その値と今回の計算値との差は10%であった。我々は最近、放射光からのX線を用いた、高圧下における粉末X線解析により(Akaogi et al., 1990)、TiO₂ IIの室温での圧縮率を求めたが、得られた実測値と今回の計算値との差は、12%であった。

体積熱膨張率は、ルチル、アナターゼ、ブルッカイトについて実測値が報告されており(Rao et al., 1970; Meagher & Lager, 1979)、今回の500 Kでの計算値は、ルチル、アナターゼ、ブルッカイトのいずれも実測値に比べて有意に(30~40%)小さい。この点に関して、ポテンシャルモデルの一層の精密化が求められる。

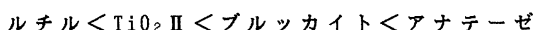
室温でのエンタルピー差については、Navrotskyらにより、ルチル-TiO₂ II間及びルチル-アナターゼ間で、カロリメトリーによる実測値が報告されている[H(rutile)-H(TiO₂ II) = -3.2(7) kJ/mol at 294 K(Navrotsky et al., 1967); H(rutile)-H(anatase) = -5.2 kJ/mol at 298 K(Navrotsky & Kleppa, 1967)]。故に、室温でのエンタルピーの実測値は、



である。Mitsuhashi & Kleppa(1979)は、971 Kでの、ブルッカイト及びアナターゼのルチルへの転移エンタルピーを測定した[H(rutile)-H(Brookite) = -0.7(4) kJ/mol at 971 K; H(rutile)-H(anatase) = -3.3(8) kJ/mol at 971 K]。Mitsuhashi & Kleppaのデータから、971 Kでのエンタルピーは、



の順であるが、比熱は通常、多形間で類似の値を示すので、この順序は室温においても保持されることが予想される。これら2種[上記(1)及び(2)]の実測のエンタルピーの傾向は、今回の300 Kでの、4相のエンタルピーの計算値における大小関係



と良く適合している。室温で、TiO₂ IIはブルッカイトよりも小さなエンタルピーを持つことが計算により求められたが、このことに関しては、将来の測定が期待される。

4. 発表・出版実績または予定

松井 日本鉱物学会、90年6月札幌

松井 XVth Congress of the International Union of Crystallography.

90年7月 Bordeaux, France

遷移金属化合物の電子状態の理論的計算

分 DN9 施
 実 14,436
 許 14,800

Theoretical calculation of the electronic structure
 of transition metal compounds

○浅野 撰郎、山口 正剛、笹沼 克信

(東大教養)

1. 研究目的・内容

固体の電子状態を記述するのに古来バンド模型とハイトラーロンドン(HL)模型の二つの描像が用いられてきたが、現在ではほとんどすべての定量的な計算には局所密度近似に基づくバンド計算が用いられている。しかし電子相関が強い遷移金属化合物のような場合、この方法が無効であることが多く、むしろHL模型に基づく定量的な計算法の確立が不可欠である。そこで量子化学の分野で開発されたMCSCF法やCI法の手法を用いて結晶中のクラスターの電子状態の計算を行い、固体の性質をどの程度定量的に理解できるかを試みた。本研究ではモット絶縁体の代表的な例として知られているNiOに対して、

- (A) 結晶場によるd電子準位の分裂に起因するd-d光吸収スペクトル
- (B) バンドギャップ

についての計算を行った。(A)に関しては結晶場理論、配位子場理論で数多くの計算が行われてきたKNiF₃についても計算を行った。(B)では電荷移動型(CT-gap, O(2p)→Ni(3d))とモットハバード型(MH-gap, Ni(3d)→Ni(3d))の二種類のギャップについての計算を行った。最近ではNiOは電荷移動型の物質であると言われている。

2. 研究方法・計算方法

固体のNiO、KNiF₃に対し、Ni原子一つとその周りの最近接原子6個からなるNiO₆¹⁰⁻、NiF₆⁴⁻クラスターを考え、周囲の格子点には点電荷を置いて近似的なマードルンゲポテンシャルを加える。用いたGauss型基底関数は、Ni²⁺に対し(14s9p6d)/[8s4p3d]、O²⁻、F⁻に対し(10s5p)/[3s2p]であり、O、Fのp軌道は負イオン用に少し広げている。これらのクラスターに対し、基底状態に対するSCF法による計算で決められた一電子軌道を出発点として、CI法、MCSCF法などによる計算を行って上記の物理量(A)、(B)を求めた。(A)では励起エネルギーをCI法による計算で求めた。(B)を評価する場合、基本的には一つのクラスターから電子を抜き去るのに要するエネルギーと別のクラスターに電子を加えるのに要するエネルギーの和を、自由な電子-正孔対の生成エネルギーと考えてバンドギャップとした(II)。しかしこの方法では後の結果にあるように計算精度の点で問題があり、一つのクラスター内での電荷移動型ギャップ(電子-正孔間にある程度の引力が働き、エキシトンの励起に対応すると考えられる)も参考として求めた(I)。また、求める状態に対し必要に応じてMCSCF(CASSCF)法、CI法を利用した。主に使用したプログラムはHONDOである。

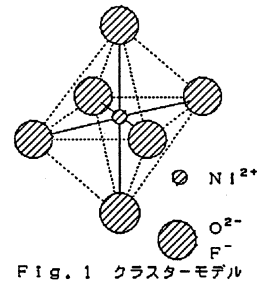


Fig. 1 クラスターモデル

3. 研究成果

(A) d-d光吸収スペクトル

(表1参照)

3万次元程度のFOCI計算により、低い励起状態に関しては実験結果とのかなりよい一致が得られた。高い励起状態になると、実験結果との差が目立つようになるが、これは基底状態で決められた一電子軌道を用いていることや、dynamicなcorrelationの効果によるものと考えられる。

(B-I) 一つのクラスターで求めた CT-gap (表2参照)

まず価電子軌道 (Ni(3d), O(2p)) 内であらゆる配置 (253個) をとった CI 計算 (FVCI) を行い、最も低い電荷移動状態への励起エネルギーを求めた。次にこの状態に対して MCSCF 計算を行うと、主に d 電子が一つ増えたことによる d 軌道の大きな緩和効果により、約 5 eV エネルギーが下がった。さらに、MCSCF 計算により決めなおした一電子軌道を用いて FOCI 計算を行うと、酸素の 2p 軌道に作ったホールが局在化する効果 (詳細はまだ明かでない) で約 3 eV 下がった。ab initio な計算が可能なのはここまでであり、あとは実験結果を利用して、各種の補正を加えた。d 電子の dynamic な correlation の効果、酸素の 2p 軌道がバンドを作ってエネルギー的に広がる効果 (バンド効果)、クラスター外からの screening の効果などである。合計すると実験結果 (4.3 eV) に近いギャップとなった。

(B-II) 二つのクラスターで求めた CT-gap と MH-gap (表3参照)

クラスター内の電子数を変化させてしまうのでクラスター外からの screening の効果が非常に大きくなり (5 eV 程度)、この評価が難しく、二つのギャップの大きさとその大小については確かなことは言えない。

(Bのまとめ)

定量的によい結果は得られなかったが、(B-I) により、電荷移動型ギャップが実験で観測される程度の大きさになるための物理的な根拠は示すことができたと思われる。

表1 基底状態 (${}^3A_{2g}$) からの励起エネルギー (eV)

		${}^3T_{2g}$	A^3T_{1g}	a^1E_g	a^1T_{2g}	a^1A_{1g}	B^3T_{1g}	${}^1T_{1g}$	b^1E_g	b^1T_{2g}	${}^1A_{1g}$
NiO	cal.	1.04	1.76	2.10	3.14	3.27	3.44	3.82	4.68	4.75	7.70
	exp.	1.13	1.75	1.95	2.75	2.94	3.25	3.52			
KNiF ₃	cal.	0.85	1.46	2.25	3.03	3.47	3.26	3.81	4.35	4.44	8.01
	exp.	0.90	1.55	1.91	2.59		2.95				

表2 (eV)

CT-gap	
FVCI	16.7
MCSCF	11.1
FOCI	8.7
+correction ^a	~4.0
各種補正 (eV)	
dynamic correlation	~-1.6
screening ($\epsilon=5.76$)	~-2.4
バンド効果	~-0.7

表3 (eV)

	CT-gap	MH-gap
FVCI	23.3	22.5
MCSCF	16.6	14.5
+correction ^a	~3.2	~4.1
各種補正 (詳細は略)		
screening, バンド効果		
hole localization		
dynamic correlation		

4. 発表・出版実績または予定

山口、浅野 日本物理学会
同上

1990年秋の分科会、1990年10月岐阜
1991年春の分科会、1991年3月東京

分	D03 施
実	7,303
許	9,600

(早大・理工) ○宇田応之 橋勝 日比野陽一郎 茂木昌都 太田秋津 花田亨

1. 研究目的・内容

イオン励起 X 線分光 (PIXE) 法は多重電離確率が非常に高いため、得られるスペクトルにはサテライト X 線が顕著に現れる。このサテライト X 線の強度分布は、化合物によって大きく変化することが知られ、注目されている。本研究では、化学結合効果が最も明瞭に現れるフッ化物の F K α 線に注目し、そのサテライト強度変化の原因を検討する。一般に、サテライトスペクトル強度は、フッ化物の共有性が大きいほど、減少する傾向にある。しかし、これに対して例外もあり、共有性の小さい KF, SrF₂, BaF₂ といったフッ化物も、サテライト強度が大きく減少した。このサテライト強度変化は、多重電離後、X 線の発生する前に”分子軌道の組換え”で電子空孔の再配列が起こるためと考えられる。しかし、これについて定量的な説明はほとんどないのが現状である。

2. 研究方法・計算方法

共有性の異なる一連のフッ化物に対して、基底状態及び励起状態すなわち多重電離状態の電子構造計算を行う。

この計算では、H. Adachi らによって多くの検討や改良が加えられた S C A T (Discrete Variational (DV) - X α 法) によって分子軌道計算を行うプログラム) を用いる。

3. 研究成果

特性 X 線 (図表線) の強度は電離断面積と蛍光収率から求めることができる。一方、サテライト X 線の強度を見積もるためには、多重電離断面積とその蛍光収率との他に、多重電離後、X 線発光前の外殻電子空孔の再配列も評価する必要がある。このことから、サテライト X 線の強度解析は非常に複雑となる。そこで、本研究では、蛍光収率は化合物によって変化しないものと仮定した。さらに、多重電離前後の電子構造計算から得られるエネルギーレベル図をもとにして、化合物を以下の 3 つに分類した。多重電離によって電子空孔のできる F 2 p レベルと隣接原子の外殻レベルが、a) Level crossing する化合物 (NaF, RbF, CsF など)、b) Level matching する化合物 (KF, SrF₂ など)、c) Level crossing も Level matching も起こさない化合物 (MgF₂, CrF₂, FeF₂, CoF₂, NiF₂, CuF₂ など) というように分類した。

c) に属する化合物は、電離後に F 2 p 軌道と隣接原子の外殻軌道との間に分子軌道の形成はなく、F 2 p 軌道上の電子空孔の再配列はないといえる。従って、サテライト強度変化は多重電離断面積の変化から説明できると考えられる。多重電離断面積が電離前の化合物の電子状態に依存するとすれば、サテライト強度分布と化合物の電子状態との間には、何らかの相関関係があると考えられる。そこで、固体を数個の原子からなるクラスターモデルで代表させ、それに対して分子軌道計算を行った。その結果、サテライト相対強度と

化合物のイオン結合性あるいは共有結合性との間には強い相関関係があることが解った。

b) に属する化合物は、サテライト強度が大きく減少することが解った。この原因は、多重電離状態で F 2 p 軌道と隣接原子の外殻軌道との間に分子軌道を形成することによって、F 2 p 軌道上の電子空孔が分子軌道を通して隣接原子に移動し、多重電離サテライトが発生しなくなるためと考えられる。

a) に属する化合物では、従来の理論によるとサテライト強度は弱いことになっているが、実験ではサテライトは強い。従って、これらの化合物に対しては、サテライトの化学結合効果に関する新しい理論を必要とする事が解った。

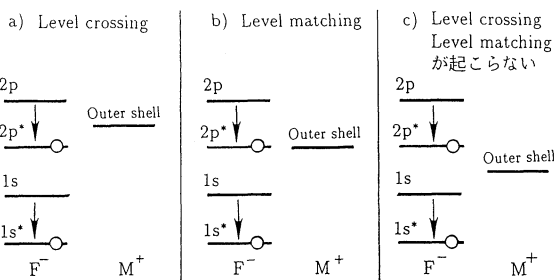
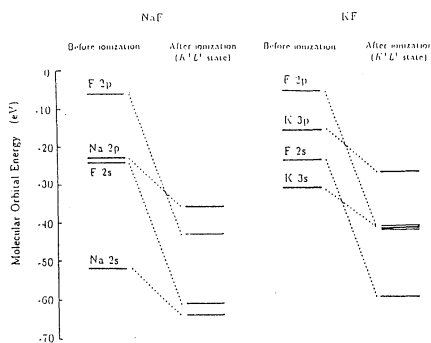


図 1 NaF と KF の多重電離前後の分子軌道エネルギーレベル図

図 2 フッ化物の分類

表 1

Net orbital and overlap populations for (FMe) ₂ ²⁺ clusters			
	MgF ₂	CrF ₂	FeF ₂
Net orbital population			
F 2s	1.988	1.981	1.970
2p	5.840	5.508	5.599
F-Me bond overlap population	0.076	0.178	0.150
Net orbital and overlap populations for (FMe) ₂ ³⁺ clusters			
	CoF ₂	NiF ₂	CuF ₂
Net orbital population			
F 2s	1.965	1.961	1.974
2p	5.526	5.461	5.414
F-Me bond overlap population	0.182	0.203	0.216

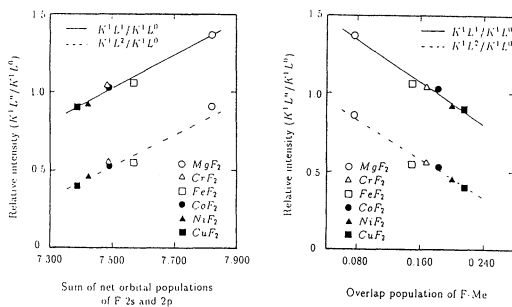


図 3 サテライト相対強度と化合物のイオン結合性あるいは共有結合性との関係

4. 発表・出版実績または予定

橋勝、向山 毅、足立裕彦、佐々嘉彦、日比野陽一郎、茂木昌都、不破耕、宇田応之
日本物理学会春期（1990年 大阪）

茂木昌都、向山 毅、足立裕彦、佐々嘉彦、橋勝、日比野陽一郎、不破耕、宇田応之
日本物理学会秋期（1990年 岐阜）

不安定化学種の理論的研究

分 D08 施

実 36,068
許 36,400

Theoretical Study of Unstable Compounds

○加藤博史(基礎化研)、中川節子(同左)、田中英司(同左)、川内進(同左)

Colin Smith(同上)、Maged Khalil(同上)

1. 有機分子, クラスタ, 生体高分子など反応中固体, 溶媒和分子種を含む不安定種の電子状態, 構造などの理論的検討を行った。

2. 分子, クラスタなどについては非経験的計算により, 分子種の Gauss 86 を使用した。また蛋白質関係は中川所帯の AMBER 3.0a を分子種計算機に移植中である。

3. 研究成果

(I) B_n , B_m ($4 \leq n \leq 8$) クラスタの振動解析による安定種の研究^{1,2)}

Gauss 86, 90により 3-21G-MP4 計算を約 120 種について行ない, 成果の一部は発表した。²⁾ 振動解析を通じ, 約半数が安定種, 他は不安定, 遷移状態種(TS)であり, TS種の座の振動モードに従って変位させ, 新しい構造の安定種も約 10 種求めた。この計算を通じ, これらクラスタには, 比較的高い対称性, 最低振動数 ($\geq 300 \text{ cm}^{-1}$) をもつ "hard species" と低い対称性, 低い最低振動数 ($\leq 100 \text{ cm}^{-1}$) をもつ, カつ低い活性化エネルギーで変位する "soft species" の二種が混在することになった。また, B_n の安定種では三次元構造, B_m では平面構造が低エネルギーの安定種となる特徴をもつことも分った。

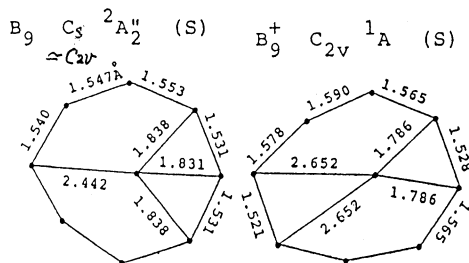
(II) B_n^+ イオンクラスタの解離の理論的研究³⁾

B_n^+ のイオン解離の実験 (L. S. Anderson, J. Phys. Chem., **92**, 5803 ('88)) と対応する計算の継続中である。3-21G-MP4 では $n \leq 12$ までほぼ終了し³⁾, 6-31G*-MP4 では $n \leq 8$ の段階である。

実験によるイオン解離の特徴は $B_n^+ \rightarrow B^+ + B_{n-1}$ (a) $B_n^+ \rightarrow B^+ + B_{n-1}^+$ (b) の両過程で n 小なる系では a 過程, n 大なる系では b 過程が最低のエネルギーで進行することである。この傾向は下表に示すように計算と一致した。なお, 表中の species は振動解析, MP4 計算による最安定種の数値である。また, 一例として B_9 , B_9^+ の最安定種の構造を下図に示したが, C_2 軸が両者で変位する構造変化が認められた。なお, 6-31G*-MP4 による安定種の対称性は 3-21G 基底とほぼ同一である。

The Dissociation Energies (in eV) by 3-21G:MP4 and Experiments by Anderson

Parent	Disso. 3-21G:MP4	Anderson	
B_5^+	$B^+ + B_4$	1.6	3.6 ± 0.7
	$B_4^+ + B$	5.7	7.1 "
B_6^+	$B^+ + B_5$	4.4	3.2 "
	$B_5^+ + B$	3.2	2.7 "
B_7^+	$B^+ + B_6$	3.2	4.8 "
	$B_6^+ + B$	3.7	5.5 "
B_8^+	$B^+ + B_7$	4.4	6.2 "
	$B_7^+ + B$	3.6	4.2 "



(III) 金属タンパク質の分子動力学

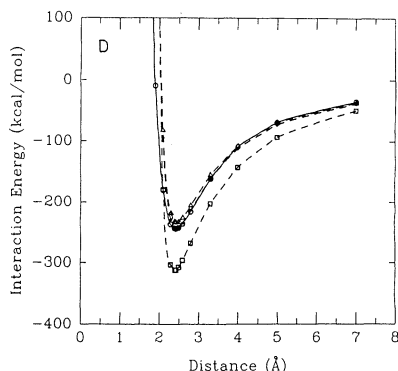
金属タンパク質の構造と機能を分子動力学を用いて分子レベルで解明する一環として、カルシウムイオンと配位子モデルに関して、*ab initio*分子軌道法計算を実行し、経験ポテンシャルパラメータの決定を試みた。⁴⁾カルシウムイオンのような正の強い電荷を持つ場合には、配位子内では分極が誘起されており、多体系モデルの相互作用エネルギーは、二体相互作用エネルギーの和とは一致しない。表には、いくつかの多体系モデルの相互作用エネルギー (basis set superposition error 補正済み) 及び非加算的な矯正値 (NAC) を示した。たとえば、カルシウムイオンに水分子が6個配位したモデルでは、NACは相互作用エネルギーの十数パーセントにも達し、二体のポテンシャルである経験ポテンシャルパラメータを決定する場合に、多体効果が大きな問題となることかわかる。図には配位子の点電荷と調節パラメータとした場合の $\text{Ca}^{2+} - (\text{H}_2\text{O})_6$ 系の経験ポテンシャルエネルギー曲線を示した。破線△印は、JorgensenのTIP3Pパラメータを用いた場合であり、破線□印は、二体系 $(\text{Ca}^{2+} - \text{H}_2\text{O})$ の点電荷を用いた場合のものである。TIP3Pは分子軌道計算にかなり近い結果を与える。TIP3Pの点電荷 (O: -0.834) を -0.870に変えると、分子軌道計算に一致した結果が得られた。

Table Interaction energies in kcal/mol and distances in Å of the many body models.

model	basis set	BSSE	NAC ^a	r ^b
d1 $\text{Ca}^{2+} - (\text{H}_2\text{O})_2$	6-31G*/GW	-100.3	3.8	2.351
d2 $\text{Ca}^{2+} - (\text{H}_2\text{O})_6$	6-31G*/GW	-243.7	40.8	2.429
e $\text{Ca}^{2+} - (\text{NH}_2\text{CHO})_2$	6-31G*/GW	-157.4	9.1	2.226
f $\text{Ca}^{2+} - (\text{CH}_3\text{COO}^-)_2$	6-31G*/GW	-484.5	23.0	2.394

^a Nonadditive correction.

^b Distances between Ca^{2+} and the ligand oxygens.



(IV) B_n , B_n の平面環状構造とπ電子の役割

(I) で示したように、 B_n , B_n の最安定構造は前者では三次元構造、后者では平面構造をとり易い。一方、 C_n , S_{2n} では、従来の計算結果では C_n では n : 奇数で線形、 n : 偶数で平面環状構造が最安定、 S_{2n} では三次元構造をとり易い (K. Raghavachari, *J.C.P.*, **85**, 6623 (1986); *ibid.*, **84**, 5672 (1986); H.F. Schaefer III et al., *ibid.*, **83**, 8844 (1990))。例えば X_6 (D_{6h}) で見ると、 Be_6 はπ電子0、最安定は C_{2v} 三次元構造、 B_6 は4π電子、最安定は C_{2v} -boat型、 C_6 は6π電子、最安定は D_{3h} 、 S_{12} の最安定は D_{3d} -chair型となり、 C_n (n : even) の規則性を中心にした特定の傾向にそれぞれ B_n , S_{2n} の特殊性、 B_n の特殊性がみられる。これはそれぞれの価電子数、電子配置、π電子相互作用の強弱、混成軌道の強弱の観点から整理できることわかった (加藤, 日本化学会秋季年会札幌 (1991) 発表予定)

4. 発表・出版実績または予定

- 1) 加藤, 田中 分子構造総合討論会 札幌 (1989)
- 2) 加藤, 田中 *J. Comput. Chem.* 印刷中 (1991)
- 3) 加藤, 山下, 諸熊, 分子構造総合討論会 福岡 (1990), 投稿準備中
- 4) 白鳥, 中川 *J. Comput. Chem.* 投稿中

分D09 施

実 15,916
許 16,000

酸素原子反応の量子化学的検討

Quantum Chemical Study on Oxygen Atom Reactions

○幸田清一郎（東大）、荒井寛（東大）

1. 研究目的・内容

励起酸素原子 $O(^1D)$ と炭化水素の反応のポテンシャル面を求めるための計算を行った。炭化水素としては CH_4 および C_2H_4 を取り上げた。特に $CH_4 + O(^1D)$ 反応のポテンシャル面に関して詳細な検討を行った。この反応は実験的に多くの研究が行われているにも関わらず、理論的な研究がほとんどなされておらず、また、実験的研究による結果の解釈に対して、理論的な方法による研究の情報が必要な段階にあること等、この反応系のポテンシャル面の情報を得ることは必要であり、かつ意味のあることである。また、不飽和炭化水素の代表として C_2H_4 を考え、反応 $C_2H_4 + O(^1D)$ が例えば、 $CH_4 + O(^1D)$ と異なった振る舞いをするかどうかを調べることに、特に反応における C_2H_4 の π 軌道の役割を分子軌道計算を用いることによって調べることを目的として、予備的な計算を行った。

2. 研究方法・計算方法

上述の $CH_4 + O(^1D)$ および $C_2H_4 + O(^1D)$ の2つの反応系ポテンシャル面を求めるためにCASSCF-MRCI法を用いて計算を行った。

基底関数系は、Huzinaga-Dunning-Raffenettiによる(9s5p)/[3s2p]関数系にC、Oにはd型、Hにはp型の分極関数を加えたものを用いた。 $CH_4 + O(^1D)$ 系は50基底、 $C_2H_4 + O(^1D)$ は65基底となる。

CASSCF計算はDupuisらによるHONDO(ver7.0)を用いた。全ての計算においてCASSCF計算によって分子軌道および構造を決定した。active spaceは $CH_4 + O(^1D)$ 系では5軌道6電子で50配置、 $C_2H_4 + O(^1D)$ 系では7軌道8電子で490配置の計算になるものが主である。 $CH_4 + O(^1D)$ 系に対しては次のような計算を行った。

1) CH_4 と $O(^1D)$ との相互作用ポテンシャル

CH_4 をその安定構造に固定し(Td対称、 $R_{CH} = 1.084 \text{ \AA}$)、O原子をその周囲に配置したいくつかの構造で、一重項のエネルギーの低い5つの状態についての計算を行い、 CH_4 とOの相対的な位置の関数として、エネルギーの低い5状態のポテンシャル面を計算した。CASSCF計算では、この5状態の平均のエネルギーが定留値を取るよう分子軌道を変分した。

2) C_{3v} 対称を満足するような構造でのポテンシャル面

$CH_4 + O(^1D)$ 系で1つのC-H結合のH側の共線上にOを配置し、全体として C_{3v} 対称性を満足するような構造で、 R_{CO} 、 R_{CH^*} 、 $\angle HCH^*$ を変化させ($R_{CH} = 1.084 \text{ \AA}$ に固定)ポテンシャル面を計算した。この計算においても、一重項の5状態の平均エネルギーをCASSCF計算によって変分し、エネルギーの異なる3状態に対してCI計算を行った。

3) $\text{CH}_4 + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$, $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}$ を記述できるポテンシャル面

反応系のポテンシャル面を R_{CO} , R_{CH^*} の関数として他の内部自由度を最適化して求めた。この計算では、一重項の最安定状態に関する計算のみを行った。

以上の計算では CASSCF 計算によって分子軌道を求めた後 MRCI 計算によってエネルギーを求めた。C および O の 1s 軌道以外からの 1 電子、2 電子励起の配置のうち、 A_k 法を用いて全体に 5μ Hartree 以上寄与する配置のみを選択して CI を行いその後 full CI エネルギーを見積もった。プログラムは Buncker によるものを用いた。

$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}(^1\text{D})$ 系に対しては相互作用ポテンシャルに対応するものの計算で CASSCF の段階までを行っている途中である。

3. 研究成果

$\text{CH}_4 + \text{O}(^1\text{D})$ については $\text{O}(^1\text{D})$ の 5 つの縮退した状態のうち、reactive のものは 1 つだけあり、その状態は O 原子が遠方にあるときは $3z^2 - r^2$ の電子構造を持つものに対応することがわかった。またこの reactive なポテンシャル面は引き抜きのおよび挿入的な 2 つの反応過程を共に可能とする性格のもので、また両者の間の厳密な区別が出来ないものであることがわかり、以前の実験的な研究によって言われていたことと異なった知見を得た。この反応では O が C-H 結合の H 側から共線的に近づく経路がエネルギー的に最も得な経路であり、エネルギー障壁は非常に小さく、このことは実験による反応速度の温度依存性が小さいこととも一致した結果となっており、また共線的に近づく点は反応 $\text{H}_2 + \text{O}(^1\text{D})$ と多少異なった傾向を示す可能性を示唆している。

4. 発表・出版実績または予定

荒井、幸田、加藤	化学反応討論会	90年5月東京
”	分子構造討論会	90年10月福岡

分	DPD 施
実	9,957
許	11,600

Study of electronic structure of CO molecule

○ 関根重幸, 廣瀬千秋, 和田昭英 (東工大資源研)

1. 序 一酸化炭素分子 (CO) は 2 原子分子の中でも、分光学的なデータの多く揃ったものの 1 つであり、その電子励起状態は高リドベリー状態、内殻励起状態などをふくめ、100 以上観測されている。ab initio 計算も多く行なわれており、低いエネルギーの原子価状態に関しては、精度の高いポテンシャルエネルギーカーブ (PEC) が報告されている。[1] 我々は、1989 年度から、(1) CO の内殻電子 (酸素 1s または炭素 1s) が励起や脱離した状態 [K-shell hole states]、および、(2) 第 1 イオン化極限に収束するリドベリーシリーズに属する状態 ($n=3-4$) と、このエネルギー領域ある原子価型電子状態に着目して SCF-CI 計算を行なった。(1) については、昨年度の報告書および第 3 回日本放射光学会年会講演予稿集 (28-19S) を参考にさせていただきたい。(2) に関しては、実験で数多く発見されていながら、電子配置が不明な状態が知られている $^1\Pi$ 対称性に特に着目した。

2. 計算 岩田らによる ab initio プログラム MOLYX を用いた。リドベリー状態については、C および O 原子上に [3s2p1d] 基底関数を置き、更に、結合中央に [3s3p2d] を置いた。そして、 $R=0.105, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14$ nm の各核間距離で、基底状態の SCF 計算により作った分子軌道を用いて 20-30 の参照配置を選んで CI 計算を行なった。

3. 結果と考察 得られた diabatic PEC を図 1 (a) に示す。CO⁺イオンの基底状態に収束するシリーズに属する状態の励起エネルギーと平衡核間距離は、実験値をよく再現した (図中 0.11 nm 付近にポテンシャル極小をもつ電子状態)。しかし、CO⁺A² Π_1 状態に収束するシリーズに属する ($1\pi \rightarrow 3s\sigma$)W¹ Π 状態の励起エネルギーでは、計算値が実験値よりも大きくなっている。そこで、($1\pi \rightarrow 3s\sigma$)¹ Π および ($4\sigma \rightarrow 2\pi$)¹ Π の PEC を、実測エネルギー値に合うところまでシフトさせて、adiabatic PEC を描いた。(図 1 (b))

これらの図より、($5\sigma \rightarrow 3d\pi$)¹ Π 状態 (G 状態) よりも低いエネルギー領域には ($5\sigma \rightarrow 2\pi$)¹ Π 状態 (A 状態) と ($5\sigma \rightarrow 3p\pi$)¹ Π 状態 (E 状態) 以外には ¹ Π 状態は存在せず、実験 [2] で報告されている V¹ Π 状態や、G' ¹ Π 状態などについては、対称種および振動準位帰属の再検討が必要だろう。また、基底状態からの吸収スペクトルで観測されている L' ¹ Π 状態について、我々は、光ガルバノ法により、L' ¹ Π -B¹ Σ^+ 遷移を観測し、スペクトルを解析した結果、L' ¹ Π 状態 (v unknown) の平均核間距離を $R_v=0.1184 \pm 0.0002$ nm と決定した。この値から、L' (v) レベルは、($5\sigma \rightarrow 3d\pi$)G¹ Π 状態と ($1\pi \rightarrow 3s\sigma$)W¹ Π 状態のポテンシャル極小の間に位置することがわかる。図 1 (b) との対応を考えると、L' (v) レベルは、これらの 2 つの状態の diabatic PEC の anti-crossing によって生じた adiabatic 状態であることが示唆される。

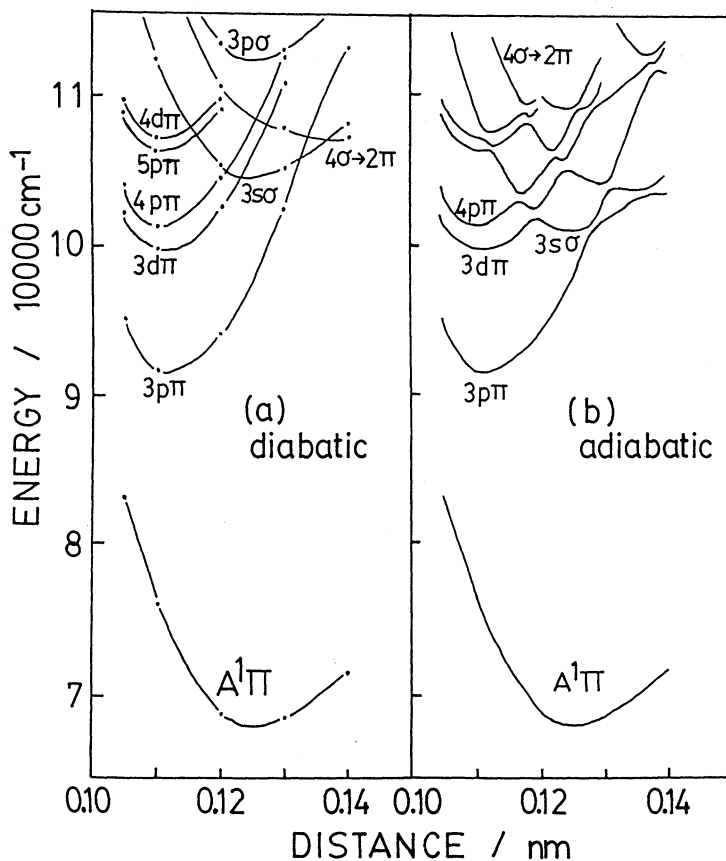


図1. SCF-CI計算によって求めた一酸化炭素分子の第一イオン化極限に収束するリドベリ-シリーズが存在するエネルギー領域の $^1\Pi$ 状態のポテンシャルエネルギーカーブ
 (a)diabaticカーブ
 (b)adiabaticカーブ. ただし、(a)中の $(1\pi \rightarrow 3s\sigma)^1\Pi$ と $(4\sigma \rightarrow 2\pi)^1\Pi$ に対応するカーブは、励起エネルギーが実験値に合うようにシフトしてある.

4. 文献

[1] 例えば、Cooper and Kirby, J. Chem. Phys. 87,424(1987).

[2] Ogawa and Ogawa, J. Mol. Spectrosc. 49,454(1974).

Tilford and Simmons, J. Mol. Spectrosc. 53,436(1974).

5. 発表

関根、岩田、廣瀬、「L'状態について」Chem. Phys. Lett. 印刷中

入沢、関根、保川、岩田、「K-shell hole statesについて」Chem. Phys. Lett. 投稿予定

分 DP6 施
実 19,347
許 19,200

化学反応の ab initio 計算による研究

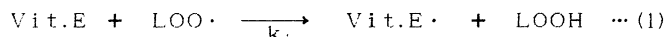
Ab-Initio Study on Chemical Reactions

○長岡伸一、河野勝行、菊池清治、大福幸司（愛媛大理）

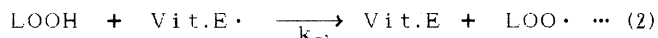
1. 研究目的・内容

本年度、我々は、(1)励起状態におけるプロトン移動反応、(2)ビタミンEの抗酸化反応、(3)ピリジン類の低位三重項状態の研究を行った。本稿においては(2)の研究のなかの、「ビタミンEラジカルによるヒドロペルオキシドからの水素引き抜き反応の ab initio 計算による研究」について述べる。この研究は、長岡伸一と愛媛大学理学部の澤田公平、向井和男、分子科学研究所の長嶋雲兵の共同研究である。

生体膜は、空気中の酸素により容易に破壊され、その結果種々の疾患を引き起こすことが知られている。生体膜の破壊は、生体膜中の不飽和脂質(LH)に酸素が作用し、脂質過酸化化物(LOOH)が生じることにより促進されると考えられている。その過酸化を抑制する物質として、生体膜中には脂溶性ビタミンであるビタミンEが存在している。ビタミンE(Vit.E)は、脂質の過酸化促進反応の際に生じる脂質過酸化ラジカル(LOO·)を還元し、ビタミンEラジカル(Vit.E·)となる事により脂質の過酸化を抑制している。



しかし、脂質過酸化抑制により生じたビタミンEラジカルが系内に多量に存在しすぎると、逆に脂質過酸化化物がビタミンEラジカルにより酸化され、過酸化作用を促進させる。



そこでビタミンEラジカルの脂質過酸化促進反応を詳細に検討するために、ab initio 分子軌道法を用いて、これらの結果を理論的見地から解明する事を試みた。

2. 研究方法・計算方法

種々のアルキル過酸化化物[n-butylhydroperoxide (n-BuOOH), s-butylhydroperoxide (s-BuOOH), t-butylhydroperoxide (t-BuOOH), n-propylhydroperoxide (n-PrOOH), i-propylhydroperoxide (i-PrOOH)]の ab initio 計算を Gaussian86 を用いて行った。基底関数は STO-3G を用い、エネルギー勾配法で各アルキル過酸化化物の最適化構造を算出して、その構造に対するイオン化ポテンシャルをクーブマンズの定理によって求めた。

3. 研究成果

アルキル過酸化化物(ROOH)と Vit.E· の反応が電荷移動的に進行していると考え、各 ROOH のイオン化ポテンシャルを算出し、Vit.E が 5,7-diisopropyltocopherol の場合の k_{-1} と比較した。計算した ROOH は、いずれも自由度が高いために、各 ROOH に対して種々の分子構造を想定し、最もエネルギーの低い状態に於けるイオン化ポテンシャルを採用した。n-BuOOH の最適化構造を図 1 に示す。イオン化ポテンシャルの値を $\log(k_{-1})$ に対してプロットすると良好な相関が得られた(図 2)。

この事実は、ROOH のイオン化ポテンシャルが小さいほど、HOMO の準位が上昇し Vit.E· の

SOMOに接近するため、ROOHのHOMOから、Vit.EのSOMOへの電荷移動が起こりやすくなるためと解釈できる。ROOHとVit.Eは電荷移動の際に中間体を形成する。その際、ROOHのHOMOがVit.EのSOMOに接近しているほど、2つのMOは相互作用が大きくなり、電荷移動しやすくなるため、中間体の形成が促進されると考えられる。

図1. n-BHPOの最適化構造

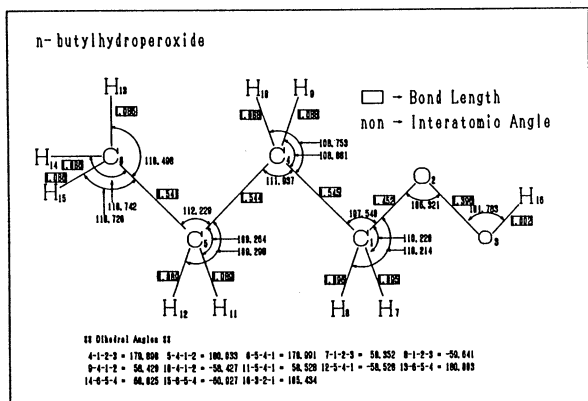
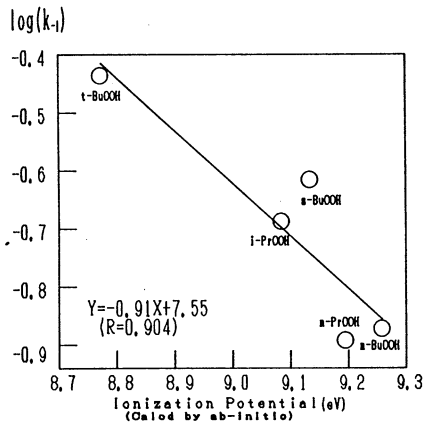


図2. $\log(k_{-1})$ とイオン化ポテンシャルのプロット



4. 出版実績

- 1) S. Nagaoka and U. Nagashima, Effect of Nodal Plane of Wave Function upon Photochemical Reactions of Organic Molecules, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1425 (1990).
- 2) S. Nagaoka and U. Nagashima, Ab Initio Study on the Low-Lying Triplet States of Pyridine, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4467 (1990).
- 3) S. Nagaoka, Y. Okauchi, and K. Mukai, Kinetic and Ab Initio Study of Prooxidant Effect of Vitamin E. Hydrogen Abstraction from Fatty Acid Esters and Egg Lecithin, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8921 (1990).
- 4) 長岡伸一、最も簡単な化学反応—プロトン移動—、*化学と工業* (化学のフロンティアVII), **44**, 182 (1991).
- 5) 長岡伸一、上本裕一、福原雅美、石津和彦、向井和男、ビタミンEの構造のENDORとab initio分子軌道計算による研究、*磁気共鳴と医学*, **2**, 196 (1991).
- 6) U. Nagashima, S. Nagaoka, and S. Katsumata, Investigation of Dynamic Processes in Low Lying Ionic States of o-Hydroxybenzaldehyde, *J. Phys. Chem.*, in press.
- 7) S. Nagaoka and U. Nagashima, Effects of Node of Wave Function upon Photochemical Reactions of Organic Molecules. 2, *J. Phys. Chem.*, in press.
- 8) E. Hoshimoto, S. Yamauchi, N. Hirota, and S. Nagaoka, Investigation of Proton Transferred Enol Tautomers in the Lowest Excited Triplet States of Methylsalicylate and Related Molecules, *J. Phys. Chem.*, in press.
- 9) 倉中綾、澤田公平、長嶋雲兵、長岡伸一、向井和男、ビタミンEの抗酸化反応の機構、*ビタミン*、印刷中。

分 DP7 施
実 8,861
許 13,200

希ガスクラスタライオンの電子状態に関する計算

Calculation on Electronic Structures of Rare Gas Cluster Ions.

○ 池上 努 (東大理)

1 研究内容

代表的な気相クラスターの一つである、希ガスクラスタライオンの内部では、電荷がクラスター内の少数の原子に局在して、コアイオンを形成していると考えられている。残った中性原子は、コアイオンに対する溶媒分子と見なすことができ、単一の原子種から成る系であるにもかかわらず、溶媒和の最も簡単なモデルとなることが期待される。本課題では、アルゴン原子から成るクラスタライオンを取り上げ、diatomics in molecules (DIM) 法を用いて、その幾何的な構造や電子構造を研究した。また、クラスターの基底状態におけるダイナミクスを、古典軌道法を用いて計算し、これをもとに光吸収スペクトルを計算して、実験と比較した。

2 計算方法

2.1 電子構造

電子構造の計算には、DIM 法を用いた。DIM 法は、電子ハミルトニアンを、2 原子分子のハミルトニアンと、原子のハミルトニアンから、構築する手法である。今回の計算では、2 原子分子のハミルトニアンをつくる上で必要な、 Ar_2^+ のポテンシャル曲線を、MIDI4* 基底関数系による POL CI 法を用いて、新たに計算した。この計算では、慶応大学理工学部の岩田研で開発された MOLYX を使用した。クラスタライオンの構造最適化は、ポテンシャルエネルギーの解析的な微分を用い、最急降下法を利用して行った。DIM ハミルトニアンを計算するプログラム、および、構造最適化のプログラムを自作した。

2.2 動力学計算

基底状態における古典軌道は、hemiquantal dynamics (HQD) 法を用いて計算した。この方法では、電子状態は Schrödinger 方程式に従って時間発展させるため、各積分ステップ毎のハミルトニアンの対角化が不用になる。一方、原子核は、核に働く力を Ehrenfest の定理より求め、古典的に運動させた。求めた古典軌道の分布を振動の波動関数の代用として用い、各核配置における遷移双極子を求めて、光吸収スペクトルを計算した。ダイナミクスを計算するプログラム、および、その結果より吸収スペクトルを求めるプログラムを自作した。

3 研究成果

$\text{Ar}_3^+ \sim \text{Ar}_{27}^+$ について、最安定構造を求めた。どのサイズについても、電荷は中心の 3 原子に局在しており、実験から示唆されていたように、3 量体がコアイオンになっていることが確

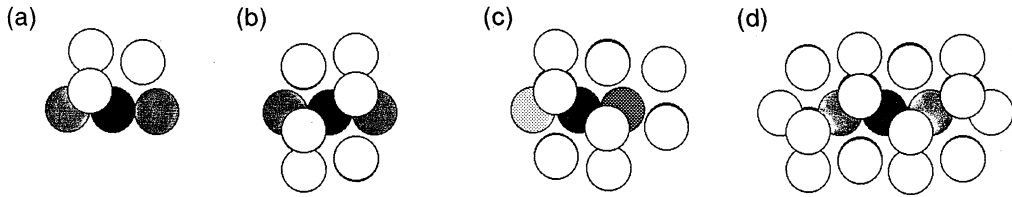


図1: アルゴンクラスターの最安定構造。原子上の濃淡は、電荷密度を表している。(a) Ar_3^+ , (b) Ar_{13}^+ , (c) Ar_{16}^+ , (d) Ar_{25}^+ .

認められた(図1)。計算で求めた結合エネルギーから推測されるマジックナンバーは、13, 16, 19, 22, 25 となり、実験と良く一致した。また、これらの最安定構造を用いて、最近測定された光解離生成物の速度分布を、うまく説明できることがわかった。

計算で求めた Ar_3^+ と Ar_{23}^+ の吸収スペクトルを、図2a, b に示す。比較のため、実測値も同時に示してある。一自由度あたりの内部エネルギーは、 Ar_3^+ , Ar_{23}^+ について、それぞれ 17 meV, 13 meV である。実験で観測された、大きなクラスターにおける吸収帯の長波長シフトが、計算によって良く再現された。 Ar_3^+ では、内部エネルギーの増加と共に吸収帯の幅が広がる傾向が見られた。 Ar_{23}^+ については、計算に用いた古典軌道の本数が少ないため、決定的な結論ではないが、内部エネルギーに対する依存性は Ar_3^+ より少ないようにみえる。

この吸収帯のシフトの原因を調べるため、以下に述べる計算を行った。すなわち、コアイオンを形成する3原子だけに電荷を局在させて、ハミルトニアンを対角化した結果、得られる電子状態をコア状態とする。一方、この3原子から完全に電荷を排除して、対角化を行って得られる電子状態を、溶媒状態とする。コア状態のエネルギーを計算すると、どのサイズでも3量体からほとんど変化していなかった。溶媒状態のエネルギーは、電子基底状態から計って2~3 eV の範囲に分布しており、光吸収に関与していると考えられる、4番目のコア状態のエネルギーと重なった。この第4コア状態と溶媒状態との、相互作用の強さを計算すると、 Ar_{13}^+ を境に急激に増加することがわかった。この相互作用の増加は、分子軌道を用いた考察より、14量体からコアイオンの一方の端に溶媒原子が配位し始めると、第4コア状態と溶媒状態が、相互作用しやすくなるためであることがわかった。

4 発表・出版実績

池上、岩田、近藤
池上、岩田、近藤

日本物理学会、91年3月東京
Z. Phys. D 投稿予定

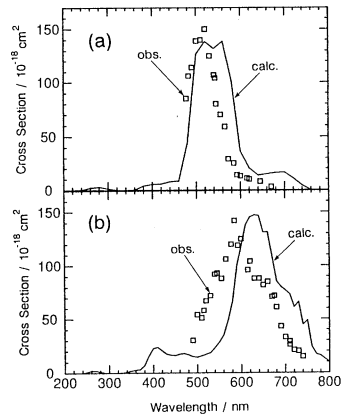


図2: 計算で求めた光吸収スペクトル。
□は実測値。(a) Ar_3^+ , (b) Ar_{23}^+ .

分 施
実 30,109
許 34,000

水和金属錯体の理論的研究
Theoretical Study of Hydrated Metal Complex

○ 橋本 健朗 (理研)

[1] Li, Be, Na, Mg 原子、イオンの水和

(目的) $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_m$ ($m \leq 5$) クラスターの存在や $\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$ 錯体が光イオン化しても分子構造に大きな変化がないことが実験的に確認され、 Na が水に溶解して激しく反応するという溶液化学の常識と矛盾が見いだされている。そこで第一段階として、 Li , Be , Na , Mg 原子、イオンの水和を系統的に研究し、各金属の原子とイオンの水和構造の変化及び水和エネルギーと安定性を比較することを目的とした。

(方法) *ab initio* MO 法の SCF 法に基づくエネルギー勾配法により分子構造を最適化し、振動解析を行った。基底関数には、主に 3-21G を用いた。金属原子、イオンの水和数 n に対する水和エネルギーは、 $-E_{\text{hyd}}(n) = \{E(\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n) - E(\text{M}) - n * E(\text{H}_2\text{O})\} / n$ により計算した。プログラムは、GAUSSIAN86, GAUSSIAN82 を使用した。

(結果と考察) 表 1-1 に金属原子、イオンの水和物の分子対称性と金属-酸素距離を示した。2 つ以上水和した構造は、原子状態と金属の価電子が全てなくなったイオン状態 (Li^+ , Be^{2+} , Na^+ , Mg^{2+}) で中心金属の軌道の混成状態が変化して、分子対称性が変化する。 Li のイオン化に伴う金属-酸素間距離の変化が小さく、 $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})$ の光電子スペクトルに $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ と同様、 $\text{Li}-\text{O}$ 伸縮振動が観測されると予想される。図 1-1 に、各金属原子、イオンの水和エネルギーと水和数の関係を示した。原子の水和エネルギーは、 Li が最も大きく、 Na は Li の約 2/3 であり、 Be と Mg にはほとんど差が見られず両方とも Li の約 1/2 である。1 価イオンでは、 Be^+ が極端に大きく、 Li^+ , Mg^+ , Na^+ の順に減少する。2 価イオンでは Be^{2+} が Mg^{2+} よりかなり大きく、その差は Be^+ と Mg^+ の差に比べて増大

Table 1-1 Optimized bond length between metal(M) and oxygen in $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$ complex calculated by SCF method with 3-21G basis set. (a) Neutral complexes. (b) +1 ion complexes. (c) +2 ion complexes. Unit for bond length is angstrom.

(a) $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ (M=Li, Be, Na, Mg)						
hydration number n	molecular symmetry	Group I		molecular symmetry	Group II	
		Li	Na		Be	Mg
1	C2v	1.799	2.177	C2v	1.687	2.093
2	C2	1.827	2.189	C2	1.744	2.103
3	C3	1.841	2.182	C3	1.802	2.133

(b) $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ (M=Li, Be, Na, Mg)						
hydration number n	molecular symmetry	Group I		molecular symmetry	Group II	
		Li	Na		Be	Mg
1	C2v	1.768	2.118	C2v	1.573	1.974
2	D2d	1.791	2.135	C2	1.617	1.996
3	D3	1.830	2.148	C3	1.684	2.018
4	S4	1.886	2.182	--d)	--d)	--d)

(c) $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (M=Be, Mg)			
hydration number n	molecular symmetry	Group II	
		Be	Mg
1	C2v	1.517	1.890
2	D2d	1.533	1.906
3	D3	1.585	1.924
4	S4	1.645	1.955

d) We have not tried to search for the stable structure with 4 hydrating water molecules.

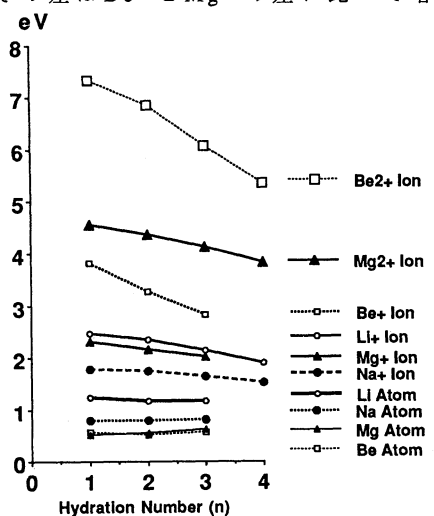


Fig. 1-1 Hydration energy per water molecule for Li, Be, Na and Mg atoms and their ions by SCF method with 3-21G basis set.

している。金属の電子構造が同じLi⁺とBe²⁺及びNa⁺とMg²⁺を比較すると、各水和数でMg²⁺はNa⁺の約2倍しか水和エネルギーをもたないのに対し、Be²⁺の水和エネルギーはLi⁺の水和エネルギーの2倍よりもずっと大きく特異的である。Be⁺、Be²⁺のグラフが横軸に平行な直線からずれ、水和エネルギーが水和数に対し著しく非加成的である。現在、基底関数を大きくし電子相関を含めて、定量的議論のための計算を進めている。

[2] C₂H⁺の電子状態

(目的) C_nH, C_nH⁺(n=1, 2, ...)は、宇宙での炭素鎖成長のKey化合物と考えられその電子状態の情報が必要とされている。そこで、C₂H⁺の基底及び励起状態の計算を行った。

(方法) GAMESSプログラムを用い、DZとDZP基底によるCASSCFを行った。

(結果と考察) 図2-1, 2-2に最適化した構造とポテンシャル面の概要を示す。基底状態は直線構造の³Πで0.8eV程上に³Σ⁻状態があるがCC距離は³Πよりかなり長い。一重項状態は、更にエネルギー的に高く直線のエネルギー極小構造では¹Π, ¹Δ, ¹Σ⁺, ²Σ⁺状態の順となっている(図2-1左端)。図2-2に示したように三重項状態も一重項状態も直線構造のCC距離が変化すると互いに交差しており、円錐交差点となっている。直線構造の一重項状態は一番高い²Σ⁺を除きいずれもCCHの変角振動数が虚数で安定構造でないことがわかった。変角振動数は³Πでも¹ΠでもRenner-Teller効果により分裂するが、Δ状態では調和振動近似によっては分裂せず、Σ状態では元々縮重している。¹Π, ¹Δ状態は互いに直線構造で交差しているために、CCHの変角の構造変化に対してつながっていて、いずれの状態からも¹A', ¹A''に対応する二つの同じ安定構造が得られた。図2-1の真中に示したようにこれらの構造ではCCHは約130°(1A')及び150°(1A'')に曲っている。一方、¹A'及び¹A''につながるC₂v構造はいずれも曲った安定構造間を水素が移動する遷移状態であることがわかった。

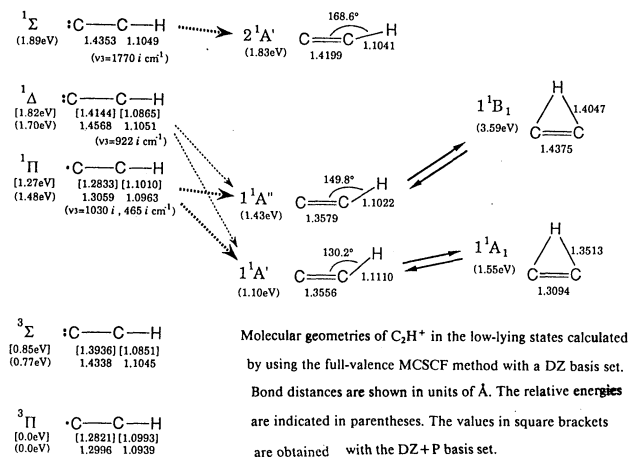
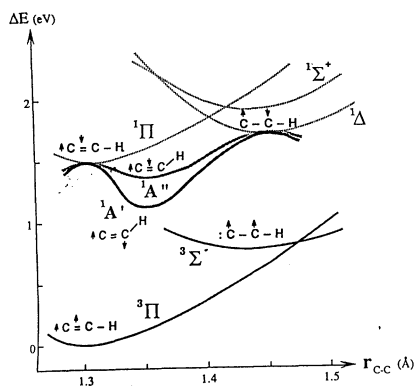


Fig. 2-1



Schematic potential energy surfaces of the C₂H⁺ molecule along the C-C bond distance calculated with the full-valence MCSCF method. Both of the ¹Π and ¹Δ states are correlated to the common true minima of the ¹A' and ¹A'' states along with the bending coordinate.

Fig. 2-2

[発表、出版]

- (学会発表) 橋本、長村、岩田 分子構造総合討論会、91年10月福岡 他数件
 (発表論文) 橋本、岩田、長村 Chem. Phys. Lett., 174, 649(1990)
 橋本、長村 J. Chem. Phys., 印刷中

分 DQ.2 施

実 44,277
許 44,400

複合液体の非線形ダイナミックス

Nonlinear Dynamics of Complex Fluids

○土井 正男、金田 行雄、関本 謙、福本 康秀、松本 充弘、
白田 成男、シー ハワード（名大工）、吉川 研一（名大教養）

1. はじめに

複合液体（Complex Fluids）とは高分子・コロイド・ミセル・液晶など内部にメソスコピックなスケールの構造を持つ液体である。このような物質は弱い外場により大きな構造変化を起こし、顕著な非線形性を示すことから、基礎科学の立場からも応用面からも極めて重要な系である。我々は、このような液体の非線形動的挙動—構造形成・揺らぎ・流動など—を解明することを目的として研究を進めている。本プロジェクトの初年度としては、

- 1) 定常電場下での電気粘性流体の凝集
- 2) 荷電粒子と分極性粒子からなるクラスターの構造
- 3) ゲル電気泳動法における荷電高分子の挙動

を課題として、主として分子動力学法およびモンテカルロ法を用いた大規模な計算機実験を行い、以下に示すような興味深い結果を得ている。

2. 電気粘性流体の凝集の kinetics

溶媒と比べて大きな誘電率を持った、電氣的に中性の微粒子（直径 $\sim 10\mu\text{m}$ ）を分散させた流体を電気粘性流体（Electro-Rheological Fluid, 以下 ERF）という。このような流体にずり流を加えると、電場のない状態ではニュートン流体のように流れるが、電場（ E ）をかけると、降伏応力を持つ“ピングハム流体”になる。このような状態変化は、電場がかかると各粒子に双極子が生じ、その相互作用のために粒子が電場と同じ方向に並んだ“鎖”を作るからだと考えられている。こうした系は電場により比較的容易に粘性を制御できるため、自動車のブレーキ・油送管のバルブ等、幅広い応用が考えられている。

電場がかかってからの ERF の応答を理論的に説明するために、我々は ERF 粒子のクラスターの成長を調べた。今年度はまず、ずりのない場合について ERF 粒子の凝集過程を計算機実験と解析計算により調べ、実験結果と比較した。

計算機実験は通常の分子動力学法を用いるが、レイノルズ数の小さい場合を扱うため慣性項は無視し、また粒子サイズが比較的大きいため Brown 運動の効果も取り入れない。即ち、粒子間の双極子相互作用とハードコア斥力、および流体の摩擦項からなる Newton 方程式を数値積分するものである。2次元シミュレーションでの長時間後の様子を図1に示す。

解析計算では、“hierarchical”凝集モデルを用いることにより、 d 次元空間においてクラスターの平均の大きさ n 、粒子濃度 ϕ と時間 t との間に次のような関係が成り立つことが示された。

$$n \propto \phi^{\frac{3}{d+3}} t^{\frac{d}{d+3}}$$

この関係式は3次元における Vorob'eva *et al.* の凝集実験の結果とほぼ一致し、本研究の2次元のシミュレーションともほぼ一致するものである。

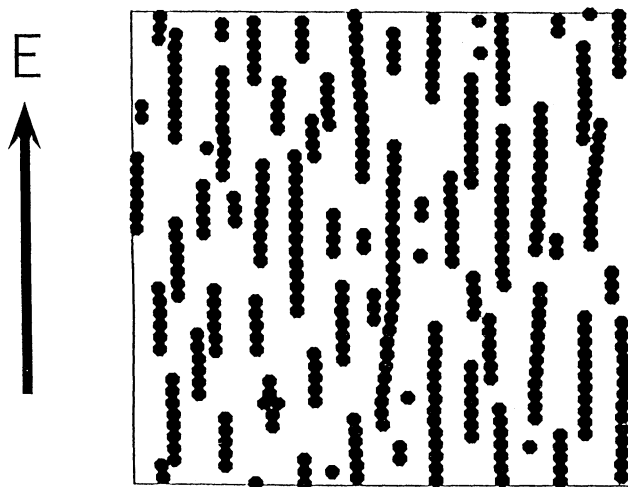


図1. 長時間後のクラスターの様子 (シミュレーション)。

3. 希ガス-金属イオンクラスターの安定性における電荷の役割

通常、希ガス-金属イオンクラスター (Ionized Rare Gas Metal Cluster, 以下 IRMC) は金属原子1個と希ガス原子数個より成り、金属原子のみが帯電している。従って各原子間には通常の2体分子間力と同時に電荷・双極子間力、双極子・双極子間力等が存在しており、興味ある物性を示すことが期待される。

これまでの IRMC の安定性解析によれば、全原子数 N が小さければ電気力が、また N が数十以下では分子間力が重要であると言われている。本研究では、こうした IRMC の安定性についての定量的知見を得るため、計算機実験を用いた。

金属原子1個と希ガス原子 $N-1$ 個からなる系を考える。系の全ポテンシャルエネルギー $V(N)$ が、Lennard-Jones エネルギー V_L と電気エネルギー V_E の和であるとして、 $V(N)$ が最小となるような原子配置をモンテカルロ法により様々な N について求め、さらに V/N 、 V_L/N 、 V_E/N の N 依存性を解析した。電気エネルギーは多体効果を取り込んである。図2は原子分極率の異なるいくつかの希ガスについての最安定配位である。

N	非分極性	Ar	Ne	He
7				
8				
9				
13		←	←	←
19		←	←	←
55		←	←	←

★ 1個当たりのエネルギーが(Nの間数として)最低となる原子配置

図2. 希ガス-金属イオンクラスターの最安定配位。

4. ゲル電気泳動法におけるDNAのダイナミクス

ゲル電気泳動法はDNAを分離・解析するのに欠かせない技術であるが、定常電場の下では鎖長が大きくなるにつれて泳動速度は一定となり分離ができなくなるため、種々の非定常電場を用いる方法が開発され、そのいくつかは既に実用となっている。こうした非定常電場ゲル電気泳動法には多くの制御パラメタが含まれるが、これらは現在、経験的に選ばれているだけであり、その最適化のためには、非定常電場下における荷電高分子のダイナミクスを解明する必要がある。ゲル中での高分子のダイナミクスについては既に reptation model が大きな成功を収めているが、こうした強電場においてもこのモデルが適用可能であるか否かさえまだ明かではない。我々はゲル中での荷電高分子のダイナミクスの解明のため、簡単なモデルを用いた計算機実験 (Brownian Dynamics) を行っている。

このモデルではDNAをバネで結ばれた荷電球と考え、2次元正方格子をつくる障害物の中を電場に引かれてこのモデルDNAが移動していく。さらに溶媒分子の熱運動に由来する random force が各々の荷電球に働いているとして運動方程式をたて、数値積分するものである。

定常電場中では、鎖が障害物に引っかかると、両端が電場方向に伸び、やがて一方が優勢になって、引っかかりがはずれ、鎖は急速に縮んでいく。この基本サイクルを繰り返しながら、鎖は電場方向に進んでいくものであり、この描像は我々のグループで平行して行っている蛍光顕微鏡を用いたDNAの直接観察の結果と良く対応している。シミュレーションから得られた重心の易動度(=速度/電場強度)は、鎖長が(格子間隔を単位として)40から70のところでは極小となる現象がおき、なんらかの鎖のconformation変化があることを示唆している。そこで末端間ベクトルの電場方向の成分 h_x の分布を調べてみた(図3)。鎖長が短いときは、分布は $h_x = 0$ を中心としたsingle peakであるが、鎖長が長くなると、double peaksに変わる。現象としては、鎖長が短いときは鎖が障害物に引っかかると“頭”と“尻尾”が頻繁に入れ替わっていたが、鎖長が長くなる障害物に引っかかる頻度が小さくなり鎖の方向性(頭と尻尾の区別)が長時間にわたり固定されていることに対応する。易動度極小となる鎖長はこのシミュレーションの範囲ではあまり電場強度に依存せず、biased reptation modelでの予想とは異なっており、現在、理論的解析を行っている。

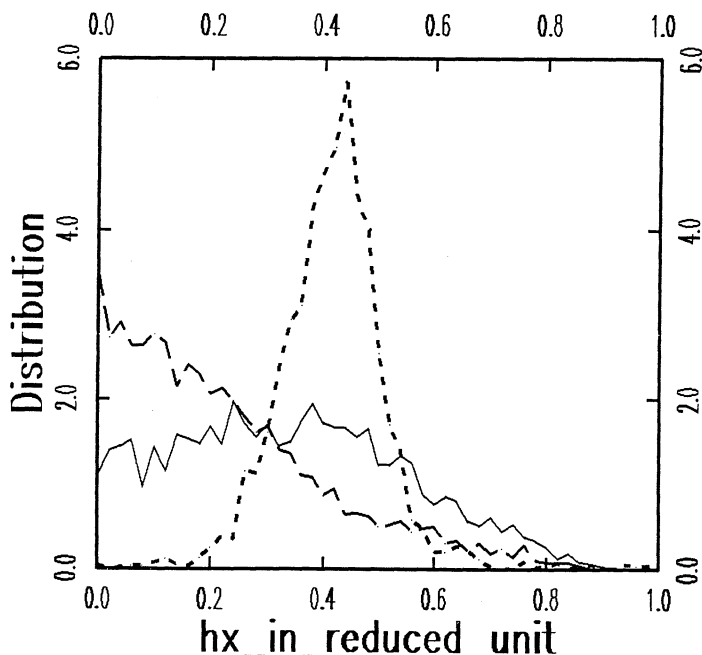


図3. 末端間距離の電場方向への成分 h_x の分布
: 実線 - $N = 10$ 、実線 - $N = 40$ 、点線 - $N = 70$ 。

5. 発表実績

シー 磁性流体研究会、91年1月 仙台

白田 日本物理学会、91年3月 東京

松本 分子シミュレーション討論会、90年12月 京都

分 DQ3 施

実 7,940
許 8,000

両親媒性分子を含む系の動力学の研究

Studies on Dynamics of Systems with Amphiphilic Molecules

○川崎 恭治（九大理）、川勝 年洋（九大理）

1. 研究目的・内容

両親媒性分子は、1つの分子中に親水基と親油基の両者を合わせもつ分子であり、石鹼に代表されるように、2相界面に吸着しその界面張力を著しく低下させる働きを示す。このような両親媒性分子の関与する現象は物理・化学・生物・工学と非常に多岐にわたる分野で見られる。リン脂質分子の二重層によって形成される細胞膜や、水-油-界面活性剤系で形成されるマイクロ・エマルジョン、二種の性質の異なる高分子鎖を結合することによって作られるブロック共重合体のマイクロ相分離などが代表的な例である。

上記の例において共通する性質は、系には界面や膜のようなマクロな（分子スケールに比べて大きな）位相的欠陥が存在し、これらが両親媒性分子と強く結合している点である。従って、マクロな位相的欠陥の形成・形態・運動などを理解するには、そこに吸着する両親媒性分子のマイクロな動力学を知ることが必要になる。本研究の目的は、このように多様な両親媒性分子を含む系の動力学を統一的に理解し、位相的欠陥などのマクロ現象と両親媒性分子のマイクロな動力学（界面上での分子の流体運動など）の関係を明かにすることにある。

我々は、系に存在する二種の異なるスケール（位相的欠陥と両親媒性分子）に注目し、溶媒と両親媒性分子をそれぞれ連続場とスピンを持つ離散的な分子という描象を用いてモデル化（以下、ハイブリッド・モデルと称する）を行った。このハイブリッド・モデルを用いて系の時間発展をシミュレートし、動力学の性質を解析した。さらに、このハイブリッド・モデルの妥当性を調べるため、よりマイクロな描像に立ったモンテカルロ・シミュレーションおよび分子動力学シミュレーションを行った。

2. 研究方法・計算方法

計算機シミュレーションには、著者らによって独自に作成されたプログラム（名称未定）を用いた。このプログラムは、連続場と離散粒子を同時に扱うという特徴を持っており、連続場に対しては有限差分法、両親媒性分子に対しては分子動力学法を用いることにより運動方程式を積分する。プログラムは、S820上で99%以上のベクトル化率で処理されるようチューン・アップされており、512個の両親媒性分子と 128×128 のメッシュに分割された連続場の時間発展を5万ステップ計算するのに約1時間のCPU時間を要した。

3. 研究成果

上記のハイブリッド・モデルのプログラムを用いて、1) マイクロ・エマルジョンの形成過程における両親媒性分子の効果の詳細な解析、および2) 二分子膜（生体膜など）の動力学研究のための準備的研究を行った。

1) マイクロ・エマルジョンの形成過程

二成分液体と両親媒性分子（界面活性剤）の一樣混合状態からの相分離において、ドメイン構造が形成される過程を計算機シミュレーションにより調べたところ、界面活性剤分子を加えない二成分液体のみの相分離と比較して、相分離初期過程における相分離速度の増加が認められた。モデル方程式の理論的解析により、この相分離の加速は界面活性剤分子の両親媒性に起因すること、またこのような相分離の加速は界面活性剤分子のスケールが相分離の空間スケールに比べて小さい時には顕著ではなく、界面活性剤分子の排除体積効果のためにかえって減速されることが示唆された。

後者の予想を検証するため、界面活性剤分子を含む二次元スピン系のモンテカルロ・シミュレーションを行った。二成分液体は＋と－のスピンで表現され、界面活性剤分子は＋と－のスピンを結合したアレイ状分子としてモデル化した。一樣状態からの相分離過程のシミュレーションの結果は、理論の予想どおり界面活性剤を添加した場合に相分離の減速を示した。さらにこの結果は、界面活性剤分子を、両親媒性を持たない不純物分子で置き換えても定量的に変化しないことが確かめられ、界面活性剤分子の排除体積効果に起因することが確かめられた。現在のハイブリッド・モデルには排除体積効果は取り入れられておらず、将来の改良の必要性が認められる。

大きな界面活性剤分子の場合には、ハイブリッド・モデルおよび理論は共に、相分離の加速を予言しているが、この性質のミクロな検証のため、両親媒性高分子（ブロック共重合体）を含む二成分液体の分子動力学法による計算機シミュレーションを現在実行中である。

2) 二分子膜の動力学の準備研究

ハイブリッド・モデルを用いて、生体膜や石鹼膜に類似の安定な界面活性剤二重層（二分子膜）を形成できることが示された。このような二分子膜の研究としては、過去に、高分子鎖からなる界面活性剤分子に対する計算機実験（分子動力学法）の研究があるが、我々のハイブリッド・モデルを用いれば、同じ計算量でより大規模な膜の運動が調べられる。

4. 発表・出版実績または予定

- ・川勝、川崎 谷口国際シンポジウム、1990年11月 伊勢志摩
- ・川勝、川崎 日本物理学会秋の分科会、1990年10月 岐阜
- ・川勝、川崎 NRIM International Workshop on Computational Materials Science、1990年8月 筑波
- ・川勝、川崎 "Molecular Dynamics Simulations; Proc. Taniguchi Symp."、ed. F. Yonezawa (Springer, 1991) 印刷中
- ・川勝、川崎 J. Coll. Int. Sci. 投稿中

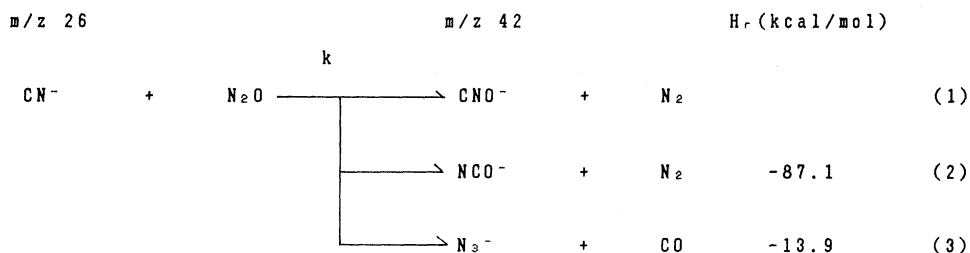
分 Da5 施

実 9.219
許 9.200Theoretical Study on Ion Molecule
Reaction

○谷口節男（阪府大総合科学）、早川滋雄（阪府総合科学）、岡田 聡（阪府大附属研）

1. 研究目的・内容

我々はパルス化放電高圧質量分析計を用いて、メタンと亜酸化窒素混合系でシアン・イオン CN^- と亜酸化窒素のイオン分子反応で、 m/z 42 (CNO^- 、 NCO^- または N_3^-) イオンの生成を見出し、反応速度定数 $(1.6 \pm 0.4) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 / (\text{molecule} \cdot \text{s})$ ¹⁾ を得ている。



反応(2)の NCO^- の生成は -87.1 kcal/mol の発熱反応であると報告されている。²⁾ この様な大きな発熱にもかかわらず、求められている速度定数 k が小さいのは注目される。これらの反応過程を明らかにするために、非経験的 MO 法により追跡した。

2. 研究方法・計算方法

MO 計算は 3-21G 基底を用い、GAUSSIAN 86 プログラムで最適化構造を求めた。振動解析は 3-21G 基底で行った。

3. 研究成果

現在までに得られている反応中間体や遷移状態の最適化構造と反応のポテンシャルエネルギー図を図 1 に示す。気相でのシアン・イオンと亜酸化窒素との反応は 2 原子分子イオンと 3 原子分子との簡単な 3 つの反応であるが、その反応経路は簡単な素過程でなくて、安定な船型と 5 員環構造を含む複雑な過程であることが解る。

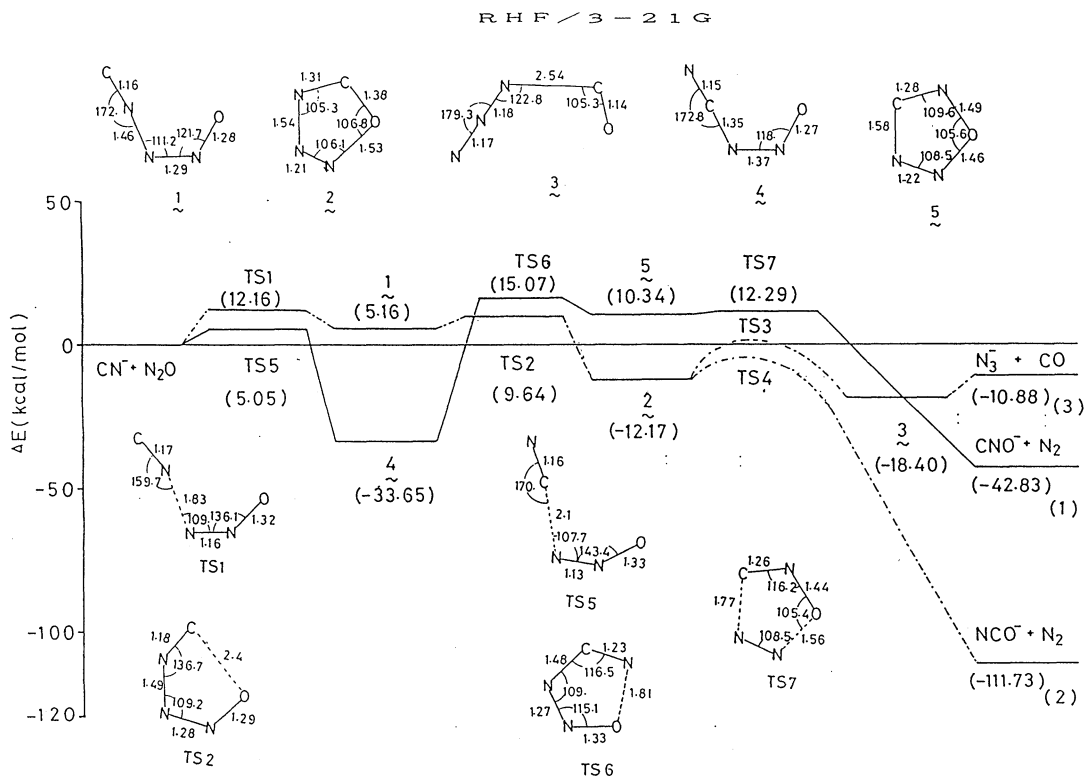
なお一部遷移状態 (TS3 及び TS4) の最適化構造は残されているが、振動解析の結果、これまでに求められている安定中間体は正の振動数を、遷移状態はいずれも一個の虚数の振動数を示した。

反応(2)は非常に大きな発熱にもかかわらず速度定数が小さいのはポテンシャルエネル

ギー図から遷移状態 TS 1 の山の高さによって説明される。

また遷移状態及び安定中間体の振動解析により得られたベクトルの向きは反応の進路と一致していた。

最適化構造については RHF / 3 - 2 1 + G 基底で再計算中であり、全エネルギーは更に精度の良い MP 3 / 6 - 3 1 + G * / / RHF / 3 - 2 1 + G で計算する予定である。



1) 質量分析、Vol. 35、427 (1984)。

2) J. Phys. Chem.、88、1389 (1984)。

4. 発表・出版実績または予定

岡田、阿部、谷口、山辺 日本化学会第61春季年会講演(横浜)、1991年4月

分 D&G 施

実 73,629

許 73,600

○樋渡保秋（金沢大理）、高須昌子（金沢大理）、宮川博夫（金沢大理）、石飛昌光（金沢大理）、上原健太郎（金沢大理）、村中正（金沢大理）、長谷川忠（金沢大理）

1. 研究目的・内容

近年、マイクロクラスター（原子数が10-100個程度からなる原子集団の電子状態や構造）の研究が注目されているように、単独のクラスターについての物理的諸問題にアプローチすることの重要性はいうまでもないが、他方、揺らぎとして発生する分子クラスター（例えば溶液中での局所密度揺らぎ）の存在は体系全体の静的構造のみならず原子運動の緩和現象や動的構造、ひいては相の安定性／相転移のメカニズム等に直接関連していて、前者にも増して重要な問題である。

本研究では後者の問題意識から、これらと密接に関連する以下のトピックスについて考察する。

1. 1 金属中にドーパされた水素原子のダイナミックス

パラジウム金属に水素原子をドーパした際の物性の特異性が種々報告されているが（例えば、超拡散や近年大ニュースになって話題となった常温核融合など）、これらの現象のミクロな考察が欠けているため、問題の本質が解明されるに至っていない。本研究では第一段階として、水素原子（陽子）間および水素-金属原子（イオン）間相互作用として有効ポテンシャルを用い、古典力学系の分子動力学シミュレーションの方法を用いて水素原子の拡散の機構について考察した。次年度以降では、電子を陽に取り入れた量子分子動力学シミュレーション（第二段階）を行う予定である。

1. 2 過冷液体、ガラス転移点近傍の原子のダイナミックス

液体を急冷すると凝固点以下の温度でも結晶化することなくアモルファス状態として存在する。温度の低下とともに原子運動の緩和時間が著しく長くなり、原子拡散が減少する。このため、高過冷液体状態では、個々の原子が単独で拡散するモデル（アインシュタインのブラウン運動の理論）が成り立つような時間スケールがどんどん長くなることが予想される。本研究で我々は、二元合金系、熔融塩について、分子動力学シミュレーションの方法を用いて、これらのガラス転移点近傍における原子拡散の異常性について詳しく考察した。重要な結果として、転移点近傍での原子運動に顕著なもの（ジャンプ運動の出現）が認められた。これらの運動は数個から数百個程度の原子クラスターの動的協力現象によるものであることが分かる。同時に、原子拡散はブラウン運動の理論から得られるもの（平均二乗変位、 msd 、が時間、 t 、に比例する）とは異なったものとなる（ msd が t の巾乗に比例する）。尚、これらの結果は考察する時間スケールによって変わることが予測される。

1. 3 荷電高分子鎖のダイナミックス

中性高分子鎖の統計力学や物性は、今日ではかなりよく理解されている（例え

ば、スケーリング則)。他方、荷電高分子鎖 (salt free)のそれは、長距離クーロン相互作用の存在のため、遥かに困難な問題である。本研究での焦点は、一つは、1本の鎖の統計力学的性質についての考察であり(無限希釈)、二つ目は、濃厚溶液、特にゲル状態の考察である。荷電高分子鎖の特長はクーロン相互作用であり、特に本研究のテーマであるような他の塩が混入していない系では、イオン間に裸のクーロン相互作用が働くことになるので計算時間が飛躍的に増加する。我々はこの前段階として(問題を簡単にして)二次元で遮蔽クーロンポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションを行った。ここでは対イオン(counter ion)のダイナミクスを中心に考察を行ったが、目下、鎖の拡散をも考察すべく長時間シミュレーションを行っている。また、裸のクーロン相互作用を考慮した3次元系の計算も行う予定でいる。

1.4 多(二)成分系の相分離の理論

相分離現象を直接分子動力学シミュレーションで考察することは困難である。本研究では、古典液体の統計力学の理論(2対分布関数の積分方程式)を用いて相分離の問題を扱う。我々は、通常の液体領域はむろんのこと、高過冷液体やガラス状態の領域を含む広い領域(温度、密度範囲)で有効なブリッジ関数(MHNC S)を導入し、極めて精度の高い2体分布関数の数値解を求める方法を得た。これから、原子間対ポテンシャルの型(柔らかさ)と異なる原子種の原子半径比および体系の温度、密度などの差異による相分離傾向や関連する物性の相違について考察する。現在までの成果は、短距離相互作用を有する二成分混合溶液についてのものであるが、今後はこれらを発展させて、多成分系やコロイド系についても考察する予定である。

2. 研究方法・計算方法

1.1から1.3は分子動力学法を用いる。アルゴリズムとしては主にGearの方法を用い、Noseの定温法、Parinello & Rahmanの定圧法を併用した。計算プログラムは全て独自に開発したものを用いている(他からのものは一切用いていない)。1.4では、非線形積分方程式を数値的に解く方法として、原理的にはNgの方法を用いているが、繰り返し計算の収束性をよくするため独自に改良したアルゴリズムを用いた。

3. 研究成果

3.1 (1.1参照) PdHx系の古典分子動力学シミュレーションを行った。本研究では簡単のため、原子(イオン)間に有効ポテンシャルを用い、Pd原子は面心立方格子点に固定した。濃度(x)と温度を変えることから、水素原子の密度分布、拡散の様子がどのように変化するかを考察した。これらの結果は既に得られている実験値をほぼ再現していることから、ここで用いたモデルの有用性が示される。実験で得難いミクロな情報、例えば、原子ジャンプ拡散のメカニズムやその濃度依存性についての新たな知見を得た。ここで用いたモデルはxの大きいところ(0.5以上)では正しくないで、低濃度(x ≤ 0.5)についてのみ考察した。また、室温以下の温度では量子効果が無視出来なくなる可能性があることから、比較的高温の場合(600Kから1200K)について考察し

た。本研究の成果は、日本物理学会、研究会、シンポジウムなどで数回口頭発表を行うと共に、論文1) - 3) に発表した。近く、論文2) - 3) をまとめたものを欧文誌に発表する予定である。

3. 2 (1. 2 参照) ガラス転移点近傍の過冷液体の動的異常性について分子動力学シミュレーションおよびトラッピング拡散モデルを用いて考察した。シミュレーションでは、二元合金系(二成分ソフトコアモデル)、熔融塩(LiI 及び Li_2SiO_3) を考察した。いずれの場合も、ガラス転移点近傍で顕著な動的異常性が観測され、ガラス転移の本質に迫る知見が得られた。ここでいう動的異常性とは、平均二乗変位が時間に線型に比例して増加しないで、1より小さい指数をもつ巾乗に比例して増加することや非干渉性散乱関数(密度自己相関関数の'自己'部分)がいわゆる引き伸ばされた指数関数で表されること、またノンガウシアンパラメータの時間依存性が液体のそれと顕著に異なることなどである。これらの動的異常性はガラス転移温度より高温でも既に観測されるが、これは観測時間が原子運動の緩和時間と同程度となることによるためである。従って、異常性が観測され始まる温度をガラス転移温度と同一視することは正しくない。以上の結果は我々が提唱したトラッピングモデルから得られる結果と極めてよい一致を示す。トラッピングモデルでは、原子(tracer atom)のジャンプ率 w に巾乗型の分布を唯一仮定するが、これから導かれる結果(ガラス転移点近傍の動的異常性)は分子動力学シミュレーションの結果をよく再現することが示される。前者から得られる結論の一つとして、ノンガウシアンパラメータの極大値の性質(温度依存性)からガラス転移温度を求める方法が提案される。この方法の有用性は、シミュレーションの拡散係数のデータから転移温度を見積もることがほとんど不可能であることを考えれば明らかである。これらの研究成果は論文4) - 19) に発表した。

3. 3 (1. 3 参照) 濃厚荷電高分子鎖(salt added)の分子動力学シミュレーションを行った。イオン間相互作用として、斥力ポテンシャル(ソフトコア)と遮蔽クーロンを用い、その他に隣接モノマー間をバネで結んだモデルを用いた。ここでは、第一段階の計算として、2次元系を採用した。鎖が絡むことを避け且つ対イオン(counter ion)が鎖を自由に横断することができるようにポテンシャルパラメータの値を設定した(一種の薄膜モデルに相当)。現在迄のところは、対イオンのダイナミクスに焦点をあてて解析を行っている。対イオンの鎖近傍の密度分布や拡散を始め、対イオンとモノマーイオンの振動数分布や特性振動数といった鎖と対イオンの基本的なダイナミクスの諸性質について知見を得ている。これらの結果は日本物理学会他で数回口頭発表を行った。近く、論文誌への発表を予定している。

3. 4 (1. 4 参照) 我々の提唱したブリッジ関数MHNCSを用いて、2体分布関数の積分方程式の数値解を求めることから、2成分混合溶液の熱力学的諸性質に関する理論的考察を行った。得られた結果から、通常の液体領域は言うに及ばず高過冷液体の領域を含む広い温度範囲にわたって実験(シミュレーション)の結果をほぼ再現し得ることが分かった。このように、MHNCS近似の有効性が確かめられたことから、2成分混合溶液の相分離の問題をも考察した。温度効果の他、対ポテンシャルの柔らかさや異なる原子種のサイズ比の差異が相分離傾向に及ぼす影響に関して興味ある結果を得た。これらの結果を論文20) - 23) に発表した。

4. 出版実績

- 1) 上原、村中、高須、樋渡 Proc. Int. Workshop on Comput. Mate. Sci., NRIM, 1990, p.203 .
- 2) 上原 修士論文(金沢大学、1991年3月) .
- 3) 村中 修士論文(金沢大学、1991年3月) .
- 4) 樋渡、宮川 J. Non-Cryst. Solids 117/118, 862 (1990).
- 5) 宮川、樋渡 J. Non-Cryst. Solids 117/118, 903 (1990).
- 6) 宮川、樋渡 Phys. Rev. A 投稿中 .
- 7) 宮川、樋渡、伊藤 Proc. Theor. Phys. Suppl. 投稿中 .
- 8) 樋渡、宮川、伊藤 Proc. Int. Workshop on Comput. Mate. Sci., NRIM, 1990, p.57.
- 9) 巾崎、岡田、樋渡 Proc. Taniguchi Int. Symposium on Molecular Dynamics Simulations, 1990, Springer-Verlag, 印刷中 .
- 10) 樋渡 Proc. Taniguchi Int. Symposium on Molecular Dynamics Simulations, 1990, Springer-Verlag, 印刷中 .
- 11) 巾崎、岡田、樋渡 J. Molecular Simulation, 投稿予定 .
- 12) 小田垣、樋渡 Phys. Rev. A41, 929 (1990).
- 13) 小田垣、樋渡 J. Non-Cryst. Solids 117/118, 887 (1990).
- 14) 小田垣、樋渡 Phys. Rev. A43, 1103 (1991).
- 15) 小田垣、樋渡 J. Molecular Simulation, 印刷中 .
- 16) 小田垣、樋渡 Phys. Rev. Letters 投稿中 .
- 17) 宮川 博士論文(金沢大学、1991年3月) .
- 18) 樋渡、宮川、小田垣 日本物理学会誌 46、90 (1991) .
- 19) 樋渡、宮川、小田垣 Solid State Ionics, 印刷中 .
- 20) 神林、樋渡 J. Non-Cryst. Solids 117/118, 92 (1990).
- 21) 神林、樋渡 Phys. Rev. A41, 1990 (1990).
- 22) 神林、樋渡 Phys. Rev. A42, 2176 (1990).
- 23) 神林、樋渡 Phys. Rev. A. 投稿予定 .

分 DTI 施
実 26,221
許 26,000

○大作 勝 (安田女大)

1. 序 一連の鎖状非共役ジエンは、光化学反応により、ビシクロ化合物に閉環する事が知られている。我々は以前1,4-ペンタジエンをとりあげ、これの三重項状態における、鎖状構造から遷移状態を経て一個の環を閉じる迄の経路について解析し、興味ある知見を得た。今回は、第一の閉環から次の閉環に至る経路、つまり励起三重項と励起一重項との交差点の構造とエネルギーを求めようとする。

2. 計算方法 環を閉じるためには、一重項でなければならない。三重項から一重項に落ちるためには、励起三重項状態は励起一重項状態とどこかで交差するはずである。

一重項と三重項のエネルギーの平均値を

$$E = (1/2) [E ({}^1 P U H F) + E ({}^3 U H F)] \quad (1)$$

とする。ただし $E ({}^1 P U H F)$ はProjection後のエネルギーでありエネルギー差は(2)式となる。

$$\Delta E = E ({}^1 P U H F) - E ({}^3 U H F) \quad (2)$$

ピラジカルではSpin Contaminationの無いとき

$${}^1 U H F = (1/2) ({}^1 P U H F + {}^3 U H F) \quad (3)$$

Contaminationがあるとすると、a, bの係数を用いて

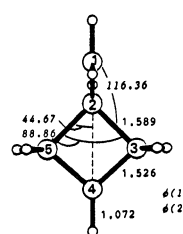
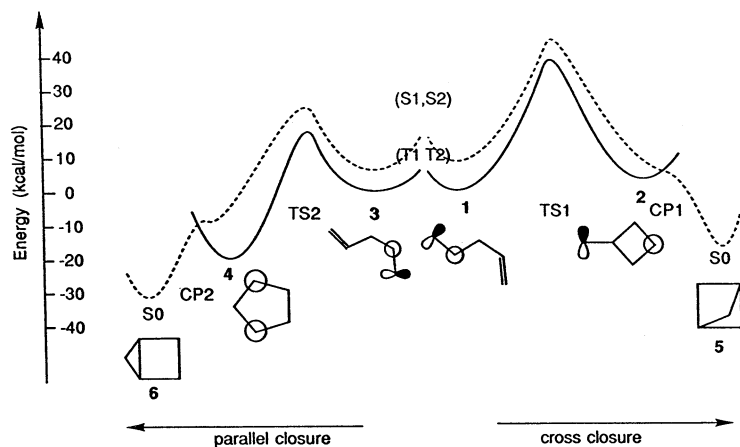
$${}^1 U H F = a {}^1 P U H F + b {}^3 U H F \quad (4)$$

$$\text{これは } {}^1 P U H F = (1/a) ({}^1 U H F - b {}^3 U H F) \quad (5)$$

と変形できる。しかしながらCrossするところでは、 ${}^1 U H F = {}^1 P U H F = {}^3 U H F$ と考えられる。したがって、Crossing PointではProjectionは不必要と考えられる。

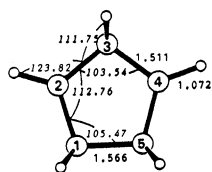
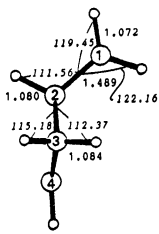
二つのN次元ポテンシャル表面間の交差の(N-1)次元シーム上のエネルギー極小点を見つける方法は、古賀、諸熊によって発展され、この方法はクロルベンゼンのスペクトルの解析に用いられた。本研究では、この方法を用いた。分子軌道計算には、Gaussianシリーズのプログラムを用いた。

3. 結果と考察 交差点上での分子構造とエネルギーを得ることは、三重項状態から一重項状態へのバリアーの高さと、その地点における分子構造を得るのに等しい。Form 2からCP1への過程で最も大きなGeometryの変化は、末端メチレン基が約90度回転することである。またCP1の分子構造はC₁であるとした。他にForm 2ではほぼ平面だった環骨格はCP1になって少し曲がる。また<(C2-C4-H)は約27度減少して、148度になった。これらの変化は、C1とC4の間に結合が形成されようとしていると考えると合理的である。Form 4の場合、三重項の時はC_{2v}の平面構造を得た。しかし交差点の所ではピラジカルを含む三角部分が折れ曲がったC_s対称の構造をとる事が分かった。この時Form 4からCP2への変化の過程で最も大きな変化は、結合距離についてである。すなわちr(C2-C3)は約0.04 Å伸長し、一方r(C1-C5)は約0.02 Å縮小する。またr(C3-H)もかなり大きく減少する。Form 4で平面だった骨格(180)は折れ曲がり、C3を通りC1とC5の中点を通る軸に沿って150度になった。また<(C1-C

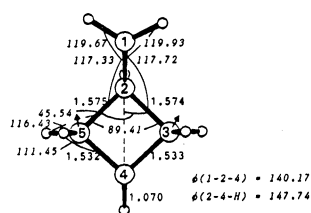


1-2-4-H = 0.
 H-1-2-4 = 180.
 1-2-3-H = -114.86, -11.33
 H-2-4-H = 180.

2(Cs)

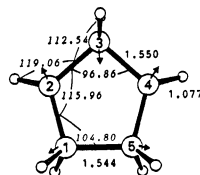


4(C_{2v})



1-2-4-H = 180.
 H-1-2-4 = 93.17, -105.94
 1-2-3-H = -105.69, -21.71
 1-2-5-H = 105.98, 21.38
 H-2-4-H = 0.

CP1(C₁)



CP2(C_s)

2-C3)は約3度拡がり、一方<(C2-C3-C4)は約7度狭くなった。これらの変化からC2とC4の間で結合が生じる兆しが見えていることが解る。ついでエネルギーについて考える。Form 2からCP1へのエネルギー変化は、非常に小さく約2kcal/molであり、これは末端メチル基の回転障壁にほぼ相当しているものと考えられる。一方Form 4からCP2では約11kcal/mol(3-21G)のエネルギーが変化する。これらのエネルギー変化は、三重項状態からcrossing pointへの励起エネルギーに対応している。すなわちこれらのエネルギー差はビシクロ化合物に到る第二の閉環に対する励起エネルギーに相当しているといえる。

4. 研究成果の発表

- (1) 大作勝、分子構造総合討論会、1bp68,10月13-16日、1990、九州大(福岡)。
- (2) M. Ohsaku, N. Koga, and K. Morokuma, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, (1992), in preparation.

基QA6施
実 11,015
許 28,000

生物におけるパターン形成モデルの研究

Theoretical Study of Pattern Formation in Biology

○ 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）、榊原光晴（中部大・工）、宮原康実（中部大・技専）

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・構造及びその機能が、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、また発現されるかという問題は、生物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、パターン・形態の形成・機能発現機構の解明を目的とする。

2. 研究方法・計算方法

・ 蝶・蛾の羽根における鱗粉の平行配列パターン形成及び鱗粉によるカラー（色）パターンの形成に対する理論モデルの研究：

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の基部・外縁方向にほぼ一定の間隔で並ぶ事である。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。一方、この鱗粉によって造られる羽根の多様なカラー・パターン形成機構の理論的解析を行う。

・ 植物における葉序・花序の形成機構の研究：

植物の葉序のうち、特に螺旋葉序の形成機構を数種類の要因（例えば、日照量など）の最適戦略と捉えて解析する。

・ 脳神経系の形成機構の研究：

Hopfield Modelに基づいて痴呆症に関するシミュレーションを行う。

・ フラクタルパターンの研究：

- i) 頭蓋骨の接合部分のほぼ一次元に近いフラクタルについての研究。
- ii) 流速場中のDLAの形態の変化についての実験を再現する理論的研究。
- iii) カビの成長フロントの形の時間的变化についての研究。

・ 準結晶に関する研究：

- i) 準結晶形成のための条件を理論的に解析する。
- ii) 2次元準結晶上のイジングモデルの転移点が正方格子よりも高い理由について高温展開法を用いて解析した。

3. 研究成果

・ リボソームの形態形成モデルの研究： リボソームの形態安定性及び形態変換について、力学的曲げエネルギー最小の原理から理論的に解析した。結果は、Forma Vol.4, No.1, (1989); Math.Comput.Modeling Vol.14, (1990); J.theor.Biol. Vol.149, No.3, (1991)で出版した。

・蝶・蛾の羽根における鱗粉の平行配列パターン形成モデルの研究: 我々は理論モデルによる解析によって、パターン形成機構に関して次の結果を得た: 1)初期の鱗粉細胞の”均一分布パターン”形成には、いわゆる細胞分化におけるLateral Inhibitionが必要である。2)その後起こる鱗粉の平行配列パターン形成は走化性あるいは位置依存の細胞間接着によって再現出来る。この事は羽根の基部から外縁方向に向かう物質的な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上述の機構に細胞の大きさを正しく考慮すればよい。結果は Forma Vol.5, No.2, (1990)で出版した。

・脳神経系の形成機構の研究: 計算機の中で、先ず、数種類のパターンを記憶させる。神経の老化に対応させてランダムに神経の結合(シナプス)をなくす。このときの連想能力を計算する。リハビリをしたらどの程度回復するかを調べた結果、やはり、早期治療に越したことはないという結果が得られた。IEEE Neural Network に投稿中。

・フラクタルパターンの研究: i)流速場中のDLAの形態変化、及び ii)カビの成長フロントの時間的变化については1991年11月の国際会議で発表する予定である。

・準結晶の研究: i)準結晶の形成機構に関しては、現在の所、第5近接原子まで距離の相関が必要であると考えられる。結果は、Forma Vol.5, No.1, (1990)で出版した。ii)2次元準結晶上のイジングモデルの転移点の解析は”Quasi Cristal” Springer, (1991)にて印刷中。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) T. Sekimura and H. Hotani (1989). Forma Vol.4, 27.
- 2) T. Sekimura and H. Hotani (1990). Math. Comput. Modeling Vol.14, 690.
- 3) T. Sekimura and H. Hotani (1991). J. theor. Biol. Vol.149, No.3, 325.
- 4) S. Miyazima and T. Sekimura (eds.) (1990). Proceedings of the Third Nagoya Meeting on Pattern Formation. KTK Scientific Publishers/Tokyo. 63-178.
- 5) T. Sekimura and A. Yoshida (1990). Forma Vol.5, No.2, 73.
- 6) S. Miyazima (1991). IEEE Neural Network (submitted)
- 7) 宮島佐介 (1991). J. IEE Japan, Vol.111, No.4, 284.
- 8) S. Miyazima, Y. Fujimoto, T. Tanaka and T. Ogawa (1990). Forma Vol.5, No.1, 51.
- 9) S. Miyazima and M. Sakakibara (1991). in ”Quasi Cristal” edited by T. Ninomiya and S. Takeuchi, Springer (in press).

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 AAO所内
実 395,731
許 396,000

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、Ding Yanbo、藤井俊明、福永宏雄、小澤忠弘、栗林浩、遠藤潤、橋本勝弘、中村振一郎（分子研理論研究系分子基礎理論第一部門）

1. 研究目的、内容

本研究グループは、以前より主に非経験的分子軌道法を用い、分子の電子状態や、化学反応機構について、理論的研究を行ってきた。本年度の主な研究テーマは、昨年に引きつづき、1) 光やレーザーによる励起状態における化学反応、2) 遷移金属錯体の構造と反応性、3) 有機反応機構、4) 溶液中の化学反応の溶媒効果などである。

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、GAMESS、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。

3. 研究成果

A. 分子の高振動励起状態と遷移状態分光（山下）

特異な振動非調和性を有する分子として分光学的に非常に興味を持たれている FHF^- アニオンを取り上げ、 $\text{F}^- + \text{HF}$ 解離極限に達する高振動励起状態での振動カオスおよび解離極限より上に存在する振動共鳴状態を理論的に予測した。ab initio計算の基底関数として[9s6p3d1f/5s3p1d]を用い、CEPA法により169幾何配置についてエネルギー値を計算し、6次のSimons-Parr-Finlan型関数に最適化した。振動固有関数は超球座標系を用いた3次元($J=0$) DVR法により量子力学的に決定した。解離極限近傍での最近接準位間間隔Sの2次、3次のモーメントはほぼWigner分布を示し、この領域での分子振動がカオス的であると予測した。また解離極限より上では、準安定な振動共鳴状態に対応すると考えられる、分子領域に局在した振動波動関数が得られた。さらに、これら共鳴状態と単分子解離反応の遷移状態分光との関連を考察した。

B. HCP分子の高振動励起状態（山下）

最近MITのFieldらにより、SEP法を用いて変角振動が高励起された状態($(0, n, 0)$, $(0, n, 1)$), $n < 36$)の実験的帰属が行われた。そこでこれら高振動励起状態の理論的帰属を行うとともに、分光実験によりポテンシャル面のどの領域が検証されているかを明らかにした。振動固有関数はJacobi座標系での3次元($J=0$) DVR法により量子力学的に決定した。ポテンシャル面としてはT. Kavanaughとの共同研究で得られたCASSCF-MRSDCI/TZP ab initioエネルギー値を、Murrell-Sorbie-Halonen型関数に最適化したものを用いた。結合角、結合距離の各振動状態($(0, n, 0)$, $(0, n, 1)$)における期待値の理論的解析から、分光実験は主にHCP分子領域を

検証しており、CH結合の切断とPH結合の生成が同時に起こる領域へは達していないと考えられる。

C. CH₃Iの光解離反応のダイナミックス (天辰)

スピナー軌道相互作用を考慮に入れた ab initio 計算により 3 つの C-H 伸縮の自由度も加えた全 9 自由度のポテンシャル関数を求めた。これを用いて古典的トラジェクトリー計算を行った。既報の 6 自由度の場合に比べ、I/I* ratio が改善され、より実験に近い値となった。他の結果については 6 自由度の時の議論と基本的な相違はみられなかった。また、生成物 CH₃ の対称伸縮振動の励起についても若干ながらその可能性が認められた。

D. ICNの光解離反応のダイナミックス (天辰)

ICN の光解離反応のダイナミックスは CH₃I とともに大きな注目を集めている。それは生成物である CN の回転や振動励起、フェムト秒レーザーによる解離過程の直接的観測などである。そこで、スピナー軌道相互作用を考慮に入れた ab initio 計算を行うことによりポテンシャル面を求め、これを解析的ポテンシャル関数に fit し古典的トラジェクトリー計算を行うことにより、ICN の光解離反応のダイナミックスについて理論的検討をした。ICN の ab initio ポテンシャル面は empirical なものと異なり、³Π₀₊、¹Π₁ のいずれも ICN の bending angle に対して安定化することが分かった。このポテンシャル面を用いたトラジェクトリー計算は生成物 CN の回転励起に関する I, I* -channel 選択性の実験結果と良い一致をみた。

E. Bi₂分子電子状態の相対論的 ab initio 計算 (藤井)

気相中に存在する Bi₂ 分子の基底状態は 308 nm のレーザー光により励起され、2 種類の解離チャンネルを通して 2 つの解離極限 ⁴S⁰_{3/2} + ²D⁰_{5/2} および ⁴S⁰_{3/2} + ²D⁰_{3/2} に到達することが実験により知られている。非相対論的にスピナー軌道相互作用を無視し、各状態を純粋な Λ-S カップリング状態と考えると、上記の解離極限へつながる電子状態への遷移は全て禁制となる。ビスマスのような重元素では相対論的効果が無視出来ず、ω-ω カップリングの観点から電子状態を論じるべきである。相対論的効果を取り込んだ ab initio 計算の結果、基底状態は純粋な ¹Σ⁺_g 状態ではなく ³Π_g の性質を帯びており、³Π_u の性質を帯びた解離チャンネルへの光励起が可能であることが理論的に確かめられた。

F. ホルムアルデヒド n → π* 遷移の吸収スペクトルの振動構造に及ぼす溶媒効果 (福永)

以前作成した基底状態及び (n → π*) 励起状態のホルムアルデヒドに対する CH₂O-H₂O 分子間ポテンシャルを再検討した。新しいポテンシャルは、CH₂O-H₂O (n) (n=1, 2, 3) について ab initio 計算によって得られたいくつかの local minimum の構造と相互作用エネルギーをうまく再現するようになった。次に、CH₂O-H₂O (n) (n=1, 2, 3) クラスタおよび [CH₂O]_n に対して、基底ホルムアルデヒドに対するポテンシャルを用いて、MC シミュレーションから水の配向を発生させた。その水の配向に対して遷移エネルギー変化を計算した。得られたエネルギー分布と水の数や構造との関係及び温度変化について考察した。CH₂O-H₂O (n) (n=1, 2, 3) クラスタについては、n → π* 遷移の吸収スペクトルの振動構造も計算した。計算方法は以下の通りである。まず、MC シミュレーションによって得た水の配向に対して有効分子内ポテンシャルを求め、次に振動準位及びその波動関数を計算し、最後にフランク-コンドン因子を計算した。

G. 均一系重合触媒の立体規制に関する理論的研究 (栗林)

アイソタクチック性の高い構造をもつポリプロピレンの重合を可能とした均一系のジル

コノセン触媒 ($[(Me)_2Si(CpR_n)_2]ZrCl_2$) の立体選択性について ab initio 分子軌道計算と分子力学計算を用いて解析した。まず、活性種としてはメチル錯体 ($[(Me)_2SiCp_2]ZrMe^+$) を用い、これの Zr-Me 結合にエチレンが挿入する機構の各ステップ毎の構造を分子軌道計算で最適化を行った。RMP2 計算によるとエチレン挿入の活性化エネルギーは 6.0 kcal/mol であった。次に、エチレン挿入で求めた遷移状態の構造を基に Cp 環の置換基とプロピレンの立体選択性の関係について分子力学計算で解析した。その結果、プロピレンの立体制御は、Cp 環の置換基によってポリマー末端の構造を決め、そのポリマー末端に対してモノマーの挿入時の立体配置が制御されることがわかった。

H. ヒドロジルコネーションの反応機構の解明 (遠藤)

カミンスキー系触媒の活性種解明の第一段階として、これまでヒドロジルコネーションのポテンシャル面を ab initio HF 法、MP2 法により検討してきた。反応モデルは、 $Cp_2Zr(H)Cl$ の Zr-H 結合へエチレンが協奏的に挿入する反応である。基底関数は、Cp 配位子については STO-3G を、その他の原子には split valence レベルを用い、Zr 原子には 12 価電子の ECP を使用した。今年度は、オレフィンの反応、Zr-CH₃ 結合へのエチレン挿入について調べた。オレフィンの挿入経路はエチレンをアセチレンに変えても、Cl 配位子の反対側から攻撃する経路より、H 配位子と Cl 配位子の間から攻撃する経路の方が有利であった。これは遷移状態における Zr 錯体の H-Zr-Cl 角の歪に起因している。また H 配位子を CH₃ 配位子に変えると活性化エネルギーが増大し、これが CH₃ 配位子が H 配位子と異なり結合の方向性を持つためである事を明らかにした。

I. 典型金属ヒドリド化合物によるアルデヒドのヒドロメタル化 (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。高活性である理由について、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: $(HO)_4SiH^- + H_2CO \rightarrow (HO)_4SiOCH_3^-$ と 4 配位化合物のモデル反応: $(HO)_3SiH + H_2CO \rightarrow (HO)_3SiOCH_3$ の反応性の違いをこれまで解析してきた。その結果、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、loose な 3 中心遷移状態をとるため分子間距離が離れ、交換反応が小さいことを明らかにしてきた。本年度は、さらに、4 配位の活性を上げるための分子設計を試みたところ、電子求引性置換基を用いるとともに分子内に歪をもたせればよいことを明らかにした。また、スズ (SnH₄) や鉛 (PbH₄) ではケイ素より活性は上がるが、ゲルマニウム (GeH₄) だと逆に活性は下がる。

J. 原子価異性化反応の反応機構解析 (橋本)

トロポバレン (C₇H₆O) からデュワートロポンへの原子価異性化反応の反応機構を解明するため、主要化合物と考えられる次の 5 種の化合物について、安定構造およびエネルギーを計算した。反応物のトロポバレン、生成物のデュワーベンゼン、予想される中間体のトランストロポン (2 種) および参照化合物としてのトロポンである。基底関数は STO-3G, 3-21G, 6-31G* を用い、構造の最適化を行った。その結果、トランストロポンがトロポバレンとエネルギー的に大きな違いがなく、十分に存在可能であることがわかった。

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 榊; 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. 固体表面の反応性と吸着分子の電子状態に関する理論的研究 (東大理 沢辺)
- E. 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)
- F. ヘテロ原子化合物と有機リチウム化合物からのアート錯体生成反応に関する理論的研究 (阪大工 神戸)
- G. 光分解反応のポテンシャル曲面の理論的計算 (広大理 藪下)
- H. Pt⁽⁰⁾オレフィン錯体における内部回転とオレフィン結合エネルギーへのオレフィン pyramidarizationの効果 (ワシントン大 Borden)
- I. O₃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 (パリ南大学 Leforestier)
- J. 高振動励起HCP分子の ab initio計算 (MIT Kavanaugh)

5. 発表・出版実績

山下、諸熊 化学反応討論会、2年6月東京; 天辰、藪下、諸熊 同; 山下、諸熊、Leforestier 分子構造総合討論会、2年10月福岡; 天辰、藪下、諸熊 同; 沢辺、岩澤、古賀、諸熊 同; 小澤、古賀、諸熊 同; 福永、諸熊 同; 古賀、諸熊 同; 榊、古賀、諸熊 同; 遠藤、古賀、諸熊 同; 加藤、山下、諸熊 同; 古賀、Maseras、諸熊 有機金属化学討論会 2年10月大阪; Ding、古賀、諸熊 同; 小澤、古賀、諸熊 同

1. K. Yamashita, Y. Shiraishi, I. Kusunoki and K. Morokuma, J.Chem.Phys. 92, 2505 (1990).
2. M. B. Coolidge, K. Yamashita, W. T. Borden and K. Morokuma, J. Am.Chem.Soc. 112, 1751 (1990).
3. D. A. Hrovat, W. T. Borden, R. L. Vance, N. G. Rondan, K. N. Houk and K. Morokuma, J. Am.Chem.Soc. 112, 2018 (1990).
4. M. Ohsaku and K. Morokuma, J.Chem.Soc. Pekin Trans. 2, 735 (1990).
5. K. Yamashita and K. Morokuma, Chem.Phys.Lett. 169, 263 (1990).
6. N. Koga and K. Morokuma, J.Phys.Chem. 94, 5454 (1990).
7. B. Weis, P. Rosmus, K. Yamashita and K. Morokuma, J.Chem.Phys. 92, 6635 (1990).
8. K. Yamashita and K. Morokuma, J. Chem. Phys. 93, 3716 (1990). [erratum: J.Chem.Phys. 94, 831 (1991)].
9. N. Koga, T. Ozawa and K. Morokuma, J.Phys.Org.Chem. 3, 519 (1990).
10. S. Sakaki, N. Koga and K. Morokuma, Inorg. Chem. 29, 3110 (1990).
11. N. Koga and K. Morokuma, Chem.Phys.Lett. 172 243 (1990).
12. S. Yabushita and K. Morokuma, Chem.Phys.Lett. 175, 518 (1990).

分 AA6 所内
 実 34,694
 許 108,000

分子集合体の構造と物性の理論的研究

Theoretical Studies of Structures and Properties of
 Molecular Assemblies

○北浦和夫, 長島雲兵, 本多一彦 (分子研)

1. 研究目的・内容

本プロジェクトでは、(1)分子間ポテンシャルの研究とその応用プログラムの開発、(2)モンテカルロシミュレーションによる液体アンモニアの構造と熱力学量の研究、(3)分子内水素結合を持つ分子の励起状態、(4)大規模密行列の対角化法の開発、を行った。

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、分子性結晶の結晶構造計算のためのプログラムを開発した。用いた方法は格子エネルギー最小化法である。(2)では我々の分子間ポテンシャルを用いた液体アンモニアのためのモンテカルロシミュレーションのプログラムを作成した。(3)では電子状態計算にはGAUSSIAN82を用い、原子動力学計算も行った。(4)では直接QR法による行列の対角化プログラムをいくつか作成した。

3. 研究成果

(1)分子間ポテンシャルの研究とその応用プログラムの開発

我々の分子間ポテンシャルの新たな応用として、分子性結晶の結晶構造計算を行うためのプログラムを作成した。表1にベンゼンの結晶構造計算の結果を示す。格子定数の計算値は実験値に比べて過少評価しているが、十分満足できる結果が得られることが分かった。

(2)液体アンモニアの構造と熱力学量

液体アンモニアのモンテカルロシミュレーションを行った。単位胞の分子数は125で周期境界条件を用いて、NTVアンサンブルでシミュレーションを行った。図1に温度240K、密度0.68gcm⁻³でのN-N動径分布関数を示す。実線が我々の結果、点線がJorgensenらの結果で、破線がX線回折の結果である。計算値の第1ピークの位置は実験値に比べて短くなっている。これはポテンシャル関数を作成するために用いたab initio相互作用エネルギーがSTO-3G基底のものであるためである。実験値では第1ピークにショルダーが見える。我々の結果はこれを定性的に再現しているが、Jorgensenらのポテンシャルを用いた場合、ショルダーはない。アンモニア分子のような比較的単純な分子でも精度のよい分子間ポテンシャルの必要性を示している。

表1. ベンゼンの結晶構造計算の結果*

	計 算	実 値
格子定数(Å)		
a	7.05	7.39
b	8.87	9.42
c	6.55	6.81
格子エネルギー(kcal/mol)	-14.8	-12.5

*ベンゼン I (Pbca)

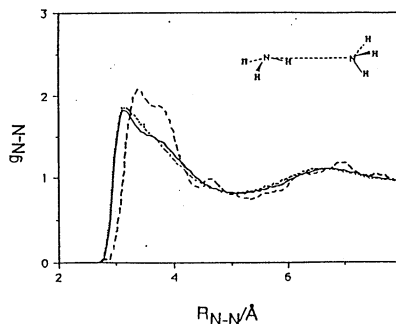


図1. 液体アンモニアのN-N動径分布関数
 ———— ; 我々の結果, ; Jorgensenら,
 - - - - ; 実験結果。

(3) 分子内水素結合をもつ分子の励起状態

OHBA(o-Hydroxybenzaldehyde)は分子内水素結合を持ち、励起状態でプロトン移動を起こすことが知られている。最近、新たに光イオン化スペクトルが測定され、スペクトルの線幅などから、第1イオン化状態においてもプロトン移動が推測されたので、理論計算を行って解析した。

第1イオン化状態はパイ電子が抜けた状態である。図2に分子面内における基底状態とイオン化にともなうシグマ電子系の変形を示している。実線は正の領域であり破線は負の領域である。炭素骨格上のパイ電子の減少を補うために、周辺の水素原子からシグマ電子が供給されている事がわかる。また、図の左下の部分に示されるように水素基のHとカルボニルのOの間に電子が増えている領域(A)があることがわかる。イオン化直後急激な電荷分布の再編成が起こり、Hが(A)に向かって移動すると考えられる。電子のシュレディンガー方程式と原子の運動方程式を連立させて解く原子動力学計算でHが(A)に向かって移動する様子をシミュレーションした結果、炭素骨格が2回程度振動する時間でHは(A)に到達することがわかった。

(a) z=0

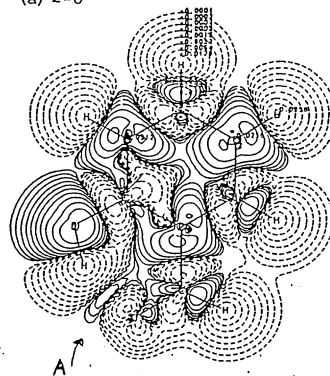


図2 DHBAの第1イオン化状態と基底状態の差電子密度分布

(4) 大規模密行列の対角化法の開発

数千次元のハートリーフック行列を対角化するためには従来のプログラムの領域を単に拡大するだけでは正しい解を得ることは難しい。本研究では、数千次元程度の密行列を対角化するためのプログラム開発を行うために必要な基礎的知見を得るためにQR法の性質を調べた。

通常のプログラムはハウスホルダー法による三重対角行列を経てQR法を適用するが、ここでは直接QR法を適用して対角化を行うプログラムをいくつか作成してその性質を調べた。図3に乱数を行列要素とする256次元の対角化の反復による行列要素の三重対角部分への集積の様子を示した。唯一100%へ到達するのは、部分空間での適切な原点移動を行った場合である。収束性や精度を高めるうえでループ内高次シフト法を採用する事が重要である事が分かった。

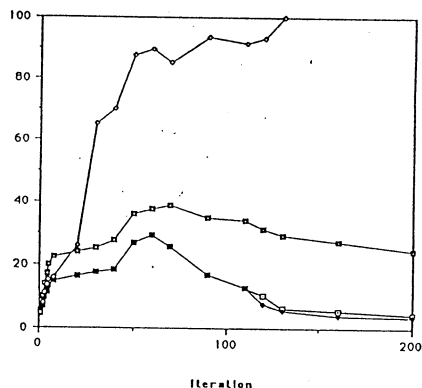


図3 行列要素の3重対角部分への集積の様子
(R行列の場合、n=256)
$$a = 100 \times \frac{[\sum \sum (A_{ij})^2]}{\sum \sum (A_{ij})^2}$$

* 3重対角部分のみの和

4. 発表・出版

本多、北浦、西本、Mol. Simulatin, Vol. 6, pp.275-289, (1991)

長嶋、竹村、長岡、J. Phys. Chem. in press

別府、長嶋、Advances in Numerical Methods for Large Sparse Sets of Linear Equations,
March, 1991, Keio Univ.

分AD4所内

実 70,852
許 108,000

分子の動的諸過程の理論的研究

Theoretical Studies of Molecular Dynamic Processes

○中村宏樹、岩井正博、染田清彦、高田彰二、朱超原（分子研）

1. 研究目的・内容

化学反応素過程の動力学、超励起分子の特異な性質とその動的諸過程及び原子分子過程における非断熱遷移等の理論的研究を行う。遷移確率、反応断面積、反応速度等の諸量の評価方法の開発及び具体的評価を行い、各種過程のメカニズムを解明する事を目的とする。

2. 研究方法・計算方法

(1) 化学反応素過程の動力学

(i) 超球座標系の利用による原子移行反応の研究

回転自由度に関する瞬間近似 (R I O S A - Reactive Infinite Order Sudden Approximation) 及び断熱近似 (Adiabatic bend approximation) を用いて、重い原子が2つの軽い原子の間を移行する反応及び軽い原子が2つの重い原子の間を移行する反応を取り扱う事が出来る。いずれの近似においても共線形型の2変数超球座標系を導入することによって計算効率を高める事が出来るだけでなく、反応機構に関する深い洞察を加えることが出来る。超球半径を固定して1次元固有値問題を解き、その上で超球半径に沿って散乱問題をR-行列伝播法で解く。

回転自由度に関する上記の近似を行わないで3次元反応を厳密に解くプロジェクトもスタートした。この場合には、超球半径を固定して2次元固有値問題を解く必要がある。これには、D V R 法 (Discrete Variable Representation Method) を利用する。今の所、まだ全角運動量Jが0の場合しか得られていないが、遠心力ポテンシャルを一定に置く近似 (C C P A - Constant Centrifugal Potential Approximation) を用いて全断面積及び反応速度定数を評価する事が出来る。散乱問題はやはりR-行列伝播法で解かれる。以上、いずれの問題に対するプログラムも我々自身で開発した。

(ii) 分離曲面解析法の提唱と応用

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はない自由度を知り、それらを分離して取扱う事が必要になる。位相空間内において最大分離条件 (ハミルトニアン的一般化座標と一般化運動量に関する微分が0になる条件) を課す事によって分離曲面を定義・導入した。この分離曲面上の振動運動の振動数 $\Omega(\epsilon, \tau)$ の安定性及び有効ハミルトニアン $H_{eff} = \epsilon + \Omega(\epsilon, \tau) I$ を解析する事によって、非断熱効果の大小、共鳴現象の出現、カオスの振舞いの出現等々、反応過程の定性的解釈を進める事が出来る。ここで、 ϵ は衝突エネルギー、 τ は時間、 I は初期の振動作用量である。プログラムは全て独自に開発している。

(2) 超励起分子の特性と動力学

第一種及び第二種超励起状態の特異な性質を究明し、これらが関与する動的諸過程の解

明を行う。詳細なMPI実験が存在する場合にはそれを多チャネル量子欠損理論(MQDT - Multichannel Quantum Defect Theory)によって解析し、イオン化のメカニズムを理解すると同時に第一種超励起状態を特徴づける基本的物理量(エネルギー値及び自動イオン化の幅)に関する情報を抽出し、再びMQDTを活用する事によって様々な動的過程を研究する。一方、 H_2 などの簡単な系ではこれらの物理量を純理論的に評価する事をも試みている。Feshbachの射影演算子法を用いて上記諸量を計算する。第一種超励起状態(2電子励起状態)のエネルギー曲線及び自動イオン化幅の核間距離依存性が求められ、状態の対称性に応じて何らかの系統性が見出される事を期待している。更に、これらの諸量を詳細に調べる事によって、2電子励起状態における電子運動の特徴を解明する事が出来る。例えば、核電荷の大きさを変える事によって、電子相関がどの様に電子運動を特徴づけているのかが理解される。これは、強く相互作用した量子力学的粒子からなる有限少数多体系における新しい集団運動の理解という一般的な興味ある課題に導く。プログラムはすべて独自に開発している。

(3) 非断熱遷移の理解

様々な物理・化学現象の基本的メカニズムの1つに非断熱遷移がある。半古典論(複素WKB理論)を用いて基本理論の拡充を行うと同時に、その応用研究を進めている。第一は微分方程式の漸近解に関するストークス現象に基づいて非断熱トンネル現象に対する基本公式を導出する試みである。第二は周期性非断熱トンネル現象の解明であり、第三は多単位問題の多チャネル量子欠損理論的定式化とその応用である。2単位交差問題は基本的部分を抽出すると、4次式を係数にもつ2階微分方程式のストークス現象問題に帰着される。これはまだ一般的には解けていない。我々は様々な角度からこの課題に挑戦している。周期性の問題では共鳴完全透過とそのスイッチングの可能性を研究している。

3. 研究成果

(1) 化学反応素過程の動力学

(i) 超球座標系の利用による原子移行反応の研究

瞬間及び断熱近似による研究では $Cl + H_2$ とその同位体置換系を系統的に調べた。瞬間近似は移行原子が重い場合に良いこと、回転状態に関する補正が重要となる事が判明した。一方、断熱近似は移行原子が軽い場合に良く、励起束縛回転状態の寄与が衝突エネルギーが高くなると重要になる事が示された。

厳密な取扱は $D + H_2 \rightarrow HD + H$ の反応に対して行い、ポテンシャルエネルギー曲面のトポグラフィの効果及びCCPA近似の有効性を調べた。LSTH曲面とVarandasによる解析的曲面とで反応確率に大きな差が現れる事を見出し、ポテンシャルエネルギー曲面の表現に注意を要する事が判った。合成曲面を用いてトポグラフィが反応動力学に与える影響を解析した。反応確率に現れた差の最大の原因は非共線形配置の寄与からくる事が判った。 $J=0$ の厳密解を利用したCCPA近似による断面積と反応速度定数の評価を始めて行い、同近似が大変有効であること、特に反応速度定数は精度よく評価される事を示した。図1にLSTH曲面の場合のポテンシャル曲線図を、図2に $D + H_2 (v=j=0) \rightarrow DH (v=0, 1, \Sigma_j) + H$ の反応確率を、図3に同反応の反応速度定数を示す。

(ii)分離曲面解析法の応用

H + H₂の共線反応系に応用し反応動力学の定性的理解に有効である事を示した。例えば、反応・非反応の分岐、共鳴反応出現の予測とセパトリックス及びカオスの振舞との関係を明確にした。3次元反応及びクラスター内反応の解析を現在進めている。図4、5にH + H₂共線系反応の場合の振動数Ω及び有効ハミルトニアンH_{eff}の等高線図を示す。

(2)2電子励起状態の特性

Feshbachの射影演算子法と楕円座標系での基底関数を用いて2電子系2原子分子の2電子励起状態を広範囲に計算できる様になった。エネルギー曲線だけでなく2中心クーロン波を用いて自動イオン化の幅をも精度良く評価出来る様になった。2. 研究方法・計算方法の所で述べた諸効果を系統的に調べる事が出来る。

(3)周期性非断熱トンネル効果

1次元有限周期系での共鳴完全透過条件、不純物が存在する場合の非共鳴性、共鳴透過における加減速条件等の定式化を行い、デルタ関数ポテンシャル(断熱ポテンシャルトンネル)及び簡単な非断熱トンネルモデルでの数値計算を実行している。

4. 発表・出版実績

- (1) S.C.Park, H.Nakamura and A.Ohsaki, J. Chem. Phys. 92 6538 (1990)
- (2) M.Nakamura and H.Nakamura, Chem. Phys. 143 271 (1990)
- (3) H.Sun and H.Nakamura, J. Chem. Phys. 93 6491 (1990)
- (4) 中村宏樹、高木秀一、物理学会誌 45 87 (1990)
- (5) H.Nakamura, Intern Reviws in Phys. Chem. 10 123 (1991)

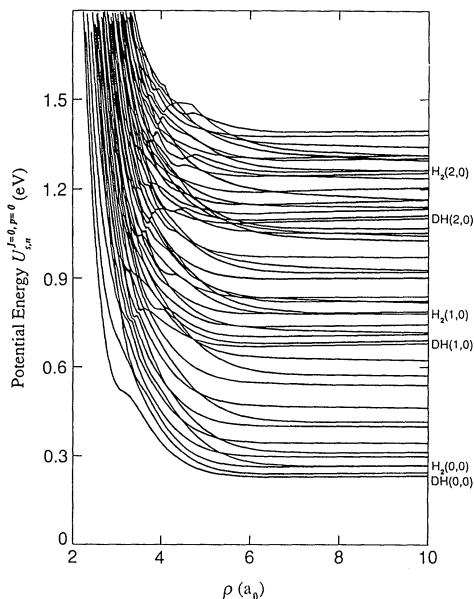


図1. DH₂系断熱ポテンシャル曲線。

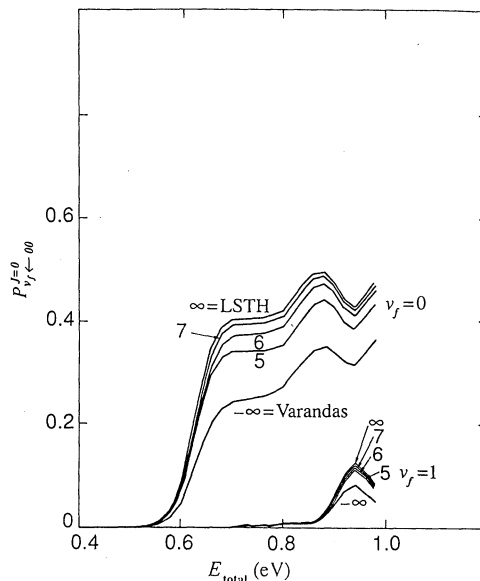


図2. 反応確率のエネルギー依存性。5, 6, 7の数字は $\rho = 5, 6, 7$ で Varandas の曲面から L S T H の曲面に切換えた事を意味する

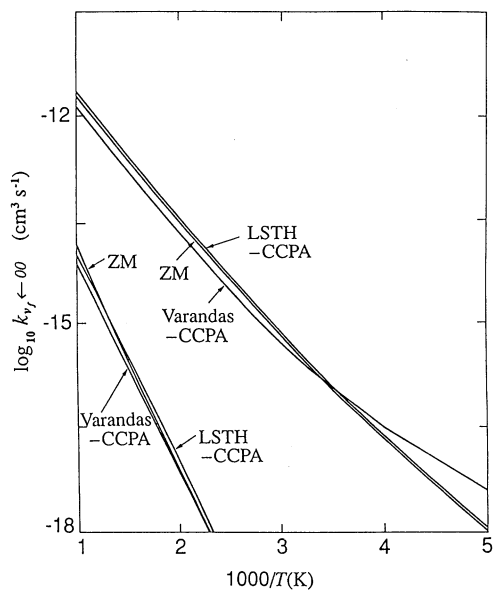


図 3. 反応速度定数の温度依存性。上のグループは $v_f = 0$ に下は $v_f = 1$ に対応、Z M は Zhang と Miller による正確な結果を表す。

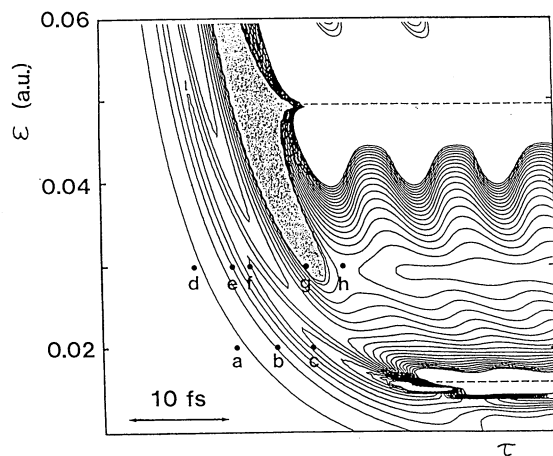


図 4. 局所振動数 Ω の等高線図。間隔は 0.002 a.u. 。 $\Omega > 0.04 \text{ a.u.}$ の部分は省略してある。

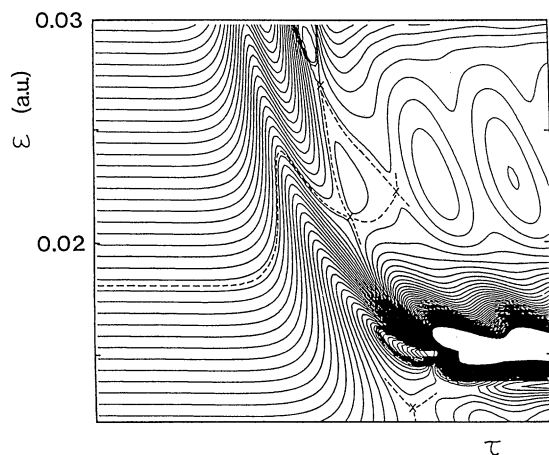


図 5. $I = 0.5$ の場合の有効ハミルトニアンの等高線図。間隔は $5 \times 10^{-4} \text{ a.u.}$ 。 0.05 a.u. 以上は省略してある。
×印が鞍点を、破線がセパトリックスを表す。

分 AE6 所内

実 351,716

許 378,000

金属の相転に関する理論的研究

Theoretical Study of Phase Transition in Metals

○那須奎一郎、岩野薫、鈴木正人、Zheng Hang (分子研)

1. 研究目的・内容

固体内の多電子系が、電子と格子との相互作用及び電子間クーロン斥力を通して、如何なる状態を形成するか、又、基底状態と励起状態とは如何なる性質を有するかについて総合的に研究する。本年度は主に以下の三点について理論的研究を行う。

1. 1)

擬一次元電荷密度状態に於ける電荷移動型励起子の光吸収スペクトル形状の理論的研究。

ハロゲン架橋型擬一次元遷移金属混合原子価錯体を主な対象にして、そこで実現されている電荷密度波状態と、そこからの第一励起状態である電荷移動形励起子の光吸収スペクトルの形状について理論的に解明する。

1. 2)

基底状態の多重安定性と励起子の非線形格子緩和、自己増殖、次元性。

電荷密度波状態のように、基底状態に縮重があるような系を対象にして、励起子の格子緩和過程の理論的研究を行う。特に、縮重があるため、格子緩和過程で励起子が自己増殖し、最終的に光誘起相転移を引き起こす過程を、一次元混合原子価遷移金属錯体や、プロプスカイト型金属酸化物を例にとり、理論的に研究する。

1. 3)

非線形格子振動と強く結合する多電子系の物性。

強い非調和性を有する格子振動と多電子系が結合している場合を例にとり、金属絶縁体転移の性質、超伝導の性質、超伝導転位温度に対する同位元素効果の有無、等々を系統的に議論する。

2. 研究方法・計算方法

一般的には、断熱近似、ハートリー・ホック近似、コヒーレント・ポテンシャル近似、位相乱雑近似、経路積分法、変分法、等々を結合して計算を行う。特に、1. 1) に関しては、電子状態に対しては、ハートリー・ホック近似と一次の配位間相互作用効果を対角化する近似を用い、格子に関しては、古典的熱揺ぎをモンテカルロ法で取り入れて計算する。1. 2) に関しては、ハートリー・ホック近似と一次の配位間相互作用を取り入れる近似の枠内で、種々な格子配位に関して計算を行い、格子緩和の経路を決定する。1. 3) に関しては、格子振動については変分法の枠内でホルシュタイン型変換とスキズ変換とを行い、電子系に関しては平均場理論の枠内で計算を行う。

3. 研究成果

1. 1) に関しては、ハートリー・ホック近似に一次の配位間相互作用を加味し、格子に関しては、古典的モンテ・カルロ法による計算を行った結果、電荷移動型励起子による光吸収スペクトルの形状を解明することができた。この形状は、低エネルギー側はアーバック則に従い、一方、高エネルギー側は励起子の運動を反映した非対称ローレンツ形となることが判明した。更に、自由電子正孔対への遷移の強度は励起子に比較

してかなり小さい事等も判明した。電荷密度波状態に於ける光吸収スペクトル形状が系統的に解明されたのは、世界でもこれがはじめてであろう。

1. 2) に関しては、電子系に関しては、ハートリー・ホック近似と一次の配位間相互作用を加味した計算を行い、格子配位を種々に変化させて、励起子の格子緩和経路に関する計算を行った。この結果、一次元電荷密度波状態では、光励起された直後は一電子的励起であっても、自己束縛をする段階では5~6個に及ぶ多電子励起となり、更に緩和が進めば、光による相転移となることが判明した。一方、二次元、及び三次元の電荷密度波の場合は、励起ドメインの形成による弾性エネルギーの増加が大きくなるので、一光子励起のみにては光誘起相転移は起こらず、セミ・マクロスコピックな大きさの励起ドメインが形成され、これが多光子励起によって相互に連結することにより、光誘起相転移が起こることが判明した。

1. 3) に関しては、格子振動に関しては、ホルシュタイン変換とスクイズ変換を行う変分法を用い、電子に関してはハートリー・ホック近似の枠内で計算を行い、相図と超伝導転位温度、その同位元素効果の有無、等々を計算で決定した。この結果によれば、まず、格子振動の非線形性が与える第一の効果は、金属絶縁体転移を押え込み、相対的に金属状態を安定化し、超伝導転移温度の上昇をもたらす。一方、同位元素効果に関して述べると、格子振動の非線形性は同位元素効果を減少させ、さらには、符号を反転させて、負の同位元素効果をももたらすことが判明した。これらは、現在、国際的に問題になっている酸化銅型の超伝導現象を理解する上でも大変重要な結論である。

4. 発表・出版実績または予定

岩野、那須	P h y s . R e v . B	1 9 9 1 年、投稿中。
鈴木、那須	P h y s . R e v . B	1 9 9 1 年、投稿中。
那須	P h y s . R e v . B	1 9 9 1 年、投稿中。

分 AE8 所内
 実 293,040
 許 356,400

A theoretical study of chemical reactions in liquids

○大峰 巖、 笹井 理生、 志田 典弘、 斉藤 真司、 小松 崎民樹 (分子科学研究所)

我々は次のような研究を行った：

- 1) 水の集団運動と揺らぎに関する研究
- 2) 水分子のつくる水素結合ネットワークの不安定の揺らぎと不安定性の研究
- 3) クラスタ、溶液の相転移とダイナミックスに関する研究
- 4) 電子の水クラスターへの付着過程の研究
- 5) 水内のプロトンの移動のダイナミックスに関する研究。

1) - 2) 水とそのネットワークの集団運動と揺らぎに関する研究。

水のマクロレベル、ミクロレベルでの特徴は水分子間の相互作用、いわゆる水素結合の形態（凝集力、方向性、結合の組み替え、分極性）に依っている。水素結合構造の時間変化の様相を、それに伴う集団運動とエネルギー揺らぎについて調べる為にポテンシャル・エネルギー面の解析を行った。特にポテンシャル・エネルギーの多次元性の解析を基準振動の励起トラジェクトリー計算を用いて行った。振動緩和過程に於けるモード間の結合の様相、また大きな励起エネルギーが与えられた場合の構造変化の様相等を解析し、それと水の実際のダイナミックスとの関連を調べた。次に水の揺らぎの長時間変化の様子をパワー・スペクトルを用いて解析しそれがいわゆる $1/f$ の周波数依存性を持つ事を見つけた。

各水分子のポテンシャル・エネルギー揺らぎが大きい、系全体のポテンシャル・エネルギーも比較的大きく揺らぐ。特にトラジェクトリーに沿った基本構造のエネルギーの変化のパワー・スペクトルがいわゆる $1/f$ 型をしている事が分かる（図1）。また実際のトラジェクトリーに沿った全系のポテンシャル・エネルギーは少し弱い $1/f$ 型のある周波数範囲を示す。これらに対する、3次元のClosed-SystemとしてのCellular Dynamicsの解析を進めている。即ち水の系ではある領域にFrustrationが蓄積すると結合の破壊が起こり他の領域へFrustrationをバラ撒くと同時に一部は熱（運動）エネルギーとなって時間遅れのFrustrationとなる。このようなモデルがある条件の基（狭いパラメーターの範囲）で $1/f$ 的揺らぎを示す事が分かった。

3) クラスタ、溶液の運動論

本研究では、クラスタ、溶液の運動を構成粒子の“集団運動”と“個々の運動”の二つの素過程によって特徴づけ、溶液内の化学現象を統一的に理解することを最終目的としている。平成2年度は、アルゴンクラスタをケーススタディとして選び、ポテンシャル曲面の（大域的な）形状に注目したいいくつかのアプローチを試み

た；

(1) 50-60 原子のアルゴンクラスターについて、急冷させた MD 計算を行いその安定構造 (Q 構造) を求め、最も対称性の高い 55 原子のクラスターからの歪を系統的に調べた。またこれらのアルゴンクラスターについて、Q 構造付近の遷移状態 (数十個) を Gradient Extremal Path (GEP) の方法でしらみ潰しに探し出し、Q 構造との骨格構造の違いを基にアルゴンクラスターの集団運動の候補を捜している。

(2) 7 原子のアルゴンクラスターについて、急冷させた MD 計算と GEP の方法を用い、全ての Q 構造 (4 個)、重要と思われる遷移状態 (約 10 個)、ヘッセ行列の固有値が 2 個以上 (最大 6 個) 負になる鞍点 (HD と略記: HIGHER SADDLE POINT) (百個以上) を探し出した。また見つけ出した Q 構造、遷移状態、HD がどのようにつながっているかを示すコネクションテーブルを作成した。更にこれらの情報を基にして、ポテンシャル曲面の大域的な形状をトポロジカルに記述する試みを行っている。

(3) 7 原子のアルゴンクラスターについて、融点付近 (約 20 K) の温度 (約 10 通り) で MD 計算を行ない、核間距離の揺らぎの変化、K エントロピー、リヤビノフ指数等、融解を特徴づける幾つかの量を計算した。また MD 計算で得られた軌跡を、上述の代表点 (Q 構造、遷移状態、HD) に帰属し、融解現象をポテンシャル曲面の形状と結びつけて説明しようと試みている。

4) 極性溶媒クラスター中の溶媒和電子のエネルギー緩和に関する分子動力学的研究

I 研究目的

水分子の電子親和エネルギーは負であり (H₂O)⁻ が安定には存在しないが、液体アンモニアと同様に、水中でも溶媒和電子は安定に存在する事が実験から知られている。また、クラスターへの低エネルギーの電子を付着させる実験も最近行われている。更に、自由電子の生成直後からの過渡吸収スペクトルがフェムト秒レーザーを用いて測定されており、溶媒和電子の生成途中に電子状態間の遷移の存在が予想されている。今回は特に、水分子クラスター中の溶媒和電子の生成過程について、非断熱遷移も十分に取り扱える半古典論を用いた分子動力学法により研究を行っている。

II 研究方法

今回研究を行う系では、電子 (量子論的粒子) を含んでいるため電子の波動関数を顕に考慮した MD 計算を行わねばならない。更に、核と電子の間の時間依存性相互作用を consistent に取り扱う必要もある。また、多次元空間中の反応であるためポテンシャル曲面の全貌を知る事が非常に困難であるうえ、Landau-Zenner 近似を仮定した Miller の速度調整の式が適用できる保証はない。そこで、エネルギー、角運動量の保存則が常に満たされる Pechukas の方法を用いた。そのため電子遷移が起こっても核の運動エネルギーを補正する必要がない。電子波動関数については、Balint-Kurti et al. による Fourier Grid Hamiltonian 法を 3 次元に拡張

する事により kinetic energy を計算するのに必要となる Fourier、逆 Fourier 変換も解析的に行い、FFT すら行わずに済ませるようにした。また、MD の 1 step 毎に 1~3 万次元程度の行列の対角化を行わなければならないので、対角化についても収束性及び高速化の工夫を凝らした。以上のような様々な工夫の結果、MD のプログラム全体でも約 98 % のベクトル化率を持っている。

5) 水中のプロトン移動反応

I 研究目的

この移動反応は、水分子間の単一反応としてのプロトン移動速度がトンネル効果によりピコ秒の時間領域で起こり得るため、平衡溶媒和の仮定が成立せず、溶媒系の network 構造のダイナミックスが直接関与することが考えられる。また、プロトン移動度が同じ一価の Li^+ に比べ約 10 倍大きい実験事実は、プロトン移動の機構が拡散移動のみではなく水分子のあいだを水素結合を介在して複数のプロトンが飛び移る協奏的移動を含むことを示唆している。現在、いくつかの簡単なモデルに基づくプロトン移動機構は提唱されているが、協奏的プロトン移動のポテンシャル曲面を電子状態理論によって正確に評価し、プロトン移動に及ぼす水の network 構造の乱れや動的揺らぎの影響を解明した研究は報告されていない。

II) 研究方法

プロトン移動のポテンシャル曲面を解析し、非経験的分子軌道法に立脚した内部自由度と多体効果を考慮にいたれたプロトン移動反応のポテンシャル関数を構築し分子動力学計算を行う。プロトン移動と水の network 構造が動力的に如何に関連しているか、プロトンの拡散的移動と協奏的移動の温度依存性、ならびに協奏的プロトン移動の相関距離等を解明する。まず北浦-諸熊のエネルギー分割法(閉殻 RHF のみ)を GAUSSIAN86 に移植するとともに、従来のアルゴリズムでは SCF が振動してしまい、解析できなかった強い相互作用系に対してもエネルギー分割を可能にするなどの種々の改良を行った。(1) $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ の水和プロトンにおける H_2O および H_3O^+ 間の多体効果を含めた相互作用エネルギーを解析し、現在継続中である。(2) プロトン移動のポテンシャル関数として考案された、水和プロトンをイオン種に分割した Stillinger と David の分極モデルの妥当性および、その拡張改良の可能性を調べるため、エネルギー分割法により O^{2-} および H^+ の相互作用系として帰属できないか検討した。

III) 研究成果

(1) 分極、交換反発効果について、北浦-諸熊のエネルギー分割スキームに従って水和プロトン中の各部分の寄与を調べ、電荷移動効果に関しては諸熊のスキームに従った。 $n=3$ の水和物の最安定構造における $2\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O}^+$ 間の相互作用エネルギーの大きさは、 H_3O^+ と近接する H_2O の間の 2 体の静電 > 電荷移動 > 分極効果の順で決定され、 H_3O^+ 近傍の H_2O の配位数が全相互作用の大きさを支配し、3 体効果は全相互作用エネルギーの 1 割弱の大きさを有し分極、電荷移動とも同程度の寄与であることが判明した。 $n=3$ 以上の水和物においては、 H_3O^+ 近傍の H_2O の配位数が同じ配置間の安定性の違いが、約 $1\sim 8\text{kcal/mol}$ と顕著であることが予備計算により明かとなってお

り、現在その多体効果の解析を行っている。

(2) H_2O を 0^{2-} , H^+ に分けイオン種間に働く相互作用エネルギーを静電、交換反発、分極、電荷移動(3体効果ではさらに場効果および非局在化効果に分割)、Mixing効果に分割して、その(分割されたイオンの間の相互作用としての)多体効果を調べた。結合角が減少するにつれて、核の反発エネルギーは増大するが電子の3体効果エネルギーは減少し、106.0度付近で釣り合い、結果として水分子の平衡結合角が決定される。3体効果として分極効果、電荷移動効果が同程度の大きさを有し、多体効果として電荷移動効果が陽に参与していることが判明した。

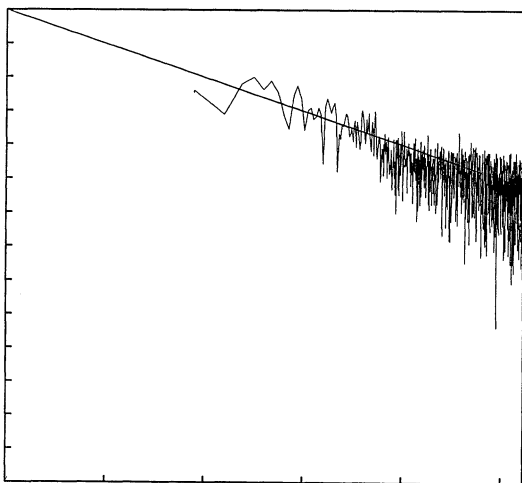
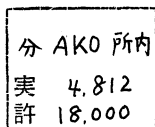


図1 : トラジェクトリーに沿った基本構造の全系のポテンシャル・エネルギーの時間変化の様子。20ピコ秒のトラジェクトリーを10フェムト秒毎にquenchingして得られた基本構造の全系ポテンシャル・エネルギー(kcal/mol)のパワー・スペクトル。

発表論文

- 1) 大峰 巖、田中 秀樹 J. Chem Phys, 93 (1990) 8138.
 - 2) 大峰 巖、笹井 理生 Prog. Theor. Phys. Supplement, 103 (1991)
in press
 - 3) 笹井 理生、大峰 巖、Rama Ramaswamy、The longtime dynamics of
liquid water; Power spectrum analysis (発表予定)。
 - 4) 大峰 巖、田中 秀樹 'Molecular Dynamics Simulations'
Springer-Verlag (1991) (印刷中)
 - 5) 大峰 巖 水の集団運動と揺らぎ 物性研究、No.5 (1991) (印刷中)。
 - 6) 笹井 理生 J. Chem. Phys. 93 (1991) 7329
- 大峰 谷口シンポジウム 伊勢、1990年11月
大峰 日米理論化学会議 ハワイ 1990年12月
笹井 分子構造討論会 1990年
他



原子および分子の高電子励起状態の研究

< 理論計算による原子の2電子高励起状態の解析 >

Study on highly excited electronic states of atoms and molecules

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)

1. 研究目的・内容

原子の2電子励起状態に於ける電子系は、強い電子相関のために顕著な協同運動を示すことが予想される。この20年近くの間に、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。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・オッペ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、本研究で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。一方、これらのスペクトルを非経験的理論計算によって再現する仕事も進めてきており、実験で得られたスペクトルのうち比較的エネルギーの低いものについては、昨年度までに実験とよい一致を示す計算結果を得ている。本年度は、これをもっと高いエネルギー領域にまで拡大し、更に、これまでCI計算でのみ求めてきた電子密度分布をR行列法と多チャンネル量子欠損理論によって求め、両者の一致を調べてみた。

2. 研究方法・計算方法

本研究ではR行列法と多チャンネル量子欠損理論(MQDT)に基づいて、 $1S^{\circ}$ 2電子励起状態への光イオン化断面積を求めた。同時に、主な2電子励起状態における電子密度分布の計算も行なっている。計算は、昨年度まで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(NUMPAC)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

図1に上記の方法によって求めた光イオン化断面積の例を示した。初期状態は $4s4p^1P^{\circ}$ 状態であり、 $1S^{\circ}$ 2電子励起状態への1光子イオン化断面積を $6s$ イオン化限界の少し上まで示してある。波動関数の確からしさをチェックするために、双極子モーメントの長さ表示及び速度表示の両表示を用いて計算してみた。図1(a)では両者は重ねて、(b),(c)では分離して描いてあるが、いずれの場合も上側の曲線が長さ表示双極子モーメントによるもの、下側が速度表示のものである。両者は、断面積の絶対値に於て15%程度の違いがあるが、その変化の仕方はいずれのエネルギー領域においても非常に一致を示しており、求めた波動関数はかなり正確なものと考えてよいように思われる。図中の各2電子励起状態に付けたラベルは、昨年度に行ったCI計算の結果やLu-Fanoプロット等を参考にして、独立粒子モデルに基づいて付けたものである。このラベル付けは以外に厄介なものであり、計算そのものよりも時間がかかる。また、2電子の主量子数が近いもの、とりわけそのなかでも1電子角運動量の大きいものについては、このようなラベル付けは極めて困難であった。その結果、 $4f4f$ 及び $5d5d$ に相当するものは同定することが出来なかった。このことは、やはり強い2電子相関によるものと思われる。そもそもこのような準位に独立粒子モデルによるラベル付けをすることが無理なのであるが、有効な対称性などがわかっていない以上、現在のところ仕方がない。各2電子励起状態のエネルギー値は、2・3の状態を除いて昨年度行ったCI計算の結果とよい一致を見ることが出来た。一致の悪いものについては、今回の結果の方が実験結果によく一致しており、自動イオン化状態の計算には、やはりR行列法+MQDTの方が単純なCIよりも適していることを示している。この様な違いは電子の確率密度分布についても見られた。図2は、超球座標(2つの電子の動径の比を表す量 $\alpha = \tan^{-1}(r_2/r_1)$)、2つの電子がコアイオ

ンをはさむ角度 $\theta = \cos^{-1}(\mathbf{f}_1 \cdot \mathbf{f}_2)$ 、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る。) によって描いた7s7s状態の電子の確率密度分布であり、Rの値を最確値に固定して α と θ の関数として示したものである。図2(a)はC I法によって得られたもので、(b)は今回の結果である。両者の結果はエネルギー値に於て殆ど一致しており、又 θ について積分してRと α の関数として求めた確率分布に於いてもよく一致している。しかしながら、図2にみられるように、この表示では全く異なった様子をしている。即ち、図2(a)では直線3原子分子状になっているのに対し、(b)では折れ曲がった水分子状になっている。C Iの結果では、8s8s、10s10s等では折れ曲がった分布を示していたにも拘らず7s7sで異なった振舞いが得られたために、統一的な描写が難しいという印象を得ていたが、今回の結果は、再考を促しているように思われる。もちろん、いずれの結果がより確からしいかは、更に詳しい検討を要する。今後は、これらの結果を踏まえて、より広範囲にわたって電子の確率密度分布を求め、統一的な描写が可能であるかどうかを調べてゆきたい。

4. 発表・出版実績または予定

N.Morita; J.Phys.B (submitted)

図1

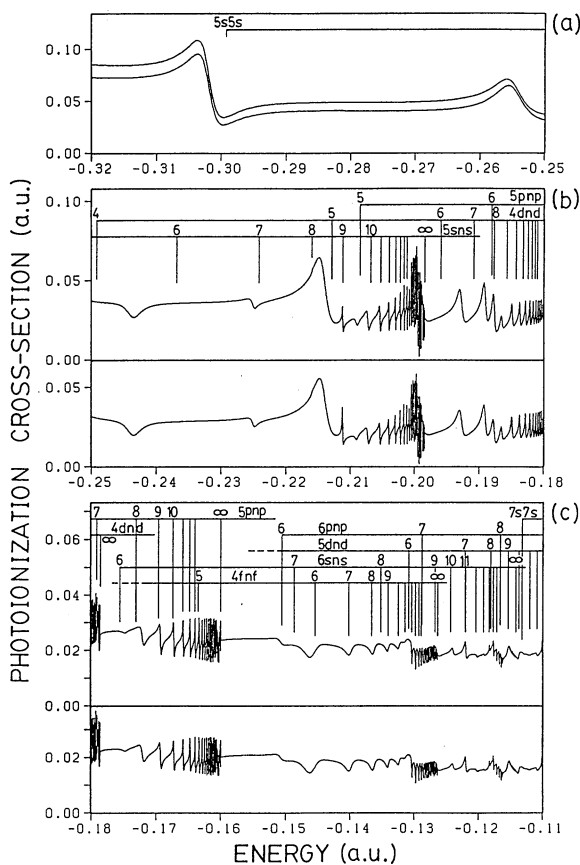
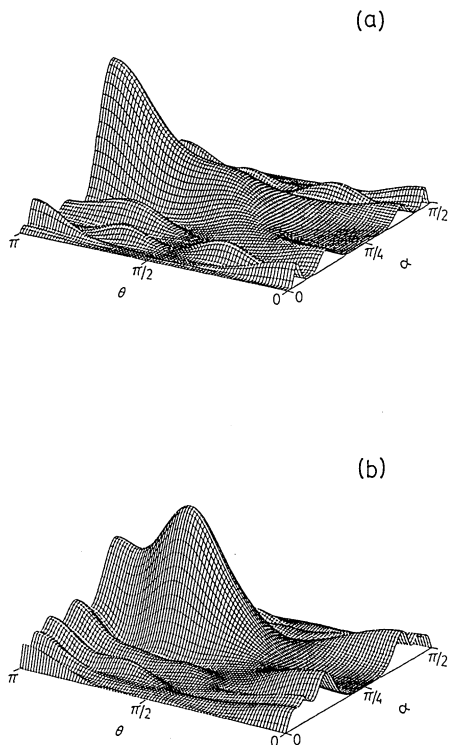


図2



分 AL2 所内
実 122.103
許 122,400

有機金属化合物の構造と反応に関する理論的研究

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。我々は、これまで配位不飽和遷移金属錯体 $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2$ によるメタンの CH 結合活性化のポテンシャル面に関する理論的研究を行ってきた。本年度は、この延長として、同じ $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2$ による SiH_4 の SiH 結合切断のポテンシャル面の計算と CH 結合活性化との比較、エチレンと $\text{CpRh}(\text{PH}_3)$ の反応に関する理論的研究を進めた。

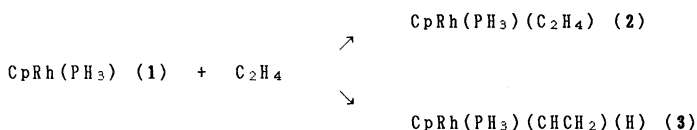
2. 計算方法

HF法、および Muller-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。

3. 研究成果

(1) $\text{CpRh}(\text{PH}_3)$ によるエチレンの CH 結合活性化およびエチレン錯体とビニルヒドリド錯体間の異性化

Berman らの実験によれば、エチレンと配位不飽和活性種 $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PR}_3)$ との反応では、エチレン錯体と CH 結合活性化の生成物であるビニルヒドリド錯体が競争的に 1:2 の比で生成する。一方、ビニルヒドリド錯体は、熱的にエチレン錯体に異性化する。また、同位体効果から σ 錯体の存在を提唱している。Perutz 等は $\text{CpRhL}(\text{C}_2\text{H}_4) \rightleftharpoons \text{CpRhL}(\text{CHCH}_2)(\text{H})$ を光と熱で調べている。我々は、理論計算によって次のモデル反応を調べた。



用いた基底関数は、構造最適化では Rh:DZ+ECP、Cp,PH₃:STO-3G、C₂H₄:3-21G を (basis set I)、エネルギー計算には Rh:TZ+ECP、Cp,PH₃:[3s2p]/(8s5p)、P[4s3p]/(11s8p)、C₂H₄:[3s2p1d]/(8s5p1d)、H[3s1p]/(5s1p) を (basis set II) 用いた。結果を図 1 に示す。RHF レベルの構造最適化では、CH 結合活性化の反応過程には σ 錯体と遷移状態が存在した。しかし、MP2 レベルの構造最適化の結果によれば、エチレン錯体生成だけではなく CH 結合活性化も down-hill である。また、エチレン錯体とビニルヒドリド錯体をつなぐ遷移状態は、MP2 レベルでようやく構造決定することができた。RHF レベルではエチレンが解離してしまう。この遷移状態では CH σ 結合と CC π 結合が同時に Rh の空 d 軌道と相互作用している。この遷移状態は反応系よりも 21 kcal/mol 安定で、この異性化は実験事実と一致して、分子内で起きる。

(2) SiH_4 と $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2$ の反応

メタンと $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2$ の反応において、我々は、共有結合性の強い Rh-C と Rh-H 結合に対して、

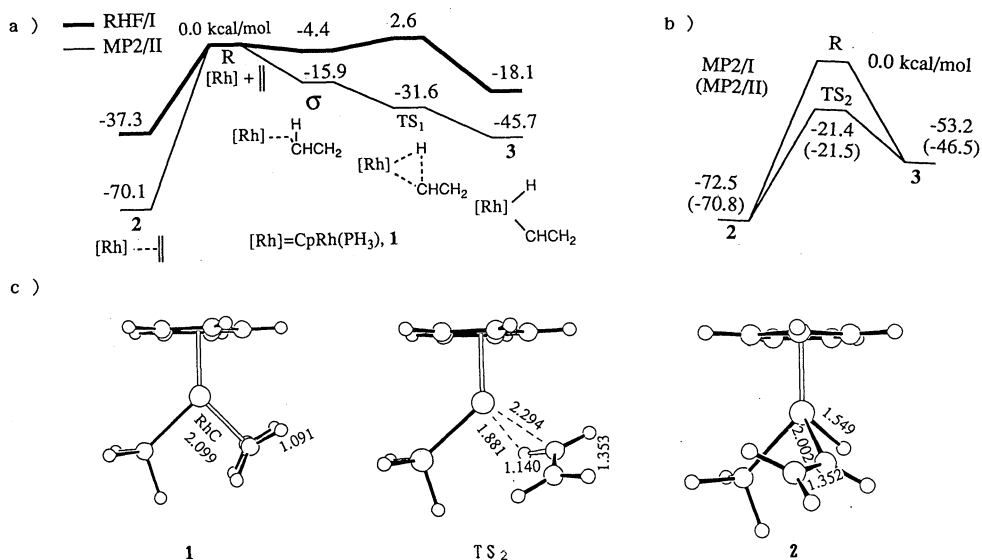


図1 エチレンとCpRh(PH₃)の反応のポテンシャルエネルギープロフィール a) RHF/I最优化構造でのエネルギー計算結果 b) MP2/I最优化構造でのエネルギー計算結果、c) MP2/II最优化構造

電子相関の効果が大きいことを明らかにした。電気陰性度の小さいSiの場合、その効果はさらに大きいことが予想される。そのため、HFレベルの構造とMP2レベルの構造の比較を行った。HFレベルでは、HRhCl(PH₃)₂(SiH₃)は存在せず、SiH₄分子がRhCl(PH₃)₂に配位した構造のみが得られた。これは、HFレベルの計算では、Rh-Si結合が弱く評価されてしまうからである。一方、MP2レベルではHRhCl(PH₃)₂(SiH₃)は、TBPに近い構造を持ち、反応物からは52kcal/mol発熱である。また、C_{2v}構造の(SiH₄)RhCl(PH₃)₂は二つのHRhCl(PH₃)₂(SiH₃)の間の遷移状態であり、異性化の活性化エネルギーは34kcal/molであった。

このポテンシャル面の様子をメタンの反応と比較すると、まず、SiH結合の開裂はより発熱的である。Rh-Si結合は18kcal/molも強い。一方、切れるSi-H結合はC-H結合よりもこの計算レベルでは17kcal/mol弱い。これらの結果、Si-H結合切断がより発熱的になっている。また、メタンの場合、メタン分子がそのまま配位したメタン錯体が存在したが、シランの場合、この発熱性のために、存在しなかった。

4. 発表・出版実績

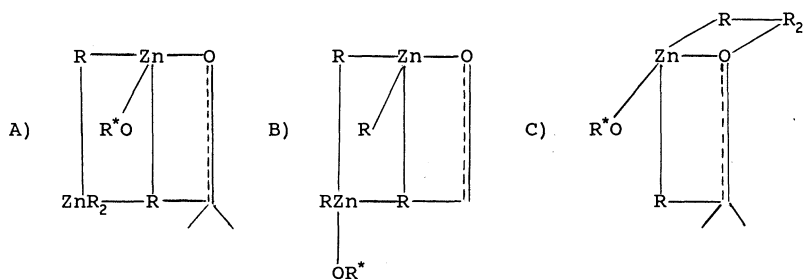
古賀、諸熊、分子構造総合討論会、2年10月福岡；古賀、諸熊、有機金属化学討論会、2年10月大阪；古賀、諸熊、J. Phys. Chem. 94, 5454 (1990)；古賀、小澤、諸熊、J. Phys. Org. Chem. 3, 519 (1990)；古賀、諸熊、Chem. Phys. Lett. 172, 243 (1990)；梶、古賀、諸熊、Inorg. Chem. 29, 3110 (1990)；古賀、諸熊、J. Am. Chem. Soc. 113, 1907 (1991)；古賀、諸熊、Organometallics 10, 946 (1991)；古賀、諸熊、Chem. Rev. 印刷中；古賀、諸熊、New. J. Chem. 印刷中；川村-栗林、古賀、諸熊、J. Am. Chem. Soc. 投稿中；古賀、山下、諸熊、Chem. Phys. Lett. 投稿中

分 AL3 所内
 実 49,481
 許 54,000

○Andrea Dorigo, Institute for Molecular Science, Okazaki 444

1. Research Objectives.

The project has involved calculations on addition reactions of dialkylzinc (+ chiral ligand) to aldehydes and ketones. Experimentally, high asymmetric induction is observed, but no theoretically well-founded model exists. These calculations have been designed to assess the effect of the chiral ligand on the enantio selectivity and to determine the mechanism of the addition, which can be A), B), or C) (here R^* is chiral).



2. Research Method and Programs Used.

Calculations have been performed using ab initio M.O. theory. The Zn atom has been treated with the use of an effective core potential, and the other atoms (except for the spectator ligand) will be described with double ζ quality or split-valence quality basis sets. HF theory and MPn theory have been employed for geometry optimizations and energy calculations. Programs used include Gaussian 82 and 86.

3. Research Results.

Due to unexpected early departure from IMS, no significant results have been obtained.

4. Publications.

- 1) A. E. Dorigo; K. Morokuma, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1884 (1989)
- 2) A. E. Dorigo; K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4635 (1989)
- 3) A. E. Dorigo; K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6524 (1989)

分	AL5 所内
完	13,899
許	18,000

Penta coordination of Silicon and Phosphorus: Theoretical

Study of substituent effects.

©Simon Mathieu, Institute for Molecular Science Okazaki.

1. Research Objectives

The purpose of this work has been to elucidate the origin of the structural preference in ten-valence electron, five coordinated 10-X-5 compounds.

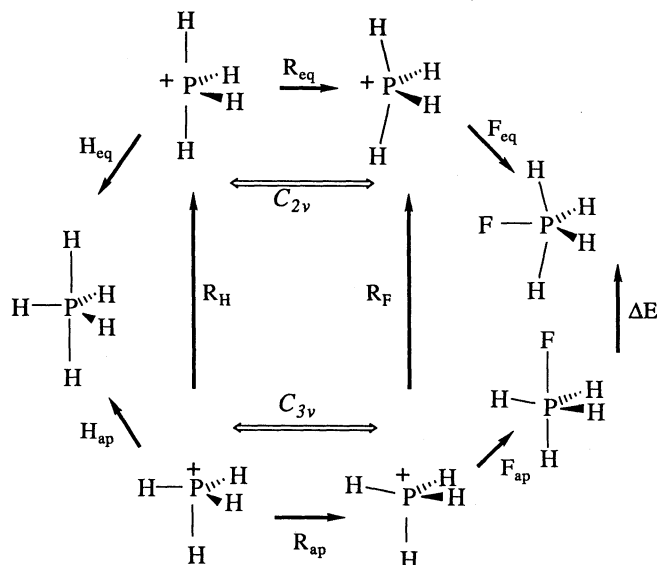
2. Research Methods and Programs Used

All pentacoordinated structures were optimized with the ab initio RHF method, using the GAUSSIAN 82 and GAUSSIAN 88 programs. Valence angles as well as bond lengths were optimized. The basis sets used are 6-31G(p) for neutral phosphoranes and cationic sulfuranes and 6-31G(d,p) for the anionic silicon species.

3. Research Results

a) PH_4F system, model construction.

The C_{3v}/C_{2v} isomer energy difference in PH_4F is the difference between fluorine substitution effect in apical and in equatorial sites of PH_5 taken as reference. This substitution effect is relevant



$$\begin{aligned}\Delta E &= (F_{\text{eq}} - H_{\text{eq}}) - (F_{\text{ap}} - H_{\text{ap}}) + (R_{\text{eq}} - R_{\text{ap}}) \\ &= \delta_{\text{eq}} - \delta_{\text{ap}} + (R_{\text{eq}} - R_{\text{ap}})\end{aligned}$$

on attractive interactions: the relative PH and PF bond strengths and on repulsive interactions: the relative PH and PF bond stereoactivities. In order to compare the PH and PF bond stereoactivities, the substitution is studied through a dissociative SN1 type process in apical (C_{3v} route) or in equatorial (C_{2v} route) position. The repulsive effect of substituted bond in each site, is undergone by the eight-valence electron, four coordinated 8-X-4 remaining fragment.

The isomer energy difference generated by the apical-equatorial exchange of a couple of ligands is proposed in terms of relative equatophilicities of the permuting ligands and of geometric changes generated in the structure by the permutation.

b) Structural preference in Si, P and S MX_4L^q series.

Several combinations of hydrogen, chlorine and fluorine ligating atoms at pentacoordinated silicon, phosphorus and sulfur have been investigated.

	$\delta e q$	$\delta a p$	Req	Rap	$\delta e q - \delta a p$	Req-Rap	ΔE
SiH_4F^-	7.55	-16.69	-19.72	-3.60	24.24	-16.12	8.12
SiCl_4H^-	-61.98	-66.17	-5.17	3.87	4.19	-9.04	-4.85
SiCl_4F^-	-57.36	-66.19	-7.99	-0.17	8.83	-7.82	1.01
SiF_4H^-	4.54	4.82	4.97	9.15	-0.28	-4.18	-4.46
SiF_4Cl^-	65.88	71.24	-5.04	-12.29	-5.36	7.25	1.89
PH_4F	35.77	1.28	-26.18	-2.70	34.49	-23.48	11.01
PCl_4H	-112.18	-119.71	-15.00	-5.68	7.53	-9.32	-1.79
PCl_4F	-83.59	-96.70	-14.61	-7.49	13.11	-7.12	5.99
PF_4H	-22.23	-22.16	3.66	9.45	-0.07	-5.79	-5.86
PF_4Cl	93.49	99.28	6.40	4.84	-5.79	1.56	-4.23
SH_4Cl^+	147.31	119.44	-23.19	-5.07	27.87	-18.12	9.75
SH_4F^+	64.80	22.04	-30.31	-4.06	42.76	-26.25	16.51
SCL_4H^+	-132.62	-139.08	-13.52	-8.64	6.46	-4.88	1.58
SCL_4F^+	-67.08	-85.28	-16.36	-12.47	18.20	-3.89	14.31
SF_4H^+	-63.08	-61.03	1.39	7.28	-2.05	-5.89	-7.94
SF_4Cl^+	67.46	77.43	13.90	17.03	-9.97	-3.13	-13.10

In mono-fluorinated compounds, equatophilicity of hydrogen is the greatest component of the structure preference and the only factor in stabilizing the C_{3v} symmetry. Fluorine substitution stabilizes the structure by relaxing the $-\text{MH}_4$ framework more efficiently when substitution occurs in the equatorial site. Both hydrogen and fluorine "want" to be in the equatorial position and the structural preference with fluorine in the apical position measures the degree to which hydrogen "prefers" the equatorial site compared to fluorine. Influence of the other three ligands attached to central atom on the structural preference has been investigated through halide substitution. Geometry reorganization which occurs with the apical-equatorial permutation of a couple of ligands can increase (MF_4H^q) , reduce (MH_4F^q) , cancel $(\text{SiCl}_4\text{F}^-)$ or reverse $(\text{SiF}_4\text{Cl}^-)$ the orientation given by the ligand equatophilicities to the structural preference. Therefore, assumption of the ideal TBP arrangement does not allow to discuss adequately the origin, sense and magnitude of structural preference which in many cases depends strongly (sometimes only) on energetics of distortions. For example, in SiF_4Cl^- , the C_{3v} preference is not as previously reported, the fact that chlorine prefers the apical position compared to fluorine. Both ligands prefer the equatorial site with a more marked preference in the case of chlorine. In fact the C_{3v} preference takes its origin in the greater fragment stabilization when chlorine substitution occurs in the apical site.

The main goal of this work is the introduction of the concept of equatophilicity at discussing the structure and stability of the ten-valence, five coordinated 10-X-5 arrangements. The physical sense of equatophilicity is the greater bonding interaction observed for all ligands in the equatorial site.

分	AL6 所内
実	33,720
許	36,000

Adsorption States and Dynamics of Surface Reaction of
Admolecules on Metal Surfaces

○大野 佑一、 永井 清司、 松島 龍夫 (分子研)

1. 研究目的・内容

金属単結晶面上の吸着粒子系は、互いに強く相互作用する凝縮系である。このような系からの昇温脱離スペクトル (TDS) の解析は、凝縮系における表面反応の速度論を確立するための基礎となる。特に相互作用の強い系を考察することによって、反応速度論における問題点を浮き彫りにすることが可能である。しかしながら、問題は吸着系の統計熱力学の計算をいかに精密に実行するかにある。我々は、絶対反応速度論で得られる速度式を用いて、吸着系の統計熱力学を Monte Carlo (MC) 法で計算する。その結果を CO/Ru(001)の実測 TDS と比較検討する。

2. 研究方法・計算方法

CO/Ru(001)系は、強い第一近接 (1NN) 反発と弱い第二近接 (2NN) 引力の相互作用を持つ三角格子ガスモデルでよく記述されると考えられる。このモデルは frustrated system であるため従来の Quasichemical, Bethe-Peierls 等の近似理論では定量的な結果が得られないのでここでは MC 法を用いる。また吸着系の状態が温度 (T) と被覆率 (θ) によって指定されることから、Canonical MC (CMC) 法を用いなければならないがこの種の研究例は少なく、またベクトル化に向かないので平衡への到達が遅い。ここでは周期境界条件を施した (30x30) の格子系に任意の個数の粒子を乱雑に配分し、乱雑に選んだ粒子占有点と非占有点との交換を配位更新の基本単位とした。これによって従来の 1NN への hopping を考慮した配位更新に比べ平衡への到達が速い。1 MC step は格子点数の程度にとり、物理量は 500-5000 MC step に亘る平均をとる。TDS を求めるには、指定された温度と被覆率に対して平衡の化学ポテンシャルを計算する。その表式は B. Widom (J. Chem. Phys. 39, 2808 (1963)) によるものを格子ガスに修正して用いる。まず等温線の計算において、Canonical MC (CMC) の結果が Hard Hexagon (HH) モデルの厳密解と一致することを確かめてプログラムのチェックを行った。

3. 研究成果

図 1 に HH モデル ($\epsilon_1 = \infty$) の厳密解に対する等温線と MC による等温線 ($\epsilon_1/kT=5$) の結果を示すが両者はよく一致している。ここで ϵ_1 は 1NN 相互作用のエネルギーである。△印は HH モデルの臨界点 ($\theta=0.276393$, $\exp(\mu/kT)=11.09017$) で、この点で等温線が水平になることが後述の TDS の特徴的振舞いを与える。同じく図には Quasichemical 近似 (QCA) による結果も示すが、臨界点近傍の細かな振舞いは再現できない。TDS の計算は HH モデルの 1NN 反発相互作用 (無限大) の場合から出発して、 ϵ_1 および ϵ_2 の値を変えて実測の TDS に一致するまで実行した。ここで ϵ_2 は 2NN 相互作用のエネルギーである。図 2 にその計算結果を示す。T=460 K 付近にこのモデルの臨界点に由来する特徴 (ゼロ次脱離と左上がりのピーク) がみられるが、これは従来の近似計算では得られていないもので、MC 法によってはじめて得られたものである。TDS は ϵ_1

および ε_2 の変化に対して非常に敏感にその形状、ピーク位置を変えることが確認された。これにより CO/Ru(001) 系の相互作用を $\varepsilon_1=10.4$ KJ/mol, $\varepsilon_2=-1.25$ KJ/mol と見積ることができた。これは従来のアレニウス解析による見積りに比べ $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ とも約半分である。図3には MC 法で計算した相図を示す。三重臨界点 ($T_t=150$ K付近) 以上では Gas 相から $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ 構造への二次相転移が、 T_t 以下では両相の相共存域が現れる。 $T_t=150$ Kの値は実測の T_t と一致し、相図と TDS が上記のパラメータによって矛盾なく再現されることが示された。ここで用いられた速度式は絶対反応速度論に基づいた一般式であり吸着子対の会合反応により表面から脱離する系にも適用されるものである。この場合には脱離直前の生成分子の運動を量子力学の観点から考察することにより脱離分子の空間分布に関する表式が得られた。

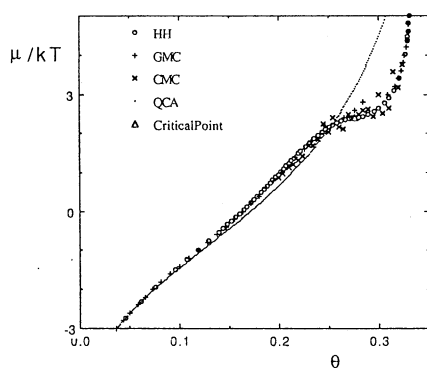


図1 HH, MC, QCAに対する等温線。

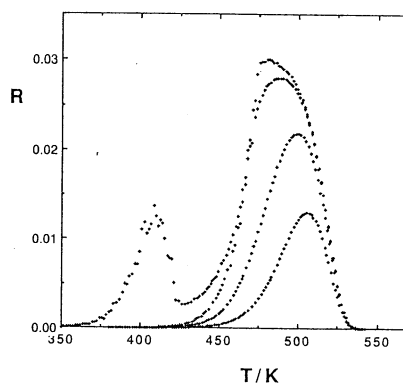


図2 MC法で計算したTDS。

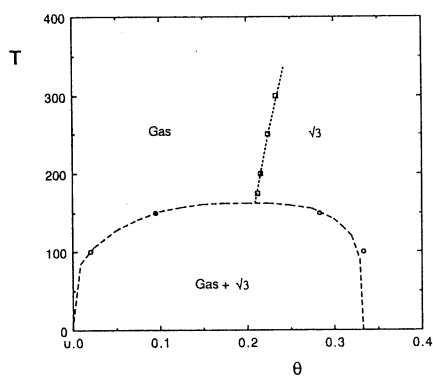


図3 MC法で計算した相図

4. 発表・出版実績または予定

永井 日本物理学会、90年10月岐阜

永井 表面科学、11巻9号549頁(1990)

K.Nagai Surface Science 印刷中

Y. Ohno, T. Nakamura, H. Kita Appl. Phys. A50, 551(1990)

分 AL8 所内

実 17,280
許 18,000Synthesis and physical characterization of
novel heterocyclic compounds.

○山下敬郎、戸村正章、田中彰治（分子研）

1. 研究目的・内容

π 電子系化合物の電子状態及び分子間相互作用を制御する上で、ヘテロ原子の導入は極めて有効な手段となる。本研究の目的は、この手法に基づき、特異な化学的、物理的性質を有する新規ヘテロ環化合物を創出することである。今回は、主に化合物(1-2)について、その電子的性質と構造・物性との関係について検討した結果についてまとめる。

2. 研究方法・計算方法

X線結晶構造解析を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。また、分子軌道計算はライブラリープログラム MOPAC(MNDO, AM1), GAUSSIAN 82/86(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) キノイド骨格を有する TTF 類似体は、そのカチオンラジカルが新たに生成する芳香環による安定化を受けること、また共役系の拡大による分子内クーロン反発の減少が期待できる系であり、新しい電子供与体として注目される。今回、このタイプの分子として BTQBT (1) を新たに分子設計し合成した。その性質を検討した結果、この化合物が単一成分有機分子としては特異的に高い電気電導性 ($1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) を示すことが明らかとなった。この要因を明らかにするため (1) の X 線結晶構造解析を行なった。その結果、まず分子構造について、(1) が完全な平面構造を有すること、またジチオール環の S 原子とチアジアゾール環の N 原子の分子内距離 (2.78 Å) が、Van der Waals 半径の和 (3.35 Å) より著しく小さくなっていることが分かった。このことより、分子内 S・N 相互作用により分子の平面性が保持されている可能性が示唆される。また結晶構造について見ると、分子間のジチオール環の S 原子の距離 (3.26 Å) が Van der Waals 半径の和 (3.70 Å) より小さくなっており、この S・S コンタクトによりシート状のネットワークが形成されていることが分かる (図-1)。このシート間の距離 (π 軌道の重なり) は 3.46 Å であった。但し、分子内で見られた S・N コンタクトは分子間では認められなかった。以上より、BTQBT (1) がヘテロ原子間相互作用により特異な分子・結晶構造をとるものと考えられる。次に、(1) の電子構造上の特性と分子間相互作用の関係について検討するため、分子軌道計算 (MNDO) を行なった。その結果、分子平面間では HOMO と LUMO 及び n-LUMO との相互作用が大きくなるように重なっていることが分かり、CT 相互作用がこの重なりを制御していると考えられる。また、ジチオール環の S 原子、及びチアジアゾール環の N 原子の net atomic charge はそれぞれ +0.160, -0.218 と計算され、分子内の S・N コンタクトについては静電相互作用が効果的に働いていることが分かる。しかし、分子間 S・S コンタクトについては静電相互作用で説明できず、この点については現在検討中である。また、

今回明らかになった構造上の特性と電気電導との関係についても各種物性・分光学的データに基づき検討を行なっている。

b) BTDA(2) の場合は、 $S \cdots N \equiv C$ コンタクトによりシート状のネットワークが形成されている。この系についても分子軌道計算(RHF/STO-3G)により、分子間相互作用と結晶構造について検討した。Total atomic chargeの計算より、分子中のS原子に大きな正電荷が、またN原子上に負電荷が存在することが分かる。一個の分子について分子平面内の電子密度の等高線図を求め、それを結晶解析で求めたネットワークシート上の位置に置いたものを図-2に示す。シアノ基のN原子上の孤立電子対がチアジアゾール環のN原子上の負電荷を避け、S原子上の正電荷方向へ配向している様子がこれより分かる。よって、(2)の分子間 $S \cdots N \equiv C$ コンタクトはN原子上の孤立電子対とカルコゲン原子上の正電荷との静電相互作用により理解できる。

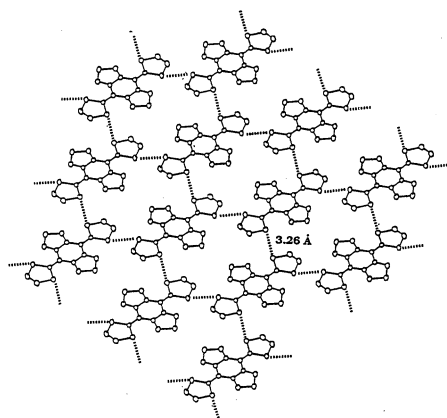
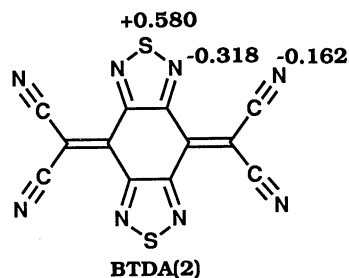
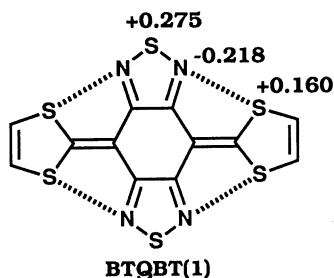


図-1: BTQBTの結晶構造

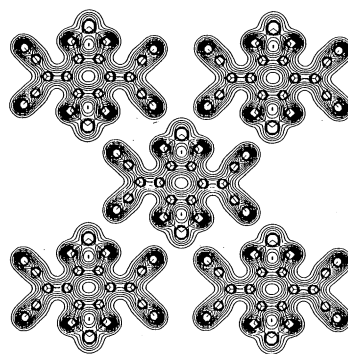


図-2: BTDAの電子分布と結晶構造

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. Int. Ed. Engle., 29, 643(1990)
- 2) 山下、田中、今枝、井口、佐野、J. C. S. Chem. Commun., 印刷中。
- 3) 山下、田中、今枝、井口、Chem. Lett., 投稿中。
- 4) 鈴木、藤井、山下、甲、田中、原沢、向井、宮仕、J. Am. Chem. Soc., 投稿予定。
- 5) 長谷川、石山、加藤、洞口、清水、田中、山下、J. Org. Chem., 投稿予定。
- 6) 田中、戸村、山下、基礎有機化学連合討論会、1990年10月、筑波。
- 7) 戸村、田中、山下、同上。

分 AMO 所内
 実 55.378
 許 59.600

有機合成反応開発における分子軌道計算の利用

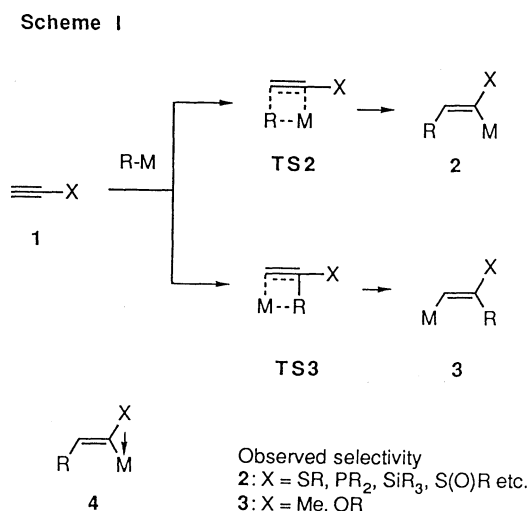
Molecular Orbital Calculations for the Development of New Organic
 Reactions

○中村栄一（東京工業大学理学部）

1. Research Objectives

Synthetic and mechanistic importance of the stabilization of a negative charge by a neighboring heteroatom is well documented. The kinetic effects of heteroatoms in directing carbometalation of a C-C multiple have gained equal importance in organic chemistry, but its mechanistic background has remained insecure. Despite its operational resemblance, the heteroatom-directed carbometalation (1,2-additions) is mechanistically distinct from the conjugate additions (1,4-addition).

Carbocupration of acetylenes represents an archetype of carbometalation, and therein the directing effects of heteroatoms have been most typically observed. Sulfur, phosphorus, and silicon substituted-acetylenes **1** exclusively give the vinyl copper **2** in concert with the intuitive prediction based on polarization-induced or coordinative product stabilization (cf. **4**). On the other hand, oxygen and nitrogen substituents direct the metal away from them to exclusively afford **3**. Here, the product stability arguments apparently fails. To address the nature and the origin of the directing effects of heteroatoms, we have studied the reaction of MeCu and MeLi with substituted acetylene by the ab initio theoretical method.



2. Research Methods and Programs Used

The geometries of the species under study were optimized with the 3-21G basis set for all atoms except copper, for which an effective core potential (ECP) was used for the inner-shell electron (others with the basis set of double- ζ quality). The adequacy of the 3-21G basis set for the present purpose was confirmed for some structures, which were further optimized with the 6-31G* basis set and the energy evaluated at the MP2/6-31G* level. GAUSSIAN 82, 86 and 88 programs were used.

3. Research Results

The reaction pathways of the addition of MeCu and MeLi to the parent acetylene were determined first (Scheme I). The initial π -complex, the four-centered transition structure (TS), and the product were found similar for the two reactions. Both transition structures are quite "early" as judged from the forming methyl-carbon bond length (53% and 49% longer than in the product for MeLi and MeCu, respectively). However, the cleaving triple bond in the MeCu addition (55% stretched) is distinctively longer than in the MeLi addition (33%). This is due to the interaction of the d-orbitals with the acetylene π orbital, and agrees with the unique experimental success of the organocopper reagents in the selective carbometalation reactions.

To investigate the regioselectivities, we have chosen the acetylenes substituted with Me, OH, SH, and SiH₃, which serve as models for alkyl, MeO, EtS, Me₃Si groups. Each substituent has its characteristic electronic and coordination properties. Addition of MeLi to these compounds were also found to go through the same stages observed for the parent system. Heteroatoms only slightly affect the stability of the π -complexes as compared with the parent system, while the methyl group destabilizes the π -complex by 4.4 kcal/mol.

The energy from the π -complex to the TS is subject to much greater substituent effects, and the trend remarkably coincided with the experimental trend. In the MeLi additions, the energy of the "wrong" regioisomeric TS was higher, and the "correct" structure lower than in the parent system. All TSs have similar structures (cf. 5--8) and there was no sign of coordination of the heteroatom to the metal at both the 3-21G and the 6-31G* level (for OH and SH).

The TSs (5-8) for MeCu reacting with the Me, SH, and OH-substituted acetylenes were also determined at the 3-21G-ECP(DZ) level, and the energies were in good agreement with the selectivity observed experimentally for RCu-MgBr₂ additions.

The structures (9 and 10) and relative energies of the products indicated that *all* heteroatoms strongly stabilize the regioisomer 2, and the methyl group destabilize it. Apparent coordinative stabilization (cf. 4) was observed in the isomer 2 where X = OH (9) and SH (10). Energetically it is revealing that, where X = OH, the less favored TS2 gives more the stable product 2.

A high level of correlation between the energies and the structures of the MeLi and MeCu additions, and that of the theory and the experiments over the variation of the acetylenes strongly suggests that certain basic principles operate in the heteroatom-directed carbometalations. (1) The "directing" heteroatoms do not necessary activates the carbometalation. (2) The strong inductive and coordinative stabilization effect by the OH group, which is structurally and energetically important in the product, is not observed in the TS. (3) Similarly, coordinative stabilization by the SH group is not seen the TS, since this group in the "correct" TS (TS2) is pointing *away* from the metal. (4) In summary, the product stabilization is not felt in the TS either structurally or energetically, which is in consonance with the early nature of the TSs.

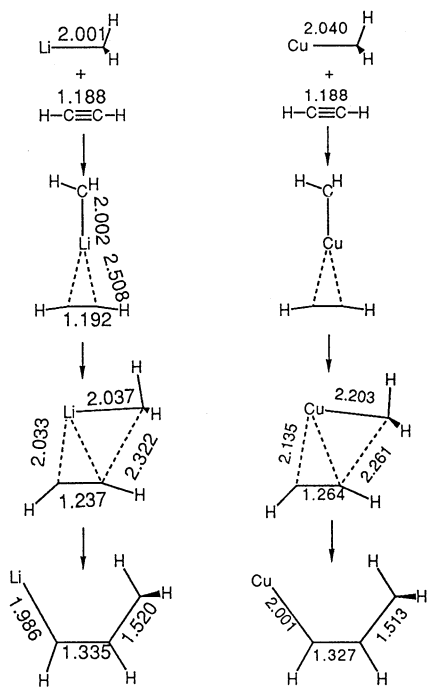
Unlike the common 1,4-additions, the energetics of the heteroatom-directed carbometalation of MeLi and MeCu is largely controlled by the metal-olefin interaction (rather than the methyl-olefin interaction). This is particularly evident for MeCu where the stretching of the C-C triple bond far precedes the formation of Me-carbon bond.

4. Publications

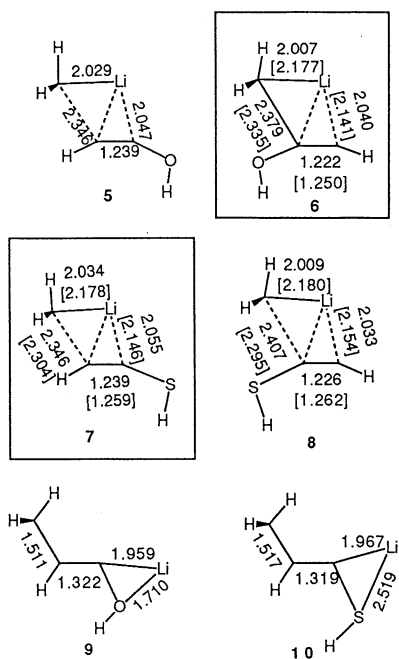
(1) E. Nakamura, S. Yamago, S. Ejiri, A. E. Dorigo, and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3183 (1991).

(2) T. Fujimura, S. Aoki, and E. Nakamura, *J. Org. Chem.* **56**, 2809 (1991).

Scheme I. Addition of MeLi and MeCu to Acetylene (HF/3-21G)



Scheme I Regioisomeric Transition Structures (MeCu Additions in brackets)



Experimentally observed isomers in boxes.

分 AM2 所内

実 86,105
許 115,200

新共役電子系の設計と新物質の構築

Design of Conjugated Electronic Systems and
Exploration of New Materials.

○中筋一弘、豊田二郎、杉浦健一（分子研）

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、現在までにキンヒドロロン錯体のプロトン-電子連動移動過程における水素移動と電子状態との相関関係について、半経験的分子軌道計算 (PM3) を用いて検討を行った。また、合成した分子の単結晶 X線構造解析 (UNICS III) も行なった。

結晶場内に存在する水素結合の役割は、まだ十分に解明されていないと言っても過言ではないが、特殊な構造を安定化させる特異な機能を持っていることは、広く知られている。

ベンゾキノーン-ヒドロキノン錯体であるキンヒドロロンは、一次元の水素結合ネットワークを持つ交互積層型の CT 錯体である。この結晶に圧力を加えると、振動スペクトルの解析よりプロトンと電子が連動移動し、セミキノンラジカルに相転移することが示唆される (図-1)。そこで、より常圧に近い条件で、この Proton-Electron Transfer (PET) 状態を実現する、新しい電子系の分子設計を行なうための基礎データの収集を行う必要が生じた。このような基礎的、かつ、実験では得ることの困難な、水素移動と電子状態との相関関係についての半定量的な知見を得るため、ベンゾキノーン-ヒドロキノン系 CT 錯体に対し、プロトン

移動を反応座標にとり、半経験的分子軌道計算 (PM3法) を行い、キンヒドロロン錯体における圧力依存性と分子構造・電子状態との相関関係について、分子レベルでの考察を行った。

計算には、一本の水素結合鎖の **model-A**、二本の水素結合鎖の **model-B**、および、一つ水素結合対の DA 型カラムの **model-C** の 3 種類のモデル錯体を仮定し (図-2)、 α 、 β それぞれ 3 電子 5 軌道の C. I. 計算と、MOPAC の translation vector による、Born von Karman の周期境界条件を指定し、半経験的分子軌道法の PM3法を用いた。

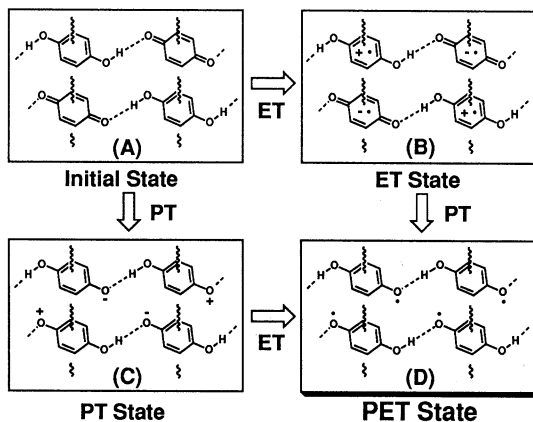


図-1

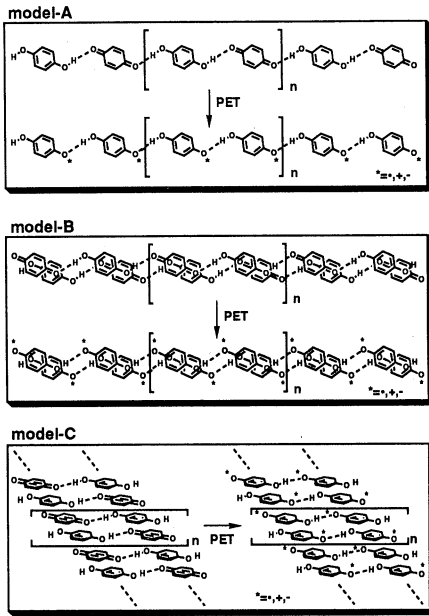


図-2

3. 研究成果

DA方向にスタックのない **model-A**、水素結合方向の一次元鎖をDA方向に2本かさねた **model-B** に比べて、キノン、ハイドロキノンの水素結合ペアをDA方向に積み上げた、**model-C** においては、1.2 Å 付近に極大点が存在し、**model-A** や **model-B** よりも大幅に原系に近くなっている (図-5)。

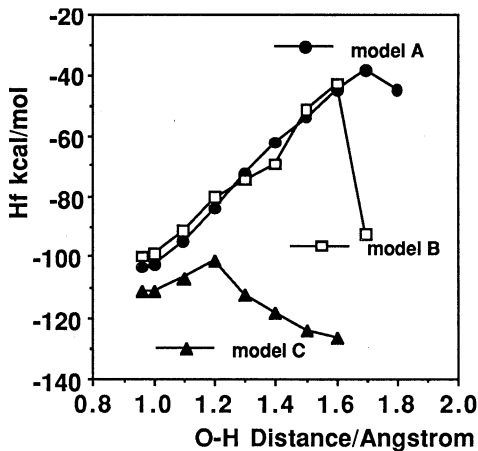


図-5

計算に用いた初期座標において、水素結合方向の分子間距離と DA 方向の距離と角度は、キノヒドロソ錯体の X線結晶解析のデータを用いて固定し (図-3)、その他の結合距離、角度は最適化しながら、酸素とプロトン間の距離(O19-H25, O45-H51)を 0.1 Å 刻みで増大させていった (図-4)。

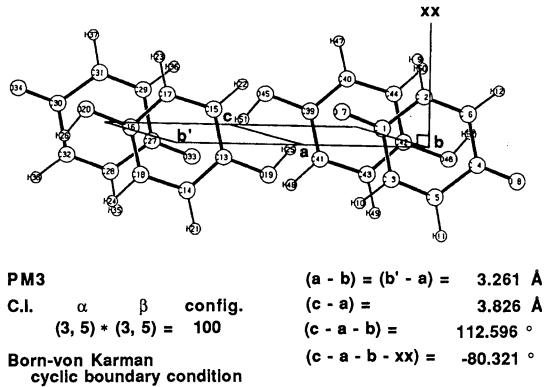


図-3

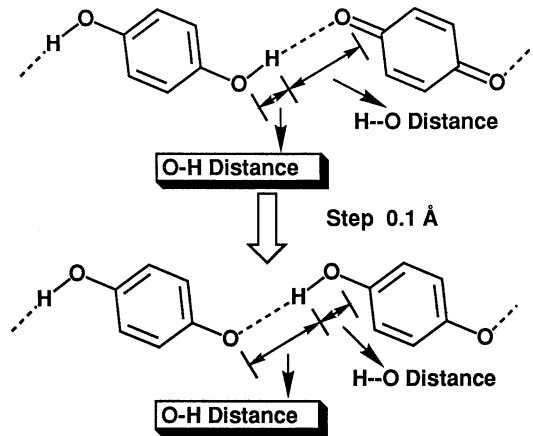


図-4

また、そのエンタルピー差も約 10 kcal/mol と小さくなっており、プロトンが移動しやすい系であることがわかった。

これは、プロトン移動過程におけるキノン、ハイドロキノンの電荷の分極が、**model-A**、**model-B** の場合よりも **model-C** のほうが、よりキャンセルされやすいモデルであるためと考えられる。

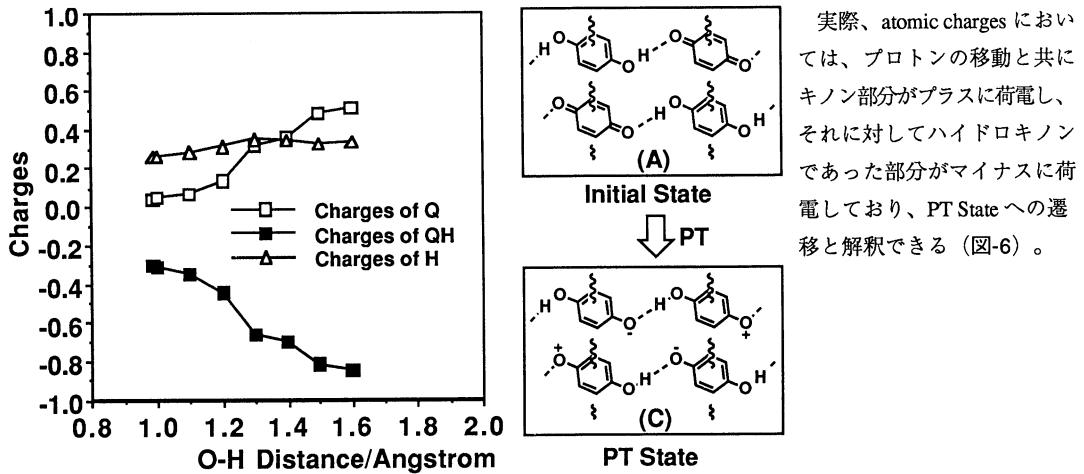


図-6

次に、圧力の効果をモデルに組み入れるため、model-C における PT State の構造を用い、DA 間の距離を段階的に縮めていったところ、キノン、ハイドロキノン部分の分極は、DA 間の距離を縮めるにしたがい、より小さくなっていく。これは、PT State から PET State への遷移と解釈できる (図-7、図-8)。

以上の計算結果より、キノヒドロキノン錯体のプロトン—電子連動移動課程においては、DA 方向の重なりがプロトン移動の活性化エンタルピーを小さくするのに本質的に重要であり、PT 状態からの電子移動は、DA 間の距離を縮めることより、電子移動が促進されることが見いだされた。

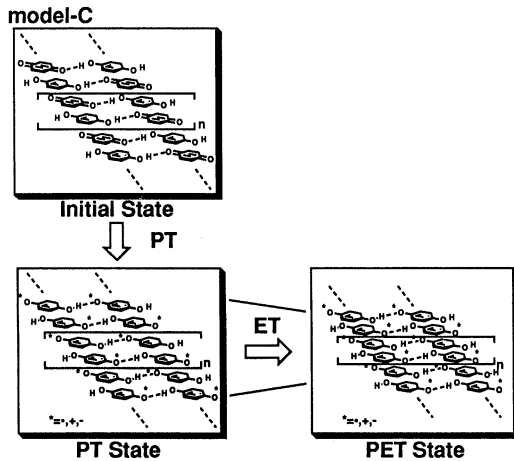


図-7

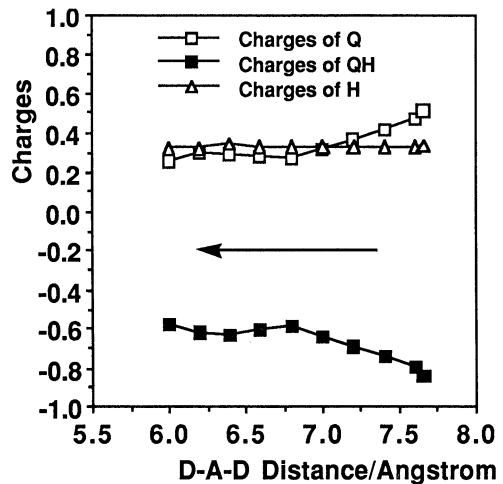


図-8

今回のモデル錯体の計算により、新しい電子系である PET 課程の挙動を理解し、水素—電子連動移動型錯体の設計を行なううえでの基礎データの一部とすることができた。今後は、バンド計算における正確な取り扱いができるようなプログラムを用い、一次元の周期境界条件であったのを 2 次元、3 次元系へ拡張し、より近似の高いモデルでの計算を行なっていきたい。

なお、紙面の都合上、その詳細については省略するが、合成した分子の単結晶 X 線構造解析も行なった (図-9、図-10、図-11)。

Crystal Data

	DPQH	DSPY	DTPY · W ₆ O ₁₉
formula	C ₂₈ H ₁₆ C ₄ O ₄ S ₂ · H ₂ O	C ₁₄ H ₈ Se ₂	(C ₁₄ H ₈ S ₂) ₂ W ₆ O ₁₉
Mw	640.38	334.14	1887.76
color	black	dark brown	black
space group	P1	P ₂ /n	P1
a, Å	11.224(2)	12.964(2)	9.411(2)
b, Å	17.366(4)	4.106(1)	10.960(3)
c, Å	7.1434(7)	10.216(2)	9.377(3)
α, deg.	82.51(1)	-	100.89(2)
β, deg.	96.97(2)	94.55(2)	108.93(2)
γ, deg.	102.86(2)	-	74.79(2)
V, Å ³	1342.2(2)	542.1(1)	855.5(2)
Z	2	2	1
Dx, Mg m ⁻³	1.585	2.047	3.664
R, %	5.20	7.39	6.30
	MoKα	MoKα	MoKα

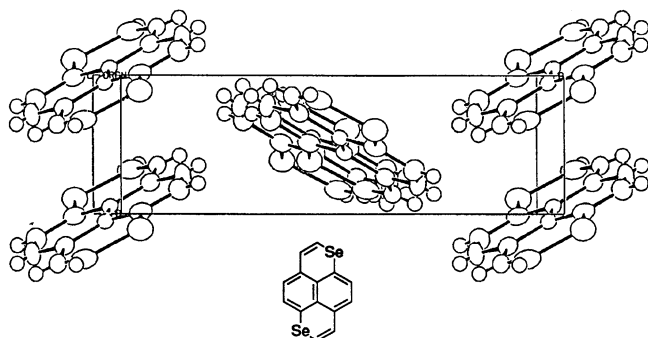


図-10 (DSPY)

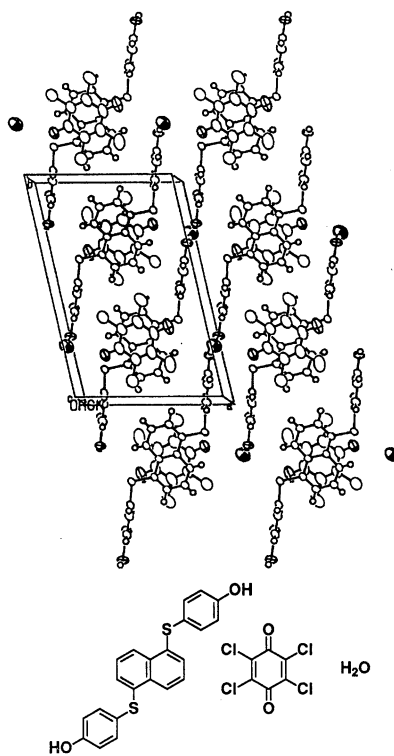


図-9 (DPQH)

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, 366.
- 2 Toshikazu Kitagawa, Jiro Toyoda, Kazuhiro Nakasuji, Hiroshi Yamamoto, Ichiro Murata, *Chem. Lett.*, 1990, 897.
- 3 杉浦健一, 中筋一弘, 豊田二郎, 三谷洋興, 岡本博, 岡庭香, 第10回基礎有機化学連合討論会 1990年10月筑波
- 4 豊田二郎, 杉浦健一, 中筋一弘, 三谷洋興, 古賀伸明, 諸熊奎治, 日本化学会第61春季年会 1991年4月東京
- 5 杉浦健一, 豊田二郎, 中筋一弘, 三谷洋興, 岡本博, 岡庭香, 日本化学会第61春季年会 1991年4月東京
- 6 大前 剛, 豊田二郎, 中筋一弘, 日本化学会第61春季年会 1991年4月東京

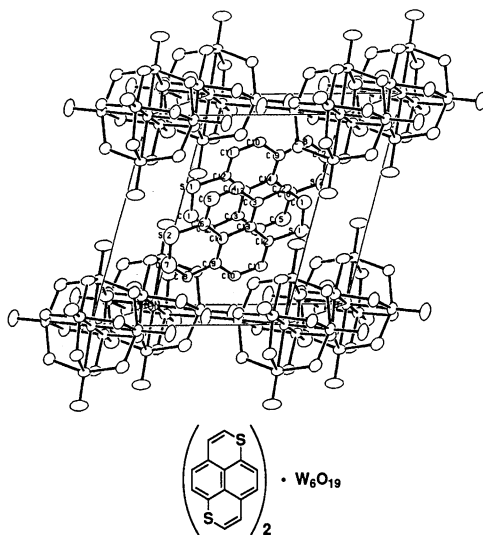


図-11 (DTPY · W₆O₁₉)

分 AM3 所内

実 39,102
許 54,000

分子動力学シミュレーション及びX線回折法による溶液の構造化学的研究
- 結晶構造と溶液構造との関連性 -
Structural Studies of Solutions by Means of Molecular Dynamics
Simulation and X-ray Diffraction Method

○大瀧仁志、田村祐介、矢ヶ崎篤、ジョージ・ヨハンソン（分子研・錯体）、
和泉研二（東北大・理）

1. 研究目的・内容

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解明することを目的としている。我々は、前年度に引き続いて、そのダイナミクスや、溶液中における結晶の溶解・析出機構解明の基礎となる結晶構造と溶液構造（静的構造）との関連性について、つぎのような研究を行った。

(a) ハロゲン化アルカリ結晶の溶解過程の分子動力学シミュレーション:

昨年度までに、塩化ナトリウム及びフッ化セシウム結晶が水に溶解する過程の分子動力学シミュレーションを行い、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ることを見出した。本年度はさらにフッ化ナトリウム、フッ化カリウム、塩化リチウム、塩化カリウムについてのシミュレーションを行ない、その溶解機構について研究を進めた。

(b) 複塩結晶 ($MgCl_2 \cdot XCl \cdot 6H_2O$, ($X=K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$)) と3成分溶液 ($MgCl_2-XCl-H_2O$) の構造の関連性について:

我々はこれまでに、数多くの結晶および溶液の構造（静的構造）を決定し、その関連性について研究を行ってきた。本年度は、さらに、複塩結晶とその複塩が生成する3成分系水溶液の構造について、その関連性を追求した。

2. 研究方法・計算方法

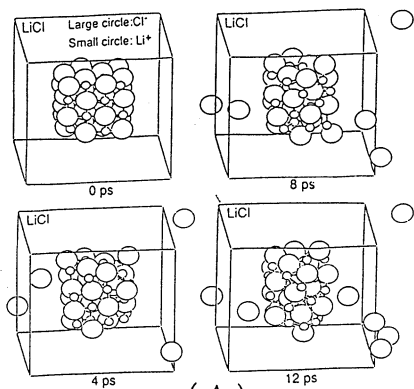
(a) ハロゲン化アルカリ結晶の周りに水分子を配置し、分子動力学法によりシミュレートした。結晶はカチオンとアニオンがそれぞれ32個づから成る立方体とし、系に含まれる水分子の数は216個である。イオン-イオン相互作用については、Tosi-Fumi ポテンシャル、水-水相互作用については、MCYポテンシャル、水-イオン相互作用についてはKPCポテンシャルを用いた。結晶の一辺の長さは1204pm、系全体は一辺が2019 pmの立方体の箱の中に納められており、水分子は箱の壁面において、その重心が完全弾性的に衝突できるものとした。

(b) 構造が未決定であった $MgCl_2 \cdot RbCl \cdot 6H_2O$ および $MgCl_2 \cdot CsCl \cdot 6H_2O$ 複塩結晶をそれぞれの3成分溶液中から析出させ、結晶構造解析を行った。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、MULTAN 78、ORTEPなどを利用した。さらに、 $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ および $MgCl_2 \cdot CsCl \cdot 6H_2O$ 複塩結晶にそれぞれ飽和している $MgCl_2-KCl-H_2O$ および $MgCl_2-CsCl-H_2O$ 3成分溶液の構造をX線回折法により決定した。プログラムは、KURVLR および NLPLSQ を用いた。

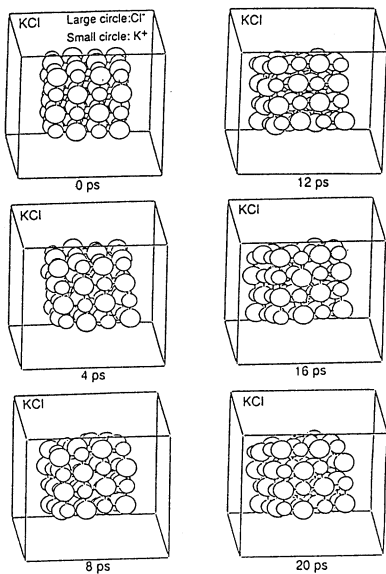
3. 研究成果

(a) 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。塩化リチウム（図1.(A)）の場合は、以前行った塩化ナトリウムとフッ化セシウムの場合と同様、溶解の初期段階で結晶より陰イオンが脱離した。フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、塩化カリウム（図1.(B)）の場合は、時間内ではイオンは離脱せず、結晶格子が崩れて行くに留まった。

(b) $MgCl_2 \cdot CsCl \cdot 6H_2O$ 複塩結晶の構造を図2に示す。 Mg^{2+} は6個の水分子によって、また、 Cs^+ は6個の Cl^- によって、それぞれ8面体型に配位されている。これは、他の複塩についても共通である。 $MgCl_2-CsCl-H_2O$ 3成分溶液の構造解析の結果を図3に示す。 Mg^{2+} は6個の水分子によって配位されている一方で、 Cs^+ は5個程度の水と2個程度の Cl^- が配位した構造であった。これは、 $MgCl_2-KCl-H_2O$ 系についても同様である。これらの結果から、 Mg^{2+} はその配位構造を保持した状態で、また X^+ はその構造が溶液中とは異なる状態で結晶化していることが示された。



(A)



(B)

図1. (A) LiCl系と (B) KCl系における各時刻のイオンの集合状態

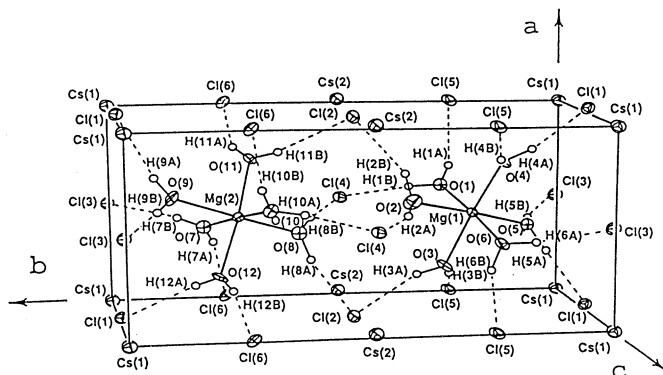


図2. $.MgCl_2 \cdot CsCl \cdot 6H_2O$ 複塩結晶の構造

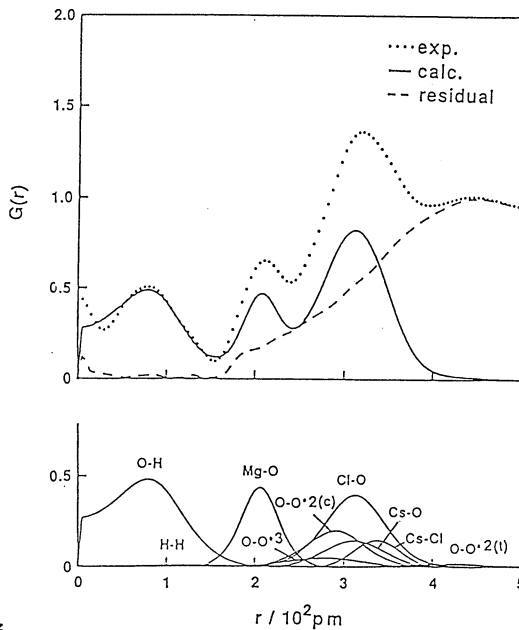


図3. $.MgCl_2-CsCl-H_2O$ 3成分溶液の構造

4: 発表・出版実績または予定

- 1) Ohtaki, Seki, J. Macromol. Sci. Chem., **A27**, 1305(1990).
- 2) Radnai, Inoue, Ohtaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, 3420(1990).
- 3) Waizumi, Masuda, Ohtaki, Tsukamoto, Sunagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, 3426(1990).
- 4) Waizumi, Masuda, Ohtaki, Burkov, Scripkin, Acta Crystallogr., **C47**, 251(1991).
- 5) Ichida, Yagasaki, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1**, 28(1991).
- 6) Fukushima, Tamura, Ohtaki, Z. Naturforsch., **46a**, 193(1991)
- 7) Waizumi, Tamura, Masuda, Ohtaki, Z. Naturforsch., in press.
- 8) Waizumi, Masuda, Ohtaki, Burkov, Scripkin, Amer. Mineralogist, in press.
- 9) Johansson, Magini, Ohtaki, J. Solution Chem., in press.
- 10) Suzuki, Fukushima, Ishiguro, Masuda, Ohtaki, Acta Crystallogr., in press.
- 11) Johansson, Yokoyama, Ohtaki, J. Solution Chem., in press.
- 12) Wakita, Johansson, Sandstrom, Goggin, Ohtaki, J. Solution Chem., in press.
- 13) Ohtaki, J. Solution Chem., submitted.
- 14) Ohtaki, Fukushima, J. Solution Chem., submitted.
- 15) Tamura, Ohtaki, Okada, Z. Naturforsch., submitted.
- 16) Ohtaki, J. Indian Chem. Soc., submitted.
- 17) Ohtaki, Fukushima, Pure & Appl. Chem., submitted.
- 18) 福島、田村、大瀧、錯体化学討論会、1990,10. 金沢.
- 19) 福島、田村、大瀧、溶液化学シンポジウム、1990,12. 新潟.
- 20) 和泉、田村、増田、大瀧、結晶成長学会、1990,8. 名古屋.

グリッド法の3原子分子振動構造への応用

分 ANI所内
実 8.509
許 9.200

Application of Grid Method to the Vibrational Structure of Triatomic Molecules

○ Claude Leforestier (Universite de Paris-Sud, France)

1. 研究目的

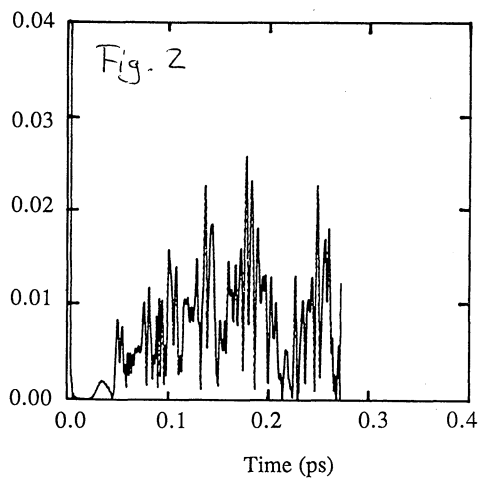
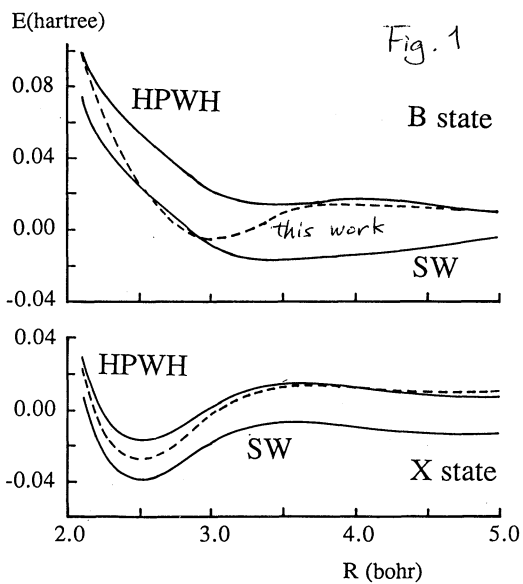
最近、大気圏における化学反応との関連で注目されているオゾン分子の光解離過程をポテンシャル面の *ab initio*計算と、ダイナミックスの量子力学計算に基づいて理論的に研究する。オゾン解離過程のポテンシャル面に関しては、これまで Hay, Pack, Walker, Heller (HPWH, 1982)による *ab initio*計算が報告されているが、基底状態の解離エネルギー (D_0)、励起 B 状態の障壁エネルギー (ΔE_{ex}) 等のエナージェツクスについては実験値との一致が非常に悪い。Sheppard, Walker (SW, 1983)は実験値を用いて HPWH を経験的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一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

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ックスと関連して重要と考えられるのは、図 1 に示すように 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(図2)、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.

電子相関問題に関する研究

分 AN2 所内
実 91,562
許 108,000

Study on the Electron Correlation Problem

○平尾 公彦 (名古屋大学教養部, 分子研)

1 Symmetry Adapted Cluster (SAC) 法 SAC-CI 法の一般化

単一配置関数を参照関数とする SAC, SAC-CI 法の一般化を図り, 開殻系 (励起状態) や多配置参照関数 SAC 法を開発した. 一般化された SAC 法, generalized SAC, の基本的な考え方は以下の通りである. まず, 軌道空間を core(closed-shell), active(open-shell), inactive(virtual) の3つに分ける. core→virtual への励起は dynamical (transferable) な電子相関である. active 軌道の関与する励起は nondynamical (state-specific) な電子相関であり, quasidegeneracies, internal/semi-internal, spin-polarization などの効果が含まれる. generalized SAC 法の波動関数は次のように表現される

$$\Psi = \exp(S) \Phi_{\text{ref}}; \Phi_{\text{ref}} = T \Phi_c$$

dynamical な電子相関は $\exp(S)$ で表現され, state-specific な電子相関は linear な T 演算子で表現される. T と S は互いに exclusive であり, 可換である. したがって, 多配置 cluster 法に伴う noncommutative algebra の困難はこの理論にはない. Φ_c は波動関数の core(closed-shell) 部分を表し, T は active 空間の生成を含む M 電子付加状態を作り出す演算子である (M は active 電子数). Intermediate normalization を仮定すると Schrodinger equation は

$$\exp(-S) [H, T] \exp(S) \Phi_{\text{ref}} = E \Phi_{\text{ref}}$$

となり, この式を適当な励起空間に射影することで, S, T を決定する working equation が得られる. 本理論は, SAC, SAC-CI 法を特別の場合として含む一般化された理論であり, 励起状態やポテンシャル曲面の定量的計算法として有力である. また, この方法は基底状態とともに active 軌道の関与する低い励起状態の解も同時に算出する. 最初の出発関数は complete space をとる必要はなく, intruder にたいしても柔軟に対応できる. 現在理論の実用化を図るため, ソフトウェアの開発を進めている.

K.Hirao, J.Chem.Phys. in press.

2 Hellmann-Feynman 定理を満足する Floating Functions の計算

Basis set 展開法を用いると変分波動関数でも一般には Hellmann-Feynman 定理は満足されない. つまり, Hellmann-Feynman の誤差は basis set の不十分さにある. これを改善する1つの方法が floating functions である. 本研究では, 数値的に floating functions の性質を検証し, floating functions に対する basis sets, 分子構造, 電子相関の効果を研究した. 特に floating schemes を調べ, single floating scheme (1つの原子に属する全ての関数を1つの floating point で展開する) が最も効果的であり, 十分に分極関数を含んだ basis sets (例えば, DZp, TZ2p) を用いると, floating functions は fixed basis set とほとんど同じエネルギー, 精度を与え, かつ Hellmann-Feynman 定理を満足することを明らかにした.

K.Hirao and K.Mogi, J.Comp.Chem., submitted for publication.

3 Hellmann-Feynman 定理に基づく Energy Derivative 法

現在の energy derivative 法は基本的には Pulay の方法, つまり, energy 期待値をパラメータで直接, 忠実に順次変分するものである. しかし, Hellmann-Feynman 定理を利用するともっと簡潔に高次の energy derivative が導かれる. 本研究では, Hellmann-Feynman 定理に基づき, 2次, 3次, 4次の energy derivative を導出し, その利点を明らかにした. この方法は variational perturbation 法と同じであり, 2次, 3次, 4次の摂動エネルギーを minimum にすることに対応する. 理論的には, 1次の摂動波動関数を連立1次方程式を解くことによって求めれば, 2次以上の高次 energy derivative はすべて1次の摂動波動関数によって表現されることを示した. また, この方法で得られる定式化と sum-over-states perturbation 法との関連も明らかにした. 例えば, 3次, 4次の energy derivative の表現は次の通りである.

K.Hirao, to be submitted.

Table II

Total energies and Hellmann-Feynman forces acting on C nucleus of CO molecule ($R_{CO} = 2.111673$)^{a)} calculated with fixed and floating DZp basis set (a.u.)

Expansion center per nucleus	Energy	HF Force
fixed	-112.759377	0.3087334
floating		
(4s2pid) ^{b)}	-112.759423	0.0000189
(1s,3s2pid) ^{c)}	-112.760056	0.0006548
(1s,3s,2pid) ^{d)}	-112.762300	0.0073079
(1s,3s2p,1d) ^{e)}	-112.762503	0.0108202
(1s,3s,2p,1d) ^{f)}	-112.764590	0.0164709

a) The Born-Oppenheimer force is less than 10^{-7} au at this internuclear distance.

b) Single floating; one expansion center per nucleus.

c) Double floating; the innermost function is placed on one floating center and the remaining functions on a second.

d) Triple floating; the innermost orbital is placed on one floating center, the remaining three s functions on a second and two p and one d functions on a third.

e) Triple floating; the innermost orbital is placed on one floating center, the remaining three s and two p functions on a second and polarization functions on a third.

f) Quadruple floating; the innermost orbital, remaining three s, two p and polarizations are placed on the different expansion centers.

Table III

Energies and Hellmann-Feynman forces of CO by various basis sets at the internuclear distance optimized with fixed basis (a.u.)

Basis	R_{CO}	Energy	Hellmann-Feynman Force		
			C	O	
DZ	fixed	2.150313	-112.685311	-1.070930	2.300725
	floating		-112.685774	-0.000333	0.000333
TZ	fixed	2.123982	-112.707937	-0.987849	2.094532
	floating		-112.708320	-0.000389	0.000388
DZp	fixed	2.111673	-112.759377	0.308733	-0.758350
	floating		-112.759423	-0.000019	0.000019
DZp+ ^{a)}	fixed	2.107483	-112.762850	0.299029	-0.760322
	floating		-112.762850	0.000014	-0.000014
DZ2p	fixed	2.103270	-112.766560	0.248179	-0.416335
	floating		-112.766579	0.000039	-0.000039
TZ2p	fixed	2.092277	-112.778534	0.323223	-0.504481
	floating		-112.778565	0.000002	-0.000002
EUS ^{b)}	fixed	2.085026	-112.788226	0.057448	-0.130950
	floating		-112.788227	0.000002	-0.000002

a) DZp plus diffuse functions

b) Extended basis set; (10,10,1,1,1,1/5,1,1,1,1/1,1,1). Ref.23.

Table XII

Energies and Hellmann-Feynman forces of CO by fixed and floating CASSCF theory with DZp basis set (a.u.)

Theory	R_{CO}	Energy	Hellmann-Feynman Force on C	Dipole Moment		
SCF	fixed	2.111673	-112.759377	0.308733	-0.07053	
	floating		-112.759423	0.000019	-0.07051	
CASSCF	2-active ^{a)}	fixed	2.112269	-112.768249	0.305935	-0.06809
		floating		-112.768295	-0.000017	-0.06808
	3-active ^{b)}	fixed	2.112183	-112.771064	0.304618	-0.06541
		floating		-112.771109	-0.000018	-0.06539
6-active ^{c)}	fixed	2.168402	-112.880197	0.320136	0.12752	
	floating		-112.880240	-0.000016	0.12749	
Exptl ^{d)}				0.0441-0.0020		

a) CASSCF with two σ orbitals as active.

b) CASSCF with three σ orbitals as active.

c) CASSCF with two σ orbitals and four π orbitals as active.

d) Ref.28.

$$E^{\lambda\mu\nu} = \langle |H^{\lambda\mu\nu}\rangle + 2 P_1^{(3)} U_{a1}^\lambda \langle |S_{a1}^{\mu\nu}\rangle + 2 P_3^{(3)} U_{a1}^\lambda U_{bj}^\mu \langle |S_{a1}^{\nu-E^V}\rangle S_{bj}^+ | \rangle + 2 P_2^{(3)} U_{a1}^\lambda U_{bj}^\mu U_{ck}^\nu \langle |S_{a1}^{\nu-E^V}\rangle S_{bj}^+ S_{ck}^+ | \rangle$$

$$E^{\lambda\mu\nu\kappa} = \langle |H^{\lambda\mu\nu\kappa}\rangle + 2 P_1^{(4)} U_{a1}^\lambda \langle |S_{a1}^{\mu\nu\kappa}\rangle + 2 P_2^{(4)} U_{a1}^\lambda U_{bj}^\mu \langle |S_{a1}^{\nu\kappa-E^V}\rangle S_{bj}^+ | \rangle + 6 P_3^{(4)} U_{a1}^\lambda U_{bj}^\mu U_{ck}^\nu \langle |S_{a1}^{\nu\kappa-E^V}\rangle S_{bj}^+ S_{ck}^+ | \rangle + 8 U_{a1}^\lambda U_{bj}^\mu U_{ck}^\nu U_{dl}^\kappa \langle |S_{a1}^{\nu\kappa-E^V}\rangle S_{bj}^+ S_{ck}^+ S_{dl}^+ | \rangle + 6 U_{a1}^\lambda U_{bj}^\mu U_{ck}^\nu U_{dl}^\kappa \langle |S_{a1}^{\nu\kappa-E^V}\rangle S_{bj}^+ S_{ck}^+ S_{dl}^+ | \rangle + P_2^{(4)} U_{a1}^\lambda U_{bj}^\mu \langle |S_{a1}^{\nu\kappa-E^V}\rangle S_{bj}^+ | \rangle + \langle |S_{a1}^{\nu\kappa-E^V}\rangle S_{bj}^+ H | \rangle + 2 P_2^{(4)} U_{a1}^\lambda \langle |S_{a1}^{\nu\kappa-E^V}\rangle S_{bj}^+ | \rangle + \langle |S_{a1}^{\nu\kappa-E^V}\rangle S_{bj}^+ U_{bj}^\kappa | \rangle + \langle |S_{a1}^{\nu\kappa-E^V}\rangle S_{bj}^+ U_{bj}^\nu | \rangle + \{ 2 \langle |S_{a1}^{\nu\kappa-E^V}\rangle S_{bj}^+ S_{ck}^+ | \rangle + \langle |S_{a1}^{\nu\kappa-E^V}\rangle S_{bj}^+ S_{ck}^+ | \rangle \} U_{bj}^\nu U_{ck}^\kappa | \rangle$$

分 AN3 所内
実 158,050
許 158,400

遷移金属活性種の構造・電子状態とそれらの反応における
電子的過程に関する研究

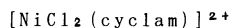
Geometry and electronic structure of transition metal active
species and electronic process of their reactions. An MO study

神 茂好 (分子理論第三・熊本大工)

1. 研究の目的・内容

遷移金属錯体は、多様な構造、結合性、反応性を持ち、多くの工業反応、有機合成反応の触媒として用いられ、又、酵素、補酵素の活性部位で重要な働きをすることから、配位化学、生化学、触媒化学などで、活発に研究されている。このような遷移金属錯体の構造、結合性、反応性、触媒作用をその電子状態から明らかにすることは、遷移金属錯体の化学を統一的に理解し、更に、新しい展開を可能にするために必要不可欠である。本研究では、遷移金属活性種、特に、錯体触媒反応の中間体、及び、遷移状態について *ab initio* MO/MP4 あるいは、SD-CI 計算を行い、それらの電子状態、結合性、反応における電子的過程を明らかにし、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、(I) Ni(I)-CO₂錯体の電子状態と反応性、(II) エチレン、シレン、ジシレンの Pt(0), Pt(II) 錯体の構造と結合性、(III) Si-Hの Pt(0)錯体への酸化付加反応などに関する分子軌道研究を行った。(I) では、[Ni¹Cl₂(cyclam)]²⁺による CO₂の電気化学的還元反応(1式)に於ける中間体のモデルとして [NiF(NH₃)₄(CO₂)]の構造、結合性、電荷分布に関する検討を既に昨年度終えており、今年度は、配位 CO₂の反応性、プロトン付加、



2電子目の還元過程について、*ab initio* MO/SD-CI計算を行った。(II)では、Pt(PR₃)₂L, [PtCl₃L]⁻ (L=C₂H₄, SiH₂=CH₂, Si₂H₄)の *ab initio* MO/MP4及び、SD-CI計算を行った。Pt(PR₃)₂Lについては、既に昨年度 *ab initio* MO/MP4 計算を行い、配位結合性の予備的検討を終えているので、今年度は、*correlated level*での Binding energy (BE)、電荷分布を詳細に検討し、Si₂H₄の配位結合性について興味ある知見を得た。(III)では、錯体触媒反応において重要な素反応過程と考えられている C-H, Si-Hの Pt(0)錯体、Pt(PH₃)₂、への酸化付加反応(2式)の *ab initio* MO/MP4及びSD-CI計算を行い、遷移状態の構造を求めるとともに、活性化エネルギー、反応熱を Si-H酸化付加と C-H酸化付加で比較した。



2. 研究方法・計算方法: (I)では、MELDプログラム(Davidsonグループ)を用い、*ab initio* MO/SD-CI計算を行った。Niには Huzinaga らの(4333/43/5)に 4p関数(exponentと係数は 4sと同じ)と diffuseな 3d関数(ζ=0.20)を加えた(13s 10p 6d/5s 4p 3d)を、C, O, Fには MIDI-4を、Nには MINI-4を、NH₃の Hには(4s/1s)を、CO₂へ求電子攻撃する H⁺には(4s/2s)を用いた。SD-CI計算は、全ての core orbitalは active spaceから除き、又、virtual orbitalは K-orbitalに変換して行った。(II), (III)では、Gaussian 82 プログラムを用いて *ab initio* MO/MP4計算を、MELDプログラムを用いてSD-CI計算を行った。

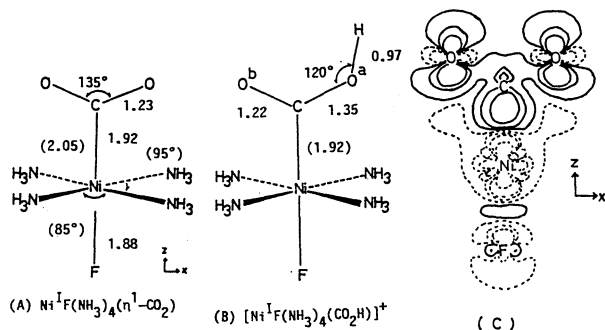


Fig.1 Optimized structure (A and B) and difference density map (C) of $\text{Ni}^{\text{I}}\text{F}(\text{NH}_3)_4(\eta^1\text{-CO}_2)^{\text{a}}$ (a: solid lines; increase in density, dashed lines; decrease in density).

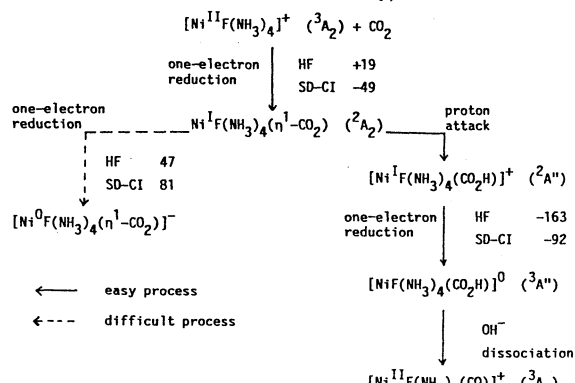


Fig.2 Schematic representation of energy changes (kcal/mol) by reduction.

(CO_2) の構造を最適化した (図 1-A)。この $[\text{NiF}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_2)]$ の電荷分布を検討したところ、図 1-C に示すように、電子密度は Ni の $d\sigma$ 軌道の領域で減少し、配位 CO_2 の O 原子の周囲で増大している。この変化は、 $\eta^1\text{-CO}_2$ 錯体に特徴的なものである。この電荷分布は Ni $d\sigma$ から CO_2 への電荷移動相互作用が CO_2 の配位に重要なことを示している。この電荷移動の結果 CO_2 の HOMO である non-bonding π 軌道のエネルギー準位は -14.6 eV から -11.0 eV へ上昇し、また、 $[\text{NiF}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_2)]$ の HOMO にも O 原子の p_π 軌道成分が現れ、Ni (I) に配位した CO_2 への求電子攻撃が促進されている事が示された。

実験的に提示された反応機構では、配位 CO_2 へプロトンが付加し、2 電子目の還元が起こるとされている。そこで、プロトン付加体の構造を求め (図 1-B)、2 電子目の還元によるエネルギーを非プロトン付加体と比較した。図 2 に示すように、プロトン化した $[\text{NiF}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_2\text{H})]^+$ では還元は発熱的に起こるが、 $[\text{NiF}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_2)]$ では、還元によりエネルギーは不安定化する。従って、プロトン化は 2 電子目の還元に必要な不可欠であり、プロトン性溶媒が、 CO_2 の還元を行うのに有利であることが示唆される。又、 $[\text{NiF}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_2\text{H})]$ が一電子還元されると C-OH 間の overlap population は negative になり、 OH^- が脱離しやすくなる事が示された。 OH^- が脱離したあとは、 ${}^3\text{A}_2$ の $[\text{NiF}(\text{NH}_3)_4(\text{CO})]^+$ となるが、Ni (I) への CO の配位は弱く (BE = 10 kcal/mol at the SD-CI level)、CO は容易に脱離する。以上の結果は実験的に提案された反応機構を支持すると共に、アニオン性配位子の必要性、プロト

構造最適化に用いた BS-I 基底では、Pt の内殻軌道は Hay の有効内殻ポテンシャル (ECP) で置き換え、原子価軌道には (5s 5p 4d/3s 3p 2d) を、Si, C, P には MIDI-3 を、H には (4s/2s) を、 PH_3 には、MINI-1 を使用した。MP4, SD-CI 計算に用いた BS-II 基底では、Pt の内殻軌道は BS-I 同様 ECP で置き換え、原子価軌道には (5s 5p 4d/3s 3p 3d) を、Si, C, P には MIDI-4 を、H には (4s/2s) を使用した。構造最適化にはエネルギー勾配法を用い、又、MP, SD-CI 計算は、内殻軌道を active space から除いて行った。

3. 研究成果

(I) $\text{Ni}(\text{I})\text{CO}_2$ 錯体の電子状態と反応性に関する ab initio MO/SD-CI 研究: 昨年度、 $\text{NiCl}_2(\text{cyclam})$ が 1 電子還元された Ni (I) 錯体に CO_2 が配位するためには、アニオン性配位子の共存が必要である事を明らかにし、そのモデル錯体として、 $[\text{NiF}(\text{NH}_3)_4$ -

Table 1 Binding energies of ethylene, silene, and disilene coordination to $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ and $[\text{PtCl}_3]^-$ (kcal/mol).

	HF	MP2	MP3	MP4(SDQ)	SD-CI ^a
$\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$	2.5	25.8	17.9	20.3	10.6
$\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{SiH}_2\text{CH}_2)$	35.3	55.5	48.2	42.8	—
$\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_4)$	52.5	75.8	65.5	70.3	57.3
$[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$	18.2	37.1	31.4	32.8	26.7
$[\text{PtCl}_3(\text{SiH}_2\text{CH}_2)]^-$	42.3	72.7	62.6	66.3	—
$[\text{PtCl}_3(\text{Si}_2\text{H}_4)]^-$	54.7	93.9	78.6	86.1	71.8

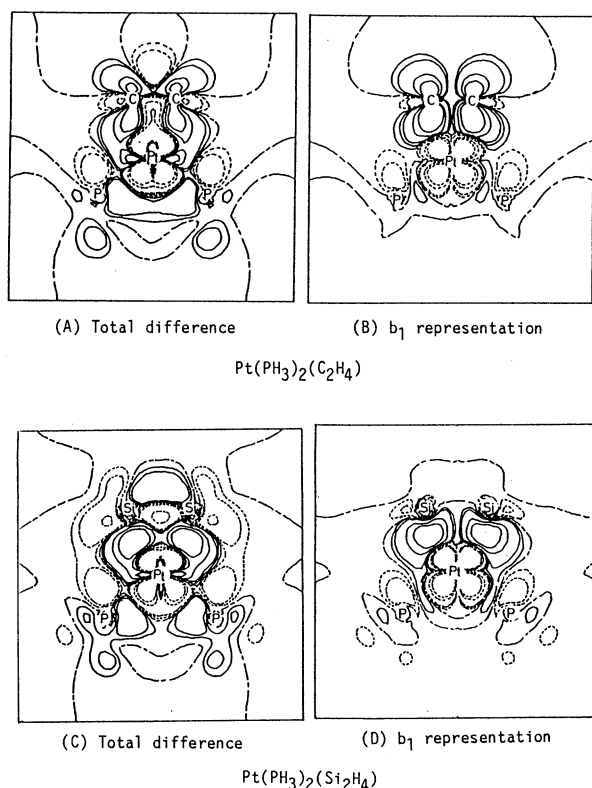
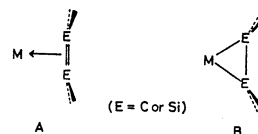


Fig. 3 Difference density maps of $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ and $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_4)$.

ずれをとるか、議論されている。total difference density mapと π 逆供与を含む b_2 既約表現でのdifference density mapを図3に示したが、 $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ では C_2H_4 の π^* 軌道での電子密度増大が見られるのに対し、 $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_4)$ では Si_2H_4 の近傍での電子密度の増大は見られるものの、 Si_2H_4 の π 結合性は見られず、Pt-Si結合領域での増加が顕著である。従って、 $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ ではAの型の π 結合の配位、 $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_4)$ ではBの型のcyclopropane型配位をしていることが明らかになった。

(III) Si-HのPt(0)錯体への酸化付加反応に関する分子軌道研究:

CH_4 , SiH_4 が $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ に酸化付加する場合、 CH_4 , SiH_4 がPt(0)に配位した



Scheme I

ン性溶媒使用の必要性など、 CO_2 の電気化学的還元を効率よく行うための条件を明らかにすることが出来た。

(II) エチレン、シレン、ジシレンのPt(0), Pt(II)錯体の構造と結合性に関するab initio MO/MP4及びSD-CI研究: $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{L}$.

$[\text{PtCl}_3\text{L}]^-$ のbinding energy (BE) は表1に示すように電子相関の考慮により増大するが、MP2~MP4, SD-CIで各々、異なる値を与える。しかし、 C_2H_4 錯体と Si_2H_4 錯体のBEの差は方法に大きく依存しないことから、 SiH_2CH_2 , Si_2H_4 のBEは C_2H_4 に対して、Pt(0)錯体で各々約20、約50 kcal/mol大きく、又Pt(II)錯体では各々約34、約54 kcal/mol大きくなると推測される。

Mulliken populationから、 σ -供与、 π -逆供与は昨年報告通り C_2H_4 , SiH_2CH_2 , Si_2H_4 の順に強くなることが示された。エチレンあるいはジシレンの配位はScheme Iに示すように、二重結合の配位(A)とcyclopropane環型の配位(B)のい

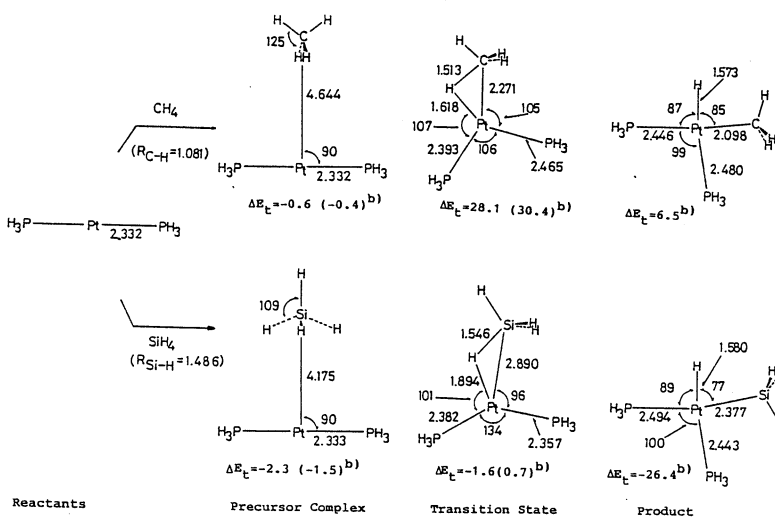


Fig.4 Optimized structures and total energies ^{a)} along the C-H and Si-H oxidative addition to Pt(PH₃)₂.
 a) kcal/mol, relative to the reactants.

の場合に比べ、Si-H酸化付加では、TSでのPt-H距離も長く、一方Si-H結合もC-H結合ほど長く伸びておらず、PPtP角も大きい。従って、Si-H酸化付加はC-H酸化付加に比べreactant-likeなTSを持っていると言える。活性化エネルギーは、計算方法に大きく依存しているが(MP4の値を図4に示した)、いずれの方法でもSi-H酸化付加の活性化エネルギーはC-H酸化付加に比べ著しく小さく、又、反応も発熱的である。C-H、Si-H結合のbinding energyをUHF/MP4で見積ると、前者に比べ後者は、約15 kcal/mol弱い。一方、Pt-SiH₃結合のそれは、Pt-CH₃結合のそれに比べ、約15 kcal/mol強い。この結果、Si-H酸化付加はC-H酸化付加に比べ、活性化エネルギーが小さく、又、反応も発熱的になるのである。

以上のように、(II)、(III)では、ケイ素と遷移金属錯体の相互作用を炭素とのそれと比べ、特徴付け、又、ケイ素と遷移金属錯体の反応の分子レベルでの理解を深めることが出来た。

4. 発表・出版実績

榎 大久保, *Organometallics*, **8**, 2970 (1989). 榎 大久保, *J. Phys. Chem.*, **93**, 5655 (1989). 榎 大久保, *Inorg. Chem.*, **28**, 2583 (1989). 榎 合沢 古賀 諸熊 大久保, *Inorg. Chem.*, **28**, 103 (1989). 榎 古賀 諸熊, *Inorg. Chem.*, **29**, 3110 (1990). 榎, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7814 (1990). 榎 家城, *J. Am. Chem. Soc.*, in press. 榎 家城, *Inorg. Chem.*, 投稿中. 榎, 日本化学会第59回春季年会1990年4月, 横浜. 榎 水谷 新井 川崎, 光化学討論会, 1990年9月 京都. 榎 古賀 諸熊, 第60回秋季年会1990年10月 広島. 榎, 第40回錯体化学討論会 1990年10月 金沢. 榎 古賀 諸熊, 分子構造総合討論会, 1990年10月 福岡. 榎 家城, 有機金属化学討論会, 1990年10月 大阪.

precursor complexを経て、遷移状態(TS)に到達し、生成物であるPt(H)(EH₃)(PH₃)₂を与える。これらの構造と、エネルギー変化を図4に示したが、

Precursor complexの安定化は、電子相関を考慮した場合も非常に小さく、Rh(I)錯体へのCH₄配位のかかなり大きい安定性と比べ、対称的である。TSの構造には、C-H酸化付加とSi-H酸化付加で興味ある対比が見られる。C-H酸化付加

分	AN6 所内
実	35,988
許	36,000

高振動励起HCP分子のab initio計算

Ab initio Calculations of Highly vibrationally Excited HCP

○ Theresa Kavanaugh (MIT, U.S.A.)

1. 研究目的

最近、振動カオス、遷移状態分光との関連で分子の高振動励起状態が興味を持たれている。特に代表的な分子としてHCNについては多くの実験的、理論的研究が行われている。一方N原子をP原子で置換したHCP分子について昨年MITのFieldらにより、SEP法を用いて変格振動が高励起された状態 $((0, n, 0), (0, n, 1), n < 36)$ の実験的帰属が行われた。これら高振動励起状態の理論的帰属と、分光実験によりポテンシャル面のどの領域が検証されているかを明らかにするためには、異性化も含めて、H原子がCP結合の回りを移動するポテンシャル面の情報が不可欠である。そこで本研究では、高精度のab initio法によりポテンシャル面の計算を行い、将来、高振動励起状態の3次元量子力学的計算に用いるため、ポテンシャル面を記述する解析的関数を決定した。

2. 計算方法

ab initio計算に際してTZP基底関数を用い、CI計算の分子基底を6電子7軌道 $(\sigma_{CH}, \sigma_{CH}^*, \pi_{CP}, \pi_{CP}^*, \sigma_{CP}^*)$ のCASSCF計算により決定した。260(Cs)参照配置からの全ての一電子及び二電子励起を考慮したMRSDCI計算により157幾何配置についてエネルギー値を計算し、Murrell-Carter-Halonon型関数に最適化した。

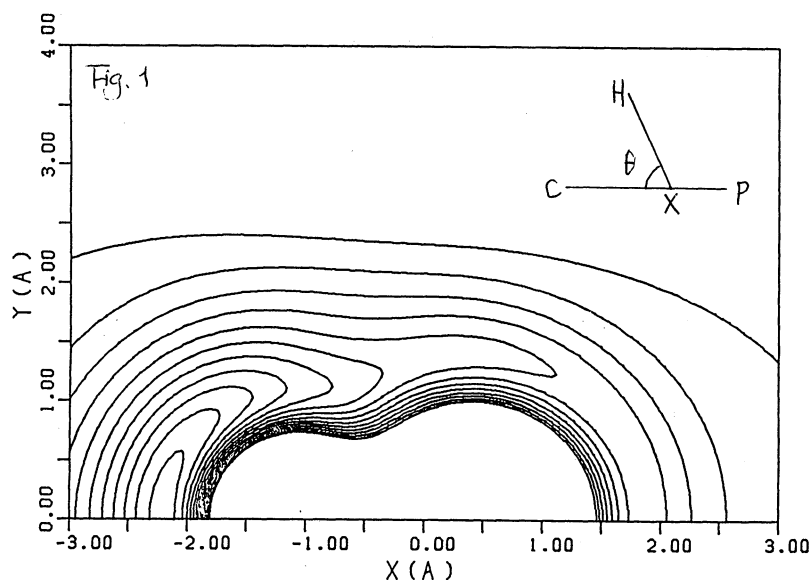


Table.1 Optimized HX and CP.

θ (deg)	interatomic distances (Å)		E (eV)	ΔE (1/cm)
	H-X	C-P		
0 (HCP)	2.200	1.558	-5.236	0
15	2.135	1.562	-5.026	1693
30	1.948	1.573	-4.388	6841
45	1.653	1.590	-3.494	14050
60	1.326	1.628	-2.963	18330
75	1.288	1.654	-2.647	20883
90	1.358	1.673	-2.538	21764
105	1.456	1.677	-2.498	22080
120	1.570	1.668	-2.360	23194
135	1.689	1.655	-2.166	24765
150	1.793	1.644	-2.008	26034
165	1.862	1.638	-1.920	26743
180 (CPH)	1.886	1.635	-1.894	26954

3. 研究結果

図1にH原子のx,y座標(原点XはCP結合の重心)について、ab initioエネルギー値をMurrell-Carter-Halonen型関数に最適化したポテンシャル面(等高線はH+CP解離極限を0.0eVとし-5.0eVから0.5eVごと)を示す。H+CPへの解離エネルギーは5.20eVと得られ、実験値5.07eVと良い一致を示した。MurrellらはHCP分子の振動数を再現する様に作られた経験的ポテンシャル面に基づいて異性体HPC分子の存在を予測したが、図から明らかなように、HPC異性体は安定に存在せず、H原子がCP結合を回る運動の遷移状態に対応することが判った。表1に角度 θ に沿ったHX, CP結合の最適距離とエネルギーを示す。HCP分子のCP, CH結合距離はそれぞれ1.077, 1.558Å(実験値1.071, 1.675Å)、障壁の高さは3.34eVと得られた。 θ に沿ったポテンシャル曲線は1500 1/cmあたりまではほぼ調和的で、その後非調和性が強くなり21000 1/cmあたり($\theta = 90^\circ$)でポテンシャル曲線に変極点がみられた。HX結合距離は $\theta = 75^\circ$ で極小、CP結合距離は $\theta = 105^\circ$ で極大となる。これらのことから $\theta = 75-105^\circ$ の領域は古いCH結合の切断と、新しいPH結合の生成が同時に起こる異性化の遷移状態領域とも考えられる。

4. 研究成果

K. Yamashita, T. Kavanough, K. Morokuma and C. Leforestier, "Theoretical Study of Highly vibrationally Excited HCP: ab initio Determination of Potential Energy Surface", to be published.

分	AN8 所内
実	64.970
許	64.800

Theory for Metal Oxide Type High- T_C Superconductors

○Kee Hag Lee (WonKwang Univ.)

I. Research Objectives

To monitor the origin of the superconducting mechanism of the new copper-free high- T_C compound $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ we have studied the semiconducting $BaBiO_3$ material which is the precursor of the high T_C $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ compound ($T_C=30K$). One can speculate that CDW is related to superconductivity in $Ba_{1-x}K_xBiO_3$. In this respect it is useful to study the CDW formation utilizing a quasi three-dimensional extended-Hubbard (Q3DEH) model Hamiltonian.

II. Research Methods and Programs Used

Following a Q3DEH we first consider a cubic BiO_3 lattice with one electron state per Bi. The model Hamiltonian for a three-dimensional crystal composed of N lattice sites and N electrons ($N \gg 1$) in adiabatic approximation is given as follows:

$$H = -T(1-l') \sum_{l,l',\sigma} (a_{l,\sigma}^+ a_{l',\sigma} + H.c.) + \omega \sum_l q_l^2 / 2 + \sqrt{S\omega} \sum_{l,l',\sigma} (q_l - q_{l'}) n_{l,\sigma} \\ + U \sum_l n_{l,\alpha} n_{l,\beta} + V \sum_{l,l',\sigma,\sigma'} n_{l,\sigma} n_{l',\sigma'} \quad \text{and} \quad n_{l,\sigma} \equiv a_{l,\sigma}^+ a_{l,\sigma} \quad [1]$$

Here $T(1-l')$ is the transfer energy of the electron between two adjacent lattice sites, which are specified by two vectors l and l' . $a_{l,\sigma}^+$ ($a_{l,\sigma}$) is the creation (annihilation) operator of an electron with spin σ ($=\alpha, \beta$, where α denotes an up-spin and β denotes a down-spin). S is the site-diagonal electron-phonon (e-ph) coupling energy. ω is the phonon energy of an oxygen, and U and V denote the intrasite and intersite Coulombic repulsions, respectively. The total number of the sites is equal to the total number of electrons. We solve the model within the mean field theory for electrons and variation method for phonons. Here periodic boundary conditions are used.

III. Research Results

For the three dimensional calculations, it is very important to take a proper cluster size even though the periodic boundary conditions in the cluster model approach are used. For simplicity we set that all parameters (u,v,s) are zero and $T=1$ corresponding to a bandwidth of 12.

By comparing the DOS of each cluster with the bulk counterpart we get a proper cluster size which reproduce the main feature of DOS determined from the simple cubic s-band-solid model for atoms.

The minimum size of the proper cluster, which we consider by this method, is the $12 \times 12 \times 12$ array of atoms

When we calculate the energy of the ground state of the CDW in the three-dimensional system with $12 \times 12 \times 12$ lattice sites and 1728-electrons with the breathing made of 0 atoms, the total energy per electron E_T , the energy gap E_g , the deviation of the electron number n , and the amplitude of the Peierls distortion Q can be computed in the ground state of the CDW. The numerical results for $S/T = 0.5$, $U/T = 3.0$ and $V/T = 0.3$ and $S/T = 0.48$, $U/T = 3.0$ and $V/T = 0.3$ are listed in Table 1.

Table 1. Electron-phonon coupling vs. total energy per electron, energy gap, deviation of the electron number, and amplitude of the Peierls distortion in the ground state of the CDW.

S/T	U/T	V/T	E_T/T	E_g/T	δn	Q
0.5	3.0	0.3	-2.3397	7.851	0.436	1.745
0.48	3.0	0.3	-2.2691	7.326	0.430	1.720

Table 1 shows that the energy gap, E_g , of the CDW decreases largely, while the total energy per electron increases a little, when the e-ph coupling decreases a little at the constant T , U and V .

As far as we aware, Nasu's model for the phase diagram are very useful to explain the experimental results of halogen-bridged mixed-valence metal complex chains. But when we apply some parameters of the weak, the intermediate, and the strong case of the CDW in one-dimensional system to the three-dimensional system, we can not get the CDW, thus suggesting that the interface, $U = S + 2V$, in a 1-D system is not in a 3-D system. Applying the eleven-pair parameter values of V/T and S/T at constant $U/T (= 3.0)$ for the SDW region in the phase diagram of an one-dimensional system to a 3-D system, we also confirm the difference phase relationship as follows : SDW if $V/S < 2/3$ and CDW if $V/S > 2/3$. Therefore, it is shown that the phase diagram in a 3-D system is very different to the phase diagram in a 1-D system.

分 AN9 所内
実 14.160
許 14.400

濃厚懸濁液における非平衡ブラウン運動のシミュレーション

Nonequilibrium Brownian Dynamics
Simulations of Concentrated Suspensions

○Angeliki Artemis Rigos (Merrimack College)

1. Research Objectives:

The purpose of this work is to compute nonequilibrium properties of colloidal suspensions, such as shear viscosity, and to understand their dependence on particle volume fraction, shear rate and model system size. These simulations have been used in previous work to model coal/fuel and coal/water slurries. In this work, we focus on the system size dependence of the shear thinning behavior of a nonaqueous suspension with a volume fraction $\varphi = 0.4$.

2. Research Methods and Programs Used:

We use the Brownian dynamics simulation algorithm of Ermak and McCammon and Fixman modified with a shear flow term. In order to simulate shearing of an infinite system, periodic boundary conditions and the Lees and Edwards homogeneous shear conditions were applied. Hydrodynamic interactions were neglected.

3. Research Results:

The suspension studied at a volume fraction $\varphi = 0.4$ is thixotropic; it shows a continuous reversible shear thinning transition from a disordered state to a lamellar hexagonally packed structure. As the number of Brownian particles is increased from 108 to 256, there is a modest shift to lower shear rate of the transition region and an apparent narrowing of its width.

4. Publication:

Angeliki Artemis Rigos and Gerald Wilemski, submitted to J. Chem. Phys.

分 A00 所内
実 75,504
許 90,000

低次元固体での電子相関と電子格子の相互作用の理論

Theory for Electron Correlation and Electron-Phonon Coupling
in Low-Dimensional Solids

Xin Sun (Institute for Molecular Science; Deptment of Physics, Fudan University, Shanghai,
China)

1. Research Objectives:

- (1) Third-order nonlinear susceptibility of polyacetylene.
- (2) Optical gap and electron correlation of conjugated polymer.
- (3) Electron interaction and two-dimensional Peierls instability.

2. Research methods and programs used:

- (1) Third-order time-dependent perturbation theory.
- (2) Correlated Basis Function method.

3. Research results:

- (1) Obtained the spectrum of third harmonic generation $\chi^{(3)}(\omega)$ of polyacetylene.
- (2) Clarified the effect of electron correlation on the optical gap of conjugated polymer.

4. Publications:

- (1), X.Sun, Z.Shuai, R.Fu, K.Nasu, X.Li, D.Lin, J.Phys.:Condens Matter 2, 9713 (1990).
- (2), X.Sun, Z.Shuai, K.Nasu, "Electron interaction and optical gap of conjugated polymer"
submitted to Physical Review B.

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1990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248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: A Phenyl-Group Participation in the Antisymmetric Orbital Interaction for [8 + 2] Cycloaddition of Tropothione with Diphenylketene
Takahisa MACHIGUCHI and Shinichi YAMABE / Tetrahedron Lett., 31(1990)4169
- 2: Atomic Layer Epitaxial Growth Mechanism of a Gallium Layer on the (100) As Surface of GaAs Crystals in MOCVD
Minoru TSUDA, Setsuko OIKAWA, Mutsuo MORISHITA and Masao MASHITA / J.Cryst.Growth., 99(1990)545
- 3: *Ab initio* Molecular-Orbital Study on Electron Correlation Effects in CuO₆ Clusters Relating to High-T_c Superconductivity
Shigeyoshi YAMAMOTO, Kizashi YAMAGUCHI and Keiichiro NASU / Phys.Rev.B, 42(1990)266
- 4: Quasi-Scaling for Finite Lattice Polymers with Pair and Triplet Interactions
Yoshinobu WATANABE, Motoshi KATO and Hiroshi OKAMOTO / Macromolecules, 23(1990)2944
- 5: Vanishing of the Chain Length Dependence of the Second Virial Coefficient Zero Point for Lattice Polymers
Hidehiko YATO and Hiroshi OKAMOTO / Macromolecules,

23(1990)3459

- 6: Discontinuous Change of Superconductivity from BCS-Type to Bipolaron-Type in Strongly Coupled Electron-Phonon Systems
Keiichiro NASU / Reviews of Solid State Science, 4(1990)269
- 7: Discontinuous Change of Superconducting Transition Temperature from BCS Type to Bipolaron Type in Strongly Coupled Electron-Phonon Systems
Keiichiro NASU / Phys.Rev.B, 42(1990)6076
- 8: Dichotomization Process of Self-Trapped Exciton Into Asymmetric Electron-Hole Pair
S.NAGASAKA and K.NASU / Reviews of Solid State Science, 4(1990)411
- 9: S Pairing by Double Excitation of Triplet in Two Band System with Intermediate Electron Correlations
Keiichiro NASU / "Interacting Electrons in Reduced Dimensions", Edited by D.Baeriswyl and D.K.Campbell., Plenum Press
- 10: Magnetic Circular Dichroism in the Charge-Transfer-to-Solvent Excited States of Iodide Ion in Aqueous Solution
Hitoshi KIMURA, Youkou KAIZU and Hiroshi KOBAYASHI / Molec.Phys., 70(1990)891
- 11: Electronic States of Si(100) Reconstructed Surfaces
Zizhong ZHU, Nobuyuki SHIMA and Masaru TSUKADA / Phys. Rev.B, 40(1989)868
- 12: Parallel and Cross Cycloaddition of Triplet Penta-1,4-Diene. An *Ab initio* MO Study
Masaru OHSAKU and Keiji MOROKUMA / J.Chem.Soc.Perkin Trans.2 (1990)735
- 13: Atomic Arrangement of Alkali Adatoms on Si(001)-2x1 Surface
Kazuaki KOBAYASHI, Stefan BLÜgel, Hiroshi ISHIDA and Kiyoyuki TERAOKA / Technical Report of ISSP, (1990)
- 14: Interionic Potentials Based on the Charge-Transfer Model for Ionic and Partially Ionic Substances. I. Alkali Halides

- Shin-ichiro NAGASAKA and Tadanobu KOJIMA / J.Phys.Soc.Jpn.,
56(1987)408
- 15: Interionic Potentials Based on Charge-Transfer Model for
Ionic and Partially Ionic Substances. II. Copper-, Silver
and Thallium-Halides
Shin-ichiro NAGASAKA and Tadanobu KOJIMA / J.Phys.Soc.Jpn.,
56(1987)671
- 16: An MCSCF Study of the Low-Lying States of C_2H^+
Kenro HASHIMOTO, Suehiro IWATA and Yoshihiro OSAMURA /
Chem.Phys.Lett., 174(1990)649
- 17: Kinetic and Ab Initio Study of the Prooxidant Effect of
Vitamin E. Hydrogen Abstraction from Fatty Acid Esters and
Egg Yolk Lecithin
Shin-ichi NAGAOKA, Yuji OKAUCHI, Shiro URANO, Umpei
NAGASHIMA and Kazuo MUKAI / J.Am.Chem.Soc., 112(1990)8921
- 18: Molecular Dynamics Studies on Molten Alkali
Hydroxides. I. Static Properties of Molten LiOH
Susumu OKAZAKI, Norikazu OHTORI and Isao OKADA /
J.Chem.Phys., 92(1990)7505
- 19: Molecular Dynamics Studies on Molten Alkali
Hydroxides. II. Rotational and Translational Motions of Ions
in Molten LiOH
Susumu OKAZAKI, Norikazu OHTORI and Isao OKADA /
J.Chem.Phys., 93(1990)5954
- 20: Ab Initio MO Study on Adsorption of a Hydrogen Molecule Onto
MgO(100) Surface
Hisayoshi KOBAYASHI, Masaru YAMAGUCHI and Tomoyasu ITO /
J.Phys.Chem., 94(1990)7206
- 21: Aromaticity of a Newly Synthesized Azulenone,
Cyclohepta[b]Thiophen-2-One
Takahisa MACHIGUCHI and Shinichi YAMABE / Chem.
Lett., (1990)1511
- 22: Ab Initio Molecular Orbital Calculations on HBr_2^- : Geometry,

- Frequencies, and Enthalpy Changes
 Shigeru IKUTA, Toshikazu SAITOH and Okio NOMURA /
 J.Chem.Phys., 93(1990)2530
- 23: Structure and Molecular Motion of Poly(Ethylene Oxide) in
 the Solid State as Studied by Variable-Temperature High-
 Resolution Solid-State ¹³C-NMR
 Hiromichi KUROSU and Isao ANDO / J.Mol.Struct., 239(1990)149
- 24: NMR Nuclear Shielding and the Electronic Structures of
 Macromolecules
 I.ANDO, T.YAMANOBE, H.KUROSU and G.A.Webb / "Annual Reports
 on NMR Spectroscopy", Academic Press, 22(1989)205
- 25: Side-Chain Conformation and ¹³C-NMR Chemical Shift of Poly
 (L-Phenylalanine) and Oligopeptides Containing L-
 Phenylalanine and Tyrosine Residues in the Solid State
 Hidetoshi MIYAMOTO, Tadashi KOMOTO, Hiromichi KUROSU, Isao
 ANDO, Takuo OZAKI and Akira SHOJI /
 J.Mol.Struct., 220(1990)251
- 26: Conformation of Cyclic Polysilane in the Solid State as
 Studied by Variable-Temperature ²⁹Si CP/MAS NMR
 Toshio TAKAYAMA, Shinji ANDO and Isao ANDO /
 J.Mol.Structure., 220(1990)243
- 27: Conformation of Polysilanes in the Solid State as Studied
 by Variable-Temperature ²⁹Si CP/MAS NMR Part
 I.Poly(Methylphenylsilane)
 Toshio TAKAYAMA and Isao ANDO / J.Mol.Struct., 222(1990)275
- 28: An Analysis of an Induced-Fit Type Inclusion Phenomenon of
 a Paracyclophane with Benzene by Means of Van Der Waals
 Potential Calculations
 Minoru SAKURAI, Norihito AOYAMA, Masaki KITAGAWA, Yoshio
 INOUE and Riichiro CHŪJŌ / Journal of Inclusion Phenomena
 and Molecular Recognition in Chemistry, 9(1990)55
- 29: A Molecular Mechanics Study on Conformations of Piezoelectric
 Copolymers of Vinylidene Cyanide

- Yoshio INOUE, Yoichi MARUYAMA, Minoru SAKURAI and Riichiro CHÛJÔ / *Polymer*, 31(1990)850
- 30: Shape Formation of Liposomes and the Principle of the Least Bending Energy of Membranes
Toshio SEKIMURA and Hirokazu HOTANI / *Forma*, 4(1989)27
- 31: Morphogenesis of Liposomes and Bending Energy of Lipid Bilayer
Toshio SEKIMURA and Hirokazu HOTANI / *Mathl Comput. Modelling.*, 14(1990)690
- 32: The Second Dielectric Virial Coefficient of Asymmetrical Polar Hard Dumb-Bell Fluids
Masaharu OHBA and Hiroyasu NOMURA / *Molec. Phys.*, 70(1990)729
- 33: Internal Rotation of the Methyl Group in the Radical Cation of Dimethyl Ether
Michio MATSUSHITA, Takamasa MOMOSE and TADAMASA SHIDA / *J. Chem. Phys.*, 92(1990)4749
- 34: Calculation of Hyperfine Coupling Constant by Symmetry Adapted Cluster Expansion Configuration Interaction Theory. II. Anisotropic Constants
Takamasa Momose, Makoto YAMAGUCHI and Tadamasa SHIDA / *J. Chem. Phys.*, 93(1990)7284
- 35: Comprehensive Study of Molecular Conformation and Adiabatic Potential Surface of All-Trans Retinal by the CNDO/2 Method
Yoshitaka BEPPU and Toshiaki KAKITANI / *Chem. Phys.*, 148(1990)333
- 36: Coupled rearrangement Channel Calculations of Muonic Molecules and A=3 Nuclei
Masayasu KAMIMURA and Hirofumi KAMEYAMA / *Nucl. Phys.*, A508(1990)17c
- 38: Induced Infrared Absorption Bands of Ethylene Absorbed on Mordenites: Experimental and Theoretical Studies of Electron-Donor-Acceptor Interactions

- Hidenori MATSUZAWA, Hiroshi YAMASHITA, Masatoki ITO and Suehiro IWATA / Chem.Phys., 147(1990)77
- 39: Site-Selective Oxygen Exchange and Substitution of Organometallic Groups in an Amphiphilic Quadruple-Cubane-Type Cluster. Synthesis and Molecular Structure of $[(MCp)_4V_6O_{19}] (M=Rh, Ir)$
Yoshihito HAYASHI, Yoshiki OZAWA and Kiyoshi ISOBE / Inorg.Chem., 30(1991)1025
- 40: Ab Initio Calculation of the Dipole Moment and Frequency-Dependent Polarizability for Silicon Monoxide and Its Anion
Toshihiro INOUE and Suehiro IWATA / J.Mol.Struct., 243(1991)147
- 41: A New Ambient-Pressure Organic Superconductor, κ -(BEDT-TTF)₂Ag(CN)₂H₂O ($T_c=5.0$ K)
Hatsumi MORI, Izumi HIRABAYASHI, Shoji TANAKA, Takehiko MORI and Hiroo INOKUCHI / Solid State Commun., 76(1990)35
- 42: DV-X α Calculation on XPS for SF₆ Valence Levels
Hirohide NAKAMATSU, Takeshi MUKOYAMA and Hirohiko ADACHI / J.Electron Spectrosc.and Related Phenomena, 53(1991)265
- 43: DV-X α Calculation on Resonances in X-Ray Absorption Spectra of SF₆
Hirohide NAKAMATSU, Takeshi MUKOYAMA and Hirohiko ADACHI / Chem.Phys., 143(1990)221
- 44: A Charge Transfer Complex CH₃⁺-Ar in the Gas Phase
Kenzo HIRAOKA, Ichiro KUDAKA and Shinichi YAMABE / Chem.Phys.Lett., 178(1991)103
- 45: On the Formation of the Isomeric Cluster Ions (CO)_n⁺
Kenzo HIRAOKA, Toshiharu MORI and Shinichi YAMABE / J.Chem.Phys., 94(1991)2697
- 46: Density-functional Approach to Two-Dimensional Classical Fluids
Masaaki TAKAMIYA and Koichiro NAKANISHI / Molec.Phys., 70(1990)767

- 47: Local Composition in Ternary Lennard-Jones Liquid Mixtures: Molecular Dynamics Simulation and a Simple Correlation
Julio A. ABUSLEME, Koichiro NAKANISHI and Juan H. VERA / Fluid Phase Equilibria, 58(1990)81
- 48: An Ab Initio Molecular Orbital Study on the Sequence-Dependency of DNA Conformation: An Evaluation of Intra- and Inter-Strand Stacking Interaction Energy
Misako AIDA / J.Theor.Biol., 130(1988)327
- 49: Characteristics of the Watson-Crick Type Hydrogen-Bonded DNA Base Pairs: An *Ab Initio* Molecular Orbital Study
Misako AIDA / J.Comput.Chem., 9(1988)362
- 50: AB Initio Molecular Orbital Study of the Mispairing Ability of a Nucleotide Base Analogue, N⁴-Aminocytosine
Misako AIDA, Kazuo Negishi, Hikoya HAYATSU and Mitsuaki MAEDA / 153(1988)552
- 51: ¹³CNMR Spectra of *para*-Substituted Methoxybenzenes and Phenols in the Solid State: Examination of Chemical Shift Non-Equivalence in *ortho* and *meta* Carbons Related to Non-Equivalent Electron Distribution, and Application to Assignment of Peaks in *meso*-Hexestrol and Its Derivatives
Hazime SAITÔ, Motoko YOKOI, Misako AIDA, Masahiko KODAMA, Taiko ODA and Yoshihiro SATO / Magn.Reson.Chem., 26(1988)155
- 52: Band Calculations of Rare Earth and Actinide Compounds
Hisatomo HARIMA, Shunji MIYAHARA and Akira YANASE / Physica B, 163(1990)205
- 53: Energy Band Calculation of LaCu₆
Hisatomo HARIMA, Akira YANASE and Akira HASEGAWA / Physica B, 165&166(1990)341
- 54: Electronic Structure and Fermi Surface of LaCu₆
Hisatomo HARIMA, Akira YANASE and Akira HASEGAWA / J.Phys.Soc.Jpn., 59(1990)4054
- 55: Fermi Surface of CeCu₂Si₂ within the Local Density Approximation

- Hisatomo HARIMA and Akira YANASE /
 J.Phys.Soc.Jpn., 60(1991)21
- 56: Unimolecular Thermal Decomposition of Ethyl Vinyl Ether and
 the Consecutive Thermal Reaction of the Intermediary Product
 Acetaldehyde: Shock Wave Experiment and *ab Initio*
 Calculation
 Kazuhiko SHIMOFUJI, Ko SAITO and Akira IMAMURA /
 J.Phys.Chem., 95(1991)155
- 57: Theoretical Studies of Vacuum Ultraviolet Emission Spectra
 of NeLi^+ and ArLi^+
 Suehiro IWATA, Shinkoh NANBU and Hideki KITAJIMA /
 J.Chem.Phys., 94(1991)3707
- 58: Computer Simulations of a 2-Dimensional Aqueous Solution-
 Like System with Large Concentration Fluctuations
 Yosuke KATAOKA / Adv.Thermodynamics., 2(1990)273
- 59: Atomic Arrangement of Alkali Adatoms on the $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$
 Surface
 K.KOBAYASHI, S.BLÜGEL, H.ISHIDA and K.TERAKURA /
 Surf.Sci., 242(1991)349
- 60: Theoretical Study of the Structural Stability of CuPd and
 CuPt Alloys: Pressure-Induced Phase Transition of CuPt Alloy
 Satoshi TAKIZAWA, Stefan BLÜGEL, Kiyoyuki TERAKURA and
 Tamio OGUCHI / Phys.Rev.B, 43(1991)947
- 61: Description of Two- and Many-Electron Processes by the
 SAC-CI Method
 Hiroshi NAKATSUJI / Chem.Phys Lett., 177(1991)331
- 62: Theoretical Study for the Excited States of $\text{MOO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}$ ($N=0\sim 4$)
 and MoSe_4^{2-}
 Hiroshi NAKATSUJI and Shinji SAITO /
 J.Chem.Phys., 93(1990)1865
- 63: *Ab Initio* Theoretical Study on the Reactions of a Hydrogen
 Molecule with Small Platinum Clusters: A Model for
 Chemisorption on a Pt Surface

- H.NAKATSUJI, Y.MATSUZAKI and T.YONEZAWA /
J.Chem.Phys.,88(1988)5759
- 64: Electronic Origin of ^{95}Mo NMR Chemical Shifts in Molybdenum
complexes. Relationship between Excitation Energy and
Chemical Shift
H.NAKATSUJI, M.SUGIMOTO and S.SAITO /
Inorg.Chem.,29(1990)3095
- 65: Potential Energy Curves of the Ground, Excited, and Ionized
States of Ar_2 Studied by the Symmetry Adapted Cluster-
Configuration Interaction Theory
Yoshihiro MIZUKAMI and Hiroshi NAKATSUJI /
J.Chem.Phys.,92(1990)6084
- 66: Theoretical Study of Metal NMR Chemical Shifts: Tin
Complexes
H.NAKATSUJI, T.INOUE and T.NAKAO /
Chem.Phys.Lett.,167(1990)111
- 67: Theoretical Study on Metal NMR Chemical Shifts: Titanium
Complexes
H.NAKATSUJI and T.NAKAO / Chem.Phys.Lett.,167(1990)571
- 68: Theoretical Study on Molecular and Dissociative
Chemisorptions of an O_2 Molecule on an Ag Surface: Dipped
Adcluster Model Combined with Symmetry-Adapted Cluster-
Configuration Interaction Method
Hiroshi NAKATSUJI and Hiromi NAKAI /
Chem.Phys.Lett.,174(1990)283
- 69: Collision-Induced Absorption Spectra of CsXe System Studied
by SAC-CI Theory
H.NAKATSUJI and M.EHARA / Chem.Phys.Lett.,172(1990)261
- 70: Excited and Ionized States of RuO_4 and OsO_4 Studied by SAC
and SAC-CI Theories
H.NAKATSUJI and S.SAITO / Int.J.Quant.Chem.,39(1991)93
- 71: Ab Initio MO and SD-CI Study of $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{CO}_2)$. Electron
Correlation Effects on Geometry, Binding Energy and

- Electronic Structure
Shigeyoshi SAKAKI, Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA /
Inorg.Chem.,29(1990)3110
- 72: Can CO₂ Coordinate to a Ni(I) Complex? An Ab Initio MO/SD-CI Study
Shigeyoshi SAKAKI / J.Am.Chem.Soc.,112(1990)7813
- 73: 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
- 74: Ab Initio MO Study of CO₂ Insertion into a Cu(I)-H Bond. Semiquantitative Understanding of Changes in Geometry, Bonding, and Electron Distribution during the Reaction
Shigeyoshi SAKAKI and Katsuyoshi OHKUBO /
Inorg.Chem.,28(1989)2583
- 75: Ab Initio Molecular Orbital Configuration Interaction Study of Ni(PH₃)₂(N₂). Differences in Electron Correlation Effects between η^1 -End-On and η^2 -Side-On N₂ Coordination Modes
Shigeyoshi SAKAKI and Katsutoshi OHKUBO /
J.Phys.Chem.,93(1989)5655
- 76: Ab Initio MO Study of CO₂ Insertion into a Cu^I-CH₃ Bond. Critical Difference from CO₂ Insertion into a Cu^I-H Bond
Shigeyoshi SAKAKI and Katsutoshi OHKUBO /
Organometallics,8(1989)2970
- 77: Theoretical and Experimental Study on the Stereoselectivity of Michael Addition of Alkoxide Anion to Nitro Olefin
Kenzi HORI, Shinichi HIGUCHI and Akio KAMIMURA /
J.Org.Chem.,55(1990)5900
- 78: Limiting Partial Molar Volumes of Ions in Water-Methanol and Water-Acetonitrile
Fumio KAWAIZUMI, Yoshitomo INOUE and Hiroyasu NOMURA /

- Bull.Chem.Soc.Jpn., 64(1991)510
- 79: Electronic Structure of the Linear form of OCuO
Yuji MOCHIZUKI, Kiyoshi TANAKA and Hiroshi KASHIWAGI /
Chem.Phys., 151(1991)11
- 80: γ -Ray Induced Reduction of Acid Chlorides with
Trichlorosilane
Kunio OKA, Ren NAKAO, Yasuo ABE and Takaaki DOHMARU /
J.Organomet.Chem., 381(1990)155
- 81: Phase Transitions of the 6-Clock Model in Two Dimensions
Atsushi YAMAGATA and Ikuo ONO /
J.Phys.A:Math.Gen., 24(1991)265
- 82: Dual Channels for Nucleophilic Displacements on Benzoyl
Chlorides: Tetrahedral and Trigonal-Bipyramidal Transition
States
Shinichi YAMABE, Tetsuji KOYAMA, Tsutomu MINATO and Satoshi
INAGAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 63(1990)1684
- 83: Thermoelectric Power of $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ [$M=\text{K}, \text{Rb}, \text{and } \text{NH}_4$]
Takehiko MORI, Hiroo INOKUCHI, Hatsumi MORI, Shoji TANAKA,
Masashi OSHIMA and Gunzi SAITO /
J.Phys.Soc.Jpn., 59(1990)2624
- 84: Synthesis, Structure, and Electrical Properties of $\text{Ag}_{1.2}(2,5\text{-}$
Dimethylthio- N,N' -Dicyanoquinonediimine)
Takehiko MORI and Hiroo INOKUCHI / Chem.Lett., (1990)2077
- 85: Phase Transition of
Tetrakis(Octylthio)Tetrathiafulvalene($\text{TTC}_8\text{-TTF}$) and Crystal
Structure Analysis
Chikako NAKANO, Kenichi IMAEDA, Takehiko MORI, Yusei
MARUYAMA, Hiroo INOKUCHI, Naoko IWASAWA and Gunji SAITO /
J.Mater. Chem., 1(1991)37
- 86: Multi-Dimensional Stacking Structures in Phthalocyanine-
Based Electrical Conductors,
 $\text{K}[\text{Co}(\text{phthalocyaninato})(\text{CN})_2]_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$ and
 $\text{Co}(\text{phthalocyaninato})(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- Tamotsu INABE and Yusei MARUYAMA /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 63(1990)2273
- 87: Structure and Optical Properties of Thermochromic Schiff
Bases. Charge Transfer Interaction and Proton Transfer in
the *N*-Tetrachlorosalicylideneaniline and *N*-
Tetrachlorosalicylidene-1-Pyrenylamine Crystals
Tamotsu INABE, Isabelle GAUTIER-LUNEAU, Naomi HOSHINO,
Kaoru OKANIWA, Hiroshi OKAMOTO, Tadaaki MITANI, Umpei
NAGASHIMA and Yusei MARUYAMA /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 64(1991)801
- 88: Liquid Crystalline Copper(II) Complexes of *N*-
Salicylideneaniline Derivatives. Mesomorphic Properties and
a Crystal Structure
Naomi HOSHINO, Hikari MURAKAMI, Yoshio MATSUNAGA, Tamotsu
INABE and Yusei MARUYAMA / Inorg.Chem., 29(1990)1177
- 89: A New Type of Epitaxial Growth in Lithium Phthalocyanine
Film on KBr(100) Prepared by the Molecular-Beam Epitaxy
Hajime HOSHI, Yusei MARUYAMA, Hideki MASUDA and Tamotsu
INABE / J.Appl.Phys., 68(1990)1396
- 90: Thermodynamic Properties of the Kondo State
Katsuhiko TAKEGAHARA and Tadao KASUYA / Physica B,
163(1990)216
- 91: Nature of Doped Electrons in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$:
Electronic Band Structures of Nd_2CuO_4 Type M_2CuO_4 (M=La, Ce
and Th)
Katsuhiko TAKEGAHARA and Tadao KASUYA /
J.Phys.Soc.Jpn., 59(1990)2098
- 92: Electronic Band Structure of YbInCu_4 and LuInCu_4
Katsuhiko TAKEGAHARA and Tadao KASUYA /
J.Phys.Soc.Jpn., 59(1990)3299
- 93: Electronic Band Structure of $\text{Th}_3\text{Ni}_3\text{Sb}_4$ and Th_3X_4 (X=P, As, Sb)
Katsuhiko TAKEGAHARA, Yasunori KANETA and Tadao KASUYA /
J.Phys.Soc.Jpn., 59(1990)4394

- 94: Theory of the Kondo Effect for Sm-Like Systems
Yukihiro SHIMIZU, Osamu SAKAI and Tadao KASUYA / *Physica B*, 163(1990)401
- 95: Kinetic and Ab Initio Study of the Prooxidant Effect of Vitamin E. Hydrogen Abstraction from Fatty Acid Esters and Egg Yolk Lecithin
Shin-ichi NAGAOKA, Yuji OKAUCHI, Umpei NAGASHIMA and Kazuo MUKAI / *J. Am. Chem. Soc.*, 112(1990)8921
- 96: Effects of Nodal Plane of Wave Function upon Photochemical Reactions of Organic Molecules
Shin-ichi NAGAOKA and Umpei NAGASHIMA / *J. Phys. Chem.*, 94(1990)1425
- 97: Ab Initio Study on the Low-Lying Triplet of Pyridine
Shin-ichi NAGAOKA and Umpei NAGASHIMA / *J. Phys. Chem.*, 94(1990)4467
- 98: Synthesis of 1,4-Keto Esters and 1,4-Diketones via Palladium-Catalyzed Acylation of Siloxycyclopropanes. Synthetic and Mechanistic Studies
Tsutomu FUJIMURA, Satoshi AOKI and Eiichi NAKAMURA / *J. Org. Chem.*, 56(1991)2809
- 99: Reversible Generation of Trimethylenemethanes by Mild Thermolysis of Dialkoxymethylenecyclopropanes
Eiichi NAKAMURA, Shigeru YAMAGO, Satoshi EJIRI, Andrea E. DORIGO and Keiji MOROKUMA / *J. Am. Chem. Soc.*, 113(1991)3183
- 100: A Theoretical Study on the Electrophilic Strength of Singlet Carbenes in the Addition to C=C Double Bonds(*)(**)
Hiroshi FUJIMOTO, Shigeyoshi OHWAKI, Jun ENDO and Kenichi FUKUI / *Gazzetta Chimica Italiana*, 120(1990)229
- 101: Theoretical Study of Stable Carbocations and Their Interactions with Anions
Hiroshi FUJIMOTO, Satoshi DENNO and Yasuhisa JINBU / *J. Phys. Chem.*, 95(1991)1612
- 102: The Millimeter- and Submillimeter-Wave Spectrum of

- Dichlorocarbene CCl_2 : Electronic Structure Estimated from the Nuclear Quadrupole Coupling Constants
Masaharu FUJITAKE and Eizi HIROTA /
J.Chem.Phys., 91(1989)3426
- 103: Microwave Spectroscopic Detection of Dichlorosilylene SiCl_2 in the Ground State
Mitsutoshi TANIMOTO, Harutoshi TAKEO, Chi MATSUMURA,
Masaharu FUJITAKE and Eizi HIROTA /
J.Chem.Phys., 91(1989)2102
- 104: Diode Laser Spectroscopy of C_3 : The $\nu_2+\nu_3-\nu_2$, $2\nu_2+\nu_3-2\nu_2$, and $2\nu_2+\nu_3$ Bands
Kentarou KAWAGUCHI, Keiji MATSUMURA, Hideto KANAMORI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 91(1989)1953
- 105: The $\text{SiH}_4+\text{O}(^1\text{D})$ Reaction Studied by Infrared Diode Laser Kinetic Spectroscopy
Seiichiro KODA, Shinsuke SUGA, Soji TSUCHIYA, Toshinori SUZUKI, Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA /
Chem.Phys.Lett., 161(1989)35
- 106: Millimeter- and Submillimeter-Wave Spectra of the Vibrationally Excited CCd Radical
Yasuki ENDO, Hideto KANAMORI and Eizi HIROTA /
Chem.Phys.Lett., 160(1989)280
- 107: Infrared Diode Laser Spectroscopy of SCl Generated by the Photolysis of S_2Cl_2 and SCl_2
Eberhard TIEMANN, Hideto KANAMORI and Eizi HIROTA /
J.Mol.Spectrosc., 137(1989)278
- 108: Two-Phase Coexistence of String and Liquid Phases: Nonequilibrium Molecular-Dynamics Simulations of Couette Flow
Toshiyuki YAMADA and Shuichi NOSÉ / Phys.Rev.A, 42(1990)6282
- 109: *Ab Initio* Potential Energy Surfaces of Charge-Transfer Reactions: $\text{F}^++\text{CO}\rightarrow\text{F}+\text{Co}^+$
Koichi YAMASHITA, Keiji MOROKUMA, Yasushi SHIRAIISHI and

- Isao KUSUNOKI / J.Chem.Phys.92(1990)2505
- 110: Ab Initio MCSCF and CI Calculations of the Singlet-Triplet Energy Differences in Oxyallyl and in Dimethyloxyallyl
Michael B. Coolidge, Koichi YAMASHITA, Keiji MOROKUMA and Weston Thatcher BORDEN / J.Am.Chem.Soc.,112(1990)1751
- 111: Ab Initio Calculations of the Effects of Cyano Substituents on the Cope Rearrangement
David A.HROVAT, Weston Thatcher BORDEN, Robert L. VANCE, Nelson G.RONDAN, K.N.HOUK and Keiji MOROKUMA / J.AM.Chem.Soc.,112(1990)2018
- 112: Parallel and Cross Cycloaddition of Triplet Penta-1,4-Diene. An *Ab Initio* MO Study
Masaru OHSAKU and Keiji morokuma / J.Chem.Soc.Perkin Trans 2.,(1990)735
- 113: Theoretical Study of Laser-Catalyzed Na+HCl Reaction: A Possibility of Transition State Spectroscopy
Koichi YAMASHITA and Keiji MOROKUMA / Chem.Phys.Lett.,169(1990)263
- 114: Ab Initio Potential Energy Surface and Electron Correlation Effect in CH Activation of CH₄ by Coordinatively Unsaturated RhCl(PH₃)₂
Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / J.Phys.Chem.,94(1990)5454
- 115: Theoretical Potential Energy and Electric Dipole Moment Functions of HCF (*X*¹A' and *a*³A")
Bernhard WEIS, Pavel ROSMUS, Koichi YAMASHITA and Keiji MOROKUMA / J.Chem.Phys.,92(1990)6635
- 116: *Ab Initio* Study of Transition State Spectroscopy: ClHCl⁻ Photodetachment Spectrum
Koichi YAMASHITA and Keiji MOROKUMA / J.Chem.Phys.,93(1990)3716
- 117: Origin of *Exo* Selectivity in Norbornene. An *Ab Initio* MO Study
Nobuaki KOGA, Tadahiro OZAWA and Keiji MOROKUMA /

- J.Phys.Org.Chem.,3(1990)519
- 119: A Simple Scheme of Estimating Substitution or Substituent Effects in the Ab Initio MO Method Based on the Shift Operator
Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA /
Chem.Phys.Lett.,172(1990)243
- 120: Ab Initio Potential Energy Surfaces for Rotational Excitation of CN Product in the A-Band Photodissociation of ICN
Satoshi YABUSHITA and Keiji MOROKUMA /
Chem.Phys.Lett.,175(1990)518
- 124: 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
Katsuhiko SAITO, Takahiro USHIDA, Hiroshi FUSHIHARA, Yoshiro YAMASHITA, Shoji TANAKA and Kensuke TAKAHASHI /
Heterocycles,31(1990)115
- 125: The Spectrum of Third-Order Non-Linear Susceptibility of *Trans*-Polyacetylene
X. SUN, Z. SHUAI, R. FU, K. NASU, X. S. LI, D. L. LIN and T. F. GEORGE / J.Phys.:Condens.Matter,2(1990)9713
- 126: The Study of the Internal and Collision Energy Dependence of the Two Microscopic Reaction Mechanisms in the Ion-Molecule Reactions $MH^+ + MH \rightarrow MH_2^+ + M$ ($MH = CH_3F, CH_3Cl, CH_4$)
Shinzo SUZUKI / J.Chem.Phys.,93(1990)4102
- 127: Multiplet Structure in Ni $K\beta$ X-Ray Fluorescence Spectra of Nickel Compounds
Jun KAWAI, Michio TAKAM and Chikatoshi SATOKO /
Phys.Rev.Lett.,65(1990)2193
- 128: Magnetic Compton Profiles of Iron and Nickel
Y.KUDO and S.ASANO / Phys.Rev.B,42(1990)4431
- 129: Kinetics and Molecular Modelling Studies on the

- Stereoselective Hydrolysis of Enantiomeric Esters by
Dipeptide Catalysts
Yasuji IHARA, Satoko ASAKAWA, Kayo IGATA, Yōko MATSUMOTO
and Ryuichi UEOKA / J.Chem.Soc.Perkin Trans.2, (1991)543
- 130: Electric Field Induced Depinning of a Charged Soliton from
an Impurity Center in Polyacetylene
Akira TERAJ and Yoshiyuki ONO / J.Phys.Soc.Jpn., 60(1991)196
- 131: Effects of Impurities in Polyacetylene σ -Bond-Type Short-
Ranged Impurities
Kaoru IWANO, Yoshiyuki ONO, Akira TERAJ, Yasushi OHFUTI and
Yasushi WADA / J.Phys.Soc.Jpn., 58(1989)4048
- 132: Electronic States in Doped Conducting Polymers: Numerical
Simulation of Disordered Systems
Kikuo HARIGAYA, Akira TERAJ and Yasushi WADA /
Phys.Rev.B, 43(1991)4141
- 133: Anisotropy of Electron-Density Distribution Around Atoms in
Molecules: N,P,O and S Atoms
Shigeru IKUTA / J.Mol.Struct.(Theochem), 205(1990)191
- 134: Anisotropy of van der Waals Radii of Atoms in Molecules:
Alkali-Metal and Halogen Atoms
M.ISHIKAWA, S.IKUTA, M.KATADA and H.SANO / Acta
Cryst., B46(1990)592
- 135: Electron Density Distribution around Hydrogen Atoms in
Linear Molecules
S.IKUTA, M.ISHIKAWA, M.KATADA and H.SANO / Acta
Cryst., B46(1990)23
- 136: *Ab Initio* Molecular Orbital Calculations on HBr_2^- : Geometry,
Frequencies, and Enthalpy Changes
Shigeru IKUTA, Toshikazu SAITOH and Okio NOMURA /
J.Chem.Phys., 93(1990)2530
- 137: Effect of Pressure on the Self-Exchange Velocities in MD
Simulations of Molten LiCl and LiBr Reflecting the Anomaly
in the Conductivities

- Isao OKADA, Akira ENDOH and Shipra BALUJA / Z.Naturforsch.,
46a(1991)148
- 138: Molecular Dynamics Studies on Molten Alkali
Hydroxides.I.Static Properties of Molten LiOH
Susumu OKAZAKI, Norikazu OHTORI and Isao OKADA /
J.Chem.Phys.,92(1990)7505
- 139: Molecular Dynamics Studies on Molten Alkali
Hydroxides.II.Rotational and Translational Motions of Ions
in Molten LiOH
Susumu OKAZAKI, Norikazu OHTORI and Isao OKADA /
J.Chem.Phys.,93(1990)5954
- 140: Deoxymyoglobin Studied by the Conformational Normal Mode
Analysis I.Dynamics of Globin and the Heme-Globin
Interaction
Yasunobu SENO and Nobuhiro G \bar{O} / J.Mol.Biol.,216(1990)95
- 141: Deoxymyoglobin Studied by the Conformational Normal
Mode Analysis II.The Conformational Change upon Oxygenation
Yasunobu SENO and Nobuhiro G \bar{O} / J.Mol.Biol.,216(1990)111
- 142: Electronic States of Cu_nO_m Clusters in High T_c
Superconductors
Tsuyoshi YAMAGUCHI and Nobuhisa FUJIMA /
J.Phys.Soc.Jpn.,59(1990)3289
- 143: Electronic States of Si(001) Stepped Surface
Tsuyoshi YAMAGUCHI and Nobuhisa FUJIMA / J.Phys.Soc
Jpn.,60(1991)1028
- 144: Electronic State of Si(001) Stepped Surfaces
T.YAMAGUCHI and N.FUJIMA / Surf.Sci.,242(1991)233
- 145: Shell Model and Magnetism of Transition-Metal Microclusters
Nobuhisa FUJIMA and Tsuyoshi YAMAGUCHI / J.Non-Crystalline
Solids.,117/118(1990)285
- 146: Atomic Structure of Al-Mn Quasicrystal
T.YAMAGUCHI and N.FUJIMA / J.Non-Crystalline Solids.,
117/118(1990)765

- 147: Reinvestigation of Infrared-Induced Conformational Isomerizations of 1,2-Ethanediol in Low-Temperature Ar Matrices and Reverse Reaction in the Dark
Chun Geun PARK and Mitsuo TASUMI /
J. Phys. Chem., 95(1991)2758
- 148: Dual Channels for Nucleophilic Displacements on Benzoyl Chlorides: Tetrahedral and Trigonal-Bipyramidal Transition States
Shinichi YAMABE, Tetsuji KOYAMA, Tsutomu MINATO and Satoshi INAGAKI / Bull. Chem. Soc. Jpn., 63(1990)1684
- 149: Conformational Adaptation: A New Aspect of Substituent Effects
Satoshi INAGAKI, Takehiko OKAJIMA, Kimiaki YAMAMURA, Hideyoshi MIYAKE, Kazuhiro NAKASUJI and Ichiro MURATA /
Bull. Chem. Soc. Jpn., 63(1990)2099
- 150: Preference of [6e/4p], [6e/5p], and [6e/6p] Conjugations in Determining Relative Stabilities of Fused Five-Membered Heteroaromatic Isomers
Satoshi INAGAKI and Masahiro URUSHIBATA /
Bull. Chem. Soc. Jpn., 63(1990)3117
- 151: Neighboring Group Participation in Carbene Chemistry. Effect of Neighboring Carboxylate Group on Carbene Reactivities
Hideo TOMIOKA, Katsuyuki HIRAI, Kazuo TABAYASHI, Shigeru MURATA, Yasuji IZAWA, Satoshi INAGAKI and Takehiko OKAJIMA /
J. Am. Chem. Soc., 112(1990)7692
- 152: Abnormally Narrow C-M-C Angle in $M(L_1)L_2$ Complexes ($M=Si, Al, Mg, Na; L_1$ and $L_2=CO, CN$)
Shogo SAKAI and Satoshi INAGAKI /
J. Am. Chem. Soc., 112(1990)7961
- 153: Application of the Orbital Mixing Rule to Heteroatom-Dependent π -Facial Stereoselectivity in the Diels-Alder Reaction of 5-Substituted 1,3-Cyclopentadienes
Masaru ISHIDA, Yasufumi BENIYA, Satoshi INAGAKI and Shinzi

- KATO / J.Am.Chem.Soc., 112(1990)8980
- 154: Calculation of Hyperfine Coupling Constant by Symmetry
Adapted Cluster Expansion Configuration Interaction Theory.
II. Anisotropic Constants
Takamasa MOMOSE, Makoto YAMAGUCHI and Tadamasa SHIDA /
J.Chem.Phys., 93(1990)7284
- 155: Vibrational Analysis and Calculation of Franck-Condon
Factors for the Vinyoxy Radical $\tilde{X}(^2A')$ and $\tilde{B}(^2A')$ States
Makoto YAMAGUCHI, Takamasa MOMOSE and Tadamasa SHIDA /
J.Chem.Phys., 93(1990)4211
- 156: Electronic Structure of Vinylthio Radical (CH_2CHS): A
Theoretical Study
Makoto YAMAGUCHI, Takamasa MOMOSE and Tadamasa SHIDA /
J.Chem.Phys., 93(1990)4223
- 157: Resonance Raman Study of the Radical Anion of 2,2'-
Bipyridine in a Glassy Matrix at 77 K
Hitoshi KAWASHIMA, Tatsuhisa KATO and Tadamasa SHIDA /
J.Raman Spectrosc., 22(1991)187
- 158: Local Structure and Interatomic Potentials in Model Glasses
Toshiharu KONDO, K.TSUMURAYA and M.S.WATANABE /
Proc.Int.Workshop on Computational Materials
Science, (1990)211
- 159: Local Structure and Stability of Atoms in a Model Glass by
Evaluating the Free Energy by Use of the Recursion Method
S.NAKATA and K.TSUMURAYA / Proc.Int.Workshop on
Computational Materials Science, (1990)215
- 160: Effect of Vacancy on the Temperature-Induced BCC-HCP
Martensitic Phase Transformation in Zirconium
K.K.WATANABE and K.TSUMURAYA / Proc.Int.Workshop on
Computational Materials Science, (1990)207
- 161: Local Structure and Stability in a Model Glass
K.TSUMURAYA and M.S.WATANABE / J.Chem.Phys., 92(1990)4983
- 162: Glass Formation in Continuous Cooling Processes: A Molecular

- Dynamic Study of a Monatomic Metal System
Toshiharu KONDO, K.TSUMURAYA and M.S.WATANABE /
J.Chem.Phys., 93(1990)5182
- 163: Homoconjugated Diene as a Dienophile to Troponoid Compounds:
The Stereoselective Addition Reactions of Tropone and 8,8-
Dicyanoheptafulvene with Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]Nona-6,8-Diene
Derivative and Thermal and Photochemical Isomerizations of
the Adducts
Kazuaki ITO, Yukie NORO, Katsuhiko SAITO and Kensuke
TAKAHASHI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 63(1990)2573
- 165: Structure and Reactivity of PMMA Ion Radicals-an *Ab Initio*
Approach
Hiroyuki TACHIKAWA, Hiroshi YOSHIDA and Masaaki OGASAWARA /
Radiat.Phys.Chem., 37(1991)107
- 166: Excess Electrons Trapped in Alkanediol Crystals at Low
Temperature -Reaction and Possible Structure-
Masaaki OGASAWARA, Mikael LINDGREN and Hiroyuki TACHIKAWA /
"Defect Control in Semiconductors", K.SUMINO ed., Elsevier
Science Publishers B.V.(North-Holland), (1990)1715
- 167: Experimental and Theoretical Study on Low Temperature
Adsorptions of Hydrogen and Methane on Magnesium Oxide
Surfaces
Tomoyasu ITO and Hisayoshi KOBAYASHI / Trends in Physical
Chemistry 1
- 168: *Ab Initio* MO Study on Adsorption of a Hydrogen Molecule onto
MgO(100) Surface
Hisayoshi KOBAYASHI, Masaru YAMAGUCHI and Tomoyasu ITO /
J.Phys.Chem., 94(1990)7206
- 169: 4,7-Dimethyl-4,7-Dihydro[1,2,5]Thiadiazolo-[3,4-*b*]Pyrazine,
a Novel Electron Donor with a 12 π -Electron Ring System
Yoshiro YAMASHITA, Junko EGUCHI, Takanori SUZUKI, Chizuko
KABUTO, Tsutomu MIYASHI and Shoichi TANAKA /
Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 29(1990)643

- 170: Platinum DNA Intercalator-Mononucleotide Adduct Formation.
Cooperativity between Aromatic Ring Stacking and
Electrostatic Interactions
Akira ODANI, Reiko SHIMATA, Hideki MASUDA and Osamu
YAMAUCHI / Inorg.Chem.,30(1991)2133
- 171: Structural Evidence for the Intramolecular Charge-Transfer
Interaction Involving an Indole Ring in Ternary Copper(II)
Complexes with L-Tryptophan and Aromatic Diamines
Hideki MASUDA, Tamotsu SUGIMORI, Akira ODANI and Osamu
YAMAUCHI / Inorg.Chim.Acta.,180(1991)73
- 172: In Situ Observations of the Phase Transition Among
Cobalt(II) Dichloride Hydrates and Crystal Structures of the
Tetra- and Hexahydrates
Kenji WAIZUMI, Hideki MASUDA, Hitoshi OHTAKI, Katsuo
TSUKAMOTO and Ichiro SUNAGAWA / Bull.Chem.Soc.Jpn.,
63(1990)3426
- 173: Persulfoxide and Thiadioxirane Intermediates in the Reaction
of Sulfides and Singlet Oxygen
Yasumasa WATANABE, Nobuo KURIKI, Katsuya ISHIGURO and
Yasuhiko SAWAKI / J.Am.Chem.Soc.,113(1991)2677
- 174: The Structure of Nickel(II) and Copper(II) Complexes with
1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane in Aqueous Solution as
Studied by the X-Ray Diffraction Method
Hitoshi OHTAKI and Hiroyuki SEKI / J.Macromol.Sci.-
Chem.,A27(9-11)(1990)1305
- 175: Dissolution of Alkali Fluoride and Chloride Crystals an
Water Studied by Molecular Dynamics Simulations
N.FUKUSHIMA, Y.TAMURA and H.OHTAKI /
Z.Naturforsch.,46a(1991)193
- 176: Structure of $MgCl_2 \cdot RbCl \cdot 6H_2O$
K.WAIZUMI, H.MASUDA, H.OHTAKI, K.A.BURKOV and M.Y.SCRIPKIN
/ Acta Cryst.C47(1991)251
- 177: Synthesis and Structure of a Novel Polymolybdate which

- Contains Five-Coordinated Molybdenum(VI)
Hikaru ICHIDA and Atsushi YAGASAKI /
J.Chem.Soc.,Chem.Commun.,(1991)27
- 178: An X-Ray Diffraction Study on Zinc(II) Complexes with
 α -Alaninate Ion in Aqueous Solution
Tamas RADNAI, Kenta INOUE and Hitoshi OHTAKI /
Bull.Chem.Soc.Jpn.,63(1990)3420
- 179: Prediction of α -Helix Folding of Isolated C-Peptide of
Ribonuclease A by Monte Carlo Simulated Annealing
Hikaru KAWAI, Yuko OKAMOTO, Masataka FUKUGITA, Takashi
NAKAZAWA and Takeshi KIKUCHI / Chem.Lett.,(1991)213
- 180: Application of the Independent Events Approximation to
Rotational Transitions in the H+H₂ and D+H₂ Reactions
Masato NAKAMURA and Hiroki NAKAMURA /
Chem.Phys.,143(1990)271
- 181: Hyperspherical Coordinate Approach to Atom-Diatom Chemical
Reactions in the Sudden and Adiabatic Approximations
Akihiko OHSAKI and Hiroki NAKAMURA / Phys.Rep.,187(1990)1
- 182: Theoretical Study of the Dissociative Recombination of NO⁺
with Slow Electrons
Hosung SUN and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys.,93(1990)6491
- 183: Separation of Collisional and Vibrational Variables in
Chemical Reactions: Decoupling Surface in Phase Space
Kiyohiko SOMEDA and Hiroki NAKAMURA /
J.Chem.Phys.,94(1991)4260
- 184: What are the Basic Mechanisms of Electronic Transitions in
Molecular Dynamic Processes?
Hiroki NAKAMURA /Intern.Reviews in Phys.Chem.,10
(1991)123
- 185: Quantum Mechanical Study of the Light-Atom Transfer
Reactions, O(³P)+XCI-OX+CI(X=H,D).I.Reactions in the Ground
Vibrational States
Seung C.PARK, Hiroki NAKAMURA and Akihiko OHSAKI /

- J.Chem.Phys.,92(1990)6538
- 186: Theoretical Studies of the Mechanism of the Aluminatation Reaction of Ethylene as a Ziegler-Natta-Type Reaction Model
Shougo SAKAI / J.Phys.Chem.,95(1991)175
- 187: Abnormally Narrow C-M-C Angle in $M(L_1)L_2$ Complexes (M=Si, Al, Mg, Na; L_1 and L_2 = CO, CN)
Shogo SAKAI and Satoshi INAGAKI /
J.Am.Chem.Soc.,112(1990)7961
- 188: Formation of 1,2-Dioxolane in the Singlet Oxygenation of a Silicon-Silicon σ -Bond: Peroxonium Ion Intermediate
Wataru ANDO, Masahiro KAKO, Takeshi AKASAKA, Shigeru NAGASE, Takatoshi KAWAI, Yasushi NAGAI and Tadashi SATO
/ Tetrahedron Lett.,30(1989)6705
- 189: Theory of Rates and Stereoselectivities of Cycloadditions to 7-Substituted Norbornadienes
K.N.Houk, Yun-Dong WU, Paul H.MUELLER, Pierluigi CAMELLA, Michael N.PADDON-ROW, Shigeru NAGASE and Paul H.MAZZOCCHI
/ Tetrahedron Lett.,31(1990)7289
- 190: Spectroscopic Studies on Charge-Transfer Protooxygenation of Disiliranes
Takeshi AKASAKA, Masahiro KAKO, Shigeru NAGASE, Akira YABE and Wataru ANDO / J.Am.Chem.Soc.,112(1990)7804
- 191: Theoretical Study of Bicyclo[2.2.0]Hexaplumbane. A More Flexible and Less Strained Pb Skeleton Compared with C, Si, Ge and Sn Skeletons
Shigeru NAGASE and Takako KUDO / J.Chem.Soc.,
Chem.Comm.,(1990)630
- 192: Do Distibene ($HSb=SbH$) and Dibismuthene ($HBi=BiH$) Feature Double Bonding? A Theoretical Comparison with Diphosphene ($HP=PH$) and Diarsene ($HAS=AsH$)
Shigeru NAGASE, Satoshi SUZUKI and Toshiya KURAKAKE /
J.Chem.Soc.,Chem.Comm.,(1990)1724
- 193: Vacancy-Solute Interactions in Cu, Ni, Ag, and Pd

- U.KLEMRADT, B.DRITTLER, T.HOSHINO, R.ZELLER and
P.H.DEDERICHS / Phys.Rev.B, 43(1991)9487
- 194: Hyperfine Interactions for Impurities in Semiconductors
Kiyoyuki TERAOKA, Noriaki HAMADA, Hiroshi KATAYAMA-
YOSHIDA, Toshiharu HOSHINO and Toshio ASADA /
Prog.Theor.Phys.Suppl.,No.101(1990)79
- 195: Ab Initio Study of Double Proton Transfer in the 2-
Aminoethanol 2-Iminoethanal Complex
Akitomo TACHIBANA, Natsuki ISHIZUKA and Tokio YAMABE /
J.Mol.Struct(Theochem)., 228(1991)259
- 196: Chemical Mechanism for p-Doping Effects on Silicon Etching
Reaction by Fluorine
Akitomo TACHIBANA, Susumu KAWAUCHI and Tokio YAMABE /
J.Phys.Chem., 95(1991)2471
- 197: Local Model Calculation for Fluorination Process in Thermal
Etching of Si
Akitomo TACHIBANA, Yuzuru KUROSAKI, Susumu KAWAUCHI and
Tokio YAMABE / J.Phys.Chem., 95(1991)1716
- 198: Reaction Ergodography for Silicon Nitride Bond Formation in
the Laser-Driven Gas-Phase Reaction
Akitomo TACHIBANA, Yuzuru KUROSAKI, Toshiaki SERA, Eishi
TANAKA, Hiroyuki FUENO and Tokio YAMABE /
J.Phys.Chem., 94(1990)5234
- 199: String Model for the Rate Constant of Nonadiabatic Solvation
in the Hydration Reaction of Carbon Dioxide
Akitomo TACHIBANA, Hiroyuki FUENO, Eishi TANAKA, Masatoshi
MURASHIMA, Masahiko KOIZUMI and Tokio YAMABE /
Int.J.Quant.Chem., 39(1991)561
- 200: A Theoretical Study of the Vibrational Predissociation of
(NO)₂
Akitomo TACHIBANA, TETSUO SUZUKI, Masaya YAMATO and Tokio
YAMABE / Chem.Phys., 146(1990)245
- 201: New High-Temperature Cooper-Pairing Phase for Vibronic

Superconductivity

- A.TACHIBANA, S.ISHIKAWA, T.TADA and T.YAMABE / "The Physics and Chemistry of Organic Superconductors" Springer Proceedings in Physics,51 Edited by G.SAITO and S.KAGOSHIMA, Springer-Verlag Berlin(1990)
- 202: Quantum Mechanical Corrections for the Rotational Distributions of ICl in the Vibrational Predissociation of ICl-X(X=He,Ne) van der Waals Molecules
Akitomo TACHIBANA, Tetsuo SUZUKI, Toshimitsu MATSUDA and Tokio YAMABE / J.Phys.Chem.,94(1990)6738
- 203: Isomorphic Electron Orbitals for Vibronic Flexibility in a Cyclopropenyl Radical Molecular Device
Akitomo TACHIBANA, Yoshihiro ASAI, Shogo IKEUCHI, Shigeru ISHIKAWA and Tokio YAMABE / Theor. Chem. Acta.,78(1990)1
- 204: Time-Resolved Resonance Raman Spectra of the Triplet State and the Radical Cation of 5-Dibenzosuberone and its Photoionization Mechanism
Jiro ABE, Noboru KUNIMATSU, Atsuhiko SHIMOJIMA and Hiroaki TAKAHASHI / Chem.Phys.Lett.,178(1991)547
- 205: Time-Resolved Resonance Raman and Molecular Orbital Studies of the Structures of the Transient Species Involved in the Photochromic Reaction of 2,2'-Spiro[2H-1-Benzopyran]
Syuichi HASHIMOTO, Atsuhiko SHIMOJIMA, Tetsuro YUZAWA, Hidefumi HIURA, Jiro ABE and Hiroaki TAKAHASHI / J.Mol.Struct.,242(1991)1
- 206: Monte Carlo Simulation Study on Solvation Energy of Polar Solutions
Minoru SAITO and Toshiaki KAKITANI / Chem.Phys.Lett.,172(1990)169
- 207: Molecular Dynamics Study of Molten Lithium Iodide
S.Itoh, M.KONAGAI and K.TAKAHASHI / Z.Naturforsch.,46a(1991)155
- 208: A Model for Cellular Pattern Formation of Scales in a

- Butterfly Wing
Toshio SEKIMURA and Akihiro YOSHIDA / *Forma*,5(1990)73
- 209: The Morphogenesis of Liposomes Viewed from the Aspect of Bending Energy
Toshio SEKIMURA and Hirokazu HOTANI /
J.Theor.Biol.,149(1991)325
- 210: A Simulational Approach to Form a Quasi Crystal
S.MIYAZIMA, Y.FUJIMOTO, T.TANAKA and T.OGAWA /
Forma,5(1990)51
- 211: Why the Critical Temperature of Ising Spin System in Penrose Lattice is Higher than of the Square Lattice?
Sasuke MIYAZIMA / "Quasi Crystal" Edited by T.NINOMIYA and S.TAKEUCHI, Springer(1991)
- 212: Kinetic Approach with *Ab Initio* MO Method on Ionic Selectivity and Size in Sodium Channel
Seiji TANI, Akira IMAMURA and Katsuya KANDA /
J.Theor.Biol.,140(1989)519
- 213: Unimolecular Thermal Decomposition of Ethyl Vinyl Ether and the Consecutive Thermal Reaction of the Intermediary Product Acetaldehyde: Shock Wave Experiment and *Ab Initio* Calculation
Kazuhiko SHIMOFUJI, Ko SAITO and Akira IMAMURA /
J.Phys.Chem.,95(1991)155
- 214: An Analysis of the Through-Bond Interaction Using the Localized Molecular Orbitals with *Ab Initio* Calculations -- V Homo Energy Levels of Many Propellane Compounds
Takashi USHIO, Tsuyoshi KATO, Kehong Ye and Akira IMAMURA / *Tetrahedron*,45(1989)7743
- 215: A Study Using a Through-Space/Bond Interaction Analysis for the Band Structures of Substituted Polyacetylene-Be Systems
Shin-ichirou HAYASHI, Yuriko AOKI and Akira IMAMURA / *Synthetic Metals*,36(1990)1
- 216: 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
- 217: Computational Study of the Isomerizations and Fragmentations of the Singlet and Triplet CH₂CH₂NH Diradicals
Takayuki FUENO, Kizashi YAMAGUCHI and Osamu KONDO /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 63(1990)901
- 218: CNDO/S-CI Calculations of Hyperpolarizabilities.III.Regular Polyenes, Charged Polyenes, Disubstituted Polyenes, Polydiacetylene and Related Species
M.NAKANO, M.OKUMURA, K.YAMAGUCHI and T.FUENO /
Mol.Cryst.Lig.Cryst., 182A(1990)1
- 219: Excitation of Electrons from an Al Surface by Grazing-Angle-Incident Fast Heavy Ions
A.KOYAMA, Y.SASA, H.ISHIKAWA, A.MISU, K.ISHII, T.IITAKA, Y.H.OHTSUKI and M.UDA / Phys.Rev.Lett., 65(1990)3156
- 220: Acceleration of Convoy Electrons by Surface Image Charge
T.IITAKA, Y.H.OHTSUKI, A.KOYAMA and H.ISHIKAWA /
Phys.Rev.Lett., 65(1990)3160
- 221: Effect of Tip Atomic and Electronic Structure on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy
Masaru TSUKADA, Katsuyoshi KOBAYASHI and Nobuyuki ISSHIKI /
Surf.Sci., 242(1991)12
- 222: Effect of Electronic States of the Tip on the STM Image of Graphite
Nobuyuki ISSHIKI, Katsuyoshi KOBAYASHI and Masaru TSUKADA /
Surf.Sci.Lett., 238(1990)L439
- 223: Extended Mulliken Electron Population Analysis
S.HUZINAGA, Y.SAKAI, E.MIYOSHI and S.NARITA /
J.Chem.Phys., 93(1990)3319
- 224: A Molecular Orbital Study for CO Coadsorbed with K on Cu(001) and Ag(001)

- Eisaku MIYOSHI, Yoshiko SAKAI and Shinichi KATSUKI /
Surf.Sci.,242(1991)531
- 225: Surface Electronic Structure Determination by Positronium
Formation Spectroscopy
Akira ISHII and Shigeru SHINDO / Surf.Sci.,242(1991)256
- 226: Theoretical Analysis of Angle-Resolved Photoemission for
Simple Metals
Akira ISHII and Tsuyoshi AISAKA / Surf.Sci.,242(1991)250
- 227: Ps Formation Calculation Scheme Inside Muffin-Tins
Akira ISHII / Tottoridaigaku kyoyoubu kiyou, 24(1990)21
- 228: Calculation of Positronium Emission Fraction from Metallic
Surfaces
Akira ISHII / Radiation Effects and Defects in
Solids,(1991)
- 229: Application of Thin Film Diffractometer to Structural Study
of Amorphous Thin Films
Tokuro NANBA and Itaru YASUI / Analytical
Sciences,5(1989)257
- 230: Diffraction Studies of AlF_3 - BaF_2 - CaF_2 Glasses
T.NANBA, H.INOUE, Y.ARAI, H.HASEGAWA, M.MISAWA and I.YASUI
/ Materials Science Forum,32-33(1988)385
- 231: 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
- 232: Theoretical Analysis of Turbulent Flow and Heat Transfer
Around a Surface-Mounted Obstacle
Tutomu ARAGAKI, Shuichi IWATA, Hideto TANGE, Setsuro
HIRAOKA, Ikuho YAMADA and Fumio KAWAIZUMI /
J.Chem.Eng.Jpn.,24(1991)171
- 233: Composite Natural Orbital Method -A Test on Bipyrrole
Yuichi YAMAMOTO, Takeshi NORO and Kimio OHNO / Chinese

- Journal of Atomic and Molecular Physics, 7(1990)1580
- 234: Monte Carlo Simulation of Liquid Water and an Evaluation of Thermodynamic Properties
Kazuhiko HONDA, Kazuo KITaura and Kichisuke NISHIMOTO /
Mol.Simul., 6(1991)275
- 235: Electronic Structure of the Linear Form of OCuO
Yuji MOCHIZUKI, Kiyoshi TANAKA and Hiroshi KASHIWAGI /
Chem.Phys., 151(1991)11
- 236: Potential Energy Surfaces for Water Dynamics. II. Vibrational Mode Excitations, Mixing, and Relaxations
Iwao OHMINE and Hideki TANAKA / J.Chem.Phys., 93(1990)8138
- 237: Instabilities of Hydrogen Bond Network in Liquid Water
Masaki SASAI / J.Chem.Phys., 93(1990)7329
- 238: New Description of the Substituent Effect on Electronic Spectra by Means of Substituent Constants
Bunji UNO and Tanekazu KUBOTA /
J.Mol.Struct(Theochem), 230(1991)247
- 239: 溶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
溶融塩 33(1990)87
- 240: 強い電子格子相互作用と多体問題
那須奎一郎
物理学最前線 27(1990)81
- 241: 水蒸気とアセチレンのCARSシミュレーション
出口祥啓、吉川典彦、大竹一友
日本機械学会論文集 56(1990)3522
- 242: 分子構造表示プログラム・NAMOD (第3版)について
別府良孝
名古屋大学大型計算機センターニュース 21(1990)388
- 243: 4原子分子の組み替えチャネル結合計算 —マイクロクラスターの成長—
後藤信朗、亀山浩文、上村正康
素粒子論研究 81(1990)56
- 244: 環状イミノキノン系化合物の合成と物性に関する研究
植野禎夫、永井 八、長谷川勘一
旭硝子財団研究報告 56(1990)117
- 245: ビタミンEの構造のENDORとab initio分子軌道計算による研究
長岡伸一、上本裕一、福原雅美、石津和彦、向井和夫
磁気共鳴と医学 2(1991)196

- 246: 最も簡単な化学反応 —プロトン移動—
長岡伸一
化学と工業 44(1991)
- 247: 分子包接作用への理論化学的アプローチ—大環状化合物の分子空間の物理化学—
櫻井 実
化学と工業 44(1991)
- 248: 電子スペクトルに対する置換基効果の置換基定数による新しい取り扱い
宇野文二、窪田種一
日本化学会誌 2(1991)101
- 251: T i A l の変形過程における電子状態
森永正彦、斉藤淳一、湯川夏夫、足立裕彦
日本金属学会会報 30(1991)66
- 252: ピコ秒領域における蛋白質のゆらぎ
田中文夫、玉井尚登
生物物理 30(1990)215
- 253: トリプトファンの超高速時間分解分光と蛋白質構造のダイナミクス
田中文夫、又賀 昇
蛋白質核酸酵素 35(1990)
- 254: フラクタルと成長するランダムパターン
宮島左介
J. I E E J a p a n 111(1991)284
- 256: 分子内・分子間電荷移動を利用する π 共役有機系の 3 次超分極率の理論的研究
中野雅由、山口 兆、笛野高之
高分子論文集 47(1990)779

2. 2プロジェクト別論文別刷提出状況（平成3年6月末現在）

<コード>	<名前>	<ムバ数>	<論文数>	<論文番号>
AA0	諸熊 奎治	13	15	12, 71, 73, 99, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 119, 120
AA2	廣田 榮治	5	6	102, 103, 104, 105, 106, 107
AA5	磯邊 清	6	1	39
AA6	北浦 和夫	3	1	234
AB0	木村 啓作	2	0	
AB1	森 健彦	4	3	83, 84, 85
AB7	木村 克美	4	0	
AC1	平谷 篤也	6	0	
AC6	宇田川 康夫	4	0	
AC7	花崎 一郎	6	0	
AD4	中村 宏樹	5	6	180, 181, 182, 183, 184, 185
AD7	吉原 經太郎	4	0	
AE6	那須 奎一郎	4	7	3, 6, 7, 8, 9, 125, 240
AE8	大峰 巖	5	2	236, 237
AF0	北川 禎三	2	0	
AG1	磯山 悟朗	1	0	
AH0	丸山 有成	4	5	85, 86, 87, 88, 89
AJ2	中島 清彦	1	0	
AK0	森田 紀夫	3	0	
AK2	増田 秀樹	2	5	89, 170, 171, 172, 176
AK7	薬師 久彌	9	0	
AL2	古賀 伸明	1	6	71, 73, 114, 117, 118, 119
AL3	Andrea Dorigo	1	1	99
AL5	Simon Mathieu	1	0	
AL6	大野 佑一	3	0	
AL8	山下 敬郎	3	2	124, 169
AM0	中村 栄一	1	2	98, 99
AM1	阿波賀 邦夫	3	0	
AM2	中筋 一弘	3	0	
AM3	大瀧 仁志	5	5	172, 174, 175, 176, 178
AM5	都野 雄甫	4	0	
AM8	R. Ramaswamy	1	0	
AN1	Claude Leforestier	1	0	
AN2	平尾 公彦	1	0	
AN3	榊 茂好	1	0	
AN4	久司 佳彦	3	0	
AN5	川泉 文男	1	2	78, 232
AN6	Theresa Kavanaugh	1	0	
AN7	大橋 裕二	1	0	
AN8	Kee Hag Lee	1	0	
AN9	Diana Rigos	1	0	
A00	Xin Sun	1	1	125
AO1	田中 晃二	4	0	
AO2	Jerzy MOC	1	0	
AO3	鈴木 薫	1	0	
BG5	山口 兆	1	1	3
BH6	藪下 聡	1	2	120, 164
BJ8	田中 秀樹	1	1	236
B02	森 初果	1	2	41, 83
B05	手木 芳男	1	0	
B09	伊藤 澄子	1	0	
BP0	板垣 弘昭	1	0	
BR0	馬越 啓介	1	0	
BR3	中村 建介	1	0	
BR5	市田 光	1	1	177

<コード>	<名前>	<メバ数>	<論文数>	<論文番号>
BR6	鈴木 孝紀	1	1	169
BR7	岩本 振武	1	0	
BR8	沢辺 恭一	1	0	
BR9	大崎 明彦	1	2	181, 185
BS0	上村 正康	1	2	36, 243
BS1	百瀬 孝昌	1	2	33, 34
BS2	中村 暢文	1	0	
BS3	矢持 秀起	1	0	
BS4	永島 英夫	1	0	
BS5	谷口 宏	1	0	
BS6	関根 あき子	1	0	
BS7	神戸 宣明	1	0	
BS8	新垣 勉	1	1	232
CA4	郷 信広	12	2	140, 141
CA7	川村 尚	2	0	
CA8	片岡 洋右	4	1	58
CB1	田仲 二朗	2	0	
CB2	梅山 秀明	4	0	
CB4	妹尾 康喜	1	2	140, 141
CB7	笛野 高之	9	4	216, 217, 218, 256
CB8	生田 茂	1	5	22, 133, 134, 135, 136
CC0	藤本 博	8	2	100, 101
CC1	津田 穰	2	1	2
CC2	中辻 博	7	10	61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70
CC7	浅田 寿生	2	2	193, 194
CD0	中西 浩一郎	8	2	46, 47
CD1	岡田 勲	5	6	18, 19, 137, 138, 139, 239
CD2	榊 茂好	2	7	71, 72, 73, 74, 75, 76, 118
CD5	西本 吉助	7	1	234
CD7	小西 英之	7	0	
CE0	佐々木 不可止	9	2	233, 235
CE1	野村 興雄	1	2	22, 136
CE2	酒井 章吾	1	3	152, 186, 187
CE6	和佐田 裕昭	3	0	
CF2	足立 裕彦	1	3	42, 43, 251
CF6	北原 和夫	5	0	
CF8	佐々木 慎一	7	0	
CG1	鈴木 哲	1	1	192
CG5	渋谷 泰一	3	0	
CH5	尾中 証	1	0	
CH6	松本 志郎	5	0	
CH8	森永 正彦	5	1	251
CJ1	尾形 照彦	1	0	
CK0	櫻井 実	4	3	28, 29, 247
CK1	今村 詮	10	5	56, 212, 213, 214, 215
CK2	細矢 治夫	3	0	
CK6	高木 達也	4	0	
CK9	伊藤 礼吉	2	0	
CL4	田中 文夫	1	2	252, 253
CL6	寺倉 清之	5	4	13, 59, 60, 194
CL7	志田 忠正	8	6	33, 34, 154, 155, 156, 157
CL8	山本 正夫	4	0	
CN1	竹中 章郎	5	0	
CN5	山口 豪	2	5	142, 143, 144, 145, 146
CO1	後藤 良宣	4	0	
CO3	秦野 甯世	1	0	
CO5	山辺 信一	1	6	1, 21, 44, 45, 82, 148
CO6	広田 穰	2	0	

<コード>	<名前>	<メバ数>	<論文数>	<論文番号>
C07	永瀬 茂	2	5	188, 189, 190, 191, 192
CP7	高橋 憲助	4	2	124, 163
CP9	吉川 典彦	5	1	241
CQ3	垣谷 俊昭	2	3	35, 206, 242
CQ4	長谷川 勘一	2	1	244
CQ5	田中 清明	1	0	
CQ6	寺田 幸正	1	0	
CQ9	那須 三郎	2	0	
CR4	岩田 末廣	8	4	16, 38, 40, 57
CR7	本多 満男	1	0	
CS1	小林 久芳	3	3	20, 167, 168
CS3	山邊 時雄	10	9	195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203
CS5	酒井 嘉子	3	2	223, 224
CT5	影本 彰弘	10	0	
CT8	三上 泰	1	0	
CU5	稲垣 都士	8	8	82, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 187
CV4	植村 允勝	1	0	
CV5	片桐 茂良	2	0	
CV6	塚田 捷	6	3	11, 221, 222
CW7	小浦 延幸	2	0	
CY2	仲野 義晴	1	0	
CY3	福留 秀雄	6	0	
CY6	宇野 文二	2	2	238, 248
CZ0	徳江 郁雄	2	0	
CZ4	安藤 勲	3	5	23, 24, 25, 26, 27
DA2	堀 憲次	3	1	77
DA4	戸田 幹人	3	0	
DA8	能勢 修一	9	1	108
DB1	山川 仁	2	0	
DB2	小川 桂一郎	1	0	
DC4	井上 博之	1	0	
DC6	村上 幸夫	4	0	
DD6	喜多 雅一	5	0	
DD8	湊 敏	1	2	82, 148
DE3	正村 眞佐雄	1	0	
DE9	竹ヶ原 克彦	4	5	90, 91, 92, 93, 94
DF6	田隅 三生	7	1	147
DF8	田地川 浩人	3	2	165, 166
DG2	阿部 康夫	1	1	80
DG5	柳瀬 章	3	4	52, 53, 54, 55
DG7	橋本 正人	5	0	
DH0	沢木 泰彦	2	1	173
DH3	大野 稔彦	1	0	
DI0	塩谷 優	4	0	
DI8	円谷 和雄	9	5	158, 159, 160, 161, 162
DI9	加藤 重樹	5	0	
DJ1	赤坂 洋一	2	0	
DJ2	里子 允敏	2	2	127, 128
DJ5	田浦 俊明	1	0	
DJ7	石田 俊正	1	0	
DJ8	御厨 正博	5	0	
DK0	浅井 美博	1	1	203
DK3	和田 靖	7	3	130, 131, 132
DK4	高橋 博彰	2	2	204, 205
DK7	菅田 宏	1	0	
DK8	斎藤 俊和	1	2	22, 136
DL0	高倍 昭洋	1	0	
DL4	中川 幸子	1	0	

<コード>	<名前>	<メンバー数>	<論文数>	<論文番号>
DM0	山崎 巖	5	0	
DM3	野村 浩康	2	2	32,78
DM5	大久保 捷敏	4	4	73,74,75,76
DM8	神戸 宣明	4	0	
DM9	柏木 浩	2	2	79,235
DN0	伊藤 澄子	1	1	207
DN4	森田 昭雄	2	0	
DN5	石井 晃	5	4	225,226,227,228
DN6	松井 正典	1	0	
DN7	大川原 正	4	0	
DN9	浅野 攝郎	3	1	128
DO1	吉田 明	2	0	
DO2	伊原 靖二	2	1	129
DO3	宇田 応之	6	1	219
DO4	山岸 皓彦	2	0	
DO6	坂田 誠	6	0	
DO7	細矢 東一郎	2	0	
DO8	加藤 博史	6	0	
DO9	幸田 清一郎	2	1	105
DP0	関根 重幸	3	0	
DP1	星野 忠次	3	0	
DP2	岡本 祐幸	4	1	179
DP3	中松 博英	1	2	42,43
DP4	林 宗市	2	0	
DP6	長岡 伸一	4	6	17,95,96,97,245,246
DP7	池上 努	1	0	
DP8	小野 昱郎	5	1	81
DP9	高谷 秀正	3	0	
DQ0	山本 茂義	1	1	3
DQ1	橋本 健朗	1	1	16
DQ2	土井 正男	8	0	
DQ3	川崎 恭治	2	0	
DQ4	安達 知浩	1	0	
DQ5	谷口 節男	3	0	
DQ6	樋渡 保秋	7	0	
DQ7	大槻 義彦	2	2	219,220
DQ8	渡辺 信一	2	0	
DQ9	加藤 昌子	2	0	
DR0	松澤 通生	3	0	
DR1	小谷野 猪之助	2	1	126
DR2	郷 通子	5	0	
DR3	野々山 信二	1	0	
DR4	平山 昌甫	1	0	
DR5	紙透 俊雄	2	0	
DR6	小川 浩	1	0	
DR7	小林 融弘	1	0	
DR8	伏原 周志	1	1	124
DR9	田中 基子	1	0	
DS0	三谷 尚	1	0	
DS1	亀頭 直樹	1	0	
DS2	葛谷 昌之	2	0	
DS3	小中 重弘	4	0	
DS4	下條 冬樹	4	0	
DS5	加賀 裕之	2	0	
DS6	太田 浩二	2	0	
DS7	村井 利昭	1	0	
DS8	馬越 啓介	1	0	
DS9	沢辺 恭一	1	0	

<コード>	<名前>	<人バ数>	<論文数>	<論文番号>
DT0	斉藤 理一郎	1	0	
DT1	大作 勝	1	2	12, 112
DT2	井上 祥史	1	0	
DT3	青木 克之	1	0	
DT4	森田 眞	4	0	
DT5	川原田 洋	2	0	
DT6	Krzysztof Moorthi	1	0	
DT7	中村 泰彦	1	0	
DT8	関 春夫	2	0	
DT9	篠原 厚	3	0	
DU0	大塚 譲	2	0	
DU1	平井 國友	1	0	
DU2	長坂 慎一郎	1	3	8, 14, 15
DU3	大西 勲	2	0	
DU4	宇津野 峻司	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	4	0	
QA6	関村 利朗	8	7	30, 31, 208, 209, 210, 211, 254

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 1991年 8月発行

No.12 (1990年4月～1991年3月)

編集・発行 分子科学研究所電子計算機センター

〒444 愛知県岡崎市明大寺字西郷中38番地

電話 <0564> 55-7462 (ダイヤルイン)