

II 音 部

目 次

1. 平成5年度研究課題および利用報告書	1
1. 1 平成5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5年度利用報告書（実績4000点以上）	13
2. ユーザ発表論文	229
2. 1 ユーザ論文一覧	229
2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況	256

1. 平成5年度研究課題および利用報告書

平成5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～E
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5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6年7月末現在）

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
<分子科学>				
課題研究				
B T 5	励起金属原子の緩和と反応	東工大・理・応 用物理学	綱 島 滋 (5)	89/8400 ○
協力研究・前期				
B O 8	多原子分子の高振動励起状態に関する理論 研究	化技研・基礎・ 分子計測	青 柳 睦 (1)	14/4000 ○
B R 0	白金族元素と金属酸化物イオンによる多核 錯体の合成	北大・理・化学	馬 越 啓 介 (1)	7/4000 ○
B U 3	多核金属錯体の合成における金属原子配列 の制御	姫工大・理・物 質科学	小 澤 芳 樹 (1)	19/4000 ○
B U 4	1, 1 - ジチオレートを配位子とするモリ ブデン錯体の合成	山形大・理・化 学	鶴 浦 啓 (1)	106/4000 ○
B U 5	多核金属錯体の構造解析	東北大・理・化 学	伊 藤 翼 (2)	0/4000 ×
B U 6	金属錯体結晶の構造異性に伴う相転移とガ ラス転移	東工大・理・化 学	小 國 正 晴 (1)	0/4000 ○
B U 7	A I Oラジカルの電子構造の分光学的解析	長岡技大・工・ 化学	伊 藤 治 彦 (1)	269/4000 ○
B U 8	導電性フタロシアニン錯体の合成と物性	千葉大・工・画 像工学	松 本 和 雄 (1)	30/4000 ○
協力研究・後期				
B J 8	水のエネルギーゆらぎに関する理論的研究	京大・工・	田 中 秀 樹 (1)	62/38000 ○

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 L 8	反応拡散系の微視的模型	東工大・理・応 用物理学	北原和夫 (2)	0/4000 ○
B R 6	単一成分有機電導体骨格の探究とその結晶 中での分子配列の制御	東北大・理・化 学	鈴木孝紀 (2)	0/4000 ○
B U 9	導電性フタロシアニン錯体の構造と物性	千葉大・工・画 像工学	岩崎賢太郎 (2)	0/4000 ○
施設利用 (B)				
C B 2	酵素反応および薬物受容体の量子化学的お よび動力学的研究	北里大・薬・製 薬学	梅山秀明 (5)	15/16800 ○
C E 0	分子のSCF-CI計算	北大・理・化学	佐々木不可止 (7)	88/11600 ○
C K 2	電子密度解析による原子の酸化状態の研究	お茶大・理・情 報科学	細矢治夫 (3)	2829/12800 ○
C K 6	分子集団系の理論的研究	阪大・薬・製薬 化学	高木達也 (3)	2722/4400 ○
C K 9	MC SCFを用いたいくつかの分子に対 する理論的考察	早大・理工・化 学	伊藤礼吉 (5)	3517/4400 ○
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)	0/7600 ○
C S 5	モデルポテンシャルを用いた計算	九大・教養・物 理学	酒井嘉子 (3)	3997/11600 ○
C T 5	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によ る研究	阪工大・工・一 般教育	影本彰弘 (8)	1892/9600 ○
D K 0	強相関電子系の電子-格子構造と物性	通産省・工業技 術院・電装研	浅井美博 (4)	1010/7600 ○
D M 0	秩序性分子集合体の表面構造特性の研究	北大・工・合成 化学工学	山崎巖 (5)	590/6400 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
DM5	新規機能性触媒の分子設計と触媒作用に関する分子軌道研究	熊大・工・応用 化学	大久保 捷 敏 (5)	903/11600 ○
DN0	クーロン系の液体状態の分子動力学計算	西東京科学大・ 理工・数機研	伊 藤 澄 子 (2)	14/11200 ○
DN1	タンパク質モジュール構造の力学的性質	名大・理・生物 学	野 口 俊 之 (1)	2894/19200 ○
DQ7	鏡像力による中性化, イオン化の変化	早大・理工・物 理学	大 槻 義 彦 (4)	139/8000 ○
DR4	Geometry optimization によるトリアニオンラジカル、中性ラジカルのINDOスピンの計算	茨城大・理・化 学	平 山 昌 甫 (1)	3434/4800 ○
DS5	酸化物高温超伝導体の電子状態の理論的研究	新潟大・理・物 理学	加 賀 裕 之 (2)	3696/5600 ○
DS7	有機典型化合物の構造と安定性について	岐大・工・応用 化学	村 井 利 昭 (4)	529/3200 ○
DV6	非線形動力学による分光スペクトルおよび反応素課程の研究; II	東工大・理・応 用物理学	足 立 聡 (4)	1318/32400 ○
DY2	高分子液晶相の動的秩序構造のコンピューター・シミュレーション	山口大・理・物 理学	山 本 隆 (3)	0/8400 ○
DY4	不安定分子の電子構造と反応性	立教大・理・化 学	長 村 吉 洋 (2)	2980/16800 ○
EB8	化学反応のポテンシャル面の理論計算	静岡理工科大・ 総合技術研	諸 熊 奎 治 (1)	0/80000 ○
EB9	新しい方法論と大規模計算による溶液内化学反応の精密な取り扱いの研究	名工大・工・化 学	志 田 典 弘 (1)	2/31600 ×
EC1	非線型振動子系におけるガラス的状态	九大・理・物理 学	藤 坂 博 一 (2)	3/27200 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
施設利用 (A)				
CA7	遷移金属錯体の単結晶X線回折の解析	岐阜大・工・応用化学	川村 尚 (2)	42/3600 ○
CD4	金属錯体の経験的力場および非経験的分子軌道計算	岡山大・理・化学	吉川 雄三 (8)	463/3600 ○
CD7	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	愛教大・教育・総合理学	小西 英之 (3)	51/3600 ○
CG4	金属錯体に関する理論的研究	静岡理工科大・理工・物質科学	関山 秀雄 (2)	3484/3600 ○
CL8	有機ラジカルの電子状態のab initioMO計算	奈女大・理・化学	山本 正夫 (4)	3224/3600 ○
CO3	分子のポテンシャル面と密度曲面の計算科学	中京大・情報科学・認知科学	秦野 甯世 (1)	0/3600 ○
CO5	有機反応経路へのルイス酸の効果	奈良教育大・教育・化学	山辺 信一 (1)	425/3600 ○
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 (3)	0/3600 ○
CQ3	電子移動反応の機構	名大・理・物理学	垣谷 俊昭 (2)	7/3600 ○
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)	796/3600 ○
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)	784/3600 ○
CT8	反復留数生成法による非線型結合振動子系における波束動力学的研究	東北大・理・化学	三上 泰 (1)	41/3600 ○
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	須藤 進 (3)	365/3600 ○
CY2	X線回折法による未知物質の構造決定	茨城大・理・化学	仲野 義晴 (1)	1022/3600 ○

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)
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)	2698/3600 ○
CY7	高分解能分子スペクトルの解析	常葉学園大・教 育学	中川邦明 (1)	2493/3600 ○
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)	2415/3600 ○
DD6	カルコゲン、ホスフィンが配位した金属錯 体の構造と性質	鳴門教育大・学 校教育学	喜多雅一 (5)	794/3600 ○
DD8	化学反応の経路に関する理論的研究	奈良大・教養・ 自然科学	湊敏 (1)	358/3600 ○
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)	261/3600 ○
DG7	多次元複合酸化物の構造決定	東大・工・合成 化学	橋本正人 (2)	3226/3600 ○
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)	3117/3600 ○
DH7	酵母菌由来シクロフィリンの結晶構造解析	お茶大・理・化 学	今野美智子 (5)	5/3600 ○
DJ1	新しい非晶質材料の構造に関する研究	東大・生産技術 研	松本広重 (3)	29/3600 ○
DJ5	金属錯体の分子軌道計算	愛知県立大	田浦俊明 (1)	0/3600 ○
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)	3657/3600 ○
DL4	原子衝突における標的電荷分布の局在性	岡山理科大・理 応用物理学	中川幸子 (1)	0/3600 ○
DM8	ヘテロ原子上でのS _H 2反応に関する分子 軌道計算	阪大・工・応用 精密化学	神戸宣明 (4)	0/3600 ○

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)
DN3	クーロン液体・ガラスの動力学とそのポテンシャル曲面の探索	阪府大・総合科学・物質科学	衣川 健一 (1)	1981/3600 ○
DP9	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 (3)	559/3600 ○
DQ1	化学反応機構と反応に関連する化合物の構造に関する理論的研究	都立大・教養	橋本 健朗 (1)	51/3600 ○
DS2	分子軌道法による分子構造と反応解析	岐阜薬科大・薬製造薬学	葛谷 昌之 (2)	126/3600 ○
DT5	分子のダイヤモンド表面での化学吸着構造	早大・理工・電子通信学	川原田 洋 (2)	0/3600 ×
DU0	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)	3340/3600 ○
DU1	SDW状態におけるCrの電子構造	奈良県立医大・医・物理学	平井 國友 (1)	0/3600 ○
DU8	有機超電導体の探索とその評価	助超電導工学研究所	森 初果 (1)	651/3600 ○
DV1	常磁性不安定化学種の分子軌道計算による研究	九大・理・化学	権藤 恭彦 (1)	0/3600 ○
DV2	一次元遷移金属錯体の結晶構造	東大・教養・化学	松下 信之 (2)	2167/3600 ○
DV4	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	名工大・工・応用化学	増田 秀樹 (2)	472/3600 ○
DW9	非晶質材料の材料設計	岡山大・工・精密応用化学	難波 徳郎 (1)	3981/3600 ×
DY8	EXAFSによる触媒構造の研究	東北大・科学計測研	宇田川 康夫 (3)	237/3600 ○
DZ0	気相化学反応におけるab initio計算	愛媛大・理・化学	樋高 義昭 (3)	1075/3600 ○

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 Z 2	機能性ポリペプチドの分子設計	大工大・工・一 般教育	岡 勝 仁 (4)	0/3600 ○
D Z 4	レチノイドタンパクの電子状態	聖徳学園女短大 家政	別 府 良 孝 (1)	123/3600 ○
D Z 5	光学活性金属錯体の結晶構造の研究	阪大・教養・化 学	久 司 佳 彦 (2)	0/3600 ×
E A 0	有機塩素化合物の構造と化学反応性に関する理論的研究	滋賀大・教育・ 環境	水 上 善 博 (1)	38/3600 ○
E A 1	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	総研大	廣 田 榮 治 (1)	0/3600 ○
E A 3	錯体の構造と反応の解析	愛教大・教育・ 化学	中 島 清 彦 (1)	1970/3600 ○
E A 4	π 共役系を含む有機ケイ素化合物の分子軌道計算	通産省・I&C 繊維分子材料研究	谷 木 靖 (1)	0/3600 ○
E A 5	アルケン類の励起状態のMCSCF計算	国際基督教大・ 教養・理学	梅 本 公 子 (1)	3169/3600 ○
E A 7	電子付着過程の理論的研究	京大・工・化学 工学	鈴 木 哲 夫 (1)	2802/3600 ○
E A 8	低速電子回折のシミュレーションによる固体表面構造の研究	東大・工・物理 工学	坂 間 弘 (4)	2842/3600 ○
E B 3	低速電子線回折をもちいたAl/Pd(100)表面規則合金層の構造解析	東大・理・化学	大 西 洋 (3)	3699/3600 ○
E B 5	包接化合物のホスト構造とゲスト分子運動	東大・教養・化 学	錦 織 紳 一 (2)	1891/3600 ○
E C 2	低次元超伝導体のエリアシュベルグ理論による研究	新潟大・理・物 理学	田 伸 由喜夫 (1)	1722/3600 ○
E C 4	有機伝導体の電子状態	岡山大・理・物 理学	大 嶋 孝 吉 (1)	390/3600 ○

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)
EC5	生体運動子(ミオシン, アクチン)の原子レベルでの動的構造解析	新技術事業団・柳井体運動子プロジェクト	入 佐 正 幸 (1)	9/3600 ○
EC6	イオン分子反応の理論的研究	阪府大・付属放射線化学	岡 田 聰 (1)	3959/3600 ○
EC8	周期的ハートリーフォック法による鉱物(結晶)の物性及びエネルギーの評価	京大・人間・環境学研究	環 玉 田 攻 (3)	60/3600 ○
EC9	側鎖に芳香族発色団を有するポリマーのエネルギーマイグレーションとトラッピング—会合体構造の量子化学的検討	千葉大・工・応用化学	応 善 国 麻佐子 (2)	138/3600 ○
ED0	安定基底三重項カルベンのスピン状態および分子構造の研究	阪市大・理・物質科学	理 物 古 川 勝 彦 (1)	11/3600 ○
ED1	反強磁性Gutzwiller関数を用いたd-pモデルの研究	名大・工・応用物理学	工 麻 畑 哲 郎 (1)	0/3600 ○
ED2	メゾスコピック系における電子相関の効果	名大・工・応用物理学	工 小 栗 章 (1)	3563/3600 ○
ED3	逐次らせん法によるポッツモデルの計算と—方向を長くした格子におけるモンテカルロ法による計算との比較	中部大・工・工業物理学	工 三 澤 英 伸 (2)	1/3600 ×
ED4	分子の化学構造情報を活用したX線結晶構造解析の新手法の開発	豊技大・工・知 識情報工学	工 知 作 田 誠 (1)	24/3600 ○
ED6	^{45}Sc 原子の原子核位置に於ける電場勾配の計算	阪大・理・物理学	理 福 田 茂 一 (2)	0/3600 ○
所 内				
AA5	金属錯体の構造化学	関連領域	磯 邊 清 (7)	261/5600 ○
AB1	分子軌道法による分子及び分子集合体の電子構造の計算	分子集団	森 健 彦 (4)	1868/3600 ○

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)
AC7	気相における化学反応素過程の研究	電子構造	花崎一郎 (8)	199/5600 ○
AD7	溶液中における励起分子の溶媒和課程および電子移動反応の研究	電子構造	吉原経太郎 (4)	0/3600 ○
AF0	生体色素の共鳴ラマン散乱とその振動解析	分子構造	北川禎三 (3)	353/3600 ○
AG1	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 (2)	20/3600 ○
AH0	様々な状態での分子集合体の物理及び化学的性質	分子集団	丸山有成 (4)	0/3600 ○
AK0	原子・分子の高電子励起状態および並進運動制御に関する研究	分子構造	森田紀夫 (3)	2272/18000 ○
AK7	導電性有機物質の構造と物性の研究	分子集団	薬師久彌 (4)	77/3600 ○
AM1	有機導体の電子状態	極低温センター	加藤清則 (3)	3/3600 ○
AM2	新共役電子系の設計と新物質の構築	関連領域	豊田二郎 (2)	3/18000 ○
AM3	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	錯体化学実験施設	和泉研二 (1)	225/3600 ○
AO1	炭酸ガス、窒素固定による有機化合物合成	錯体化学実験施設	田中晃二 (6)	49/3600 ○
AO9	半導体薄膜の成長過程および欠陥形成に関する研究	極端紫外光科学	吉田明 (1)	3581/6800 ○
AP5	2電子励起超励起状態の理論的研究	理論	Sungul Lee (1)	1543/7200 ○
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 (4)	8/3600 ○

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)
AP7	シンクロトン放射光用分光器の設計	極端紫外光実験 施設	鎌田 雅夫 (4)	3/3600 ○
AQ9	凝縮系における振動分光、磁気共鳴スペクトルのシミュレーション	分子構造	加藤 立久 (3)	75/3600 ○
AR8	溶液内の光化学反応のダイナミクスの理論	理論	M. Cho (1)	491/21600 ○
AS1	多次元非可積分系動力学の半古典論的研究	極端紫外光科学	K. Stefanski (1)	49/10800 ○
AS2	遷移金属錯体の溶液中の反応に関する理論的研究	理論	六車 千鶴 (1)	202/10800 ○
AS3	固体表面における光反応に関する研究	電子構造	沢辺 恭一 (1)	1961/3600 ○
AS4	三元系銅カルゴケナイドA-Cu-X (A = Na, K, Rb and Cs; X = S and Se) の構造と電子状態に関する研究	分子集団	佐藤 博彦 (1)	5/3600 ○
AS5	星間分子の分光学的研究	分子構造	川口 建太郎 (1)	61/3600 ○
AS6	組替チャンネル結合法による化学反応動力学的研究	理論	上村 正康 (1)	202/108000 ○
AS7	凝縮系の構造と電子状態	分子集団	宮島 清一 (3)	0/3600 ○
AS9	FTIR実験用データの検索	極端紫外光科学	宇理須 恒雄 (3)	18/3600 ○
AT0	画像観測法による反応ダイナミクスの研究	電子構造	鈴木 俊法 (5)	8/3600 ○
AT1	分子集合体の構造と物性の理論的研究	理論	北浦 和夫 (1)	0/36000 ○

プロジェクト	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)
--------	-------	----	------------------	--

AT2	スピンの運動している場合の双極子相互作用のMAS NMR スペクトル	機器センター	桑原大介 (1)	2677/3600 ○
-----	------------------------------------	--------	-------------	----------------

<生理学>

施設利用(B)

KA9	グラミシジンチャンネルのエネルギー極小構造と振動状態の分子力学による解析	東北大・医・生物学	井宏之 (1)	80/36000 ○
-----	--------------------------------------	-----------	------------	---------------

施設利用(A)

KA4	生理的活性物質の電子状態	京大・医・生理学	品川泰子 (1)	3907/3600 ○
-----	--------------	----------	-------------	----------------

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 (3)	0/3600 ×
-----	-------------------	--------------	------------	-------------

KB0	体内温度無侵襲計測用多周波ラジオメータの開発	静大・電子科学研究・電磁工学	阿部勝己 (1)	3806/3600 ×
-----	------------------------	----------------	-------------	----------------

<基礎生物学>

所内

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 (1)	4/3600 ○
-----	----------------------------	-------	-------------	-------------

1. 2 平成5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)

マイクロ波分光法による分子構造の研究	尾形照彦	17
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	小浦延幸・他	18
制癌剤を目指した新規飽和ヘテロ縮合環の合成研究	大川原正・他	19
化学反応の理論的解析	大作勝	20
金属シアノ錯体に於ける多次元配位構造	弓削秀隆・他	21
低次元物質における非線型励起のダイナミクス	寺井章	22
電子相関を持つ1次元鎖の電荷励起	西野友年・他	23
新機能磁性体の電子構造と伝導現象	井上順一郎・他	24
Henon-Heiles Hamiltonianに対する周期軌道及びその分岐現象	尾崎次郎・他	25

(利用許可点数8,000点以上)

水のエネルギー揺らぎに関する理論的研究	田中秀樹	27
蛋白質立体構造の変化と運動	郷信広・他	29
固体メタンおよび水の物性の研究	片岡洋右・他	33
合成電導性物質の電子構造の研究	田仲二郎・他	35
ヘモグロビンの動的立体構造	妹尾康喜	37
素反応過程の経路と動力学機構の研究	笛野高之・他	39
分子軌道法による化学相互作用系の理論計算	藤本博・他	41
光化学反応機構に関する量子化学的研究	津田穰・他	43
励起状態と表面-分子相互作用系の電子状態と化学反応	中辻博・他	47
表面および不純物系の電子状態	浅田寿生・他	51
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	53
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	57

遷移金属錯体の基質活性化と触媒作用に関する分子軌道研究	榑 茂 好・他	61
分子の電子状態及び分子集団の諸性質に関する理論的研究	西 本 吉 助・他	65
化学反応の分類及び分子設計に関する理論的研究	酒 井 章 吾・他	67
分子の電子状態と化学反応に関する研究	平 尾 公 彦・他	71
生体分子の構造と機能に関する理論的研究	相 田 美砂子・他	75
遷移金属化合物および合金の電子構造	森 永 正 彦・他	77
ポテンシャル関数を用いた分子計算	大 澤 映 二・他	81
ab initio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	83
固体液相における巨大分子の電子状態の研究	今 村 詮・他	85
固体表面と遷移金属の電子状態	寺 倉 清 之・他	87
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	91
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	93
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	後 藤 良 宣・他	95
分子の励起状態に関する理論的研究	池 上 努・他	97
化学反応の動的過程に関する理論的研究	山 邊 時 雄・他	99
表面・界面・クラスターの電子状態とダイナミクス	塚 田 捷・他	101
分子の構造とその反応性に関する理論的研究	堀 憲 次・他	105
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	107
非電解質溶液の分子論的研究	大 路 浩 之・他	109
強相関系の電子構造	酒 井 治・他	111
種々の巨大分子とそのモデル化合物の構造と振動スペクトル	田 隅 三 生・他	115
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	117
酸化物高温超伝導体の電子構造計算	太 田 幸 則・他	119
分子動力学法による過冷却液体の構造解析	円 谷 和 雄・他	123
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	125
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	129
高励起状態の関与する化学反応の理論的研究	石 田 俊 正	131
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 基準振動解析	高 橋 博 彰・他	133

生体分子の量子化学的・情報化学的研究	柏木 浩・他	135
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	137
遷移金属化合物の電子状態の理論的計算	浅野 攝郎・他	139
金属錯体の粘土への吸着の理論的研究	山岸 皓彦・他	141
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	143
化学反応のab initio計算による研究	長岡 伸一・他	145
界面の方法によるスピン系の相転移	小野 昱郎・他	147
電子相関を考慮した分子の電子状態の研究	山本 茂義	149
複合液体の非線形ダイナミクス	土井 正男・他	151
コロイド分散系・界面活性剤系における不規則凝縮相の動力学	川崎 恭治・他	155
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	157
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	159
希土類原子多重項のスピン-軌道及び配位子場分裂	斎藤 理一郎・他	161
分子軌道法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	163
超構造物質としての表面・薄膜・クラスターの電子状態と反応過程	島 信幸・他	165
化学反応及び緩和過程に関する理論的研究	斉藤 昊・他	167
バナジウム酸化物及び複合酸化物の構造解析	岡 與志男・他	171
分子集合体の構造化学	吉田 弘・他	173
アルミニウムにおける点欠陥の電子状態	林 慎一郎・他	175
励起分子の化学動的過程の理論的研究	山下 晃一	177
小数多体系における量子カオス	高橋 公也・他	181
第1原理電子構造計算に基づく物質設計	藤原 毅夫・他	183
高度に歪んだ多環化合物のab initio計算	辻 孝・他	187
気相及び凝縮相における光化学反応に関する理論的研究	天辰 禎晃	189
励起状態のポテンシャルエネルギー曲面と反応動力学の理論的研究	南部 伸孝・他	191
分子の励起状態とその動的挙動の研究	岩田 末廣	195
分子の動的諸過程の理論的研究	中村 宏樹・他	197
ハロゲン架橋白金錯体における非線型励起の動的過程	岩野 薫	201
溶液内化学反応の理論	大峰 巖・他	203
遷移金属錯体の反応性に関する理論的研究	Feliu Maseras	207

新規複素環化合物の合成と物性	山下 敬 郎・他	209
金属クラスター化合物の構造と反応性	J. F. Riehl	211
グロビン蛋白における一酸化炭素リガンドのコンホメーションと光解 離ダイナミックス	P. Jewsbury	213
金属錯体の三重項励起状態	安 積 徹	217
溶液内錯体形成反応の研究	澤 田 清・他	219
星間分子の実験室分光及び宇宙電波分光	齋 藤 修 二・他	221
水クラスター緩和過程	David Wales	223
メタロボランに関する理論的研究	A. M. Mebel	225
プロリン及びその関連分子のリング・パカリングの量子化学的解明	Young Kee Kong	227

マイクロ波分光法による分子構造の研究

分 CJI 施
実 6,273
許 7,600

STUDIES ON MOLECULAR STRUCTURE BY MICROWAVE SPECTROSCOPY

○尾形 照彦 (静岡大教養)

1. 研究目的・内容

安定分子および不安定分子のマイクロ波スペクトルを解析し、分子の幾何的構造、双極子能率、核四極子能率および内部回転ポテンシャル障壁の高さを決定する。これら実験による分子定数および *ab initio* 計算による分子定数を比較検討し、従来の法則では説明できない有意の量を見出し、これを新しい自然法則の発見へと結び付けるべく研究を行う。

2. 研究方法・内容

スペクトルの測定に当り、回転エネルギー行列の対角化を行い、分子の慣性モーメント、遷移周波数および吸収線強度等を計算し、実測スペクトルとの比較から吸収線の帰属を行う。測定した分子の回転スペクトルの解析と分子構造に関する情報を得る為、コンピュータによる回転スペクトル計算およびデータ処理を行う。帰属した吸収線の周波数から最小自乗法により、分子の回転定数を計算し、分子の構造パラメータ、双極子モーメント、内部回転ポテンシャル障壁の高さを決定する。実験によって得られた分子構造や分子定数と *ab initio* 計算による値との比較検討を行う。

3. 研究成果

(1) C_nO 分子

C_nO ($n=4\sim 9$) の6種の分子をマイクロ波分光法で発見した。そのうち C_5O については、すべての原子について同位体置換種のマイクロ波スペクトルを測定し、完全な r_s -構造を決定した。それによると、 C_5O 分子は真ん中の炭素で曲っている可能性がある。この実験結果と、*ab initio* 理論計算との比較を行った。計算は分子研の Gaussian プログラムを使用した。

(2) ファンデルワールス錯体 H_2O-OCS の分子構造

ファンデルワールス錯体 H_2O-OCS のマイクロ波スペクトルを測定し、分子構造、双極子モーメントモーメント、ファンデルワールス結合の力の定数を決定した。

(3) $CH_3C\equiv CF$ のミリ波スペクトル

$CH_3C\equiv CF$ のミリ波スペクトルを初めて測定し、分子構造及び分光学定数を決定した。

4. 発表実績

尾形、W. Jeager, I. Ozier, M. C. L. Gerry J. Chem. Phys. 98, 9399-9404 (1993)

尾形、F. J. Lovas J. Mol. Spectrosc. 162, 505-512 (1993).

尾形、上妻、48th International Symposium on Molecular Spectroscopy, RG03, 93年6月
コロンバス (米国)

尾形、大島、遠藤、 同上 RG'08, 93年6月 コロンバス (米国)

尾形、大島、遠藤、 分子構造総合討論会 93年10月 広島

尾形、大島、遠藤、 第67日本化学会春季年会 1A606 93年3月 東京

大島、尾形、遠藤、 同上 1A607 93年3月 東京

分 CW7 施
 実 33,532
 許 6,800

溶融炭酸塩型燃料電池の電解液に関する研究
 溶液構造と動的性質

Studies on the electrolyte for the molten carbonate fuel cells.
 --- Structure and kinetic properties of the electrolyte.

○小浦延幸、田村早苗、竹内 謙 (東理大)

1. 研究目的・内容

$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{K}_2\text{CO}_3$ 二元系溶融炭酸塩は、溶融炭酸塩型燃料電池の電解液として用いられている。この溶融炭酸塩の粘度や導電率、輸送係数等の物性を知ることは、電池性能の向上を図るうえで、また構成材の腐食に及ぼす影響を考えるうえで、非常に重要なことであり、多くの研究がなされてきた。これらの物性を決定づけているものは、溶液の微視的融体構造であることが一般に知られている。しかし、溶融炭酸塩に関しては、未だに、この融体構造が完全に解明されているとはいえない。

これらの融体構造の解析手段としては、X線回折法が広く用いられてるが、原子レベルでの微視的構造解析を行うのは困難である。本研究では、*ab initio*法を用いて、この微視的融体構造を明らかにすることを試みた。

2. 研究方法・計算方法

Li_2CO_3 , K_2CO_3 のモデルを4つ仮定して構造最適化を行った。得られたこれらの構造について、振動数解析を行い、振動モードと赤外吸収、ラマン強度の計算を行った。

計算は、半経験的分子軌道法である MNDO法を用いておおよその構造を求め、STO-3G*, 6-31G* 法の手順で行った。本研究では、*ab initio*計算のプログラムとして Gaussian 92を用いた。

3. 研究成果

図に最も安定な Li_2CO_3 , K_2CO_3 の幾何学的構造を示す。共に C_{2v} 点群に属する平面構造となった。これらの2つの構造を比べると、 Li^+ が配位した方が、 CO_3^{2-} の対称性を大きく崩していることが分かる。これは、 Li^+ の方が K^+ よりイオン半径が小さく、電荷密度が大きくなるからであると考えられる。

構造最適化がなされた Li_2CO_3 , K_2CO_3 について振動数解析を行った結果、得られた赤外吸収スペクトル、ラマンスペクトルの推定値を、文献値と比較した。計算値と実測値は良く一致しているとおおり、この構造の妥当性が証明された。

また、当研究室でこれまで行ってきた、MD法によって計算された、 CO_3^{2-} の周りで、 Li^+ が最も存在する確率の高い配置をあらわす、角度分布関数から予測される Li^+ の配置は、*ab initio*法から得られた結果と良い一致を示した。

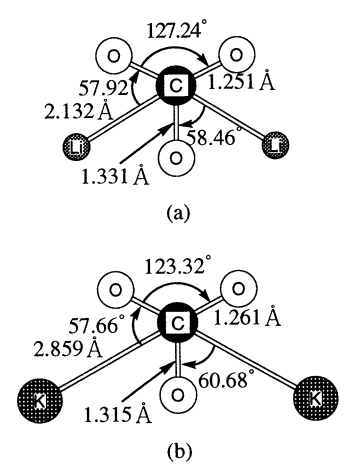


図 各炭酸塩の最適化構造
 (a) Li_2CO_3 , (b) K_2CO_3

4. 発表・出版実績または予定

小浦、小原、井手本 電気化学協会第61回大会、1994年4月仙台
 N. Koura, S. Kohara, Y. Idemoto, *J. Electrochem. Soc.*, in preparing

制癌剤を目指した新規ヘテロ縮合環の合成研究

分 DN7 施
実 4.733
許 5.200

Study on the Preparation of Novel Condensed Hetero Rings
Aimed at Anti-Cancer Drug

(熊大薬)〇大川原 正・岡本 良成・山崎 哲郎

1. 研究目的・内容

ポリアミンはある種の癌細胞の増殖を抑制する。簡単な直鎖ポリアミンよりポリアザポリサイクルを合成し、その応用を目的とする。中間体の飽和ヘテロ縮合環の立体化学を、NMRとAM1より推定した。

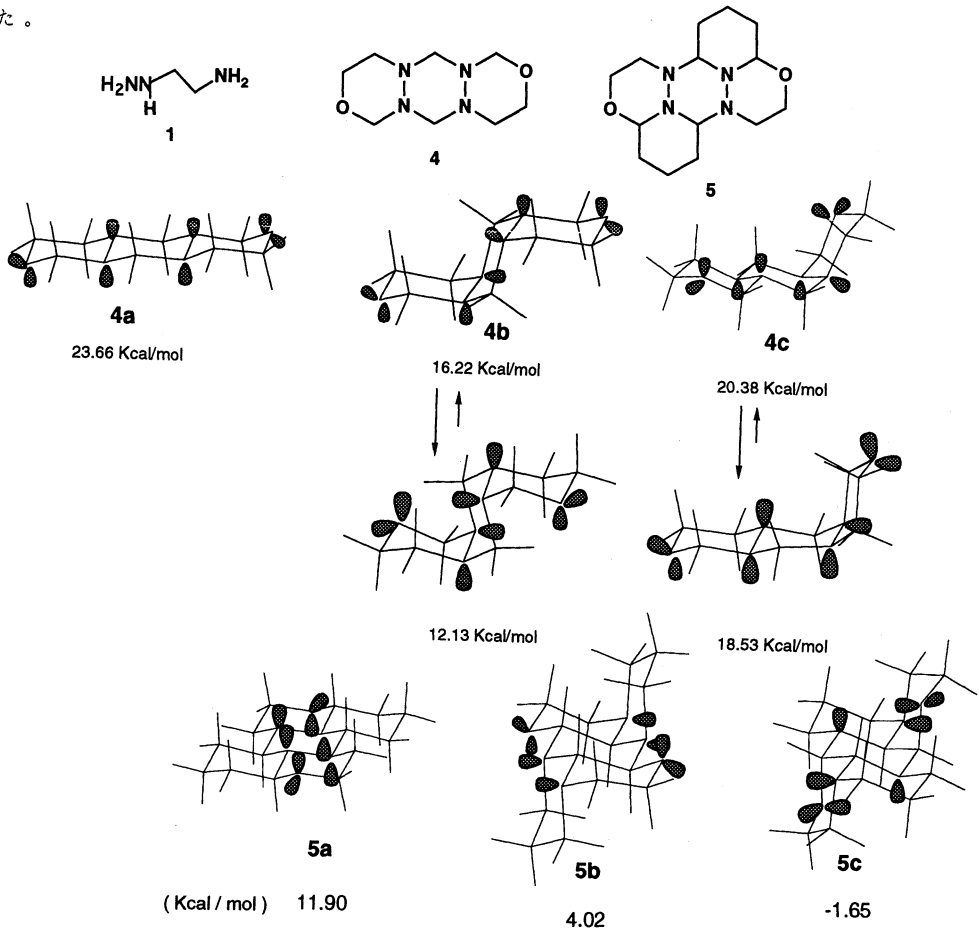
2. 研究方法・内容

合成したポリアザポリサイクルを¹H-および¹³C-NMRより推定し、その立体異性体について、分子研MOPAC AM1法により予想し、X線解析により確認した。

3. 研究成果

hydrazinoethanol (1) と formaldehyde (2) および glutaraldehyde (3) の反応をにより3環性と5環性ポリアザサイクル (4)、(5) を得た (4)、(5) の構造は¹H-, ¹³C-nmrより推定した。各可能な3つの立体異性体 4a-c, 5a-c について AM1 より生成熱を求めた。

以上の結果より、4b と 5c が最も安定であると推定した。5c はX線構造解析により確認した。このことから lone pair-lone pair の反発を避けるような立体構造をとることが分かった。



4. 発表・出版実績または予定

大川原、岡本、山崎、古川、J.Org. Chem., 投稿予定

分 DT/ 施
 実 6.749
 許 7.600

化学反応の理論的解析 —トリチアペンタレン配位化合物の反応と構造—
 A Theoretical Analysis on Chemical Reactions
 —Reaction and Structure of Trithiapentalene Coordinate Compounds—

○大作 勝 (安田女大)

要旨 表記のイオウを含む化合物と金化合物からなる錯体の反応性と構造については、X-線解析を含む興味ある実験結果がある。これらの化合物では図1に示すような共鳴構造が考えられる。そこでこれらの分子構造と各共鳴構造間の安定性について考察したい。計算には、非経験的分子軌道法を用いた。

序 イオウを含む化合物とハロゲン化金との反応では図1に示すような錯体が形成される¹⁾。ここで(a)または(b)のどちらがより安定であるか、についての情報を得ることには興味がある。まずはじめに、ハロゲン化金のついていない親分子の分子構造を理論計算から決定しようとした。

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に実測の分子構造と計算結果の一部をまとめた。(a)と(b)のエ

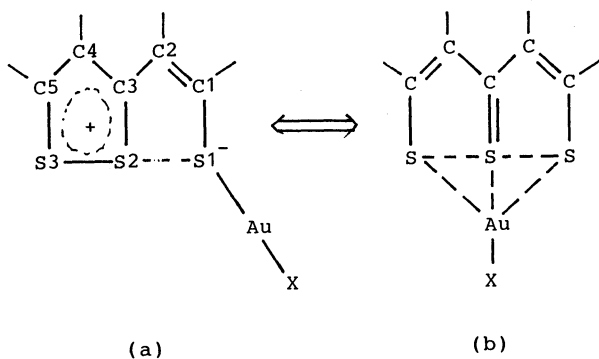


Table 1. Observed and calculated geometrical parameters

	Obsd	Calcd(STO-3G)
S1-S2	2.745	3.089
S2-S3	2.096	2.092
S1-C1	1.75	1.745
S2-C3	1.72	1.762
C1-C2	1.39	1.320
C2-C3	1.44	1.482
C3-C4	1.41	1.341
C4-C5	1.39	1.466
C5-S3	1.70	1.595

単位：オングストローム

図1
 ルギー差は比較的小さい(STO-3Gで約2.2 kcal/Mol)。(a)が安定で実測の結晶構造を再現している。ついでハロゲン化金のモデルとして塩化水素を配位させたものについても考察している。

参考文献

1) S. Wang and J. P. Fackler, Jr., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 22 (1988).

分 7,000
実 7,600
許

金属シアノ錯体に於ける多次元配位構造
Multi-dimensional Coordination Structures of the Cyano-metal Complexes
○弓削秀隆、海老名敦（東大教養）

1. 研究目的・内容

シアノ化物イオン CN^- は単座或いは2座架橋配位子として機能する。よってシアノ錯体は様々な配位多面体が連結した多次元骨格構造を持つ。本研究ではこのようなシアノ錯体を設計・合成、X線回折法によって構造を解析して、これらの配位構造の多様性を実証、構造制御の可能性を模索する。

2. 研究方法・計算方法

シアノ金属酸イオンを構成要素とするイソポリ或いはヘテロポリシアノ錯体について合成条件を制御しつつ単結晶を作成、X線回折法により構造解析を行なう。本研究ではSHELXS-86及びSHELX-76のプログラムを用い、完全マトリックス最小自乗法にてこの構造精密化計算を行なった。

3. 研究成果

$\text{Cd}^{2+} - [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} - \text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}(\equiv \text{den}) - \text{Guest}$ なる水溶液系から得られた以下に代表される金属シアノ錯体をホストとする包接化合物の構造解析を行なった。

- 1) $[\text{Cd}(\text{den})_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{PhOH}$
- 2) $[\text{Cd}(\text{den})\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$
- 3) $[\text{Cd}(\text{den})\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot x\text{PhOCH}_3$
- 4) $[\text{Cd}(\text{den})\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot p\text{-MePhNH}_2$

ホスト組成から見ると2)~4)が共通しているが、構造的には1)~3)に共通性が見られ、4)はこれまでにない特殊なものであった。まず、1)~3)のホスト錯体はHofmann型包接体 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{G}$ におけるものと全く同様で、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ イオンが4座の配位子となり、 Cd^{2+} と1:1で二次元の $[\text{CdNi}(\text{CN})_4]_\infty$ 錯体層を形成、それが層間にゲスト分子を包接して積層している。Cdの残る2つの配位部位にはden(ピペラジン)配位子が配位する。1)ではdenは単座配位子として層間に突き出し、配位していないN末端はPhOHのOH基と水素結合している。2)、3)ではdenは層間を支える架橋配位子となって三次元骨格を形成しているが、2)では層間空間は区切られた「小部屋」として機能しているが、3)ではそれらが繋がった「トンネル」として機能している。そのため3)では、ゲストとホストの組成比に単純な相関が見られず、構造解析によっても分子の形状を正しく認めることは出来なかった。4)では $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ イオンは4座の配位子となるものの、 Cd^{2+} と1:2で $[\text{Cd}_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_\infty$ なる二次元錯体を形成する。この錯体はCdを共有することで互いに垂直に組み合わせられ、三次元錯体 $[\text{CdNi}(\text{CN})_4]_\infty$ が完成する。denは架橋配位子として形成されたトンネル状空間内に突き出しており、「衝立」として機能している。これらのホスト錯体は互いにトポロジ的には予想されていた構造異性体であるが、実際の化合物としては初めて確認されたものである。

4. 発表・出版実績または予定

弓削、岩本 日本化学会第65春季年会 1993年3月東京

弓削、岩本 第43回錯体化学討論会 1993年9月仙台

弓削、岩本 *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2841; 1994, 1237; 他、投稿予定3報

弓削、岩本 *Acta Crystallogr., Sect. C* 投稿中

分	EA2 施
実	5,404
許	3,600

低次元物質における非線形励起のダイナミクス

Dynamics of Nonlinear Excitations in Low-Dimensional Materials

○ 寺井 章 (東大理)

1 研究目的・内容

低次元物質の基底状態は電子-格子相互作用、電子-電子相互作用の大きさの違いにより、いろいろなタイプがある。

1. BOW 系…ポリアセチレン、ポリピロール、ポリタイオフエン、ポリパラフェニレン
2. CDW 系…ブルーブロンズ、 NbSe_3 、 TaS_3 、MX 鎖 ($M=\text{Pt}$, $X=\text{Cl}$)
3. SDW 系… $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 、MX 鎖 ($M=\text{Ni}$, $X=\text{Br}$)
4. SP 系…TTF-MBDT ($M=\text{Cu}$ or Au)、 CuGeO_3
5. SC 系… $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ 、 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_2$

この中で、BOW 系と CDW 系の非線形励起については国内外において多くの研究がなされてきた。特に BOW 系においては、数理物理で使われてきたソリトンという概念が物性を理解するために大いに役立つことが示された。

最近 SDW 系のスライディング運動が観測され、大いに注目を集めている。また、Ni 系の MX 鎖においては、ハロゲンを Br から Cl で置換することにより、SDW ギャップの大きさを実験的に制御することが可能になった。しかし、理論面からの SDW 系の電荷移動型励起の研究はまだ少ない。本研究では、その励起の運動の機構を解明することを目的とする。

2 研究方法・成果

Bechgaard 塩や MX 鎖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ことが多い。本研究では第 1 歩として 1 バンド模型を採用した。

第 1 に、2 個のソリトンの衝突過程の研究をした。1992 年度の研究により、正と負の電荷を帯びたソリトンを正面衝突させるとソリトン間に斥力、スピン反平行のソリトン対では引力、が働くことがわかっていた。今年度は、同種電荷のソリトン対、スピン反平行のソリトン対、の衝突を調べ、いずれの場合にも斥力が働くことがわかった。

第 2 に、2 個のスピン・ポーラロンの衝突過程の研究をした。鎖間相互作用を外部磁場として取り入れた。同種電荷を帯びたスピン反平行のポーラロン対を衝突させると、バイポーロン (2 個のポーラロンの束縛状態) となる。ハバード模型に隣接サイト間クーロン斥力 V を取り入れると、ポーラロン間相互作用は斥力になる。さらに、サイト非対角形の電子・格子結合 λ を付け加えると、相互作用は再び引力となる。このポーラロン間相互作用は次のように解釈できる。ポーラロンの近傍では、局所的に、反強磁性秩序がへこみ、電荷密度波秩序が立つ。この電荷密度の様子がスピン上向きと下向きでは異なる。上向きスピンのポーラロンで奇数番サイトに電子密度が高いとすると、下向きでは偶数番サイトで高い。この特徴的な電荷分布のため、オンサイト斥力 U は殆ど効かないので、 U だけのモデルでは、反強磁性秩序のへこみを共有することからくる引力がポーラロン間に働く。逆に、この電荷分布では隣接サイト間斥力 V が大幅に効くので、 V は相互作用を斥力に変える。ポーラロン近傍に立つボンド次数波秩序は、ポーラロンが近づくに連れ協調的に増大する。ボンド次数波と結合している λ は、電子系のエネルギーを下げることによりポーラロン間に引力を働かせる。

計算の方法論という観点からは、鈴木により提唱されたフラクタル経路積分法 (指数演算子の高次分解法) を時間依存 HF 方程式に適用し、その有用性を確かめた。

3 発表・出版実績または予定

A. Terai and Y. Ono: Attractive Interactions of Spin Polarons in the Quasi-One-Dimensional Spin-Density-Wave Background, to appear in *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*

A. Terai and Y. Ono: Solitons and Their Dynamics in One-Dimensional SDW Systems, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* 113 (1993) 177-190.

寺井: フラクタル経路積分法を用いたソリトン運動シミュレーション II、日本物理学会、1993 年 10 月 岡山大学

寺井: 一次元拡張パイエルス・ハバード模型における非線形励起の構造とダイナミクス、日本物理学会、1994 年 3 月 福岡工業大学

分	EC3 施
実	5.680
許	3.600

電子相関を持つ一次元鎖の電荷励起

Charge Excitations in Correlated One-Dimensional Chain

○西野友年 (東北大)、上田和夫 (物性研)

1. 研究目的・内容

一次元性のある伝導体を、一次元格子点列上を電子が遍歴するモデル---格子電子モデル---として扱い、鎖内でのクーロン相互作用が素励起エネルギーに与える影響を調べる事が、このプロジェクトの主な研究目的です。対象になるモデルは、それぞれ一次元の拡張ハバードモデル、周期的アンダーソンモデル、近藤格子モデルなどで、これらのモデルのハーフフィリングでの電荷・スピン励起構造を中心に数値計算を行います。

2. 研究方法・計算方法

一次元伝導体は、一般的にスピン励起エネルギーと電荷励起エネルギーが事なるという特徴を持ちます。この性質は、平均場近似による一次元格子電子モデルの解析では導出する事が出来ません。そこで、電子間相互作用を完全CIにより厳密に取り扱い、基底・励起エネルギーを求める事によって、一次元格子電子モデルの電荷・スピン励起構造を導出します。計算にあたっては、十数個までの格子点を含む有限系のハミルトニアンを、実対称(又はエルミート)行列で表現し、ランチョス法による対角化を行います。実際に使用したプログラムは、KOBE-PACK(無料頒布ソフト)の原形の一つである、ランチョス法・原点移動付き逆反復法・CG法がひと組になったSX用の大規模疎行列対角化パッケージです。

3. 研究成果

'93年度は、一次元近藤格子模型の動的相関関数---光伝導度とスピン構造因子---を数値的に求めました。その結果、光伝導度 $\sigma(q=0, \omega)$ は、 $\omega = \Delta c$ [電荷励起エネルギー] にピークを持ち、スピン構造因子 $S(q=\pi, \omega)$ は $\omega = \Delta s$ [スピン励起エネルギー] に位置する単一のピークと、より高エネルギー側に存在する複数のピークより構成される事が判明しました。近藤相互作用が強い極限 ($J \gg 1$) では、これらのスペクトル構造は摂動計算によって予想される物に良く一致しています。近藤相互作用が弱い極限では、 $R = \Delta c / \Delta s$ が発散していて、 R は近藤絶縁体での電子相関効果の特徴づけるパラメータであるといえます。

4. 発表・出版実績または予定

西野・上田 SCES'94 1994年8月 アムステルダム 発表予定
(Proceeding として Physica B に結果を掲載予定)
西野・上田 山田コンファレンス 1994年10月 仙台 発表予定
(Proceeding として Physica B に結果を掲載予定)

分	EC7 施
実	5,535
許	3,600

新機能磁性体の電子構造と伝導現象

Electronic structures and transport phenomena
in advanced magnetic materials

- 井上順一郎（名大工）、小栗章（大阪市立大理）、伊藤博介（名大工）、
浅野泰寛（名大工）

1. 研究目的・内容

近来、原子、分子の制御技術の進歩により様々な磁性体が人工的に作成されるようになった。人工格子、有機高分子磁性体などがその例である。これらの物質は、複雑な分子配列ないしはナノスケールの構造を持ち、分子化学と固体電子論との境界領域を構成するものといえる。有機高分子、有機伝導体における新しい磁性や超伝導、人工格子における異常に大きな磁気抵抗効果は、分子化学や物性物理学における基礎的問題として注目されている。同時にこれらの物質は高次機能材料として応用上期待されている。本研究の目的は、これらの新磁性体の電子構造を計算することにより、これらの物質の構造、磁性および伝導現象とがどのように関連しているかを明らかにすることにより、新しい物質の設計指針を構築することである。

2. 研究方法・計算方法

現在までに、磁性人工格子における電気伝導度、およびナノスケールの原子配列の乱れを持つ磁性合金薄膜の電気抵抗の数値シミュレーション、の二つの研究を重点的に行ってきた。平成5年度では、前者の研究に関する数値計算を分子研電子計算機センターを用いて行った。計算時間は、運動量空間での三重積分にほとんど費やしている。なお、これらの数値計算のプログラムは我々のグループで開発されたものである。

3. 研究成果

磁性人工格子の巨大磁気抵抗効果は、通常膜面に平行に流れる電流に対して測定されている（面内磁気抵抗効果）。最近、膜面に垂直に流れる電流に対して巨大磁気抵抗が測定されはじめた（垂直磁気抵抗効果）。同一試料に対して測定された両者を比較すると、垂直磁気抵抗効果のほうが、面内磁気抵抗効果に比べ非常に大きくなっていることが示されている。この現象の起源・機構を解明するため、次のような計算を行った。界面原子層膜に乱れの存在する人工格子を考え、膜面に垂直方向に細長い単位胞（セル）を、界面を含むようにとる。界面原子層における乱れをシングルセルCPA（コヒーレントポテンシャル近似）を用いて取り扱い、電気伝導度は久保公式を用いて計算する。その結果以下のことが明らかにされた。

電気抵抗は、電子の有効質量の異方性、および乱れの異方性（二次元的乱れ）のため、異方的になる。この異方性は、界面の乱れが大きいほど大きくなる。また、磁性体では、界面の乱れ（散乱ポテンシャル）の大きさはスピンの依存している。一方のスピン状態の散乱ポテンシャルの大きさが、他方に比べて非常に大きい場合、巨大磁気抵抗が生じることが既に我々によって明らかにされている。これらのことから、散乱ポテンシャルのスピン依存性と、電子の有効質量の異方性および乱れの異方性とが、垂直磁気抵抗効果 > 面内磁気抵抗効果となる原因であることが明らかになった。更に、界面の乱れは面内磁気抵抗を大きくする方向に働くが、逆に垂直磁気抵抗を小さくする方向に作用することが示された。これは、より大きな磁気抵抗を示す人工格子の作製にとって重要な結果と思われる。

4. 発表・出版予定

伊藤、井上、前川、応用磁気学会、94年9月 発表予定

H. Itoh, J. Inoue and S. Maekawa, *Phys. Rev. B*, submitted.

H. Itoh, J. Inoue and S. Maekawa, to be presented in ICM'94 (Poland) and submitted to *J. Magn. Magn. Matr.*

(和文) : Hènon-Heiles Hamiltonian に対する周期軌道およびその分岐現象

(英文) : Periodic Orbits for Hènon-Heiles Hamiltonian and Their Bifurcations

分 ED5 施
実 4.772
許 3.600

尾崎次郎 (岡山大理), 黒崎暁 (岡山大理)

1. 研究目的・内容

(1) Hènon-Heiles potential の中心を通る特定の周期軌道を探し出し, スケールされたエネルギー \tilde{E} と周期 τ との関係を各軌道に対して求める。

(2) 各軌道の Monodromy Matrix の Residue を, (1) の結果を巧みに利用して, 求め, それぞれの軌道の安定性について調べる。又可能な限り, 軌道の多種の Bifurcations をも調べるつもりである。

(3) 上の (1) の結果を利用して, Lyapunov Spectra を各軌道に対して求め (2) の結果と比較して総合的に議論する。

2. 研究方法・計算方法

Hènon-Heiles model の Hamiltonian は

$$H = \frac{1}{2}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2}(x^2 + y^2) + \alpha(x^2y - \frac{1}{3}y^3)$$

である。これから得られる運動方程式を数値的に解いて, 上に示した3つのことを明らかにしていく。実際の計算に際して, メインプログラムは新規作成したものを使うがその中に必要な Runge-Kutta-Gill 法, 行列計算等のサブルーチンは分子研ライブラリーの標準プログラムを使用する。

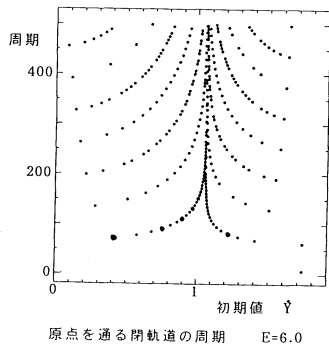
3. 研究成果

この計算を通じて, いくつかの重要な結論を得たが, 限られた紙面のため, ここでは1つの結論だけを示し, 図を使って, 詳しく説明をする。つまり, 特定のエネルギー E とパラメーター α に対して, 原点を含む多数の閉軌道は winding number を使って明確に分類されるという結論である。第1図は特定のエネルギー $E=6$ に対して, 特定の Winding number をもつ軌道が原点から出発する角度 θ ($\dot{Y} = \sqrt{2E} \sin \theta$ を通じて θ は \dot{Y} と関係づけられる) に対して, 周期がどう変化するかを明確に示している。第2図は第1図のいくつかの点は実際の軌道とどのように関係しているかを示している。第2図は左側半分の軌道は Precessing, 右側半分の軌道は Librating であり, 中心付近の極めて狭い範囲の軌道は separatrix をそれぞれ表わしている。

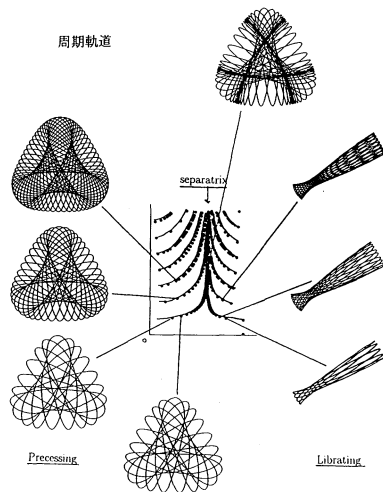
4. 発表・出版実績又は予定

黒崎, 尾崎 日本物理学会 第49回年会 1994年3月 東京

尾崎, 黒崎 Progress of Theoretical Physics 投稿予定



第1図



第2図

分	BJ8	協前
実	15,009	
許	28,400	

水のエネルギー揺らぎに関する理論的研究

Theoretical Study on Energy Fluctuation in Water

(京大工) ○田中秀樹

1. 研究の目的・内容

我々はこれまでに、計算機シミュレーションを通じて、液体としての水の構造と動的性質に関して研究を行ってきた。その中で特に、個々の水分子のポテンシャルエネルギーの揺らぎの大きなことに着目して、その原因を水の集団的な運動として記述することを試みてきた。そのために、分子運動をポテンシャルエネルギー極小の構造(Q-構造)間の遷移と、極小構造付近での振動として種々の解析を行い、水の分子運動の特徴を明らかにしてきた。

水の運動の特徴をより詳細に検討するために、配置空間における水分子の時間発展を調べることにした。集団としての水のポテンシャル表面の特徴と実際の運動の軌跡との関連を力学的に追求し、またこれを水素結合の組替えとして記述することを目的とした。

このような水のポテンシャルエネルギー揺らぎは疎水性溶質の水和構造に大きく影響すると考えられる。このために最も簡単な包接水和物の安定性を検討する。我々はこれまでに、種々の大きさの球対称のゲストについて、ホスト格子振動とのカップリングを cage と同程度の大きさの場合には取入れ、また小さなゲストでは無視して、vdWP 理論を一般化してきた。つまり vdWP 理論に課されていたいくつかの仮定を取り除いて、ゲスト分子が存在することによる自由エネルギーを評価した。これにより、生成の自由エネルギー計算のための新しい処方箋を示すとともに、従来の理論と実験との不一致の原因を明らかにすることができた。

しかし、これらでは球対称分子(原子)ゲストに限られ、ゲスト分子が気相中と包接水和物中で回転状態が大きく異なる場合には、これまでの取扱は不十分・不適切である。というのは、回転のポテンシャル面は二次曲面だけでは記述されず、むしろポテンシャルの高い部分も重要であるためである。しかしながらこの領域での格子振動とのカップリングを取り入れることは、これまでの方法では不可能であることは明白である。また氷の融点付近では非調和振動の影響が重要になってくる。これらを包括的に取扱い、分配関数の中に束縛回転と非調和の影響を取り入れることを試みる。

2. 研究方法・計算方法

MDシミュレーションとその解析のための、水の分子間相互作用は TIP4P ポテンシャルを採用した。後の解析の便宜のため相互作用を二次微分まで連続になるように補正を行った。MDシミュレーションから得られた連続的な分子運動の軌跡を、不連続なポテンシャルエネルギーが極小の構造(Q-構造)近傍での振動的な運動と、Q構造間の遷移である拡散的な運動に分割してあらわす。MD計算からえられた各時刻での分子の配置から出発して、対応するポテンシャル極小のQ-構造を求める。各Q-構造で基準振動解析を行う。MD計算は通常の方法で行い、またQ構造は通常の時間に関して二階の微分方程式を一階に置き換えることにより求めた。これらをもとに種々の解析を行った。

複雑な系において、ある基準状態との自由エネルギー差を評価するためには、種々のモンテカルロ法によって配置積分の比を計算する方法が通常とられる。つまり自由エネルギー差は

$$A - A_0 = -kT \ln \langle \exp[-\beta(\Phi - \Phi_0)] \rangle_0$$

ここで Φ と Φ_0 は実在および参照系のポテンシャルであり、平均は参照系についてとられる。この平均操作は普通 Metropolis

のモンテカルロ法で行うが、今回は参照系が調和振動子の集合なので（各振動子は独立）、それぞれの振動子が振幅 $q = (q_1, q_2, \dots, q_{6N-3})$ を持つ確率は

$$P(\mathbf{q}) = \prod_i^{6N-3} (\beta\omega_i^2/2\pi)^{1/2} \exp(-\beta\omega_i^2 q_i^2/2).$$

で与えられる。ここで参照系のポテンシャルは

$$\Phi_0 = \sum_i \omega_i^2 q_i^2/2,$$

である。このようにして得た参照系は、各配置で全く相関が無いためにサンプリングの効率がよい。

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

3. 結果成果

Q-構造は取り扱う分子数が増えると、Q-構造は急激に増加する。そのために、微少な構造変化と大きな構造の転移を分けて取り扱うことは不可能である。本研究では、Q-構造に對しもう一度粗視化を行なうことで、水の特徴を概念化やその時間発展の記述を容易にするために、以下の研究を行った。この粗視化により、長時間安定に存在する基本的な水素結合網に関する知見が得られ、また、液体状態の水の階層構造が得られた。具体的には、64個の水分子に対して分子動力学計算機シミュレーションを行ない、8ピコ秒にわたるトラジェクトリーから800のQ-構造を得た。得られた分子座標の0.4ピコ秒にわたる粗視化を行ない、これに對しもう一度ポテンシャルエネルギー極小構造を求める操作を行なった。このような操作を50回繰り返すことにより、Q-構造はより少数の代表構造に分けられた。この代表構造は一般にポテンシャルは低く、また水素結合網はより水に近いが、依然としていくらかの欠陥が存在している。この粗視化の過程を、並進と回転に分離して検討した。

4個の包接水和物 II について、cage が空、部分的および完全に占有された状態で基準振動解析をおこない、分子間振動の状態密度を得た。また、Metropolis のモンテカルロ法による計算機シミュレーションを iceIc, 空の水和物、全ての cage が占有された水和物に對して行った。非調和振動からの寄与は、かなり大きく、氷と空の水和物では振動エネルギーの10%にも及ぶ。一方ゲスト分子のある水和物では調和振動からは比較的エネルギーの増加が少ない。従って非調和項を考慮することにより、エネルギー的には占有された水和物が有利であると考えられる。しかし、自由エネルギーは全く逆の傾向を示す。逆向きの自由エネルギーは空の包接水和物だけについて計算した。

調和振動に對するガウス分布を発生させたモンテカルロ計算による振動の自由エネルギーを計算した。また、水の化学ポテンシャルをこの非調和項からくる自由エネルギーを考慮して求めた。273.15Kでの解離圧 p_d は、上記の化学ポテンシャルの曲線と、空の包接水和物と水の化学ポテンシャルの差、 $\mu_i^0 - \mu_w^0 = -0.73 \text{ kJ mol}^{-1}$ をあらわす水平線との交点で与えられる。調和振動近似の時の解離圧、 p_d は 0.56 MPa であり、球対称非調和近似では $p_d = 1.42 \text{ MPa}$, 非球対称分子では $p_d = 0.17 \text{ MPa}$, また vdWP 理論では $p_d = 0.09 \text{ MPa}$ であった。また実験値は 0.17 MPa であることから今回の非調和項の導入により、正確な包接水和物の安定性の議論が可能となった。

4. 出版・発表実績

(1) Ohmine, Tanaka, Chem. Rev. 93 2545(1993).

(2) Tanaka, Chem. Phys. Lett. 220 371(1994).

分	CA4 施
実	86,244
許	72,000

蛋白質立体構造の変化と運動

Changes and dynamics of protein conformation

○郷信広、平田文男、Gautam Basu、北尾彰朗、天能精一郎、倭剛久、川田正晃、水口賢司、三浦伸一、砂田真志、富本昌樹、小池麻子、小林伸夫、石田恒、嘉門健一郎、杉田有治

1. Purpose

The role dynamics plays in protein function is being revealed by both experiment and computer simulation, and provides the main motivation for in-depth studies on the nature of protein dynamics. Our purpose here is to gain insights into the nature of the conformational energy surface by doing normal mode analysis and molecular dynamics simulations. It is not a simple matter, however, to make useful comparisons between these two methods, as one is based on a harmonic approximation to the energy surface at a single energy minimum and yields a collective variable description of protein motion, whilst the other makes no such assumptions about the energy surface and yields trajectories of individual atomic coordinates as its main output. A method is needed, therefore, that allows one to bridge the gap between the two. This method is principal component analysis. Applied to the atomic trajectories resulting from molecular dynamics simulations it gives a collective variable description of protein motion that can be sensibly compared to the collective variable description of normal mode analysis. Such a comparison should help to shed light on the dual aspects of harmonicity and anharmonicity found in previous works on protein dynamics.

2. Methods

All the work has been performed on the small globular protein, bovine pancreatic trypsin inhibitor, BPTI. In normal mode analysis, performed here in cartesian coordinate space, the first step is to minimize the X-ray structure until an energy minimum has been reached. At this point the Hessian matrix is calculated and then diagonalized. The eigenvalues are the angular frequencies squared, and so define the frequencies of oscillation of the normal modes, which are collective variables given as

linear combinations of the atomic coordinate variables by the eigenvectors.

For comparison with these results, a two hundred picosecond molecular dynamics simulation in vacuum was also done. From the trajectories of the atomic coordinates the variance-covariance matrix is calculated and then diagonalized. The eigenvalues are the mean-square fluctuations of the principal components, which, as in the normal mode analysis, are collective variables defined by the eigenvectors. From the mean-square fluctuation value of a principal component one can define an effective frequency, which is the frequency of a harmonic oscillator with the same mean square fluctuation value. If the protein does indeed move on a truly harmonic energy surface, then the normal mode analysis and the principal component analysis become equivalent. If the energy surface is, as one expects, anharmonic, then one can think of the principal component analysis as equivalent to a normal mode analysis of a harmonic approximation to the anharmonic energy surface. Therein lies the power of the method, as one now has a powerful tools with which to probe anharmonic aspects of the energy surface.

3. Results

The principal components are arranged in order of the mean-square fluctuation values, i.e. the first has the largest, the second, the second largest, and so on. For proteins it appears that a large proportion of the overall internal motion can be described in terms of a small number of the lowest principal components. In our case just the first principal component alone accounts for 43% of the total mean-square fluctuation of the protein. This aspect of protein dynamics is of great significance as it shows that large internal motions, possibly related to function, can be described by a small number of variables. Figure 1 shows the 200ps trajectory projected onto the plane defined by the first two principal

components. One can see a clear clustering effect. Transitions between these clusters appear to be associated with changes in the first principal component in particular. Probability density distributions of the principal components appear to be well approximated by Gaussians suggesting harmonicity, with one notable exception, namely the first principal component, which has a probability density function indicating the clusters in figure 1. Curiously, however, the mean-square fluctuation values of the principal components 2 to 700 are on average twice those of the normal modes of corresponding number. In the case of the first principal component its mean-square fluctuation value is four times that of the first normal mode. It appears then that there exist two types of motion describable in terms of principal component variables. The first type, features motion of comparatively large amplitude on an anharmonic energy surface. In our case only the first principal component displayed such behaviour. The second type of motion is of much lower amplitude and has strong harmonic aspects. Mysteries remain, however. In particular the nature of the relationship between the normal mode results and the principal component results is still unclear and is the object of ongoing work.

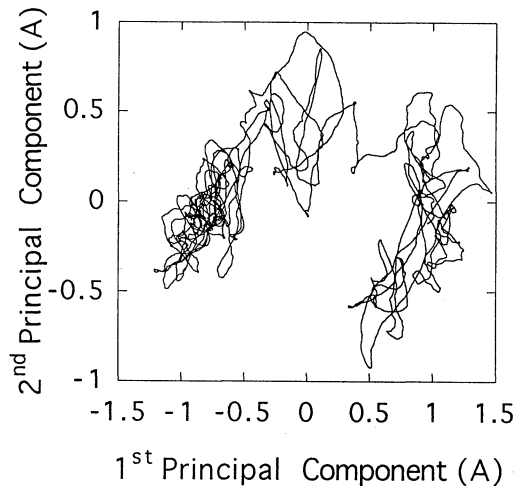


Figure 1

4. Presentations and Publications

This work was presented by Steven Hayward at the 10th FAOB Symposium on Protein Research in Taipei, December 8-10, 1993.

Takahashi K. and Go N. "Conformational Classification of Short Backbone Fragments in Globular Proteins and its use for Coding Backbone Conformations" *Biophys. Chem.* 47, 163-178 (1993).

Yamato T., Higo J., Seno Y. and Go N. "Conformational Deformation in Deoxymyoglobin by Hydrostatic Pressure" *Proteins* 16, 327-340 (1993).

Ikura T., Go N., Kohda D., Inagaki F., Yanagawa H., Kawabata M., Kawabata S., Iwanaga S., Noguti T. and Go M. "Secondary Structural Features of Modules M2 and M3 of Barnase in Solution by NMR Experiment and Distance Geometry Calculation" *Proteins* 16, 341-356 (1993).

Ikura T. and Go N. "Normal Mode Analysis of Mouse Epidermal Growth Factor: Characterization of Harmonic Motion" *Proteins* 16, 423-436 (1993).

Kitao A., Hirata F. and Go N. "The Effects of Solvent on the Conformation and the Collective Motions of Protein: II. Structure of Hydration of Melittin" *J. Chem. Phys.* 97, 10223-10230 (1993).

Kitao A., Hirata F. and Go N. "The Effects of Solvent on the Conformation and the Collective Motions of Protein: III. Free Energy Analysis by the Extended RISM Theory" *J. Chem. Phys.* 97, 10231-10235 (1993).

Hayward S., Kitao A., Hirata F. and Go N. "Effect of Solvent on the Collective Motions in Globular Protein", *J. Mol. Biol.*, 234, 1207-1217 (1993).

Mizuguchi K., Kidera A. and Go N. "Collective Motions in Proteins Investigated by X-Ray Diffuse Scattering" *Proteins* 18, 34-48 (1994).

Kidera A., Inaka K., Matsushima M. and Go N. "Response of Dynamic Structure to Removal of a Disulfide Bond: Normal Mode Refinement of C77A/C95A Mutant of Human Lysozyme" *Protein Science* 3, 92-102 (1994).

固体メタンおよび水の物性の研究

分	CA8 施
実	32,479
許	28,800

Study of the properties of solid methane and water

片岡洋右（法政大工）、岡田謙吉（岐阜大教養）、安田秀雄（名古屋市大教養）、尾崎芳明（名古屋工大工）

1. 研究目的・内容

液体における輸送係数を分子レベルでの構造や分子運動から理解するために分子シミュレーションを行う。粘性係数・自己拡散係数・熱伝導率などの輸送係数を計算するには平衡分子動力学法と非平衡分子動力学法がある。我々はこのうち汎用性に優れた平衡分子動力学法を採用する。

輸送係数の中で自己拡散係数の計算が最も容易であるのに対し、粘性係数と熱伝導率は計算値が収束するまで膨大な計算を要する場合が多い。こうした事情から今年度は自己拡散係数を計算しながら、流動相を幅広く眺めた。採用したモデルはレナードジョーンズポテンシャルである。

ここで問題とするのは次の点である。第一に自己拡散係数は密度温度とともにどのように変化するかを大局的に調べる。その中で気液臨界点は自己拡散係数から見てどのような位置にあるのかを見る。第二に臨界点近傍では密度の揺らぎが存在するがこれは自己拡散係数にどのような影響を及ぼすのかが問題点である。

2. 研究方法・計算方法

レナードジョーンズポテンシャルを仮定した。粒子数は108個。立方体的な周期境界条件を採用した。温度を指定し、体積と粒子が一定の分子動力学シミュレーションで自己拡散係数を求めた。温度は7組、体積は11組これらを組み合わせて合計77個の状態点で計算した。これらの状態点は臨界点を含み、充分低温度から高温まで、かつ通常の密度の液体から、気体に近い密度までをカバーする。図1に幾つかの温度について圧力Pの体積V依存性を示した。図2はそれぞれの温度についての自己拡散係数Dの体積V依存性である。

3. 研究成果

自己拡散係数Dは一定体積Vのもとでは温度上昇に伴い増加する。また一定温度Tのもとでは体積を増やすとこのときも激しく増加する。これにたいし $D/(TV)$ とすると穏やかな関数になる。そこでこのかたちで計算結果を温度と体積の関数として最小2乗法でフィッティングした。

得られた結論は「 $D/(TV)$ は温度の関数と見ると臨界温度付近で極大になる。密度の関数として見ると臨界密度に比較的近くでやはり極大になる。」図3と4。

密度の揺らぎをシミュレーションで調べるには粒子数の充分大きな系を使う必要がある。ここでは108と小さな系なので臨界点近傍でもわずかな揺らぎしか得られなかった。そのかわりに粒子数の充分大きな系では2相に分離するはずの状態点でもシミュレーションを行い、PVT 関係においてファンデルワールスループを得た。図1参照。これは2相分離があまり起こっていないことを意味する。これを利用すると気液2相への分離の前駆状態である揺らぎの大きな状態を観測出来る。

この状態では自己拡散係数は温度一定のもとで体積を増加させると、高温とは違う興味ある体積変化を示す。そこにおける密度は大きく揺らいでいる。各粒子の配位数と拡散の様子を解析した。これから自己拡散係数の大きさは第一義的には局所的な密度でさまっており平均的な密度とはあまり関係がないことが分かった。（図5に配位数分布、図6にそれぞれの配位数を持つ分子

についての平均2乗変位を示した。)

図 1

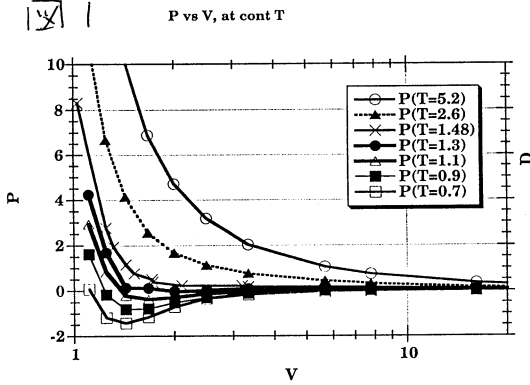


図 2

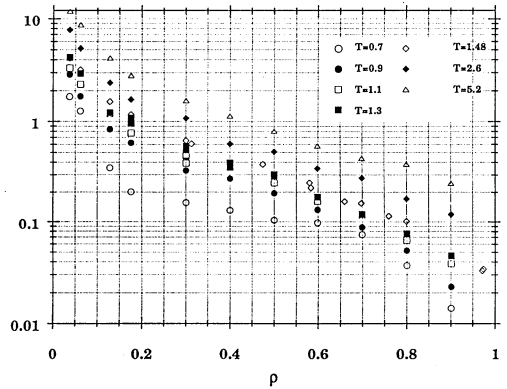


図 3

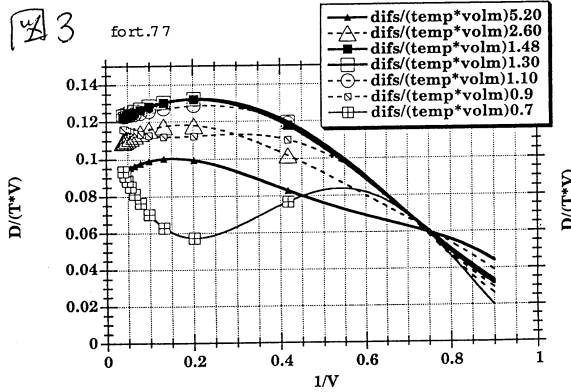


図 4

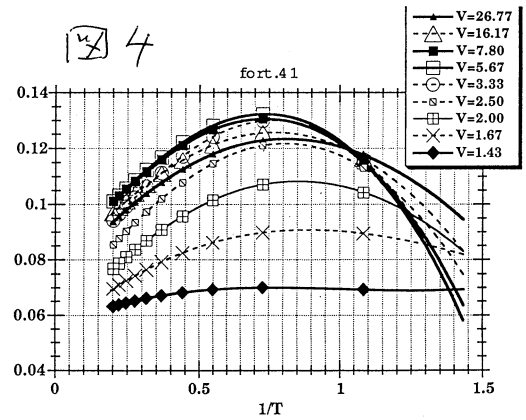
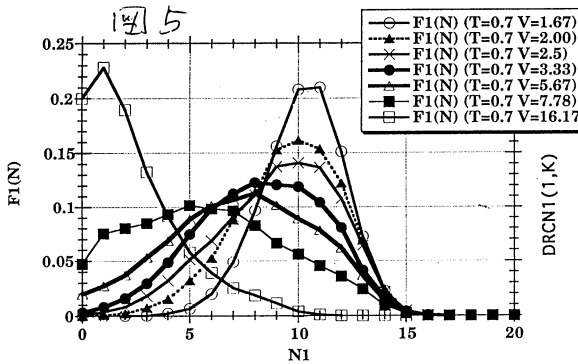
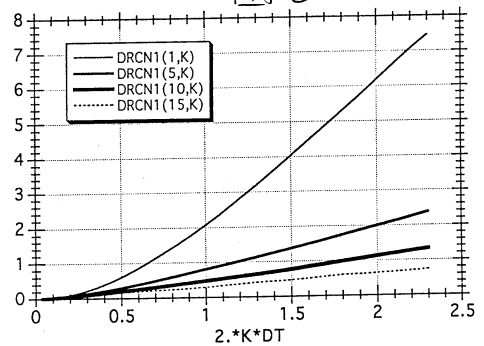


図 5



T=0.7 V=3.33

図 6



4. 発表・出版実績

片岡 Bull. Chem. Soc. Jpn. 66, 2478 (1993).

尾崎 Computer Aided Innovation of New Materials II, 333 (1993).

松本、片岡 Mol. Simul. 12, 211 (1994).

片岡、松本 熱物性 7, 165 (1993).

松本、片岡 表面 31、20 (1993)

分 CBI 施
実 20.433
許 20.400

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 神奈川大学 理学部

1・研究目的

ドーパされたポリアセチレンは、ドーパント濃度が低い場合には、半導性を示すが、ドーパント濃度が高くなると、金属的性質を示すようになることが、実験によって知られている。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

ドーパされたポリマー鎖は、短い trans-ポリエチレン鎖にドーパントが配位して出来た電荷移動錯体の単位が一次的に連結したものと考えることができる。この考えに従って、炭素数 30 個以下のポリエチレン鎖にドーパントが 1-4 個配位したモデル化合物について ab initio MO 計算を行い、得られた最適化構造、軌道エネルギー、振動数を用いて結晶構造、UPS スペクトル、IR スペクトル、Raman スペクトルを説明する。用いたプログラムは Gaussian 86, 88, 92 である。

3・結果

まず、3~16 程度の短い trans-ポリエチレン鎖にドーパントが 1~2 個配位した電荷移動錯体の最適化構造を ab initio MO 法により計算した。(発表文献 2)

次にアルカリ金属をドーパしたポリアセチレンの結晶構造モデルを $C_{13}H_{15}Na_2$ (doublet), $C_{16}H_{18}Na_2$ (triplet) の最適化構造パラメーターを出発点として、Gaussian92 により $C_{26}H_{28}Na_4$ の最適化構造を求め 単位格子に当てはめた。(発表文献 3)

単位格子には 2 個の $C_{26}H_{28}Na_4$ 鎖が含まれ、A 鎖の結晶座標を (X,Y,Z) とすると B 鎖の結晶座標は (Y,X,Z+1/8) である。Na-Na の間隔は 5.3 Å (a,b 面) と 4.0 Å (c 軸) となり、実験結果から予想される値を説明できたので、結晶格子中の原子座標を報告した。(図 1,2) (発表文献 4)

また Na ドープしたポリアセチレン膜の UPS スペクトルを説明するため、上記の結晶座標上に 2 個の $C_{13}H_{15}Na_2$ (doublet) を置いてその軌道エネルギーを計算し状態密度を求めた。この結果ドーパしていないポリアセチレンでは chain 間の相互作用がなく 1 本の chain について計算した状態密度によって UPS スペクトルが説明できるのに対しドーパントが配位するとドーパントを介して隣接する chain との間に相互作用が生じることがわかった。

次に 電荷移動錯体の赤外線吸収スペクトルとラマンスペクトルの振動数と強度の計算を行い、実験結果と比較して、モデル構造の妥当性を検討した。まず C_3H_5Na , C_3H_5Li について 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, MIDI-1+ Pol. 等の基底関数を用いて RHF, RMP2 計算により振動数と強度を求めて、実験値との比較を行った。

次に モデル化合物 $C_{13}H_{15}Na_2$ (doublet) とその重水素化合物について基底関数として MIDI-1 + 分極関数 を用いて振動数を計算し、Na ドープのポリアセチレンの振動スペクトルをよく説明できる結果を得た。

このほか、沃素をドープしたポリエンのモデル化合物として $C_{18}H_{20}I_3$ (doublet), $C_{11}H_{13}I_3$ (singlet) について基底関数 LANL1MB を用いて最適化構造を求めることが出来たので、更に、ポリエン鎖に 2 個の I_3^- が配位したモデル化合物の最適化構造を計算中である。

図 1

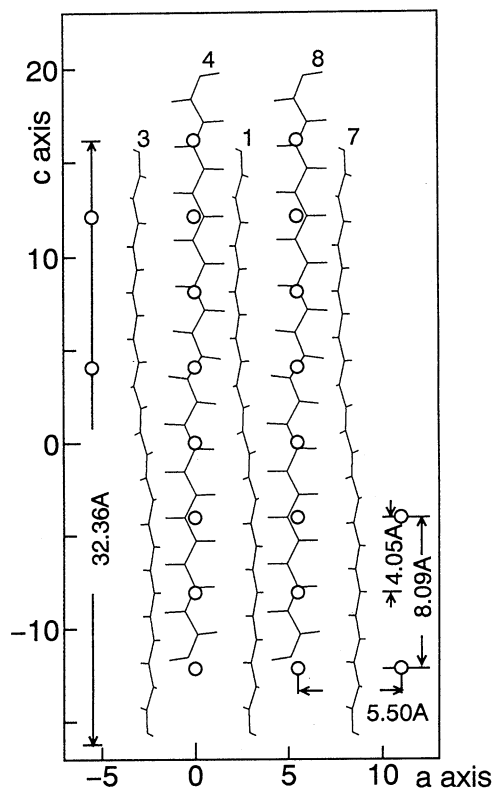
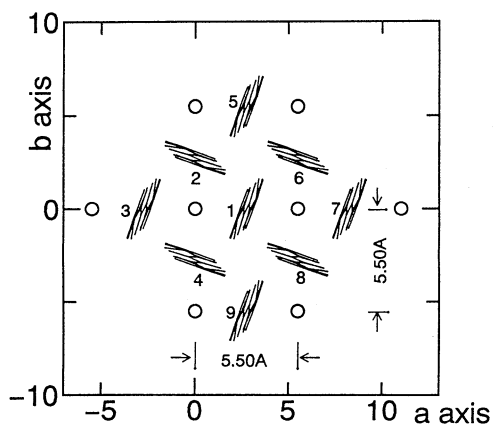


図 2



4・発表・出版実績

1. 田仲智津子・田仲二郎 Synth.Metals,55-57,4377(1993)
2. 田仲智津子・田仲二郎 Bull.Chem.Soc.Jpn.,66,357(1993)
3. 田仲二郎・田仲智津子 Progr. of Theor. Phys. Suppl. 113, 61 (1993).
4. 田仲二郎・田仲智津子・宮前孝行・清水正昭・長谷川真史・神谷幸司・関一彦 Synth.Metals, in press.

分	CB4 施
実	64,932
計	44,400

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を先導する役割を果たす。アロステリックモデルでは、ヘモグロビンに酸素親和性の低いT状態と親和性の高いR状態が存在するとして酸素吸着の協同性が説明される。デオキシヘモグロビンとオキシヘモグロビンのX線構造が異なっているため、2つの状態の違いは構造の違いと言ってもよい。今までに開発して来た蛋白質複合体の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主な手段として、2つの構造に酸素が吸着するときの構造変化とエネルギー変化を解析して、協同的酸素吸着の仕組みを深く理解するのが本研究の目的である。

2. 研究方法・計算方法

〔対称性とエネルギー極小化〕 ヘモグロビンは α 鎖と β 鎖2個ずつから成る4量体($\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2$)で2回対称性を持つ。2量体 $\alpha_1\beta_1$ と $\alpha_2\beta_2$ の構造を表わす変数から対称座標と反対称座標を作り、これ等を用いて全体の計算量を節減し、特に2次微分係数行列を既約形で求めるプログラムを作成した。これを用いて対称的な構造空間の中でデオキシヘモグロビンとオキシヘモグロビンのX線構造から出発するエネルギー極小化を行う。ただし O_2 は吸着してないとし、いずれの場合もヘムの構造はデオキシ型とする。酸性残基のカルボキシル基と塩基性残基のアミノ基およびイミダゾールは対として最短距離が 3.0 \AA 以内のときのみ負と正のイオン対の形にし、他の場合は中性残基とした。対称変数の数はT型で1648、R型で1652、原子数はいずれの場合も9064である。

〔 O_2 吸着のシミュレーション〕 O_2 が吸着するとヘム面がより平面的になり近位Hisとの配位結合($Fe-N^{O_2}$)が短くなる。ヘムとグロビンの相互作用に主眼を置いて、ヘムの形を変えずにこの効果を表わすために、配位結合のエネルギーパラメタの1つである結合長の平衡値を 0.5 \AA 短かくする。(O_2 とグロビンの相互作用は小さいと仮定して、 O_2 は計算に含めない)。TおよびR型のエネルギー極小構造から、 α 鎖或いは β 鎖もしくは両方のヘムの配位結合の平衡長を変えて再度のエネルギー極小化を行い、得られた構造を部分的に或いは完全に酸素化したヘモグロビンの構造とする。一方、文献(1)の方法により、配位結合の平衡長の変化に対する全分子の応答を擾動論で計算する。

3. 研究成果

デオキシヘモグロビンおよびオキシヘモグロビンのX線構造を T_0, R_0 とし、それから出発するエネルギー極小化で得られる構造をそれぞれ T_m, R_m とする。エネルギー極小化による動きは1原子当りそれぞれ 1.153 および 1.469 \AA で大体普通の大きさである。一方TとRの違いはX線構造で $\Delta_{TR}^X = 2.654 \text{ \AA}$ (1原子当り)、エネルギー極小構造で $\Delta_{TR}^m = 3.212 \text{ \AA}$ であり、 Δ_{TR}^X と Δ_{TR}^m の相関係数は 0.842 で大きい。このことから、 T_m と R_m

はTおよびRの状態でのO₂が吸着していないときの構造と見做せる。次にO₂吸着の効果を知るためにヘムと近位Hisの配位結合(Fe-N^{ε2})の平衡長をΔRだけ変えてT_mおよびR_mから出発するエネルギー極小化を行って得られる構造をT_m['], R_m[']とする。再びΔR=0に戻してT_m[']或いはR_m[']から出発するエネルギー極小化を行うと始めのT_m或いはR_mとは異なるさらにエネルギーの低い構造に到達することがある。-1.5Å ≤ ΔR ≤ 1.5Åの範囲でエネルギー極小化を繰返した結果、ΔR=0でT状態ではT_mの他に2つ(T_m¹, T_m²), R状態ではR_mの他に4つ(R_m¹~R_m⁴)のエネルギー極小構造が得られた(表1)。(T_m, T_m¹, T_m²)の間の構造の違いおよび(R_m, R_m¹, ..., R_m⁴)の間の違いは1原子当り0.1Å以下で、ヘムの近くとα1β2界面に僅かの違いが見られる。T_m²とR_m⁴はΔRに対して安定で、これ以上低いエネルギー極小構造は得られなかった。

{表1} T型およびR型のエネルギー極小構造とエネルギー (kcal/mol)

T _m	-5553.4731	R _m	-5395.6396
T _m ¹	-5560.6362	R _m ¹	-5402.7148
T _m ²	-5564.6770	R _m ²	-5405.0092
		R _m ³	-5405.7291
		R _m ⁴	-5412.9551

{表2} T_m²およびR_m⁴からのエネルギー極小化によるエネルギー変化 (kcal/mol)

(T; $\bar{\alpha}\bar{\alpha}\bar{2}\bar{\beta}\bar{1}\bar{\beta}\bar{2}$)	5.2681	(R; $\bar{\alpha}\bar{1}\bar{\alpha}\bar{2}\bar{\beta}\bar{1}\bar{\beta}\bar{2}$)	5.4875
(T; $\alpha\bar{1}\alpha\bar{2}\bar{\beta}\bar{1}\bar{\beta}\bar{2}$)	5.8797	(R; $\alpha\bar{1}\alpha\bar{2}\bar{\beta}\bar{1}\bar{\beta}\bar{2}$)	-1.2042
(T; $\bar{\alpha}\bar{1}\bar{\alpha}\bar{2}\bar{\beta}\bar{1}\bar{\beta}\bar{2}$)	11.1215	(R; $\bar{\alpha}\bar{1}\bar{\alpha}\bar{2}\bar{\beta}\bar{1}\bar{\beta}\bar{2}$)	4.2323

(α: ΔR=0のα鎖, $\bar{\alpha}$: ΔR=-0.5Åのα鎖)
(β: ΔR=0のβ鎖, $\bar{\beta}$: ΔR=-0.5Åのβ鎖)

次に、配位結合(Fe-N^{ε2})の平衡長をΔRだけ変えてT_m²およびR_m⁴から出発するエネルギー極小化によるエネルギー変化を表2に示す。このエネルギー変化をΔR=-0.5ÅとしたサブユニットにO₂が吸着したときの立体構造エネルギーの変化とする。エネルギー極小化では対称的な構造しか扱えないが、(文献1)振動論の方法により、非対称的にΔRを選びエネルギー変化と構造変化を計算出来る。この結果を表3に示す。

{表3}

	$\bar{\alpha}\bar{1}\alpha\bar{2}\bar{\beta}\bar{1}\bar{\beta}\bar{2}$	$\alpha\bar{1}\alpha\bar{2}\bar{\beta}\bar{1}\bar{\beta}\bar{2}$	$\bar{\alpha}\bar{1}\bar{\alpha}\bar{2}\bar{\beta}\bar{1}\bar{\beta}\bar{2}$	$\alpha\bar{1}\alpha\bar{2}\bar{\beta}\bar{1}\bar{\beta}\bar{2}$	$\bar{\alpha}\bar{1}\alpha\bar{2}\bar{\beta}\bar{1}\bar{\beta}\bar{2}$	$\bar{\alpha}\bar{1}\alpha\bar{2}\bar{\beta}\bar{1}\bar{\beta}\bar{2}$	$\bar{\alpha}\bar{1}\bar{\alpha}\bar{2}\bar{\beta}\bar{1}\bar{\beta}\bar{2}$	$\bar{\alpha}\bar{1}\alpha\bar{2}\bar{\beta}\bar{1}\bar{\beta}\bar{2}$	$\bar{\alpha}\bar{1}\bar{\alpha}\bar{2}\bar{\beta}\bar{1}\bar{\beta}\bar{2}$
(T _m ²)	1.997	2.357	3.991	4.702	1.350	4.338	6.336	6.687	8.669
(R _m ⁴)	2.285	-2.016	4.542	-4.060	0.257	0.259	2.504	-1.801	0.439

エネルギー極小化による表1の結果と振動計算による表2の結果は定性的に一致している。サブユニットに順次にO₂が吸着する際のエネルギー変化はほぼ加算的で、サブユニット間の直接的な相互作用の影響は非常に小さい。これはアロステリックモデルの仮定と一致する。しかしα鎖ではR型の方がT型よりもエネルギー変化が高く、アロステリックモデルに合わない。R型のα鎖では特にLeu91がヘムを遠位側へ強く押し上げているのが原因である。O₂とグロビンの相互作用、X線構造の再検討等が今後の研究に残される。

4. 発表・出版実績または予定

- (1) 妹尾、郷 J. Mol. Biol. 216, 95-126 (1990)
- (2) 徳、肥後、妹尾、郷 Proteins 16, 327-340 (1993)
- (3) 妹尾、郷 Proteins 投稿中

分 CB7 施
実 53,965
許 60,000

素反応過程の経路と動力学機構の研究

Paths and Dynamical Mechanisms of Elementary Reactions

○ 笛野高之・奥山 格・巽 和行・赤木 浩 (阪大基礎工)

1. 研究目的

リン化合物の素反応に関する研究を継続し、本年度は (i) フォスフィニデン $\text{PH} (^3\Sigma^-, ^1\Delta)$ の CH_4 との反応、ならびに (ii) フォスフィニデニウムカチオン $\text{PH}_2^+ (^3B_1, ^1A_1)$ の H_2 との反応を検討した。

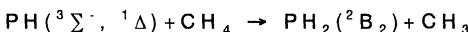
2. 計算方法

反応経路の追跡は、UHF (励起状態) もしくは MC (基底 1 重項) SCF 計算によった。経路上の各点において MRD-CI 計算を行い、Langhoff-Davidson 摂動補正を施した full CI 推定値をもって CI エネルギー E_{CI} とし、これに基づいてポテンシャルエネルギー側面図を作成した。使用した基底関数は、SCF 計算では一貫して 6-31G** 関数、CI 計算では Dunning 型の $[5s3p1d]/[2s1p]$ 関数である。

3. 研究成果

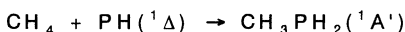
3.1 PH + CH₄

H 原子引抜き反応



の遷移状態 (TS) の最適構造を図 1 に、得られたポテンシャルエネルギーを表 1 に示す。反応によるエネルギー変化 ΔE は正 (吸熱) であり、CI 計算によるエネルギー障壁 ΔE^\ddagger は $^3\Sigma^-$ の反応では 196 kJ/mol、 $^1\Delta$ の反応では 92 kJ/mol であった。 ΔE^\ddagger 値は、振動ゼロ点エネルギー補正 (vib/6-31G**) により、それぞれ 180 および 77 kJ/mol となった。

PH ($^1\Delta$) の挿入反応



の TS および生成物の最適構造をそれぞれ図 2、図 3 に、得られたポテンシャルエネルギーを表 2 に示す。CI+vib の場合でのエネルギー障壁は 40 kJ/mol であった。

以上より、 CH_4 への反応性は

$^1\Delta$ の挿入 $>$ $^1\Delta$ の引抜き $>$ $^3\Sigma^-$ の引抜き
の順に低下するものと思われる。

表1 引抜き反応におけるエネルギー障壁及び反応熱(kJ/mol)

Energy	CH+PH($^3\Sigma^-$)		CH+PH($^1\Delta$)	
	ΔE^\ddagger	ΔE	ΔE^\ddagger	ΔE
UHF-SCF/6-31G**	184	147	151	93
ROHF-SCF/[4s2p1d]	204	133	124	9.6
CI/[4s2p1d]	196	142	92	20
CI/[4s2p1d]+vib/6-31G**	180	123	77	1.0

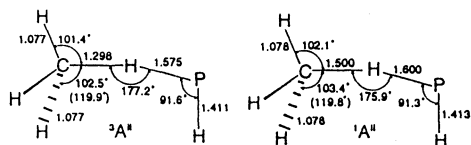


図1 H原子引抜き反応でのTSの最適構造

表2 挿入反応におけるエネルギー障壁及び反応熱(kJ/mol)

Energy	ΔE^\ddagger	ΔE
RHF-SCF/6-31G**	173	-124
ROHF-SCF/[4s2p1d]	97	-212
CI/[4s2p1d]	38	-249
CI/[4s2p1d]+vib/6-31G**	40	-251

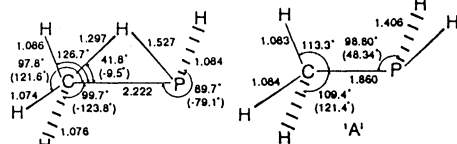


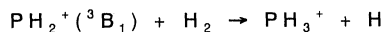
図2 挿入反応でのTS構造

図3 挿入反応での生成物構造

3.2 $\text{PH}_2^+ + \text{H}_2$

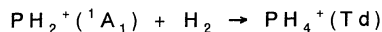
PH_2^+ の結合角は、 $^3\text{B}_1$ では 121.7° 、 $^1\text{A}_1$ では 94.4° であり、後者の方が 60kJ/mol だけ安定である。

$\text{PH}_2^+(^3\text{B}_1)$ によるH原子引抜き反応



では、エネルギー障壁は $\Delta E^\ddagger = 49\text{kJ/mol}$ 、反応によるエネルギー変化は $\Delta E = 35\text{kJ/mol}$ であった。

$\text{PH}_2^+(^1\text{A}_1)$ の挿入反応



では中間体($\Delta E = -89\text{kJ/mol}$)を経たあと小さなエネルギー障壁(4kJ/mol)を越えて安定生成物 PH_4^+ ($\Delta E = -324\text{kJ/mol}$)となる。

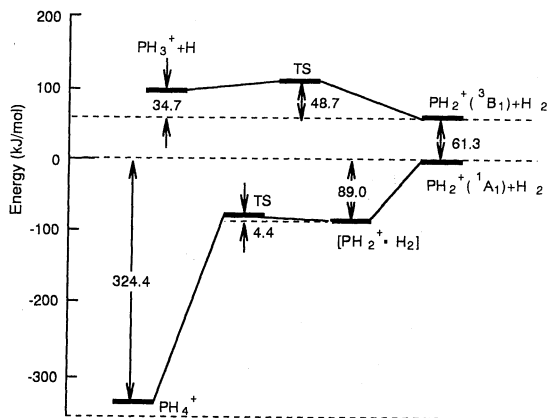


図4 $\text{PH}_2^+ + \text{H}_2$ のポテンシャルエネルギー側面図

4. 発表論文

- 1) 笛野高之・高根慎也 Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 1944 (1993)
- 2) 高根慎也・笛野高之 Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 3633 (1993)
- 3) 高根慎也・笛野高之 Theor. Chim. Acta (Ber.), 87, 431 (1994)
- 4) 笛野高之・赤木 浩 Theor. Chim. Acta (Ber.), 印刷中
- 5) 笛野高之・高根慎也・赤木 浩 Bull. Chem. Soc. Jpn., 投稿予定

分	CCφ施
実	19,368
許	59,600

分子軌道法による化学相互作用系の理論計算

MO Theoretical Studies of Chemically Interacting Systems

○藤本 博、笛野博之、大石泰生、澤田義人、近井龍一、左藤眞市、森野寧起、
三村典夫（京大工）

1. 研究目的

本研究は、分子間相互作用や化学反応にみられる選択性を制御する因子について電子論の見地から考察することを目的としてきた。二分子間の化学相互作用や反応における化学結合の入れ替えなどは軌道相互作用の簡潔な概念で整理され、化学の広い分野に明快な見通しを与えている。他方、分子軌道計算は高い信頼性を有し、実験だけでは補足できない化学種及び現象に対して有用な情報を提供している。この両者をつなぐ簡便な方法論として相互作用軌道対の方法を導き、応用してきた。本年度は、とくに化学相互作用の局所性に基づいた新しい軌道相互作用概念を提唱し応用を検討するとともに、セレキシド脱離反応の置換基効果による位置選択性について非経験的分子軌道計算により解析した。また、最近注目を浴びているフラーレンのディールスアルダー反応における軌道相互作用についても考察した。

2. 研究方法

分子軌道計算にはGAUSSIAN88、92を用い、得られた分子軌道を基にして軌道相互作用を見積もった。

3. 研究成果

化学相互作用を特徴づける軌道は、1) 分子の特定の軌道に局在化し、2) 同じ様式の反応においては、異なる分子が同型の軌道を用意するが、3) 異なる様式の反応に対しては、同一の分子が異なる形状の軌道を用意する。いま、ある反応の様式を特徴づける軌道を参照軌道 δ_r に選び、被占軌道空間あるいは空軌道空間に射影することにより δ_r は反応領域に局在化した被占反応性軌道と $\phi_{oc}(\delta_r)$ と空反応性軌道 $\phi_{unoc}(\delta_r)$ で表現できる。

$$\delta_r = a\phi_{oc}(\delta_r) + (1-a^2)^{1/2}\phi_{unoc}(\delta_r) \quad (a = \langle \delta_r | \phi_{oc}(\delta_r) \rangle) \quad (1)$$

参照軌道のエネルギー $\lambda(\delta_r)$ は、電子供与能 $\lambda_{oc}(\delta_r)$ および電子受容能 $\lambda_{unoc}(\delta_r)$ により表現でき、局所的化学ハード性 η が定義できる。

$$\lambda(\delta_r) = a^2\lambda_{oc}(\delta_r) + (1-a^2)\lambda_{unoc}(\delta_r) \quad (2)$$

$$\eta(\delta_r) = \{\lambda_{unoc}(\delta_r) - \lambda_{oc}(\delta_r)\} / 2 \quad (3)$$

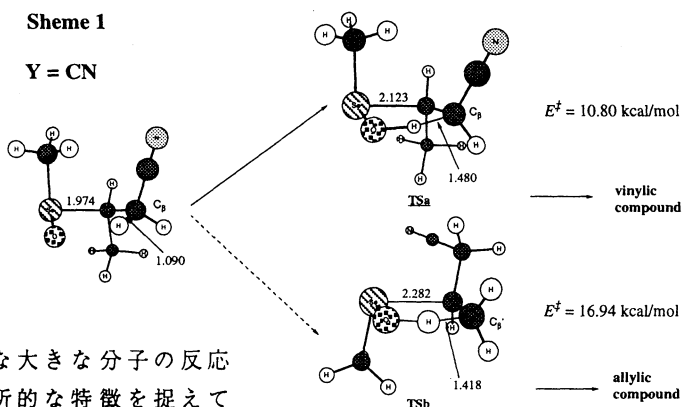
これらの関係を用いると、分子Bから分子Aへの電子の非局在化の強さは次のように評価できる。

$$\lambda_{unoc:A}(\delta_r) - \lambda_{oc:B}(\delta_s) = \lambda_A(\delta_r) - \lambda_B(\delta_s) + 2\{a^2\eta_A(\delta_r) + (1-b^2)\eta_B(\delta_s)\} \quad (4)$$

この結果、局所的電気陰性度や化学ハード性を非経験的分子軌道計算により見積もることができ、大きな分子でも化学反応を統一的に眺めることが可能になった。

セレノキシド脱離の立体化学については数多くの研究が報告されている。CH2YCH(Se(O)CH3)CH3の骨格を有する化合物で、置換基Yを変えて分子軌道計算を行いセレノキシド脱離の反応機構、 β -置換基による位置選択性について考察した。シアノ置換基の場合は、Scheme 1に示すようにビニル化合物を生成する経路はアリル化合物を

生成する経路より活性化エネルギーが6.1kcal/mol小さく、ビニル化合物を生成する経路の方が有利であることがわかった。また、ヒドロキシ置換基の場合はアリル化合物を形成する経路の方が有利であり、これらの結果は実験による報告と一致した。



フラレーンのような大きな分子の反応では、相互作用の局所的な特徴を捉えていくことが必須になる。フラレーンとブタジエンのディールスアルダー反応を例にとり、その相互作用の特徴を解析した。反応の遷移状態の非経験的分子軌道計算を行い、フラレーンとブタジエンの軌道を同時変換することにより、この化合物における相互作用が図1に示される2組の軌道対でほぼ表現できることが示された。フラレーンの軌道はブタジエンが付加する二重結合上にはほぼ局在化していて、エチレンの π および π^* 軌道によく似ている。この結果から相互作用が局所的で、二つの六員環にはさまれたフラレーンの炭素-炭素結合がオレフィンとして機能しうる事が確認され、フラレーンの白金錯体の場合の結果と一致した。

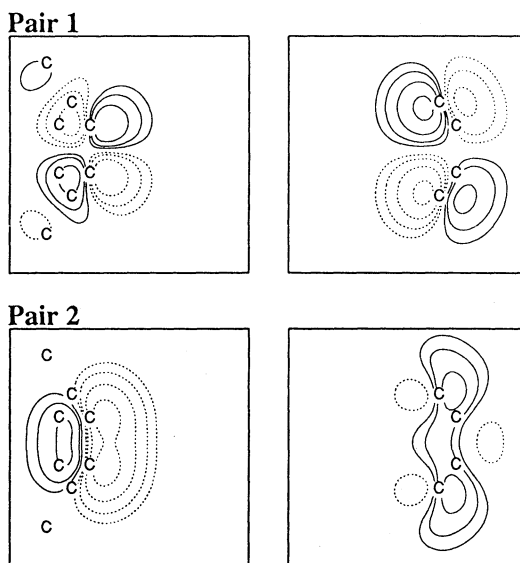


図1

4. 発表、出版実績

藤本、中尾、福井 J. Mol. Struct., 300,425 (1993).

藤本、左藤 J. Phys. Chem., 98, 1436(1994).

左藤、藤本、第9回化学反応討論会、1993年6月 京都

笛野、千竈、中尾、藤本 第5回C60総合シンポジウム 1993年8月 八王子

千竈、中尾、笛野、藤本 日本化学会第66秋季年会、1993年9月 西宮

澤田、笛野、藤本 第43回有機反応化学討論会、1993年11月 京都

近藤、笛野、藤本、牧野、青木、植村 第43回有機反応化学討論会 1993年11月 京都

近藤、笛野、藤本、牧野、青木、植村 第21回ヘテロ原子化学討論会 1993年12月 富山

分 CCI 施
 実 50.577
 許 68.000

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、市川理恵子、
 池田宏司、沖本憲明、西田理恵、牧山 稔

1. 及び 2. 研究目的と方法

本課題では、光および高エネルギー粒子線等で生じる反応活性種（ラジカル等）によって生起する化学反応の機構を量子化学的手法で明らかにすることを目的としている。本報告書では、以下の3課題について報告する。計算には、*ab initio* MO法を用い、分子研ライブラリプログラムGAUSSIAN 86及び88を使用した。(3)についてはPM3法を用い、MOPAC6.0を拡張して使った。

3. 研究成果

(1) カーボン原子による気相結晶成長過程[2, 4, 8, 9, 11, 12]

昨年に引き続き、カーボン原子による気相結晶成長過程を研究しているが、今年度は、カーボン原子によるダイヤモンド(001)表面マイグレーション過程の定量的なエネルギー評価を*ab initio* MO法により行った結果を報告する。電子相関の効果が大いことがわかっているため、計算には、CPU時間は多くかかるが、モデル分子系にC₁₅H₁₆& C原子を用い、基底関数系として最表面の5個のC原子には3-21G(+)、下層のC原子にはSTO-3Gを用いてMP2レベルの構造最適化を行った。これらの計算を行う際、結晶表面の性格を表すため、Adatom及び、最上層ダイマー以外の下層原子は全てその結晶格子の位置に固定した。

昨年度に得られた結果を基に、カーボン原子の安定吸着サイトを調べた。その結果を図1に示す。図1のAの位置にAdatomがあるとき、Adatomは最上層ダイマーと三員環構造を形成して最安定配置をとる(図2(A))。図1のBの位置にあるときは、2番目に安定な構造である(図2(B))。図1のPの位置にあるときは、ポテンシャルエネルギー超曲面のピークである(図2(P))。マイグレーション過程における遷移状態の構造は、C原子の位置を変えて数十点行い、表面移動のエネルギーマップを作成することによって得た。その構造を図2(S)に示す。以上の結果より、ポテンシャルエネルギーの安定性は、A>B>S>Pとなり（Aが最安定）、昨年報告した半経験的MO法(MNDO)の結果と定性的に一致した。そして、ダイマー列に沿う方向の表面移動に必要な活性化エネルギーは、29.7kcal/molであることが解った。

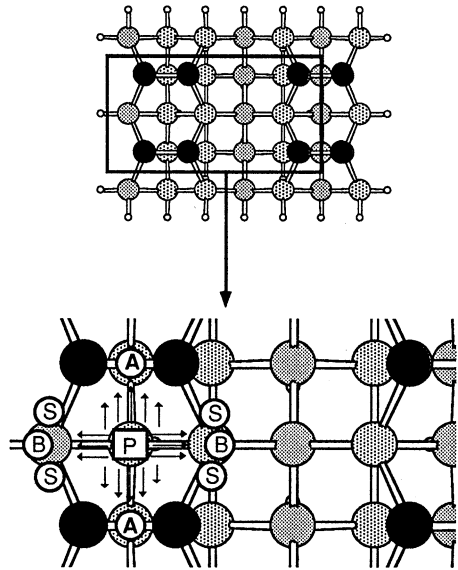


図1. カーボン原子の安定吸着サイト。

(2) GaAs結晶の表面構造 (Ga面について) [1]

エピタキシャル成長中のGaAs結晶表面構造に異方性があるかどうか議論となっている。そこで成長中におけるGaAs結晶の表面安定構造をab initio MO法により求めた。基底関数系としてGa原子及びAs原子については、Sakaiの有効コアポテンシャル、H原子について

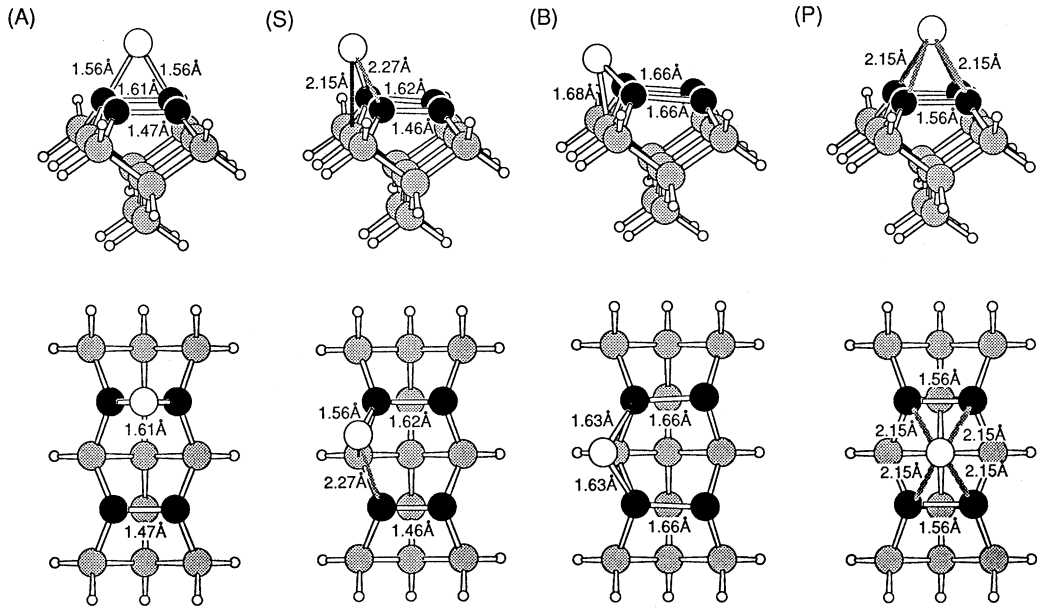


図2. 図1のA, B, P, Sに対応した構造。

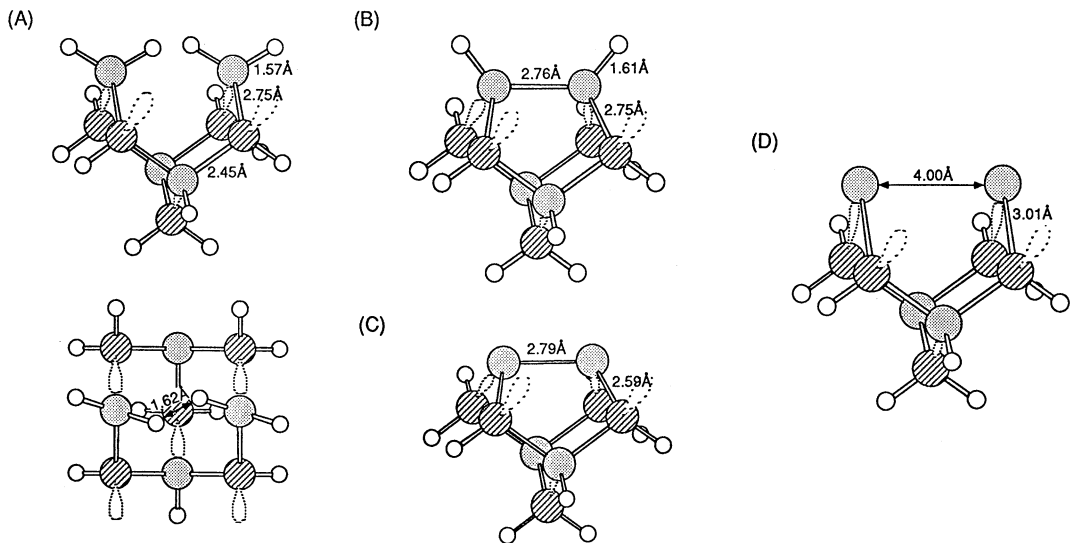


図3. Ga面の安定構造。⋯⋯はlone pairを示す。

は、STO-3G基底関数を用いてHFレベルで構造最適化を行い、MIDI-1基底関数を用いてMP2レベルでポテンシャルエネルギー値の補正を行った。その結果、Ga面については4個の安定構造を見出すことができた。これを図3に示す。計算に使用したモデル分子はAs₅Ga₄H₉である。構造Aは最上層As面に2個のアルキルガリウム(アルキル基は水素原子に置き換えた)が吸着した(1×1)構造である。構造Bは構造Aから2個の水素原子が脱離してダイマー構造が生成したものである。構造Bの最上層ダイマーから2個の水素原子が脱離したものが構造C、構造Cから(1×1)構造となったものが構造Dである。これらの構造におけるポテンシャルエネルギーダイアグラムを図4に示すが、これより(1×1)構造(A, D)より再構成ダイマー構造(B, C)のほうが安定であることが解る。Kamiyaらは、MOVPE法により成長させているGaAs(001)面をRDS(reflectance difference spectroscopy)によりその場観察を行うと、大気圧条件下においては表面は再構成しているという実験結果を報告しているが、これは本研究結果を支持するものとなっている。また、2個の再構成ダイマー構造(B, C)のうち、最表面Gaダイマー原子にH原子が1個ずつ結合した構造(構造B)が最安定構造であり、MOVPE法においてはこの構造が最も大きな寄与をしていることが解った。

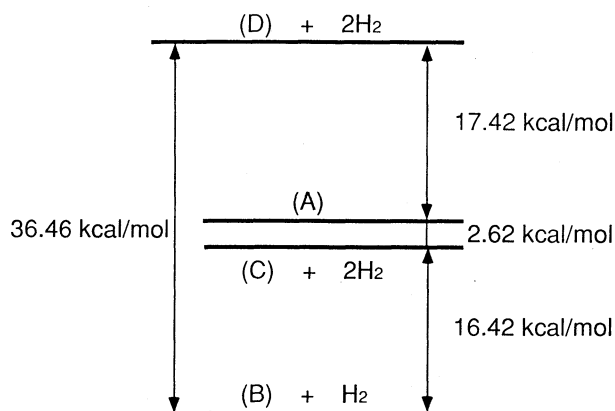


図4. 図3.の構造についてのポテンシャルエネルギーダイアグラム

(3) 酵素HIV-1プロテアーゼの作用機構[3, 10]

HIV-1プロテアーゼは、エイズ(後天性免疫不全症候群)の原因ウイルスHIV-1の増殖に必要なプロテアーゼである。この酵素は、活性中心に2個のアスパラギン酸を持ち、基質のチロシン(フェニルアラニン)-プロリン間のペプチド結合を特異的に認識して分解する。HIV-1プロテアーゼの反応機構を解明することは、抗エイズ薬の開発に貢献することと共に、生体内で重要な働きを担っている他のアスパラギン酸プロテアーゼの作用機構の解明にも寄与することでもある。そこで、図5に示すようにHIV-1プロテアーゼの活性部位に存在する2個のアスパラギン酸の側鎖及び基質が切断される部位を取り出してモデル分子を構成し、PM3法により反応機構を調べた。得られた反応機構を図5に示す。まず、2個のアスパラギン酸の間にある水分子からプロトンが解離型のアスパラギン酸に引き抜かれ、OH⁻が生成する。生成したOH⁻は、基質のチロシンのカルボニル炭素を攻撃し、四面中間体を形成する。この四面中間体は、2個のアスパラギン酸と水素結合することにより保持されている。そして今度は、図の左側のアスパラギン酸と基質のプロリンの窒素原子とが水素結合するため窒素原子の反転、水素結合の組み換えが起こる。左側のアスパラギン酸のプロトンが窒素原子に転移すると同時に結合するとペプチド結合が切断され、反応が終了する。反応全体の活性化エネルギーは、ペプチド結合が切断されるのに必要な19.1kcal/molとなり、生体内で十分に起こり得ることが解った。

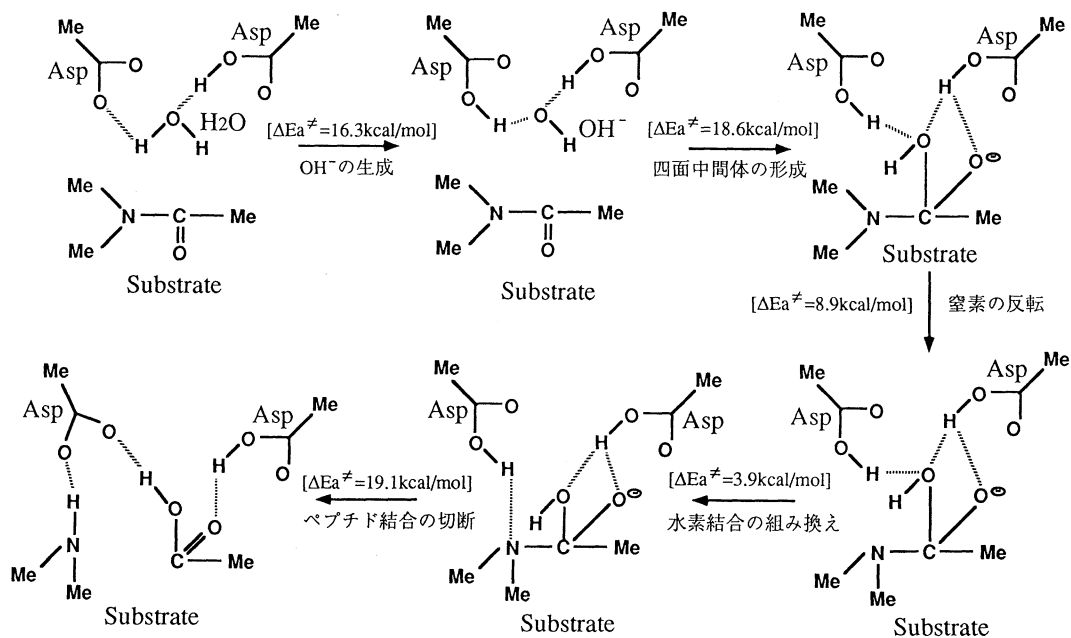


図5. HIV-1プロテアーゼの作用機構。破線は水素結合を示す。

4. 研究発表

- [1] 津田、笈川、畑、西田、他：Proceedings of the sixth Topical Meeting on Crystal Growth Mechanism 35 (1993)
- [2] 津田、笈川、畑、他：応用物理学会春季年会、1993年3月東京；
同秋季年会、1993年9月札幌；同春季年会、1994年3月川崎
- [3] 津田、笈川、畑、沖本、他：日本薬学会、1993年3月吹田
- [4] 津田、笈川、畑、他：2nd International Symposium of Atomically Controlled Surfaces and Interfaces (ACSI-2), Finland, June 1993; Applied Surface Science, 75, 21 (1994)
- [5] 津田、笈川、市川：J. Photopolym. Sci. Technol., 6, 23 (1993)
- [6] 津田、笈川、畑、西田：J. Photopolym. Sci. Technol., 6, 491 (1993)
- [7] 津田、笈川、他：The Third World Congress of Theoretical Organic Chemists (WATOC '93), Toyohashi, July 1994; J. Mol. Struct. (Theochem), in press
- [8] 津田、笈川、畑、他：分子構造総合討論会、1993年10月東広島
- [9] 津田、笈川、畑、他：1st International Conference on Photo-Excited Processes and Applications, Sendai, Oct. 1993; Applied Surface Science, in press
- [10] 津田、笈川、畑、沖本、牧山、他：日本生物物理学会、1993年10月名古屋；
日本薬学会、1994年3月東京
- [11] 津田、笈川、畑、他：Proceedings of the seventh Topical Meeting on Crystal Growth Mechanism 45 (1994)
- [12] 津田、笈川、畑、他：Phys. Review B、投稿予定

分 CC2 施
 実 277.199
 許 280.000

励起状態と表面-分子相互作用系の電子状態と化学反応

Electronic Structures and Reactions of Excited Molecules and
 Surface-Molecule Interacting Systems

(京大工) ○中辻 博、波田 雅彦、中井 浩巳、江原 正博、福西 快文、
 中嶋 隆人、吉本 正美、東大路卓司、森田 裕史、安田 耕二、小川 博司、
 高島 一、田中 陽子、長谷川淳也

1. 研究目的・内容

本課題で行った研究の中から次の6つのテーマについてその結果を報告する。

- (1a) SAC-CI法とEGCI法による高スピン分子の超微細結合定数に関する研究
- (1b) CrO_4^{2-} の励起状態に関する研究
- (1c) ZrO_2 表面への水素分子の化学吸着に関する研究
- (1d) Pt表面上の吸着CO分子の光刺激脱離に関する研究
- (1e) Pd錯体を触媒とするアセチレンのシリルスタンル化反応に関する研究
- (1f) 分子磁性の計算とゲージ不変性に関する研究

2. 研究方法・計算方法

- (2a) R演算子として4電子過程まで含めたSAC-CI法を用いて計算した。比較としてFull-CI計算も行った。
- (2b) SAC/SAC-CI法(SAC85プログラム)を用いた。
- (2c) 反応経路はHF法により最適化した。ab initio計算はHONDO7プログラムを用いた。
- (2d) 基底及び励起状態はHF/SE-CI法およびSAC/SAC-CI法により計算した。
- (2e) ab initio HF計算(Gaussian92プログラム)を用いた。
- (2f) HONDOGプログラムを基とし、有限摂動法によった。

3. 研究成果

(3a) 高スピン状態の電子相関を高精度かつ高効率に記述する方法の開発として、SAC-CI法・EGCI法の拡張を行ってきた。本課題では、その一環として特にSAC-CI法の超微細結合定数(HFSC)に対する信頼性の検証を行った。またこれに関連してHFSCの計算の際に精度を保証する一般的な配置選択の方法を提案した。SAC-CI法の波動関数は

$$\Psi_{\text{SAC-CI}} = \sum_K d_K R_K \dagger \exp\left(\sum_I C_I S_I \dagger\right) |0\rangle \quad (1)$$

と表される。R演算子として2, 3及び4電子過程まで含める計算を行い、OH, CH_2 , BH_2 , CH_3 , H_2O^+ 分子における二-四重項状態のHFSCを対象に完全解との比較を行った。例として表1に3電子過程まで含めたSAC-CI(R-SDT)法(N=1-3)による結果を示す。同方法はR演算子と同じ次元のCI法による結果を全ての分子で改善しており、完全解との平均誤差はラジカル中心原子及び水素原子に対してそれぞれ1.79G, 0.4Gと良好な結果を示した。

表1. SAC-CI(R-SDT)法、Full-CI法による超微細結合定数

Molecule Atom	N=1-3		Full-CI	Exptl.
	CI	SAC-CI(R-SDT)		
OH				
$X^2\Pi$				
O	-15.41 (3.29)	-20.28 (-1.58)	-18.70	-18.1
H	-29.74 (2.13)	-31.72 (0.15)	-31.87	-26.1
$A^2\Sigma^+$				
O	-207.82 (5.42)	-215.81 (-2.57)	-213.24	-
H	290.89 (6.07)	285.96 (1.14)	284.82	-
$1^4\Sigma^-$				
O	-80.40 (-2.23)	-81.67 (-3.50)	-78.17	-
H	29.16 (0.18)	29.02 (0.04)	28.98	-
$1^1\Pi$				
O	-110.72 (-2.26)	-112.49 (-4.03)	-108.46	-
H	115.64 (0.76)	113.77 (-1.11)	114.88	-
$\text{CH}_2 \ ^3B_1$				
C	96.91 (-5.99)	104.54 (1.64)	102.90	(85.2)
H	-16.11 (-1.70)	-17.40 (-0.41)	-17.81	-7.2
$\text{BH}_2 \ ^2A_1$				
C	123.55 (-7.80)	131.34 (-0.01)	131.35	128
H	1.41 (-0.17)	1.64 (0.06)	1.58	±13.6
$\text{CH}_3 \ ^2A_2^+$				
C	31.46 (-10.11)	42.06 (0.49)	41.57	28.7
H	-31.68 (3.63)	-35.18 (0.13)	-35.31	-24.7
$\text{H}_2\text{O}^+ \ ^2B_1$				
O	-28.94 (4.69)	-34.09 (-0.46)	-33.63	±29.7
H	-32.17 (2.64)	-34.68 (0.13)	-34.81	±26.1
Average discrepancy in absolute value				
A	5.22	1.79		
H	2.16	0.40		

* Deviations from the full-CI values are given in the parenthesis (in G).

(3b) 本研究では、クロム酸イオン CrO_4^{2-} の基底状態及び励起状態の電子構造をSAC-CI法を用いて研究した。 CrO_4^{2-} は基底状態での電子相関が極めて大きく、Cr-O結合の電荷の偏りを緩和するように作用している。図1に CrO_4^{2-} の実験と理論のスペクトルの比較を示す。我々の結果は、励起エネルギー、振動子強度とも実験スペクトルを良く再現している。実験の吸収ピークはすべて双極子許容な ${}^1\text{T}_2$ 励起に同定される。これらの励起状態はすべて酸素からクロムへの電子移動を伴う。図2は我々が先に研究した MoO_4^{2-} , MnO_4^- , RuO_4 , OsO_4 との比較を示す。各々 ${}^1\text{T}_2 \sim {}^3\text{T}_2$ 状態の励起エネルギー及びその性質を示す。 CrO_4^{2-} , MnO_4^- , RuO_4 溶液はそれぞれ黄、紫、橙色をしているが、 OsO_4 と MoO_4^{2-} はともに無色である。この色の違いは、第一吸収バンドの位置、つまり ${}^1\text{T}_2$ 励起エネルギーによる。 ${}^1\text{T}_2$ 状態は MoO_4^{2-} を除いて $1t_1(0) \rightarrow 2e(M=0)$ の性質を持つ。そして、そのエネルギーは中心金属が周期表の右上に行くほど小さくなっている

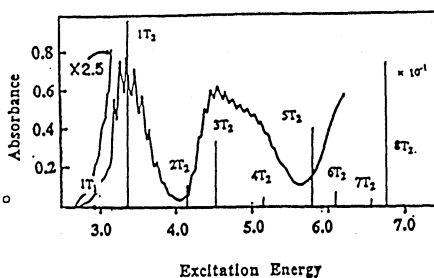


図1. CrO_4^{2-} の励起スペクトル

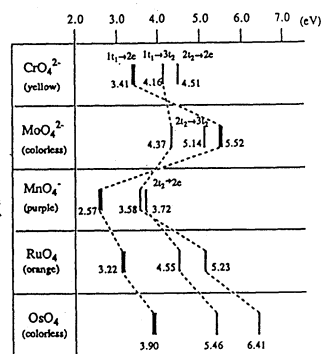


図2. 遷移金属四配位オキソ錯体の励起状態の比較

図2は我々が先に研究した MoO_4^{2-} , MnO_4^- , RuO_4 , OsO_4 との比較を示す。各々 ${}^1\text{T}_2 \sim {}^3\text{T}_2$ 状態の励起エネルギー及びその性質を示す。 CrO_4^{2-} , MnO_4^- , RuO_4 溶液はそれぞれ黄、紫、橙色をしているが、 OsO_4 と MoO_4^{2-} はともに無色である。この色の違いは、第一吸収バンドの位置、つまり ${}^1\text{T}_2$ 励起エネルギーによる。 ${}^1\text{T}_2$ 状態は MoO_4^{2-} を除いて $1t_1(0) \rightarrow 2e(M=0)$ の性質を持つ。そして、そのエネルギーは中心金属が周期表の右上に行くほど小さくなっている

(3c) ZrO_2 はオレフィンの水素化触媒として用いられており、その表面に吸着した H_2 分子に関して詳細な実験がなされている。その結果、 ZrO_2 表面には3種類の分子状吸着サイトと2種類の解離吸着サイトが報告されている。我々は、理論的に吸着サイトを確認し、分子状吸着から解離吸着に至る反応経路および電子的メカニズムを検討した。その結果、2種類の分子状吸着サイトと heterolytic 解離吸着サイトが見いだされた。吸着水素分子はZr上でサイドオン型、O上でエンドオン型である。次に、Zr上の分子状吸着からheterolyticな解離吸着へ至る反応経路を理論的に決定した(図3)。この図から、Zr上にあった水素分子は最初Zr原子を中心とした円周上を回るようにしてZr-O結合の中央付近に移動し、その後水素原子間距離が伸びて解離に至ることがわかる。図4にこの反応経路に沿ったポテンシャル曲線(c)を示す。(a), (b)はそれぞれ単独の水素分子の結合長を同じだけ伸ばした時、および点電荷による電場の効果のみを取り込んだ時のポテンシャル曲線である。解離に至るポテンシャル障壁は、実験値 10kcal/mol に対して 22kcal/mol と計算された。同じ構造(#5)のfreeな水素分子は 56kcal/mol であり、その差が ZrO_2 表面の触媒効果である。また、点電荷上で解離させると#5では 45kcal/mol となり、電場の効果が現れている。表面電場は、主に水素分子のHOMOとLUMOを分極させ、表面-吸着分子間の相互作用を有利にしている。この電場の効果は、以前に研究したZnO表面でも見られており、酸化物固体表面における一般的現象のようである

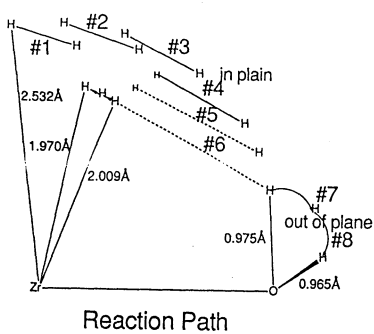


図3. 分子状吸着から解離吸着に至る反応経路

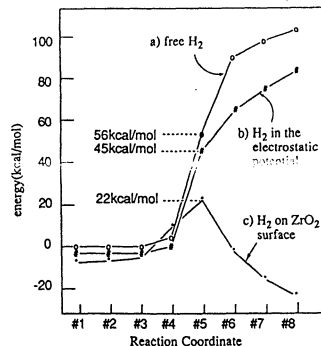


図4. 反応経路に沿ったポテンシャルエネルギー変化 (a)自由系、(b)電場存在下、(c) ZrO_2 表面存在下

その結果、2種類の分子状吸着サイトと heterolytic 解離吸着サイトが見いだされた。吸着水素分子はZr上でサイドオン型、O上でエンドオン型である。次に、Zr上の分子状吸着からheterolyticな解離吸着へ至る反応経路を理論的に決定した(図3)。この図から、Zr上にあった水素分子は最初Zr原子を中心とした円周上を回るようにしてZr-O結合の中央付近に移動し、その後水素原子間距離が伸びて解離に至ることがわかる。図4にこの反応経路に沿ったポテンシャル曲線(c)を示す。(a), (b)はそれぞれ単独の水素分子の結合長を同じだけ伸ばした時、および点電荷による電場の効果のみを取り込んだ時のポテンシャル曲線である。解離に至るポテンシャル障壁は、実験値 10kcal/mol に対して 22kcal/mol と計算された。同じ構造(#5)のfreeな水素分子は 56kcal/mol であり、その差が ZrO_2 表面の触媒効果である。また、点電荷上で解離させると#5では 45kcal/mol となり、電場の効果が現れている。表面電場は、主に水素分子のHOMOとLUMOを分極させ、表面-吸着分子間の相互作用を有利にしている。この電場の効果は、以前に研究したZnO表面でも見られており、酸化物固体表面における一般的現象のようである

(3d) 東大物性研の村田らは、COを吸着させたPt表面上に 193nm (6.4eV) の光を照射すると、COと CO^+ が脱離することを報告している。その過程として直接3光子イオン化($6.4 \times 3 = 19.2\text{eV}$) により生成した CO^+ 中間体を経るメカニズムが提案されている。本研究では、CO, CO^+ の光刺激脱離の電子的メカニズムを理論的に解明することを目指した。図5は吸脱着の際の基底及び励起状態のポテンシャル曲線である。横軸はPtとCの距離であ

る。基底状態は、boundのカーブとなり吸着安定化が得られた。この安定点から励起されて、光刺激脱離は進行する。励起状態については全ての断熱状態がboundの曲線となり、このグラフからはCO, CO⁺の脱離を特徴づけることはできない。図5のグラフは各状態間が密接したものとなっている。そのためこれらの状態間の非断熱遷移は容易に起こり、むしろできるだけ同じ電子状態を保持した非断熱なポテンシャル

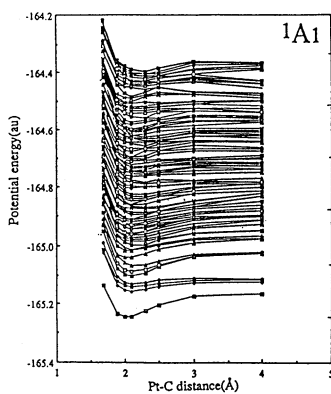


図5. Pt₂-CO間の断熱ポテンシャルカーブ

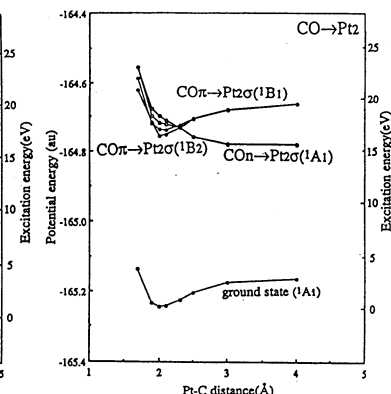
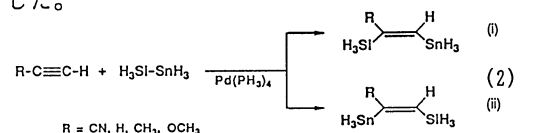


図6. CO⁺を生成する非断熱ポテンシャルカーブ

カーブに沿って反応することが予想される。図6はCOの2pσ, π軌道からPt₂6sσ軌道への励起に対応する非断熱カーブである。2本のbound曲線はCOπ軌道からの励起が主配置のもので、repulsive曲線はCOのσ軌道からの励起が主配置のものである。このことから、CO⁺の光刺激脱離は、このrepulsiveな非断熱カーブにそって起こると考えられる。同様にして非断熱カーブを描くことにより、CO⁺及びCOの光刺激脱離のチャンネルとして、それぞれCOの2pσ軌道からspπ^{*}軌道への励起、Pt₂-COのπ bonding軌道からPt₂6sσ軌道への励起が示された。CO⁺, CO^{*}, COの光刺激脱離を導く状態の励起エネルギーはそれぞれ12.4eV, 15.3-16.8eV, 4.4-4.8eVと計算された。これらは、実験的に観測されている励起光波長及び強度依存性と一致した結果である。

(3e) Pd錯体を触媒とするアセチレンのシリルスタニル化反応は、高い位置及び立体選択性を有している。酢酸パラジウム-イソシアニド触媒を用いるとエトキシアセチレンに対してシリルスタニル基はシス選択的に付加し、スタニル基は末端炭素と結合するが、アルキル及びフェニルアセチレンに対しては、逆にスタニル基は内部炭素に結合する。Pd(PPh₃)₄触媒を用いると、いずれの場合もスタニル基は内部炭素に結合する。本研究ではSi, Sn, P上の置換基をすべてHで置き換えた立体障害の小さいモデルを用い、反応メカニズムに関する電子的・熱力学的要因について考察した。さらにアセチレン上の置換基効果もCN, H, Me, MeOについて検討した。



今回仮定した反応スキームでは、まずPd触媒にシリルスタニル基が酸化的付加してからアセチレンの配位が起こり、Pd-Sn結合への挿入反応の後還元的脱離により生成物が生じる。このうち律速段階でありかつ位置選択性に関与するPd-Sn又はPd-Si結合へのアセチレンの挿入反応に着目して研究した。遷移状態としては、図7の下に示す4通りが考えられる。図7上にエネルギー変化を示す。TS2のエネルギーレベルから考えると、いずれの置換基の場合もβ即ちアセチレンの末端炭素へSn又はSiが挿入する方が有利であることがわかる。これは、置換アセチレンのHOMO, LUMOはすべて末端炭素の係数が大きく、この末端炭素(HOMO)からPd錯体(LUMO)へのdonationが有利となるためである。Pd錯体のHOMOからアセチレンのLUMOへのback-donationは遷移状態を安定化し反応性を上げるが、Pdのd軌道の形から配向性にはあまり寄与しない(図8)。

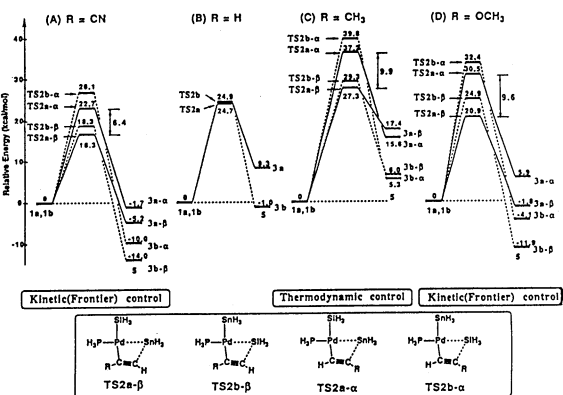


図7. 挿入反応における1, TS2, 3のエネルギー変化

この考えに基づくとアセチレンのHOMOが活性になるほど配向性が上がりLUMOが安定になるほど反応性が上がることになる。実際、図7ではアセチレンのLUMOの順番と同じように反応性が変化し、 α , β の差、即ち配向性の違いはHOMOが活性なメチル、メトキシアセチレンでは約10kcal/molと大きく、不活性なシアノアセチレンでは6.4kcal/molと小さくなっている。以上の結果から冒頭の実験結果は次の様に説明される。メトキシ及びシアノアセチレンの場合には3が2よりも安定であるため電子的要因に支配され、活性化エネルギーが最も低い経路を通り、スタニル基はアセチレンの末端炭素に結合する。3が2よりも不安定なメチルアセチレンでは熱力学的平衡が生じ、ケイ素が末端炭素、即ちスタニル基が内部炭素に結合した化合物が得られる。

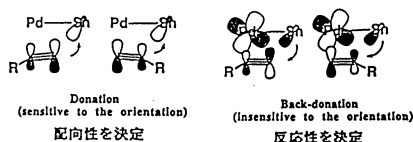


図8. 遷移状態におけるHOMO-LUMO相互作用

(3f) NMR化学シフトのような分子磁性を計算するとき、計算の結果がGauge originのとり方に依存するという問題がある。こうした問題を避けるために、GIAO法、IGLO法等が考案されているが、基底関数が完全系であればこの問題は生じない。しかし、これまでの我々の研究によって、計算に用いるもとの基底関数(χ_k)に、さらに高い角運動量を持つ基底関数($r\chi_k$)を追加すればほぼゲージ不変な結果が得られることが示された。本課題においては、この方法をSeの錯体の化学シフトの計算に応用し、その有効性を示すと共に、基底関数依存性ととの関連について考察する。GIAO法では基底関数を $\phi_k = \exp[-i\mathbf{A}k\mathbf{r}] \chi_k$ (*) とすることによって、限られた空間内でゲージ不変性を達成している。

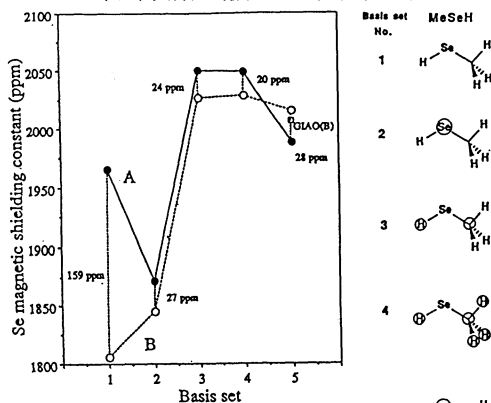


図9. 磁気遮蔽定数の基底関数依存性。
基底関数の番号1-5は($r\chi_k$)とした原子に追加したもの

(*)を展開から、系の基底関数に $r\chi_k, r^2\chi_k, \dots$ を追加してもこれを達成できることが分かる。本研究では、この展開の一次である $\{r\chi_k\}$ を基底関数に追加した。図9は、MeSeHにおける磁気遮蔽定数の基底関数依存性を示している。Basis set (A1)~(A6)及び(B1)~(B6)は図9右に示すとおりである。Seに隣接する原子に基底関数を追加した(A3), (B3)は、何も追加しない(A1), (B1)に比べて基底関数依存性が改善され、同時にGIAO法の結果や実験値に近くなっていることが分かる。また、さらに隣の隣の原子に追加した(A4), (B4)やSe自身に追加した(A5), (B5)も同様の傾向がみられる。一方、Se原子だけに追加した(A2), (B2)はGIAO法による結果との一致が悪いことが分かる。MeSeHにおける化学シフトについても同様の基底関数依存性が示された。以上の結果から、ligand(特に中心原子に隣接した原子)に、もとの基底関数(χ_k)より高い角運動量を持つ $\{r\chi_k\}$ を追加することによって、磁気遮蔽定数及び化学シフトの適切な結果が得られ、同時に基底関数依存性がかなり改善されることが分かった。さらに、Seの化学シフトがp-mechanismであるという事実が基底関数に依存しないことも示された。

4. 発表、出版実績

- 中辻、桑野、森田、中井、J. Mol. Catalysis, **82**, 211(1993).
 中辻、東大路、杉本、Bull. Chem. Soc. Jap., **66**, 3235(1993).
 杉本、金山、中辻、J. Phys. Chem., **97**, 5868(1993).
 遠藤、井上、小林、東大路、中辻、Bull. Chem. Soc. Jap., **66**, 3241(1993).
 波田、中辻、牛尾、伊沢、横野、Organometallics, **12**, 3398(1993).
 波田、中辻、中井、形舞、三木、J. Mol. Structure(Theochem), **281**, 207(1993).
 中辻、中尾、Int. J. Quantum Chem., **49**, 279(1994).
 実広、中井、波田、中辻、J. Chem. Phys., in press.
 中辻、"Nuclear Magnetic Shieldings and Molecular Structure," ed. by J. A. Tossell, Kluwer Academic Pub., Hague, p263(1993).
 中辻、江原、J. Chem. Phys., **98**, 7179(1993).
 江原、中辻、J. Chem. Phys., **99**, 1952(1993).
 中辻、中井、J. Chem. Phys., **98**, 2423(1993).
 福西、中辻、Surf. Sci., **291**, 271(1993).
 福西、中辻、Surf. Sci., **291**, 281(1993).
 安田、中辻、J. Chem. Phys., **99**, 1945(1993).
 中辻、江原、百瀬、J. Chem. Phys., **100**, 5821(1994).
 福西、中辻、Surf. Sci., in press.

分 CC7 施
 実 57.657
 許 64.000

表面および不純物系の電子状態

Electronic structures of Surfaces and Impurity Systems.

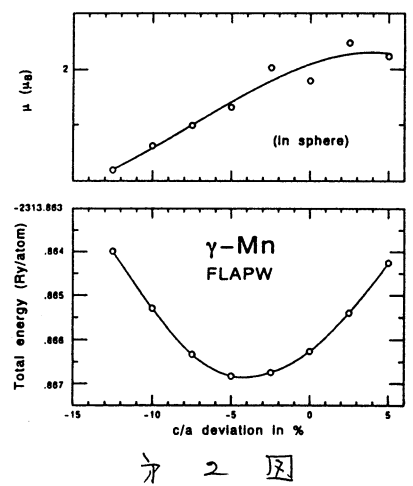
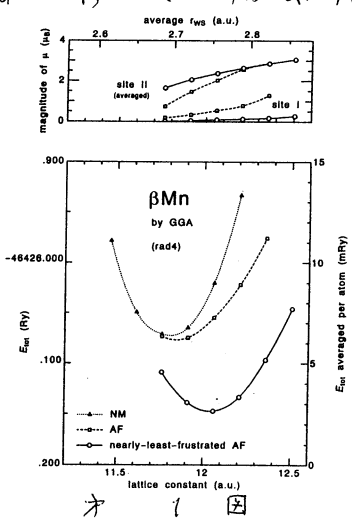
浅田寿生, 星野敏彦, 桑原 弘
 (静岡大学工学短期大学部)

I. β Mn の電子状態 (浅田)

β Mn は常圧では 1073 ~ 1373 K の間で出現する相であるが、急冷により、室温でも得ることが出来る。Mn 単体としては特異性があるが、この相は OK まで非磁性 (NM) と考え、不純物系においても、同様にも電子数を変化させるとモーメントの出現を見る。また、大至く反強磁性 (AF) 相間が存在するところから中性子の実験から分る、結晶構造から予想されるフラストレーションスピンの構造への零点スピン揺動が NM が静的に観測される原因があるとの予測があるから、このことから、この相では電子相間が強く働いていると想像され、一電子近似の結果と実験と比較する際に存在する限界に留意する必要がある。図 1 に NM および nearly-least-frustrated (NLF) スピン構造に対する全エネルギーとモーメントの格子定数依存性の結果を示す。計算は、GGA 汎関数を用いた LMTO-ASA 法により、collinear なスピン構造を仮定している。12 個のサイト II 原子間でフラストレーションが最も強くなるように初期ポテンシャルから出発し、自己無撞着に収束して解法。出発点として NLF-AF 構造から本格的に変化している。各原子はほとんど電気的中性に満足している。このスピン構造と全く同じフラストレーション度でも異なるスピン構造は多数存在し、これから従って全エネルギーをとり状態向の線型結合と quantum spin liquid 的 な NM 状態の形成されていると考えられる。

II. fcc 反強磁性状態での格子歪の第一原理計算からの予測 (浅田)

これまで、Fe, Mn の各定構造を調べることから、AF における正方への変形や、hcp の c/a の ideal からのずれの影響は、計算方法の ASA に基づくものであり、これらの正しく予測することは出来なかつた。ポテンシャルに社して形状仮定を含まない FLAPW 法によりこの効果を調べた。図 1 は β Mn に関する結果を示し、c/a は 1 より -4% から 5% まで変形して -5.4% の値まで一致を示している。



III. 金属中の不純物相互作用エネルギー (星野)

最近開発した不純物LSD-KKRグリーン関数法の正確な全エネルギー計算方法で、Cu, Ni, Ag, Pd, Al中の空格子形成エネルギー、空格子-空格子相互作用エネルギー、空格子-不純物相互作用エネルギー、PACホーフ-不純物相互作用エネルギー、不純物-不純物相互作用エネルギーを計算し、ほとんどの材料に実験とよく再現する値を示した。さらに、合金系の微視的構造を明らかにする目的で格子計算を行った。その結果、Cu中の空格子-不純物相互作用エネルギーは静電エネルギーで、3d-3d dimer相互作用エネルギーはdバンドエネルギー、1オン殻エネルギー、スピン偏極エネルギーで説明されることわかった。図

3にCu, Al中のdimerの相互作用エネルギー、モーメントの値を示す。

同様の計算手法を用いて、合金形成にともなうスピンの状態の変化を見つめる目的で不純物クラスターの計算を行った。

図4は不純物dimerの中での距離を数えてこのAF状態とF状態とのエネルギー

差を計算した図である。合金形成時のスピン構造が周囲の原子振舞の定数もあわせてと理解されることわかった。図5は、其中のMnスピンのbulk Niスピンと反平行の時と平行の時とのエネルギーを比較したものである。このような情報は、合金の微視的構造を論ずるのに有効である。

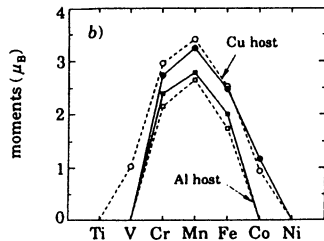
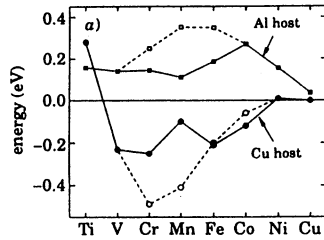


図 3

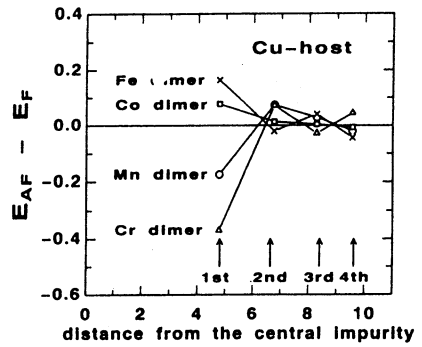


図 4

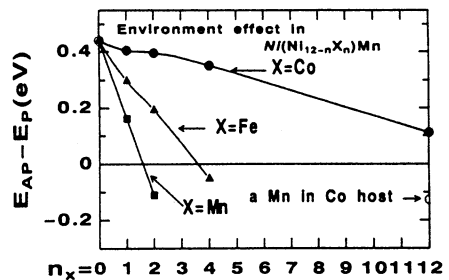


図 5

IV. 研究成果 (浅田, 星野)

- [1] T. Asada; in *Interatomic Potential and Structural Stability*, ed. K. Terakura and H. Akai (Springer-Verlag, Berlin (1993))
- [2] T. Asada and K. Terakura: *Phys. Rev.* **B47** (1993) 15992.
- [3] T. Asada and K. Terakura: *Computer Aided Innovation of New Materials II*,
- [4] T. Hoshino, W. Schweika, R. Zeller, P.H. Dederichs: *Phys. Rev. B* **47**, 5106 (93) 169, (93)
- [5] T. Hoshino, R. Zeller, P.H. Dederichs, *Computer Aided Innovation of New Materials II*,
- [6] T. Hoshino, R. Zeller, P.H. Dederichs, M. Weinert; *Europhys. Lett.* **24**, 495 447 (1993)
- [7] P.H. Dederichs, T. Hoshino, P. Lang; *Computer Aided Innovation of New Materials II*, 187 (1993)

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・林治尚・山本量一・沈君偉・甲賀研一郎・

木戸督・井上良一・岡部一朗・熊倉新一郎（以上京大工）・足達義則（中部大経情）

分	CDφ	施
実	146,455	
許	150,000	

1. 研究目的・内容

計算機シミュレーションから、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ックスを調べ、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。また、これまでのプロジェクトの発展として、水を主な構成要素とする氷・包接水和物の安定性や熱伝導のメカニズムや、超臨界流体状態全般のシミュレーションも目的とする。平成5年度には具体的には以下の研究を行った。

- (1) n-ブタンとエチレングリコールの溶液構造と回転異性のダイナミックス
- (2) 二酸化炭素流体中の溶解度
- (3) 包接水和物の安定性と熱伝導のメカニズム
- (4) 非晶質氷の間の相転移のメカニズム
- (5) 気液相分離のダイナミクス
- (6) ベンゼン-メタノール二成分系の溶液構造
- (7) 二酸化炭素流体の溶媒和構造
- (8) 高分子膜中への低分子の溶解と拡散

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。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。また種々の解析についても、プログラムは全て自作である。また分子内・分子間相互作用の計算には Gaussian90 パッケージプログラムを用いた。

3. 研究成果

研究目的の内、特に平成5年度に進展があった(1)、(3)、(4)、(5)、(7)並びに(8)について報告する。

(1) n-ブタンとエチレングリコールの溶液構造と回転異性のダイナミックス

鎖状分子はその分子内自由度の為に、溶媒分子との相互作用が鎖状分子自身のコンフォメーションに大きく左右され協同的に行なわれる。そこで本研究では水の凍結防止作用等の興味深い現象を示すエチレングリコール(EG)に着目し、これらの現象と分子の運動との相互作用関係を分子レベルから解析する。EG分子を6点系鎖状分子として扱い、分子内2面角に対するポテンシャルは4-31G MO 計算から決定し、分子間ポテンシャルは Jorgensen による OPLS を使い、EG の TIP4P 溶液等について、幾つかの初期条件について constraint-NEV MD 計算を行ない、種々の解析を試みた。

EG 分子中心の-O-C-C-O-の2面角分布の結果を EG+Xe mixture の結果と比較することにより、水中の EG より Xe 溶媒中の EG の方が小さく丸い配座をより好むことが判明した。これは水中の EG 分子は周囲の水分子と分子間水素結合を行なっていることから起こるものである。また、仮想的に EG の分子内自由度を固定した rigid model に

についても同種の計算を試みた。水分子の拡散係数等の結果から、EGの分子内自由度が水分子から受ける分子間相互作用を受け流すような挙動を示すものと考えられる。

(3) 包接水和物の安定性と熱伝導のメカニズム

極性分子をゲストとする包接水和物の安定性を評価すること、および、その水素結合ネットワークのダイナミクスを解析することを目的とする。アミンとアルコールの包接水和物の安定性を、第一に、それらのエネルギー極小構造を比較することにより評価する。第二に、極小構造が安定であるものについて、熱的励起を伴った場合の安定性とホストネットワークのダイナミクスを分子動力学法によって調べる。アルコール包接水和物は、エネルギー極小構造においてすら安定に存在しえないことがわかった。アミンについては、室温付近でも構造Iの包接水和物として安定な状態を保つことがわかった。これは、実験事実と一致している。このような包接水和物の形成に対するアミンとアルコールの対照的な性質は、それらの親水基の水素上の電荷に起因していることがわかった。

また、熱伝導の異常性を明らかにするために、Xeをゲスト分子とする包接水和物の分子動力学シミュレーションを行い、熱伝導率を計算すると共に、ゲストと格子では、スペクトルの温度変化によるシフトが逆であることに注目して、ゲスト分子によるフォノンの散乱の温度依存性を検討した。

(4) 非晶質氷の間の相転移のメカニズム

分子動力学法を用いて氷および非晶質氷の構造および相転移のメカニズムを解明する。Nose, Andersenの方法を用いて360個の水分子からなるiceIh結晶に1.35GPaの圧力を加えた。1.35GPaにおいて2.3ns保持し、結晶構造の変化を観察した。圧力を1.35GPaに保持してから120ps経つと、密度は 1.36g/cm^3 まで高くなった。その後、密度変化はほとんど観測されなかった。しかし、ポテンシャルエネルギーは少しずつではあるが下がっていった。600ps以降ではポテンシャルエネルギーが間欠的に下降した。低密度と高密度の非晶質氷の構造と温度上昇に伴う構造相転移に関しては、現在検討中である。

(5) 気液相分離のダイナミクス

相分離は代表的な非平衡過程である。様々なパターンの形成・成長が実験的に観察されているが、その理論的な取り扱い是非常に困難である。本研究では、分子動力学法を用いて相分離のダイナミクスを研究した。2次元、及び3次元のLennard-Jones系について、過飽和液体から析出する液滴の成長のシミュレーションを行なった。3次元系に対するこのような研究は、本研究がはじめてである。シミュレーションは、高温で平衡に達した系を、密度一定のまま気液2相共存領域に急冷することによってはじめられる。系を急冷するとただちに相分離(スピノーダル分解)が進行する。図1に示すように、2次元、3次元ともにドメインのべき的な成長(成長指数1/2)が観測された。今回の結果から、成長指数1/2は系の次元によらず、気液の相分離という現象に特有な普遍的な定数であると推測される。

(7) 二酸化炭素流体の溶媒和構造

超臨界流体はその特異な性質から様々な分野、特に抽出溶媒としての役割が期待されている。これまでの研究から超臨界流体溶液中では溶媒は溶質周りにクラスターを形成することが分かっているが、その構造は分かっていない。そこで計算機シミュレーションにより、この溶媒和構造を調べることにした。また、芳香族分子を含む超臨界二酸化炭素流体の構造および性質を分子論的立場より調べた。量子化学計算に基づいてベンゼン-二酸化炭素の分子間ポテ

ンシャルを構成した。このモデルを用いてベンゼン一分子を含む二酸化炭素流体のモンテカルロ計算および構造解析を行なった。溶媒として二酸化炭素、溶質としてナフタレンを選択し、それら二体間の分子間ポテンシャルを分子軌道計算から非経験的に作成した。次にそのポテンシャルを用いてNVTモンテカルロシミュレーションを行ない、溶媒和構造を様々な角度から解析した。二酸化炭素とナフタレンの相互作用はそれらの配向によって大きく異なり、その結果溶媒和構造に規則性が見られた。

(8) 高分子膜中への低分子の溶解と拡散

低分子が高分子膜を透過する機構を分子シミュレーション法を用いて解明するために、分子動力学法を用いてポリジメチルシロキサン中におけるメタン、水、エタノールの拡散係数を計算し、テスト分子挿入法を用いてこれら低分子の溶解度を計算した。また、高分子中における低分子の会合状態に関する検討も行なった。拡散係数および溶解度の計算値は実験値に比較的良く一致した。PDMS膜のエタノール選択透過性は溶解度の差によって説明できる。また、PDMS中における低分子の拡散は会合していない分子によって支配されることが示された。図2に0.5nsにわたる、エタノールとメタンのトラジェクトリーを示す。

4. 出版及び発表実績

- (1) Nakanishi, Chem. Soc. Rev. 22, 177(1993).
- (2) Hayashi, Tanaka, Nakanishi, Mol. Simulation, 9, 401(1993).
- (3) Matsumoto, Tanaka, Nakanishi, J. Chem. Phys. 99, 6395(1993).
- (4) Yamamoto, Kitao, Nakanishi, Mol. Simulation, 12, 383(1994).
- (6) Shen, Kitao, Nakanishi, Mol. Simulation, 12, 355(1994).
- (7) Domansky, Kitao, Nakanishi, Mol. Simulation, 12, 343(1994).
- (8) Koga, Tanaka, Nakanishi, Mol. Simulation, 12, 241(1994).
- (9) Tanaka, Nakanishi, Mol. Simulation, 12, 343(1994).
- (10) Yamamoto, Nakanishi, Phys. Rev. B (1994) in press.
- (11) Koga, Tanaka, Nakanishi, J. Chem. Phys. 101 (1994) in press.
- (12) Tanaka, Nakanishi, Fluid Phase Equilibria in press.
- (13) Tamai, Tanaka, Nakanishi, Macromolecules, submitted.
- (14) Hayashi, Tanaka, Nakanishi, Faraday Trans. submitted.
- (15) Hayashi, Tanaka, Nakanishi, Fluid Phase Equilibria submitted.
- (16) Tamai, Tanaka, Nakanishi, Fluid Phase Equilibria submitted.
- (17) Tanaka, Fluid Phase Equilibria submitted.
- (18) Yamamoto, Kitao, Nakanishi, Fluid Phase Equilibria submitted.
- (19) Shen, Domansky, Kitao, Nakanishi, Fluid Phase Equilibria submitted.
- (20) 熊倉、北尾、中西、化学工学会秋季年会、93年10月、京都。
- (21) 井上、田中、中西、日本化学会春季年会、94年3月、東京。
- (22) 岡部、田中、中西、日本化学会春季年会、94年3月、東京。

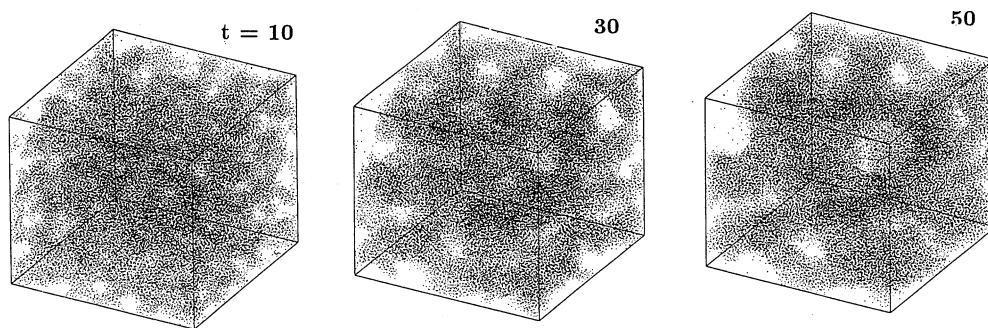


図1。LJ 流体の気液分離の時間発展。左から時刻 $t = 10, 30, 50$ ps の LJ 粒子の位置。

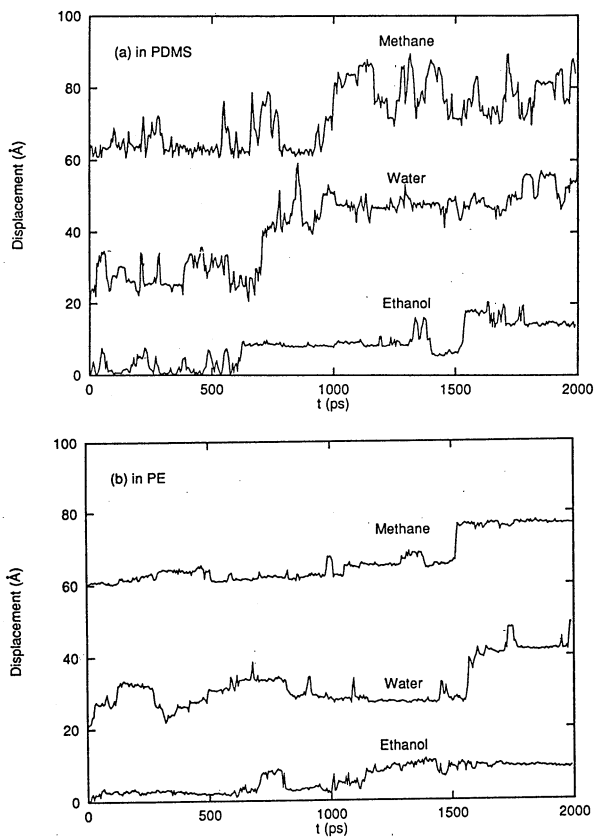


図2。高分子中での水、エタノールとメタンの2 ns にわたる分子の移動過程。上；PDMS 中、下；PE 中。

分 CD1 施
実 142,307
許 84,000

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、石井 亮、別当 温、篠田 渉（東工大総合理工）

1. 研究目的・内容

我々は、主としてクーロン相互作用の支配する液体系の構造や動的性質に注目して実験と併用して分子動力学シミュレーション（MDと略称）による研究を行ってきた。すなわち、（1）熔融塩の伝導度などの動的性質、熔融塩からの結晶成長、（2）アルカリケイ酸塩の構造と動的性質、特に混合アルカリ効果の機構解明、（3）超臨界流体の構造と性質、（4）リン脂質二重膜と膜タンパク質の構造と動的機能をDPPCやグラミシジンAについて研究を行ってきた。このうち、（4）では粒子数1万を越える複雑な系を対象としているので、他の計算と比べて圧倒的に計算時間を要する。（3）については、臨界点近傍で密度ゆらぎが大きく、クラスターが生成していることは以前から分かっているがそのミクロ的な構造や動的挙動については未だはっきり分かっていない。クラスターの大きさを中性子の小角散乱などの実験で見積りして、これに基づいて、MDのセルの大きさを決めようとしているが、これも粒子数が数千から万程度の計算を必要とするので大規模の計算を必要とする。（4）については、昨年度の報告に書いたもので、今回は（1）の結晶成長について報告する。

2. 研究方法・計算方法

従来、Lennard-Jones型の液体からの結晶成長についてのMDは行われているが、我々の知るかぎりではイオン性融体からの結晶成長については未だMDの研究が行われていない。これはクーロン力の計算に用いられるEwaldの方法の2次元の適用が3次元に比べて難しいことにも起因していると思われる。対象として、典型的な結晶である塩化ナトリウムを選んだ。

融液からの結晶成長のMDでは、通常の3次元の周期境界条件ではなく、2次元の周期境界条件を用いる方が適している。そこで、x方向とy方向に周期境界条件を設け、z方向は、z=0面の結晶相の第1層の粒子は常に固定し（T=0 Kに相当）、z方向には、粒子は自由に動けるようにして、セルの膨張を許した。用いたセルを図1に示す。結晶-融液界面は、6層からなる粒子数216個に、6層に相当する216個の融液層を積み重ねた。界面には、(100)面、(110)面がくるものについてMDを行った。(111)面がくるものについては不安定で行えなかった。用いたポテンシャルは結晶についてTosiとFumiの提出しているものを結晶、融体の区別なく用いた。形は(1)式に示すBorn-Mayer-Huggins型をしている。

$$\phi_{ij} = z_i z_j e^2 / 4 \pi \epsilon_0 r + A_{ij} b \exp[(\sigma_i + \sigma_j - r) / \rho] - c_{ij} / r^6 - d_{ij} / r^8 \quad (1)$$

ここで、zは電荷数、eは単位電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率、AはPauling定数、 σ はイオン半径に相当する量、 ρ はソフトネスパラメータ、c、dは定数である。

セルのx、y方向の長さは設定温度 T_0 における結晶の密度の実験値より決めた。ステップタイムは4 fsとした。

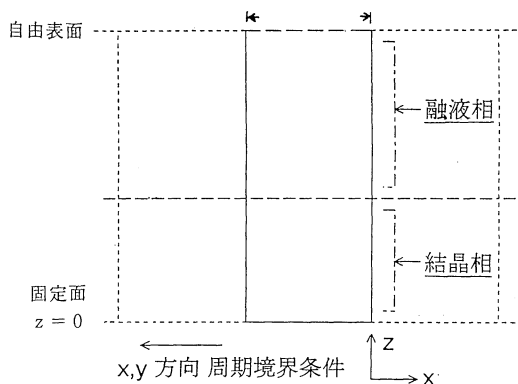


図1 結晶成長のモデルセル。x、y方向に周期境界条件、z=0面のイオンは固定、z方向には自由に運動。

MDは3つのステージに分けて行った。第1ステージでは、12層に積み重ねた層のうち下側6層の温度を0 Kに、上側6層の温度を2000 Kにして融液層をつくった。第2ステージでは、第1層を0 Kにした以外は、設定温度 T_0 にして融液層の結晶成長を開始させた。第3ステージでは、第1層 ($T=0$ K)、第2、3層 (T_0) を温度一定にした以外は、エネルギー一定のMDを行った。

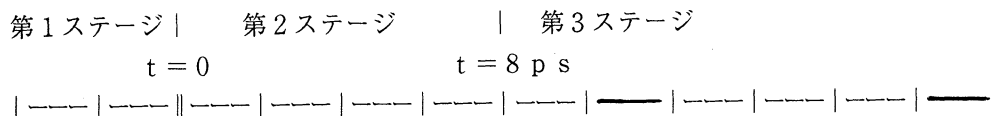


図2 (100)面結晶成長の場合のMDの過程。成長は第2ステージから開始。

3. 研究成果

$T_0=900$ Kとした場合には、(100)面、(110)面を境界面としたいずれの場合とも、MDの時間内に明らかに結晶の成長が見られた。

(100)面の成長について、図3(a)に $t=10-12$ ps (結晶成長開始の第2ステージ開始からの時間で、第3ステージ開始から2-4 ps)の図3(b)に $t=18-20$ ps (同じく10-12 ps)におけるz軸方向の密度分布を Na^+ と Cl^- について別々に示す。図3(a)と(b)を比較してみると、この間に結晶が成長していることは明らかである。結晶層と融液層の境界面がどこに存在するかは明確ではなく、境界は連続であることがわかる。また融液相の結晶に近いところではすでに結晶のエンブリオが生成していることが分かる。 Na^+ と Cl^- の内部エネルギーを比べると Cl^- の方が低い、両イオンで成長の違いは見られない。

$T_0=1000$ Kとした場合には、10-20 psでは結晶の成長は明らかではなかった。

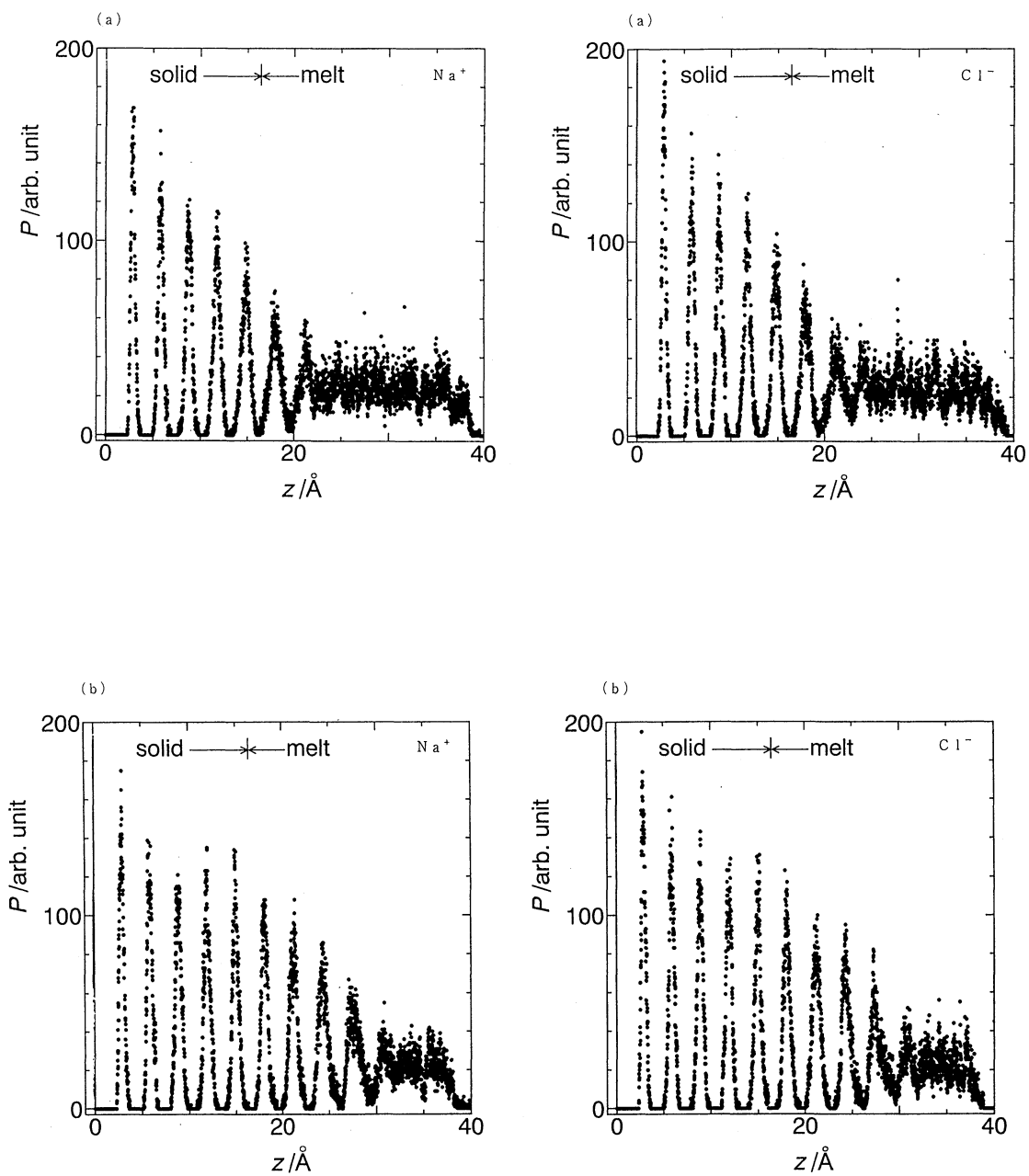


図3 z軸方向の密度分布。(a) $t = 10 - 12$ ps、(b) $t = 18 - 20$ ps

'solid'、'melt'は結晶成長開始時 ($t = 0$) における区分で、
'solid'は6層からなる。

このように、過冷却状態にすることにより、MDの実行可能な時間内でイオン結晶が成長することが分かった。現在、塩化カルシウムにも適用し、更にセルの大きさを拡大して周期境界条件の影響を軽減した場合について検討する予定である。また微量の不純物イオンが混入した場合についても検討している。

4. 発表・出版実績または予定

- 岡崎、松本、岡田、Mol. Phys. 79, 611 (1993)
- 巾崎、岡田、樋渡、Computer Aided Innovation of New Materials II, Ed., M. Doyama, J. Kihara, M. Tanaka and R. Yamamoto, Elsevier, 1993, 251.
- 巾崎、岡田、樋渡、Mol. Simulation 10, 19 (1993)
- 宮本、岡崎、小田原、岡田、三沢、福永、Mol. Phys. 印刷中
- 巾崎、岡田、樋渡、J. Non-Cryst. Solids、投稿中
- 石井、岡崎、小田原、岡田、三沢、福永、Fluid Phase Equilibria、投稿中
- 岡田、固体物理、29、375 (1994)
- 石井、岡崎、岡田、大沢、古坂、渡辺、第16回溶液化学シンポジウム、1993年12月、横浜
- 岡田、Proceedings of the Seventh Topical Meeting on Crystal Growth Mechanism, p.51, 1994年
- 別当、深田、岡崎、岡田、第7回分子シミュレーション討論会、1993年12月、京都
- 岡田、岡崎、石井、International Symposium on Molecular Thermodynamics and Simulation, 1994年1月、京都
- 岡崎、石井、岡田、第49回岡崎コンファレンス、1991年3月、岡崎
- 巾崎、岡田、日本化学会第67春季年会、1994年4月、東京
- 篠田、深田、岡崎、岡田、日本化学会第67春季年会、1994年4月、東京
- 岡田、岡崎、深田、篠田、第4回計算機化学シンポジウム、1994年4月、東京

分	CD2 施
実	199.756
許	≥12,000

Substrate Activation and Catalysis by Transition metal Complexes.
A Molecular Orbital Study

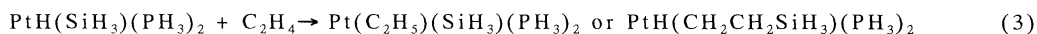
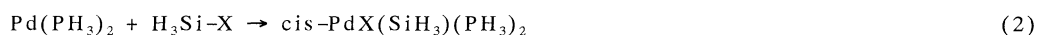
○ 榎 茂好, 武蔵泰雄, 峯 一弥, 時松英樹, 小川昌洋 (熊本大工)

1. 研究目的・内容

遷移金属錯体は工業反応から実験的レベルでの合成反応、生体内酵素反応に至るまで、広い分野で様々な触媒作用を発揮するが、その触媒サイクルは多くの場合、配位による基質の活性化に引き続いて起こる配位分子への求核攻撃、求電子攻撃、M-H, M-R結合への挿入、酸化的付加、還元的脱離などの素反応過程から構成されている。遷移金属錯体の触媒作用機能を明らかにするためには、遷移金属錯体による基質の活性化過程及びこれらの素反応過程に関する分子レベルでの知見が必要不可欠である。本研究では、以上の観点に基づいて、遷移金属錯体による基質活性化と触媒サイクルについて *ab initio* MO法に基づく理論的研究を行った。具体的には、(1)Rh^I-H及びRh^{III}-H結合へのCO₂挿入反応(1a及び1b式)、(2)パラジウム(O)錯体へのSi-Xの結



合の酸化的付加反応(2式)、(3)白金錯体触媒によるオレフィンのヒドロシリル化反応(3式)について理論的検討を行った。(2)は基質活性化に、(1)及び(3)は、触媒サイクルでの素反応過程に関連している。



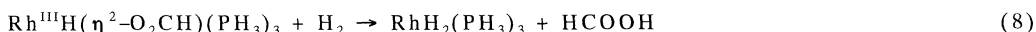
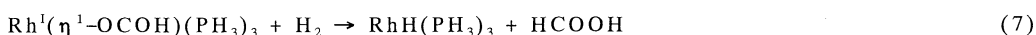
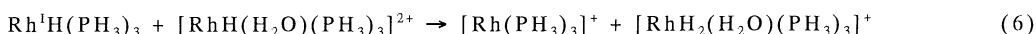
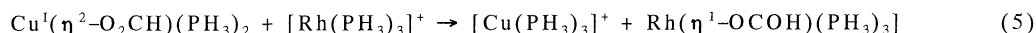
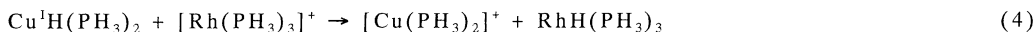
2. 研究方法・計算方法: Gaussian 86及び92を使用し、始源系、生成系、遷移状態の構造を最適化し、その最適構造に対して、MP4, SD-CI, CCD計算を行った。又、遷移状態での結合性を議論するために、エネルギー分割を行ったが、この計算には IMSPACK プログラムを使用した。(1)での構造最適化計算では、Rhの内殻電子をHay-Wadtの有効内殻ポテンシャル(ECP)で置き換え、原子価電子には(21/21/31)基底を用いた。PH₃には STO-2G を、CO₂にはMIDI-3を、H配位子には(31)基底を用いた。MP4, SD-CI, CCD計算にはSplit-valence型のレベルの高い基底関数を使用し、又、ヒドリド、CO₂にはd-分極関数を加えた。(2)及び(3)の構造最適化計算でも、Pdの内殻電子(up to 3d)及び Pt のそれ(up to 4f)は ECP で置き換え、原子価軌道には、(211/211/31)基底を用いた。PH₃にはMINI-3を、それ以外の原子にはMIDI-3を用いた。MP4, SD-CI計算では全ての配位子にMIDI-4基底を用い、Siにはd分極関数を加えている。

3. 研究成果 3.1 Rh^I-H及びRh^{III}-H結合へのCO₂挿入反応: M-H及びM-R結合へのC₂H₄, C₂H₂などの挿入反応が錯体触媒サイクルに重要な素反応過程として含まれている事を考えると、M-HへのCO₂挿入反応もCO₂固定化触媒反応において重要な地位を占めると考えられる。実際、Rh^{III}-ヒドリド錯体によるCO₂還元反応では、Rh^{III}-H結合へのCO₂挿入反応が含まれていると報告されている。これらのCO₂挿入反応に関する詳細な知見は、CO₂固定化触媒の開発に役立つであろう。反応に伴う構造変化を図1に示したが、先ず、前駆錯体を形成した後、遷移状態(TS)を経て、生成物に至る。Rh^I-Hへの挿入反応では、η¹-formate錯体が、Rh^{III}-Hへの挿入反応ではη²-formate錯体が生成する。この相違はRh^Iがd⁸であり4配位平面構造を取り易く、Rh^{III}はd⁶であ

り6配位8面体構造を取り易いためである。活性障壁(E_a), 反応熱(ΔE)に対する基底関数効果を検討したが、RhのECP1をECP2に変えると、 Rh^I-H への CO_2 挿入の場合のみ ΔE が減少し、ECPをAll electron 基底に変えても全ての場合大きな変化はない。しかし、 CO_2 にd分極関数を加えると、 E_a は大きくなり、 ΔE は小さくなる。更に、分極関数を加えた場合、電子相関効果は著しく小さくなることから、 CO_2 挿入反応では、分極関数を含むことが不可欠である。

$E_a, \Delta E$ に対する電子相関効果も検討したが、HF-MP3レベルでは、変動が見られたが、MP4~SD-CI~CCDレベルでの変動は $Rh^{III}-H$ への CO_2 挿入ではほとんど見られず、 Rh^I-H への CO_2 挿入ではSD-CIでやや大きな ΔE を与えたが、MP4とCCDレベルの差は小さい(表1)。以上の結果に対応し、TSでのHF波動関数のinstability はみられない事が確認された。

$E_a, \Delta E$ を表1にまとめて示したが、 CO_2 挿入は $Rh^{III}-H < Rh^I-H < Cu^I-H$ の順に容易になる。結合エネルギーを次式に従って算出し表2に示した。



Cu^I-H 結合に比べ Rh^I-H 結合は約30kcal/mol強く、 $Cu^I-(\eta^1-OCOH)$ 結合に比べ $Rh^I-(\eta^2-O_2CH)$ 結合は約6kcal/mol強い。このため Cu^I-H への CO_2 挿入反応はexothermicity(E_{exo})が大きい、 Rh^I-H 結合へのそれは E_{exo} が小さくなる。又、 CO_2 は Cu^I-H 結合に比べて著しく強い Rh^I-H 結合を切断するためにRhに接近し、又、 $Rh-H$ からの大きな電荷移動を受けなくてはならないため、 CO_2 部分の歪も大きくなり、その結果 E_a が高くなったものと考えられる。 Rh^I-H 結合と比較すると、 $Rh^{III}-H$ 結合は110kcal/molも強いが、 $Rh^{III}-(\eta^2-O_2CH)$ 結合は $Rh^I-(\eta^1-OCOH)$ 結合に比べやはり110kcal/mol程度強い。このため E_{exo} の差は Rh^I-H への CO_2 挿入と $Rh^{III}-H$ への CO_2 挿入で大きい差は無い。それにもかかわらず $Rh^{III}-H$ への CO_2 挿入の E_a が非常に高い値となるのは、TS付近

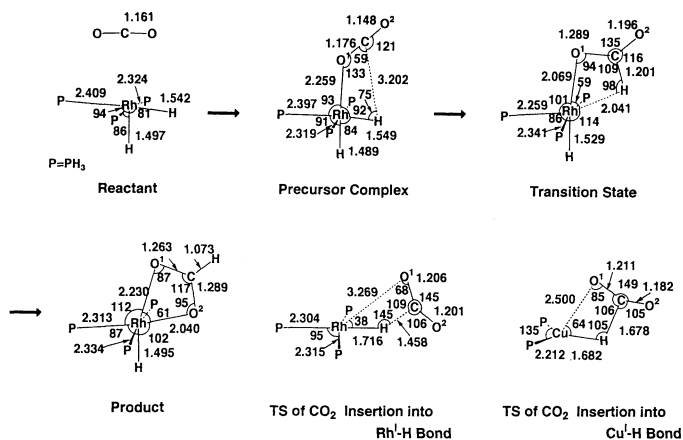


Fig.1 Geometry change in the CO_2 insertion into the $Rh^{III}-H$ bond.

Table 1 Activation energy(E_a) and reaction energy(ΔE) of CO_2 insertion into the M-H bond

	E_a			ΔE		
	HF	MP4 ^a	SD-CI ^b	HF	MP4 ^a	SD-CI ^b
$[RhH_2(PH_3)_3]^+$	56.8	52.3	51.3	6.6	0.8	-1.1
$RhH(PH_3)_3$	21.0	24.6	21.2	-12.2	-0.4	-7.0
$CuH(PH_3)_2$	10.3	7.1	6.5	-31.7	-32.1	-33.5

a) SDQ (b) Davidson-Silver's correction was made.

Table 2 Bond energies (kcal/mol)

	MP2	MP4SDQ
$D(Rh^{III}-(\eta^2-O_2CH))-D(Rh^I-(\eta^1-OCOH))$	109	111
$D(Rh^{III}-H)-D(Rh^I-H)$	109	109
$D(Rh^I-(\eta^1-OCOH))-D(Cu^I-(\eta^1-OCOH))$	9	5
$D(Rh^I-H)-D(Cu^I-H)$	37	28

でトランス影響の強いH配位子のトランス位に η^1 -OCOHが形成されてゆくためである。エネルギー分割及び、電荷分布の変化から、M-H錯体とCO₂間の静電相互作用(ES)とM-H錯体からCO₂への電荷移動の重要性が示された。以上の検討からCO₂挿入には、M-H結合が弱く、H配位子上の負電荷が大きく、 η^1 -OCOHのトランス位には弱い配位子が配座している場合が有利であることが明らかとなった。

3.2 Pd(PH₃)₂ への Si-X 酸化付加脱離反応. 古くから Pd(0)錯体への酸化的付加反応はPt(0)錯体に比べて進行困難であることが知られているが(例えば Goddard 1985), ケイ素化合物のPd(0)錯体による合成反応ではPd(0)へのSi-X結合の酸化付加反応が含まれていると考えられている。そこでPd(0)へのSi-X結合の酸化的付加反応について理論的検討を行った。Si-Si酸化付加反応の始源系、遷移状態(TS)、生成物の最適構造を1例として図2に示したが、TSではPtの場合と比べ SiH₃-SiH₃ 部分の歪みは大差ないが、Pd(PH₃)₂部分の歪みが大きく、ほぼ生成物と同程度までPPdP角が曲がっている。E_aとE_{cxo}を表3に示したが、E_{cxo}はPt反応系に比べて小さいが、E_aはむしろPt反応系のそれより低くなっている。E_{cxo}の相違はPd-H, Pd-SiH₃結合エネルギーはそれぞれ49,40kcal/mol(MP4SDQ

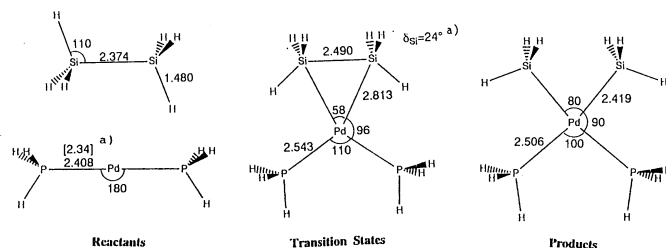


Fig.2 Geometry change in the Si-Si oxidative addition to Pd(PH₃)₂

レベル)であり、Pt-H、Pt-SiH₃結合エネルギーに比べると約10~15kcal/mol小さいためである事が示された。一方、E_aの相違は、Pd(PH₃)₂のイオン化ポテンシャルと歪みエネルギーを考慮することによって理解できる。Pd(PH₃)₂のイオン化エネルギーは平衡核配置では予想通り確かにPt(PH₃)₂より大きく、d軌道エネルギー準位は低い。しかし、PPdP角が曲がってゆくに従い、イオン化エネルギーは急激に小さくなり、遷移状態付近の構造ではPt(PH₃)₂のそれよりも小さい。従って、Pd(PH₃)₂への酸化的付加反応のE_aが低いのはPd(PH₃)₂の歪みエネルギーが小さく、かつ、歪みに従いd軌道エネルギー準位が高くなり易いためであることが明らかとなった。言い換えると、Pd反応系では、酸化付加反応も還元的脱離も容易に進行すると言える。

Table 3 E_a and ΔE of the Si-X oxidative addition to Pd(PH₃)₂

	M=Pd			M=Pt
	Si-H	Si-C	Si-Si	Si-Si
E _a	0.9	18.8	11.2	17.4
ΔE	-8.1	-8.1	-18.1	-46.4

MP4SDQ (kcal/mol)

3.3 PtH(SiH₃)(PH₃)へのC₂H₄挿入反応. 遷移金属錯体によるオレフィンのヒドロシリル化反応は、オレフィンがM-H結合に挿入して進行してゆく(Chark-Harrod機構)か、M-SiH₃結合に挿入しゆく(Modified Chark-Harrod機構)か、実験分野で古くから議論の対象となっている。そこでcis-及びtrans-PtH(SiH₃)(C₂H₄)(PH₃)において、C₂H₄がPt-H、Pt-SiH₃いずれに挿入し易いのかを検討した。結果を図3に示したが1AからPt-SiH₃への挿入には54kcal/molもの活性化エネルギーが必要であるのに対し、1BからPt-Hへの挿入は21kcal/molの活性化エネルギーで進行するが、TSと生成物のエネルギー差がほとんどなく、最終生成物に至るためには、その後の異性化に約17kcal/molが必要であり、合計38kcal/molの活性化エネルギーで最終生成物に到達する。1CからPt-HへのC₂H₄挿入は4.4kcal/mol、Pt-SiH₃への挿入は16.3kcal/molの活性化エネルギー

を必要とする。以上の結果から cis-及び trans-PtH(SiH₃)(PH₃)(C₂H₄), いずれからの挿入反応においても Pt-H への挿入が容易に起こる事が示され、Chark-Harrod機構を支持する結果が得られた。Pt-SiH₃よりも Pt-H への C₂H₄挿入が起こり易いのは、Pt-SiH₃結合と Pt-H結合の強さの差ではなく、C-H結合の方が C-Si結合より強いためである。又、1Cからの挿入が 1A, 1Bからの挿入より容易なのは、挿入反応より形成されるアルキル基のトランス位が 1Cでは PH₃であるのに対し、1A, 1Bではトランス影響の強い SiH₃あるいは H配位子のため、1A, 1Bでは生成物が不安定なためであることが明らかとなった。

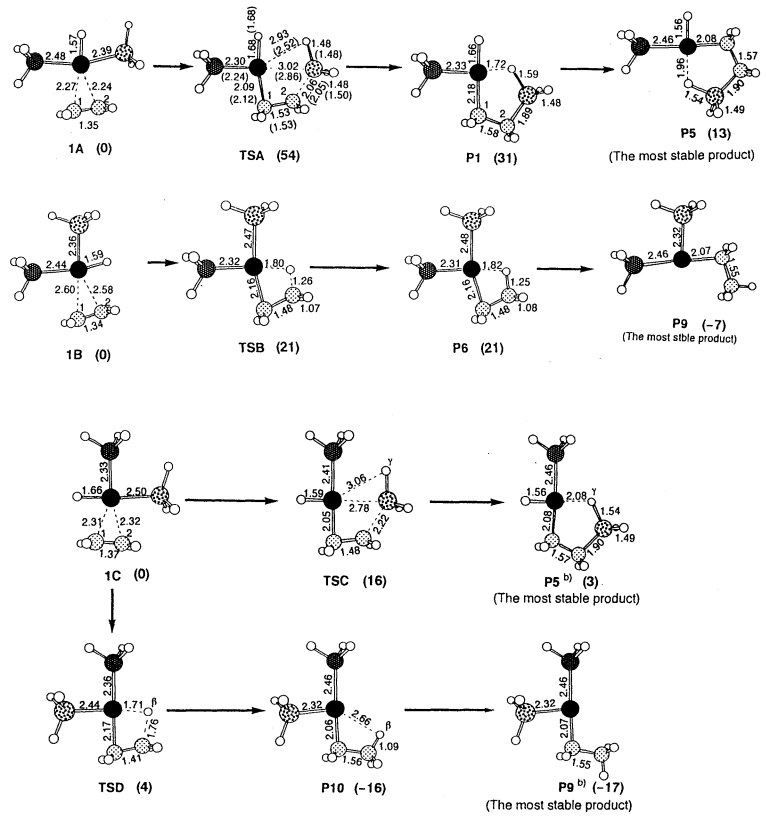


Fig.3 C₂H₄ insertion into Pt-H and Pt-SiH₃ in PtH(SiH₃)(PH₃)(C₂H₄)

4 成果公表

S. Sakaki, K. Kato, T. Miyazaki, Y. Musashi, K. Ohkubo, H. Ihara, C. Hirayama, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 659 (1993). S. Sakaki, Y. Musashi, K. Ohkubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1515 (1993). S. Sakaki, M. Ieki, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2373 (1993). S. Sakaki, K. Mine, D. Taguchi, T. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 3289 (1993). S. Sakaki, M. Ogawa, Y. Musashi, T. Arai, *Inorg. Chem.*, **33**, 1660 (1994). S. Sakaki, M. Ogawa, Y. Musashi, T. Arai, *J. Am. Chem. Soc.*, in press. S. Sakaki, Y. Musashi, *Inorg. Chem.*, 投稿中. S. Sakaki, Y. Musashi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 投稿中. 榊 茂好、第30回化学関連支部合同九州大会、1993年7月福岡。榊 茂好、小川昌洋、武蔵泰雄、第30回化学関連支部合同九州大会、1993年7月福岡。榊 茂好、峯一弥、田口大作、第30回化学関連支部合同九州大会、1993年7月福岡。武蔵泰雄、榊 茂好、第30回化学関連支部合同九州大会、1993年7月福岡。S. Sakaki, M. Ieki, Y. Musashi, The Third World Congress of Theoretical Organic Chemists (Watoc '93), 1993年7月豊橋。榊 茂好、峯一弥、田口大作、第66日本化学会秋季年会、1993年9月西宮。榊 茂好、武蔵泰雄、第66日本化学会秋季年会、1993年9月西宮。榊 茂好、時松英樹、大段恭二、松崎徳雄、安部浩司、第66日本化学会秋季年会、1993年9月西宮。武蔵泰雄、榊 茂好、第66日本化学会秋季年会、1993年9月西宮。榊 茂好、小川昌洋、武蔵泰雄、木下美香、第66日本化学会秋季年会、1993年9月西宮。榊 茂好、小川昌洋、第66日本化学会秋季年会、1993年9月西宮。榊 茂好、小川昌洋、武蔵泰雄、分子構造総合討論会、1993年10月東広島。

分 CD5 施
実 43,548
許 54,400

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、池田徹、東村佳子、浦前優子、岸本敏始、
佐藤史一、岡田健次、車谷昌彦、塚本潤子（阪市大・理）

1. 研究目的・内容

①高歪化合物bicyclobutaneは熱及び光照射によりbutadieneに異性化し、biradicaloidとcarbeneを経てcis-butadieneを与える経路と、2本のside bondが切れ直接trans-butadieneを与える二つの反応機構が提案されている。本研究では理論計算による反応機構の解明を行った。②ジフェニルアチレンの電子スペクトルは35000cm⁻¹から始まる非常にブロードな吸収スペクトルを持つ。最安定構造は平面であるとされているが、回転障壁が小さく、スペクトルのブロード化は自由回転によると考えられる。この検討のため回転の障壁を求めた。③過酸化メチルラジカルは、炭化水素の酸化反応過程において反応中間体として存在することが知られている。このラジカルのself reactionは、酸化反応過程の重要であり、その反応機構が反応速度の結果から単純なラジカル反応でないと考えられており、この検討を行った。

2. 研究方法・計算方法

ab initio計算はすべてのテーマについてGAUSSIAN90及びHOND07を用いた。①valence doubleに分極関数を加えた基底関数(VDZP)を用いGVB,CASSCF計算を行った。②③RHF/3-21G,GVB/3-21G*で計算を行った。

The isomerization reaction of bicyclobutane

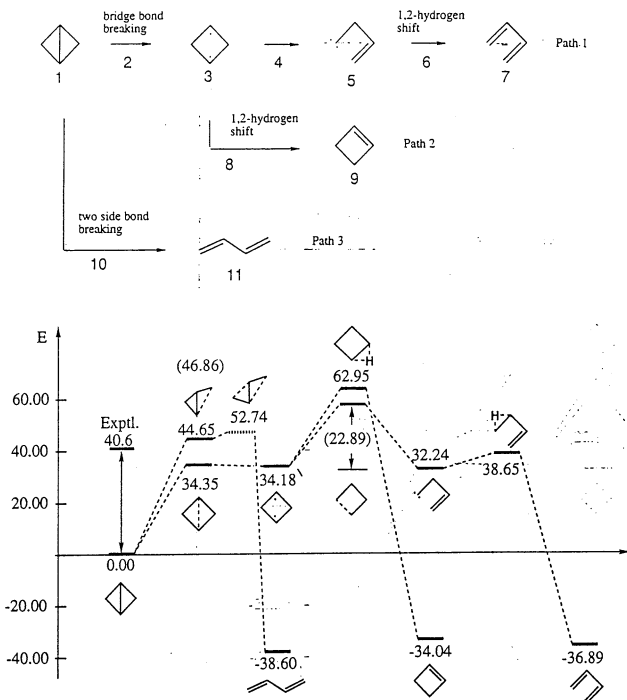


Fig.1 Relative energies to bicyclobutane in kcal/mol calculated by the DZP level.

3. 研究成果

①Fig.1にbicyclobutaneを基準にした基底状態の相対エネルギーをKcal/molで示した。path3の反応障壁の計算値は38.2となり、実験値40.6と良い一致が見られた。構造については、2はC_{2h}の対称性を持ちbridgeの炭素結合は2.16Åと切れたdiradical構造となっている。3はcis-butadieneに似た平面構造をとっている。TS1はpath3の遷移状態で、片側のside bondが切れ、向かい合ったside bondがのびた(約1.55Å)構造を取っている。振動解析の結果、methyleneの水素の回転成分が現れ、炭素間のπ結合生成に対応していることがわかった。またこのTSについてC-C bond空間をactive軌道としたCASSCF計算でさらに構造を求めたが、methyleneの平面性が強くなる以外は構造の大きな変化は

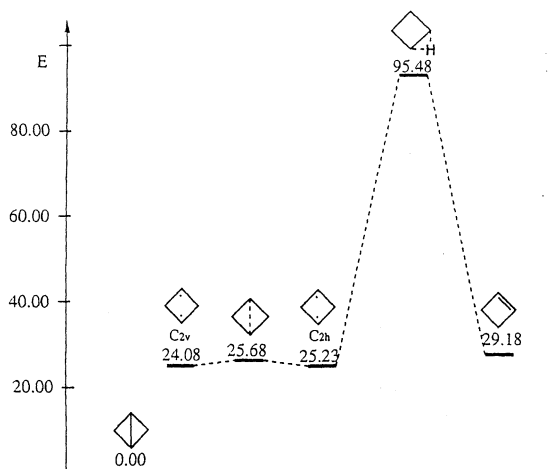


図2 cyclobutenへの経路 (励起三重項)

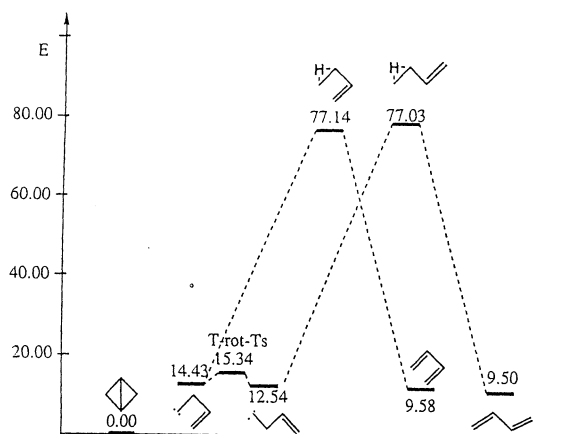


図3 butadieneへの経路 (励起三重項)

なかった。path2の遷移状態TS2の振動解析で、水素の1,2シフトの移動モードであることを確認した。図2、3に最低励起三重項状態におけるpath1及びpath2における各々の中間体、遷移状態の相対エネルギーを示す。cyclobuteneの生成ではbiradical中間体からの1,2水素転移の障壁が最も大きく約75kcalとなっている。また同様にbutadieneの生成ではcis、transのどちらについても約65kcalと高いエネルギー障壁を越えなければならない。これらは基底状態の対応する1,2水素転移に比較してかなり大きく三重項状態では反応が起こりにくいと考えられる。②ジフェニルアセチレンの構造と回転障壁を求めた。アセチレンC-C、アセチレン-ベンゼンC-C距離は、1.192, 1.432, 1.392Åと実験値と0.007Åの範囲で一致した。また回転障壁は0.5kcalと非常に小さく自由回転であると思われる。③図4に反応経路とCH₃O₂を基準にした相対エネルギーを示す。いずれの経路も0-0σ結合でラジカル2分子が結合したジメチルテトラオキサイドが中間体として存在すると考えられる。このことは、2つの水素結合を持ったcyclicdimerよりもこのC₂対称のchain構造の中間体の方がエネルギーが20kcalほど低く、計算で得られた振動数と実験値が良い一致をしていることから裏付けられる。path1では解離反応が段階的、あるいは協奏的に進行しても遷移状態は存在しない事がわかる。path2では反応障壁は70kcalと高い、また分子内水素転移を起こしやすい六員環構造を有している。path3は現在検討中である。

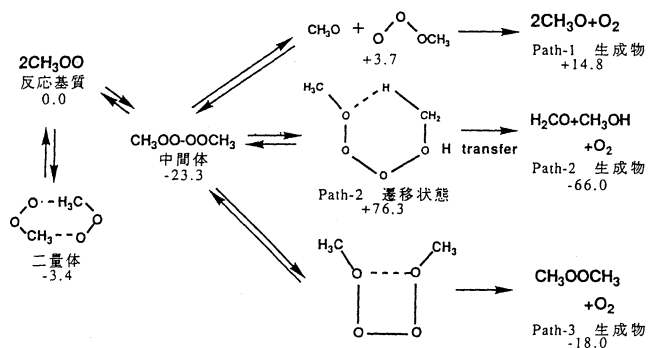


図4 C₃O₂ Self-Reactionの反応経路

4. 発表・出版実績または予定

- 松下叔夫、佐藤史一、西本吉助 WATOC93、豊橋 (93年7月)
 車谷昌彦、松下叔夫、西本吉助 分子構造討論会、東広島 (93年10月)
 西本吉助、浦前優子 分子構造総合討論会、東広島 (93年10月)
 麻田俊夫、北浦和夫、西本吉助 WATOC93、豊橋 (93年7月)

化学反応の分類及び分子設計に関する理論的研究

分 施
実 48,854
許 40,000

Theoretical studies on the classification of chemical reactions and the molecular design

○酒井章吾、高根慎也 (大産大・工)

1. 研究目的

典型元素を含む化合物は、有機化学と無機化学の接点のキー化学として近年、実験的にも理論的にも興味を持たれている。また化学反応に対する理論的、定量的予測を目的とする場合、化学反応の正確な解析を基に反応の予測のための方法を探る必要がある。

本研究では、Cosseeモデルに基づいたZiegler-Natta型反応メカニズムに於ける補助触媒（アルミニウム金属）の働きについて、またジボランとルイス塩基の反応メカニズムについて非経験的分子軌道法を用いて調べた。

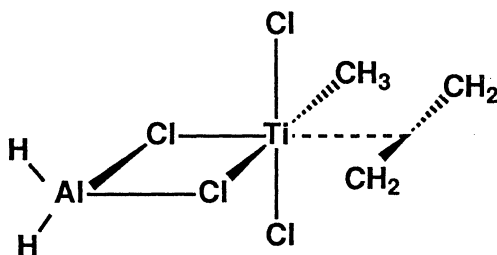
2. 研究方法

分子軌道法としてはHartree-Fock(HF)法、及び電子相関を考慮したMP法を用いた。また、反応物、遷移状態、生成物に至る反応経路を求めるためにIRC法を用い、その経路に沿った電子の動的過程を調べるためにはLMO-centroid解析を行なった。基底関数としては3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 及び 6-311+G(d,p)を用いた。プログラムとしてはGAMESS、GAUSSIAN90、GAUSSIAN92を用いた。

3. 研究成果

A. Ziegler-Natta 反応機構。補助触媒の役割。

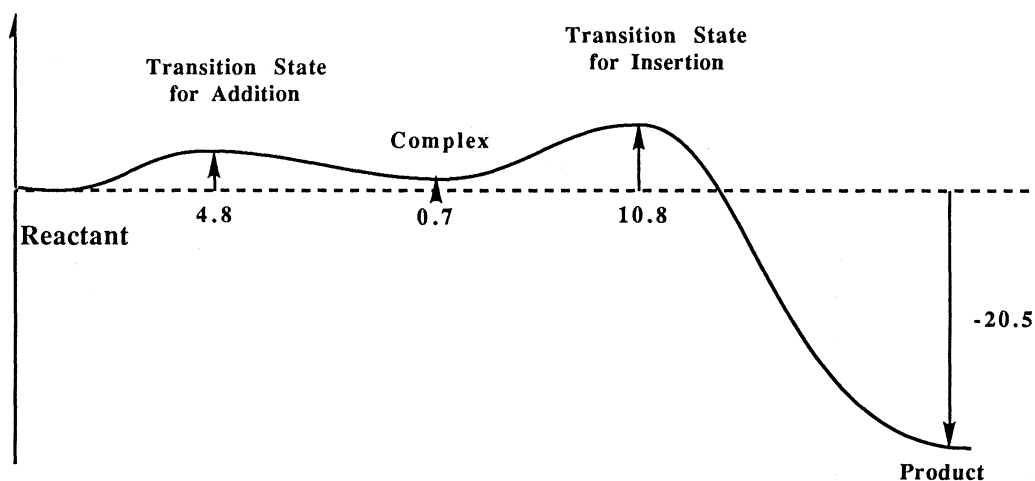
Ziegler-Natta触媒重合反応機構は Cossee モデル（4 中心遷移状態を経るオレフィンの挿入）として説明されている。またこの反応の電子論的メカニズムに関しては1991年に我々はAl金属モデルを用いて、反応が pull-push 機構によって起こることを示した。しかしこの電子論的メカニズムに対する補助触媒の役割については私の知るかぎりまったく知られていない。そこでTi金属モデルを用いた系での電子論的メカニズム、及び補助触媒の役割について分子軌道理論を基に調べた。以下のようなモデルを用いた。



Ziegler-Natta Catalysis Model

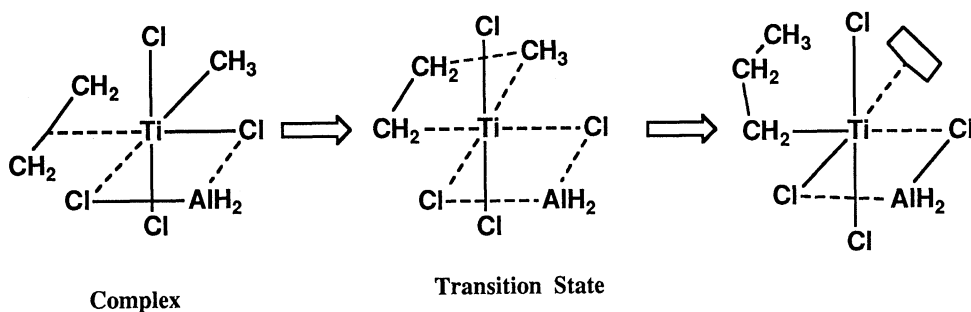
反応のポテンシャルエネルギーを下図に示す。この反応メカニズムは二段反応であることが明らかになった。最初のステップはエチレン-Ti π錯体の生成であり、5 kcal/mol のエネルギー障壁がある。このエネルギー障壁はTi錯体の電子配置の変化により生ずる。次のステップはPull-Pushメカニズムによる

炭素-炭素結合生成である。LMO解析の結果、エチレンの π 電子がTi-C結合を生じ、Me-Ti結合のメチル基の σ 軌道が新しいC-C結合を生成する。このようにTi原子、エチレンの π 軌道、メチル基の σ 軌道によるpull-pushメカニズムが起きている。この反応の律速段階はこの第2番目のステップであり、以前の実験、及び種々の反応モデルを用いた理論計算の結果と一致する。反応に沿った構造の変化から、本モデルにおける補助触媒はAlH₂Clに当たり、この補助触媒は第2ステップの反応においてAl-C結合の結合交換を行うことによりPull-Push反応メカニズムを促進する働きを示した。



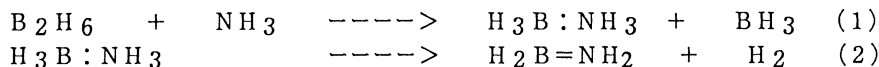
反応のポテンシャル面

この反応におけるモデル機構は以下に示す。点線は相互作用であり、実線は結合と見なせる部分である。また、この補助触媒 (AlH₂Cl) のない系についても調べた。この場合の反応は一段階反応であり、錯体の形成は見られなかった。また、この場合のエネルギー障壁は32 kcal/mol と非常に大きくなり、補助触媒が働く反応系とでは21 kcal/mol の差があった。

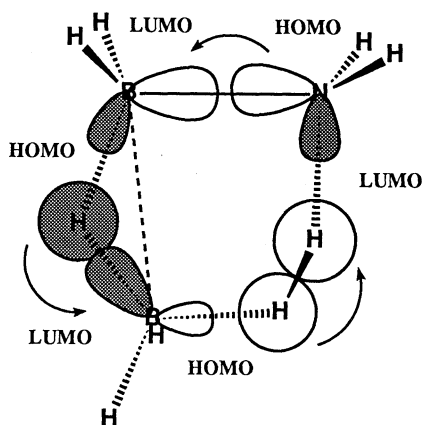


B. ジボランとアンモニアによるアミノボラン生成メカニズム

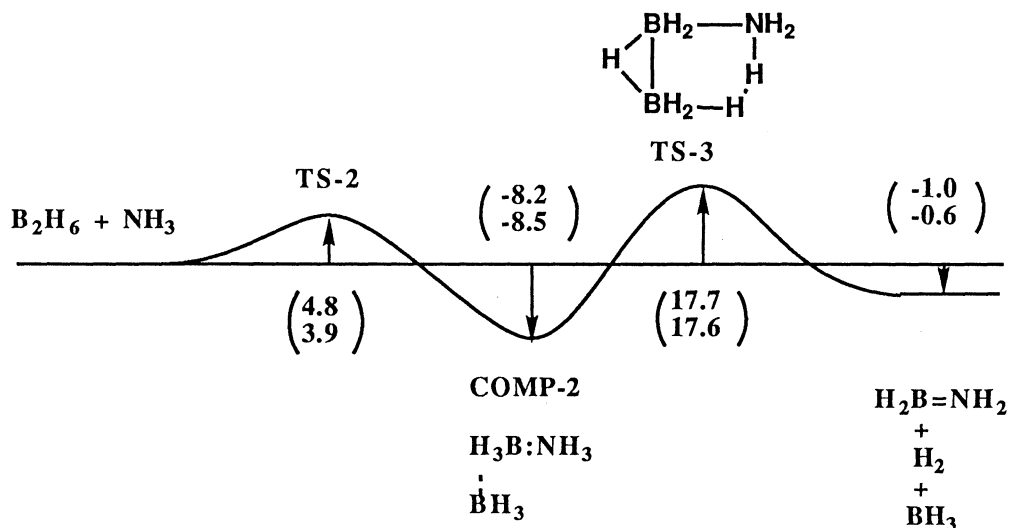
ジボランとルイス塩基（アンモニア）からアミノボランが生成する反応は半導体工学の重要な基礎反応である。最近、Aultraはマトリックス中でジボランとアンモニアの反応に関し実験を行ない、アミノボランの生成を見いだした。実験から予測されている反応メカニズムは次式のように二段で起こると予測した。



まずボラン-アンモニア付加物が生成し、この生成物が水素脱離を行ない、アミノボランを生成するというものである。最初のステップは遅く、2番目のステップは早いと予測された。これは反応生成物中にボラン-アンモニア付加物が見られないことから結論づけられた。しかし2番目のステップは1、2水素脱離反応であり、高いエネルギー障壁が予測される。そこでこれらの反応経路について調べた。反応は2つのステップについて検討した。最初はボラン-アンモニア付加物の生成、次のステップは付加物、及び錯体からのアミノボラン生成反応を1、1-、1、2-、及び1、3-水素脱離反応について調べた。その結果ボラン-アンモニア付加物はジボランとアンモニアから1段では生じない、まずボラン-アンモニア付加物にボランが配位した錯体が生ずる。この錯体生成には2つの反応経路があることを見出した。ボラン-アンモニア付加物からの1、1-水素脱離に関しては約100 kcal/mol以上のエネルギー障壁があった。1、2-水素脱離に関して、反応(2)は予測どうり高いエネルギー障壁(46 kcal/mol)を持つことが明らかとなった。錯体からの1、2-水素脱離において、反応に沿った生成物はμ-アミノボランであり、直接アミノボランを生成しない。錯体からの1、3-水素脱離では低いエネルギー障壁でアミノボランを生成した。以上のようにアミノボラン生成反応経路は、非常に高いエネルギー障壁がある、アンモニア-ボラン付加物からの1、1-、1、2-水素脱離以外、錯体からの1、3-水素脱離によって起こることが明らかになった。この1、3-水素脱離の遷移状態は環状であり、遷移状態においてB-H-B結合が保たれている。またこの遷移状態は六員環六電子系であり、3つのHOMO-LUMO相互作用から生じている。



ジボランとアンモニアの反応経路についての結果は下の図である。反応は二段であり、まずボラン-アンモニア付加物とボランの錯体が形成され、1、3水素脱離反応を通してアミノボランを生成する。



4. 発表・出版実績又は予定

- (1) Shogo Sakai, Eight American Conference on Theoretical Chemistry, University of Rochester, (1993年6月29日)
- (2) Shogo Sakai, The Third World Congress of Theoretical Organic Chemists, Toyohashi, (1993年7月20日)
- (3) 酒井章吾、分子構造総合討論会、広島大学、(1993年10月9日)
- (4) 高根慎也、酒井章吾、広島大学、(1993年10月9日)
- (5) Shogo Sakai, Masaya Nakamura, J. Phys. Chem. Vol. 97 (19) p4960-4965 (1993)
- (6) Shogo Sakai, J. Phys. Chem. Vol. 97 (35) p8917-8921 (1993)
- (7) Shogo Tomiyama, Shogo Sakai, Tomihiro Nishiyama, Fukiko Yamada, Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 66 (1) p299-304 (1993)
- (8) Shogo Sakai, Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 66 (11) p3326-p3333 (1993)
- (9) Shogo Sakai, Chem. Phys. Lett. Vol. 217 (3) p288-p292.

分子の電子状態と化学反応に関する研究

分 CE6 施
実 74,917
計 57,600

Study of the electronic structure of molecules and the chemical reactions

○平尾公彦（名大・教養）、茂木孝一、筒井祐子（名大・理）
高橋直樹、塚本滋彦、常田貴夫（名大・人間情報）

1. 研究目的・内容

本研究課題では、分子の電子状態理論の新しい方法論の開発とそれらを用いた化学反応の理解を目的としている。本年度は、(1) Multireference Moller-Plesset (MR-MP)法の励起状態への応用、(2) 非断熱遷移を起こすポテンシャル面間での交差線上の最安定点の新しい決定法の開発、(3) 希土類の関与するリン酸結合の加水分解反応の研究、(4)MF₆

(M = Cr, Mo, W) の構造と安定性に関する研究、を行った。

2. 研究方法・計算方法

MR-MP法のプログラムは本グループで開発したものをを用いた。(3), (4)のテーマについてはGAUSSIAN92、及び、HONDO8を用いた。(2)のテーマについては本年度はプログラム開発を行った。

3. 研究成果

(1) Multireference Moller-Plesset 法の励起状態への応用

当研究室で開発したmultireference Moller-Plesset (MRMP)法は、基底状態の電子相関を簡便に見積もる方法であるが、低い励起状態にも適用可能である。本研究は、簡単な電子励起状態についてはある程度適用可能性がわかっているの、励起エネルギーの算出が難しいといわれているオゾンO₃分子を取り扱った。

O₃分子は、その基底状態ですらsingle-reference のHartree-Fock法では記述できないほど静的な電子相関が大きい、その励起状態を記述する簡便で有効な方法はまだ知られていない。そこで、この分子にMRMP法を適用してみた。C_{2v}対称性を保持したまま数値的に構造最適化を行った後、その構造で励起エネルギーを求めた。基底関数にはDZp+Rydberg関数を用いた。その結果、最適構造についてはCASSCFの構造を改善した。励起エネルギーについては他の質の高い計算法と同程度の0.1eVの精度の値が得られた。
Table Vertical excitation energies (eV) of ozone at optimized geometry

No.	State	POL-CI ^(a)	MCLR ^(b)	FSMRCC ^(c)	MRMP	Exp.
1	³ B ₂ (1a ₂ ->2b ₁)	1.08	1.14	1.37	1.44	peaks at
2	³ B ₁ (6a ₁ ->2b ₁)	1.74	1.66	1.62	1.88	1.29 1.43
3	³ A ₂ (4b ₂ ->2b ₁)	1.39	1.81	1.95	1.82	1.55 1.67
4	¹ A ₂ (4b ₂ ->2b ₁)	1.66	2.14	2.17	2.12	1.80 1.92
5	¹ B ₁ (6a ₁ ->2b ₁)	2.06	2.17	2.13	2.01	2.13

- a) "POL-CI" denotes Polarization configuration interaction theory.
 b) "MCLR" denotes multiconfiguration linear response calculation.
 c) "FSMRCC" denotes Fock space multi-reference coupled-cluster method.

(2) 非断熱遷移を起こすポテンシャル面間での交差線上の最安定点の決定法

電荷移動反応やイオン-分子反応などでは、準縮退したポテンシャル面間で状態間遷移を引き起こす非交差領域が存在する。非断熱遷移によるポテンシャル曲面間のseamや、Jahn-Teller効果やRenner-Teller効果などが起こることが知られている。我々はこれらの非断熱遷移を起こす領域の最安定点を決定する解析的手法を開発した。MR-MP法より得られる各状態エネルギー E_1 、 E_2 を、Ruedenbergの方法を用いユニタリ変換することにより、Diabaticなポテンシャルエネルギー曲面上で論議する。

$$H_{11} = \bar{E} + \Delta E \cos \theta, \quad H_{22} = \bar{E} - \Delta E \cos \theta, \quad H_{12} = -\Delta E \sin \theta \quad (1)$$

ここで、 $\bar{E} = (E_1 + E_2)/2$ 、 $\Delta E = (E_1 - E_2)/2$ であり、ユニタリ変換の変換パラメータ θ は参照関数であるMCSCFの配置の係数で表現される。

Berryの条件により、Diabatic波動関数での遷移エネルギー H_{12} が零になることと、Diabatic波動関数により得られるポテンシャルエネルギーの差が零になることをラグランジュ・ニュートン法の拘束条件とした。

$$L(R, \xi, \lambda) = W_1 E_1 + W_2 E_2 + \xi H_{12} + \lambda (H_{22} - H_{11}) \quad (2)$$

これに式(1)を代入すると以下のラグランジアン方程式が得られる。

$$L(R, \xi, \lambda) = W_1 E_1 + W_2 E_2 - \xi \Delta E \sin \theta - 2\lambda \Delta E \cos \theta \quad (3)$$

交差線上の最安定点を求める問題は、このラグランジュ・ニュートン方程式について、核座標とラグランジュの未定乗数の微分がそれぞれ零になることに言い替えられる。

$$\begin{aligned} \nabla_{R_\alpha} L(R, \xi, \lambda) &= W_1 g_1 + W_2 g_2 + \Delta g \cdot (-\xi \sin \theta + -2\lambda \cos \theta) \\ &\quad + \partial \theta / \partial R_\alpha \cdot (\xi \Delta E \cos \theta - 2\lambda \Delta E \sin \theta) = 0, \\ \nabla_\xi L(R, \xi, \lambda) &= H_{12} = 0, \quad \nabla_\lambda L(R, \xi, \lambda) = H_{22} - H_{11} = 0, \end{aligned} \quad (4)$$

ここでMR-MP法によるエネルギー勾配は、参照関数であるCASSCFエネルギーの一次微分と、次式で表わされるMR-MP法の摂動エネルギーに関する一次微分の和となる。

$$\frac{\partial E_{MR-MP}^I}{\partial R_\alpha} = \sum_\lambda \sum_{\lambda'}^K \left[2 \frac{C_\lambda^{I\alpha} C_{\lambda'}^I (V_{\lambda\lambda'})^2}{\Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}^I} + 2 \frac{(C_\lambda^I)^2 V_{\lambda\lambda'}^\alpha V_{\lambda\lambda'}}{\Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}^I} - \frac{(C_\lambda^I)^2 (V_{\lambda\lambda'})^2 \Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}^{I\alpha}}{(\Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}^I)^2} \right] \quad (5)$$

ここでDiabatic波動関数の定義より、式(4)の右辺第3項にあるユニタリ変換の変換パラメータ θ の微分項を状態間の非断熱遷移項に等しいものとする。状態間の非断熱遷移項は次のように表わされる。

$$g_{JI} = \sum_{\lambda=\mu} C_\lambda^J C_\lambda^{I\alpha} + \sum_{\lambda=\mu} \sum_{\lambda'=\mu'} \left[\frac{C_\lambda^J C_\lambda^{I\alpha} (V_{\lambda\lambda'})^2}{\Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}^J \Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}^I} + \frac{C_\lambda^J C_\lambda^I V_{\lambda\lambda'} V_{\lambda\lambda'}^\alpha}{\Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}^J \Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}^I} - \frac{C_\lambda^J C_\lambda^I (V_{\lambda\lambda'})^2 \Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}^{I\alpha}}{\Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}^J (\Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}^I)} \right]$$

$$+ \sum_{\mu} \sum_{\lambda} C_{\mu}^J C_{\lambda}^I \langle \psi_{\mu} | \psi_{\lambda}^{\alpha} \rangle + \sum_{\mu} \sum_{\mu' \neq \mu} \sum_{\lambda} \sum_{\lambda' \neq \lambda} \frac{C_{\lambda}^J C_{\lambda'}^I V_{\mu\mu'} V_{\lambda\lambda'}}{\Delta \varepsilon_{\mu\mu'}^J \Delta \varepsilon_{\lambda\lambda'}^I} \langle \psi_{\mu'} | \psi_{\lambda'}^{\alpha} \rangle \quad (6)$$

したがってそれぞれの構造におけるエネルギー勾配と動径結合による非断熱遷移を求める必要がある。現在この理論を用いたプログラムの作成を行っている。

(3) 希土類の関与するリン酸結合の加水分解反応に関する研究

リンは5配位中間体を持つ元素として知られ、生体内ではリン酸としてDNAやRNA、またATPなどの重要な分子の要となっており、非常に興味深い元素である。このうちDNAは遺伝情報の保持を担っていて、このリン酸ジエステル結合は切れにくく、穏やかな条件下で非酵素的に加水分解反応を進行させ切断した例はない。

しかし最近、希土類元素がこれらの生体内リン酸ジエステル結合の加水分解反応に対し、非常に大きな活性を持つことが明らかになった(Fig.1)。希土類元素は、実験による報告は数多くあるものの、まだ理論的な研究が少なく、理論的な面からの探究が待たれている。本研究の目的は、これらの生体内リン酸ジエステル結合の加水分解の反応機構を解明し、希土類元素の特性を明らかにすることである。

DNAのモデル分子として2量体DNAであるd(TpT)の塩基をメチル基に置き換えたものを用い、リン酸部位に6-31G*、その他の部分にSTO-3Gを使用しHF levelで構造の最適化を行った。また、このDNAモデル分子を簡略化したモデルとしてMe₂PO₄を用い、Pに6-31G*、Oに6-31G、その他の部分にはSTO-3Gを使用しHF levelで構造の最適化を行った。またCeには、ECP (Effective core potential) を用いた。

DNAのモデル分子の最適化構造を示す(Fig.2)。この5配位中間体のうちOH基がapical位に配位した構造(a)と、糖がapical位に配位した構造(b)を示す(Fig.3)。(b)が最安定構造で(a)とのエネルギー差は約18kcal/molとなった。この5配位中間体の擬回転のポテンシャル曲線の概略を知るため、糖の部分をmethyl基に置き換えたdimethylphosphate(Fig.4)の5配位中間体のポテンシャル曲線を描いた(Fig.5)。OH基がapical位に配位した構造(a)よりmethyl基がapical位に配位した構造(b)の方が、methyl基とのP-O結合が長く、また10kcal/mol程安定であった。そして(a)の構造が安定でないことから、dimethylphosphateは何らかの形で水がついて5配位中間体になったとしても、安定構造である(b)へと容易に擬回転反応を起こし、切れるのであればmethyl基とのP-O結合であろうことが示唆される。従ってこのmethyl基の脱離の際のポテンシャル障壁をどの程度下げるかによってCeの活性の高さを論ずることができると思われる。現在methyl基の脱離の際のポテンシャル曲線を描くための計算を行っており、その後Ceをつけた場合について検討を行い、元の大きな系における加水分解の反応機構の解明の礎とする。

(4) MF₆ (M=Cr,Mo,W) の構造と安定性に関する研究

遷移金属錯体では、d電子の振る舞いが重要であるが、まだ、統一的に取り扱う方法が、確立されるには至ってはいない。特に、第一遷移金属の錯体では、3p軌道と3d軌道の空間的な広がり近接しているため理論的な取り扱いが難しい。本研究では、MF₆ (M=Cr,Mo,W) について、ab initio分子軌道法を適用し、理論的に構造決定をおこなった。

CrF₆は実験的にはその存在もはっきりしていないが、理論的には2種類の安定構造

分 CG9 施
実 12,065
許 12,800

生体分子の構造と機能に関する理論的研究

Theoretical Studies on Structures and Functions
of Biological Molecules

○相田美砂子 (国立がんセ研), 齊藤肇 (姫路工大理), 中山勉 (静岡県立大)

1. 研究目的・内容

蛋白質等の大きな生体高分子間の特異的相互作用が機能するためには、その分子が特異的な高次構造をとることが重要である。生体高分子の局所的な相互作用は非経験的分子軌道法を適用して明らかにすることはできるが、大きな生体高分子全体の構造の安定性やその時間的な変化を非経験的分子軌道法をそのまま適用して表現することはできない。生体高分子のグローバルなシミュレーションをおこなうことをめざして、非経験的分子軌道法計算に基づいて、*ab initio potential* を導出している。今年度はそのポテンシャルが、生体高分子間の特異的相互作用において中心的役割を果たす荷電官能基間水素結合の角度依存性や距離依存性を正確に表現できるかについての検証をおこなった。正確さの基準としては非経験的分子軌道法計算による相互作用エネルギーを用いる。

蛋白質の荷電側鎖間の相互作用は、蛋白質の高次構造の保持や生体分子間の特異的な認識等に重要な役割を果たす。したがって、荷電側鎖間の相互作用の様式を正確に記述することができるということが、生体高分子のシミュレーションを行うためには重要である。

2. 研究方法・計算方法

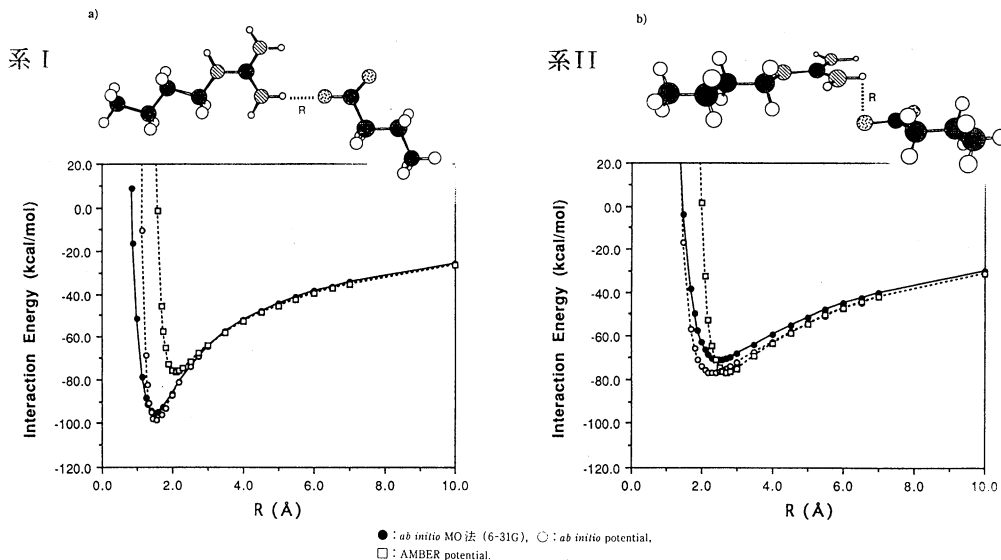
アルギニンとグルタミン酸の側鎖を荷電側鎖間の相互作用のモデルとして用いた。これらのモデル分子 (Arg+とGlu-) の構造はST0-3Gを用いて最適化をおこなった。Arg+とGlu-が同一平面上で水素結合を形成している場合 (系I) と、同一平面からずれて相互作用している場合 (系II) の2通りの配置について相互作用エネルギーの距離依存性を求めた。

非経験的分子軌道法による相互作用エネルギーの計算は、6-31G基底関数を用い、基底関数重ね合わせの誤差は補正して、HONDO8を用いておこなった。*ab initio MO*法計算をおこなった配置のすべてについて、*ab initio potential* と生体高分子の分野ですでに広く用いられているAMBER potential を用いて、水素結合エネルギーを求めた。これらの計算は、独自に開発したプログラムによって実行した。

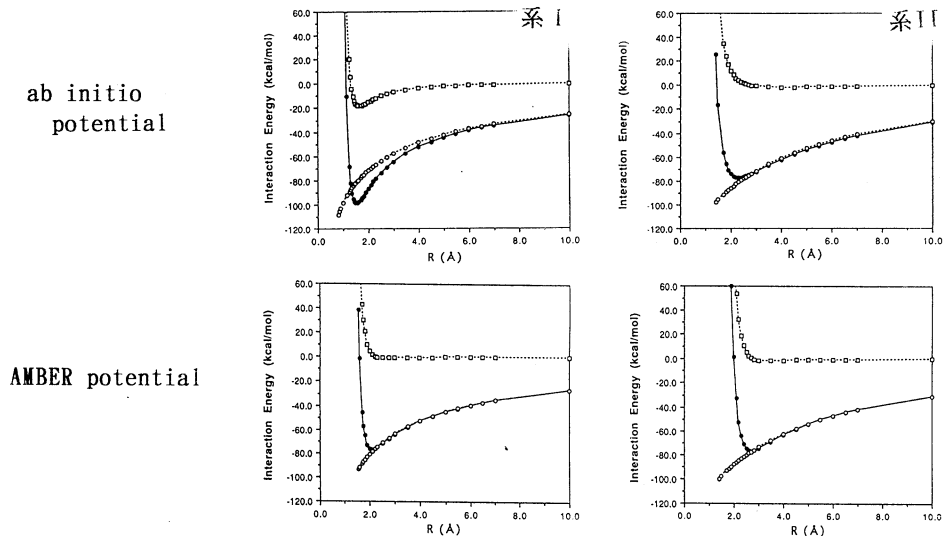
ab initio potential, AMBER potentialともに、相互作用エネルギーを、原子間の距離の違いによって、近・中距離項と静電項とに分割し、その特徴を調べた。

3. 研究成果

図に示すように、*ab initio potential* を使用して得た結果は、非経験的分子軌道法計算によって得た結果を、系Iと系IIの両方に対して、最適相互作用の距離、また、そのときの相互作用エネルギーともよく再現している。系IIは系Iに比べると安定ではない、という様子を、*ab initio potential* は表現することができている。これに対して、AMBER potential を使用して計算した結果は、系Iと系IIの両方に対して、同程度の安定性を示している。すなわち、AMBER potential は系Iと系IIとを区別できない。



相互作用エネルギーの分割成分を比べてみると、*ab initio potential* を用いた計算では、系 I においては、静電項だけでなく、近・中距離項によっても安定化が得られていることがわかる。これに対して、AMBER potential を使用して計算した相互作用エネルギーの分割では、系 I と系 II がほとんど同じ傾向を示しており、系 I がより安定であることが全く表わされていないことがわかる。



4. 発表・出版実績

- 相田 日本化学会第66秋季年会, 1993年 9月 兵庫
- 相田 分子構造総合討論会, 1993年10月 広島
- 相田 日本生物物理学会, 1993年10月 名古屋
- 相田 Bull. Chem. Soc. Jpn., **66**, 3423-3429 (1993).
- 相田 J. Mol. Struct. (THEOCHEM), in press.

●: 全相互作用エネルギー, ○: electrostatic 項
□: short + middle 項

遷移金属化合物および合金の電子構造

分 冊 8 施
実 76,941
許 76,000

Electronic Structure of Transition Metal Compounds and Alloys

○森永正彦、江崎尚和、井上 聡、斉藤淳一、湯川 宏、高橋泰夫、南部智憲、福森淳三（豊橋技科大）

1. 研究目的・内容

従来のバンド理論とは違う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究するとともに、その結果を材料設計に適用してきた。平成5年度の研究では、(1)シリサイド系の金属間化合物の結晶構造を予測するための結晶構造マップの作成、(2)超高温材料として注目されているニオブ合金およびモリブデン合金中の合金元素の電子状態の計算、(3)マグネシウムおよび亜鉛合金の機械的性質の電子論による予測を、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、(3)の結果を中心に報告することにする。

平成3年度に、アルミニウム合金の強度は、分子軌道計算によって求められる一つのパラメータ(s軌道エネルギーレベル、 M_k)を使って、定量的に予測することができることを報告した。平成5年度の研究において、アルミニウム合金と同様に軽量金属材料として熱い期待を集めているマグネシウム合金、ならびに亜鉛合金でも同様な取り扱いができることがわかったので、ここではこの結果を報告する。

2. 研究方法・計算方法

電子構造の計算には、DV- $X\alpha$ クラスタ法を用いた。京都大学の足立裕彦氏が開発したプログラムを使った。マグネシウムや亜鉛は最密六方格子(hcp)の構造であり、面心立方格子(fcc)のアルミニウムとは違っている。そこで図1に示すようなhcpのクラスタモデル、 MMg_{18} (又は MZn_{18})を用いて計算した。ただしMは合金元素である。このクラスタモデルにおいて、Mは第1近接位置の12個のMg原子(又はZn原子)と、第2近接位置の6個のMg原子(又はZn原子)に囲まれている。中心の合金元素Mをいろいろ変えて、その電子状態をセルフコンシステントに計算し、Mの合金中の個性を表すパラメータを求めた。

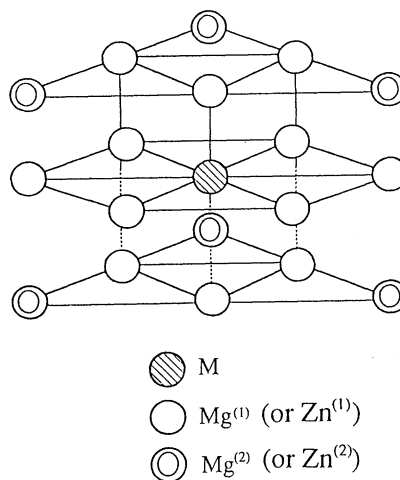


図1 計算に用いたhcpクラスタモデル

3. 研究成果

(1) 合金元素のs軌道エネルギーレベル

マグネシウムに、非遷移金属を入れたときのエネルギーレベル構造の一例を図2に示す。各レベル図の上にしたのが合金元素名である。ただし、Mgは $M=Mg$ の場合であり、置換前の純マグネシウムの結果である。これを見ると、低エネルギーの $15a_1'$ レベルから、フェルミレベル近傍の $13a_2''$ レベルまでは、Mgの3s、3p成分からなり、伝導バンドを形成していることがわかる。

s成分は広いエネルギー域にわたって広がっており、各々のレベルの占有割合は比較的小さい。しかしながら、フェルミレベルより約4eV上にある $23a_1'$ では、中心のMg($M=Mg$)のs成分の割合が比較的高い。このようなレベルの位置は、点線で示すように、合金元素Mが変わると共に周期表の元素の位置に従って単調に変化している。この合金元素のs軌道レベル(以下 M_k と略記)は、電気陰性度と原子半径と相関をもつパラメータである。このよう

に、MgにおいてもAlの場合と同様にクラスター計算により、Mkパラメータが決定できた。亜鉛についても同様に各元素のMk値が求められた。

(2) 合金の平均Mkパラメータ

多成分系の合金を取り扱うため、図1のクラスター模型を使って求めた各合金元素のMk値を用いて、合金の平均Mk値を次式で定義した。

$$\Delta \overline{Mk} = \sum X_i \cdot |(Mk)_i - (Mk)_{Mg(orZn)}|$$

ここで X_i はi元素の合金中の原子分率であり、 $(Mk)_i$ および $(Mk)_{Mg(orZn)}$ はそれぞれi元素のMk値および純Mg(又はZn)のMk値である。

(3) マグネシウム合金の機械的性質

図3は、典型的な実用マグネシウム合金の引張り強度(UTS)を $\Delta \overline{Mk}$ パラメータで整理した結果である。UTSは、 $\Delta \overline{Mk}$ とともに直線的に増加しており、その相関係数は0.94である。

図4は、種々のマグネシウム合金のピッカース硬さのデータを $\Delta \overline{Mk}$ で整理した結果である。このように、両者の間の相関は大変良い。一方、比較のために、同じデータを原子半径(R)をパラメータにとって整理した。その結果を図5に示す。ただし、 ΔR は、 $\Delta \overline{Mk}$ の定義式と同様に次式で定義した。

$$\Delta R = \sum X_i \cdot |R_i - R_{Mg(orZn)}|$$

従って、これは原子半径(R)の差の平均値であり、結晶格子の中の格子歪みの平均値に対応するものである。図5より明らかのように、希土類金属を含む合金と含まない合金との間でプロットが2つに分離している。このような分離は図4の $\Delta \overline{Mk}$ パラメータのときには無く、両合金とも一つの直線上にのっている。すなわち、Mkパラメータは、図1のような実際の原子配列に近い合金クラスターを使って求められたパラメータであるため、希土類金属を含めて種々の合金元素のMg中の効果を適切に表しているといえる。

さらに、図6に示すように、金型 casting で作られた実用合金の引張強度(UTS)と耐力(YS)も、一つの $\Delta \overline{Mk}$ パラメータと相関がある。

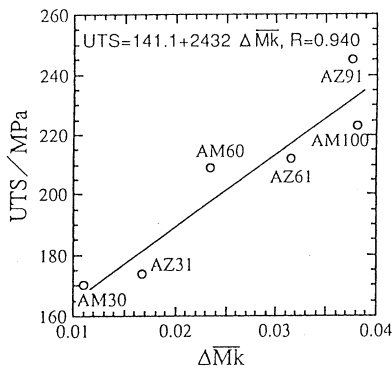


図3 マグネシウム合金の引張り強度と $\Delta \overline{Mk}$ の関係

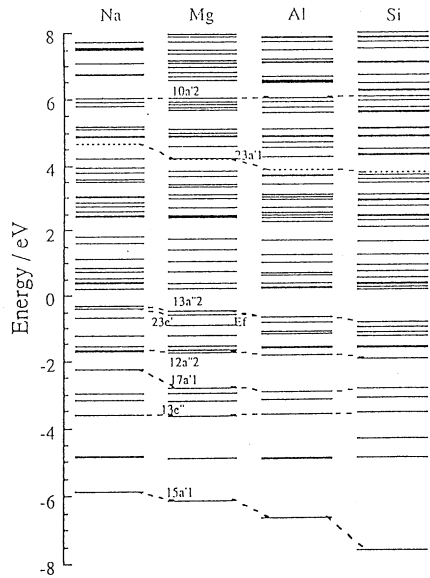


図2 マグネシウム中の合金元素のエネルギーレベル構造

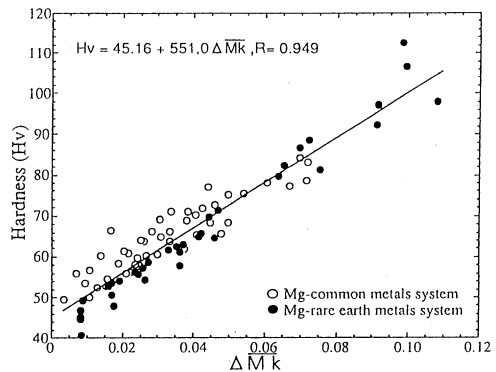


図4 マグネシウム合金のピッカース硬さと $\Delta \overline{Mk}$ の関係

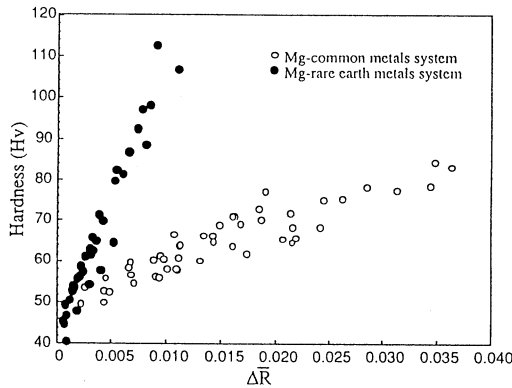


図5 マグネシウム合金のビッカース硬さと ΔR の関係

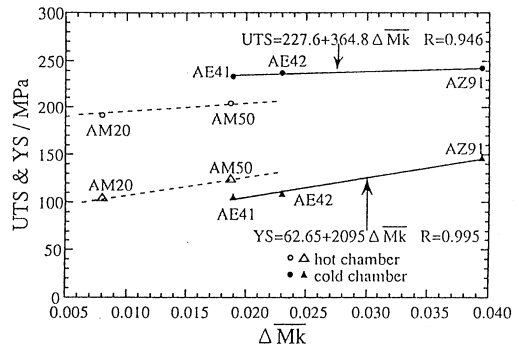


図6 金型鑄造で溶製されたマグネシウム合金の強度と ΔMk の関係

(4) マグネシウム中の合金元素の周りの電子密度分布

合金元素の効果をみるために、差電子密度分布、 $\Delta\rho$ を求めた。ただし $\Delta\rho$ を次式で定義した。

$$\Delta\rho = \rho(\text{MMg}_{18}) - \rho(\text{Mg}_{19})$$

したがって、この $\Delta\rho$ は、合金化にともなう電子密度分布の変化を表している。Mgの主要合金元素であるAl原子とZn原子の周りの $\Delta\rho$ の計算結果を図7に示す。これは、(0001)原子面の結果である。これら元素の添加によっても、それに近接するMg原子の電子密度はほとんど変化しない。このことは、Mg中で電子がほぼ自由電子的に振舞っていることによるものと考えられる。このような比較的簡単な合金挙動のため、Mkパラメータによって強度が整理できたものと思われる。

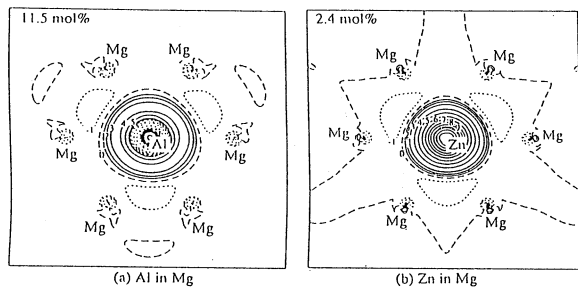


図7 Mgの(0001)原子面上の(a)Al原子および(b)Zn原子近傍の差電子密度分布

(5) 亜鉛合金の機械的性質

同様な取り扱いが、亜鉛合金でも行われた。図8に亜鉛合金の焼なまし状態の引張り強度と ΔMk の関係を示す。引張り強度は、 ΔMk とともに直線的に変化する。図9は、圧縮降伏応力と ΔMk の関係を示すが、両者の関係は実に0.98を越えている。ブリネル硬さについても、図10に示すように、 ΔMk と良好な相関がある。これらの相関を使えば、所用の強度特性を持つ合金を容易に開発できる。既に、そのためのコンピュータソフトも作られており、それを使って新亜鉛合金の開発に成功している。

このように、電子論を使って、マグネシウム合金、亜鉛合金および前回に報告したアルミニウム合金の機械的性質が予測できることがわかった。ところで、これまで材料の機械的性質は転位論を用いて取り扱われてきた。転位論によれば、母金属と合金元素の間の原子の大きさの違いが格子歪みを生み、その結果、転位の自由な動きが抑えられ、強度が上昇すると考えられている。また、電気陰性度に違いがあると、構成原子の間で電荷の移行が起り、化学結合に変化が生じる。その結果、剛性率も変化するため、転位エネルギーにも影響がでる。これらの理由により、原子の大きさと電気陰性度に関係のあるMkパラメータを使って、機械的性質を予測できたものと考えられる。

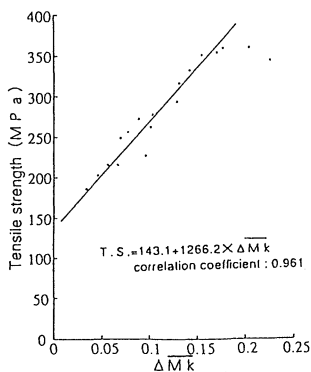


図8 $\Delta M k$ と亜鉛合金の引張強度の関係

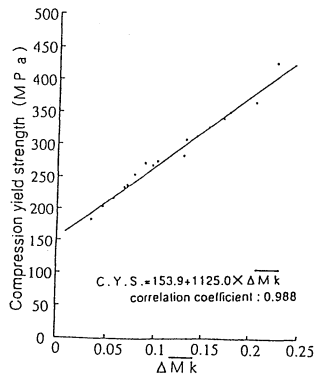


図9 $\Delta M k$ と亜鉛合金の圧縮降伏応力の関係

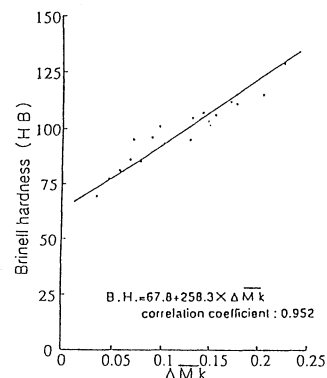


図10 $\Delta M k$ と亜鉛合金のブリネル硬さの関係

4. 発表・出版実績または予定

- (1) 二宮、久保田、久保、森永：Proc. World Zirc '93, Hobart, Australia, Oct.10-13, 1993, pp.569-574.
- (2) 斉藤、森永、村田、原田：Proc. 3rd Japan Int. SAMPE Symp. Tokyo, Dec. 7-10, 1993, pp.1252-1257.
- (3) 森永、斉藤：同上、pp.1377-1382.
- (4) 森永：Computer Aided Innovation of New Materials II, (eds.M.Doyama et al.), Elsevier, pp.1475-1480 (1993).
- (5) 森永、江崎：New Functionality Materials, Vol.C, Elsevier, pp.69-74 (1993).
- (6) 湯川、森永、高橋：Proc. 3rd IUMRS Conf. on Advanced Materials, Tokyo, Aug.31-Sept.4, 1993, in press.
- (7) 森永：同上、in press.
- (8) 森永：DV-X α 研究協会会報、6(2), pp.167-185 (1993).
- (9) 二宮、湯川、森永：軽金属 44(3), pp.171-177 (1994).
- (10) 京武、村田、森永：J.Appl. Cryst., in press.
- (11) 井上、斉藤、森永、加納：J.Phys. : Condens. Matter, in press.
- (12) 二宮、湯川、森永、久保田：J.Alloys and Compounds, in press.
- (13) 江崎、森永、渡辺：Electrochimica Acta, in press.
- (14) 森永、橋詰、村田：Proc. Materials for Advanced Power Engineering 1994, Oct. 3-6, Liege, Belgium, in press.
- (15) 森永：「先端材料辞典」、西澤潤一他編、産業調査会、印刷中。
- (16) 井上、加藤、加納、一色、斉藤、吉田、森永：日本金属学会、投稿中。
- (17) 森永他：日本金属学会および日本鉄鋼協会の春期大会、平成5年4月（東京）と秋期大会、平成5年10月（名古屋）で発表。

分	CJ6 施
実	13,505
許	14,400

ポテンシャル関数を用いた分子計算

Molecular Calculations using Potential Functions

○大澤映二、本多一彦、後藤仁志*、大澤秀一、吉田満帆、秦季之、大和賢、品川正勝、Valentin Gogonea、加藤浩二、坂井光治
(豊橋技術科学大、*北大理)

1. 研究目的・内容

1) Erythromycin Aの結晶構造の安定性の由来について

Erythromycin A の結晶型環配座を決定的に安定化する要因を追求する。

2) 分子軌道法によるヘテロフラレンの可能性について

ヘテロ原子のみでフラレン構造が安定になることは極めて希である。そこで、既に多量に合成されている炭素フラレンをもとにして新規多成分系フラレンの存在の可能性を探り、これを提案する。

3) 液体水のための分子間ポテンシャル関数の開発

水の分子間ポテンシャル関数は今までに数多く提案されているが、実験値に合うように経験的に作られたものが多い。非経験的に作られたものもいくつかあるが、計算方法が一般的でなく、容易に他の系に適用できない。本研究では、一定の手順で、液体状態の水をシミュレートするのに適切なポテンシャル関数を提案する。

2. 研究方法・計算方法

1) 汎用配座発生プログラム CONFLEX(Ver.3.45)を用いて、配座発生を行い、立体配座解析を試みる。

2) ヘテロ原子としてホウ素、窒素、ケイ素を用い、それぞれが20から60までの原子数を持ったときのフラレン構造の安定構造を半経験的分子軌道法により得る。次に、入れ子状になるときの構造的な制約を考慮し、炭素と対になるヘテロ原子を見いだす。炭素原子を内側に、ヘテロ原子を外側に配置し新規ヘテロフラレンの電子状態を解いてその特徴を議論する。

3) ab initio MP2 計算により水二量体の分子間相互作用エネルギーを求め、そのエネルギーを再現するようにポテンシャル関数のパラメータを決定する。このポテンシャル関数を用いてモンテカルロシミュレーションにより、2体相関関数を計算する。

3. 研究成果

1) 14員環化合物の基本骨格分子である cyclotetradecane 1 から 3,5-O-dimethyl-9-deoxo-9-hydroxyimino

erythronolide A 13 まで 13 種類のモデル化合物について配座発生を行った (図1)。二種類の環骨格配座、1-4 の最安定配座 (GEM) である [3434]、erythromycin A の結晶構造とほぼ同じ環骨格を持つ [33*4*5] に注目して、1-13 における相対安定性の変化の記録を図2に示した。図2から、[3434] はアルキル基を付加してもその歪みの増大は比較的小さいが、水酸基の付加による安定化は他のいくつかの配座に比べ著しく小さいことに気付く。したがって、両方の置換基を導入した 10-13 では非常に不安定化してしまう。一方、1 において [3434] よりも 5 kcal mol⁻¹ 以上も高い [33*4*5] は、ヘテロ原子の導入や水酸基の付加に対してそれ程大きく変化しないが、アルキル基を付加することによって決定的に安定化している。つまり、erythromycin A の結晶構造の環骨格配座はアルキル基によってその安定性を決定されているといえる。

2) C₆₀ フラレンの外側にかぶせる原子として、各ヘテロ原子の安定フラレン構造の大きさからケイ素フラレンが適当であることが推定できた。そこで C₆₀@Si₆₀ を初期構造として構造を最適化すると Ih 対象を持った (SiC)₆₀ (図3) が得られた。炭化ケイ素の分子の概念を持った多形としても考えられる (SiC)₆₀ は以下の特徴を持つ。C₆₀、Si₆₀ が孤立分子としてあるよりもエネルギー的に相当安定である。もともと強い共有

結合が出来る Si と C の間は (SiC)₆₀ となっても二中心結合エネルギーから強い共有結合が出来ていることが支持される。また、C₆₀ 分子の外側に水素、フッ素原子を付加させるとビシナル位 HH、FF の反発によってすべての炭素にこれらの原子が付加する前に CC 結合が開裂してしまうが、しかし、互いに結合しているケイ素原子によってビシナル反発の問題は回避される。炭素フラレンの特徴である低い LUMO がこれにも見られ結合性の LUMO が得られている。今後は原子上の電荷の値を精度良く見積もり巨大原子としての性質を見いだしていく予定である。

3) *ab initio* 計算の基底関数としては、O 原子に MIDI4*, H 原子には最小基底関数を用いた。この基底関数を用いてポテンシャル関数を決定した。ポテンシャル関数は分子間の重なり積分を用いたもので、この基底関数のエネルギーを再現するよう改良を加えたものである。図 4 に、O-O の 2 体相関関数を示した。この図から明らかなように、非常によく実験値を再現していることがわかる。他の系についても、この基底関数を用いた MP2 計算を再現するポテンシャル関数を求めれば、液体状態をうまくシミュレートできることがわかったので、混合系に拡張していく予定である。

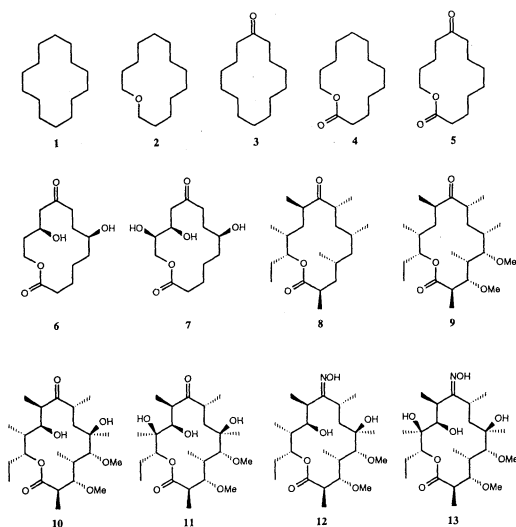


図 1 Erythromycin A のモデル化合物

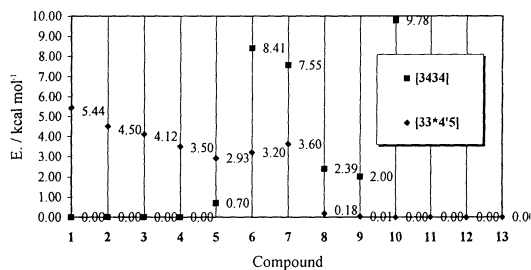


図 2 Energy levels of ring conformation [3434] and [33*4*5] in 1-13. Numbers correspond to relative steric energy of the most populated conformer.

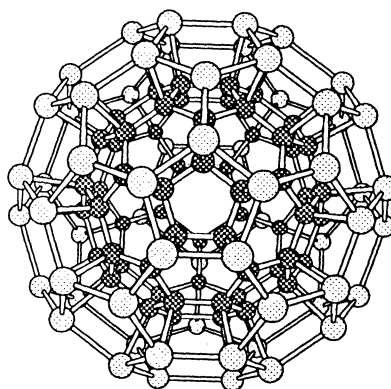


図 3 (SiC)₆₀

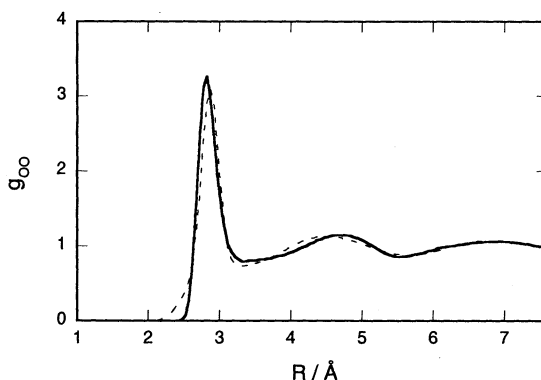


図 4 水の 2 体相関関数。実線がシミュレーション。点線が実験値。

4. 発表・出版実績または予定

- (1) H. Gotō, M. Shinagawa, and E. Ōsawa, to be published
- (2) 大澤, 吉田, 本多, 大澤, 第 5 回 C₆₀ 総合シンポジウム, 1993 年 8 月 東京
- (3) 原田, 大澤, 大澤, 第 6 回 C₆₀ 総合シンポジウム, 1994 年 1 月 東京
- (4) 原田, 大澤, 大澤, Jemmis, Chem. Lett. 印刷中
- (5) 本多, 大澤, 第 7 回分子シミュレーション討論会 1993 年 12 月 京都

分 C K Ø 施
 実 23,006
 許 31,600

ab initio法による視物質の電子構造と化学シフトの解析

Ab initio Study of Electronic Structure and NMR chemical shift
 of Visual Pigments

○櫻井 実、和田光人、古木隆生 (東工大・生命理工)

1 研究目的

ロドプシン、バクテリオロドプシン(b R)は、視覚初期過程、光プロトンポンプの駆動を担う光受容蛋白質で、ともに活性部位にレチナール発色団をもつ。レチナール発色団は、プロトン化シッフ塩基結合を介して、アポ蛋白質のリシン残基に共有結合している。これらのレチノイド蛋白質の構造を調べるために、NMRによる実験的研究が数多く行われてきた。右図は、b Rのレチナール発色団のプロトン化レチナールシッフ塩基の化学シフト差を示している。この化学シフト差は、蛋白環境中におけるレチナールの構造・電子構造を反映している。逆に、このような化学シフト差を再現するような分子モデルを構築することで、蛋白環境中における発色団の構造を推測できる。本研究の目的は、精度の高い化学シフト計算を通じて、レチノイド蛋白質で観測される化学シフトを再現するような分子モデルを構築することにある。

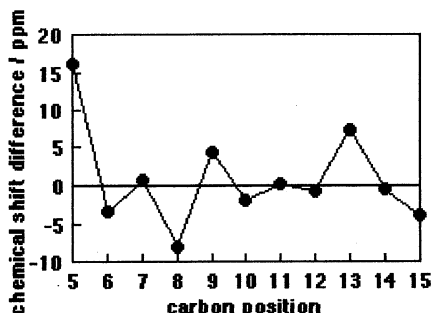


Figure 1. Plot of difference in chemical shift observed between bR (Smith et al. 1985) and all-trans retinal Schiff base (Harbison et al. 1985).

2 計算方法

化学シフト計算には、HansenとBoumanの開発したLORG(Localized Orbital/Local Origin)法に基づくプログラムRPAC9.0をGaussinan90に接続して用いた。この方法では、化学シフトの常磁性項にRPA(Random Phase Approximation)理論を適用し、各局在化分子軌道に複素位相因子を作用させゲージ依存性をなくしている。ここで報告するモデル分子は、すべてGaussinan92を用い構造最適化を行った。また、化学シフト計算、構造最適化の際には、4-31G基底関数系を使用した。化学シフト値は、すべてメタン基準に変換した。

3 研究成果

(A)レチナールシッフ塩基の化学シフト計算

まず、化学シフト計算の信頼性を確認するために全トランスレチナールシッフ塩基の化学シフト計算を行った。CPU時間を節約するために、レチナールのイオン環はFig.2に示すように簡略化した。Fig.3に示すように、計算値は実験値をかなり定量的に再現する。C15の化学シフトで、計算値と実験値に大なずれ(15 ppm)があるが、この問題は炭素・酸素の基底関数にd関数付け加える

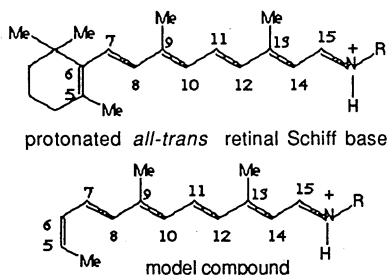


Figure 2. Structure of the protonated all-trans retinal Schiff base and the model compound.

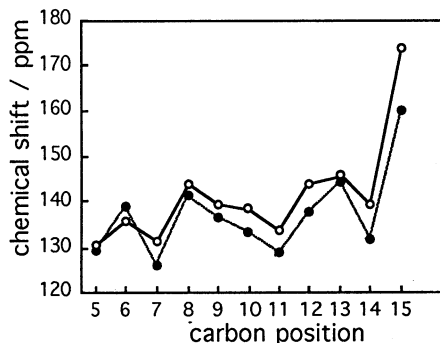


Figure 3. Comparison of the 4-31G [○] and experimental [●] (Harbison et al. 1985) chemical shift for all-trans retinal Schiff base.

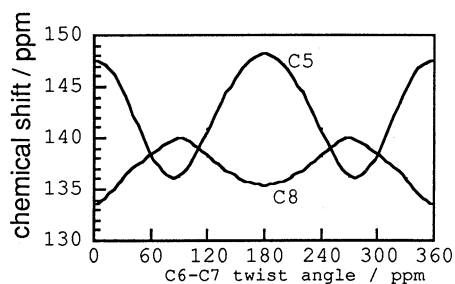


Figure 4. Chemical shifts for the model compound as a function of the C6-C7 twist angle.

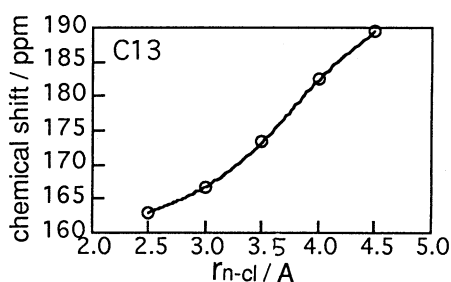


Figure 5. Chemical shift of the model compound calculated as a function of r_{n-cl} .

ことで解消される。また、プロトン化レチナールシッフ塩基についても同様の計算を行い、計算の信頼性を確認した。

(B) レチナールのC6-C7単結合まわりのねじれ角と化学シフトの相関

Fig.2に示すレチナールと同じ長さの共役鎖をもつモデル化合物を用いて、C6-C7単結合まわりのねじれ角(ϕ)と化学シフトの相関を調べた。計算の結果、C5、C8の化学シフトは ϕ の値に依存し周期的に変化することが見いだされた(Fig.4)。C6-C7単結合まわりのコンフォメーションがねじれ型($\phi \sim \pm 90^\circ$)から平面型($\phi \sim 0, 180^\circ$)になった場合、C5化学シフトは低磁場へ、C8化学シフトは高磁場へシフトする。また、化学シフトテンソル主値の解析などから、この周期性の起源は5位メチル基と8水素との立体障害(γ -効果)ではなく共役系の分断・回復にあることを確認した。これらの事実は、イオンを有するモデル化合物(アルデヒド)について前年度行った計算結果と一致する。

(C) シッフ塩基-対アニオン間の距離と化学シフトの相関

Fig.2に示すモデル化合物を用いて、シッフ塩基-対アニオン間の距離(r_{n-cl})と化学シフトの相関を調べた。計算の際、対アニオンとして塩素イオンを置いた。偶数番の炭素核の化学シフトは、 r_{n-cl} の値にほとんど依存しない。それに対して、奇数番の炭素核の化学シフトは、 r_{n-cl} の値が大きくなると低磁場シフトする。特にシフト量が大きいのがC13の化学シフトである(Fig.5)。つまり、シッフ塩基-対アニオン間の距離の変化を最も敏感に反映するのが、C13の化学シフトといえる。

(D) 化学シフト計算の立場からみたb Rのレチナール発色団の構造

(B)の結果から、Fig.1でみられるC5、C8化学シフトの低磁場、高磁場シフトの主要因は、レチナールC6-C7単結合まわりのコンフォメーションが平面型にあると予想される。また、(C)の結果から、Fig.1でみられるC13化学シフトの低磁場シフトは、シッフ塩基-対アニオン間の距離が大きくなったこと(弱くなったこと)に由来すると考えられる。現在、ロドプシンについての議論を含めた詳細な解析を行っている。

4 発表・出版実績

和田、櫻井、井上、田村、渡辺 J. Am. Chem. Soc., **116**, 1537 (1994).

和田、櫻井、井上、田村、渡辺 WATOC '93 93年7月 豊橋

和田、櫻井、井上、田村、渡辺 日本化学会第66秋季年会 93年9月 兵庫

和田、櫻井、井上、田村、渡辺 日本生物物理学会第31回年会 93年10月 名古屋

和田、櫻井、井上、田村、渡辺 第32回NMR討論会 93年11月 東京

古木、櫻井、井上、原田 J. Comput. Chem., **15**, 90 (1994)

古木、櫻井、井上、原田 日本化学会第66秋季年会 93年9月 兵庫

古木、櫻井、井上、原田 日本化学会第67春季年会 94年3月 東京

分	CKI	施
実	43,881	
許	60,000	

固相液相における巨大分子の電子状態の研究

A 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、三谷 昌輝、久保田 寛、栗原 庸次、西本 一志
(広島大・理)

1. 研究目的・内容

周期性高分子の電子状態は周期性境界条件を用いて計算可能である。しかし、この周期性条件に対して非周期性をもつ高分子の分子設計は現在確立した方法はない。近年我々の研究室では構造的、構成単位的にランダムな非周期性高分子の電子状態を求める一つのアプローチとして理論的重合法Elongation法を発表し、拡張ヒュッケルレベルの近似で構造的にランダムなポリエチレン、ポリプロピレンに適用し、信頼性のある結果を得た。

(1) 本年はまずこの方法をab initio法のレベルで計算するためのプログラムをつくり、水分子が互いに相互作用している多水素結合系に適用して、このElongation法がab initio法のレベルでも信頼性が高く応用範囲が広いことを明らかにした。

(2) 一方このab initio法では、実在のタンパク質の電子状態を一挙に求めるのは計算時間、記憶容量の点で現在は極めて困難である。そこで、現在世界的に広く用いられているプログラムパッケージMOPAC法にこのElongation法をくみこんでポリペプチドの計算を試みた。

2. 研究方法・計算方法

(1) については方法の詳細は以前の論文(JCP, 97, 8432(1992))に記載されているので割愛する。なお、Fock行列要素の計算にはGaussian70を用いた。また、遠距離間の2電子積分は多極子展開で計算して計算時間を節約している。

(2) については さきに述べたようにMOPACにElongation法をくみこんでおこなった。その結果MNDO法、AM1法、PM3法で計算することができるようになった。

3. 研究成果

(3-1) Ab initio Elongation法において、今回用いた基底関数はSTO-3Gというもっとも簡単なものを用いている。また、 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 系としては、Fig.1に示したようなモデルを用いた。この $(\text{H}_2\text{O})_n$ のnの値をいろいろ変えた場合の全エネルギーを、通常のab initio法(Gaussian 70プログラム)によって求めたものと、われわれのab initio Elongation法で求めたものとをTable 1に示す。この表からも明らかなように、両者の一致はきわめて良好であり、ab initio Elongation法の信頼性の高いことを示している。結論として、Elongation法は、信頼性の高いことが知られているab initio法のレベルでの計算も充分可能であることがわかった。さらにわれわれは、多水素結合系が重要な役割を果たすことが知られている生体高分子系に対してもこの方法を応用して良好な結果が得られることも確かめている。

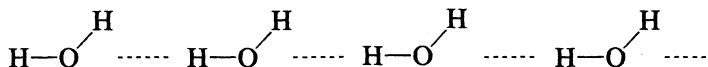


Fig.1 Model for poly-hydrogen-bonding system (H₂O)_n

Table1 Total energies of (H₂O)_n system by Gaussian70 and *Ab initio* elongation method (in a.u.)

	Gaussian70	<i>Ab initio</i> elongation
(H ₂ O) ₇	-524.614797	-524.614776
(H ₂ O) ₁₂	-899.431019	-899.430969
(H ₂ O) ₁₇	-1274.247324	-1274.247244
(H ₂ O) ₂₂	-1649.063644	-1649.063536
(H ₂ O) ₂₇	-2023.879963	-2023.879822

(3-2) 今回は、polyglycine, poly-L-alanineについて計算を行い、クラスターモデルとの比較を行い、また、conformationの違いによる電子状態の変化について考察した。以下にtrans-polyglycineにおける全エネルギーと計算時間について示す。クラスターモデルとElongationモデルとのエネルギーの一致は非常に良く、計算時間については、Elongationモデルが有利になることがわかる。他の構造についても同様な結果が得られている。

unit	MNDO	Elongation
4	-3338.67733	-3338.67733
8	-6649.19715	-6649.19714
12	-9959.71735	-9959.71733
16	-13270.23770	-13270.23768
20	-16580.75810	-16580.75808
24	-19891.27854	-19891.27850

Table Total energies for cluster model and elongation model (eV)

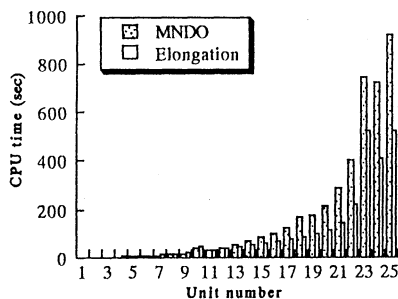


Fig. CPU time on IBM RISC System /6000 340

4. 発表・出版実績または予定

- 青木、今村 高分子学会、94年5月 名古屋
 杉原、三谷、今村 高分子学会、94年5月 名古屋
 前川、今村 J. Chem. Phys., 98, 7086 (1993)
 前川、今村 Int. J. Quantum Chem., 47, 449 (1993)
 三谷、青木、今村 J. Chem. Phys., 100, 2346 (1993)
 河野、前川、土岡、橋詰、今村 Chem. Phys. Lett., 214, 603 (1993)
 河野、前川、土岡、橋詰、今村 Combust. Flame 96, 343 (1994)
 久保田、青木、今村 Bull. Chem. Soc. Jpn, 67, 13 (1994)

分 CL6 施
実 136,304
許 160,000

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)、 森川良忠(東大物性研)、 宮崎剛(東大物性研)、
上野哲(東大物性研)、 小林一昭(無機材研)、 石田浩(東大物性研)、
木野日織(東大物性研)、 坂本好史(阪大教養)、 滝沢聡(北大工)

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表面でのアルカリ金属吸着、アルカリ金属と酸素の共吸着、Si表面での秩序・無秩序転移、 SiO_2 の圧力誘起構造相転移、氷の高圧での構造相転移に伴う水素の量子効果などである。適切な計算手法の開発はプロジェクトの中での重要なウェイトをしめる。

2. 研究方法・計算手法

計算手法の基礎は殆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ので、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な方法である。また、平成5年度には、より広範な元素を扱うための、超ソフト擬ポテンシャル法に基づく第一原理分子動力学法のプログラムを完成させた。これによって、第2周期の元素や遷移金属元素も比較的容易に扱えるようになった。

局所密度近似の改善策として、密度勾配展開の方法を採用した。この方法により、3d遷移金属の磁性と結晶構造の関係は精度よく扱えることが判明した。これは静大工短の浅田寿生氏のレポートに記述される。密度勾配展開は、水素結合の問題においても重要であり、氷の相転移の研究のために、第一原理分子動力学法に取り入れた。

3. 研究成果

3-1. Si(001)表面でのKとOの共吸着によるNEA理論解析

アルカリ金属元素は電子親和力が小さいので、それが固体表面に吸着されると、大抵の場合に仕事関数が減少する。一方、酸素は電子親和力が大きいので、酸素の吸着によって大抵の場合に仕事関数は増大する。ところが、アルカリ金属が吸着されたSi(001)表面に酸素を吸着させると、アルカリ金属によって小さくなった仕事関数が更に小さくなり、真空準位が伝導帯の底よりも低くなることが知られている。この現象をnegative electron affinity (NEA)と呼ぶ。NEAの理論解析を行った。アルカリ金属としてはKを用いた。

・計算方法

超ソフト擬ポテンシャル(USPP)を用いた第一原理分子動力学法。図1(a)は、USPP法による酸素2p状態の擬波動関数(鎖線)と全電子計算(AE)によるもの(実線)とを示す。USPPによる擬波動関数はゆるやかに変動するので、平面波展開が容易である。図1(b)には、AE法での対数微分とUSPP法によるものが示されているが、両者はほぼ完全に一致している。

・構造模型

図2(a)はNEAを説明するために、Levineによって提案された構造模型である。しかし、この模型はその後の実験および理論によって否定された。東北大学の河野のグループは光電子回折から図2(b)の構造模型を提案している。この構造の安定性を理論的に調べたが、その結果が図3に示されている。数値はÅ単位である。理論と実験の一致は非常に良い。

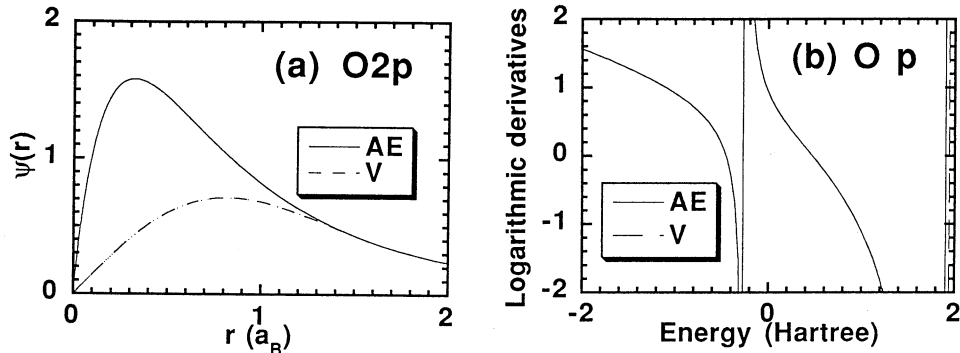


図1 酸素 2 p 軌道の波動関数 (a) と p 対称成分の対数微分 (b)。USPP法によるもの (鎖線) と全電子計算 (AE) によるもの (実線)

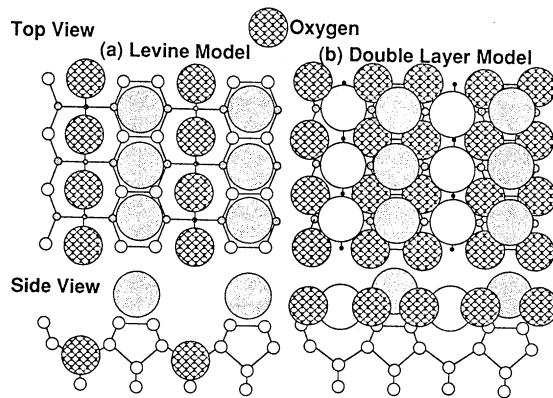


図2 Levineによって提案されたNEA構造模型 (a) と河野のグループによって提案されたNEA構造模型 (b)

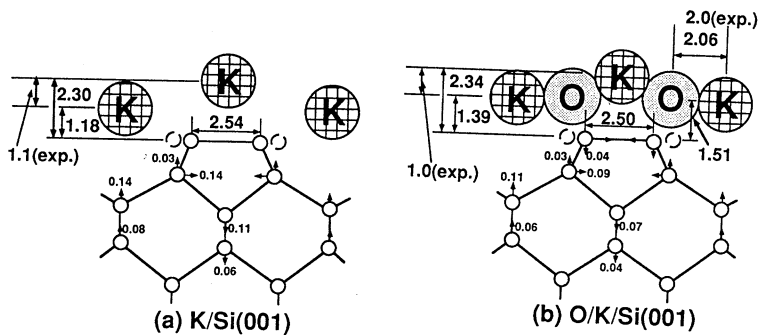


図3 河野らによるNEA構造安定性の理論計算結果。数値はÅ単位である。

・仕事関数の変化

図4の左半分は、Si(001)表面にKを吸着させたときの仕事関数の変化である。実線は理論、破線は実験である。両者の一致は十分に満足できるものである。図の右半分は、Kを飽和吸着させた後に、更に酸素を吸着させたときの仕事関数の変化を示す。計算結果 (実線) も、酸素吸着によって仕事関数が更に低下することを示しているが、低下の量は実験に比べて小さい。計算では、仕事関数の変化を電子密度分布の変化による静電ポ

テンシャルの変化だけから見積もっており、半導体ではフェルミ準位の変化（バンドのまがり）を考慮する必要があると考えている。

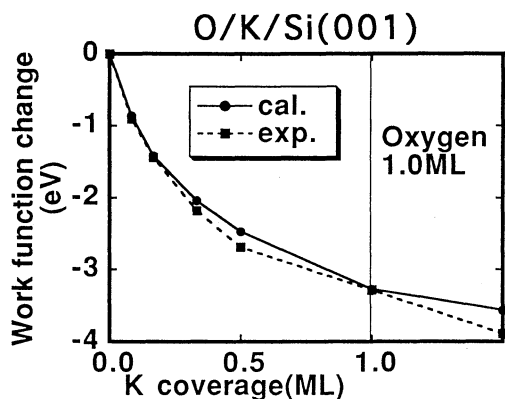


図4 仕事関数の変化。図の左半分は、Si(001)表面にKを吸着させたときの仕事関数の変化。実線は理論、破線は実験である。図の右半分は、Kを飽和吸着させた後に、更に酸素を吸着させたときの仕事関数の変化を示す。

3-2. 氷のⅧ相とⅩ相の構造相転移における水素の量子効果

氷には、温度と圧力に応じて多くの異なった相がある。このうちで、Ⅷ相とⅩ相の構造相転移を調べた。図5は高圧下でのⅧ相での結晶構造である。大きい丸が酸素、小さい丸が水素を示す。Ⅷ相では水素原子はO-O結合の中心からずれており、図5ではそのずれかたは反強誘電的になっている。（実際には、反強誘電的か強誘電的かはそれ程はっきりしているわけではない。）さらに高圧にすると、水素原子がO-O結合の中心に位置する常誘電相のⅩ相に転移すると考えられている。

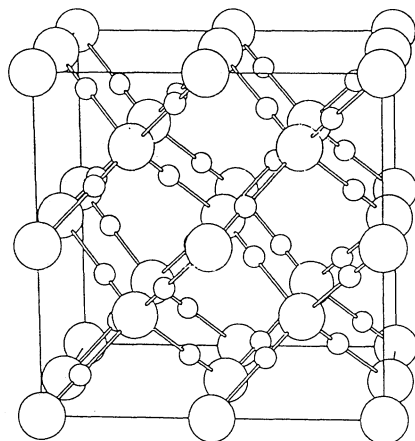


図5 氷Ⅷ相の結晶構造

Ⅷ相とⅩ相の構造相転移は、我々と同様の計算手法によって理論的に調べられた。（C. Lee et al., Phys. Rev. B47, 4863 (1993).)それによると、水素の量子効果を無視した場合の転移圧は103 GPaであるのに対して、量子効果を入れると49 GPaになる。ところで、この計算においては水素の運動の自由度はO-O結合軸に沿ってのみ考慮されている。しかし、現実には水素はO-O結合軸からはずれる自由度もあるはずで、それがどのような効果をもたらすかを調べる。我々の目的は、氷に限らず、水素結合を広く研究することであり、氷を一つ

の例として、水素結合における水素の量子効果を詳しく調べることにした。

計算手法はやはり第一原理分子動力学法であり、密度汎関数法は、密度勾配展開を考慮した。水素を含む系では、密度勾配展開が重要であることがわかっている。

図6は我々の計算で得られた、陽子の見る断熱ポテンシャル曲面の一例である。格子定数は、図5での立方体の一辺の長さ a が10.5a.u.の場合である。O-O軸に沿っての変位 u は、軸の中心を原点にしている。軸に垂直方向の変位の2方向を x, y とすると、それらは本質的には非等価であるが、 u を一定として x, y を変えると、 $u < 0.4a.u.$ では断熱ポテンシャルは x と y で実質的にはほぼ等価である。従って、図6では例えば $y=0$ とし、 u と x の空間での断熱ポテンシャルが示されている。

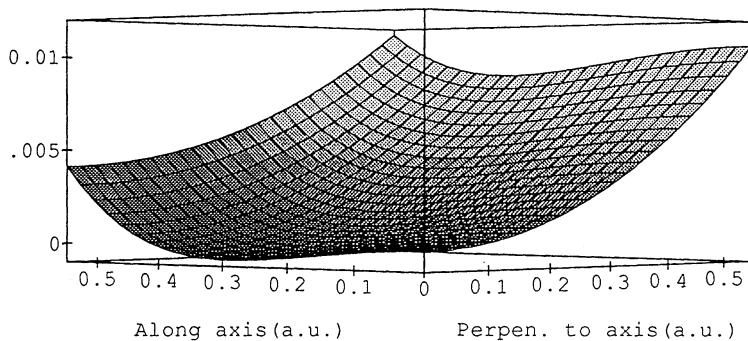


図6 陽子の断熱ポテンシャルの計算例。 $a=10.5$ a.u.

図6では、断熱ポテンシャルは $u \neq 0$ に極小を持っている。断熱ポテンシャルが $u \neq 0$ に極小をもつのは $a \geq 9.96a.u.$ である。もし、水素の量子効果を考えないとすると、 $a=9.96a.u.$ が相転移を起こす格子定数であり、それに対応する相転移圧は10.8GPaとなる。それに対して、水素の量子効果を考慮するために、図6のような断熱ポテンシャルのもとでの波動関数を簡単なガウス関数で近似して変分的に計算した。この近似では、相転移を起こす格子定数と相転移圧は次のようになった。

まず、量子効果をO-O軸に沿つのみ考慮した場合 $a_c=10.45a.u.$ 、 $P_c=55.1GPa$ であり、O-O軸からはずれることも考慮すると、 $a_c=10.38a.u.$ 、 $P_c=62.7GPa$ となる。実験的には40~50GPaと考えられており、計算の転移圧力はやや高すぎる。

水素の波動関数をより正確に扱うことは、量子効果をO-O軸に沿つてのみ考える場合についてのみ行った。この場合、 $a_c=10.86a.u.$ で $P_c=21GPa$ となった。上述の近似的な計算ではO-O軸からのずれを考慮すると P_c が10GPa程度増大する。より詳しい計算は進行中である。

4. 発表・出版実績または予定

森川良忠, 小林一昭, 寺倉清之 Surf. Sci. 283, 377 (1993).

池田稔, 寺倉清之, 小口多美夫 Phys. Rev. B48, 1571 (1993).

井上耕一郎, 森川良忠, 寺倉清之, 中山正敏 in *Interatomic Potential and Structural Stability*, ed. by K. Terakura and H. Akai (Springer, Berlin, 1993) pp. 77.

森川良忠, 小林一昭, 寺倉清之 同上 pp.98.

寺倉清之 in *New Functionality Materials*, Vol. C ed. by T. Tsuruta, M. Doyama and M. Seno (Elsevier, Amsterdam, 1993) pp. 3.

森川良忠, 井上耕一郎, 寺倉清之 表面科学 14, 2 (1993)

森川良忠, 寺倉清之 日本物理学会誌 48, 428 (1993)

分	CL7 施
実	29,985
計	32,000

有機化合物のラジカルイオンの電子状態に関する研究

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

○志田忠正、百瀬孝昌、高橋順子、河島整、中村敏浩、菱川尚 (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不可能な有機分子のラジカルや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可能である。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、適切な分子軌道法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。

昨年度に引き続き今年度に行った主要な研究内容は次の2つである。1) $\text{SiH}_4 \rightleftharpoons \text{SiH}_3 + \text{H}$ 及び $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}$ の反応速度の計算、2) フェノキシラジカルの電子状態及び振動構造の解析。

2. 研究方法・計算方法

1) の反応のポテンシャルエネルギー面は非経験的分子軌道法計算により求めた。反応速度は変分的遷移状態理論によって計算した。2) については対象分子の電子状態、励起エネルギー、振動子強度などの計算を非経験的分子軌道法により行った。更に、基準振動解析と Franck-Condon 因子の計算も行い、吸収スペクトルやラマンスペクトルのシミュレーションを行った。

使用した公開プログラムは、Gaussian88、HONDO7、MELDF である。Franck-Condon 因子の計算や吸収・ラマンスペクトルのシミュレーションには自作のプログラムを使用した。

3. 研究成果

1) $\text{SiH}_4 \rightleftharpoons \text{SiH}_3 + \text{H}$ 及び $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}$ の反応速度の計算 [1]

シリコン薄膜の生成法であるCVD法の初期反応として重要な $\text{SiH}_4 \rightleftharpoons \text{SiH}_3 + \text{H}$ は実験的にその素反応過程を測定することが困難であるため、理論的研究が必要とされる。本研究では、 $\text{SiH}_4 \rightleftharpoons \text{SiH}_3 + \text{H}$ 及びその対照系としての $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}$ の反応過程について、非経験的分子軌道法により計算された反応のポテンシャルエネルギー面に基づき、変分的遷移状態理論による熱的反応速度定数の計算を行った。 SiH_4 系と CH_4 系についての比較を行い、両系の差異の検討を行った。また、実験及び理論両面での研究が豊富な CH_4 系について我々の計算結果は実験結果をよく再現することが確かめられた。このことから実験的情報の乏しい SiH_4 系についても我々の計算結果は実験を先導する上で有意義であると考えられる。

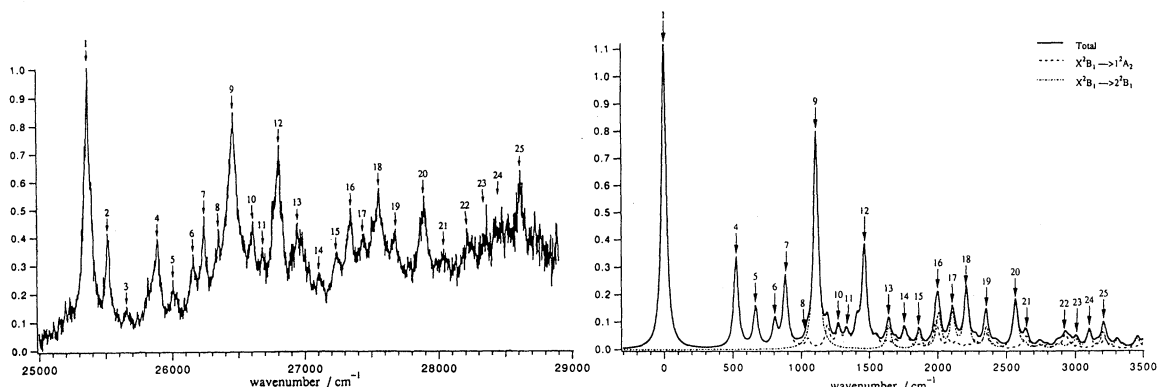
2) フェノキシラジカルの電子状態及び振動構造の解析 [2-4]

フェノキシラジカルはベンジルラジカルとの対比から興味深い基本的分子であり、電子吸収スペクトル、共鳴ラマンスペクトル、TIP (Trapped Ion Photodissociation) スペクトル(三上ら, Chem. Phys. Lett., 180, 431 (1991)) などによる研究が数多く報告されている。しかしながら、それらの実験データについての詳細な解析は、最近の Chipman らによる報告 (J. Chem. Phys., 100, 5023 (1994)) を除けば皆無と思われる。そこで、非経験的分子軌道法計算による電子状態及び振動構造の解析を行い、このラジカルの実測データの解釈と理論的考察を試みた。

まず、励起エネルギー及び振動子強度の計算結果から、フェノキシラジカルの ~ 400 nmの吸収帯は $X^2B_1 \rightarrow 1^2A_2$ と $X^2B_1 \rightarrow 2^2B_1$ の重なりであることが示唆された。次に、基底電子状態及び2つの励起電子状態の基準振動解析と Franck-Condon 因子の計算を行い、TIP及びラマンスペクトルのシミュレーションを行ったところ、この吸収帯が $X^2B_1 \rightarrow 1^2A_2$ と $X^2B_1 \rightarrow 2^2B_1$ の振動スペクトルを単純に重ね合わせるにより再現できることがわかった。このことは、フェノキシラジカルの ~ 400 nm吸収帯ではベンジルラジカルの ~ 450 nm吸収帯と異なり、近接2準位による振電相互作用が小さいことを示している。

フェノキシラジカルの ~ 400 nm吸収帯についてのさらに詳しい解析を行うため、振電相互作用を取り入れたシミュレーションを行った。上述の理由から、weak-coupling limit の仮定の下でこの寄与を取り入れることができる。この計算の結果、実測のスペクトルの強度をよりよく再現できることがわかった。特にラマンスペクトルにおいては、B項を通じた非全対称モードの寄与が無視できないことがわかった。

下図に実測スペクトルとシミュレーション結果の1例を示しておく。



実測のTIP スペクトル
(佐藤ら, Spectr. Chim. Acta, 1994, in press)

同スペクトルのシミュレーション結果
(振電相互作用を含む)

4. 発表・出版実績

- | | |
|--------------|--|
| [1] 高橋、百瀬、志田 | Bull. Chem. Soc. Jpn., 1994, Vol.67, No.1, 74-85 に掲載 |
| [2] 高橋、百瀬、志田 | 分子構造総合討論会、1993年10月 東広島 |
| [3] 高橋、百瀬、志田 | Bull. Chem. Soc. Jpn., 1994, Vol.67, No.4, 964-977 に掲載 |
| [4] 高橋、志田 | Bull. Chem. Soc. Jpn., 1994, Vol.67, No.6 に掲載予定 |

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	73,538
許	76,000

Electronic States of Microclusters and Semiconductor Surfaces

° 山口豪(静大工)、藤間信久(静大工)、三好壮太(静大工)、石川賢司(静大電研)、野村卓志(静大電研)

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:

Mn クラスターの電子状態を計算することにより、阪大・理の交久瀬らによる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. 半導体表面上吸着フラーレンの電子状態:

Si(001)2×1 および Si(111)7×7 表面上の C₆₀、C₇₀ 分子の電子状態を計算することにより、フラーレンとシリコン 2 種類の共有結合系の結合状態について明らかにする。とくに、東北大・金属材料研究所の桜井グループによって得られた、走査トンネル顕微鏡 STM 像の特徴的な内部構造の起源についても明らかにする。

C. 半導体エピタクシー表面の原子構造:

Si (あるいは GaAs) 表面上の島状 Ge (GaP) 分子線エピタクシーの結果をシミュレートする。

2. 研究方法・計算方法

目的 A については、粒子数 N が 7 までの Mn クラスターの電子状態を、スピン分極 DV-X α -LCAO 法によって計算する。この計算結果と質量分析の実験結果とを比較し、Mn クラスターの魔法数と、殻構造を起源とする魔法数との関係を議論する。

目的 B については、まず、Si(001)2×1 および Si(111)7×7 表面から N = 85~110 個の Si クラスターを切り出し、切断したボンドは H 原子で終端化する。表面モデルとしてのこのクラスターと、この表面に共有結合した C₆₀、C₇₀ 分子の電子状態を、DV-X α -LCAO 法によって計算する。この結果と STM 像とを比較し、この系の電子状態についての知見を得る。

目的 C については、Si(001) 表面にボンド長が異なる Ge が島状に成長した系の安定な原子構造を、いわゆる Keating モデルを用いて求める。

3. 研究成果

目的 A については、以下のことを明らかにした。(文献 1, 7, 9-12, 15)

i. 中性クラスター (N = 2~7): 平衡原子間距離はバルク結晶の 120% 以上であり、電子構造は孤立原子のものに近い。すなわち、3d 電子レベルは半分詰まり、4s 電子レベルは完全に詰まっている。その結果、非金属的な結合を示す。

ii. 陽イオンクラスター (N = 2~4): 3d-4s 混成は中性クラスターより大きくなるが、その他は似たような様相を示す。

iii. 陽イオンクラスター (N = 5~7): 平衡原子間距離はバルク結晶の 90% より小さい。3d 電子レベルはエネルギー的に広がってバンド的な様相を示し、4s 電子レベルは金属的結合を示す。ii、iii から、陽イオンクラスターの非金属-金属転移は、魔法数 5 に対応すると思われる。

目的 B については、以下に列挙することを明らかにした。(文献 2-6, 8, 13, 14, 16)

i. Si(001)2×1 面テラス上の C₆₀ 分子: (a) 価電子が Si 表面から C₆₀ 分子に移動し、マイナス 2 価強になる。(b) 最高占有軌道 HOMO に近い数本の占有レベルは結合的で、その電荷密度は、2 個の C 六角形の間の double bond の周りで高く、C 五角形の single bond の周りで低い。(c) 数本の空レベルは反結合的で、その電荷密度は single bond の周りで高く見える。(d) HOMO の約 1 eV 下の 1 本のレベルの電荷密度は数本の帯状の領域で高い。これは、STM 像の数本の縞模様をよく再現する。

ii. Si(111)7×7 面テラス上の C₆₀ 分子: 全体的様相は Si(001)2×1 上の場合と同様だが、(a) HOMO の約 1 eV 上下の数本のレベルの電荷密度は、それぞれ、三つ葉のクローバ型、3 回対称のドーナツ型の領域で高い。これは、系は異なるが、Cu(111) 面上の C₆₀ 分子の STM 像をよく再現する。

iii. Si(111)7×7 面テラス上の C₇₀ 分子: (a) 占有レベルは結合的、空レベルは反結合的であるが、それらの電荷密度は、ともに C 五角形の single bond の周りで高い。これは、C₇₀ 分子の中央部分に C 六角形のバンドがあり、両側に C 五角形が集まって尖っているからである。(b) HOMO の約 1 eV 上下の数本のレベルの電荷密度は、それぞれ、四つ目、三つ目の領域で高い。これは、やはり Cu(111) 面上の C₇₀ 分子の STM 像をよく再現する。

目的 C については、計算は実行したが、まだ、論文として纏めるまでには至っていない。引き続き、計算を積み重ねたい。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) 藤間、山口 J. Phys. Soc. Jpn. 投稿予定
- 2) 山口 Jpn. J. Appl. Phys. 32(1993)2914 - 2919
- 3) 山口 J. Phys. Soc. Jpn. 62(1993)3651 - 3660
- 4) 山口 J. Vac. Sci. & Technol. 印刷中
- 5) 山口 J. Phys. Soc. Jpn. 投稿予定
- 6) 山口 Intern. Conf. on Scanning Tunneling Microscopy—STM '93, Beijing, China 93.8.10
- 7) 藤間、山口 科研費・重点領域「超微粒子物性」研究会 93.7.14 - 16 那須
同上 93.11.1 - 2 姫路
同上 94.2.1 - 4 東京
- 8) 山口、藤間 科研費・重点領域「トンネル物性」研究会 93.7.15 - 16 東京
同上 93.9.16 - 17 金沢
同上 94.2.3 - 5 東京
- 9) 山口 科研費・総合研究「ナノスピニクスの科学」研究会 94.1.10 - 11 仙台
- 10) 山口 磁気光学研究会 94.3.18 - 19 姫路
- 11) 藤間、山口 日本物理学会 93.10.12 岡山
同上 94.3.31 福岡
- 12) 山口、藤間 日本物理学会シンポジウム 94.3.30 福岡
- 13) 山口、藤間 日本物理学会 93.10.15 岡山
同上 94.3.28 福岡
- 14) 山口 応用物理学会薄膜・表面分科会研究会 93.12.9 - 11 安浦(広島)
- 15) 山口、藤間 科研費・重点領域「超微粒子物性」研究成果報告書 94.3
- 16) 山口 科研費・重点領域「トンネル物性」研究成果報告書 94.3

分 C01 施
実 6.384
許 9.600

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

Molecular Orbital Study of the Reactivity of Active Alkyl Groups of Pyridine and Pyrimidine Derivatives

(福岡大薬) ○後藤良宣，新矢時寛，湯川美穂，池田浩人

1. 研究目的・内容

医薬品の合成原料として重要な pyridine, pyrimidine 誘導体の活性アルキル基の求電子試薬との反応（例えばニトロソ化，スチリル化等）で置換基の種類及び位置の違いによる反応性の差を分子軌道法により検討解析し，活性アルキル基の反応に関する一般性のある理論を確立することを目的としている。

近年，立体選択的の反応を利用しての医薬品合成において，C-C 結合形成を目的としたアルドール反応が多く報告されている。我々は C-N 結合形成を目的としてニトロソ化反応について，特に立体選択的の制御を目的とした反応機構解明のため研究を行なっている。

アルドール反応では，反応の選択性を決定すると思われる求電子試薬が反応する第 2 段階で，遷移状態がカチオンを配位した環状構造をとるのか，配位のない開環構造を経由するのか長い間議論の対象になり，多くの遷移状態モデルが提唱されている。この種の機構に関する研究はニトロソ化反応においても，重要なテーマの 1 つであり未解決の分野である。本研究の目的のために，活性アルキル基を有する基本的化合物であるカルボニル化合物 (R^1COR^2) の反応性について検討している。

本年度はアセトンを用い， CH_3O^- 触媒による亜硝酸メチルとの反応で環状中間体構造を経由し Z 型オキシムが生成する機構について検討した。

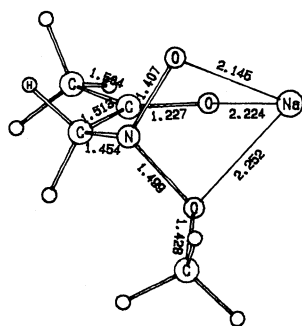
2. 研究方法・計算方法

これまでの研究から，塩基触媒を用いた活性アルキル基のニトロソ化反応は 3 段階反応（段階 1: deprotonation, 段階 2: complex $Na^+[CH_3COCH_2]^- \cdot CH_3ONO$ の生成, 段階 3: complex の deprotonation）であると推測される。本年度は，ニトロソ化反応の第 3 段階の機構について検討した。complex の構造最適化には HF/6-31G を用いた。エネルギー計算は HF/6-31G*//HF/6-31G, MP2/6-31G*//HF/6-31G も行ない，GAUSSIAN 82,88 を使用した。

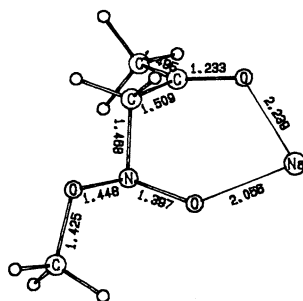
3. 研究成果

前回，第 2 段階における，path A, B の 2 種類の反応過程について検討した。その結果 $Na^+[CH_3COCH_2]^-$ と CH_3ONO より成る初期の complex C I から，遷移状態を経由した後，大きく構造変化し C=O 基と N=O 基の酸素原子が共に Na^+ に配位した構造である complex A-C II と B-C II が中間体として生成することを報告した。C-N の σ 結合を有する比較的安定な C II の生成は，オキシムが生成されるには，更にこの C II からの deprotonation 過程が必要であることを示唆する。MP2 法による電子相関を考慮したエネルギー計算から，A-C II のエネルギーの方が B-C II より安定であり，第 2 段階の反応は，6 員環状遷移状態をとり path A で進行すると判断した。一方，2 分子脱離反応 (E2 反応) では，通常，Anti-Periplanar 反応が優位におこることが報告されている。A-C II の構造は，C-N 結合に関して 1 つの α -H が CH_3ONO の CH_3O 基とトランス配位をとり， CH_3O^- によって引き抜かれ，オキシムを生成するのに好都合である。

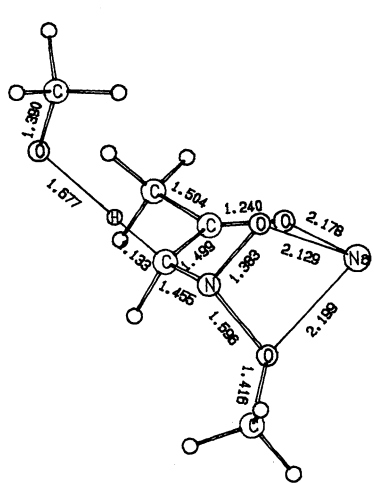
今回、A-C IIの構造からオキシムの生成に至る最適化構造A-C III、A-TS 2およびA-C IVの計算を行い、その結果をORTEPで図に示した。A-C IIの α -Hに CH_3O^- が攻撃することによってHと CH_3ONO の CH_3O 基とが協奏的に脱離し、オキシムが生成されることが明らかになった。また Na^+ を強く配位するA-C IIが生成する反応条件(例: 非プロトン性溶媒中反応)では、Z型のオキシムの生成が予測される。この過程はわずかな活性化エネルギーで進行すると考えられるが、電子相関を含めた計算は行なっていない。他の α -Hでは、 CH_3O^- によるdeprotonationはおこるが、オキシムは生成しなかった。



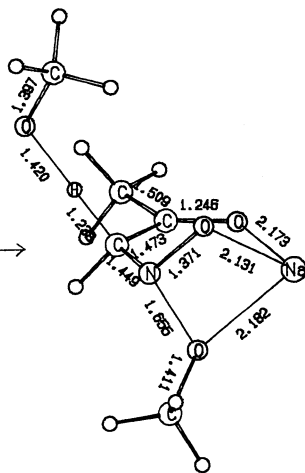
A - C II



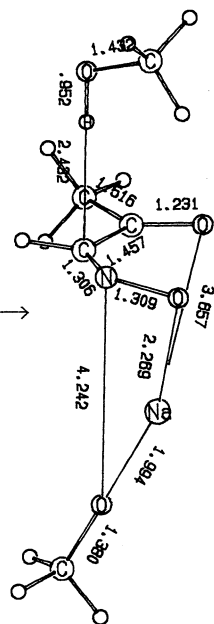
B - C II



A - C III



A - T S 2



A - C IV

4. 発表・出版実績または予定

- 1) 新矢, 湯川, 森下, 池田, 後藤 Chem.Pharm.Bull., 39, 2475 (1991)
- 2) 池田, 湯川, 新矢, 後藤 分子構造総合討論会, 1992年9月(京都)
- 3) 新矢, 池田, 湯川, 後藤 Chem.Pharm.Bull., 投稿予定(1994)

分子の励起状態に関する理論的研究

分 CR4 施
 実 155,244
 許 159,200

The theoretical Studies of Excited States of Molecules

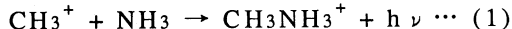
岩田末廣, 池上 努, 園田陽子, 小林孝男,
 矢口 豊, 渡邊秀和, 六反正和 (慶應義塾大理工)

A. 窒素を含む星間分子形成過程に関する理論的研究

1. 研究目的・内容 星間空間に存在する化合物は、電波望遠鏡や分子分光法の発達により次々と発見・同定されているが、低温・低圧状態の星間空間に於けるそれらの化合物形成過程については、意外に僅かな知見しか得られていない。本研究では星間空間で実際に観測されている CH_3NH_2 の形成過程と言われている放射性会合を経る解離性再結合の妥当性を検討する事を目的に、反応エネルギーや反応過程等を調べ、理論的に考察した。

2. 研究方法・計算方法 計算方法として UHF 法及び MP2 法, 基底関数として 6-31G* を用いた。

3. 研究成果 一般に、 $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ の形成は E. Herbst によって提唱されている



という2つの反応、即ち放射性会合と解離性再結合によると考えられている。そこで先ず CH_3^+ と NH_3 の C-N 核間距離を近づけて(1)の反応過程を調べてみると、図1の様に反応物と生成物の基底状態がなめらかに相関した反応障壁のない発熱反応である事がわかった。つまり、 CH_3NH_3^+ の電子励起状態を経た放射性会合は不可能であるという事が明らかになった。

しかしながら、 CH_3NH_3^+ から窒素原子についている水素原子の一つを徐々に引き離していき、 CH_3NH_2^+ を生成する反応の過程を追ってみると、その途中に反応障壁

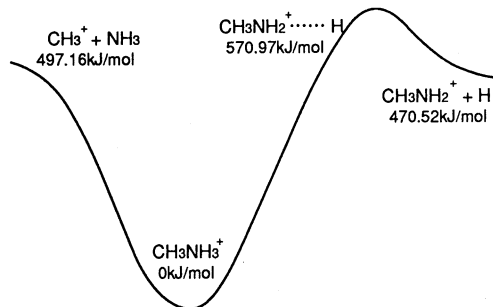


図1 メチルアンモニウムイオンの解離エネルギーモデル図

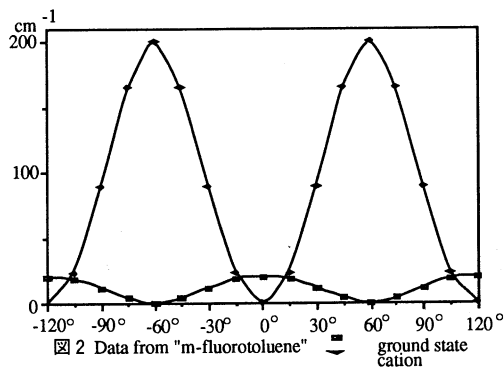


図2 Data from "m-fluorotoluene" ground state cation

が存在し、その高さは $\text{CH}_3^+ + \text{NH}_3$ の反応エネルギーよりも僅かに高いという事がわかった。結局、反応(1)は $\text{CH}_3^+ + \text{NH}_3$ から $\text{CH}_3\text{NH}_2^+ + \text{H}$ にまで直接進行してしまう事はなく、逆反応によって $\text{CH}_3^+ + \text{NH}_3$ に戻るか、 CH_3NH_3^+ の振動励起状態を経て赤外線を放出し、分子イオン CH_3NH_3^+ を形成して（放射性会合）完了する事が可能であるという事が明らかになった。

B. *o,m,p*-フルオロトルエンとその陽イオンのメチル基内部回転に関する研究

1. 研究目的・内容 近年、*o, m, p*-フルオロトルエンのメチル基内部回転ポテンシャルが実験により求められ、カチオンに於けるポテンシャル障壁が、中性基底状態と比較してどの分子でも数倍から20倍増大している事、メチル基の安定配向が状態毎に変化している事等がわかっている。そこで、これらのポテンシャルの変化の原因ではないかといわれている各分子・イオンの最安定構造との相関を調べる事を目的に、最安定構造を求めた。

2. 研究方法・計算方法 計算方法にはUHF法、基底関数には6-31Gを用いた。

3. 研究成果 計算により求められた内部回転に伴うポテンシャル変化の一部を上図2に示す。得られた結果は何れの異性体についても実験の結果と良い対応を示していた。例えば、*m*-フルオロトルエンについては、実験のスペクトルから予想されていた通り、図2に示す様に極小の位置が中性とカチオンで60°ずれていた。又、ポテンシャル障壁の高さの変化については、構造の変化よりも電子密度の方により深い関係があるのではないかという知見が得られた。

4. 発表・出版実績または予定

- [1]園田, 岩田, 長村 Bull.Chem.Soc.Japan 66, 3345 (1993)
 - [2]渡邊, 青木, 岩田 Bull.Chem.Soc.Japan 66, 3245 (1993)
 - [3]樋山, 岩田 Chem.Phys.Lett. 211, 319 (1993)
 - [4]富宅, 美斎津, 實方, 塚本, 岩田 Z.Phys.D 26S,180 (1993)
 - [5]池上, 近藤, 岩田 J.Chem.Phys. 99, 3588 (1993)
 - [6]樋山, 岩田 Chem.Phys.Lett. 210, 187 (1993)
 - [7]池上, 近藤, 岩田 J.Chem.Phys. 98,3038 (1993)
 - [8]南部, 後明, 岩田 Chem.Phys. in press (1994)
 - [9]美斎津, 實方, 富宅, 岩田 J.Chem.Phys. 100, 1161 (1994)
 - [10]岸, 中嶋, 岩田, 茅 Chem.Phys.Lett. in press (1994)
 - [11]池上, 岩田 Int. J. Quantum. Chem. Symp. in press (1994)
 - [12]實方, 美斎津, 富宅, 岩田, 橋本 J. Am. Chem. Soc. submitted
- WATOC'93(1993年7月)3件, 分子構造総合討論会(1993年10月)4件, 日本化学会春季年会(1994年3月)4件, 8th ICQC(1994年6月)2件, その他の学会で数件

分 C S 3 施
突 32,683
評 38,000

化学反応の動的過程に関する理論的研究
Theoretical Study
on the Dynamic Aspects of Chemical Reaction

○山邊時雄、立花明知、田中一義、御崎洋二、
石川 滋、山口耕一郎、矢野 資、稲葉英行(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目的としている。具体的なテーマとしては以下のものを取り上げた。(1) 化学反応素過程に関する極限的反応座標(IRC)を用いる反応路解析(2) 分子集合体のダイナミクス(3) 振電相互作用に基づく超伝導機構。

2. 研究方法、計算方法

分子軌道及びポテンシャル面の計算には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GAUSSIAN82に必要なサブルーチンを付け加えることにより行った。

3. 研究成果

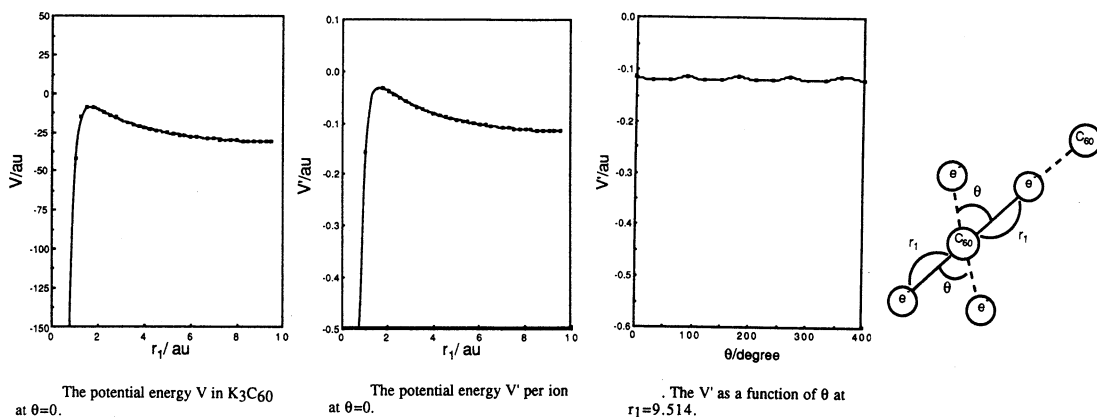
(1) レーザー-CVDによる窒化ケイ素生成におけるSi-N結合生成過程についてab initio分子軌道計算によって検討を加えた。SiH₃ラジカル型のラジカルを活性種として SiH₄ + NH₃ → SiH₃-NH₂ + H₂ 型の反応によりSi-N結合を生成する経路を見だし、これが連続的に起こる可能性が高いことを示した。さらに、SiH₃⁺カチオン型の化学種を介した SiH₃⁺ + NH₃ → SiH₃-NH₂⁺ + H² 型の反応によってもSi-N結合を生成することが可能であり、イオン-分子反応によっても窒化ケイ素が生成する可能性を示した。

(2) 化学反応の極限的反応座標(IRC)を微分幾何学的に捉え(string)、外場が加わった際にIRCがどのように変化するかを摂動論的に考えると、場のなかに投げ込まれた紐(string)の振る舞いの様に扱うことが出来ることを示した。

(3) アルカリドーブC₆₀を始めとする有機超伝導化合物の超伝導発現機構には分子上にクーパーペアを取り込む特定の振動モードの存在が重要である。アルカリドーブC₆₀、ポリアセチレン分子の振動モードを解析し、それがどの振動モードかを特定し、その振動モードに沿って振動する場合の電荷の移動を明らかにし、クーパーペア生成の機構を明らかにした。

(4)

2電子間のクーロン相互作用を考慮した超伝導状態におけるクーパー対(時間反転対称性電子対)のもつ性質を検証する目的で、超伝導性を示すアルカリ金属ドープ C_{60} 化合物における時間反転対称性電子対の生成メカニズム、及び電子対の安定性を調べた。特に、 C_{60} 化合物に於ては、その結晶構造に注目し、電子対の動きを調べることにより、時間反転対称性電子対の生成機構、並びに、安定化機構が化合物の結晶構造に依存していることがわかった。



引用文献

- (1) 立花, 黒崎 Acta Chimica Hungarica- Models in Chemistry, 130, 111 (1993)
- (2) 立花, 川内, 吉田, 山邊, 福井 J. Molec. Struct., 300, 501 (1993)
- (3) 立花 Conceptual Trends in Quantum Chemistry, 108 (1994)
- (4) 立花, 石川, 山邊 Chem. Phys. Lett, 201, 315, (1993)
- (5) 立花, 石川, 山邊 New Functionality of Materials, Volume C, 75 (1994)
- (6) 立花, 石川, 山口, 山邊 Comp. Aided Innov. of New Mat. II 151, (1994)
- (7) 立花, 稲葉, FULL. SCI. & TECH. 2, 107, (1994)
- (8) 立花, Bull. Chem. Soc. Jpn, 66, 3319 (1993)
- (9) 立花, Int. J. Qunat. Chem., 49, 625 (1994)

分	CV6 施
実	72,774
許	72,000

表面・界面・クラスターの電子状態とダイナミクス

Electronic structure and dynamics of surface, interface and cluster

○塚田 捷、小林 功佳、広瀬 賢二、山内 淳、惣津 寧、菊地 章仁、木村 栄伸(東大理)

1. 研究目的・内容

強電界・強電流下での第一原理的な表面電子状態の計算法を開発し、走査トンネル顕微鏡の探針による表面の原子操作のメカニズムを解明する。また、第一列元素および遷移金属元素を取り扱うために、Vanderbilt によって提案されたノルム非保存型の擬ポテンシャルをバンド計算に取り入れたプログラムを開発し、それを BN や SrTiO₃ などの種々の表面に適用する。さらに、原子間力顕微鏡 (AFM) の微視的なメカニズムを調べるために新たな計算手法を開発する。具体的には以下のとおりである。

(1) 強電界・強電流下での表面電子状態の第一原理計算、および STM による単一原子制御の理論

強電流・強電界下で表面で起こる現象は、電界蒸発、表面エレクトロマイグレーションなどの他、FEM, FIM, STM など応用的にも重要である。更に原子レベルでの表面加工でも強電界・強電流下での表面状態は大切な役割を果たしている。これらの系の電子状態や電流分布などを第一原理的に求める方法を開発し、表面原子引き抜きの問題に適用した。

(2) Vanderbilt 擬ポテンシャル法の開発および立方晶窒化ホウ素 (001) 表面への応用

Car-Parrinello 法に代表される電子系固有値方程式の iterative な解法の採用により、近年大規模な第一原理計算が盛んに行われるようになってきた。現在までのところこのような方法で扱える元素は Si, Al 等の第 2 列元素に限られていた。その理由は第 1 列元素の 2p 軌道、遷移元素の 3d 等の局在した原子軌道を平面波で記述することが困難だったからである。この困難を取り除こうとする試みは色々行われているが、その中でも我々は 1990 年に Vanderbilt によって提案されたノルム非保存型の擬ポテンシャルをバンド計算に取り入れたプログラムを開発し、これを立方晶窒化ホウ素 (001) 表面へ適用した。

立方晶窒化ホウ素はガリウム砒素と同じ閃亜鉛鉱型構造をもつダイヤモンドに似た物質で、高温で作動する半導体材料として期待されている物質である。近年、気相成長が可能であることが確認され盛んに実験が行われているが、成長の研究の第一段階であるべき表面自体の研究は、質の良い表面サンプルを作成することが難しいために、実験的にはほとんど行われていない。従って、理論の重要性が指摘されるが、この問題に対する第一原理計算は全く行われていなかった。そこで我々は Vanderbilt 擬ポテンシャルを用い実現する (001) 表面の構造について理論的な予測を行った。

(3) SrTiO₃ 表面の電子状態

チタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) は水の分解における光触媒作用などで、特に興味をもたれている物質である。最近、SrTiO₃(001) 表面には酸素の空格子点が規則的に配置するという実験報告があった。我々はこの表面の酸素の空格子点 (O-vacancy) が表面の電子状態に及ぼす影響に興味をもち、第一原理的な局所密度汎関数法により SrTiO₃(001) 表面の電子状態を求めた。

(4) 原子間力顕微鏡のメカニズム

原子間力顕微鏡 (AFM) の実験で得られる原子尺度の像を定量的に解釈するには、AFM の微視的なメカニズムを調べる必要がある。そこで接触型 AFM に着目し、探針-試料表面系を記述する新しい方法論を開発した。

2. 研究方法・計算方法

(1) 強電界・強電流下での表面電子状態の第一原理計算、および STM による単一原子制御の理論

強電界・強電流下での表面電子状態を第一原理的に取り扱うために、局所密度汎関数法を用いた。また、二つの電極で異なる化学ポテンシャルを持つ電界・電流のかかった系を考えるために、リカージョン-伝達行列法を開発した。従来の方法では、Schrödinger 方程式をトンネル領域で解く際に解が指数関数的に発散してしまい、正確な解を求めることが困難であったが、このリカージョン-伝達行列法を用いることにより、表面原子層付近での散乱波解を効率よく求めることができるようになった。

(2) Vanderbilt 擬ポテンシャル法の開発および立方晶窒化ホウ素 (001) 表面への応用

従来の局所密度汎関数法に基づく、平面波基底を用いたノルム保存型の擬ポテンシャル法のプログラムに Vanderbilt によるノルム非保存型のポテンシャルを組み込んだ。BN 表面の計算は周期的スラブ模型を用い、原子の安定構造を CG 法を用いて決定した。

(3) SrTiO₃ 表面の電子状態

計算手法としては平面波基底を用い、(2) で述べた Vanderbilt によるノルム非保存型のいわゆる ultrasoft 擬ポテンシャルを用いた。また、表面第 1 層には TiO₂ 面があるものとし、周期的スラブ模型により表面の計算をおこなった。

(4) 原子間力顕微鏡のメカニズム

探針と試料表面の接触領域近傍をクラスター模型、遠方を弾性体模型で近似し、この 2 つの系を self-consistent に解くことによって、系の構造を最適化した。探針-試料表面間の非結合原子間相互作用として、Lennard-Jones 型のポテンシャルを採用した。この模型により、マイクロ・マクロ両スケールの変形の取扱いが可能となる。これをグラフィイト表面に適用した。

3. 研究成果

(1) 強電界・強電流下での表面電子状態の第一原理計算、および STM による単一原子制御の理論

Na 探針を用いて Na 表面の原子の引き抜きを調べた場合、14.0 a.u. の距離で約 5.0V の電圧をかけると表面原子が引き抜かれることがわかった。このメカニズムは従来の電界蒸発と異なり電界によって誘起された探針・表面間の化学結合に依ることがわかった。

(2) Vanderbilt 擬ポテンシャル法の開発および立方晶窒化ホウ素 (001) 表面への応用

まず、Vanderbilt 擬ポテンシャル法のプログラムのテストのために、第 1 列元素の B, C, N, O および遷移元素の Ti について計算を行った結果、ノルム保存型の中で最も平面波基底節約型の擬ポテンシャル (40 - 80Ry) に比べても、ほぼ半分の cut-off energy (20 - 40Ry) で同等の計算結果を再現できることが確かめられた。

また、このプログラムを用いて、立方晶窒化ホウ素 (001) 表面の計算を行った結果、GaAs

(001) で成立する Electron Counting Rule は c-BN(001) の場合、平坦なモデルの範囲内では良く成立していることがわかった。さらに、窒素の化学ポテンシャルを許容最大値から低下させるにつれて表面は N-rich(2x1) dimer 構造 (1.00) から、N-rich(2x4) missing dimer 構造 (0.75)、B-rich c(2x2) relax 構造 (0.50)、B-rich(4x2) missing dimer 構造 (0.75) へと遷移して行くことが理論的に予測された。

(3) SrTiO₃表面の電子状態

計算の結果、欠陥のない完全表面は半導体的なバンド構造を持ち、価電子帯の最上部は表面酸素に由来する表面状態であった。空格子点の導入により Ti イオンの価数が 4 から減少するので、Ti3d の伝導帯に電子が入り、表面は金属的になった。伝導帯の最下部の状態は Ti の 3d に由来する状態であった。状態密度にはこの状態によるピークがフェルミレベルの下約 1eV のところに表れた。

(4) 原子間力顕微鏡のメカニズム

単原子探針をグラファイト 2 層から成る試料表面上で走査したシミュレーションの結果、各サイト間の corrugation 振幅は実験値と非常に良く一致した。また変形後の単原子探針が表面と接触する条件から、AFM が巨視的な探針ではなく、探針表面に存在する微小探針を通して力を検出している事が示唆された。

4. 発表・出版実績または予定

1. M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki, S. Watanabe, H. Kageshima and T. Schimizu: 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.,(1993) pp.77-103.
2. M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki, S. Watanabe, H. Kageshima and T. Schimizu: Quantum Theory of the Scanning Tunneling Microscopy and Its Application to Surface Electronic Processes, J. Molecular Catalysis, **82** (1993) 253-263.
3. M. Tsukada, K. Kobayashi and N. Isshiki: Mechanism of Transparent STM Image of Chemisorbed Molecules and Outermost Layer, Surface Sci., **67** (1993) 235-240.
4. M. Tsukada, K. Kobayashi, S. Watanabe and T. Schimizu: Theory of Microscopic Mechanism and Related Exotic Phenomena of Scanning Tunneling Microscopy, Proceedings of ISQM-Tokyo'92, J.J.A.P. Series, **9** (1993) pp226-232.
5. M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki, H. Kageshima, T. Uchiyama, S. Watanabe, and T. Schimizu: Novel Features of Surface Electronic Structure Revealed by the Theoretical Simulation of Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy, Surface Sci., **287/288** (1993) 1004-1012.
6. M. Tsukada: Atomic and Electronic Structure of Some Exotic Surfaces revealed by Scanning Tunneling Microscopy, "Interatomic Potential and Structural Stability" (springer, 1993) pp.121-130 eds. K. Terakura and H. Akai.
7. M. Tsukada, T. Shimizu, S. Watanabe, N. Isshiki, and K. Kobayashi: Theory of Scanning Tunneling Microscopy /Spectroscopy for Adsorbed Surfaces and Layer Crystal Surfaces, Jpn. J. Appl.Phys. **32** (1993) 1352-1359.
8. M. Tsukada, Theory of Dynamical Processes of Surfaces in "Dynamical Processes in Solid Surfaces", ed. K. Tamaru (Plenum,1993) pp29-58.
9. M.Tsukada: Theory of Electron Tunneling in Scanning Tunneling Microscopy and Field Ion Microscopy, Appl. Surface Sci., **76/77** (1994) 312-321.

10. J. Yamauchi and M. Tsukada: Structure and electronic states of the Si(001) 2×1 /C surface by first-principles molecular dynamics calculations, *Appl. Surf. Sci.*, **75** (1994) 58-63.
11. J. Yamauchi, K. Kobayashi and M. Tsukada: Ab initio study of Si(001) 2×1 /C chemisorption surface, *Surf. Sci.* **306** (1994) 42-51.
12. R. Tamura and M. Tsukada: Disclinations of monolayer graphite and their electronic states, *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 7697-7708.
13. T. Schimizu and M. Tsukada: Theory of Scanning Tunneling Microscopy of Oxygen Adsorption on Ag(110) Surface, *Solid State Commun.* **87** (1993) 193-197.
14. T. Schimizu and M. Tsukada: Origin of Different Formation Modes of the Oxygen Added Row Oberlayer on Ag(110) and Cu(110) Surfaces, *Surf. Sci. Lett.*, **295** (1993) L1017-L1022.
15. N. Isshiki, K. Kobayashi and M. Tsukada: First-Principles Simulation of STM images of Benzene Molecules Adsorbed on the Rhodium Surface, *Surface Sci.*, **67** (1993) 241-245.
16. S. Watanabe, M. Aono and M. Tsukada: Theoretical Calculations of STM Images of the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag and -Sb Surfaces, *Surface Sci.*, **287/288** (1993) 1036-1040.
17. S. Watanabe, M. Aono and M. Tsukada: First principles study of the effects of tip shape on scanning tunneling microscopy images, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 2911-2913.
18. M. Sawamura, M. Tsukada and M. Aono: Molecular orbital theory of field evaporation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 3257-3260.
19. M. Nakamura, M. Tsukada and M. Aono: A Computer Simulation Study on Hyperthermal Energy Rare Gas Ion Scattering from Solid Surfaces, *Nuclear Instr. and Methods in Phys. Res. B*, **78** (1993) 81-85.
20. T. Uchiyama and M. Tsukada: Atomic and Electronic Structure of the Si(001) Surface Induced by Hydrogen-Adsorption, *Surf. Sci. Lett.*, **295** (1993) L1037-L1042.

分子の構造とその反応性に関する理論的研究
Theoretical Study on Molecular Structure and Reactivity

分 DA2 施
突 16,778
許 19,200

○ 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 (MO) 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比較させることにより、複雑な有機反応機構の解析を行うとともに、新たな有機分子の合成法の開発もその目的としている。本年は、核酸に結合した薬物の幾何学的構造と分光学的性質を明らかにすると共に、スルフォニウムイオンの興味深い反応機構の解析を目的とした。

2. 計算方法 非経験分子軌道計算には分子研の GAUSSIAN86 と GAUSSIAN92 プログラムにより行った。スルフォニウムイオンの計算には、6-31G* 基底を用いて安定構造や遷移状態の最適化を行った。得られた構造については全て振動解析を行い、極限的反應座標の計算により、反応機構の詳細についての検討も行った。アクリジン環は平面と仮定して、3-21G* 基底関数を用いた構造最適化を行った。

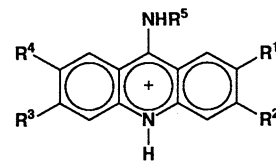
3. 研究成果

(1) 核酸に結合した薬物の幾何学的構造と分光学的性質

抗マラリア活性を示すアクリジン系色素のキナクリン (表 1) は DNA の塩基対間にインターカレートすることが知られている。核酸 (二重鎖 DNA や二重鎖 RNA (poly (A) · poly (U) や poly (I) · poly (C))) との相互作用に関する分光学的 (吸収および CD) 研究から、少なくとも 2 種ないし 4 種の結合種が存在することがわかった。このうち 2 種類の結合種はエナンチオマーに起因するものであるが、そのほかに、2 位のメトキシ基の回転異性体の存在も示唆されている。そこで、キナクリンのモデル化合物である ACMA (表 1) のメトキシ基の回転障壁、回転障壁に及ぼす置換基の影響について、非経験 MO 計算を用いて検討した。

ACMA の 3-21G* 構造はキナクリンの結晶構造のアクリジン環部と非常によく一致した。ACMA、1 および 2 のシス体 (C_1-C_2 に対する $O-C$ の二面角 $\theta = 0^\circ$) は、トランス体 ($\theta = 180^\circ$) に比べてわずかに安定 ($1.2 \sim 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) であった。3 ~ 5 においても、シス体 (C_3-C_4 に対する $O-C$ の二面角 $\theta = 0^\circ$) の方がわずかに安定 (3.5 kJ mol^{-1}) であった。回転障壁は 2 位にメトキシ基がある場合には約 $\theta = 60^\circ$ で 10 kJ mol^{-1} 、3 位にある場合には約 $\theta = 80^\circ$ で 22 kJ mol^{-1} であった。メトキシ基の回転は 3 位よりも 2 位の方が

Table 1. Chemical structures of quinacrine and its analogs.



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Quinacrine
OMe	H	H	Cl	⁺ CHMe(CH ₂) ₃ NHEt ₂	Quinacrine
OMe	H	H	Cl	H	ACMA
OMe	H	Cl	H	H	1
OMe	H	H	H	H	2
H	OMe	Cl	H	H	3
H	OMe	H	Cl	H	4

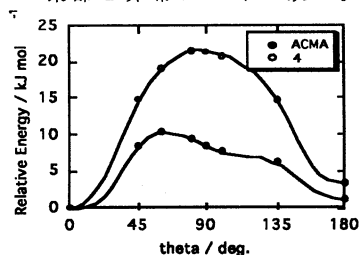


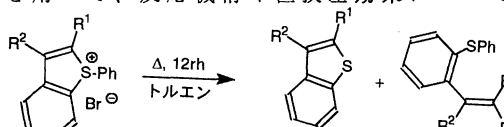
Fig. 1. Rotational Barrier of methoxy group in ACMA and 4.

エネルギー的に容易であることを示しており、**3**～**5**の色素単独では回転異性体が存在しないことと定性的に一致している。また、回転障壁のエネルギープロフィールにはC1原子の影響はなかった。これらの結果は、核酸-キナクリン複合体にはメトキシ基の回転異性性によっていくつかの結合種が存在することを示唆している。今後、吸収およびCD分光法の結果と半経験的分子軌道法(AM1およびPM3法)を併用し、水溶液中における核酸-キナクリン複合体の安定構造も検討する予定である。

(2) 1-アリールベンゾチオフェニウム塩の熱分解に関する理論的研究

β 位に σ -アリールチオ基を有するアルケン、オレフィンに親電子剤の作用により選択的に部分環化して、1-アリールベンゾチオフェニウムイオンを与える。このイオンは、カウンターイオンや反応条件の違いにより異なった生成物を与える。例えば、アニオンとしてハロゲンイオンを用いて熱分解反応を行うと、チオフェン誘導体を与えると同時にカウンターイオンが導入されたビニル誘導体も生成する。この反応による生成物の比は置換基や溶媒により大きく変化する。そこで本研究では、1-メチルチオフェニウムクロリド**1**をモデルとした非経験分子軌道計算を用いて、反応機構や置換基効果について詳細な検討を行った。

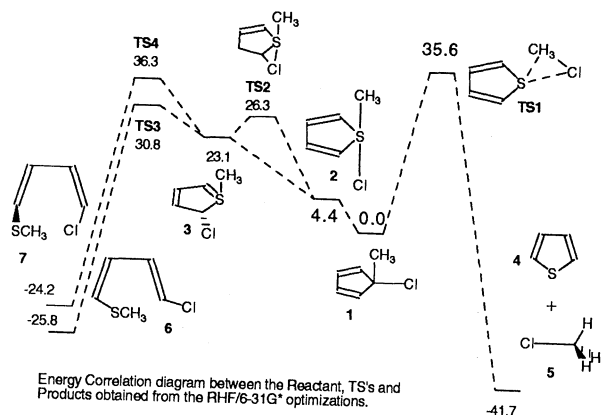
モデルイオン**1**の構造最適化の結果、S-C1距離は3.017 Åと評価された。この



距離は少し長いものの、SとC1原子のvan der Waals半径の和(3.55 Å)に比べて短く、S-C1間が単なるイオン性の結合ではないことを示している。次に、**1**が分解する反応機構について遷移状態(TS1～TS4)を求め、各反応経路の活性化エネルギーの評価を行った。下図には、得られた構造のエネルギー相関を示した。実験では、**TS4**と**TS1**を経る生成物、**7**及び**4+5**(主生成物)の類似化合物が約2:6～4:5の比で得られている。**4+5**は、**1**の還元脱離反応により直接生成する。これにたいし、ビニル化合物は、**1**→**2**の構造変化の後又は**1**から直接C1が隣接する炭素に移動した不安定な中間体**3**を経た後、2種類の生成物を与える。これはチオフェン環の置換基とC1の間の立体反発のため、直接C-C1結合が生成できないためと考えられる。**3**からC1が硫黄原子の方向に回転すると、実験で得られているハロゲン原子と置換基がシス型の生成物を与える一方、反対方向の回転ではトランス型の生成物を与えると考えられる。

4. 発表・出版実績または予定

- (1) A. Kamimura, A. Kakehi, K. Hori, *Tetrahedron*, **49**, 7637-7648 (1993).
- (2) K. Hori, Y. Haruna, A. Kamimura, H. Tsukube and T. Inoue, *Tetrahedron*, **49**, 3959-3970 (1993)
- (3) 堀 分子構造総合討論会、1993年10月広島
- (4) K. Hori, K. Ando, Y. Ihara, 5th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry (KISPOC 5), Oct. 1993, Fukuoka
- (5) H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, K. Hori, KISPOC 5, Oct. 1993, Fukuoka



Energy Correlation diagram between the Reactant, TS's and Products obtained from the RIHF/6-31G* optimizations.

分	DA8	施
実	31,854	
許	34,000	

○能勢修一、米沢富美子、中西秀、五味壮平、藤原進、小松川浩、
岩崎唯史、尾又一実、谷川博之、九鬼廣行、富田淳志 (慶大理工)

1. 研究目的・内容

ある形に仮定した相互作用を用いて行っていた従来のシミュレーションでは、構造の変化にともない電子状態が変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。このプロジェクトでは、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、電子状態をあらわに考慮して固体物性を調べる。尚、従来の形のシミュレーションによる研究も並行して行なっている。

今年度は、Cd クラスターの金属非金属転移の問題、及び過冷却液体における遅い緩和現象の問題についての研究を行なった。

2. 研究方法・計算方法

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

3. 研究成果

今回は、過冷却液体における緩和現象を中心に報告する。最近になって、中性子非弾性散乱、光のブリルアン散乱、ラマン散乱等、空間的に分子間距離程度の微視的なスケール、時間的にはマイクロからメソのスケール (1 ピコ秒 ~ 0.1 マイクロ秒) のダイナミクスに関する研究がなされるようになった。これらの実験から分かったことは、ガラス転移温度より高い温度領域において、密度相関関数に、二段階の遅い緩和 (α -緩和、 β -緩和) が存在することである。長時間側の緩和 (α -緩和) は、「引き伸ばされた指数関数」で非常によく記述される。それに対して、短時間側の緩和 (β -緩和) は、 α -緩和との分離が十分ではないため、その関数形が、モード結合理論の予想している「べき関数」になるかどうかは、まだはっきりしていない。(最近のゲルに関する実験で、緩和関数が「べき関数」になるという報告がある。)

ここでは、 β -緩和を詳しく調べるために、二成分 Lennard-Jones 系の MD シミュレーションを行なった。モデルとして、 N_1 個の質量 m_1 、直径 $\sigma_1 = \sigma$ の粒子 1 と、 N_2 個の質量 m_2 、直径 σ_2 の粒子 2 から成る二成分混合系を考える。ポテンシャルとして、Lennard-Jones ポテンシャルを用いる。タイムスケールは、 $\tau = \sqrt{m_1 \sigma_1^2 / 48\epsilon}$ であり、 m_1 、 σ_1 、 ϵ として、アルゴン原子のものを用いると、 $\tau \approx 3.11 \times 10^{-13}$ (s) である。アルゴリズムは、Verlet アルゴリズムであり、Andersen の方法と束縛法を用いた等圧 MD 法を実行した。実際のシミュレーションでの粒子数、質量比、原子直径比はそれぞれ、 $N_1 = N_2 = 250$ 、 $m_1 : m_2 = 1 : 2$ 、 $\sigma_1 : \sigma_2 = 1 : 1.2$ であり、時間ステップは、 $\Delta t / \tau = 0.07$ である。初め、高温で液体を作り、それから急冷していき過冷却液体を作る。さらに冷却していくと、ガラスが出来る。平均冷却速度は、およそ 10^8 K/s である。

ガラス転移温度に近い過冷却状態において、密度相関関数のセルフパート

$$F_s^{(\alpha)}(k, t) = N_\alpha^{-1} \sum_{j=1}^{N_\alpha} \langle \exp \{ i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_j^\alpha(t) - \mathbf{r}_j^\alpha(0)] \} \rangle \quad (1)$$

の計算を行なった。ここで、 α は粒子の種類を表す添字であり、1または2の値をとる。図1に、 $T = 0.334$ における、種々の波数での $F_s^{(1)}(k, t)$ を示す。(波数 $k = 6.48$ は、静的構造因子 $S(k) = F(k, t = 0)$ の第一ピークを与える。) 図の破線は、 β -緩和を「べき関数」でフィッティングしたものである。このように、30 ~ 1000 のタイム・スケールにおいて、べき的な緩和が存在することが分かった。また、「べき関数」の指数を γ ($F_s^{(1)}(k, t) \sim t^{-\gamma}$) とするとき、 γ の k に対する依存性は、図2のように、 k の減少と共に γ も減少することが分かる。

以上のように、このシミュレーションで、過冷却液体の構造緩和において、 β -緩和は、べき的な緩和であり、そのべきの指数は、波数 k の減少と共に減少することが分かった。

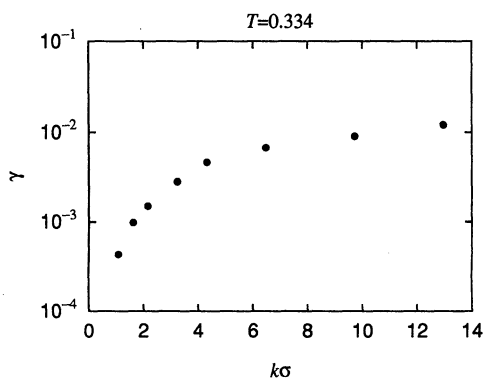
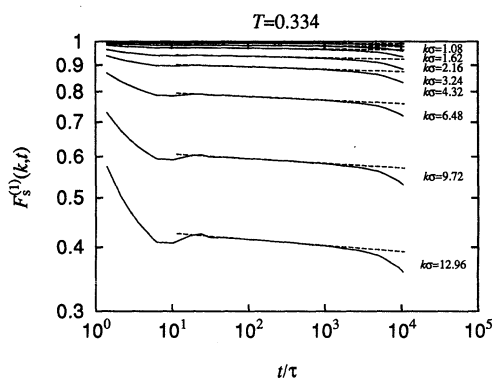


図1: $T = 0.334$ における、種々の波数での $F_s^{(1)}(k, t)$ 。破線は、 β -緩和を「べき関数」でフィッティングしたもの。

図2: 「べき関数」の指数 γ 対 k 。

4. 発表

小松川・能勢 分子シミュレーション討論会 1993年12月(京都)

H. Komatsugawa and S. Nosé, in "Computer Aided Innovation of New Materials II" Eds. M Doyama et al., Elsevier (1993), p291.

藤原・米沢 日本物理学会 1993年9月(岡山)

谷川・米沢 日本物理学会 1994年3月(福岡)

F. Yonezawa and S. Fujiwara, Material Science and Engineering A **178** 23-27 (1994).

H. Tanikawa and F. Yonezawa, submitted to Physical Review B (1994).

分 DC6 施
 実 32,073
 許 32,000

非電解質溶液の分子論的研究

Molecular interaction of Nonelectrolyte Solutions

○大路浩之 (東海大)、

藤原一朗 (大阪産大)、村上幸夫 (大阪市大)

1、研究目的・内容

近年、溶液中の粒子間相互作用を調べる研究はますます盛んになっている。熱測定も溶液中の各種相互作用のトータルな結果を見るのに役立っている。熱測定から得られる測定値は精度がよく、平衡系であれば特別な仮定のいらない熱力学関係式で処理される。しかし分子レベルの情報は得られないので分光法等の実験方法と組み合わせるのがベターである。我々は熱測定を補完する方法として計算機実験を用い、液体・溶液の微視的情報と巨視的物質量の関係を調べている。今回はLJ混合流体について 1) モデル3原子分子溶液系の結合角が熱力学量にどのような影響を与えるか? 2) モデル単原子分子溶液系について、高温・高圧領域、臨界点近傍、通常の液体領域の3つの条件下で熱力学過剰量はどのような挙動を示すか? について調べた。

2、研究方法・計算方法

計算はメトロポリスサンプリングによるMC法でNTPおよびNTVアンサンブルで行った。粒子数は256分子、プログラムはフォートランで自作のものを用いた。

1) モデル3原子分子溶液系

温度は400K、ステップ数ははじめの1万ステップを棄却し、続く9万ステップから熱力学量や各種分布関数を求めた。1ステップは256ムーブである。分子間相互作用はLJポテンシャルを用い、異種分子間相互作用はLB則に従うとした。ポテンシャルパラメータは下表の通りである。(3原子分子については各原子のLJパラメータで3-siteモデルである。)

成分	ϵ/k (K)	σ (Å)	結合長 (σ)
単原子分子	359.4	3.405	—
3原子分子	119.8	3.405	0.4

3原子分子の結合角は180度、90度とし圧力200 atm一定の条件下で熱力学過剰量を求めた。

2) モデル単原子分子溶液系

計算条件は高温、高圧領域が500K (1000~3000 atm)、臨界点近傍が250K (120、150 atm)、通常の液体領域が100K (50 atm) である。高温、高圧領域はNTVアンサンブルではじめの1万ステップを棄却し、続く1万ステップから統計量を計算した。そのあと最小2乗法により所定の圧力の物理量を算出した。臨界点近傍、通常の液体領域ではNTPアンサンブルを用いて、はじめの1万ステップを捨て、続く4万ステップから統計量を計算した。分子間相互作用はLJポテンシャルとし、パラメータは以下の通りである。なお成分1、2は同じであるが異種分子間相互作用を3種類用意して計算を行った。

成分	ϵ/k (K)	σ (Å)	T_c (K)
$Ar - 2^{-(1/2)} - 1$	84.71	3.405	115
$Ar - 2^{(1/2)} - 1$	169.42	3.405	225
(LB-2-1)	119.80	3.405	165)
以下は異種分子間相互作用パラメータ			
A-2-1系	84.71	3.405	
LB-2-1系	119.80	3.405	
S-2-1系	169.42	3.405	

3、研究成果

fig.1~fig.4はモデル3原子分子溶液系についての結果である。(横軸の X_1 はすべて単原子分子のモル分率) 過剰体積、過剰エンタルピー共に90度、180度の両系が負の値をとり、絶対値は90度系のほうが大きい。水-メタノール系の様な長距離相互作用を持つ系では過剰体積が ~ -1.0 (cm^3/mol)、過剰エンタルピーが $-0.5 \sim -2.0$ (kJ/mol) と計算されているので [1] LJ系において形の差が熱力学量に及ぼす影響を見積もるのは非常に厳しいことがわかる。過剰体積の結果をみると単原子分子と混合したとき、互いの両成分が純粋な状態でもっている自由体積を有効に使えるのは90度系の方であることがわかる。結合角90度の分子はかなり球形分子に類似しているが結合角180度の分子は直線系の為、溶液中のパッキングに制限ができて90度系ほど体積収縮が起きないと考えられる。過剰エンタルピーについても同様の説明ができる。すなわち180度系では90度系に比較して両成分の各分子が互いに最安定配向の配置を取りにくい為、過剰エンタルピーの値は90度系のほうがより発熱であると考えられる。fig.3は180度系について、2個の3原子分子が平行配置を取ったときそのペアポテンシャルエネルギーの平均値を計算したものである。ただし分子間距離は 1.5σ (動径分布関数で第一ピークを充分カバーする距離) 以内で、 $0.9 \leq \cos\theta \leq 1.0$ (θ は2個の3原子分子の長軸同士がなす角) である3原子分子ペアに限った。平行配置は直線分子にとって比較適安定な配置 (fig.4参照 そのときのペアエネルギーは約 -940 (K) (十字型の重なり配置はさらに安定で -1000 (K) 程度である。) だがそれと比較すると各濃度でエネルギー的に高いことがわかる。3原子分子高濃度の領域と低濃度の領域を比較す

ると高濃度の方がエネルギー的にやや高いことがわかる。これは溶液中の3原子分子が互いに平行配置を取ろうとすると競合が起こり、各3原子分子ペアはやや不安定になると思われる。3原子分子希薄領域では周囲の単原子分子が増えるため理想的な平行配置を取り易くなると考えらる。なお計算誤差の厳密な検討と400Kよりも低い温度(300~350K)での計算が現在進行中である。

参考文献 [1] H.Tanaka and K.E.Gubbins, J.Chem.Phys., 97, 2626 (1992)

Fig.1~Fig.4, Fig.7, Fig.8はモデル単原子分子分子溶液系の結果である。高温、高圧領域 (Fig.1,2)、臨界点近傍 (Fig.3,4)、通常の液体領域 (Fig.7,8) の過剰体積、過剰エンタルピーを比較すると臨界点近傍の過剰量がいくつかの特徴をもつことがわかる。その特徴とは過剰体積の絶対値が非常に大きいことであり、過剰エンタルピーの対称性が崩れて、第2成分 ($\epsilon=169.42$) 高濃度側にピークが移ること、また3系とも過剰エンタルピーが正の方向へ押し上げられていることである。これは臨界点近傍における液体の混合による体積変化が非常に大きいことに起因する。250K, 120atmの場合、純成分のモル体積は成分1が約171cm³/mol, 成分2が約87cm³/molでこの差は非常に大きい。成分1からみると、混合はモル体積減少であり、成分2ではモル体積の増加につながる。ここでは図示していないがモル体積50-120(cm³/mol)の範囲で各成分分子1個あたりのポテンシャルエネルギーはモル体積と共に単調に増加するが、その変化率は成分2の方が大きい。従って両成分の混合により溶液を形成する際、成分1からはポテンシャルエネルギーに対する負の寄与があるが成分2からは逆に正の寄与があり、こちらの方が絶対値は大きい。よって過剰エンタルピーは3系とも正の方向へ押し上げられることになる。濃度依存性が非対称的になるのは過剰体積の影響を受けているからである。

4. 発表・出版実績または予定

大路、森本、藤原、村上 第16回溶液化学シンポジウム 93年11月 横浜
 藤原、中西 上に同じ
 藤原 第17回熱測定ワークショップ 94年5月

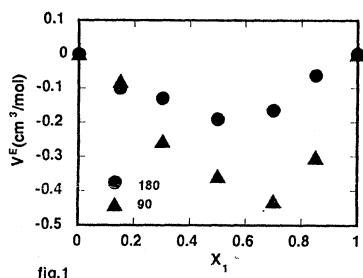


fig.1

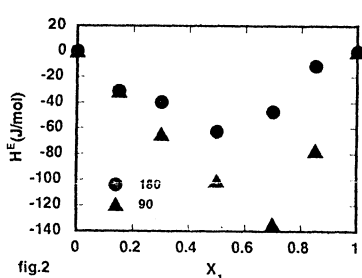


fig.2

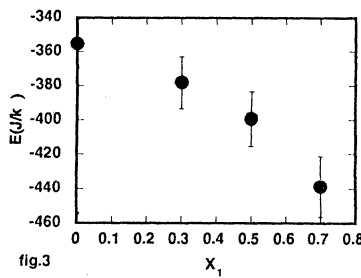


fig.3

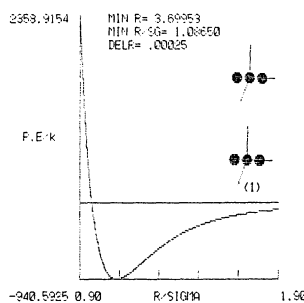


Fig.4 Molar excess enthalpies at 250K
 (a) A-2-1 system □:120 atm ■:150 atm
 (b) L.B-2-1 system ○:120 atm ●:150 atm
 (c) S-2-1 system ◇:120 atm ◆:150 atm

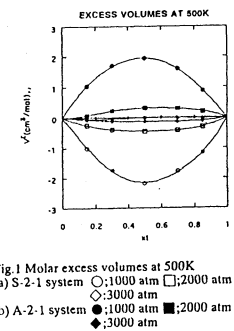


Fig.1 Molar excess volumes at 500K
 (a) S-2-1 system ○:1000 atm □:2000 atm
 (b) A-2-1 system ●:1000 atm ◆:3000 atm

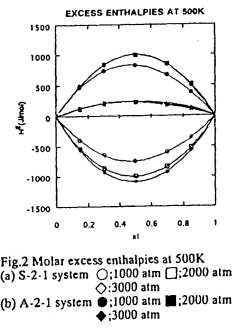


Fig.2 Molar excess enthalpies at 500K
 (a) S-2-1 system ○:1000 atm □:2000 atm
 (b) A-2-1 system ●:1000 atm ■:2000 atm

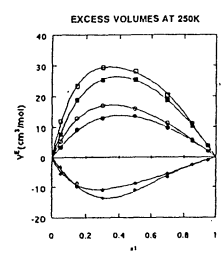


Fig.3 Molar excess volumes at 250K
 (a) A-2-1 system □:120 atm ○:150 atm
 (b) L.B-2-1 system ○:120 atm ●:150 atm
 (c) S-2-1 system ◇:120 atm ◆:150 atm

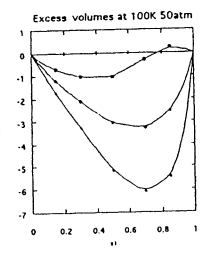
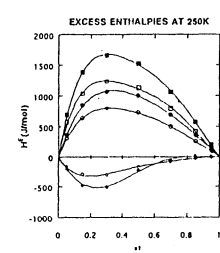


Fig.7 Molar excess volumes at 100K, 50atm
 ■:A-2-1 system ●:L.B-2-1 system
 ◆:S-2-1 system

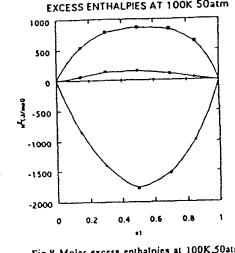


Fig.8 Molar excess enthalpies at 100K, 50atm
 ■:A-2-1 system ●:L.B-2-1 system
 ◆:S-2-1 system

分 DEI 施
実 25.018
許 60.000

強相関系の電子構造

Electronic Structures of Highly Correlated Systems

○ 酒井治 (東北大理)、竹ヶ原克彦 (青森公立大)、金田保則 (東大工)
清水幸弘 (東北大工)、高山立 (東北大)

1) 研究目的・内容

強相関電子系の電子状態の解明には遍歴模型と局在模型からの立場がある。現実の物質は様々な観測手段に応じて二つの側面を多彩に示す。本プロジェクトでは二つの立場から各々研究を進め、統一描像に到達するのが究極的な目的である。まず、第一の立場からは、

A) 電子相関の強い系であるf-電子系 (稀土類、アクチナイド) やペロブスカイト型酸化物の電子状態を自己無撞着バンド計算で求めた。このような現実の物質に即した電子状態の計算により、例えば、活性化エネルギーを持つ価数揺動物質のエネルギーギャップの起源を明らかにした。

第二の立場から、

B) 不純物アンダーソン模型にたいして動的励起スペクトルの計算を数値繰り込み群や量子モンテカルロ法により求めた。また、Aの立場につなぐため、空間次元無限大の格子モデルの電子状態の解析を行なった。

2) 研究方法・計算方法

バンド計算には、従来からのAPW法プログラム、分子研ライブラリー分子科学プログラムパッケージFLAPW、独自に開発したLMTO法プログラムを用いた。数値繰り込み群と量子モンテカルロ法のプログラムは独自に開発した。

3) 研究成果

A) 活性化エネルギーギャップを持つ価数揺動物質はSmB₆に代表され既に幾つか知られているが、最近CeやUを含む三元化合物が新たに発見され、注目されている。図1は局所密度近似ポテンシャルを用いてLAPW法を使いスピン軌道相互作用をも含めて自己無撞着に求めたCe₃Pt₃Sb₄にたいするバンド計算の結果である^{1,2)}。価電子帯はSbのp-状態とPtの5d-状態より形成され、伝導帯はCeの5d-状態よりなる。この両バンドの間のギャップのなかに空の4f-バンドが位置しており、価電子との混成効果により価電子を押し下げている。この結果としてフェルミ準位をはさんで非常に狭いギャップが生じている。図の破線で示された領域である。この結果はこの物質の半導体的性質を定性的によく説明している。このほかにLu化合物のBISスペクトルの解析³⁾、稀土類モノプニクタイトのバンド構造の圧力依存性の解析等⁵⁻⁷⁾を行なった。

B) 空間次元無限大 ($d=\infty$) の場合にはフェルミオン場にたいしてある種の平均場モデルが成立することが最近示された。 $d=\infty$ モデルにおいても金属非金属転移等の強相関電子特有の多彩な現象を示すことが見いだされた。このため、現実の三次元強相関系の電子状態の理解に到るステップとして、 $d=\infty$ 格子モデルの研究が最近盛んに行なわれている。数値繰り込み群の方法は重要な低エネルギー領域でよい精度を持つことからこの種の問題を解くのに有用な方法である。図2aに $d=\infty$ ハバードモデルの電子状態を示す⁸⁾。破線は非相互作用系の状態密度 (ガウシャン) で、実線がクーロン相互作用 ($U=4$) の場合の状態密度である。エネルギー零のフェルミ

準位近傍に非常に狭い幅を持ったコヒーレントバンドが生じ、エネルギー $U/2$ に局所励起的性質の強いサテライトが生じる。一点鎖線は非摂動の状態密度が破線である場合の仮の一サイト問題のときの状態密度である。格子効果により実線のコヒーレントバンドの幅は一点破線のピークの幅よりずっと小さい。図 2b はエネルギーをコヒーレントバンドの幅でスケールした場合の図である。点線が電子の状態密度、一点鎖線は局所磁気励起スペクトル ($\chi''(\omega)/\omega$) である。実線は電子の自己エネルギーの虚部である。所謂フェルミ流体的に ω^2 に比例するのはバンド幅の十分の一程度の極く低エネルギー領域に限られる。大部分の領域では ω の一次に比例している。これはコヒーレントバンドのほとんどの領域で電子はノンフェルミ流体的に振る舞うことを示している。このほかに、結晶場やギャップのある系の近藤効果^{9,12)}、超伝導体中の近藤効果^{13,14,17)}、伝導電子による動的遮蔽効果などを調べた^{15,16)}。

4) 出版実績

- 1) 竹ヶ原、播磨、金田、柳瀬 J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 62 No. 62 (1993) p.2103-2111.
- 2) 竹ヶ原、播磨、金田、柳瀬 Transport and Thermal Properties of f-Electron Systems eds. Oomi et al (Plenum Press, 1993) p.49-53.
- 3) 竹ヶ原 Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena Vol. 66 (1994) p.303-320.
- 4) 竹ヶ原 Physica Vol. B186-188 (1993) p.850-852.
- 5) 金田、酒井、糟谷 Physica Vol. B186-188 (1993) p.156-158.
- 6) 酒井、金田 Physica Vol. B186-188 (1993) p.179-181.
- 7) 糟谷、金田、酒井 J. Phys. Soc. Jpn. Vol.62 No.2. (1993) p.411-415.
- 8) 酒井、倉本 Solid State Commun. Vol.89 No.4 (1994) p.307-311.
- 9) 金子、加藤、酒井、清水 Physica Vol. B186-188 (1993) p.888-890.
- 10) 酒井、清水、金子 Physica Vol. B186-188 (1993) p.323-327.
- 11) 清水、酒井 Physica Vol. B186-188 (1993) p.891-894.
- 12) 竹ヶ原、清水、後藤、酒井 Physica Vol. B186-188 (1993) p.381-383.
- 13) 斯波、佐鳥、酒井、清水 Physica Vol. B186-188 (1993) p.239-241.
- 14) 酒井、清水、斯波、佐鳥 J. Phys. Soc. Jpn. Vol.62 No.9 (1993) p.3181-3197.
- 15) 高山、酒井 Physica Vol. B186-188 (1993) p.915-917.
- 16) 竹茂、高山、酒井、糟谷 Jpn. J. Appl. Phys. Series 8. (1993) p.129-138.
- 17) 斯波、酒井 固体物理 Vol. 28 No. 12 (1993) p.926-932.

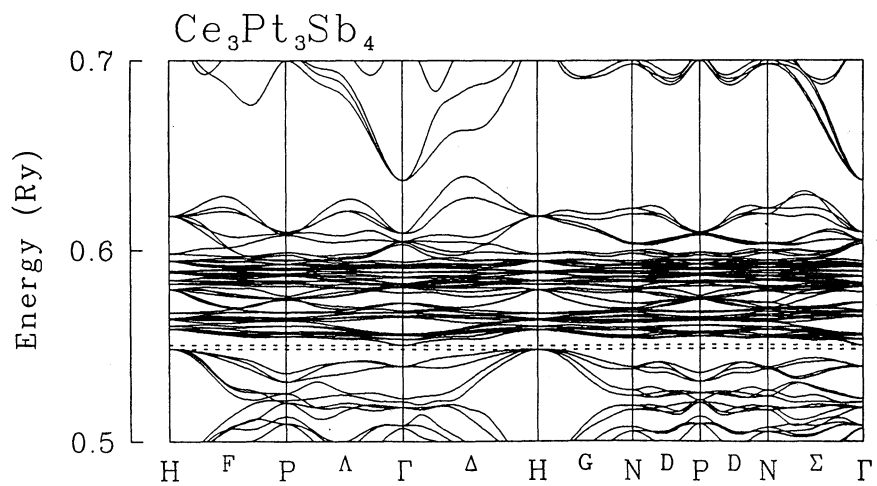


图 1

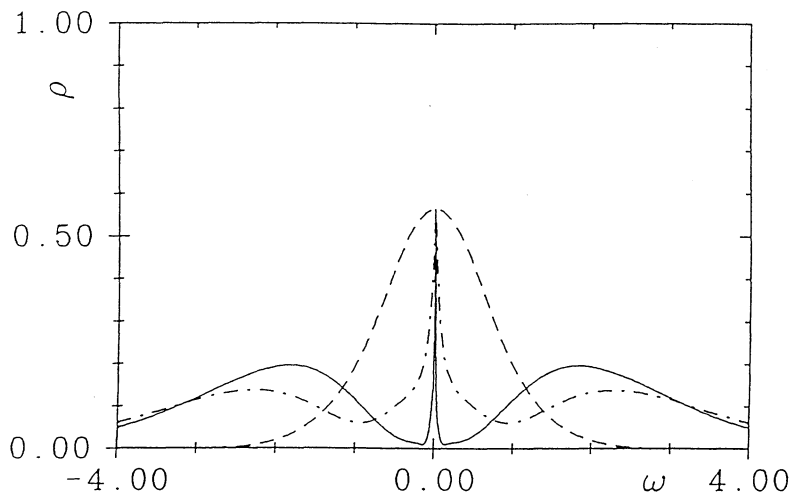


图 2 a

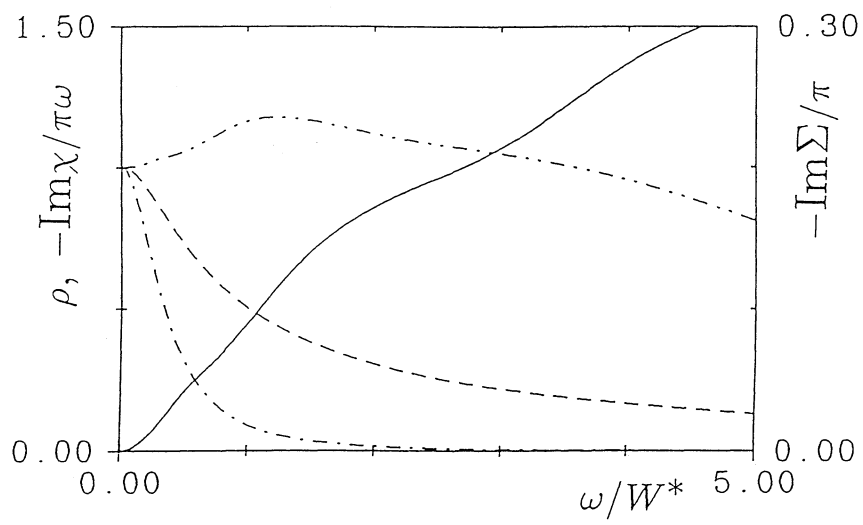


图 2b

分 DF6 施
実 97,765
許 72,400

種々の巨大分子とそのモデル化合物の構造と振動スペクトル
Structures and Vibrational Spectra of Various Macromolecules
and Their Model Compounds

(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・増田 聡・内田靖恵・横沼奈美

本プロジェクトでは、タンパク質・導電性高分子などの巨大分子やその溶媒としての液相分子系、およびそれらのモデル化合物の構造・振動スペクトルについて、分子軌道法・分子動力学法・モンテカルロ法を用いた計算を行うことにより、上記巨大分子がもつ機能の発現メカニズムと分子構造・振動ダイナミクスとの対応関係を詳細に検討している。平成5年度においては、以下に示すテーマをとりあげた。

(1) ポリエン分子の構造・振動力場。ドーピングにより高い導電性を示す高分子ポリアセチレンのオリゴマーである trans,trans-1,3,5,7-octatetraene, all-trans-1,3,5,7,9,11,13-tetradecaheptaene など一連のポリエン分子の構造・振動力場を、Gaussian 88, Gaussian 92 を用いて、非経験的分子軌道法により計算した (HF/6-31G*, MP2/3-21G, MP2/6-31G* レベル)。ここで計算した構造・振動力場は、補外をおこなってポリアセチレンの構造・振動力場を求めるための基礎データとなる。

(2) シッフ塩基の構造・振動力場。レチナールシッフ塩基は、視覚やエネルギー生産に重要な役割を果たすタンパク質であるロドプシン・バクテリオロドプシンに含まれる色素分子である。本研究では、C=N結合部分、メチル基が結合したポリエン部分、およびイオン環部分の振動力場を解明するため、isoprene, β -ionone, cyclohexane, cyclohexene の構造・振動力場を、Gaussian 88, Gaussian 92 を用いて、非経験的分子軌道法により計算した (HF/3-21G, HF/6-31G*, MP2/6-31G* レベル)。その結果を自作プログラムで処理することにより、プロトン付加反応に伴う振動力場の変化に関する知見や、対称性の低い環状分子の振動力場の取り扱いに関する新たな指針を得た。

(3) キノイド分子の構造・振動力場。光合成細菌反応中心などに含まれ、電子移動反応などに重要な役割を果たすキノイド分子の振動力場を解明するため、p-benzoquinone の構造・振動力場を、Gaussian 92, HONDO 7.0 を用いて、非経験的分子軌道法により計算した (MP2/6-31G(df,p), CASSCF/6-31G* レベル)。前年度の計算結果と併せて比較検討することにより、電子相関や基底関数の面内・面外振動に対する影響について、定量的に考察することができた。

(4) 液体ジメチルスルホキシドのラマン noncoincidence 効果。ジメチルスルホキシドの液体構造と分子間相互作用に関する知見を得るため、液体中において S=O 伸縮振動バンドに見られるラマン noncoincidence 効果のシミュレーションを行った。分子1個の基準振動と振動準位間遷移の遷移双極子モーメントは、Gaussian 88 を用いて非経験的分子軌道法により計算し、液体構造は、自作プログラムを用いてモンテカルロ法により計算した (新規導入されたスーパーコンピュータ使用)。これらを基に、液体全体の基準振動を遷移双極子間相互作用のメカニズムによって求め、偏光ラマンスペクトルを計算した。その結果から、ラマンスペクトルと分子の配向相関の関係について新たな知見を得た。

以下、上記のテーマ4について、詳細に記す。

① ジメチルスルホキシド分子の構造、基準振動、振動準位間遷移の遷移双極子モーメント。

ジメチルスルホキシド分子では、硫黄原子の d 軌道が S=O の π 結合に直接関与するため、非経験的分子軌道法により計算した構造パラメーターには、大きな基底関数依存性が見られる。S=O 結合の長さは、MP2/6-31G レベルでは 1.677 Å であるのに対し、MP2/6-31G* レベルでは 1.510 Å となる。硫黄原子上の f 関数や diffuse 関数も、構造パラメーターに大きな影響を持っていることがわかった。

以上の結果から、十分に大きな基底関数を選び出し、基準振動・振動準位間遷移の遷移双極子を計算した。全波数領域の赤外強度パターンは、実測をよく再現した。S=O 伸縮モードの遷移双極子は、大きさ $1.883 \text{ D Å}^{-1} \text{ amu}^{-1/2}$ であり、S=O 結合と 13.65° の角度をなすという結果が得られた。

② 液体中における偏光ラマンスpekトルの計算。

計算の結果得られた偏光ラマンスpekトルを図1に示す。等方性・異方性成分の振動数差は $10\text{-}11 \text{ cm}^{-1}$ となり、実験値 ($13\text{-}14 \text{ cm}^{-1}$) と比較的良く一致した。この振動数差は、アセトンの C=O 伸縮振動バンドの場合 (6 cm^{-1}) の2倍程度の大きさのものである。本研究で用いた分子間ポテンシャルは特異的な相互作用を含まないものであるが、それにも関わらず、実験値を説明するような十分に大きな分子間の配向相関が得られていることが、この計算結果からわかる。

③ 液体ジメチルスルホキシドの2体分布関数の計算。

計算結果を図2に示す。隣接分子の配向は主として双極子間相互作用により定まっているものの、平均すると平行な配向となっていることがわかる。しかし、 $S=0 \dots S=0$ の鎖状構造は見られないことから、この液体のラマン noncoincidence 効果は液体の熱力学的平均としての構造に由来することがわかる。

[発表実績]

鳥居・田隅 分子構造総合討論会, 1993年10月, 東広島

平田・鳥居・田隅 日本化学会第67春季年会, 1994年3月, 東京 (以上テーマ1)

増田・鳥居・田隅 分子構造総合討論会, 1993年10月, 東広島 (テーマ2)

山北・田隅 分子構造総合討論会, 1993年10月, 東広島 (テーマ3)

鳥居・田隅 日本化学会第67春季年会, 1994年3月, 東京 (テーマ4)

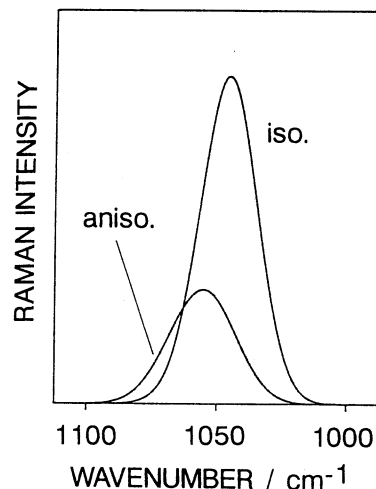


図1: 液体ジメチルスルホキシドの $1110\text{-}990 \text{ cm}^{-1}$ 領域における偏光ラマンスpekトル (S=O 伸縮バンド, 計算値)。

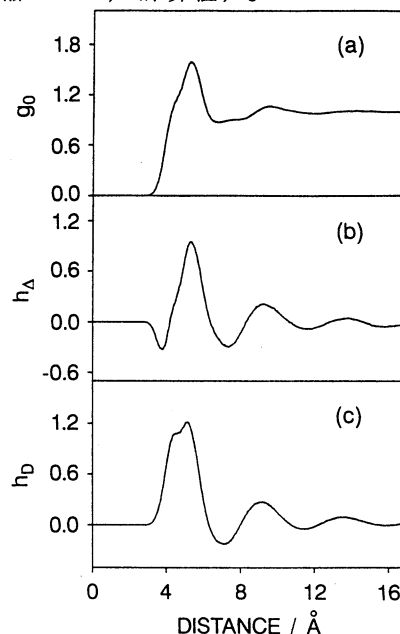


図2: 液体ジメチルスルホキシドの2体分布関数。

分	DF8	施
実	23,022	
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 Paramagnetic Molecules

○田地川浩人(北大工)・市川恒樹(北大工)・小笠原正明(北教大函館)・駒口健治(広大工)

[研究目的・内容]

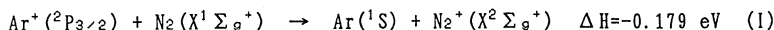
当プロジェクトは、放射線化学の分野における諸現象、特に、低温マトリックス中のラジカル種の電子状態および化学反応および放射線照射初期生成化学種や反応中間体を対象に、分子軌道法をはじめとする理論的アプローチを用いて、分子間相互作用、分子構造および反応速度について、理論的な解釈を得ることを目的としている。本年度の課題は、[A] 電荷移動反応における振動状態特異性に関する理論的研究、[2]アセトアルデヒドの光分解ダイナミックおよび[3]気相プロトン移動反応における振動回転状態特異性である。

[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Gaussian92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。トラジェクトリー計算および反応速度計算のプログラムは自作した。

[研究成果]

[A] 電荷移動反応における振動状態特異性に関する理論的研究

低エネルギー領域での電荷移動反応 ($A^+ + BC \rightarrow A + BC^+$) の生成物 BC^+ の振動状態分布は、フランクコンドン(FC)機構およびエネルギー共鳴(ER)機構により議論されているが、最近の実験技術の進歩にとともに、これらの機構では説明できないいくつかの反応が知られるようになってきた。SonnenfrohとLeoneは、アルゴンイオンから窒素分子への電荷移動反応

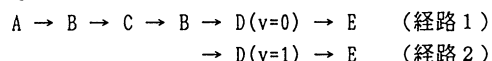


によって生じた N_2^+ のLIF測定を行い、この反応が上記の2つの機構では説明できないと結論した。衝突エネルギーが0.28eVの場合、1)生成した N_2^+ の振動量子数は、 $v=0$ および $v=1$ に分布する、2)回転量子状態は、 $\text{N}_2^+(v=0)$ は110 K および 885 K のボルツマン分布、 $\text{N}_2^+(v=1)$ は90 K および 795 K のボルツマン分布を与える。この結果は、反応IがこれまでのFC機構およびER機構のみでは説明がつかないことを示しており、衝突過程を含めた新しいモデルが必要と考えられる。本研究では、理論的方法によりこの反応を明らかにし、説明可能なモデルを提出することを目的としている。

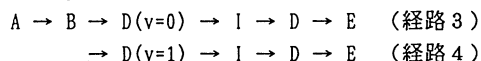
反応のポテンシャル面には、2重項状態の4枚のポテンシャル面(PES)が関与するが、反応Iに最も強く関与する $1^2A'$ および $2^2A'$ を選び、これらの面上で反応モデルを取り扱った。基底関数として3-21Gを選び、Moller-Plessetの2次摂動法により電子相関を取り入れ、反応のポテンシャル面を求めた。得られたPESをextended-LEPS関数にfittingし、核の運動のハミルトニアンをルンゲクッタおよび4次のアダムス-モルタンアルゴリズムを用いて数値的に解くことにより反応のトラジェクトリーを求めた。各トラジェクトリーの初期値(振動位相、インパクトパラメーター)はモンテカルロ法で発生させた。

Ab-initio MO 計算により得られた $1^2A'$ および $2^2A'$ ステートのPESの特徴から、1)励起状態のnon-reactiveな衝突は N_2 の振動励起に寄与しない、2)基底状態PESでの衝突では衝突エネルギーが効率よくN-N stretching modeへ移行する可能性があるかと予想した。RRK理論による基底状態 ArN_2^+ 錯体の寿命は0.21psとなり、この時間は ArN_2^+ の回転緩和のタイムスケールよりも充分短いことがわかった。MO計算およびRRK理論による計算結果をもとにして、2つの異なる衝突過程(channel)が関与するモデルを提出する。反応チャンネルの1つは、励起状態で衝突するチャンネル(direct channel)、もう1つは基底状態に落ちた後、 ArN_2^+ 錯体の形で衝突するチャンネル(complex channel)である。また、それぞれのチャンネルは、 $\text{N}_2^+(v=0)$ および $\text{N}_2^+(v=1)$ への遷移があるのでトータルで4つの反応チャンネルが存在する。このモデルの概念図をFig.1に示した。direct- および complex channelの反応パスは、つぎの経路で表される。

●direct channel



●complex channel

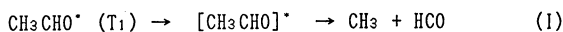


擬古典トラジェクトリー計算の結果、1)経路1、2は $\text{N}_2^+(v=0,1)$ を与え、それぞれ低い回転量子数分布をもつ、

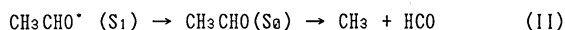
2)経路3、4でも同様に $N_2^+(v=0,1)$ が得られるが、錯合体の深い井戸のため回転励起した分布を与えた。本研究により、これまでの既成のモデルでは説明出来なかった電荷移動反応系について、新しいモデルを提出した。

[B]アセトアルデヒドの光分解ダイナミックに関する理論的研究

アセトアルデヒドの光分解ダイナミクスについて、最近、理論的、および実験的研究が活発に行われている。アセトアルデヒドの蛍光スペクトルは、317.5nmよりも低い励起エネルギーで消失することが知られている。これは、317.5 nmで次の解離チャンネル $CH_3CHO^*(T_1) \rightarrow CH_3 + HCO$ が開けるためと考えられている。本研究では、トンネル効果を含むRRKM理論およびRRK理論をもとに、HCO生成のメカニズムを理論的に研究した。特に、1) 320nmの立ち上がり、トンネル効果によるものか、2)他のチャンネルが開けるものかについて理論的研究を行った。反応モデルとして、 T_1 から遷移状態を経て進行するchannel Iと、



$S_1 \rightarrow S_0$ へのinternal conversionを経て解離するチャンネル



を考慮する。両者のモデルを説明するスキームをFig. 2に示した。これらのモデルをもとに、反応速度を計算した結果、次の事を明らかにした。

- 1) 320nmで立ち上がるHCOは、 S_0 を経由して生成し、 T_1 を経由してトンネル効果によるものではない。
- 2) より高エネルギー領域（波長317nm以上）では、 T_1 を経由するHCO生成がdominantになる。
- 3) 317nm周辺でのchannel-Iの励起エネルギー依存性は、大きい。channel-IIは、小さい。

[発表・出版実績または予定]

- | | |
|----------------------|---|
| 1) 田地川, 穂刈, 吉田 | J. Phys. Chem. 1993 , <i>97</i> , 10035. |
| 2) 田地川, 大嶽, 吉田 | J. Phys. Chem. 1993 , <i>97</i> , 11944. |
| 3) 田地川 | Chem. Phys. Lett. 1993 , <i>212</i> , 27. |
| 4) 田地川, 村井, 吉田 | J. Chem. Soc. Farady Trans. 1993 , <i>89</i> , 2369. |
| 5) 田地川, A. Lund, 小笠原 | Can. J. Chem. 1993 , <i>71</i> , 118. |
| 6) 田地川, S. Lunell | J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 1994 , <i>304</i> , 25. |
| 7) 市ノ瀬, 田地川 | Tetrahedron. Lett. 1994 , <i>35</i> , 587. |
| 8) 田地川, 友田 | Chem. Phys., 1994 , <i>182</i> , 185. |
| 9) 田地川, 太田 | Chem. Phys. Lett. 1994 , (in press) |
| 10) 田地川, 高村, 吉田 | J. Phys. Chem. 1994 , <i>98</i> , (in press). |
-
- | | |
|----------------|-----------------------|
| 1) 田地川, 大嶽, 吉田 | 分子構造総合討論会 1993年10月東広島 |
| 2) 田地川, 市ノ瀬 | 第42回光化学討論会 1993年 9月札幌 |
| 3) 田地川, 吉田 | 日本化学会春季年会 1993年3月東京 |
| 4) 田地川, 大嶽, 吉田 | 日本化学会春季年会 1993年3月東京 |

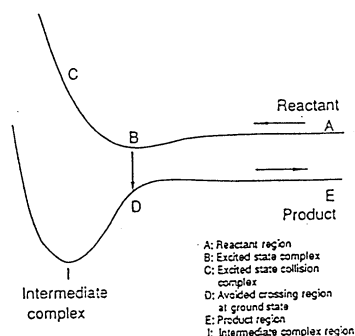


Figure 1. Schematic illustration of the reaction model for the $Ar^+ + N_2$ charge transfer reaction system. The reaction starts at the A point and leads to the product (E point).

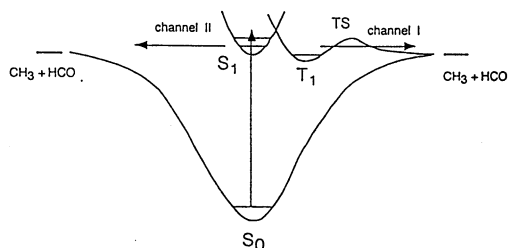


Fig.2 Schematic representation of potential energy diagram of photoexcited acetaldehyde.

酸化物高温超伝導体の電子構造計算

分	DH9	施
実	82.123	
許	51.200	

Electronic Structure Calculation of High- T_c Superconducting Oxides

○太田幸則 (名大工)、前川禎通 (名大工)、小椎八重航 (名大工)、筒井健二 (名大工)、下里亨 (名大工)

1. 研究目的・内容

強く相互作用する多電子系の示す物性の理解という問題は、最近注目されている高温超伝導や重い電子系など観測される極めて多彩な現象に裏付けられた、分子科学あるいは物性物理学の基本問題である。そこでの中心的課題は、低エネルギー磁気あるいは電荷励起を記述する電子構造の理解およびそれに基づく電子輸送現象の解明である。この分野では、強相関効果を正しく取り扱う確立された解析的手法が存在しないため、大型計算機を用いた数値的手法による研究が極めて重要な役割をはたしてきている。特にハバード模型関連の種々の単純化された模型の数値的研究には、ここ数年間に目を見張る進展があった。本プロジェクトの目的は、こういった強相関電子系の電子状態を、量子化学的ないし計算物理学的手法、特に有限格子系の数値的厳密対角化の方法および量子モンテカルロ法を用いて究明することである。こうした研究から、表題の酸化物高温超伝導体の低エネルギー電子状態を明らかにし、さらにその発現機構の解明を目指す。

2. 研究方法・計算方法

上述の研究目的を遂行するため、現実の電子系の低エネルギーに関わる本質的な部分だけを残した単純化された模型として良く知られた、ハバード模型、 t - J 模型、拡張ハバード模型、引力ハバード模型、周期アンダーソン模型、近藤格子模型等の低エネルギー励起を調べる。このような模型がどのような物理を含んでいるかを、量子化学的ないし計算物理学的手法、特に有限格子系の数値的厳密対角化の方法および量子モンテカルロ法を用いて考察する。

使用したプログラム：我々のグループが独自に開発した厳密対角化法のパッケージプログラム EHCPACK および TJPACK を用いた。これらは、基本的にはランチョス法あるいは逆反復法に基づく大規模行列の対角化パッケージであるが、ハミルトニアンを特徴づけるパラメータ、格子形、および空間群の既約表現行列を入力するだけで、低エネルギー固有状態、および種々の同時刻相関関数、動的相関関数が計算できるものである。更に、93年度は一次元拡張ハバード模型に適用できる量子モンテカルロ法のパッケージプログラム QMCPACK が完成し、新たな成果が得られた。

3. 研究成果

平成5年度に得られた代表的な研究成果を、各研究課題ごとに以下に示す。

3.1 低次元拡張ハバード模型の電子状態の研究

強相関電子系の絶縁体相へのドーピング効果によるいわゆるギャップ内状態形成の問題は、酸化物高温超伝導体の電子構造との関わりもあって、興味を持たれている重要な問題である。先年度において我々は、二次元 d - p 模型および Hubbard 模型に対して、有限サイズ・クラスターの厳密対角化の手法を用いて一粒子励起スペクトルの波数依存性を計算する事により、その低エネルギー励起を考察した [20,21,25]。

この問題は、強相関効果で電荷密度波 (CDW) を持った絶縁体となっている系を考察することにより、対比的にとらえることができる。我々は、Hubbard 模型に近接サイト間斥力を付け加えた拡張 Hubbard 模型における電荷とスピンの同時刻相関関数、一粒子励起スペクトル、及び運動量分布関数を 4×4 クラスターの厳密対角化の

方法によって計算し、ドーピングによる金属絶縁体転移とそれに伴うフェルミ面の形成の様子を調べた [*-*]。結果は次のようである。(i) half filling で $4V \geq U$ の時実現される $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ の CDW 長距離秩序は、quarter filling まで保持される。(ii) quarter filling では 2×2 の SDW 秩序が CDW と共存し、スピン自由度は $J-J'$ 模型で記述される。一粒子励起スペクトルはギャップを持ち、その大きさは $t \rightarrow 0$ の時 $\min(U, 4V)$ で決まる。(iii) half filled CDW 相における、ドーピングに伴うフェルミ準位上への spectral weight の移行は、 $\alpha\delta$ (δ はドーピング量) と書けば $\alpha \approx 1$ であり、 $V=0$ のハバード模型での $\alpha \approx 2$ と異なる。(iv) CDW 相にドーピングされたホールは最近接サイトのバリアをトンネルし、第二及び第三近接サイトへ reduced effective hopping strength を持ってホップする。ホール間相互作用は比較的小さい。(v) 運動量分布関数は、ホール数に応じて $\mathbf{k}=(\pi, 0)$ 、 $(\pi/2, \pi/2)$ 、 $(0, \pi)$ でディップを示す。(vi) これらの結果は、ドーピングによってできる準粒子が、系が含む全電子数ではなくドーピングされたホール数分の面積を囲むという意味で小さなフェルミ面を形成することを意味している。この結果は、強相関電子系のフェルミ面を考える上で興味深い材料を提供すると同時に、大きなフェルミ面が形成されると信じられている通常の Hubbard 模型に対して相補的理解を提供する。

3.2 二次元 $t-J$ 模型の超伝導: ボゴリウボフ準粒子励起と超伝導の対称性

$t-J$ 模型は、一次元系では、 J/t が大きい領域の相分離近傍のパラメータ領域において超伝導相関が最も強く発散する事など、その相図に関して理解が進んでいる。二次元系においては、有限サイズ・スケリングの解析が困難であり、一次元系に比べ理解は遅れているものの、 $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導相関の増大が quarter filling 近傍の $J/t \approx 2-3$ で存在することが、Dagotto-Riera の基底状態に関する数値的研究によって示されている。

本研究 [14,26] では、二次元 $t-J$ 模型の励起状態をランチョス法による有限系の数値的厳密対角化の方法によって計算し、超伝導相におけるボゴリウボフ準粒子の励起及びペアリング対称性を調べることにより、この模型の超伝導、特にその励起状態に関してより深い理解を得た。

有限クラスターにおいて超伝導を記述するための二種類の異常グリーン関数を本研究において提案した。これによりボゴリウボフ準粒子の励起スペクトルを直接数値計算できることとなった。我々は、 4×4 および $\sqrt{18} \times \sqrt{18}$ のサイズを持つ有限クラスターの対角化計算から、準粒子励起スペクトル、ギャップ関数、および condensation amplitude の運動量依存性を求めた。(i) 計算結果の励起スペクトルは、 $d_{x^2-y^2}$ 波を仮定した BCS 平均場理論から期待される励起スペクトルと良く対応づけられることがわかった。特に、30%から50%のドーピング領域において、(ii) ギャップパラメータは J で scale され、 $\Delta_d \approx 0.15-0.2J$ の大きさを持ち、また (ii) 準粒子の pole strength は $z \approx 0.5-1$ 程度に renormalize される。さらに、対角化の計算から得られる一粒子励起スペクトル $A(\mathbf{k}, \omega)$ 及びスピン励起スペクトル $S(\mathbf{q}, \omega)$ に超伝導によるギャップがひらく様子が demonstrate され、スペクトルの形状が、BCS 平均場理論へのマッピングという観点から良く理解されることが示された。計算結果を正しく解釈するためには、幅広いパラメータ及びドーピング領域に渡る、基底状態の対称性と運動量分布関数、ペアリングに対する同時刻相関関数、および種々の励起スペクトル等の詳しい計算結果の蓄積が必要であり、本研究はこれらの結果に基づいている。詳細は文献 [26] を参照されたい。

3.3 引力型ハバード模型におけるボゴリウボフ準粒子励起スペクトル

高温超伝導体は非常に短いコヒーレンス長を持っており、ふたつの極限、すなわち弱結合 BCS 超伝導と pre-formed boson のボース凝縮との中間領域にあると考えられている。この中間領域を調べる研究が古くからなされているが、特にその領域の低エネルギー励起についてはあまりよくわかっていない。この問題を考えるために、我々は引力の強さを自由に制御できる引力ハバード模型を考察してきた。この模型は、銅酸化物高温超伝導との関係で最近非常に注目されており、銅酸化物に直接関係するが取扱いの難しい $t-J$ 模型のような系における超伝導を考察する際に、大変よい参照系となると思われる。

本研究 [15] において我々は、BCS 超伝導の低エネルギー励起を記述するボゴリウボフ準粒子描像が、引力

の増加に伴ってどのように変更を受けるかを調べた。これは、我々が最近提案した強相関系の低エネルギー励起を調べる新しい方法 [26]、すなわち少数系におけるボゴリウボフ準粒子励起スペクトルの厳密計算法によってなされる。これにより、ある引力 (U/t) を持つ引力ハバードクラスターの低エネルギー励起が、BCS ペアリング理論におけるボゴリウボフ準粒子の描像で記述できるかどうかを直接調べることができる。

この目的のために我々は、一体の異常グリーン関数を計算し、そこから準粒子スペクトル、condensation amplitude、さらにコヒーレンス長といった物理量を計算した。計算は周期境界条件を課した 4×4 サイトクラスターに対して行った。まず $U/t = -2$ においては、スペクトルは s 波超伝導を仮定した BCS のスペクトルで大変よく記述できることがわかった。すなわち、計算されたスペクトルは、フェルミ波数の点において低エネルギーに顕著なピークを持ち、そこから離れた波数では高いエネルギーに小さいピークを示す。また超伝導ギャップは等方的である。さらに、condensation amplitude の波数依存性は、BCS 理論で期待されるものと良くあっている。しかしながら、 $U/t = -6$ になると、フェルミ波数でのピークは高エネルギー領域まで広がり、励起スペクトルが示す分散はかなり変形を受ける。すなわちこの程度の引力では、ボゴリウボフ準粒子という描像が well-defined でなくなりつつあることを示している。さらに大きな $|U/t|$ の値に対しては、スペクトルは完全にインコヒーレントなものとなってしまう、ボゴリウボフ準粒子はその意味を失う。また計算されたコヒーレンス長は、引力の増加とともに急激にしかし連続的に減少し、BCS クーパーペアから実空間強束縛ペアの状態へのクロスオーバーを良く記述している。 $|U/t| = 3 - 4$ ではコヒーレンス長は最近接格子から第二近接格子間距離程度である。

3. 4 長距離相互作用を含む次元ハバード模型の電荷及びスピン感受率

疑次元有機伝導体の物性が最近注目を集めている。例えば $(\text{NMP})_x(\text{Phen})_{1-x}(\text{TCNQ})$ は、TCNQ チェインの電子系の不安定性が $2k_f$ から $4k_f$ へ移り変わり $0.57 \leq x \leq 2/3$ では両不安定性が共存することが報告されている。これは直感的にはパイエルス不安定性からウィグナー結晶化へのクロスオーバーととらえることができる。また、 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ 、 $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ 、 BaVS_3 、 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4$ 、 PF_6 、 AsF_6) などは、スペクトル関数が低エネルギーで $\rho(\omega) \sim |\omega|^\alpha$ に従う依存性を持ち、 α の値が通常ハバード模型で期待されるものよりずっと大きくなることが知られている。こういった実験事実は、これら疑次元系においては長距離クーロン相互作用がスクリーンされず、大きな値のまま生き残っている可能性を示唆している。本研究 [16] では、長距離相互作用を含む次元ハバード模型の電荷及びスピン感受率を量子モンテカルロ法を用いて調べ、また α の値を厳密対角化法を用いて調べた。そして、長距離相互作用が電荷感受率に $2k_f$ と $4k_f$ の異常を同時にもたらすことを実証し、また α の値は相互作用のレンジが広がるほど大きくなり 1 を越える可能性があることを示した。

謝辞

表題の研究の平成 5 年度分は、学振特別研究員の Robert Eder 博士、および大学院生の柚木清司氏、中内章博氏との共同研究によるものであり、その貢献に感謝します。

4. 発表・出版実績または予定

4. 1 発表

- [1] 太田、筒井、小椎八重、前川: LT20、1993 年 8 月オレゴン (USA).
- [2] 筒井、太田、小椎八重、前川: 日本物理学会、1993 年 10 月岡山.
- [3] 柚木、筒井、太田、前川: 日本物理学会、1993 年 10 月岡山.
- [4] 太田、下里、Eder、筒井、前川: 日本物理学会、1993 年 10 月岡山.
- [5] 太田、下里、Eder、筒井、前川: 「超伝導の科学」科研費理論班研究会、1993 年 11 月西丹沢.
- [6] 太田、下里、Eder、筒井、前川: 「超伝導の科学」科研費物性班研究会、1993 年 11 月瀬戸.
- [7] 筒井、太田、前川: 「超伝導の科学」科研費物性班研究会、1993 年 11 月瀬戸.

- [8] 太田: 「計算物性物理」科研費研究会、1994年1月東京.
- [9] 前川: 「超伝導の科学」科研費研究会、1994年1月東京.
- [10] 太田、下里、Eder、筒井、前川: 日本物理学会、1994年3月福岡.
- [11] 中内、太田、Eder、筒井、前川: 日本物理学会、1994年3月福岡.
- [12] EDER、太田、前川: 日本物理学会、1994年3月福岡.
- [13] 柚木、筒井、太田、前川: 日本物理学会、1994年3月福岡.
- [14] 太田、下里、Eder、前川: M²S-HTSC、1994年7月グルノーブル (発表予定).
- [15] 太田、中内、Eder、筒井、前川: M²S-HTSC、1994年7月グルノーブル (発表予定).
- [16] 柚木、筒井、太田、前川: M²S-HTSC、1994年7月グルノーブル (発表予定).
- [17] 前川、太田: SCES'92、1994年8月アムステルダム (発表予定).
- [18] 前川、筒井、太田、Dagotto、Riera: SCES'92、1994年8月アムステルダム (発表予定).

4. 2 出版

- [19] 太田、筒井、小椎八重、下里、前川: *Physica B* **186-188**, 928 (1993).
- [20] 太田、筒井、小椎八重、前川: *Physica B* **194-196**, 1569 (1994).
- [21] 前川、太田、筒井: *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1085 (1993).
- [22] Eder、太田: *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2816 (1994).
- [23] Eder、太田: *Phys. Rev. B* (印刷中)
- [24] Eder、太田、下里: *Phys. Rev. B* (印刷中)
- [25] 太田、筒井、小椎八重、前川: *Phys. Rev. B* (投稿中).
- [26] 太田、下里、Eder、前川: *Phys. Rev. Lett.* (投稿中).
- [27] Eder、太田: *Phys. Rev. Lett.* (投稿中).

分子動力学法による過冷却液体の構造解析

Structural Analysis of Supercooled Liquids

(明治・理工・精密)° 円谷和雄, 青木優,

小川一夫, 大竹誠, 堀芳行,

光成孝史, 高山由人,

分	DI8	施
実	11,353	
許	8,000	

1. 研究目的, 内容

ランダム系の構造における微視的な情報を実験により解析するのは困難である。これは、実験解析手段に制限があるからである。本研究では、分子動力学法を用いて、ランダム系の構造解析を行う。この手法では、系の任意の変数を固定あるいは変動させることができ、個々の原子の位置と速度の時間発展を得ることができる。この情報をもとに局所構造を解析することができる。解析の対象としてはアモルファスシリコンを選ぶ。解析方法としては、1) ボロノイ多面体解析法による局所構造解析[2]、2) リカージョン法によるガラスの局所振動状態密度解析[3]、3) 混合基底法による電子構造解析である[1]。

2. 研究方法, 計算方法

(1) ボロノイ多面体による共有結合ガラスの局所構造解析[2]

ランダム系における原子の空間配置には動径分布関数を用いることが多い。この関数は任意の原子を中心にして動径距離 r における原子の存在確率の平均値を表す。しかし、動径分布関数は配置原子の空間分布に関する情報を与えないという欠点がある。そこで、本研究では、ボロノイ多面体解析法を用いる。この方法は、配位原子の立体的な相関解析が可能である。解析対象としてモデルシリコンガラスを選ぶ。StillingerとWeberによる3体間ポテンシャルを用い、モデルガラスを分子動力学法により作成する。共有結合ガラスにおけるボロノイ多面体解析の前例はこれまで皆無である。

(2) 共有結合ガラスの局所振動状態密度解析[3]

ガラス状態の振動状態密度曲線は系全体の平均量のみがこれまで解析され、局所構造と振動状態密度との関連は皆無である。われわれはリカージョン法による局所振動状態密度解析コードを作成し、これを用いてモデルシリコンガラスにおける局所構造と局所振動状態密度を解析する。局所構造の解析にはボロノイ多面体解析法をもちいる。

(3) 混合基底法による電子構造解析[1]

経験的ポテンシャルを用いる分子動力学法には使用するポテンシャルの正当性に限界がある。第一原理分子動力学法はこの欠点を克服し、より現実に近い結果を与える。これには多くの場合、波動関数を平面波で展開する擬ポテンシャル法が用いられている。しかし、この方法はアルカリ金属と共有結合結晶にのみ適用でき、周期列第1列元素および遷移元

素への適用には限界がある。これを克服するために、擬ポテンシャルの改良あるいは基底関数の変更が試みられている。ここでは混合基底関数法を用い、波動関数を平面波と原子軌道との和によって表す。

3. 研究成果

(1) ボロノイ多面体による共有結合ガラスの局所構造解析[2]

共有結合ガラスのボロノイ多面体は、大きな面積でもちかつ辺数の多い多角形と小さな面積をもつ3角形で形成される。512個の系において500種の多面体の種類があらわれる。面積が小さい多角形は原子間距離の大きな配位原子とによって構成される2等分面によって構成される。最近接原子(結合原子)との2等分面によってボロノイ多面体を構成すると、得られるボロノイ多面体は単純な構造になる。これをもちいシリコンガラス構造を解析する。共有結合ガラスは10%程度の5配位原子を含む結晶、すなわち結晶格子欠陥に富む結晶とみなすことができる。

(2) 共有結合ガラスの局所振動状態密度解析[3]

配位数が4配位から5配位へと増加すると、局所振動状態密度曲線における横波光学モードのピークが下がる。また、配位原子のうちボロノイ指数(2, 3, 0)をもつ原子数が増加すると、中心原子の横波光学モードのピークの高さが低下する。また、横波音響モードのピーク高さは局所構造に鈍感である。さらに、局所状態密度曲線の原点近傍の勾配はガラスの局所構造に鈍感である。ガラスにおけるparticipation ratioとこの勾配との関係に関する最近の研究を議論している。

(3) 混合基底法による電子構造解析[1]

平面波と原子軌道関数との和を波動関数として、Bachelet, Hamann, Schlueterによる擬ポテンシャルを用い、8個のシリコン原子を含む単純立方スーパーセルの電子系の全エネルギーを計算する。その極小値の格子定数は実験値と2%以内で一致する。固有値問題は、Car, Parrinelloの方法をもちい動力学的に解く。原子軌道関数を使用すると、同じ精度の全エネルギーを得るのに平面波数が減る。

4. 学会発表

(1) 円谷・小川・堀：日本物理学会 年会 (福岡 1994年3月)

5. 論文

(2) K. Tsumuraya, K. Ishibashi and K. Kusunoki, Phys. Rev. B47, 8552 (1993)

(3) K. Ishibashi, K. Tsumuraya and S. Nakata, J. Chem. Phys. *in Press*

分	DI9	施
実	146,172	
計	140,000	

○加藤重樹、森田明弘、鶴澤武、中島徹、佐藤啓文、林重彦、内山泰、窪田裕之、中野晴之（京大理）

1. 研究目的・内容

本研究では気相及び液相中での化学反応の分子論的なメカニズムを、分子軌道計算及び分子動力学シミュレーションを用いて明らかにすることを目的としている。本年度は

- (1) 一重項励起グリオキサールのアルゴン衝突励起系間交差
- (2) 溶液内 Grignard 反応の反応機構
- (3) メタノール溶液内の DMA BN 分子の T I C T 状態生成の動力学を行った。

2. 研究方法・計算方法

分子軌道計算に対しては、HONDO7, HONDO8.4, GAUSSIAN92 及び Buenker 等による MRDCI のプログラムを用いた。ただし (1) での Breit-Pauli スピン軌道相互作用の計算、及び (2) での誘電連続体溶媒中での反作用場を取り込んだ SCF 計算の部分は自作のものである。(3) での分子動力学シミュレーションとその解析のプログラムは全て自作である。

3. 研究成果

(1) 一重項励起グリオキサールのアルゴン衝突誘起系間交差

気相中において、グリオキサール分子では、一重項の第一励起状態 (S_1) から三重項の第一励起状態 (T_1) への系間交差はほとんど起こらないが、アルゴン原子と衝突することにより容易に系間交差が誘起され、またその遷移強度は衝突分子間の配向によって大きく異なることがファンデルワールス錯体を用いた実験等によって示唆されている。それらの結果からグリオキサール分子の分子面内からアルゴン原子が近づく場合に特に上記の遷移が起こり易いことが分かっているが、この現象に関しては一酸化炭素分子のスピン軌道カップリング定数と酸素原子のスピン軌道カップリング定数の大きさの違いやグリオキサール分子の一重項の第一励起状態 (S_1) の電子配置 ($n\pi^*$) などから定性的な説明がなされているにすぎない状態である。本研究では、非経験的分子軌道計算及び動力学的手法によりこの反応を理論的に解明することを試みた。まず、MCSCF法によってグリオキサール分子の基底状態 (S_0)、一重項の第一励起状態 (S_1) 及び三重項の第一励起状態 (T_1) の最適化構造とそのエネルギーを求め、またMRSDCI法により先に得られた最適化構造でのエネルギーを求めた。その結果、最適構造に関してはすべての状態について実験的に示唆されている C_{2v} の対称性を有する構造にほぼ等しく（厳密には両第一励起状態 (S_1 , T_1) に対しては C_{2h} の対称性となる構造を中心にしたダブルウェル型をなしていたがこれはMCSCF法を用いたことに起因していると考えられる）、エネルギーに関しては実験値に近い値を得た（特にMCSCF法の最適化構造でのエネルギー計算値は実験値をほぼ

再現していた)。また、 C_{2h} の対称性を保持しながらMCSCHF法で構造最適化を行った際の一重項の第一励起状態(S_1)の最適構造での分子軌道を用いたMRSDCI計算においても実験値に近いエネルギー値が得られた。次に、グリオキサールの構造を一重項第一励起状態の最適化構造に固定し、方向と距離を変数としてアルゴン原子を配置し、CASCHF法によってそのポテンシャルエネルギー及び一電子軌道を計算し、その一電子軌道を用いてCI法により一重項及び三重項第一励起状態の波動関数を決定し、またブライトパウリのスピン軌道相互作用ハミルトニアン of the行列要素及び遷移確率を求めた。約100点の核配置における計算によって得られたエネルギー値を解析した結果、ポテンシャルエネルギーはグリオキサール分子とアルゴン原子との間の距離の解析関数により小さな誤差で再現できた。また、スピン軌道相互作用ハミルトニアン of the行列要素に関しては、単分子状態におけるグリオキサールの一重項と三重項間のスピン軌道相互作用の行列要素は 10^{-2}cm^{-1} のオーダー程度であることが実験的に知られているが、この計算でも同程度の値が得られた(0.025cm^{-1})。また、 5kcal/mol の初期並進エネルギーを与えてアルゴンをグリオキサールに近づけた際には、アルゴン原子の配向によってスピン軌道相互作用の行列要素は最大で約100倍にも達することが分かった。現在このポテンシャル関数及びスピン軌道相互作用ハミルトニアン of the行列要素を基にして、この系間交差反応がグリオキサール分子とアルゴン原子の衝突によって引き起こされると考え、与えられた初期並進エネルギーに対して様々な方向からアルゴン原子をグリオキサール分子に近づけたときの遷移確率の計算を実行中である。

(2) 溶液内 Grignard 反応の反応機構

Grignard反応は極性溶媒中で起こる代表的な有機金属反応であるが、その反応機構は未だ知られていない。近年実験的にはラジカル種を介して反応が進行する事を示唆する結果が見いだされているが、明確な反応経路を決定するには至っていない。特に最近丸山らはその反応途上で二量体型錯体の生成を提案して以来、錯体の生成を示唆する実験結果が幾つか報告されており、興味深い。一方で理論的な研究はGrignard試薬に対しておこなわれているものの、反応機構に関して取り扱った例はない。そこで本研究では塩化メチルのGrignard試薬とアセトンとの反応について、*ab initio*分子軌道法を用いて調べた。

反応経路として予想され得るのは主に(1)Grignard試薬からケトンへアルキル基が協奏的に転移するpolar機構、(2)Grignard試薬とケトンが内部で電子移動反応が起こした錯体をつくり、一旦アルキル基がラジカルとして遊離した後にケトンと再結合する機構、の二つが考えられる。実験的にはケトンが溶媒から水素を引き抜いた副生成物が見いだされている。これはケチル種が反応中に生成していること、従って反応機構として(2)が有力であることを示唆している。そこでまず、(1)の反応機構について調べるために、図1の様に反応座標をとってアルキル基が転移する経路について調べた。その結果反応障壁は約 30kcal/mol に達し、この機構での反応が極めて不利であることがわかった。ついで、(2)の機構については電子移動した状態を調べた。しかし、これらの電子状態はエネルギー的に高く、電子移動は起こりにくいと考えられる。さらにこの機構では電子状態が顕著に変化するので溶媒(THF)との相互作用により、ポテンシャル面が変化することが予想されるが、鏡像近似をもとにした計算では反応の様相を変化させるほど溶媒の効果は大きくないことが分かっ

た。

一方、丸山らによって示唆された二量体型の錯体は MgCl_2^{2+} の二価陽イオンを核として、そこからの電子移動によって生じたアセトンのラジカル陰イオンとメチルラジカルとが各二分子づつ緩く結合した構造をしていることがわかった (図2)。この錯体はラジカル間の相互作用が弱いため、一重項、三重項及び五重項状態が擬縮重している。ケトンの配置によって二つの異性体が考えられるが、今回の計算の精度範囲では同程度の安定性をしめしており、いずれが優位かを見いだすことはできなかった。この錯体はエネルギー的に極めて安定で、反応はその後、再度分子内電子移動過程を経て、メチルラジカルが解離していくことで進行する。また、溶媒による安定化は各異性体で同程度であり、反応機構に大きな影響はないものと考えられる。

錯体の安定性は種に Grignard 試薬のイオン化ポテンシャルとケトンの電子親和力に起因しており、一般の他の置換基についてもこれと同じ反応機構をとると考えられる。

(3) メタノール溶液内の DMA BN 分子の TICT 状態生成の動力学

4-(N,N-dimethylamino)benzonitrile (DMABN) 分子は S_2 励起状態において、分子内電荷移動がジメチルアミノ基の回転によって誘起され、ジメチルアミノ基のベンゼン環平面に対するねじれ角 τ が 90° のとき、いわゆる twisted intramolecular charge transfer (TICT) 状態をとる。我々は、この TICT 状態生成反応に対し、分子動力学法等の手法を用い反応モデルを構築することにより、メタノール溶媒中における反応の動力学を理論的に解明することを試みた。

まず、分子動力学計算によって、反応の自由エネルギー面を計算した。その際、反応座標として τ と溶媒和座標 s を選んだ。ここで、溶媒和座標として、ほぼ共有対的な電子構造をもつ S_1 状態と S_2 状態のポテンシャルエネルギー差をとった。結果は、 τ 方向に関しては反応障壁が存在し、 s 方向の自由エネルギー曲線は調和曲線によくあらわされた。

反応の自由エネルギー面が得られたので、その上での反応動力学を議論するために、反応モデルとして、 s 方向には線形応答が成り立つとし溶媒の揺らぎを調和型熱浴として扱うハミルトニアンを考え、 τ と s に関する運動方程式を導いた。そのときあらわれるパラメータは分子動力学計算から得た。その結果、 τ を固定したときには、溶媒和座標方向の運動は一般化されたランジュバン方程式 (GLE) で表された。その摩擦核は 19fs と非常に速く減衰する。また慣性項は小さく、結局、溶媒和座標方向の運動は過減衰ランジュバン方程式でよく近似できた。したがって溶媒和座標の緩和は指数関数的に減衰し、その緩和時間は τ にあまりよらず、0.15ps と非常に短いことがわかった。この緩和は、平衡分子動力学計算によって計算された溶媒和座標の自己相関関数と比較され、反応に最も影響のある緩和の初期に関して両者は良い一致をみせた。そこで、その過減衰ランジュバン方程式を用いて、 τ に関する運動方程式を導いた。その結果、溶媒和座標の揺らぎが τ に対して、乱雑及び散逸力として結合していることがわかった。また、溶媒和座標に対する熱浴のモードと直接結合している項などが現れた。それらの項に現れる係数を見積もることができなかったため、 τ の運動を GLE で近似し、その乱雑力 F_τ を分子動力学計算から直接求めた。得られた摩擦核は、64fs のガウス型減衰を示し、反応体及び障壁領域において、その時間的振る舞いはあまり変わらなかった。一方、その大きさは、障壁領域において、著し

い増加を示した。

さらに反応速度を見積もるために、その τ の GLE に対し stochastic trajectory 計算をおこなった。得られた反応速度の逆数はおよそ 16ps で、実験で報告されている値とよく一致している。また反応の時間スケールは溶媒和座標の緩和のそれに比べて非常に長いことがわかった。これは、この反応速度が誘電緩和時間にあまりよらないことを示唆している。また、この反応に対する透過係数を見積もったところ、0.5 と小さい値が得られた。従って、反応の動力学に対する溶媒の揺らぎの効果は大きいと言える。

この研究では、溶媒の揺らぎを二つの寄与に分離して考えてきた。それはすなわち、溶媒和座標に沿った GLE であらわされた運動と、その GLE を導く際に射影されて落とされた溶媒和座標に対する熱浴の運動である。そこで、反応動力学に対する溶媒和座標の揺らぎの寄与の大きさを見積もるために、 $F\tau$ と溶媒和座標の揺らぎの相関関数を計算した。その結果、溶媒和座標の揺らぎと τ の動力学の間の相関は小さく、その両者とも、溶媒和座標に対する熱浴の揺らぎによって駆動されていると考えられる。

4. 発表・出版実績または予定

- ・林・加藤 化学反応討論会 京都1993年6月
- ・林・加藤 分子構造総合討論会 広島1993年10月
- ・林・安藤・加藤 J. Phys. Chem. 投稿中

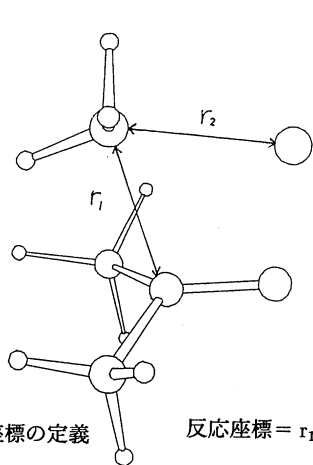


図1 反応座標の定義

反応座標 = r_1, r_2

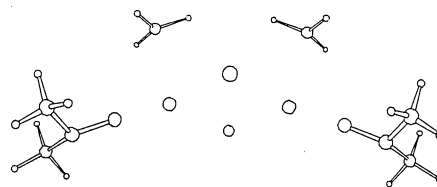


図2 安定構造の一つ (C_{2v} 型)

分	DJ2 施
実	26,249
許	26,000

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

実験技術の進歩により、単純なモデルだけで説明できない現象が多くなった。原子数の大きい系、あるいは複雑な系にたいして密度汎関数法が広範囲な分野で用いられるようになったが、また多くの問題もかかえている。本研究では、それらの中から幾つかの重要な問題点に注目し研究する。その一つは微粒子・表面、固体などの複雑な大きな系の動力学計算を行うためには、従来の方法では計算時間がかかるため、より簡単な方法が望まれることである。そこで、厳密に定義された一電子モデルハミルトニアンを導入を試みる。二つめは、電子相関の強い系にたいして、密度汎関数近似はどの程度定量的に記述可能かである。そのために3d, 4f電子系のバンド計算結果と実験結果の定量比較を行い、局所密度汎関数近似の改良法(SIC)について調べる。

2. 研究方法と研究成果

2. 1 一電子描像による超微粒子の結合エネルギー

1) 研究方法

一電子軌道エネルギーの和により結合エネルギーを精度よく定量的に求められる新しい有効1電子エネルギーハミルトニアンを導入する。それは密度汎関数のエネルギー勾配法を利用することにより、結合エネルギーが遷移軌道エネルギーから得られることを証明できるが、その有効性について検討した。具体的にはクラスター M_n の結合エネルギーは次のように計算される:

$$E(M_n) - n E(M) = (E(M_n) - E(M'_n)) + (E(M'_n) - n E(M')) + n (E(M') - E(M)).$$

ここに M'_n を結合エネルギーの分かっている基準クラスターとすると、右辺第2項以下は既知なので、右辺第一項を求めればよい。 M' の取り方として、原子芯や中性原子などいろいろ考えられる。

2) 研究成果

Si_2 の結合エネルギーの結合距離依存を $E(Si_2) - E((Si_{4+})_2)$ を利用して求めると、遷移軌道エネルギーの和から求めた全エネルギー (Si_{4+} と Si 原子の全エネルギー差を加えていない) を通常の計算で行った結果と比べると良い一致をした。これは、遷移軌道エネルギーの原子間距離変化により結合距離の安定性を議論することができることを意味する。同様に C_2 , Na_2 , Mg_2 , K_2 等の分子構造、結合エネルギーなども簡単に計算できることが得られた。また Na_6 , Na_{13} , Na_{35} クラスターに対して、立方対称を仮定してその大きさをかえて結合距離を求めると、定量的にも正しい結果が得られる。遷移軌道エネルギーは基底状態の一電子軌道エネルギーの距離依存と似ているが、エネルギースケールが全く違う。従って、微粒子の構造安定性を基底状態の一電子軌道エネルギーではなく遷移軌道エネルギーで議論した方がよいことが分かった。

2. 2 Au 微粒子の構造と電子状態

1) 研究方法

金の微粒子は、アルカリ金属原子と同様にジェリウムモデルの電子殻構造による魔法数が成立するかどうか、問題となる。そこで、正20面体構造のAu55の電子構造を重い原子にも有効なノルム保存擬ポテンシャルLCAO法により計算する。

2) 研究成果

計算結果による電子構造は、エネルギーギャップ0.4 eVと小さいが、HOMO、LUMO軌道付近のエネルギー準位、軌道の形とも6s電子によるジェリウム球の電子構造に近いことがわか。Au微粒子は電子顕微鏡で観測できるので、魔法数などの成因過程を調べるのに適していると思われる。

2. 3 自己相互作用を補正した密度汎関数による3d, 4f-電子系のバンド構造

1) 研究方法

放射光技術の急速な発展により、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次元スピン運動量分布(3D-SPMD)が得られるようになった。この3D-SPMDおよびCuの高分解能コンプトンプロファイルを、FLAPW法およびLSDの自己相互作用補正(SIC)して計算する。またf-電子系RNi(R=Pr, Nd, Sm, ...)において、f-電子が遍歴的とみなされるR=Ceを選択し、f-電子がフェルミ面構成に関与するかどうかを調べる。方法として、複雑な結晶構造で充填度が悪い物質であることを考慮しFLAPW法で計算をし、実験との比較からf-電子の関与について調べる。

2) 研究成果

(a) Feの3D-SPMDを<100>方向で $k_z=0$ の面と、<110>方向で $k_z=0$ の面で切断した面について実験結果と比較すると、定量的にかなり一致することが分かった。理論値は第一ブリルアンゾーン内でs-p-電子の負のスピン分極について実験値より少し大きくなったが、ウムクラップ過程でのスピン分極を少し大きく見積もり過ぎているためとわかった。又、CuのコンプトンプロファイルをLDAとそれにSICを取り込んだ計算をFLAPW法で行った結果を実験と比較したところ、LDA内のみでの計算結果と実測値の不一致がSICを考慮することで改良されることがわかった。

(b) LaNiとCeNiの電子構造をFLAPW法で計算し、それらのフェルミ面を求めた結果、両者でフェルミ面の形が全く異なり、それらのdHvA振動ブランチは実験と良く対応することがわかった。すなわち、これらの結果はCeNiにおいて、そのf-電子は遍歴的であり、フェルミ面構成に重要な寄与をしている事を示している。このことは、Ce化合物でそのf-電子が遍歴的な振る舞いを示す証拠になると共に、CeNiをベースとした3元化合物は半導体的近藤効果を示す物質の特異性を調べる際、第一ステップの貴重な物質になるものと思われる。

3. 発表・出版実績又は予定

里子: 日本物理学会 1993年(秋)岡山; 1994年(春)福岡

SATOKO: to be published

久保: 日本物理学会 1993年(秋)岡山; 1994年(春)福岡

KUBO: Physical Review Letters 70,1537(1993)

KUBO: Physica B 186,132(1993); Physica B186,169(1993)

分 DJ7 施
実 35,060
許 38,400

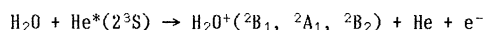
高励起状態の関与する化学反応の理論的研究

Theoretical Study on Chemical Reactions of Highly Excited States

○石田俊正（静岡大教養）

1. 研究目的

第1種超励起状態の崩壊過程であるベニングイオン化は、気相、液相、固相のいずれでも実験的研究がなされているが、共鳴エネルギー幅の計算が難しいこともあり、理論的研究は少ない。今年度は、



の系について、昨年度の共鳴状態ポテンシャル V^* 、エネルギー幅 Γ_1 の計算結果に基づき、古典トラジェクトリ計算を行い、断面積の衝突エネルギー依存性、および、標的 H_2O 分子の回転温度依存性を調べ、回転温度の低下による断面積の衝突エネルギー依存性の変化を予測した。

2. 研究方法・計算方法

トラジェクトリ計算を行うために、 V^* と Γ_1 について関数フィットをした。 V^* 面は、1次、2次、6次、指数関数項からなる原子間距離の関数に最小2乗法であてはめた。 Γ_1 面は、動径方向は3次スプライン関数に、角度方向は球面調和関数に、それぞれあてはめた。

4次のAdams-Moulton法でトラジェクトリを追いながら、エネルギー幅に基づき、イオン化確率を評価した。 H_2O 分子は剛体回転子として取り扱い、回転状態を対称コマ分子で近似した。フィット関数にクーロン項を含むので、テスト計算をしたのち、 $\text{H}_2\text{O}-\text{He}^*$ の初期距離を30Åとし、各断面積を求めるために、2000本のトラジェクトリ計算を行った。速度依存性のグラフを H_2O の回転温度 $T_{\text{rot}} = 0, 150, 300$ Kで得た。また、トラジェクトリの解析のため、オパシティ関数、各トラジェクトリの反応確率を求めた。

3. 研究成果

図1に、 $T_{\text{rot}} = 300\text{K}, 0\text{K}$ の全イオン化断面積および $\text{B}_1, \text{A}_1, \text{B}_2$ 状態への部分イオン化断面積の衝突エネルギー(E)依存性を0.05eV~1eVで示した。 $T_{\text{rot}} = 300\text{K}$ (図1a)では、 $E = 0.3 \sim 1.0\text{eV}$ に全断面積・部分断面積がいずれもほぼ一定か、わずかに減少している領域が現れた。これは、0.05~0.3eVで実測されている部分断面積がほぼ一定であることと定性的に一致している。また、 A_1 状態へのイオン化断面積が相対的に大きいことも実測と一致している。オパシティ関数および各トラジェクトリのイオン化確率から、(1) 衝突エネルギーが小さいときには、ポテンシャルの引力部に引き込まれたトラジェクトリは、ほぼ完全にイオン化する (2) 衝突エネルギーが増加すると、ポテンシャルの引力部に引き込まれても、完全にイオン化しなくなることが示唆された。これは、標的が原子の場合の描像と一致している。

$T_{\text{rot}} = 0\text{K}$ の場合 (図1b)、 $T_{\text{rot}} = 300\text{K}$ に比べ、全断面積は全エネルギー領域で増加するが、特に、衝突エネルギーの小さい領域で著しく、その結果、負のエネルギー依存性を示す領域が広がることがわかる。また、 $T_{\text{rot}} = 300\text{K}$ でも主要なイオン化状態であった A_1 状態へのイオン化がさらに促進される。

ベニングイオン化において全断面積の負のエネルギー依存性は、原子のような球対称ポテンシャルの場合では、衝突エネルギーがポテンシャルの井戸の深さ V_{min} に比べて小さいかあまり大きくないときに見られる。この系と同程度の V_{min} (=0.5eV) をもつ球対称ポテンシャルの場合、計算した全領域で、負の依存性を示すと考えられる。実際、配向を固定して、ポテンシャルが引力的である H_2O の非共有電子対側の C_2 軸方向からのみ He^* を衝突させるようにして計算を行うと、負の依存性を示した。したがって、負のエネルギー依存性を示す領域が広がったのは、回転速度が遅くなることにより、トラジェクトリがポテンシャルの引力部に捉えられやすくなったためであると推測される。

以上の推測を確かめるため、回転温度の効果の大きい低衝突エネルギーでのトラジェクトリの挙動を調べた。 $E = 0.05\text{eV}$ のときのオパシティ関数を求めた。衝突径数 b が2, 4 Å のとき、 $T_{\text{rot}} = 300\text{K}$ で、反応確率はそれぞれ0.17と0.06であったのが、 $T_{\text{rot}} = 150\text{K}$ で、0.35と0.16、 $T_{\text{rot}} = 0\text{K}$ で、0.99と0.90になった。回転温度の低下により、反応確率が高まることがわかる。

さらに詳細に検討するために、各トラジェクトリについての全イオン化確率を求め、図2に示した。E=0.05eV では、H₂Oの回転温度に依らず、トラジェクトリはほぼ完全にイオン化するものとほとんどイオン化しないものとに二分された。この結果は、He*がH₂Oにある程度以上近づけると、ほぼ完全にイオン化するという描像を示唆するが、実際、H₂O-He*距離の最小値と衝突径数bの相関を調べることにより裏付けられた。ただし、衝突径数がある値で、反応確率が0から1に変化するという、orbitting modelでは表現できない結果になっている。これは、ポテンシャルの異方性のためと考えられる。T_{rot}=300K(図2a)では、衝突径数のすべてにわたってほとんどイオン化しないトラジェクトリが存在するが、T_{rot}=0K(図2b)では、b=0~3Åのトラジェクトリがほぼ完全にイオン化するようになった。衝突径数の小さなトラジェクトリがH₂Oの回転温度が低くなると、ポテンシャルの引力部に引き込まれ、ほぼイオン化するようになるものと考えられる。

また、H₂O*-He距離が最小になったときの点のH₂OのC₂軸からはかった角度θ_{min}を調べ、このθ_{min}と全イオン化確率との関係をやはりE=0.05eVで図3に示した。Γ₁はH₂O-Heの距離に対して指数関数的に減少するので、θ_{min}は最も遷移を起こしやすい点でのH₂OとHeの配向を示す尺度であると考えられる。T_{rot}=300K(図3a)でθ_{min}は0~180°に分布しているが、T_{rot}=0K(図3b)では、θ_{min}は0~70°に分布するようになる。共鳴ポテンシャルV*は、θ=0~30°の領域で引力的であるので、T_{rot}の低下に伴い、トラジェクトリが引力部に引き込まれていることがわかる。この傾向は、程度は小さいが、E=1eVのトラジェクトリの場合にもあてはまった。

以上より、H₂Oの回転温度の低下により、トラジェクトリが相互作用ポテンシャルの引力部に引き込まれるということが確認された。さらに、エネルギー幅の結果を合わせると、ポテンシャルの引力部では、A₁状態へのイオン化が起りやすいので、ポテンシャル井戸によるトラジェクトリの引き込みによって、T_{rot}の低下でA₁状態へのイオン化が相対的に増加することも説明できる。

計算の結果から、超音速自由噴流などにより回転温度を下げると、(1)全断面積の増加、(2)負のエネルギー依存性が強くなること、(3)A₁状態へのイオン化断面積の増加が予測される。

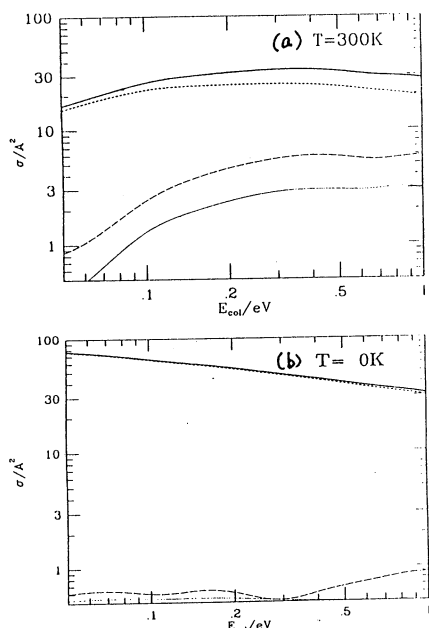


図1. イオン化断面積の衝突エネルギー依存性

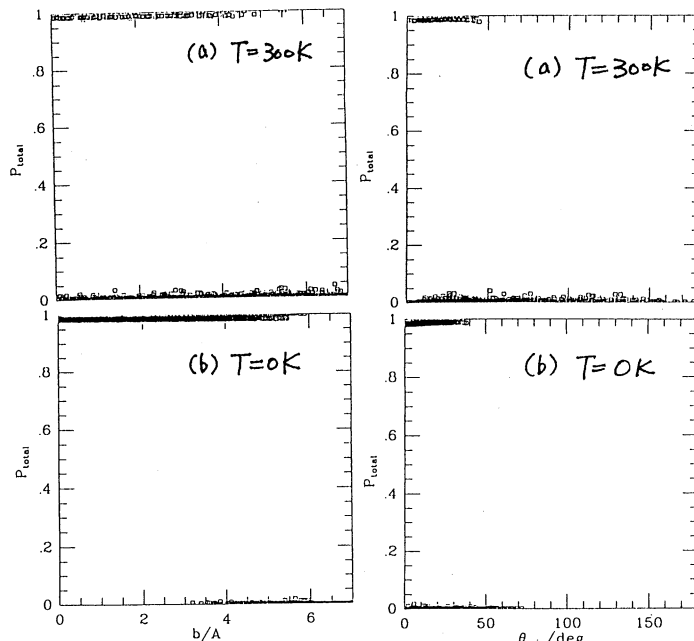


図2. 各トラジェクトリの全イオン化確率P_{tot}の衝突径数依存性

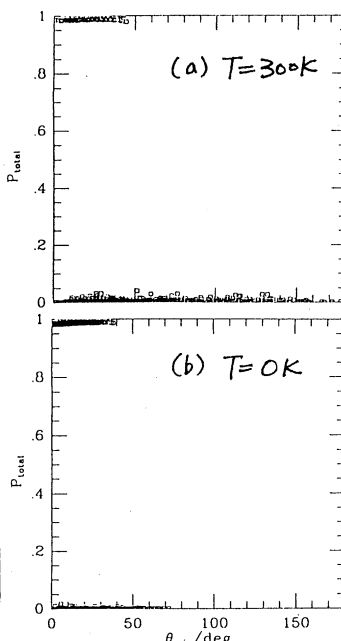


図3. 各トラジェクトリの全イオン化確率P_{tot}のθ_{min}依存性

4. 発表・出版実績

石田 Chem. Phys. Lett., 211, 1-6(1993).

石田 The Third World Congress of Theoretical Organic Chemists, I-1-2, 1993年7月, Toyohashi

石田 日本化学会第67春季年会 2A4 03, 1994年3月東京

分 DK4 施
実 17,730
許 17,600

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基準振動解析

Studies on the structure and vibrational analysis of photo-excited 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

本研究では、励起状態やカチオンラジカル (CR) などの短寿命過渡分子種について分子軌道計算を行い、その構造や分子振動についての知見を得ることを目的としている。今年度の研究では、PPD (para-Phenylenediamine) 及びその誘導体であるTMPD (Tetramethyl-p-Phenylenediamine) の基底状態、CR、最低励起三重項状態 (T₁) について計算を行い、その構造や振動モードなどについて検討を行った。また、アントラセンやカルバゾールのような複合環状分子の振動モードは非常に複雑なものであると予想され、基底状態についてもはっきりとはわかっていない。今回、カルバゾールについてもその基底状態の振動計算を行った。

2. 研究方法

各分子・状態について、まず非経験的分子軌道計算を行い、構造最適化および力の定数を計算した。PPDの計算はM680H上で Gaussian86 によって計算を行い、カルバゾールはSX-3上で Gaussian92 を用いて計算した。基底関数には窒素原子上に分極関数を導入した4-31G(N*)を用い、すべて Hartree-Fockレベル (RHF、UHF、ROHF) で計算した。

次に、この力の定数を分子内対称座標系に変換し、スケール因子で補正して基準振動計算を行った。スケー

表1 PPD、TMPDの最適化構造

	PPD (X=H)			TMPD (X=Me)		
	S ₀	CR	T ₁	S ₀	CR	T ₁
C ₁ -C ₂	1.387	1.423	1.418	1.393	1.425	1.422
C ₂ -C ₃	1.381	1.350	1.412	1.380	1.352	1.413
N-C ₁	1.411	1.329	1.340	1.411	1.336	1.346
C ₂ -H	1.073	1.071	1.071	1.068	1.067	1.066
N-X	0.999	0.997	0.994	1.453	1.467	1.458
∠C ₁ NX	112.5	121.5	120.8	116.6	120.9	120.9
∠XNX	108.9	117.0	118.0	114.1	118.2	118.2
θ	46.3	0.0	6.6	33.0	0.0	0.0
対称性	C _{2h}	D _{2h}	C _{2h}	C _{2h}	D _{2h}	D _{2h}

θはNX₂平面とC₁C₂C₃平面のなす角度

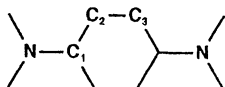


表2 基底状態の基準振動計算

	--Normal--		---D _h ---		--ND _h , D ₁₂ --		P. E. D. (%)
	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	
PPD	1647	1643	1636	1624	1636	1636	8a(48)/NI2sci. (37)
	1622	1625	1606	1156	1158	1158	NI2sci. (65)/8a(30)
	1271	1272	1260	1276	1300	1300	N-Ph(59)/1(34)
	1174	1177	864	1175	1182	1182	9a(74)
	847	837	795	837	825	825	1(58)
	468	460	456	452	441	441	6a(72)
TMPD	1621	1643	1621	1643	1621	1643	8a(77)
	1477	1499	1477	1499	1477	1499	Me def(82)
	1442	1474	1442	1474	1442	1474	Me def(85)
	1409	1453	1409	1453	1409	1453	Me def(103)
	1340	1345	1340	1345	1340	1345	N-Ph(49)
	1204	1218	1204	1218	1204	1218	9a(71)
	1153	1152	1153	1152	1153	1152	Me roc. (52)
	1137	1117	1137	1160	1137	1117	Me roc. (86)
	940	947	940	926	940	947	N-Me(57)/1(27)
	778	781	778	735	778	781	6a(33)/1(24)
	512	523	512	515	512	523	N-Me sci. (56)/6a(32)
	312	321	312	300	312	321	6a(25)/N-Me sci. (14)

表3 CRの基準振動計算

	--Normal--		---D _h ---		--ND _h , D ₁₂ --		P. E. D. (%)
	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	
PPD	1658	1689	1652	1678	1659	1685	8a(53)/N-Ph(27)
	1644	1629	1622	1619	1448	1481	NI2sci. (71)/8a(22)
	1423	1440	1415	1430	1204	1204	N-Ph(57)/1(18)
	1184	1192	862	859	1166	1149	9a(78)
	840	816	806	785	824	802	1(79)
	467	456	463	452	456	439	6a(81)
TMPD	1629	1657	1602	1630	1626	1656	8a(73)
	1504	1532	1504	1526	1461	1500	N-Ph(42)
	1468	1468	1466	1466	1122	1122	Me def(78)
	1417	1441	1417	1440	1069	1069	Me def(100)
	1223	1230	871	871	1224	1231	9a(73)
	1168	1160	1168	1160	1021	1004	Me roc. (67)
	928	919	929	926	825	811	N-Me(53)/1(36)
	767	756	750	735	737	729	1(35)/N-Me(29)
	513	518	513	515	451	464	N-Me sci. (64)/6a(33)
	325	301	325	300	293	273	6a(34)/N-Me sci. (26)

表4 T₁の基準振動計算

	--Normal--		---D _h ---		--ND _h , D ₁₂ --		P. E. D. (%)
	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	
PPD	1645	1642	1638	1638	1132	1132	NI2sci. (66)/N-Ph(27)
	1593	1571	1543	1543	1591	1591	8a(49)/NI2sci. (29)
	1350	1346	1330	1330	1391	1391	N-Ph(55)/1(16)
	1143	1143	837	837	1147	1147	9a(69)
	814	814	779	779	806	806	1(76)
	446	446	443	443	429	429	6a(77)
TMPD	1530	1587	1516	1569	1516	1580	8a(44)/N-Ph(40)
	1502	1502	1496	1496	1130	1130	Me def(75)
	1453	1453	1447	1447	1080	1080	Me def(71)
	1435	1410	1428	1402	1418	1418	N-Ph(36)/Me def(32)
	1170	1185	835	858	1160	1186	9a(66)
	1156	1153	1147	1150	993	993	Me roc. (67)
	930	925	930	924	816	816	N-Me(56)/1(11)
	765	765	741	741	738	738	1(37)/6a(25)/N-Me(24)
	505	522	505	519	447	465	N-Me sci. (68)/6a(32)
	317	301	316	301	289	275	6a(33)/N-Me sci. (22)

ル因子には小さな分子の基底状態での値を転用した。また、特に環状分子の分子内座標に生ずる Redundancy の問題については、これを数値計算によって取り除くことで解決した。

3. 研究成果

(1) PPDの励起状態の構造と基準振動計算

PPD、TMPDのCR、 T_1 実測の振動数は過渡共鳴ラマン分光法によって測定した。PPDの T_1 のスペクトルは今回の研究で初めて測定されたもので、ほとんどの極性溶媒中では T_1 は生成しないか、あるいは非常に短寿命なためにCRのみが観測されるため、測定はエーテル溶媒中で行われた。他のスペクトルはこれまでに報告されているものとはほぼ一致した。

次にPPD、TMPDの最適化構造を表1に示す。TMPDの構造はCRでバラキノイド構造、 T_1 では結合が伸びて弛んだベンゼノイド構造となり、半経験的分子軌道法で計算された報告のものとの一致した。PPDの構造は骨格部分においてTMPDと完全に同一構造となった。

PPD、TMPDの各状態の基準振動計算の結果を表2、3、4に示す。CR、 T_1 の計算にはUHF法を用い、スケール因子はベンゼン、メチルアミンのものを用いた。幾つかの同位体置換体のものも含め実測の振動数をほぼ再現することができた。このことから、各状態のラマンスペクトルに見られたPPDとTMPDのスペクトルの違いは骨格構造ではなく置換基の影響、特にPPDのNH₂ s.c.i.振動が骨格振動とカップルしていることによるものであると判明した。

同様な計算をROHF法によっても行った。CRではUHF法と構造、振動ともにほとんど同じ結果が得られたが、 T_1 では環の対称性が崩れた異常な構造が得られたため、振動計算は行なわなかった。

(2) カルバゾールの構造と基準振動計算

カルバゾール(Cz)、及びその誘導体であるメチルカルバゾール(MCz)、エチルカルバゾール(ECz)について各過渡分子の構造計算と基底状態の基準振動計算を行った。過渡分子の計算にはROHF法を用いた(UHF法ではスピン多重度に問題があるため)。

表5にCzの基底状態の基準振動計算の結果を示す。また、図1に基底状態のラマンスペクトルと振動計算による振動の帰属を示す。基底状態では骨格は平面構造をとり、メチル基、エチル基も平面内にあるため骨格振動とカップルすることによって1300cm⁻¹付近の振動に置換基の影響が見られていることがわかる。

一方、励起状態では、 T_1 のスペクトルには置換基の影響が見られるが、 S_1 では3種のスペクトルにほとんど変化が見られないことから、 T_1 は置換基まで含めて平面構造をとるが、 S_1 では置換基が平面外にある構造をとると考えられる。 T_1 の構造最適化計算はこれを裏付けており、今後 T_1 の振動計算や S_1 の計算を行い、これを検証する予定である。

4. 発表・出版実績

- 下島、光本、高橋 分子構造総合討論会、93年10月広島
- 市来、高橋 分子構造総合討論会、93年10月広島
- 下島、市来、高橋 日本化学会春季年会、94年3月 東京
- 村川、阿部、関、高橋 J.Mol.Struct. 297,41(1993)
- 下島、高橋 J.Phys.Chem. 97,9103(1993)

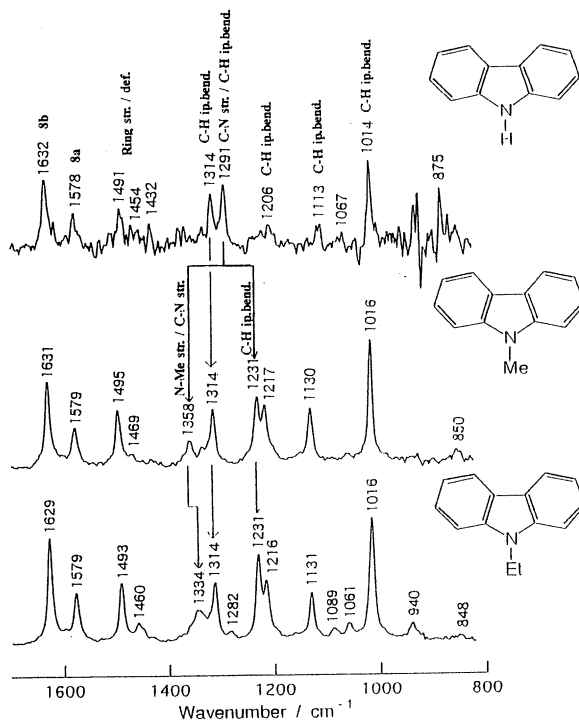


図1 カルバゾール基底状態のラマンスペクトル

表5 カルバゾール基底状態の基準振動計算

Normal		D ₈		¹⁵ N		D ₁		Approximate Assignment
obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	
1632	1627	1611	1607	1633	1627	1632	1626	8b
1578	1578	1550	1546	1577	1578	1575	1578	8a
1491	1484	1435	1412	1491	1484	1486	1484	19a
1454	1448	1380	1375	1456	1447	1452	1446	19b
1314	1322	1310	1309	1314	1322	1314	1322	14
	1303		1180		1303		1303	C-C str.*1
1291	1283	1202	1189	1285	1277	1281	1276	C-N str.*1
1206	1205	1018	1013	1205	1203	1206	1202	C-H ip.bend.
	1151	827	824		1151		1151	C-H ip.bend.
1113	1106	883	876	1107	1105	1108	1104	C-H ip.bend.
1014	1016	855	849	1012	1016	1012	1016	C-H ip.bend.
875	871	800	802	873	861	869	859	12
745	736		686	745	736	743	736	1
	648		624		644		643	6b
	419		402		419		419	6a
	212		198		212		212	5-Ring def.

(*1) Strongly coupled with C-H IP bend.

生体分子の量子化学的・情報化学的研究

分	DM9 施
実	72,356
許	72,000

Investigations on Biomolecules by Quantum Chemistry
and Information Chemistry

○ 柏木浩、岡本正宏、佐藤文俊、八尋秀一、重光保博、岡崎 功（九工大情報工）

1. 研究目的・内容

当グループは生体分子およびタンパク質の量子化学的・情報化学的研究を行っている。平成5年度の計算機関連の研究は主に次の4テーマについて行った。

1) タンパク質計算のための密度汎関数法プログラムの開発。

ヘムタンパク質、光合成タンパク質のように金属イオンを含むタンパク質の電子状態、電子移動などの研究を行うために、密度汎関数法による分子軌道計算プログラムの製作を始めた。現在はワークステーション上でコーディングを行っているが、タンパク質の計算は分子研のスーパーコンピュータを使用する計画で設計を進めた。特徴の一つはオブジェクト指向言語C++を採用した点にある。これはプログラムの拡張性と並列計算機への適応性を狙いとしたものである。マンマシンインターフェースに優れたタンパク質のための統合シミュレーションシステムの構築を目標としている。

2) 分子積分、スーパーマトリックスの高速計算法の開発

これは八尋秀一を中心とする研究開発である。ab initio MO法に必要な2電子積分とスーパーマトリックスの計算は、公式では軌道の数Nの4乗に比例するが、ベクトル化などを利用して2乗に比例するところまで高速化することを目標としている。これにより大型分子の短時間計算を実現した。

3) チトクロムc₃中のヘムのイオン化ポテンシャルの計算

チトクロムc₃は4個のヘムを持つタンパク質で4個の電子の受渡し能力を持っている。このタンパク質には32種のイオン化ポテンシャルがあるが、最近NMRの実験により全ての値が導かれた。4個のヘムすべての鉄イオンには上下からヒスチジンのイミダゾールが配位しているが、ローカルな構造は互いの間でかなり異なっている。またタンパク質内の環境も異なっている。タンパク質内の金属錯体のFe²⁺からFe³⁺イオン化ポテンシャルの定量的計算法について継続して研究を行っている。

4) 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を明らかにするために、Hartree-Fockの極限に近いbasis setを用いたSCF-CASSCF計算を実行した（下記4-3を参照）。平成5年度においては、基底状態の近傍にあるかどうか議論されている3重項状態の存在を調べるために3重項の計算を行った。

2. 研究方法・計算方法

1) タンパク質計算のための密度汎関数法プログラムの開発。

密度汎関数法については当面計算速度の速いX α 法を採用する。積分計算にはベクトル計算機むきのアルゴリズムを採用する。オブジェクト指向言語C++を採用することに

より、プログラムモジュールの独立性の高さ、主記憶作業領域のダイナミックローディングなどにより、拡張性が大きく、メモリの利用効率の高いプログラムを開発する。

2) 分子積分、スーパーマトリックスの高速計算法の開発

小原らの漸化式法を用いたベクトル化高速ロジックをシュワルツの不等式と結合し、新たなベクトル化アルゴリズムを加えて高速化を達成した。

3) チトクロムc₃中のヘムのイオン化ポテンシャルの計算

ab initio RHF法を用いるが、分子軌道法プログラムJAMOLで対象性の高い構造の解を求めてから、日電基礎研で開発されたDIRECT SCFプログラムAMOSSで対象性の低い解を求めた。蛋白工学研の中村博士が開発したタンパク質内の電場計算プログラムと併用してイオン化ポテンシャルを求めた。

4) ヘム酸素錯体のSCF-CASSCF計算

JASON2プログラムによるCASSCF計算により3重項状態の計算を行っている。

3. 研究成果

1) タンパク質計算のための密度汎関数法プログラムの開発。

C++のプログラムはクラスを単位として構築するので、クラス的设计にかなりの時間を要したが、コーディングをほぼ終り、デバッグ作業中である。当初約4万ステップのプログラムとして活動を開始する予定である。

2) 分子積分、スーパーマトリックスの高速計算法の開発

新たに開発したVINT3プログラムでは、2電子積分およびスーパーマトリックスの計算速度が軌道の数Nの2乗に比例している。これは半経験的計算と同程度の依存率である。ピフェニル128CGT0のスーパーマトリックスの計算をS-820を用い23分で実行した(下記4-1を参照)。

3) チトクロムc₃中のヘムのイオン化ポテンシャルの計算

タンパク質の中の構造と環境の異なる4個のヘムのイオン化ポテンシャルをab initio RHF法で計算した。これまではタンパク質による静電場の計算による見積りしか行われていなかったが、われわれの結果では、最も支配的な要因は錯体の分子構造の差異そのものであり、環境からの静電場は緩和的に働いていることが判明した。タンパク質内の電荷の見積りに改良を加えた結果、イオン化ポテンシャルの相対値の実験との誤差が数十mVという結果が得られた(下記4-2を参照)。

4) ヘム酸素錯体のSCF-CASSCF計算

3重項状態の候補について計算を行っているが結果を得るに至っていない。

4. 発表・出版実績

- 1) 八尋秀一, 柏木 浩, 情報化学討論会講演要旨集, p41 (1993).
- 2) 岡崎 功, 佐藤文俊, 柏木 浩, 分子構造総合討論会講演要旨集, p311 (1993).
- 3) S.Yamamoto and H.Kashiwagi, Proceedings of the Third World Congress of Theoretical Organic Chemisist, p140 (1993).
- 4) T.Sakuma, T.Takada, H.Kashiwagi and H.Nakamura, Proceedings of the Third World Congress of Theoretical Organic Chemisist, p283 (1993).

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

分	DN5 施
実	46,088
計	52,000

Development of Computational Program Codes for Positronium Formation Spectroscopy from Adsorbates Systems 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) 山田邦子 (鳥取大教養)

1. 研究目的・内容

金属および半導体では表面のみで起こる現象として知られる陽電子の中性化、すなわちポジトロニウム生成を利用して固体表面およびそこに吸着した原子・分子の電子状態を調べる分光法 (ポジトロニウム分光) のスペクトル計算用プログラムの開発を目的とする。角度分解ポジトロニウム分光の計算は理論的内容が行列要素の中身を除いては極めて角度分解光電子分光に近いため、現在我々の使用している角度分解光電子分光スペクトル計算のためのプログラムを適時拡張しつつポジトロニウム分光のプログラムを開発していく。

2. 計算方法

角度分解光電子分光スペクトルの計算は、

$$I(E+\omega) = \iint \psi^*(\vec{r}, E+\omega) \Delta(\vec{r}) G(\vec{r}, \vec{r}', E) \Delta(\vec{r}') \psi(\vec{r}', E+\omega) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1)$$

なる式で計算され、ここで $\psi(\vec{r}, E+\omega)$ は光電子の波動関数、 $\Delta(\vec{r})$ は光電子励起の相互作用、 $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ はその固体の電子のグリーン関数である。具体的計算には layer-KKR法を用いている。ポジトロニウム分光の場合は光電子の代わりに陽電子の波動関数、 $\Delta(\vec{r})$ としては電子・陽電子間のクーロン相互作用とポジトロニウムの波動関数を用い、 $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ は光電子の場合と共通のものを使う。

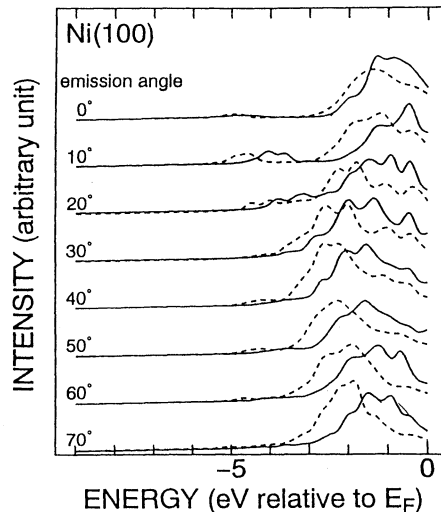
3. 研究成果

前年度までに固体表面上でのポジトロニウム生成によるポジトロニウム分光の理論およびその計算プログラムの基本的なところは角度分解光電子分光の理論計算とのアナロジーで出来上がった。更に前年度までの成果として表面に乱雑に吸着した原子の位置を陽電子の入射エネルギー別にみたポジトロニウム生成率の変化曲線を追うことによって EXAFS 的に求められる可能性があることが判明した。これは表面でのポジトロニウムの生成確率が、陽電子の波動関数の吸着原子と下地表面との多重散乱による干渉に影響されることによるものである。

平成5年度は以上の成果を踏まえて引き続き次のような方針で研究を進めた。

1. 計算の基礎となっているマフィンテンポテンシャルが、表面付近でバルクのものと同様くらい変わっているか、評価すること。

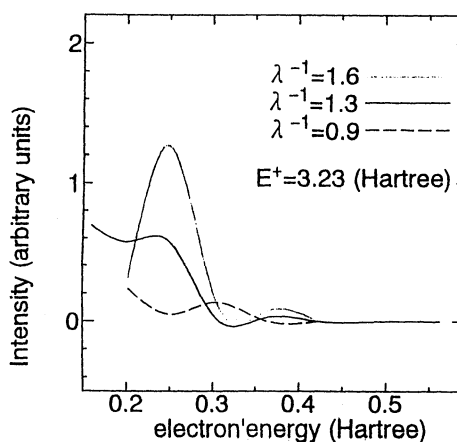
2. これまでの計算では表面バリアーポテンシャルに階段関数を仮定してきたが、それを滑らかな関数に置き換えて計算できるようにする。この部分は前年度までに角度分解光電子分光の計算について組み込むことは終了しているので、平成5年度はそのプログラムを陽電子が表面で感じるポテンシャル (必ずしもバリアーになるとは限らない) に適用する。



第一図

第1の点については強磁性ニッケルを例にとり、ドイツ・ベルリンのFritz-Haber研究所のM.Schefflerのグループの協力の下にFull-Potential LMTO法による9~11層のスラブ計算を行い、その中心層の部分をバルクのポテンシャルと考えて表面から第4原子層までをバルクと違うポテンシャルとした光電子分光の計算を行い、実験と比較した。第1図に示したのはNi(100)表面での放出角度別の光電子分光で、実践はFP-LMTO法から求めたポテンシャルによる計算、破線は良く知られたMorruzzi, Janak and Williamsによるニッケルのバルクのポテンシャルである。表面の4層までしか違いを入れていないにもかかわらず、計算されたスペクトルは大きく違ってくるのが明らかになった。表面までバルクと同じポテンシャルを用いる場合と比べて著しく実験に近づくことが明らかになり、これと同じことはポジトロニウムの場合にも取り入れる必要があることが明らかになった。現在はさらにセルフコンシステントなLAPW法によるCu(100)表面でのポテンシャル計算を広島大学理学部の小口多美夫氏の協力で進めており、こちらの計算でも同様に表面での原子ポテンシャルの精密な計算の必要性が示されるものと期待されている。

第2の点については以前から電子の表面バリアーポテンシャルの影響を取り入れることで研究を進めていて、電子の場合、表面の外側のかかなり離れた点でWhittaker関数を仮定し、それから内側に向かってRunge-Kutta法で解いていくことで波動関数を求め、その波動関数と導関数から表面バリアーによる透過・反射係数を計算してLayer-KKR法に組み込んだ。今回の計算も基本的にはそれと同様のことをポジトロニウム形成について行ったものである。ただ、ポジトロニウム形成の場合は電子だけでなく、陽電子の波動関数の表面付近での詳しい計算も必要になってくる。今回は表面付近で陽電子の感じるポテンシャルとして良く用いられるJenningsの形を用いて計算した。第2図に計算した角度依存ポジトロニウム形成確率の電子エネルギー別の計算を示す。パラメータは電子の表面バリアーの形を決める量である。入射陽電子線のエネルギーは88eVで、垂直に入れ、垂直にでてくるポジトロニウムのエネルギーを電子のエネルギー別に形成確率にしている。これは角度分解光電子分光に対応するもので、これからポジトロニウム形成は光電子分光に比べて、表面ポテンシャルにはるかに敏感であることが判明した。特に電子の表面ポテンシャルに敏感であり、この性質は電子の表面ポテンシャルを決める分光法へ発展していくものである。



第2図 電子の変化による $|M|^2$ のスペクトル

4. 研究発表実績又は予定

- 1) A.Ishii, Proceedings of the international workshop of the slow-positron, in press
- 2) A.Ishii, Surface Science, 287/288 (1993) 811
- 3) A.Ishii and T.Aisaka, Surface Science, 287/288 (1983) 299
- 4) T.Aisaka and A.Ishii, Proceedings of IUMRS-ICAM93, in press
- 5) Y.Yamada, T.Kraft, T.Aisaka, A.Ishii and M.Scheffler, Proceedings of IUMRS-ICAM93, in press
- 6) A.Ishii, K.Yamada, T.Aisaka and T.Kraft, Phys.Rev.B in press
- 7) A.Ishii, Applied Surface Science, in press

遷移金属化合物の電子状態の理論的計算

分	DN9 施
実	15.372
許	19.200

Theoretical calculation of the electronic structure
of transition metal compounds

○浅野 攝郎、山口 正剛、竹内 真人、高橋 浩

1. 研究目的・内容

最近、ネオマックス ($Nd_2Fe_{14}B$) の発見に刺激されて、希土類 (R) を含む鉄の金属間化合物 R_2Fe_{17} (2-17系)、 $RFe_{11}Ti$ (1-12系) などに、窒素 (N)、炭素 (C)、ホウ素 (B) などを格子間に侵入させて新しい永久磁石材料を作る試みがなされている。もとの R_xFe_y 化合物は、キュリー温度が $300 \sim 400$ K と低く、一軸磁気異方性を示す化合物が見い出せず、強磁性材料には適さない。しかし、これらの物質に、N、C を添加すると、磁気モーメントの増加、キュリー温度の上昇 (Sm_2Fe_{17} では、 $T_c = 389$ K、 $Sm_2Fe_{17}N_3$ では、 $T_c = 752$ K とほぼ2倍になる。)、適当な R イオンとの組み合わせにより強い一軸磁気異方性を実現させることができる ($Sm_2Fe_{17}N_3$ では、 $Nd_2Fe_{14}B$ を上回る異方性磁界が得られる)。侵入型の N や C がどのような機構で、磁化を強めたり、キュリー温度を2倍も上昇させるのか、また、どのような機構で、一軸磁気異方性を発現するのかを明らかにするため、これらの物質について系統的なバンド計算を L M T O (linearized muffin-tin orbital) 法などを用いて行ってきた。

昨年度は、強い一軸磁気異方性の説明のために、多くのメモリと計算時間が必要な FLAPW (full-potential linearized augmented plane wave) 法による計算を行い、R サイトの結晶場のパラメーター A_2^0 を計算し、窒素の侵入により R-N 間に結合状態ができて A_2^0 が大きくなり、R サイトのポテンシャルの異方性が増すことを示した。これによって、大きな一軸磁気異方性の出現が第一原理からの計算によって理解できた。

これらの物質の磁気異方性は、多くの部分は上に述べたような希土類の 4 f 電子が関与する磁気異方性であることが知られている。しかし、Fe の副格子の 3 d 電子のスピ軌道相互作用による磁気異方性も無視できず、また金属多層膜 X/Co (X=Pd, Pt, Cu, Ag, Au) などではその磁気異方性が非常に大きくなることが知られており、最近になって第一原理的な計算によってそれがどこまで理解できるかが注目されている。そこで、侵入型の希土類-遷移金属化合物においても、磁気異方性の強化の可能性を探るための第一歩として、遷移金属の 3 d 電子の磁気異方性を、スピ軌道相互作用を取り入れた L M T O-ASA 法による計算から求めた。

具体的に計算したのは、Co (単体)、希土類サイトに 4 f 電子を持たない Y 元素を入れた、 YCo_5 、 $YFe_{11}Ti$ 、 $YFe_{11}TiN$ 、 YFe_{12} 、 $YFe_{12}N$ 、 Y_2Fe_{17} 、 $Y_2Fe_{17}N_3$ である。

2. 研究方法・計算方法

まず scalar-relativistic な L M T O-ASA 法による計算でセルフコンシステントなポテンシャルを得た後、それをもとにスピ軌道相互作用のハミルトニアンを加えてもう一度 Kohn-Sham 方程式を解く。格子定数、原子位置には実験値を用い、原子球の半径は $r_{M}(Y)/r_{M}(Fe, Co) = 1.35$ 、 $r_{M}(N) = 0.1a$ (a: 格子定数) に選んだ。基底関数は s, p, d 軌道関数までとった。

3d 電子の磁気異方性エネルギーを計算するためには、結晶内でスピンの向きを変えたときの全エネルギーの変化分を計算する必要があるが、この量は例えば bcc-Fe, Ni では $1 \mu eV/atom$ 、hcp-Co で $60 \mu eV/atom$ 程度であり、一原子当たりの全エネルギー約 $40000 eV/atom$ に比べて非常に小さい。core 電子を固定した frozen core の近似を用いても、valence 電子からの寄与は約 $500 eV/atom$ もあり、磁気異方性エネルギーはこの 10^{-3} 程度でしかない。結晶の全エネルギーをこの精度で求めることは困難であるが、次式のようにエネルギー固有値の総和 (約 $10 eV/atom$) の差で全エネルギーの差を近似的に表し得ることが Daalderop らによって示されている (force theorem)。

$$\Delta E = \sum_{i,k}^{\infty} \epsilon_{i,k}(c) - \sum_{i,k}^{\infty} \epsilon_{i,k}(ab)$$

ここで、 i は状態、 k は第一ブリルアン域(BZ)内の k 点を表し、 $\varepsilon_{i,k}(c)$ 、 $\varepsilon_{i,k}(ab)$ はそれぞれスピンの c 軸方向、 ab 面内方向を向いているときの電子のエネルギー固有値である。

この定義だと ΔE が負のときに c 軸方向の一軸磁気異方性を示すことになる。この小さなエネルギー差 ΔE を表すために、上式の和(積分)をとるときに第一ブリルアン域内で非常にたくさんの k 点をとってエネルギー固有値を計算し、各 k 点を頂点とする最小単位の四面体で第一BZ内を分割し、線型に内挿することによって価電子数を正確に数えてフェルミエネルギーを決め、固有値エネルギーの和(積分)をとった。そして、第一ブリルアン域の分割を徐々に増やしていき、よく収束した結果が得られるところまで計算した。

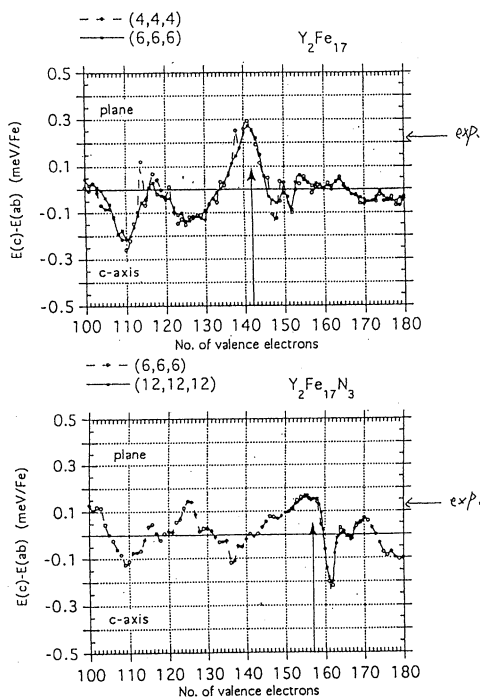
3. 研究成果

表1に3d電子のスピ軌道相互作用による磁気異方性エネルギーの計算結果を示した。LMTO-ASA法程度の精度の計算によっても、これらの化合物の0.1meV程度のエネルギー的に非常に小さな量について、大きさにおいては YCo_5 以外で大体オーダーが一致する程度だが、磁気異方性の方向については実験結果を正しく予測していることが確かめられた。また、図1に一例として Y_2Fe_{17} 、 $Y_2Fe_{17}N_3$ の磁気異方性エネルギーと価電子数の関係を示した。このように3d電子の磁気異方性エネルギーは、フェルミレベルの位置に敏感に依存するので、計算誤差によってフェルミレベルの位置が変わると結果が大きく変わってしまうので注意が必要である。

表1：3d電子の磁気異方性エネルギーの計算値と実験値(meV/(Fe,Co))

	$\Delta E(\text{calc.})$	$\Delta E(\text{exp.})$
YCo_5	-0.026	-0.76
YFe_{12}	-0.152	-
$YFe_{12}N$	-0.146	-
$YFe_{11}Ti$	-0.038	-0.08,-0.18
$YFe_{11}TiN$	-0.244	-0.13
Y_2Fe_{17}	0.256	0.22
$Y_2Fe_{17}N_3$	0.151	0.13

図1：磁気異方性エネルギー vs. 価電子数
縦の矢印はフェルミレベル。(n,n,n)は第一BZの分割数。



4. 発表・出版実績または予定

山口、浅野 日本物理学会、1993年3月 「侵入型希土類化合物の電子構造の計算 2」

山口、浅野 日本物理学会、1993年9月 「侵入型希土類化合物の電子構造の計算 3」

浅野、山口 日本応用磁気学会誌、vol. 17, No.4, 1993 pp.706-713 「強磁性金属のバンド計算の進展...」

山口、浅野 J. Phys. Soc. Jpn vol.63, No.3 1994, pp.1071-1080 「Theoretical Calculation of the Crystal Field...」

分 004 施
 実 5,933
 許 16,000

金属錯体の粘土への吸着の理論的研究

Theoretical Studies on Adsorption of a Metal Chelate
 by a Clay

○山岸皓彦(北大理)

1. 研究目的

粘土鉱物はシリケートの四面体層とアルミネートの八面体層が重なり合った層状無機化合物である。層は通常負に帯電しておりイオン交換によって層の表面や層空間に陽イオンが吸着する。粘土面は、シリケート四面体によってつくられた六角形の穴が規則的に連なりあった構造を有している。このような規則構造が分子の吸着構造をどのように規制するかに興味を持たれる。

いままで、触媒作用、吸着などにおいてこのような粘土のシリケート面が果たす役割りが注目され、多くの研究がなされて来た。我々も光学活性な金属錯体が粘土面上に吸着する時に、吸着分子間に働く立体選択的相互作用について調べてきた。その結果、ある種の金属錯体において立体選択的相互作用が著しく高まることを見出された。例えば1, 10-フェナントロリン(phen)のトリス錯体(M(phen)₃²⁺)では、エナンチオマーは粘土のイオン交換容量(C.E.C)の範囲内で吸着するのに対して、同じ錯体のラセミ混合物はC.E.Cの2倍量までも吸着する。このことは、この錯体が粘土面上で何らかの立体選択的相互作用をする結果、エナンチオマーとラセミ混合物でハッキングの状態が異なることを示唆している。

そこで、我々は、粘土をモデル化したシリケートの面に金属錯体が吸着し、吸着分子同志が相互作用する様子を理論的に再現することを試みた。このような計算によって粘土と錯体、あるいは吸着した錯体間の相互作用の詳細を明らかにすることを旨とした。分子の間の相互作用に対して粘土がどのような役割りを果しているかが定量的に論じられる。

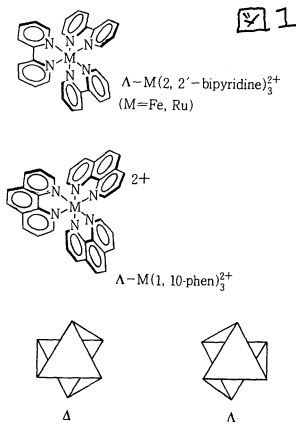
2. 粘土層間にインターカレートした金属錯体の吸着構造

[M(phen)₃]²⁺には図1に示すようにΔ体、Λ体の光学異性体が存在する。この分子について各原子の有効電荷を分子軌道法によって求めた。計算に際しては、M²⁺と1個の配位子よりなる系について分子軌道計算を行った。得られた分子軌道からMullikenの電荷密度を求めそれを有効電荷とした。

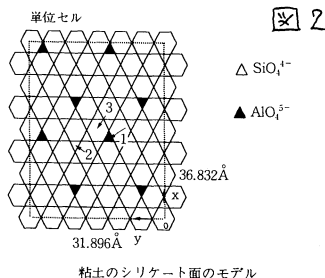
粘土面のモデルとしては図2に示したものをを用いた。陽イオン交換性を持たせるために一部のSiがAlに置換されている。六角形の穴の中心には八面体層からのOH基が存在している。これは、四面体層に置換が起きることによって、陽イオン交換性を持つ2:1型スメクタイト粘土(例えばサボナイト)の面に対応している。サボナイトとした場合この粘土面のC.E.Cは125meq/100gである。

吸着状態のシミュレーションはモンテカルロ・メトロポリス法によった。図2の粘土面を一定距離dで向い合わせその間の空間に[M(phen)₃]²⁺分子1個を置いた。2つの粘土面の相対的な位置や錯体分子の位置と配向についてランダムな変位を与え、各配置における系のエネルギーE(i)(i:系の配置を表すパラメーター)を計算した。

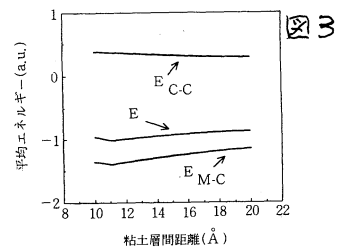
図3は粘土を一定の層間距離に保ってその間に[M(phen)₃]²⁺を1個置いた時に得られる熱平衡分布から、系のエネルギーを求めた時の結果である。横軸は層間距離(d)、縦軸は平均エネルギーを示してある。錯体と粘土面との相互作用エネルギーE(M-C)は負で、d=11Å付近に極小値を有する。粘土面間の相互作用エネルギーE(C-C)は正でdの増大とともに単調に減少する。全エネルギーEは負でd=11.3Åの所に極小値を有する。実験によっても、[Ru(phen)₃]²⁺がインターカレートした粘土(モソモリロナイト)はd=11.3Åの層間距離を示している。



[M(phen)₃]²⁺と[M(bpy)₃]²⁺の構造と光学異性体



粘土のシリケート面のモデル

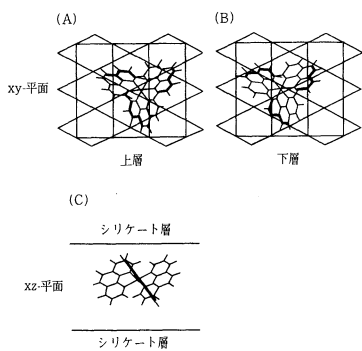


2つのシリケート層にはさまれた錯体のエネルギー。横軸はシリケート層の間の距離。ただし、E: 全エネルギー
 E_{C-C}: 粘土層間吸着エネルギー
 E_{M-C}: 粘土-錯体間吸着エネルギー

図4は $d = 11\text{\AA}$ において最安定エネルギーをとる時の錯体の吸着構造を示したものである。(A)は粘土面の上面より錯体をながめた図、(B)は同じ方向からながめた図で粘土面は下面、(C)は粘土面の側面よりながめた図である。(C)より錯体はC₃軸を垂直に立てて吸着している。C₃軸方向の分布より熱平衡状態ではほとんどこの軸が90°から傾くことはないことがわかる。(A)、(B)より錯体の中心金属はシリケート面のSi原子かAl原子の上に位置している。この配置に錯体が位置すると、3つの配位子の上端と下端のH原子がちょうどシリケート面の六角形の穴の内に来ることになる。この様にシリケート面の規則構造が錯体の配向を決めていることがわかる。

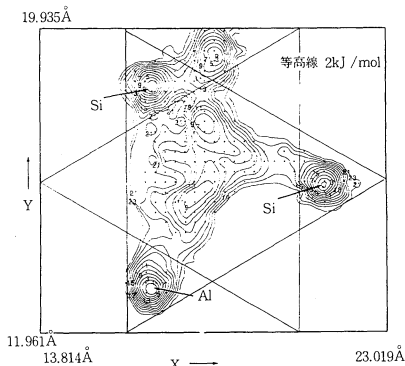
図5は、シリケート面上で錯体の中心金属が種々の位置をとるときの自由エネルギーを等高線で示したものである。

図から錯体の中心金属はSi原子やAl原子の上に位置する時が安定であり、一方六角形の穴の内では不安定であることがわかる。また極小値における自由エネルギーの谷の深さ(～20KJ/mol)から室温においては錯体は粘土面上で安定位置から離れて動き回ることほとんどないことが結論される。



向いあうシリケート層にはさまれた錯体の吸着構造。(A)は上層より見た図、(B)は下層を見おろした図、(C)は側面図である。

図4



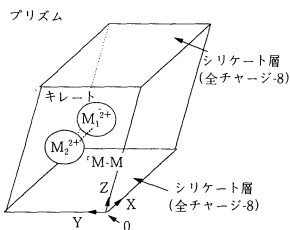
シリケート面上での錯体の吸着エネルギーの等高線。等高線の間隔は2KJ/mol、シリケート層間の距離は20Åである。

図5

3. 粘土面上での吸着錯体間の相互作用

錯体間の相互作用において果す粘土面の役割りについて理論的に明らかにするために、図6の単位セルに一方の $[M(\text{phen})_3]^{2+}$ または $[M(\text{bpy})_3]^{2+}$ 分子を入れ吸着状態をモンテカルロ法によってシミュレートした。

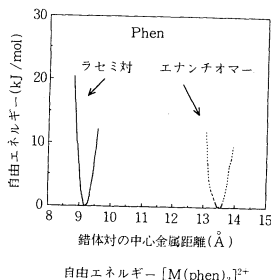
まず $[M(\text{phen})_3]^{2+}$ のラセミ対およびエナンチオマー対を運れた時の結果について記す。ここで錯体間の相互作用を表すパラメーターとして中心金属間の距離 r_{M-M} をとった。図7は r_{M-M} に対して系の自由エネルギーをプロットしたものである。実線はラセミ線、点線はエナンチオマー対の場合である。この図より、両方の場合について自由エネルギーは鋭い極小値を持つことがわかる。言い換えれば粘土面上で錯体は安定な会合体を形成することが予測される。さらに興味のあることに、極小値における r_{M-M} は、ラセミ対では9.2Å、エナンチオマー対は13.5Åと大きく異なる。会合体の形成において明らかな立体選択性が存在していることが導かれた。



x, y, z: 錯体の中心金属の座標
 r_{M-M} : 錯体対間距離

シミュレーションに用いた単位セル。

図6



一方の $[M(\text{phen})_3]^{2+}$ 分子が層間にはさまれた時の吸着の自由エネルギー。横軸は錯体分子間の距離。実線はラセミ対、破線はエナンチオマー対。

図7

4. 発表

山岸、佐藤 表面 31, 375 (1993)
佐藤、山岸 Proceeding of 10th International Clay Conference (Adelaide)
(1993, July)

分 DP2 施

実 27.641

時 43.600

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（高エネルギー物理学研究所）

1. 研究目的・内容

我々の目標は、タンパク質の立体構造をアミノ酸配列の情報のみを使って、第一原理から (*ab initio*に) 予測する事である。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や合成ペプチドに於て、 α -helix や β -sheet 構造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、新たにマルチカノニカル法という新方法をタンパク質立体構造予測の分野に導入し、徐冷法では難しい熱力学量の計算を行った。

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)）が、昨年、更により有効と思われる、マルチカノニカル法をタンパク質の構造予測に適用することを提唱した（ハンズマン、岡本、J. Comp. Chem. 14, 1333 (1993)）。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、非極性アミノ酸 (Ala, Leu, Met, Phe, Ile, Val, Gly) のホモポリマーの徐冷法によるシミュレーションで得られたアミノ酸の α -ヘリックス形成傾向性がChou-Fasmanのタンパク質データベースからの値及びCD実験の結果と良い一致が得られることを示した。特に、これらのシミュレーションで得られた構造のエネルギー分布を調べることにより、非極性アミノ酸のホモポリマーのヘリックス状態と非ヘリックス状態とのエネルギー差にはLennard-Jonesエネルギーが最も効いていることを示した。よって、非極性アミノ酸の α -ヘリックス形成傾向性の差は側鎖の立体障害の大きさの違いに起因するという、古典的な解釈に到達した（岡本、Proteins 19, 14 (1994)）。更に、極性アミノ酸を含む合成ペプチドの徐冷シミュレーションから、側鎖が電荷を持つ場合は、立体障害に加えて、側鎖間の静電相互作用がヘリックスの安定性に重要な影響を与えることを示した（岡本、Biopolymers 34, 529 (1994)）。

以上の徐冷モンテカルロ法による結果をより定性的に確かめるために、マルチカノニカル法で3つの典型的な非極性アミノ酸 (Ala, Val, Gly) のホモポリマーのヘリックス形成傾向性を調べ、その結果が実験結果 (Alaはヘリックス形成傾向性が高く、Glyはそれが低く、Valはその中間である) と良く合うことを示した。図1に残基毎の%ヘリックスを温度の関数として与えた。また、Zimm-Braggのsパラメーターを計算し、それが実験値と良く一致することも示した。更に、ヘリックス状態と非ヘリックス状態のエンタルピー差、エントロピー

一差、及び自由エネルギー差を温度の関数として求めた。結果を表1に示す。以上の結果は 10^5 モンテカルロステップのマルチカノニカルシミュレーション1回から得られたものである。最後に、これらのシミュレーションで得られた最小エネルギー構造は右巻ヘリックス構造であり、Glyにおいては、左巻ヘリックスも得られることが判明した(図2参照)。以上の結果から、マルチカノニカル法の有効性が確認できた。

4. 発表・出版実績

中沢、岡本、菊地、川合	日本化学会秋季年会、93年9月西宮
中沢、岡本、Hansmann、菊地、川合	日本化学会春季年会、94年3月横浜
岡本、Hansmann、中沢、菊地	日本生物物理学学会年会、94年9月横浜
岡本	CICSJ Bulletin 11, 5 (1993)
岡本	「物性研究」62, 231 (1994)
岡本、福来、川合、中沢	Nuclear Physics B (Proc. Suppl.) 26, 659 (1992)
岡本、菊地、川合	Chemistry Letters 1992, 1275 (1992)
中沢、川合、岡本、福来	Protein Engineering 5, 495 (1992)
岡本、菊地、中沢、川合	Int. J. Peptide Protein Res. 42, 300 (1993)
岡本、Hansmann	J. Am. Chem. Soc. (1994) 投稿中
Hansmann、岡本	Physica (1994) 投稿中
Hansmann、岡本	J. Phys. Soc. Jpn. (1994) 投稿中
岡本、Hansmann	Biochemistry 投稿予定
岡本、Hansmann、中沢、菊地	Biopolymers 投稿予定

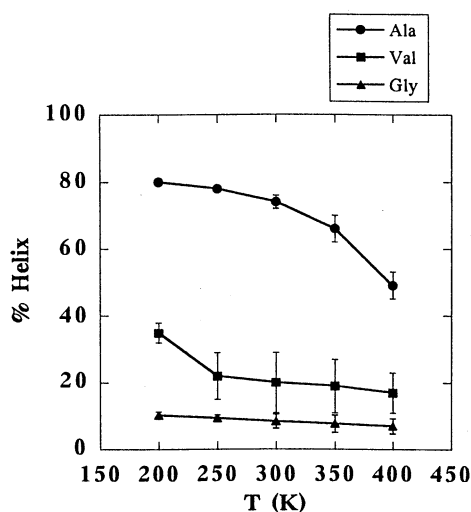


図 1

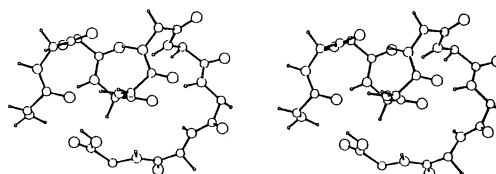


図 2

表 1

Peptide	T	ΔG	ΔH	$T\Delta S$
(Ala) ₁₀	250	-4.3(1.0)	-10.6(1.1)	-6.5(1.5)
	300	-3.0(0.8)	-10.1(2.5)	-7.2(2.6)
	350	-1.9(0.5)	-10.1(2.8)	-8.3(2.9)
(Val) ₁₀	250	0.41(0.28)	-2.1(1.8)	-1.0(1.8)
	300	0.79(0.54)	-0.94(0.53)	-1.6(0.8)
	350	1.1(0.5)	-1.8(1.3)	-3.8(1.1)
(Gly) ₁₀	250	2.7(1.2)	1.3(2.1)	-0.4(2.4)
	300	3.1(1.0)	0.28(1.7)	-1.9(2.0)
	350	3.6(0.9)	-0.29(2.0)	-4.1(2.2)

分	DP6 施
実	20,350
許	20,000

○長岡伸一、山本修太郎、川崎修治、西俊和（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の研究と(2)ビタミンEの抗酸化反応の研究を行った。本稿においては(1)のなかの、「1-アシルアミノアントラキノン類の励起状態におけるプロトン移動と波動関数の節」について述べる。この研究は、長岡伸一、山本修太郎とお茶の水女子大学の長嶋雲兵の共同研究である。

最近、励起状態におけるプロトン移動に興味を持たれ、種々の研究が行われている。我々は、1-アシルアミノアントラキノン類の励起状態におけるプロトン移動は波動関数の節のつき方による状態の安定化を考慮すると容易に説明できることを示した。 $\pi\pi^*$ 型最低励起一重項状態 (S_1 状態) では波動関数に節が1個できるが、そのつき方は分子が弱い電子吸引性基(例えば COCH_2Cl) を窒素原子の隣に持つ場合、図1に示すとおりであるためエノル型の構造が安定となり、非極性溶媒中ではプロトン移動が起こると推論され、実験結果と一致した。しかし、極性溶媒中ではこのようなプロトン移動が起こらないという実験結果が得られた。このようなプロトン移動の溶媒依存性の理由を明らかにするために1-クロロアセチルアミノアントラキノンの ab initio 計算を行った。

2. 研究方法・計算方法

最適化構造はAM1法で求め、その構造に対する双極子モーメント (μ) を ab initio 法で求めた。ab initio SCF計算は、基底関数にSTO-3Gを用い、GAUSSIAN 88を使って行った。 S_1 状態の μ を求める場合には、MOを求め、HOMOからLUMOへ電子を1個スイッチして、スイッチしたMOに対する μ を S_1 状態に対する μ とした。

3. 研究成果

得られた μ の計算結果を図2に示す。プロトン移動した構造に対する S_1 状態 ($S_1(T)$ 状態) の μ はプロトン移動しない状態 ($S_1(N)$ 状態) に比べてずっと小さい。こうした計算結果から考えて、溶媒の極性が増加すると $S_1(N)$ 状態は $S_1(T)$ 状態に比べて安定化すると考えられる。その結果、極性溶媒中ではプロトン移動が起こりにくくなることが予想される。また、 $S_1(N)$ 状態から $S_1(T)$ 状態へプロトン移動によって移る時、 μ の方向が大きく変化するという計算結果が得られている(図2)。すると、極性溶媒中でのプロトン移動は溶媒の再配向を伴わねばならないことになり、プロトン移動はさらに困難になると予想される。こうした結果は、実験結果とよく一致している。このように、実験的に得られた励起状態におけるプロトン移動の溶媒依存性は、プロトン移動によって $S_1(N)$ 状態から $S_1(T)$ 状態へ移る際の μ の大きさや方向の変化によって説明できることがわかった。

4. 出版実績(発表実績は省略)

(1) 励起状態におけるプロトン移動反応

- 1) 長岡伸一、プロトンの移動しない”プロトン移動反応”、化学、48, 426 (1993).
- 2) S. Nagaoka, A. Itoh, K. Mukai, and U. Nagashima, Investigation of Triplet

States of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole and
2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole by Transient Absorption Spectroscopy and ab
Initio Calculations, J. Phys. Chem., 97, 11385 (1993).

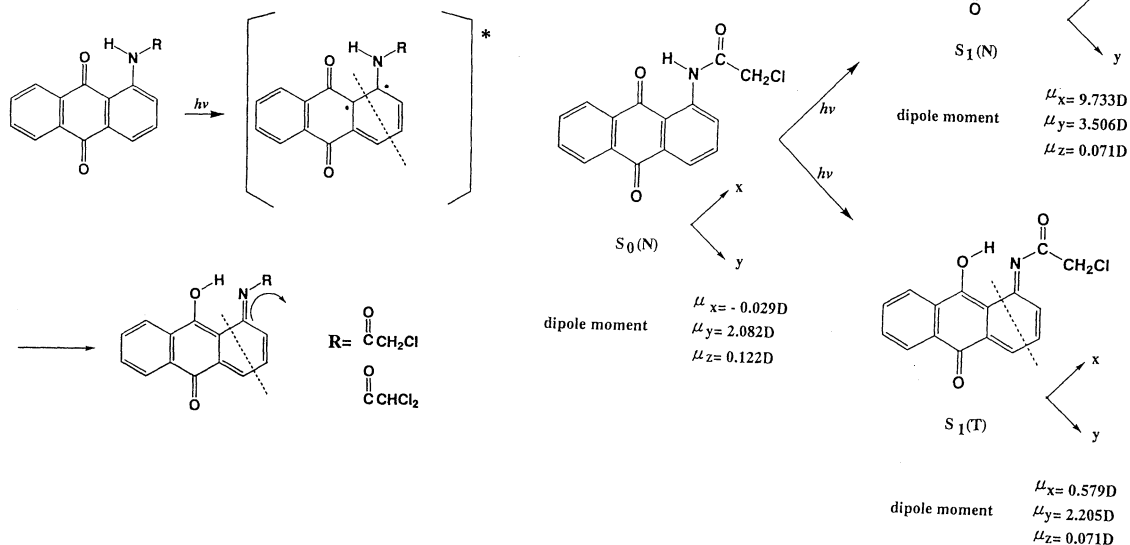
- 3) S. Nagaoka, S. Yamamoto, K. Tajima, K. Mukai, and U. Nagashima, Effects of
Node of Wave Function upon Excited-State Intramolecular Proton Transfer of
Hydroxyanthraquinones and Aminoanthraquinones, J. Phys. Chem., submitted.

(2) ビタミン E の抗酸化反応

- 1) K. Mukai, H. Morimoto, S. Kikuchi, and S. Nagaoka, Kinetic Study of
Free-Radical-Scavenging Action of Biological Hydroquinones (Reduced Forms of
Ubiquinone, Vitamin K and Tocopherol Quinone) in Solution, Biochim. Biophys.
Acta, 1157, 313 (1993).
- 2) K. Mukai, H. Morimoto, Y. Okauchi, and S. Nagaoka, Kinetic Study of Reactions
between Tocopheroxyl Radicals and Fatty Acids, Lipids, 28, 753 (1993).
- 3) K. Mukai, S. Ohbayashi, S. Nagaoka, T. Ozawa, and N. Azuma, X-Ray
Crystallographic Studies of Vitamin E Derivatives. Relationship between
Antioxidant Activity and Molecular Structure, Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 3808
(1993).
- 4) S. Itoh, S. Nagaoka, K. Mukai, S. Ikesu, and Y. Kaneko, Kinetic Study of
Quenching Reactions of Singlet Oxygen and Scavenging Reactions of Free
Radical by α -, β -, γ -, and δ -Tocopheramines in Ethanol Solution and
Micellar Dispersion, Lipids, submitted.

図 1. 1-アシルアミノアントラキノン類の励起状態におけるプロトン移動 (左下)

図 2. 1-クロロアセチルアミノ
アントラキノンの μ の
計算結果 (右)



界面の方法によるスピン系の相転移

分	DP8 施
実	25,985
許	26,000

Phase Transitions for Spin Systems by Interface Methods

○ 小野いく郎 (東工大理), 上野陽太郎 (東工大理), 田口善弘 (東工大理), 尾関之康 (東工大理), 加園克己 (慈恵医大), 山縣敦 (東工大理)

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。このような系を記述する模型のひとつにイジング模型があり、これまでに多くの研究がなされてきた。一方、スピンのふたつ以上の状態をとるポッツ模型やクロック模型に対しても、その相転移や臨界現象に興味をもたれている。

本研究の目的は、様々なスピン系の界面に関する物理量(界面自由エネルギー、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・シミュレーションで求め、それらを通して臨界温度や臨界指数、秩序相の物理的性質を調べることにある。また、粉体の振動層を分子動力学法で調べる。

2. 研究方法・計算方法

まず、界面が形成されるような境界条件を課した際の、系全体のエネルギーの増分 ΔE をモンテカルロ・シミュレーションで求める。次に、 ΔE に対して数値積分を行い、界面自由エネルギー ΔF を計算する。界面張力は ΔF を規格化することにより得られる。 ΔF の温度依存性、およびサイズ依存性から、系の様々な物理的性質を考察することができる。例えば、 ΔF のサイズ依存性を表す剛性指数と呼ばれる指数は、系の秩序の強さを表す指標となる。粉体の研究には分子動力学法を用いる。

3. 研究成果

微生物の凝集体の成長を、栄養物が凝集体に付着してからの成長の遅れや集餌効果を取り入れて、その形態変化を調べた。

自己組織化臨界現象をより現実化したサンド・パイル模型で調べた。臨界指数は以前の模型のものとは異なる。

モンテカルロひねりの方法で、2次元と3次元の一般化6状態クロック模型の不完全秩序相とその相転移を明らかにした。

粉体振動層の数値的研究を行った。流動場での空間フーリエ・スペクトルが波数 k に対して $-5/3$ 乗の依存性を持ち(これは3次元一様等方性乱流)、速度場の大きさ分布関数が非ガウス型(熱対流の乱流で観測される)なので、粉体振動層は乱流層である。

強磁性に限らない一般の秩序に共役な境界条件を提案し、転送行列法で界面自由エネルギーを計算してランダム・イジング系の相転移を調べた。

顆粒状の超伝導体を固めた系を記述するゲージ・グラス模型の相転移を、ゲージ変換理論で解明した。

量子多体系のエネルギー固有状態(基底状態と低励起状態)を求める量子モンテカルロ法を開発し、簡単なスピン系に応用した。

正方格子上の2次元6状態一般化クロック模型の相転移を、モンテカルロ法によって調べた。秩序変数は、群論によって、点群 C_{6v} の既約表現の基底として決定された。コストリッツ-サウレス相、2回対称性の強磁性相、通常の格子では等方的、2副格子では異方的な対称性の破れを示す相などを含む相図を見出した。

立方格子上の3状態強磁性ポッツ模型が1次相転移であることを示し、相転移温度を得た。

擬2次元イジング模型の有限サイズ・スケーリングを議論し、モンテカルロ法で確かめた。

4. 発表・出版実績または予定

井上・小野 日本物理学会分科会 1993年10月 岡山'凝集体内拡散があるときのDLAの形態変化'

小野・井上 文部省科学研究費計算物理研究会 1993年12月 筑波'凝集体の形態変化のシミュレーション'

井上・小野 日本物理学会年会 1994年3月 福岡'DLAおよびDBM成長パターン変化のシミュレーションII'

清水・小野 日本物理学会年会 1994年3月 福岡'SAND PILE modelのシミュレーション'

上野 文部省科学研究費計算物理研究会 1993年12月 筑波'幾何学的記述とWall percolationで特徴づけられる秩序'

上野 重点領域「計算物理学」領域全体研究会 1994年1月 東京'モンテカルロひねりの方法と不完全秩序相'

- 上野・加園 Phys. Rev. B **48**(1993)16471 'Incompletely Ordered Phases and Phase Transitions in the Three-Dimensional General Clock Models'
- 塩田・上野 J. Phys. Soc. Jpn. **62**(1993)4224 'An Incompletely-Ordered Phase in the Two-Dimensional 6-State General Clock Model with Next-Nearest-Neighbor Interactions'
- 田口 王子セミナー 1993年4月 伊豆 'Dynamics of Vibrated bed of Powder'
- 田口 粉体工学会 1993年5月 京都 '粉体振動層における乱流'
- 田口 破壊の基礎 1993年6月 福島 'Dynamical Modeling of Fracture Propagation'
- 田口 Fractals in Natural Sciences 1993年8月 ハンガリー 'Turbulent flow in vibrated bed of powder'
- 田口 複雑系 2 1993年8月 京都 '粉体振動層における乱流'
- 田口 日本物理学会分科会 1993年10月 岡山 '粉体振動層における $k^{-5/3}$ スペクトル'
- 田口 粉体工学会 1993年11月 東京 '離散要素法における粉体振動層の研究'
- 田口 衝突破壊に関する小研究会 1993年11月 東京 '統計力学分野における破壊パターンの計算機モデル'
- 田口 不連続な多体系の運動と統計 1994年2月 東京 '粉体振動層の挙動の数値的研究'
- 田口 破壊の動力学 1994年2月 京都 'ソフトコアポテンシャルモデルによる亀裂進展'
- 田口 蔵王セミナー 1994年3月 山形 'Numerical Simulation of Vibrated Bed of Powder'
- 田口 日本物理学会年会 1994年3月 福岡 '粉体振動層における乱流'
- 田口・早川・佐々・西森 eds Proceedings of Dynamics of Powder Systems, Int. J. Mod. Phys. B **7**(1993)10
- 高安・高安・田口 Int. J. Mod. Phys. B 'Non-Gaussian distribution in random transport dynamics' 印刷中
- 田口 Europhys. Lett. **24**(1993)203 ' $k^{-5/3}$ power spectrum in powder: Turbulent flow in vibrated bed: Numerical Results'
- 田口・高安 Physica D **69**(1993)366 'Homogeneous isotropic fluid turbulence simulated with the lattice vortex tube model'
- 田口 Advanced Powder Tech. (1993) 'Numerical modeling of convective motion in granular materials' 印刷中
- 田口 Mod. Phys. Lett. B 'Numerical modeling of morphological changes of the fracture propagation in the quenched glass plate' 印刷中
- 田口 Int. J. Mod. Phys. B **7**(1993)1839 'Numerical Modeling of Vibrated Beds'
- 田口 Fractals **1**(1993)1080 'Turbulent flow in vibrated bed of powder: New target to investigate turbulent flow'
- 田口 Materials Science Engineering A 'Dynamical modeling of fracture propagation' 印刷中
- 高安・田口 Proceedings of Unstable and turbulent motion of fluid ed S. Kida (1993) p220 'Non-Gaussian distribution in Random advection dynamics'
- 田口 Proceedings of Numerical method in multiphase flows ed C. T. Crowe 'Turbulent nature of powder flow in vibrated bed: Numerical study' 印刷中
- 田口 粉体と工業 **25**(1993)45 '粉体振動層の不思議な振る舞い'
- 田口 物性研究 **61**(1993)1 '重力下の粉粒体の動力学'
- 早川・西森・佐々・田口 日本物理学会誌 **49**(1994)18 '粉体の物理とパターン形成'
- 田口 固体物理 **29**(1994)451 '粉粒体は「流れる」か?'
- 尾関・Nightingale 日本物理学会年会 1994年3月 福岡 '量子モンテカルロ法によるスピン系の低励起状態の計算'
- 尾関 Computer Aided Innovation of New Materials II eds M. Doyama, J. Kihara, M. Tanaka, and R. Yamamoto (1993) p413 'Numerical Study of the $\pm J$ Ising Model with a New Boundary Condition Conjugate to Randomly Ordered States'
- 尾関 J. Stat. Phys. **71**(1993)759 'Phase Diagram and Critical Properties of the Asymmetric Mattis Model'
- 尾関・西森 J. Phys. A **26**(1993)3399 'Phase Diagram of Gauge Glasses'
- 尾関 J. Phys. Soc. Jpn. **62**(1993)2641 'Replica Boundary Condition Applied to Random Spin Systems'
- 加園・小野 日本物理学会分科会 1993年10月 岡山 '2次元一般化クロック模型の相転移 II'
- 山縣 日本物理学会分科会 1993年10月 岡山 '擬2次元ポッツ模型の有限サイズ効果'
- 山縣 J. Phys. A **26**(1993)2091 'Interfacial adsorption phenomena of the three-dimensional three-state Potts model'
- 山縣 Physica A **205**(1994)665 'Finite-size effects in quasi-two-dimensional Ising model'

分	DQφ 施
実	11,237
許	10,800

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求められる。名古屋大学(現東京大学)平尾公彦教授によって提唱されたMR-MP2法は、CASSCFで得られた波動関数を基に、さらに高精度の波動関数を比較的少ない計算コストで求めることができる方法である。このMR-MP2法のプログラムの高速化、大規模化を進める。また、大型分子を対象としたCASSCF計算、大規模基底関数を用いたCASSCF計算のためのプログラムJASON2の保守・機能強化も並行して進め、ヘモグロビンのモデルともなるメタルポルフィリンへの応用計算も行う。メタルポルフィリンの研究は九州工業大学柏木浩教授との共同研究である。

2. 研究方法・計算方法

MR-MP2法の詳細は紙面の関係上省略するが、CASSCF natural orbitals を用い、CASを参照配置とする2次

の多配置摂動法である。詳細は原論文 K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 374 (1992), *ibid*, **195**, 397 (1992), *ibid*, **201**, 59 (1993) を参照されたい。この方法に基づいて実用的なプログラムを作成する。ハミルトニアン計算がもっとも計算機時間がかかる部分であるが、この部分の高速化については次章で説明する。

大型分子のCASSCF計算は我々が開発したJASON2プログラムで行う。今回は、BoysによるLocalized MOのステップを組み込み、CASSCFで得られた波動関数における配置間相互作用をLMOを用いて解析できるようにした。この解析方法は T. R. Cundary and M. S. Gordon (*J. Amer. Chem. Soc.*, **113**, 5231, 1991) も使用しているものである。既に得られている拡張基底の鉄ポルフィリン酸素錯体のCASSCF波動関数に対して、この方法を適用し、オキシヘモグロビンのFe-O₂結合の電子的機構を解析した。Fe-O₂の結合様式については、L. Pauling, J. J. Weiss, W. A. Goddard III らが、それぞれモデルを提唱しているが、いずれもVB的描像で定式化されている。例えば、Paulingモデルは Fe(II)(S=0)-O₂(S=0)、即ち鉄の原子軌道と酸素分子の分子軌道を用いて、 $(d_{x^2-y^2})^2(d_{xz})^2(d_{yz})^2(\pi_g^a)^2$ という開殻一重項で表される。Goddardモデルは、Fe(II)(S=1)-O₂(S=1)、 $(d_{x^2-y^2})^2(d_{xz})^2(d_{yz})^1(d_{z^2})^1(\pi_g^a)^1(\pi_g^b)^1$ という開殻一重項で表される。一方、CASSCFで得た natural orbitalsは鉄、酸素にまたがって非局在化している。このためCASSCFの電子配置を以上のモデルと直接比較することが困難である。CASSCF natural orbitals をいったんLMOへユニタリ変換して鉄原子、酸素分子に局在させた後、CAS-CIを一度行い、得られた配置を比較するという手段は非常に有効である。

3. 研究成果

以下の2件について報告する。1件はMR-MP2法の高速度化のアルゴリズムの要点であり、2件目は鉄ポルフィリン酸素錯体のCASSCF計算により得られた新たな知見についてである。なお、MR-MP2法の高速度化については、現在、プログラミングの途上である。

[1] MR-MP2

MR-MP2法ではハミルトニアン計算がもっとも計算コストがかかるが、MR-MP2では $\langle \text{CAS} | \text{H} | \text{DX} \rangle$ のタイプのみが必要となる。ここで、 $\langle \text{CAS} |$ はCAS中の電子配置、 $| \text{DX} \rangle$ はCASからみた2電子励起配置である。CASSCF-MOを使う限り、generalized Brillouin theoremより1電子励起配置は計算の対象外となる。 $\langle \text{CAS} | \text{H} | \text{DX} \rangle$ の要素は、GUGA法や W. Duch, J. Karwowski (*Comput. Phys. Rep.*, **2**, 93, 1984) によって発展したSGGA法などを使えば高速に計算できる。SGGA法ではスピン部分の積分と空間部分の積分に分離でき、かつスピン部分は共通の1個の行列にまとめて記憶しておけるので効率がよい。ベクトル化率を上げるには、P. E. M. Siegbahn が提唱したように、分子軌道をinternal orbitalとexternal orbitalに分離する手法が有効だが、大型分子の場合にはcore orbitalの数が多いので、internal orbitalをさらにcore orbitalとactive orbitalに分離して、さらに効率を上げることができる。一般に、このcoreとactiveの分離はプログラムの複雑化という副作用をもたらすが、MR-MP2法の場合はハミルトニアン要素のタイプが限定されるので、比較的容易に実現できる。

[2] 鉄ポルフィリン酸素錯体のCASSCF計算

既に得られた(参考文献[2])11個のCASSCF active orbitalsのうち、鉄の d_{yz} 、 d_{z^2} を主成分とする軌道と酸素

π_g^a 、 π_g^b 的な計4個の分子軌道がCAS-CIで重要である。これら4個の軌道を、 a' 対称性(σ)の d_{z^2} 、 π_g^a と a'' 対称性(π)の d_{yz} 、 π_g^b 毎にBoys法で局在化させる。残り7個のactive orbitalsはそのままにしておき、11個の軌道を用いてCAS-CIを行った。主要な電子配置はweight 0.471のGoddard型(π_g^a)(d_{yz}) \rightarrow (π_g^b)(d_{z^2})、weight 0.235のWeiss型、weight 0.142のPauling型配置であった。このことは、Goddardの提唱した機構が、Fe-O₂結合において最も寄与が大きいことを示している。ちなみに、元々のCASSCF natural orbitalsによるCAS-CIでは主配置はweight 0.683の閉殻系一重項配置であった。

4. 発表・出版実績または予定

- [1] 山本, 平尾, *Chemical Physics Letters*, **204**, 315 (1993).
- [2] 山本, 柏木, *Chemical Physics Letters*, **205**, 306 (1993).
- [3] 山本, 柏木, WATOC'93, 93年7月豊橋.
- [4] P. Jewsbury, 斉藤, 山本, 北川, WATOC'93, 93年7月豊橋.
- [5] P. Jewsbury, 斉藤, 山本, 北川, 分子構造総合討論会, 93年10月広島大(東広島).
- [6] 山本, 柏木, 情報化学討論会, 93年11月徳島大(徳島).

分	DQ2 施
実	60.612
許	60.000

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、泰岡 顕治（名工大）、
榎本 美久（名工大）

【はじめに】

複合液体 (complex fluids) とは高分子・コロイド・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り、弱い外場により大きな構造変化を起こして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、引き続き

- 1) 平行平板間での電気粘性流体の挙動
- 2) ゲル電気泳動法における DNA の挙動
- 3) 液体表面での蒸発・凝縮の分子動力学

を中心課題として、主として分子動力学 (MD) 法および Brownian Dynamics 法を用いた大規模な計算機実験を行い、以下に述べるような成果を挙げている。

【電気粘性流体の kinetics】^{1,2)}

電気粘性効果 (ER 効果) とは、電場を加えると流体の粘性が著しく増加する現象で、機能性流体素子として様々な応用が考えられている。直径数 μm の微粒子を絶縁性の溶媒に分散させた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。こうした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 効果の関連を解明するため、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きた。今年度は、このような流体を非一様な流れの場に置いたときの問題、ならびに粒子間相互作用の起源を取り扱った。

1. 平行平板間を流れる ER 流体の速度分布とずり応力

平行平板の間を流体が流れる時の速度分布は、ニュートン流体の場合は放物形となるが、ERF 流体の粘性は非線形であるので放物形とはならない。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。我々は、その一例として平行平板の間におかれた分散系が圧力差により流動する場合のずり応力と流速の関係性を求めた。結果を図 1 に示す。圧力差が小さいときには電極間をつなぐようなクラスターが見られるが、圧力差が大きくなるとクラスターは電極付近で壊れて流動が起きる。流動下では、電極付近の流動層と中心部の固体層の 2 層に分離する。

2. ER 効果発現における吸着水の役割

顕微鏡による直接観察では、電場下で粒子が互いに引きつけ合ったり、反発したりする運動が見られるが、このような運動は粒子間の単純な双極子-双極子相互作用のみでは説明できない。また、粒子にわずかに水を含めると、ER 効果の増大があることが経験的に知られている。このとき電気伝導度が増大することから、粒子は完全な絶縁体ではなく、伝導性を持っていると考えられる。我々は、電場によりシリカ粒子内部の水が電場集中の起きる粒子間隙にしみだし、ER 効果を生み出すという新しいモデルを構築し (図 2)、実験を浴説明できることを示した。

【ゲル電気泳動法における DNA のダイナミクス】³⁻⁵⁾

DNA の分離解析のため、種々の非定常電場を用いたゲル電気泳動法が開発されているが、制御パラメタ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。この目的のため、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, BD 法) 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。

1. モデル

ランダムに障害物 (ゲル繊維) が配置された 2 次元平面上を、多数連結されたセグメントが外場に従って移動してい

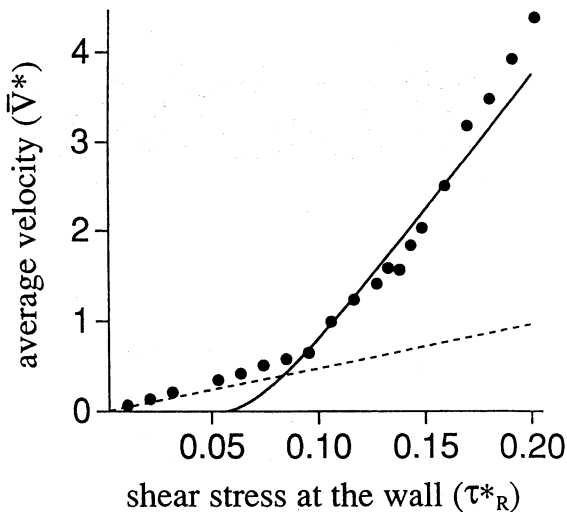


図1. 平行平板間の ER 流体の流速とずり応力の関係。

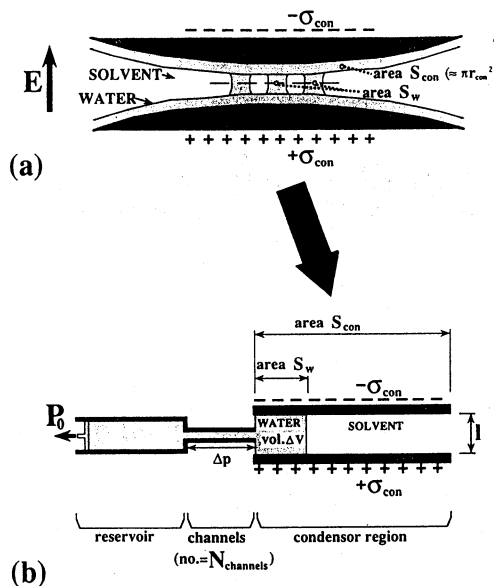


図2. シリカ粒子からの水のしみだしを考慮したモデル。

くという DNA モデルを開発した。連結部には弾性エネルギーに対応したポテンシャルを用いることで、重要な実験パラメータである DNA の持続長を表現できるようになっている。

2. 周期的運動の観測とモデル化

このモデルを用いて、定常電場における DNA 鎖の動的挙動を解析した。電場強度が一定であるにも関わらず、分子の挙動には明らかに周期性がみられる。この周期は鎖長と電場強度に強く依存する。また、こうした周期性は蛍光顕微鏡を用いた我々の直接観察実験によっても確認されている。

さらに、この BD シミュレーションと定性的に一致する振る舞いを示す 1 次元キルク模型を開発した。現在、その理論的解析を進めているが、こうした周期性が、非定常電場電気泳動法でも非常に重要な役割を果たしていることが、実験・シミュレーションの両面から明らかになってきた。その詳細について、今後、さらに研究を進めていく予定である。

【液体表面の分子動力学】⁶⁻⁸⁾

液体の蒸発・凝縮は化学・化学工学における基本プロセスの 1 つであるが、その分子論的な描像はほとんど分かっていない。特に、近年の分子線や衝撃波管を用いた実験など実験技術の進歩によって、会合性液体における蒸発凝縮がいわゆる単純液体とはかなり異なっているらしいことが示唆されている。我々は、昨年度よりこうした会合性液体の表面現象の特徴を、MD 法を用いた分子シミュレーションで調べてきた。本年度は、メタノール (OPLS 相互作用) とアルゴン (Lennard-Jones 流体) の凝縮蒸発速度を比較した。

1. 分子の軌跡

分子数 864 個から 1600 個のシステムを用いて、液体膜のマイクロカノニカル分子動力学シミュレーションを行った。設定温度は、アルゴンについては 80 K (三重点近傍) ならびに 120 K、メタノールについては室温におけるメタノールの液体表面を、864 個のメタノール分子を用いたマイクロカノニカル MD 法で調べた。基本セル中に 10 分子程度の厚さを持つ液体膜を作り、その両面を気液界面と考えて解析を行った。

図 3 は、各分子の軌跡の界面法線方向への射影の時間変化である。気相中ではほとんどのアルゴン分子は単独で存在しているが、稀に二量体が気相中の 3 体衝突により生じている。二量体形成は、気相密度の高い 100 K においては 10 % 程度の割合でみられた。一方、メタノールでは、液相からの多量体蒸発など多彩な現象が見られる。我々のシミュレーション技法はこうしたクラスター化学の研究手段としても重要な貢献ができると思われる。

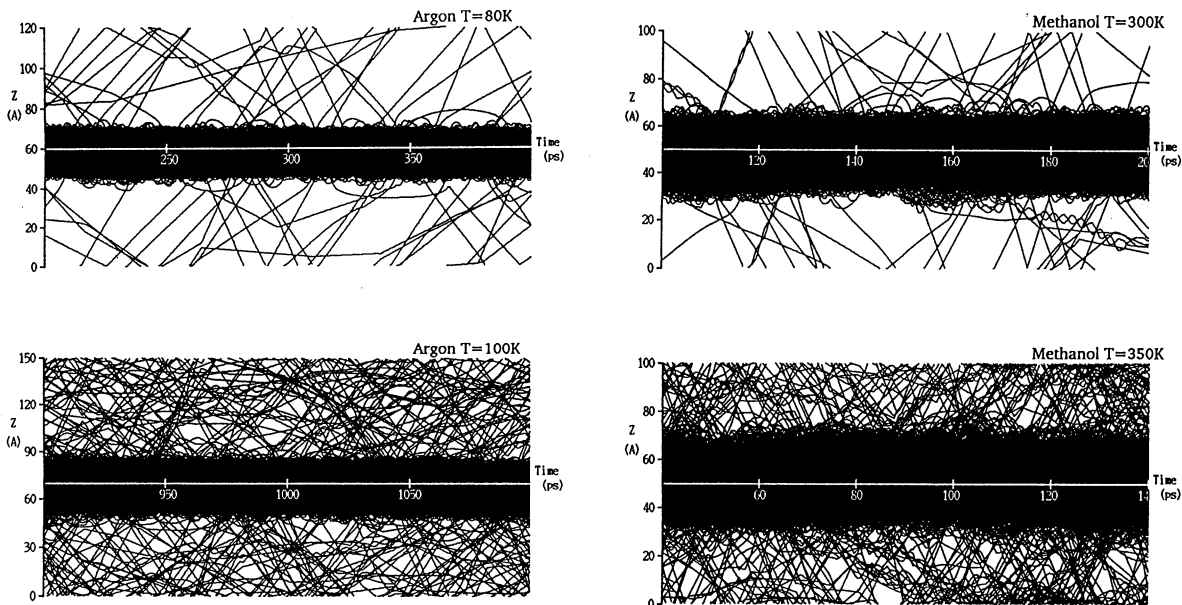


図3. 分子の軌跡。

2. 液面での自己反射

こうした分子のトラジェクトリから、液面に衝突する気相分子のうちある程度の割合で反射されてしまうものが見いだせた。こうした自己反射および自己凝縮の割合をより定量的に解析するため、我々は **number autocorrelation functions** を用いる方法を考案した。この方法によれば、アルゴン・メタノール共に凝縮率は90%程度となる。凝縮速度を表す尺度である凝縮係数 α は、従来、液面に衝突する気相分子のうち実際に凝縮するものの割合であると考えられ、遷移状態理論などを用いた理論計算ももっぱらこうした描像に基づいていた。従って、我々のシミュレーションでは、アルゴン・メタノール共に $\alpha \sim 0.9$ ということになり、多くの実験結果とは矛盾することになる。

3. 凝縮と蒸発の相関

他方、分子のトラジェクトリを詳細に検討した結果、液面に衝突した気相分子が他の液相分子をはねとばして凝縮する分子交換が特にメタノールの場合に多数見られた。これは、凝縮と蒸発が必ずしも独立事象として取り扱えないことを示唆している。

我々は、凝縮と蒸発の流束の相関を **memory function** を用いて評価する方法を考案した。気相領域に出入りする流束 J_{coll} および J_{ent} を考える。 J_{ent} は「真の」蒸発 J_{evap} と衝突分子により誘起された部分に分けて考えることができ、後者はさらに、**memory function** $\kappa(t)$ を用いて J_{coll} と関係づけられる:

$$J_{\text{ent}}(t) = J_{\text{evap}}(t) + \int_0^{\infty} \kappa(t') J_{\text{coll}}(t-t') dt'.$$

時間平均をとると凝縮係数 α は次のように表される:

$$\alpha = \frac{\langle J_{\text{evap}} \rangle}{\langle J_{\text{coll}} \rangle} = 1 - \int_0^{\infty} \kappa(t') dt'.$$

J_{coll} と J_{evap} が無相関であることを仮定すると、 $\kappa(t)$ は次のように見積もることができる:

$$\kappa(t) = \frac{\langle \Delta J_{\text{ent}}(t_0+t) \Delta J_{\text{coll}}(t_0) \rangle}{\langle \Delta J_{\text{coll}}(t_0)^2 \rangle}.$$

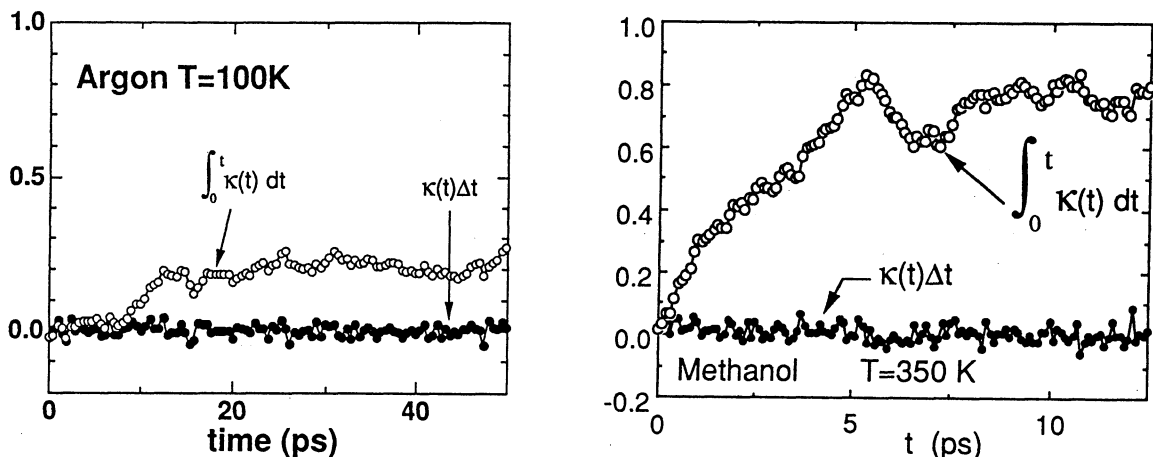


図4. Memory function とその時間積分。

図4にこの方法により計算した $\kappa(t)$ 並びにその時間積分を示した。時間積分の plateau value より凝縮係数 α を求めることができる。

表1に以上の結果をまとめた。得られた凝縮係数は、最近の実験結果とよい一致を示しており、先に自己凝縮速度から見積もったものとは大きく異なる。その差は、凝縮分子が他の液体分子を追い出す分子交換によるものであり、これは、従来の凝縮のモデルではほとんど想定されていなかった現象である。特に、メタノールの場合には、粒子交換は自己反射の数倍にもぼり、単分子過程としての従来の凝縮の描像が不適切であることが明白となった。このことは、別途行った化学ポテンシャルの計算からも支持される。

表1. 気液平衡下での凝縮挙動についてのアルゴンとメタノールの比較

Temperature		Argon		Methanol	
		80 K	100 K	300 K	150 K
Ratio of reflection	Self	0.12	0.15	0.14	0.10
	Exchange	0.08	0.05	0.66±0.10	0.65±0.05
	Total	0.2	0.2	0.80±0.10	0.75±0.05
Condensation coefficient α		0.8	0.8	0.20±0.10	0.25±0.05

【その他】⁹⁻¹¹⁾

ブロック共重合体の構造とレオロジーに関する理論的研究のため、数値計算の一部に分子研計算機センターを利用した。

【出版実績】

- [1] H. Tamura, H. See, and M. Doi, *Int. J. Mod. Phys.*, 7, 2057.
- [2] H. See, H. Tamura, and M. Doi, *J. Phys. D*, 26, 746 (1993).
- [3] Y. Masubuchi, H. Oana, K. Ono, M. Matsumoto, M. Doi, K. Minagawa, Y. Matsuzawa, and K. Yoshikawa, *Macromolecules*, 26, 5269 (1993).
- [4] 松本充弘・土井正男、蛋白質核酸酵素, 38, 533 (1993).
- [5] M. Matsumoto and M. Doi, *Mol. Simulation*, 12, 219 (1994).
- [6] M. Matsumoto, K. Yasuoka, and Y. Kataoka, *Thermal Sci. Eng.*, 2, 64 (1994).
- [7] K. Yasuoka, M. Matsumoto, and Y. Kataoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67, 859 (1994).
- [8] M. Matsumoto and Y. Kataoka, *Mol. Simulation*, 12, 211 (1994).
- [9] T. Ohta, Y. Enomoto, J. L. Harden, and M. Doi, *Macromolecules*, 26, 4928 (1993).
- [10] M. Doi, J. L. Harden, and T. Ohta, *Macromolecules*, 26, 4935.
- [11] I. A. Nyrkova, A. R. Khokhlov, and M. Doi, *Macromolecules*, 26 3601 (1993).

分 DQ3 施
実 4,310
許 7,600

コロイド分散系・界面活性剤系における不規則凝縮相の動力学
Dynamics of Disordered Condensed Phases of Colloidal Dispersions
and Surfactant Systems

○川崎 恭治 (九大理)、川勝 年洋 (九大理)、森口 一郎 (九大理)

1. 研究目的・内容

コロイド分散系や界面活性剤系に代表される複雑液体は、メソ・スケール (100 Å ~ 1 μ 程度) での不規則凝縮相を形成することが知られている。例えば、コロイド分散系を圧縮すると、原子系のガラス状態に相当する長距離秩序を持たない固体状態が実験的に得られることが知られている。また、界面活性剤を含む 2 相分離系では、マイクロ・エマルジョンと呼ばれる複雑なドメイン構造を有する相が形成される。これらの系の特徴は、メソ・スケールでの複雑な空間構造を持つという点と、構成分子 (粒子) を支配する方程式が通常のニュートン方程式ではなく、より粗視化されたランジュバン型の方程式である点である。本プロジェクトでは、上に例としてあげた 2 つの系について、メソ・スケールでの不規則凝縮系における粒子の動力学を、粗視化されたランジュバン方程式を分子動力学法を用いて解くことにより調べた。具体的には、

- 1) コロイド分散系のガラス状態を調べるため、湯川型ポテンシャル、あるいは剛体球ポテンシャルで相互作用しながらブラウン運動する 3 次元粒子系を分子動力学シミュレーションにより解析し、コロイド・ガラスの安定性の要因を明らかにした。
- 2) 界面活性剤を含む 2 相分離系の動力学を、粒子描像 (界面活性剤分子) と連続体描像 (2 相分離系) 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トし、相分離の後期過程の動力学に対する界面活性剤分子の影響を調べる。特に、非対称形状を持つ界面活性剤分子 (例えば、ブロック比の異なるブロック共重合体高分子など) を含む 2 相分離系の動力学について調べた。

2. 研究方法・計算方法

- 1) コロイド分散系のシミュレーションには、湯川型ポテンシャルまたは剛体球ポテンシャルで相互作用する 3 次元粒子系を用いた分子動力学シミュレーションを行った。各コロイド粒子の従うランジュバン方程式 (熱揺動を含む確率微分方程式) を差分化によって時間積分することにより、低密の液体状態からの急速な圧縮後の系の時間発展を計算することにより、ガラス状態の安定性を調べた。ガラス状態の安定性を決めている要因を明らかにするため、系のサイズ効果、温度効果、ポテンシャルの硬さの効果、粒子サイズの多分散性の効果について各々調べた。
- 2) 界面活性剤系のハイブリッド・モデルの計算機シミュレーションには、従来より分子研センターの共同利用において用いているプログラム (著者らによって独自に開発) を、前年度よりも更に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という方法を採用しており、S 8 2 0 上で 9 9 % 以上のベクトル化率で高速に処理される。

3. 研究成果

1) コロイド・ガラスの安定性

液体状態の圧縮から結晶化の始まるまでの誘導時間 τ_c を定義するために、次の bond orientational correlation function (BOCF) を用いた。

$$G_6(\mathbf{r}) = \langle P_6(\cos \theta_{ij}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \rangle / \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \rangle$$

ここに \mathbf{r}_{ij} と θ_{ij} は、最近接粒子対の中心間を結んで構成される 2 つのボンド・ベクトル \mathbf{b}_i と \mathbf{b}_j の相対距離およびなす角、 P_l は Legendre 多項式であり、平均 $\langle \rangle$ は全てのボンド対に対して取られる。この $G_6(\mathbf{r})$ は粒子配置における長距離の配向秩序を定量化するのに適しており、長距離における G_6 の値が 0 であるか non-zero であるかによって、不規則状態かあるいは結晶状態かを判定することができる。誘導時間 τ_c は、圧縮後に $G_6(\mathbf{r} = 3.0\bar{a})$ の値 (\bar{a} は平均粒子直径) がある臨界値を超えるまでの時間として定義される。

図 1 に、粒子直径が標準偏差 $\sigma\bar{a}$ のガウス分布をしている場合について、 σ の種々の値に対して、シミュレーションにより求められた誘導時間 τ_c を示す。 $0.07 < \sigma < 0.08$ の領域において、 τ_c が急激に増加しており、粒子サイズの多分散性がガラス状態の安定化に重要な役割を果たしていることがわかる。これに対して、系のサイズ効果、温度、およびポテンシャルの硬さの効果等は重要でないことが確かめられ、コロイド・ガラスの安定性の主要因は、粒子サイズの多分散性にあること、および、その臨界値が $0.07 < \sigma < 0.08$ の近傍にあることが結論づけられた。

2) 非対称界面活性剤系の動力学

2成分液体と非対称形状を持つ両親媒性分子の一樣混合状態からの相分離に伴う、両親媒性分子の単分子膜の形成の後期過程を2次元のハイブリッド・モデルを用いて調べた。ハイブリッド・モデルには、界面活性剤の分子形状や溶媒との相互作用パラメタ（いわゆる χ パラメタ）が陽な形で含まれており、これを調節することにより分子形状を変化させることが可能である。ここでは、界面活性剤分子の例として両親媒性の $A-B$ ブロック共重合体高分子を取り上げ、 A 、 B 各々のブロックの χ パラメタの比 $R \equiv (\chi_{AA} - \chi_{AB})/(\chi_{BB} - \chi_{AB})$ を調節することにより界面活性剤分子の非対称形状を実現した。ここに、 χ_{ij} は、 i -種のモノマーと j -種のモノマーの間の相互作用パラメタである。

図2に、相分離に伴い形成されるドメイン構造の特徴波数の時間発展を示す。対称な界面活性剤分子の場合 ($R=1.0$) に比べて非対称界面活性剤分子の場合 ($R=1.5$) に、ドメイン成長の中間段階においてより遅い成長へのクロス・オーバーが見られる。非対称な界面活性剤分子の吸着する界面は一般に、界面活性剤分子の濃度に依存した自発曲率を持つ。相分離にともなう両親媒性分子の界面への吸着および蓄積の結果、自発曲率の増大による双連続（バイ・コンティニュアス）なドメイン構造からミセル（球状のドメイン）構造への遷移と、それにとまらぬ相分離の速度の低下がこのクロス・オーバーの原因であることが、ドメイン構造のモルフォロジーの観測および、散乱関数の関数形の変化から示された。

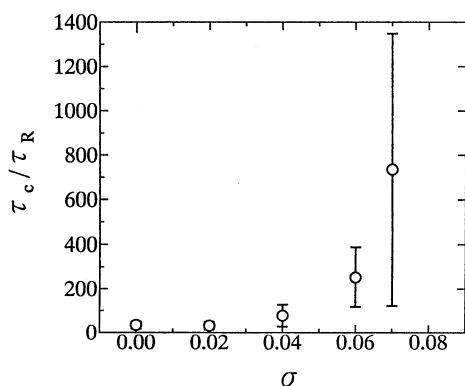


図1 誘導時間 τ_c の粒子サイズの多分散性 σ 依存性。0.07 < σ < 0.08 の領域において、 τ_c が急激に増加しているのがわかる。

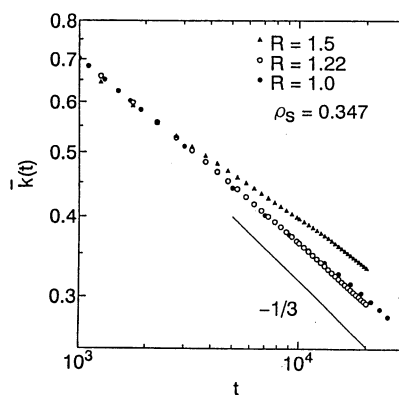


図2 非対称界面活性剤を含む2相分離系の特徴波数 $k(t)$ の時間変化。非対称性 R の増加により、相分離の進行にクロスオーバーが見られる。

4. 発表・出版実績または予定

[国際会議・学会等]

- ・ 川勝、川崎； *Physics Computing '93*、1993年5月 アルバカーキー。
- ・ 谷口、川勝、川崎；日本物理学会第49回年会、1994年3月（福岡市）。
- ・ 森口、川崎、川勝；日本物理学会第49回年会、1994年3月（福岡市）。

[出版物]

- ・ 森口、川崎、川勝； *J. de Physique II (France)*, 3 (1993) 1179-1184.
- ・ 川勝 他； *J. Chem. Phys.*, 99 (1993) 8200-8217.
- ・ 川勝 他； *J. de Physique II (France)*, 3 (1993) 971-997.
- ・ 中原、川勝、川崎； *J. Chem. Phys.*, 99 (1993) 9853-9864.
- ・ 川崎、川勝； *固体物理*, 28 (1993) 569-577.
- ・ 川勝、川崎； *固体物理*, 29 (1994) 111-121.
- ・ 川勝 他； *J. Chem. Phys.*, 投稿中。
- ・ 川勝 他； *J. Phys.: Condens. Matt.*, 投稿中。
- ・ 川勝； *Phys. Rev. E*, 投稿中。
- ・ 森口、川崎、川勝； 投稿準備中。
- ・ 谷口、川崎、Andelman、川勝； *J. de Physique II (France)*, 印刷中。

分 DR3 施
実 44,262
許 48,400

G a A s 表面 - 吸着分子相互作用のモデル計算

Study of the Interaction of a Molecule with the GaAs(100) Surface

野々山信二 (名大工)

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。
- 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) が存在する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、ノルム保存擬ポテンシャル、ガウス型基底関数系を用いて、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。最適構造はエネルギー勾配法により求めた。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。C₂ 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

水素の表面被覆率を 0.5 ML, 1.0 ML, 1.5 ML と変化させて電子状態計算を行った。計算の結果、すべての場合において electron counting 模型がよく成り立っていることが確かめられた。水素の表面被覆率が 0.5 ML の場合、3 種の原子配置が考えられるが (Fig. 1)、これらの構造はすべて As ダイマーを保持しており、electron counting 模型によれば、As ダイマー上に孤立電子対を生成した半導体となることが予想される。バンド計算の結果もこの予想通りギャップのある電子構造となった。それぞれの原子配置における原子位置、安定性も electron counting 模型を元に定性的な説明が可能である。0.5 ML 水素吸着構造は、Chadi の tight-binding 模型による計算結果を参考にすれば、実験で現れる (2×4) As 欠損清浄表面と同程度の安定性であることがわかった。

水素の被覆率が 1.0 ML の場合、As ダイマーを保持したまま electron counting 模型が要請する構造を作ることができず、これを満たすためにはダイマーを壊す必要がある (Fig. 2)。従って、ダイマーを保持した構造は金属となり、ダイマーが壊れたものは半導体となることが予想されるが、バンド計算の結果も予想通りとなった。0.5 ML 水素吸着表面の最安定構造を基準にとると、ダイマーを保持した構造は 0.91 eV/H_2 不安定であり、ダイマーが壊れた構造は 0.45 eV/H_2 安定である。金属となる構造はフェルミ準位近傍の電子密度 (Fig. 3) が As-As anti bonding の存在を示しており、過剰の電子が As-As anti-bonding 軌道を部分的に占めることにより全エネルギーが高くなるものと考えられる。

水素の被覆率が 1.5 ML の場合 (Fig. 4) も被覆率が 1.0 ML の場合と同様の議論が成り立ち、1.0 ML 水素吸着表面の最安定構造を基準にとると、金属となる構造は、 0.93 eV/H_2

不安定であり、半導体となる構造は $0.39 \text{ eV}/\text{H}_2$ 安定である。金属となる構造は単位胞内にダイマーを1対保持しており、半導体となる構造にはAsダイマーが存在していない。水素の吸着率をこれ以上高くすると、electron counting 模型が要請する構造を作ることができず、水素の吸着は最終的に1.5 MLまで進むものと考えられる。1.5 ML水素吸着表面は (2×4) As 欠損清浄表面と比べて $1.24 \text{ eV}/(2 \times 2)$ 安定である。

また、本研究により、GaAs表面における水素吸着には、Si表面におけるそれと類似性があることがわかった。たとえば、表面ダイマーの壊れた吸着構造がSi表面における Northrup による 'canted row' 模型とよく類似していること、また、Vittadini らの水素原子によるSi-Siボンドの切断機構とAsダイマーの切断機構が類似していることなどが上げられる。

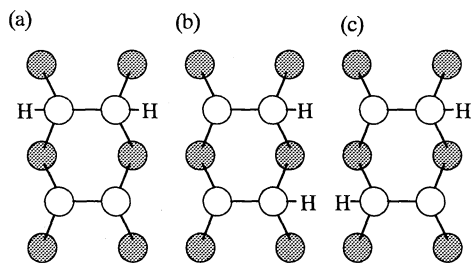


Fig. 1. Schematic diagrams of H atoms on the As-terminated GaAs(100) surface shown as top views. Dotted and open circles are Ga and As atoms, respectively. The adsorption sites for H atoms are (a) two dangling bonds of one of the two As dimers, (b) one dangling bond of each As dimer on the same side, and (c) one dangling bond of each As dimer on alternate sides.

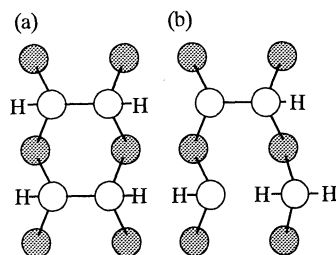


Fig. 2. The top views on the 2×2 unit cell of the As-terminated GaAs(100) surfaces with the H coverage of 1 ML. Open and dotted circles indicate the As and Ga atoms, respectively, and the letters 'H' denote the H atoms. Both structures have the same number of atoms per unit cell. All As dimers are retained in structure (a), while one of the dimers is broken in structure (b).

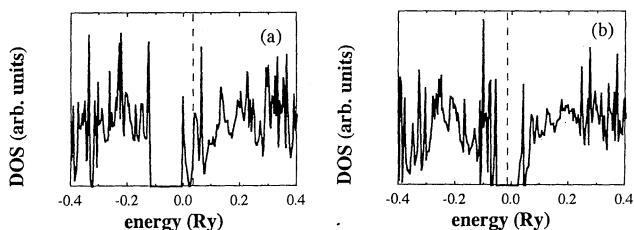


FIG. 3. The DOS of the structures of Fig. 2. Curves (a) and (b) correspond to the DOS of the structures of Figs. 2(a) and 2(b), respectively. The dotted lines indicate the positions of the Fermi level. The unit in the vertical axis, which is common in both (a) and (b), is arbitrary.

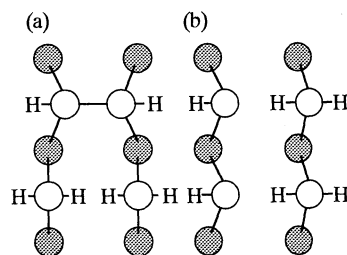


Fig. 4. The top views on the 2×2 unit cell of the As-terminated GaAs(100) surfaces with the H coverage of 1.5 ML. Open and dotted circles indicate the As and Ga atoms, respectively, and the letters 'H' denote the H atoms. Both structures have the same number of atoms per unit cell. One of the As dimers are retained in structure (a), All As dimers are broken in structure (b).

4. 発表、出版実績または予定

Y. Miyamoto and S. Nonoyama, Phys. Rev. **B46**, 6915 (1992)

S. Nonoyama, Y. Miyamoto, Y. Aoyagi, and T. Sugano, Phys. Rev. **B47**, 7622 (1993)

S. Nonoyama, Y. Miyamoto, Y. Aoyagi, and T. Sugano, 12th Rec. Alloy Semiconductor Physics and Electronics Symposium, 159 (1993)

野々山、宮本、青柳、菅野、第12回混晶エレクトロニクスシンポジウム、93年7月(伊豆長岡)

分	D53 施
実	45,237
許	46,000

Ab initio calculations of the structures and electron scattering cross sections of molecules

○小中重弘、江川 徹、竹内 浩、井川駿一、藤原英夫、久世信彦、田辺政之、圓見純一郎、奥山昌文、伊藤真幹、柏木一浩（北大理）

1. 研究目的・内容

有機分子の安定なコンホマー及び熱分解によって生成する反応中間体のエネルギーと構造を ab initio 計算で求める。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 法により決定する。今回はニコチン酸メチル (MN)、エトキシベンゼン (EB)、ジエチルケトン (DEK)、3-メチルピリジン (3MP)、4-メチルピリジン (4MP)、PAA ($\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$)、プロピレンイミン (PI)、N-メチルエチリデンイミン (NMEI)、N-メチルビニルアミン (NMVA)、N-メチルメチレンイミン (NMMI) について調べた。これらの分子の構造やコンホメーションの存在比は決定されていない。なお電子散乱断面積の計算は今回は行わなかった。

2. 研究方法・計算方法

プログラム GAUSSIAN92 を使い、構造最適化、内部回転ポテンシャルの計算を実行した。基底は分子の大きさや求める精度により 4-21G、6-21G*、6-31G**、MP2/6-31G** から選んで使用した。さらに EB、DEK 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、実測振動数を再現するようにスケールリングを行った。

3. 研究結果

MN 骨格原子が同一平面にある 2 つの配座異性体 ($\phi=0^\circ, 180^\circ$ 、図 1 は $\phi=0^\circ$ の配座) について力の定数を計算し、実測振動数を再現するようにスケールリングを行った。これより平均振幅、短縮補正の値を求め気体電子回折 (ED) のデータ解析に使用した。また類似の構造パラメータ間の差を ab initio 計算の結果に固定し、ED データより構造パラメータを決定した。

EB 構造最適化を行い、力の定数、内部回転ポテンシャルを計算した。計算の結果 $\phi_1=0^\circ$ 、 $\phi_2=180^\circ$ の平面型配座 (図 2) と $\phi_1=6^\circ$ 、 $\phi_2=-78^\circ$ のゴーシュ型の 2 つの配座が存在し、前者が後者よりも 1.1 kcal/mol 安定であることが分かった。またこれらの配座の力の定数を計算し MN と同様に ED のデータ解析に用いた。ED の結果ではゴーシュ型が平面型よりも安定であり、計算結果と異なっている。参考のためアニソールの構造最適化も行った。

DEK 構造最適化、力の定数、内部回転ポテンシャルを計算した。エチル基の 2 つの内部回転角の値が異なる 3 つの配座異性体 (図 3) について構造最適化した。また 4-21G 基底でこれら内部回転角を 30° おきに変化させ、potential energy surface (PES) を作成した。ED の結果では TT が最安定で TG が次に安定な配座である。今回の計算でも 2 つの配座の相対的安定性は ED と同じであるがそのエネルギー差については異なっている。

PAA 分子全体の構造最適化が困難であるので図 4 に示した 3 つのモデル分子 2、3、4 に分けて構造最適化を行った。2、3 ではメトキシ基が芳香族環と同一平面にある 2 つの配座について計算を行った。また、4 について 2 つの内部回転角を 30° おきに変化させ、PES を作成した。その結果、分子 2、3、4 のいずれも骨格原子が同一平面にある構造が最も安定であった。PAA の ED の結果からは骨格原子が同一平面にある構造では実験値を良く再現していない。

3MP、4MP 3MP(図5a)にはメチル基の水素原子がピリジン環と同一平面にある2つの安定配座が見いだされ、 $\phi=180^\circ$ の配座が $\phi=0^\circ$ の配座よりも0.15 kcal/mol安定なことが分かった。4MP(図5b)ではメチル基の水素原子がピリジン環と同一平面にある配座と環に垂直な配座間のエネルギー差は0.012 kcal/molである。ED及び液晶NMRの結果との比較を進めている。

PI、NMEI、NMVA 各分子(図6)のtrans、cis異性体の構造最適化を行った。PIの熱転位反応生成物のcis-NMVAとtrans-NMEIの構造をEDで決定し、理論計算値と比較検討した。

NMMI トリメチルアミンは熱分解により不安定種NMMI(図7)と CH_4 を生成する。マイクロ波データを併用したEDで決定したNMMIの分子構造を理論計算値と比較検討した。

4. 発表・出版実績または予定

竹内、杉野、江川、小中 J. Phys. Chem.,

97, 7511(1993)

田辺、竹内、小中 J. Mol. Struct.,

301, 107(1993)

竹内、中川、齋藤、江川、田中、小中、三橋

Int. J. Quant. Chem., 印刷中

竹内、圓見、小野崎、江川、小中

J. Phys. Chem., 投稿中

藤原、江川、小中 分子構造総合討論会

93年10月東広島

柏木、竹内、江川、小中 分子構造総合討論会

93年10月東広島

久世、海老塚、竹内、江川、小中 分子構造

総合討論会 93年10月東広島

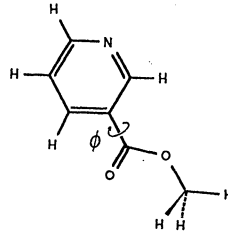


図 1 MN

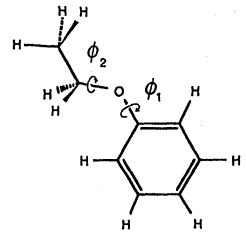
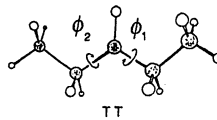
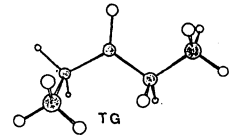


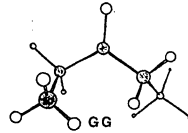
図 2 EB



TT



TG



GG

図 3 DEK

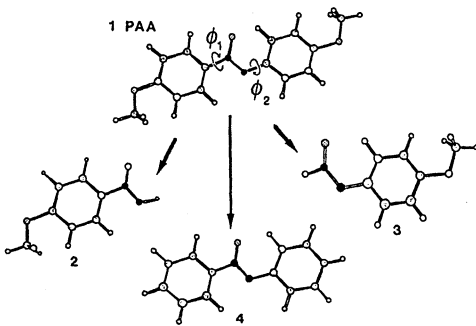


図 4 PAAとモデル分子

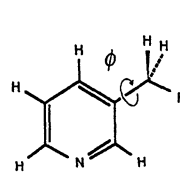


図 5a 3MP

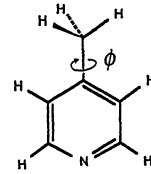


図 5b 4MP

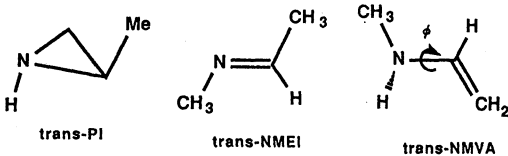


図 6 PI, NMEI, NMVA

図 7 NMMI

分	DT	〇	施
実	13.754		
許	14.800		

和文: 希土類原子の多重項の計算

英文: *Ab Initio* Calculations of Mutiplet Structures of Rare Earth Ion

伊藤 伸一、齋藤 理一郎 (電通大・電子)

1 背景と研究目的

希土類 4f 電子の多重項間遷移による発光は、相対論的な多重項計算の問題として興味があるだけでなく、応用上も光エレクトロニクス・デバイス素子として多くの関心を集めている。我々は、前年度までの研究で非相対論的 *ab initio* 計算により、4f 電子の多重項に対する結晶場分裂は数百 cm^{-1} の程度であること、また、configuration interaction (CI) による計算結果が、原子の多重項の値として、既に報告のあった相対論的補正を加えた Dirac-Breit-Pauli Hartree Fock (DBPHF) の結果 [1] に比べて大きな値を得たことを報告した。この点に関して、今年度は、スピン軌道分裂による 4f 電子の多重項への相対論的効果、特に (1) 4f 電子に対する有効核電荷と (2) 基底関数依存性を重点的に調べた。[2, 3, 4]

本研究では、偶数個の電子を持つ希土類イオンに対して、*ab initio* 法による SOCI 計算を行い、多重項を求めた。プログラムは分子研ライブラリーの COLMBS を用いた。COLMBS における SCF 計算は非相対論的なものなので、そこに以下述べるような相対論的補正を加える改良をおこなった。

2 計算方法

相対論的効果は、(1) 希土類イオンの 4f 電子に対する有効核電荷の減少、と (2) 内殻 Gauss 型基底関数の収縮 で表される。

a 有効核電荷

我々の用いた、Hamiltonian は、次式で与えられる。

$$H = H_0 + H_1 = \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Z e^2}{|R - r_i|} + \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z_{\text{eff}}}{|R - r_i|^3} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \right\} + \sum_{\langle i, j \rangle} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}. \quad (1)$$

ここで、右辺の括弧の中の第三項が、スピン軌道相互作用を与える項である。 α は微細構造定数で、 Z_{eff} が希土類イオンの有効核電荷である。ここで希土類 3 個イオンの 4f 軌道に対して、スピン軌道相互作用のポテンシャルを有効核電荷をもったクーロンポテンシャルで近似している。相対論的効果によって、希土類の内殻軌道が収縮するので、有効核電荷は非相対論的に求めた場合より小さくなる。相対論的な Z_{eff} の値は、3 個イオンに対する原子 (イオン) Dirac-Slater (DS) 方程式を解いて得た 4f 波動関数と原子核ポテンシャルを用いて次式により求めた。また同じ式を用いて、比較のため非相対論的 $X\alpha$ Schrödinger (XS) 方程式を解き、同様に Z_{eff} を求めた。

$$Z_{\text{eff}} = \frac{\int_0^\infty \xi(r) R_{4f}(r)^2 r^2 dr}{\int_0^\infty \frac{\alpha^2}{2} R_{4f}(r)^2 dr}, \quad \xi(r) = \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{r} \frac{du(r)}{dr}. \quad (2)$$

b Gauss 型基底関数

我々は、藤永によって与えられた、Gauss 型基底関数を用いた。(Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations, edited by S. Huzinaga, Elsevier, 1984.) この基底関数は、中性の原子に対して最適化されたものであるが、イオンに対する基底関数として single zeta (SZ) で与えられた原子軌道の縮約をとき、double zeta (DZ) で近似して用いることができる。しかし、4f の原子軌道は、上記相対論的効果によって広がるので、非相対論的な SCF Hartree Fock 計算において得られた分子軌道が、必ずしも相対論的な取り扱いをする、configuration interaction (CI) 計算において良い基底となっていないことを見い出した。このことを示すため、今回希土類基底関数に関して、次の 2 種類の異なる種類の基底を用いて、多重項を計算した。(Base I) 4f = DZ, 他の軌道 = SZ. (Base II) 3d = DZ, 他の軌道 = SZ. これらの違いの重要な点は、4f が DZ であるか SZ であるかであり、Base II で 3d を DZ にしたのは、CI の変分空間を広げるためである。

3 結果

a 有効核電荷

Dirac-Slater 及び $X\alpha$ Schrödinger 方程式により求めた Z_{eff} の値を Table1 に示す。表では、DBPHF の計算結果 [1]、実験の結果 [5] も比較のためのせた。これにより遮蔽は Z_{eff} の値として 1 程度小さくなるのがわかる。これら 2 つの方法により求めた Z_{eff} により Base I を用いて多重項を求めたのが Table2 である。 Z_{eff} の減少に伴い多重項は最大 300 cm^{-1} 程度減少することがわかる。従ってこの効果を無視することはできない。

b Gauss 型基底関数

次に Base II を用いた多重項の値を Table3 に示す。 Z_{eff} は、Dirac-Slater の結果を用いた。これにより多重項の値は、Base I を

用いた、Table2の励起状態のエネルギーが小さくなり、実験と良い一致を示した。中性の基底をSZのまま使った方が、DZとして使うより良い結果を示した。このことは、一見すると、変分原理を満たしていないようであるが、このことはHF計算が非相対論的なものであるため、4f軌道が相対論の効果によって広がったことを考慮しないことによる。結果として、収縮しない中性原子の基底を使った方が、相対論的なCI計算において良い結果を得たものである。実際Base IとIIの4f軌道の r の期待値は Tm^{3+} の場合 $\langle r \rangle = 0.6862$ (I)、 $= 0.7114$ (II)(a.u.)である。この広がりの程度は、Dirac-Slaterと $X\alpha$ Schrödingerで求めた、 $\langle r \rangle = 0.717$ (XS)、 0.750 (DS) (a.u.)と同程度であり、相対論的效果を取り入れたGauss型基底が、実験と比較して良い多重項を与えることが分った。

本研究は、藪下 聡(千葉大)、木村 忠正(電通大)との共同研究である。

Table 2, Multiplet Terms with Base I.(Ionic)

RE ³⁺	2s+1 L _J	Multiplet energy (cm ⁻¹)			
		CI(XS)	CI(DS)	DBPHF [1]	Experiment [5]
Pr ³⁺	³ H ₆	5961.7	5822.9	5286.	4330.9 - 4230.9
	³ H ₅	2920.7	2849.4	2579.	2117.4
	³ H ₄	0.0	0.0	0.	0 - 96.05
Pm ³⁺	⁵ I ₈	8779.2	8590.3	7979.	6525 - 6752
	⁵ I ₇	6408.8	6261.6	5813.	4893 - 4933
	⁵ I ₆	4126.2	4022.7	3729.	3170 - 3211
	⁵ I ₅	1975.3	1914.6	1772.	1537 - 1620
	⁵ I ₄	0.0	0.0	0.	0.0
Eu ³⁺	⁷ F ₆	6672.1	6539.1	6016.	4978
	⁷ F ₅	5223.6	5103.1	4692.	3909.0
	⁷ F ₄	3818.9	3726.6	3421.	2877.2
	⁷ F ₃	2524.0	2452.7	2246.	1882.0
	⁷ F ₂	1382.7	1342.9	1225.	1044.8
	⁷ F ₁	485.0	485.9	441.	380.16
	⁷ F ₀	0.0	0.0	0.	0.0
Tb ³⁺	⁷ F ₆	6820.0	6689.3	6578.	5615.93
	⁷ F ₅	6553.6	6427.3	6316.	5386.90
	⁷ F ₄	6007.1	5892.2	5783.	4939.24
	⁷ F ₃	5179.7	5078.5	4974.	4263.27
	⁷ F ₂	4001.1	3922.4	3831.	3270.63
	⁷ F ₁	2475.7	2418.9	2350.	2018.79
Ho ³⁺	⁵ I ₈	0.0	0.0	0.	0.0
	⁵ I ₇	15916.1	15619.8	15226.	13344.
	⁵ I ₆	13446.8	13191.2	12883.	11255.
	⁵ I ₅	10316.5	10103.7	9854.	8647.
	⁵ I ₄	6058.4	5919.6	5761.	5087.
Tm ³⁺	³ H ₅	9667.4	9472.5	9308.	8285.
	³ H ₄	7133.9	7146.5	7085.	5795.
	³ H ₆	0.0	0.0	0.	0.0

Table 1. 有効殻電荷 (Z_{eff}).

RE ³⁺	Z_{eff} (XS)	Z_{eff} (DS)
Ce ³⁺	31.56	30.82
Pr ³⁺	32.60	31.86
Nd ³⁺	33.61	32.87
Pm ³⁺	34.61	33.87
Sm ³⁺	35.59	34.85
Eu ³⁺	36.56	35.81
Gd ³⁺	37.52	36.77
Tb ³⁺	38.49	37.72
Dy ³⁺	39.45	38.66
Ho ³⁺	40.40	39.58
Er ³⁺	41.34	40.51
Tm ³⁺	42.25	41.42
Yb ³⁺	43.21	42.33

Table 3, Multiplet Terms with Base II.

RE ³⁺	2s+1 L _J	Multiplet Energy (cm ⁻¹)		
		CI (DS)	DBPHF [1]	Experiment [5]
Pr ³⁺	³ H ₆	5188.9	5286.	4330.9 - 4230.9
	³ H ₅	2538.7	2579.	2117.4
	³ H ₄	0.0	0.	0 - 96.05
Pm ³⁺	⁵ I ₈	7775.5	7979.	6525 - 6752
	⁵ I ₇	5675.1	5813.	4893 - 4933
	⁵ I ₆	3647.3	3729.	3170 - 3211
	⁵ I ₅	1736.3	1772.	1537 - 1620
	⁵ I ₄	0.0	0.	0.0
Eu ³⁺	⁷ F ₆	5971.2	6016.	4978
	⁷ F ₅	4674.5	4692.	3909.0
	⁷ F ₄	3422.6	3421.	2877.2
	⁷ F ₃	2257.3	2246.	1882.0
	⁷ F ₂	1238.1	1225.	1044.8
	⁷ F ₁	448.4	441.	380.16
	⁷ F ₀	0.0	0.	0.0
Tb ³⁺	⁷ F ₆	3738.6	3831.	3270.63
	⁷ F ₅	2297.5	2350.	2018.79
	⁷ F ₆	0.0	0.	0.0
Ho ³⁺	⁵ I ₇	5557.8	5761.	5087.
	⁵ I ₈	0.0	0.	0.0
Tm ³⁺	³ H ₅	8958.5	9308.	8285.
	³ H ₄	6851.3	7085.	5795.
	³ H ₆	0.0	0.	0.0

参考文献

- [1] Serafin Fraga, Jacek Harwowski, and K.M.S. Saxena, editors, *Handbook of Atomic Data*. Elsevier, 1976.
- [2] S. Itoh, R. Saito, T. Kimura and S. Yabushita, *J. Phys. Soc. Japan*, **62**, 2924 (1993).
- [3] S. Itoh, R. Saito, T. Kimura and S. Yabushita, *J. Phys. Soc. Japan*, **63**, 807 (1994).
- [4] S. Itoh, "Ab Initio Calculations of Multiplet Terms for Rare Earth Ions", *Thesis*, Univ. of Electro-Communications, (1994).
- [5] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.*, **2** 675 (1963).
- [6] 伊藤 伸一, 齊藤理一郎, 木村忠正, 藪下 聡 分子軌道法による希土類原子の多重項の計算, 日本物理学会 (1993年10月) 岡山大学
- [7] 伊藤 伸一, 齊藤理一郎, 木村忠正, 藪下 聡 分子軌道法による

分 5 施
 実 142,960
 許 92,000

分子軌道法による反応予測を基盤とする新有機反応の開発

Development of New Reactions with the Aid of Molecular Orbital Calculations

○中村栄一（東工大）， 山子茂（東工大）， 中村正治（東工大）， 森聖治（東工大）

1. 研究目的・内容

本年度の研究は，*ab initio*分子軌道計算によって複雑な有機反応の立体選択性の発現要因を明らかにすることを中心課題として行なっている．我々はこれまで実験的研究の分野で，キラルなシクロプロペン類のジアステレオ選択的なカルボメタル化反応の開発に成功し，現在はアキラルなシクロプロペンのエナンチオ選択的なカルボメタル化の開発を行なっている．我々が対象とするオレフィン類への付加反応ではほとんど例がないこのようなアキラルな基質への有機金属試薬の付加反応はカルボニル化合物に対しては数多くの研究例がある．そこでまずカルボニル化合物に対する有機リチウム試薬の付加反応をモデルとし，主に面選択性の発現，会合状態の金属試薬の反応，および溶媒効果について検討を行なったのでここに報告する．

2. 研究方法・計算方法

モデルとしてはメチルリチウムのホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドへの付加反応を選び，HF/3-21GとHF/6-31+G*レベルで各構造最適化を行ないMP2/6-31+G*での一点計算によりそれぞれの相対エネルギーを検討した．アルキルリチウムはTHF中で二量体が反応活性種であることが知られているので研究成果に示した図1の反応経路について検討を進めた．配位性溶媒の影響については，HF/3-21Gレベルの予備的検討でMe₂OとH₂Oの両者を比較したところ同様な結果を与えたためここでは計算の簡素化のためH₂O分子を用いて研究を行なうこととした．

*ab initio*計算は分子研計算機センターのGAUSSIAN 86，及び88また研究室内のワークステーション上GAUSSIAN 90，及び92プログラムを用いて行なった．

3. 研究成果

メチルリチウムダイマーのホルムアルデヒドへの付加に関して，反応経路に沿い，出発物質である錯体構造，遷移構造，及び生成物を求めたところ以下の新しい知見が得られた．反応はAに示すようにカルボニル基質が配位していないLi²が脱溶媒和された状態から進行し，Bに示すように二つの炭素リチウム結合のうちLi¹-C²結合のみが開裂したオープンダイマー型の錯体となる．この脱溶媒和はBのLi²に於けるアト型錯体構造を保つためには必須であり，Bの状態ですらにLi²に溶媒1分子を配位させるとAに戻ることを確認している．

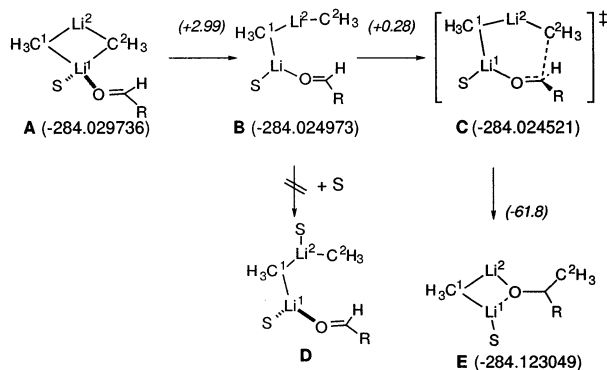


図1. (MeLi)₂のカルボニル化合物への付加反応の反応経路と中間体．R=H, S=H₂O（括弧内はkcal/mol，その他はhartree）

Li¹上の溶媒を外すとこのオープンダイマー型の錯体Bは安定構造として存在することができないことから，このような溶媒和一脱溶媒和の過程が付加反応の進行上，重要であることが示唆された．ここから付加の遷移状態Cへの活性化エネルギーは0.28kcal/molと非常に小さく，オープンダイマーBが高エネルギーなために遷移状態付近のポテンシャルエネルギー表面が浅くなっていることがわかる．

アセトアルデヒドに対する付加の反応経路を求めたところ、本質的に同様なものとなった。両反応の遷移状態Cを下図2に示す。4中心型の遷移構造が提唱される単量体の有機金属試薬の付加反応よりも、オープンダイマーの反応では遷移状態においてpush-pull機構が働くために活性化エネルギーが下がったものと考えられる。

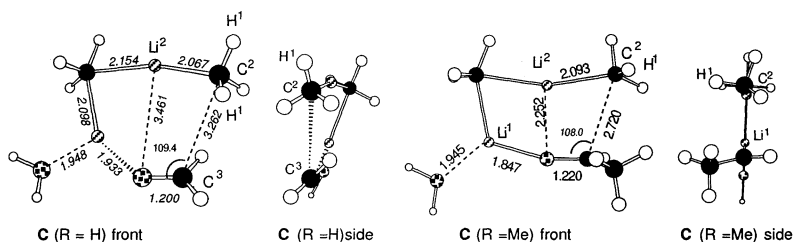


図2. (MeLi)₂のホルムアルデヒド(左)およびアセトアルデヒド(右)への付加の遷移構造

図2の二つの遷移構造を比較してみると、ホルムアルデヒドへの付加が極めて「はやい」六中心の環状構造遷移状態であるのに対して、アセトアルデヒドの場合はより付加の進行した「おそい」遷移状態と見做せる。後者においてはアセトアルデヒドのメチル基と付加するメチル基の間の立体反発が遷移状態を遅らせる原因であると考えられ、このことはエネルギー分割法を用いた検討より指示された。

さらにメチルリチウムダイマーのホルムアルデヒドへの付加反応に関して反応経路の詳細を知るために固有反応座標解析をHF/3-21Gレベルで行なった。(図3)

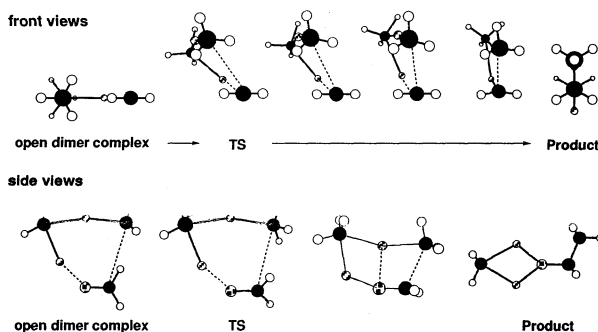


図3. HCHOへの(MeLi)₂付加 (HF/3-21G) .

この反応座標中の中間体構造に見られるように、先に述べた環状6中心遷移構造と梯型遷移構造は同じ反応経路の上に存在するものであり、基質の置換様式によってどちらかがエネルギー的な極大となることがわかる。即ちいずれの遷移状態を経るにしても図3に見られるようにカルボニル基へのメチル基の求核付加反応はカルボニル平面の斜めから進行することがわかる。これはカルボニル基の金属試薬に配位する酸素原子の孤立電子対と求核付加を受けるカルボニルπ*とが直交するためであり、両者が同一平面上のπ及びπ*であるオレフィン類の場合とは面選択の機構が異なるためである。

4. 発表・出版実績または予定

1. 中村, 中村, 古賀, 諸熊, The Third World Congress Theoretical Organic Chemists (WATOC'93), 1993年7月豊橋
2. 中村, 中村, 古賀, 諸熊, Seventh IUPAC Symposium on Organo-Metallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (OMCOS 7), 1993年9月神戸
3. 久保田, 伊坂, 中村, 中村, Seventh IUPAC Symposium on Organo-Metallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (OMCOS 7), 1993年9月神戸
4. 中村, 中村, 古賀, 諸熊, 第40回有機金属化学討論会, 1993年10月札幌
5. 久保田, 中村, 伊坂, 中村, 第40回有機金属化学討論会, 1993年10月札幌
6. 中村, 中村, 古賀, 諸熊, 第29回Faraday Symposium, 1993年12月Oxford
7. 森, 中村, 中村, 古賀, 諸熊, 日本化学会第67春季年会, 1994年3月東京 (予定)
8. 久保田, 中村, 伊坂, 中村, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 5867(1993)
9. 中村, 中村, 古賀, 諸熊, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 11016(1993)

分	DU6 施
実	28,999
許	20,400

Electronic state and stability of surface, thin film and cluster

○島 信幸(姫工大理), 本間健二(姫工大理), 小泉裕康(姫工大理)

1. 研究目的・内容

ダイヤモンド半導体は熱伝導度・耐熱性に優れているため、高出力、高集積率及び高温下での安定した動作等が期待できる素材と考えられる。綺麗な結晶を得るためにCVD結晶成長法による単結晶の生成が試みられている。CVDダイヤモンドは一般に水素/メタン混合気体中で結晶成長する。特に(100)面は結晶性の優れた成長を示すことが知られている。ここではCVDダイヤモンドの成長機構を探るために、ダイヤモンドの(100)清浄表面及び水素吸着表面の安定構造を計算し、結晶成長との関係を調べる。またSi(100)表面の安定構造との関連で、対称・非対称ダイマー構造の安定性を定性的に議論する。

2. 研究方法・計算方法

C(100), C(100)/Hの安定構造を調べるためダイヤモンド(100)清浄表面を、裏側のダングリングボンドに水素原子を付けた薄膜(C₁₀H₄)繰り返し構造でモデル化する。この系に付いてLDA近似、ノルム保存擬ポテンシャル、局在軌道(gaussian orbital)を用いたバンド計算を行い、Hellmann-Feynman力を計算して表面構造を安定化する。

3. 研究成果

まずc(100)清浄表面に付いては、表面のダイマーがシリコンの様に非対称構造を取っているのか、対称構造を取っているのかに興味をもたれる。表面単位胞を(2X1)に取った限りでは非対称構造は安定に得られなかった。これはバンド構造を見ても明らかのようにダイヤモンドはシリコンに較べ $\pi-\pi$ 軌道間の相互作用が大きいこと、及び格子が歪みにくい事に起因すると考えられる(詳細は後述)。表面に水素が吸着すると清浄表面でバンドギャップ中に存在した表面状態が消失する(Fig. 1)。またダングリングボンドが無くなることに依って水素吸着表面は安定化し、C(1X1)/2H(dihydride)及びC(2X1)/2H(monohydride)相がそれぞれ安定状態として得られた。C(2X1)/2Hでは水素吸着のために $\pi-\pi$ 軌道相互作用が小さくなり、その結果ダイマー間距離がC(2X1)の場合に較べ13%程長くなる。水素も含めた全エネルギーの比較を行うと、水素分子雰囲気中ではC(2X1)/2Hが、水素ラディカル雰囲気中ではC(1X1)/Hがそれぞれ最も安定になる。結晶成長中はダイヤモンド表面には水素が吸着していると考えられる。また水素及びメタンガスは様々な状態に解離しているものと考えられる。そこでC(1X1)/2H表面を考え、CH₂雰囲気中での全エネルギーの比較を行うと、C(1X1)/2H+2CH₂ → C(1X1)+CH₄+CH₂ → C(1X1)/C2H+CH₄の過程によって結晶成長する可能性が考えられる。最初の過程の安定化エネルギーは4.7eV/cell、次の過程での安定化エネルギーは10.1eV/cellである。水素雰囲気中ではエネルギー的には表面炭素がメタンと

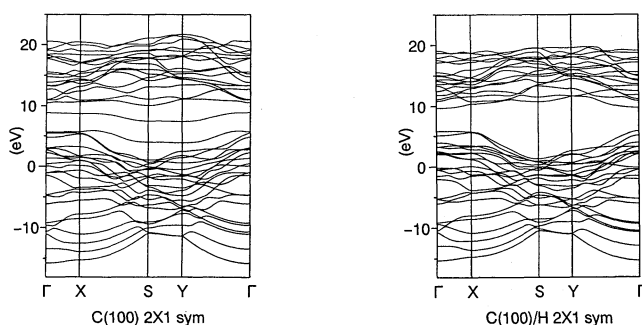


Fig. 1 C(100)清浄表面及びH吸着表面の電子構造

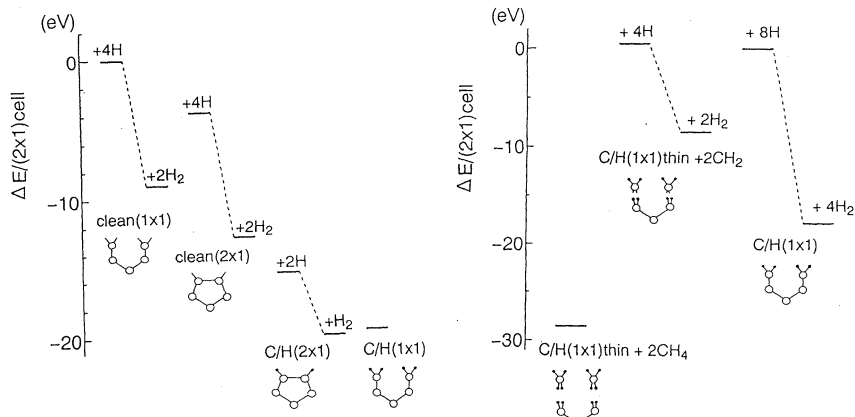


Fig. 2 水素+水素吸着表面のエネルギー $\text{CH}_4, \text{CH}_2 + \text{C}(1 \times 1)/2\text{H}$ 表面のエネルギー

なって分解した状態が最も安定であるが、反応過程に高いエネルギー障壁が予想される。次に清浄(100)表面の対称・非対称ダイマー構造の安定性について考察する。表面炭素原子に付いて、 sp^3 混成軌道描像に基づき、ダイマーの安定構造を考える。 sp^3 の角度変形 δ を与えたときの π 軌道のエネルギーを $\pm a\delta$ 、 π 軌道間の共鳴積分を t 、下地の歪みエネルギーを $b\delta^2$ とすると、 $|t| < a^2/b$ の時ダイマーは歪んで $\delta_{\min} = a/b$ の値を取る事が分かる。この条件式はシリコンとダイヤモンド(100)表面でのダイマー構造の違いを定性的に説明すると考えられる。歪みパラメータ b は σ 軌道をポンド的に取り入れただけでは得られず、 π 及び σ 軌道間の混成を考えた分子軌道を考える必要がある。ダイマー分子の下地側に水素原子を固定したモデル(C_2H_4)に付いてダイマーのなす角度 δ を変えながらタイトバインディング計算を行うと $\delta = 0$ が安定状態になる(Fig. 3(a))。仮想的に π 結合エネルギー t を小さくすると非対称ダイマー構造が安定に成る様子が分かる(Fig. 3(b))。これらの場合歪みエネルギーは炭素原子の σ 軌道エネルギーの和である。実際にはさらに下地の部分の歪み及びクーロン斥力などがこれに加わると思われる。

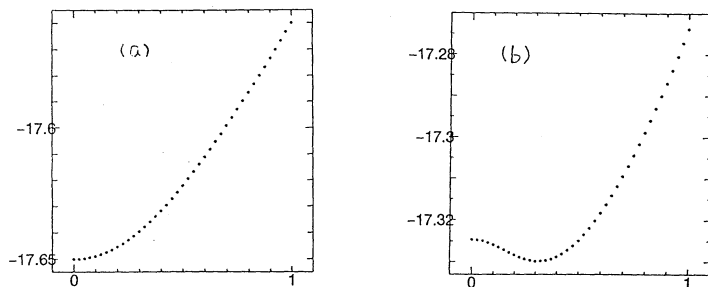


Fig. 3 C_2H_4 モデルの全エネルギー (a) $t = -0.22\text{Ry}$ (b) $t = -0.06\text{Ry}$

ダイヤモンド(100)清浄表面及び水素吸着表面の安定構造を局在軌道とLDA及びノルム保存擬ポテンシャルを用いたバンド計算に依って求めた。清浄表面の安定構造は(2X1)対称ダイマー構造である。水素吸着表面では、 H_2 雰囲気下では $\text{C}(2 \times 1)/2\text{H}$ 、 H 雰囲気下では $\text{C}(1 \times 1)/2\text{H}$ がより安定である。 CH_2 雰囲気下で $\text{C}(2 \times 1)/2\text{H}$ 表面を考えると結晶成長してゆくことが予想される。(100)清浄表面のダイマー構造に付いては π 軌道間の相互作用及び格子の歪み易さ等を考えるとシリコン(100)表面との違いを定性的に理解することが出来る。本研究は住友電工播磨研究所の加地博子氏との共同研究である。

4. 発表・出版実績または予定

1. N. Shima and H. Aoki, Phys. Rev. Lett. 71, 4389(1993)
2. H. Koizumi and S. Sugano, submitted to Phys. Rev. Lett.

分 DU7 施

実 41,427

許 48,000

Theoretical Studies on Chemical Reactions and Relaxation Processes

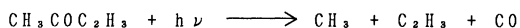
○ 齊藤 昊, 高橋 修, 岡田 和正, 時永 和明, 永岡 栄吾, 南川 圭吾, 西山 和秀, 湊 大尚, 小田 明生, 蟬川 公司, 藤村 志佳男 (広島大・理)
藪下 聡 (千葉大・教養)

本プロジェクトの目的は気相熱分解反応の経路を詳細に研究するために、分子軌道法を用いて反応の遷移状態、反応中間体、および反応物の構造およびエネルギーを求めること、また電子励起状態が関与する光分解反応を詳細に調べるため量子化学計算を行い、実験との比較を試みることである。

A1. 研究目的・内容

当研究室では比較的大きな分子の単分子熱分解反応に着目し、その速度論は勿論、第一番目の反応が後続反応に及ぼす影響を調べることにより、反応の動力学的側面を明らかにしようとしている。

メチルビニルケトンの反応として、1993年に Fahr⁽¹⁾らにより光分解の研究が報告されている。それによると193nmの光では第一光化学解離として

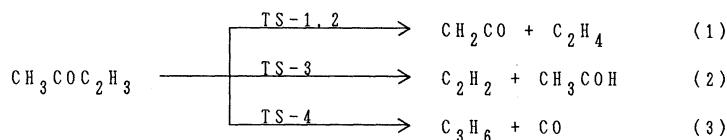


が起こる。これは電子的に励起した分子の反応であり、熱分解の場合は電子的に基底状態の分子がより低い活性化エネルギーの経路を通り反応すると思われる。静直法による熱分解の研究が Demo⁽²⁾によって報告されているが、これは二次の速度定数を与えており、単分子分解反応ではなく二分子反応や後続反応などが起きていると思われる。メチルビニルケトンの気相単分子熱分解反応については過去に報告されていないので、本研究はではその反応機構について実験的、理論的に考察した。

A2. 研究方法

① 計算方法

今回考察した反応経路を以下に示す。



ab initio 分子軌道計算により、反応物、生成物の平衡構造及び各遷移状態構造を求めた。計算は HF/3-21G 基底系、MP2/3-21G 基底系を用い、エネルギー勾配法により構造最適化した。用いたプログラムは Gaussian 88, 90, 92 である。エチレンとケテンを生成する経路 (1) には二つの遷移状態構造が考えられたのでこれらを TS-1、TS-2 とした。さらに MP4/6-31G**//MP2/3-21G 基底で一点計算し、エネルギーの再評価を行った。得られた結果を遷移状態理論に適用させ、各経路の速度定数を求めた。

② 実験方法

実験は衝撃波管法を用いて行った。メチルビニルケトンを Ar 中に希釈した混合気体を試料

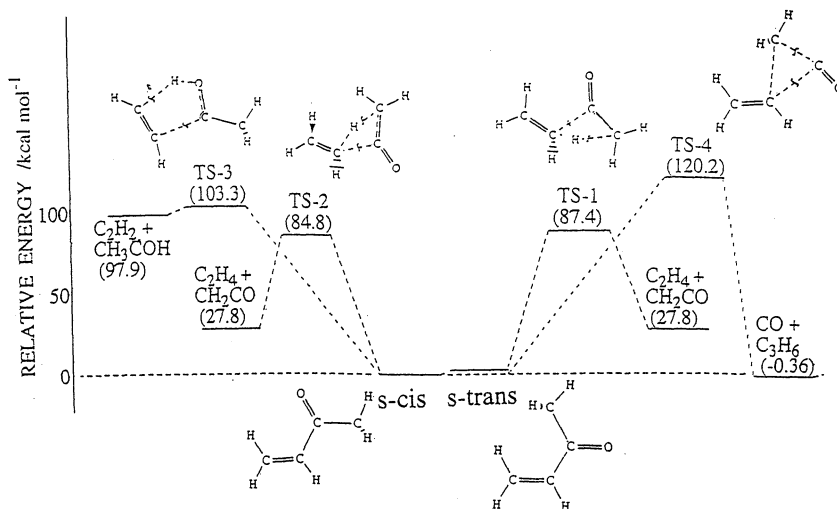
とし、反射衝撃波により1100-1700Kに加熱し、反応物、生成物の真空紫外吸収(193 nm)の経時変化を追跡した。この吸収プロファイルから反応の速度定数、生成物の吸光係数を決定した。次に入射衝撃波で先ほどと同様の実験を行った。また、衝撃波による加熱後の試料を取り出し、GC分析を行なうことにより生成物の同定を試みた。

A3. 研究成果

計算の結果、かなり良い精度でエネルギーの評価を行ったにもかかわらず、どの経路も高い活性化エネルギーを与えた。最も低いエネルギーの経路(1)でさえ、 $E_a=87.2\text{kcal/mol}$ であった。Fig.1にメチルビニルケトンの各分解経路における反応物、遷移状態及び、生成物の相対エネルギー図を示す。これに各経路の考えられる遷移状態構造も示した。この結果からはどの反応が優勢であるかは結論できなかった。

また、実験からは $E_a=55.0\text{kcal/mol}$ という値が得られた。加熱分解後の試料をGC分析した結果、生成物として C_2H_4 、 CH_2CO 、 C_2H_2 、 C_3H_6 を確認した。もし反応がラジカル的に起きているならば生成物の種類はもっと多く存在するはずであるから、この結果は反応が単分子反応であることを示唆している。また、これらの生成物は今回考察した三つの反応経路(1)(2)(3)の全ての生成物と一致する。以上のことから、この反応はある一つの経路を優先的に進むのではなく、これらの経路が同程度の速度で進むと思われる。

現在、GC-MSを用いて加熱分解後の試料の分析を行っており、生成物の再確認を試みており、またこの結果から、反応の分岐比とその温度依存性を調べている。さらに、メチルビニルケトンがそのエノール体を経由して別の生成物に分解する経路も考察し、その遷移状態構造を計算により求めている。これらを考慮した上で理論値と実験値の比較を行い、この反応機構を検討している。



Relative energies for the reaction of MVK
by MP4(SDTQ)/6-31G**//MP2/3-21G calculation

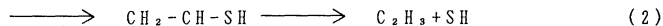
Fig.1

References

- (1) A. Fahr, W. Brawn and A. H. Laufer, J. Phys. Chem., 97 (1993) 1502
- (2) J. J. Demo, Jr, Dissertation Abstracts, 21 (1961) 2503

B1. 研究目的・内容

C_2H_4S の193nmレーザー光分解のTOFスペクトルが過去に田林らにより測定されている。この実験ではSとSHが検出されており、これらは以下の二つの解離過程により生成すると考えられている。



またこの過程(2)からのSHは、 C_2H_4S の開環のあと1,2-水素移動により形成される中間体 $CH_2-CH-SH$ の解離から生成するといわれている。今回はこの解離過程(1),(2)に対応する励起状態のポテンシャル曲線を求め、 C_2H_4S の光解離過程の理論的研究を行った。

B2. 研究方法

基底関数にはMC-311Gを用いた。過程(1)については C_{2v} の対称性を保持したままC-S間の距離を変化させた各点の構造最適化を行った後MCSCF計算により一電子軌道を決定し、CI計算によりポテンシャルを決めた。過程(2)については反応過程が複雑であるため励起状態のポテンシャルが決められないのでまずIRC計算により基底状態の最小エネルギー経路を求めた。そしてMCSCF,CI計算を行って基底状態の構造での励起状態のポテンシャルを決めた。使用したプログラムはGAUSSIAN92である。

B3. 研究成果

以上の計算からFig.1,2が得られた。Fig.1は解離過程(1)に対応する相対エネルギー図、Fig.2は過程(2)の $C_2H_4S \rightarrow CH_2-CH-SH$ 部分の詳細な相対エネルギー図である。Fig.1から C_2H_4S は6.42eVに相当する193nmの光を吸収して 1A_1 からRydberg stateへと励起してvalence stateである 1A_2 に乗り移り上側のポテンシャル曲線に沿って解離して C_2H_4 と $S(^1D)$ を生成することがわかる。次に解離過程(2)に対応するFig.2をみると基底状態の C_2H_4S のポテンシャル曲線と光吸収により励起した C_2H_4S のポテンシャル曲線とが接近した部分のあることがわかる。このFig.2から、光吸収により励起した C_2H_4S がまず上のポテンシャル曲線に沿って異性化し相対エネルギーの接近した反応座標-4から-2.5のあたりで下のポテンシャル曲線に乗り移り C_2H_3SH が生成する、つまり過程(2)が起こっていることがわかる。

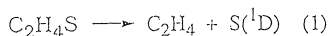
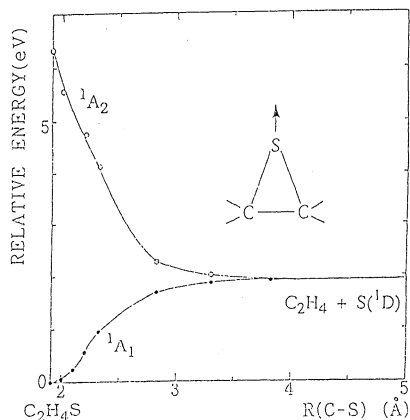


Figure. 1

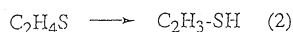
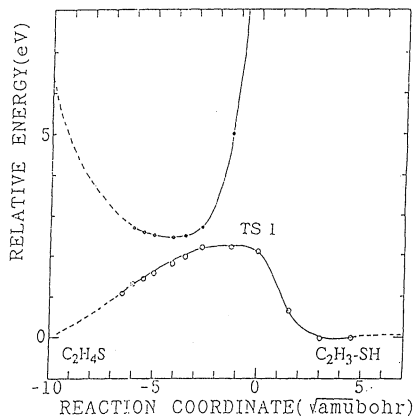


Figure. 2

ただし、この反応座標とずれた点で Conical intersection の起こる可能性が十分に考えられる。この Conical intersection の考えられる反応座標 -4 から -2.5 の四つの点における構造を Fig. 3 に示した。なお下の四つの構造は上の構造を C_2H_4 平面の真上からみたものである。Conical intersection はこれらに近い構造で起こると考えられるので、以後これらに近い構造で同様の計算を行い交差点を求める予定である。

以上の結果から C_2H_4S の 193 nm 光分解反応では実験から予想される 2 つの解離過程が起こっていることが計算からも裏付けられた。

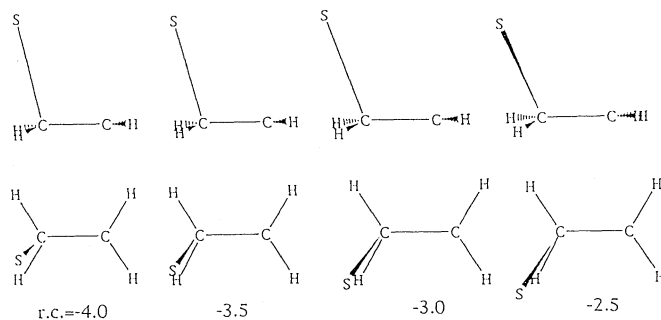


Figure. 3

4. 発表・出版実績または予定

- 高橋、齊藤、山本、西村、第9回化学反応討論会、1993年6月、京都
 時永、藪下、齊藤、第9回化学反応討論会、1993年6月、京都
 湊、藪下、齊藤、第9回化学反応討論会、1993年6月、京都
 小田、時永、藪下、齊藤、第9回化学反応討論会、1993年6月、京都
 高橋、齊藤、山本、日本化学会第66秋季年会、1993年9月、西宮
 岡田、杉本、齊藤、分子構造総合討論会、1993年10月、東広島
 西山、田淵、齊藤、分子構造総合討論会、1993年10月、東広島
 蟬川、齊藤、分子構造総合討論会、1993年10月、東広島
 赤尾、齊藤、日本化学会中国四国支部、同九州支部合同大会、1993年11月
 中島、岡田、齊藤、日本化学会中国四国支部、同九州支部合同大会、1993年11月
 田中、齊藤、日本化学会中国四国支部、同九州支部合同大会、1993年11月
 永岡、齊藤、日本化学会中国四国支部、同九州支部合同大会、1993年11月
 外輪、高橋、齊藤、日本化学会中国四国支部、同九州支部合同大会、1993年11月
 岡田、山崎、増井、齊藤、岡田、Bull. Chem. Soc. Jpn., 66 (1993) 1004-1011.
 高橋、齊藤、山本、西村、Chem. Phys. Lett., 207 (1993) 379-383.
 戸野村、松井、川崎、Kim, 藪下、藤村、齊藤、J. Chem. Phys., 99 (1993) 3461-3467.
 齊藤、小田、時永、Proceedings of the 19th Symposium on Shock Waves, 1993, Marceille.
 齊藤、佐々木、岡田、田中、J. Phys. Chem., 印刷中
 岡田、杉本、齊藤、Chem. Phys., 投稿中

分 DV3 施
実 16.073
許 9.200

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（京大総合人間）、八尾 健（京大工）

1. 研究目的・内容

バナジウム酸化物系の結晶相において V^{4+} イオンで構成される二酸化バナジウムには数種類の準安定相が存在する。熱力学的平衡相は正方晶ルチル型構造をもつ結晶相（rutile- VO_2 とする）であるが、準安定相として $VO_2(A)$ 、 $VO_2(B)$ とダイアスポア型 VO_2 (paramontroseite)が存在する。これらの結晶相は基本的に稜共有 VO_6 八面体の枠組み構造で構成される。酸素格子についてはダイアスポア型 VO_2 を除いて充填構造で近似され、rutile- VO_2 ではhcp、 $VO_2(A)$ と $VO_2(B)$ はfccをとる。平衡相のrutile- VO_2 の構造と物性はよく研究されており、特に340Kでの鋭い金属-絶縁体相転移が注目される。この相転移は、金属伝導性高温相において正方晶のc軸方向に鎖状配列した稜共有 VO_6 八面体の V^{4+} イオン (d^1) がその方向でスピン-重項の $V^{4+}-V^{4+}$ 対を形成することによって生じる。従ってV-V距離は高温相の0.287nmから低温相で0.265nm（対形成）と0.317nm（非対形成）に分かれる。そのため低温相は正方晶のc軸二倍周期の単斜晶に格子変形し、非磁性となり金属伝導性が失われる。準安定相の $VO_2(B)$ （単斜晶 C2/m: $a=1.203\text{nm}$ 、 $b=0.3693\text{nm}$ 、 $c=0.642$ 、 $\beta=106.6^\circ$ ）においても、著者らの構造解析によって300K以下で V^{4+} イオン対形成による相転移が存在することが分かった。ここではV(2)-V(2)で原子間距離が0.2867nmから0.2670nmに縮まることでイオン対形成するが、V(1)にはイオン対形成には関与しない。この相転移は格子変形を伴わず緩慢に進行し、300K以下での帯磁率の漸減に対応している。 $VO_2(A)$ は正方晶（ $P4_2/n\text{cm}$: $a=0.84336\text{nm}$ 、 $c=0.76782\text{nm}$ ）をとり、著者らがX線リートベルト法で構造解析を行った。 $VO_2(A)$ は $VO_2(B)$ と同様にfcc酸素格子の酸素サイトの1/9が空孔であり、そのfccの八面体間隙の4/9をV原子が占める。 $VO_2(A)$ においても162℃に相転移が観測され、帯磁率の上昇や電気抵抗の減少等の物性変化がみられる。したがって、 $VO_2(A)$ の相転移も低温相で V^{4+} イオン対が形成されていると思われる、それが高温相で解離することによると予想される。ここでは $VO_2(A)$ の高温相の構造と相転移機構を明らかにするために、高温X線回折測定からX線リートベルト法で高温相の構造解析を行った。

2. 研究方法・計算方法

試料の粉末X線回折測定は理学電機RAD-Bシステムを用いて行った。X線は試料による吸収を少なくするため単色化 $MoK\alpha$ 線を用いた。測定条件は、 $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ の範囲で 0.01° ステップとした。低温相の測定は室温でステップ時間10秒で行った。高温相の測定は、室温測定と同一の試料とゴニオメーターセッティングを用い、試料表面に熱風を吹き付けることで試料温度を $200 \pm 1^\circ\text{C}$ に保ち、ステップ時間4秒として行った。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に用いたプログラムとそ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。

3. 研究成果

$VO_2(A)$ の相転移前後のX線回折図には大きな変化は見られないが、hk1反射の $l=2n+1$ が高温相で消滅する傾向が認められた。これはrutile- VO_2 の相転移と同様に高温相でc軸周期が1/2になることを意味するが、本測定の粉末X線図だけではこの消滅則を厳密に確定できなかった。このように高温相構造は低温

相構造から殆ど変化しないことから、低温相と同一の空間群 ($P4_2/ncm$) を用いてX線リートベルト解析を行った。構造精密化の結果、信頼度因子 $R_w = 0.136$ に収束した。相転移によってa軸は伸張 ($0.84336 \rightarrow 0.84830 \text{ nm}$) し、c軸は収縮 ($0.76782 \rightarrow 0.76152 \text{ nm}$) する。この傾向はrutile- VO_2 の正方晶の格子定数の変化と同様である。図1に $\text{VO}_2(\text{A})$ の低温相と高温相の構造の比較をc軸方向から見た VO_6 八面体の構造単位で示す。相転移前後でのV-V距離の変化を表1に示す。c軸方向に稜共有で隣接する VO_6 八面体のV原子間距離は、V1-V4 (またはV2-V3)間とV1-V4 (またはV2-V3)間の二種類が存在する(図1)。低温相ではV1-V4が 0.2883 nm 、V1-V3が 0.3196 nm となる。この原子間距離からV1-V4間に V^{4+} イオン対形成が予想される。この相転移がイオン対の解離によるものであれば、高温相でV1-V4距離が伸びてV1-V3距離と同等になるはずである。実際、相転移による原子間距離の変化はV1-V4で $0.2883 \rightarrow 0.3032 \text{ nm}$ 、V1-V3で $0.3196 \rightarrow 0.3121 \text{ nm}$ となる(表1)。V1-V4間でイオン対の解離が生じかつV1-V3間が少し縮んだ結果、V1-V4とV1-V3がともに約 0.31 nm となっている。このV-V距離は V^{4+} で金属結合が形成されない間隔である。また、 ^{51}V -NMR測定で低温相(77K)において非磁性の V^{4+} によるシグナルが観測されており、低温相でスピン重項の V^{4+} イオン対の存在を示している。 $\text{VO}_2(\text{A})$ の低温相から高温相への相転移の V^{4+} イオン対解離の機構として次のようなV原子の移動が考えられる。図1に示すように低温相でのV原子位置(○)から矢印の方向に協同に回転移動することによって高温相での原子位置(●)に移る。この原子移動はV1-V4間とV2-V3間を伸ばし、V1-V4間とV2-V3間を縮める方向に向かう。すなわち低温相で長短の差があったc軸方向の二つの原子間距離を同等にするように動いている。ここで原子間距離が完全に同等になればc軸周期は低温相の1/2となり、高温相では低温相のhkl反射の $l=2n+1$ が消滅することになる。

4. 発表・出版実績または予定

岡、八尾、山本、上田、林 J. Solid State Chem. 105, 271 (1993)

岡、八尾、山本 J. Mater. Chem. 3, 1037 (1993)

八尾、岡、山本 J. Solid State Chem. 印刷中

岡、八尾、山本 日本化学会秋季年会、94年10月名古屋

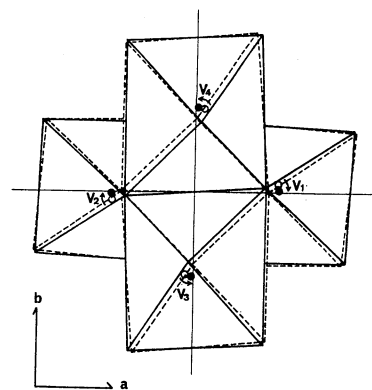


図1 $\text{VO}_2(\text{A})$ の高温相(実線)と低温相(破線)の構造。V原子は高温相は●、低温相は○で表す。矢印は相転移でのV原子の動く方向を示す。

表1 $\text{VO}_2(\text{A})$ のV-V距離 (nm)

	低温相	高温相
V1-V4*	0.2883(2)	0.3032(7)
V1-V3*	0.3196(2)	0.3121(7)

*V原子の位置は図1を参照

分	DV5	施
実	9,357	
許	14,400	

分子集合体の構造化学

Structural Chemistry of Molecular Assemblies

○吉田 弘（広島大理）、金子一郎（広島大理）

1. 研究目的・内容

分子集合体に発現する機能は構成する個々の分子の構造や分子相互間の高次組織化の形態により様々に変化すると考えられる。本プロジェクトでは、振動スペクトルの解析に基づいて分子集合体形成により生じる個々の分子の構造変化を追跡してきた。しかし、結晶を除く分子集合体では多様なコンホメーションが混在しているため振動スペクトルの帰属は極めて困難である。この問題を克服するためには、それぞれの分子について、各コンホメーションに特徴的なバンドを確立しておく必要がある。マトリックス単離赤外分光法と非経験的分子軌道計算を併用した方法は、このような解析を行ううえで、次に示す点において有効である：（1）低温で分子を凍結しているため、回転構造のない単純で鋭いバンドを与える。その結果、コンホメーションの違いによって生じる近接したバンドを分離して観測できる。（2）マトリックスガスによって囲まれていることから、単離された分子間に相互作用のない状態の分子構造に関する知見を得ることが可能である。このことから、孤立した状態の分子について計算される非経験的分子軌道法による結果と比較することが容易になる。本研究では、以上に述べた利点から、オキシエチレン系非イオン界面活性剤のいくつかのモデル化合物について、非経験的分子軌道法とマトリックス単離赤外分光法を併用した立体配座解析を行ったので報告する。

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-エトキシ-2-メトキシエタンならびに 1,2-ジエトキシエタンである。また非経験的分子軌道計算は、GAUSSIANシリーズのプログラムを用い、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を用いて各化合物の基準振動解析を行い、マトリックス中に単離された状態における実測の赤外スペクトルを帰属した。基準振動解析はGAUSSIANプログラム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

1-エトキシ-2-メトキシエタン(CH₃OCH₂CH₂OCH₂CH₃; EME)

表1に代表的な6種のコンホマーについて行った構造最適化によるエネルギー値を示す。これより、平成3年度の本プロジェクトにおいて我々が見いだした1,2-ジメトキシエタン(DME)のメトキシ基における1,5-CH \cdots O非結合原子間相互作用による安定化がエトキシ基に

おいても存在していることがわかる。結晶状態での実測の赤外スペクトルの解析の結果から、結晶状態ではTGTT形のみが存在することがわかった。しかし、マトリックス中では新たなバンドが多数みられ、孤立状態ではTGTT形の存在比が小さく、他の様々なコンホマーが存在することがわかった。マトリックスをアニールすることにより強度が増大する 886cm^{-1} および 1328cm^{-1} のバンドは全トランス形に帰属できた。従って、EMEはDMEと同様に孤立状態においてTTTT形が最も安定なコンホマーであると結論できる。

1,2-ジエトキシエタン($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$; DEE)

表2に、代表的な4種のコンホマーについて構造最適化を行った結果を示す。また、図1にアルゴンマトリックス中に単離された状態および結晶状態におけるDEEの赤外スペクトルを示す。振動解析の結果、結晶状態ではTTGTT形のみが存在することがわかった。アルゴンマトリックス中では、 875cm^{-1} と 880cm^{-1} にOC-CO軸がトランスをとるコンホマーに特徴的なバンドが現れている。しかし、DEEの場合はDMEやEMEの場合と異なり、これらのバンドは他のバンドと較べてアニールすることにより強度が必ずしも増大しない。DEEの場合には、赤外スペクトル上の各バンドをそれぞれのコンホマーに帰属することは現在のところ困難なため解析を進めている。

4. 発表・出版実績または予定

- 吉田、瀧川、大野、松浦 J. Mol. Struct., **299**, 141(1993).
 吉田、瀧川、金子、松浦 J. Mol. Struct. 印刷中
 大野、吉田、渡辺、藤田、松浦 J. Phys. Chem. 印刷中
 吉田、松浦 Jasco Report, **36** 印刷中
 吉田、瀧川、金子、藤田、松崎、松浦 第3回計算化学シンポジウム、93年5月東京
 吉田、瀧川、金子、松浦 第3回世界理論有機化学者会議、93年7月豊橋
 吉田、谷、松崎、松浦 分子構造総合討論会、93年10月東広島
 里中、吉田、松浦 分子構造総合討論会、93年10月東広島
 金子、吉田、松浦 分子構造総合討論会、93年10月東広島
 吉田、藤田、松浦 分子構造総合討論会、93年10月東広島
 大野、吉田、松浦 日本化学会第67春季年会、94年3月東京
 吉田、金子、松浦 日本化学会第67春季年会、94年3月東京

表1 EMEの6種のコンホマーのエネルギー値(kcal/mol)

コンホマー	エネルギー値
TTTT	0.00
TGG'T	1.43
G'GTT	1.47
TTGT	1.80
TGTT	2.59
TGGT	4.71

表2 DEEの4種のコンホマーのエネルギー値(kcal/mol)

コンホマー	エネルギー値
TTTTT	0.00
TTGG'T	1.46
TTTTG	1.48
TTGTT	2.57

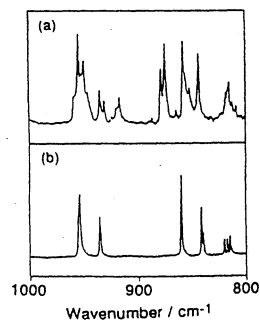


図1 DEEの赤外スペクトル
 (a) Arマトリックス(DEE:Ar=1:800)
 (b) 結晶状態

分 DW3 施
実 9,532
許 17,600

アルミニウムにおける点欠陥の電子状態

The electronic state of the point defects in aluminum.

○林 慎一郎、山崎 仁嗣、岩見 正之、橋本 英二 (広島大理)

<研究目的・内容>

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、及びその電氣的力学的物性の実験的研究を行ってきた。これらに対して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らは未だ充分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。今回我々は金属アルミニウム中の微小シリコンクラスターに対して、拡張ヒュッケル計算を行い、シリコン原子間の結合エネルギーを評価し、大園によるAl-Si合金の温度に対する電気抵抗変化測定におけるシリコンの微小集合体形成モデル¹⁾の検討を行った。

<研究・計算方法>

すべての計算は分子研ライブラリプログラムFORTICON8(QCPE#344)の原子数を拡張して解析用ルーチンを組み込んだものを用い、拡張ヒュッケルのレベルで行った。また、電荷の移動を考慮するためにSelf Consistent Charge Iteration (SCC)を行った。

モデルとしては最大276個の原子を含むクラスターモデルを用いて以下の2種類の計算を行った。このときシリコン原子間の結合エネルギー (E_b) の評価に対しては次式を用いて評価した。

$$E_b = - [\{ E (Al_{x-y} / Si_y) + E (Al_x) \} \\ - \{ E (Al_{x-y+1} / Si_{y-1}) + E (Al_{x-1} / Si) \}]$$

ここでEは系の全エネルギーである。

1) 結合エネルギーのクラスターサイズ依存性

隣り合った2原子 (Al、若しくはSi) を中心として第1隣接から第11隣接原子までAl原子を順次増やしてゆき、シリコン原子対の結合エネルギーのクラスターサイズ依存性を評価した。(2-Center-Model)

2) 微小シリコン集合体形成モデルの検討

1)の結果を考慮して、 T_d サイトを中心として第11隣接原子までを含めた系を考え、第1隣接原子4個を順次Si原子で置き換え、最後に T_d サイトにSi原子を置いてダイヤモンド構造を作るときの結合エネルギーを計算した。(Td-Center-Model)

これらの計算において格子定数は4.05 Åに固定して行った。

<結果>

1) 結合エネルギーのクラスターサイズ依存性

各クラスターサイズに対して得られたシリコン原子対の結合エネルギー E_b を図1に示す。Charge Iterationを行った計算(SCC)では E_b の値はクラスターを大きくするにつれて一定値に近づき、第8隣接以上を考慮した場合にほぼ収束しており、第11隣接まで考慮した場合のその値は0.14 eVであった。この値は大園の実験によって求められた値(0.13 eV)とよい一致を示している。一方、Charge Iterationを行わない通常の拡張ヒュッケル計算(non SCC)では E_b の値は振動しており、第11隣接まで考慮してもまだ収束していない。また、その値は負(斥力)となっている。従ってクラスター法を用いた拡張ヒュッケル計算で溶質原子の結合を評価する場合はCharge Iterationを行い、第8隣接程度以上を考慮した系が必要であると考えられる。

2) 微小シリコン集合体形成モデルの検討

大園のモデルではアルミニウム中でシリコン原子がクラスターを形成する場合の各段階での結合エネルギーは最初のシリコン原子対の結合エネルギーをBとするとシリコンクラスターのシリコン原子対が増加するにつれて、表1のように増加すると仮定している。

正四面体の体心(T_d サイト)を囲む4つの第1隣接アルミニウム原子を順次シリコン原子で置換してゆき、

最後に T d 位置に 5 個目のシリコン原子を挿入した場合、それぞれ最後に加えたシリコン原子の結合エネルギーを計算した結果、得られた結合エネルギーは表 2 のようになった。ここでの計算は全て SCC 法を用いて計算を行った。その結果は大園の仮定とほぼ一致しており、それを支持している。

また、A l 原子を S i 原子で置換してゆく際にその正四面体の原子間距離を少しづつ S i 結晶のそれに近づけながら同様の計算を行ったところ E b の値は 4 個目の置換まではほとんど変化しなかったが、T d サイトに S i を挿入した場合に S i の格子定数よりわずかに短いところでエネルギーが極小となり、その場合の E b は 1 3.9 B から 1 1.7 B へと減少した。従ってさらに周囲の格子緩和を考慮することによって大園の仮定により近づくものと考えられる。

図 1

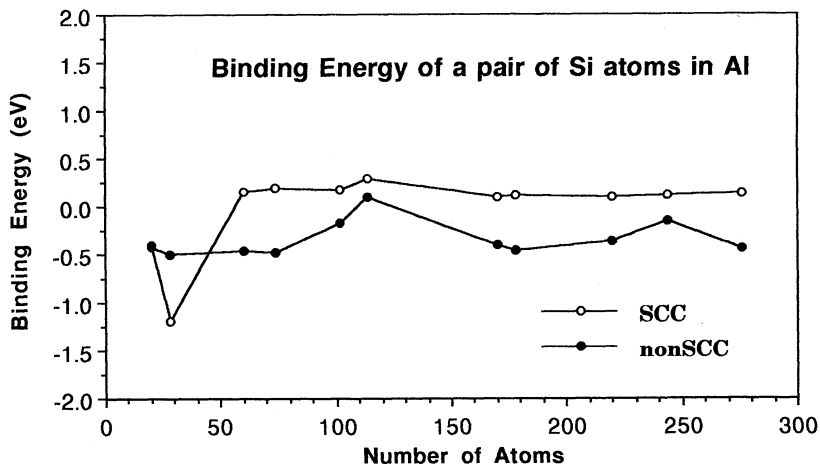


表 1 : 大園のモデル

置換した S i の数	2	3	4	5 (Td)
E b	B	2 B	3 B	8 B

表 2 : 拡張ヒュッケル計算 (S C C) による結果

置換した S i の数	2	3	4	5 (Td)	
E b (e V)	0.14	0.31	0.47	1.95	(EHMO-S C C)
	B	2.2 B	3.4 B	13.9 B	

<謝辞>

本研究を行うにあたって広島電機大学の 大園洋仁 先生から多くのご助言とデータの提供をしていただきました。ここに感謝の意を表します。

<文献>

1) H. Osono, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A, 56(1992)29

<発表・出版実績または予定>

林、山崎、橋本	日本物理学会秋季年会	1993年 10月	岡山
林、山崎、橋本	日本物理学会春季年会	1994年 3月	福岡
山崎、林、橋本	日本物理学会春季年会	1994年 3月	福岡
林、橋本、紀	Surface Science	304	237-243 (1994)
林、大園、山崎、橋本、紀	Trans. Jpn. Inst. Met.		(投稿中)

励起分子の化学動的過程の理論的研究

分	DW5 施
実	38,599
許	40,000

Theoretical Studies on the Chemical Dynamics
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、化学反応遷移状態分光、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、これまで開発を進めてきた波束の時間発展の数値計算法を用いて、(1) CH₃SH分子の光解離ダイナミクスと遷移状態分光、(2) 緩和法によるH₃⁺系の高振動励起状態、(3) Li₃分子のカオスの振動スペクトルの波束ダイナミクス、(4) ファンデルワールス錯体Na(FCH₃)_nのポテンシャル面と光解離ダイナミクス、について研究を行った。

2. 研究方法・計算方法

ab initio 電子状態計算にはMOLPRO, GAUSSIAN92, 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

(1) CH₃SH分子の光解離ダイナミクスと遷移状態分光

(マックスプランク研究所R.Schinke博士との共同研究)

CH₃SH分子の光解離反応ではCH₃+SHとCH₃S+Hの2種の解離チャンネルが考えられる。最近Butlerら[1]は、これら2種の解離チャンネルの生成比が照射レーザー波長に大いに依存するという興味ある実験結果を報告した。そこで、電子励起状態のポテンシャル面をab initio 計算により詳細に検討し、時間に依存した結合シュレジンガー方程式を数値的に解き、電子励起状態での光解離波束の時間発展を解析した。ポテンシャル面のab initio 計算にはDZP基底関数のCASSCF法を用いた。複数の電子状態が関与する光解離反応の波束を取り扱うため、透熱表示による時間に依存した結合シュレジンガー方程式(1)を数値的に解いた。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T+V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & T+V_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix} \quad (1)$$

$V_{11}(V_{22}), V_{12}(V_{21})$ は、それぞれ、透熱表示のポテンシャル面と透熱結合要素を表す。ab initio 計算の結果、CH₃SH分子のFrank-Condon領域では、第一励起1A⁺状態は2分子反応CH₃+SH->CH₃S+Hの遷移状態領域に対応し(Fig.1(a))、一方励起2A⁺状態には浅いポテンシャルの井戸が存在した(Fig.1(b))。また、これらの電子状態間には強い非断熱相互作用が

みとめられた。次に、透熱表示による時間に依存した結合シュレジンガー方程式を解くために、断熱ポテンシャル面 (E_1, E_2) を透熱ポテンシャル面 (V_{11}, V_{22}) に変換した。

$$\begin{pmatrix} V_{11} \\ V_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \sin^2 \theta \\ \sin^2 \theta & \cos^2 \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix}$$

透熱化に際して、基底電子状態からの遷移双極子モーメントが、2つの透熱状態の一方に対してゼロになるように、励起状態 $1A''$ と $2A''$ の断熱ポテンシャル面を変換する角度を決定した。また変換角度から透熱結合要素 V_{12}, V_{21} を得た。

$$V_{12} = V_{21} = \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot (E_1 - E_2)$$

その結果、 $\text{CH}_3 + \text{SH}$ 解離チャネルに対応する透熱状態 U_1 (Fig.2(a)) と $\text{CH}_3\text{S} + \text{H}$ 解離チャネルにつながる透熱状態 U_2 (Fig.2(b)) が得られ、それらの透熱状態は、Frank-Condon 領域で交差した。基底断熱ポテンシャル面、2つの励起透熱ポテンシャル面と透熱結合要素を、それぞれCS結合距離とSH結合距離について解析的関数にフィットし、結合シュレジンガー方程式を数値的に解いた。透熱状態 U_2 に電子励起された初期波束の時間発展を解析し、遷移状態領域での非断熱性が2種の反応性チャネルの生成比を決定することが明らかとなった。また、光解離波束の自己相関関数には $t=250\text{au}$ に非断熱過程に起因すると考えられる再帰構造が見られ、そのフーリエ変換により、2つの鋭いピークを持つ光吸収スペクトルが得られた。従って、吸収スペクトルの解析により、実験的に遷移状態領域での非断熱過程についての情報が得られると考えられる。

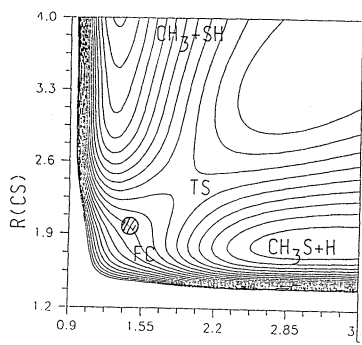


Fig.1(a)
 $1A''\text{PES}(E_1)$

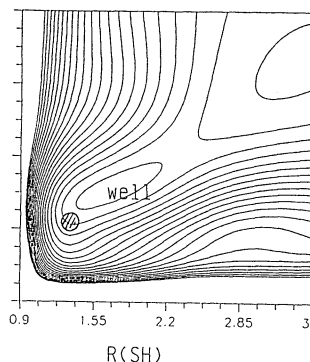


Fig.1(b)
 $2A''\text{PES}(E_2)$

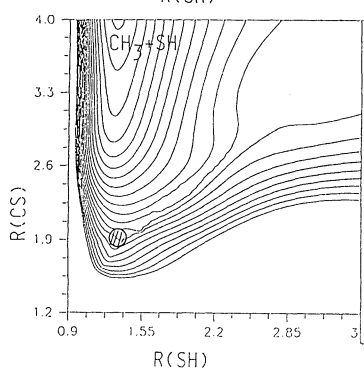


Fig.2(a)
 $U_1\text{PES}(V_{11})$

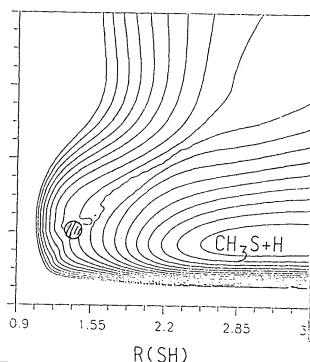


Fig.2(b)
 $U_2\text{PES}(V_{22})$

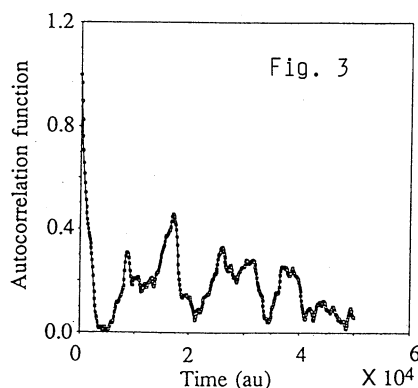
(2) 緩和法による H_3^+ 系の高振動励起状態

時間に依存したシュレジンガー方程式の解は $\Psi(t)=\exp(-iHt)\Psi(0)$ と与えられる。したがって、時間発展は形式的にはハミルトニアンオペレーター H の関数 f による写像に対応する、 $\Psi_1=f(H)\Psi_0$ 。これまでチェビシェフ多項式のゼロ点を用いたニュートン内挿法により、 H の任意の関数 $f(H)$ を作用する方法を開発した。今回、時間発展作用子 $\exp[-(H-a)^2s]$ へ応用した。ここで s は虚時間 it をあらわす。この方法によると波束は十分長時間の後、任意のエネルギー値 a をもつ系の振動励起状態に直接的に収束させることができる。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プログラム化し、具体的に振動カオスとの関連で興味もたれている H_3^+ 系へ応用した。17500 cm^{-1} のエネルギー期待値を持つ初期振動波束を12502 cm^{-1} の固有振動励起状態(1,2,2)へ直接収束させることに成功した。

(3) Li_3 分子のカオスの振動スペクトルの波束ダイナミクス

(基礎化学研究所江原正博博士との共同研究)

Li_3 分子は代表的なヤン・テラー系である。ポテンシャル面は特異的であり、1000 cm^{-1} のエネルギー内に C_{2v} 、 D_{3h} の安定・遷移状態・不安定構造を持つ。したがって、低エネルギー領域でもカオス的な振動スペクトルが予想される。そこで時間に依存したシュレジンガー方程式を数値的に解くことにより、SEP実験をモデルとした分子振動の3次元波束ダイナミクスを検討した。時間発展の作用は数値的安定性に優れているチェビシェフ多項式のゼロ点を用いたニュートン内挿法により行った。ポテンシャル面はGerberらのCEPA法によるものを用いた。座標系として、FFT法の適用が容易なperimetric座標系を用い、計算結果の解析に際して基準座標系(Q_s, Q_x, Q_y)へ変換した。異なったエネルギー期待値を持つ波束について、基準座標方向の波束の期待値の軌跡と分散、自己相関関数を解析した。自己相関関数に Q_x 方向の振動の周期に対応した再帰構造が観測された。エネルギー期待値 $\langle E \rangle$ が低い波束について規則的であった再帰構造は、 $\langle E \rangle = 898 cm^{-1}$ を持つ波束の場合、Fig.3に示すように不規則なパターンを示した。準周期的な軌道(連続状態に埋った準安定共鳴状態に対応する)と共に振動のカオス的な運動が示唆された。さらに系の”乱雑さ”の尺度となる $s = -|C|^2 \ln\{|C|^2\}$ の時間発展を解析した。カオス的な運動では s は十分長時間の後、なめらかに定常値に収束すると考えられる。エネルギー期待値 $\langle E \rangle = 898 cm^{-1}$ を持つ波束の場合、その兆候が確認できた。さらに典型的なモデルによって、これらの準周期的な軌道は3つの C_{2v} 安定構造間の運動に起因することが判った。



(4) ファンデルワールス錯体 $\text{Na}(\text{FCH}_3)_n$ のポテンシャル面と光解離ダイナミクス

最近、Polanyiらはファンデルワールス錯体 $\text{Na}(\text{XCH}_3)_n$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$)の光解離反応について、光誘起電極移動反応の遷移状態分光の可能性を指摘した。 $\text{Na}^*(3p)+\text{XCH}_3$ の衝突実験に比較して、基底状態錯体を利用した場合、より高い反応効率が期待される。そこで本研究では、まずファンデルワールス錯体 $\text{Na}(\text{XCH}_3)_n$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$)の構造を量子化学計算により検討した。 NaFCH_3 と NaClCH_3 ファンデルワールス錯体のMP2/6-31G*計算によると、F、Cl原子の電気陰性度の大きさに依存して、 FCH_3 の方がNaとより安定な錯体を生成する。このことは実験結果と一致する。また NaFCH_3 ファンデルワールス錯体の第一励起状態へのSECI/6-31G*法による遷移エネルギーは、Na原子の1.99eVから1.64eVへシフトした。さらに、 $n=2-4$ の場合についてファンデルワールス錯体の構造を最適化した。 $n=2, 3$ の場合それぞれC2v、C3対称性の構造が種類得られ、Koopmans法によるイオン化エネルギーは $n=0$ から3まで単調に減少し、実験結果と良い一致を示した。一方 $n=4$ の場合3種類の最適構造が得られた。その内の2つの構造でのイオン化ポテンシャルは $n=3$ の場合と比較して減少し、もう一つの構造では増加した。 $n=4$ ではこれらの3種の構造が混在すると考えると、 $n=3$ から4のイオン化エネルギーの減少率は、 $n=0$ から3までの減少率と比較して緩やかになり実験結果と一致する。現在 $\text{NaF} + \text{CH}_3$ への光解離ポテンシャル面を決定し、波束計算による光解離ダイナミクスを検討中である。

4. 発表・出版実績

山下、化学反応討論会、京都 (1993.6.3) ; 山下、日本化学会秋季年会、西宮 (1993.9.27); 山下、日本化学会秋季年会、西宮 (1993.9.30) ; 山下、分子構造総合討論会、広島 (1993.10.9) ; 江原、山下、分子構造総合討論会、広島 (1993.10.10) ; Herbst and Yamashita, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89, 2175-2183 (1993); Ishii, Hirano, Nagashima, Weis, and Yamashita, Astrophys. J. 410, L43-L44 (1993); Gabriel, Rosmus, Yamashita, Palmieri and Morokuma, Chem. Phys. 174, 45-56 (1993); Maluendas, McLean, Yamashita, Herbst, J. Chem. Phys. 99, 2812-2820 (1993); Ishii, Hirano, Nagashima, Weis, and Yamashita, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), in press (1994); Kato, Yamashita, and Morokuma, Bull. Chem. Soc. Japan, 66, 3358-3361 (1993); Yamashita, Leforestier, and Morokuma, J. Chem. Phys. 99, 8848-8855 (1993); Weis and Yamashita, J. Chem. Phys. 99, 9512-9520 (1993); Leforestier, LeQuere, Yamashita, Morokuma, J. Chem. Phys. in press (1994).

分 DX2 施

実 30,295

許 29,600

Quantum Chaos in a few Body Systems

○高橋公也（九工大情報工），熊谷亮一（九工大情報工），橋崇哲（九工大情報工），池田研介（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．量子カオスの研究対象となるのは原子分子の高励起状態である．高励起状態ではトンネル効果はごく普通に見られる現象である．本研究では，周期外力の入った簡単な1自由度系を用い，数値シュミレーションを通して，トンネル効果に対するカオスの影響を解析する．

2. 研究方法・計算方法

トンネル効果のモデルにはいくつかの典型的なタイプがあるが，ここでは図1に示すような無限に高いポテンシャル壁と有限の高さのポテンシャル壁の間に比較的単純な井戸をもつ1自由度モデルを用いた．外力を加え，パラメータをコントロールすることにより，井戸内に近可積分系（井戸内にある突起を取り去る）や強いカオス系を作り出す事が出来る．このタイプのポテンシャルでは外力の入った場合でも束縛状態の準固有状態（外力の周期毎の時間発展を与えるユニタリー演算子の固有状態を準固有状態という）に近い準安定な状態を作り出すことが可能であり，この時の減衰率を測定することにより，トンネル効果の特徴づけることが出来る．そこで，外力を加えてない自励系（可積分系），可積分系に比較的弱い外力を加えた近可積分系，大きな外力を加えた強いカオス系を用意し，各々の系で準安定状態の対数減衰率 γ を計算し，それらの比較を通し量子カオス系のトンネル効果の特徴付けを行った．シュレディンガー方程式のシュミレーションには我々が開発したシンプレクティック積分法を用いた．

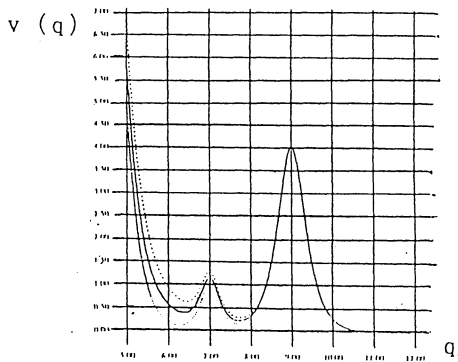


図1. 本研究で用いたポテンシャル
（強いカオス系の場合）
点線は外力によるポテンシャル
の振れ幅を示す．

3. 研究成果

ここでは，プランク定数を $\hbar=2\pi\hbar=0.39\cdots$ と設定し，自励系で井戸内に50個の固有状態がある場合について計算を行った．自励系では，束縛系のエネルギー状態に近い準安定な状態が存在し，各状態はわずかなエネルギーの不確定性を含む疑似的なエネルギー固有状態を持つ．数値シュミレーションではエネルギーの高い方から順番に14個の準安定状態に対する対数減衰率が求まった．それ以下のものは減衰率が小さすぎる為に数値的に求めるのは不可能である．その結果を図2(a)に示す．各状態の対数減衰率はエネルギー値が小さくなると規則的

分	DX6 施
実	80,327
許	66,000

第一原理電子構造計算に基づく物質設計

Material Design based on First Principle Electronic Structure Calculations

(東大・工・物理工学) °藤原毅夫、新井正男、山元進、小林正治

1. 研究目的・内容

新しい物質の物性に関する理解、或いは新しい現象発現の場である新物質・材料の設計には、物質の原子スケールでの構造をコントロールすること、あるいはそれによる物性の違いについての理解が不可欠である。そのための基本的問題点の解決を目標にして以下に述べるいくつかの課題を前年に引き続き取り上げた。(1) 密度汎関数の拡張である LDF-SIC 法。(2) Car-Parrinello 法による液体の研究。さらに具体的な系の物性として (3) 準結晶の電子構造と伝導。

2. 研究方法・計算方法

(1) 密度汎関数理論の拡張—自己相互作用補正—

凝縮系の電子構造の理論的取扱いは、多くはスピン密度汎関数理論、とくに局所スピン密度汎関数近似によって行われている。この方法は物質の基底状態をよく記述し、例えば密度汎関数理論が基底状態として金属状態を与えてしまう銅酸化物超伝導体に関してすら、その格子定数や振動スペクトルを正しく与えることができる。しかし一方では、半導体や絶縁体のエネルギー・ギャップを過小に評価し、また反強磁性絶縁体の磁気モーメントを小さく見積ったり、すでにふれたように反強磁性酸化物の基底状態を正しく記述しない等いくつかの重大な問題点が存在する。これらの問題点の原因の一つは密度汎関数理論の局所近似にあることはすでに明らかにされている。例えば、1 電子固有状態については、自分自身のクーロン相互作用と交換相互作用は打ち消しあっているべきなのに、局所近似の結果は有限の値を与えてしまう。これを自己相互作用 (Self-Interaction) と云うが、我々はこれに対して Perdew と Zunger の処方箋にしたがい、自己相互作用補正 (SIC, Self-Interaction Correction) を導入し、Linear Muffin-Tin Orbital (LMTO) 法の下で定式化しプログラムを開発、遷移金属酸化物の系に適用した。また、LDF-SIC による 1 電子軌道と 1 電子エネルギーの意味を明らかにするため、モデル・ハミルトニアンを用いてカノニカル軌道を詳しく解析した。

(2) Car-Parrinello 法による液体の研究

従来から開発してきた Car-Parrinello 法により液体とくに水および水溶液の諸物性を調べまた水素結合の非断熱効果を取り扱うことを目的として、研究を出発させた。従来はノルム保存型擬ポテンシャルを用いて来たが、一般の元素には充分よいポテンシャルを与えない。そのため「柔らかい」擬ポテンシャルがいくつかのグループによって提案されている。水の酸素原子もノルム保存型ではよい取扱いができない典型的な元素である。そのため、「柔らかい」擬ポテンシャルのプログラムを開発した。本年は、これを継続し Car-Parrinello 法に取り込み、水に関する有限温度における第一原理分子動力学を実行する予定である。

(3) 準結晶の電子構造と伝導

1984年に準結晶が発見されて以来、多くの研究が積み重ねられてきた。すでに準結晶を含む新たな一般化結晶学も構築され、その構造に対する数学的な記述も整ってきた。さらに多くの準結晶系が発見され、ほとんど欠陥を含まない熱力学的に安定な系も多数存在する。一方、完全な準結晶が得られるようになって、様々な物性測定も行われ特に電子輸送現象に興味を集めている。準結晶は金属であるにも関わらず、(1) 構造が乱れを含まないほど電気伝導度が小さく、(2) 秩序度の高い系ではすでに Mott の最小金属伝導度の $1/10$ から $1/100$ 程度のもので見だされてい、(3) 温度上昇によって電気伝導度は上昇し、(4) ホール係数など一般の電子輸送係数が大きな温度依存性を示す、など著しく異常な系である。我々はこれらの系で、1,2次元のモデル準周期系におけるエネルギー・スペクトルおよび電子波動関数の広がりや異常を研究してきた。本研究では、実在する3次元準結晶系に関して、LMTO法で電子構造を自己無撞着にもとめ、さらにそこで得られた波動関数とエネルギー固有値等を用いて、フェルミ・エネルギーの関数としてボルツマン理論の枠内で電子輸送係数を求めた。

3. 研究成果

(1) 密度汎関数理論の拡張

遷移金属酸化物 VO, MnO, FeO, CoO, NiO に関し LDF-SIC の下で LMTO 法を用いて電子構造を調べた。本来は全エネルギーが最小になるように計算を実行するべきである。一般にエネルギー汎関数の個々の具体形が持つ誤差は、局所密度近似では実際にはその差を問題にしていることで重要ではなかった。しかし、強相関系の金属-絶縁体転移に関しては、LDF-SIC で SIC の効かない金属状態と SIC が効く絶縁体状態をエネルギーの高低から決定しようとすれば、その関数形の持つ誤差が致命的となり不可能になることを指摘した。むしろ絶縁体につながるような軌道を出発とする事により、実験的に得られたスペクトルとも一致する電荷移動型絶縁体を得ることができた。一方、磁気モーメントなどの物理量は大きな影響は受けない事も示される。さらに、SIC ポテンシャルの非球対称成分も計算の上で重要である事が分かった。これらにより、LDF-SIC の今後克服すべき問題点を明確にした。

また、ハバード・ハミルトニアンをモデルとして、LDF-SIC のカノニカル軌道について、1電子軌道及び1電子エネルギーの意味を調べた。その結果、N電子系の SIC-カノニカル軌道は電子を1個取り除いた N-1電子系のエネルギーのみならず、多電子軌道を与えるという意味でもたいへん良い軌道になっていることを明らかにした。そこでは、N電子系にホールを空けるときに取り去られる1電子密度を与える波動関数となっていることが示された。

(2) Car-Parrinello 法による液体の研究

第一原理分子動力学によって挑戦すべき課題として、液体のダイナミックスを取り上げた。水は、水素結合を含むために多くの異常を示し、十分な理解には到っていない。我々は、(1) 水における LDF 近似の妥当性と問題点、(2) 水の統計力学、特に水中等、(3) 水素結合が関与するダイナミックスと非断熱性、等を問題と

して、水の第一原理分子動力学を行う事にした。まず、そのための「柔らかい擬ポテンシャル」のプログラムを開発した。これは、酸素が典型的なノルム保存擬ポテンシャルが適当でない系である事による。さらに、一般に、Car-Parrinello 法を任意の系に適用する為にも必要である。

(3) 準結晶の電子構造と伝導

準結晶 AlCuCo, AlCuFe, AlMnSi の電子構造および電子輸送係数等を LMTO 法により求めた。その結果、(1) フェルミ・エネルギー近傍の状態密度における擬ギャップの存在およびそれによる安定化機構、(2) (異常に小さな) 電気伝導度の絶対値に対する定性的な理解、(3) および状態密度の中 0.01eV の鋭く密なピークの存在、が示された。また (3) が準結晶の電子輸送の異常 (温度異常性) を説明するモデルを提出した。

4. 口頭発表

- (1) 新井・藤原 日本物理学会 1993 年秋の分科会 14aH2
- (2) 田中・藤原 日本物理学会 1993 年秋の分科会 14aH5
- (3) 藤原 日本物理学会 1993 年秋の分科会シンポジウム 13aX4
- (4) 藤原・山元・Trambly 日本物理学会 1993 年秋の分科会 14pA12
- (5) Trambly・藤原 日本物理学会 1993 年秋の分科会 14pA14
- (6) Trambly・藤原 The 8th Int. Conf. Rapidly Quenched and Metastable Materials (仙台 August)
- (7) 山元・藤原 The 8th Int. Conf. Rapidly Quenched and Metastable Materials (仙台 August)
- (8) 藤原・Trambly・山元 The 8th Int. Conf. Rapidly Quenched and Metastable Materials (Invited) (仙台 August)
- (9) Trambly・藤原 Int. Symp. on Quasicrystals and Imperfectly Ordered Crystals (Chendge, Sept.)
- (10) 山元・藤原 Int. Symp. on Quasicrystals and Imperfectly Ordered Crystals (Chendge, Sept.)
- (11) 藤原・Trambly・山元 Int. Symp. on Quasicrystals and Imperfectly Ordered Crystals (Chendge, Sept.)
- (12) 藤原 Int. Symp. on Quasicrystals and Imperfectly Ordered Crystals (Summary Talk) (Chendge, Sept.)
- (13) 藤原 Int. Symp. on Electronic Structure of Condensed Matter (Germany Sept.)
- (14) Trambly・藤原 日本物理学会 1994 年第 49 回年会 (3 月) 29aYG4
- (15) 山元・藤原 日本物理学会 1994 年第 49 回年会 (3 月) 29aYG5
- (16) 小林・新井・藤原 日本物理学会 1994 年第 49 回年会 (3 月) 29pPS24

5. 論文等

- (1) 藤原毅夫、石井靖、新井正男、日本物理学会誌 vol.48, no.6, (1993) pp.446-453
- (2) T.Fujiwara, Encyclopedia of Applied Physics (VCH-publisheres, 1993) vol.5, pp.571 - 593

- (3) T.Fujiwara, J. Non-Cryst. Solids **153/154**, 390-3 (1993).
- (4) M.Arai and T.Fujiwara, *Computer Aided Innovation of New Materials II*, Ed. M.Doyama et al, (Elsevier) pp.173-6.
- (5) S.Itoh and T.Fujiwara, Surface Science **282**, 122-128 (1993).
- (6) T.Fujiwara, J. Non-Cryst. Solids **156/158**, 865-871 (1993).
- (7) T.Fujiwara, Materials Science and Engineering **B19**, 77-81 (1993).
- (8) T.Fujiwara, Y.Yamamoto, M.Arai and H.Tsuge, *Interatomic Potential ans Structural Stability*, Ed. K. Terakura and H. Akai, (Springer), pp.88-97.
- (9) Takeo Fujiwara, Susumu Yamamoto and Guy Trambly de Laissardière, Phys. Rev. Lett. **71**, pp.4166-9 (1993).
- (11) H. Tanaka and T. Fujiwara, Phys.Rev. B**49**, 11440-3 (1994).
- (12) T. Fujiwara, G. Trambly de Laissardière and S. Yamamoto, Mat. Sci. Forum **150/151**, 387-394 (1994).
- (13) S.Yamamoto and T. Fujiwara, Mat. Sci. Forum **150/151**, 457-463 (1994)
- (14) G. Trambly de Laissardière and T. Fujiwara, Mat. Sci. Forum **150/151**, 417-425 (1994)
- (15) G. Trambly de Laissardière and T. Fujiwara, preprint.
- (16) G. Trambly de Laissardière and T. Fujiwara, preprint. Phys. Rev.
- (17) M. Mikami and T. Fujiwara, preprint.

分	EB2 施
実	6,890
許	10,400

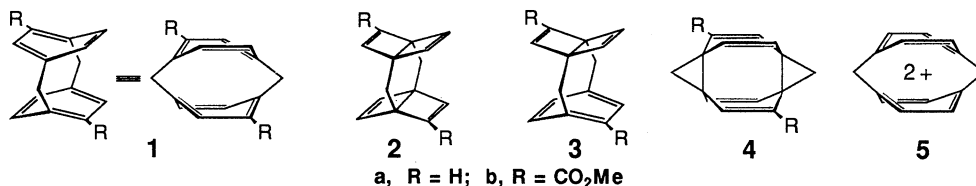
高度に歪んだ多環化合物の ab initio 計算

Ab Initio Calculations of Highly Strained Polycyclic Compounds

○ 辻 孝、大北 雅一 (北大理)

1. 研究目的・内容

ベンゼン環は、言うまでもなく平面構造を最安定とする。したがって二つのベンゼン環をそれぞれパラ位で一炭素を共有して環状に結んだ構造、すなわち [1.1] パラシクロファン **1** の形成にはベンゼン環の極めて大きな変形が必要であり、それと共に、**1** には近接位に強制された二つの芳香環の間に大きな π 電子間相互作用が予測される。我々は、これまでの一連の高歪み多環化合物の合成研究の知見に基き、このような興味深い構造をもつ [1.1] パラシクロファン **1** の生成が、ビス Dewar ベンゼン誘導体 **2** の異性化によって可能であると考えてその合成実験に着手し、最近、ビス (メトキシカルボニル) 置換体 **2b** の光異性化による **1b** の生成に初めて成功した。またこの際、**1b** は二次的光異性化によって極めて容易に **4b** に変換されることを見いだした。本研究では、**1a**、**4a** の構造と電子配置、および相対安定性に検討を加えるため理論計算による解析を行うことを目的とした。また、**1** のジカチオン種は 10π 電子系から成る特異な共役系を形成して共鳴安定化されることが予測されるため、合わせて理論計算による構造と電子配置の検討を行なった。



2. 研究方法・計算方法

2 から **1** への異性化は、**3** を経て段階的に進むものと考えられるので、先ず MOPAC プログラムによる MNDO 計算によって **1a** - **4a** の構造最適化と生成熱計算を行ない、つづいて **1a**、**4a** および **1a** のジカチオンについて Gaussian 86 プログラムを用いる ab initio 計算による解析を進めることにした。

3. 研究成果

半経験的計算は、**1a** - **4a** がそれぞれエネルギー極小構造に対応し、**1a**, **2a**, **4a** は D_{2h} 対称を、また **3a** は C_{2v} 対称をもつことを示したので、以下の ab initio 計算はこれらの対称性のもとで構造最適化とエネルギー計算を行なった。MNDO 計算によれば $C_{14}H_{12}$ 異性体 **1a** - **4a** の内では **1a** が最安定であり、**1a** に対する **2a**, **3a**, **4a** の相対エネルギーはそれぞれ 45.1, 53.7, 13.7 kcal/mol となる。この結果は、**2a** から **3a** への異性化は若干の吸熱過程であるが **3a** から **1a** への異性化は大きな発熱過程となることを示唆し、**2** の異性化による **1** の生成という我々の合成計画の妥当性を支持した。**1b** を与える **2b** の光異性化は、**3b** を経て段階的に進むと考えられるにもかかわらず中間体 **3b** の蓄積が認められなかったが、**3a** の生成熱は **2a** よりむしろ高くなっており実験結果と矛盾が無い。**2b** の光異性化による **1b** の生成反応では、**1b** の二次光分解による **4b** の生成が極めて容易に起こり **1b** の定常濃度は低いままであった。MNDO 計算によれば **1a** の生成熱は **4a** よりも低く、**2** の熱異性化による **1** の生成反応では **4** の副生を避

けうる可能性を示唆した。この点をさらに検討するため、3-21G 基底関数を用いる構造最適化とポピュレーション解析および MP2/3-21G レベルでの一点計算を行なった。結果を Table I にまとめる。適用した計算法の範囲内で **4a** は **1a** より高エネルギーとなり、電子相関を考慮するとその差はむしろ増大した。現在、**2** の熱異性化による **4** の副生を伴わない **1** の生成を検討中である。**1a** と関連化合物の構造パラメーターを Table II に示す。**1a** におけるベンゼン環の折れ曲がりの程度は、先に我々がその生成を確認した [4] パラシクロファンにおけるよりも小さく [5] パラシクロファンにおける変形の程度に近いが、一方、橋頭位炭素原子間の距離が 2.364 Å と極めて近接していることが注目される。図 1 に **1a** の HOMO、LUMO とその軌道エネルギーを示す。ベンゼンの HOMO、LUMO のエネルギーはそれぞれ -0.34 a.u., 0.18 a.u. であり、強い渡環相互作用を反映して顕著な HOMO レベルの上昇と LUMO レベルの下降が認められる。

続いて、**1a** のジカチオンが新規な共鳴安定化した 10π 電子系を構成するのではないかと考え、3-21G レベルでの *ab initio* 計算による構造最適化を行なった。得られた構造パラメーターを Table II に示す。橋頭炭素間の距離は 2.054 Å と、非結合原子間距離としては異常な近距離となり、折れ曲がり角 α は中性分子に比べて大きくなるものの橋頭炭素は平面化 (角 β の減少) することを示唆する興味ある結果を得た。現在、**1a** のジカチオン種の生成を検討中である。

4. 発表・出版実績または予定

- 辻、大北、西田 5th Kyushu Int. Symp. on Phys. Org. Chem., 93年10月、福岡。
- 辻、大北 J. Am. Chem. Soc. 投稿予定。

Table I. Relative Energy (kcal/mol)

calculation method	2a	3a	1a	4a
MNDO	45.1	53.7	0 ^a	13.7
3-21G			0 ^b	17.0
MP2/3-21G // 3-21G			0 ^c	25.9

^aHeat of formation $\Delta H_f = 183.5$ kcal/mol.

^bTotal electronic energy, -533.98306 a.u.

^cTotal electronic energy, -535.24577 a.u.

Fig. 1 HOMO and LUMO of **1a**

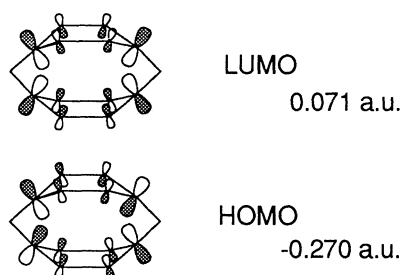


Table II. Theoretical molecular structures of [1.1]paracyclophane and related compounds (3-21G)

	α	β	$(\alpha + \beta)$	γ	r_1	r_2
[1.1]paracyclophane	21.8°	27.3°	49.1°	153.9°	2.364 Å	2.911 Å
[2.2]paracyclophane ^a	12.6°	11.2°	23.8°		2.778	3.093
[4]paracyclophane ^b	29.7°	38.2°	67.9°	145.9°		
[5]paracyclophane ^b	23.5°	28.7°	52.2°	152.8°		
[1.1]paracyclophane dication	28.1°	14.0°	42.1°		2.054	2.777

^aExperimental data.

^bDZP (double- ζ plus polarization) structure by Grimme.

分 E C 施
 実 55,572
 許 57,200

気相及び凝縮相における光化学反応に関する理論的研究

(Theoretical Studies on Photochemical Reactions in Gas and Condensed Phases)

秋田大学教育学部 ○天辰禎晃

【序論】 近年のレーザー技術の著しい進歩により、電子励起状態の分子の構造やダイナミクスについての詳細な実験結果が多く報告されているが、その解釈のために理論的研究が望まれている。本プロジェクトは以下に述べるテーマに対して、非経験的分子軌道計算及び分子動力学計算等によって理論的検討を行なった。

【ICNとINCの異性化反応】 アルゴンマトリックス中でICNにUV照射をした後、IRスペクトルを測定するとICNのIR吸収波数とは異なるものが観測される。そのIR吸収を示す分子の候補としてICNの異性体であるINCが考えられているが、その分子の性質は明らかではない。そこで、基底状態のICN, INC及び遷移状態について構造最適化、反応座標解析をGAMESSプログラムで行なった。なお、基底関数はI原子はHay-WadtのECPにvalence-shellをTZPとしたものを、C,N原子はHuzinaga-DunningのDZPを用いた。表1に最適化されたパラメーターを、また、図1には反応座標に沿ったエネルギープロファイルを示した。本計算によって、INCは基底状態で安定に存在し、INCのN-C伸縮振動のIR吸収強度はICNのそれに比べ、30倍くらいも強く計算され、観測結果と良い一致を示した。本成果は現在論文投稿準備中である。

Table I Optimized Geometries of ICN, TS and INC

	I-C ^{a)}	I-N ^{a)}	C-N ^{a)}	<ICN ^{b)}	<INC ^{b)}
ICN	3.763		2.153	180.0	
TS	4.165		2.234	83.8	
INC		3.672	2.199		180.0

a) Units in a.u.
 b) Units in degree.

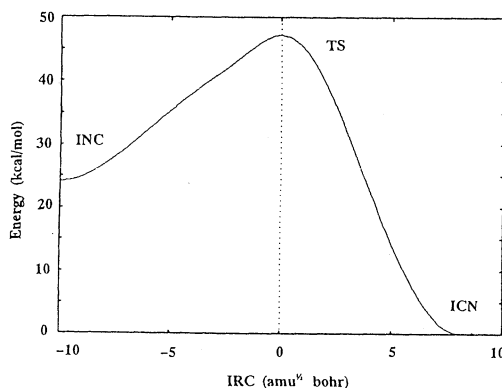


図1

【ICNのアルゴン中における光化学反応】 A-バンド領域におけるICNの光解離反応は実験、理論の両面からかなりなされてきた。これに対し、多くの実験事実を説明するモデルを我々は提案した。この延長として、アルゴン(Ar)中でのICNの光化学反応が気相中でのそれとどのように異なるかは興味ある問題である。

そこで、まず、ICN-Ar、Ar-Arの相互作用ポテンシャルの計算を行なった。基底関数はICNのついては前プロジェクトと同じものを、ArについてはHay-WadtのECPにvalence-shellをDZPとしたものを用いた。次にこれらの値を関数フィットした。Ar-Arについてはレナード-ジョーンズ12-6型の関数で、ICN-Arについては、ICNの各原子とArとの相互作用をレナード-ジョーンズ12-6型の関数の和として表した。次に分子動力学計算を行なった。なお、このために用いたプログラムは自作した。まず、ICNと107個のArを基本単位とし、周期的境界条件を課して、温度一定(100K)の分子動力学計算を行なった。5psecの積分の後、平衡に達したので、さらに10psecの積分をし、これよりランダムに配置を選び、励起状態におけるトラジェクトリー計算の初期条件ファイルとした。この際、フランク-コンドン条件を満たすように考慮した。次に励起ポテンシャル面(${}^3\Pi_{0g}$, ${}^1\Pi_1$)上で、4psecまでトラジェクトリー計算をした。ポテンシャル面間の非断熱遷移の取り扱いにはMiller-Meyerの方法に従った。

トラジェクトリーは非断熱遷移の効果の大きいもの (I-channel) とそうでないもの (I'-channel) に分類される。図2にそれぞれのトラジェクトリーのCN断片の回転エネルギーの平均値の時間変化をプロットした。I'-channelは励起直後の短時間の間 (100fsec) に回転エネルギーを獲得した後、そのエネルギーを徐々に失っていく。これは気相中におけるものに定性的に類似しているが、回転エネルギーが最大に達するまでに要する時間、およびエネルギーを失い、定常状態に達するまでの時間は、気相中の光解離反応に比べて長く、ICNを取り巻くAr溶媒の効果である。一方、I-channelは励起直後の回転エネルギーの増加に加え、300 fsec後に、再び回転エネルギーの増加が見られる。これは気相中での反応と同じ解釈、すなわち、 ${}^3\Pi_1$ 面のbendingに関するポテンシャル面の形状と関係づけて説明できる。また、Ar溶液中の反応の場合、その後も大きなエネルギー揺らぎが見られる。これは、非断熱遷移の起きる確率の大きな領域 (図3) を何度も通過するためである。これは、気相中での光解離反応が非断熱遷移の起きる領域を1度のだけ通過するのは対照的である。

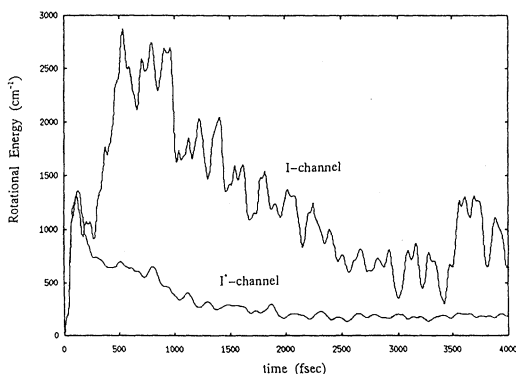


図2

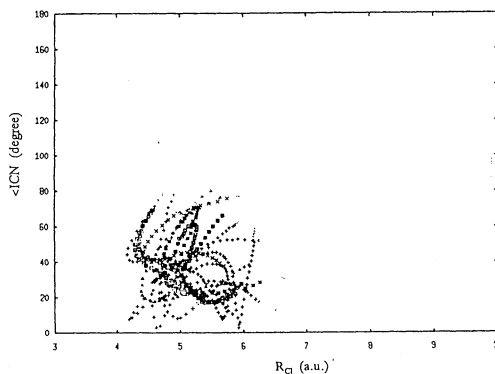


図3

トラジェクトリーは別の立場からの分類も可能である。すなわち、3psec後、bending angle θ が $140 - 180^\circ$ の間で変化する (INC生成物の領域にトラップされる) ものと、 θ が $60 - 160^\circ$ と大きく変化し、INC、ICNのいずれかの領域にトラップされているとは言いがたいものの、2種類のトラジェクトリーが存在することである。図4にはCNの回転エネルギーの平均値の時間変化を示す。INC生成物の領域にトラップされるものは、回転エネルギーが励起直後の短時間を除いて小さいことが特徴である。本結果は、前プロジェクトで取り上げたINCがどのようなメカニズムで生成するかを直接示すものである。すなわち、Ar中のICNが電子励起をした後のエネルギー緩和の過程で、INCの配置が安定であるようなものが存在し、これが最終的に電子基底状態の安定なINCになり、これをIR吸収スペクトルとして観測しているというものである。

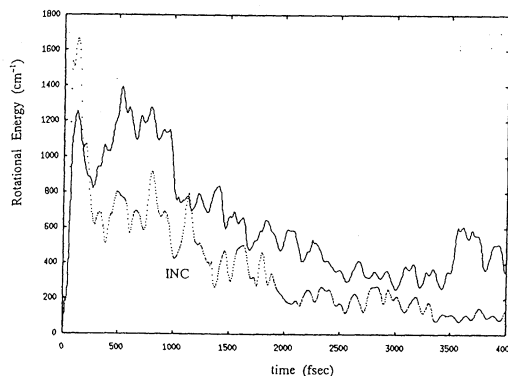


図4

今後、i) ${}^3\Pi_1$ 面上でのダイナミクス、

ii) Arマトリックスや臨界点付近でのICNの光化学反応のダイナミクスを検討する予定である。

【研究成果の発表】

- 1) 天辰、諸熊, 分子構造総合討論会 3P01、東広島 1993年10月
- 2) Y.Amatatsu, S.Yabushita and K.Morokuma, J.Chem.Phys.100 4894 (1994).
- 3) Y.Amatatsu and K.Morokuma, in preparation.

分	AA6 所内
実	83,721
許	108,000

励起状態のポテンシャルエネルギー曲面と反応動力学の
理論的研究
Theoretical study of the potential energy surfaces for the excited states
and the reaction dynamics

○南部伸孝、南野 智 (分子研)

1 フルオロフォルミルラジカル FCO の紫外吸収スペクトルの帰属と光解離過程の理論的研究

1.1 研究目的・内容

現在まで幾つかの実験グループによりフルオロフォルミルラジカル FCO の紫外吸収スペクトルが観測されている。それらの報告をまとめると、1) 340~230nm (約 3.6~5.5eV) の波長領域に三つの系列が観測されている。2) 解離限界波長が 280nm (約 4.4eV) であることから、三つの内一つはこの解離限界波長よりも短波長側できれいな系列が観測されている。3) 気相での観測によりこの解離限界波長よりも短波長側で観測されている一つの系列が二つの系列に分裂している。本研究では、紫外吸収に関与する電子状態の研究と観測されている振動構造の帰属さらには、光解離過程の研究を理論的に行う。

1.2 研究方法・計算方法

基底関数系は [521/211/1] を使い、制限付き開放 Hartree-Fock 法による計算を行い MO を求めた。岩田による方法により原子価空軌道を求めた後、8つの活性軌道を選んだ。この8つの活性軌道に対し11個の電子を詰めることによって可能な配置について予備的 CI 計算を行い、重要な配置を参照配置関数として選んだ。選ばれた参照配置関数をもとに POLCI 計算を行った。以上のような ab initio MO CI 計算を行うことにより、基底状態及び四つの励起状態のポテンシャルエネルギーと状態間の遷移双極子モーメントを約 3000 個の核配置について求めた。

一般に反応動力学の理論的研究を行う上で、幾つかの解析関数から定義されたポテンシャルエネルギー関数がよく用いられる。このポテンシャルエネルギー関数を決めるには分子軌道法により求めたポテンシャルエネルギーのデータを再現するようにその関数を定義するパラメータを最適化する必要がある。しかしながら、この最適化には多大な労力が必要とされまた、分子軌道法による結果との誤差も生じる。本研究では解析関数から定義されたポテンシャルエネルギー関数を用いず、三変数(具体的には FC と CO 核間距離及び結合角)におけるスプライン関数を導入し、分子軌道法により求めたポテンシャルエネルギーのデータから必要とされる核配置におけるポテンシャルエネルギー値を補間するプログラムを開発し用いた。これによって、今まで必要とされた最適化を必要とせずに反応動力学的研究を行うことが可能になった。また、振動準位を求めるにおいては Henderson らが開発した DVR3D プログラムを使用した。[J. R. Henderson, C. R. Le Sueur and J. Tennyson, *Comput. Phys. Commun.*, **75**, 379 (1993).] このプログラムは三原子分子の核の運動についてのハミルトニアンを数値的解くプログラムである。

1.3 研究成果

フルオロフォルミルラジカルの平衡構造は非直線分子形であり、電子配置は最外殻軌道である炭素の孤立軌道に一つ電子の詰まった配置となっている。図1はCFの核間距離と結合角を平衡構造に固定し、CO核間距離を変えることにより得られたポテンシャルエネルギー曲線である。第一励起状態は $1^2A''$ であり、基底状態からの垂直励起エネルギーは4.84eVである。図2はCO核間距離を平衡構造に固定し、CFの核間距離と結合角を変えることにより得られたポテンシャルエネルギー面である。表1は電子基底状態のポテンシャルエネルギー値が最小となる平衡構造からの垂直および断熱励起エネルギーを示す。 b' 点が示すように、 $1^2A''$ の安定構造は直線分子形である。さらに、その付近は広く浅い曲面となっている。一方、 d' 点は基底状態からの垂直励起を仮定した時のポテンシャルエネルギー面上での位置を示す。これは、図1におけるCO核間距離が1.17Åのポテンシャルエネルギーに対応する。 d' 点と b' 点とが離れていることから、0-0遷移が観測されていないという実験結果を支持する結果となっている。また、 d' 点付近には $2^2A''$ との非交差により生じた鞍点があり、その断熱励起エネルギーが4.57eVであることから実験で報告されている解離限界波長280nmとほぼ一致する。従って、紫外吸収スペクトルに関与する遷移は $1^2A'' \leftarrow 1^2A'$ と思われる。

得られたポテンシャルエネルギー曲面上で三原子分子の核の運動についてのハミルトニアンを今年度導入されたスーパーコンピュータSX-3/34R上でメモリ容量512MBを使い数値的に解くことにより、振動準位を求めた。表2は理論的に求めた振動準位の結果と実験結果を示す。理論結果における電子励起状態 $1^2A''$ 上の結果においてCO伸縮振動に関する系列のバンド間隔の平均値(667cm^{-1})がほぼJacoxの実験値(703cm^{-1})と一致し、変角振動に関する系列のバンド間隔の平均値(394cm^{-1})も実験値(343cm^{-1})とほぼ一致した結果となった。以上のことから、観測されている二つの系列は $1^2A'' \leftarrow 1^2A'$ の遷移によるものと思われる。

• As a function of R_{CO} at $R_{CF} = 1.3592 \text{ \AA}$ and $\Theta(\angle FCO) = 128.10^\circ$

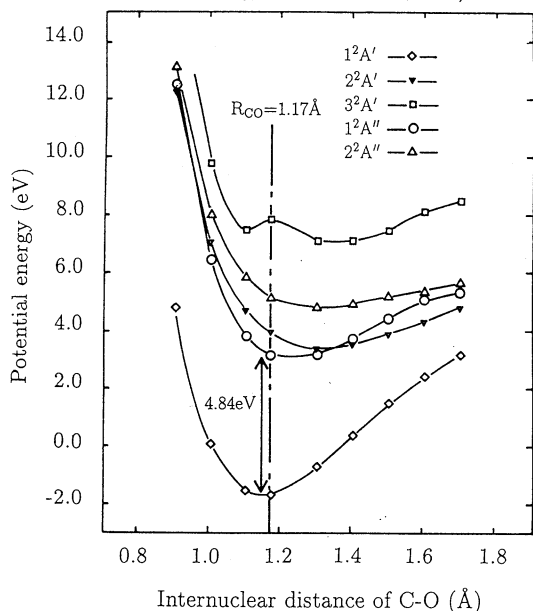


図1 ポテンシャルエネルギー曲線

• As functions of R_{CF} and $\Theta(\angle FCO)$ at a fixed $R_{CO} = 1.1700 \text{ \AA}$.

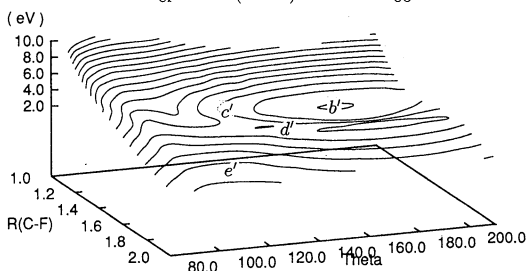


図2 ポテンシャルエネルギー曲面

Point	Energy (eV)	(垂直励起 / 断熱励起)
e'	3.52	断熱励起エネルギー
f'	4.84	垂直励起エネルギー
g'	4.75	断熱励起エネルギー
h'	2.81	断熱励起エネルギー

表1 垂直および断熱励起エネルギー

表 2 振動数

電子状態	振動モード	理論値 (cm ⁻¹) ^{a)}	実験値 (cm ⁻¹) ^{b)}
1 ² A'	CO 伸縮	1779	1857 ^{a)}
	CF 伸縮	1010	1023 ^{a)}
	FCO 変角	642	628 ^{a)}
2 ² A'	CF 伸縮	2239	
	FCO 変角	3845	343 ^{c)}
	CO 伸縮	1093	703 ^{c)}
1 ² A''	CF 伸縮	2052	
	FCO 変角	394	343 ^{c)}
	CO 伸縮	667	703 ^{c)}

^{a)}基本振動数

^{b)}Jacox の観測値.

^{c)}系列 I に対する平均バンド間隔

2 パラメーターを持つ非可積分系の研究

2.1 研究目的・内容

原子や分子のダイナミクスを考察する場合に、系の非可積分性に由来する現象が重要であることは、十分予想されることである。本研究では、化学反応系のダイナミクスとの関連から、パラメーターを持つ非可積分量子系の半古典論と、非可積分系の非断熱遷移を含むダイナミクスの研究を行なった。

多次元の非可積分量子系を考察・解析することが最終目標であるが、現在の計算機の能力を考えると、3次元以上の非可積分系を量子力学的に厳密に解くのは容易ではない。また、たとえ解くことが可能になったとしても、膨大な固有状態等の情報をどのように解析するかという問題も残されている。そこで、多次元の非可積分系をそのまま扱うのは将来の問題として残しておき、当面は、断熱近似等によって次元を落した系のダイナミクスとこのような系における半古典論を考察することにした。これは、例えば3原子分子の自由度のうち、解離に関係する自由度をパラメーターとおいて、残りの自由度に関して量子力学を適用し、そのパラメーターを変化させた時の非断熱遷移を含む系のダイナミクスを研究することに相当する。

連続パラメーターを持つ非可積分系の固有値の統計的性質はすでに調べられており、また、このような系に存在する多数の avoided crossing における固有状態の半古典的性質も、これまでの研究で明らかになりつつある。ただ、これまでの研究は、計算機における扱いの容易さから、ビリヤード系というかなり特殊な系における研究が主であった。ビリヤード系と現実の系では、非断熱遷移を含むダイナミクスなどにおいてかなり異なる振舞いを示すことが予想されるが、パラメーターを持つ非可積分量子系の最も単純なモデルとして、現実的なモデルと比較検討を行なうために、並行して研究することの意味は大きい。本研究でも、パラメーターを持つビリヤード系の半古典的研究を進めながら、滑らかなポテンシャルの少数自由度系に摂動を加えた系も研究対象とした。

2.2 研究方法・計算方法

ビリヤード系に関しては、境界要素法を使った固有値の計算と、コード化による古典周期軌道の探索を行なった。境界要素法においては、数百程度の次元を持つ密な複素行列の行列式を求めることが主な計算である。周期軌道の探索については、コードの列挙とニュートン法の実行によって行なった。また、滑らかなポテンシャルを持つ系に関しては、ハミルトニアンを適当な基底で表示した時に得られる数百次元の密な実対称行列の対角化を行なった。これらのプログラムは、Numerical Recipes in C (Cambridge University Press, 1988) 等を参考にして、C を使って書いたものである。

2.3 研究成果

ビリヤード系の半古典論の研究に関しては、列挙された古典軌道を使って半古典量子化することに成功した。また、ビリヤードの形を連続的に変化させた時に生じる avoided crossing を半古典的に再現することも可能であることを確認した。これにより、非可積分系の非断熱遷移に関しても、半古典力学的扱いの可能性が開けたとあって良い。

化学反応に関する研究においては、現在のところ、時間的制約もあり、パラメータを連続的に変えて非可積分系の固有状態を求めるといった段階までしか研究は進んでいない。今後、このようにして求めた固有状態を半古典的に解析し、ビリヤード系との比較などを通して、系に固有の性質がパラメータに対する振舞いに反映するかどうかを調べること、および、非断熱遷移を含めたダイナミクスの研究を半古典論との関連を調べながら進めることが残されている。

3 発表・出版予定

- 南部、岩田 分子構造総合討論会、93年10月東広島
- 高見 日本物理学会年会、94年3月福岡工業大学
- 南部、後明、岩田 Chem. Phys. **183** (1994) 印刷中
- 高見 Phys. Rev. 投稿準備中

分 AB4 所内
実 4,105
許 108,000

分子の励起状態とその動的挙動の研究

Theoretical Studies of Excited States and Their Dynamics of Molecules

○ 岩田 末廣

A. 1 価陽イオンのマグネシウム-水クラスター $Mg^+(H_2O)_n$, についての構造と反応

[序] 近年, 美齋津, 富宅らは, 1 価のマグネシウムイオンと水のクラスター $Mg^+(H_2O)_n$ の生成実験を行った。この結果, $n \leq 5$ と $n \geq 15$ では, マグネシウム-水クラスター $Mg^+(H_2O)_n$ が主生成物であるが, $6 \leq n \leq 14$ では水素原子が脱離した $(MgOH)^+(H_2O)_{n-1}$ の形のクラスターが主生成物として得られることが知られている。そこで本研究では, $Mg^+(H_2O)_n$ および $(MgOH)^+(H_2O)_{n-1}$ の構造を決定し, 実験結果を理論的に解析した。

[方法] GAUSSIAN88, 92 を用いて, 6-31G, 6-31G* 基底関数を使い, $Mg^+(H_2O)_n$, $(MgOH)^+(H_2O)_{n-1}$ ($n = 1-6$) についての構造を *ab initio* 分子軌道法で決定し, 水和エネルギーおよび水素脱離エネルギーを求めた。さらにすべての構造について, 調和振動数を計算し, 正であることを確認した。

[結果] 1 価陽イオンのマグネシウム-水クラスターは, $n = 1$ から $n = 3$ まではすべての水分子が直接結合した構造が安定である。これに対し $n \geq 4$ では, 水が 3 分子で第 1 層が飽和し, 四つめ以降は水分子に水素結合した構造が最安定である。すなわち, $Mg^+(H_2O)_n$ の最安定構造の配位数は 3 である。 $Mg^+(H_2O)_n$ の構造は $Al^+(H_2O)_n$ と類似しているが, これは $n = 3, 4$ で, 配位数が 2 の構造が最安定であり, $Mg^+(H_2O)_n$ と異なる。

$Mg^+(H_2O)_4$ は, 四つ目の水は第 1 層の 2 分子の水に水素結合し, 6 員環をつくる。この環は平面で, きわめて安定である。 $Mg^+(H_2O)_5$ は 6 員環と 8 員環の 2 種類の環を持っている。6 員環は, $n = 4$ のそれと類似したものであるが, 8 員環をつくるためにひずみがかかっている。 $Mg^+(H_2O)_6$ は, $n = 4$ の構造に水 2 分子が結合した, $[Mg^+(H_2O)_4](H_2O)_2$ 型の構造である。このほかに $n = 5$ の構造に水 1 分子が結合した, $[Mg^+(H_2O)_5](H_2O)$ 型の構造がエネルギー的に近接したところにある。

これに対し $(MgOH)^+(H_2O)_{n-1}$ の構造は $n \leq 6$ まですべての水分子が Mg^+ に直接結合する構造が最安定である。これは, Mg^+ に OH が結合した $(MgOH)^+$ 分子イオンが強く分極して Mg が +1.5 程度まで酸化されているからであり, このため $(MgOH)^+$ の水和エネルギーは Mg^+ の水和エネルギーより大きくなるからである。

また, 図 1 はゼロ点振動の補正をいれた $Mg^+(H_2O)_n$ および $(MgOH)^+(H_2O)_{n-1}$ の水和エネルギーおよび水素脱離エネルギーのダイアグラムである。 Mg^+ と $(MgOH)^+$ の水和エネルギーの違いから $Mg^+(H_2O)_n$ と $(MgOH)^+(H_2O)_{n-1} + H$ のエネルギー差は n の増加とともに小さくなり, $n = 5$ で両者の安定性は逆転している。これは美齋津, 富宅らの実験結果と定性的に一致している。重水素置換効果や, 平衡定数の計算値も実験結果を定性的に説明できる。

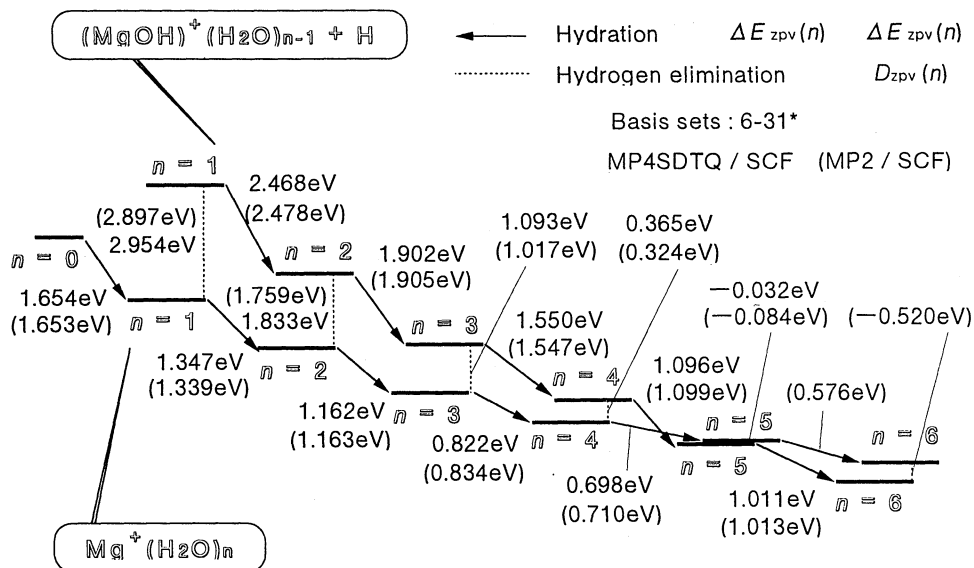


図 1. $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の水和エネルギーおよび水素脱離エネルギー

B. 発表・出版実績または予定

- Y. Sonoda, S. Iwata, and Y. Osamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **66** 3345-3351 (1993).
 H. Watanabe, M. Aoki, and S. Iwata, Bull. Chem. Soc. Japan, **66** 3245-3252 (1993).
 M. Hiyama and S. Iwata, Chem. Phys. Letters, **211** 319-327 (1993).
 K. Fuke, F. Misaizu, M. Sanekata, K. Tsukamoto, and S. Iwata, Z. Phys. D, **26** 180-183 (1993).
 T. Ikegami, T. Kondow, and S. Iwata, J. Chem. Phys. **99** 3588-3596 (1993).
 M. Hiyama and S. Iwata, Chem. Phys. Letters, **210** 187-192 (1993).
 T. Ikegami, T. Kondow, and S. Iwata, J. Chem. Phys. **98** 3038-3048 (1993).
 S. Nanbu, M. Gomyo, and S. Iwata, Chem. Phys. in press. (1994).
 F. Misaizu, M. Sanekata, K. Fuke and S. Iwata, J. Chem. Phys., **100** 1161-1170 (1994).
 R. Kishi, A. Nakajima, S. Iwata and K. Kaya, Chem. Phys. Letters, in press (1994).
 T. Ikegami and S. Iwata, Int. J. Quantum. Chem. Symp. in press (1994).
 M. Sanekata, F. Misaizu, K. Fuke, S. Iwata and K. Hashimoto, J. Am. Chem. Soc. submitted.

口頭発表

WATOC '93 (1993年7月、豊橋) 3件、分子構造討論会 (1993年10月、広島) 4件、日本化学会春期年会 (1994年3月、東京) 4件、8th ICQC (1994年6月、Prague) 2件、その他の学会で数件。

分	AD4 所内
突	204,580
許	234,000

○中村宏樹、染田清彦、朱超原、森林健悟、高田彰二、津田健一郎、
長尾ゆり、樋山みやび、道広勇司（分子研）

1. 研究の目的・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非断熱遷移等化学反応動力学の基本過程に関する理論的研究を行う。遷移確率、反応断面積、反応速度定数等の諸量の評価方法の開発及び具体的評価を行うとともに、各種過程のメカニズムを解明し基本理論を定式化する事を目的とする。

2. 研究方法・計算方法

(1) 超球座標の利用による原子移行反応の量子動力学の研究

3原子系の3次元反応を量子力学的に厳密に解く研究を進めている。全角運動量 J が0でない場合の量子力学的厳密解も得られる様になったが、より多くの反応系に適用出来る様にする為にコードの改良を更に進めている。超球半径を固定した所で2次元固有値問題をDVR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各種近似理論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やその他の諸量（質量や内部エネルギー等）が反応動力学に与える効果を調べる研究等も行っている。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ている。

(2) 多次元トンネルのWKB理論の開発と応用

昨年度は、2重井戸ポテンシャルにおけるエネルギー分裂に対して一般論を展開した。古典的禁止域に2種類（C域とI域）ある事を明確にし、I域が主に効く場合の一般式を求めた。今年度は、C域での波動の伝播と振動励起によるトンネル抑制の現象を、それぞれ半古典的手法及び量子力学的2次元固有値の厳密計算によって研究している。プログラムは全て独自に開発している。

(3) 多自由度系反応の理論

分離曲面解析法を提唱し共線系反応系や不規則散乱の解析に応用してきたが、今回はArクラスター内におけるCl+Cl₂反応の解析を終えた。プログラムは全て独自に開発している。

(4) 超励起分子の特性と動力学

第一種及び第二種の超励起状態の特異な性質を解明し、これらが関与する動的諸過程の研究を行う。電子状態に関する情報はH₂の場合については我々独自のプログラムを用いて求めるが、他の分子（NoやCo）では電算センターの量子化学プログラムパッケージを用いたり、実験データの解析から求めたりする。実験データの解析や動力学の研究には多チャンネル量子欠損理論を用いる。この理論に基づくプログラムは独自に開発している。

(5) 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1つとしての非断熱遷移を半古典力学（複素WKB理論）を用いて研究している。基本理論の拡充と同時に応用研究も進める。

プログラムは全て独自に開発している。

(6) 3次及び4次ポテンシャル問題の解析的厳密解

上記(5)の研究での副産物として得られたストークス定数の厳密解析解を用いて3次及び4次ポテンシャルの散乱及び束縛状態の問題を研究している。散乱行列等に対して厳密解析表現を与える事が出来る。数値計算用プログラムは独自に開発している。

3. 研究成果

(1) 原子移行化学反応過程の動力学

3原子系の反応で、反応物が回転励起している場合に適用出来る様にCCPA近似 (Constant Centrifugal Potential Approximation) を拡張し、 $D + H_2$ 系に適用してその有効性を確認した。全角運動量 J が0でない一般の場合にも量子力学的厳密解を得るプログラムは完成しているが、より広範囲の系、特に我々が興味を持っている重-軽-重の組み合わせの系即ち比較的重い原子の間の水素原子移行反応に適用出来る様にする為には計算コードを改良する必要がある。これを行う為、APH (Adiabatically adjusting Principal axis Hyperspherical coordinates) 系からDelves超球座標系への変換と後者での伝播を行える様改良を進めた。 $O(^3P) + HCl$ 系を例にとってプログラムの調整を進めている。

(2) 多次元トンネルの研究

C領域が関与するトンネルではトンネル方向に垂直な方向の振動励起がトンネルを抑制する可能性がある事が判明した。これを数値的に確認した。ポテンシャルの形や分離性の度合によって、振動励起に伴いエネルギー分裂の大きさが振動したり単調減少したりする事が分かった。現実の分子、例えばトロポロンの励起状態でこの様な事が起こっている事である。また、C領域の波動伝播の半古典論を構築する試みも続けている。

(3) クラスタ内反応の研究

分離曲面解析法を適用して Ar_5_2 中での $Cl + Cl_2 \rightarrow Cl_2 + Cl$ の反応を調べた。ポテンシャル結合だけでなく運動エネルギーによる結合が最小になる様な新しい反応及び振動変数を位相空間の中で求め、新しい反応座標に沿って振動の局所周波数を解析する。 Cl の運動と周囲の Ar の運動との混りがこの周波数曲線の擬似交差として検出される。反応に直接関与する Cl_3 の対称伸縮運動は Ar の運動との結合が弱い、 Cl_3 の捻れ振動や並進運動は Ar の運動と強く相互作用し不安定モードを形成する。後者は反応系から環境へのエネルギー移動に導く。図1は $Cl_3Ar_5_2$ の遷移状態における構造と反応の後半部分(即ち遷移状態からの運動)のあるエネルギーでの各原子の動きを表している。図2は特性指数 λ の実部の反応座標に沿った変化を表している。左端が遷移状態に右端が反応終了の状態に対応している。点Cは $Cl-Cl$ の距離が最小になる位置を表している。 α 、 β 、 γ は捻れ、並進運動及び非対称伸縮運動が Ar 媒体と結合して形成した不安定モードを表しており、溶媒原子の直接的効果を示している。こういう図式を解析する事により反応にとって重要な溶媒の運動モードを知る事が出来る。

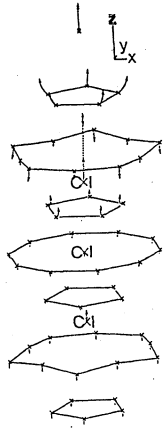


図 1

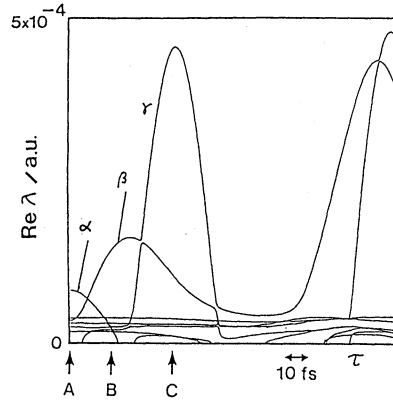


図 2

(4) 超励起分子の特性と動力学

CO分子のイオン化状態近傍における分光実験を解析し、同時に量子化学計算と多チャンネル量子欠損理論に基づく計算を並用してCOの超励起状態の解明とその動力学過程を調べている。

(5) 非断熱遷移基本理論の拡充

前年に引続き、一次元2単位非断熱遷移問題に対する簡便な解析公式を開発した。ランダウ・ジューナー型と非断熱トンネル型の両方について、一般の曲線ポテンシャルの場合に適用出来る散乱行列の簡便公式を得る事に成功した。ランダウ・ジューナー型ではエネルギー曲線の交差点より上と下のそれぞれの領域で有効な総計2つの公式を、非断熱トンネル型では上の断熱ポテンシャルの底より上、2つの断熱ポテンシャルに挟まれた領域及び下の断熱ポテンシャルの頂より下のそれぞれの領域で有効な総計3つの公式を提唱した。これら基本公式に更に若干の補正を加える事により、透熱結合の強さがどのような大きさであっても一様に使える様にした。これは実用上大変便利である。以上の成果の中、特に特質すべき点は全エネルギー領域及び全結合強度領域をカバー出来る簡単な公式で、有名なランダウ・ジューナー公式を完全に塗り替える公式を求めた事、及び、電子移動等各種の物理・化学現象で重要な役割を演ずる非断熱トンネル現象の確率の陽な表式を初めて導出した事である。後者では、非断熱遷移の効果がはっきりと分かる形式が得られている。図3はランダウ・ジューナー型の場合のランダウ・ジューナー遷移確率を表している。 a^2 は結合強度を表している(0.1-強結合、1.0-中間結合、10.0-弱結合)。 b^2 は基本的にエネルギーを表している($b^2=0$ が交差点)。破線が厳密数値解で実線が我々の近似解析公式の結果である。図4はランダウ・ジューナー型の場合の全非断熱遷移確率である($a^2=1$ の場合)。黒丸が厳密数値解で実線が我々の近似解析公式の結果である。最後に、図5は非断熱トンネルの確率を表している($a^2=1$ の場合)。やはり、黒丸が厳密数値解で実線が我々の近似公式による結果である。図4と5では $a^2=1$ の中間結合強度の場合のみを示したが、弱結合及び強結合でも我々の近似公式は十分な精度で働く事を確かめており、従って実用上大変有用である。

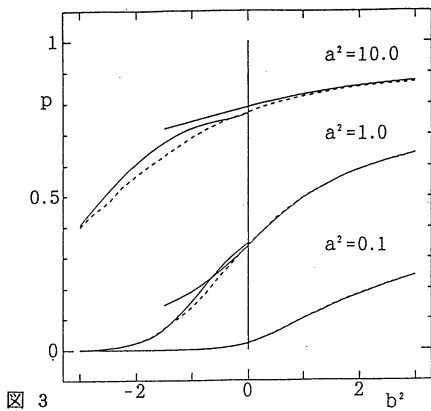


図 3

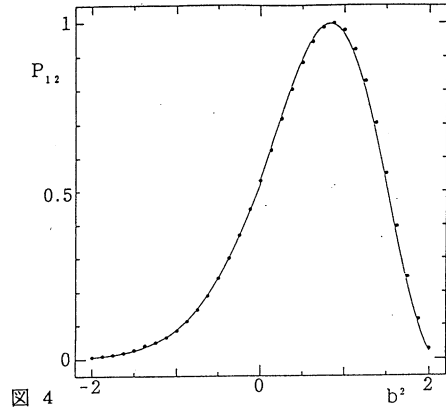


図 4

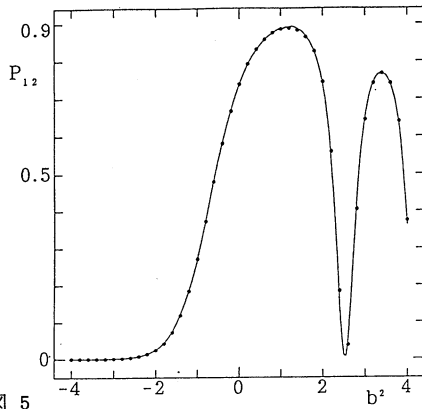


図 5

4. 出版実績

- 1) S. Takada, K. Tsuda, A. Ohsaki and H. Nakamura, in "Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics", vol. 2A, edited by J. Bowman (JAI Press Inc., 1993), p. 243.
- 2) H. Sun, K. Nakashima and H. Nakamura, in "Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Applications" edited by B. R. Rowe, J. B. A. Mitchell and A. Canosa, NATO ASI Series (Plenum, 1993), p. 25.
- 3) 中村宏樹、数理科学 NO. 360 p. 19. (1993).
- 4) S. Lee, M. Iwai and H. Nakamura, in "Molecules in Laser Fields" edited by A. D. Bandrauk (M. Dekker, 1994), p. 217.
- 5) S. Takada and H. Nakamura, J. Chem. Phys. 100, 98 (1994).
- 6) K. Moribayashi, S. Takada and H. Nakamura, J. Chem. Phys. 100, 4284 (1994).

分	AE6 所内
実	12,069
許	72,000

ハロゲン架橋白金錯体における非線形励起の動的過程

Dynamical Processes of Nonlinear Excitations
in Halogen-Bridged Mixed-Valent Platinum Complexes

○岩野 薫 (分子研)

1. 研究目的・内容

本計画では、1次元ハロゲン架橋白金錯体の非線形励起のダイナミックス、特に中性ソリトンの運動とその光学応答の関係を調べることを目的とし、励起子効果を取り入れた半古典モンテカルロ・シミュレーションを行った。なお、当初180時間を申請していたが、筆者の転任により、分子研と同じ規模の計算能力を有する高エネ研の計算機が使用可能になったため、実際の使用時間はかなり少なかった。

2. 研究方法

以下のような拡張ハバード・パイエルス模型を用いる。

$$H = -\sum_{i\alpha} t_{i\alpha} (C_{i\alpha}^{\dagger} C_{i\alpha} + h.c.) + U \sum_i n_{i\alpha} n_{i\beta} + V \sum_i n_{i+1} n_i - S \sum_i (Q_{i+1} - Q_i) n_i + \frac{S}{2} \sum_i Q_i^2$$

このモデルを以下扱うに当たっての方針は次の通りである。まず、我々の今までの研究から、この物質の基礎吸収スペクトルは主として励起子によって説明されることが判っている。そこで、電子相関については、電子・正孔間の2体相関までを正しく考慮して、非線形励起が存在する場合に観測されるべき吸収スペクトルを計算する。そして、本研究では非線形励起のダイナミックスを問題にしているので、平衡状態におけるその運動を調べるために、半古典的モンテ・カルロ法を用いて格子の運動の様子を見ることにする。

3. 研究成果

遍歴性

ソリトンの「大きさ」がどの程度であるかという事は、そのダイナミックスとも深い関係があり、また、ESRなどの実験結果を解釈するにおいてきわめて重要である。実は、この「大きさ」を支配しているのは、電子の遍歴性、すなわち、第1式のモデル・ハミルトニアン中の t_0 というパラメータであるが、ソリトンそのものが関係すると見られる情報からそれを決めるのは、かなり曖昧さを伴う。むしろ、より基本的な基礎吸収スペクトルからそれを推定する方法が一番はっきりしていると思われる。そこで、以下に、代表的な2つの場合について基礎吸収スペクトルを示した。まず、第1図では、 $s = 0.26 \text{ eV}$ 、 $v = 0.46 \text{ eV}$ 、 $u = 0.51 \text{ eV}$ 、そして、 $t_0 = 0.1 \text{ eV}$ に選ばれており、遍歴性が小さい場合に相当する。ここで、 3 eV 付近の強い吸収が、励起子による吸収に相当し、その形状は、図を見て容易に判るようにガウス型となっている。実は、 $t_0 = 0.1 \text{ eV}$ というパラメータは、元々の電子そのものの遍歴性としては、極端に小さい訳ではない。しかし、強い電子・正孔間引力のため光励起状態は、その束縛状態である励起子になっており、この励起子の遍歴性は、さらに1桁程度小さくなっている。そのため、もはや励起子の運動による "motional narrowing" の効果は働かず、その結果として局在状態間の遷移に特徴的なガウス型となるのである。

次に第2図は、前図と s 、 u 、 v は同じで、 $t_0 = 0.51 \text{ eV}$ と選ばれている。これだけ遍歴性が大きくなると、前述の "motional narrowing" の効果が現れ、 2 eV 以上の励起子吸収のスペクトルの高エネルギー側は、ローレンツ曲線によく表される形状となっている。

さて、現実のスペクトルは、もっとも遍歴性が小さいと思われる物質においても、その高エネルギー側は、ローレンツ型に近いことが判っており、故に、パラメータ t_0 は、決して小さくないと結論される。従って、同時にソリトンの大きさも決して1、2サイトに限定されるものではなく、ある程度空間的に

広がった存在と言う事が出来た。

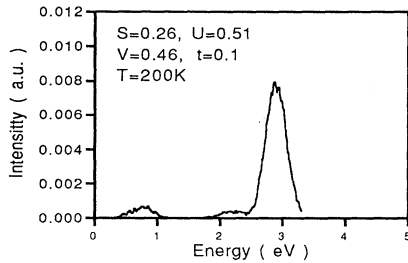
ソリトンによる光学応答

まず、前述の $t_0 = 0.1 \text{ eV}$ の場合において、もう1度、第1図を見ていただきたい。このような吸収帯をギャップ内吸収と呼ぶが、ここでは、かなり、ばらけた印象を与える分布になっている。各々のピークについてもその同定は簡単だが、総じていえることは、比較的小さな t_0 の値のため、各々のエネルギー位置が、ほかのパラメーター (s, u, v) の組み合わせによってかなりまちまちに決まってしまう、あまり普遍的な特徴がないと言う事である。ただ、1つだけ言えることは、1番低エネルギーのピークが、もっとも強度の強いギャップ内吸収であるという事で、これは、対応する電子遷移が、中性ソリトンの中心に位置する白金から、そのすぐ隣の白金への遷移であるためであり、パラメーター (s, u, v) の組み合わせには依らずいつもそうになっている。

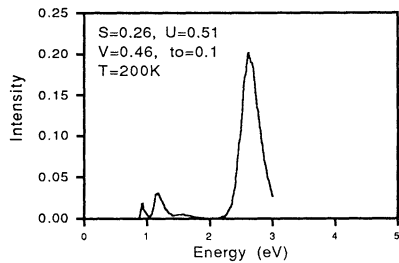
次に、第2図の $t_0 = 0.51 \text{ eV}$ の場合について論じる。ここでも、中性ソリトンに対応したギャップ内吸収が現れているが、前図の場合と大きく異なり、その分布は、ギャップのほぼ中央に集中している。さらに、その中央の吸収帯が、大きくいって2つに分裂していることである。このことは、中性ソリトンの「動き易さ」に関係した重要な特徴で、この分裂は、有限温度においてソリトンが熱運動（+量子運動）をすることによってもたらされる。それをもっと直接見るためには、シミュレーションの途中の一定ステップごとに得られるスナップショットを重ね合わせて図示してみればよく、それが第3図である。ここで、横軸上に並んだ小さな黒丸印がP tイオンを表し、変動している波形が、ソリトンのオーダー・パラメーター、すなわち、 $Q_1(-1)^1$ を意味する。確かに、ソリトンが、格子間を乗り越えて運動していく様子ははっきりと判る。このように、中性ソリトンのダイナミクスとその光学応答は密接に関係しており、それを初めて明確に示すことが出来たと言える。

4. 発表・出版予定

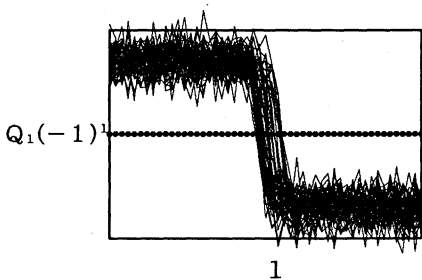
- 岩野 物理学会、93年10月岡山
- 岩野 ICISM'94 94年7月 発表予定
- 岩野 Synthetic Metals 投稿予定



第1図



第2図



第3図

分	AE8 所内
実	235,127
評	504,000

溶液内化学反応の理論;

A Theoretical Study of Chemical Reactions in Liquids

○大峰巖、首藤啓、斉藤真司、小松崎民樹、伊藤正勝、松本正和 (分子研)

我々は昨年度に引き続き溶液、溶液内化学反応ダイナミクス、ポリエンの光異性化のダイナミクスに関して次のような研究を行なった。

- 1) 水および水クラスターの配向緩和
 - 2) 水および水クラスターの密度揺らぎ
 - 3) 常温から過冷却状態での水のダイナミクス
 - 4) 水の中でのプロトン移動のダイナミクスの解析の為の、ポテンシャル関数の構築、
 - 5) 光異性化のポテンシャルエネルギー面、
- の研究を行なった。

水および水クラスターの配向緩和 (斉藤)

これまで、様々なエネルギーで水クラスター($(\text{H}_2\text{O})_{108}$)の分子動力学計算を行い(SPCポテンシャルを使用)、Quenched構造のポテンシャルエネルギー面を用いて融解、蒸発を調べた。また、(ランク1の)集团的、一分子的配向緩和についても解析を行い、バルクの水との差異を明らかにした。集团的配向緩和は、実験においては誘電緩和(DR)または赤外スペクトル(FIR)として観測される。現在、水および水クラスターのDepolarized Light Scattering(DLS)に現われるダイナミクスを解析している。DLSは系の全分極率テンソル(Π)のtraceless部分の揺らぎとして求められる。水分子の分極率にはHuiszoonの値を用いた。induced項を無視すると、DLSに関する静的物理量は $g_2 = \langle \sum_{i,j} P_2(\mathbf{e}^i \cdot \mathbf{e}^j) \rangle / N$ で与えられる。(水分子 i のnormalized dipole moment vectorを \mathbf{e}^i とする)これは、ランク1(DR, IR)におけるKirkwoodの g_K ($g_K = \langle \sum_{i,j} P_1(\mathbf{e}^i \cdot \mathbf{e}^j) \rangle / N$)に対応する。Table Iにクラスター、バルクの水の g_K , g_2 を与える。境界条件の違いによりクラスター($\ll 1$)とバルク(> 2)の水の g_K は大きく異なるが、 g_2 はどちらの場合もほぼ1である。図1にクラスターとバルクの $(\mathbf{e}^i \cdot \mathbf{e}^j)$ ($i \neq j$)の分布を示す。この図から、クラスターでは負の傾き、バルクでは正の傾きを持つ分布になっている事が解かる。どちらの分布も近似的に直線で表現されるために $(\mathbf{e}^i \cdot \mathbf{e}^j)^2 \approx 1/2$ となり、 g_2 のcross correlationが打ち消し合う結果となっている。そのためinduced項を考慮しない場合は、ランク2の集团的、一分子的配向緩和は同じような緩和となる。これは、境界条件に大きく依存したランク1の集团的配向緩和とは極めて対照的である。一次のdipole-induced dipole mechanismを用いて得られたDLSの結果を以下に示す。図2に、バルクでの相関関数における各成分の寄与を示す。図より、induced項を無視できない事が明らかである。クラスターでは、induced項($C_{ind}(t)$)の寄与が更に大きく、非常に遅い緩和となっている。(図略)水分子の分極率を等方的と考え、induced項はdipole-dipole相互作用テンソルの時間相関関数($C_{TT}(t)$)と書ける。クラスター、バルク共に $C_{ind}(t)$ がほぼ $C_{TT}(t)$ で再現できることから、DLSのinduced項において並進運動が主要な緩和機構であることが解かる。一方、IR, DRにおいてはinduced項(並進運動)の寄与は小さい。Bose-Einstein補正をしたバルクの理論スペクトルを図3に示す。60,200 cm^{-1} にO-H...Oのbending, stretching, 400 cm^{-1} 以上にlibrarianによるbandが見られ、実験スペクトルを再現している。

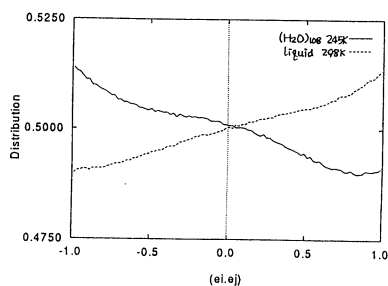
Table I. A comparison of g_K and g_2 of $(\text{H}_2\text{O})_{108}$ at 245 K and liquid at 298 K.

	g_K	g_2
$(\text{H}_2\text{O})_{108}$ (245 K)	0.20	1.00
liquid (298 K)	2.64	1.06

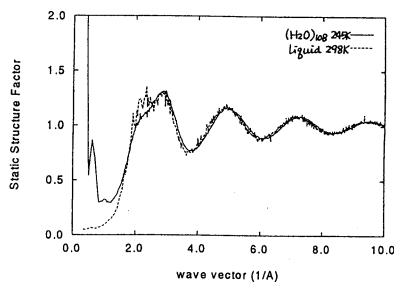
水および水クラスターの密度揺らぎ (斉藤)

水および水クラスター($(\text{H}_2\text{O})_{108}$)の本質的ダイナミクスの解明のために様々な緩和現象を調べており、密度

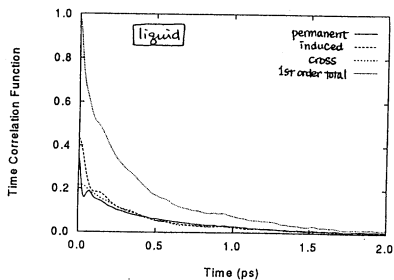
揺らぎについての解析も進めている。実験的にはコヒーレントおよびインコヒーレント中性子散乱により観測される。水のコヒーレント中性子散乱において、通常の約2倍の速度(3100m/s)の音波が観測されており、現在その解釈について議論を呼んでいる。以下にコヒーレント中性子散乱に関する結果を示す。図4にバルクとクラスターの静的構造因子を与える。クラスターは有限系であるので、小さな波数ベクトル (k) においてバルクとは大きく異なる。図5にクラスターの間散乱関数を示す。よく知られているように、バルクでは中間的な $|k|$ で一旦遅くなるが、クラスターではこの遅延が見られない。この差異は、1次のcumulant展開における係数 ($k^2/S(k)$) により説明できる。図6にクラスターのcurrentの縦成分のスペクトル ($J_k(\omega)$) を示す。これは動的構造因子 ($S_k(\omega)$) と $J_k(\omega) = \omega^2 S_k(\omega) / k^2$ の関係にある。この図より、 $J_k(\omega)$ に2個のピークがある事が分かる。また、高周波数側の音波の速度は約3700m/sと、実験で観測されているような非常に速い密度揺らぎがクラスターにも見られる。バルクについても同様な結果が得られた。低波数ベクトル-低周波数まで精度よいスペクトルを得るには、より大きな系の長時間の計算が必要となる。



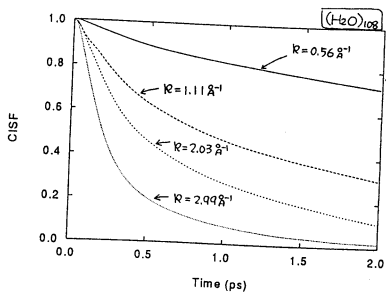
1



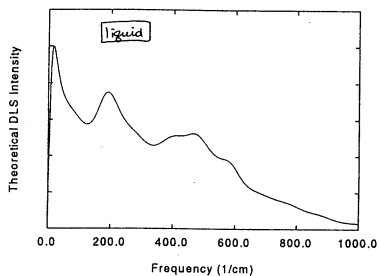
4



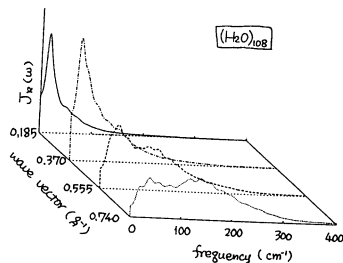
2



5



3



6

常温から過冷却状態での水のダイナミクス (松本)

1. 常温での水中の水素結合の運動と、凝固点および過冷却での特異点近傍での水分子の挙動の関連をしらべる為に、常温(298K)、凝固点(273K)および過冷却(248K)での長時間の分子動力学(MD)計算を行なった。計算時間を短縮するため、分子数は64分子とし、長距離相互作用に対する補正は行なわなかった。それぞれ1ns分の軌道を得ることができたが、常温においても、密度のゆらぎに非常に長時間の相関が残ること、-45℃の特異点に向かって温度が低下するにつれ、急激に相関距離、相関時間も長くなるようすが再現できた。この結果をもとに、トポロジカルな水素結合ネットワークモデルと比較してみたところ、常温付近の水は、水素結合ネットワークの欠陥(defect)が無視できず、単純な節点と結合というグラフ理論的なモデルでは、水のなかで水素結合の組み替えが頻繁におこしている領域とそれ以外の領域を明確に分離しえないことがわかった。
2. 液体状態の水を173Kに急冷し、過冷却状態からの均一核生成の再現を試みた。計算機性能が向上したため、粒子数は4096分子と、通常のシミュレーションに比較するとかなり多めに設定することができたが、それでもまだ周期境界条件などによる干渉はまぬがれえないであろう。このデータについては現在解析をすすめている途中である。
3. 気相から析出させて作った非晶質氷を、極低温からゆっくりと加熱していくと、150K前後で一旦液化し、さらに加熱すると160Kで結晶(Ice Ic)化することが実験から知られている。この液体相(Water II)は、常温の水から可逆的に到達できないと考えられており、水の物性における-45℃の特異点の存在、および常温で水の物性を考える上でのがかりとして現在注目されている。現在、70Kから270Kまでの広い温度範囲にわたってMDを行なっている。融点より数10℃下で、集団運動のモードの変化の様子が観察されており、このことがWater II相の出現に関係するとみて、現在解析中である。現在用いている小正準集団のMDでは、相転移近傍やガラス転移近傍の過冷却状態を一定に保つのが難しいため、さらに長時間のサンプリングを行なうためには、何らかの工夫が必要となろう。

水内のプロトン移動のダイナミクスに関する研究 (小松崎)

水中で生じるプロトン輸送は化学および生化学においてもっとも重要な反応の一つである。そこでは、イオン拡散移動、個別的な単数移動反応、そしてプロトンの水素結合ネットワークに沿った多体的な複数移動反応が互いに複雑に絡み合っていると考えられている。しかしながら、その動力学機構は未だ理解されていない。水中で生じるプロトン輸送の動力学では反応系と溶媒系が渾然一体となった多重な反応経路が想定されるため、この動力学を解明するためには、アприオリに反応に重要な自由度を限定しない、反応系と溶媒系の電子状態を等価に取り扱う半経験的方法を開発する必要がある。我々はab initio 計算に基づく多体分子間相互作用の解析¹⁾をもとに、ポテンシャル表面を決定する上で重要な因子である電子の流れ、それに伴う静電相互作用の変化を取り入れた半経験的方法を開発した²⁾。

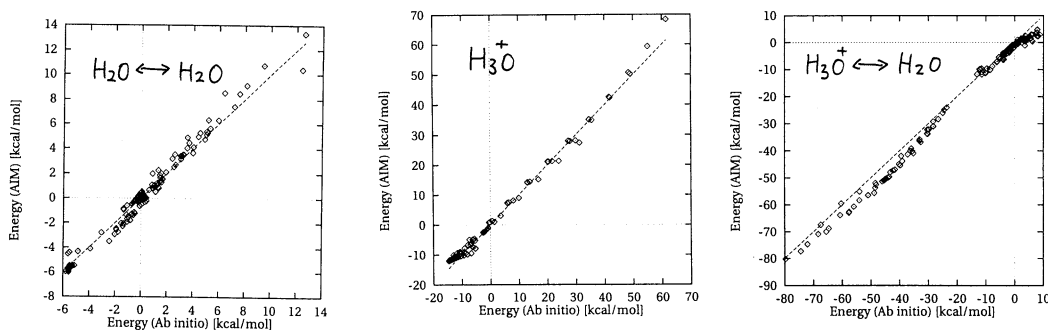
[理論および計算] この方法は、断熱ポテンシャル曲面における電気陰性度の等価性原理を利用した半経験的密度汎関数理論の分子内原子の方法を拡張したものであり、計算の各時間ステップで電子系の最適化計算を行い、核にかかる力の計算をする。系全体を構成している各原子の電子エネルギーを各原子に関する電子密度関数と外部ポテンシャルに関する2次のTaylor展開で近似し(孤立状態を0次とする)、核間反発エネルギーを考慮にいれて、その総和を系全体のエネルギーとする。電子密度関数は原子上に定義した電荷量で表し、外部ポテンシャルはクーロン型ポテンシャルを用い、交換反発相互作用や水分子などのBending構造を決めるうえで重要なatomic dipole forceの効果などは経験的関数を用いて間接的に考慮に入れる。この方法の特長は系のエネルギー E (次式) が各原子上に置いた変分変数である電荷量の2次のTaylor展開などで近似されるため、その電子エネルギーの最適化を効率良く行うことができる。

$$E = E_0 + \Delta E_1 + \sum_X \left(\frac{\partial E}{\partial N_X} \right)_{A \neq X} \Delta N_X + \frac{1}{2} \sum_{X,Y} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N_X \partial N_Y} \right)_{A \neq X,Y} \Delta N_X \Delta N_Y$$

ここで、変分変数 ΔN_X は原子Xに属する電子数の変化量(孤立系の値からのズレ)を表し、 E_0 および ΔE_1 は変分変数に依存しないエネルギー量である。和は系を構成するすべての原子についてとる。電子エネルギーが最適化されている場合、全電子数の保存条件のため電荷量の核座標に関する偏微分量は力計算に関与しないことが証明できる。また、分子間相互作用を記述するため、電子エネルギーの最適化における電子再配向の配置空間を相互作用の大きさにより分割し、電子エネルギーを計算する方法を考案した。

[結果] この方法は、 H_2O 、 H_3O^+ 、 $(\text{H}_2\text{O})_2$ および H_5O_2^+ (プロトン移動反応を含む) の約 1400 点の構造におけるエネルギー、核にかかる力ベクトル、電子双極子モーメント および、分子間の電荷移動量 (ab initio 計算 RHF/MIDI-4**, Gaussian 92 使用) を良好に再現することが明らかとなった。参考までに、図 7 に

H_2O 、 H_3O^+ 、 $(\text{H}_2\text{O})_2$ および H_5O_2^+ の全エネルギーならびに相互作用エネルギーに関する相関結果を示す。



オクタテトラエンの光異性化反応 (伊藤)

最低励起一重項状態 ($2^1A_g^-$) に励起されたオクタテトラエン分子が異性化プロセスを経て非断熱遷移に至るメカニズムを明らかにし、"Sudden Polarization" 等が非断熱遷移に及ぼす影響を調べることを目的として、ポテンシャル面の計算を行なった。使用したプログラムは GAMESS、MELD である。

$2^1A_g^-$ 状態の記述には多数の電子配置が不可欠であるので、8 軌道 8 電子の CASSCF 法を用いた (1764CSF)。基底関数は構造最適化を行なう際には STO-3G、その他の場合には Dunning/Hay DZ、DZ+P を用いた。trans,trans 異性体、cis,trans 異性体の最適化構造における力の定数を求めたところ、 $2^1A_g^-$ 状態で両方の異性体は平面構造であり、振動数の違いは小さいことが示された。このことは、1 光子スペクトル、2 光子スペクトルから得られる振動数の比較から 2 つの異性体を区別できないことを示唆している。ただし、trans,trans 異性体では、 $1^1A_g^+ \rightarrow 2^1A_g^-$ の電子遷移は対称性により禁制であり、vibronic coupling により現れるピークの cis,trans 異性体に対する強度比が問題となるので、MRSDCI 法の波動関数から得られる振動子強度の計算を進めている。

これまでの CASSCF レベルの計算で、 $C_1 = C_2$ 、 $C_3 = C_4$ のそれぞれの捻れ角を変化させた場合、 $C_3 = C_4$ 、 $C_5 = C_6$ の捻れ角を独立に変化させた場合、 $C_3 = C_4$ 、 $C_4 = C_5$ 、 $C_5 = C_6$ の 3 つを独立に変化させた場合について検討してきた。しかしながら、butadiene、ethylen で報告されてきたような基底状態への非断熱遷移に至る経路は見い出されず、安定構造は平面の trans,trans 異性体と cis,trans 異性体のみであった。これは、平面構造からずれるにしたがって重要となる動的な電子相関の効果を十分に取り入れていないためと思われる。そこで、参照配置が CASSCF の波動関数の 83% 以上を構成するように選び (40 Spin Orbital Products)、CASSCF-MO を MRSDCI の Natural Orbital に変換して、MRSDCI 法による計算を行なった。

"Sudden Polarization" 等の興味深い性質は $2^1A_g^-$ 状態と 1^1Bu^+ 状態が近接するコンフォメーションで現れることが予想されるので、DZP に diffuse な sp 軌道を加えて MRSDCI 計算を行なう予定である。

出版,発表

1. Inherent Structure Analysis of Collective Motion and Fluctuation in Liquid Water, Atti di Conferenze, Italian Physical Society, 43, 7-14 (1993), Iwao Ohmine
2. Fluctuation, Relaxations and Hydration in Liquid Water; Hydrogen Bond Rearrangement Dynamics Chemical Reviews, 93, 2545-2566 (1993) (Invited), I. Ohmine and H. Tanaka
3. Energetics of Proton Transfer in Liquid Water I; Ab-initio study for origin of manybody interaction and potential energy surface Chemical Physics, 180, 239-269 (1994) (Invited);, T. Komatuzaki and I. Ohmine
4. Instantaneous Normal Mode Analysis of Liquid Water. J. Chem. Phys. 100, 6672-6683 (1994), M. Cho, G. R. Fleming, S. Saito, I. Ohmine and R. M. Stratt

American Physical Society, Pittsburg, USA. March, 1994

Harvard Univ. Chemistry Departmental Semina, Cambridge, Mass. USA. March 1994

その他(WATOC,分子構造討論会)

Theoretical Study on the Reactivity of Some Transition Metal Complexes

分	AL7 所内
実	66.301
許	108.000

○ Feliu Maseras (IMS)

1. Research Objectives

After having worked previously with "traditional" block d coordination complexes, this year, we shifted interest to more original block f lanthanide complexes. Lanthanide metals are characterized for having a mostly ionic chemistry. They are usually in oxidation state +3, and their chemical behavior is considered to be ruled in a large extent by steric effects. Arene ligands are usually associated to a low oxidation state, covalent chemistry. One would therefore not expect lanthanides and benzene derivatives to give very stable complexes. But this is not the case. According to recent experimental works by Marks and co-workers, TTB (tris-(t-butyl)benzene) does react with different lanthanide elements to produce quite stable η^6 sandwich species. Since these compounds also constitute the main examples of zero-oxidation state chemistry in lanthanides, we set out to investigate their bonding characteristics.

2. Research Methods and Programs Used

Theoretical calculation on systems containing lanthanide atoms has been traditionally complicated by the presence of substantial relativistic effects affecting the partially filled f shell. This problem has been solved recently by Dolg and co-workers, who have shown that good quality results can be obtained with a pseudopotential which includes such f electrons in the core, and considers explicitly only s, p and d orbitals with classical (i.e., non relativistic) operators. This method makes calculations of systems containing lanthanide atoms accessible to most of the standard programs of quantum chemistry. We have actually used GAUSSIAN and GAMESS for this research. As for the computational level, UHF is used as the main tool, with some selected calculations with the MP2 and CAS methods. Basis sets are of double-zeta quality.

3. Research Results

Although experimental chemists often consider yttrium to be a lanthanide, the element is in the d block of the periodic table, with no access to f orbitals. A fact that makes $[Y(C_6H_6)]$ a natural starting point. Work on this molecule allows also a further check on the reliability of Dolg's pseudopotentials by comparing its results with those of more traditional sets, like that of Hay and Wadt.

UHF calculations are carried out on the doublet and quadruplet states. D_{6h} and D_{2h} total symmetries are considered with the molecule oriented to have the z axis crossing the metal atom and the center of the two aromatic rings. All calculations show that there is a core of orbitals with energies inferior to -0.30 a.u., which contain all the electrons but the last three, which go to orbitals with energies between -0.20 and -0.10 a.u. These last three electrons indeed characterize the electronic state. Because of that, doublet and quadruplet states are considered. The results show that the two lower energy orbitals seem to be d_{xy} and $d_{x^2-y^2}$, the metal orbitals parallel to the benzene planes.

Placement of the three "valence" electrons in the two expected d orbitals to give a doublet state

yields a reasonable geometry, with an yttrium-benzene center distance of 2.24 Å. The spin contamination is low, with a value for S^2 of 0.77. Computed C-C distances in the benzene ring are 1.414 Å, in good agreement with X-ray data for $[\text{Gd}(\text{TTB})_2]$ (average, ca. 1.415 Å). The stability of the system seems to be associated to a large contribution of backdonation. For instance, Mulliken population analysis gives a charge of 1.37 on the metal (formally it should be 0). And there is only a spin population of 0.64 on the yttrium atom, the rest being scattered in the benzene rings. As for the quadruplet state, the third orbital that comes into play is not d_{z^2} , as might be expected, but a combination of antibonding orbitals of the benzene rings. The energy of this quadruplet state is lower by 0.55 kcal/mol than the doublet at the UHF level, but this result is completely changed when correlation energy is considered, either dynamic or non-dynamic. Therefore, we assign the doublet as the ground state for this system. As for the test of Dolg's pseudopotentials, results are reasonably similar to those of Hay's pseudopotential, with maximum differences of 0.03 Å.

Although results for the $[\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ complex look qualitatively satisfactory, quantitative agreement is poor when geometry optimization is performed on the only metal with available X-ray structure, $[\text{Gd}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$. UHF calculations overestimate by ca. 0.4 Å the metal-ring distance. And results are not substantially improved by dynamic correlation (MP2). Non-dynamic correlation is not likely to be important, since single point calculations do not yield any significant weight for determinants different from the most stable. We are currently studying ways to estimate the eventual effect of the *ter*-buthyl substituents in the aromatic rings.

4. Publications

F. Maseras, N. Koga and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8313-8320.

F. Maseras, X.-K. Li, N. Koga and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 10974-10980.

分	AL8 所内
実	5,371
許	18,000

○山下敬郎、戸村正章、小畠正敏、小野克彦、田中彰治 (分子研)

1. 研究目的・内容

本プロジェクトの目的は、特異な電氣的、磁氣的、光学的性質を有する新規機能性ヘテロ環化合物の創出である。 π 電子系ヘテロ環化合物の電子-固体物性はその π 系のトポロジーや含まれるヘテロ原子の性質、位置により極めて大きく変化する。本研究ではこの多様性を利用した物性制御の可能性について検討を行なっている。ここでは、次のテーマについて検討を行なった結果について報告する。

(i) 非平面有機伝導体の構造と伝導性: 従来の分子設計指針では、有機伝導性分子は平面型であることを基本としていたが、当研究室では非平面 π 共役分子**1**のラジカルカチオン塩が高電導性を示すことを見出した。今回、**1**の拡張系として新たに化合物**2**のラジカルカチオン塩を合成し、構造と性質について知見を得た。

(ii) 新規キノイド型 π 共役オリゴマー及びその重合体の合成と性質: キノイド性ヘテロ環 π 共役高分子は小さなバンドギャップを持つことから、分子素子の基本素材として注目されている。その電子物性を決定する重要な因子の一つはユニット間の共平面性であるが、今回はこの物性-構造相関について実験的に評価するためオリゴマー**3**、及びその重合体について構造、性質の検討を行なった。

2. 研究方法・計算方法

X線結晶構造解析を分子研ライブラリープログラムシステム UNICSIII, MULTAN78, SHELX-86, ORTEPを用いて行なった。また、分子軌道計算はライブラリープログラムシステム MOPAC(NMDO, AM1, PM3)を用いて行なった。

3. 研究結果

(i) 非平面有機伝導体の構造と伝導性:

化合物**1**は電解酸化により1:1塩を与え、その電導性は半導体的であった。化合物**2**の場合、THF中で電解酸化すると $2(X)_{0.5}(THF)_{0.5}$, $X=BF_4, ClO_4, PF_6, AsF_6$ の組成のラジカルカチオン塩が得られた。**2**の塩はいずれも室温で数十 $S\text{cm}^{-1}$ の電導度を示し、電導度の温度依存性は金属的であることが分かった。**2**の PF_6 塩の結晶構造を図1に示す。**2**は縮合ベンゼン環のペリ位水素と1,3-ジチオール環の硫黄原子の相互作用によりバタフライ型の構造をとり、それが重なりよくスタックしていることが分かる。また、カラム内、及びカラム間に短いS---S接触が観測された。しかし、化合物**1**の塩で特徴的であった縮合ベンゼン環部の重なりによるカラム間相互作用は**2**の塩では認められなかった。

以上から、非平面分子でも π 系のスタックが良好であれば金属的挙動を示す高電導性有機伝導体を得られることが分かった。今後は非平面性を積極的に利用した多次元性有機金属の構築を試みる。

(ii) 新規キノイド型 π 共役オリゴマー及びその重合体の合成と性質:

オリゴマー**3a**をN-メチル化すると電子スペクトルの吸収極大位置は0.5 eV、高エネルギー側にシフトする。また、**3a**の重合体ではp-, n-ドーピングの両方が可能であるのに対し、N-メチル置換体**3b**の重合体ではp-ドーピングのみが可能であった。この顕著な物性変化の要因を明かにするため**3a-b**のX線結晶解析を行なった(図2)。その結果、**3a**では分子内水素結合の形成によりanti型平面配座をとるのに対し、**3b**ではメチル基の立体障害により約45度、共平面からずれることが分かった。このため、有効 π 共役長が変化し、オリゴマー及び重合体の電子物性が変化したものと考えられる。

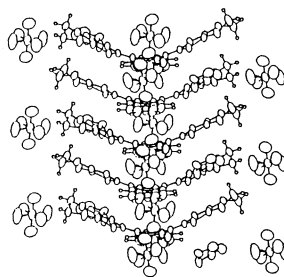
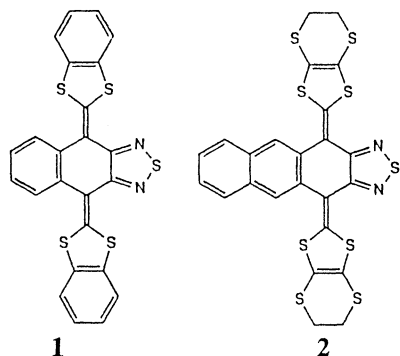
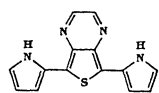
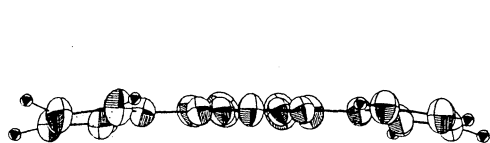
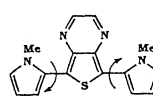
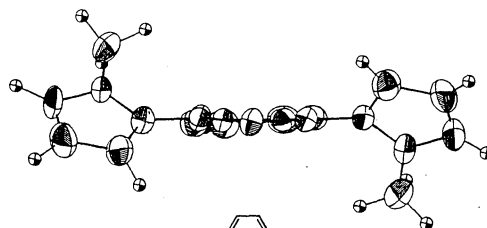


図1 2(PF₆)_{0.5}(THF)_{0.5}の結晶構造



3a



3b

図2 オリゴマー**3a-b**の分子構造

4. 発表・出版実績

山下、田中、戸村、構造有機化学討論会、1993年10月、群馬; 太田、戸村、田中、山下、同; 小野、戸村、田中、山下、同; 北村、田中、戸村、山下、同; 山下、田中、小野、今枝、井口、分子構造総合討論会、1993年10月 広島; 今枝、山下、田中、井口、佐野、Willis、同; 長谷川、森、今枝、田中、山下、井口、藤本、関、上野、同。

1) 山下、小野、田中、今枝、井口、佐野、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1803(1993).

2) 小野、田中、山下、J. Chem. Org., 59, 442(1994).

分 AQ4 所内
実 255,625
許 216,000

金属クラスター化合物の構造と反応性

Structure and Reactivity of Metallic Cluster Compounds

○J. F. Riehl、吉田 統 (分子研)

1. Research Objectives

Ab initio methods were employed to investigate the electronic structure and the reactivity of organometallic clusters. The results on the benzene rotation in the helicopter complex, $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{C}_6\text{H}_6)$, and the structure of $\text{Ru}_3\text{Cp}_3\text{H}_3(\text{HCCR})$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, t\text{-Bu}$) were shown in the last report. We continued this year studying the H exchange process in $\text{M}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CH})$ ($\text{M}=\text{Os}, \text{Ru}$).

2. Research Methods and Programs used.

In order to obtain quantitative informations, e.g., geometrical parameters and energies, we used extensively *ab initio* optimization calculations, with an improvement on the energetics by MP2 single point calculations. Previous results showed that the HF level calculations give enough accuracy on the geometry determination to allow a discussion of the energetics based on more sophisticated evaluation methods. From a technical point of view, we used a 16-electron effective core potential with a double-zeta quality basis set on metal centers, a minimal basis set (STO-3G) for the inactive carbonyl or Cp ligands and a double-zeta basis set for the bridging H centers and the ligands directly involved in the chemical process.

3. Results.

The reaction profile we finally obtained is shown summarized in Scheme 1. Reactant **I** is a six-coordinated octahedral complex: there is no direct formal bonding between metals, and each M is bonded to two $\mu\text{-H}$'s, one $\mu_3\text{-CH}$, and three carbonyl ligands. Starting from reactant **I** and moving $\mu\text{-H}^*$ in the direction of the metal plane, one reached the first transition state (TS) **II**, which has the H^* center asymmetrically bonded between Os^2 and Os^3 . Following the minimum energy path, one finds the first local minimum **III**, in which H^* is bonded to Os^2 in a terminal position. By converting the bridging hydride H^* to a terminal hydride, Os^2 now has gained a formal bond with Os^3 and therefore is seven-coordinated. The second step of the path consists of a turnstile rotation of the $\text{Os}^2\text{H}^*(\text{CO})_3$ fragment in **III** around the $\text{Os}^2\text{-P}$ axis where P is roughly the center of CH_3Os^3 plane, via TS **IV**, to bring H^* in the axial position above the metal plane at local minimum **V**. From **V**, it is then possible to insert H^* into the $\text{Os}^2\text{-C}$ bond through TS **VI** to obtain stable intermediate **VII** with an $\text{Os-H}^*\text{-C}$ bridge. It should be noted that, going from reactant **I** to intermediate **VII**, one has accomplished not only the transfer of H^* from the $\text{Os}^2\text{-Os}^3$ bond to the $\text{Os}^2\text{-C}$ bond but also an exchange of the three carbonyl ligands by a 120° rotation. The final exchange itself takes place from **VII**, via a rotation of the CHH^* unit, through TS **VIII** of Cs symmetry to the enantiomeric structure **VII'**, in which H is now inserted into the $\text{Os}^3\text{-C}$ bond and the C-H^* bond is terminal. From **VII'** one can return to reactant **I**, with H and H^* exchanged and reacting this time on the Os^3 side, by a reversal of the sequence just described.

This mechanism is called the "inner" mechanism, because the reacting H^* travels through the "inside" or the $\text{Os}^2\text{-Os}^3$ side. The stability of seven-coordinated species gives rise to another "outside" mechanism, where H^* travels through the "outside", or away from the $\text{Os}^2\text{-Os}^3$ side, though the structures are not shown.

In Figure 1, the energetics at the MP2 level calculated for the RHF optimized structures is shown. The first step

has to go over a barrier **II** of 25 kcal/mol for the inner path and **IX** of 22 kcal/mol for the outer path, and has the largest activation energy on the exchange potential energy surface. Consequently, it should be the rate determining step. The calculated barrier for the entire reaction, 22-25 kcal/mol, is in very good agreement with the experimental enthalpy of activation of 24.0 kcal/mol. This agreement suggests that, though we have not explored all the other possible mechanisms, the mechanism proposed here is likely to be quite realistic. The H exchange in the Ru compound has a rate determining barrier of 18 kcal/mol at the first step, which is lower by 4 kcal/mol than for the Os analog, in consistent with the experimental observations.

4. Publications

Riehl, J.-F.; Koga, N.; Morokuma, K. *Organometallics* **1993**, *12*, 4788-4798.

Riehl, J.-F.; Koga, N.; Morokuma, K. *Organometallics*, in press.

Riehl, J.-F.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* in press.

Scheme 1

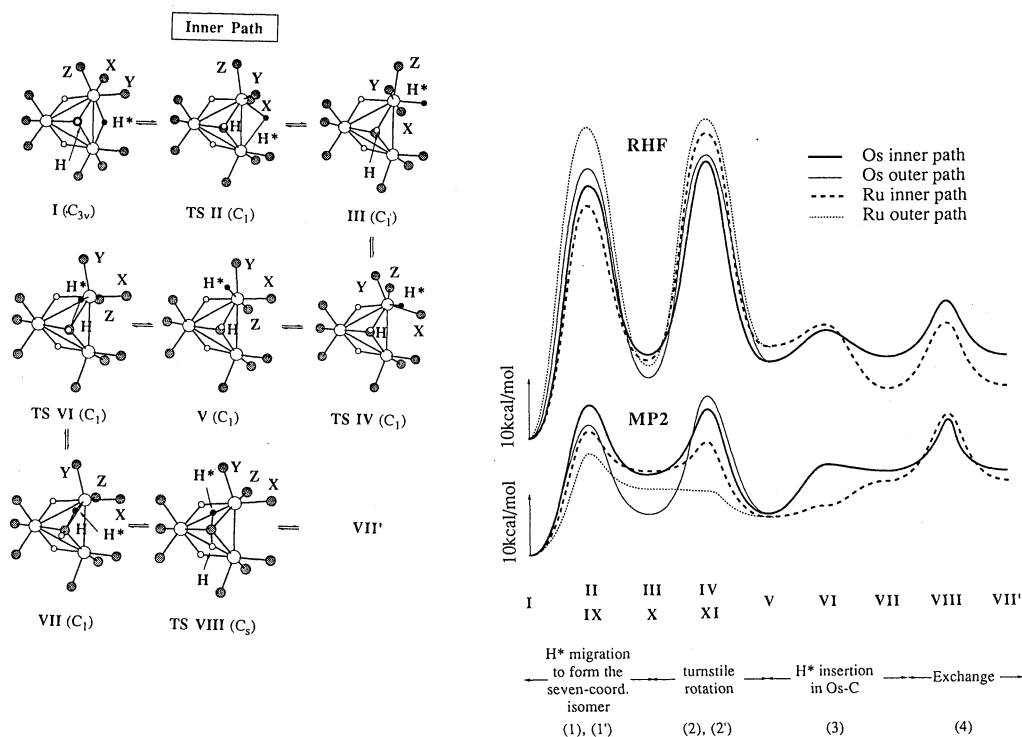


Figure 1. Potential energy profiles along the exchange pathways. Solid lines are for Os and dashed lines for Ru. The upper part shows the RHF energies and the lower part the more reliable MP2 energies. In the first half related to the seven-coordinated isomers, bold lines are for the inner path and normal lines for the outer path.

分 AQ6 所内
 実 172,168
 許 135,200

グロビン蛋白における一酸化炭素リガンドのコンフォメーションと光解離ダイナミックス

The conformation, and photodissociation dynamics, of the CO ligand in globin proteins

○ Philip Jewsbury (Institute for Molecular Science)

Research Objectives

The interaction between the haem pocket and the CO ligand in carbonmonoxy globin proteins and in various of their mutants has been the subject of a large number of experimental studies in recent years. These studies have extended over the crystalline and solution phases, and a wide range of temperatures and pH. However it has proved difficult to achieve a consistent structural interpretation of the experimental data due to the complexity of the protein's response to the various experimental methods and conditions used. The detailed structure of the haem pocket at atomic resolution can only be known from X-ray and neutron diffraction studies in the crystalline state, however these structures are not consistent with the infra-red spectra observed for frozen samples at very low temperatures. That is, there may be significant differences in the haem pocket structure between the crystalline and solution phases. Thus, most recent interpretations of the experimental data at physiological conditions have been based largely on intuitive models, not well established geometries, and so can give only tentative suggestions about the haem pocket conformations responsible for the experimental results. One of the key questions still unresolved by these models is the nature, and extent, of the influence of the haem pocket residues over the CO binding geometry. In the unhindered case (ie free of interactions with the haem pocket), the CO binds perpendicularly to the haem plane; in the various X-ray structures resolved to date, however, the CO ligand is shown as considerably distorted from the haem normal. Recent IR photoselection experiments have also shown considerable (though different) distortions from the haem normal both at low temperatures and under physiological conditions (see Table 1).

PDB file	RFe-C / Å	RC-O / Å	tilt * / °	bend / °	Φ ‡ / °	CO orientation§	
1MBC¶	C	1.92	1.17	87.3	141.4	60.3	40.4
	D	1.92	1.20	87.3	119.9	-62.3	60.9
2MB5†	A	2.17	1.21	76.8	145.8	-36.2	47.1
	B	2.12	1.195	76.8	135.2	67.0	43.6
2MGK		1.90	1.12	81.9	168.7	38.2	19.4
IR expt.#	10K						15°, 28°, 33°
	290K						20°, 35°

Table 1: Geometry of the Fe-C-O unit in the Protein databank X-ray and neutron diffraction structures of MbCO, and as determined by photoselection IR spectroscopy.

* Orientation of the FeC bond relative to the mean plane through the 24 porphyrin heavy atoms (in degrees). An angle of 90° lies on the normal.

‡ With reference to the porphyrin N_C nitrogen.

¶ Two carbonyl O positions were resolved: C with occupancy 78% and D with occupancy 22%.

† Two carbonyl O positions were resolved: A with occupancy 58.2% and B with occupancy 41.8%.

§ Orientation of the CO bond relative to the normal to the mean plane through the 24 porphyrin heavy atoms (in degrees). An angle of 0° lies on the normal.

Angle between the CO vector and the haem normal determined by IR photoselection spectroscopy for each of the 3 A states observed in the low temperature IR spectrum, and the 2 A states observed at room temperature.

Most structural interpretations of the experimental data have centred on the influence of the distal histidine residue in determining the geometry of the Fe-C-O unit. The early interpretations of the observed distortions, based on the X-ray structures, put them down to a steric interaction between the distal side chain and the CO ligand. Such large repulsive interactions are hard to reconcile, however, with the known mobility of the distal side chain, which is exposed to the solvent. Recent experimental studies, based on the solution phase IR spectra of carbonmonoxy myoglobin (MbCO), its mutants and model compounds, have rather suggested that the distal-CO interaction is electrostatic in nature, and that the real distortions are smaller than those observed in the X-ray structure. Since the haem pocket-CO interaction is the key functional interaction of a well known family of proteins, whose X-ray structures have been known for over 30 years, it is surprising that their mechanism of interaction is still in debate.

In this study we analyse for the first time the influence of the distal and proximal residues on the Fe-C-O geometry in a model haem prosthetic group, using *ab initio* techniques. In this study we are concerned with two results: to find the influence of the distal and proximal residues over (a) the geometry of the Fe-C-O unit, and (b) the energy expended in its distortion from the perpendicular.

Research Methodology

This study has been divided into two parts: the first considers the influence of the proximal residue over the Fe-C-O geometry; the second considers the influence of the distal residue. The proximal residue is the complementary axial ligand to the CO group, whereas the distal residue lies on the same side of the porphyrin ring as the CO ligand, but translated from the z-axis (see figure 1). We have approximated the large porphyrin macrocycle to a more simple ligand which has similar SCF potentials for the bending and tilting of the Fe-C-O group. The distal and proximal histidines were simplified to their imidazole side chains. The geometry of each group was based on the X-ray structures available for carbonmonoxy myoglobin and haemoglobin. The position of the distal ring relative to the porphyrin macrocycle was based on the MbCO structure (1MBC), but rotated to give C_s symmetry (see figure 1).

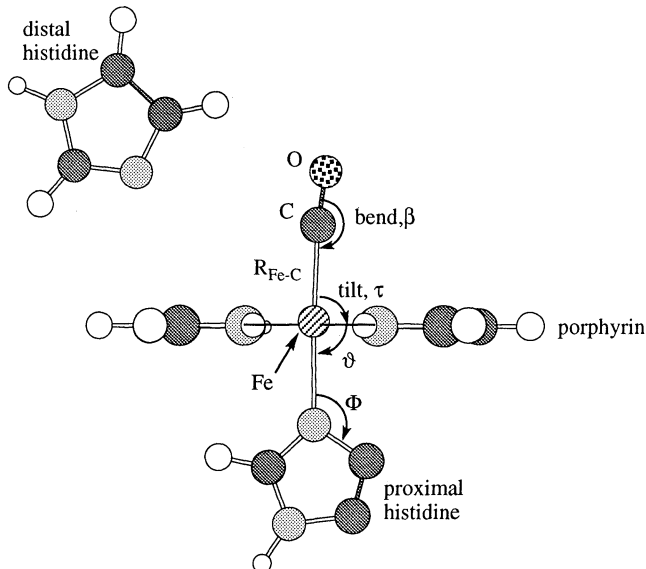


Figure 1: The model haem prosthetic unit.

Large [6111/411/1] basis sets were employed for the axial ligands; a Hay and Wadt 16e⁻ pseudopotential with triple ζ outer shell [2111/311/411] was used for the Fe centre; 3-21G bases were used at the distal centres and axial hydrogens; STO-3G bases were used at the equatorial "spectator" porphyrin ligand. This makes a total of 275 basis functions for the complete

supermolecule. All calculations were performed using Gaussian90 or Gaussian92, on the supercomputers of IMS or the Protein Engineering Research Institute (PERI), Osaka.

Results

At the SCF level the Fe-CO backbonding is underestimated, leading to near dissociation of the CO ligand. This is a well known failing of the SCF method applied to first row transition metals, which we prevent in these qualitative calculations by optimising only the bend and tilt angles; all other coordinates were kept frozen at the average X-ray geometry.

At the MP2 level, the Fe-CO backbonding is known to be overestimated leading to very long CO bond lengths; to compensate for this we freeze the CO bond length to 1.13Å, while allowing the Fe-C bond, as well as the bend and tilt angles, to optimise.

(a) Influence of the proximal histidine.

The Fe-C-O bend and tilt coordinates of the model haem prosthetic group were optimised at the SCF level for a range of proximal orientations representative of those observed in the globin X-ray structures. The distal residue is not included in these calculations.

Fixed parameters		Optimised		CO orientation [§]
$\theta / ^\circ$	$\Phi / ^\circ$	tilt, $\tau / ^\circ$	bend, $\beta / ^\circ$	
80.0	123.11	76.13	162.58	31.29
82.5	123.11	76.16	161.94	31.90
84.92	123.11	76.47	161.67	31.86
87.5	123.11	77.14	161.56	31.30
90.0	123.11	77.89	161.66	30.45
84.92	135.0	84.70	126.20	59.10
84.92	130.0	84.61	126.39	59.00
84.92	125.0	76.47	161.62	31.91
84.92	123.11	76.47	161.67	31.86
84.92	120.0	76.63	161.69	31.68
84.92	115.0	77.46	162.62	29.92
84.92	110.0	89.87	182.97	2.84
<i>86.29</i>	<i>130.3</i>	<i>77.32</i>	<i>162.58</i>	<i>30.1</i>

Table 2: SCF optimised bend and tilt coordinates of the Fe-C-O unit for a range of proximal histidine orientations. Entries in bold face represent the average orientation of all globin CO X-ray structures; entry in italics represents the MbCO structure (1MBC).

Clearly the orientation of the proximal side chain, the complementary ligand to the CO group, has a significant influence over the Fe-C-O geometry, as might be expected. Interestingly, the non-equilibrium proximal histidine orientations observed in the crystal structures contribute significantly to the distortion of the carbonyl ligand from its preferred position on the haem normal. That is, the Fe-C-O orientations resolved in the X-ray crystal structures may result largely from the orientation of the proximal histidine and not due to interactions with the distal residue, whose influence on the Fe-C-O geometry is smaller (see

[§] Orientation of the CO bond relative to the normal to the haem plane (in degrees). An angle of 0° lies on the normal.

below). Many workers have found it difficult to rationalise the large distortion observed in the X-ray structures with a repulsion from a distal side chain, as was originally proposed, since the distal side chain is known to be quite mobile in molecular dynamics simulations. It is more reasonable that the large distortions observed in the crystal structure, which are reproduced below, are due to a non-equilibrium orientation of the proximal residue, which is known to be a long way ($\sim 1.5\text{\AA}$) from its preferred position in the protein tertiary structure (ie. that of the deoxy crystal structure).

For one X-ray geometry, that of carbonmonoxy myoglobin (Protein databank structure 1MBC), the geometry was also optimised at the MP2 level: this calculation is in progress. It will be interesting to see if these qualitative conclusions are reproduced at the higher level of calculation.

(b) Influence of distal histidine

The SCF and MP2 geometries of the full model haem prosthetic group, as shown in figure 1, were optimised for the MbCO (1MBC) geometry. These calculations include both the distal and proximal residues and so should include the major effects of the haem pocket on the CO ligand in the protein. Thus these calculations are expected to reproduce the distortions from the perpendicular observed in the X-ray structures.

	Optimised parameters			CO orientation §
	RFe-C / \AA	tilt, $\tau / ^\circ$	bend, $\beta / ^\circ$	
SCF	1.77	74.97	159.34	35.69
MP2	1.91	72.39	151.73	45.88

Table 3: MP2 and SCF optimisation including the distal histidine. RFe-C is held fixed in the SCF optimisation.

The energy required to produce this distortion will be estimated from a counterpoise calculation: this analysis is in progress.

The extent of distortion found in the X-ray structures has been reproduced: it therefore seems likely that the distal residue does not have the large influence over the Fe-C-O geometry that has been assumed to date. Since the MP2 optimisation of the porphyrin group, in the absence of the distal residue, has yet to be completed, it is not yet clear to what extent the distal group distorts the Fe-C-O geometry at the higher level of theory; however at the SCF level, which does not allow for dispersion forces between the distal and CO groups, its influence is small. This is consistent with recent interpretations of experimental data which suggest that the major influence of the distal residue is to polarise the CO bond and not affect its geometry: there are no significant changes in the CO geometry in the crystal structures of a range of distal mutant MbCOs. Such an interpretation does require, however, re-assessing the accepted wisdom concerning the distal-CO interactions in globin proteins.

§ Orientation of the CO bond relative to the normal to the haem plane (in degrees). An angle of 0° lies on the normal.

分 ARØ 所内
 実 4,330
 許 36,000

金属錯体の三重項励起状態

Triplet Excited States of Metal Complexes

○ 安積 徹 (東北大理) (分子研)

1. 研究目的・内容

我々はこれまで、 d^{10} 閉殻電子配置を採る金属錯体、Dihalogeno (1,10-phenanthroline) zinc、 $ZnX_2(phen)$ および Dihalogeno (1,10-phenanthroline) cadmium、 $CdX_2(phen)$ ($X=Cl, Br, I$) の最低励起三重項状態の磁気的および分光学的性質を実験的に明らかにしてきた。その結果、最低励起三重項状態の各種物理的性質に対し、非常に系統的な金属およびハロゲン依存性を見いだした。更にこれらの依存性から、最低励起三重項状態の波動関数が composite molecule 法に基づいた Heitler-London 的な配置間相互作用、すなわち、『phen 局在励起電子配置』と『ハロゲンから phen への電荷移動電子配置』の混合状態として良く記述されることを理論的に明らかにした。しかし、これらの理論的な解釈は非常に定性的な議論にとどまっており、更なる詳細な理論を展開していくには非経験的分子軌道法による理論計算のサポートが必要不可欠である(経験的分子軌道法による計算ではパラメータの選択が非常に難しく良い結果が得られていない)。そこで本研究では、非経験的分子軌道法による理論計算に基づき、 $ZnX_2(phen)$ および $CdX_2(phen)$ ($X=Cl, Br, I$) の最低励起三重項状態に対する金属およびハロゲンの寄与の機構について理論的に詳細に解明することを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

$ZnX_2(phen)$ および $CdX_2(phen)$ ($X=Cl, Br, I$) の電子基底状態の幾何学的構造の決定は、MOPAC version 6 内蔵の PM3 法 (Hartree-Fock レベル) を用いて当研究室のワークステーションで行った。なお、 C_{2v} 点群に属するように制限した (図1参照)。電子基底状態の分子軌道は、上で決定された幾何学的構造に基づき、分子研計算機センターのライブラリー、GAUSSIAN88 により計算した。基底系は LANL1MB(STO-3G on C, H, and N ; Los Alamos ECP + MBS on Cl, Br, I, Zn, and Cd) を用い、Hartree-Fock レベルの計算を行った。そして、電子基底状態の分子軌道から最低励起三重項状態の二電子波動関数を作り (Frozen Orbital Approximation の適用)、ゼロ磁場分裂 (三重項スピン副準位間のエネルギー差) およびスピン密度分布を算出した。

3. 研究成果

1) 電子基底状態の幾何学的構造

決定された幾何学的構造のうち、金属-ハロゲン結合長のみを表1に示した。金属-ハロゲン結合長は、(a) 亜鉛、カドミウム両錯体で Cl 錯体 $<$ Br 錯体 $<$ I 錯体であり、(b) 同一ハロゲン錯体では亜鉛錯体 $<$ カドミウム錯体であることがわかる。この傾向は、金属またはハロゲンの共有結合半径およびイオン結合半径の傾向と矛盾しない。また、 $ZnCl_2(phen)$ について結晶構造が報告されており、計算結果と良く一致している。したがって、電子基底状態の幾何学的構造は十分再現されたと考えられる。

2) 電子基底状態の分子軌道

ab initio による電子基底状態の計算結果のうち、金属およびハロゲンの net charge のみを表2に示した。金属上の電荷は、亜鉛およびカドミウム両錯体で Cl 錯体 $>$ Br 錯体 $>$ I 錯体であることがわかる。また、ハロゲン上の電荷は、(a) 亜鉛、カドミウム両錯体で Cl 錯体 $<$ Br 錯体 $<$ I 錯体

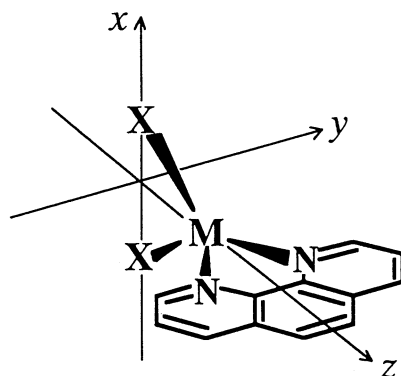


図1 $MX_2(phen)$ ($M=Zn, Cd$; $X=Cl, Br, I$) の幾何学的構造

体であり、(b) 同一ハロゲン錯体では亜鉛錯体<カドミウム錯体であることがわかる。この傾向は、金属またはハロゲンの電気陰性度の傾向と矛盾しない。したがって、電子基底状態の電子構造は十分再現されたと考えられる。

表1 電子基底状態の金属-ハロゲン結合長

Complex	bond length / Å
ZnCl ₂ (phen)	2.1775
ZnBr ₂ (phen)	2.2495
ZnI ₂ (phen)	2.5257
CdCl ₂ (phen)	2.2505
CdBr ₂ (phen)	2.4122
CdI ₂ (phen)	2.6497

表2 電子基底状態の原子上の net charge

Complex	metal	halogen
ZnCl ₂ (phen)	0.8192	-0.6415
ZnBr ₂ (phen)	0.7419	-0.6084
ZnI ₂ (phen)	0.5947	-0.5545
CdCl ₂ (phen)	0.8502	-0.6041
CdBr ₂ (phen)	0.7376	-0.5490
CdI ₂ (phen)	0.5919	-0.4958

3) 最低励起三重項状態のゼロ磁場分裂およびスピン密度分布

亜鉛、カドミウム両錯体の最低励起三重項状態の物理的性質は、free phen の最低励起三重項状態の物理的性質と非常に類似している。そこで、錯体の最低励起三重項状態を free phen と同じ ³B₂(ππ*) (b₁→a₂) と帰属した。この帰属にしたがい、電子基底状態の分子軌道から最低励起三重項状態の二電子波動関数を作り、点電荷近似を適用して算出されたゼロ磁場分裂の理論計算値を表3に示した。ゼロ磁場分裂の理論計算値は、(a) 亜鉛、カドミウム両錯体で Cl 錯体>Br 錯体>I 錯体であり、(b) 同一ハロゲン錯体では亜鉛錯体<カドミウム錯体であることがわかる。この傾向は、実験から得られたゼロ磁場分裂の傾向と一致しており、先に決定した最低励起三重項状態の二電子波動関数の妥当性を裏付けている。また更に、金属およびハロゲン原子上のスピン密度を算出した結果を表4に示した。ハロゲン原子上のスピン密度は、(a) 亜鉛、カドミウム両錯体で Cl 錯体<Br 錯体<I 錯体であり、(b) 同一ハロゲン錯体では亜鉛錯体>カドミウム錯体であることがわかる。この傾向は、ゼロ磁場分裂、各種速度定数などの最低励起三重項状態の物理的性質を満足に説明する。また、金属原子上のスピン密度はほぼゼロであり、閉殻金属は錯体の最低励起三重項状態の波動関数に直接混合しないことが明らかとなった。そしてこれらの結果は、錯体の最低励起三重項状態の波動関数が、『phen 局在励起電子配置』と『ハロゲンから phen への電荷移動電子配置』の VB 法的な配置間混合状態として良く記述されることを支持している。

表3 三重項スピン副準位のエネルギーの理論計算値 (単位: GHz)

Complex	Y	Z	X
ZnCl ₂ (phen)	4.00	-0.73	-3.27
ZnBr ₂ (phen)	3.74	-0.70	-3.04
ZnI ₂ (phen)	2.57	-0.33	-2.24
CdCl ₂ (phen)	4.17	-0.77	-3.40
CdBr ₂ (phen)	4.16	-0.76	-3.40
CdI ₂ (phen)	4.07	-0.75	-3.32

表4 最低励起三重項状態の金属およびハロゲン原子上のスピン密度

Complex	metal	halogen
ZnCl ₂ (phen)	0.0008	0.0126
ZnBr ₂ (phen)	0.0008	0.0468
ZnI ₂ (phen)	0.0093	0.1437
CdCl ₂ (phen)	0.0006	0.0017
CdBr ₂ (phen)	0.0005	0.0031
CdI ₂ (phen)	0.0004	0.0127

4. 発表・出版実績または予定

池田、安積 J. Phys. Chem., 投稿予定

分 ARI 所内
 実 13,735
 許 18,400

溶液内錯形成反応の研究

Studies on the Complex Formation in Solution

○澤田 清、佐藤敬一（分子研）

本プロジェクトは分子軌道計算による溶液内の錯イオン対の構造の研究と、X線結晶構造解析による種々の錯体の構造と物性の2グループに分かれるので、目的、方法、成果等はそれぞれについて述べる。

分子軌道計算による溶液内の錯イオン対の構造

1. 研究目的・内容

ポリオキシエチレン誘導体アルカリ金属陽イオン錯体とピクリン酸イオンからなるイオン対の、ピクリン酸イオンの吸収スペクトルの遷移エネルギーは、陽イオン錯体中の金属イオンやポリオキシエチレン誘導体の種類には依存せず、イオン間の距離にのみ依存することが明らかとなった。本研究ではイオン対中のイオン間の距離の影響を理論的に明らかにするため、種々の距離にポイントチャージを置いた *ab initio* 法によるピクリン酸イオンの分子軌道計算を行い、実験結果と比較検討した。

2. 計算方法

計算には全て GAUSSIAN88 を用いた。X線結晶構造解析に基づくピクリン酸イオンのジオメトリーを初期値として、遊離のピクリン酸イオンの構造の最適化を基底関数 STO-3G で行った。次いでピクリン酸イオンのベンゼン環と同一平面内で水酸基の酸素原子から 4~7 Å の位置に +1 価のポイントチャージを置き、電子の配置間相互作用を考慮し、基底状態と励起状態のそれぞれの分子軌道計算を、基底関数 4-31G で行った。

3. 研究成果

遊離のピクリン酸イオンの構造は、どのニトロ基もベンゼン環と同一平面にあるときもっとも安定であった。また基底状態での電子密度は水酸基の酸素部分のみならずニトロ基を含む分子全体に広がっているのに対し、励起状態では水酸基の酸素及びパラ位のニトロ基付近に局在化していることがわかった。

ポイントチャージをピクリン酸イオンに近づけると、基底状態でも励起状態でも HOMO, LUMO とも遊離の状態に比べて不安定になる。しかし HOMO のエネルギーの低下の程度は LUMO の低下に比べて小さく、両者のエネルギー差はポイントチャージが近いほど大きくなる。すなわち吸収スペクトルから得られた遷移エネルギーの傾向と一致する。そこで基底状態の HOMO のエネルギーと励起状態の LUMO のエネルギーの差を遷移エネルギーと考えて、各距離での値を求めた。

図1は吸収スペクトルから求めた遷移エネルギーと計算により求めたエネルギーを示す。絶対値ではまだ差異は残るが、距離の減少に伴い遷移エネルギーが大きくなる点は良く一致する。今後は溶媒の影響等を考慮して、よりリファインしていく予定である。

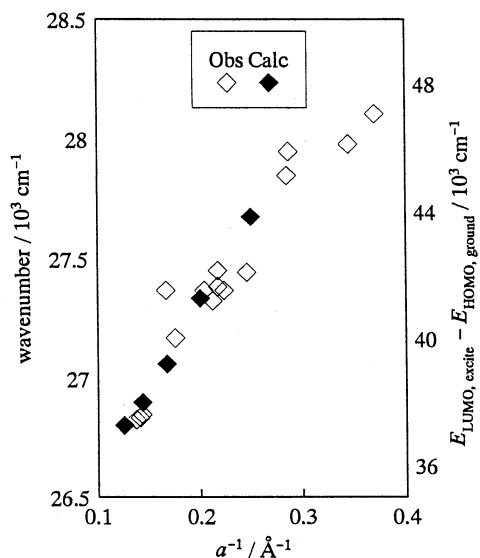


Fig. 1

X線結晶構造解析による種々の錯体の構造と物性

1. 研究目的・内容

①サーモクロミズムやソルバトクロミズム等の興味ある性質を示す銅(II)のテトラケトン(tetraacetylene; taet)錯体の構造とこれらの性質の関係を明らかにするために、種々のアミン(*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine; tmen及び*N,N,N',N'',N''*-pentamethyldiethylentriamine; pmdt)を含むtaet錯体を合成し、結晶構造解析を行った。②熱容量の温度依存性に特徴のある[Ni(tmen)(acac)(H₂O)₂]I錯体の構造解析をした。③単座及び二座配位子のみからなるにもかかわらず、溶液内で5配位構造をとるコバルト(II)錯体の構造を明らかにするため、結晶構造解析を行った。

2. 計算方法

いずれの錯体についても四軸X線回折計で得た反射データを、分子研計算機センターのライブラリープログラムMULTAN 78及びUNICS-IIIで処理し、結晶構造を求めた。

3. 研究成果

①Cu₂(tmen)₂(taet)(ClO₄)₂及びCu₂(pmdt)₂(taet)(ClO₄)₂の構造解析をした。図2にpmdt錯体の構造を示す。どちらの錯体でもtaetの共役平面の二面角は約84°で他の6配位錯体等の角度と一致し、メチル基による非結合性相互作用があると考えられる。Tmen錯体では2つの銅イオン周りともほぼ同様な平面4配位であるのに対し、pmdt錯体は複核銅(II)錯体では珍しい5配位-5配位である。さらに同じ5配位でも、銅イオン周りのジオメトリーはかなり異なることがわかる。5配位構造を特徴づけるパラメーター $\tau = (\alpha - \beta) / 60$ (α は軸位置の結合角、 β は平面内の角)を計算した。一方の銅イオンではどの配位原子の組み合わせでも $\tau = 1$ に近く、三角両錐型の配位様式である。他方は配位原子の組み合わせにより0.1~1.2(平均0.5)とかなりばらついた値で、三角両錐と四角錐の中間的な構造といえる。このように2つの銅イオン周りの環境が異なるため、室温での幅広い1本のESRシグナルが、液体窒素温度でも分離できなかつたと考えられる。

②図3に[Ni(tmen)(acac)(H₂O)₂]Iの構造を示す。この錯体ではジアミン内のメチレン炭素は、ニッケルに結合したN,N,Oから成る平面とほぼ同一平面上にあり、熱振動はメチル基より大きく特に平面に対して垂直方向に対して大きい。過塩素酸イオンを対イオンとする錯体でもみられた熱容量の温度依存性は、過塩素酸イオンのdisorderによるものではなく、ジアミンのdisorderによることが明らかとなった。

③現在解析中である。

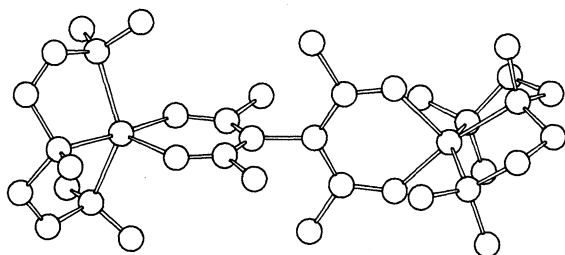


Fig. 2

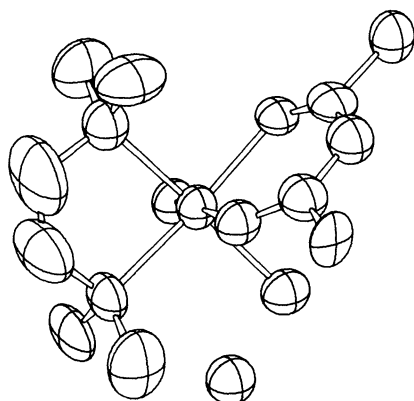


Fig. 3

発表・出版実績又は予定

- 清野、佐藤、星野、益田、福田 錯体化学討論会、93年9月 仙台
佐藤、澤田 錯体化学討論会、93年9月 仙台
佐藤、鈴木、澤田 *Inorg. Chim. Acta*, 印刷中
佐藤、澤田 *Acta Crystallogr.* 投稿準備中

星間分子の実験室分光および宇宙電波分光

分 AR2 所内
実 7,580
許 9,200

Laboratory Spectroscopy and Radioastronomical Spectroscopy of
Interstellar Molecules

○斎藤修二、高野秀路、尾関博之（分子研）、唐 健、A. M. Sobolev（総研大）、後藤真宏（名大理）

1. 研究目的

これまでに多種多様な分子が星間空間に存在することが電波天文学の発達により明らかにされ、それらの分子のスペクトルをプローブとして星間空間の諸過程が究明されてきた。その結果、これまでに分からなかった、分子の雲の中での星への進化過程が明らかににされつつある。最近では、分子雲の中での星誕生への活動が注目され、対応するエネルギーの、より大きい領域の分子スペクトル、サブミリ波スペクトルが注目されている。我々はサブミリ波天文学と相補的な実験室サブミリ波分光法を開発を進めるとともに、この分光法を用いて、星間分子として特徴的なフリーラジカル、分子イオンなど簡単に軽い短寿命分子の分光をおこない、分光学、分子構造論、天文学としての新しい展開を目指す。

2. 研究方法、計算方法

分子のスペクトルを見る方法としてはミリ波・サブミリ波分光法を用いた。得られたスペクトルは次に示すような計算プログラムを用いて解析し、分子定数を詳細に決定する。(1)分子の回転、微細、超微細相互作用に対応するハミルトニアンを作り、基底関数を用いて行列要素を計算し、エネルギー行列を作り、その固有値、さらに遷移周波数、遷移強度を計算するプログラムを作る。(2)(1)のプログラムを基に、測定値から分子パラメーターを最小自乗法により決定するプログラムをつくる。最後に、得られた分子定数を検討、考察し、分子の物理化学的特性を明らかにする。

3. 研究成果

(1) CH₂およびCD₂のミリ波サブミリ波スペクトル

分光学ならびに星間化学において重要な分子であるCH₂、CD₂ラジカルのミリ波からサブミリ波領域にかけての回転スペクトルを高い精度で初めて測定した。この結果、これまでのFIRLMR法で決定された分子定数が不十分であることが判明した。

(2) SH₃⁺イオンのサブミリ波スペクトル

SH₃⁺イオンのJ=2-1, K=0,1遷移を587 GHzのサブミリ波領域で測定し、回転定数および遠心力歪定数D_J, D_{JK}を良い精度で決定した。

(3) NSラジカルのマイクロ波スペクトル

NSラジカルは基本的な含いおう星間分子の一つであるが、星間NSラジカルの観測に使われる²Π_{1/2}, J=3/2-1/2, 5/2-3/2遷移についてはあまり良い実験室測定値がない。実際、天文観測によって得られたLSR速度は不自然な値が報告されている。それ故、NSラジカルの69-350 GHz領域のスペクトルを非常に良い精度で再測定し、その分子定数の再決定をおこなった。

(4) 振動励起C₃Sのマイクロ波スペクトル

変角振動(v₄=1, v₅=1, 2, 3)が励起されたC₃Sの回転スペクトルを400 GHzまでの周波数領域で測定し、解析の結果、振動回転相互作用を高次の項まで決定した。

(5) 振動励起A10ラジカルのマイクロ波スペクトル

A10ラジカルをAlホローカソード放電フリースペースセル内で生成し、その $v=1$ および2状態のスペクトルをミリ波サブミリ波領域で測定した。解析の結果、振動の励起によりスピン回転結合定数 γ が異常に変化することを見いだした。別におこなったスピン回転相互作用の二次摂動解析により、 γ の振動依存性は $X^2\Sigma^+-A^2\Pi_1$ 間の行列要素が核間距離に強く依存しているためであることが分かった。

4. 発表、出版実績

斎藤、Steimle、高野、分子構造討論会、1993.10、東広島。

後藤、斎藤、分子構造討論会、1993.10、東広島。

斎藤、山本、三上、村田、川辺、日本天文学会秋期年会、1993.10、鹿児島。

尾関、斎藤、日本天文学会秋期年会、1993.10、鹿児島。

斎藤、ESR討論会、1993.10、名古屋。

唐健、斎藤、日本化学会春期年会、1994.3、東京。

尾関、斎藤、日本化学会春期年会、1994.3、東京。

出羽、山本、斎藤、Spectrochimica Acta (1994)、印刷中。

Lee, 尾関、斎藤、Chem. Phys. Letters (1994)、印刷中。

後藤、高野、山本、伊藤、斎藤、Chem. Phys. Letters (1994)、印刷中。

後藤、伊藤、Chem. Phys. Letters (1994)、印刷中。

分	AR4 所内
実	18.727
許	57.600

水クラスター緩和過程

Relaxation Process of Water Cluster

○ David J. Wales
IMS and Cambridge University

Abstract

Relaxation phenomena in model $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ clusters are investigated by considering energy fluctuations and dielectric relaxation, making connections with the underlying hydrogen-bond rearrangement dynamics. In particular, we relate these effects to the potential energy surface, including rearrangement mechanisms, minimum energy pathways and normal mode excitations. RRKM rate constants are calculated and compared with the rates observed in molecular dynamics simulations. We find that the energy fluctuations and dielectric relaxation are non-Debye in character, but instead exhibit so-called $1/f$ spectra.

I. Introduction

In two recent papers we have investigated the structures, rearrangement mechanisms and thermodynamic properties of small model water clusters. Here we continue this work by investigating in detail relaxation processes in $(\text{H}_2\text{O})_{20}$. Above the melting temperature, a water cluster undergoes transition among various hydrogen bond network forms, exhibiting various sizes of conformational displacements. This hydrogen bond rearrangement is sluggish and intermittent. The time sequential changes of the potential energy and the other quantities such as the dielectric relaxation and Raman spectrum are thus expected to yield not a simple Debye type but rather so called $1/f$ type relaxation.

II. Methods

The trajectory calculations are performed for a $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ cluster for different given total energies. TIP5P potential function is used to describe the inter-water-molecular potential energy. Intra-water-molecular vibrations are not included in the calculation. The 5th order Gear method is used as the integrator and the time step used is 0.4 fs ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ sec}$) and the total time of the trajectory is 4 ns ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ sec}$; total 10^7 steps). Then the instantaneous structures of the first 1 ns part of the trajectory are sequentially quenched to in the 200 fs intervals (5000 quenching). The quenching is a way to find the local minimum structure (called inherent structure) corresponding to an instantaneous structure. This is performed by the conjugated gradient steepest decent method. The normal modes are calculated at these inherent structures. Molecular displacements among the sequential inherent structures are analyzed and projected onto 'the distance matrix'.

A set of transition states around these inherent structures are determined by so called the normal mode excitation trajectories. Trajectories are shot to the directions of individual normal modes from an inherent structure, where the normal mode are calculated, with various initial kinetic energies. The sequential quenching are then performed on each normal mode excitation trajectory to find whether the transition to another inherent structure takes place or not in the trajectory. When the transition is found to be occurred, the reaction coordinate analysis is performed to find RC between the initial and the resultant inherent structures and its energy barrier height is determined.

III. Results and Discussions

A. Distance Matrix

The instantaneous structures along trajectories are quenched sequentially in the 200 fs intervals to the corresponding local minima called the inherent structures. 5000 inherent structures are thus obtained for the 1 ns trajectory. The characteristics of the liquid water dynamics are seen in the cluster dynamics. The water cluster, however, yields more sluggish dynamics than liquid water. In the cluster, the geometry (hydrogen bond) constrain is much stronger and the dynamics is restricted. [The numbers of the distinct configurations in each island are much less than those in liquid water.] Each island is much larger; for example, the largest island extends for about one hundred femtoseconds in liquid

(300K°) but tens to hundred picoseconds in the cluster ($E = -32$ KJ/mole/molecule which corresponds to $T = 180$ K° in the average kinetic temperature). These cluster and liquid states are about 10% higher than the melting temperature (the average kinetic energy of the molecules); they are almost mutually the same states.

B. RRKM Rate

It was shown that in the previous work that one of the lowest energy configurations of $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ cluster is the face-sharing cuboidal structure shown. The trajectory calculation is performed starting from this configuration, gradually increasing the total energy E (almost equivalent to increasing the kinetic temperature). The normal mode excitation trajectories with large initial kinetic energies are also performed. The reaction coordinate energy with the lowest energy barrier escaping from this cuboidal structure is determined; it involves the energy barrier 4.41 kcal/mole at the transition state. For example, the rate for $E = +15$ (180K) kcal/mole is $k = 0.58/\text{ps}$. We have performed several trajectory calculations with arbitrarily chosen initial directions. The average lifetime of the trajectory with the same total energy being trapped in the potential well of this configuration is 160ps, which is about two order of magnitude longer than the time predicted from the above RRKM rate ($1/k = 1.72\text{ps}$). The 'approximate' RRKM theory predicts the life time of 120 ps which is closed agreement the trajectory value.

C. Total Potential Energy Fluctuation

The power spectrum of the total potential energy is calculated. In a frequency range, $0.1-1000\text{cm}^{-1}$, the spectrum yields a $1/f^\alpha$ with $\alpha = 1$ ($f = \omega/2\pi$) dependence with small peaks corresponding to the normal mode vibrations of hindered translational and librational motions in $10-1000\text{cm}^{-1}$. The total potential energy fluctuation, which is equal to the negative of the total kinetic energy fluctuation in a microcanonical MD simulation, represents the temperature fluctuation of the total system. This type of longtime fluctuation can be attributed to the global hydrogen bond rearrangement dynamics.

The $1/f$ type frequency spectrum for $f > f_c$ indicates that the correlation of network fluctuations decays not in a simple Debye but rather it involves multirelaxation processes.

D. Dielectric Relaxation

The dielectric relaxation of the water cluster $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ ($n=20$) is calculated. It clearly yields non exponential decay; there is very fast and large initial decay by the librational dephasing, followed by the slow non exponential decay. The half decay time of this slow part τ_l is 2-3ps. The Fourier transform of $C(\Delta t)$, the power spectrum, is calculated. It is of a $1/f^\alpha$ type with $\alpha \approx 1.3$. The dielectric relaxation in the inherent structures is also evaluated. These instantaneous and inherent structure dielectric decay curves are mutually very similar, except that the initial decay by librational dephasing is not present in the inherent structure curve. Since the inherent structure changes represents the fundamental structural rearrangement of the hydrogen bond network, by removing vibrational component in the dynamics, this similarity shows that the slow part of the dielectric relaxation curve in instantaneous structure or by experiments provides a good measure of the hydrogen bond network rearrangements.

The dielectric relaxation process indeed involves the $1/f$ dynamics (multiple processes) but some kind of 'averaging' takes place. For small systems like the cluster here, the 'averaging' might not be sufficient, and both the potential energy fluctuation and the dielectric fluctuation yield $1/f$ type relaxation. But for a large system, the 'averaging' is effective and so that the dielectric relaxation becomes Debye although the energy fluctuation does not, because the total dipole is a vector quantity and the dipole-dipole interaction is long ranged, while the energy is a scalar and mainly (mechanical) local quantity. Whether its relaxation is exponential or nonexponential must depend sensitively on the time scale and the spatial scale of the quantity observed.

分	AR7 所内
実	31,156
許	54,000

メタロボランに関する理論的研究

Theoretical Studies of Metalloboranes

○Alexander M. Mebel (IMS)

1. Research Objectives.

The discovery of transition-metal-catalyzed olefin hydroboration using catecholborane (1,3,2-benzodioxaborole, abbreviated as CB or HBcat where cat=1,2-O₂C₆H₄) and 4,4,6-trimethyl-1,3,2-dioxaborinane (TMDB) has led to the development of applications in organic synthesis, and increased the potential applications of boron hydrides in synthetic organic chemistry. This process has demonstrated a variety of promising features, including regio-, diastereo-, and chemoselectivity, as well as preferential addition to C=C bonds in the presence of more reactive functional groups such as ketones and nitriles. While significant efforts have been focused on the catalyzed hydroboration reactions as a synthetic method, only few investigations have concentrated on the fundamental understanding of elementary steps in the catalytic cycle and the role of transition metal atoms and substrates. Detailed experimental and theoretical studies are highly desirable on the mechanism of the transition-metal catalyzed olefin hydroboration reactions, as well as on the role of the transition metal center, substrates, and electronic and steric factors in the mechanism. Quantum chemical calculations on the structure and stability of varieties of intermediates and transition states are extremely useful. We have performed the first detailed ab initio molecular orbital study of possible reaction pathways and studied the structure and stability of many intermediates and transition states of the hydroboration reactions of C₂H₄ with the model boranes HB(OH)₂ and HBO₂(CH₂)₃ involving the model Wilkinson catalyst RhCl(PH₃)₂.

2. Research Methods and Programs Used.

All the geometries of reactants, intermediates and transition states have been optimized by the gradient technique with the second order Møller-Plesset perturbation (MP2) method. For the Rh atom the 4s4p4d5s electrons are explicitly considered with the relativistic effective core potential (RECP), ECP17, and the standard (5s5p4d/3s3p2d) basis set. For the P and Cl atoms only the valence 3s3p shells are explicitly considered with the ECP and the

(3s3p/2s2p) basis set. For other atoms the standard 6-31G basis set is employed. The Gaussian92 program has been used.

3. Research Results.

Potential energy surfaces of the rhodium(I)-catalyzed olefin hydroboration reactions, $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2 + \text{HB}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{RhCl}(\text{PH}_3)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ (1) and $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2 + \text{HBO}_2(\text{CH}_2)_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{RhCl}(\text{PH}_3)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{BO}_2(\text{CH}_2)_3$ (2) have been studied by using ab initio molecular orbital method at the MP2/ECP+DZ level. The following mechanisms have been considered: (I) oxidative addition of a B-H bond to the metal center, followed by olefin coordination to the complex in various positions without dissociation of PH_3 group, further followed by insertion of olefin into either M-H or M-B bond and reductive elimination of B-C or B-H bond, respectively; (II) coordination of olefin to the metal center, followed by " σ -bond metathesis" involving coordination of borane and simultaneous cleavage of the M-C and B-H bonds with formation of the M-B and H-C or M-H and B-C bonds. For the both reactions, the most favorable mechanism is shown to involve oxidative addition of borane to the catalyst and coordination of C_2H_4 to the complex between B and H ligands trans to Cl, followed by insertion of C=C into the Rh-B bond. The reactions are completed by dehydrogenative reductive elimination of $\text{C}_2\text{H}_5\text{BR}$ which is calculated to be the rate determining step and to have the barriers of 22.4 and 20.8 kcal/mol for (1) and (2), respectively. Other competitive mechanisms involve as the rate-controlling step the " σ -bond metathesis" to break B-H and to form M-H and B-C bonds after formation of the $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ complex, with the barrier of 23.9 kcal/mol for reaction (1).

4. Publication.

D.G. Musaev, A.M. Mebel, and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted.

分	AS8 所内
実	26,706
許	108,000

プロリン及びその関連分子のリング・パカリングの量子化学的解明
Quantum Mechanical Study of Ring Puckering of Proline and Related Molecules

○ Young Kee Kang
IMS and Chungbuk National University (Korea)

(1) Purpose

In order to investigate the role of ring puckering of proline residue in the conformations of peptides and proteins, the abinitio quantum mechanical calculation on N-acetyl-N'-methyamide of proline (Ac-Pro-NHMe) were carried out using the Gaussian 88 program

(2) Method

Initial geometries of Ac-Pro-NHMe were taken from the work of Nemethy et al (JPC 1992,96,6472), in which the latest version of ECEPP/3 program was used for conformational energy calculations. The nine conformations with trans and cis peptide bond preceding proline as well as with down and up puckering were chosen as the initial geometries for ab-initio calculations.

All computations were carried out using STO-3G and 6-31G** basis sets of the program Gaussian 88 implemented on Hitachi super computer of IMS. None of dummy atoms were involved in the generation of coordinates.

(3) Result and Discussion

The relative energies of all nine conformations calculated by the three basis sets are different from those of ECEPP/3. However, the lowest energy conformation tCd of the ECEPP/3 is conserved in all calculations and puckering of each Ac-Pro-NHMe was not perturbed considerably at all. In particular, the third lowest energy conformation tFd of ECEPP/3 was converted into the global minimum tCd in the computations with the 3-21G and 6-31G** basis sets. The relative conformational energies are summarized in Table I and the computation with 6-31G** basis set are now in progress. In addition, the energy corrections by MP2 perturbation method for the geometries obtained by the 6-31G** basis set will be undertaken. The final results would be submitted to Journal of the American Chemical Society.

2. ユーザ発表論文

当センターの利用に基づいて発表された論文のうち当センターに別刷が提出されたものを2.1項に掲載した。発表年度は必ずしも1994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267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: Stokes Constants for a Certain Class of Second-Order Ordinary Differential Equations
Chaoyuan ZHU and Hiroki NAKAMURA / J.Math.Phys., 33(1992)2697
- 2: Characteristics of Superexcited States of Molecules and MQDT Studies of NO⁺ Dissociative Recombination
Hosung SUN, Keiji NAKASHIMA and Hiroki NAKAMURA / in NATO Advanced Research Workshop on Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Applications (ed. by B.R. Rowe, J.B.A. Mitchell and A. Canosa, (Plenum, 1993)
- 3: Nonadiabatic Tunneling in One-Dimensional Finite Periodic Potential System
Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 97(1992)256
- 4: The Two-State Linear Curve Crossing Problems Revisited. I. Analysis of Stokes Phenomenon and Expressions for Scattering Matrices
Chaoyuan ZHU, Hiroki NAKAMURA, Nazzareno RE and Vincenzo AQUILANTI / J.Chem.Phys., 97(1992)1892
- 5: The Two-State Linear Curve Crossing Problems Revisited. II. Analytical Approximations for the Stokes Constant and Scattering Matrix: The Landau-Zener Case
Chaoyuan ZHU and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 97(1992)8497
- 6: The Two-State Linear Curve Crossing Problems Revisited. III. Analytical Approximations for Stokes Constant and Scattering Matrix: Nonadiabatic Tunneling Case
Chaoyuan ZHU and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 98(1993)6208

- 7: Numerical Method for the Two-State Linear Curve Crossing:
Nonadiabatic Tunneling Case
Chaoyuan ZHU and Hiroki NAKAMURA / Computer Physics
Communications, 74(1993)9
- 8: Electron Correlation in Doubly Excited States of the Hydrogen
Molecule
Masahiro IWAI, Sungyul LEE and Hiroki NAKAMURA /
Phys.Rev.A, 47(1993)2686
- 9: Decoupling Surface Analysis of Classical Irregular Scattering
and Clarification of its Icicle Structure
Kiyohiko SOMEDA, Ramakrishna Ramaswamy and Hiroki NAKAMURA /
J.Chem.Phys., 98(1993)1156
- 10: Coupled Channel Treatment of Transitions Between $\text{Na}(^2\text{P}_{1/2, m_j})$
and $\text{Na}(^2\text{P}_{3/2, m_j})$ in Collision with $\text{Na}(^2\text{S}_{1/2, m_j})$
Misako KIMURA, Hajime KATO, Kiyohiko SOMEDA and Hiroki
NAKAMURA / J.Chem.Phys., 96(1992)7423
- 11: Variational Principles for Reactive Collisions Based on the
Generalized Lagrange Multiplier Method
Michael Baer and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 96(1992)6565
- 12: Semiclassical Approach to Charge-Transfer Processes in Ion-
Molecule Collisions
Hiroki NAKAMURA / in *State-Selected and State-to-State Ion-
Molecule Reaction Dynamics, Part 2: Theory*, (ed. by Michael Baer
and Cheuk-Yiu Ng) Adv.Chem.Phys., LXXXII, (1992)243
- 13: Characteristics and Dynamics of Doubly Excited States of
Molecules
Sungyul LEE, Masahiro IWAI and Hiroki NAKAMURA / in *Molecules
in Laser Fields*, (ed. by A.D.BANDRAUK) (M.DEKKER, 1994)
- 14: Novel Features of Surface Electronic Structure Revealed by the
Theoretical Simulation of Scanning Tunneling Microscopy /
Spectroscopy
Masaru TSUKADA, Katsuyoshi KOBAYASHI, Nobuyuki ISSHIKI,
Hiroyuki KAGESHIMA, Toshihiro UCHIYAMA, Satoshi WATANABE and
Tatsuo SCHIMIZU / Surf.Sci., 287/288(1993)1004
- 15: A Computer Simulation Study on Hyperthermal Energy Rare Gas
Ion Scattering from Solid Surfaces
Masato NAKAMURA, Masaru TSUKADA and Masakazu AONO /
Nucl.Instr.and Meth.in Phys.Res.B, 78(1993)81

- 16: Theory of Scanning Tunneling Microscopy of Oxygen Adsorption on Ag(110) Surface
T.SCHIMIZU and M.TSUKADA / Solid State Commun., 87(1993)193
- 17: Novel Features of Scanning Tunneling Microscopy Revealed by the Local Density Functional Approach
Masaru TSUKADA, Katsuyoshi KOBAYASHI and Satoshi WATANABE / "Computer Aided Innovation of New Materials II", eds. M.DOYAMA et al, Elsevier, (1993)181
- 18: First Principles Study of the Effect of Tip Shape on Scanning Tunneling Microscopy Images
Satoshi WATANABE, Masakazu AONO and Masaru TSUKADA / Jpn.J.Appl.Phys., 32(1993)2911
- 19: Molecular Orbital Theory of Field Evaporation
Makoto SAWAMURA, Masaru TSUKADA and Masakazu AONO / Jpn.J.Appl.Phys., 32(1993)3257
- 20: Theory of Microscopic Mechanism and Related Exotic Phenomena of Scanning Tunneling Microscopy
Masaru TSUKADA, Katsuyoshi KOBAYASHI, Satoshi WATANABE and Tatsuo SCHIMIZU / Proc.4th Int.Symp. Foundations of Quantum Mechnics, JJAP Series, 9(1993)226
- 21: Theoretical Calculations of the Scanning Tunneling Microscopy Images of the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag Surface: Effects of the Tip Shape
Satoshi WATANABE, Masakazu AONO and Masaru TSUKADA / Appl.Surf.Sci., 60/61(1992)437
- 22: Assignment of the Photoelectron Spectrum of HCl Above 20 eV
Miyabi HIYAMA and Suehiro IWATA / Chem.Phys.Lett., 210(1993)187
- 23: Theoretical Assignment of the Vibronic Bands in the Photoelectron Spectra of N₂ below 30 eV
Miyabi HIYAMA and Suehiro IWATA / Chem.Phys.Lett., 211(1993)319
- 24: Theoretical Studies of the Aluminum-Water Clusters Al(H₂O)_n and Their Ions [Al(H₂O)_n]⁺
Hidekazu WATANABE, Masaharu AOKI and Suehiro IWATA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)3245
- 25: Photodissociation of Size-Selected Mg⁺(H₂O)_n Ions for n=1 and 2
Fuminori MISAIZU, Masaomi SANEKATA, Keizo TSUKAMOTO, Kiyokazu FUKE and Suehiro IWATA / J.Phys.Chem., 96(1992)8259

- 26: Theoretical Study of the Reaction Mechanism and Migratory Aptitude of the Pinacol Rearrangement
Kensuke NAKAMURA and Yoshihiro OSAMURA /
J.Am.Chem.Soc., 115(1993)9112
- 27: Molecular Orbital Study of Ion-Molecule Reactions Producing Hydrocarbons in Interstellar Space
Yoko SONODA, Suehiro IWATA and Yoshihiro OSAMURA /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)3345
- 28: Jahn-Teller Effects, Nonadiabatic and Adiabatic Electron-Intramolecular Vibration Couplings and Interband Pair Transfer Interaction in a Multiband System: The Doped C₆₀
Yoshihiro ASAI / Int.J.Modern Phys.B, 6(1992)4031
- 29: Numerical Studies of Models with Suhl-Kondo Pair Transfer Interaction
Y.ASAI / Springer Proceedings in Physics, 70(1992)124
- 30: Superconductivity in Pseudodegenerate Overlapping Bands Systems: Copper Oxides and C₆₀K_x
Yoshihiro ASAI / Proc.4-th Int.Symp.on
Superconductivity(Springer, Tokyo), (1992)61
- 31: A Numerical Study of Suhl-Kondo Two Band Model
Yoshihiro ASAI / Electronic Properties and Mechanisms in High-T_c Superconductors(Ed.by T.OGUCHI et al)
Elsevier, (1992)267
- 32: Adiabatic and Nonadiabatic Electron-Intramolecular-Vibration Couplings and Superconductivity in Fullerenes
Y.ASAI and Y.KAWAGUCHI / Phys.Rev.B, 46(1992)1265
- 33: Layered Structures of Hydrated Vanadium Oxides. Part 3. Aluminium-Containing Oxide (V_{1-x}Al_x)₂O_{5-4x}(OH)_{4x}
Yoshio OKA, Takeshi YAO and Naoichi YAMAMOTO /
J.Mater.Chem., 3(1993)1037
- 34: Phase Transition and V⁴⁺-V⁴⁺ Pairing in VO₂(B)
Yoshio OKA, Takeshi YAO, Naoichi YAMAMOTO, Yutaka UEDA and Akihiko HAYASHI / J.Solid State Chem., 105(1993)271
- 35: "N-Confused Porphyrin": A New Isomer of Tetraphenylporphyrin
Hiroyuki FURUTA, Tsutomu ASANO and Takuji OGAWA /
- 36: Ring of 12 Hydrogen-Bonded Water Molecules in a Pyrite-Like Framework of Heptacyanodicyprato(I) Cadmate(II) [CdCu₂(CN)₇]³⁻
Shin-ichi NISHIKIORI and Toschitaka IWAMOTO /
J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1993)1555

- 37: Critical Angle for Skipping Motion of Ion Beams
H.SAKAI and Y.H.OHTSUKI / J.Phys.:Condens.Matter,
5(1993)A261
- 38: Investigation of Triplet States of 2-(2'-
Hydroxyphenyl)Benzothiazole and 2-(2'-
Hydroxyphenyl)Benzoxazole by Transient Absorption Spectroscopy
and ab Initio Calculation
Shin-ichi NAGAOKA, Akinori ITOH, Kazuo MUKAI and Umpei
NAGASHIMA / J.Phys.Chem., 97(1993)11385
- 39: Structure and Physical Properties of (TMO-TTP)₂Au(CN)₂
T.MORI, H.INOKUCHI, Y.MISAKI, H.NISHIKAWA, T.YAMABE, H.MORI
and S.TANAKA / Chem.Lett., (1993)2085
- 40: Crystal Structures of Highly Conducting Iodine Complexes of
TTM-TTP
Takehiko MORI, Hiroo INOKUCHI, Yohji MISAKI, Tokio YAMABE,
Hatsumi MORI and Shoji TANAKA /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 67(1994)661
- 41: Ethylenedioxy Substituted 2,5-Bis(1',3'-Dithiol-2'-Ylidene)-
1,3,4,6-Tetrathiapentalenes and Their Conducting Salts
Yohji MISAKI, Hiroyuki NISHIKAWA, Kazuya KAWAKAMI, Tokio
YAMABE, Takehiko MORI, Hiroo INOKUCHI, Hatsumi MORI and
Shoji TANAKA / Chem.Lett., (1993)2073
- 42: Structure and Electrical Properties of MeDTET Salts
Yohji MISAKI, Hiroyuki NISHIKAWA, Tokio YAMABE, Takehiko
MORI, Hiroo INOKUCHI, Hatsumi MORI and Shoji TANAKA /
Chem.Lett., (1993)1341
- 43: Structural Model for Metallic State of Doped Polyacetylene
Jiro TANAKA and Chizuko TANAKA / Prog.Theor.Phys.Supplement.,
113(1993)61
- 44: Molecular and Electronic Structures of Metallic Polyacetylene
J.TANAKA and C.TANAKA / Proceedings of the 81 Nobel
Symposium, Conjugated Polymers and Related Materials: The
Interconnection of Chemical and Electronic Structure, Oxford
University Press, (1993)239
- 45: Molecular Orbital Studies on the Model Compounds of Doped
Polyacetylene
C.TANAKA and J.TANAKA / Synthetic Metals, 55-57(1993)4377

- 46: Tropothione Undergoes Cycloadditions in a Way Different from Tropone: A Comparative Study of Their Reactivities on Cycloaddition to Fulvene
Takahisa MACHIGUCHI, Toshio Hasegawa, Yukiko ISHII, Shinichi YAMABE and Tsutomu MINATO / J.Am.Chem.Soc., 115(1993)11536
- 47: Ab Initio Calculations of the Multiplet Terms of $(\text{TmP}_4)^{3+}$ Cluster
Shinichi ITOH, Riichiro SAITO, Tadamasa KIMURA and Satoshi YABUSHITA / J.Phys.Soc.Jpn., 62(1993)2924
- 48: Relativistic Effect on Multiplet Terms of Rare Earth Ions
Shinichi ITOH, Riichiro SAITO, Tadamasa KIMURA and Satoshi YABUSHITA / J.Phys.Soc.Jpn., 63(1994)807
- 49: ESR Study of the Electronic Structures of Metallofullerenes: A Comparison between La@C_{82} and Sc@C_{82}
Tatsuhisa KATO, Shinzo SUZUKI, Koichi KIKUCHI and Yohji ACHIBA / J.Phys.Chem., 97(1993)13425
- 50: Electron-Phonon Coupling on the Ionic 60-Atom Carbon Cluster Buckminsterfullerene
Kee Hag LEE and U-Hyon PAEK / J.Phys.Chem.Solids., 54(1993)565
- 51: X-Ray Crystallographic Studies of Vitamin E Derivatives. Relationship between Antioxidant Activity and Molecular Structure
Kazuo MUKAI, Shigeru OHBAYASHI, Shin-ichi NAGAOKA, Takehiro OZAWA and Nagao AZUMA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)3808
- 52: Theoretical Studies on Hydrogen Bonding Interactions between Peptide Units
Misako AIDA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)3423
- 53: Preparation and Molecular Structures of $[\text{Co}(\text{S}_2\text{O}-\text{S}, \text{S}'')(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2] \text{ClO}_4$ and $[\text{Co}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_2(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)]\text{BF}_4$
Masakazu KITA, Kazuo KASHIWABARA, Junnosuke FUJITA, Saeko KURACHI and Shigeru OHBA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)3686
- 54: Preparation and Characterization of Dithiocarbamatocobalt(III) Complexes Containing Phosphites, and Molecular Structures of *cis*- $[\text{Co}\{(\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2\}_2\{\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CC}_2\text{H}_5\}_2]\text{BF}_4$ and $[\text{Co}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2)\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_4](\text{BF}_4)_2$
Hayato MATSUI, Masakazu KITA, Kazuo KASHIWABARA and Junnosuke FUJITA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)1140
- 55: Crystal Structures of $[\text{Co}(\text{acac})_2\{(\text{CH}_3)_2\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\}]\text{ClO}_4$
(X=N, P, As; acac=2, 4-Pentanedionate Ion)

- Masakazu KITA, Kazuhiro NEMOTO, Kazuo KASHIWABARA, Junnosuke FUJITA, Masafumi GOTO, Toshiro MIYAMOTO and Shigeru OHBA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)1687
- 56: Double Cyclopalladation of *N,N,N',N'*-Tetramethylferrocene-1,1'-Dicarbothioamide
Kyoko HAMAMURA, Masakazu KITA, Matsuo NONOYAMA and Junnosuke FUJITA / J.Organomet.Chem., 463(1993)169
- 57: Characterization of Reaction Products of 2-Thienylamine and 2-Furfurylamine with Bis(Acetylacetonato)Palladium(II)
Masakazu KITA and Matsuo NONOYAMA / Polyhedron., 12(1993)1027
- 58: Potential Energy Surfaces of Some Low-Lying States of Fluoroformyl Radical FCO
Shinkoh NANBU, Masahiro GOMYO and Suehiro IWATA / Chem.Phys., 184(1994)97
- 59: Characterization of Topa Quinone Cofactor
Kenji KANO, Toshio MORI, Bunji UNO, Masashi GOTO and Tokuji IKEDA / Biochim.Biophys.Acta., 1157(1993)324
- 60: Electrochemical and Spectroscopic Characterization of Quinoid cofactors
Kenji Kano, Bunji UNO, Yukihiro ESAKA, Toshio MORI and Masashi GOTO / "Redox Mechanisms and Interfacial Properties of Molecules of Biological Importance," eds. F.A.Schultz et al, The Electrochemical Society, Pennington, (1993)153
- 61: New Three-Component Organic Conductors: (BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄ (M=Li, Na, K, NH₄, Tl, Rb, and Cs)
Hatsumi MORI, Izumi HIRABAYASHI, Shoji TANAKA, Takehiko MORI, Yusei MARUYAMA and Hiroo INOKUCHI / ISS'93 (International Symposium on Superconductivity) Oct. 26-29(1993)
- 62: Overview of Organic Superconductors
Hatsumi MORI / International Journal of Modern Physics B, 8(1994)1
- 63: Electrical Properties and Crystal Structures of MDSe-TTF and EDSe-TTF Salts
Hatsumi MORI, Izumi HIRABAYASHI, Shoji TANAKA, Takehiko MORI, Yusei MARUYAMA and Hiroo INOKUCHI / Solid State Communications, 88(1993)411
- 64: Thermal Rate Constants for SiH₄ → SiH₃+H and CH₄ → CH₃+H by Canonical Variational Transition State Theory

- Junko TAKAHASHI, Takamasa MOMOSE and Tadamasa SHIDA /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 67(1994)74
- 65: A Theoretical Study on the Electronic and Vibrational
Structure of the Phenoxyl Radical
Junko TAKAHASHI, Takamasa MOMOSE and Tadamasa SHIDA /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 67(1994)964
- 66: Electronic Band Structures of $Ce_3Pt_3Sb_4$ and $Ce_3Pt_3Bi_4$
Katsuhiko TAKEGAHARA, Hisatomo HARIMA, Yasunori KANETA and
Akira YANASE / J.Phys.Soc.Jpn., 62(1993)2103
- 67: Origin of GAP Formation in $Ce_3Pt_3Sb_4$ and $Ce_3Pt_3Bi_4$
Katsuhiko TAKEGAHARA, Hisatomo HARIMA, Yasunori KANETA and
Akira YANASE / Transport and Thermal Properties of f-Electron
Systems, eds. G.OOMI et al, (1993)49
- 68: Electronic Band Structures in Cubic Perovskite-Type Oxides:
Bismuthates and Transition Metal Oxides
Katsuhiko TAKEGAHARA / Journal of Electron Spectroscopy and
Related Phenomena, 66(1994)303
- 69: Electronic Band Structures and Unoccupied Densities of States
for Lu Compounds
Katsuhiko Takegahara / Physica B, 186-188(1993)850
- 70: Electronic Band Structures of Rare Earth Monopnictides under
Strain and Pressure
Yasunori KANETA, Osamu SAKAI and Tadao KASUYA / Physica
B, 186-188(1993)156
- 71: 4f Energy Levels in Band Theory and the Fermi Surface
Structure of La and Ce Compounds
Osamu SAKAI and Yasunori KANETA / Physica B, 186-188(1993)179
- 72: Pressure Effect on LaSb and CeAs
Tadao KASUYA, Yasunori KANETA and Osamu SAKAI /
J.Phys.Soc.Jpn., 62(1993)411
- 73: Application of the Numerical Renormalization Group Method to
the Hubbard Model in Infinite Dimensions
O.SAKAI and Y.KURAMOTO / Solid State Commun., 89(1994)307
- 74: The Uniform and Staggered Magnetization and Intersite
Interaction of the Two-Impurity Anderson Model
N.KANEKO, J.KATO, O.SAKAI and Y.SHIMIZU / Physica B,
186-188(1993)888
- 75: Excitation Spectra of Two-Impurity and Multi-Channel Kondo
Systems by the Numerical Renormalization Group Method

- Osamu SAKAI, Yukihiro SHIMIZU and Nobuhisa KANEKO / Physica B, 186-188(1993)323
- 76: Excitation Spectra of the Two-Channel Anderson Model
Yukihiro SHIMIZU and Osamu SAKAI / Physica B, 186-188(1993)891
- 77: Magnetic Impurity in Nonmetallic Systems
Katsuhiko TAKEGAHARA, Yukihiro SHIMIZU, Naoya GOTO and Osamu SAKAI / Physica B, 186-188(1993)381
- 78: Numerical Renormalization Group Study of the Kondo Effect in Superconductors
H.SHIBA, K.SATORI, O.SAKAI and Y.SHIMIZU / Physica B, 186-188(1993)239
- 79: Numerical Renormalization Group Study of Magnetic Impurities in Superconductors.II.Dynamical Excitation Spectra and Spatial Variation of the Order Parameter
Osamu SAKAI, Yukihiro SHIMIZU, Hiroyuki SHIBA and Koji SATORI / J.Phys.Soc.Jpn., 62(1993)3181
- 80: Excitation Spectra of the Anderson Model with Coulomb Interaction between Localized and Conduction Electrons
Ryu TAKAYAMA and Osamu SAKAI / Physica B, 186-188(1993)915
- 81: Dynamical Screening by *d*-Electron in Optical and Virtual Excitation in *f*-Electron Systems
Motomu TAKESHIGE, Ryu TAKAYAMA, Osamu SAKAI and Tadao KASUYA / Physical Properties of Actinide and Rare Earth Compounds JJAP Series, 8(1993)129
- 83: β -Sheet Folding of Fragment (16-36) of Bovine Pancreatic Trypsin Inhibitor as Predicted by Monte Carlo Simulated Annealing
Takashi NAKAZAWA, Hikaru KAWAI, Yuko OKAMOTO and Masataka FUKUGITA / Protein Engineering., 5(1992)495
- 84: Prediction of Low-Energy Structures of Met-Enkephalin by Monte Carlo Simulated Annealing
Yuko OKAMOTO, Takeshi KIKUCHI and Hikaru KAWAI / Chem.Lett., (1992)1275
- 85: α -Helix Structure of Parathyroid Hormone Fragment (1-34) Predicted by Monte Carlo Simulated Annealing
Yuko OKAMOTO, Takeshi KIKUCHI, Takashi NAKAZAWA and Hikaru KAWAI / Int.J.Peptide Protein Res., 42(1993)300
- 86: Protein Structure Predictions with Monte Carlo Simulated Annealing: Case for the β -Sheet

- Y.OKAMOTO, M.FUKUGITA, H.KAWAI and T.NAKAZAWA /
Nucl.Phys.B(Proc.Suppl.),26(1992)659
- 89: Theoretical Calculations of STM Images of the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag
and -Sb Surfaces
Satoshi WATANABE, Masakazu AONO and Masaru TSUKADA /
Surf.Sci.,287/288(1993)1036
- 90: Structure and Electronic States of the Si(001)2x1/C Surface by
First-Principles Molecular Dynamics Calculations
Jun YAMAUCHI and Masaru TSUKADA / Appl.Surf.Sci.,75(1994)58
- 91: Origin of the Different Formation Modes of the Oxygen Added
Row Overlayer on Ag(110) and Cu(110) Surfaces
T.SCHIMIZU and M.TSUKADA / Surf.Sci.Lett.,295(1993)L1017
- 92: Atomic and Electronic Structure of the Si(001) Surface Induced
by Hydrogen-Adsorption
Toshihiro UCHIYAMA and Masaru TSUKADA /
Surf.Sci.Lett.,295(1993)L1037
- 93: Inductive and Steric Effects on the Structure of Isopropyl
Acetate. Gas Electron Diffraction and Ab Initio MO
Investigations
Hiroshi TAKEUCHI, Masami SUGINO, Toru EGAWA and Shigehiro
KONAKA / J.Phys.Chem.,97(1993)7511
- 94: Electron Diffraction Study of the Molecular Structure of 2,5-
Dimethylthiophene
Masayuki TANABE, Hiroshi TAKEUCHI and Shigehiro KONAKA /
J.Mol.Struct.,301(1993)107
- 95: Jahn-Teller Mechanism of the Half width of the Intramolecular
Vibrational Spectrum in Doped C₆₀:Coupling with H_g, T_{1u}, and
H_u Modes
Y.ASAI / Phys.Rev.B,49(1994)4289
- 96: Elementary-Spin-Excitation Spectrum of Undoped and Doped
Single-Band Hubbard Models
Y.ASAI / Phys.Rev.B,49(1994)10013
- 97: Dipped Adcluster Model Study for Molecular and Dissociative
Chemisorptions of O₂ on Ag Surface
Hiroshi NAKATSUJI and Hiromi NAKAI /
J.Chem.Phys.,98(1993)2423
- 98: Theoretical Study of the Visible and Ultraviolet Spectra of
Chromyl Chloride (CrO₂Cl₂)
Koji YASUDA and Hiroshi NAKATSUJI / J.Chem.Phys.,99(1993)1945

- 99: exponentially Generated Configuration Interaction(EGCI) Method Applied to High-Spin Multiplicity
Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI /
J.Chem.Phys., 99(1993)1952
- 100: Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method Applied to High-Spin Multiplicity
Hiroshi NAKATSUJI and Masahiro EHARA /
J.Chem.Phys., 98(1993)7179
- 101: Theoretical Study on Metal NMR Chemical Shifts: Germanium Compounds
H.NAKATSUJI and T.NAKAO / Int.J.Quant.Chem., 49(1994)279
- 102: Spectra Analysis of the XPS Core and Valence Energy Levels of Polyvinyl Alcohol by an Ab Initio MO Method Using the 1,3,5-Hexanetriol Molecule
Kazunaka ENDO, Chiaki INOUE, Naoya KOBAYASHI, Takuji HIGASHIOJI and Hiroshi NAKATSUJI /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)3241
- 103: Theoretical Study of Metal NMR Chemical Shifts. Selenium Compounds
Hiroshi NAKATSUJI, Takuji HIGASHIOJI and Manabu SUGIMOTO /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)3235
- 104: High Coordinate Germanium and Tin Complexes in the Allylation Reactions of Aldehydes
M.HADA, H.NAKATSUJI, J.USHIO, M.IZAWA and H.YOKONO /
Organometallics, 12(1993)3398
- 105: Cluster Model Study on GaAs Epitaxial Crystal Growth by Arsenic Molecular Beam
II.Mechanism Involving a GaAs₂ Intermediate Cluster
Y.FUKUNISHI and H.NAKATSUJI / Surf.Sci., 291(1993)281
- 106: Cluster Model Study on GaAs Epitaxial Crystal Growth by Arsenic Molecular Beam
I.As₂ Adsorption on a GaAs Surface
Y.FUKUNISHI and H.NAKATSUJI / Surf.Sci., 291(1993)271
- 107: Theoretical Study on Metal NMR Chemical Shifts. Gallium Compounds, GaCl_{4-n}Br_n⁻ (n=0-4)
Manabu SUGIMOTO, Mamoru KANAYAMA and Hiroshi NAKATSUJI /
J.Phys.Chem., 97(1993)5868

- 108: Dipped Adcluster Model and SAC-CI Method Applied to Harpooning, Chemiluminescence and Electron Emission in Halogen Chemisorption on Alkali Metal Surface
H.NAKATSUJI, R.KUWANO, H.MORITA and H.NAKAI /
J.Mol.Catal., 82(1993)211
- 109: Theoretical Study on the Methane Activation Reactions by Pt, Pt⁺, and Pt⁻ Atoms
M.HADA, H.NAKATSUJI, H.NAKAI, S.GYOBU and S.MIKI /
J.Mol.Struct.(Theochem), 281(1993)207
- 110: Electronic Mechanisms of Metal Chemical Shifts from Ab Initio Theory
Hiroshi NAKATSUJI / J.A.Tossell(ed.), Nuclear Magnetic Shieldings and Molecular Structure, (1993)263
- 111: Hyperfine Splitting Constants Studied by the Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction Method
Hiroshi NAKATSUJI, Masahiro EHARA and Takamasa MOMOSE /
J.Chem.Phys., 100(1994)5821
- 112: Vibrational Spectroscopic Study of 2-Methoxyethanol: Matrix-Isolation Infrared Spectra and Conformational Analysis Based on Ab Initio MO Calculations
Hiroshi YOSHIDA, Kazunori TAKIKAWA, Keiichi OHNO and Hiroatsu MATSUURA / J.Mol.Struct., 299(1993)141
- 113: Dynamical Fluctuations of Observables and the Ensemble of Classical Trajectories
Kin'ya TAKAHASHI and Akira SHUDO /
J.Phys.Soc.Jpn., 62(1993)2612
- 114: Applicability of Symplectic Integrator to Classically Unstable Quantum Dynamics
Kin'ya TAKAHASHI and Kensuke IKEDA /
J.Chem.Phys., 99(1993)8680
- 115: First-Principles Structural Optimization of the Al/Si Surface
T.FUJIWARA, Y.YAMAMOTO, M.ARAI and H.TSUGE / Springer Series in Solid-State Sciences, 114(1993)88
- 116: Electronic Structure and Electron Transport in Quasicrystals
T.FUJIWARA, G.trambly de LAISSARDIERE and S.YAMAMOTO /
Materials Science Forum, 150-151(1994)387
- 117: Band Structure Effects of Transport Properties in Icosahedral Quasicrystals

- Takeo FUJIWARA, Susumu YAMAMOTO and Guy Trambly de
 LAISSARDIERE / Phys.Rev.Lett., 71(1993)4166
- 118: An Unusual Adsorption State of Hydrogen on the Pd(100)-p(2x2)-
 p4g-Al Bimetallic Surface
 Hiroshi ONISHI, Tetsuya ARUGA and Yasuhiro IWASAWA /
 Surf.Sci., 283(1993)213
- 119: Late Stage Dynamics of Phase Separation Processes of Binary
 Mixtures Containing Surfactants
 Toshihiro KAWAKATSU, Kyozi KAWASAKI, Michihiro FURUSAKA,
 Hirofumi OKABAYASHI and Toshiji KANAYA /
 J.Chem.Phys., 99(1993)8200
- 120: A Local Dynamical Scaling Behavior of the Ostwald Ripening in
 Nonuniform Systems
 Akio NAKAHARA, Toshihiro KAWAKATSU and Kyozi KAWASAKI /
 J.Chem.Phys., 99(1993)9853
- 121: The Effects of Size Polydispersity in Nearly Hard Sphere
 Colloids
 Ichirou MORIGUCHI, Kyozi KAWASAKI and Toshihiro KAWAKATSU /
 J.Phys.II France, 3(1993)1179
- 122: Phase Transitions and Shapes of Two Component Membranes and
 Vesicles I: Strong Segregation Limit
 Toshihiro KAWAKATSU, David ANDELMAN, Kyozi KAWASAKI and
 Takashi TANIGUCHI / J.Phys.II France., 3(1993)971
- 123: Wavelength Competition in Convective Systems
 W.ZIMMERMANN, A.OGAWA, S.KAI, K.KAWASAKI and T.KAWAKATSU /
 Europhys.Lett., 24(1993)217
- 124: Solid Effect on the Electronic Stopping and Application to
 Range Estimation
 S.T.NAKAGAWA / Nucl.Instr.and Meth.in Phys.Res.B,
80/81(1993)7
- 125: Impact Parameter Dependence of the Electronic Stopping Power
 for Channeled Ions
 S.T.NAKAGAWA / Phys.Stat.Sol.(b), 178(1993)87
- 126: Probable Electron Distribution in Crystal and the Maximum
 Range Evaluation
 S.T.NAKAGAWA / Appl.Phys.Lett., 62(1993)2054
- 127: Incompletely Ordered Phases and Phase Transitions in the
 Three-Dimensional General Clock Model
 Yohtaro UENO and Katsumi KASONO / Phys.Rev.B, 48(1993)16471

- 128: An Incompletely-Ordered Phase in the Two-Dimensional 6-State General Clock Model with Next-Nearest-Neighbor Interactions
Hideo SHIODA and Yohtaro UENO / J.Phys.Soc.Jpn., 62(1993)4224
- 129: A Theoretical Study of Charge-Transfer Reactions: Potential Surface and Classical Trajectory Study of $N^+ + CO \rightarrow N + CO^+$
Hiroyuki TACHIKAWA, ATSUSHI OHTAKE and Hiroshi YOSHIDA / J.Phys.Chem., 97(1993)11944
- 130: An *Ab-Initio* MO Study on Hydrogen Abstraction from Methanol by Methyl Radical
Hiroyuki TACHIKAWA, Nobuyuki HOKARI and Hiroshi YOSHIDA / J.Phys.Chem., 97(1993)10035
- 131: Reaction Mechanism of the Radical Isomerization from CH_3O to CH_2OH in Frozen Methanol. An *Ab Initio* MO and RRKM Study
Hiroyuki TACHIKAWA / Chem.Phys.Lett., 212(1993)27
- 132: Structures and Electronic States of Ion-Pair Complexes Formed between a Carbonyl Compound and a Sodium Atom
An *Ab Initio* Molecular Orbital and MRSDCI Study
Hiroyuki TACHIKAWA, Hiroyuki MURAI and Hiroshi YOSHIDA / J.Chem.Soc.Faraday Trans., 89(1993)2369
- 133: Theoretical Study of Vibrational Coupling Effects on the Isomerization Reaction $CH_3O \rightarrow CH_2OH$ in Frozen Methanol
Hiroyuki TACHIKAWA, Sten LUNELL, Crister TÖRNKVIST and Anders LUND / J.Mol.Struct.(Theochem), 304(1994)25
- 134: Theoretical Study on the Photochemical C-C Bond Cleavage Reaction via Acetophenone-Type Excited Triplet State
Nobuyuki ICHINOSE, Kazuhiko MIZUNO, Yoshio OTSUJI and Hiroyuki TACHIKAWA / Tetrahedron Lett., 35(1994)587
- 135: Cyano-Linked Structures in Polymeric Cadmium Cyanide-Pyridine(py) and -Isoquinoline (Iquin) Complexes: Crystal Structures of $[Cd(py)_2][Cd(CN)_4]$, $[Cd(CN)(py)_2]_3[Cd_2(CN)_7]$ and $[Cd(Iquin)_2][Cd(CN)_3(Iquin)_2]_2$
Hidetaka YUGE and Toschitake IWAMOTO / J.Chem.Soc.Dalton Trans., (1993)2841
- 136: Electronic States of C_{60} Molecule on Si(001)2x1 Surface
Tsuyoshi YAMAGUCHI / J.Phys.Soc.Jpn., 62(1993)3651
- 137: Electronic States of Si(001)2x1- C_{60} Surface
Tsuyoshi YAMAGUCHI / Jpn.J.Appl.Phys., 32(1993)2914
- 138: *Ab Initio* Potential Energy Surfaces and Trajectory Studies of A-Band Photodissociation Dynamics: $ICN^* \rightarrow I + CN$ and $I^* + CN$

- Yoshiaki AMATATSU, Satoshi YABUSHITA and Keiji MOROKUMA /
J.Chem.Phys.,100(1994)4894
- 139: Fluctuation, Relaxations, and Hydration in Liquid Water.
Hydrogen-Bond Rearrangement Dynamics
Iwao OHMINE and Hideki TANAKA / Chem.Rev.,93(1993)2545
- 140: Instantaneous Normal Mode Analysis of Liquid Water
Minhaeng CHO, Graham R.FLEMING, Shinji Saito, Iwao OHMINE and
Richard M.STRATT / J.Chem.Phys.,100(1994)6672
- 141: Inherent Structure Analysis for Liquid Water Dynamics
I.OHMINE / Conference Proceedings,43(1993)7
- 142: Energetics of Proton Transfer in Liquid Water.
I.Ab Initio Study for Origin of Many-Body Interaction and
Potential Energy Surfaces
Tamiki KOMATSUZAKI and Iwao OHMINE / Chem.Phys.,180(1994)239
- 143: Development of an Applications for a Simulator of
Intermolecular Potentials.III.Development of SIMP/II and
SIMP/D and Their Application
Tatsuya TAKAGI, Sanshiro MATSUO, AKITO TANAKA, Yoko MOTOI,
Mika TANI, Hideaki FUJIWARA and Yoshio SASAKI /
Chem.Pharm.Bull.,42(1994)1009
- 144: Dynamical Singularity of the Glass Transition in Molten
Lithium Iodide
Sumiko ITOH, Yasuaki HIWATARI and Hiroh MIYAGAWA / J.Non-
Crystalline Solids,156-158(1993)559
- 145: Molecular Dynamics Simulation of Molten Lithium Bromide (2)
Sumiko ITOH / "Computer Aided Innovation of New Materials
II" ed.by M.DOYAMA et al, Elsevier,(1993)247
- 146: Infrared Intensities of Vibrational Modes of an α -Helical
Polypeptide: Calculations Based on the Equilibrium
Charge/Charge Flux (ECCF) Model
Hajime TORII and Mitsuo TASUMI / J.Mol.Struct.,300(1993)171
- 147: Local Order and Transition Dipole Coupling in Liquid Methanol
and Acetone as the Origin of the Raman Noncoincidence Effect
Hajime TORII and Mitsuo TASUMI / J.Chem.Phys.,99(1993)8459
- 148: Vibrational Studies on Electronic Structures in Metallic and
Insulating Phases of the Cu Complexes of Substituted
Dicyanoquinonediimines (DCNQI). A Comparison with the Cases of
the Li and Ba Complexes

- Yoshihiro YAMAKITA, Yukio FURUKAWA, Akiko KOBAYASHI, Mitsuo TASUMI, Reizo KATO and Hayao KOBAYASHI /
J.Chem.Phys., 100(1994)2449
- 149: Molecular Dynamics Simulation of Aqueous MNO_3 (M=Li,Na,K,Rb, and Cs) Solutions
 Yosuke KATAOKA / *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 66(1993)2478
- 150: Rotational State of NO_2^- Ion in Cubic Fields
 Y.OZAKI / "Computer Aided Innovation of New Materials II" eds.M.DOYAMA et al,Elsevier,(1993)333
- 152: Electronic Structure of Superhoneycomb Systems: A Peculiar Realization of Semimetal / Semiconductor Classes and Ferromagnetism
 Nobuyuki SHIMA and Hideo AOKI / *Phys.Rev.Lett.*, 71(1993)4389
- 154: An Experimental and Theoretical Study on Stereoselective Addition to 3-Formyl- Δ^2 - Isoxazolines. Part 1. 1,3-anti-Selectivity Induced by $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$
 Akio KAMIMURA, Akikazu KAKEHI and Kenzi HORI / *Tetrahedron*, 49(1993)7637
- 155: Theoretical Study on Crown Compounds as Building Blocks of Functional Molecules I. The Relation between the Hole Size and the Number of Atoms in the Ring of Cyclic Ethers and Amines
 Kenzi HORI, Yoshihiko HARUNA, Akio KAMIMURA, Hiroshi TSUKUBE and Takayuki INOUE / *Tetrahedron*, 49(1993)3959
- 156: Statistics of Voronoi Polyhedra in a Model Silicon Glass
 K.TSUMURAYA, K.ISHIBASHI and K.KUSUNOKI / *Phys.Rev.B*, 47(1993)8552
- 157: An Absolute Asymmetric Synthesis of the [2+2] Cycloadduct via Single Crystal-to-Single Crystal Transformation by Charge-Transfer Excitation of Solid-State Molecular Complexes Composed of Arylolefins and Bis[1,2,5]Thiadiazolotetracyanoquinodimethane
 Takanori SUZUKI, Takanori FUKUSHIMA, Yoshiro YAMASHITA and Tsutomu MIYASHI / *J.Am.Chem.Soc.*, 116(1994)2793
- 158: Molecular Orbital Study on Photoreaction of Peroxy Radicals of Polytetrafluoroethylene
 Akihiro NOGUCHI, Shin-ichi KONDO and Masayuki KUZUYA / *Chem.Pharm.Bull.*, 42(1994)1
- 159: Quantum Chemical Rationale on Free-Radical Formation of Irradiated Acrylic Polymers

- Akihiro NOGUCHI, Shin-ichi KONDO and Masayuki KUZUYA /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 67(1994)641
- 160: Electro-Rheological Effects in a Flow Through a Narrow Slit
Hajime TAMURA and Masao DOI / J.Phys.Soc.Jpn., 61(1992)3984
- 161: Simulation of Electro-Rheological Fluids with Water Capillary
Forces
H.Tamura, H.SEE and M.DOI / Int.J.Mod.Phys.B, 7(1993)2057
- 162: The Role of Water Capillary Forces in Electro-Rheological
Fluids
H.SEE, H.TAMURA and M.DOI / J.Phys.D: Appl.Phys., 26(1993)746
- 163: Brownian Dynamics Simulation of DNA Gel Electrophoresis
Mitsuhiro MATSUMOTO and Masao DOI / Mol.Simul., 12(1994)219
- 164: Microscopic Features of Evaporation and Condensation at Liquid
Surfaces: Molecular Dynamics Simulation
Mitsuhiro MATSUMOTO, Kenji YASUOKA and Yosuke KATAOKA /
Therm.Sci.Eng., 2(1994)64
- 165: Evaporation and Condensation as a Unimolecular Chemical
Reaction: Does the Potential Barrier Exist at a Molecular
Liquid Surface?
Kenji YASUOKA, Mitsuhiro MATSUMOTO and Yosuke KATAOKA /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 67(1994)859
- 166: Evaporation and Condensation at a Liquid Surface of Methanol
Mitsuhiro MATSUMOTO and Yosuke KATAOKA /
Mol.Simul., 12(1994)211
- 167: Anomalous Rheological Behavior of Ordered Phases of Block
Copolymers.1
Takao OHTA, Yoshihisa ENOMOTO, James L.HARDEN and Masao DOI /
Macromolecules, 26(1993)4928
- 168: Anomalous Rheological Behavior of Ordered Phases of Block
Copolymers.2
Masao DOI, James L.HARDEN and Takao OHTA /
Macromolecules, 26(1993)4935
- 169: Microdomains in Block Copolymers and Multiplets in Ionomers:
Parallels in Behavior
Irina A.NYRKOVA, Alexei R.KHOKHLOV and Masao DOI /
Macromolecules, 26(1993)3601
- 170: Potentials for the Approach of a Hydrogen Atom to an Aluminum
Metal

- Shin-ichirou HAYASHI, Eiji HASHIMOTO and Takao KINO /
Surf.Sci., 304(1994)237
- 171: Dialkynyl Selenides: Synthesis, ^{13}C NMR Spectra, and Molecular
Orbital Calculations
Toshiaki MURAI, Atsushi SHIMIZU, Shūji TATEMATSU, Kazuhiko
ONO, Takahiro KANDA and Shinzi KATO / Heteroatom
Chemistry., 5(1994)31
- 172: Spectral Function and Fermi Surface in High- T_c Cuprates
Y.OHTA, K.TSUTSUI, W.KOSHIBAE, T.SHIMOZATO and S.MAEKAWA /
Physica B, 186-188(1993)928
- 173: Ingap State in Doped and Undoped Cuprates
S.MAEKAWA, Y.OHTA and K.TSUTSUI /
J.Phys.Chem.Solids., 54(1993)1085
- 174: Electronic Structure of the Hubbard and Extended Hubbard
Models: An Exact Diagonalization Study
Y.OHTA, K.TSUTSUI, W.KOSHIBAE and S.MAEKAWA / Physica B, 194-
196(1994)1569
- 175: Design of Functional Alloys with the Aid of a Molecular
Orbital Method
M.MORINAGA and H.EZAKI / "New Functionality
Materials", eds.T.TSURUTA et al, Elsevier, C(1993)69
- 176: Theoretical Design of β -Type Titanium Alloys
M.MORINAGA, M.KATO, T.KAMIMURA, M.FUKUMOTO, I.HARADA and
K.KUBO / Titanium '92, Science and Technology, eds. F.H.Frose
and I.Caplan, The Minerals, Metals & Materials
Society, (1993)217
- 177: Structures, Stabilities and Ionization Potentials of $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$
and $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ ($n=1-6$) Clusters. An Ab Initio MO Study
Kenro HASHIMOTO, Shaoren HE and Keiji MOROKUMA /
Chem.Phys.Lett., 206(1993)297
- 178: A DNMR Study of Restricted Methylene Rotations in
Pyridyl-, Pyrimidyl-, and Quinolylmethyl lithium
Akihiro YOSHINO, Hiroshi SAKAKIHARA and Kensuke TAKAHASHI /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)1323
- 179: [2+3]-Type Addition Reaction of Benzocyclobutadiene with
Nitrene Derivatives. Formation of Oxazolidine Derivatives
Katsuhiko SAITO, Hiroyuki WATANABE, Michihito SAKURA and
Kensuke TAKAHASHI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)981

- 180: Reactions of Carbene Conjugated with 1-Azaazulene Moiety: Additions of 3-(2-Chloro-1-Azaazulenyl) Methylene with *Cis*- and *Trans*-Stilbenes and *p*-Substituted Styrenes to Form 3-Cyclopropyl-1-Azaazulenes
Katsuhiko SAITO, Hiroshi FUSHIHARA, Kensuke TAKAHASHI and Noritaka ABE / Chem.Parm.Bull., 41(1993)752
- 181: A New Mechanism of H₂B=NH₂ Formation in the Reaction of B₂H₆ with NH₃
Shogo SAKAI / Chem.Phys.Lett., 217(1994)288
- 182: Theoretical Studies of Mg(¹S, ³P) Atom Reaction Mechanisms with HF, H₂O, NH₃, HCl, H₂S, and PH₃ Molecules
Shogo SAKAI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)3326
- 183: Factors Influencing the Antioxidant Activities of Phenols by an *Ab Initio* Study
Shogo TOMIYAMA, Shogo SAKAI, Tomihiro NISHIYAMA and Fukiko YAMADA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)299
- 184: *Ab Initio* Study of the Chemical Reactivity of the Aluminum Atom with Ether
Shogo SAKAI / J.Phys.Chem., 97(1993)8917
- 185: *Ab Initio* Study of Silylene and Dimethylsilylene Insertion Mechanisms into the Si-H Bonds of Silane and Methylsilane
Shogo SAKAI and Masaya NAKAMURA / J.Phys.Chem., 97(1993)4960
- 186: Theoretical Study of the Reaction Mechanism and Migratory Aptitude of the Pinacol Rearrangement
Kensuke NAKAMURA and Yoshihiro OSAMURA / J.Am.Chem.Soc., 115(1993)9112
- 188: General Parameterization of a Reaction Field Theory Combined with the Boundary Element Method
Takao FURUKI, Akihiro UMEDA, Minoru SAKURAI, Yoshio INOUE, Riichirô CHÛJÔ and Kazuaki HARATA / Journal of Computational Chemistry, 15(1994)90
- 189: *Ab Initio* Study of ¹³C NMR Chemical Shifts for the Chromophores of Rhodopsin and Bacteriorhodopsin. 1. Theoretical Estimation of Their Ring-Chain Conformations
Mitsuhito WADA, Minoru SAKURAI, Yoshio INOUE, Yusuke TAMURA and Yoichi WATANABE / J.Am.Chem.Soc., 116(1994)1537
- 190: Theoretical Potential Energy Functions and Rovibronic Spectrum of Electronically Excited States of HCO⁺

- Bernhard Weis and Koichi YAMASHITA /
 J.Chem.Phys., 99(1993)9512
- 191: Theoretical Study of the Highly Vibrationally Excited States
 of FHF⁻: Ab Initio Potential Energy Surface and Hyperspherical
 Formulation
 Koichi YAMASHITA, Keiji MOROKUMA and Claude LEFORESTIER /
 J.Chem.Phys., 99(1993)8848
- 192: Calculations on the Competition between Association and
 Reaction for C₃H⁺ + H₂
 Sergio A.MALUENDES, A.D.MCLEAN, Koichi YAMASHITA and Eric
 HERBST / J.Chem.Phys., 99(1993)2812
- 193: Ab Initio Study of Neutral and Cationic B₁₂ and B₁₃ Clusters
 Hiroshi KATO, Koichi YAMASHITA and Keiji MOROKUMA /
 Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)3358
- 194: Theoretical Rotational-Vibrational Spectrum of SiH₂ (X¹A₁ and
 a ³B₁)
 Wolfgang GABRIEL, Pavel ROSMUS, Koichi YAMASHITA, Keiji
 MOROKUMA and Paolo Palmieri / Chem.Phys., 174(1993)45
- 195: An Ab Initio Prediction of the Spectroscopic Constants of MgNC:
 The First Mg-Bearing Molecule in Space
 Keisaku ISHII, Tsuneo HIRANO, Umpei NAGASHIMA, Bernhard Weis
 and Koichi YAMASHITA / The Astrophysical Journal, 410(1993)L43
- 196: Ab Initio Study of Geometries and Force Fields of
 Diphenylacetylene in the Ground State, Radical Cation, Radical
 Anion, and Lowest Excited Triplet State
 Atsuhiko SHIMOJIMA and Hiroaki TAKAHASHI /
 J.Phys.Chem., 97(1993)9103
- 197: Resonance CARS and Molecular Orbital Studies of the Binding of
 Bilirubin to Human Serum Albumin
 Hideki MURAKAWA, Jiro ABE, Atsushi SEKI and Hiroaki TAKAHASHI
 / J.Mol.Struct., 297(1993)41
- 198: The Normal Coordinate Analysis of the Allyl Radical:
 Calculation of the Inertial Defect and Centrifugal Distortion
 Constants
 Eizi HIROTA / J.Mol.Struct., 320(1994)75
- 199: A Comment on the Microwave Spectrum of ¹³CH₃F in the ν₂ and ν₅
 States
 Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc., 164(1994)586
- 200: Infrared Diode Laser Spectroscopy of the LiO Radical

- Chikashi YAMADA and Eiji HIROTA / J.Chem.Phys., 99(1993)8489
- 201: Microwave Spectrum of Chloroborane, BH₂Cl
Yoshiyuki KAWASHIMA, Harutoshi TAKEO, Masaaki SUGIE, Chi MATSUMURA and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 99(1993)820
- 202: Vibrational Distribution of CH₃ Produced by the Reaction of O(¹D₂) Atom with CH₄
Toshinori SUZUKI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 98(1993)2387
- 203: Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations of Oscillatory Couette Flow
Hiroshi KOMATSUGAWA and Shuichi NOSE / "Computer Aided Innovation of New Materials II" eds.M.DOYAMA et al, Elsevier, (1993)291
- 204: Dithio-Derivatives of *p*-Quinodimethanes Fused with 1,2,5-Thiadiazoles: A Novel Type of π -Donor-Acceptor System
Yoshiro YAMASHITA, Katsuhiko ONO, Shoji TANAKA, Kenichi IMAEDA, Hiroo INOKUCHI and Mizuko SANO / J.Chem.Soc., Chem. Commun., (1993)1803
- 205: Preparation and Properties of Novel Polythiophenes Containing 1,3-Dithiol-2-Ylidene Moieties
Masatoshi KOZAKI, Shoji TANAKA and Yoshiro YAMASHITA / J.Org.Chem., 59((1994)442
- 206: Structures of Epitaxially Growing Surfaces of GaAs Crystals -Ga Layers in MOVPE-
Minoru TSUDA, Masayuki HATA, Rie NISHIDA, Chika OHARA and Setsuko OIKAWA / Proceeding of the Sixth Topical Meeting on Crystal Growth Mechanism., (1992)35
- 207: S_B Step Growth Mechanism on the Reconstructed (001) Surface: Cluster Migrations at the Growing Edge
Masayuki HATA, Chika OHARA, Setsuko OIKAWA and Minoru TSUDA / Applied.Surf.Sci., 75(1994)21
- 208: Chemically Amplified Resists III. The Final Phenolic Product Formation Mechanism from t-BOC
Rieko ICHIKAWA, Minoru TSUDA and Setsuko OIKAWA / J.Photopolym.Sci.Technol., 6(1993)23
- 209: Chemically Amplified Resists IV. Proton-Catalyzed Degradation Mechanism of Poly(Phthalaldehyde)
Minoru TSUDA, Masayuki HATA, Rie NISHIDA and Setsuko OIKAWA / J.Photopolym.Sci.Technol., 6(1993)491

- 210: Nucleation and Step Growth Mechanisms on Reconstructed (001) Surfaces
 Minoru TSUDA, Masayuki HATA, Yuzuru ABE and Setsuko OIKAWA /
 Proceedings of the Seventh Topical Meeting on Crystal Growth
 Mechanism, (1994)45
- 211: Motion of Solitons in One-Dimensional Spin Density Wave
 Systems
 Akira TERAJ and Yoshiyuki ONO / Synthetic Metals, 55-
57(1993)4672
- 212: Solitons and Their Dynamics in One-Dimensional SDW Systems
 Akira TERAJ and Yoshiyuki ONO /
 Prog.Theor.Phys.Supplement., (1993)177
- 213: Study of Rotational and Vibrational Relaxation of the CO₃²⁻
 Ion in Molten Alkali Carbonates by Raman Spectroscopy
 Susumu OKAZAKI, Morihiko MATSUMOTO and Isao OKADA /
 Mol.Phys., 79(1993)611
- 214: A Molecular Dynamics Study on the Liquid-Glass Transition in
 Alkali Metasilicates
 Junko HABASAKI, Isao OKADA and Yasuaki HIWATARI / "Computer
 Aided Innovation of New Materials II" eds.M.DOYAMA et al,
 Elsevier, (1993)251
- 215: Glass Transition Temperatures Studied by MD Simulation of Some
 Alkali Metasilicates
 Junko HABASAKI, Isao OKADA and Yasuaki HIWATARI /
 Mol.Simmul., 10(1993)19
- 216: Molecular Dynamics Simulation of Crystal Growth from Calcium
 Chloride Melt
 Isao OKADA / Proceedings of the Seventh Topical Meeting on
 Crystal Growth Mechanism, (1994)51
- 217: The Ground State of the Fe₂ Molecule
 Takeshi NORO, Charles BALLARD, Michael H.PALMER and
 Hiroshi TATEWAKI / J.Chem.Phys., 100(1994)452
- 218: A Classical Cross-Section Calculation for Penning Ionization
 with Multi-Exit Channels. N₂-He* (2³S) → N₂⁺ (2Σ_g, 2Π_u, 2Σ_u) + He + e⁻
 Toshimasa ISHIDA / Chem.Phys.Lett., 211(1993)1
- 219: CASSCF Calculation on Dioxygen Heme Complex with Extended
 Basis Set
 Shigeyoshi YAMAMOTO and Hiroshi KASHIWAGI /
 Chem.Phys.Lett., 205(1993)306

- 220: Molecular Application of the Generalized Symmetry Adapted Cluster Theory
Shigeyoshi YAMAMOTO and Kimihiko HIRAO /
Chem.Phys.Lett., 204(1993)315
- 221: Electronic Structure and the Hydrogen-Shift Isomerization of Hydrogen Nitryl HNO₂
Shin-ya TAKANE and Takayuki FUENO /
Theor.Chim.Acta., 87(1994)431
- 222: Theoretical Study of the Rates and Mechanism of the gas-Phase Reaction $H+HN_3 \rightarrow NH_2+N_2$
Takayuki FUENO and Shin-ya TAKANE /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)1944
- 223: Theoretical Studies of the Reactions of Hydrogen Sulfide and Methanethiol with the H, F, and O(³P) Atoms. Possibilities of the Bimolecular Homolytic Substitution (S_H2) Reactions
Shin-ya TAKANE and Takayuki FUENO /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)3633
- 224: Variational Principles for Reactive Collisions Based on the Generalized Lagrange Multiplier Method
Michael BAER and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 96(1992)6565
- 225: Wentzel-Kramers-Brillouin Theory of Multidimensional Tunneling: General Theory for Energy Splitting
Shoji TAKADA and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 100(1994)98
- 226: Constant Centrifugal Potential Approximation for Atom-Diatom Chemical Reaction Dynamics
Kengo MORIBAYASHI, Shoji TAKADA and Hiroki NAKAMURA /
J.Chem.Phys., 100(1994)4284
- 227: Direct Reaction Pathways for Silicon Nitride Bond Formation in the SiH₄-NH₃ Mixture in Gas Phase
A.TACHIBANA and Y.KUROSAKI / Models in Chemistry, 130(1993)111
- 228: Ion-Molecule Reactions between SiH₃⁺ and NH₃
Akitomo Tachibana, Susumu KAWAUCHI, Naoto YOSHIDA, Tokio YAMABE and Kenichi FUKUI / J.Mol.Struct., 300(1993)501
- 229: String Model of Chemical Reactions
Akitomo TACHIBANA / "Conceptual Trends in Quantum Chemistry" eds.E.S.KRYACHKO et al., (1994)101
- 230: Vibronic Attractive Interaction for Superconductivity in a Local Model of C₆₀

- Akitomo TACHIBANA, Shigeru ISHIKAWA and Tokio YAMABE /
Chem.Phys.Lett., 201(1993)315
- 231: Quantum Chemical Studies on Vibronic Coupling in New
Functionality Materials
A.TACHIBANA, S.ISHIKAWA and T.YAMABE / "New Functionality
Materials", eds.T.TSURUTA et al, Elsevier, Q(1993)75
- 232: Nonadiabatic Vibronic Interaction in a C₆₀ Ball
Akitomo TACHIBANA, Shigeru ISHIKAWA, Koichiro YAMAGUCHI and
Tokio YAMABE / "Computer Aided Innovation of New Materials
II" eds.M.DOYAMA et al, Elsevier, (1993)151
- 233: Electron-Pair Potential in the Doped C₆₀ Superconductors
Akitomo TACHIBANA and Hideyuki INABA / Fullerene Science &
Technology, 2(1994)107
- 234: Novel Electron Correlation in the Scattering Continuum for a
Stability Analysis of the Electron Pair in the "Atomic" Level
Akitomo TACHIBANA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 66(1993)3319
- 235: Wannier Analysis of the Cooper Pairing Force
Akitomo TACHIBANA / Int.J.Quant.Chem., 49(1994)625
- 236: Structures and Binding Energies of Benzene-Methane and
Benzene-Benzene Complexes
Shigeyoshi SAKAKI, Kenji KATO, Tomonori MIYAZAKI, Yasuo
MUSASHI, Katsutoshi OHKUBO, Hirotaka IHARA and Chuichi
HIRAYAMA / J.Chem.Soc.Faraday Trans., 89(1993)659
- 237: Geometry, Electronic Structure, and Coordination Ability of
[Cu(diN)(PH₃)₂]⁺ (diN=HN=CHCH=NH) at the Lowest Energy Triplet
Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited State. A Theoretical
Study
Shigeyoshi SAKAKI, Hiroki MIZUTANI and Yu-ichi KASE /
Inorg.Chem., 31(1992)4575
- 238: Decarboxylation of 2-Lactylthiazolium Cation. AM1 and Ab
Initio MO/MP2 Studies
Shigeyoshi SAKAKI, Yasuo MUSASHI and Katsutoshi OHKUBO /
J.Am.Chem.Soc., 115(1993)1515
- 239: Oxidative Addition Reactions of Saturated Si-X Bonds (X=H,F,C,
or Si) to Pt(PH₃)₂. An Ab Initio MO/MP4 Study
Shigeyoshi SAKAKI and Masami IEKI /
J.Am.Chem.Soc., 115(1993)2373

- 240: Formation of the Oxanickelacyclopentene Complex from Nickel(0), Carbon Dioxide, and Alkyne. An *Ab Initio* MO/SD-CI Study
Shigeyoshi SAKAKI, Kazuya MINE, Daisaku TAGUCHI and Toru ARAI / *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 66(1993)3289
- 241: ARUPS Calculation for H/Pd(111)
Tsuyoshi AISAKA and Akira ISHII / *Proceeding of the IUMRS-ICAM-93*
- 242: Spin-and Angle-Resolved UPS Spectrum Calculation for Ferromagnetic Nickel
K.YAMADA, T.KRAFT, T.AISAKA, A.ISHII and M.SCHEFFLER / *Proceedings of the IUMRS-ICAM-93*
- 243: Dynamical Calculation of an ARUPS Spectrum for a Si(100) (2x1) Surface
A.ISHII and T.AISAKA / *Surf.Sci.*, 287/288(1993)299
- 244: Theory of Position Sensitivity of Positronium Formation at Surfaces and its Application to Determine Adsorbate Positions
A.ISHII / *Surf.Sci.*, 287/288(1993)811
- 245: Cubane-Type Clusters as Potential Models for Inorganic Solid Surfaces
Kiyoshi ISOBE and Atsushi YAGASAKI / *Accounts of Chemical Research.*, 26(1993)524
- 246: A Tetranuclear Rhodium Complex with a μ_4 -S Ligand, $[(\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\mu_2\text{-CH}_2)_2)(\mu_4\text{-S})]^{2+}$ ($\text{Cp}^*=\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), Obtained from Stepwise Abstraction of the SH^- Ligand from a Dinuclear Rhodium Dihydrosulfide Precursor by Ag^+
Takanori NISHIOKA, Vadim YU.KUKUSHKIN, Kiyoshi ISOBE and Amelio Vazquez de MIGUEL / *Inorg.Chem.*, 33(1994)2501
- 247: New Linear-Type Tetranuclear Complex, $[(\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-SMe})_3\text{Mo}(\text{O})_2)_2(\mu\text{-O})]$ ($\text{Cp}^*=\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)
Rimo XI, Bateer WANG, Yoshiki OZAWA, Masaaki ABE and Kiyoshi ISOBE / *Chem.Lett.*, (1994)323
- 248: Isolation and X-Ray Crystal Structure of a New Octamolybdate: $[(\text{RhCp}^*)_2(\mu_2\text{-SCH}_3)_3]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{Cp}^*=\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)
Rimo XI, Bateer Wang, Kiyoshi ISOBE, Takanori NISHIOKA, Koshiro TORIUMI and Yoshiki OZAWA / *Inorg.Chem.*, 33(1994)833
- 249: Fragmentation of Alkyldisilane Ions in EIMS I.
1,1,2,2-Tetramethyldisilane

- Masao YAMAMOTO, Motoko TANAKA, Yoshiko YOKOTA and Takae TAKEUCHI / J.Mass Spectrom.Soc.Jpn., 41(1993)277
- 250: Ab Initio MO Study of Fragmentation Mechanisms of Ethylmethylsilane and Methylpropylsilane Radical Cations
Takae TAKEUCHI, Yoko KOBAYASHI, Yoshiko YOKOTA and Masao YAMAMOTO / Chemistry Express, 8(1993)661
- 251: Structure and Molecular Mobility at Free Surfaces of an n-Alkane Crystal: A Monte Carlo Simulation
Takashi YAMAMOTO, Masamichi HIKOSAKA and Nobuyuki TAKANISHI / Macromolecules, 27(1994)1466
- 252: Theoretical Study on Binding Enthalpies and Populations of Isomers of $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ Clusters at Room Temperature
Toshio ASADA, Kichisuke NISHIMOTO and Kazuo KITaura / J.Phys.Chem., 97(1993)7724
- 253: Orbital Interactions in Sizable Systems. Chemical Bondings and Regioselectivities in C_{60} -Transition Metal Complexes
Hiroshi FUJIMOTO, Yukiyasu NAKAO and Kenichi FUKUI / J.Mol.Struct., 300(1993)425
- 254: Detection of A New Molecular Ion HC_3NH^+ in TMC-1
Kentarou KAWAGUCHI, Yasuko KASAI, Shin-ichi ISHIKAWA, Masatoshi OHISHI, Norio KAIFU and Takayoshi AMANO / The Astrophysical Journal., 420(1994)L95
- 255: 物理への応用 電子的機構と解析の基礎
塚田 捷
日本結晶学会誌 35(1993)75
- 256: 走査トンネル顕微鏡の最近の発展
塚田 捷
日本物理学会誌 48(1993)615
- 257: 近藤効果とエネルギー・ギャップの競合一超伝導体, 半導体などー
斯波弘行、酒井 治
固体物理 28(1993)926
- 258: 分子の衝突と化学反応
中村宏樹
数理科学, (1993)19
- 259: 超臨界流体のクラスターとゆらぎ
岡田 勲
固体物理 29(1994)375

- 260: ソフトマテリアルの物性 (I) 相転移とパターン
川勝年洋、川崎恭治
固体物理 28(1993)569
- 261: ソフトマテリアルの物性 (II) 計算機によるアプローチ
川勝年洋、川崎恭治
固体物理 29(1994)111
- 262: 化合物半導体へのチャネリングインプランテーション
山添浩史、山中圭介、中川幸子
Proc. Beams (1993)167
- 263: 分子動力学シミュレーションの基礎
—200行で書くコンピュータプログラム—
片岡洋右、松本充弘
Netsu Bussei 7(1993)165
- 264: コンピュータシミュレーションでみた水やアルコールの液体表面
松本充弘、片岡洋右
表面 31(1993)20
- 265: 電子論を用いた軽合金材料の機械的性質の評価と設計
二宮隆二、湯川 宏、森永正彦
軽金属 44(1994)171
- 266: 長鎖DNAの分離法
シミュレーションと直接観察によるDNAダイナミクスの追跡
松本充弘、土井正男
蛋白質核酸酵素 38(1993)533
- 267: スーパーコンピューターによる物理学
素粒子論から蛋白工学まで
岡本祐幸
物性研究 (1994)231

2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況（平成6年6月末現在）

[コード]	[名前]	[メンバ'数]	[論文数]	[論文番号]
AA5	磯辺 清	7	4	245,246,247,248
AA6	南部 伸孝	2	1	58
AB1	森 健彦	4	7	39,40,41,42,61,63,204
AB4	岩田 末廣	1	6	22,23,24,25,27,58
AC7	花崎 一郎	8		
AD4	中村 宏樹	9	17	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,224,225,226,258
AD7	吉原 經太郎	4		
AE6	岩野 薫	1		
AE8	大峰 巖	6	5	113,139,140,141,142
AF0	北川 禎三	3		
AG1	磯山 悟朗	2		
AH0	丸山 有成	4	2	61,63
AK0	森田 紀夫	3		
AK7	薬師 久弥	4		
AL7	Feliu Maseras	1		
AL8	山下 敬郎	5	3	157,204,205
AM1	加藤 清則	3		
AM2	豊田 二郎	2		
AM3	和泉 研二	1		
AO1	田中 晃二	6		
AO9	吉田 明	1		
AP5	Sungyul Lee	1	2	8,13
AP6	高橋 保	4		
AP7	鎌田 雅夫	4		
AQ4	Riehl Jean Frederic	2		
AQ6	Philip Jewsbury	1		
AQ9	加藤 立久	3	1	49
AR0	安積 徹	1		
AR1	澤田 清	2		
AR2	斉藤 修二	6		
AR4	Wales David	1		
AR7	Alexander Mebel	1		
AR8	Minhaeng Cho	1	1	140
AS1	Krzysztof Stefanski	1		
AS2	六車 千鶴	1		
AS3	沢辺 恭一	1		
AS4	佐藤 博彦	1		
AS5	川口 建太郎	1	1	254
AS6	上村 正康	1		
AS7	宮島 清一	3		
AS8	Young Kee Kong	1		
AS9	宇理須 恒雄	3		
AT0	鈴木 俊法	5	1	202
AT1	北浦 和夫	1	1	252
AT2	桑原 大介	1		
BJ8	田中 秀樹	1	1	139
BL8	北原 和夫	2		
BO8	青柳 睦	1		
BR0	馬越 啓介	1		
BR6	鈴木 孝紀	2	1	157
BT5	綱島 滋	5		
BU3	小澤 芳樹	1	2	247,248
BU4	鷓浦 啓	1		
BU5	伊藤 翼	2		

[コード]	[名前]	[メソバ'数]	[論文数]	[論文番号]
BU6	小國 正晴	1		
BU7	伊藤 治彦	1		
BU8	松本 和雄	1		
BU9	岩崎 賢太郎	2		
CA4	郷 信広	16		
CA7	川村 尚	2		
CA8	片岡 洋右	4	7	149,150,164,165,166,263,264
CB1	田仲 二朗	2	3	43,44,45
CB2	梅山 秀明	5		
CB4	妹尾 康喜	1		
CB7	笛野 高之	4	3	221,222,223
CC0	藤本 博	8	1	253
CC1	津田 穰	8	5	206,207,208,209,210
CC2	中辻 博	17	15	97,98,99,100,101,102,103,104,105,106, 107,108,109,110,111
CC7	浅田 寿生	3		
CD0	中西 浩一郎	12		
CD1	岡田 勲	6	5	213,214,215,216,259
CD2	榊 茂好	5	5	236,237,238,239,240
CD4	吉川 雄三	8		
CD5	西本 吉助	11	1	252
CD7	小西 英之	3		
CE0	佐々木 不可止	7	1	217
CE2	酒井 章吾	2	5	181,182,183,184,185
CE6	平尾 公彦	6	1	220
CG4	関山 秀雄	2		
CG9	相田 美砂子	3	1	52
CH8	森永 正彦	8	3	175,176,265
CJ1	尾形 照彦	1		
CJ6	大沢 映二	11		
CK0	櫻井 実	3	2	188,189
CK1	今村 詮	8		
CK2	細矢 治夫	3	2	38,195
CK6	高木 達也	2	1	143
CK9	伊藤 礼吉	5		
CL6	寺倉 清之	9		
CL7	志田 忠正	6	3	64,65,111
CL8	山本 正夫	5	2	249,250
CN5	山口 豪	5	2	136,137
CO1	後藤 良宣	4		
CO3	秦野 甯世	1		
CO5	山辺 信一	1	1	46
CP7	高橋 憲助	3	3	178,179,180
CQ3	垣谷 俊昭	2		
CQ6	寺田 幸正	1		
CR4	池上 努	7	6	22,23,24,25,27,58
CR7	本多 満男	1		
CS1	小林 久芳	2		
CS3	山邊 時雄	7	13	39,40,41,42,227,228,229,230,231,232, 233,234,235
CS5	酒井 嘉子	3		
CT5	影本 彰弘	8		
CT8	三上 泰	1		
CV5	須藤 進	3		

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
CV6	塚田 捷	7	14	14,15,16,17,18,19,20,21,89,90,91,92,255,256
CW7	小浦 延幸	3		
CY2	仲野 義晴	1		
CY6	宇野 文二	1	2	59,60
CY7	中川 邦明	1		
CZ0	徳江 郁雄	2		
DA2	堀 憲次	3	2	154,155
DA8	能勢 修一	11	1	203
DC6	大路 浩之	3		
DD6	喜多 雅一	5	5	53,54,55,56,57
DD8	湊 敏	1		
DE9	酒井 治	5	17	66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81,257
DF6	田隅 三生	9	3	146,147,148
DF8	田地川 浩人	4	6	129,130,131,132,133,134
DG2	阿部 康夫	1		
DG7	橋本 正人	2		
DH3	大野 稔彦	1		
DH7	今野 美智子	5		
DH9	太田 幸則	5	3	172,173,174
DI8	円谷 和雄	7	1	156
DI9	加藤 重樹	9		
DJ1	松本 広重	3		
DJ2	里子 允敏	2		
DJ5	田浦 俊明	1		
DJ7	石田 俊正	1	1	218
DK0	浅井 美博	4	7	28,29,30,31,32,95,96
DK4	高橋 博彰	2	2	196,197
DK8	斎藤 俊和	1		
DL4	中川 幸子	1	4	124,125,126,262
DM0	山崎 巖	6		
DM5	大久保 捷敏	4		
DM8	神戸 宣明	4		
DM9	柏木 浩	6	1	219
DN0	伊藤 澄子	2	2	144,145
DN1	野口 敏之	1		
DN3	衣川 健一	1		
DN5	石井 晃	5	4	241,242,243,244
DN7	大川原 正	3		
DN9	浅野 攝郎	4		
DO4	山岸 皓彦	3		
DP2	岡本 祐幸	3	5	83,84,85,86,267
DP6	長岡 伸一	4	2	38,51
DP8	小野 昶郎	6	2	127,128
DP9	高谷 秀正	3		
DQ0	山本 茂義	1	2	219,220
DQ1	橋本 健朗	1	1	177
DQ2	土井 正男	7	13	160,161,162,163,164,165,166,167,168,169,263,264,266
DQ3	川崎 恭治	3	7	119,120,121,122,123,260,261
DQ7	大槻 義彦	4	1	37
DR3	野々山 信二	1		
DR4	平山 昌甫	1		
DS2	葛谷 昌之	2	2	158,159

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
DS3	小中 重弘	11	2	93,94
DS5	加賀 裕之	2		
DS7	村井 利昭	4	1	171
DT0	斉藤 理一郎	2	2	47,48
DT1	大作 勝	1		
DT5	川原田 洋	2		
DU0	大塚 譲	2		
DU1	平井 國友	1		
DU5	中村 栄一	4		
DU6	島 信幸	3	1	152
DU7	斉藤 昊	12	3	47,48,138
DU8	森 初果	2	7	39,40,41,42,61,62,63
DV1	権藤 恭彦	1		
DV2	松下 信之	2		
DV3	岡 與志男	2	2	33,34
DV4	増田 秀樹	2		
DV5	吉田 弘	2		
DV6	足立 聡	4		
DW3	林 慎一郎	4	1	170
DW5	山下 晃一	1	6	190,191,192,193,194,195
DW9	難波 徳郎	1		
DX2	高橋 公也	4	2	113,114
DX6	藤原 毅夫	4	3	115,116,117
DY2	山本 隆	3	1	251
DY4	長村 吉洋	2	2	26,27,
DY8	宇田川 康夫	3		
DY9	弓削 秀隆	2	1	135
DZ0	樋高 義昭	3		
DZ2	岡 勝仁	4		
DZ4	別府 良孝	1		
DZ5	久司 佳彦	2		
EA0	水上 善博	1		
EA1	廣田 榮治	1	5	198,199,200,201,202
EA2	寺井 章	1	2	211,212
EA3	中島 清彦	1		
EA4	谷木 靖	1		
EA5	梅本 公子	1		
EA7	鈴木 哲夫	1		
EA8	坂間 弘	4		
EB2	辻 孝	2		
EB3	大西 洋	3	1	118
EB5	錦織 紳一	2	1	36,
EB8	諸熊 奎治	1	5	138,177,191,193,194
EB9	志田 典弘	1		
EC0	天辰 禎晃	1	1	138
EC1	藤坂 博一	2		
EC2	田仲 由喜夫	1		
EC3	西野 友年	2		
EC4	大嶋 孝吉	1		
EC5	入佐 正幸	1		
EC6	岡田 聡	1		
EC7	井上 順一郎	3		
EC8	玉田 攻	3		
EC9	善国 麻佐子	2		
ED0	古川 勝彦	1		

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
ED1	麻畑 哲郎	1		
ED2	小栗 章	1		
ED3	三澤 英伸	2		
ED4	作田 誠	1		
ED5	尾崎 次郎	2		
ED6	福田 茂一	2		
KA4	品川 泰子	1		
KA7	寺田 弘	3		
KA9	物井 宏之	1		
KB0	阿部 勝己	1		
OA6	上野 孝治	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・センターレポート

No. 15 (1993年4月～1994年3月)

1995年3月発行

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)

FAX <0564> 52-7449