

## II 音 3

### 目 次

1. 平成3年度研究課題および利用報告書 .....	1
1. 1 平成3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3年度利用報告書（実績4000点以上） .....	14
2. ユーザ発表論文 .....	307
2. 1 ユーザ論文一覧 .....	307
2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況 .....	332

## 1. 平成3年度研究課題および利用報告書

平成3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3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4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				
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 (1)	268/4000 ○
BS4	$\pi$ 電子-d電子相互作用を持つ有機金属錯体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)	426/4000 ○
BT0	中性ラジカルを用いた単一成分有機電導体の研究	東北大・理・化 学	津幡義昭 (1)	11/4000 ○
BT1	低次元金属錯体および金属クラスター錯体の構造科学的研究	姫工大・理・物 質科学	鳥海幸四郎 (1)	311/4000 ○
協力研究・後期				
BL8	凝縮相における非断熱過程と散逸過程	東工大・理・応 用物理学	北原和夫 (1)	0/4000 ○
BO8	ホルムアルデヒド・アセチレン分子の高振動励起状態に関する理論的研究	化技研・基礎・ 分子計測	青柳睦 (1)	14/12000 ○
BR6	分子内ヘテロ原子間相互作用を有する新しい酸化還元系	東北大・理・化 学	鈴木孝紀 (1)	9/4000 ○
BT1	低次元金属錯体および金属クラスター錯体の構造科学的研究	姫工大・理・物 質科学	鳥海幸四郎 (1)	121/4000 ○
BT2	有機超伝導体の開発	京大・理・化学	斎藤軍治 (1)	0/4000 ○
BT3	希薄溶液中の両親媒性分子の高次構造と分子コンホメーションの研究	広大・理・化学	高村求 (1)	3657/4000 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
B T 4	導電性有機物質の伝導機構と電子状態	千葉大・工・画 像工学	日野照純 (1)	762/4000 ○
施設利用 (B)				
C B 8	ファン・デル・ワールス半径の異方性に関する理論計算	東都大・教養	生田茂 (2)	2554/20000 ○
C O 3	分子のポテンシャル面と電子密度曲面の計算科学	中京大・教養 情報科学	秦野甯世 (1)	9/7600 ○
C O 6	分子力場及びab initio計算による有機化合物の立体配座の研究	横国大・工・物 質工学	広田穰 (2)	38/5600 ○
C P 9	燃焼計測のためのレーザー励起蛍光過程のシミュレーション	豊橋技科大・エ ネルギー工学系	吉川典彦 (5)	469/12800 ×
C Q 2	長い格子ポリマーの研究	椋山女大・総合 クリエイティブセンター	岡本宏 (1)	183/10000 ○
C S 1	金属および金属酸化物クラスターの電子状態と反応性に関する量子化学的研究	京都府大・生活 科学・応用化学	小林久芳 (2)	0/14400 ○
C W 7	溶融炭酸塩型燃料電池の電解液に関する研究—溶液構造と動的性質	東理大・理工 工業化学	小浦延幸 (2)	1149/72000 ○
D G 7	遷移金属縮合酸の結晶構造解析	東大・工・合成 化学	橋本正人 (3)	3900/5600 ○
D I 8	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 (7)	3612/28000 ○
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 (2)	926/5600 ○
D K 7	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)	266/4800 ○
D M 8	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	阪大・工・応用 精密化学	神戸宣明 (6)	379/11600 ○



プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
D N 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)	43/9600 ○
D X 1	新しい超二次構造、ポリプロリン・ $\beta$ -ターン・ヘリックスの立体構造エネルギー解析	九州共立大・情報処理センター	情水野裕重 (2)	12/19200 ○
施設利用 (A)				
C A 7	遷移金属錯体の単結晶 X 線回折の解析	岐阜大・工・応用化学	応川村 尚 (2)	1209/3600 ○
C E 1	反応を想定した不安定な化学結合	理化学研究所	野村興雄 (1)	1969/2800 ○
C E 9	高分子固体の巨視的変形に及ぼす分子運動の光学的ならびに力学的解析	名工大・工・材料工学	日比貞雄 (9)	0/3600 ○
C F 2	金属化合物の電子状態	兵庫教育大・学校教育	足立裕彦 (1)	1279/3600 ○
C F 6	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 (3)	3546/3600 ○
C F 8	有機化合物の自動構造解析	豊橋技科大	佐々木 慎一 (6)	1459/3600 ○
C G 1	分子錯体の励起状態の配置解析	信州大・工・物質工学	鈴木 哲 (2)	0/3600 ○
C G 9	生体分子の構造と機能に関する理論的研究	国立がん研・生物物理	相田美砂子 (3)	38/3600 ○
C H 5	金属-金属結合の研究	名工大・工・化学	尾中 証 (1)	57/3600 ○
C J 1	マイクロ波分光法による分子構造の研究	静大・教養・化学	尾形照彦 (1)	5/3600 ○
C J 6	エリスロマイシンの立体配座解析	豊技科大・工・知識情報工学	大澤映二 (6)	1793/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
CL4	蛍光解析による蛋白質構造の研究	三重県立看護短 大	田中文夫 (1)	3604/3600 ○
CO1	ピリジン, ピリミジン誘導体の活性アルキ ル基の反応性の分子軌道法による検討	福岡大・薬・製 薬化学	後藤良宣 (3)	3323/3600 ○
CP7	不安定化学種の構造と反応性	名工大・工・応 用化学	高橋憲助 (4)	2810/3600 ○
CQ4	複素環化合物の構造解析	名芸大・一般教 育・化学	長谷川 勘一 (2)	0/3600 ○
CQ5	結晶内電子密度分布の解析	名工大・工・化 学	田中清明 (1)	20/3600 ○
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)	3601/3600 ○
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)	330/3600 ○
CV4	分子の赤外強度のab initio計算	東京工芸大・工 工業化学	植村允勝 (1)	13/3600 ○
CV5	分子内水素結合を有する化合物の分子軌道 法による研究	弘前大・理・化 学	片桐茂良 (2)	342/3600 ○
CY2	回転障害に基づく光学活性なコバルト錯体	茨城大・理・化 学	仲野義晴 (1)	0/3600 ○
CY6	分子の電子状態と分子スペクトル	岐阜薬科大・薬 製造薬学	宇野文二 (1)	3497/3600 ○
CY7	高分解能分子スペクトルの解析	常葉学園大・教 育	中川邦明 (1)	2484/3600 ○
CZ0	光分解によって生成するラジカルのMO計 算による研究	新潟大・理・化 学	徳江郁雄 (2)	2318/3600 ○
DB1	遷移金属錯体による触媒反応の反応機構に 関する研究	金城学院大・家 政・一般教育学	山川 仁 (2)	2981/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
DB2	結晶中における有機分子の構造と反応	東大・教養・化学	小川 桂一郎 (1)	2/3600 ○
DG2	色素のMO計算	阪府大・付属研 分子情報機能材料研究	阿部 康夫 (1)	3557/3600 ○
DH0	反応性中間体のMO計算	名大・工・物質 化学	沢木 泰彦 (2)	1803/3600 ○
DH3	多原子系と電磁界共鳴相互作用における量子カオス	久留米工大・工 電子情報工学	大野 稔彦 (1)	3260/3600 ○
DI0	カチオンラジカルの電子状態	広島大・工・応 用理化学	塩谷 優 (5)	3863/3600 ×
DI2	放射線或は光化学反応の初期過程に生成するイオン種の構造とダイナミックスの研究	通産省・I&C 研究センター	鳥山 和美 (2)	949/3600 ○
DJ5	金属錯体の分子軌道計算	愛知県立大	田浦 俊明 (1)	0/3600 ○
DJ8	遷移金属錯体の結晶構造と物性	関西学院大・理 化学	御厨 正博 (3)	0/3600 ○
DK2	高スピン有機分子のトポロジー異性体p-フェニレンビス(フェニル)の電子状態	阪市大・理・化 学	手木 芳男 (1)	0/3600 ○
DK8	強誘電体の分子構造に関する理論計算	早稲田高等学校	齋藤 俊和 (1)	3152/3600 ○
DL4	原子衝突の電子的阻止能における原子的特性	岡山理科大・理 応用物理学	中川 幸子 (1)	19/3600 ○
DM3	極性液体の理論的研究-RAM理論, RISM理論などによる極性液体の分布関数, 誘電率の計算	名大・工・化学 工学	野村 浩康 (2)	0/3600 ○
DM5	酵素・補酵素及び生体関連化合物の構造、電子状態、生体活性機能に関する分子軌道研究	熊本大・工・応 用化学	大久保 捷敏 (4)	1206/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
D O 3	フッ化物のFK $\alpha$ サテライトスペクトルの強度解析	早大・理工・材料工学	宇田 応之 (4)	0/3600 ○
D P 3	X線吸収スペクトルにおける励起状態の研究	京大・化学研・核放射線	中松 博英 (1)	13/3600 ○
D P 5	XAS・NMRデータ処理によるペプチド錯体の溶液構造解析：距離幾何学プログラムの開発・応用	東理大・理・化学	山村 剛士 (3)	3052/3600 ○
D P 9	遷移金属錯体を用いる不斉触媒反応	京大・工・工業化学	高谷 秀正 (2)	623/3600 ○
D Q 4	低原子価第2列遷移金属のクラウンチオエーテル錯体の構造化学	大阪府大・総合科学	安達 知浩 (2)	258/3600 ○
D Q 9	金属錯体の構造化学	奈良女大・理・化学	加藤 昌子 (2)	921/3600 ○
D S 2	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)	282/3600 ○
D S 4	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)	0/3600 ○
D S 5	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)	1/3600 ○
D S 6	光学機能有機材料の理論設計	通産省・I&C・大阪工機研	太田 浩二 (2)	0/3600 ×
D S 8	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	北大・理・化学	馬越 啓介 (1)	159/3600 ○
D T 3	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)	627/3600 ○
D T 4	非線形有機金属物質の電子構造	成蹊大・工・工業化学	森田 眞 (2)	56/3200 ×

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)
D T 5	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)	3958/3600 ○
D T 6	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)	0/3600 ○
D T 7	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)	3566/3600 ○
D T 9	中間子原子・分子の化学	名大・理・化学	篠原 厚 (3)	301/3600 ○
D U 0	分子軌道法による食品成分間反応の解析	鳥取大・教育・ 食物学	大塚 譲 (2)	2386/2400 ○
D U 1	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)	2072/3600 ○
D U 2	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)	0/3200 ×
D U 3	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)	164/3600 ○
D U 4	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 (2)	0/3600 ○
D U 8	有機超電導体の探索とその評価	働超電導工学研 究所	森 初果 (1)	1069/3600 ○
D U 9	2原子分子のRydberg電子励起状態間の遷移強度	東工大・資源化 学研・基礎測定	浜谷 剛 (1)	0/3600 ○
D V 0	マイクロクラスターの構造・反応に対する原子核クラスター理論と原子核融合・分裂理論の応用	九大・理・物理 学	上村 正康 (4)	3430/3600 ○
D V 1	ab initio分子軌道計算における積分計算の高速化と常磁性化学種のab initio分子軌道計算への応用	九大・理・化学	権藤 恭彦 (2)	3476/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
D V 2	一次元鎖状ハロゲン架橋白金(II, IV)錯体の混合原子価状態の、結晶構造による研究	東大・教養・化学	松下 信之 (1)	2660/3600 ○
D V 4	金属蛋白質における活性部位金属錯体の生物無機化学的研究	名大・理・化学	増田 秀樹 (2)	3661/3600 ○
D V 7	固体NMRの四極子パラメータのAb Initio計算	北大・理・化学	横川 敏雄 (3)	3569/3600 ○
D V 8	EXAFS法による有機伝導体の局所構造解析	岡山大・理・物理学	土井 教史 (1)	351/3600 ○
D W 0	有機導体(TMTSF) <sub>2</sub> Xに於ける磁場誘起SDW転移の理論的研究	岡山大・理・物理学	町田 一成 (2)	1734/3600 ○
D W 1	非線形結合した振動子系における自己体制化の数値解析	岡山大・自然科学研究	光藤 誠太郎 (1)	46/3600 ○
D W 2	Sr-希ガス系における光子・衝突協奏過程の理論的研究	東北大・科学計測研	上田 潔 (1)	0/3600 ○
D W 4	有機金属錯体の構造と反応性	阪大・理・高分子学	中村 晃 (2)	1/3600 ○
D W 6	β-メタリル基を有する立方体積層型有機金属酸化物および硫化物クラスターの合成と構造解析	岡山理科大・分析センター	赤司 治夫 (1)	123/3600 ○
D W 8	有機電導体のX線結晶解析とトロポン系化合物の反応性	名工大大学院・物質工学	杉浦 央是 (2)	0/3600 ○
D W 9	非晶質材料の構造解析	岡山大・工・精密応用化学	難波 徳郎 (1)	2425/3600 ○
D X 0	水素結合ネットワークの揺らぎと不安定性	名大・教養・化学	笹井 理生 (1)	1336/3600 ○
D X 3	分岐高分子のモンテカルロシミュレーション	豊橋技科大・工物質工学	川口 正剛 (1)	15/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
D X 4	パラジウム-白金二核錯体の性質	大阪府立高専・	北野 健一	0/3600 ○
		一般教養・化学	(1)	
D X 5	高分子の表面, 界面の物性の研究	東大・工・物理	林 隆史	2927/3600 ○
		工学	(3)	
D X 6	第1原理電子構造計算にもとづく物質設計	東大・工・物理	藤原 毅夫	249/3600 ○
		工学	(4)	
D X 7	第1原理分子動力学法によるGaAs(110) 表面系の研究	阪府大・工・数	加藤 勝	3508/3600 ○
		理工学科	(1)	
D X 8	遠隔置換基による軌道の歪み	東大・薬・薬学	大和田 智彦	100/3600 ○
			(1)	
D X 9	結晶及び結晶表面の電子状態	富山大・工・電	小林 信之	0/3600 ○
		子情報工学	(1)	
D Y 1	薄膜In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> およびPbOのエネルギー帯 の計算	沼津高専・工業	浜渦 允紘	0/3600 ○
		化学	(1)	
所 内				
A A 2	マイクロ波分光およびレーザー分光による 分子構造の研究	分子構造	奥西 みさき	813/3600 ○
			(2)	
A B 1	分子軌道法による分子及び分子集合体の電 子構造の計算	分子集団	森 健彦	703/3600 ○
			(5)	
A B 7	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	極端紫外光科学	木村 克美	0/3600 ○
			(4)	
A C 1	UVSOR用分光器の波長校正VI	極端紫外光実験 施設	平谷 篤也	21/3600 ○
			(7)	
A C 6	EXAFSによる触媒構造の研究	分子構造	宇田川 康夫	255/3600 ○
			(4)	
A C 7	気相における化学反応素過程の研究	電子構造	花崎 一郎	60/5600 ○
			(8)	

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
A D 7	溶液および固体表面における電子移動反応の研究	電子構造	吉原 経太郎 (4)	1672/7200 ○
A F 0	生体色素の共鳴ラマンスペクトルとその振動帰属	分子構造	北川 禎三 (2)	2506/7200 ○
A G 1	貯蔵リング内におけるビーム運動の解析および新光源シミュレーション	極端紫外光実験施設	磯山 悟朗 (3)	21/3600 ○
A H 0	様々な状態での分子集合体の物理及び化学的性質	分子集団	丸山 有成 (4)	177/3600 ○
A J 2	錯体の反応と構造の解析	錯体化学実験施設	中島 清彦 (1)	3003/3600 ○
A K 0	原子および分子の高電子励起状態の研究	分子構造	森田 紀夫 (3)	2222/18000 ○
A K 7	導電性有機物質の構造と物性の研究	分子集団	薬師 久彌 (6)	3249/3600 ○
A L 8	新規複素環化合物の合成と物性	化学試料室	山下 敬郎 (3)	3448/18000 ○
A M 1	分子磁性体の構造と電子状態	極低温センター	阿波賀 邦夫 (3)	693/3600 ○
A N 5	溶存物質の分子体積と分子間斥力の関係	錯体化学実験施設	川泉 文男 (1)	2972/3600 ○
A O 1	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 (5)	2531/3600 ○
A O 3	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	電子構造	鈴木 薫 (1)	412/3600 ×
A O 5	レーザー化学反応による結晶粒子の生成と成長	分子構造	藪崎 努 (1)	2/3600 ×
A O 6	遷移金属を含む有機伝導体のXAFS解析	分子集団	大嶋 孝吉 (1)	551/3600 ○



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

AP6	炭素炭素結合活性化と選択的分子骨格変換	錯体化学実験施設	高橋 保	380/3600 ○
AP7	シンクロトロン放射光実験データからの光学定数の導出	極端紫外光実験施設	鎌田 雅夫	1/3600 ○
AQ0	新しい不斉素子, 配位子, および触媒の合成と構造解析	相関領域	稲永 純二	51/3600 ○
AQ1	モデル化学系における非平衡効果の分子動力学による研究	電子構造	Jerzy Gorecki	21/36000 ○
AQ2	反応ポテンシャル面の理論解析	理論	Mark Gordon	45/72000 ×
AQ5	基本的化学過程の理論研究	理論	何 紹仁	24/10800 ○
AQ6	ヘモグロビン-酸化炭素化合物のCOの光解離及び再結合ダイナミックス	分子構造	P. Jewsbury	100/3600 ○

<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	3614/3600 ○
KA7	生理活性物質の動的構造と活性の相関	徳島大・薬・生物薬品化学	寺田 弘	186/3600 ○
KA8	界面近傍における水分子の動態	岐阜大・医・生理学	桑田 一夫	146/3600 ○

<基礎生物学>

所 内

OA5	光合成色素系でのエネルギー転移過程の速度論的解析	細胞生物学	三室 守	716/3600 ○
-----	--------------------------	-------	------	---------------

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
OA6	Homeobox蛋白と催奇形性化合物の分子構造の解析	発生生物学	上野孝治 (3)	3/3600 ○
OA7	光合成反応中心内電子移動反応で働くキノン及びキノン類似分子の分子軌道計算	細胞生物学	伊藤 繁 (2)	1473/3600 ○

1. 2 平成3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	19
MC-SCF法を用いたいくつかの分子に対する理論的考察	伊藤 礼吉・他	20
カルコゲン, ホスフィンが配位した金属錯体の構造と性質	喜多 雅一・他	21
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	22
有機典型化合物の構造と安定性について	村井 利昭・他	23
カオス系における量子古典対応	足立 聡・他	24
量子カオスにおけるエネルギー準位の動力学	石尾 広武・他	26
分子動力学法による角部近傍の破壊機構の解明に関する基礎的研究	辻 知章・他	27
電子遷移を伴う化学反応動力学の研究	許 宗栄	28

(利用許可点数8,000点以上)

錯体触媒サイクルにおける遷移金属錯体の反応挙動に関する分子軌道研究	榑 茂好	29
光分解反応のポテンシャル曲面の理論計算	藪 下 聡	33
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	35
原子移行反応の理論的研究	大崎 明彦	37
ヘテロ原子化合物と有機金属化合物との交換反応に関する分子軌道計算	神戸 宣明	39
アルゴンクラスターの動的過程	北尾 修	41
蛋白質立体構造の変化と運動	郷 信広・他	43
固体メタンおよび水の物性の研究	片岡 洋右・他	45
合成電導性物質の電子構造の研究	田仲 二郎・他	49
酵素反応および薬物受容体の量子力学的および動力学的研究	梅山 秀明・他	51
ヘモグロビンの動的立体構造	妹尾 康喜	53

素反応過程の経路と動力学機構の研究	笛野高之・他	55
分子軌道法による化学相互作用系の理論計算	藤本博・他	57
光化学反応機構に関する量子化学的研究	津田穰・他	59
励起分子と触媒系の電子状態と化学反応	中辻博・他	61
表面および不純物系の電子状態	浅田寿生・他	65
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	67
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	71
酵素・補酵素の反応に関する分子軌道研究	武蔵泰雄	73
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	75
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	77
分子のSCF-CI計算	佐々木不可止・他	79
理論計算に基づく分子設計システムに関する基礎研究	酒井章吾	81
分子の電子状態と化学反応に関する研究	平尾公彦・他	83
遷移金属化合物および合金の電子構造	森永正彦・他	87
RPA/LORG法による視物質の電子構造と化学シフトの解析	櫻井実・他	91
固体液相における巨大分子の電子状態の研究	今村詮・他	93
電子密度解析による原子の酸化状態の研究	細矢治夫・他	97
分子集合体の理論的研究	高木達也・他	99
固体表面と遷移金属の電子状態	寺倉清之・他	101
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	103
有機ラジカルの電子状態のMO計算	山本正夫・他	105
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	107
環化付加反応経路の理論的研究	山辺信一	109
高周期典型元素の特性を利用した分子設計	永瀬茂・他	111
レチナル蛋白質の分光学的性質と光異性化反応機構の理論的研究	垣谷俊昭・他	113
分子の励起状態に関する理論的研究	岩田末廣・他	115
化学反応の動的過程に関する理論的研究	山邊時雄・他	119
モデルポテンシャルを用いた分子計算	酒井嘉子・他	121
水溶性高分子、生体高分子およびそのモデル分子の相互作用に関する 分子軌道法および分子力場法による研究	影本彰弘・他	123

電子レベルでの分子設計と反応制御 .....	稲垣都士・他	125
表面・界面・クラスターの電場下の電子構造とダイナミクス .....	塚田捷・他	127
高分子鎖の電子構造とNMR化学シフト .....	安藤勲・他	131
分子の構造と反応性に関する理論的研究 .....	堀憲次・他	133
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	135
フッ化物ガラスの構造と物性 .....	井上博之	137
非電解質溶液の分子論的研究 .....	村上幸夫・他	139
化学反応の経路に関する理論的研究 .....	湊敏	141
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	143
強相関系の電子構造 .....	竹ヶ原克彦・他	145
種々の共役系分子の分子構造と振動力場 .....	田隅三生・他	147
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	149
固体及び固体表面の電子状態 .....	柳瀬章・他	151
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	153
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	157
高励起状態の関与する化学反応の理論的研究 .....	石田俊正	159
強相関電子系の電子構造と物性 .....	浅井美博	161
導電性高分子における鎖間電荷移動 .....	和田靖・他	163
分子軌道計算及び時間分解共鳴ラマン分光法による光励起種の構造と 振動解析 .....	高橋博彰・他	165
秩序性分子集合体の表面構造特性の研究 .....	山崎巖・他	167
生体分子の量子化学的・情報化学的研究 .....	柏木浩・他	169
化学反応速度と揺らぎ .....	森田昭雄・他	171
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	173
遷移金属化合物の電子状態の理論的計算 .....	浅野攝郎・他	175
粘土鉱物へのインタカレーションの理論的研究 .....	山岸皓彦	177
不安定化学種の理論的研究 .....	加藤博史・他	179
徐冷モンテ・カルロ法によるタンパク質の構造予測 .....	岡本祐幸・他	181
化学反応のab initio計算による研究 .....	長岡伸一・他	183
界面の方法によるスピン系の相転移 .....	小野昱郎・他	185

電子相関を考慮した分子の電子状態の研究 .....	山本茂義 .....	187
水和金属錯体の理論的研究 .....	橋本健朗 .....	189
複合液体の非線形ダイナミクス .....	土井正男・他 .....	191
両親媒性分子を含む系の動力学の研究 .....	川崎恭治・他 .....	195
イオン分子反応の理論的研究 .....	谷口節男・他 .....	197
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 .....	199
多価重イオンによる二次電子励起の研究 .....	大槻義彦・他 .....	203
原子の多電子励起状態の構造とダイナミクス .....	松澤通生・他 .....	207
G a A s 表面-吸着分子相互作用のモデル計算 .....	野々山信二 .....	209
分子の構造および電子散乱断面積のab initio計算 .....	小中重弘・他 .....	211
希土類原子の多重項の計算 .....	斎藤理一郎 .....	213
化学反応の理論的解析 .....	大作勝 .....	215
分子軌道計算による反応予測を基盤とする新有機反応の開発 .....	中村栄一・他 .....	217
表面・界面・クラスターの電子相関と反応過程 .....	島信幸 .....	219
化学反応及び緩和過程に関する理論的研究 .....	斉藤昊・他 .....	221
バナジウム酸化物および複合酸化物の構造解析 .....	岡與志男・他 .....	225
分子集合体の構造化学 .....	吉田弘 .....	227
アルミニウムにおける点欠陥と水素の相互作用 .....	林慎一郎・他 .....	229
励起分子の化学動的過程の理論的研究 .....	山下晃一 .....	231
小数多体系における量子カオス .....	高橋公也・他 .....	233
多細胞生物における自己組織化の研究 .....	関村利朗・他 .....	235
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 .....	237
金属錯体の構造化学 .....	磯邊清・他 .....	241
分子集合体の構造と物性の理論的研究 .....	北浦和夫・他 .....	243
分子の動的諸過程の理論的研究 .....	中村宏樹・他 .....	245
金属の相転移に関する理論的研究 .....	那須奎一郎・他 .....	249
溶液内化学反応の理論 .....	大峰巖・他 .....	251
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 .....	255
三方面錐構造の置換基効果, 構造と反応性の理論的研究 .....	Simon Mathieu .....	257
ポリヒドリド遷移金属錯体に関する理論的研究 .....	Peliu Maseras .....	259

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	263
カルボカチオンにおける共鳴安定化の立体障害 .....	都 野 雄 甫・他	265
光学活性金属錯体の結晶構造の研究 .....	久 司 佳 彦・他	267
金属酸化物型高温超伝導体の電子状態に関する理論 .....	Kee Hag Lee	269
低次元固体電子-電子, 電子-聲子相互作用理論 .....	X i n S u n	271
典型元素の化学の理論研究 .....	Jerzy MOC	273
“Diabatic-by-Sector”法によるイオン化断面積の計算 .....	渡 辺 信 一	277
固体表面での吸着と反応の理論研究 .....	J. L. Anchell	281
強い電子相関係の理論的研究 .....	山 口 兆	283
半導体薄膜の成長過程及び欠陥に関する研究 .....	吉 田 明	285
遷移金属錯体の反応のab initio分子軌道法による研究 .....	Djamal Musaev	287
遷移金属ヒドリド錯体の構造と反応機構に関する理論的研究 .....	李 学 奎	289
巨大分子の基準振動とコンホメーションに関する研究 .....	松 浦 博 厚	291
共役分子の励起状態構造 .....	John Frederick	293
デカテトラエンの基底状態と第一励起状態の基準振動解析の計算 .....	R. Christensen	295
2電子励起超励起状態の理論的研究 .....	Sungyul Lee	297
化学反応機構の理論的研究 .....	橋 本 健 朗	301
$[(C_6H_5)_5F_6(CO)_3]^+$ へのヒドリド求核付加の理論的研究 .....	Peter Groarke	303
金属クラスター化合物の構造と反応性 .....	Riehl Frederic	305

分	BS8	協前
実	6,007	
許	6,400	

## Flow Simulation of Viscoelastic Fluids

○新垣 勉 (名工大)

## 1. 研究目的・内容

ポリマー製造工程や Engineering Plastics の加工過程での射出成形法等と関連して、粘弾性をもつ高分子流体（溶融樹脂）の流動や伝熱・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等の揮発成分を蒸発分離除去するいわゆるストランド型脱揮発装置を取り上げ、自由表面を有する粘弾性高分子流体の流動・伝熱・物質移動問題として、その数値シミュレーション・プログラムを開発するとともに、この種の数値解析で惹起する数値的不安定性の問題についても詳しく検討することである。

## 2. 研究方法・計算方法

前年度に開発したストランド型脱揮発装置のシミュレーション・プログラムを修正し、純粘性流体並びに2種類の粘弾性流体（Maxwell流体とOldroyd B流体）にも適用できるよう流体モデルを拡張した。流れ場の解析では上流型有限要素法を用い、構成方程式の離散化では、移流項に流線上流型の重み関数を適用し、応力に対し 2x2 Sub-element法を用いた。また、コーナー点が圧力の特異点になることを考慮して、コーナー点近傍の流れ場と圧力場の離散化に対してはGeorgiouらの特異要素を修正して用いた。

## 3. 研究成果

- イ) 実プラントにおいて、ポリスチレンから未反応モノマーを蒸発除去するストランド型脱揮発装置の場合について、シミュレーション・プログラムを開発し、脱揮発性能に及ぼす設計変数と操作変数の影響を合理的に評価することを可能にした。
- ロ) 高分子流体の場合、拡散係数や熱伝導度が極めて小さく、結果的に格子ベクレ数が極めて大きくなるため、濃度・温度場の数値解析において数値的不安定性が起こる。メッシュの細分化と上流型重み関数の適用により、不安定性は若干改善された。
- ハ) 特にストランド流出口の3相接触点（コーナー点）近傍とその上流側では不安定性が著しく、メッシュ細分化と上流型重み関数の適用だけでは不十分な効果しかなかったが、コーナー点近傍に修正特異要素を適用することにより顕著な改善が見られた。

## 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: J. Chem. Eng. Japan, 24,(2),171 (1991)
2. 榊原・高見・新垣・山田・平岡: 化学工学論文集、17,(5),909 (1991)
3. 高見・新垣ら: 化学工学会米沢大会要旨集、p 88-89(1991/7/23)
4. 岩田・高見・新垣ら: 化学工学会第56年会(大阪府立大)、発表予定(1992/4/2-4)
5. 丹下・出原・新垣ら: 化学工学会第56年会(大阪府立大)、発表予定(1992/4/2-4)



分	CK9	施
実	6,946	
許	7,600	

# MC-SCF法を用いた いくつかの分子に対する理論的考察

Multi-Configurational MC SCF Studies on Some Molecules

○伊藤礼吉, 笹金光徳, 相賀史彦 (早大理工)

## 1. 研究目的, 内容

本研究はいくつかの小分子についてMCSCF法による分極率および超分極率を理論計算することを目的としている。本年度は昨年度に継続してTDHF近似による周波数依存超分極率の計算を行った。

### (1) TDHF近似による分子の周波数依存超分極率

Dalgaard(1982)による超分極率 $\beta(-\omega_{\mathbf{e}}; \omega_1, \omega_2)$ 計算はTDHF(RPA)の固有値, 固有ベクトルを用いた $\langle 0|[0_r^+, [0_s, H_0], 0_t^+]|0 \rangle$ などの行列要素をあらかじめ生成しておかなければならないという計算効率上の欠点があった。そこで $\beta(-\omega_{\mathbf{e}}; \omega_1, \omega_2)$ の表式をOlsen & Jørgensen(1991)に従って簡略化し, 双極子モーメントおよび3階のテンソルとTDHF固有ベクトルとの積で展開した形で表し, 計算効率を向上させた。

フッ化水素分子の超分極率 $\beta(-\omega_{\mathbf{e}}; \omega_1, \omega_2)$ について,  $\omega_1, \omega_2$ の二つの周波数に依存する光混合の場合の計算をおこなった。基底関数はParkinson & Oddershede(1990)によるSDB79([F/6s5p4d2f][H/5s3p])を用いた。また基底関数を[F/12s8p5d4f][H/8s6p3d]および[F/14s10p6d4f][H/9s8p3d]まで拡張した(smooth-temperedと名付けた独自の方法によるcontractionを用いた)場合では固有ベクトルの精度はnumerical Hartree-Fockによる飽和に近い値とほぼ一致し, Hartree-Fock近似レベルでは他の計算例と比べて最も良い値となった。分極率 $\alpha$ の値やTRK sum ruleについてもlength formとvelocity formの一致という点(あるいはsum ruleの値が1に最も近くなるという点)でよい近似値が得られた。

## 2. 発表, 出版実績または予定

- 1) 相賀, 笹金, 伊藤; 分子構造総合討論会 1991年 11月 東京 3aP71.
- 2) F.Aiga, K.Sasagane and R.Itoh, Chem.Phys. (投稿中)
- 3) 相賀, 笹金, 伊藤; 分子構造総合討論会 1992年 9月 京都 (発表予定) .

分	DD6 施
実	4,097
許	4,800

カルコゲン、ホスフィンが配位した金属錯体の構造と性質

Structures and Properties of Metal Complexes with Chalcogen and Phosphine Ligands

○喜多柑一(名大理)、鈴木孝義(名大理)、植本昌信(名大理)、伊藤康博(名大理)、松井秀人(名大理)。

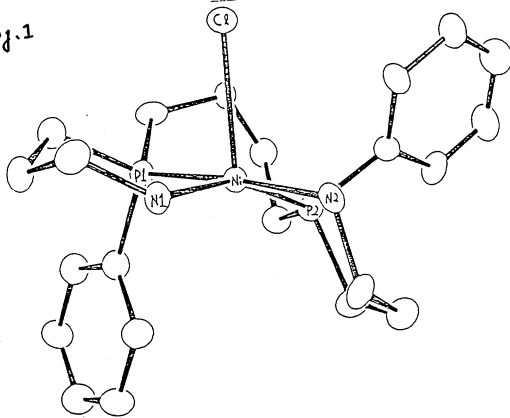
1. [研究目的、内容] S, Pが配位したCo(III), Pd(II), Fe(II), Ni(II)錯体の構造を決定し、その性質を研究する。

2. [研究方法、計算方法] 四軸X線回折計により測定した回折強度から、UNICS III, Shelx 86 等を用いて、構造解析を行なった。また配位子の電子状態 HOMO, LUMO のエネルギーを推定するため MO PAC, GEOMO を用いて計算した。

3. 研究成果

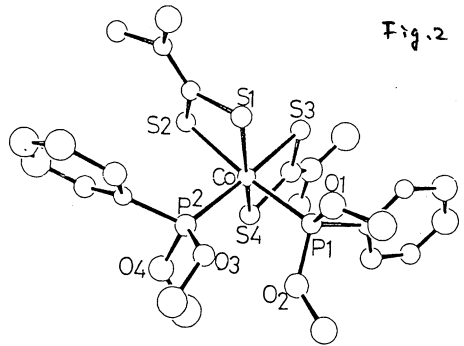
\* [NiCl(343-NPPN)]PF<sub>6</sub> の X線構造解析

Fig. 1



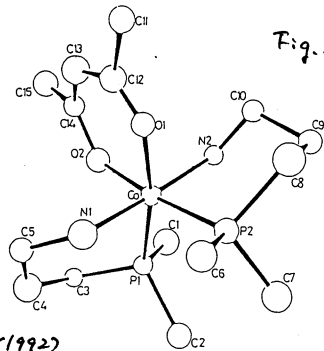
\* [Co(dtc)<sub>2</sub>(PPh(OMe)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> の X線構造解析結果

Fig. 2



[Co(acac)(pdmp)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の X線構造解析

Fig. 3



図のように、3種の錯体について解析でき、Fig. 1は不斉リンがらむ錯体であること、Fig. 2ではジスチートのCo-Pがあまり短いこと、Fig. 3では、trans(P,P), trans(P,N), trans(N,N)の3種の異性体のうち、合成できたのは、trans(N,N)体であることを判明した。

4. 発表

T. Kitagawa et al, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 2992(1991)

T. Suzuki et al, " , , 65, in press (1992)

分 DP1 施  
実 6,697  
計 6,800

○星野忠次（早大理工）、津久井克幸（早大理工）

1. 研究目的・内容

Si (111) 清浄表面には、非常に安定な 7X7 表面再配列構造が形成されることが良く知られている。この 7X7 構造は、1100K 付近において可逆的に 1X1 構造へと表面相転移を起こす。高温相である 1X1 構造より、低温相の 7X7 構造へ相転移する時には、7X7 領域はステップ端より形成され始めること、吸着原子層に欠陥があってもコーナーホールは必ず形成されていることなどが実験事実として得られている。大泊は、Si 表面の清浄化の限界に対する考察から、酸素原子が相転移を誘起し、さらにコーナーホールを安定に保っているとの提案をした。これを受けて、本研究では酸素によるコーナーホールの安定化を、系の歪エネルギーを算出することによって評価した。

2. 研究方法・計算方法

与えられた構造がエネルギー的にどの程度安定なものであるのかを評価するために、Keating Potential を用いた歪エネルギーの算出をした。これは、単結晶シリコンにおける結合長・結合角を基準にとり、与えられた構造での結合長の伸び及び結合角の変化から、その系の歪の具合を見積もるものである。本研究では、ある与えられた原子配置に対し、その配置内で歪エネルギーを最小にするような原子位置を見つけ、安定構造とする方法が採られている。7X7 構造中のコーナーホールの形成に酸素が用いられた場合とそうでない場合についてそれぞれの安定構造を決定し、歪エネルギーの比較を行った。

3. 研究成果

図 1 はステップ端での DS 構造の歪の大きさを表したものである。図には 7X7 の単位胞の領域内の各原子についての歪の大きさを円の大小で示してある。(a) は酸素を含まない場合であり、コーナーホールの付近の原子の歪が非常に大きくなっている。これに対し酸素を含んだ構造の (b) (黒丸が酸素原子) では、歪が緩和されていることが分かる。

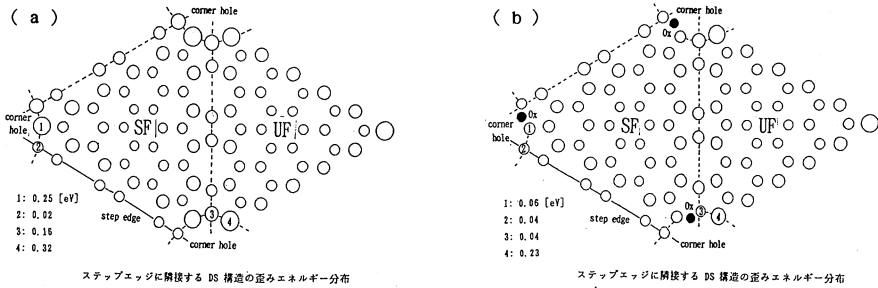


表 1 は酸素がある場合とない場合について、テラス内の DS 構造とステップ端の DS 構造の歪エネルギーを算出したものである。いずれの場合も酸素の存在により系が安定化され、またステップ端では酸素の有無に拘らず歪が少なくなっていることが分かる。

各構造 (Si 原子数: 90個) の歪みエネルギー [eV]

	酸素なし	酸素あり
テラス内に存在する DS 構造	1.89	6.19
ステップエッジに隣接する DS 構造	6.66	5.49

4. 発表・出版実績

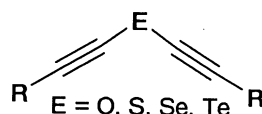
川原、星野、大泊 応用物理学会、92年3月、東京

分 DS7 施  
実 4,521  
許 6,000

○村井利昭、衣斐万將、葛西幸彦、川原康行、小室利広（岐阜大学）

### 1. 研究目的・内容

我々は、セレンやテルルなどの重原子を含む有機化合物の新しい合成法の開発と得られた新規な分子の物性の解明を行なっている。最近、これらの原子に二つのアルキニル基をもつ既存の方法では合成の難しいジアルキニルセレニドおよびテルリドを簡便に合成する方法を見いだした。そこで本研究では右に示した分子の構造についてさらに知見を得るために非経験的分子軌道計算を行った。また比較のため酸素やイオウの両側にアルキニル基を有する分子についても取り扱った。

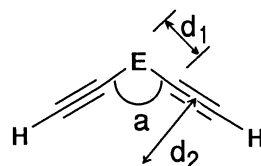


### 2. 研究方法・計算方法

ab-initio 計算は、いずれも R = H のものをモデルに分子研ライブラリープログラムの GAUSSIAN86 を利用し、すべての場合に ST0-3G 基底関数、またイオウの場合には 6-31G 基底関数も使い RHF の範囲で行なった。

### 3. 研究成果

ST0-3G 基底関数により得られた計算結果の一部を右に示した。まず当然のことであるが中心原子からアルキニル炭素までの距離  $d_1$  は中心原子が酸素からイオウ、セレン、テルルに変わるにつれて伸びている。一方、二つのアルキニル炭素と中心原子から成る角度  $a$  は、酸素では  $111.82^\circ$  であるがイオウ、セレン、テルルと中心原子を変えると徐々に  $90^\circ$  に近づいており、E-C結合をつくるEの軌道のp性が増大していることを示唆している。その結果、アルキニル炭素の中心より分子の中心原子を通る回転対称軸までの距離  $d_2$  は、中心原子にかかわらず  $2.79 \pm 0.1$  の範囲に収まっている。また距離  $d_1$ 、角度  $a$  についてはイオウとセレンでは他の二つに比べて類似した値をとっている。この傾向は右に示した分子の全原子電荷にも見られた。たとえば中心原子の電荷は酸素ではマイナス、他の三つではプラスであるがイオウ、セレンはいずれも0.3程度である。



E	$d_1(\text{\AA})$	$d_2(\text{\AA})$	$a(^{\circ})$
O	1.37	2.89	111.82
S	1.72	2.69	98.77
Se	1.83	2.77	97.66
Te	2.01	2.89	95.86

E	E	E-C	C-H
O	-0.173	0.081	-0.114
S	0.329	-0.162	-0.002
Se	0.313	-0.166	0.009
Te	0.459	-0.228	-0.108

### 4. 発表・出版実績または予定

村井、清水、石原、加藤、日本化学会春季年会 92年 3月 大阪

## カオス系における量子古典対応

分	DV6	施
実	5,038	
許	5,200	

## Quantum-Classical Correspondence in Chaotic Systems

○足立 聡、清水 寧、田中篤司、窪田晃（いずれも東工大理）

### (1) 研究目的

古典系におけるカオスは初期条件に対する軌道の指数関数的敏感性として特徴づけられ、その度合いはコルモゴロフ-シナイのエントロピーやリアプノフ指数によって測られる。初期の記憶が指数関数的に失われることは、系の振る舞いについての長時間予測が不可能となることを意味する点で、この力学系のエントロピーは予測可能な世界と原理的に予測不可能な世界を分かつ重要な概念といえる。量子カオスの研究の中心的課題の一つは、古典系が正のエントロピーをもつことが、対応する量子力学系の物理量にどのように反映するかを明確にすることである。換言すれば、量子系の情報だけから、対応する古典系がカオスであるか否かを判定できるかを明らかにすることである。現時点では、古典系の力学的エントロピーが正である結果として量子系に現れる普遍的性質はいくつか経験的に知られているが、それらを直接説明する理論は存在しない。ただし、スペクトル硬度のようなエネルギー準位の二次の長距離相関を計量する統計量に現れる普遍性については、半古典論に基づきその存在が保証されている。この議論は古典系の長周期軌道の相空間での一様分布の仮定のもとで、準位の揺らぎが、ハミルトニアン行列の確率モデルであるガウス型直交アンサンブル（以下GOEと略記）から得られる揺らぎと一致することを示している。周期軌道の一様性仮定は、エルゴード性を持ち、かつすべての周期軌道が不安定である系で成立するであろうという仮定であり、エルゴード性のみ有する系や混合性のみ有する系では、どのような変更が結果に現れるのかは明かでない。また最近接準位間隔分布のようなより細かい情報については、手がかりとなる半古典（グッツヴィラー）公式は発散するため半古典論を展開することはできない。以上のように理論的な説明は不十分であるにもかかわらず、現在まで行われてきた数値実験では、強い古典カオス系に対応する量子系には普遍的にGOE的な揺らぎがみられることが強く示唆されている。その一方、コルモゴロフ-シナイのエントロピーが零である多角形ビリヤード系についてのこれまでの数値解析の結果から、量子系での準位間反発にとって、古典系での正のリアプノフ指数は必要条件ではないことが知られている。しかし、古典的には「擬可積分系」とよばれるこの多角形ビリヤード系の量子準位の準位間隔分布がGOE的な揺らぎと一致するかどうか不明である。そのため、準位間隔分布の様子から背後の古典系でのカオス性の有無を知ることができるか否かわからないのが現状である。したがって量子系での正のコルモゴロフ-シナイのエントロピーの役割を知るためには、擬可積分系の詳細な研究は大きなヒントを与えるものと考えられる。古典カオスが対応する量子系に何らかの痕跡を残すための必要条件を探す方法をとるとすれば、古典的には正の力学的エントロピーをもつ系の量子力学版を調べればよい。が、当研究は逆に、古典カオス系が有することが経験的に知られている量子力学的特性（量子カオス）はどの範囲のクラスの力学系が共通にもつ性質であるかをチェックする。即ち「量子カオス」発現のための十分条件を特定することを1つの目的とした。

### (2) 研究方法・計算方法

モデルとして2次元の菱形領域に囲まれたビリヤード系（質点の自由運動）を取り上げる。そして菱形の1つの角の大きさ $\alpha$ をシステムパラメータとする。この多角形ビリヤード系を選んだ理由は、

この系がリウヴィル-アーノルドの意味で可積分ではないが、力学的エントロピーは零であるという点で、完全可積分系とカオス系の間属する系だからである。さらにエルゴード論に照らせば、多角形ビリヤード系は2つのクラスに分類することができる。1つはすべての角が $\pi$ の有理数倍の場合（以下有理多角形と略記）であり、もうひとつは、少なくとも1つ以上の角が $\pi$ の無理数倍（以下無理多角形と略記）である。有理多角形の場合、古典相空間での不変多様体のトポロジーは有限個の穴（種数）をもつ超曲面と同型となる。これは古典軌道が向く方向が有限個であることを意味する。一方無理多角形では不変多様体の種数が無限となるので、質点が跳ね返る典型的な軌道方向も無限となる。厳密な数学的証明はないが、ほとんどすべての無理多角形のビリヤード系はエルゴード的であると信じられており、さらに弱混合性を有すると予想されている。我々はこのモデル系の準位統計の構造を決める因子を調べるにあたって研究目的で掲げた事柄と併行して、2つの点に着目した。ひとつは種数の違いは準位統計の差を与えるか否かという点であり、もう一点は角度の有理数か無理数かの違いが準位間隔特性に影響を与えるかという点である。この二つの方向から多角形ビリヤード系の量子準位統計の構造をきめる特徴についての統一的な理解を得、いかにして準位統計が背後の古典カオスを反映するか確かめる。エネルギー準位は境界要素法により、対称軸に対して奇奇パリティについて数値的に求めた。有理多角形としては種数2及び3の場合をそれぞれ可能な組み合わせすべて（各3通り）について、そして無理多角形としては角度 $(\alpha/2\pi)$ に相当を連分数近似のしにくさの意味で無理数性の強い場合と2次無理数の場合について数値解を求めた。これらから最近接準位間隔分布を求め、次式のブローディ分布にフィットすることによりGOE的な揺らぎからのズレの程度を検証した。ブローディ分布は次式で示すように、ポアソン分布とウィグナー分布を1パラメータ（ブローディパラメータ $\beta$ ）で繋ぐ半経験的内挿公式である。

$$F_{\beta}(s) = As^{\beta} \exp(-\alpha s^{1+\beta}), \quad (1)$$

$$A = (1 + \beta)\alpha, \quad \alpha = [\Gamma(\frac{2 + \beta}{1 + \beta})]^{1+\beta},$$

さらに準位間の長距離相関についても同様の検証を行なうためにスペクトル硬度を解析した。

### (3) 研究成果

量子多角形ビリヤード系のエネルギー準位の大規模な数値的研究を行った範囲では、多角形が無理的であっても、有理的であっても、準位の揺らぎはガウス型直交行列から導かれる揺らぎとは異なる統計的性質をもつこと、つまり最近接準位間隔分布はウィグナー分布にはならず（もちろんポアソン分布でもない）、スペクトル硬度においても対数的振舞いからの有意なズレがあることを見いだした。さらに多角形が有理的か無理的かに応じて、準位統計の性質が異なるという可能性を示唆する結果を得た。

### (4) 発表・出版業績または予定

清水、首藤 日本物理学会 1991年10月 札幌（於 北大）

清水、首藤 日本物理学会 1991年 3月 横浜（於 慶大）

Phys.Rev.A 投稿中

本研究は首藤 啓氏（現分子研助手）との共同研究である。

分	DV9 施
実	4,376
許	3,600

量子カオスにおけるエネルギー準位の動力学

## Energy Level Dynamics in Quantum Chaos

〇石尾広武(京大理)、長谷川洋(京大)、中村勝弘(福岡工大)、六波羅勉(京大理)

### 1. 研究目的・内容

原子核や原子・分子の量子準位を統計的に扱うランダム行列の理論の結果は、1980年代になってBerryらにより、対応する古典力学の可積分・非可積分の性質で特徴付けられるようになった。すなわち可積分系に対してはポアソン統計、非可積分系(カオスを示す系)に対してはガウス型統計に従うことが明らかになった。そこで1つの非可積分パラメタ( $\tau$ )により両者を連続的につなぐ系に対して、その量子準位の統計的性質が連続的に変る様子を解明しようとした。本研究では、規則的準位群の中にパラメタ $\tau$ とともに直線的に走る準位(ソリトン準位)を多数導入し、初期にポアソン統計に従う準位配置から、ガウス型統計に従うものへ遷る様子を調べた。

### 2. 研究方法・計算方法

本研究に用いたハミルトン行列は次の様なもので、 $m$ がソリトン準位数に相当する。この

$$H(\tau) = \begin{pmatrix} \beta_m \tau + \beta_m \omega & & & & & & u \\ & \omega & & & & & \\ & & \beta_m + \beta_m & & & & \\ & & & \ddots & & & \\ & & & & \omega & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ u & & & & & & 0 \end{pmatrix}, \quad |u|, |\omega| \ll 1 \quad \text{-----} (*)$$

行列を $\tau \geq 0$ についてQR法を用いて対角化し固有準位を求め、準位間隔分布や $\Delta$ -統計量を計算した。QR法等はセンターのルーチンを用い、その他は出来る限り自作した。計算は倍精度で行い、可能な限りベクトル化して計算時間の短縮を図った。

### 3. 研究成果

$\tau=0$ でポアソン分布する様に準位を配置し、 $\tau$ を大きくして準位間隔分布を計算した結果、ガウス型統計の予想するワイグナー分布が得られた。一方 $\Delta$ -統計量については、予期に反しガウス型統計の予想には至らず、むしろポアソン統計に従うものに近い相関分布が得られた。これはソリトンというコヒーレントな構造が、 $\Delta$ -統計量により顕著に反映した結果であると考えられる。

計算を行うに当たり、京大の端末から分子研の大型計算機を利用したが、エミュレータがうまく使えず、本格的な計算は年度末になってしまった。しかも行列の次元数を大きくしたため、ベクトル化しただけにもかかわらず、CPU時間を短期に使い果たしてしまった。さらなるベクトル化は今後の課題である。

### 4. 発表・出版実績または予定

石尾 J. Phys. Soc. Jpn 投稿中

分	DY0 施
実	4,069
許	3,600

分子動力学法による角部近傍の破壊機構の解明に関する基礎的研究  
 Investigations of Stress Singularity and Distraction Mechanism  
 in the Neighborhood of a V-notch Using Molecular Dynamic Method

○ 辻 知章 (静岡大)、首藤 正之 (静岡大)

1. 研究目的・内容

材料の破壊を考える上で、き裂先端において定義される破壊じん性値は重要なパラメータである。さらに、き裂が任意の開き角を持った場合も角部先端は応力の特異点となり、応力拡大係数と同様なパラメータである一般化された応力拡大係数が定義でき、き裂先端における応力拡大係数は、この一般化された応力拡大係数の特別な場合と考えることが出来る。そのため、角部を有する物体の破壊を、この一般化された応力拡大係数を用いて検討しようとする試みがなされてきている。しかし、一般化された応力拡大係数は角の開き角の関数となるため、破壊じん性値を求めるには種々の開き角を持った試料に対して実験を行わなければならない。さらに、温度依存性まで実験するには膨大な労力が必要である。そこで本研究では、分子動力学法を用いて個々の分子の挙動をシュミレーションすることにより、角部近傍の破壊機構を明きらかにし、一般化された破壊じん性を決定する手法を確立することを目的とし、シュミレーションプログラムを開発すると共に、種々の数値実験を行う。

2. 研究方法・計算方法

使用言語としては、主に Fortran 言語を用いる。

通常の分子動力学法により、欠陥を有する単結晶体がひずみ変形を受ける場合の数値シュミレーションを行う。先ず、角等の形状の不連続部を有する形状を形作る。その後せん断、引張り等の変形を各時間ステップ毎に徐々に加えていく。各原子毎の応力と与えたひずみとの関係を求める。ひずみが小さい所では、応力-ひずみ関係は線形になるが、原子が転移する所で急激な応力の減少が観測される。このときの応力の空間分布より、一般化された破壊じん性値を決定する。角の開き角、初期温度やひずみ速度を種々に変化させてシュミレーションを繰り返すことにより、一般化された破壊じん性値に関する影響を多角的に調べる。

3. 研究成果

CONVEX からの移植を行い、実行させた所 500 原子数程度の計算でも E ジョブのリミット内で終了しなかった。そこで、プログラムの見直しを行い、主ルーチンの並列化を行った所、1/3 程度の高速化が達成され、何とか計算が可能であることが分かった。数種類の初期温度について、せん断変形を受ける場合の分子動力学シュミレーションを行い一般化された破壊じん性値を求めた。

4. 発表・出版実績または予定

辻、野田、須藤、日本機械学会材料力学講演会、92年9月、発表予定

辻、野田、須藤、International Conference on Computational Engineering Science、92年12月 ホンコン 発表予定

須藤、辻、材料強度評価のための分子動力学法 サマースクール、92年8月 千葉 発表予定



分 AQ3 所内	
実	5,556
許	7,200

# 電子遷移を伴う化学反応動力学の研究

## Studies of Electronically Nonadiabatic Chemical Reactions

○ Ozongrong Xu (IMS, Chengdu Univ. of Science and Technology China)

### 1. Research Objectives

The purpose of this work is to investigate electronically nonadiabatic chemical reactions of triatomic systems semiclassically and quantum mechanically. The reaction mechanisms including the effects of potential energy surface topography are to be clarified.

### 2. Research methods and programs used

Quantum mechanical treatment is an exact one based on the hyperspherical coordinates. The computer code is a generalization of the one used for electronically adiabatic reactions, namely the one based on the DVR (Discrete Variable Representation) for the eigenvalue calculation and the R-matrix propagation method for the scattering calculation. First, we develop the code for  $J$  (total angular momentum quantum number) = 0 and use the CCPA (constant centrifugal potential approximation) to estimate total cross section and rate constant. We also hope to develop a new semiclassical theory based on the classical S-matrix theory, and to compare with the quantum mechanically exact calculations. The code will be applied to the simplest system of electronically nonadiabatic reaction, i.e. the  $H_3^+$  system.

### 3. Research results

Necessary new ingredients for electronically nonadiabatic reaction are clarified and the actual modifications of the computer code for the exact quantum mechanical calculation are now in progress.

### 4. Publications

Since this is a totally new project and to be continued for three to four years, no publication has been made yet.

表 許	協前 協後
	分 BA5
	63.658
	87.771
	63.600
	88.000

錯体触媒サイクルにおける遷移金属錯体の反応挙動に関する分子軌道研究

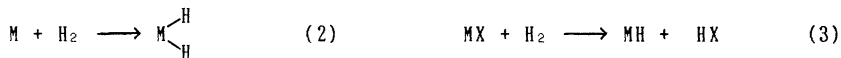
Reaction Behavior of Transition Metal Complexes in Catalytic Cycles.  
A Molecular Orbital Study

○ 榑 茂好 (熊本大)

**1. 研究の目的・内容** 遷移金属錯体は、工業反応、有機合成反応、あるいは生体内反応の触媒として重要な役割を果たしている。その作用は、大別すると(i)基質を配位結合により活性化させる、(ii)反応中間体、活性種を配位により安定化する、(iii)対称禁制の反応を金属の存在により許容にする、などであろう。我々は、遷移金属錯体の触媒作用機構を明らかにするため、その触媒サイクル内の重要な中間体、活性種あるいは素反応過程について分子軌道研究を行い、それらの電子状態、結合性、反応における構造の変化と電子的過程に関する分子レベルでの知見を得ることを目的としている。

今年度は(A) Si-X飽和結合のPt(0)錯体への酸化的付加反応、(B) Ru(II)分子状水素錯体の配位結合性とRu(II)錯体による分子状水素のheterolyticな活性化に関するab initio M0/MP2~MP4 及びSD-CI研究を行った。いずれも上述した(i)及び(ii)の作用に関係する過程である。(A)は、遷移金属錯体  $H_3Si-X + Pt(PH_3)_2 \rightarrow cis-Pt(X)(SiH_3)(PH_3)_2$  ( $X = SiH_3, CH_3, F, etc.$ ) (1)

属錯体が飽和のケイ素化合物から、活性中間体の遷移金属-シリル錯体を形成する素反応過程(1式)であり、最近、遷移金属錯体による各種ケイ素化合物の合成反応で重要な過程として、興味を持たれている。ここでは遷移状態の構造、活性障壁、反応熱を求め、反応の容易さを支配する因子を明らかにした。(B)は、水素化反応、重合反応などの活性種となるRu(II)-ヒドリド錯体形成過程に関するものである。これまで分子状水素のhomolyticな切断によるジヒドリド錯体形成過程(2式)については、理論的研究が報告されているが、heterolyticなH-H結合切断によるヒドリド錯体形成(3式)については理論的検討が行われていない。本研究では、 $RuCl_2(PH_3)_3$ から  $RuHCl(PH_3)_3$ の



生成する過程について ab initio M0/MP2 研究を行い、生成するヒドリド錯体の安定性と構造、活性障壁の高さなどを求めた。

**2. 研究方法・計算方法** (A)、(B)いずれも、構造最適化及びMP計算には Gaussian 82 及び 86 をSD-CI 計算には MELDF プログラムを使用した。(A)で使用した基底関数は次の通りである。Ptの内殻軌道は Hay-Wadt 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] を用いた。Si, C には MIDI-3 を、Hには (4s)/[2s]を、 $PH_3$  には MINI-1基底を用いた。MP4 及び SD-CI 計算では、Ptの内殻軌道を Hay-Wadtの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] を用いた。なお、Siには d-分極関数を加えている。MP4 及び SD-CI計算は、core orbitalをactive spaceから除外して行った。(B)では、Ru, Clの内殻軌道を Hay-WadtのECPで置き換え、原子価軌道をそれぞれ (3s 3p 4d)/[2s 2p 2d]、(3s 3p)/[2s 2p] で表した。又、 $H_2$ には (4s)/[2s]を、 $PH_3$ にはSTO-2G基底を用いた。MP2計算にも、Ruの内殻軌道は Hay-WadtのECPで置き換え、原子価軌道には (5s 5p 4d)/[3s 3p 3d] を、Cl, PにはMIDI-4を、Hには (4s)/[2s] 基底を用いた。

**3. 研究成果** (A) Si-X飽和結合のPt(0)錯体への酸化的付加反応:  $SiH_3F$ 、 $SiH_3-CH_3$ 、 $SiH_3-SiH_3$ 、

CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> の Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> への酸化的付加反応の理論的研究を行った。反応は、これらの基質が Pt-(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> にゆるく結合した前駆錯体、遷移状態(TS)、を経て進行する。それらの最適構造を、昨年度行った SiH<sub>4</sub> の酸化的付加反応と共に、図1に示した。いずれの場合も、前駆錯体では、Ptとこれらの基質との距離は長く、電子相関を考慮しても安定化は小さい。TSの構造には興味深い対比がみられる。CH<sub>4</sub> 酸化的付加反応のTSはproduct-likeであり、SiH<sub>4</sub> 酸化的付加反応のそれはreactant-likeであることは既に述べたが、Si-F結合の酸化付加反応のTSも、Pt-Si、Pt-F距離、P-P角いづれも生成物のそれに近く、product-likeである。CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>、SiH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>、SiH<sub>3</sub>-SiH<sub>3</sub> の酸化的付加反応のTSを比較すると、Pt-C、Pt-Si距離、P-P角などから、SiH<sub>3</sub>-SiH<sub>3</sub> < SiH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> < CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> の順にproduct-like となっている。反応の活性化エネルギー、exo-thermicityを表1にまとめて示した。Si-H酸化付加に比べ、C-H及びSi-F酸化付加は、活性化エネルギーが高く、又、前者は発熱的であるのに対し、後者は吸熱的である。この相違は、Si-H、C-H、Pt-Si 結合エネルギーを考えると理解できる。表2にそれらの結合エネルギーを示したが、C-H酸化付加では、強いC-H結合を切断し、弱いPt-CH<sub>3</sub>結合が形成される。Si-H酸化付加では、弱いSi-H結合が切断され、強いPt-SiH<sub>3</sub>結合が形成される。Si-F酸化付加では、Pt-F結合の強さは、Pt-Hと同程度であるが、切断されるSi-F結合がSi-H結合より強い。このため、Si-F及びC-H酸化付加は活性障壁が高く吸熱的である。CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>、SiH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>、SiH<sub>3</sub>-SiH<sub>3</sub> 酸化付加もこの順に活性障壁は低く、吸熱から発熱に変わってゆく。この相違も、

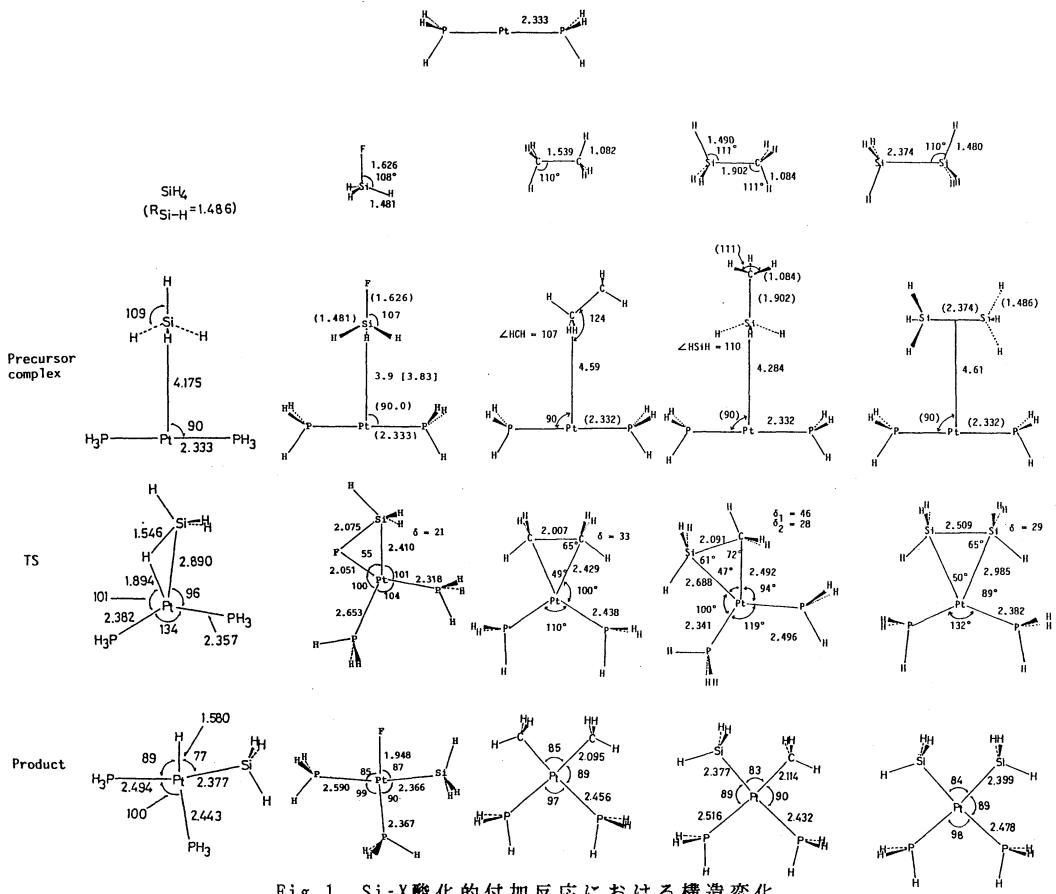


Fig.1 Si-X酸化的付加反応における構造変化

Table 1 Activation energy and Exo-Thermicity (kcal/mol) in the Si-X oxidative addition to Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

	Activation energy						Exo-thermicity					
	HF	MP2	MP3	MP4/DQ	MP4/SDQ	SD-CI	HF	MP2	MP3	MP4/DQ	MP4/SDQ	SD-CI
H-CH <sub>3</sub>	49.7	28.6	33.4	32.1	30.8	44.2	19.1	5.2	9.3	6.3	6.5	14.8
H-SiH <sub>3</sub>	14.0	1.8	5.6	3.7	2.3	15.3	-10.6	-28.3	-26.1	-26.5	-26.4	-14.3
H-SiH <sub>2</sub> F	14.1	3.6	6.9	5.4	4.6	17.5	-11.9	-29.8	-27.8	-28.3	-28.5	-15.9
F-SiH <sub>3</sub>	48.0	30.7	33.0	32.8	31.0	41.4	19.7	3.7	3.2	4.3	3.5	16.0
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	94.5	68.2	74.9	72.4	62.9	80.5	21.6	2.2	4.3	5.6	4.9	12.4
SiH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	48.1	76.9	33.7	31.8	29.5		6.8	-16.5	-13.1	-13.4	-14.1	
SiH <sub>3</sub> -SiH <sub>3</sub>	34.9	19.5	23.8	22.1	19.6	34.1	-19.7	-50.5	-42.3	-45.0	-46.4	-74.4

Table 2 Estimated Bond energies (kcal/mol)

	H-CH <sub>3</sub>	E(H-SiH <sub>3</sub> )	E(H-SiH <sub>2</sub> F)	E(F-SiH <sub>3</sub> )	E(CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> )	E(SiH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> )	E(SiH <sub>3</sub> -SiH <sub>3</sub> )	C-C, Si-C, Si-Siの結合エネルギーがこの順に小さくなること、Pt-CH <sub>3</sub> 、Pt-SiH <sub>3</sub> の結合エネルギーがこの順に大きくなることで説明できる。
MP2	99.0	82.9	85.5	129.3	86.6	82.7	72.9	
MP3	99.0	84.2	87.3	120.8	84.7	80.9	73.2	
MP4/SDQ	100.0	84.6	87.3	123.4	84.4	80.5	72.7	

	E(Pt-H)	E(Pt-F)	E(Pt-CH <sub>3</sub> )	E(Pt-SiH <sub>3</sub> )	E(Pt-SiH <sub>2</sub> F)	
MP2	52.3	64.4	42.2	61.29	63.06	
MP3	54.7	60.3	40.2	57.34	60.56	
MP4/SDQ	54.2	61.5	39.7	59.18	61.53	

しかし、全ての反応が結合エネルギーの大小で説明されるわけではない。Si-Siの酸化付加とSi-Hのそれを比べると前者は後者に比べ exo-thermicity は大きく、活性障壁も高いが、この結果は結合エネルギーの大小では説明できない。Si-Si酸化付加のTSでは、SiH<sub>3</sub>はSi-Si結合方向から36° ずれ、Pt方向との中間を向いている。一方、H-SiH<sub>3</sub>酸化付加では、SiH<sub>3</sub>の向きは、Si-H方向から8° しかずれていない。Hの原子価軌道は球対称の1s軌道であり、向きを変えなくてもPtとSiH<sub>3</sub>双方と相互作用できる。従って、H-SiH<sub>3</sub>酸化的付加反応では、HはSiH<sub>3</sub>との相互作用を保ちつつ、Ptと新しい結合形成を行うことができる。一方、SiH<sub>3</sub>-SiH<sub>3</sub>酸化的付加反応では、SiH<sub>3</sub>の原子軌道は方向性のあるsp<sup>3</sup>混成であるから、Si-Si結合方向を向いたままPtとの相互作用を形成することはできない。このため、TSでは、SiH<sub>3</sub>はSi-Si方向とPt方向の丁度中間を向かなくてはならず、そのため、歪みエネルギーが大きくなる。従って、Si-Si酸化付加反応は、Si-H酸化付加に比べendo-thermicityは大きいけれども活性化エネルギーも高くなる。以上要約すると、Si-X結合の酸化的付加反応のexo-thermicityは切断される結合と形成される結合の強さにより決定され、活性障壁はそれらの結合の強さと原子価軌道の方向性により決定されることを示している。

(B) Ru(II)分子による分子状水素のHeterolyticな活性化過程: RuCl<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>には、meridional型(1)、facial型、三角両錐型(TBP)の三種類があるが、このうち最も安定な構造はmeridional型で、最も不安定な構造はTBP型である。TBPの不安定性はRu(II)がd<sup>6</sup>電子配置をとるためである。最も安定な mer-RuCl<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1に水素分子が配置して得られる分子状水素錯体、RuCl<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H)<sub>2</sub> 2ではRu-H間距離1.856Åであり、H<sub>2</sub>のbinding energyはRHFレベルで4.0kcal/mol、MP2レベルで12.5kcal/molである。H-H結合距離は、freeなH<sub>2</sub>分子よりもわずかに伸びており、H<sub>2</sub>からルテニウムへ約0.26の電荷が移動している。実際、水素分子の配位結合をエネルギー分割法で検討したところ、水素からルテニウムへの電荷移動による供与相互作用の寄与が大きいことが示された。

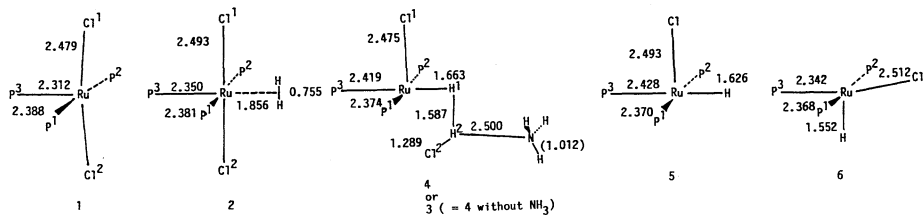


Fig.2 Ru(II)錯体によるheterolyticなH<sub>2</sub>活性化過程

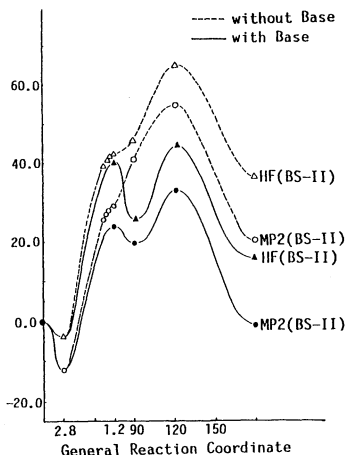


Fig.3 Ru(II)錯体によるH<sub>2</sub>

活性化過程のエネルギー変化

RuHCl(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>にHClが相互作用している形の3からHClがはずれると、Ru-H錯体が得られる。この際、反応系中に塩基が存在しない場合はRHFレベルで3.8kcal/mol、MP2レベルで11.7kcal/mol不安定化するが、塩基が共存するとRHFレベルで14.1kcal/mol、MP2レベルで4.7kcal/mol安定化する。3からHClが解離して得られるRu-H錯体5は、異性体中で最も不安定なものであり、ホスフィンが位置を変えることにより最も安定な構造6へ変化する。この変化における活性障壁は、RHFレベルで18.8kcal/mol、MP2レベルでは13.7kcal/molであった。以上のエネルギー変化を図3に示すが、活性障壁は塩基がない場合、MP2レベルで67.5kcal/mol、塩基存在下では36.7kcal/molであり、反応熱は塩基がない場合MP2レベルで+20.7kcal/mol、塩基存在下では-1.2kcal/molであった。従って、Ru(II)錯体によるH<sub>2</sub>のHeterolyticな切断には塩基の共存が必要不可欠であり、その場合でもPt(0)錯体によるH<sub>2</sub>のhomolyticな結合切断に比べはるかに高い活性化エネルギーが必要であることが示された。

**発表・出版実績:** S. Sakaki, N. Koga, K. Morokuma, *Inorg. Chem.*, **29**, 3110 (1990). S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7813 (1990). S. Sakaki, M. Ieki, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5063 (1991). S. Sakaki, M. Ieki, *Inorg. Chem.*, **30**, 4218 (1991). S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2055 (1992). S. Sakaki et al., *Inorg. Chem.*, 投稿中。 S. Sakaki et al., *J. Phys. Chem.*, 投稿中。 榑、家城、日本化学会第62秋季年会、1991年9月 札幌。榑 日本化学会第62秋季年会、1991年9月 札幌。榑、加瀬、水谷、第41回錯体化学討論会 1991年10月 岡山。榑 第38回有機金属化学討論会 1991年10月 京都。榑、家城 第38回有機金属化学討論会 1991年10月 京都。榑、家城 分子構造総合討論会 1991年11月 横浜。他4件。

# 光分解反応のポテンシャル曲面の理論計算

分 BH6 協後  
 実 18,644  
 許 38,000

Theoretical Calculations of Potential Energy Surfaces of  
 Photodissociation Reactions

○ 薮下 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、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、ICNの最低光吸収バンド(A-バンド)からの光分解反応に関する多くの新しい知見が得られた。しかし最近のMcGlynnらのハロゲン化物の吸収スペクトルの測定は、さらに高い励起状態まで含み、それ故多くの不確実な帰属もなされている。またCN( $B^2\Sigma^+$ )に相関する励起状態は、Zewail等によって遷移状態分光実験で、プローブ用励起状態として用いられているが、その詳細は彼らによって推測されているに過ぎない。今年度は、昨年までの計算では不完全であった、 $\alpha, B, C$ 等の高エネルギーバンドの帰属、及び生成物の各状態への相関の様子等を考察してみた。そのために、Rydberg型の基底関数が、励起状態の記述にどう影響を及ぼすかを検討した。また最近発表されたStevens, Basch, Krauss (SBK)のECPをハロゲン元素に使用して、以前のものと比較した。

2. 研究方法・計算方法。 (2-1) まずSBKポテンシャルを用いて励起エネルギーを計算した。昨年同様ハロゲンの原子価殻にはTZP、C, N元素にはDZPを用いて、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、以前のものと比較した。(2-2) Rydberg型の基底関数を、3つの元素上加え、MCSCF法( $\sigma', \pi, \sigma, n, \sigma^*, \pi^*$ )<sup>1,2</sup>で励起エネルギーを求め、その影響を検討した。(2-3) 次にR<sub>cn</sub>を実験値に固定し、直線構造のままR<sub>cx</sub>のみ変化させる直線解離モデルで、XCN→CN( $X^2\Sigma^+, A^2\Pi, B^2\Sigma^+$ ) + X( $^2P$ )に相関する励起状態のポテンシャル曲線を求めた。ここでは、X=ClにはAE, X=Br, IにはHW(Hay-Wadt)のECP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( $\sigma', \pi, \sigma, n, \sigma^*, \pi^*$ )<sup>1,2</sup>によりポテンシャル曲線を求めた。(2-3) さらにX=IについてSO相互作用の効果を調べるため、POLCIレベルのContracted SOCI計算を行った。プログラムはCOLUMBUSを使用した。

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 $\Pi$ 状態の一重項・三重項エネルギー差を示す。SBKのエネルギーは、X=Brで少し低目である。

Table-1. SR-SDCI+Q vertical excitation energies (eV) of XCN.

	BrCN					ICN			
	AE	HW	CH	SBK	MP	HW	CH	SBK	MP
$^3\Pi$	6.07	6.02	6.03	5.96	6.12	4.63	4.69	4.69	4.66
$^1\Pi$	6.72	6.73	6.70	6.63	6.77	5.44	5.50	5.47	5.42
$^3\Sigma^+$	6.14	6.13	6.17	6.14	6.16	6.04	6.06	6.04	6.06
$^1\Pi - ^3\Pi$	0.65	0.71	0.67	0.67	0.65	0.81	0.81	0.78	0.76

しかし  $X=Cl$  では (表は省落)、ECP の中では一番 AE との一致が良かった。(3-2) 励起エネルギーに対する Rydberg 基底の影響は、調べた範囲では 0.1 eV 以内であった。勿論励起エネルギーが 8 eV 程度以上になると、今回の MCSCF 計算では表現出来ない Rydberg 状態も含まれるであろうが、それらは当面無視して以下の議論を行う。(3-3) 図-1 に ICN の SAMCSCF 法に含まれる 16 状態、及びその SAMC ベクトル・配置関数で表現される更に高エネルギー状態のポテンシャル関数を示す。このポテンシャルは Full-valence CI 程度の精度であるが、SAMCSCF 法によるため、状態間のバランスは良くとられている。垂直励起エネルギーは、昨年の本報告集に図示している。高エネルギー側ではかなり複雑な様相を示すが、次のように解析可能である。前記の原子価殻軌道は、Franck-Condon (FC) 領域から解離極限に行くにつれて、 $\sigma^*$ ,  $\pi$ ,  $\sigma$ ,  $\pi^*$  は CN 部分の軌道に、 $n$ ,  $\sigma^*$  は I 部分の p 軌道になめらかに変化する。特に重要なことは、 $\pi^*$  軌道は C-I 間が結合性であるため FC 領域で最安定になるが、 $R_{CI}$  が大きくなるに従い不安定化すること。またそれとは逆に  $\sigma^*$  軌道は FC 領域では不安定であったものが、p 原子軌道になる解離極限では、安定化することである。

この様な考察から (i)  $\pi\pi^*(n\pi^*)$  励起状態は全て FC 領域に極小値を持ち、 $R_{CI} = 4.2 a_0$  付近で  $A^2\Pi$  に直接相関する状態と avoided-cross する。(ii)  $R_{CI} = 4.0 a_0$  で  $^3\Sigma^+(\pi\pi^*)$  と  $^3\Sigma^+(\sigma\sigma^*)$  が鋭く avoided-cross している。(iii) かなり外側の  $R_{CI} = 4.9 a_0$  で  $A^2\Pi$  と  $B^2\Sigma^+$  に相関する二つの  $^1\Sigma^+$  状態が avoided-cross する。といった顕著な振る舞いも理解可能である。McGlynn 等はこれらの avoided crossing を十分考慮せず直接解離極限と結び付けているものがあるので、注意深い検討が必要である。例えば上の (iii) で述べた  $^1\Sigma^+(\sigma\sigma^*)$  状態を、イオン対  $I^- + CN^+$  に相関すると考えているが、図-1 によると diabatic に B 状態に相関するものであり、またそれが遠距離で非常に平坦であるのは、Zewail らがプローブ励起状態として推定しているものと良く対応する。B 状態に相関する ( $^3, ^1\Sigma^+$ ,  $^3, ^1\Pi$ ) 状態の内、吸収強度、ポテンシャルの概型等で最もふさわしいものと思われる。今後さらに詳細を SO 相互作用を考慮して調べる予定である。

4. 発表・出版実績及び予定。

#### 4. 発表・出版実績及び予定。

(1) 天辰、藪下、諸熊 化学反応討論会、1991年7月(仙台) (2) 藪下、諸熊 投稿予定

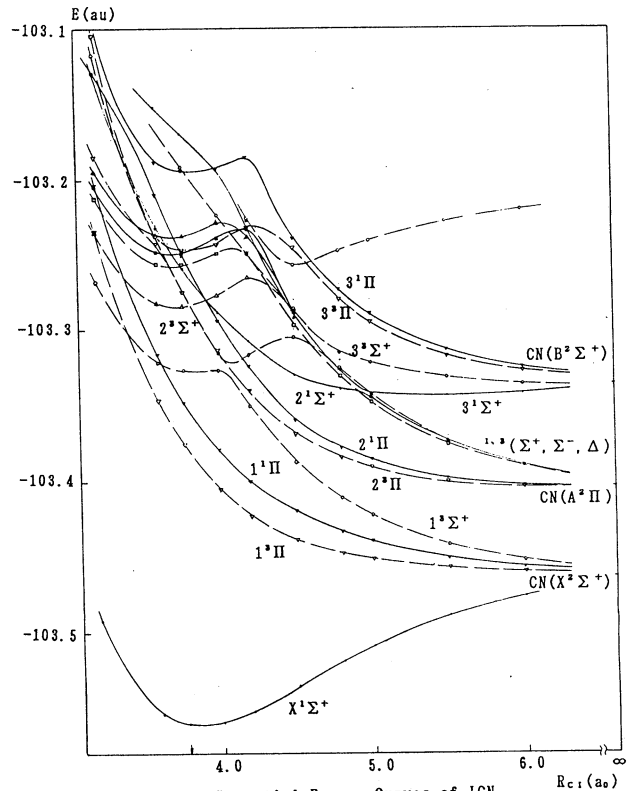


Fig-1. Potential Energy Curves of ICN

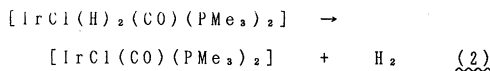
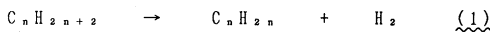
Vaska型ロジウム錯体の光触媒作用による飽和炭化水素の脱水素反応  
 - 溶存COの役割 -

分 BPO 協前  
 実 9,813  
 許 11,600

Dehydrogenation of Saturated Hydrocarbons by Photocatalysis  
 Using Vaska-Type Rhodium Complexes -Effect of Dissolved CO-

○板垣弘昭(東大工)

Vaska型ロジウム錯体  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  は照射下、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のような機構で進行すると考えられている。我々は、熱過程の中で最も進行が遅いと期待される  $[\text{IrCl}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$  錯体からの水素の脱離過程(反応(2))の速度論的解析を行い、逆同位体効果( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=0.83$ ;  $25.0^\circ\text{C}$ )と、Table 1に示す活性化パラメータを得ている。 $\Delta H^\ddagger(\text{D}_2)=21.2\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ が $\Delta H^\ddagger(\text{H}_2)=24.0\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ より小さな値であることは、ジヒドリド水素の受ける振動ポテンシャル場が反応原系より遷移状態により強いことを示すものであり、2つの配位水素にかなりの結合性が生じたためと解釈できる(Fig. 1)。本研究では  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  錯体からの水素脱離過程のab initio法計算を行い、算出される活性化エネルギー値と実験値との比較、および遷移状態構造におけるH-H間の結合性について検討した。

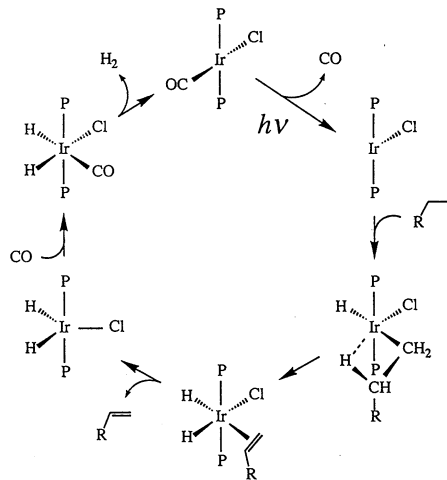


2. 研究方法・計算方法

量子化学計算は、ab initio RHF法(Gaussian 82)及びMP2法(Gaussian 86)により行い、 $\text{PMe}_3$ は $\text{PH}_3$ とした。基底関数はRHF、MP2両法で、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 $\text{PH}_3$ 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

RHF法及びMP2法による各錯体の最適下構造と相対エネルギー値をFig. 2およびFig. 3にそれぞれ示す。活性化エネルギー値は実験値の $24.0\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ に対し、RHF法で



Scheme Reaction Scheme for Alkane Dehydrogenation with  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  under Photoirradiated Conditions

Table 1 Isotope Effect for Reductive Elimination of Hydrogen from  $[\text{IrCl}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$  to Give  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$

	$E_a$ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger$ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$ e.u.
$\text{H}_2$	24.6	24.0	-1.6
$\text{D}_2$	21.8	21.2	-10.5



43.0 kcal·mol<sup>-1</sup>と大きな値を示したが、MP2法で34.8 kcal·mol<sup>-1</sup>と算出され、実験値により近い値となった。

一方、H-H間距離は、原系錯体(2.19 Å (1), 2.12 Å (4))に比べ遷移状態でかなり小さな値(0.91 Å (2), 0.92 Å (5))となり、水素分子間距離0.74 Åに近い値となった。また, atomic orbital bond populationも原系錯体ではほとんどゼロ(-0.001(1), -0.005(4))であるのに対し遷移状態では水素分子の値(0.405:RHF法)の半分程度(0.187(2), 0.231(5))となった。これら結果は、原系錯体で非結合的であった2つのヒドリド配位子が遷移状態においてかなり結合的であることを示している。一方、原系錯体から遷移状態への移行に伴うIr-H間距離の伸びはわずかである: Ir-H(trans to Cl): 1.61 Å (1) vs. 1.74 Å (2), 1.62 Å (4) vs. 1.76 Å (5)およびIr-H(trans to CO): 1.62 Å vs. 1.79 Å, 1.67 Å (4) vs. 1.88 Å (5)。従って、最適化構造は同位体効果の実験結果とよく照応している。

また、遷移状態において、角度C-Ir-H(trans to Cl)が角度Cl-Ir-H(trans to CO)より大きな値を示した: ∠C-Ir-H, 116.7° vs. ∠Cl-Ir-H, 90.3° (2)および∠C-Ir-H, 110.3° vs. ∠Cl-Ir-H, 86.4° (5)。COとCl配位子の影響の相違に起因するものであり興味深い。

4. 発表・出版実績または予定  
日本化学会第63春季年会  
(東大阪)

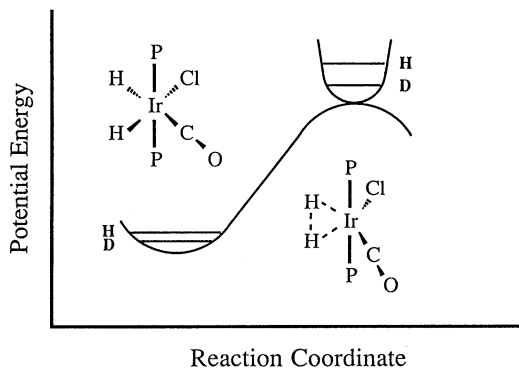


Fig. 1 Schematic Energy Profile for H<sub>2</sub> Elimination from IrCl(H)<sub>2</sub>(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with Vibrational Wells and H/D Zero Point Energies

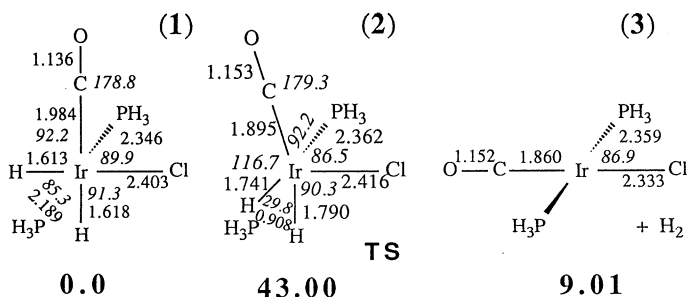


Fig. 2 Relative Energies(kcal/mol) and Optimized Geometries for H<sub>2</sub> Elimination from [IrCl(H)<sub>2</sub>(CO)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] to Generate [IrCl(CO)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] --- RHF Method ---

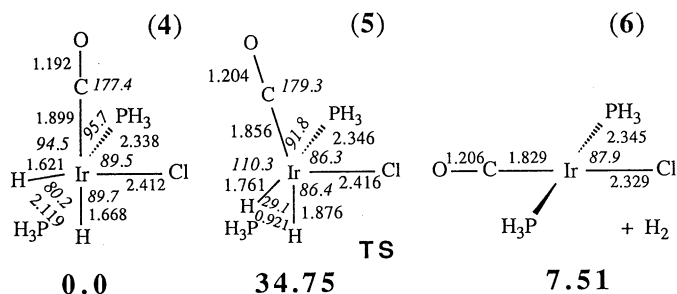


Fig. 3 Relative Energies(kcal/mol) and Optimized Geometries for H<sub>2</sub> Elimination from [IrCl(H)<sub>2</sub>(CO)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] to Generate [IrCl(CO)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] --- MP2 Method ---

分	BR9 協前
実	12,915
許	18,800

○大崎明彦（宮大）

## 1. 研究目的・内容

一原子移行による化学反応の動力学を超球座標を用いて研究する。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など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目的とする。第一回および第二回の協力研究においてDVR法による3原子系（全角運動量 $J=0$ ）の厳密解用のプログラムを作成した。漸近領域でも超球座標を用いているため緊密結合計算の収束が遅いようである。全反応断面積を見積もるためには、 $J>0$ からの寄与を効率よく計算せねばならない。そのためには、超球座標からヤコビ座標に接続するプログラムを導入し、計算速度の向上を目指す必要がある。2次元偏微分方程式の固有値問題を計算する目的で導入したDVR法と整合性のある接続用のプログラムのアルゴリズムと計算機プログラムの開発を目指す。

## 2. 研究方法・計算方法

前回および前々回の共同研究に引き続き超球座標系を用いて3原子系の厳密解を求める為のプログラムを開発する。研究環境を整備し、より円滑に研究を押し進めるため、これまでに大型計算機用として開発してきた $A+B_2 \rightarrow AB+B$ 反応系の計算機プログラムをワークステーション用に変更し移植を行う、ここでA、Bは任意の原子を表す。計算機プログラムは、固有値計算と隣合うセクター間での波動関数の重なり積分を計算するプログラムとその出力を利用して緊密結合方程式を解き反応確率を計算するプログラムの2段階の構成になっている。これらの計算機プログラムをベースとして一般的な $A+BC \rightarrow AB+C$ 反応系のプログラムをワークステーション上で開発する。ワークステーションは大型計算機に比べればコアメモリーの容量や計算速度などの点で劣るため配列変数の容量を縮小し、更に計算速度の高速化を目指す。3原子系の厳密解を求めるためには、まず2次元の固有値問題を解く必要がある。 $A+B_2 \rightarrow AB+B$ 反応系ではその対称性により対称または反対称の解を別々に取り扱える。一般の反応系ではこの境界条件が使えないため2ステップに分けて計算する。まずポテンシャルを対称化し、そのポテンシャルに対する対称解と反対称解を求める。これらの解を用いてポテンシャルの非対称項を対角化する。ポテンシャル関数を何度も参照するため、予め関数値を配列変数に代入して計算速度の高速化を実現する。DVR法を用いているので非等間隔格子点の数が $20 \times 20$ の場合にはコアメモリー16MBのワークステーションでも十分計算可能である。しかし、反応計算に必要な精度を得るには十分とは言えないので、ワークステーションを用いて開発した一般反応系の計算機プログラムを大型計算機用に再編成し、分子研の計算機を用いてプログラムの最終的なディバックを行う。

超球座標は漸近領域ではあまり良くないため、漸近領域ではヤコビ座標を用いる必要がある。一概に超球座標と言っても数種類あり、それぞれ特徴がある。反応領域では3つの反応チャンネルを同等に取り扱える B.R.Johnson や A.Kupperman 等による超球座標が都合がよい。一方、漸近領域でヤコビ座標にならなくては各々の反応チャンネル（例えば  $A + BC \rightarrow AB + C$ ）について定義された Delves 型超球座標の方が Johnson 系からヤコビ系への直接変換よりも取扱い易い。Delves 座標系でポテンシャルを共線型に制限すれば、分子の振動・（自由）回転状態を別々に取り扱えるため、Delves 座標（ $\rho < \infty$ 、但し  $\rho$  は超球半径）を漸近状態（ $\rho = \infty$ ）のヤコビ座標に対応させる事が出来る。超球半径が十分大きい所でこの接続を行えば、実質的にヤコビ座標に接続した事になるだろう。我々は、 $A + B_2 \rightarrow AB + B$  反応系で Johnson 型座標系から共線型 Delves 型座標系への変換を行う事にし、変換に必要なプログラムの作成を大型計算機上で行う。

### 3. 研究成果

全角運動量  $J = 0$  の場合の非対称反応系に対する計算機プログラムの開発をワークステーション上で行った。配列変数を有効に使用してポテンシャル関数の参照回数を極力少なくし計算速度の向上を行った。また、大型計算機上では超球座標とヤコビ座標変換プログラムを作成し、 $D + H_2 \rightarrow DH + H$  反応の計算に使用した。水素原子の3原子反応系については精密な L S T H ポテンシャルと Varandas による近似ポテンシャルを用いた。ポテンシャル曲面の  $1.0$  [kcal/mol] 程度のわずかな違いが反応確率に大きな違いとなって現れることを示した。また、遠心力一定の近似を用いて全断面積と反応確率を計算した。これにより、遠心力一定の近似の有用性を示した。

### 4. 発表・出版実績はたは予定

大崎 重点領域研究「化学反応理論」発足のための研究会 平成3年10月9日岡崎  
高田、大崎、中村 J. Chem. Phys. 96, 339 (1992)

	協前
分	BS7 協後
	5,444
実	4,577
許	20,000
	17,200

ヘテロ原子化合物と有機金属化合物との交換反応に関する  
分子軌道計算

A MO Study on the Exchange Reactions of Heteroatom Compounds with  
Organometallic Compounds

。神戸宣明 (阪大工)

### 1. 研究目的・内容

スズ、テルル、ヨウ素等の後周期ヘテロ原子化合物は、有機リチウム試薬と容易に反応し、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おり、この反応は中間にアート錯体を経て進行するものと考えられている。本研究は"GAUS86"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。

スズ、テルル、ヨウ素化合物との交換反応においては、ヨウ素の場合には脱離する置換基はただ一つであるが、スズ、テルルの場合にそれぞれ2つまたは4つの置換基の内のどれか一つが脱離する。実験化学的には、その選択性は非常に高い事が明かにされており、例えばアルキル基とビニル基を有するものからは、熱力学的により安定なビニル基が選択的に脱離した生成物が得られる。本研究では、脱離する置換基と攻撃するアニオン種の相対的位置関係を明かにし、交換反応のについての詳細なメカニズムを検討した。

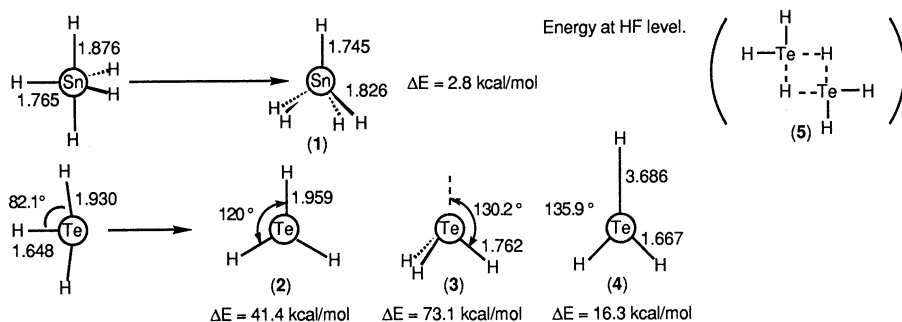
### 2. 研究方法・計算方法

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)を使った。アルキルおよびビニル置換体の計算には、基底関数として 3-21G(C,H) + anion sp(C) を用いた。

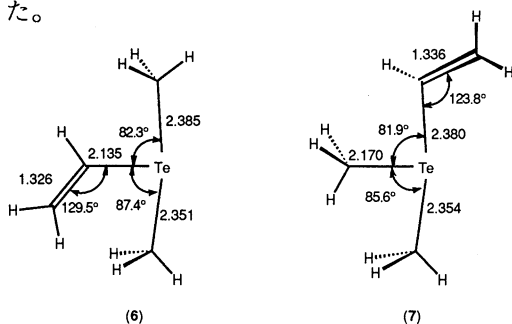
### 3. 研究成果

前期までの研究により、 $R_nM + R^- \rightarrow R_{n+1}M^-$  の反応において、攻撃するアニオン種は一つの置換基の反対側から攻撃し、3中心4電子結合からなるハイパーバレント結合を形成する事を明かにしている。また、脱離反応はこの逆反応であり、ハイパーバレント結合を形成するアピカル位の置換基が脱離すると考えられる。そこで、交換反応の経路として、アニオン種は脱離する置換基の逆側から攻撃する(Path A)のか、それ以外の方向から攻撃し配座変換の後に最も安定なアニオン種が脱離する(Path B)のかを明らかにする目的で、スズとテルルについて立体配座変換の可能性と、置換基としてメチル基とビニル基を有するテルルのアート錯体について、異なる立体配座の最適化構造とエネルギーを求めた。立体配座変換については、スズの場合には四角錐構造(1)の遷移状態が求まり、その活性化エネルギー( $\Delta E$ )は 2.8kcal/mol と小さいことから、速い疑似回転をしていることが示唆された。一方、テルルの場合には適当な立体配座変換の経路は求まらなかった。対称性を持たせて得られた平衡構造(2、3、4)は、いずれも安定構造ではなく、ア-

ト錯体とアニオン種とのコンプレックスよりもエネルギーが高いものとなった。実験化学的にも、NMRにおいて、スズのアト錯体は、置換基が等価に現れるのに体し、テルルのアト錯体では、アピカル位とエカトリアル位の置換基が区別出来ることと矛盾しない。すなわち、スズでは、極めて速い疑似回転が存在するが、テルルでは類似した経路は存在しないものと予測される。また、テルル化合物での形式的な立体配座変換経路として、分子間反応の可能性が示唆されていることから、5の様な2量体について検討したが、安定構造は求まらなかった。



ビニル基と2つのメチル基を有するテルルのアト錯体について、ビニル基をエカトリアル位に有するものと、アピカル位に有するものについて構造の最適化を行ったところ、6と7の2つの安定構造が求まった。ビニル基をエカトリアル位に有する6のビニル基はアト錯体の平面内にあり、アピカル結合とエクリップスの構造を有している。一方、ビニル基をアピカル位に有する7は、エカトリアル結合と二重結合の二面角は134度であり、二重結合の結合距離は6に比べ0.01Å長くなっている。また、RHFレベルで6は7より1.6 kcal/mol不安定となった。



これらの結果より、テルルの場合には立体配座変換は起こらず、アニオン種は脱離する置換基の背後から $S_N2$ 的に攻撃し、交換反応はPath Aで進行する可能性が高いと考えられる。一方、スズの場合には、異なる立体配座についての計算は行っていないが、疑似回転が速いことから、Path Bの可能性も存在するものと考えられる。

#### 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).

## アルゴンクラスターの動的過程

	協前
分	BS9
	協後
実	20.118
許	15.617
	20.000
	32.000

## Dynamic Processes of Argon Clusters

○北尾修（京大工）

### 1. 研究目的・内容

クラスターの融解はバルク系の融解とは違った観点から興味を持たれ、計算機シミュレーションによる多くの研究が進められてきている。比較的小さな (<~20) クラスターに関しては様々な事が分かっている。尚、ここでクラスターと言う場合は、粒子間ポテンシャルをアルゴンに設定したレナード・ジョーンズ系を指す。本研究での興味は、少し大きめのクラスター (108個) でどのような機構で融解が引き起こされるかにある。殆どの粒子が表面にある小さなクラスターとは異なる様相がこの系で見られるかに着目して研究を進めた。

### 2. 研究方法・計算方法

計算機シミュレーションは分子動力学 (MD) 法により行った。分子間ポテンシャルには Lennard-Jones タイプを用いた。凝縮系の動的過程を整理する手段として、Stillinger等の「隠された構造 (hidden structure, inherent structure)」が有用である。この構造 (以下では quenchされた構造の意味で Q構造と呼ぶ) は、MDの在る時点での粒子配置から、その配置に一番近い 3n次元ポテンシャル超曲面上の極小点を探す事で得られる。この手法により、MDの記録は一連の不連続な局所的安定構造の記録に多対一で対応づけられる。

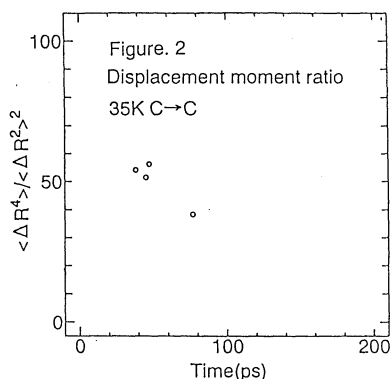
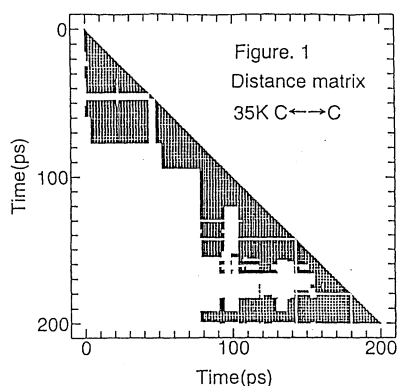
### 3. 研究成果

#### (1) クラスターの融点

バルク系の融解を示す指標として Lindemann の提案による結合間距離の揺らぎがある。この量は ~0.1 で急激に立ち上がるのでその辺りで融解が定義できる事、クラスター系でも魔法数の場合にはこの量が有用である事が分かっている。粒子数が多くなり魔法数の意味あいがうすれている大きなクラスターでは、この量は一見役に立たないと考えられるかもしれない。しかしクラスターで核部分と表面部分で分けてこの量を計算すると、立ち上がりには差が見られる事が確かめられた。尚、ここでの表面の定義はクラスターの重心から半径  $8\text{\AA}$  以上とする。表面融解が生じ始める温度と、核部分が揺らぎはじめるまでの温度には数 K の差がある。本研究では、この二つの温度 (30K と 35K) の 0.2ns に渡る MD の結果を詳細に調べた。尚、この時間幅の MD の結果からは、それぞれ 147 個 (30K) 及び 98 個 (35K) の Q構造が求められた。

#### (2) Q構造に基づく解析

まず、Q構造間の配置空間における距離を評価する事を行った。表面部分は 30K で既に広い空間を動いている。一方、核部分は 30K の際には殆ど動かず、35K になって大まかに 3 つの空間を移動している。図 1 には 35K における核部分の結果を示した。この図では、両 Q構造の配置空間の距離が  $5\text{\AA}^2$  以下の場合に点を打ってある。核部分と表面部分の間を移動した粒子に



関する量も定義でき、その変化は概ね核部分と同様である。ただ35Kの場合についての飛び回る領域の数は核部分よりも増えており、7つ以上に別れている。動きだすきっかけは核部分にあるわけだが、一旦表面部分に出てしまえば、動き回れる空間の広さが大幅に違ってくることによる。これらはいずれも結合間揺らぎの量の変化とつじつまがあっている。次に、隣合うQ構造間で粒子変位の4乗と2乗のモーメント比を計算してみた。この量は局所的に大きな変移があれば大きな値になり、各粒子の変移が一様であれば小さな値になる。まず表面部分は30~35Kの間で大きな変化が認められない。ただ、温度の高い方で、モーメント比の大きい部分が低下しているので、表面融解の局所性が些か広がった事が伺える。また、当然ながら温度の上昇に伴い変移の頻度も増えているのが見て取れる。興味深い点は核部分に認められる。30Kでは、今までの結果からも予想されるが、核部分の変移はない。35Kの場合を図2の載せたが、0.2nsの間に数カ所大きいモーメント比の変移がある。これはこの温度において核部分でQ構造の大きな変形が生じている事を示しており、クラスターの融解の機構を考える際に重要なデータである。即ちMDの記録をQ構造に基づいて議論できる温度領域で、Q構造の核部分の局所の変形が実際の運動に反映される可能性があるからである。尚35Kの核部分の大きな変形の時点が、ほぼQ構造間の配置空間で大きく領域を移り変わる時点に対応している事に注意したい。

### (3) 遷移状態の分布

以上の解析はQ構造の整理に基づくものであったが、それらの局所的安定構造を結ぶ反応経路を決定し、その極大値から遷移状態を評価する事も行い、次の結果を得た。

- MD及びQ構造のポテンシャル・エネルギーは0.2nsを通じて殆ど変わらない。
- 遷移状態の高さは殆どの場合3Kcal/mol以下である。
- 両温度でのQ構造のポテンシャル・エネルギーがほぼ等しいにも拘らず、温度の上昇に伴い~0Kcal/molである遷移状態の割合が6割から2割へと減少している。

## 4. 発表実績

- (1) 北尾、大峰、中西、日本化学会春期年会、1991年4月 東京。
- (2) 北尾、大峰、中西、日本化学会秋季年会、1991年9月 北海道。
- (3) 北尾、大峰、中西、日本化学工学会秋季年会、1991年10月 名古屋。

## 蛋白質立体構造の変化と運動

分CA4施

実 5,528  
許 28,000

### Changes and dynamics of protein conformation

○郷 信広、平田文男、Alexsandrov Nickolay Nickolaevich、入佐正幸、伊倉貞吉、高橋勝利、倭 剛久、北尾彰朗、天能精一郎、水口賢司、三浦伸一、川田正晃、小田晃司、砂田真志、富本昌樹（京大理）

#### 1. 研究目的・内容

蛋白質の構造・ダイナミクス・機能の相関を調べることは、生命科学における重要な課題である。蛋白質のおかれている熱力学的な環境は、その働きに大きな影響を持っている。また、蛋白質構造の違いによって、熱力学的な環境の変化に対する応答も異なっている。本研究の目的は、(a) 蛋白質の平衡構造に対する圧力効果、(b) 蛋白質の部分構造の力学的特性、を分子論的に明らかにすることである。研究内容は、球状蛋白質ミオグロビン (Mb) の計算機実験である。まず、(1) 基準振動解析と体積計算により、加圧による構造変化を求め、さらに(2) 歪みテンソル解析 (STA) を用いて構造変化を解析した。Mbは $\alpha$ ヘリックスの含量が非常に多い蛋白質である。また、分子内に酸素を結合する空間 (ヘムポケット) を持っている。そのような構造が与えるMbの力学的な特性、さらに進んで構造と機能との相関を調べるのが本研究のねらいである。

#### 2. 研究方法・計算方法

本研究では、X線構造からエネルギー極小化したMbの構造を用いた。圧力効果を調べるために、エネルギー極小構造において体積の1次微分を数値計算した。体積微分の計算にはHigo-Gōのプログラムを用いた。そして、基準振動と体積微分のデータを用いて、1000気圧下でのMbの平衡構造を求めた。構造変化の計算のために、分配関数を用いて基準振動変数のシフトを計算した。さらに、弾性四面体 (ET) を用いたSTAによりMbの圧力変形を解析した。ETは、空間的に近い4原子で構成され、分子中の様々な場所で局所的に定義できる。各々のETの圧力変形から、局所的な歪みテンソルを計算した。さらに、それらの歪みテンソルを用いて、Mb分子の様々な領域で、局所的な圧縮率を計算した。

#### 3. 研究結果

##### 圧力による構造変化

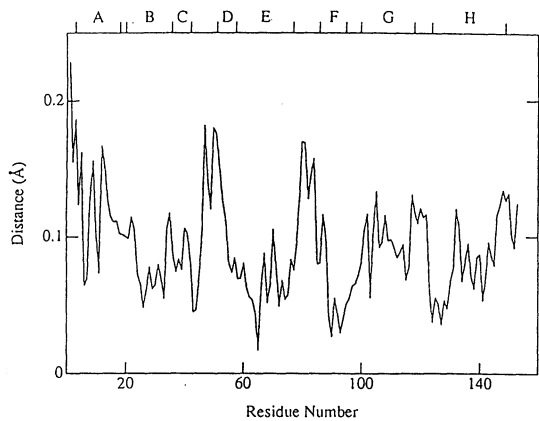
1000気圧の加圧によってMbの体積は約1%減少した。等温圧縮率は $9.87 \times 10^{-12} [\text{cm}^2/\text{dyn}]$ であった。等温圧縮率から体積揺らぎを計算することができるが、室温での体積揺らぎは、Mbの全体積の約3%であった。圧力変形に伴う全原子の平均2乗変位の平方根は $0.12 \text{ \AA}$ であり、室温での原子の平均2乗揺らぎの平方根に比べて小さいことがわかった。各 $\text{C}^\alpha$ 原子の変位の大きさを残基番号順にプロットしたのが図1である。CD、EFコーナーの部分で大きくなっていることがわかる。また、全 $\text{C}^\alpha$ 原子のペアについて線圧縮率を計算すると、平均値は $4.21 \times 10^{-12} [\text{cm}^2/\text{dyn}]$ 、標準偏差は $3.15 \times 10^{-12} [\text{cm}^2/\text{dyn}]$ であった。この圧縮率のばらつきは、Mbの圧力変形が不均一であることを示している。

##### 蛋白質の堅い部分と柔らかい部分

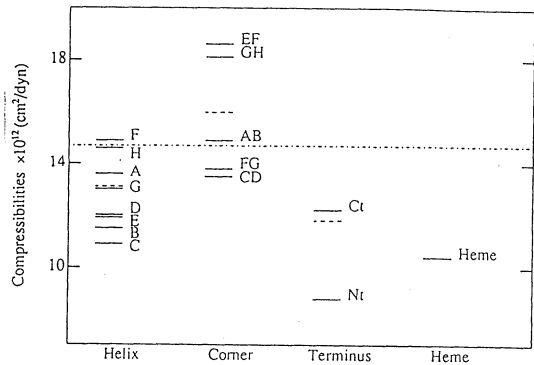
Mbの堅い部分と柔らかい部分を調べるために、まず分子全体を16の構造単位に分けた。そして、各々の構造単位内部のETの平均圧縮率を計算した (図2)。ヘリックスはコーナー



部分よりも堅いことがわかる。また、N末端、C末端はヘリックスよりも堅い。ヘリックスのなかではFヘリックスが最も柔らかい。Mbへ酸素分子が結合する際に、近位Hisを通してFヘリックスに直接力学的な摂動が加わることを考え合わせると、本研究で明らかになったFヘリックスの力学的特性は、酸素結合反応の速度定数に影響を与えている可能性がある。また、ヘリックスのなかではCヘリックスが、コーナーではCD、FGコーナーが堅いことがわかる。C、FGはヘモグロビンの $(\alpha_1\beta_2)$ 及び $(\alpha_2\beta_1)$ 界面にあることを考えると、この性質は興味深い。次に、構造単位間に形成されるETの平均圧縮率を計算した。ヘリックス内のETの平均の圧縮率  $13.1 \times 10^{-12}$  [cm<sup>2</sup>/dyn]に対して、異なるヘリックス間のできるETの平均の圧縮率は  $20.4 \times 10^{-12}$  [cm<sup>2</sup>/dyn]であった。一般に、 $\alpha$ ヘリックスの含量が多い球状蛋白質は大きな圧縮率を持つことが知られている。それはヘリックス間の自由度が柔らかいことで説明できる。次に、Mb分子内にある疎水クラスターの堅さをSTAで調べた。遠位His側のクラスターのETの平均圧縮率は  $14.0 \times 10^{-12}$  [cm<sup>2</sup>/dyn]であり、近位His側では  $13.3 \times 10^{-12}$  [cm<sup>2</sup>/dyn]であった。いずれの値も全ETの平均圧縮率よりも小さくなっている。



(図1) 圧力変形に伴うC<sup>α</sup>原子の変位の大きさ。AからHヘリックスまでの位置を図の上に示してある。なお、Mbは153残基から成っている。



(図2) Mbの16の構造単位の圧縮率。全構造単位はさらに4つの構造クラスに分類してある。各々のクラスのETの平均圧縮率は点線で示してある。全てのETの平均圧縮率は一点鎖線で示している。

#### 4. 発表・出版実績または予定

北尾、郷、J. Comp. Chem., **12**,359-368(1991)

堀内、郷、Proteins, **10**,106-116(1991)

北尾、平田、郷、Chem. Phys., **158**,447-472(1991)

J.-F. Gibrat、郷、J. Chim. Phys., **88**,2581-2585(1991)

猿渡、輪湖、永山、郷、NATO ASI series, Computational Aspects of the Study of Biological Macromolecules by NMR, Plenum, N.Y. (1991)

木寺、伊中、松島、郷、Biopolymers、印刷中

木寺、郷、J. Mol. Biol., 二編、印刷中

N.N. Alexandrov、高橋、郷、J. Mol. Biol. 印刷中

# 固体メタンおよび水の物性の研究

## Study of the properties of solid methane and water

分	CA8	施
実	34,882	
許	40,000	

○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（名工大工）

### 1. 研究目的 内容

我々はこれまでに水素結合の良く発達した液体の典型である液体の水とメタノールを分子動力学シミュレーションで調べてきた。特に液体の水については状態方程式を導いて熱力学的諸量を系統的に計算し、水の異常性を議論してきた。このように流動相の状態方程式を決めることは、物理化学的な研究に於て重要な意義を持つ。

しかるに計算機実験により状態方程式を決められた系は例が少なく、ハードコア、ソフトコアやレナードジョーンズポテンシャルなどに限られている。これらのポテンシャル関数においてはパラメータの個数が1あるいは2と極めて小数であるため、仮定した関数形で系の性質はかなり限定されて、現実の液体との比較においてあまりにも rigid である。下に示したレナードジョーンズポテンシャルでは

$$\varphi_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$$

分子のサイズを決めるパラメータ  $\sigma$  とポテンシャルの深さを決めるエネルギーパラメータ  $\varepsilon$  の2つのパラメータがある。

そこで3個以上のポテンシャルパラメータを含む関数で与えられる相互作用系の状態方程式をいかに決定するかを考える。具体的には反発項の急激さをパラメータで表すことができる exp-6 型ポテンシャルを扱う。

### 2. 研究方法 計算方法

exp-6 型ポテンシャルは分子間距離  $r$  の関数として次式で与えられる。

$$\varphi(r) = \frac{\varepsilon}{1-\frac{6}{a}} \left[ \frac{6}{a} \exp \left\{ a \left( 1 - \frac{r}{r_m} \right) \right\} - \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right], \quad r \geq r_{\max},$$
$$\varphi(r) = \infty, \quad r \leq r_{\max}.$$

ここで  $r_{\max}$  は見かけ上現われる極大点である。また  $\varepsilon$  はエネルギー最小点でのポテンシャルの深さを示すエネルギーパラメータである。その時の分子間距離が  $r_m$  である。第3のパラメータ  $a$  が反発項の急激さを調節する。系は  $a$  をパラメータとし、エネルギーは  $\varepsilon$  で、長さは  $r_m$  で換算した変数で書ける。図1にポテンシャルのパラメータ依存性を示した。

256粒子系を  $a$  と体積  $V$ 、温度  $T$  の組み合わせとして 7000 以上の状態でエネルギー一定の分子動力学シミュレーション(MD)を行ない、エネルギーと圧力を計算した。最小二乗法により状態方程式としてまとめた。 $a$  依存性を調べるために次の値について計算した。

$$a = 10, 11.5, 13, 14, 16, 18, 20, 25, 28, 30.$$

状態方程式は温度の逆数、密度それに  $a$  でヘルムホルツの自由エネルギーを級数展開できると仮定して、その係数を分子動力学で得られたエネルギーと圧力の値を使って最小二乗法で決定した。図2、3に fitting の例の一部を示した。図4、5に圧力とエネルギーの体積依存性を示した。図4では1だけずらしたカーブになっている。図において黒丸はつぎの温度範囲の MD のデータである。

$$1.5 \frac{\epsilon}{k} < T < 1.7 \frac{\epsilon}{k}.$$

白丸はつぎの範囲に対応する。

$$0.95 \frac{\epsilon}{k} < T < 1.05 \frac{\epsilon}{k}.$$

全般的には実線で示した状態方程式が MD データを良く表現していることが分かる。低温ではとくに  $V=8V_0$ 。付近でポテンシャルエネルギーが実線からずれている。これは系の中の一部においてこの状態では気液の2相に分離が始まっていることを意味していると見られる。圧力のデータから metastable および unstable state 領域に対応したものが見られる。これは分子数が余り大きくなく、MD シミュレーションが十分長くないため現われていると理解される。

### 3. 研究成果

図6に**気液臨界温度**  $T_c$  を  $a$  に対してプロットした。 $r_m$  と  $\epsilon$  は固定している。この時  $a$  を大きくすると図1のようにポテンシャルの谷の幅を狭くすることになる。それにとともに  $T_c$  が減少するのは良く理解できる。van der Waals 近似は簡単な近似であるがこの傾向を良く表現している。

図7に臨界点における**圧縮率因子**の値を  $a$  に対して描いた。exp-6 型ポテンシャル系では、圧縮率因子も  $a$  の減少関数であることが分かった。van der Waals 近似では0.375と不変である。レナードジョーンズ12-6系では0.30-0.33である。

図8に**気液相平衡の密度と温度の関係**を示した。 $a=14.34$  の場合がLJ液体と近いことがわかる。

図9に**臨界温度における体積**を臨界体積で規格し、van der Waals 方程式の場合でさらに規格して圧力の関数として示した。このようにPVT関係は詳細にみると規格化しきれず、 $a$  の値に依存する。

図10に**エントロピー**の温度変化の  $a$  依存性を示した。このように多くの熱力学量は  $a$  の値に強く依存する。

このように3個のパラメータを含む系の状態方程式を分子動力学シミュレーションから決定できることが示せた。

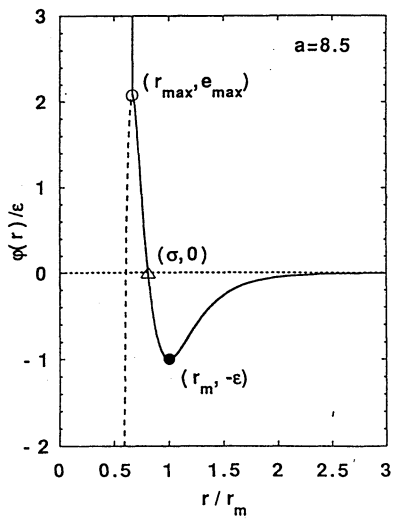


图 1

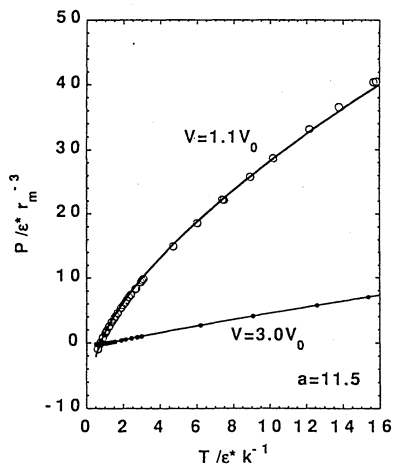


图 2

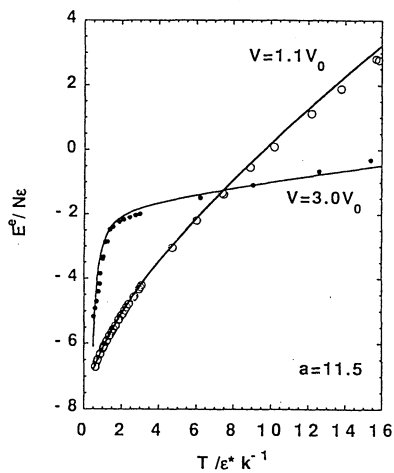


图 3

图 4

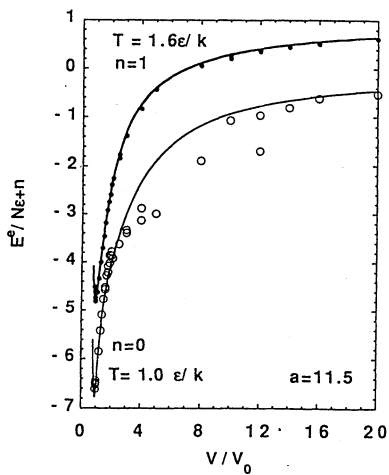
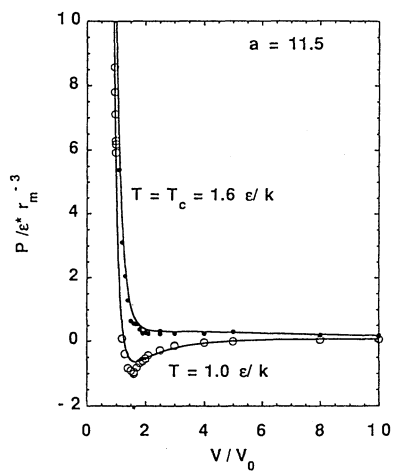
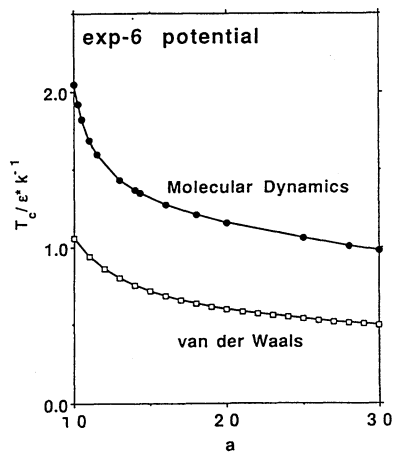


图 5

图 6



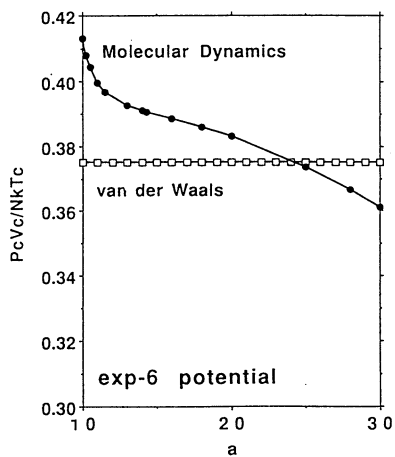


図7

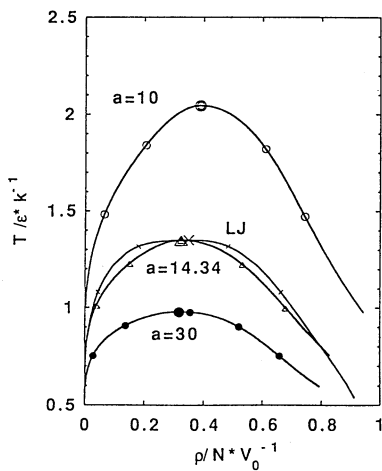


図8

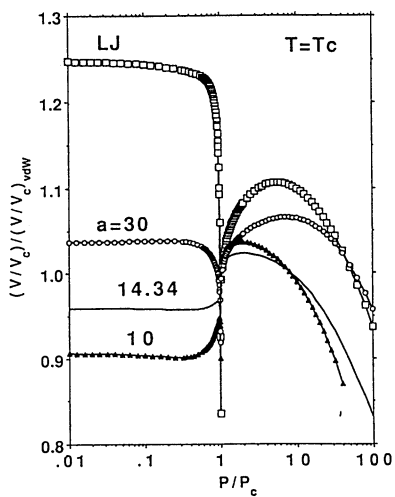


図9

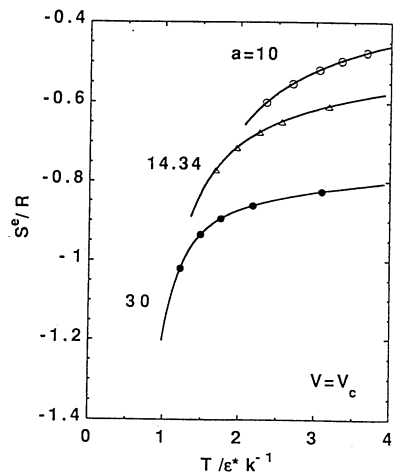


図10

#### 4. 発表 出版実績または予定

尾崎 J. Phys. Soc. Jpn. 60, 3340 (1991)

片岡 Bull. Chem. Soc. Jpn. 印刷中

片岡 日本化学会秋季年会 1991年9月札幌

尾崎 日本化学会秋季年会 1991年9月札幌

片岡 溶液化学シンポジウム 1991年12月奈良

片岡 分子シミュレーション討論会 1991年12月横浜

尾崎 分子シミュレーション討論会 1991年12月横浜

分CBI施
実 8,354
許 8,400

## 合成電導性物質の電子構造の研究

### Electronic Structure of Synthetic Metals

○ 田仲二郎 田仲智津子 名古屋大学 理学部

1. 研究目的 ポリアセチレンは、電子受容体によっても、電子供与体によってもドーピングを行うことができる。ドーピングの初期段階では、半導性を示すが、さらにドーピングが進むと、金属性を示すようになることが実験によって示されている。この変化を、分子構造、電子構造に基づいて説明することが目的である。

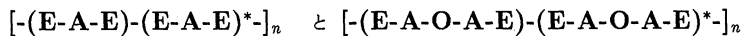
#### 2. 研究方法

ドーパされた trans-ポリアセチレンは、trans-ポリエチレン鎖とドーパントの電荷移動錯体が一次的に連結したものと考えることができる。従って基本となる比較的短い trans-ポリエチレン鎖とドーパントの電荷移動錯体の分子構造、電子構造を調べることが第一である。しかし trans-ポリエチレンにドーパントが配位した錯体の分子構造は実験によって決定されていない。従って、これらの錯体の分子構造を *ab initio* MO 法による構造最適化によって求めた。用いたプログラムは GAUS82 と GAUS86 である。基底関数は 3-21G である。電子受容体としては、塩素原子、電子供与体としては、リチウム原子とナトリウム原子を用いた。

#### 3. 研究成果 最適化構造を求めた錯体は、

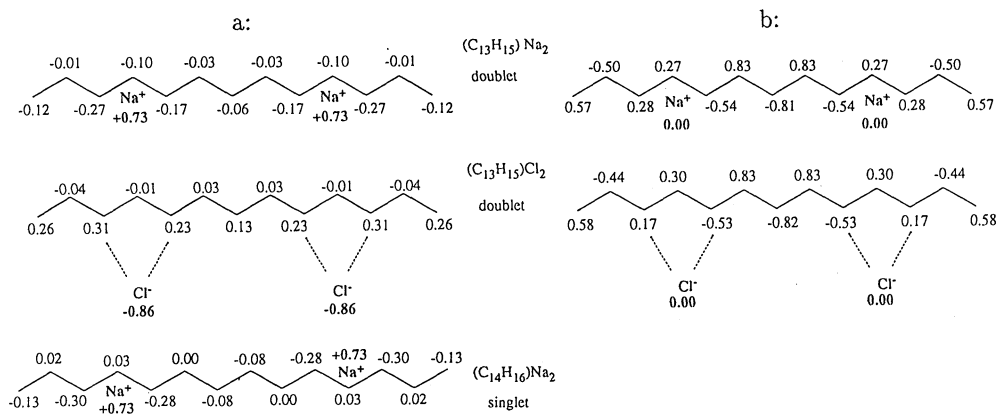
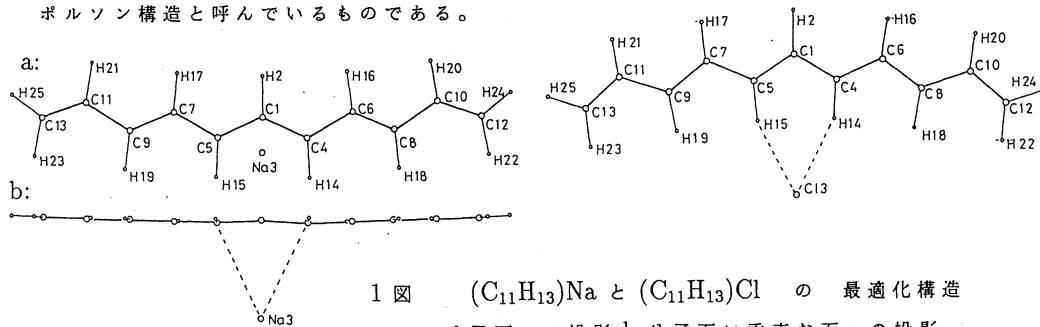
- (1) 奇数個の炭素原子からなるポリメチンラジカル鎖に1個のドーパントが配位した錯体
- (2) ポリエチレン鎖に1個のドーパントが配位した錯体
- (3) 奇数個の炭素原子からなるポリメチンラジカル鎖に2個のドーパントが炭素鎖の同じ側から配位した錯体
- (4) ポリエチレン鎖に2個のドーパントが炭素鎖の反対側から配位した錯体

の4グループに分けられる。これまでに得た計算結果から、trans-ポリメチン鎖の中のアシル基は、1図に示すように2座配位子として働くことが分かった。ただし塩素錯体の場合には、水素結合を通して配位している。電荷移動の結果、ドーパント原子上の過剰の電荷は塩素錯体の場合には、 $-0.88$ 、ナトリウム錯体では、 $+0.76$  で電荷移動はほぼ完全に起こっている。これらのいずれの錯体でも、ドーパントとポリメチン鎖上アシル基の3個のCHグループは閉殻構造を作っている。2図に、これらの錯体の各原子上の過剰電荷と、スピン密度を示した。これらの値は、炭素の値に水素の値を加えて表示してある。 $(\text{CH})_3\text{Cl}$  または、 $(\text{CH})_3\text{Na}$  グループ2個の間に偶数個のCHから成る鎖が挟まれるとその鎖はポリエチレン鎖(閉殻構造)となり、奇数個のCHから成る鎖が挟まれるとその鎖はラジカル鎖(開殻構造)となるのがこの図からわかる。このことは、長いポリアセチレン鎖上に多数のドーパントを導入した際に、多くの安定な短いラジカル鎖を産み出す可能性を示している。これに基づいてドーパしたポリアセチレンのモデルとして2種の鎖



についてエネルギーバンド計算を行った。ここで、**A** は  $(\text{CH})_3\text{Cl}$  または、 $(\text{CH})_3\text{Na}$  グループ、**O** は、ラジカル鎖、**E** は、ポリエン鎖を表す。**\***は点対称の関係にあることを示す。

前者は荷電ソリトン-アンチソリトン構造とよばれていたものに対応し、後者は我々がボルソン構造と呼んでいるものである。



#### 4. 発表

田仲・田仲 Proceeding of Nobel Symposia 1991, Conjugated Polymers and Related Materials. The Interconnection of Chemical and Electronic Structure, to be published, Oxford Univ. Press. in press (1992)

田仲・田仲 Proceeding of Material Research Society, Fall Meeting, 1992, Boston

口頭発表

田仲・田仲 Nobel Symposia 1991, June, 1991 Lulea, Sweden

田仲・田仲 Material Research Society Fall Meeting 1991, Dec., Boston, USA.

田仲・田仲 分子構造討論会 1991, 9月 横浜

分	CB2	施
実	6,031	
許	15,200	

## 酵素反応および薬物受容体の量子力学的および動力学的研究

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

- 梅山秀明（北里大薬）、神谷健秀（同）、米田茂隆（同）、山下憲文（同）、北澤聖子（同）

### 1. 研究目的・内容

タンパク質は、生命を支える最も基本的な物質の一つであり、機能的・構造的側面から生命活動の中核をなすものである。本研究グループの目的は、酵素反応機構や薬物受容体相互作用機構を分子レベルで理論的に明らかにすることであり、この方向に沿って分子軌道法による酵素活性中心の計算や分子力場法によるタンパク質分子の計算を行ってきた。特にこの数年はタンパク質分子の熱的揺らぎのその機能に与える影響などを調べるため、生体中の巨大分子を扱える分子力学のプログラム（KOPT）の開発・整備を行いながら研究を進めてきた。今年度はセリンプロテアーゼ触媒部位の動的解析の一部に分子研計算機を用いた。

我々は以前にトリプシンの酵素反応の活性中心に与える周辺残基の運動の影響を調べるため、活性部位の残基の側鎖原子間の距離（His 57(N)- Ser 195(O)）の変位に対する分子の基準振動モードの寄与を調べることにより、プロトン移動の最も有利な反応経路は主に Ser側鎖の回転による局所的な変位によって実現されることを示した。<sup>1)</sup>今回は活性部位および結合部位を含めた分子全体の運動の影響を調べるとともにジスルフィド結合（SS結合）の存在が酵素分子に与える影響を考察するため、トリプシン分子のシスチンをアラニンに置換した分子の動的な構造についても調べた。トリプシンは分子中に6つのSS結合（SSBOND1~SSBOND6とする）を有する。NBRFデータベースに一次構造が登録されているセリンプロテアーゼについて6つのSS結合の保存性を調べてみると<sup>1)</sup>とくにSSBOND2, 5, 6などが保存性が高く、タンパク質の機能維持のために重要なものと考えられる。

### 2. 研究方法および成果

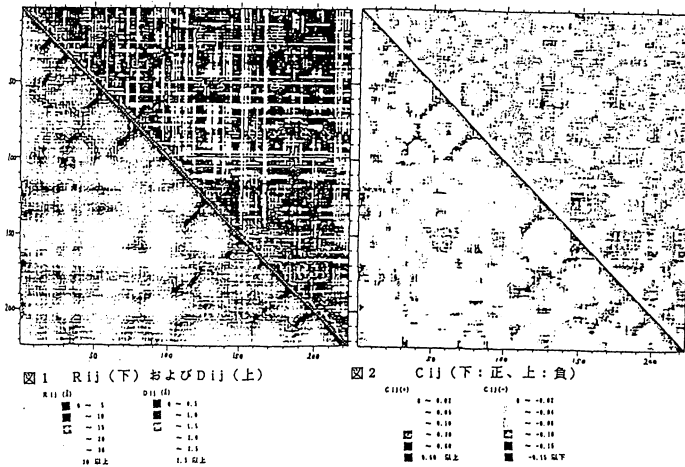
分子力場パラメータは AMBER ver. 3.0 rev.A のものを用い、X線結晶構造解析による構造（1TPO(PDB)）を初期値として全自由度を最適化した。united atom 近似による全原子数は 2039 となる。運動の解析は基準振動解析によった。全自由度のうち並進、回転、結合長、結合角の自由度を固定し、二面体角のみ（自由度1099）を用いたポテンシャル、運動エネルギーの2次微分行列を対角化して基準座標、振動数を得た。この構造をもとに6個のSS結合のCYSを順次ALAに置き換えて最適化し、同様の解析を行った。

1) トリプシンの振動構造 トリプシン分子は、その一次構造および立体構造より残基120番辺りを境に2つのドメインに分かれることがわかる。活性部位の His57、Ser195 は両ドメインにまたがって存在しており、酵素反応の遷移状態では両残基間のプロトン移動が重要であると考えられるため、もし2つのドメイン間の構造変化や大きな揺らぎがあれば酵素としての活性に大きく影響することが想像される。図1、2に各残基の重心間の距離  $R_{ij}$ 、距離の揺らぎ  $D_{ij}$ 、および運動方向の相関  $C_{ij}$ （正・負）を示す。



$$D_{ij} = \sqrt{\langle |\Delta r_i - \Delta r_j|^2 \rangle},$$

$$C_{ij} = \langle \Delta r_i \cdot \Delta r_j \rangle / \sqrt{\langle |\Delta r_i|^2 \rangle \langle |\Delta r_j|^2 \rangle}$$



R<sub>ij</sub>、D<sub>ij</sub>の比較からβシート内部の距離変化はやや小さく、ターン部分が他の残基に対して比較的動きが大きいことがわかるが、ドメイン間の相対運動を特徴づけるような構造はほとんど認められない。活性部位の残基間 Asp 102-His 57、His 57-Ser 195 はともに正の相関を示しており、分子全体に広がった global な振動構造が活

性中心に与える影響は少ないと考えられる。さらにHis(N)-Ser(O)のプロトンが移動する原子間距離変位の有効ポテンシャル<sup>1)</sup>の曲率も、分子全体の自由度を考慮した場合、自由度を活性部位中心に5Å、あるいは10Åと制限した場合などでほとんど変化が見られなかった。この結果は、反応の最適な経路が活性部位残基の側鎖の局所的な動きによって表されるという結論<sup>1)</sup>と一致するものである。

1) 神谷健秀、梅山秀明、分子構造総合討論会、1989年9月札幌；

Kamiya and Umeyama, Theory of Environmental Effects on

Molecular Structure and Chemical Reactivity, 1989年6月 カナダ

2) S S結合切断の影響 トリプシンおよび6つのS S結合部のCYSを順次ALAに置換した構造を比較した。SSBOND1(CYS 22-CYS 157)、SSBOND5(CYS 168-CYS 182)の変位はかなり大きく(残基重心間距離でそれぞれ最大 4.9、4.5 Å)、SSBOND2,3,4,6の変位は比較的小さい(約 2 Å、同上)。しかし変位の大きい場合でも変位の影響は置換した残基近傍に局在化しており、活性中心付近の残基の距離変化は比較的小さいことがわかった。

さらに残基重心間の距離変位およびC<sub>ij</sub>(native) - C<sub>ij</sub>(SSBOND<sub>x</sub>)などを調べた結果、S S結合の消失に伴う振動構造の差異は極めて僅かであり分子全体の振動構造には大きな影響を与えないことがわかった。

### 3. 発表・出版実績

神谷、梅山、構造活性相関シンポジウム 1991年11月川口

米田、梅山 情報化学討論会 1991年11月川口

北澤、米田、梅山 情報化学討論会 1991年11月川口

山下、神谷、米田、菰岡、梅山、構造活性相関シンポジウム 1991年11月川口

三井、神谷、米田、船橋、梅山、構造活性相関シンポジウム 1991年11月川口

Yoneda and Umeyama、投稿中

分	CB4 施
実	23,373
許	23,600

ヘモグロビンの動的立体構造

Dynamic Aspect of Conformation of Hemoglobin

○妹尾 康喜 (名大 理)

1. 研究目的・内容

ヘモグロビンは最も研究の進んだ分子として蛋白質研究において先導的役割を果たす。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基本的手段として、酸素吸着によるヘムの構造変化、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次構造変化の個々のレベルの特性と異なるレベル間の相互作用を統一的に解析することにより、協同的酸素吸着の仕組みを深く理解することを目的にする。第1段階としてミオグロビンの3次構造のダイナミクスを研究し、現在第2段階としてヘモグロビンの $\alpha$ 鎖と $\beta$ 鎖から成る2量体 $\alpha/\beta$ の計算を進めている。ここでは特に2つのサブユニットの相対的運動という4次構造のダイナミクスに重点を置く。2量体の計算を基礎に、4量体であるヘモグロビンの研究はその2回対称性を利用して容易に着手出来る。

2. 研究方法・計算方法

方法は2量体 $\alpha/\beta$ のX線構造から出発するニュートン法でのエネルギー極小化と極小点における基準振動の解析である。蛋白質は多くのエネルギー極小構造を持つので、複数の極小構造について共通の動的性質を求めるのが望ましい。アミノ酸残基のイオン化に関して2通りの場合を考え、それぞれの場合に2通りの標的関数を用いてエネルギー極小化を行い4つの異なる極小構造を得た。エネルギー極小化による動きは最小自乗法の重ね合わせによりサブユニット内の動き(変位ベクトル;  $\vec{v}_i$ )とサブユニット全体の並進・回転(外部運動: 変位ベクトル;  $\vec{v}_e$ )に分ける。基準振動( $n$ 番目の固有ベクトル;  $\vec{v}_n$ )もサブユニット内部の動きの成分とサブユニットの外部運動成分に分けられる(サブユニットを剛体として計算される振動モード  $\vec{u}_m$  を用いる)。4つの構造に対する  $\vec{v}_e, \vec{v}_n, \vec{u}_m$  の間の関係を質量調整原子座標による内積の計算で調べ、2量体の動きの特徴を掴む。

3. 研究成果

- (1) [エネルギー極小化] 4つの場合(a, b, c, d)のエネルギー極小化による動きはサブユニット内の内部運動( $\vec{v}_i$ )が1原子平均1.2~1.3 Å, 外部運動( $\vec{v}_e$ )が1.0~1.3 Åで大体大きさが等しく、全体で1.6~1.8 Åである。4つの構造の違は大部分 $\vec{v}_i$ により、サブユニットの外部運動( $\vec{v}_e$ )は殆んど等しい。図1にcase aの $\vec{v}_e$ を示すが、これは2つのサブユニットの回転で良く表わされる。大きく動く部分はCヘリックスからCDコーナー、FヘリックスからFGコーナーを中心とする領域および両末端側であるが、N末端側を除くこれらの領域はヘモグロビンの中で他の2量体 $\alpha 2\beta 2$ と接触相互作用を持つので、図1の外部運動 $\vec{v}_e$ はヘモグロビンが2つの2量体に解離する際の4次構造変化と見做される。
- (2) [基準振動] 4つの場合のそれぞれについて、全自由度の基準振動 $\vec{v}_n$  ( $n$ 番目)とサブユニットを剛体として計算するときの基準振動 $\vec{u}_m$  ( $m=1, 2, \dots, 6$ )の内積 $\langle \vec{u}_m | \vec{v}_n \rangle$ を計算し

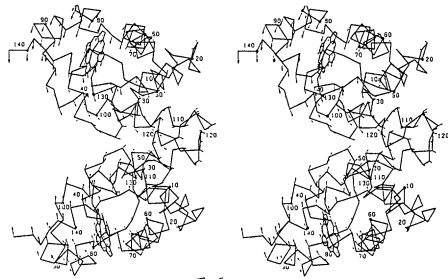


図1

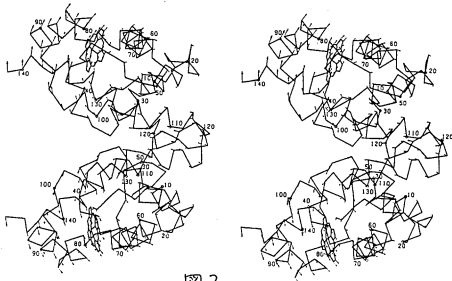


図2

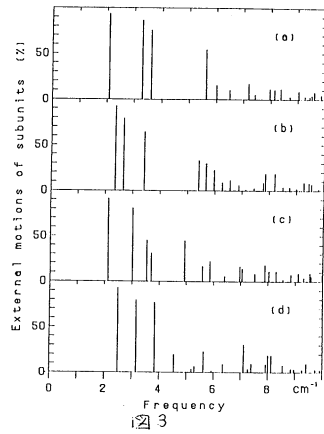


図3

図1. (立体図) エネルギー極小化による変位の外部運動成分(case a;  $C^\alpha$ 原子と鉄ポルフィリン環; 上,  $\alpha$ 鎖, 下,  $\beta$ 鎖)

図2. 最低振動数モード(case a)

図3. 振動数 $10\text{ cm}^{-1}$ 以下の基準振動に対するサブユニットの外部運動の寄与(%)。

以下の事が分った。第1に最初の2,3の低振動数モードはエネルギー極小構造の違いに殆んど依存しない。特に最低振動数モードは4つの構造でほぼ同じである( $\langle \vec{u}_1 | \vec{v}_1 \rangle = 0.94 \sim 0.98$ )。第2にすべての場合について低振動数モードに占めるサブユニットの外部運動の成分は大きい。図3に振動数 $10\text{ cm}^{-1}$ 以下の基準振動に占める外部運動の割合(%、 $\sum_n \langle \vec{u}_n | \vec{v}_n \rangle^2$ )を示す。特に振動数 $\sim 2\text{ cm}^{-1}$ の最低振動数モードの93%以上はサブユニットの剛体運動であり、すべての場合について $\vec{v}_1$ と $\vec{u}_1$ は非常に似ている( $\langle \vec{u}_1 | \vec{v}_1 \rangle \sim 0.90$ )。図2にcase aの最低振動数モードを示す(常温での平均振幅を4倍に拡張)。(3)[エネルギー極小化による動きと基準振動の関係] エネルギー極小化による外部運動( $\vec{v}_e$ , 図1)と最低振動数モード( $\vec{v}_1$ , 図2)は動きの方向が良く似ている。 $\vec{v}_e$ を規格化したベクトルを $\vec{e}$ とすると内積 $\langle \vec{e} | \vec{v}_1 \rangle$ は $0.75 \sim 0.85$ である。

以上のことから、4つの場合に共通して図1(エネルギー極小化による外部運動)と図2(最低振動数モード)に見られる開閉運動(2つのサブユニット間の界面を蝶番とする)は2量体 $\alpha/\beta$ に特徴的な4次構造の動きであると言える。

#### 4. 発表・出版実績

- (1) 妹尾 Cell Science 7, 603 (1991)
- (2) 妹尾 第64回生化学会シンポジウム, 1991年10月 東京
- (3) 倭、肥後、妹尾、郷 Proteins, 投稿中
- (4) 妹尾 J. Mol. Biol., 投稿予定

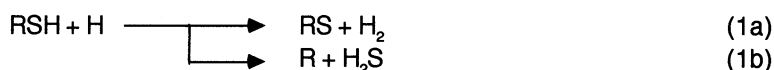
分	C B 7 施
実	87,905
許	88,000

## Paths and Dynamical Mechanisms of Elementary Reactions

○笛野高之・奥山 格・平田雄志・巽 和行・高根慎也（阪大基礎工）

## 1. 研究目的

含硫黄化合物の反応は、類似の酸素化合物の反応と比較すると異なる生成物を経る場合があり、興味深い。たとえば、アルコール類と水素原子との反応ではもっぱら水素引き抜き反応であるのに対し、チオールと水素原子との反応ではメルカプト基の引き抜き、すなわちラジカルの置換反応も併発して起こることが知られている。



(1b)の置換反応は、まず水素付加体を経て生成する機構であると考えられてきた。そのような中間体がはたして安定に存在し得るかどうかは非常に興味ある点である。ここでは硫黄化合物のモデルとして硫化水素およびメタンチオールを取りあげ、*ab initio* MO計算を用いてラジカル種との反応のメカニズムの検討を行なった。

## 2. 計算方法

安定構造ならびに反応の遷移状態は、エネルギー勾配法を用い、Hartree-Fockのレベルで決定した。用いた基底関数は6-31G\*\*である。得られた各構造のもとでMRD-CI計算を行ない、最終的なエネルギーとした。CI計算では、構造最適化で用いた6-31G\*\*の他にさらに硫黄原子上に4s( $\zeta = 0.023$ )および4p( $\zeta = 0.020$ )型のRydberg軌道を加えた基底関数についても検討した。

## 3. 研究成果

3.1  $\text{H}_2\text{S} + \text{H}$ 

ラジカル種の一例として水素原子の場合の結果を以下に示す。硫化水素との反応の置換反応(1b)は、水素付加体は安定な中間体としては存在せず、図1-aの遷移状態を経て進行する素反応であることがわかった。この遷移状態はほぼT型の構造をもっており、振動解析を行なったところ、確かに虚数の振動数が1つだけ存在した。基底関数にRydberg軌道を加えた場合の活性化エネルギーは、水素引き抜き反応が3.6 kcal/mol、置換反応が11.9 kcal/molとなった。

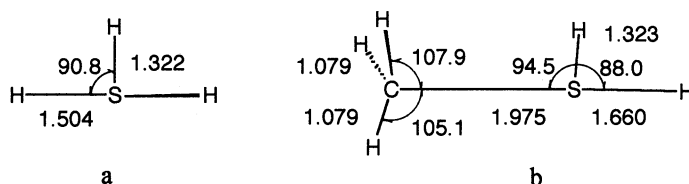


図1 置換反応の遷移状態

### 3. 2 $\text{CH}_3\text{SH} + \text{H}$

メタンチオールと水素原子との置換反応の場合も同様に水素付加体は存在せず、図 1-b の構造の遷移状態が確認された。水素原子引き抜き反応の活性化エネルギーが  $7.7\text{kcal/mol}$  であるのに対し、この置換反応の活性化エネルギーは  $4.5\text{kcal/mol}$  とむしろ置換反応の方が有利に起こりうることを示唆している。天野らはこの反応について生成物の分布や重水素を用いた実験などから、さきの置換反応の機構を提案している。彼らのグループではさらに半経験的分子軌道計算を行ない、この置換反応が活性化エネルギー  $3.8\text{kcal/mol}$  の水素付加体を經由する機構であると結論しているが、今回の計算は、置換反応がそのような付加体を経ずに、ほぼ同程度のエネルギー障壁をもつ素反応 ( $\text{S}_{\text{H}2}$ , bimolecular homolytic substitution) によって進行していることを示唆している。

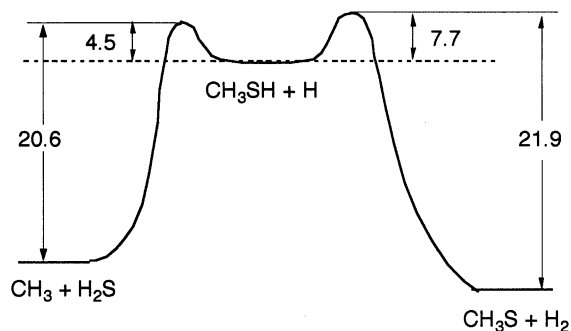


図 2 ポテンシャルエネルギー図

### 4. 発表論文

- 1) 横山啓一, 高根慎也, 笛野高之 *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 2230 (1991).
- 2) 高根慎也, 笛野高之 分子構造総合討論会, 91年10月東京.
- 3) 笛野高之, 横山啓一, 高根慎也 *Theor. Chim. Acta (Berlin)*, **82**, 299 (1992).
- 4) 高根慎也, 笛野高之 *Theor. Chim. Acta (Berlin)*, 投稿中.
- 5) 笛野高之, 高根慎也 *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 投稿中.
- 6) 笛野高之, 高根慎也, 横山啓一 *J. Phys. Chem.*, 投稿予定.

分 CCφ 施
実 37,156
許 37,600

○藤本 博(京大工)、畑上 到(京大工)、有田直正(京大工)、窪田雅明(京大工)、  
澤田義人(京大工)、中尾之泰(京大工)、小杉信博(京大工)、大石泰生(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、立体化学的見地から明らかにすることを目的としている。この目的に沿って、有機分子間におこる反応や遷移金属錯体の関与する反応などについて、遷移状態や中間体の構造を精密に計算し、さらに、軌道相互作用の方法を拡張して、精密な理論計算と簡明な化学の基礎概念を結びつける試みを行った。

### 2. 研究方法・計算方法

分子および化学相互作用系の電子構造をライブラリーの非経験的分子軌道法により計算した。計算の結果を自作のプログラムを用いて表現し直し、相互作用の局所的特性の解析と反応性の評価、予測を試みた。

### 3. 研究成果

#### 大きな分子の局所的反応性に関する研究

分子と分子の相互作用を理解する簡便な方法として軌道相互作用の考えがひろく使われてきた。とりわけ、フロンティア軌道理論はよく利用される。しかし、分子が大きくなるにつれて軌道の数が増し、最高被占軌道や最低空軌道に近いエネルギーをもつ被占軌道や空軌道が多数現れるので、特定の一つの軌道だけで反応を議論することが困難になる場合も多い。ある一つの反応形式に対して試薬あるいは基質として機能しうる最小の分子では、電子の非局在化はほぼ完全にフロンティア軌道によって表現される。本研究課題では、この知見に基づき、より複雑な分子の被占軌道空間に最小分子の最高被占軌道を射影し、空軌道空間に最小分子の最低空軌道を射影することにより、反応様式ごとに最適の反応性軌道を作り出し、それによって定義される官能基が示す局所的な電子供与能、受容能を評価して反応性を議論する方法を提案してきた。図1はMayrらが測定した23種のアルケンの求電子試薬に対する反応性と計算から求めた反応性の尺度を比較したものである。これらのアルケンは3つのグループに分かれることが判る。この結果を調べると、Iのグループは一方の炭素にのみ置換基を、IIのグループは両方の炭素に置換基を、IIIは対称に4つの置換基をもつアルケンであった。実験ではこれらのアルケンをひとまとめにして相対反応性を議論しているが、二つの異なる反応機構が機能していることがわれわれの計算結果から示唆された。

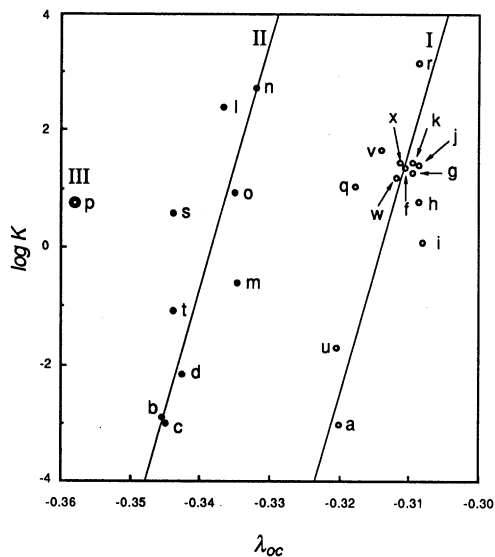


図1 アルケンの反応性と反応速度

図1はMayrらが測定した23種のアルケンの求電子試薬に対する反応性と計算から求めた反応性の尺度を比較したものである。これらのアルケンは3つのグループに分かれることが判る。この結果を調べると、Iのグループは一方の炭素にのみ置換基を、IIのグループは両方の炭素に置換基を、IIIは対称に4つの置換基をもつアルケンであった。実験ではこれらのアルケンをひとまとめにして相対反応性を議論しているが、二つの異なる反応機構が機能していることがわれわれの計算結果から示唆された。

## 遷移金属ヒドリド錯体の構造と反応

6配位遷移金属錯体の分子内配位子位置交換反応の機構については、これまでに多くの研究が報告されている。 $H_2ML_4$ 型の分子はこのような分子内転移をおこし、シス-シスまたはシス-トランス間でスクランプリングをおこすことが知られている。本研究では、これまでに提唱されてきた反応機構に加え、 $\eta^2-H_2$ 錯体 2 の生成をとまなう機構について、その遷移状態の構造を非経験的分子軌道計算により求めた。 $H_2Fe(CO)_4$  では図2の構造のうち、2の活性化エネルギーが低いが、 $H_2Ru(PH_3)_4$ では比較的高く、3aまたは5に示される遷移状態を通る反応機構を考えるのがもっとも合理的である。いずれの場合にも、 $\eta^2-H_2$ 配位子をもつ中間体 2' は存在しない。2、5からシス-シス配位子交換、3aからシス-トランス配位子交換が

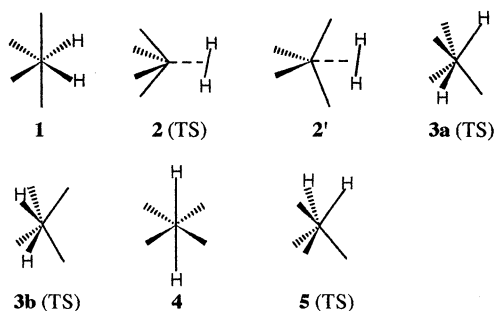


図2 Ru-ヒドリド錯体の構造

表1 Ru-ヒドリド錯体のエネルギー

$H_2Ru(PH_3)_4$	1	2	3a	3b	4	5
HF/ECP1DZ	0.	53.1	44.5	58.7	4.73	48.7
MP2/HF	0.	43.7	39.0	52.2	17.5	35.8
MP2/MP2	0.	43.0	39.0			35.7

おこると考えられる。遷移状態 2 にいたる活性化エネルギーは、 $C_4v$ 対称の  $ML_4$  フラグメントの e 対称軌道から  $H_2$  配位子の空軌道への逆供与の大きさによって決まるものと考えられる。表1に、 $H_2Ru(PH_3)_4$  についての計算結果を示す。

## ケイ素化合物の反応

ケイ素化合物は高配位の中間体あるいは遷移状態を容易に形成しうる点で、炭素の化合物とは大きく異なる。近年、反応中間体として6配位ケイ素が介在している可能性が指摘され、種々の有用な合成反応が検討されている。そこで、5配位のフルオロシリケートアニオンがさらに  $H^-$  あるいは  $F^-$  と反応するプロセスについて、その遷移状態構造を計算で求めた。この種の反応は溶媒和された対カチオンが配位子の近傍に存在する環境下で進行するが、第6番目の配位子が付加しても、それに対してトランスの位置にある配位子とケイ素中心との結合はほとんど弱められないことが示された。この結合生成に対する柔軟性は、炭素化合物の置換反応と比べて顕著な違いである。炭素化合物の二分子的求核置換反応では遷移状態において炭素中心に攻撃試薬と新しい結合をつくる軌道ローブが成長しないが、ケイ素の場合には大きな結合性ローブが発達することが示された。こうして形成される6配位ケイ素種は遷移状態から大きくは安定化されないため、容易に配位子の一つを放出し、あるいは、転移を伴う配位子の再編を行って、出発5配位種とは異なる新たな5配位種を生成することができる。有機合成化学上、有用なプロセスとして広範な応用が考えられる。

## 4. 発表・出版実績または予定

藤本、畑山、川崎、大石、J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 989 (1991).

大石、藤本、Albright、投稿中

藤本、有田、玉尾、投稿中

# 光化学反応機構に関する量子化学的研究

Quantum Chemical Research on Photochemical Reaction Mechanism

(千葉大薬) ○津田 穰、笈川節子、畑 晶之、古川伸二

分	CC1 施
実	66,917
許	68,400

## 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3課題について研究を行ったので報告する。計算方法は(1)、(3)では *ab initio* MO法を用い、分子研ライブラリプログラムGAUSSIAN88を主として使った。(2)ではMNDO法を用い、MOPAC5.0を拡張して使った。

## 3、研究成果

### (1) Si(001)表面の自然酸化膜生成過程<sup>1)</sup>

酸素分子のSi表面への吸着は、Si表面酸化の最も初期の過程であり、酸化のメカニズムを解明する上での重要なポイントとなる。そこで、Si(001)表面再配列により形成される(2x1)対称ダイマー構造と酸素分子との反応を考察した。酸素分子の基底状態はスピン三重項状態であり、一重項状態は約20 kcal/mol も高い。従って酸素分子はまず三重項状態で吸着反応を開始すると考えられる。これに対し、表面Siダイマーは一重項状態が基底状態であるが、励起状態である三重項状態との差は数 kcal/mol しかない。一重項ダイマーとの反応で系全体が三重項で反応が進行する場合を昨年報告したが、今回、表面ダイマーが三重項状態で系全体がスピン五重項状態となる場合を研究した。反応途中で五重項状態を介することにより、三重項状態の遷移状態を bypass して、低い活性化エネルギーで酸素分子が解離する可能性があると考えられたからである。計算に使ったモデルは、ダイマーを構成する2つのSi原子のみに注目したSi<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>系と、下層原子の影響を考慮したSi<sub>9</sub>H<sub>12</sub>+O<sub>2</sub>系である。基底関数には3-21Gを用いた。計算の結果、(a)五重項状態でも酸素分子の自然解離は起こらない。(b)五重項状態での酸素分子解離の遷移状態の位置は、三重項状態の場合よりも酸素分子がダイマー表面にかなり近付いた所に存在し、解離に必要な活性化エネルギーは系が三重項状態の場合(20kcal/mol)よりもかなり大きい(MP4補正後80 kcal/mol)ことがわかった。酸化反応により最終的にシリコン酸化物と三重項状態の酸素原子が生成されるという反応機構は昨年報告の通りである。この結果、この酸化反応では五重項状態を介する可能性は少ないものと考えられる。現在、一重項状態を介する経路について詳細な検討を行なっている。

### (2) 炭素原子によるC(001)面のSBステップ成長機構<sup>2)</sup>

メタンプラズマ中のダイヤモンド結晶成長において、炭素原子が反応活性種である場合の成長過程の研究を行った。C(001)面が同族のSi(001)面と同じように成長しているならば、その成長過程は面方向(SAステップとSBステップ)によって異なり、成長速度が大きく異なるはずである。そこで、始めにSBステップ成長の研究を行った。モデルにはC原子44、H原子34の分子系を用い、MNDO法で計算した。SBステップ成長はダイマー列が延びる方向にその面が成長する反応である。計算の結果成長過程にはタイプIとタイプIIの二種類のSBステップ構造が見れることがわかった。タイプIのフロンティア軌道を見ると、LUMOと第二HOMOではステップ角のC原子にσ型のダングリングボンドが分布することがわかった。ここにC原子が近づく





分 CC2 施  
実 278,460  
許 280,000

# 励起分子と触媒系の電子状態と化学反応

Electronic Structure and Chemical Reaction of  
Excited Molecules and Catalytic Systems

(京大工) ○中辻 博、波田 雅彦、水上 善博、中井 浩巳、江原 正博、  
杉本 学、福西 快文、実広 信哉、吉本 正美

## 1. 研究目的・内容

本課題では、主に次の4つのテーマについての理論計算を行った。

- (1a)  $TiCl_4$ の励起状態・イオン化状態に関する研究
- (1b) 過マンガン酸イオンの光分解反応に関する研究
- (1c)  $M$ 錯体の金属核NMR化学シフトに関する研究
- (1d)  $Li$ 金属表面への水素分子の化学吸着に関する研究

## 2. 研究方法・計算方法

- (2a, 2b) SAC/SAC-CI法(SAC85プログラム)を用いた。
- (2c) HONDOGプログラムを基とし、有限摂動法によった。
- (2d) Embedded Cluster Modelに基づくab-initio SCFプログラムを開発し、使用した。

## 3. 研究成果

(3a)  $TiCl_4$ はTd対称性を持つ代表的な遷移金属錯体であり、低温で十分な蒸気圧を持つことから、数多くの電子スペクトルが報告されてきた。しかしながらその電子状態はvalence MOのエネルギーが接近しているために複雑であり、イオン化スペクトルではouter valence領域の帰属さえも困難であった。今回我々はSAC/SAC-CI法を用いて $TiCl_4$ の励起状態・イオン化状態について広範囲なエネルギー領域にわたる理論計算を行い、そのスペクトルを同定した。基底関数はTiに $[6s2p3d]+2p$ 、Clに $[4s3p]+2s, 2p$ を用いた。 $TiCl_4$ ではoccupied 12軌道、virtual 46軌道をactive spaceとしたSAC/SAC-CI計算を行った。

図1に $TiCl_4$ の実験と理論の励起スペクトルを比較する。 $TiCl_4$ のスペクトルは励起状態の性質から2つの領域に分類することができる。領域IはLigand(L)→Metal-Ligand(M-L)の電荷移動型遷移あるいは $M+L \rightarrow M-L$ の遷移であり、領域IIはRydberg励起で特徴づけられる。領域Iには4つの吸収ピークが観測されているが、これらは主に遷移強度の大きい $1T_2, 3T_2, 7T_2, 8T_2$ 状態に帰属した。非対称な第3バンドはこれまでJahn-Tellerによるものと説明されていたが、今回 $2e_g \rightarrow 4t_2, 2a_1 \rightarrow 4t_2$ と異なる電子遷移であることがわかった。この領域では、 $M+L \rightarrow M-L$ の励起が大きな遷移双極子能率を持つ。また領域IIでは、状態のセカンドモーメント $\langle r^{-2} \rangle$ は455auと領域I(433au)に対して著しい違いがみられる。これらの状態はRydberg励起であるが、定量的な記述のためには配位子上のRydberg基底に加えてanion基底が重要であることがわかった。実験値からの平均誤差は、領域I, IIを通じて0.22eVであった。

図2,3に $TiCl_4$ のouter valence及びinner valence領域のイオン

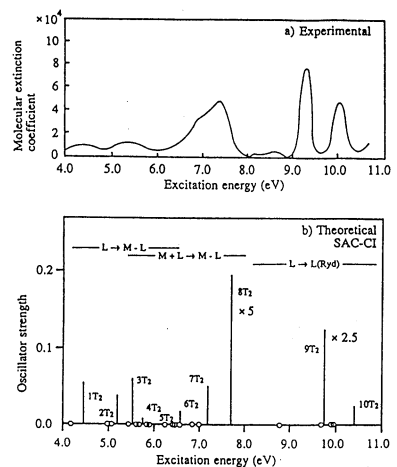


図1.  $TiCl_4$ の励起スペクトル

化スペクトルを示す。Outer valence領域に存在する状態はKoopmans的に記述することができ、IPは $(1t_2)^{-1}(3t_2)^{-1}(1e)^{-1}(2t_2)^{-1}(2a_1)^{-1}$ の順である。 ${}^1T_2, {}^1T_1$ 状態ではS-0相互作用による分裂が存在するが、配位子によるものが支配的であり、理論では $(1t_2)^{-1}$ に対して分裂幅0.058 eVが計算された。実験で観測されるバンドA,Bのshoulderはそれぞれ0.145, 0.196 eVであることから、これらはS-0相互作用及びJahn-Teller相互作用が共に寄与しているものと考えられる。平均誤差は0.19 eVであった。Inner valence領域のスペクトルはこれまで実験では観測例がない。これはClの(3s)殻がuv励起に対してイオン化のcross sectionが小さいことによる。今回の計算から、Shake-up状態は18.3 eV付近から存在するが、Koopmans型の状態から離れて存在しているために強度は非常に小さいことがわかった。図3に示したように25-30 eVには $(1t_2)^{-1}, (1a_1)^{-1}$ 状態と相互作用した多くのSatellite peakが得られた。

(3b) 過マンガン酸イオンは強い酸化剤として広く用いられており、その電子状態は大変興味を持たれてきた。実際、過マンガン酸イオンの可視紫外光吸収スペクトルについては、ふるくからかなりの実験データが蓄積されている。本研究では、SAC/SAC-CI法を用いて、過マンガン酸イオンの基底状態及び励起状態の計算を実行した。その結果、実験的に観測される4つの吸収バンドはすべて ${}^1T_2$ 状態への許容遷移であることが示された。図4は、実験的及び理論的に求めた過マンガン酸イオンの吸収スペクトルであり、これまでの理論研究では再現性が悪かった励起エネルギーがかなり改善され、振動子強度もよく再現されている。第1

及び第3吸収バンドは強い吸収強度を持っており、次に述べる光分解反応と深く関係している。

図5は、過マンガン酸イオンが分解し酸素分子を放出する反応過程について、SAC/SAC-CI計算により求めたポテンシャルカーブである。このカーブから考えられる光分解のメカニズムは、最近Leeらの提案したScheme Iとよく対応している。まず、正四面体(Td)構造にある過マンガン酸イオンは、光を吸収する

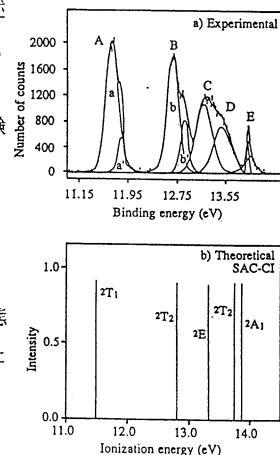


図2.  $TiCl_4$ のouter valence領域のイオン化スペクトル

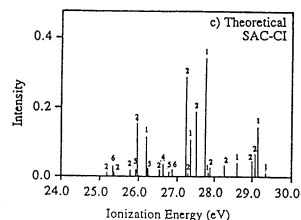


図3.  $TiCl_4$ のinner valence領域のイオン化スペクトル

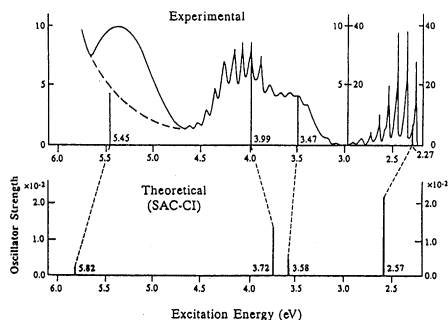


図4.  $MnO_4^-$ の実験及び理論による電子励起スペクトル

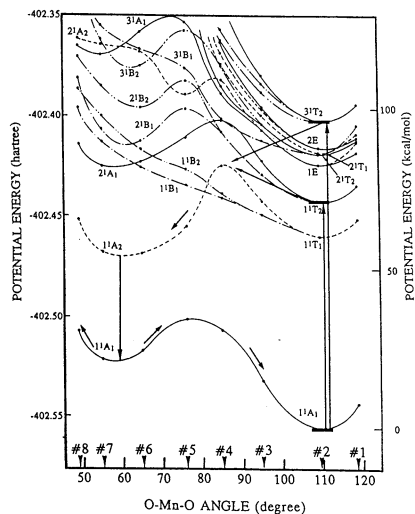
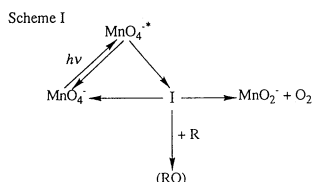


図5.  $MnO_4^-$ の光分解過程に対する基底状態及び励起状態のポテンシャルカーブ。

ことにより $1^1T_2$ 状態と $3^1T_2$ 状態に励起される。励起された分子は最低励起状態の $1^1T_2$ 状態に緩和する。この $1^1T_2$ 状態はより安定なperoxo型の $1^1A_1$ 状態につながり、緩和の際に構造変化することが考えられる。その結果到達した基底状態のperoxo錯体は、もとのTd錯体に戻る場合にも、また酸素分子を分解放出する場合にもバリアーが存在する。したがって、これが実験的に提案されている長寿命の中間体であると考えられる。さらに、実験的に観測される波長依存性の起源は、励起分子が中間体に移行する過程に存在するポテンシャルバリアーであると考えられる。また、光分解であるにも関わらず長波長領域で温度依存性があるのも、このバリアーに由来すると考えられる。以上のように本研究では、reliableな基底状態及び励起状態のポテンシャルカーブを得るにより、過マンガン酸イオンの光分解反応のメカニズムを理論的に解明することができた。

(3c) これまでに我々は様々な遷移金属核NMR化学シフトの理論計算を行い、その電子的メカニズムを明らかにしてきた。今回は興味深いハロゲン依存性を調べるために、 $NbX_n \rightarrow Y_n^-$  ( $X, Y = F, Cl, Br; n=0-6$ )のNb化学シフトに注目した。化学シフト $\delta$ は磁気遮蔽定数 $\sigma$ の差であり、この $\sigma$ はFinite perturbation法によって計算した。 $\delta$ の計算値と実験値の相関を図6に示す。この錯体ではHartree-Fock近似で良好な結果が得られることがわかる。 $\sigma$ を解析したところ、反磁性項 $\sigma^{dia}$ の変化は4133-4667ppmと比較的小さいのに対し、常磁性項 $\sigma^{para}$ は-1748から-4638ppmと非常に大きく変化することがわかった。 $\sigma^{para}$ は $F \rightarrow Cl \rightarrow Br$ の順に高磁場シフト、 $\sigma^{dia}$ は低磁場シフトに寄与しており、後者によって化学シフトの方向が決まっている。また、 $\sigma$ を分子軌道の寄与に分けたところ、 $\sigma^{para}$ はvalence MOの寄与で決まること、原子軌道ではNbのd軌道がその変化を担っていることがわかった。従って、Nbのd軌道からなる分子軌道がNb化学シフトを決めていると言える。

配位子の置換は、電子状態に次のような変化を引き起こす。すなわち占有軌道は配位子がよりソフトになるほど不安定化、空軌道は余り単位の変化しないものもあるが、全体としてはエネルギー的に安定化する。特に、エネルギー的に低い空軌道である反結合性の $2t_{2g}, 2e_g$ は大きく安定化する。これらの軌道へ電子励起した励起状態は、化学シフトに寄与する励起状態の中でも、配位子の性質をよく反映するものと考えられる。 $\sigma^{para}$ は2次の摂動項であるから、

$$\sigma^{para} = \sum \langle 0 | L | n \rangle \langle n | L | r^{-1} | 0 \rangle / (E_n - E_2)$$

の様に見える。上に述べた解析結果も併せて考えると、化学シフトを決めているのは結合性軌道 $1t_{2g}, 1e_g$ から反結合性軌道 $2t_{2g}, 2e_g$ への磁氣的許容な励起状態で、そのmixingの大きさは遷移エネルギー $\Delta E$ に依存すると思われる。

次に電荷分布と化学シフトとの相関を図7に示す。横軸にはNbのNet chargeをとった。Nbの周りの電子数の増加と共に化学シフトが低磁場シフトしており、両者間には直線的な相関があることがわかる。この相関は次のように理解できる。まず、電荷分布の変化は配位子のp軌道とNb 4d軌道の相対的な位置で決まる。配位子のp軌道は、 $F \rightarrow Cl \rightarrow Br$ の順にエネルギー的に高くなり、Nb 4d軌道に接近するので、結合のイオン性が減少する。化学シフトは結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー差に依存しているが、これが順に減少するのはNbのd軌道と配位子のp軌道の間の相互作用が重なるの大きさに依存しているからである。

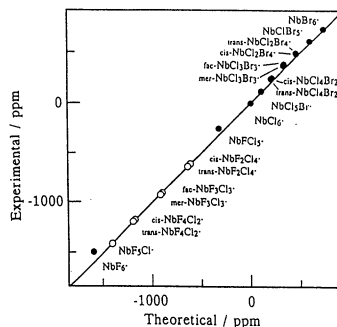


図6. Nb化学シフトの計算値と実験値の相関

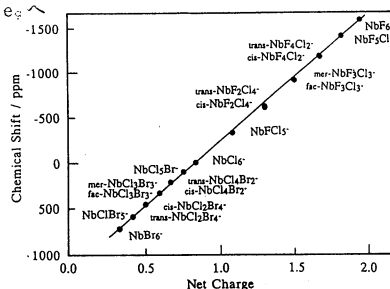


図7.  $NbX_n \rightarrow Y_n^-$  ( $X, Y = F, Cl, Br; n=0-6$ )におけるNb-化学シフトとNb net chargeの関係

(3d) 金属や半導体表面の触媒作用を理論的に研究する際に通常、クラスターモデルが用いられている。しかし、クラスターモデルでは、クラスターの背後にある固体金属の影響を完全に無視しているため固体の効果が十分に含まれず、触媒作用や化学吸着が表現できなかつたり、結果がクラスターサイズに依存するといった不都合な場合があった。

そこで、クラスターモデルを基礎に周囲のバルクの効果を取り込む方法として、GrimleyとPisaniは、小さなクラスターをより大きなクラスターに埋め込み、後者の効果をeffectiveに表現するような近似的な方法をGreen関数法によって考案した(embedded cluster model:ECM)。我々は、この方法にいくつかの改良を加え、新しくab-initioプログラムを開発し、Li表面への水素分子の化学吸着に応用した。この系では各吸着サイトの安定化エネルギーに余り差が無いため吸着構造がよく分かっていない。

図8のLi<sub>10</sub>、Li<sub>14</sub>クラスターを固体のモデルとみなし、黒丸で示したLi<sub>2</sub>をembedした。比較のため、5種類の計算を行った。Li<sub>2</sub>クラスター、Li<sub>2</sub>をLi<sub>10</sub>とLi<sub>14</sub>にembedしたembedded cluster、Li<sub>10</sub>、Li<sub>14</sub>のfull clusterのそれぞれに、H<sub>2</sub>を図8に示したように水平に近づけ解離吸着させた。図9は反応経路に沿ったポテンシャルカーブである。実線はECM、点線はクラスターモデルの結果である。図10に、各クラスターとECMでの平衡核配置と安定化エネルギーを示す。ECMはクラスターモデルと異なり、on-top吸着に相当する極小を示し、またbarrierが高い。

図10において、小さな黒丸は各クラスターに吸着されたHを示し、左の数字は、吸着による安定化エネルギー、( )内の数字はHの電荷を示している。Li<sub>10</sub>、Li<sub>14</sub>クラスターには、それぞれ31kcal/mol、14kcal/mol安定な3-fold-follow、bridgeサイトへの吸着が見られ、ECMでは、24~35kcal/mol不安定であるが、on-topサイトへの吸着がみられた。又、embedすることにより吸着水素の電荷は-0.2から-0.3に増加した。この計算で用いたモデルは十分な大きさでなかったが、固体の効果が吸着構造や電子状態に大きな影響を与えることが示された。

#### 4. 発表・出版実績

- |  |   |
|--|---|
| 1. 中辻, J.Chem.Phys. 94, 6716 (1991).                 | 12. 中辻, 中井, Can. J. Chem. 印刷中.          |
| 2. 中辻, 中井, 福西, J.Chem.Phys. 95, 640 (1991).          | 13. 中辻, 波田, 川崎, Inorg. Chem. 印刷中.       |
| 3. 中辻, J.Chem.Phys. 95, 4296 (1991).                 | 14. 杉本, 金山, 中辻, J. Phys. Chem. 印刷中.     |
| 4. 中井, 大森, 中辻, J.Chem.Phys. 95, 8287 (1991).         | 15. 中辻, 中井, J.Chem.Phys. 投稿中.           |
| 5. 中辻, Chem.Phys.Lett. 177, 331 (1991).              | 16. 福西, 中辻, J.Chem.Phys. 投稿中.           |
| 6. 中辻, 平尾, 水工, Chem.Phys.Lett. 179, 555 (1991).      | 17. 中辻, 波田, 近藤, Chem.Phys.Lett. 投稿中.    |
| 7. 水上, 中辻, J.Mol.Struct. (THEOCHEM) 234, 469 (1991). | 18. 中辻, 中井, Chem.Phys.Lett. 投稿中.        |
| 8. 水上, 中辻, 波田, 佐々木, 杉本, Chem.Lett. 2119 (1991).      | 19. 中辻, 中尾, Chem.Phys.Lett. 投稿中.        |
| 9. 中辻, 江原, Palmer, Guest, J.Chem.Phys. 印刷中.          | 20. 中辻, 井上, 中尾, J.Phys.Chem. 投稿中.       |
| 10. 中辻, 伊沢, J.Chem.Phys. 印刷中.                        | 21. 中辻, 金山, 杉本, J.Phys.Chem. 投稿中.       |
| 11. 中辻, 福西, Int. J. Quant. Chem. 印刷中.                | 22. 中辻, Int. J. Quant. Chem. Symp. 投稿中. |
23. 波田, 中辻, 吉良, 櫻井, 牛尾, 伊沢, 横野: 中辻, 大森, 中井: 福西, 中辻, 化学反応討論会, 1991年7月, 仙台.  
 24. 波田, 川崎, 中辻: 杉本, 金山, 中尾, 中辻: 江原, 中辻, Palmer, Guest, 分子構造討論会, 1991年11月, 横浜.  
 25. 中辻, 近藤, 波田: 中辻, 桑野, 福西: 福西, 中辻: 中辻, 永田, 波田: 中辻, 金山, 杉本: 中井, 中辻, 日本化学会春季年会, 1992年3月, 東大阪.

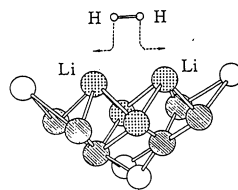


図8. Li<sub>2</sub> cluster(全体), Li<sub>2</sub> cluster(Oを除く)

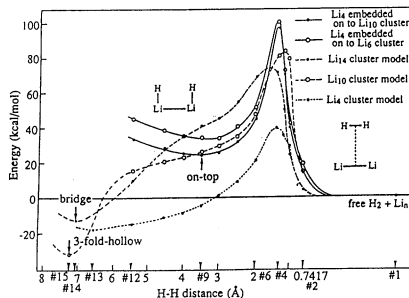


図9. Li<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>(n=4,10,14)系のポテンシャルカーブ

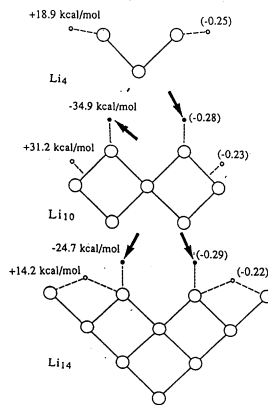


図10. Li<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>系の安定構造, 安定化エネルギー, 電荷. ←はECMの結果, その他はcluster modelの結果.

分CC7 施  
実 78,172  
許 79,600

表面および不純物系の電子状態

Electronic Structure of Surfaces and Impurity Systems

〇 浅田寿生, 星野敏春 (静岡大学工業短期大学部)

I. GGA 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)の大きき長所である、軌道に依存しないポテンシャルを用いることによる、“軌道易さ”を保持したこと、LDFに改変を加える形式がPerdew等により提唱され、これをGGA密度汎関数と呼ばれている。本研究は、この新しい汎関数による遷移金属に適用し、全エネルギーの計算から、これら金属の磁性と凝集について調べ、その向の相関の微視的機構を議論する事を目的とする。

(2) 研究方法, 計算方法

計算はLMTO法による。

(3) 研究成果

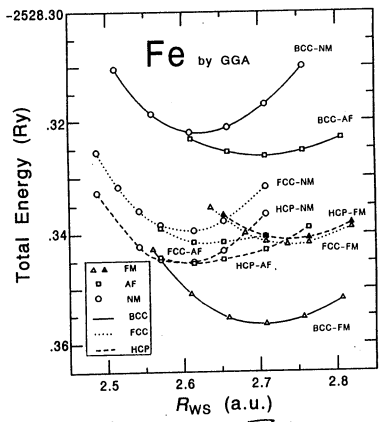
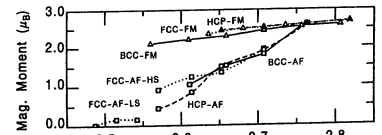
Fig. 1にFeのbcc, fcc, hcp相とそれらのnon-magnetic(NM), ferromagnetic(FM), antiferromagnetic(AF)相の全エネルギーのRws(Wigner-Seitz sphere径)依存性の計算結果を示す。実験との比較はFig. 2. この計算結果は、以下の主要な3点について実験結果をほぼ再現し、GGA汎関数がLDFより大きく3d遷移金属の磁性を改良できることである事を示した。

(i) Feのground stateは、実験で見られるようにbcc-FMである、 $Rws = 2.708 \text{ a.u.}$  (exp.  $2.66 \text{ a.u.}$ ), Bulk modulus  $1.43 \text{ kbar}$  (exp.  $1.68 \text{ kbar}$ ), 凝集熱  $E_{coh} = 0.375 \text{ Ry}$  (exp.  $0.317 \text{ Ry}$ ), 磁気モーメント  $\mu = 2.45 \mu_B$  ( $2.12 \mu_B$ ). これらLDFのground stateはhcp or fccのNMである事と一致し、大きく改善と互ってした。

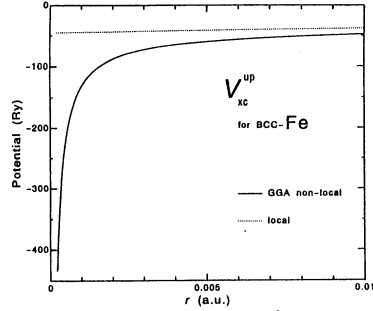
(ii) 実験で150 kbar近傍(低圧)で見られるhcp-bcc相転移は、Fig. 1より226 kbarと見られる。

(iii) 実験で析出相に見られる2つのfcc相は、Fig. 1から見られるように安定相。①  $\mu = 1.289 \mu_B, Rws = 2.633 \text{ a.u.}$  AF相 ②  $\mu = 2.584 \mu_B, Rws = 2.740 \text{ a.u.}$  のFM相とよび名称を示している。

細部の数値的比較は、一致はあまりなく互に異なる。又、GGAポテンシャルの核近傍では、Fig. 2に見られるように1/rの漸近形を示す。これにより、核近傍での波動関数の振舞いを大きく変えて、超微細構造の凝集エネルギーを計算する、不満足点を改良する必要があること



(Fig. 1)



(Fig. 2)

わがわがた。

(4) 発表、出版実績又は予定

1. 浅田, 寺倉: 日本物理学会(1991年秋) 30a APS-3
2. 浅田, 寺倉: 日本物理学会(1992年春) 29p PS-83
3. T. Asada and K. Terakura: Technical Report of ISSP. Ser. A, No. 2525, March 1992
4. T. Asada and K. Terakura: 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は、金属中の不純物の拡散、短距離秩序などを決定する。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、不純物間の相互作用エネルギーを計算し、その微視的機構を明らかにすることを目的とする。

(2) 研究方法, 計算方法

KKR-グリーン関数法により、Probeと隣接する不純物原子間の原子間の電子のクラスター内のポテンシャルをself-consistentに決定し、total energy differenceを用いた表式より相互作用エネルギーを決定する。

(3) 研究成果,

母体としてAgとPdをとり、この中の4dおよび5sp不純物原子について、最近接(n.n), 次最近接(n.n.n)相互作用エネルギーを計算した。その結果は、図1に集約される。これら相互作用エネルギーの微視的機構はtight-bindingモデルとjelliumモデルを用いた。これらd, sp成分について解析された。主要な変化は次の二つである。

1. Ag, Pd中の4d-4d interactionは、d-成分の変化と不純物原子間の反発相互作用によって解釈される。確率を十分大きく不純物原子間には、確率の効果は大きい効果の結果として。
2. Ag中の5sp-5sp不純物間の反発相互作用は、不純物上の過剰電荷間の静電エネルギーを説明する。Pd中の5sp-5sp不純物間の反発相互作用は、sp不純物と母体原子間のsp-d bondの切壊による効果が増大した効果を示すことをわがわがた。

(4) 発表, 出版実績又は予定.

1. 星野, B. Drittler, R. Zeller, P.H. Dederichs: 日本物理学会(秋) 30p-K7
2. 星野, 浅田, R. Zeller, P.H. Dederichs: 日本物理学会(春) 30p-K8
3. 星野: 科研費重点領域「計算物性-物性研究への新発展」研究会 91.12.17
4. P.H. Dederichs, T. Hoshino, B. Drittler, K. Abraham, R. Zeller  
Total-energy calculation for point defects. Physica B 172(4) 203
5. T. Hoshino, B. Drittler, R. Zeller, P.H. Dederichs  
to be published in Phys. Rev. B 45, ?(1992)
6. T. Hoshino, V. Schweika, R. Zeller, P.H. Dederichs  
submitted to Phys. Rev. B.

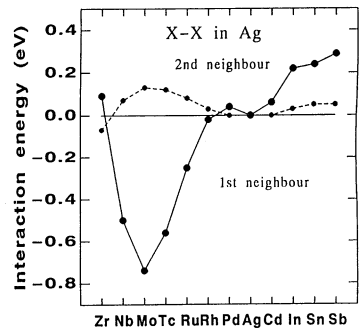


図 3

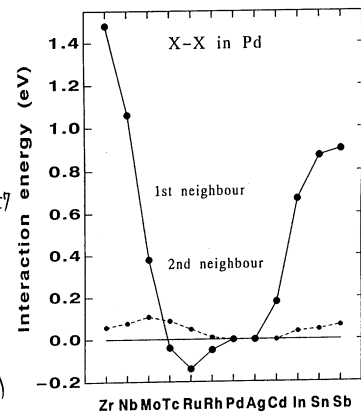
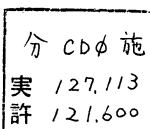


図 4



非電解質水溶液の計算機シミュレーション

Computer Simulation on Aqueous Solutions of Nonelectrolytes

○中西浩一郎・田中秀樹・北尾修・稲垣文拓・林治尚・松本正和・広瀬美加・  
甲賀研一郎・寺本康博（以上京大工）・足達義則（中部大学経営情報）

### 1. 研究目的・内容

計算機実験の手法を用い、実験室での測定では得られない微視的な情報を直接計算することにより、水溶液系の構造とダイナミクスを調べ、疎水性相互作用等の複雑な分子間相互作用の本質を分子レベルで解明する事を目的とする。又、題名からははずれるが、これまでのプロジェクトの発展として、経験的或いは非経験的手法に基づいて構成されたポテンシャルで相互作用する系の流体状態全般のシミュレーションも目的とする。平成3年度には具体的には次の研究を行った。

- (1) n-ブタンの溶液構造と回転異性のダイナミクス
- (2) エチレングリコール水溶液の水和構造と分子運動
- (3) 二酸化炭素流体の状態方程式
- (4) アセトニトリル水溶液の過剰エンタルピー、および希薄領域における対形成
- (5) LJ(Lennard-Jones)流体系の臨界点近傍における構造
- (6) 稀ガス流体系の電子励起状態にある分子周囲における構造
- (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MD(分子動力学法)とMC(モンテカルロ法)によって行った。また、積分方程式に基づくRISM理論による計算により行った。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。一部は量子化学計算に基づいてポテンシャルを構成した。以上の計算でシミュレーションの部分は自作のプログラムによった。ベンゼン-メタノール系等の相互作用関数を求める際には Gaussian86、HOND07 ならびに SAC85 等電子状態計算のパッケージを用いた。

### 3. 研究成果

研究目的の内、特に平成3年度に進展が有った(3)、(4)、(5)並びに(6)について報告する。

#### (3) 二酸化炭素流体の状態方程式

二酸化炭素流体は、超臨界抽出溶剤として広く使われているが、その抽出のメカニズムに関し、分子論的立場からの議論は進んでいない。本研究の目的は、分子シミュレーションの手法で二酸化炭素流体を再現し、その超臨界状態の熱的並びに物理的性質を研究する事である。二酸化炭素には、数々のモデルポテンシャルが提案されているが、今回は2サイト及び3サイトのLJモデルを用いた。このモデルで状態図を作成し、果たして、実験結果を説明するに足る超臨界状態を再現出きるかどうかを検討してみた。



計算方法はNVE-MDによる。この結果から密度毎に圧力-温度の関係を求め、直線でデータを補正して等温線を描いた。この結果を図1に示す。この図から臨界点は320K-340Kの間にある事がわかり、実際の臨界点(304.1K)よりも20K近く高い結果となった。3サイトモデルでは、280K-320Kの間に明瞭なvdW(van der Waals)ループが現れなかったため、3サイトモデルでの臨界点のはるかに低温領域にあるものと考えられる。これはポテンシャルの斥力部分が大きく作用して、同条件では圧力が高く現れた為である。この点は、3サイトモデルで更に四極子相互作用を考慮する事で改善されると考えている。

以上の結果は経験的ポテンシャルに基づく研究であったが、それと平行して、非経験的分子軌道法に基づく分子間ポテンシャルを作成する研究も進めている。

#### (4-1) アセトニトリル(以下ANと略)水溶液の過剰エンタルピー

AN水溶液の混合過剰エンタルピーには熱測定の実験があり、殆どの組成で大きく正の値をとる事が知られている。本研究の目的はその実験結果を計算機シミュレーションの手法で再現できるかどうかを確かめ、併せて分子論的立場から解釈を加える事である。

シミュレーションはNPT-MCによった。モデルはANについてはJorgensenの3サイトモデル、水についてはやはりJorgensenのTIPS4Pを用いた。

実験結果とシミュレーションによる結果を図2に示す。peakの位置や高さに多少の違いがあるものの、実験結果の大まかな形状は再現できている。まず希薄濃度において過剰エンタルピーがわずかに負となる事が再現でき、その際AN分子同士が会合している事が明らかとなった。この点は事項での研究においてさらに深く解析が進められた。さらに等モル混合物付近では過剰エンタルピーが極大をとる事が再現され、その際、各成分が同種分子同士で集団化する「局所不均一」の溶液構造を取る事が確かめられた。

#### (4-2) 無限希釈水溶液におけるANの対形成

電解質無限希釈水溶液のRISM(Reference Interaction Site Model)計算から、希薄水溶液中では、水分子の架橋によって陰イオン同士が会合した状態が安定となりえる事が知られている。本研究の目的は、水分子による架橋が、イオンに限らず、水中に存在するあらゆる分子間の電荷の間で起きているのではないかという仮定を検証する点にある。具体的系として、中性分子ではあるが分子内分極が大きいAN水溶液を取り上げた。

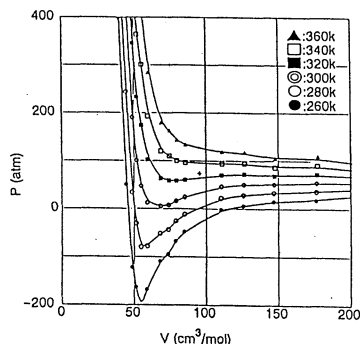


図1. 二酸化炭素の状態図  $\triangle$ : Tc (304.1k)

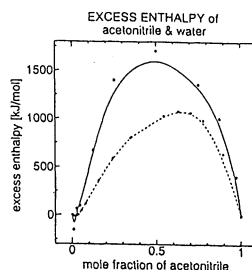


図2. AN水溶液の混合過剰エンタルピー  
(実線: シミュレーション、点線: 実験)

まず、無限希釈水溶液中でのANの会合状態を調べる為に、拡張RISM計算を行った。RISM方程式から得られる動径分布関数は、全方位にわたって平均化されているために、溶質が会合している際の配向毎の安定性を評価できない。そこで、溶質分子二分子を特定の配向で固定した擬分子を設定しそれを無限希釈した状態のRISM計算を行い、水和エネルギーを評価した。この計算を溶質の配向を変化させながら行った。溶媒和エネルギーは溶質-溶媒間のサイト-サイトポテンシャル及び動径分布関数から計算できる。その量の、二分子が無制限遠から近づいた際の変化量をもって、溶媒和エネルギーの安定化分 $\Delta E$ が定義できる。溶質分子間の平均力ポテンシャル $W$ は、この $\Delta E$ と溶質分子間相互作用 $U$ の和に分解できる。これらはそれぞれ、溶媒からの寄与の部分と溶質間の直接相互作用の部分とに対応する。

水のモデルはRosicky等のTIPS-like water、ANにはJorgensenの3サイトモデルを採用した。図3の配座で $\theta = 0 \sim 180^\circ$ までの方向から、二つ目のANを接近させた場合に最も平均力ポテンシャルが低くなる配向での $W$ と $\Delta E$ を算出した。今回の計算の中で最も安定な配置は、 $\theta = 60^\circ$ で重心間距離 $4\text{\AA}$ であった。この配置は反平行配置ではなく、同種電荷を接する平行に近い配置である。また、ANが対をなした場合のAN-水の動径分布関数と、水中にANが一分子溶解した場合のそれとの比較から、安定化したAN対の電荷の回りに、水分子が強く引きつけられている事が判った。さらに、RISMと全く同じ条件でMDを行った。その結果、水分子の一つの水素原子を二つの窒素原子が共有することで対が安定化している状態がかなり長い間続く事が判った。また、N-N、C-C、 $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ 間距離の変移から、同種サイトが接近する配置を好む事がわかりRISMの結果と符合した。

#### (5) Lennard-Jones流体系の臨界点近傍における構造

シミュレーションによって状態図、 $P$ - $\rho$ 等温線、を構成する試みは、古くからなされてきたが、臨界点以下において $P$ - $\rho$ 等温線を描こうとすると、気液混合領域で現実の系に見られるような圧力が一定になる様子が再現できず、見かけの“vdWループ”が生じ、この領域で計算結果が負の圧力を示す事が知られている。これは、有限の大きさでは周期境界条件の為に粒子の配置が制限を受ける事が原因とされてる。本研究では従来より大規模な系でこの状況を改善できるかどうかを検討し、その際の流体構造を調べた。

NVT-MCの結果を整理して状態図を作成した。粒子間ポテンシャルは、LJタイプを、長距離補正が要らなくなる形に修正した形を用いた。これは、長距離補正の部分は、通常の手

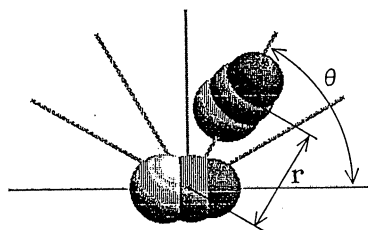


図3. AN 2分子の配置

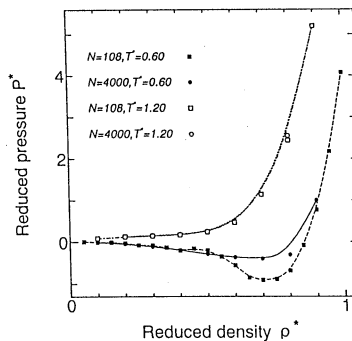


図4. LJ流体の状態図

法では系が均一という近似で処理される為、臨界点近傍では不相当であるからである。

108個と4000個の場合の結果を図4に示す。負の圧力はわずかながら見られるものの、熱力学的安定性の指標である、 $P-\rho$ 曲線の傾きが大きく負になることはなくなった。これが何に基づいているかを調べる為に、粒子の取り得るエネルギーの分布ならびにピリアル分布をとってみた。その結果、粒子数が大きくなると、ある大きさのクラスターを形成し、ポテンシャル曲面の変曲点、つまり分子間の引力が最も強まる部分に分布するのを避けている事がわかった。この構造を取ることで、系自体のエネルギーは安定し、系の圧力が大きく負になるという異常な現象も改善される。

#### (6) 稀ガス流体系の電子励起状態にある分子周囲における構造

分子の電子励起状態、特にRydberg励起状態は基底状態に較べて空間的に大きな広がりを示せる事が知られている。したがって、凝縮系においてその状態を取り扱えば、溶質-溶媒間に大きな相互作用が生じるであろう事が予想される。実際、稀ガス雰囲気下で共役系のRydberg励起状態の実験では、溶媒が液相から固相へ変わる際に、その吸収スペクトルが高エネルギー側にシフトする事が知られている。

本研究の目的は、その様な状況を分子シミュレーションの手法で再現できるかどうかを検討するとともに、その際に、溶質周囲において溶媒がどのような構造をとっているのかを調べる事である。具体的系として、溶質にはエチレンを採用した。溶媒系はネオンならびにアルゴンを用いている。

まず、基底ならびに励起状態にある溶質と溶媒間のポテンシャルを、HOND07とSAC85を用いて計算し、解析的な関数にフィットした。そのポテンシャルを用いて、NPT-MCを行い、系の圧力・温度を変えて、凝縮系の構造を調べた。溶質-溶媒間の特異な相互作用を現している一つの結果として、エチレン周囲の稀ガスのクラスター化が上げられる。これは、基底状態では見られず、励起状態で圧力をかけていった際に観察される。励起状態でも、うまく稀ガスをトラップできない状態もあり、その電子状態による違いは興味深い。

#### 4. 出版及び発表実績

- (1) Adachi and Nakanishi, Mol. Simulation, 6, 299 (1991).
- (2) Tanaka and Nakanishi, Mol. Simulation, 6, 311 (1991).
- (3) Tanaka and Nakanishi, J. Chem. Phys., 95, 3719 (1991).
- (4) Nishimura and Nakanishi, Mol. Simulation, 8, 297 (1992).
- (5) Adachi, Sugie, and Lu, J. Chem. Eng., 68, 639 (1990).
- (6) 中西, 「大学院 物理化学」(分担執筆), 講談社 (1992).
- (7) 中西, 「実験化学講座」4, 熱・圧力(分担執筆) 丸善 (1992).
- (8) 野村, 中西 化学工学会春期年会, '91年4月, 東京.
- (9) 林, 田中, 中西 日本化学会秋季年会 '91年9月 北海道.
- (10) 松本, 田中, 中西 同上; (11) 稲垣, 北尾, 田中, 中西 同上
- (12) 吉岡, 北尾, 田中, 中西 化学工学会秋季年会, '91年10月 名古屋.
- (13) 足達, 中西, 熱測定討論会 '91年11月 京都; (14) 中西, 藤原, 同上.
- (15) 吉岡, 中西 同上.; (16) 松本, 田中, 中西 溶液化学シンポジウム '91年12月 奈良.

分CDI施
実 54,081
許 54,000

## 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、深田孝司、石井 亮、高岡健二（東工大総合理工）

1. 研究目的・内容 液体中における分子や多原子イオンの振動運動は、基本的に多体相互作用環境における多体の量子力学の問題である。しかしながら、これを解くことは数値的にせよ事実上不可能である。そこで我々は、この振動運動を、液体中における平均力のポテンシャルの概念を導入することにより、運動を一体問題に還元して解いていく方法を提案し、これまですでに、振動スペクトルとの関連において古典的に運動を概観した。

本研究においては、このポテンシャル関数に対し、時間依存のSchrödinger方程式の非断熱解を数値的に求めたので、特に、その量子力学的特徴について報告する。

2. 研究方法・計算方法 ここでは、時間依存のハミルトノアンが既知であるため、それに対する時々刻々の定常解、

$$H(t)|n(t)\rangle = E_n(t)|n(t)\rangle$$

を得ることは容易である。Schrödinger表示において、系の時間発展は状態ベクトルの時間発展 $|\alpha(t)\rangle$ で表されるが、この定常解をそのまま用いれば、それは断熱近似に相当する。しかしながら、液体においては、環境つまりはハミルトニアンの変化は一般的に極めて速く、この場合も以前報告したように、その時定数は31fsと振動周期の3.5倍に過ぎない。従って、断熱近似は不相当となる。ここでは、 $|\alpha(t)\rangle$ を $|n(t)\rangle$ で展開し、

$$|\alpha(t)\rangle = \sum_n a_n(t)|n(t)\rangle \exp[-(1/i\hbar) \int_0^t E_n(t') dt']$$

この展開係数 $a_n(t)$ について成り立つ、時間依存のSchrödinger方程式と厳密に同等な連立微分方程式

$$\dot{a}_k(t) = \sum_n [a_n(t)/\{E_k(t) - E_n(t)\}] \langle k(t)|\dot{H}(t)|n(t)\rangle \exp[-(1/i\hbar) \int_0^t \{E_k(t') - E_n(t')\} dt']$$

を解くことにより $|\alpha(t)\rangle$ の非断熱的時間発展を得る。ここでは簡単のため、振動ポテンシャルに関し、調和振動近似を用いたが、これをMorse関数に拡張することは容易である。

数値解はRunge-Kutta法により求めた。 $\Delta t=0.1$ fsであり、状態ベクトルは第10励起状態までの展開を用いた。

3. 研究成果 図1に時刻 $t=0$ において基底状態にあったあるイオンに対する状態ベクトルの展開係数 $a_n(t)$ の絶対値の2乗の時間発展を示す。時刻 $t=0$ 以外では $a_0(t)=1$ であり、断熱近似が妥当でないことは明らかである。特に、この図で $t=0.7$ psあたりで $|a_0(t)|^2$ が突然減少し、逆に $|a_1(t)|^2$ が増加している。つまり、この時刻で系が第一励起状態に見いだされる確率が大きくなっているわけであり、具体的には系が熱励起することに対応している。そしてさらに $t=0.8$ psにおいて、 $|a_0(t)|^2$ は1近くに上昇し $|a_1(t)|^2$ は0に近くなっている。これは、系が再び基底状態に戻ったことを意味している。図2には、このときのOH<sup>-</sup>イオンの原子間距離の期待値 $\langle \alpha(t)|x|\alpha(t)\rangle$ を示す。励起状態の確率が0でないことに対応して振動的挙動を示しているが、0.7~0.8psで特に振幅は大きくなっている。一方で、振動的挙動を示しながら、系はまた比較的ゆっくりと変化していることは興味深い。これは、振動子のまわりのイオンの運動に基づく場の変化によるものであろう。

図3には、基底状態における平衡位置からの変位の自己相関関数、

$$\langle x(t)x(0) \rangle = (1/2) \{ \langle 0(0) | K^\dagger(t)xK(t)x | 0(0) \rangle + \langle 0(0) | xK^\dagger(t)xK(t) | 0(0) \rangle \}$$

を示す。ここで、 $K(t)$ は時間発展演算子

$$| \alpha(t) \rangle = K(t) | \alpha(0) \rangle$$

である。図から明らかなように、振動は周波数変調を起こし、これに基づいて dephasing が生じている。この現象こそが、振動スペクトルにおいて観察される pure dephasing によるスペクトルの広がりに対応している。この関数のアンサンブル平均（ここでは19個の相関関数に対する単純平均）のフーリエ変換を図4に示す。偏光ラマンスペクトルの実測値との比較において、両者はスペクトルの形状を含めて概ねよく一致しており、強い相互作用系においては周波数変調による dephasing、別の言葉で言うと、inhomogeneous broadening と motional narrowing がスペクトルの決定において重要な役割を果たしていることが明らかである。

これらのことは、古典的に運動方程式を解いて得られた結果と、少なくとも定性的には同じであった。しかしながら、本研究において示したように、非断熱的に量子動力学を解いた場合には、系の励起とか遷移を取り扱うことが可能となり、議論の範囲の格段の展開が期待される。

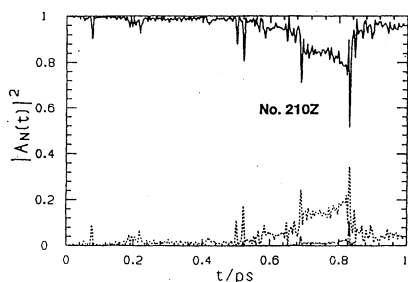


Fig. 1 Time evolution of expansion coefficients  $|a_n(t)|^2$ .  
—:  $n=0$ , ---:  $n=1$ , .....:  $n=2$

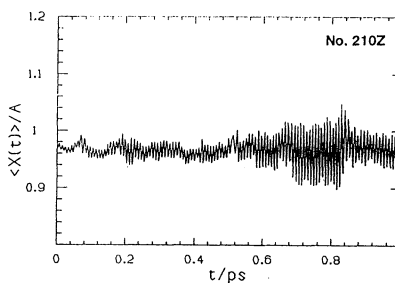


Fig. 2 Time evolution of expected value of OH bond length of an  $\text{OH}^-$  ion.

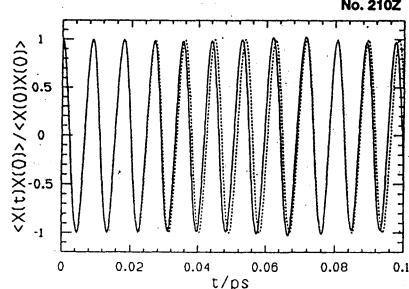


Fig. 3 Autocorrelation function  $\langle x(t)x(0) \rangle$  for the vibration of an  $\text{OH}^-$  ion.

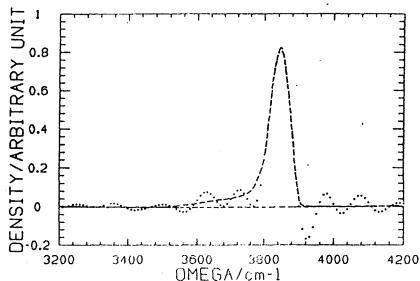


Fig. 4 Fourier transformation of the averaged  $\langle x(t)x(0) \rangle$ .

#### 4. 発表・出版実績または予定

1) 岡崎、宮本、岡田、Phys. Rev. **B45**, 2055(1992). 2) 市崎、岡田、Mol. Simul. **8**, 179(1992). 3) 市崎、Z. Naturforsch. **46a**, 616(1991). 4) 岡田、遠藤、Baluja、Z. Naturforsch. **46a**, 148(1991). 5) 岡崎、岡田、Mol. Simul. **6**, 265(1991). 6) 岡田、CAINM, 347(1991). 7) 岡崎、岡田、J. Chem. Phys.、投稿中。その他、口頭発表 11件

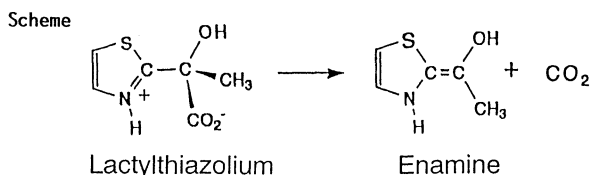
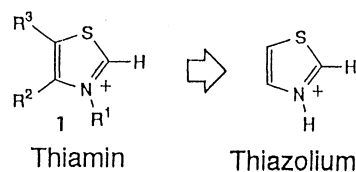
分 CD2 施  
実 18,566  
許 18,800

Reactions of Enzymes and Coenzymes.  
A Molecular Orbital Study

○ 武蔵泰雄 (熊本大工)

### 1. 研究目的・内容

我々は、酵素及び補酵素の分子軌道研究を行い、それらの作用機構に関する分子レベルでの基礎的知見を得ることを目的としている。チアミンニリン酸(TDP) 1は、ピルビン酸脱炭酸反応に関与する重要な補酵素として知られている<sup>1)</sup>。チアミンニリン酸からりん酸を取り除いたものはチアミンでありそれ自身ピルビン酸脱炭酸反応の触媒となる。1957年、Breslowは、チアミンのモデル化合物である 3,4-dimethylthiazolium の C<sup>2</sup>位の H-D 交換の速度論的研究からチアミンの脱炭酸反応機構を提案した<sup>2)</sup>。その反応経路には重要な中間体として、ラクチルチアミンニリン酸(LTDP)、エナミン中間体、及びヒドロキシルチアミンニリン酸(HETDP)が含まれている。LTDP及びHETDPについては、化学的合成が成功しており、中間体の反応性及び構造に関する研究が報告されている<sup>1)</sup>。しかしエナミン中間体そのものはまだ化学的に合成されておらず、又、近年 Jordanらによりエナミン中間体のモデル化合物の生成を示唆する結果が分光学的に得られているが<sup>3)</sup>、その単離には成功していない。またLTDPについても Klugerらによつて合成されたが、反応性が高く結晶構造は得られていない。以上のようにチアミンによるピルビン酸の脱炭酸反応機構については、興味ある知見が報告されているが、中間体の反応性が高いことから中間体の構造、結合性、反応性に関する知見を得ることが困難な状況にある。我々は、この反応の重要な中間体の一つであるLTDPのモデル化合物である 2-ラクチルチアゾリウム 2 について AM1 及び ab initio MO/MP法を用い、その構造、結合性、脱炭酸過程 (Scheme e) の活性障壁、生成熱、及び生成物の構造と結合性を検討した。



### 2. 研究方法・計算方法

AM1法での構造最適化計算は、中間体のチアゾリウム環が平面であると仮定して行った。AM1計算にはMOPAC ver.3.0 プログラムを使用した。Hartree-Fock法での構造最適化計算は全原子に藤永のMINI-1基底関数系を使用し、チアゾリウム環はAM1法で求めた2のそれに固定して行った。計算にはGaussian 82プログラムを使用した。活性障壁はAM1法及びMIDI-4基底関数系使用し、MP2法で求めた。

### 3. 研究成果

AM1法で得られた2、遷移状態(TS) 3、及び生成物 5などの構造をFig. 1に示した。2のチアゾリウム環の構造は、Klugerらによつて合成されたPhosphalactylthiamin(りん酸エ

Table 1 活性障壁と生成熱(kcal/mol)

	AM1	HF	MP2
活性障壁	1.5	8.9	3.9
生成熱	23.8		

ステルラクチルチアミン誘導体)の結晶構造のそれと誤差 $0.02\text{\AA}$ 以内で良好な一致を見た。2の $\text{CO}_2$ 部分の電荷は $-0.64$ もありカルボキシ基に近いと考えられる。これは2がZwitter-ion型化合物であることを示している。2の $\text{C}^{2\alpha}-\text{CO}_2$ 間距離を脱炭酸過程の反応座標として遷移状態構造を計算したところ3が得られた。3の $\text{C}^{2\alpha}-\text{CO}_2$ 間距離は2のそれと比較して $0.216\text{\AA}$ (約11%)増加している。又、同時に3の $\text{C}^2-\text{C}^{2\alpha}$ 間距離は2のそれと比較して $0.059\text{\AA}$ (約30%)減少している。これらは3が反応系よりの構造であることを示している。この脱炭酸過程の活性化障壁をAM1及びMP2法で求めたところそれぞれ1.5及び3.9 kcal/molであった(Table 1)。更に $\text{C}^{2\alpha}-\text{CO}_2$ 間距離を $2.211\text{\AA}$ まで伸ばして構造を最適化したところ、4の構造が得られた。この構造はエナミン型構造によく似ている。又、5の構造は、エナミン型構造をしており、この脱炭酸反応の生成熱は $23.8\text{kcal/mol}$ と計算された。以上の結果から2-ラクチルチアゾリウム脱炭酸反応は活性障壁が小さく容易に進行し、生成物としてエナミン型化合物5が与えられることが明かとなった。

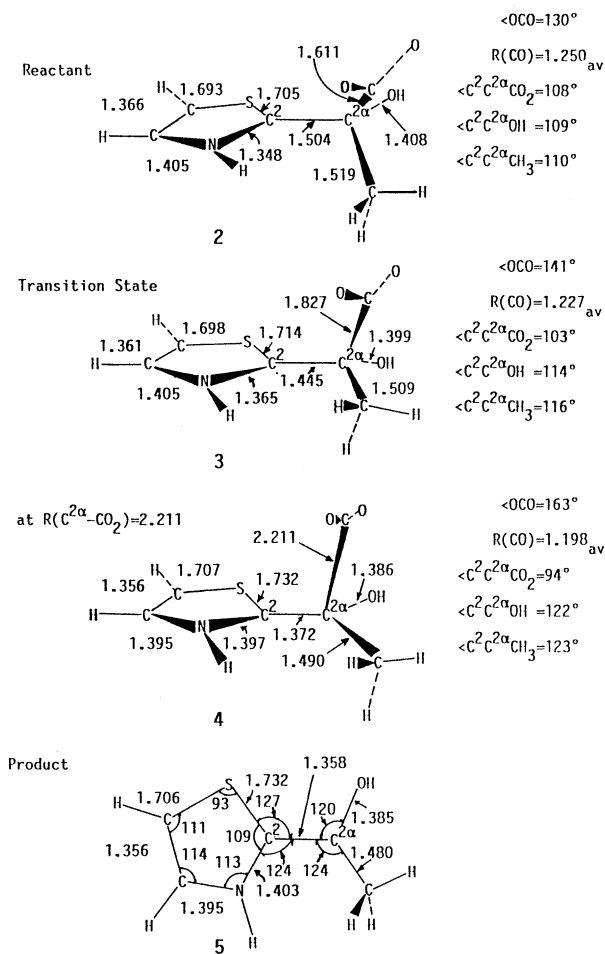


Fig. 1 Geometries of Reactant, Transition State,  $\text{R}(\text{C}^{2\alpha}-\text{CO}_2)=2.211\text{\AA}$ , and Product.

#### 4. 引用文献

- 1) R. Kluger, Chem. Rev., 87, 863 (1987)
- 2) R. Breslow, J. Am. Chem. Soc., 80, 3719 (1958)
- 3) J. Frank, Z. H. Kudzin, R. B. Carlos, J. Am. Chem. Soc., 109, 4415 (1987)

#### 5. 発表・出版実績または予定

榑、武蔵、大久保 J. Am. Chem. Soc., 投稿予定

武蔵、新井、榑、大久保、第28化学関連支部合同九州大会、1991年7月

武蔵、新井、大久保、榑、日本化学会春季年会、1991年4月横浜

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

分CD5施  
実 64,122  
許 65,600

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

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

○西本吉助、松下叔夫、麻田俊雄、大久保千秋、池田徹、山村昌大、三隅和幸  
(阪市大理)

### 1. 研究目的・内容

本課題では以下の4テーマについて、理論計算を行った。

① bicyclobutaneのbutadieneへの異性化の反応機構の解明 ②  $\text{CO}+\text{CO}^* \rightarrow \text{CO}_2+\text{C}(^3\text{P})$ の反応機構の検討 ③  $\text{CN}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターの構造、性質のモンテカルモシミュレーション ④ モンテカルモシミュレーションによる $\text{CO}_2$ の結晶構造計算。

### 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、HOND07で行った。

① GVB-5PP/4-31Gにより最適化構造およびエネルギー障壁の値を求めた。② 基底関数としてDunning valence doubleに分極関数を加えたもの(VDZP)を用いvalence内一及び二電子励起配置を考慮したMCSCF計算を行った。③ 適当にサッフルした配置に対して、RHF/6-31G\*\*により $\text{CN}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ の相互作用エネルギーを求め、これ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。陰イオンの電子雲の広がりを考慮するため静電項はoctapoleまでのmultipole展開で表現した。④ MINI-1によりポテンシャル面を計算し、counterpoise法によりBSSEの補正を行った。③と同様にポテンシャル関数のパラメータを求めたが、分散力を考慮するためMP2/VDZP計算を行いLondon式によりフィッティングした。これらのポテンシャル関数をもとに $\text{CN}^-(\text{H}_2\text{O})_n(n=1-4)$ クラスター及び $\text{CO}_2$ 結晶構造のシミュレーションを行った。

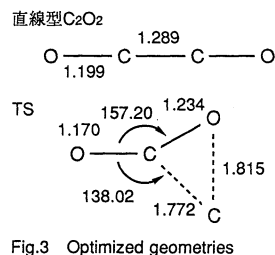
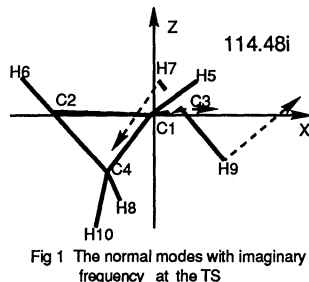
### 3. 研究成果

① 表1にGVB-5PP/4-31Gで得られた最適化構造を示す。bicyclobutane及びbutadiene共に実験値を良く再現している。遷移状態(TS)はbicyclobutaneと比べるとC2-C3が約2.5Åと非常に長くなっているが、他のC-C距離は殆ど変化していない。つまり一方の環構造が保持されたまま他方の環が解裂した構造となっている。TSの基準振動で特徴的な点はC1-C2間の $\pi$ 結合生成に対応していると考えられる、H7及びH9のC3に対する回転の成分が現れている点である(図1)。計算によるエネルギー障壁は35.4kcal/mol(零点補正後)となり実験値40.6kcal/molと良い一致を示している(図2)。TSの構造及び振動解析の結果から、二つの環の解裂は同時には起こらず、stepwiseな反応であることが示唆される。

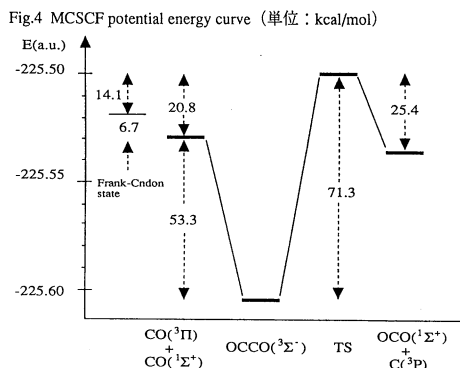
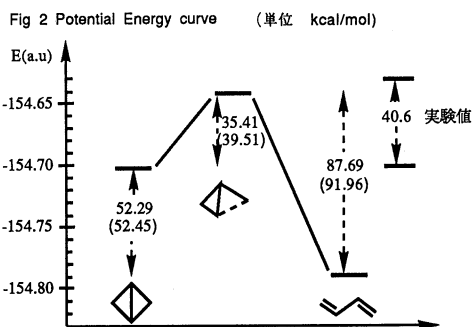
② 計算方法の妥当性を調べるため、 $\text{CO}(^1\Sigma^+, ^3\Pi)$ 及び $\text{CO}_2$ についてvalence内S+D MCSCFにより結合距離、基準振動を計算した。距離では0.02Å、振動数は $50\text{cm}^{-1}$ 以内で実験値を再現したので、このレベルの計算でも半定量的性が得られると思われる。昨年度に行ったRHF計算の結果をもとに反応中間体の最適化を行ったところ、三員環構造を有する中間体は得られず、遷移状態(TS)は一つであることがわかった。

Table 1. Optimized geometries at ground state  
The number of atoms is shown in Fig 1 ( )内は実験値

Parameter	bicyclobutane	TS	butadiene
C1-C2	1.505 (1.497)	1.503	1.498 (1.467)
C1-C3	1.531 (1.498)	1.503	1.346 (1.349)
C1-C4	1.531 (1.498)	1.562	2.507 (2.492)
C2-C3	1.531 (1.498)	2.539	2.507 (2.492)
C2-C4	1.531 (1.498)	1.507	1.350 (1.349)
$\angle\text{C3-C1-C2-C4}$	118.63 (122.67)	108.25	180.00
$\angle\text{H7-C3-C1-C2}$	106.42	43.21	0.00
$\angle\text{H9-C3-C1-C2}$	108.72	128.69	180.00







この構造を図3に示す。次いでO-C-C-Oを直線と仮定して最適化構造を求め、基準振動解析を行ったところ二重に縮重した $329\text{cm}^{-1}$ の虚数のモードが現れた。このモードはtrans bentに対応しており、minimumはこの方向に少し折れ曲がったところに位置すると考えられる。図4に $\pi^*$ ポテンシャルエネルギー曲線を示した。 $\text{CO}(1\Sigma^+) + \text{CO}(3\Pi)$ のエネルギーは各最適化構造での値であり、 $1\Sigma^+$ から $3\Pi$ へのvertical excitation energyはこれより6.7kcal上にある。従って全体としてのエネルギー障壁の高さは14.1kcal/molとなる。

③シミュレーションにより、いくつかの分布関数が得られたが、ここでは $\text{CN}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ 系について特徴的である $\text{C-N}-(\text{H}_2\text{O})_2$ のradial distribution functionを示した(図5)。C-Oについてはピークが2本みられるがN-Oについてはピークが1本しかみられない。これは図中に示した模式図のようにNを中心とした球面上にOの分布が多い場所が2箇所あるためだと考えられる。

④本計算で得られた結晶構造を実測値及び従来の手法による結果とあわせて表2に示した。ここで結晶格子エネルギーが極小となる構造を結晶構造とした。構造の再現性はかなり良く、ab initio計算の結果と極めて良く一致している。実測値を再現するよう設定されたatom-atom型ポテンシャル関数は、十分な実験データがなければパラメータを作成できず、またその応用は非常に限定される。一方、ab initio面を参照している本ポテンシャル関数はそのような制限がなく、しかも実測値の再現性も優れていると期待できる。

図5 radial distribution function ( $\text{CN}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ )

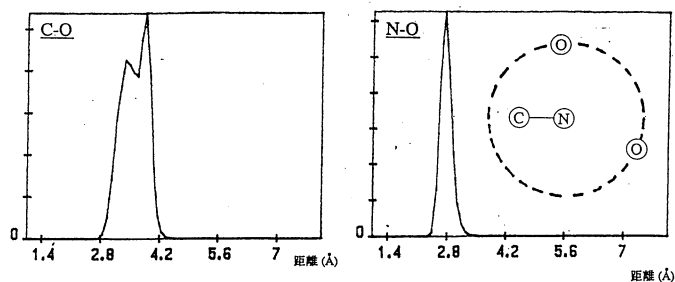


表2  $\text{CO}_2(\text{Pa}3)$  Crystal Structure

	exptl	our method	atom-atom type	ab initio
unit cell parameter (Å)	a	5.54	5.51	5.477
	b	5.54	5.478	5.477
	c	5.54	5.478	5.51
unit cell volume ( $\text{Å}^3$ )	170.03	164.39	167.28	164.30
ENERGY	$E_{es}$		-3.143	-4.16
	$E_{ex} + E_{cr}$		3.622	
	$E_{disp}$		-6.208	-5.465
	$U_0$	-6.44	-5.729	-7.64

(unit of energy : kcal/mol)

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 松下, 西本 7th ICQC, 91年7月フランス;
- 2) 麻田, 西本 7th ICQC, 91年7月フランス;
- 3) 山村, 松下, 西本 分子構造総合討論会, 91年11月横浜;
- 4) 三隅, 麻田, 西本 分子構造総合討論会, 91年11月横浜;
- 5) 麻田, 西本, 北浦 分子構造総合討論会, 91年11月横浜;
- 6) 大久保, 西本 分子構造総合討論会, 91年11月横浜;
- 7) 池田, 麻田, 西本, 北浦 日本化学会第63春季年会, 92年4月大阪

分 CD7 施  
 表 5.680  
 許 8.400

反応-中間体および遷移状態の電子状態の分子軌道法による計算

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

○小西英之, 中田尚男, 池田芳浩, 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なうことを目的としている。本年度は、マススペクトロメトリーにおけるイオン構造とフラグメンテーション機構について検討した。

2. 研究方法・計算方法

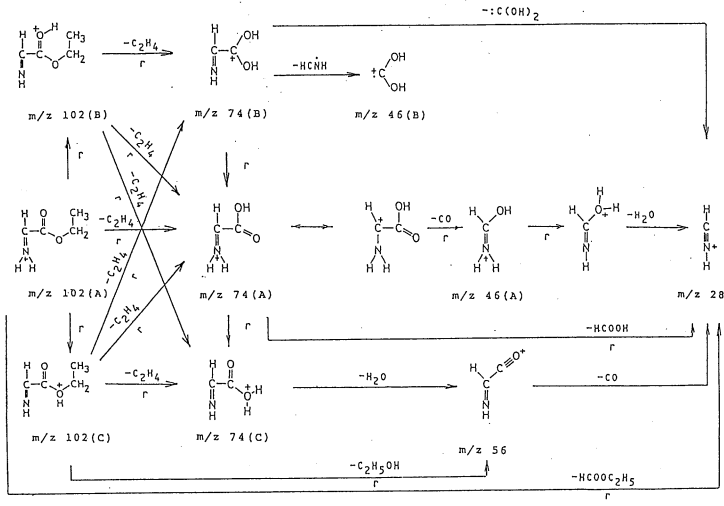
いわゆる逆配置(磁場先行型)二重収束質量分析計を用い、種々のイオン化法によって生成した正または負の分子イオン, 分子イオン種, フラグメントイオンの質量を測定するとともに、それらのイオンからの単分子崩壊あるいは衝突活性化分解(CAD)の過程を直接追跡することによって、気相イオンの構造や崩壊反応の機構を解析する。高真空下での測定結果に対しては理論計算の結果を直接対応させることが可能となるため、実験結果の解析に対して理論計算は有効な手段となる。今回利用した計算方法はMINDO/3法である。

3. 研究成果

1) 偶数電子イオンにおける転位を伴う崩壊機構

昨年度に続き、フェニルアラニンエチルエステルの電子イオン化の際にみられる  $m/z$  102 イオンから  $m/z$  74 イオンへのフラグメンテーションは McLafferty 型と Ion/Neutral Complex 型の 2 通りの機構を考へ、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。

MIKE スペクトル等の実験結果と計算結果を基に行なった検討の結果を右に示す。 $m/z$  102 から  $m/z$  74 へのフラグメンテーションにおいては、Ion/Neutral Complex 型機構の可能性が示唆されたが、現在のデータのみに結論を出すことは難しく、更に計算が必要である。



Scheme Fragmentation scheme for L-phenylalanine ethyl ester r:rearrangement

ii) ジヒドロキシベンゼン類の二価正イオンの崩壊

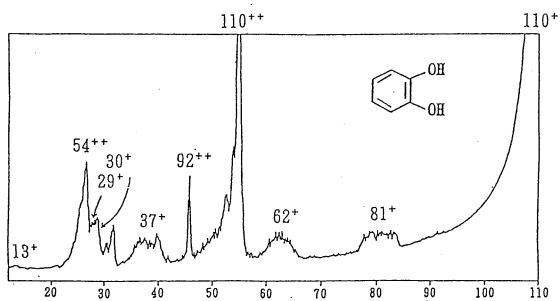
有機化合物の二価正イオンにおいては1つの化学種内には2つの正電荷が存在し、これらの電荷向反発により不安定になるため一般のマススペクトルにおいて二価正イオンが確認されることはあまりない。しかし、その中でも共役系や非共有電子対等を2組以上持つ分子では比較的二価イオンになりやすいため、モデル化合物として3つの異性体を含むジヒドロキシベンゼン類を取り上げ、種々の手法により得られるマススペクトルとMO計算結果とを関連する現象を検討した。

右のスペクトルに示されるように、分子量110の二価分子イオンから、①橋がスルホ電荷を環によって生成した  $m/z$  110 の一価正イオン、②中性種の脱離によって生成する種々の二価フラグメントイオン、③電荷分離反応等によって生成する一価フラグメントイオン、等が観測される。

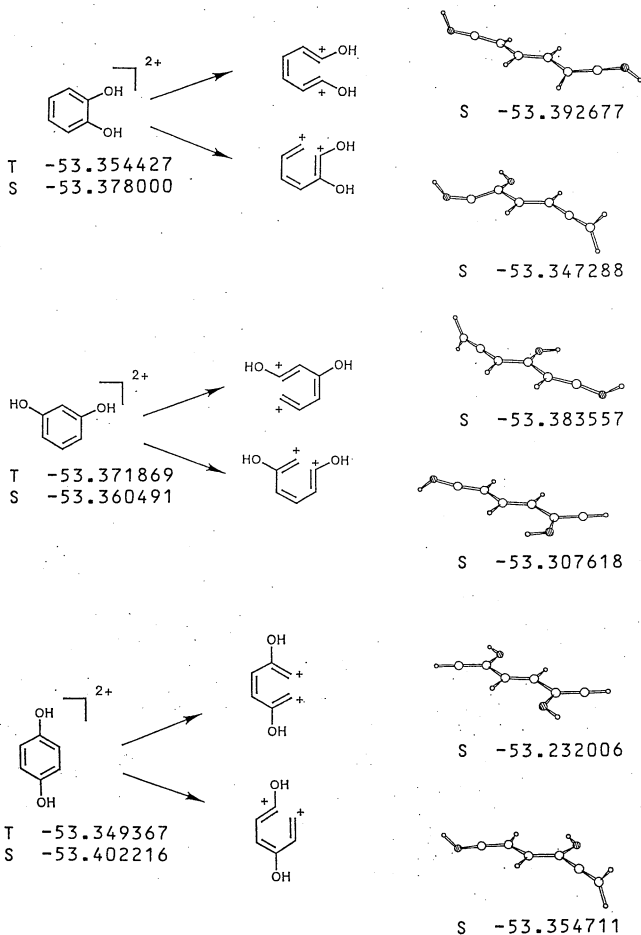
環状構造を保持した二価イオンの基底状態は、レゾルシノールのみ3重項で、他は1重項であった。南環構造の二価イオンでは、2つの直交または隔離されたπ系から各々電子が奪われ残る安定構造に対応し、イオン内で電荷中心がこきるおけ遠ざかる共2、電荷が非局在化する傾向が示された。右図のように、南環位置毎に二価イオンとしての興味ある立体配座をこきるおけ望まされる。

4. 発表実績

宇田, 小西, 中田 質量分析連合討論会, 1992年5月, つくば



CAD/MIKE Spectrum of Doubly-Charged Catechol Cation  
HV=1.5



分	CEφ施
実	65.777
許	65.200

分子のSCF-CI計算

SCF-CI calculation of molecules

北海道大学理学部化学第二学科量子化学

○佐々木不可止、田中皓、野呂武司、長内有、阪井健男、大槻一雅、斉藤史朗、三浦信明、川村恭範、吉田健、奥村光隆、小松敏晴、真木淳、高田一広、大鼓寛

1. 研究目的、内容；一昨年、二核酢酸銅に関する研究を行い、基底状態の電荷分布、結合様式、d-d遷移励起状態への励起スペクトル及びこれら励起状態の性質を明らかにしたが、電荷移動(CT)状態は励起エネルギーが実験に比べ5eV近く高くなり過ぎ、波動関数を解析するには精度が悪すぎると判断された。昨年来酢酸銅と似たスペクトルを示すCu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>++</sup>を取り上げたが、まだCT状態に関して満足すべき結果を得ていない。基礎研究として更に精度の高い計算を行い、特にCT状態では銅の電子数が変わるので、電子数が違うCu<sup>+</sup>とCu<sup>++</sup>イオンのエネルギーがバランス良く記述される事に注目して基底関数の検討からやり直す。

2. 研究方法、計算方法；SCF,及びSDCI法によって計算した。用いたプログラムはJAMOL4及びMICA3である。

2. 研究成果と考察；藤永らによる分割原子価縮約ガウス型基底に広がったp関数(軌道指数0.117)を加えた(33321/331/41)を基本として分割の範囲を増したり、関数を加えて、Cu<sup>+</sup>とCu<sup>++</sup>のエネルギー差をバランス良く記述する基底関数について、SCF及びSDCIによる計算を行った。A;(33321/331/41),B;(33321/331/311), C;(33321/3211/311),D;C+d関数(軌道指数0.16),E;D+f関数(軌道指数3.5)に対して、Cu+基底状態のエネルギー(au)はAによる値から計って各々0.0,-0.063,-0.322,-0.356au, -0.535auである。結果を見ると3pを分割する事が先ず重要で、fを加える事も効果がある。一方Cu<sup>+</sup>とCu<sup>++</sup>のエネルギー差(eV)は実験値20.3に対して各々18.3, 18.4, 18.6, 19.7, 19.6となり、このエネルギー差にはCuに広がったd軌道を加える事が重要であり、fは効かない事が明らかになった。Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>++</sup>電子構造；Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>++</sup>は1.6-1.7eVに吸収極大を持ちd-d遷移の状態と考えられ、更に4eV付近から始まるピーク極大点が明確でない大きな吸収があり、CT状態と考えられている。まずスペクトルの測定が水溶液中で行われていることから solvated electron がこの2価の陽イオンを取り巻き、CTに伴ってligand側の電子を補う効果が効く可能性がある。2個の電子がCu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>++</sup>イオンを囲む拡がったs軌道を占有する中性分子モデルを考え計算を行ったが改善は全くなかった。

そこでCu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>++</sup>について4種類の基底関数に対する詳しい計算をSCF/SDCIにより行った。用いた基底関数は銅にはA';(33321/331/311)+d関数(軌道指数0.16)、 B';(332121/3211/311)+d関数、 C';B'+f関数(軌道指数3.5)、ここで酸素、水素はMIDI-4である。更にD'として銅にはB'に用いた関数、酸素、水素にはMIDI-4+分極関数を用いた。CIの後にDavidsonの4電子励起(Q)補正によって得た基底状態のエネルギーはA'によるエネルギー(au)から計ると各々0.0,-0.323,-0.481,-0.915である。d->d遷移の励起エネルギーはSCFとCIとで基底関数に殆どよらず1.0-1.4eVであり実験との大変良い一致が得られた。その1例として<sup>2</sup>B<sub>3g</sub>状態と最も低いCT励起(<sup>2</sup>B<sub>2g</sub>)状態の励起エネルギーを4基底関数系に対して以下の表に示

す。

基底関数	A'	B'	C'	D'
${}^2B_{3g}$	1.39eV	1.44eV	1.33eV	1.36eV
${}^2B_{2u}$	7.94eV	7.62eV	7.67eV	6.96eV

CT状態では3s、3pの分割は有効であるがf関数の追加は効かず、更に水への分極関数の追加が最も重要である。しかしそれでも励起エネルギーの一致は悪い。この困難はCT状態が6個の水全体に拡がったMOからの電子遷移と言うよりも個々の水からの遷移として記述され、canonical MOならMCSCF法か或は対称性破壊のSCFMOによって改善される事が考えられる。A'基底による対称性破壊のMOを用いたQ補正の結果は7.1eVであった。3s及び3pを分割、更に水に分極関数を加えるて得られるであろう改善約1eVがそのまま適応出来ると仮定すると、 ${}^2B_{2u}$ 状態への励起エネルギーは6.1eV位になると考えられる。

以上の結果から、遷移金属錯体のCT励起状態の記述においては金属の3s,3pを記述する基底関数部分を2つに分割する事、更にligand部分に分極関数を加えて電子相関より多く取り込むことが有効で、特に後者の効果は大きい。更にCT状態ではligandから金属への電荷移動に伴う電荷雲の再配分の効果はも電子相関を取り込むことによる効果と同じくらいに重要である。

#### 4. 発表出版実績または予定

K.Ogasawara, Y. Mochizuki, T. Noro, and K. Tanaka, *Can.J.Chem.*, in press

Y.Yamamoto, T.Noro, K.Ohno, *Can.J.Chem.*, in press

Y.Yamamoto, T.Noro, K.Ohno, *Int.J.Quant.Chem.*, in press

佐々木不可止、電子相関理論、日本化学会、札幌 平3年9月

田中皓、Cu, Crの錯体の電子構造、日本化学会、札幌 平3年9月

山本裕一、野呂武司、大野公男、日本化学会、札幌 平3年9月

吉田健、山口兆、日本化学会、札幌 平3年9月

田中皓、Helge Johansen, 分子構造総合討論会、横浜 平3年11月

野呂武司、大槻一雅、佐々木不可止、分子構造討論会、横浜 平3年11月

川村恭範、山口兆、分子構造討論会、横浜 平3年11月

田中皓、山口兆、*化学工学*, 55, 523 (1991)

分	CE2 施
実	30.147
許	30.000

理論計算に基づく分子設計システムに関する基礎研究

The Basic Study on the Molecular Design Systems  
with Theoretical Methods

○酒井章吾 (大産大工)

### 1. 研究目的、内容

非経験的な分子軌道理論に基づいた反応の進行に伴う電子の動的過程という観点で化学反応の解釈、及び分類を行ない、さらにこれらの結果から新しい機能性化合物の制御と設計に役立たせることを目的とする。今年度は典型金属原子、特にアルミニウム原子に代表される反応の特異性、特に挿入反応のメカニズムの解析及びその特徴を調べた。

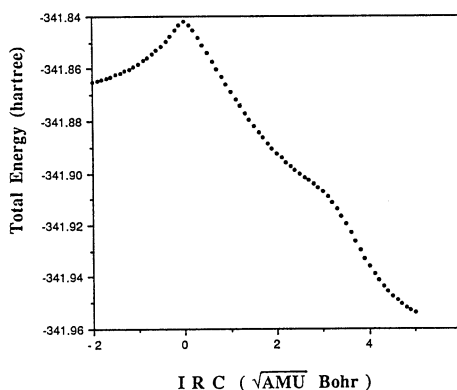
### 2. 研究方法、計算方法

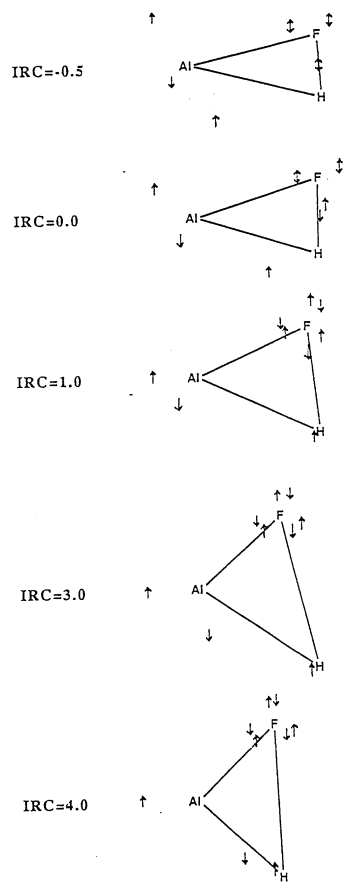
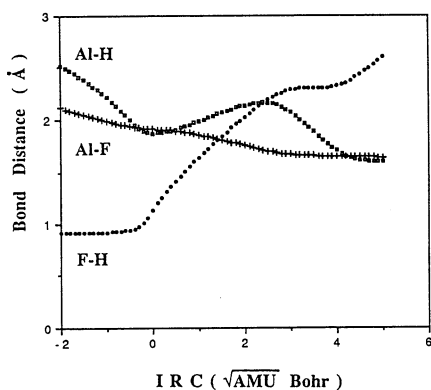
反応のポテンシャル面の計算は非経験的分子軌道法を用いて計算した。計算は本研究所のGAUSSIAN 86及びNorth Dakota版のGAMESSプログラムを用いて行った。

### 3. 研究成果

Al原子によるX-H結合への挿入反応メカニズムを調べるためX-H結合を持つ分子として、HF, HCl, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>、を取り上げ、反応のポテンシャル面の計算を行った。これらの反応はまず弱いComplexを生成し、遷移状態を通過して、生成物を生じる。これらの反応はX-H分子のXが第2周期か第3周期のグループ内でそれぞれ電気陰性度の順序でComplexの安定化、活性化エネルギー、反応熱を説明することができる。HFとAl原子の反応経路(IRC)に対するポテンシャルエネルギーを下図に示す。

この図からIRC = 3.0付近にショルダーがみられる。これは挿入反応が2つのステップで起こっていることを示す。また、このIRCに沿ったAl-H, Al-F, F-H結合の変化を次ページの図に示す。結合の変化から遷移状態の後、IRC = 3.0付近までAl原子によるF原子の引き抜き反応の挙動を示し、3.0以後AlとHの付加反応の性質を示している。この反応メカニズムを電子の動的過程から調べるためにIRCに沿ったLMO-セントロイド解析を行った。その結果を次ページの図に示した。図から遷移状態付近でAl原子からH原子の領域へ電子が移動していることがわかる。その結果F-H結合距離が長くなる。これは言い替えばHFのLUMOは主に水素原子の領域に広がっており、このLUMOへのAl原子からの電荷移動が起こったものと考えられる。次にIRC = 3.0付近まで水素ラジカルでの解離の挙動を示し、IRC = 3.0付近でAlからAl-H結合領域へ電子が移動している。すなわち、IRCに対するポテンシャル面で見られた遷移状態はAl原子からHFへの電子移動過程に対応し、IRC = 3.0付近におけるショルダーはAl-H結合生成に対応し





ていることが明かになった。このような反応メカニズムは他の化合物についてもほぼ同様であった。ただ  $\text{PH}_3$  に関しては、反応後半のメカニズムが少し異なり、Al 原子による水素引き抜き反応になる。しかし、これらの反応を支配する遷移状態でのメカニズムは全て Al 原子からの電子移動で特徴づけることが出来る。そこでこれらの化合物の adiabatic electron affinity (AEA) を同程度の計算から求めて Complex からの活性化エネルギーとを比較すると HF を除きほぼ AEA が大きな分子ほど活性化エネルギーが大きいことが明かである。一部の相関性からのずれは反応途中（遷移状態）での X-Al 結合エネルギー（相互作用エネルギー）の評価を Complex で仮定したためと思われる。また実験的にメタンへの Al 原子の挿入反応は基底状態では起こらないことが報告されているがこれはメタンの AEA がここで取り扱った化合物よりもはるかに大きいことから説明することが出来る。

#### 4. 発表、出版実績または予定

- (1) 酒井 7th International Congress of Quantum Chemistry 91年7月  
Menton (France)
- (2) 酒井 日本化学会第62秋季年会、91年9月 札幌
- (3) 酒井 分子構造総合討論会、91年11月 横浜
- (4) 中村、酒井 分子構造総合討論会、91年11月 横浜
- (5) 酒井 J. Phys. Chem. 95、7089 (1991)
- (6) 田中、酒井、富山、西山、山田 Bull. Chem. Soc. Jpn. 64、2677 (1991)
- (7) 酒井 J. Phys. Chem. 96、131 (1992)
- (8) 酒井 J. Phys. Chem. 投稿中

分	CE6	施
実	78,005	
許	80,000	

Study of the electronic structure of molecules and the chemical reactions

(名大教養) ○平尾公彦, (名大理) 茂木孝一, 筒井祐子, 和佐田裕昭, 小畑繁樹

Multireference Moller-Plesset Perturbation 法の開発と反応ポテンシャル  
エネルギー曲線の計算

### 【研究目的と成果】

本研究では簡単な方法で化学反応ポテンシャルエネルギー曲面を高精度に記述できる新しい理論を開発した。この方法は Multireference Moller-Plesset 摂動論である。理論の基本的な考え方は次の通りである。一体近似である SCF 法からの改善を図るには電子間の衝突、相関を取り込まねばならない。電子相関効果には2種類あり、1つはCoulomb holeに由来する dynamical correlation であり、他の1つはnear degeneracy による non-dynamical correlation である。最初の dynamical correlation は電子間の衝突をそれぞれ独立に扱う Independent electron pair approximation (IEPA)が良い近似となる。また、non-dynamical correlation は multireference 近似が有効である。したがって state-specific な non-dynamical correlation 効果を0次波動関数に取り込んでおけば、残りは dynamical correlation だけになり、これらは IEPA で評価できる。この考え方に基づき multi-configurational SCF 波動関数を reference function とする 2次の Moller-Plesset (MP) 摂動法を新しく開発した。canonical な MCSCF orbitals は一旦 natural orbitals に変換しておくこと、物理的描像も簡潔になり、計算も簡単になる。natural orbital を基底とするとイオン化、電子付加に対応する次のような1電子演算子を定義することができる。

$$F = h + \sum f_j (2 J_j - K_j)$$

$J_j$ ,  $K_j$  は通常のクーロン、交換演算子であり、 $f_j$  は軌道  $j$  の占有率である。 $f = 1$  ならば、 $F$  は closed-shell Hartree-Fock 法の Fock 演算子に一致する。この  $F$  は、unique に定義でき、また、virtual space にも拡張することができる。この理論は Multi-reference Moller-Plesset (MR-MP) 法と名付けられた。MR-MP 法は single reference MP 法と parallel な関係にあり、1次の波動関数には Generalized Brillouin theorem のため2電子励起配置しか入っていない。3電子励起、4電子励起配置は、MCSCF 関数と hamiltonian matrix elements がゼロであり、2次の correction となる。また、出発の MCSCF 関数が size-consistent であれば、MR-MP 法も size-consistent になる。この方法の最大の利点は、計算の容易さにある。摂動を2次で打ち切れば、electron pair 間の coupling を計算しなくてもよく、matrix elements の計算が不必要であるし、iteration に伴う収束の問題も無い。



MR-MP2 法をいろいろな bond breaking の問題に応用したが、いままでのところ、非常にいい結果を得ている。図1は、DZp+ basis set による N<sub>2</sub> 分子の解離を、すでにある様々な方法と比較したものである。MR-LCCM 法は multireference を基礎とする coupled cluster 法であり、大規模計算に相当し、最も信頼できるものである。MR-MP は MR-LCCM とほぼ pararell な関係にあり、平衡核間距離 (MR-MP 1.1131 Å, 実験値 1.0977 Å) や解離エネルギー (MR-MP 8.674 eV, 実験値 9.91 eV) も実験値をよく再現している。

図2は開殻系分子である O<sub>2</sub> 分子の解離曲線である。やはり MR-MP 法はスムーズなポテンシャルを与える。それに比べて single reference の MP 法や SDCI 法では分子の解離がうまく表現できないことがわかる。

MR-MP2 法は single reference MP 法の長所をそのまま引き継いだ理論であり、かつ single reference MP 法の欠陥を補う理論である。計算も簡単であり、size-consistent でもある。実用的方法として今後の発展が期待される。

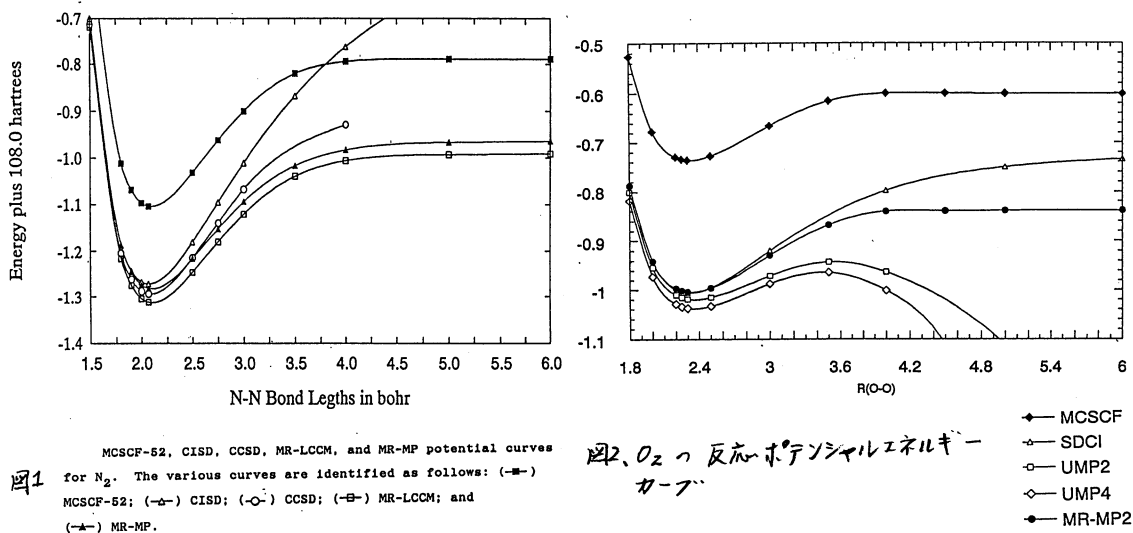
### 【論文】

K. Hirao, Multireference Moller-Plesset Method, Chem. Phys. Lett., 190, 374-380 (1992)

K. Hirao, Multireference Moller-Plesset Perturbation Treatment of Potential Energy Curve of N<sub>2</sub>, Int. J. Quantum Chem. Symp., in press.

K. Hirao, Multireference Moller-Plesset Perturbation Theory for Open-Shell Systems, to be published.

K. Hirao, The Generalized Symmetry Adapted Cluster Theory, J. Chem. Phys., 95, 3589-3595 (1991).



磷酸エステルのエステル交換反応での五配位中間体の擬回転反応についての理論的研究

【研究目的】 RNAの化学合成では、リボース残基の3位と5位の間に、磷酸エステル結合を形成して、ポリヌクレオチド鎖を伸長していく。この際、リボース残基の2位と3位はcis関係にあり、五配位中間体をつくりやすいので、エステル交換反応が起こりやすい。磷酸のエステル交換は、侵入基をアキシャルとする三角両錐構造の五配位中間体を生成し、擬回転を行って脱離基をアキシャルとする五配位中間体を経て脱離が行われる。このため、エステル交換が進行するか否かは、(1)五配位中間体が生成するかどうか、(2)擬回転が進行するか否か、により決定される。

本研究では、(2)の観点からジアルキルヌクレオチドのモデル分子を用いてエステル交換反応における擬回転反応に対する置換基効果を調べた。

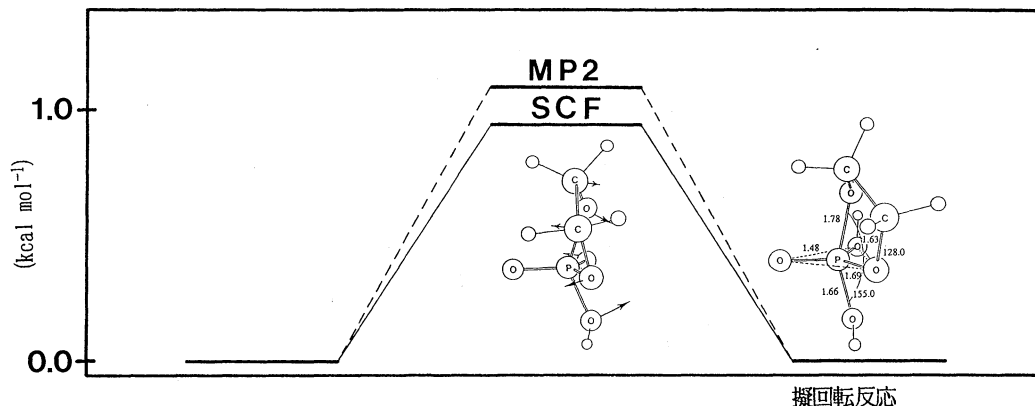
【計算方法】 リボヌクレオチドのリボース残基のかわりに、電子的効果が似ていると考えられるエチレングリコールに置き換えた。置換基としては、F、OH基を用いた。擬回転反応はBerry型で進行していくと考えた。使用した基底関数は、STO-3G\*、3-21G\*であった。使用したプログラムは、分子科学研究所計算機センター登録のGAUSSIAN-86であった。

【研究結果】 各種化合物の全エネルギーと反応障壁は下表のとおりである。

置換基	計算方法	始状態 (a. u.)	遷移状態 (a. u.)	反応障壁 (kcal mol <sup>-1</sup> )
F	STO-3G* SCF	-831.931498	-831.931199	0.19
	3-21G* SCF	-838.076852	-838.075398	0.91
OH	STO-3G* SCF	-784.633900	-784.631975	1.21
	3-21G* SCF	-790.274289	-790.272788	0.94
	3-21G* MP2	-791.135275	-791.133534	1.09

始状態の構造はともにアキシャル位の結合が同種のエカトリアル平面内の結合よりも長く、Mulliken population analysisの結果得られた電荷は、アキシャル位上で大きい。また、ホスホリル酸素上に大きな負電荷が存在するので、アキシャル位の大きな負電荷と反発して、アキシャル位結合はややエカトリアル平面内に倒れこんでおり、三角両錐構造から正方錐に片寄った構造をしている。このため、擬回転は、ホスホリルの反対側にアキシャル結合が倒れこんで進行していく。

遷移状態の振動解析の結果、Fでは851cm<sup>-1</sup>、OHでは、1011cm<sup>-1</sup>の虚の振動数が見つかり、これは擬回転の進行方向へのアキシャルの角OP0とエカトリアル平面の角OP0の変角振動とエチレングリコールの捻れ振動がカップリングしたモードである。





【発表、出版実績、または予定】 筒井、平尾 分子構造総合討論会、91年11月 横浜

【研究目的】 一酸化二窒素とフッ化水素の"van der Waals"分子は、屈曲構造と直線構造の二つの構造が存在する。これに対し、一酸化二窒素と塩化水素、および臭化水素の"van der Waals"分子は屈曲構造のみが実験的に観測されている。この間一酸化二窒素の双極子能率はその構造と電子相関の方法に大きく依存しており、MP2法ではその符合すら正確に計算できないことを明らかにした。つまり擬縮退軌道をもつ一酸化二窒素の電子状態は、一配置の参照関数での摂動論(MP2)では記述できないことが分かった。そのため、MP2法ではN<sub>2</sub>O...HFの2つの"van der Waals"分子のうち、直線構造の方が安定であるという実験結果と一致しない結論を導く。したがって、少なくとも参照関数を一配置とした場合、これらの構造の安定性を論議するには、電子相関法はCISDレベルで計算しなくてはならないと指摘した。今回はこれらの結論を踏まえ、N<sub>2</sub>O...HX (X=Cl, Br) "van der Waals"分子の構造と安定性についての理論的研究を行った。

【計算方法】 基底関数は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】 構造最適化の結果では、塩化水素および臭化水素との"van der Waals"分子どちらでも、屈曲構造を直線構造の両者が構造最適化される。ここでMPの摂動計算を行うと二次、三次、四次と摂動の次数が変わるごとにこれらの分子の安定化エネルギーが逆転しており、MP2やMP4では直線構造の方が安定となってしまう。したがってこれらの"van der Waals"分子の安定化エネルギーを計算する場合でも、少なくともCISDレベルで計算しなければならない。この結果、基底関数重ね合わせ誤差と零点振動を差し引いた解離エネルギーは、屈曲構造が安定であることが分かる。また振動解析の結果、どちらの分子でも、屈曲構造に比べ直線構造の方が解離エネルギーと分子内振動の振動エネルギーが近いことが明らかになった。これらの結果はN<sub>2</sub>O...HX (X=Cl, Br)においてどちらの分子も屈曲構造のみが観測されることを裏づけるものとなった。

-----  
 "van der Waals"分子 解離エネルギー 分子内振動エネルギー (cm<sup>-1</sup>)  
 -----

			屈曲構造
N <sub>2</sub> O...HCl			N-N-O
屈曲構造	3 3 1	2 0 1	
直線構造	1 8 6	1 4 6	
			直線構造
N <sub>2</sub> O...HCl			X-H N-N-O
屈曲構造	2 2 9	1 5 0	
直線構造	1 4 2	9 8	

-----

分 CH8 施  
 実 55,921  
 許 56,000

## 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、齋藤淳一、窪田康浩、高木康晴、  
 東島隆浩、京武 順 （豊橋技術科学大学）

### 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および合金の電子構造を計算してきた。そして電子・原子レベルからの材料の新しい見方を探求してきた。平成3年度の研究では、(1)金属間化合物TiAlの変形のみカニズムと電子状態との関係、(2)金属リチウム中での金属元素の電子状態、および(3)金属間化合物、アルミナイドおよびシリサイドの結晶構造の予測のための構造マップの作成を、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。

材料の物理的・化学的性質は、その結晶構造と密接な関係があることはよく知られている。特に金属間化合物では、構成元素の組合せにより、結晶構造がさまざまに変化するのので、材料設計のためにはその予測が大変重要である。そのため、これまでも数多くの研究者によって、金属間化合物の結晶構造の予測法が提案されてきた。例えば、最近Pettiforによって、現象論的なパラメータであるメンデレーエフ数を用いて、新しい構造マップが提案されている。しかし残念ながら、その予測精度が良くないため、材料設計には使えないのが現状である。我々は、昨年度の研究より電子論の2つのパラメータを使えば、多くの金属間化合物の構造が整理できることを見出した。これらのパラメータは、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、 $DV-X\alpha$ のクラスター法を用いた。足立裕彦氏が開発したプログラムを使って計算した。アルミナイド系のパラメータの導出に用いたクラスターモデルを図1に示す。これはTiAlなどでよく見られる結晶の最小の構造ユニットである。Mをいろいろな元素に変えて、その電子状態を計算し、M-Al原子間の相互作用を表すパラメータを求めた。

### 3. 研究成果

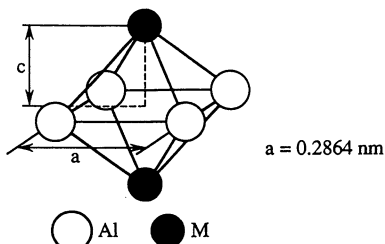


図1 計算に使用したM<sub>2</sub>Al<sub>4</sub> クラスター・モデル

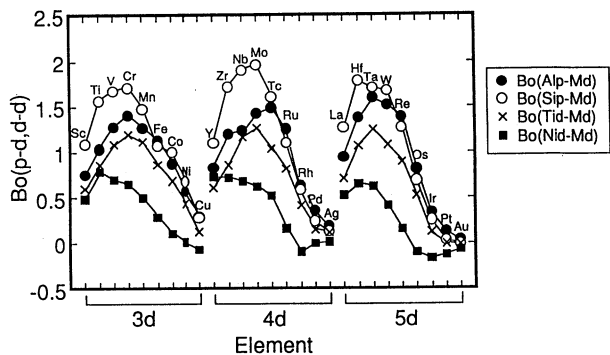


図2 原子間の結合次数

(1)結合次数と原子間の結合の周期性

化合物の結晶構造を整理するためには、構成原子間の化学結合を適格に表すパラメータを選択する必要がある。そのパラメータの一つとして、結合次数を採用した。図2は、Al-M原子間の結合次数をはじめとして、Si-M原子間、Ti-M原子間、Ni-M原子間の結合次数の大きさの計算結果を、周期表の順に並べたものである。このようにいずれの原子間の結合も、周期表に従って規則的に変化している。また、図3は、化合物の生成熱の一つの目安として結合次数の差、すなわち

$$Bo(MAl) - \{Bo(MM) + Bo(AlAl)\} / 2$$

の計算結果をまとめたものである。ここでBo(MAl)、Bo(MM)、Bo(AlAl)は、それぞれM-Al, M-M, Al-Al原子間の結合次数である。この結果もやはり周期的に変化している。

同じ結晶構造が周期表の同じ族のところで出現しやすいことは、このような原子間の結合の周期的な変化に対応していると思われる。なお先に述べた現象論的パラメータであるメンデレーエフ数には、このような周期的な変化があまりはいっていないのが問題である。

(2)遷移金属元素のd軌道エネルギーレベル

もう一つのパラメータとして、d軌道エネルギーレベル（以後Mdと呼ぶ）を用いる。図4に示すように、このMdは、遷移金属Mのd成分によって大部分が占有されている分子軌道（図では2b2u）のエネルギー値である。詳細な説明は省略するが、Mdは原子半径や電気陰性度のような古典的パラメータと関係のあるパラメータである。例えば図5にMdと電気陰性度の関係を示す。

(3)新しい構造マップ

化合物の結合様式は、一般に共有結合とイオン結合に大別できるかもしれない。したがって、その結晶構造の整理には、これら2つの接合様式を表すパラメータが必要であると考えられる。結合次数は共有結合を表し、Mdはイオン結合と一部関係しているパラメータである。

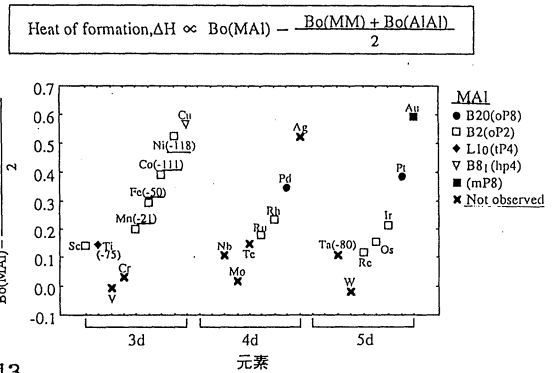


図3 M-Al系における原子間の結合次数の差と化合物の生成傾向。  
元素記号の横のカッコ内の数字はMAI化合物の生成の自由エネルギー (kJ/mol)である。

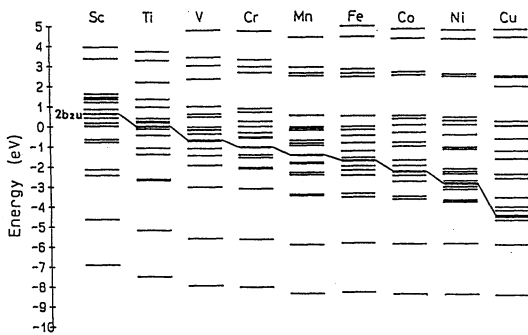


図4 M<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>クラスターのレベル構造

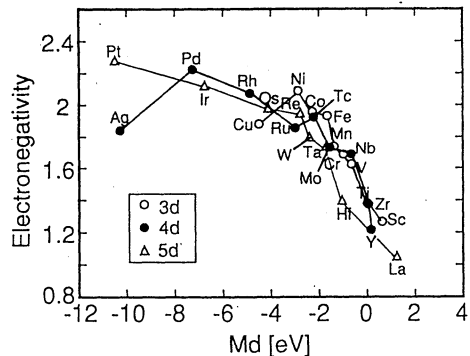


図5 電気陰性度とMdとの関係

アルミナイドの構造マップ

図6にMAl(1:1)化合物の構造マップを示す。縦軸はBo、横軸はMdである。この図より、同じ結晶構造の化合物は、この図上のほぼ同じ領域に存在していることがわかる。たとえば、B2型構造の化合物は広い範囲にわたって存在する。L1<sub>0</sub>型構造のTiAlはB33型とB2型構造の間に位置している。

図7のMAl<sub>3</sub>(1:3)化合物の構造マップにおいても、結晶構造はよく整理されている。

図8は、M<sub>3</sub>Al(3:1)化合物の構造マップである。A15型の超伝導化合物(例:Nb<sub>3</sub>Al)は、Boが高い領域にある。ところで2成分系化合物に対する第3元素の影響は、結晶の構造変換の観点からも注目されている。すなわち、所用の構造の化合物が第3元素を添加することによって合成できれば、材料設計が容易になるわけである。図8の構造マップ上に番号を付した点は、L2<sub>1</sub>型構造の3元系化合物の位置である。L2<sub>1</sub>型は、DO<sub>3</sub>型と類似のbcc格子を基礎とする構造である。構造マップ上では、L2<sub>1</sub>、DO<sub>3</sub>型はほぼ同じ領域を占有しており、これらは極めて近い構造であるといえる。このように3成分系化合物の結晶構造が2成分系の構造マップ上で整理できることは、材料設計の観点からも大変興味深いことである。

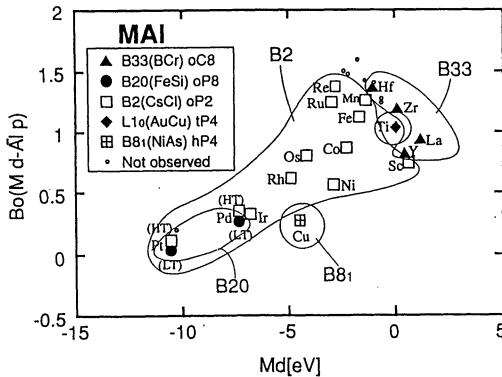


図6 MAI 化合物のBo-Md構造マップ

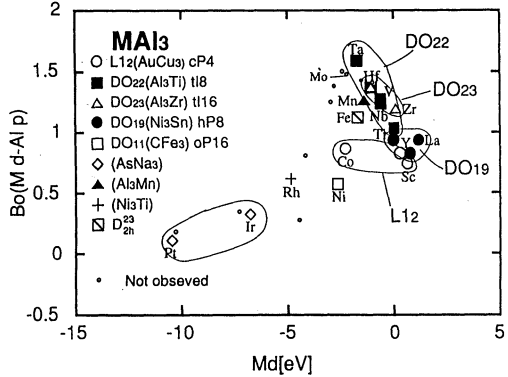


図7 MAI<sub>3</sub> 化合物のBo-Md構造マップ

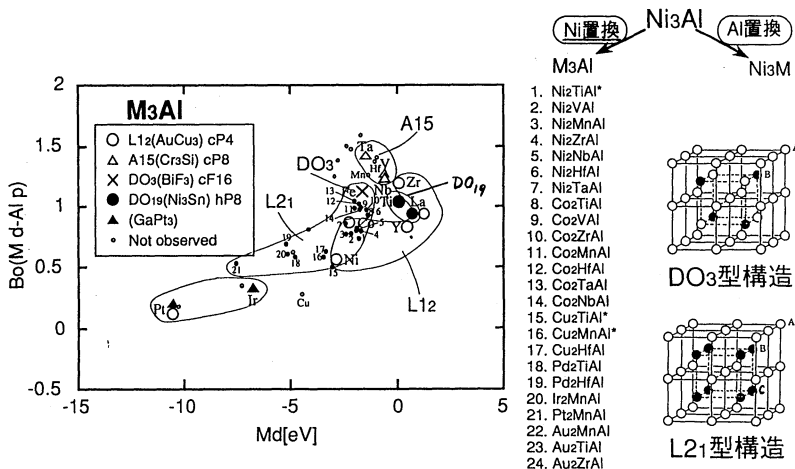


図8 M<sub>3</sub>Al 化合物のBo-Md構造マップ

\*印はL<sub>21</sub>型構造  
無印は、L<sub>21</sub>型  
またはDO<sub>3</sub>型構造

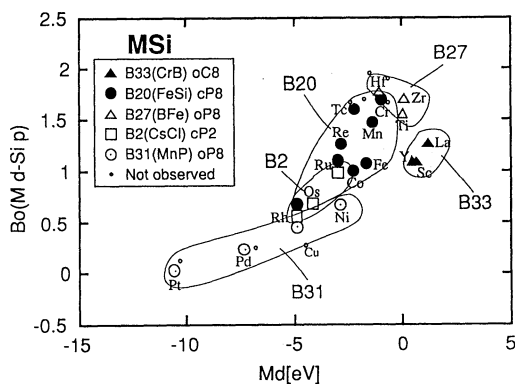


図9 MSi化合物のBo(M d-Si p)-Md構造マップ

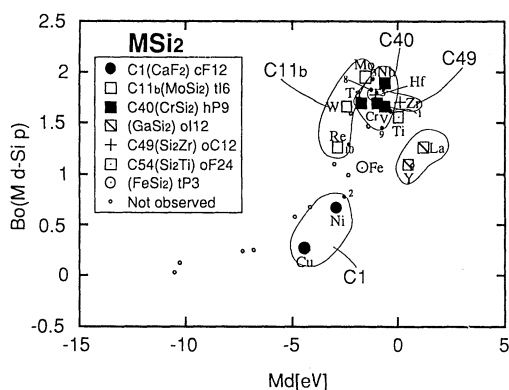


図10 MSi2化合物のBo(M d-Si p)-Md構造マップ

### シリサイド系の構造マップ

シリサイド系でも、図9および図10に示すように、Bo-Md構造マップによって結晶構造が整理できる。最近注目されている超高温用化合物 $\text{MoSi}_2$ (C11b構造)は、図10に示すように高Boの領域にある。3成分系化合物の構造の予測もこれを使って可能である。

このように分子軌道計算より求めたパラメータにより、2成分系のみならず、3成分系のアルミナイドおよびシリサイドの結晶構造が整理できることが明らかになった。これらの構造マップは、新しい化合物の探索のための有力な指針となると結論される。

### 4. 発表・出版実績または予定

- (1) 森永、湯川: Computer Aided Innovation of New Materials, eds. M.Doyama et al. Elsevier Science Publishers, B.V.(1991),803-808.
- (2) 松木、村田、森永、湯川: 同上 (1991),831-834.
- (3) 武末、森永、湯川: 同上 (1991),857-860.
- (4) 斎藤、森永、湯川、足立: Proc. of JIMIS-6, June 17-20, Sendai (1991),105-109.
- (5) 高木、斎藤、森永、湯川: 同上 (1991), 673-677.
- (6) 江崎、森永、加藤、湯川: Acta Metall. Mater., 39(8), 1755(1991).
- (7) 京武、武末、森永、湯川: 日本金属学会誌、55(10), 1031(1991).
- (8) 森永、那須、足立、斎藤、湯川: J.Phys.: Condens. Matter, 3, 6817(1991).
- (9) 森永、斎藤、湯川、足立: 日本金属学会会報、30(1), 66(1991).
- (10) 江崎、森永、湯川: Phil. Mag. A, 印刷中。
- (11) 森永、加藤、上村、福本、原田、久保: Proc. of the 7th World Conference on Titanium, San Diego, California, June 28-July 2,(1992) 印刷中。
- (12) 斎藤、森永、足立: Transaction of Materials Research Society of Japan. 印刷中。
- (13) 江崎、斎藤、森永: 同上 (1992)、印刷中。
- (14) 松木、村田、森永、湯川: Superalloys 1992. 印刷中。
- (15) 森永、鎌土: Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 投稿中。
- (16) 森永、村田、江崎: 日本金属学会会報、印刷中。

分	CKφ施
実	9,840
許	9,600

The Analysis of Electronic Structure and NMR Chemical Shift of  
Visual Pigments by RPA/LORG Method

○櫻井 実、古木隆生、和田光人、中村和浩（東工大・生命理工）

### 1. 研究目的

視物質ロドプシンは、脊椎動物の網膜中に存在する光受容体である。ロドプシンの構成要素である発色団レチナールとアポタンパク質オプシンは、それ自体色をもたないが、全体としては可視光を吸収する。このアポタンパクと発色団との相互作用に基づくと思われる吸収波長制御の分子機構を探るために、NMRを用いた数多くの実験的研究が行われてきた。しかし、観測される化学シフトに対する理論的解釈は殆どない。一方、NMRの理論的分野では、精度の高い *ab initio* 計算が主流となりつつあり、化学シフトの計算から視物質活性部位に関するより詳細な情報を引き出すことが可能と思われる。

本研究では、モデル化合物を用いた計算を行い、発色団の C = N 結合まわりの配向とシッフ塩基対アニオンが化学シフトに及ぼす影響について考察した。

### 2. 計算方法

Gaussian80(QCPE525)により SCF 計算を行い、その情報をもとにプログラム RPAC(QCPE 556)により化学シフトの計算を行った。RPACは、HansenとBoumanの開発したRPA(Random Phase Approximation)/LORG(Localized Orbital / Local Origin)法に基づくプログラムである。この方法では、化学シフトの常磁性項にRPAの理論を適用し、各局在化分子軌道に複素位相因子を作用しゲージ依存性をなくしている。

### 3. 研究成果

#### 1) バクテリオロドプシン活性部位の C = N 結合まわりの配向の問題

構造的類似性から視物質のモデル系としても研究されているバクテリオロドプシン (bR) には、発色団として全トランス型レチナールもつもの (bR<sub>568</sub>) と 13-シス型レチナールをもつもの (bR<sub>548</sub>) とが存在する。両者の C14 で最も大きな化学シフト差が観測されており、Harbisonらは、その要因をシッフ塩基 C = N 結合まわりの配向に求めている。すなわち、bR<sub>548</sub> では  $\gamma$ -効果の生じるシス型の配向をとるために、アンチ型をとると思われる bR<sub>568</sub> に比べ C14 の化学シフトが高磁場シフトするというのである。そこで、図 1 に示すモデルを用いた計算 (4-31G 基底) を行い、C = N 結合まわりの配向が化学シフトに与

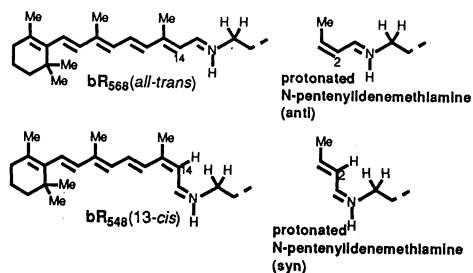


図 1

表 1 メタン基化学シフトの実験値と計算値の比較 (単位は ppm) .

		$\sigma_{iso}$	$\sigma_{11}$	$\sigma_{22}$	$\sigma_{33}$
calc.					
	C2 protonated				
	N-pentenylidene methamine				
	syn	127.7	16.2	122.6	252.9
	anti	133.3	26.6	121.4	251.6
exp.*					
	C14 bR548	112.6	37.3	111.6	188.9
	bR568	124.1	47.5	125.8	194.9

\* G. S. Harbison et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 81, 1706 (1984).



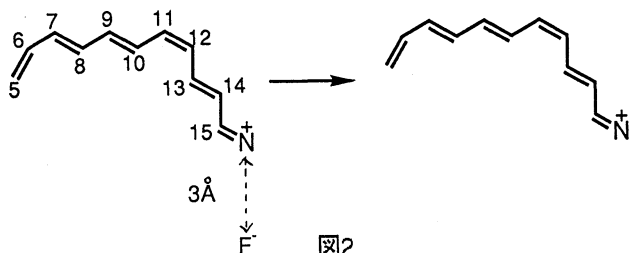


図2

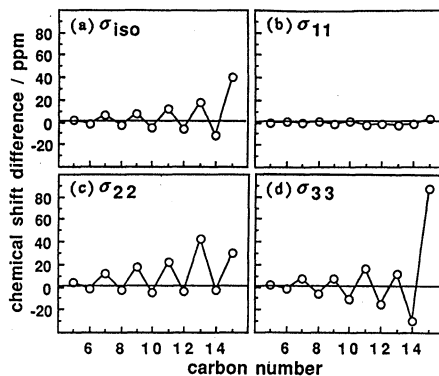


図3

える影響をテンソル成分を含めて調べた。b RのC14とそれに対応するモデルのC2の化学シフトに着目する。実験値では、b R<sub>54g</sub>の $\sigma_{11}$ 成分はb R<sub>56g</sub>のそれに比べて約10 ppm高磁場シフトしている。化学シフトの計算でも、立体障害の生じるモデルのシン型ではアンチ型に比べ、共役系に対して鉛直方向を指す $\sigma_{11}$ 成分が約10 ppm高磁場シフトしており、b Rで観測されている高磁場シフトの要因が $\gamma$ -効果にあることが実証された。実験値では、 $\sigma_{22}$ 、 $\sigma_{33}$ 成分もかなり高磁場シフトしているが、これにはシッフ塩基と対アニオンの距離の変化など別の要因が関係しているものと思われる。

#### 2) シッフ塩基対アニオンが化学シフトに及ぼす影響

シッフ塩基と対アニオンとの距離の変化は、視物質の吸収波長に大きく作用する。ここでは、ロドプシンの発色団と同じ長さの共役鎖をもつモデル(図2)を用い、対アニオンが化学シフトに及ぼす影響を調べた。図3は、図2のような操作(対アニオンが無限遠に離れたことをモデル化)を行ったときの化学シフト差を示したものである。対アニオンにはF<sup>-</sup>を用い、STO-3G基底関数系を使用した計算を行った。この場合には、1)とは異なり $\sigma_{11}$ 成分は殆ど変化せず、共役系平面内にある $\sigma_{22}$ 、 $\sigma_{33}$ 成分が主に影響を受ける。ここで注目すべきことは、偶数番号の炭素核の $\sigma_{22}$ 成分が殆ど変化していないことである。このことは、ポリエン系の化学シフトと電子構造の関係を理解する上で重要な現象と考えられ、今後詳細に考察する予定である。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 和田、櫻井、井上、中條 日本化学会第63春季年会、92年3月、大阪
- 2) 和田、櫻井、井上、中條 Magn. Reson. Chem. 印刷中
- 3) 古木、櫻井、井上、中條 日本化学会第63春季年会、92年3月、大阪
- 4) 古木、櫻井、井上、中條 J. Am. Chem. Soc., 投稿中
- 5) T. Furuki, M. Sakurai, Y. Inoue, R. Chujo and K. Harata, Chem. Phys. Lett., 188, 548 (1992).
- 6) 櫻井ら 第10回シクロデキストリンシンポジウム、91年、東京
- 7) M. Sakurai, Y. Ohta, Y. Inoue and R. Chujo, Polym. Commun., 32, 387 (1991).
- 8) K. Nakanura, N. Kamiya, M. Sakurai, Y. Inoue and R. Chujo, Polymer, 33, 817 (1992).

分 CK1 施

実 56.482  
許 60.000A Study on the Electronic Structures of Large Molecules in Solid  
and Liquid Phases.○今村 詮, 落合 洋, 上田 一義, 青木 百合子, 前川 浩二,  
三谷 昌輝, 内田 雅人(広島大・理)

## 1. 研究目的・内容

周期性高分子の状態密度は、周期性境界条件を用いて得られる結晶軌道と、そのエネルギー準位から計算できる。この場合、ブロッホの定理によって、全てのセグメントの原子軌道の係数には、波数ベクトルを  $k$ 、格子ベクトルを  $R$  とすると  $\exp(ik \cdot R)$  という因子があらわれる。したがって、状態密度の計算は、この係数の絶対値の2乗がきいてくるので、この指数因子は全ての  $R$  に対して1になることから、状態密度が格子ベクトル  $R$  に依存しないことが理解できよう。すなわち、あらゆる格子点で同じ状態密度が与えられ、エネルギー帯構造が得られる。ところで、この周期性に、非周期性が入ってくると、最早ブロッホの定理が成立しないので、上述した状態密度は得られないことになる。いしかえれば、状態密度が格子ベクトル  $R$  の値によって変化することになる。周期性高分子のなかの極一部に非周期性が含まれている場合には、摂動論的に考えて、完全な周期性高分子に対するエネルギー帯構造から少し変化したものを考えることができる。しかし、非周期性の程度が非常に大きくなってくると、最早エネルギー帯構造から少しずれたという解釈が不可能になり、状態密度は格子ベクトル  $R$  に依存するというをあらわに含んだ形で計算しなければならなくなる。すなわち、局所状態密度を求めなければならない。また、非周期性高分子の特色をみるには、この局所状態密度の計算が不可欠でもある。

われわれの研究室では、近年完全にランダムな非周期性高分子の電子状態を、高分子における重合反応をmimicした道筋で計算するElongation法を発表した。これは、いわば理論的重合法ともいうべき方法である。そして、Elongation法を拡張ヒュッケル法のレベルの近似で、ポリエチレンやアイソタックチック、シンジオタックチック、アタックチックポリプロピレンに適用し、信頼性も高く、また応用性も広いことを示した。本年は、この方法をAb initio法のレベルで上述の局所状態密度の計算に適用して、満足すべき結果を得た。

## 2. 研究方法

Elongation法の詳細は、紙数の関係で割愛し、参考論文をあげるにとどめておく。<sup>1)</sup>ここでは、具体的な手続きを、局所状態密度の計算と関連して述べることにする。計算のステップは、以下の通りである。

- 1) オリゴマーについて、通常の分子軌道法計算をおこなう。(Gaussian 70を利用)
- 2) 次に、オリゴマーを二つの部分A, Bに分ける。部分Aは一方の末端部分を含み、部分Bは他方の末端部分を含んでいるようにする。そしてステップ1)で得た正準軌道の間でユニタリー変換を繰り返して、部分Aに局在化した軌道と、部分Bに局在化した軌道を作る。
- 3) 次にモノマーの正準軌道を通常の分子軌道法で求める。(Gaussian 70を利用)
- 4) 3)で計算したモノマーをオリゴマーのB部分に近づけて、2)の局在化軌道と3)の正準軌道を基底にした行列要素を計算する。

- 5) 4) のステップで得られた行列に対して固有値問題を解き、モノマーがオリゴマーに一個付加した系に対するエネルギー準位  $\varepsilon_i$  を得る。また、得られた固有関数を変換して、原子軌道基底であらわす。すなわち、このステップで、エネルギー準位  $\varepsilon_i$  と、対応する原子軌道基底  $\{\chi_r\}$  であらわした分子軌道

$$\psi_i = \sum_r^{\text{all}} C_{ir} \chi_r \quad (1)$$

を得る。

- 6) 5) のステップで得られた分子軌道とエネルギー準位を用いて、(2) 式にしたがって局所状態密度を計算する。

$$\rho(\varepsilon) = \sum_i^{\text{all}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \left( C_{ir}^2 + \sum_{s(\neq r)} C_{is} C_{rs} \right) \quad (2)$$

- 7) ステップ 2) にもどり同じ計算を繰り返して、求める長さの高分子の電子状態が得られるまで続ける。

なお、ここで求めた局所状態密度の信頼性をみるために、適当な長さのオリゴマーについて通常の分子軌道法計算でも局所状態密度を計算して、Elongation法による結果と比較した。モデル系としては、水素分子が一直線に並んだ仮想的な高分子系を考えた。分子軌道計算は、Ab initio法を用いた。Ab initio法において用いた基底関数は、もっとも単純な STO-3G である。また、プログラムはわれわれの研究室で開発した。

### 3. 研究成果

(H<sub>2</sub>)<sub>16</sub> に対する Ab initio法による局所状態密度のダイアグラムを Fig. 1, 2 に示す。

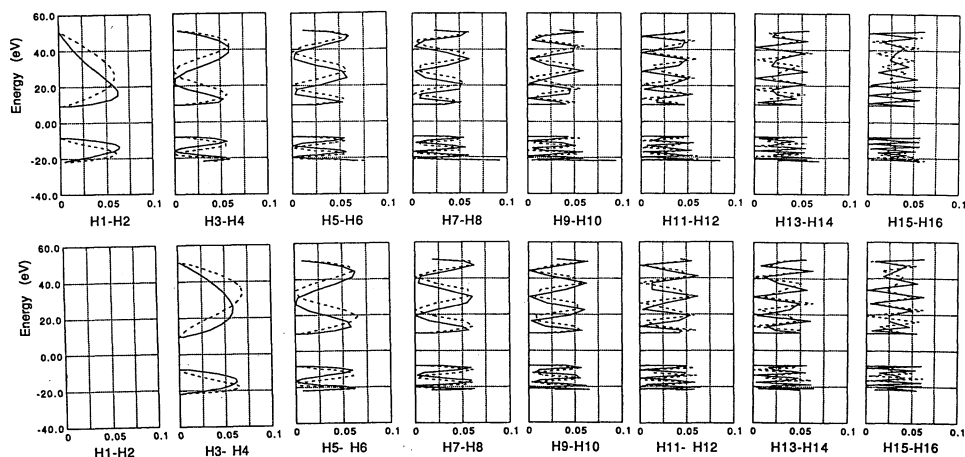


Fig.1 The local density of states for each hydrogen atom of the model hydrogen polymer (H<sub>2</sub>)<sub>16</sub> which is, starting from (H<sub>2</sub>)<sub>15</sub> cluster, elongated by one unit H<sub>2</sub>. The solid lines — indicate the local density of states on the odd-numbered hydrogen atoms and the broken lines ----- that of the even-numbered hydrogen atoms. Upper graphs are the results for the whole system by the usual ab initio method (with basis set of STO-3G by gaussian 70 program package) and lower ones are those by our ab initio elongation method with basis set of STO-3G.

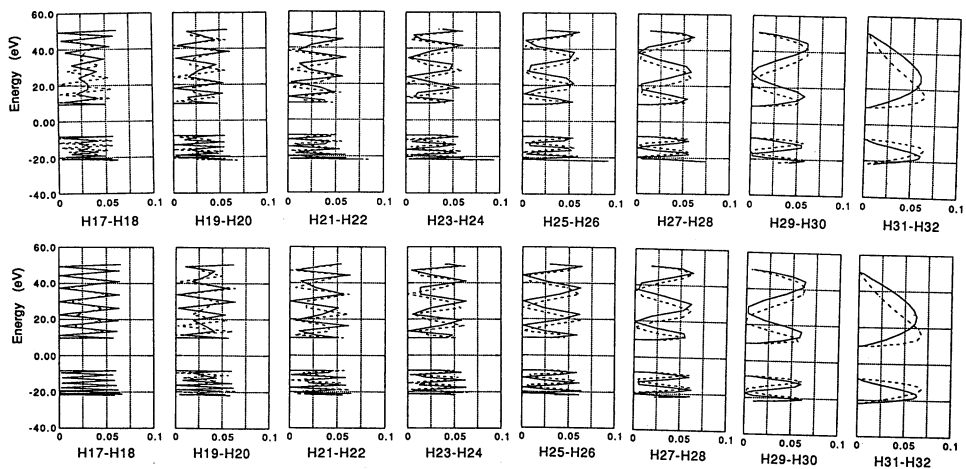


Fig.1 The local density of states for each hydrogen atom of the model hydrogen polymer  $(H_2)_{16}$  which is, starting from  $(H_2)_{15}$  cluster, elongated by one unit  $H_2$ . The solid lines indicate the local density of states on the odd-numbered hydrogen atoms and the broken lines that of the even-numbered hydrogen atoms. Upper graphs are the results for the whole system by the usual ab initio method (with basis set of STO-3G by gaussian 70 program package) and lower ones are those by our ab initio elongation method with basis set of STO-3G.

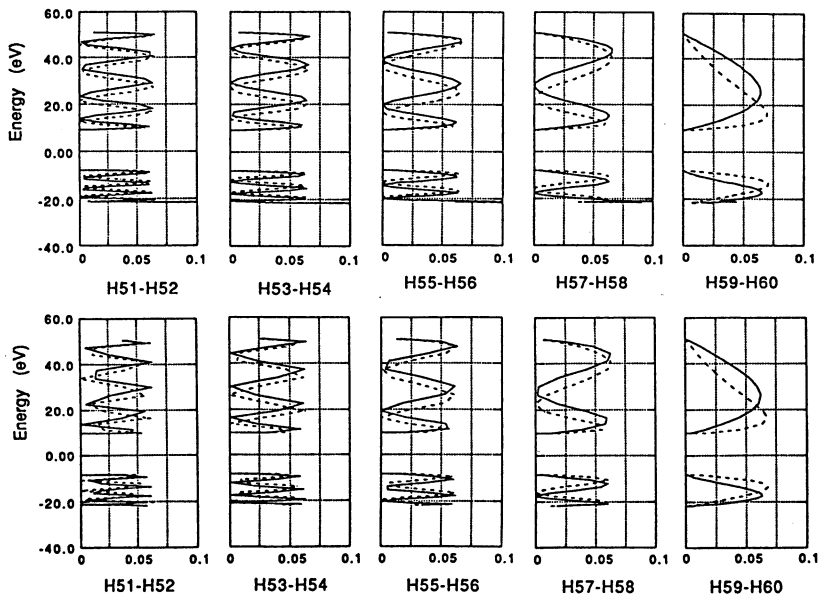


Fig.2 The local density of states for each hydrogen atom of the model hydrogen polymer  $(H_2)_{30}$  which is, starting from  $(H_2)_{15}$  cluster, elongated by  $(H_2)_{15}$ . The meaning of these figures is referred to Fig. 1.

すなわち、 $(H_2)_{16}$ を出発クラスターとした場合の $(H_2)_{16}$ および $(H_2)_{30}$ に対する各セグメント毎のElongation法による結果を、全系に対する通常のAb initio計算の結果と比較している。B部分の末端、あるいはそれより幾分中央部分に位置する部分の局所状態密度の計算で、Elongation法による結果は、通常分子軌道法による結果と非常によく一致している。つぎつぎにモノマーを付加していく末端部の局所状態密度は、鎖が延びるにつれて変化するので、あまり意味がないが、末端部から幾分中央部分に位置する部分の局所状態密度が、全体の系を通常分子軌道計算によって得た結果と一致したことは、非常に重要である。というのは、この部分の局所状態密度は、鎖が延びても、ほとんどその影響をうけないと考えられるので、得られた局所状態密度はまさに非周期性高分子の局所状態密度そのものを与えているといえよう。

本年は、単に、水素分子が高分子的に並んだ系についてのみ計算したが、今後このプログラムをより一般化して、現実の高分子に適用することにより、光電子スペクトルとの比較も進めていく予定である。

さらに、この局所状態密度は、視点を少しかえると、非周期性高分子におけるいろいろな位置の反応性の尺度にもなり得ると考えられる。すなわち、高分子の離れた二つの位置で、一方がHOMOに近い部分に大きい局所状態密度をもち、他方がLUMOに近い部分に大きい局所状態密度を持つ場合、この二つの位置を近づけることにより、高分子内での大きい反応性を得ることができる。すなわち、高分子の分子内反応性、あるいは分子間反応性の半定量的なアプローチができるようになると考えられる。さらに、このアプローチが確立すると、反応性の富むサイトを近づけて、そこから反応の遷移状態を、エネルギー勾配法によって求めることにより、より定量的なアプローチが可能になると考えられる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

今村, 青木, 前川, J. Chem. Phys., 95, 5419(1991)

青木, 今村 J. Chem. Phys., 投稿中

前川, 今村 J. Chem. Phys., 投稿中

分CK2施  
実 6,622  
許 15,200

## 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（お茶大理）

### 1、研究目的・内容

われわれは、分子内の原子の酸化状態を簡単な規則によって数量的に表す「酸化数」という古典的な概念の理論的な裏づけを、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行ってきた。この電子数解析の結果を用いて、古典的な酸化数を修正することにおいて、無機化合物だけでなく有機化合物についても共通の尺度で酸化還元の度合いを認識し、理解を深めることができる。今回、炭化水素、シラン、メチルシランのハロゲン置換体における各構成原子間の酸化状態を精密に解析したところ、一群の化合物の中で、C、Si、H、Cl、F間の電子のやり取りに関して極めて簡単な規則の成り立つことが明らかになった。

### 2、研究方法・計算方法

分子中のある原子の中心から半径Rの球内の電子の個数  $N(R)$  をRで微分することによって球平均電子密度を  $\rho_0(R) = dN(R)/dR \cdot (1/4\pi R^2)$  と定義する。分子形成による  $\rho_0(R)$  の、構成分子の寄与の和からの増分を球平均差電子密度  $\Delta\rho_0(R)$  と定義する。岩田によれば、波動関数がGTFで書かれていればこれらの量は全て解析的に表現される。

対象とした分子は、 $AH_nX_{4-n}$  ( $A=C, Si, X=F, Cl, n=0\sim 4$ )、 $CH_nF_mCl_{4-n-m}$  ( $m, n=1\sim 3$ )、 $CH_3SiH_nX_{3-n}$  ( $X=F, Cl, n=1\sim 3$ ) など30種以上である。SCF及び電子数解析の計算は、SCMOLYX（慶大、岩田研）を一部改良して使った。基底関数はMIDI-4\*\*、原子の位置座標は、実験値を採用したが、一部に推定値を用いてある。

### 3、研究成果

#### i) 各原子種上の酸化数

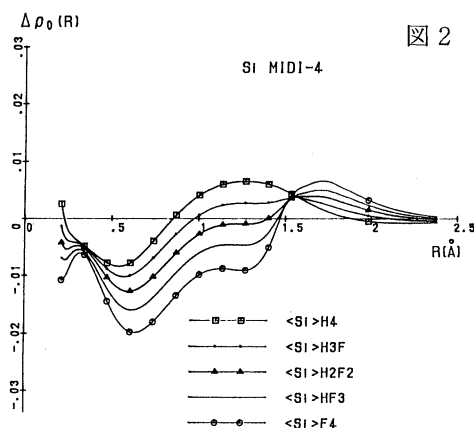
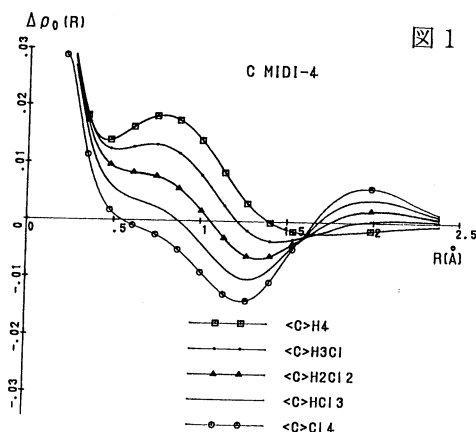
水素の酸化数 球平均差電子密度  $\Delta\rho_0$  の曲線を総合的に比較した結果、Hの酸化状態は、直接結合する原子の種類だけに依存し、それ以外の原子の影響はほとんど受けないことがわかった。即ち、CとSiに結合するHの酸化数は、それぞれ、 $+1/2, +1/3$  と帰属された。

フッ素の酸化数 HFのHの酸化数とのバランスからFの酸化数は $-5/4$ と考えられる。他のフッ素化合物中のFのまわりの  $\Delta\rho_0$  曲線はほとんど同じ形状をして、HFのFの曲線と若干違うところもあるが、大局的に同じ酸化状態にあると考えて矛盾が生じないことが、後の検討でも示された。ただし、SiF結合のFの酸化数は $-3/4$  という値になる

塩素の酸化数 HCl、HOCl、ClF<sub>3</sub>、ClO<sub>2</sub>F、HClO<sub>4</sub>では、Clの酸化数は $-1, +1, +3, +5, +7$ となっているが、CCl、SiCl結合のClの酸化数はHClと同じ $-1$ となる。

炭素の酸化数 ここで扱った分子の中でC原子の酸化状態は、周囲の環境の影響を受け易く、 $\Delta\rho_0$  曲線は図1のように大きく変化する。しかし、その変化は段階的に等間隔である。従って、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ のCの酸化数は、それぞれ、 $-2$ 、 $-1/2$ 、 $+1$ 、 $+5/2$ 、 $+4$ と、また、 $\text{CF}_4$ のCでは $+5$ のように大きく変化する。

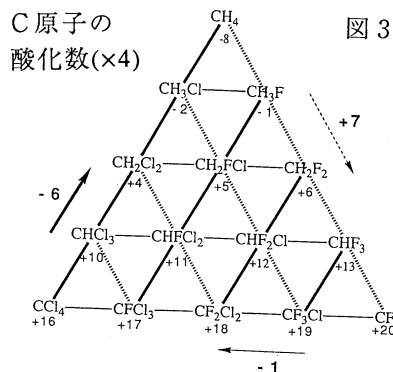
ケイ素の酸化数 Siの場合もCと同様に、 $\Delta\rho_0$  曲線は図2のようにきれいに段階的に変化する。これからSiの酸化数は、 $\text{SiH}_4$ の $-4/3$ から $\text{SiF}_4$ の $+16/3$ まで等間隔的な値が帰属された。



### ii) 酸化数の段階的変化の規則性

このようにして、それぞれの原子種に対して個別に修正酸化数が割り振られたが、それらの値が極めて簡単な規則で関係づけられていることがわかった。例えば $\text{CH}_n\text{F}_m\text{Cl}_{4-n-m}$ で表される15種の化合物のC上の酸化数の値を図3のような3角格子上に並べると、 $\text{H} \rightarrow \text{F}$ 、 $\text{F} \rightarrow \text{Cl}$ 、 $\text{Cl} \rightarrow \text{H}$ という段階的な置換に対して、それぞれ1段ごとに $+7/4$ 、 $-1/4$ 、 $-6/4$ という変化がC原子上に起きること、そしてこれらは全く加成的であることがわかった。

$\text{SiH}_n\text{F}_m\text{Cl}_{4-n-m}$ 系列についてはデータが一部欠けているが、Siの酸化数について同様な加成的の成り立つことが計算の行われていない分子について予言をすることができる。また、これらの各種の置換 $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ による1段階ごとのCやSiの酸化数の変化は、各原子の電気陰性度と大きさの相対的な違いを的確に反映している。



### 4. 発表・出版実績

K. Takano, M. Izuhō, H. Hosoya, J. Phys. Chem., 1992, 96, accepted

鷹野、細矢、分子構造総合討論会、1991、横浜

分 Ck6 施  
 実 11,177  
 許 12,400

## 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、松村 謙一、

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。これまでに我々は、12-crown-4とLi<sup>+</sup>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の予備的検討を行ってきた。今回はより満足な結果が得られるように、Ewald法を用いた長距離力を考慮した計算、多体間相互作用を考慮に入れた計算を行った。

### 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<sup>+</sup>と12-crown-4のcavityの中心との距離を変えて、Li<sup>+</sup>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。2体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<sup>+</sup>~DME間及びLi<sup>+</sup>~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<sup>+</sup>: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)。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。

Ewald法を用いた計算では、Li<sup>+</sup>~12-crown-4間の距離を0.05/0.55/1.05の3種類で行った。計算過程についてはAnnealation/Equilibration/Production = 2000/3000/15000cycleであった。

また、多体間相互作用を考慮に入れた計算には、計算時間がかかるため、Li<sup>+</sup>~12-crown-4の距離を0.05/1.05nmの2種類としたが、これまでよりさらに十分な統計量を実現するために、production stepを、30000cycleに増やした。多体間相互作用としては、Li<sup>+</sup>~2DMEの三体相互作用を考慮した。三体相互作用のポテンシャル関数の作成には非経験的分子軌道計算プログラムKOTOを用い、そのパラメータを決定した。

### 3. 研究成果

下の表は三体間相互作用を考慮した場合のMC計算のproduction stepでの分子配置を10cycle毎に記録したものを平均分子間相互作用エネルギーを計算した結果である。Ewald法、三体間相互作用を用いた場合とも全体のエネルギー(E<sub>TOTAL</sub>)は、予想とは逆の傾向(包接された方が不安定)を示しており、前回の報告とほぼ同様の結果となっている。即ち、E<sub>DD</sub>が包接にともなって安定化しており、包接のdriving forceとなっている。この結果から長距離力の考慮、多体間相互作用ともこの系においてはそれほど重要でないと考えられる。今後、陰イオンを含んだMC計算により全体的なエネルギーの改善を行いたい。

12-crown-4+Li<sup>+</sup>系における平均分子間相互作用エネルギー

(三体間相互作用を考慮した場合)

R (Li-CROWN)	E <sub>TOTAL</sub>	E <sub>DD</sub>	E <sub>CD</sub>	E <sub>LC</sub>	E <sub>LD</sub>
nm	kJ/mol				
0.05	-7413.1	-6514.0	-90.4	-223.1	-585.5
1.05	-7700.2	-6448.2	-125.2	8.3	-1135.1
E <sub>DD</sub> :	DME~DME		E <sub>CD</sub> :	crown~DME	
E <sub>LD</sub> :	Li <sup>+</sup> ~DME		E <sub>LC</sub> :	Li <sup>+</sup> ~crown	

### 4. 発表・出版実績

- 高木、野田、前崎、松村、藤原 分析化学, 40, 407, (1991)
- 野田、高木、松村、小野澤、和田、藤原 第14回溶液化学シンポジウム 1991年12月奈良
- 松村、高木、野田、小野澤、和田、藤原 日本化学会第63春期年会 1992年3月大阪





分CL6施  
実 62,759  
許 64,000

## 固体表面と遷移金属の電子状態

The Electronic Structure of Solid Surfaces and Transition Metals

- 寺倉清之(東大物性研)、坂本好史(東大物性研)、  
森川良忠(東大物性研)、宮崎剛(東大物性研)、木野日織(東大物性研)、  
小林一昭(無機材研)

### 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、固体バルクの物性、表面および界面での物性を電子論的に調べる。我々が最近扱った問題は、Si表面でのアルカリ吸着、Si/Ge超格子の光学特性、局所密度近似に対する自己相互作用補正などである。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のかなりのウェイトを占める。

### 2. 研究方法・計算方法

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

### 3. 研究成果

#### 3-1 Si(001)表面でのアルカリ金属吸着の構造と電子状態

平成2年度から行ってきた計算を押し進め、多くの興味深い知見を得た。計算は前年度と同じように、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。

図は吸着エネルギーの被覆率依存性をNaとKの場合について示したものである。電子状態の計算はいくつかの被覆率でしか行えないので、吸着エネルギーは隣り合った被覆率の間の平均値となっている。対応する実験データは破線で示されている。Na吸着については、計算値がやや大きすぎるが、全体としては満足のできる結果である。この図から読みとれることは

- i) Na、Kの両方において、吸着エネルギーは被覆率( $\theta$ )が1.0まで十分に大きいので、飽和吸着量は1.0である。なお、 $1.0 < \theta < 1.5$ でのNaの平均吸着エネルギーは約0.8eVと急減する。
- ii) Naでは $0.5 < \theta < 1.0$ で吸着エネルギーが $\theta$ とともに増大する。その理由は、 $\theta$ の増大と共に吸着子と下地の結合が弱くなるが、吸着子間の結合の増加がそれを上まわるからである。なおKでは原子サイズが大きいので、 $\theta$ の増加に伴いK-K間の斥力が効いてきて、吸着エネルギーは $\theta$ と共に減少することになる。計算結果は、構造解析、角度分解光電子

分光および逆光電子分光、仕事関数、STM像などの多くの実験データを全て矛盾なく説明できる。

### 3-2 共鳴状態に対する自己相互作用補正 (SIC)

密度汎関数法での局所スピン密度近似 (LSDA) には、ハートレー項と交換相関項における自己相互作用の打ち消しが完全ではないという欠点がある。波動関数が局在して電子間相互作用が強くなると、この欠点が顕在化してくる。この点を改良するのがSICである。遷移金属酸化物などの絶縁体に対しては詳しい計算がなされるようになったが、金属への応用はこれまでにない。

Agに不純物として入ったMnは磁気モーメントを持ち、磁気モーメントの大きさと交換分裂が測定されている。一方、この系に対してLSDAによる理論計算も行われているが、計算による磁気モーメントと交換分裂は実験値と比較してそれぞれ10%および50%程度過小評価されている。簡単なモデル系を用い、共鳴準位に対してもSICを考慮する方法を開発し、LSDAとSIC-LSDAの結果の比較を行った。その結果、SIC-LSDAによれば上記のLSDAの結果が大巾に改善されることがわかった。

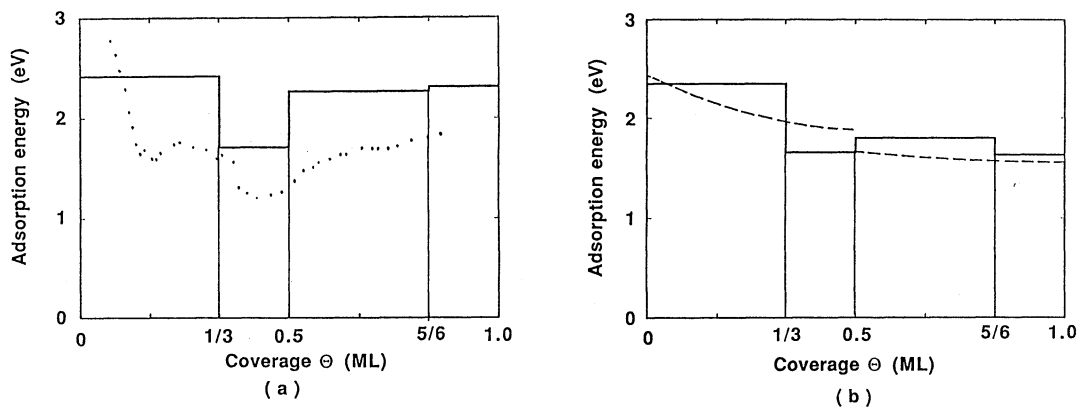


図1. Si(001)表面でのアルカリ金属吸着の吸着エネルギーの被覆率依存性。(a)Na、(b)K。実線が計算値で破線は実験値である。

### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) Y. Morikawa, K. Kobayashi, S. Blugel and K. Terakura: Phys. Rev. B 44, 3459 (1991).
- 2) M. Ikeda, K. Terakura and T. Oguchi: Phys. Rev. B 45, 1496 (1992).
- 3) K. Kobayashi, Y. Morikawa, K. Terakura and S. Blugel: Phys. Rev. B 45, 3469 (1992).
- 4) T. Miyazaki, Y. Ishii and K. Terakura: Prog. Theor. Phys. Suppl. No.106, 173 (1991).

有機化合物のラジカルイオンの電子状態に関する研究

分CL7施  
実 31,980  
許 32,000

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)、松下道雄(京大理)、  
高橋順子(京大理)、河島整(京大理)

### 1、研究目的・内容

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

今年度に行った主な研究内容は次の8つである。1)  $C_{60}$ および $C_{70}$ のラジカルイオンの分光測定とその解析。2) 3つのScを内包した $C_{82}$ 化合物の検出と解析。3) フレオンラジカルのhfccの計算。4) 高スピン有機分子イオンのスピン配列。5) t-ブチルラジカルにおけるメチル基のトンネル効果の解析。6)  $CH_4^+$ におけるJahn-Teller効果の解析。7) p-ジクロロベンゼンのラジカルカチオンの共鳴ラマンスペクトルの解析。8) 電導性高分子ポリカルバゾールのモデル系の分子構造、電子状態の解析。

### 2、研究方法・計算方法

有機分子のラジカルイオンの分子構造、電子状態などを半経験的あるいは非経験的分子軌道計算プログラムによって計算する。さらに、基準振動、hfccの計算や、ESRスペクトルのシミュレーションなどを行う。

使用した公開プログラムは、Gaussian86、HONDO7、SAC85、及びCNDOSである。ESRシミュレーションについては自作のプログラムを用いた。

### 3、研究成果

#### 1) $C_{60}$ 及び $C_{70}$ のラジカルイオンの分光測定とその解析

近年注目されている $C_{60}$ と $C_{70}$ のラジカルイオンの吸収スペクトルとESRスペクトルを世界にさきがけて測定した。そして、CNDOSを改良したプログラムによって理論的電子スペクトルを計算し、実測の結果をよく説明することを明らかにした。(1)(2)(3)

#### 2) 3つのSc原子を内包した $C_{82}$ 化合物の検出と解析

Sc- $C_{82}$ 混合系からSc原子を内包した $C_{82}$ 化合物を生成することに成功した。ESRスペクトルは、シミュレーションの結果、Sc原子1個のものと3個のものの重ね合わせであるとして説明できることを確かめた。(4)

#### 3) フレオンラジカルのhfcc

構造最適化計算で構造を決めたフレオンラジカルのhfccをSAC-CI法によって計算し、従来から推

測されていた ESR シグナルの線巾のブロードニングを初めて定量的に裏付けることができた。(5)

#### 4) 高スピン有機分子イオンのスピン配列

中性 5 重項ジカルペンの正負イオンを生成し、そのスピン配列を ESR 及びプロトン ENDOR によって調べた。ESR スペクトルの温度変化とシミュレーションにより、正負イオンとも基底状態は四重項状態であることがわかった。さらに、正負イオンのホール又は電子が  $n, \pi$  軌道のどちらに入るかについて ENDOR の実験結果を解析し、その結果から、アニオンの電子は  $\pi$  軌道に入ることがわかった。(6)(7)

#### 5) t-ブチルラジカルにおけるメチル基のトンネル効果の解析

t-ブチルラジカルを生成し、その ESR スペクトルを 10K-70K の温度範囲で測定したところ、E-line が見られた。メチル基のトンネル回転の効果を考慮した ESR シミュレーションを行うことにより、実測された E-line をよく説明することができた。(8)

#### 6) $\text{CH}_4^+$ における Jahn-Teller 効果の解析

固体 Ne 中で  $\text{CH}_4^+$  の ESR スペクトルを測定すると、一見、複雑な温度変化を示すことを見いだした。この結果を MS 群によって解析し、対称性の低下した構造間のトンネリングについて説明することができた。(9)

#### 7) p-ジクロロベンゼンのラジカルカチオンの共鳴ラマンスペクトルの解析

p-ジクロロベンゼンのラジカルカチオンを生成し、共鳴ラマンスペクトルを測定した。非経験的分子軌道計算により、基底及び共鳴励起状態の分子構造と基準振動及び Duschinsky 回転行列の計算を行い、実測結果をよく説明することを明らかにした。(10)

#### 8) 電導性高分子ポリカルバゾールのモデル系に関する研究

電導性高分子の一つであるポリカルバゾール及びその対照物質系としてのポリナフタレンのイオン化状態の基礎的情報を確立する目的で、2 個のカルバゾール及び 2 個のナフタリンをトリメチレン鎖でつないだモデル系のダイマーカチオンを取り上げ、AM1 レベルで構造最適化計算を行ったところ、いくつかの conformation が予言された。平行して行った過渡吸収法、低温マトリックス法による実験結果は、これらの構造に対応する電荷共鳴帯、局在励起帯や熱的安定性を示した。(11)

### 4、発表・出版実績または予定

- (1) 加藤、児玉、志田、中川、松井、鈴木、城丸、山内、阿知波 Chem. Phys. Lett. 180 446(1991)
- (2) 加藤、児玉、小山、岡崎、志田、中川、松井、鈴木、城丸、山内、阿知波 Chem. Phys. Lett. 186 35(1991)
- (3) 加藤、児玉、志田、鈴木、城丸、山内、阿知波 分子構造総合討論会 1991年11月横浜
- (4) 篠原、佐藤、大河内、安藤、児玉、志田、加藤、斉藤 Nature 357(6373) 52(1992)
- (5) 志田、加藤、百瀬、松下 J. Chem. Phys. 95 4725(1991)
- (6) 松下、中村、百瀬、志田、手木、工位、木下、伊藤 J. Am. Chem. Soc. (accepted)
- (7) 松下、中村、百瀬、志田、手木、工位、木下、伊藤 ESR 討論会 1991年10月大阪
- (8) 久保田、松下、加藤、志田 ESR 討論会 1991年10月大阪
- (9) 松下、百瀬、志田 分子構造総合討論会 1991年11月横浜
- (10) 村木、加藤、志田 分子構造総合討論会 1991年11月横浜
- (11) 辻井、土田、山本、百瀬、志田 J. Phys. Chem. 95 8635(1991)
- (12) 志田 ゴードン研究会議 (Matrix Isolated Species) 1991年7月 New Hampshire
- (13) 志田 ゴードン研究会議 (Molecular Electronic Spectroscopy) 1991年8月 New Hampshire
- (14) 志田 第21回フリーラジカルシンポジウム 1991年8月 Williamstown
- (15) 志田 日ソシンポジウム (化学反応における量子効果) 1991年10月 Moscow

分CL8 施
実 18.883
許 18.800

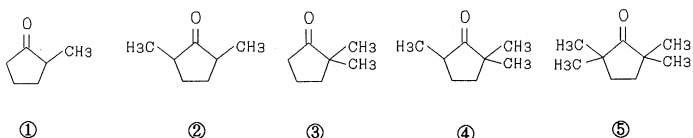
Ab Initio MO Calculation of Electronic Structures  
of Organic Radicals

○山本正夫(奈良女大理)・竹内孝江(奈良女大理)・川本三紀子(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<sup>1)</sup>。2-メチル誘導体(①, ②)のEIマススペクトル(EIMS)の最大ピークとして現れるイオンは $C_5H_8^{+\cdot}$ ( $m/z$  42)であり, 2, 2-ジメチル誘導体(③, ④, ⑤)のEIMSでは $C_4H_8^{+\cdot}$ ( $m/z$  56)である。これらのイオンの構造と生成について, ab initio MO計算により考察した。

### 2. 研究方法・計算方法



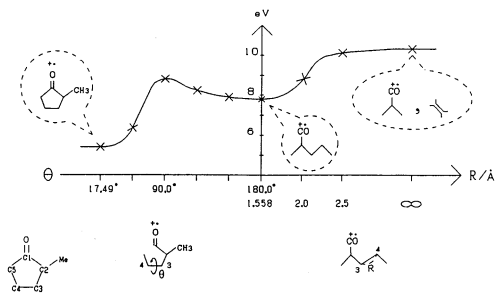
ab initio MO計算は, ①, ③について可能な反応機構を設定し, 中性分子, 分子イオン及びフラグメントイオンについて構造最適化とエネルギー計算を行い, フラグメンテーションとの対応について検討した。用いた基底関数系は, ①についてはSTO-3G基底と3-21G基底, ③についてはSTO-3G基底である。使用したプログラムは, 分子研のライブラリプログラム"GAUSSIAN 86"と"GAUSSIAN 82"である。

①から⑤の化合物と各々の重水素標識化合物についてはいずれも合成した。EIMSの測定はRMU-6M型質量分析計を用い, 衝撃エネルギーを数段階に変えて行い, 必要に応じて精密質量測定やメタステーブルピークの検出も併せて行った。B/Eリンク走査法によるメタステーブル測定にはM-2000型質量分析計を用いた。

### 3. 研究成果

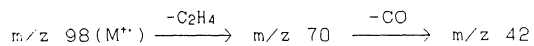
①, ②はアルケン分子を脱離してメチル基を含んだ $C_4H_8O^{+\cdot}$ ( $m/z$  70)を生成し, 引き続きCOを脱離して $C_3H_8^{+\cdot}$ ( $m/z$  42)を生成する。まず $m/z$  70のイオン生成について考察するため, 分子イオンの環骨格結合である $\alpha$ -CC結合開裂後はトランス形構造の中間体をとると考え, STO-3G基底で計算し, Fig.1にその結果を示した。左側横軸には環開裂後の末端のエチレン基の回転角をとり,  $30^\circ$ ずつ回転させたときの構造について8回ずつ構造最適化を行ったときの相対エネルギーを示した。右側横軸にはC3-C4結合距離Rをとり,  $2.0\text{\AA}$ ,  $2.5\text{\AA}$ のときの最適化構造を求め, 相対エネルギーを示した。その結果分子イオンからのエチレン脱離は, 環開裂後, トランス型構造を経て起こるという提案を支持した。

<Fig.1.>



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

エチレン脱離後の  $m/z$  70 のイオンの構造については、(A), (B) 2つが考えられると報告した<sup>2)</sup>。今回は Scheme I に示したように、この2つのイオンから CO が脱離した (A'), (B') についてそのエネルギーを比較した。Table 1 に、3-21 G 基底で求めたエネルギーの値を (A) を基準として示した。その結果、(B') の生成には (A') の生成に要するエネルギーよりも 1 eV 以上も必要であることが示され、 $m/z$  42 のイオンは (A') として存在し、水素転位を伴って生成した (B') は  $m/z$  70 のイオンとして安定化することが示唆された。



《Scheme I》

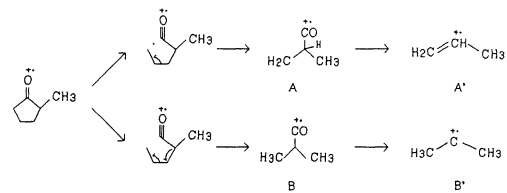
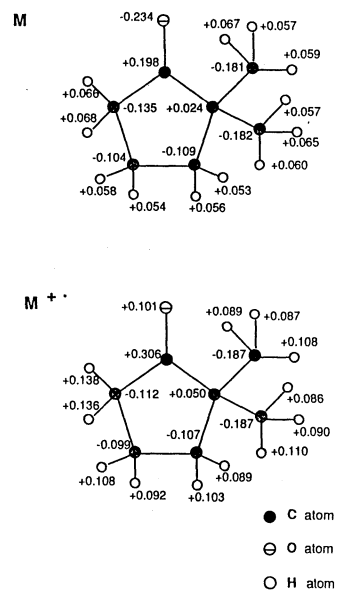


Table 1. Calculated Relative Energies,

Species	E / eV	Species	E / eV
A	0	A'	+0.54
B	-0.47	B'	+1.38

③, ④, ⑤ の EIMS にはいずれの場合も  $m/z$  56 が最大ピークとして現れ、スペクトルパターンもよく類似していることから同様の分解経路をとるものと考えられた。 $m/z$  56 のイオンは、重水素化実験、メタステーブル測定などから、メチル基を2つとも含み分子イオンから直接生成したアルケンイオン  $C_4H_8^{+}$  であることが明らかになった。③ についてその net charge を Fig. 2 に示した。中性分子と分子イオンのどちらも、カルボニル炭素とメチル基が2つついた2位の炭素は共に  $\delta^+$  を示し、静電反発による環開裂が起こりやすくなっていることがわかる。③, ④, ⑤ の EIMS が共によく類似したのは、2位をジメチル化することで、このメチル基がある側での  $\alpha$ -CC 結合開裂が促進され、 $m/z$  56 のイオンの生成が主たる分解経路となったためと考えられる。

《Fig. 3.》



2) I M S センターレポート No. 12, p. 121.

#### 4. 発表・出版業績または予定

川本, 竹内, 山本, 日本化学会第63春季年会, 1992年3月 大阪  
 竹内, 樋口, 飯田, 山本, 松下, 西本, 質量分析連合討論会, 1992年5月 つくば  
 米崎, 竹内, 山本, 質量分析連合討論会, 1992年5月 つくば  
 川本, 竹内, 山本, 質量分析連合討論会, 1991年5月 東京  
 横田, 竹内, 山本, 「質量分析」, 39, 225-233(1991)

J. C. Lorquet and T. Takeuchi, J. Phys. Chem., 94, 2279-2283(1990)

## マイクロクラスターおよび半導体表面の電子状態

分 CN5 施

実 37,757  
許 40,000

Electronic States of Microclusters and Semiconductor Surfaces

・ 山口豪(静大工)、藤間信久(静大工)

### 1. 研究目的・内容

#### A. 遷移金属マイクロクラスターの電子状態:

第一に、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吸着に対する活性について明らかにする。第二に、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、アルカリ金属や貴金属クラスターとは異なる、Mnクラスターの魔法数の起源を明らかにする。

#### B. 半導体表面の電子状態:

Si (001) 2×1表面のステップ近傍の電子状態を計算することにより、ステップ近傍の原子構造および表面平行方向に電場を加えたときの原子構造の転移について明らかにする。

### 2. 研究方法・計算方法

目的A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。

Co系クラスターでは、正二十面体対称 $Co_{13}$ クラスター、および、中心のCo原子をV、Cr、Mn、Fe原子に置き換えたクラスターの電子状態を、DV-X $\alpha$ -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系の電子状態を計算し、水素の1s軌道とCoおよび中心遷移金属原子の3d軌道との結合状態について議論する。

Mnクラスターでは、原子数4~14個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 $\alpha$ -LCAO法によって計算する。この計算結果と質量分析の実験結果と比較し、Mnクラスターの魔法数と、殻構造を起源とする魔法数との関係を議論する。

目的Bについては、Si (001) 2×1表面ステップ近傍から原子数5~60個のクラスターを切出し、表面モデルとしてのクラスターの電子状態を、DV-X $\alpha$ -LCAO法によって計算する。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。良く知られているように、半導体表面は原子配列が再構成しているが、ステップ近傍はなおさら再構成している自由度が高いため、いくつかの再構成したステップモデルについて計算を実行し、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近傍の電子状態への電場効果について議論する。

### 3. 研究成果

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

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、 $Co_{13}$ クラスターの中心Co原子をV原子で置き換えた $Co_{12}V$ 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8, 9, 10, 11, 14, 16, 19, 21)。すなわち、価電子準位のうち中心原子の3d軌道成分を多く含む準位では、中心原子がCoのときは周辺の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のときは結合状態をつくらない。中心原子が周期律表に沿って左から順にCr、Mn、Feとかわると、VとCoの中間的な様子を示す。これは、中心原子と周辺原子の3d軌道の相互作用によるものである。この研究は一段落したが、なお、水素分子の吸着サイトを一般の位置にした系での計算が課題として残されている。



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、電子状態の計算により、この事実を価電子準位の構造から明らかにした(文献4)。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、エネルギー的にいくつかのグループをつくり、各グループはそれぞれの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とき、クラスターが安定になり魔法数が現れる。現在クラスターの原子間隔を変えた系についての計算を実行中であり、この研究は継続中である。

目的BのSi(001)2×1表面の電場効果については、まず、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、ダングリリング・ボンドの電子密度分布が大きく異なることが分かった。すなわち、電場の方向がダイマーに対して垂直な場合は電子密度分布には大きな変化は見られないが、平行な場合は非対称になる(文献10, 16, 18)。このことが表面に電場を加えたときに起こるステップ移動の引金になっているのではないかと思われるので、より大きなクラスターの電場中の電子状態を計算した。ダングリリング・ボンドおよびダイマーのσボンドの価電子密度の電場による変化を求めたが、定量的には微妙な結果であり、ステップ移動のメカニズムについて結論的なことを述べるには、より系統的な計算を行う必要があることが分かった。

また、電場がかかっていないときのステップ近傍の電子状態の計算(文献1, 3, 7)、表面の格子振動についての解説(文献20)が単行本の一部として今年度出版された。

その他、準結晶(文献5, 22)および走査トンネル顕微鏡/分光(文献2, 6, 13, 14)の研究も行った。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- |                 |       |  |                                       |
|-----------------|-------|--|---------------------------------------|
| 1)              | 山口、藤間 | Surf. Sci. 242(1991)233-238  |                                       |
| 2)              | 村上他   | Surf. Sci. 242(1991)166-170  |                                       |
| 3)              | 山口、藤間 | J. Phys. Soc. Jpn. 60(1991)1028-1039   |                                       |
| 4)              | 藤間、山口 | Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters 19(1991)185-187   |                                       |
| 5)              | 山口    | Proc. China-Japan Seminars on Quasicrystals, Tokyo 1989 and Beijing 1990, ed. by K. H. Kuo and T. Ninomiya, World Scientific, Singapore, pp. 362-369 |                                       |
| 6)              | 佐々木他  | 光学 21(1992)95-101  |                                       |
| 7)              | 山口    | Prog. Theo. Phys. Suppl. 106(1991)281-294  |                                       |
| 8)              | 藤間、山口 | Proc. Intern. Symp. on the Physics and Chemistry of Finite Systems, Richmond, U. S. A. 1991 印刷中  |                                       |
| 9)              | 藤間、山口 | J. Phys. Soc. Jpn. 印刷中   |                                       |
| 10)             | 山口    | J. Phys. Soc. Jpn. 投稿中   |                                       |
| 11, 12)         | 藤間、山口 | 科学研究費・重点領域「超微粒子物性」研究会  | 91. 7. 15-17 宮城<br>92. 1. 22-24 愛知    |
| 13, 14)         | 山口    | 科学研究費・総合研究「トンネル物性」研究会  | 91. 10. 18, 12. 21 東京                 |
| 15, 16, 17, 18) | 山口、藤間 | 日本物理学会   | 91. 9. 27-30 北海道、<br>92. 3. 27-30 神奈川 |
| 19)             | 山口、藤間 | 理化学研究所研究会  | 92. 1. 31-2. 1 埼玉                     |
| 20)             | 山口    | 固体表面の物理 -表面新物質相- 吉森、村田、八木編 学会出版センター<br>pp. 101-108   |                                       |
| 21)             | 藤間、山口 | 科学研究費・重点領域「超微粒子物性」研究成果報告書  |                                       |
| 22)             | 山口    | 科学研究費・重点領域「準結晶の物性」研究成果報告書  |                                       |

分C05 施  
 実 8,915  
 許 12,000

# 環化付加反応経路の理論的研究

## A Theoretical Study on Reaction Routes of Cyclo-additions

○山 辺 信 一 (奈良教育大学)

### 1 ケテンとオレフィンの環化付加反応

標記の反応は [2S+2A] 型付加を起すと言われている。しかし、K.N. Houk がオレフィンとケテンが「カルベン」の如く付加すると指摘し、反応機構が定かでは無い。エチレンとケテンの系で、TS を求め IRC を追跡した。反応初期の構造で、configuration analysis を行つたと2,3, ケテンの面内 LUMO のエチレン π より

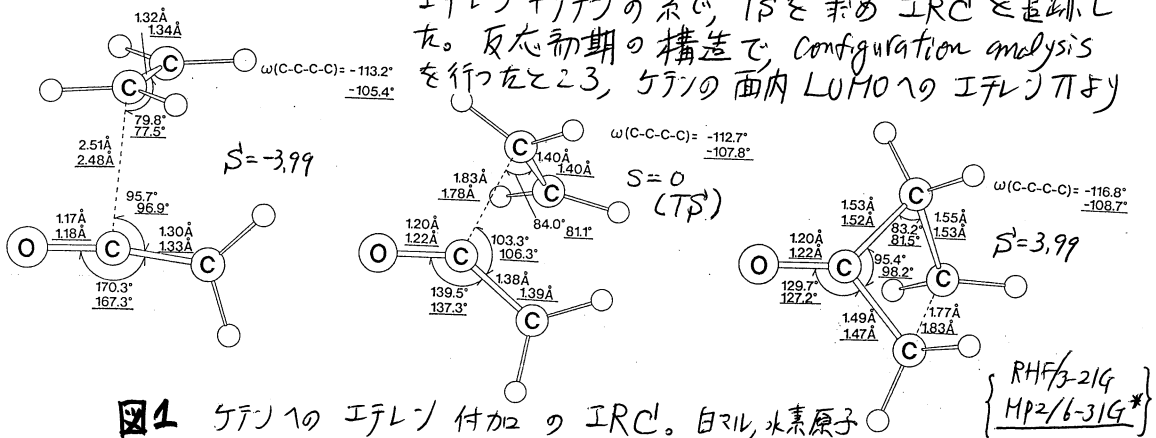


図1 ケテンのエチレン付加の IRC。白丸、水素原子

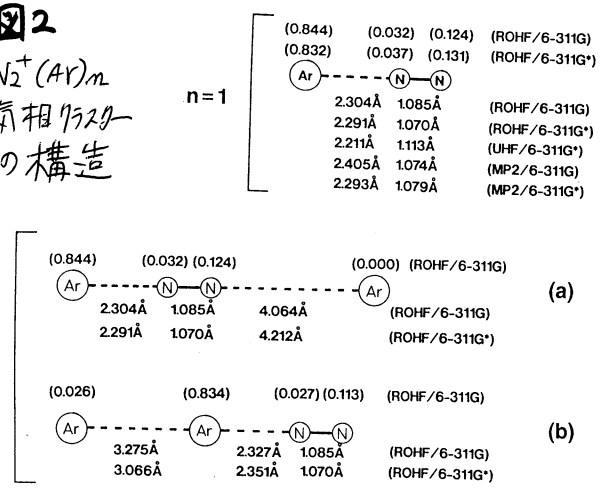
の CT の寄与が大きい。ケテン孤立体の基準振動に伴う変形は、当然、IRC 初期構造 (図1左) と同じであり、かつこの変形がケテンの LUMO の反応性を高めることが判明した。この LUMO の形は、ケテンを - 中心的奇数電子剤として用いることがわかった。

### 2 $N_2^+(Ar)_m$ クラスタにおける陽電荷中心のシフト

窒素分子の陽イオン  $N_2^+$  以上に不活性な Ar を会合させ、クラスタを作る。  $N_2$  と Ar のイオン化ポテンシャルは似ているが、興味あることには、  $(Ar \cdots N_2)^+$  では、アルゴンの陽イオン中心が糊つてしまう。  $N_2^+$  中心と予想されるクラスタ、実は Ar 中心であった。(図2)

### 図2

$N_2^+(Ar)_m$   
 気相クラスタの構造



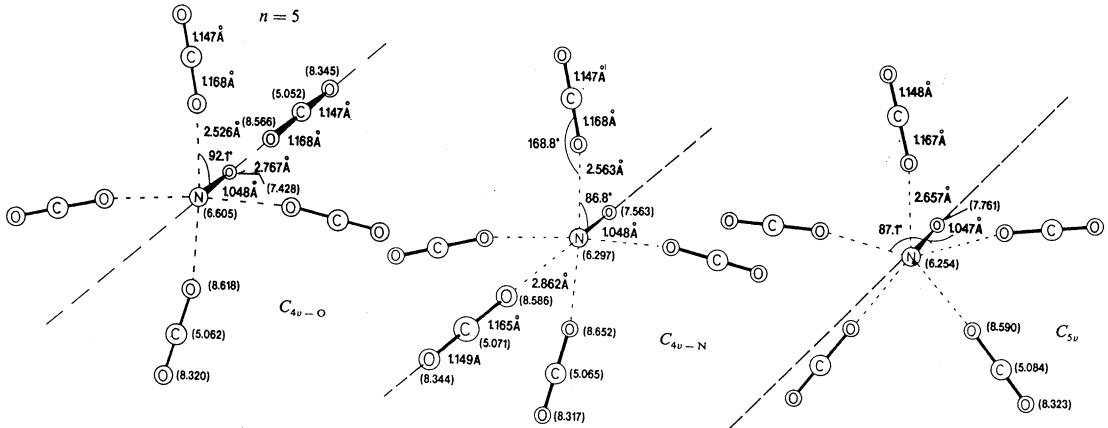


図3  $\text{NO}^+(\text{CO}_2)_5$  クラスタの3つの構造異性体。

3  $\text{NO}^+(\text{CO}_2)_n$  クラスタの構造と安定性

$\text{NO}^+$ 中心に炭酸ガス分子が配位し、クラスタを形成する。 $\text{NO}^+$ イオンでは、窒素と酸素原子とも陽イオン性であり、図3の3つの異性体の構造が求まった。意外にも、図3の左側の  $\text{C}_{4v}-\text{O}$  モデルが最も安定であった。

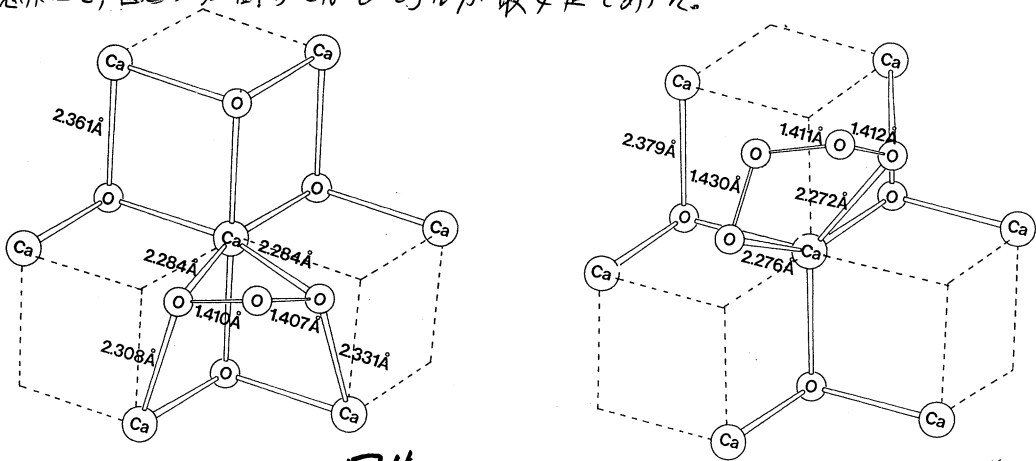


図4  $\text{Ca}_7\text{O}_5$  の(111)面へ炭酸分子が化学吸着した構造。STO-3G opt.

酸化カルシウム表面上での炭酸分子の交換反応,  $^{18}\text{O}-^{18}\text{O} \xrightarrow{\text{CaO}} ^{18}\text{O}-^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$

炭酸同位体の交換が  $\text{CaO}$  表面上で観測され、(111) polar surface の図4の中間体生成と関連付けられる。図4左が  $^{18}\text{O}-^{16}\text{O}$ 、右が  $^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$  生成の中間体である。

手岡, 森, 山辺, Chem. Phys. Lett., 189, 7 (1992年), 山崎, 加藤, 山辺, J. Org. Chem., 57, 5 (1992年)

分	07	施
実	25,998	
許	40,000	

○永瀬茂（横浜国大教育）、工藤貴子（群馬大教養）、内藤京（横浜国大教育）

## 1. 研究目的・内容

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を理論計算により開発し、新規な性質と結合を持つ分子設計のための指針を実験に先立って与えることを目的とする。

## 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、MP法により計算した。使用したプログラムは、GAUSSIANである。

## 3. 研究成果

高歪み多環化合物であるビスクロブタンの14族高周期元素類似体は、その歪みのかかった『反転』した四面体構造からできる橋頭位結合の性質が注目されている。本研究では、これらの化合物のHOMOが一般に橋頭位結合の結合性軌道にあたることから、HOMOから電子を一つ抜いたカチオンの構造と性質を明らかにすることにより橋頭位結合に関する情報を得ることを試みた。

ビスクロ [1.1.0] ブタン ( $C_4H_6$ ) のケイ素類似体であるビスクロ [1.1.0] テトラシランでは橋頭位結合が通常の単結合距離のもの (bond normal isomer) とそれより大きく伸びたものと (bond stretch isomer) の二種類の構造異性体が存在し後者の方が安定である。しかし、そのカチオン ( $Si_4H_6^+$ ) ではこのような同じ電子状態における『bond stretch isomerism』は起こらず、異なる電子状態 ( $A_1$  と  $A_2$ ) における二種類の構造をとる (図1)。

また、 $1^+$  は1の橋頭位結合の結合性軌道であるHOMOから電子を抜いて得られたカチオンであるにもかかわらずその橋頭位結合距離はほとんど伸びていない。これは従来の化学結合についての常識に反する結果で、炭素

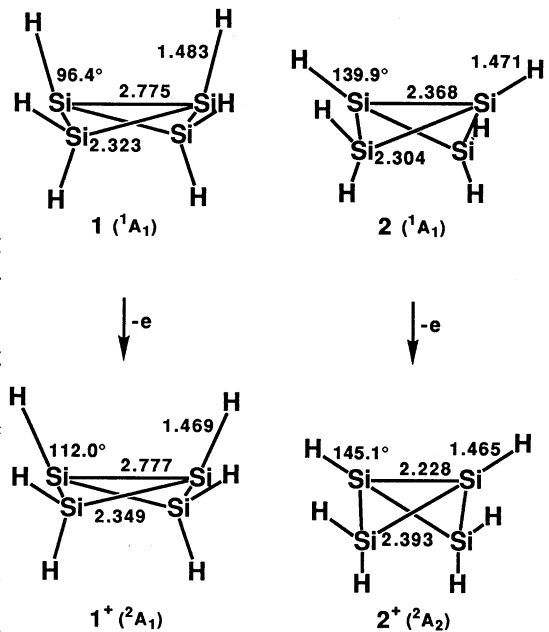
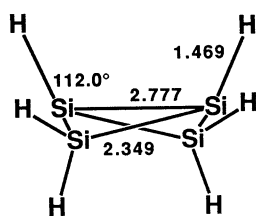


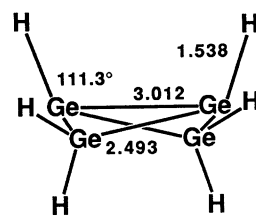
図 1

類似体では見られない。結合距離が必ずしも結合力に比例しないことが、特にこれらの高周期元素化合物ではしばしば起こっている。我々はこれを、橋頭位部分のカチオン性が増すことによる平面化が結合の伸びを阻んでいるためと考えているが、周期が下がるにつれHOMOの橋頭位結合の結合性への寄与は減少していることも大きな原因であると思われる。

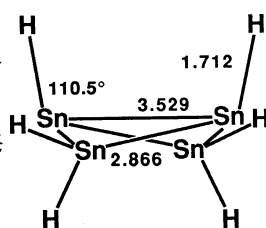
さらに高周期元素のビシクロブタン類似体 ( $X_4H_6$ ;  $X = Ge, Sn, Pb$ ) では、高周期元素になるほど橋頭位結合が長い異性体の安定性が大きく増加する。これは、高周期元素の bond stretch isomerは縮合した2つの三員環というよりむしろ1つの四員環の構造に近く、



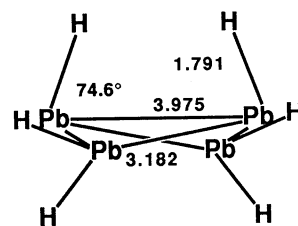
$Si_4H_6^+ (^2A_1)$



$Ge_4H_6^+ (^2A_1)$



$Sn_4H_6^+ (^2A_1)$



$Pb_4H_6^+ (^2A_2)$

図 2

高周期元素は三員環より、混成をとらなくても形成できそのため歪みのより小さい四員環構造を好んでとる傾向があることから説明できる。

これらのカチオンの構造を図 2 に示す。鉛化合物では親分子 ( $Pb_4H_6$ ) の HOMO が  $a_2$  であるため、 $A_2$  が基底電子状態となるが、それ以外の化合物はケイ素と同様の  $^2A_1$  が最も安定な電子状態である。

また、表 1 にあげたように橋頭位結合距離はいずれの場合もケイ素化合物と同様にカチオンのほうが短く、しかも高周期元素になるほどその傾向が顕著になることが明らかとなった。

表 1 橋頭位結合距離 (Å)

X	中性分子	カチオン	$\Delta$
$X_4H_6$			
C	1.467	1.695	0.228
Si	2.775	2.777	0.002
Ge	3.093	3.012	-0.081
Sn	3.659	3.529	-0.130
Pb	3.931	3.745	-0.186
		(3.975)	(0.044)

#### 4. 発表、出版実績

工藤、永瀬、Chem. Phys., 153, 379 (1991)

永瀬、Polyhedron, 10, 1299 (1991)

工藤、Hiroshima Mini Symposium on Physical Organic Chemistry, 10月広島

内藤、永瀬、Organometallic News, 76 (1992)

工藤、永瀬、J. Phys. Chem., 投稿中

工藤、永瀬、Reviews of Heteroatom chemistry, 投稿準備中

分CQ3施  
 実 13,600  
 許 11,231

レチナル蛋白質の分光学的性質と光異性化反応機構の理論的研究

Theoretical Study of Spectroscopic Properties and Mechanism of  
 Cis-Trans Isomerization of Retinal Proteins

○ 垣谷俊昭 (名大理)、別府良孝 (聖徳学園女子短大)

1. 研究目的・内容

ロドプシン (Rh) は網膜の中に、バクテリオロドプシン (bR) は光合成バクテリアの中に存在する蛋白質であるが、発色団としてレチナル分子を含むので、レチナル蛋白質と総称されている。レチナルは、蛋白質と相互作用する事によって、長波長域に吸収をもち、効率良くシス・トランス光異性化反応を行なうようになる。それゆえ、遊離のレチナルおよび蛋白質内部のレチナルの分光学的性質ならびに異性化機構を研究する事は重要である。我々は、以前に、遊離の11-シス五員環レチナルの分光学的性質 (Beppu, Kakitani, Ito, Tsukida and Yoshizawa: Chem. Phys. Lett., Vol. 148, Y. 1985, pp. 231-235) ならびに全トランスレチナルの異性化機構 (Beppu and Kakitani: Chem. Phys., Vol. 148, Y. 1990, pp. 333-346) を、半経験的分子軌道法を用いて解析し、興味ある知見を得た。

蛋白質内部では、レチナルは Lys 残基とシッフ塩基結合しているが、シッフ塩基がプロトン化しているか否かは、波長制御と機能発現に密接に関わる問題である。そこで、本研究では、レチナルシッフ塩基のプロトン化・脱プロトン化のエンダジエイクスを、分子軌道法などを用いて解析する。

2. 研究方法・計算方法

レチナルシッフ塩基を含むモデル系としては、図1に示すカウンターイオンモデル (counter-ion model) と図2に示すウォーターブリッジモデル (water-bridge-model) を取り上げた。前者は従来 bR 等に対して考えられていたモデルであるが、後者は我々が Rh に対して提案したモデルである。

分子軌道法としては、半経験的な CNDO/2 法、STO-3G 基底を用いた非経験的方法 (STO-3G 法と呼ぶ) および 4-31G 基底を用いた非経験的方法 (4-31G 法と呼ぶ) を用いた。その際、最適化ルーチン FLEPO、固有値ルーチン NICER、非経験的分子軌道プログラム GSCF3 および GAUSS86-KOTTO を使用した。

PSB (プロトン化シッフ塩基) と USB (脱プロトン化シッフ塩基) のそれぞれについて、超分子系を構成する分子の各々を CNDO/2 法で構造最適化し、ついで水素結合の長さを STO-3G 法で最適化してから、 $E_{PSB}$  および  $E_{USB}$  を STO-3G 法と 4-31G 法で計算した。ここに、 $E_{PSB}$  および  $E_{USB}$  は、それぞれ、PSB と USB のエネルギーであり、その差  $\Delta E \equiv E_{PSB} - E_{USB}$  を議論に使用する。なお、イオン構造を含む系に関しては、STO-3G 法よりも 4-31G 法の方が信頼度が優るので、以後の議論では主に 4-31G 法で求めた  $\Delta E$  を使用する。

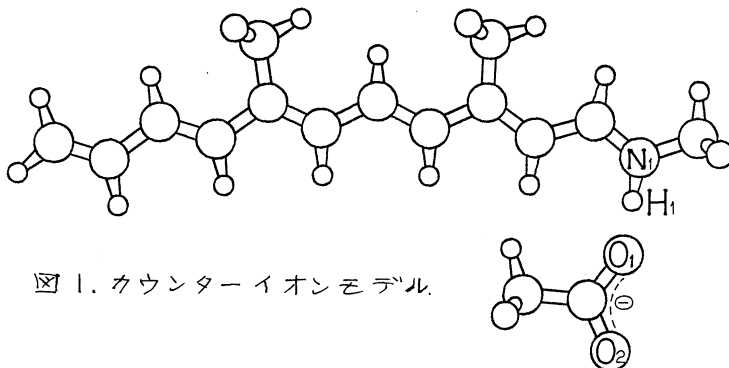


図1. カウンターイオンモデル.

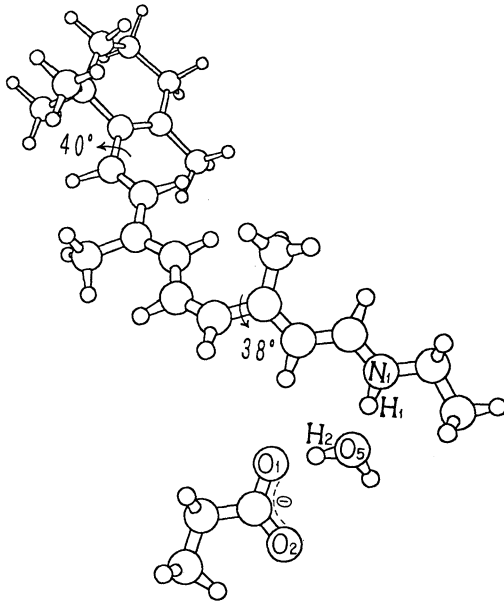


図 2. ウォーターブリッジモデル.

モデル	系	$\Delta E$ (eV)	
		STO-3G	4-31G
カウンターイオン	SB+C00	1.89	0.71
	SB+C00+H <sub>2</sub> O	1.33	0.26
	SB+C00+2H <sub>2</sub> O	0.93	0.003
ウォーターブリッジ		2.53	1.04

表 1.  $\Delta E$  の計算結果

### 3. 研究成果

#### (a) カウンターイオンモデルにおける $\Delta E$

図 1 に示す系を SB+C00 システムと呼ぼう。この系の  $\Delta E$  は、4-31G 法で 0.71 eV であった。0.71 eV という値は  $kT$  に比べてかなり大きい。中性子回折や FTIR 実験によれば、bR の場合、シッフ塩基の近くに水分子が配位しているらしい。そこで、図 1 の  $O_1$  に  $H_2O$  を配位させた系 (SB+C00+ $H_2O$  システムと呼ぶ)、さらに、 $O_2$  にも  $H_2O$  を配位させた系 (SB+C00+2 $H_2O$  システムと呼ぶ) について  $\Delta E$  を計算した。4-31G 法で計算した  $\Delta E$  は、SB+C00+ $H_2O$  システムの場合に 0.26 eV、SB+C00+2 $H_2O$  システムの場合にわずか 0.003 eV になった。

#### (b) ウォーターブリッジモデルにおける $\Delta E$

Rh の場合、シッフ塩基のカウンターイオンと考えられる Glu113 は膜の表面付近に存在し、シッフ塩基の  $N_1$  を提供している Lys296 は膜の中央付近に存在するため、 $N_1$  と  $O_1$  とが直接水素結合する事は困難である。そこで、 $N_1$  と  $O_1$  の間に  $H_2O$  を置いたウォーターブリッジモデルも取り上げた。この系の  $\Delta E$  は、4-31G 法で 1.04 eV であった。

#### (c) 芳香族残基との静電相互作用エネルギー $\Delta V$

PSB を安定化させる機構として、シッフ塩基近傍に存在する芳香族残基とシッフ塩基との静電相互作用が考えられる。そこで我々は、ウォーターブリッジモデルを用いて、インドール (Trp 残基の類似物) と SB+ $H_2O$ +C00 系との静電相互作用エネルギー  $V$  を、STO-3G 法で計算したマリケン電荷を使って計算した。その結果  $\Delta V \equiv V_{PSB} - V_{USB}$  の値として、-0.1 eV を得た。

#### (d) 結論

$\Delta E$  の値は表 1 にまとめられているが、どちらのモデルでもそれ自身では負の  $\Delta E$  は実現しないが、水分子や芳香族残基の助けを借りれば負の  $\Delta E$  が実現するらしい。

### 4. 発表・出版実績または予定

別府、垣谷、徳永 日本生物物理学会年会 90年10月福岡  
別府、垣谷、徳永 Photochem. Photobiol. 投稿中

# 分子の励起状態に関する理論的研究

分 CR4 施  
 実 197,079  
 許 200,000

## The theoretical Studies of Excited States of Molecules

○岩田末廣, 長村吉洋, 范 康年, 松沢秀則, 南部伸孝, 鈴木一規,  
 花輪智之, 樋山みやび, 園田陽子 (慶應義塾大理工)

### 1. 炭素を含む星間分子形成過程に関する理論的研究

[序論] 低温・低圧状態の星間空間に於ける化合物形成過程として, 現在最も妥当であるとされているイオン-分子反応のうち, 本研究では, 下の図1に示すものについて, そのエネルギー収支や反応過程等を調べ, 理論的に検討した。

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

[結果と考察] 図1は, 鈴木博子の提案した炭素鎖成長に関するイオン-分子反応モデルである。本研究では現在のところ, 図中(1)~(10)の番号の付いている反応及び, ×印で否定されている反応のうち炭素数1, 2のものを扱っている。

まず, エネルギー収支の面から検討した結果であるが, (1)~(6), 即ち炭素数1~2の反応は何れも発熱反応であり, 星間空間の反応として妥当である事が示された。続く(7)~(10)の反応では, cyclicな異性体の存在により複数のpathが考えられ, その一部には吸熱反応もあるものの, 結局はlinear, cyclic両方のC<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>が生成され得る事が分かった。尚, このC<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>から生成すると考えられているC<sub>3</sub>Hはlinearなものとcyclicなもの, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>はcyclicなもののみが星間空間で観測されており, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>からこれらの化合物を生成する過程の研究は, 今後の興味深い課題である。

次に反応過程の検討であるが, この結果, (1)~(8)のlinearな反応について, 単なる水素の引き抜きではなく, エネルギーの低いhotな中間体を経る反応であるとの知見が得られた。例としてこれらの反応過程の一部を下に示す。星間空間の密度は極端に低く, 他の分子との衝突によって余分なエネルギーを取り去る事が出来ない。従って反応は更に進み, 生成した水素原子の運動エネルギー等としてエネルギーを放出する, と考えている。

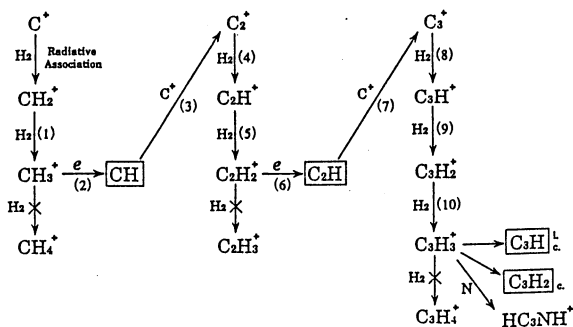


図1 星間空間における炭化水素化合物形成のイオン-分子反応モデル

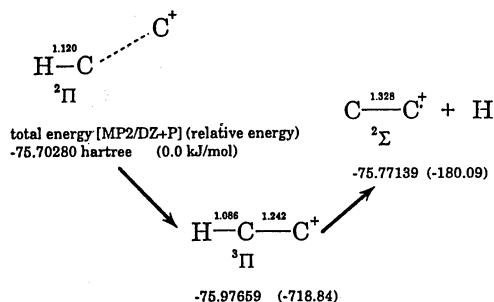


図2 反応(3)の反応過程

### 2. 硫黄を含む星間分子形成過程に関する理論的研究

上と同様の研究を行っているが, ここでは紙面の都合上, 省略する。



### 3. メチル置換アミン-ハロゲン錯体の赤外吸収強度

【序】本研究の目的は長倉三郎らにより 30 年前に実験研究がなされているトリメチルアミン-ヨウ素錯体の赤外吸収について、*ab initio* 計算を通して詳細に検討することである。なお今回はヨウ素分子の代わりに塩素分子を用い、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミンの錯体もあわせて計算を行った。

【計算方法】基底関数に 6-31G を選び、SCF 計算は RHF 法で、また最適構造はエネルギー微分法で求め、その後振動解析を行った。

【結果および考察】 各々の構造を図 1 に示す。また塩素分子の伸縮振動と分子間振動の振動数、力の定数と赤外吸収強度を表 1 にまとめた。この研究から、塩素分子の伸縮振動はヨウ素の実験と同様に低波長シフトしていること、そして、シフト幅は電子供与体のメチル基の数が多くなるほど大きくなることが示された。この伸縮振動の赤外吸収強度はトリメチルアミンで、メチル-, ジメチルアミンの約 3.2 倍となった。これらは、メチル基の数とともに、アミンのイオン化エネルギーが小さくなり、電荷移動相互作用が大きくなるために起こる。

一方、分子間振動は、波数シフトについては上と同様の傾向を示したが、赤外吸収強度はメチルアミンが最も小さく、電子供与体の性質との強い相関は見られない。

また、トリメチルアミンの分子内振動のうち、錯体の形成によって、赤外吸収強度は全対称モードで増加し、逆対称モードで減少するという対称性による選択則があることがわかった。

表 1 メチル置換アミン-ハロゲン錯体のハロゲン伸縮振動と分子間振動

	Cl-Cl stretching		Intermolecular vibration	
	Freq.(Force Const.)	Intensity	Freq.(Force Const.)	Intensity
	cm <sup>-1</sup> (mdyn/Å)	km/mol	cm <sup>-1</sup> (mdyn/Å)	km/mol
Cl <sub>2</sub>	512(5.401)	0.00		
NH <sub>3</sub> -Cl <sub>2</sub>	445(3.669)	92.6	162(0.087)	99.9
NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -Cl <sub>2</sub>	424(2.977)	156	159(0.112)	82
NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	406(1.371)	153	148(0.077)	101
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -Cl <sub>2</sub>	370(0.773)	493	136(0.077)	131

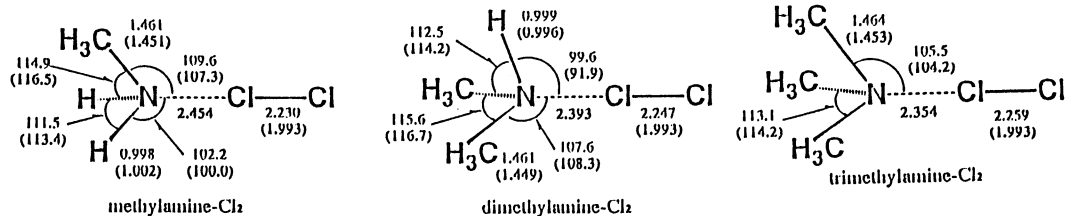


図 1 メチル置換アミン-ハロゲン錯体の最適化構造

#### 4. アルミニウム-ナトリウム二成分クラスターの安定構造とその電子状態

【序】分子線，レーザー分光，質量分析などの発達によって，金属クラスターに関する実験研究が盛んになってきている．しかし，金属，特に合金クラスターの理論研究はまだ数少ない．本研究は，茅 幸二教授らの実験グループと共同して，Al-Na 混合クラスターの安定構造を求めることと，そのイオン化エネルギーを，実験結果と比較することを目的とする．

【計算方法】Bauschlicher によって報告されているアルミニウムクラスター ( $Al_n$ ) の構造を参考にしながら， $Al_nNa$  ( $n=1-4$ )， $Al_nNa_2$  ( $n=1-3$ )， $Al_nNa_3$  ( $n=1-2$ ) とそのカチオンについて，スピン多重度を考慮して，最適構造を求めた．SCF 計算は基底関数として 6-31G を選び，制限 Hartree-Fock (RIIF および ROHF) 法を用いた．

【結果および考察】図 1 は，各中性クラスターの最も安定な構造であり，[ ] は Mulliken gross population，( ) はスピン密度を示している．いずれの構造についても，Al クラスターに Na 原子が吸着した形となり， $Al_n$  部分で，元の Al クラスターの構造を保っているが，Al-Al 距離は短くなっている．HOMO あるいは SOMO の電子は，Al 側に局在しており，イオン化では，この電子が取り去られることになる．そしてカチオンの安定構造は中性の場合と類似している．化学結合に注目すると  $Al_2Na$  で，その分子軌道から，2つの Al-Na 結合は 3 中心 2 電子結合的になっていることがわかり，この段階ですでに共有結合性は失われている．計算で求めた垂直イオン化エネルギーを茅らの実験結果と比較すると，定性的に一致し， $\Delta$ SCF 法でも実験結果を十分説明できる．

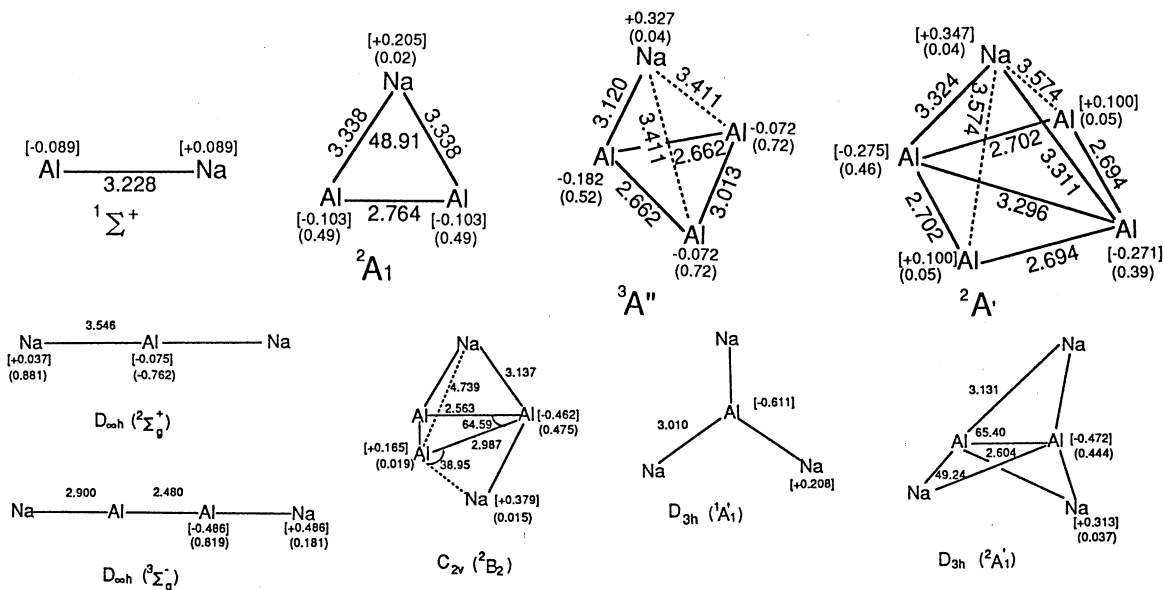


図 1. アルミニウム-ナトリウム二成分クラスターの最適化構造

## 5. Al 原子, Al<sup>+</sup>イオンの水和クラスターの理論研究

[序] 最近, 富宅らおよび Hertel らは, 1,2,3 属の金属原子と水のクラスター  $M(H_2O)_n$  やアンモニアのクラスター  $M(NH_3)_n$  について系統的に研究し, 安定性やイオン化エネルギーの  $n$  依存性を調べた. 本研究では Al 原子と Al<sup>+</sup>イオンの水和クラスターの構造と安定化エネルギー, イオン化エネルギーを分子軌道法によって研究した.

[方法] GAUSSIAN88 を用いて, 6-31G 基底関数を使い, 中性は UHF で, カチオンは RHF で構造最適化. さらに調和振動数を計算してすべての振動数が正であることを確認した.

[結果]  $Al(H_2O)_3$  の構造を図 1 に示した. 第 1 層は水分子 2 個で飽和し, 3 つ目の水は第 2 層を形成する. これは図のように片方の第 1 層の水に配位する. これに対し,  $[Al(H_2O)]_3^+$  は, 3 つ目の水も直接 Al に結合する. 中性の 4 量体は, 4 つ目の水は 3 つ目の水と対称に配位して, クラスター全体は  $C_2$  である.  $[Al(H_2O)]_4^+$  の構造は図 2 のように環をつくり,  $C_3$  の対称性をもっている. 第 1 層の飽和については, 古典的なオクテット則で説明できる. また中性クラスターには不対電子がひとつ存在し, 3, 4 量体では O-Al-O 平面に垂直に広がっている. 増分水和エネルギーは配位数によって変化し, 加成性は成立していない. また  $H_2O$  1 分子あたりの水和エネルギーも配位数によって変化する. また垂直イオン化エネルギーの  $n$  依存性は, 富宅らの実験結果と一致する.

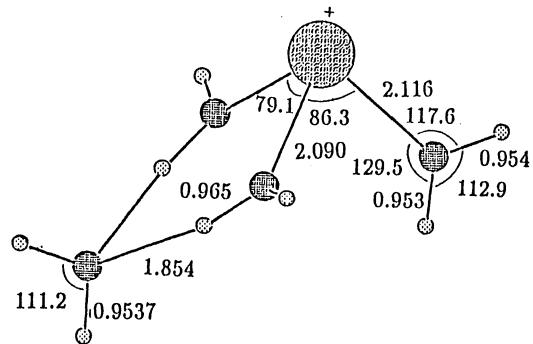
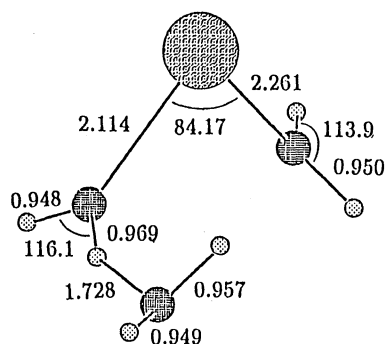


Figure 1. Optimized structure of  $Al(H_2O)_3$

Figure 2. Optimized structure of  $[Al(H_2O)_4]^+$

The values are given in Angstroms and degrees. The values are given in Angstroms and degrees.

6. その他の研究課題  $SiH_2$ ,  $SCO$ ,  $FCO$ ,  $CS_2$  などの励起状態のポテンシャルエネルギー曲面と動力学. 電子相関光電子スペクトルの解析. 他.

## 7. 出版・発表

[1] Kangnian Fan and Suehiro Iwata, Chem.Phys.Letters, in press. (1992)

[2] Miyabi Hiyama, Shinkoh Nanbu, and Suehiro Iwata, Chem.Phys.Letters, in press. (1992)

[3] Hidenori Matsuzawa, and Suehiro Iwata Chem. Phys., in press. (1992)

[4] Shinkoh Nanbu, and Suehiro Iwata J.Phys.Chem., 96 2103 (1992)

[5] Agee Ozeki and Suehiro Iwata Ed.by D.K.Bohme, E.Herbst, N.Kaifu and S.Saito, "Chemistry and Spectroscopy of Interstellar Molecules", (1992) 179-181, University of Tokyo Press, Tokyo.

[6] Kangnian Fan, and Suehiro Iwata Chem.Phys.Letters, 198 401-407 (1992)

[7] Jun Irisawa, and Suehiro Iwata Theor.chim.Acta, 81,223-235 (1992)

日本化学会秋期年会 (1991 年 10 月) 2 件, 分子構造討論会 (1991 年 11 月) 7 件, 日本化学会春期年会 (1992 年 3 月) 2 件, その他の学会で数件.

分CS3施  
実 40,887  
許 39,600

Theoretical Studies on the Dynamic Aspects of Chemical Reaction

○山邊時雄、立花明知、田中一義、御崎洋二、鈴木哲夫、黒崎譲、石川滋  
広田俊、倭正也、山口耕一郎、佐原渉(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應座標 (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 GAUSSIAN86及び GAUSSIAN88プログラムを用いた。IRCの追跡に必要なエネルギー勾配の計算には、これらの他に GAMESSプログラムを用いた。非断熱的な電子状態の解析には GAUSSIAN80及び82に必要なサブルーチンを付け加えることにより行った。

3. 研究成果

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

炭酸カスレーザを用い、反応体として炭酸カスレーザ-周波数帯域に優れた吸収特性をもつシリコンガスを採用することにより優れた品質の窒化珪素原料粉体を作ることができる。本研究ではこのレーザ-CVDプロセスに着目しその反応路としてラジカル反応過程を検討し有益な結果を得た。表2中の反応9-17が今回想定したラジカル素反応である。先ず  $SiH_3$ ラジカルを含む素反応9-12について検討する。反応9と11は Si-N結合生成モデル反応である。反応9はアモニア上の水素をシリル基で置換する反応である。反応10はシリコン上の水素原子をシリル基で置換する反応で Si-Si結合生成のモデル反応である。反応9と10は同程度に起こり易い事が分かる。反応12のような再結合によって連鎖反応が止まらないようにシリルラジカル濃度を適切に保つ必要があることが示唆される。一方  $NH_2$ ラジカルが起こす反応13-15を見ると反応13のシリコンから水素を引き抜きシリルラジカルを作る反応が最も容易で、Si-N結合生成やN-N結合生成反応は起こりにくい事が分かる。反

Table II. CISD+SCC/6-31G\*\*//HF/6-31G\* Energetics for Si-N radical reactions in kcal/mol

No.	Reactants	Products	Ea	ΔH	ΔH <sub>exp</sub> /ΔH <sub>calc</sub>
9	$SiH_3+NH_3$	$SiH_3NH_2+H$	31.3(32.2*)	11.4	7.5 <sup>b,c</sup> /6.4 <sup>d</sup>
10	$SiH_3+SiH_4$	$SiH_3SiH_3+H$	30.3(31.7*)	19.5	16.7 <sup>b</sup>
11	$SiH_3+NH_3$	$SiH_2NH_2+H_2$	55.3	-2.9	- / -5.4 <sup>d</sup>
12	$2SiH_3$	$SiH_2SiH_3$	0.0	-72.1	-73.6 <sup>b</sup>
13	$NH_2+SiH_4$	$NH_3+SiH_3$	9.7(11.3*)	-15.9	-13.0 <sup>b,c</sup>
14	$NH_2+SiH_4$	$SiH_2NH_2+H$	14.4(14.8*)	-4.5	-5.5 <sup>b,c</sup> /-9.4 <sup>d</sup>
15	$NH_2+NH_3$	$NH_2NH_2+H$	59.2	45.3	35.2 <sup>c</sup>
16	$SiH_3+H$	$SiH_2+H_2$	7.7(8.7*)	-14.2	-13.9 <sup>b,c</sup>
17	$NH_2+H$	$NH_2+H_2$	18.4(18.5*)	1.7	-0.9 <sup>c</sup>
Chain I in Figure 3			17.1(18.0*)	-2.8	-6.3 <sup>b,c</sup> /-5.5 <sup>d</sup>
Chain II in Figure 3			18.1(17.5*)	5.3	2.9 <sup>b,c</sup>

\*The values in the round bracket are calculated using the highest energy point search at the CISD+SCC/6-31G\*\* level

応9及び10の生成物である  $H$ ラジカルがおこす反応16、17のシリコン、アモニアからの引き抜き反応を比較すると反応16によるシリルラジカルの生成がより起こり易くなっている。この様にシリルラジカル以外のラジカル種はシリコンからの引き抜き反応によってシリルラジカルを与え、シリルラジカル濃度を高めると期待される。ラジカル連鎖過程にはシリルラジカルが反応要素として含まれなければならない、これを満たす連鎖過程として 1) 反応16+9、2) 反応16+10を1サイクルとする Si-N、Si-Si結合生成連鎖反応が考えられる。これらの連鎖過程はいずれも18kcal/mol余りの活性化エネルギーで駆動可能であり、特に連鎖反応1による Si-N結合生成は1サイクルあたり2.8kcal/molの発熱を伴い、吸熱反応である連鎖反応2による Si-Si結合生成よりも起こり易くなっている。

## (2) 分子集合体のダイナミクス

振動モード選択的な  $\text{NH}_3^+(\nu)$  と  $\text{NH}_3$  の反応に対して、meta-IRC (intrinsic reaction coordinate) 概念を用い、 $(\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3)^+$  電荷移動錯体生成をふくむ新しい反応路を提案した。この反応には、3つの基本的な過程、電子移動(ET)、プロトン移動(PT)、水素引き抜き(HA)が存在することが実験的に知られている。CT錯体の生成が我々が提案した反応路において、ET過程とHA過程の両方で鍵となっている。ETにおいて反応体はCT錯体を生成し、一方から他方への電子移動体を生成し  $\text{NH}_3^+$  と  $\text{NH}_3$  へと解離する。一方、HAではCT錯体は解離せず、転位が起こり、 $(\text{NH}_4 \cdot \text{NH}_2)^+$  錯体を生成し  $\text{NH}_4^+$  と  $\text{NH}_2$  に解離する。全HA過程をエネルギー障壁を持たず HF/4-31Gレベルの計算で 15.8 kcal/mol だけ発熱性であると予測した。我々は3つの特徴的な遷移点(TP)がHAの反応路に存在することを示唆した。①(1)HAが起こるのに前もって必要とされるCT過程の"第一の"TP、(2)ポテンシャル曲面の地理的なTP即ちHA過程の通常の遷移状態(TS)、(3)HA過程の幾何的变化の"第二の"TPである。普通の反応座標にたいして、通常のTSはCTのTPと幾何的なTPをつなぐが、この場合通常のTSの特徴は3つのTPに分裂している。特に、我々は、第一のTPのまわりのCT過程がET過程とHA過程の振動モード選択性に最も重要であることを見いだした。さらに我々の機構は非状態選択的な実験結果を説明する。この反応はHA(15%)よりPT(85%)を経由して進行し、ETは無視できる。

## (3) 振電相互作用に基づく超伝導機構

高温超伝導体の発見にともない様々なクーパ対形成機構が提唱されている。我々は電子対形成のための引力相互作用として振電相互作用を取り上げ、電子対形成強度の評価を行った。電子対形成強度の原子軌道を用いての表現 extended local vibronic constant (ELVC)は、振電相互作用項を無視する近似の下で以下のように表される:

$$f_{\alpha}^{\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \frac{\partial f}{\partial \xi_{\alpha}} | \chi_{\beta} \rangle = \langle \chi_{\alpha} | \frac{\partial V_{\text{en}}}{\partial \xi_{\alpha}} | \chi_{\beta} \rangle + \langle \chi_{\alpha} | \frac{\partial G}{\partial \xi_{\alpha}} | \chi_{\beta} \rangle \quad (1)$$

ここで  $\chi_{\alpha}, f, \xi_{\alpha}, V_{\text{en}}$  および  $G$  はそれぞれ原子軌道、dynamic Fock演算子、原子  $a$  の Cartesian座標、核-電子引力ポテンシャルおよびクーロン反発と交換相互作用からなる2電子演算子を表す。式(1)の右辺第1項および第2項はそれぞれELVCの静電部分、2電子部分をあらわし、2電子部分は核の運動に対する電子密度の応答によって生じ静電部分を打ち消す働きがある。

ELVCの電子数依存性ならびに置換基依存性をホリアセチレンのモデル分子  $[\text{CH}_2\text{CXCH}_2]^+$  ( $X=\text{H}, \text{F}, \text{CN}$ ) に関して検討した。電子数依存性に関しては、電子をトロンクすることにより2電子部分が増大し、そのため1電子部分との相殺が大きくなり結果としてELVCが減少することがわかった。置換基依存性に関しては電子吸引力を導入する事によって大きなELVCが局所的に現れる事、またヘテロ原子の導入によっても局所的に大きなELVCが得られる事が分かった。

## 4. 出版実績

立花、J. Math. Chem., 7, 95 (1991). 立花、鈴木、吉田、寺本、山邊、Chem. Phys., 156, 79 (1991). 立花、鈴木、寺本、吉田、佐藤、山邊、J. Chem. Phys., 95, 4136 (1991). 立花、川内、黒崎、吉田、萩原、山邊、J. Phys. Chem. 95, 9647 (1991). 立花、黒崎、山口、山邊、J. Phys. Chem., 95, 6849 (1991). 立花、笛野、倭、山邊、Int. J. Quant. Chem., 40, 435 (1991). 立花、倭、鈴木、山邊、J. Mol. Struct., 231, 291 (1991). 立花、川内、山邊、福井、"Molecules in natural science and medicine", Ellis Horwood, 375 (1991). 立花、山口、川内、黒崎、山邊、J. Am. Chem. Soc. 印刷中. 立花、石川、佐原、山邊、Can. J. Chem. 印刷中.

分	CS5 施
実	9,147
許	20,000

モデルポテンシャルを用いた分子計算

The Use of the Model Potentials in Molecular Calculations

○酒井嘉子、三好永作、甲木伸一（九大・教養）

### 1. 研究目的

これまで各原子に対してモデルポテンシャルのパラメーターを系統的に決め、さまざまな分子計算でテストを行ってきたが、今年、NaIの基底および第一励起状態に関するMRSDCI計算について報告する。

アルカリハライド二原子分子の基底状態( $^1\Sigma^+$ )は実験的に非常によく研究されているが、励起状態についてはまだよく解明されていない。これらの分子の基底状態はイオンのであるが、イオンのな状態は原子間距離が大きいくところでは、共有的な $^1\Sigma^+$ 状態よりもエネルギー的に高くなる。これら二つの状態の透熱ポテンシャル曲線が交差する付近で、イオン構造と共有構造との間の相互作用のためにその断熱ポテンシャル曲線は擬交差を起こし、第一励起 $^1\Sigma^+$ 状態は弱い結合状態となる。ここでは、モデルポテンシャル法を用いたSCF及びMRSDCI計算によって、NaI分子の基底および第一励起 $^1\Sigma^+$ 状態に対するポテンシャル曲線を求めて擬交差の様子をしらべ、また、解離エネルギーや両状態に対する分光学的定数を求める。

### 2. 計算方法

計算では、Na原子には9個( $2s^2 2p^6 3s$ )、I原子には7個( $5s^2 5p^5$ )の電子をあらわに取り扱い、残りの電子はモデルポテンシャルで置き換えた。なおI原子には相対論の効果を考慮した。基底関数としてはGauss型を用い、イオン状態をよく記述できるように、原子について決めた基本の関数にs, p, d型のいくつかの関数を加え、Na:(21111/21111/111), I:(31111/21111/111)とした。CI計算にさいしては、SCF計算で得られた参照の電子配置からの1電子及び2電子励起状態間の全ての相関を考慮した。イオンの状態と共有的状态とを同時にうまく記述するために参照関数として3つの状態 $4a_1^2$ ,  $4a_1 5a_1$ , および $5a_1^2$ を選んだ。用いたプログラムはJAMOL4及びMICA3である。

### 3. 研究成果

得られたポテンシャル曲線は図1に示すように擬交差し、励起 $^1\Sigma^+$ 状態も浅いminimumをもっている。この曲線から得られた基底状態に関する、平衡核間距離 $R_e$ 、振動及び回転定数( $\omega_e$ ,  $B_e$ )、双極子モーメント、解離エネルギーの値を表1に示し、実験値およびSCF計算の結果と比較した。SCF計算の結果も実験をよく再現しているが、MRSDCIの結果はさらに改良されて、実験との一致は非常によくなっている。励起状態についての結果を表2に示す。Schaefer等はUVスペクトルの解析から2つの $^1\Sigma^+$ 状態のポテンシャル曲線が擬交差を起こし、励起状態のポテンシャル曲線もminimumを持つことを示している。しかし、彼らの励起状態に対するポテンシャル曲線の間領域は大幅な外挿によって求められており、表2の計算値と比較できるような定量的な値は得られていない。図2から擬交差は $R_c=13.5$  a.u.付近で起こっていることがわかる。この値はHerschbach等の簡単なモデルから計算した $R_c=13.3$  a.u.とよく一致している。また、 $R_c$ 点での2つの状態

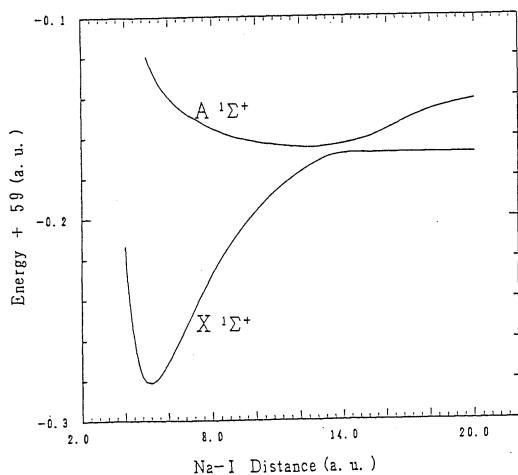


図 1. Na-I のポテンシャル曲線

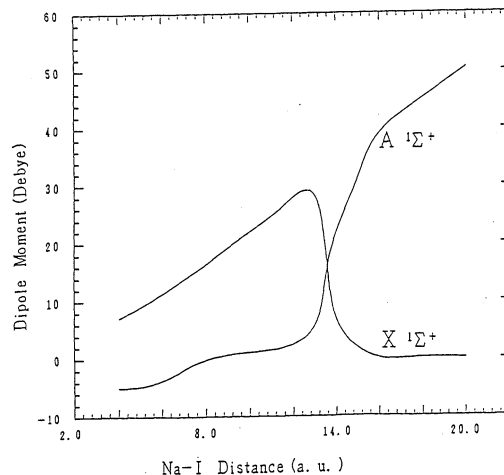


図 2. 双極子モーメントの変化

表 1. 基底状態  $1\Sigma^+$  についての結果

	SCF	MRSDCI	Exptl.
$R_e(\text{\AA})$	2.745	2.733	2.711145
$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	252	256	258
$B_e(\text{cm}^{-1})$	0.115	0.116	0.1178
$k_e(\text{dyne/cm})$	$7.30 \times 10^4$	$7.50 \times 10^4$	
Dipole moment(debye)		9.41	9.21
$D_o(\text{eV})$	2.98	3.07	3.00
			$3.13 \pm 0.1$
			$3.15 \pm 0.05$
			$3.18 \pm 0.01$
			$3.26 \pm 0.03$

表 2. 励起  $1\Sigma^+$  状態についての結果

	MRSDCI
$R_e(\text{\AA})$	6.49
$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	39
$B_e(\text{cm}^{-1})$	0.0206
$k_e(\text{dyne/cm})$	$1.73 \times 10^3$

間のエネルギー差  $\Delta V(R_c) = 0.13 \text{ eV}$  は Los 等の実験値  $0.10 \pm 0.02 \text{ eV}$  とよい一致を示す。図 2 には双極子モーメントの R 依存性を示した。Rc の近傍で極性が劇的に変化する様子がみられる。双極子モーメントの計算値 9.41 Debye は実測値 9.21 Debye とよく一致している。

#### 4. 発表・出版実績または予定

酒井、日本化学会第 62 秋季年会、1991 年 9 月札幌

甲木、日本化学会第 62 秋季年会、1991 年 9 月札幌

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

甲木、酒井、三好 「個体表面の物理」学会出版センター (1992)

酒井、三好、阿武 Canadian J. Chem. 印刷中

甲木 Canadian J. Chem. 印刷中

分CT5施  
実 10.778  
許 10.800

水溶性高分子、生体高分子及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  
Studies on The Interactions of Water-Soluble, Biopolymers and  
Their Model Molecules by MO and Molecular Force Field Methods

○影本 彰弘・馬場 義博・荒俣 章文・中崎 素直・前田 征希・  
川根 正寛・木村 聡・國弘 明・角 辰人・粉原 啓通  
岡 勝仁・鈴木 隆夫(大阪工大・工)

1. 研究目的、内容

本プロジェクトは水和状態における核酸塩基間、核酸塩基対-アミノ酸残基間、およびタンパク質、糖類における分子内、分子間の相互作用についてab initio MO計算により理論的に考察し、実験から得られた結果とあわせて総括的に検討することを目的とする。本年度の研究では、①核酸塩基間(非相補的塩基間)での塩基対形成についてMO計算を基に塩基対形成の可能な部位を決定し、それをもとに塩基対の構造最適化を行い、塩基間の相互作用エネルギーを求めた。②DNAと細胞核内塩基性タンパク質(ヒストン、プロタミン)との分子間相互作用を検討するため、これらタンパク質に多く含まれているアルギニン残基に着目し、水和したアルギニンと水和した核酸塩基対との相互作用について、塩基対-アルギニン会系の構造、相互作用エネルギーと塩基間水素結合エネルギーを計算し熱測定から得られた結果とあわせて考察した。③アミノ酸への水和を検討するために、計算により最適化した構造と、実験から得られた水和エネルギーとの相関を検討した。

2. 計算方法、研究方法

ab initio MO計算には、IMPACTを、基底関数にはSTO-3Gを用いた。また、MNDO法による計算にはMOPACを用いた。①において核酸塩基間の分子構造パラメータを最適化した。②においてアルギニン残基のモデルとして7-アミノシチジン(7-aminocytosine)を用い、核酸塩基対との分子間構造パラメータのみを最適化した。③においてL-Glycine, L-Alanine, L-Valine, L-Leucine, L-IsoleucineおよびL-PhenylalanineをMNDO法により構造の最適化を行い、得られた最適化構造を用いて水分子との接触面積等を計算した。

3. 研究成果

①非相補的塩基間(AdeとCyt, AdeとHyp, CytとUra, HypとUra塩基間)での水素結合エネルギーについて検討した。まず、塩基のnet chargeの観点より塩基対形成部位を検討し、決定した各塩基対の構造最適化を行なった。これより、最適化した塩基対のtotal energyから各塩基のtotal energyを差し引き、非相補的塩基対形成の水素結合エネルギーを算出した。その結果、Ade-CytおよびCyt-Ura塩基間ではそれぞれ100 kJ/nucleotide mol, 32 kJ/nucleotide molの不安定化、Ade-HypおよびHyp-Ura塩基間ではそれぞれ-13 kJ/nucleotide mol, -5.0 kJ/nucleotide molの安定化となり、実験より得られた塩基対を形成するまたはしない塩基の組合せとよい一致を示した。これら塩基対形成の際の水素結合エネルギー値についてより詳細に検討するため、現在、基底関数4-31Gを用いて計算を行なっている。



② Argの7位ニコチン塩基対への相互作用についてmajor grooveからの配位についてnet charge densityの観点より検討した。得られた会合系の最適化構造をFig.1に示す。また得られた相互作用エネルギーおよび7位ニコチン塩基間の水素結合エネルギーを示差走査熱測定(DSC測定)より得られた結果と合わせてTable Iに示した。Fig.1に見られるように、7位ニコチン塩基対に対するArgの相互作用可能部位は2箇所存在することが示唆された。しかしTable Iに示したように、Argが7位ニコチンの7位の窒素と相互作用した場合の相互作用エネルギーは62.0 kJ bpm<sup>-1</sup>の不安定化を示した。またArgが7位の酸素と相互作用した場合の相互作用エネルギーは-9.8 kJ bpm<sup>-1</sup>の安定化を示した。このことからArgは7位の酸素と結合すると考えられる。さらにArgが7位の酸素と結合することにより7位ニコチン塩基間の水素結合エネルギーは-6.9 kJ bpm<sup>-1</sup>の安定化を示した。これらのことはDSC測定より得られた相互作用エネルギーとよい一致を示している。したがってArgと7位ニコチン塩基対の相互作用は、Argが7位の酸素と結合する相互作用様式をとることがわかった。

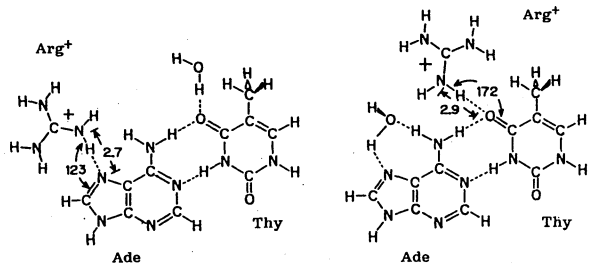


Fig.1 The optimized structure and intermolecular geometric parameter  
Units are angstrom and degree

Table I  $\Delta H$ , estimated from DSC measurement, interaction energy,  $\Delta E$  and hydrogen bonding energy,  $E_{HB}$  obtained by ab initio MO calculation.

system	$\frac{\Delta H}{\text{kJ/mol}}$	system	$\frac{\Delta E}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\Delta E_{HB}}{\text{kJ/mol}}$
DNA(GC cont.26.5%)	12.5			
DNA - Arg	18.9	Arg-(Ade-Thy)	62.0	-7.4
		(Ade-Thy)-Arg	-9.8	-6.9

\*) mol here means mole of base pair of DNA

③ L-Glycine, L-Alanine, L-Valine, L-Leucine, L-IsoleucineおよびL-Phenylalanineへの水和について、水分子との接触面積と希釈熱測定から得られた結果について検討した。希釈熱測定より得られたエンタルピー・パラメータ $\chi_1$ は、L-Glycineは9.34, L-Alanineは-4.76, L-Valineは-18.8, L-Leucineは-23.1, L-Isoleucineは-29.6, L-Phenylalanineは-26.2であった。またエンタルピー・パラメータ $\chi_1$ を用いて求めた側鎖-溶媒間相互作用エネルギー $\Delta W_{sc-hyd}$ は、L-Glycineを0とするとL-Alanine, L-Valine, L-Leucine, L-IsoleucineおよびL-Phenylalanineはそれぞれ-35.0, -69.8, -80.4, -96.5, -88.1であった。また最適化構造をもとに計算した側鎖接触面積 $AS_{Asc}$ は、L-Alanine, L-Valine, L-Leucine, L-IsoleucineおよびL-Phenylalanineはそれぞれ2.87, 9.12, 14.7, 10.8, 21.2 Å<sup>2</sup>であった。これら側鎖-溶媒間相互作用エネルギー $\Delta W_{sc-hyd}$ と側鎖接触面積 $AS_{Asc}$ を比較すると、疎水性水和は分子の接触面積に依存していることがわかった。

#### 4. 発表・出版実績または予定

荒俣, 藤田, 馬場, 影本 Journal of Physical Chemistry 投稿中

荒俣, 國弘, 藤田, 馬場, 影本 第40回高分子討論会 91年11月 岡山

前田, 馬場, 影本, 西野 第40回高分子討論会 91年11月 岡山

分CUS施  
実 15,669  
許 16,000

## 電子レベルでの分子設計と反応制御

Molecular Design and Reaction Control at Electronic Levels

○ 稲垣都士、石田勝、成瀬有二、木戸健二、近藤昌弘、吉川賢一、石谷嘉史（岐阜大工）

### 1. 研究目的・内容

$\sigma$  電子の非局在化の研究より、ジェミナル結合間の非局在化が立体電子効果発現の重要因子であることを明らかにした。また、C-C結合間のジェミナル非局在化は反結合的であり、その反結合性は結合角の減少とともに弱くなることを見出した。このことが、シクロプロパンのひずみが予想以上に低いことの原因ではないかと提案した。

本研究においては、ジェミナル非局在化の結合性-反結合性と角ひずみとの関係をより確かなものにするために、Si-SiおよびP-P結合の $\sigma$ 電子に適用する。シクロトリシラン(36-41 kcal/mol)はシクロプロパン(27.5 kcal/mol)にくらべてひずみエネルギーは高く、一方、シクロトリホスファンは低い(6.7 kcal/mol)。

### 2. 研究方法・計算方法

Ab initio分子軌道を解析して、電子構造を電子配置の一次結合で表す。

$$\Psi = C_0 \Phi_0 + \sum C_r \Phi_r + \dots$$

基底配置( $\Phi_0$ )では一対の電子が各々の結合性軌道を占めている。電子伝達配置( $\Phi_r$ )は、ある結合の結合性軌道から他の結合の反結合性軌道へ電子が移った配置である。結合性軌道を表す混成軌道は $C_0$ が最大になるように最適化した。

### 3. 研究成果

ジェミナル非局在化に相当する $\sigma$ - $\sigma^*$ 結合軌道間のポピュレーションを図1に示した。

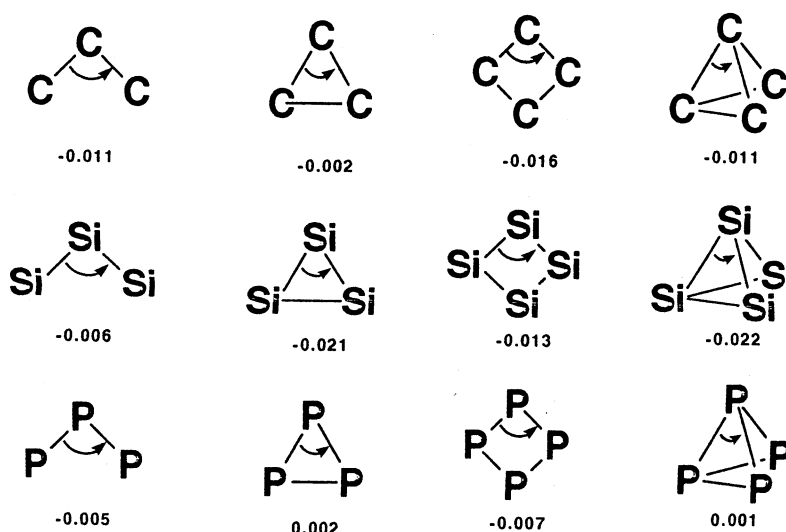


図1. ジェミナル非局在化の結合性-反結合性

ジェミナル非局在化の反結合性は、トリシランでは弱い、三員環になると顕著になる。これは、シクロプロパンになるとその反結合性が弱まるアルカンと対照的である。したがって、この電子非局在化は、三員環構造のひずみを緩和するより増加させると考えられる。実際、報告されているひずみエネルギーの計算値は、シクロプロパンの実測値より 10 kcal/mol 以上大きい。また、反結合性は四員環より強く、この点でもアルカンと対照的である。そのため、アルカンでは三員環と四員環のひずみエネルギーは 1 kcal/mol 程度しかないので、シランでは 20 kcal/mol 以上ある。テトラシラテトラヘドランの反結合性も強く、相当のひずみが予想される。ひずみエネルギーの計算値 (141 kcal/mol) は高い。

トリホスファンも反結合性は低く、この点ではシランと似ているが、三員環構造ではまったく逆の傾向を示して、シクロトリホスファンやテトラホスファテトラヘドランでは結合性になる。このことは、三員環のひずみが著しく緩和されることを意味する。実際、これらのひずみエネルギーは、それぞれ 6.7 kcal/mol、22-25 kcal/mol と相当するアルカンやシランにくらべてきわめて低い。また、四員環構造での反結合性は直鎖構造とあまりかわらず、ひずみの緩和は期待できない。そのため、三員環と四員環のひずみエネルギーはアルカンと似ていて、1 kcal/mol 程度と小さい。

$\sigma$  電子のジェミナル非局在化が反結合的になる原因は、ジェミナルの混成軌道はたがいに直交 ( $s_{13}=0$ ) しているにもかかわらず、相互作用する ( $h_{13}$  が値をもつ) ことによる (図 2 参照)。したがって、 $h_{13}$  が大きいほど、すなわち、混成軌道の s 性が高いほど、ジェミナル非局在化の反結合性は高くなり、ひずみは緩和されない。

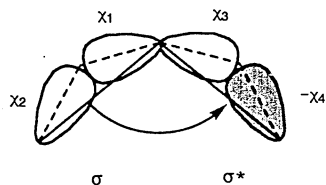


図 2

Si-Si 結合にあずかる混成軌道は、シクロトリシラン、テトラシラテトラヘドランにおいてともに  $sp^{3.6}$  で、相当するアルカンの  $sp^{4.1}$ 、 $sp^{4.5}$  にくらべて、s 性が高い。一方、P-P 結合にあずかる混成軌道は、シクロトリホスファンで  $sp^{1.4-3}$ 、テトラホスファテトラヘドランで  $sp^{1.9-1}$  と、ほとんど p 性である。したがって、ジェミナル非局在化はシランでは強い反結合性であり、ホスファンでは結合的になる。

ジェミナル  $\sigma$  結合間の「電子非局在化は反結合的」の場合があり、さらにその反結合性と結合角ひずみの間に相関関係があるという提案は、本年度の研究によって一層実質化した。この新しい観点は、ひずみの問題のみならず、これまで軽視されがちであった  $\sigma$  電子の挙動やジェミナル結合間の相互作用の重要性を喚起するものである。分子の電子構造のみならず、反応の立体化学的経路の研究にも役立つものと期待できる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

稲垣都士、後藤なをみ、吉川賢一 J. Am. Chem. Soc., 113, 7144 (1991)

宮田、品田、二宮、内藤、伊達、岡村、稲垣 J. Org. Chem., 56, 6556 (1991)

稲垣都士、吉川賢一、早野善晴、渡瀬猛司 投稿中

稲垣都士、後藤なをみ、川地正浩 投稿予定

稲垣都士 第62回秋季年会 3年9月札幌

木戸健二、成瀬有二、新美能成、稲垣都士 第5回国際有機化学京都会議 3年11月京都

垣田鎮子、成瀬有二、宮田興子、内藤猛章、稲垣都士 第63回春季年会 4年3月大阪

分	CV6 施
実	45,796
許	45,600

Electronic Structure and Dynamics of Surface, Interface and Cluster  
in Electric Field

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

## 1. 研究目的・内容

最近の走査トンネル顕微鏡（STM）の発展で、様々な表面およびその吸着系の様子が詳細に分かるようになってきた。しかし、STMで観察されているのは表面の電子状態であるため、その系の原子配置とは必ずしも一致しない。そこで、表面・探針の電子状態を第一原理的に計算し、STMで何が見えているかを明らかにすることが本プロジェクトの目的の一つである。このため、以下の点について研究を行った。

## (1) 金属表面上の単原子グラファイトの電子状態とSTM像

エチレン・ガスを用いると遷移金属表面上にグラファイトを一層だけ成長させることができるが、この系では、フォノンのソフト化、バンド分散、STMでのモアレ像等、バルクのグラファイトとは異なる性質を示す。この原因はグラファイトと下地との間に相互作用が働いているためと考えられるが、その詳細は良くわかっていない。そこで、この系の電子状態を調べるためにバンド計算を行い、STM像を計算した。

## (2) 吸着表面の電子状態とSTM像

表面に吸着した分子の電子状態の研究は、理論的にも応用的にも興味深い問題である。表面に弱く吸着した分子の例として、グラファイト上のベンゼン分子、表面と強く相互作用している例として、Rh表面にCO分子、ベンゼン分子が共吸着した系についてそれぞれ電子状態およびSTM像を計算した。

## (3) Si(100)再構成表面におけるステップでの電子状態とSTM/STS

Si(100)表面は実験的にも理論的にも多くの研究が行なわれてきた表面の一つであるがそのステップについては研究がまだ進んでおらず、特に理論的にはほとんど行なわれていない。最近、STMを用いてステップの電子状態が詳細に調べられるようになってきた。そこで、Si(100)面のステップの電子状態の計算を行なった。

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

Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面については以前から様々なモデルが考えられてきたが、実験事実をすべて説明するようなモデルはなく、その構造については長い間謎であった。最近、青野らによって提案されたモデルは多くの実験事実をよく説明することから、この表面の有力なモデルとされてきたが、STM像についてのみは原子配置との対応がつかず、一見矛盾するように思われていた。そこで、この系での電子状態の計算を第一原理的に行ないSTMのシミュレーションを行うことで実験との比較を行なった。

## 2. 研究方法・計算方法

表面の電子状態を第一原理的に求めるため、密度汎関数法に基づくDV-X $\alpha$ -LCAO法を用いて計算を行なった。表面のモデルとしてはSlabを用いた。また、STM像を求める際、トンネル電流の計算にはBardeenの式を用いた。

### 3. 研究成果

#### (1) 金属表面上の単原子グラファイトの電子状態とSTM像

まず、金属表面としてTiC(111)表面を取り、その上にグラファイトを一層乗せた場合のバンド計算を行った。その結果、グラファイトの占有されていない $\pi$ バンドはTiのdバンドとの混成により著しく変化を受けること、一方、占有されている $\pi$ バンドはその形を変えずバルクに比べ2eVだけ下にシフトすることなどがわかった。この結果は実験で得られているバンド分散とよく一致する。さらに、STMの計算を行ったところ、グラファイトの結晶構造の2倍周期の像が得られた。これは、実験で得られたモアレ像の短い方の周期構造を説明する。

また、金属表面としてNi(111)表面の場合についても電子状態の計算を行なった。その結果、Ni(111)表面の場合にはグラファイトと下地のバンド構造にはほとんどの部分で変化がなく、唯一の変化は下地からグラファイトに電荷が移動する程度のものであることがわかった。ただし、ブリルアンゾーンの中のK点においては、グラファイトと下地との軌道混成が大きく、グラファイト $\pi$ バンドにギャップが開くことがわかった。

STM像は、バイアス電圧が低いときにはグラファイトの結晶格子を反映して、蜂の巣構造であったが、K点での新たなギャップ付近のエネルギー領域では混成に起因する三角格子の構造がみられた。さらに興味深いことに、STM像の明暗はそのギャップを横切る時に逆転することがわかった。バルクのグラファイトでもSTM像は三角格子であるが、その明暗は、エネルギーを変えても変化しない。これはSTM像で三角格子になる原因が根本的に異なっているためである。グラファイト/Ni(111)のSTM像は実験的には観察されていないが、電子状態の細かい変化に敏感な結果が出ると予想される。

#### (2) 吸着表面の電子状態とSTM像

まず、ベンゼン分子をグラファイト表面に $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ のスーパーセルに並べて電子状態の計算を行なった。計算の結果、ベンゼンが吸着したグラファイトの状態密度は、グラファイト表面とベンゼン分子のものを単に合わせただけであり、ベンゼン分子は、吸着しても、ほとんど同じ電子状態であることがわかった。また、STM像のシミュレーションの結果、0.5V以上のバイアスでは、ベンゼンの $\pi$ 軌道がリング状に見え、バイアスが低くなると、下地のグラファイトの影響により、ベンゼンの炭素原子が一つおきに見え、像が三角形状になってくることがわかった。

また、Rh(111)-(3x3)-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-2CO構造の電子状態計算を行なった。計算の結果、電子は表面のRh原子とベンゼン分子から、COへかなり移動していることがわかった。また、STM像のシミュレーションの結果、バイアス電圧が高い時には、COは見えずベンゼンのみが見え、その結果として円形の明るいスポットが三角格子上に配置された像になること。逆に、バイアス電圧が低い時には、半数のCOとベンゼンが見え、その結果明るいスポットが三角形状になることがわかった。この結果は、実験とよい一致を得ている。

#### (3) Si(100)再構成表面におけるステップでの電子状態とSTM/STS

Si(001)のステップ表面としてSi原子4層から成る薄膜模型を仮定し、その電子状態の第一原理計算を行った。さらに、探針として[111]方向を対称軸として持つタングステン・クラスタを用い、STM/STSのシミュレーションを行った。その結果は、1)ダングリ

ングボンドを残す $S_B$ ステップは半金属的である。2)  $S_A$ ステップ端で、原子の幾何学的配置以上にダイマーのバックリングが強調されて見えることはない。3)  $S_A$ ステップ直下のダイマーに局在する状態があり、岩脇等がSTSで観測したピークはこの状態によるものと考えられる。また、タイトバインディング模型を用いて、この状態はステップ端に誘起されたポテンシャルによりダイマー列の $\pi$ 状態が局在したものであることを確認した。

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

$Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面の電子状態とSTM像を青野らが提案した構造模型に基づいて計算したところ、STMで観測された原子らしき像が実は銀原子でもシリコン原子でもなく、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った。

また、探針の形状や配置によってSTM像がどう影響を受けるかという点も $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面について第一原理計算で調べた。探針の先端が複数原子からなる場合には異常なSTM像が得られることは既にグラファイト表面について示していたが、 $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面においても様々な異常像が得られることがわかった。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) M. Tsukada, T. Shimizu and K. Kobayashi: Microscopic Theory of Light Emission from the Scanning Tunneling Microscope, J. Ultramicroscopy, in press.
- 2) M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki, S. Watanabe, H. Kageshima and T. Shimizu: The Role of Tip Atomic and Electronic Structure on Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy, in "Scanning Tunneling Microscopy III" eds. H.-J. Guntherodt and R. Wiesendanger, Springer Series in Surface Sci., in press.
- 3) K. Kobayashi, Y. Souzu, N. Isshiki and M. Tsukada: Theory of STM Image of Monolayer Graphite on Transition-Metal Surface, Appl. Surf. Sci., in press.
- 4) T. Shimizu, K. Kobayashi and M. Tsukada: Theoretical Approach to the Microscopic Mechanism of Light Emission from a Scanning Tunneling Microscope, Appl. Surf. Sci., in press.
- 5) S. Watanabe, M. Aono and M. Tsukada: First-Principles calculation of the STM Images of the  $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag Surface, J. Ultramicroscopy, in press.
- 6) S. Watanabe, M. Aono and M. Tsukada: Theoretical Calculations of Electronic Structure and STM image of  $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag Surface, Phys. Rev. B44 (1991) 8330.
- 7) S. Watanabe, M. Aono and M. Tsukada: Theoretical Calculations of the Electronic Structure and STM Images of the  $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag Surface, Appl. Surf. Sci., in press.
- 8) T. Uchiyama and M. Tsukada: Step Induced States of  $Si(001)$  Reconstructed Surface, Phys. Rev. B, submitted.
- 9) M. Tsukada: Numerical Simulation of Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy based on the First-Principles Electronic State Theory,

Foresight Conference on Molecular Nanotechnology, Foresight Institute,  
Palo Alto, 1991.11.6-10.

- 10) 塚田 捷: 弱結合界面系に現れる新しい物性, 応用物理学会シンポジウム, 岡山大学 1991.10.10.
- 11) 塚田 捷: STM/STSの電子状態理論, 日本金属学会シンポジウム「STMの基礎と応用」東大山上会館, 1992.1.27-28.
- 12) 塚田 捷: 微視的トンネル理論, 応用物理学会シンポジウム講演日大理工習志野, 1992.3.29.
- 13) 小林功佳、塚田捷: 走査型トンネル顕微鏡と表面の電子状態理論, 日本学術振興会極限構造電子物性第151委員会第20回研究会, 1991.5.17.
- 14) 小林功佳、惣津寧、一色信之、塚田捷: 遷移金属上の単原子グラファイトのSTM像の理論, 日本物理学会第46回年会 札幌, 1991.9.29.
- 15) 小林功佳、塚田捷: 表面上の炭素薄膜の電子状態, 応用物理学会薄膜・表面物理分科会研究会「ダイヤモンド気相合成表面における原子・分子過程」, 学習院大 1991.11.25.
- 16) 小林功佳、塚田捷: TiC(111)表面上の単原子層グラファイトの電子状態とSTM像, 日本物理学会第47回年会 横浜, 1992.3.27.
- 17) 清水達雄、小林功佳、塚田 捷: 走査トンネル顕微鏡からの発光の微視的理論, 日本物理学会第46回年会 札幌, 1991.9.29.
- 18) 一色信之、小林功佳、塚田捷: グラファイト表面の吸着分子のSTMのシミュレーション, 日本物理学会第46回年会 札幌, 1991.9.29.
- 19) 一色信之、小林功佳、塚田捷: 遷移金属表面の吸着分子のSTMのシミュレーション, 日本物理学会第47回年会 横浜, 1992.3.27.
- 20) 渡邊聡、塚田捷、青野正和: Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面のSTM像の理論計算, 日本物理学会第46回年会 札幌, 1991.9.30.
- 21) 渡邊聡、塚田捷、青野正和: Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面のSTM像の第一原理シミュレーション, 応用物理学会学術講演会 岡山, 1991.10.9.
- 22) 渡邊聡、青野正和、塚田 捷: Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag表面のSTM像の理論計算, 応用物理学会薄膜・表面物理分科会「走査型トンネル顕微鏡特別研究会(5)」伊豆熱川ハイツ, 1991.12.5-7.
- 23) 内山登志弘、塚田捷、小林功佳: Si(100)ステップ表面の電子状態とSTM/STSの理論シミュレーション, 応用物理学会薄膜・表面物理分科会「走査型トンネル顕微鏡特別研究会(5)」伊豆熱川ハイツ, 1991.12.5-7.
- 24) 内山登志弘、小林功佳、塚田捷: Si(001)ステップ表面の電子状態とSTM/STSの理論シミュレーション, 日本物理学会第47回年会, 1992.3.27-30.

分 C24 施  
実 13,225  
許 26,800

\*安藤 勲(東工大工)、黒子弘道(東工大工)、浅川直紀(東工大工)、菊池瑞代(東工大工)

1. 研究目的・内容

固体状態における高分子鎖の化学シフトを観測することによって、NMR化学シフトは特定はコンホメーションについてのテンソル量として得られる。これらの情報をさらに深く理解し、詳細な知見を得るためには理論的な手法を用いたアプローチが必要となる。これまで、このような観点から、いくつかの合成高分子の<sup>13</sup>C NMR化学シフトおよびテンソルを私共が開発したtight-binding(TB) MO法と化学シフト理論を結び付けた方法により、高分子鎖の電子構造を直接評価すると共に化学シフトの計算を行い、高分子鎖の<sup>13</sup>C NMR化学シフトと電子構造、コンホメーションやhelix sense等との関係を明らかにしてきた。本研究では、導電性高分子やホトレジストなどの機能材料として注目されているポリシランの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<sup>13</sup>C NMR化学シフトとの関係を明らかにすることを試みた。

2. 研究方法・計算方法

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。

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

$$\sigma_{A,\alpha\beta}^p(k) = \frac{-\mu_0 h^2 e^2}{4\pi m_e^2} \sum_m^{\text{occ}} \sum_n^{\text{unocc}} \sum_j^A \langle r^{-3} \rangle_{2p} (1E_m^n - 1E_0)^{-1} \\ \times \sum_j^B \sum_l^B [X(j,m,n,\beta,\gamma)X(l,m,n,\gamma,\alpha) - Y(j,m,n,\beta,\gamma)Y(l,n,m,\gamma,\alpha) \\ + X(j,m,n,\gamma,\alpha)X(l,n,m,\beta,\gamma) - Y(j,m,n,\gamma,\alpha)Y(l,n,m,\beta,\gamma)] \quad (3)$$

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

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

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

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

ポリシランは固体状態で優位コンホメーションとしてtrans-richコンホメーションとgauche-richコンホメーションをとり、trans-richの方がgauche-richより少し安定であると



推論されている。ポリシランのこのような推論が妥当であるか、また電子状態、NMR化学シフトの挙動について検討した。-120°C~+120°Cの温度範囲の<sup>29</sup>Si NMRスペクトルは3本のピーク(δ = -43, -39, -36 ppm from TMS)からなり、低温では高磁場ピーク(-43 ppm)の強度が強く、高温では低磁場ピークの強度が強くなる結果を得た。低温において高磁場ピークに対応する構造、高温においては低磁場ピークに対応する構造が安定であることがわかる。これらについて深く解析するために、図1に示したポリシランがall-gauche((G)<sub>n</sub>), trans-gauche((TG)<sub>n</sub>)コンホメーションを取ったときのNMR遮蔽定数、電子状態についてTB CND0/2-SOS法を用いて計算した。

計算で得られたNMR遮蔽定数、バンド・ギャップ、全エネルギーを表1および電子状態を図2に示した。遮蔽定数σにおいて負符号は低磁場シフトを意味しており、化学シフトδにおいては負符号は高磁場シフトを意味している。この表から(G)<sub>n</sub>は(TG)<sub>n</sub>より1.3 ppm低磁場に現れることを示唆している。また、全エネルギーから(G)<sub>n</sub>の方が(TG)<sub>n</sub>より不安定であることがわかる。このことより低磁場に現れるシグナルはgauche-richの構造、高磁場に現れるシグナルはtrans-rich構造から由来することが示唆される。また、(TG)<sub>n</sub>の構造を取ったときのバンド・ギャップは(G)<sub>n</sub>の構造より小さいことがわかる。紫外領域における最大ピークのλ<sub>max</sub>は低温で350 nm、高温で310 nmの実験値が得られている。計算から得られたバンド・ギャップから低温でtrans-richの構造、高温でgauche-richの構造が存在していることを示唆された。

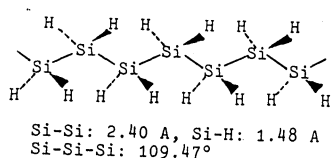


Fig.1 The structure and geometrical parameters of polysilane

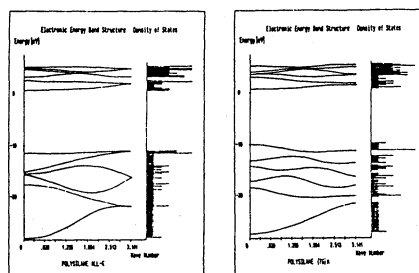


Fig.2 Electronic structure of an infinite polysilane

Table 1 NMR shielding constants, band gaps and total energy of an infinite polysilane

conformation	shielding constant/ppm			band gap/eV	total energy/a.u.
	σ <sup>d</sup>	σ <sup>p</sup>	σ <sup>r</sup>		
(G) <sub>n</sub>	70.8	-107.3	-36.6	11.80	-5.218
(TG) <sub>n</sub>	70.8	-106.1	-35.3	10.69	-5.549

#### 4. 発表・出版実績または予定

安藤・黒子・山延・高山 NMR 討論会、91年11月東京  
黒子・高山・安藤 Theocchem, 投稿予定

分 DA2 施
実 8,220
許 15,200

○堀憲次、上村明男（山口大教養）、谷誠治（山口大理）

1. 研究目的・内容 本研究は、分子軌道計算を用いて分子の構造・反応性を詳細に検討することを目的としている。更に、我々の行っている実験結果と計算結果を対比させることにより、複雑な有機反応機構の解析を行うと共に新たな有機分子の合成法の開発を目的としている。本年は、①エステルのアルカリ加水分解の機構と、②イソオキサゾリン環を用いた立体制御に関する理論的研究を行った。

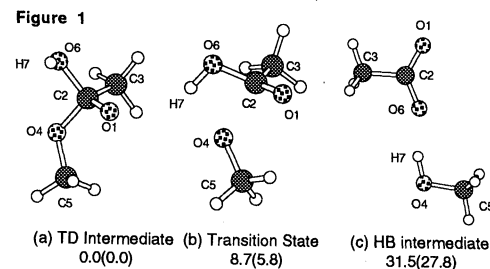
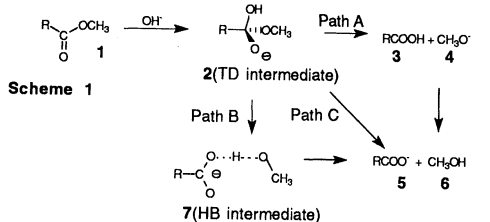
## 2. 計算方法

計算方法は、①は非経験分子軌道計算プログラム GAUSSIAN86や GAUSSIAN90等を用いて、安定構造、遷移状態の最適化を行った。この時、6-31+G基底を用いて構造最適化や遷移状態の探索を行い、MP2/6-31+G\*\*//RHF/6-31+Gエネルギーの計算を行った。②については、対象となる分子の数が多いため、MOPAC Ver.5を用いた半経験分子軌道計算を用いた。

## 3. 研究成果

### (3-1) ステルの加水分解反応機構に関する理論的研究

エステルのアルカリ触媒を用いた加水分解では、四面体 (TD) 中間体 **2** が生成し、これが分解し中間生成物 **3** と **4** を生成し、更に最終生成物 **5** と **6** を与える経路 A が知られている (Scheme 1)。分子動力学計算は、この反応の律速段階は水酸化物イオンが脱溶媒和し、4面体型の中間体を生成する段階であることを示した。**2** の分解機構において、**3** と **6** の pKa の差を考慮すると、経路 A は気相中でエネルギー的に有利ではない。この経路の他に、水素結合 (HB) 中間体 **7** を経由し最終生成物である **5** と **6** を与える経路 B、直接これらを生ずる経路 C が考えられる。本研究では、**7** を経由する分解機構を酢酸メチルをモデル分子とし、非経験分子軌道法を用いて検討した。図 1 には最適化された TD 中間体、遷移状態及び HB 中間体を示した。計算された TD 中間体の分解の経路 B の活性化エネルギーは 8.7 (5.8、MP2 エネルギー) kcal/mol と計算され、実測値 (12~15 kcal/mol) に比べて小さい。この活性化エネルギーは分子内プロトン移動のもので、溶媒効果をあまり受けけないことから、律速段階が 4 面体型中間体の生成という結果と矛盾しない。この結果は、4 面体型中間体が水素結合中間体を経て分解する事を示唆している。



### (3-2) イソオキサゾリン環を用いた立体制御に関する理論的研究

2-イソオキサゾリン環は、比較的リジッドで平面的な 5 員環構造と窒素および酸素の 2 つの配位可能なヘテロ原子を持つ。我々はこの特性を炭素骨格形成反応の立体制御因子として利用することを検討してきたところ、3 位に直接ついたアルデヒドに対する求核付

加反応がルイス酸条件下で高立体選択的に進行することを見いだした。この反応系ではルイス酸の種類により異なる立体異性体を作りわけることができる。例えばTiCl<sub>4</sub>をルイス酸として用いると、syn-体を収率よく選択的に与え、またBF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>を用いると逆にanti-体を選択的に生成する (Scheme II)。しかし、BF<sub>3</sub>条件の場合の立体選択性はイソオキサゾリン環の4,5-位の置換基の影響を受け、4,5-cis 体の場合は高い選択性を示すが、4,5-trans 体の場合は選択性が低下する。この理由について、cis-およびtrans-4,5-ジメチル-3-ホルミル-2-イソオキサゾリンをモデル化合物とし、AM1法を用いて検討した。

Scheme II

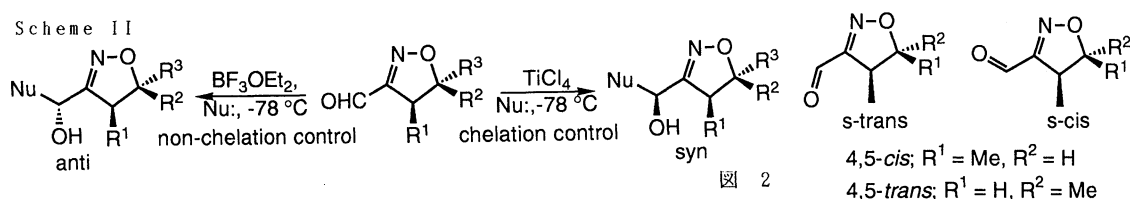


図 2

図 2 に示すように、4,5-cis 体では 3 位のホルミル基のコンホメーションが s-trans 構造をとるほうが有利であるが、4,5-trans 体では s-cis 構造のほうが約 1.2 kcal/mol 安定であると計算された。またルイス酸として BF<sub>3</sub> が配位した構造についても可能と考えられる 5 つの構造について各々構造最適化を行なった。その結果 (1) BF<sub>3</sub> はイソオキサゾリン環の窒素よりもホルミル基の酸素に配位しやすく、(2) 配位することによって約 4.8 kcal/mol の安定化を受ける。(3) このとき、ホルミル基の炭素の LUMO の係数が大きくなり求核攻撃を受けやすくなることがわかった。4,5-cis 体では s-trans 構造と s-cis 構造の間に約 2.2 kcal/mol のエネルギー差が存在し、-78 °C の反応条件下ではほぼ s-trans 構造のみが存在していると考えられる (図 3)。求核剤がこのコンホメーションに対して 4 位の置換基の反対側から攻撃すれば、anti 体を立体選択的に得られる。しかし、4,5-trans 体では s-trans 構造と s-cis 構造のエネルギー差がわずかに 0.3 kcal/mol となり、反応条件下では s-trans 構造と s-cis 構造の混合状態として存在すると考えられ、立体選択性が低下する。即ち本反応系においては、置換基の立体化学による BF<sub>3</sub> 錯体のコンホメーションの安定性の変化が反応の立体選択性を決定していることがわかる。

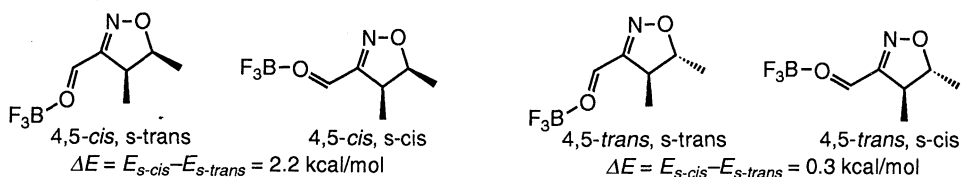


図 3

#### 4. 発表・出版実績または予定

北村、小林、谷口、堀 J. Am. Chem. Soc., 113巻、6240~6245、1991年

堀、鎌田、北村、小林、谷口 J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1992 印刷中

堀 J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1992、投稿中

田村、渡部、上村、堀、横森 J. Org. Chem., 投稿中

上村、吉原、丸毛、山本、西口、寛、堀 J. Org. Chem., 投稿中

堀 第四回物理有機化学九州国際会議、1991年10月福岡

上村、堀 第四回物理有機化学九州国際会議、1991年10月福岡

堀憲次、伊原靖二 日本化学会第63春季年会、1992年3月大阪

分	DA8 施
実	21,478
許	28,000

電子状態も考慮した分子動力学シミュレーションによる固体物性の研究

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

○能勢修一、米沢富美子、中西秀、長尾辰哉、  
山口俊夫、五味壮平、矢幡秀治、小松川浩 (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なっていた従来のシミュレーションでは、構造の変化にともない電子状態が変わる共有結合をもつ体系や金属を取り扱うことが難しかった。Car と Parrinello が提案した密度汎関数法を基礎とするシミュレーション法を用いると、電子状態をあらわに考慮して固体物性を調べることができる。

これを用い、共有結合を持つランダムな系のミクロな構造を調べることを目的とする。今年度は、特に、水素化アモルファスシリコンの構造と格子振動を調べた。

## 2. 研究方法・計算方法

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

なお、格子振動を調べるために、従来からの経験的ポテンシャルを用いた解析も行なった。また、電子状態の計算量が小さくてすむ、タイトバインディング法によるシミュレーションも行なっている。

## 3. 研究成果

### 1) 水素化アモルファスシリコンのミクロな構造

Car-Parrinello の方法により、水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) の構造を調べた。その結果は次のようにまとめられる。a-Si:H 中には多数の弱い Si-Si ボンドが存在し、特に、S-H ボンドの隣の Si-Si ボンドは弱いボンドになる傾向がある。弱い Si-Si ボンド近傍のオフボンドの位置に水素の準安定な場所がある。光が当たると、Si-H ボンドの水素は、隣の弱い Si-Si ボンドのオフボンドの位置に移り、ひとつのオフボンドの位置から隣のオフボンドの位置への水素の移動の連続によって欠陥が生じる。

### 2) 水素化アモルファスシリコンの格子振動

a-Si:H の格子振動を調べるために、経験的ポテンシャルによる解析を行なった。Si-H ボンドの隣の Si-Si ボンドが弱くなるという傾向を Keating ポテンシャルのボンド伸縮のバネ定数を小さくすることによって表したモデルを用いて、a-Si:H のフォノン状態密度を求めた。図 1 に示されるように、TO モードのピーク位置が H 濃度の増加とともに低周波数側にシフトしており、これはラマン散乱による実験結果を再現している。

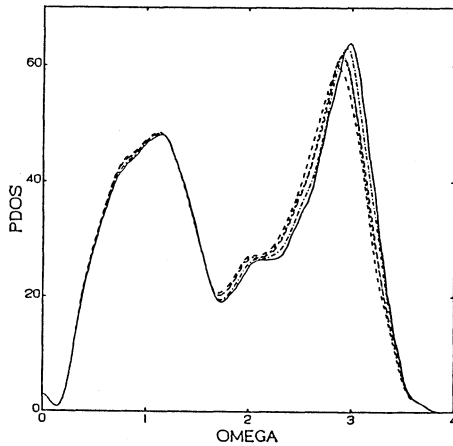


図 1. a-Si:H のフォノン状態密度

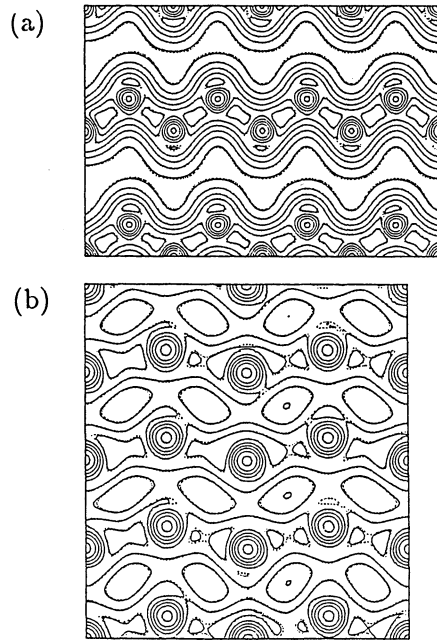


図 2. シリコン結晶の電子状態密度。  
(a) ダイヤモンド構造、(b)  $\beta$ -Sn 構造

### 3) タイトバインディング近似による計算

通常、電子状態を平面波展開で表現するが、平面波数はかなり大きく、扱える原子数に限界がある。そこで、電子状態の表現にタイトバインディング近似を用い、多数の原子の場合にも計算が容易になる方法を試みた。結晶シリコンのダイヤモンド構造と $\beta$ -Sn構造について計算をした。セルの中に64個の原子を用意し、原子軌道としては、3s、3pの擬波動関数を合計256個用いた。計算の結果得られた電子密度分布を図2に示す。基底関数の少ない計算であるが、電子状態密度についても半導体状態・金属状態ともによく再現できている。

### 4. 発表

小松川・能勢 分子シミュレーション討論会 1991年12月(横浜)

小松川・能勢 日本物理学会 1992年3月(横浜)

米沢 日本物理学会 1992年3月(横浜)

山口・米沢 日本物理学会 1992年3月(横浜)

矢幡・米沢 日本物理学会 1992年3月(横浜)

分 DC4 施
実 10,400
許 10,400

## フッ化物ガラスの構造と物性

### Structure and Properties of Fluoride Glasses

○井上博之(東大工)

#### 1. 研究目的・内容

分子動力学法を用いたガラスの構造シミュレーションは、1977年以来多くの報告がある。多くの酸化物系やハロゲン化物系に適用され、実際の構造情報との比較検討がなされてきた。また、物性値の算出に関しても、様々な試みがなされている。本研究は、 $ZrF_4$ を主成分とするフッ化物ガラスを対象とし、このガラスの基礎的物性値とガラスの熱的性質に関して、分子動力学法の可能性を検討することを目的とした。このフッ化物ガラスは、新しい低損失光通信用ファイバー材料として注目され、近年ではファイバー増幅などのアクティブファイバー材料として盛んに研究が行われている。このガラス系では酸化物系と比較してガラス中の原子間のイオン結合性が強く、単純な2体ポテンシャルを用いて近似することができる。また、十分に安定なガラスを作製することができるために、各種の物性や構造研究も容易に可能な特徴を有するガラス系である。

#### 2. 研究方法

立方体の基本セル( $Zr_{40}Na_{15}Ba_{15}La_{3}F_{214}$ )を用い、初期座標を乱数で与え、5000~300Kまで  $2 \times 10^4$  step (1 step =  $1.0 \times 10^{-15}$ sec) かけて冷却した。さらに、900 Kまで昇温し、 $1 \times 10^5$  step、圧力 0 GPa で再度 50 Kまで冷却して基準の構造モデルを作成した。このモデルを 50 K、5000 step、0 GPa で再度昇温した。また、300 Kにおける構造に対して、外部圧力を $\pm 2.0$  GPaの範囲でシミュレーションを行った。原子間ポテンシャルは、Born-Mayer型の2体ポテンシャルを用い、各パラメータは、これまでのX線動径分布関数を再現できるものを採用した。

また、実際にシミュレーションを同一の組成のガラスを作成し、ガラスの密度、弾性率、示差熱分析、熱膨張係数の測定を行った。

#### 3. 研究成果

図1に昇温に伴う基本セルの1辺の長さを示した。50~500 Kまで直線的にセル長は、膨張し、その線熱膨張係数は、約  $110 \times 10^{-7}$  /Kとなった。実測の線熱膨張係数は、50~200°Cで  $193 \times 10^{-7}$  /Kであった。また、密度は300 Kで  $4.01 \text{g/cm}^3$ と実測の  $4.38 \text{g/cm}^3$ と比較して小さな値となった。これは、用いたポテンシャルとそのパラメータの問題とともに、モデルの作成時の冷却速度が、 $10^{13}$  K/sec に対して、実際は 10 K/sec 程度と極めて大きな差があること、用いた基本セルが小さいことが挙げられる。このガラスの体積弾性率が 50 GPa 程度であるから、実測の密度を用いた場合の圧力は、5 GPa 程度とこれまでの種々のガラス系での報告と遜色ない値と考えられる。さらに、熱膨張係数に関しても同様に密度が小さいことと急速昇温 ( $10^{13}$  K/sec) のためと考えられる。このような簡単なシミュレーションを行っても実測値と桁が変わることなく実測がある程度再現できることがわかった。さらに、図1の500 K以上では、膨張が止まり、さらに高温では、低温部(50~500K)より大きな熱膨張係数を持つ膨張が観察される。この熱膨張曲線は、急冷ガラスのそれと極めて類似している。図2に各温度のエンタルピーの傾きより求めた熱容量を示した。熱膨張曲線と同様に低温部では、徐々に増加するのに対して 550, 600 Kと大きな減少が観察され、それより高温部での増加が認められる。高温部の大きな増減が熱的ゆらぎと仮定すると急冷ガラスの熱容量変化に対応する。これらから、実際のガラス転移と同一かどうかは議論の余地が多く残るが、何らかの構造緩和あるいは構造変化の機構が実測のガラス転移点近傍(実測 530 K)で観察されることがわかった。図3に各温度の構造から算出される Na-F, Ba-F, Zr-F の部分動径分布関数のピーク高さの変化を示した。昇温に伴ってピーク高さが減少している。また、原子間力の順にその減少率が減っている。さらに特徴的なことは大きな減少が観察される直前に必ずその減少が止まっているあるいは増加していることが挙げられる。特に、Zr-F 原子対では、先の転移領域に相当する 550 K から大きな減少が認められる。これに対して Zr-F 結合の再配列は、700 K とこれよりも高い温度で認められる。各温度における ZrFn 多面体のポ

テンシャルエネルギーは、この転移領域ではほとんど変化していないことから、配位多面体内部よりも大きな構造単位での構造変化によるものと考えられる。この一つの根拠として種々の温度におけるZr-F-Zrの結合角の分布について考える。250 Kでは、頂点共有と稜共有のZr-F-Zrの結合角の間に隔たりがあるのに対して、550 Kでは広く分布しているためにその分布が重なっている。現状では、明確に転移の要因をとらえることができていないが、ZrFn多面体のコンホメーションの変化があると考えられる。

300 Kにおける±2 GPaの条件における体積変化から体積弾性率を算出した。図4の傾きより45 GPaと実測に47 GPaと計算および実測の誤差範囲内で十分な一致が得られた。以上のように2体ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションにおいて、その計算の過程をある程度考慮することにより、物性値を算出できることを示した。また、その物性の発現機構の解明の可能性を示すことができた。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) Y.Akasaka, H.Inoue, I.Yasui, J.Non-Cryst.Solids, 140 (1992) 49.
- 2) T.Nanba, Y.Akasaka, I.Yasui, J.Non-Cryst.Solids, 140 (1992) 269.
- 3) I.Yasui, H.Inoue, J.Non-Cryst.Solids, 140 (1992) 130.
- 4) H.Inoue, A.Makishima, 7th International Symposium on Halide Glasses, 発表予定
- 5) H.Inoue, A.Makishima, CAMSE '92, 発表予定

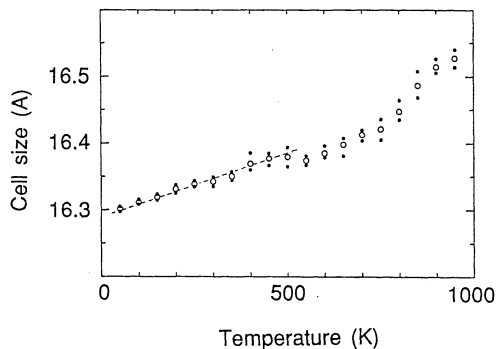


図1 熱膨張曲線

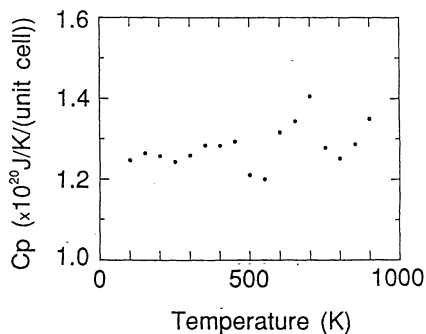


図2 熱容量曲線

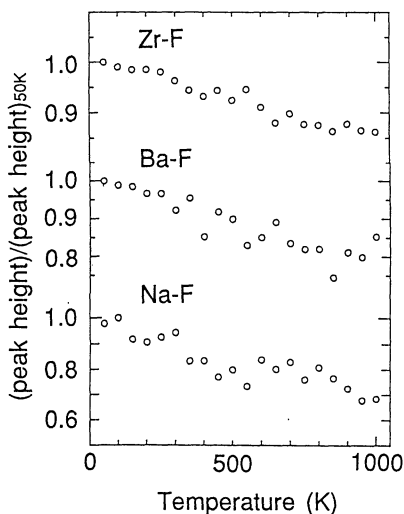


図3 部分動径分布関数のピーク高さ

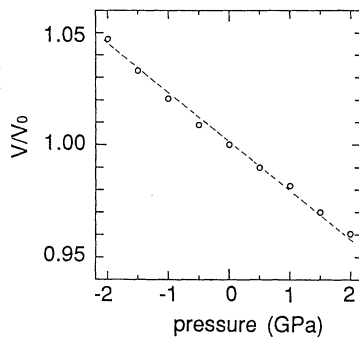


図4 基本セル体積の300 Kにおける圧力変化

分	DC6 施
実	19,956
許	25,200

非電解質溶液の分子論的研究

Molecular Interaction of Nonelectrolyte Solutions

○村上 幸夫（阪市大理）、藤原一期（阪産大教養）、大路 浩之（東海大理）  
田村 勝利（阪市大理）

1 研究目的、内容

液体、溶液の熱力学量と微視的液体・溶液構造との関係のより深い理解を得ることを目的とする。特に分子の大きさと形を重要なファクターと考え、巨視的物理量と微視的構造の因果関係をはっきりさせる為、できるだけ簡単なモデルを設定し、Monte Carlo 計算を行っている。

本年度はモデル3原子分子系、モデル単原子分子溶液系に付いて行った。

2 研究方法、計算方法

モデル3原子分子液体について

モデル3原子分子溶液系の参照データを求める為、現在予備計算を実行中である。粒子数（分子数）256個、分子間相互作用はLennard-Jones Potentialを用いたサイト-サイトポテンシャル、パラメーター $\epsilon$ 、 $\sigma$ はJorgensen ( $\sigma=3.87$ 、 $\epsilon_1=88.06$ 、 $\epsilon_2=59.38$ ) Lustig ( $\sigma=3.527$ 、 $\epsilon=119.57$ )等を参考にしている。

モデル単原子分子溶液系について

対象とした溶液系はLB-1.5-1系、LB-1- $\sqrt[3]{3}$ 系である。分子間相互作用はLJポテンシャル(1)で用いたパラメーターは表1のとおりである。

$$\phi = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\} \quad (1)$$

	LB-1.5-1系		LB-1- $\sqrt[3]{3}$ 系	
	$\epsilon/k(K)$	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon/k(K)$	$\sigma(\text{\AA})$
第一成分	97.82	3.405	119.8	2.788
第二成分	146.72	3.405	119.8	4.022

表1 LJパラメーター

この表から明かな様に、LB-1.5-1系はポテンシャルの深さ、LB-1- $\sqrt[3]{3}$ 系では分子の大きさに違いをもたせた。異種分子間相互作用はLorenz-Berthelot則に従うものとした。ここで両系の異種分子間相互作用は以下の同じ値を取る。

$$\sigma = 3.405(\text{\AA})、\epsilon = 119.8(K)$$

MC計算はメトロポリスサンプリング、NTVアンサンブルで行った。計算条件は表2のとおりである。



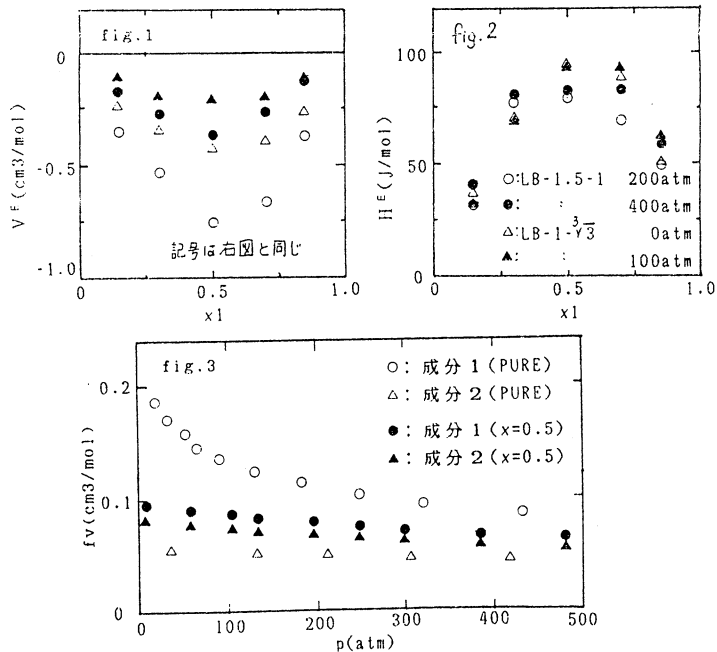
LB-1.5-1系		LB-1- $\sqrt[3]{3}$ 系	
温度 (K)	粒子数 (個)	温度 (K)	粒子数 (個)
120	256	100	108

表2 計算条件

計算した溶液の濃度はモル分率で0.15, 0.30, 0.50, 0.70, 0.85の5点である。各濃度でその液体領域の数点から数十点の密度で計算を行い統計処理をして種々の熱力学量の圧力依存性を求めた。各計算では約200万~500万の配置を発生させ前半の100万~250万配置は捨て、後半の100万~250万配置より種々の物性を求めた。なおプログラムはFORTRAN言語で自作のものを使用した。

### 3 研究成果

図1、図2に計算より求めた各系の $V^E$ 、 $H^E$ を示す。圧力はLB-1- $\sqrt[3]{3}$ 系について0.100atm, LB-1.5-1系では200, 400atmについて調べた。両系とも $V^E$ は負の値をとり、圧力の増加と共にその絶対値は減少している。これは系が押さえつけられると分子の自由体積が減少するという極めて自然な現象である。一方 $H^E$ は正の値を示し、圧力の増加と共に僅かながら増加傾向がみられる様である。一般に $V^E$ と $H^E$ は同符号を取るといわれているが、分散力のみからなるこの様な系では成立しない。図3はLB-1.5-1系の両成分の純粋状態と溶液状態(モル分率0.5)における自由体積の圧力依存性である。この図から純粋状態での自由体積は分子間相互作用がソフトな第一成分の方が大きいことがわかる。これらが溶液になると両成分の自由体積は互いに平均化し、自由体積にもエネルギー等分配に類似した系の動きがあることがわかった。



### 4、発表、出版実績または予定

藤原、大路、村上 第27回熱測定討論会、91年11月 京都

中西、藤原 第27回熱測定討論会、91年11月 京都

藤原、大路、村上 Fluid Phase Equilibria、投稿予定

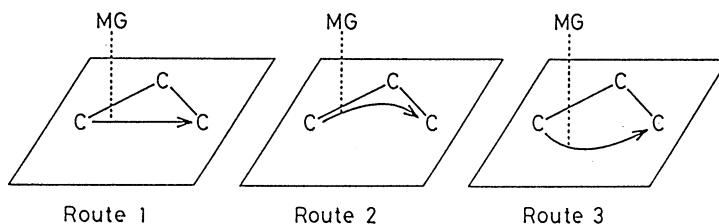
分	DD8 施
実	4,826
計	8,400

○ 湊 敏 (奈良大学)

## 1. 研究目的・内容

本研究は、分子軌道計算により化学反応の径路を求め、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、主としてシリル基とメチル基の1, 3-転移の反応径路と反応機構の差、および $\alpha$ -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。

メチル基の1, 3-転移の反応径路は2つあり、立体反転を伴う径路は Route 1 であり、立体保持を伴う径路は Route 2 であることを明らかにした。本年度は、シリル基の転移の場合も2つの径路があるのかを明らかにするために、アリル基 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ) 上でのシリル基の転移をモデル系として選び、その電子状態と反応機構についての研究を行った。



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30~70Å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 $\alpha$ -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、 $\alpha$ -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

シリル基の転移については、立体保持をとまなうシュブラーシュブラー (S-S) 型の径路と立体反転をとまなうシュブラーアンタラ (S-A) 型の径路を6-31G\*基底および3-21G基底を用いて、MP2法で求めた。

### ② $\alpha$ -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

シリル基の1, 3-転移も、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Route 1で表される径路で、1段の反応であった。第2の径路は立体保持のS-S型の径路であり、これはメチル基の場合と異なって、Route 1で表される径路で1段の反応であった。

活性化エネルギーの計算から、S-S型径路の方が有利であることが示された。しかし、実験

では、シリル基の1, 3-転移は、S-A型で起こることが知られている。本研究では、転移するシリル基に置換基を導入し、活性化エネルギーに対する置換基効果を調べ、その結果を図1に示した。図1からシリル基の1, 3-転移は、置換基効果が大きく置換基が入れば、S-A型の径路がS-S型の径路より有利になることが分かった。

#### ② $\alpha$ -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、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約10kcal/molであり、プロトン移動のための活性化エネルギーは約16kcal/molであると計算された。また、ホルムアミド鎖の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2に示すような電荷移動が次々と起こる。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、 $\alpha$ -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, 国際量子化学会VII, 7月3日, France(Menton)

山辺, 湊, 分子構造総合討論会, 11月20日, 横浜

市ノ瀬, 湊, Chaos, Solitons & Fractals, 印刷中

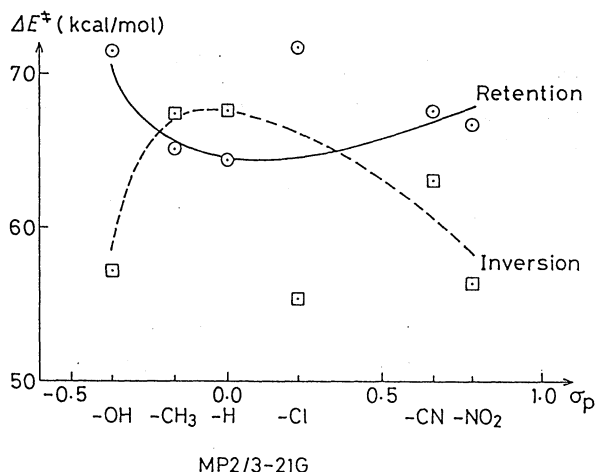


図1. 活性化エネルギーに対する置換基効果

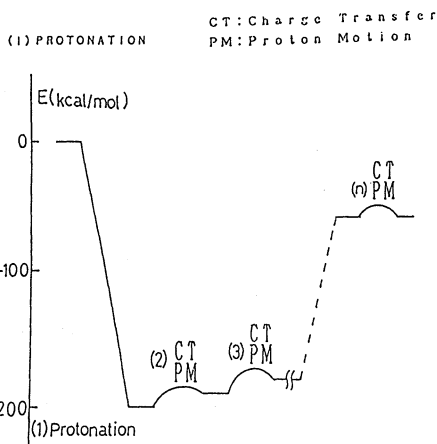


図2. 電子伝達の模式図

分 DE3 施  
実 21.636  
許 21.600

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

○正村真佐雄 (岡大歯)

### 1. 研究目的・内容

- (1) 水溶液中にある  $\text{HCOO}^-$  の構造を予測すること。
- (2)  $\text{OH}^-$  の水和数と水和構造を予測すること。
- (3) 気相中にあるイオンの構造は、レプターサイト付近のそのイオンの構造とちがうことを示すこと。

### 2. 研究方法・計算方法

非経験的分子軌道法 STO-3G, 3-21G, 6-31G<sup>+</sup>, 3-21+G, 6-31++G<sup>+</sup>, MP2/6-31++G<sup>+</sup> と MP3/6-31++G<sup>+</sup> を使用した。使用したプログラムは、Gaussian 82, Gaussian 86, IMSPAK と NBO である。エネルギー勾配法を使用し、全部あるいは一部の構造パラメータを最適化した。

### 3. 研究成果

- (1) 予測した水溶液中の  $\text{HCOO}^-$  の構造は、表に示した。水溶液中の  $\text{HCOO}^-$  の H-C 結合距離は、気相中にある  $\text{HCOO}^-$  の H-C 結合距離より 0.017 Å 短い。水溶液中にある  $\text{HCOO}^-$  の酸素の電荷は、気相中にあるそれより 0.087 原子単位大きい。水溶液中にある  $\text{HCOO}^-$  の炭素の電荷は、気相中にある  $\text{HCOO}^-$  の炭素の電荷より、0.087 原子単位大きい。
- (2) 気相中の  $\text{OH}^-$  の水和数は、4 と予測した。水溶液中にある  $\text{OH}^-$  の水和数は、5 であると予測した。  $\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})_5$  の場合、C3 の方が、C3v より安定である。その原因は、C3 の場合、水の末端酸素が他の水の O の方に向けてリボン安定である。それに対して、C3v は、水同士に静電的反発があったためである。
- (3) 気相中のイオンの構造は、レプターサイト付近にあるそのイオンの構造とかなりちがうことを予測した。

### 4. 発表・発表実績または予定

(1) 正村 J. Phys. chem. 投稿中  
 (2) 正村 J. Chem, Phys. 投稿中  
 (3) 正村 THEOCHEM 投稿中

n	HCOO <sup>-</sup>			H <sub>2</sub> O				
	C-H	C-O	HCO	q <sub>H</sub>	q <sub>C</sub>	q <sub>O</sub>	O...H	q <sub>O'</sub>
0	1.103	1.266	115.2	0.044	0.742	-0.893		
1	1.098	1.264	115.6	0.063	0.769	-0.898	1.658	-1.084
2	1.094	1.263	115.9	0.080	0.796	-0.906	1.684	-1.078
3	1.091	1.265	116.4	0.099	0.801	-0.894	1.719	-1.076
4	1.089	1.266	116.4	0.114	0.809	-0.892	1.757	-1.068
5	1.087	1.269	116.6	0.124	0.818	-0.900	1.812	-1.058
6	1.086	1.270	116.7	0.131	0.829	-0.912	1.858	-1.048
HCOOH	1.073	1.282	117.9	0.179	0.762	-0.739		
HCOO <sup>-</sup> <sub>aq</sub> <sup>b</sup>	1.112	1.259	116.6	0.129	0.826	-0.913		

<sup>a</sup>Mean values. Bond distances in Å; angles in degrees. q<sub>X</sub>: charge on the X.

<sup>b</sup>The C-H and C-O bond distances were corrected by +0.026 and -0.010 Å, respectively.

分	DE9 施
実	54,706
許	57,600

## 強相関係の電子構造

Electronic Structure of Highly Correlated System

○竹ヶ原克彦、酒井治、金田保則、清水幸弘、高山立（東北大理）

強相関係の電子状態解明には、遍歴模型からの立場と局在模型からの立場があり、両者の中間が最も重要である。本プロジェクトでは、第一の立場から A) 電子間相関の強い系である  $f$  電子系（希土類、アクチナイド）化合物の電子構造をバンド理論で求め、第二の立場から B) 不純物アンダーソン模型を用いて強相関係の電子状態を数値繰り込み群で調べた。

### A) バンド理論（竹ヶ原、酒井、金田）

#### 1. 研究目的・内容

##### i) LaSb のフェルミ面

極低温・高磁場での超音波による弾性定数の測定技術の進歩にともない、種々の結晶でド・ハースファン・アルフェン効果（dHvA）による磁場中での振動信号（dHvA 信号）が観測されるようになった。この dHvA 信号には、従来の磁場変調法による dHvA 測定では見られなかった、信号強度の選択則が新たに観測され、注目を浴びている。特にこの信号強度選択則は、NaCl 型結晶構造を持つ希土類モノプニクタイトで顕著に現れる。希土類元素の違い、すなわち局在  $f$  電子数の違いによって選択則に違いが見られることから、 $f$  電子系の電子状態を解明する上で、非常に貴重な実験である。

局所密度近似にもとづいたバンド理論を用い、結晶に超音波振動の各モードに対応した静的な歪みを加えたバンド計算を行った。この時、電子状態、特にフェルミレベル近傍のエネルギーバンドがどういった変化を受けるかを詳細に調べ、フェルミ面の極値断面積と信号強度を計算し、実験の信号強度の角度変化と比較した。

##### ii) Yb, Lu 化合物の電子構造と非占有状態密度

逆光電子分光 (BIS) は、非占有状態密度を調べる重要な実験方法である。3d 系及び 4d 系遷移金属については、BIS による系統的な研究がなされている。低エネルギー領域では、測定されたスペクトルと局所密度近似を用いたバンド計算で得られた全状態密度とは良い一致を示す。但し、軽い方の元素では計算で得られたピーク位置が、0.5eV ほど低エネルギー側にずれている。化合物や合金系については、このような系統的な研究は報告されていない。

希土類化合物については多くの BIS 測定結果が報告されているが、主に電子間相関の強い  $4f$  軌道に関する実験である。最近、阪大基礎工の Saitoh 達により YbP、YbAs、Yb<sub>4</sub>As<sub>3</sub> の BIS がフェルミエネルギー  $E_F$  上 15eV まで測定された。 $E_F$  上 0-3eV に  $4f^{14}$  最終状態に対応するピークが存在し、Yb 5d バンドに対応するピークが 5.5-8eV に観測された。更に YbP、YbAs では 10-11eV にもう一つのピークが在り、Yb<sub>4</sub>As<sub>3</sub> では観測されない。我々はこの高エネルギー側のピークの起源を探るために YbAs と Yb<sub>4</sub>As<sub>3</sub> のバンド計算を行った。更に、BIS の報告されている金属間化合物 LuAl<sub>2</sub>、LuAl<sub>3</sub>、LuPd<sub>3</sub> のバンド計算を  $E_F$  上 1Ry まで行い実験結果と比較した。

### 2. 研究方法・計算方法

バンド計算には、1) 従来から用いている自己無撞着 APW 法プログラム、2) 分子研ライブラリ、分子科学プログラムパッケージ FLAPW、3) 独自開発した LMTO 法による電子状態計算プログラムを用いた。

### 3. 研究成果

#### i) LaSb のフェルミ面

今回は LaP, LaAs, LaSb, LaBi を中心に計算した。実験では LaSb, PrSb, SmSb, GdSb, YbAs 等で行なわれているが、まず第一歩として局在  $f$  電子を含まない LaSb を重点的に調べ、信号強度選択則の解明を試みた。

LaSb の縦波  $C_{11}$  モードに対応した歪みを入れたバンド計算を行った。価電子帯を形成する Sb の 5p バンドが歪みに敏感で、実験で信号強度の選択則が強く現れるフェルミ面を形成する La の 5d バンドはこれに比べて鈍感であった。しかし、この La 5d バンドは、逆格子空間上の位置により、歪みに対する応答の方向が異なり、これと Sb 5p バンドのシフトによるフェルミレベルの変化が重なって選択則を生じていることが解明された。これは、具体的な歪みに対応したバンド計算を行なったことにより、初めて解明された事実である。

#### ii) Yb, Lu 化合物の電子構造と非占有状態密度

YbAs のバンド計算の結果、10-11eV に生じるピークは Yb 5d と As 4p 軌道の反結合状態によることが解明された。Lu 化合物については、 $4f$  状態以外の  $spd$  バンドに関しては、金属間化合物では計算で得られる状態密度と BIS スペク

トルとは形状、ピーク位置いづれも良い一致が得られた。一方 LuAs の結果を YbAs の測定値と比べると、計算で得られた状態密度の 2 つのピークがいづれも約 1eV ほど低エネルギー側に位置する。Yb<sub>4</sub>As<sub>3</sub> は価数揺動物質 (Yb の価数は約 2.25) のため、参照系として 2 価と 3 価の物質 Sr<sub>4</sub>As<sub>3</sub> と Lu<sub>4</sub>As<sub>3</sub> を調べた。いづれも *d* バンドのピークは実験より 1.2eV 低エネルギー側に位置した。

4*f* 状態以外の *spd* バンドに関する結論。金属間化合物では伝導帯を成す希土類 5*d* 状態と金属 *spd* 状態との混成が十分強く、局所密度近似で良く近似される。一方プニクタイトでは伝導帯が主に希土類 5*d* 状態より成り、上記軽い遷移金属の場合 (Sr、Y 等) と同様局所密度近似では位置に関してある程度のずれが生じる。

#### 4. 発表・出版実績

- |        |  |
|--------|--|
| 竹ヶ原、糟谷 | J. Phys. Soc. Jpn. <b>60</b> , 2285 (1991) |
| 竹ヶ原、金田 | J. Phys. Soc. Jpn. <b>60</b> , 4009 (1991) |
| 竹ヶ原、金田 | Prog. Theor. Phys. Suppl. No. 108 印刷中      |

### B) 数値繰り込み群 (酒井、清水、高山)

#### 1. 研究目的・内容

強相関系の電子状態を局在模型を出発点とする立場から研究する基本的模型に不純物アンダーソン模型がある。その中で最も単純な一不純物模型については、数値繰り込み群 (NRG) の方法を用いた我々の研究によって、動的物理量を含めた不純物近藤問題の全容が明らかになった。一方、最近の実験的研究によって希土類またはアクチナイド原子が結晶格子を為している *f* 電子系化合物において、高温の不純物近藤的振舞いから低温での磁氣的秩序状態あるいは重いフェルミ流体的振舞いへの移り変わりが観測され注目されている。

上記の不純物近藤状態と高濃度近藤状態を結ぶ基本的かつ最も単純化されたモデルが二不純物アンダーソン模型である。最近 Jones 達は二不純物 *s-d* 模型に NRG の方法を適用し、近藤的な領域と局在スピン間の反強磁性一重項的な領域の間に転移が生じ、そこで電子比熱係数及び反強磁性帯磁率が発散することを指摘した。一方、Fye-Hirsch は二不純物アンダーソン模型を量子モンテカルロ法で調べ、そのような転移が見いだされないと報告した。両者の用いた方法は共にこの問題を厳密に扱える方法と考えられていて、計算結果の違いが問題となった。我々は NRG の方法によって二不純物アンダーソン模型を詳しく調べ、両者の違いを明らかにした。

更に本年度では上記の問題に加えて Ce モノプニクタイトにおける光電子分光等の高エネルギー励起と電気抵抗、磁性等の低エネルギー励起を統一的に調べることを目的として、単純な一不純物アンダーソンモデルに局在電子と伝導電子のクーロン相互作用を媒介とした遮蔽効果を取り入れた問題を NRG の方法で調べた。

#### 2. 研究方法・計算方法

二不純物アンダーソン問題、遮蔽効果を取り入れた一不純物アンダーソン問題共に、NRG の方法に用いたプログラムは我々が開発したものである。

#### 3. 研究成果

二不純物アンダーソン模型を偶奇のパリティで整理することによって NRG の方法が適用でき、一粒子励起スペクトル、強磁性励起スペクトル、反強磁性励起スペクトルを計算した。その結果から Jones 達の指摘した転移はパリティ分裂の効果によって抑制されることが明らかになり、上記の両者の相違点がパリティ分裂の有無によることが解った。Jones 達の用いたパリティ分裂を無視したモデルでは転移点近くで、一粒子励起スペクトルと反強磁性励起スペクトルの低エネルギー領域に近藤温度より小さいエネルギースケールが生じる。

遮蔽効果を取り入れた一不純物アンダーソン模型の励起スペクトルを NRG の方法で計算した結果から、遮蔽効果の影響は高エネルギー、低エネルギー励起共に従来の単純なアンダーソン模型のパラメータを取り直すことによって従来の模型に取り入れられることが解った。

#### 4. 発表・出版実績

- |             |   |
|-------------|---|
| 酒井、清水       | J. Phys. Soc. Jpn. 印刷中  |
| 酒井、清水       | J. Phys. Soc. Jpn. 印刷中  |
| 酒井、清水、糟谷    | Prog. Theor. Phys. Suppl. No. 108 印刷中   |
| 竹茂、高山、酒井、糟谷 | Jpn. J. Apple. Phys. Suppl. 印刷中   |
| 清水、酒井       | Computational Physics for Condensed Matter Phenomena-Methodology and Applications, eds. M. Imada and S. Miyashita 印刷中 |

分	DF6 施
実	16,843
許	16,800

(東大理) ○田隅三生・古川行夫・岡本裕巳・鳥居肇・坂本章・山北佳宏・大塚浩文

## 1. 研究目的・内容

キノイド構造を持つ分子は、ある種の電荷移動錯体や生体分子において電子を伝達する役割を果たしている。キノイド構造を持つ分子が電子を受け取るとベンゼノイドに近くなることが予想される。またベンゼン環を持つ導電性高分子ではドーピングにより格子変位を伴った素励起（ポーラロン）ができることが知られているが、このときベンゼン環はキノイドに近くなっていると考えられている。有機導電性物質における電子伝達の機構を振動スペクトルを用いて研究するためには、キノイド分子に特徴的な振動スペクトルを把握しておくことが必要である。特に、キノイド分子とパラ2置換ベンゼンの共役形式の違いによっておこる振動スペクトルの違いをとらえることが必要である。

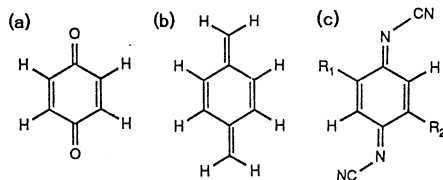


図1 計算対象とした分子

そこでわれわれは、環外に酸素、炭素を持つ最小のキノイド分子である p-ベンゾキノン (p-BQ, 図1 (a)), p-ベンゾキノジメタン (p-BQM, 図1 (b)) の振動解析を行った。振動計算に *ab initio* MO 法を利用することにより、キノイド構造の共役形式の特徴を力場に反映させることができた。p-BQ では環外に酸素がついているのに対して、p-BQM では炭素がついている。酸素は炭素に比べて電気陰性度が大きいので、p-BQM の方がベンゼノイドに近いと予想される。これらの分子は対称性および分子量が等しいという特徴を生かし、これらの振動スペクトルの比較からキノイド構造を持つ分子がベンゼノイドに近くなったときのスペクトル変化を明らかにした [1, 2]。

本研究によって得られた知見をもとに、われわれはキノイド分子である DCNQI (N,N'-dicyanobenzoquinodimethane, 図1 (c)) の電荷移動錯体について、その電子構造の研究を行っている [3-5]。電荷移動度に対して振動スペクトルの波数が直線的にシフトするという経験則が利用されているが、これまでその波数シフトは理論的に説明されていなかった。今回、*ab initio* MO 法を用いて伝導電子の占める DCNQI の LUMO を計算することにより、波数シフトの経験則に関する定性的な裏付けを行った。

## 2. 研究方法・計算方法

p-BQM の振動計算は昨年度のセンターレポートに報告した。今年度は p-BQ について同様に、構造最適化ならびに力の定数の算出を行った (GAUSSIAN-86, RHF/6-31G or 6-31G\* FREQ=ANALYTICAL)。得られる力の定数を実測値に基づいて補正することにより、基準振動計算を行った。DCNQI については構造最適化を行い LUMO の算出を行った (GAUSSIAN-86, RHF/STO-3G)。

なお当初の予定であった、p-BQM の  $T_1$  状態および p-ベンゾキノジイミン (HN=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>=NH) の構造最適化も行ったが、両者の振動スペクトルを実測するに至っていない。



### 3. 研究成果

まず、p-BQ および p-BQM のの振動解析の結果を報告する(表1)。ポピュレーション解析から、p-BQM は p-BQ に比べてベンゼノイドに近いことが証明される。p-BQ, p-BQM の振動数はこの事実をもとに解釈することができ、表2のように一般化することができる。p-BQ, p-BQM のそれぞれについて、それらのベンゼノイド分子である p-ヒドロキノン (HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH), p-キシレン (H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>) とでその振動数を比較すると、表2の関係が同様に成り立っていることが分かる。つまり、本研究により得られた振動数の関係は、キノイドとベンゼノイドの振動スペクトルを比較する上で役立つと考えられる。

次に、この振動数の関係の応用である DCN QI の電荷移動錯体に関する研究について報告する。キノイド分子の電荷移動錯体では、電荷移動が増すと環内および環外の二重結合の伸縮に相当するモードが特に大きく低波数シフトを示すことが知られている。電荷移動がおこると移動した電子は DCNQI の LUMO に電子が入る。そこで DCNQI の LUMO を計算すると、図2(a)のように、二重結合、単結合のところがそれぞれ反結合性、結合性になるような軌道になる。電荷移動が起きるとこの LUMO に電子が入るので、二重結合伸縮モードは低波数シフトすると解釈することができる。また、電荷移動が起こると LUMO に電子が入ることによりベンゼノイドに近くなるので、電荷移動度が増したときの波数シフトは、表2の振動数の関係によって解釈することができる。

p-BQ および p-BQM でも同様な LUMO になることから(図2(b)(c))、一般にキノイド分子が電子を受容したときの波数シフトも、表2の振動数の関係で解釈できると考えられる。

### 4. 発表・出版予定

- [1] 山北, 田隅 分子構造総合討論会, 91年11月, 横浜.
- [2] 山北, 古川, 田隅 投稿予定.
- [3] 山北, 古川, 田隅, 加藤, 小林, 小林 分子構造総合討論会, 91年11月, 横浜.
- [4] 山北, 古川, 田隅, 小林, 加藤, 小林 日本化学会第63春期年会, 92年3月, 東大阪.
- [5] 山北, 古川, 田隅, 小林, 加藤, 小林 投稿準備中.

表1 p-BQ と p-BQM の基準振動の比較

Mode	Wavenumber / cm <sup>-1</sup>				Assignment
	p-BQ		p-BQM		
	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	
a <sub>g</sub>	v <sub>1</sub>	3063 R,S	3070	3036 R,VW	3034 C-H str
	v <sub>2</sub>	1673 R,VS	1675	1621 R,S	1649 in phase
	v <sub>3</sub>	1613 R,W	1615	1536 R,S	1575 out of phase
	v <sub>4</sub>	1146 R,VS	1143	1173 R,S	1181 C-H bend
	v <sub>5</sub>	770 R,S	770	793 R,W	776 C-C str
b <sub>3g</sub>	v <sub>6</sub>	446 R,VS	444	458 R,VS	453 1,4-def
	v <sub>7</sub>	3046 R,W	3051	3036 R,VW	3009 C-H str
	v <sub>8</sub>	1374*IR,M	1372	1449 R,W	1416 C-C str
	v <sub>9</sub>	1231 R,W	1237	1296 R,VW	1307 C-H bend
	v <sub>10</sub>	596 R,W	617	616 R,VW	628 2,5-def
b <sub>1u</sub>	v <sub>11</sub>	483 R,W	479	398 R,W	422 C=X bend
	v <sub>12</sub>	3062 IR,M	3051	3047 IR,W	3010 C-H str
	v <sub>13</sub>	1666*IR,S	1661	1605 IR,S	1620 C=X str
	v <sub>14</sub>	1354 IR,M	1352	1344 IR,M	1347 C-H bend
	v <sub>15</sub>	944 IR,M	946	966 IR,W	963 C-C str
b <sub>2u</sub>	v <sub>16</sub>	728 IR,VW	731	779 IR,M	749 1,4-def
	v <sub>17</sub>	3062 IR,W	3068	3059 IR,W	3030 C-H str
	v <sub>18</sub>	1592 IR,S	1600	1591 IR,M	1580 C=C str
	v <sub>19</sub>	1299 IR,M	1295	1326 IR,W	1330 C-C str
	v <sub>20</sub>	1066 IR,M	1062	1136 IR,W	1140 C-H bend
	v <sub>21</sub>	409 IR,M	422	— IR	340 C=X bend

表2 キノイド分子の波数シフトの規則

(1) ベンゼノイドに近くなると低波数になるモード

面内: C-H 伸縮, 二重結合伸縮, 環外二重結合変角,  $\nu_{14}$   
 面外: 1,4-位面外変角 (boat, chair), C-H 面外変角 ( $\nu_{27}$  を除く)

(2) ベンゼノイドに近くなると高波数になるモード

面内: C-H 面内変角 ( $\nu_{14}$  を除く), C-C 伸縮, 環変角  
 面外: 環外二重結合面外変角, 2,5-位ねじれ,  $\nu_{27}$

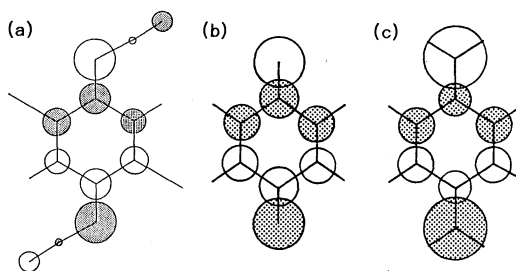


図2 キノイド分子の LUMO

分	DF8 施
実	22.057
許	22.800

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)・大嶽敦(北大工)

[研究目的・内容]

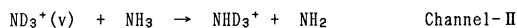
当プロジェクトは、放射線化学の分野における諸現象、特に、低温マトリックス中のラジカル種の電子状態および化学反応および放射線照射初期生成化学種や反応中間体を対象に、分子軌道法をはじめとする理論的アプローチを用いて、分子間相互作用、分子構造および反応速度について、理論的な解釈を得ることを目的としている。本年度の課題は、[A] 状態選択したアンモニアのイオン分子反応に関する理論的研究、[B] ギ酸メチルカチオンラジカルにおける分子内水素原子移動反応、[C] アセトンカチオンラジカルの自己分解反応、である。

[研究方法] 使用したプログラムは、SCF-MO計算では、JAMOL4、GAMESS、およびGaussian86を、MR-SD-CI計算はMICA3を用いた。また、反応速度定数の計算は、Millerのトンネル効果を考慮したRRKM理論、および、LeRoyの方法を用いて計算を行った。MR-SD-CI計算[A]において、レファレンスは、6個とり、ウエイトが、0.95以上になるようにした。また、CSFs(Configuration state functions)は、摂動選択により、 $10\mu$  Hartree以上のエネルギー低下に寄与する配置を選択した。CIの次元数は、摂動選択後でおよそ2000-3500である。

[研究成果]

[A]状態選択したアンモニアのイオン分子反応に関する理論的研究

光イオン化によって生じたアンモニウムイオンは中性のアンモニア分子と次の反応をすることが知られている。



Channel-I は、イオンから中性アンモニアへのプロトン移動反応、Channel-II は、中性アンモニアからイオンへの水素原子移動反応である。また、これらの反応断面積(反応確率)は、 $\text{ND}_3^+$ の $\nu_2$ モード振動量子数 $V$ に大きく依存し、Channel-Iの場合、 $v$ の増加にともない反応断面積が減少するのに対し、Channel-IIでは、 $v$ の増加にともない反応確率が著しく増加する。このように、2つのチャンネルの反応断面積が振動量子数に大きく依存することが実験的に調べられている。

本研究では、おもに反応Channel-IIに注目し、反応のポテンシャル面、電子状態および電子のジャンプ確率を計算し、Channel-IIの反応メカニズムを考察した。その結果、 $\nu_2$ 振動量子数 $v$ の増加にともない電子のジャンプ確率が増加し、これにより反応断面積が増加することが確認された。具体的な、結果を以下に示す。

Fig. 1Aに、 $r_1$ - $r_2$ をパラメータと取ったMR-SD-CIポテンシャル面( $2^2A'$ )を示す。反応の代表点は、上方( $r_1=1.0, r_2=4.0\text{A}$ )から入り、右下の反応中間体(complex A)へ至る。このcomplex Aが $\text{NH}_2+\text{NH}_4^+$ へ解離して反応が完結する。Fig. 1Bに、第一励起状態( $2^2A'$ )のPESを示す。 $2^2A'$ ポテンシャル面は、 $r_1=1.00, r_2=2.20\text{A}$ (complex B)にエネルギー極小(バウンド状態)を持ち、励起状態でcomplexを作っている。励起状態へ上がった軌跡は、このcomplex付近を経て基底状態のポテンシャル面へ落ちると予測される。Fig. 2に $r_1=1.0\text{A}$ に固定したときの、 $r_2$ に対するエネルギーの変化を示す。基底状態( $2^2A'$ )と励起状態( $2^2A'$ )のポテンシャル面は、それぞれ、交差ししない単調な引力型のポテンシャルに見えるが、実際は、2つの状態がavoided crossing(AC)したポテンシャルである。Fig. 2からわかるように、ACは、 $r_2=2.4\text{A}$ で生じている。このACで生じたくぼみが、励起状態での錯合体(complex-B)を作り出している。振動励起により、励起状態への遷移確率が增大することを明らかにした。

[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で $\gamma$ 線照射により生成した酢酸メチル、酢酸エチルラジカルカチオンは、昇温することによってアルキル基からカルボニル酸素への分子内水素原子移動反応 (McLafferty 転位) を起こすことが ESR 測定により示されている。また、酢酸イソプロピルラジカルカチオンも同様に McLafferty 転位を起こし、(a) 4 K での照射中に反応をおこす、(b) 距離的に有利な $\gamma$ 水素ではなく $\beta$ 水素が転位する、といった興味深い特徴を示す。本研究では、このような反応性の違いとその特徴がいかなる原因によるものなのか理論的方法によって解明することを目的とした。

Fig. 2 は RRKM 理論によって計算した各酢酸エステルラジカルカチオンの分子内水素原子移動の反応速度定数をアレニウスプロットしたものである。酢酸エステルのアルキル基がエチル、イソプロピルと大きくなるにしたがって、反応性が上がっていくことがこの図からわかる。このような反応性の差は各反応の活性化エネルギーの違いによるものである。反応の遷移状態は、反応が late barrier であるために、生成物である炭素中心ラジカルに近い。そのため、アルキル基が大きくなったほうがラジカルの非局在化によって遷移状態が安定化し、活性化エネルギーが低くなるのである。

また、酢酸イソプロピルラジカルカチオンに見られた水素引き抜き部位の選択性は、イソプロピル基の回転障壁によって説明できることがわかった。すなわち $\beta$ 水素引き抜きをおこすようなコンフォメーションをとった方がエネルギー的に安定であることによってこのような選択性があらわれていることがわかった。

[発表・出版実績または予定]

- 1) 田地川, 塩谷, 太田 J. Phys. Chem. 1992, 96, 164.
- 2) 田地川, S. Lunell Int. J. Quant. Chem. (印刷中)
- 3) 田地川, 穂刈, 吉田 J. Phys. Chem. (投稿中)
- 4) 田地川, A. Lund, 小笠原 Can. J. Chem. (投稿中)
- 5) 田地川, 小笠原, 吉田 Radiat. Phys. Chem. 1991, 37, 107.
- 6) 田地川, 塩谷 放射線化学討論会 1991年10月大阪
- 7) 大嶽, 田地川, 吉田 放射線化学討論会 1991年10月大阪
- 8) 田地川, 友田 分子構造総合討論会 1991年11月慶応理工
- 9) 大嶽, 田地川, 吉田 分子構造総合討論会 1991年11月慶応理工

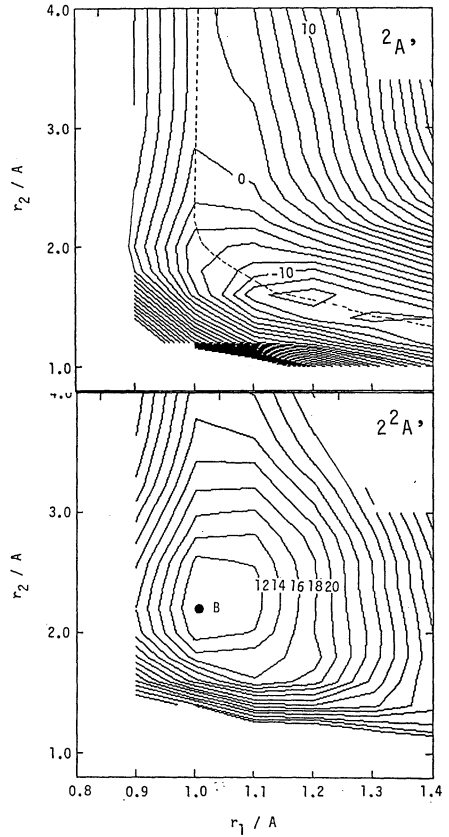


Fig. 1

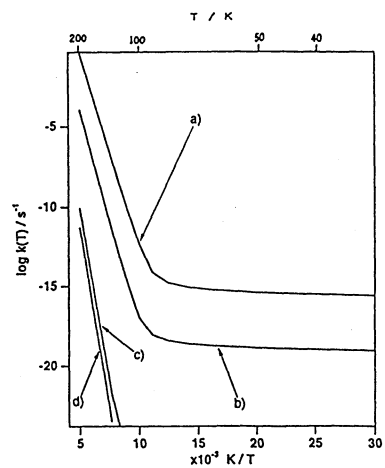


Fig. 2

## 固体及び固体表面の電子状態

分	DG5 施
実	27,948
許	33,600

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、特に  $f$  電子系について、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。さらに重い電子系と呼ばれる物質の多くは低温で磁気的な秩序状態にあり、結晶の対称性は低下しており、局所的な  $f$  電子の持つ異方的な電荷分布がフェルミ面にも大きな影響を及ぼしていると予想される。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等の物理量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  $\text{La}_2\text{Sb}$  と  $\text{LaRu}_2\text{Ge}_2$  と  $\text{LaRh}_2$  についての計算を行った。これらの物質は重い電子系との関連で近年ドハースファンアルフェン（dHvA）効果や光電子分光等の実験が行われている。 $\text{La}_2\text{Sb}$  は  $c$  軸が長い層状的な結晶構造を持ち、稀土類の占める位置が 2 種類ある。この物質はその結晶構造から、価数揺動状態と近藤状態と呼ばれる  $f$  電子系特有の状態が同時に現れていると予想され、注目されている。重い電子系として知られる  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  や  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  と同じ結晶構造を持つ  $\text{CeRu}_2\text{Ge}_2$  は磁気秩序状態でフェルミ面の研究が行われている。磁気秩序状態にある物質の中では、フェルミ面のスピン分裂の大きさがフェルミ面の種類によって大きく異なるという結果が得られている。磁気秩序状態にある稀土類化合物のフェルミ面は、その参照系のフェルミ面とほぼ同じであるので、今回は  $\text{LaRu}_2\text{Ge}_2$  の計算を行なった。 $\text{LaRh}_2$  は重い電子系として知られる  $\text{CeAl}_2$  と同じ結晶構造を持ち、 $\text{CeRh}_2$  や  $\text{CeRu}_2$  等と共に、現在フェルミ面の実験的研究が進行中の物質である。

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理論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。

### 2. 研究方法・計算方法

既に開発したスピン軌道相互作用まで考慮した 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、実験結果との比較を行う。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 (FLAPW) の計算の可能なプログラムも開発して使用しているが、精度のよい計算は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しか終了できなかった。さらに今年度は、昨年エネルギー窓を複数取れるように改良した LAPW 法のプログラムを FLAPW 法でも使えるように改良した。これによって幅の広いバンドを持つ結晶に対しても FLAPW 法を用いて精度のよい計算が可能になった。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や結果を図示するプログラムが必要であるが、これも汎用性の高い独自のものを開発して使用している。

### 3. 研究成果

#### • La<sub>2</sub>Sb について

正方晶の結晶構造を持つが  $c/a$  が 4 近く、 $c$  軸方向に層状に原子が並んでいる物質である。計算は通常のマフィンティン近似で行なった。 $c$  軸が長い (約 18Å) わりには、あまり多くの基底関数を用いなくてもよい精度の計算結果が得られた。結晶構造を反映し、La の 2 次元的な  $d$  バンドが現れ、これが伝導帯を作っていることが解った。また、2 種類の稀土類原子上の  $f$  電子と伝導電子との混成相互作用の大きさは、かなり異なっている事が解った。計算された状態密度の形状は Ce<sub>2</sub>Sb の非共鳴エネルギー領域での光電子分光の実験結果とよく対応している。しかしながら、エネルギーの絶対値に関しての一致は完全ではなく、この差違の原因を明らかにするために現在フルポテンシャルの計算を行なっている。予備的な計算結果によると、フェルミ準位近傍の電子状態はマフィンティン球の外に多く存在するために特に大きな影響を受ける。

#### • LaRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> について

今年度は予備的な計算に留まった。引き続き計算をすすめて、CeRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> のスピン分裂の大きさの起源を明らかにする。

#### • LaRh<sub>2</sub> について

予備的な実験の結果、 $10^7$ Oe 程度の大きさの球状のフェルミ面の存在が示唆されているが、計算でも  $\Gamma$  点を中心とした球状のフェルミ面が得られた。このフェルミ面は Rh の  $d$  バンドからなっており、大きさが小さい割に 1 程度の比較的大きな有効質量を持っている。詳しい実験が現在行われている最中であり、フェルミ面の極値断面積の角度変化などの詳しい計算を現在行なっている。

### 4. 発表・出版実績または予定

播磨、柳瀬 International Conference on Magnetism 9 1 年 9 月 Edinburgh, U.K.:  
J. Mag. & Mag. Mater. **147-149** 145-146 (1992)

柳瀬、播磨 Progress of Theoretical physics Supplement **108** 1-7 (1992)

播磨 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 9 2 年 9 月 仙台  
発表予定

分 D19 施  
実 140,004  
許 140,000

## 気相および液相における化学反応の理論的研究

Theoretical study on chemical reactions in gas and liquid phase

○加藤重樹、安藤耕司、片桐秀樹、森田明弘、鶴沢武士、佐藤啓文、  
臼井 孝 (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と動力学について、*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、気相の反応には、光解離反応に取り組み、解離極限近くでのポテンシャル面の形状とダイナミックスに対するスピン-軌道相互作用の影響を調べた。一方、溶液内反応では、(1)アセトニトリル中でのアントラセンとジメチルアニリン(DMA)間の光誘起電子移動反応、(2)メタノール中での Norrish type II 反応における3重項ジラジカルの1重項への系間交差速度についての分子動力学計算を行った。また、今年度より開始したテーマとしては、Grignard 反応の機構についての研究、溶液内反応に対する反応経路モデルを作るための image ポテンシャル法のプログラムの作製などがある。

### 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 および Buenker による MRDCI のプログラムにより行った。HONDO7 は QCPE によるものを用いているが、スピン-軌道相互作用の原子積分部分や image ポテンシャルの積分を作製するなど改良を重ねている。今年度は、特に、full-CI 波動関数に対するスピン-軌道相互作用行列要素を効率よく計算するプログラムや image ポテンシャルの効果を含んだ SCF プログラムを新たに開発した。また、本研究では、分子動力学計算を初めとする気相、液相での動力学計算を行ったが、それに必要なプログラムは全て自作である。

### 3. 研究成果

#### (A) $\text{NO}_2$ の光解離反応のポテンシャル面に対するスピン-軌道相互作用の影響

$\text{NO}_2$  の光解離反応は古くから研究が行われているが、最近、解離生成物の  $\text{NO}$  と  $\text{O}$  の微細構造を規定した実験が行われるようになってきた。例えば、宮脇らは生成物の最もエネルギーの低い状態、即ち、 $\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$  と  $\text{O}(^3P_2)$  状態のみを生成する励起光を用いて実験し、光解離により生成された  $\text{NO}$  分子の回転量子数  $j$  の分布を測定した。その結果、 $j$  が大きな領域では分布に著しい不規則性があることが分かった。この実験結果を説明するためには、 $\text{NO} + \text{O}$  の解離近傍でのポテンシャル面の情報が不可欠である。本研究では、 $\text{NO} + \text{O}$  のポテンシャル面とそれに対するスピン-軌道相互作用の影響を調べるため、 $\text{NO}(^2\Pi)$  と  $\text{O}(^3P)$  に解離する12個の状態(各々6個の2重項と4重項)についてポテンシャル面の計算を行った。方法は valence full-CI 法である。基底関数としては DZP 基底を用いた。CI 計算に必要な

な1電子軌道は、2重項の6個の状態の平均に対するCASSCF法により求めた。この方法により解離極限での12個の状態のエネルギーの一致が保証される。また、スピン-軌道相互作用を考慮に入れると状態数は36個 ( $S=1/2$ ,  $M_s = -1/2, 1/2$  および  $S=3/2$ ,  $M_s = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ ) となり、これらの状態に対しての  $36 \times 36$  の行列要素を求めた。ポテンシャル面は、1つのNO結合の距離をNO分子の平衡距離に固定し、NOとOの重心間距離  $R$  およびNO結合軸と重心間ベクトルのなす角度  $\gamma$  を変数とって計算した。断熱ポテンシャルとしては電子ハミルトニアンにスピン-軌道相互作用項を加えたものを対角化して

求めたが、36個の状態はそれぞれ2重に縮退しているため、18個の異なる状態が得られ、それらに対して考察を行った。結果、(1)NO<sub>2</sub>の基底状態 ( ${}^2A_1$ )と第一励起状態 ( ${}^2B_1$ )は共に解離極限の基底状態に相関し、(2)これらの状態からは、 $\gamma$ が120°の近くで解離反応が起こることが分かった。図1に  $R=3.3 \text{ \AA}$  における断熱ポテンシャルを示したが、 $\gamma$ が90°の近くで基底状態に相関する5つの状態間のエネルギー差が小さくなり、avoided crossingを起こしていることが分かる。このことから、変角振動  $\gamma$  の振幅が大きい場合には、5つの状態間で非断熱遷移が起こり、そのために  $j$  が大きな状態の分布に異常性が現れると考えられる。また、この非断熱遷移が起こるのは  $R$  の限られた領域、すなわち  $3.3 - 3.7 \text{ \AA}$ 、であることも明らかになった。現在、このポテンシャル面を用いて、動力学計算を行っている。

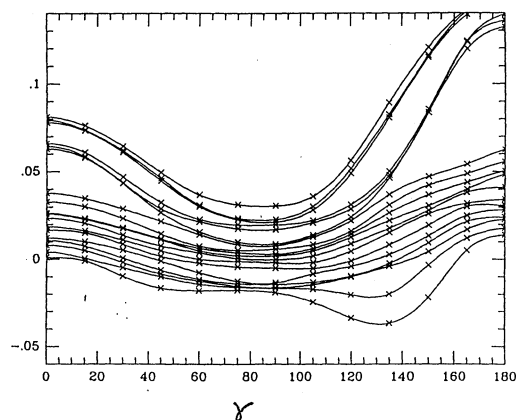


図1.  $R=3.3 \text{ \AA}$  における角度  $\gamma$  に対するポテンシャル曲線 ( $\hat{H}_{ee} + \hat{H}_{so}$  を対角化したもの)

(B)アセトニトリル中でのアントラセンとジメチルアニリンの光誘起電子移動反応 極性溶媒中での光誘起電子移動反応は有機光化学において最も基本的な反応の一つであるが、その機構については現在でも多くの問題点が残されている。特に、Rehn-Wellerの実験に始まるinverted regionでのMarcus理論との不一致の原因については多くの実験的、理論的研究が行われてきた。従来の理論的研究では、溶質分子を単純化したモデルで取り扱ったり、溶媒に対して連続体近似を用いる現象論的なモデルの立脚する研究が大部分であった。本研究では、光誘起電子移動反応の典型的な系であるアセトニトリル中でのアントラセンとジメチルアニリン(DMA)に対して分子軌道計算に基づく実体的なモデルを構築し、それを用いてMD計算を行うことにより電子移動反応の機構を考察することを試みた。先ず、RHF法によりアントラセンの励起及びアニオン状態の波動関数を求め、それにより得られた静電ポテンシャルを再現するように原子上の有効電荷を決めた。また、Lennard-Jonesポテンシャルのパラメーターは、Gordon-Kimモデルにより求めた。DMAについては昨年度の研究できめたものと同じものを用いた。次に、MD法によりアントラセンとDMAの重心間距離に対する平

均力ポテンシャルを計算した。結果は、励起状態、イオン対状態に対して平均力ポテンシャルは平坦であり、特に、イオン対状態ではイオン間のクーロン力が強く遮蔽されていることが分かった。また、アントラセンとDMAの相対運動に対する拡散係数を求めたが、中性の状態では2つの分子が独立に運動している場合とほぼ同じ拡散係数を与えることが分かった。更に、この電子移動反応における溶媒の再配列の機構を調べるため、溶質分子間の重心間距離を5, 7, 9, 12 Åに固定して、溶媒和座標に対する平均力ポテンシャルをMD法により計算した。溶媒和座標としては2つの状態のポテンシャルエネルギー差を採った。結果は、(1)自由エネルギー曲線は2次曲線で

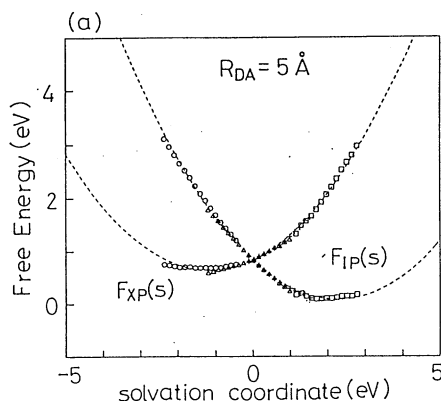


図2.  $R = 5 \text{ \AA}$  のときの自由エネルギー曲線 (XP:  $D+A^*$ ; IP:  $D^++A^-$ )

良く近似され、誘電飽和のような非線形効果は無視できること(図2)、(2)溶媒の再配置エネルギーがMarcus理論によるものに比べて1 eV程度大きくなり、inverted領域は従来考えられていたより大きく発熱方向にずれることなどが分かった。

反応速度は線形応答理論を良く成り立つことが分かったため、harmonic bath modelを用いて計算した。ハミルトニアンを構成する全てのパラメーターはMD計算により求めた。まず、溶媒和座標モードに対する非平衡分布の影響を調べるために誘電緩和の速度を求めたが、0.2 psと非常に短いことが分かった。次に、溶媒和座標モードに対する熱平衡分布を仮定して半古典的方法によって反応速度を評価したが、問題としている系ではトンネル効果の影響は無視することができるということが分かった。従って、遷移状態理論がこの系では良い近似になってと言える。

### (C)Norrish type II 反応の中間体ジラジカルの動力学

比較的長い炭化水素鎖をもつカルボニル化合物の  $n\pi^*$  励起状態から起こる Norrish type II 反応は代表的な有機光化学反応の一つである。この反応では、まず、水素の引き抜き反応が起こり、その結果できた3重項1,4-ジラジカルの1重項状態への遷移が反応の律速段階であることが知られている。本研究では、モデル化合物としてブタナールから作られる1,4-ジラジカルのメタノールおよびベンゼン中での3重項-1重項遷移の動力学をMD法を用いて調べた。ポテンシャル面はGVB、ROHF法により求めた。まず、このジラジカルは18個の安定構造を持っているが、それらについてUHF法(3-21G基底)を用いて構造の最適化を行った。また、1重項ジラジカルに対してはGVB法により最適化を行ったが、その構造は3重項UHF法によるものとほとんど変わらなかった。次に、最適化された構造の結合長や結合角を2つのCC結合回りの内部回転角の関数で表し、144個の構造を内挿により作りだし、6-31G基底を用いてエネルギーを計算した。3重項ジラジカルの寿命を計算するためには、1重項、3重項のエネルギーの平均値と差を解析関数に表す必要がある。平均エネルギーは、通常分子力場関数を仮定して表し、エネルギー差はGVB軌道間の重なり積分に



より表現できることが分かったため、GVB重なり積分を解析関数で表した。この際、1,4-ジラジカルでは through space 相互作用よりも through bond 相互作用の方が重要な役割を果たすことが分かった。また、このジラジカルでは、スピン-軌道相互作用が  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  と超微細構造相互作用 ( $0.001 \text{ cm}^{-1}$ ) より大きいためスピン-軌道相互作用行列要素を計算する必要がある。ここでは、上の144個の構造に対してそれを計算し、それをエネルギー差の場合と同様にGVB重なり積分を用いて解析関数に表した。溶質-溶媒分子間のポテンシャル関数は、静電力とLennard-Jonesポテンシャルにより表した。

三重項ジラジカルの寿命は、FermiのGolden rule を用いて

$$k = \frac{2}{3\hbar^2} \text{Re} \int_0^\infty dt \langle \vec{J}(t) \vec{J}(0) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^t \Delta U(\tau) d\tau\right) \rangle \quad (1)$$

で計算することができる。J(t)はスピン-軌道相互作用行列要素の時間変化、 $\Delta U$ は3重項-1重項エネルギー差である。ここでは、ジラジカルの各コンフォメーションに対する速度をMD法により計算した。結果は、メタノール中では30-430ns、ベンゼン中では40-270nsとなった。これらの値は実験により得られた3重項ジラジカルの寿命と良く一致している。また、各コンフォメーションにおける遷移速度を比較すると、平均のエネルギー差  $\langle \Delta U \rangle$  やその揺らぎ  $\langle \Delta U^2 \rangle$  が小さいほど速度が大きいことがわかった。次に、遷移速度に対するダイナミックスの影響を調べるため、遷移状態理論に基づく速度を計算した。この場合、速度は

$$k = \frac{2}{3\hbar^2} \text{Re} \int_0^\infty dt \langle \vec{J}^2 \exp\left(\frac{i}{\hbar} \Delta U\right) \rangle \quad (2)$$

で与えられる。結果は、遷移状態理論を用いると、幾つかのコンフォメーターを除いて、反応速度を多少過大評価することがわかった。図3に、反応速度を表す時間相関関数(反応核)を比較したが、反応の相関時間の中にスピン-軌道相互作用行列要素 J(t) が一定と見なせないことにより、遷移状態理論が反応速度を過大評価されることがわかった。また、遷移状態理論が遷移速度を過小評価するコンフォメーターに対しては、反応の相関時間が surface crossing が起こる平均時間より長く、遷移状態理論そのものが成立する条件を満たしていないことがわかった。

#### 4. 発表

安藤、加藤 J.Chem.Phys. 95, 5966 (1991); 森田、加藤 J.Phys.Chem. 96, 1068 (1192); 原田他 Surf.Sci. 242, 95 (1991); 増田、林、原田、加藤 Chem.Phys.Lett. 180, 279 (1991); 森田、加藤 J.Chem.Phys. 投稿中; 佐藤、山岸、加藤 J.Phys.Chem. 投稿中; 佐藤、山岸、加藤 J.Am.Chem.Soc. 投稿中; 安藤、加藤 投稿準備中; 片桐、加藤 投稿準備中

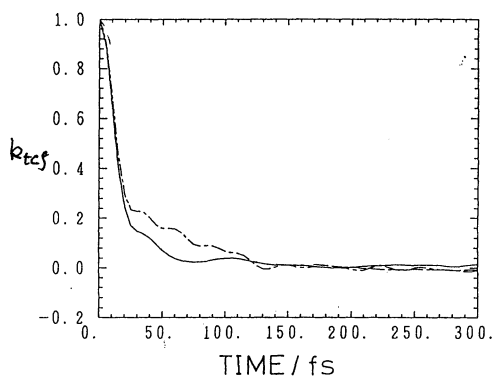


図3. 反応の時間相関関数  
(実線: (1)式, 点鎖線: (2)式)

分子、固体および表面の電子状態の理論的研究

分 DJ2 施
実 10,575
許 31,600

Theoretical Studies on Electronic Structure of  
Molecules, Solids and Surfaces.

○里子允敏(日大文理)、久保康則(日大文理)

## 1. 研究目的・内容

固体、表面、分子などの安定構造、電子状態、その他の物理量の理論計算により、複雑な物理現象や機構を理解できるようになった。しかし、固体表面、微粒子において、表面反応・脱離・分解過程、あるいは結晶成長のような周期性のない系の構造や動的過程を調べるためには、計算モデルの原子数が大きくなり、従来の方法だけでは、計算時間も非常にかかりすぎた。一方、強磁性遷移金属のd電子、あるいはランタニド・アクチニド系金属間化合物のf電子は局在性が強く、強い電子相関のため、一電子近似での取扱いが疑問視される。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上記問題解決のためのプログラム開発を行い、なるべくきちんとした計算を行い、各種機構の検討・動的手法の開発、ならびに計算手法の拡張を試み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電子構造、フェルミ面、磁氣的運動量分布の計算

#### (1) 研究方法・計算方法

放射光技術の急速な発展により、磁気コンプトン散乱の測定精度が著しく改良され、Fe金属の3次元スピン運動量密度(3D-SPMD)、希土類Gdの磁気コンプトン散乱の詳細な観測ができるようになった。そこでFeの磁気運動量密度、またGdの常磁性、反強磁性における電子状態を一電子近似のFLAPW法により計算し、観測された磁気コンプトンプロフィールと比較し一電子近似の有効性を検討した。一方、電子相関の強い系においても、フェルミ面の観測は、その電子系を調べる有効手段で、RB6(R=La, Ce, Pr, Nd)において、R=Ce, Pr, LaはdHvA振動が観測され、f電子の局在性を考慮することで説明可能であるが、それに対し、R=Ndの場合は、ほかの系と全く異なったdHvA振動が観測される。この原因がその磁気構造に起因するのかどうかを常磁性、反強磁性状態における電子構造をKKR法で計算し、比較検討し調べる。

#### (2) 研究成果

(A) Feの3D-SPMDを計算し、実験で得られている特徴((100)面における点の周りの顕著な負のスピン偏極、第一ブリルアンゾーン付近での正の偏極)を定量的に説明できた。その結果、Feのd電子とsp電子の混成の度合いが、一電子近似でもかなり良く反映出来る事が指摘された。一方、Gdの磁気コンプトンプロフィールの計算結果は、観測された原点付近の構造が、伝導電子のスピン偏極に起因することを定量的に示した。

(B) NdRB6は7、8K以下で反強磁性状態になる。そこで、ブリルアンゾーンは常磁性状態での立方晶から正方晶に移行するものと推測される。この仮定の下に、反強磁性状態でのフェルミ面を詳細に調べた。フェルミ面は電子面とホール面の両方からなり、dHvA振動に寄与するのは主に電子面であることがわかった。R点を中心とした楕円状電子面は実測されたdHvA振動の角度依存を非常に良く再現することが示され、ほかの実測さ

れた d H v A 振動の振る舞いも、かなり良く定量的に説明できた。反強磁性ブリルアンゾーンに起因したフェルミ面の、実験と計算とのこのような定量的一致は、はじめてである。

## 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

数百程度までの原子数の動力学計算を具体的に行うためには、原子間の相互作用エネルギーを効率よく計算できなければならない。そのために、局所密度関数を波動関数ではなく電荷密度で直接解く方法 (genuin LDF法) のプログラムを開発し、妥当性を調べるために、幾つかのクラスターへの応用を試みた。

運動エネルギーを電子密度  $\rho(r)$  の汎関数 Thomas-Fermi 項と von Weizsacker 項との和

$$E(\rho) = c_0 \int \rho(r)^{5/3} dV + c_1 \int |\nabla \rho(r)|^2 / \rho(r) dV$$

と近似する。この結果、全エネルギーが電荷密度  $\rho(r)$  だけの関数から得られる。この方法により古くから計算されてきたが、2原子分子への応用がほとんどであった。多数原子に適用するために、電荷密度を適当な電荷基底  $\rho_i$  (通常原子軌道の電荷分布) の線形結合  $\rho(r) = \sum n_i \rho_i$  で近似する。係数  $n_i$  は全エネルギー  $E(\rho)$  を電荷密度  $\rho$  について最適化することにより決められるが、今回は原子配置についてのみ最適化を行い、安定配置を求めた。

### (2) 計算成果

運動エネルギーを上のように展開する TFDW 近似の妥当性を調べるために、種々の物質について構造・電子状態が、どの程度定量的に求められるかを計算した。イオン結合のアルカリハライド化合物 NaCl, KCl、多少共有結合のある酸化物 MgO に適用した結果、各原子のイオン化エネルギーと電子親和力ができるように修正した係数  $c_0$ 、 $c_1$  の Thomas-Fermi 項、Weizsacker 項を用いると、よく実験にあった平衡構造、束縛エネルギーが得られた。修正しないと束縛エネルギーは負となった。

金属 Na のクラスターについて、平衡距離、結合エネルギーのサイズ変化を計算した。実験値と比較すると、2原子分子の平衡距離は近いが、束縛エネルギーは半分程度であった。この計算は、まだ電荷の分極項の電荷基底を取り入れていないためと思われる。サイズを大きくすると運動エネルギー値は、2個から8個にかけて山型の変化をし、シェル・モデルに対応し興味深い。合金のモデルクラスターとして Li 原子を混ぜ、安定配置を求めると、Li 原子は中に入った方がエネルギーは低くなる。同様に金属 Mg クラスターの安定配置を計算すると、クラスターサイズの増大とともに、平衡距離は振動しつつ減少する。これらは実験とよくあった結果を与えている。

## 3. 発表・出版実績又は予定

久保 : 日本物理学会 1991年(秋)北海道、1992年(春)神奈川

KUBO : 9th International Conference on Positron Annihilation(1991)8月  
, Hungary; International Conference on Magnetism(1991)9月, Edinburgh

KUBO : J. Mag. Mag. Mater. 104 & 106, 1182(1192), J. Phys. Soc. Jpn 投稿中

里子 : 日本物理学会 1991年(秋)北海道

SATOKU : International Meeting "Computational Physics for Condensed Matter  
Phenomena" Oct, 1991, Proceedings(in press)

# 高励起状態の関与する化学反応の理論的研究

分	DJ7 施
実	38,011
許	38,000

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、Feshbach の射影演算子法を用いて、 $N_2+He^*(2^3S) \rightarrow N_2^++He+e^-$  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、およびその状態間の遷移確率に対応する共鳴状態のエネルギー幅  $\Gamma$  の計算を行った。また、この結果に基づき、イオン化断面積の速度依存性を求め、実測と定性的に一致する結果を得た。

## 2. 研究方法・計算方法

DZP基底に、Heにdiffuse関数を加えたものを用い、イオン化状態  $N_2^++(^2\Sigma_g^-, ^2\Pi_u, ^2\Sigma_u)+He$  の平均状態に対するMCSCF計算で軌道を決定した。Feshbach の射影演算子法を用いて、共鳴状態、イオン化状態、両状態間の遷移のエネルギー幅を計算した。 $N_2+He^*(1s2s)$ 配置からの一二電子置換配置を生成した。その際、軌道エネルギーが1 a.u.相当の軌道までへの置換を許した。その結果生成した13650配置を（イオン化状態+放出電子）を記述する配置と共鳴状態を記述する配置とに分けた。イオン化状態は1配置で記述し、1 a.u.相当の軌道までへの置換を許した結果、（イオン化状態+放出電子）を記述する配置は $4 \times 9 = 36$ 配置、共鳴状態を記述する配置は $13650 - 36 = 13614$ となった。放出電子の軌道はCoulomb関数で近似し、9個の軌道に射影した。このように分割した状態間の行列要素から、各イオン化状態への遷移に対応する $\Gamma$ を求めた。

求めた $V^*$ と $\Gamma$ を用い、瞬間近似で古典論により断面積を見積もった。

## 3. 研究成果

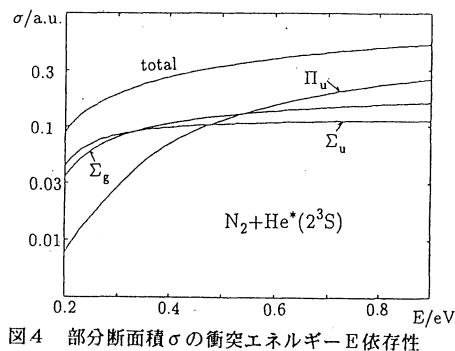
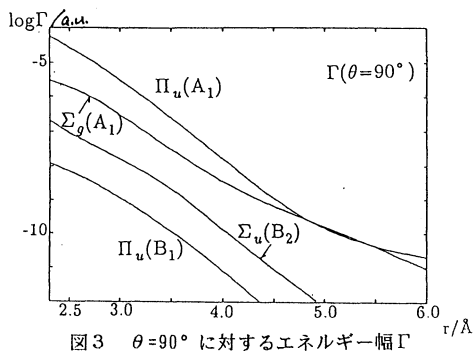
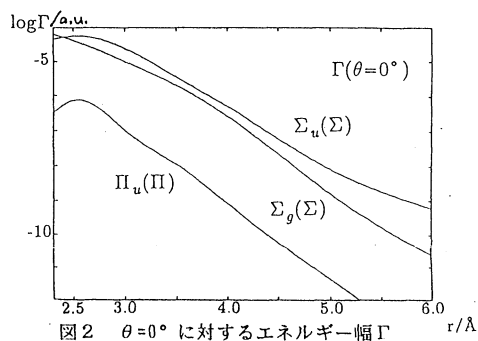
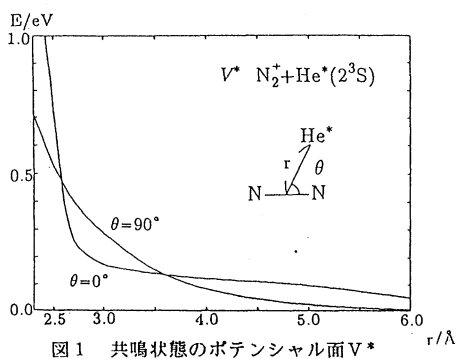
得られた $V^*$ を図1に示した。He\*が $N_2$ の側面から近付いたとき( $\theta=90^\circ$ )にはポテンシャルは単調に増大しているが、 $N_2$ の軸方向から近づいたとき( $\theta=0^\circ$ )は核間距離 $r$ が3.0Åまでならなくて、それより $r$ が小さくなると急速にポテンシャルが立ち上がっており、いわゆるsoft spotを生じていることがわかった。 $\theta=0^\circ$ ,  $\theta=90^\circ$ の $\Gamma$ を図2、3にそれぞれ示した。 $\Gamma$ はいずれも強い異方性を示した。 $\Sigma_g$ 、 $\Sigma_u$ 状態への遷移に対応する $\Gamma$ は $\theta=0^\circ$ 方向に大きく、 $\Pi_u$ 状態への遷移に対応する $\Gamma$ は $\theta=90^\circ$ 方向で大きいことがわかった。 $\Sigma_g$ 、 $\Sigma_u$ 状態へのイオン化に関与する $N_2$ の $3\sigma_g$ 、 $2\sigma_u$ 軌道は $\theta=0^\circ$ 方向に広がった電子分布を有し、 $\Pi_u$ 状態へのイオン化に関与する $1\pi_u$ 軌道は $\theta=90^\circ$ 方向に広がった電子分布を有しており、各 $\Gamma$ はイオン化に関与する軌道の電子分布と対応づけられることがわかる。角度ごとにみると、 $\theta=0^\circ$ では、 $\Gamma(\Sigma_u) \sim \Gamma(\Sigma_g) > \Gamma(\Pi_u)$ 、 $\theta=90^\circ$ では、 $\Gamma(\Pi_u) > \Gamma(\Sigma_g) > \Gamma(\Sigma_u)$ である。Penningイオン化の遷移は初期準安定束縛状態 $i$ とその状態と縮重したイオン化連続状態 $f$ との間の行列要素が支配する。今、一電子近似で $M$ と三重項 $A^*$ の軌道を表現すると

$$\langle i | H | f \rangle = \langle \phi_1(1) \psi_{1n}(1) | (1/r_{12}) | \psi_{out}(2) \epsilon(2) \rangle$$

という形で表わされる。ここで、 $\phi_i$  は標的分子 M の  $i$  番目の分子軌道、 $\psi_{in,out}$  は  $A^*$  の内殻および外殻半占軌道、 $\varepsilon$  はイオン化で放出される電子の軌道をそれぞれ表わす。 $\phi_i$  と  $\psi_{in}$  の微分重なりが関与することから、 $\theta=0^\circ$  では  $C_{2v}$  で  $\Sigma$  状態に相関する  $\Sigma_g, \Sigma_u$  状態の  $\Gamma$  が大きく、 $\theta=90^\circ$  では、 $C_{2v}$  で  $A_1$  状態に相関する  $\Pi_u, \Sigma_g$  状態の  $\Gamma$  が大きいことが説明される。このことは、電子が標的分子  $N_2$  と  $He^*$  の軸方向に放出されやすいことを示しており、原子に関する実験結果からの Morgner による推測と一致している。

$V^*$  と  $\Gamma$  の結果と合わせると、衝突エネルギー  $E \sim 0.2\text{eV}$  では、 $He^*$  が  $N_2$  の軸方向から近づきやすく、 $\Sigma$  状態への遷移が大きいと予測される。しかし、 $E$  を増していくと、 $N_2$  の分子軸への近づきやすさはあまり変わらないのに対し、垂直方向からは次第に近づきやすくなり、 $E \sim 0.5\text{eV}$  については逆転が起こる。すなわち、 $E$  を増すにつれ、 $\Pi$  状態への遷移の比重が大きくなると予測される。この予測は、図 4 に示した各イオン化状態への断面積の計算結果にも現れている。 $E \sim 0.5\text{eV}$  より低エネルギーでは、 $\Sigma$  状態の断面積のほうが  $\Pi$  状態の断面積より大きい、 $\sim 0.5\text{eV}$  で逆転が起こり、高エネルギーでは、 $\Pi$  状態の断面積のほうが大きくなる。この結果は大野らの行った  $N_2-He^*(2^3S)$  の部分断面積の速度依存性の実験結果と定性的に一致するものである。

この他、吸引麻酔物質の代謝の量子化学的研究を行った。



#### 4. 発表・出版実績または予定

石田 VIIth International Congress on Quantum Chemistry、1991年7月、Menton, France

石田 分子構造総合討論会、1991年11月 横浜

青山、青山、石田 Hiroshima J. Anesthesia 27, 235-241(1991).

石田 Chem. Phys. Lett. 191, 1-6(1992).

石田、大野 Theor. Chim. Acta 81, 355-364(1992).

分	Dkφ 施
実	11,657
許	17,600

## 強相関電子系の電子構造と物性

*Electronic Structure and Physical Properties of Strongly Correlated Electron System*

○ 浅井美博 (電子技術総合研究所・物性基礎研究室)

### 1. 研究目的・内容

銅酸化物超伝導体等の高温超伝導体の電子構造と超伝導機構の解明を主な目的とし、諸物性発現機構と電子構造の関係を研究する。これらの超伝導物質ではクーロン斥力あるいは電子-格子相互作用が大きいと考えられるので主に非摂動的な手法を用いる。

具体的には、銅酸化物のイオンクラスターモデルに対するGVB量子化学計算より得られた電子構造をモデル化し、この格子フェルミオンモデルの相関関数や感受率等を量子モンテカルロ法で計算し、引力チャネルの存在の可能性や、相転移・長距離秩序について調べる。

またドーブされた $C_{60}$ の電子-格子相互作用について特に分子内の非断熱電子格子相互作用に注目して調べた。

### 2. 研究方法・計算方法

$CuO_6^4-$ に対するGVB量子化学計算は酸素 $2p\sigma$ ホール状態と酸素 $2p\pi$ ホール状態のエネルギー差が小さいことを示す。また銅と酸素間の強いシングレット結合も存在する。このような状況を最も簡単に表すモデルとして以下のモデルを採用した：

$$H = -t_{pd} \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (d_{i\sigma}^\dagger p_{j\sigma} + h.c.) + \epsilon_p \sum_i n_i^p + \epsilon_d \sum_i n_i^d + U_d \sum_i n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d - t_{\pi\pi} \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (\pi_{i\sigma}^\dagger \pi_{j\sigma} + h.c.) + \epsilon_\pi \sum_i n_i^\pi + K \sum_i (\pi_{i\uparrow}^\dagger \pi_{i\downarrow}^\dagger p_{j\downarrow} p_{j\uparrow} + h.c.) \quad (1)$$

$d, p, \pi$ は銅ホール、酸素 $2p\sigma$ ホールそして酸素 $2p\pi$ ホールのannihilation operatorである。

$t_{pd}, \epsilon_p, \epsilon_d, \epsilon_\pi, U_d, K$ は銅-酸素 $2p\sigma$ 軌道間のトランスファー積分、銅、酸素 $2p\sigma$ 軌道、酸素 $2p\pi$ 軌道のサイトエネルギー、銅原子上のクーロン斥力、酸素 $2p\sigma$ 軌道と酸素 $2p\pi$ 軌道の間の交換様積分(波動関数が実の場合通常の交換積分と等しい)である。結晶場分裂のため銅原子上では $d_{x^2-y^2}$ 軌道だけを考えればよい。4次の項を汎関数積分を用いてdecoupleしモンテカルロ・サンプリングで積分を評価することにより物理量を計算する。プログラムは自作した。

ドーブされた $C_{60}$ に関しては、電子-分子内結合定数及び有効電子間相互作用定数を $C_{60}^4-$ にたいして見積った。分子の波動関数の計算は半経験的MNDO近似を用いThiel等のMOPACを使用した。

### 3. 研究成果

銅酸化物に関しては上記のモデルのs波超伝導ペアフィールド感受率の温度依存性をいくつかのパラメータ領域で計算した。(1次元, 2次元)  $U_d=4, K=1, t_{pd}=1$ と固定しサイトエネルギーを変化させた。 $\Delta = \epsilon_p - \epsilon_d$ の小さい領域で感受率の低温での増強が顕著にみられ、この領域での引力の存在をしめす。 $\Delta$ の大きな領域では感受率の増強は認められずこの領域では超伝導は抑制されることを示す。これはこの領域で銅と酸素 $2p\sigma$ の間にZhang-Riceの局在シングレットが出来ている事を考えると自然に理解できる。(酸素 $2p\sigma$ 上の二重占有が抑止される)結果の一部を図に示す。相互作用ヴァーテクスを計算しても本質的に同様の結果が得られた。現在 $\Delta$ が大きな領域でのほかの超伝導対称性の可能性を調べている。

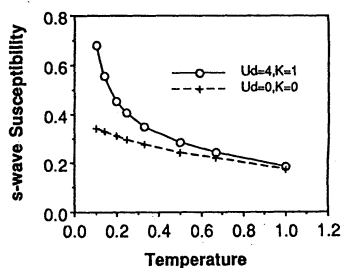
ドーブされた $C_{60}$ に関して分子内の非断熱電子-格子相互作用が(1)式最終項の様なバンド間のペア

一遷移有効相互作用を引き起こす事を示した。この関係でまず興味あるのはその結合定数の大きさである。非断熱相互作用結合定数を $C_{60}$ 間のトランスファー積分 $t_{inter}$ が分子内振動の振動数 $\omega$ に比べ十分小さい $t_{inter}/\omega \sim 0$ と仮定して $C_{60}^-$ により固体での結合定数を見積った。McMillan型公式での無次元結合定数： $\lambda_{ad}$ ,  $\lambda_{nrad}$  (各々断熱的, 非断熱的電子-分子内振動結合定数) とすると最も低い振動数を持つ三つの $h_g$  mode に対する $\lambda_{ad}$ が大きく(0.2~0.4)これらの結合が支配的である。非断熱結合定数 $\lambda_{nrad}$ は0.02~0.06と見積られ定量的には意味がある。他の非ヤーンテラー分子に比べればこれらの値はかなり大きい。これらの計算された結合定数そのものに定量的精密性を期待できないこと、用いた近似や $C_{60}^{2-}$ の電子構造と $C_{60}^-$ の違いを考慮に入れると非断熱相互作用が定性的にも重要な影響をあたえる可能性は否定できない。より精密な理論的枠組みの構築とともに引き続き研究する必要がある。

s波感受率の温度依存性 (O2p $\sigma$ サイト上の相関)  
 $t_{pd}=t_{\pi\pi}=1$ ,  $U_d=4$ ,  $K=1$ ,  $\epsilon_p-\epsilon_d=0$ ,  $\epsilon_x-\epsilon_d=2$  1次元格子  
 0.57 hole/unit cell doped

註：同様の結果は2次元格子でも得られた。

(a) O2p $\sigma$ -O2p $\sigma$



本研究の目標の一つは、第一原理計算により電子構造のモデル化を行ない、モデル系の低エネルギー現象を(モデル系に対する数値計算により)近似無しに解明することにある。上記の研究はその一例である。さらにこれらの研究を推し進めると同時に近似的な解析計算との比較や、第一原理からの低エネルギー物性の理解を可能ならしめる方法論の開発・適用といった方向の研究も推進したいと考えている。分子研センターにはCPUソースのみならず研究活性化の一つの拠点となる事(特に第一原理の分野で)を期待しています。

これらの研究の多くは工業技術院の計算機センターにおいて行なったが、処理能力が不足した分は分子科学研究所の計算機センターを補足的に利用させて頂きました。またMNDO計算には一部分子研ライブラリーを用いました。関係者のご協力に感謝致します。

発表, 出版実績又は予定

1. Y.Asai, Physica C185-189, 1631(1991) 及び投稿準備中
2. Y.Asai, Physica C185-189, 1497(1991)
3. Y.Asai and Y.Kawaguchi, Phys.Rev.B Rapid Communications, 印刷中.
4. Y.Asai, Chem.Phys.Lett., 印刷中.
5. Y.Asai, Proc. International Workshop on Electronic Properties and Mechanisms in High-Tc Superconductors, edited by K.Kadowaki and T.Oguchi(Elsevir)
6. Y.Asai, Proc. 4-th International Symposium on Superconductivity, edited by Y.Hayakawa (Springer, Tokyo)
7. Y.Asai, Proc. International Meeting Computational Physics for Condensed Matter Phenomena-Methodology and Applications (Springer, Heidelberg)
8. Y.Asai, March Meeting of the American Physical Society, Indianapolis 1992年, 2件
9. Y.Asai, Adriatico Research Conference on Clusters and Fullerenes, 1992年6月, Trieste (予定) その他国内学会多数.

分	DK3 施
実	22,055
許	23,600

## 導電性高分子における鎖間電荷移動

### Interchain Charge Transfer in Conducting Polymers

○和田 靖, 寺井 章, Geraldo Silva, 白崎良演, 加藤信行 (東大理)

## 1 研究目的・内容

ソリトンとは物質内の非線形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、不純物濃度が1%程度で電気伝導度が急激に上昇する。さらにドーピングを続けると、7%程度でパウリ常磁性が出現して、通常の金属的な性質を示すようになる。この中間領域(1%~7%)における伝導機構にはソリトンが重要な役割を果たしていると考えられる。しかし、ポリアセチレンの共役鎖長はせいぜい0.1 $\mu\text{m}$ であるので、マクロスコピックな伝導には鎖間ホッピングが律速段階となっている。そこで、我々は、昨年からの鎖内電荷移動(ソリトン対の衝突安定性)の研究を続けるとともに、鎖間移動についても研究した。今年度から、新たにスピン密度波系の非線形励起の構造と運動に関する研究も開始した。

## 2 研究方法・成果

### 2.1 鎖間相互作用と電荷移動

ジェラルド シルバと寺井は、隣合った二本のポリアセチレン鎖間の相互作用と電荷移動について研究した。相互作用は電子ホッピングを通じて生じる。Su-Schrieffer-Heeger 模型を、互いに相互作用している二本の平行な鎖を記述するように拡張した。荷電ソリトンに運動を引き起こすために空間的に一様な電場を用いた。その電場は、パリエルスの方法にしたがって、電子ホッピング積分の位相部分にベクトルポテンシャルとして導入した。解くべき方程式は、電子系に対する time-dependent Schrödinger equation と格子系に対する Newton 方程式である。このカップルした微分方程式を数値的に解いた。

一方の鎖に荷電ソリトン、他方の鎖にスピンソリトンが存在する場合を調べた。初期状態では、鎖間相互作用によるソリトン間の引力が働くため、二つのソリトンは近接している。電場をかけると、荷電ソリトンは加速される。スピンソリトンは電荷をもたないため、電場の影響を受けない。しかし、鎖間相互作用によりソリトン間には距離に比例した復原力が働くため、スピンソリトンは荷電ソリトンのいる方向に引力を受け、運動を始める。結局、ソリトン対は電場による重心運動と相互作用による相対運動を行うわけである。相対運動の振動周期の大きさは、電場の強さにはほとんど依存せず、0.2 ピコ秒程度である。この振動はダイポールモーメントの振動を伴うので、光学活性である。光誘起吸収の実験で観測されている(通常はピン止めモードと解釈されている)500 $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークの一部にこの振動モード寄与していると考えられる。荷電ソリトンとスピンソリトンが衝突する際に、荷電ソリトンからスピンソリトンに電荷移動が起こる。その移動量は一回の衝突につき約5%程度である。興味深いことに、相対運動に伴って、ソリトンに付随している電子局在状態のレベルも振動する。

### 2.2 ソリトン対の衝突安定性

ある局在した非線形励起がソリトンであると言うためには、粒子性の条件、換言すれば、衝突安定性の条件を満たさねばならない。寺井は、東邦大学の小野と協力して、ソリトン対やポーラロン対の衝突安定性を調べた。前年度扱ったモデルに短距離クーロン相互作用の効果を取り入れた。解くべき方程式は、電子系に関する time-dependent Hartree-Fock 方程式と格子系に対する Newton 方程式である。スーパーコンピューターを用いて、このカップルした微分方程式を数値的に時間積分した。逆符号の電荷を帯びた2個のソリトンを衝突させた場合は、ソリトンにはお互いに電子レベル反発に起因する斥力が働いて、ソリトンは元きた方向に跳ね返される。この性質はソリトンの初速度に依らない。初速度が遅いときにはソリトン間に電荷のやり取りは起こらないが、初速度がある値を超えると電荷の交換が起こる。スピン反平行のスピンソリトン対の場合には、ソリトン間に引力が働き、ソリトン対は衝突後に消滅



し、ブリーザー（局在した振動状態）に変化する。スピン平行のスピンソリトン対の場合には、ソリトン間に斥力が働き、ソリトンは逆方向に跳ね返される。逆符号の電荷を帯びた、スピン反平行のポーラロン対の場合には、ポーロン間に斥力が働き、ポーロンは逆方向に跳ね返される。まとめると、荷電ソリトン、トリプレット・スピンソリトン対、ポーラロン対は衝突に対して安定であるが、スピン反平行ソリトン（シングレットとトリプレットの混合）は不安定であるということである。

### 2.3 スピン密度波系の非線形励起

Bechgaard 塩  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  や Ni-Br 系のハロゲン架橋金属錯体の基底状態はスピン密度波状態であるといわれている。これらを記述するモデルとして 1 次元 2 バンドハバード模型を Hartree-Fock 近似したものが用いられる事が多い。バンドは約 3/4 だけ電子が詰まっている。フリーの系を考えたとき、2 つのバンドのエネルギー差がバンド幅に比べて十分大きいという条件が満たされれば、このモデルは half-filled 近傍の 1 バンドモデルに帰着できる。これらの物質では必ずしもこの条件が満たされているわけではないが、寺井は研究の第一歩として 1 バンドモデルを採用した。ここでの研究目的は 2 つある。まず第 1 に、Hartree-Fock 近似内での荷電励起、スピン励起の構造を調べる事。第 2 に非線形励起の運動を調べる事である。格子点の数を  $N$ 、電子の数を  $N_e$  とする。境界条件は周期的とする。第 1 番目に、 $N$ =偶数、 $N_e=N$  の場合には Neel 的なスピン密度波状態が実現される。第 2 番目に、 $N$ =奇数で、 $N_e=N \pm 1$  の場合には、基底状態が荷電ソリトンが実現される。Neel 的なオーダーはソリトンの前後で逆位相になっている。ソリトン近傍には局所的にフェロ的なオーダーが実現されている。ハバード  $U$  が小さいときには  $S_z=0$  のソリトンが最もエネルギーが低いが、 $U$  が大きくなるにつれ、 $S_z=0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow \dots$  と逐次的に一次相転移を起こす。これは  $S_z$  の大きなソリトンほど電子やホールが非局在化して運動エネルギーを稼ぐからである。第 3 番目に、 $N$ =偶数で、 $N_e=N \pm 1$  の場合には、ポーラロンが実現される。Neel 的なオーダーはポーロンの前後で同位相になっている。この場合にも、 $U$  が大きくなるにつれ、 $S_z=1/2 \rightarrow 3/2 \rightarrow 5/2 \rightarrow \dots$  と逐次的に一次相転移を起こす。第 4 番目に、 $N$ =奇数で、 $N_e=N$  の場合には、ヘリカルスピン密度波状態が実現される。スピン空間における Neel 的なオーダーの軸が平面内で一様回転している。この場合には、ソリトンの状態はエネルギーが高い。上記の結果に基づいて、荷電ソリトンとポーロンの運動を調べた。荷電ソリトンの場合には、ある速度以上では運動できない。その最高速度の大きさはフェルミ速度よりやや遅い。最高速度に近づくと、ソリトンの空間的な広がりが急激に減少する。この系には、ローレンツ不変性はないが、この性質はローレンツ収縮と類似している。最高速度に達したソリトンにさらに電場をかけると、過剰のエネルギーを縦波スピン波として後方に放出する。また、ポーロンの運動は荷電ソリトンの運動と共通点が多い。

## 3 発表・出版実績または予定

- A. Terai and Y. Ono: Dynamics of Photogenerated Soliton Pairs in Polyacetylene, to appear in Synth. Met.  
 A. Terai and Y. Ono: Dynamics of Photoproduced Nonlinear Excitations in trans-(CH) $_x$ , to appear in Mol. Cryst. Liq. Cryst.  
 G.M. e Silva and A. Terai: Dynamics of Solitons in Polyacetylene with Interchain Coupling, in preparation.  
 G.M. e Silva: Solitons in Motion on Conducting Polymers and Interchain Interaction, Doctor Thesis, Univ. of Tokyo (1992).  
 A. Terai and Y. Ono: Dynamics of Photogenerated Soliton Pairs in Polyacetylene, The International Topical Conference on Optical Probes of Conjugated Polymers, Snowbird, Utah, USA, August 19-22, 1991.  
 A. Terai and Y. Ono: Dynamics of Photoproduced Nonlinear Excitations in trans-(CH) $_x$ , The 5th International Conference on Unconventional Photoactive Solids, - Symposium on Molecular Systems -, Okazaki, October 13-17, 1991.

和田：ランダムドーピングとソリトン格子についての一つの試み  
 寺井：電場下のソリトンの運動  
 寺井：一次元 S DW キンクの構造と運動  
 寺井：一次元 S DW キンクの構造と運動 II

高導電性ポリアセチレンの構造  
 と物性に関するワークショップ  
 日本物理学会, 1991 年 9 月 北海道大学  
 日本物理学会, 1992 年 3 月 慶応義塾大学

分DK4施  
 実許 12,146  
 12,400

分子軌道計算及び時間分解共鳴ラマン分光法による光励起種の構造と振動解析

studies on the structure and vibrational analysis of photoexcited species by molecular orbital calculation and time-resolved resonance Raman spectroscopy.

下島淳彦、高橋博彰（早大理工）

1. 研究目的・内容

本研究では、励起状態分子の基準振動解析を行うことにより、励起状態における分子の構造や力の定数についての知見を得ることを目的としている。今回は非経験的分子軌道計算を用いたジフェニルアセチレン（DPA）の基底状態の基準振動解析と励起状態の構造計算を行った。励起状態の基準振動計算が最終目的であり、現在も研究を続けている。

2. 研究方法・計算方法

まず、基底状態における転用性のあるスケールファクターを得るために、アセチレン・メチルアセチレン（MA）・ジメチルアセチレン（DMA）・ベンゼンについて構造最適化の後、分子力場を計算した。座標系を直交座標系から各分子共通の分子内対称座標系に変換した後、振動数が実験値に合うように最小自乗法を用いてスケールファクターを決定した。次に、フェニルアセチレン（PA）・ジフェニルアセチレン（DPA）について同様の計算を行い、先に求めたスケールファクターを用いて、基準振動計算を行った。DPAの構造最適化には4-31G基底関数を用い、全てHFレベルの計算（RHF, ROHF）を行った。それぞれ数種の曲がった構造も初期構造として考慮した。

なお、非経験的分子軌道計算による構造最適化及び力の定数の計算はGaussian 86（分子研ライブラリー）を、基準振動計算には自作のプログラムを用いた。

3. 研究成果

(1) スケールファクターの最適化

表1、表2にアセチレン、MA、DMAの種々の同位体置換体を含む実測の振動数をもとに最適化したスケールファクターを示す。基底関数としては4-31Gと4-31G\*とを示してあるが、どちらの基底関数でも3分子で同じようなスケールファクターが得られ転用性があると考えられる。4-31GではC≡C-C変角振動、C≡C-H変角振動およびメチル基のC-H変角振動の振動数が実験値との誤差が大きいが、4-31G\*ではかなり改善されており、特に面外振動について基底関数の影響（特に異方性）が効いていることが分かる。

ベンゼンの面内振動に関して4-31G基底関数を用いて同様の計算を行い最適化したスケールファクターを表3に示す。分子内座標系は、PA・DPAに転用することを考慮して一置換ベンゼンのもの（図1参照）を使

表1：アセチレン、MA、DMAのスケールファクター

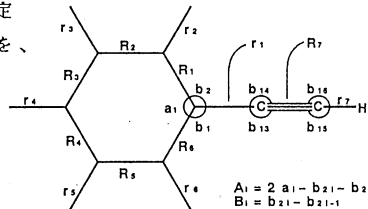
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	MA	DMA	3分子
C≡C伸縮	0.7907	0.7623	0.7344	0.7715
C-C伸縮		0.8572	0.8871	0.8650
C-H伸縮	0.8294	0.8633	0.8393	0.8471
C≡C-H変角	0.5497	0.5324		0.5516
C-C=C変角		0.4351	0.4767	0.4514
Me:C-H変角		0.8961	0.7680	0.8484
平均誤差 [%]	3.32	2.99	2.99	4.23
[cm <sup>-1</sup> ]	24.1	40.6	13.1	38.0
最大誤差 [%]	9.11	12.67	24.28	26.19
[cm <sup>-1</sup> ]	66.3	114.2	51.7	158.7

(基底関数は4-31G)

表2：アセチレン、MA、DMAのスケールファクター

	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	MA	DMA	3分子
C≡C伸縮	0.7685	0.7644	0.7262	0.7618
C-C伸縮		0.8942	0.9013	0.8980
C-H伸縮	0.8340	0.8325	0.8277	0.8323
C≡C-H変角	0.6364	0.6290		0.6344
C-C=C変角		0.7177	0.6710	0.7015
Me:C-H変角		0.7913	0.7892	0.7907
平均誤差 [%]	1.59	0.49	1.98	1.17
[cm <sup>-1</sup> ]	12.0	6.2	10.0	9.5
最大誤差 [%]	3.83	1.34	2.99	4.23
[cm <sup>-1</sup> ]	24.4	20.3	29.5	42.2

(基底関数は4-31G\*)



S <sub>1</sub>	Ring str.	R <sub>1</sub> + R <sub>2</sub> + R <sub>3</sub> + R <sub>4</sub> + R <sub>5</sub> + R <sub>6</sub>
S <sub>2</sub>	Ring str.	R <sub>1</sub> - 2R <sub>2</sub> + R <sub>3</sub> + R <sub>4</sub> - 2R <sub>5</sub> + R <sub>6</sub>
S <sub>3</sub>	Ring str.	R <sub>1</sub> - R <sub>2</sub> + R <sub>3</sub> - R <sub>4</sub> + R <sub>5</sub> - R <sub>6</sub>
S <sub>4</sub>	Ring str.	R <sub>1</sub> - R <sub>3</sub> + R <sub>4</sub> - R <sub>5</sub>
S <sub>5</sub>	Ring str.	R <sub>1</sub> - R <sub>2</sub> - R <sub>4</sub> + R <sub>5</sub>
S <sub>6</sub>	Ring def.	2A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> - A <sub>3</sub> - 2A <sub>4</sub> - A <sub>5</sub> + A <sub>6</sub>
S <sub>7</sub>	Ring str.	R <sub>1</sub> + 2R <sub>2</sub> + R <sub>3</sub> - R <sub>4</sub> - 2R <sub>5</sub> - R <sub>6</sub>
S <sub>8</sub>	Ring def.	A <sub>2</sub> + A <sub>3</sub> - A <sub>5</sub> - A <sub>6</sub>
S <sub>9</sub>	Ring def.	2A <sub>1</sub> - A <sub>2</sub> - A <sub>3</sub> + 2A <sub>4</sub> - A <sub>5</sub> - A <sub>6</sub>
S <sub>10</sub>	Ring def.	A <sub>2</sub> - A <sub>3</sub> + A <sub>5</sub> - A <sub>6</sub>
S <sub>11</sub>	C-H str.	r <sub>2</sub> + r <sub>3</sub> + r <sub>4</sub> + r <sub>5</sub>
S <sub>12</sub>	C-H str.	r <sub>2</sub> - r <sub>3</sub> + 2r <sub>4</sub> - r <sub>5</sub> + r <sub>6</sub>
S <sub>13</sub>	C-H str.	r <sub>2</sub> - r <sub>3</sub> - 2r <sub>4</sub> - r <sub>5</sub> + r <sub>6</sub>
S <sub>14</sub>	C-H str.	r <sub>2</sub> - r <sub>3</sub> + r <sub>5</sub> - r <sub>6</sub>
S <sub>15</sub>	C-H str.	r <sub>2</sub> + r <sub>3</sub> - r <sub>5</sub> + r <sub>6</sub>
S <sub>16</sub>	C-H bend.	B <sub>2</sub> + B <sub>3</sub> - B <sub>5</sub> - B <sub>6</sub>
S <sub>17</sub>	C-H bend.	B <sub>2</sub> - B <sub>3</sub> - B <sub>5</sub> - B <sub>6</sub>
S <sub>18</sub>	C-H bend.	B <sub>2</sub> + B <sub>3</sub> + B <sub>5</sub> + B <sub>6</sub>
S <sub>19</sub>	C-H bend.	B <sub>2</sub> - B <sub>3</sub> + 2B <sub>4</sub> - B <sub>5</sub> + B <sub>6</sub>
S <sub>20</sub>	C-H bend.	B <sub>2</sub> - B <sub>3</sub> - 2B <sub>4</sub> - B <sub>5</sub> + B <sub>6</sub>
S <sub>21</sub>	C-P h bend.	r <sub>1</sub>
S <sub>22</sub>	C-P h bend.	B <sub>1</sub>
S <sub>23</sub>	C≡C str.	r <sub>7</sub>
S <sub>24</sub>	C≡C bend.	B <sub>7</sub>
S <sub>25</sub>	C≡C-H bend.	B <sub>8</sub>
S <sub>26</sub>	C-H str.	r <sub>7</sub>

図1：PAの分子内座標

表3: ベンゼンのスケールファクター

変数の数	3	4	8
C-H伸縮	0.8301	0.8302	0.8301
C-H変角	0.7875	0.7786	0.7706
ケクレ振動	0.8079	0.9499	0.9576
他の環の振動		0.7979	0.7591
		0.8256	0.8256
		0.8045	0.8045
		0.7749	0.7749
平均誤差 [%]	1.12	0.84	0.45
	13.7	10.1	6.9
最大誤差 [%]	6.96	2.54	1.91
[cm <sup>-1</sup> ]	89.3	36.8	36.9

表4: PA, DPAのスケールファクター

	PA	DPA	3分子
C-H伸縮	0.8344	0.8252	0.8305
C-H変角	0.7774	0.7780	0.7781
C=C伸縮	0.7610	0.7403	0.7550
Ph-C伸縮	0.8729	0.8636	0.8627
C=C-C変角	0.5845	0.4500	0.5999
C-C-H変角	0.5018		0.5016
Ph-C変角	0.7774	0.7790	0.7781
ケクレ振動	0.9481	0.9479	0.9477
他の環の振動	0.8003	0.7954	0.7980
平均誤差 [%]	0.77	0.69	0.76
	7.3	7.5	8.6
最大誤差 [%]	7.79	5.87	7.65
[cm <sup>-1</sup> ]	37.2	30.8	39.7

用した。なお分子内座標の  $S_6$ 、 $S_8$  はRedundancyを取り除くため、2つの座標を適当な係数で足しあわせたものである。ベンゼン環の骨格振動に対するスケールファクターとしては大体0.8でどれもほぼ同じ値を用いてもよいが、1309cm<sup>-1</sup>のいわゆるケクレ振動について計算値をあ

表5: DPA基底状態・基準振動計算

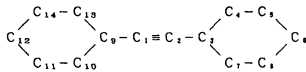
obs.	4-21G	SCALED (fix)	(Opt) (Δ)	F, E, D. (°)	
(A2)	256	227	254	(-2) Q (42) R (31)	
704	287	207	05	(+) Q (42) R (44)	
998	1112	995	992	(-6) Q (32)	
1026	1148	1023	1022	(-4) Q (35)	
1143	1271	1142	1139	(-1) Q (23) R (15)	
1180	1330	1173	1177	(-3) Q (22) R (22)	
1481	1676	1481	1485	(+4) Q (64) R (33)	
1595	1809	1607	1605	(-1) Q (22) R (22)	
2220	2541	2267	2219	(-1) R (78) Q (21)	
3042	3347	3049	3040	(-2) r (89)	
3049	3347	3049	3040	(-2) r (89)	
3062	3386	3085	3076	(-14) r (80)	
(B1u)	539	611	549	547	r (81)
	845	829	834	834	Q (20)
1001	1119	1001	998	(-1) Q (68)	
1028	1147	1023	1022	(-6) Q (81)	
1176	1323	1172	1171	(-1) Q (21)	
1310	1434	1407	1405	(-2) Q (21)	
1499	1688	1499	1502	(+3) Q (31)	
1600	1810	1615	1614	(+1) Q (20)	
3040	3347	3049	3040	(-2) r (89)	
3052	3369	3069	3060	(-9) r (89)	
3062	3386	3085	3076	(-14) r (80)	
(B3g)	626	588	637	636	Q (41) φ (40)
	733	540	541	541	Q (47) φ (34)
1090	1203	1056	1057	(-2) Q (34) φ (35)	
1150	1282	1138	1187	(+5) Q (35)	
1277	1361	1203	1280	(+8) Q (19)	
1326	1503	1320	1330	(+10) Q (83)	
1443	1628	1435	1440	(+1) Q (30)	
1563	1771	1578	1575	(-10) Q (67)	
3015	3357	3058	3049	(+10) r (94)	
3081	3378	3077	3068	(-11) r (84)	
(B2u)	473	528	444	445	ω (23) ω (73)
620	710	635	633	(-2) Q (65)	
1070	1203	1069	1068	(-1) Q (35)	
1158	1281	1138	1187	(+5) Q (35)	
1280	1361	1203	1280	(+8) Q (20)	
1328	1504	1321	1331	(+9) Q (83)	
1444	1627	1438	1440	(-1) Q (54)	
1574	1772	1577	1575	(-2) Q (67)	
3022	3357	3058	3049	(+10) r (94)	
3062	3378	3077	3068	(-11) r (84)	

R: ベンゼン環の骨格振動  
r: C-H伸縮振動  
φ: C-C変角振動  
Q: C=C伸縮振動  
ω: C-C-H変角振動

表6: DPAの構造とラマン振動数

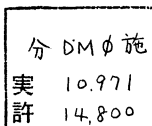
状態	S <sub>6</sub>	CR	AR	T <sub>1</sub>
C=C伸縮	2217	2142	2091	1974
8 a	1596	1590	1582	1565
1 2	999	988	981	975
C=C <sub>1</sub>	1.194	1.224	1.224	1.257
C=C <sub>2</sub>	1.431	1.384	1.387	1.341
C=C <sub>3</sub>	1.392	1.413	1.424	1.443
C=C <sub>4</sub>	1.381	1.370	1.372	1.359
C=C <sub>5</sub>	1.384	1.392	1.394	1.402
<C=C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	119.0	119.6	116.1	116.9
<C=C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	120.4	119.9	121.4	120.8
<C=C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	120.2	119.7	121.6	121.0

単位: 振動数 [cm<sup>-1</sup>]、長さ [Å]、角度 [deg]



#### 4. 発表・出版実績または予定

下島、日浦、高橋 分子構造総合討論会、92年9月京都 (発表予定)



○山崎 巖、一ノ瀬 暢之、西村 賢宣、高木 直人、横幕 仁、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・アクセプターの特殊な幾何学的形態に大きく依存するため、その機構に関して興味が持たれる。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、高分子、および光合成アンテナ色素系などを取り上げ、サブピコ秒レーザーを用いて、その蛍光減衰曲線や時間分解蛍光スペクトルを検討した。特殊な幾何学構造や表面構造と励起エネルギー緩和の関係性を明らかにし、新しい機能性分子組織体の設計指針を得るための基礎的な知見を得た。

### 2. 研究方法・計算方法

生体系および人工分子集合体について、励起エネルギー緩和現象のような非常に高速に起こる現象の機構を解明するために、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き、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て、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関して計測を行い、それぞれの系での励起エネルギー輸送の機構を比較し、検討を行なった。また、溶液中におけるポリアクリルアミドの秩序構造を解明するために、蛍光プローブとしてナフタレン（エネルギー供与体）とピレン（エネルギー受容体）を含む試料を用いて調べた。この実験では溶媒の極性と測定温度に着目し、蛍光プローブとしてのナフタレンとピレン周辺の変化が、それらの間のエネルギー移動効率に影響を与えることを利用して、溶液中における高分子の存在形態を調べた。今回の一連の実験で得られ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、Marquardtアルゴリズムに基づく非線形最小自乗法に、チャンネルシフト法を組み合わせ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

芳香族化合物であるジヒドロフェナンスレンとフェナンスレンをそれぞれエネルギードナーとアクセプターとするLB多層膜でのエネルギー移動過程を解析することにより、フェナンスレンのLB膜中における分布状態を調べた。Blumenらが提唱しているフラクタル解析式より、フラクタル次元を求めてみると、その値は1.9~2.1の間であった。フラクタル次元が2.0のときに均一分散であることから、フェナンスレンはLB膜中において、かなり均一状態で分布していることが明らかになった。これは、フェナンスレンは基底状態において互いに強い相互作用を示さないということである。他の色素を用いた今までの実験結果では、単分子LB膜中における色素分子の分布は、不均一なフラクタル構造をとっていると考えることにより、色素分子の励起エネルギー緩和過程を説明してきた。今回の芳香族化合物の結果

から、試料濃度を高くしても自己消光が起きにくく、エネルギーアクセプターとして優れていることが示された。

## 2) ポリアクリルアミドの水溶液中における秩序構造

ポリアクリルアミドにナフタレンとピレンをエネルギードナーおよびアクセプターとして導入したものを試料として用い、種々の温度の下で測定した時間分解蛍光スペクトルや蛍光寿命の解析を行った。このポリマーは低温ではポリマー鎖が伸びた状態で水溶液中に溶解しているが、下限臨界共溶温度(LCST)に近づくと溶液が白濁し、相分離を起こす。このときポリマー鎖は収縮し、グロビュールを形成している。今回使用したポリマーのLCSTは31°Cであり、この温度を前後してポリマーの構造が大きく変化することが期待された。実際、測定温度が上がるにしたがって、ナフタレンからピレンへのエネルギー移動効率が向上し、両者が近接した状態にあることが明らかになった。

## 3) 藻類光合成カロテノイドの蛍光特性

植物に多く含まれているカロテノイドは、主な働きとして一重項酸素を消光して生体を保護する機能がある。また、一部の藻類においては光合成のアンテナの一部として機能している。今回カロテノイドとして、Fucoxanthin(褐藻、珪藻)、Peridinine(渦鞭毛藻)、siphonaxanthin(緑藻)を取り上げ、アンテナ機能を示さない $\beta$ -カロテンと比較した。アンテナ機能を示すカロテノイドからは、 $S_1$ からの蛍光が顕著に観測されたが、 $\beta$ -カロテンからは $S_2$ の蛍光が大部分であった。したがって、アンテナとして働くカロテノイドは $S_2$ から $S_1$ への内部転換が速く、後続するクロロフィルaへのエネルギー移動には、 $S_1$ が関与していることが示された。

## 4. 発表・出版実績または予定

### 発表

F.Winnik、高木、山崎等 光化学討論会 1991年10月群馬; 梅内、西村、山崎等 同討論会; 西村、三室、山崎等 同討論会; 一ノ瀬、西村、山崎 日本化学会第61春季年会 1992年4月大阪; 一ノ瀬、山崎、F.Winnik等 高分子学会第41回高分子年次大会 1992年5月横浜

### 雑誌

- 1) M. Mimuro, Y. Nishimura, I. Yamazaki et al., *Biochimica et Biophysica Acta*, **1098**, 271 (1992).
- 2) F. M. Winnik, Y. Nishimura, I. Yamazaki et al., *J. Phys. Chem.*, **96**, 1967 (1992).

分	DM9 施
実	56,070
許	56,000

生体分子の量子化学的・情報化学的研究

Investigations on Biomolecules by Quantum Chemistry  
and Information Chemistry

○ 柏木浩、岡本正宏（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2点であった。

### 1) ヘム酸素錯体のSCF-CASSCF計算

この研究は中京大学の山本茂義助教授との協同研究である。

ヘモグロビン、ミオグロビンの反応中心であるヘム酸素錯体の電子構造は多数の研究者による長年の研究にも関わらず、これまで確定的にはなっていなかった。われわれのminimal basisのSCF-CASSCF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これまで得られていない。この研究は、Hartree-Fockの極限に近いbasis setを用いて、Fe-O<sub>2</sub>結合の電子状態を明らかにしようとするものである。この計算は長期間を要したが、ようやく解を求めることができた。

### 2) CASSCF計算のプログラムJASON2のUNIX化

SCFプログラムJAMOLのUNIX化にひきつづき、CASSCFプログラムJASON2のUNIX化を開始した。ワークステーション上でJAMOLは充分機能を発揮することを確認したので、多配置計算用のJASONも普及しつつあるUNIX世界で役立つことを期待している。

## 2. 研究方法・計算方法

### 1) ヘム酸素錯体のSCF-CASSCF計算

プログラムはJAMOL4とJASON2を使った。計算に用いた構造では、ポルフィリンの側鎖は省き、上下に酸素分子とイミダゾールを配位させて、Csの対称性をもたせている。basis setには原子のHartree-Fock軌道に近いものを

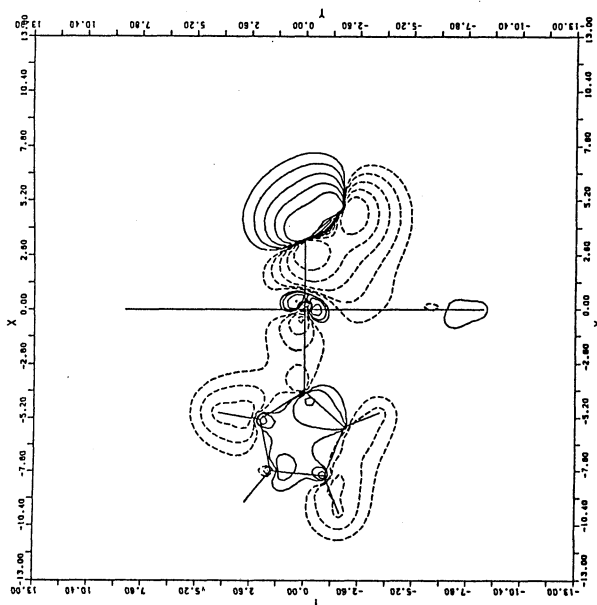


図1 酸素分子の結合性 $\pi$ 軌道と鉄の $d_{x^2-y^2}$ 軌道を主成分とするRHF分子軌道

用いたので多量のデータを処理しなければならなかった。この計算に要したファイル容量は次の通りであった。2電子積分4.20 GB、スーパーマトリックス4.25 GB。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とCASSCFの収束は未踏の領域であったため、かなりの試行を必要とした。SCF繰り返し計算、およびCASSCFにおける積分変換ではS-820のベクトル機能とパラレルIOがきわめ

て有効に働いた。例えば、約3 GBのデータの入力に必要な実行時間はおよそ3分であった。CASSCF繰り返し計算1回のCPU時間は15-18分であった。

### 3. 研究成果

1) active spaceとしては鉄の3dと酸素の2p軌道をとった。既に行っているminimal basisの計算から予想されたように、RHF分子軌道とCASSCF軌道は大きく異なっている。図1と図2にRHF分子軌道の一例とそれと共通する成分を持つCASSCFの自然軌道を示した。これらの図からも推定されるようにCASSCFの解はRHFの解とは全く異なるものである。詳細については分子構造総合討論会で報告する予定である。

### 4. 発表・出版実績

- 1) Y.Mochizuki, K.Tanaka, H.Kashiwagi, Chem.Phys.Lett. 151, 11-20(1991).
- 2) H.Kashiwagi, Supercomputing, pp109-124(Springer-Verlag, 1991).
- 3) 柏木 浩、実験化学講座 基本操作3 コンピュータ利用、pp1-21, pp354-363 (丸善、1991) .

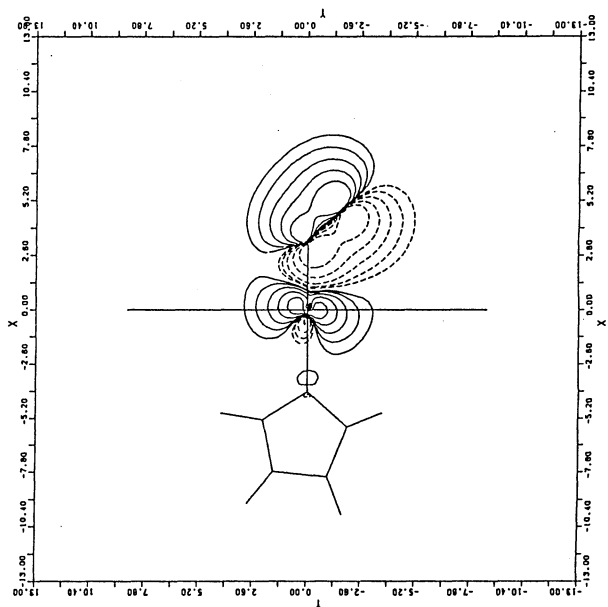


図2 酸素分子の結合性 $\pi$ 軌道と鉄の $d_{x^2-y^2}$ 軌道を主成分とするCASSCF自然軌道

分	DN4 施
実	14,905
許	14,000

化学反応速度と揺らぎ

Chemical reaction rates and fluctuations

○ 森田昭雄                      吉田真史                      (東大教養)

1. 研究目的・内容：

溶液状態における化学反応は反応分子の構造や反応機構だけではなく、溶媒分子の粘度などにも依存する。このような反応速度の粘度依存性についての理論はKramersによって基礎づけられ、粘度に対して反応速度係数が極大値をもつという結果は、Kramersのターンオーバーとして広く知られている。しかし、この理論における数学的取り扱いには不適當な部分のあることが森田によって指摘され、理論的取り扱いの再検討が望まれている。そこで、新しい理論を構築する一助として計算機実験をおこなった。

2. 研究方法・計算方法

本研究では、Kramersのモデルと同様に、化学反応をポテンシャル内におけるブラウン粒子の運動と考える。すなわち、次のようなLangevinの式にしたがう粒子の軌跡を数値計算し、10万～100万個の軌跡を重ね合わせて、化学反応の進行をシミュレートした。この計算は大型計算機で1時間程度が必要となった。

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} - \beta \frac{dx}{dt} - \frac{dU(x)}{dx} + w(t)$$

ここで、 $x$ は反応座標に対応するものであり、 $m$ はブラウン粒子の質量、 $\beta$ は溶媒の粘度に対応する摩擦係数、 $U(x)$ はポテンシャル、 $w(t)$ は揺動力である。 $U(x)$ は $x$ の多項式とし、おもにW型の4次式について計算した。この場合、左側のくぼみに存在するものが反応物であり、右側に存在するものが生成物であるとみなすことにした。 $w(t)$ は白色ノイズを想定しているが、二色性ノイズで近似した。

Kramersが考察したような、一次不可逆反応に対応させるため、ブラウン粒子を吸収する「壁」を中央の「峠」付近に設定した。このような「壁」は解析的には表現が困難なものであるが、計算機実験では容易に取り扱うことができる。ただし、この装置は不可逆性を実現するためであり、一次反応を保証するものではない。一次不可逆反応は、反応物の量を $A$ とすると次式のようなになるが、シミュレーションの結果との対応についてはさまざまな方法があり、今回は次の①～③について検討した。

$$\frac{dA}{dt} = -kA$$



- ① ある時間領域において、「壁」の左側にあるブラウン粒子の数が、指数関数的に減少する傾向にあるので、時間  $t$  に対する  $\log A$  の勾配を  $-k$  とする。
- ② 「壁」の左側ではブラウン粒子の流束がほぼ一定になるので、この流束を左側の粒子数で割ったものを  $k$  とする。
- ③ 「壁」の左側にあるブラウン粒子の数を時間について積分し、上記の反応速度式を時間について積分したものと比較して  $k$  をもとめる。

### 3. 研究成果

反応速度係数の粘度依存性を調べてみると、Kramersの結果と同じように、摩擦係数  $\beta$  に対して極大値をもつことがわかった。反応速度係数の値は、上記①～③のいずれの定義にしたがっても、ほとんど同じ値であった。

W型以外のポテンシャルについても同様のシミュレーションをおこなったところ、放物型ポテンシャルの場合や、あるいはポテンシャルがない場合でさえ、極大値が存在することがわかった。このことは、極大値の存在がポテンシャルの形状にあまり依存しないことを示唆している。

ブラウン粒子の位置分布と速度分布を求めてみると、極大値が存在する系では速度分布がmaxwell分布からは低速側にずれていることがわかった。これは、シミュレーションにおける「壁」の効果であり、反応の不可逆性に由来することがらである。

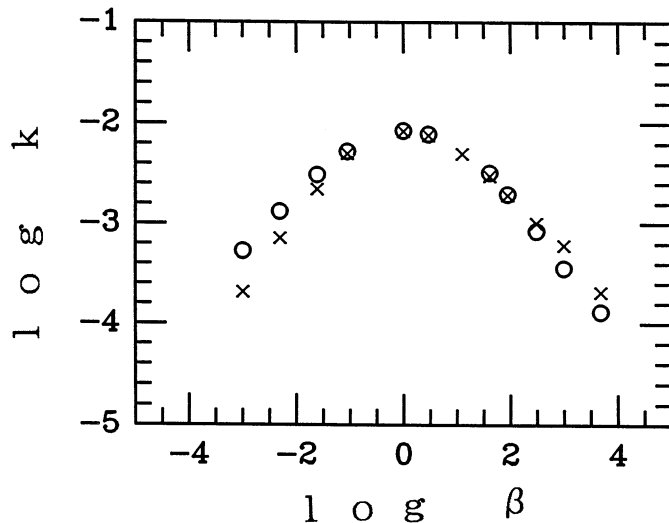


図 反応速度係数の摩擦係数依存性 (○: ①, ×: ③)

U(x): W型4次式、サンプル数: 100万

### 4. 発表

森田 J. Chem. Phys. 96, 3678, (1992)

## 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	45,528
許	48,000

### 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）

#### 1. 研究目的・内容

陽電子の中性化（ポジトロニウム形成）が一般に表面最外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 P e n d r y の開発した、電子線回折の手法を応用した角度分解光電子分光スペクトル計算プログラム（PEOVER, NEWPOOL, SLON）を土台として、これの行列要素の部分をもポジトロニウム形成のものに取り替え、さらに終状態光電子の計算の部分をも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、前年度に本研究で提案された、表面に吸着している原子・分子の結合電子を奪ってのポジトロニウム形成を利用して、吸着子の原子配置の決定に用いる方法をさらに発展させて計算を行なう。

#### 3. 研究成果

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。

本年度は前年度に引き続いて1 s状態についてだけのプログラムを作ってSi(100)2x1表面上、及びCu(100)表面の水素についての計算を行なった。特にSi(100)2x1表面については角度分解光電子分光で確認した、東京大学物性研究所の寺倉教授のグループによる分子動力学計算の結果の原子座標を代入して計算を行った。水素原子の吸着位置を固体表面の単位格子の上の10カ所のサイトの上に置いて水素原子1 s軌道の電子からのポジトロニウム形成の断面積を入射陽電子線のエネルギーの関数として計算し、それが水素原子のサイトに極めて敏感である事がわかった。従って、この水素原子によるポジトロニウム形成の強度を角度分解ポジトロニウムスペクトルに現れる対応するピークの変化、あるいはポジトロニウム形成に刺激されて脱離してくる水素原子（イオン）の強度の変化として測定できれば、表面科学の分析法として画期的なものになるものと思われる。

また、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。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、マフィンナー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。

#### 4. 発表・出版実績または予定

石井 *Radiation Effects and Defection Solids* B67 (1992) 509-513

石井、村田 *Surface Science* 印刷中

石井、村田 *Positron Annihilation* edited by Z.Kajcsos and C.Szeles (Trans Tech Publisher, Aedermannsdorf, 1992) 印刷中

石井、村田 *Surface Science* 投稿中

分 DN9 施  
実 17,352  
許 20,000

Theoretical calculation of the electronic structure of transition metal compounds

○ 浅野 撰郎、山口 正剛、笹沼 克信、竹内 真人

1. 研究目的・内容

固体の電子状態を記述するには局所密度近似に基づくバンド計算が広く用いられている。この種の計算は金属、半導体などに対しては定量的にもよい結果を与えてきたが、NiOに代表されるいわゆるモット絶縁体などの電子相関の強い系に対しては正しい結果を与えることが難しい。これはd電子間のクーロン反発による強い電子相関の効果を、バンドモデルの範囲内では充分取り入れることができないためと考えられる。したがってこの様な場合、d電子がほとんど局在しているとするHeitler-London(HL)のモデルから出発する方が効果的であると考えられ、そのような定量的な計算法の確立が望まれる。そこで量子化学の分野で開発、発展してきた分子の電子状態の非経験的計算法を用いて固体の電子状態の性質を推定することとを試みた。本研究ではNaCl型の結晶構造をもつNiOに対し、周りの格子点に点電荷をおいて近似的な Madelung potential を加えたNiO<sup>10-</sup>クラスター (Fig.1)を用いて、

(A) 結晶場によるd電子準位の分裂 (d-d光吸収スペクトル) の大きさ

(B) バンドギャップ (モットハバード(MH)型と電荷移動(CT)型)

についての計算を行った。最近ではNiOは電荷移動型のギャップを持つと言われている。また、(A)については過去に配位子場理論を用いて数多くの計算がなされてきたKNiF<sub>3</sub>についても計算を行った。

2. 研究方法・計算方法

右図の様なクラスターを考え、これらの、基底状態に対する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。クラスターについての詳細は前年度の報告を参照されたい。(A)では励起エネルギーを3万次元程度のFOCI(First-Order CI)計算で求めた。(B)を評価する場合、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もう一つの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(B-I)。つまり、MH型はNiの3d軌道から、CT型は酸素の2p軌道から電子を抜き、別のクラスターの3d軌道に電子を入れるという過程を考える。また、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いて、エキシトンの励起に対応すると考えられる)も求めた(B-II)。求めた状態に応じて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。

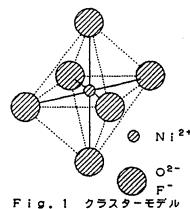


Fig. 1 クラスターモデル

3. 研究成果

前年度と併せて今までに得られた結果は以下のとおりである。

(A) d-d光吸収スペクトル(eV)

	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> ->	<sup>3</sup> T <sub>2g</sub>	<sup>3</sup> T <sub>1g</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	<sup>1</sup> E <sub>g</sub>	<sup>1</sup> T <sub>2g</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	<sup>3</sup> T <sub>1g</sub>	<sup>1</sup> T <sub>1g</sub>	<sup>1</sup> E <sub>g</sub>	<sup>1</sup> T <sub>2g</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub>
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 <sub>3</sub>	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					

(B-I) 二つのクラスターで求めたCT-gapとMH-gap(eV)

ギャップの計算値(eV)

\*) correctionの内容(eV)

	FVCI	MCSCF	+correction*)	CT-gap	MH-gap
CT-gap	23.3	16.6	~5.3	screening ~-5.1	~-7.0
MH-gap	22.5	14.5	~6.9	2pバンド幅の補正 ~-1.4	0
(exp.)			4.3)	2pホール軌道の局在化 ~-2.2	0
				dynamic correlation ~-2.6	~-0.6

(B-II) 一つのクラスターで求めた CT-gap (eV)  
ギャップの計算値 (eV)

	FVCI	MCSCF	FOCI	+correction**)	** correction の内容 (eV)	
					screening	dynamic correlation
CT-gap	16.7	11.1	8.7	~4.0	~-2.4	~-0.7
(exp.				4.3)		~-1.6

(B) の結果では、最終的なバンドギャップの値は correction によるところがかなり大きく、これらについて以下に説明を加える。

☆ screening ... クラスター内での電子の増減、移動などによる、クラスター外も含めた電子状態の緩和効果を見積もるため、NiO 固体の誘電率(5.76)を再現するように、酸素のサイトに分極率  $\alpha$  の原子があるとして考えた。 $\alpha$  は Clausius-Mossotti の式を使って求める ( $2.64 \text{ \AA}^3$ )。この環境のなかで、電子の増減、移動が起こったとして、分極エネルギーを計算し、スクリーニング効果の補正とした。分極する原子数はエネルギーが大体収束する程度(数百個)までとり、それより外側の部分は均質な媒質として計算して補正した。さらに、これからクラスター内の酸素原子の計算に含まれていると思われる分を引いた。このエネルギーは大きな値になってしまい、ギャップの大きさにかんがりの影響を与える。

☆ 2p バンド幅の補正 ... CT-gap を求める場合、最もエネルギーの高い酸素の 2p 準位から電子を励起させる。いくつかある酸素の 2p 準位のエネルギー的な広がり、クラスターでの計算 (2.7 eV) では実験的に求められた 2p バンド幅 (4 eV) よりも狭い。そこで、この分だけ 2p 準位の広がりが足りないとして補正を加えた。

☆ dynamic correlation ... 一電子近似では取り入れられていないこの効果を、原子のエネルギー準位の HF 計算と実験値とのずれから評価した。

☆ ホール軌道の局在化 ... (B-II) では FOCI 計算の中に含まれているとする。(B-I) でも FOCI 計算を行いたかったが、I の場合は電子が一つ少ない。そのため取り入れるべき配置が非常に多くなり、II と同程度の精度で計算することが難しいので、下の O<sub>h</sub> クラスターでの計算結果を利用した。

ここで FOCI (First-order CI) 計算によるエネルギー低下とホール軌道の局在化についてさらに考察を加えたい。Janssen ら (Phys. Rev. B38(1988)3449) によると、これは 6 つの酸素の 2p 軌道上に非局在化していたホール軌道が一つの酸素上に局在化することによるエネルギー低下であるというが、たくさんの電子配置が混ざっており、このエネルギー低下がホール軌道の局在化のみに依るものなのかどうかははっきりしない。確かに酸素のみのクラスターで、UHF 計算を行うと、対称性を壊した解の方が安定になることがわかる。下のように O<sub>h</sub> クラスターでの UHF 計算では、ホール軌道の局在化により 2.2 eV のエネルギー低下が見られた。

O <sub>h</sub> <sup>11-</sup>	Total energy (a. u.)	electron population					
		1	2	3	4	5	6
symmetric UHF	-438.548	9.83	9.83	9.83	9.83	9.83	9.83
broken sym. UHF	-438.630	8.97	10.00	10.01	10.01	10.01	10.01
エネルギー低下	0.082 ( 2.2 eV)						

しかし、NiO<sub>6</sub> クラスターでは対称性を壊した解がうまく得られなかった。

対称性を取り入れた LCAO を基底とする MCSCF 法や CI 法による計算では、局在化したホール軌道の取り扱いが難しく、よい結果は得られそうにない。局在したホール軌道を扱うには、Broken-Symmetry な SCF 計算をまず行って基底を作り、それらの適当な線形結合をとって既約表現の基底になるようにして対称性を回復させ、さらに非直交基底による CI 計算を行うというアプローチが必要であると思われる。但し、クラスターモデルではホール軌道の局在化によるエネルギー変化が大きいのは確かなようだが、実際の固体中でこれほどのエネルギー変化が生じるものなのかどうかよく分からない。

結論としては、d-d 光吸収スペクトルについては定量的にも良い結果が得られる事が分かったが、バンドギャップについては上で述べた事に加えて前年度に報告した数々の問題点もあり、定量的な評価は難しいことが分かった。そのため、NiO のギャップがおおよそ実験で観測される程度の値 (約 4 eV) になりうることを示すことはできたが、モットハバード型か電荷移動型かを特定する事は難しいことが分かった。

#### 4. 発表・出版実績または予定

山口、浅野	日本物理学会	1990年秋の分科会、	1990年10月 岐阜
同上		1991年春の分科会、	1991年 3月 東京
同上		1991年年会、	1991年 9月 北海道

# 粘土鉱物へのインタカレーションの理論的研究

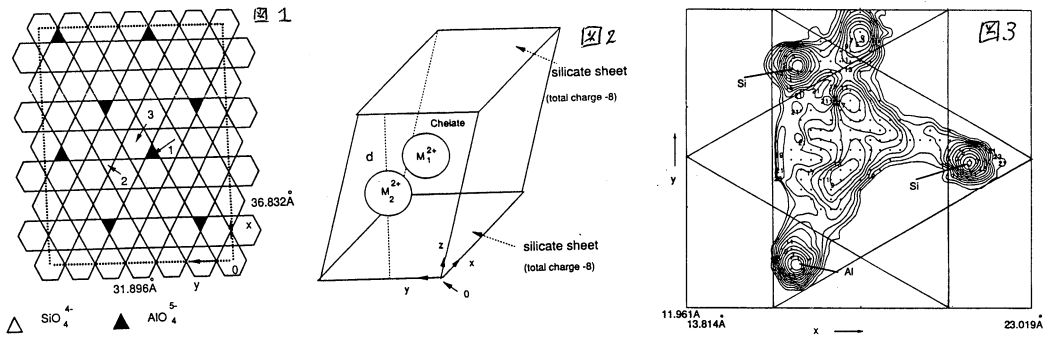
分 D04 施  
実 18,218  
許 18,400

Theoretical Studies on Intercalation Phenomena into Clay Minerals.

○山岸晴彦(北大)

## 1. 研究目的

我々は近年、粘土への金属錯体の吸着において著しい立体化学的な効果が現れることを見いだした。例えば、金属錯体によってはラセミ混合物とエナンチオマーでは飽和吸着量が2倍あまりも異なる。このようなことの起こる要因を分子レベルで明らかにするために、粘土と金属錯体との相互作用についてモンテカルロ法による理論的研究を行った。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が二次元網目状に連なったものとした(図1)。つきに、1個または2個の金属錯体分子([M(phen)3]2+ : tris(1,10-phenanthroline)metal(II))をこの面の上に置き、粘土と錯体間および錯体間の相互作用については、静電気相互作用とvan der Waals相互作用があるとして、錯体の結合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。またラセミ対とエナンチオマー対との比較によって吸着における立体化学的な効果を調べた。



## 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。つきに、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([M(phen)3]2+)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。

図2に示す箱の中に錯体を入れモンテカルロメトロポリス法によって錯体の吸着における300 Kにおける熱平衡分布を求めた。水平方向には周期境界条件を求めた。静電気エネルギーについてはセルの外からの寄与は適当な関数を用いて減衰させた。吸着の自由エネルギーはPotential of Mean Force法にしたがって平衡分布より求めた。

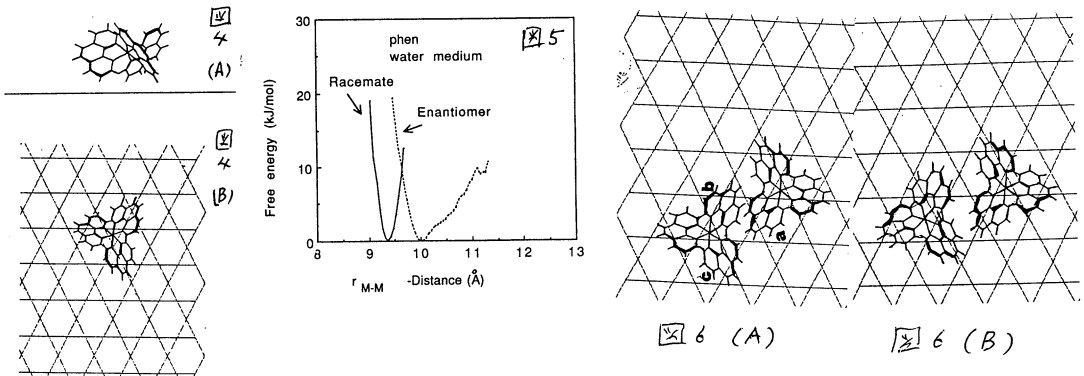
### 3. 研究成果

図3は、図1で示したシリケートのクラスター上に錯体1個を置いたときの自由エネルギーを錯体の中心金属面の位置座標の関数として表した等高線である。図からわかるようにクラスター上において錯体は中心金属がクラスター内のシリコンあるいはアルミニウム原子上に位置するときが安定であることがわかる。またこれらの位置における錯体の配向を図4に示した。錯体の3回対称軸は垂直方向を向いており、配位子の下の端の3個の水素原子はちょうどクラスター中に存在する穴の中心に位置している。これらの結果はX線構造解析や電気二色性の測定から得られた実験結果とよく一致指定る。クラスターと錯体分子との幾何学的な大きさのマッチングにより錯体が一定方向を向いていることがよく理解される。

図5は、ラセミ対とエナンチオマー対の錯体を吸着させたときの自由エネルギーの比較である。自由エネルギーは2個の錯体の中心金属間の距離の関数として表してある。図からわかるようにラセミ対では錯体間の距離が9.2 Åの時に安定構造になるのに対して、エナンチオマー対では11.4 Åの時に安定構造となる。いかえればラセミ対はクラスター上でエナンチオマー対よりもよりコンパクトな構造をとることが示された。

図6(A)、(B)にそれぞれラセミ対とエナンチオマー対の安定なときの配向を示した。ラセミ対では向かい合った錯体の配位子が互いにスタッキングしていることがわかる。一方、エナンチオマー対ではそのような配位子のスタッキングは見られない。これらのことはこの錯体が粘土に吸着するときラセミ混合物として加えるとエナンチオマーとして加えたときの2倍量も多く吸着することとよく一致した。

このように粘土面上での錯体の相互作用における錯体の絶対配置の効果が理論的に明らかにされた。



### 4. 発表

- |             |                                     |
|-------------|-------------------------------------|
| 佐藤、山岸、加藤    | 化学年会、91年会10月札幌                      |
| 佐藤、山岸、加藤    | Clay Science (1991) <u>8</u> , 147. |
| 山岸、牧野、中村、佐藤 | Clay & Clay Minerals (印刷中)          |
| 佐藤、山岸、加藤    | J. Phys. Chem. (投稿中)                |

分	08	施
実	18,845	
許	38,000	

# 不安定化学種の理論的研究

Theoretical Study of Some Unstable Compounds

○加藤博史、中川節子、田中英司、川内進、松崎洋一（基礎化学研究所）

## 1. 研究目的、内容

本プロジェクトではクラスターの安定構造、生成及び解離過程での不安定中間体の構造について電子相関を考慮したエネルギー値、基準振動の計算を行う。具体的には、 $Be_n$ 、 $B_n$ 、 $B_n^+$ クラスターを取り上げた。

## 2. 研究方法、計算方法

量子化学計算はGAUSSIAN86プログラムを用い、SCF法、Moller-Plesset摂動法により行った。

## 3. 研究成果

### A. $Be_n$ 、 $B_n$ ( $4 < n < 8$ ) クラスターの振動解析による安定性

$Be_n$ 、 $B_n$  ( $4 \leq n \leq 8$ ) クラスターの安定性を ab initio MO法に基づいた振動解析により研究した。3-21G基底関数を用い、R(U)HF法で最適化した構造において、R(U)HF、R(U)MP4法でエネルギー値を計算した。5重項までのスピン多重度を考慮した。120種の最適化した構造について振動解析を行った結果、ほぼ半数の安定構造と、遷移状態、不安定中間体に対応する構造が得られた。表1に安定構造と対応する遷移状態についてのエネルギー、ゼロ点エネルギー、エントロピーのそれぞれの差を示す。この結果から次の2種類の異なった性質を有する安定クラスターに分類できることが明らかとなった：(1)対称性が低く、振動数、エネルギー変化が小さい”ソフト”型クラスター、(2)対称性が高く、振動数が大きい”ハード”型クラスター。

Table I Some TS-S transition energies,  $\Delta E$ (kcal/mol) by R(U)HF and R(U)MP4.

Clusters	TS	S	$\Delta E$ (HF)	ZP.E <sup>a</sup>	-TAS <sup>b</sup>	$\Delta E$ (MP4)
$Be_4$	$C_{3v}^2A_1$	$C_2^2A$	2.2	+0.4	-0.5	7.1
$Be_5$	$C_{2v}^2B_1$	$C_2^2B$	0.7	+0.2	+1.4	2.2
	$C_{2v}^2A_1$	$C_2^2A$	1.2	-0.2	+1.0	1.0
$Be_6$	$D_{2h}^2A_g$	$C_{2v}^2A_1$	0.6	-0.7	+1.2	2.1
$Be_7$	$C_2^2A$ (II)	$C_{2v}^2A_1$	4.3	-0.3	+0.1	-9.0
	$C_2^2A$ (II)	$C_{2v}^2A_1$ (I)	6.2	-0.4	-0.5	-8.2
	$C_2^2A'$	$C_2^2A$ (I)	0.0	-0.1	+1.4	0.0
	$C_2^2B$	$C_{3v}^2B_1$	0.7	+1.1	-0.7	-4.0
$Be_8$	$D_{2h}^2A_1$	$C_2^2A$	1.1	-0.6	+0.6	2.9
	$D_{4h}^2A_{1g}$	$D_{2h}^2B_1$	2.7	-1.5	+1.5	18.5
$B_4$	$D_{4h}^2A_{1g}$	$D_{2h}^2A_g$	1.1	-0.6	+0.7	4.6
	$D_{2h}^2B_{1g}$	$C_{2h}^2B_g$	3.9	-0.3	+1.0	-4.5
$B_5$	$C_{2v}^2B_1$	$C_2^2B$	18.5	-0.3	+0.5	3.7
$B_6$	$C_{2v}^2A_g$	$C_2^2A$	7.6	-0.1	+0.7	20.0
$B_7$	$C_{2v}^2B_2$	$C_2^2A'$	0.0	-0.5	+0.9	-0.5
	$C_{2v}^2A_1$	$C_2^2A'$	11.7	+0.8	1.0	2.7
$B_8$	$D_{2h}^2A_1$	$C_{2h}^2A_g$	4.6	-0.1	+1.2	9.2
	$C_{2h}^2A_g$	$C_2^2A''$	2.8	-0.2	+1.6	23.5

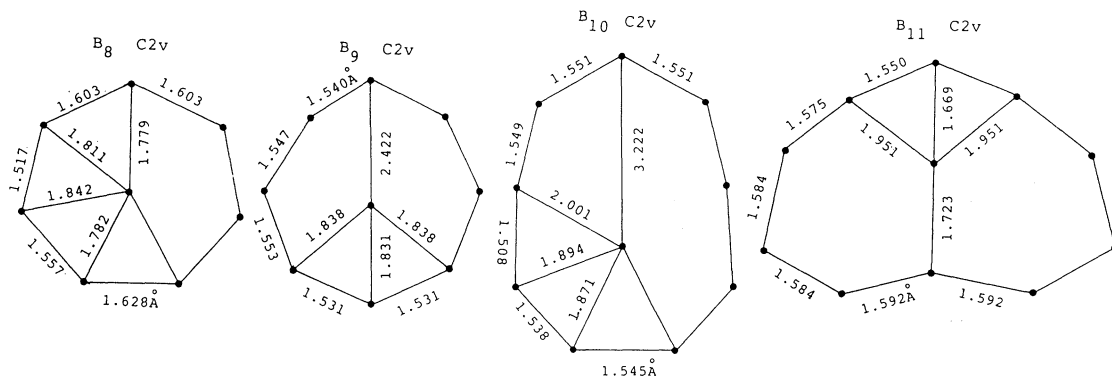
<sup>a</sup>ZP.E: The differences of zero point energies (kcal/mol).

<sup>b</sup>The differences of the entropies at 300 K (kcal/mol)



### B<sub>n</sub>, B<sub>n</sub><sup>+</sup>クラスターの安定構造

B<sub>2-12</sub>の中性とカチオンクラスターの構造、電子状態を調べ、B<sub>n</sub><sup>+</sup>クラスターの解離の機構を考察した。3-21Gと6-31G\*基底関数を用い、R(U)HF法で最適化した構造において、R(U)HF, R(U)MP4法でエネルギー値を計算した。3重項までのスピン多重度を考慮した。B<sub>3-12</sub><sup>+</sup>の構造はそれらの中性クラスターの、平面もしくは擬平面構造とほぼ同様に得られた。B<sub>6</sub>, B<sub>7</sub>, B<sub>7</sub><sup>+</sup>の capped pentagon構造、B<sub>12</sub>, B<sub>12</sub><sup>+</sup>の trigonal bipyramid構造を除き、8-11原子のクラスターは特徴として、中心に1原子を持つC<sub>2v</sub>環状構造を持つことがわかった。図1にB<sub>8-11</sub>クラスターのHF/3-21Gレベルでの最適化構造を示す。



最近のAnderson等のCID実験によると、B<sub>n</sub><sup>+</sup>の解離の最低出現ポテンシャルを持つ反応として (1) B<sub>n</sub><sup>+</sup> → B<sup>+</sup> + B<sub>n-1</sub> (2) B<sub>n</sub><sup>+</sup> → B + B<sub>n-1</sub><sup>+</sup> の2つの過程があり、6原子以下のクラスターカチオンの場合、過程(1)が優勢となり、よりクラスターが大きくなると、過程(2)が優勢となる。表2に解離エネルギーの計算値と出現ポテンシャルの実験値を示す。計算結果はほぼCID実験の傾向を再現した。

Calculated dissociation energies (eV) and experimental appearance potentials (eV)

Reagent B <sub>n</sub> <sup>+</sup>	Calculated dissociation energies				Experimental <sup>2)</sup> appearance potentials	
	MP4(SDTQ)/3-21G		MP4(SDTQ)/6-31G*		products B <sup>+</sup> + B <sub>n-1</sub>	products B + B <sub>n-1</sub> <sup>+</sup>
	products B <sup>+</sup> + B <sub>n-1</sub>	products B + B <sub>n-1</sub> <sup>+</sup>	products B <sup>+</sup> + B <sub>n-1</sub>	products B + B <sub>n-1</sub> <sup>+</sup>		
2	1.6		1.9		0.8+0.6	
3	3.0	3.8	4.0	5.0	2.3+0.6	4.3+0.7
4	3.2	4.7	4.5	5.2	2.4+0.6	8.0+1.5
5	3.7	5.8	4.5	6.3	3.6+0.6	7.1+0.6
6	4.3	3.2	4.9	3.7	3.2+0.7	2.7+0.6
7	5.3	5.8	4.0	5.1	4.8+0.5	5.5+0.7
8	4.8	4.7	7.3	7.3	6.2+0.7	4.2+0.5
9	3.6	3.9	-	-	4.3+0.7	4.0+0.5
10	3.3	4.0	-	-	5.6+1.0	5.4+0.5
11	2.6	3.1	-	-	6.5+0.8	5.6+0.8
12	5.6	4.6	-	-	7.0+1.5	5.5+0.5

### 4. 発表、出版実績

- 加藤、田中 J. Comp. Chem. 12, 1097 (1991)  
 加藤 日本化学会第62秋期年会、91年9月札幌  
 加藤、山下、諸熊 分子構造総合討論会、91年10月横浜  
 加藤、山下、諸熊 Chem. Phys. Lett. 190, 361 (1992)

分 DP2 施  
実 22,466  
許 36,000

## 徐冷モンテ・カルロ法による タンパク質の構造予測

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

○ 岡本祐幸、中沢隆（奈良女大理）、川合光（東大理）、福来正孝（京大基研）

### 1. 研究目的・内容

我々の目標は、タンパク質の三次元構造をアミノ酸配列の情報のみを使って *ab initio* に予想する事である。現段階では、構造が知られているタンパク質のフラグメントに於て、 $\alpha$ -helix や  $\beta$ -sheet を再現することによって、アルゴリズムの有効性を試している。本年度は、特に我々の徐冷方法（初期温度と最終温度の設定、等）の妥当性を再確認し、トリプシンインヒビター BPTI [16-36] 及び 副甲状腺ホルモン PTH [1-34] の構造計算を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

タンパク質の構造には、ポテンシャル・エネルギーの極小値に対応する準安定状態が無数に存在するため、シミュレーションが、最終的に、エネルギー最小値に対応する構造に到達することは至難の技である。我々はこの種の最適化問題に適すと考えられている徐冷モンテ・カルロ法を導入した。（川合、菊地、岡本、Protein Engineering 3, 85, 1989）エネルギーのパラメーターとしては ECEPP/2 と同じものを用いた。プログラムは我々が独自に開発・改良したもの (KONF90) を使用した。

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

### 3. 研究成果

まず、我々の徐冷法の妥当性について述べる。初期温度は 1000 K、最終温度は 250 K として 10000 モンテ・カルロ・ステップで指数関数的に温度を下げる訳であるが、この方法の是非を論じるため、enkephalin に於いて、一定温度のモンテ・カルロ計算によって、比熱を求めたところ、Fig. 1 のようになった。図から分かるように比熱が 300 K 付近でピークを持ち、その近傍で温度をゆっくり下げる、我々の方法が妥当であることが分かる。更に最終温度が 250 K で十分低いかについては、BPTI [16-36] に於いて、一定温度のモンテ・カルロ計算により構造がどれぐらい揺らぐかを求めたところ、Fig. 2 のようになった。つまり、250 K では構造が 1 Å 程度しか揺らがないことが分かった。この精度は我々の当面の目的には十分である。

次に、BPTI [16-36] の構造予想を行ったところ、X線解析で知られている  $\beta$ -sheet に似た構造が得られた。この構造と X線解析から得られた自然構造を Fig. 3 に比べる。しかし、この構造はエネルギー最小構造には対応していない。よって、フラグメントにしてしまうと  $\beta$ -sheet は安定ではないことが分かった。

最後に、PTH [1-34] の構造予想を行ったところ、NMR 解析で知られている、ふたつの  $\alpha$ -helix を正しい場所（残基 2-10 及び 18-22）に持つ構造がエネルギー最小状態として得られた。この構造のステレオ図を Fig. 4 に示す。

以上の結果から、徐冷モンテ・カルロ法の有効性が確認できた。

4. 発表・出版実績

岡本

中沢、岡本、川合、福来

岡本、川合、中沢、福来

岡本、福来、川合、中沢

中沢、岡本、川合、福来

岡本、菊地、川合

中沢、川合、岡本、福来

岡本、菊地、中沢、川合

京都大学基礎物理学研究所短期研究会、91年3月京都

日本化学会秋季年会、91年9月札幌

日本物理学会秋季年会、91年9月札幌

国際会議「Lattice 91」、91年11月筑波

Nuclear Physics B (Proc. Suppl.) (1992) 印刷中

日本化学会春季年会、92年3月大阪

Chemistry Letters (1992) 投稿中

Protein Engineering (1992) 投稿中

Chemistry Letters (1992) 投稿中

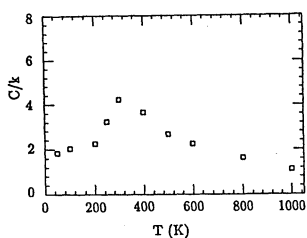


Fig. 1. Specific heat of enkephalin.

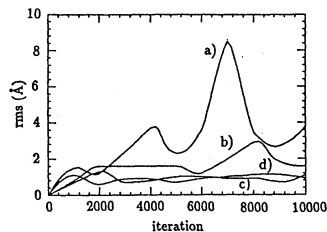


Fig. 2. rms deviations from initial structure for BPTI[16-36]: a)  $T = 650$  K, b)  $T = 450$  K, c)  $T = 350$  K, d)  $T = 250$  K.

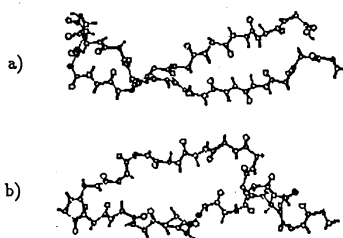


Fig. 3. Comparison of BPTI[16-36] structures: a) X-ray structure (refined), b) obtained structure that resembles a).

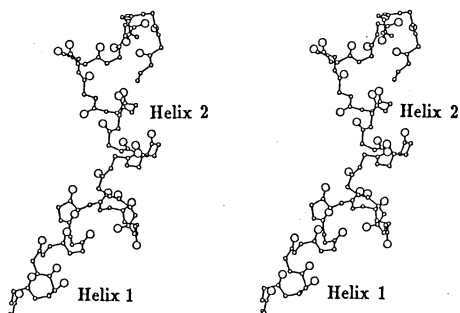


Fig. 4. The lowest-energy conformation of PTH(1-34) in 20 SA runs. Only the backbone structure is shown.

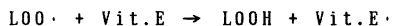
分	DP6 施
実	32,038
許	32,000

○長岡伸一、沢田公平、伊藤慎吾、森本仁士（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分子軌道計算による研究」について述べる。この研究は、長岡伸一、沢田公平と愛媛大学理学部の村上大祥、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。



そこでビタミン E の脂質抗酸化反応を詳細に検討するために、AM1および ab initio 分子軌道法を用いて、反応のポテンシャル面を計算することを試みた。

### 2. 研究方法・計算方法

図 1 のモデル反応において、R1とR2を固定し、それ以外の分子構造を最適化した。このような計算をR1とR2を変化させて187点にわたって行い、反応のポテンシャル面を求めた。AM1計算はMOPACを使い、ab initio計算は基底関数にSTO-3Gを用い Gaussian86を使って行った。

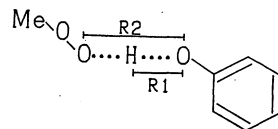
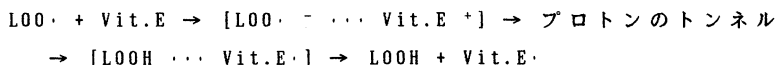


図 1 モデル反応

### 3. 研究成果

AM1法によるポテンシャル面の計算結果を図 2 と図 3 に示す。図 2 は等高線図、図 3 は鳥瞰図である。図 2 において等高線間のエネルギー差は、0.13eVである。直接的な水素引き抜き反応(I→III)は、ポテンシャルの高い山に邪魔をされ進行しにくい。図 2 に示したように反応は、むしろエネルギー勾配の最も小さい経路を通り進行する。始状態(I)より、CH<sub>3</sub>OO·とφOHが接近してポテンシャルの峠(鞍点II)へ向かう。その間に、CH<sub>3</sub>OO·とφOHが相互作用してφOHからCH<sub>3</sub>OO·へ部分的な電子移動が起こる。R1=1.0Å, R2=2.2Å付近が鞍点である。図 2 におけるフェノールの部分(φOH)だけの電荷を見ると鞍点付近で急激に変化している。この結果は、反応において電荷移動が重要な役割を果たしていることを支持している。反応は鞍点下のトンネル(点線の部分)を経て終状態(III)へ向かう。ab initio計算でも同様な結果が得られた。ビタミン E の抗酸化反応の反応機構は次のように書ける。



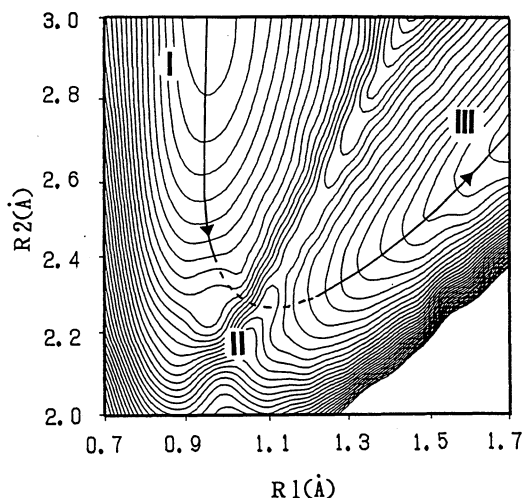


図2 反応のポテンシャルの等高線図

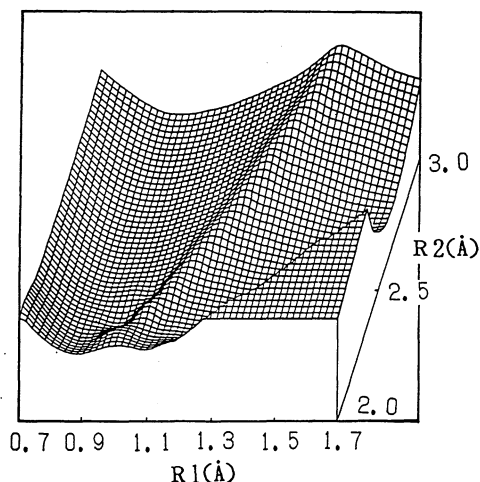


図3 反応のポテンシャルの鳥瞰図

#### 4. 出版実績 (一部を示す)

##### (1) 励起状態におけるプロトン移動反応

1) U. Nagashima, S. Nagaoka, and S. Katsumata, Investigation of Dynamic Processes in Low Lying Ionic States of *o*-Hydroxybenzaldehyde, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3532 (1991).

2) S. Nagaoka and U. Nagashima, Effects of Node of Wave Function upon Photochemical Reactions of Organic Molecules. 2, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4006 (1991).

3) 長岡伸一、化学、生物学、物理学における光誘起プロトン移動ダイナミクス、*学術月報*, **44**, 78 (1991).

4) 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.*, **95**, 10229 (1991).

##### (2) ビタミンEの抗酸化反応

1) 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).

2) 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*, **65**, 453 (1991).

3) S. Nagaoka, A. Kuranaka, H. Tsuboi, U. Nagashima, and K. Mukai, Mechanism of Antioxidant Reaction of Vitamin E. Charge Transfer and Tunneling Effect in Proton-Transfer Reaction, *J. Phys. Chem.*, **96**, 2754 (1992).

##### (3) ピリジン類の低位三重項状態の研究

1) S. Akiyama, S. Yamauchi, N. Hirota, and S. Nagaoka, The Lowest Excited Triplet State of 4-Cyanopyridine Studied by time-Resolved EPR, Phosphorescence, and ab Initio Calculation, *J. Phys. Chem.*, submitted.

分	DP8 施
実	10.413
許	10.400

○ 小野豊郎 (東工大理), 山縣敦, 加園克己, 上野陽太郎, 尾関之康, 田口善弘

### 1. 研究目的・内容

界面の最も身近な例は水と水蒸気のそれであろう。液相と気相の2相共存系の界面に関する研究はファン・デル・ワールズにまでさかのぼることができる。その系の統計力学模型の一つは、 $S=1/2$  イジング模型 (スピン変数が二つの状態をとる) であって、これまでに多くの研究がなされてきた。スピン変数が二つ以上の多くの状態をとるとき、界面の性質はどうなるだろうか。この系にはポッツ模型やクロック模型が対応し、その相転移と臨界現象に興味もたれている。

本研究の目的は、さまざまなスピン系の界面に関する物理量—界面エネルギー、界面張力、磁化のプロファイル、界面吸着量など—をモンテカルロシミュレーション (MCS) で数値的に求め、相転移温度、臨界指数、秩序相の力学的性質を調べることにあつた。また、粉体の対流運動や流体の発達乱流も調べる。

### 2. 研究方法・計算方法

われわれは、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 MCS で求めそれらの差をとり、数値積分をおこな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。

### 3. 研究成果

3 状態反強磁性ポッツ模型に KT 的な中間相があることを示した。

粉体の対流運動は 1831 年以来的の問題であつた。新しい数値模型を提案することによって、この現象が動的相転移であることを示した。

流体の発達乱流のシミュレーションは超大型計算機でのみ可能であつた。その格子渦管模型を提案して、小さい計算機でのシミュレーションを可能にした。

XY スピングラスの下部臨界次元が  $d \geq 4$  であることをボゴリューボフ不等式を応用して結論し、MCS などと矛盾しない理論を示した。

ランダム系の模型の一つ、マティス模型を非対称化して、その相図と臨界指数を計算した。ランダム系における臨界現象の普遍性及び多重臨界現象などを考察する手掛りを与えた。

2 次元および 3 次元格子上のブルーム-エメリー-グリフィス模型の磁気相図を得た。3 次元でリエントラント相転移、二重リエントラント相転移、逐次相転移の存在を MCS で確認した。2 次元でリエントラント相転移は存在しないと結論した。

弱い 1 次相転移においてさえも、界面吸着量は漸近領域に速く近づくことを示した。

3 次元 4 状態反強磁性ポッツ模型は、強磁性的な次近接相互作用のあるとき、1 次相転移することがわかつた。

### 4. 発表・出版実績または予定

山縣 Z. Phys. B84 (1991) 419 'Finite-size scaling for the interfacial adsorption phenomena'

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'

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 Anti-ferromagnetic Potts Model'

- 小野・Marco De Meo 日本物理学会第46回年会 1991年9月札幌 '界面の方法による3角およびFCC格子上の反強磁性ポッツ模型の相転移'
- 上野・加園 日本物理学会第46回年会 1991年9月札幌 '一般的6状態クロックモデルにおける不完全秩序相と相転移'
- 田口 日本物理学会第46回年会 1991年9月札幌 '粉体の対流運動の数値モデル'
- 尾関・上野 日本物理学会第46回年会 1991年9月札幌 '界面の方法による磁場中  $\pm J$  Ising モデル'
- 加園 日本物理学会第46回年会 1991年9月札幌 'Potts 模型の界面自由エネルギーのクラスター近似'
- 山縣・加園 日本物理学会第46回年会 1991年9月札幌 '1次相転移における界面吸着現象'
- 尾関・上野 Proceeding of International Meeting in Computational Physics for Condensed Matter Phenomena 'Phase Diagram and Ordered Phase of  $\pm J$  Ising Model by Interfacial Method' 印刷中
- 小野・山縣 J. Magn. Magn. Mater. **104-107** (1992) 257 'Interface profile of Kosterlitz-Thouless phase of 3-state antiferromagnetic Potts model'
- 加園・小野 J. Magn. Magn. Mater. **104-107** (1992) 282 'A phase diagram for the  $S = 1$  BEG model'
- 田口 Proceedings of Dynamics of Pattern Formation in Complex Dissipative Systems 'Numerical modeling of convective motion in granular materials' 印刷中
- 田口 Proceedings of Slow Dynamics in Condensed Matter 'A numerical modeling of convective motion in granular materials' 印刷中
- 田口 Phys. Rev. Lett. 'A new origin of a convective motion : Elastically induced convection in granular materials' 投稿中
- 加園・小野 Z. Phys. B 'Re-entrant phase transitions of the Blume-Emery-Griffiths model I. —Monte Carlo simulations on the simple cubic lattice—' 印刷中
- 加園・小野 Z. Phys. B 'Re-entrant phase transitions of the Blume-Emery-Griffiths model II. —Staggered quadrupole phase boundaries for  $J_1 = 0$  in the two and three dimensions—' 印刷中
- 山縣 Z. Phys. B 'Interfacial adsorption phenomena at a weakly first-order phase transition' 印刷中
- 小野 日本物理学会第47回年会 1992年3月横浜 '一般化クロック模型の相転移理論'
- 上野・加園 日本物理学会第47回年会 1992年3月横浜 '3次元一般化6状態クロックモデル IV : 解析計算'
- 田口 日本物理学会第47回年会 1992年3月横浜 '粉体の対流運動の数値モデル II'
- 尾関 日本物理学会第47回年会 1992年3月横浜 'ランダムな秩序に共役な境界条件を用いた  $\pm J$  イジングモデルの数値計算'
- 加園・上野 日本物理学会第47回年会 1992年3月横浜 '3次元一般化6状態クロックモデル III : モンテカルロ法による精密計算'
- 山縣 日本物理学会第47回年会 1992年3月横浜 '立方格子上の次近接強磁性相互作用のある4状態反強磁性ポッツ模型の1次相転移'
- 田口 Europhys. Lett. 'Powder Turbulence : Direct onset of turbulent flow' 投稿中
- 田口・高安 Physics D 'Homogeneous isotropic fluid turbulence simulated with the lattice vortex tube model' 投稿中
- 田口・高安 Phys. Rev. Lett. 'Non-Gaussian distribution in Random advection dynamics' 投稿中
- 尾関・西森 Phys. Rev. B 'Lower critical dimension of the XY spin glass' 印刷中
- 尾関 J. Stat. Phys. 'Phase Diagram and Critical Properties of the Asymmetric Mattis Model' 投稿中
- 山縣 J. Phys. A 'A first-order phase transition in the three-dimensional four-state antiferromagnetic Potts model' 投稿中

分	DQφ 施
実	8,808
計	8,800

電子相関を考慮した分子の電子状態の研究

Study on the electronic states of molecules with consideration of electron correlation effects

○山本茂義 (中京大学教養部)

## 1. 研究目的・内容

電子相関効果を考慮し、分子の電子状態を高精度で計算する理論的方法・ソフトウェアを開発する。化学反応過程の追跡、遷移金属錯体などへの応用をねらっているため、基底状態のみならず開殻系・励起状態も扱えることが必須の条件である。本研究は名古屋大学平尾公彦教授と共同で進めている。

## 2. 研究方法・計算方法

Hirao により提唱された generalized SAC 法 (GSAC 法) を具体化するためのソフトウェアを作成する。この方法では、基底状態・開殻系・励起状態の電子相関効果を計算することができる。

GSAC 法では、CASSCF 法と同様に分子軌道を、core、active、virtual に分類する。active 軌道を含んだ励起に関与する T 演算子と、active 軌道に関与しない、core から virtual への励起演算子である R 演算子を定義し、波動関数を以下のようにとる。

$$\Psi^v = \exp(\mathbf{R}) \Phi_{\text{ref}}^v ; \quad \Phi_{\text{ref}}^v = \mathbf{T}^v \Phi_{\text{core}} \quad (1)$$

ここで、 $\Phi_{\text{core}}$  は多配置参照関数を生成するための元になる単一配置である。参照関数  $\Phi_{\text{ref}}$  は通常、CAS (complete active space) を含むようにとる。以下の 2 式が T および R を決定する方程式である。

$$\langle \Phi_{\text{core}} \mathbf{T}_I | e^{-\mathbf{R}} \mathbf{H} e^{\mathbf{R}} | \Phi_{\text{ref}} \rangle = E \langle \Phi_{\text{core}} \mathbf{T}_I | \Phi_{\text{ref}} \rangle \quad (2)$$

$$\langle \Phi_0^v \mathbf{R}_J | e^{-\mathbf{R}} \mathbf{H} e^{\mathbf{R}} | \Phi_{\text{ref}} \rangle = 0 \quad (3)$$

まず、(2) 式を解いて T を求め、その T を用いて (3) 式から R を得て、それを用いて (2) 式から T を求めるという操作を self-consistent になるまで繰り返す。この SCF 操作は、T と R の coupling の効果を取り込むことに相当する。この操作を macro iteration と呼ぶことにし、(3) 式自身を iterative に解く操作を micro iteration と呼んで区別することにする。(2) 式は通常の CI である。(3) 式は従来の single-reference の SAC の方程式と同様の形をした連立一次方程式であり、今までに開発されてきた SAC のプログラムを部分的に流用することができる。

理論の有効性を調べるためのパイロットプログラムを作成し、H<sub>2</sub>O 分子を対象にしてテスト計算を行う。DZ 基底関数を用いた H<sub>2</sub>O 分子の計算は、過去の多くの研究者のデータが蓄積されており、MRSDCI、FULL-CI などの結果が利用できるため、これらと GSAC の結果を比較する。将来的には、パイロットプログラム作成から得られた経験をふまえて本格的な実用プログラムの作成に移る。

HONDO7 プログラムを CASSCF 計算に使用している。



### 3. 研究成果

実際の T、R 演算子は 1・2 電子励起までに限定する。Hamiltonian の計算には bonded function を用いている。基底関数は Huzinaga と Dunning による DZ である。平衡核間距離 (Re)、1.5 Re、2.0 Re の 3 点を計算する。まず、CASSCF 計算を行うが、O-H 結合の解離を表現するのに最低必要となる 2 個の結合性軌道と 2 個の反結合性軌道、計 4 軌道を active orbital に選び、この 4 個の軌道に 4 電子をばらまく。従って、最高 4 電子励起までで CAS が生成される。CAS の次元数は 12 である。reference configuration (T 空間) はこの CAS と、閉殻系の Hartree-Fock 配置から 1・2 電子励起で得られる電子配置を用いて、とりあえず試してみた。この reference configuration の数は十分なものではなく、プログラムのテストのために選んでいるものである。従って、以下に出てくるデータはまだ、中間結果の段階であることに留意していただきたい。

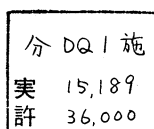
(3) 式から R を求めるための micro iteration は 3 回程度で収束した。また、T と R の coupling は小さく、(2) - (3) 式の macro iteration は 1 回で収束し、収束上の問題は全くなかった。

	1.0 Re	1.5 Re	2.0 Re
RHF	-76.00984	-75.80353	-75.59518
CASSCF	-76.06289	-75.92435	-75.82723
GSAC	-76.15474	-76.00588	-75.89060
FULL-CI	-76.15787	-76.01452	-75.90525

FULL-CI との差が核間距離が大きいほど拡大する傾向にあるが、これは現在、試しに用いている reference configuration (T 空間) が小さいためである。Hartree-Fock 配置からではなく CAS からみて 2 電子励起まで含めて生成される configuration を reference configuration に選べば解決される問題である。つまり、Hartree-Fock 配置から見れば 6 電子励起まで含める必要がある。現在、reference configuration を拡張するため、プログラムを改訂中である。

### 4. 発表・出版実績または予定

山本、柏木            日本化学会第62秋季年会、91年9月北大(札幌)  
平尾、山本、小畑    分子構造総合討論会、91年10月慶応大(横浜)



(理研、分子研) ○橋本健朗

## 1. 研究目的、内容

水分子と金属原子、イオンから成るクラスターを分子線で生成する実験が盛んに行われているが、クラスターの生成過程や構造に関する情報を得る効果的な手段がないため理論的な研究が待たれている。また、電氣的に中性な金属と水分子のクラスターを光イオン化して金属イオンと水分子のクラスターを生成することが、溶液中での金属イオンの水和過程のモデルと成り得るのかどうかは大変興味深く、重要な課題である。本研究では、分子軌道法を利用して Li, Be, Na, Mg 原子、イオンの水和を系統的に研究した。

## 2. 研究方法、計算方法

基底関数に3-21Gを用い、開殻系は非制限SCF法、閉殻系は制限SCF法で構造を最適化し、振動解析を行った。プログラムはGaussian-86及びGaussian-90を主に用いた。

## 3. 研究成果

(1)  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ の水和構造はいずれのイオンについても水が1つでは $\text{C}_{2v}$ 、2つでは $\text{D}_{2d}$ 、3つでは $\text{D}_3$ 、4つでは $\text{S}_4$ の対称性を持つ。

$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ は $\text{D}_3$ 、 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ はTh対称が安定構造だが $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ のTh対称からのずれは、水分子同士の水素結合による安定化のためと考えられる。

(2) 金属原子の水和では、各金属原子に共通して水が1つの時は $\text{C}_{2v}$ 構造、水が2つの時はCs構造が最安定構造である。3つの水分子が水和した場合、最もエネルギーの低い構造は、Liでは $\text{C}_3$ 構造 (Fig. 1.1(a))、Be, Mgでは $\text{C}_{2v}$ 構造

(Fig. 1.1(b)) NaではCs構造 (Fig. 1.1(c)) である。これから、LiとNaでは水和数が3になると金属原子と3つの酸素が直接結合した構造が最安定であるのに対し、BeとMgでは金属と結合した水の水素に2つの水分子が結合した方が安定である。4つの水分子が水和した金属原子の最適化構造をFig. 1.2にまとめた。Li( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>4</sub>には、 $\text{C}_4$ (Fig. 1.2(a)),  $\text{C}_2$ (Fig. 1.2(b))とCs (Fig. 1.2(d))からわずかに変形した $\text{C}_1$ 対称のエネルギー極小構造があるが、 $\text{C}_1$ 構造が最も安定である。Be( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>4</sub>とMg( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>4</sub>には $\text{C}_2$ 対称の二つのエネルギー極小構造(Fig. 1.2(b)とFig. 1.2(c))が見つかった。エネルギーはBe( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>4</sub>ではFig. 1.2(b)の構造の方が6.7 kcal/molだけFig. 1.2(c)の構造よりも低いのに対し、Mg( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>4</sub>では反対にFig. 1.2(c)の構造の方が4.2 kcal/molだけFig. 1.2(b)の構造よりも低い。Na( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>4</sub>では $\text{C}_4$ 構造とCs構造がエネルギー極小構造だが、 $\text{C}_4$ 構造の方がエネルギー

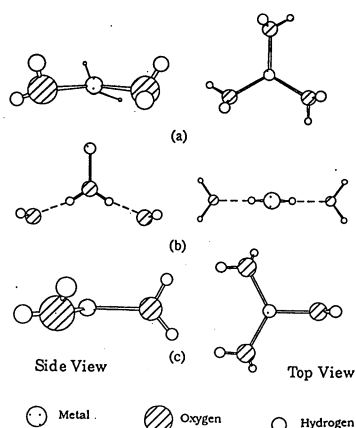


Fig. 1.1. The optimized structures of  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Be}, \text{Na}$  and  $\text{Mg}$ ). The side view is left on the left and the top view is on the right. (a)  $\text{C}_3$ . The most stable structure for  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3$ . (b)  $\text{C}_{2v}$ . The most stable structure for  $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3$  and  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3$ . (c)  $\text{C}_s$ . The most stable structure for  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ .

ギーが低い.

(3) 6つ水和した金属原子の最適化構造をFig.1.3とFig.1.4にまとめた6つの水分子と金属が直接結合した構造(Fig. 1.3 (a)-(e))よりも、3つの水が第2層を形成するFig. 1.4の構造の方がいずれの金属原子についてもエネルギーが低く、金属元素の違いによる安定構造の違いは見られない. Fig. 1.4の構造はいずれの金属原子についてもエネルギー極小構造である.

(4)  $\text{Be}^+$ 、 $\text{Mg}^+$ に水和した構造は、水が1つの時は $\text{C}_{2v}$ 構造、水が2つの時は2つの水が等価な $\text{C}_{2v}$  ( $\text{Be}^+$ )及び $\text{C}_2$  ( $\text{Mg}^+$ )構造が最安定構造である. 水が3つの時には、 $\text{Be}$ 、 $\text{Mg}$ 原子の水和と異なり、直接3つの酸素とイオンが結合した $\text{C}_3$ 構造が両方の金属イオンで最安定になった. しかし、4つの水の酸素と一価金属イオンが直接結合した安定構造はなかった.  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ では、 $\text{C}_2$ (Fig. 1.2(b))と $\text{Cs}$ (Fig.1.2(c))のエネルギー極小構造があったが、 $\text{Cs}$ 構造のエネルギーの方が低い.  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ については $\text{Be}^+$ と同様に $\text{C}_2$ 対称のエネルギー極小構造が見つかったが、それよりもエネルギーの方低い、 $\text{Cs}$ 構造で虚数の分子振動数が計算されたため、最安定構造は、 $\text{C}_1$ 対称を持つと予想される. このことから、 $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 及び $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ では4つ目の水から第2層を形成し始めることがわかった.

(5)  $\text{Li}$ 原子の水和エネルギーは水和数4でやや減少し、 $\text{Na}$ 原子では水和数4で大きく増加する.  $\text{Be}$ と $\text{Mg}$ 原子では第二層を形成する水和数3で水和エネルギーが増加する. 一方、 $\text{Be}^+$ 、 $\text{Mg}^+$ では第二層を形成し始めても水和数増加に伴う水和エネルギーの減少傾向に変化はなく、金属原子に比べて非加成性が著しい.

(6) 水和金属原子の最安定構造で、Koopmansの定理からイオン化ポテンシャルを求めると、水和数が4までは徐々に減少するが、水和数が4と6ではほとんど変化がなくなる. また、水和数6でのイオン化ポテンシャルはバルクでの実験値によく一致することもわかった.

(1) - (6) から、金属原子と水分子の相互作用が小さい場合には、水素結合によって出来る水のクラスターに金属原子が結合していると考えられる.

#### 4. 発表、出版実績

橋本、クラスター研究会、91年11月東京

橋本、岩田 分子構造総合討論会、91年11月横浜

橋本、長村 J. Chem. Phys., 92, 1121(1991)

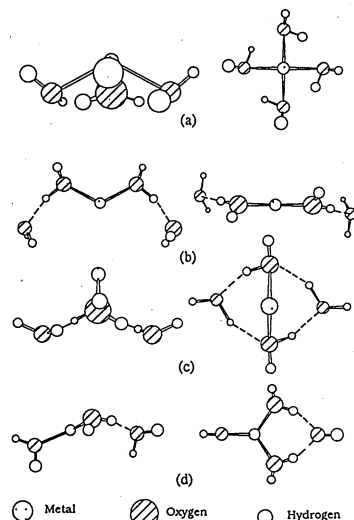


Fig.1.2 The optimized structures of  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4$ . ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Be}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Be}^+$  and  $\text{Mg}^+$ ). The side view is on the left and the top view is on the right. (a)  $\text{C}_4$ . The most stable structure for  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$ . (b)  $\text{C}_2$ . The most stable structure for  $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4$ . (c)  $\text{C}_2$ . The most stable structure for  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ . (d)  $\text{Cs}$ . The most stable structure for  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ .

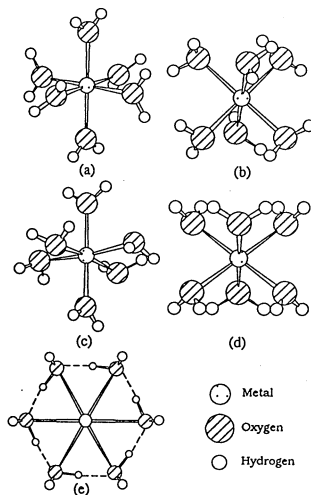


Fig.1.3 The optimized structures of  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ . ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Be}, \text{Na}, \text{Mg}$  atom s). (a)  $\text{C}_{2h}$ . (b)  $\text{D}_{3d}$ . (c)  $\text{D}_{2d}$ . (d)  $\text{D}_3$ . (e)  $\text{C}_s$

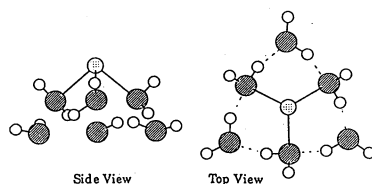


Fig.1.4 The optimum structure of  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ . ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Be}, \text{Na}$  and  $\text{Mg}$ ). The energy of this structure is lower than those of the structures in fig. 1.3 for all of the metal atoms studied.

分	DQ2 施
実	25,848
許	57,200

## 複合液体の非線形ダイナミクス

### Nonlinear Dynamics of Complex Fluids

○土井 正男、金田 行雄、関本 謙、福本 康秀、松本 充弘、  
白田 成男、シー ハワード（名大工）、榎本美久（名大理）、吉川 研一（名大教養）

#### 【はじめに】

複合液体（complex fluids）とは高分子・コロイド・ミセル・液晶など内部にメソスコピックなスケールの構造を持つ液体である。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。本年度は、

- 非定常電場下あるいは平行平板間での電気粘性流体の挙動
- ゲル電気泳動法におけるDNAの挙動

を課題として、主として分子動力学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。

#### 【電気粘性流体の kinetics】

エレクトロレオロジー効果（ER 効果）とは電場を加えると、流体の粘性が著しく増加し、あたかも流体が固化したように見える現象をいう。このような性質を持つ流体はエレクトロレオロジー流体（ERF）と呼ばれ、新しい機能を持った流体素子として自動車のブレーキ・油送管のバルブ等、様々な応用が考えられている。

現在知られている ERF の多くは、直径数  $\mu\text{m}$  の微粒子を絶縁性の溶媒に分散させた系である。このような系に電場を加えると、誘起された双極子間の相互作用により、微粒子が鎖状の凝集体を形成し、ER 効果が発生すると考えられている。したがって ER 効果の発現においては、凝集体の形成過程のダイナミクス、ならびに凝集体の構造と ER 効果の関連を知る必要がある。このような観点から我々は計算機を用いて微粒子の従う運動方程式を解き、ER 効果の微視的な機構を研究している。

#### 1. 双極子相互作用をするコロイド粒子の凝集

ランダムに分散した系に電場を加えたとき、粒子が鎖状の凝集体を形成する過程を計算機実験により調べた。ERF のモデルとして 誘電率  $\epsilon$ 、直径  $a$  で電氣的に中性な球が誘電率 1、粘性係数  $\mu$  の絶縁体中に分散している系を考える。ERF 粒子の粒径は  $10\mu\text{m}$  程度なのでブラウン運動は考慮しない。 $i$  番目の粒子についての運動方程式は慣性項と流体力学的相互作用を無視する近似で次のように書ける：

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{1}{\zeta} \left[ \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{\text{electro}}^{ij} + \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{\text{repulsion}}^{ij} + \mathbf{V}_i(\mathbf{r}_i) \right] \quad (1)$$

ここで  $\zeta \equiv 3\pi\mu a$  は粒子が流体中を動くときの摩擦係数であり、 $\mathbf{F}_{\text{electro}}^{ij}$  は  $i$  番目の粒子が  $j$  番目の粒子からうける双極子-双極子相互作用を表わし、 $\mathbf{F}_{\text{repulsion}}^{ij}$  は  $i$  番目と  $j$  番目の粒子間の剛体反発力を表わす。また  $\mathbf{V}_i(\mathbf{r}_i)$  は  $i$  番目の粒子の位置の流体の速度を表す。ランダムな初期状態から出発し (1) の古典的運動方程式を数値積分することで ERF クラスターの形成過程を調べた。粒子のつくる鎖状凝集体の典型的な形を図 1 に示す。解析の結果、粒子の作るクラスターサイズの分布  $P(n, t)$  については次のスケールリングが

成り立つことが分かった：

$$P(n, t) = \langle n \rangle^{-2} f(n/\langle n \rangle)$$

ここで時刻  $t$ 、体積分率  $\phi$  での鎖の中の平均の粒子数  $\langle n \rangle$  は

$$\langle n \rangle \propto \phi^{0.85} t^{0.39}$$

を満たす。この時間依存性は “hierarchical model” を用いて計算した結果の  $\langle n \rangle \propto \phi^{0.6} t^{0.4}$  に近いことが分かった。またこの結果は Vorobeva などの実験によって得られている値とも一致した。

## 2. 交流電場の下での ERF の凝集とレオロジー

交流電場やパルス電場のような非定常電場の下での ERF のレオロジ的応答は応用の立場から重要な問題である。最近、加藤と村上是シリコン油に分散させたシリカ球のずり応力の周波数依存性を調べ、ずり応力の電場周波数依存性が、加えるずり速度によって変わることを見いだした。このような実験結果は、非定常電場の下でのクラスターの成長過程と関係づけて考えることができる。我々は、計算機実験によって非定常電場の下での平均の応力を、周波数、濃度を変えて求めた。用いた ERF のモデルは上で述べたものと同じである。加える電場として、正弦電場、および方形波を用いた。

計算の結果、図 2 に示すようにどちらの電場でも周波数を変えると、平均の応力に極小が見られることが分かった。理論的に取扱いやすい方形波の場合についてさらに詳しく調べた。濃度やずり速度を様々に変えた計算機実験の結果から、この極小を与える周波数は濃度にはよらず、また、ずり速度にほぼ比例することが明らかとなった。

応力の極小の原因を調べるために、電場の各位相における応力のアンサンブル平均を求めてみると、系には 2 つの緩和時間があることが分かった。即ち、電場を加えたときに凝集体が形成される時間  $\tau_{form}$ 、および電場を切ったときに凝集体が壊れる時間  $\tau_{break}$  である。低い ERF 濃度では  $\tau_{form} \gg \tau_{break}$  となる。周波数が低いところでは応力は、常に印加電場に対して定常状態にある (図 3)。周波数が高くなり  $\omega\tau_{form} \approx 1$  となると、凝集体が形成しきらないうちに電場が切られるので、平均の応力は減少する (図 4)。しかしさらに  $\omega\tau_{break} \approx 1$  となると、凝集体が壊れる前に再び電場が加わるため凝集体が実際上壊れなくなり、逆に応力が増大する (図 5)。このような理論的考察からスケーリング則を見だし、加藤らの実験と良く合うことを確認した。

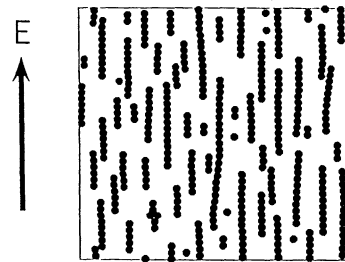


図 1

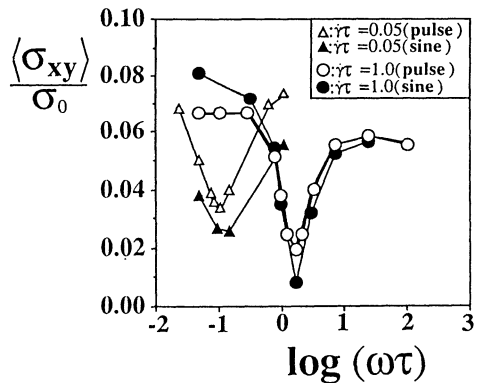
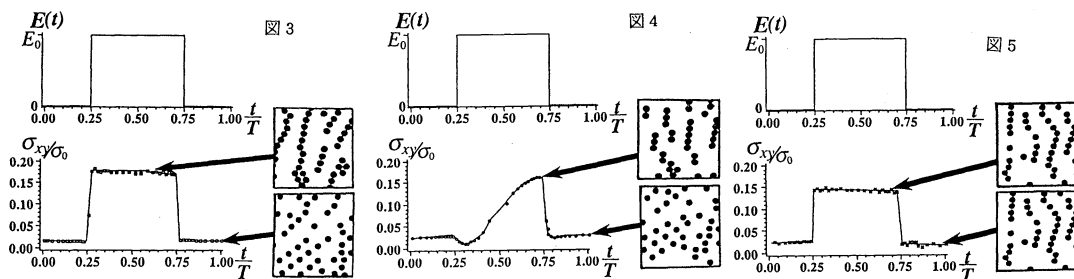


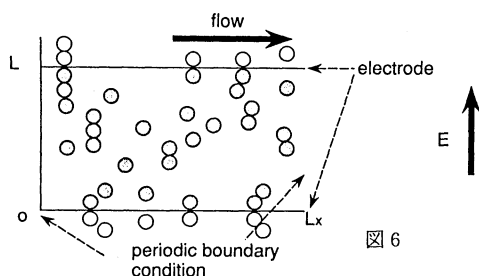
図 2



### 3. 平行平板間を流れる ERF の速度分布

平行平板の間をニュートン流体が流れるとその速度分布は放物形となるが、ERF の粘性は流速に対し非線形であるためその速度分布は放物形とはならない。このため速度分布を求めるには、粒子の運動方程式を流体の運動方程式と連立させて解かなければならない。

ここでは ERF 実験に用いられているセルについて速度分布を求めてみた。このセルは図 6 に示すように平行平板の両端に電極が取り付けられ、両端に圧力差がかけられるようになっている。このときの粒子の流動と、流れ場を上と同様の計算機実験により求めた。図 7 に示した通り、粒子の速度は平板の中央ではほぼ一定となるビンガム塑性流体的になることがわかった。現在、電場および圧力差と流量との関係を詳しく調べている。



### 【ゲル電気泳動法における DNA のダイナミクス】

ゲル電気泳動法は DNA の分離解析に欠かせない技術であるが、定常電場の下では鎖長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。

我々は、ゲル中の DNA 分子をモデル化し、溶媒からの熱的揺らぎも含めた計算機実験 (Brownian dynamics) を行うことにより、その動的挙動を明らかにしようとしている。実際の DNA 分子の挙動を十分に再現できるモデルが構築できれば、電気泳動現象の原理的解明に役立つと共に、新しい分離法を開発する際の物性予測としても有用となろう。

#### 1. モデル

これまで、最も簡単なモデルとして、バネで結ばれた荷電球が障害物 (ゲル繊維) のおかれた 2 次元平面上を外場に従って移動していくというバネ-ビーズモデルを用いて計算を行ってきた。シミュレーションの結果、このモデルが顕微鏡での直接観察に対応した形態変化を示すことが確認されたほか、定常電場

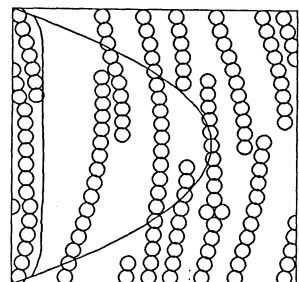


図 7

での band inversion の可能性など幾つかの興味ある知見を得てきた。しかし易動度のゲル濃度依存性などさらに詳細な検討を進めるには、このモデルではうまく定義できない持続長(曲がり易さ)の概念を取り入れる必要がある。このため、新たに弾性エネルギーを考慮にいたれたモデルを開発した。このモデルはさらに、完全にランダムに配置された障害物に対してもシミュレートできるよう改良されており、今後実験的にも重要となってくるであろうゲルの構造性を取り込めるようになっている。

## 2. 定常電場

図8に定常電場中での易動度の鎖長・電場依存性を示した。定性的にはバネビーズモデルの結果に近く、強い電場の下では鎖長の大きいものほど易動度が上がるという band inversion が見られる。これは、鎖長の大きいDNAはゲル中で電場方向に伸びたコンフォメーションをとるためである。このことは、分子量の大きなDNAがほぼ一定の易動度を示すために定常電場下では分離不能であるという実験事実にはほぼ対応したものである。こうしたコンフォメーション変化は特に高密度ゲルにおいて顕著である。

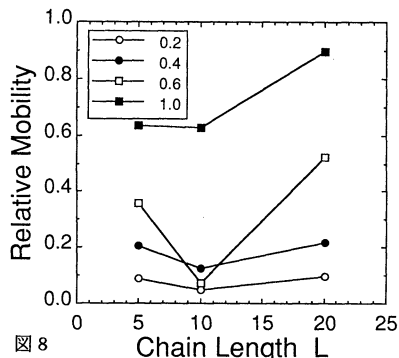


図8

## 3. 非定常電場

種々の非定常電場中のDNAの形態変化についてもシミュレーションを進めている。その一例として、図9に直交電場をかけたときのコンフォメーション変化を示した。もとの電場方向に伸びていたDNAが、新しい電場方向に再配向するのに時間がかかる様子がわかる。直交電場ゲル電気泳動法はこの配向緩和時間が分子量に依存することを利用していていると考えられるが、現在その詳細を検討中である。

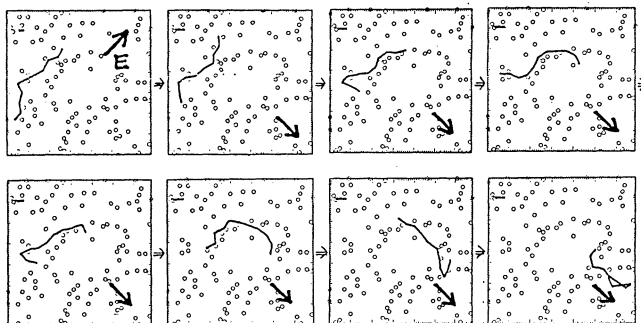


図9 直交電場下でのDNAのコンフォメーション変化

### 【発表実績】

1. H.T. See and M. Doi, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2778-2782 (1991).
2. H.T. See and M. Doi, submitted for publication in J. Rheology
3. シー・土井、日本レオロジー学会誌、投稿中
4. H.T. See and M. Doi, Towa Symposium (福岡、1991年11月)
5. 田村・土井、分子シミュレーション討論会 口頭発表(横浜、1991年12月)
6. M. Matsumoto and M. Doi, Int. Seminar on phys. chem. of macromolecules (USSR, July, 1991).
7. 松本・土井、日本生化学会大会 口頭発表(東京、1991年10月)
8. 松本・土井・吉川・南川・松沢、日本分子生物学会年会 口頭発表(福岡、1991年12月)
9. 松本・土井、分子シミュレーション討論会 口頭発表 (横浜、1991年12月)

分	DQ3 施
実	4,056
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

石鹼分子、脂質分子、ブロック共重合体高分子などの両親媒性分子を含む2成分相分離液体のマクロな動力学を調べるために、粒子描像と連続体描像を組み合わせたハイブリッド・モデルを用いてシミュレーションを行った。このモデルの特徴は、界面活性剤分子を粒子的に扱う一方で、2相分離液体を連続体として表現することにより、界面活性剤分子の分子の側面を保ちつつ、相分離のマクロな動力学を調べることができる点にある。

本年度の計算機共同利用においては、1) ハイブリッド・モデルを用いて、一様状態からの相分離に伴う界面活性剤分子の単分子膜の形成過程（エマルジョンの形成過程）の大規模な計算機シミュレーションを行った。2) さらに、ハイブリッド・モデルのミクロからの正当化を行うために、ブロック共重合体高分子を含む2成分ソフト・コア粒子系の相分離の分子動力学シミュレーションを行った。3) また、ハイブリッド・モデルのさらに粗視化されたモデルに相当する生体膜（ベシクル）の連続体モデルを用いて、膜面上での界面活性剤の2相分離に伴う膜の形状変化を調べた。

### 2. 研究方法・計算方法

1) ハイブリッド・モデルの計算機シミュレーションには、前年度から用いているプログラム（著者らによって独自に開発）をチューンアップして用いた。このプログラムでは、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、S 8 2 0 上で99%以上のベクトル化率で処理され、5 1 2 個の両親媒性分子と1 2 8 × 1 2 8 のメッシュに分割された連続場の時間発展を20万ステップ（相分離過程の初期から後期に至るまでをカバーするに足りるステップ数）計算するのに約2時間のCPU時間を要した。2) ブロック共重合体分子を含む2相分離の分子動力学シミュレーションのためには、本年度新たにプログラムが開発された。重合度5 1 2 のブロック共重合体分子を含む4 0 0 0 個のソフト・コア粒子系（3次元）の相分離の初期から中期にかけての計算にS 8 2 0 で約20分を要した。3) ベシクルの形状の計算には、膜の自由エネルギー汎関数を最小化するような膜形状を、Euler-Lagrange方程式の数値解法により求め、種々の解に対する自由エネルギー汎関数の値を比較することにより平衡相図を計算した。

### 3. 研究成果

#### 1) 界面活性剤単分子膜（エマルジョン）の形成過程の動力学

2成分液体と界面活性剤の一様混合状態からの相分離に伴う、界面活性剤単分子膜の形成の後期過程をハイブリッド・モデルを用いて調べ、高分子による実験と比較した。相分離の進行に伴い、系内には界面活性剤単分子膜により分割されたドメイン構造が形成され、時間と共に成長する。図1に、シミュレーションより求めたドメイン構造の特徴波数（特徴的なドメイン・サイズの逆数に相当）の時間変化を両対数表示で示す。界面活性剤の濃度が高まるにつれて、特徴波数の時間変化のべきが小さくなるようすが見られる。これは、界面活性剤の吸着に伴う界面張力の低下により、ドメイン成長が減速されたためであると考えられる。同様の結果が、ブロック共重合体を含む2成分高分子混合体の光散乱実験でも観測されており、ハイブリッド・モデルが相分離後期過程を正しく記述していることを示す。

さらに、シミュレーションから散乱関数が計算され、界面活性剤を添加した場合に、界面張力の低下に伴う界面の揺らぎの増大に由来すると思われる散乱関数のピークのbroadeningが観測された。

#### 2) ブロック共重合体を含む2相分離系の分子動力学シミュレーション

ハイブリッド・モデルのよりミクロなモデルに相当する、ブロック共重合体を含む2成分ソフト



・コア系の一様状態からの相分離過程を分子動力学法により調べた。ブロック共重合体の各ブロックが核となって相分離が進行し、このために相分離初期に於て界面活性剤添加による相分離の促進が観測された。この結果は、ハイブリッド・モデルによる計算機シミュレーションの結果と符合しており、ハイブリッド・モデルの正当性の1つの検証になると考えられる。

### 3) 膜面上での相分離に伴うベシクルの形状変化

2成分の界面活性剤で形成された2次元円形状生体膜(ベシクル)を考え、膜面上での界面活性剤の相分離と膜の形状のcouplingを考慮した膜面の自由エネルギーの連続体モデルを用いて相分離によるベシクルの形状変化を調べた。このモデルでは、膜面上での相分離による界面活性剤の組成の変化に応じて、膜の自発曲率が変化するという形のcouplingを採用し、さらにベシクル内外の圧力差の効果も取り入れた計算を行った。図2に、couplingの強さ $\Lambda$ と内外の圧力差 $\Delta P$ を変数とした相図を示す。図中の数値は、平衡状態でのモード $n$ を表し、2成分界面活性剤の相分離によりそれぞれ $n$ 個のドメインが形成された状態が最安定であることを示す。さらに計算は3次元の球状ベシクルにも適用されベシクルの安定形状が計算された。

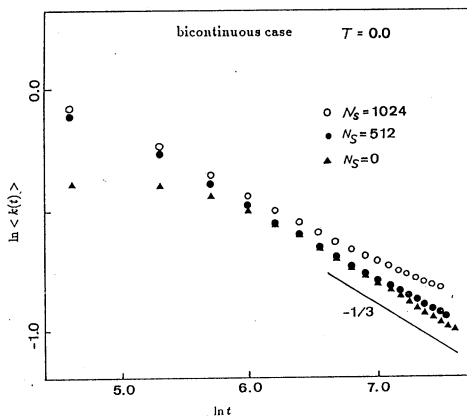


図1 特徴波数の時間変化。  
(ハイブリッド・モデルによる)

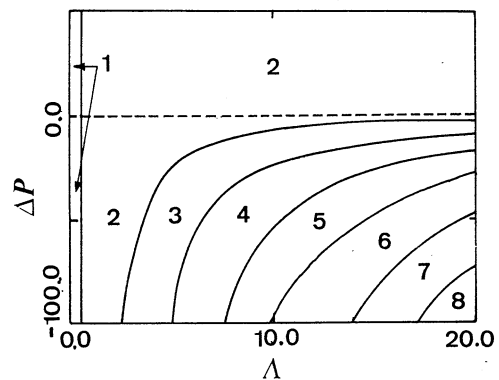


図2 2次元ベシクルの相図。

### 4. 発表・出版実績または予定

[国際会議・学会等]

- ・川勝、川崎; KIT International Workshop、1991年9月 北九州市。
- ・川勝、川崎; 第一回東和大学国際会議 1991年11月、福岡市。
- ・川勝、川崎; 日本物理学会年会、1992年3月 横浜市。
- ・川崎、古賀、川勝; MRS Fall Meeting、1991年12月 ボストン。

[出版物]

- ・川勝、川崎; J. Colloid Interface Sci., 148 (1992) 23.
- ・D. Andelman、川勝、川崎; Europhys. Lett., in press.
- ・川勝、川崎; in "Molecular Dynamics Simulations", F. Yonezawa, ed., (Springer, 1992).
- ・川勝、川崎; in "From Phase Transitions to Chaos", G. Gyoergyi, et al., eds., in press.
- ・川勝、川崎; Proceedings of the KIT International Workshop, S. Kai, ed., in press.
- ・川勝、川崎; Proceedings of 1st Tohwa University International Symposium, K. Kawasaki, M. Tokuyama and T. Kawakatsu, eds., in press.
- ・川崎、古賀、川勝; Proceedings of the MRS Fall Meeting 1991, in press.

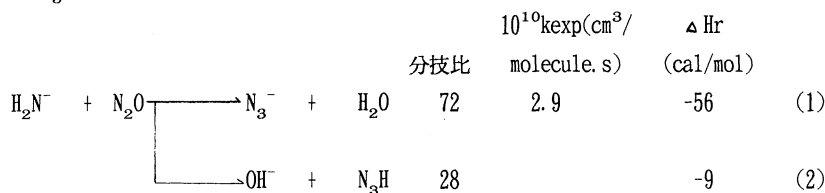
分	22.5	施
実	9.9%	
許	11.600	

## Theoretical Study on Ion Molecule Reaction

○谷口節男（阪府大総合科学）、早川滋雄（阪府大総合科学）、岡田 聡（阪府大附属研）

### 1. 研究目的・内容

一酸化二窒素いわゆる亜酸化窒素やメタン等は地球大気圏で微量成分であるが、近年、増え続けていることから、地球上の環境や生態に様々な影響をもたらすことが予想されている。これらの発生、変性、消滅過程などに関する研究は注目されている。我々は既に  $\text{CN}^-$  と亜酸化窒素の気相イオン・分子反応を質量分析計を用いた実験及び非経験的MO法により検討し<sup>1)</sup>、反応経路を明らかにした。更に  $\text{H}_2\text{N}^-$  と亜酸化窒素の気相イオン・分子反応についてはこれまでに  $\text{N}_3^-$  と  $\text{OH}^-$  イオン生成の2つの反応が報告<sup>2)</sup>されている。



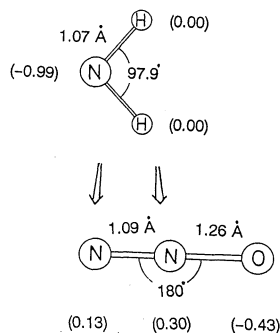
反応(1)、(2)の反応熱はいずれも発熱であるが、得られている速度定数は衝突速度の0.24であり、反応熱に大きな差がある。今回、これらの反応過程を明らかにするために、非経験的MO法により追跡した。

### 2. 研究方法・計算方法

分子軌道計算はGAUSSIAN 82、GAUSSIAN 86、MOPACにより行い、安定中間体及び遷移状態の構造は振動解析により確かめた。

### 3. 研究成果

図1の反応基質、亜酸化窒素は炭酸ガスと等電子分子で、炭酸ガスに比べると電子配置は異なり、分極は弱いが、求核試薬  $\text{H}_2\text{N}^-$  アニオンに対して末端と中央の2つの反応サイトを有している。電荷分布だけからみると中央の窒素原子への付加が有利であると予想される。



( ) 内は電荷分布を示す。  
(RHF/3-21G)

図1

図2に、2つの反応経路に沿って現在までに求められている安定中間体及び反応のポテンシャル・エネルギー図を示す。興味のあるのは中間体1と5では非常に大きなエネルギー差が見いだされている。これは隣接する酸素原子の

ローン・ペアの反発によると考えられる。

反応(1)はプロトン移動、回転、脱水の遷移状態を経て共通の中間体8から生成することが解った。なお回転の2つの遷移状態については現在検討中である。反応(2)は6から生成すると思われる。

本研究の結果をまとめると亜酸化窒素は $\text{H}_2\text{N}^-$ アニオンに対して2つの反応サイトを持っているがMO計算の結果、末端に付加すると反応(1)の脱水のみが、中央に付加すると脱水と水酸イオン生成に至ることが明らかになった。反応(1)、(2)の反応熱を比較すると反応(1)は大きな発熱であるが、反応(1)、(2)生成の分枝比に大きな差がないのはポテンシャル・エネルギー図から考察すると反応(2)の脱水酸イオンが1個のプロトン移動を含む少ない素過程で反応が進行するのに比べて、反応(1)の脱水はプロトン移動、回転、脱水の3つの過程を経由するためと考えられる。

今後、エネルギー計算は更に精度の良いMP2 / 6-31+G\* 6D//RHF/3-21Gにより行い、ポテンシャル・エネルギーは最終的にはGibbsの自由エネルギー $\Delta G$ を求め、反応機構について考察する予定である。

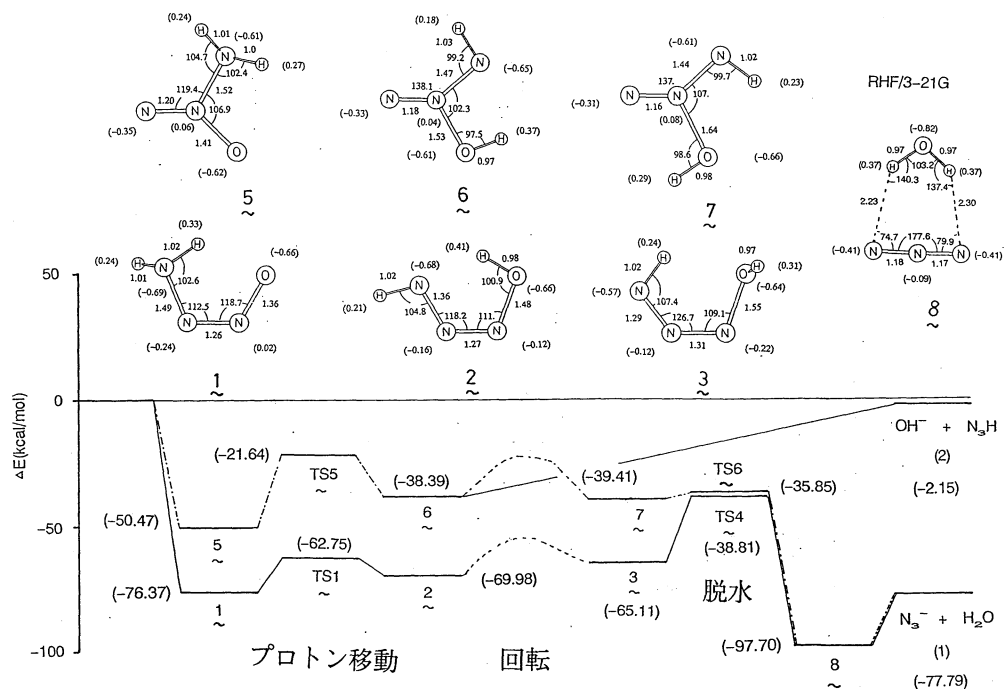


図2

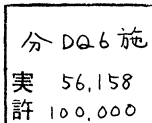
1) 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所電子計算機センターレポートNO. 12

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

岡田、阿部、谷口、山辺 日本化学会第63春季年会講演(東大阪)、1992年4月



- 樋渡保秋（金沢大）、石飛昌光（金沢大）、上原健太郎（金沢大）、村中正（金沢大）  
長谷川忠（金沢大）、高島淳（金沢大）、古畑謙（金沢大）、宮武慎（金沢大）、松井  
淳（金沢大）

## 1. 研究目的・内容

溶液・固体中での密度揺らぎのダイナミックスの考察に焦点を当て、以下のトピック  
スについて研究を行う。

### （a）金属中の水素原子の分子動力学

パラジウム金属中にドーブされた水素原子の異常拡散現象のミクロな分子機構を明らかに  
するため、分子動力学シミュレーション法を用いて考察する。金属+（重）水素原子の系  
は極めて特異的な挙動を示すことが明らかにされるにつれて、近年、これらの物性が特に  
注目されている。我々は、これらに関する基礎研究に興味があるので、ここでは、水素原  
子（陽子）間及び水素-金属原子（イオン）間に有効相互作用を用い、分子動力学シミュ  
レーション法を用いて、主に、水素原子の異常拡散について考察する。これらの計算の近  
似を更に改善したものも考察する。また、電子の存在を陽に計算に取り入れた量子分子動  
力学シミュレーションも今後行って行く。

### （b）ガラス転移、ガラス状態の分子動力学

ガラス転移点近傍の原子運動のダイナミックスは典型的な slow dynamics を示すもの  
として知られている。また、これらの原子運動の緩和にはいわゆる  $\alpha$  緩和と  $\beta$  緩和の二  
種類存在することが実験からも得られている。しかるに、これら二種類の緩和機構につい  
ては未だ良く理解されていない。ここでは、ガラス転移点近傍の原子運動のダイナミク  
スを分子レベルで解明するため、長時間分子動力学シミュレーションを行う。一方、 $\alpha$   
緩和のように、緩和の長時間（極限）挙動が本質である問題には分子動力学シミュレー  
ション法によるアプローチに限界があるので、我々は、slow-dynamics を有効に議論するた  
めの他の（拡散理論）考察も行う。MD、実験、理論の比較検討から、ガラス転移点近傍  
の動的異常性について考察する。

### （c）荷電高分子鎖の分子動力学

中性高分子鎖についてはスケーリング理論（構造）やレプテーション模型（拡散）など有  
効な理論がほぼ完成されているものといえる。しかるに、多くの高分子鎖の構成分子（モ  
ノマー）には荷電を有する場合が多いので、これら実際の系で上記の理論がどれ位有効な  
のか不明である。我々は、荷電を有するモノマー分子からなる高分子鎖の分子動力学シ  
ミュレーションを行うことから、これらの問題解明を行いたい。また、高分子鎖の拡散のレ  
プテーション模型の次元依存性についても知見を得たい。

## 2. 研究方法・計算方法

（a）-（c）の古典分子動力学シミュレーションには Gear のアルゴリズムを用い、

必要に応じて、定温・定圧の分子動力学法を用いた。計算プログラムは全て研究室で作成した。(a)の量子分子動力学シミュレーションは現在プログラムを開発中の段階である。カー・パリエロ法のオリジナルなプログラム(波動関数に平面波展開を用いる方法)はほぼ完成しているが、我々の目的にはこれでは不十分であるので、これを改良する必要があり、この部分のプログラムを目下作成中である。

### 3. 研究成果

(a) PdH<sub>x</sub>の古典分子動力学シミュレーションを行うことから、水素原子の濃度 $x$ と温度を変化させた場合の水素原子の拡散係数を求めると共に、水素原子の超拡散の分子機構についても考察した。また、金属原子の位置(振動)が水素原子の超拡散に及ぼす影響について考察するため、Pd(パラジウム)原子を面心立方格子点に固定した場合と格子点を中心に原子振動を与えた場合の両方について考察した。結果は、いずれの場合もほぼ同一の拡散係数の値が得られ、且つ実験値をほぼ再現する結果を得た。また、これらの結果から、Pd金属中の水素原子の拡散(濃度 $x$ は0.5以下)は、従来知られていた八面体点間を直接拡散する拡散経路の他に四面体点を経由するものもかなり存在することが新たに見いだされた。以上の分子動力学シミュレーションの計算に用いた原子間ポテンシャルは、金属電子論(摂動論)に基づいて得られたものであるが、計算結果(拡散係数の値など)から判断して、これらは極めて有効なポテンシャルであることが判明した。

(b)二成分ソフトコアポテンシャルの分子動力学シミュレーションを行い、過冷液体及びガラス状態の構造・ダイナミックスを中心に考察した。ここでは特に、密度相関関数の時間( $t$ )/振動数( $\omega$ )と波数( $k$ )依存性について詳しく考察することから、高過冷液体下のダイナミックスの特徴変化(動的転移)の存在について考察を行った。その結果、密度相関関数の時間依存性が単純指数関数からいわゆる引き延ばされた指数関数に転移する動的転移点(温度)が存在することが明らかにされた。この結果は、モード結合模型から得られる結果と異なる点が注目される。密度相関関数のフーリエ変換(動的構造因子)から、過冷液体の原子運動の二つの緩和過程、 $\alpha$ 緩和と $\beta$ 緩和が得られ、また、 $\alpha$ 緩和と密度相関関数が引き延ばされた指数関数になることが同様の現象であることが明らかにされた。以上は簡単なモデル系についての分子動力学シミュレーションの結果であるが、我々は、より現実的な系、熔融塩(LiI及びLi<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)、についても分子動力学シミュレーションを行い、ガラス転移点近傍のダイナミックスについて考察した。これらの結果は、ガラス転移点近傍の動的異常性に関する限り、上記ソフトコア模型のそれと本質的にほぼ同一であることが判明した。

(c)塩を多量に含む溶液中の濃厚荷電高分子鎖のモデルとして、各イオン間に遮蔽クーロン相互作用が働く場合を考察した。また、3次元との対比を考えることから、ここでは2次元の系について考察した。各イオン間の相互作用としては、鎖が絡むことを避け、且つ対イオン(counter ions)が自由に鎖を横断することを可能にするようにポテンシャルのパラメータを選んだ。対イオンの運動のダイナミックスを中心に、荷電の効果及び密度の効果についての知見を得た。同時に、鎖の拡散についても考察したが、現時点では計算時間の問題から確定的な結論を得るには至っていない。レプテーション運動は2次元では観測されていない。

4. 発表（国際会議）・出版実績

- 小田垣、樋渡 第1回東和大学国際会議 1991  
樋渡、宮川、村中、上原 第1回東和大学国際会議 1991  
巾崎、岡田、樋渡 第1回東和大学国際会議 1991  
伊藤、宮川、樋渡 第1回東和大学国際会議 1991  
小田垣、樋渡 Phys. Rev. A43, 1103(1991)  
樋渡、宮川、小田垣 Solid State Ionics 47, 179(1991)  
樋渡、宮川、小田垣 日本物理学会誌 46, 90(1991)  
高島、高須、樋渡 Mol. Simulation 6, 199(1991)  
小田垣、樋渡 J. Phys.: Condens. Matter 3, 5191(1991)  
宮川、樋渡、伊藤 Prog. Theor. Phys. Suppl. 103, 47(1991)  
神林、樋渡 Phys. Rev. A 印刷中  
巾崎、岡田、樋渡 Mol. Simulation 印刷中  
宮川、樋渡 Phys. Rev. A44, 8278(1991)  
小田垣、樋渡 Phys. Rev. B 印刷中  
神林、樋渡 Phys. Rev. A 投稿中  
樋渡、宮川、上原、村中 Phys. Rev. 投稿予定  
上原、村中、高須、樋渡 J. Phys.: Condens. Matter 投稿予定  
長谷川 修士論文(1992)



分	DQ7 施
実	11,990
許	12,000

# 多価重イオンによる二次電子励起の研究

Study of Secondary Electrons from Heavy Ions

○大槻義彦、飯高敏晃、水沢和也、酒井英樹（早大理工）小山昭雄（理化研）

## 1. 研究目的・内容

イオンビームを固体薄に貫通させて二次電子を測定する実験では、その速度分布が、入射イオンとほぼ同じ速度のところにピークをもつことが観測されている。この二次電子をコンボイ電子という。コンボイ電子とは、入射粒子とほぼ同方向、同速度で出てくる二次電子のことである。最近行われた実験では、荷電粒子を固体表面にすれすれに入射させ、二次電子の速度分布を測定している。その結果、コンボイ電子のピークが入射粒子の速度よりも大きな値をとることが観測された。

これをコンボイ電子の加速という。固体薄の実験に対して、すれすれ入射による実験では、荷電粒子が固体表面上に滞在する時間が長い。したがって、荷電粒子と固体表面との相互作用がコンボイ電子の加速に関係していると思われる。荷電粒子が固体表面近くに固定されている場合、遮蔽の効果により固体中に分極が起こる。荷電粒子が表面と平行に運動している場合には、この分極が追いつけなくなるものと考えられる。

そこで、ウェイクポテンシャルと鏡映ポテンシャルを考慮し、これらを鏡映電荷の遅れとして取り入れた。この鏡映電荷の遅れが、コンボイ電子の加速の原因になることが理論的に示された。この理論に基づくシュミレーションでは、多価重イオンを用いている。多価重イオンは、電荷が大きいため、イオンの連続エネルギー領域に捕獲された電子（コンボイ電子）による鏡映電荷は無視している。しかし、入射粒子が  $H^+$  や  $H e^+$  のような軽イオンの場合には、イオンの電荷が小さいので、捕獲電子（コンボイ電子）の電荷は無視できない。そこで今回、コンボイ電子による鏡映電荷も取り入れて、シュミレーションを実行した。シュミレーション結果と実験結果を比較することにより、軽イオンでは、コンボイ電子による鏡映ポテンシャルの影響が強いことがわかった。

## 2. 研究方法・計算方法

荷電粒子を固体薄に貫通させる実験と、表面にすれすれに入射させる実験とを比べると、後者では、荷電粒子が表面に長く滞在することが特徴的である。したがって、このことがコンボイ電子の加速の原因となっていると考えられるので、固体表面と荷電粒子との相互作用について調べることにする。

荷電粒子が固体表面上を運動すると、遮蔽が追いつけなくなり、静的な場合とは違った効果が考えられる。

Kawai は、分極ポテンシャルを誘電関数法によって求め、物理的に意味のある項に分類し動的鏡映ポテンシャルの明白な物理的解釈を試みている。

それによると、分極ポテンシャルは、 $z > 0$  のとき、電荷  $Ze$  の荷電粒子が表面から距離  $s$  のところを表面に平行に運動している場合、

$$\rho_0 = Ze \delta(x) \delta(y - vt) \delta(x - s) \quad \text{として、}$$



$$\Phi = V - U - W$$

$$V = Ze \int \exp(-k|y-vt|) J_0(k|z-s|) dk$$

$$U = Ze \int J_0[(k|z|+|s|)] \exp[-k|y-vt|] \\ \times \frac{(\omega_s/v)^2}{k^2 + (\omega_s/v)^2} dk$$

$$W = 2Ze \frac{\omega_s}{v} \sin\left[\frac{\omega_s}{v}(vt-y)\right] K_0\left[\frac{\omega_s}{v}(|z|+|s|)\right] \\ \times \theta(vt-y)$$

のように書ける。

ただし、 $J_0$ と $K_0$ は0次のベッセル関数と変形ベッセル関数、

$v$ は入射粒子速度、 $\omega_s$ は表面プラズモン周波数で、 $\omega_s = \omega_p / \sqrt{2}$

$\omega_p$ はバルクプラズモン周波数である。

第1項 $V$ は、荷電粒子自身からの直接のクーロンポテンシャルである。

第2項 $U$ が鏡映ポテンシャルに対応する項である。第3項 $W$ は、粒子の後方にのみ励起された、動的な場合に特有なポテンシャルで、ウェイクポテンシャルと呼ばれるものである。以上の事から、入射粒子による鏡映電荷は、入射粒子の真下にできるので、コンボイ電子の速度分布のピークをずらすことは考えられない。しかし、このウェイクポテンシャルによって、コンボイ電子が加速されることが考えられる。

我々は、鏡映ポテンシャルとウェイクポテンシャルを考慮し、鏡映ポテンシャルの遅れとしてウェイクポテンシャルの効果を取り入れた。

入射粒子が多価重イオンの時は、コンボイ電子の電荷は相対的に小さく無視できる。[3]しかし、軽イオンの場合にはこれを無視する事ができない。そこで入射粒子が $H^+$ 、 $He^+$ の時に、コンボイ電子の鏡映電荷を取り入れてシミュレーションを実行した。コンボイ電子の速度分布を計算するにあたり、入射粒子に対する鏡映電荷の遅れと、コンボイ電子の鏡映電荷の遅れを考慮した。

実験ではすれすれ角で入射させているが、ここでは、計算を簡単にするために、イオンは表面と平行に走ると仮定する。電子が入射粒子の連続エネルギー状態に捕獲された時を初期状態とする。このとき電子は入射粒子のまわり半径 $R$ の球内に一様に分布し、初期エネルギーは0から $E$ までを一様にとるものとする。コンボイ電子の感じるポテンシャルは、イオンに原点が固定された座標系から見て、

$$V(r) = - \frac{Ze}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} + \frac{Ze}{\{x^2 + (y + \delta)^2 + (z + 2z')^2\}^{1/2}}$$

$$+ \frac{e}{2 [\delta^2 + \{2(z+z')\}^2]^{1/2}}$$

となる。ただし、 $z'$  は表面から入射粒子までの距離、 $\delta$  は鏡映電荷の遅れである。第一項は入射粒子のポテンシャル、第二項は入射粒子の鏡映ポテンシャル、第三項はコンボイ電子の鏡映ポテンシャルである。

第三項は、コンボイ電子が感じる、コンボイ電子自身の鏡映ポテンシャルであるから  $1/2$  がかかっている。このモデル化されたポテンシャルと、実際のポテンシャル  $\Phi = V - U - W$  を用いるグ・クッタ法により、電子の速度分布を計算した。入射粒子が多価重イオンの  $X e^{+27}$  の場合、コンボイ電子の鏡映電荷を考慮した分布としない分布とはあまり変わらない。しかし、軽イオン  $H^+$ 、 $He^+$  の場合には、コンボイ電子の鏡映電荷を考慮に入れると、加速が弱められていることがわかる。これは  $H^+$  の時、コンボイ電子が加速されないことを説明する。

### 3. 研究成果

我々の理論は、ウェイクポテンシャルの効果を取り入れた、鏡映電荷の遅れに基づくものである。また、我々の理論に基づいてシュミレーションを行った結果、軽イオンの場合にコンボイ電子の加速が弱められることがわかった。このシュミレーションの結果と実験結果との比較から、軽イオンの場合には、コンボイ電子の鏡映電荷の効果が大きいことがわかった。

### 4. 発表・出版実績または予定

氷沢、飯高、大槻 日本物理学会、91年3月東京

氷沢、大槻 日本物理学会、92年3月東京

氷沢、飯高、大槻 早稲田大学情報科学研究教育センター紀要 投稿中



分 DR0 施  
実 32,152  
許 32,000

## 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 (電気通信大)、森林健悟 (電気通信大学)

小山直人 (電気通信大学)

### 1. 研究目的・内容

最近、多電子励起状態の中で最も簡単な He 及び H<sup>-</sup> のような原子の二電子励起状態の電子相関に関しては、その理解がかなり進んだ。とりわけ、電子相関の強い同殻二電子励起状態は、"e - He<sup>++</sup> - e" のような折れ曲がりやすい線形三原子分子的配置を近似的に取る事が知られている。二電子系の Schrödinger 方程式は近似的にこれらの分子と同じく、回転や振動の基準モードに分解される。更に、これらの電子相関による一種の集団運動に対して近似的な量子数が見いだされている。このような描像を分子モデルという。この描像は、二電子系の Schrödinger 方程式を強い電子相関を表すのに適した超球座標  $R = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}$ ,  $\alpha = \tan^{-1}(r_1/r_2)$  を用いる事によって数式的に記述できる。ここで、 $r_1, r_2$  は二電子の動径ベクトルの絶対値である。この超球座標法は、電子相関が強い系では、独立粒子のモデルに基づく CI 法に比べて波動関数の収束性の点に関して優れている。

本研究では、MeV/u の入射エネルギー領域でのイオンと He e、H<sup>-</sup> の衝突により誘起される二電子励起状態生成のダイナミクス及びその際の電子相関の役割を超球座標法によって得られた波動関数を用いて解析する事を目的とする。高エネルギーイオン-原子衝突による二電子過程 (二電子励起、二電子電離、二電子移行等) では、標的原子の電子相関が衝突の動的挙動に重要な役割を果たしている事が近年分かってきた。例えば、数 MeV/u 程度の陽子及び反陽子衝撃による He の二電子電離過程では、反陽子衝突の断面積が陽子衝突の断面積に比して約二倍大きい事が測定されている。He 原子を記述する波動関数として Hartree-Fock 法のような独立粒子モデルを採用した場合、このような差異は決して得られない。これは、高エネルギー衝突において通常支配的な寄与を表すと考えられる一次 Born 項が零になってしまい、これと散乱振幅の高次項との干渉効果による入射イオン電荷の符号による相違が衝突断面積の表示には現れてこないからである。よって、上記の二電子電離過程では電子相関が決定的な役割を果たしていると考えられる。

イオン衝突による He e の二電子励起過程に関しても近年測定が行われるにいたり、標的原子の電子相関の重要性が示唆されている。また、H<sup>-</sup> は He よりさらに電子相関が強い系なので、その二電子励起過程は理論的側面からも興味深い問題である。本研究では衝突全系を記述する波動関数を、上述した超球座標法により得られる標的原子の波動関数を基底関数系として展開する。衝突系波動関数の基底関数として Slater 型や Sturmian 型を採用した報告も行われているが、十分に収束した断面積を得るにはいたってない。この点に関しては、超球座標法による基底関数系は非常に見通しがよい。衝突のダイナミクスは半古典的衝突径数法に基づく緊密結合法などによって解析する。

### 2. 研究方法・計算方法

最初に標的原子の波動関数を超球座標法によって作る。二電子系の波動関数  $\Psi(R, \Omega)$  を  $\Psi(R, \Omega) = \sum_i F_i(R) \Phi_i(R, \Omega)$  のように展開し、超球座標を用いて表した Schrödinger に代入する。ここで、 $\Omega$  は  $\alpha$  及び二電子の全ての角度座標をシンボリックに表しており、 $\alpha$  は超角と呼ばれている。また、 $\Phi_i(R, \Omega)$  はチャンネル関数と言われている。まず、チャンネル関数を超球調和関数及び Lin によって提案された解析的チャンネル関数によって展開し、Schrödinger 方程式の中で超角のみを含む部分を対角化する。この際得られる固有値は超動径  $R$  に関する断熱ポテンシャルを表している。次に、断熱近似の仮定の下に、 $F_i(R)$  を求め、エネルギー固有値、位相差等を計算する。

このようにして求めた断熱的な波動関数を用いて、入射イオンと標的内電子間のクーロン相互作用に対する行列要素を計算する。この行列要素を緊密結合法、平面波及び歪曲波二次 Born 近似法等により記述される衝突系の運動方程式に導入する事により、散乱行列、更には衝突断面積が得られる。

以上の方法に基づき、標的原子が He e の場合には終状態が  $(2l, 2l')$ ,  $(2l, 3l')$ ,  $(3l, 3l')$  であるような二電子

励起過程について断面積を計算する。但し、入射イオンが陽子及び反陽子の場合のみならず、その電荷が10程度までのイオンについても計算を行った。標的原子が $H^-$ の場合は、陽子及び反陽子衝撃で $(2l, 2l')$ への二電子励起過程を扱った。 $H^-$ は $He$ と違って、 $2s2p^1P^o$ 状態が形状共鳴状態となる。よって、これは連続エネルギー状態によって記述される。

本研究を遂行するに当たって、基本的な数値計算ライブラリーを除けば、自ら作成したFORTRANプログラムを用いて計算を行った。

### 3. 研究成果

最初に $He$ の二重励起過程について言及する。数 $MeV/u$ 程度の陽子及び反陽子衝撃による $(2l, 2l')$ 状態への二重励起過程では、その状態の角運動量の相違により衝突のダイナミクスが異なることが分かった。 $2s^2^1S^e$ ,  $2p^2^1S^e$ ,  $2s2p^1P^o$ ,  $2p^2^1D^e$ への励起過程のうち最も大きな断面積を与えるのは、終状態が $2s2p^1P^o$ の場合である。この状態への遷移はほとんど入射イオンとの一重衝突で引き起こされ、多重衝突の効果は無視できる。これは数 $MeV/u$ 程度の高エネルギー衝突では光学的に許容な双極子遷移が支配的になるからと考えられる。次に大きな断面積を示すのは $1S^e$ への励起である。この場合、一重衝突のみならず二重衝突の寄与も大きくなる。一重衝突による励起では単極子遷移しか起こり得ないが、二重衝突では双極子遷移を引き起こし得る中間状態を伝搬する効果が重要となる。 $1D^e$ への励起は最も小さい寄与しか与えない。これは一重衝突では弱い四重極子遷移しか起こりえず、多重衝突によってのみ励起が引き起こされるからである。以上のように高エネルギー陽子・反陽子衝突では光学的に許容な双極子遷移によって衝突のダイナミクスが理解できる。更に、 $2s2p^1P^o$ が $1S^e$ 及び $1D^e$ への励起で重要な中間状態となっていることが分かった。しかし、二重電離過程の場合と違って、陽子・反陽子衝突による断面積の差異は現れなかった。

$(2l, 3l')$ 状態への励起でも双極子遷移が重要な役目を果たしていることが分かった。この場合、 $23sp+^1P^o$ が衝突過程の中間状態として大きな寄与を与えている。一方、更に高い励起状態である $(3l, 3l')$ への遷移では、上記のような衝突ダイナミクスが適応できなくなってくる。これは、この状態と基底状態の波動関数間の重なりが非常に小さくなるからと考えられる。

入射イオンが $C^{6+}$ や $F^{9+}$ のように多価イオンになると、双極子遷移によって衝突ダイナミクスを理解することが出来なくなってくる。これは、衝突系をBorn展開によって解釈することが不可能になり、多重衝突の効果が基大になるからである。1.5 $MeV/u$ での多価イオン衝撃の場合、陽子・反陽子衝撃の場合と違って、 $2p^2^1D^e$ への励起が最も大きくなる。

陽子・反陽子衝撃による $H^-$ の二電子励起過程は $He$ の場合と大いに異なる。この場合、高エネルギー衝突と言えども平面波Born展開によって励起過程を理解することは不可能になってくる。なぜなら、 $H^-$ の波動関数は $He$ に比べて遠方まで広がっているため、入射イオンとの相互作用で容易に偏極してしまうからである。よって、この場合平面波Born展開よりも歪曲波Born展開が有効である。この方法による計算結果は緊密結合法による結果と一致する。 $2p^2^1D^e$ 状態への遷移では、0.5 $MeV/u$ 以下の入射エネルギーで陽子・反陽子衝突の断面積に二、三倍程度の相違が現れた。また、形状共鳴状態 $2s2p^1P^o$ が崩壊して放出される電子スペクトルの形は、高エネルギー衝突である程 $H^-$ の光電離による電子スペクトルの実験値と一致した。

### 4. 発表・出版実績または予定

- ・K.Moribayashi, K.Hino, M.Matsuzawa and M.Kimura, Phys. Rev. **A44**, 7234 (1991); *ibid.*, **A45**, 7922 (1992); *ibid.*, **A45** (1992) in press.
- ・K.Moribayashi, K.Hino, M.Matsuzawa and M.Kimura, 第17回電子及び原子衝突国際会議 1991年7月、Brisbane.
- ・森林健悟、日野健一、松澤通生、日本物理学会 1991年3月、東京；1991年9月、北海道。
- ・森林健悟、内田恵子、日野健一、松澤通生、日本物理学会 1992年3月、東京。

## GaAs表面-吸着分子相互作用のモデル計算

分	DR3 施
実	22,758
許	22,800

Study of the Interaction of a molecule with the GaAs(100) Surface

野々山信二（理研）

### 1. 研究目的、内容

本プロジェクトの目的は、局所近似密度汎関数法（LDF）により、固体表面の物性を電子論的に調べることにある。具体的内容は以下に示すようなものである。

- 1) GaAs(100)面-水素相互作用機構を吸着系の電子状態を計算することにより明らかにする。（GaAs成長中、水素は表面と相互作用をして、成長速度および、材料の電気的性質に影響を与えることが知られている。）
- 2) GaAsの様々な面方位の表面における原子構造および、組成比を説明する簡単なモデルとしてelectron counting model が知られているが、表面に吸着子（水素）があった場合の原子配置をこのモデルによる説明が可能か、第一原理バンド計算により調べる。

### 2. 研究方法、計算方法

電子状態は局所密度近似による第一原理的バンド計算により求めた。スラブの厚さは5層（または7層）、真空層は4層とし、単位胞を(2×2)とした。C<sub>2</sub>対称性により、スラブの両端面を等価な表面とした。計算はすべてAs終端面に関して行った。

### 3. 研究成果

#### ・水素分子-表面反応

水素分子を表面に近づけたとき、全エネルギー及び、Force計算から、安定な吸着サイトが存在せず、解離吸着にも大きな活性化エネルギーが必要であることがわかった。

#### ・水素原子の吸着

水素の表面被覆率を0.5 MLとした場合、3種の原子配置が考えられる。この場合、(2×4) As欠損表面と同様、表面As原子上に孤立電子対の生成が可能である。それぞれの原子配置に関して、Force計算を行い、構造最適化を行った。最適構造をFig. 1に示す。a構造では水素が吸着していないAsダイマーはもち上がっており、b,c構造ではバックリング構造を示している。electron counting modelは、表面Ga上にダングリングボンドの存在しない、また、As上に孤立電子対が存在するような非金属的電子状態を要請するものであるが、電子状態はすべて、このモデルの要請通り、非金属的になった((2×2)bare表面は金属的である)。これらの表面原子の再構成はelectron counting modelと軌道エネルギーの考察から説明が可能である。表面As原子の位置は、孤立電子対のs成分の増加による安定化と、格子歪による不安定化により決定され、b,c構造の方が、a構造よりも孤立電子対のs成分の増加にともなう格子歪が少ない。したがって、Tableに示すようにb,c構造が、a構造よりも安定となっている。c構造における価電子密度をFig. 2に示した。b,c構造のエネルギーを(2×2) As欠損ダイマー構造のエネルギー及び、tight bindingモデルによる計算結果を参考にして、(2×4) As欠損表面のエネルギーと比較する

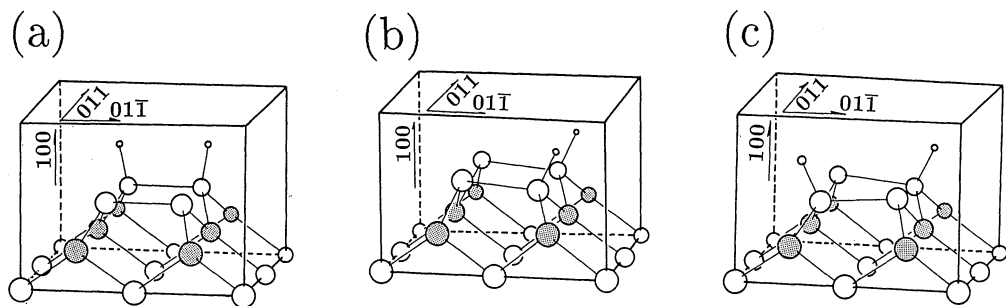


Fig. 1. Optimized atomic geometries for the geometries (a), (b), and (c)

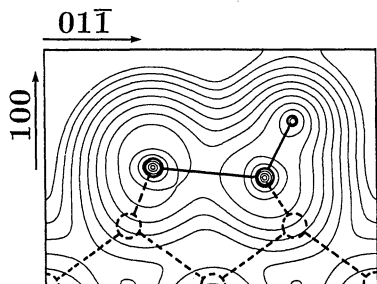


Fig. 2. A valence-charge contour map in the plane containing the  $[01\bar{1}]$  and  $[100]$  axes for the geometry of Fig. 1(c)

Table 1. Heat of formation of the geometries of Figs 1(a) to (c), obtained by comparing the total energy for each of the H-adsorbed geometries with that of the  $2 \times 2$  surface plus that of an  $H_2$  molecule.

geometry	heat of formation (eV/ $H_2$ )
Fig. 1(a)	0.26
Fig. 1(b)	0.55
Fig. 1(c)	0.58

と、同程度であることがわかった。これは、水素吸着表面がアルシン、水素の存在下で、 $(2 \times 4)$  表面と共存する可能性があることを示している。

以上に示したように、表面被覆率が 0.5 ML の場合の電子状態計算により、吸着系においても electron counting model が働くことを明かにした。また、被覆率が 1.0 ML の場合は、表面がダイマーをつくったとき、化学結合に寄与しない電子の密度が小さいため、洗浄表面より Fermi 準位の状態密度は下がっている可能性がある。したがって、このモデルが働くかどうかは微妙であるが、今後、これについて詳しく検討する予定である。

#### 4. 発表、出版実績または予定

Y. Miyamoto and S. Nonoyama, Phys. Rev. B, submitted

S. Nonoyama, Y. Miyamoto, Y. Aoyagi, and T. Sugano, Laser Sci. Prog. Rep., in press

S. Nonoyama, Y. Miyamoto, Y. Aoyagi, and T. Sugano, Phys. Rev. B, in preparation

宮本、野々山、日本物理学会年会、92年9月発表予定

野々山、宮本、青柳、菅野、第53回応用物理学会講演会、92年9月発表予定

分 DS3 施  
実 18,524  
許 20,000

Ab initio calculations of the structures and electron scattering cross sections of molecules

○小中重弘、江川 徹、竹内 浩、藤原英夫、久世信彦、田辺政之、倉井規広（北大理）

### 1. 研究目的・内容

1) 有機化合物の分子構造の計算 有機分子の安定配座異性体のエネルギーと構造を求める。計算結果を参考にして、気相または液晶溶媒中の分子構造とコンホメーションを気体電子回折及び NMR 法により求める。今回は酢酸 t-ブチル (TA)、酢酸イソプロピル (IA)、N-メチルピロール (NMP)、プロピレンイミン (PI)、イソニコチン酸メチル (IM)、ニコチン酸メチル (NM) について調べた。これらの分子には複数の配座異性体が考えられるが、その存在比や構造については明確にされていない。

2) 電子散乱強度の計算 SCF、CI法により得られる分子軌道を用いて電子散乱強度を計算する。特に散乱角の小さな範囲には化学結合の効果が顕著に現れるため、この点について検討する。これまでに H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>CO、H<sub>2</sub>CCO について検討した。今回はシクロプロパンについて計算した。

### 2. 研究方法・計算方法

1) 計算にはプログラム GAUSSIAN86 を使い、構造最適化、内部回転ポテンシャルの計算を RHF レベルで実行した。TA、IA、IM、NM の計算には 4-21G 基底を用いた。NMP については 4-21G と 6-31G\* 基底、PI については 4-31G\* 基底を用いた。さらに TA と IA については、基準振動解析のため 2 次の力の定数を計算した。力の定数は実測振動数を再現するようにスケールリングを行った。また TA の構造を関連分子である酢酸、酢酸メチル、酢酸エチルとともに 4-21G\* 基底により最適化した。

2) SCF 法による波動関数はプログラム JAMOL3 により求めた。散乱強度は我々が開発したプログラム ELIC により計算した。基底関数には [4s2p/2s] を使い、分子構造は実験値に固定した。CI 法による計算は行わなかった。

### 3. 研究成果

1) TA、IA O=C-O-C 部分は cis 配座が安定であると考えられるので、イソプロピル基と t-ブチル基の内部回転ポテンシャルを計算した。IA では図 1 に示した C<sub>1</sub> 配座 ( $\phi$  (COCH) = 41°) と C<sub>2</sub> 配座 ( $\phi$  = 180°) がエネルギー極小で、C<sub>1</sub> 配座が 1.4 kcal/mol 安定であった。TA では t-ブチル基がねじれ形配座の場合が重なり形配座より 4.5 kcal/mol 安定であった。

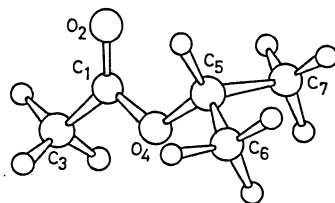


図 1. IA

類似の構造パラメーター間の差を 4-21G 基底の計算値をもとに推定し、我々の測定した電子回折強度に対する最小二乗解析により構造パラメーターと配座異性体の存在比を決定した。IA では C<sub>1</sub> と C<sub>2</sub> 配座の存在比は 94(10)% と 6(10)% となった。TA についてはねじれ形配座の存在を仮定して解析を行った。

得られた TA と IA の構造を酢酸、酢酸メチル、酢酸エチルと比較し、置換基の違いによる影響を検討した。置換基による構造変化は  $r(C1-O4)$ ,  $r(O4-C5)$ ,  $\angle COC$  で顕著に見られた。こ



の傾向は4-21Gと4-21G\*基底による計算で定性的に再現した。

**NMP** メチル基の配向について計算を行った結果、メチル基内の1つのC-H結合が環に垂直な配座(図2)が環と同一平面内にある配座より安定であった。4-21Gと6-31G\*基底の計算ではそのエネルギー差が0.06、0.11 kcal/molであった。6-31G\*基底の計算結果の方がマイクロ波分光法の結果(0.13 kcal/mol)に近かった。この計算結果と回転定数を併用して、分子構造を気体電子回折法で決定した。

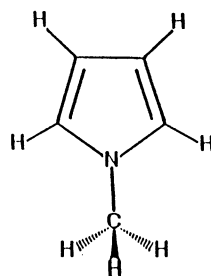


図2. NMP

**PI** メチル基が窒素に結合している水素に対してtrans(図3)またはcisである配座について構造最適化を行った。またメチル基の配向についてもねじれ形と重なり形配座について計算した。メチル基の内部回転障壁の計算値はラマン分光法による実験結果をほぼ再現した。transとcis配座の存在比は気体電子回折では決定できなかったため、計算結果をもとにtrans:cis=71:29として構造パラメータを決定した。

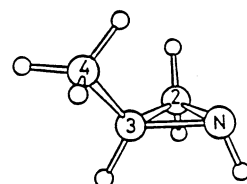


図3. PI

**IM, NM**  $\phi_1$ に関する内部回転障壁を計算した(図4)。その結果、骨格構造が平面である配座が安定であった。NMでは $\phi_1 = 0^\circ$ の配座が $\phi_1 = 180^\circ$ の配座より0.67 kcal/mol安定であった。計算結果から $r_\alpha$ 構造を推定し、液晶溶媒(EBBA:MBBA=4:1)を用いた $^1\text{H-NMR}$ より得られる直接結合定数から、 $\phi_1$ の内部回転ポテンシャルを決定した。

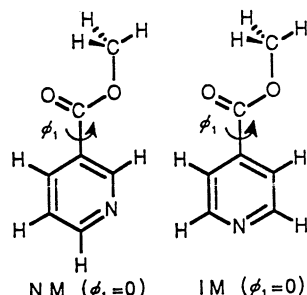


図4

2) 散乱強度の計算結果を図5に示す。ここで $\Delta\sigma$ は

$$\Delta\sigma = s^4 (I_{\text{tot}}^{\text{SCF}} - I_{\text{tot}}^{\text{IAM}})$$

である。( )内の第2項は独立原子モデル(IAM)による全散乱強度であるので、 $\Delta\sigma$ は化学結合の影響を示している。SCF

計算から $s$ が $5 \text{ \AA}^{-1}$ 以下に化学結合の影響が顕著に現れることがわかる。現在我々の実験データとの比較を検討している。

4. 発表・出版実績または予定

今、黒川、竹内、小中 J. Mol. Struct.,  
268, 155(1992)

佐々木、竹内、小中、木村 Int. J. Quantum  
Chem., 印刷中

竹内、小島、江川、小中 J. Phys. Chem.,  
印刷中

倉井、竹内、小中 分子構造総合討論会  
91年11月横浜

杉野、小野崎、竹内、江川、小中

分子構造総合討論会 91年11月横浜

藤原、竹内、小中 日本化学会第63春季年会  
92年3月大阪

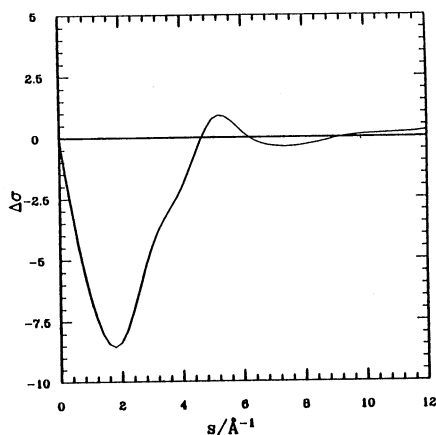


図5. シクロプロパンの $\Delta\sigma$ 曲線

分	DTO 施
実	8,395
許	8,400

## 希土類原子の多重項の計算

### Multiplet Structures of Rare Earth Ion

○ 斎藤理一郎

(電通大電子)

#### 1. 研究目的

希土類化合物及び不純物は、固体中において3価のイオンとして存在する。その場合、 $Ce^{3+}$ から $Lu^{3+}$ にいたる迄の4f軌道の電子数は、 $N=1$ から1つずつ増えて $N=14$ まで占有し、 $Lu^{3+}$ 以外は詰まり方が不完全である。このため、一連の原子は複雑な4f軌道の多重項をつくる。III-V 属半導体結晶中に希土類不純物をドーブした場合、多重項間の内殻遷移に伴う発光が観測され、その光スペクトルがシャープであり、波長が光ファイバーの伝送損失の最小の波長(1.54 $\mu m$ )に対応する(Er)ことから、光素子の新材料として注目を集めている。希土類原子のシャープな発光は、4f電子が外殻である5s, 5p軌道により遮蔽された内殻軌道であるので、結晶場の影響が少なく希土類原子の性質をよく保っていることによる。内殻軌道であるという状況は遷移金属中の3d軌道の場合と同じであるが、4fの方が軌道の広がり小さいので結晶場の影響は遷移金属不純物の場合に比べて少ない。これに対し、希土類原子は重いのでスピン軌道相互作用の効果が重要である。実際、上で述べた内殻遷移にともなう発光は、スピン軌道相互作用によって分裂した多重項間の遷移であり、異なる不純物サイトを反映して複雑な微細構造が観測されている。本研究の目的は、(1)電子-電子相互作用、(2)スピン軌道相互作用、(3)結晶場の効果を正確に考慮した、第一原理からの分子軌道計算を行い、光スペクトル構造とその発光メカニズムを調べることにある。

#### 2. 方法

我々は、希土類原子を含むクラスターに対し第一原理からのクラスター計算をし、多重項を得た。計算の基本になるハミルトニアンは

$$H = H_0 + H_1 = \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{Ze^2}{r_i} + V_{so}(r_i) + V_{cry}(r_i) \right\} + \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (1)$$

である。ここで、 $H_0$ は一電子、 $H_1$ は二電子相互作用を表している。 $H_0$ では、スピン-軌道相互作用( $V_{so}(r_i)$ )、結晶場( $V_{cry}(r_i)$ )も考慮する。実際の計算には、分子研のライブラリーであるCOLMBSを使用した。これは、多重項の計算においてスピン-軌道の相互作用を含めることができる唯一のプログラム群である。多重項を得るステップは次のようである。( )内はプログラム名。

- (1) 解くべき、クラスターを構成する原子の座標、対称性及び基底関数を定める。(ARGOS)
- (2) 全ての軌道の、重なり積分と一電子、二電子積分を計算する。(CNVRT)
- (3) ハートリーフック方程式を解き、各分子軌道と、全エネルギーを求める。(SCF)
- (4) 4f軌道を含む分子軌道の電子のoccupationを励起状態を含めて指定する。(CIINPUT)採用した軌道についてさらにCI(configuration interaction)計算を行い、得られた多電子波動関数を用いて多重項を求める。(CIDIAG)

母体がInPの様なIII-V属半導体の場合、結晶中の希土類イオンの位置は、いろいろ提案されているが主に3価の方つまりInの位置にはいると考えられている。InP中にドーブされた希土類原子は、4つの正四面体構造の頂点に位置するP原子に囲まれ、正四面体の中心に存在する。今回計算した希土類原子は $Tm^{3+}$ イオンで、 $Z=69$ であり、総電子数は周りのP原子を含めて126個である。結晶場の影響をこのようなPが4個と $Tm^{3+}$ 1個より成るクラスターとして考慮した。(試験的な計算では $Tm^{3+}$ 1個で計算した。)用いた基底関数の数は、Tmは39個、Pは15個で次の文献より得た。(Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations, Physical Science Data 16 ed. S.Huzinaga, Elsevier, 1984)

一般に分子軌道法では、計算時間を短くするため点群による対称性を取り入れ、軌道の積分やエネルギーの計算を行う。COLMBSにおいては、プログラムで使える最も高い対称性が $D_{2h}$ であり、 $TmP_4$ の結晶場の対称性( $T_d$ )は使えない。実際の計算では $T_d$ の部分群である $C_{2v}$ を用いた。 $Tm^{3+}$ イオンは、偶数個の電子を持つ。我々ははじめ奇数個の電子系である $Er^{3+}$ で試みたが、奇数個の電子に対しCI計算を行うようにCOLMBSが設定されていないので、計算を実行できなかった。奇数個の電子系については、広島大の藪下聡博士が現在開発中なので完成を待って試す予定である。

### 3. 結果

信頼できる多重項の計算結果を得るため、多くの試験的 job を動かした。主な結果は  $Tm^{3+}$  原子の結果であり、クラスター  $TmP_4$  については一電子軌道の分裂を調べるために、SCF 迄のみ行った。 $Tm^{3+}$  に対する計算結果は、(1) 基底関数の種類、(2) CI の configuration を作るための MO の選択、(3) 近似 CI 波動関数を作るときにベクトル空間の大きさ等に依存し、クラスターの MO を用いた CI を行うに至っていない。

(1) SCF の結果:  $Tm^{3+}$  原子の HF の基底状態は、 $5s^2 5p^6 4f^{12}$  の電子配置をとる。 $4f^{12}$  に対して、closed shell の場合は全エネルギー  $= -12900.6325$ (a.u.) で、open shell の場合は  $-12900.7484$ (a.u.) となり、open shell の方がエネルギーが  $0.1159$ (a.u.) だけ下がる。これは  $4f$  軌道間の電子-電子相互作用が大きいためである。 $Tm^{3+}$  の HF 軌道エネルギーを図 1 a に示す。 $TmP_4$  クラスターの場合、 $4f$  軌道を含む MO は  $3-3-1$  に分裂し、DV-X $\alpha$  の結果をほぼ再現した。一電子エネルギーの分裂は、 $0.5$ (a.u.) 程度であり DV-X $\alpha$  の結果 ( $0.3$ (a.u.)) と比べると大きい。 $TmP_4$  の HF 軌道エネルギーを図 1 b に示す。

(2) CI の結果:  $Tm^{3+}$  の多重項を計算する際、 $4f$  軌道を含む  $14A_1, 15A_1, 7B_1, 8B_1, 7B_2, 8B_2, 3A_2$  の 7 個の MO を等しく CI の計算に考慮する。 $4f$  軌道の 7 つの MO (14 個のスピン軌道) に 12 個の電子が占有するので、Pauli 原理を満たす configuration は  ${}_{14}C_{12} = 91$  個である。このように基底状態に対応する多重項は Hunt の規則に従い  ${}^3H_6$  であり  $S=1$  の triplet 状態が最低エネルギーになる。CI 計算において 7 個の軌道を active にしてそのほかを frozen-core (または frozen virtual) に設定すると、CI プログラムにおいてエラーが発生する。従ってこのような minimum な配置関数のとりかたは、適当ではない。(原因を検討中) 91 個のうち、一部分だけを取り入れた configuration においては、基底状態に対応した配置関数が得られる。しかしこの結果はまだ configuration のとりかたに依存して、定量的な議論をするに至っていない。今後の課題として我々は、いくつかの配置関数の選択に対し CI 計算を実行して、定量的に満足する結果を得るために最適な configuration を検討することである。

### 4. 発表、出版業績

- R.Saito and T.Kimura "Cluster Calculation of Rare earth ions in Semiconductors"; to be published in Phys Rev.B(July) (注; この計算は、COLMBS を用いる前の、DV-X $\alpha$  法による計算結果である。)
- 斎藤理一郎、木村忠正「III-V 化合物半導体中の希土類原子の一電子状態」  
伊藤伸一、斎藤理一郎、木村忠正「Gauss 型軌道を用いた Er の多重項の計算」  
日本物理学会 (1991 年 9 月) 北海道大学

謝辞 本研究を行うに当たり、広島大の藪下 聡氏より、COLMBS に関してのみならず、量子化学計算に関する有益なご指導とご意見を数多く頂きました。また実験サイドから、NTT の高弊謙一郎氏より有益な議論をして頂きました。ここに感謝申し上げます。本研究は、電通大 木村忠正教授との共同研究です。

A.O.	occ.	M.O (Irrep. of C <sub>2v</sub> )	Energy(a.u.)	S.O.	occ.	M.O (Irrep. of C <sub>2v</sub> )	Energy(a.u.)
1s	2	1A1	-2033.	1s	2	1A1	-2031.
2s	2	2A1	-335.	2s	2	2A1	-334.
2p	6	3A1, 1B1, 1B2	-320.	2p	6	3A1, 1B1, 1B2	-319.
3s	2	4A1	-78.	P(1s)	8	4A1, 5A1, 2B1, 2B2	-80.
3p	6	5A1, 2B1, 2B2	-71.		2	6A1	-76.
3d	10	6A1, 7A1, 3B1, 3B2, 1A2	-57.	3p	6	7A1, 3B1, 3B2	-69.
4s	2	8A1	-17.	3d	10	8A1, 9A1, 4B1, 4B2, 1A2	-56.7
4p	6	9A1, 4B1, 4B2	-14.	4s	2	10A1	-16.19
4d	10	10A1, 11A1, 5B1, 5B2, 2A2	-8.8	4p	6	11A1, 5B1, 5B2	-13.3
5s	2	12A1	-3.16	P(2s)	8	12A1, 13A1, 6B1, 6B2	-8.098
5p	6	13A1, 8B1, 8B2	-2.25		10	14A1, 15A1, 7B1, 7B2, 2A2	-7.97
4f	12	14A1, 15A1, 7B1, 8B1, 7B2(1), 8B2, 3A2(1)	-2.15	4d	24	8B1, 9B1, 10B1, 8B2, 9B2, 10B2 3A2, 4A2, 16A1, 17A1, 18A1, 19A1	-5.9
5d	0			5s	2	20A1	-2.7
6s	0	16A1	-0.61	5p	6	21A1, 11B1, 11B2	-1.8
6p(5p*)	0	17A1, 9B1, 9B2	0.18	4f	12	(22A1), 24A1, 25A1, 12B1, (13B1), 14B1, 12B2, (13B2), 14B2, 5A2	between -1.26 and -0.79
total	66	38 M.O.'s (76 states)		P(3s)	8	22A1, 23A1, (24A1), 13B1, (14B1), 13B2, (14B2)	-1.31
					P(3p)	12	26A1, 15B1, 15B2, 6A2, 7A2

図 1 a

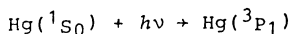
図 1 b

分DTI施  
実 6,914  
許 12,400

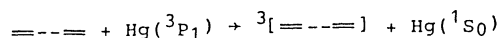
○大作 勝 (安田女大)

**要旨** 非共役ジエンの光化学反応による環状付加について知るために、1, 5-ヘキサジエンを取り上げ、これの三重項状態における分子構造とエネルギーを明らかにした。計算には、非経験的分子軌道法を用いた。これらの結果から、この化合物の反応メカニズムと1, 4-ペンタジエンの反応のそれとの違いについても、興味ある情報を得た。

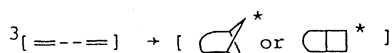
**序** 一連の非共役脂肪族ジエンは、 $Hg(^3P_1)$  による光化学反応により、ビシクロ化合物に閉環する事が知られている(図1)<sup>1)</sup>。



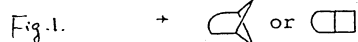
化合物に閉環する事が知られている(図1)<sup>1)</sup>。



ここでジエンの多くは、交差化合物と平行



化合物の混合物として得られる。たとえば1、

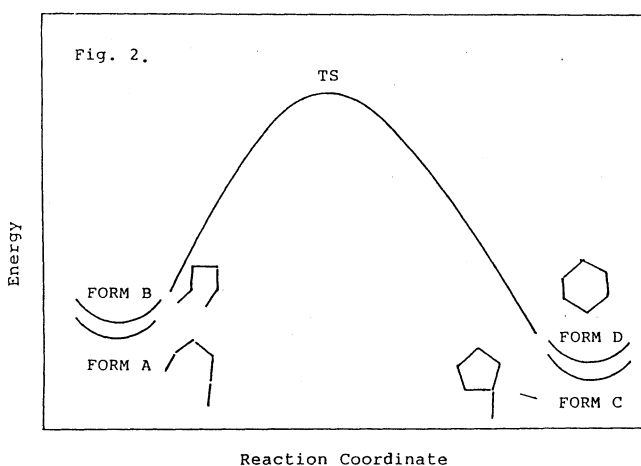


4-ペンタジエンの場合、平行化合物、ビシクロ[2.1.0]ペンタン、が優位に得られる。一方

1, 5-ヘキサジエンの場合には、交差化合物、ビシクロ[2.1.1]ヘキサン、が主生成物

として生じる。これらの実験事実の説明には、今日までに2, 3の経験則があり、それなりに合理的な説明がなされている<sup>2)</sup>。我々は以前、1, 4-ペンタジエンについてその三重項励起状態(遷移状態を含む)における分子構造とエネルギーを求め、第一の閉環

に伴う分子構造とエネルギーの変化を詳細に検討し、興味ある結果を得た<sup>3)</sup>。ついでこの化合物について、第一の閉環から次の閉環(第二の閉環)に到る経路、つまり励起三重項と一重項との交差点における分子構造およびエネルギーを得た。これにより第二の閉環はこの化合物(1, 4-ペンタジエン)の光化学反応による閉環の律速段階ではないとした<sup>4)</sup>。すなわち1, 4-ペンタジエンの場合、第一の閉環に到る励起エネルギーの大きさは、第二のものに比してはるかに大きいことが判ったからである。



に伴う分子構造とエネルギーの変化を詳細に検討し、興味ある結果を得た<sup>3)</sup>。ついでこの化合物について、第一の閉環から次の閉環(第二の閉環)に到る経路、つまり励起三重項と一重項との交差点における分子構造およびエネルギーを得た。これにより第二の閉環はこの化合物(1, 4-ペンタジエン)の光化学反応による閉環の律速段階ではないとした<sup>4)</sup>。すなわち1, 4-ペンタジエンの場合、第一の閉環に到る励起エネルギーの大きさは、第二のものに比してはるかに大きいことが判ったからである。

本研究では、1, 5-ヘキサジエンをとりあげ、このエネルギーと分子構造について解析しようとする。ここでは、1, 5-ヘキサジエンの場合も、1, 4-ペンタジエンの閉環の様子とほぼ同じなのか、あるいは差異があるのかの点に興味を持たれる。すなわち、1, 5-ヘキサジエンの場合、第一の閉環に到る遷移状態 (TS) の高さは、交差閉環と平行閉環ではあまり大きく違わないと予測される。なぜなら5員環と6員環の歪のエネルギーの差異は、余り大きくないと予測されるからである。したがって両者の反応メカニズムの違いは、もっぱら第二の閉環のバリアの高さ(差異)によっているのではなからうか。

**計算方法** 分子構造の最適化にはSTO-3Gおよび3-21G基底を用い、Gaussianシリーズのプログラムを用いた。ほとんどの計算は分子科学研究所にて実施した。

**結果と考察** 表1にまとめられているとうり、三重項状態におけるFORM AとFORM Bのエネルギー差はほとんどない (STO-3Gおよび3-21G) (図2も参照)。したがってこの分子が光によって基底状態から三重項へ励起された時点では、たとえばFORM AとFORM Bはほぼ同じ割合で存在しても良い。ここでFORM AとFORM Bは単に代表と思われる2形を挙げたに過ぎない。(1, 5-ヘキサジエンでは3個の単結合があるゆえ、非常に多くの回転異性体が考えられる。) ついで一つの環が閉じたFORM CとFORM Dについて見てみよう。これらの2形(どちらも平面を仮定した。)では、FORM Cがすこしはかりより安定となっている。(非平面の場合、もうすこしエネルギーは低い。)

	UHF/STO-3G	UHF/3-21G	
FORM A	-230.11688	-231.62205	
FORM B	-230.11680	-231.62149	
FORM C	-230.19004	-231.64700	
FORM D	-230.18605	-231.63760	

この両者間のエネルギー差は、1, 4-ペンタジエンの場合に比して非常に僅少である。またFORM A → FORM C, FORM B → FORM Dに到る経路のTSの高さは、1, 4-ペンタジエンの場合のFORM 3 → TS 2と同程度か、またはそれ以下と予測される。また第一の閉環から第二の閉環への励起エネルギーは、1, 4-ペンタジエンの場合、CP 1 (Crossing Point)で1-2 kcal/mol, CP 2で約10 kcal/molであった事から、1, 5-ヘキサジエンの閉環には、第二の閉環のプロセスがより重要な役割を果しているのかも知れない。

#### 参考文献

- 1) R. Srinivasan and K. H. Carlough, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4932 (1967); R. Srinivaasan, J. Phys. Chem., 67, 1367(1963); R. Srinivasan and K. A. Hill, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4988 (1965).
- 2) R. Gleiter and W. Sander, Angew. Chem., 97, 575 (1985).
- 3) M. Ohsaku and K. Morokuma, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 735, 1990.
- 4) M. Ohsaku, N. Koga, and K. Morokuma, to be published.

#### 研究成果の発表

- 1) 大作勝、光化学討論会、B210、10月1-3、1991、群馬大(桐生)。

分	57,355
実	57,355
許	57,600

## 分子軌道計算による反応予測を基盤とする新有機反応の開発

Development of New Organic Reactions with the Aid of Molecular Orbital Calculations

○ 中村栄一、宮地敬光（東京工業大学理学部）

### 1. Research Objectives

High reactivities of strained small rings toward organometallics have been well documented, and the rapid cis-addition of nucleophilic organocuprates across the strained double bond of cyclopropene (olefinic strain = 24 kcal/mol) provides a typical example of the enhanced reactivities of strained olefins. A simplistic mechanistic view of the carbometalation of cyclopropenes suggests that the transition state of this highly exothermic reaction may be quite reactant-like, and that a relatively small portion of the strain energy may be released in the transition state; this conclusion, however, is contrary to what has been observed experimentally. As to the role of the metals in the carbocupration reaction, conventional wisdom calls for the interplay of the strain energy and the metal d-orbital as key elements of the high reactivity of organocopper reagents toward cyclopropenes: however, it is unclear how such an interplay actually takes place. We have examined the problem with the aid of *ab initio* theoretical calculations by studying the addition of methyl anion ( $\text{Me}^-$ ), methyllithium ( $\text{MeLi}$ ), methylcopper ( $\text{MeCu}$ ), and dimethylcuprate ( $\text{Me}_2\text{Cu}^-$ ) to cyclopropene (CP) and ethylene (ET). By systematic comparison of these two olefins for their activation energies and the transition structures (TSs), we have obtained a coherent view of the role of the strain and the orbital interactions in the strain-driven carbometalation of cyclopropenes.

### 2. Research Methods and Programs Used

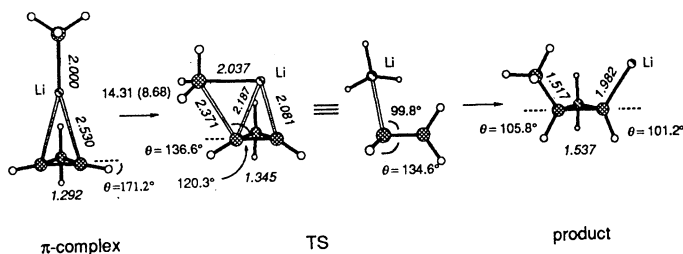
The geometries of the species under study were optimized with the 3-21G basis set for all atoms except copper, for which an effective core potential (ECP) was used for the inner-shell electron (others with the basis set of double-z quality). The adequacy of the 3-21G basis set for the present purpose 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 86 and 88 programs were used.

### 3. Research Results

#### Structural Analysis

The additions of  $\text{MeCu}$  to ET,  $\text{MeLi}$  to CP, and  $\text{MeCu}$  to CP have been found to proceed through a  $\pi$ -complex and a four-centered TS (Figures 1 and 2) to give finally a substituted cyclopropane. Experimentally, kinetic studies of the addition of a Grignard reagent to a cyclopropene has been interpreted with a bimolecular mechanism involving a four-centered transition state. Such a transition state is fully consistent with the rigorous cis selectivity observed experimentally for the reaction of  $\text{R}_2\text{CuLi}$  to cyclopropenone acetals. The TS of the addition of  $\text{Me}_2\text{Cu}^-$  was found quite similar to that of the  $\text{MeCu}$  addition, in spite of the presence of a powerful  $\text{Me}^-$  ligand on the metal (Figure 3). This observation suggests that the presence of a ligand on the metal may not drastically change the TSs.

The incoming angles of the Me group was found to fall into a small range of 120-128° irrespective of the olefin structure or the nature of the incoming Me nucleophile. These angles are much larger than those found in the experimental Bürgi-Dunitz trajectory or in the calculated  $\text{MeLi}$  and  $\text{LiH}$  additions to carbonyl compounds.



**Figure 1.** Reaction pathway of  $\text{MeLi}$  addition to CP. The dihedral angle ( $\theta$ ) is defined for the C=C bond between the indicated olefinic hydrogen and the original olefinic plane (indicated by dotted line). These definitions also apply to other figures.

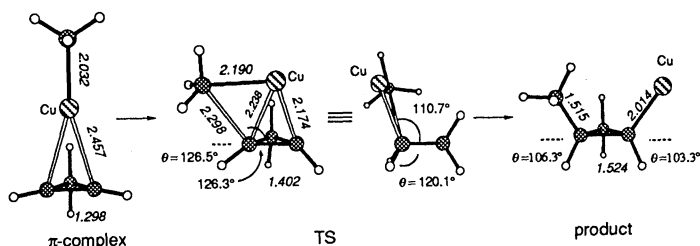


Figure 2. Reaction pathway of MeCu addition to CP.

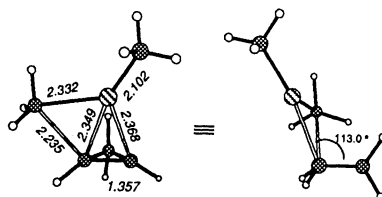


Figure 3. Transition structures of addition of  $\text{Me}_2\text{Cu}^-$  to CP.

Comparative studies of the reaction pathways of the additions of  $\text{Me}^-$ , MeLi, and MeCu to ethylene and cyclopropene have provided general information on the mechanism of the release of the ring strain, and consequently a reason for the higher reactivities of organocopper reagents to cyclopropenes. Analyses of important structural parameters of the  $\pi$ -complexes and the transition structures for the ethylene and the cyclopropene reactions indicated that the  $\text{Me}^-$  and MeLi additions to cyclopropene involves an "earlier" transition state than the corresponding additions to ethylene, as expected from the much higher exothermicity of the former reaction. Comparison of the transition structures of the MeCu addition to ethylene and that to cyclopropene indicated that the bond formation and cleavage in the latter reaction is quite asynchronous, in that the C=C bond cleavage is not only more advanced than other structural parameters. This asynchronous nature represents the main feature of the transition structure of the MeCu addition to cyclopropene that is responsible for the markedly lower activation energy of the reaction. As a result of this advanced C=C bond cleavage, the olefinic carbons are rehybridized quite significantly so that the cyclopropene moiety of the transition structure resembles the product rather than the starting cyclopropene.

**Energy Analysis.** Because of the ring strain release, the  $\text{Me}^-$ , MeLi, and MeCu additions to CP were found to be extremely exothermic by 66.48, 53.05, and 50.73 kcal/mol at the HF/3-21G//HF/3-21G level. Such exothermicities are much larger than those of the ET reaction, and much of this energy difference may be attributed to the release of the olefinic strain (24 kcal/mol).

The energies of the TSs were found to subject to the ring strain effect. In the CP reaction, the activation energies of the MeLi and MeCu additions ( $\Delta E^\ddagger(\text{CP}) = 8.68$  and  $36.27$  kcal/mol, respectively, at the MP2/6-31G\*//HF/3-21G level) are distinctively lower than that in the ET reaction (16.55 and 51.69 kcal/mol). Thus, the activation energy of the MeLi addition to CP is 7.88 kcal/mol lower than that to ET at the the MP2/6-31G\*//HF/3-21G level. The difference of  $\Delta E^\ddagger$  in the MeCu addition is much larger (15.42 kcal/mol), indicating that significantly more strain release takes place in the TS of the MeCu addition than in that of the MeLi addition.

#### Conclusion

The ring strain represents only a background factor of the enhanced reactivities of the cyclopropene, and the d-orbital/olefin interaction in the transition state is necessary to bring about dramatic rate acceleration observed for the reaction of organocopper reagents. The dynamic effects of the d-orbitals suggest that it is necessary to reformulate the much simpler, conventional view of the transition-metal-catalyzed, strain-driven reactions, which have often been analyzed in the framework of static metal/strained bond interactions.

#### 4. Publications

- (1) Theoretical Studies of Heteroatom-Directed Carbometallation. Addition of MeCu,  $\text{Me}_2\text{Cu}$ - and MeLi to Substituted Acetylenes. E. Nakamura, Y. Miyachi, N. Koga, and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* in press.
- (2) Theoretical Studies on Carbometallation of Cyclopropene. Transition Structures of the Addition of  $\text{Me}^-$ , MeLi, and MeCu, and the Origin of High Reactivity of the Strained Double Bond, E. Nakamura, Y. Miyachi, M. Nakamura, M. Isaka, N. Koga, and K. Morokuma, manuscript in preparation.

表面・界面・クラスターの電子相関と反応過程

分 DU6 施  
実 35,791  
許 36,000

Electronic correlation and reaction process of surface, interface and cluster

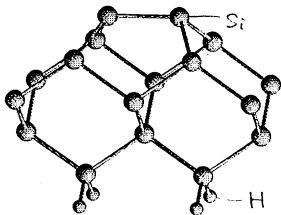
○島 信幸(姫工大理)

1. 研究目的・内容

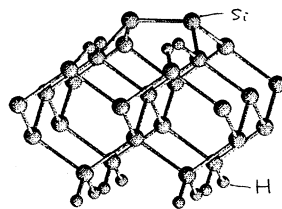
近年のSTM等の実験技術の進歩により、マイクロなスケールでの直接的で詳細な物質の情報を得ることが出来るようになった。他方計算機技術や計算方法の発達に伴い第一原理からの物性予測が試みられつつある。本研究ではSi(100)表面の構造を電子論的に調べ実験結果と比較検討することにより第一原理からの物性予測の可能性と問題点を探ると同時に物性予測のための新しい計算方法の開発をめざす。Si(100)表面の構造については、非対称ダイマーを単位構造のモデルとした $2 \times 1$ ,  $p(2 \times 2)$ ,  $c(4 \times 2)$ 構造などに基づいて研究が進められている。電子線散乱などの実験が上述の非対称ダイマー単位に基づく表面構造を支持する一方で、室温でのSTM実験では対称ダイマーと思われる表面構造が観測されている。(STMでは熱振動によって平均化された構造を観測しているために対称ダイマー構造が見えると言う仮説もある。)通常のパンド計算による表面構造はエネルギー的に安定な非対称ダイマーモデルに基づくものになる。(次頁図参照)一方クラスターモデルを用いた量子化学的な計算(GVB等)では電子相関のために対称ダイマー構造が得られると言う報告がある。我々はスピン密度汎関数法に依って電子相関を考慮した場合に、ダイマー間の距離が表面及びダイマー構造にどのような影響を及ぼすのかを調べる目的で薄膜モデルを用いたパンド計算を行った。クラスターの大きさを変えて無限系に移行することにより、スピン相関の影響がどのように変化するかを調べることは、電子相関の系の大きさ依存性との関連で興味あることである。

2. 研究方法・計算方法

Si(100)表面を、片側に水素原子を付けた5層程度から成る薄膜と真空領域との繰り返し構造から成る3次元系(repeated slab model)で置き換え、ノルム保存の擬ポテンシャル-平面波展開法でパンド計算する。薄膜の片側に水素原子を付けることにより薄膜を介したダイマー間の相互作用を除くことが出来る。単位胞が大きいので、平面波を有効に使うために、Si原子の擬ポテンシャルにはソフトなもの(その妥当性はSiのbulk状態の計算で確かめられた)を用いる。小さなクラスターを用いた計算によると対称ダイマーが安定となるという結果との関係を調べるために、クラスターの大きさが変わって無限系に移行する時にスピン状態と構造がどのように変化するかをLSDパンド計算の範囲で調べる。具体的にはダ

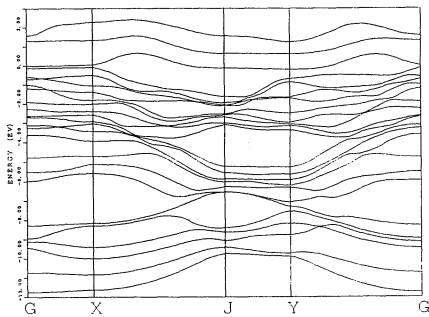


対称 (2x1) ダイマーモデル

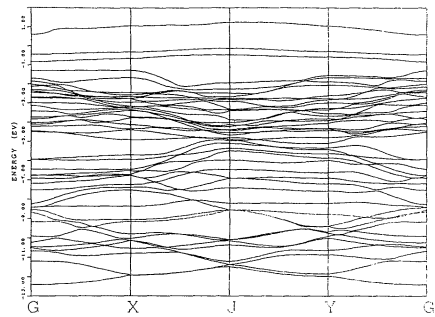


対称 (2x2) ダイマーモデル





非対称ダイマー(2x1)構造  
のバンド状態



対称ダイマー(2x2)構造  
のバンド状態

イマーのクラスターを2次元的に配列させた系で、(2x1)及び(2x2)モデルを用いて(図参照)スピン状態及びダイマーの構造変化を見る。

### 3. 研究成果

計算の結果スピン配列構造による対称ダイマー構造は安定には得られなかった。(2x2)モデルによるバンド構造を図に示す。スピン密度はバラになっている。この結果はかなり小さいクラスターの繰り返し構造を用いたり、意図的に電子相関を大きく取り入れるようにした計算でも、変わらなかった。以上の結果はLSD近似の限界の問題とも考えられるが、そもそもKohn-Sham方程式を用いてGVB計算と同等の電子相関を考慮することが出来るのかと言う観点から考察を行なった。密度汎関数法の原理に立ち帰ってみると電子密度の関数空間と局所的な一体ポテンシャルの関数空間との一対一対応は必ずしも保証されていないことが分かる。言い替えると一体ポテンシャルから得られる電子密度の関数形には制限がある。任意の電子密度分布に対応する一体ポテンシャルの存在は必ずしも保証されない。このような事情を考慮すると、一体ポテンシャルを色々と動かしたとき、異なる電子間相互作用パラメータの取り方や変分関数空間の制限毎に得られるそれぞれの電子密度の関数空間は必ずしも一致せず、ずれている可能性がある。一方導出をたどれば明らかのようにKohn-Sham方程式においては局所的な一体ポテンシャルの下での自由電子系の電子密度が相互作用電子系の電子密度と一致できるという仮定が本質的である。この仮定は上に述べた事情によるといつも満たされるとは限らない。言い方を変えると電子相関の強い系では電子密度を一体波動関数の自乗の和で表わす、平均場近似に固有の形式は必ずしも当てはまらない場合があり得る。例えばハイトラー・ロンドン描像が良く成り立つ場合には結合状態と反結合状態の混じりを記述できることが重要であり、Kohn-Sham方程式は適当でないと思われる。同様にGBVの計算に対応した計算をするためには、Kohn-Sham方程式ではなくて電子対描像に基いたAPSG(antisymmetrized product of strongly orthogonal geminals)型の変分関数等から得られる電子対に対する方程式を基にした密度汎関数法を適用する必要があると思われる。また出発点をHF近似に取れば自己相互作用が取り入れられた密度汎関数法に基づく(ユニタリ不変な)平均場方程式を得る事が出来る。電子相関が重要な場合にこれらが与える結果がKohn-Sham方程式から得られる結果とどの様に異なるかは興味がある問題である。

### 4. 発表・出版実績または予定

島 日本物理学会年会、 92年10月札幌

分 DU7 施  
実 39,307  
計 40,000

## 化学反応及び緩和過程に関する理論的研究

### Theoretical Studies on Chemical Reactions and Relaxation Processes

○ 齊藤 昊, 藪下 聡, 高橋 修, 杉本 守彦, 岡田 和正, 佐々木 郷紀 (広島大理)

本プロジェクトにおいては、気相熱反応の経路を詳細に研究するため、分子軌道法を用いて反応の遷移状態、中間体等の構造や極限的反応座標を求め、また一般的な緩和過程の解析のための方法論を研究し、実験との比較を試みる。

#### 1. 研究目的

当研究グループではこれまで、比較的大きな分子の熱分解において生成したフラグメント分子が更に反応する際に、その中間生成分子を親分子として反応した場合と異なる結果（生成物エネルギー分布、分岐比等）を観測している。この現象は、フラグメント分子が過剰なエネルギーを保持しているとともに、構造や運動の仕方に制約を受けているため起こるものと解釈でき、理論計算によってその裏づけを行なっている。今回の報告書では、アセトアルドキシムの単分子熱分解反応についてこれまでの成果を述べる。

#### 2. 研究方法

実験結果との定量的な議論を行なうため、次の計算を行なった。まず反応物、遷移状態、および中間体の構造をHF/4-31G法で最適化して振動解析を行ない、更にエネルギーについては電子相関の効果を考慮するためMP4/6-31G\*\*レベルで一点計算を行なった。使用プログラムはGAUSSIAN82, 86である。速度定数はこれらの値を遷移状態理論に適用して求めた。また、特定の構造をもつフラグメントの反応挙動を追跡するため、MINDO/3ポテンシャル面上での古典的軌跡計算および極限的反応座標（IRC）の計算をMOPACを使って行なった。更に、IRC上の振動解析、曲率の計算は自作プログラムで実行した。

#### 3. 研究成果

まず、アセトアルドキシムの最安定平衡構造と分子脱離反応（反応1）に対する遷移状態の構造をHF/4-31G法で求めた（図1）。速度定数を算出した結果、Arrheniusパラメータ  $\log(A/s^{-1}) = 14.58$ ,  $E_a/kcalmol^{-1} = 60.7$  を得た。一方Prattらの提出したラジカル解離（反応2）については、反応のポテンシャル障壁を反応熱に等しいとみなすと、 $67.1kcalmol^{-1}$ と求まった。我々が同時に行なった衝撃波加熱によるアセトアルドキシム熱分解実験から、反応は主として分子過程で進行しており、熱分解の速度定数として

$$\log(A/s^{-1}) = 14.20 \pm 0.67, E_a/kcalmol^{-1} = 51 \pm 3 (933-1183K)$$

との結果が得られている。計算による反応のエネルギー障壁には幾分問題があるが、A因子は極めてよい一致を示している。

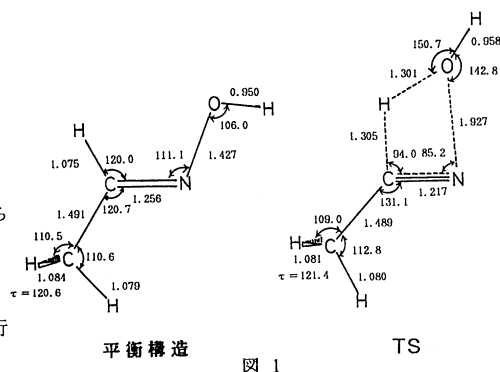
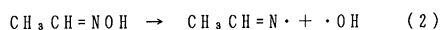
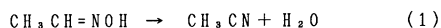


図 1

平衡構造

TS

次に、この反応過程を動力学的な見地から考察した。我々の実験において反応生成物による赤外発光を追跡した結果、ニトリルの基準伸縮振動モードに対応する $4.4\mu\text{m}$ だけでなく、 $4.6\mu\text{m}$ でも強度の強い発光が観測された。これはイソニトリルの基準伸縮振動モードに相当する。この結果を説明するため古典的軌跡計算を行なった。本研究では、MINDO/3法によるエネルギー勾配を使って、軌跡計算を行なった。初期原子配置をMINDO/3法で求めた遷移状態にとり、各原子には反応座標に沿う変位ベクトルの方向に初速度を与え、分子脱離過程を追跡した。しかし、ニトリルへの異性化には到らなかった。そこで、反応経路を詳細に検討するためIRC計算を実行した。図2にこの反応のIRCに沿った相対エネルギー値と分子構造の変化を示す。反応座標は遷移状態を $s=0$ とし反応物側を $s<0$ にとる。半経験的MINDO/3ポテンシャル面は少し低い障壁( $34.6\text{kcalmol}^{-1}$ )を与えているが、定性的な議論には十分であろう。次に、IRC上の各点で振動解析を行ない、結合定数 $B_{k,1}$ およびIRCの曲率 $\kappa$ の計算を実行した。 $B_{k,1}$ は基準座標 $Q_k$ と反応座標 $s$ との結合の大きさを表わし、絶対値の大きいほど両者の間でエネルギー移動が起こりやすい。 $\kappa$ はこれから計算され、IRCの湾曲の程度を表わすものである。 $s<0$ において $\kappa$ と $B_{k,1}$ のうち大きなものを図3に示す。この図から、 $\kappa$ は $s=-1.2$ 付近で大きくなっており、この辺りで反応座標が大きく湾曲していることになる。また、そこで反応座標と結合の強い基準座標は $Q_5$ 、 $Q_8$ であることがわかる。このうち、 $Q_8$ は $\text{N}_2$ が $\angle\text{C}-\text{C}-\text{N}_2$ のなす角を小さくする方向へ変位ベクトルを持っている。したがって、この基準座標 $Q_8$ にIRCからエネルギーが流れ込むことで、上の実験結果が定性的に説明できる。

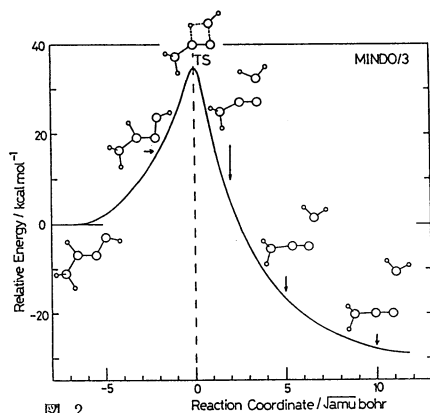


図 2

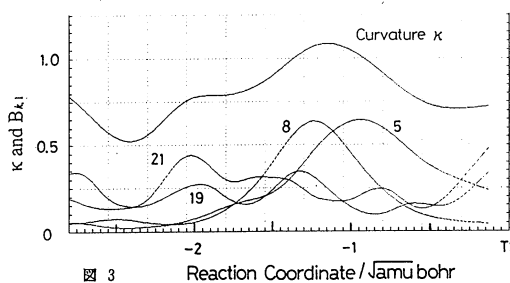
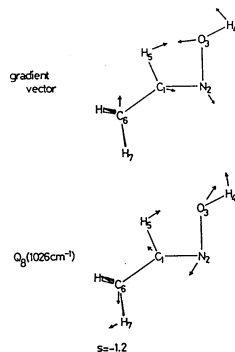


図 3



1. 化学反応動力学で特に興味深いものに、共鳴状態（長寿命の励起状態）からの緩和過程がある。本研究では、この共鳴状態の理論的解析・応用計算を行うことを目的とする。複素座標法は、一般の量子力学的共鳴状態はもとより、光イオン化、光解離、前期解離など、原子・分子系の散乱状態を含む多くの問題に適用可能である。しかし、その数値計算に複素数演算をかなり含むためか、それほど広くは使われていない様である。今年度は特に、この複素座標法において軌道指数に関するエネルギー勾配法の適用を検討した。また $\theta$ 依存性の少さい（以下「安定な」という）基底関数の構築の仕方についても考察した。

2. 初期の複素座標法では、座標変換により  $H(r) \rightarrow H(r \exp(i\theta))$  と Hamiltonian を  $\theta$  依存にして、 $\theta$  依存性が最も小さいエネルギーを共鳴エネルギーとしていた。これが共鳴エネルギーの  $\theta$  に関する変分原理である。解析的な Hamiltonian と基底関数を使用すると  $\langle \chi_i(r) | H(r \exp(i\theta)) | \chi_j(r) \rangle = \langle \chi_i(r \exp(-i\theta)) | H(r) | \chi_j(r \exp(-i\theta)) \rangle$  の関係があり、実際に基底関数展開法では、後者の実数 Hamiltonian の方が便利ながことが多 (特に分子系の Born-Oppenheimer 近似の場合)。後者の表現に変分原理を適用し、さらに変分の自由度を  $\theta$  依存性だけでなく、(複素数の) 試行関数全体に拡張したものは、

$$\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi} = 0 \quad \text{ただし} \quad E[\Psi] = \frac{\int \Psi^* H(r) \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

で、これまでいろいろ議論されてきた。ここで通常の複素共役はとらない。一般の多自由度系の計算では、 $\theta$  に関する最適化は、いわゆる  $\theta$ -trajectory を用いて大まかになされているに過ぎない。上記の変分原理の考えに従うと、基底関数に含まれる軌道指数の最適化は、 $\theta$  に関する最適化に対応することがわかる。そこで以下では、(a) 軌道指数に関するエネルギー勾配法を用いた複素共鳴エネルギーの最適化。(b) 微分基底関数を用いた、安定な基底関数系の構築。(c) 共鳴状態用の基底関数の縮約の仕方、について述べる。

3. (a) 特に SCF や MCSCF などの変分波動関数を用いる場合は、軌道指数に関するエネルギー勾配の計算が容易であり、最適化に役立つ。ここでは簡単のために、モデルポテンシャル  $V(r) = V_0 r^{-2} \exp(-r)$  と  $n$  個の基底関数  $\{r^{k-1} \exp(-\alpha r), k=1 \sim n, \alpha$  は共通 $\}$  を用いて、エネルギーの  $\alpha$  に関する二次微分まで求め、Newton-Raphson 法で共鳴エネルギーを最適化した。  $V_0 = 7.5$  のときの結果を表-1 に示す。かなり小さな  $n$  でも満足できる値を与えている。最適化に必要な繰り返し回数は、4 ~ 10 回程度であった。実際の多電子系の計算でも、複素平面内での最適化を容易にするために、この基底関数系のようにその自由度をある程度減らさないと、軌道指数の最適化は現実的で無いと思われる。

n	E = E <sub>r</sub> - E <sub>i</sub>
4	3.431007 - 0.0112609i
6	3.428744 - 0.0138782i
8	3.426184 - 0.0127463i
10	3.426397 - 0.0127773i
12	3.426390 - 0.0127747i
E <sub>exact</sub>	3.42639 - 0.012775 i

(b) 軌道指数に関する微分基底関数を用いて安定な関数系を構築する事が可能である。

上の (a) で使用したものも、実はこの形である。現実の系の計算例として右に  $H_2^+$  の形状共鳴状態  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$  の SCF 計算による  $\theta$ -trajectory を示す。基底関数は  $H_2$  用に  $[7s, 2p]$  を使い、さらに Basis-1 では、 $1\sigma_u$  用に  $H_2$  の重心に  $\alpha_i = \beta_i \exp(-2i\theta)$  の型の  $2p_z$  GTO を、 $\beta_i = 0.580 \sim 3.71 \times 10^{-6}$  の 12 個置き、Basis-2 は  $2p_z$  を  $\beta_i = 0.122 \sim 1.68 \times 10^{-3}$  の 6 個とし、対応する微分基底関数である  $4p_z$  を同数追加した。

合計で同数の基底関数を使用しているにもかかわらず、Basis-2 の方がずっと安定で

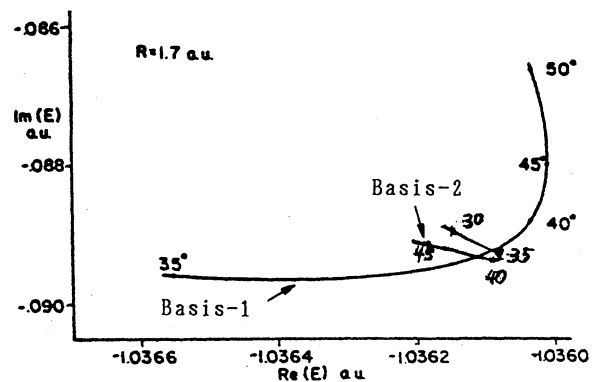


FIG. 4.  $E_{CSCF}$  for the  $2\Sigma_u^+$  state at  $R=1.7a_0$  as a function of the scaling parameter  $\theta$

ある事がわかる。実際の応用計算では、あまり高い主量子数の基底関数を使用するのは現実的でないので、1s, 2p, 3d GTOの微分基底関数である3s, 4p, 5d程度が、上限であろう。

(c)共鳴状態の波動関数は、分子領域では束縛状態的であるが、漸近領域ではその運動エネルギーに対応した波数の振動を示す。従って共鳴状態用の基底関数の縮約は容易でない。しかし原子の複素座標の計算では、一般的にSTOの方が、GTOよりずっと安定である。そこで一つの可能性として、複素数の軌道指数を持ったSTOを実数の軌道指数を持ったN個のGTOの線形結合で表現して(以下CSTO-NGと呼ぶ)、それを分子の共鳴状態の計算に用いた。複素軌道指数のGTOを使用する場合、複素数の誤差関数の計算にかなりのcpu時間が必要である。一方実数軌道指数の場合は通常の方法が使用でき、高速な計算が可能である。右図にH<sub>2</sub>のFeshbach共鳴である(1σ<sub>g</sub>)<sup>2</sup>状態のCI計算のθ-trajectoryを示す。基底関数は、藤永-DunningのDZPにα<sub>1,2</sub>=0.0411, 0.0137を付け加え、H<sub>2</sub>の重心にkσ<sub>g</sub>用のα<sub>1</sub>=β<sub>1</sub>exp(-iθ)の型の1s CSTO-3G(β<sub>1</sub>=0.26, 0.149, 0.0849)及び3d CSTO-3G(β<sub>1</sub>=1.20, 0.686, 0.392)を付け加えた。このθ-trajectoryから得た共鳴位置、寿命共に我々の以前の計算結果と良く一致している。ここで特に注意したい事は、この計算では、全てのprimitive GTOの軌道指数は実数である事である。

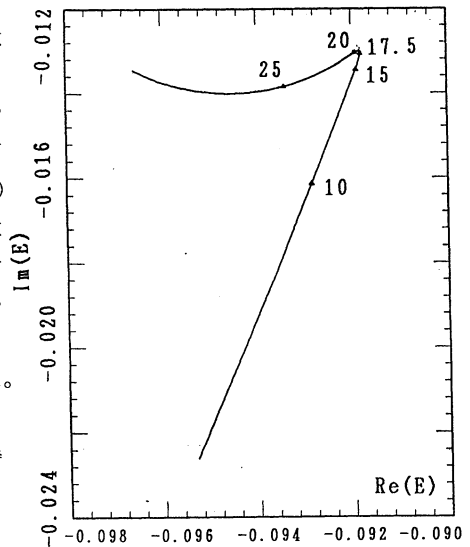


FIG. 5 θ-trajectory of H<sub>2</sub>(1σ<sub>g</sub>)<sup>2</sup>

#### 4. 発表・出版実績または予定

安達, 藪下, 齊藤	化学反応討論会, 1991年7月仙台
上川, 高橋, 藪下, 齊藤	化学反応討論会, 1991年7月仙台
杉本, 藪下, 齊藤	化学反応討論会, 1991年7月仙台
岡田, 齊藤, 今村	化学反応討論会, 1991年7月仙台
佐々木, 齊藤, 今村	化学反応討論会, 1991年7月仙台
齊藤, 渡部, 安達, 杉本, 岡田, 佐々木	

The 18th International Symposium on Shock Waves, 1991年7月仙台

藪下, 高橋, 上川, 齊藤	分子構造総合討論会, 1991年11月横浜
高橋, 上川, 藪下, 齊藤	分子構造総合討論会, 1991年11月横浜
藪下, 田川, 高橋, 齊藤	日本化学会第63春季年会, 1992年3月東大阪
杉本, 岡田, 藪下, 齊藤	日本化学会第63春季年会, 1992年3月東大阪
藪下, 永岡, 齊藤	Chem. Phys. Lett. 投稿予定
藪下, 齊藤	J. Phys. Chem. 投稿予定
齊藤, 杉本, 岡田	J. Chem. Phys. 投稿中
齊藤, 佐々木	J. Chem. Phys. 投稿予定

分 DV3 施  
実 20.497  
許 20.800

## バナジウム酸化物及び複合酸化物の構造解析

Structural Analysis of Vanadium  
Oxides and Complex Oxides

○岡与志男(京大教養)、八尾 健(京大工)

### 1. 研究目的

バナジウム酸化物系は、主として平衡酸素圧下で合成された熱力学的平衡相についてよく研究されており、それらの構造・物性が明かにされている。特に構造面では $V_2O_3$ から $V_2O_5$ 間の一連の $V_nO_{2n-1}$ 相(マグネリ相)と $V_nO_{2n+1}$ 相の存在と相関係、物性面では金属-絶縁体転移や反強磁性的磁気秩序等で興味を持たれている。また、最近では高温酸化物超伝導体の可能性が話題を呼んだ。本研究では、バナジウム酸化物系での新物質の開拓を目的として、水熱条件下での水溶液反応を行っている。現在までに、水熱反応でのみ生成し構造未知であった準安定相 $VO_2(A)$ や $H_2V_3O_8$ のX線リートベルト法とEXAFSによる構造決定を行ってきた。また、新物質として $V_2O_5$ 層を基本とする一連の水和層状酸化物を合成している。新規化合物のキャラクタリゼーションは構造決定から始まるが、これらは単結晶で得られる場合は少なく、多結晶試料で構造決定を行わざるをえない。そのため、我々は独自にX線リートベルト法による構造決定とEXAFS解析のプログラムを開発し、さらに機能を向上させて使用している。本プロジェクトでは、水和層状化合物の層構造と層間分子の配置の決定と準安定相 $VO_2$ の構造相転移の解明を行っている。

### 2. 研究内容

試料のX線回折とEXAFS測定には京都大学超強力X線実験室の装置を使用した。粉末X線回折では単色 $MoK\alpha$ 線を用いて理学電機RAD-BX線回折システムでデータを取り込んだ。高温X線測定は、角度設定の誤差を最小にするため、通常の室温用ゴニオメーターに試料を装着し、試料面に温度制御された熱風を吹き付けて行った。EXAFS測定は実験室用EXAFS測定装置を用いて行った。低温X線回折測定はマックスサイエンスMXP<sup>18</sup>システムで単色 $CuK\alpha$ 線を用い、ヘリウム循環型冷凍機で試料を冷却して行った。データ解析は京都大学大型計算機センターのコンピューターネットワークを介して行った。X線リートベルト解析とEXAFS解析に用いたプログラムとそれらの特長は以下のとおりである。

・RIEVEC (RIEtveld for VECtor processor) : 開発者 八尾 健。リートベルト法による構造解析に適用。あらゆる組成、空間群に対応し、混合相の同時解析が可能。

・MELMS (Multi-ELEMENT Multi-Shell analysis) : 開発者 八尾 健。EXAFS解析に適用。多種原子複合複数殻構造解析に対応し、フーリエ変換、パラメーターフィッティング等に加え複数種配位数の存在比解析の機能を有する。

### 3. 研究成果

水和層状酸化物の構造: この系の化合物は $M_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ の組成を持ち、構造の概略は $V_2O_5$ 層の積層で枠組みが形成されMイオンや水分子が層間に配置すると考えられる。本研究では、Mがアルカリ金属イオンとバナジルイオンの試料について水和相と脱水相のX線回折データから $V_2O_5$ 層の構造と層間分子の配置を決定した。この系の試料は配向性が強く、通常の測定では $00\ell$ の回折ピークしか観測されない。そのため、一次元構造の決定を行い、電子線回折や透過法

X線回折の結果と既知構造との比較対応から三次元構造を組立てた。一次元パターン図のすべてに共通して約0.27nmの位置に強いピークが観測された。これをV-V間のピークとし、他のピークをVとOまたは層間分子間に起因するとして構造モデルを組立て、リートベルト解析を行った。その結果、実測パターンとの良い一致が得られた。さらに、位相を決めてフーリエ変換した原子配置の図とモデルが矛盾なく対応した。得られた $V_2O_5$ 層の構造を図1に示す。この構造の特徴は $V_2O_5$ シートが0.27nm離れて向いあった二重シート構造をとることである。この $V_2O_5$ 層は既知の層状 $\delta\text{-Ag}_2V_2O_5$ の $V_2O_5$ 層に類似であると考えられる。この解析法を同様に水和層状化合物である $V_2O_5$ ゲルの構造解明に適用した。 $V_2O_5$ ゲルの構造については、斜方晶 $V_2O_5$ が層状構造をとることから、その $V_2O_5$ 層の層間に水分子が配置するとされてきた。本研究での構造解析の結果、 $V_2O_5$ ゲルの層構造は従来報告されていたものではなく、上記化合物と同じ二重シート構造であることが明らかになった。

$VO_2(B)$ の構造相転移： $VO_2(B)$ は準安定相 $VO_2$ の一つであり、その構造は既に報告されている。本研究では、 $VO_2(B)$ の低温X線回折図に室温の図と異なるパターンが重なることから、室温以下に相転移が存在することと低温相は格子定数が異なるだけで高温相と同じ単斜晶系の空間群をもつを見いだした。また、相転移は緩慢で完全に低温相一相にならない。そこで、 $VO_2(B)$ の高温相の二相と不可避に混在してくる $VO_2(A)$ の三相共存の系のX線リートベルト解析をいくつかの温度について行った。得られた高温相と低温相の構造を重ねて図2に示す。V原子位置はV(1)とV(2)の二つあり、高温相ではV(2)-V(2)間距離が最も短く0.287nmである。これは $V^{4+}$ 同士が相互作用するのに充分短い距離である。低温相の構造解析からこのV-V間距離が0.267nmと更に短くなり $V^{4+}$ のペアリングが認められた。従って、 $VO_2(B)$ の相転移の内容はVの半分が低温相でV-Vの結合を形成することである。

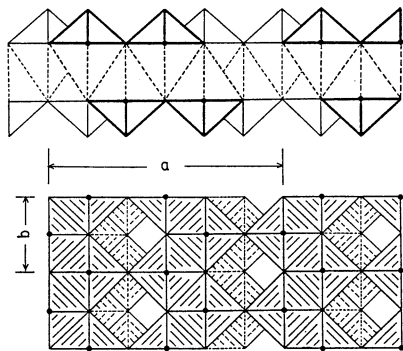


図1  $V_2O_5$ 層の二重シート構造

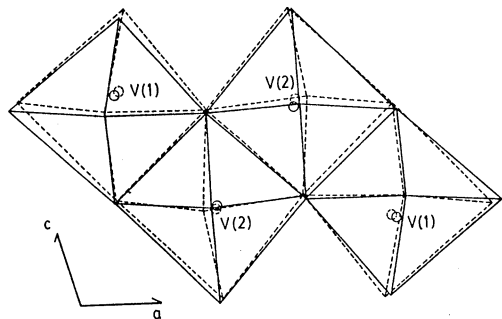


図2.  $VO_2(B)$ の高温相(破線)と低温相(実線)の構造

#### 4. 発表・出版実績

- 岡、八尾、山本 日本セラミックス協会秋季シンポジウム 91年10月 横浜  
 岡、八尾、山本 日本化学会春季年会 92年4月 大阪  
 八尾、岡、山本 J. Mater. Chem. 2, 331 (1992)  
 八尾、岡、山本 J. Mater. Chem. 2, 337 (1992)  
 八尾、岡、山本 Mater. Res. Bull. 27, (1992) 印刷中  
 岡、八尾、山本、上田、林 J. Solid State Chem. 投稿予定

## 分子集合体の構造化学

分	DV5施
実	14,972
許	14,400

## Structural Chemistry of Molecular Assemblies

○吉田 弘（広島大理）

### 1. 研究目的・内容

両親媒性物質は水中において自発的に複雑な秩序を形成し、種々の機能を発現する。その自己組織化された分子集合体の構造を解明すると同時に、秩序形成を誘起する分子内・分子間の Force Fieldを精密に決定することは、両親媒性物質集合体（例えば生体系）の集団的運動と機能発現のメカニズムの解明において重要である。本プロジェクトでは、分子集合体形成により生じる個々の分子の構造変化と分子集合体全体としての構造を理論的に関連づけるために、種々の計算化学的手法を用いる計画である。平成3年度のプロジェクトでは、興味深い分子集合体を形成する両親媒性物質の一例として、オキシエチレン系非イオン界面活性剤を対象とした。特に今回は、プロジェクト開始の一年目であり、「分子集合体の構造化学」としての基礎を確立するために、そのモデル化合物について研究を行った。また、今回取り扱った分子集合体の形態は、結晶・ガラス・液体並びに水溶液である。

### 2. 研究方法・計算方法

今回、計算の対象としたモデル化合物は、1,2-ジメトキシエタンと2-メトキシエタノールである。また、計算化学的な手法は、*ab initio* MO計算による構造最適化と Force Fieldの決定に基づく。具体的には、GAUSSIAN86（分子研ライブラリ）を用い、HF/6-31Gレベルで計算を行った。そして、得られた最適化構造と Force Fieldを用いて各モデル化合物の基準振動解析を行い、実測の赤外・ラマンスペクトルを帰属することにより、各状態でのモデル化合物の分子構造に関する知見を得た。基準振動解析はGAUSSIAN86により計算された直交座標表現の Force Fieldを以前我々が開発したプログラムを用いてグループ座標表現の Force Fieldに変換した後、スケールを行い計算した。

### 3. 研究成果

#### A. 1,2-ジメトキシエタン

両親媒性物質親水部のモデル化合物として、1,2-ジメトキシエタンを選び、存在しうると考えられる9種のコンホマーについて計算を行った。計算された振動数と実測のスペクトルを図1に示す。今回の研究の結果、結晶・ガラス・液体・水溶液では分子間相互作用のために *tGt*形が安定化すること、また、気体では *tTt*形・*tGg'*形が安定であることが計算・実験の双方から明らかにされた。特に気体での *tGg'*形の安定化はメチル基と酸素原子間



の特異な分子内相互作用（1,5 CH $\cdots$ O 非結合原子間相互作用）に由来するものであり、このことが実験的にも検証できたことは重要である。

## B. 2-メトキシエタノール

両親媒性物質親水部末端のモデル化合物として、2-メトキシエタノールを選び、存在しうると考えられる10種のコンホマーについて計算を行った。計算された振動数と実測のスペクトルを図2に示す。今回の研究の結果、結晶・ガラス・液体・水溶液のあらゆる状態において水素結合のためにtG(g')形が主に存在することが明らかとなった。

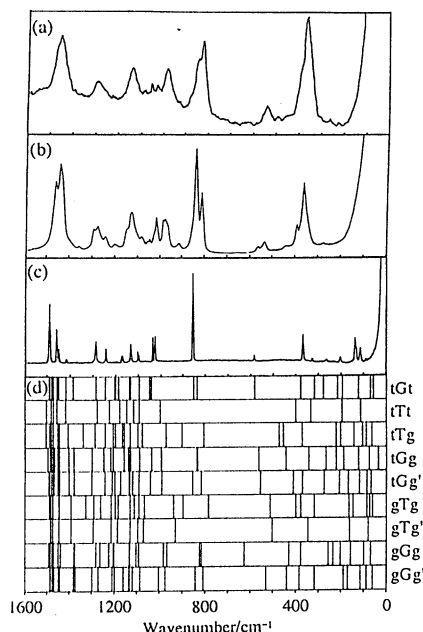


図1 1,2-ジメトキシエタンのラマンスペクトル  
(a) 気体状態における実測値  
(b) 液体状態における実測値  
(c) 結晶状態における実測値  
(d) 各コンホマーの計算値

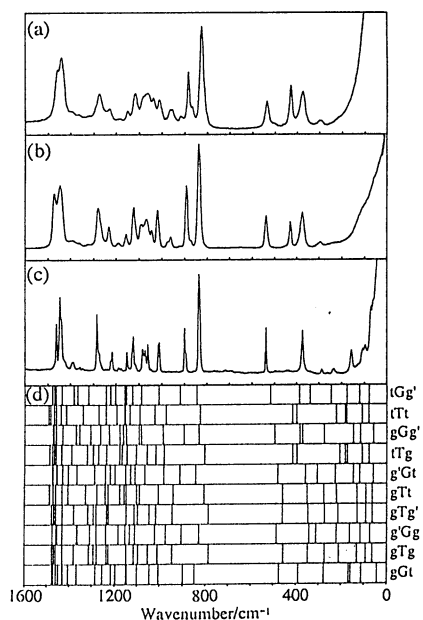
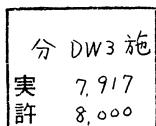


図2 2-メトキシエタノールのラマンスペクトル  
(a) 液体状態における実測値  
(b) ガラス状態における実測値  
(c) 結晶状態における実測値  
(d) 各コンホマーの計算値

## 4. 発表・出版実績または予定

- 松浦、福原、金子、吉田、J.Mol.Struct.,265,269(1992)  
 田隅、鳥居、吉田、松浦、J.Mol.Struct.,(1992)印刷中  
 吉田、金子、松浦、小川、田隅、Chem.Phys.Lett.,投稿中  
 吉田、田隅、第1回計算化学シンポジウム、91年5月東京  
 吉田、金子、松浦、分子構造総合討論会、91年11月横浜  
 瀧川、吉田、松浦、分子構造総合討論会、91年11月横浜  
 吉田、松浦、第14回情報化学討論会、91年11月川口  
 金子、吉田、田坂、福原、松浦、日本化学会第63春季年会、92年3月東大阪  
 吉田、荒巻、松浦、日本化学会第63春季年会、92年3月東大阪



The interaction of hydrogen with point defects in aluminum.

○林 慎一郎（広島大理）、橋本 英二（広島大理）

## &lt;研究目的・内容&gt;

一般に、高純度試料中に含まれる微量の空孔や不純物のような点欠陥、及び転位等はその物性を大きく左右することが知られているが、それに関連して、我々はこれまで超高純度金属アルミニウム（純度99.9999%）試料の作製、及びその電気的力学的物性の実験的研究を行ってきた。これらに対しより詳細な情報を得るためにはその欠陥付近での微視的な電子状態や相互作用を知る必要があるがそれは未だ明らかにはされていない。そこで我々はこれらに分子軌道法を応用し、その局所的状態を調べることにより、より詳細な情報を得ることを目的としている。その第1段階として、これまでに我々はH<sub>2</sub>Oの存在下でのアルミニウムの表面酸化被膜の機械的除去に伴う水素導入の機構を調べてきたが、それに関して、アルミニウム試料の表面から内部へ水素が侵入するとき水素がくぐるゲートのポテンシャルを調べるためにクラスターモデルを用いた分子軌道計算を行った。

## &lt;研究・計算方法&gt;

この水素原子の侵入過程は、大きく分けて、①アルミニウム表面への水分子の吸着及びO-H結合の開裂、②表面ゲートからの水素原子の侵入、の2段階からなると考えられる。①の過程に対しては、直線状Al<sub>4</sub>クラスターとH<sub>2</sub>Oからなる系を考え、クラスター近傍でのO-H結合開裂の活性化エネルギーを求めた。また、②の過程に対しては、アルミニウム原子数個（4～7個）を用いて(111)、(100)面上のゲートを作り、そのゲートからの侵入ポテンシャルを求めた。また、実験から、水素がアルミニウム中へ導入されるためには転位の様な格子欠陥の存在や酸化過程における酸素と水素の相互作用が重要であることを示唆する結果が得られているので、それを調べるために歪んだ(111)ゲートとゲートの近傍に酸素原子を置いた場合についての計算も行った。尚、これらの計算は、Gaussian86プログラムを用い、UHF/3-21Gのレベルで行われた。

## &lt;結果&gt;

アルミニウムクラスターへの水分子の吸着に対して構造最適化を行った結果、H<sub>2</sub>Oは ontopサイトに吸着し、hollowサイトに安定な吸着点は見いだされなかった。また、O-H結合開裂に対する活性化エネルギーは約0.27eVと比較的低く、アルミニウム中に導入された水素の供給源はH<sub>2</sub>Oであるという実験結果を支持している。

一方、表面ゲートを通ずる際の水素原子の受けるポテンシャルが求められた。まず格子歪を持たない(111)、(100)面のゲートに対する結果を図の1、2に示す。これらの図はいずれも表面近傍での吸着点のエネルギーを基準としている。(100)ゲートに対する計算からは、ほぼその表面付近に吸着点がある事が分かる。しかし、その内部に安定な点は見られない。また、(111)面からの侵入に対しては表面外側の約1 Å付近に吸着点が存在し、また、クラスター内部にも準安定点が存在する事が分かる。しかし、両者とも外部から内部にかけて、それぞれ0.5～1.0eV程度のポテンシャル障壁が存在する。従って、清浄な表面のゲートからの水素原子の侵入は比較的困難であろうと考えられる。

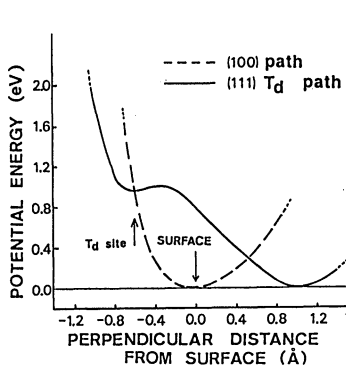


図 1

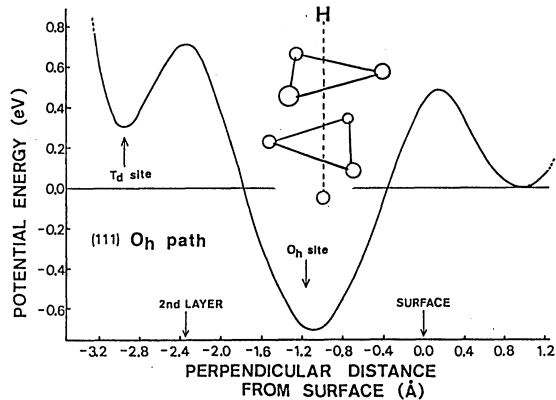


図 2

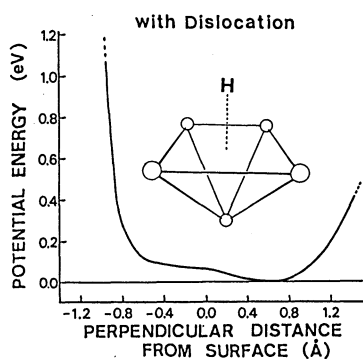


図 3

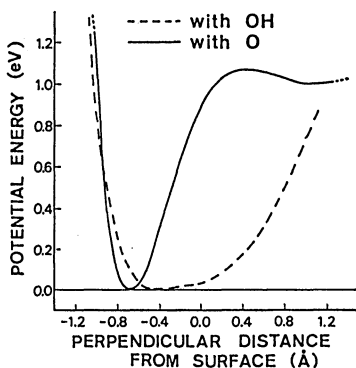


図 4

次に、表面に突き抜けた転位による歪んだゲート、及びゲート近傍に酸素（あるいは、OH）が存在する場合についても同様の計算を行った。その結果を図の3、4に示す。歪んだゲートからの侵入に対しても先と同様に表面外側に吸着点がみられるが、この場合には外部から内部にかけて顕著なポテンシャル障壁はみられない。表面に突き抜けた転位はこの様に歪んだゲートが結晶内部まで続いていると考えられるので、この結果は水素の導入に際して転位等の欠陥が重要であるという実験結果を支持していると考えられる。また、酸素の存在するゲートからの侵入に対しては、酸素の存在によって表面付近が不安定化され、逆に内部の方が安定となっている事が分かる。これは水素の侵入に対して、酸化過程も何らかの影響を与えている事を示唆している。

今後、より定性的な結果を得るために、近似をあげ、更に大きなクラスターを用いて計算を行う必要がある。

我々の目的は、金属アルミニウム中での欠陥（不純物を含む）間相互作用をしらべることにある。これらの問題は、金属の脆性やTcの上昇などの現象と深い関わりがあり、理論計算と実験の結果から、材料設計等に対する基礎データを提供できるものと考えている。

<発表・出版実績または予定>

林、橋本、紀 日本物理学会春季年会

1992年 3月 横浜

林、橋本、紀 分子構造総合討論会

1991年 11月 横浜

分 DWS 施  
実 44,828  
許 63,600

励起分子の化学動的過程の理論的研究

Theoretical Studies on the Chemical Dynamic Processes of  
Excited Molecules

山下晃一（基礎化学研究所）

## 1. 研究目的・内容

分子は電子的、振動的に励起された場合、特異な機能、反応性を発現する。本プロジェクトでは、これら分子の励起状態におけるダイナミックスを *ab initio* 電子状態計算と量子力学的動力学計算を用いて理論的に研究する。具体的には、状態選択反応、化学遷移状態分光、準安定振動共鳴状態、振動カオス、分子内振動エネルギー移動などを研究対象とする。本年度は特に次のテーマについて研究を行った。(a) 励起状態における分子ダイナミックスを量子力学的に取り扱うための、3次元時間依存シュレジンガー方程式の数値計算法の開発。(b) 共鳴散乱状態を特徴づける複素エネルギーを求めるための、複素DVR法の開発。(c) 低温域でのイオン分子反応の速度定数の理論計算。

## 2. 研究方法・計算方法

*ab initio* 電子状態計算には MOLPRO, GAMESS, GAUSSIAN90 等、量子力学的動力学計算には本プロジェクトで開発したプログラム・コードを用いた。

## 3. 研究成果

### (a) 波束の時間発展と緩和法の開発

励起状態における分子系のダイナミックスをあらゆる波束の時間発展を量子力学的に取り扱うために、3次元時間依存シュレジンガー方程式の数値計算法について、新たに3原子分子の核間距離 ( $R_1, R_2, R_3$ ) から導かれる互いに独立な *perimetric* 座標系 ( $u=R_1-R_2+R_3, v=R_1+R_2-R_3, w=R_2+R_3-R_1$ ) の分子ハミルトニアンを用いた方法論を開発した。数値解法はつぎの2つのステップに分けられる。1) ヒルベルト空間の表示と2) 時間発展。まず、1) についてはグリッド法を導入し空間を等間隔の不連続な点の配置で表現する。2) の時間発展には時間発展作用子を複素チェビシエフ多項式  $\phi_n$  で近似するチェビシエフ展開法を用いた。これまでの研究からチェビシエフ展開法は長時間の時間発展に際して数値的に最も安定であることが知られている。

以上の方法を *perimetric* 座標系を用いてプログラム化した。プログラム・コードのチェックに際して緩和法を適用した。時間に依存したシュレジンガー方程式の時間  $t$  を虚の時間  $\tau (=it)$  に変えると解は、十分長時間の後、分子系の基底状態に収束する。具体的に基底状態のエネルギーがわかっている  $H_3^+$  のポテンシャル関数を用いてプログラム・コードのチェックを行った。

### (b) 複素 DVR 法による共鳴散乱状態の理論的研究

単分子、2分子反応での共鳴散乱状態の共鳴エネルギーと幅(寿命)を、複素回転座標をグリッド法に導入した複素 DVR (Discrete Variable Representation) 法を用いて、一

般的な3原子分子系に応用可能な計算方法を開発した。共鳴散乱状態を特徴づける複素固有エネルギー ( $E = \text{Re}(E) + i\text{Im}(E)$ ) は、一般的には座標系を複素平面に回転し、得られた複素固有値問題を解くことにより得られる。得られる複素行列を直接対角化するか、大次元の場合は複素 Lanczos法を用いて反復的に固有値を求める。複素固有値の  $\alpha$  についての停留値が求める共鳴散乱状態の複素固有値に対応する。

具体的応用例として、ClHClアニオンの光脱離スペクトルにみられる中性ClHClの共鳴散乱状態の解析を行った。ClHClの場合、超球座標系を用いると動径座標  $\rho$  がCl+HCl解離の反応座標によく対応する。ポテンシャル関数としてはLEPSを用いた。 $\rho$  に沿って振動断熱ポテンシャル曲線を描くとエネルギー値5000, 7000 1/cmあたりに形状型共鳴散乱状態を形成すると考えられる窪みがみられた。そこで  $\rho$  を複素回転座標とした ( $\rho \exp(i\alpha)$ )。5000 1/cm近傍の共鳴散乱状態について、 $(\rho, \chi, \theta) = (65, 65, 129)$  の3次元グリッドを用い複素 Lanczos法により対角化すると、複素固有値は  $\alpha = 0.12$  ラジアンで虚部が停留値を示し、共鳴散乱状態の共鳴エネルギーは5189.8 1/cm、幅 ( $2 \times \text{Im}(E)$ ) は16.9 1/cmと得られた。

#### (c) イオン分子反応 $\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}$ の速度定数計算

反応  $\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}$  (1) は解離性付着反応  $\text{C}_2\text{H}_3^+ + e^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$  (2) を経て星間  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子の生成について可能な経路の一つであるが、反応障壁が存在し低温ではこの反応経路を経る可能性は少ないと考えられていた。ところが最近、反応(1)の速度定数が低温域で上昇するとする実験結果が報告された。そこで反応(1)のポテンシャル面についての量子化学計算と位相空間理論を用いた統計的動力学計算により反応(1)の速度定数の温度依存性を研究した。

まず、反応(1)について、 $\text{C}_2\text{H}_4^+$  中間体を経ない水素引き抜き経路を検討した。反応物、入口側の衝突中間体、遷移状態、出口側の衝突中間体、生成物の最安定構造を HF/6-31G\* と MP2/6-31G\* レベルで決定し、各構造における基準振動数、MP4(SDTQ)/6-311G\*\* エネルギー値を計算した。反応熱は約2 Kcal/mol の吸熱となり、熱力学データの予測と一致した。入口側、出口側の衝突中間体はそれぞれ1 Kcal/mol の安定化エネルギーを有し、反応障壁は約6 Kcal/mol と得られた。これらの量子化学計算の結果を用い、トンネル効果を考慮した位相空間理論による速度定数は、高温域では温度の低下と共に減少したが、8K で最小値をとり、さらに温度を下げると増加し、実験結果を再現した。このような低温域における速度定数の挙動は、入口側の衝突中間体の二種の解離チャンネル、すなわちトンネルによる生成物への解離と反応物への逆反応の協奏効果により説明できた。また、反応(1)については水素同位体交換反応も観測されており、現在中間体  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  を経る反応路について検討を行っている。

#### 4. 発表・出版実績

山下、諸熊、Leforestier, Moiseyev 分子構造総合討論会、91年10月横浜

山下、Herbst 日本化学会第37春季年会、92年3月大阪

山下、Herbst J. Chem. Phys. 96, 5801 (1992)

分	DX2 施
実	9,697
許	10,400

少数多体系における量子カオス

Quantum Chaos in a few Body Systems

○高橋公也（九工大情報工），平石大助（九工大情報工），池田研介（京大基研），  
首藤啓（京大基研）

1. 研究目的・内容

原子核，原子分子，あるいは微粒子は，数個から数十個の粒子からなる量子系であり，それらは少数多体系という見方で統一的に特徴付けられる．少数多体系は，一般に非可積分であり，そのダイナミクスを理解するためには量子カオスの研究を欠くことはできない．ここでは，少数多体系の時間発展に注目し，以下に述べる2つの課題について数値シミュレーションを行う．

1) 量子系におけるシンプレクティック積分法の開発

少数多体系の時間発展を研究には，シュレディンガー方程式を数値的に解くことが必要であり，そのための数値計算法の開発は重要な課題である．我々は，近年古典力学系の数値計算法として注目を集めているシンプレクティック積分法の量子系への適用を考えた．最も低次のシンプレクティック積分法は，これまで分子科学の分野で使われてきた Split Operator Method と本質的に同じ物であるが，シンプレクティック積分法という統一的な見方をするにより，高次の積分法がシステマティックに構成できる．そこで，我々は高次の積分法のプログラムを開発しその精度や経済効率のついて議論した．

2) 古典多粒子を用いた，量子力学的な力学量の時間発展の近似

化学反応過程の最も粗い近似として，古典軌道の集合を用いる方法がある．従来この方法による古典軌道の選び方は確率的な仮定や，統計力学による仮定により決められていた．我々は，量子カオスにおける力学的な過程を詳細に研究することによって古典多粒子によるよりよい近似を見いだすことを考えた．具体的なモデルとして，粒子が平均密度としてプランクセルに1個存在し，各粒子に確率的な重みをつけた古典粒子のアンサンブルを考えた．我々は，モデルの妥当性を調べる為に，数値シミュレーションにより波動関数の力学量期待値の時間発展を計算し，古典粒子系から求められた近似量と比較を種々の統計量を用いて行った．

2. 研究方法・計算方法

1)，2) 両方の課題において，カオスを発生させる最も簡単なモデルとして周期外力の入った1自由度系を用いた．

1) の課題のシンプレクティック積分では，ハミルトニアンが与える時間発展を直接計算する代わりに，運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの時間発展に対する寄与を各々独立に交互に分けて計算する．従って，各々の演算子が対角化される運動量表示と座標表示を交互に用いることが必要となり，そのためFFTによる運動量表示と座標表示間の変換が数値計算の鍵となる．良い精度を得るためにはある程度短い時間刻みを取ることが必要になり，FFTの回数も増えるので，当然のことながらベクトル化されたFFTを用いることが必要となる．各次数のシンプレクティック積分法の精度を比較するために力学量の期待値を計算しその誤差の比較を行った．

2) の課題では, 1) の課題で開発したシンプレクティック積分法を用いて具体的な系の時間発展を計算し, 古典多粒子系による近似と比較した. 古典多粒子系の各粒子の重みを計算する時に量子系の(準)エネルギー固有値と(準)固有関数の知識が必要となる. ここで, 準固有値と準固有関数は外力の周期毎の時間発展を与えるユニタリー演算子を対角化する事から得られる. これらを求めるために複素行列の固有値と固有ベクトルを求めるプログラムを用いた.

### 3. 研究成果

#### 1) 量子系におけるシンプレクティック積分法の開発

シンプレクティック積分法の特徴は, 積分法の構成の簡単さと取扱の容易さにある. 特に, 高次の積分法の構成が容易である点は注目に値する. 量子系のシンプレクティック積分法は, 真のハミルトニアン  $H$  にわずかに摂動の入った近似的なハミルトニアン  $H_{ap}$  の時間発展を厳密に与える.  $H_{ap}$  の摂動項の大きさが積分法の精度を決め, その大きさのオーダーが積分法の次数を決める. 従って, 波動関数のノルムは正確に保たれ数値的な発散を起こす事はない. また, ハミルトニアン  $H_{ap}$  の時間発展を厳密に与えるので長時間の数値計算に向いている. 我々は, 時間的に対称な 2 次, 4 次, 6 次の積分法の具体的な精度及び経済効率を数値シミュレーションを通して考察した. その結果, 一般に我々が必要とする程度の精度においては 6 次の積分法が最も優れている事が分かった. 特に, 長時間の数値積分における 6 次の積分法の安定性は注目に値する. 6 次の積分法の効率はこれまで用いられてきた 2 次の積分法 (split operator method) に比べ数倍から十倍程度の効率を持つ事が明らかになった.

#### 2) 古典多粒子を用いた, 量子力学的な力学量の時間発展の近似

我々は, 長時間発展に現れる力学量期待値の統計的な性質に注目しそれらを近似する古典的な対応物として重みのついた古典粒子の集合である古典軌道アンサンブルを見いだした. 古典軌道アンサンブルは, 可積分系における量子古典対応の考察を基に導入された物である. 従って, 可積分系においては当然の事ながら非常によい対応を示す. 非可積分系ではカオスが発生するので解析的な議論からは対応の良い悪いを判断する事は不可能である. 我々は, 数値計算を用い, 力学量期待値の値分布, 相関関数, パワースペクトル等を調べた. その結果, 非可積分系においても古典軌道アンサンブルは量子力学から計算された力学量期待値の統計的な性質をよく近似している事が分かった. 特に, これらの近似は量子力学的な局在化の無視できる統計的に平衡な状態においてよりよい対応を示す.

### 4. 発表・出版実績または予定

高橋 基研研究会「少数多体系における量子カオスと関連する諸問題」91年10月京大基研

高橋 「ハミルトン力学系のための数値計算法」92年 3月国立天文台

高橋, 首藤 Dynamical fluctuation of observable and ensemble of classical trajectories Phys.Rev.A に投稿中

高橋, 池田 Application of Symplectic Integrators to time-dependent Schrodinger equations (仮題) J.Chem.Phys. に投稿予定

基QA6施  
実 19,155  
許 18,800

多細胞生物における自己組織化の研究

Theoretical Study of Self-Organization in Biological Systems

○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）、宮原康実（中部大・技専）

### 1. 研究目的・内容

多細胞システムとしての生物における器官・組織が、どのような機構によって分子、細胞から形成され、また、その機能を発現するかという問題は生物科学における重要課題である。この問題は、いろいろな生物について分子、細胞、器官など種々のレベルで研究が進んでいる。本プロジェクトでは、コンピュータ・シミュレーションおよび理論的解析により、蝶の羽根の鱗粉配列およびカラー・パターンの形成、細胞性粘菌の分化パターン形成、フラクタル・パターンの研究、などを行った。

### 2. 研究方法・計算方法

#### ・蝶の羽根の鱗粉配列およびカラー・パターン形成機構の研究

我々は理論モデルとして、空間2次元の離散モデルを想定する。鱗粉の平行配列機構として、Lateral Inhibition（横方向抑制）、細胞間接着力などを仮定して実験結果を再現する事が出来た。カラー・パターンについては解析用のコンピュータ・システムを導入し、羽根の画像データの収集・取り込みを開始した。

#### ・細胞性粘菌の移動体の分化パターン形成の研究

細胞選別要因として、ランダムネス、cAMPに対する走化性、細胞間接着力を想定し、これらを考慮した連続モデル（非線形偏微分方程式系）を構築し、コンピュータ・シミュレーションおよび理論的解析を行った。

#### ・フラクタル・パターンの研究

- i)人の頭蓋骨の接合部分のフラクタル構造についての研究：頭蓋骨生成機構に関する実験的知見を考慮して、2つの骨成長フロントの衝突によって接合部分の構造が形成されるとし、そのほぼ1次元に近いフラクタル次元を求めた。
- ii)流速場中のDLA（Diffusion Limited Aggregation）の形態変化の研究：樹枝状に成長する金属結晶を、流速の中で成長させた場合について実験のおよび理論的研究を行った。

#### iii)浸透問題の研究

スイスチーズモデルにおける伝導度の臨界指数について研究を行った。

### 3. 研究成果

・蝶の羽根の鱗粉配列については、1)さなぎ初期の鱗粉母細胞の均一分布はLateral Inhibitionによって形成される。2)さなぎ中期以降の細胞選別による母細胞の平行配列は細胞間の走化性の差、あるいは位置依存の細胞間接着力によって実験を再現出来る。などの結果が得られ、論文出版した（関村、吉田：1990,1992）。カラー・パターン形成機構については、発生学的観点と適応戦略など進化的観点の両面から検討している。



・細胞性粘菌の移動体の空間的分化パターン形成については、形成機構としてcAMPに対する走化性の差に加えて、特に、細胞間接着力の差に注目しその効果を明かにした。最近の詳細な実験結果によると、移動体内部には様々な微細構造が観察されている。例えば、移動体前部のみでなく後部に予定柄細胞の集合体があるが、これは細胞間接着力によってその存在が予測できる。これらの結果は、既に論文出版した(関村、三村：1992)。

・フラクタル・パターンの研究：

i)頭蓋骨縫合部のフラクタル構造については、イーデンモデルに基づいた成長フロントの衝突問題としてとらえ、その際のスケーリング指数を求めた(宮島、太田、西原：1992)。

ii)流速場中のDLAの形態変化については、既に論文出版した(宮島、奥村：1992)。

iii)浸透問題については、今まで多くの理論、実験的取扱いは、連続型浸透問題についても、離散型浸透問題で十分近似できると判断して調べられていたが、最近この両者の臨界指数が異なる可能性がある、Halpern教授らの理論的研究により指摘された。離散型については非常に多くの研究があるが、特に、3次元連続型浸透問題は、理論、実験共に難しく研究は進んでいなかった。そこで、今回連続型浸透問題を実験的に実現し、2次元と3次元の臨界指数は異なる事を実験で得る事ができ、理論値の臨界指数とほぼ同じ値を得られた(宮島、丸山、奥村：1991)。

4.発表・出版実績または予定

関村、吉田：(1992),Journal of Research Institute for Science and Technology ,  
Vol.4,pp.19-22.

関村、三村：(1992),Forma,Vol.7,No.1(in press)

関村：(1992),数理学、8月号特集パターン形成(印刷中)

関村、宮島(編)：(1992),Proceedings of the 4th Nagoya Meeting on Pattern  
Formation,KTK Scientific Publishers/Tokyo.

宮島、太田、西原：(1992),総合工学 第4巻,pp.23-26.

宮島：(1991),セラミックス,特集身近になったフラクタル,Vol.26,pp.1175-1180.

宮島、丸山、奥村：(1991),Journal of The Physical Society of Japan,Vol.60,No.9,  
pp.2805-2807.

宮島、奥村：(1992),Forma,Vol.7,No.1(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 AAφ 所内  
実 357,049  
許 360,000

Theoretical Studies on the Electronic Structure of Molecules and  
the Mechanism of Chemical Reactions

○ 諸熊奎治、山下晃一、天辰禎晃、藤井俊明、福永宏雄、六車千鶴、吉田統、  
古賀伸明、橋本ふじ子（分子研理論研究系分子基礎理論第一部門）

1. 研究目的、内容

本研究グループは、以前より主に非経験的分子軌道法を用い、分子の電子状態や、化学反応機構について、理論的研究を行ってきた。本年度の主な研究テーマは、昨年引きつづき、1) 光やレーザーによる励起状態における化学反応、2) 遷移金属錯体の構造と反応性、3) 有機反応機構、4) 溶液中の化学反応の溶媒効果、5)  $C_{60}$ と関連化合物の構造と電子状態、などである。

2. 計算方法

電子状態の計算、ポテンシャル面の計算には *ab initio* SCF法、MCSCF法、CI法、Møller-Plesset摂動法を用い、構造の決定にはエネルギー勾配法を可能な限り用いた。使用したプログラムは GAUSSIAN86/90、MELD、GAMESS、HONDO、COLUMBUS、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. NaI分子の電子励起状態と遷移状態分光（山下）

NaI分子の電子励起状態は、光解離反応の遷移状態分光と関連して興味をもたれているが、これまで理論計算による研究例はほとんどない。そこでNaI分子の電子励起状態 ( $\Omega=0^+, 0^-, 1, 2, 3$ ) をスピン軌道CI法により計算した。I原子には相対論的有效内殻ポテンシャルを用い、基底関数(3s, 3p)にd分極関数とpアニオン関数を加えた。Na原子にはMcLean-ChandlerのDZ縮約基底関数と一組のd分極関数を用いた。電子励起状態のポテンシャル曲線と基底状態  $^1\Sigma^+$ からの各電子励起状態への遷移双極子モーメントをそれぞれ多配置SDCIとSECI法により計算した。参照配置はおもにNa原子の3s, 3p軌道とI原子の5p軌道からなる7軌道/6電子により決定した。計算結果から、解離極限で  $Na(3^2P)+I(5^2P_{3/2})$ につながる  $CO^+, 0^-(III), 1(IV), 2(II), 3(I)$ のそれぞれの電子励起状態における束縛状態が予測された。各電子励起状態の分光常数と遷移強度の計算値から最近実験的に観測された束縛状態の帰属を行った。

B. ヨウ化メチルの光解離反応のダイナミックス（天辰）

スピン-軌道相互作用を考慮にいたしたCI計算により得られたポテンシャル関数（全9次元）を用いて、 $CH_3I$ と $CD_3I$ の同位体効果の検討を行った。生成物の振動、回転分布などの同位体による差異は実験結果と同じ傾向を示していた。ヨウ化メチルを疑似3原子分子とみなして時間依存量子ダイナミックスを行うことにより、生成物の振動分布などの励起波長依存性の検討を行った。これを行うにあたり、遷移モーメント及び非断熱遷移行列要素を内部自由度の関数として新たに求めた。なお、本プロジェクトはHebrew大学のKosl

off、Hammerich両博士との共同研究によるものである。

#### C. ICNの光解離反応のダイナミックス (天辰)

スピン-軌道相互作用を考慮にいたしたCI計算に基づいて、ポテンシャル面、遷移モーメント及び非断熱遷移行列要素を内部自由度をパラメーターとする解析関数として求めた。これらを用いて、古典的トラジェクトリー計算を行い、生成物の回転分布や異方性パラメーターの回転量子数依存性に関する考察を行った。また、回転励起のメカニズムについてはヨウ化メチルの場合とは異なり、非断熱遷移後も励起が起き、これは、bendingに関するポテンシャル面の形状に由来するものであることが分かった。時間依存量子ダイナミックスを行うことにより、励起波長依存性を含めたダイナミックスのより詳細な検討も行っている。本プロジェクトは Notre Dame大学のTannor博士のグループとの共同研究によるものである。

#### D. HFCO→HF+CO 解離反応のダイナミックス (天辰)

HFCOの高振動励起状態の安定性がその振動モードに関係していることがHFCOのSEPSベクトルの測定から見いだされている。これに対する定性的な説明は反応座標解析に基づいてなされているが(K. Kamiya and K. Morokuma, J. Chem. Phys. 94 7287 (1991))、本プロジェクトではこれをさらに進め、全6次元のポテンシャル面の作成及びそれを用いた古典的トラジェクトリー計算により、詳細な検討を行う。ポテンシャル面の作成は分子軌道計算により得られる反応物、遷移状態、生成物などの分子内力場の情報を利用して反応座標解析の結果を再現するという新たな方法で行っている。

#### E. ホルムアルデヒド $n\rightarrow\pi^*$ 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)

$\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}(n)$  ( $n=1, 2, 3$ ) クラスタおよび $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}(100)$  (溶液のモデル) に対してMCシミュレーションを行った。 $\text{CH}_2\text{O}$  (基底状態) -  $\text{H}_2\text{O}$ 相互作用は、我々が作成した分子間ポテンシャル関数を用いて表した。同様に作成した $\text{CH}_2\text{O}(n-\pi^*$ 励起状態) -  $\text{H}_2\text{O}$ 間のポテンシャル関数を用いることによって、 $n-\pi^*$ 遷移の遷移エネルギーを基底状態と励起状態の溶媒エネルギーの差として計算した。これら一連のシミュレーションを通して、クラスタと溶液の構造的及びエネルギー的な類似点と相違点を考察した。また、振動の自由度だけを量子的に扱い、他の自由度は古典的に扱うことによって、上記のクラスタおよび溶液に対して、 $n-\pi^*$ 遷移の吸収スペクトルをシミュレートした。そのシミュレーションの結果から、クラスタのサイズ依存性、温度依存性、クラスタと溶液におけるスペクトルの違いなどについて考察した。

#### F. 水溶液中の平面正方形Pt錯体の配位子置換反応 (六車)

水溶液中での以下の反応 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+ + \text{aq} \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{2+} + \text{Cl}^- + \text{aq}$ における溶媒の効果を、分子動力学法を用いて調べるために、ab initio計算により $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ の間の相互作用エネルギーを求め、北浦ポテンシャル関数に対してフィットした。 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]^{2+} \cdots \text{Cl}^-$ に関してフィットを行った結果、相互作用は各原子上に置かれた点電荷の間のクーロン相互作用とボンドまたはローンペア軌道間の重なり積分によって、ab initio計算の結果をほぼ再現できることがわかった。また、この反応では、分極エネルギーが相互作用エネルギーに比べて小さく、ほとんど無視できることがわかった。しかし、現在得られている結果では、パラメータのもつ物理的意味がほとんど失われていることから、この反応における北浦ポテンシャルの妥当性について現在検討中である。

### G. オレフィン重合における金属錯体の挙動 (吉田)

Yamazaki触媒 ( $(H_2SiCp_2)MCl_2$ ,  $M=Ti, Zr, Hf$ ) を用いた均一系オレフィン重合反応における個々の金属種による反応活性の差異を検討することを目的として、*ab initio*分子軌道計算を用いて解析を行った。反応活性種として  $(H_2SiCp_2)M(CH_3)^+$  を仮定し、Cossee機構に従った  $M-CH_3$  結合へのエチレン挿入時の各反応ステップの構造およびエネルギーを計算した。RHF計算による構造最適化計算では、遷移状態において形成される4員環構造の歪角はZrの場合  $3.1^\circ$  であるが、TiおよびHfの場合にはほぼ平面 ( $\sim 0.1^\circ$ ) であった。またZrおよびHf系では遷移状態を除く各反応ステップでの構造に類似性がみられた。RMP2計算によると挿入時の活性化エネルギーは、 $7.7\text{Kcal/mol}(Hf) > 6.0\text{Kcal/mol}(Zr) > 1.3\text{Kcal/mol}(Ti)$  の順に低下することにより反応活性が向上する傾向を示した。

### H. $C_{60}$ ラジカルアニオンの構造と電子状態 (古賀)

$C_{60}$  は  $I_h$  の高い対称性を持ち、そのLUMOは3重に宿退している ( $t_{1u}$ )。従って、ヤーンテラー効果によって  $C_{60}^-$  は低い対称性に変形する。  $h_g$  対称な振動モードがヤーンテラー活性であり、一次近似では  $D_{3d}$ 、 $D_{3h}$ 、 $D_{2d}$  対称を持つ構造が定常点である。そこでこの三つ、および  $I_h$  対称を持つ構造を *ab initio* UHF/3-21G法で構造最適化し、ヤーンテラー効果について調べた。その結果、これら三つの構造は  $I_h$  構造よりも  $2\text{kcal/mol}$  だけ安定で、ほとんど同じエネルギーを持つことが明らかとなった。したがって、これら三種の構造 (6個の  $D_{3d}$ 、10個の  $D_{3h}$ 、15個の  $D_{2d}$  が存在) 間の変形は非常に容易であると考えられる。また、ヤーンテラー変形の程度は小さい。三つの構造、電荷分布、スピン分布はSOMOの節や広がり を反映している。

### I. フラーレン生成機構のRISM理論の中間体の構造とエネルギー (古賀、橋本)

$C_{60}$  などのフラーレンの生成機構について、最近、阿知波らによりRISM(Ring Stacking Model)理論が提出されている。この理論に従って考えると、一つのフラーレンを与えるいくつかの経路があり、それぞれ違った異性体が存在する。したがって、最も有利な反応機構を決定するためには、考えられる中間体の構造とエネルギーを調べるのが重要である。そこで、炭素化合物に対しては比較的信頼できる半経験的AM1法を用いて、RISM理論によって提案されている  $C_{60}$  と  $C_{70}$  を生成する経路について理論計算を行った。  $C_{60}$  生成過程 ( $C_{10} \rightarrow C_{20} \rightarrow C_{30} \rightarrow C_{40} \rightarrow C_{50} \rightarrow C_{60}$ ) では  $C_{20}$  が最も不安定であるが、それでも始原系に比べ  $5\text{kcal/mol}$  しか不安定でない。その後のスタッキングはすべて非常に発熱的であり、このRISM理論によって提案された生成過程には無理がない。これらの中間体は  $\pi$  共役が強く、ダングリングボンドも不安定でない電子状態を持っている。

### J. $C_{10}$ 、 $C_{12}$ 環と金属原子(Li, Na, La)との相互作用 (橋本)

最近、金属原子が  $C_{60}$  の内部に取り込まれた化合物が発見されている。取り込み機構についての手がかりを得るために、 $C_{10}$ 、 $C_{12}$  といった小さな環状クラスターと金属原子との相互作用を *ab initio* MO法(HF/MIDI4法)で調べた。計算によると、 $C_{10}$ 環では半径の小さいLiやBeでも、またLaでも環の内部に取り込むことができない。 $C_{12}$ 環でも、Naが環の内部に入った構造は不安定である。ところが、 $C_{12}$ 環の中央にLaを入れると安定な錯体を得られる。この近似で  $C_{12}$  は結合交代  $D_{3h}$  構造 ( $R_1=1.206\text{\AA}$ 、 $R_2=1.392\text{\AA}$ ) をしているが、Laを取り込むと、 $R_1=1.292\text{\AA}$ 、 $R_2=1.344\text{\AA}$  と環がやや膨張し、結合交代がはるかに小さくなる。結合エネルギーは  $54\text{kcal/mol}$  である。しかし、 $C_{12}$ -La系で最も安定な構造はLaが結合交代  $D_{3h}$  構

造の短い結合の外側についてのもので、結合エネルギーは104kcal/molである。

#### 4. 共同研究

本研究グループは、国内外の研究者と以下のような共同研究を行っている。

- A. 遷移金属錯体の構造、電子状態、触媒作用の理論 (熊大 榊)
- B. 遷移金属カルベン錯体の構造と反応性の理論的研究 (分子研 Musaev)
- C. 遷移金属多核錯体の構造と反応性の理論的研究 (分子研 Riehl)
- D. 超原子価化合物の理論 (分子研 Moc)
- E. 遷移状態分光の理論的研究 (分子研 橋本)
- F. 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 (分子研 Anchell)
- G. 典型金属陽イオンの水和に関する理論的研究 (分子研 He)
- H.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2^+$ へのH<sup>-</sup>付加反応生成物の構造と安定性 (Dublin大 Groarke, Fitzpatrick)
- I. 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)
- J. 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)
- K. 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)
- L. 不飽和炭化水素化合物のカルボメタル化の理論的研究 (東工大 中村)

#### 5. 発表・出版実績

山下、諸熊、Leforestier 化学反応討論会、3年7月仙台； 天辰、藪下、諸熊 同；  
山下、諸熊 Leforestier 日本化学会秋季年会、3年9月札幌； 諸熊 同； 山下、諸熊、Leforestier、Moiseyev 分子構造総合討論会、3年11月横浜； 加藤、山下、諸熊、同； 福永、諸熊 同； 藤井、山下、諸熊、同； 栗林、古賀、諸熊、同； 天辰、諸熊、Hammerich, Kosloff、同； 古賀、諸熊 同； 古賀、諸熊 有機金属化学討論会 3年10月京都； 栗林、古賀、諸熊 同； 遠藤、古賀、諸熊 同； 中村、宮地、古賀、諸熊 同； Moc、諸熊、同

1. N. Koga and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 1907 (1991).
2. K. Morokuma and W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 1912 (1991).
3. N. Koga and K. Morokuma, *Organometallics* 10, 946 (1991).
4. E. Nakamura, S. Yamago, S. Ejiri, A. E. Dorigo and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 3183 (1991).
5. K. Kamiya and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 94, 7287 (1991).
6. N. Koga and K. Morokuma, *Chem. Rev.* 91, 823 (1991).
7. N. Koga and K. Morokuma, *New J. Chem.* 15, 749 (1991).
8. Y. Amatatsu, S. Yabushita and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 94, 4858 (1991).
9. N. Koga, K. Yamashita and K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.*, 184, 359 (1991).
10. K. Yamashita and K. Morokuma, *Faraday Disc. Chem. Soc.* 91, 47 (1991).

金属錯体の構造化学

分 AAS 所内
実 7,840
許 10,000

Structural Study on Coordination Compounds

○磯邊 清 (分子研), 大塩寛紀 (分子研), 小澤芳樹 (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。

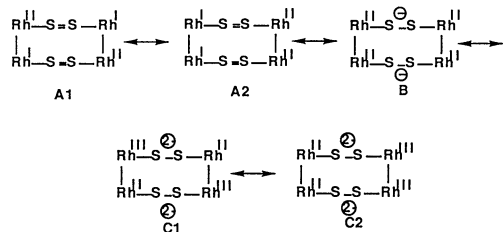
昨年度に引続き, 有機金属基を含むオキサイドクラスターおよびイオウクラスターについては, それらの構造と反応性ならびに光および電気物性との関連, さらに分子集合体における種々の機能発現の為の基礎的研究として, π軌道をもつ有機配位子で架橋した金属複核錯体を合成し, 金属-配位子-金属間の電子的, 磁氣的相互作用を解明する。

2. 酸化物クラスターの研究では, 三重立方体型クラスター  $[\text{RhCp}^*\text{MoO}_4]_4 (\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5)$  (1) とメタロールとの反応で赤色の  $[(\text{RhCp}^*)_2\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{OMe})_4]$  (2) が約60%の収率で得られる。2は固体状態では安定であるが  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  や  $\text{CH}_3\text{CN}$  などの有機溶媒に溶解させると別の酸化物クラスター  $[(\text{RhCp}^*)_4\text{Mo}_6\text{O}_{22}]$  (3) に変化する。この時,  $\text{HCHO}$  も生成する。さらに2をアルゴン気流中で熱分解すると  $\text{CH}_3\text{OH}$  他に,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ,  $\text{HCOOCH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  が生成してくる。

本研究では2と3の分子構造を明らかにし, メタロール分子が三重立方体型クラスター1のどのM-O結合と反応して2を与えるのか明らかにする。さらに2の  $\text{CH}_3\text{O}$  基と  $\text{Mo}-\text{O}$  基の立体化学を検討し,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ,  $\text{HCOOCH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  の生成機構に関する知見を得る。

イオウクラスターの研究では  $\text{H}_2\text{S}$  の存在下  $[\text{Rh}_2\text{Cp}_2^*(\mu-\text{CH}_2)(\mu-\text{SH})]\text{BF}_4$  の酸化による酸化によって  $[\{\text{Rh}_2\text{Cp}_2^*(\mu-\text{CH}_2)_2\}_2(\mu-\text{S}_2)_2](\text{BF}_4)_2$  (4) が得られる。このクラスターは  $^{103}\text{Rh}$  NMRスペクトルでは1本のシグナルを  $+737\text{ppm}$  に示し, またXPスペクトルから  $\text{Rh}3d_{5s}$  および  $\text{S}2p$  の結合エネルギーが, それぞれ  $309.3\text{eV}$ ,  $163.0\text{eV}$  であることがわかった。右のスキームのように  $(\text{Rh})_2(\text{SS})_2(\text{Rh})_2$  の骨格の電子状態に関していろいろの式が考えられる。スペクトルデータからするとBの寄与が最も大きいと予想される。そのことの確証を得るためにX線結晶解析によって4の分子構造を明らかにする。複核錯体の研究は, 有機カルベン類が知られている Pt-スピンのトポロジカルな介極を dπ-スピン系に応用することを目的とした。

Possible Formulations for the Core



実際には下記の下記の  $\text{H}_2\text{bpmar}$  の配位子 (Fig. 1) を用いて  $[\text{Fe}_2(\text{bpmar})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (5) を合成した。2Kまでの磁化率の測定を行なった様な  $\chi_m T$  vs Temperature plot を得た (Fig. 2)。これについて Van Vleck 方程式を用いてベストフィットし, スピン状態, J 値および g 値も決定する。

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

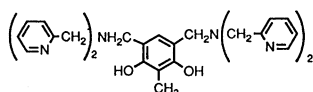


Figure 1. Structure of H<sub>2</sub>bpmar

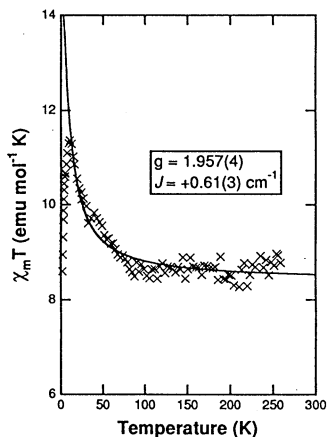


Figure 2. Plot of  $\chi_m T$ -T for  $[\text{Fe}_2(\text{bpmar})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . The solid line was generated from best fit calculation using the Van Vleck equation for the  $S=5/2$  dimer.

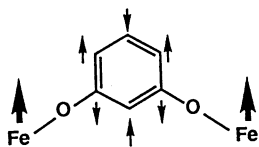


Figure 5. Spin polarization scheme

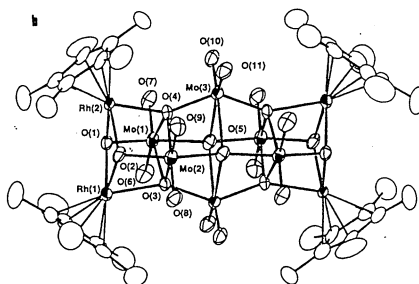
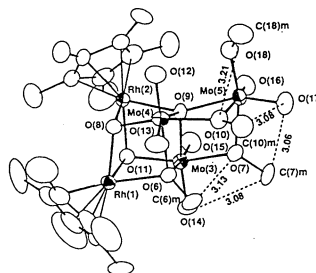


Figure 3. Perspective drawings of (a)  $[(\text{RhCp}^*)_2\text{Mo}_6\text{O}_7(\text{OMe})_4]$  (2) and (b)  $[(\text{RhCp}^*)_4\text{Mo}_6\text{O}_{22}]$  (3).

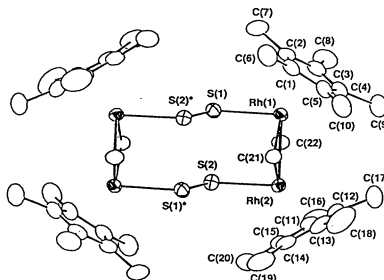


Figure 4. ORTEP diagram of  $[(\text{Rh}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-S}_2))_2]^{2+}$  in **4**.

テム, UNICS III, MULTAN78, ORTEPなどを利用し, 精密解析には, RAD IEL等のプログラム, または分子軌道計算にはQCPEを用いて行った。

### 3. 研究成果

酸化物クラスター(2), (3)に関してX線結晶解析を行ったところ図3のa, bにみられる様にそれぞれ三ホモ立方体型, 四重立方体型の分子構造を持つクラスターであることが分かった。また前者の分子構造よりメタロール分子は三重立方体型クラスターの架橋Mo-O結合と反応して(2)を与えたことが分かる。さらに架橋CH<sub>3</sub>O基が末端のMo-Oの酸素原子や他のCH<sub>2</sub>O基の酸素原子の近くに位置しており, H<sup>+</sup>やCH<sub>3</sub>が移動を非常に容易にしていることが分かった。4のイオウクラスターではS<sub>2</sub>配位はスパーサルファイドの結合様式をそってゐることが分子構造から判明した(図4)。(5)の複核錯体ではVan Vleck方程式を用いた計算から $S=5/2$ ,  $J=+0.62 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g=1.956(4)$ を得, フェロマグネティック相互作用をしていることが判った。

### 4. 発表・出版実績

野・遊・張・小澤・磯邊 J. Am. Chem. Soc., 113, 5892(1991)  
大塩 J. Chem. Soc. Chem. Comm., 240(1991)

分 AA6 所内

実 73,492

許 108,000

○北浦和夫、長嶋雲兵、本多一彦（分子研）

## 1. 研究目的・内容

本プロジェクトでは、分子シミュレーションのための分子間ポテンシャル関数の研究と、これを応用した液体、固体、分子クラスターなどの構造と物性の研究を行っている。本年度は、従来より提案している分子間ポテンシャル関数の改良および *ab initio* MO法と組み合わせた”溶媒と分子のMO計算スキーム”の研究を行った。また、分子間ポテンシャルの精度を評価するためにNPTアンサンブルでモンテカルロシミュレーションを行った。

## 2. 研究方法・計算方法

我々が提案し、発展させてきた分子間ポテンシャル関数は次の形である。

$$V_{AB} = \sum \sum V^{b_{ij}} + \sum V^{p_i} + \sum V^{p_j} + \sum \sum V^{d_{ab}} + \sum \sum V^{c_{ab}} \quad (1)$$

(1)式の第一項は *bond-bond* 相互作用項で分子間の重なり積分、 $S_{ij}$ 、を用いて次のように表す。

$$V^{b_{ij}} = C_{ij} * S_{ij}^2 + C'_{ij} * S_{i^*j}^2 + C''_{ij} * S_{ij}^2 \quad (2)$$

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau$$

$\phi_i$  は *bond* I に対応する結合性の局在化軌道 (LMO) で、 $\phi_{i^*}$  は反結合性 LMO である。結合軌道間の重なり積分の項は交換反発相互作用を、結合軌道と反結合軌道の重なり積分の項は電荷移動相互作用を近似的に表している。C、C'、C'' はパラメータである。

(1)式の第二、三項は分極相互作用項で古典近似を用いて次のように表す。

$$V^{p_i} = - (1/2) \alpha_i E_i^2 \quad (3)$$

$\alpha_i$  は *bond* I の分極率、 $E_i$  は *bond* I の中点における電場である。

(1)式の第四項は分散力項で、現在のところ次のような最も単純な関数形を採用している。

$$V^{d_{ab}} = \{1 - \exp(- (K/r_{ab})^n)\} * d_{ab} / r_{ab}^6 \quad (4)$$

$r_{ab}$  は原子間距離で、 $\{ \}$  の項は近距離での過大評価を補正するためのダンピング因子である。 $d_{ab}$  は分散力パラメータである。

(1)式の第五項はクーロン相互作用項である。

$$V^{c_{ab}} = \Delta q_a * \Delta q_b / r_{ab} \quad (5)$$

$\Delta q_a$  は原子 a のネットチャージである。

分子間ポテンシャル関数に含まれる全てのパラメータは、孤立分子 A と B あるいは二量体 AB の *ab initio* MO 計算の結果を参照して、最小二乗法で決める。



我々のポテンシャル関数は、水素結合系、イオン-分子系や炭化水素分子系など多様な系に対して、*ab initio*相互作用エネルギーを非常によく再現することは既に示してきた。しかし、この関数形は交換反発項は最大値が有限である ( $S_{ii}$ が1でC)のに対してクーロン項は発散 ( $r_{ab}=0$ で) することから容易に想像できるように、分子間距離が小さなところでは破綻をきたす。平衡分子間距離程度では実際上の問題は起こらないが、自由エネルギーの計算などで要求される非常に *repulsive* なエネルギー領域の計算は行えない。

この欠点を克服するために、クーロン項を次のように改良した。

$$V_{ab} = (q_a - Z_a) * (q_b - Z_b) / r_{ab} \quad (6)$$

$q_a$  は原子 a の電子分布を *Gaussian* 関数で近似的に表したもので、

$$q_a = q_{a0} * N * \exp(-A_a * r_{a0}^2) \quad (7)$$

$q_{a0}$  は原子 a の全電子数で  $N$  は *Gaussian* の規格化因子である。また、式 (6) の  $Z_a$  は核荷電である。電子雲の広がりが無視できる程度の遠距離では、

$$\Delta q_a = (q_{a0} - Z_a)$$

として、従来用いていた点電荷間のクーロン相互作用と一致する。また、近距離では核間反発が急激にたち上がるため点電荷近似のような破綻は起こらない。(図)

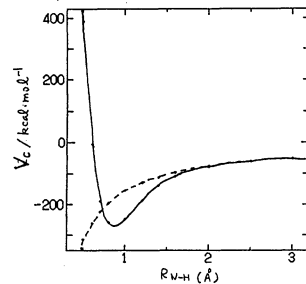


図 --- 点電荷, - Gaussian Charge と核  
 荷電による N-H の C-D 相互作用。  
 2Å 以上では両者は一致しているが  
 1Å より近距離で決定的に異なる。

### 3. 研究成果

分子間ポテンシャル関数の応用として、液体フッ化水素の *NPT* アンサンブルでモンテカルロシミュレーションを行い熱力学量を計算した。基本セルの分子数は 125 で、温度は 200 K と 273 K で計算した。圧力は実験値と対応させるためには 0.1 MPa で計算するのが適当であるが、この圧力では体積が発散したため 45 MPa で計算した。(表) 熱力学量は、18000 ステップの平均から求めた。また、誤差は全ステップの 1/3 ステップごとの平均値より評価した。液体フッ化水素は水に比べて 8 倍程度大きな等温圧縮率、 $\kappa T$  を持つことが知られているが、我々の計算は実験値の傾向を再現している。しかしながら、圧力まで含めて熱力学量の (半) 定量的一致を追求することはきわめて困難なことが分かる。

表 *NPT* アンサンブルの *MC* 計算で求めた液体 HF の熱力学量

熱力学量	計算値		実験値	
	200K	273K	240K	273K
$C_p / JK^{-1} mol^{-1}$	71 ± 4	71 ± 8	45.1	48.7
$\rho / g cm^{-3}$	1.3 ± 0.02	1.0 ± 0.02	1.08	1.00
$\kappa T * 10^{-12} / Pa^{-1}$	3000 ± 100	5000 ± 300	2930	4818
$\alpha * 10^{-3} / T^{-1}$	4 ± 2	3.5 ± 0.7	2.29	2.26

分 AD4 所内
実 168,814
許 198,000

○ 中村宏樹      染田清彦      高田彰二      朱超原      津田健一郎  
坂野齋

## 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) 超球座標の利用による原子移行反応の研究

3 原子系の 3 次元反応を厳密に解く研究を進めている。全角運動量  $J$  が 0 の場合の解はすでに得られる様になっている。全断面積等は遠心力ポテンシャルを一定に置く近似 (CCPA - Constant Centrifugal Potential Approximation) を用いて評価される。超球半径を固定した所で 2 次元固有値問題を DVR (Discrete Variable Representation) 法で解き、次に散乱問題を R-行列伝播法で解く。この厳密解を基準にして、回転自由度に関する近似理論 (断熱近似と瞬間近似) の妥当性を調べる研究、ポテンシャルエネルギー曲面のトポグラフィの効果を調べる研究等を行っている。 $J \neq 0$  の場合への厳密解の拡張も進めている。

以上、いずれの場合にも計算用プログラムは我々自身で開発した。

#### (ii) 一般化変分原理とその化学反応への応用

Gerjuoy, Rao and Spruch によって開発された一般化変分原理を反応素過程に応用する試みを行った。特に、この手法が非線形量への適用に適している事、及び全反応確率を直接評価する方法が現在存在しない事から、完全吸収型虚数ポテンシャルを用いて反応フラックスに対する変分法を定式化した。(1)

#### (iii) 多自由度系反応の理論

多自由度系の反応を取扱う為には反応にとって大事な自由度とそうでない自由度を知り、それらを分離して取扱う事が必要になる。昨年度、分離曲面解析法を提唱し、共線系の  $H + H_2$  反応に適用して、反応動力学の定性的解析を行いうる事を示した。(2) その後、Ar クラスタ内での  $C1 + C1_2$  反応の解析を行い、クラスタのどの様な振動モードが反応に大きく影響するかを明らかにした。この分離曲面解析は古典力学に基づいた手法であるので、現在量子力学的理論の開発を進めている。

## (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ンネル量子欠損理論(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、状態の対称性に依り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) 非断熱遷移の理論

様々な物理・化学現象の基本的メカニズムの一つに非断熱遷移がある。半古典論(複素WKB理論)を用いて基本理論の拡充を行うと同時に、その応用研究を進めている。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、第三は多準位問題の多チャンネル量子欠損理論的定式化とその応用である。2準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ストークス定数及び散乱行列に対する厳密解を求めた。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

紙面の都合上、CPU時間を最も多く必要とするという意味で、超球座標の利用による原子移行反応の研究の成果のみを報告する。(3) 他は文献にゆだねる。(1,2)

$C1 + H_2 (HD)$ 系の反応を2つのポテンシャル曲面を用いて研究した。1つは単純なLEPS(SPKと略記)で、 $H-C1-H$ の配置での

情報が全く不正確であるもの。もう1つはこれを改良したものである(CSPKと略記)。2次元断熱固有値を超球半径 $\rho$ の関数としてプロットしたポテンシャル曲線を図1(SPK)と図2(CSPK)に示す。J=0の場合の反応確率の衝突エネルギー依存性を図3に示す。これは初期振動・回転状態が基底状態の場合の全反応確率である。実線がCSPK曲面、破線がSPK曲面の結果である。驚くべきことに、2つの曲面の大きな違いにも拘らず動力学が殆ど同じである事が分かる。図4にはCCPAで評価した全反応断面積を古典軌道計算と比較して示してある。○印がCl+H<sub>2</sub>、△印がCl+HD、及び▽印がCl+DHのそれぞれ古典軌道計算である。A、B、Cはそれぞれの古典的敷居位置を表している。古典軌道計算が敷居よりもずっと高いエネルギーの所でもあまり良くない事を示している。又、ここには示さないが、敷居以下で当然ながら量子力学的トンネル効果が顕著に見られる。紙面の都合上、ここでは詳細には触れないが、以上の興味ある諸現象は全て動力的に解釈する事が出来る。

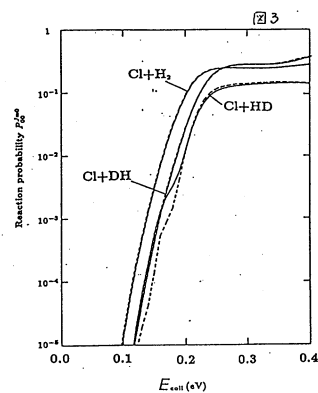
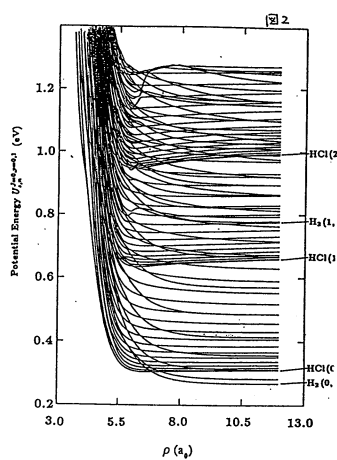
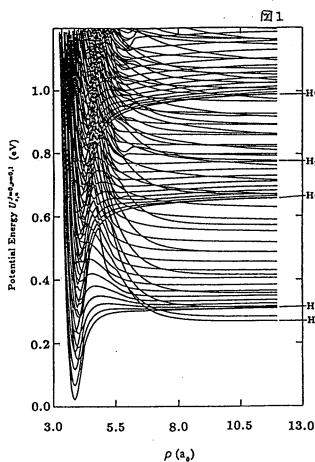


図1. ClH<sub>2</sub>系のポテンシャル曲線 (SPK)

図2. ClH<sub>2</sub>のポテンシャル曲線 (CSPK)

図3. 反応確率の衝突エネルギー依存性

Cl+XY → XCl+Y 実線: CSPK

破線: SPK

図4. 反応断面積の衝突エネルギー依存性

○ (Cl+H<sub>2</sub>), △ (Cl+HD), ▽ (Cl+DH)

— 古典軌道

A, B, C — 古典的敷居位置

図5. 反応速度定数

○, △, ▽ — 古典軌道

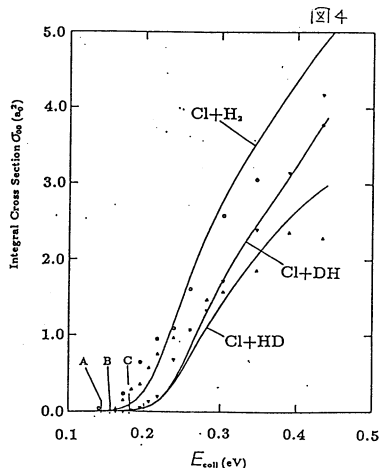


図 5 には反応速度定数を示す。古典軌道の結果が、トンネル効果を表現しえないにも拘らず量子力学的結果より大きく出ているのは上述した高エネルギー領域での古典軌道の不十分さの為である。

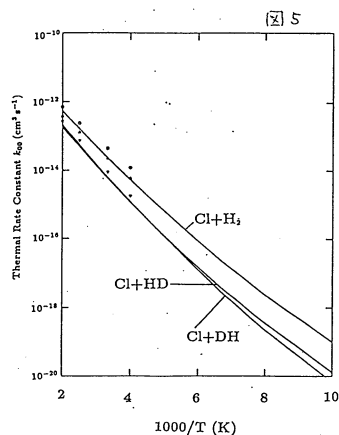
(2) 水素分子の 2 電子励起超励起状態の特性

色々な対称性の状態のエネルギーと自動イオン化幅を核間距離の関数として評価した。又、これらの状態における電子相関の効果解析している。

(3) 非断熱遷移の理論

直線ポテンシャル交差 2 単位問題に対して、散乱行列の量子力学的厳密解を出す事に成功した。これは 2 つのポテンシャルの傾きの符号が同じ Landau-Zener 型の場合と符号が異なる非断熱トンネル型の場合の両者ともに対してである。又、基本となる微分方程式のストークス現象を完全に解析した。更に、4 種類の一般的 2 階常微分方程式の Stokes 定数の解析解を導出する事にも成功した。

一次元周期系非断熱トンネルでは、共鳴完全透過現象及び不純物の導入による完全反射を解析した。理論的には電子結合強度を何らかの手段で制御する事により、スイッチングを行う可能性がある事を示した。(6)



4. 発表・出版実績

- (1) M. Baer and H. Nakamura, J. Chem. Phys. (in press) (1992).
- (2) K. Someda and H. Nakamura, J. Chem. Phys. 94 4260 (1991).
- (3) S. Takada, K. Tsuda, A. Ohsaki and H. Nakamura, Adv. in Molecular Vibrations and Collision Dynamics: Quantum Reactive Scattering, vol. II A edited by J. M. Bowman (JAI, Greenwich, 1992).
- (4) C. Zhu, H. Nakamura, N. Re and V. Aquilanti, J. Chem. Phys. (in press) (1992).
- (5) C. Zhu and H. Nakamura, J. Math. Phys. (in press) (1992).
- (6) H. Nakamura, J. Chem. Phys. (in press) (1992).

分	A E G 所内
実	153,053
許	356,400

## 金属の相転移に関する理論的研究

### Theoretical study for Phase Transition in Metals

○那須奎一郎、岩野薫、鈴木正人、稲田安治、中野雅由（分子研）

#### 1. 研究目的・内容

強い電子格子相互作用と電子相関が固体中で激しく競合する事によりもたらされる様々な新しい物性を理論的に明らかにする事が本研究の主な目的である。また、この結果に基づいて、新しい物性を有する固体を理論的に設計する事も目的である。平成3年度は、特に、以下の2点を集中的に研究すべく目的を設定した。

- I. 格子振動の強い非線形性、強い電子格子相互作用、電子相関の三者が競合する系での特殊な超伝導の性質と同位元素効果
- II. 強い電子格子相互作用と電子相関とが競合する特殊な絶縁体での励起子の非線形格子緩和、自己増殖、光誘起相転移

Iは金属酸化物、 $K_xC_{60}$ 、有機電荷移動型錯体等々の各種の伝導性物質で発生する超伝導状態に密接に関係する問題である。特に、金属酸化物に関する最近の研究によれば、この物質では格子振動の強い非調和性と強い電子格子相互作用とが共存すると云う事が実験的に判明しつつある。従って、非調和性と強い電子格子相互作用とが共存する系と云う観点から、金属酸化物での高温超伝導の転移温度に関する試算を行う事が第一の目的である。格子振動に強い非調和性が存在すれば、当然の事ながら、超伝導転移温度の同位元素シフトに大きな影響が出る事が予想される。しかし、格子振動の強い非調和性が存在すれば、最も直接的にその影響を受けるものは、同位元素シフト等ではなく、超伝導状態、またはその基盤となっているパウリ常磁性的金属状態それ自体の安定性である。格子が非調和性により不安定になれば、容易に電荷密度波状態が発生し、金属状態そのものが消失してしまうからである。

現在、国際的に見ると、様々な理論的研究が、同位元素シフトと非調和性との関係に関してなされているが、その大半は、基盤となる金属状態それ自体の安定性が危険に晒されるという問題の検討を行っていない。しかし、超伝導になる前に、金属絶縁体転移が起きてしまえば、この種の研究は意味がなくなる。

従って、本研究の目的は、パウリ常磁性的金属状態からスピン密度波状態や電荷密度波状態への金属絶縁体転移、超伝導転移温度、その同位元素シフトの三者を、格子振動の強い非線形性、強い電子格子相互作用、電子相関の三者が競合する系での特殊な超伝導という観点に立ち、統一的に解明する。

この同位元素シフトの問題は単に金属酸化物での高温超伝導に関係するだけでなく、 $K_xC_{60}$ や有機電荷移動型錯体での超伝導の問題にも密接に関係している。 $K_xC_{60}$ ではBCS理論値の約2~3倍にも達する巨大な同位元素シフトが観測されており、一方、有機電荷移動型錯体では負のシフトが観測されており、共に、格子振動の強い非線形性と強い電子格子相互作用の共存という観点からの研究が必要とされている。

IIは固体中での分光光学分野の最新の話題に関係する問題である。通常の絶縁体を光で励起すると、伝導帯には電子が、価電子帯には正孔が、夫々生まれ、両者はクーロン力で引き合い励起子と呼ばれる準粒子を形成する。この光励起された励起子は、その後、格子振動との相互作用を通して余分のエネルギーを失い、励起状態の中で一番低い状態に落ち着き、光を発して消失する。この光励起から発光までの間にエネルギーを失うプロセスは、通常、格子緩和過程と呼ばれており、ここ数十年の間、実に様々な研究がなされてきた。しかし、通常の絶縁体の場合、この緩和過程において、励起子の数は光励起された時の値、つまり、1に保たれ、緩和過程で変化する事は殆ど起こらない。結局、緩和は線形緩和である。

ところが、電荷密度波状態のようにパウリ常磁性的金属状態から対称性の破れを伴う金属絶縁体転移を通して生成した特殊な絶縁体では、複数の縮退した基底状態をもっており、この基底状態の存在が励起子の緩和過程を、極めて非線形で異常なものにしてしまう。今、仮に、一つの基底状態が光で励起されたとすると、光励起直後に生成するのは通常の絶縁体の場合とほぼ同じ励起子かそれに似たのものであろう。しかし、この励起子は格子緩和過程を通して、他の基底状態に入り込もうとする。つまり、励起子は緩和過程でこの様にして、自己増殖し、最終的には新しい励起子間の秩序を形成するのである。

この問題は、光による物性の設計とも関連し、最近、とみに関心を集めている。本研究では、特に、電荷密度波 (CDW) 状態に話を限定し、そこに於ける、励起子の非線形格子緩和に関し、自己増殖、次元性、光誘起相転移という三つの観点から、理論的な解明を行う。

## 2. 研究方法・計算方法

相互にクーロン力で反撥しあっている多電子系が格子振動と結合している場合を表すモデル・ハミルトニアンを設定し、平均場近似、RPA、CPA、変分方、等々を組み合わせる計算を行う。

## 3. 研究成果

格子振動の強い非線形性と強い電子格子相互作用とが共存する金属酸化物での超伝導の転移温度に関する問題に関しては、現在興味ある結果がえられている。特に、強い非線形性が、SDW や CDW 等の金属絶縁体転移の発生を抑制し、かなり高い超伝導転移温度をもたらす事が判明した。しかも、この高い超伝導転移温度は同位元素効果を示さない事も判明している。また、極く、最近の我々の試算によれば、格子振動の非線形性の種類を僅かに別の性格のものに変化させると、同位元素シフトが負の値を持つようになったり、逆に、BCS 理論値の二倍にも増大したりするという多様性がある事も判明した。これらは、前述の有機電荷移動型錯体や  $K_xC_{60}$  での状況に対応すると思われる。

一方、光によって絶縁体中に生成した励起子が格子緩和と共に自己増殖し光誘起相転移を引き起こす事に関しても、理論的研究が進んでいる。まず、格子系に関しては断熱近似、電子系に関しては平均場近似と一次の配位間相互作用を取り入れた理論を新たに導き、最も単純な場合の例として、擬一次元 CDW での励起子の非線形格子緩和径路を解明した。これによれば、擬一次元 CDW 中の励起子は、低エネルギー光励起の場合はポテンシャルのバリアーを越えてソリトン対に緩和し、高エネルギー光励起の場合は、自己解離してポーラロン対に緩和するという事が判明した。また、擬二次元 CDW に関しても同様の理論計算を行い、この場合は緩和後にスピン密度波状態のドメインができる事が判明した。

格子振動の非調和性と同位元素効果の問題に関する我々の結果は、同位元素シフトが存在しないという事が必ずしも格子振動の電子対形成への寄与がない事を意味しない事を立証した。これは、今後、様々な新しい問題へと発展して行くと思われる。一方、励起子の自己増殖は光誘起相転移の問題と関連し光物性での新しい問題へと発展して行くと思われる。

## 4. 発表・出版実績

- (1) X. Sun, Z. Shuai, R. Fu, K. Nasu, X. Li, D. Lin and T. George, "The spectrum of third-order nonlinear susceptibility of trans-polyacetylene", J. Phys. Condensed Matter (U. K.) Vol. 2, 9713~9716(1990).
- (2) K. Iwano and K. Nasu, "Spectral shape of optical absorption in extended Peierls-Hubbard model", Synthetic Metals, Vol. 41-43, 2781~2784(1991).
- (3) X. Sun, Z. Shuai, K. Nasu, D. Lin and T. George, "Electron interaction and optical gap of conjugated polymers", Phys. Rev. B Vol. 44, 11042~11047(1991).
- (4) K. Nasu, "Suppressed metal-insulator transitions, enhanced superconductivity and reduced isotope effect due to quartic anharmonicity of phonons in a Peierls-Hubbard model", Phys. Rev. B Vol. 44, 7625~7636(1991).

分 AE8 所内  
実 298,597  
許 356,400

A theoretical study of chemical reactions in liquids

大峰 巖、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  
水素結合ネットワークの時間変化と誘電緩和過程
- 2) クラスターのダイナミクスに関する研究 (ワークステーションを主に使用したので、ここでは述べない。)
- 3) 電子の水クラスターへの付着過程の研究
- 4) 水内のプロトンの移動のダイナミクスに関する研究。

1) 水素結合ネットワークの運動と緩和過程に関する研究。

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た。昨年、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が、そのさらに詳しい解析を行い、溶液、クラスター、アルゴン溶液系との比較などを行った。またこの揺らぎの物理的観測量への現れ方を、誘電緩和を例にして調べ、あるポテンシャル相互作用の長さの時には  $1/f$  が陽に現れ得る事を見つけた。これは、誘電緩和が実験でいわゆるデバイ緩和型を示すのは、「偶然」であることを意味している。

3-1) 水クラスターへの電子付着過程に関する研究

近年、水溶液にレーザーを照射し自由電子生成直後からの過渡吸収スペクトルをフェムト秒レーザー等を用いて測定されており、溶媒和電子の生成途中に異なる電子状態での非断熱遷移の存在が示唆されている。また、水分子アニオンは安定に存在しないが、クラスターに低エネルギーの電子を付着させ  $(H_2O)_n^-$  を生成する実験も行われている。

本研究では、水クラスターの電子付着過程について、非断熱遷移も取り入れ水分子によるエネルギーの緩和過程を調べるのが最終目的である。

非断熱遷移を考慮するためには、エネルギー、電子波動関数共に良い精度で求めなければならない。電子が平面波的な状態から次第に局在化していく付着の初期過程では、非断熱遷移が重要な過程と考えられる。このような初期過程に特に興味を持たれるので、波動関数を平面波で展開する事を考えた。波動関数を表す方法として、空間を等間隔に切る GRID法 (Cartesian DVR法) がある。この GRID法は、① kinetic term については最善の選び方ではあるが、potential term についてはそうではない ② kinetic term を正確に表現でき、Hamiltonian の表現が非常に簡単、といった特徴がある。最近では、kinetic term を PFT を用いて高速に計算するため  $2^N$  個の grid を置く方法が採られているが、我々は Fourier 変換を解析的に行い (FGH法) grid 数に関する制限を無くした方法を用いた。この GRID法を用いて、電子エネルギーの grid による依存性を調べた結果、 $(H_2O)_{256}^-$  のような大きな系では、① クラスター内部の急激なポテンシャルの変化のためにエネルギーの grid の位置依存性が大きい ② grid 数が変分パラメータでないので grid を増やしてもエネルギーの上限値を与えず (非変分的) ③ 真値への収束が振動的である事が解った。

これらの不都合な点を解消するため、Hamiltonian を以下のように運動量空間で表現した。

$$\langle k | H | k' \rangle = k^2 \delta_{kk'} / 2 + \int_V \langle k | V | x \rangle \langle x | k' \rangle dx$$

水分子には SPC model、 $e^-$ -水相互作用ポテンシャルには Rossky 達が求めたクーロン、分極、凝結ポテンシャルの 3 項を用いた。上式第 2 項のポテンシャルの空間積分のうち、クーロン、



分極ポテンシャルは収束が遅いため、時間が掛かり精度も悪い3次元の数値積分を極力避け、11次までの多極子展開を用い全空間積分から余分な空間積分を引く事により解析的に精度良く計算を行った。その結果、(この系に限らず、1,2,3次元の様々なモデル計算から)①空間を積分しているのでクラスターを少し移動してもエネルギーは殆ど変化しない(エネルギーのgridの位置依存性に対応) ②エネルギーの上限値を与え(変分的) ③真値への収束の早い事が解った。(図1)

最近、GRID法を用いた水溶液や希ガス液体中での过剩電子の動的挙動に関する研究が行われている。今回の電子エネルギーのgrid依存性の結果から、それらの計算に用いられているgrid数では電子の記述には十分でなく、非断熱遷移のような微妙な現象を議論できない事が解った。

### 3-2) 水クラスターのダイナミクスに関する研究

水分子には双極子モーメントがあり遠距離まで相互作用を及ぼすが、クラスターは有限系であり、その運動は無限系の水溶液のものとは異なると考えられる。水クラスターの最低エネルギー構造等は、ab initio計算やMonte Carlo計算などで求められているが、ダイナミクスに関する研究はいまだ皆無である。

内部自由度固定のSPC modelを用いたmicrocanonical MDで、 $(H_2O)_{108}$ の様々な温度についてダイナミクスを調べた。各水分子のポテンシャルエネルギーは凝集エネルギーが低い分bulkより若干小さい。希ガスクラスターと同様にLindemann指数によりsolid likeからliquid likeへの変化を読み取れ、meltingは約200-220(K)で起こっている事が解った。また、溶液のmelting pointである270(K)に近い値を示しており、希ガスクラスターとはbulkのmelting pointへの近づきかたが違ふようである。クラスター全体としての拡散係数はbulkの値に近いが、表面と内部での値には大きな差がある。分子配向緩和時間 $\langle \mu(0)\mu(t) \rangle / \langle \mu(0)^2 \rangle$ はsingle exponentで表され、値もbulkのものに近い。一方、誘電緩和時間 $\langle \Phi(0)\Phi(t) \rangle / \langle \Phi(0)^2 \rangle$ は非常に速く(2.1ps(220(K)), 0.6ps(295(K)), bulkの値(7.7ps(300(K)実験値))とは大きく異なる。これは、遠距離相互作用の有無によるもので、回転運動の微妙なバランスが長距離相互作用の影響を強く受けている事を示している。また、電荷分布の変化する反応において、クラスターとbulkで水分子の挙動が異なると考えられる。クラスターからの蒸発過程についても研究中である。

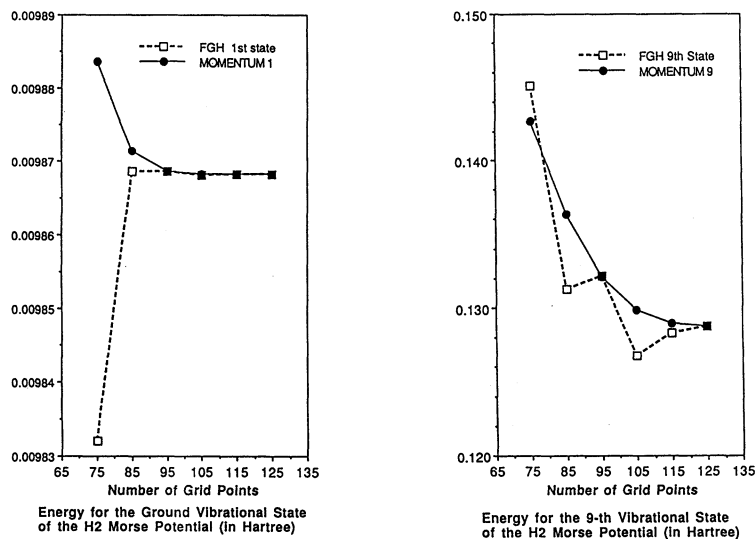


図1: GRID法と運動量表示法によるH2分子の第1及び第9振動エネルギーの比較

#### 4) 水内のプロトンの移動のダイナミックスに関する研究。

研究目的： 水中のプロトン移動反応は、単一反応としてのプロトン移動がピコ秒の時間領域で起こり得るため、溶媒系のnetwork構造のダイナミックスが直接関与する。プロトン移動は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み、巨視的なプロトン移動度に対しては水分子の回転緩和が律速とされているが、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評価し、水のnetwork構造の乱れや揺らぎによる動力学的影響を解明した研究は報告されていない。

研究計画： 非経験的分子軌道法によりプロトン移動のポテンシャル曲面を解析し、内部自由度と多体効果を考慮にいれた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構造が動力学的関連性、プロトンの拡散的移動と協奏的移動の温度依存性、水分子の回転緩和との関係等を解明する。

計算方法・研究方法：

(1) プロトン移動のポテンシャル関数を構築することを第一目的として、Claverieの対称化摂動論を変分的に応用したエネルギー分割法をもちい、分子間相互作用の観点から水和プロトンクラスターにおける多体効果を解析した。

Hirschfelderの分極近似に対応する北浦-諸熊のエネルギー分割は、厳密にはPauliの排他律を満たしていないので、相互作用の強い場合や多体効果を詳細に調べる場合などは破綻を来す。これに対し、諸熊のCTPLX分割をはじめBauschlicher, Davidson, Piela, 小杉らの種々の改良法が提案されているが、多体効果の解析には向いていない。そこで、Claverieの対称化摂動論を応用したエネルギー分割を採用した。

(2)  $(\text{H}_2\text{O})_{14}\text{H}^+$  (Single transfer) および  $(\text{H}_2\text{O})_{18}\text{H}^+$  (Double Transfer) のモデル系におけるポテンシャル面、およびプロトン移動過程における多体効果を含めた分子間相互作用を解析した。

基底は閉殻RHF/MIDI-4を、プログラムはGAUSSIAN 86, 88, 90を用い、必要なroutineは独自に作成・移植した。

研究結果：

(1)  $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+$  のDonor( $\text{H}_2\text{O}$ )-Acceptor( $\text{H}_3\text{O}^+$ )-Donor( $\text{H}_2\text{O}$ ) およびA-D-Dの安定化は2体効果の総和が-77,-55kcal/molであり、3体効果は5,-7kcal/molで決定される。2体効果は静電>電荷移動>分極の順で決まり、3体効果は電荷移動(約70%)>分極(約18%)>交換反発(約12%)で決定される。

$\text{D}_1\text{-A-D}_2$  (不安定化) と  $\text{A-D}_1\text{-D}_2$  (安定化) の3体効果の方向性の違いは、前者では $\text{D}_1\text{->A}$  および  $\text{D}_2\text{->A}$  の電荷移動が抑制されるのに対し、後者では増強されることが主要原因であることが判明した。

もっとも4体効果が大きいと考えられる $\text{H}_9\text{O}_4^+$  ( $\text{D}_3\text{h}$ ) 及びA-D-D-D配座では、2体効果の総和-111,-66kcal/mol、3体効果の総和13,-11kcal/mol、4体効果-0.2,-0.4kcal/molの結果が得られた。

水和プロトンクラスターの安定性は電荷移動を主とした3体効果を見逃さず、平衡構造に関する限り、4体効果以上は無視できることが明らかとなった。水和プロトンおよび水中のプロトン移動の分子動力学解析を行うためには、Stillingerなどの分極モデルは適用できないことが理論的に明らかになった。現在、これらの知見をもとに密度汎関数法におけるAtoms In Moleculeの方法を用いたポテンシャル関数を構築中である。

(2)  $(\text{H}_2\text{O})_{14}\text{H}^+$  (Single transfer) のモデル系

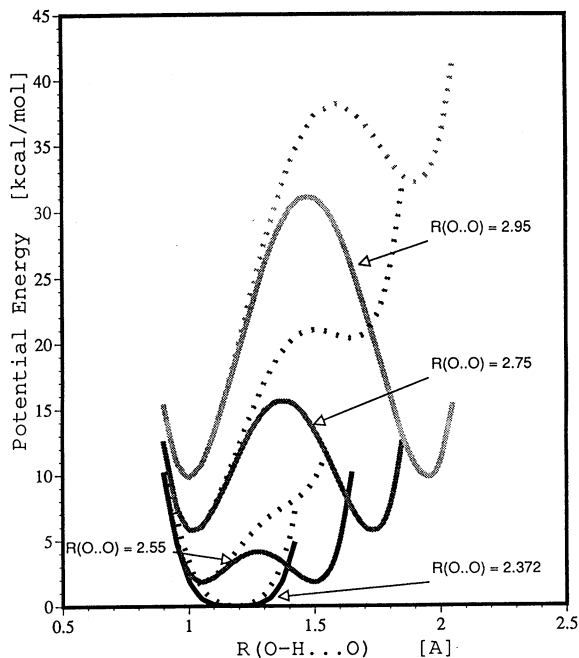
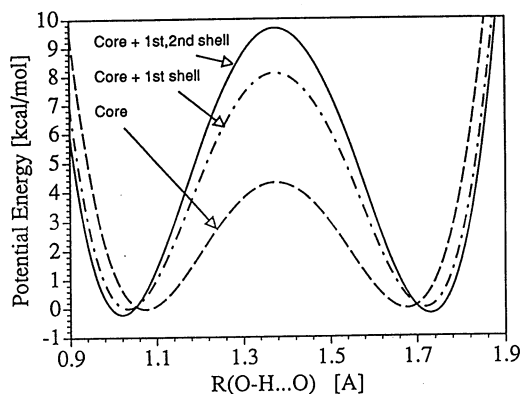
プロトンを挟む酸素原子間距離を2.37Å(0pt), 2.55Å, 2.75Åおよび2.95Åの各点でプロトン移動に伴い媒質を最適化した断熱ポテンシャルおよび各点のminimum構造に氷結した非断

熱ポテンシャルを算出した。

2.55Å以下で遷移状態理論で見積もったプロトン移動速度、プロトンを挟む酸素原子間の収縮、まわりの媒質の揺らぎの時間スケールが数ピコ秒と、ほとんど同じで、媒質はほぼ断熱的にプロトン移動に追従し媒質によるLocal Meltingを伴うことが分かった。ここで、氷結した媒質ではsingle minimum-likeのポテンシャル構造をもつため、トンネルによるプロトン移動はあまり重要ではないことが推定される。

プロトン移動に対する媒質の効果を相互作用の観点から眺めると、常に媒質は活性化エネルギーを高める働きがあり、これは反応系よりも遷移状態近傍は電荷が分散するため、静電、電荷移動、分極とも抑制されることが原因であることが判明した。

また、 $(\text{H}_2\text{O})_{14}\text{H}^+$ (Double Transfer)のモデル系の計算から媒質の断熱ポテンシャルではCooperativeなプロトン移動はほぼnon-barrierでおこりうるということが明かとなった。



断熱Potential面における媒質の効果  
 $(R_{\text{OO}}=2.75\text{Å})$  Core:  $\text{H}_5\text{O}_2^+$   
 1st shell:  $(\text{H}_2\text{O})_4$  2nd shell:  $(\text{H}_2\text{O})_8$

右図  
 $(\text{H}_2\text{O})_{14}\text{H}^+$ のPotential面  
 実線が断熱、波線が非断熱Potential面

発表論文

- 1) 大峰 巖、笹井 理生 Relaxation, Flucuation, Phase transitions and Chemical Reactions in Liquid Water. Prog. Theor. Phys. Supplement, 103, 61-91 (1991)
- 2) 笹井 理生、大峰 巖、Rama Ramaswamy、Long time Fluctuation of liquid water:1/f spectrum of energy fluctuation in hydrogenbond network rearrangement dynamics. J Chem. Phys 96, 3045-3053 (1992)

大峰 日本化学会 札幌、1991年10月

志田、大峰、同上

北尾、大峰、中西、同上

笹井、大峰 分子構造討論会、横浜1991年

志田、大峰 同上

大峰 ゴードン会議、米国、1991年8月、他

有機金属化合物の構造と反応に関する理論的研究

分 AL2 所内  
実 85,050  
許 108,000

Theoretical Studies on the Structures and Reactions  
of Organometallic Compounds

○古賀伸明(分子研)

1. 研究目的、内容

遷移金属の有機金属化合物の構造と化学反応及び触媒プロセスの解明を主な目的としている。本年度は、M-C結合とM-Si結合(M=Rh, Zr)の比較、およびH<sub>2</sub>のPt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>への酸化的付加に関する理論的研究を行った。

2. 計算方法

HF法、および2次のMøller-Plesset摂動(MP2)法によるエネルギー計算、構造最適化をおこなった。また、これらの最適化構造において、4次のMøller-Plesset摂動(MP4)法やQC1法によるエネルギー計算を行った。計算にはGaussian90を用いた。また、エネルギー分割法による結合エネルギーの解析にはIMSPACKを用いた。

3. 研究成果

(1) M-C結合とM-Si結合(M=Rh, Zr)の理論的比較

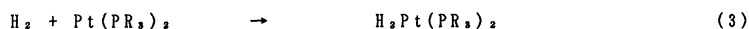
我々は、昨年度報告した通り、これまで配位不飽和遷移金属錯体RhCl(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>によるメタンのCH結合活性化およびシランのSiH結合活性化(式1、2)のポテンシャル面に関する理論的研究を行ってきた。構造最適化、エネルギー計算はMP2レベルで行った。



二つのCH結合でメタンがRhと結合性相互作用している反応1の中間体は反応2では存在しない。反応2ではこの構造は二つのシリルヒドリド錯体の間の遷移状態になっている。このポテンシャル面の違いは、生成物のRh-Si結合がRh-C結合よりも約23kcal/mol強く、反応物のSi-H結合がC-H結合よりも16kcal/mol弱いために、反応2がより発熱的(差は36kcal/mol)になっていることによる。そこで、本年度はRh-Si結合とRh-C結合の詳細な比較を行った。構造最適化や反応エネルギーの計算には電子相関が重要であるが、結合エネルギーの比較には電子相関の効果は重要でない。したがって、HFレベルの計算によるエネルギー分割法を用いて、結合エネルギーの解析を行った。結合エネルギーは、生成物からHRhCl(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>とXH<sub>3</sub>がその構造を保持したまま解離するのに必要なエネルギーとして計算した。その結果、二つの結合の差はCTPLX(XH<sub>3</sub>→HRhCl(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)の違いによることが明らかとなった。すなわち、反応2の生成物ではSiH<sub>3</sub>からRhへの電子供与による安定化が非常に大きい。軌道エネルギーレベルは、電気陰性度の小さいSiのp軌道はRhのd軌道よりも浅い。このため、電子供与が強く起こり、系が安定化する。電荷分布では、Rh-Si結合は、ほとんどneutralなRh-C結合と異なり、Rh(δ<sup>-</sup>)-Si(δ<sup>+</sup>)に分極している。またこのことは、電気陰性度の小さい前周期遷移金属の場合にはこの電子供与があまり起きず状況が違ふことを示唆する。実際、Zr錯体を例にとり、Zr-C結合とZr-Si結合の比較を行った。Rh錯体で見られたSiH<sub>3</sub>からの電子供与がおきず、逆に、Zr-C結合の方が強くなっている。

(2) Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>へのH<sub>2</sub>酸化的付加におけるホスフィンの電子的立体的効果

Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>へのH<sub>2</sub>酸化的付加(式3)は、PH<sub>3</sub>をモデルホスフィンとしてこれまで何度も理論的に研究されてきた有機金属反応である。



この反応ではシス付加が対称性許容であるが、P(t-Bu)<sub>3</sub>のようなかさ高いホスフィンを用いた実験ではトランス付加体のみが得られている。実際の反応経路を調べるには、かさ高いホスフィンを用いる必要がある。したがって、我々は、式3のRとしてH、Me、t-Bu(≡C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)を用い、理論的検討を行った。計算では、ECPをPtに用い、基底関数はHにはTZP、PH<sub>3</sub>とPMe<sub>3</sub>には3-21G、P(t-Bu)<sub>3</sub>にはST0-2Gを用いた。構造はRHF法によって最適化した。PH<sub>3</sub>とPMe<sub>3</sub>では、電子相関を考慮するために、RHF構造でのMP2計算も行った。また、PH<sub>3</sub>ではMP4とQCISD(T)計算も行った。HとMeのポテンシャル面の様子は似ている。シス付加は発熱的で、対称性許容のため活性化エネルギーも低い(表)。他方、t-Buの場合には状況が異なっている。17 kcal/mol求熱的で、従って、活性化エネルギーも非常に高い。t-Buの場合には、シス付加生成物はトランス付加生成物よりも30kcal/mol不安定である。これはシス付加体におけるホスフィン間の立体効果による。立体効果はシス付加体を立体反発で不安定化すると同時に、P-Pt-P結合角を大きくすることによって、Pt-H結合生成に適当なPtの電子状態(d<sup>8</sup>s<sup>1</sup>)を不安定にし、Pt-H結合を弱くする。対称性禁制のトランス付加は、約50kcal/molの活性化エネルギー(CMP2レベル)を必要とする。トランス体へは、むしろ、一つのホスフィンがほとんど解離したPt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>…(PR<sub>3</sub>)へのH<sub>2</sub>のシス付加、さらにトランス体への異性化とホスフィンの再会合を経て進行するのが有利であるという結果が得られた。

表 Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>へのH<sub>2</sub>酸化的付加のエネルギー  
(単位はkcal/mol、構造最適化はRHFレベル)

R	method	Pt(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	TS for cis addition	H <sub>2</sub> Pt(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
				cis*	trans
H	RHF	0.0	12.7	-9.3(101.6)	-1.9
	MP2	0.0	5.0	-18.2	-6.8
	MP4	0.0	3.4	-16.3	
	QCISD(T)	0.0	6.1	-18.6	
Me	RHF	0.0	15.1	-10.1(103.0)	-8.5
	MP2	0.0	5.5	-18.9	
t-Bu	RHF	0.0	34.0	16.6(127.7)	-15.8

\*シス体の括弧内はP-Pt-P結合角

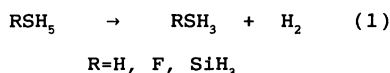
4. 発表・出版実績

古賀、諸熊、分子構造総合討論会、3年11月横浜；栗林、古賀、諸熊、同；古賀、諸熊、有機金属化学討論会、3年10月京都；遠藤、古賀、諸熊、同；中村、宮地、古賀、諸熊、同；古賀、日本化学会第62秋季年会、3年9月札幌；古賀、諸熊、J. Am. Chem. Soc. 113, 1907 (1991)；古賀、諸熊、Organometallics 10, 946 (1991)；古賀、諸熊、New J. Chem. 15, 749 (1991)；古賀、山下、諸熊、Chem. Phys. Lett. 184, 359 (1991)；川村-栗林、古賀、諸熊、J. Am. Chem. Soc. 114, 2359 (1992)；中村、宮地、古賀、諸熊、J. Am. Chem. Soc. 印刷中；古賀、諸熊、Chem. Phys. Lett. 印刷中；川村-栗林、古賀、諸熊、J. Am. Chem. Soc. 投稿中

分	AL5 所内
実	22,033
許	36,000

三方両錐構造の置換基効果. 構造と反応性の理論的研究  
 Substituent Effects in Trigonal Bipyramids TBP.  
 A Theoretical Study of Structure and Reactivity.  
 ○ Simon Mathieu (IMS)

Substituent effects on H<sub>2</sub> elimination from hexacoordinated sulfur compounds (eq.1) and isomer energy difference in MH<sub>4</sub>OH (M=P, Si, and S) were studied with ab initio MO method.



### Results and Discussion

#### (1) Substituent effects on H<sub>2</sub> elimination from hexacoordinated sulfur compounds

The structures of stationary points for reaction 1 were optimized at the RHF level under the effective core potential approximation for core electrons of S and Si. The basis functions for S and Si were (3s,3p,1d,1sp)/[2s,2p,1d,1sp] and for H (3s,1p,1s)/[2s,1p,1s]. At the RHF level, reaction 1 was calculated to be very exothermic by 52 kcal/mol for R=H, 61 kcal/mol for R=F, and 67 kcal/mol for SiH<sub>3</sub>. On the other hand, barriers to elimination were calculated to be 58 (57) kcal/mol for R=H and 56 (56) kcal/mol for R=F at the RHF (MP2) level. The corresponding TSs are zwitterionic and one S-H bond is much longer than the other. For instance, when R=H, one S-H bond distance is 1.363 Å and the other 2.117 Å.

#### (2) Isomer energy difference in MH<sub>4</sub>OH (M=P, Si, and S)

With 6-31G\* basis set, the structures of isomers of PH<sub>4</sub>(OH) were studied at the RHF level. The full geometry optimizations show that the structure with apical OH is more stable by 1.65 kcal/mol than that with equatorial OH. We found that the equatorial substitution deviates the structure from an ideal TBP structure.

From Si<sup>-</sup> to S<sup>+</sup>, the electron withdrawing character of central atom increases. Therefore, the interactions with rather electropositive ligands (H) increase more than the interactions with electronegative ligands (OH). In SiH<sub>4</sub>OH<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> interacts stronger than H<sup>-</sup> in both apical and equatorial sites. This difference is more marked for the apical site where ligands have to hold negative charge. In SH<sub>4</sub>OH<sup>+</sup>, H<sup>-</sup> interacts stronger than OH<sup>-</sup> especially in the equatorial site. The apical substitution does not affect the fragment geometry. In sharp contrast, the equatorial substitution of H by OH induces a big geometry reorganization.



分	AL7 所内
実	43.696
許	66.800

ポリヒドリド遷移金属錯体に関する理論的研究  
Theoretical Study on Some "Polyhydride" Metal Complexes

○ Feliu Maseras

### 1. Research Objectives

Since the experimental discovery by Kubas of the molecular hydrogen complexes in the middle 80's, the structural characterization of inorganic complexes containing more than one hydrogen atom coordinated to the metal center has become a challenge for all chemists. Despite the high chemical interest of these species, there are still at present many "polyhydride" complexes for the which it is not clear whether they are real polyhydride complexes or contain some molecular hydrogen ligand. The work presented in this report deals with the application of the ab initio methodology to these species, with the double objective of finding the adequate level of description and explaining the specific features of the molecular hydrogen / hydride equilibrium.

### 2. Research Methods and Programs Used

Different methodological levels were checked. Using the "Restricted Hartree Fock" wave function as a starting point, two different procedures were used to introduce correlation energy. These were the variational "Complete Active Space Self Consistent Field" (CASSCF), and the perturbational theory through the Møller-Plesset partition, up to second order (MP2). Relativistic effective core potentials were used to represent the innermost electrons of the metallic atoms, and geometrical optimizations were performed in most of the cases. The programs used were GAUSSIAN and GAMESS.

### 3. Research Results

The work performed during this semester was essentially focused in the  $[M(\text{PH}_3)_4\text{H}(\text{H}_2)]^+$  (M= Fe, Ru, Os) systems, used to modelize the experimental complexes  $[M(\text{dppe})_2\text{H}(\text{H}_2)]^+$ . The most remarkable of its chemical properties is that the strength of coordination of the  $\text{H}_2$  ligand to the metallic system follows the unexpected order Os > Ru > Fe. The reproduction of this deviation from the usual periodic trend constitutes a challenge for the theoretical methods, transforming this system in an excellent benchmark for different levels of calculation.



The first conclusion emerging from the optimization of the geometry of these complexes was the absolute need of electronic correlation. Certainly, the optimizations at the RHF level produced values very distant from the experimental ones. For instance, in the optimized structure of the  $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_4\text{H}(\text{H}_2)]^+$  complex the hydrogen molecule is more than 2.5 Å away from the metal atom, a value which is in complete disagreement with the experimental value of 1.57 Å. The introduction of nondynamic correlation energy through a CASSCF calculation with an active space of 6 electrons in 6 orbitals, led to a meaningful improvement of the results, that nevertheless did not reproduce still the experimental ordering. These problems were efficiently solved by the MP2 method, which takes care essentially of the dynamic electron correlation. Therefore, the MP2 method was selected as the most adequate for the description of this kind of systems.

Apart from the information on the necessary level of methodology, the analysis itself of the properties of the  $[\text{M}(\text{PH}_3)_4\text{H}(\text{H}_2)]^+$  systems also provides an insight into the puzzling properties of the "polyhydride" metal complexes. In particular, the study through the "Natural Population Analysis" (NPA) of the electronic populations associated to the different orbitals suggests that the key factor of the difference between the three complexes may be associated to the distinct ability of the ligands to interact with each of the metal  $s$ ,  $p_z$  and  $d_{z^2}$  orbitals, which on its turn have of course different topology and energy depending on the nature of the metal.

As a summary, it can be said that the research carried out during these second semester of the fiscal year 1991-92 has led to two differentiated blocks of results. First, the methodology required for the adequate description of the species in which we are interested has been identified. In second place, it has provided an excellent starting point for the comprehension of chemical problems that are currently being analyzed in detail. In conclusion, it has been a fundamental work which will hopefully set the basis for a fruitful research to be carried out in the following fiscal year.

分 AM2 所内  
 実 16,390  
 許 72,000

## 新共役電子系の設計と新物質の構築

Design of Conjugated Electronic Systems and  
 Exploration of New Materials.

○中筋一弘、豊田二郎、杉浦健一、森田 靖、大前 剛

### 1. 研究目的・内容

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

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

### 2. 研究方法・計算方法

研究計画達成のため、基本的には、(i) 新しい分子の設計・合成、(ii) 物性の評価、(iii) 分子および集合体設計の改良、の三つのサイクルを繰り返す。このようなサイクルの中で、現在までにキンヒドロロン錯体のプロトン-電子運動移動過程における水素移動と電子状態との相関関係について、半経験的分子軌道計算 (PM3) を用いて検討を昨年引き続き行った。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。

ベンゾキノーン-ハイ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運動移動し、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-ハイドロキノン系 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。

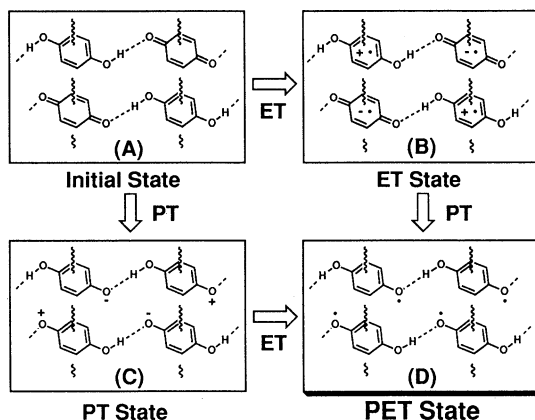


図 1

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**、四本の水素結合鎖の **model-B'**、一つの水素結合対を DA カラム方向に二個スタックさせた **model-C**、同じく 4 個スタックさせた **model-C'** の 5 種類のモデル錯体を仮定し (図-2)、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。なお、昨年度の報告では、**model-A**、**model-B**、**model-C** の計算において、3 電子 5 軌道の CI 計算を行なったが、今回は UHF 法による計算を行なった。

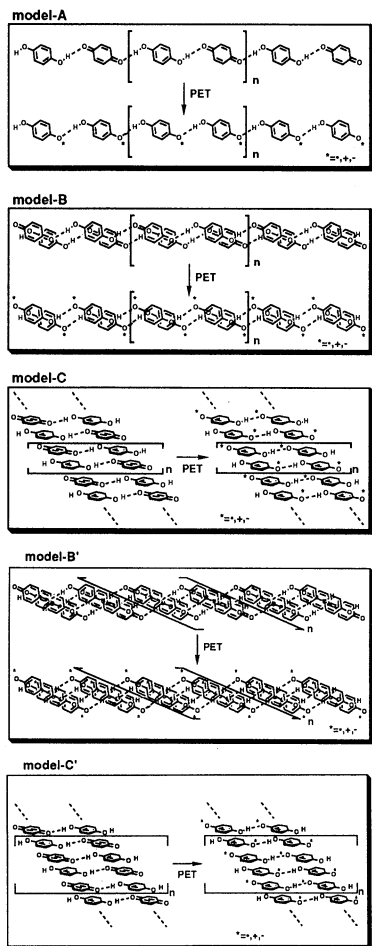


図-2

図を理解し、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。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1 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
- 2 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

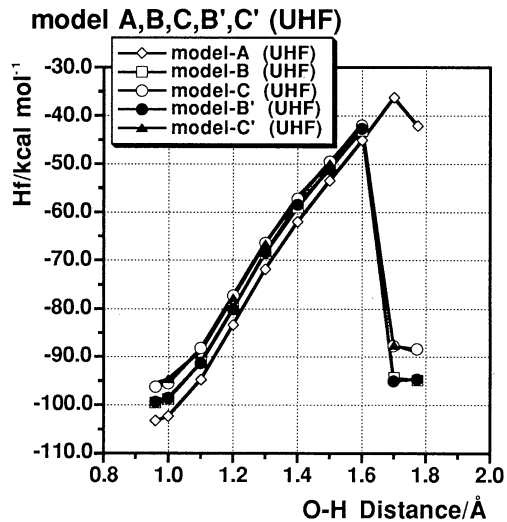


図-3

### 3. 研究成果

DA方向にスタックのない **model-A** では、1.7 Å 付近にエネルギーの極大点が存在し、プロトン移動のみが進行して最終的にセミキノンカチオンとセミキノンアニオンに最適化されるのに対し、DA方向にスタックのある **model-B**、**model-C**、**model-B'**、**model-C'** においては、1.6 Å 付近に極大点が存在し、セミキノンラジカルに最適化された(図-3)。以上の計算結果より、キノヒドロン錯体のプロトン—電子連動移動課程においては、DA方向の重なりが電子移動を促進するのに本質的に重要であることが見いだされた。

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

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

分 AM3 所内  
 実 24,471  
 許 32,400

○大瀧仁志、和泉研二（分子研・錯体）、キム・ブルコフ（サンクト・ペテルブルグ大学）  
 ビア・ドライザー（アーヘン工科大学）、タマス・ラドナイ（ハンガリー科学アカデミー）

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なメカニズムは、今までほとんど解明されていない。本プロジェクトは、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なメカニズムを解明することを目的としている。昨年度は主に、(a)塩化ナトリウムおよびフッ化セシウム結晶に過飽和な水溶液に対して分子動力学シミュレーションを適用し、イオン集合の初期状態を追跡する一方、(b)ほぼ飽和または過飽和状態の同溶液の構造を溶液X線回折法を用いて解析し、分子動力学シミュレーションとの比較を試みた。

2. 研究方法・計算方法

(a) 塩化ナトリウムおよびフッ化セシウム水溶液中でのイオンの集合を観察するために、飽和溶液 ( $\text{NaCl}$ :  $6.15 \text{ mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ ,  $298\text{K}$ 、 $\text{CsCl}$ :  $24.13 \text{ mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ ,  $298\text{K}$ ) より高濃度の系に対して分子動力学シミュレーションを行った。系1はナトリウムイオン、塩化物イオンが56個、水分子が336個 ( $9.25 \text{ mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ ,  $298\text{K}$ )、系2はイオンの数がそれぞれ80個、水分子が228個 ( $15.42 \text{ mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ ,  $298\text{K}$ )、系3はセシウムイオンとフッ化物イオンの数がそれぞれ127個、水分子が194個 ( $36.34 \text{ mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ ,  $298\text{K}$ ) 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。系の箱の一辺の長さは、それぞれ2327(系1)、2304(系2)、2336(系3) pmである。境界条件は、Ewaldの方法による周期境界条件を用いた。初期配置は系内に格子点を作り、その格子点上にランダムに各粒子を配置した。熱平衡に達するまではイオンの座標位置を固定して水分子のみの運動を許し、その後すべての分子、イオンが運動できるようにして結晶核生成に関する分子動力学シミュレーションをスタートさせた。系全体の温度を298Kに保つように温度補正を施しながら18ps (ステップタイム、 $\Delta t = 1.0 \times 10^{-15} \text{ s}$ ) で、18000ステップ) まで計算を行った。(b)  $6.18 \text{ mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1} \text{ NaCl}$  と  $31.96 \text{ mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1} \text{ CsF}$  の溶液の構造をX線回折法により決定した。解析プログラムは、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。図中の太線（結晶内におけるイオン間距離以下の時に線で結んである）はイオン同士が接触していることを示している。図より、はじめにいくつかのマイクロクラスターが生成し、そのクラスターがさらに集まって行くのが観察された。クラスター生成の目安として、第一配位圏及び第二配位圏内における積算配位数の時間変化を表1に示す。これより、クラスター中では必ずしも同数のイオンが含まれているわけではないことが示された。

(b) 溶液の構造解析の結果を図2に示す。また、それぞれのイオン間距離(r)、温度因子(b),及び配位数(n)を表2に示す。 $6.18 \text{ mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1} \text{ NaCl}$  はやや飽和濃度より小さいが、 $n_{\text{NaCl}} = 0.3$  が得られ、イオン対が生成していることが示された。 $31.96 \text{ mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1} \text{ CsF}$  の溶液はかなり大きな過飽和度をもつ水溶液であり、ここでは  $n_{\text{CsF}} = 3.3$ ,  $n_{\text{CsCs}} = 2.3$ ,  $n_{\text{FF}} = 5.3$  が得られた。これは、実際の溶液中でもかなり大きなクラスターが生成していることを示している。今回分子動力学シミュレーションや溶液X線回折法によって存在が確認された

表1. 第一配位圏及び第二配位圏内の積算配位数の時間変化

	Coordination Number $n_{ij}$	r/pm	Time/ps			
			0	6	12	18
(a) NaCl 9.25m*	$n_{\text{NaCl}}$	282.5	0.13	0.64	0.55	0.55
	$n_{\text{NaNa}}$	489.3	1.98	2.36	2.38	2.43
	$n_{\text{ClCl}}$	399.5	0.95	0.69	0.69	0.58
		564.5	3.75	3.02	3.02	2.84
		399.5	0.15	0.18	0.18	0.18
(b) NaCl 15.42m*	$n_{\text{NaCl}}$	564.5	2.51	2.15	2.15	2.25
	$n_{\text{NaCl}}$	282.5	0.00	1.25	1.25	1.24
	$n_{\text{NaNa}}$	489.3	3.53	3.55	3.65	3.76
	$n_{\text{NaNa}}$	399.5	0.94	0.96	0.94	0.99
	$n_{\text{ClCl}}$	564.5	4.43	4.41	4.43	4.66
(c) CsF 36.34m*	$n_{\text{ClCl}}$	399.5	0.00	0.71	0.81	0.78
	$n_{\text{CsF}}$	564.5	4.20	4.15	4.18	4.25
	$n_{\text{CsF}}$	301.5	1.66	1.79	2.01	1.90
	$n_{\text{CsCs}}$	522.1	5.15	6.06	6.01	5.85
	$n_{\text{CsCs}}$	426.3	1.65	2.24	2.29	2.27
	602.5	8.17	8.78	9.00	9.30	
	426.3	3.00	2.37	2.37	2.38	
	602.5	8.54	8.33	8.54	8.76	

\*m: mol (kg H<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>.

ようなクラスターは、結晶核生成の前駆体として結晶成長の分野でしばしば議論されている“クラスター”や“エンブリオ”のよいモデルと考えている。

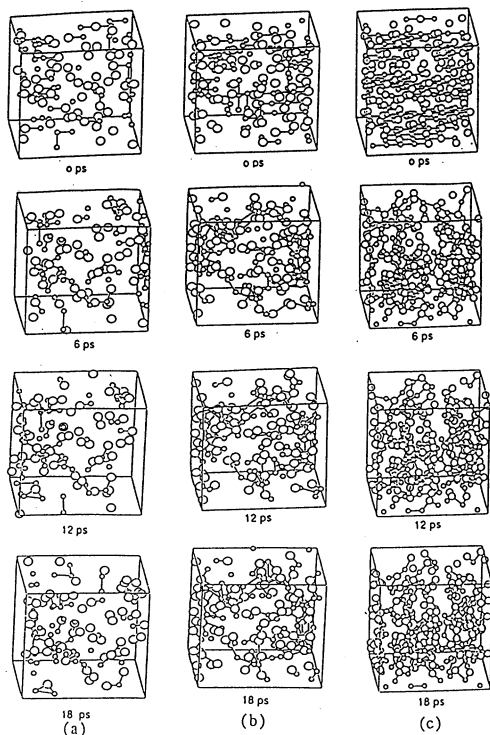


図 1. (a) NaCl (9.25 mol(kg H<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>, 298K) (b) NaCl (15.24 mol(kg H<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>, 298K) (c) CsF (36.34 mol(kg H<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>) 系における各時刻のイオンの集合状態

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) Waizumi, Tamura, Masuda, Ohtaki, Z. Naturforsch., **46a**, 307(1991).
- 2) Waizumi, Masuda, Ohtaki, Burkov, Scripkin, Amer. Mineralogist, **76**, 1864(1991).
- 3) Johansson, Magini, Ohtaki, J. Solution Chem., **20**, 775(1991).
- 4) Suzuki, Fukushima, Ishiguro, Masuda, Ohtaki, Acta Crystallogr., **C47**, 1838(1991).
- 5) Johansson, Yokoyama, Ohtaki, J. Solution Chem., **20**, 859(1991).
- 6) Ohtaki, J. Solution Chem., **21**, 39(1992).
- 7) Ohtaki, Fukushima, J. Solution Chem., **21**, 23(1992).
- 8) Tamura, Ohtaki, Okada, Z. Naturforsch., **46a**, 1083(1991).
- 9) Ohtaki, Fukushima, Pure & Appl. Chem., **63**, 1743(1991).
- 10) Wakita, Johansson, Sandstrom, Goggin, Ohtaki, J. Solution Chem., **20**, 643(1991).
- 11) Ohtaki, Indian J. Chem., in press.
- 12) Waizumi, Masuda, Ohtaki, Inorg. Chim. Acta, in press.
- 13) Radnai, Ohtaki, Z. Naturforsch., submitted.
- 14) ラドナイ, 石黒, 大瀧, 溶液化学シンポジウム, 1991, 12. 奈良.
- 15) 大瀧, 福島, 錯体化学討論会, 1991, 10. 岡山.
- 16) 大瀧, 錯体化学討論会, 1991, 10. 岡山
- 17) 和泉, 田村, 増田, 大瀧, 結晶成長学会, 1991, 8. 甲府.
- 18) 大瀧, 電気化学協会大会, 1991, 10. 名古屋.
- 19) Ohtaki, XXII ICSC, 1991, 7. Linz.
- 20) Radnai, Palinkas, Bako, Ohtaki, XXII ICSC, 1991, 7. Linz.

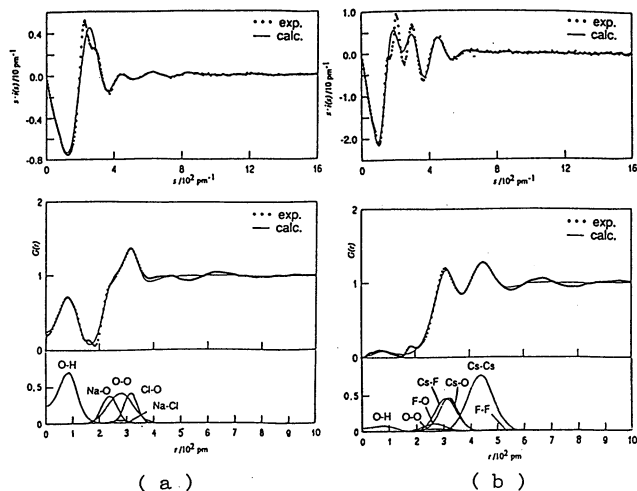


図 2. (a) NaCl (6.18 mol(kg H<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>) と (b) CsF (31.96 mol(kg H<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>) の溶液の構造

表 2. ハロゲン化アルカリ水溶液中のイオン間距離  $r$ 、温度因子  $b$ 、及び配位数  $n$

6.18 mol (kg H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> NaCl			
	$r/\text{pm}$	$b/10 \text{ pm}^2$	$n$
O - H	95.7	1.0	2.0
H - H	151	2.8	1.0
O - O	285(1)	85(7)	1.8(1)
Na - O	241(2)	27(7)	4.6(1)
Cl - O	318(2)	20(5)	5.3(1)
Na - Cl	282(17)	45(71)	0.3(1)
31.96 mol (kg H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> CsF			
	$r/\text{pm}$	$b/10 \text{ pm}^2$	$n$
O - H	95.7	1.0	2.0
H - H	151	2.8	1.0
O - O	280(25)	104(136)	1.2(3)
Cs - O	321(2)	32(6)	3.6(1)
F - O	271(8)	45(34)	4.1(5)
Cs - F	312(2)	53(7)	3.3(1)
Cs - Cs	442(7)	105(3)	2.3(1)
F - F	548(30)	450(268)	5.3(11)

分 AM5 所内  
実 31,575  
許 46,800

カルボカチオンにおける共鳴安定化の立体阻害  
Steric Inhibition of Resonance  
Stabilization in Carbocations

○都野雄甫、三島正章、佐伯好弘（分子研）

1. 研究目的・内容

ベンジル位ソルボリシスの置換基効果はLARSR式により高い精度で記述でき、共鳴要求度パラメータ( $r$ )は系により大きく変動する。遷移状態における反応中心の陽電荷がベンジル位置換基により不安定される

$$\log(k/k_0) = \rho(\sigma^\circ + r\Delta\sigma_{\text{R}}^\ddagger)$$

系程、 $r$  値は大きくなる。 $r$  値のこのような変動はベンゼン環とベンジル位炭素上の陽電荷の共鳴相互作用の度合を反映していると解釈できる。したがって、反応中心炭素上に生成する空の  $p$  軌道とベンゼン環の  $\pi$  軌道の共平面性の低下も  $r$  値の減少をもたらすと考えられる。実際に、反応中心にかさ高い置換基を有す  $\alpha$ 、 $\alpha$ - $t$ -Bu<sub>2</sub>ベンジル系では  $r$  値の減少が観測され、さらに両軌道を直交的に固定したベンゾビシクロオクチル系では  $r=0$  となり、パラ位置換基への陽電荷の  $\pi$ -非局在化は完全に消失する。ソルボリシスの反応性の置換基効果解析において観測された  $r$  値の変動と対応する炭素陽イオンの構造との関係は、 $r$  値の物理的意味を確立する上で重要であると同時に、遷移状態と中間体イオンの構造的関連性について重要な知見を与えると期待される。このような観点から本研究では、これらのソルボリシスの中間体に相当する炭素陽イオンの最適化構造を *ab initio* MO 計算で得ることを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

*Ab initio* 計算はすべて IMSPAK、Gaussian 86、HON07で行った。RHF/STO-3Gにより Fig. 1に示したカチオン1~11について最適化構造を求めた。1については無置換体の他に *p*-OMe、*p*-Meおよび *p*-NO<sub>2</sub>置換体についても計算を行った。さらにカチオン中心とベンゼン環間に直接共鳴のない  $\sigma^\circ$  系のモデルとしてベンジル位  $sp^2$  炭素平面とベンゼン環の二面角を90度に固定した構造についても最適化構造を計算した。また、2,4,5および11については *p*-OMe体も検討した。

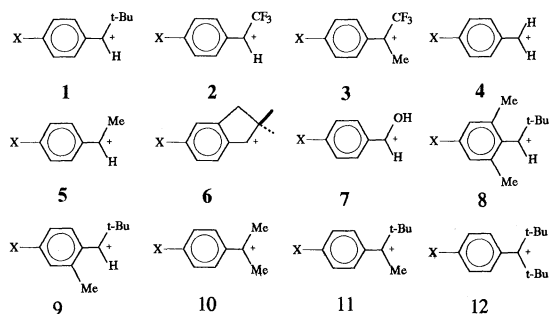


Fig. 1. Benzylic carbocations

3. 研究成果

表1に  $\alpha$ - $t$ -ブチルベンジルカチオンの結合距離C1-C7およびベンゼン環とベンジル位  $sp^2$  炭素平面との二面角 ( $\theta = R1-C7-C1-C6$ ) を示す。二面角を90°に固定した共鳴安定化の不可能なカチオンでは、結合距離および電荷の置換基による変化は非常に小さく、電荷のベンジル位への局在化が認められた。一方、完全最適化構造のカチオンでは、*p*-NO<sub>2</sub>体においてもベンゼン環への電荷の非局在化とC1-C7結合距離の短縮が観測された。また、二面角は置換基の種類に関係なく0°であった。置換基の電子供与性の増大による結合距離の短縮はベンジル位炭素上の電荷の減少に比例しており、 $\pi$ -電子非局在化に伴うカチオン構造の連続的な変化を明確に示している。また各置換体の最適化構造のカチオンと  $\theta = 90^\circ$  固定のカチオンのエネルギー差 (=電荷の  $\pi$ -非局在化による安定化エネルギー) は対応する基質の  $S_N1$ ソルボリシスの反応性に対してスムーズな曲線相関を示した。

2~11のベンジルカチオンの結果を表2に示す。嵩高い置換基を有す  $\alpha$ -ジ- $t$ -ブチルベンジルカチオンでは  $\theta = 55^\circ$  が得られ、ソルボリシスの置換基効果解析の  $r$  値の変化から計算される二面角に一致した。また、11の無置換体では、 $\theta = 0^\circ$  および  $20^\circ$  にエネルギーの極小値が見いだされたが、 $\theta = 20^\circ$  の構造の方が0.9

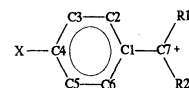


Table 1 Optimized geometric parameters of p-substituted  $\alpha$ -t-butylbenzyl cations

Subst. X=	Bond length C1-C7/Å	Dihedral angle R1-C7-C1-C6	$\Delta E$ / kcal mol <sup>-1</sup> a)
p-MeO	1.369 (1.500)	179.92 90.00 <sup>b)</sup>	37.96
p-Me	1.387 (1.503)	180.00 90.00 <sup>b)</sup>	29.42
H	1.394 <sup>c)</sup> (1.503)	180.06 <sup>c)</sup> 90.00 <sup>b)</sup>	25.94
p-NO <sub>2</sub>	1.405 (1.506)	179.91 90.00 <sup>b)</sup>	21.33

a)  $\pi$ -delocalization energies (=  $E_{\text{optimized geometry}} - E_{\text{fixed geometry}}$ ,  $\theta=90^\circ$ ). b) Fixed geometry,  $\theta=90^\circ$ . c) Matsushita et al.

kcal mol<sup>-1</sup> 安定であることがわかった。この角度は、ソルボリシスの  $r$  値の減少から得た値に一致している。この系の p-Me 体では  $\theta=0^\circ$  となり、パラ位置換基の大きい  $\pi$ -電子非局在化の効果が立体反発を抑制していると考えられる。一連のベンジル位炭素陽イオンの無置換体の C1-C7 結合距離と各々の系の  $S_N1$  ソルボリシスの共鳴要求度 ( $r$ ) との間に比例関係が見いだされ、 $r$  値は遷移状態における反応中心炭素とベンゼン環間の二重結合性を反映するパラメータであることが実証された。一方、ベンジル位炭素上の陽電荷と  $r$  値の間には単純な相関関係を見いだすことはできなかった。これは、カチオン中心炭素の電荷の絶対値が各々の系に固有のものであり、電荷の非局在化の度合とは直接的な関連性がないことを示唆する。

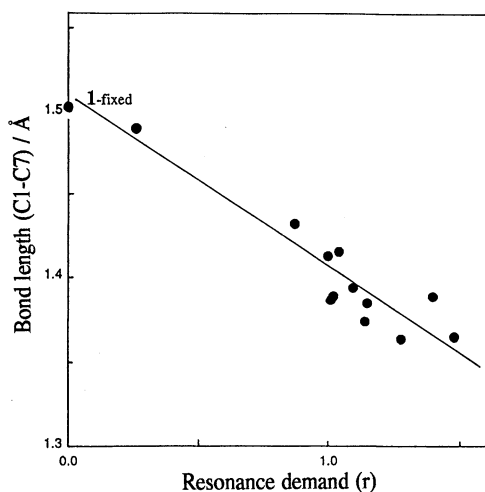


Fig. 3. Bond length (C1-C7) vs.  $r$  value

#### 4. 発表・出版実績または予定

都野、三島、佐伯、中田、藤尾、西本、松下、有機反応討論会、1991年9月札幌；藤尾、宮本、辻、都野、Tetrahedron Lett., 32, 2929 (1991)；藤尾、中田、三島、野村、都野、Tetrahedron Lett.、投稿中；三島、中田、藤尾、都野、Chem. Lett.、投稿予定

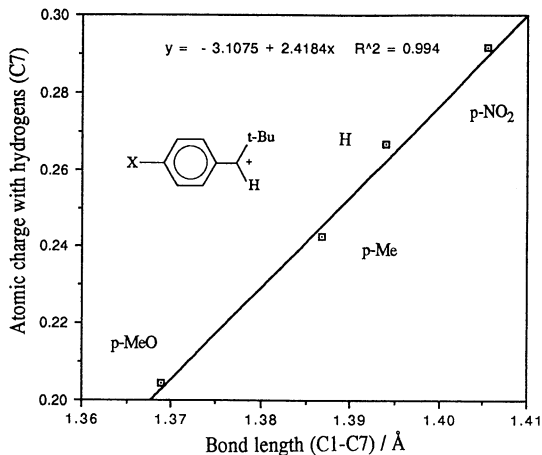


Fig. 2. Atomic charge (C7) vs. bond length

Table 2. The optimized geometric parameters for various benzylic cations and  $r$  values

System	Bond length C1-C7(Å)	Dihedral angle R1-C7-C1-C6	$r$
2 p-MeO	1.346	180.00	1.48
	H	1.364	
3 H	1.389	180.00	1.40
	4 p-MeO	1.346	
4 H	1.363	180.00	1.28
	5 p-MeO	1.362	
5 H <sup>a</sup>	1.385	180.00	1.15
	6 H	1.374	
6 H	1.416	180.09	1.14
	7 H	1.416	
7 H <sup>a</sup>	1.389	198.01	1.02
	8 H <sup>a</sup>	1.387	
8 H <sup>a</sup>	1.387	179.91	1.01
	9 H <sup>a</sup>	1.387	
9 H <sup>a</sup>	1.384	180.00	1.00
	10 p-MeO	1.384	
10 H	1.413	180.00	1.00
	11 p-MeO	1.399	
11 H	1.432	160.26	0.87
	(1.431)	179.94 <sup>b)</sup>	
11 H <sup>a</sup>	1.490	124.55	0.26

a) Unpublished results by T. Matsushita and K. Nishimoto.  
b) Local minimum, see text.

分	AN4 所内
実	6,777
許	9,200

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）、川本達也（分子研）、下村博志（分子研）

#### 1. 研究目的・内容

光学活性金属錯体を試料として選び、自然界における不斉識別の機構を探索することを目的とする研究である。具体的には、種々のタイプのゼロ値の光学活性金属錯体を合成し、それらの結晶構造を決定し、結晶中におけるパッキングの特徴を比較検討することにより、識別のモデルを求める。今年度はヘリカルキラリティを組み込んだ、一連の新しい金属錯体の合成と構造決定を行い、モデルの拡張を目指した。

#### 2. 研究方法・計算方法

合成した金属錯体の結晶構造決定に、単結晶X線構造解析法を適用した。また、結晶構造の比較、検討も電子計算機によるデータ処理を試みた。計算方法としては、三次元フーリエ級数計算、非線形最小自乗法計算、熱振動の解析計算、三次元作図計算等を含んでいる。

#### 3. 研究成果

(1)新しいモノヘリカルキラリティを有する金属錯体の合成と構造決定に成功した。そして、得られた構造を手がかりとして、新しいタイプの配位子間の反応を見いだした。さらに、多核構造を有する金属錯体への縮合反応が可能であることが、一連の合成サンプルについての結晶構造決定の結果判明した。現在、これらの結晶構造の特徴を検討中である。

(2)環状イミドと不斉アミンを含む混合配位型の金属錯体について、メソ型と光学活性型のそれぞれについて、合成及び構造決定をおこなった。そして、不斉アミンの配位構造に大きな差のあることを見いだした。それと関連して、溶液中におけるメソ体とラセミ体の平衡について興味ある結果が得られている。

#### 4. 発表・出版実績または予定

川本、久司 Chemistry Letters, 1992, 297-300.

川本、久司 Chemistry Letters, 1992, 893-896.

下村、隈、小森田、久司 Chemistry Letters, 投稿中





分	AN8所内
実	52,728
許	54,000

金属酸化物型高温超伝導体の電子状態に関する理論  
Theory for Metal Oxide Type High-T. Superconductors

° Kee Hag Lee (WonKwang Univ.)

1. Research Objectives :

To study the electronic structure and to investigate lattice deformations of ionic  $C_{60}^{n-}$  cluster.

2. Research Methods and Programs Used :

Modified Su-Schriffer-Heeger (SSH) model Hamiltonian with the Lagrange multiplier and variation theory.

3. Research Results :

The  $C_{60}^{n-}$  ( $n=1,2,3$ ) ground states undergo Jahn-Teller distortions in the weak electron-phonon coupling region, while lower-energy self-localized electronic states occur in the intermediate and strong electron-phonon coupling region.

4. Publication:

Kee Hag Lee, "Electron-Phonon Coupling on the Ionic 60-Atom Carbon Cluster Buckminsterfullerene", submitted to J. Phys. Chem. Solids.



分 A00 所内  
実 5,639  
許 10,800

低次元固体電子-電子, 電子-聲子相互作用理論

Theory for Electron Correlation and Electron-Phonon Coupling in Low-Dimensional Solids

○Xin Sun ( Institute for Molecular Science; Department of Physics, Fudan University, Shanghai, China )

1. Research Objectives:

- (1) Nonlinear optical property of MX complex and polyacetylene.
- (2) Two-dimensional Peierls instability and electron correlation.
- (3) Optical gap and electron interaction of conjugated polymer.

2. Research methods and programs used:

- (1) Third-order time-dependent perturbation theory.
- (2) Correlated Basis Function method of many-body problem.

3. Research results:

- (1) Spectra of third harmonic generation  $\chi^{(3)}(\omega)$  of polyacetylene and  $Pt - Cl$  complex.
- (2) Effects of electron correlation on 2d Peierls instability and optical gap of conjugated polymer.

4. Publications:

- (1) X.Sun, K.Nasu, C.Wu, Appl. Phys. B54, 170(1992).
- (2) X.Sun, Z.Shuai, K.Nasu, D.Lin, T.George, Phys. Rev. B44, 11042(1991).
- (3) C.Wu and X.Sun, Synthetic Metals 43, 3213(1991).
- (4) C.Wu and X.Sun, Phys. Rev. B42, 9736(1990).
- (5) X.Sun, Z.Shuai, K.Nasu, D.Lin, T.George, J. Phys. C. 2, 9713(1990).
- (6) L.Li, X.Sun, K.Nasu, " Spectrum of THG of MX complex ", to be published in Chinese Physics Letters.
- (7) J.Liu, X.Sun, R.Fu, K.Nasu, " Effect of electron interaction on 2d Peierls instability ", to be published in Phys. Rev. B.



分 A02 所内  
実 107,189  
許 108,000

## 典型元素の化学の理論研究

Theoretical Studies of Main Group Chemistry

<sup>o</sup>Jerzy Moc (Institute for Molecular Science)

### 1. Research Objectives

The research objectives of this project were to investigate theoretically the molecular properties of the hypervalent compounds of main-group elements. The theoretical calculations have focused on two topics: (i) the investigation of the periodic trends in the structures, structural and thermodynamic stabilities of various isomers of the four-coordinated hypervalent anions of formulas  $\text{XH}_4^-$  and  $\text{XF}_4^-$ , where  $\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ; (ii) the study on the structural, thermodynamic and kinetic stabilities of the seven-coordinated  $\text{XL}_7^{2-}$  anions, where  $\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $\text{L}=\text{H}, \text{F}$ .

### 2. Research Methods and Programs Used

The theoretical method used in the study of the systems in question was the ab initio LCAO MO scheme. The ab initio model employed effective core potentials (ECP) on the central atoms. For comparison, the all-electron ab initio calculations were also done in some cases. In an effort to understand the periodic trends revealed in the molecular properties of hypervalent species, the energy decomposition analysis (EDA) of Morokuma and Kitaura was utilized. The natural population analysis was used to investigate the charge distribution in these molecular systems. Electron correlation was taken into account through Møller Plesset perturbation theory. The GAUSSIAN 86, GAUSSIAN 88 and GAUSSIAN 90 programs were employed for the

ab initio calculations.

### 3. Research Results

The main research results emerging from the ab initio calculations which were carried out are the following:

(i) For  $\text{XH}_4^-$  and  $\text{XF}_4^-$ , the structures of lowest energy among the structures considered ( $\text{C}_{2v}, \text{C}_{4v}, \text{D}_{4h}, \text{T}_d$ ) were of  $\text{C}_{2v}$  symmetry.  $\text{SbH}_4^-(\text{C}_{2v})$  and  $\text{BiH}_4^-(\text{C}_{2v})$  were shown to be minima on both the SCF and MP2 PES. By contrast, the inclusion of electron correlation changed the nature of  $\text{PH}_4^-(\text{C}_{2v})$  and  $\text{AsH}_4^-(\text{C}_{2v})$  from unstable saddle points to stable minima. All  $\text{XF}_4^-(\text{C}_{2v})$  were found to be minima on the SCF PES. (ii)  $\text{D}_{4h}$  structures of  $\text{XH}_4^-$  and  $\text{PF}_4^-$  appeared to be transition states for inversion of the  $\text{C}_{4v}$  structures. On the other hand,  $\text{C}_{4v}$  structures of  $\text{XH}_4^-$  and  $\text{XF}_4^-$  were found to be saddle points connecting  $\text{C}_{2v}$  minima in the  $\text{C}_{2v} \rightarrow \text{C}_{4v} \rightarrow \text{C}_{2v}$  pseudorotation. Among the hypervalent hydrides and fluorides studied, only  $\text{PH}_4^-$  showed a stable minimum with  $\text{T}_d$  symmetry. (iii) The periodic trends revealed in the  $\text{E}(\text{C}_{4v}) - \text{E}(\text{C}_{2v})$  relative energies for both  $\text{XH}_4^-$  and  $\text{XF}_4^-$  were irregular. Using the energy decomposition analysis of Morokuma and Kitaura it was pointed out that for the hydride series, relatively strong bonds in  $\text{SbH}_4^-(\text{C}_{4v})$ , relatively weak equatorial bonds in  $\text{SbH}_4^-(\text{C}_{2v})$  contributed to this irregularity. (iv) The thermodynamic stabilities of  $\text{XH}_4^-(\text{C}_{2v})$  and  $\text{XF}_4^-(\text{C}_{2v})$  relative to  $\text{XH}_3(\text{C}_{3v}) + \text{H}^-$  and  $\text{XF}_3(\text{C}_{3v}) + \text{F}^-$ , respectively, were found to increase in the order  $\text{X}=\text{P} < \text{X}=\text{As} < \text{X}=\text{Sb} \sim \text{X}=\text{Bi}$ . The increasing electrostatic interaction between the  $\text{XF}_3$  and  $\text{F}^-$  "subunits" was pointed out by energy decomposition

analysis to be the origin of this periodic behaviour for the  $\text{XF}_4^-$  species represented by the  $\text{XF}_3\text{--F}^-$  "supermolecules". (v) For  $\text{X}=\text{P}$ ,  $\text{As}$  and  $\text{Sb}$ , the ECP predictions with regard to the optimized geometries, relative energies and periodic trends were in a full agreement with the all-electron findings. (vi) The  $\text{D}_{5h}$  structures of  $\text{PF}_7^{2-}$ ,  $\text{AsF}_7^{2-}$  and  $\text{SbF}_7^{2-}$  represent minima on the SCF PES in contrast to  $\text{D}_{5h}$  structures of the corresponding hydrides which show no stability. (vii)  $\text{PF}_7^{2-}(\text{D}_{5h})$ ,  $\text{AsF}_7^{2-}(\text{D}_{5h})$  and  $\text{SbF}_7^{2-}(\text{D}_{5h})$  have been found to be thermodynamically unstable with respect to dissociation of  $\text{F}^-$ . The located transition states for the  $\text{XF}_7^{2-} \rightarrow \text{XF}_6^- + \text{F}^-$  reactions revealed that the corresponding barrier heights increase in the order  $\text{P} < \text{As} < \text{Sb}$ .





## “Diabatic-by-Sector”法によるイオン化断面積の計算

分	A04 所内
実	64,610
許	147,600

Calculation of Ionization Cross Sections using the Diabatic-by-Sector Method

○渡邊 信一 (電通大)

### 1 研究目的・内容

本研究の目的は強磁場中に置かれた高リドベルグ原子の光イオン化スペクトルの計算である。要求されるのは  $0.001\text{cm}^{-1}$  の分光学的精度である。

さて、研究の発端は1978年に Garton と Tomkins らが得たスペクトルである。それを見ると、エネルギーが高くなるにつれてエネルギーレベルのシフトが大きくなり、次第に混ざり合い混然とした様子になる。一方、低エネルギーでの古典軌道は、磁場方向に歪んだ軌道と磁場に対して垂直な方向に縮んだ軌道の二種類であるが、イオン化しきい値近傍では、軌道は次第に不安定になり、古典力学の相空間はカオス化してゆく。複雑混然とした非線形な古典力学とあくまで線形の方程式に基づく量子論的スペクトルの関係は近年多くの関心を集めているが、本研究は純粋に量子論的に実験のスペクトルを再現することを目的とする。その成果は古典カオスとの対応を考えるととき有用な資料を提供すると思う。

本研究を刺激した最大の要因は、MIT グループによる高分解能スペクトルである。エネルギーの範囲はイオン化しきい値に極めて近く、リドベルグ原子の半径は一万オングストロームを優に越える。そのためスペクトルの計算には半径が数 1000 a.u. から 10000 a.u. に及ぶ広い領域に渡って、十分な精度で波動関数を求める必要がある。

非可積分系の数値解析には幾つかの方法が提案されているが、いずれの方法でもこのような長距離の波動関数を速く正確に求めるには問題があった。さらに、MIT グループの実験と比較しうる高精度のスペクトルを求めるには、既存の手法に多くの改良が求められた。この研究ではまず、そのような要求を満たす高精度かつ高性能な手法を開発し、プログラムコードを作成する。

本研究の目的を要約すると

1. 実験と比較しうる高精度数値解析の手法の確立と磁場中のリドベルグ原子のスペクトルの再現
2. 得られたスペクトルの共鳴に対応する状態の解析

である。

### 2 研究方法・計算方法

量子系の解析に用いる手法は大きく分けて

1. ハミルトニアン of 行列要素を求め対角化する方法
2. チャンネルの概念を用い、連立微分方程式を解く方法

がある。1の方法は数値的安定性は高いが、ハミルトニアン行列の次元が大きくなり、その対角化に大きなメモリーと多量の計算時間を要する。また有限次元のハミルトニアンで表現するため、連続状態の計算に無理がある。2の方法は大きなメモリーを必要としないが、長距離に渡って解を積分する際の数値的安定性が問題となっていた。

本研究で用いたのは2の微分方程式を解く方法である。この方法でも展開に使うチャンネル関数を適切に決めないと展開の係数が多くなり、良い精度と高い効率が得られない。我々は局所的に断熱チャンネル関数を基底ベクトルとして採用した。断熱展開によるチャンネルを考える事は系の物理的状況をわかりやすい形で表現する事が出来、波動関数が求められた後の物理的解析に有効である。

今回の解析に於いては、断熱パラメータとする  $r$  を固定したときのハミルトニアン

$$H_{ad}(\theta; r) = \frac{\vec{l}^2}{2m_e r^2} + \frac{\beta l_z}{m_e} + \frac{\beta^2}{2m_e} r^2 \sin^2 \theta \quad (1)$$

の固有関数  $\phi_\mu(\theta; r)$  を求め、チャンネル関数とする。この固有値問題は球面調和関数をベースとして解く。このベースでは  $H_{ad}$  は3列の帯行列となり、早く対角化ができる。30個のチャンネル関数を求めるのに500の球面調和関数を用いた。

従来の断熱展開では、断熱チャンネル関数を用いてハミルトニアン  $H$  の固有関数を

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{1}{r} F_\mu(r) \phi_\mu(\theta; r) \quad (2)$$

と展開してやる。  $F_\mu(r)$  は連立微分方程式を解いてやることで求まるのだが、チャンネル関数の  $r$  についての数値微分が不安定で精度に多くの問題があった。

今回の計算には Diabatic-by-Sector 法を用いて  $F_\mu(r)$  の計算を行い、これらの問題を解決した。この方法ではチャンネル関数の微分がないため、数値微分による精度の低下を取り除ける。また、積分のステップも少なくすることが出来る。Diabatic-by-Sector 法とは断熱展開の中に透熱的な考え方を取入れたものである。その手法では  $r$  方向について適当な大きさのセクターを切りその中でチャンネル関数を一定とみなし断熱的に取り扱い、セクター間は透熱的に取り扱って行く。  $k$  番目のセクターを  $r_k$  から  $r_{k+1}$  迄とすると、そのセクター内でチャンネル関数をそのセクターの中点  $r_k^m$  でのチャンネル関数で代表し、波動関数を

$$\Phi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{1}{r} F_{\mu i}^{(k)}(r) \phi_\mu(\theta; r_k^m) \quad (r_k < r < r_{k+1}) \quad (3)$$

と表わす。  $\phi_\mu(\theta; r_k^m)$  はこのセクターの中で  $r$  によらず一定である。このときセクター内で  $F_{\mu i}^{(k)}(r)$  の満たす方程式は

$$\left[ -\frac{1}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \right] F_{\mu i}^{(k)}(r) + \sum_{\mu=1}^{\infty} \langle \phi_\nu(r_k^m) | H_{ad} | \phi_\mu(r_k^m) \rangle F_{\mu i}^{(k)}(r) = E F_{\mu i}^{(k)}(r) \quad (4)$$

となる。

動径関数を求めるにはまず残留イオンの近傍の磁場の影響が無視でき、ポテンシャルがクーロン場のみのところで  $F_{\mu i}(r)$  に初期条件を与える。この時、各チャンネルは電子の異なる角運動量量子数をもつ状態に対応する。そこではチャンネル関数は球面調和関数であり、波動関数はクーロン型の動径関数との積で表わせる。今回の計算では  $r = 50$  a.u. で初期条件を与えている。

次に動径関数の伝播であるが、各セクターではセクターの始点で与えられた動径関数  $F_{\mu i}^{(k)}$  から連立方程式を解き、セクターの終点までの動径関数を求める。動径関数は隣り合うセクターの間では

一方のセクター内のチャンネルで展開された動径関数から、次のセクターのチャンネルで展開された動径関数に変換されなくてはならない。そのとき双方の動径関数の間の関係を決めるユニタリー変換行列が必要である。このユニタリー変換行列

$$T_{\nu\mu}^{(k \rightarrow k+1)} = \langle \phi_\nu(r_{k+1}^m) | \phi_\mu(r_k^m) \rangle \quad (5)$$

はカップリング項と同様に重要な役割を果たす。

Dipole moment は本来このようにして求めた波動関数と初期状態の波動関数との積分で求める。しかしこの問題では  $3s$  状態からの遷移を考えているので、波動関数同士のオーバーラップは初期状態を与えた半径の内側で決まる。そこでは、始状態、終状態どちらの波動関数も解析的に求まり、dipole moment も解析的に計算できる。この計算では初期状態からの dipole moment は  $F_{\nu\mu}^{(k)}(r)$  の初期条件とともに与え、それは終状態の  $p$  波の成分のみゼロでない値である。動径方向の積分ではその値を動径関数の変換に合せセクター間で伝播してやる。

以上の方法に従って漸近領域での波動関数、その微分、そして dipole moment が得られれば、境界条件を施して、光イオン化断面積が求められる。

### 3 研究成果

リチウムについて計算した光イオン化スペクトルを図1に示す。我々の計算したスペクトルは実験と比較出来るようにスペクトルに幅  $0.001 \text{ cm}^{-1}$  のガウス分布の広がりを与え、分解能を落としてある (Gaussian Convolution)。この理論スペクトルは実験と高い一致を示している。とくに注目すべきは  $6.95 \text{ cm}^{-1}$  のあたりの非常に鋭い共鳴をはじめとする細かいスペクトルが再現されている事である。

さらに広いエネルギー範囲で計算された連続状態のスペクトルを図2に示す。この磁場でのイオン化しきい値は  $2.8 \text{ cm}^{-1}$  であり、そのしきい値から4番目の Landau 準位までのスペクトルである。我々の計算スペクトルは図1に示した MIT グループの実験スペクトルと比較するために  $0.025 \text{ cm}^{-1}$  に分解能を落としてある。矢印は各漸近チャンネルのしきい値である Landau 準位を示しており、それぞれのしきい値に収束するリドベルグ状態がスペクトルの中にあるのだが、ここでは分解能が低いため見えていない。この広い範囲で計算されたスペクトルも実験結果をよく再現している。

しかし、理論と実験との間にはわずかな違いがある。また磁場の強さにもわずかなずれがある。これらの点を改善するには非常に高い実験精度が要求される。実際の測定は限界に近いところで行なわれているうえ、実験では磁場以外に  $0.05 \text{ V/cm}$  ぐらいの stray electric field の存在が解っている。その点で磁場のみの効果について、実験と理論との完全な一致をみるにはさらに高度な実験が必要である。理論計算については実験の分解能に対して1桁以上の精度が十分に出ており、比較は十分可能である。

この研究で開発した手法では他のリドベルグ原子のスペクトルも計算できる。今回はアルカリ原子について計算した光イオン化スペクトルを図3に示す。これらのスペクトルはまだ実験されておらず、今後行なわれるだろう実験の予測になる。またリドベルグ原子の違いは高励起した電子と残留イオンとの短距離力の違いで生じるので、原子を変えたときのスペクトルを調べることは、磁場中の高励起した電子の残留イオンによる効果を考える上で重要である。

リチウムのスペクトルの幅の広い構造について、その原子の違いによる変化を見てみよう。断面積に表われた幅の広い共鳴は量子欠損の変化にとまない、その位置を変化させている。リチウムで

7.2  $\text{cm}^{-1}$ 当りの、この幅の広い共鳴は量子欠損の変化により共鳴の位置が変化している。一方、断面積に顕著に現れない共鳴 (eigen-phase には見られる) も数多く存在するが、それらは原子が違って移動しないことは興味深い。結局、断面積に表われないが eigen-phase だけに表われる共鳴は比較的低いチャンネルのリドベルグ状態で、核近傍での存在確率が小さいために断面積に現れていない。このような共鳴は量子欠損の変化に鈍感である。

我々は、高精度で信頼性の高い計算手法を確立した。同時に観測事実に明快な解釈を与えた。

#### 4 発表・出版実績または予定

渡邊、小峯 Phys. Rev. Lett.67, 3227 (1991)

渡邊、細田、小峯 Phys. Rev. A 印刷中 (9月1日号発行予定)

小峯、越納、渡邊 Phys. Rev. A 準備中

渡邊 “New Progress in Atomic and Molecular Physics” ed. by C.D. Lin, World Scientific Publication Co. 準備中

小峯、渡邊 日本物理学会 (1991年9月、於 北海道大学)

渡邊 日本物理学会 (1992年3月、於 慶応義塾大学日吉校舎)

渡邊 日本分光学会 (1992年5月、於 理化学研究所)

渡邊、唐 JILA workshop on “New Developments and Challenges in Two-Electron Atoms and Ions” (1992年7月、於 JILA Colorado U.S.A.)

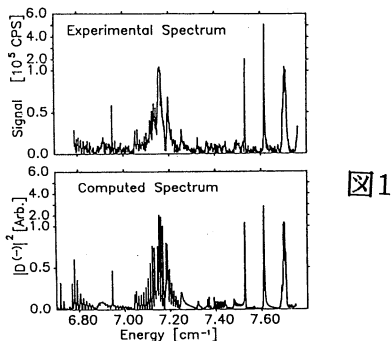


図1

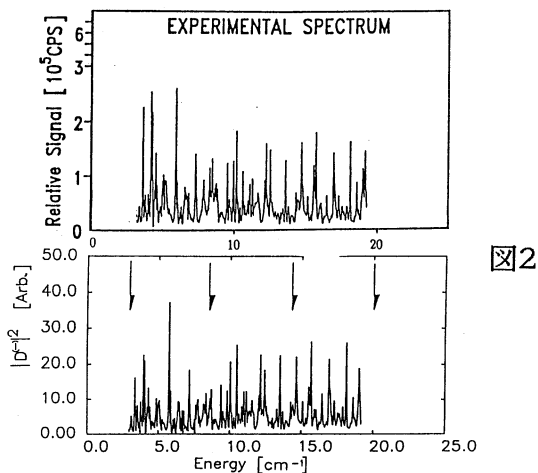


図2

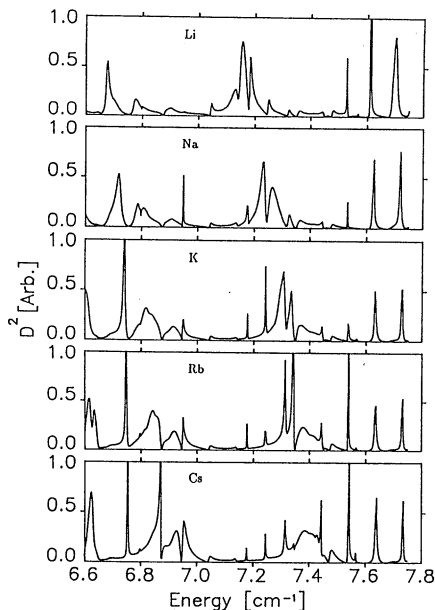


図3

分	A07 所内
実	101,001
許	108,000

# 固体表面での吸着と反応の理論研究

Theoretical Studies of Chemisorption and Reactions on Solid Surfaces

○James L. Anchell (Institute for Molecular Science)

## 1. Research Objectives

*Ab initio* methods were employed to study the interactions of hydrogen and the surface of solids. Such studies may be applied to a better understanding of hydrogen loading into metals, which causes metal embrittlement, and chemisorption and dissociation of H<sub>2</sub> on solid surfaces--a ubiquitous step in many heterogeneous catalysis reaction mechanisms. Specifically, we have studied the adsorption, transition state and absorption of H<sub>2</sub> onto the (111) surface of nickel and we have looked at the chemisorption of H<sub>2</sub> onto the (100) surface of magnesium and lithium-doped magnesium oxide.

## 2. Research Methods and Programs Used

The primary tools of these investigations were two electronic structure software packages, Gaussian 90 and GAMESS. For the study involving nickel, optimized geometries and energies were obtained at the level of Møller-Plesset second-order perturbation theory, MP2. We employed a mixture of one-electron and ten-electron effective-core potential basis sets on the nickel atoms and a 6-31G\*\* basis on the hydrogen atom. For the study of lithium-doped magnesium oxide, single-point MP2 energies were obtained at the SCF optimized geometries. A 3-21G basis was used for all the atoms, and the oxygen and hydrogen atoms were augmented with diffuse s and p functions.

## 3. Research Results

### A. Nickel

Experimentally it is known that the binding energy of hydrogen atom to a three-fold hollow site on the nickel (111) surface is from 62 to 63 kcal/mol. Also it is known that the A<sub>1</sub> mode vibrational frequency of adsorbed hydrogen is about 1100 cm<sup>-1</sup>. Less is known about the barrier to adsorption and the energy of absorption, as well as the vibrational frequencies of hydrogen atom absorbed in the first sublayer of nickel.

Our initial studies involved testing various models based on different sized clusters and basis sets to calibrate our results against known experimental data. It was found that by including three ten-electron effective core potentials on the three nickel atoms composing the adsorption site that better agreement with experiment could be obtained for both the adsorption energy, (est. 60.9 kcal/mol), and the  $A_1$  vibrational mode, (est. 1135  $\text{cm}^{-1}$ ). However, all of our models have given spurious results with respect to the estimation of the transition barrier to adsorption and the  $A_1$  vibrational mode for the adsorbed hydrogen. We have discovered that the electronic state of adsorbed hydrogen is not well described by a single Slater determinant, so we are presently attempting multiconfigurational methods to improve upon our results.

#### B. Lithium-doped magnesium oxide

For our study of  $\text{H}_2$  chemisorption on the (100) surface of MgO we have employed three clusters,  $\text{LiMg}_3\text{O}_4$ ,  $\text{LiMg}_5\text{O}_6$  and  $\text{LiMg}_7\text{O}_8$ . Our findings are that the chemistry of  $\text{H}_2$  chemisorption on lithium-doped MgO is very different from that of undoped MgO. For pure MgO the primary adsorption sites is at neighboring three-coordinated Mg and O sites ( $\text{Mg}_{3c}/\text{O}_{3c}$ ) stabilized by a chemisorption energy of -30.4 kcal/mol. Chemisorption at these sites occurs with an estimated transition barrier of about 4.2 kcal/mol. Adsorption at second nearest neighbor three-coordinated oxygen sites ( $\text{O}_{3c}/\text{O}_{3c}$ ) has been determined to be a slightly more exothermic process (-33.5 kcal/mol), but a much larger transition state barrier of 71.7 kcal/mol indicates that this is not the primary route for chemisorption.

In contrast, for lithium-doped magnesium oxide no stable  $\text{H}_2$  product adsorbed at an  $\text{O}_{3c}/\text{Mg}_{4c}$  site was observed. Instead, a strongly exothermic (-125.3 kcal/mol) process involving adsorption at an  $\text{O}_{3c}/\text{O}_{3c}$  site was calculated with transition barrier. Also we investigated the mechanism of a single hydrogen atom being extracted from  $\text{H}_2$  at an  $\text{O}_{3c}$  site with the second hydrogen atom released as a gas phase free radical. This process was also exothermic by -34.6 kcal/mol. In comparison, this reaction channel was calculated to be 79.4 kcal/mol endothermic on an  $\text{O}_{3c}$  site of pure MgO.

According to similar calculations carried out elsewhere, heterolytic  $\text{H}_2$  adsorption at an  $\text{Mg}_{3c}/\text{O}_{4c}$  site is weakly exothermic at -4.0 kcal/mol. Our calculations on  $\text{LiMg}_5\text{O}_6$  show that lithium doping increases the exothermicity of hydrogen adsorption at four-coordinated sites, as the chemisorption of  $\text{H}_2$  at an  $\text{O}_{3c}/\text{O}_{4c}$  was calculated to be -90.0 kcal/mol.

分 A08 所内  
 実 165.392  
 許 180.000

強い電子相関系の理論的研究

Theoretical Study of Strong Correlation Systems

阪大・理 ○山口 兆 (分子研理論第三部門)

### 1. 研究目的・内容

本年度は所内として、計算機使用時間が多く許可されたので、少数系の高精度計算により、従来までの我々の計算の信頼性と精度の検討を行うことおよび比較的大きい開殻分子クラスターの計算を実行することを目的とした。

### 2. 研究方法・計算方法

(1)非制限HF(UHF)解の自然軌道(UNO)を用いるfull valence MCSCF法は十年前に我々が提案しているが<sup>1)</sup>、GAUSSIAN90以後のプログラムでは汎用化されたのでまずその方法の検討を実行した。さらに、1,3双極子化合物の電子状態計算に適用した。

(2)開殻分子系の動的スピン効果を取り込む一方法として、スピン射影UHFMP(APUMP)法を使用してきたが、その信頼性をチェックするためにAlchemy IIによりMRCI計算を実行し、相互の比較検討を行った。

(3)n次超分極率計算のために、周波数依存および無依存のCoupled-Cluster(CC)展開法による一般式を求め、低次( $\beta$ ,  $\gamma$ )について数値的にも検討した。

### 3. 研究成果

(1)1,3双極子化合物の代表的化合物として、オゾン( $O_3$ )とジシアノエチレンオキシド(NCCHOCHCN)のUNO解析の結果を表1に示す。表1より、 $O_3$ はHOMO, LUMOの占有数が大きいラジカルであるが、より定量的な記述には6軌道6電子(6,6)、あるいは(8,8)の活性空間が必要であることが理解される。次に、これらのUNOを出発点とするCASSCF計算(UNO-CASと称する)を実行した結果を表2に示す。表2より、UNO-CAS(6,6)レベルの計算が擬縮重効果に起因する電子相関効果を精度よく取り込んでいることが結論される。他の1,3双極子化合物30種についても同様の結論であった。

Table Occupation numbers of ozone<sup>a)</sup> and dicyanocarbonyl ylide (DCY)

Method	Ozone			DCY UNO		
	RHF/CI	UNO <sup>b)</sup>	UNO-CAS <sup>c)</sup>			
			I	II	III	
LU+4	0.009	0.000(0.0)				0.047
LU+3	0.012	0.001( $9 \times 10^{-7}$ )				0.051
LU+2	0.037	0.003( $8 \times 10^{-6}$ )			0.040	0.065
LU+1	0.041	0.004( $2 \times 10^{-5}$ )		0.028	0.052	0.068
LU	0.107	0.750(0.529)	0.499	0.379	0.385	0.717
HO	1.914	1.250(1.471)	1.501	1.622	1.615	1.283
HO-1	1.958	1.996( 2.0)		1.971	1.961	1.932
HO-2	1.966	1.998( 2.0)			1.957	1.935
HO-3	1.967	1.999( 2.0)				1.949
HO-4	1.985	2.0(2.0)				1.953

a) at the geometry: R(OO)=1.29 Å and <OOO=116°.

b) PUHF values are in parentheses.

c) I: UNO-CAS(2,2), II: UNO-CAS(4,4) and UNO-CAS(6,6).

Table Correlation energies calculated for ozone

Method	$E_{total}(a.u.)^b$	$E_{corr.}(kcal/mol)$
RHF	-223.90715	0.0
UHF	-224.00802	-63.3
APUHF	-224.01661	-68.7
PUHF(s=1)	-224.02983	-77.0
PUHF(s=2)	-224.02220	-72.2
PUHF(s=3)	-224.02227	-72.2
UNO-CAS(2,2)	-224.01497	-67.7
UNO-CAS(4,4)	-224.03882	-82.6
UNO-CAS(6,6)	-224.10431	-123.7
UNO-CAS(8,8)	-224.14872	-151.6



Nitroxide clusters with syn-conformation

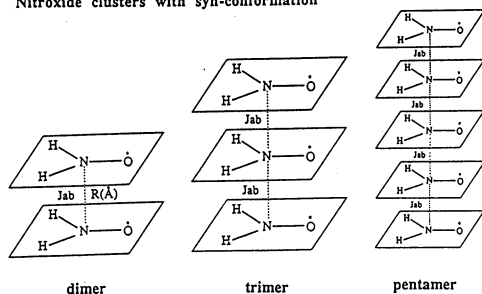


Fig.1 Effective exchange interactions ( $J_{ab}$ ) for nitroxide clusters.

Table 3  $J_{ab}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) values for clusters of nitroxide<sup>a, b)</sup>

R	Method	dimer	trimer	pentamer
3.0	APUHF	-237.4	-235.3	-233.8
	APUMP 2	-369.6	-366.0	-363.7
3.4	APUHF	-54.7	-54.1	-53.7
	APUMP 2	-82.4	-81.4	-80.8

a) 4-31 G.

b) K. Yamaguchi et al., Chem. Phys. Lett. 190, 353(1992); 191, 237(1992).

(2) APUMP法はsize consistentであるので、開殻分子間の弱い相互作用の計算に適用可能である。例として、図1に示したニトロキシド( $\text{H}_2\text{NO}$ )の二、三、五量体における有効交換相互作用( $J_{ab}$ )のAPUMP2法による計算値を表3に示した。表3より、ニトロキシドクラスターでは最近接近似がよく成立することが理解される。APUHF法でも傾向は同じである。一方、CI法のようにsize consistencyを満足しない方法では種々の問題が生じることが分かった。そこで、最近有機強磁性体になることが判明したパラニトロフェニルニトロキシド(p-NPNNO)のX線結晶構造を仮定して、2~4量体における $J_{ab}$ を4-31GおよびINDO法により、APUHFのレベルで計算した。図2に示した $\beta$ 相斜方晶系結晶では $J_{ab}$ はac面内、ab面間においても正(強磁性的)であり実測の傾向と一致した。しかし、 $|J_{ab}|$ 値は実測と比較して小さすぎるので、電子相関を含む計算が必要であるが、現在不可能である。

(3)非線形光学に関して、超分極率( $\beta$ 、 $\gamma$ )の計算が行われているが、defectを含む系の計算などでは電子相関の効果が著しい。この方面の計算結果については省略する。

4. 発表・その他

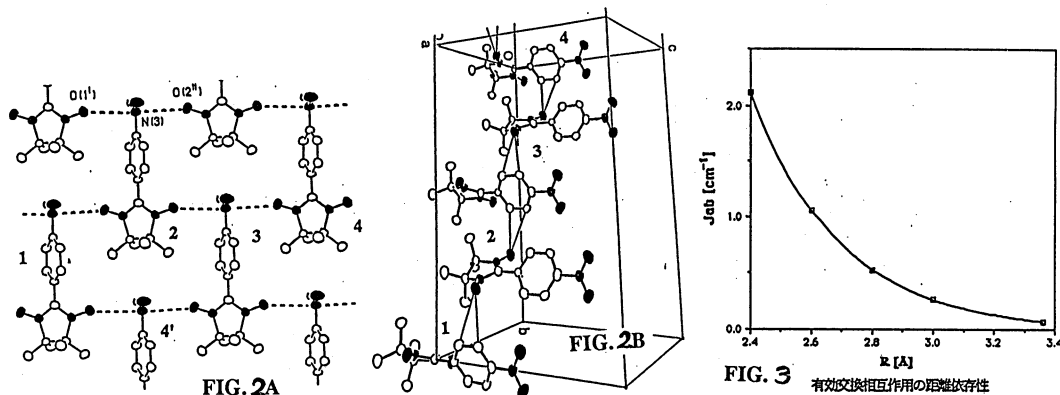
山口, 奥村, 笛野, 中筋, Synthetic Metals 41-43, 3631(1991).

中野, 山口, 笛野, Chem. Phys. Lett. 185, 550(1991).

恒川, 山口, Chem. Phys. Lett. 190, 533(1992).

山口, 奥村, 笛野, CAMSE 90 (Elsevier, Doyama Ed. 1991) p249.

山口, 田中, 川村, 「混合原子価錯体」(無機量子化学, 1991) p138.



分 A09 所内  
 実 8.997  
 許 9.600

○吉田 明 (分子研)

1. 研究目的・内容

水素化アモルファスシリコンは、価電子制御が可能であることが明らかにされ、大面積太陽電池材料として期待されている。ここでは、水素の存在が本質的であり、水素原子がアモルファス構造中のダングリングボンドを終端することにより、ギャップ準位を減少させている。しかし、光照射による物性の変化が観測される。この光誘起欠陥生成現象は、太陽電池の光電変換効率を下げ、特性劣化を引き起こすため、その原因の解明が急がれている。この現象はアモルファス構造の変化や、水素原子の移動に起因するものと考えられ、いくつかのモデルが提案されている。その中でも、弱い Si-Si ボンドの切断と水素の移動によるモデルは有力である。しかし、これらのモデルの理論的な裏付けは充分ではない。今回、我々は、DV-X $\alpha$ 法をアモルファス半導体の電子状態の評価に適用するため、クラスタモデルを検討した。さらに、水素移動に伴う電子状態の変化を評価し、光誘起欠陥生成現象との関連について明らかにした。

2. 研究方法・計算方法

小規模のクラスタを取り扱う場合、クラスタ構成原子の多くは表面原子となる。表面のダングリングボンドの影響を除くため、適当な方法で終端する必要がある。水素原子を終端原子としてダングリングボンドと結合させ、その準位を消す方法を用いると、半導体の基本量であるエネルギーギャップを過大評価してしまう。終端原子の計算結果への影響を調べるため、図1に示す Si<sub>8</sub>クラスタに対して計算を行った。終端原子には水素様原子 (H\*) を用い、各原子間の結合角度、Si間距離は結晶の構造に準じた。また、Si-H\*間距離を d とし、終端原子の  $\alpha$  値として、水素原子、Si原子の各値 { d = 1.54 および 2.35,  $\alpha = \alpha(H)$  および  $\alpha(Si)$  } の組合せに対し計算した。次に、クラスタ規模の影響を調べるため、Siを 8, 10, 14個の場合について、終端原子への移動電荷量、エネルギーギャップおよび状態密度を求めた。以上の結果を実験と比較検討し、クラスタの規模および終端条件を定めた。

次に、光誘起欠陥生成現象を水素の移動によって説明する最も単純なモデルについて、水素移動によるエネルギー準位の変化を調べるため、図2に示すクラスタを用いた。このクラスタで、Hは Si(1)-Si(2)-Si(3)の分子面で移動するものと仮定した。また、移動面上に

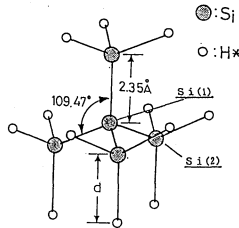


図1 Si<sub>8</sub>終端クラスタ

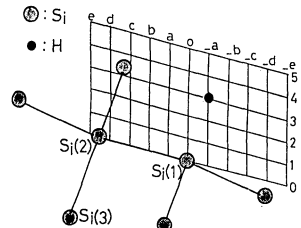


図2 Si:Hクラスタ

1.0 a.u.間隔のサンプル点を採り、各点にHが移動した場合について

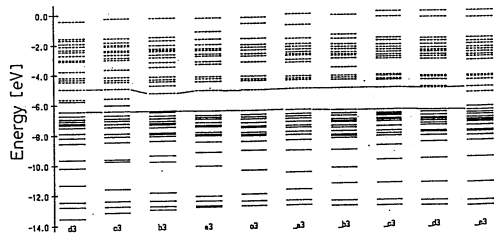


図3 エネルギー準位の変化 (Si-Hボンド)

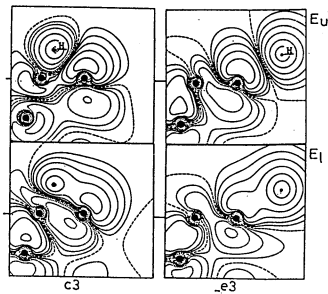


図4 ギャップ準位の等高線

計算を行った。サンプル点は縦、横軸の交点であり、各軸の名称を組み合わせて表す。

### 3. 研究成果

H がサンプル点  $\_e3 \sim d3$  へ移動する場合のエネルギー準位の変化を図3に示す。H がSi(1)から離れると、ギャップ内に2つの準位が現れ、次第にギャップ中央へシフトする。ギャップ準位はSi(1)やHに比較的局在した準位であることが分かる。また図3よりHがクラスタ内に入る  $d3$ 方向へ移動する場合、 $\_e3$ 方向への移動に比べてギャップ準位のシフトが大きい。Population Analysisによれば、HがSi(1)から離れるとSi(1)3p-H1s結合が弱くなる傾向がある。Si(2)3p-H1s結合の変化との対応から、 $d3$ 方向への移動によってHの結合がSi(1)からSi(2)へ移っていることが分かる。この結合の変化にともなって、Si(1)3p-H1s結合は $\_e3$ 方向への移動に比べて急に弱くなっている。図4に示すようにギャップ準位は、H1s軌道とSi(1)3p軌道の結合、反結合軌道として表されることから、このような結合状態の変化がギャップ準位シフトの違いの原因となると考えられる。この結果は、近接するSiの存在によって、Hの比較的短距離の移動でも深いギャップ準位が形成されることを示唆している。弱いSi-Siボンドの間に水素の準安定状態が存在すると言われている。この場合、水素原子がSi-Siボンド間に入り、2個のダングリングボンドが形成されると考えられているが、Hが  $b0, c0$  の位置にある場合の計算結果はギャップ準位1個だけである。このギャップ準位はSi(1)に局在しており、Si(1)のダングリングボンドに起因しているものと考えられる。光誘起劣化現象では、光照射による光伝導度、暗伝導度の減少が報告されている。光伝導度の減少は、主に伝導電子の寿命 $\tau$ の減少によるとされている。ギャップ準位は比較的局在しており、これが電子のトラップ準位として働いて $\tau$ を減少させ、光伝導度を減少させると考えられる。計算から得られたギャップ準位はギャップ中央に位置し、これらの準位の形成はフェルミレベルを下げ、活性化エネルギーを増大させる効果を持つと思われる。従って、水素移動によって電子密度が減少し、暗伝導度の減少も考えられる。

終わりに、計算に協力してくれた村主-仁氏(豊橋技科大)、DV-X $\alpha$ 法のプログラムを提供して頂いた兵庫教育大学の足立裕彦教授に感謝致します。

### 4. 発表・出版実績または予定

村主、吉田 電気関係学会東海支部講演会、 91年11月 豊橋  
 村主、吉田 電子情報通信学会 電子デバイス専門研究会、 92年2月 豊橋  
 村主、吉田 第39回応用物理学関係連合講演会、 92年3月 千葉

分 APO 所内
実 68,758
許 108,000

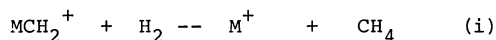
遷移金属錯体の反応の ab initio 分子軌道法による研究  
 ab initio MO Study of Reactions of Transition Metal Complexes

○ Djamaladdin G. Musaev

Institute for Molecular Science, Miodaiji, Okazaki, 444, Japan

Research Objectives.

In general, experiment has shown that first-row transition metal single cations and their carbene complexes,  $MCH_2^+$ , are less reactive with  $H_2$  and small alkanes than second- and third-rows transition metals. For example, it is known that the reaction



does not occur with  $M=Co$ , but occurs easily for  $M=Rh$  and  $Ir$ . In order to elucidate the difference in reactivity of these complexes we have studied the electronic and geometrical structures of  $MCH_2^+$ , as well as the mechanism of reaction (i) for  $M=Co$  and  $Rh$ .

Research Methods and Programs Used.

Electronic and geometrical structures of  $MCH_2^+$ , as well as Potential Energy Surface (PES) of reaction (i) were calculated at the HF and CASSCF-level using GAUSSIAN-90 and GAMESS software packages. We employed a nine-electron Hay-Wadt ECP with double-zeta basis sets for geometry optimization and PES searches for reaction intermediates. Energetical parameters were improved by using 17-electron Hay-Wadt ECP and double-zeta plus polarization basis set. The active space included all valence electrons and orbitals a given complex.

Research Results.

The electronic and geometrical structures of  $MCH_2^+$ . Gas-phase experiments have shown that for all  $M$  the most stable structure of  $MCH_2^+$  is composed of methylene bound to  $M^+$ ,  $M^+=CH_2$ . Therefore, we investigated only these kinds of structures. It was established that the ground state of  $CoCH_2^+$  is nearly degenerate  $^3A_1$  and  $^3A_2$ . The next lowest-lying states  $^1A_1$ ,  $^3B_1$  and  $^3B_2$  lay about 20-30 kcal/mol higher. All these states result from the interaction of  $Co^+(^5F, s^1d^7)$  with  $CH_2(^3B_1)$ . However, when we replace  $Co$  by  $Rh$  the ground state becomes  $^1A_1$  state. The  $^3A_1$  and  $^3A_2$  states are about 4-5 kcal/mol higher. In contrast to  $CoCH_2^+$ , for  $RhCH_2^+$  all these states are a result of the interaction of  $Rh^+(^3F, d^8)$  with  $CH_2(^3B_1)$ . Therefore, we concluded

that both these complexes are metal-methylene ( or "Schrock" ) types.

The mechanism of reaction(i). The PES of reaction (i) was calculated for the ground and first excited states of the reactants, and it was found that their behavior was very similar. First, reactants give the ion-molecular complexes  $H_2RhCH_2^+$ , for which the stabilization energies are 6.0 and 6.5 kcal/mol for M=Co and Rh, respectively. Next occurs an oxidative addition of  $H_2$ , which corresponds four-membered transition states. The height of the activation barriers are about 32.0 and 16.1 kcal/mol for M=Co and Rh, respectively. After the oxidative addition process we found hydro-methyl-metal complex intermediates,  $HMCH_3^+$ , which are not intermediates at higher levels of calculation. The higher level calculations revealed that the  $HMCH_3^+$  complexes undergo rearrangement to  $MCH_4^+$  without barriers. The  $MCH_4^+$  complex is stable with respect to dissociation to  $M^+ + CH_4$  by 27.8 and 7.0 kcal/mol for M=Co and Rh, respectively. Our study shows, reaction (i) is exothermic for both Co and Rh. The limiting step of these reactions is the oxidative addition of  $H_2$ . This limiting step had a barrier which was half as high for M=Rh compare to M=Co, so we concluded that reaction (i) with Rh is twice as easy than with Co. All of our conclusions are in good agreement with experiment.

分	API所内
実	36,022
許	36,000

遷移金属ヒドリド錯体の構造と反応機構に関する理論的研究  
Theoretical Studies of Structures and Reaction  
Mechanisms of Transition Metal Hydrides

○ Xue Kui Li (IMS)

## I. Introduction

The structure and reactivity of transition-metal polyhydride complexes is an area of great interest to organometallic chemists due to the central importance of such species in catalytic processes. The reaction of  $H_2$  with transition-metal complexes via oxidative addition to give dihydrides has been very extensively studied. Molecular hydrogen complexes of transition metal continue to be reported, and some data on their chemical properties are being established. However, neither the factors determining the stability of dihydrogen coordination nor the influence of the central metal and/or steric and electronic properties of the these complexes are completely understood. The experimental study of molecular hydrogen-hydride complexes is made more difficult by the problems inherent to the identification of the molecular hydrogen ligand. These problems turn out to be especially important when yet more hydrogens are involved as ligands.

The experimental work on molecular hydrogen complexes has given rise to increased interest to theoretical chemists. Theoretical calculations have made it possible to understand more clearly the bonding between the hydrogen molecule and metallic center. We studied with ab initio MO method of idealized model complex,  $H_4OsL_3$  ( $L=PH_3$ ). We analyzed the relative stabilities of  $\eta^1-H_2$  and  $\eta^2-H_2$  as well as the polyhydride forms of  $H_4Os(PH_3)_3$ .

## II. Computational Details

We used the program GAUSSIAN88 and the following Gaussian basis set: a valence double- $\zeta(5s,5p,3d)/[3s,3p,3d]$  set for Os, the double- $\zeta$  basis ( $5s1p$ )/[ $3s1p$ ] for the hydrogens of the molecular hydrogen fragment and for that of the hydride, and the 3-21G basis set for  $PH_3$ . All equilibrium and transition state geometries were determined by using the energy gradient technique at the restricted Hartree-Fock (RHF) level under the effective core potential (ECP) approximation.

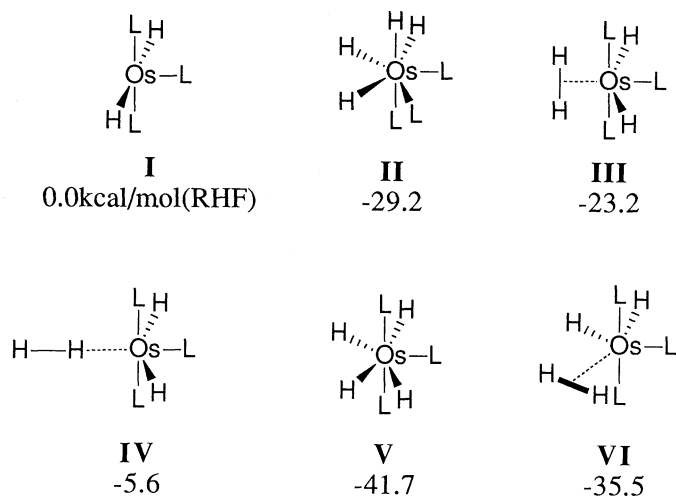
## III. Results and Discussion

Structures II - VI exemplify the modes of  $H_2$  bonding to a  $H_2Os(PH_3)_3$  fragment: three side-on bonded ( $\eta^2$ -coordinated) forms (III and VI) and the end-on bonded ( $\eta^1$ -coordinated) form (IV). We have optimized classical structure (V). The classical species V, which is pseudo-pentagonal bipyramid, is found to be stable respect to the

fragments I + H<sub>2</sub> by 41.747 kcal/mol and more stable in energy than the side-on forms and end-on form. It is worth noting that in VI H-H bond is weaker and to progress along an oxidative addition reaction path that would ultimately yield a dihydride. The process VI → V is exothermic by 6.286 kcal/mol and activation barrier is 0.666 kcal/mol.

In structure VI, the Os-H bond length are only 0.113Å longer than those of V, while the H-H distance (0.884Å) is substantially longer than that of molecular hydrogen (0.74Å). This shows the existence of a strong three - center interaction between H<sub>2</sub> and the Os metal. Interestingly, the optimized structure of V is similar to the experimentally determined structure of the molecular H<sub>4</sub>Os(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>. The average metal-hydrogen bond length in H<sub>4</sub>Os(PMe<sub>2</sub>ph)<sub>3</sub> [1.659Å] is very close to the average Os-H distance in H<sub>4</sub>Os(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [1.646Å].

In structure IV, as expected, the Os-H bond distance (2.176Å) is much longer than in structure V, the H-H distance is virtually the same as in free H<sub>2</sub> molecule, and the complex is bound by 5.6 kcal/mol; the lack of back-donation yields a weakly stable system where the bonding originates essentially from polarization effects. The structure II is classical cis-H<sub>4</sub>Os(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (for PH<sub>3</sub>), which is bound by 29.179 kcal/mol, is less stable than structure V. In the geometrical isomers of H<sub>4</sub>Os(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> complex, the classical structure V is found most stable.



分 AP2 所内
実 10,725
許 10,800

## 巨大分子の基準振動とコンホメーションに関する研究

Studies on Normal Vibrations and Conformations of Large Molecules

○松浦博厚（広島大理）

### 1. 研究目的・内容

分子の基準振動の計算は、振動スペクトルの解析においてきわめて重要でありまた不可欠である。計算に必要な分子内ポテンシャルは実測スペクトルデータから、また、非経験的分子軌道計算の結果から得られる。本プロジェクトでは、これら2つの方法で求められる力の定数を組み合わせて用いることにより100~200原子から成る巨大分子を対象にして様々な状態におけるコンホメーションを明らかにする。平成3年度は、比較的長いアルキル鎖を持つ高分子の基準振動解析を行ってきた。特に分子研のプロジェクトでは、アルキル鎖の詳細な Force Field を解明するために、比較的短いアルカンについて *ab initio* MO 計算を併用した基準振動解析を行った。そして、アルキル鎖のコンホメーションを解析するための標準的な手法を確立することを目的として、振動スペクトルにおいて他のバンドの妨害のない  $2000\sim 2300\text{cm}^{-1}$  の領域に現れる C-D 伸縮振動に関する振動解析を重点的に行った。

### 2. 研究方法・計算方法

対象とした飽和炭化水素は n-ペンタンの TT 形並びに TG 形、n-ヘキサンの TTT 形・TTG 形・TGT 形・TGG 形・GTG 形、n-ヘプタンの全トランス形である。使用した分子軌道計算プログラムは分子研ライブラリの GAUSSIAN86 で 6-31G を基底関数系として用いた。

### 3. 研究成果

孤立 C-D 伸縮振動の鎖長並びに置換位置依存性を図 1 に、また、n-ヘキサンについて得られたコンホメーション依存性の結果を図 2 に示す。これらの結果をまとめると以下のよう結論が得られる。

#### ① 孤立 C-D 伸縮振動の置換位置依存性

n-アルカンのメチレン基における C-D 伸縮振動数は、一般に一定の波数値を示すが、末端メチル基に隣接する場合には、それより高波数となる（末端効果）。

#### ② 孤立 C-D 伸縮振動のコンホメーション依存性



ゴーシュ構造を含む部分のC-D伸縮振動は立体的に隣接したメチル基が存在すると、高波数にシフトする（立体効果）。また、C-C-C-D部分が、平面トランス構造をとるときC-D伸縮振動は一定の波数値から高波数にシフトする（トランス効果）。

これらの結論は、実測をよく再現し、Snyderらが報告しているn-ブタンの孤立C-H伸縮振動に関する結果とも傾向が一致している。今回の研究により炭化水素における孤立C-D伸縮振動のコンホメーション依存性について一般的な結論が得られたことは、今後、部分重水素化有機化合物の構造解析において有用な情報を与えるものである。

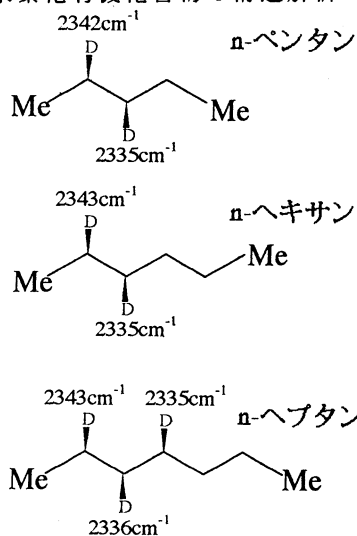


図1 孤立C-D伸縮振動の置換位置依存性

Figure 2 shows the chemical structures of partially deuterated n-hexane in TTT and TTG conformations. The corresponding C-D stretching frequencies are listed below each structure:

	TTT形	TTG形
C-D <sub>1</sub>	2343 cm <sup>-1</sup>	2342 cm <sup>-1</sup>
C-D <sub>2</sub>	2343 cm <sup>-1</sup>	2343 cm <sup>-1</sup>
C-D <sub>3</sub>	2343 cm <sup>-1</sup>	2342 cm <sup>-1</sup>
C-D <sub>4</sub>	2343 cm <sup>-1</sup>	2347 cm <sup>-1</sup>
C-D <sub>5</sub>	2335 cm <sup>-1</sup>	2350 cm <sup>-1</sup>
C-D <sub>6</sub>	2335 cm <sup>-1</sup>	2333 cm <sup>-1</sup>
C-D <sub>7</sub>	2335 cm <sup>-1</sup>	2335 cm <sup>-1</sup>
C-D <sub>8</sub>	2335 cm <sup>-1</sup>	2338 cm <sup>-1</sup>

図2 部分重水素化n-ヘキサンのC-D伸縮振動の計算値（それぞれの番号の水素のみ重水素化）

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 大野、松浦、J.Mol.Struct., 242, 303(1991)
- 松浦、福原、正時、榊原、J.Am.Chem.Soc., 113, 1193(1991)
- 宮崎、松浦、Bull.Chem.Soc.Jpn., 64, 288(1991)
- 御堂、庄野、松浦、J.Mol.Struct., 246, 13(1991)
- 松浦、福原、高島、榊原、J.Phys.Chem., 95, 10800(1991)
- 御堂、庄野、松浦、J.Mol.Struct., 265, 75(1992)
- 松浦、福原、金子、吉田、J.Mol.Struct., 265, 269(1992)
- 大野、万代、松浦、J.Mol.Struct., (1992)印刷中
- 田隅、鳥居、吉田、松浦、J.Mol.Struct., (1992)印刷中
- 吉田、金子、松浦、小川、田隅、Chem.Phys.Lett., 投稿中
- 吉田、松浦、第14回情報化学討論会、91年11月川口
- 高村、加茂川、松浦、北川、第14回溶液化学シンポジウム、91年12月奈良
- 分子構造総合討論会、91年11月横浜、6報
- 日本化学会第63春季年会、92年3月東大阪、7報

分	AP3 所内
実	10.537
許	16.400

# 共役分子の励起状態構造

Excited State Structure of Conjugated Molecules

○ John H. Frederick (University of Nevada, Reno, USA)

## 1. Research Objectives

The excited state dynamics of large molecules undergoing photochemical transformations is the primary objective of this research. Two model systems are the present focus of this interest: *cis*-stilbene and benzophenone. In *cis*-stilbene, experiments suggest that the photocyclization channel to dihydrophenanthrene may be important in the overall excited state dynamics, indicating that *cis*-stilbene may behave like a long polyene. In benzophenone, high resolution spectroscopic measurements reveal detailed information about phenyl ring twisting dynamics on the excited state, but little quantitative information is known about barriers to inter-conversion between equivalent equilibrium structures.

The present efforts are designed to learn more about these systems by investigating the excited state electronic structure of simpler model compounds. Time constraints limited our computational investigations to 1,4-pentadien-3-one (divinyl ketone), whose *s*-trans, *s*-trans isomer provides a simple model for benzophenone. Although earlier efforts by others have established reasonably good equilibrium structures for divinyl ketone, no previous calculations had addressed the barriers for twisting about the C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> and C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> bonds. For benzophenone, an empirical potential surface fitting to the high resolution spectral data indicated that the barrier at the planar configuration was much lower than that with both of these bonds twisted by 90 degrees. These calculations are aimed at testing this result, as well as probing structural differences between the ground and (n,π\*) state in the model compound.

## 2. Research Methods and Programs Used

Molecular orbitals for the ground state were optimized using the MCSCF method and then stored. The stored orbitals were then used, unmodified, to perform a SDTQ-CI calculation over an active space containing two filled orbitals and seven virtual orbitals, for a total of nine. The active space orbitals were chosen by running trial calculations using a larger active space, then retaining only those orbitals whose contribution to the (n,π\*) state were significant. A variety of molecular geometries were then used to map out the potential surface along the conrotatory twisting and central bending coordinates, with all other degrees of freedom held frozen. For these calculations the HONDO7 program was used— earlier attempts to use GAUSSIAN 86 for these calculations produced unsatisfactory results for the excited state.

### 3. Research Results

In divinylketone, there is much more flexibility among the vibrational degrees of freedom of the two vinyl groups than there is in benzophenone. For this reason, we restricted the geometry of the vinyl groups to reflect the geometry of the phenyl rings in benzophenone. In the ground state ( $S_0$ ), we found the equilibrium geometry to occur at a central bond angle of  $119^\circ$ , with a conrotatory twist about the  $C_2-C_3$  and  $C_3-C_4$  bonds of  $29^\circ$ . In the excited state ( $S_1$ ), the molecule was closer to a planar geometry, with a twist angle of  $16^\circ$  and a bond angle of  $124^\circ$ . In addition, the barrier at the planar configuration with optimized bond angle was found to be  $2830\text{ cm}^{-1}$  in  $S_0$  at  $1590\text{ cm}^{-1}$  in  $S_1$ , while the corresponding barriers at the  $90^\circ$  twisted geometry with optimized bond angle were  $3570\text{ cm}^{-1}$  in  $S_0$  and  $6870\text{ cm}^{-1}$  in  $S_1$ . Thus, the empirical potential barriers of  $860\text{ cm}^{-1}$  (planar) and  $6200\text{ cm}^{-1}$  ( $90^\circ$ ) in  $S_1$  appear to be qualitatively correct.

#### Publication

J.H. Frederick, "Benzophenone Revisited: A New Interpretation of the ( $n,\pi^*$ ) Spectrum," manuscript in preparation.

分 AP4 所内	
実	11,273
許	16,400

## Calculation of Normal Modes in the Ground and First Excited States of Decatetraene

デカトラエンの基底状態と第一励起状態の基準振動解析の計算

○ R. L. Christensen (Bowdoin College)

### 1. Research Objective

The excited electronic states of linear polyenes play important roles in a number of important photobiological processes. Also, polyenes are of great interest for their possible optoelectronic applications due to their nonlinear optical properties and their ability to undergo photochemical cis-trans isomerization. Due to the difficulty of investigating polyenes by high resolution spectroscopic techniques and by high level theoretical calculations there is a dearth of precise knowledge on their electronic structure. Recently, it has been possible to measure vibrationally resolved  $S_1 - S_0$  fluorescence excitation and emission spectra of methyl-substituted tetraenes, decatetraene and nonatetraene. The spectra show splittings of vibronic states due to tunneling of the methyl group through a  $\sim 40$   $\text{cm}^{-1}$  barrier. An *ab initio* theoretical study of the electronic and molecular structure of decatetraene in the  $S_1$  and  $S_0$  states was undertaken to explain the origin of such a low barrier to methyl torsion.

### 2. Research Methods and Programs Used

*Ab initio* MCSCF calculations were carried out on the ground  $1^1A_g$  and the lowest excited  $2^1A_g$  states of decatetraene using complete active space of configurations using HONDO 7, and Gaussian 88 programs. The geometries were optimized using MCSCF energy gradient techniques implemented in a modified version of GAMESS program, and the force constant matrix was computed by numerical differentiation of the energy gradient.

### 3. Research Results

The force constants and the normal mode frequencies were calculated for the  $S_1$  and  $S_0$  states of decatetraene. The barrier to methyl torsion was found to decrease from  $\sim 400\text{ cm}^{-1}$  in  $S_0$  state to  $\sim 100\text{ cm}^{-1}$  in the  $S_1$  state. The origin of the change in the barrier height was deduced from the small change in geometries of the methyl group in the two electronic states. The change in steric interactions between H atoms was judged to be too small to account for the changes in the barrier height. Therefore, the decrease in the barrier height in the  $S_1$  state must be due to changes in the bonding and anti-bonding character of the interactions of the electrons in the methyl C - H bonding orbitals and the terminal polyene p-orbitals. The calculated vibrational frequencies will be of great use for making vibrational assignments in the  $S_0$  and  $S_1$  states.

分 APS 所内  
実 7.414  
許 18,000

## 2 電子励起超励起状態の理論的研究

Theoretical Studies of two-electron excited super excited states

○ Sungyul Lee \*

Division of Theoretical Studies,  
Institute for Molecular Science,  
Myodaiji, Okazaki 444, Japan

\*Department of Chemistry, Kyunghee University,  
Yongin-Kun, Kyungki-do, 449-900, KOREA.

### 1. Research Objectives

Electron correlation in some low-lying doubly excited states of the  $H_2$  molecule is investigated by analyzing two-body correlation functions in comparison with the corresponding doubly excited states of He. Effects of increasing internuclear distance and avoided crossings are discussed. Some interesting features of electron correlation patterns are found to appear because of the additional symmetries of the molecule. Autoionization widths of the doubly excited states are evaluated and the autoionization mechanisms are analyzed in connection with the electron correlation.

### 2. Research Methods and Programs Used

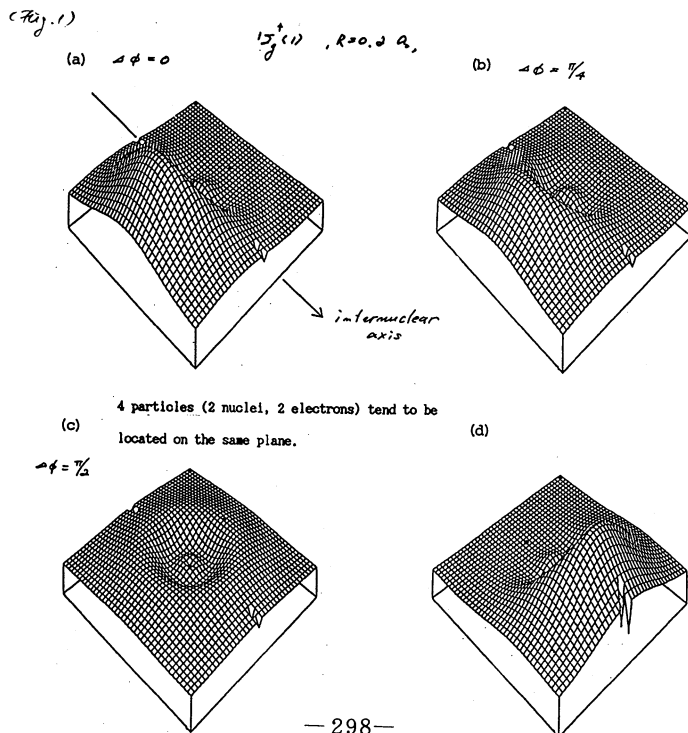
The Feshbach projection operator method is used to evaluate the bound state wavefunctions as well as the resonance widths. The Q-space (bound part) is constructed employing the eigenfunctions of  $H_2^+$  with  $n=2,3,4$  and 5. Diagonalization of  $Q H Q$  leads to the electronic wavefunctions of the bound states. The continuum Wavefunction is calculated by using two-center Coulombic wave function for the continuum orbital.

Electron correlation is visualized by plotting the two-body correlation function  $\rho(\xi, \eta, \zeta; \xi', \eta', \zeta'; \Delta\phi)$ , where the prolate spheroidal coordinates  $(\xi, \eta, \phi)$  are employed. The contribution of the electron configuration  $(\xi, \eta, \zeta; \xi', \eta', \zeta'; \Delta\phi)$  is visualized by plotting the two body transition density matrix  $\rho_{n \rightarrow e}(\xi, \eta, \zeta; \xi', \eta', \zeta'; \Delta\phi)$ .

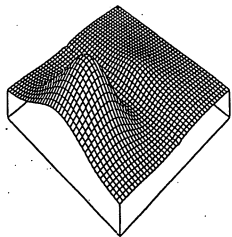
Various programs are used in this work. NUMPAC subroutines (AQNN9D, HQRiID, 6AUS 96, ...) are used for routine matrix algebra and interpolations. Subroutine OEDM, written by James D. Power, National Research Council of Canada, is employed for evaluating electronic Wavefunctions of one-electron diatomic molecules.

### 3. Research Results

The lowest  ${}^1\Sigma_g^+$  state which converges to the  $12s\ 1D^{\circ}$  atomic limit shows strong electron correlation at internuclear separation of  $0.2 a_0$ , (Fig. 1) while the 2nd and third lowest  ${}^1\Sigma_g^+$  states exhibit less evident electron correlation patterns (Fig. 2) and (Fig. 3). This is consistent with the general trend of electron correlation in atomic doubly excited states. As the nuclei separates, the system approaches the independent particle picture. At intermediate  $R$ , avoided crossings may significantly influence the electron correlation pattern. For example, it is found that the third lowest  ${}^1\Sigma_g^+$  state shows a sudden appearance of electron correlation in perpendicular direction to the internuclear axis at  $R = 1.2 a_0$  (Fig. 4), due to the avoided crossing with the second lowest  ${}^1\Sigma_g^+$  state. It is also found that electron correlation tends to show up perpendicular to the internuclear axis, (m-polarization) but in doubly excited states for which electronic wavefunctions have nodes in that direction, correlation may show up along the molecular axis. Examination of two-body transition density matrix indicates that autoionization in lowest  ${}^1\Sigma_g^+$  state at short distances results mainly from dynamical screening (or generalized Sn-2 mechanism), where one electron gets close to the nuclei, while the other electron propels away from them. At larger  $R$  direct electron-electron collision dominates in determining autoionization widths.

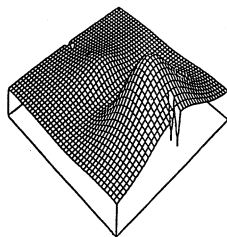


(a)



$$1\Sigma_g^+(1), R=0.2a_0$$

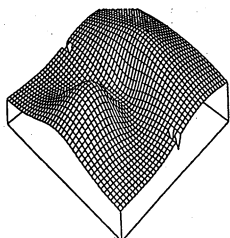
(b)



electron correlation evident, although less so than the  $1\Sigma_g^+(1)$  state.

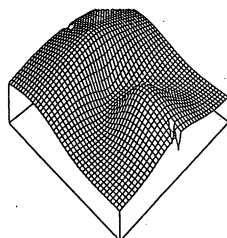
(Fig. 2)

(a)



$$1\Sigma_g^+(2), R=0.2a_0$$

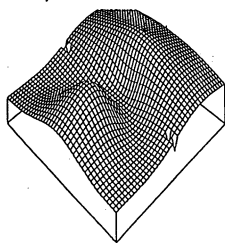
(b)



two bonding quanta  
large electron density at  $\theta_{12} = 0$ .

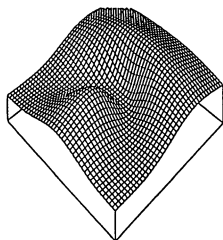
(Fig. 3)

(Fig. 4)

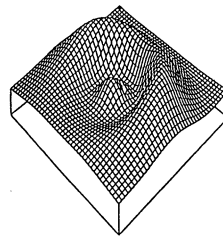


$$R=0.2a_0$$

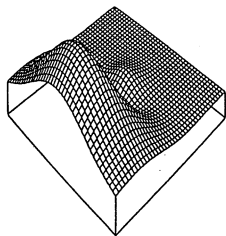
$$1\Sigma_g^+(2)$$



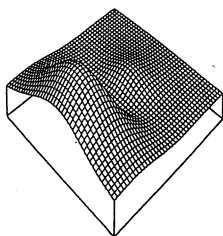
$$R=0.6a_0$$



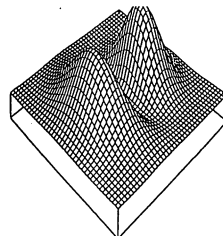
$$R=1.0a_0$$



$$R=1.2a_0$$



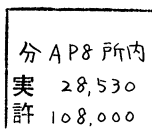
$$R=1.4a_0$$



$$R=2.0a_0$$







化学反応機構の理論的研究

Theoretical study on the mechanism of chemical reactions

(分子研) ○橋本健朗

### 1. 研究目的、内容

化学反応の遷移状態付近のポテンシャルエネルギー曲面の様子を直接観測することや、化学結合が切れる動的な過程を観測することなどを主な目的として、いわゆる遷移状態分光の実験が近年盛んに行われている。しかしながら、実験で得られる情報がポテンシャル面の極小構造付近に限られていること、化学反応機構を現象論的な議論に基づくモデルに頼って解析していることなどから、観測されているのに説明出来ていない現象が多い。本研究では、まずは電子状態理論の立場から、グローバルに反応に関与するポテンシャル曲面の様子を研究しようとした問題に取り組むことを目的とする。本年度は、 $\text{HgI}_2$ の光解離過程をフェムト秒レーザーを用いて観測した際に見られる $\text{HgI}$ から発光強度の時間依存性を説明することを目標に研究に取り組んだ。実験は $\text{HgI}_2$ 分子を波長310nmのレーザー光で $\text{HgI}$ 分子の基底状態( $X^2\Sigma$ )とI原子の基底状態( $^2P_{3/2}$ )に解離する状態に励起し、その解離過程にある分子をさらに第二のレーザーを用いて $\text{HgI}$ 分子の $B^2\Sigma$ 状態とI原子の基底状態( $^2P_{3/2}$ )に解離する状態に励起して $\text{HgI}$ 分子の発光強度を二つのレーザー光を入射する時間間隔の関数として観測している。

### 2. 研究方法、計算方法

まず、 $\text{HgI}$ 分子の基底状態及びB状態とI原子に解離する状態の両方の状態を記述するのに適した分子軌道を得る必要があることと、無限遠まで解離したときにヨウ素の三つのP軌道が等価にならなくてはならないという条件があることから、パレンスの10軌道(水銀の6s, 6pと二つのヨウ素5p軌道)に12電子を詰める組み合わせで表される全ての状態に対して同じ重みの平均状態のSCF(Average State SCF)を行い分子軌道を決めた。Average State SCFで決めた分子軌道を用い、パレンス軌道内での一電子励起配置を参照配置にした一電子及び二電子励起配置間相互作用の計算を行った。計算にはHay-WadtのECPとパレンスをDZ型にした基底関数を用い、プログラムはColumbusを用いた。

### 3. 研究成果

Fig. 1は $\text{HgI}_2$ の分子構造を直線形に固定し、一方の $\text{HgI}$ 距離を $\text{HgI}_2$ での平衡距離2.59Åに保って他方の $\text{HgI}$ 距離を変化させたときのポテンシャル曲線を一重項(a)、三重項(b)の状態について描いたものである。解離極限で今興味の対象としている状態とそれにエネルギー的に近い電子状態を考えると、 $\text{HgI}$ の $X^2\Sigma$ 、 $B^2\Sigma$ 状態とIの $^2P$ 状態からは $^1\Sigma^+$ 、 $^1\Pi$ 、 $^3\Sigma^+$ 、 $^3\Pi$ の縮重を含めて6つの状態が $\text{HgI}$ のX、B状態に対応してそれぞれにでき、また $\text{HgI}$ のA及びC状態の $^2\Pi$ 状態とIの $^2P$ 状態からは $^1\Pi$ 、 $^1\Sigma^+$ 、 $^1\Sigma^-$ 、 $^1\Delta$ 、 $^3\Pi$ 、 $^3\Sigma^+$ 、 $^3\Sigma^-$ 、 $^1\Delta$ の縮重を含めて12個の状態がA、C状態に対応してそれぞれできる。

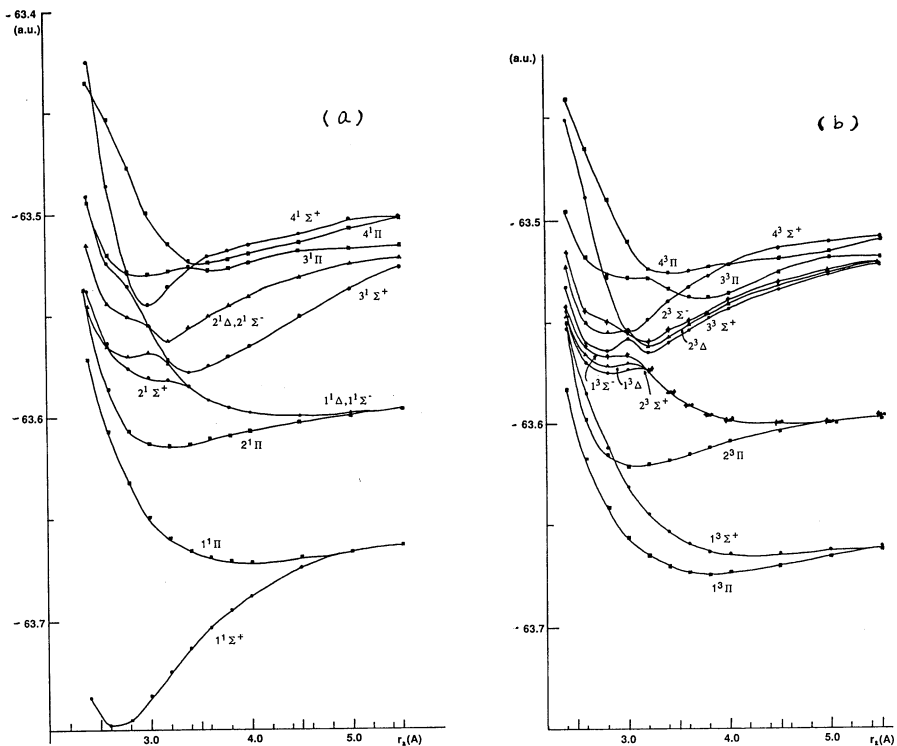


Fig.1. Potential energy curves for singlet (a) and triplet (b) states of HgI<sub>2</sub> calculated by MR-SDCI method. Molecular structure was kept unchanged from the linear structure. One HgI distance was fixed at 2.59 Å and the other HgI length was taken as a variable (*r*)

Fig.1では、HgI距離  $r$  が 5.5 Å で HgI の  $X^2\Sigma$  と I の  $^2P$  状態つながる  $1^1\Sigma^+$ 、 $1^1\Pi$ 、 $1^3\Sigma^+$ 、 $1^3\Pi$  状態が縮重する様子と、HgI の  $A^2\Pi$  と I の  $^2P$  状態つながる  $2^1\Sigma^+$ 、 $2^1\Pi$ 、 $1^1\Delta$ 、 $1^1\Sigma^-$ 、 $2^3\Sigma^+$ 、 $2^3\Pi$ 、 $1^3\Delta$ 、 $1^3\Sigma^-$  状態が縮重する様子が見てとれる。一方、HgI の  $B^2\Sigma$  状態と I の  $^2P$  状態に収束する状態 ( $4^1\Sigma^+$ 、 $4^1\Pi$ 、 $4^3\Sigma^+$ 、 $4^3\Pi$ ) と HgI の  $C^2\Pi$  と I の  $^2P$  状態に収束する状態 ( $3^1\Sigma^+$ 、 $3^1\Pi$ 、 $2^1\Delta$ 、 $2^1\Sigma^-$ 、 $3^3\Sigma^+$ 、 $3^3\Pi$ 、 $2^3\Delta$ 、 $2^3\Sigma^-$ ) のエネルギー関係は逆転していて、収束の様子もエネルギーの低い状態に比べて遅い。これは、用いた分子軌道が、解離するヨウ素がかなり大きく正電荷を持つ状態で決めているためと考えられる。HgI 距離が 3.5 Å 以下のポテンシャル曲線は非常に複雑で、いくつかの avoided crossing が見てとれる。また、波動関数を記述する電子配置が似ている  $\Delta$  と  $\Sigma^-$  状態は HgI 距離の短い所では分裂しているが、距離が伸びると殆ど縮重した振舞いをする。HgI<sub>2</sub> が解離する  $1^1\Pi$ 、 $1^3\Sigma^+$ 、 $1^3\Pi$  状態のポテンシャル曲線はいずれも単純な解離型である。HgI の  $B^2\Sigma$  状態を与える  $4^1\Sigma^+$ 、 $4^1\Pi$ 、 $4^3\Sigma^+$ 、 $4^3\Pi$  状態では、 $\Pi$  状態のポテンシャルは距離が伸びると解離型から平な形に近くなるが、 $\Sigma$  状態のポテンシャルは距離が短い所で極小を持つ形になっている。

4. 発表、出版実績  
なし

分 AP9 所内  
実 39,045  
許 39,600

[(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> へのヒドリド求核付加の理論的研究  
Theoretical Studies of Hydride Attack on [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

○Peter J. Groarke (University College Dublin, Ireland)

Various species resulting from hydride attack on [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> have been studied using ab initio methods in collaboration with Professor Keiji Morokuma (IMS), Dr. Nobuaki Koga (IMS) and Professor David Brown (UCD). Stationary points were located and characterized for [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>(I), [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>H] (II), [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>(CHO)] (III) and [(η<sup>4</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>] (IV) and second order Moller-Plesset (MP2) optimizations were carried out. C<sub>s</sub> symmetry was assumed for all the species considered.

The first important point to emerge from the calculations is that the stability order based on total energies, relative to (I) and H<sup>-</sup> at infinite separation as zero, differs between the HF level and the MP2. In the HF case the stability order is (III) ≈ (II) > (IV) and from the MP2 calculations the trend is (IV) > (II) ≈ (III). The latter trend correlates better with experiment. Clearly reliable estimates of the relative stabilities of the various species in this system require specific inclusion of dynamic electron correlation.

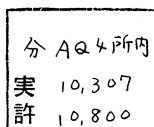
For the parent species (I), two conformations of C<sub>s</sub> symmetry were studied at the HF level, the eclipsed and staggered conformations, denoted (I)<sub>ec</sub> and (I)<sub>st</sub> respectively. The (I)<sub>ec</sub> conformer involves a carbon atom eclipsing a carbon of the C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, while (I)<sub>st</sub> is formed by rotating the C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> ring through 180 degrees prior to optimization. It was found, as expected, that the geometries and energies of the two conformers differed little. Conformer (I)<sub>ec</sub> was further studied at the MP2 level. Using the MP2 method improves the agreement between calculated and experimental geometries compared to using the HF method. The HF method overestimates the Fe-CO bond length by 17% and the Fe-CC bond length by 9%. The MP2 method underestimates the Fe-CO bond distance by 9% and the Fe-CC bond distance by less than 2%.

For the species formed by direct H<sup>-</sup> attack on the metal i.e. (II), only one conformer was studied. In this species the hydride H eclipses a carbon atom of the C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> moiety and one carbonyl group is in the C<sub>s</sub> plane. At the MP2 level this species is of similar energy to the metal-formyl (III) with the important result

that at the stable minimum of (II) one of the Fe-CO bonds has been stretched to 4.33Å. In other words, in this species one of the carbonyl groups has already almost dissociated, forming the well-known hydride  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}]$ . Interestingly, no local minimum corresponding to ring slippage and formation of  $[(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3\text{H}]$  was obtained in the calculations.

Three conformers of the metal-formyl species  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CHO})]$  were studied at HF level. These are termed  $(\text{III})_{\text{ech}}$ , in which the CHO group eclipses a carbon atom of the  $\text{C}_5\text{H}_5$  ring and the H atom of the CHO group is oriented towards the  $\text{C}_5\text{H}_5$  ring. In  $(\text{III})_{\text{sth}}$  the ring is rotated 180 degrees before optimization and in  $(\text{III})_{\text{eco}}$  the CHO group in  $(\text{III})_{\text{ech}}$  is rotated 180 degrees about the Fe-C(HO) axis before optimization. Little energy difference was found between  $(\text{III})_{\text{ech}}$  and  $(\text{III})_{\text{sth}}$ , as expected. The eclipsed form was slightly more stable. Also  $(\text{III})_{\text{eco}}$  and  $(\text{III})_{\text{ech}}$  differ little in energy, with  $(\text{III})_{\text{ech}}$  being 5.5 kcal/mol more stable. The more stable form  $(\text{III})_{\text{ech}}$ , having the small H close to the  $\text{C}_5\text{H}_5$  ring, has less destabilization than  $(\text{III})_{\text{eco}}$ . Conformer  $(\text{III})_{\text{ech}}$  was studied further at the MP2 level. The metal-formyl species  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CHO})]$  is reasonably stable with respect to the isolated substrate cation (I) and hydride ion and so well might be expected to exist. It is noteworthy that at the HF level  $r(\text{Fe-CHO}) < r(\text{Fe-CO})$ , while at the MP2 level  $r(\text{Fe-CHO}) \gg r(\text{Fe-CO})$ . This is an important point, since the MP2 trend is in agreement with the traditional concept of bonding in metal carbonyl complexes. In other words, metal to carbonyl bonding is poorly described at HF level.

Two conformers of the diene derivative  $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ , (IV) were considered at HF level.  $(\text{IV})_{\text{ec}}$  has the carbonyl group in the  $\text{C}_s$  plane eclipsing the carbon of  $\text{CH}_2$ , also in the  $\text{C}_s$  plane, while in  $(\text{IV})_{\text{st}}$  the ring is rotated 180 degrees.  $(\text{IV})_{\text{ec}}$  is 25.4 kcal/mol more stable than  $(\text{IV})_{\text{st}}$ .  $(\text{IV})_{\text{ec}}$  was studied at the MP2 level. At the MP2 level, species (IV) is considerably more stable than either of the metal or carbonyl attack products (II) and (III) and so, based on these calculations, should be a thermodynamically stable product. The MP2 optimized bond lengths, relative to the HF ones, favour a bonding model based on butadiene coordinated through two  $\eta^2$ -moieties. Thus one could consider the bonding as due to  $(\text{C}_5\text{H}_6)^{2-}$  coordinated to  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2^+$ .



# 金属クラスター化合物の構造と反応性

Structure and reactivity of metallic cluster compounds

○ Jean-Frederic RIEHL (Institute for Molecular Science, OKAZAKI).

## 1. Research Objectives.

*Ab initio* methods are employed to investigate the electronic structure and the reactivity of organometallic clusters. The complexes we have chosen for study are triosmium carbonyl complexes  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  (1) and its derivatives,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_2$  (2),  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})$ ,  $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CH})$  (3) and  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-CH}_2)$  (4). These compounds are involved in many reactions such as the activation of double and triple bonds, the hydrogenation of olefines and carbonyl insertion. The purpose of this study is two-fold to investigate a) the influence of bridging ligands on a metal-metal bond, and b) the H exchange processes in  $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CH})$  (3) and  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-CH}_2)$  (4).

## 2. Research methods and programs used.

Even though semi-empirical methods can provide a qualitative description of molecular structure, it is necessary to implement *ab initio* calculations to obtain quantitative results (e.g., geometrical parameters, energies). For our study, we used the Gaussian 90 package. Concerning the details of these calculations, we used a 16-electrons effective core potential with a double-zeta quality basis set on metal centers, a minimal basis set (STO-3G) for the inactive carbonyl ligands and a double-zeta basis set for the bridging ligands (H, Cl and bridging C centers).

Preliminary results on metal pentacarbonyls (RHF and MP2 optimizations of  $\text{M}(\text{CO})_5$ ,  $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) showed that the HF level can not correctly describe the interaction of a CO ligand with a metal of the first transition row, but is sufficient for a metal of the third transition row that. For  $\text{Os}(\text{CO})_5$ , MP2 optimizations changed slightly the geometrical parameters. Therefore, we used RHF gradient optimization to investigate the structure of the triosmium complexes. Although the ECP approximation reduced the number of explicitly treated electrons, our calculations included between 200 and 300 basis functions.

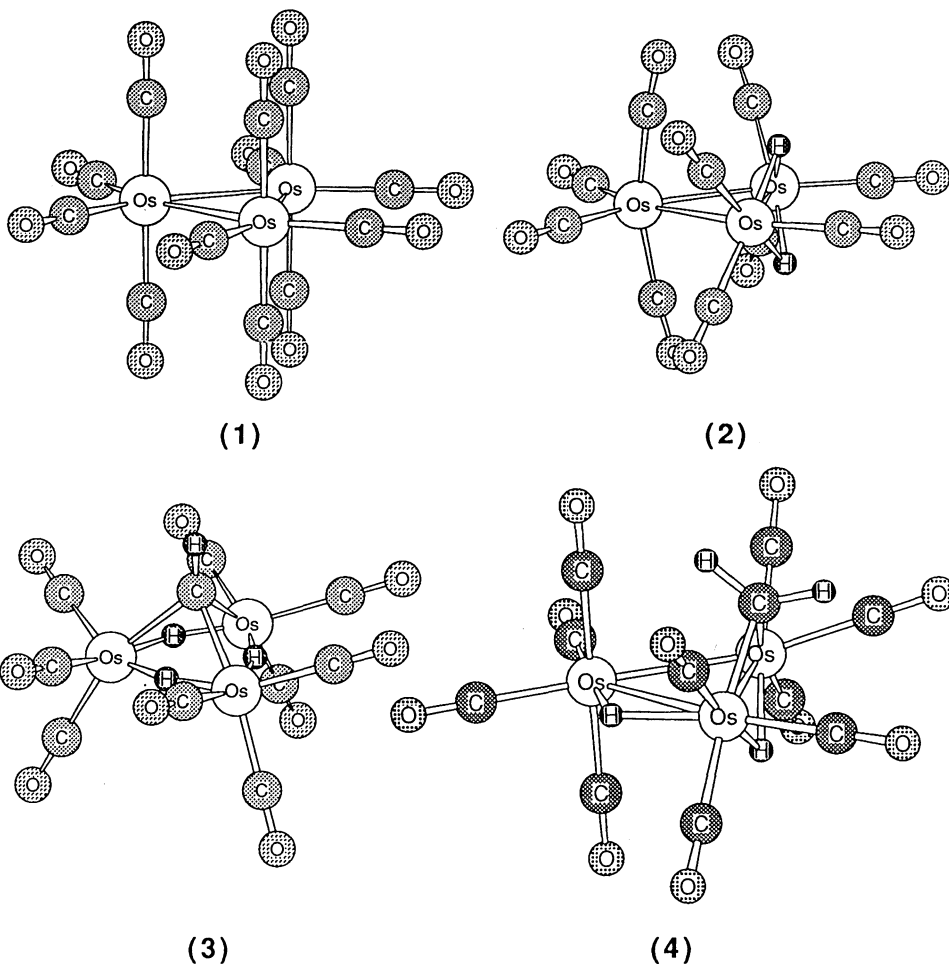
## 3. Research results.

As this research project has been started recently, only a few results are available.

- The optimization of  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  (1) is in good agreement with the experimental data. The optimized Os-Os distance is only  $0.042\text{\AA}$  longer than the experimental one ( $2.919\text{\AA}$  vs.  $2.877\text{\AA}$ ). This structure is the most stable structure : the  $\text{C}_{2v}$  one,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})_2$ ,

which is the most stable for the Fe analog, is higher in energy by 30.1 kcal/mol.

- Secondly, we showed that if there is no steric constraint, the presence of bridging ligands can strongly shorten the doubly-bridged Os-Os bond, compared to the non-bridged one (2.717Å vs. 2.844Å in  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_2$  (2), 2.848Å vs. 2.884Å in  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})_2$ ). In these complexes, the formation of strong Os-L bonds compensate the weakening of the Os-Os bond. This is not the case for singly-bridged bond. Experimentally, in  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-CH}_2)$ , the singly-bridged Os-Os bond is longer than the non-bridged Os-Os bond and the doubly-bridged Os-Os bond (3.053Å vs. 2.855Å and 2.824Å, respectively). This complex is under study.



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1991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229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 Analysis of a Model System for the Interaction between DNA and Histone H1  
Akihiro KAGEMOTO, Hidetaka IRIE, Masafumi ARAMATA and Yoshihiro BABA / *Thermochimica Acta*, 181(1991)155
- 2 Optogalvanic Spectrum of the CO L'  ${}^1\Pi-B^1\Sigma^+$  ( $v=0$ ) Band and Electronic Structure of the L'  ${}^1\Pi$  State  
Shigeyuki SEKINE, Suehiro IWATA and Chiaki HIROSE / *Chem. Phys. Lett.*, 180(1991)173
- 3 Molecular Dynamics Study of Binary Alloys Near the Glass Transition  
Yasuaki HIWATARI and Hiroh MIYAGAWA / *J. Non-Cryst. Solids* 117/118 (1990)862
- 4 Dynamical Correlations in Binary Soft-Sphere Glasses  
Hiroh MIYAGAWA and Yasuaki HIWATARI / *J. Non-Cryst. Solids* 117/118(1990)903
- 5 Molecular-Dynamics Study for the Glass Transition in LiI  
Hiroh MIYAGAWA, Yasuaki HIWATARI and Sumiko ITOH / *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, (1991)47
- 6 The Liquid-Glass Transition of a Binary Alloy and LiI  
Yasuaki HIWATARI, Hiroh MIYAGAWA and Sumiko ITOH / *Proceedings of the International Workshop on Computational Materials Science*, 23-24(1990)57
- 7 Molecular Dynamics Study of PdH<sub>x</sub> System  
Masako TAKASU, Kentarou UEHARA, Tadashi MURANAKA and Yasuaki HIWATARI / *Proceedings of the International Workshop on*



Computational Materials Science, 23-24(1990)203

- 8 Molecular-Dynamics Study of the Glass Transition in a Binary  
Soft-Sphere Model  
H. Miyagawa and Y. HIWATARI / Phys. Rev. A,
- 9 A Molecular Dynamics Study for Lithium Metasilicate: Liquid  
and Quenched Supercooled States  
J. HABASAKI, I. OKADA and Y. HIWATARI / Mol. Simul.
- 10 Molecular Dynamics Study on Self-Diffusion and the Liquid-  
Glass Transition  
Y. HIWATARI / The XIIIth Taniguchi International Symposium,  
(1991)
- 11 Theoretical Studies of Heteroatom-Directed Carbometalation.  
Addition of MeCu, Me<sub>2</sub>Cu<sup>-</sup> and MeLi to Substituted Acetylenes  
Eiichi NAKAMURA, Yoshimitsu MIYACHI, Nobuaki KOGA and Keiji  
MOROKUMA / J. Am. Chem. Soc.,
- 13 Solvation of Halide Ions with CH<sub>3</sub>OH in the Gas Phase\*  
Kenzo HIRAOKA and Shinichi YAMABE / International Journal of  
Mass Spectrometry and Ion Processes, 109(1991)133
- 14 A Model for Parallel Row Formation of Scales in Butterfly  
Wings  
Toshio SEKIMURA and Akihiro YOSHIDA / Journal of Research  
Institute for Science and Technology, 4(1992)19
- 15 Critical Exponent of Bulk Conductivity in Swiss Cheese Model  
Sasuke MIYAZIMA, Kaneyasu MARUYAMA and Koichi OKUMURA /  
J. Phys. Soc. Jpn., 60(1991)2805
- 18 Cluster ions: Gas-Phase Stabilities of NO<sup>+</sup>(O<sub>2</sub>)<sub>n</sub> and NO<sup>+</sup>(O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>  
with n =1-5  
Kenzo HIRAOKA and Shinichi YAMABE / J. Chem. Phys.,  
95(1991)6800
- 19 Theoretical Study of CH-π Interaction. Significant Enhancement  
of CD Spectra due to the Participation of CH-π Interaction.  
Shin-ich ARAKI, Kazuhisa SAKAKIBARA, Minoru HIROTA, Motohiro  
NISHIO, Seiji TSUZUKI and Kazutoshi TANABE / Tetrahedron  
Lett., 32(1991)6587
- 20 Spin Trapping of Oxygen-Centred Radicals by Substituted N -  
Benzylidene- Tert- Butylamine N -Oxides  
Yukino ABE, Shin-ya SENO, Kazuhisa SAKAKIBARA and Minoru  
HIROTA / J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2(1991)897

- 21 Theoretical Analysis of Turbulent Flow and Heat Transfer around a Surface-Mounted Obstacle  
Tsutomu ARAGAKI, Shuichi IWATA, Hideto TANGE, Setsuro HIRAOKA, Ikuho YAMADA and Fumio KAWAIZUMI / J. Chem. Eng. Jpn., 24(1991)171
- 23 Mechanism of Hydrolyses of Phenyl  $\alpha$ -Maltosides Catalyzed by Taka-Amylase A  
Yukihiro ISODA, Yasuomi SHIMIZU, Akimitsu HASHIMOTO, Hiroshi FUJIWARA, Yasunori NITTA and Akihiro KAGEMOTO / J. Biochem. 111(1992)204
- 24 Theoretical Study of the Three Isomers of the SiNO Radical  
Kangnian FAN and Suehiro IWATA / Chem. Phys. Lett., 189(1992)401
- 25 *Ab Initio* Studies of the Low-Lying States of BeO  
Jun IRISAWA and Suehiro IWATA / Theor. Chim. Acta., 81(1992)223
- 26 Interchain interaction of  $^{13}\text{C}$  NMR Chemical Shift and Electronic Structure of Polypeptide Chains in the Solid State as Studied by Tight-Binding MO Theory: Poly( $\text{L}$ -Alanine) with the Right-Handed and Left-Handed  $\alpha$ -Helix Forms  
Hiromichi KUROSU and Isao ANDO / J. Mol. Structure(Theochem), 231(1991)231
- 27 Protein Structure Predictions with Monte Carlo Simulated Annealing : Case for the  $\beta$ -Sheet\*  
Y. OKAMOTO, M. FUKUGITA, H. KAWAI and T. NAKAGAWA / Yukawa Institute Kyoto (1992)
- 28 Prediction of  $\alpha$ -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 / Chrm. Lett., (1991)213
- 29  $\alpha$ -Helix Folding by Monte Carlo Simulated Annealing in Isolated C-Peptide of Ribonuclease A  
Yuko OKAMOTO, Masataka FUKUGITA, Takashi NAKAZAWA and Hikaru KAWAI / Protein Engng, 4(1991)639
- 30 Local Polaron Model in a Fluctuating-Valence System  
H. ZHENG and K. NASU / Phys. Rev. B, 45(1992)2148

- 31 Nonlinear Lattice-Relaxation Process of Excitons in Quasi-One-Dimensional Halogen-Bridged Mixed-Valence Metal Complexes: Self-Trapping, Solitons, and Polarons  
Masato SUZUKI and Keiichiro NASU / Phys. Rev. B, 45(1992)1605
- 32 Electron Interaction and Optical Gap of Conjugated Polymers  
X. SUN, Z. SHUAI, K. NASU, D. L. LIN and Thomas F. GEORGE / Phys. Rev. B, 44(1991)11 042
- 33 Suppressed Metal-Insulator Transitions, Enhanced Superconductivity, and Reduced Isotope Effect Due to Quartic Anharmonicity of Phonons in a Peierls-Hubbard Model  
Keiichiro NASU / Phys. Rev. B, 44(1991)7625
- 34 Superconductivity in (BEDT-TTF)<sub>4</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O  
Hatsumi MORI, Izumi HITABAYASHI, Shoji TANAKA, Takehiko MORI, Yusei MARUYAMA and Hiroo INOKUCHI / Solid State Commun., 80(1991)411
- 35 New Organic Superconductor, (BEDT-TTF)<sub>4</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O  
Hatsumi MORI, Izumi HIRABAYASHI, Shoji TANAKA, Takehiko MORI, Yusei MARUYAMA and Hiroo INOKUCHI / Superconductivity IV,
- 36 Structural and Physical Properties of a New Organic Superconductor (BEDT-TTF)<sub>4</sub>Pd(CN)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O  
Takehiko MORI, Kiyonori KATO, Yusei MARUYAMA, Hiroo INOKUCHI, Hatsumi MORI, Izumi HIRABAYASHI and Shoji TANAKA / Solid State Commun., 82(1992)177
- 37 Mechanism of Antioxidant Reaction of Vitamin E. Charge Transfer and Tunneling Effect in Proton-Transfer Reaction  
Shin-ichi NAGAOKA, Aya KURANAKA, Hideki TSUBOI, Umpei NAGASHIMA and Kazuo MUKAI / J. Phys. Chem., 96(1992)2754
- 38 Band Structure and Fermi Surface of Organic Conductors  
Takehiko MORI and Hiroo INOKUCHI / Synthetic Metals, 41-43(1991)2447
- 39 Structural Study of the Two Phases of Tetrakis(Methylseleno)-Tetrathiafulvalene (TSeC1-TTF)  
Chikako NAKANO, Ping WANG, Takehiko MORI, Yusei MARUYAMA, Hiroo INOKUCHI, Hideki YAMOCHI and Gunzi SAITO / Bull. Chem. Soc. Jpn., 64(1991)3690
- 40 Hall-Effect Observation in the New Organic Semiconductor Bis(1,2,5-Thiadiazolo)-p-quinobis(1,3-Dithiole) (BTQBT)

- Kenichi IMAEDA, Yoshiro YAMASHITA, Yongfang LI, Takehiko MORI, Hiroo INOKUCHI and Mizuka SANO / J. MATER. CHEM., 2(1992)115
- 41 Monte Carlo Simulation Study on Energy-Gap Dependence of Electron-Transfer Reactions in Polar Solution: Effect of Electronic Polarizability of Solvent  
Yoshitaka ENOMOTO, Toshiaki KAKITANI, Akira YOSHIMORI and Yasuyo HATANO / Chem. Phys. Lett., 186(1991)366
- 42 Monte Carlo Simulation Study of Free Energy Curves for Electron Transfer Reactions in Polar Solutions by Considering the Electronic Polarizability  
Yasuyo HATANO, Toshiaki KAKITANI, Yoshitaka ENOMOTO and Akira YOSHIMORI / Molecular Simulation, 6(1991)191
- 43 Performance Evaluation of Mathematical Functions  
T. NAGAI and Y. HATANO / Proc. International Symposium on Supercomputing, (1991)126
- 44 A Realistic Interatomic Potential in Solids  
S. T. NAKAGAWA / Radiat. Eff. Def. Sol., 116(1991)21
- 45 Z-Dependence of Low-Energy Electronic Stopping  
S. T. NAKAGAWA / Nucl. Instr. Meth. in Phys., Res. B, 59/60(1991)18
- 46 Channeling Implants of B Ions into <100> Silicon Surfaces  
V. RAINERI, G. GALVAGNO, E. RIMINI, J. P. BIERSACK, S. T. NAKAGAWA, A. LA FERLA and A. CARNERA / Radiat. Eff. Def. Sol., 116(1991)211
- 47 Maximum Range of Implanted Ions into Crystalline Silicon  
S. T. NAKAGAWA, G. GALVAGNO and J. P. BIERSACK / Beams, (1991)177
- 48 SiH<sub>3</sub> Radical Density in Pulsed Silane Plasma  
Naoshi ITABASHI, Nobuki NISHIWAKI, Mitsuo MAGANE, Toshio GOTO, Akihisa MATSUDA, Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / Jpn. J. Appl. Phys., 29(1990)585
- 49 Spatial Distribution of SiH<sub>3</sub> Radicals in RF Silane Plasma  
Naoshi ITABASHI, Nobuki NISHIWAKI, Mitsuo MAGANE, Susumu NAITO, Toshio GOTO, Akihisa MATSUDA, Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / Jpn. J. Appl. Phys., 29(1990)505
- 50 Detection of the Silylene  $\nu_2$  Band by Infrared Diode Laser Kinetic Spectroscopy

- Chikashi YAMADA, Hideto KANAMORI, Eizi HIROTA, Nobuki NISHIWAKI, Naoshi ITABASHI, Kozo KATO and Toshio GOTO / J. Chem. Phys., 91(1989)4582
- 51 The Microwave Spectrum of the AlO Radical  
Chikashi YAMADA, Edward A. COHEN, Masaharu FUJITAKE and Eizi HIROTA / J. Chem. Phys., 92(1990)2146
- 52 The Vinyl Radical Investigated by Infrared Diode Laser Kinetic Spectroscopy  
Hideto KANAMORI, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / J. Chem. Phys., 92(1990)197
- 53 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
- 54 The Effect of Electron Interaction on Two-Dimensional Peierls Instability  
J. N. Liu, X. SUN, R. T. FU and K. NASU / Phys. Rev. B,
- 56 Nonlinear Optical Properties of Conducting Polymers  
Chang-qin WU and Xin SUN / Synthetic Metals, 41-43(1991)3213
- 57 Third-Harmonic Generation of Polyacetylene  
Chang-qin WU and Xin SUN / Phys. Rev. B, 42(1990)9736
- 58 Frequency Dependence of Third Harmonic Generation in Polyacetylene  
X. SUN, K. NASU and C. Q. WU / Appl. Phys. B, 54(1992)170
- 59 The Spectrum of Third Harmonic Generation of MX Complex  
Li Lie-Ming, SUN Xin and K. NASU / Chinese Physics Letters,
- 60 *Ab Initio* Study of the Potential Energy Surfaces for the Radiative Association Reaction  $C^+ + H_2 \rightarrow CH_2^+ + h\nu$   
Agee OZEKI and Suehiro IWATA / Chemistry and Spectroscopy of Interstellar Molecules
- 61 Reaction Dynamics of  $D + H_2 \rightarrow DH + H$ : Effects of Potential Energy Surface Topography and Usefulness of the Constant Centrifugal Potential Approximation  
Shoji TAKADA, Akihiko OHSAKI and Hiroki NAKAMURA / J. Chem. Phys., 96(1992)339
- 62 Orbital Exponent Optimization with the Analytical Gradient Method for Molecular Self-Consistent-Field Wave Functions

- Kenro HASHIMOTO and Yoshihiro OSAMURA / J. Chem. Phys.  
95(1991)1121
- 63 Calculation of Positronium Emission Fraction from Metallic Surfaces  
 Akira ISHII / Radiat. Eff. Def. Sol., 117(1991)245
- 64 Theory of Ion Desorption Spectroscopy Stimulated by Positronium Formation at a Solid Surface  
 Akira ISHII / Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B,  
67(1992)509
- 65 Optimized Structures and Electronic Properties of Alkali-Metal (Na, K) -Absorbed Si(001) Surfaces  
 K. KOBAYASHI, Y. MORIKAWA, K. TERAKURA and S. BLÜGEL / Phys. Rev. B, 45(1992)3469
- 66 Alternating Change of Allowed and Forbidden Optical Transitions in (Si)<sub>2m</sub>/(Ge)<sub>10-2m</sub> Superlattices with (001) Stacking  
 M. IKEDA, K. TERAKURA and T. OGUCHI / Phys. Rev. B,  
45(1992)1496
- 67 Theoretical Support to the Double-Layer Model for Potassium Adsorption on the Si(001) Surface  
 Y. MORIKAWA, K. KOBAYASHI, K. TERAKURA and S. BLÜGEL / Phys. Rev. B, 44(1991)3459
- 68 Self-Interaction-Corrected Local-Spin-Density-Functional Theory for Strongly Correlated Electron Systems  
 Tsuyoshi MIYAZAKI, Yasushi ISHII and Kiyoyuki TERAKURA / Prog. Theor. Phys., (1991)173
- 69 Theoretical Study of the Photodissociation Cross Sections and the Photodissociation Dynamics of HOCl  
 Shinkoh NANBU and Suehiro IWATA / J. Phys. Chem.,  
96(1992)2103
- 70 Computational Studies of the Isomerization Pathways of Isocyanic Acid HNCO  
 Keiichi YOKOYAMA, Shin-ya TAKANE and Takayuki FUENO / Bull. Chem. Soc. JPN., 64(1991)2230
- 71 Molecular Orbital Studies on the Structure-Activity Relationships of Catechol O-Methyltransferase Inhibitors  
 Yasuko SHINAGAWA / Japan. J. Pharmacol. 58(1992)95

- 72 Quantitative Structure-Activity Relationship Analysis of Phencyclidine Derivatives. I  
Yoshiharu INAMI, Tatsuya TOMITA and Yukimasa TERADA / Chem. Pharm. Bull., 39(1991)1426
- 73 An INDO/S (Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectrum) Study of Photochemical Reactivity of 2,4,6,8(1*H*, 3*H*, 7*H*, 9*H*)-Pyrimido[5,4-*g*]Pteridinetetrone 5-Oxide  
Masayuki KUZUYA, Akihiro NOGUCHI, Yoshihumi MAKI and Magoichi SAKO / Chem. Pharm. Bull., 39(1991)3110
- 74 Ground State Electronic Structure and Mechanism of High- $T_c$  Copper Oxides  
Yoshihiro ASAI / Advances in Superconductivity II, eds. T. ISHIGURO and K. KAJIMURA Springer-Verlag, (1990)459
- 75 Superconductivity by Suhl-Kondo Pair Transfer Interaction in  $dp+\pi$  Model  
Yoshihiro ASAI / Physica C, 185-189(1991)1633
- 76 Correlation Functions and Susceptibilities of the  $dp$  Model  
Yoshihiro ASAI / Physica C, 185-189(1991)1497
- 77 Taking Advantage of Available Cubic Equations of State  
Yoshinori ADACHI, Hidezumi SUGIE and Benjamin C.-Y. LU / The Canadian J. Chem. Eng., 68(1990)639
- 78 Hydrophobic Hydration of Inert Gases: Thermodynamic Properties, Inherent Structures, and Normal-Mode Analysis  
Hideki TANAKA and Koichiro NAKANISHI / J. Chem. Phys., 95(1991)3719
- 79 Calculation of Vapour-Liquid Equilibria of Lennard-Jones Binary Systems by the Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulation  
Toru NISHIMURA and Koichiro NAKANISHI / Molecular Simulation, 8(1992)297
- 80 Molecular Dynamics Simulations on Aqueous Solutions of Rare Gases  
Hideki TANAKA and Koichiro NAKANISHI / Mol. Simul., 6(1991)311
- 81 Monte Carlo Study of the Self-Association of Methanol in Benzene  
Yoshinori ADACHI and Koichiro NAKANISHI / Mol. Simul., 6(1991)299

- 82 Calibration of the Isomer Shift of  $^{121}\text{Sb}$  and  $^{119}\text{Sn}$  by Means of  
Mössbauer Spectroscopy and Molecular Orbital Calculation  
Makoto YANAGA, Kazutoyo ENDO, Hiromichi NAKAHARA, Shigeru  
IKUTA, Taichi MIURA, Masashi TAKAHASHI and Masuo TAKEDA /  
Hyp. Int., 62(1990)359
- 83 Cascade of First Order Phase Transitions in Field-Induced Spin  
Density Wave States  
Yoshiki HORI and Kazushige MACHIDA / J. Phys. Soc. Jpn.,  
61(1992)1246
- 84 Theory of Field-Induced Spin Density Wave States in  
Anisotropic Two-Dimensional Electron Systems  
Kazushige MACHIDA, Yoshiki HORI and Masahiro NAKANO / J.  
Phys. Soc. Jpn., 60(1991)1730
- 85 On the High Field Limiting Phase in  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$   
Kazushige MACHIDA and Yoshiki HORI / J. Phys. Soc. Jpn.,
- 86 Exponentially Generated Configuration Interaction Theory.  
Descriptions of Excited, Ionized, and Electron Attached States  
H. NAKATSUJI / J. Chem. Phys., 94(1991)6716
- 87 Dipped Adcluster Model for Chemisorptions and Catalytic  
Reactions on a Metal Surface: Image Force Correction and  
Applications to Pd-O<sub>2</sub> Adclusters  
Hiroshi NAKATSUJI, Hiromi NAKAI and Yoshifumi FUKUNISHI / J.  
Chem. Phys., 95(1991)640
- 88 Mixed-Exponentially Generated Wave Function Method for Ground,  
Excited, Ionized, and Electron Attached State of a Molecule  
H. NAKATSUJI / J. Chem. Phys., 95(1991)4296
- 89 Theoretical Study on the Ground and Excited States of  $\text{MnO}_4^-$   
Hiromi NAKAI, Yutaka OHMORI and Hiroshi NAKATSUJI / J. Chem.  
Phys., 95(1991)8287
- 90 SAC-CI and Full-CI Calculations for the Singlet and Triplet  
Excited States of H<sub>2</sub>O  
Hiroshi NAKATSUJI, Kimihiko HIRAO and Yoshihiro MIZUKAMI /  
Chem. Phys. Lett., 179(1991)555
- 91 Potential Energy Curves of the 5s Rydberg Excited States and  
Ionized States of Kr<sub>2</sub> Studied by the SAC-CI Theory  
Yoshihiro MIZUKAMI and Hiroshi. NAKATSUJI / J. Mol. Struct.  
(Theochem), 234(1991)469



- 92 Ab Initio MO Calculations of Model Molecules for Ribozyme Reaction Including an  $Mg^{2+}$  Ion  
Yoshihiro MIZUGAMI, Hiroshi NAKATSUJI, Masahiko HADA, Muneo SASAKI and Naoki SUGIMOTO / Chem. Lett., (1991)2119
- 93 Self-Consistent-Field Perturbational Approach to Aperiodic Polymers  
Yuriko AOKI and Akira IMAMURA / J. Mol. Struct. (Theochem), 235(1991)95
- 94 A Theoretical Synthesis of Polymers by Using Uniform Localization of Molecular Orbitals: Proposal of an Elongation Method  
Akira IMAMURA, Yuriko AOKI and Koji MAEKAWA / J. Chem. Phys., 95(1991)5419
- 95 A Monte Carlo Study of Phase Separation Processes in Immiscible Binary Mixtures with a Surfactant  
Toshihiro KAWAKATSU and Kyozi KAWASAKI / J. Colloid Interface Sci., 148(1992)23
- 96 Finite-Size Scaling for the Interfacial Adsorption Phenomena  
Atsushi YAMAGATA / Z. Phys. B-Condensed Matter, 84(1991)419
- 97 High Resolution Neutron Spectrometer LAM-80ET and Rotational Tunnelling in 4-Methylpyridine N-Oxide  
Susumu IKEDA, Noboru WATANABE, Kazuhiko INOUE, Yoshiaki KIYANAGI, Akira INABA, Sadamu TAKEDA, Toshiharu KANAYA, Kaoru SHIBATA, Takashi KAMIYAMA, Yoshinobu IZUMI, Yoshiaki OZAKI and Colin J. CARLILE / J. Phys. Soc. Jpn., 60(1991)3340
- 98 Nature of Doped Electrons in  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ . II.  
Electronic Band Structures of  $Nd_2CuO_4$  Type  $LaThCuO_4$   
Katsuhiko TAKEGAHARA and Tadao KASUYA / J. Phys. Soc. Jpn., 60(1991)2285
- 99 Electronic Band Structure and Unoccupied Density of States for  $YbAs$  and  $Yb_4As_3$   
Katsuhiko TAKEGAHARA and Yasunori KANETA / J. Phys. Soc. Jpn., 60(1991)4009
- 100 Layered Structures of Hydrated Vanadium Oxides  
Part 2.-Vanadyl Intercalates  $(VO)_xV_2O_5 \cdot n H_2O$   
Takeshi YAO, Yoshio OKA and Naoichi YAMAMOTO / J. Mater. Chem., 2(1992)337
- 101 Layered Structures of Hydrated Vanadium Oxides

Part 1.-Alkali-Metal Intercalates  $A_{0.3}V_2O_5 \cdot nH_2O$  (A=Na, K, Rb, Cs and  $NH_4$ )

Takeshi YAO, Yoshio OKA and Naoichi YAMAMOTO / J. Mater. Chem., 2(1992)331

- 102 Comparison of Biradical Formation between Eneidyne and Enyne-Allene. Ab Initio CASSCF and MRSDCI Study  
N. KOGA and K. MOROKUMA / J. Am. Chem. Soc., 113(1991)1907
- 103 Structure of the Dinuclear Complex  $(Cp^*Rh)_2(CH_3)_2(\mu-CH_2)_2$  and the CC Coupling Reaction of its Model Complexes. An Ab Initio MO Study  
N. KOGA and K. MOROKUMA / Organometallics, 10(1991)946
- 104 Carbonyl Insertion into Pd-H Bond of  $HPd(R)(CO)(PH_3)$  ( $R=CH_3, H$ ) and Comparison with That into Pd- $CH_3$  Bond. An Ab Initio MO Study  
N. KOGA and K. MOROKUMA / New J. Chem., 15(1991)749
- 105 On Incorrect Behavior of Single Annihilation Equations of Spin-Projected UHF and UMP Energies  
Nobuaki KOGA, Koichi YAMASHITA and Keiji MOROKUMA / Chem. Phys. Lett., 184(1991)359
- 106 Ab Initio Calculations on  $(H_3P)_2Pt(C_2H_4)$ . The Effect of Alkene Pyramidalization on Internal Rotation and Alkene Binding Energies  
K. MOROKUMA and W. T. Borden / J. Am. Chem. Soc., 113(1991)1912
- 107 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
- 108 Potential Energy Surface for Unimolecular Dissociation and Rearrangement Reactions of the Ground Electronic State of HFCO  
Kenshu KAMIYA and Keiji MOROKUMA / J. Chem. Phys., 94(1991)7287
- 109 Ab Initio Potential Energy Surfaces and Trajectory Studies of A-Band Photodissociation Dynamics:  $CH_3I^* \rightarrow CH_3 + I$  and  $CH_3 + I^*$   
Yoshiaki AMATATSU, Keiji MOROKUMA and Satoshi YABUSHITA / J. Chem. Phys., 94(1991)4858
- 110 Ab Initio Molecular Orbital and Dynamics Study of Transition-State Spectroscopy

- K. YAMASHITA and K. MOROKUMA /Faraday Discuss. Chem. Soc.,  
91(1991)47
- 111 A New Steric Substituent Constant  $\Omega_s$  Based on Molecular  
Mechanics Calculations  
Minoru HIROTA, Kazuhisa SAKAKIBARA, Tamiki KOMATSUZAKI and  
Ikuo AKAI / Computers & Chemistry, 15(1991)241
- 112 Computer Simulation on the Structure of AlF<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> Glasses  
T. NANBA, T. MIYAJI, A. OSAKA, J. TAKADA, Y. MIURA, H. INOUE,  
Y. AKASAKA and I. YASUI /
- 113 Network Structure of AlF<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> Glass  
T. NANBA, A. OSAKA, J. TAKADA, Y. MIURA, H. INOUE,  
Y. AKASAKA, H. HAGIHARA and I. YASUI / J. Non-Cryst. solids.,  
140(1992)269
- 114 A Theoretical Investigation of Ziegler-Natta Polymerization  
Reaction Mechanisms of Acetylene  
Shogo SAKAI / J. Phys. Chem., 95(1991)7089
- 115 Molecular Orbital Approach to Antioxidant Mechanisms of  
Phenols by an Ab Initio Study  
Kazunori TANAKA, Shogo SAKAI, Shogo TOMIYAMA, Tomihiro  
NISHIYAMA and Fukiko YAMADA / Bull. Chem. Soc. Jpn.,  
64(1991)2677
- 116 Theoretical Studies on the Chemical Reaction Mechanisms of an  
Al Atom with the CO<sub>2</sub> Molecule  
Shogo SAKAI / J. Phys. Chem., 96(1992)131
- 117 Photolytic and Solvolytic Reactions of  $\beta$ -[o -  
(Aryloxy)Pheyl]Vinyl Bromides. Intramolecular Arylation of  
Vinyl Cations into Dibenzoxepins  
Tsugio KITAMURA, Shinjiro KOBAYASHI, Hiroshi TANIGUCHI and  
Kenji HORI / J. Am. Chem. Soc., 113(1991)6240
- 118 Clathrate Formation and Molecular Recognition by Novel  
Chalcogen-Cyano Interactions in Tetracyanoquinodimethanes  
Fused with Thiadiazole and Selenadiazole Rings  
Takanori SUZUKI, Hiroshi FUJII, Yoshihiro YAMASHITA, Chizuko  
KABUTO, Shoji TANAKA, Masako HARASAWA, Toshio MUKAI and  
Tsutomu MIYASHI / J. Am. Chem. Soc., 114(1992)3034
- 119 5,8-Bis(1,3-Dithiol-2-Ylidene)-5,8-Dihydroquinoxalines: Novel  
Electron Donors with Low Oxidation Potentials

- Yoshiro YAMASHITA, Shoji TANAKA, Kenichi IMAEDA, Hiroo INOKUCHI and Mizuka SANNO / J. Chem. Soc., Chem. Commun, (1991)1132
- 120 4,7-Bis(1,3-Dithiol-2-Ylidene)-4,7-Dihydro-2,1,3-Benzothiadiazoles.  
A Novel Type of Electron Donors Affording Organic Metals  
Yoshiro YAMASHITA, Shoji TANAKA, Kenichi IMAEDA, Hiroo INOKUCHI and Mizuka SANNO / Chem. Lett., (1992)419
- 121 Conformational Studies by Liquid Crystal NMR and Ab Initio Calculations: Methyl Nicotinate and Methyl Isonicotinate  
Masao KON, Hideki KUROKAWA, Hiroshi TAKEUCHI and Shigehiro KONAKA / J. Mol. Struct., 268(1992)155
- 122 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
- 123 Molecular Structure and Intramolecular Motion of (*E*)-Stilbenes in Crystals. An Interpretation of the Unusually Short Ethylene Bond  
Keiichiro OGAWA, Takashi SANNO, Shin YOSHIMURA, Yoshito TAKEUCHI and Koshiro TORIUMI / J. Am. Chem. Soc., 114(1992)1401
- 124 Antibonding Delocalization: Geminal Interaction of  $\sigma$ -Bonds and Angle Strain  
S. INAGAKI, N. GOTO and K. YOSHIKAWA / J. Am. Chem. Soc., 113(1991)7144
- 125 Stereospecific Nucleophilic Addition Reactions to Olefins. Addition of Thiols to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carboxylic Acid Derivatives  
Okiko MIYATA, Tetsuro SHINADA, Ichiya NINOMIYA, Takeaki NAITO, Tadamasa DATE, Kinio OKAMURA and Satoshi INAGAKI / J. Org. Chem., 56(1991)6556
- 126 Alloying Effect on the Electronic Structure of Aluminium  
M. MORINAGA, S. NASU, H. ADACHI, J. SAITO and N. YUKAWA / J. Phys.: Condens. Matter., 3(1991)6817
- 127 Computer Simulation of Local Atomic Displacements in Diffuse Omega Phase

- Naohisa TAKESUE, Masahiko MORINAGA, Natsuo YUKAWA, Masato KATO, Ken-ichi OSHIMA, Jimpei HARADA, Satoshi SASAKI and Shuji HANADA / Computer Aided Innovation of New Materials, eds. Masao DOYAMA et al. Elsevier Science Publishers B.V. (North-Holland), (1991)857
- 128 Alloy Design Based on Molecular Orbital Method  
Masahiko MORINAGA and Natsuko YUKAWA / Computer Aided Innovation of New Materials, eds. Masao DOYAMA et al. Elsevier Science Publishers B.V. (North-Holland), (1991)803
- 129 New Crystal Structure Map for Intermetallic Compounds  
Y. TAKAGI, J. SAITO, M. MORINAGA and N. YUKAWA / Proc of JIMIS-6, (1991)673
- 130 Electronic State of TiAl Compound in the Deformation Process  
J. SAITO, M. MORINAGA, N. YUKAWA and H. ADACHI / Proc of JIMIS-6, (1991)105
- 131 Electronic and Atomic-Size Effects on the Omega Phase Formation in Transition-Metal Based B.C.C. Alloys  
H. EZAKI, M. MORINAGA, M. KATO and N. YUKAWA / Acta metall. Mater, 39(1991)1755
- 132 An Electronic Approach to the Twin Deformation Process in TiAl  
J. SAITO, M. MORINAGA and H. ADACHI / Transactions of Materials Research Society of Japan, 9(1991)160
- 133 An Electronic Approach to the Hydrogen Overpotential of Transition Metals and Alloys  
H. EZAKI, J. SAITO and M. MORINAGA / Transactions of Materials Research Society of Japan, 9(1991)170
- 134 Design and Development of Structural Alloys for Nuclear Applications  
M. MORINAGA, Y. MURATA and H. EZAKI / Proc. of the International Symposium on Material Chemistry in Nuclear Environment, (1992)241
- 135 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
- 136 What are the Basic Mechanisms of Electronic Transitions in Molecular Dynamic Processes?  
Hiroki NAKAMURA / Intern. Reviews in Phys. Chem., 10(1991)123

- 137 Semiclassical Approach to Charge-Transfer Processes in Ion-Molecule Collisions  
Hiroki NAKAMURA / Adv. in Chem. Phys. LXXXII(1992)243
- 138 Effects of Potential Energy Surface Topography and Isotope Substitution in Atom-Diatom Chemical Reactions: The Cl+H<sub>2</sub> and D+H<sub>2</sub> Systems  
Shoji TAKADA, Ken-ichiro TSUDA, Akihiko OHSAKI and Hiroki NAKAMURA / Adv. in Molecular Vibrations and Collision Dynamics: Quantum Reactive Scattering vol.IIA Edited by J. M. Bowman (JAI, Greenwich, 1992)
- 139 Reactivity Scale for Sizeable Molecules  
Hiroshi FUJIMOTO, Kazuya HATAKEYAMA, Shinichi KAWASAKI and Yasuo OISHI / J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2(1991)989
- 140 A Semi-Empirical Methodology Applicable to the Accurate Calculation of Hydration Enthalpy of Organic Molecules  
Takao FURUKI, Minoru SAKURAI, Yoshio INOUE, Riichirô CHÛJÔ and Kazuaki HARATA / Chem. Phys. Lett., 188(1992)584
- 141 An Important Factor Generating Piezoelectric Activity of vinylidene Cyanide Copolymers  
M. SAKURAI, Y. OHTA, Y. INOUE and R. CHÛJÔ / Polymer. Commun., 32(1991)397
- 142 A Molecular Mechanics Study on Conformations of Bacterial Polyester Poly-(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)  
Kazuhiro NAKAMURA, Naoko KAMIYA, Minoru SAKURAI, Yoshio INOUE and Riichirô CHÛJÔ / Polymer, 33(1992)817
- 143 Molecular-Dynamics Study of the Dynamic Structure Factors of Molten LiCl and LiCl-CsCl  
Susumu OKAZAKI, Yasushi MIYAMOTO and ISAO OKADA / Phys. Rev. B, 45(1992)2055
- 144 Molecular Dynamics Study of Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> in the Liquid and Glassy States  
Junko HABASAKI and Isao OKADA / Molecular Simulation, 8(1992)179
- 145 Molecular Dynamics Study of Microscopic Mechanism of Diffusion in Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> System  
Junko HABASAKI / Z. Naturforsch., 46a(1991)616

- 146 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
- 147 Molecular Dynamics Studies on Molten Alkali Hydroxides. III. One-Particle Dynamics of ions in Molten LiOH  
Susumu OKAZAKI and Isao OKADA / Molecular Simulation , 6(1991)265
- 148 Molecular Dynamics Simulation of Some Molten Salts--Relation between Electric Conductivity and Self-Exchange Velocity.  
Isao OKADA / Computer Aided Innovation of New Materials, eds. M. Doyama et al. Elsevier Science Publishers B.V. (North-Holland), (1991)347
- 149 Structural Analysis of  $AlF_3$ - $CaF_2$ - $YF_3$  Glass by Diffraction Methods  
Y. AKASAKA, T. NANBA, H. INOUE, T. OSUKA and I. YASUI / J. Non-Crust. Solids., 140(1992)249
- 150 Interaction Energies of Perturbed-Angular-Correlation Probes with Impurities in Ag and Pd  
T. HOSHINO, B. Drittler, R. Zeller and P. H. DEDERICHS / Phys. Rev. B, 45(1992)
- 151 Total-energy Calculations for Point Defects in Metals  
P. H. DEDERICHS, T. HOSHINO, B. DRITTLER, K. ABRAHAM and R. ZELLER / Physica B, 172(1991)203
- 152 Cohesive Properties of Iron by the Generalized Gradient Approximation  
Toshio ASADA and Kiyoyuki TERAKURA / Phys. Rev. B, (1992)
- 153 Molecular Dynamics Study of Molten Lithium Iodide  
S. ITOH, M. KONAGAI and K. TAKAHASHI / Z. Naturforsch. 46a(1991)155
- 154 Molecular Dynamics Simulation of a Molten Mixture of Lithium Bromide and Lithium Iodide  
S. ITOH, T. MATSUZAWA, M. KONAGAI and K. TAKAHASHI / Mol. Simul., 6(1991)257
- 155 Molecular Dynamics Simulation of Molten Lithium Bromide  
Sumiko ITOH, Takeo MATSUZAWA, Makoto KONAGAI and Kiyoshi TAKAHASHI / Computer Aided Innovation of New Materials, eds.

- M. DOYAMA et al. Elsevier Science Publishers B.V. (North-Holland) (1991)393
- 156 Electronic Structure of Charged Soliton and Polaron and Its Pair in doped Polyacetylene  
Chizuko TANAKA and Jiro TANAKA / Synthetic Metals, 41-43  
(1991)3709
- 157 Theoretical X-Ray Absorption Spectra of SF<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>S  
Hirohide NAKAMATSU, Takeshi MUKOYAMA and Hirohiko ADACHI / J. Chem. Phys., 95(1991)3167
- 158 Structure and Formation Mechanisms of Methyl- and Dimethylacetylene Dimer Cations: ESR and Ab Initio MO Studies  
Hiroto TACHIKAWA, Masaru SHIOTANI and Katutoshi OHTA / J. Phys. Chem., 96(1992)164
- 159 Epitaxial Growth Mechanism at S<sub>B</sub> Steps of Si(001) Surfaces by Photo-Induced Si(<sup>1</sup>D) Atoms  
Minoru TSUDA, Setsuko OIKAWA and Shinji FURUKAWA / J.Cryst. Growth., 115(1991)556
- 160 Ab Initio Molecular Orbital Study of Reactivity of Active Alkyl Groups. II. Deprotonation of Some Acyclic Carbonyl Compounds with Methoxide Anion  
Tokihiko NIIYA, Miho YUKAWA, Hiroki MORISHITA, Hirohito IKEDA and Yoshinobu GOTO / Chem. Pharm. Bull., 39(1991)2475
- 161 Icosahedral Clustering in a Supercooled Liquid and Glass  
Toshiharu KONDO and K. TSUMURAYA / J. Chem. Phys., 94(1991)8220
- 162 Electronic Absorption Spectra of the Radical Anions and Cations of Fullerenes: C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>  
Tatsuhisa KATO, Takeshi KODAMA, Tadamasa SHIDA, Takashi NAKAGAWA, Yoko MATSUI, Shinzo SUZUKI, Haruo SHIROMARU, Kotaro YAMAUCHI and Yohji ACHIBA / Chem. Phys. Lett., 180(1991)446
- 163 ESR and Optical Studies of the Radical Anion of C<sub>60</sub>  
Tatsuhisa KATO, Takeshi KODAMA, Munetaka OYAMA, Satoshi OKAZAKI, Tadamasa SHIDA, Takashi NAKAGAWA, Yoko MATSUI, Shinzo SUZUKI, Haruo SHIROMARU, Kotaro YAMAUCHI and Yohji ACHIBA / Chem. Phys. Lett., 186(1991)35
- 164 The Insignificance of the Interference of CFCl<sub>2</sub> Radical in the ESR Study of Radical Cations Using the CFCl<sub>3</sub> Matrix



- T. SHIDA, T. KATO, T. MOMOSE and M. MATSUSHITA / J. Chem. Phys., 95(1991)4725
- 165 Studies of Conformation and Electronic Structure of the Radical Cations of 2,4-Di(*N*-Carbazolyl)Pentane and 1,3-Dinaphthylpropanes in Fluids and in Rigid Matrices by Optical Spectroscopy and Molecular Orbital Analyses  
Yoshinobu TSUJII, Akira TSUCHIDA, Masahide YAMAMOTO, Takamasa MOMOSE and Tadamasa SHIDA / J. Phys. Chem., 95(1991)8635
- 166 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. Quantum Chem., 39(1991)561
- 167 Ab Initio MO Study of Neutral and Cationic Boron Clusters  
Hiroshi KATO, Koichi YAMASHITA and Keiji MOROKUMA / Chem. Phys. Lett., 190(1992)361
- 168 Stabilities of Small Be<sub>n</sub> and B<sub>n</sub> Clusters (4≤n≤8) by Vibrational Analysis  
Hiroshi KATO and Eishi TANAKA / Journal of Computational Chemistry, 12(1991)1097
- 169 The Metabolism of Inhalation Anesthetics (I)  
Masahide AOYAMA, Yukio AOYAMA and Toshimasa ISHIDA / J. Anesthesia., 27(1991)235
- 170 Theoretical Study on Penning Ionization with Multi-Exit Channels: N<sub>2</sub>-He\*(2<sup>3</sup>S)→N<sub>2</sub><sup>+</sup> (2<sup>Σ</sup><sub>g</sub>, 2<sup>Π</sup><sub>u</sub>, 2<sup>Σ</sup><sub>u</sub>) +He+e<sup>-</sup>  
Toshimasa ISHIDA / Chem. Phys. Lett., 191(1992)1
- 171 On the Asymptotic Behavior of Hartree-Fock Orbitals  
Toshimasa ISHIDA and Koichi OHNO / Theor. Chim. Acta., 81(1992)355
- 172 String Model of Chemical Reaction Coordinate  
Akitomo TACHIBANA / J. Math. Chem., 7(1991)95
- 173 New Mechanism for the Vibrational Mode-Specific Proton-Transfer Reaction NH<sub>3</sub><sup>+</sup>(*v*)+NH<sub>3</sub>→NH<sub>2</sub>+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  
Akitomo TACHIBANA, Tetsuo SUZUKI, Naoto YOSHIDA, Yasuhiro TERAMOTO and Tokio YAMABE / Chem. Phys., 156(1991)79
- 174 Effect of Ion Vibration for Proton-Transfer Reaction of Ammonia Cation

- T. TACHIBANA, T. SUZUKI, Y. TERAMOTO, N. YOSHIDA, T. SATO and T. YAMABE / J. Chem. Phys., 95(1991)4136
- 175 Role of Charge Transfer for the Vibrational-Mode-Specific Chemical Reaction of  $\text{NH}_3^+(\nu)$  and  $\text{NH}_3$   
Akitomo TACHIBANA, Susumu KAWAUCHI, Yuzuru KUROSAKI, Naoto YOSHIDA, Takeo OGIHARA and Tokio YAMABE / J. Phys. Chem., 95(1991)9647
- 176 Quantum Chemical Study of Silicon Carbide Formation  
Akitomo TACHIBANA, Yuzuru KUROSAKI, Koichiro YAMAGUCHI and Tokio YAMABE / J. Phys. Chem., 95(1991)6849
- 177 Second-Order Perturbational Treatment of Normal Coordinates in the String Model for the Hydration Reaction of Formaldehyde  
Akitomo TACHIBANA, Hiroyuki FUENO, Masaya YAMATO and Tokio YAMABE / Int. J. Quant. Chem., 40(1991)435
- 178 Internal Coordinate Approach for the Vibrational Predissociation of  $(\text{NO})_2$   
Akitomo TACHIBANA, Masaya YAMATO, Tetsuo SUZUKI and Tokio YAMABE / J. Mol. Struct. (Theochem), 231(1991)291
- 179 Characteristic Electronic Processes in Etching Reaction of Silicon  
Akitomo TACHIBANA, Susumu KAWAUCHI, Tokio YAMABE and Kenichi FUKUI / "Molecules in Natural Science and Medicine", Ellis Horwood, (1991)375
- 180 Addition Reactions of 8-Aryliminotropones with Carbon Disulfide to Give Thiazolidine-2-Thione and 4-Thiazoline-2-Thione Derivatives  
Kazuaki ITO, Katsuhiro SAITO and Kensuke TAKAHASHI / Heterocycles, 32(1991)1117
- 181 Structures of Zinc(II) and Copper(II) Chloride *N,N*-Dimethylformamide Solvates  
Honoh SUZUKI, Nobuhiro FUKUSHIMA, Shin-ichi ISHIGURO, Hideki MASUDA and Hitoshi OHTAKI / Acta Cryst, C47(1991)1838
- 182 Structure of  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{RbCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
K. WAIZUMI, H. MASUDA, H. OHTAKI, K. A. BURKOV and M. Y. SCRIPKIN / Acta Cryst, C47(1991)251
- 183 X-Ray Diffraction Studies on Ternary  $\text{MgCl}_2$ - $\text{KCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgCl}_2$ - $\text{CsCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$  Solutions Saturated with the Corresponding Double Salts

- Kenji WAIZUMI, Yusuke TAMURA, Hideki MASUDA and Hitoshi OHTAKI / Z. Naturforsch., 46a(1991)307
- 184 Structure Determination of Zinc Iodide Complexes Formed in Aqueous Solution  
Hisanobu WAKITA, Georg JOHANSSON, Magnus SANDSTRÖM, Peter L. GOGGIN and Hitoshi OHTAKI / J. Solution Chem., 20(1991)643
- 185 Coordination Around Thorium(IV) in Aqueous Perchlorate, Chloride and Nitrate Solutions  
Georg JOHANSSON, Mauro MAGINI and Hitoshi OHTAKI / J. Solution Chem., 20(1991)775
- 186 Structure of Solvated Metal Ions in Nitrate and Chloride Solutions of Erbium(III) and Yttrium(III) in Dimethyl Sulfoxide  
Georg JOHANSSON, Haruhiko YOKOYAMA and Hitoshi OHTAKI / J. Solution Chem., 20(1991)859
- 187 An Attempt to Parameterize the Structuredness of Solvents  
Hitoshi OHTAKI / J. Solution Chem., 21(1992)39
- 188 A Structural Study of Saturated Aqueous Solutions of Some Alkali Halides by X-Ray Diffraction  
Hitoshi OHTAKI and Nobuhiro FUKUSHIMA / J. Solution Chem., 21(1992)23
- 189 Nucleation Processes of NaCl and CsF Crystals from Aqueous Solutions Studied by Molecular Dynamics Simulations  
Hitoshi OHTAKI and Nobuhiro FUKUSHIMA / Pure & Appl. Chem., 63(1991)1743
- 190 An MD Simulation of Concentrated Aqueous Solutions of Caesium Iodide  
Y. TAMURA, H. OHTAKI and I. OKADA / Z. Naturforsch., 46a(1991)1083
- 191 An Ab Initio MO/SD-CI Study of Model Complexes of Intermediates in Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> Catalyzed by NiCl<sub>2</sub>(Cyclam)  
Shigeyoshi SAKAKI / J. Am. Chem. Soc., 114(1992)2055
- 192 Ethylene, Silene, and Disilene Coordinate Bonds with Platinum(0) and Platinum(II). An Ab Initio MO/MP4 and SD-CI Study  
Shigeyoshi SAKAKI and Masami IEKI / inorg. Chem., 30(1991)4218

- 193 Four Different Coordination Modes of 1,1'-  
Bis(Diphenylphosphino)Ferrocene: Synthesis, X-Ray Crystal  
Structure, and Iron-57 Mössbauer Spectroscopy of Four Metal  
Carbonyl Complexes with 1,1'-  
Bis(Diphenylphosphino)Ferrocene (Dppfe)  
Satoru ONAKA, Takeshi MORIYA, Shigeru TAKAGI, Atushi MIZUNO  
and Hiroyuki FURUTA / Bull. Chem. Soc. Jpn., 65(1992)1415
- 194 The Effect of Addition of Oxides on the Crystallization  
Behavior of Aluminum Fluoride-Based Glasses  
Itaru YASUI, Hirotaka HAGIHARA and Hiroyuki INOUE / J. Non-  
Cryst. Solid., 140(1992)130
- 195 Electronic and Spin State of High-Valent Iron Oxides Studied  
by a DV-X $\alpha$  Cluster Method  
H. ADACHI and M. TAKANO / J. Solid State Chem., 93(1991)556
- 196 First-Principles Theory of Scanning Tunneling Microscopy  
Masaru TSUKADA, Katsuyoshi KOBAYASHI, Nobuyuki ISSHIKI and  
Hiroyuki KAGESHIMA / Surf. Sci. Reports, 13(1991)265
- 197 Connected Vacuum Tail Method and Its Application to Scanning  
Tunneling Microscopy  
Masaru TSUKADA, Hiroyuki KAGESHIMA, Nobuyuki ISSHIKI and  
Katsuyoshi KOBAYASHI / Surf. Sci., 266(1992)253
- 198 First-Principle Simulation of Scanning Tunneling Microscopy /  
Spectroscopy with Cluster Models of W, Pt, TiC, and Impurity  
Adsorbed Tips  
Nobuyuki ISSHIKI, Katsuyoshi KOBAYASHI and Masaru TSUKADA /  
J. Vac. Sci. Technol., B9(1991)475
- 199 Scanning Tunneling Microscopy / Scanning Tunneling  
Spectroscopy Simulation of Si(111)  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B Surface  
Masaru TSUKADA, Katsuyoshi KOBAYASHI, Nobuyuki Shima and  
Nobuyuki ISSHIKI / J. Vac. Sci. Technol. B9(1991)492
- 200 Preparation and Characterization of Cobalt(III), Nickel(II),  
and Copper(I) Complexes Containing 5,8-Diphenyl-5,8-Diphospha-  
2,11-Dithiadodecane (L),  
 $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ , and Molecular Structure  
of  $[\text{Ni}(\text{rac}(P)-L)_2](\text{BF}_4)_2$   
Tetsuji KITAGAWA, Masakazu KITA, Kazuo KASHIWABARA and  
Junnosuke FUJITA / Bull. Chem. Soc. Jpn., 64(1991)2942

- 201 Molecular Structures of  $HT - [MM'Cl_2(\mu-Me_2Ppy)_2]$  ( $MM' = Pd_2, PdPt,$   
and  $Pt_2$ ;  $Me_2Ppy = 2$ - (Dimethylphosphino)Pyridine) and  $HT -$   
 $[Pd_2Cl_2(\mu-Ph_2Ppy)_2]$  ( $Ph_2Ppy = 2$ - (Diphenylphosphino)Pyridine)  
Takayoshi SUZUKI, Naoyuki IITAKA, Saeko KURACHI, Masakazu  
KITA, Kazuo KASHIWABARA, Shigeru OHBA and Junnosuke FUJITA /  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 65(1992)
- 202 Microwave Spectra and Substitution Structure of Methylallene  
Teruhiko OGATA / J. Phys. Chem., 96(1992)2089
- 203 How Active  $p$ -Quinone Dianions Are as Proton Acceptors!  
Bunji UNO, Atsushi KAWABATA and Kenji KANO / Chem. Lett.,  
(1992)1017
- 204 Relaxations, Fluctuations, Phase Transitions and Chemical  
Reactions in Liquid Water  
Iwao OHMINE and Masaki SASAI / Prog. Theor. Phys., (1991)61
- 205 Long Time Fluctuation of Liquid Water:  $1/f$  Spectrum of Energy  
Fluctuation in Hydrogen Bond Network Rearrangement Dynamics  
Masaki SASAI, Iwao OHMINE and Ramakrishna RAMASWAMY /  
J. Chem. Phys., 96(1992)3045
- 206 Clathrate Formation and Molecular Recognition by Novel  
Chalcogen-Cyano Interactions in Tetracyanoquinodimethanes  
Fused with Thiadiazole and Selenadiazole Rings  
Takanori SUZUKI, Hiroshi FUJII, Yoshiro YAMASHITA, Chizuko  
KABUTO, Shoji TANAKA, Masako HARASAWA, Toshio MUKAI and  
Tsutomu MIYASHI /  
J. Am. Chem. Soc., 114(1992)3034
- 207 Fluorescence Properties of the Allenic Carotenoid Fucoxanthin  
Analysis of the Effect of Keto Carbonyl Group by Using a Model  
Compound, All-Trans- $\beta$ -Apo-8'-Carotenal  
Mamoru MIMURO, Yoshinobu NISHIMURA, Iwao YAMAZAKI, Tetzuya  
KATOH and Umpei NAGASHIMA / Journal of Luminescence,  
51(1992)1
- 208 Quantitative Analysis of the Solvent Effect on the Relaxation  
Processes of Carotenoids Showing Dual Emissive Characteristics  
Mamoru MIMURO, Umpei NAGASHIMA, Shin-ichi NAGAOKA, Yoshinobu  
NISHIMURA, Shinichi TAKAICHI, Tetzuya KATOH and Iwao YAMAZAKI  
/ Chem. Phys. Lett., 191(1992)219

- 209 Fluorescence Properties of the Allenic Carotenoid Fucoxanthin: Implication for Energy Transfer in Photosynthetic Pigment Systems  
Tetzuya KATOH, Umpei NAGASHIMA and Mamoru MIMURO /  
Photosynthesis Research, 27(1991)221
- 210 Molecular Structure and Optical Properties of Carotenoids for the in Vivo Energy Transfer Function in the Algal Photosynthetic Pigment System  
Mamoru MIMURO, Umpei NAGASHIMA, Shinichi TAKAICHI, Yoshinobu NISHIMURA, Iwao YAMAZAKI and Tetzuya KATOH / Biochimica et Biophysica Acta, 1098(1992)271
- 211 New Models for Organic Magnetic Conductors or Organic Kondo and Dense Kondo Systems  
K. YAMAGUCHI, M. OKUMURA, T. FUENO and K. NAKASUJI / Synth. Met., 41-43(1991)3631
- 212 Ab Initio Study on Effective Exchange integrals of binuclear Metal Complexes  
M. FUJIWARA, T. MATSUSHITA, K. YAMAGUCHI and T. FUENO / Synth. Met., 41-43(1991)3267
- 213 Coupled-Hartree-Fock Calculations of the Third-Order Hyperpolarizabilities of Substituted Polydiacetylenes  
M. NAKANO, K. YAMAGUCHI and T. FUENO / Chem. Phys. Lett., 185(1991)550
- 214 An Ab Initio Approach to Molecular Magnetochemistry  
Kizashi YAMAGUCHI, Mitsutaka OKUMURA and Takayuki FUENO / Computer Aided Innovation of New Materials, eds. Masao DOYAMA et al. Elsevier Science Publishers B.V.(North-Holland), (1991)249
- 215 A New Model of the Third-Order Nonlinear Optical Systems Which Utilizes Both Through-Bond and Through-Space Charge-Transfer Effects: Polymer Systems with Polar Side Chains  
M. NAKANO, K. YAMAGUCHI and T. FUENO / Synth. Met., 41-43(1991)3754
- 216 A Classification of the Third-Order Organic Nonlinear Optical Systems and Proposal of New-Type Systems  
Masayoshi NAKANO, Kizashi YAMAGUCHI and Takayuki FUENO / Computer Aided Innovation of New Materials, eds. Masao DOYAMA

- et al. Elsevier Science Publishers B.V. (North-Holland),  
(1991) 259
- 217 MO Theoretical Studies of Magnetic Interactions in Clusters of Nitronyl Nitroxide and Related Species  
K. YAMAGUCHI, M. OKUMURA, J. MAKI, T. NORO, H. NAMIMOTO, M. NAKANO, T. FUENO and K. NAKASUJI / Chem. Phys. Lett.,  
190 (1992) 353
- 218 Ab Initio CPHF Calculations of First Hyperpolarizabilities of Nitrogen-Containing Polyenes with Donor-Acceptor Substituents  
T. TSUNEKAWA and K. YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett.,  
190 (1992) 533
- 219 Theoretical Calculations of Effective Exchange Integrals between Nitronyl Nitroxides with Donor and Acceptor Groups  
K. YAMAGUCHI, M. OKUMURA and M. NAKANO / Chem. Phys. Lett.,  
191 (1992) 237
- 220: プペチド構造解析システム・PEPCONの使い方  
宍戸昌彦, 別府良孝  
名大大型計算機センター 22(1991)415
- 221: 差分法による分子振動解析  
斎藤俊和, 伊藤礼吉  
早稲田大学情報科学研究 教育センター紀要 13(1991)48
- 222: クラウンエーテルとアルカリ金属の包接現象のモンテカルロシミュレーションによる考察  
高木達也, 野田昭宏, 前崎博信, 松村謙一, 藤原英明  
分析化学 40(1991)407
- 223: ポリスチレン脱揮発装置の脱モノマー性能評価  
榊原保人, 高見信安, 新垣勉, 山田幾穂, 平岡節郎  
化学工学論文集 17(1991)909
- 224: 急減少関数付加によるスペクトルの高域抑制のためのプログラム開発  
秦野甯世  
名大大型計算機センター研究開発部研究報告 (1991)97
- 225: 急激に減少する関数の付加によるスペクトルの高域抑制  
秦野甯世  
日本応用数学会論文誌 1(1991)345

- 226: CO, Kが共吸着したCuとAg表面の電子構造  
甲木伸一, 酒井嘉子, 三好永作  
「固体表面の物理」学会出版センター
- 227: DV-X $\alpha$ 法によるX線分光の理論的研究  
足立裕彦, 中松博英, 向山毅  
X線分析の進歩 23(1992)19
- 228: 炭素原子によるダイヤモンド結晶成長の反応素過程. 一重項炭素原子  
による(001)面S<sub>B</sub>ステップ成長機構  
津田穰, 及川節子, 関根知世子, 古川伸二  
応用秋年会 (1991)
- 229: 自然現象とフラクタル  
宮島佐介  
セラミックス 26(1991)1175
- 230: 頭蓋骨縫合部のフラクタル構造  
宮島佐介, 太田康仁, 西原宏  
総合工学 4(1992)23
- 231: 機能性物質の基礎設計  
山口兆, 奥村光隆, 真木淳, 野呂武司  
旭硝子財団研究報告 58(1991)127
- 232: 材料設計のための分子軌道計算  
中野雅由, 山口兆, 太田浩二  
光学材料ハンドブック (リアライズ社) (1991)141
- 233: 混合原子価錯体  
山口兆, 田中皓, 川村恭範  
無機量子化学 (1991)127
- 234: 分子設計と人材養成  
田中皓, 山口兆  
化学工学 55(1991)523



2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況 (平成4年6月末現在)

<コード>	<名前>	<刷数>	<論文数>	<論文番号>
AA0	諸熊 奎治	11	10	102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 167
AA2	奥西 みさき	2	5	48, 49, 50, 51, 52
AA5	磯邊 清	4	0	
AA6	北浦 和夫	3	5	37, 207, 208, 209, 210
AB1	森 健彦	5	8	34, 35, 36, 38, 39, 40, 119, 120
AB7	木村 克美	4	0	
AC1	平谷 篤也	7	0	
AC6	宇田川 康夫	4	0	
AC7	花崎 一郎	8	0	
AD4	中村 宏樹	7	5	61, 135, 136, 137, 138
AD7	吉原 經太郎	4	0	
AB6	那須 奎一郎	5	8	30, 31, 32, 33, 53, 54, 58, 59
AE8	大峰 巖	4	3	111, 204, 205
AFO	北川 禎三	2	0	
AG1	磯山 悟朗	3	0	
AH0	丸山 有成	4	4	34, 35, 36, 39
AJ2	中島 清彦	1	0	
AK0	森田 紀夫	3	0	
AK7	薬師 久弥	6	0	
AL5	Simon Mathieu	1	0	
AL7	Feliu Maseras	1	0	
AL8	山下 敬郎	3	5	40, 118, 119, 120, 206
AM1	阿波賀 邦夫	3	1	36
AM2	中筋 一弘	5	2	211, 217
AM3	大瀧 仁志	5	10	181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190
AM5	都野 雄甫	3	0	
AN4	久司 佳彦	3	0	
AN5	川泉 文男	1	1	21
AN8	Kee Hag Lee	1	0	
A00	Xin Sun	1	7	32, 53, 54, 56, 57, 58, 59
A01	田中 晃二	5	0	
A02	Jerzy MOC	1	0	
A03	鈴木 薫	1	0	
A04	渡辺 信一	1	0	
A05	薮崎 努	1	0	
A06	大嶋 孝吉	1	0	
A07	James L. Anshell	1	0	
A08	山口 兆	1	13	211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 231 232, 233, 234
A09	吉田 明	1	0	
AP0	Djamal Musaeu	1	0	
AP1	Li Xue Kui	1	0	
AP2	松浦 博厚	1	0	
AP3	John H. Frederick	1	0	
AP4	Ronald L. Christensen	1	0	
AP5	Sunggul Lee	1	0	
AP6	高橋 保	1	0	
AP7	鎌田 雅夫	2	0	
AP8	橋本 健朗	1	1	62
AP9	Peter Groarke	1	0	
AQ0	稲永 純二	4	0	
AQ1	Jerzy Gorecki	1	0	
AQ2	Mark Gordon	3	0	
AQ3	Xu Zongrong	1	0	
AQ4	Riehl Jean-Frederic	1	0	

<コード>	<名 前>	<メロ数>	<論文数>	<論文番号>
AQ5	何 紹仁	1	0	
AQ6	Philip Jewsbury	1	0	
BA5	榊 茂好	1	2	191, 192
BH6	藪下 聡	1	0	
BL8	北原 和夫	1	0	
BO8	青柳 睦	1	0	
BP0	板垣 弘昭	1	0	
BR0	馬越 啓介	1	0	
BR6	鈴木 孝紀	1	2	118, 206
BR9	大崎 明彦	1	2	61, 138
BS4	永島 英夫	1	0	
BS7	神戸 宣明	1	0	
BS8	新垣 勉	1	2	21, 223
BS9	北尾 修	1	0	
BTO	津幡 義昭	1	0	
BT1	鳥海 幸四郎	1	1	123
BT2	斎藤 軍治	1	1	39
BT3	高村 求	1	0	
BT4	日野 照純	1	0	
CA4	郷 信広	15	0	
CA7	川村 尚	2	0	
CA8	片岡 洋右	4	1	97
CB1	田仲 二朗	2	1	156
CB2	梅山 秀明	5	1	108
CB4	妹尾 康喜	4	0	
CB7	笛野 高之	5	8	70, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217
CB8	生田 茂	2	3	82, 166, 177
CC0	藤本 博	8	1	139
CC1	津田 穰	4	2	159, 228
CC2	中辻 博	9	7	86, 87, 88, 89, 90, 91, 92
CC7	浅田 寿生	2	3	150, 151, 152
CD0	中西 浩一郎	10	7	77, 78, 79, 80, 81, 173, 174
CD1	岡田 勲	6	7	143, 144, 145, 146, 147, 148, 190
CD2	武蔵 泰雄	1	0	
CD5	西本 吉助	6	0	
CD7	小西 英之	8	0	
CE0	佐々木 不可止	15	5	211, 214, 217, 219, 231
CE1	野村 興雄	1	0	
CE2	酒井 章吾	1	3	114, 115, 116
CE6	平尾 公彦	5	1	90
CE9	日比 貞雄	9	0	
CF2	足立 裕彦	1	6	126, 130, 132, 157, 195, 227
CF6	北原 和夫	3	0	
CF8	佐々木 慎一	6	0	
CG1	鈴木 哲	2	0	
CG9	相田 美砂子	3	0	
CH5	尾中 証	1	1	193
CH8	森永 正彦	7	9	126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134
CJ1	尾形 照彦	1	1	202
CJ6	大澤 映二	6	0	
CK0	櫻井 実	4	3	140, 141, 142
CK1	今村 詮	6	2	93, 94
CK2	細矢 治夫	2	0	
CK6	高木 達也	4	1	222
CK9	伊藤 礼吉	3	1	221
CL4	田中 文夫	1	0	
CL6	寺倉 清之	6	4	65, 66, 67, 68

<コード>	<名 前>	<メカ数>	<論文数>	<論文番号>
CL7	志田 忠正	5	4	162, 163, 164, 165
CL8	山本 正夫	3	0	
CN5	山口 豪	2	0	
C01	後藤 良宣	3	1	160
C03	秦野 甯世	1	5	41, 42, 43, 224, 225
C05	山辺 信一	1	2	13, 18
C06	広田 穰	2	3	19, 20, 111
C07	永瀬 茂	3	0	
CP7	高橋 憲助	4	1	180
CP9	吉川 典彦	5	0	
CQ2	岡本 宏	1	0	
CQ3	垣谷 俊昭	2	3	41, 42, 220
CQ4	長谷川 勸一	2	0	
CQ5	田中 清明	1	0	
CQ6	寺田 幸正	1	1	72
CR4	岩田 末廣	9	6	2, 24, 25, 60, 62, 69
CR7	本多 満男	1	0	
CS1	小林 久芳	2	0	
CS3	山邊 時雄	11	9	166, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179
CS5	酒井 嘉子	3	2	122, 226
CT5	影本 彰弘	12	2	1, 23
CU5	稲垣 都士	7	2	124, 125
CV4	植村 允勝	1	0	
CV5	片桐 茂良	2	0	
CV6	塚田 捷	6	4	196, 197, 198, 199
CW7	小浦 延幸	2	0	
CY2	仲野 義晴	1	0	
CY6	宇野 文二	1	1	203
CY7	中川 邦明	1	0	
CZ0	徳江 行雄	2	0	
CZ4	安藤 勲	4	1	26
DA2	堀 憲次	3	1	117
DA8	能勢 修一	8	0	
DB1	山川 仁	2	0	
DB2	小川 桂一郎	1	1	123
DC4	井上 博之	1	4	112, 113, 149, 194
DC6	村上 幸夫	4	0	
DD6	喜多 雅一	5	2	200, 201
DD8	湊 敏	1	0	
DE3	正村 眞佐雄	1	0	
DE9	竹ヶ原 克彦	5	2	98, 99
DF6	田隅 三生	7	0	
DF8	田地川 浩人	4	1	158
DG2	阿部 康夫	1	0	
DG5	柳瀬 章	3	0	
DG7	橋本 正人	3	0	
DH0	沢木 泰彦	2	0	
DH3	大野 稔彦	1	0	
D10	塩谷 優	5	1	158
D12	鳥山 和美	2	0	
D18	円谷 和雄	7	1	161
D19	加藤 重樹	7	0	
DJ1	赤坂 洋一	2	4	112, 113, 149, 194
DJ2	里子 允敏	2	0	
DJ5	田浦 俊明	1	0	
DJ7	石田 俊正	1	3	169, 170, 171
DJ8	御厨 正博	3	0	

<コード>	<名前>	<引用数>	<論文数>	<論文番号>
DK0	浅井 美博	1	3	74, 75, 76
DK2	手木 芳男	1	0	
DK3	和田 靖	5	0	
DK4	高橋 博彰	2	0	
DK7	菅田 宏	1	0	
DK8	斎藤 俊和	1	1	221
DL4	中川 幸子	1	4	44, 45, 46, 47
DM0	山崎 巖	6	3	207, 208, 210
DM3	野村 浩康	2	0	
DM5	大久保 捷敏	4	0	
DM8	神戸 宣明	6	0	
DM9	柏木 浩	2	0	
DNO	伊藤 澄子	1	5	5, 6, 153, 154, 155
DN4	森田 昭雄	2	0	
DN5	石井 晃	4	2	63, 64
DN9	浅野 攝郎	4	0	
DO3	宇田 応之	4	0	
DO4	山岸 皓彦	1	0	
DO8	加藤 博史	5	5	166, 167, 168, 175, 179
DP1	星野 忠次	2	0	
DP2	岡本 祐幸	4	3	27, 28, 29
DP3	中松 博英	1	2	157, 227
DP5	山村 剛士	3	0	
DP6	長岡 伸一	4	2	37, 208
DP8	小野 昱郎	6	1	96
DP9	高谷 秀正	2	0	
DQ0	山本 茂義	1	0	
DQ2	土井 正男	9	0	
DQ3	川崎 恭治	2	1	95
DQ4	安達 知浩	2	0	
DQ5	谷口 節男	3	0	
DQ6	樋渡 保秋	9	8	3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
DQ7	大槻 義彦	5	0	
DQ9	加藤 昌子	2	0	
DR0	松澤 通生	3	0	
DR3	野々山 信二	1	0	
DS2	葛谷 昌之	2	1	73
DS3	小中 重弘	7	1	121
DS4	下條 冬樹	4	0	
DS5	加賀 裕之	2	0	
DS6	太田 浩二	2	1	232
DS7	村井 利昭	5	0	
DS8	馬越 啓介	1	0	
DT0	齊藤 理一郎	1	0	
DT1	大作 勝	1	0	
DT3	青木 克之	1	0	
DT4	森田 眞	2	0	
DT5	川原田 洋	2	0	
DT6	Krzysztof Moorthi	1	0	
DT7	中村 泰彦	1	0	
DT9	篠原 厚	3	0	
DU0	大塚 讓	2	0	
DU1	平井 國友	1	0	
DU2	長坂 慎一郎	1	0	
DU3	大西 勲	2	0	
DU4	宇津野 峻司	2	0	
DU5	中村 栄一	2	2	11, 107

<コード>	<名前>	<メカ数>	<論文数>	<論文番号>
DU6	島 信幸	2	1	199
DU7	齊藤 昊	6	0	
DU8	森 初果	2	3	34, 35, 36
DU9	浜谷 剛	1	0	
DV0	上村 正康	4	0	
DV1	権藤 恭彦	2	0	
DV2	松下 信之	1	0	
DV3	岡 與志男	2	2	100, 101
DV4	増田 秀樹	2	3	181, 182, 183
DV5	吉田 弘	2	0	
DV6	足立 聡	4	0	
DV7	横川 敏雄	3	0	
DV8	土井 教史	1	0	
DV9	石尾 広武	4	0	
DW0	町田 一成	2	3	83, 84, 85
DW1	光藤 誠太郎	1	0	
DW2	上田 潔	1	0	
DW3	林 慎一郎	2	0	
DW4	中村 晃	2	0	
DW5	山下 晃一	1	3	105, 110, 167
DW6	赤司 治夫	1	0	
DW8	杉浦 央是	2	0	
DW9	難波 徳郎	1	2	112, 113
DX0	笹井 理生	1	2	204, 205
DX1	水野 裕重	2	0	
DX2	高橋 公也	4	0	
DX3	川口 正剛	1	0	
DX4	北野 健一	1	0	
DX5	林 隆史	3	0	
DX6	藤原 毅夫	4	0	
DX7	加藤 勝	1	0	
DX8	大和田 智彦	1	0	
DX9	小林 信之	1	0	
DY0	辻 知章	2	0	
DY1	浜渦 允紘	1	0	
KA4	品川 泰子	1	1	71
KA7	寺田 弘	3	0	
KA8	桑田 一夫	2	0	
OA5	三室 守	1	4	207, 208, 209, 210
OA6	上野 孝治	3	0	
OA7	伊藤 繁	2	0	
QA6	関村 利朗	6	4	14, 15, 229, 230

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 1992年 8月発行

No. 13 (1991年 4月～1992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)