

II 部

目 次

1. 平成6年度研究課題および利用報告書	1
1. 1 平成6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6年度利用報告書（実績4000点以上）	12
2. ユーザ発表論文	237
2. 1 ユーザ論文一覧	237
2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況	268

1. 平成6年度研究課題および利用報告書

平成6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6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7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>				
協力研究・前期				
BR0	新しい白金族クラスター錯体の合成と性質	北大・理・化学	馬越啓介 (1)	3/4000 ○
BR6	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)	14/4000 ○
BU7	二原子フリーラジカルの電子状態の解析	長岡技大・工・ 化学	伊藤治彦 (1)	73/4000 ○
BU9	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 ○
BV0	有機超伝導体構成分子の振電相互作用のab initio計算	通産省・工業技 術院・電装研	徳本 圓 (2)	0/12000 ○
BV1	細胞認識機能を持つオリゴ糖の合成と3次 元構造の解明	東工大・工・化 学工学	高橋孝志 (2)	0/8000 ○
BV2	溶液内錯形成反応の研究	新潟大・理・化 学	澤田 清 (2)	1299/4000 ×
BV3	内殻吸収スペクトルの解析方法の研究	東大・理・化学	横山利彦 (2)	441/4000 ○
協力研究・後期				
BD0	二硫化炭素の電子状態に関する理論的研究	神大・理・化学	加藤 肇 (1)	0/4000 ○
BU7	RFスパッタリングのマイクロ波分光への 応用	長岡技大・工・ 化学	伊藤治彦 (1)	9/4000 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
B 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)	23/4000 ○
B V 2	溶液内錯形成反応の研究	新潟大・理・化学	澤田 清 (2)	0/4000 ×
B V 4	凝縮相中分子の超高速分光理論	山梨大・工・電子情報工学	橋本 智香子 (1)	2276/8000 ○
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)	72/17600 ○
C D 5	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	大市大・理・化学	西本 吉助 (9)	1954/18400 ○
C J 1	マイクロ波分光法及び理論計算による分子構造の研究	静大・教養・化学	尾形 照彦 (1)	1718/8000 ○
C O 1	ピリジン, ピリミジン誘導体の活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討	福岡大・薬・製薬化学	後藤 良宣 (4)	2795/16000 ○
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)	86/6000 ○
C T 8	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の研究	東北大・理・化学	三上 泰 (1)	1060/7200 ○
D I 8	分子動力学法による過冷却液体の構造解析	明治大・理工・精密工学	円谷 和雄 (7)	0/11600 ○
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 (2)	14/16400 ○
D K 4	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	早大・理工・化学	高橋 博彰 (2)	2695/16800 ○
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 (7)	250/5600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
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)	10/14000 ○
DN9	遷移金属化合物の電子状態の理論的計算	東大・教養	浅野撰郎 (3)	0/14400 ○
DO4	金属錯体と粘土面との相互作用の理論的研究	北大・理・生物 科学-	山岸皓彦 (3)	1015/14800 ○
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 (3)	249/6400 ○
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 (1)	0/4800 ○
DT1	化学反応の理論的解析	安田女子短大	大作勝 (1)	42/4400 ○
EB2	高度に歪んだ多環化合物のab initio計算	北大・理・化 学	辻孝 (3)	3577/12000 ○
EB8	分子の電子状態及び化学反応機構に関する理論的研究	静岡理工科大・ 理工・物質科学	常磐広明 (2)	2/28000 ○
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	古川勝彦 (1)	3634/7600 ○
EE0	包接体結晶のゲスト交換に伴うトンネル型包接空間のトポケミストリー	東大・教養・化 学	小林啓二 (4)	14/7200 ○
施設利用 (A)				
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 (2)	0/3600 ○
CE0	分子のSCF-CI計算	北大・理・化学	佐々木不可止 (7)	32/3600 ○
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 (1)	3645/3600 ○

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)
CK6	分子集合体の計算化学的研究	阪大・遺伝情報 実験施設	高木達也 (2)	9/3600 ○
CK9	MC SCF法を用いたいくつかの分子に 対する理論的考察	早大・理工・化 学	伊藤礼吉 (5)	3518/3600 ○
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酸の効果(Ⅱ)	奈良教育大・教 育・化学	山辺信一 (1)	0/3600 ○
CP7	不安定化学種の構造と反応性	名工大・工・応 用化学	斎藤勝裕 (2)	0/3600 ○
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)	31/3600 ○
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)	0/3600 ○
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 (2)	3135/3600 ○
CY6	分子の電子状態と分子スペクトル	岐阜薬科大・薬 製造薬学	宇野文二 (2)	3615/3600 ○
CY7	高分解能分子スペクトルの解析	常葉学園大・教 育	中川邦明 (1)	1016/3600 ○
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	喜多雅一 (1)	28/3600 ○
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)	25/3600 ○
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)	1261/3600 ○
DG7	ヘテロポリ金属化合物の構造決定	東大・工・合成 化学	橋本正人 (2)	964/3600 ○

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)
DH 3	多原子系と電磁界共鳴相互作用における量子カオス	鈴鹿国際大・国際・国際関係学 (1)	大野 稔彦	3673/3600 ○
DJ 1	新しい非晶質材料の構造に関する研究	東大・生産技術研 (3)	松本 広重	3739/3600 ○
DK 8	強誘電体の分子構造に関する理論計算	早稲田高等学校 (1)	齋藤 俊和	1049/3600 ○
DL 4	負イオンビームと固体との相互作用	岡山理科大・理 応用物理学 (1)	中川 幸子	0/3600 ○
DM 8	ヘテロ原子上でのS _H 2反応に関する分子軌道法計算	阪大・工・応用 精密化学 (4)	神戸 宣明	0/3600 ○
DN 7	制癌剤を目指した新規飽和ヘテロ縮合環の合成研究	熊本大・薬・薬 科学 (3)	大川原 正	0/3600 ○
DO 1	半導体薄膜の成長過程および欠陥形成に関する研究	豊技大・工・電 気電子工学 (1)	吉田 明	219/3600 ○
DR 4	有機ラジカル、トリアニオンラジカルのMINDOスピン密度計算およびAb initio計算	茨城大・理・化 学 (1)	平山 昌甫	137/3600 ○
DS 2	分子軌道法による分子構造と反応解析	岐阜薬科大・薬 製造薬学 (2)	葛谷 昌之	0/3600 ○
DU 0	分子軌道法による食品成分間反応の解析	鳥取大・教育・ 食物学 (2)	大塚 譲	314/3600 ○
DU 8	新有機電導体の開発と評価	(財)超電導工学研 究所 (1)	森 初果	86/3600 ○
DV 1	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 (1)	権藤 恭彦	1467/3600 ○
DV 2	一次元白金錯体の結晶構造と混合原子価状態	東大・教養・化 学 (1)	松下 信之	19/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
D V 4	金属蛋白質における活性部位金属錯体の生 物無機化学的研究	名工大・工・応 用化学	増田秀樹 (2)	322/3600 ○
D W 9	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)	3963/3600 ○
D Y 4	不安定分子の電子構造と反応性	立大・理・化学	長村吉洋 (1)	8/3600 ○
D Y 8	EXAFSによる触媒構造の研究	東北大・科学計 測研	宇田川康夫 (4)	0/3600 ○
D Y 9	多座配位子の関与する多次元金属錯体	東大・教養・化 学	弓削秀隆 (1)	442/3600 ○
D Z 0	気相化学反応におけるab initio計算	愛媛大・理・化 学	樋高義昭 (2)	338/3600 ○
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 (3)	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 家政学	別府良孝 (1)	60/3600 ○
D Z 8	過冷却液体のダイナミックスとガラス転移	京大・工・数理 工学	金子豊 (2)	2245/3600 ○
E A 0	有機塩素化合物の構造と化学反応性及び毒 性に関する理論研究	滋賀大・教育・ 情報科学	水上善博 (1)	15/3600 ○
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)	991/3600 ○
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)	370/3600 ○
E A 7	分離工学への分子科学的アプローチ	京大・工・工業 化学	鈴木哲夫 (1)	124/3600 ○

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)
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 (4)	541/3600 ○
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)	271/3600 ○
E C 3	電子相関を持つ1次元鎖の電荷励起	東北大・理・物 理学	西 野 友 年 (3)	1318/3600 ○
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)	35/3600 ×
E C 5	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・ 細胞運動子プロジェクト	入 佐 正 幸 (1)	6/3600 ○
E C 9	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	善 国 麻 佐 子 (3)	60/3600 ○
E D 2	メゾスコピック系における電子相関の効果	阪市大・理・物 質科学	小 栗 章 (1)	3978/3600 ○
E D 4	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	鳥羽高専・電子 機械工学	作 田 誠 (1)	0/3600 ○
E E 2	蛋白質の構造とダイナミクスの有限要素解 析	東農工大・工・ 物質生物学	倭 剛 久 (3)	342/3600 ○
E E 3	遷移金属錯体の構造と電子状態	山口大・教育・ 化学	和 泉 研 二 (1)	51/3600 ×
E E 4	σ 型カチオンラジカルの電子状態	広大・工・応用 化学	駒 口 健 治 (1)	3457/3600 ○
E E 5	金属シアノ錯体のX線結晶構造解析	東大・教養・化 学	相 馬 貴 昌 (1)	221/3600 ○
E E 6	$Ar^+ + CF_3X$ (X=H, CN, Cl) 反応におけるエネル ギー移動機構の分子配向依存性に関する理 論的研究	阪大・理・化学	笠 井 俊 夫 (3)	1165/3600 ○

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)
EE9	有機反応の遷移状態についてのAb Initio 研究	成蹊大・工	田中 潔 (2)	120/3600 ○
EF0	有機ケイ素化合物・ハロゲン間電荷移動錯 体の研究	阪女大・学芸・ 基礎理学	塚本 民雄 (1)	959/3600 ○
EF2	分子軌道法による化石燃料の燃焼における 窒素酸化物の生成機構の研究	中部大・工・工 業化学	額 纈 銃 吾 (2)	7/3600 ○
EF3	分子軌道計算による鉄およびスズ化合物の メスバウアーパラメータの計算	東大・理・化学	山田 康 洋 (1)	3631/3600 ○
EF5	有機ポリシラン/チタニルフタロシアニン 積層膜へのUV書込における反応機構の解 析	大阪府立産業総合研 革試験所	皮 汐 崎 久 芳 (2)	3946/3600 ○
EF7	フラン化合物のMO計算	湊川女子短大	岡 本 進 (1)	16/3600 ○
EG0	分子クラスターの構造解析	東北大・理・化 学	三 上 直 彦 (3)	0/3600 ○
EG1	分子軌道法によるプラズマ反応解析	三重大・工・機 械工学	山 本 昌 弘 (1)	59/3600 ○
所 内				
AA5	金属錯体の構造化学	関連領域	磯 邊 清 (7)	60/5600 ○
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	長谷川 真 史 (4)	3380/3600 ○
AC7	気相における化学反応素過程の研究	電子構造	花 崎 一 郎 (6)	73/5600 ○
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 經太郎 (5)	0/3600 ○
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 (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)
AK0	原子・分子の高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)	144/3600 ○
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 (3)	5/3600 ○
AL8	新規複素環化合物の合成と物性	化学試料室	山下敬郎 (6)	1065/18000 ○
AM1	分子性導体の物性と電子状態	極低温センター	加藤清則 (3)	9/3600 ○
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)	41/18000 ×
AO1	炭酸ガス、窒素固定による有機化合物の合成	錯体化学実験施設	田中晃二 (6)	34/3600 ○
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 (5)	0/3600 ○
AP7	シンクロトロ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)	26/3600 ○
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 (4)	2769/3600 ○
AR2	星間分子の実験室分光及び宇宙電波分光	分子構造	齋藤修二 (9)	1523/9200 ○
AS2	化学反応における溶媒効果に関する理論的研究	理論	六車千鶴 (1)	35/36000 ○
AS5	星間分子の分光学的研究	分子構造	川口建太郎 (1)	18/3600 ○
AS7	凝縮系の構造と電子状態	分子集団	宮島清一 (5)	311/3600 ○
AS9	分光シュミレーション	極端紫外光科学	宇理須恒雄 (2)	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)
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 (7)	68/3600 ○
AT6	TOF型質料分析器の設計	装置開発室	浅香修治 (3)	0/3600 ○
AT7	回転緩和の理論	電子構造	Biman Bagchi (1)	4/36000 ○
AT9	導電性ポリマー（ポリピリジン、ポリピ リジン）の電子構造とそのドーピング効果	分子集団	大内幸雄 (1)	714/3600 ○
AU0	光電子スペクトルの振動解析	極端紫外光科学	見附孝一郎 (3)	70/3600 ○
AU1	イオン-表面散乱問題の理論的研究	極端紫外光科学	F. O. Goodman (1)	1861/3600 ○
AU2	ポルフィリン多量体のX線結晶構造解析	相関領域	笹山昌聡 (2)	0/3600 ○
<生理学>				
施設利用(A)				
KA4	生理的活性物質の電子状態	京大・医・生理 学	品川泰子 (1)	3070/3600 ○
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)	3063/3600 ×
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 電子応用工学	阿部勝己 (1)	0/3600 ○
<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)	0/3600 ○

1. 2 平成6年度利用報告書(利用点数実績4,000点以上)

利用報告書目次

(利用許可点数8,000点未満)

合成電導性物質の電子構造の研究	田仲二郎・他	16
電子密度解析による原子の酸化状態の研究	細矢治夫・他	17
SDW状態におけるCrの電子構造	平井國友	18
拡張ハバードモデルにおける超伝導	田仲由喜夫	19
イオン・分子反応の理論的研究	岡田聰	20
反強磁性Gutzwiller関数を用いたd-pモデルの研究	麻畑哲郎	21
フラーレンの構造・電子状態と物理化学的性質	斎藤晋	22
半経験的密度汎関数理論における分子内原子の方法を用いた新しい分子動力学法の開発	小松崎民樹	23
円筒状電子ガスのエキシトンの電子状態	長谷川彰	24
二成分クラスターの幾何構造と電子状態	茅幸二・他	25
半経験的ポテンシャルを用いた分子動力学法の開発	横井康平・他	26

(利用許可点数8,000点以上)

化学反応動力学におけるH-L-H系チャネル結合非局所ポテンシャルの解析	上村正康	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	片岡洋右・他	33
ヘモグロビンの動的立体構造	妹尾康喜	35
素反応過程の経路と動力学機構の研究	笛野高之・他	37
分子軌道法による化学相互作用系の理論計算	藤本博・他	39
光化学反応機構に関する量子化学的研究	津田穰・他	41
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	45
表面および不純物系の電子状態	浅田寿生・他	53

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	55
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	59
錯体触媒サイクルの中間体及び素反応過程に関する理論的研究	榊 茂好・他	63
原子・分子の励起状態	田中 皓・他	67
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	69
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	89
有機ラジカルの電子状態のMO計算	山本 正夫・他	91
フラーレンおよび金属クラスターの電子状態	山口 豪・他	93
分子の励起状態に関する理論的研究	園田 陽子・他	95
強電界・強電流下での表面・トンネル接合系の電子状態	塚田 捷・他	97
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	101
分子の構造と反応性に関する理論的研究	堀 憲次・他	103
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	105
非電解質溶液の分子論的研究	大路 浩之・他	107
強相関係の電子構造	酒井 治・他	109
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	111
反応中間体を含む化学反応に関する理論的研究	田地川 浩人・他	115
酸化物高温超伝導体の電子構造計算	太田 幸則・他	117
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	121
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	123
超励起状態の関与する化学反応の理論的研究	石田 俊正	125
生体分子の量子化学的・情報化学的研究	柏木 浩・他	127

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	129
徐冷モンテカルロ法及びマルチカノニカル法によるタンパク質の立体		
構造予測	岡本 祐幸・他	131
化学反応のab initio計算による研究	長岡 伸一・他	135
界面の方法によるスピン系の相転移	小野 昱郎・他	137
電子相関を考慮した分子の電子状態の研究	山本 茂義	139
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	橋本 健朗・他	141
複合液体の非線形ダイナミクス	土井 正男・他	145
不規則凝縮系における遅い緩和の動力学	川勝 年洋・他	147
鏡像力による中性化, イオン化の変化	大槻 義彦・他	149
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	151
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	153
奇数個電子系の希土類イオンの電子状態	斎藤 理一郎・他	157
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	159
表面・薄膜・クラスターの電子状態と構造安定性	島 信幸・他	163
熱化学反応及び光化学反応に関する理論的研究	斎藤 昊・他	165
層状遷移金属酸化物の層間分子配置	岡 與志男・他	167
分子集合体の構造化学	吉田 弘・他	169
アルミニウムにおける水素の拡散と脱離	林 慎一郎・他	171
励起分子の化学動的過程の理論的研究	山下 晃一・他	173
小数多体系における量子カオス	高橋 公也・他	175
第1原理電子構造計算に基づく物質設計	藤原 毅夫・他	179
量子論的リウヴィル方程式の数値解に基づく一般化された非線形感受		
率の理論的研究	山口 兆・他	181
低次元物質における非線形励起の構造と運動	寺井 章	185
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	187
新機能磁性体の電子構造と伝導現象	井上 順一郎・他	189
磁場中のH ₂ ⁺ イオンのC h a o s	尾崎 次郎・他	191
原子・分子の電場勾配の第一原理計算	赤井 久純・他	193
分子および分子集合系の構造と物性の理論的研究	北浦 和夫・他	195

分子の電子状態と化学反応のポテンシャル面の理論的研究	古賀伸明・他	197
分子の構造と電子状態に関する理論的研究	松澤秀則	199
異常ポルフィリンの分子軌道法による研究	小川琢治・他	201
溶液内化学反応の理論研究	大峰巖・他	203
π 電子を有する化合物の反応性と物性に関する量子化学的研究	川内進・他	207
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	物井宏之	209
高振動励起状態に関する理論的研究	青柳睦・他	211
分子の励起状態とその動的挙動の研究	岩田末廣・他	213
分子の動的諸過程の理論的研究	中村宏樹・他	217
原子移行反応の量子動力学	朴承哲	221
ab initio MO法によるSi(100)表面に吸着した N_2O の構造に関する 研究	沢辺恭一	223
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	桑原大介	225
金属錯体の経験的力場及び非経験的分子軌道計算	吉川雄三・他	227
重原子系の電子状態に関する理論的研究	藪下聡	229
非可積分系のトンネル現象に関する研究	首藤啓	233
有機物導体の電子状態に関する研究	谷村吉隆・他	235

合成電導性物質の電子構造の研究

分 C B I 施
実 4,734
許 7,600

Electronic Structure of Synthetic Metals

○田仲 二郎 田仲 智津子 神奈川大学 理学部

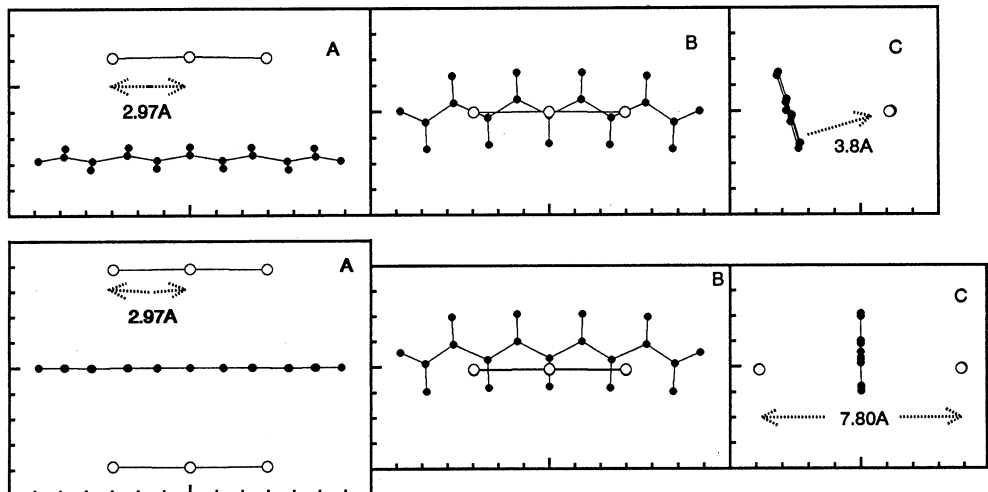
1・研究目的

よう素ドーブ・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。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・研究方法と結果

よう素ドーブ・ポリアセチレン薄膜中で、よう素は I_3^- イオンの形で存在する。結晶部分の格子定数は、 $a=7.82\text{Å}$, $b=15.9\text{Å}$, $c=9.24\text{Å}$, $\gamma=100.0\text{ deg.}$ (monoclinic) で、 I_3^- イオンの長軸が c 軸に沿って並んでいることが、X線結晶構造解析¹⁾によって報告されている。このような I_3^- イオンの棒組みのなかでの、ポリエチレン鎖の配置と形は、まだ十分に解明されていない。本研究ではよう素ドーブ・ポリアセチレンのモデル化合物として、1個または2個の I_3^- イオンがポリエチレン鎖に配位した錯体について *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 92 である。

基底関数として I : LANL2DZ + polarization + diffuse function^{2,3)} と C,H : STO-3G を用いて $C_9H_{11}I_3$, $C_9H_{11}(I_3)_2^{-1}$ を計算した結果を下図に示す。 I_3^- と I_3^- の距離が、結晶構造解析の結果とよい一致を示している。



- 1) J.Tsukamoto private communication
- 2) P.J.Hay and T.H.Dunning J.Chem.Phys.,69(1978)2209-2220
- 3) W.R.Wadt and P.J.Hay J.Chem.Phys.82(1985)284-298

4・発表・出版実績

1. 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, 65(1994)173-183
2. 田仲智津子・田仲二郎 Synth.Metals,69(1995)647-650
3. 宮前孝行・長谷川真史・神谷幸司・田仲智津子・田仲二郎 Bull.Chemical.Soc.Jpn in press

電子密度解析による原子の酸化状態の研究

分 CK2 施
実 6.755
許 4.800

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

○細矢治夫、長嶋雲兵、鷹野景子（お茶大理）

1. 研究目的・内容 我々はこれまでに、ガウス型波動関数を用いた解析的な電子数解析によって、古典的な酸化数概念の量子化学的な意味づけを行ってきた。今回は、この電子数解析をケイ素の内殻電子の光イオン化スペクトルの解釈に適用した例について報告する。

2. 研究方法・計算方法 $F_3SiCH_2Si(CH_3)_3$ (FSMSMと略す) には、環境の異なるケイ素原子が存在する。内殻 2p 電子は環境に関わらずケイ素原子のまわりに局在化していると考えられ、内殻 2p 電子のイオン化の化学シフトは、内殻電子を遮蔽している原子価電子の分布状態を反映すると考えられる。 $SiCH_3F_3$, $Si(CH_3)_4$ ではそれぞれ110eV, 106eV に光イオン化のピークが観測されている。FSMSM に対してこれらに類似した2つのピークの存在を予測したが、103-111eV 付近の1つのピークしか観測されなかった。このことを理論的に解析することを目的として、内殻 2p 電子と原子価電子の分布状態を調べるために、メチル基を水素に置き換えたモデル分子に対して、電子数解析を行った。プログラムMOLYXを使用した。分子中のある原子の中心から半径Rの球内の電子数 $N(R)$ をRで微分することによって、球平均電子密度を $\rho_0(R) = dN(R)/dR \cdot (1/4\pi R^2)$ と定義する。

3. 研究成果

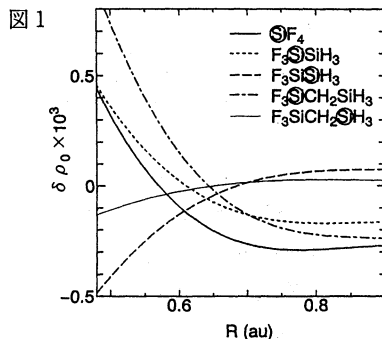
表1にKoopmansの定理を用いて求めたケイ素の2p電子に由来するイオン化ポテンシャルと、2p電子の拡がりの目安として、根平均二乗半径の値を示す。 SiH_4 と SiF_4 間のイオン化ポテンシャルの差と比べて、FSMSMにおける環境の異なる2つのサイトにあるケイ素原子についての差が小さいことは、実験結果を再現している。ケイ素原子の2p電子は、0.6au 付近に存在確率が高いことから、ケイ素原子核からの距離が0.6auより少し離れたところでの電子密度分布が、光イオン化スペクトルの化学シフトに密接に関係すると考えられる。ケイ素原子を中心とする、電子数解析の結果を図1に示す。ここで、 $\delta\rho_0(R)$ は、シランを基準とする $\rho_0(R)$ の値である。0.6auの少し外側、0.64au付近で、FSMSMの2つのケイ素の $\delta\rho_0(R)$ 値が、ほぼ等しいことは、両者の化学シフトに差が出ず、1つのピークしか観測されないことに対応すると考えられる。以上のように、三次元空間における精度よい電子密度を数値として求めることによって、環境が異なりながら類似した化学シフトを示す光イオン化スペクトルの解釈を理論的に裏付けることができた。

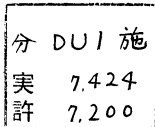
表 1	Molecule	Site	IP (eV)	$\langle r^2 \rangle^{1/2}$ (a.u.)
	SiH_4		116	0.6162
	SiF_4		123	0.6030
	F_3SiSiH_3	Si[F]	121	0.6028
		Si[H]	117	0.6027
	$F_3SiCH_2SiH_3$	Si[F]	121	0.6026
		Si[H]	117	0.6025

4. 発表・出版実績または予定

日向寺、長嶋、細矢、分子構造 総合討論会、94年9月東京
長岡、大下、石川、鷹野、長嶋、竹内、小谷野 J.Chem.Phys.
102, 6078(1995)

上野、長嶋、鷹野、細矢、Bull. Chem. Soc. Jpn. 印刷中
鷹野、黒津、大川、細矢、J. Org. Chem. 投稿予定





SDW 状態における Cr の電子構造

Electronic Structure of Spin Density Wave State in Chromium

○平井國友（奈良医大）

1. 研究目的・内容

本研究は Cr のスピン密度波 (Spin Density Wave = SDW) の性質を第一原理からの電子構造の計算に基づいて議論することを目的とする。Cr の電子構造の第一原理からの計算は、常磁性状態および反強磁性状態についてはこれまでも行われているが、SDW 状態については行われていない。Cr は低温から室温まで SDW 状態であり、SDW 状態の第一原理からの計算がないという状況は望ましくない。SDW 状態における磁気モーメントの大きさ等に関して信頼すべき理論値が計算されることによって、Cr の SDW の研究が実験および理論の両面でより発展すると思われる。

2. 研究方法・計算方法

第一原理に基づく計算法である LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital) 法を用いて Cr の SDW 状態の電子構造を計算する。Cr の SDW の周期は反強磁性構造の周期の約 20 倍であり、また、磁気モーメントの大きさが位置によって異なるサイン型の SDW である。このため、単位胞には約 40 個の原子が含まれている。しかも、これらの原子は異なった磁気モーメントの大きさを持つため、これらの原子をすべて自己無撞着に計算しなければならない。このような計算上の困難のため LMTO 法を用いる。遷移金属の場合には、1 原子あたり 9 個の軌道 (4s, 4p, 3d 軌道) を基底とする LMTO 法である程度信頼できる結果が得られることが経験的に知られている。このため、LMTO 法で扱う行列の大きさは $9 \times 40 = 360$ 程度であり、他の方法 (例えば、FLAPW 法) に比べて扱う行列は小さくてすむ。

3. 研究成果

この研究により、Cr の SDW 状態の第一原理計算を初めて実行できたことが大きな成果といえる。この計算は精度の点等でまだ十分なものではない、また、後で述べるように、計算結果も満足のゆくものではない。しかし、Cr の SDW 状態の最初の計算として十分意義のあるものと考えられる。

計算結果について簡単に述べる。格子定数を実験値、波数ベクトルを $2\pi/a(0, 0, 19/20)$ にした場合、SDW の基本波の振幅は $0.24\mu_B$ 程度と計算される。実験値は波数ベクトルが $2\pi/a(0, 0, 0.952)$ で振幅 $0.62\mu_B$ であるから、計算値は少し小さい。この SDW の基本波の振幅は、格子定数を大きくしても、波数ベクトルを変えてもそれほど大きくならない。この原因について様々な角度から (例えば、SDW に付随する電荷の揺らぎの取扱いに対する任意性について) 検討を行なった。しかし、現状では SDW の基本波の振幅が小さくなる原因について納得のゆく答えを見い出していない。また、格子定数を変えて全エネルギーを計算したが、(非常に微妙な議論ではあるか) 常磁性状態のほうが SDW 状態より安定という結果となってしまった。全エネルギーが最小になる格子定数も実験値より小さい。

このように本計算は実験結果を必ずしもよく再現しない。これは反強磁性状態一般の傾向とも考えられ、局所スピン密度汎関数法 (Local Spin Density functional = LSD) に原因があるのかもしれない。この点については、LSD の欠点を一部改良している GGA (Generalized Gradient Approximation) による計算を行い比較する予定である。

4. 発表実績および予定

平井 International Conference on Magnetism (ICM'94), 94 年 8 月 Warsaw

平井 日本物理学会第 50 回年会, 95 年 3 月横浜

分	EC2 施
実	5.751
許	7.600

拡張ハバードモデルにおける超伝導

Superconductivity in an extended Hubbard model

○田中由喜夫(新潟大理)

1. 研究目的, 内容

異方的な超伝導体の特徴を明らかにするために, 超伝導のモデルとして, 拡張型ハバードモデルの研究を行った。ペアポテンシャルの波数依存性, 自己エネルギー(ケミカルポテンシャル, バンド幅の繰り込み)を考慮して, 自由エネルギーを計算して, 各種秩序の安定性を議論した。

最近の高温超伝導の研究においてペアポテンシャルの対称性, 拡張 s 波か, $(\cos k_x + \cos k_y)$ 波 d 波 $(\cos k_x - \cos k_y)$ 波かといったことが問題になっていて, さまざまなペアリング状態とフリーエネルギーとの関係を調べる方法論を確立することは重要である。ここでは, 1 次元系では厳密対角化などによりかなり素性の知れた簡単なモデルである拡張引力型ハバードモデルの超伝導について, 2 次元で計算した。特に状態密度などを明らかにした。

2. 研究方法, 計算方法

拡張ハバードモデルのハミルトニアンは,

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t a_{i,\sigma}^+ a_{j,\sigma} - \mu \sum_{i,\sigma} a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} - \frac{1}{2} W \sum_{i,j,\sigma,\sigma'} n_{i,\sigma} n_{j,\sigma'}$$

と与えられる。ここでボゴリューボフの不等式を用いてハートリーフォック近似の範囲内で自由エネルギーを評価すると,

$$\frac{F}{N} = -\frac{2}{\beta N} \sum_k \ln(2 \cosh \frac{\beta E_k}{2}) + \frac{n^2}{4} (U - 8W) + \frac{1}{N} \sum_k \frac{|\Delta_k^2|}{2E_k} \tanh(\frac{\beta E_k}{2}) + \mu(n-1) - \frac{W}{4} p^2$$

と表される。

$$p = -\frac{1}{N} \sum_k \frac{\gamma_k B_k}{2E_k} \tanh(\frac{\beta E_k}{2}), B_k = \epsilon_k + W \gamma_k p / 4 - \mu, E_k = \sqrt{B_k^2 + \Delta_k^2}$$

ここで, p はバンド幅の繰り込みの効果を表す。一方ペアポテンシャル $\Delta(k)$ は, 一般に

$$\Delta(k) = \Delta_0 + \Delta_s \gamma_k \exp(i\theta_1) + \Delta_d \eta_k \exp(i\theta_2), \eta_k = 2(\cos(k_x) - \cos(k_y)), \gamma_k = 2(\cos(k_x) + \cos(k_y))$$

と表現される。ここで, 位相 θ_1, θ_2 , は 2 つの秩序の間の位相差を表している。我々がかつて Micnas らが行った研究を拡張してさまざまな秩序 s と d の混成の起こる場合の超伝導について調べてた。キャリア濃度を与えて, ケミカルポテンシャル, バンド幅の繰り込み因子, ペアポテンシャルそれぞれをイタレーション法で決めた。イタレーションのループは 3 重で, 1000 回を大幅に越える計算がキャリア濃度 1 点につき必要となる大規模な計算を行った。常伝導状態, s 波超伝導状態, $d_{x^2-y^2}$ 超伝導状態, 混合状態全てに対して, 自由エネルギーを求めて, 比較を行った。今年度はさらに有限温度も調べた。

3. 研究成果

自由エネルギーの比較においては, 有効数字 6 桁 7 桁目の比較が必要となり, 相当に精度の高い計算が必要となる。そのためにスーパーコンピュータのはたした役割は大きい。次近接間のホッピングが 0 の時には, d 波と s 波の超伝導を混成させるのは現実的な大きさの W では難しい。しかし, 次近接間のホッピングの効果のために, s 波と $d_{x^2-y^2}$ 波の混じった超伝導が存在する。そのような場合, s 波と d 波の混合のために, 単一の相よりも自由エネルギーが安定になることが示された。さらに, 常伝導状態のフェルミ面の形状が超伝導状態の状態密度に及ぼす影響を与えるのかを明確にした。next-nearest-neighbor hopping により, バンド構造が変形し, s 波では U 字のエネルギーギャップ, d 波では V 字のエネルギーギャップが状態密度に表われるという自由電子モデルから期待される結果が必ずしも成立するとは言えず, 拡張 s 波では V 字になることもある。(フェルミ面の上でのペアポテンシャルの消失のため) さらに 2 次元の状態密度に固有のファン-ホッフ特異点の存在のために奇妙な状態密度が生じることがある。

4. 発表

- 土浦, 田中, 牛島 Journal of Physical Society of Japan Vol.64, 1995, pp.922-926
- 土浦, 田中, 牛島 日本物理学会 静岡大学 1994 年 9 月
- 田中 重点領域 計算物理学研究会 東京 1994 年 1 2 月
- 土浦, 田中, 牛島 日本物理学会 神奈川大学 1995 年 3 月

分 EC6 施
実 7,099
許 7,600

イオン・分子反応の理論的研究

Theoretical Study on Ion
Molecule Reaction

○岡田 聰（阪府大先端研）

1. 研究・内容

環境関連物質である炭酸ガスや一酸化二窒素などの発生、変成、消滅過程についての研究は注目されている。これらの化合物を含む気相イオン・分子反応の反応経路を質量分析計を用いた実験および非経験的M0法により検討している。

NH₂⁻と一酸化二窒素や炭酸ガスとの反応について次の速度定数や分枝比1)が報告されている。

	分枝比 (%)	10 ¹⁰ k _{exp} , cm ³ /(molecule·s)	ΔH _r (kcal/mol)	
			実測	(計算)
(1) NH ₂ ⁻ + N ₂ O → N ₃ ⁻ + H ₂ O	72	2.9	-69.99 ^{a)} , -59.24 ^{b)}	(-65.59)
(2) NH ₂ ⁻ + N ₂ O → OH ⁻ + N ₂ H	28			-9.05 (-9.12)
(3) NH ₂ ⁻ + CO ₂ → NCO ⁻ + H ₂ O	100	9.3	-43.33	(-45.47)
(4) NH ₂ ⁻ + CO ₂ → OH ⁻ + HNCO	0		4.31	(5.10)

a) ΔH_r(N₃⁻)=34.42 kcal/mol, b) ΔH_r(N₃⁻)=45.17 kcal/molが用いられた。

これらの反応(1)-(3)は発熱にもかかわらず、得られている速度定数は衝突速度の0.24および0.84倍である。等電子分子であるN₂OとCO₂とでは反応性に大きな差が見出されている。これらの反応過程を明らかにするためab initio M0法により検討した。

2. 研究方法・計算方法

分子軌道計算はGAUSSIAN 88および92によりMP2/6-31+G基底を用いて遷移状態や安定中間体の最適化構造を求めた。これらの最適化構造は振動解析およびIRC解析(遷移状態)により確かめた。全エネルギー計算は更に精度の良いMP4/6-31+G**//MP2/6-31+Gにより求めた。

3. 研究成果

MP4/6-31+G**//MP2/6-31+Gで求めた反応熱の計算値は実測値と良い一致をしている。4つの反応で、反応(2)のみが鍵となる安定中間体の異性化にエネルギー障壁(自由エネルギー)を有していた。このエネルギー障壁によって反応(2)の運動エネルギー依存性を説明することができた。4つの反応のポテンシャルエネルギー変化を検討することによりN₂OとCO₂との反応性の相違を明らかにすることができた。

1) J. Phys. Chem., 88, 1389(1984).

4. 発表・出版実績または予定

岡田、阿部、山辺 質量分析連合討論会、1994年5月

J. Phys. Chem., 投稿中

分	ED1	施
実	5,141	
許	3,600	

反強磁性Gutzwiller関数を用いたd-pモデルの研究 Gutzwiller wave function for an antiferromagnetic state in the d-p model

○麻畑 哲郎 (名大)

1. 研究目的・内容

銅酸化物高温超伝導体の振るまいは、強い電子間相互作用による多体効果に起因すると考えられている。したがって、高温超伝導の発現機構を解明するためには、電子相関による効果を理解することが非常に重要である。本研究では、この電子相関による効果の理解を深め、銅酸化物高温超伝導体の発現機構を解明することを目指している。そのために用いているモデルは銅酸化物高温超伝導体の2次元CuO₂面をモデル化したd-pモデルで、ここに数値的手法である変分モンテカルロ法を適用し、その基底状態と相図を調べている。

2. 研究方法・計算方法

変分法では、試行関数を用いたエネルギー期待値の計算が必要だが、一般にこれを解析的に実行するのは困難である。そこで本研究では、有限系のエネルギー期待値を数値誤差の範囲内で厳密に求める変分モンテカルロ法を採用した。変分関数はGutzwiller型で、電子相関の強い場合を考えてCuサイトのホールの2重占有を排除している。また、実際に計算を行うためのプログラムは、我々が独自に開発を行ったもので、使用する言語は標準的なFortran77である。

3. 研究成果

現在までに、反強磁性-常磁性に対する、ホール濃度を変化させた場合の相図や、CuO₂面における隣接した酸素間の p_x 軌道と p_y 軌道間の飛び移り積分を取り込んだ場合の相図の作成などを行ってきた。今回は、さらに拡張s波とd波の対称性を持つ超伝導状態の変分関数を用いた計算を行い、d-pモデルの超伝導の可能性と超伝導発現機構解明の鍵を握るCooper対の対称性について調べた。その結果d-pモデルで反強磁性相と常磁性相の相境界近傍に超伝導状態の変分関数によるエネルギー期待値が最も低くなる領域が存在すること、そしてこの超伝導状態におけるCooper対の対称性は $d_{x^2-y^2}$ 波であることが明らかになった。

4. 発表・出版実績または予定

- ・麻畑, 小栗 章, 前川 禎通 日本物理学会1994年秋の分科会, 1994年9月静岡大学
- ・麻畑, 小栗 章, 前川 禎通 日本物理学会1995年年会, 1995年3月神奈川大学
- ・麻畑, 小栗 章, 前川 禎通 Physica C, **235-240** (1994) 2197-2198
- ・麻畑, 小栗 章, 前川 禎通 Physica C, **242** (1995) 311-325

分	EE8	施
実	7.779	
許	7.600	

フラーレンの構造・電子状態と物理化学的性質

Electronic and Geometrical Structures of Fullerenes and their Physical and Chemical Properties

○斎藤 晋 (東工大理)

1. 研究目的・内容

炭素原子のみからなる、籠状構造をとるフラーレン系は、 C_{60} 、 C_{70} に続いて C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} などがマクロな量、単離されつつあり、そのバリエーションを増やしている。これらは、新しい物質構成単位(疑似原子)として注目されており、 C_{60} 、 C_{70} などでは、個々のフラーレン分子があたかも原子のように固体結晶を組み上げることも確認されている。我々は、単離が進みつつある大きなフラーレンの構造と電子状態を解明し、その物理的・化学的性質を明らかにすることを旨として研究を進めている。そして、フラーレンを用いた有用な新物質を、電子状態の計算に基づいて「設計」することも目標としている。また、大きなフラーレンの研究を通して、フラーレン成長機構の理解も目指している。

2. 研究方法・計算方法

数十種類にのぼる多数のフラーレンの構造と電子状態を定量的に求めるため、まず、多体力を有効的に取り込んだ炭素原子間ポテンシャルである Tersoff ポテンシャルを用いて各フラーレンの幾何学構造を最適化した。そして、電子構造計算には、固体 C_{60} ・グラファイトの第一原理計算(密度汎関数法)による電子構造の結果を良く再現するタイトバインディング近似を用いた。これは、非セルフコンシステントではあるが、炭素原子の $2s$ 、 $2p$ 軌道間の重なり積分等も原子間距離依存性を含めて考慮した、定量性のある手法である。特にフラーレンは炭素原子のみからなるため、本手法が非常に有効であった。

3. 研究成果

これまで都立大グループを中心に単離された種々のフラーレンの中で、 C_{78} が非常に特殊なフラーレンであることが判明した。そして、 C_{78} が C_{60} などと比較して非常に深い非占軌道を持つことから、グラファイト層間に挿入することにより、すべて炭素からなるにもかかわらず、ホールドープされたグラファイト層間化合物となることを予測することができた。また、多数のフラーレン構造のなかで単離されるものは限られていたが、これら単離可能なフラーレンに共通する性質として、最低非占軌道の疑似3重縮退と、5員環の2量体化が起こっていることを発見した。フラーレン成長機構の解明に重要な手がかりとなることが期待される。

4. 発表・出版

斎藤 第7回フラーレン総合シンポジウム(特別講演) 1994年8月、名古屋

斎藤 日本学術振興会第32回茅コンファレンス 1994年8月、石川県

斎藤 日本化学会第68回秋季年会(依頼講演) 1994年10月、名古屋

斎藤、岡田、澤田、浜田 第8回フラーレン総合シンポジウム 1995年1月、京都

岡田、斎藤 日本物理学会第50回年会 1995年3月、横浜

岡田、斎藤 J. Phys. Soc. Japan 64 (no.6) (1995) 印刷中

斎藤、岡田、澤田、浜田 Phys. Rev. Lett. (1995) 印刷中

分	EF1	施
実	4,415	
許	3,600	

Development of A New Molecular Dynamics Method by use of "Atoms in Molecule" of Semi-Empirical Density Functional Theory

○ 小松崎 民樹 (基礎化学研究所)

1 研究目的・内容

従来の凝縮系における化学反応理論では媒質自由度と反応自由度は良好に分離されると仮定されており、線形応答理論の枠内で一般化ランジュバン方程式が広く適用されてきている。しかしながら、水中で生じるプロトン輸送などでは、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、その反応動力学は本質的に多次的であると想定される。こういった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てきており、今回はその理論の定式化ならびにプログラム開発を行った。

2 研究方法・計算方法

電気陰性度の等価性原理を利用した電子密度汎関数理論の分子内原子の方法を応用し、反応動力学計算の各ステップ毎に電子系を完全に最適化し、断熱ポテンシャル曲面上における核の軌跡を計算する方法の開発を行なう。この方法は化学反応に伴う電子の流れ、静電相互作用の変化を陽に考慮に入れる。この方法では電子系の計算に費やす時間が非常に短く、電子密度関数の核座標に関する偏微分などの量を評価しないで核にかかる力の計算ができる。ポテンシャル変数の決定に要する非線形フィット解析にはSALSプログラムを、参照データの作成に要する電子状態計算にはGaussian92を使用した。

3 研究成果

電荷移動空間のクラスター化 (Clustering of Charge Transferable Space(CCTS)) という手法を考案し、従来の (電子密度汎関数理論版) 分子内原子の方法において良く知られているパラドックスである無限遠方に離れた二つの系の間 (人工的) 電荷移動効果を取り除き、結合の生成解裂を包含する化学反応系をも記述しうる拡張版分子内原子の方法を定式化した。現実的な動力学計算を可能にする力計算に対する新たな簡便な方程式を導出し、その有用性を検討した。現在、そのプログラミングを遂行中である。

4 発表・出版実績又は予定

小松崎、大峰 国際分子シミュレーション討論会、94年11月福井
 小松崎、第6回情報化学講習会 - ひらけゆく巨大生体分子計算の最先端 -
 94年12月お茶の水
 小松崎、大峰 *Molecular Simulation* 投稿中、*J. Chem. Phys.* 投稿予定

分	EF6	施
実	4,391	
許	3,600	

円筒状電子ガスのエキシトンの電子状態

Electronic property of Exciton of Cylindrical Electron Gas

○長谷川彰（新潟大理）

1. 研究目的、内容

様々な新物質の発見や、測定技術が発達などで、低次元電子系の研究は理論的、応用的側面からますます意義あることになってきている。カーボンナノチューブといった興味深い性質を持つ低次元電子系も現れてきた。そのカーボンナノチューブの中には、金属的な性質を示すものや、半導体的な性質を持つものがある。そこで、半導体的な性質を持つカーボンナノチューブに注目し、そこで生じる低次元エキシトンについて考える。そこで、ワニエ型エキシトンの描像で考え、円筒表面上に電子-正孔対の問題として考える。純粋な1次元系の基底状態であれば、束縛エネルギーは負の無限大となる。ところが、円筒を仮定しているので、1次元的方向に対して有限な幅があるため、基底状態は負の無限大とはならない。この幾何学的な影響によって、ワニエ型エキシトンはどのようなものかということの解明と、カーボンナノチューブのエキシトンへの理解がこの研究の目標である。

2. 計算方法

円筒曲面上の電子-正孔対の波動関数を、適当な周期基底関数系で展開し、シュレディンガー方程式を行列の対角化を用いて解いた。

3. 研究成果

円筒の半径を小さくするにつれて、基底状態のエネルギーは下降していった。（半径が無限大のときには、 $-4Ry$ 、半径が0極限では $-\infty Ry$ は理論的に知られている。）また、2次元エキシトンでは縮退していた状態が、円筒の半径を小さくすることによって生じる見かけ上の摂動によって、縮退が解けていく様子を見ることができた。つまり、1次元と2次元の間接的な存在の状態を見ることができた。また、カーボンナノチューブのエキシトンを理解するには反省点が残った。炭素の2p_z軌道より生じる π 軌道の円筒面の法線方向の広がり、細いカーボンナノチューブにこのモデル計算を行った場合の基底状態の波動関数の広がりに対して無視できなくなり、むしろ3次元的な広がりを仮定しなければならないことが分かった。

4. 発表、出版実績または予定

なし。

分	EF8施
実	5,294
許	3,600

○茅 幸二, 中嶋 敦, 岸 令子, 栗河 剛 (慶應義塾大理工)

炭素原子ドーピングによるシリコンクラスターの構造変化

1. 研究目的・内容

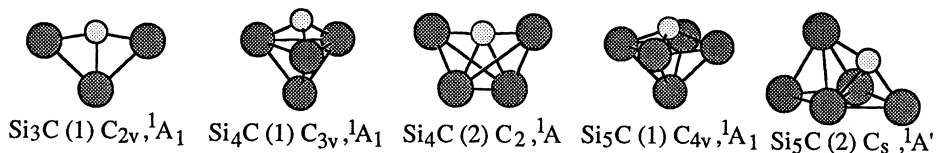
シリコンクラスターに炭素原子をドーピングしたクラスターの負イオン (Si_nC^- , $n=3-5$) の光電子スペクトルにおいて、その形状が Si_{n+1}^- のそれと類似することが観測されている。本研究では、電子相関を含む *ab initio* 分子軌道法により、 Si_nC 中性クラスター及び Si_nC^- クラスター負イオン ($n=3-5$) の幾何構造を決定し、シリコンクラスターとの比較を行った。

2. 計算方法

Si_nC 及び Si_nC^- ($n=3-5$) について、MP2法を用い、エネルギー勾配法により構造最適化を行った。また、MP4(SDTQ)法を用いて各異性体間のエネルギー比較を行った。基底関数には 6-31G* を用いた。そして、各原子上の s 軌道と p 軌道の混成比率を Mulliken 電子密度解析の結果から算出した。これらの計算には GAMESS (アイオワ大版) 及び GAUSSIAN 92 を使用した。

3. 研究結果

図1に最適化された Si_nC 中性クラスターの構造を示す。 $n=4, 5$ においては2種の異性体が存在し、 $n=3$ とあわせて次のように分類できる。(1) Si_{n+1} クラスターにおいて、他の Si 原子と比べ s 軌道と p 軌道の混成比率がわずかに高い Si 原子が C 原子と置き換えられた構造と、(2) C 原子が sp^3 混成をするように、かつ Si 原子の dangling-bond が少なくなるような新たな構造である。中性クラスターでは (1) の構造がより安定であり Si_{n+1} と類似した性質を持つ。しかし、 $n=4, 5$ では負イオンになると C 原子上に余剰電子が局在化しない (2) による構造が最安定となる。これらの結果から Si_nC の電子親和力を ASCF 法により見積もったところ、実験と一致する傾向が見いだされた。

図1 最適化された Si_nC の構造

4. 発表・出版実績または予定

[1]中嶋, 田桑, 中尾, 五明, 岸, 岩田, 茅 J. Chem. Phys. 印刷中

[2]岸, 五明, 中嶋, 岩田, 茅 日本化学会第69春季年会, 1995年3月, 京都

[3]岸, 中嶋, 岩田, 茅 Yamada Conference XLIII (Structures and Dynamics of Clusters), 1995年5月, 下田

[4]岸, 五明, 中嶋, 岩田, 茅 J. Chem. Phys. 投稿予定

(以上の研究は、分子研の岩田グループとの共同研究により行われた。)

分	EF9 施
実	7,729
許	7,600

半経験的ポテンシャルを用いた分子動力学法の開発
 Development of a semi-empirical potential molecular dynamics method.
 °横井康平、西川武志（慶応義塾大学理工学部計測工学科）

1. 研究目的・内容

分子動力学法による分子結晶構造予測を最終目的とした、半経験的分子軌道法に基づく分子間ポテンシャルの系統的な決定法、及び、計算速度向上のための並列計算機を利用した分子動力学プログラムの開発を行う。

ポテンシャル開発： 原子-原子法に基づく分子間ポテンシャルでは、その原子間ポテンシャルの汎用性と分子間ポテンシャルの正確さは相反するものである。一般に正確さを追及するとパラメータ数が増加しその最適化が困難になるだけでなく、それに伴って関数が複雑になれば分子シミュレーションにおいては計算時間の増加を招き好ましくない。そこで、パラメータ数の増加を伴わないポテンシャルの改善法を考える。

プログラム開発： Sun Microsystems社のSPARCプロセッサ並びに Hewlett-Packard社のPA-RISCプロセッサ向けに開発・最適化された分子動力学プログラムを IBM社のPOWER2プロセッサに移植し最適化した後、PVMをライブラリを使用し並列化することを目指す。SPARC並びにPA-RISCとPOWER2ではキャッシュメモリへの主記憶の内容のマッピングの差異から同じソースプログラムでも実行時性能が大きく異なり、前2者のプロセッサについて最適化した場合、POWER2では約20倍も遅くなるがあった。この解析を行い所望の性能を達成する方法を調べた。

2. 研究方法・計算方法

ポテンシャル： ハッキング型ポテンシャル $-A/r^6 + B \exp(-Cr) + q_i q_j / 4\pi \epsilon_0 r$ において、パラメータAとBは従来原子対ごとに固定であったが、それらが遷移モーメントの2乗の積と交換積分とに近似的に比例すると考えて、第3項で用いるESP電荷に連動させた。つまり、AとBを原子上全電荷に比例させ、新たにそれらの最適化を行った。

プログラム： 自作の分子動力学プログラム (Fortran77) をPOWER2に移植し、コンパイラの最適化オプションを使用しない場合と各種最適化オプションを使用した場合の実行結果をSPARCやPA-RISCでの実行結果と比較しながら演算性能を調べた。下に示す行列乗算のベンチマークプログラムを用い、配列のサイズを512、513、600、1024、1025と変え評価をした。ループインデックスはわざと行アクセスにしてある。また、1024要素の配列で、HP-UXのFortranプリプロセッサを使用して出力されたmatrix.PファイルをXL Fortranで受け付けるように修正したソースについても評価を行った。

3. 研究成果

ポテンシャル： 新旧ポテンシャルの比較を、分子結晶の単位胞内での炭素原子位置について、分子動力学シミュレーションによる計算結果と実験値とのずれの平均2乗根でみると、ベンゼン（新：IB=0.0981；0.1212 Å）、ナフタレン（0.0575；0.0748）、及びアントラセン（0.0599；0.0679）と改善された。追加パラメータの無いことと計算時間の増加が1%程度であることを考えると、効果は大きいといえる。

プログラム： 下記のベンチマーク結果から分かるように、POWER2では配列サイズを2のべき乗にすることは避けるべきである。また、HP-UXのプリプロセッサ (KAP) で処理したソースをPOWER2上のXL Fortranでコンパイルすると実行性能が非常に向上することも判明した。KAPのプリプロセッサはオプションでXL Fortranにおいても使用でき、また、XL Fortranにはそれ以外にもプリプロセッサがあるためその導入・検討も価値あるものと思われる。

program matrix (ベンチマークプログラム)	ベンチマーク結果		ELAPSED TIME			PERFORMANCE		
	ARRAY SIZE		(s)			(MFlop/s)		
integer icpu1, icpu2, mcllock			thin	wide	cciss2	thin	wide	cciss2
integer i, j, k, msz, lpsz								
parameter (msz=1025, lpsz=1024)								
real*8 a(msz, msz), b(msz, msz), c(msz, msz)								
icpu1=mcllock()								
do i=1, lpsz								
do j=1, lpsz								
a(i, j)=i+j ! 4flops								
b(i, j)=i-j ! 4flops								
c(i, j)=0.0d0 ! 3flops								
end do								
end do !subtotal 11*lpsz^2 [flop]								
do i=1, lpsz								
do j=1, lpsz								
do k=1, lpsz								
c(i, j)=c(i, j)+a(i, k)*b(k, j) ! 11flops								
end do								
end do !subtotal 11*lpsz^3 [flop]								
end do !total 11*(lpsz+1)*lpsz^2 [flop]								
icpu2=mcllock()								
print *, (icpu2-icpu1)								
stop								
end								

lpsz=512	1479MFlop							
1	512^2	5047	4757	4893	29	31	30	
2	512^2	4292	4179	4179	34	35	35	
3	513^2	809	489	492	183	303	301	
4	600^2	2799	811	809	53	182	183	
lpsz=1024	11823MFlop							
5	1024^2	7498	45175	54319	16	26	22	
6	1024^2	74957	45157	45353	16	26	26	
7	1024^2	6023	6785	6864	196	174	172	
8	1025^2	6027	6754	6792	196	175	174	
SOURCE		OPTION						
1:original		none						
2:original		-O3						
3:original		-O3						
4:original		-O3						
5:original		none						
6:original		-O3 -qarch=pwr2 -qstrict						
7:modified		using HP fortran preprocessor, -O2						
8:modified		-O3 -qarch=pwr2 -qstrict						

4. 発表・出版実績または予定

横井 日本物理学会第50回年会 31aYS1 1995年3月 神奈川
 横井 Mol. Phys. 投稿予定

	協前
分	BSφ
	協後
	11,609
実	8,276
	16,000
許	10,000

化学反応動力学におけるH-L-H系チャンネル結合非局所ポテンシャルの解析

Analysis of coupled-channel non-local potentials in chemical reaction dynamics of Heavy-Light-Heavy Systems

○上村正康(九大)

1. 研究目的・内容

原子核反応やミュオン原子衝突の理論的研究で多用されている「ヤコビー座標を用いる3体系組替えチャンネル結合変分法」を、化学反応動力学に応用することを主目的とした研究を続けている。化学反応においては、始・終状態の2原子系の励起状態の数が非常に多く、かつ、組替えチャンネル間の結合が非常に強いいため、上記の方法の拡張はかなり困難である。原子間3体力の行列要素積分、角運動量代数の実行、非局所ポテンシャルの計算、連立微積分方程式の散乱解の解法などについて、あらたな方法開発が強く要求されるため研究の進展は容易でなく、関連する技法の開発を含みつつ、問題点を一つずつ検討している段階である。

2. 研究方法・計算方法

原子核の研究で用いられている「ヤコビー座標を用いる3体系組替えチャンネル結合変分法」、微積分方程式の散乱解のKohn型変分法、INward-Outward-Iteration法、非局所ポテンシャルの近似法、などを発展させ活用しようとしている。

3. 研究成果

本年度はつぎの4つ課題について検討した。

(i) 移行過程 $AB + C \rightarrow A + BC$ 、 $B + AC$ での中間領域ABC系の、3体波動関数の特徴を理解するために、組み替えヤコビー座標系3体基底関数(L2積分可能型)によるハミルトニアンに対角化を行って、低エネルギーの固有解群を調べている。この固有解を、Kohn流の変分法解法の内部領域試行関数として使うことの妥当性を検討している。化学反応ではポテンシャルが3体力になり、この方法の有用性を見るテストが複雑になるので、本年度は、テストは、ミュオン原子衝突に於ける励起3体共鳴状態経路の移行反応 $(d\mu)1s+t \rightarrow (dt\mu)2s, 2p \rightarrow (t\mu)1s+d$ 、 $(d\mu)1s+t$ で行った(この反応は、ミュオンを触媒とする核融合サイクルにおいて重要な役割をなすことが近年注目されている)。このような、反応の中間過程で、3体分子的共鳴を作る場合や強い3体相関を示す場合に非常に有用であることが分かった。(発表[1]-[3])。さらに、これらの3体系反応に重要な漸近領域の記述の厳密さを詳しく検討した。(発表[4])。

(ii) 平成5年度に我々が提唱した新しい形の基底関数系 Infinitely-Separated Gaussian-Lobe (ISGL) が種々の3体系束縛状態(および反応過程の3体相互作用領域の記述)で有用であることを確認しつつある(発表[5]-[9])。ISGL関数とは次のようなものである。多原子分子の電子軌道に関するクーロン交換積分を容易にするために導入された(1960年代) Gaussian-Lobe 基底関数は、積分の解析計算段階とプログラム作成段階は容易になるが、数値計算実行上、ガウスのシフトパラメタを有限の大きさ取る(大きな桁落ちを避ける)ために、角運動量に不純成分が入る(純粋な角運動量にならない)という欠陥があり、精密計算には不向きであった。我々は、このGaussian Lobeに対し、つぎの工夫を行った。

a) ガウスのシフトパラメタがゼロの極限をとる、但し、ゼロの極限は、3体4体行列要素を作った後取る。b) その際、桁落ちを起こさないように、積分式をテーラー展開し、自動的にキャンセルして落ちる項を、予め手で落としておく（実際には計算機が自動的に判断する）。c) これにより、上記の桁落ちと角運動量混合の難点が完全に解決する。さらに、d) こうすると、ガウスのサイズパラメタとシフトパラメタの部分を分離させて計算することができる。e) したがって、行列要素の数値計算に先だって、シフトパラメタに関する計算を全て済ませストアすることができ、計算時間が極度に短くなる。f) 軌道角運動量に関するラカー代数が一切不用になる。平成7年度の研究において、これを化学反応に活用することを検討する予定。

(iii) 化学反応動力学に現れるポテンシャルはLEPS型3体力の形をしており、このことがKohn-type変分法のエネルギー行列要素積分を困難にしている。これに対する工夫として、3体力（厳密には、3体力から漸近形2体力和を引き去ったもの）を、積分が容易なガウス型の和で展開する事を検討している。展開精度と和の項数による計算時間増とのかねあいであるが、行列要素計算の高速化を期待している。

(iv) 化学反応動力学研究の中でも、Heavy-Light-Heavy系の、完全に量子論的な解明は難題として残されている。この系の移行過程のform factorの特徴を調べ、それに見合った計算法を探したい。このform factorはnon-localではあるが、かなりlocalityの強いものである。したがって、領域を、非局所結合ポテンシャル領域（組み替え反応領域）と局所結合ポテンシャル領域（非弾性散乱領域）に分け（後者の領域がずっと広い）、前者に対して、Kohn型変分法の適用を考え、後者に対しては、原子核の重イオン反応で有用なInward-Outward-Iteration Methodの適用を計画している。後者のプログラムをほぼ完成し、原子核の重陽子分解反応の3体模型記述に使用しテストした。しかし、化学反応のようなチャネル数が極度に多い場合についての拡張はこれからである。

4. 発表・出版実績または予定

- [1]木野、上村、J. Wallenius 日本物理学会 年会、1995年3月、横浜
- [2]Y. Kino, M. Kamimura and J. Wallenius, Talks at the International Symposium on Muon Catalyzed Fusion, to be held in Moscow, June, 1995.
- [3]J. Wallenius and M. Kamimura, Few Body Systems, submitted.
- [4]Y. Kino, M.R. Harston, I. Shimamura, E.A.G. Armour and M. Kamimura, Phys. Rev. A (1995) in press.
- [5]肥山、上村、京都大学基礎物理学研究所研究会、1994年7月
- [6]肥山、上村、日本物理学会 分科会、1994年9月、山形
- [7]肥山、上村、日本物理学会 分科会、1994年9月、山形
- [8]E. Hiyama and M. Kamimura, Talk at International Symposium on Physics of Unstable Nuclei, Niigata, Nov., 1994
- [9]肥山、上村、科研費重点領域シンポジウム、1995年1月

分	CA4	施
実	84,879	
評	91,600	

蛋白質立体構造の変化と運動

Changes and dynamics of protein conformation

○郷信広、北尾彰朗、Steven Hayward、Gautam Basu、川田正晃、水口賢司、三浦伸一、砂田真志、富本昌樹、小林伸生、石田恒、嘉門健一郎、杉田有治、木下賢吾、鄭誠虎

1. Purpose

Dynamic fluctuations and transitions between conformational substates in biological macromolecules is primarily responsible for their function. Therefore in order to understand the functional properties of biological macromolecules, understanding such conformational transitions becomes very important. Experimental as well as theoretical methods can in principle yield important information about such transitions. Unfortunately to date no available experimental method can monitor such transitions at an atomistic detail and it is there that the power of computer simulations supersedes information available from experiments. Specifically, atomistic pathways of transitions can be derived from computer simulations which in turn can yield mechanisms of conformational transitions. Also, once a pathway for transition is identified, various other properties of the system can then be conveniently calculated along such a reaction coordinate. In arriving at such a reaction coordinate, a collective motion picture of atomistic fluctuations, traditionally derived from a normal mode analysis, has the advantage of providing a meaningful physical picture of cooperative nature of molecular fluctuations. Since normal mode analysis is valid for only one energy minimum where as transitions always involve at least two such minima, the method of principal component analysis, developed in our laboratory, is the method of choice where arbitrary number of energy minima may be included as encountered in a molecular dynamics run.

2. Methods

The phenomenon studied was a 3_{10} -/ α - helix transition that has been experimentally observed to be important in synthetic peptides rich in the amino acid Aib and also found to be of importance in theoretical studies of protein unfolding. The system studied was an eight-residue long oligo-peptide of Aib. The peptide was energy minimized in both the 3_{10} - and the α - helical conformations yielding the frequency spectra and the collective motions of both the helical forms. While the collective normal modes (NM)

described the fluctuations of the peptide in both the helical forms, the frequency spectra yielded the entropy difference between the two conformers – a quantity unattainable from mere energy minimization and often important in shifting equilibrium constants between conformational substates which are nearly equivalent in energies.

Subsequently a 2 ns long vacuum molecular dynamics simulation was performed. To extract a meaningful collective motion picture from this long trajectory, the variance-covariance matrix of the Cartesian coordinates was diagonalized. The corresponding eigen vectors, introduced previously as principal components, described the collective motion of the peptide and the corresponding eigenvalue spectrum proportional to the square of the effective frequency spectrum of this vector set if it described pure harmonic motion. Apart from comparing this effective frequency spectrum with the two previously obtained normal mode frequency spectra, inner products between the principal component vectors and the normal mode vector sets were performed to check their overlap in the phase space. Finally, the essential features of the transition were reconstructed by gradually introducing fluctuations described by principal components in ascending order dictated by the effective frequency spectrum.

3. Results.

Contrary to experimental results, energy minimization showed the two helical forms to be nearly iso-energetic with the α -form being lower in energy by 1 kcal/mole. When the entropy difference, 3.7 kcal/mole, calculated from the normal mode frequency spectrum was added to the energy difference, the 3_{10} -helix was found to be more stable. Both the helical forms showed characteristic motions for rigid helices when viewed along the NM vectors and the difference between the two helical forms were minimal.

Analysis of the unprocessed molecular dynamics data showed several instances of 3_{10} -/ α - helix transitions and the transitions were not found to be concerted throughout the helix, rather they were found to be sequentially propagational in terms of H-bond breakage from the termini.

Upon processing the trajectory by the method of principal component analysis it was found that in order of ascending frequency spectrum, the ten lowest principal component (PC) vectors accounted for about 88% of the total fluctuation whereas the lowest PC, PC1, accounted for 61%. Although the motions along the PC vectors spanned both the helical forms,

fluctuations described by them did not qualitatively differ much from that described by the NM vectors of the 3_{10} - and the α - helices. To further test the correspondence between the NM and PC vectors in a quantitative fashion, mutual inner products were computed. A high degree of correspondence was found between the NM and PC vectors by this test and this reinforced the concept of important subspace – a concept developed in our group suggesting that essentially identical information about dynamics is provided by PC and NM vectors even though the equilibrium conformations described by the two differs in the phase space.

Finally, reconstruction of the essential features of the transition was performed by superimposing contributions from individual PC vectors. The lowest frequency vector, PC1, correlated extremely well with the helical state of the peptide as indicated by the helical length, H-bond topology and other tests. However, fluctuations along PC1 alone did not reproduce the sequential mechanism of transition. Therefore, contributions from other PC vectors were added to this and in Fig. 1 we show a contour map of free energy surface spanned by PC1 and PC2 where two pathways of transition are identified as the up and the down pathway. We found that only four more PC vectors were necessary to reconstruct the transition almost completely. This essentially reduced the important subspace to only five dimensions and is the most important finding of this work. Future work on this and other systems where a low dimensional important subspace is identified a priori to any long molecular simulation can be rewarding in providing new insights.

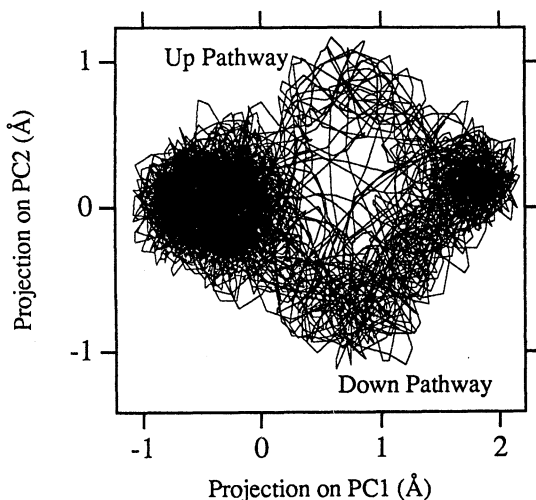


Fig. 1

4. Presentations and Publications

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

A. Kidera, K. Inaka, M. Matsushima and N. Go, 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)

A. Kidera, M. Matsushima and N. Go, Dynamic Structure of Human Lysozyme derived from X-ray Crystallography: Normal Mode Refinement, *Biophysical Chemistry*, 50, 25 - 31 (1994)

N. N. Alexandrov and N. Go Biological meaning, statistical significance and classification of local spatial similarities in non homologous proteins, *Protein Science*, 3, 866 - 875 (1994)

S. Hayward, A. Kitao and N. Go, Harmonic and Anharmonic Aspects in the Dynamics of BPTI: A Normal Mode Analysis and Principal Component Analysis, *Protein Science*, 3, 936 - 943 (1994)

G. Basu, A. Kitao, F. Hirata and N. Go, A Collective Motion Description of the 310-/a-Helix Transition: Implications For a Natural Reaction Coordinate, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 6307-6315 (1994)

A. Kitao, S. Hayward and N. Go, Comparison of normal mode analysis on a small globular protein in dihedral angle space and cartesian coordinate space, *Biophysical Chemistry*, 52, 107-114 (1994)

M. Tomimoto & N. Go, Analytic Theory of Pseudorotation in Five-Membered Rings. Cyclopentane, Tetrahydrofuran, Ribose and Deoxyribose, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 563-577 (1995)

S. Sunada and N. Go, Small-Amplitude Protein Conformational Dynamics: Second-Order Analytic Relation between Cartesian Coordinates and Dihedral Angles, *J. Computational Chemistry*, 16, 328 - 336 (1995)

H. Wako, S. Endo, K. Nagayama and N. Go, FEDER/2: Program for Static and Dynamic Conformational Energy Analysis of Macro-Molecules in Dihedral Angle Space *Computer Physics Communication*, in press

Kenji Mizuguchi and Nobuhiro Go, Comparison of Spatial Arrangements of Secondary Structural Elements in Proteins, *Protein Engineering*, in press

分 C A 8 施
実 28,503
計 28,000

固体メタンおよび水の物性

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

水素結合系における液体構造と物性を分子動力学シミュレーションにより系統的に調べる目的で今回は酢酸を調べた。酢酸は気相では水素結合で2量体が多く出来ていると考えられている。酢酸の分子構造には2種があるがJorgensenらによるモンテカルロシミュレーション(MC)から一方が主であると報告されているので、簡単のためこの主成分に形を固定して調べる。固定したことにより計算時間の短縮をはかることができる。蒸発凝縮の分子動力学シミュレーションを計画しており、今回の計算はその準備段階にあたる。

状態方程式は分子動力学シミュレーションのエネルギーと圧力の計算結果を最小自乗法でもとめる。そのためには温度 T および体積 V が充分幅広い値をとる(V, T)空間で分子動力学シミュレーションを実行する必要がある。得られた状態方程式はまづ臨界定数で次に気液2相の体積で比較した。 PVT 関係についてはBWR型の経験的状态方程式と比較した。

2. 研究方法・計算方法

基礎にしたモデルはJorgensen OPLS ポテンシャルである。使用したプログラムはベクトル計算機用に独自に開発した分子動力学シミュレーションプログラムである。

分子を剛体として扱う。基本セル内に256分子を配置し、分子動力学シミュレーションを多くの体積と温度で決められた状態点で実行した。各状態点で初めの5000ステップでは温度を制御し、その後の5000ステップで平均をとった。高温のサンプルを同じ体積のもとで徐々に冷却して低温の状態を得た。計算した状態点は図1に示されている。

3. 研究成果

得られた内部エネルギーと圧力からヘルムホルツ自由エネルギーをReeの方法で体積と温度の関数としてまとめた。式(1)のように密度 ρ と温度の逆数 β を定義する。

$$\frac{\beta A^e}{N} = \sum_p \sum_q A_{pq} \rho_r^p \beta_r^q, \quad (1)$$

ヘルムホルツ自由エネルギーの理想気体からの差 A^e で圧力 P が導かれる。またポテンシャルエネルギーの平均値 E^e は同じく A^e と結びついている。そこで最小2乗法で係数 A_{pq} を決めた。全体的な相対誤差は0.078であり、圧力の方が誤差が大きい。フィッティングの体積 V 一定の断面での例を図2に示した。温度一定での図は図3にある。

臨界点は P の V による1次微分と2次微分が同時にゼロになる条件から決めた。表1に実験値と比較した。概ね良い一致と言える。

気液平衡の体積を図4で臨界値で換算して比較した。良く一致している。 PVT 関係については得られた計算値を経験的に得られているBWR型状態方程式の推算値と比較して良く一致することが分かった。

Table 1 Liquid-gas critical constants of acetic acid

	calc	obs	calc/obs
Tc/K	698	594.45	1.17
Vc/cm ³ mol ⁻¹	173	171	1.01
Pc/MPa	9.50	5.79	1.64
PcVc/NkTc	0.284	0.200	1.42

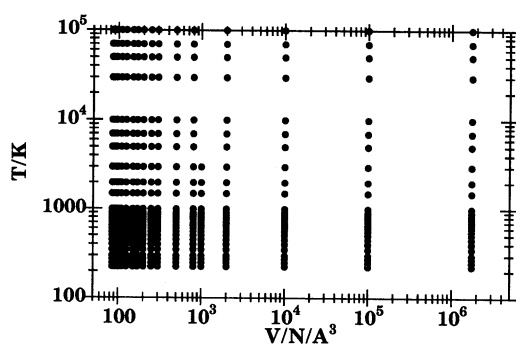


図1 シミュレートされた状態点

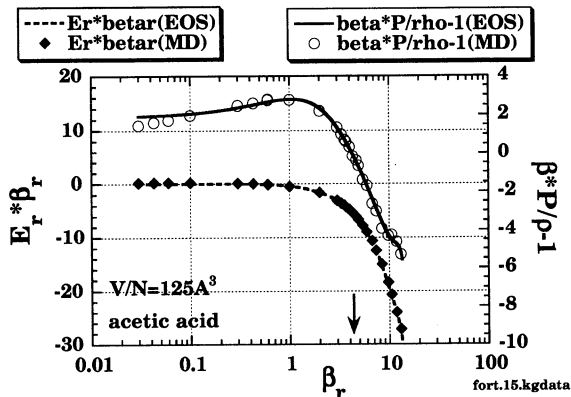


図2 体積一定の断面でのフィッティングの比較

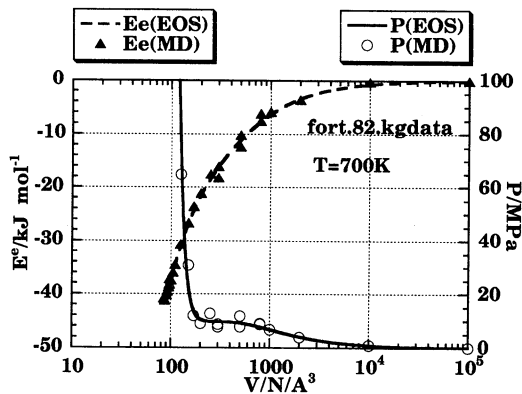


図3 温度一定の断面でのフィッティングの比較

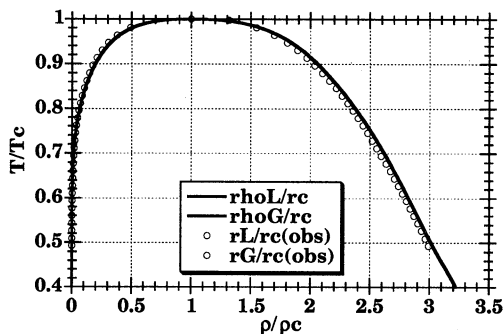


図4 気液平衡での温度・密度曲線

4. 発表・出版実績

- 泰阜、松本、片岡 Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 859 (1994)
- 松本、泰阜、片岡 J. Molecular Structure (Theochem) 310, 161 (1994)
- 松本、泰阜、片岡 Thermal Science & Engineering, 2, 64 (1994)
- 泰阜、松本、片岡 J. Chem. Phys. 101, 7912 (1994)
- 松本、泰阜、片岡 J. Chem. Phys. 101, 7912 (1994)
- 片岡、藤田 Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 152 (1995)

分 CB4 施
実 23,056
許 23,200

ヘモグロビンの動的立体構造

Dynamic Aspect of Conformation of Hemoglobin

○妹尾 康喜 (東海大 開発技術研究所)

1. 研究目的・内容

X線結晶構造解析により、ヘモグロビンには酸素親和性の低いT型の構造と親和性の高いR型の構造が存在することが分かっている。アロステリックモデルではこの2つの構造の自由エネルギーと酸素親和性の違いにより酸素吸着の協同性が説明される。本研究の目的は、4量体としてのヘモグロビン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に基づくエネルギー極小化の方法で、2つの異なる構造(T, R)に酸素分子が吸着する際の比較的小さい構造変化とエネルギー変化のシミュレーションを行い、協同的酸素吸着の仕組みを詳しく知ることである。

2. 研究方法・計算方法

[X線構造からのエネルギー極小化] ヘモグロビンは α 鎖と β 鎖2つずつから成る原子数9060の4量体($\alpha 1\alpha 2\beta 1\beta 2$)で2回対称軸を持つ。T型のデオキシヘモグロビンのX線構造およびR型のオキシヘモグロビンのX線構造で O_2 を除きヘムをデオキシ型のドーム形に変えた構造から出発するエネルギー極小化をニュートン法で行う。ただし現在では対称的な構造の範囲内での極小化に限られ、独立な対称変数の数は1650である。立体構造エネルギー関数 E 。とその1次および2次微分係数はECEPPに基づいて新しく開発したプログラム(FEDER/HB4S)で計算する。エネルギー極小化の過程を制御するために立体構造エネルギー関数に距離拘束項、 $E_d = W \sum (a, b) w_a w_b (R_{ab} - R_{ab}^*)^2$ を加え、 $E = E_0 + E_d$ を極小化の標的関数にする。 R_{ab} はa番目の原子とb番目の原子の距離の計算値、 R_{ab}^* はX線構造での距離、 W は重みで極小化の繰り返し計算のなかで徐々に減少させ最終的に零にする。 w_a, w_b は原子毎の重みである。距離拘束項はX線構造からの急激な外れを防ぐ意味があるが、重みを変えることにより複数の異なる極小点を探索することも可能にする。

[酸素吸着のシミュレーション] O_2 が吸着するとヘムが平面形になり近位Hisとの配位結合が短くなる。酸素吸着による構造変化はヘム面が近位Hisのイミダゾール環に近づくことにより引き起こされると考え、酸素が吸着するヘムに対して配位結合の伸縮エネルギー項 $= 1/2k(R-R_0)^2$ の平衡長 R_0 を0.5Å短縮する。T型およびR型のデオキシヘモグロビン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に対して R_0 を短縮する摂動を加えた上で再度のエネルギー極小化を行いその結果の構造変化とエネルギー変化を酸素吸着によるものとみなしT型とR型との差を調べる。

3. 研究成果

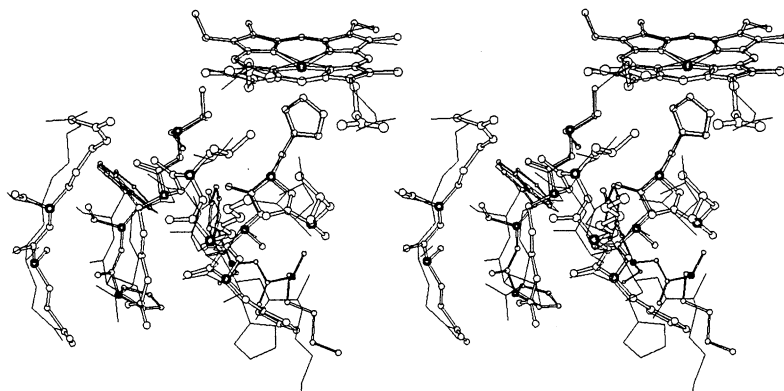
昨年度、T型およびR型のエネルギー極小構造をそれぞれ1つずつ求め(T_m, R_m)、酸素吸着による立体構造エネルギーの変化を計算したが、R型における α 鎖の酸素親和性がT型におけるそれよりも低くなりアロステリックモデルに矛盾する結果であった。本年

度その構造的要因を解析した結果、R型のエネルギー極小構造 R_m では、オキシヘモグロビンのX線構造に比べて $\alpha 1\beta 2$ 界面での両鎖の間の原子間距離が縮まり(図)、余分の水素結合が出来ていた(特に、Asp94 $\alpha 1$ -asp99 $\beta 2$)。このため $\alpha 1\beta 2$ の相互作用が強まり α 鎖のヘムが近位側へ動き難くなっていた。この難点を除く目的で、界面を構成する α および β 鎖のC-CD領域とF-FG領域に対して上記の距離拘束項の重みを増加してR型について2通りのエネルギー極小化を行い新しく2つの極小構造をえた(R'_m , R''_m)。3つのR型のエネルギー極小構造とX線構造の違いはほぼ同じである(表)。 R_m と R'_m の違い(rms)は4量体全体の比較で1原子当たり0.429 Å (α 鎖のみの違いは0.432 Å, β 鎖の違いは0.322 Å)で小さく、 R_m と R''_m の違いは1.008 Å (0.617 Å, 0.825 Å)、 R'_m と R''_m の違いは0.913 Å (0.455 Å, 0.781 Å)であり、やや大きい。今までに得たエネルギー極小構造、 T_m , R_m , R'_m および R''_m のエネルギー(kcal/mol)、X線構造からの動き(rms)と酸素吸着のシミュレーション(R_o を短縮してのエネルギー極小化)によるエネルギー変化(kcal/mol)を表に示す。()内は α 鎖および β 鎖の違い)。 α^L は酸素が吸着するサブユニットを示す。

[表]	(energy)	(rms difference)	$\alpha^L \alpha^L \beta \beta$	$\alpha \alpha \beta^L \beta^L$	$\alpha^L \alpha^L \beta^L \beta^L$
T_m	-5564.677	1.116 (0.779, 1.254)	5.268	5.880	11.122
R_m	-5412.955	1.478 (0.965, 1.388)	5.488	-1.204	4.232
R'_m	-5405.976	1.500 (1.025, 1.401)	6.135	-2.252	3.880
R''_m	-5389.146	1.553 (1.041, 1.403)	2.459	0.818	3.067

R'_m は構造および酸素親和性からみて基本的に R_m に似たものであるが、 R''_m は $\alpha 1\beta 2$ 界面の構造がよりX線構造に近く、 α 鎖 β 鎖共に T_m よりも酸素親和性が高い点でアロステリックモデルと一致するR型の構造である。以上の本年度の研究から、シミュレーションによる機能の評価の結果はエネルギー極小構造の違いに本質的に依存すると思われる。

[図] ヘム同士の重ね合わせで見る oxyhemoglobin のX線構造(wire)と R_m ($\alpha^L \alpha^L \beta \beta$) (ball-stick) の $\alpha 1\beta 2$ 界面の違い (Stereo drawing)。 α 鎖の残基番号 86-93, 139, 140、 β 鎖の残基番号 36, 37, 39, 40。



4. 発表・出版実績または予定

妹尾 平成六年度分子科学研究所研究会、94年12月 岡崎

妹尾、郷 Proteins, 投稿中

分 C B 7 施
 実 20.343
 許 80.000

素反応過程の経路と動力学機構の研究

Paths and Dynamical Mechanism 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

ニトレン類の各種素反応に関する研究との関連において、フォスフィニデンPHの気相反応の特性を明らかにすることを目的とする。本年度は、1重項イミドゲンNH(¹Δ)およびフォスフィニデンPH(¹Δ)のSiH₄に対する挿入反応とH原子引抜き反応について検討した。

2. 計算方法

反応経路の追跡は、UHF(励起状態)もしくはRHF(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(d)関数、MRD-CI計算ではDunning型の[5s3p1d]/[4s2p1d]/[2s]関数である。

3. 研究成果

1中心ジラジカルであるPH(¹Δ)は、Pπ電子軌道(x,y)の縮重のために、NH(¹Δ)の場合と同様に(1)閉核2配置型波動関数...[(x)²-(y)²]/√2 および(2)開殻型1配置関数...(x)(y)のいずれによっても記述できる。いわゆる挿入(協奏)反応には前者が関与し、後者はH原子引抜きなどのラジカル反応性の原因となる。ここではSiH₄との反応の経路をSCF計算によって追跡し、経路上でのCI計算によりE_{CI}に基づくエネルギー障壁高さの評価を行った。

3.1 NHのSiH₄との反応

(a) 挿入反応



SCF/6-31G(d)計算では遷移状態構造は得られなかった。この点は、CH₄への挿入反応(エネルギー障壁高さ28kJ/mol)と大きく異なっている。反応によるエネルギー低下は570kJ/molである。

(b) H原子引抜き反応



NH(³Σ-)の場合との比較において検討した。両者のUHF/6-31G(d)によるTS構造を図1に示す。

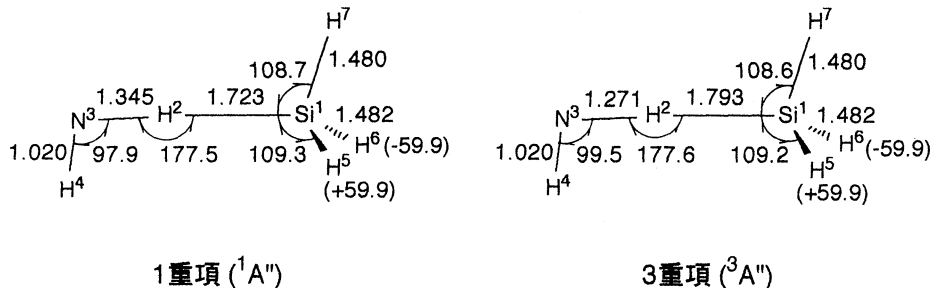


図1. NH(¹Δ)のH原子引抜き反応のTS構造

分 CCφ 施
 実 37,629
 許 40,000

○藤本 博、笛野博之、大石泰生、澤田義人、近井龍一、左藤眞市、小島正継、
 近藤 昇、千竈映郎（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的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、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求電子置換反応に応用した。また、アリルシランとカルボニル化合物の反応についても考察した。

2. 研究方法

分子軌道計算には Gaussian92 を使い、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) 分子の特定の領域に局在化し、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 $\phi_{oc}(\delta_r)$ と空反応性軌道 $\phi_{unoc}(\delta_r)$ で表現できる。

$$\delta_r = \sum_i^{oc} d_{i,r} \phi_i + \sum_j^{unoc} d_{j,r} \phi_j$$

$$\phi_{oc} = \sum_i^{oc} d_{i,r} \phi_i / \left(\sum_i^{oc} d_{i,r}^2 \right)^{1/2}; \quad \phi_{unoc} = \sum_j^{unoc} d_{j,r} \phi_j / \left(\sum_j^{unoc} d_{j,r}^2 \right)^{1/2}$$

この射影軌道のポテンシャルをそれぞれ電子供与能 λ_{oc} 、電子受容能 λ_{unoc} と定義すれば、次式で与えられる。

$$\lambda_{oc} = \sum_i^{oc} d_{i,r} \epsilon_i / \sum_i^{oc} d_{i,r}^2; \quad \lambda_{unoc} = \sum_j^{unoc} d_{j,r} \epsilon_j / \sum_j^{unoc} d_{j,r}^2$$

さらに、参照軌道自身のポテンシャル $\lambda(\delta_r)$ 、局所的化学ハード性 $\eta(\delta_r)$ は

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

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

で表され、射影軌道と参照軌道のエネルギー差から

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

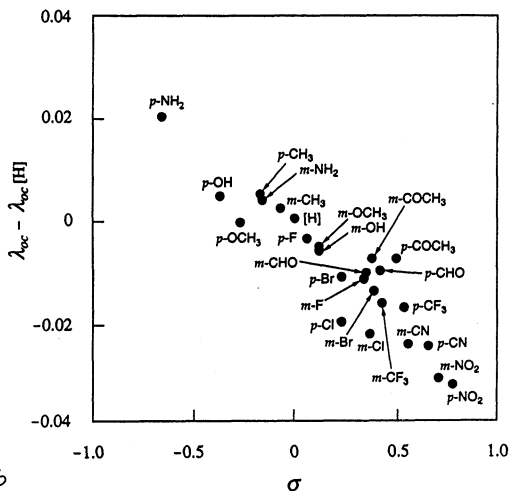


図1 Relation between λ_{oc} and σ

求電子置換反応を例に取り、置換基の種類と電子供与能 λ_{oc} との関係について調べた。RHF/STO-6Gで構造最適化した数種類のベンゼン置換体に対して反応中心となるベンゼン炭素の2p π 軌道を参照軌道とした。各種の置換ベンゼンの*m*-位、*p*-位が持つ λ_{oc} をHammettの σ に対してプロットしたものが図1である。 λ_{oc} と σ の間には概ね良好な直線関係が成立していることが確かめられた。

5配位遷移状態を経由すると考えられている有機ケイ素化合物の反応の一つとしてアリルフェニルシランとアルデヒド類の反応がある。4員環を含んだアリルフェニルシラシクロブタンを用いると、無触媒130度の反応条件下において反応が進行するが、4員環を含まないアリルフェニルジメチルシランを用いる場合では反応は進行しない。この反応性の違いを理解するために、モデルとして図2の反応の化合物の構造をRHF/6-31G*で最適化し、STO-3G基底により軌道の解析を行った。ケイ素原子の3p軌道をホルムアルデヒドが求核攻撃してくる方向に取り参照軌道とし、局所的酸ハード性と活性化エネルギーとの関係を図3に示した。C-Si-C結合角が小さくなりケイ素原子の局所的酸ハード性が小さくなるほど、すなわちそのルイス酸性が大きくなるほど、活性化エネルギーが下がり反応性が高くなることが示された。

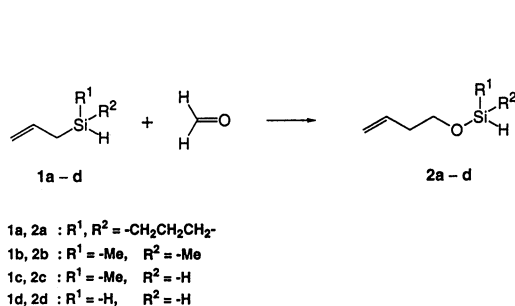


図2

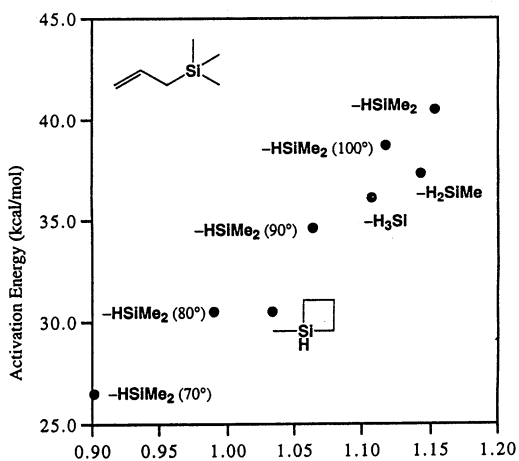


図3 Local Acidic Hardness (a.u.)

4. 発表、出版実績

- | | |
|----------------------|---|
| 近藤、笛野、藤本、牧野、中岡、青木、植村 | J. Org. Chem., 59,5254 (1994). |
| 千竈、笛野、藤本 | J. Phys. Chem. 印刷中 |
| 笛野、谷口、藤本 | 第10回化学反応討論会、1994年6月 八王子 |
| 藤本 | 第7回C ₆₀ 総合シンポジウム 1994年8月 名古屋 |
| 藤本 | 日本化学会第68秋季年会、1994年10月 名古屋 |
| 鈴木、笛野、藤本 | 日本化学会第68秋季年会、1994年10月 名古屋 |
| 鈴木、笛野、藤本 | 日本化学会第69春季年会、1995年3月 京都 |
| 坂田、藤本 | 日本化学会第69春季年会、1995年3月 京都 |
| 大本、澤田、笛野、藤本 | 日本化学会第69春季年会、1995年3月 京都 |

光化学反応機構に関する量子化学的研究

分	CC1 施
実	75,436
許	75,200

Quantum Theoretical Research on Photochemical Reaction Mechanism

(千葉大薬) ○津田 穰、笈川節子、畑 晶之、西田理恵、
牧山 稔、二木紀行、堀 栄治、横坂公映

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法及び半経験的MO法(MNDO法)を用い、分子研ライブラリプログラムGAUSSIAN 92及びMOPAC 7.0を使用した。

3. 研究成果

(1) カーボン原子による気相結晶成長[3, 6, 9]

ダイヤモンド再構成(001)面Sbステップ成長過程ではタイプIとタイプIIという2種類のSbステップ構造が交互に現れるということを本センターレポートNo. 13に報告した。この2つの構造はSTM像にどのような形で映し出されるのだろうか？この点についての予測を行った。計算にはMNDO法を用い、表面移動に伴う構造変化及びポテンシャルエネルギー変化を計算した。これらの計算を行う際、結晶表面の性格を表すため、*adatom*と最上層ダイマー原子以外の下層原子は全て、その結晶格子の位置に固定した。

タイプI、タイプII構造は共にエネルギー極小構造であるが、成長条件下でSbステップのダイマーが表面移動して構造が変わるならば、それがSTM像に現れるはずである。まず、タイプIのダイマーが移動する機構について調べた。モデル分子系にはC₆₀H₄₂を用いた。そのポテンシャルエネルギー変化を図1(I)に示す。(II)、(III)は、1個の*adatom*がダイマー列に沿う方向に移動する際に生ずるポテンシャルエネルギー変化をそれぞれMNDO法、*ab initio*法で求めたものであり、これらはセンターレポートNo. 14, 15で既に報告したものである。A, B, S, Pは、それぞれ最安定構造、2番目に安定な構造、遷移状態の構造、ポテンシャル超曲面上のピークの構造を示し、AとBとの高さを合わせ全体をスケールし直してある。タイプI構造(a)からダイマーが成長方向に移動すると、(b)、(c)の2つのポテンシャルエネルギー障壁を越えて(d)で1個のダイマーと1個のミッシングダイマーが生成する。このポテンシャルエネルギー障壁は、結晶成長時に起こる1個の*adatom*のマイグレーションに必要なエネルギーよりも非常に高いため、エピタキシャル成長条件下では、タイプIIは安定に存在し、そのままの形でSTM像が観察できると結論される。

タイプII構造の場合についても同様に調べた。計算に使用したモデル分子系はC₁₀₀H₆₆である。このポテンシャルエネルギー変化を図2(I)に示す。(II)、(III)は図1と同様である。タイプII構造(a)から成長方向に移動すると、2つのポテンシャルエネルギー障壁(b)、(d)を越えて、(c)でダイマー核と1個のミッシングダイマーが生成されて、(a)よりもさらに安定化する。(a)から(c)に移動する際の活性化エネルギーは、1個の*adatom*がダイヤモンド(001)面のテラス面のダイマー列に沿った方向に移動するのに必要な活性化エネルギー(図2(II))とほぼ同じである。さらに成長方向に移動すると、非常に大きなポテンシャルエネルギー障壁が生じ、これを越えると(o)で3個の連続したミッシングダイマーとダイマー核が生成する。したがって、クラスターが(c)からさらに移動して、2個以上連続したミッシングダイマーが生成されることはない、と結論される。以上の結果から、タイプII構造から1個のミッシングダイマーがSbステップの成長端に安定に生成するので、これを伴う形のSTM像が観察されると予測される。ダイヤモンド(001)面ではまだ実験が行われていないが、Si(001)面の低温MBE成長のSTM像には、Sbステップの成長端に1個のミッシングダイマーが存在しているものとそうでないものが見られる。この実験結果は、本研究で行った予測を実証しているものと考えられる。

(2) ダイヤモンド(001)面における光照射効果[2, 5]

半導体表面に光を照射すると、表面に吸着した原子の表面拡散が活発になるといわれているが、そのメカニズムは明らかでない。結晶表面に照射された光のエネルギーはどのようなメカニズムで吸着原子の表面拡散のエネルギーに

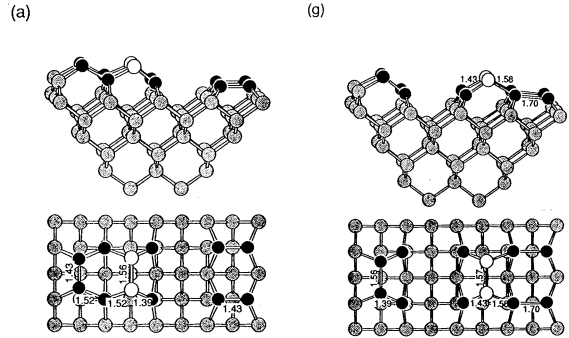
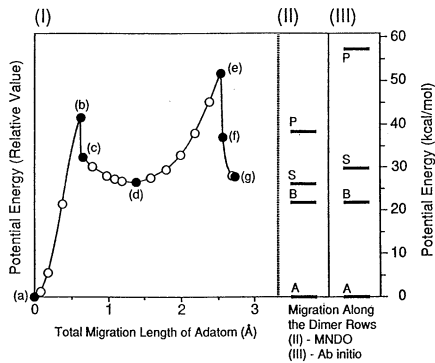


図1. タイプIダイマーの移動に伴うポテンシャルエネルギー変化および構造変化。モデルが大きいのでH原子は省略した。

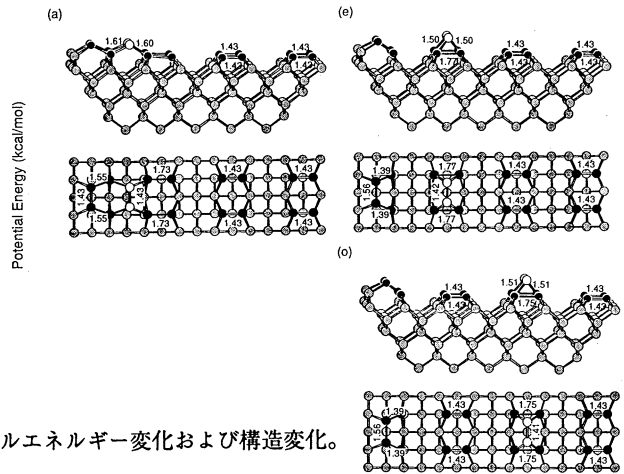
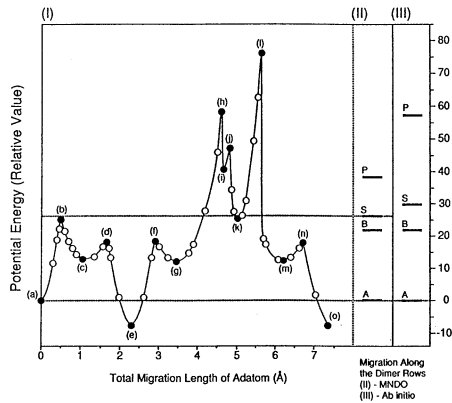


図2. タイプIIダイマーの移動に伴うポテンシャルエネルギー変化および構造変化。モデルが大きいのでH原子は省略した。

転化されるのであろうか。我々はこれまで、ダイヤモンドの再構成(001)面との吸着原子の表面拡散は、adatomと表面との相互作用によって生ずる結晶表面のポテンシャルエネルギーに支配されることを明らかにした。もし、光照射によってAdatom Migration Enhancementが起こるのであれば、表面の相互作用ポテンシャルが光励起によって変わるはずである。この問題について研究を行った。計算にはMNDO法を用い、ポテンシャルエネルギー超曲面上の極小点及び遷移状態の構造をエネルギー勾配法により最適化することで決定した。遷移状態からは反応経路を決定した。計算に使用したモデルはC16H16である。これらの計算を行う際、結晶表面の性格を表すため、adatomと最上層ダイマー原子以外の下層原子は全て、その結晶格子の位置に固定した。

半導体結晶に光を照射すると電荷の分離が起こって電子と空孔を生ずるが、このとき表面準位が関与するエネルギーバンドの湾曲により、n型半導体の表面は正に、p型半導体の表面は負に帯電すると考えられる。そこで、光照射中、正及び負に帯電している表面とadatomとの相互作用によって生ずる結晶表面のポテンシャルエネルギーを計算した。まず表面が正に帯電している場合から報告する。この結果を図3に示す。adatomがA+の位置にあるとき、adatomは、ダイマーと三員環構造を形成して最も安定な構造となる。ここから移動が起こるとCを経由し、最初の遷移状態S+を経てDで一旦安定化する。さらに移動が起こると2番目の遷移状態の構造Eを経てB+で安定化する。B+からは、B+→E→D→S+→C→A+と移動する。この最低エネルギー経路におけるポテンシャルエネルギー変化を図4(I)に示すが、この過程の律速段階に要する活性化エネルギーは、A+からDに移動するのに必要な約14kcal/molであり、表面が電氣的に中性な状態における活性化エネルギー(約26kcal/mol)よりもかなり小さい値であるので、「n型半導体に光照射すると、原子の表面拡散が起こりやすくなる」と結論できる。次に表面が負に帯電している場合を報告する。その

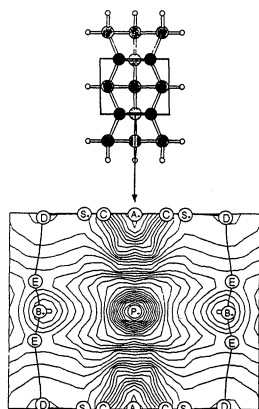


図3. 表面が正に荷電した場合におけるポテンシャルエネルギー変化のマップ。

図5. 表面が負に荷電した場合におけるポテンシャルエネルギー変化のマップ。

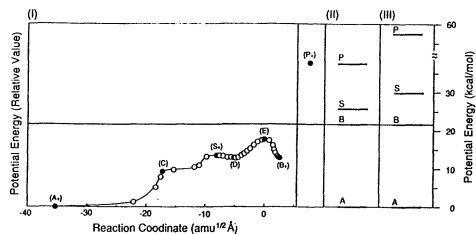
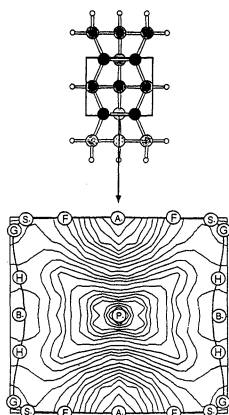


図4. (I)表面が正に荷電した場合におけるポテンシャルエネルギー変化。(II)(III)表面が電的に中性な場合におけるポテンシャルエネルギー変化(IIIはab initio法により決定)。

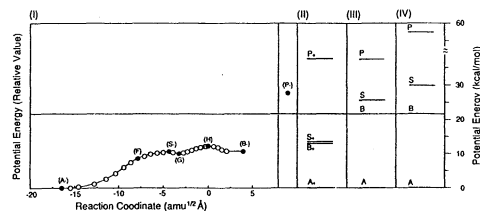


図6. (I)表面が負に荷電した場合におけるポテンシャルエネルギー変化。(II)表面が正に荷電した場合におけるポテンシャルエネルギー変化。(III)(IV)表面が電的に中性な場合におけるポテンシャルエネルギー変化(IVはab initio法により決定)。

結果を図5に示す。adatomがA-の位置にあるとき、adatomは、ダイマーと三員環構造を形成して最も安定な構造となる。ここから移動が起こるとFを経由し、最初の遷移状態Sを経てGで一旦安定化する。さらに移動が起こると2番目の遷移状態の構造Hを経てB-で安定化する。B-からは、B-→H→G→S→F→Aと移動する。この最低エネルギー経路におけるポテンシャルエネルギー変化を図6(I)に示した。この過程の律速段階に要する活性化エネルギーは、A-からGに移動するのに必要な約11kcal/molであり、電的に中性な状態及びn型半導体に照射した場合の活性化エネルギーよりも小さい値である。これより、「p型半導体に照射すると、原子の表面拡散が起こりやすくなる」ことが解った。以上より、「半導体表面に照射すると、原子の表面拡散が起こりやすくなるメカニズム」が明らかとなった。

(3)化学増幅レジストの分解反応 [4, 12]

エンドキャップされたpoly(phthalaldehyde)と, triphenylsulfonium hexafluoroarsenateやdiphenyliodonium hexafluoroarsenateといった酸発生剤との構成物は、以前からポジ型の光レジストとして知られているが、最近poly(4-trimethylsilylphthalaldehyde)とtriphenylsulfonium trifluoromethylsulfonateとで構成されるレジストによるドライエッチプロセスが提案された。poly(phthalaldehyde)自身が200℃で熱分解するのに対し、トリフェニルスルホニウム塩を含むレジストは、100℃で熱分解される。このことは、分解過程において酸触媒による寄与が大きいことを示唆している。この、プロトン付加によるpoly(phthalaldehyde)の分解反応機構について研究を行った。計算にはMNDO法を用い、ポテンシャルエネルギー超曲面上の極小点及び遷移状態の構造をエネルギー勾配法により最適化することで決定した。遷移状態からは反応経路を決定した。

計算に使用したモデルを図7に示す。poly(phthalaldehyde)の分解反応は、酸触媒から供給されたプロトンがpoly(phthalaldehyde)の酸素原子と結合することにより開始される。poly(phthalaldehyde)の中央部分においては、プロトンが付加する箇所が2箇所(12, 17)存在する。それぞれの酸素原子にプロトンが結合したときのエネルギーを比較すると、12に結合した構造の方がわずかに安定(0.4kcal/mol)であった。100℃におけるボルツマン分布計算の結果、ほぼ同程度存在することがわかった。12にプロトンが結合すると、まず主鎖(12-13間)が切断され、2種の構造が得られる。

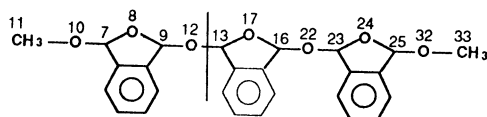


図7. poly(phthalaldehyde)の主鎖にプロトンが結合した場合のモデル。

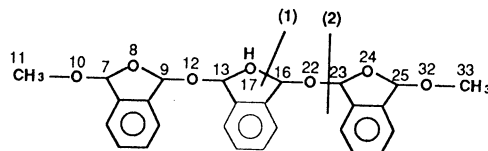


図8. poly(phthalaldehyde)のリングにプロトンが結合した場合のモデル。

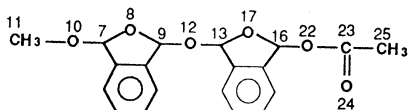


図9. poly(phthalaldehyde)の末端部分。

末端にOH基を持つ構造(12より左)は、末端のOH基がプロトン化されて水分子として脱離し、その後は、zipper reactionによりphthalaldehydeが順に脱離していく。もう一方の構造(13より右)は、zipper reactionにより順に脱離していく。この反応の律速素過程における活性化エネルギーはphthalaldehydeのリングの開環をするときに必要な11.6kcal/molである。17にプロトンが結合したときの分解反応は、図8に示すように、まずリング(16-17間)が開裂し(1)、次いで主鎖(22-23間)が切断され(2)、2種の構造が得られる。リング(16-17間)が開裂している構造(22より左)は17のOH基がプロトン化されて水分子が脱離し、9-12間が切れてphthalaldehydeが脱離する。その後は zipper reactionによりphthalaldehydeが順に脱離していく。この反応の律速素過程における活性化エネルギーは主鎖(22-23間)が切断されるときに必要な11.6kcal/molである。

次に、アセチル基で終端されたpoly(phthalaldehyde)の末端から起こる分解反応について考える。使用したモデルを図9に示す。poly(phthalaldehyde)の末端においては、プロトンが付加する箇所が3箇所(17, 22, 24)存在する。それぞれの酸素原子にプロトンが結合したときのエネルギーを比較すると、24に結合したときが一番安定であった。100℃におけるボルツマン分布計算の結果、この構造が圧倒的に多く存在することがわかったので、この構造における分解反応のみを考えた。24にプロトンが結合すると、末端が酢酸として脱離する。その後は、zipper reactionによりphthalaldehydeが順に脱離していく。この反応の律速素過程における活性化エネルギーはphthalaldehydeのリングの開環をするときに必要な11.6kcal/molである。

以上より、いずれの場合も反応の律速素過程における活性化エネルギーは小さく、熱分解温度よりもかなり低い温度で分解反応が起こるといふ実験結果を支持するものとなった。

4. 研究発表

- [1] 津田、笈川、畑、他：J. Photopolym. Sci. & Technol., **7**, 483 (1994)
- [2] 津田、笈川、畑、他：Applied Surface Science, **79/80**, 255 (1994)
- [3] 津田、笈川、畑、他：電気学会電子材料研究会、1994年7月東京
- [4] 津田、笈川、畑、西田：応用物理学会秋季年会、1994年9月名古屋
- [5] 津田、笈川、畑、他：応用物理学会秋季年会、1994年9月名古屋
- [6] 津田、笈川、畑、他：分子構造総合討論会、1994年9月東京
- [7] 津田、笈川、他：Control of Semiconductor Interfaces, pp221 (1994)
- [8] 津田、笈川、畑、他：Proceedings of the 7th Symposium on Plasma Science for Materials, Jun. 16-17, 1994, Tokyo, pp101 (1994)
- [9] 津田、笈川、畑：日本結晶成長学会誌, **21**, S57 (1994)
- [10] 津田、笈川、他：Phys. Review B **50**, 14999 (1994)
- [11] 津田、笈川、他：J. Mol. Str. (THEOCHEM), **310**, 287 (1994)
- [12] 津田、笈川、畑、西田：J. Amer. Chem. Soc., 準備中

分 CC2 施
実 519,581
許 520,000

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、中嶋 隆人、吉本 正美、森田 裕史、安田 耕二、
小川 博司、高島 一、田中 陽子、長谷川淳也、池田 啓二、今村 稔、田中 真司、藤田 太郎、
杉本 豊成、福西 快文、C. C. Ballard、森川 良忠

1. 研究目的・内容

本課題で行った研究の中から次の8つのテーマについてその結果を報告する。

- (1a) フェロセンの励起状態に関する研究
- (1b) ポルフィンの励起状態に関する研究
- (1c) MgO, ZnO表面でのギ酸の分解反応に関する研究
- (1d) Ag表面上のエチレンの部分酸化反応に関する研究
- (1e) 表面増強ラマン散乱の電子的発現機構に関する研究
- (1f) Ni(CO)₄の励起状態と光分解反応に関する研究
- (1g) スピン軌道相互作用を含めたNMR化学シフトに関する研究
- (1h) Car-Parrinello法によるシリコン表面上でのアセチレンの化学吸着に関する研究

2. 研究方法・計算方法

- (2a, b, f) SAC/SAC-CI法(SAC85プログラム)を用いた。
- (2c) クラスタモデルを用いた。反応経路はHF法により最適化した(HONDO7プログラム)。
- (2d) Dipped Adcluster Model(DAM)を用いた。反応経路はHF法により最適化し、エネルギーはMP2法により求めた(Gaussian92プログラム)。
- (2e) time-dependent HF法により分極率を計算し、差分法によりその微分を求めた。
- (2g) ab initio UHF法によりスピン軌道相互作用を計算する方法を開発し、これを利用して有限摂動法により磁気遮蔽定数を計算した。
- (2h) 密度汎関数理論における一般化密度勾配近似に基づいて計算した。

3. 研究成果

(3a) フェロセンの励起状態に関する研究: フェロセン(FeC₁₀H₁₀)の励起状態およびイオン化状態をSAC-CI法を用いて研究した。表1に励起エネルギーの計算値と実験値を示す。最低励起状態および第2励起状態への励起エネルギーは実験値とよく一致しており、それらは金属内のd-d遷移であると帰属される。これらの励起状態はΔSCFによっても同様の帰属がなされているが、励起エネルギーの実験値との一致は不十分であり、我々の方法によって初めて信頼性の高い結果を与えることができた。図1にフェロセンのイオン化スペクトルの計算値と実験結果の対応を示す。第1, 第2イオン化は、それぞれ、Feのd_{xy}軌道(Cp環と平行)とd_{z2}軌道(Cp環方向に向いている)からのイオン化であると帰属される。これらのイオン化状態はKoopmansから大きく外れておりSCFでは得られない描像である。他のスペクトル位置も実験スペクトルをほぼ再現している。

表1 フェロセンの励起エネルギー

Excitation	Nature of excitation	SAC-CI	exptl. ^a	Δ SCF ^b
e ₂ ''→e ₁ '	3d _{xy,x2-y2} →3d _{xz,yz}	2.78	2.70	1.64
a ₁ '→e ₁ '	3d _{z2} →3d _{xz,yz}	2.96	2.98	1.76
			3.82	2.70
a ₁ '→e ₁ '	3d _{z2} →3d _{xz,yz}	4.80	4.67 - 5.17	
e ₂ '→a ₁ '	cp-ring π ₂ →4s	6.45	6.20	5.57
e ₁ '→a ₁ '	cp-ring π ₂ →4s	6.67	6.44	5.91
e ₁ '→a ₂ '	cp-ring π ₂ →cp-ring σ	7.67		
e ₂ '→a ₁ '	cp-ring π ₂ →4s	10.22		
e ₁ '→a ₁ '	cp-ring π ₂ →cp-ring σ	12.47	12.4	
e ₁ '→e ₁ '	cp-ring π ₂ →cp-ring σ	12.51		
e ₁ '→a ₂ '	cp-ring π ₂ →4p	12.73		

a) Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc., 93, 3603 (1971).

b) M.-M. Rohmer, A. Veillard, M. H. Wood, Chem. Phys. Letters, 29, 466, (1974).

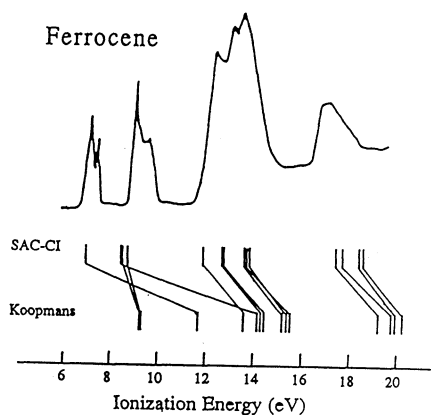


図1 フェロセンのイオン化スペクトル

(3b) ポルフィンの励起状態に関する研究: Free Base Porphin(FBP)、C₂₀N₄H₁₄の励起状態とイオン化状態に関する研究を行った。表2に気相中で観測された電子スペクトルを、SAC-CI法により同定した結果を示す。理論で得たスペクトルは実験の吸収スペクトルを、励起エネルギーおよび吸収強度について良好に再現している。励起エネルギーの平均誤差は0.12eVである。近年、FBPの電子スペクトルにおいて特徴的なQ,B帯に関して、Goutermanによる4軌道モデルを採用した計算結果が数例報告されている。我々はQ帯については、4軌道モデルの妥当性を裏づける結果を得た。しかし、B帯については、このモデルを崩す電子励起配置の存在が明らかになり、B帯の帰属についての新たな提案を行った。これらの吸収帯の記述にはσ電子の相関が重要であることを示した。M,N,L帯については定量的な非経験的計算は報告されておらず、新たにSAC-CI法による帰属に成功した。

以上の結果は、フェロセンやポルフィンといった中規模分子の励起状態においても、SAC-CI理論が有効であることを示している。

表2 ポルフィンの励起状態の励起エネルギーおよび遷移強度

state	SAC/SAC-CI		nature	excitation energy	oscillator strength	excitation energy	MRSDσπCI ^b CASPT2F ^c	
	main configuration (C>0.3)						excitation energy ^a	
1B3u	0.73 (5b1u → 4b2g)-0.61 (2au → 4b3g)		π-π*	1.91	3.82×10 ⁻³	1.98 Qx	1.97	1.70
1B2u	-0.70 (2au → 4b2g)-0.66 (5b1u → 4b3g)		π-π*	2.37	7.41×10 ⁻³	2.42 Qy	2.40	2.26
1B1g	0.93 (3b3g → 4b2g)		π-π*	3.68				
2B3u	-0.64 (2au → 4b3g)+0.52 (4b1u → 4b2g)-0.43 (5b1u → 4b2g)		π-π*	3.69	1.29	3.33 B	3.41	2.91
2B2u	0.66 (5b1u → 4b3g)-0.63 (2au → 4b2g)-0.25 (4b1u → 4b3g)		π-π*	3.89	2.32	3.65 N	3.24	3.04
1B2g	0.94 (8ag → 4b2g)		π-π*	4.24				
3B3u	0.76 (4b1u → 4b2g)+0.33 (2au → 4b3g)-0.40 (5b1u → 4b2g)		π-π*	4.35	1.33	4.27 L		
1Au	-0.93 (7b2u → 4b2g)		π-π*	4.36				
2A _g	0.88 (3b3g → 4b3g)-0.32 (2au → 3au)		π-π*	4.41				
1B3g	0.94 (8ag → 4b3g)		π-π*	4.55				
3B2u	0.89 (4b1u → 4b3g)		π-π*	4.67	0.450	4.67 L		
1B1u	0.93 (7b2u → 4b3g)		π-π*	4.67	7.73×10 ⁻³			
2B1g	0.91 (2au → 6b1u)		π-π*	4.85				
3A _g	-0.86 (2au → 3au)-0.35 (3b3g → 4b3g)		π-π*	4.92				
3B1g	0.66 (2b3g → 4b2g)+0.65 (3b2g → 4b3g)		π-π*	5.31				
4B2u	0.90 (3b1u → 4b3g)		π-π*	5.44	0.285	5.50 M		
4A _g	0.86 (3b2g → 4b2g)-0.31 (2b3g → 4b3g)		π-π*	5.46				
4B3u	-0.93 (3b1u → 4b2g)		π-π*	5.57	0.417			

^a L. Edwards, D.H.Dolphin, M. Gouterman and A.D. Adler, J.Mol.Spectr. 38 (1971) 16. ^b Y. Yamamoto, T. Noro and K. Ohno, Intern.J.Quantum Chem. 42 (1992) 1563. ^c M. Merchán, E. Orf and B.O. Roos, Chem.Phys.Letters 226 (1994) 27.

(3c) MgO, ZnO表面でのギ酸の分解反応に関する研究： 蟻酸分子は種々の金属酸化物表面で分解反応を起こしCOとH₂OもしくはCO₂とHを生成する。これらの表面では蟻酸は蟻酸アニオンとプロトンに解離吸着して存在している。蟻酸アニオンの分解反応のメカニズムと解離水素の挙動について研究した結果を報告する。計算方法はどれもクラスターモデルを用い、外側の格子点には相当する点電荷をおいて表面の静電場を表現した。

蟻酸分子はMgO表面上において室温で解離吸着し、図2に示す様なブリッジング型とバイデンテイト型の蟻酸アニオンを生成すると推定されている。分子状吸着した蟻酸分子に関する実験的報告はないが、我々の結果では蟻酸分子は図3に示すようにシス型又はトランス型の構造でMg-O表面に吸着し、約10kcal/mol安定化する。吸着した蟻酸分子から水素が解離し、蟻酸アニオンと表面O-H吸着種を生成するが、その活性化エネルギーはシス型とトランス型ともに約34kcal/molであった。生成物である蟻酸アニオンの吸着構造を最適化した結果、ブリッジング型で36kcal/mol、バイデンテイト型で12kcal/molの安定化を得た。従って、MgO表面上ではブリッジング型の蟻酸アニオンがより安定に存在していると考えられる。さらに表面分子軌道の解析から、蟻酸アニオン吸着種は隣接する表面O原子を活性化することが示されたが、この事は触媒反応を考える上で注目すべき事である。

次に、MgO表面でのプロトン移動と蟻酸アニオンの及ぼす効果を検討した。金属表面においてH原子が移動することは知られているが、金属酸化物表面のプロトンは表面O原子と局所的な強い結合を形成するため、表面上の移動は困難となる。実際、MgO表面上ではO上のプロトンが他方のO原子へと移動するには約94kcal/molのエネルギーを要する。蟻酸アニオン吸着種はこのプロトンの移動におけるエネルギーを約44kcal/molに半減させるが、この過程では、先に述べた蟻酸アニオンによる表面O原子の活性化が大切な役割を果たしている。このように、蟻酸アニオンと水素の吸着系では水素のみの場合に比べてプロトン移動が比較的容易であることが示唆される。

MgO表面では、吸着した蟻酸アニオンから一酸化炭素と水分子が生成する脱水素反応のみが選択的に進行することが報告されている。しかしながら、理論的研究の結果は、フラットな表面に吸着した蟻酸アニオンの分解には大きなエネルギーバリアーが必要であることを示している。我々は、O原子の欠損した表面がこの分解反応に関与していると考えており、このメカニズムの検討を進めている。

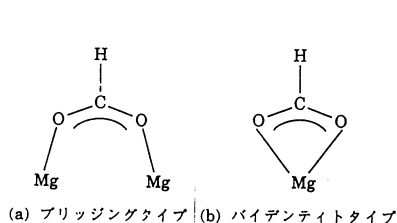


図2 蟻酸アニオンの吸着構造

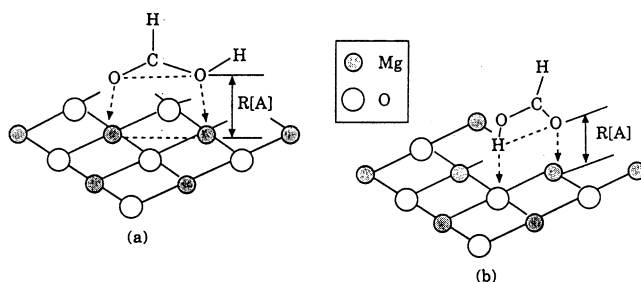


図3 MgO表面上での分子状吸着。(a)はシス型、(b)はトランス型

(3d) Ag表面上のエチレンのエポキシ化反応に関する研究：銀表面上には分子状と原子状の吸着酸素の両方が存在することが知られている。これまで、分子状吸着酸素が部分酸化に対する活性種で原子状吸着酸素は完全燃焼を引き起こすと考えられてきた。しかし、分子状吸着酸素が活性種の場合の最大選択率(6/7)を越える実験結果が報告されたため、原子状吸着酸素が活性種であるという立場もある。このように、この触媒反応は活性種が何であるかさえわかっておらず、そのメカニズムの解明には全く至っていない。そこで本研究では表面-吸着分子相互作用のモデルとして、Dipped Adcluster Model(DAM)を用いて両方の吸着種の反応性について考察した。まず、分子状吸着酸素による反応では図4のようなエネルギーダイアグラムが得られた。金属バルクから電子を受け取った吸着酸素は端の酸素原子に大きなスピンを持っており、反応性が高いことが示唆される。この吸着酸素種に対して様々なエチレンの近付き方を検討した結果、図中に示すような非対称な近付き方が最も有利であることがわかり、端の炭素原子に大きなスピンを持った中間体が求まった。このエチレン吸着に対するバリアは 11.3kcal/mol である。中間体から新たなC-O結合が生じるとエチレンオキไซด์が、一方、水素原子の転位が起こると完全燃焼が起こり易い中間体(図中アセトアルデヒド中間体)が生成する。エチレンオキไซด์生成に対するバリアが 1.8kcal/molであるのに対し、水素原子の転位に対するバリアは71.5kcal/molであることから、この反応では高い選択性でエチレンオキไซด์が優先することがわかる。またエチレンオキไซด์生成に対しては銀表面がない場合のバリア52.9kcal/molに対して反応全体を通して大きなバリアは存在せず銀触媒が反応がスムーズに進行させていることがわかった。

一方、原子状吸着酸素による反応を図5に示す。この反応でのエチレン吸着に対するバリアは1.5kcal/molであり、中間体では端の炭素原子が大きなスピンを持っている。エチレンオキไซด์へ向かう経路では、生成物がニュートラルであることから、構造変化と同時に吸着種から金属へ電子移動が起こっていると考えられる。吸着種が電子をもっている状態(n=1)と金属バルクへ電子を返した状態(n=0)の構造変化に対するポテンシャルカーブを求めると、n=1では中間体から単調に不安定化し、n=0では生成物に向かって単調に安定化する。それらの交点からバリアは36.3kcal/molと求まった。競争反応となる水素原子移動過程のバリアは39.1kcal/molと求まり、これら二つのバリアに大きな差がないことがわかる。つまり、原子状吸着酸素は選択性が低く、完全燃焼も多く引き起こすことがわかった。この原子状吸着酸素による反応が部分酸化反応の選択率が 6/7 を越える理由であり、この選択性を上げることが今後の触媒設計の重要な課題である。

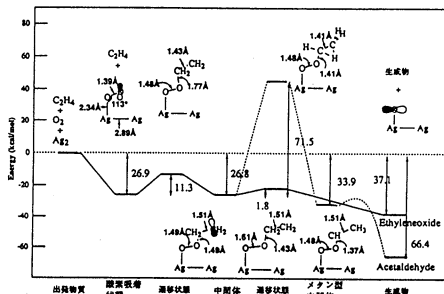


図4 分子状吸着酸素による反応

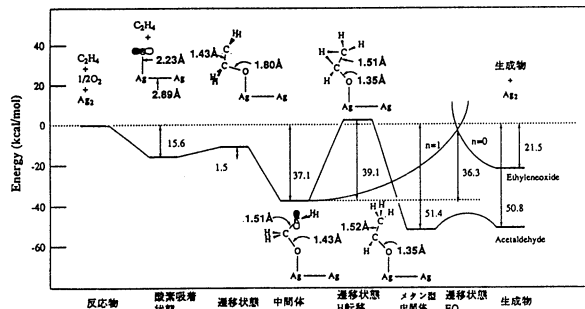


図5 原子状吸着酸素による反応

(3e) 表面増強ラマン散乱の電子的発現機構に関する研究: 表面増強ラマン散乱(SERS)は、気相中に比べて吸着系でラマン強度が $10^4 \sim 10^6$ 倍に増大される現象である。このSERSの発現には、電磁気的效果と共鳴効果が重要であると考えられている。しかし、SERSは表面一分子一光が関与する複雑な過程であるため、定量的に取り扱った理論的研究は存在せず、その電子的機構は明かではない。本研究では、吸着系の動的分極率をtime-dependent HF法により計算し、差分によりラマン強度を計算した。図6は、 Ag_{10} クラスターに吸着したCO分子と気相中のCO分子のC-O伸縮振動に対するラマン強度である。横軸は、入射光のエネルギーである。気相CO分子の強度は入射光に依存せず、またその値も小さい。一方、吸着分子では2.23eVにピークが見られる。これは、 Ag_{10} -CO間の相互作用により生じた準位による共鳴ピークである。しかし、この共鳴に関与する励起状態では、 Ag_{10} -CO間に大きな電子移動を伴っておらず、従来のCT励起による共鳴機構は正しくないことが示された。図6中の一点破線は、励起状態の寿命を66fsとして計算した結果であり、ピーク位置での強度も有限値となる。そして、この系では気相分子より 10^7 倍程度増強されることがわかる。更に、図6にはCO/ Ag -filmのラマン強度に対して入射波長を変えて測定した実験スペクトルも示した。実験スペクトルは550nm(2.25eV)付近にピークが見られ、 Ag_{10} CO系の計算結果とよく一致している。次に、 Ag_2 CO系を用いてラマン強度に対するAg-C距離依存性を調べた(表3)。ラマン強度は、距離が増加するにしたって急激に減少し、10Åでは気相CO分子の値に近付いている。このことから、SERSの発現には表面一分子間相互作用が不可欠であり、従来の電磁気的機構でも説明できないことがわかる。更に、 K_2, MgO 上では $10^5 \sim 10^9$ 倍程度の増大が見られるが、 Pd_2 上では10倍程度であるということも見いだした。

表3 Ag_2 CO系の分極率(FDP)とラマン強度(SPD)のAg-C距離依存性

System	R (Å)	$\omega = 1.0$ eV		$\omega = 1.5$ eV		$\omega = 2.0$ eV		$\omega = 2.5$ eV	
		FDP	SPD	FDP	SPD	FDP	SPD	FDP	SPD
Ag_2 CO	2.0	228.6	6.52(+3)	442.7	5.85(+5)	819.4	2.81(+3)	147.2	1.84(+3)
	5.0	131.7	1.56(+2)	143.9	1.75(+2)	166.7	2.17(+2)	214.4	3.10(+2)
	10.0	125.2	9.90(+1)	137.8	1.04(+2)	161.8	1.13(+2)	213.5	1.36(+2)
CO		12.3	8.58(+1)	12.4	8.73(+1)	12.5	8.94(+1)	12.5	9.21(+1)
Ag_2		117.8		130.6		155.1		208.2	

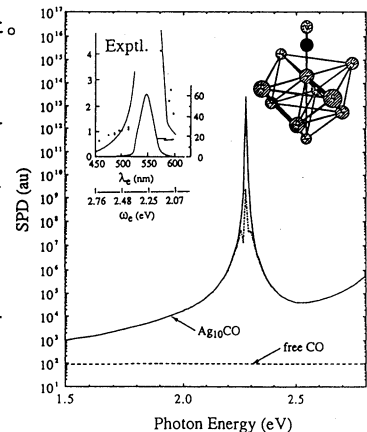
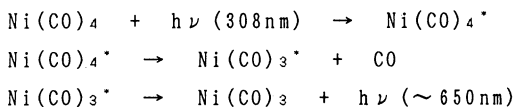


図6 Ag_{10} 上のCOのラマン強度の入射光エネルギー依存性

(3f) $Ni(CO)_4$ の励起状態と光分解反応に関する研究: $Ni(CO)_4$ は、XeClレーザー(308nm)により一つのCO分子を解離し、それに伴って650nm近傍の発光スペクトルが観測される。この反応に対して次の機構が提案されている。



本研究では、SAC-CI法を用いて、この光化学反応過程における $Ni(CO)_4$ の基底及び励起状態の電子構造を精密に求め、それに基づいて解離及び発光の詳細な電子的メカニズムを明らかにする。図7は、SAC-CI法により求めた $Ni(CO)_4$ の吸収スペクトルと実験のスペクトルを示している。ピークの位置・強度ともに実験スペクトルと良く一致しており、我々の計算

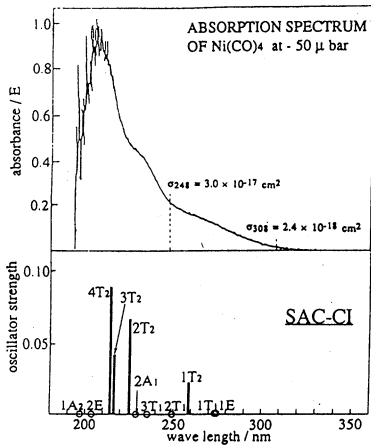


図7 Ni(CO)₄の吸収スペクトル

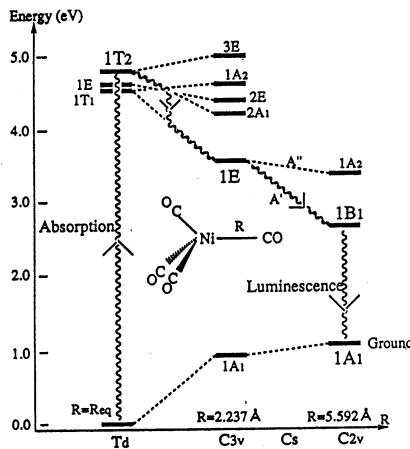


図8 Ni(CO)₄の分解過程のポテンシャルカーブ

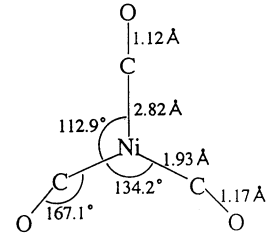


図9 Ni(CO)₃の最低励起状態(1A')における最安定構造

方法の信頼性が確認できる。図には禁制な状態(T₂状態以外)の位置も示した。ここで1, 2, 4T₂状態の主配置は、Ni-CO間の反結合性軌道への励起であり、これらの励起状態ではNi-CO間の結合が弱まることがわかる。また、3T₂状態の主配置は、CO分子のRydberg軌道への励起である。光分解に用いられるレーザー光(308nm)は、1T₂状態への吸収帯のテールにあたり、光分解はこの1T₂状態から始まることが予想される。

図8は、Ni(CO)₄の一つのNi-CO結合長のみを変化させた場合のポテンシャル曲線である。1T₂状態は、T_dからC_{3v}に変化すると1A₁状態と3E状態に分裂する。このうち、1A₁状態のカーブはNi-CO結合に対して反発的であり、COの解離を導くことがわかる。1T₁状態から分裂した1E状態も反発的なカーブを与えている。解離過程において1A₁状態は、非断熱遷移により1E状態となる。これらの励起状態のカーブから導かれる分離系は、Ni(CO)₃^{*}+COである。すなわち、COは基底状態で、Ni(CO)₃が励起状態(1E)である。

Ni(CO)₃^{*}の構造はJahn-Teller変型により、図9のような構造となる。この構造における最低励起エネルギー(1A')は1.54eVであり、実験による発光ピーク(1.90eV)と対応している。また、実験の発光スペクトルは幅が広く(約0.8eV)、これは1A'状態の様々な振動単位からの遷移に由来していると考えられる。

(3g) スピン軌道相互作用を含めたNMR化学シフトに関する研究: 重ハロゲン原子に隣接する核のNMR化学シフトにはスピン軌道相互作用(LS)が重要な役割を果たすと考えられている。しかし、これを理論的に取り扱った研究は少なく、これまで半経験的計算が行われているに過ぎない。今回我々は、ab initio UHF法を用いてこれを取り込んだNMR化学シフトの計算を行った。UHF波動関数は一重項と三重項の混合状態を表すので、LSを摂動の一次の寄与まで取り込むことが出来る。まず、計算方法の信頼性を確かめるため、ハロゲン化水素の¹H化学シフトの計算を行った。結果及び実験値との比較を図10に示す。LSなしの結果に比べて、LSを考慮した結果は、特にHBrやHI分子の場合に大きく高磁場シフトし、実験値とも非常によく一致している。これは、これまでの半経験的計算と比較しても優れた結果であり、スピン軌道相互作用の重要性とともに我々の方法の信頼性が確認された。

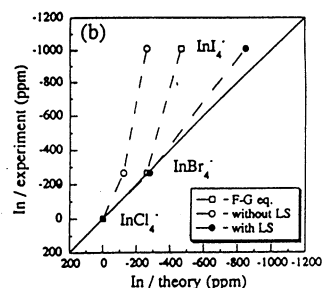
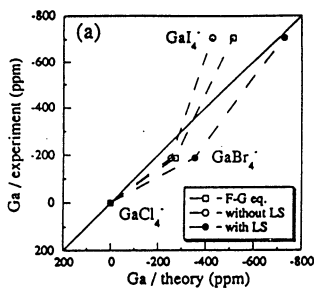
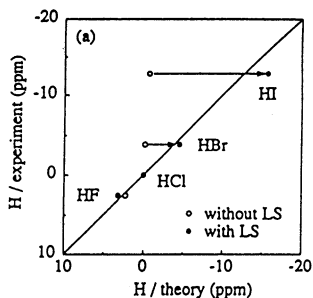


図10 ハロゲン化水素の¹H化学シフト 図11 (a)GaX₄⁻及び(b)InX₄⁻(X=Cl, Br, I)の化学シフト

この方法を用いて、Normal Halogen Dependence(NHD)を示す系であるGaX₄⁻及びInX₄⁻(X=Cl, Br, I)の化学シフトの計算を行った。結果及び実験値との比較を図11に示す。やはりLSを考慮すると大きく高磁場シフトし、実験値ともよく一致している。従って、多くの典型金属の化学シフトに見られるNHDはスピン軌道相互作用に由来することが解明された。また、解析結果より、金属のvalence s軌道からのフェルミ接触項への寄与が最も大きく、スピン双極子項の寄与は小さいことが分かった。これは、まず配位子のLSによって配位子自身に電子スピが生じ、それによって中心金属上に電子スピが誘起され、これがフェルミ接触項として検出されるメカニズムであると理解される。

(3h) Car-Parrinello法によるシリコン表面上でのアセチレンの化学吸着に関する研究：重要な半導体原料のシリコンカーバイドの合成に必要なステップであるSi(100)表面にアセチレンが化学吸着する反応に興味を持たれている。現在、ふたつの吸着様式が提案されている。一つは、アセチレンの吸着により第一層シリコンダイマーが開裂し、アセチレンの炭素がsp²混成軌道を形成するTaylorモデル(I)。もう一つは、第一層シリコンダイマーボンドは開裂せず、アセチレンの炭素はsp³混成軌道を形成する西嶋モデル(II)。今回、これらの二つの吸着様式を比較し、その電子的メカニズムを解明した。図12は、それぞれの吸着様式に対する安定構造である。シリコンダイマーの距離は、Iの吸着構造では4.13Åとなり、結合は切れてると考えられる。IIの吸着構造では2.36Åとなり、Si(100)のクリーン表面の2.31Åに比べ若干長くなっている。炭素間の距離は、I, IIともにアセチレンの1.20Åよりエチレンの1.34Åに近づいている。吸着エネルギーは、IIの方が約24kcal/mol大きく求まり、IIの吸着構造が支持された。表4に、各吸着構造に対する基準振動解析を示す。C-Si対称伸縮振動、C-H伸縮振動に関してはIIの吸着構造の結果に良く一致している。C-C伸縮振動数は、IIで1479cm⁻¹となった。この振動解析及び炭素間の距離から、吸着したアセチレンがsp²混成軌道を取っていることを示唆している。

(I)Taylor's model (II)Nishijima's model

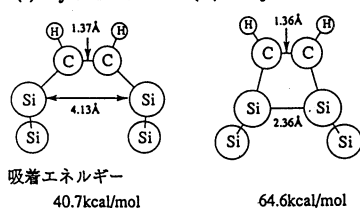


図12 最適化して得られた構造

表4 Si(100(2x1)表面に吸着したアセチレンの振動解析

Model ¹⁾ C ₂ H ₂ on Si(100(2x1))	expt.(cm ⁻¹)		calc.(cm ⁻¹)	
	Weinberg EELS ²⁾	Nishijima EELS ³⁾	Taylor's model	Nishijima's model
CH stretching	2980	3000	2939,2915	2990,3011
CC stretching	1450	1090	1462	1479
*CSi stretching	800	820	627	688
*CSi stretching	680	690	530	693
*CH bending in plane	1240	1255	1253	1193
*CH bending in plane		(1090)	1150	1002
*CH bending out of plane	1065	970	948	939
*CH bending out of plane	680		590	671

1) a and s mean anti-symmetric and symmetric vibration respectively.

2) C. Huang, W. Widdra, X. S. Wang, and W. H. Weinberg, J. Vac. Sci. Technol. 1993, A4, 2250.

3) M. Nishijima, J. Yoshinobu, H. Tsuda, and M. Onchi, Surf. Sci. 1992, 192, 383.

4. 発表、出版実績

- (1) "Hyperfine Splitting Constants Studied by the Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction Method"
H. Nakatsuji, M. Ehara, T. Momose, J. Chem. Phys., 100(8), 5821-5828 (1994).
- (2) "Theoretical Study on the Ground and Excited States of the Chromate Anion CrO_4^{2-} "
S. Jitsuhiro, H. Nakai, M. Hada, H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., 101(2), 1029-1036 (1994).
- (3) "Theoretical Study on the Excited and Ionized States of TlBr_4 and TlI_4 "
H. Nakatsuji, M. Ehara, J. Chem. Phys., 101(9), 7658-7671 (1994).
- (4) "Theoretical Study on Metal NMR Chemical Shifts. Germanium Compounds"
H. Nakatsuji, T. Nakao, Intern. J. Quantum Chem., 49, 279-290 (1994).
- (5) "Cluster Model Study on GaAs Epitaxial Crystal Growth by Arsenic Molecular Beam. III, As_4 Molecular Beam"
Y. Fukunishi, H. Nakatsuji, Surf. Sci., 316, 168-180 (1994).
- (6) "Mechanism of Photochemical Reaction of Permanganate Ion"
H. Nakai, H. Nakatsuji, J. Mol. Struct. (Theochem), 311, 141-151 (1994).
- (7) "Theoretical Study on the Reaction Mechanism and Regioselectivity in Silastannylation of Acetylenes by a Palladium Catalyst"
M. Hada, Y. Tanaka, M. Ito, M. Murakami, H. Amii, Y. Ito, H. Nakatsuji, J. Am. Chem. Soc., 116(19), 8754-8765 (1994).
- (8) "Theoretical Study on the Molecular and Dissociative Adsorption of H_2 on a ZrO_2 Surface"
H. Nakatsuji, M. Hada, H. Ogawa, K. Nagata, K. Domen, J. Phys. Chem., 98(46), 11840-11845 (1994).
- (9) "Gauge-Invariant Basis Sets for Magnetic Property Calculations"
M. Sugimoto, H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., 102(1), 285-293 (1995).
- (10) "Spin-orbit effect on the magnetic shielding constant using ab initio UHF method"
H. Nakatsuji, H. Takashima, M. Hada, Chem. Phys. Lett., 233, 95-101 (1995).
- (11) "Spin-orbit effect on the magnetic shielding constant using ab initio UHF method. Gallium and Indium Tetrahalide"
H. Nakatsuji, H. Takashima, M. Hada, Chem. Phys. Lett., 235, 13-16 (1995).
- (12) "Collision Induced Absorptions of CsRg System (Rg=Xe, Kr, Ar, Ne) Studied by the SAC-CI Method"
H. Nakatsuji, M. Ehara, J. Chem. Phys., 102(17), 6822-6830 (1995).
- (13) "Theoretical Study on the Photochemical Decomposition Reaction of Permanganate Ion, MnO_4^- "
H. Nakai, Y. Ohmori, H. Nakatsuji, J. Phys. Chem., in press.
- (14) "Electronic Mechanism of the Surface Enhanced Raman Scattering"
H. Nakai, H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., in press.
- (15) "Theoretical Study on Metal Chemical Shifts. Arsenic and Antimony Compounds"
H. Takashima, M. Hada, H. Nakatsuji, J. Phys. Chem., in press.
- (16) "Theoretical Study of the Transition Energies of the Visible Absorption Spectra of $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ and $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ Complexes in Aqueous Solution"
K. Endo, M. Saikawa, M. Sugimoto, M. Hada, H. Nakatsuji, Bull. Chem. Soc. Jap., in press.
- (17) "Theoretical Study on the Chemisorption and Surface Reaction of HCOOH on an $\text{MgO}(001)$ Surface"
H. Nakatsuji, M. Yoshimoto, M. Hada, K. Domen, C. Hirose, Surf. Sci., in press.
- (18) "SAC-CI Study of the Excited and Ionized States of Free Base Porphin"
H. Nakatsuji, J. Hasegawa, M. Hada, J. Chem. Phys., submitted.
- (19) "Theoretical Study on the Electronic Spectra of TeO_4 "
J. Hasegawa, K. Toyota, M. Hada, H. Nakai, H. Nakatsuji, Theoret. Chim. Acta, submitted.
- (20) "Theoretical Study of the Vacuum Ultraviolet Spectra of SnH_4 and $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ "
K. Yasuda, N. Kishimoto, H. Nakatsuji, J. Phys. Chem., submitted.
- (21) "Basis Set Dependence in Magnetic Property Calculations with the Coupled Hartree-Fock/Finite Perturbation Method"
T. Higashioji, M. Hada, M. Sugimoto, H. Nakatsuji, Chem. Phys., submitted.
- (22) "Theoretical Study on the Photostimulated Desorption of CO from a Pt Surface"
H. Nakatsuji, H. Morita, H. Nakai, Y. Murata, K. Fukuani, J. Chem. Phys., submitted.
- (23) "Theoretical Study on the Reaction Mechanism of the Isomerization and Self-Condensation of α -Methoxysilyllithiums"
M. Hada, Y. Tanaka, K. Tamao, H. Nakatsuji, J. Am. Chem. Soc., submitted.
- (24) "Theoretical Study on the Excitation Spectrum and the Photofragmentation Reaction of $\text{Ni}(\text{CO})_4$ "
M. Hada, Y. Imai, M. Hidaka, H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., submitted.
- (25) "Mechanism of the Partial Oxidation of Ethylene on an Ag Surface: Dipped Adcluster Model Study"
H. Nakatsuji, K. Ikeda, Y. Yamamoto, H. Nakai, J. Am. Chem. Soc., submitted.
- (26) "First-Principle Molecular Dynamics Study of Acetylene Adsorption on the $\text{Si}(001)$ Surface"
Y. Imamura, Y. Morikawa, T. Yamasaki, H. Nakatsuji, Surf. Sci. Lett., submitted.
- (27) "Theoretical Study on the Chemisorption and the Surface Reaction of HCOOH on a $\text{ZnO}(1010)$ Surface"
H. Nakatsuji, M. Yoshimoto, Y. Umemura, S. Takagi, M. Hada, J. Phys. Chem., submitted.
- (28) "Geometry and Characteristics of Density Difference. I. Homopolar Bond Formation"
S.J. Zheng, M. Hada, H. Nakatsuji, Theoret. Chim. Acta, submitted.

分 CC7 施
実 54.682
許 86.400

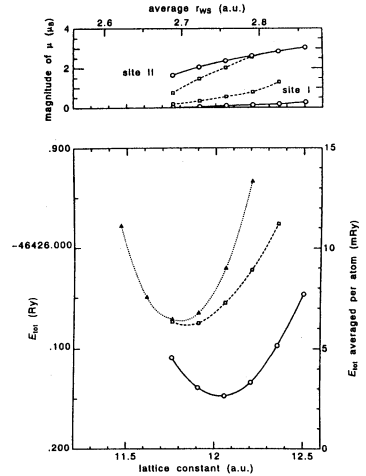
表面および不純物系の電子状態

Electronic structures of Surfaces and Impurity systems

浅田 寿生 (静岡大学 教養部)
星野 敏春 (静岡大学 工学部)

I. α Mn の電子状態 (浅田)

α Mn は、Mn 単体の最安定相で、非磁性 (高温) において 4 種の異なるサイトを有し、単位胞 (ブラーベ格子は bcc) に 29 個の原子をもつ。低温磁性相では、単位胞あたり 58 個を含む。スピンの配列は non-collinear と考えられている。この系について、GGA (密度勾配汎関数法) - LMT0-ASA (原子球近似) 法により自己無撞着なバンド計算を行い、全電子での振舞いを求め、磁性相でのスピンの配列は collinear と仮定し、単位胞は非磁性相に近似した。LSD (局所密度近似汎関数法) による最安定相は非磁性であるが、GGA による結果では、反強磁性であり、(第一) 磁性相での平衡格子定数及び体積弾性率は、17.42 a.u., 0.70 Mbar であり、実験値 16.81 a.u., 0.93 Mbar とよく一致を示している。磁気モーメントの一致は良好である。実験値 16.81 a.u. における 4 つのサイトの磁気モーメントは 2.69, 2.29, 0.59, 0.52 μ_B であり、実験値 1.9, 1.7, 0.6, 0.2 μ_B とくらべて、計算値は概ね大きい。この不一致の原因として、この格子定数の近傍で磁気モーメントが大きく変化する点と、及び、この結晶構造を見るとき、ある 2 つの格子を組み合わせると成るというところから、フラストレーションからくるスピン揺動が大きく、静的に視測される磁気モーメントは小さいものになっているという点が考えられる。



(第 1 図)

II. 金属人工格子の電子状態 (浅田)

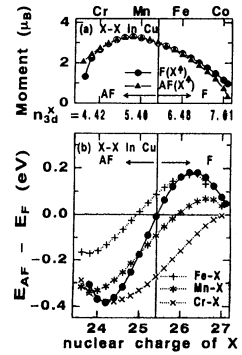
ここでは、(1) Ni/bccFe の人工格子で、Ni 層間隔が Ni 層数の小さいときと比べて、層数増大とともに fccNi のそれと類似するといふ実験、および (2) Fe/Cu(100) の人工格子における Fe の磁気モーメントがその体積以下で急激に消失するといふ実験 (いづれも大. 松井研) を電子状態の計算から説明する目的で計算を行った。

(1) に対しては、下地 bccFe の面内原子間隔が Ni の平衡値より大きいため、層方向に伸びるという体積依存効果の説明も必要である。

(2) に対しては、強磁性、反強磁性等の層間スピンの配列を指定して、実験値と再現し、計算結果を見るとき、界面で弱磁性の乱れ及び再構成 (構造) が認められ、この様相構造の変化を計算に取り入れる必要があることを示唆している、という事が明らかになった。

II. Cu と Co の Ni 中の 3d 不純物と有効交換相互作用 (星野)

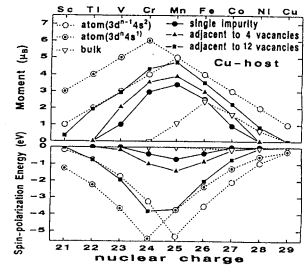
3d 遷移金属合金の磁性は、守谷の理論によりよく説明される。本研究は、母体を Cu と Ni とする 3d 不純物及び不純物対の不純磁性、磁気モーメント (MM) 及び有効交換相互作用 (EIE) の d 電子数依存性を、高精度第一原理計算手法の不純物グリーン関数法を用いて、定量的に守谷理論を検証する事を目的とする。第 2 図に Cu を母体とする場合の結果を示す。MM, および EIE の変 (Co) d 電子の filling (守谷理論) により説明される事を示している。Ni と母体とする計算結果から、Ni, Mn 合金中の Mn 原子のスピンの配向の実験を定性的に説明出来る事を示した。



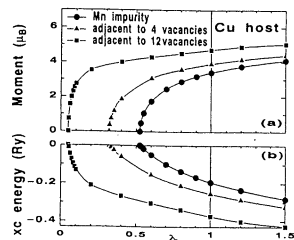
(第 2 図)

IV. 3d 遷移金属系における磁気不純物中の d 電子数依存の特異性の原因 (星野)

3d 金属の d 電子数を Ti から Co まで渡して行くと、凝集不純物や表面不純物では、シリウスの中同位体でくぼみをもつ特異性をもつ。この特異性を振舞いの主な原因は、磁性をもつ事による。磁性は、原子が孤立系に近づくとつれて、大きく変化する事から大体説明されると思われる。この事を、Cu 中の孤立原子から隣接する空格子点を通る 3d 原子の MM, および磁性出現によるエネルギーの利得 (Spin polarization energy: SPE) を計算 (不純物 EPR グリーン関数法による) する事により、定量的に示すことがこの研究の目的である。第 3 図に計算結果を示す。空格子点にかかわる子につれて、MM, SPE が大きく変わる様子から示されている。第 4 図には、SPE が MM と非常に強い相関をもつ事を Feynman の定理を用いて平均を用いた計算により示した。



(第 3 図)



(第 4 図)

V. 研究成果 (表 1, 星野)

1. T. Asada; J. Magn. Magn. Mat. 140-144 (1995) pp.47-48
2. T. Hoshino, R. Zeller, P.H. Dederichs; J. Magn. Magn. Mat. 140-144 (1995) p39-40
3. T. Hoshino, R. Zeller, P.H. Dederichs; J. Magn. Magn. Mat. 140-144 (1995) p13-4.
4. T. Hoshino, R. Zeller, P.H. Dederichs, T. Asada; J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. (to be published)
5. T. Asada, N. Hamada, T. Oguchi, K. Terakura, T. Hoshino; J. Magn. Magn. Mat. (to be published)
6. T. Hoshino, R. Zeller, P.H. Dederichs, T. Asada, J. Magn. Magn. Mat. (to be published)
7. 口頭発表 (日本物理学会にて) 5 件. (to be published)

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

分	C D Ø 施
実	260,477
許	272,800

○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・
小島洋二・J. Button・
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）

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水・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6年度には具体的には以下の研究を行った。

- (1) 水の低温での集団運動
- (2) 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クス
- (3) 積分方程式による超臨界流体中の溶解度と溶媒和構造
- (4) 包接水和物の安定性と熱伝導のメカニズム
- (5) 非晶質氷の間の相転移のメカニズム
- (6) 気液相分離のダイナミクス
- (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およびハイドロゲルの構造

2. 研究方法・計算方法

計算機シミュレーションはMD（分子動力学法）とMC（モンテカルロ法）によって行った。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年度に進展が有った(1)、(4)、(5)、(7)並びに(8)について報告する。

(1) 水の低温での集団運動

温度が室温と160Kにおいて、水とメタノールの分子動力学（MD）シミュレーションを行い、さらにそれに対するポテンシャル極小（Q-）構造を得た。室温での水は、個々の分子でも系全体でも大きな揺らぎを有しているが、図1に描かれているように、Q-構造においても揺らぎは非常に大きい。ポテンシャル曲面は不規則で、時間とともに大きく変化している。Q-構造は10fsのオーダーで隣接するQ-構造に遷移する。しかし、これまでの研究から大部分の遷移は配置空間の近接した領域に限られているが、しかし数100fsのオーダーで大きく水分子間の水素結合のネットワークが大きな変化を起こすことが知られている[1]。このように小さな変動を除去し、大きな遷移のみを取り出すために、Q-構造の疎視化を行った。より具体的には、(1) 得られた一連のQ-構造を、V-構造を求めたときと同様な方法で時間平均を行う、(2) 得られた構造に対するQ-構造を求める、の操作を繰り返す。もし、配置空間でのポテンシャル面が単純で、strongな液体に対応するものならば、このような操作は何らの新しい情報をもたらさない。しかし、系がfragile液体に対応していて、さらに階層構造を有する場合には、この疎視化は有用であることが

予想される。

事実、この疎視化を50回繰り返すことにより、図1にあるように、ポテンシャルエネルギーは1kJ/mol以上も低下した。また、4fsの間の独立な配置の数は、Q-構造で523であるが、疎視化された構造では113となった。これは、明らかに室温程度のトラジェクトリーに対するポテンシャル面はfragile液体のそれであり、ポテンシャルエネルギーの低下は、もとのポテンシャル面の階層構造を意味していると考えられる。

(3) 包接水和物の安定性と熱伝導のメカニズム

大きな非球対称分子の包接水和物では、格子-ゲスト分子のカップリングが大きく、しかもゲスト分子の束縛回転に関しては調和振動解析は妥当ではない。そこでモンテカルロ計算機シミュレーションにより、平均のゲスト分子による空洞占有数を得る。この結果を、一般化されたvdWP理論におけるグランドカノニカル分配関数と比較することにより得られる振動の自由エネルギーを用いて、解離圧などの熱力学量を計算する方法を考案し、エタンとプロパンに応用した。

また本研究では包接水和物の熱力学的安定性を、分子間相互作用のみにより予測することおよび、その安定性の原因を分子論的な立場から説明することを試みた。その結果、適当な分子間相互作用を用いることにより、広い温度範囲で非常に実験と良く一致する解離圧が得られた。

極性分子が包接水和物の水素結合ネットワーク構造の安定性を左右する原因を明らかにし、ゲスト分子種に依存する包接水和物の生成条件を解明することを目的として、計算機シミュレーションによる研究を行なった。その結果、アミンとアルコールを包接するホストネットワークの安定性の差異はそれぞれのエネルギー極小構造にはっきりと現れるということが明らかになった。アミンを包接するホスト格子は包接水和物の完全な水素結合ネットワーク構造を保持し安定であるのに対し、アルコールの場合、ホスト格子が崩れ、ゲスト-ホスト間に水素結合が形成される。アミンとアルコール分子の親水基の水素上の電荷の大きさが、ホストネットワークのエネルギー極小構造を左右する原因であることがわかった。有限温度におけるアミンの包接水和物のネットワーク構造の安定性も確認できた。

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。さらに非平衡MDシミュレーションを行ない、熱伝導と分子自由度との関係を明らかにした。

(4) 非晶質水の中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水の構造および相転移のメカニズムを解明した。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/cm³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の差を、水素結合ネットワークのトポロジーに違い、ボロノイ多面体解析などにより検討した。その結果、低密度の非晶質氷はほとんど氷に近く若干の欠陥があるだけなのに対して、高密度の非晶質氷では多数のbifurcationが認められた。

(7) 超臨界二酸化炭素の溶媒和構造

超臨界流体が溶質周囲にclusterを形成すること、並びにそのclusterの寿命が短いことが様々な実験・論的研究から報告されている。我々は前回までに量子化学計算とモンテカルロ・シミュレーションを用いてナフタレン分子を含む二酸化炭素流体をとりあげ、溶質周囲のclusterの構造を調べ静的な溶媒和構造を研究してきた。今回は分子動力学法を用いて溶質の拡散係数を計算し溶媒和構造の動的変化を調べ、超臨界流体中の溶質の拡散係数に大きな揺らぎがあることを確認した、その大きな揺らぎの原因を探るために溶質周囲に形成されるcluster大きさの時間変化について調べ、拡散係数の大きさとcluster構成数の間に相関が有ることを明らかにした。より多くの二酸化炭素分子に溶媒和されたナフタレン分子の拡散係数は極端に小さくなるが、そのclusterの寿命は短くclusterの構成数は大きく変化する。このことが拡散係数に大き

な揺らぎを生じさせる。

(8) 高分子膜中への低分子の溶解と拡散

高分子中における低分子の透過機構の解明を行なうために、エタノール選択透過性膜として知られるポリジメチルシロキサン(PDMS)膜をモデルとしてとり上げ、メタン、水、および、エタノールの拡散係数および溶解度の計算を行なった。拡散係数は分子動力学(MD)法を用いて計算した。溶解度はWidomの粒子挿入法を用いて計算した。さらに、拡散係数と溶解度との積からPDMS中における低分子の透過係数を計算した。透過係数は実験値とよく一致し、PDMSのエタノール選択透過性は水とエタノールの溶解度差によって表されることが示された。さらに、PDMSおよび他の高分子や純液体について自由体積の分布を計算した。図2からPDMS中の特殊な自由体積の構造がPDMS膜のエタノール選択透過性に寄与していることがわかった。

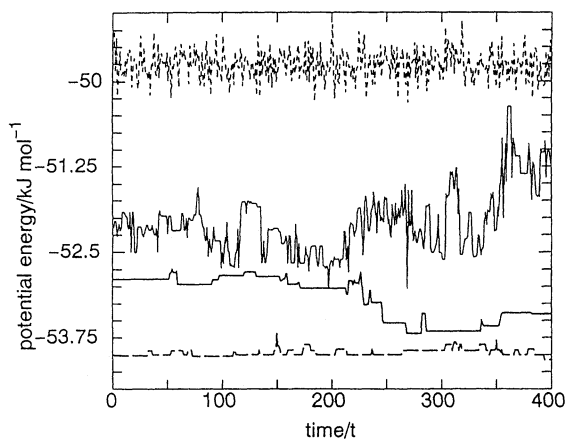


図1 水のポテンシャルエネルギーの時間発展(400配置)。実線; 300 Kでのポテンシャル極小、太い実線; 300 Kでの粗視化、点線; 160 Kでの瞬間、太い破線; ポテンシャル極小の構造)

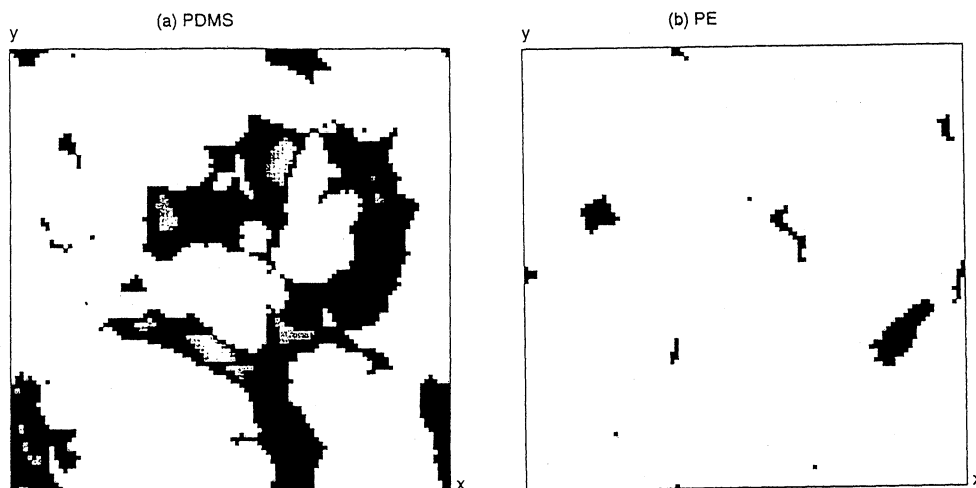


図2 PDMSとポリエチレン中の水分子の挿入可能な部分。図はx-y平面に投影してある。

4. 出版及び発表実績

出版

- (1) R. Yamamoto, K. Nakanishi, *Phys. Rev.* B49, 14958-14966 (1994).
- (2) R. Yamamoto, K. Nakanishi, *Phys. Rev.* B51, 2715-2722 (1995).
- (3) H. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, 220, 371-376 (1994).
- (4) K. Koga, H. Tanaka, K. Nakanishi, *J. Chem. Phys.*, 101, 3127-3134 (1994).
- (5) Y. Tamai, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Macromolecules*, 27, 4498-4508 (1994).
- (6) H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* 101, 10833-10842 (1994).
- (7) H. Tanaka, K. Nakanishi, *Fluid Phase Equilibria*, 102, 107-120 (1994).
- (8) R. Yamamoto, H. Tanaka, K. Nakanishi, X. C. Zeng, *Chem. Phys. Lett.* 231, 401-406 (1995).
- (9) H. Tanaka, *Fluid Phase Equilibria*, 104, 331-340 (1995).
- (10) H. Hayashi, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Fluid Phase Equilibria*, 104, 421-430 (1995).
- (11) Y. Tamai, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Fluid Phase Equilibria*, 104, 363-374 (1995).
- (12) H. Hayashi, H. Tanaka, K. Nakanishi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91, 31-39 (1995).
- (13) Y. Tamai, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Macromolecules*, 28, 2544--2554 (1995).
- (14) H. Tanaka, *J. Mol. Liquid*, (1995) in press.
- (15) H. Tanaka, J-W. Shen, K. Nakanishi, X. C. Zeng, *Chem. Phys. Lett.* (1995) in press.
- (16) B. Kvamme and H. Tanaka, *J. Phys. Chem.* (1995) in press.
- (17) H. Tanaka, *Molec. Simulation*, in press.
- (18) K. Koga, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Molec. Simulation* in press.
- (19) Y. Tamai, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Molec. Simulation* in press.
- (20) J. K. Button, K. E. Gubbins, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Fluid Phase Equilibria*. submitted
- (21) X. C. Zeng, J-W. Shen, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Fluid Phase Equilibria*. submitted
- (22) Y. Nagano, H. Tanaka, *J. Phys. Chem.* submitted.
- (23) O. Kitao, K.E. Gubbins, *Chem. Phys. Lett.*, 227, 545-550 (1994).
- (24) R. Yamamoto, O. Kitao, K. Nakanishi, *Fluid Phase Equilibria*, 104, 349-361 (1995).
- (25) J-W. Shen, K. B. Domanski, O. Kitao, K. Nakanishi, *Fluid Phase Equilibria*, 104, 375-3390 (1995).
- (26) R. Yamamoto, O. Kitao, K. Nakanishi, *Molec. Phys.* in press (1995).

発表

- (1) 林、田中、中西、分子構造総合討論会、94年9月、東京。
- (2) 山本、中西、分子構造総合討論会、94年9月、東京。
- (3) 井上、田中、中西、*Int. Symp. Mol. Sim.*、94年11月、福井。
- (4) 岡部、田中、中西、*Int. Symp. Mol. Sim.*、94年11月、福井。
- (5) 熊倉、北尾、中西、*Int. Symp. Mol. Sim.*、94年11月、福井。
- (6) 甲賀、田中、中西、*Int. Symp. Mol. Sim.*、94年11月、福井。
- (7) 玉井、田中、中西、*Int. Symp. Mol. Sim.*、94年11月、福井。
- (8) Button、Gubbins、田中、中西、*Int. Symp. Mol. Sim.*、94年11月、福井。
- (9) 山本、中西、*Int. Symp. Mol. Sim.*、94年11月、福井。
- (10) 北尾、Gubbins、*Int. Symp. Mol. Sim.*、94年11月、福井。
- (11) 田中、*Int. Symp. Mol. Sim.*、94年11月、福井。
- (12) 甲賀、田中、中西、日化春期年会、95年3月、京都。
- (13) 玉井、田中、中西、日化春期年会、95年3月、京都。

分	CDI	施
実	260,230	
許	260,000	

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、篠田 渉、吉井 範行、並木 伸郎（東工大・総理工）、中島 俊男（大分大・教育）

1) 研究目的・内容

生体膜は親水基、疎水基を同時に併せ持つ脂質分子が会合して作る2分子膜をその基本構造とし、生体中において重要な役割を果たしている。このような膜系では、それが持つ複雑さのために実験からのアプローチが極めて困難であり、その構造及び動力学に関する情報がこれまでほとんど得られていない。このような事情から、脂質二重層膜の液晶状態のシミュレーションによる研究が近年盛んに行われているが、我々は、生体膜モデルとして水中におけるDPPC (Dipalmitoyl phosphatidylcholine)リン脂質二重層膜を対象とし、分子動力学シミュレーション(MD)によってその構造及び動的性質を調べた。

2) 研究方法・計算方法

生体膜のような異方性を持つ高分子を取り扱う場合には、その初期配置とアルゴリズムが特に重要である。これまで一般的に用いられてきたNVEアンサンブルでのMDは、体積が一定であるために膜の運動が拘束されその構造は初期配置に強く依存する。またこの場合には、実験から得られている膜面積やオーダーパラメータのような平均構造を示す物性値を指標に初期構造を人工的に作り上げなければならないといった問題をかかえていた。我々は早くから圧力をAndersenの方法、温度をNoséの方法で制御するNPTアンサンブルを用いてMDを行ってきた(センターレポート No.14, p.81)が、Andersenの方法による圧力制御では基本セルは長さのみ(x,y,z方向)が変化し角度の自由度がないために、膜のアルキル鎖にストレスによる影響が現れた。そこで今回、Andersenの方法に代えてParrinello-Rahmanの方法を用いて基本セルに角度の自由度を持たせ、ストレスが膜構造自体に不自然な影響を及ぼすのを抑制した。この方法は膜分子の並びが六方晶的であることを考慮するとさらに有効であることがわかる。またセルが自由に形を変えることによって他のどの方法よりも初期配置に対する依存性が低くなり、異方性を持つ生体膜の液晶構造の再現に適している。

系は $6 \times 6 \times 2(72)$ DPPC分子と2,312水分子で形成し(水44wt%に相当)、全粒子数は10,536となった。脂質の初期構造はDMPCのゲル相でのX線回折データを参考にコンフォメーションを作り、脂質分子に大きな反発力が加わらないように二重層構造に任意に配置した。膜面内での脂質の並びを考慮し、基本セルには最初から角度を与えた(figure.1)。また、温度を 50°C に設定し液晶相の条件を満たした。3次元の周期境界条件を採用し、ポテンシャルとしてDPPCにはAMBER及びOPLS、水にはTIP3Pを適用した。時間刻み Δt は平衡化時には1.0fs、平衡後は0.5fsとしハミルトニアンを保存を確認した。また、電荷はEWALD法を用いて無限遠まで計算した。

3) 研究成果

平衡化は、初期配置ですべてトランス構造にしたDPPCのアルキル鎖のゴーシュ構造の割合、基本セルの大きさの安定化、オーダーパラメータをモニターしながら、69psのMDを行った。平衡後の構造をfigure.2に示す。任意に配列させた初期配置の影響はほとんど見られず、セルが自由に形を変えストレスを緩和している様子がわかる。1膜分子が膜平面において占める面積は初期配置では 79\AA^2 程度としたが、平衡後は約 $61\sim 65\text{\AA}^2$ となった。これは 50°C の液晶状態における実験値 68.1\AA^2 よりやや低い値であるが、結晶相で 48.6\AA^2 であることを考慮すれば非常によく一致していることがわかる。figure.3は、各アルキル鎖のゴーシュ構造の割合の経時変化を示したもので、70ps程度でsn-1,sn-2鎖がほとんど区別なく一致している様子がうかがえる。これは、流動相において各アルキル鎖の運動性がほぼ同程度であることを示すものである。

figure.4には脂質のアルキル鎖のオーダーパラメータを示す。オーダーパラメータはアルキル鎖の各部の平均変位角度を示すものであり、液晶相での脂質二重層膜の内部構造を示す実験値としては最も詳細な情報を提供する。全体的にドットで示した実験値に比べてやや高い値を取っているが、定性的にはよく一致しており、プラトーな部分から末端炭素にかけての全体的な傾向がよく再現されている。これは、アルキル鎖末端部の運動性が高いことを示している。このプロフィールは二重層が液晶相にある限り脂質の化学構造や膜組成に影響されないと一般にいわれており、この結果は液晶状態を再現している裏付けとなる。

figure.5はDPPC分子の重心の90ps分のトラジェクトリーを示す。脂質分子間の位置の入れ換わりといった拡散的な運動が見られておらず、局所的な振動運動のみが観測される。脂質分子の回転、並進といった運動の観測には数百ps~数nsのシミュレーションが必要である。

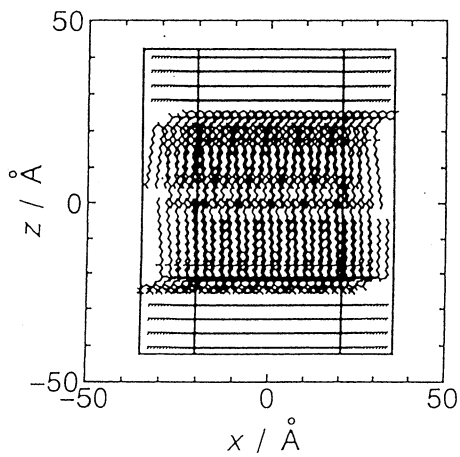


figure 1. 初期配置

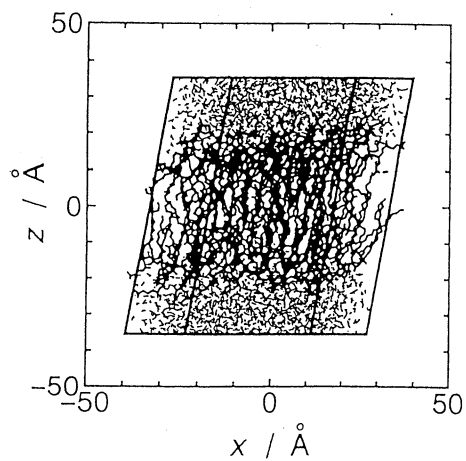


figure 2. 159ps後の構造

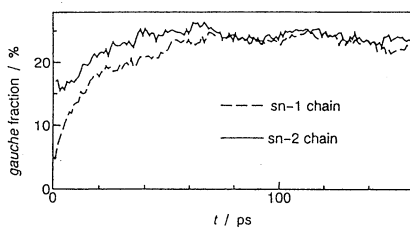


figure 3. ゴーシュ構造の割合の時間変化

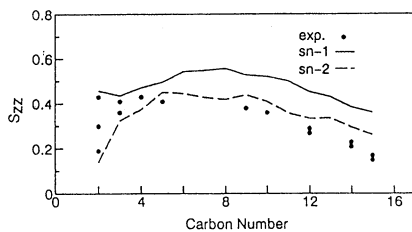


figure 4. オーダーパラメータ

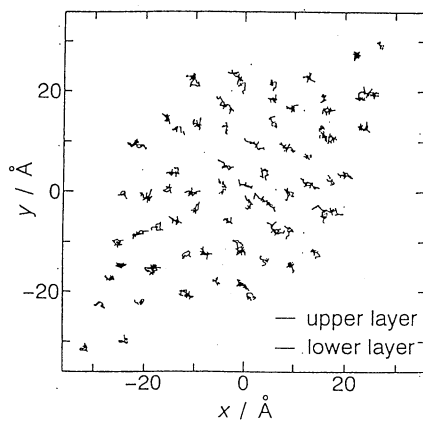


figure 5. x-y平面に投影したDPPC重心の軌跡

4) 発表・出版実績

宮本、岡崎、小田原、岡田、Mol.Phys. 82, 887(1994).

岡田、中島、高萩、巾崎、日本結晶成長学会誌、21, s63(1994).

篠田、深田、岡崎、岡田、Chem.Phys.Lett. 232, 308(1995).

石井、岡崎、小田原、岡田、三沢、福永、Fluid Phase Equil., 104, 291(1995).

岡田、中島、高萩、巾崎、Z.Naturforsch., 50a, 307(1995).

岡崎、寺内、岡田、J.Mol.Liquids, 印刷中.

巾崎、岡田、樋渡、J.Non-Cryst.Solids, 183, 12(1995).

巾崎、岡田、樋渡、Phys.Rev. 印刷中.

石井、岡崎、岡田、古坂、渡辺、Chem.Phys.Lett. 投稿中.

岡田、中島、高萩、巾崎、Proceedings of the fifth Chine-Japan Bilateral Conference on Molten Salt Chemistry and Technology, 1994年9月, Kunming.

篠田、岡崎、岡田、分子構造総合討論会、1994年9月、東京.

篠田、深田、岡崎、岡田、日本生物物理学会第32回年会、1994年9月、東京.

岡崎、International Symposium on Molecular Simulation, 1994年11月、福井.

篠田、岡崎、岡田、International Symposium on Molecular Simulation, 1994年11月、福井.

吉井、岡崎、岡田、International Symposium on Molecular Simulation, 1994年11月、福井.

巾崎、岡田、樋渡、International Symposium on Molecular Simulation, 1994年11月、福井.

篠田、深田、岡崎、岡田、第17回溶液化学シンポジウム、1994年11月.

岡崎、森田、第17回溶液化学シンポジウム、1994年11月.

石井、岡崎、岡田、古坂、渡辺、三沢、福永、第17回溶液化学シンポジウム、1994年11月.

岡田、中島、高萩、巾崎、4th Eurasia Conference on Chemical Sciences, 1994年12月, Kuala Lumpur.

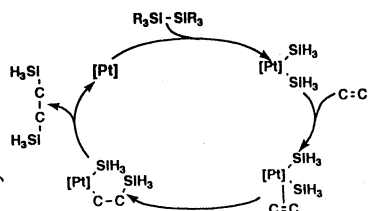
分 CD2 施
 実 154,015
 許 150,000

○榎 茂好、濱田泰輔、武蔵泰雄、小川昌洋、猪口耕司、岩下哲郎 (熊本大工)

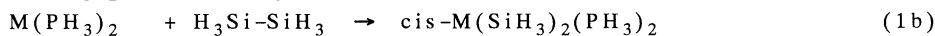
1. 研究の目的・内容： 遷移金属錯体は工業反応、実験室レベルでの有機合成反応、更には、生体内の酵素反応においても触媒機能を発揮している場合が多く、基礎的観点及び応用的観点双方から興味を持たれている。このような触媒反応を理解し、更に、新しい優れた触媒反応系を構築してゆくためには、中間体、遷移状態について構造、結合性、電子状態、安定性などの知見を知る必要がある。一般に触媒反応の中間体は微量、高活性なため実験的にそのような知見を得ることは困難な場合が多い。遷移状態についての知見を得ることは更に困難である。理論的方法は、溶媒効果、エントロピー効果の考慮が不十分であり、又、遷移金属錯体の理論計算では、基底関数効果、電子相関効果が十分に明らかでないなど検討を要する点は残されているが、中間体、遷移状態についてもいくつかの重要な知見を与えてくれる。本研究では、触媒反応に含まれる中間体、遷移状態とそれらの関与する素反応過程について *ab initio* MO計算を行い、構造、電子状態、反応性、安定性あるいは活性障壁、反応熱を明らかにすることを目的として、具体的には(1)Si-H及びSi-Si σ 結合のPd(PH₃)₂, Pt(PH₃)₂への酸化的付加反応、(2)Pt-SiH₃, Pd-SiH₃へのエチレン、アセチレンの挿入反応、(3)Biotine-CO₂付加体の構造と安定性を検討した。

2. 研究方法・計算方法： *ab initio* MO計算はGaussian 92及びMELDプログラムを用いて行った。基底関数にはsplit-valence型のものを用い、Pt, Pdの内殻軌道はHay, Wadtの有効内殻ポテンシャルで置き換えた。電子相関効果はMP2-MP4, SD-CI, CCD法などで考慮したが、その際、内殻軌道はactive spaceから除外した。構造最適化は計算対象により、Hartree-FockレベルあるいはMP2レベルで行った。

3. 研究成果 3.1 Si-H及びSi-Si σ 結合のPd(PH₃)₂, Pt(PH₃)₂への酸化的付加反応： この反応は、スキーム1に示すように、Pd(0), Pt(0)錯体を触媒とするエチレン、アセチレンのヒドロシリル化、ビス-シリル化反応の素反応過程として重要である。既に我々はこの反応について一昨年、理論的検討を行っているが、今回、遷移状態構造に



Scheme 1. Pt-Catalyzed bis-silylation of alkene



対する電子相関効果を含め、詳細な再検討を行った。MP2レベルで最適化した構造変化を図1に示す。()内はHFレベルでの最適構造パラメーターである。前駆錯体では当然

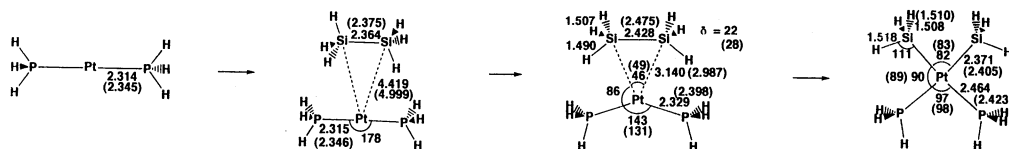


Figure 1. Geometry change in the Si-Si oxidative addition to Pt(PH₃)₂ MP2 optimization. In parentheses = HF-optimization.

のことであるが、PtとSiH₄、Si₂H₆との距離が電子相関の考慮により著しく短くなっている。遷移状態では、Si-H、Si-Si結合は長くなり、Pt-P角は閉じ、Pt-H、Pt-Si距離は短くなってくるが、この変化はHFレベルに比べMP2レベルでは小さく、電子相関効果の考慮により遷移状態は始源系寄りとなる。にもかかわらず、活性障壁(E_a)、反応熱(ΔE)は表1に示すように、HFレベルでの最適構造に対する値も、MP2レベルでの最適構造に対する値もほぼ同程度である。勿論、E_a、ΔEに対する電子相関効果そのものは非常に大きい、遷移状態の最適構造が多少始源系寄りにシフトしても、E_a、ΔEはほとんど変化しないと言うこの結果は、一般に遷移金属錯体の関与する反応のポテンシャルエネルギー曲線が非常にflatであるためであろう。この反応では、Si-H、Si-Siの結合が切断されるのであるから、遷移状態は単一参照波動関数での記述が不可能であり、多参照配置の波動関数の使用が必要ないように思われるが、遷移状態でHartree-Fock波動関数のinstabilityは現われていない。これは、遷移状態が始源系寄りであり、Si-H、Si-Si結合は弱くなってはいるが、切断されていないためであろう。Ptに比べPd系ではexothermicityが小さいにもかかわらず、E_aが低い。この結果は、Pd原子のd軌道エネルギー準位はPtのそれに比べ安定であるという実験結果から得られる一般的予想に反している。この意外な結論も遷移状態ではSi-H、Si-Si結合の切断が必要でないこと、SiH₄あるいはSi₂H₆とM(PH₃)₂との交換反応が重要であることを考えると理解できる。即ち、Pt原子はd⁹s¹電子配置をとることからも明らかのようにd軌道エネルギー準位が高く、s軌道エネルギー準位が低い。これに対しPd原子はd¹⁰原子配置をとることから、d軌道エネルギー準位が低くs軌道エネルギー準位が高い。従って、Pdに比べPtでは

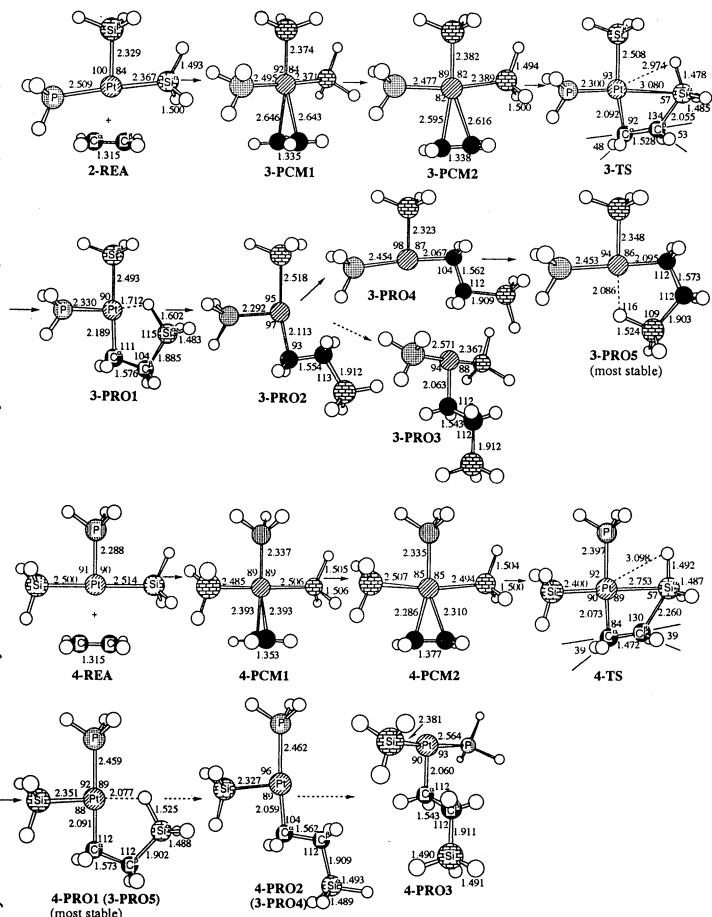


Figure 2. RHF optimized geometries (in Å and deg) for ethylene insertion into Pt-SiH₃ bond of cis- and trans-Pt(SiH₃)₂(PH₃)₂ (upper part: cis-Pt(SiH₃)₂(PH₃)₂; lower part: trans-Pt(SiH₃)₂(PH₃)₂)

表1 Pt(PH₃)₂及びPd(PH₃)₂へのH-SiH₃、H₃Si-SiH₃結合の酸化的付加反応の活性障壁(E_a)と反応熱(ΔE)^a

	Pt(PH ₃) ₂		Pd(PH ₃) ₂	
	E _a	ΔE	E _a	ΔE
H-SiH ₃	0.5	-6.6	2.4 (1.6)	-21.9 (-19.8)
H ₃ Si-SiH ₃	13.3 (14.0) ^b	-17.1 (-17.2)	17.5 (16.9)	-34.8 (-35.2)

a) MP4SDQ(kcal/mol) b) ()内はHF最適構造に対する値

Pd原子のd軌道エネルギー準位はPtのそれに比べ安定であるという実験結果から得られる一般的予想に反している。この意外な結論も遷移状態ではSi-H、Si-Si結合の切断が必要でないこと、SiH₄あるいはSi₂H₆とM(PH₃)₂との交換反応が重要であることを考えると理解できる。即ち、Pt原子はd⁹s¹電子配置をとることからも明らかのようにd軌道エネルギー準位が高く、s軌道エネルギー準位が低い。これに対しPd原子はd¹⁰原子配置をとることから、d軌道エネルギー準位が低くs軌道エネルギー準位が高い。従って、Pdに比べPtでは

d → s昇位が起こり易く、又、別の表現をすればs軌道のorbital populationが大きい。このorbital populationはSiH₄, Si₂H₆のσ電子と交換反発を起こすから、Pt(PH₃)₂への酸化的付加反応のEaが高くなったものと考えられる。従って、遷移状態付近でσ結合の切断が起こる反応系ではPdよりPtの方がEaは低くなると予想される。以上のように、本研究でSi-H, Si-Si結合の酸化的付加反応におけるPdとPt錯体の興味深い対比の理由を明らかにすることができた。

3.2 Pt-SiH₃及びPd-SiH₃結合へのエチレン、アセチレンの挿入反応： 一般に挿入反応のエネルギー変化は電子相関の影響が小さいので、構造変化はHFレベルで最適化したcis-Pt(SiH₃)₂(PH₃)(C₂H₄)の挿入反応における構造変化を図2に示したが、遷移状態(TS)ではPt-SiH₃結合はほとんど切断され、SiH₃はエチレンの方に向きを変えているが、Si-C距離は2.1ÅでありSi-C結合は完全には形成されていない。エチレンのC=C 2重結合は1.53 Åまで伸びている。最も注目すべき特徴はPt-C距離が2.1Åとほぼ生成物と同じであり、TS付近ではSi-C結合の形成は完全ではないが、Pt-アルキル結合はすでに形成されている点であろう。挿入反応直後の生成物**2-PRO1**ではPt-H距離1.71Å、Ptに近いSi-H距離は他のSi-H距離より長く1.6Åとなっていることから、強いagostic相互作用が含まれている。agostic相互作用を切断した後異性化し、最も安定な構造**2-PRO5**に至る。trans-Pt(SiH₃)₂(PH₃)(C₂H₄)での挿入反応も、よく似たTS構造を経て進行する。即ち、TSではPt-C距離は2.1Åとなっており、生成物のPt-アルキル結合距離にほぼ近い値となっている。この場合、挿入直後の生成物は最も安定となっている。アセチレンの挿入反応でも同様の構造変化が得られている。活性障壁

(Ea)、反応熱(ΔE)を表2に示したが、エチレン、アセチレンに限らずcis-Pt

表2 Pt-SiH₃, Pd-SiH₃結合へのエチレン、アセチレン挿入反応の活性障壁(Ea)と反応熱(ΔE)

	エチレン挿入			
	cis-Pt(SiH ₃) ₂ (PH ₃)(C ₂ H ₄)		trans-Pt(SiH ₃) ₂ (PH ₃)(C ₂ H ₄)	
	Ea	ΔE	Ea	ΔE
HF	49.5	3.6	14.3	-8.8
MP4SDQ	56.3	11.5	13.9	-0.6
	エチレン挿入			
	cis-Pd(SiH ₃) ₂ (PH ₃)(C ₂ H ₄)		trans-Pd(SiH ₃) ₂ (PH ₃)(C ₂ H ₄)	
	Ea	ΔE	Ea	ΔE
HF	44.3	3.1	8.9	-16.7
MP4SDQ	47.8	10.6	6.5	-5.5
	アセチレン挿入			
	cis-Pt(SiH ₃) ₂ (PH ₃)(C ₂ H ₂)		trans-Pt(SiH ₃) ₂ (PH ₃)(C ₂ H ₂)	
	Ea	ΔE	Ea	ΔE
HF	33.0	-20.2	5.2	-39.5
MP4SDQ	35.6	-8.5	4.9	-25.6

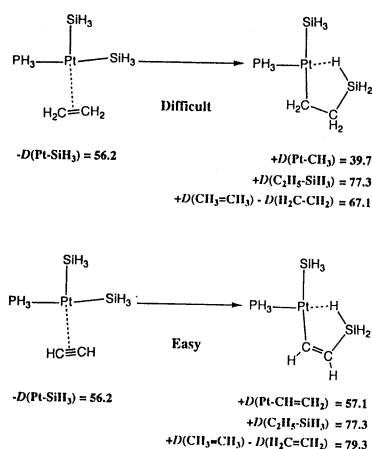
a) kcal/mol unit

trans-位に形成される。SiH₃のtrans影響が極めて強いことから、このTSは不安定である。一方、trans-M(SiH₃)₂(PH₃)からの反応ではM-アルキル、M-ビニル結合がPH₃のtrans位に形成されるが、PH₃のtrans影響はSiH₃のそれより弱いため、cis-M(SiH₃)₂(PH₃)からの挿入反応に比べれば有利となる。エチレン挿入反応に比べアセチレン挿入反応は、活性障壁も低くexothermicityも大きい。これはスキーム2に示すように、M-ビニル結合及びビニル-SiH₃結合がM-アルキル結合及びアルキル-SiH₃結合よりも強いためである。以上のように、エチレン、アセチレンのPt-SiH₃, Pd-SiH₃結合への挿入反応について詳細な知見を得ており、スキーム1のSi-C還元脱離過程及びcis-M(PH₃)₂(SiH₃)₂からそのtrans体への異性化過程を検討すれば、エチレン、アセチレンの触媒サイクル全体についてのエネルギー変化を知ることができる。

3.3 Biotine-CO₂付加体の構造と安定性： Biotineは生体内で基質のカルボキシル化に関与する補酵素であるがその中間体としてATPと炭酸イオンからCO₂付加体を形成すると考えられている。このCO₂付加体にはO-CO₂付加体とN-CO₂付加体の2通りの可能性があるが、実験的にはN-CO₂付加体が単離されている。ここでは、N-CO₂付加体、O-CO₂付加体の相対安定性とそれらの反応性を理論的に検討した。Biotineのモデルとしてimidazolidoneを採用し、そのN-CO₂付加体及びO-CO₂付加体の最適構造を図3に、又、CO₂のBinding energy (BE)を表3に示した。溶媒効果を考慮しない場合も、N-CO₂付加体がO-CO₂付加体に比べ約12kcal/mol安定であり、diffuse sp functionを加えるとBEそのものは減少するが、N-CO₂体とO-CO₂体の差はほとんど変化しない。d分極関数を加えるとBEは増加し、solvent効果をOnsagerのモデルで考慮するとBEは減少する。CO₂付加体が水溶媒中で生成することを考え、N-H₂O、O-H₂O付加体からのCO₂付加体生成を考えたところ、O-CO₂付加体では安定化が全く見られなくなる。以上の結果は、O-CO₂付加カルボキシビオチンの安定化にsolventが重要な役割を果たしている事を示している。O-CO₂付加体に比べN-CO₂付加体が安定であるのは、imidazolidoneの供与軌道の拡がりやN原子上で大きいためであり、又、O-CO₂付加体が安定でないのは、高誘電率溶媒中でO-H₂O付加体の安定性が高いためであろう。

4. 成果発表

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.*, **116**, 7258, (1994). S. Sakaki, Y. Musashi, *Inorg. Chem.*, **34**, 1914 (1995). S. Sakaki, Y. Musashi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 3047. S. Sakaki, Y. Musashi, *Int. J. Quant. Chem.*, in press. S. Sakaki, K. Mine, T. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press. S. Sakaki, M. Ogawa, M. Kinoshita, *J. Phys. Chem.*, in press. S. Sakaki, Y. Misashi, T. Arai, International Congress of Quantum Chemistry, 1994年6月. 小川昌洋、武蔵泰雄、榎 茂好、第31回化学関連支部合同九州大会、1994年7月. Y. Musashi, S. Sakaki, The 30th International Conference on Coordination Chemistry, 1994年7月. 榎 茂好、小川昌洋、木下美香、武蔵泰雄、分子構造総合討論会、1994年9月. 榎 茂好、小川昌洋、武蔵泰雄、第68日本化学会秋季年会、1994年10月. 武蔵泰雄、榎 茂好、第68日本化学会秋季年会、1994年10月. 榎 茂好、第68日本化学会秋季年会、1994年10月. 榎 茂好、第74回触媒討論会、1994年10月. 武蔵泰雄、榎 茂好、第74回触媒討論会、1994年10月. S. Sakaki, M. Ogawa, Y. Musashi, The Third China-Japan Symposium on Theoretical Chemistry, 1994年10月. S. Sakaki, M. Ogawa, 41st Symposium on Organometallic Chemistry, Japan, 1994年10月. 榎 茂好、宇治野由香、木下美香、小川昌洋、日本化学会九州支部・同中国四国支部合同大会、1994年11月. 小川昌洋、武蔵泰雄、榎 茂好、日本化学会九州支部・同中国四国支部合同大会、1994年11月. 榎 茂好、小川昌洋、濱田泰輔、武蔵泰雄、第44回錯体化学討論会、1994年11月.



Scheme 2

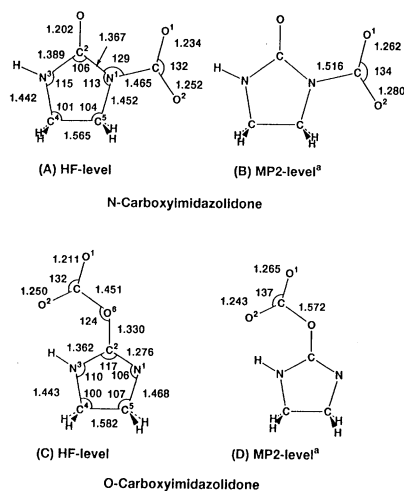


図3 N-及びO-Carboxy imidazolidoneの最適構造

表3 イミダゾリドンのN-CO₂及びO-CO₂付加体のCO₂結合エネルギー(kcal/mol)

		N-CO ₂ 付加体	O-CO ₂ 付加体
HF	/6-31G	40.1	17.4
MP4SDQ	/6-31G	37.4	21.9
SDCI(DS)	/6-31G	38.8	27.2
SDCI(P)	/6-31G	38.9	27.2
CCD	/6-31G	38.1	26.1
MP4SDQ	/6-31+G	29.8	18.7
MP4SDQ	/6-31+G*	27.5	12.0
		relative to H ₂ O-adduct	
MP4SDQ	/6-31+G*	10.6	-4.9
SCRFF-MP2/6-31+G*		16.7	-3.4

分	CD9 施
実	28,978
許	28,000

原子・分子の励起状態

Electronic excited states of atoms and molecules

○田中皓、大槻一雅 (電通大自然科学)、山崎賢一、太田健次 (電通大電子物性)

1. 研究目的・内容

本課題では原子・分子の励起状態に関わる以下のテーマについて研究を行った。

a) 遷移金属錯体内での電荷移動：生体の活性化や種々の化学反応において分子内での電荷移動 (CT) は重要な役割を果たしている。本課題では遷移金属を含む分子に注目し、それらの CT 励起状態における電子構造を明らかにすることを目的とした。当面の対象としてはタンパク質に関連のある $(\text{FeS})_n$ を考えているが、H6 年度はその準備段階として基底状態が 4 重項か 6 重項か明らかになっていない FeH の計算を行った。

b) He 原子以外での反陽子原子の準安定状態：反陽子が準安定な反陽子ヘリウム原子を形成することが観測され、大槻によって理論的にもそれが確かめられた。実験では He 以外には準安定反陽子原子は発見されていないが、理論計算による確認は未だ行われていない。そこで反陽子ヘリウムの研究で得られた知見を基に、He 以外の原子に関して量子化学の手法を用い反陽子の準安定状態の可能性を調べる。H6 年度は Ne 原子に関して計算を行った。

c) 擬交差のあるポテンシャル内での振動状態および解離過程：化学反応や原子・原子衝突を理解する上で断熱ポテンシャル内での核の相対運動に着目することは有効な手段であるが、断熱ポテンシャル間に擬交差がある場合には、この交差点近傍での非断熱遷移の効果を考慮する必要がある。このテーマでは、特に短パルスレーザーによる 2 原子分子の超励起状態を念頭におき、閉チャンネルと開チャンネルに対応するポテンシャル間に擬交差がある場合について、非断熱遷移を考慮した波束の時間発展 (モデル系) の研究を行った。また、この発展段階として O_2 分子の超励起状態からの中性解離 (state-to-state) の研究を行いつつある。

d) 超強磁場中における分子の電子状態：近年、極めて強いレーザー場 (主に電場の効果) における原子・分子の振舞いに興味を持たれているが、一方強い磁場のもとでは化学反応のメカニズムが劇的に変化すると予測もある。このテーマでは電子・原子核間のクーロン力に匹敵するような超強磁場中での H_2 分子の電子状態の変化を調べた。

2. 研究方法・計算方法

a) 計算には `Alchemy2` を用い、SCF-MCSCF-MRSDCI 計算を行った。基底関数には Fe 原子で指数パラメーターを最適化した Extended STO set を用いた。

b) 反陽子と Ne^{x+} ($x = 0, 1, 2$) 間の断熱ポテンシャルを求め、イオンについては各ポテンシャル内での振動・回転準位 ($70 \leq J \leq 85$) を計算した。 $\bar{p}\text{Ne}^+$ と $\bar{p}\text{Ne}^{2+}$ のエネルギー準位から $\bar{p}\text{Ne}^+$ のどの準位がオージェ遷移に対して安定となりうるかを予測する。また、 $\bar{p}\text{Ne}$ の断熱ポテンシャルと $\bar{p}\text{Ne}^+$ の準位から、衝突エネルギーと生成される $\bar{p}\text{Ne}^+$ の振動・回転準位の関係を調べる。断熱ポテンシャルの計算には STO を基底関数とし、SDCI 計算を行った。

c) 透熱表示のポテンシャルとして閉チャンネルに Morse 関数型を、開チャンネルとして指数関数型のポテンシャルを用い、非断熱結合の行列要素は擬交差点にピークを持つガウス型関数とした。時間依存の Schrödinger 方程式の時間部分は Runge-Kutta 法により、空間部分は差分法によって数値的に解く。擬交差の位置や非断熱結合の強さを変えて、Bonding 領域に留まる波束の様子を調べた。

d) 極めて強い磁場を考えているのでこれを摂動として扱うことができない、ベクトルポテンシャルの原点が原子軌道の原点と一致していないので単純な LCAO を用いることができない、などの理由から独自の HF プログラムを作成した。基底関数には磁場に垂直な面内でのサイクロトロン運動を記述できるように異方性を持つ GTO を用い、 H_2 分子の 1 重項と 3 重項状態について核間距離、磁場の方向をパラメーターとしてポテンシャルエネルギー平面を計算した。

3. 研究成果

a) 100 万次元規模の CI 計算を行い、現在のところ 6 重項が基底状態であるという結果を得た。しかし、実験からの予測では 4 重項が基底状態である可能性が大きいので、今後さらに詳しい計算を行う必要がある。

b) $\bar{p}\text{Ne}^+$ と $\bar{p}\text{Ne}^{2+}$ の振動・回転準位の比較から、 $\bar{p}\text{Ne}^+$ の J の大きな準位 ($J \geq 77$) はオージェ遷移に対して安定となり得る。(図 1: 太い実線は $\bar{p}\text{Ne}^{2+}$ の $v = 0$ 準位) 一方、 $\bar{p}\text{Ne}$ と $\bar{p}\text{Ne}^+$ の断熱ポテンシャルとを比べると、 $\bar{p}\text{Ne}$ では遠心力項によるポテンシャル障壁のために、オージェ遷移に対して安定となりうる準位へ捕獲されるような 10eV 程度以下の衝突エネルギーでは衝突領域へ到達できない。逆に、イオン化エネルギー程度の衝突エネルギーでは標的原子をイオン

化することはできるが、 \bar{p} が捕獲される準位は安定ではない。(図2)ただし、ここでは熱化に至るまでの衝突過程の影響も考慮した。 $\bar{p}\text{Ne}$ と $\bar{p}\text{Ne}^+$ は $R=0$ の極限でそれぞれ F^- と F に対応し、かつ F^- の方がエネルギーが低い。しかし、電子のエネルギーを比較すると $R \approx 1.1a_0$ 程度で $\bar{p}\text{Ne}$ の方が $\bar{p}\text{Ne}^+$ よりも高くなり、 $\bar{p}\text{Ne}$ の電子状態は自動イオン化状態になっている。

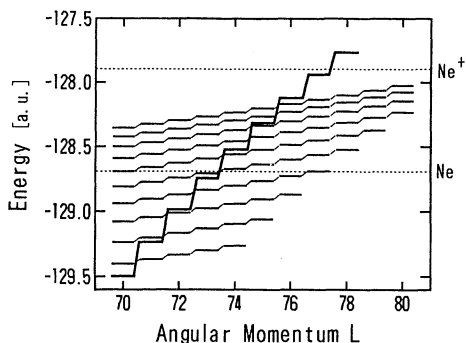


図1: $\bar{p}\text{Ne}^+$ と $\bar{p}\text{Ne}^{2+}$ のエネルギー準位

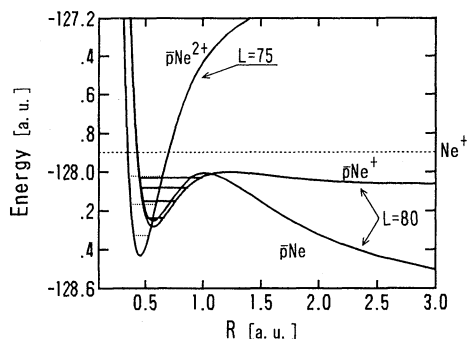


図2: $\bar{p}\text{Ne}^{2+}$ ($x=0, 1, 2$)の断熱ポテンシャル

c) $T=0$ で $R=1.6a_0$ に局在させた波束(ガウス型)の時間発展は図3(縦軸:時間)のようになる。主な部分は開チャンネルポテンシャルに沿って解離していくが、非断熱結合で結ばれる閉チャンネルポテンシャルが存在するために一部は結合領域内に留まり振動していることが解る。この結合領域内に留まる波束は断熱表示と透熱表示における閉チャンネル内での固有振動関数双方の重ね合わせ(図4)になっており、解離性ポテンシャルとの非断熱結合があるにもかかわらず比較的安定に存在する。今後は2次元ポテンシャル平面への拡張を予定している。

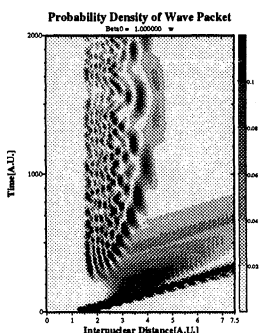


図3:波束の存在確率密度の時間発展

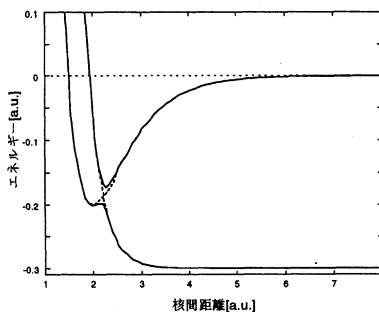


図4:断熱ポテンシャル曲線

d) 1重項の場合、数少ない過去の計算結果は磁場の向きと分子軸が平行である方が安定となることを示しているが、我々のより詳しい計算では磁場の向きと分子軸が垂直である方がより安定であるとの結果を得た。これは原子核の間で電子がサイクロトロン運動をし、より核間の反発力を弱めるためであると解釈できる。また、これを裏付けるように平衡核間距離も磁場がない場合に比べて短くなる。一方、3重項でも1重項と同様に電子エネルギーの低下が見られ、浅いながらも結合性の様子を示している。

4. 発表・出版実績または予定

太田、田中:理論化学シンポジウム 1994年7月 瀬戸. 山崎、田中、品田:光・磁気研究の現状と未来 1994年3月 播磨研究学園都市. 山岸、野呂、田中、太鼓:分子構造討論会 1994年9月 東京. 大槻:科研費総合A公開研究会「エキゾティック原子の動的過程の理論的研究」1995年2月 和光.

館脇、田中、野呂:Jpn. J. Applied Phys. **33**, 92-96 (1994). 野呂、大槻、佐々木:Int. J. Quantum Chem. **51**, 225-240 (1994). 大槻:科研費総合A研究報告書「エキゾティック原子の動的過程の理論的研究」(代表者:渡部力)1995年(印刷中). 山崎、田中:Chem. Phys. Lett. 準備中

分	CE2 施
実	58,759
許	52,800

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

典型原子を含む化合物の化学反応は有機化合物から金属化合物の化学反応の連続的な変化に対する一般性を見いだすうえで重要であり、近年実験および理論の両面から注目を集めている。また、化学反応の正確な解析を行い、理論的に、反応に対する定量的予測を可能にするための方法を探る必要がある。本研究ではジボランとルイス塩基の反応メカニズムについて、またカルベン類の反応性および反応メカニズムについて非経験的分子軌道法を用いて研究した。

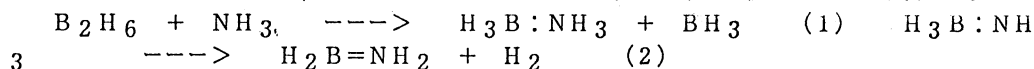
2. 研究方法

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解析およびLMO-Configuration解析を行なった。基底関数としては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、GAUSSIAN92を用いた。

3. 研究成果

A. ジボランとルイス塩基の反応メカニズム

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、Aultら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。実験から反応メカニズムは次のように二段で起こると予測した。



また、Aultらはメチルアミン、メタノール、及びH₂Sのルイス塩基とジボランの反応も行った。最近、我々はジボランとアンモニアの反応のポテンシャルエネルギーをab initio MOを用いて計算し、この反応が実験から予測される反応メカニズムではなく、ジボランとアンモニアの錯体を経る、1、3-水素脱離で起こることを指摘した。またアミノボラン生成の直接的な反応経路はボラン-アンモニア付加物、H₃B:NH₃、からの1、1-水素脱離、及び、1、2-水素脱離、と錯体からの1、3-水素脱離のみであることを示した。このうち1、1-水素脱離のエネルギー障壁は100 kcal/molを越え、この反応経路で起こることはない。また1、2-水素脱離のエネルギー障壁は46 kcal/molであり、1、3-水素脱離の17 kcal/molに比べると非常に大きい。一方、MebelらはジボランとSH₂のポテンシャルエネルギーの計算を行ない、同様に1、2-水素脱離のエネルギー障壁を45 kcal/molと見積った。また、彼らは我々の1、3-水素脱離の結果を参考に、SH₂の場合において計算を行ない27 kcal/molのエネルギー障壁を見積った。これら2つの反応経路における400°KでのGibbs自由エネルギーを計算し、1、2-水素脱離の方が7 kcal/mol障壁が低いことを示した。

本研究ではジボランと4つのルイス塩基(NH₃、PH₃、H₂O、H₂S)によるH₂B=XH_{n-1}生成反応のポテンシャル面の計算を行ない、ルイス塩基の種類による反応ポテンシャルの特質とその分類を行った。またGibbs自由エネルギーをも計算した。その結果、錯体生成の反応におけるエネルギー障壁はルイス塩基のプロトン親和力により決まることが明らかになった。また水素脱離の反応過程では、1、2-水素脱離反応のエネルギー障壁は1、3-水素脱離の反応障壁より必ず高い。PH₃の反応系においては1、3-水素脱離ではH₂B=PH₂を生成せず、1、2-水素脱離のみで生成する。また、Gibbs自由エネルギーの計算ではNH₃及びH₂Oの系では1、2-水素脱離より

1、3-水素脱離で反応が進行し、H₂Sの系では1、2-水素脱離で反応が進行することが明らかになった。また、PH₃の系における1、2-水素脱離、1、3-水素脱離の比較においても同様に1、3-水素脱離より、1、2-水素脱離の方がより反応が起こりやすい。

B. カルベン類のオレフィンへの付加反応

カルベン分子のオレフィンへの付加反応機構は有機化学の基礎反応として非常に重要である。先に我々は、カルベン、シリレンのX-H (X=C, Si) 結合への挿入反応のメカニズムについて、反応は求電子ステップと求核ステップの2段で起こり、反応の活性化エネルギー（遷移状態）はメチル及びシリルアニオンの*inversion*で決定されることを見いだした。

本研究においてはカルベン類 (XR₂: X=C, Si, Ge, Sn; R=H, F) のエチレンの二重結合への付加反応メカニズムについて *ab initio* 分子軌道法を用いて研究した。反応の相対エネルギーを表Iに示す。反応は先のX-H結合への挿入と同様に、求電子ステップと求核ステップの2段で起こる。最初のステップでR₂X⁻-CH₂-CH₂⁺型の付加生成物で、次がX-C結合生成である。最初のステップではカルベン類 (X) 及び置換基による差は非常に少ない。カルベン類 (X) 及び置換基による相対エネルギーへの影響は2番目のステップによって起こっている。カルベン類のF置換体 (R=F) はR=Hに比べ活性化エネルギーが大きい。これはXH₂CH₃ (モデル) の*inversion*エネルギーがR=Fの場合はR=Hの場合に比べ大きいことに起因すると考えられる。またR=Fの結果からR=Hの場合のCH₂及びSiH₂の疑似的な活性化エネルギーを類推すると-20 kcal/mol、及び-30 kcal/molとなり、これらの付加反応がダウンヒルの反応となることが理解できる。

表I. 相対エネルギー (kcal/mol)

X	R	COMPLEX	TS	PRODUCT	Inversion
C	H	---	--	-103.9	10.9
Si	H	---	--	-40.1	36.2
Ge	H	-10.5	-7.9	-12.4	39.6
Sn	H	-7.4	5.5	4.7	41.8
C	F	-1.3	14.3	-44.9	53.8
Si	F	-3.2	22.4	-13.1	96.7
Ge	F	-2.6	45.5	30.5	105.3
Sn	F	-3.8	51.0	45.3	99.5

4. 発表・出版実績

酒井、文部省科研費重点領域研究「化学反応理論」講演研究発表会、1994年8月、分子研
酒井、分子構造総合討論会、1994年9月、東京工業大学

高根慎也、酒井章吾、分子構造総合討論会、1994年9月、東京工業大学

Sakai, 8th International Congress of Quantum Chemistry, 1994年6月

Prague Czech Republic

Takane, Fueno, Sakai, 8th International Congress of Quantum Chemistry, 1994年6月、

Prague Czech Republic

Sakai, Chem. Phys. Lett. 217, 288 (1994).

Iwase, Sakai, Inagaki, Chem. Lett. 1601 (1994).

Sakai, J. Phys. Chem. 98, 12053 (1994).

Sakai, J. Phys. Chem. 99, 5883 (1994).

Sakai, J. Phys. Chem. 印刷中

分 CE6 施
 実 98.189
 許 94.000

分子の電子状態と化学反応に関する研究

Study of the electronic structure of molecules and the chemical reactions

○平尾公彦、中野晴之、茂木孝一*、高橋直樹、常田貴夫、鈴木恒一#、
 原田騎郎、橋本智裕、三嶋謙二（東大・工、*名大・理、#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)、(2) Multireference Møller-Plesset 法の励起状態への応用、(3) Conical intersectionおよびAvoided crossing seamを決定するためのDiabatic Lagrange-Newton法の開発、(4) 新しいNorrish I型光解離反応の理論的研究、(5) O+HClの遷移状態に関する理論的研究、(6) MRCl法を用いたXeO、XeSエキシマーの励起状態ポテンシャルカーブの計算、他を行った。

2. 研究方法・計算方法

(1)、(2) MR-MP法のプログラム、および、(3) のテーマに関するプログラムは本グループで開発したものをを用いた。(4)-(6) のテーマについてはMOLPRO94を、加えて、(4)についてはGaussian 92を用いた。

3. 研究成果

(1) ベンゼンおよびナフタレンの励起エネルギーに関する研究

Multireference Møller-Plesset (MRMP) 法は基底状態の電子相関を簡便に見積もることができるだけでなく、低い励起状態への適用も可能である。本研究では、小分子と大分子の間の中程度の大きさの分子であるベンゼンとナフタレンの励起状態へMRMP 法を適用した。ベンゼンは D_{6h} 、ナフタレンは D_{2h} 対称性を持った構造（結合距離等は実験値を使用）でCASSCF（ベンゼンは6電子6軌道、ナフタレンは10電子10軌道）をおこない、得られたCASSCF関数を参照関数としてMRMPをおこなった。基底関数には、ベンゼンについてはDunningのcc-pVDZと分子中心にRydberg関数（8s8p8d/1s1p1d）、ナフタレンについてはDunningのcc-pVDZ（水素には分極関数なし）を用いた。

ベンゼンの一重項 $\pi-\pi^*$ 励起エネルギーは $^1B_{2u}$, 4.77、 $^1B_{1u}$, 6.28、 $^1E_{1u}$, 6.98、 $^1E_{2g}$, 7.88 eV で実験値との差は最大で0.13 eV となり、三重項 $\pi-\pi^*$ 励起エネルギーでは 0.26 eV ($^3B_{2u}$)となった (Table 1)。また、一重項Rydberg励起エネルギーは0.18 eV以内 (2^1A_{1g} , 2^1E_{2g})で実験値をよく再現している。

ナフタレンの一重項 $\pi-\pi^*$ 励起エネルギーの計算値と実験値の差は 0.19 eV (1^1B_{3u}) から 0.76 eV (2^1B_{1g}) となり、ベンゼン程の一致はみられなかった。

Table 1
 Valence $\pi-\pi^*$ excitation energies (eV) of benzene ^a

State	CASSCF	MRMP (error)	Exp.	CASPT2 ^b	SAC-CI ^c	MRD-CI ^d	NO-CI ^e
singlet							
1^1B_{2u}	5.07	4.77 (-0.13)	4.90 ^f	4.70	5.25	5.19	5.17
1^1B_{1u}	8.10	6.28 (0.08)	6.20 ^{fg}	6.10	6.60	6.67	6.38
1^1E_{1u}	9.37	6.98 (0.04)	6.94 ^f	7.06	7.47	7.55	7.32
1^1E_{2g}	8.17	7.88 (0.08)	7.80 ^h	7.77		8.17	
triplet							
1^3B_{1u}	4.58	4.11 (0.16)	3.95 ⁱ	3.89	4.06		3.90
1^3E_{1u}	5.62	4.81 (0.05)	4.76 ⁱ	4.50	5.02		4.57
1^3B_{2u}	7.41	5.34 (-0.26)	5.60 ⁱ	5.44	6.02		5.42
1^3E_{2g}	7.23	7.04 (0.21)	6.83 ^j	7.03			

^a Ground state energy; CASSCF = -230.79492 E_h , MRMP = -231.51027 E_h .

(2) MRMP 2法によるオゾンの低励起エネルギー状態の計算

平衡構造のみならず反応のポテンシャル面及び励起エネルギーを算出する方法として現在すでに確証されている量子化学計算法であるMultireference second-order Møller-Plesset (MRMP2) 法を使って、オゾン分子の励起エネルギーの計算を行った。オゾン分子は、その低励起状態において、非常に浅いポテンシャルのために励起エネルギーが2 eV以下に集まっているため、IRスペクトル測定が非常に難しい。最近Neumarkらは、オゾニドイオン O_3^- の光脱離反応を利用して、低励起状態の励起エネルギーを精密測定した。本研究では、MRMP2法を使ってこの励起エネルギーを計算し、比較を行った。

MRMP2計算において、参照波動関数のCASSCF自然軌道はfull valence CASSCF計算を行って決定し、当研究室のプログラム「MR2D Ver.2」で2次のMøller-Plesset摂動計算した。基底関数は、Dunningのcorrelation-consistent pVTZ関数にd分極関数とRydberg(s,p,d)関数を加えたものを採用した。

結果は以下の通りである(Fig.1)。Neumarkらの実験値(Exp.)と比較すると、MRMP 2法は、励起エネルギー

一をやや低めに算出しているが、0.2eV程度の誤差の範囲内にあることがわかる。

Fig.1 オゾンの低励起状態の励起エネルギー計算の実験値との比較

state (main conf.)	MRMP2 (eV)	Exp. (eV)
1A_1 (ground state)	0.00	0.00
3B_2 (1a2->2b1)	1.20	1.30
3A_2 (4b2->2b1)	0.96	1.18
3B_1 (6a1->2b1)	1.24	1.45
1A_2 (4b2->2b1)	1.18	1.24
1B_1 (6a1->2b1)	1.67	2.046
1B_2 (1a2->2b1)	3.79	3.41

(3) Conical intersectionおよびAvoided crossing seamを決定するためのDiabatic Lagrange-Newton法の開発

無放射遷移過程と呼ばれる反応機構を解析するため、Lagrange-Newton法と呼ばれる制限付きの解析的微分法を分子軌道法に適用し、ベリー位相の概念で一般化されたポテンシャル・エネルギー曲面間の交差点 (conical intersection) と、ウィグナーノイマンの定理で説明されるポテンシャル・エネルギー曲面間の非交差線 (avoided-crossing seam) 上での最安定点を決定する理論的手法を提案した。光化学反応や電荷移動反応などでは、励起状態を経由し、無放射遷移過程と呼ばれる反応が進行することがしばしばある。多原子分子場合、ポテンシャル・エネルギー曲面が多次元の超曲面となり、その反応過程や反応機構の決定には解析的手法が望まれてきた。これらの特異点(線)は、diabatic波動関数によって記述されたポテンシャル面上の交差(線)として統一的に記述される。ここで、非断熱遷移項はそれらの特異点(線)の遷移ベクトルを表している。diabatic波動関数は、その一次の非断熱遷移項が零になる事が定義である。この理論の特徴は分子軌道法で求めた断熱ポテンシャル・エネルギーを、状態間遷移の物理的定義が明確になる非断熱ポテンシャル・エネルギーにユニタリ変換し、それぞれの反応過程をLagrange-Newton法を応用した解析的手法で決定したことである。さらに、これらの反応過程は注目する分子の対称性と励起状態の対称性に依存しており、今回のLagrange方程式は、分子の基準振動モードにそった内部座標を構造最適化の変数とし、反応の遷移確率を決定する非断熱遷移項をラグランジュ法の未定乗数の微分項とする解析的微分法の制限式になっている。この理論をもとに、オゾン、ピラジンなどのconical intersectionと、ケテンの avoided-crossing seamの最安定点を決定し、その反応過程を明らかにした。下表にオゾンの X^1A_1 と 2^1A_1 間におけるconical intersectionをMR-Cl法で決定した結果を示す。

表 Geometries and energies of conical intersection between X^1A_1 and 2^1A_1 of ozone

MRCI/DZp	D_{3h}	Conical Intersection	C_{2v}
R	1.475	1.532	1.298
γ	60.0	82.3	116.8
$E(X^1A_1)$	-224.840048	-224.800818	-224.884489
$E(2^1A_1)$	-224.553659	-224.800025	-224.722998
ΔE	0.286389	0.000793	0.161491

(4) 新しいNorrish I型光解離反応の理論的研究 --- 塩化アセチル、塩化ブromアセチルの光解離反応 ---

カルボニル化合物に対する光解離反応として、カルボニル炭素について α 位の結合が解離するNorrish I型反応がある。従来、Norrish I光解離反応は、励起三重項状態から基底一重項状態への、系間交差を伴う遅い反応であると説明されてきた。近年、Personらⁱ⁾によって塩化アセチルの光解離反応では、優先的にCl radicalの生成する実験が報告された。カルボニル炭素について α 位であるところの、C-Cl、C-CH₃間には、解離エネルギーの差はほとんど無いにもかかわらず、高選択的な反応となる。この反応は、従来のNorrish I型反応と違い極めて高速で進行しているため、従来の解釈では説明がつかない。さらに、同Personらⁱⁱ⁾によって、塩化ブromアセチルの、カルボニル炭素について α 、 β 位であるところのCl、Brの解離についても同様の研究がなされており、結合エネルギーから予想される生成比(Cl:Br = 1:30)とは極めて異なる結果(同1.0:1.1)が得られている。本研究においては、このような新しいNorrish I型光解離反応機構を理論的に解明することを目的とした。

ab initio 分子軌道法を用いてこれらの光解離反応過程のPotential Energy Curves (PEC) を記述した。塩化アセチルについてはHartree-Fock配置からの3電子励起までを考慮したMCSCF法により、一重項及び三重項

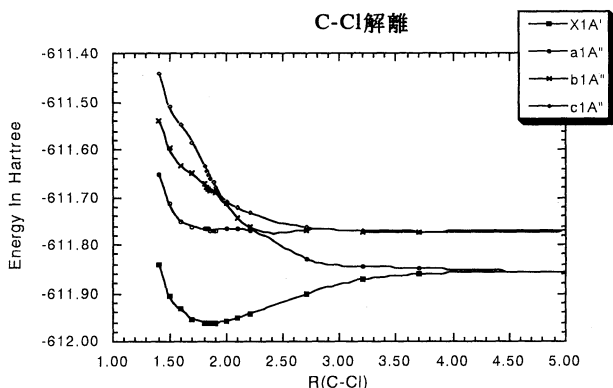
の計 12 状態に関し、C-Cl、C-C間距離をパラメーターとしたPECを求めた。また、塩化ブロムアセチルについては、一重項及び三重項の計 16 状態に関して averaged CASSCF法により C-Cl、C-Br 間距離をパラメーターとした PEC を求めた。

塩化アセチルの場合、平衡点からの X^1A' → a^1A'' への励起エネルギーは、236.5nm相当と計算された。これは、Person らの実験で用いた248nmのレーザー光のエネルギーをほぼ再現するものである。第一励起状態である a^1A'' は、Franck-Condon 領域においてポテンシャル障壁が 2.9 kcal/mol と極めて低く、Cl解離では $R(C-Cl)=2.2 \text{ \AA}$ 付近で b^1A'' と avoided crossing して、そのまま基底状態と縮重していく解離型のPECであった。これに対して、CH3解離の方は a^1A'' が基底状態へ縮重せず、PECは非解離的であった。

塩化アセチルの光解離反応は、従来のNorrish I型のような系間交差による反応過程ではなく、次のようにして、高速かつ高選択的な解離反応機構であると解釈できる。すなわち、 a^1A'' に励起された分子が、反発的な PEC に沿ってCl解離が高速に進行する。一方CH3解離では、 a^1A'' が基底状態と縮重しておらず系間交差によらねばならないので解離しにくいために、Cl解離が高選択的に進行するのである。

塩化ブロムアセチルでは、理論計算により、248 nmのレーザー照射光によって励起される a^1A'' 状態の PEC が Cl解離とBr解離の両方で反発的になるため上のような議論では説明されない。

塩化アセチルの Potential Energy Curves



図・1は、C-Cl間を、横軸に、単位はÅで、エネルギーを縦軸に、単位は Atomic Unit で描いた。

Cl解離では $X^1A' \rightarrow a^1A''$ と励起した後そのまま解離するのに対し、CH3解離では非解離的であることがわかる。

(5) O+HClの遷移状態に関する理論的研究

O+HCl→OH+Clの反応は、大気化学における重要な反応の一つであり、これまでに多くの研究が発表されている。その中でもNeumarkらによる遷移状態光脱離スペクトル法は、遷移状態の性質を直接観測しうる方法として最も成功している例である。最近では、Davis¹らにより、OHCl⁻の光脱離反応を利用して、この反応の遷移状態の振動構造の解析を行う研究がなされている。動力学に関するより正確な情報を得るためには、精度の高いポテンシャル面が必要である。そのため、MRCI法を用いてポテンシャル面を計算した。ポテンシャルエネルギー面を決定するため、以下のような方法を用いた。

基底関数：valence triple zeta + polarization + diffuse

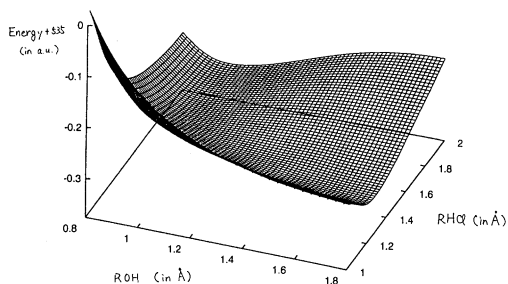
計算方法：MRCI (多参照配置間相互作用) 法

9軌道/14電子のCASSCF法の結果を参照とする。

さらにCASSCF法の計算は、ROHF法の結果を参照とする。

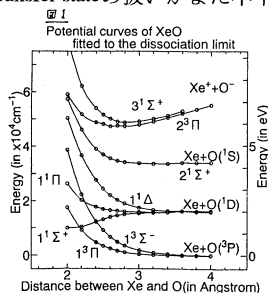
今回の計算の結果、O + HClの反応の遷移状態は、linear 構造ではなく、bent 構造である。しかしながら、bentの角度の変化に伴うエネルギーの変化は非常に小さい。

O + HClの解離状態から遷移状態の間のエネルギー障壁は、12.17 kcal/mol である。



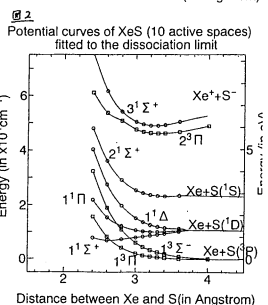
(6) MRC I法を用いたXeO, XeSエキシマーの励起状態ポテンシャルカーブの計算

小分子の励起状態を精度よく計算できる手法であるMRC I法を用いて、XeO, XeSエキシマーの charge-transfer state ($3^1\Sigma^+, 2^3\Pi$)も含めた励起状態のポテンシャルカーブを求め、状態間の遷移エネルギーについて考察を行った。XeO, XeSエキシマーはレーザー発振源として研究され紫外領域からの発光が見つかっている。しかし、これらの遷移を同定するために必要な比較的高い励起状態のポテンシャルカーブはほとんど計算されていない。今回の研究では、まずXeOでは1 1アクティブスペース1 2電子のCASSCF計算を行って自然軌道を求め、次にこれを参照関数としてMRC I計算を行った。Xe原子にはECPを用い、基底関数はXe原子には(3s3p4d)、O原子には分極を考慮したDunningのVDZ(9s4p1d/3s2p1d)と分極関数、S原子には同じく分極を考慮したDunningのVDZ(12s8p1d/4s3p1d)と分極関数を用いた。XeO, XeSそれぞれのポテンシャルカーブを図1、図2に、 $R_{XeO}=2.60 \text{ \AA}, R_{XeS}=3.30 \text{ \AA}$ における $2^3\Pi$ からvalence stateへの遷移エネルギーの計算値と実験値の比較を表1、表2に示す。XeOが比較的良好に一致しているのに対し、XeSはまだ誤差が大きい。これは参照関数での charge-transfer stateの扱いがまだ不十分であるためと考えられる。



• XeO, R=2.60 Å 表1

	計算値	実験値	差
$2^3\Pi \rightarrow 1^1\Pi$	324nm	330nm	+0.07eV
$2^3\Pi \rightarrow 1^1\Sigma^+$	299nm	292nm	-0.10eV
$2^3\Pi \rightarrow 1^3\Sigma^-$	245nm	270nm	+0.46eV
$2^3\Pi \rightarrow 1^3\Pi$	222nm	234nm	+0.28eV



• XeS, R=3.30 Å 表2

	計算値	実験値	差
$2^3\Pi \rightarrow 1^1\Delta$	277nm	335nm	+0.576eV
$2^3\Pi \rightarrow 1^1\Pi$	264nm	276nm	+0.001eV
$2^3\Pi \rightarrow 1^1\Sigma^+$	257nm	266nm	-0.037eV
$2^3\Pi \rightarrow 1^3\Sigma^-$	220nm	245nm	+0.373eV
$2^3\Pi \rightarrow 1^3\Pi$	211nm	227nm	+0.201eV

4. 発表・出版実績または予定

- 橋本・中野・平尾 Chemical Physics Letters, 235, 430(1995)
- 橋本・平尾・館脇 Chemical Physics Letters, 投稿中
- 常田・平尾 Chemical Physics, 投稿中
- 中野・常田・平尾 Chemical Physics Letters, 投稿中
- 高橋(純)・高橋(直)・茂木・平尾 投稿予定
- 山西・山下・平尾 投稿予定

生体分子の構造と機能に関する理論的研究

分 CGP 施
実 62,496
許 63,600

Theoretical Studies on Structures and Functions
of Biological Molecules

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

1. 研究目的・内容

生体分子の構造と機能には密接な関連がある。本研究は、非経験的分子軌道法と分子動力学法を用いて、生体分子の構造や反応のメカニズムについて明らかにしていくことを目的としている。

(A) DNAの光照射によって形成されるチミンダイマーは二つのチミンが5位と6位で縮合したもので、DNAの複製過程の障害となり突然変異を引き起こす。これは、隣り合う二つのチミンがチミンダイマーを形成することによってDNAの高次構造が大きく変化し、このことが、DNAを複製する蛋白質の機能を阻害するためであると考えられている。そこで、チミンダイマー、およびそのラジカルカチオン、ラジカルアニオンの安定構造および電子構造について非経験的分子軌道法を用いて明らかにする。

(B) あまり強固に高次構造が固定されていない生体高分子の場合、その分子が単独で存在する場合と水溶液中において水分子が近隣に存在する場合とではその高次構造は大きく異なる。水溶液中における生体高分子の構造を知ることは、生体高分子間の特異的相互作用を理解する上で重要である。このような系に適用でき、さらに分子の静的な性質だけでなく動的な特徴も導くことのできる分子動力学法は非常に強力な手法であるが、分子動力学法を生体高分子間の相互作用系に適用するためには、特異的相互作用をある程度の信頼性をもって表現できるポテンシャル系が必要である。本研究においては、非経験的分子軌道法計算に基づいたポテンシャル系の導出を進めてきた。今年度は、これまでに得たポテンシャル系を用いた分子動力学法による計算を実際の生体系に適用した。水溶液中におけるキトビオースの構造が、溶媒としての水が存在しない場合(真空中)とどのように異なるのか、について明らかにする。

2. 研究方法・計算方法

(A) 非経験的分子軌道法の計算は、HONDO8.5によって行い、使用した基底関数は6-31Gである。アニオンの場合はかなりの広がりを持つ関数を追加して用いた。計算の大部分は、パラレル版HONDOを用いて、並列計算機を利用して行った。

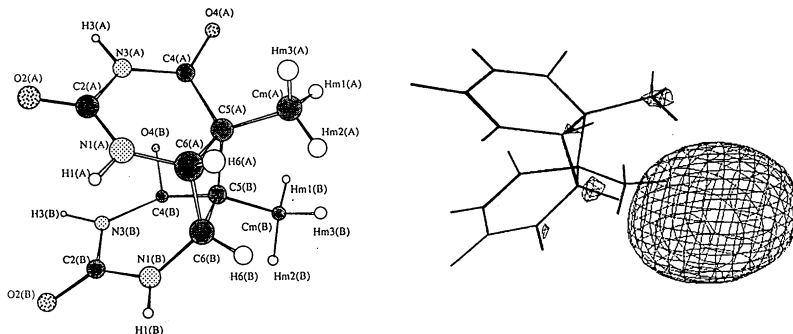
(B) 分子動力学法の計算は、独自に開発したプログラムによって実行した。ポテンシャル系は独自に導出してきた ab initio potentialを用いた。

3. 研究成果

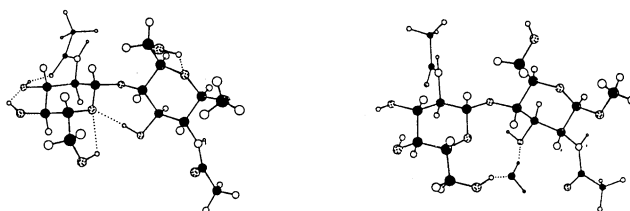
(A) チミンダイマー (T<>T) の構造 (6-31Gで最適化) を次図左に示す。C5位とC6位における縮合で生じる四員環はパッキングによってひずんでいる。T<>Tの HOMOはC6(A)-C6(B) 結合において結合性を示しているため、この軌道から電子が1つ抜けて生じるT<>T (+•) ではこの結合がかなり弱まることが予想されるが、実際にT<>T (+•)

ではC6(A)-C6(B)結合が極端に長くなり(6-31Gで最適化)、ラジカルカチオンを經由するT<>Tの開裂はこの結合の切断から始まるであろうことが予測される。

チミンダイマーのラジカルアニオンT<>T(-)の電子状態を調べるために、diffuse functionsを6-31Gに加えた基底関数を用いてSCF計算を行った。この場合の付加した電子が入る軌道の電子密度図を次図右に示す。T<>Tの大きな双極子によって電子は安定に結合している。



(B) 次図左は、キトビオースの真空中における構造の1 snapshotである。シミュレーションは200 psの間おこなったが、分子内において形成されている5個の水素結合は、その間、それぞれのOH基が大きく動くにもかかわらず、安定に存在していた。次図右は、水分子977個を含む系における、キトビオースの構造の1 snapshotである。真空中において分子内原子間で形成されていた水素結合はすべて溶質分子と溶媒である水分子との間の水素結合によって置き換わっている。次図右では、その中で、キトビオースの二つの環を結んでいる水分子だけを示した。真空中においては、二環の間で直接水素結合が形成されているが、それが水溶液中では、一つの水分子を介した水素結合のネットワークに置き換わっていることがわかる。水溶液中におけるシミュレーションは50 psの間おこなったが、この水分子はその内の40 psの間、二つの環と安定に水素結合を形成していた。また、この水分子の存在に伴って二つの環を結ぶグルコシド結合の ψ と ϕ の平均の角度が真空中とは大きく異なっていることが見出された。水溶液中においては水分子は単なる媒体ではなく、溶質と安定に水素結合を形成し、また、それによって溶質の高次構造も大きく変わるものである、ということがはっきりと示された。



4. 発表・出版実績

- M. Aida, M. Kaneko & M. Dupuis, 8th ICQC 1994年 6月 Prague (Czech)
- 相田、金子, Dupuis 分子構造総合討論会 1994年 9月東京
- 相田、金子, Dupuis 日本化学会第68秋季年会 1994年10月名古屋
- M. Aida, J. Mol. Struct. (Theochem), 311, 45-53 (1994).
- M. Aida, M. Kaneko & M. Dupuis, Int. J. Quantum Chem., in press.
- M. Aida, Y. Sugawara, S. Oikawa & K. Umemoto, Int. J. Biol. Macromol., in press.

遷移金属化合物および合金の電子構造

分 CH8 施
実 80,866
許 80,000

Electronic Structure of Transition Metal Compounds and Alloys

○森永正彦（名古屋大）、江崎尚和、湯川 宏、二宮隆二、原田祥久、渋谷秀雄、福森淳三、藪田尚巳、船渡泰史、仁枝恒和（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に、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6年度の研究では、(1)金属間化合物（アルミナイド、シリサイド系）の結晶構造を予測するための構造マップの作成、(2)ジルコニア(ZrO_2)中の第3元素の電子状態の計算、(3)鉄中の合金元素および不純物元素の電子構造の計算を、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。

金属材料を高性能化する一つの方法として、高純度金属材料を用いた材料研究が最近注目を集めている。高純度金属を用いると、合金元素あるいは、微量の不純物元素の影響が材料物性に顕著に現れることはよく知られている。そこで本研究では、鉄合金中の不純物元素および合金元素の振舞いを、電子論の立場から理論的に解明することを目的として鉄合金の電子構造を計算した。

2. 研究方法・計算方法

電子構造の計算には、DV-X α クラスター法を用いた。京都大学の足立裕彦氏が開発したプログラムを使った。本研究で鉄合金の計算に用いたクラスターモデルを図1に示す。これはfcc-Feの面心位置にある原子から構成されている正八面体構造の YX_2Fe_4 クラスターである。八面体の上下の原子を合金元素Xに置換し、中心に不純物元素Yを配置した。合金元素XにはCr、Mn、Ni、Moを、不純物元素YにはB、C、N、O、P、Sを選択した。また原子間距離 ℓ としてはfcc-Feの格子定数をもとに算出し、 $\ell=0.2579\text{nm}$ とした。

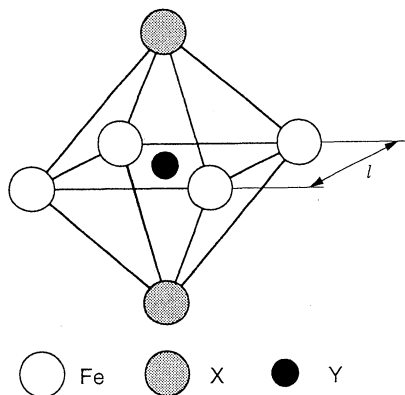


図1 計算に用いたクラスター模型

3. 研究成果

(1) 不純物元素のp軌道エネルギーレベル

図2に、鉄合金のエネルギーレベル構造の一例を示す。これは合金元素をCrに固定して、それに各種不純物Yを入れて計算したときの結果である。図の左端はYがBのとき、すなわち BCr_2Fe_4 クラスターの上向きと下向きのスピンのレベル構造である。13 a_{1g} から10 a_{2u} のレベルは、主にFe-3d成分からなり、3dバンドを形成している。最も低い12 a_{1g} のレベルは主にB-2s成分からなっている。また、その上の-5.2eV近傍にあるBの10 e_g と8 a_{2u} は主にB-2p成分からなるが、Fe-3d成分もかなり含まれている。10 e_g と8 a_{2u} にはB-2p成分がそれぞれ36%、31%、Fe-3d成分がそれぞれ31%、41%含まれている。不純物元素をBからC、N、・・・Sと系統的に変化させると、これらのY-s、p成分からなるレベルの位置は、図に示すように周期表の順に単調に下がる。これらのレベルの位置が下がるとともに e_g および a_{2u} レベルのY-p成分は増加し、Fe-3d成分は減少する。ここで、これらのY-p成分からなるレベルの平均

エネルギーを上向きと下向きのスピンのレベルを平均して求め、それをp軌道エネルギーレベルと呼ぶことにする。図3から明らかのように、このp軌道エネルギーレベルの低下とともに、確かにY-p成分は増加し、Fe-3d成分は減少している。

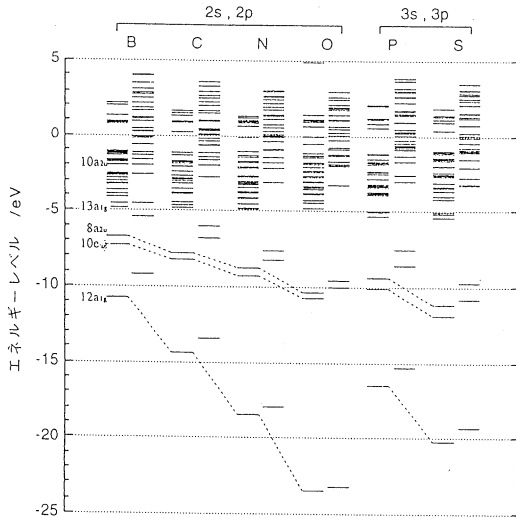


図2 YCr₂Fe₄クラスターのエネルギーレベル構造

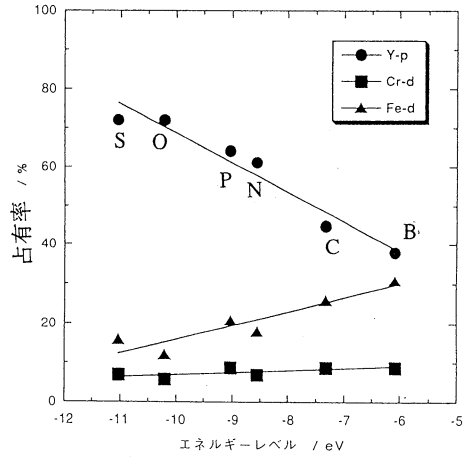


図3 YCr₂Fe₄クラスターのp軌道エネルギーレベルとその軌道の各電子の占有割合

(2) 結合次数

原子間の共有結合の大きさを表わすパラメータである結合次数を表1にまとめた。例えば、YCr₂Fe₄クラスターの結果を図4に示す。図4中の●印はFe-Y原子間の結合次数、■印はCr-Y原子間の結合次数、▲印はFe-Crの原子間の結合次数であり、それぞれ表1に示した値である。図4より、Fe-Y原子間とCr-Y原子間の結合次数は、Yにより大きく変化し、それはB、Cで大きく、O、P、Sで小さくなるのがわかる。一方、Fe-Cr原子間の結合次数は、Yが変わってもほとんど変化しない。このような不純物元素による結合次数の変化は、表1に示したように、他の合金元素においても同様の傾向を示している。

次に、結合次数と先に述べたp軌道エネルギーレベルの関係を調べた。図5に示すようにFe-Y原子間の結合次数は、p軌道エネルギーレベルとともに単調に変化している。例えば●印はYCr₂Fe₄クラスターの結果であるが、結合次数はほとんど直線的に変化している。

表1 YX₂Fe₄クラスターの各原子間の結合次数

		Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
B	Fe-B	0.463	0.447	0.441	0.461	0.377
	X-B	0.436	0.429	0.441	0.407	0.589
	Fe-X	0.308	0.329		0.268	0.444
C	Fe-C	0.396	0.385	0.392	0.417	0.303
	X-C	0.419	0.393	0.392	0.366	0.549
	Fe-X	0.291	0.312		0.251	0.420
N	Fe-N	0.279	0.297	0.302	0.345	0.234
	X-N	0.380	0.307	0.302	0.303	0.512
	Fe-X	0.324	0.309		0.260	0.420
O	Fe-O	0.187	0.191	0.195	0.217	0.129
	X-O	0.284	0.202	0.195	0.159	0.406
	Fe-X	0.331	0.327		0.274	0.428
P	Fe-P	0.269	0.231	0.242	0.288	0.136
	X-P	0.266	0.234	0.242	0.245	0.375
	Fe-X	0.258	0.285		0.198	0.356
S	Fe-S	0.135	0.174	0.183	0.226	0.095
	X-S	0.223	0.183	0.183	0.178	0.356
	Fe-X	0.300	0.295		0.214	0.363

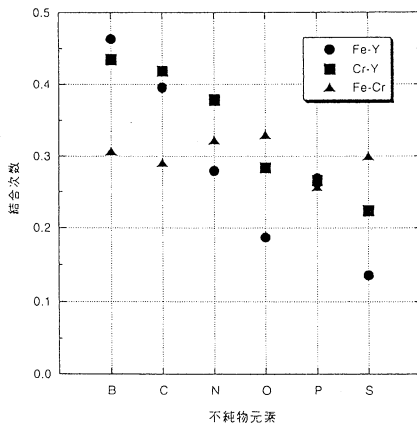


図4 YCr₂Fe₄クラスターの各原子間の結合次数に及ぼす不純物元素の影響

(3) イオン性

マリケンのPopulation analysisにしたがって、各原子のイオン性を調べた。不純物元素Yのイオン価は、負の値を示した。これは、周りのFe原子または合金元素から不純物元素の方向へ、電荷移行が起きていることを示している。

(4) 電子密度の空間分布

クラスターモデル内の各原子間の結合の様子を具体的に示すために、電子密度の空間分布の変化を求めた。例えば、図6は、以下のように定義した差電子密度、 $\Delta\rho_1$ 、 $\Delta\rho_2$ の(100)原子面での計算結果である。

$$\begin{aligned}\Delta\rho_1 &= \rho[\text{B Fe}_6] - \rho[\text{Fe}_6] \\ \Delta\rho_2 &= \rho[\text{O Fe}_6] - \rho[\text{Fe}_6]\end{aligned}$$

ここで、 $\rho[\dots]$ は、 $[\]$ 内のクラスターモデルで計算した電子密度である。したがって $\Delta\rho_1$ は純鉄の中心にB原子を、 $\Delta\rho_2$ は純鉄の中心にO原子を配置したことによる電子密度の変化を表わしている。図では電子が増加した領域を実線で、減少した領域を細かい破線で、電子密度が変化しない領域を粗い破線で表している。

図6(a)において、Fe-B原子間に実線の領域が広がっている。これよりFe-B原子間には強い結合が存在していることがわかる。一方、図6(b)では、Fe-O原子間には、破線の領域が広がっている。これはFe-O原子間の結合が弱いことを表わしている。

次に、合金元素のCrとNiを入れたときに、上述の電子密度の空間分布がどのように変化するかを、図7(a)~(d)に示す。ここで、差電子密度は以下のように定義した。

$$\begin{aligned}\Delta\rho_3 &= \rho[\text{B Cr}_2\text{Fe}_4] - \rho[\text{Fe}_6] \\ \Delta\rho_4 &= \rho[\text{B Ni}_2\text{Fe}_4] - \rho[\text{Fe}_6] \\ \Delta\rho_5 &= \rho[\text{O Cr}_2\text{Fe}_4] - \rho[\text{Fe}_6] \\ \Delta\rho_6 &= \rho[\text{O Ni}_2\text{Fe}_4] - \rho[\text{Fe}_6]\end{aligned}$$

図7(a),(b)において、いずれもB原子と他の原子の間に実線の領域が広がっている。このように、CrあるいはNiを添加しても、Fe-B原子間には強い結合が保たれている。一方、図7(c)において、Cr-O原子間には実線の領域が広がっている。これは、Crを添加するとCr-O原子間の結合が強くなることを表わしている。また図7(d)では、Fe-O原子間にわずかに実線の領域が現れている。これはNiを添加することにより、Fe-O原子間の結合が強くなることを表わしている。このように、純鉄中のO原子はFe原子との結合が弱い、Crあるいは、Niを添加することにより、O原子は他の原子と強く結合しようとしている。すなわち、純鉄の諸特性に及ぼす及ぼすO原子の影響が、CrあるいはNiの添加により変化すると考えられる。これらのことは、実験によっても確かめられている。

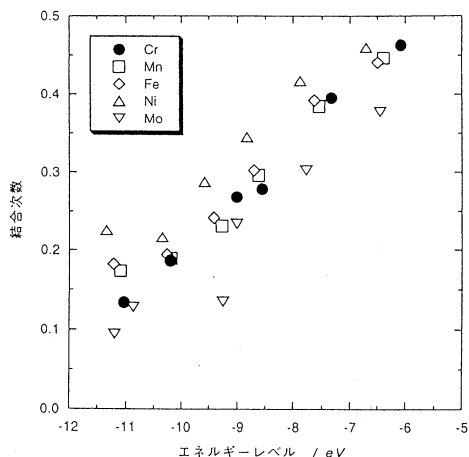
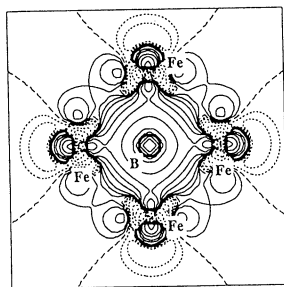
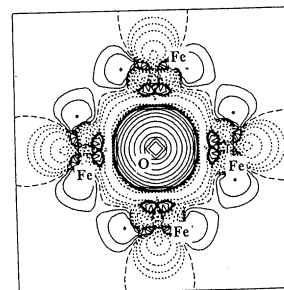


図5 X-Y原子間の結合次数とp軌道エネルギーレベルの関係



(a) $\Delta\rho_1$



(b) $\Delta\rho_2$

図6 鉄中のBおよびO原子による電子密度の空間分布の変化

このように、分子軌道計算を行うことにより、鉄合金中の各種原子間の相互作用に関する基礎的な知見が得られた。これらは、実際の材料設計にも使われ、世界で最も高温特性に優れた耐熱鋼が既に開発されている。

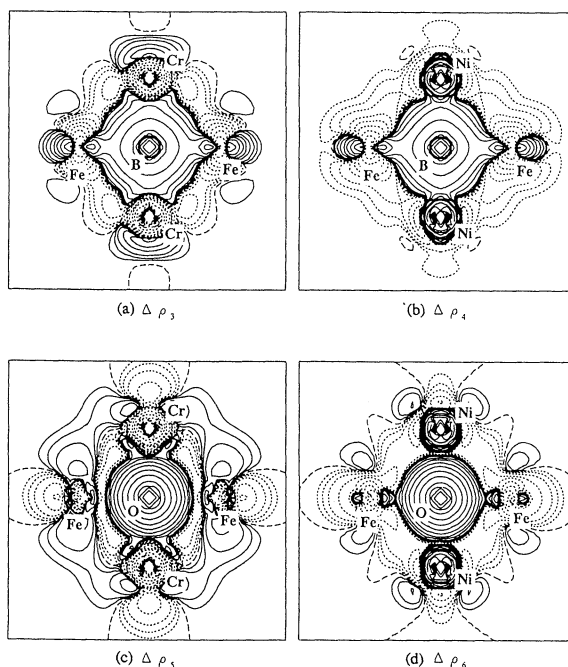


図7 CrおよびNiによる電子密度の空間分布の変化

4. 発表・出版実績または予定

- (1) 京武、村田、森永：J.Appl. Cryst., 27, pp.772-781(1994).
- (2) 森永、橋詰、村田：Materials for Advanced Power Engineering, eds. D.Coutsouradis et al., Part I., pp.319-328, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- (3) 湯川、森永、高橋：Advanced Materials 93, III, eds. T.Masumoto et al., pp.225-228, 1994, Elsevier Science B.V., The Netherlands.
- (4) 森永、二宮：同上、pp.195-200.
- (5) 井上、斉藤、森永、加納：J.Phys.: Condens. Matter, 6, pp.5081-5096 (1994).
- (6) 江崎、森永、渡辺、斉藤：Electrochimica Acta, 39(11/12), pp.1769-1773 (1994).
- (7) 二宮、湯川、森永、久保田：J.Alloys and Compounds, 215, pp.315-323 (1994).
- (8) 南部、森永、江崎、土田：日本金属学会誌、投稿中。
- (9) 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6年4月(東京)と、秋期大会平成6年10月(福岡)で発表。
- (10) 村田、森永：第24回計算状態図国際集会(CALPHAD XXIV) Kyoto, May 21-26 (1995) で発表。

分 C J 6 施
 実 17,100
 許 17,200

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、
 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

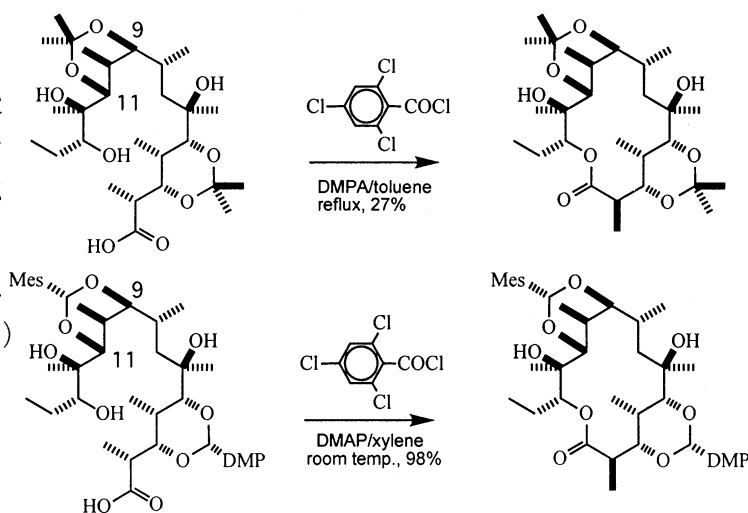
- 1) セコ酸誘導体の立体配座解析
 セコ酸誘導体のマクロ環化反応による14員環マクロライド合成における立体化学的な解釈について、数種類のセコ酸誘導体と対応する環状ラクトン体について配座発生を行い、配座解析を行う。
- 2) フラーレンの分子軌道法による理論的研究
 フラーレン二量体について、その安定構造や遷移状態を、分子軌道法により議論し、フラーレンポリマー生成のメカニズムをさぐる。
- 3) 水素結合性液体のための分子間ポテンシャル関数の開発
 非経験的分子間ポテンシャル関数作成のための、参照相互作用エネルギーの計算方法と、その関数を分子シミュレーションに応用した場合のパフォーマンスについて述べる。

2. 研究方法・計算方法

- 1) 14員環ラクトンについて配座発生法とクラスター分類法を組み合わせた新しい立体配座解析によって検討した。
- 2) 半経験的分子軌道法 (AM1) により、構造を求めた。
- 3) NH₃ 二量体について *ab initio* MP2 計算により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した。このポテンシャル関数を用いて NPT アンサンブルでモンテカルロシミュレーションを行った。

3. 研究成果

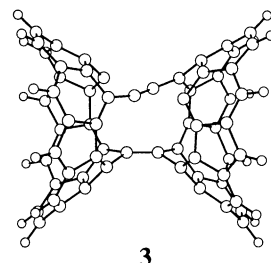
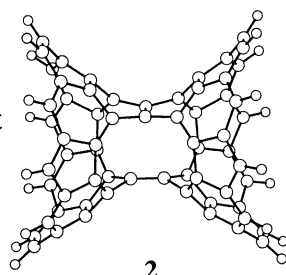
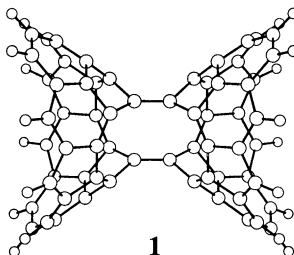
- 1) セコ酸誘導体の立体配座解析に関しては、2つのセコ酸の極めて対照的な反応（アセタールで水酸基を保護したセコ酸は室温で速やかにほぼ100%に近い収率でラクトン化するのに対し、同様にアセトナイドで保護したセコ酸は *hidilution* 法による厳しい条件下でもわずかな収率しか得られない）に注目し、各セコ酸とその生成物である環状ラクトン体の配座異性体を CONFLEX を使って発生させた。発生させた数百数千にもおよぶ配座異性体の解析には、配座距離、すなわち二つの配座異性体の共通する骨格ねじれ角の差の自乗平均値を類似配座の判定基準として用いる独自の配座クラスター分類プログラム FlexCluster を用いた。その結果得られた各配座クラスターのエネルギーとその間の関係、特に活性配座と最安定配座の間の相互変換のしやすさを、クラスター間の配座距離に基づいて検討したところ、反応性の高いセコ酸では最安定配座と活性配座の間はいくつかの配座を通して速やかに相互変換可能であると思われる。一方反応性の低いセコ酸の最安定配座は9位-11位間を結ぶジオキサン環がねじれ舟型であるのに対し、活性配座



の自乗平均値を類似配座の判定基準として用いる独自の配座クラスター分類プログラム FlexCluster を用いた。その結果得られた各配座クラスターのエネルギーとその間の関係、特に活性配座と最安定配座の間の相互変換のしやすさを、クラスター間の配座距離に基づいて検討したところ、反応性の高いセコ酸では最安定配座と活性配座の間はいくつかの配座を通して速やかに相互変換可能であると思われる。一方反応性の低いセコ酸の最安定配座は9位-11位間を結ぶジオキサン環がねじれ舟型であるのに対し、活性配座

はいす型であるため、その配座変換には大きな障壁を越えなければならないことが示唆された。この事が二つのセコ酸の反応性を決定する理由であると思われる。

- 2) 近接する2つの炭素原子がねじれることで結合の組み替えを起こす Stone-Wales 転移は fullerene の異性化を含めた生成機構を考える上で重要な反応であるが、fullerene の polymer 生成過程でも、2つの fulvalene 骨格で結合された fullerene 二量体が Stone-Wales 転移を起こすことが、重要な役割を果たすことが報告されている。これら2つの Stone-Wales 転移反応は同様な生成物を与えるが、反応に関与する fulvalene 骨格の構造が異なるため同じメカニズムで反応が進行するかどうか疑問が残る。そこで fullerene 二量体の Stone-Wales 転移のモデル系分子として C₃₂H₁₀ 二量体分子を用い、その反応経路を追跡した。反応系 (1) は二量体が2つの fulvalene 骨格で架橋された構造であり、生成系 (2) では架橋構造の1つが naphthalene 骨格に変化する。pyracylene を用いた fullerene 中での Stone-Wales 転移反応のモデル計算では、Scuseria 等関係する2つの炭素原子が同時に fullerene 分子表面をねじれて移動



する「同一面反応経路」よりも、sp³ 混成の反応中間体を経由するほうがエネルギー的に有利であることを示した。一方1から2へ向かう反応では、そのような中間体を見いだすことはできず、代わって3のような遷移状態を得ることができた。この遷移状態は pyracylene の転移反応で Scuseria 等の言う「同一面反応経路」に対応するが、pyracylene とは異なり1では fulvalene 骨格が炭素原子によって架橋されておらず、遷移状態での分子の歪みが小さいため、遷移状態のエネルギー障壁は pyracylene の転移に比べ低くなる。しかし pyracylene の転移で示された sp³ 混成の反応中間体を通る経路では、fulvalene 骨格が多少ともねじれる必要があるが、1の構造を考えると fullerene が2箇所

で架橋されているため、そのようなねじれを起こすことは不可能となる。このような理由のため、1は 146 kcalmol⁻¹ のエネルギー障壁で、2に転移することになる。

- 3) 以前の研究で、非経験的分子間ポテンシャル関数作成のための、参照相互作用エネルギーの計算方法としては、液体水では O 原子に MID14*, H 原子には最小基底関数を用いた MP2 レベルの ab initio 計算を行えばよいことがわかった。この参照となる相互作用エネルギーの計算方法が他の水素結合性液体においても妥当であるかどうかについて、アンモニア二量体について同様な手順 (N 原子に MID14*, H 原子には最小基底関数を用いる) でポテンシャル関数を求めた。さらにこのポテンシャル関数を用いて液体アンモニアについて N, P, T アンサンブルのモンテカルロシミュレーションを行った。277 K, 0.5 MPa の条件で、50,000 step のアンサンブル平均の結果、得られた熱力学量は、密度 0.67 gcm⁻³ (0.63 gcm⁻³)、エンタルピー -14.21 kJmol⁻¹ (-12.67 kJmol⁻¹)、定圧熱容量 127 JK⁻¹mol⁻¹ (79 J K⁻¹mol⁻¹)となった (カッコ内は実験値)。この結果は、非経験的分子間ポテンシャル関数を用いた液体アンモニアの計算としてはベストである。

4. 発表・出版実績または予定

- (1) 大澤 (秀)、大澤 第7回C60総合シンポジウム 1994年8月名古屋
- (2) 大澤 (秀)、大澤 第8回C60総合シンポジウム 1995年1月京都
- (3) 後藤、品川、大澤 日本化学会第68秋季年会 1994年10月名古屋
- (4) 本多、北浦、西本、Bull. Chem. Soc. Jpn, 67,2679(1994)
- (5) 本多、加藤、Chemical Physics Letters, 229, 65(1994)

分	CKφ施
実	40.039
許	46.000

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 Shifts 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

視物質ロドプシン (Rh) や高度好塩菌中に存在するバクテリオロドプシン (bR) は発色団レチナルとタンパク質オプシンから形成されている。これらは典型的な膜内にタンパク質であるため結晶化が困難であり、構造解析は進んでいない (bRについては電子線回折により原子レベルでの構造情報が得られつつあるが、その機能を解明するに十分な分解能は得られていない)。そこで、回折法に代わってNMR、IRおよび共鳴ラマン散乱などの分光学が、構造と機能を解明するために有力な手段となる。しかしながら、これらのデータから正確な構造情報を導き出すのは一般に容易ではない。もしこれを実験的に試みようとするれば適当なモデル化合物の合成が必要となるが、活性部位のモデルとして満足すべき立体化学的・静電的条件を人工的な系で実現するのは非常に難しい。以上の理由で、RhやbR (あるいは膜タンパク質一般) の活性部位構造を解明するためには、分光学データを精度高く再現可能な量子化学計算が必須となるのである。本プロジェクトでは、一昨年よりレチナルおよびそのシッフ塩基化合物の¹³C-NMR化学シフトと立体構造の相関について研究してきたが、本年度bRのNMR実測データをほぼ完全に再現する分子モデルを見出すことに成功したので報告する。

2. 計算方法

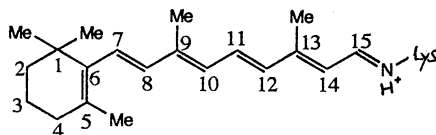
化学シフト計算は、LORG (Localized Orbital/Local Origin)法により評価した。このとき用いたプログラムはRPAC9.0である。ただし、SCF計算部分ではGaussian90を使用した。LORG法では、Foster-Boys criterionによりlocalized orbitalを生成し、各結合の重心にゲージ原点をおいた。化学シフト計算で用いた基底関数については次項で述べる。また、モデル分子の構造最適化にはGaussian92プログラムを使用し、すべて計算は4-31G基底関数で行った。

3. 研究成果

(a) 基底関数とモデル化合物の設定 RPAC9.0プログラムで扱える最大原子数は50である。一方、RhおよびbRの活性部位は、レチナルとリシンのε-アミノ基とのプロトン化シッフ塩基化合物 (以下PSBと略す。Fig.1参照) およびそれと静電的に相互作用する周囲のアミノ酸残基からなると考えられる。レチナル部分だけでも原子数は49個あるので、適当にモデル化しなければならない。また、限られたCPU時間内でできるだけ信頼性の高い化学シフト値の予測をするためには、基底関数についての配慮も必要である。そこでまず、リシン側鎖のモデル化と基底関数の選定のため、acrolein, crotonaldehyde, hexa-2,4-dienalおよびこれらとアルキルアミンとのシッフ塩基化合物について系統的な研究を行った。また、レチナルのβ-ionone環部分についても種々のモデルを構築し、共役二重結合系の炭素の化学シフトに与える影響を主としてγ-effectの再現性という観点から調べた。これらの計算で使用した基底関数系は、4-31G, 6-31G, 6-31+G, 6-31++G, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G* および 6-311G**である。その結果は、次のように要約できる。すなわち、i) リシンの側鎖としてはエチルアミンが適当である、ii) 共役系炭素の化学シフト値を等方回転平均値、異方性値のいずれに対しても定量的に再現するためには、doubleζレベルでd-type polarization functionを加えるのが最も効率が良い、iii) しかし、イミン炭素の化学シフトに関する10 ppm程度の誤差と共役系炭素全般に関し異方性値を過大評価する傾向を認識して使用するならば、4-31Gおよび6-31Gレベルでも十分信頼性のある議論が可能である、iv) β-ionone環部分についてはC1とC5についているメチル基をすべて考慮することが望ましいが、C5-8炭素の化学シフトテンソルのうち22および33成分が多少過大評価されることを許すならば、C5のメチル基だけでもよい。

以上の結果に基づいてPSBに対し必要最小限のモデルと基底を設定したとしても、PSBの対イオンおよびRhあるいはbR中でPSBと相互作用していると想定される近傍のアミノ酸残基の効果をどのように取り入れるかという問題が残る。対イオンとしてグルタミン酸あるいはアスパラギン酸側鎖を想定すれば、そのモデルとしてはギ酸イオンが適当と考えられる。しかし、PSB-ギ酸イオン系の構造最適化を実行すると、使用する基底にかかわらず、ギ酸イオンがPSB窒素上のプロトンを引き抜いてしまうことがわかった。このような不都合が生じる主な原因は、分子系を真空中に置いているためである (この問題については媒質効果を考慮に入れた分子軌道計算により詳細に検討したが、その結果については省略する)。そこで、酸としてより強いHClをプロトンドナーとして用いた。遺伝子組み換え実験や電子線回折の結果によれば、bR中でPSBと静電相互作用している残基としてAsp115もしくはTrp189が有力候補としてあげられるが、これらをあらわに考慮することもプログラムの制約上困難である。そこで、これらの側鎖と同程度の及極子モーメント (1.90 D) をもつ分子の中からHCl (1.88 D) をモデルとして採用した。

Fig. 1 PSBの構造



(b) 化学シフト計算から得られたbR活性中心の分子モデル

上で設定したモデル化合物について、共役系炭素の化学シフトと次の因子についての相関を調べた。すなわち、i) PSB共役系の単結合回りの二面角、ii) 対イオン-PSB窒素原子の距離、iii) PSB窒素と対イオンとの間に介在する水分子の効果、およびiv) Asp115もしくはTrp189の側鎖として想定されたHClの双極子場の効果である。

i)については前年度C6-C7結合に関してのみ調べたが、今年度はすべての単結合回りの回転について調べた。その主要な結果を要約すると、次のとおりである。すなわち、単結合を回転すると共役二重結合系の分断・回復が生じるため ^{13}C 化学シフトは周期的に変化する。この振幅は、回転ともなつて誘起される立体障害によるシフト (γ -effect) よりも大きい。この結果に基づけば、bRのC5炭素で観測される異常な低磁場シフト (約15ppm) の主要部分は、C6-C7結合がs-trans型に保持されているため生じると解釈できる。

PSB窒素と対イオンとの静電的相互作用の効果は、それらの間の距離依存性 (ii)の因子) や水分子を介在させることにより (iii)の因子) 調べることができる。その結果、対イオンの効果を弱めると奇数番炭素が低磁場シフトすることが判明した。興味あることに、C13位の炭素に最も大きなシフトが生じる。この結果はPSBモデル化合物の実験値ともよく対応し、ab initio計算によりはじめて説明が可能になった事実の一つである。

Fig.2の上図に以上の効果を総合した計算結果と実験値の比較を示す。図中、黒丸が計算値で白丸がbRに対する実験値である。計算では4-31G基底を用いているので、(a)で述べたとおりイミン炭素 (C15) の再現性については期待できない。そこで、この炭素を除いた残りの部分について考察する。すると、C5-C8の領域を除いて計算値は実験値をよく再現している。われわれはNMR以外の実験値をも参照して、C5-C8領域のずれはionone環近傍に化学シフトに影響を与える他の要因がある (iv)の因子) ため生じると判断した。

因子iv)を調べるとき、近傍アミノ酸残基のモデルとしてのHCl分子をどのように配置させるかが問題になるが、ここではPSB共役系に対し可能性の高い10種の位置・配向を選んだ (詳細は省略)。ただし、いずれの場合も共役系平面から 3.2\AA 離れたところにHCl分子を置いた。これはファン・デル・ワールス接触を避けるためである。以上の結果より、Fig.2下図に示すとおり、C15を除くすべての炭素の実測値を満足に再現する活性部位モデルを見出すことができた。このモデルの構造的特徴は、C6-C7結合がs-trans型であること、対イオンがPSB窒素から約 3.5\AA 離れていること、ionone環のC5,C6炭素の上に双極子が存在することである。このモデルは、微細な点を除いて種々の実験結果から予想されていた従来モデルとも一致する。

本研究は、量子化学計算の生体系への応用として最も成功した例の一つに数えられよう。

4. 発表・出版実績

和田、櫻井、井上、田村、渡辺、Magn. Reson. Chem., 印刷中

古木、櫻井、井上、J. Comp. Chem., 16, 378-384 (1995).

和田、櫻井、井上、田村、渡辺、J. Am. Chem. Soc. 投稿中

古木、櫻井、井上、J. Phys. Chem. 投稿中

櫻井、古木、井上、J. Phys. Chem. 投稿中

和田、櫻井、井上、田村、渡辺、日本生物物理学会31回年回、94年9月、横浜

小山、和田、櫻井、井上、同上

古木、櫻井、井上、日本化学会第68秋季年会、94年9月、名古屋

櫻井、玉川、井上、有賀、国武、Polym Preprints, Jpn., 43, 3846-3847 (1994).

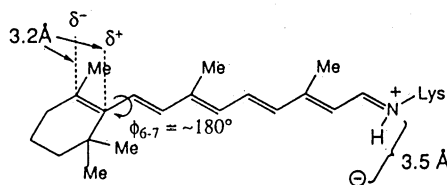
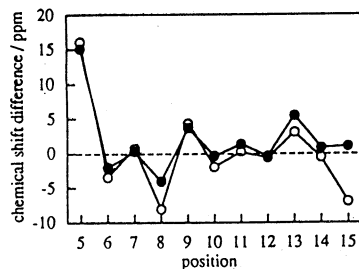
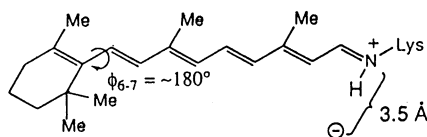
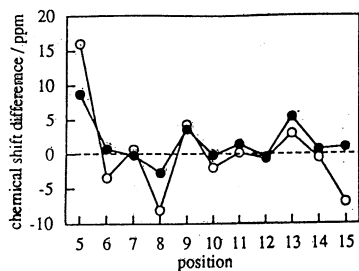


Fig. 2

固相液相における巨大分子の電子状態の研究

分	CKI 施
実	59,921
許	80,000

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、栗原 庸次、西本 一志、植野 洋二、大谷 弘直、長尾 功弘 (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、拡張ヒュッケル法をはじめいろいろな分子軌道法を用いてモデル系に適用し、信頼性のある結果を得た。

本年は、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や生理活性ペプチドの一種であるプレプロガラニンの計算を試みた。

2. 研究方法・計算方法

方法の詳細は以前の論文 (JCP100, 2346(1994)) に記載されているので割愛する。さきに述べたように計算は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

今回は、まず手始めとして、ポリグリシンが、平面トランスジグザグ構造と、 α -ヘリックス構造をとった場合の全エネルギーをAM1法により計算した。また、われわれの方法の信頼性をみるために、通常の方法でも計算して両者の結果を比較したところ、非常によい一致をみた。すなわち、われわれの方法は、計算精度の面でなら問題のないことが明らかになった。なお、通常の方法とわれわれの方法による計算時間を比較して図1に示した。われわれの方法が、圧倒的に有利であることは一目瞭然であろう。ついで、生理活性を有するオリゴペプチドとして、プレプロガラニンを取り上げ、その電子状態をAM1法で計算した。プレプロガラニンのN末端側の一部の構造を、図2に示す。すなわち、今回はこのプレプロガラニンの末端から11個まで、ペプチド鎖を伸ばしてその電子密度を求めた。なお、ペプチド鎖の構造としては、平面トランスジグザグ型を考えた。

Met - Ala - Arg - Gly - Ser - Val - Ile - Leu - Leu - Ala - Trp

得られたカルボニルの酸素上の電荷と、ペプチド基上のN-H基の水素上の電荷を図3に示した。アミノ酸の配列によって、この電荷分布が随分異なることがわかる。そこで、この電荷分布が、どのような因子で影響されるかをみるために、電荷分布が大きく他と異なる残基の両サイドにあるアミノ酸を、もっとも単純なグリシンに置き換えたところ、電荷分布が他とあまり変わらなくなり、この電荷分布の特色は両サイドのアミノ酸残基によっていることがわかった (図4参照)。この計算手順は、いわば遺伝子工学の手法を計算上で行ったという見方もできる。このように、われわれの方法は、実験での手法がそのまま計算上でも実現できる方法という特色を有する。

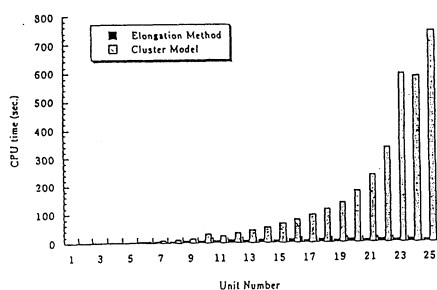


図1 trans-polyglycineの計算時間の比較

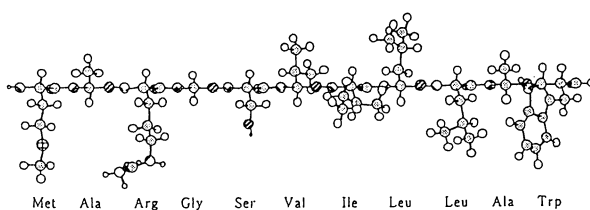


図2 プレプロガラニンの構造

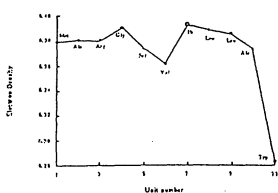
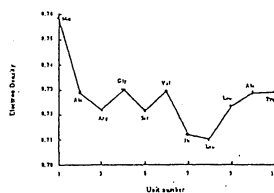


図3 (1) CO酸素上の電子密度



(2) NH水素上の電子密度

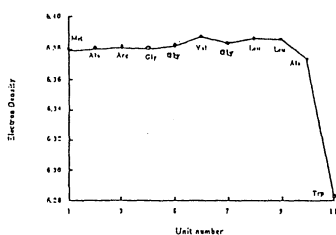
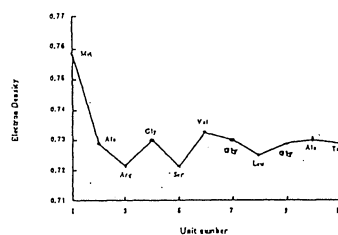


図4 (1) 置換ガラニンのCO酸素上の電子密度



(2) 置換ガラニンのNH水素上の電子密度

4. 発表・出版実績または予定

- 杉原、三谷、青木、今村 高分子学会、95年5月、横浜
 今村、青木、西本、栗原、長尾 Int. J. Quantum Chem., 52, 309(1994)
 青木、Suhai、今村 J. Chem. Phys., 52, 267(1994)
 三谷、青木、今村 J. Chem. Phys., 100, 2346 (1994)
 三谷、今村 J. Chem. Phys., 101, 7712(1994)
 青木、Suhai、今村 Int. J. Quantum Chem., 52, 267(1994)
 上田、落合、今村、中川 Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 95(1994)
 三谷、青木、今村 Int. J. Quantum Chem., 印刷中
 三谷、今村 J. Chem. Phys., 印刷中

分	CL6 施
実	10.265
許	40.000

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、産業技術融合領域研究所）、森川良忠（京大工）、
宮崎 剛（東大物性研）、小林一昭（無機材研）

1. 研究目的・内容

密度汎関数法における局所密度近似を基礎とし、固体バルクの物性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エイトをしめる。

2. 研究方法・計算手法

計算方法の基礎は殆どの場合に密度汎関数における局所密度近似である。現在までに最も力を注いできたのは、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が、超ソフト擬ポテンシャル法を採用したので、第1周期の元素や3d遷移金属元素も効率よく扱えるようになった。また、局所密度近似の改善のために、密度勾配展開の方法も取り入れた。

3. 研究成果

平成5年度の4月より、代表者の寺倉の本務が、東大物性研から通産省工業技術院の産業技術融合領域研究所に移った。それに伴い、グループが解散し、上記プロジェクトの遂行ができなくなった。従って、本計算機センターは実質的には殆んど利用していない。

4. 謝辞

過去10数年間にわたって、本計算機センターを利用させていただき、それによって、いくつかの興味深い仕事をやり上げることができた。関係各位に心からの感謝の意を表したい。寺倉を代表者とするこのプロジェクトはひとまずここで終了することとする。

5. 発表・出版実績

前年度までの計算をもとにして出版したものとして、
森川良忠 Phys. Rev. **B51**, 14802 (1995).

分	CL7	施
実	5,306	
許	20,000	

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、中村敏浩、近藤晴彦 (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イオンなどの不安定分子を容易に生成することができ、それらの吸収、LIF、共鳴ラマン、電子スピン共鳴などのスペクトルを測定できる。これらの不安定な化学種については、従来実験及び理論両面での情報が乏しく、従って限られた実験データだけ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。このような状況下では適切なab initio 分子軌道計算を行うことによって実験データの補強と解釈に役立てることが必須となる。

今年度は主として、1) フラーレンのラジカルアニオンの電子状態、2) t-ブチルラジカルの分子内回転のポテンシャル、3) 高スピン分子のラジカルイオンの電子状態に関する研究を行った。

2、研究方法・計算方法

対象としている不安定化学種の分子構造および電子状態に関する計算は、非経験的分子軌道計算のプログラムを用いて行った。使用したプログラムは公開されているGaussian92およびHONDO7である。電子スピン共鳴スペクトルのシミュレーションなどには自作のプログラムを用いた。

3、研究成果

1) フラーレンのラジカルアニオンの電子状態

フルーレンの中で最も基本的なC₆₀のラジカルアニオンは、その電子遷移スペクトルおよび発光スペクトルが測定に用いる溶媒によって大きく異なる。このラジカルアニオンでは中性のI_h対称の構造における縮退したt_{1u}軌道に奇電子が入るために、ヤーンテラー歪みをおこして対称性の低いD_{5d}、D_{3d}、D_{2h}のいずれかの構造になることが諸熊らの計算によって明らかにされているが、この3つの構造の間のエネルギー差がほとんどないために、実際の系における安定なヤーンテラー構造は外からの分子間電場に強い影響を受ける。この3つの構造のうち、D_{5d}、D_{3d}では中性で3重縮退していた準位が2つの状態に分かれるが、D_{2h}ではそれが3つの状態に分かれる。この縮退が解けた状態間の吸収および発光の選択則がD_{5d}、D_{3d}とD_{2h}では異なることから、溶媒による吸収および発光スペクトルの違いは、安定なヤーンテラー構造が溶媒の極性によって異なるためではないかと考えられる。このことを定量的に明らかにするために、フルーレンラジカルアニオンの3つの安定構造それぞれについて基底状態およびその励起状態の分子軌道計算を行った。諸熊らによって計算された構造をもとにdouble-zeta関数による計算を行った。基底状態については、0.1Kcal/mol以内で3つの構造のエネルギーが一致した。励起エネルギーに関しては、簡単なKoopmansの定理

に基づいた考察から、 D_{2h} によって縮退が解けた準位間のエネルギー差が実測のスペクトルから予想される値(約 1200cm^{-1})に対して計算値が約 1500cm^{-1} と半定量的に再現していることが明らかとなった。現在さらに近似の精度を上げるために ΔSCF の計算を行っている。

2) t-ブチルラジカルの分子内回転および傘運動のポテンシャル曲面

t-ブチルラジカルのESRスペクトルは極低温において9つの等価な水素原子による10本線ではなく、19本線を示す。このスペクトルを説明するために、各メチル基内の水素原子のトンネル交換および3つのメチル基の傘運動の効果を考慮に入れた群論的考察にもとづいたスペクトルシミュレーションを行った。その結果、実測の19本線を定量的に再現できることが明らかとなった。このスペクトルをさらに定量的に説明するためには、各メチル基の内部回転のポテンシャル曲面を求めることにより回転のエネルギー準位を求めるとともに、傘運動のポテンシャル曲面を求めることにより面外変角振動に伴う超微細結合定数の変化を求める必要がある。そこで、この分子の構造およびポテンシャル曲面を求めるために分子軌道計算を行った。その結果、この分子の構造は基底関数および電子相関によってかなり異なることが明らかとなった。特に分極関数および電子相関を入れることによりメチル基の面外方向の変角が大きくなる傾向があることがわかった。6-311G**関数を用いたMP2計算ではメチル基の面外角は 8.6° と得られた。現在メチル基の内部回転のポテンシャルを求めることにより、ESRスペクトルの定量的再現を試みている。

3) 高スピン分子のラジカルイオンの電子およびスピン状態

いくつかのカルベン系高スピン分子のラジカルイオンのESRスペクトルを計算機シミュレーションによって解析し、そのスピン多重度の決定を行った。今年度は、3つのカルベン基を窒素で架橋したフラストレーション系分子およびビフェニル系の分子のラジカルイオンのスピン多重度の決定を行った。その結果、フラストレーション系分子のラジカルアニオンでは中性の基底状態のスピン多重度(3重項)よりも高いスピン多重度(4重項)が基底状態であることがわかり、イオン化により高スピンと低スピンの準位の逆転が起こっていることが明らかとなった。

これらのカルベン系高スピン分子では、カルベン基の両側にベンゼンを結合させることにより化学的に安定化させている。これまでのモデル計算では、このベンゼンが同一平面上にあると仮定してカルベン基間の相互作用に関する量子化学計算を行っていた。しかし、これまでの実験結果からベンゼン環同士がねじれることによりカルベン基上のn電子とパイ電子同士が混ざり合う効果が、スピン準位の安定度に重要な役割を果たしていることが明らかになりつつある。そこで、現在このねじれを考慮したモデル分子の分子軌道計算を行うことによりカルベン基間の相互作用の解析を行いつつある。

4、発表・出版実績または予定

近藤、百瀬、志田 第7回 C_{60} 総合シンポジウム、94年8月名古屋

中村他 第33回ESR討論会 94年9月仙台

久保田他 第33回ESR討論会、94年9月仙台

H. Kondo, T. Momose, T. Shida, Chem. Phys. Lett., in press.

中村、百瀬、志田 投稿準備中

久保田、百瀬、志田 投稿準備中

分 CL8 施
実 6,180
許 20,000

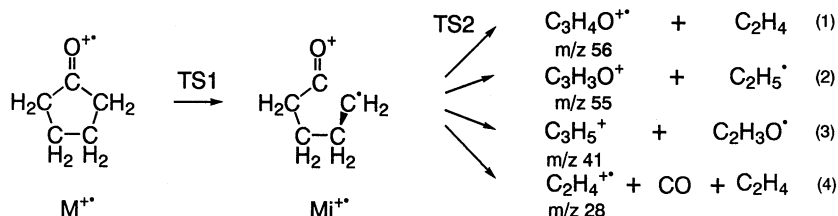
有機ラジカルの電子状態のMO計算

Ab initio MO Calculation of electronic structure
of organic radicals

○山本正夫 (奈女大理) ・岩井薫 (奈女大理) ・竹内孝江 (奈女大理) ・
京屋庸子 (奈女大理) ・屋島亜矢子 (奈女大理) ・山本美和子 (奈女大理)

1. 研究目的・内容

マスペクトルにみられるイオンの分解は非常に速いため、実験的に追跡することは困難である。そこで、*ab initio* MO計算により、反応中間体および遷移状態の構造とその電子状態を明らかにし、反応機構を理論的に検討することは有意義である。今回は、シクロペンタノンのE Iマスペクトルで観測されるフラグメンテーション機構を*ab initio* MO計算により分子論的に解明した。



私たちは重水素ラベル実験により、シクロペンタノンの主要なフラグメントイオン m/z 56, 55, 41, 28 が (1)~(4)の分解経路で生成することを報告した¹⁾。(1)~(4)のいずれの分解もカルボニル基の隣のC-C結合が開裂する。エチル脱離は引き続いて水素移動を伴っておこり、エチレン脱離は2電子移動を伴って開裂すると推測される。Fig. 1にみられるように低エネルギーのE Iマスペクトルでは分子イオンピークに次いで m/z 55, 56 が主要なピークとなる。今回は、(1)~(4)のすべてのフラグメンテーション過程に共通である $M^{+\bullet} \rightarrow Mi^{+\bullet}$ の反応および $Mi^{+\bullet} \rightarrow m/z$ 56 について計算した結果を報告する。

2. 研究方法・計算方法

分子イオン、反応中間体、および生成物の構造を*ab initio* MO法によって、UHF/3-21G基底を用いて計算した。シクロペンタノンのマスペクトルでみられる m/z 56 イオンの生成機構について詳しく調べるために、分解反応(1)のポテンシャルエネルギー曲線を計算し、その遷移状態の最適化構造を求めた。遷移状態については振動解析も行った。使用したプログラムは、分子研のライブラリープログラム Gaussian 92 である。

3. 研究成果

$M^{+\bullet} \rightarrow Mi^{+\bullet}$ の遷移状態の最適化構造(TS1)をFig. 3に示した。TS1のCH₂-CO結合距離は2.365Åであり、Fig. 2に示した反応開始状態時の分子イオン($M^{+\bullet}$)の1.518Åに比べて約0.8Å長い。この結合開裂の活性化エネルギーは0.78eVであった。開裂後はわずか0.02eVの安定化エネルギーで中間体($Mi^{+\bullet}$)を生成

した. 3種類の安定なコンホマーをとり得るが $Mi^{+\cdot}$ は直鎖状の構造よりも安定であるため, 引き続いて起こるエチレン脱離反応は $Mi^{+\cdot}$ から始まると考えた. 分解反応(1)の遷移状態の最適化構造(TS2)を Fig. 4に示した. ここで開裂する CH_2-CH_2 結合距離は 2.303 Åであり, 平衡構造($M^{+\cdot}$)の 1.546 Åに比べて約0.8 Å長い. 結合開裂の活性化エネルギーは 1.43 eVであった. 分解反応(2)で生じる m/z 55は低エネルギーのEIマスペクトルで大きなピークとして観測されたので, (2)は活性化エネルギーの小さい反応であると推定される.

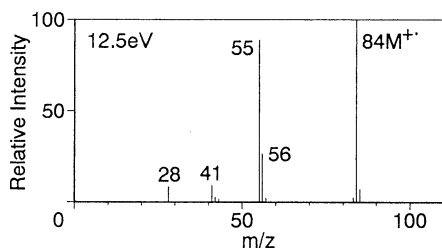


Fig. 1 シクロペンタノンのEIマスペクトル

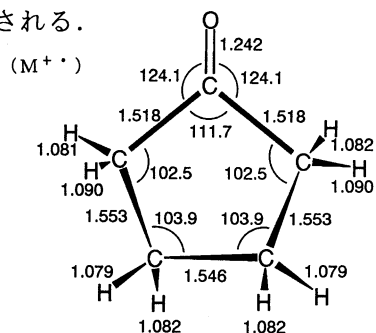


Fig. 2 分子イオンの最適化構造

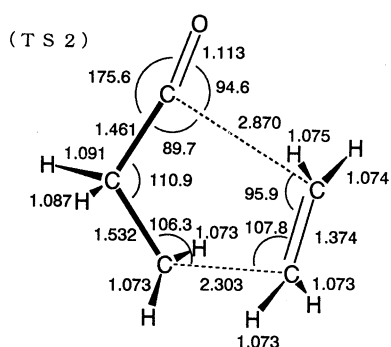
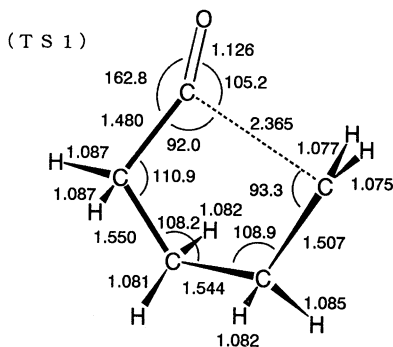


Fig. 3 $M^{+\cdot} \rightarrow Mi^{+\cdot}$ の遷移状態の最適化構造

Fig. 4 $Mi^{+\cdot} \rightarrow m/z$ 56 の遷移状態の最適化構造

4. 発表・出版実績または予定

竹内、米崎、山本	J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.	42, 165	(1994)
竹内、樋口、飯田、山本	J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.	42, 277	(1994)
竹内、米崎、山本	1994年度質量分析連合討論会、	94年 5月	大阪
川合、竹内、田中、山本	1994年度質量分析連合討論会、	94年 5月	大阪
京屋、竹内、岩森、山本	1994年度質量分析連合討論会、	94年 5月	大阪
山本、村田、竹内	第37回放射線化学討論会、	94年 9月	北海道
山本、川合、村田、竹内	第13回国際質量分析会議	94年10月	Budapest
竹内、米崎、山本	第13回国際質量分析会議	94年10月	Budapest
京屋、竹内、山本	第68回日本化学会秋季年会、	94年10月	名古屋
竹内、村田、京屋、山本	第41回有機金属化学討論会、	94年10月	大阪
竹内、村田、京屋、山本	第69回日本化学会春季年会、	94年 3月	京都
山本、竹内	第69回日本化学会春季年会、	94年 3月	京都

分	CN5 施
実	80,126
許	80,000

フラーレンおよび金属クラスターの電子状態

Electronic States of Fullerenes and Metal Clusters

° 山口豪(静大工)、藤間信久(静大工)、三好壮太(静大工)、松本利彦(静大工)、佐々木尚也(静大工)、上田昭暢(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. 半導体表面上のフラーレンおよび有機分子の電子状態:

シリコン表面上に吸着した各種のフラーレンおよび有機分子の電子状態を計算し、共有結合ヘテロ表面系の物性を明らかにする。Si(111)7×7 表面上の C₆₀ および C₇₀ 分子の電子状態を計算するとともに、表面の緩和や、吸着フラーレンの変形効果も取り入れた計算を行う。有機分子については、とくに、シリコン表面上に吸着した銅フタロシアニンの電子状態を求める。

B. 遷移金属マイクロクラスターの電子状態:

各種の遷移金属クラスターの電子状態を計算し、質量分析実験による魔法数と電子状態の関係について明らかにする。とくに、クラスターの"形"(なかんづく原子間距離)を変えて、クラスターの安定性について議論する。

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実験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、まず、Si(111)7×7 表面から 101 個の Si クラスターを切りだし、切断したボンドは 60 個の 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。この結果と走査トンネル顕微鏡 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。Si(001)2×1 表面上の銅フタロシアニンについても、同様にして、結合系の電子状態を求め、STM 像と比較する。

目的 B については、粒子数が 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。また、クロム・鉄合金クラスターの電子状態を求める。

目的 C については、基盤表面上にボンド長が異なる吸着物質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, 3, 5, 6, 8-10)。なお、Si(001)2×1 表面上の銅フタロシアニンについては、現在計算中である。

i. Si(111)7×7 面上の C₆₀ 分子:(a)価電子が Si 表面から C₆₀ 分子に移動し、マイナス 3 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。このため、三つ葉のクローバ型の領域で高い。(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。このため、3 回対称のドーナツ型の領域で高い。(d)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。

ii. Si(111)7×7 面上の 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共に C 五角形の single bond の周りで高い。(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。(c) 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 B については、以下のことを明らかにした(文献 2-4, 7, 8)。なお、クロム・鉄合金クラスターの磁性については、現在計算中である。

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。したがって、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 C については、以下のことを明らかにした。(文献 11, 12)

i. 歪みエネルギーと表面エネルギーの和を最小にすることにより、最適な島サイズが存在することが分かった。

4. 発表・出版実績

- | | | |
|------------|---|----------------|
| 1) 山口 | J. Phys. Soc. Jpn. <u>64</u> (1995)1258-1274 | |
| 2) 藤間、山口 | J. Phys. Soc. Jpn. <u>64</u> (1995)1251-1257 | |
| 3) 山口 | 7th Intern. Symp. on Small Particles and Inorganic Clusters | 94.9.12-16 神戸 |
| 藤間、山口他 | 同上 | 94.9.12-16 神戸 |
| 4) 藤間、山口他 | 43th Yamada Conf. on Structures and Dynamics of Clusters | 95.5.10-13 下田 |
| 5) 山口 | 科研費・重点領域「トンネル物性」研究会 | 94.8.25-27 東京 |
| | 同上・公開シンポジウム | 94.10.12 東京 |
| | 同上・研究成果報告書 | 95.3 |
| 6) 山口 | 科研費・重点領域「炭素クラスター」研究会 | 94.11.15-16 仙台 |
| | 同上 | 94.11.25-26 東京 |
| | 同上・研究成果報告書 | 95.3 |
| 7) 藤間、山口 | 科研費・重点領域「超微粒子物性」研究成果報告書 | 95.3 |
| 8) 山口他 | 日本物理学会 | 94.9.2-5 静岡 |
| | 同上 | 95.3.28-31 横浜 |
| 藤間、山口他 | 同上 | 94.9.2-5 静岡 |
| 9) 山口 | 日本表面科学会中部支部研究会 | 94.12.21 浜松 |
| 10) 山口 | 東京大学理学部物理学教室コロキウム | 95.2.25 東京 |
| 11) 石川、野村他 | 表面科学 <u>14</u> (1994)311-315 | |
| 12) 石川、野村他 | Appl. Surf. Sci. <u>84</u> (1995)119-124 | |

分子の励起状態に関する理論的研究

分 CR4 施
実 160,781
許 160,000

The theoretical Studies of Excited States of Molecules

○園田陽子, 六反正和, 梶山光泉, 桜井 濟,
藤本 潤, (池上 努) (慶應義塾大理工)

A. OCS分子の吸収スペクトルと光解離機構に関する理論的研究

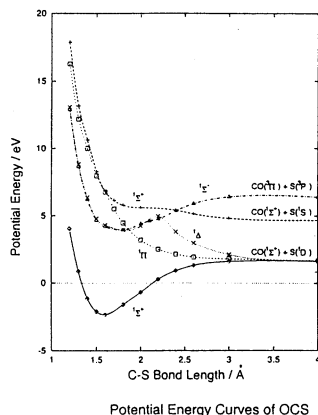
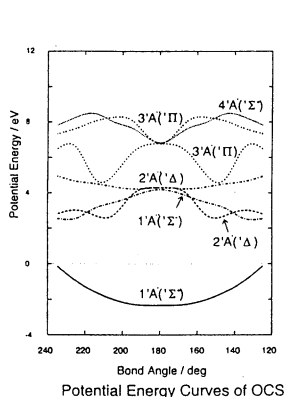
1. 研究目的・内容 CO₂, CS₂と等原子価分子であるOCSは、簡単な分子であるにもかかわらず、その電子構造に関する研究はかならずしも多くない。OCSには紫外部に3つの吸収帯が観測されており、それぞれ[1]¹Δ←¹Σ⁺(250~200nm), [2]¹Π←¹Σ⁺(190~160nm), [3]¹Σ⁺←¹Σ⁺(160~145nm)に帰属されている。これらの吸収帯を励起すると、OCS分子はS(¹S, ¹D, ³P)とCO(¹Σ⁺)に光解離する。この吸収スペクトルに見られる振動構造と、光解離の機構について理論的に検討を加えた。

2. 研究方法・計算方法 基底及び励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を求めするために非経験的分子軌道法に基づく配置間相互作用法を用いて計算を行なった。

3. 研究成果 吸収スペクトルに対する本研究の理論的な帰属は、実験結果を良く説明する。三つの異なる遷移に対する光解離機構は以下のように明らかにされた。

¹Δ←¹Σ⁺: ¹Δ状態は直線形では束縛状態である。この励起状態の平衡核配置の辺りに解離性の¹Π状態との円錐交差が存在し、励起状態での寿命が短くなっているため、スペクトルには振動構造が現れないと予想される。事実、スペクトルには振動構造は観測されていない。

¹Π←¹Σ⁺: ¹Π状態では曲がった形(¹A')がより安定である。よって¹Πからの解離は変角振動を伴って起こると考えられる。実験のスペクトルに見られる複雑な振動構造はこの変角振動によると示唆される。



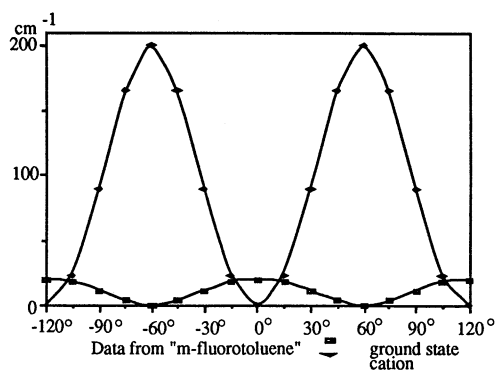
$2^1\Sigma^+ \leftarrow 1^1\Sigma^+$:C-O間の結合距離が基底状態に比べおよそ0.10Å伸びる。実験のスペクトルに見られる振動構造はOCSの対称伸縮振動に由来すると考えられる。

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 以前より、*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。しかし、その原因は未だ明らかになっていない。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、ポテンシャル曲線と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下の図に示す。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、構造の変化よりもメチル基とメチル基のついた炭素原子を含む平面を境としたベンゼン環両側の電子密度等の違い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

池上、岩田、Int. J. Quantum Chem., 28, 529-539(1994)

池上、岩田、34th Sanibel Symposium, 1994年2月フロリダ

園田、岩田、8th ICQC, 1994年6月プラハ

桜井、池上、岩田、化学反応討論会, 1994年6月東京

梶山、中嶋、茅、岩田、ISSPIC-7, 1994年9月神戸

梶山、中嶋、茅、岩田、分子構造総合討論会1994年9月東京, その他の学会で数件

分	CV6 施
実	40,559
許	77,600

強電界・強電流下での表面・トンネル接合系の電子状態

Electronic structure of surface and tunnel junction
in strong electronic field and current

○塚田 捷、小林 功佳、菊地 章仁、木村 栄伸、土田 英二、惣津 寧、
小林 伸彦（東大理）

1. 研究目的・内容

走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針を用いて表面原子を 1 個ずつ操作することが可能になったが、我々は、その原子操作のメカニズムを明らかにするために、強電界・強電流下での表面の電子状態を第一原理的に求める計算法を開発してきた。また、固体の電子状態の計算は従来、平面波基底を用いて逆格子空間で行われることが多かったが、これでは、原子番号の小さい原子や遷移金属などのように原子軌道が局在している場合には計算規模が大きくなり困難であった。そこで、我々は、その逆からの試みとして実空間で電子状態を解く方法を開発した。さらに、原子間力顕微鏡 (AFM) で表面の原子尺度での像が得られるのメカニズムを明らかにするために、AFM の理論的なシミュレーションを行った。

2. 研究方法・計算法

(1) 強電界下での表面トンネル接合系の電子状態の計算法

強電界下での表面トンネル系を扱うためには、左右電極に電位差があることを反映して特別な取扱いが必要になる。我々はシュレディンガー方程式を散乱問題として解くことにより、電子の状態をそれぞれの電極に割当て、それをそれぞれのフェルミ・エネルギーまで詰めて系の状態を表すことにした。このとき、トンネル領域で波動関数に指数関数的に発散する成分が含まれるので、波動関数を正確に求めることは従来困難であったが、我々は、この困難を解決する方法としてリカージョン伝達行列法を開発した。この方法を用いると電子の透過確率を正確に求めることができる。この方法を用い、局所密度近似での密度汎関数法 (LDA) により 1 電子ポテンシャルを計算し、それがセルフ・コンシステントになるまで計算することにより、有限の電位差を持った系の電子状態が求まる。この方法を用いて Na 表面の計算を行った。

(2) 実空間での電子状態の計算法

電子状態を求めるために固体中では普通、平面波基底を用いて計算することが多いが、この方法で原子に強く局在した軌道を表現するためには、擬ポテンシャルを用いても、非常に多くの平面波を用いなければならず、困難である。これを改善する方法としては、Vanderbilt による超ソフトな擬ポテンシャルなどがあげられるが、一方、電子状態を実空間で扱う方法も有望である。実空間で扱う方法というと、普通、ガウシアン基底を用いた LCAO 法が使われるが、ここでは、新たな試みとして、実空間をメッシュに切って、メッシュ点での量を扱う有限要素法を用いた電子状態の計算を行った。メッシュに切る方法の利点はメッシュの大きさを実空間内の領域ごとに変えることができることである。原子の近くでは細かく、原子間領域や真空領域では粗くとることにより、計算量を節約することができる。計算には、局所密度近似の密度汎関数法を用い、自己無撞着な電子状態は、電子系のエネルギーを制約条件無し最適化法を用いて、共役勾配法により最適化して求めた。計算した系は H_2 分子と Si 結晶である。

(3) AFM のシミュレーション

試料表面および探針はクラスター・モデルで近似し、それぞれ、グラファイトとダイヤモンド [111] について計算を行った。原子間力にはグラファイト内・ダイヤモンド内ともに調和ポテンシャルを用い、グラファイト-ダイヤモンド間はレナード・ジョーンズ・ポテンシャルを用いた。原子位置の最適化には共役勾配法を用いた。

3. 研究成果

(1) 強電界下での原子移動

2つの Na 電極の間に Na 原子を置いてその原子に働く力と断熱ポテンシャルを計算した。バイアスを 2V かけたときに原子の活性障壁が無くなり、正電極から原子が引き抜かれることが分かった。また、負電極付近では原子に働く力がバイアスを変えてもほとんど変化しなかった。これは、正電極付近の原子はバイアスをかけるとイオン化されて電極から離れるのに対して、負電極付近ではイオン化されずに分極が起こり、原子が引き抜かれなことを意味している。

(2) 実空間での電子状態の計算

まず、 H_2 分子について原子間隔を変えて系の全エネルギーを計算し、平衡原子間距離および分子振動の振動数を求めた結果、標準的な計算法で計算した結果と同様な精度で実験値を再現することができた。また、シリコン結晶の電子状態を擬ポテ

ンシャルを用いて計算したところ、格子定数を実験値との誤差が2%以内で再現することができ、この方法は、通常行われている計算に比べて遜色無いことがわかった。

(3) グラファイトのAFM像

ダイヤモンド探針先端が1個の原子からなる場合(単原子探針)と3個からなる場合(多原子探針)についてシミュレーションを行った。単原子探針の場合にはグラファイトの原子構造と同じ蜂の巣構造の像が得られた。一方、多原子探針の場合にも蜂の巣構造の像が得られたが、これは、この系では偶然、探針先端と試料表面の格子定数がほぼ同じために格子整合の効果で蜂の巣構造が得られることが分かった。単原子探針と多原子探針との違いは、平面内で探針を回転したときの像の凹凸(コラゲーション)に大きく現れることがわかった。すなわち単原子探針の場合には回転してもコラゲーションの大きさはほとんど変化しないが、多原子探針の場合は大きく変化し、ある角度では原子像がほとんど見えないこともあることがわかった。このような違いは実験でも観測されるものと思われる。

4. 発表・出版実績または予定

1. K.Hirose and M.Tsukada: Microscopic Theory of Scanning Tunneling Microscope for Finite Electron Field and Current, J. Vac. Sci. and Technol. B12, 2164-2166 (1994).
2. K.Hirose and M.Tsukada: First-Principles Theory of Atom Extraction by Scanning Tunneling Mictoscopy, Phys. Rev. Lett. 73, 150-153 (1994).
3. K.Hirose and M.Tsukada: A First-Principles Calculations of Surface Electronic Structure under Strong Current and Field, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 16A, 247-250 (1994).
4. K.Hirose and M.Tsukada: First-Principles Calculation of the Electronic Structure for a Bielectrode Junction System under Strong Field and Current, Phys. Rev. B 51, 5278-5290 (1995).
5. K.Hirose and M.Tsukada: First-Principles Theory of Electronic States Under Strong Field and Current and Its Application to the Scanning Tunneling Microscopy, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 3662-3666 (1994).

6. E.Tsuchida and M.Tsukada: Real Space Approach to Electronic-Structure Calculations, Solid State Commun. 94, 5-8 (1995).
7. E.Tsuchida and M.Tsukada: Electronic-Structure Calculations based on the Finite Element Method, Phys. Rev. B, submitted.
8. N.Sasaki and M.Tsukada: Theoretical Simulation of Atomic Force Microscope based on the Cluster Model, Jpn. J. Appl. Phys., in press.
9. N.Sasaki and M.Tsukada: Effect of the Tip Structure on Atomic Force Microscopy, Phys. Rev.B, submitted.
10. 塚田捷: 探針・表面間の原子移動と原子間力顕微鏡の機構, 「走査型トンネル顕微鏡／原子間力顕微鏡利用技術集成」 第3章, ナノ表面研究会編, 1994.
11. 広瀬賢二、塚田捷: 走査トンネル顕微鏡による単原子走査の理論, 固体物理 29, 953-959 (1994).

分 C W 7 施

実 26,629
許 26,400

熔融炭酸塩型燃料電池の電解液に関する研究
溶液構造と動的性質

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、小原真司、清水 賢 (東京理科大・理工)

1. 研究目的・内容

Li₂CO₃-K₂CO₃系熔融炭酸塩は、熔融炭酸塩型燃料電池の電解液として用いられている。この溶融塩浴の諸特性は、浴組成等によって大きく変化し、その本質は、浴の微視的融体構造に起因していると考えられる。我々は、量子化学の理論のみに基づいた非経験的分子軌道法であるAb Initio法を用い、この融体構造の解析を試みてきた。その結果、Li₂CO₃、K₂CO₃1体を計算した場合の各々の構造が明らかになった¹⁾。今回は、Li₂CO₃2体のモデルについて、その分子間の相互作用を明らかにすることを試みた。

2. 研究方法・計算方法

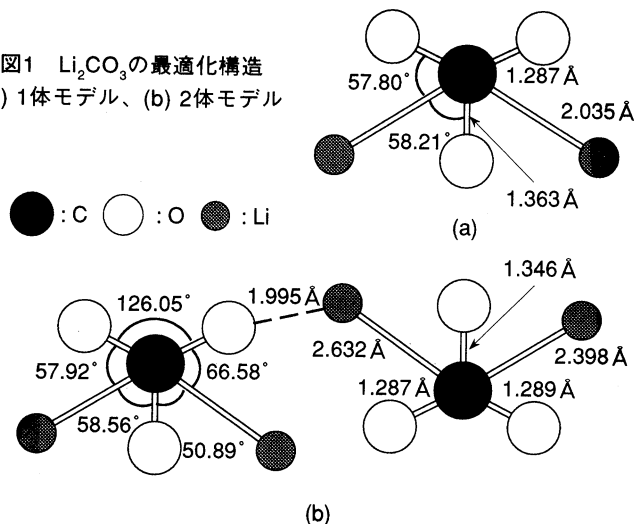
これまでの研究により、Li₂CO₃を1体とした場合の構造は、LiがOとOの間にそれぞれ配位したC_{2v}点群に属する平面構造であることが明らかになっている (図1(a)) ので、このLi₂CO₃が2体である場合、最も安定に存在し得る配置を求めた。最初に、種々のモデルを仮定し、Li₂CO₃内の最適化パラメータをすべて固定して、Li₂CO₃間の距離、角度のみを変数として計算を行った。その後、エネルギー的に最も安定なモデルについて、全構造最適化を行い、ついで、最適化された構造について振動数計算を行った。計算には、Ab Initio計算を行う前段階として、半経験的分子軌道法であるMNDO法を用いたが、すべての計算は、プログラムGAUSSIAN 92を用いて行った。

次に、得られた2体の構造が、1体の構造より遠距離の相互作用を厳密に再現しているか否かを検討するために、干渉関数S・i(S)の算出を試み、X線回折法から得られた結果との比較を試みた。干渉関数S・i(S)は次式より算出した。

$$i(S) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m n_{ij} f_i(S) f_j(S) \frac{\sin(Sr_{ij})}{Sr_{ij}}$$

ここで、 θ は散乱角の1/2、 r_{ij} は原子*i*と原子*j*の距離、 n_{ij} は原子*i*のまわりの原子*j*の配位数、 m は対象としている1構成単位中に含まれる原子種の数、 $f_i(S)$ 、 $f_j(S)$ はX線の原子散乱因子を表す。

図1 Li₂CO₃の最適化構造
(a) 1体モデル、(b) 2体モデル



3. 研究成果

図1(b)に、MNDO法で計算された2体の Li_2CO_3 の最も安定な構造を示す。1体の Li_2CO_3 中の各々のLiが相手の Li_2CO_3 のOと配位し、 CO_3^{2-} イオンの平面性が崩れて、 C_1 となった。また、図1(a)、(b)を比較すると、 Li_2CO_3 が2体配置することによる相互作用により、その距離、角度は1体の場合と大きく異なって、 CO_3^{2-} イオンの対称性が崩れた。振動数計算を行ったところ、1体では縮重していたピークが2体では分離しており、対称性が崩れたことによる振動数の変化が認められた。

図2に、1体の Li_2CO_3 および2体の Li_2CO_3 から計算された $S \cdot i(S)$ を、X線回折法²⁾から得られた結果と併せて示す。これより、 Li_2CO_3 2体を考慮した構造の方が、 $S=2\sim 3$ における遠距離の相互作用をより厳密に再現していることが明らかになった。さらに、 $S=9$ 付近の近距離においても、1体の構造より良い一致が見られた。

現在、MNDO法から得られた2体の Li_2CO_3 について、6-31G*基底関数を用いたAb Initio計算を行っている。また、 K_2CO_3 についても現在検討中である。最終的には、Ab Initio計算から得られたラマン強度を実測値と比較し、2体の構造の妥当性を評価するとともに、遠距離の相互作用を明らかにしていく。

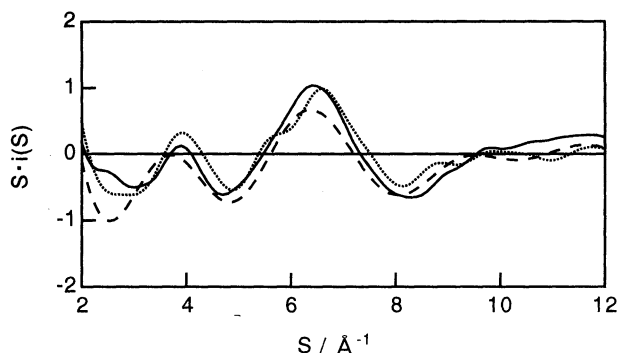


図2 Li_2CO_3 の干渉関数 $S \cdot i(S)$

— : X線回折²⁾, - - : 1体モデル, : 2体モデル

参考文献

- 1) 小原真司, 小浦延幸, 井手本 康, 第35回電池討論会要旨集, p.241(1994)
- 2) 大野英雄, 五十嵐一男, 岩館泰彦, 持永純一, 第17回溶融塩化学討論会要旨集, A112(1984)

4. 発表・出版実績または予定

- 小浦、井手本、清木 表面技術協会第90回講演大会、1994年10月札幌
小浦、曾根、井手本 日本化学会第68秋季大会、1994年10月名古屋
小原、小浦、井手本 第26回溶融塩化学討論会、1994年11月札幌
小浦、曾根、井手本 第26回溶融塩化学討論会、1994年11月札幌
小原、小浦、井手本 第35回電池討論会、1994年11月名古屋
小浦、清木、井手本 表面技術協会第91回講演大会、1995年3月東京
小浦、曾根、井手本 日本化学会第69春季大会、1995年3月京都
小原、小浦、井手本 電気化学協会第62回大会、1995年4月東京

N. Koura, Y. Idemoto, S. Seiki, S. Takahashi, L. A. Curtiss, K. Suzuya, and M. L. Saboungi, '95 Asian Conference on Electrochemistry, May 1995, Suita

N. Koura, S. Kohara, S. Takahashi, M. L. Saboungi, L. A. Curtiss, and M. Grimisditch, *DENKI KAGAKU*, to be submitted

N. Koura, Y. Sone, S. Takahashi, M. L. Saboungi, and L. A. Curtiss, *DENKI KAGAKU*, to be submitted

S. Takahashi, K. Suzuya, N. Koura, M. L. Saboungi, and L. A. Curtiss, *Inorg. Chem.*, to be published

分 DA2 施
実 23,679
許 24,000

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

○堀憲次(九大有機化学基礎研究センター)、上村明男、山崎鈴子(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た。

2. 計算方法 非経験分子軌道計算には分子研の GAUSSIAN92 プログラムを用いた。合成ポリリボヌクレオチド関連化合物の計算には AM1 法(半経験的分子軌道計算プログラム "MOPAC" Ver.6.0.2(JCPE program P020))を用い、さらに、CNDO/S 法によりいくつかの安定構造における振動子強度と旋光強度の計算を行った。

3. 研究成果 (1)合成ポリリボヌクレオチドに関する研究

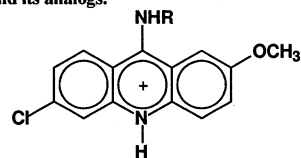
水溶液中における合成ポリリボヌクレオチド(poly(A)・poly(U)とpoly(I)・poly(C))とキナクリンとの相互作用は非常に複雑で、分光学的研究(吸収と円二色性)により少なくとも二種類の結合種が存在することが示唆されている。本研究では、分子軌道法によるキナクリン類似物のカチオン性側鎖の回転障壁の計算とシヌクレオチド・モリン酸とキナクリンとの複合体の安定構造と分光学的性質の計算を行い、合成ポリリボヌクレオチドとキナクリンとの複合体の立体構造の確立ならびにその分光学的性質の解析を試みた。その結果、以下のことが判明した。

1) 類似物2のメキシ基はトランス(C_1-C_2 に対するO-Cの二面角 $\theta=180^\circ$)の方がシス($\theta=0^\circ$)に対してわずかに安定(1.6 kJ mol^{-1})であり、メキシ基の回転障壁は約 10 kJ mol^{-1} であった。類似物1(二面角 $\theta=180^\circ$)のカチオン性側鎖が C_1 側にある場合と C_8 側にある場合でエネルギー差はほとんどなく、 C_9-N 結合の回りのカチオン性側鎖の回転障壁は約 20 kJ mol^{-1} であった。すなわち、キナクリンや類似物1にはメキシ基と側鎖の回転異性に起因する4つの化学種が存在することを示唆している。

2) キナクリンのカチオン性側鎖には不斉炭素があるため、二つのエナンチオマー((R)-(-)体と(S)-(+体)が存在する。このため、ApA・UpU-キナクリンおよびIpI・CpC-キナクリン複合体には多くの安定構造が存在する可能性があるが、側鎖が塩基対の主溝側にある水素結合受容原子(NまたはO)と水素結合を形成した構造(図1(b)と2)がエネルギー的により安定であった。これは、キナクリンが合成ポリリボヌクレオチドの主溝側から挿入(インターカレーション)する結合モードが有利であることを示唆している。

3) ミニヘリックス-キナクリン複合体の二つの最低励起エネルギーの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に対する振動子強度は核酸に結合していないフリーのキナクリンの約1/2であった。これは、キナクリンが複合体形成に伴って淡色効果を示すこととよく一致している。また、(R)-(-)体と(S)-(+体)のエナンチオマーの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に対する円二色性の符号は実験結果とよく一致しており、合成ポリリボヌクレオチド-キナクリン系の

Table 1. Chemical structures of quinacrine and its analogs.

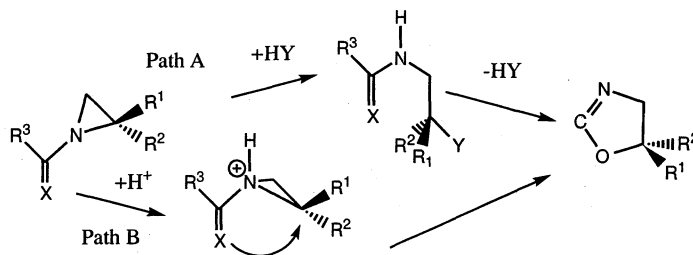


R	
*	CHMe(CH ₂) ₃ NHEt ₂ Quinacrine
	CH(CH ₂) ₃ NHEt ₂ 1
H	2

複雑な分光学的挙動を詳細に解析するための有効な情報を得ることができた。

(2) 1-アシルアジリジンの酸触媒によるオキサゾリンへの異性化反応に関する研究

1-アシル及び1-チオアシルアジリジンは酸触媒により、オキサゾリンまたはチアゾリンに異性化する。この反応では、アジリジン環の不斉炭素の立体配座は保存されない。この結果から、アジリジン窒素にプロトンが付加した後、C-N結合が解裂・カルボカチオンの生成、その後5員環へと環化する S_N1 機構が考えられた。西口らは、これと類似の反応でありながら、 $X=O$ では環の置換基の



立体が反応後も100%保存され、他方 $X=S$ ではラセミ化した生成物を与える反応を、求核性の弱い溶媒中で見いだした。後者の反応は S_N1 機構で進行すると考えられるが、この機構では前者の反応における立体保持は説明できない。立体が保持される反応の機構として、(A)酸触媒がN原子に付加した後、共役塩基の攻撃が3員環を解裂させ、次に生じた中間体のカルボニル酸素が不斉炭素をもう一度攻撃する機構(2回の S_N2 反応で最終的に立体を保持するダブルインバート・シフト機構)、(B)酸触媒がアジリジン窒素またはカルボニル酸素へ付加した後、カルボニル酸素が直接不斉炭素を攻撃し、その結果C-N結合の解裂がおり、ついで5員環を生成する機構(フロントサイト・アタック)、が考えられる。反応機構が後者であれば、 S_Ni 反応に分類される、希な反応と考えられる。本研究では、モデル分子($R^3=R^1=R^2=H$, $X=O$ 、酸触媒としてプロトンを用いた)に対して、非経験的分子軌道法(RHF/6-31G*基底)により経路Aと経路Bについての分子軌道計算を行い、反応機構について詳細に検討したところ、次のことが判明した。

経路A: 共役塩基として Cl^- を用いた計算を行ったところ、プロトン付加はアジリジン環が開環した後におこることが判明した。また、中間体のカルボニル酸素の求核性が弱いため、大きい活性化エネルギー(41.4 kcal mol⁻¹)が必要であると計算された。この結果は、環化反応が容易に進行しないという実験結果と一致している。

経路B: アジリジン窒素へプロトンが付加した中間体において、アジリジン環からイソオキサゾリン環を生成する遷移状態が得られ(これは、極限的反應座標(IRC)計算により確認した)、活性化エネルギーは、28.7 kcal mol⁻¹と計算された。また、IRCに沿った構造変化を検討したところ、 S_N1 機構と言うよりは、 S_Ni 類似機構と記述したほうがよい反応であることが判明した。

以上のことから、求核性の乏しい溶媒での反応は、経路Bを経ると結論される。

4. 発表・出版実績または予定

- (1) A. Kamimura, K. Hori, *Tetrahedron*, 1994, 50, 7969-7980
- (2) K. Hori, A. Kamimura, J. Kimoto, S. Gotoh, Y. Ihara, *J. Chem. Soc., Perkin Transaction 2*, 1994, 2053-2058
- (3) S. Kanemasa, M. Nishiuchi, A. Kamimura, K. Hori, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 2324-2339
- (4) 吉村、谷、久保田 *Nucleic Acids Symp. Ser.*, 31, 77 (1994).
- (5) 谷 大阪大学蛋白質研究所セミナー生体系におけるキラリティー、1994年11月、大阪大学
- (6) M. Harada, K. Hori, H. Kobayashi, T. Sonoda, IUPAC 12th Conference of Physiscal Organic Chemistry, 1994年8月, Padva, Italy
- (7) K. Hori, A. Nabeya, T. Nishiguchi, IUPAC 12th Conference of Physiscal Organic Chemistry, 1994年8月, Padva, Italy
- (8) 谷、久保田、今村 日本生物物理学会第32回年会、1994年9月、東京工業大学
- (9) 谷、久保田、第21回核酸化学シンポジウム、1984年11月、松山

分	DA8 施
実	27,080
許	27,200

電子状態も考慮した分子動力学シミュレーションによる固体物性の研究

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

○能勢修一、米沢富美子、中西秀、五味壮平、藤原進、小松川浩、岩崎唯史、
尾又一実、松浦熱河、永田剛士、前嶋洋 (慶大理工)

1. 研究目的・内容

ある形に仮定した相互作用を用いて行なっていた従来のシミュレーションでは、構造の変化にと
もない電子状態が変わる共有結合をもつ体系や金属を取り扱うことが難しかった。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、Car-Parrinello 法を圧力一定の方法と組み合わせ構造変化を調べることができるよう
にすること、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

I. 単位胞の形の変化も許し異なる結晶系への構造変化を調べることも可能な圧力一定の方法と
Car-Parrinello 法を組み合わせ、電子状態を考慮しながら結晶構造相転移を調べることができ
るプログラムの開発を行なった。波動関数、相互作用等の表式を単位胞の変形にも対応できるよ
うに定式化しなおした。この方法では、力に、速度に依存する項が現れるため、まず積分法の吟
味を行なった。予測子-修正子法では、波動関数の規格直交条件を満たしながら、精度よく計算す
ることができなかつた。Verlet 法では、速度が同時に求まらないためそのまま用いることはでき
ないが、反復的に補正をして速度を定める反復 Verlet 法に変更すると、十分な精度が得られるこ
とを見つけた。

プログラムのテストとして、Appelbaum と Hamann により提案された局所的な擬ポテンシャル
を用い、8つのシリコン原子からなる体系のシミュレーションを行なった。ダイヤモンド構造か
らシミュレーションを行なうと、そのまま構造を保つことができたが、条件を変え、高圧または
高温の状態にすると、ダイヤモンド構造から六方最密構造に近い別の構造に変化した。その後、
元の状態に戻しても、この構造のまま保たれ、ダイヤモンド構造に戻らなかった。構造の安定性
を調べると、その状態はダイヤモンド構造より安定であることが分かった。今回の計算は実験と
は対応しないものであったが、原因はこの計算で用いた擬ポテンシャルが良くないためと考えら
れる。ここで示した定式化を用いると、より安定な構造へ自発的に構造変化が起り、電子状態
を含んだ体系でも構造相変化をシミュレーションにより調べることができることを示すことがで

きた。

II. 最近、弱いガラス形成物質の過冷却液体における構造緩和が、様々な実験手法(中性子非弾性散乱、光の Brillouin 散乱、Raman 散乱)で調べられており、モード結合理論(MCT)に基づいた解析が、特に、コロイド系、硝酸塩混合系でなされてきた。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。また、分子動力学法による研究も、ソフトコア系、Lennard-Jones 系、イオン混合系に対して行なわれており、MCT との比較が行われている。

ここでは、2成分 Lennard-Jones 系の分子動力学シミュレーションを非常に長時間実行し、様々な温度、波数に対して、構造緩和を調べた。また、MCT に基づいて、エルゴード・ノンエルゴード転移温度 T_c を定め、スケーリング則の検証を行った。モデルとして、 N_1 個の質量 m_1 、直径 σ_1 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、 $\tau \simeq 3.11 \times 10^{-13}$ (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。

シミュレーションによって、次のような結果を得た。

- (i) 2成分 Lennard-Jones 系の、 T_c を MCT に基づいて決定した ($T_c \simeq 0.43$)。
- (ii) 複素感受率のセルフパートの虚部の、 α -ピーク、 β -極小に関する MCT の予測を確かめた。
- (iii) 緩和関数の β -緩和領域における、べき的な振る舞いの存在を確かめた。

4. 発表

小松川・能勢, Phys. Rev. E (投稿中)

米沢・藤原, Material Science and Engineering A **178**, 23 (1994)

藤原・米沢, Phys. Rev. E (印刷中)

米沢・藤原・五味, J. Non-Cryst. Solids (印刷中)

分	DC6施
実	40,100
許	46,000

非電解質溶液の分子論的研究 Molecular interaction of Nonelectrolyte Solutions

○大路浩之、森本敏（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

計算機シミュレーションの手法を用いて、非電解質溶液系の過剰熱力学量を分子間相互作用、溶液構造等の微視的情報と結びつけて説明することが目的である。今年度は主として

- 1) Stockmayer/Lennard-Jones mixtures
- 2) Lennard-Jones mixtures of super critical region

の2つのモデル溶液系についてモンテカルロ計算を行った。ここでは1)の結果についてのみ記す。2)については4、発表・出版実績の項を参照されたい。

Stockmayer(ST)/Lennard-Jones(LJ) mixturesは極性/無極性溶液の最も単純なモデルであるが下記の興味深い問題がある。

- 1) 点双極子-点双極子相互作用の有無で相分離が実現するかどうか？計算機実験で確定的な結果を出した報告はまだ無い。
- 2) 無極性溶質周囲の極性溶媒構造やSTクラスタの構造。
- 3) 超臨界状態での過剰熱力学量の挙動、および溶液構造
- 4) 異方性分子間力は過剰熱力学量にどのような影響を及ぼすか？

以上の問題意識をもって熱力学量、クラスター分布等の計算を行った。

2、研究方法、計算方法

ST流体、LJ流体のポテンシャル関数は下記のとおりであり、LJ部分のポテンシャルパラメータは同じ値を用いた。従って双極子-双極子相互作用の効果だけを取り上げて議論できると予想される。

$$\text{LJ流体} \quad \phi_{LJ}(r) = 4\epsilon \left\{ (\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right\}$$

ST流体

$$\phi_{ST}(\hat{r}, \hat{e}_i, \hat{e}_j) = \phi_{LJ}(r) + \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left\{ \hat{e}_i \cdot \hat{e}_j - 3(\hat{e}_i \cdot \hat{r})(\hat{e}_j \cdot \hat{r}) / r^2 \right\}$$

計算はモンテカルロ法、NTVアンサンブルで行った。粒子数、ステップ数、密度、温度は以下の通りである。密度、温度、エネルギー等の表示にはすべて換算変数を用いた。

粒子数 256分子 ステップ数 合計7万ステップ（はじめの1万ステップは棄却する。約1800万個の配置を発生することになる。） 密度 0.822 温度1.15

双極子-双極子相互作用は長距離まで効くのでポテンシャルカットオフ長Rc以遠のポテンシャルをどのように計算するか、考慮する必要がある。今回は比較的高速に計算できるReaction field 法を用いた。これは着目分子の中心に半径Rcの球を考え、それ以遠の空間についてはある誘電率 ϵ_r の連続媒体で満たされていると仮定し、半径Rcの球内の分極が外部の連続媒体に作用しそれが再び球内に与える反作用場を計算するものである。

なお使用したMC法プログラムは各種分布関数（角度分布関数、クラスター分布関数等）含めてfortran言語ですべて自作した。

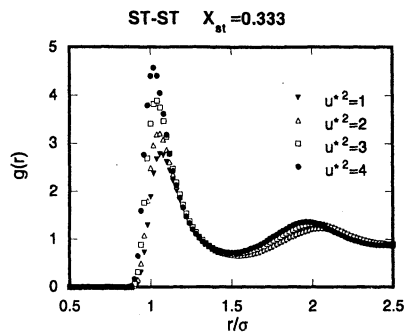
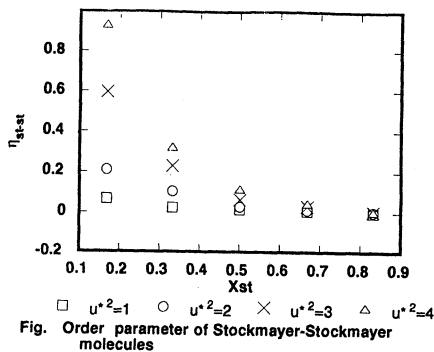
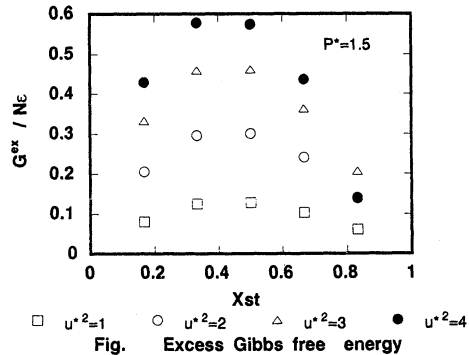
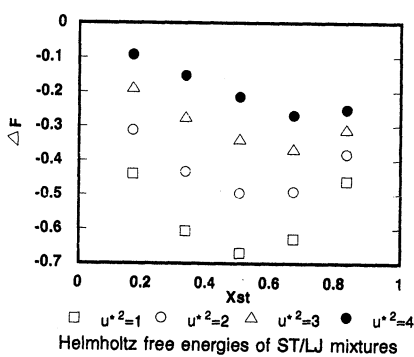
3、研究成果

Fig.1に混合のヘルムホルツ自由エネルギーを示すが、全組成、全双極子強度に対して負である。ここには示さないが過剰内部エネルギーは正であるから溶液形成にはエントロピーの寄与が支配的であると考えられる。双極子強度が大きいくほど、両分子は油と水の様な反発しあう関係を強め、溶液は不安定にエネルギー的に高い方へ（2相分離の方向へ）向かっている。ただし、この図をみる限り、グラフは凸の滑らかな曲線であり、自由エネルギーの組成に関する2次微分は正であるから脱混合は観測されない。

Fig.2は過剰ギブスエネルギーであり、全組成、全双極子強度に対して正である。また組成に対する依存性は過剰エネルギーと同じく非対称であるが正への増加率は双極子強度にほぼ比例している。

Fig. 3は秩序パラメータの組成依存性であるが、秩序パラメータは0を基準（全くランダムな状態）とし粒子同士が結合しやすければ正の方向へ、分離しやすければ負の方向へシフトする。ST-STの秩序パラメータは組成に対する変化が大きく、STの薄い領域ほど双極子相互作用が有効に働き、結合しやすくなっていることがわかる。ST-STの動径分布関数をもてもST濃度の高いところでは双極子強度の違いによるピークの高さの変化はほとんど無いが薄いところでは大きな差がでていることから先ほどの推論を支持する。

(Fig.4)



4、発表、出版実績

大 路、森 本、藤 原、村 上 第 1 7 回 溶 液 化 学 シ ン ポ ジ ウ ム 1 9 9 4 年 1 1 月 岡 山
藤 原、中 西 Fluid Phase Equilibria 104, 341(1995)

分 DE9 施
実 24,011
許 37,600

強相関係の電子構造

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）、鈴木俊也（東北大）
泉田渉（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) 磁気秩序を示す典型的な価数揺動少数キャリア系であるCeSbのバンド計算を行ない、超音波ドファース・ファンアルフェン効果の解析をした。これによりこの物質の異常磁性を説明するために提唱されていたp-f混成モデルの直接的証拠となるフェルミ面構造を予言どおりに実証した¹⁻²⁾。

第二の立場から³⁻⁷⁾、

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を求める数値繰り込み群を有限温度に適用可能なように拡張した。これにより、近藤系の磁気励起スペクトルや電気伝導、熱起電力等を極低温を含む全温度領域で一貫した計算により求めることが可能になった。これは従来は不可能であったことである。

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。数値繰り込み群のプログラムは独自に開発した。

3) 研究成果

A) CeSbは少数キャリアの価数揺動系として注目されてきた。この物質は様々な異常な物性を示す。その起源として、p-バンドと占有f-電子のp-f混成があり、かつ少数キャリアであるためにフェルミエネルギーの小さいことにより種々の非線形的変化を生じることが重要であると糟谷等により指摘されていた。この機構を直接証拠づけるものとして、p-f混成により大きく押し上げられたp-ホールのフェルミ面の存在が既に我々により予言されていた。最近このフェルミ面に対応するドファース・ファンアルフェン信号が超音波音速の精密な測定により見いだされた。本研究は従来の予備的計算をより精度良く再計算し実験と比較したものである。図1の β_4 というブランチが新しく予言どおりに現われた信号で、実線はそれぞれ計算値である¹⁾。

B) 数値繰り込み群(NRG)法は不純物アンダーソンモデルの動的励起を求める面から近藤効果を調べ得る手法として種々の問題に適用されてきた。しかしながら従来は適用が絶対零度に限られたため、実際の実験結果の直接的解析に用いるには限度があった。本年度はNRG法を有限温度に適用できるよう拡張し、その計算プログラムの開発を行なった。これにより、今後、非常に低温を含む広い温度範囲とエネルギー範囲における実験の解析が可能になるとと思われる。図2aと図2bは各々2重および4重縮重系の磁気励起の温度依存性をエネルギー単位を近藤温度 T_K に

とり示したものである³⁾。T=0で2重縮重系ではピークが $0.6T_K$ に現われ、温度上昇とともにピーク位置が高エネルギー側にシフトする。一方4重縮重系ではT=0のピークは $1.2T_K$ に現われ、温度によるピーク位置シフトは余りないことが見られる。実験との詳しい比較は今後の課題である。

4) 出版実績

- 1) 摂待、後藤、坂爪、権、鈴木、金田、酒井、J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 63 No. 8 (1994) p.3026-3035.
- 2) 松井、後藤、片岡、鈴木、播磨、国井、高山、酒井、J. Phys. Soc. Jpn. (投稿中)
- 3) 酒井、鈴木、清水、Physica B206&207 (1995) 141-143.
- 4) 清水、酒井、倉本、Physica B206&207 (1995) 135-137.
- 5) 清水、酒井、Computational Physics as a New Frontier in Condensed Matter Physics, ed. H. Takayama (印刷中)
- 6) 倉本、酒井、固体物理 Vol. 29 No. 10 (1994) p.777-787.
- 7) 酒井、清水、日本物理学会誌 Vol.50 No. 8 (1995) (印刷中)

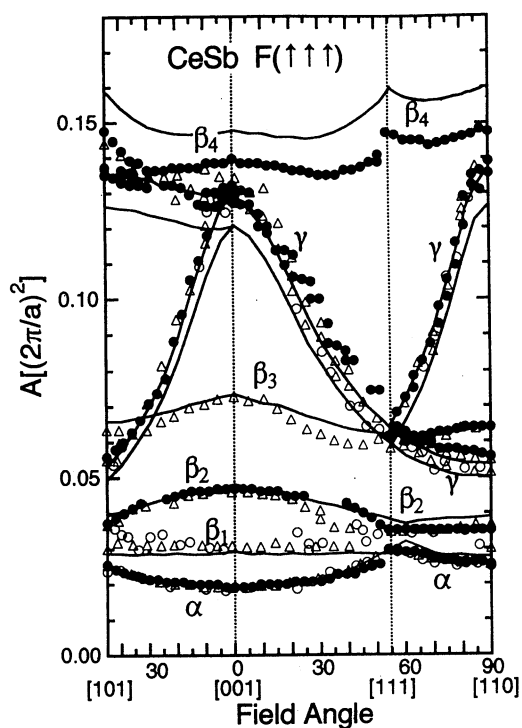


図1 CeSbのdHvA信号実験値と計算値(実線)の比較

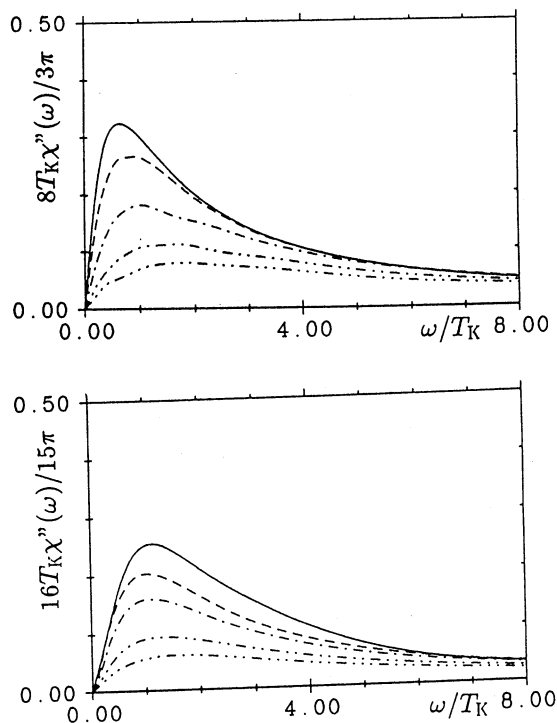


図2 数値繰り込み群法による磁気励起スペクトル、2重縮重モデル(a)および4重縮重モデル(b)

分 DF6 施
実 238,256
許 240,000

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・奈良雅之
山北佳宏・増田 聡・内田靖恵・横沼奈美・辰巳智章・平田 聡

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6年度においては、特に共役π電子系の振動力場に焦点を絞り、以下に示す研究を行った。

(1) スクアラートイオン ($C_4O_4^{2-}$) の振動力場

スクアラートイオン ($C_4O_4^{2-}$) は、 D_{4h} という高い対称性を持つ2価の陰イオンである。このイオンは、赤外・ラマン不活性な3つのモード (a_{2g} , b_{1u}) を除く全ての振動モードの振動数が実測されているため、陰イオンの振動を理論的に取り扱う際に問題となる振動力場の基底関数依存性や、共役π電子系を持つ分子の振動に重要な電子相関の影響について、定量的な議論を行う上での恰好の具体例となる。そこで我々は、様々な近似レベルでの非経験的分子軌道法を用いてスクアラートイオンの振動力場を計算し、実測値との比較を行うことにより、上述の点についての考察を行った。

分子軌道計算は、HF, MP2, 及び MP3 レベルで行い、基底関数としては 6-31G*, 6-31+G*, 及び 6-31+G(df)を用いた (MP3/6-31+G(df)を除く)。また、valence π軌道を active space とした CASSCF/6-31G*レベルの計算と、CCD/6-31G*レベルの計算も行った。用いたプログラムは、Gaussian 92 及び HONDO 7.0 である。

計算の結果、次のことが明らかとなった。

(1) 振動力場の基底関数依存性は、面外振動と C=O伸縮振動について顕著に見られる。しかし、diffuse な関数を含む基底関

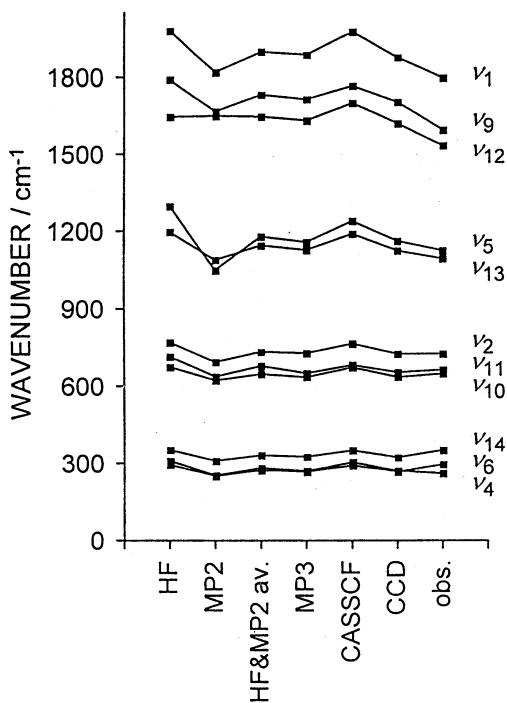


図1:スクアラートイオンの振動数。計算には基底関数として 6-31G*を使用。実測は文献による。

数を用いた計算では、実験的に確立している D_{4h} 対称の構造が最安定とならないなど、実験とのよい一致が得られない。(2) 振動力場に対する電子相関の影響は、図1に示すように、 ν_5 (1123 cm^{-1}), ν_{12} (1530 cm^{-1}) など、1000 cm^{-1} 以上の環振動および C=O 伸縮振動において顕著に見られる。トランス-ポリエンの場合とは異なり、MP2 法では正しい振動力場が得られない。これに対して、MP3, CASSCF, CCD 法による計算値は、各モード間の振動数間隔など、実測のスペクトルパターンを良く再現する。(3) HF 法と MP2 法で得られた力の定数の平均値を用いて計算した振動数 (HF&MP2 av.) も、MP3 法とほぼ同様の結果を与える。したがってこの方法は、MP3 法などが適用できないような大きな分子の場合に、HF 法と MP2 法の欠点を実効的に補正する簡便法として有用であることが期待される。

電子相関の影響の大きい ν_5 と ν_{12} の振動パターンを図2に示す。 ν_5 は、隣接した4つの C-C 結合の伸縮振動が逆位相で線形結合したモードであり、 ν_{12} は、2つの C=O 結合を含めた形で、隣接した結合の伸縮振動が逆位相で線形結合したモードであることがわかる。

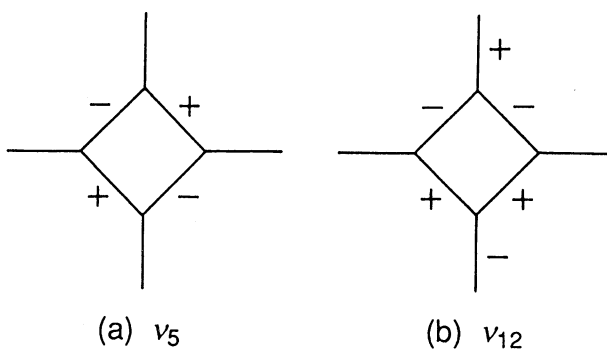


図2：スクアラートイオンの ν_5 と ν_{12} の振動パターン

(2) ベンゼン (C_6H_6) の振動力場

ベンゼンは、 D_{6h} という高い対称性を持つ分子である。同位体置換種を含め実測振動数が十分に揃っていることから、振動力場を実験的に求めることが可能であり、理論計算の精度を検討する目的で、多くの研究がなされてきた。本研究では、スクアラートイオンの振動力場の検討から得られた知見の一般性を確認するという点から、ベンゼンの振動力場の計算結果について考察した。

HF, MP2 及び CCD 法により計算した面内振動モードの振動数を、実測値と比較して図3に示す。スクアラートイオンの場合と同様、HF 法及び MP2 法では、ベンゼンの振動力場を正しく表現できないことがわかる。これに対し、CCD 法による計算値は、実測のスペクトルパターンを良く再現する。また、HF 法と MP2 法で得られた力の定数の平均値を用いて計算した振動数 (HF&MP2 av.) も、CCD 法による計算値と同様に、実測値との良い一致が見られる。

ベンゼンの場合には、電子相関の影響が特に大きい振動モードは、 b_{2u} 対称の ν_{14} と ν_{15} である。これらのモードは、隣接した6つの C-C 結合の伸縮振動が逆位相で線形結合した

振動（ケクレ振動）と同じ対称性を持つ CH 変角振動がカップリングすることにより生成するモードであり、トランス-ポリエンの C=C 伸縮振動モードやスクアラートイオンの ν_5 , ν_{12} と同じ振動パターンを持つ。いずれの分子の場合も、共役 π 電子系の骨格をなす結合の伸縮振動が隣接したもののどうし逆位相で線形結合した振動モードと電子との強いカップリング (electron-phonon coupling) が、振動力場に対する電子相関の大きな影響を引き起こすと考えられる。

また、以上の研究と関連して、分子対称座標の定義法と力の定数の値との関係について、詳細に検討した。その結果、分子対称座標の定義をする際には、その振動によって得られるポテンシャルエネルギーの由来をよく反映させることが必要であることを明らかにした。

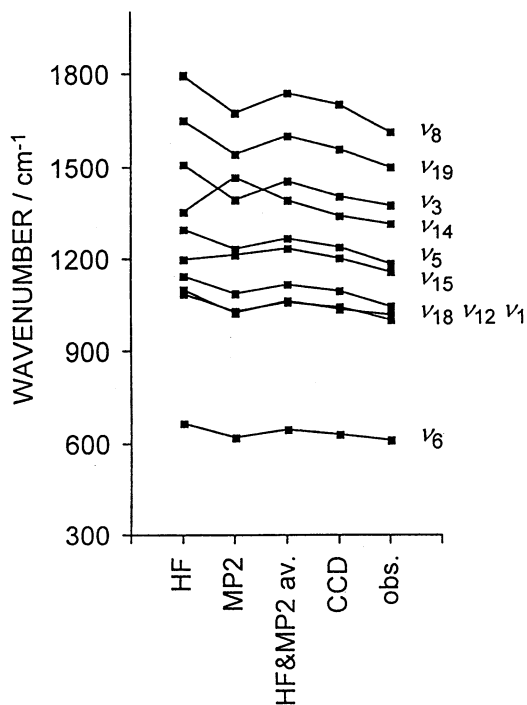


図3：ベンゼンの面内振動の振動数。計算には基底関数として 6-31G* を使用。実測は文献による。

(3) ポリエン分子の C C 結合長変化に伴う電子構造の変化とその鎖長依存性

ポリエン分子の C=C, C-C 結合が逆位相に伸縮する振動は、鎖長が長くなるに伴い大きく低波数シフトすることが知られており、2 電子励起電子配置がこれに大きく関与していることが明らかにされつつある。一方、この振動座標は無鎖トランス-ポリエンにおいて、縮重した別の電子状態への反応座標である。そこで、この縮重電子状態と、上述の 2 電子励起電子配置およびそれが主要な寄与をなす最低励起 1 重項状態との関係を明らかにすることは、ポリエンの構造と電子状態の関係を知る上で重要である。本研究では、中程度の鎖長のトランス-ポリエン分子について、C C 結合長の変化に伴う電子構造の変化とその鎖長依存性を考察した。

計算は HONDO 7.0 を用い、 π 軌道を active space とした CASSCF レベルで、STO-3G を基底関数として行った。まず C_6H_8 , C_8H_{10} , $C_{10}H_{12}$ について、 1^1A_g 状態の最適化構造を計算し、平均的な C=C, C-C の結合長を求めた (構造 I)。そして C=C, C-C の結合長をそこから同じ量だけ逆向きに変化させることにより、C=C, C-C 結合が逆位相に伸縮する振動座標方向のポテンシャル曲線を、 C_6H_8 から $C_{12}H_{14}$ の 1^1A_g 及び 2^1A_g 状態について求めた。電子構造の考察は、全ての π 軌道を active space に入れたもの (C_6H_8 から $C_{10}H_{12}$) について行った。

計算の結果、次のことがわかった。(1) C=C, C-C 結合長が逆転した構造(構造II)付近での 1^1A_g 状態のポテンシャル曲線は, $C_{10}H_{12}$ 以上の鎖長の場合に, 調和振動子の振舞いから顕著に外れる(図4)。(2) 構造IIでの 1^1A_g 及び 2^1A_g 状態の電子構造はそれぞれ, 鎖長が長くなるに従い, 構造Iの 2^1A_g 及び 1^1A_g 状態に類似してくる。そこで, 無限鎖トランス-ポリエンにおける「縮重した別の電子状態」は, 構造Iの 2^1A_g 状態と深く関係していると考えられる。

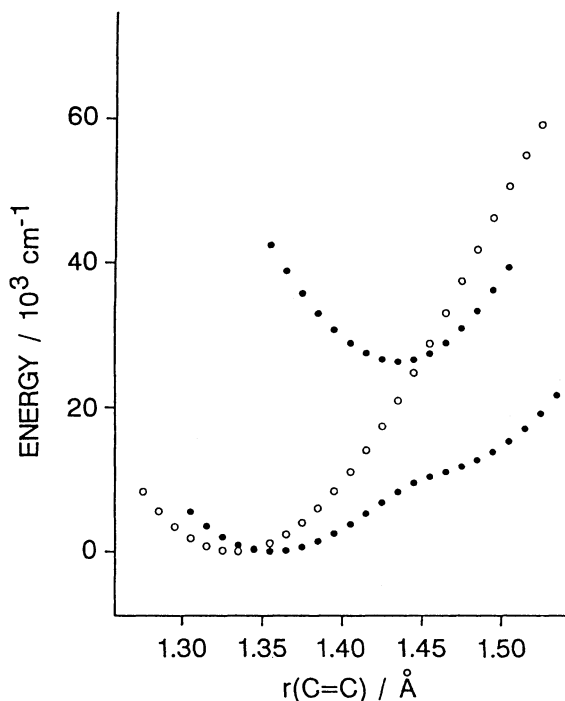


図4：トランス-ドデカヘキサエン ($C_{12}H_{14}$) の 1^1A_g 状態と 2^1A_g 状態のポテンシャル曲線 (黒丸：CASSCF/STO-3G, 白丸：HF/STO-3G)。縦軸は 1^1A_g 状態のエネルギー極小点からの相対値。

[発表実績 (平成6年度に行った研究)]

鳥居・田隅, 分子構造総合討論会, 1994年9月, 東京

平田・鳥居・田隅, 分子構造総合討論会, 1994年9月, 東京

辰巳・鳥居・田隅, 分子構造総合討論会, 1994年9月, 東京

鳥居・田隅, 日本化学会第67春季年会, 1995年3月, 京都

辰巳・鳥居・田隅, 日本化学会第67春季年会, 1995年3月, 京都

鳥居・平田・田隅, 第5回計算化学シンポジウム, 1995年4月, 東京

鳥居・田隅, J. Mol. Struct. (Theochem) 334 (1), 15-27, 1995.

鳥居・田隅, J. Mol. Struct., in press.

分	DF8	施
実	30,637	
計	31,600	

反応中間体を含む化学反応に関する理論的研究

Theoretical Studies on the Chemical Reactions
including Reactive Intermediates

○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)

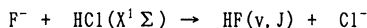
[研究目的・内容] 当プロジェクトは、放射線化学の分野における諸現象、特に、低温マトリックス中のラジカル種の電子状態および化学反応および放射線照射初期生成化学種や反応中間体を対象に、分子軌道法をはじめとする理論的アプローチを用いて、分子間相互作用、分子構造および反応速度について、理論的な解釈を得ることを目的としている。本年度の課題は、[A] 化学反応における振動回転状態選択性に関する理論的研究、[B] 衝突エネルギー移動反応における振動回転状態特異性に関する理論的研究、[C] イオン対生成ダイナミクスである。

[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] 化学反応における振動回転状態選択性に関する理論的研究：プロトン移動反応

化学反応における生成物の振動・回転量子状態分布は、反応の衝突領域でのダイナミクスについての重要な情報を提供するため、実験および理論の両面から多くの興味を持たれている。Heavy-light-heavy(H-L-H)系でのプロトン移動反応では、生成物の相対並進運動エネルギーは、衝突エネルギーを増加するに従い単調に増加することが知られている。これは、H-L-H系ではskew-angleが大きいため、衝突領域のポテンシャル面(PES)が壁の効果を示し衝突の運動量ベクトルの反転にのみ寄与するためと理解されるが、その詳細なメカニズムは分かっていない。我々は、この一般的規則に従わない反応 $0^- + HF \rightarrow 0H(v=0, 1, J) + F^-$ についてその原因を明らかにし、その結果、この反応のダイナミクスは2つの反応チャンネル(中間体およびダイレクト)の重ね合わせにより説明できることを示した。本研究では、類似反応



の反応機構および生成物の振動回転状態選択性を明らかにする。この反応は、 $[OHF]^-$ 系と異なりH-L-Hの一般規則が成り立つと言われている。反応のPESをMP2/6-31++G**法で求め、解析関数にfittingした後、擬古典トラジェクトリー計算により反応動力学を取り扱った。PESの特徴として、 $[FH-Cl]^-$ のイオン分子錯体に相当する深い井戸が存在することが明らかになった。トラジェクトリー計算で求めた生成物HFの回転量子数分布をFig.1に示す。得られた結果は、1)生成物の回転量子数分布は、2つの分布の重ね合わせから構成されている(aおよびb-part)、2)HF(v=0)はb-partのみ、HF(v=1)はa, b-part両方、HF(v=2)はb-partのみから構成されていることを示している。この事より、HF(v=0)およびHF(v=2)を生成するメカニズムを明らかにすることにより、反応のダイナミクスについての詳細な情報を得ることが出来る。HF(v=0)およびHF(v=2)を与える個々のトラジェクトリーの中間体の寿命の分布を計算した。その結果、HF(v=0)の寿命の分布は、0.4~2.0 psまで広く分布するのに対し、HF(v=2)はほとんど0.5ps付近に集中している。この事より、aおよびb-partはそれぞれ、ダイレクトおよび中間体チャンネルにより生成したHFであることが示された。また、衝突角の分布より、ダイレクトチャンネルは、collinearに近い衝突で生成する事を明らかにした。この事は、energeticsなどのファクターの他に、衝突のgeometricalなファクターが反応動力学を支配していることを示している。

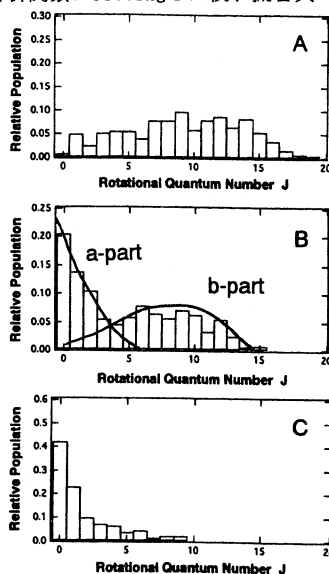


Figure 1. Rotational-state populations, (A) HF(v=0), (B) HF(v=1) and (C) HF(v=2)

[B] 衝突エネルギー移動反応における振動回転状態特異性に関する理論的研究

地球上の大気中の温度は高度が上がるにつれて低くなっていくが、オゾン濃度が高い成層圏では温度は上昇する。これは太陽光によってオゾンが光分解して生成した酸素原子が大気中分子（主に窒素分子）にエネルギーを与えているためであると考えられている。本研究では酸素原子の励起一重項状態(1D)から窒素分子へのエネルギー移動反応についてab-initio MO法、擬古典トラジェクトリー法、及びsurface hopping法を用いて研究し、反応の機構を明らかにすることを目的とする。

●研究方法: 反応に関与するポテンシャルエネルギー面(PES)は、井戸型の $[O(^1D)+N_2]$ と反発型の $[O(^3P)+N_2]$ の2枚を用いた。いずれも基底関数を6-31G*にとり、Moller-Plesset 2次摂動法による電子相関を取り入れたab-initio MO計算によって求めた。得られたPESを解析関数にフィッティングしてトラジェクトリー計算を行った

●結果と考察: ab-initio MO計算の結果入り口側は $^1A'$ の1枚、出口側は $^3A'$ 及び2枚の $^3A''$ の計4枚の面があることが解った。本研究では反応にもっとも関与する $^1A'$ と $^3A'$ を選び、ダイナミックスを取り扱った。これら2枚のPESは、Fig. 1に示すように $r(O-N) \approx 1.8$ 付近で交差するseamがあることが解った。エネルギー移動過程のモデルとして2つのチャンネルをたどって反応が進行するモデルを考えた。中間体($N_2=O$)を経由した後1重項から3重項に遷移する場合(コンプレックスチャンネル)と、もう1つは遠距離で直接的に遷移が起る場合(ダイレクトチャンネル)である。2つのチャンネルについてトラジェクトリー計算を行い振動回転量子数分布を得た。Fig. 2に衝突エネルギー(E_{coll})=0.98kcal/molのダイレクトチャンネル及び0.98, 10.0, 20.0kcal/molのコンプレックスチャンネル経由の振動量子数分布を示す。ダイレクトチャンネルでは $N_2(v=0)$ ばかりを与えるのに対し、コンプレックスチャンネルでは $v=0 \sim 4$ まで広く分布した。これは中間体領域でのエネルギー移動が効率良く起っていることを示している。次にseamでのPESの遷移確率をsurface hopping法によって考慮したトラジェクトリー計算を行った。その結果、 E_{coll} が大きくなるほど反応断面積が減少することが明らかになった。これは、 E_{coll} の増加とともに中間体として存在できる時間が短くなり、エネルギー移動効率が悪くなって、中間体チャンネルの比が急激に低下するためである。

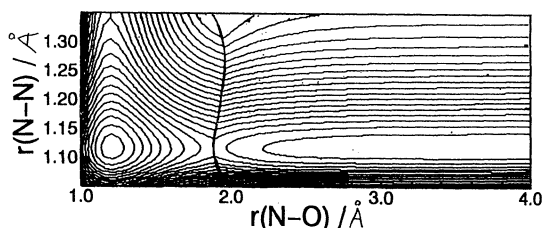


Fig.1 PES

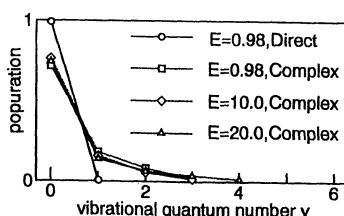


Fig.2 振動分布比

[発表・出版実績]

- | | |
|-------------------|--|
| 1) 田地川 | J. Phys. Chem. 1995 , 99, 255. |
| 2) 田地川、土田 | J. Mol. Catal. 1995 , 96, 277. |
| 3) 田地川、高村、吉田 | J. Phys. Chem. 1994 , 98, 5298. |
| 4) 田地川、友田 | Chem. Phys., 1994 , 182, 185. |
| 5) 田地川、太田 | Chem. Phys. Lett. 1994 , 224, 465. |
| 6) 田地川, S. Lunell | J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 1994 , 304, 25. |
| 7) 市ノ瀬、田地川 | Tetrahedron. Lett. 1994 , 35, 587. |
| 8) 田地川、村上 | J. Phys. Chem. 1995 , 99, (in press) |
| 9) 田地川、穂刈、吉田 | Chem. Phys. Lett. 1995 , (in press) |
| 10) 田地川、高取、吉田 | J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 1995 , (in press) |

- | | |
|--------------|------------------------|
| 1) 田地川 | 第10回化学反応討論会 1994年6月東京、 |
| 2) 高取、田地川、吉田 | 第10回化学反応討論会 1994年6月東京 |
| 3) 田地川 | 分子構造総合討論会 1994年10月大岡山 |
| 4) 田地川、吉田 | 第11回化学反応討論会 1995年5月札幌 |
| 5) 濱林、田地川、吉田 | 第11回化学反応討論会 1995年5月札幌 |

分 DH9 施
実 118,952
許 120,000

酸化物高温超伝導体の電子構造計算

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)、柚木清司(名大工)、中内章博(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。また、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。現在、この手法の高次元への拡張が進んでいる。

3. 研究成果

平成6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。それ以外の成果については文献[14-33]を参照されたい。

3.1 二次元 t - J 模型におけるスピンと電荷の動力学

二次元 t - J 模型のハーフ・フィリング近傍の電子状態は、銅酸化物高温超伝導発現機構との関連で、様々な角度から研究されてきている。ここでは、この模型のスピンと電荷のダイナミクスを、少数有限系の数値的厳密対角化法を用いて調べた。そして、電子密度 ρ_e が $0.75 \lesssim \rho_e < 1$ 程度の領域では、(i) 動的密度相関関数の振る舞いは、あたかも、ドーパされたホールに等しい数の、特徴的エネルギー・スケール t を持つ、凝縮したボソンからなる系における励起のように見えること、そして(ii) 動的スピン相関関数は、特徴的エネルギー・スケール J を持つフェルミオン系のそれとコンシステントであること、を見いだした [29]。さらに、こういった振る舞いは、 t - J 模型に対するいわゆるスピン・バッグ描像 (あるいはストリング描像) で説明がつくことを示した [29]。

[†] 平成7年4月より千葉大学理学部

なお、電子密度が $\rho_e \lesssim 0.7$ 程度では、スピンおよび電荷の励起は、ともにフェルミ流体的な particle-hole-like な励起で説明できる [25]。

t - J 模型に於けるスピン・バッグ描像の基本的仮定は、「スピン・バックグラウンド」が励起を担うことができ、それはドーブされたホール系の励起とは独立である、と考えることである。「スピン・バックグラウンド」の励起は、その運動量が系の運動量分布関数には観測されず、また系の運動エネルギーを増加させることはない。この意味で t - J 模型は、スピン系と伝導電子系の相互作用系である近藤格子模型との共通点を持っており、 f 電子化合物の電子状態の観点からも興味深い。この系のホールの状態は、従って、次の演算子で記述できると考える：

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{\nu, \mathbf{k}, \uparrow} = & \alpha_{\nu}(\mathbf{k}) \hat{c}_{\mathbf{k}, \uparrow} + \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\sigma, \sigma'} \beta_{\nu}^{\sigma, \sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \hat{c}_{\mathbf{k}', \sigma} S_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\sigma'} \\ & + \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{q}} \sum_{\sigma, \sigma', \sigma''} \gamma_{\nu}^{\sigma, \sigma', \sigma''}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}) \hat{c}_{\mathbf{k}', \sigma} S_{\mathbf{q}}^{\sigma'} S_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\sigma''} \\ & + \dots, \end{aligned}$$

ここで $\hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma}$ は二重占有を排除した電子の消滅演算子であり、 $S_{\mathbf{q}}^{\sigma}$ は電子のスピン演算子である。すなわち、「ホール」は、いくつかのスピン励起に、その運動量の一部を移行したものとして記述される。最低エネルギー ($\nu=0$) の状態は、「反強磁性ハイゼンベルグ模型に導入された一個のホールの運動」の問題の解として良く知られた「準粒子バンド」に対応するものを与え（このバンド幅はほぼ $2J$ である）、 $\nu>0$ の状態は、高エネルギー ($\sim 8t$) まで広がる incoherent な連続体を記述するものである。裸のホールは、運動量分布関数の計算結果から明らかのように、もっぱら $\mathbf{k}=(\pi, \pi)$ 付近の運動量を持つ。それに対し「ホール準粒子」は、反強磁性ブリルアンゾーンの端に沿った（例えば $\mathbf{k}=(\pi/2, \pi/2)$ の）運動量を持つ。これは系のスピン励起に運動量が移行された結果である。

さてこのような「スピン・バッグ流体」の励起は次の二種類を含んでいる：(i) $\nu=0$ バンド内の particle-hole excitation、(ii) スピン・バッグの内部構造の励起、すなわち $\nu>0$ への励起。ところで、スピン演算子は、運動量空間に於ける裸のホールの分布を変化させず、むしろスピン系に励起を与えあるいは取り去ることでバッグの運動量を変化させるので、従って (i) の励起を起こさせる。それに対し粒子数演算子は、裸のホール自身に運動量を移行し、運動量空間での電子の分布を変化させる。そのため t でスケールする連続体への励起 (ii) を与える。この励起は、互いに広く隔たれた二つのバンド（下のバンドは「ホール準粒子」のバンドでありそこにドーブされたホールに対応する数だけの、フェルミオンとして振る舞う「ホール準粒子」がいる）の間の particle-hole excitation であり、ホール数（あるいはドーピング量）に対してあたかも condense したボソンのように振る舞うことになる。以上のように、二次元 t - J 模型のハーフ・フィリング近傍の電子系は、スピンライクな摂動とチャージライクな摂動とで全く異なった応答を示すという極めて特異な状態にあり、銅酸化物で観測されている異常な物性との関係が大変興味深い。詳しくは文献 [29] を参照されたい。

3.2 ドーブされたハルデン磁性体の電子状態

酸化物高温超伝導体の周辺物質として捉えられる 1 次元 Ni 酸化物 Y_2BaNiO_5 は、スピン 1 の 1 次元ハイゼンベルグ系を構成し、ハルデン磁性を示す。また、これまでの高温超伝導研究により培われた技術に立脚し、この系への正孔導入が試みられ、新たな金属状態実現の可能性および磁氣的振る舞いが実験的側面から盛んに研究されている。我々は理論的側面から、この電子系を記述する模型の構築およびその電子状態を調べた [33]。

模型は以下のように設定した。Ni は、1 次元鎖方向に偏る $3d(3z^2-r^2)$ 軌道およびそれに直交する $3d(x^2-y^2)$ 軌道にそれぞれスピン 1/2 を持ち、そしてその 2 つのスピンが強くフント結合することにより構成されるスピン 1 を担う。合い隣の Ni イオン上のスピンは、 $\text{Ni}3d(3z^2-r^2)$ 軌道と $\text{O}2pz$ 軌道との強い混成を通じて生ずる超交換相互作用により、反強磁性的に相互作用する。この系への正孔導入は Y を Ca に置換することにより実現される。XAS の実験によると、正孔導入にともなう O の K-edge absorption の動向は La 系酸化物高温超伝導体の姉妹物質 La_2NiO_4 に酷似することから、導入された正孔は $\text{Ni}3d(3z^2-r^2)$ 軌道と強く混成する $\text{O}2pz$ 軌道に入ると報告されている。 $\text{O}2pz$ 軌道に入った正孔はスピン 1/2 を持ち、それは軌道の混成を通じて Ni イオン上のスピン 1 と結合して、スピン 1/2 のいわゆる Zhang-Rice doublet と称される状態を構成するものと考えられる。また、正孔を担った O を挟む Ni イオン間の超交換相互作用は、正孔のもつスピンのため、薄められるもの

と考えられる。こうした立場に立ち、この系を模倣する模型として提案した模型は、次のような近藤格子型 t - J 模型である。

$$H = -t \sum_{i\sigma} \left(\hat{c}_{i+1\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} + \text{H.c.} \right) + J \sum_i S_i \cdot S_{i+1} - K \sum_i S_i \cdot S_i^D$$

ここで、 $\hat{c}_{i\sigma}$ は 2 重占有を禁止したスピン 1/2 粒子の i サイトにおける消滅演算子、 σ はそのスピン変数であり、 t は飛び移り積分、 S_i はスピン演算子である。そして S_i は、隣接したサイト間で反強磁性的に J で相互作用し、局在した 1/2 スピン S_i^D と強磁性的に K で強く結合する。各サイトは 2 重占有が禁止されているため、この模型はホールが導入されていないときハルデン系を構成する。我々はこの模型を用い、ハルデン磁性体に対し導入されたホールの問題を数値的厳密対角化法により調べた。

この模型は t - J 模型に似ているが、その磁性および伝導の様子は t - J 模型と比べて大きく様相を異にする。一粒子励起スペクトルのパターンは、極めてインコヒーレントなものであり、スピンの励起は particle-hole excitation としての理解に困難を与える。また、光学伝導度の計算では低エネルギー側に強度が集中し、結果としてドルーデウエイトは極めて小さなものを与える。我々は多体効果を取り込んだ演算子を提案することによりその状態の理解の糸口を得た。飛び移り積分 t が 0 のとき、導入されたホールは 1 次元スピン鎖を切断する。このとき動的スピン相関関数のパターンは、VBS 模型の立場から予想される端状態を反映する。 t を有限にしていると、鎖端のスピンはホールを持つ胞の 1/2 スピン S_i^D と、いわゆる 2 重交換相互作用を起源にもつ結合状態を構成する。我々の提案する演算子は、この結合状態を把握するものである。この演算子は、系にホールが導入されていないときの一粒子励起スペクトルを記述する。得られた一粒子励起スペクトルのパターンは、この系におけるホールの運動が極めて「重い」こと、あるいは困難であることを示唆する。現在、本研究で提案された演算子を手掛かりに、動的スピン帯磁率、一粒子励起スペクトルおよび光学伝導度の結果の総合的な解釈を行っている。詳しくは文献 [33] を参照されたい。

3.3 周期アンダーソン模型における重いバンドの起源

f 電子を含む金属間化合物の異常な輸送現象の起源は、固体物理学、特に強相関電子系の理論における未解決の重要な問題のひとつである。伝導電子の海と相互作用する周期的に並んだ磁性イオンが、どの様にして、いわゆる重い電子系のランダウ流準粒子バンドにおける極端に低いエネルギー・スケールを生み出すのか、あるいは近藤絶縁体における、明白に多体効果起源による励起スペクトルのギャップを生み出すのかは、本質的には理解されていない。現象論的レベルにおいては、重い電子系は、電子相関の効果が、磁性イオンのエネルギー単位と混成強度に「繰り込まれた」バンドの理論によって、それなりにうまく記述されてきた。

我々は本研究において、有限系の数値的対角化の方法を用い f 電子化合物を記述し得る最も簡単な模型であるアンダーソン格子模型を調べ、このような「繰り込まれたバンド理論」が、一方では分散関係の良い現象論的記述を提供するものの、他方微視的レベルにおいては全く不十分であることを明らかにした。すなわち、重い準粒子は、一粒子描像とは対照的に、ほとんど局在した f 電子「副システム」のスピン波動的な励起と「伝導電子副システム」の電子とが弱く束縛状態を作った、いわばスピン・ポーラロンの状態と見なすことができるのである。

我々はランチョス法を用いて、アンダーソン格子模型の有限格子系に対する「ハーフ・フィリング」近傍での一粒子励起スペクトルおよびスピン励起スペクトルを計算した。計算結果は、有限格子系での必然的に粗いエネルギー・スケールにも拘らず、「広い領域にわたる重いバンド」や「ほとんど分散のないスピン励起」という近藤無限格子に対して期待される、カギとなる特徴を良く再現する。一粒子励起スペクトルの低エネルギー部分は、現象論的には、 f 軌道を frozen-core としたバンドのフェルミ・エネルギーのところに「有効 f 準位」がピンされており、それが伝導電子系と混成するという「繰り込まれたバンド」の描像で良く記述できる。しかしながらこの描像は、純粹に現象論の範囲に留まるものであり、それ以上の意味を持ち得ない。すなわち、低エネルギーに存在する「混成バンド」は「伝導電子副システム」から電子がとれたものであり、上下「ハバード・バンド」は系から f 電子がとれたものであるという、どんな一粒子描像ともあい入れない状態が実現している。両者には、エネルギー的に $U/2$ ものスケールの「分離」がある。また、スピン励起を導く摂動に対しては、「伝導電子副システム」はほとんど何の影響も受けず、「 f 電子副システム」はあたかも電荷の自由度を持たない量子スピ

ン系の様に振る舞う。いってみれば、伝導電子副システムと f 電子副システムは、ほとんど「分離」しているのである。これは、近藤絶縁体の数値的研究で見つかったスピン・ギャップと電荷ギャップの大きな差に対するひとつの説明ともなっている。この系における重い準粒子は、「 f 電子と混成しない伝導バンド」のフェルミ運動量を持つ伝導電子と、あたかも量子スピン系のように振る舞う f 軌道格子上のスピン波動的な励起とが、弱く束縛状態を作った、いわばスピン・ポーラロンの状態である。

この「スピン・ポーラロン・バンド」は、本当の混成によってではなく、むしろ束縛状態の形成によってできたものなのだから、束縛状態を壊してやれば、バンド構造の重い部分は完全に無くなり、 f 電子を frozen-core としたフェルミ面だけが残る、と考えて良いはずである。また重い準粒子は、 f スピンのスピン波励起 ($S=1$) と伝導電子の穴のスピン ($S=1/2$) の、「近藤不純物スピンの一重項束縛状態形成による quenching」に類似の、部分的打ち消しあいの結果と見なすことができるのだから、外部磁場によって壊すことができよう。そうすると、磁場によるポーラロンの破壊とそれに伴うフェルミ面の frozen-core の体積への崩壊が、実験で観測されている、 f 電子の「遍歴・局在」性の変化に伴うメタ磁性転移へのひとつの説明となり得ると考えられるのである。詳細は、文献 [32] を参照されたい。

謝辞

表題の研究の平成6年度分に対する、 Groningen 大学の Robert Eder 博士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、下里、Eder、前川: M²S-HTSC、1994年7月グルノーブル.
- [2] 太田、中内、Eder、筒井、前川: M²S-HTSC、1994年7月グルノーブル.
- [3] 柚木、筒井、太田、前川: M²S-HTSC、1994年7月グルノーブル.
- [4] 前川、太田: SCES'92、1994年8月アムステルダム.
- [5] 前川、筒井、太田、Dagotto、Riera: SCES'92、1994年8月アムステルダム.
- [6] Eder、太田、前川: 日本物理学会、1994年9月静岡.
- [7] 中内、太田、Eder、筒井、前川: 日本物理学会、1994年9月静岡.
- [8] 太田、Eder: 第17回谷口シンポジウム、1994年10月、賢島
- [9] 太田、下里、Eder、前川: 「超伝導の科学」科研費物性班研究会、1994年11月瀬戸.
- [10] 太田、Eder: 「超伝導の科学」科研費物性班研究会、1994年11月瀬戸.
- [11] 前川: 「超伝導の科学」科研費研究会、1995年1月東京.
- [12] 筒井、太田、Eder、前川、Dagotto、Riera: 日本物理学会、1995年3月横浜.
- [13] 太田、Eder: Stanford Conference on Spectroscopies in Novel Superconductors、1995年3月スタンフォード

4.2 出版

- [14] 太田、下里、Eder、前川: Phys. Rev. Lett. **73**, 324 (1994).
- [15] Eder、太田、下里: Phys. Rev. B **50**, 3350 (1994).
- [16] Eder、太田: Phys. Rev. B **50**, 10043 (1994).
- [17] 太田、筒井、小椎八重、前川: Phys. Rev. B **50**, 13594 (1994).
- [18] 太田、下里、Eder、前川: Physica C **235-240**, 2277 (1994).
- [19] 太田、中内、Eder、筒井、前川: Physica C **235-240**, 2169 (1994).
- [20] 柚木、筒井、太田、前川: Physica C **235-240**, 2303 (1994).
- [21] 前川、太田: Physica B **206-207**, 641 (1995).
- [22] 前川、筒井、太田、Dagotto、Riera: Physica B **206-207**, 147 (1995).
- [23] Eder、太田、前川: Phys. Rev. B **51**, 3265 (1995).
- [24] 太田、EDER、前川: 日本物理学会誌 (最近の研究から) (1995年50巻5号390-393頁)
- [25] Eder、太田: Phys. Rev. B (印刷中)
- [26] Eder、太田: Phys. Rev. B (印刷中).
- [27] 太田、Eder: 第17回谷口シンポジウム・プロシーディングス (印刷中)
- [28] 太田、Eder: J. Phys. Chem. Solids (印刷中)
- [29] Eder、太田、前川: Phys. Rev. Lett. (印刷中)
- [30] Eder、太田、前川: Phys. Rev. B (印刷中)
- [31] 太田、中内、Eder、筒井、前川: Phys. Rev. B (投稿中)
- [32] 筒井、太田、Eder、前川、Dagotto、Riera: Phys. Rev. Lett. (投稿中)
- [33] 小椎八重、太田、前川: Phys. Rev. Lett. (投稿予定)

分 DI9 施
 実 140,608
 許 140,000

気相及び液相における化学反応の理論的研究

Theoretical Study on Chemical Reactions in Gas and Liquid Phases

○加藤重樹、森田明弘、鶴澤武士、中島徹、佐藤啓文、内山泰、林重彦、窪田裕之、桜井英夫、川口弘晃、中村恒夫（京大理）

1、研究目的・内容

本研究グループでは、気相・液相中での化学反応を *ab initio* 分子軌道計算に基づいて理解することを目的としている。本年度は (1) pseudo-spectral 法を用いた分子軌道プログラムを作成した。また、(2) ポルフィリン-キノンの電子移動反応の機構を研究した。

2、研究方法・計算方法

本年度 *ab initio* 計算に主に用いた計算プログラムは、HONDO8.4 及び GAUSSIAN92 である。pseudo-spectral 法を用いた部分のプログラムは新たに作成した。

3、研究成果

(1) pseudo-spectral 法の分子軌道計算への応用

Hartree-Fock 方程式に対して pseudo-spectral 法を適用する例が Friesner らによって示されている。この方法によって通常の基底関数展開の場合、形式上 N^4 依存であるのが N^3 依存で計算可能になる。Friesner の例を参考にして pseudo-spectral 解析的エネルギー勾配法による分子の構造最適化プログラムを作成した。pseudo-spectral 法でフォック行列の二電子部分を集める方法の要点を示すと Hartree-Fock-Roothaan で

$$G_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \left[\sum_{\alpha}^{\text{occ}} (2J_{\alpha}(\mathbf{r}_1) - K_{\alpha}(\mathbf{r}_1)) \right] \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

で表される部分は、pseudo-spectral 法では

$$G = S(R^T w R)^{-1} R^T w (2J_{ps} - K_{ps})$$

$$[J_{ps}]_{k\nu} = \sum_{\alpha}^{\text{occ}} \int \frac{|\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \phi_{\nu}(\mathbf{r}_k)$$

$$[K_{ps}]_{k\nu} = \sum_{\alpha}^{\text{occ}} \int \frac{\psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}_k)$$

$$[R]_{ij} = \phi_j(\mathbf{r}_i)$$

$$[S]_{ij} = \int \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

(ϕ は基底関数, ψ は分子軌道) で計算される。また、エネルギー勾配

$$\sum_{ijkl} P_{ij} P_{kl} \frac{\partial}{\partial q} (2(ij|kl) - (ik|jl))$$

(P は密度行列, q は核座標) は同様に、

$$[R']_{ij} = \frac{\partial}{\partial q} \phi_j(\mathbf{r}_i)$$

$$[S']_{ij} = \int \frac{\partial}{\partial q} \phi_i(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial q} \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

分 DJ2 施
実 59,238
許 54,800

分子、固体および表面の電子状態の理論的研究

Theoretical Studies of Electronic
Structures of Molecules, Solids
and Surfaces

○里子允敏（日大文理）、久保康則（日大文理）、石田 浩（日大文理）

1. 研究目的

今日、固体・表面の実験技術の進歩はめざましく、その精度も原子スケールで観測できるようになった。その反面、種々の現象は複雑なものとなり、実験だけでは理解できない現象が増えつつある。そこで、単純なモデル理論計算だけでは追いつかず、パラメータ無しの第一原理計算が、ますます要求される時代となった。われわれは、分子、固体・表面の系を、パラメータ無しの密度汎関数法に基づいて電子状態、波動関数、またそれより得られる物理量を計算し、実験結果と比較・検討し、複雑な現象を解明するとともに、密度汎関数法における問題点・改良法を探ることを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

種々の系の物理現象を調べるために密度汎関数法を用いるが、その方法も多岐に渡っている。その具体的な密度汎関数として、局所密度汎関数、さらに密度勾配を含んだ関数、また自己相互作用補正（SIC）と取り入れた方法など、またジェリウム近似、あるいは運動エネルギーの密度表示などと多々ある。これらを用いて、固体では完全線形化APW（FLAPW）プログラム、クラスター・分子ではLCAO-LDF-force法、ab-initio tight-binding法、固体表面の吸着系ではジェリウム・吸着系を扱うグリーン関数法プログラムにより具体的な計算を行った。

3. 研究成果

（1）FLAPW法による電子多体効果とコンプトン・プロファイルの研究

電子系として絶縁体ダイヤモンド、半導体Si、貴金属Cuを選んだ。SICの評価は各単位胞の角運動量子数で区別される軌道のみ適用される近似を用いた。この方法は以前、絶縁体、半導体のエネルギーギャップの検討に用いられ有効性が指摘されている。まず、FLAPW法によりLDA内で電子状態の計算を丁寧に行い、コンプトン・プロファイル（CP）を求め実験値と比較する。さらに、SICを取り込んだ電子状態の計算をFLAPW法で行い、CPを求めた。これらLDA-CPとSIC-CPと実験との比較から、これら電子系へのLDAの限界を評価すると共にSICの効果を調べた。ダイヤモンド、SiにSICを考慮した場合、エネルギーギャップはLDAの結果に比べかなりの改良が両者に見られる。しかし、CPへのSICの効果はダイヤモンドの場合には十分な寄与が見られたが、Siの場合はかなり小さいことがわかった。Cuの場合にもSICによるCPの改良は有効であることが判明した。今後は、この結果を踏まえて多電子効果をGWの範囲で調べる予定で、現在プログラムの開発中である。

（2）Al(111)及び微傾斜Al(001)面からの光2次高調波発生強度の計算

バルクのAlを表す半無限のジェリウム下地上にAl原子層を10層程度のせたモデルを用いて、上記の系の表面平行方向の電場に対する非線形感受率を摂動論を用いて計算した。その結果、表面平行方向の反転対称性を破る原子層の積み重ねによって、原子層数の増加とともに非線形感受率が著しく増大することがわかった。この結果をまとめてSurface Science誌に投稿した。本研究はA. Petukhov氏とA. Liebsch氏との共同研究である。

(3) 電子ガス中の単独不純物原子に働く直接力・間接力の第一原理計算

金属のモデルである電子ガス(ジェリウム)中に置かれた単独不純物原子の電子状態を局所密度汎関数法とエムベディング法(Green関数法の一つ)を用いて計算した。さらに、この系に交流電場を印加して、原子に働く間接力(電流に比例し電気抵抗に比例)と直接力(電場に比例)に対する原子の有効電荷を時間依存密度汎関数法の範囲の第一原理計算で計算した。直接力に対する有効電荷は電子ガスの電子密度の増加とともに0からイオンの価数まで連続的に変化する。この結果をまとめてPhysical Review誌に出版した。

(4) 半無限ジェリウム表面上の単独吸着子の電子状態の計算

単純金属表面のモデルであるジェリウム表面上に吸着した孤立吸着子(分子は複数個でも良い)の電子状態を密度汎関数法の範囲で計算するプログラムを開発した。擬ポテンシャルと平面波基底を用いてGreen関数を展開し、摂動系のGreen関数はDyson方程式を解いて自己無撞着に決める。平成7年度はこのプログラムを用いて、吸着分子の電子状態や、表面上での分子間の相互作用等を調べる予定である。

(5) LCAO-LDF-力場法による

密度汎関数VWNポテンシャル法による力・全エネルギー計算プログラムをSX3, SP2, HPSの3機種に導入して、計算間違い並びに種々のクラスターの電子状態、構造、振動解析計算を行った。まずC, Siクラスターの安定構造を求め、成長機構を調べた。金属クラスターM₆に対して安定構造を求めた。遷移金属Pt, Pd表面上のNO分子の解離、吸着位置を調べるために、クラスター近似M₁₃を行い、一部計算を行い始めた。

(6) ab-initio tight-binding法による計算

密度汎関数法を複雑な大きな系・動力学に適用すると計算時間は膨大となり、現実的には不可能に近い。それを避ける一方法として、モデルハミルトニアンを用い、そのパラメータを第一原理計算と一致させるように決める方法がとられる。しかし、この一致させるためにモデルの関数形を仮定するなど曖昧さが多分に生ずる。そこで、密度汎関数法における遷移状態計算法を用いることにより、tight-binding parameter、斥力項などの距離依存性を曖昧さ無しに決めることができることを示した。その結果、tight-binding parameter 項の物理的意味の定義・距離依存も明らかにすることができた。これを簡単な系、H, Na, Si、Cクラスターなどに適用しISSPICで発表した。またNa₅₅クラスターについて構造最適化し、魔法数においてエネルギーギャップのあることを示した。

4. 発表・出版または予定

Ishida: Phys. Rev. B49, 14610--14618 (1994).

Ishida et al: Phys. Rev. B50, 4834--4847 (1994).

久保: 日本物理学会1994年(秋)静岡 1995年(春)神奈川

Kubo: 国際会議(SAGAMORE-XI"charge, spin and momentum densities"

;Workshop on density Matrices:Brest, France, August(1994))

里子: 日本物理学会1994年(秋)静岡

Satoko: ISSPIC 7,KOBE (1994).

里子・大西: 密度汎関数法とその応用(講談社、1994)

Satoko: Takayama「Computational Physics」一部 (Physical Society of Japan,1995 to be publised)

分 077 施
実 31,127
許 40,000

超励起状態の関与する化学反応の理論的研究

Theoretical study on chemical reactions on superexcited states

○石田俊正(静岡大教養)

1. 研究目的・内容

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、種々の相で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。本研究では、複数イオン化状態を生じる、標的分子が多原子である系について共鳴状態のポテンシャル V_i^* ・イオン化状態のポテンシャル V_i^+ ・エネルギー幅 Γ_i を計算し、これらの量をもとに動力学計算を行い、断面積を評価してきた。今年度は、

(1) 準安定励起種として、 $\text{He}^*(2^1\text{S})$ を用いた系 $\text{H}_2\text{O}-\text{He}^*(2^1\text{S})\rightarrow\text{H}_2\text{O}^+(^2\text{B}_1, ^2\text{A}_1, ^2\text{B}_2)+\text{He}+e^-$ についての量子化学計算、動力学計算の結果と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ の系との比較

(2) $\text{N}_2-\text{He}^*(2^3\text{S})\rightarrow\text{N}_2^+(\Sigma_g^+, ^2\Pi_u, ^2\Sigma_u)+\text{He}+e^-$ 系の古典トラジェクトリ計算、瞬間近似などに基づく量子論的断面積計算の結果

について成果が得られたので、報告する。

2. 研究方法・計算方法

(1) $\text{H}_2\text{O}-\text{He}^*(2^1\text{S})$ V^* , V_i^+ , Γ_i を決めるため、Feshbachの射影演算子法を用いた量子化学計算を行った。プログラムはHONDO7に自作のルーチンを加えたものを用いた。TZP基底にさらに、He中心にdiffuse s,p関数を加えた基底を用い、CI計算に用いる分子軌道は、 $\text{H}_2\text{O}+\text{He}^*(^2\text{B}_1, ^2\text{A}_1, ^2\text{B}_2)$ に対する平均状態 MCSCF 計算により決定した。CI計算は、 $\text{H}_2\text{O}+\text{He}(1s2s)$ 電子配置からのSDCIによった。この際、He 1sに1電子のみ占有する配置のみを用いた。 V^* を求めるためのCIの次元は、5860であった。

次に、トラジェクトリ計算を行うために、得られた V^* と Γ_i 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。平均自乗誤差(rms)は、0.0797eVであった。 Γ_i 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。

予測子修正子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った。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。速度依存性を H_2O の回転温度 $T_{\text{rot}} = 0, 150, 300$ Kで得た。トラジェクトリは、全部で54,000本求めた。また、トラジェクトリの解析のため、オパシティ関数を求めた。関数フィット・トラジェクトリのプログラムは自作である。

(2) $\text{N}_2-\text{He}^*(2^3\text{S})$ ルジャンドル多項式と解析関数を用いて V^* を、ルジャンドル多項式と3次スプライン関数を用いて、 Γ_i 面をフィットした。トラジェクトリは、 N_2 を剛体回転子と近似し、約20点の衝突エネルギーについて5000本の計算を行った。量子論による断面積計算は、対数微分法によった。瞬間近似と高速回転の極限での計算結果を得た。関数フィット・トラジェクトリ計算・量子論による断面積計算などのプログラムは自作である。

3. 研究成果

(1) $\text{H}_2\text{O}-\text{He}^*(2^1\text{S})$ V^* は H_2O の非共有電子対の領域で引力的で、 H_2O のH側で斥力的であった。これは、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ の場合と類似しているが、斥力領域が広く、引力井戸が深くなっているのが特徴である。井戸の深さ V_{min}^* は約0.65eVであり、3重項の場合と比べ、約0.2eV大きかった。 Γ_i も、3重項Heの場合と同じく、イオン化に関与する分子軌道の分布を反映したものになっている。共鳴ポテンシャルや幅が、定性的に $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子の系と一致することは、スピン多重度あまり重要でないことを示唆している。このことは、 $\text{H}_2\text{O}-\text{He}^*(2^3\text{S}), (2^1\text{S})$ の極小の幾何学的配置および値がほぼ、 $\text{H}_2\text{O}-\text{Li}$ のそれと類似していることとも共通している。

図1・2に、 $T_{\text{rot}}=300\text{K}, 0\text{K}$ の場合の全イオン化断面積および B_1, A_1, 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。 $T_{\text{rot}}=300\text{K}$ の場合、断面積は低エネルギーで増加し、 $E=0.3\text{eV}$ 以上では全断面積・部分断面積がいずれもほぼ一定か、わずかに減少した。この傾向は、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ の場合とほぼ一致しているが、回転温度を下げたときの低エネルギーでの断面積の増加、 $^2\text{A}_1$ イオン化の比率の高まりは、三重項Heの場合に比べ、顕著でなかった。

回転温度を下げたときの低エネルギーでの断面積の増加、 2A_1 イオン化の比率の高まりが、三重項Heの場合に比べて顕著でないのは、 V^+ の斥力的な領域が一重項Heの方が、広がっていることに起因すると考えられる。

この様子をオバシチ関数で調べた。 $E=0.05\text{eV}$, $T_{\text{rot}}=0\text{K}$ で比較すると、 $\text{He}^*(2^3S)$ の場合には、衝突径数の小さなトラジェクトリはすべて確率1でイオン化している。一方、励起種が $\text{He}^*(2^1S)$ の場合、ほとんどイオン化しないトラジェクトリがかなり残っており、また、ほぼ確率1でイオン化するトラジェクトリは少なく、イオン化確率0.7程度にとどまるトラジェクトリが多かった。これも、ポテンシャルの斥力的領域の広がりによると考えられる。

原子系の場合、衝突エネルギーが小さくポテンシャルの引力部が寄与する領域では、断面積が減少し、衝突エネルギーが増し、ポテンシャルの斥力部が寄与する領域では、断面積が増加し、さらに、衝突エネルギーが増すと、相互作用時間が短くなり、また断面積が減少するという描像が得られている。しかし、オバシチ関数を比較すると、 $\text{H}_2\text{O}-\text{He}^*$ 系のように異方性が強く、引力的、斥力的の両方の領域が現れる系については、そのどちらが優勢であるかで、断面積の速度依存性が決まるが、その依存性は標的分子の回転の影響を大きく受け、回転温度が低いほど、引力的な領域の効果が強く現れることが三重項、一重項の励起種を用いた研究の結果明らかになった。

(2) $\text{N}_2-\text{He}^*(2^3S)$ 図3に、トラジェクトリ計算の結果の断面積の衝突エネルギー依存性を示した。 N_2 の回転温度は300Kである。トラジェクトリ計算の結果、 $E=0.15\text{eV}$ では、 Σ 状態に対する断面積 $\sigma(\Sigma)$ は Π_u 状態に対する断面積 $\sigma(\Pi)$ より大きいが、 $E=0.7\text{eV}$ では、 $\sigma(\Pi) > \sigma(\Sigma)$ となった。この計算結果は、ベニングイオン化断面積の衝突エネルギー依存性の実測を定性的に再現するものである。また、われわれが以前行った瞬間近似による結果ともほぼ一致し、 $\sigma(\Pi)$ と $\sigma(\Sigma)$ の逆転のエネルギーが、瞬間近似の約0.7eVから、約0.4eVとなり、実測値0.25eVに近づいた。

一方、 N_2 が高速で回転していることに対応する球状ポテンシャル近似の下での計算結果はトラジェクトリの結果と大きく異なった。すなわち、 N_2 の慣性モーメントが大きく、衝突の時間尺度ではほとんど回転しないという描像で捉えられることが確かめられた。

瞬間近似、球状ポテンシャル近似の下での量子論による結果は、古典論の結果とほぼ一致するものであり、 $E=0.1\sim 1\text{eV}$ の範囲では古典的取扱いが妥当であることを示唆した。

4. 発表・出版実績または予定

1. T. Ishida, 8th International Congress of Quantum Chemistry, 1994年6月, Prague, Czecho Repulic
2. 石田, 分子構造総合討論会 2P40, 1994年9月東京
3. 石田, 保利免 日本化学会第69春季年会 1F402, 1995年3月京都
4. T. Ishida, J. Chem. Phys. 102, 4169 (1995).

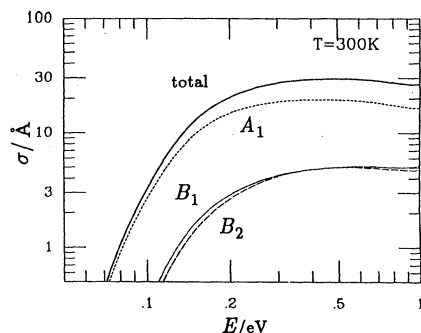


図1. $\text{H}_2\text{O}-\text{He}^*(2^1S)$ 系のベニングイオン化断面積の衝突エネルギー依存性。 $T_{\text{rot}}=300\text{K}$.

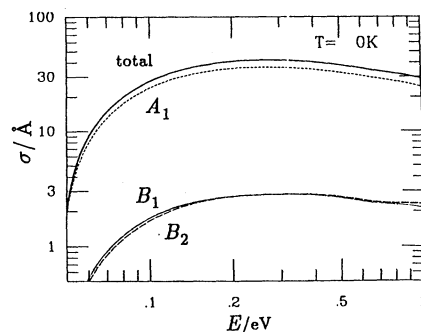


図2. $\text{H}_2\text{O}-\text{He}^*(2^1S)$ 系のベニングイオン化断面積の衝突エネルギー依存性。 $T_{\text{rot}}=0\text{K}$.

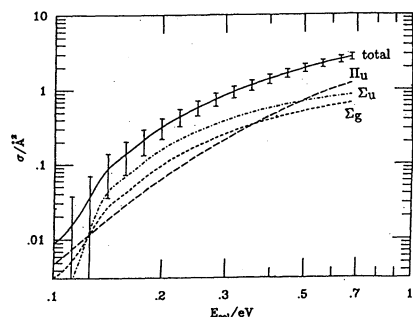


図3. $\text{N}_2-\text{He}^*(2^3S)$ 系のベニングイオン化断面積の衝突エネルギー依存性。 $T_{\text{rot}}=300\text{K}$.

分 DM9 施

実 52,983

許 56,000

生体分子の量子化学的・情報化学的研究

Investigations on Biomolecules by Quantum Chemistry
and Information Chemistry

○ 柏木浩、岡本正宏、佐藤文俊、重光保博、岡崎 功、八尋秀一、福江昌幸、小鶴慎吾
(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6年度の計算機関連の研究は次の3テーマについて行った。主に1)のプログラム開発に重点を置いたため分子研センターの利用頻度は少な目であったが、経過を報告する。

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行った。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た。

2) 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。

3) 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計算を実行してきた。平成6年度においては、得られた波動関数の局在化軌道による解析を行った。

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く、ab initio法の経験を活かせる解析的X α 法を採用した。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した。このプログラムへの入力はOSF/Motiefによるメニュー方式で、大部分のデータはデフォルト入力が可能である。また出力については、汎用グラフィックスツールAVSによる分子軌道、電子密度などの出力が可

能なほか、大次元行列の画像分析などの機能も持っている。

2) チトクロムc₃中のヘムのイオン化ポテンシャルの計算

これまでab initio計算で得られた結果では、還元型のイオン化ポテンシャルの計算結果は実験とよく対応しているが、酸化型のそれらはあまり一致が良くない。この理由は、計算の簡略化のために削除したプロピオン酸側鎖の影響と考えられるので、側鎖を取り入れた計算のための予備計算を行った。

3) ヘム酸素錯体のSCF-CASSCF計算

JASON2プログラムによるCASSCF計算により得られた波動関数の特徴を分析するために、active軌道をBoysの局在化軌道に変換し、再度CI計算を行って成分の分析を行った。

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。

約7万ステップのプログラムのプログラムが出来上り、3残基ペプチドまでの計算を実現した。これらの結果は下記の11報の学会発表により報告した。今後各部分の高速化、並列化をはかり、実用的なプログラムにチューナップする予定である。

2) チトクロムc₃中のヘムのイオン化ポテンシャルの計算

予備計算実施中である。

3) ヘム酸素錯体のSCF-CASSCF計算

2-3)で述べた方法により基底状態の波動関数の分析を行った結果、CASSCFの解はGoddardのオゾンモデルに近いことが明らかになった。

4. 発表・出版実績

1) 佐藤文俊、重光保博、岡崎 功、八尋秀一、福江昌幸、小鶴慎吾、柏木 浩、

”解析的X α 法を用いた密度汎関数法プログラムの開発

—タンパク質の分子軌道計算に向けて—、

分子構造総合討論会講演要旨集, p198 (1994). 他2報.

2) 佐藤文俊、重光保博、岡崎 功、八尋秀一、福江昌幸、小鶴慎吾、柏木 浩、

”オブジェクト指向言語C++による分子軌道法プログラムの開発

—タンパク質の全電子計算を目指して—、

情報化学討論会講演要旨集, p18 (1994). 他5報.

3) 小鶴慎吾、佐藤文俊、柏木 浩、

”グラフィックスツールAVSを用いた分子モデリングシステムの開発”、

日本バイオイメーjing学会学術集会講演要旨集, p42 (1994).

4) 柏木 浩、”密度汎関数法プログラムの開発と大規模計算”(特別講演)、

計算化学シンポジウム講演要旨集, p22 (1995).

分 DN5 施

実 6,973

許 52,000

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

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）、
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。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5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見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6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ィンポテンシャルが、表面付近でバルクのものと同程度くらい変わっているか、評価すること。

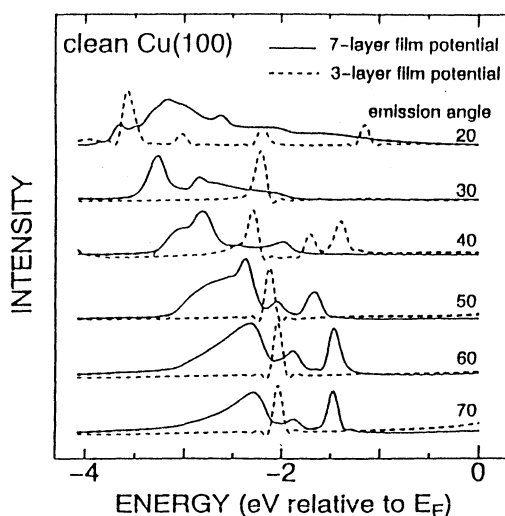
2. これまでの計算では表面バリアーポテンシャルに階段関数を仮定してきたが、それを滑らかな関数に置き換えて計算できるようにする。この部分は平成5年度までに角度分解光電子分光の計算について組み込むことは終了しているので、平成6年度はそのプログラムを陽電子が表面で感じるポテンシャル（必ずしもバリアーになるとは限らない）に適用する。

第1の点については平成5年度で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、表面にセルフコンシステントなポテンシャルを用いることにより、実験との比較が大きく改善されることがわかった。平成6年度では引き続き、同様の計算を Cu(100) 面に適用した。この計算は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行い、その計算で得られた表面各層の銅の原子に対するポテンシャルを角度分解光電子分光のプログラムに入力して光電子スペクトルを計算した。3層のスラブ計算と7層のスラブ計算によって得られたポテンシャルによってそれぞれ計算したスペクトルの違いが第1図で、セルフコンシステントな計算の際のスラブの厚さが計算に大きく関係することがわかる。文献による実験結果

と比較すると、7層での結果が3層のものに比べて大きく実験に近づいており、今後、さらに9層、11層と計算に用いるスラブを厚くしていくことでより実験と近づけていけるものと思われる。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である。しかしながら、ニッケル、あるいは銅という比較的良好にわかっている金属表面についてもっと精密に実験結果を再現することが、ポジトロニウム分光の計算の大前提になることも明らかになったといえよう。

第1図

LAPW 法によって計算されたポテンシャルを用いた角度分解光電子分光スペクトル。3層のスラブによるものと7層のスラブによるものとに比較。入射光のエネルギーは 21.2eV。



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。平成5年から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。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。しかしながら、この計算ルーチンは計算速度の点でまだかなり問題があることが明らかになっており、(分子研コンピュータの約十分の一のスピードのワークステーションで一晩以上かかって収束は十分ではなかった。)本格的にプログラムに組み込むにはこの方面での改善が必要と思われる。

4. 研究発表実績又は予定

- 1) A. Ishii and T. Aisaka, Applied Surface Science 85 (1995) 33
- 2) A. Ishii, K. Yamada, T. Aisaka and T. Kraft, Phys. Rev. B51 (1995) 12498
- 3) A. Ishii, AIP Conference Proceedings 303 (1994) pp.227
- 4) T. Aisaka and A. Ishii, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 16A (1994) 456
- 5) Y. Yamada, T. Kraft, T. Aisaka, A. Ishii and M. Scheffler, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 16A (1994) 259
- 6) A. Ishii, T. Aisaka and K. Yamada, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 16A (1994) 495

分	DP2	施
実	63,042	
許	61,200	

徐冷モンテカルロ法及びマルチカノニカル法によるタンパク質の
立体構造予測
Prediction of tertiary structure of proteins by Monte Carlo simulated
annealing and multicanonical algorithm

○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

本研究の目標は、アミノ酸配列の情報のみを使ったシミュレーションによって、第一原理からタンパク質の立体構造を予測することである。現段階では、X線構造解析などによって実験的に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いて、 α -ヘリックスや β -シート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。昨年度からは、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もできるようになった。よって、蛋白質の構造予測ばかりでなく、その折れ畳みの熱力学的考察へと研究の興味が広がった。

2. 研究方法・計算方法

タンパク質の自然の立体構造は、自由エネルギーの最小状態に対応するが、系にエネルギー極小状態が無数に存在するために、一定温度のモンテカルロ法や分子動力学法等による従来のシミュレーションでは、それら極小状態の近傍に留まってしまっていて、エネルギー最小値に対応する構造に到達することが絶望的に難しくなる。よって、第一原理からの構造予測は不可能というのが「常識」とされている。

我々はこの種の複雑系に共通の最適化の困難を克服すると広く信じられている、徐冷モンテカルロ法 (Monte Carlo simulated annealing) をタンパク質の立体構造予測の問題に導入した (川合、菊地、岡本、Protein Engineering 3, 85 (1989))。徐冷法は物質の結晶を作る時の焼きなましのプロセスに基づいており、十分高温でシミュレーションを始め、徐々に温度を下げて行くことによって、エネルギーの極小状態に留まることを避ける。

また、一昨年には、より有効と思われる、マルチカノニカル法 (multicanonical algorithm) の適用を提唱した (ハンズマン、岡本、J. Comp. Chem. 14, 1333 (1993))。普通のモンテカルロ法がカノニカル分布に従って状態を発生させるのに対し、この方法はどのエネルギーの状態も同じ重みで発生させ、エネルギー空間上の1次元ランダムウォークを実現する。よって、どんなエネルギーの障壁も乗り越えられ、極小値状態に留まることを避けられる。マルチカノニカル法の利点は唯一回のシミュレーションを実行するだけで、最小エネルギー構造ばかりでなく、任意の温度の熱力学量が計算できることにある。

我々は更に昨年、マルチカノニカル法の簡便化版である、徐冷マルチカノニカル法 (multicanonical annealing) をタンパク質の立体構造予測問題に導入した (ハンズマン、岡本、J. Phys. Soc. Jpn. 63, 3945 (1994))。この方法では、最小エネルギー状態を求めるだけで熱力学量の計算ができないが、シミュレーションの手続きが普通のマルチカノニカル法より簡単であるという利点がある。

エネルギー関数としては、静電相互作用項、Lennard-Jones項、及び水素結合エネルギー項の全ての該当原子対についての和と、ねじれエネルギー項の全ての該当回転角についての和とを足したものをを用いた。その各エネルギー項のパラメーター及び分子の座標としてはECEPP/2のものをを用いた。また、計算プログラムのコードは我々が独自に開発し、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重みは一切付けず、完全にランダムな初期構造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。また、アミノ酸のホモオリゴマーのヘリックス・コイル相転移の研究においては、完全にランダムな初期構造からの計算結果と理想的な完全ヘリックス構造を初期構造とした計算の結果が一致することを示し、我々のシミュレーションが十分熱平衡に達していることを確かめた。

3. 研究成果

まず、本研究で扱ってきた3つの方法（徐冷モンテカルロ法、マルチカノニカル法及び徐冷マルチカノニカル法）のタンパク質の立体構造予測問題に於ける有効性を、エンケファリンを例にとって直接比較した。エンケファリンではKONF90によるエネルギーが -11 kcal/mol 以下の時、一意的な立体構造（最小エネルギー構造）を持つことが、我々の以前の研究で知られているので、このエネルギー値が最小エネルギー構造が得られたかどうかの目安となる。表1に徐冷モンテカルロ法による結果をまとめた。2つの最終温度（50 Kと1 K）及び3つの徐冷のスケジュールにおいて、10万回のモンテカルロステップ数の試行をそれぞれ10回ずつ行ったが、最小エネルギー構造に達した確率は最高5割であった。一方、表2には徐冷マルチカノニカル法による結果をまとめた。ここでも幾つかの徐冷のスケジュールにおいて、10万回のモンテカルロステップ数の試行をそれぞれ10回ずつ行ったが、最小エネルギー構造に達した確率は最高10割であった。よって、徐冷マルチカノニカル法の方が徐冷モンテカルロ法より有効性が高いと言える。表3には普通のマルチカノニカル法による結果を示した。ここでは100万回のモンテカルロステップ数の試行を1回だけ行ったが、その間に19回最小エネルギー構造が得られた事がわかる。

表 1

Run	NSTEP = 100,000		NSTEP = 50		NSTEP = 20	
	$T_f = 50 \text{ K}$	$T_f = 1 \text{ K}$	$T_f = 50 \text{ K}$	$T_f = 1 \text{ K}$	$T_f = 50 \text{ K}$	$T_f = 1 \text{ K}$
1	-11.9	-8.0	-12.0	-11.2	-11.9	-10.9
2	-11.6	-11.9	-11.9	-9.1	-7.5	-11.8
3	-9.2	-8.5	-10.0	-8.3	-10.8	-9.0
4	-7.8	-8.0	-8.2	-10.0	-10.6	-12.2
5	-7.3	-12.2	-9.5	-12.2	-8.2	-7.9
6	-12.0	-9.8	-12.0	-11.2	-10.9	-10.0
7	-10.9	-10.3	-11.8	-10.6	-11.9	-9.1
8	-12.0	-11.1	-11.0	-12.2	-9.4	-7.1
9	-12.0	-10.3	-9.3	-8.6	-11.9	-8.5
10	-9.0	-8.6	-8.2	-12.2	-10.3	-9.0
< E >	-10.4(1.9)	-9.9(1.6)	-10.4(1.5)	-10.6(1.5)	-10.3(1.5)	-9.6(1.7)
n_{GS}	5/10	3/10	5/10	5/10	3/10	2/10

表 3

表 2

Run	Fixed sampling size			Dynamically changed sampling size		n_{nu}	t_{min}	E_{GS}
	$\Delta E = 5$	$\Delta E = 10$	$\Delta E = 15$	$\Delta_m = 5$	$\Delta_m = 10$			
1	-8.9	-11.9	-12.0	-10.4	-11.8	0	22104	-12.0
2	-10.1	-11.9	-11.6	-11.7	-11.8	1	78808	-11.9
3	-11.8	-10.5	-12.0	-11.6	-11.8	2	123478	-12.0
4	-10.6	-10.3	-11.8	-11.3	-11.3	3	211464	-12.0
5	-9.3	-10.3	-12.0	-11.9	-11.6	4	267742	-12.1
6	-7.6	-12.0	-11.9	-10.5	-11.8	5	299228	-12.1
7	-12.0	-11.8	-12.0	-11.6	-11.5	6	372020	-11.6
8	-12.0	-11.5	-11.5	-11.0	-11.6	7	375092	-12.1
9	-9.4	-10.8	-11.5	-11.9	-11.6	8	445356	-12.1
10	-9.6	-10.3	-11.8	-11.7	-11.8	9	499032	-12.0
< E >	-10.1(1.5)	-11.1(8)	-11.8(2)	-10.9(1.1)	-11.7(2)	10	553208	-11.9
n_{GS}	3/10	5/10	10/10	8/10	10/10	11	569618	-11.4
						12	655420	-12.0
						13	673768	-12.0
						14	781366	-11.3
						15	796264	-11.9
						16	875756	-12.0
						17	971704	-11.8
						18	977694	-12.1
						< E >	-	-11.9(2)

我々は更にマルチカノニカル法を使って、アミノ酸のホモオリゴマーにおけるヘリックス・コイル相転移を詳しく調べた。アミノ酸としては、ヘリックス形成傾向性が高いことが実験から知られているAlaとそれがとても低いGly及びこれらの中間的性質を持つValの3つを考慮した。ホモオリゴマーの長さとしてはアミノ酸数を10としたが、結果のそれに対する依存性を調べるために、Alaにおいては長さ15及び20の計算も行った。それぞれのホモオリゴマーにおいて20万回のモンテカルロステップ数のシミュレーションを1回ずつ行って、いろいろな熱力学量を計算した。

まず、図1に3つのアミノ酸のホモオリゴマーの比熱を温度の関数として求めた結果を示した。3つともある温度でピークを持つが、Alaではそれがはっきり見えているのに対し、ValとGlyではピークが顕著でない。これは、ValとGlyの系がスピングラス的であることを示唆していると思われる。図2には(A1a)_N (N=10, 15, 20)の比熱を示した。Nの値が大きくなるにつれて、比熱のピークがより強調されていく、Nが無窮大の極限で発散するように思われる。これは、Alaの系のヘリックス・コイル相転移が2次の相転移であることを示唆している。

最後に、図3と図4に3つのアミノ酸のホモオリゴマーの2つの温度(250Kと350K)におけるヘリックス度を残基番号の関数として示した。この図から分かることは、オリゴマーの末端では、ヘリックスのほどけが観測されることである。そして、温度が高い程、そのほどけ方が大きいことが顕著に見えている。

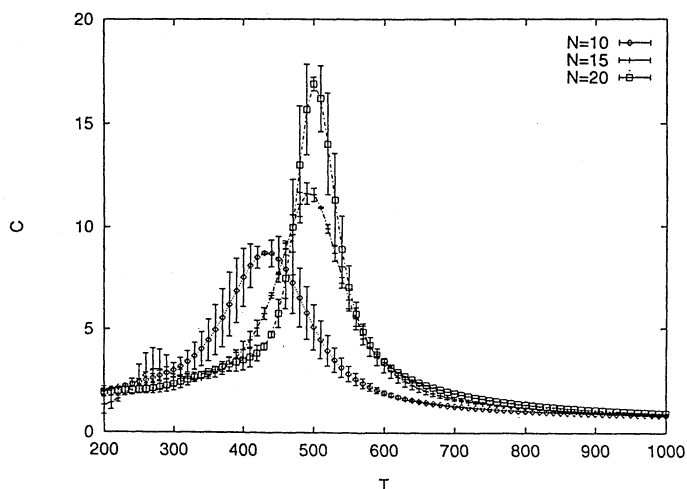
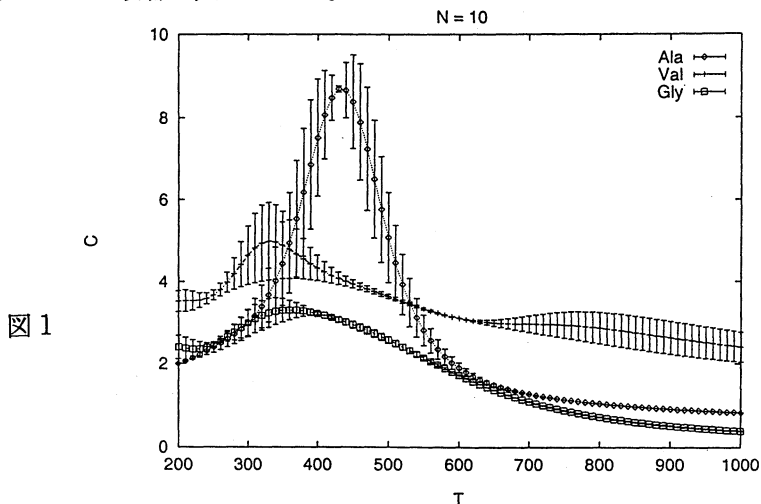


図 3

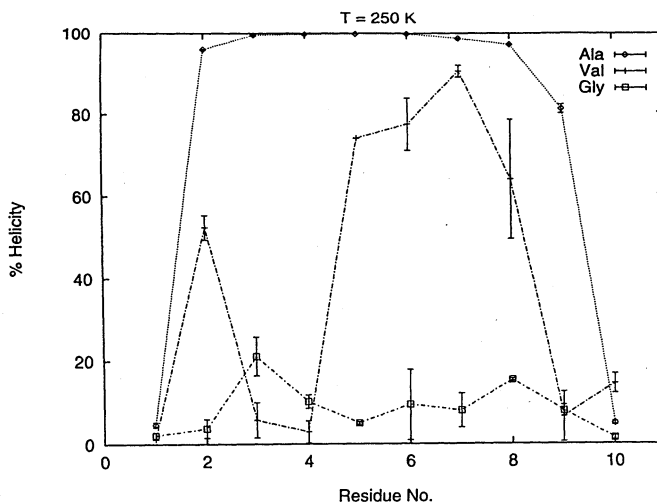
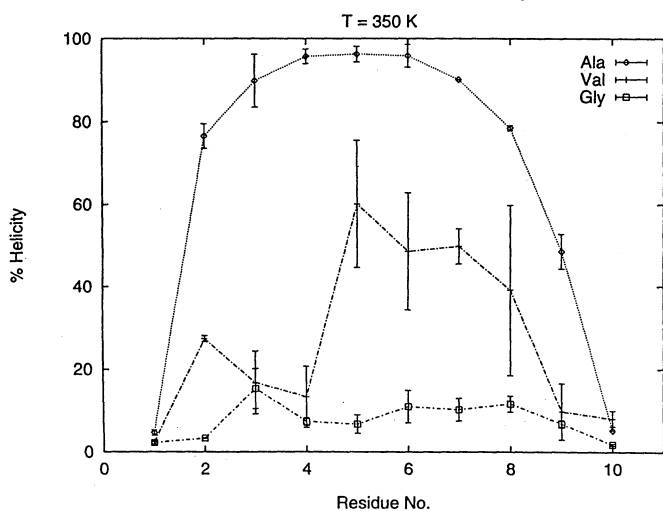


図 4



4. 発表・出版実績または予定

岡本、ハンズマン、中沢、菊地
 岡本
 ハンズマン、岡本
 岡本、ハンズマン、中沢
 岡本
 岡本、ハンズマン、中沢
 岡本
 岡本、ハンズマン、中沢
 岡本
 岡本
 岡本
 ハンズマン、岡本
 ハンズマン、岡本
 バーグ、ハンズマン、岡本
 岡本、ハンズマン、中沢
 岡本、ハンズマン

日本生物物理学会年会、94年9月横浜
 日本物理学会年会、95年3月横浜
 Lattice 95、95年7月メルボルン
 高分子討論会、95年9月吹田
 日本生物物理学会年会、95年9月札幌
 高分子計算機科学研究討論会、95年10月東京
 「タンパク質立体構造の構築原理」研究会、95年12月東京
 環太平洋国際化学会議、95年12月ホノルル
 「物性研究」62, 231 (1994)
 Proteins 19, 14 (1994)
 Biopolymers 34, 529 (1994)
 J. Phys. Soc. Jpn. 63, 3945 (1994)
 Physica A212, 415 (1994)
 J. Phys. Chem. 99, 2237 (1995)
 Chem. Lett. 1995, 391
 J. Phys. Chem. (1995) 印刷中

分 DP6 施
実 18,561
許 24,000

化学反応の *ab initio* 計算による研究

Ab Initio Study on Chemical Reactions

○長岡伸一、川崎修治、西俊和、新出義和（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、(2) 脂質過酸化反応と抗酸化反応の研究、(3) 有機ケイ素分子の内殻励起後の原子サイトに特有な解離の研究を行った。本稿においては(2)の中の脂肪族のモデルと一重項酸素の反応の反応中間体の分子構造の研究について述べる。この研究は、愛媛大学理学部の長岡伸一、井上雅代とお茶の水女子大学理学部の長嶋雲兵の共同研究である。

一重項酸素の消光による脂質過酸化反応の活性は、その脂質中の脂肪酸の反応活性と深くかかわっている。このときの脂質過酸化反応における不飽和脂肪酸と一重項酸素との反応は以前からよく知られており、脂質の不飽和度が増すと反応速度定数が大きくなることがわかっている。これは、擬似的な π 共役のためC-H結合の σ 電子がC=Cの π 軌道に引き寄せられ、C-H結合が弱くなるためである。しかし、不飽和度がゼロになり、飽和脂肪酸だけになったときにも一重項酸素の消光反応活性があるという報告がなされている。この反応機構を理論計算の面から明らかにするために、脂肪族の簡単なモデルであるメタンと一重項酸素との反応中間体の構造を計算した。

2. 研究方法・計算方法

ab initio 計算は、GAUSSIAN 92 プログラムを用いて行った。一重項酸素の二つの電子状態について、まず RHF、UHF、MP2、UMP2、MP4SDTQ、UMP4SDTQ 法で基底関数を 6-31G** とし、反応中間体の最適化構造を求めた。その結果をもとに、最も安定なタイプの反応中間体において CASSCF 法で基底関数に 6-31G** を使用し、様々な分子間距離で計算を行い、エネルギーとの相関を求めた。

3. 研究成果

図1に、最適化を行った6種類の構造を示す。これらの構造のうち、6の反応中間体が最も安定であるという結果がでたが、この際に、すべての構造において、 ${}^1\Sigma_g$ 状態のほうが ${}^1\Delta_g$ 状態よりもエネルギーが低くなり、実験結果とは相反する結果になった。このエネルギーの逆転は、電子相関、basis-set-superposition-error、配置間相互作用などによるためと考え、CASSCF法を用いると、実験結果と矛盾しない結果が得られた。さらに、最も安定な6の構造で、分子間距離を変化させて、他の構造パラメータは最適化して、エネルギーを計算した。計算によって得られた分子間距離と全エネルギーとの関係を図2に示す。メタン分子中の炭素と酸素分子中の二つの酸素原子の中点の距離（これを分子間距離と表現する）が 4.327 Åにおいて一重項酸素とメタンは安定な反応中間体を形成し、安定化エネルギーは約 0.10 kcal/molであった。

これらの計算結果から、擬似的な π 共役が無いにもかかわらず、飽和脂肪酸による一重項酸素の消光反応が進む理由は、飽和脂肪酸と一重項酸素が安定な反応中間体を形成するためであることが示唆される。現在、他のタイプの反応中間体でさらに大きな安定化エネ

ルギーが得られないかを検討中である。

4. 発表・出版実績または予定

(1) 励起状態におけるプロトン移動反応

1) S. Nagaoka and U. Nagashima, Effect of Node of Wave Function upon Excited-State Intramolecular Proton Transfer of Hydroxyanthraquinones and Aminoanthraquinones. Chem. Phys. 投稿中。

(2) 脂質過酸化反応と抗酸化反応

1) S. Itoh, S. Nagaoka, K. Mukai, S. Ikesu and Y. Kaneko, Kinetic Study of Quenching Reactions of Singlet Oxygen and Scavenging Reactions of Free Radicals by α -, β -, γ - and δ -Tocopheramines in Ethanol Solution and Micellar Dispersion, Lipids, 29, 799 (1994).

2) 長岡伸一, 井上雅代, 宮崎智光, 向井和男, 長嶋雲兵, ビタミンEの抗酸化反応のポテンシャル曲面の研究, ビタミンE研究の進歩V, P.56 (1995).

3) Y. Kohno, Y. Egawa, S. Itoh, S. Nagaoka, M. Takahashi and K. Mukai, Kinetic Study of Quenching Reaction of Singlet Oxygen and Scavenging Reaction of Free Radical by Squalene in n-Butanol, Biochim. Biophys. Acta, 1256, 52 (1995).

(3) 有機ケイ素分子の内殻励起後の原子サイトに特有な解離

1) S. Nagaoka, J. Ohshita, M. Ishikawa, K. Takano, U. Nagashima, T. Takeuchi and I. Koyano, Site-Specific Fragmentation following Si:2p Core-Level Photoexcitation of $F_3SiCH_2Si(CH_3)_3$ in the Vapor Phase, J. Chem. Phys., 102, 6078 (1995).

2) T. Masuoka and S. Nagaoka, Dissociation Dynamics of Multiply Charged Molecular Ions following Valence and Core-Level Photoexcitation and Photoionization. Trends Chem. Phys. 印刷中。

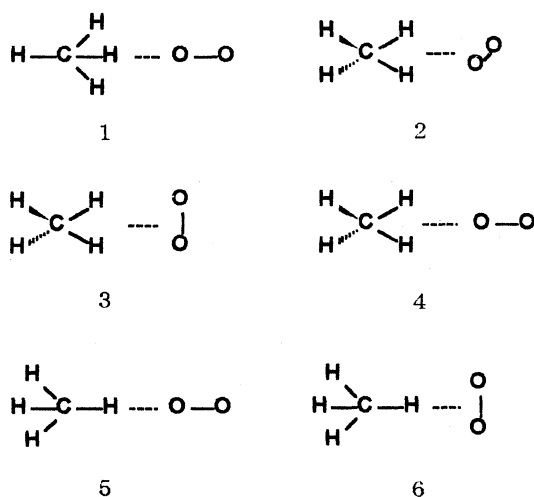


図1

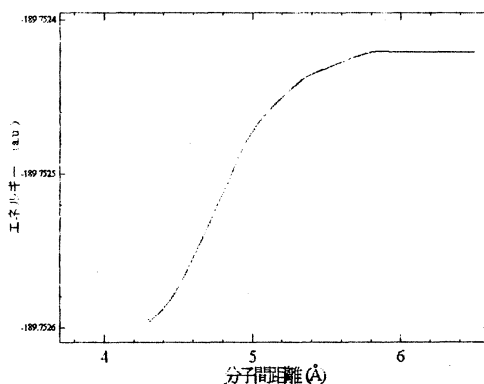


図2

分	DP8 施
実	35,426
許	35,200

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。自己組織臨界現象をサンド・パイル模型のシミュレーションで調べる。

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。自己組織臨界現象の研究にはセルオートマトンを用いる。

3. 研究成果

イジング模型と3状態ポッツ模型の擬2次元系をモンテカルロ・シミュレーションした。その結果は次元のクロスオーバーの有限サイズ・スケールリングと一致した。

立方格子上の hard-sphere lattice gas の臨界活動度を求めた結果、磁場中の反強磁性イジング模型がリエントラント相転移しないと分った。

粉粒体振動層の動力学を離散要素法を用いて計算し、速度分布が非ガウスになることを見出した。これは粉粒体が熱平衡状態にはなりえないことを示している。この原因を追求するため、非弾性衝突球の集団に scaled state を導入してシミュレーションを行ない、熱平衡の破れは、揺らぎの定常性の破れから来ることを見出した。

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。また、実験で行なわれた状況を再現するシミュレーションを行ない、良い結果を得た。

数値的対角化を行って SOS 近似の解を求めることにより、3状態ポッツ模型(Z3模型)の相転移温度を得た。また拡張3状態ポッツ模型を導入し、同じ方法でその相図を求めた。モンテカルロ・シミュレーションも行い、ぬれ転移の存在を確認した。

4. 発表・出版実績または予定

山縣 日本物理学会年会 1995年3月 横浜 'Hard-sphere lattice gas の臨界現象'

山縣 Physica A **214** (1995) 445 'Finite-size effects of dimensional crossover in quasi-two-dimensional three-state Potts model'

山縣 Physica A 'Absence of re-entrant phase transition of the antiferromagnetic Ising model on the simple cubic lattice: Monte Carlo study of the hard-sphere lattice gas' 印刷中

田口 Advanced Powder Tech , 5, [3] 297~303 (1994) Numerical modeling of convective motion in granular materials;

田口 Mod. Phys. Lett. B, 8, 1335~1342 (1994) Numerical modeling of morphological changes of the fracture propagation in the quenched glass plate;

田口 Materials Science & Engineering A, 176, 295~298(1994) Dynamical modeling of fracture propagation;

田口 Numerical method in multiphase flows, ed. C. T. Crowe et. al. The American Society of Mechanical Engineers, FED-185, 251~258 (1994) Turbulent nature of powder flow in vibrated bed: Numerical study;

早川・西森・佐々・田口 日本物理学会誌 49 [1] 18~25 (1994) '粉体の物理とパターン形成'

- 田口 固体物理 29 [5] 451~458 (1994) '粉粒体は「流れる」か?'
- 田口 科学 64 [8] 504~511 (1994) '“砂上の楼閣”の物理学'
- 田口 日本流体力学会誌, 13, [別冊], 116~119 (1994) '粉体振動層における $k^{-5/3}$ スペクトル'
- 田口 1994 年度粉体工学会秋期研究発表会講演要旨集, 89~93 (1994) '粉体振動層の乱流性 (数値計算)'
- 清水・小野 日本物理学会秋の分科会 1994 年 9 月静岡'質量保存 SANDPILE モデル'
- 清水・小野 物性研究 (1995) '質量保存 SAND PILE モデル'
- 加園・山縣 日本物理学会分科会 1994 年 9 月 静岡'3 状態ポツツ模型の界面吸着現象'
- 加園・山縣 日本物理学会第 50 回年会 1995 年 3 月 横浜'拡張された 3 状態ポツツ模型ぬれ転移'

分	DQφ施
実	20,189
許	22,000

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。特に、大型分子系の開殻・励起状態の高精度計算を目的としている。CASSCFで得られた波動関数に対してMR-MP2 (multireference second-order Moller-Plesset perturbation theory) 計算を計画している。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。

2. 研究方法・計算方法

MR-MP2法はCASを参照配置とする2次の多配置摂動法である。ハミルトニアン要素のスピン部分はSGA (Symmetric Group Approach) によりテーブル化し、空間部分はshape-driven方式を採用することで高速化する。また、ベクトル化および分子対称性の利用による高速化は core, virtual 軌道のシンボル化により行う。

生体分子関連のCASSCF計算は我々が開発したJASON2プログラムで行う。今回は鉄ポルフィリン酸素錯体三重項励起状態の計算を主として行った。

3. 研究成果

[1] プログラム開発

MR-MP2プログラムの開発は、当初の予定より遅れているが、現在進行中である。ハミルトニアン要素はW. Duch, J. Karwowski によるSGAに基づいて計算する。その際、JASON2プログラムの従来部分はCASSCF部分を含めてUGA (unitary group approach) を使っているため、得られたCAS-CIのCI-vectorをSGA-baseのvectorに変換する必要がある。このため、SGAによるFull-CIプログラムをJASON2に組み込んだ。これにより、CASSCFで得られた最終的なMOを用いて、もう一度CAS-CIを行うことによりSGA-baseのCI-vectorを得ることができる。

汎用機を含めたシステムのUNIX化に対応するため、SCFプログラムJAMOL4、およびJASON2をIBM RS/6000システムに移植し、ライブラリプログラムとしても登録した。

行列乗算の計算は分子軌道法の計算の中でも頻繁に現れる。RISCワークステーション上での性能向上を図るため、行列乗算の高速プログラムを作成した。プログラムおよび性能は文献[1-4]で発表しているが、分子研計算機センターに新しく導入されたIBM RS/6000 model 590上で、1000×1000の行列乗算の速度として256.8 MFLOPSという高性能を得た。この値は、この機種の実論ピーク性能266 MFLOPSに迫るものである。

ちなみに、素朴にコーディングされた内積法によるプログラムでは 4.3 MFLOPS に過ぎなかった。

[2] 鉄ポルフィリン酸素錯体のCASSCF計算

既に得られている $^1A'$ CASSCF解の11個のactive orbitalsのうち4軌道をBoys法によりlocalized MOにユニタリ変換し、再度CAS-CIを行ってconfiguration mixingを調べ、結果を文献[5]に発表した。

オキシヘモグロビンについては三重項励起状態が一重項基底状態の約150 K上に位置するという実験家(M. Cerdonio, et al, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 74, 398, 1977, L. Cianchi, et al, Phys. Lett, 100A, 57, 1984)とこれを否定するメスバウアスペクトル実験家(B. Boso, et al, Biochim. Biophys. Acta, 791, 244, 1984)があり、結論は出ていない。Goddardら(Ann. New York Acad. Sci, 1981, 419, 1981)は理論的考察から三重項状態は約8 kcal即ち2400 K上に来ると推定している。

我々は鉄のd軌道、酸素の2p軌道を主成分とする11個の軌道をactive軌道とするCASSCF計算を行い、この軌道内での励起配置を探索した。 $^3A'$ 対称性では、CASは25340電子配置であり、比較的容易にCASSCFが収束した。三重項状態が一重項 $^1A'$ より6782 K(約19 kcal)高く位置するという結果が得られた。主電子配置のweightは73.3%で、鉄の d_{yz} を主成分とするMOから酸素 π_g^b 的MOへ電子1個移動した電子配置であった。

$^3A''$ 状態についても同様のCASSCF計算を行った。CASは25480電子配置である。いろいろな初期軌道を用いたが、残念ながらCASSCFを収束させることができなかった。このことは、 $^3A''$ 対称性では、11個のactive

軌道以外からの励起配置、即ち、ポルフィリンから鉄への電荷移動配置などが低エネルギー位置に存在することを示唆しているのかも知れない。CASSCF法での限界に遭遇している可能性が高く、CI法、MR-MP2法などの他の方法による検討の必要性を感じている。

[3] 鉄ポルフィリンCO錯体のMP2構造最適化計算

ヘム蛋白中で、CO配位子がポルフィン面に対し傾斜して鉄に配位する原因を究明するため、通常の開殻系一電子配置MP2法により、鉄ポルフィリンCO錯体中のCO部分の構造最適化を行った。その結果、トランス配位子の配位角度が決定要因であることが明かにされ、文献[6]に発表した。これはDr. P. Jewsburyとの共同研究である。

4. 発表・出版実績および予定

- [1] 山本, 秦野, *SCCS TECHNICAL REPORT*, No.94-2-03, pp.1-31 (1994).
- [2] 山本, 小畑, 村上, 片桐, 秦野, 情報処理学会HPC研究会 (HOKKE-2), 95年3月札幌ソフトウェア専門学校(札幌).
- [3] 山本, 小畑, 村上, 片桐, 秦野, 情報処理学会研究報告(95-HPC-55), Vol.95, No.55, pp.57-64 (1995).
- [4] 山本, 秦野, 名古屋大学大型計算機センターニュース (1995). 投稿中.
- [5] 山本, 柏木, 日本生物物理学会, 94年9月東京工大(横浜).
- [6] P. Jewsbury, S. Yamamoto, T. Minato, M. Saito, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 11586-11587 (1995).

分 DQ1 施

実 77.327
許 79.200

Theoretical Study of the Mechanism of the Chemical Reaction and the Structure of the Compounds
Concerning the Reaction

(都立大教養・都立大院理) ○橋本 健朗、紙本 哲也

1 水和 Li cluster の理論研究

1.1 研究目的・内容

Na(H₂O)_nとCs(H₂O)_nのイオン化ポテンシャルは、n=4までは単調に減少しn=4以上で一定となること、nを無限大に外挿したときの値がバルクの水の電子親和力と一致することが実験で確認されている。我々はこの原因がNa(H₂O)_nでは、水クラスター上にNaがのったSurface構造と関連づけて説明できることを理論計算により示した。本研究では同族元素でも原子、イオン半径が小さいため異なった傾向を持つ可能性のあるLiに着目し、*ab initio* MO法でLi(H₂O)_nとNa(H₂O)_nとの比較を行った。

1.2 研究方法・計算方法

基底関数に6-31++G(d,p)を用いたHartree-Fock法によりLi(H₂O)_n (n=1-6)の構造最適化を行い、振動解析により安定構造であることを確認した。得られた安定構造でMP2計算を行い電子相関の効果を見積もった。イオン化ポテンシャルはΔMP2法により計算した。Gaussian92プログラムを使用した。

1.3 研究成果

Li(H₂O)_nの系では、n=4まではLi原子に対し、水分子の酸素原子が直接Li-O結合を作るように結合していく構造が安定である。Li(H₂O)₄ではLi原子の周りをtetrahedralに水分子が囲んだ構造(interior構造)が最安定となった。Li(H₂O)₅は、first shellは4つのH₂O分子で形成され、5番目のH₂O分子は水素結合によってfirst shellの水分子に結合していく。またLi(H₂O)₅では5番目の水分子がそれ自身のOとH原子で水素結合を作り、first shellの水分子に結合していく構造(OH bridge interior構造)と、O原子だけで水素結合を作りfirst shellの水分子に結合していく構造(O bridge interior構造)が見つかり、OH bridge interiorの方がより安定となった。Li(H₂O)₆ではsecond shellのH₂O分子の配向によりさまざまな異性体が存在し、そのエネルギーは各々非常に近接しており、その中では4つの水分子がfirst shellを形成し、second shellの2つの水分子がそれぞれO bridge、OH bridgeを形成するO and OH bridge interior構造が最安定となった。Na(H₂O)_nでは、水分子同士の水素結合によりネットワークを形成した水クラスターの上にNa原子がのった構造(surface構造)が存在したが、Li(H₂O)_nではsurface構造はなく、代わりに3つの水分子によりfirst shell

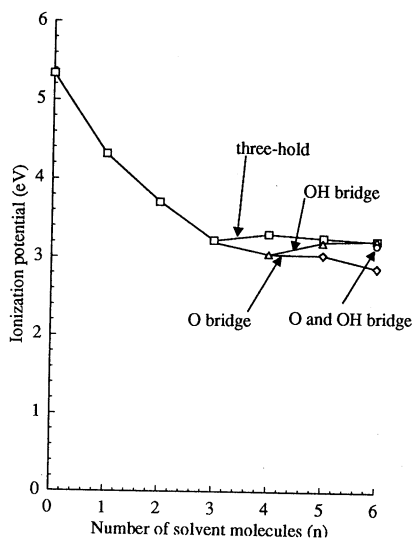


Fig.1 Vertical ionization potential of Li(H₂O)_n(n=1-6) by the ΔMP2 method at the HF/6-31++G(d,p) geometries.

が形成され、その3つの水分子の酸素原子により定義される面にLi原子がほぼ乗り、second shellの水分子がfirst shellの水分子にbridgeしていく構造 (three-hold構造) が見つかった。しかし、そのエネルギーはinterior構造よりも不安定であることもわかった。Fig.1に ΔMP 2法により計算した $Li(H_2O)_n$ ($n=1\sim 6$) クラスターのイオン化ポテンシャルを示した。Three-hold構造のIPは $n=3$ までは単調に減少し、 $n\geq 3$ で一定になる。その時のIPの値は約3.2eVである。またOH bridge構造およびO and OH bridge構造のIPは $n=4$ までは単調に減少し、 $n=4$ から5の間でわずかに増加した後、 $n\geq 5$ ではほぼ一定となり、そのIPの値(約3.2eV)はthree-holdのものとはほぼ一致することがわかった。一方、O bridge構造のIPは $n=4$ まで単調に減少し、 $n=5$ 以上でその傾きはなだらかになる。 $n=6$ でのIPは2.9 eVとなった。

IPの n 依存性が小さくなりどの構造でもIPの値が非常に近い $n=6$ について、中性の全電子密度からイオンの全電子密度を差し引いた差電子密度を、中性の構造でplotした結果をfig.2に示した。

IPが $n=3$ 以上で一定となるthree-hold構造 (2(a))

)では、その差電子密度分布は水分子の存在しない方向のクラスターの表面上に局在化している。またOH bridge (2(b)) および最安定であるO and OH bridge (2(c)) 構造でも、その差電子密度分布はそれぞれfirst shellの水分子の外側に局在化しており、その描像はthree-hold構造のものと似通っているといえる。O bridge構造 (2(d)) の差電子密度分布はfirst shellの水分子の外側に分布してはいるが、他の3つの構造のものほど局在化していない。このように程度の差こそあれ、IPがバルクの水の電子親和力3.2eVに近くなり、IPが一定となる傾向が見えるサイズのクラスターでは、クラスター表面付近からイオン化が起き(surface ionization)、安定なinterior構造では水クラスター側からイオン化が起これらと考えられる。このことが、アルカリ金属と水のクラスターのIPが特異なサイズ依存性の原因と考えられる。

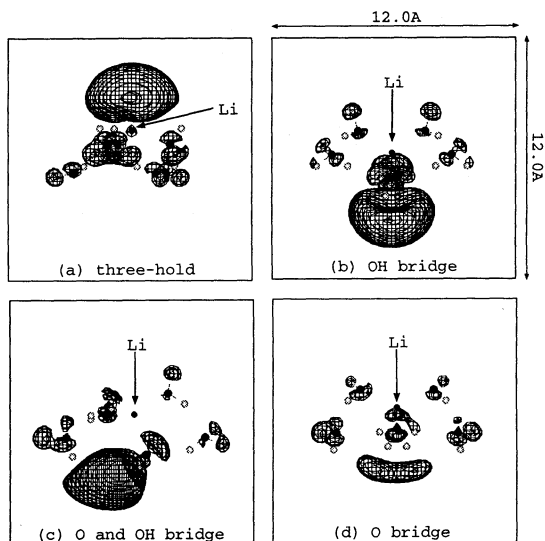


Fig.2 Three dimensional contour surface plots of electron density difference between $[Li(H_2O)_6]$ and $[Li(H_2O)_6]^+$ calculated at the optimized neutral geometries. Contour surface whose value of difference density is 0.001 $e/Bohr^3$ is presented in each figure.

2 水和 Na anion clusterの理論研究

2.1 研究目的・内容

最近分子研の美齋津・富宅グループが $Na(H_2O)_n$ と $Na(NH_3)_n$ の負イオンクラスターの光電子分光実験に成功した。 $[Na(H_2O)_n]^-$ の光電子スペクトルはNa原子の励起状態が水和で摂動を受けたと考えられる状態に帰属されるものと解釈されている。一方、 $[Na(NH_3)_n]^-$ のスペクトルは基底状態への遷移に対するバンドの位置はほとんど n 依存性がなくほぼ0.5-0.6 eVで一定であるのに、励起状態への遷移に対応するバンドは、より n の増加に伴って低エネルギー側に移動するという特徴を示している。しかしこれらの負イオンクラスターは、構造・電子状態の情報がほとんどなく中性や陽イオンクラスターとの類似点、相違点も整理されていない。そこで我々は、理論研究によりこれらの問題に取り組んでいる。

2.2 研究方法・計算方法

Na、N、O原子の1s軌道を凍結したMP2法により $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ および $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]^-$ の構造最適化を行い、振動解析により安定構造であることを確認した。基底関数には、NaにMcLean-Chandlerの[12s9p/6s5p]基底関数に2つのd型分極関数およびdiffuse sp関数を加えたものを使用した。またN,O,H原子に対しては、6-311+G(d,p)基底関数を使用した。Vertical detachment energy(VDE)の計算にはCCSD法を用いた。また、 $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]^-$ のVDEには、すべての重原子の1s軌道のほかにNaの2s,2pもfreezeしたCCSD法での計算も行った。プログラムにはGaussian92を使用した。

2.3 研究成果

Fig.1に $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ ($n=1,2,3$)の構造を示した。 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})]^-$ では2つの異性体が見つかり、そのなかでは水分子が水素原子によりNa原子に結合する構造(a)が最安定となった。 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ では、6つの異性体が見つかった(簡単のためfig.2にはそのうちの3つを示してある)。その中では構造(c)が最安定となった。(c)では、水分子が $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})]^-$ に対して水素結合によって結合した構造となっている。

$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ では最安定構造は構造(f)である。この構造では2つの水分子が、水素側でNaに結合し、3番目の水分子がそれをbridgeした構造となっている。水が3つ以下の中性のクラスターの構造は、水素結合で安定化した水クラスターにO原子を通じてNaが結合した構造であるので、 $\text{Na}\cdots\text{H}$ 結合で安定化した構造をとる負イオンから中性クラスターのポテンシャルミニマムへの遷移は難しいと考えられる。

次に $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]^-$ ($n=1-3$)の構造をfig.2に示した。 $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]^-$ の系では、 $n=1,2,3$ ともにNaに対してアンモニア分子が窒素原子側で結合した構造(構造(a),(c),(f))が最安定となった。この傾向は、過去に我々が報告した $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ および $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]^+$ の構造と類似しており、 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ の系とは異なることがわかった。

また溶媒和による安定化も $\text{Na}\cdots\text{NH}_3$ 負イオンクラスターの方が、 $\text{Na}\cdots\text{H}_2\text{O}$ 負イオンクラスターよりかなり大きい。これは中性クラスターでもみられたようにNaの3s

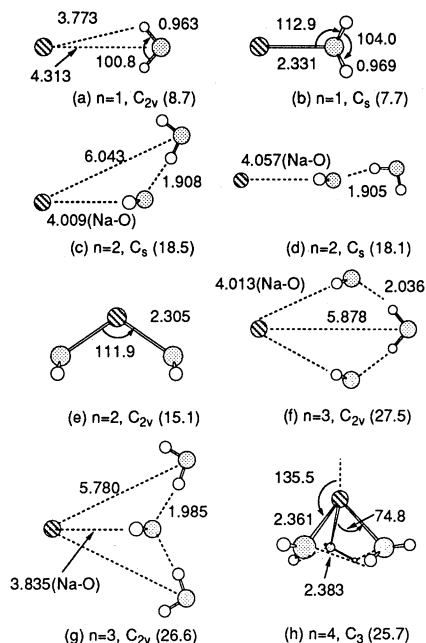


Fig.1. Optimized geometries of $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ ($n=1-3$) anion clusters at MP2 level. The geometrical parameters are given in Angstrom and degree. Total binding energies in kcal/mol are also given in parentheses.

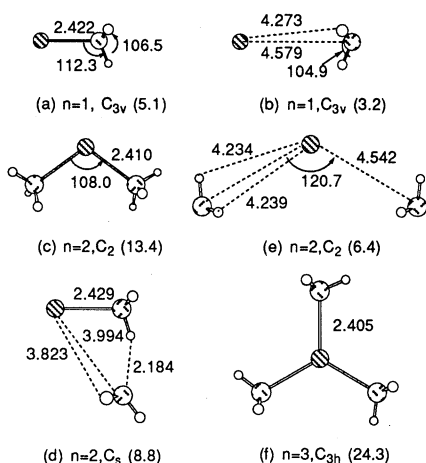


Fig.2. Optimized geometries of $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]^-$ ($n=1-3$) anion clusters at MP2 level. The geometrical parameters are given in Angstrom and degree. Total binding energies in kcal/mol are also given in parentheses.

電子が溶媒アンモニア電子に広がって、強いNa-N結合を形成する結果と考えられる。これらの構造で計算したVDEをtable.1に示した。

また、tableには美齋津、富宅らが行った実験値も示してある。[Na(H₂O)_n]⁻(n=1,2,3)では、最安定構造のVDEの値は0.74(n=1),0.94(n=2),1.11(n=3)と、実験値0.76(n=1),0.99(n=2),1.13(n=3)と良い一致を示している。一方、[Na(NH₃)_n]⁻では、そのVDEはn=14まで、0.5eVから0.6eVの間ではほぼ一定になることが実験により報告されているが、今回我々が行った計算で得た最安定構造でのVDEは0.37(n=1),0.34(n=2),0.34(n=3)と、実験値0.58(n=1),0.57(n=2),0.51(n=3)よりVDEを低く見積もるものの、同様のn依存性を示した。

実験結果はNa-NH₃系の負イオンクラスターと中性クラスターで

媒和エネルギーがほぼ同じ大きさ、同じサイズ依存性を示すと予想させるが、実際計算でも予想どおりになっていた。実験観測された励起した中性クラスターへの遷移に対応するバンドの解釈をするため、現在検討を進めている。

Table 1. Vertical detachment energies (eV) of [Na(H₂O)_n]⁻ and [Na(NH₃)_n]⁻ (n=1-3) by CCSD method with all 1s orbitals of heavy atoms frozen. The values in parentheses are calculated with the usual frozen core approximation.

n	[Na(H ₂ O) _n] ⁻		[Na(NH ₃) _n] ⁻	
	exp.	Symbol in fig.1	calc.	Symbol in fig.2
1	0.76	a	0.74	a
		b	0.40	b
2	0.99	c	0.94	c
		d	0.89	d
		e	0.40	e
3	1.13	f	1.11	f
		g	0.31	— ¹⁾
		h	1.15	(0.34)

1) Computation was not carried out due to computer resource limit.

出版発表実績

学会

- 橋本: 化学反応討論会, 1994年5月、東京
- 橋本、紙本、生田: 分子構造総合討論会, 1994年9月、東京
- 神成、青木、橋本、生田: 分子構造総合討論会, 1994年9月、東京
- 青木、橋本、生田: 分子構造総合討論会, 1994年9月、東京
- 橋本、紙本: Yamada Conference XLIII, 1995年5月、下田 他数件

論文

- 橋本、諸熊、Chem.Phys.Lett.,223(1994),423-430.
- 橋本、諸熊、J.Am.Chem.Soc.,116(1994),11436-11443.
- 橋本、諸熊、J.Am.Chem.Soc.,117(1995),4151-4159.
- 渡辺、岩田、橋本、美齋津、富宅、J.Am.Chem.Soc.,117(1995),755-763.
- 橋本、紙本、Proceedings of Yamada Conference XLIII on structure and dynamics of clusters、投稿中
- 紙本、橋本、Proceedings of Yamada Conference XLIII on structure and dynamics of clusters、投稿中

分 DQ2 施
 実 48,312
 許 42,000

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、松本 充弘、福本 康秀、泰岡 顕治（名大工）、
 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) 物理ゲルのゲル化過程の動力学シミュレーションと体積相転移のダイナミクス
- 2) 棒状粒子を含む流体のレオロジー特性
- 3) 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) 法などによる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。

【ゲル化過程とゲル体積相転移】^{1,2)}

1. 物理ゲルのゲル化過程の動力学シミュレーション¹⁾

ゲル化過程は従来、パーコレーション理論等の静的モデルで議論されることが多く、実験で見出されているような密度の不均一性を説明することが困難であった。そこで、本研究では、分子の運動性を考慮した動的モデルにより、格子上に配置した高分子鎖の Metropolis 法によるシミュレーションを行った。その結果、熱可逆性ゲルにおいても、ゲル化の進行につれて密度の不均一が現れること、その不均一性は高分子のもつ反応性官能基の数が多いほど大きいことなどがわかった。現在、不可逆性ゲル (化学ゲル) についても、架橋を確率論的に考えたモデルを構築しているところである。

2. ゲル体積相転移のダイナミクス²⁾

溶媒の条件 (温度、pH、組成など) を変えることによりゲルが膨潤相と収縮相の間で相転移を起こすことはよく知られているが、この現象は架橋ネットワークが溶媒中をマクロに移動していくため、そのダイナミクスを解析することは容易ではない。本研究では、膨潤が1次元方向にのみ起こる場合、および球対称に起こる場合について、Rayleighan が最小となる変分条件を用いて相境界の移動問題の数値解析を行った。この結果、膨潤の際の特性時間は $L_0^2/|\sigma_c|$ (L_0 は系の大きさ、 σ_c は相変化を引き起こす threshold stress) に比例することを見出した。

【棒状粒子分散系のレオロジー特性³⁾

繊維強化樹脂や磁気テープの磁性体コーティングなどにおいて、棒状分子分散系のレオロジー特性を明らかにすることは非常に重要な課題である。例えば、ずり流れのもとでは棒状粒子がずり方向に配向することが実験的に知られているが、その時の応力や配向の強さとずり流れの強度や媒質の粘度との関係は、理論的に十分に解明されているわけではなく、配向性の制御は未解決の問題である。

我々は、流体力学的相互作用に起因する長距離力を無視する「潤滑油近似」を用いて、ニュートン流体媒質中の円柱状剛体粒子の分散系の流動下での分子シミュレーションを行い、次の結果を得た：

- (1) 壁のない一様な系では、棒状粒子はずり流動下で回転する [Fig. 1]。その挙動は、Folgar-Tucker の現象論的モデルで説明できる。
- (2) 回転の周期 T の、粒子の濃度 n とアスペクト比 $r_p \equiv L/2a$ (L は粒子長さ、 a は粒子半径) への依存性は

$$T \propto 1 + 0.065(nL^3)^{1.17} r_p^{0.93}$$

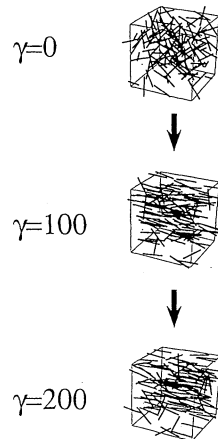


Figure 1: An example of the time evolution of particle configuration for $r_p = 10$ and $nL^3 = 4$.

(3) 粒子の存在による粘度の増加は、濃厚領域においても、粒子濃度にほぼ比例する。

(4) 壁がある場合には、壁付近に粒子濃度の小さい境界層ができ、そこでは粘度の増加はバルク中よりも小さい。

粒子同士の凝集の影響や、速度プロファイルが直線的でない場合の検討、電場などの外場の効果については、今後の検討課題である。

【蒸発・凝縮の分子動力学】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一つであるが、その分子論的な描像はほとんど分かっていない。我々は、こうした相変化における動的挙動を主として MD 法を用いて分子レベルで解析している。

1. 平衡下での液体表面での蒸発・凝縮

液体膜のミクロカノニカル分子動力学シミュレーションにより、液体表面を出入りする分子の軌跡を追跡し、マクロ気液平衡下での蒸発・凝縮レートと分子論的機構を調べている。これまでに、アルゴン (Lennard-Jones 流体)、水・メタノール・酢酸 (いずれも OPLS パラメタを利用) について計算を行っている。

結果は、気相から液面に衝突する流束と実際に凝縮するレートの比 (凝縮係数) として整理することができ、表 1 に結果をまとめた。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、従来、遷移状態理論などから見積もられている自己凝縮係数 (一つの気相分子が液面に衝突して凝縮する割合) 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、会合性液体の場合には、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。現在、こうした挙動の温度依存性についても解析を進めている。

表 1. 凝縮挙動についての各種物質の比較

Substance (Temperature)		Argon(80K)	Methanol(300K)	Water(400K)	Acetic acid(525K)
Ratio of reflection	Self	0.06	0.11	0.05	0.16
	Exchange	0.14-0.24	0.59-0.69	0.5-0.6	>0.8
	Total	0.2-0.3	0.7-0.8	0.55-0.65	>0.95
Condensation coefficient α		0.7-0.8	0.2-0.3	0.35-0.45	<0.05

2. 過飽和蒸気からの均一核生成過程⁷⁾

核生成に関しては、古くより連続体描像での核生成理論による解析がなされているが、いわゆる「臨界核」が数分子～数十分子程度の領域では、理論の根底にある種々の仮定の妥当性が非常に怪しくなってくる。我々は、MD法を用いて気相均一核生成過程の直接シミュレーションを行い、古典的理論の検討や新しいモデル構築の試みを行っている。

本年度は、5000 個のアルゴン (Lennard-Jones) 分子と温度制御した 5000 個のキャリアガス (ソフトコア) 分子の混合系を用いて大過飽和 (過飽和度~15) の蒸気からの核生成過程の計算を行った。詳細な解析は、現在も進行中であるが、古典理論の予測よりも 3 桁程度速い核生成が観測できており、Lothe-Pound らにより修正された核生成モデルに近い挙動を示しているように思われる。

【その他】

昨年度に引き続き、DNA ゲル電気泳動⁸⁾、ブロックコポリマー系のレオロジー⁹⁾、高分子電解質のミクロ構造¹⁰⁾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。

【実績】

- [1] T. Isogai and M. Doi, *Proc. Int. Symp. on Molecular Simulation*, 116 (1994).
- [2] T. Tomari and M. Doi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 2093 (1994).
- [3] Y. Yamane, Y. Kaneda, and M. Doi, *J. Non-Newtonian Fluid Mec.*, **54**, 405 (1994).
- [4] M. Matsumoto, K. Yasuoka, and Y. Kataoka, *J. Mol. Structure (Theochem)*, **310**, 161 (1994).
- [5] K. Yasuoka, M. Matsumoto, and Y. Kataoka, *J. Chem. Phys.*, **101**, 7904 (1994).
- [6] M. Matsumoto, K. Yasuoka, and Y. Kataoka, *J. Chem. Phys.*, **101**, 7912 (1994).
- [7] K. Yasuoka and M. Matsumoto, *Proc. Int. Symp. on Molecular Simulation*, 28 (1994).
- [8] H. Oana et al., *Macromolecules*, **27**, 6061 (1994).
- [9] M. Doi, J. Harden, T. Ohta, *Ordering in Macromolecular Systems*, 225 (Springer, 1994).
- [10] I. A. Nyrkova, A. Khokhlov, and M. Doi, *Macromolecules*, **27**, 4220 (1994).

分	DQ3 施
実	13,130
許	38,800

不規則凝縮系における遅い緩和の動力学

Dynamics of Slow Relaxation Processes in Disordered Condensed Materials

○川勝 年洋 (九大理、都立大理)、瀧崎 員弘 (九大理)、谷口 貴志 (九大理)、森口 一郎 (九大理)

1. 研究目的・内容

遅い緩和を示す代表的な構造不規則系として、高分子溶液、コロイド分散系、界面活性剤系、生体膜、ガラスなどのいわゆる複雑液体 (complex fluids) がよく知られている。

本研究プロジェクトでは、マイクロ・スケールからメソ・スケールにわたる不規則な空間構造を持つ系で生じる非常に遅い構造緩和の動力学を、分子動力学法やモンテカルロ法を用いたマイクロなシミュレーションと粗視化されたモデルを用いたセミ・マクロなシミュレーションの両手法を用いて調べることにより、時間スケールの長い緩和過程を効率よく計算するスキームを開発すると同時に、長時間緩和の動力学を詳細に調べた。

本プロジェクトではこれら複雑液体の示す多様な緩和現象の中から具体的に、

- (1) 高密剛体球コロイドにおける協同現象
 - (2) ブロック共重合体を含む2成分混合体の相分離の動力学
- の各テーマについて調べた。

2. 研究方法・計算方法

(1) 単純液体の一つのモデルとしての剛体球系と剛体球コロイドの重要な違いの一つは粒子サイズの多分散性である。近年、高密剛体球コロイドの動的挙動に対する関心が高まり多くの実験が行われているが粒子サイズ多分散性をコントロールする事が困難なため、系統的にこれを変えた場合の相変化を調べた実験はない。

本研究では、湯川型ポテンシャルで相互作用する粒子系に対する Brownian dynamics simulation と、剛体球系を用いた hard-sphere Brownian dynamics simulation によって、粒子サイズ多分散性を加えた場合の相変化および高密領域での動的挙動を調べた。また、計算機実験での結晶化の有用な指標として、bond-orientational 相関関数を使う事を提案し、その有用性を確かめた。

(2) ブロック共重合体 (2つの性質の異なる高分子鎖をつないで作られる高分子) は2成分溶液中では界面活性剤の働きをする。このブロック共重合体の高分子としての性質を、乱雑位相近似を用いて濃度ゆらぎの長距離相互作用の形で表現し、相分離する2成分混合体の連続体モデル (いわゆるギンツブルグ-ランダウ・モデル) と結合することにより系をモデル化した。このモデルでは、ブロック共重合体の鎖長がパラメタとしてモデルに取り入れられることになるため、2成分溶液に添加するブロック共重合体効果における鎖長依存性を詳細に調べることが可能である。連立偏微分方程式として表されたこのモデルの時間発展をシミュレートすることにより、相分離の動力学におけるブロック共重合体の効果を調べた。

3. 研究成果

(1) 高密剛体球コロイドにおける協同現象

シミュレーションから、あるサイズ多分散性以上では任意の密度において、急速圧縮にともなうコロイド粒子の結晶化が抑止されることが示された。また、このシミュレーションにより得られた相図は、実際のコロイド系の実験から得られた相図および密度汎関数理論による相図と定性的に一致する事が示され、微少なサイズ多分散性が実験で報告されている剛体球コロイドガラスの安定性に寄与している事を証明した。また、高密あるいは低温領域で多成分あるいは2成分系の静的構造因子の第2ピークが分裂することが実験や他の計算機実験で報告されているが、完全な1成分でもこのピーク分裂が出現することを示した。

さらに、密度自己相関関数を調べる事によって、液体-ガラス転移点近傍でホッピング過程の存在とモード結合理論によって予言されている β -緩和やエルゴード・ノンエルゴード転移が存在しない事を確認した。このことは、ホッピング過程の発生メカニズムが β -緩和と関係ない事を示唆する。

(2) ブロック共重合体を含む2成分混合体の相分離の動力学

A/B 高分子混合体に A-B タイプのブロック共重合体を添加した系での、初期一様混合状態からの相分離過程のシミュレーションを2次元 256×256 の空間メッシュを用いた数値解析によりシミュレートした。2成分混合体の組成は1:1とし、また添加するブロック共重合体のA-ブロックとB-ブロックの鎖長の比も1:1(対称なブロック共重合体)とし、その鎖長を表すパラメタ α (αN^{-2} ; N : ブロック共重合体の鎖長)の値を種々に変えて、相分離の進行速度を計算した。図1に、(a) 鎖長の長い場合、(b) 鎖長の短い場合、のそれぞれについて、相分離によって形成されるドメイン構造の特徴波数の時間変化を両対数表示で示す。鎖長が長い極限($\alpha = 0$)から短くなるにつれて相分離の進行はより遅くなり、最終的にはドメイン構造はある大きさで凍結されることがわかる(例えば、 $\alpha \sim 1.0$ の場合)。これは、相分離がブロック共重合体のマイクロ相分離に支配されていることを示す。一方、鎖長がより短くなると($\alpha > 1.0$)、再び相分離の速度は増加する傾向が見られる。これは、ブロック共重合体が2成分溶液の相境界(界面)近傍に局在し、界面活性剤の働きをすとして理解できる。

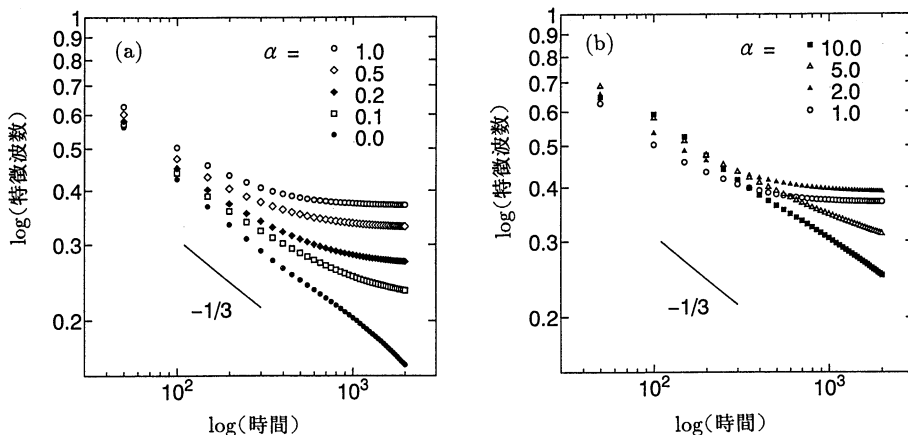


図1 ドメインの特徴波数の時間変化の両対数表示。

(a) 長い鎖長 ($0.0 < \alpha < 1.0$) および (b) 短い鎖長 ($1.0 < \alpha < 10.0$)。

4. 発表・出版実績または予定

[国際会議・学会等]

- ・ 川勝; International Workshop on Formation and Dynamics of Self-Organized Structures in Surfactant and Polymer Solutions、1994年10月(名古屋市)。
- ・ 川勝; International Symposium on Molecular Simulation、1994年11月(福井市)。
- ・ 川勝; 日本物理学会第50回年会、1995年3月(横浜市)。

[出版物]

- ・ 森口、川崎、川勝; *J. de Physique II (France)* **5**, 143 (1995)。
- ・ 川勝、川崎、古坂、岡林、金谷; *J. Phys.: Condens. Matt.* **6**, 6385 (1994)。
- ・ 川勝; *Phys. Rev. E* **50**, 2856 (1994)。
- ・ 川勝、川崎、古坂、岡林、金谷; *J. Chem. Phys.* **102**, 2247 (1995)。
- ・ 川勝; *Molecular Simulation* 投稿中。
- ・ Hendricks、川勝、川崎、Zimmermann; *Phys. Rev. E* **51**, 2658 (1995)。
- ・ 谷口、川崎、Andelman、川勝; *J. de Physique II (France)* **4**, 1333 (1994)。

分	DQ7 施
実	9,564
許	14,000

鏡像力による中性化，イオン化の変化

The rate of neutralization and ionization modified by an image force

○大槻義彦，酒井英樹，安井久一，山下竜二（早大理工）

1. 研究目的・内容

固体表面とイオンとの動的な相互作用は，さまざまな応用分野での基礎過程として重要である。本研究は，いままであまり理論的な考察が行われていない，動的效果や非一様性の効果を考慮することによって，未解明の実験結果の解明，新たな固体物性の発見を目指す。

本研究の目的は，表面によるイオンの中性化，原子・分子のイオン化の機構の解明である。中性化の理論は，簡単なモデルでは考えられているが，例えば，鏡像力によるイオンの軌道偏向などは，ほとんど考慮されていない。しかし，実際には，こういった細かいことをふまえて，粒子線と固体表面との種々の相互作用を適当なモデルをたてて計算する必要がある。その上で，その結果を実験結果や従来理論結果と比較し，どのような状況で動的效果や非一様性の効果が，重要な働きをするかを定量的に調べることができる。

そこで，今回は準備段階として，固体表面とイオンとの動的な相互作用を利用して，固体表面の面ポテンシャルの研究を行った。面ポテンシャルには，近似式として Moliere ポテンシャル（遮蔽長 1.6）が広く使われているが，これは，近距離（1 Å 以下）では，あまりよい近似出はないことが分かっている。イオンが固体表面にすれすれ角で散乱した際のエネルギー損失の実験結果からイオンの表面付近での軌道を決定して，それをもとに面ポテンシャル，および表面デバイ温度を求めた。

2. 研究方法・計算方法

粒子線をすれすれ角で入射させると表面第一層によって確実に散乱されるので表面の情報だけを見ることができる。しかし，粒子線が表面と相互作用する時間が長く動的效果が大きく現れるため，理論的な取り扱いが難しくなる。そこで，今回は，動的效果を考慮した鏡像力をはじめに計算しておき，それを使って粒子の運動を Runge-Kutta 法によって刻々と計算し，軌道を求めた。そして，軌道に沿って阻止能を積分して全エネルギー損失を求めた。その際，阻止能の距離依存性は表面の温度依存性から決めた。

具体的には，黒鉛 C(0001) 面ですれすれ角（一度以下）で散乱された 70 keV の陽子ビームのエネルギー損失の温度依存性の実験結果をうまくフィットする面ポテンシャルの実験式および表面デバイ温度を求めた。

3. 研究成果

その結果、面ポテンシャルの遮蔽長は0.55、表面デバイ温度は700Kであった。これらの値の妥当性について：たとえば表面デバイ温度はLEEDなどほかの方法によって300から700Kという広い範囲の報告があるが、今回の値はその上限に当たる。しかし、今回の方法は、LEEDと違って表面第一層だけを見ているので信用できる値である。

今回の研究によって、動的な相互作用を使って面ポテンシャルを実験結果から求めることができるようになった。

最近では、1度以下の非常にすれすれの角度で粒子を入射する実験が行われている。その際、中性化率やエネルギー損失などが理論と実験でかなり食い違いがあるとの報告があるが、今回の結果から、食い違いは中性化率や阻止能自身にあるのではなく、軌道の違いにあるという可能性が出てきた。

4. 発表・出版実績または予定

口頭発表

- | | |
|------------|---|
| 酒井, 大槻 | 日本物理学会, 1993年10月岡山. |
| 酒井 | 日本物理学会, 1994年9月静岡. |
| 酒井, 山下, 大槻 | International symposium on fast charged particles, 1994年10月USA. |
| 山下, 酒井, 大槻 | International symposium on fast charged particles, 1994年10月USA. |
| 酒井 | 表面科学講演大会, 1994年12月東京. |
| 酒井 | 日本物理学会, 1995年3月神奈川. |

論文発表

- | | |
|------------|------------------------------------|
| 酒井, 大槻, 北川 | Surf. Sci. <u>283</u> , 84 (1993). |
| 酒井, 大槻 | J. Phys. <u>C5</u> ,A261 (1993). |
| 酒井, 山下, 大槻 | Nucl.Instr.MethodB, 印刷中. |

G a A s 表面 - 吸着分子相互作用のモデル計算

分	DR3	施
実	50,018	
許	54,400	

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。C_{2v} 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 ML ~ 1.5 ML の間で変化させて電子状態計算を行った。計算の結果、すべての表面被覆率において **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** 模型を基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/H₂ 不安定であり、ダイマーが壊れた構造は 0.45 eV/H₂ 安定である。金属となる構造はフェルミ準位近傍 ($E_F - 0.1 \text{ eV} \sim E_F$) の部分電子密度分布 (Fig. 3) が As-As **anti bonding** 軌道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 、不安定であり、半導体となる構造は 0.39 eV/H 、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確かめられた。たとえば、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が上げられる。両者とも、最初の水素吸着による中間状態の電子状態は金属的で不安定であり、さらに過剰の水素原子によりバックボンドが切断されるという機構を持っている。また、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も確かめられた。

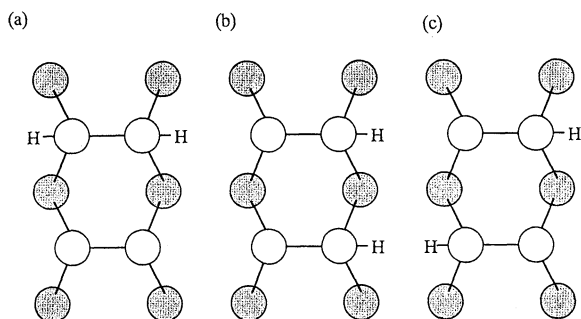


Fig. 1. Schematic diagrams of H atoms on the As-terminated GaAs(100) surface shown as top views. Dotted and open circles are Ga and As atoms, respectively. The adsorption sites for H atoms are (a) two dangling bonds of one of the two As dimers, (b) one dangling bond of each As dimer on the same side, and (c) one dangling bond of each As dimer on alternate sides.

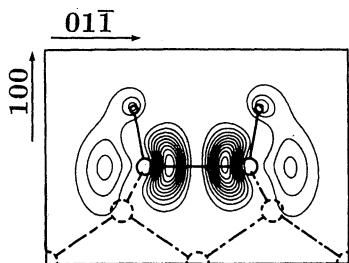


Fig. 3. The side view of the H-terminated As dimer in Fig. 2(a). The contour lines denote the partial charge density over the energy region from $E_F - 0.1 \text{ eV}$ to E_F with maximum value of $5.5 \times 10^{-3} \text{ e}/(\text{a.u.})^3$

4. 発表、出版実績または予定

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)

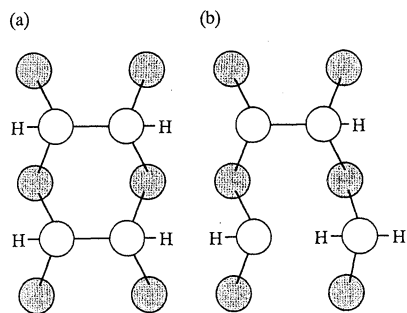


Fig. 2. The top views on the 2×2 unit cell of the As-terminated GaAs(100) surfaces with the H coverage of 1 ML. Open and dotted circles indicate the As and Ga atoms, respectively, and the letter 'H' denote the H atoms. Both structures have the same number of atoms per unit cell. All As dimers are retained in structure (a), while one of the dimers is broken in structure (b).

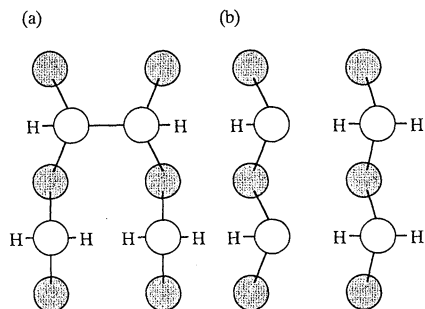


Fig. 4. The top views on the 2×2 unit cell of the As-terminated GaAs(100) surfaces with the H coverage of 1.5 ML. Open and dotted circles indicate the As and Ga atoms, respectively, and the letter 'H' denote the H atoms. Both structures have the same number of atoms per unit cell. One of the As dimers are retained in structure (a), All As dimers are broken in structure (b).

分子の構造および電子散乱断面積の ab initio 計算

分 DS3 施
実 52,410
許 57,200

Ab initio calculations of the structures and electron scattering cross sections of molecules

○小中重弘、江川 徹、竹内 浩、藤原英夫、久世信彦、田辺政之、井川駿一、
圓見純一郎、伊藤真幹、柏木一浩、清野肇、安田俊夫、井上香織（北大理）

1. 研究目的・内容

有機分子の安定なコンホマー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、マイクロ波分光法及び NMR 法により決定する。今回は 2-プロパンイミン、シクロプロパンイミン、N-クロロエタンイミン、N-クロロシクロプロパンイミン、N, N-ジクロロエタナミン、N, N-ジクロロ-2-プロパナミン、2-メチルチオフェン、2, 5-ジメチルチオフェン、2, 5-ジメチルフラン、イソニコチン酸メチル、ジエチルメチルアミン、エトキシベンゼン、プロピレンイミン、N-メチルビニルアミンについて調べた。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 GAUSSIAN86 または GAUSSIAN92 を使い、構造最適化と内部回転ポテンシャルの計算を実行した。2-プロパンイミン、シクロプロパンイミン、N-クロロエタンイミン、N-クロロシクロプロパンイミンの計算は MP2/6-31G** レベルで行った。N, N-ジクロロエタナミン、N, N-ジクロロ-2-プロパナミンの計算では塩素原子に 3-3-21G* 基底、その他の原子に 4-21G* 基底、イソニコチン酸メチルでは 6-31G* 基底、ジエチルメチルアミン、エトキシベンゼン、プロピレンイミン、N-メチルビニルアミンでは 6-31G** 基底を用いて、RHF レベルの計算を行った。2-メチルチオフェン、2, 5-ジメチルチオフェン、2, 5-ジメチルフランの計算では 6-31G** 基底を主に使い、電子相関を考慮した。

さらに N, N-ジクロロエタナミン、N, N-ジクロロ-2-プロパナミン、イソニコチン酸メチル、プロピレンイミン、N-メチルビニルアミンについては、基準振動解析のため 2 次の力の定数を計算した。力の定数は、実測振動数を再現するようにスケーリングを行った。スケーリング後の力の定数は平均振幅等の分子振動に関する物理量の計算に用いた。

3. 研究成果

2-プロパンイミン ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NH}$)、シクロプロパンイミン ($(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$)、N-クロロエタンイミン ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{NCl}$)、N-クロロシクロプロパンイミン ($(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{NCl}$)

マイクロ波スペクトルの測定に備えて、回転定数、永久双極子モーメントを最適化構造から求めた。2-プロパンイミンでは、2つのメチル基内の C-H 結合が C=N 結合とシスにある時に最安定となった。内部回転ポテンシャル障壁 V_3 の値は N-H に対してトランス側にあるメチル基で $1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、シス側で $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ であった。N-クロロエタンイミンでは、メチル基が塩素原子とトランスにあるコンホメーションがシス型よりも $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ 安定であった。トランス型の場合は、一つの C-H 結合が C=N 結合とシスの時に最安定となり、 V_3 は $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ であった。シスの場合は、一つの C-H 結合が C=N 結合とトランスの時に最安定となり、 V_3 は $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ であった。

N, N-ジクロロエタナミン, N, N-ジクロロ-2-プロパナミン

両分子共にN-C結合回りの内部回転により、 C_2 対称と C_1 対称の2つの安定なコンホメーションが存在した。計算からは C_1 対称のコンホメーション(図1、2)がより安定であり、そのエネルギー差は各々0.6と0.9 kcal mol⁻¹であった。最適化構造から構造パラメータ間の仮定を求め、気体電子回折のデータを解析している。

2-メチルチオフェン、2, 5-ジメチルチオフェン

以前に我々が行ったRHF/3-21G*計算では、両分子共にメチル基内の1つのC-H結合がC=C結合にシスであるコンホメーション(図3)がトランス型のコンホメーションより安定であった。この結果は基底関数のレベルを上げることや電子相関を考慮しても変わらなかった(表1、2)。

2, 5-ジメチルフラン

この分子の安定なコンホメーションは計算では2, 5-ジメチルチオフェンと同様なコンホメーションとなった(表2)。計算結果を参考に骨格部分の構造を推定し、液晶溶媒(ZLI1132)を用いた¹H-NMRより、プロトンを含む構造パラメータを決定した。

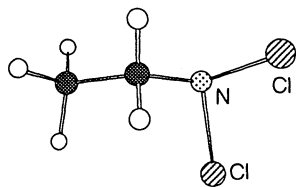


図1 N, N-ジクロロエタナミン

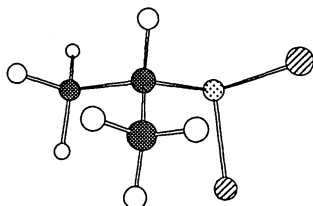


図2 N, N-ジクロロ-2-プロパナミン

表1 2-メチルチオフェン内のメチル基の内部回転ポテンシャル V_3 (kcal mol⁻¹)

計算レベル	V_3
3-21G*//3-21G*	0.8
6-31G**//6-31G**	1.0
MP2/6-31G**//6-31G**	0.6
MP3/6-31G**//6-31G**	0.7
MP4/6-31G**//6-31G**	0.6

表2 2, 5-ジメチルチオフェン、フランの相対エネルギー $\Delta E_{trans-cis}$ (kcal mol⁻¹)

計算レベル	ΔE_{t-c}	
	thiophene furan	
3-21G*//3-21G*	1.7	
6-31G**//6-31G**	2.1	2.9
6-31G(df, p)//6-31G(df, p)	2.1	
6-31++G**//6-31++G**	2.2	
MP2/6-31G**//6-31G**	1.3	
MP2/6-31G**//MP2/6-31G**	1.4	2.1
MP3/6-31G**//6-31G**	1.6	
MP3/6-31G**//MP2/6-31G**	1.6	2.4
MP4/6-31G**//MP2/6-31G**	1.5	2.2
CISD/6-31G**//MP2/6-31G**	1.8	

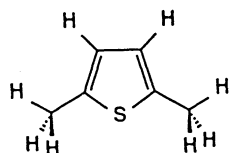


図3 2, 5-ジメチルチオフェン

イソニコチン酸メチル

以前に我々が行ったRHF/4-21G計算では、骨格構造が平面であるコンホメーションが安定であった(図4)。今回は6-31G*基底で分子構造を最適化し、この結果をもとに気体電子回折のデータを解析した。

ジエチルメチルアミン

エチル基に関する2面角の値が異なる6つのコンホメーション(図5)の中から、4つの主要なコンホメーションTT、TG、GG、TG'について6-31G**基底で構造最適化を行った。以前計算した4-21G基底による結果と比較すると(表3)、コンホメーション間のエネルギー差、存在比は基底関数に大きく依存することがわかった。

エトキシベンゼン

昨年度の4-21G基底での計算に続き、6-31G**基底による構造最適化を実行した。安定なコンホマーとして、骨格構造が平面であるコンホマーとO-C(ethyl)結合回りにエチル基が回転したゴーシュ・コンホマーが得られた(図6)。前者のコンホマーが1.8 kcal mol⁻¹後者より安定であった。

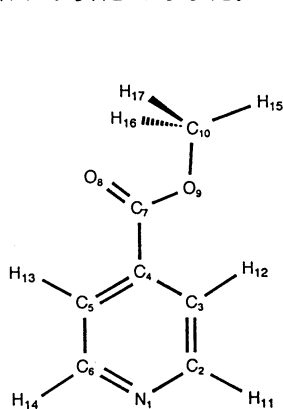


図4 イソニコチン酸メチル

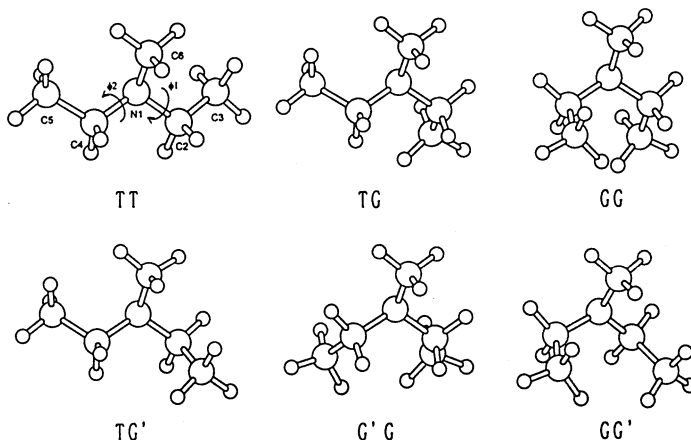


図5 ジエチルメチルアミン

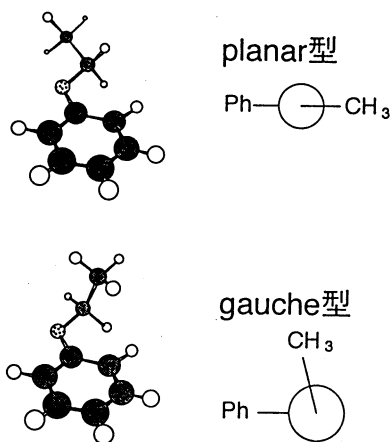


図6 エトキシベンゼン

表3 ジエチルメチルアミンの安定コンホマーの相対エネルギー ΔE (kcal mol⁻¹)と存在比X (%)

	4-21G		6-31G**	
	ΔE	X	ΔE	X
TT	0.4	11	0.0	22
TG	0.5	18	0.0	42
GG	0.2	28	0.7	14
TG'	0.0	43	0.4	22

プロピレンイミン ($\text{CH}_3\overline{\text{CHCH}_2\text{NH}}$)、N-メチルビニルアミン ($\text{CH}_3\text{NHCH}=\text{CH}_2$)

両分子のトランスとシス異性体に対して、計算から2次の力の定数を得た。プロピレンイミンのNHの反転障壁は19 kcal mol⁻¹となった。それらから、平均振幅と短縮補正の値を計算し、気体電子回折により分子構造を決定した。

4. 発表・出版実績または予定

藤原、江川、小中 J. Mol. Struct., 344, 217 (1995)

倉井、竹内、小中 J. Mol. Struct., 318, 143 (1994)

竹内、圓見、小野崎、江川、小中 J. Phys. Chem., 98, 8632 (1994)

竹内、中川、斎藤、江川、田中、小中、三橋 Int. J. Quantum Chem., 52, 1339 (1994)

井上、竹内、江川、小中 分子構造総合討論会 94年9月東京

江川、立浪、清野、久世、藤原、竹内、小中 分子構造総合討論会 94年9月東京

田辺、圓見、竹内、小中 分子構造総合討論会 94年9月東京

分	DTφ施
実	6,987
許	8,000

奇数個電子系の希土類イオンの電子状態

Electronic Structures of Rare Earth Ions with Odd Number of Electrons

伊藤 伸一 (鹿児島大情報)、^{*} 齋藤 理一郎 (電通大. 電子)

1 背景と研究目的

希土類によるルミネッセンスは温度や母材結晶への依存性が少なく、シャープなスペクトルを示す。これは4f電子の多重項間遷移によるもので、赤外から紫外部までに及ぶエネルギー領域で発光が観測されている。この特徴を利用して希土類は、半導体EL素子、蛍光灯における発光材料などに用いられている。

前年度の研究で、多重項計算には4f軌道の相対論的効果が重要であることを報告した[1, 2]。本年度は、特に昨年行なえなかった奇数個の電子を持つ希土類イオンに対して、*ab initio*法によるSOC計算を行い、多重項を求めた。本研究の目的は、4fの発光メカニズムについて調べることにある。そのため発光強度と各多重項におけるスピン多重度の関係について、考察を行なう。プログラムは分子研ライブラリーのCOLMBSを用いた。

2 計算方法

COLMBSにおけるHamiltonianは、次式で与えられる。

$$H = H_0 + H_1 = \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{|R - r_i|} + \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z_{\text{eff}}}{|R - r_i|^3} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \right\} + \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (1)$$

ここで、 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。昨年度考慮した相対論的効果は上記の Z_{eff} 及び4fの基底関数に反映される[2]。

SCF-CI法により、基底状態及び励起状態の固有多重項を求める。スピン軌道相互作用により多重項を表す量子数は J であるが、Russell-Saunders結合による各運動量の合成を行なう方法では J だけでなく L および S も有効である。そこでCIにより求められた固有多重項のスピン関数を調べ、 S の有効性について検討する。スピン軌道相互作用により、例えば Er^{3+} 基底状態($^4I_{15/2}$)について同じ J をもつ励起状態とのカップリングが存在する。

$$\Phi(g_r) = C_1 \phi(^4I_{15/2}) + C_2 \phi(^2K_{15/2}) + C_3 \phi(^2L_{15/2}) \quad (2)$$

従って4以外に2のスピン多重度をもつ成分も存在する。それぞれの成分の大きさは係数の2乗で比較する。同様に励起状態についても異なるスピン多重度の成分の割合を知ることができる。一方、イオンにおける $4f^n \rightarrow 4f^n$ を磁気双極子遷移と考えるとスピンに関する選択則は、 $\Delta S = 0$ である。これは、スピン軌道相互作用のもとでは必ずしも有効ではないと考えられているが、希土類に対して有効であるか、スピン多重度の成分を求めることにより検討を行なう。

3 結果

希土類多重項の値をTable 1.に示す。表では、相対論的補正を採り入れたHartree-Fockの計算結果[3]、実験の結果[4]も比較のためのせた。実験値は水和イオンまたはイオン結晶中のものであり、4f波動関数が孤立イオンに比べて媒質中に伸びているため各多重項の値は低くなっていると考えられる。

次にスピン多重度と振動子強度との関係をTable 2.に示す。 Er^{3+} では、基底状態の84%、第一励起状態の88%がスピン多重度4の状態である。従って主要なスピン多重度に関して $\Delta S = 0$ が成り立っている。このとき文献にある振動子強度は、 1.76×10^{-6} と報告されている。一方、 Gd^{3+} では励起状態のスピン多重度は基底状態と異なる6が約

83%を占めており、多重度8の成分はせいぜい数%である。このときの振動子強度は、主要なスピン多重度に対する $\Delta S = 1$ に対応し小さい値である。これは、スピン多重度に関する選択則が、発光強度に関して有効であると考えられることを示すものである。

本研究は、藪下 聡 (慶応大)、木村 忠正 (電通大) との共同研究である。

Table 1 スピン軌道相互作用による多重項.

RE ³⁺ Ions.	^{2S+1} L _J	Multiplet Energy (cm ⁻¹)		
		Present Results	Calculation [3]	Experiments [4]
Ce ³⁺	² F _{7/2}	2679.2	-	2300 ^{a)}
	² F _{5/2}	0.0	-	0 ^{a)}
Nd ³⁺	⁴ I _{13/2}	4576.1	4659.	4050 ^{b)}
	⁴ I _{11/2}	2208.0	2243.	2028 ^{b)}
	⁴ I _{9/2}	0.0	0.	146 ^{b)}
Gd ³⁺	⁶ P _{5/2}	42996.0	42352.	32780. ^{d)}
	⁶ P _{7/2}	42315.6	41694.	32200. ^{d)}
	⁸ S _{7/2}	0.0	0.	0.0 ^{d)}
	⁴ I _{13/2}	7126.5	7383.	6485.9 ^{e)}
Er ³⁺	⁴ I _{15/2}	0.0	0.	0. ^{e)}

Experimental observations are summarized in a figure of ref. [4]. Listed numerical data of experiments are referred to the following papers, respectively. ^{a)} Ref. [4], ^{b)} Ref. [5], ^{c)} Ref. [6] and ^{d)} Ref. [7].

Table 2. 主要なスピン多重度と振動子強度。

RE ³⁺	^{2S+1} L _J	2S + 1	ratio(%)	ΔS	Osc. Str. ($\times 10^6$)
Nd ³⁺	⁴ I _{13/2}	4	99	0	0.71 ^{a)}
	⁴ I _{11/2}	4	87	0	-
	⁴ I _{9/2}	4	84	-	-
Gd ³⁺	⁶ P _{5/2}	6	83 ^{a)}	1	0.041 ^{b)}
	⁶ P _{7/2}	6	83 ^{a)}	1	0.073 ^{b)}
	⁸ S _{7/2}	8	96	-	-
Er ³⁺	⁴ I _{13/2}	4	88	0	1.76 ^{a)}
	⁴ I _{15/2}	4	84	-	-

^{a)} The component with $2S + 1 = 8$ is 2 % at most. ^{a)} Reference [8]. ^{b)} Reference [9].

ΔS shows the difference of spin multiplicities between the ground and excited states and ratio is that of the component with $2S + 1$ in the multiplet. It is noted that different spin multiplicities from “ $2S + 1$ ” can be mixed by spin-orbit interaction.

参考文献

- [1] S. Itoh, R. Saito, T. Kimura and S. Yabushita, *J. Phys. Soc. Japan*, **62**, 2924 (1993).
- [2] S. Itoh, R. Saito, T. Kimura and S. Yabushita, *J. Phys. Soc. Japan*, **63**, 807 (1994).
- [3] Serafin Fraga, Jacek Harwowski, and K.M.S. Saxena, editors, *Handbook of Atomic Data*. Elsevier, 1976.
- [4] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.*, **2** 675 (1963).
- [5] W. T. Carnall *et.al.*, *J. Chem. Phys.*, **49** 4424 (1968).
- [6] L. G. DeShazer and G. H. Dieke, *J. Chem. Phys.*, **38** 2190 (1963).
- [7] W. T. Carnall *et.al.*, *J. Chem. Phys.*, **49** 4443 (1968).
- [8] W. T. Carnall *et.al.*, *J. Chem. Phys.*, **42** 3797 (1965).
- [9] W. T. Carnall *et.al.*, *J. Chem. Phys.*, **49** 4412 (1968).
- [10] S. Itoh, “Multiplet Structure Calculations for Rare Earth Ions”, Proceeding of The 7th International Symposium on the Science and Technology of Light Sources, printing.
- [11] 伊藤 伸一, 斎藤理一郎, 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
- [12] 伊藤 伸一, 斎藤理一郎, 木村忠正, 藪下 聡 分子軌道法による Tm³⁺ の多重項の計算, 日本物理学会 (1993年3月) 東北大学

分	DU5	施
実	109,153	
許	168,000	

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, 山子 茂, 中村 正治, 森 聖治 (東工大)

1. 研究目的・内容

本年度の研究は, *ab initio*法計算によって, 有機合成反応における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た. 我々の実験グループは, 数年前から配位性官能基を有する塩化アリルへの有機金属試薬による S_N2 反応に関して研究を行ない, 100%のジアステレオ選択性を達成するような有機銅-亜鉛複合試薬を開発し, 立体選択性の発現に際して金属へのキレーションが必須でないことを明らかにした. 我々自身が得た実験事実から, 我々はキレーション制御の反応に関して興味を持ち, 実験例の多いアルコキシカルボニル化合物への有機マグネシウム試薬の付加反応経路, 立体選択性, 反応速度について理論的な検討を行なったのでその結果について主に報告する.

2, 3. 研究方法及び成果

(1) キレーション制御の有機マグネシウム試薬によるカルボニル化合物への付加反応. 配位性官能基を有するカルボニル化合物への有機金属試薬による求核付加反応は有機合成化学上重要な反応である. α -アルコキシカルボニル化合物への付加反応では一般に高い立体選択性が発現する. 付加反応生成物の相対立体化学の発現機構に関する説明としてキレーションモデルが広く受け入れられてきたが, キレーションモデルはこれまで生成物の立体化学に基づいて経験的に検証されてきたのみであった. 最近反応速度に関する研究が報告され, 生成物の立体選択性とキレーションによる反応の加速との間には正の相関関係があるという仮説が提唱されている. 選択性が高い反応はキレーション経路であるとする一方, 選択性の低い場合はキレーションを伴わず付加反応が進行するのではないかという議論が多くなされてきたが根拠はない. キレーション制御の付加反応に関する実験的検討は現在まで数多く行なわれてきているが, 付加反応の経路に関する詳細な検討は実験的に極めて困難である. そこで本研究では*ab initio*分子軌道法 (Gaussian 92プログラムを使用) を用いてキレーション経路の反応経路を検討した. Me_2Mg の α -メトキシケトンへの付加反応をモデルとして, キレーションを含む錯体 α CPLX, そのキレーションを保った4中心型遷移状態 α TS, 生成物 α PRDを求めた.

得られた構造を図1に示す。α-メトキシケトンへの付加の活性化エンタルピー(0 K)は8.9 kcal/molで、溶媒モデルの水を1分子配位したMe₂Mgのアセトンに対する付加の活性化エンタルピー10.5 kcal/molに比べて低い。すなわちキレーション経由の反応は、キレーションを伴わない反応に比べて速い反応速度で進行することを示している。

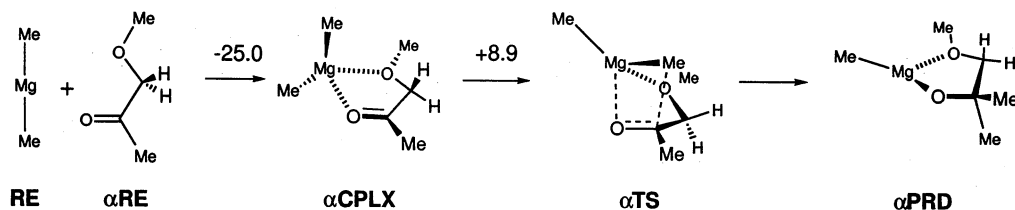


図1 α-メトキシケトンへのMe₂Mgの付加反応(MP2(FC)/6-31+G**/HF/6-31G*+ZPE)。矢印のそばに記した数値は絶対零度でのエンタルピー変化を示し単位はkcal/mol。

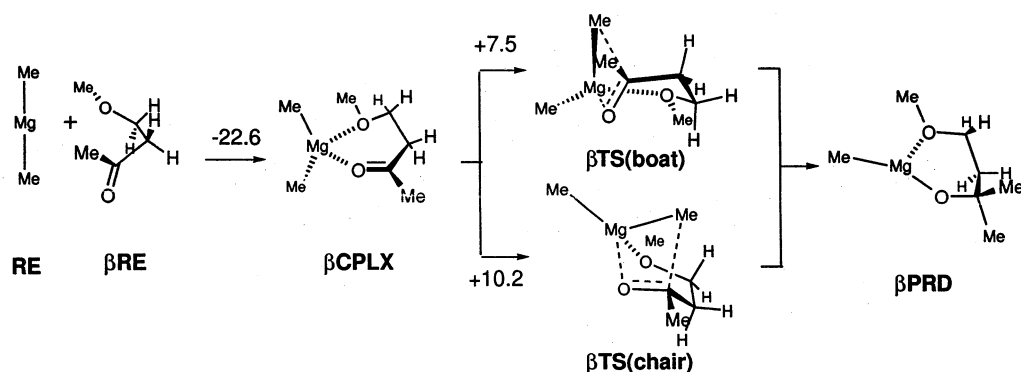


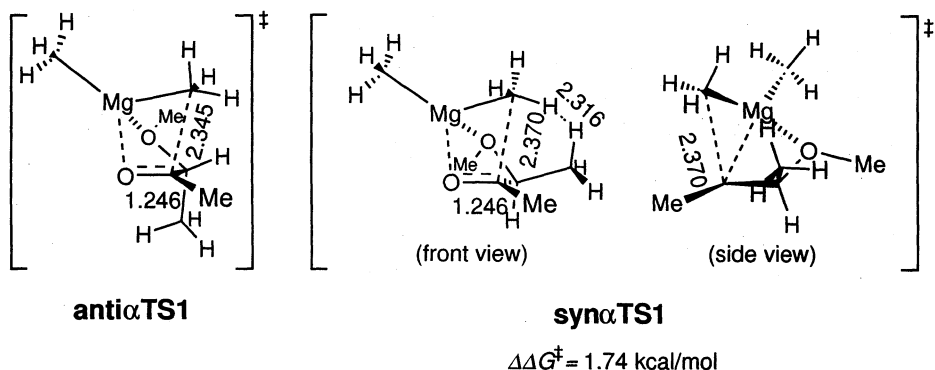
図2 β-メトキシケトンへのMe₂Mgの付加反応(MP2(FC)/6-31+G**/HF/6-31G*+ZPE)。

一方、β-メトキシケトンへの付加の遷移状態には、基質とMgを含む6員環に関して舟形βTS(boat)と椅子形βTS(chair)の2種類のキレートが存在することが初めて明らかとなった(図2)。反応は椅子型に比べてエネルギー的により安定な舟形構造を経て進行すると考えられる。α、β-メトキシアルデヒドへの付加反応の錯体、遷移状態、生成物の構造も対応するケトンと同様であった。さらに固有反応座標解析を行った結果、一旦キレートを形成すれば生成物に至るまで常にキレーションを保って付加反応が進行していることを初めて明らかにした。

次に、Me₂Mgのメトキシカルボニル化合物に対する付加反応で発現する立体化学的問題を検討するため、α-メチル-α-メトキシケトンまたはアルデヒドへの付加反応に

おけるジアステレオメリックな遷移状態をそれぞれ2種類求めた(図3)。

α -Methyl- α -methoxy Ketone



α -Methyl- α -methoxy Aldehyde

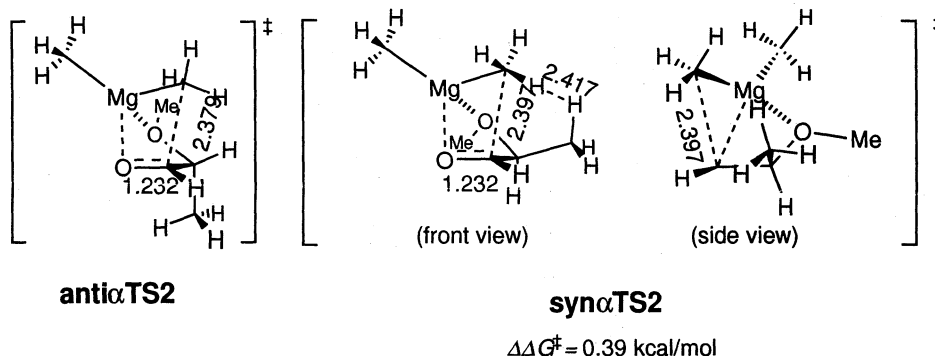


図3 α 位に不斉点を有する α -メトキシカルボニル化合物への Me_2Mg の付加反応で発現する立体選択性。(HF/6-31G*//HF/6-31G*+ZPE)

α -メチル- α -メトキシケトンへの付加では、異なる2種類のジアステレオメリックな遷移状態におけるGibbs自由エネルギーの差が1.7 kcal/mol (HF/6-31G*//HF/6-31G*)なのに対し、アルデヒドでは0.39 kcal/molと差がほとんど現れなかった。これらの結果は、 α -アルコキシケトンへの付加で高い立体選択性が発現するのに対し、アルデヒドへの付加ではキレーションを経由しても選択性が発現しないことを示しており、実験結果に一致する。アルデヒドへの付加で発現する立体選択性が低い理由として、ケトンへの付加に比べ遷移状態が早いために、 α 位の置換基との立体反発が緩和されることが挙げられる。一方、 β -メチル- β -メトキシカルボニル化合物の付加で発現する立体選択性は反応経

路の立体配座に依存することが明らかとなった。すなわち、椅子型遷移状態を経由すれば立体選択性の発現が予想されるのに対し、椅子型に比べ安定な舟型遷移状態を経由すれば立体選択性が発現しないことを見出した。

計算では α -アルコキシ体への付加反応に比べて β -アルコキシ体への付加反応の方が低い活性化エネルギーを伴うという結果が得られた(図1, 2を参照)。付加の活性化エネルギーに関するこの傾向は、溶媒の極性効果をOnsagerモデルで記述したSCRF法による計算でも変わらない。すなわち計算はTHF中での加速効果の実験と異なる結果を与える。キレート錯体の濃度がTHF中では非常に薄く、かつキレート錯体の形成過程においてアルコキシ酸素の配位がカルボニル酸素の配位に先行するなどの知見を考慮すると、キレーション制御の付加反応速度に対するTHFからの金属の脱溶媒和の効果が重要であることを示している。

以上の結果から、キレーション制御のカルボニル化合物への付加反応において、キレート錯体を一旦形成すればキレーションを保って付加が進行することが明らかとなった。また序論に述べたような従来のキレーション経由の反応に関する常識とは異なり、キレーションによる加速効果とキレーション制御で発現する立体選択性とは一般に無関係であることを示した。

(2) アリル金属試薬のオレフィン類への付加反応。アリル亜鉛試薬の付加反応においてアルキニル金属への付加反応がオレフィンに比べ速やかに起こるという実験事実注目し検討を行なった結果、2つの金属が会合体を形成することにより遷移状態を安定化することを見いだしており現在検討中である。また、我々が実験的検討を行なったアルコキシアリル亜鉛試薬のシクロプロペノンアセタールへの付加では高いレジオ、及びジアステレオ選択性が発現する。この原因に関して付加の遷移状態を求めることによる検討も現在行なっている。

4. 発表, 出版実績または予定

中村, 中村, 古賀, 諸熊, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* 90, 1789 (1994)

森, 中村, 中村, 古賀, 諸熊, *J. Am. Chem. Soc.* 印刷中.

森, 中村, 中村, 古賀, 諸熊, 日本化学会第67春季年会, 94年3月東京

諸熊, 中村, 中村, Musaev, 古賀, The207th ACS National Meetings, 94年5月San Diego

森, 中村, 中村, 古賀, 諸熊, 第41回有機金属討論会, 94年10月堺

久保田, 森, 中村, 日本化学会第69春季年会, 95年3月京都.

分	DU6 施
実	34,501
許	35,600

表面・薄膜・クラスターの電子状態と構造安定性

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

近年の新物質加工技術の進歩は、様々な機能をもつ新物質群を生み、それが新しい物理を生むという経路を確立しつつある。特に超周期構造物質、大きなマイクロクラスター等に於いては興味深い実験・理論研究の結果が得られつつある。本年度の研究では特に金属クラスターの分裂の問題を取り上げた。

2. 研究方法・計算方法

計算方法は以下の2つの方法である。

i) 殻補正の方法

殻補正の方法は原子核の分裂で用いられてきた方法である。我々はこれを金属クラスターの分裂の問題に応用してきた。この方法では全エネルギーを金属クラスターを液滴とみなした時の古典的なエネルギー（液滴エネルギー）と価電子が殻構造をもつことに対する量子論的な補正（殻補正のエネルギー）との和としてあらわす。古典的な液滴のエネルギーは体積エネルギー、表面エネルギー、静電エネルギーの和としてあらわし、殻補正のエネルギーは、価電子に対する一電子モデルポテンシャルを用い、平均的なフェルミ準位とHOMO準位の差によるエネルギー差としてもとめる。この方法は原子核の分裂の問題では定量的に一番信頼できる分裂の閾値をあたえる。c

この計算のために、軸対称壁内の自由電子のエネルギー準位を求めるプログラムと軸対称金属液滴の静電ポテンシャルを求めるプログラムを作成した。

ii) ジェリウム模型

金属中の価電子は、イオン芯を一樣な正電荷のバックグラウンドに置き換えたジェリウム模型でよく記述できることが知られている。我々は金属クラスターの分裂をジェリウム模型をつかって計算した。密度汎関数法を用い、コーン・シャーム方程式を局所スピン密度汎関数近似を使ってといた。計算プログラムはDVR(Discrete variable representation)法によりコーン・シャーム方程式の固有値問題を解くプログラムを作成した。

3. 研究成果

我々は $Ag_{23}^{2+} \rightarrow Ag_{12}^{2+} + Ag_{11}^{+}$ の分裂についてしらべた。図1にパラメーターC, Bを変えたときの液滴の形を示してある。このパラメーター空間での殻補正の方法による全エネルギーは図2のようになる。

我々はさらに図2にしめされている経路1および経路2に沿ってジェリウム模型による計算を行った。

経路1に沿った金属クラスターの変形と全エネルギーの変化が図3に示してある。金属クラスターは2つのプロレートに近いクラスターに分裂する。図4に経路2に沿った金属クラスターの変形と全エネルギーの変化が示してある。この場合、金属クラスターは2つのオブレートに近いクラスターに分裂する。

生成物の形により生成物のスピン多重度が異なることが見いだされた。図5に経路1にそって分裂した生成物に軌道エネルギーが示してある。この場合生成物は Ag_{12}^{+} ($S=1/2$) と Ag_{11}^{+} ($S=0$) である。図6に経路1にそって分裂した生成物に軌道エネルギーが示してある。この場合生成物は Ag_{12}^{+} ($S=3/2$) と Ag_{11}^{+} ($S=1$) である。ここでは金属クラスターの形が結晶場のような働きをして、生成物のスピン多重度を変えている。スピン多重度の違う生成物の生成量比を実験で得ることにより、分裂経路に関する知見が得られることが予想される。

4. 出版実績

小泉、菅野 Phys. Rev. A 51, R886 (1995)

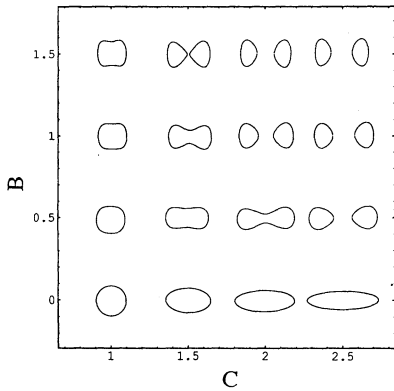


FIG. 1. Shapes of the background jellium at various values of B and C for $\text{Ag}_{23}^{2+} \rightarrow \text{Ag}_{12}^{+} + \text{Ag}_{11}^{+}$ ($\alpha=0.0116$).

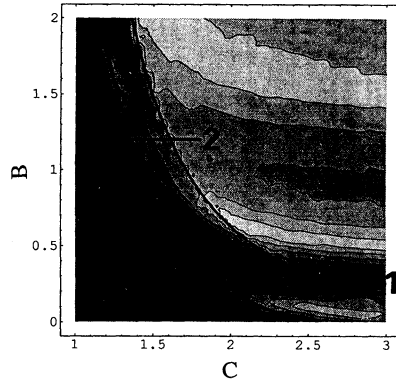


FIG. 2. Contour plot of the total energy for $\text{Ag}_{23}^{2+} \rightarrow \text{Ag}_{12}^{+} + \text{Ag}_{11}^{+}$ by the shell correction method. The zero of the energy is the liquid drop energy at $C=1, B=0$. The contours are from 1 to 9 eV with a spacing of 1 eV. The gray levels of the shading run from black to white with increasing energy. The lines denoted by 1 and 2 are path 1, $B=0.5(C-1), 1 \leq C \leq 1.5$ and $B=0.25, 1.5 \leq C \leq 3$; and path 2, $B=6(C-1), 1 \leq C \leq 1.2$ and $B=1.2, 1.2 \leq C \leq 1.75$, respectively. The solid curve is the fission line.

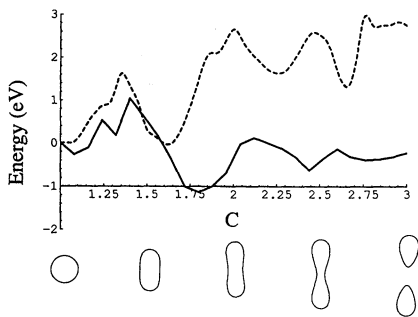


FIG. 3. The total energy along path 1 by the jellium model (solid line) and by the shell correction method (dashed line). The shapes are at $C=1, 1.5, 2, 2.5$, and 3 .

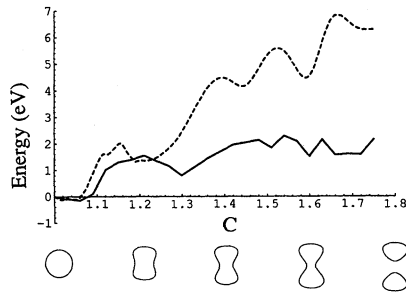


FIG. 4. The total energy along path 2 by the jellium model (solid line) and by the shell correction method (dashed line). The shapes are at $C=1, 1.2, 1.4, 1.6$, and 1.8 .

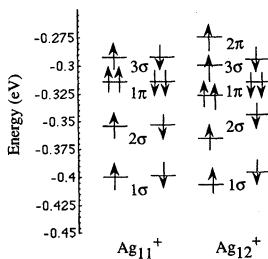


FIG. 5. The orbital energies of Ag_{11}^{+} and Ag_{12}^{+} at $C=2.76$ along path 1.

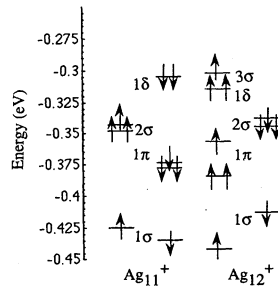


FIG. 6. The orbital energies of Ag_{11}^{+} and Ag_{12}^{+} at $C=1.66$ along path 2.

分 D U 7 施

実 40,257

許 40,000

Theoretical Studies on Thermal Chemical Reactions and Photochemical Reactions.

○ 齊藤 昊、田林 清彦、高橋 修、岡田 和正、永岡 栄吾、小田 明生、蟬川 公司、藤村 志佳男、赤尾 宗典、田中 誠二、中島 祐子（広島大・理）

1. 研究目的・内容

気相反応における分子内動力学の問題は実験的にも理論的にも注目を浴びている。たいの化学反応はエネルギーが反応座標のモードに流れ込む事により反応が起こるとされているが、このエネルギー移動は反応には直接関与しない不特定の他のモードを経由するものと理解されている。これまでにこのような気相反応の反応速度論的記述にRRKM理論が大きな成果を上げているが、この理論も反応に先だて分子内でエネルギーがすべての振動モード内に広く分配されるという仮定の基に成り立っている。しかし最近ではエネルギーのランダムな分配を伴わないと思われる反応も数多く報告されるようになった。

その一方で我々の研究室で過去に行ったギ酸分子の分解反応の研究では、分解反応に2つの経路があり、分子が持つ初期エネルギーが反応の分岐比に影響を及ぼす事を示した。そのためギ酸分子の反応には何らかのモード選択性が存在すると思われる。本研究ではギ酸の単分子反応に対してトラジェクトリー計算を行い、その初期エネルギーの反応への影響に対する理論的な考察を試みた。ギ酸分子には2つの構造異性体が存在するが、今回はtrans-ギ酸の反応を計算した。

2. 研究方法・計算方法

古典的軌跡計算を行うときに通常用いられる方法は、まず定常点での分子の構造やエネルギーを計算し、実験データあるいはab-initio計算の結果を基にしてその反応のポテンシャル面を求め、それを解析的な関数で近似して、その面上で運動方程式を解くというものであるが、計算する分子の数の増加と共に計算に多大の労力を費やす事になる。そこで今回はMOPACのAM1法によるエネルギー勾配法を使って軌道計算を行った。

トラジェクトリー計算を行うときに重要な事は適切な初期状態を決定する事、すなわち反応に際して位相空間の代表点をうまくサンプリングする必要がある。初期状態の決定はモードエネルギーを定義するために基準モード振動数を使った。まず基準振動解析を行い、えられた各基準モードに零点エネルギーを加えた後に、加えたエネルギーをランダムに分配し、その後各基準モードに任意のエネルギーを加えた。構造は0.1fsごとに記録し、トラジェクトリーの全計算時間は0.5psである。

3. 研究成果

MOPAC/AM1法で計算したギ酸分子の基準振動数をGaussianのMP2/3-21G法で得た値とともにTable1に示す。基準振動モードを調べてみると ν_4 のモードはOCHの変角に対応しており、このモードが反応に寄与する度合いが大きいと考えられる。そのため本研究ではギ酸分子の様々な初期状態に対して、また様々な基準振動モードにエネルギーを与えパワースペク

Table 1 Comparison of Normal-Mode Frequencies^{a)}

	MOPAC	MP2/3-21G
ν_1	407.0	458.1
ν_2	621.5	646.4
ν_3	976.0	1064.2
ν_4	1305.4	1087.7
ν_5	1380.2	1227.3
ν_6	1450.0	1493.8
ν_7	2052.2	1756.7
ν_8	3148.4	3010.7
ν_9	3481.2	3541.6

^{a)}Units are cm^{-1}

トルを計算しているが、以下では、 ν_4 にエネルギーを加えた場合のみについて報告する。

位相空間中における古典的な初期状態の分布を擬似的に表すために20の古典的トラジェクトリー集合を用いた。特に加えるエネルギーが小さいときほど現れる特徴として、パワースペクトルの中にはっきりとした構造が存在する。ほぼ10個のトラジェクトリーを越えると、結果的なスペクトルは計算するトラジェクトリーの数に敏感に反映されなくなる。

零点エネルギーで振動している状態のギ酸分子のパワースペクトルをFig. 2に示す。このエネルギーではピークは幾分ブロードになってはいるが、スペクトルははっきりとした特徴を保持している事がわかる。Fig. 3は点エネルギーを加えた後に他に ν_4 のモードに46.6kcal/molのエネルギーを過剰に加えた場合のパワースペクトルである。46.6kcal/molというエネルギーはギ酸分子が分解する際の反応障壁に相当する。このエネルギーではC-H伸縮モードがシフトしたり、また混ざり合ったモードも存在するが基本的にはスペクトルは十分に識別できる状態にある。

この結果より反応を起こすのに十分なエネルギーを持っている状態でもスペクトルのモードはシャープなラインを持っている事からギ酸分子の反応障壁付近での分子内のエネルギー移動はかなりモード選択的に進んでいるものと思われる。今回解析に用いたパワースペクトルでは定量的な議論をする事はできないが、ギ酸分子のエネルギー移動の研究について有力なアイテムとなった。

4. 発表・出版実績または予定

齊藤、赤尾 平成5年度衝撃波シンポジウム、1994年1月、千葉

藤村、高橋、田林、齊藤 日本化学会第67春期年会、1994年3月、東京

岡田、齊藤 第10回化学反応討論会、1994年6月、東京

下村、赤尾、田林、齊藤、河野、大橋、正畠 第10回化学反応討論会、1994年6月、東京

外輪、高橋、齊藤、山本 第10回化学反応討論会、1994年6月、東京

田中、齊藤 第10回化学反応討論会、1994年6月、東京

中島、齊藤 第10回化学反応討論会、1994年6月、東京

井上、田林、齊藤 日本化学会中国四国支部、同九州支部合同大会、1994年11月、福岡

泊口、齊藤 日本化学会中国四国支部、同九州支部合同大会、1994年11月、福岡

岡田、杉本、齊藤 *Chem. Phys.*, **189**, 629 (1994)

岡田、齊藤 *J. phys. Chem.*, 投稿中

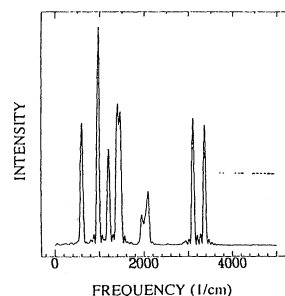


Fig. 2 Composite power spectrum for HCOOH vibrating at the zero-point energy (21.5 kcal/mol)

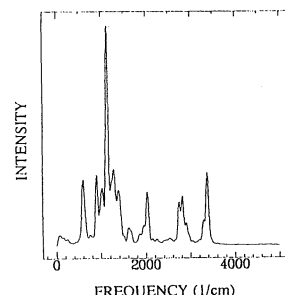


Fig. 3 Composite power spectrum for HCOOH vibrating at with 68.1 kcal/mol total energy

分 DV3 施
実 5,377
許 18,000

層状遷移金属酸化物の層間分子配置

Site Analysis of Interstitial Molecules in Layered Transition Metal Oxides

○岡与志男（京大総合人間）、八尾 健（京大工）

1. 研究目的・内容

層状構造をもつバナジウム酸化物系について申請者らは一連の化合物合成と結晶構造解析を行ってきた。その結果、ホストが類似の層構造であっても層間に配置するゲストの金属イオンの量や水合度が金属イオン種（特に荷電状態）によって系統的に変化していることが明らかになってきた。また同じゲストの金属イオンについても水合度によって層間距離が不連続に変化する。このことから金属イオンに加え水分子も安定配置が決まっており、その占有率によって結晶相間の転移が起これると考えられる。しかし申請者らが従来から行ってきた一連の層状複合バナジウム酸化物のX線リートベルト解析では、試料の強い配向性のため層間分子の配置については積層方向（z方向）の構造しか得られず、3次元的な層間分子配置は決まらなかった。本研究では、酸化バナジウムの積層構造の層間で金属イオンと水分子の安定位置を分子軌道法を使ったシミュレーションによって解析し、層間原子位置や水合度による層間距離の不連続変化について明らかにする。さらに、この結果から層構造が与えられたときのゲスト分子の層間配置の予測が可能であると考えられる。

2. 研究方法・計算方法

粉末X線リートベルト解析で明らかにした層状酸化バナジウムの層構造からホストの構造モデルを作製する。層間金属イオン位置については、ある程度従来の単結晶構造解析の報告を参考にして決める。水分子と金属イオンの可能な配置構造についてポテンシャルを分子軌道法を用いて計算し、最も安定な配置を求める。得られた構造モデルと層間分子配置について、粉末X線リートベルト解析及びXAFS解析の結果に還元し、構造を精密化する。さらに、分子動力学シミュレーションを行い、インターカレーション等層間分子の動的な反応メカニズムを検討する。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計算機利用を行う。

3. 中止理由

1994年度の計算機利用は以下に述べる経過と理由によって行わなかった。

粉末X線リートベルト解析からえられた構造を基にしてアルカリ金属イオンを含む層状酸化バナジウムの数値モデルを作製した。具体的には、バナジウムイオンとそれに結合し格子形成と層間に向かう酸化物イオンで層を形成し、層間の中央にアルカリ金属イオンを配置した構造モデルを作製した。モデル終端の酸化物イオンには水素イオンを結合させた。このモデルを用いてワークステーションでDV-X α 法による計算を予備的に行った。このときにはV-Oの距離と結合角および層間距離を固定した。結果としては、アルカリ金属イオンが層間の中央に位置するときにエネルギーが最小となり、実験結果と一致した。しかし、この単純なモデルではホスト層の層間に向かう酸化物イオンの位置の変化が考慮されておらず。さらに水和相においては多数の水分子を導入しなければならない。これらを含めて計算を行うためには、多数の原子からなる大きなモデルを構築する必要がある。モデルに含まれる原子数が増加すると計算が不可能になるおそれがあるため、原子数の増加を極力抑えながら、しかも実際の状態を与えるモデルを構築する必要がある。この条件を満足するモデルの構築は非常に複雑かつ困難であり、その作業に現在も時間を費やしている。従って、1994年度は計算機利用を実施せず、当分の間適当なモデル作製を継続することにした。

4. 発表・出版実績または予定

なし

分 DV5 施
実 17,669
許 16,000

分子集合体の構造化学

Structural Chemistry of Molecular Assemblies

○吉田 弘（広島大理），里中俊英（広島大理）

1. 研究目的・内容

本プロジェクトでは，オキシエチレン系非イオン界面活性剤関連化合物を中心として，その孤立状態（アルゴンマトリックス中，希薄四塩化炭素溶液中）や分子集合体形成時（液体状態，水溶液中）での分子構造について，非経験的分子軌道法と振動分光法を併用して研究を行ってきた。平成6年度では，以下に示す研究を重点的に行った。

- 1) 1,2-ジメトキシエタンの非経験的分子振動力場の基底関数依存性
- 2) 非経験的分子軌道法と振動分光法を併用した2-メチルチオエタノールの分子内および分子間相互作用に関する研究

2. 研究方法・計算方法

非経験的分子軌道計算は，GAUSSIAN92（分子研ライブラリ）を用いて行った（使用した基底関数系等については「研究成果」参照）。そして，得られた最適化構造と力の定数を用いて各化合物の基準振動解析を行い，様々な状態における実測の振動スペクトルを帰属した。基準振動解析はGAUSSIAN92により計算された直交座標表現の力の定数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力の定数に変換した後，スケールを行い計算した。

3. 研究成果

- 1) 1,2-ジメトキシエタンの非経験的分子振動力場の基底関数依存性

非経験的分子軌道法を併用した基準振動解析は広く利用されている。しかし，その計算により得られた分子力場の精度が基底関数の違いによりどのように変化するかはあまり知られていない。そこで本研究では，モデル化合物として1,2-ジメトキシエタンを選び非経験的分子振動力場の基底関数依存性を検討した。計算はGAUSSIAN92を用い，制限Hartree-Fock法により6-311G**を基底関数として，マトリックス中や液体状態において存在が確認されている4種のコンホマー（TTT,

表1 1,2-ジメトキシエタンの相対エネルギー

コンホマー	エネルギー (kcal mol ⁻¹)	
	6-311G**	6-31G ^{a)}
TTT	0.00	0.00
TGT	1.32	2.62
TGG'	1.46	1.44
TTG	1.93	1.89

a)H.Yoshida et al., Chem.Phys.Lett.,196,601(1992)

TGT, TGG', TTG) について行った。その結果を以前当研究室で行われた6-31Gを基底関数として用いた結果と比較した。表1よりエネルギーは基底関数に大きく依存していることがわかる。しかし、スケール法を用いた基準振動解析によるTGT形の計算波数値と実測波数値の比の分布は、いずれの基底関数を用いた場合においても分散はほぼ等しくなっており、基底関数を拡大したことによる計算波数値の大きな改善はみられなかった。

2) 非経験的分子軌道法と振動分光法を併用した2-メチルチオエタノールの分子内および分子間相互作用に関する研究

酸素原子に挟まれたC-C軸まわりのコンホメーション安定性は構造化学的に興味深く広範に研究がなされている。しかし、酸素以外のヘテロ原子に置き換わった系についての研究は少ない。本研究では硫黄原子を含む2-メチルチオエタノール(MTE) $\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ について非経験的分子軌道法と振動分光法により分子内・分子間相互作用に関する研究を行い、2-メトキシエタノール(ME) $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ で得られた結果と比較した。6-31Gならびに6-31G**を基底関数として用いた非経験的分子軌道計算の結果より、MEのCO-CC軸まわりはトランス形が安定であるのに対してMTEのCS-CC軸まわりはゴーシュ形が安定であることがわかった。また、両者とも分子内水素結合の形成に有利なコンホマーが安定であることが明らかになった。分子内・分子間相互作用に関する知見を得るためにMTEとMEの四塩化炭素溶液のO-H伸縮振動領域における赤外スペクトルを調べた(図1)。両者とも濃度の減少に伴い、分子間水素結合に帰属される 3400cm^{-1} 付近のブロードなバンドが高波数側へシフトし強度が減少するが、MTEでは低濃度においても 3540cm^{-1} 付近にバンドが残る。これは安定な二量体が形成されているためと考えられる。

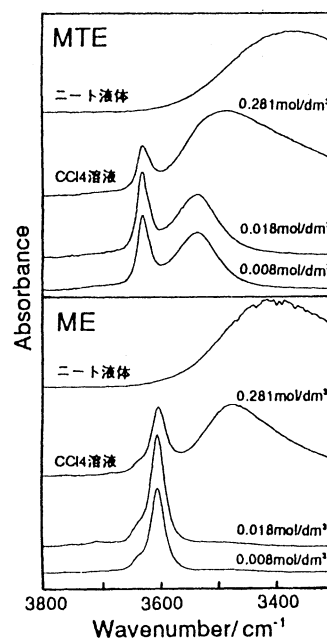


図1 MTEとMEの四塩化炭素溶液の赤外スペクトル

4. 発表・出版実績または予定

- 吉田, 瀧川, 金子, 松浦 J. Mol. Struct., 311, 205(1994).
 大野, 吉田, 渡辺, 藤田, 松浦 J. Phys. Chem., 98, 6924(1994).
 大野, 寺田, 吉田, 松浦 第14回国際ラマン分光学会議, 94年8月香港
 吉田, 金子, 里中, 谷, 松浦 第14回国際ラマン分光学会議, 94年8月香港
 里中, 村瀬, 吉田, 大野, 松浦 分子構造総合討論会, 94年9月東京
 大野, 阿部, 正時, 吉田, 松浦 日本化学会第69春季年会, 95年3月京都
 吉田, 御堂, 松浦 日本化学会第69春季年会, 95年3月京都
 富倉, 吉田, 永原, 大野, 松浦 日本化学会第69春季年会, 95年3月京都
 正時, 吉田, 大野, 松浦 日本化学会第69春季年会, 95年3月京都

アルミニウムにおける水素の拡散と脱離

分	DW3	施
実	8,722	
許	12,800	

Hydrogen diffusion and desorption 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>

我々はこれまでアルミニウム中の水素の拡散・脱離挙動について、熱放出法を用いて調べてきた。特に今回、アルミニウム中の水素の拡散に及ぼす溶質原子の影響を調べるため、Al-1000at.ppmSi 及び Al-1000at.ppmMg 希薄合金を用いた測定を行った。その結果、Si及びMg原子はアルミニウム中において水素に対して弱い捕獲中心として働くことを示唆する結果が得られている。そこで溶質原子-水素の結合性を評価するために分子軌道法を用いたモデル計算を行った。

一方、アルミニウムの清浄表面に吸着した水素原子は加熱に伴って脱離するが、そこでは他の金属とは異なり、表面の水素濃度が増加するにつれて脱離がより高温側で起こることが知られている。これは0次脱離と呼ばれているがその機構の詳細は未だ充分解明されていない。これに対しても分子軌道法によってアルミニウム表面の水素吸着に関する計算を行った。

<研究・計算方法>

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拡張ヒュッケルのレベルで行った。この時電荷の移動を考慮するためにSelf Consistent Charge (SCC) Iteration を行った。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。

1) アルミニウム中の溶質原子と水素の結合エネルギーの評価

アルミニウム中の溶質原子と水素の結合エネルギーの評価に対するモデルとしては、中心原子に対して第10隣接原子までを考慮した201個の原子を含むクラスターモデルを用いて行った。このとき溶質原子M (Si, Mg) と水素原子との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計算した。ここでEは系の全エネルギーである。

$$E_b = - [\{ E(A1200/M/H) + E(A1201) \} - \{ E(A1200/M) + E(A1201/H) \}]$$

また、水素原子は中心原子(溶質原子)の近傍の八面体格子間位置(O_hサイト)に置かれた。

2) アルミニウム表面における水素の吸着

アルミニウム表面-水素系のモデルとしてはAl(111)面を仮定してAl₁₂₂(第1層14個+第2層8個)+H_n(n=1~4)を用いた。結合エネルギーは1)と同様にして次式を用いて評価した。

$$E_b = - [E(A122/H_n) - E(A122) - nE(H)] / n$$

<結果>

1) アルミニウム中の溶質原子と水素の結合エネルギーの評価

結合エネルギーは水素原子が中心(溶質)原子近傍のO_hサイトにおかれた場合について求められた。その結果を図1に示す。Si-HについてはSiに最も近い第1隣接O_hサイトで結合性($E_b=0.12\text{eV}$)を示した。一方、Mg-Hでは、第1隣接O_hサイトでは逆に斥力が働き、第2隣接O_hサイトで結合性($E_b=0.08\text{eV}$)を示した。また、両系とも第3隣接O_hサイト以遠ではほとんど相互作用は見られなかった。この結果はアルミニウム中のSi, Mg原子が水素原子の拡散に対する弱

い捕獲中心として働くという実験結果を支持している。この傾向は、捕獲中心を考慮した拡散方程式から得られた値($E_b=0.17\text{eV}$)とも定性的に良く一致している。また、図1に見られるようにSi-HとMg-Hではその捕獲サイトが異なることが示唆された。これについては現在解析中である。

2) アルミニウム表面における水素の吸着

A 1 (1 1 1) 表面での水素の吸着サイトを調べるため表面の単位セル中にメッシュを切り各点でのエネルギーを表面からの距離を変えて計算した。各点に置いて得られた極小エネルギーと格子の並進対称性($\vec{R}=\vec{r}_i+n\vec{a}_1+m\vec{a}_2$)を用いて得られたポテンシャルマップを図2に示す。最も安定な吸着サイトは ontop サイトでありその時の結合エネルギーは 2.44eV であった。また、hollow サイトやbridge サイトでは結合エネルギーは $0.7\sim 0.9\text{eV}$ と小さく、A 1 (1 1 1) 面上での水素原子の拡散は遅いことが予想される。これはまたアルミニウムに対する水素の透過(侵入)性の低さにも対応していると考えられる。

一方、表面の水素密度が増加した場合について、図2中の1~4のA 1上に順次水素原子を吸着させた場合の水素原子1個あたりの結合エネルギーを求めた。その時の E_b の変化を図3に示す。これからわかるように、隣り合った水素原子が増加するにつれて E_b が増加している。これは表面水素濃度が高くなるほど水素が脱離しにくくなる(より高温で脱離する)ことを示しており、実験事実と一致する。この時結合距離も順次短くなる。軌道解析の結果、この結合エネルギーの増加は水素が結合したアルミニウム原子間の不安定化に起因していることがわかった。つまり、図4に示されるように、隣り合ったAl-H対のAl-Al間に広がりを持つ軌道は反結合的であり、逆にAl-H間に広がりを持つ軌道は結合的であった。従ってAl-H対の隣接によって不安定化したAl-Al間からAl-H結合へ電子が流れ込みAl-Hの結合をより強くしていると考えられる。さらにこの時、水素が結合したアルミニウム原子とそれに隣接した(下層を含む)、水素が結合していないアルミニウム原子との結合も弱められる。Al-H系の0次脱離の実験において、水素は水素化アルミニウムの形で脱離する可能性も指摘されており、今回の結果はそれを支持している。

<発表・出版実績または予定>

山崎、林、橋本 日本物理学会秋季年会 1994年 9月 静岡
林 J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A (投稿中)

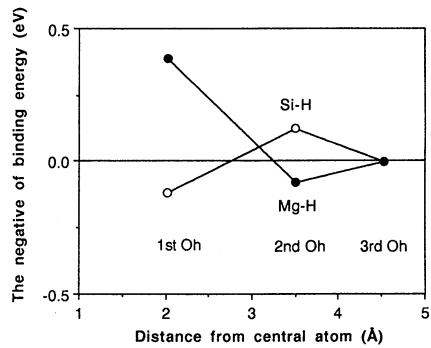


図1

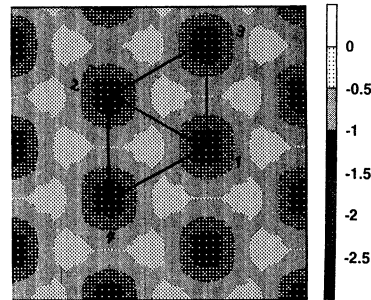


図2

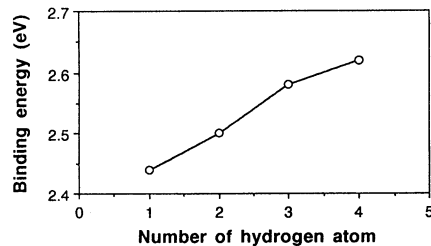


図3

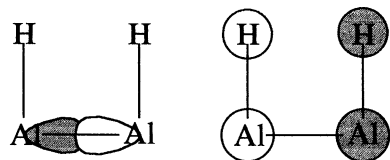


図4

分	DW5 施
実	28,344
許	28,400

Theoretical Studies on the Chemical Dynamics
Processes of Excited Molecules

○山下晃一（東大・工・応用化学）、江原正博（基礎化学研）

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、反応性を発現しうる。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) IHI^- の光脱離スペクトルと遷移状態分光、(2) H_3^- の光脱離過程の遷移状態分光、(3) オゾン分子の励起三重項状態のポテンシャル面、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) IHI^- の光脱離スペクトルと遷移状態分光

$\text{I} + \text{HI} \rightarrow \text{IH} + \text{I}$ の水素交換反応では、遷移状態領域に共鳴散乱状態が形成され、 IHI^- の光脱離スペクトルに鋭いピークが観測されている。そこで本研究は、 IHI^- の基底、及び励起状態のポテンシャル曲面 (PES) を *ab initio* 計算により決定し、波束法により光脱離スペクトルを理論的に考察した。 IHI^- 分子は直線状であるので、 $\text{I} + \text{HI} \rightarrow \text{IH} + \text{I}$ を共線的反応として PES を計算した。方法は CASSCF, MRCI で水素の基底には valence triple zeta を用い、3つの *p* 型分極関数と *d* 軌道関数を1つ加えた。またヨウ素の基底は、Hay-Watt の Effective Core Potential (ECP) に *s*, *p* diffuse 関数、3つの *d* 型分極関数 (0.12, 0.30, 0.75)、*f* 軌道関数 (0.36) を加えた。 $^2\Sigma$ と2つの $^2\Pi$ の3状態のウエイトを等しくした CASSCF (15 電子 / 9 軌道) 計算を行い、 $^2\Sigma$, $^2\Pi$ の MRCI 計算を行った。さらにエネルギー値について Davidson の補正を行った。以上求めた PES 上で、波束の時間発展の計算を行った。

(2) H_3^- の光脱離過程の遷移状態分光

共鳴散乱状態、光脱離過程の波束の時間発展を追跡することにより、 H_3^- の光脱離過程を理論的に検討した。 $\text{H} + \text{H}_2$ のポテンシャル面は LSTH を用いた。一方、 H_3^- のポテンシャル面は *ab initio* MRCI 計算により求めた。波束の時間発展は、二次元 Chebychev 法により実行した。まず初期 Gauss 型波束を反応 $\text{H} + \text{H}_2$ の遷移状態近傍に置いて LSTH 面上で時間発展したところ、図 1 のように共鳴散乱状態が存在することがわかった。直線型 H_3^- のポテンシャル面では、H と H の距離が 2.897 Å、H と H の距離が 0.750 Å で安定構造が存在し、 $\text{H} + \text{H}_2$ に対して安定化エネルギーは約 0.0057 hartree となった。このポテンシャル面を使うと、H 原子の H_2 分子に対する3つの束縛状態が求まり、 $v=1$ と $v=0$ 、 $v=2$ と $v=1$ のエネルギー差はそれぞれ 124cm^{-1} 、 92.9cm^{-1} となった。これらを Franck-Condon 的に LSTH 面上に励起し、時間発展さ

せたところ、波束は共鳴散乱状態の存在を示さず、ノードの数を増やしながらゆっくりした動きで解離するように見える。またこれらの自己相関関数には構造が見られた。その例を図2に示す。

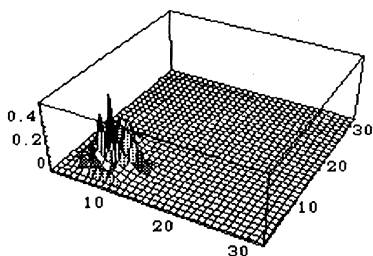


図1、LSTH面上での時間 $t=10\text{fs}$ 後の波束の様子

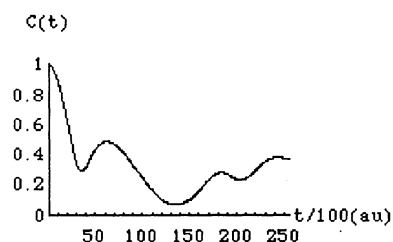


図2、 $v=2$ 準位の波束の自己相関関数の時間変化

(3) オゾン分子の励起三重項状態のポテンシャル面

成層圏のオゾン濃度の減少に関連して、オゾン分子の励起状態が注目されている。特に最近、励起三重項状態についてNeumarkらが光電子スペクトルを報告している。そこで、オゾンの励起三重項状態について、*ab initio* 計算によりポテンシャルエネルギー面を決定し、波束の時間変化から得た理論スペクトルと、Neumarkらの光電子スペクトルを比較対照し、検討を行った。 O_3 のPESは、Petersonらの計算結果を利用した[J.Chem.Phys. **93**, 5020(1990)]。また O_3 のPESの計算は、基底関数は $vdz+d$ で、ROHFの結果を参照MOとして12電子/9軌道のCASSCFを行った。次にCASSCFで得られた配置のうち、係数が0.05以上のものを選択し、参照関数としたMRCIを行い、PESを計算した。このPES上において波束をチェビシェフ展開法を用いて時間発展させ、得られた相関関数をFourier変換し、 v_1, v_2 振動に関するスペクトルを得た。

4. 発表・出版実績

C. Leforestier, F. LeQuere, K. Yamashita, and K. Morokuma., J. Chem. Phys. **101**, 3806-3818 (1994); K. Ishii, T. Hirano, U. Nagashima, B. Weis, and K. Yamashita, J. Mol. Struct. (Theochem), **305**, 117-125 (1994); T. Schroder, R. Schinke, M. Ehara, and K. Yamashita., J. Chem. Phys. submitted; C.Leforestier, K. Yamashita, N. Moiseyev, J. Chem. Phys. submitted; M. Ehara and K. Yamashita, ICDC, Tokyo (5.23-27, 1994); K. Yamashita, 7th ISSPIC, Kobe (9.12-16, 1994); 山下, 化学反応討論会, 東京 (1994.6.1); 山下, 分子構造総合討論会, 東京 (1994.9.27); 佐藤, 山下, 平尾, 分子構造総合討論会, 東京 (1994.9.27); 高橋, 山下, 分子構造総合討論会, 東京 (1994.9.29); 山西, 山下, 平尾, 分子構造総合討論会, 東京 (1994.9.29); 山下, 日本化学会秋季年会, 名古屋 (1994.10.3); 山下, 「化学反応理論」第4回公開シンポジウム, 京都 (1994.12.17); 高橋, 山下, 日本化学会春季年会, 京都 (1994.3.28); 三嶋, 山下, 日本化学会春季年会, 京都 (1994.3.28); 田辺, 山下, 日本化学会春季年会, 京都 (1994.3.28); 原田, 山下, 平尾, 日本化学会春季年会, 京都 (1994.3.28); 山下, 日本化学会春季年会, 京都 (1994.3.28)

分	D×2 施
実	24,924
許	28,000

○高橋公也（九工大情報工），橘崇哲（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1自由度系における散乱問題を取り扱い，複素軌道を用いた半古典論によるトンネル効果の解析を試みる．

2. 研究方法・計算方法

周期変動するポテンシャルによる散乱問題を取り扱うために，拡大相空間を用い系を形式的に2自由度に拡張し，その上での半古典論を定式化する．2自由度系に拡張することで，系はチャンネルを持つ2自由度系と等価になり，Millerらによって開発された複素半古典論を用いてトンネル効果の計算が可能となる．以上の様な定式化のもとで，周期的に変動するポテンシャル壁による散乱の問題を数値計算を用いて解析した．

3. 研究成果

具体的な問題として図1に示すような周期変動する単純なポテンシャル壁による散乱を例題として計算する．ハミルトニアン及びパラメーターは以下に示す通りである．

$$H = \frac{1}{2} p^2 + (\alpha + \gamma (1 + \sin \omega t)) \exp \left[-\frac{q - q_0}{\beta} \right]$$

$$\alpha = 5.0, \quad \beta = 0.3, \quad q_0 = 5.0, \quad \gamma = 1.2, \quad \omega = 0.2 \quad (1)$$

ここで，ポテンシャル $V(q, t)$ は $q \rightarrow \infty$ で $V \rightarrow 0$ となるので，入射波および反射波は平面波及びその重ね合わせの状態に漸近する事がわかる．そこで，我々の開発した平面波発生器を用いて平面波を入射させる数値実験を行った．ここで，プランク定数は $\hbar = \frac{400}{2\pi \times 1024} \sim 0.06217$ とおき入射エネルギーを $E_0 = 4.0$ と設定した．図2に，自由粒子状態とみなせる領域 ($V \sim 0$) へ戻ってきた反射波を取り出し p 表示でみた確率分布を示してある．なお，横軸には運動量の代わりにエネルギーを用いてある．図からも明かのように， $E = E_0 + m \Delta \varepsilon$ ($\Delta \varepsilon = \hbar \omega$) の位置に即ち等間隔にピークがならんでいるのがわかる．この様に等間隔のピークを持つのは，ポテンシャルが周期変動しているためである．これらのピークの包絡線は，干渉による凸凹を除けば $E = E_0$ 付近でほぼ一定であり，この部分は実数軌道を用いた半古典近似で計算される部分である．両サイドのテール部分は回折効果によるエネルギーの広がりであらわし，複素半古典論を用いて近似計算を行う部分である．

次に，複素古典軌道を用いた半古典近似を行った結果を示す．複素軌道を用いる場合でも，自由粒子領域での観測量である運動量 p は実数値をとらなければならない．そこで，初期条件で p を実数値に固定し， q または t を複素値をとる自由パラメータとして動かし，再び自由粒子領域に戻ってきた終状態で $\text{Im}(p) = 0$ を満たす軌道を拾いあげて半古典近似により各軌道からの寄与を計算し足し上げた．

初期状態

$$t = t_{R1} + i t_{I1}$$

(t_{R1} ; 固定, t_{I1} ; 任意)

$$q = q_{R1} + i q_{I1}$$

($q_0 \leq q_{R1} < q_0 + p_0 T$)
(q_0 ; 固定, q_{I1} ; 任意, T ; 外力の周期)

$$p = -p_0 < 0$$

(実数, 固定)

終状態

$$t = t_{R2} + t_{I2}$$

(t_{R2} ; 固定, $t_{I2} = t_{I1}$)

$$q = q_{R2} + q_{I2}$$

(q_{R2} ; 任意, q_{I2} ; 任意)

$$p = p_{R2} + p_{I2}$$

($\text{Im}(p) = p_{I2} = 0$)

図3に半古典近似を用いて計算された p 表示の確率分布を示す。実数軌道により計算される部分だけでなく複素軌道を用いて計算した部分でも非常によい一致が見られる。このような簡単な例題においても周期変動するポテンシャルによる散乱問題の解析には回折やトンネル効果等の純粋に量子的な効果を考慮する必要がある。それらの解析には複素軌道を用いた半古典論が有効である事が解った。これらの結果を踏まえ次年度は非可積分系における散乱問題にアタックする。

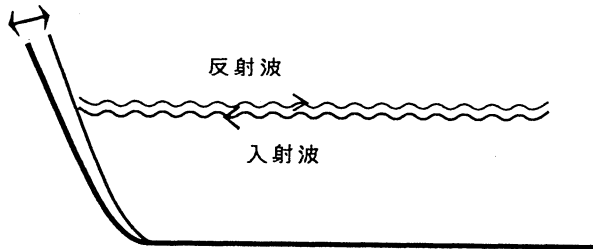


図1. 周期変動するポテンシャル壁による散乱

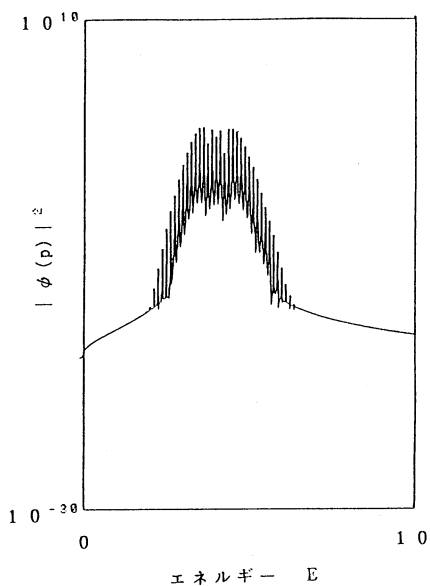


図2. 自由粒子領域での反射波の p 表示における確率分布
横軸は運動量の代わりにエネルギーを用いてある.

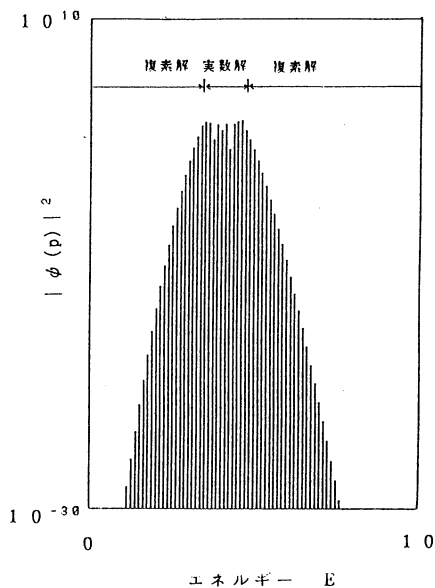
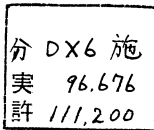


図3. 半古典近似を用いて計算した反射波の確率分布 (p 表示)
横軸は運動量の代わりにエネルギーを用いてある.

4. 発表・出版実績または予定

- 高橋, 首藤 Dynamical fluctuations of observables and ensemble of classical trajectories
J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 2612
- 高橋, 池田 Applicability of Symplectic Integrator to Classically Unstable Quantum Dynamics
J. Chem. Phys. 99 (1993) 8680
- 熊谷, 高橋, 池田 日本物理学会 第49回年会 94年3月福岡工業大学
- 高橋, 池田 日本物理学会 秋の分科会 94年9月静岡大学
- 高橋, 池田 日本物理学会 第50回年会 95年3月神奈川大学



(東大・工・物理工学)°藤原毅夫、山元進、小林正治、星健夫、三井崇史、新井正男

1. 研究目的・内容

新しい物質の物性に関する理解、あるいは新物質の設計には、物質の原子スケールでの構造をコントロールすること、およびそれによる物性の違いについての理解が不可欠である。我々のグループではそのための基本的問題点の解決を目標に研究を進めている。昨年度は以下に述べるいくつかの課題を取り上げた。(1) 密度汎関数の拡張である LDF-SIC 法。(2) 実空間差分を用いた電子構造計算と Car-Parrinello 法に対する応用。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いる。スピン密度汎関数法は物質の基底状態をよく記述し、銅酸化物超伝導体に対しても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、また反強磁性酸化物の基底状態は正しく記述出来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) という。Perdew と Zunger は自己相互作用補正 (SIC, Self-Interaction Correction) を導入し自己相互作用を取り除く処方箋を与えた。また Pedersen は localized orbital, canonical orbital を導入し、Perdew らの方法をバルクな物質に応用する具体的な方法を開発した。われわれはこれらの処方箋に従い、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 (canonical orbital) と 1 電子エネルギーの意味を明らかにし多電子波動関数との関係を明確にするため、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) 実空間差分を用いた電子構造計算

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。そのために「柔らかい」擬ポテンシャルのプログラムを開発した。また、液体など、大きな系に Car-Parrinello 法を適用するには、局在波動関数を用いて実空間で計算を実行する方が有効である。この方向にそって実空間差分を用いる電子構造計算法を開発した。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。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) 秩序度の高い系ですすに Mott の最小金属伝導度の 1/10 から 1/100 程度のものまで見だされてい、(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た。さらにそれを基に大きな系 (原子 ≤ 4500 コ) で波動関数を求め、そのシステム・サイズに対するスケーリング・アナリシスを実行した。現在、久保方式より導いた拡散係数に対して同様なスケール

リング・アナリシスを実行中である。

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が、強相関系の金属-絶縁体転移に関して LDF-SIC で SIC により金属状態と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、エネルギー汎関数の具体的な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し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。さらに、SIC ポテンシャルの非球対称成分も計算上で重要であることを明らかにした。

また、ハバード・ハミルトニアンをモデルとして、カノニカル軌道の意味を詳細に検討した。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、多電子波動関数を構成する出発点としてもたいへん良い軌道になっていることが明らかになった。

(2) 実空間差分を用いた電子構造計算

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計画している。その準備として実空間のみで計算しうるスチームを出発した。これによりシステム・サイズを大きくした時、計算量の増大を線形の範囲におさえることを試みる。本計算手法は、バルクな系で通常は運動量表示を用いる計算を実空間差分を用いるものにしていうものである。運動エネルギー部分を表す正確な差分表示を導き、これを用いた。また実空間計算を加速するための前処理を開発した。これにより計算の収束への反復回数を 2 桁小さくすることに成功した。

(3) 準結晶の電子構造と伝導

準結晶の電子構造を巨大な系 (原子数 ≤ 4500) において 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が一般的であること、(2) 波動関数が空間的に特異な形で広がり、かつシステムサイズに対して Participation Ratio が $\sim N^{0.7}$ で振舞うことを見出した。また現在、輸送係数についても同様な解析を実行中である。

4. 論文等

- (1) Hiroshi Tanaka and Takeo Fujiwara *Physi.Rev.B* Vol.49,no.16, pp.11440-3 (1994)
- (2) Takeo Fujiwara, Guy Trambly de Laissardière and Susumu Yamamoto *Materials Science Forum* Vol.150-151, pp.387-394 (1994).
- (3) Susumu Yamamoto and Takeo Fujiwara *Materials Science Forum* Vol.150-151, pp.457-464 (1994).
- (4) Guy Trambly de Laissardière and Takeo Fujiwara *Materials Science Forum* Vol.150-151, pp.417-426 (1994).
- (5) Takeo Fujiwara *Materials Science Forum* Vol.150-151, pp.491-494 (1994).
- (6) Takeo Fujiwara, Guy Trambly de laissardière and Susumu Yamamoto *Mat.Sci.Eng.*A179/180, pp.118-121 (1994).
- (7) Guy Trambly de Laissardière and Susumu Yamamoto *Mat.Sci.Eng.*A179/180, pp.722-724 (1994).
- (8) Susumu Yamamoto and Takeo Fujiwara *Mat.Sci.Eng.*A179/180, pp.726-729 (1994)
- (9) Guy Trambly de Laissardière and Takeo Fujiwara *Phys.Rev.*B50,no9, pp.5999-6005 (1994)
- (10) Guy Trambly de Laissardière and Takeo Fujiwara *Phys.Rev. B* Vol.51,no.3, pp.9843-50, (1994).
- (11) M.Arai and T. Fujiwara *Phys.Rev.B* Vol.51,no.3, pp.1477-89 (1995).
- (12) Susumu Yamamoto and Takeo Fujiwara *Phys.Rev.B* Vol.51,no.14, pp.8841-8847 (1995)

分 D Y 7 施
実 311,029
許 314,400

量子論的リウヴィル方程式の数値解に基づく
一般化された非線形感受率の理論的研究

Theoretical study on the generalized nonlinear optical susceptibility based on
numerical solutions of the quantum Liouville equation

○山口兆(阪大), 中野雅由(阪大), 山中秀介(阪大), 川上貴資(阪大), 山木大輔(阪大), 丸田悟朗(阪大), 山田悟(阪大)

1. 研究目的・内容

近年, 物質と外部光電場との相互作用により様々な非線形光学現象が観測されるようになってきた。これら非線形光学現象の起る源はミクロな物質(分子・原子)における非線形分極である。超分極率は, この分極の特性を記述する量であるため, この量の理論的解析は物質の非線形光学現象を理解する上で必須である。これら非線形現象は外場の強度が弱い場合や非共鳴下では摂動論的に扱うことが可能であるが, 強度が非常に強い場合や共鳴領域では非摂動論的に扱う必要がある。最近, このような強度依存非線形光学現象が実験的にも観測されるようになってきた。

WangとChuは, 非摂動論的アプローチの1つとして時間依存問題を時間無依存固有値問題に変換して解くフローケーリウヴィル超行列(FLSM)アプローチを提案し, いくつかのモデル系では解析解が得られている。しかし, この方法を実行するためにはかなりの近似をおこなったモデル系を取り扱う必要があり, また解析解が得られているのは, 計算機資源の問題から現在のところ3状態系までである。そこで, われわれは大きなサイズの実在系の強度依存非線形光学現象も扱えるように, リウヴィル方程式の数値解をもとに様々な強度依存非線形感受率を算出する方法(NLA)を提案した。この方法は, 状態モデルをつくる以外は, 数値的に厳密な解が得られる。また, 共鳴領域も扱えるように, ポピュレーション緩和や位相緩和をマルコフ近似下で導入している。ここで得られた強度依存非共鳴超分極率は外場強度が弱い場合は通常の強度無依存非共鳴超分極率に一致する。

さらに, 時間依存摂動論(TDPT)での3次非線形光学過程の解析に使用される仮想遷移過程の3タイプ解析をNLAにおいても実行できる方法(NLA-3タイプ解析)を提案した。この方法は, 非共鳴領域だけでなく共鳴領域も3タイプに分割できる点や, 強度依存超分極率を各仮想遷移過程に分割できる点など利点を持っている。

以上の新たに開発した非摂動論的方法およびその解析法のチェックとして, t -オクタテトラエンの N 状態モデルを使用して3次超分極率スペクトルの解析を行い, 従来の摂動論的方法との比較を行った。

2. 研究方法・計算方法

2. 1. 強度依存非線形感受率

外場に対する系の応答はマクロな分極 $P(t)$ で与えられる。これは、双極子演算子 μ と密度演算子 $\rho(t)$ により、

$$P(t) = N_0 \langle \mu \rangle = N_0 \text{Tr}[\mu \rho(t)] \quad (1)$$

とかける。ここで N_0 は系の数密度である。ここでは $N_0=1$ とする。外場存在下での定常状態での分極は次のようにかける。

$$P(t) = \sum_{m_1, m_2, \dots, m_M} P_{m_1, m_2, \dots, m_M}(\omega) e^{-i(m_1 \omega_1 + \dots + m_M \omega_M)t}. \quad (2)$$

ここで、 $P_{m_1, m_2, \dots, m_M}(\omega)$ は振動数 $\omega = m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2 + \dots + m_M \omega_M$ におけるフーリエ成分である。

3次の高調波発生 (THG) のときの分極は従来からの強度無依存感受率 $\chi^{(3)}$ を使って以下のようにかける。

$$\begin{aligned} P(3\omega) &= P_{111}(3\omega) + P_{210}(3\omega) + P_{120}(3\omega) + P_{012}(3\omega) + P_{021}(3\omega) \\ &\quad + P_{201}(3\omega) + P_{102}(3\omega) + \dots \\ &= 27\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)\varepsilon^3(\omega) + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

ここで $P_{m_1, m_2, m_3}(3\omega)$ は $m_1 + m_2 + m_3 = 3$ を満たす。THG における強度依存非線形感受率 $\chi_s^{(3)}(3\omega)$ を次のように定義する。

$$\chi_s^{(3)}(3\omega) \text{ (THG)} = \frac{P(3\omega)}{27\varepsilon^3(\omega)} = \frac{P'(3\omega)}{\varepsilon'^3(\omega)}, \quad (4)$$

ここで $\varepsilon'(\omega) (= 3\varepsilon(\omega))$ および $P'(3\omega) (= P(3\omega))$ は入射場、誘起分極の時系列のフーリエ変換から求める。(3), (4) から、外場強度が弱い場合は、従来の強度無依存非線形感受率に一致することがわかる。

他に電場誘起第2高調波発生 (EFISH), 縮退4波混合 (DFWM), 電場誘起光整流 (EFIOR), 電場誘起カー効果 (EFIKE) について3次強度依存感受率の定義を提案し、計算法を確立した。

2. 2. Numerical Liouville Approach (NLA)

振動外場存在下での系の密度行列の時間発展は次のリウヴィル方程式で記述される。

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = -\frac{i}{\hbar} [H(t), \rho(t)] - \frac{1}{\hbar} [R, \rho(t)], \quad (5)$$

ここで，ハミルトニアン $H(t)$ は， $H(t) = H_0 + V(t)$ (H_0 は無摂動項， $V(t)$ は外場摂動項 $V(t) = -\mu E(t)$) である。外場はここでは，

$$E(t) = \sum_i^M \varepsilon_i(\omega_i)(e^{i\omega_i t} + e^{-i\omega_i t}) = \sum_i^M E_i(\omega_i) \cos \omega_i t \quad (6)$$

とする。(5)式の右辺最後の項は緩和項であり以下の2つの過程(ポピュレーション，コヒーレント緩和過程)を考える。この方程式をルンゲクッタ法で数値的に解き，各時刻での密度行列の値を求め，式(1)により分極の時系列を算出する。この時系列のうち十分定常とみなせる領域を取り出し，それを数値フーリエ変換し，前節で提案した式に代入して各強度依存非線形感受率の値を求める。外場振動数を変化させて値を求めていくことで強度依存非線形感受率スペクトルを求めることができる。

2. 3. N L A - 3 タイプ解析

我々は，以前，時間依存摂動論に基づく非線形光学過程の解析には仮想遷移過程を3つのタイプに分割し，その寄与の特徴を明らかにし，非線形光学物質の分類および設計指針を提案した。3次非線形光学過程は図1に示すような3つのタイプの仮想遷移過程に分類できる。

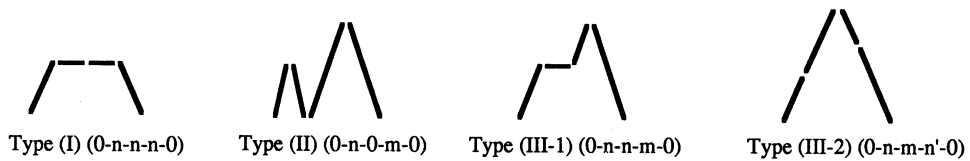


図1. 3次非線形光学過程

実線は遷移のパスをあらわす。タイプ(I)は途中に双極子モーメント差を2つはさむ過程で電荷分布非対称系の場合にのみ存在し正の寄与である。タイプ(II)は途中に基底状態をはさむ。非共鳴では負の寄与をする。タイプ(III-1)は途中，励起状態のみを経由していくパスである。ただし，1つだけ双極子モーメント差が入る。正負両方の寄与の可能性もある。電荷分布非対称系にのみ存在する。タイプ(III-2)も励起状態のみを経由していくパスであるが，途中で双極子モーメント差は含まない。正負両方の寄与が可能である。本研究では，各種状態モデルの計算からこの分類をNLAにおいて行う方法を開発した。

以上の計算プログラムはすべて自作であり，S X 3上で実行した。

3. 計算例

計算方法をチェックするため，t-オクタテトラエンのPPP-fullic計算の結果をもとに，3状態モデル系でTHGスペクトルの計算を行った。摂動論の結果とともに図2に示す。外場強度は100MW/cm²であり，この程度強さでは非常によく摂動論の結果と一致しており強度依存の効果は現れていないことがわかる。しかし，1光子共鳴領域付近でのスペクトルの形状が著しく異なっている。これは第1励起状態のポピュレーションの変化が影響している非摂動効果と考えられる。他，EFISH，DFWMに関してやはり，1光子共鳴付近を除いてはよく一致しており，共鳴領域でのポピュレーションの変化がその非線形感受率スペクトルに与える影響が重要なことが判明した。

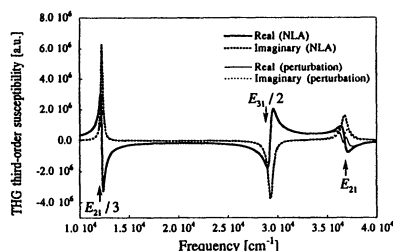


図2. 3次非線形感受率 (THG) の実部分

4. 発表・出版実績または予定

- 奥村, 森, 山口 Chem.Phys.Lett.219 36 (1994)
 山中, 奥村, 山口, 平尾 Chem.Phys.Lett.225 213 (1994)
 山口, 林, 奥村, 中野, 森 Chem.Phys.Lett.226 372 (1994)
 奥村, 山口, 阿波賀 Chem.Phys.Lett.228 575 (1994)
 山中, 川上, 長尾, 山口 Chem.Phys.Lett.231 25 (1994)
 山中, 奥村, 中野, 山口 J. Mol.Structure (Theochem) 310 205 (1994)
 山中, 川上, 野呂, 山口 J. Mol.Structure (Theochem) 310 185 (1994)
 奥村, 山中, 森, 山口 J. Mol.Structure (Theochem) 310 177 (1994)
 中野, 山田, 山口 ICSM94 94年7月ソウル
 中野, 山口, 松崎, 田中, 山邊 分子構造討論会 94年9月東京
 中野, 山口, 松崎, 田中, 山邊 3rd China-Japan Symposium on Theoretical Chemistry 94年10月アモイ
 山田, 中野, 山口 日本化学会第69秋季年会 95年3月京都
 中野, 山口, 笛野 Nonlinear optics 6 289 (1994)
 中野, 山口 Mol. Cryst. Liq. Cryst.A 255 139-148 (1994)
 中野, 山口 Phys. Rev. A. 50 2989 (1994)
 中野, 山田, 山口 Synt. Metals. 71 1691 (1995)
 中野, 山口, 松崎, 田中, 山邊 Chem.Phys.Lett.233 411 (1995)
 中野, 山口, 松崎, 田中, 山邊 J. Chem.Phys. 102 2986 (1995)
 中野, 山口, 松崎, 田中, 山邊 J. Chem.Phys. 102 2996 (1995)
 中野, 山口 Chem.Phys.Lett. 234 323 (1995)
 中野, 茂本, 山田, 山口 J. Chem.Phys. 印刷中
 中野, 山田, 茂本, 山口 Chem.Phys.Lett. 投稿中
 山田, 中野, 茂本, 山口 Chem.Phys.Lett. 投稿予定

分	EA2 施
実	12,693
許	18,000

低次元物質における非線形励起の構造と運動

Structure and Dynamics of Nonlinear Excitations
in Low-Dimensional Materials

寺井 章 (北里大理)

1. 研究目的・内容

ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレンビニレンなどの共役高分子はソリトン、ポーラロン、エキシトンなどの非線形励起をもつという特徴を有する。このうち、ソリトンは、2重縮退した基底状態をもつ物質(トランス型ポリアセチレン)にしか存在できないので、特異的な励起と言える。今年度は、より一般的な物質に存在可能なポーラロンについて計算機シミュレーションを行った^{2,4)}。このポーラロンはシュリーファーが提唱したスピンバッグに対応するものであり、そのダイナミクスを調べることは高温超伝導の発現機構との関連でも興味深いことと思われる。

2. 研究方法

以下の式で与えられる1次元拡張パイエルス・ハバード模型を考える。

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{i,s} (t_0 + (-1)^i t_1 + \alpha y_i) [e^{i\gamma A_s} c_{i,s}^\dagger c_{i+1,s} + h.c.] \\
 & + U \sum_i (n_{i\uparrow} - \frac{1}{2})(n_{i\downarrow} - \frac{1}{2}) + V \sum_i (n_i - 1)(n_{i+1} - 1) \\
 & + \sum_i \frac{K}{2} y_i^2 + \sum_i \frac{p_i^2}{2M}
 \end{aligned}$$

t_1 は基底状態の縮退を取り除くパラメーター、 A_s はポーラロンを加速するためのベクトルポテンシャルである。そのほかの記号は通常のものであり、読者もよくご存知のことと思われるので、説明を省略させていただく。

上のハミルトニアンを扱うにあたって、2つの近似を行った。まず第1に、クーロン相互作用 U, V が弱いと仮定して、ハートリー・フォック近似を用いた。第2に、イオンの質量 M が電子のバンド質量より充分重いと仮定して、断熱近似を用いた。以上の近似の結果、電子の一体波動関数と格子の変位に対する時間発展方程式は、それぞれ、一体のシュレディンガー方程式とニュートン方程式になる。これらの微分方程式をスーパーコンピュータで数値積分した。その際に、鈴木により提唱された指数演算子の高次分解法を用い、計算精度と計算速度の大幅な改善を実現した。

3. 研究成果

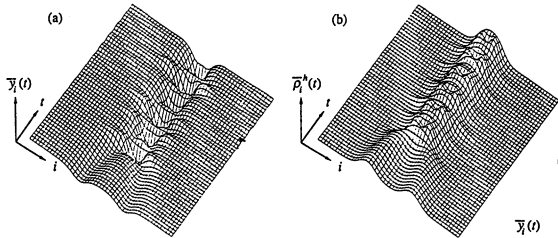
まず、第1図を見ていただきたい。基底状態の縮退を破るパラメーター t_1 として $0.025t_0$ に選んである。 i が空間軸、 t が時間軸で時間の経過と共に奥に向かって進む。シミュレーションの初期時刻には、空間の左側に、上向きスピンと $+e$ の電荷をもったポーラロンがあり、右側には、下向きスピンと電荷 $+e$ をもったポーラロンがあった。ベクトルポテンシ

ルを時間変化させて、それぞれのポーラロンを加速して衝突させる。図より、衝突後、ポーロン同士が結合して一体化したことがおわかりいただけよう。この結合状態はバイポーロンと呼ばれるものであり、実空間における電子対（今の場合はホール対）に相当する。ポーロンが何故このように結合するかは次のようにして理解できる。ポーロンは衝突後、ソリトンと反ソリトンに分離しようとする。しかし、 $t_1 (\neq 0)$ で基底状態の縮退が破れたために、ソリトン間に（素粒子論でのクォーク閉じ込めに似た）束縛力が働く。このため、ソリトンと反ソリトンは互いに離れられず、結果としてバイポーロンが形成されるわけである。

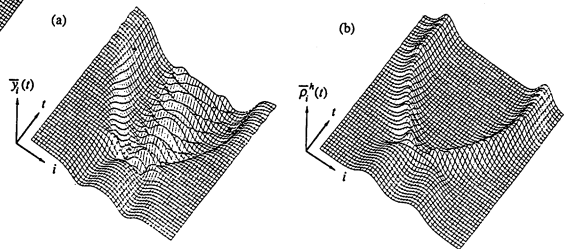
比較のために、第2図に $t_1 = 0$ とした場合の結果を示してある。この場合には、ポーロンは、衝突後、ソリトンと反ソリトンとに完全に分離する。 $t_1 \neq 0$ の場合との違いは明白である。

昨年、基底状態がスピン密度波であるような系におけるスピンポーロンの結合について報告した¹⁾。その時の結合の要因は、鎖間相互作用を平均場で取り込んだ、交替磁場 h であった。今回の要因は電子の交替ホッピング t_1 である。 h と t_1 のいずれも基底状態の縮退を取り除く作用をもっており、ポーロンの結合は根源的には共通した要因に基づいていると言えよう。

ポーロンのダイナミクスについて数値シミュレーションで研究した。課題はまだ多い。これまで、クーロン相互作用を平均場近似の範囲内で取り扱ってきた。しかし、低次元系では量子揺らぎが大きく、多体効果を取り入れた計算が不可欠である。そこで、筆者は小さなサイズの系で多体効果を厳密に取り入れることのできる数値計算を現在進めている^{3,5-7)}。



第1図



第2図

4. 発表・出版実績または予定

- 1) A. Terai and Y. Ono: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 256 (1994) 897.
- 2) A. Terai and Y. Ono: Synth. Met. 69 (1995) 681.
- 3) A. Terai: submitted to J. Phys. Soc. Jpn.
- 4) A. Terai and Y. Ono: ICSM'94, Seoul.
- 5) 寺井: 日本物理学会分科会、静岡大学、94年9月.
- 6) 寺井: 日本物理学会年会、神奈川大学、95年3月.
- 7) A. Terai: STATPHYS 19, Xiamen, 発表予定.

分	ECφ	施
実	28,660	
許	28,800	

気相およ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 Reaction in Gas and Condensed Phases)

秋田大・教育 ○天辰 禎晃

【序論】近年のレーザー実験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結果が数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述べるテーマに対して、非経験的分子軌道計算および分子動力学計算などによって理論的検討を行った。

【アルゴン中におけるヨウ化シアンの光化学反応】A-バンド領域におけるヨウ化シアン(ICN)の光解離反応に関する研究は実験、理論の両面からかなりなされてきたが、その全体像は明らかではなかった。これに対し、我々はスピン-軌道相互作用を考慮に入れた非経験的分子軌道計算によりポテンシャル面を求め、これを用いて、古典的トラジェクトリー法や量子ダイナミクス法などの動力学計算を行い、多くの実験事実を説明するICNの光解離反応の新たなモデルを提唱した。この延長として、アルゴン(Ar)中におけるICNの光化学反応が気相中のそれとどのように異なるかは興味ある問題である。昨年度に続き、本年度もこのテーマについての検討をした。なお、分子動力学計算に用いたプログラムは自作した。

そこで、まず、ICN-Arの相互作用ポテンシャルの改良を行った。diffuse functionsを加えた大きな基底関数を用い、CI計算を、ICN-Arの種々の幾何学的配置(全63点)で行った。次にCI計算によって求められた基底状態、一重項および三重項第一励起状態における相互作用エネルギーをArとICNの各原子のレナード-ジョーンズの12-6型の和として表した。また、Ar-Arの相互作用ポテンシャルはWoonらの計算結果をもとにレナード-ジョーンズのパラメーターを求めた。

次にICN+106Ar'sの系(密度:1.4g/cm³)を基本単位として周期的境界条件を科して、温度一定(T=100K)の分子動力学法を適用することにより、ICNの基底状態における系の平衡化を行った。4psecの積分後、系はほぼ平衡状態に達したので、4psec後は、基底状態と励起状態のエネルギー差が許容範囲に入るものを取り出し、それを励起状態でトラジェクトリーを走らせる初期ファイル(全100個)とした。

次に、このようにして得た初期ファイルを用いて、励起状態(³Π₀₊、¹Π₁(A'))でトラジェクトリーを走らせた。用いた方法はMiller-Meyerの"classical electronic method"で、本研究では、ArとICNの三重項状態、一重項状態の相互作用を区別して扱っているので、積分したハミルトニアンは次のようになる。

$$H_{cl} = T_{sol} + T_{ICN} + V_{sol} + nV_3 + (1-n)V_1 + nV_{in3} + (1-n)V_{int1} + [(2n+1)(3-2n)]^{1/2} \cos q V_{13}$$

なお、T_{sol}、T_{ICN}はそれぞれ全ArおよびICNの運動エネルギーで、V_{sol}は全Arのポテンシャルエネルギー、V_{in3}、V_{int1}は三重項、一重項のICNとArとの相互作用エネルギー、V₃、V₁は三重項、一重項のICNのポテンシャルエネルギー、V₁₃は2つのdiabatic states間のカップリング項である。n,qはaction variablesである。積分の時間間隔は0.25fsecで、4psecまでトラジェクトリーを追跡した。

100個のトラジェクトリーは1)INC領域にトラップされるもの、2)ICN領域にトラップされるもの、3)ICN断片とが反応初期において離れてしまい、その後お互いに近づくことがない、3種類のトラジェクトリーに類別されることが分かった。各種類のCNの回転エネルギーの平均値の時間変化を図1にプロットした。INCまたはICN領域にトラップされるものは、回転エネルギーの揺らぎが大きく、4psecまで続いている。これは、非断熱遷移を起こす確率の大きな領域を通過することが、色々な時間で起こっていること(図2)に起因している。これは、気相での光解離反応が非断熱遷移の大きな領域を1度だけしか通過し

ないことは対照的である。

今後、固体アルゴン中におけるICNの光化学反応を検討し、今回得られた液体アルゴン中における結果との比較を予定している。

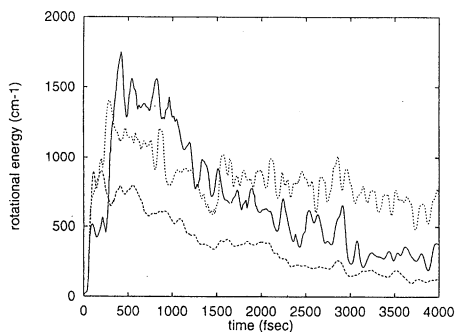


図 1

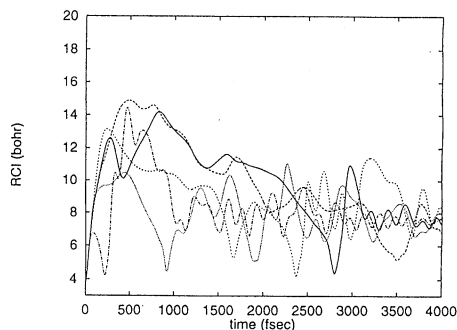


図 2

【N-クロロエチルアミンの回転異性体の安定性】 N-クロロエチルアミンの回転異性体は図3に示したように3種類が考えられるが、実験的には N-Cl の伸縮振動に帰属される吸収が約 690, 620 cm^{-1} の2箇所のみに見られる。そこで、これら3種類の回転異性体について、2種類の基底関数 (3-21G, 6-31G*) を用いて、RHF および MP2 レベルでの構造最適化、基準振動解析を行った。その (MP2/6-31G*) 結果、1) 存在比は 300 K において T:Gt:Gg = 37:34:29、2) Gt 型と Gg 型の基準振動数はほとんど同じ、3) 各回転異性体の基準振動数は実測値と良い対応関係にあり、問題の N-Cl の基準振動数は T, Gt, Gg, それぞれ 726, 671, 665 cm^{-1} と計算された。2), 3) の結果は Gt 型と Gg 型の回転異性体はスペクトルとしては明瞭には分離されないため、2種類の回転異性体しか存在していないように見えるということを意味する。この場合、T型とG型の存在比は計算値では 37 : 63 ということになるが、スペクトルからはむしろT型の方が安定 (約 60 : 40) ということなので、必ずしも実験と計算の結果は定量的には良くない。これらの成果は現在論文を投稿中である。

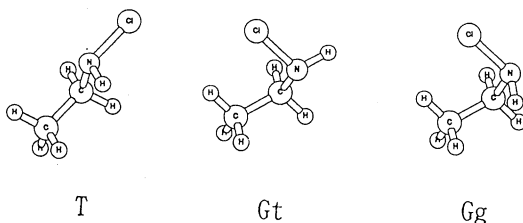


図 3

【研究成果の発表】

- 1) Y.Amatatsu and K.Morokuma, The 8-th ICQC 1P02, Prague, Jun. 1994.
- 2) 天辰、諸熊、日本化学会第69春季年会 1F406, 京都、1995年3月.
- 3) J.M.Bowman, R.C.Mayrhofer and Y.Amatatsu, J.Chem.Phys. 101 9469-9479 (1994).
- 4) J.Qian, D.J.Tannor, Y.Amatatsu and K.Morokuma, J.Chem.Phys. 101 9597-9609 (1994).
- 5) Y.Amatatsu and K.Morokuma, Chem.Phys.Lett. submitted.
- 6) N.U.Tate, K.Fukamoto, E.Masuko, K.Kansaku, A.Y.Hirakawa, Y.Hamada and Y.Amatatsu, Chem.Phys., submitted.

新機能磁性体の電子構造と伝導現象

分	EC7 施
実	13,807
許	15,200

Electronic structures and transport phenomena in advanced magnetic materials

○井上順一郎（名大工）、伊藤博介（名大工）、浅野康寛（名大工）

1. 研究目的・内容

近年、原子、分子の制御技術の進歩により様々な磁性体（磁性人工格子、磁性薄膜、有機高分子磁性体等）が数多く作製されるようになった。これらの物質は、二次元構造ないしはナノスケールの不均質構造を有するという特徴を持っており、分子化学と固体電子論との境界領域における研究対象となっている。低次元系および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、輸送現象に対する電子相関の効果、または不均質系、低次元系における伝導現象という基礎的問題として、分子化学や物性物理学の分野から注目されている。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、これらの物質、特に磁性人工格子、磁性薄膜における不均質性、低次元性が、電子構造を通じて伝導現象に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、及びこれらの系の伝導現象に対する新しい概念を作り上げることにある。

研究内容：（１）磁性人工格子の層状構造が電気伝導に及ぼす効果。層に平行に流れる電流に対する電気抵抗と、垂直な流れる電流のそれとは一般に異なっている。従って磁気抵抗効果も異なってくる。この差異を決定する因子がなにかを見出すこと、および平行、垂直電流に対する磁気抵抗効果が物質を決めるパラメーターによってどのように変化するかを明らかにするのが、この研究の主題である。（２）ナノスケールの原子配列の乱れを持つ磁性合金薄膜に対する電気抵抗の数値シミュレーション。この場合、乱れは微粒子状の磁性原子クラスターの不規則な配列によりもたらされる。クラスターの大きさ、形状が電気抵抗に及ぼす効果を明らかにするのがこの研究の主題である。（３）高分子（タンパク質）における電荷移動度の構造依存性。タンパク質内で、電荷の移動がどのような経路をたどるのかを明らかにするのが、この研究の主題である。

2. 研究方法・計算方法

物質における電気抵抗や電荷移動度を微視的立場から計算するには、量子力学に基礎をおくシュレディンガー方程式を解く必要がある。しかし、この方程式を直接解く代わりに、対応するグリーン関数を求める方法がより便利である。グリーン関数が計算できると、その系における一電子固有状態とともに、電子の輸送現象に関する情報も得られる。たとえば、電気伝導度を与える久保公式はグリーン関数を用いて表わされている。現実の人工格子では界面に原子配列の乱れがあり、磁性薄膜では微粒状の磁性原子が不規則に配列している。これらが電子の散乱の原因となり、電気抵抗が生じる。最近注目されている巨大磁気抵抗効果はこのような乱れが電子のスピンと絡んでいることにより生じている。このような乱れが存在する時に、グリーン関数を計算するのは一般的には困難である。そこで研究課題（１）および（２）に対して次のような方法を用いる。（１）界面層における不規則性にコヒーレント・ポテンシャル近似を適用しグリーン関数を計算する。格子をセルに分割し、そのセルに対するグリーン関数を求めることで、平行、垂直電流に対する磁気抵抗がコンシステントに計算される。数値計算では、運動量空間の3次元積分が主なものとなっている。（２）クラスターが不規則に存在する場合には、コヒーレント・ポテンシャル近似はその適用が困難となるため、ここでは、グリーン関数を用いた、コンダクタンスの数値シミュレーションを

行う。12×12×60の格子点内に様々な大きさ、形状をもつクラスターを不規則に配置させたものを、サンプルとし、両側に同じ太さのリード線をつけ、サンプルのコンダクタンスを数値的に計算する。

(3)の研究課題に対しては次のような方法を用いる。タンパク質の場合には、それ全体を大きなクラスターとして取り扱う。タンパク質内の電荷移動度は、電子の遷移確率を求めることから見積もる。遷移確率は、グリーン関数(座標表示)の非対角成分から計算される。電子構造は、デバイ・ヒュッケル法により計算され、非対角グリーン関数はリカーゾン法を用いて計算される。

なお、(1)と(2)の数値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)のリカーゾン法は、ケンブリッジのパッケージを発展させたものである。なお言語はフォートランである。

3. 研究成果

各々の研究課題に対して以下に示す成果が得られている。

(1) 磁性人工格子の層状構造が電気伝導に及ぼす効果。層に垂直電流に対する磁気抵抗効果のほうが、平行電流に対する磁気抵抗効果よりも、一般に大きくなることが示された。この磁気抵抗効果の異方性のが、電子の有効質量の異方性と、不規則性が界面層に存在するという不規則性の異方性によるものであることが明らかにされた。さらに、界面の不規則性は、平行電流に対する磁気抵抗効果に大きな影響を与えることが示された。以上の計算は、セル法を用いた無限の厚さを持つ人工格子に対するものであるが、有限の厚さを持つ3層膜に磁気抵抗効果の計算もなされており、現在論文を準備中である。

(2) ナノスケールの原子配列の乱れを持つ磁性合金薄膜に対する電気抵抗の数値シミュレーション。まず、クラスターサイズが小さいほど、電気抵抗、磁気抵抗効果とも大きくなることが示された。またその形状の効果としては、電流の流れる方向に垂直方向のクラスター断面積に依存して大きくなることが示された。クラスターのサイズ、形状をコントロールして、磁性薄膜が作製されれば、より大きな磁気抵抗効果を示す薄膜が得られることになる。

(3) 高分子(タンパク質)における電荷移動度の構造依存性。タンパク質内では電荷移動に関与しうるアミノ酸は数多くあるが、計算の結果、実際に重要となるアミノ酸の数はそれほど多くないことが明らかにされた。重要となるアミノ酸の種類も明らかにされた。

4. 口頭発表

- 1) 浅野、小栗、井上、前川: 磁性超微粒子合金における磁気抵抗の理論II, 日本物理学会 94年9月静岡
- 2) 伊藤、井上、前川: 磁性多層膜における垂直磁気抵抗効果, 日本応用磁気学会 94年9月仙台
- 3) 浅野、小栗、井上、前川: 磁性超微粒子合金における磁気抵抗の理論III, 日本物理学会 94年9月横浜
- 4) 伊藤、井上、前川: 巨大磁気抵抗に対する層状構造と界面の乱れの効果, 日本物理学会 94年9月横浜
- 5) Y. Asano, A. Oguri, J. Inoue and S. Maekawa; "Numerical study of magnetoresistance in granular alloys" ICM'94, Poland .
- 6) H. Itoh, J. Inoue and S. Maekawa; "Magnetoresistance in metallic multilayers by the cellular method" ICM'94, Poland

5. 論文発表

- 1) Giant magnetoresistance in magnetic granular alloys.
Y. Asano, A. Oguri, J. Inoue and S. Maekawa; Phys. Rev. B49 (1994) 12831.
- 2) Theory of giant magnetoresistance for parallel and perpendicular currents in magnetic multilayers.
H. Itoh, J. Inoue and S. Maekawa; Phys. Rev. B51 (1995) 342.
- 3) Numerical study of magnetoresistance in granular alloys.
Y. Asano, A. Oguri, J. Inoue and S. Maekawa; J. Magn. Magn. Mater. 140-144 (1995) 505.
- 4) Magnetoresistance in metallic multilayers by the cellular method.
H. Itoh, J. Inoue and S. Maekawa; J. Magn. Magn. Mater., 140-144 (1995) 499.
- 5) Nonperturbative calculation of electronic coupling for electron transfer reaction in protein.
A. Okada, T. Kakitani and J. Inoue, J.Phys. Chem. 99 (1995) 2946.

分	ED5 施
実	8,562
許	10,800

磁場中の H_2^+ イオンの Chaos

: Hénon-Heiles Hamiltonian に対する周期軌道の分岐現象を基礎にして

Chaos of H_2^+ ion in Magnetic Fields

: On the basis of bifurcation phenomenon of the periodic orbits for Hénon-Heiles Hamiltonian

○ 尾崎次郎 (岡山大理), 黒崎暁 (岡山大理)

1. 研究目的・内容

(I) カオス研究の始まりを告げた有名な Hénon-Heiles model には 1964 年の Hénon による論文以来の数多くの研究成果が蓄積されている。それらを再整理して新たな分子カオス研究の出発点とする (1) 特定の周期軌道を捜し出し, それらの Monodromy Matrix の Residue の振舞いをエネルギーの関数として求め, その振舞いからそれぞれの軌道の安定性について調べる。又可能な限り, 多種の周期軌道の Bifurcations をも調べるつもりである。

(II) 任意の磁気量子数 m に対して, 強磁場下では even z -parity states の場合, 十分深い adiabatic potential を持つことになる。従って, 強磁場下では極めて多数の振動状態が存在することになり, 振動レベル統計など量子カオスの研究が初めて可能になる。しかし, 強磁場下では H_2^+ のカオスの研究は世界では, 今の所, 全く行われていないのが現状である。以下の目的で研究を行う。(1) 強磁場下の H_2^+ 古典カオスの研究 (イ) 磁場の強さに対する chaos の度合の変化を Poincaré surface of section を使って調べる。(ロ) いくつかの重要な古典軌道を見出し, エネルギーの関数として residue を計算して, その軌道の安定性を調べる。(ハ) 量子条件によるエネルギー計算をする。(2) 強磁場下の H_2^+ の量子カオスの研究 (イ) 任意の m に対する (even z -parity states の場合) 多数の adiabatic potential を計算する。(ロ) 量子振動スペクトルの計算をする。(ハ) 振動レベル統計が磁場の強さによってどう変化するかを明らかにする。

2. 研究方法・計算方法

Hénon-Heiles model の Hamiltonian は

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

そして磁場中の H_2^+ の Hamiltonian は

$$H = \frac{1}{2}(p_\rho^2 + p_z^2) + \frac{L_z^2}{2\rho^2} + \frac{1}{8}\rho^2 - (\rho^2 + (z + z_0)^2)^{-\frac{1}{2}} - (\rho^2 + (z - z_0)^2)^{-\frac{1}{2}} + \frac{1}{2z_0} (= E)$$

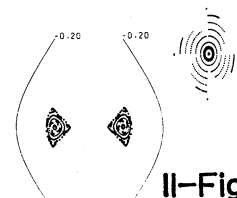
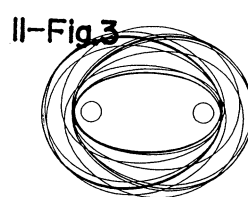
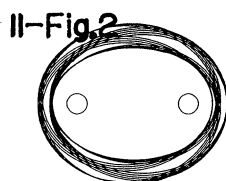
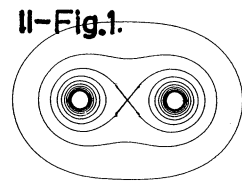
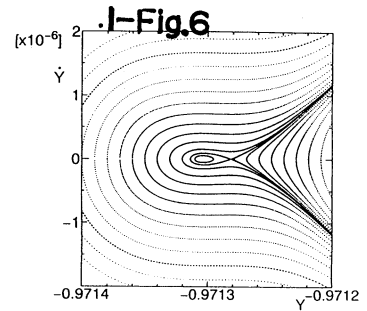
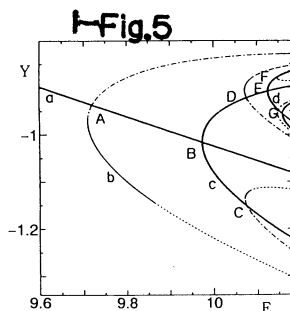
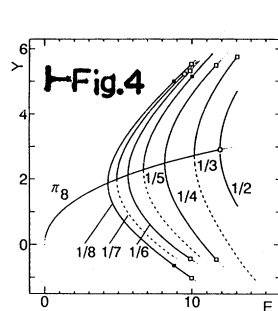
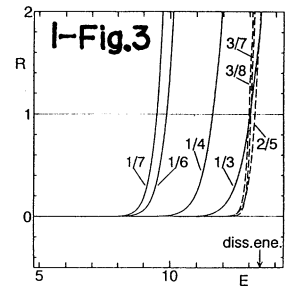
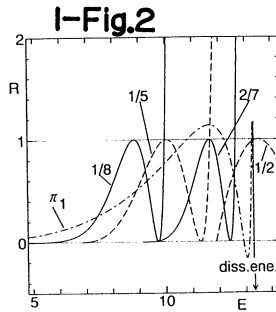
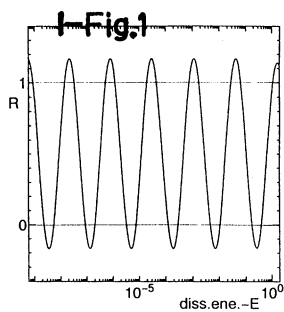
である。 $2z_0$ としては量子力学的に我々が詳細な数値計算で別に求めた磁場の強さに対する平衡核間距離を使う。これらの Hamiltonian から得られる運動方程式を数値的に解いて, 上に示した 2 つのこと (I) と (II) を明らかにしていく。実際の計算に際して, メインプログラムは新規作成したものを使うがその中に必要な Runge-Kutta-Gill 法, 行列計算等のサブルーチンは分子研ライブラリーの標準プログラムを使用する。

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, 図を使って, 結果だけを簡単に説明をする。Hénon-Heiles Hamiltonian の周期軌道の分岐現象について研究結果の一部をまず最初に以下に示す。I-Fig.1 は周期軌道 π_1 (又は π_2, π_3) の residue R の振舞いを E の関数として示している。 $E_{diss} - E$ が 0 に近づく連れて, その周期を減少させながら無限に振動を繰り返すことを示している。Winding number P/Q をもつ周期軌道の中で $P + Q = 0 \pmod{3}$ の条件を満足する周期軌道の residue R の振舞いを表しているのが I-Fig.2 であり, この条件を満足しない周期軌道の residue R の振舞いを表しているのが I-Fig.3 である。I-Fig.2 に表される周期軌道は Hénon-Heiles potential の C_3 symmetry を強く反映していると考えられる, そしてその residue R の振舞いは他の周期軌道の振舞いと比較して極めて明確な特異性を持っており, 従って, その分岐は nongeneric であることが当然予想される。I-Fig.4 は周期軌道 π_8 の bifurcation diagram を表している。I-Fig.5 は周期軌道 $1/8$

は nongeneric な period-doubling bifurcation tree の断面を表している。I-Fig.6 は周期軌道 $1/8$ の nongeneric な $1:1$ の tangent bifurcation 直後のポアンカレ断面の 1 部の拡大図を示している。

(II) に関しては現在進行中で未だに多数の計算結果を得ていない。II-Fig.1 は磁場中の H_2^+ の potential を表し、II-Fig.2, II-Fig.3 はその potential の中で運動する特定の 2 つの古典軌道を表している。そして II-Fig.4 と II-Fig.5 は特定のエネルギー E に対するポアンカレ断面の一部を表している。特定の E に対して任意の初期値に対して、周期解を含めて、定常的解を得るには特別な工夫が必要である。



4. 発表・出版実績又は予定

(I) に関するもの

- (1) 黒崎, 尾崎 日本物理応用物理学会 中国四国支部例会 1994年7月 高知大学
- (2) 黒崎, 尾崎 日本物理学会 秋の分科会 1994年9月 静岡大学
- (3) 黒崎, 尾崎 日本物理学会 第50回年会 1995年3月 神奈川大学
- (4) 尾崎 Progress of Theoretical Physics 投稿中
- (5) 尾崎, 黒崎 Progress of Theoretical Physics 投稿中

(II) に関するもの

- (6) 尾崎, 黒崎 日本物理応用物理学会 中国四国支部例会 1994年7月 高知大学
- (7) 尾崎, 黒崎 日本物理学会 秋の分科会 1994年9月 静岡大学

分	ED6 施
実	21,987
許	35,600

原子・分子の電場勾配の第一原理計算

First-principles calculation of the electric field gradient
of atoms and molecules

○赤井久純 (阪大), 福田茂一 (理研)

1 研究目的・内容

不安定核の磁気モーメント, 四重極モーメントは核の内部構造に関する重要な情報を含んでいる。また, 不安定核プローブを用いた物性研究においては, 核モーメントが既知であることが必須である。多くの不安定核についてその核モーメントを決める唯一の方法は原子分子ビームの電場勾配を量子化学の手法を用いて精密に計算し, 対応する実験の共鳴周波数から核モーメントを決めることである。 β -NMR 法などの実験技術の向上とともに数%以下の誤差で電場勾配を決めることが要求されている。現在, Ca および Sc 原子について多重配置ハートリーフォック計算 (MCHF) を行っている。現在のプログラムで可能なまで (2s//1s2p{13}/2s2p2d-5s5p2d) 配位空間を広げて計算を行えるようになったが, 結果はスウェーデンのグループによる, より配位空間を広げたものと異なり, さらに精度を上げる必要がある。Sc については現状のプログラム (C.F. Fischer らによるもの) で扱えないため, プログラムの変更を行わなければならない。Sc については現在まで計算された例はない。

2 研究報告・計算方法

使用した計算プログラムは C.F. Fischer らが開発したものを一部改良したもので次の複数のプログラムから成る [2]。

HF86 汎用のハートリーフォックプログラム [1]。束縛系にある原子の波動関数を非相対論ハートリーフォックで求める。ここで求められた波動関数は MCHF 計算の初期値として用いられる。

GENCL 原子の配置の組み合わせを計算するプログラム。このプログラムで計算された配置をもとに MCHF 計算を行なう。今回の研究ではより大きな配位空間を扱えるように改良した。

NONH 扱う系のハミルトニアンを角度積分を行なうプログラム。このプログラムで計算された積分値は MCHF 計算で用いられる。

MCHF_88 MCHF 計算を行なうプログラム [3]。GENCL の改良に対応してより大きな配位空間を扱えるように改良された。

MCHF_HFS MCHF プログラムで生成された波動関数を用いて電場勾配などの超微細構造場を計算するコード [4]。

計算は狭い配位空間の条件から始め, そこで得られた MCHF による波動関数を初期値としてより大きな配位空間の MCHF 計算を行なう。これによって, ハートリーフォック計算の収束速度が向上し計算時間を短縮することができる。

3 研究成果

Ca 原子に関して現在得られている結果は表 1 の通りである。配位空間は

IO // RAS I {n1} // RAS II // RAS III (n3)

のように4種類に分類される。IOは不活性な軌道の配位空間, RAS Iは電子が少なくともn1個は存在する配位空間, RAS IIは電子数に関する制限の無い配位空間, RAS IIIは配位電子数に上限のある空間である。比較のためにスウェーデングループの計算結果も載せてある。狭い配位空間 (Ca1-Ca6,C8) においてはスウェーデングループの結果を再現しているが、大きな配位空間 (Ca10) では結果が異なっている。この不一致の原因は、原子核位置における電場勾配に重大な影響を与えるCa原子の2p軌道の偏極の符号が我々の計算とスウェーデングループの計算とは逆になっていることによる。現在、計算の確認およびさらに配位を広げた計算の実行及びSc原子に関して同様の計算を試みている。

表 1: Ca 原子の原子核位置における電場勾配

Active space	ID	q (a.u.)	
		present work	Sundholm [5]
$3s2p//1s1d$ HF	Ca1	-0.35961	-0.3596
$3s2p//2s2p2d$	Ca2	-0.35004	-0.3500
$3s2p//4s3p4d$	Ca3		-0.3486
$3s3p//4s3p4d2f$	Ca4	-0.32800	-0.3281
$3s2p//4s3p4d2f1g$	Ca5	-0.32678	-0.3269
$3s2p//2s2p2d1f$	Ca6	-0.32953	-0.3295
$2s1p//1s1p\{7\}/2s2p2d - 5s5p2d$	Ca7		-0.4369
$2s1p//1s1p\{7\}/2s2p2d - 4s4p4d$	Ca8	-0.42929	-0.4369
$2s//1s2p\{13\}/2s2p2d - 5s5p2d$	Ca9		-0.5253
$2s//1s2p\{13\}/2s2p2d - 4s4p4d$	Ca10	-0.39197	-0.5258
$2s1p//1s1p\{6\}/1s1p1d/1s1p1d1f - 2s2p2d(2)$	Ca11		-0.4070

4 発表出版実績または予定

赤井, 武田, 高橋, 金森 Solid State Commun. 94(1995)509 印刷中

参考文献

- [1] C.F. Fischer, Comput. Phys. Commun. 43(1987)355
- [2] C.F. Fischer, Comput. Phys. Commun. 64(1991)399
- [3] C.F. Fischer, Comput. Phys. Commun. 64(1991)431
- [4] P. Jönsson, Comput. Phys. Commun. 74(1993)399
- [5] D. Sundholm and J. Olsen, J. Chem. Phys. 38(1993)1

分	ED7 施
実	67,909
許	80,000

分子および分子集合系の構造と物性の理論的研究

Theoretical Study of Structures and Properties of Molecules and Molecular Systems

○北浦和夫、衣川健一、池尾英司（大阪府大総科）

1. 目的

分子動力学法やモンテ・カルロ法などの分子シミュレーションでは、用いるポテンシャル関数の妥当性が重要な鍵となる。本研究では、分子シミュレーションのためのポテンシャル関数を、*ab initio* MO計算に基づいて作成する方法の研究を行った。

ポテンシャル関数の関数型は、最近我々が提案した、分子のMO間の重なり積分を用いるものを用いた。従来我々は、*ab initio* MO計算で得られた相互作用エネルギーを、最小二乗法によりポテンシャル関数にフィットしてパラメータを決定していたが、このやり方では、中・短距離のところでは、静電相互作用、分極相互作用や電荷移動相互作用がうまく分離されないため、対応するパラメータがサンプル点によってかなり変動し、妥当な値を見出すのが困難であった。本研究では、各相互作用成分毎に、独立に、対応するポテンシャルパラメータを決定する方法を提案した。また、アンモニア二量体のポテンシャル関数を作成し、液体アンモニアのモンテ・カルロシミュレーションを行って、ポテンシャル関数の妥当性を検討した。

2. 計算方法

二量体ABの分子間ポテンシャルを表す関数、 V_{AB}^{IPF} 、として次のものを用いた。

$$V_{AB}^{IPF} = V_c^{IPF} + V_{pl}^{IPF} + V_o^{IPF} + V_{disp}^{IPF}$$

右辺の第一項は静電相互作用、第二項は分極相互作用、第三項は交換反発と電荷移動相互作用などを含む項（MO重なり項）で、第四項は分散力項であり、それぞれ、

$$V_c^{IPF} = \sum_{s \in A} \sum_{t \in B} q_s q_t / r_{st} ,$$

$$V_{pl}^{IPF} = \sum_I \sum_{s \in I} (-1/2) \alpha_s |E_s^I|^2 ,$$

$$V_o^{IPF} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} o_{ij} S_{ij}^2 ,$$

$$V_{disp}^{IPF} = \sum_{s \in A} \sum_{t \in B} (-\alpha_{st} / r_{st}^6) ,$$

の関数型を用いた。

静電項に含まれるパラメータ（原子の荷電）は、孤立分子で原子上においた点電荷による静電ポテンシャルが*ab initio*静電ポテンシャルを再現するように、また、分極項に含まれるパラメータ（ボンドの分極率）は、孤立分子の*ab initio*分極エネルギーを再現するように決めた。次に、MO重なり項に含まれるパラメータは、二量体*ab initio* SCF相互作用エネルギーから、先に決めたパラメータを用いて計算した静電、分極エネルギーを差し引いた残りを再現するように決めた。最後の、分散力項のパラメータは、*ab initio* MP2計算から得られる相互作用エネルギーの電子相関エネルギーを再現するように決めた。このように、各項を段階的に決めることによって冒頭に述べた困難を克服することができた。

以上の手順に従って、アンモニア二量体で実際にポテンシャル関数を作成した。*ab initio*計算は、DZP基底関数を用いて行い、*ab initio*分子間相互作用エネルギーは、数百のサンプル点で、SCFとMP2レベルともに、BSSEの補正をして計算した。このようにして作成したポテン

シャル関数と *ab initio* 相互作用エネルギーとの比較を図1に示す。Rmsは0.026 KJ/molであり、満足できる精度でポテンシャル関数が作成できた。このポテンシャル関数を用いて、アンモニア二量体および三量体の構造計算を行ったところ、*ab initio* 計算の結果を非常に良く再現した。なお、三量体で三体エネルギーを評価したところ、ポテンシャル関数は、分極項を通じて、*ab initio* 三体エネルギーのおおよそ1/2を含んでいることが分かった。

このポテンシャル関数を用いて、液体アンモニアのモンテ・カルロシミュレーションを行った。シミュレーションは、単位セルに125分子を配置して、NTVアンサンブル(200K, 0.75 g/cm³)で通常のプロポリス法で行った。得られたNN動径分布関数を図2に示す。計算結果は、第一および第二バンドのピークの位置はおおよそ実験値と対応している。しかし、実験値では第一バンドに二つのピークがあるが、計算では再現できていない。(今までに行われた計算はすべてこれを再現できていない) また、第一バンドのピークの高さを計算値は約0.5過大になっており、計算は構造化を強調しすぎていることが分かった。

3. 成果

いままでに作成されたアンモニア二量体の *ab initio* ポテンシャル関数のうちで、最も精度の高いポテンシャル関数を作成した。このポテンシャル関数は二量体や三量体の構造とエネルギーは非常によく *ab initio* の計算結果を再現するが、液体アンモニアについては、構造化を強調しすぎている結果となった。モデルをより改良するためには、おそらく、多体ポテンシャルをあからさまに考慮する必要があると思われる。

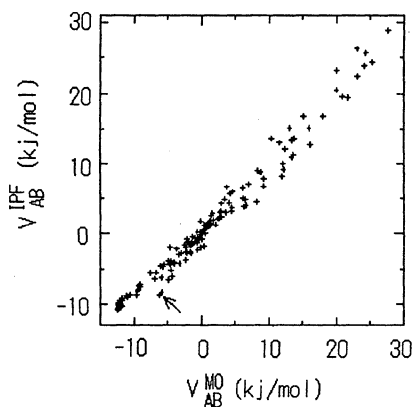


Fig.1. Comparison of interaction energies for $(\text{NH}_3)_2$ from *ab initio* MO calculations.

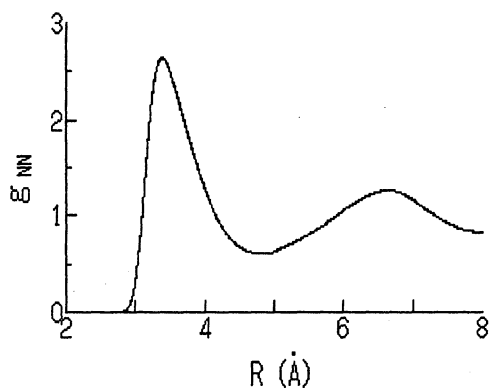


Fig.2 NN radial distribution function for liquid ammonia obtained from the V^{IPF} potential function.

4. 発表・出版論文

北浦, *Fluid Phase Equilibria*, **104**, 57(1995)

本多、北浦、西本、*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 印刷中

麻田、西本、北浦、*J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **116**, 149(1994)

六車、古賀、北浦、諸熊、*Chem. Phys. Letters*, **224**, 139(1994)

衣川、北浦、International Symposium on Molecular Simulation, 94年11月 福井

分 ED8 施
 実 19,541
 許 20,000

分子の電子状態と化学反応のポテンシャル面の理論的研究

Theoretical Studies on the Electronic Structure of Molecules and the Potential Energy Surfaces of Chemical Reactions

○古賀伸明（名大情報文化）、原田明紀（名大人間情報）、吉田統（名大情報文化）

1. 研究目的

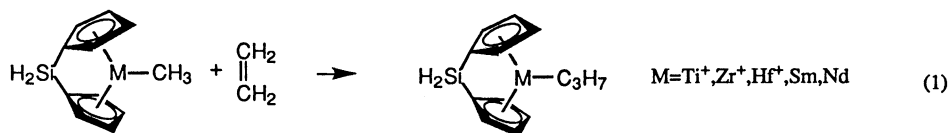
本研究は、有機化学反応、特に金属原子を持つ有機金属反応のポテンシャル面を非経験的分子軌道法によって計算し、そのポテンシャル面の性質を支配する電子的因子を明らかにすることによって、分子設計や反応設計の基礎となる情報を得ることを目的としている。本年度は次の課題について理論的検討を行った。1) 4族遷移金属カチオン錯体によるオレフィン重合素反応過程での電子相関効果と密度汎関数法と分子軌道計算の比較、2) f 遷移金属、すなわち、Smのようなランタニドの有機金属錯体によるオレフィン重合素反応過程のポテンシャル面と f 軌道の効果、3) シリルエノールエーテルをエノラート等価体として用いたアルドール反応のポテンシャル面。ここでは主に、前の2つについて述べる。

2. 研究方法・計算方法

上記のモデル反応について、その反応物、生成物、遷移状態の構造最適化をGaussianシリーズを用いたRHF法、MP2法で行った。その構造を用いて、電子相関の含めたより信頼度の高いエネルギー計算を行った。メモリーやディスク関連でそれほど計算機能力を必要としないRHF法やMP2法による構造最適化は、おもに所有のワークステーションで行なった。一方、多くのメモリーや高速なI/Oのできるディスクがあれば効率よく高速に計算の行えるQuadratic CIやCoupled Cluster法などのpost-Hartree-Fock計算は分子研計算機センターで行った。

3. 研究成果

1) 4族遷移金属カチオン錯体によるオレフィン重合素反応過程での電子相関効果と密度汎関数法と分子軌道計算の比較



4族の遷移金属(Ti,Zr,Hf)を中心金属として持つカチオン錯体(Kaminski錯体)は、オレフィン重合の均一系触媒として過去10年間非常に興味を持たれてきた。我々も非経験的分子軌道計算や分子力学計算を用いて、反応の様子や選択性を支配する要因について検討した。この反応はエチレン錯体中間体、四中心遷移状態をへて進む反応であるという結果を得ている。一方で、この反応過程はdownhillで律速段階は別のステップであるという、電子密度汎関数法(DFT)による報告がある。そこで、われわれは、Zrの場合に、MP2法で電子相関を入れて構造最適化しても定常点の構造はRHF構造から変化なく、また、QCISD法や4次のMP法で計算しても約7kcal/molの活性化エネルギーが存在することを示した。また、我々のGaussian92を用いたDFTの計算によればreactionを入れれば活性化障壁があらわれるが、それでも活性化エネルギーは1.7kcal/molと低く、DFTはまだ検討の余地があるように思われる。

2) f 遷移金属 (Sm, Nd) の有機金属錯体によるオレフィン重合素反応過程のポテンシャル面と f 軌道の効果

ランタニド錯体もオレフィン重合の触媒として活性のあることが安田らなどによって報告されている。そこで、ランタニド錯体の反応性と4族遷移金属カチオン錯体の反応性を比較し、差違と類似性を調べるために、Sm錯体

のモデル反応 (式 1) の非経験的分子軌道計算を行った。H₂SiCp₂SmCH₃ とエチレンの反応である。

Smの電子配置は(5s)²(5p)⁶(4f)⁶(6s)²である。計算には部分被占の4f電子も有効内殻ポテンシャル(ECP)で置き換え、5spdと6sp軌道をあらわに考慮するDoIgrらのECPを用いた。4族の反応系と同じようにCH₃とC₂H₄には3-21Gを、H₂SiCp₂にはSTO-3Gを用い、RHF、MP2法によって構造最適化した。この構造で、4f電子もあらわに考慮するCundariらのECPを用いても、エチレン錯体からの活性化エネルギーは0.3kcal/mol、反応熱は0.5kcal/molしか変わらない。また、Boysの局在化軌道を計算してみると、結合軌道への4f軌道の寄与はほとんどなく、4f軌道をECPで近似する方法の妥当性が支持される。MP2計算によると、20kcal/molの結合エネルギーでエチレンがSm錯体に配位する。このエチレン錯体中間体からの活性化エネルギーは9kcal/molで、10kcal/molの発熱と計算された。全体として、30kcal/molの発熱である。挿入反応が容易に進むことがわかる。構造とエネルギーは、CH₃とC₂H₄にDZP、H₂SiCp₂にDZ基底関数を用いてMP2構造最適化しても定性的に変わらない。

Zrカチオン錯体の場合と比較してみると、原子半径の違いを反映してSm-C結合はZr-C結合よりRHFレベルで0.28 Å、MP2レベルで0.20 Åだけ長い。エチレン錯体でのエチレンの結合エネルギーは13kcal/molだけZrカチオン錯体よりも小さい。Sm錯体では、Sm原子の小さな電気陰性度のために電子供与が弱いからである。Zrカチオン錯体の遷移状態では、メチル基の一つのCH結合がアグスティック相互作用している。Sm錯体の遷移状態ではこのアグスティック相互作用は弱い。アグスティック相互作用も、エチレン配位と同じように、CH結合から金属への電子供与によるからである。Sm錯体の活性化エネルギーは3kcal/molほどZrカチオン錯体の場合よりも大きい、このアグスティック相互作用の違いが原因の一つと考えられる。

表 H₂SiCp₂M-CH₃とC₂H₄の反応のエネルギー。エネルギーはH₂SiCp₂M-CH₃とC₂H₄からの相対値(kcal/mol)。

M	Zr ⁺			Sm		
	ethylene complex	transition state	product	ethylene complex	transition state	product
RHF	-19.0	-2.4	-23.8	-9.6	10.8	-20.8
MP2	-33.4	-27.4	-38.4	-20.2	-11.2	-30.3
MP3	-29.4	-19.5	-40.9			
MP4SDQ	-30.1	-20.9	-34.6			
QCISD	-29.1	-19.7	-33.4			

4. 発表・出版実績または予定

- 古賀 分子構造総合討論会、94年9月東京； 六車、古賀、北浦、諸熊、同、94年9月東京
 松原、Musaev、古賀、諸熊、有機金属討論会、94年10月堺； 松原、Musaev、丁、古賀、諸熊 同、94年10月堺； 森、中村、中村、古賀、諸熊、同、94年10月堺
 Riehl、古賀、諸熊、*J. Am. Chem. Soc.* 116, 5414 (1994)
 六車、古賀、北浦、諸熊、*Chem. Phys. Lett.* 224, 139 (1994)
 沢辺、古賀、諸熊、岩澤 *J. Chem. Phys.* 101, 4819 (1994)
 Maseras、古賀、諸熊、*Organometallics*. 13, 4008 (1994)
 Riehl、古賀、諸熊、*Organometallics* 13, 4765 (1994)
 吉田、古賀、諸熊、*Organometallics* 14, 746(1995).

分 ED9 施
実 13,178
計 18,000

分子の構造と電子状態に関する理論的研究

Theoretical Studies of Structure and Electronic States of Molecules

○松澤秀則（千葉工大工）

【1】テトラチアフルバレン（TTF）二量体の構造と赤外吸収強度に関する理論研究

《序》テトラチアフルバレン（TTF）は典型的な電子供与体の一つで、テトラシアノキノジメタン（TCNQ）などの電子受容体との分子錯体結晶は金属伝導体となることが知られている。さらにTTFは分子錯体結晶中において二量体あるいは三量体として存在することがX線結晶構造解析などの研究からわかっており、その構造や電子状態と導伝性とは密接な関係のあることが示唆されている。さらにTTF二量体構造を持つ分子錯体では全対称モードにおける赤外吸収強度が増大する現象が実験で確認されている。この現象は一般にはElectron-(intra)molecular vibration(EMV) couplingと称される。EMVは1970年代後半からLipariやRiceらによって理論研究が行われており、電子と格子振動のカップリングが重要視されている。我々は格子振動よりもむしろモードの変化による電荷移動相互作用の変化が重要と考えており、これを確かめるために二量体に対して3つの電子状態を仮定し、非経験的分子軌道法で構造を最適化し、その構造で振動解析を行った。

《方法》TTF二量体の電子状態として1)neutral dimer $(TTF)_2$ 、2)dimer cation $(TTF)_2^+$ および3)cation dimer $(TTF^+)_2$ の3つを選び、それぞれの構造パラメータを最適化し、その後振動解析を行った。基底関数は1)と2)がSTO-3G、3)はSTO-3G、3-21G、4-31G、6-31G、6-31G*である。計算は非制限Hartree-Fock(HF)法で、分子科学研究所計算機センターのワークステーション上でGAUSSIAN 92プログラムシステムを用いた。

《結果及び考察》構造最適化の結果を図1及び表1に示す。 $(TTF)_2$ では安定な二量体構造は得られなかった。 $(TTF)_2^+$ ではodd electronが一方のTTFに局在化しており、結果として中性TTFとカチオンTTFが二量体を形成した状態で安定化する。TTFとTTF+とは互いに分子軸方向にずれており、Csの対称性を保つ。また $(TTF^+)_2$ の場合、2つのカチオンは完全に重なり、外側に反ってD_{2h}の対称性を持っているため、HOMOの電子は非局在化している。結晶構造解析の結果、TTF-TCNQやTTF-DETCNQ中でTTF二量体は前者の構造を、TTF-TCNQF₂やTTF-CIO₄では後者の構造をとっている。ただし結晶中ではいずれの場合もSOMO(HOMO)の電子は非局在化しており、また $(TTF)_2^+$ の計算では、TTFが完全に重なるD_{2h}の対称性を持たせた場合にSOMOの電子の非局在化が見られることから、TTF同士が分子軸方向にずれる過程で電子状態の変化があると期待され、現在この電子状態変化の様子を調べている。なお、 $(TTF^+)_2$ の場合、構造パラメータについては計算結果と実験結果と比較的よく対応しており、HF/6-31G*レベルで定量的な比較検討は十分可能である。表2はTTF及びTTF⁺の振動モードとその振動数である。このうちEMVが強く観測されるのは ν_2 と ν_6 モードで、これらは全対称であるため本来は赤外不活性である。BozioらはTTFの二量体を含む分子錯体の赤外吸収およびラマン散乱スペクトルを測定し、1360および492cm⁻¹にそれぞれ ν_2 と ν_6 のout-of-phaseのモードに対応する赤外吸収を観測した。HF/6-31Gレベルで $(TTF^+)_2$ の振動解析を行ったところ、それぞれの

モードに対応する 1366 および 453cm^{-1} で 13143 （前者）と 1776 （後者） kmmol^{-1} の赤外吸収強度を得た。一方、 $(\text{TTF})_2^+$ ではTTF同士がずれても、重なっても、こうした赤外吸収強度は得られず、TTF cation dimerに特徴的な現象と考えられる。この現象に関して詳細な理論は現在検討中であるが、EMVカップリングの場合、モードの変化にともなう電荷移動相互作用の変化がHOMO-LUMOのエネルギーギャップの変化に置き換わっており、明確な形で考慮されていない。我々が扱っている理論では電荷移動相互作用の変化が重要な因子と考えており、両者を比較し、さらに計算結果を交えて理論構築を進めている。

表1 Optimized geometrical parameters of $(\text{TTF})_2^+$

	HF/6-31G*			experimental			
	$(\text{TTF})_2$	TTF ⁺	TTF	TCNQ ^{a)}	I ₅ ^{b)}	TCNQF ₂ ^{c)}	ClO ₄ ^{d)}
Overlap	a			b			
	(3.51)			(3.47)	(3.40)	(3.34)	(3.41)
C1-C2	1.394	1.392	1.326	1.369	1.382	1.403	1.404
C1-S3	1.726	1.725	1.779	1.743	1.719	1.724	1.713
S3-C5	1.733	1.736	1.757	1.736	1.728	1.716	1.725
C5-C6	1.328	1.325	1.316	1.323	1.322	1.313	1.306
C5-H7	-1.073	1.072	1.072				
C2-C1-S3	122.7	122.7	123.2	122.6	122.5	120.7	122.3
S3-C1-S4	114.5	114.6	113.5	114.7	115.4	115.7	115.4
C1-S3-C5	95.7	95.6	95.1	94.9	94.9	94.6	94.8
S3-C5-C6	117.0	117.0	118.2	117.6	117.3	117.6	117.5

a) T. J. Kistenmacher, et al., *Acta Cryst.*, B30, 763 (1974)
 b) R. C. Tettelbaum, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2986 (1980)
 c) T. J. Emge, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 78, 295 (1981)
 d) K. Yakushi, et al., *Acta Cryst.*, B36, 358 (1980)

表2 Vibrational frequencies of TTF and TTF⁺

a_g mode	TTF		TTF ⁺	
	HF/6-31G*	exp.	HF/6-31G*	exp.
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
ν_1	3432	3083	3445	
ν_2	1824	1555	1728	1505
ν_3	1773	1518	1574	1420
ν_4	1234	1094	1235	1078
ν_5	801	735	808	758
ν_6	511	474	556	501
ν_7	275	244	290	265

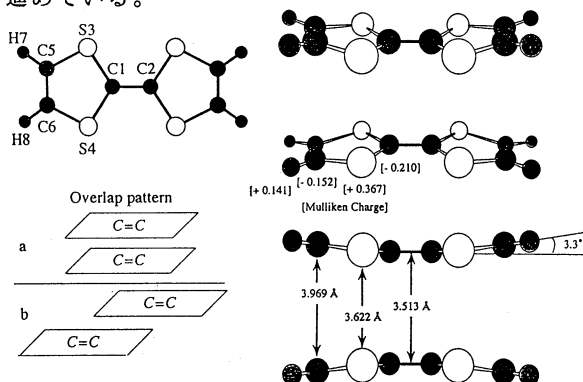
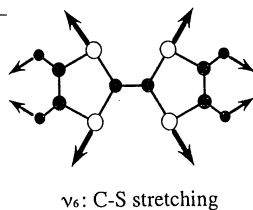
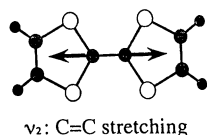


図1(a) Optimized structure of TTF cation dimer $(\text{TTF})_2^+$ with HF/6-31G*

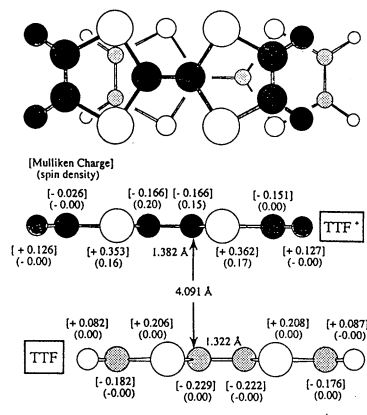


図1(b) Optimized structure of TTF dimer cation $(\text{TTF})_2^+$ with HF/STO-3G

この他に【2】 HC_nS ($n=1-4$)の構造と電子状態に関する理論研究と【3】 C_nS^+ 及び HC_nS^+ ($n=1-4$)の構造と電子状態に関する理論研究 をおこなった。

【発表・出版実績】

- 小林、松澤、岩田 *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67, 3172-3178(1994)
 松澤、長村 日本化学会第67春季年会、94年 3月 東京
 松澤、紙本、長村 8th International Congress of Quantum Chemistry、94年6月 チェコ
 古庄、松澤、中田他 日本化学会第68秋季年会、94年10月 名古屋
 松澤、岩田 日本化学会第69春季年会、94年 3月 京都
 松澤、長村 *Chem. Phys. Lett.* 投稿予定

その他、Quantum Chemistry Literature Data Base (QCLDB)の編集を行った。

分 EEI 施
 実 12,904
 許 18,000

異常ポルフィリンの分子軌道法による研究

Studies of abnormal porphyrins by molecular orbital methods

○小川琢治（愛媛大）、小野 昇（愛媛大）、古田弘之（大分大）

1. 研究方法・目的

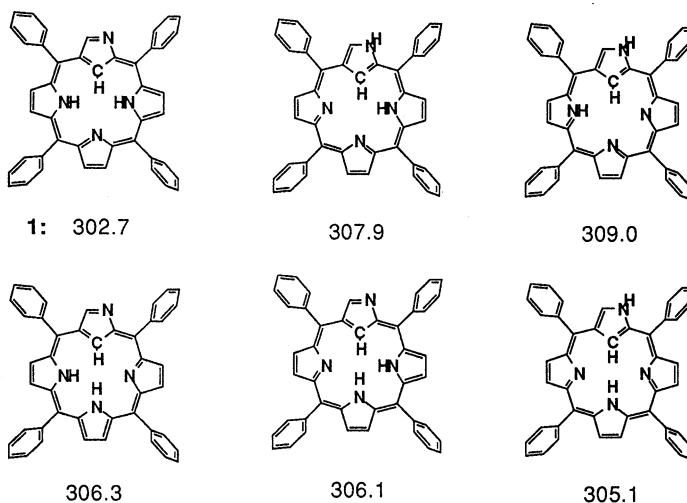
我々のグループでは、tetraphenylporphyrinの異性体である化合物 1 (N-confused tetraphenylporphyrin, NCTPP)の合成と反応、物性についての研究を行ってきた。現在までの実験的研究から以下のような興味深い知見が得られた。

- (1) NCTPPの生成収率は、共存するアニオンの種類によって大きく影響され、ヨウ素アニオンが存在する場合に最も高収率で生成する。
- (2) NCTPPを塩基条件でアルキル化すると主に外側の窒素がアルキル化される。ところがNCTPPのパラジウム錯体を同条件でアルキル化すると内側の炭素がアルキル化される。
- (3) NCTPPのAg, Ni, Pd等の金属錯体は見かけ上不對電子が無いにも関わらず、非常に強いESR信号が観測される。

これらの現象はいずれも興味深いものであるが、その原因については今の所明らかではない。これらの原因を解明する一助として、分子軌道法による考察を行うことにした。

2、3. 研究方法・計算方法及び研究成果

Fig. 1 Tautomerism of NC-TPP: Calculated Heat of Formation by PM3



(0) NCTPPの構造は、X-線結晶構造解析により水素以外の部分については確定しているが、水素についてはなお曖昧な点が残っているためFig.1に示すようないくつかのtautomerのの可能性が残っている。これを確定する目的で、各tautomerのHOFをMOPACのPM3を用いて計算してみたところ1の構造が最も安定であることが判った。この構造を用いてX-線の結果の最小二乗を行ったところ最も良いR-factorが得られたことや、 ^1H NMRの結果もこの構造で矛盾がないことから、この構造であると確定した。

(1) ハロゲンアニオンの影響の原因を研究する目的で、NCTPP及びTPPの共通の前駆体と考えられる中間体の安定構造をMOPACを用いて求め、ハロゲンアニオンが存在する場合としない場合で、安定コンフォメーションに違いが出るかどうかを検討したが、有為な差は得られなかった。同様の計算を反応の遷移状態に対しても行ってみたがやはり有為な差は得られなかった。次に、NCTPPにHX(X=F, Cl, Br, I)を配位させた時の安定化エネルギーを計算したところ、HF, +2; HCl, 0; HBr, -2; HI +12 Kcal/molとなり明らかにヨウ素アニオンがNCTPPに配位するとNCTPPが安定化することが判る。このことから考えても、NCTPPの生成に置いてヨウ素の配位が大きな影響を与えていると考えることが出来る。

(2) 構造1から考えると、塩基条件でアルキル化すると内側の窒素がアルキル化されやすいと考えられるが実際は外側の窒素が優先的にアルキル化された。MOPACで1のアニオンの電荷を計算したところ、外側の窒素が最も負に帯電していることが判った。電子-電子反発の為、負電荷が外側に分布すると考えると理解しやすい。パラジウム錯体に置いて内側の炭素がアルキル化される原因については、種々考えられるが、一つの可能性としてPd-NCTPPが一種のカルベン錯体の性格を持つことが予想できた。これを確かめる目的で、Gaussianを用いて計算を試みたが、残念ながら今回許可された時間内では計算を終えることが出来ず、今後の課題となった。

(3) この現象の一つの可能性として、3重項状態が非常に低い位置にあるため熱励起三重項が生じこれがESRを示しているのではないかと考え、NCTPPパラジウム錯体の1重項をGaussianで最適化し、その構造を用いて3重項の計算を行ってみた。その結果3重項は約30Kcal/mol不安定であることが判った。このエネルギーは熱励起するには大きすぎるが、更に精度の高い計算をすればより小さな値になる可能性もあると思われる。

学会発表

小川琢治、名波秀樹、小野昇、古田弘幸 日本化学会中国四国支部、九州支部合同大会 平成6年11月 (福岡)

小川琢治、名波秀樹、小野昇、古田弘幸 日本化学会春季年会 平成7年3月 (京都)

古田弘幸、浅野努 日本化学会中国四国支部、九州支部合同大会 平成6年11月 (福岡)

古田弘幸、浅野努 日本化学会春季年会 平成7年3月 (京都)

論文

Ariga, K.; Kunitake, T.; Furuta, H. J. Chem. Soc., Perkin 2. (投稿中)

Furuta, H.; Ogawa, T.; Ono, N.; Nanami, H. J. Am. Chem. Soc. (準備中)

分 EE7 施
 実 252,979
 許 280,000

溶液内化学反応の理論研究

A Theoretical Study of Chemical Reactions in Liquids

○大峰巖、齊藤真司、伊藤正勝*、松本正和* (名大、理、化、 *総研大)

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) 水のダイナミクスにおける階層性、
 - 2) 水の水素結合網の幾何学と動力学、
 - 3) 水の中でのプロトン移動のダイナミクスの解析、
 - 4) 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。

水のダイナミクスにおける階層性 (齊藤)

ここ数年、我々は水のダイナミクスが様々な物理量に如何に現われるかについて解析を行ってきた。また、我々のグループによる水に関するこれまでの研究から、水のダイナミクスにはポテンシャルエネルギーの極小構造(Quenched構造) (およびその間の遷移) の情報がかなり反映している、水の構造(水素結合ネットワーク) が時々大きく変化する、ポテンシャルエネルギーの揺らぎは1/f的でありAr等の単純液体とは大きく異なる、などが挙げられる。以上の点およびこれまでのQuenched Normal ModeとInstantaneous Normal Modeの解析に基づき、タイムスケールの異なるQ構造内とQ構造間の運動により水のダイナミクスの解析を行った。つまり、任意の時刻の構造 $r(t)$ はその構造に対応するQ構造 $R(t)$ およびそれからのズレ $u(t)$ の和で表わせるが、この $u(t)$ をQ構造内のnormal modeの重ね合せにより近似することにより、ダイナミクスの解析を行った。

まず、酸素のコヒーレント、インコヒーレント中性子散乱について解析を行った結果、約100fs以下の速い緩和はQ構造内の振動 $u(t)$ 、および約0.5psより遅い緩和はQ構造間の遷移 $R(t)$ により理解することができ、異なる時間スケールを持った階層構造が現われていることが分かった。溶媒和の実験においても約100fsの非常に速い緩和が観測されているが、以上の結果よりQ構造内の振動に対応すると考えられる(図1)。

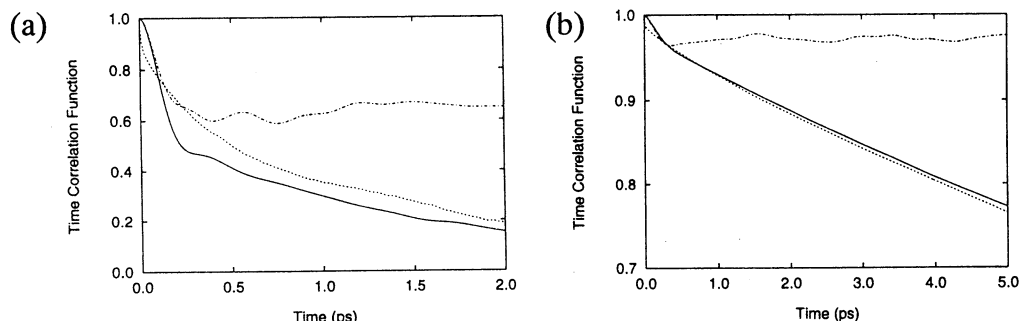


図1.水のコヒーレント(a)およびインコヒーレント(b)中性子散乱
 (a), (b)共に実線はMDから直接求めたもの、一点鎖線はQ構造内振動のみを考慮した短時間近似、
 点線はQ構造内振動およびQ構造間遷移共に考慮したもの。

次に、ラマンスペクトルの解析を行った結果、低振動数領域ではQ構造間遷移のみを考慮したスペクトルにより実験スペクトルを定性的に再現できることが分かった。

以上のことから、低振動数領域のラマンスペクトル ($1/f^{1.3}$)はQ構造間遷移を反映していることが分かる(図2)。このように、以上の解析ではQ構造内および間の遷移がどのように水のダイナミクスに現われているかについて調べた。最近の5次以上の非線形分光の実験によりダイナミクスの均一と不均一成分を分離することが可能になりつつあり、ダイナミクスの階層性に関してさらに解析を進める必要がある。

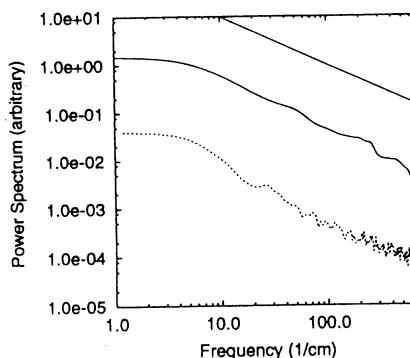


図2. 水のラマン散乱パワースペクトル。実線はMDから直接求めたもの、点線はQ構造遷移による寄与、実直線は $1/f^\alpha$ ($\alpha=1.0$)を示す。

水の水素結合網の幾何学と動力学 (松本)

水の低温、特に過冷却域での特異な物性は、多くの研究者の興味を呼び、これまで実験、計算機シミュレーション、モデルなどさまざまな方法で解析が行われてきた。とくに、228K辺りの、いわゆる特異点の近傍での水の振る舞いについて、微視的な視点からの説明が求められている。我々は常温から過冷却における水の動的な物性を調べるために、分子動力学シミュレーションを行った。水のポテンシャルとして TIP4Pポテンシャルを用い、系の体積、粒子数、全エネルギー一定とした。64または216分子の水の運動の軌道を、分子研のSX-3を用いて得た。この軌道をもとに、水の水素結合網の構造と、その構造の時間発展の相関を、さまざまな方法で解析した。その結果、従来から観察されていた、集団的連鎖的な水素結合再構成 (=水の集団運動) について、一定の規則を見いだすことができた(図3)。この規則に基づき、シミュレーションでは再現が困難な、さらに深く過冷却された水の物性について考察した。

また、分子動力学法で得た水の軌道をもとに、多自由度系の運動の空間的・時間的不均一性を、うまく抽出するようなパラメータをいくつか考案した。これらはさらに改良の余地がある。ウェーブレットを用いて、さらに一般的に、多自由度系の中の集団運動を見つけ出し、特徴づける方法を模索中である。

多自由度系の運動を理解するためには、計算機を用いて可視化することが不可欠である。しかし、現状では、瞬間の構造、いわゆるスナップショットを美しく表示したり、高価な3次元表示ハードウェアを用いてちからづくでレンダリングする、あるいはビデオや動画圧縮などの装置を援用して時間をかけてコマ取りするという方法が一般的である。これらはいずれも、プレゼンテーションのための美しい画像を提供はするものの、研究現場で真に必要とされる即時性や柔軟性、対話性にかけている。この反省をもとに、必要最小限の分子運動の情報を簡易に表示させるためのツールを開発した。現在は利用者の要望をもとに改良中である。

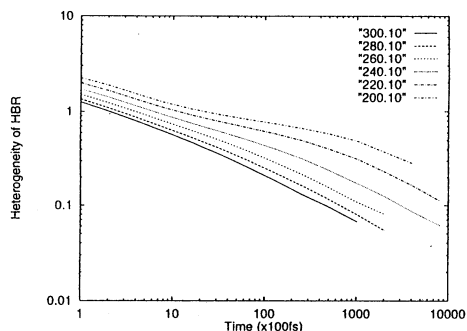


図3. 時間 Δt の間に、各水分子が水素結合再構成した回数を数えあげ、その標準偏差を平均で割った、水素結合再構成不均一性の指標。総ての水分子で均等に水素結合再構成がおきたら、この指標は t^+ で減衰し、長時間で0に収束するが、不均一性が長時間にわたって維持されると有限値にとどまる。密度 1g/cm^3 、分子数 216 の分子動力学計算の結果より作成。

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、齊藤)

数年来、水中でプロトン輸送に関するポテンシャルエネルギー面を構築してきた。この過程では電荷移動項が非常に重要であり、この項を正確に記述できる簡便な方法が必要である事が分かり、我々はAtoms in Molecule (AIM) 法と電子密度法を用いる方法論を開発してきた。しかし、この方法には本質的に遠距離での非整数型の電子数が生じてしまう問題が存在する。我々は新しい多重展開 (Clustering)を用いることによってこの問題を解決した。この方法を用いてプロトンを含む水分子の二量体のポテンシャルエネルギー面を計算し、且つ種々の物理量を調べた所、非経験的方法による計算結果との非常に一致が得られた (図4 a,b)。

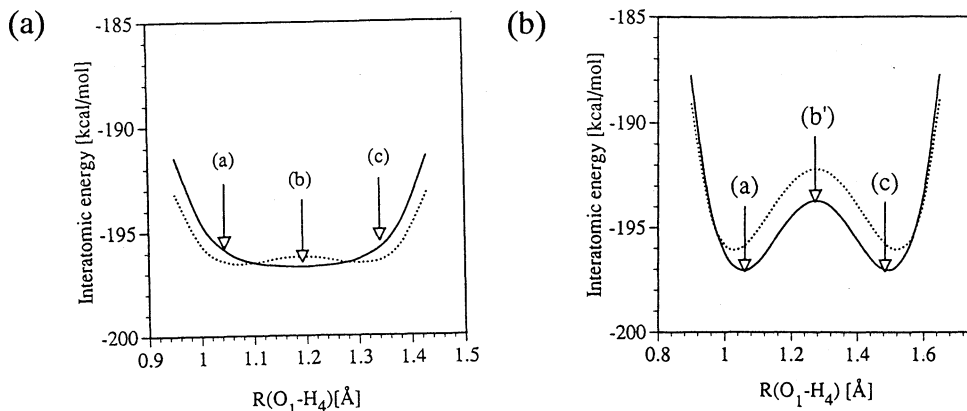


図4. プロトン+水の2量体系におけるプロトン移動のポテンシャルエネルギー面； (a) O-O距離2.38 Å (b) O-O距離2.55Å。点線はab-initioの結果。 実線はAIM法による結果。

これから、さらに三体効果の検証を行う予定であるが、ほぼこれでポテンシャル関数を構築する、半経験的計算法の開発は完成したと考えている。現在、分子力学を用いた、ダイナミクスの計算に入っており、水の揺らぎと、プロトンの移動過程の関係を明らかにしていく予定である。

ポリエンの光異性化反応 (伊藤)

励起ポリエン分子の異性化プロセスには3つの一重項状態 $^1\text{Bu}^+$ 、 2^1Ag 、 1^1Ag 状態が関与している。まず、光学的に許容の $^1\text{Bu}^+$ 状態に励起され、効率的な内部転換によりフェムト秒の時間スケールで 2^1Ag 状態に遷移する可能性があり、cis/trans異性化などで比較的寿命の長い 2^1Ag 状態が重要な役割を果たすと考えられる。この研究では励起されたポリ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することを目的として、ヘキサトリエン、オクタテトラエンそれぞれについて、 2^1Ag 状態での安定構造、振動数を求め、種々の異性化に対する最小エネルギー経路を求めた。使用したプログラムはGAMESS、MELDである。 2^1Ag 状態の記述には多数の電子配置が不可欠であるので、それぞれの分子について、6軌道6電子、8軌道8電子のCASSCF法を用いた。構造最適化を行なう際にはSTO-3G、その他の場合にはDZ、DZ+Pを用いた。次に、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るためにCASSCF/MRSDCI法によりポテンシャル面を求めた。参照配置は問題となるコンフォメーションすべてについてCASSCFの波動関数の90%以上を構成するように選び、Natural Orbitalを一粒基底関数として、参照配置からの一電子励起配置と少なくともひとつの π 電子励起を含む二電子励起配置を取り入れた。摂動選択は零次波動関数として参照配置空間の1~3番目の固有ベクトルの和を用い、エネルギー閾値 $0.3\mu\text{hartree}$ で行ない、CI次元は31000~47000であった。また、これまでのCASSCF計算では基底関数によらず同じ形状のポテンシャル面が得られ、MRSDCI法による計算と比べても大きな違いは見られないことを確認している。これまでのCASSCF計算で、オクタテトラエン分子はtrans,trans異性体、cis,trans異性体ともに 2^1Ag 状態での最適化構造は平面状であり、振動数の違いは小さいことが示された。

次に、ヘキサトリエン、オクタテトラエンともに、ひとつだけのCC結合のねじれを伴う異性化経路に対しては、 2^1A_g 状態のエネルギーは低下しないだけでなく、 1^1A_g 状態とのエネルギー差も大きいまま ($\sim 0.07\text{hartree}$) であった。これに対して、同時に2つ以上のCC結合のねじれを伴う幾つかの異性化経路の途上では、 2^1A_g 、 1^1A_g 状態がきわめて近接する ($0.01\sim 0.02\text{hartree}$) ことが分かった。したがって、 2^1A_g 状態から基底状態への非断熱遷移は、これまでに示唆されてきた単純なcis/trans,Z/E異性化ではなく、同時に幾つかのCC結合がねじれる異性化の途上で起こるものと考えられる。これは、'double triplet'として特徴付けられる 2^1A_g 状態の性質を反映している。また、今のところ、オクタテトラエンについてのみであるが、 1^1B_u 状態に励起された分子が平面構造から中央のC=C結合が異性化する途上で、 2^1A_g 、 1^1B_u 状態が交差することが明らかとなった。2つの一重項状態の間の非断熱遷移は、エネルギー差が小さくなるコンフォメーションで起こりやすくなるわけであるが、これらのavoided crossingの継目、交差に対応する部分空間の中で最小のエネルギーをもつコンフォメーションがとりわけ重要である。現在、この制限を課して構造最適化をおこなうためのプログラムを開発している。今後、 2^1A_g 、基底状態が近接する領域での非断熱カップリングと 2^1A_g 状態の寿命の過剰エネルギー依存性について調べる予定。

出版,発表

Dynamics and relaxation of an intermediate size water cluster $(H_2O)_{108}$

J. Chem. Phys. 101, 6063-6075 (1994), S. Saito and I. Ohmine

Translation and orientational dynamics of a water cluster $(H_2O)_{108}$ and liquid

water; Analysis of neutron scattering and depolarized light scattering,

J. Chem. Phys. 102, 3566-3579 (1995), S. Saito and I. Ohmine

Liquid Water Dynamics; Collective motions, Fluctuation and Relaxation

Feature Article, J. Phys. Chem., 99, 6767-6776 (1995), I. Ohmine

Proton Transfer in Liquid Water II; A Semiempirical Method Describing the Potential Energy Surface

Molecular Simulation (to be published), T. Komatuzaki and I. Ohmine

分子構造討論会等

分	EF4	施
実	11,920	
許	12,000	

π 電子を有する化合物の反応性と物性に関する量子化学的研究

Quantum Chemical Study of the Reactivity and Physical Properties of
p-electron-containing Compounds

○川内 進 (東工大工), 田村 亨 (東工大工), 安藤彰宏 (東工大工)

1. 研究目的・内容

本研究の目的は、 π 電子系化合物の示す多様な化学反応性や電子物性を量子化学計算により明らかにし、分子設計や反応設計に有用な知見を得ることである。次の6つのテーマから成り、いずれも主としてab initio分子軌道計算に基づいた解析を進めている：1. 重合反応の理論的研究, 2. ケイ素化合物の構造と反応性に関する理論的研究, 3. 酸ドーピング機構の理論的解明, 4. イオウ含有化合物のドナー性に関する理論的研究, 5. 有機フォトクロミック化合物に関する理論的研究, 6. 非線形光学効果の理論的研究。以下、1～3について報告する。

2. 研究方法・計算方法

ab initio分子軌道計算は、分子研所有のGaussian92プログラムパッケージを主に用いた。共重合の理論的研究では、13種のモノマー及びラジカル末端の構造をHF/6-31G*レベルで求め、MP2/6-31G*レベルでイオン化ポテンシャル(I)及び電子親和力(A)を計算した。さらに、I及びAを用い、モノマー及びラジカル末端のハードネス、電気陰性度を求めた。ケイ素化合物の構造と反応性に関する理論的研究では、ジシラシクロブテンの電子環状反応の反応物、遷移状態及び生成物の構造をHF/6-31G*レベルで求め、MP2/6-31G*レベルで相対エネルギーを求めた。酸ドーピング機構の理論的解明では、ポリアニリンの酸ドーピングモデルの一重項、三重項状態それぞれについて、HF/3-21G及びHF/6-31G*レベルで構造最適化を行った。以上すべて、得られた構造について振動解析を行い、安定構造か遷移状態かを確認した。

3. 研究成果

3. 1. 共重合の理論的研究.

ラジカル共重合の反応性の経験的理論である、Alfrey-PriceのQ-e式について理論的根拠を与えるために、密度汎関数理論 (Hard-Soft Acid-Base) による解析を行った。密度汎関数理論により、ハードネス (η) 及び電気陰性度 (χ) は、イオン化ポテンシャル(I)及び電子親和力(A)を用いると、近似的に $\eta = (I - A)/2$ 及び $\chi = (I + A)/2$ で求めることができる。その結果、Q値はモノマー及びラジカル末端の η と、e値はモノマー及びラジカル末端の χ と相関があることが明らかとなった。これは、Q値は一般にモノマーの反応性の尺度を示し、e値はモノマー及びラジカル末端の極性を表すと言われていることと一致している。また、モノマー及びラジカル末端の η 間 (Fig. 1) と、モノマー及びラジカル末端の χ 間に、それぞれ相関があることも明らかとなった。これは、ラジカル末端になってもモノマーのドナー・アクセプター性は保持されていることを示しており、ラジカル共重合の反応性がQ-e値というたった2つのパラメータで表されることの根拠であると考えられる。

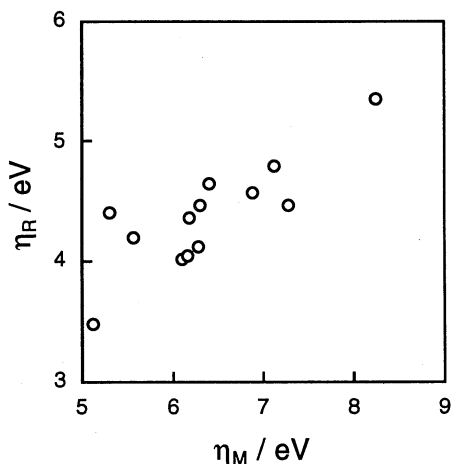


Fig. 1. Correlation between η_R and η_M

3. 2. ケイ素化合物の構造と反応性に関する理論的研究.

ケイ素化合物の電子環状反応は、これまで実験的にも理論的にもほとんど報告されていない。この原因は、ケイ素の2重結合が安定に存在しにくいことと関連していると考えられる。そこで、1,2-disilacyclobut-3-ene(1)の熱的電子環状反応を選び、その反応経路についてab initio量子化学計算を行った。比較のため、cyclobutene(2)についての計算も併せて行った。その結果、閉環体1は開環体(1,4-disilabutadiene)より54 kcal mol⁻¹熱力学的に安定であり、2の場合、開環体の方が11 kcal mol⁻¹安定であることは逆の結果となった。これは、ケイ素の導入により四員環の歪みが小さくなったためと考えられる。また、分子軌道の準位も1と2では異なっていることがわかった。1のHOMOは、Si-Siのσ軌道であり、そのわずか0.02eV下にC=Cのπ軌道があるのに対し、2では、HOMOとHOMO-2が、それぞれC=Cのπ軌道とC-Cのσ軌道に対応している。反応路解析から、いずれも熱的にはconrotatoryの方が有利な反応経路であることがわかった。

3. 3. 酸ドーピング機構の理論的説明.

プロトンドーパされたポリアニリン(エメラルジン塩)は高い電気伝導度を示し、その機構としてポーロン格子の形成が提案されている。これは、他の導電性高分子がドーピングによってバイポーロンを形成することは大きく異なっている。最近、p-H₂NC₆H₄NH₂²⁺の基底状態は一重項であり、三重項は一重項よりも30 kcal/mol上にあることがab initio量子化学計算により示された。そこで、ポリエメラルジンの局所モデルとして、さらに大きな(H₂NC₆H₄)₂NH²⁺(3)を選び、ab initio量子化学計算を行った。その結果、Fig. 2に示すように、3の基底状態は三重項であり、一重項よりも26 kcal/mol安定であることがわかった。これは、ポーロン格子の形成を支持する結果であり、3がポーロン格子形成の最小単位であることを示している。そして、スピンは一般に言われているように窒素上に局在化しているのではなく、分子全体に広がっていることが明らかとなった。

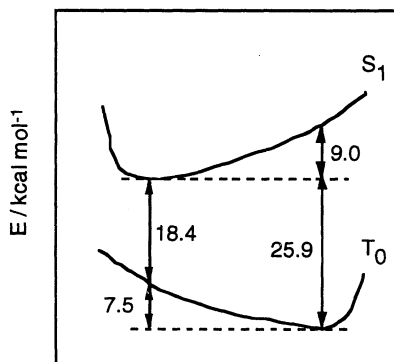


Fig. 2. Potential Energy Surface for (H₂NC₆H₄)₂NH²⁺

4. 発表・出版実績または予定

- 川内, 立花, 山邊, 森, 出羽, 渋谷, 石川 分子構造総合討論会1994年9月東京
- 川内, 立花, 山邊, 森, 出羽, 渋谷, 石川 日本化学会秋季年会1994年10月名古屋
- 川内, 小見山, 飯島, 森, 森, 渋谷 International Symposium in Fukui on Dyeing and Finishing of Textile, 1994年11月福井 (2件)
- 川内, 森, 渋谷, 立花 5th SPSJ International Polymer Conference, 1994年11月大阪
- 川内, 出羽, 小見山, 森, 渋谷, 大平, 池ノ上, 立花, 山邊 高分子学会年会1995年5月横浜
- 出羽, 石崎, 関沢, 川内, 佐藤, 小見山 染色化学討論会1995年7月東京, 発表予定
- 川内, 小見山, 石川, 中村, 矢野, 立花, 山邊 分子構造総合討論会1995年9月仙台, 発表予定
- 川内, 小見山, 立花, 山邊 Pacificchem '95, 1995年12月Hawaii, 発表予定
- 川内, 小見山, 立花, 山邊 J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 投稿予定
- 川内, 小見山, 立花, 山邊 J. Phys. Chem. 投稿予定
- 川内, 小見山, 立花, 山邊 J. Am. Chem. Soc. 投稿予定

生 KA9 施
 実 33,957
 許 41,600

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

Molecular mechanics calculation on the minimum-energy conformation and dynamic state of the gramicidin channel

○物井宏之(東北大)

1. 研究目的・内容

抗生物質グラミシジンがつくるイオンチャンネル(グラミシジンチャンネル)の立体構造は、基本的には、 $\beta^{6,3}$ ヘリックスである。このヘリックスは、長軸にそって円筒形の空間をもっている。この性質は、 $\beta^{6,3}$ ヘリックスの独特の一次構造——つまり、L-アミノ酸と D-アミノ酸が交互に現われる構造——に起因すると考えられている。最近、Ghadiri et al. (Nature, 1993) は、8 残基からなる環状ポリペプチドが集合して、多数の細長い細管をもつ結晶をつくることを報告したが、このポリペプチドも、L-アミノ酸と D-アミノ酸が交互につらなる一次構造を持つ。

では、L-アミノ酸のみよりなるポリペプチドは、管状の安定な単一鎖ヘリックスの構造をとることはないのだろうか。この研究の目的は、まず第一に、立体エネルギー曲面に、そのような管状ヘリックスに相当する極小点が存在するか否か、を分子力学計算によって検討することであり、次に、そのような極小点が存在する場合、そのようなヘリックス構造が、自然界に存在するか否か、あるいは、人工的に形成できるか否か、を検討することにある。そのようなヘリックスは、側鎖の疎水性の程度に応じて、脂質二分子膜を貫通するチャンネルになり、あるいは、親水性のナノチューブを形成するであろう。

この報告では、このような方針に基づく研究の第一段階として、孤立環境にある一本の無限長ホモポリ-L-アミノ酸について検討を行なった。この条件のもとでは、立体構造についての 1 残基周期性を(仮に)仮定してよく、したがって、未知のヘリックス構造の内部座標その他の基本的な性質を求めるためには好都合である。

2. 研究方法・計算方法

使用する計算プログラムは、コーネル大学の Scheraga らによる ECEPP83 (力場は、基本的には ECEPP/2 [QCPE 454] に同じ)だが、種々の点について変更した(詳しくは、文献3を見よ)。

TABLE 1 Typical single-stranded helices of poly-L-amino acids

N^*	Designation	R^\dagger	n^\ddagger	d^\parallel	References
α -series ($R = 3N + 1$):					
2	2.2 ₇ -helix	7	2.2	2.75	Donohue (1953)
3	3.1 ₀ -helix	10	3.0	2.00	Donohue (1953)
4	α -helix	13	3.7	1.47	Pauling, Corey & Branson (1951)
5	π -helix	16	4.4	1.15	Low & Grenville-Wells (1953)
γ -series ($R = 3N + 5$):					
2	(no possible structure \parallel)				Donohue (1953)
3	4.3 _{1,4} -helix	14	4.3	1.20	Donohue (1953)
4	γ -helix	17	5.1	0.99	Pauling, Corey & Branson (1951)
5	6.2 _{2,0} -helix	20	6.2	0.81	this study

*See text.

\dagger Number of atoms in the hydrogen-bonded loop.

\ddagger Number of residues per turn.

\parallel Axial translation per residue.

\parallel Less stable than the α -helix by more than 5 kcal/mol per residue (Donohue, 1953).

3. 研究成果

a) 始めに、管状の単一鎖ヘリックスが持つべき二面角の範囲を、幾何学的に推測した。その結果によれば、 α 系列に属する管状ヘリックスの ω は 180° より大きく、 γ 系列に属する管状ヘリックスの ω は 180° より小さく、いずれの場合も 180° ではありえない。 α 系列の管状ヘリックスは、 γ 系列の管状ヘリックスより不安定である。また、 γ 系列の管状ヘリックスにおいては、右巻の方が安定であることが期待される。

b) 上の推測に基づいて、右巻 γ 系列の管状ヘリックスを探索した。二面角の範囲、 $\phi = 60-100^\circ$, $\psi = 80-120^\circ$, $\omega = 160-180^\circ$ について、 5° または 10° の間隔でエネルギー極小化を行なった。その結果、3種の γ 系列ヘリックスが得られた。それらは、すべて、 $(\phi, \psi) = (80^\circ, 100^\circ)$ の付近にあったが、 ω の値が異なっていた。そのうちの一つは γ ヘリックスであった ($\omega \approx 180^\circ$)。他の二つは、これまでは報告されていない構造で、 6.2_{20} および 7.2_{23} ヘリックスに相当する ($\omega \approx 170^\circ$ および 165°)。前者の方が、より安定であった (μ ヘリックスと名付ける)。

エネルギー極小化の際に ω を 180° に固定した場合には、 μ ヘリックスは得られない。また、 ω の初期値を 180° に設定した時にも、 μ ヘリックスには到達できない。

μ ヘリックスは、長軸に沿って円筒状の腔所(孔)をもっている。その孔の直径は、約 3.7 \AA であり、グラミシジンチャンネルの孔の直径に略等しい。

c) μ ヘリックスの立体構造エネルギーは、アミノ酸配列に著しく依存する。それは、おなじアミノ酸配列をもつ α ヘリックスの持つエネルギーの上下数 kcal/mol/residue の範囲に分布する。。

d) μ ヘリックスの安定性に対する、立体構造エントロピーの寄与は小さい。

e) μ ヘリックスの構造エネルギーの多様性は、主として、 μ ヘリックスにおける側鎖間の相互作用の多様性に由来する。後者の多様性は、 α -炭素の配列に起因する。この配列は、 α -ヘリックスのそれとは異なる。

4. 発表・出版実績または予定(学会での発表は除く)

1. H. Monoi, *The 19th Taniguchi International Symposium in Biophysics*, Nagoya, 23 November-3 December, 1993,
2. H. Monoi, *Progress in Cell Research*, Vol. 4. M. Sokabe, A. L. Auerbach, and F.J. Sigworth, Editors. Elsevier, Amsterdam, 1995. In press.
3. H. Monoi, "New tubular single-stranded helix of poly-L-amino acids suggested by molecular mechanics calculations. I. Homopolypeptides in isolated environments". *Biophys. J.* 1995 (September). In press.

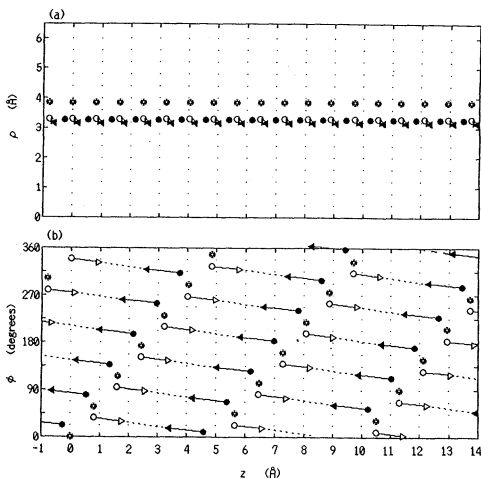


FIGURE 1 Cylindrical plot of the backbone atoms of the minimum-energy μ -helix of poly-L-alanine. Ordinates ρ and ϕ are the radial distance and the azimuthal angle, respectively, in the cylindrical coordinate system. The longitudinal axis of the helix is taken as the z -axis. The N-terminal end is to the left. Broken lines denote hydrogen bonds. \odot , C^α ; \circ , amino N; \triangleright , amino H; \bullet , carbonyl C; \blacktriangleleft , carbonyl O.

分 AA6 所内
 実 225,026
 許 237,600

高振動励起状態に関する理論的研究

Theoretical Study of Highly Excited Vibrational States in Polyatomic Molecules

○青柳睦、南部伸孝、高見利也、南野智 (分子研)

1 三原子分子の波束動力学

1.1 研究目的・内容

本研究では三原子分子系の核の運動について、時間に依存するシュレーディンガー方程式を数値的に解くことにより振動自由度と回転運動の相互作用が分子内のエネルギー再配分過程にどのような役割を果たしているかを考察する。具体的には LiNC における転位反応の全角運動量依存性について調べた。

1.2 研究方法・計算方法

分子内座標系としてヤコビ座標 (R, r, θ) を用い、オイラー角 (α, β, γ) を変数とする回転の波動関数 (D 関数) に関してあらかじめ積分を行うことにより得られる有効ハミルトニアンを用いた。全角運動量が非ゼロの問題 ($J \neq 0$) を扱う場合、角度方向 (θ) の記述に用いる基底関数にルジャンドル陪関数を用いるが、有効ハミルトニアン中にこのルジャンドル陪関数に関するはしご演算子が現れる。そのため、その扱いが複雑になってしまい、波束の研究では最近まで $J \neq 0$ の問題が敬遠され、主に全角運動量がゼロの系 ($J=0$) のみ研究がなされて来ている。本研究ではガウス-ルジャンドル求積法を基にした離散表現 (DVR) 法において同一積分点を用いる近似を用い計算を行った。時間発展演算子については Tal-Ezer と Kosloff により提唱された複素変数領域で定義されたチェビシェフ多項式による展開近似を用いた。この近似の利点はノルムは保存しないが、時間ステップの間隔を大きく取れることである。また、比較的高い全角運動量が ($J=10$ 程度) の研究を行う際には、ヤコビ座標において結合核間距離を示す r を固定した 2 自由度モデルを用いて計算を行った。

1.3 研究成果

表 1 は波束を時間発展させ得られた自己相関関数をエネルギーと時間との間でフーリエ変換することにより求めた我々の結果と Brocks と Tennyson が時間に依存しないシュレーディンガー方程式を基底関数展開により求めた結果との比較を示す。また、伸縮振動に対する量子数を ν_s とし、変角振動に対する量子数を ν_b とする。さらに、変角振動により生じる振動角運動量の分子軸 (R) 方向への射影による量子数を l とする。全角運動量 $J=0$ の結果は Brocks らの結果とかなり良い一致をみた。一方、 $J \neq 0$ の結果は相対的には彼らの結果とかなり良い一致をみたが、我々の結果が若干、高エネルギー側へシフトした結果となった。

(ν_s, ν_b^l)	J=0		J=1				J=10	
	our work	Brocks	our work	Brocks	our work	Brocks	our work	
$(0,0^0)$	0.0	0.0	-	+	-	+	-	+
$(0,1^1)$			141.8	141.8	127.6	127.6	240.3	240.4
$(0,2^0)$	246.2	244.5	260.0		245.5			362.6
$(0,3^1)$			374.2	374.2	359.7	359.7	(a)	(a)
$(0,4^0)$	468.7	464.3	480.5		465.2			583.2
$(0,4^4)$								606.9
$(0,5^1)$			583.0	583.0	567.1	567.1	(a)	(a)
$(0,6^0)$	663.7	659.5	677.5		660.5			784.2
$(0,7^1)$			760.2	760.2	750.0	750.1	(a)	(a)
$(1,0^0)$	752.4	754.3	770.1		755.1		(a)	(a)

(a) 帰属が困難であった。

また、ウィンドウ関数を導入することにより、この転位反応における生成物となる LiCN の固有関数を求め、ガウス型初期波束を LiNC 反応物側から時間発展させ、生成物である LiCN の固有関数との相関関数を求めた。さらに、様々な全角運動量 J について相関関数を求めることにより、分子内振動モード (R, θ) と回転運動間のエネルギー再配分過程の J 依存性を考察した。

2 CaNC/CaCN の吸収スペクトルの帰属と転位反応の理論的研究

2.1 研究目的・内容

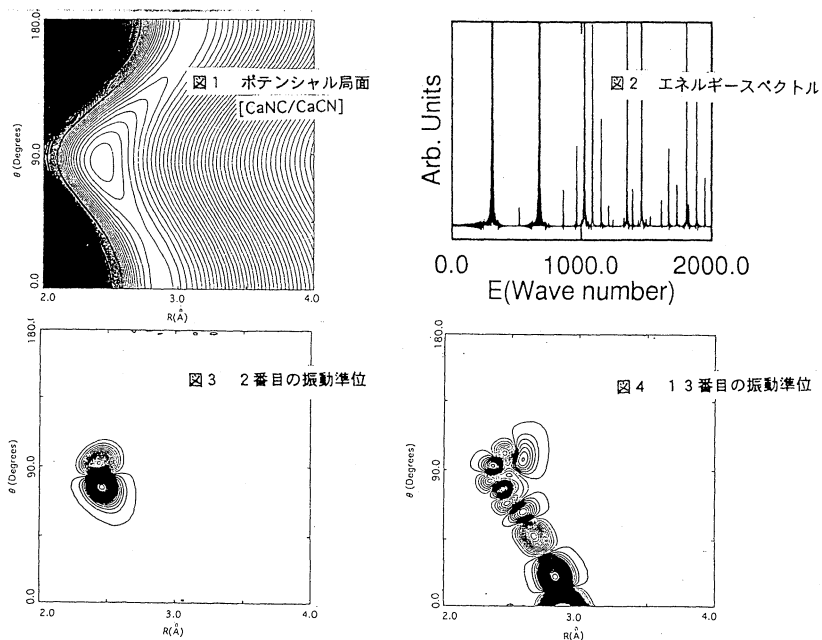
Steimle らにより CaNC のマイクロ波スペクトルが観測されている。[T. C. Steimle, S. Saito and S. Takano, ApJ, 410 L49 (1993)] この研究により CaNC 分子は電子基底状態において、CaNC 直線分子形として安定構造をもつものと報告されている。本研究ではこの観測されている振動回転準位の帰属を理論的に行うとともに、観測されている $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ 遷移による LIF スペクトルの帰属も行う。

2.2 研究方法・計算方法

CaNC/CaCN 転位反応におけるポテンシャルエネルギー曲面を求めるにあたり、ab initio MCSCF (CASSCF) 法及び多配置参照 POLCI 法による計算を行った。基底関数には炭素及び窒素については Dunning の (9s5p/3s2p) + 3d をまた、カルシウムについては Ahlrichs の pVDZ を用いた。得られたポテンシャルエネルギー曲面上で核の運動に関する波束動力学計算を行い、自己相関関数を求めエネルギースペクトルを求めた。また、ウィンドウ関数を用い固有関数を数値的に求めた。

2.3 研究成果

図 1 は CN 核間距離を 1.2 Å に固定し、ヤコビ座標を用いて描いた ab initio 計算により得られたポテンシャルエネルギー曲面である。 $\theta = 85.0$ 付近深い安定構造が存在し、 $\theta = 180.0$ 及び $\theta = 0.0$ 付近に浅い極小点があることがわかる。従って、Ca(NC) 分子は非直線分子であることがこの図から推測される。図 2 は得られたエネルギースペクトルを示す。最初のピークは 307.0 cm^{-1} 付近に現れ、零点振動準位である。さらに、次のピークは 520.8 cm^{-1} 付近に現れ、変角振動を一つ励起した準位である。図 3 はこの 520.8 cm^{-1} のピークに対する固有関数を示す。変角振動方向に一つの節があることが分かる。エネルギースペクトルの特徴として、約 1000 cm^{-1} より高いエネルギー領域においてピークの間隔が急激に変化していることが分かる。図 4 は零点振動準位から数えて 13 番目の準位 (1355.1 cm^{-1}) の波動関数を示す。この図から核の波動関数はもはや $\theta = 85.0$ 付近の安定点に局在化せず、CaNC 直線分子としての大振幅振動とみなすことができる。



3 発表・出版予定

- 南部、南野、青柳 化学反応討論会、95年6月札幌
- 南部、南野、青柳 分子構造討論会、95年9月仙台

分 AB4 所内
 実 283,844
 許 360,000

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、池上努、天能精一郎、藤井俊明、渡辺秀和、淇昌国

A. フェノール-水クラスターの構造と赤外吸収

[序] 近年、東北大の三上、江端グループは、フェノールの水和クラスター $C_6H_5OH(H_2O)_n$ の赤外吸収の測定実験を行なっている。これによると $n \leq 3$ では水分子の対称振動と反対称振動の間が n の増加とともに広くなり、“ウィンドウ領域”が現れる。 $n=4$ ではウィンドウ領域のあるスペクトルとないスペクトルの2種類が得られている。本研究では、フェノールの水和クラスターの構造 ($n \leq 4$) を ab initio 分子軌道法を用いて決定し、基準振動数を計算して、実験のスペクトルと比較した。

[方法] 構造決定、振動解析ともに、基底関数は 6-31G を使い、SCF 法で計算した。クラスターサイズの小さいものは SCF6-31G* による計算も行なった。プログラムは GAUSSIAN 92 を用いた。

[結果] 構造は大きくわけて3種類の異性体が存在する。ひとつ目はフェノールの -OH と水分子が水素結合によって可能な限りおおきな環をつくる構造である。ふたつ目は水分子が鎖状に結合し末端がベンゼン環と π -水素結合をしている。三つ目は、フェノールが H^+ アクセプタとなって水クラスターと結合したものである。図1に $n=3$ の構造を示す。すべてのクラスターサイズ ($n \leq 4$) において、環構造が最安定である。図2は $n=3$ の赤外吸収の吸収位置と強度の計算値である。実験結果と比較すると環構造だけウィンドウ領域が現れ、よく一致する。ほかの異性体はウィンドウ領域に吸収があり、一致しない。したがって実験で得られたクラスターは環構造であると考えられる。 $n=4$ の環構造は2種類の異性体があり、ウィンドウ領域のあるスペクトルはこれらの混合物と思われる。またもうひとつの、ウィンドウ領域のないスペクトルは、環構造以外の異性体のものと考えられる。

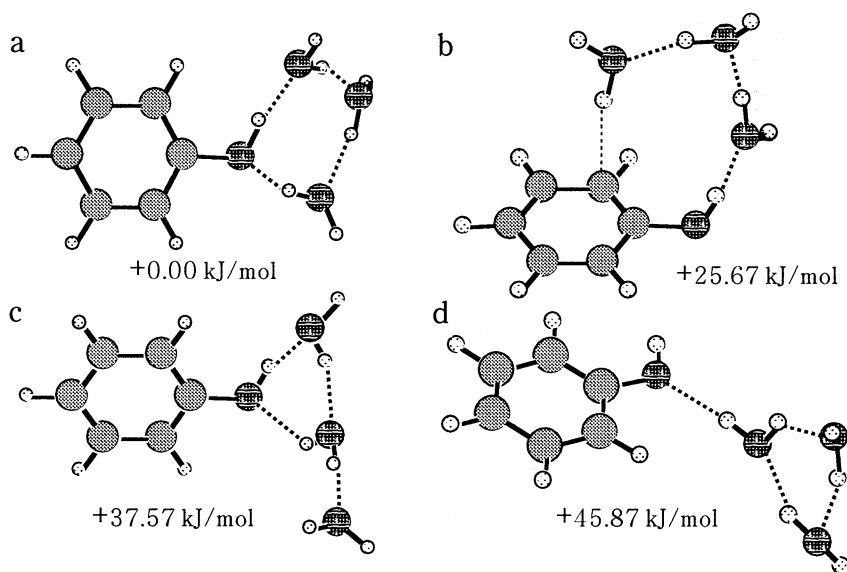


図1. PhOH(H₂O)₃ の異性体の構造

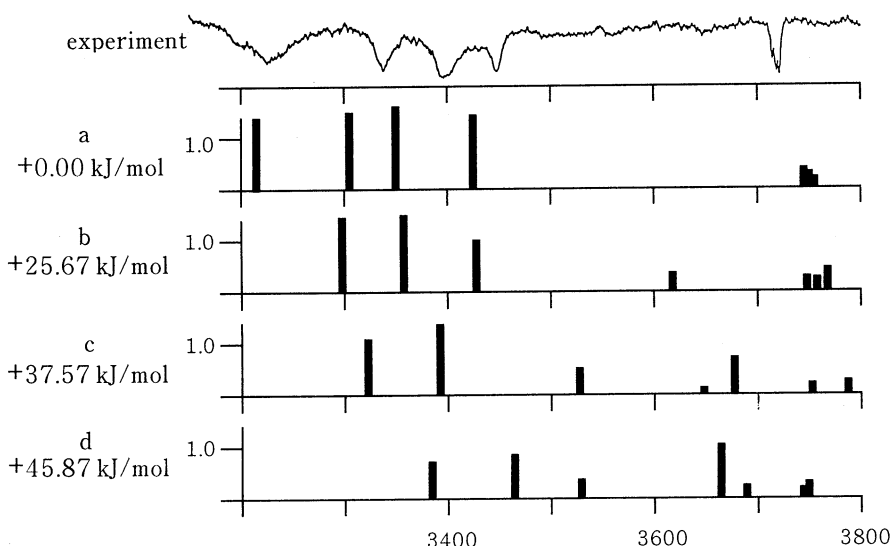


図2. PhOH(H₂O)₃ IRスペクトルの計算値。a - d の記号は図1の構造に対応。

B. Cu⁻ 陰イオンと水のクラスターの構造と垂直電子脱離エネルギー

[序] 近年、分子研の富宅グループにより Cu⁻、CuOH⁻の水和クラスターの光電子分光の実験が行なわれ、これらの垂直電子脱離エネルギー (VDE) が測定されている。そこでこれら陰イオンクラスターの構造を決定し、VDE を計算した。さらに Cu⁻(H₂O) の構造に関してはハロゲンの陰イオンと水のクラスターの場合と比較した。

[方法] 基底関数は Cu には [14s11p7d1f/10s8p4d1f]、I は 3-21G にふたつの d と一組の s と p を加えたもの、それ以外の原子は 6-31G** を用いた。波動関数は、構造最適化は MP2(all electron)、VDE は MP4SDTQ(all electron) を用いた。プログラムは GAMESS を使用した。

[結果] Cu⁻(H₂O)_n の構造は水の水素原子が Cu⁻ と結合する。ふたつの Cu - H の距離は等しく C_{2v} 対称である。これに対し、ハロゲン陰イオンと水のクラスター X⁻(H₂O) は水のひとつの水素原子とハロゲン原子が結合し、ふたつの X - H の距離が等しい構造は遷移状態である。ハロゲンの場合、周期が下がるにつれて遷移の障壁が低くなりふたつの X - H の結合距離は等価に近づく。したがって、Cu⁻(H₂O) の対称性はイオン半径が大きいことよるものと考えられる。また表 1 は VDE と水和エネルギーの計算値であるが、MP4SDTQ で実験値とよく一致する。

表1: Cu⁻(H₂O)_n, CuOH⁻(H₂O)_{n-1} のVDE、水和エネルギーの計算値
MCPF はBauschlicher ら、exp は富宅グループによる。

Ion	Vertical detachment				Hydration		
	MP2	MP4SDTQ	MCPF	exp.	MP2	MP4SDTQ	exp.
Cu ⁻	0.700	1.197	0.98	1.23			
Cu ⁻ (H ₂ O)	1.150	1.676		1.58	0.518	0.575	0.53
Cu ⁻ (H ₂ O) ₂	1.582	2.133		1.95	0.531	0.582	0.57
CuOH ⁻	0.482	0.937		0.98			
CuOH ⁻ (H ₂ O)	1.056	1.554		1.44	0.600	0.664	-

C. 2 族原子の 1 価陽イオンと水のクラスターの構造、安定性と反応

[序] 近年、分子研の富宅グループは 2 族金属原子の 1 価陽イオン Mg⁺, Ca⁺ と水のクラスターの生成実験を行なっている。Mg, Ca のいずれも安定性は類似し、5 ≤ n ≤ 15 では水素原子が抜けた MOH⁺(H₂O)_{n-1} が得

られ、それ以外のサイズで通常の $M^+(H_2O)_n$ が得られる。本研究では $Ca^+(H_2O)_n$ および $CaOH^+(H_2O)_{n-1}$ の構造を ab initio 法を用いて決定し、水素脱離反応のエネルギーと平衡定数を求めた。さらにすでに研究した Mg^+ の場合と比較した。

[方法] 基底関数系は Ca 原子は [12s9p5d/9s7p3d]、Mg 原子と H_2O は 6-31G* を用いた。構造決定とエネルギーは SCF 法で決定し、プログラムは GAUSSIAN 92 を用いた。すべての構造について、振動解析より極小構造であることを確認した。平衡定数はプログラムをコーディングして計算した。

[結果] 構造の点においては Mg^+ と Ca^+ の間で相違が見られる。 $Mg^+(H_2O)_n$ は O-Mg-O のなす角が 90° 以下で、 $n \geq 3$ で最安定構造の配位数は 3 である。 $Ca^+(H_2O)_n$ は水分子は平面的に広がり、 $n \geq 4$ で平面正方形型となる。最安定構造の配位数は $4 \leq n \leq 7$ で 4 である。 $MgOH^+(H_2O)_{n-1}$ と $CaOH^+(H_2O)_{n-1}$ 構造の違いがあり、これらは Ca の d 軌道によるものと思われる。また $MgOH^+$ と $CaOH^+$ はともに分子イオンで中心金属 Mg、Ca が強く酸化され +2 価に近くなっている。したがって M^+ と水の結合より、 MOH^+ と水の結合が強く、 $n=5$ の付近で $M^+(H_2O)_n$ と $MOH^+(H_2O)_{n-1} + H$ の安定性が入れ代わる原因になっている。図 3 に反応 $M^+(H_2O)_n \rightarrow MOH^+(H_2O)_{n-1} + H$ の平衡定数の計算値を示す。縦軸の値 $\log_{10} K_p$ が正の範囲が $MOH^+(H_2O)_{n-1} + H$ が主生成物となる領域である。M = Mg, Ca のいずれも $n=5$ の付近で $\log_{10} K_p > 0$ となり解離生成物が安定であることがわかる。また重水素置換効果の実験もなされ、軽水素の場合より非解離生成物に平衡が動くが、これも計算結果で定性的に説明できる。

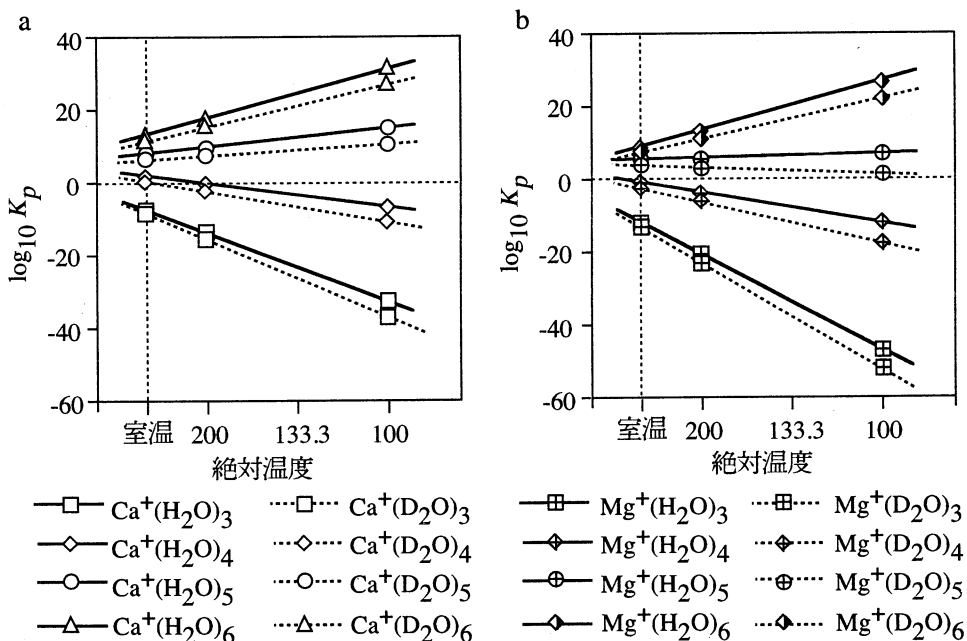


図3. 水素脱離反応 $M^+(H_2O)_n \rightarrow MOH^+(H_2O)_{n-1} + H$ の平衡定数

(a : M = Ca, b : M = Mg)

D. 3 族原子の 1 価陽イオンの水和クラスターの構造と安定性

[序] 金属の水和クラスターは数多くの研究がなされているが、ホウ素 B についての研究は多くない。そこで ab initio 法により、1 価陽イオンのホウ素水和クラスター $B^+(H_2O)_n$ の構造を決定し、安定性を調べた。さらにホウ素と同族のアルミニウムについて、1 価陽イオンの水和クラスターの構造を調べ、ホウ素の場合と比較した。

[方法] 基底関数は 6-31G*、波動関数は MP2(frozen core) を用いて構造最適化し、エネルギーを求めた。

すべての構造について振動解析を行ない、極小構造であることを確認した。

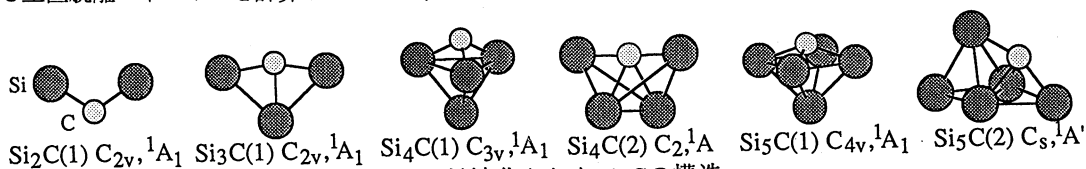
[結果] ホウ素の1価陽イオンと水のクラスターは、B⁺に水分子が直接2分子結合した、[B⁺(H₂O)₂](H₂O)_{n-2}は安定クラスターとして存在する。しかし、直接結合する水が1分子である[B⁺(H₂O)](H₂O)_{n-1}は障壁なしで異性化がおこりBOH(H₃O)_n(H₂O)_{n-2}を経て、水素が挿入したHBOH⁺(H₂O)_{n-1}になる。これに対しAl⁺(H₂O)_nは[Al⁺(H₂O)₂](H₂O)_{n-2}も[Al⁺(H₂O)](H₂O)_{n-1}もともに安定クラスターとして存在する。

E. 2成分クラスターの構造、反応、分光学的性質 (慶應大学 茅研究室との共同研究)

[序] 茅グループではシリコンと炭素の混合クラスターの負イオンの光電子スペクトルが観測している。本研究では電子相関を含む ab initio 分子軌道法により、Si-C 二成分中性クラスター及びそのクラスター負イオン (Si_nC, Si_nC⁻, SiC_m, SiC_m⁻; n, m = 2-5) の幾何構造を決定し光電子スペクトルの解釈を行った。

[方法] 各クラスターについて、MP2 法を用い、エネルギー勾配法により構造最適化を行った。また、MP4(SDTQ) 法を用いて各異性体間のエネルギー比較及び電子親和力の算出 (DSCF 法) を行った。基底関数には 6-31G* を用いた。これらの計算には GAMESS (アイオワ大版) 及び GAUSSIAN 92 を使用した。また、Si₂C 及び Si₂C⁻ については MOLYX を用いて CI 法によりエネルギー計算を行った。

[結果] 図4に最適化された Si_nC 中性クラスターの構造を示す。n = 4, 5 においては2種の異性体が存在し、n = 2, 3 とあわせて次のように分類できる。(1) Si_{n+1} クラスターにおいて、他の Si 原子と比べ s 軌道と p 軌道の混成比率がわずかに高い Si 原子が C 原子と置き換えられた構造と、(2) C 原子が sp³ 混成をするような、かつ Si 原子の dangling-bond が少なくなるような新たな構造である。中性クラスターでは (1) の構造がより安定であり Si_{n+1} と類似した性質を持つ。しかし、n = 4, 5 では負イオンになると C 原子上に余剰電子が局在化しない (2) による構造が最安定となる。これらの構造をもとに断熱電子親和力と垂直脱離エネルギーを計算したところ、実験によるスペクトルの形状を再現できることがわかった。



F. CS₂ の励起状態のポテンシャルエネルギー曲面 (神戸大学 加藤研究室との共同研究)

G. HCl 分子の inner valence 励起状態

H. アルゴンクラスターイオンの分光学的性質と反応動力学

I. 2電子積分の高速近似計算法の開発と post-Hartree-Fock 計算への応用

出版

A. Nakajima, K. Nakao, M. Gomei, R. Kishi, S. Iwata and K. Kaya, Mat. Res. Soc. Sym. Proc. **358** 61 - 66 (1995)

S. Ten-no and S. Iwata, Chem.Phys.Letters, in press (1995)

H. Watanabe, S. Iwata, K. Hashimoto, F. Misaizu and K. Fuke, J.Am.Chem.Soc. **117** 755-763 (1995)

M. Sanekata, F. Misaizu, K. Fuke, S. Iwata and K. Hashimoto, J.Am.Chem.Soc. **117** 747-754 (1995)

A. Nakajima, T. Taguwa, K. Nakao, K. Hoshino, S. Iwata, and K. Kaya, J.Chem.Phys. **102** 660-665 (1995)

C. Zhan and S. Iwata, Chem.Phys.Letters. **232** 72-78 (1995)

T. Ikegami and S. Iwata, Int.J.Quantum.Chem. Symp.**28** 529-539 (1994)

T. Kobayashi, H. Matsuzawa, and S. Iwata, Bull.Chem.Soc.Jpn, **67** 3172-3178 (1994)

A. Nakajima, T. Taguwa, K. Nakao, K. Hoshino, Suehiro Iwata, and Koji Kaya, Chem.Lett., 1525-1528 (1994)

S. Nanbu, M. Gomyo, and S. Iwata, Chem.Phys. **184** 97-106 (1994)

R. Kishi, A. Nakajima, S. Iwata and K. Kaya, Chem.Phys.Letters, **224** 200-206 (1994)

口頭発表

国際会議 招待 5 一般発表 8

化学会秋季年会 1 化学会春季年会 5 分子構造討論会 4 化学反応討論会 1

分子の動的諸過程の理論的研究

分 AD4 所内
実 679,151
許 720,000

Theoretical Studies of Molecular Dynamic Processes

○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。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、コリオリ相互作用を含む表面(ρ 一定の)ハミルトニアンを対角化して、最後に散乱問題を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をも行っている。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) 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、これらが関与する諸々の動的過程(多光子イオン化、多光子解離、解離性再結合等)の究明を行う。電子状態に関する情報は H_2 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。

(3) 非断熱遷移の理論

様々な物理・化学現象の基本的メカニズムの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。基本となる数学は微分方程式の解析解、特にその漸近解に関係するストークス現象である。一次元系のポテンシャルエネルギー曲線交差を伴う場合だけでなく非交差の場合や多次元系の研究も進めている。プログラムはすべて独自に開発している。

(4) 多次元系不規則散乱の研究

多次元系の散乱・反応を古典力学的に扱うと、よく不規則散乱現象(いわゆるカオス現象)が現れ、古典的S-行列は発散してしまう。ここに現れるフラクタル構造の解析や古典的S-行列表式の収束条件等についての研究を行っている。

(5) イオン-表面散乱による中性化過程の研究

標記過程のレーザー場による促進効果を一次元モデルに基づいて研究している。

(6) 周期性非断熱トンネル

2準位の非断熱トンネル系には完全反射という特異な現象がある。これを周期的に並べたときの完全透過と完全反射の構造を調べ、特に不純物の導入による透過のスイッチングの可能性を研究している。

3. 研究成果

(1) 原子移行化学反応過程の量子動力学

超球座標系を用いた量子力学的厳密解のプログラムを活用し $O(^3P)+HCl \rightarrow OH+Cl$, $Mu+H_2(HD, D_2)$, 及び $H+MuH(MuD)$ 等の反応過程を詳細に研究した。 $O+HCl$ 系は全角運動量 J が120位まで必要となる大変な計算である。次の様な知見が得られた。

(i) *ab initio*計算に基づくポテンシャル (KSG) とLEPSとの結果を比較し、ポテンシャル情報の重要性を指摘 (図1、2を参照)。

図1 aがKSGの場合、1 bがLEPSの場合。図2の黒丸がKSG、白丸がLEPSで $v_i = j_i = 0$ の反応確率を示す。四角は $v_i = 1$ の場合である (KSG)。

(ii) 正しいポテンシャルは遷移状態が非直線形である為に j_i 依存性が大変異なる。

(iii) 全反応断面積及び反応速度定数を評価

(iv) j_f 分布を評価。高エネルギーで2重ピークが現れる事を見出した。これは実験とも符合する (図3)。

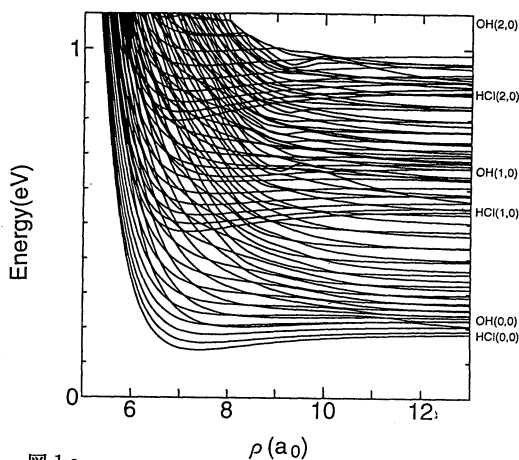


図 1 a

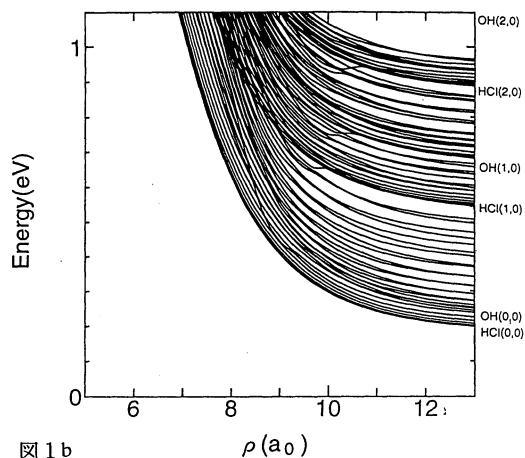


図 1 b

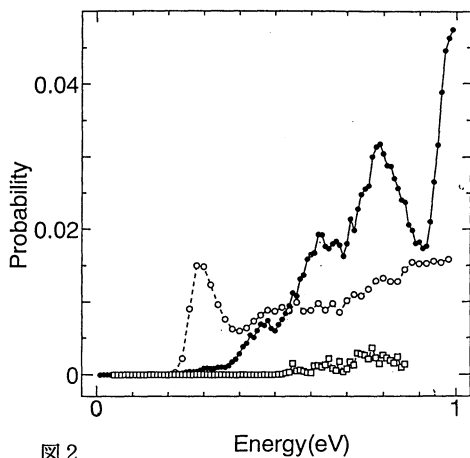


図 2

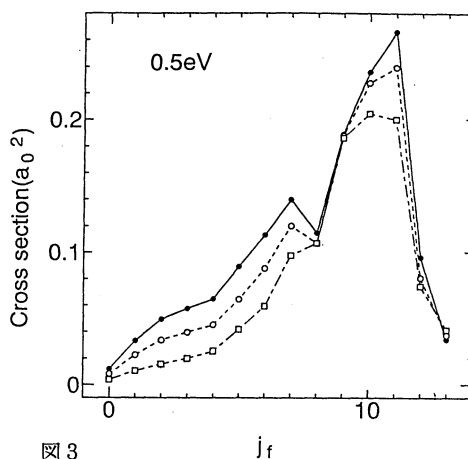


図 3

- (v) 近似計算法 (CCPA) を拡張し有効性を示した。
 Muを含む反応系についても次の様な興味ある知見が得られた。
- (i) いくつかの興味ある同位体効果が見出された (図4、5)。
 - (ii) 初期回転励起によって反応が促進されるという興味ある結果が得られた。図6はMu+H₂の場合、図7はMu+HDの場合である。
 - (iii) Mu - 移行反応の場合に全断面積が衝突エネルギーの関数として振動する事を見出した。

(2) 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。量子欠損のR - 依存性及び¹Σと¹Πの対称性を持つ解離型の第一種超励起状態をab initio法で計算した。

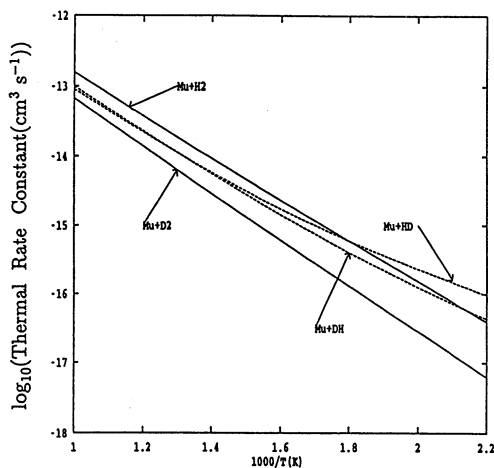


図4

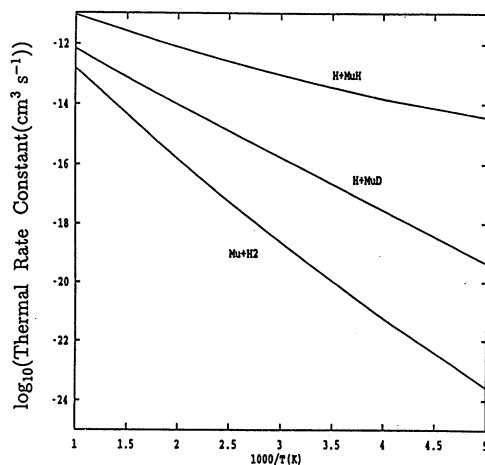


図5

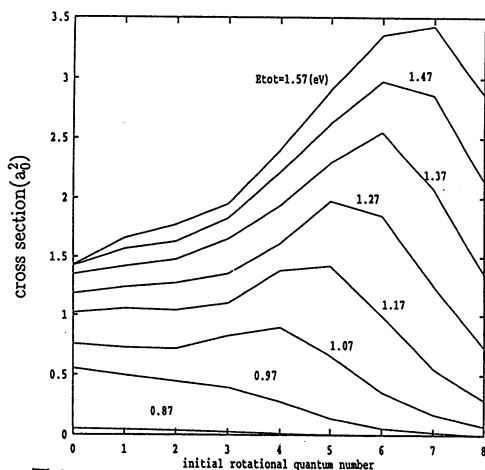


図6

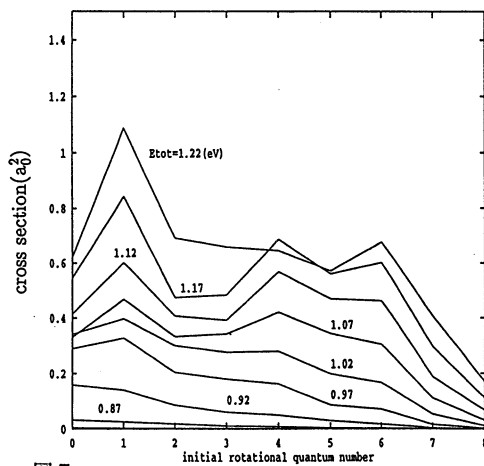


図7

- (3) 非断熱遷移理論の拡充と応用
 曲線交差型に対する基本理論を完成した。今年は円錐交差のJahn-Teller問題の解析及び非交差型理論の改良の研究を進めている。
- (4) イオン-表面散乱による中性化過程
 中性化確率の周波数依存性にピークが現れるが、これを曲線交差メカニズムで説明する事に成功した。これは外国人客員教授Goodman氏との共同研究である。
- (5) 周期性非断熱トンネル
 波束伝播法による解析が進行している。これは南部伸孝氏との共同研究である。

4. 出版実績

- 1) S. Takada and H. Nakamura,
 WKB Theory of Tunneling between Tori,
 Prog. Theor. Phys. Suppl. No.116 p.295 (1994).
- 2) K. Someda, H. Nakamura and F. H. Mies,
 Overlapping-Resonance Scattering and Statistical Theory of Unimolecular Decomposition,
 Prog. Theor. Phys. Suppl. No.116 p.443 (1994).
- 3) K. Someda, H. Nakamura and F. H. Mies,
 Systematics of the Average Resonance Widths in Overlapping Resonance-scattering and its
 Connection with the RRKM Theory,
 Chem. Phys. **187** 195 (1994).
- 4) C. Zhu and H. Nakamura,
 The Two-state Linear Curve Crossing Problems Revisited: IV. The Best Analytical
 Formulas for Scattering Matrices,
 J. Chem. Phys. **101** 4855 (1994).
- 5) K. Someda and H. Nakamura,
 Decoupling Surface Analysis of Cl+Cl₂ Reaction Embedded in Ar₃₂ Cluster,
 Bull. Chem. Soc. Japan **67** 2659 (1994).
- 6) C. Zhu and H. Nakamura,
 Theory of nonadiabatic transition for general two-state curve crossing problems. I.
 Nonadiabatic tunneling case.
 J. Chem. Phys. **101** 10630 (1994).
- 7) K. Tsuda, K. Moribayashi and H. Nakamura,
 Quantum dynamics of the Mu+H₂ and Mu+D₂ reactions.
 Chem. Phys. Lett. **231** 439 (1994).
- 8) K. Someda, H. Nakamura and F. H. Mies,
 Competition between Intermolecular Vibrational Energy Redistribution and Unimolecular
 Dissociation: A Scattering Theoretical Point of View.
 Laser Chemistry. **15**, 145 (1995).
- 9) S. Takada and H. Nakamura,
 Effects of vibrational excitation on multidimensional tunneling: General study and proton
 tunneling in tropolone.
 J. Chem. Phys. **102** (1995).

分	AJ3 所内
実	9,450
許	18,000

原子移行反応の量子動力学

Quantum dynamics of atom transfer reactions

○Seung C. Park(Sungkyunkwan Univ.), Kengo Moribayashi(IMS) and Hiroki Nakamura(IMS)

1. Research Objects

Light atom transfer reactions in the heavy-light-heavy systems have been the subject of much interest from the early days of reaction dynamics studies. The recent progress of experimental studies for the specified initial and final internal states has further stimulated such interests. Theoretically, these reactions should be investigated by quantum mechanically. However, it is not easy to obtain accurate reaction cross-sections and transition probabilities due to large number of open and closed channels. Fortunately, due to the recent remarkable progress in the theoretical methodologies, full quantum mechanical study for the system has become feasible. Previously, we and other groups have studied for the system quantum mechanically using an adiabatic approximation and CCPA approximation based LEPS potential energy surface. Very recently, Koizumi *et. al.* have reported a realistic new potential energy surface for the system based on *ab initio* calculations which is quite different from LEPS surface used previously. It is time to perform more accurate calculation using more accurate potential energy surface. This calculation will be a theoretical standard for the study.

2. Research Methods.

We have employed three different coordinate systems, the adiabatically adjusted principle axis hyperspherical coordinates(APH), Delves coordinates and Jacobi coordinates to solve the Schrodinger equations for the system. In the APH coordinates, the three arrangement channels can be treated equivalently. However, this system is not convenient for describing asymptotic region, where one of the atoms is well separated from the diatom molecule. Since the reduced mass in the system is large, we have to solve Schrodinger equation up to relatively large hyperradius. It is not practical to use APH coordinate system all the way in calculation point of view. Therefore, we use Delves coordinate system which is convenient for describing the three arrangement channels separately in the asymptotic region. We use R-matrix propagation method to solve close-coupling equations and the R-matrix propagated in the APH coordinates is transformed to that of the Delves coordinates at certain distance ρ_c , where the couplings among different channels are negligible. Then the R-matrix is propagated from ρ_c to the end ρ_{end} , in the Delves coordinates. The R-matrix is used to yield the S-matrix which satisfies the proper boundary conditions in the Jacobi coordinates. The final transition probabilities and cross-sections are calculated in the Jacobi coordinates.

Potential Energy Surface.

We employed potential energy surface for the $O(^3P) + DCl \rightarrow OD + Cl$ reaction which have been derived by Koizumi, Schatz and Gordon base on *ab initio* data. The new potential energy surface(KSG surface) is different from the previously used LEPS by us and others. The big difference between KSG and LEPS is that the geometry of transition state is quite different which gives rise on a large effects on the reaction dynamics.

We do not use any commercial software package. We only use quantum reactive scattering computer code which has been developed from Professor Nakamura group since many years.

3. Research Results.

This is the first accurate quantum mechanical calculation for the $O + DCl$ reaction system. We have to test various test to get converged transition probabilities and cross-sections. Firstly, we find out proper Elcut values which gives not only converged surface eigenvalues but also gives estimation of efficient cpu for each sector of the the hyperradius. Secondly we have test the number of basis sets, both, in the FBR and DVR, dependence of the surfece eigenvalues. Thirdly, we also have tested the mesh size of the ρ , dependence of the eigenvalues. All of these tests gives well converged results. Currently the main calculations are going on now. This will glve very accurate transition probablities and reaction cross-sections. We expect that our main calculations can be finished around September.

4. Publications.

(1) Accurate Quantum Mechanical Study of Light Atom Transfer Reaction : $O + DCl \rightarrow OD + Cl$, Seung C. Park, K. Moribayashi and Hiroki Nakamura (to be prepared)

分 AS3 所内
実 37,957
許 39,600

ab initio MO 法による Si(100)表面に吸着した N₂O の構造に関する研究

Ab Initio MO Study on the Structure of N₂O Adsorbate at Si(100) Surface

○沢辺恭一（分子研）

1. 研究目的・背景

これまで我々は Si(100)(2×1)表面に吸着した N₂O の光誘起反応を研究してきた。表面温度 95K で N₂O を吸着させて 193nm の光照射を行うと光解離を起こすが、その解離片の N₂ の脱離は表面から 58° にピークを持つ得意な空間分布となることがわかった[1]。したがって、光解離による脱離片の指向性が吸着構造を反映しているとしたら、表面に直線状に吸着した N₂O の配向は表面から 60° 傾いていることが予想される。それに対して、この吸着系の K 端吸収の NEXAFS(Near Edge X-ray Absorption Fine Structure)を測定すると 1s→π* の遷移モーメントの向きは表面垂直方向から 40° の傾きという結果が得られた[2]。すなわち、N₂O が直線状に吸着していると仮定するとその配向は表面から 40° となり、光刺激解離の実験からの予想と異なることになる。そこで、N₂O が直線状に吸着しているかどうか、その吸着構造を調べるため分子軌道法による計算をおこなった。

2. 計算方法

Si(100)(2×1)表面の吸着サイトとして Si₉H₁₂, OSi₆H₁₂ のモデルクラスターを用い、Gaussian92 を使用して N₂O の吸着構造の最適化計算を UHF,MP2 レベルで計算した。Si の基底関数は内殻電子を Goddard の有効内殻ポテンシャル(ECP)に置き換えて原子価電子には (3s3p/2s2p)基底を用い、表面 Si 原子にはさらに d 分極関数を加えた。モデルクラスターの末端の H の基底関数は bulk Si の電気陰性度を模倣するような (3s/1s)基底を用い、N, O には Huzinaga-Dunning の (9s5p/3s2p)基底に d 分極関数を加えた。

3. 研究成果

N₂O を Si 表面に吸着させるとまず部分酸化が起こり、その部分酸化表面に N₂O が吸着することが実験的にわかっている。そこで、まず表面 Si ダイマーに酸素原子が挿入したときの構造を Si₉H₁₂ モデルクラスターを用いて MP2 計算で最適化した。ただし、この最適化計算では、表面 Si と O 原子のみをフリーにし、他の Si は bulk Si と同じ構造になるように固定した。図 1 はその最適化構造で、bulk Si に結合している末端の H は省略した。¹A₁ の構造では Si-O-Si の結合が直線に近くなっているが、³B₁ では酸素が Si-Si の直線上より 0.5Å 上にあり、その結果 Si のダングリングボンドが外側に向いていることになる。この構造を固定して第 3、4 層の Si を除いた OSi₆H₁₂ クラスターモデルでエネルギーを QCISD(T) で計算すると、E(¹A₁)=-103.3394989a.u., E(³B₁)=-103.3584088a.u. となり ³B₁ が -0.51eV だけ安定であった。次に、この ³B₁ のクラスターモデルに N end-on または O end-on で N₂O を吸着させたときの最適化構造を UHF で計算した。ただし、この吸着構造の最適化計算では表面の

[1] J. Lee, H. Kato, K. Sawabe, and Y. Matsumoto, Chem. Phys. Lett., in press.

[2] K. Sawabe, S. Tanaka, Y. Matsumoto, and M. Kamada, UVSOR Activity Report, p68, 1994.

SiとO原子の位置は固定した。中心の酸素上にN₂Oを吸着させた構造を初期構造として最適化計算をおこなっても、最適化の過程で端のSiの方へN₂Oは移動していった。表面Siに吸着させたときの最適化構造を図2に示す。N end-on, O end-onともN₂Oは曲がった構造をしており、これらの吸着エネルギーをMP2で計算するとそれぞれ-0.27,-0.48eVとなり、O end-onの方が安定であることがわかった。ただし、O end-on吸着構造での1s→π*の遷移モーメントの向きをN₂Oの末端のNと中心のNに対して計算すると、表面法線方向からそれぞれ66°,42°となり、末端のNがNEXAFSの実験結果と一致しなかった。今後の予定としては、構造最適化を電子相関を考慮したレベルでおこなうこと、吸着サイトの隣にSiダイマーを置きそのSiとの相互作用を考慮して最適化計算をおこなうことを予定している。また、N₂の解離のポテンシャル曲線を計算し、光解離による脱離種の特異な空間分布との関連付けを計算する予定である。

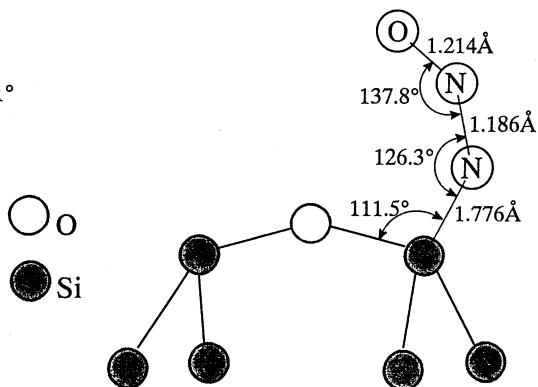
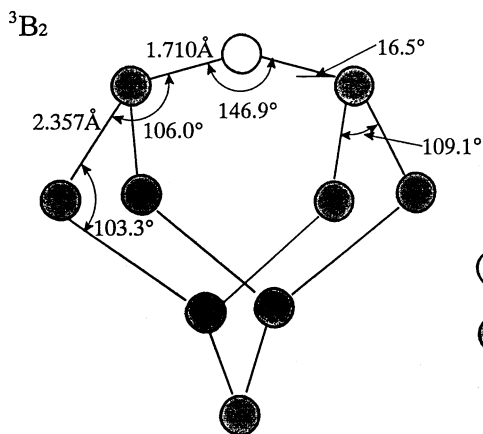
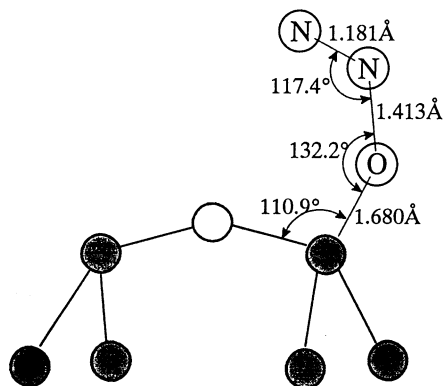
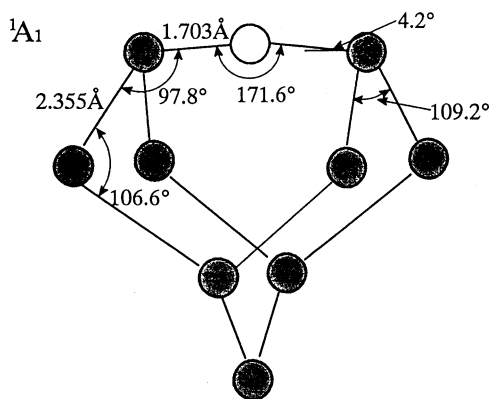


図1 酸素原子吸着の最適化構造

図2 N₂O吸着の最適化構造

4. 発表

沢辺恭一、加藤浩之、松本吉泰 分子構造総合討論会 1994年9月、東京

分 AT2 所内
実 18,074
許 20,000

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

Dynamic magic angle nuclear magnetic resonance of dipole-dipole interaction

○桑原 大介(分子研)

1. 研究目的・内容

固体状態の物質の分子構造や結晶構造を決定する際に、双極子-双極子相互作用の測定はその結合定数が直接スピン-スピン間距離を与えるため、X線結晶解析と並んで極めて重要である。固体 NMR の初期の頃には、単結晶を合成するあるいはスピンをラベリングするなど主に試料を合成する側からの努力により測定が行われていた。その後 Magic Angle Sample Spinning(MASS)に代表される試料を高速回転させて信号を観測する手法が開発され、スピン $1/2$ の系に関しては単結晶を合成しなくても粉末試料をそのまま使って液体状態同様の高分解能な NMR スペクトルが得られるようになった。しかし MASS は化学シフトなどの異方性を持った相互作用を平均化するだけでなく双極子-双極子相互作用を消去してしまう。そこで MASS が達成する分解能と失われた情報を同時に手に入れようとして、数々の固体 NMR の手法が開発された。中でも Rotational Echo Double Resonance(REDOR)と Rotational Resonance(RR)は市販の固体高分解能 NMR 装置で実験を行うことができ、しかも 1 次元の手法であるため現在もっとも広く用いられている。REDOR は蛋白質の構造決定を専門とする研究者に浸透し、CN 核間距離を求めるための主要な手段となっており、一方 RR は有機化合物の骨格となる C-C のスピン間距離決定に大きな力を発揮している。

しかし REDOR,RR などを用いて得られた NMR スペクトルは、双極子-双極子相互作用の情報を含んでいるものの、その線形がしばしば分子運動によって乱される。従って一般の分子運動を考慮していない線形シミュレーションプログラムを使った解析ではスピン間距離を精確に決定できないことが多い。回転している固体試料中の異種核スピン系(例、蛋白質中の CN)が分子運動を行っている場合の NMR スペクトルを計算する方法は最近開発されたものの、試料回転下の ^{13}C - ^{13}C 2 スピン系のようなそのハミルトニアンが異なる時刻で交換しない系(homogeneous な系)に運動が存在する場合については、いまだ NMR スペクトルを計算する手法が開発されていない。

本研究では回転を行っている固体試料中の同種核 2 スピン系に運動が存在する場合の NMR スペクトルを与える理論を構築し、その理論に基づいてスペクトルのシミュレーションプログラムを開発する。そして包摂された n -アルカン分子の実験スペクトルを開発したプログラムを用いて再現することによりスピン間距離を精確に決定するとともに、固体状態におけるスピン系の運動を明らかにする。

2. 研究方法・計算方法

ローターに入って回転している固体試料中の異種核スピン $1/2$ 系は、異なる時刻におけるハミルトニアンが交換する(inhomogeneous)ので、系の時間推進演算子を解析的な式の形で書き下すことができる。これに対して 2 個の同種核スピン $1/2$ からなる系のハミルトニアンには、双極子-双極子相互作用の flip-flop term(B 項)が含まれるため異なる時刻において交換しなくなる(homogeneous)。この場合時間推進

演算子を求める方法としては、試料が回転しているために生じるハミルトニアン回転周期性を利用すれば次の二つが考えられる。

① 1 回転周期を細かく分割し、各時刻におけるハミルトニアンを使って数値積分を行うことにより時間推進演算子を求める

② 周期 T をもつ行列は、周期 T をもつ別の行列と定数行列の指数関数との積の形に書くことができる (Floquet Theory) ことを利用して時間推進演算子を計算する

本研究では Floquet Theory よりも簡単に適用することのできる数値積分法を用いてシミュレーションを行う。数値積分法は適用が容易である反面、計算機上にたくさんの記憶場所(メモリ)を必要とし、膨大な繰り返し計算を行わなければならない。その問題は大型計算機のマシンパワーを有効に利用することにより解決する。

3. 研究成果

試料回転下の同種核 2 スピン系が有限個のサイト間をジャンプしている場合の NMR スペクトルを与える理論はすでに完成し、シミュレーションプログラムも 3 サイト間ジャンプまでは実用的な計算時間で収まった。

回転している固体試料中の ^{13}C - ^{13}C 2 スピン系の分子運動として 2 サイトジャンプと 3 サイトジャンプを想定し、その時の NMR スペクトルを完成したプログラムで計算してみた。スピン系の NMR スペクトルは分子がどのような運動を行っているかをよく反映することがわかった。またこの系の NMR スペクトルを解析すれば固体状態の物質中に存在する分子運動のみならず、分子の配座変換の存在を直接検出する事ができることも判明した。

4. 発表・出版実績または予定

桑原 分子構造討論会、94 年 9 月 東京工業大学

桑原 Chemical Physics Letters 231, 414 (1994)

分 AT3 所内
実 11,814
許 18,000

金属錯体の経験的力場及び非経験的分子軌道計算

Empirical Force Field and *ab initio* MO Calculation for Metal Complexes

○吉川雄三(分子研), 黒田泰重(分子研), 大森康晴(分子研), 広津昌和(分子研), 近藤悦子(分子研), 劉紅玲(分子研), 湯藤幸治(分子研), 片岡大輔(分子研), 田坂基行(分子研), 水野由理(分子研), 杉本勇(岡大理)

1. 研究目的・内容

配位化合物の性質と構造を理論的に研究する一環として, 経験的力場計算と非経験的分子軌道(*ab initio* MO)計算を行い, 配位結合に対する理解を深めるとともに, 配位化合物の構造と種々の物性およびその反応性との関連を詳しく調査研究する。

I. *trans*(*t*-N, S)-[Co{S(O)₂CH₂COO}(tren)]⁺の光化学反応によって生ずる*trans*(*t*-N, O(S))-[Co{OS(O)-CH₂COO}(tren)]⁺と*cis*(*t*-N, O(S))-[Co{OS(O)CH₂COO}(tren)]⁺の安定性を力場計算から検討した。さらに, *cis*(*t*-N, S)-[Co{S(O)₂CH₂CH(COOH)NH₂}(tren)]²⁺の光照射によって生ずる*cis*(*t*-N, O(S))-[Co{OS(O)CH₂CH(COOH)NH₂}(tren)]²⁺のS(硫黄)が反転して生ずる二つの異性体間の安定性を力場計算から検討した。

II. *tris*(L-cysteinsulfinato-*N, S*)cobalt(III), トリス(L-システインスルフィナト-*N, S*)コバルト(III)の光照射反応で生ずる*bis*(L-cysteinsulfinato-*N, S*)(L-cysteinsulfinato-*N, O*(S))cobalt(III), ビス(L-システインスルフィナト-*N, S*)(L-システインスルフィナト-*N, O*(S))コバルト(III)の立体構造を決定するために後者の力場計算を行った。

III. *tris*(2, 2'-bipyridine)silicon(IV), トリス(2, 2'-ビピリジン)ケイ素(IV)錯体の光学分割における分割機構の解明のため, 光学異性体(Δ- or Λ-*tris*(2, 2'-bipyridine)silicon(IV))の一方とdibenzoyltartrate²⁻ anion, ジベンゾイル酒石酸陰イオンとを含むイオン会合体の安定性について力場計算から検討する。

IV. これまでに*cis*-DDP (*cis*-diamminedichloroplatinum(II))に代表されるような白金(II)を含む錯体において制癌作用があることがわかっている。本研究室では白金(II)錯体の制癌作用の機構についてMMP2計算を用いて分子力場の観点から研究するとともに, 新規の白金(II)錯体の合成を試みてきた。分子内に芳香環をもつ*cis*-DDP型の錯体については制癌作用に関する報告はないが, 錯体内の芳香環による制癌活性が認められる錯体が存在することから, 芳香環を含む白金(II)錯体, [PtCl(amet)(dibenzylen)]Cl (amet = 2-aminoethanol, dibenzylen = *N, N'*-dibenzylethylenediamine)の合成を試み, この錯体とグアノシンヌクレオチドとの相互作用についてNMRスペクトルとMMP2計算から検討した。

V. 種々の錯体を含むイオン対の構造を調べる予定であるが, その手始めとしてΛ-[Co(en)₃]³⁺ (en = ethylenediamine)の力場計算を行った。

VI. 非経験的分子軌道計算は経験的力場計算に用いる力の定数や各原子の部分電荷を得ること, さらに錯体の分子軌道エネルギーレベル解析を行い, 錯体の吸収スペクトルの帰属を試みることに用いる。

2. 研究方法・計算方法

経験的力場計算に用いるのはAllinger's force fieldを使うMM2およびMMP2プログラムであり, これらは当研究室において六配位化合物を取り扱えるよう修正している。また, デフォルトで用意されていない経験的パラメーターについては適宜, 入力データセットに付け加えて計算を行っている。

非経験的分子軌道計算は分子研計算機センターのライブラリープログラムであるGaussian 92を利用する。

3. 研究成果

まず, 分子研計算機センターの計算機システムがUNIXをOSとして使用するシステムへと大幅に変更したので当研究室で分子力場計算に使用しているMM2, MMP2プログラムをSX3, HSP, SP2で利用できるようにFORTRANソースプログラムをデバッグした。

I. *trans*(*t*-N, S)-[Co{S(O)₂CH₂COO}(tren)]⁺の光化学反応によって生ずる*trans*(*t*-N, O(S))-[Co{OS(O)-CH₂COO}(tren)]⁺と*cis*(*t*-N, O(S))-[Co{OS(O)CH₂COO}(tren)]⁺では*trans*(*t*-N, O(S))体のみが常温に放置するだけ

で元の錯体へ変化することがわかっている。力場計算の結果、光化学反応により生じた異性体間にエネルギー差がほとんどない (*trans*(*t*-N, O(S))体 20.2681, *cis*(*t*-N, O(S)) 20.3855 kcal/mol) ことがわかった。しかし、元の結合異性体、それぞれ*trans*(*t*-N, S)体と*cis*(*t*-N, S)体 (*cis*(*t*-N, S)は実在しない)との総ひずみエネルギーを比較すると*trans*(*t*-N, S)体 15.7303 kcal/mol, *cis*(*t*-N, S)体 23.1629 kcal/molであることから*cis*(*t*-N, S)体に比べて*trans*(*t*-N, S)体が非常に安定であることがわかり*trans*(*t*-N, O(S))体が元の錯体である*trans*(*t*-N, S)体に戻りやすいことが力場計算から示唆された。

cis(*t*-N, S)-[Co{S(O)₂CH₂CH(COOH)NH₂}(tren)]²⁺の光照射によって生ずる*cis*(*t*-N, O(S))-[Co{OS(O)-CH₂CH(COOH)NH₂}(tren)]²⁺のS(硫黄)が反転して生ずる二つの異性体(Sの周りの配座のみが異なっている, red1体とred2体とする)間では生じたred1体がred2体へ自然に異性化することがわかっている。MM2計算の結果、安定性については両者の間にほとんどエネルギー差が認められない(red1体 16.8224 kcal/mol, red2体 16.9996 kcal/mol)こと、むしろred1体の方がほんのわずかなだけ安定であることがわかった。しかし、分子構造から見るとred2体ではSに結合したOとtrenのH(N)の一つとの距離に2.5Åのものが認められた。このことからたとえば分子内水素結合を形成することでred2体はred1体より安定化しているように考えられる。

II. *fac*-Δ-[Co(L-cysteinsulfinato-N, O(S))(L-cysteinsulfinato-N, S)₂]³⁺において、N, O-六員環キレート中の硫黄原子が不斉となるため、2種のジアステレオマー(R, S)が可能となる。両者の力場計算を行った結果、硫黄の絶対配置がRとなるchair構造(29.1291 kcal/mol)がS配置のλ-skew構造(30.3237 kcal/mol)より安定であることがわかり、実験でただ一種得られた異性体は前者であると推定した。

III. 現在、トリス(2,2'-ピピリジン)ケイ素(IV)陽イオンとジベンゾイル酒石酸陰イオンとを含むイオン会合体の計算に向けて入力データセットを作成中である。

IV. [PtCl(amt)(dibenzyl)Cl]とグアノシンヌクレオチドとの反応後、グアノシンH8位の¹H NMR スペクトルでのシグナルが二つに分裂することがわかり、異性現象の存在を示す結果が得られた。これまでに、錯体の持つ立体異性とDNA相互作用や制癌性との関連性についての研究がなされている。今回用いた錯体についても、ジアミン配位子の配位による窒素不斉により、立体異性体が存在しており、実際にDNAとの相互作用をする場合、この立体異性の違いによる構造的影響が予想される。分子力場計算を用いてPt-N7(グアノシンN7位)結合軸周りを強制回転させ、二面角LP-Pt-N7-C8(LP = lone pair (Pt), C8 = グアノシンC8位)の変化にともなうエネルギー変化を求め、その回転障壁の大きさから回転異性体の存在について考察したところ、両異性体のエネルギー曲線は、dibenzyl部分の芳香環の位置の違いからほぼ等間隔にずれてはいるが同じような曲線であることがわかった。この計算結果より、5'-GMPのグアニン環が配位面に対してほぼ垂直に位置している状態において最も安定な構造をとることがわかった。

VI. 錯体の*ab initio* MO計算を行うにあたり、手始めに[Co(hexaen)]³⁺(C₁₂H₃₀N₆Co, hexaen = 1, 4, 7, 10, 13, 16-hexaazacyclooctadecane)について計算を行う。基底関数系は6-31G**またはD95(V)**のdouble zeta + polarization function, 各々の原子の初期座標には1992年のX線構造解析データを用いる。MO計算はsingle pointそして最終的にCI計算(DZP+CI(MP2))を行う。現在はデフォルトで用意されていないCoに対するDZPレベルの基底関数を調査中である。続いて六配位ケイ素錯体である[Si(phen)₃]⁴⁺(C₃₆H₂₄N₆Si, phen = 1, 10-phenanthroline)についてSTO-3G*レベルでの構造最適化を行い、得られた構造についてDZPレベルでの構造最適化を試みる。現在、理想的な構造であるD₃対称を計算終了時に保持できるような初期座標(Z-matrix表現)を調査中である(これまでの計算ではすべてC₁対称をもつ分子になってしまう)。またいろいろな六配位ケイ素(IV)錯体についてDZPレベルのMO計算を試み、MM2, MMP2計算に用いるパラメーターを求める。

4. 発表・出版実績または予定

湯藤, 小島, 吉川 錯体化学討論会, 94年11月横浜

Bull. Chem. Soc. Jpn., Inorg. Chem., J. Coord. Chem. などに投稿予定

重原子系の電子状態に関する理論的研究

Theoretical Studies on the Electronic Structure of Heavy Atomic Systems

分	AT4 所内
実	64,377
許	72,000

○ 藪 下 聡 (慶應大理工)

1. 研究目的・内容

本代表利用者はこの数年来、重原子系の量子化学計算のために、スピン軌道相互作用を含み、種々の群論を効率よく用いた用いたSOC1プログラムの開発・応用を行ない、これまで定量的な理論計算が困難であった領域に踏み込んで来た。その結果いくつかの光分解反応における謎が明かになった。またこれとは別に励起状態の緩和過程を複素座標法を用いて記述する研究も行なってきた。本プロジェクトでは、主にこれらの応用面でのさらなる進展をはかった。つまり(1)重ハロゲン原子を含む化合物の励起ポテンシャル曲面間には、多くの交差・非交差がみられるが、その長い研究の歴史にもかかわらずその理論的解析は不十分のままである。スピン軌道相互作用とその非断熱効果を取り入れて、それらの光分解、前期解離およびその磁場効果などの励起失活過程の理論的解析を完成する。(2)前述したような励起状態からの緩和過程(共鳴状態の崩壊)を記述する方法の一つに複素座標法がある。SOC1計算に用いている実数スピン関数は、スピンを考慮した場合の複素座標法の一般化にも非常に有用である。そこでそのプログラム作製、および遷移状態分光で注目されているIHI、IHBr等の光脱離過程や、スピン軌道自動イオン化過程等の応用計算を実施する。(3)最近その光物性に非常に興味を持たれているランタノイド化合物の $f \rightarrow f$ 発光の、スピン軌道相互作用をはじめとする相対論的效果と結晶場の効果を同時に取り入れた理論的解析を行なう、などである。ここでは、(1)に関してICI分子の光分解過程の解析、また(2)に関してIHIの光脱離過程について述べる。

2. 研究方法・計算方法

重ハロゲン原子にはChristiansenらのRECPを用いてSO相互作用も考慮した。ICIにはかなり大きな基底関数(原子核上はTZDPに4fとdiffuse sp、さらにbond functionとして一組のsp)を用い、またSecond-order CIエネルギーにDavidson補正を加えた。一電子軌道は、 $(\sigma, \pi, \pi^*, \sigma^*)^{10}$ の平均状態SCF法によった。SOC1計算のサイズは200万程度であった。ほとんどの計算は $^{13}(X \Sigma^+, 2 \Sigma^+, 1 \Sigma^-, 1 \Pi, 2 \Pi, 1 \Delta)$ 状態を基底にしたcontracted SOC1法で計算精度を落とさずに効率良く計算した。また遷移モーメントの計算は主にFirst-order CIレベルで行なった。IHIの計算ではI原子にはTZPとdiffuse sp+df、H原子にはTZ+3p2dを用いた。一電子軌道は、 $(2 \sigma_g, 1 \pi_u, 1 \pi_g^*, 2 \sigma_u^*, 3 \sigma_g^*)^{11}$ の状態平均CASSCF法によった。この場合も最終的なエネルギーは上記の参照関数を用いたSecond order CI + Davidson correctionにより求めた。使用プログラムはColumbusにスピン軌道相互作用項を含めたものである。いくつかの重用なサブルーチンは分子研SX-3用にチューニングした。

3. 研究成果

(1) ICl分子の光分解過程 ICl分子は2.6eVと5.2eVにほぼ同程度の強さの吸収帯をもつことが知られている。その第一吸収帯の成因は主として $B^3\Pi_{0+}$ (2431) 状態であると認められている。第二吸収帯に関しては、実験的帰属はまだなされていない。理論計算はBalasubramanianのものがあるが、彼は $^3\Sigma_{0+}$ に帰属した。表-1の我々の結果によると、5.16eVにピークを持つ第二吸収帯の主成分は、 $^3\Sigma_{0+}$ より(2341)の電子配置を持つ $^3\Pi_{0+}$ と $^1\Pi_1$ に帰属するのが妥当である。またB状態の遷移モーメントと比較して、第一と第二吸収帯が同程度の吸収強度を持つことも理解できる。次に励起状態における非断熱相互作用を調べるため、図-1にポテンシャル曲線の拡大図を示す。以前の我々の計算では反発的であったB状態が束縛状態になり、その分光定数も実験値を再現した。良く知られた $0^+(II)/0^+(III)$ 間のAvoided crossing(Av-Aと図中に略記)に加えて、 $0^+(III)/0^+(IV)$ 間にも(Av-C)、さらにはTiemannらによって示唆されたように、 $0^+(II)/0^+(IV)$ 間にもAvoided crossing (Av-B)が存在することが分かった。また図中には1(II)と1(IV)を波線で示すが、B状態からのheterogeneousな前期解離を引き起こすZ1(II)状態との交差(Crs)の様子は以前のGordonやTiemannらの解析結果を支持している。さらにde Vriesらの第一吸収帯(480-530nm)における $I+Cl/I+Cl^*$ の分岐比の波長依存性、また第二吸収帯(240nm)での川崎らの分岐比($I+Cl:I+Cl^*:I^*+Cl=1:2:2$)に対する理論的な分岐比も、非常に良い結果を与えた。この様にIClの励起状態間の非断熱相互作用による生成物の分岐比を理論的に求め、良好な結果が得られた。また三種類のavoided crossingの存在がはっきりした。

表-1 IClの垂直励起エネルギー (eV) と遷移モーメントの二乗(bohr²)

State	Configuration	E(SOCl) (μ^2)	E(Cont SOCl)	Exp.
$^1\Pi_1$	2431	2.25 (0.0003)	2.23	
$^3\Pi_{0+}$	2431	2.65 (0.0284)	2.63	2.61
$^1\Pi_1$	2431	3.04 (0.0049)	3.03	2.98
$^1\Pi_1$	2341	4.93 (0.0018)	4.90	
$^3\Pi_{0+}$	2341	5.07 (0.0220)	5.06	(5.16)
$^1\Pi_1$	2341	5.25 (0.0233)	5.24	(5.16)
$^3\Sigma_{0+}$	2422	5.23 (0.0070)	5.24	
$^3\Sigma_1$	2422	5.44 (0.0024)	5.43	
$^3\Sigma_1$	1441	5.69 (0.0017)	5.68	

*Calculated at the experimental equilibrium distance, 4.384 bohr.

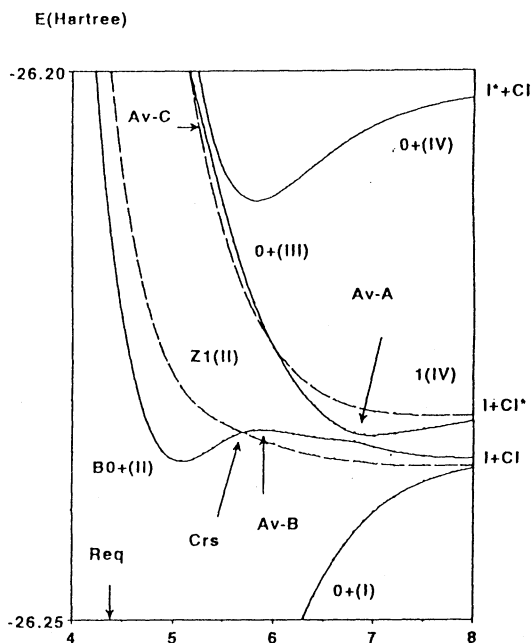


図-1 Potential Curves of ICl R(Bohr)

(2) IHI⁻の光脱離過程

2-1 IHI + I 反応系の遷移状態構造へのSO相互作用

IH + I → IHI⁺ → I + HI 反応の遷移状態領域のポテンシャル面と共鳴構造は実験的には NeumarkらのIHI⁻の光脱離スペクトルの解析により、また理論的にはSchatzらにより Franck-Condon因子の計算により、調べられてきた。まず、この遷移状態の構造がSO相互作用にどの程度影響されるか調べた。簡単のために議論を直線D_{∞h}構造に制限する。Christiansenらの相対論的内殻ポテンシャルを用いてSO相互作用も考慮した。IHIの遷移状態領域での基底電子配置は…1π_u⁴1π_g⁴2σ_u¹(²Σ_u⁺)であることがわかった。²Σ_u⁺状態はΛ=0であり、一次のSO相互作用は0であるが、I-Iの結合距離が長いために前記の3軌道は近縮重し、²Π_gと²Π_uがすこし高エネルギー側に存在する。そのため²Σ_u⁺と²Π_uの間の二次のSO相互作用のために、遷移状態近傍において基底状態の²Σ_u⁺にいくらか²Π_uの性質が混入する。例えばIH結合距離が表1(これだけは[4s4p1d]/[3s1p]基底による)にあるようにSO相互作用により、²Σ_u⁺(1/2)状態では伸び、逆に²Π_u(1/2)状態では短くなる。一方g-u対称性のために²Π_g状態はSO相互作用の影響をほとんど受けない。この表で(Ω=1/2,3/2)等と記入したものがSO相互作用を含む計算値である。この様な効果は遷移状態の障壁の高さや曲率にも影響し、例えば古典的障壁はH[∞]を含めない場合は2.6 kcal/molであるが、H[∞]を含めると5.7 kcal/molに増加する。この増加は定性的には、解離極限におけるI原子のスピン軌道相互作用による一次の安定化が、遷移状態領域における²Π_u状態による二次のSO安定化より大きいためである。

表-1 IHIの結合距離 R_{IH}(Å)

State	FOCI	ContSOC1	ContSOC1(Dav)
² Σ _u ⁺		1.840	1.834
² Σ _u ⁺ (1/2)	1.873	1.860	1.854
² Π _u		1.908	1.903
² Π _u (3/2)	1.911	1.907	1.901
² Π _u (1/2)	1.914	1.910	1.904
² Π _g		1.962	1.957
² Π _g (3/2)	1.960	1.963	1.958
² Π _g (1/2)	1.947	1.948	1.942

2-2. IHIの光脱離スペクトルの解析

NeumarkらのIH(D)Iの光脱離スペクトルにみられる振動のプログレッションは、その同位体効果により、水素原子の反対称伸縮モード(Q₃)のν₃'=0, 2, 4, ... のものと帰属されている。前記したように²Σ_u⁺が中性分子の基底状態なので、このポテンシャル上のQ₃モードと考えるのがもっともらしいが、以前類似化合物であるClHClで山下・諸熊によって指摘されたように、低励起電子状態も寄与する可能性もある。またそのスペクトルへのSO相互作用の効果など興味深い。そこでQ₃モードのみ考えた1次元モデルで、さらにCondon近似により電子部分の自由度を無視して、Franck-Condon因子(FCF)の計算により光脱離スペクトルの解析、帰属を行なった。図1にIHIのQ₃モードのポテンシャル曲線を示す。SO相互作用を含むことにより、²Σ_u⁺(1/2)の安定化はより強くなり、また²Σ_u⁺(1/2)と²Π_g(3/2)のエネルギー差は小さくなっていることが分かる。図2にFCFの計算値と実測スペクトルの幅を用いたGauss関数で表現した光脱離スペクトルを示す。図1、2からわかるように、²Σ_u⁺(1/2)のν₃'=0,2の間隔は実測値と良く合っているが、ν₃'=2,4は広すぎ、またν₃'=4のFCFは小さすぎる。実験的にν₃'=4の位置には、²Π_g(3/2)のν₃'=2があらわれ、また同位体効果もNeumarkらのスペクトルと矛盾しない。図2は²Σ_u⁺(1/2)と²Π_g(3/2)の電子部分の遷移モーメントの比を1:0.3と仮定して描いたものである。

実験スペクトルとの対応は良好である。SO相互作用を含まないポテンシャルで計算したものは、 $v_3'=0$ に対し2のFCFが大きく出過ぎた。以上より、遷移状態の構造、反応障壁に及ぼすSO相互作用の影響をI+HI反応を例に考察し、その重要さが分かった。IHIの光脱離スペクトルを単純な一次元モデルのFranck-Condon因子の計算により考察した。この結果は、終電子状態として ${}^2\Sigma_u^+(1/2)$ だけでなく ${}^2\Pi_g(3/2)$ が含まれている可能性を示している。その場合はこれまでのプログレッションの帰属の変更が必要となる。ただし ${}^2\Sigma_u^+(1/2)$ の $v_3'=4$ が高目に出てしまうのは直線的な Q_3 モードのみ考えた1次元モデルのための可能性もある。また現段階では電子部分の遷移モーメントの比を仮定している。今後これらの問題を解決していく予定である。

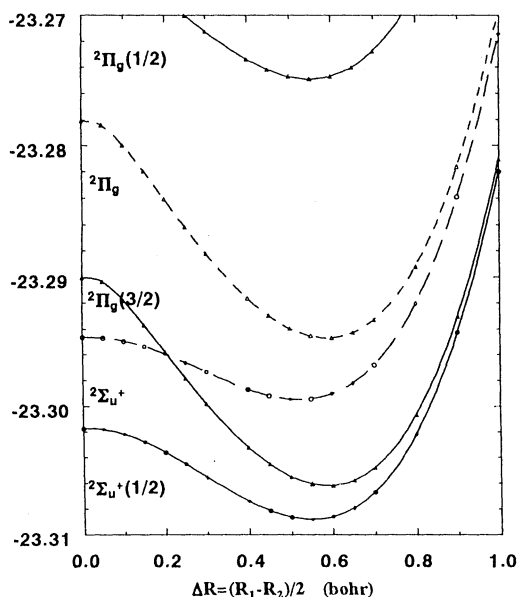


図-1 IHI Q_3 モードのポテンシャル曲線

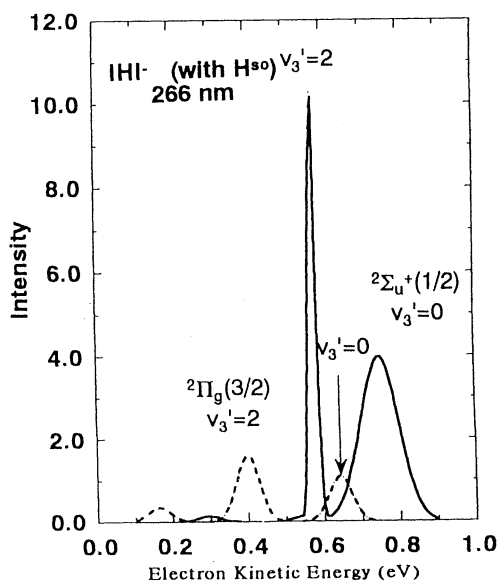


図-2 IHI-の理論的光電子スペクトル

4. 発表・出版実績または予定

1. 天辰、藪下、諸熊、J. Chem. Phys., 100 (7) 4894~4909 (1994).
2. 藪下、浅井、"The complex coordinate method with the energy gradient technique with respect to the complex orbital exponents", IJQC, 発表予定。
3. 安池、栗川ら、"Why does only V atom form the multiple-decker Sandwich with benzene molecule?", J. Phys. Chem., 投稿予定。
4. 藪下、第3回北海道理論化学オープンセミナー、釧路、1994年8月；
5. 藪下、分子構造総合討論会、東京、1994年9月
6. 藪下、日本化学会第68秋季年会、名古屋、1994年10
7. 藪下、分子研研究会「:化学物理の諸問題とその発展」、岡崎、1994年12月
8. 藪下、浅井、35th Sanibel Symposium, Florida, (1995, Feb)

分 AT5 所内
実 6,060
許 36,000

非可積分系のトンネル現象に関する研究

A study of tunneling phenomena in non-integrable systems

○ 首藤 啓 (分子研)

1. 研究目的・内容

原子分子を含む少数多体系は古典力学の観点から分類すると、ほとんどの場合非可積分系でカオスを生じる。一方、トンネル現象は量子力学において最も基本的な現象であり、現実の化学反応において重要な役割を果たしていることは言うまでもない。しかし、系が非可積分であることに起因するトンネル現象については、これまでのところほとんど調べられてこなかった。本研究の目的は、カオスを生じる非可積分な力学系のトンネル現象の基本的なメカニズムを解明することである。そのための第一段階として、簡単な 1.5 自由度の写像系を用いて、非可積分領域の存在が量子力学的なトンネル効果に如何に影響を及ぼすかということ詳しく調べ、非可積分系のトンネル現象の基礎的な知識の蓄積と、新しい概念の提出を目指す。具体的には、量子論の初期状態を古典的に規則的な領域に置いたとき、その外側に存在するカオス領域が量子力学的なトンネル効果に如何に影響を及ぼすかという点を主たるテーマとする。特に、半古典論をもちいることによって、従来理解されていたトンネル現象と非可積分系のトンネル現象の対比を明確にし、カオス系のトンネリング、特に動的トンネリングの解釈を試みる。トンネリングを記述するためには複素の古典力学を用いた半古典論が必要であるが、系がカオスであると半古典論に寄与する古典軌道の数は膨大なものになり、その探索に著しい困難を伴う。ここでは、カオス系のトンネル現象の普遍的な側面を探求するために必要な複素古典力学を含む半古典論のなるべく汎用性の高いアルゴリズムを開発することも目的の一つとした。

2. 研究方法・計算方法

カオス系に於けるトンネル現象解析の困難さの理由の一つは、波動関数による遷移において、古典的に運動可能領域内の遷移と、古典的運動不可能領域への遷移とを明確に分離することが困難であることが挙げられる。そのような複雑さに由来する混乱を避けるために、本研究では、規則領域（トーラス）と不規則領域（カオス）とが明確に分離された系をモデルとして設計する。次にそのモデルを用いて、量子系の長時間にわたる時間発展を計算し、カオスに起因するトンネル効果の特異性についての現象論的な描像をつかむ。量子論の時間発展には F F T 法を用いる。次に、トンネリングの過程の詳細なメカニズムを理解するために半古典論を調べる。トンネルを記述する半古典論は、複素古典軌道を必要とする。ここでは時間領域におけるプロパゲータに寄与する軌道として、実軌道を複素空間に解析接続した複素古典軌道を求め、得られた量子論の結果を半古典論を介して解釈を与える。また、より現実的なモデルを解析するための複素半古典力学の汎用性の高いアルゴリズムを開発する。

3. 研究成果

カオスが存在することによって生じる、これまで知られていたトンネリングとは質的に全く異なる非可積分系のトンネルの機構が明らかにされた。特に、(1)トンネリングによる遷移確率がカオスの存在によって著しく増大する、(2)トンネリングテイルに、複雑な干渉パターン、多段構造が発生する、(3)トンネル領域で確率が減少するのではなく、逆に増大することが有り得る、といった非可積分系特有な新しいトンネル現象が発見された。このようなトンネリングの詳しいメカニズムはすべて、複素古典軌道を用いた半古典論によって解釈することが可能である。トンネル確率の著しい増大は複素 caustics の実面への接近、トンネリングテイルの複雑な構造は、プロパゲータに寄与するおびただしい数の複素軌道 (Laputa 軌道) の存在と、複素空間内におけるそれらの引き延ばしと折れ畳み機構 (Laputa 鎖)、などによってそれぞれ説明されることがわかった。さらに、以上の定性的特徴は、系の詳細によらず、力学系が非可積分性であることに起因することも明らかになった。

4. 発表・出版実績または予定

首藤啓 池田研介 日本物理学会 (第 47 回年会) 1994.3

首藤啓 池田研介 日本物理学会 (第 48 回年会) 1995.3

首藤啓 『理論化学シンポジウム』 1994. 7

首藤啓 『非線形現象の数理科学研究会』 1994.12

首藤啓 『力学系と微分幾何研究会』 1994.12

A. Shudo and K. Ikeda, Prog. Theor. Phys. Suppl., **116**(1994)283-293.

A. Shudo and K.S. Ikeda, Phys. Rev. Lett., **74** (1995)682-685.

A. Shudo and K.S. Ikeda, submitted to Phys. Rev. Lett.

Y. Shimizu and A. Shudo, Prog. Theor. Phys. Suppl., **116**(1994)267-276.

T. Harayama, A. Shudo and Y. Shimizu, Prog. Theor. Phys. Suppl., **116**(1994)259-265

Y. Shimizu and A. Shudo, Chaos, Solitons and Fractals, Special issue for "Quantum Chaos", in press.

A. Shudo, Y. Shimizu, J. Stein, H.-J. Stöckmann, P. Šeba and K. Życzkowski, Phys. Rev. **E49**(1994)3748-3756.

A. Shudo, Advanced series in Dynamical systems, Vol. 14, *Geometry and Analysis in Dynamical Systems* 71-82(World Scientific, Singapore, 1994)

首藤啓 数理科学『量子準位統計』36-43, 1994年10月号

首藤啓 数理解析研究所考究録 Vol. 863(1994)67-75

分	AT8 所内
実	216,065
許	226,800

有機物導体の電子状態に関する研究

Studies on electronic structures of organic conductors

○谷村吉隆、奥村剛、富田憲一（分子研）

1. 研究目的・内容

有機物超伝導体が出現して以来、その物性研究は有機化学や物性物理学等を含む幅広い分野の協力によって進んできた。しかしながら、分子性超伝導体を中心とする有機物超伝導体は結晶構造も多様な上、複雑なフェルミ面を有しており、それが一般的な理論を構築する妨げとなっている。このような問題を研究するに当たり、我々は詳細な電子状態および構造を高い精度で計算することによってモデルを構築し、その物性を研究することを試みている。

近年酸化物超伝導体においては NMR や Tc の同位体効果の実験等から超伝導の発現機構が従来知られていたフォノンを媒介とした s 波モデルではなく、アンチパラマグノン（反強磁性的スピンの揺らぎ）に由来する d 波モデルが有望視されている。この理論で予言されるスピン緩和率などの特徴的性質は有機物導体にも見かけられている。他方で、有機物導体における電子状態やフォノンとの結合に関する情報は十分に理解されているとは言えないのが現状である。本研究は有機物超伝導体のモデルとして s 波と d 波、どちらのモデルが適当か調べ、その物性や有機物での高温超伝導の可能性について調べることを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

有機物超伝導体の理論的アプローチを困難にしている問題点は大きく言って 2 つ有る。一つはその構造的な複雑さと多様性であり、もう一つはバルク状態での電子相関を扱うことの困難さである。我々は量子化学的手法と物理的手法を融合させることによってこの困難の克服を試みている。先ず非経験的分子軌道法を用い少数のクラスターでの計算を行い、その結果から有効ハミルトニアンを構築することを試みる。次にその有効ハミルトニアンに対して共鳴ハートリー・フォック (Res HF) 法を使った擬無限系での計算を行う。Res HF 法は多体の波動関数を複数の非直交なスレーター行列式 (S-dets) の重ね合せによって近似する方法で一次元 (拡張) ハバードモデルにおいて非常に効果的に電子相関を取り込むことが示されている。この方法では系の電子状態を S-dets を通して明らかにすることが出来るので電子相関に対する物理的描像を与えられる利点がある。

これと平行して多くの有機物導体に特徴的な低次元性に注目して、一次元拡張ハバードモデルにおける相関と相転移についての研究を Res HF 法を用いて行っている。最近、一次元拡張ハバードモデルに超伝導相が

現われることが指摘されておりその真偽が注目されている。
最後にこの研究から派生したテーマとして Res HF 法を非経験的分子軌道法に直接適用する事も試みている。Res HF 法では全ての S-dets 中の軌道を最適化するため MC SCF 法などと比較して非常に少数の S-dets で系を記述することが可能であり、量子化学計算の分野の新しい手法となることを期待している。

3. 研究成果

現在までの所 BEDT-TTF ダイマーでの非経験的分子軌道法による電子状態の計算が終了しており、この分子の外側にある Se に予想以上の電荷密度が存在している等、いままでの粗い計算とは異なる結果が得られている。また最外にある炭素の結合角が実験値と比較的大きく異なっていることから、分子内振動 (twisting motion) が大きくなっている可能性も考えられる。今後慎重にこれらの結果を吟味しながら、4 量体に 2 つのアニオンが存在するケースについての計算を行う予定である。一次元拡張ハバードモデルについては、まず half-filling の時の SDW-CDW 相転移について調べた。その結果基底状態は SDW 相、CDW 相のいずれの場合も縮退しており、そのうちの 1 つは SDW 相から CDW 相へと境界壁による量子揺らぎによって連続的に移行するが、縮退している片方の状態は SDW 相と CDW 相では異なっており相境界でエネルギー交差することが分かった。今後は filling をずらしたときの電子状態を調べていく予定である。

Res HF 法の非経験的分子軌道法への応用に関しては現在プログラムが完成し、いくつかの分子に適用している段階であるが、2、3 個の S-dets で十分な電子相関エネルギーを稼ぐことが分かっている。

4. 発表・出版実績又は予定

富田、井川、福留 Synthetic Metals 69(1995)679
富田、井川、福留 J.Phys.Soc.Jpn. 投稿予定

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1995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

本年度提出された論分別刷数は計306件である。以下にその表題、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: Plasma-chemical and Photo-Chemical Vapor Decomposition Mechanism of Disilane in the Lowest Triplet State
Setsuko OIKAWA, Minoru TSUDA and Satomi OHTSUKA /
J.Mol.Struct.(Theochem)., 310(1994)287
- 2: 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 /
Appl.Surf.Sci., 75(1994)21
- 3: 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
- 4: 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
- 5: Chemically Amplified Resists.V Photochemical Proton Generation
Mechanism from Triphenylsulfonium Salts
Setsuko OIKAWA, Norikazu FUJII, Masayuki HATA and Minoru
TSUDA / J.Photopolym.Sci.Technol., 7(1994)483
- 6: First-Principles Theory of Atom Extraction by Scanning Tunneling
Microscopy

- Kenji HIROSE and Masaru TSUKADA / Phys.Rev.Lett., 73(1994)150
- 7: Microscopic Theory of Scanning Tunneling Microscope for Finite Electric Field and Current
Kenji HIROSE and Masaru TSUKADA /
J.Vac.Sci.Technol.B, 12(3)(1994)2164
- 8: Theory of Electron Tunneling in Scanning Tunneling Microscopy and Field Ion Microscopy
Masaru TSUKADA / Appl.Suf.Sci., 76/77(1994)312
- 9: Theory of Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of the Hydrogen-Terminated Si(001) Surface
Toshihiro UCHIYAMA and Masaru TSUKADA / Surf.Sci., 313(1994)17
- 10: Atomic and Electronic Structure of the Si(001) Surface Induced by Hydrogen-Adsorption
Toshihiro UCHIYAMA and Masaru TSUKADA /
Surf.Sci.Lett., 295(1993)L1037
- 11: 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
- 12: Disclinations of monolayer Graphite and Their Electronic States
Ryo TAMURA and Masaru TSUKADA / Phys.Rev.B, 49(1994)7697
- 13: Theory of Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy on Hydrogen-Adsorbed Si(100) Surface
Toshihiro UCHIYAMA and Masaru TSUKADA /
J.Vac.Sci.Technol.B, 12(3)(1994)2205
- 14: Effects on the Tip Shape on Scanning Tunneling Microscope Images: First-Principles Calculations
Satoshi WATANABE, Masakazu AONO and Masaru TSUKADA /
J.Vac.Sci.Technol.B, 12(3)(1994)2167
- 15: Electronic Structure of DNA Dimer Units, $d(AG) \cdot d(CT)$, $d(TG) \cdot d(CA)$, $d(AC) \cdot d(GT)$, and $d(TC) \cdot d(GA)$, in A and B Conformations by DV-X α Cluster Calculations
Takako SHINODA, Nobuyuki SHIMA and Masaru TSUKADA /
Int.J.Quant.Chem., 49(1994)849
- 16: Electronic Structure of Monolayer Graphite on a TiC(111) Surface
Katsuyoshi KOBAYASHI and Masaru TSUKADA /
Phys.Rev.B, 49(1994)7660
- 17: Reversing the Regiochemical Course of 1,3-Dipolar Cycloaddition of Nitrile Oxides by Modification of Dipolarophiles

- Akio KAMIMURA and Kenzi HORI / Tetrahedron., 50(1994)7969
- 18: Theoretical Study on the Mechanism of Ester Hydrolysis in Micellar Catalysis Using Model Systems
Kenzi HORI, Akio KAMIMURA, Junko KIMOTO, Sachiko GOTOH and Yasuji IHARA / J.Chem.Soc.Perkin Trans.2(1994)2053
- 19: First Successful Metal Coordination Control in 1,3-Dipolar Cycloadditions. High-Rate Acceleration and Regio- and Stereocontrol of Nitrile Oxide Cycloadditions to the Magnesium Alkoxides of Allylic and Homoallylic Alcohols
Shuji KANEMASA, Masaki NISHIUCHI, Akio KAMIMURA and Kenzi HORI / J.Am.Chem.Soc., 116(1994)2324
- 20: The Interaction of Quinacrine Analogs with Synthetic Double-Stranded Polyribonucleotides: the Effect of Aromatic Substituents
Shigeharu YOSHIMURA, Seiji TANI and Yukio KUBOTA / Nucleic Acids Symp.Ser., No.31(1994)77
- 21: Experimental and Theoretical Basis for Polson Model of Doped Polyacetylene
Jiro TANAKA, Chizuko TANAKA, Takayuki MIYAMAE, Masaaki SHIMIZU, Shinji HASEGAWA, Koji KAMIYA and Kazuhiko SEKI / Synth.Met., 65(1994)173
- 22: Ab Initio Study of ¹³CNMR 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
- 23: General Parameterization of a Reaction Field Theory Combined with the Boundary Element Method
Takao FURUKI, Akihiro UMEDA, Minuru SAKURAI, Yoshio INOUE and Riichiro CHUJO and Kazuaki HARATA / J.Comp.Chem., 15(1994)90
- 24: Multireference Moller-Plesset Perturbation Treatment for Valence and Rydberg Excited States of Benzene
K.HIRAO, H.NAKANO and T.HASHIMOTO / Chem.Phys.Lett., 235(1995)430
- 25: "N-Confused Porphyrin": A New Isomer of Tetraphenylporphyrin
Hiroyuki FURUTA, Tsutomu ASANO and Takuji OGAWA /
- 26: Theoretical Study of Color Control Mechanism in Retinal Proteins. I. Role of the Tryptophan Residue, Tyrosine Residue and Water Molecule

- Yoshitaka BEPPU and Toshiaki KAKITANI / Photochemistry and Photobiology, 59(1994) 660
- 27: Theoretical Studies of Ammonia-Halogen and Methylamine-Halogen Complexes: Geometries, Harmonic Vibrational Frequencies and Their Infrared Intensities, and Excited States of Ammonia-Chlorine Monofluoride Complex
Takao KOBAYASHI, Hidenori MATSUZAWA and Suehiro IWATA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 67(1994) 3172
- 28: Photoelectron Spectroscopy of $Al_nS_1^-$ Clusters (n=1-9)
Atsushi NAKAJIMA, Tetsuya TAGUWA, Kojiro NAKAO, Kuniyoshi HOSHINO, Suehiro IWATA and Koji KAYA / J.Chem.Phys., 102(1995) 660
- 29: Theoretical Study of Silicon-Sodium Binary Clusters. Geometrical and Electronic Structures of Si_nNa (n=1-7)
Reiko KISHI, Atsushi NAKAJIMA, Suehiro IWATA and Koji KAYA / Chem.Phys.Lett., 224(1994) 200
- 30: A Procedure to Generate Ab Initio Intermolecular Potential Function
Kazuo KITaura / Fluid Phase Equilibria, 104(1995) 57
- 31: Theoretical Studies of Nucleophilic Additions of Monomeric and Dimeric Organometallics
Masaharu NAKAMURA, Eiichi NAKAMURA, Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / J.Chem.Soc.Faraday Trans., 90(1994) 1789
- 32: Channel-to-Channel Rearrangements of Host Lattices in Clathrate Crystals Induced by Guest Exchange Via Gas-Solid Contacts
Naoto HAYASHI, Yasuhiro MAZAKI and Keiji KOBAYASHI / Adv. Mater., 6(1994) 654
- 33: Solid-State Photosolvolytic Clathrate Crystals Including Ethanol as a Guest Component
Naoto HAYASHI, Yasuhiro MAZAKI and Keiji KOBAYASHI / Tetrahedron Lett, 35(1994) 5883
- 34: Isomorphic Clathrate Crystals of Isomeric Host Compounds Based on Thieno[3,2-b]Thiophene and Thieno[2,3-b]Thiophene
Naoto HAYASHI, Yasuhiro MAZAKI and Keiji KOBAYASHI / J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1994) 2351
- 35: Gas-Phase Solvation of O_2^+ , O_4^+ , and O_6^+ with Ar
Kenzo HIRAOKA, Ichiro KUDAKA and Shinichi YAMABE / J.Mass Spectrom.Soc.Jpn., 43(1995) 65
- 36: A Novel Synthesis of Trienes by Nucleophilic Ring Cleavage of Tropone Oxime Tosylate

- Takahisa MACHIGUCHI, Yoshiyuki WADA, Toshio HASEGAWA,
Shinichi YAMABE, Tsutomu MINATO and Tetsuo NOZOE /
J.Am.Chem.Soc.,117(1995)1258
- 37: Gutzwiller Approach to the Three-Band Hubbard Model
The Antiferromagnetic Phase
T.ASAHATA, A.OGURI and S.MAEKAWA / Physica c,242(1995)311
- 38: Antiferromagnetic State in the Three-Band Hubbard Model
T.ASAHATA, A.OGURI and S.MAEKAWA / Physica c,235-
240(1994)2197
- 39: Fragmentation of Silaspiroalkanes in EI Mass Spectrometry
Takae TAKEUCHI, Naomi YONEZAKI and Masao YAMAMOTO / J.Mass
Spectrom.Soc.Jpn.,42(1994)165
- 40: An Ab Initio MO Study of the Fragmentation Mechanism of the
Cycloglycylglycine Ion in Mass Spectrometry
Takae TAKEUCHI, Noriko HIGUCHI, Keiko IIDA, Masao YAMAMOTO,
Toshio MATSUSHITA and Kichisuke NISHIMOTO / J.Mass.
Spectrom.Soc.Jpn.,42(1994)277
- 41: An Ab Initio Study on Penning Ionization of a Polyatomic Target:
H₂O-He*(2³S)
toshimasa ISHIDA / J.Chem.Phys.,102(1995)4169
- 42: Complex Classical Trajectories and Chaotic Tunneling
Akira SHUDO and Kensuke S.IKEDA / Phys.Rev.Lett.,74(1995)682
- 43: Toward the Classical Understanding of Quantum Chaological
Phenomena
Akira SHUDO and Kensuke IKEDA / Progress of Theoretical
Physics.Supplement.116,(1994)283
- 44: Semiclassical Quantization and Periodic Orbits of Dispersing
Billiards
Takahisa HARAYAMA, Akira SHUDO and Yasushi SHIMIZU / Progress
of Theoretical Physics.Supplement 116,(1994)259
- 45: Statistical Properties of Eigenfunctions for Quantum Billiards
with and without Positive Lyapunov Exponent
Yasushi SHIMIZU and Akira SHUDO / Progress of Theoretical
Physics.Supplement 116,(1994)267
- 46: Polygonal Billiards: Correspondence between Classical
Trajectories and Quantum Eigenstates
Yasushi SHIMIZU and Akira SHUDO /
Chaos,Solitons&Fractals,5(1995)

- 47: Statistical Properties of Spectra of Pseudointegrable Systems
Akira SHUDO, Yasushi SHIMIZU, Petr SEBA, Jurgen STEIN, Hans-
Jurgen STOCKMANN and Karol ZYCKOWSKI /
Phys.Rev.E, 49(1994)3748
- 48: Level Statistics and Semiclassical Periodic-Orbit Expansion for
Polygonal Billiards
Akira SHUDO /
- 49: A Collective Motion Description of the 3_{10} -/ α -Helix
Transition: Implications for a Natural Reaction Coordinate
Gautam BASU, Akio KITAO, Fumio HIRATA and Nobuhiro GO /
J. Am. Chem. Soc., 116(1994)6307
- 50: Crystal Structures and Electrical Resistivities of Three-
Component Organic Conductors: (BEDT-TTF)₂MM' (SCN)₄ [M=K, Rb, Cs;
M'=Co, Zn, Cd]
Hatsumi MORI, Shoji TANAKA, Takehiko MORI and Yusei MARUYAMA
/ Bull. Chem. Soc. Jpn., 68(1995)1136
- 51: Physical and Chemical Properties of MDSe-TTF and EDSe-TTF Salts
H. MORI, I. HIRABAYASHI, S. TANAKA, T. MORI and Y. MARUYAMA /
Synth. Met., 70(1995)877
- 52: Organic Conductors with Three-Component System Containing Co, Zn,
and Cd Based upon BEDT-TTF
H. MORI, I. HIRABAYASHI, S. TANAKA, T. MORI and Y. MARUYAMA /
Synth. Met., 70(1995)789
- 53: Preparation, Properties, and Structures of Planar Anion Complexes
H. MORI, I. HIRABAYASHI, S. TANAKA, T. MORI and Y. MARUYAMA /
Synth. Met., 70(1995)1177
- 54: Carbon-Carbon Bond Formation in the Electrochemical Reduction of
Carbon Dioxide Catalyzed by a Ruthenium Complex
Hirotaka NAGAO, Tetsunori MIZUKAWA and Koji TANAKA / Inorg.
Chem., 33(1994)3415
- 55: Bifurcated Bridging Cyano Group and Network of Hydrogen-Bonded
Water Molecules in a Novel Framework Host Inclusion Compound
Triaquacadmium(II) Tricyanocuprate(I)-Acetonitrile(1/1)
Shin-ichi NISHIKIORI and Toschitake IWAMOTO /
Chem. Lett., (1994)1199
- 56: Spectroscopic Study of the Conformational Dependence on Acid
Dissociation of Phenoxyridinium Cations

- Bunji UNO, Toshio KAWAKITA, Kenji KANO, Noriko OKUMURA
Masashi GOTO and Tanekazu KUBOTA /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 67(1994)2304
- 57: Simulation of Homonuclear Two Spin-1/2 Systems under Sample
Spinning. Effects of Jump Motions on NMR Lineshapes
Daisuke KUWAHARA / Chem.Phys.Lett., 231(1994)414
- 58: Conformational Analysis of Model Compounds of Non-Ionic
Surfactants in Aqueous Solution: Raman Spectroscopy and Ab Initio
MO Calculations
Hiroshi YOSHIDA, Kazunori TAKIKAWA, Ichiro KANEKO and
Hiroatsu MATSUURA / J.Mol.Struct.(Theochem), 311(1994)205
- 59: Conformational Study of 1-Butanol by the Combined Use of
Vibrational Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital
Calculations
Keiichi OHNO, Hiroshi YOSHIDA, Hidekazu WATANABE, Takako
FUJITA and Hiroatsu MATSUURA / J.Phys.Chem., 98(1994)6924
- 60: Theories and Computer Simulations of Self-Assembling Surfactant
Solutions
Toshihiro KAWAKATSU, Kyozi KAWASAKI, Michihiro FURUSAKA,
Hirofumi OKABAYASHI and Toshiji KANAYA /
J.Phys.:Condens.Matter, 6(1994)6385
- 61: Computer Simulation of Self-Assembling Processes of a Binary
Mixture Containing a Block Copolymer
Toshihiro KAWAKATSU / Phys.Rev.E, 50(1994)2856
- 62: Phase Separation Dynamics in the Presence of Surfactant Molecules
with an Asymmetric Shape
Toshihiro KAWAKATSU, Kyozi KAWASAKI, Michihiro FURUSAKA,
Hirofumi OKABAYASHI and Toshiji KANAYA /
J.Chem.Phys., 102(1995)2247
- 63: Long-Lived Glassy States in Dense Nearly Hard Sphere Colloids
Ichirou MORIGUCHI, Kyozi KAWASAKI and Toshihiro KAWAKATSU /
J.Phys.II France, 5(1995)143
- 64: Phase Transitions and Shapes of Two Component Membranes and
Vesicles II: Weak Segregation Limit
Takashi TANIGUCHI, Kyozi KAWASAKI, David ANDELMAN and Toshihiro
KAWAKATSU / J.Phys.II France, 4(1994)1333
- 65: Confined Semiflexible Polymer Chains

- Jorg HENDRICKS, Toshihiro KAWAKATSU, Kyozi KAWASAKI and
Walter ZIMMERMANN / Phys.Rev.E, 51(1995)2658
- 66: Calculation of the Thermodynamic Properties of Model Mixtures by
Monte Carlo Simulation
Ichiro FUJIHARA and Koichiro NAKANISHI / Fluid Phase
Equilibria, 104(1995)341
- 67: Structures of RE_2-AlPO_4 Glasses Revealed by Diffraction and MD
Calculations
Kazutaka SHOJI and Itaru YASUI / J.Non-Crystalline
Solids, 177(1994)125
- 69: Electronic Structure of a Cluster Taken from High-Tc Superconductor
of $TBa_2Cu_3O_7:(Cu_4O_2)(O_4Ba)(Cu_4O_4)Y(Cu_4O_4)(O_4Ba)(Cu_4O_2)$ Embedded in
Ionic Cage of Point Charges
Hiroshi TATEWAKI, Kiyoshi TANAKA and Takeshi NORO /
Jpn.J.Appl.Phys., 33(1994)92
- 70: Ground-State Correlation Energy of Ne
Takeshi NORO, Kazumasa OHTSUKI and Fukashi SASAKI /
Int.J.Quant.Chem., 51(1994)225
- 71: WKB Theory of Tunneling between Tori
Shoji TAKADA and Hiroki NAKAMURA / Prog.Theor.
Phys.Suppl.116, (1994)295
- 72: Overlapping-Resonance Scattering and Statistical Theory of
Unimolecular Decomposition
Kiyohiko SOMEDA, Hiroki NAKAMURA and Frederick H.MIES /
Prog.Theor.Phys.Suppl.116, (1994)443
- 73: Systematics of the Average Resonance Widths in Overlapping
Resonance-Scattering and Its Connection with the RRKM Theory
Kiyohiko SOMEDA, Hiroki NAKAMURA and Frederick H.MIES /
Chem.Phys., 187(1994)195
- 74: Two-State Linear Curve Crossing Problems Revisited.IV. The Best
Analytical Formulas for Scattering Matrices
Chaoyuan ZHU and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 101(1994)4855
- 75: Competition between Intramolecular Vibrational Energy Re-
Distribution and Unimolecular Dissociation: a Scattering
Theoretical Point of View
Kiyohiko SOMEDA, Hiroki NAKAMURA and Frederick H.MIES /
Laser Chem., 15(1995)145

- 76: Theory of Nonadiabatic Transition for General Two-State Curve Crossing Problems. I. Nonadiabatic Tunneling Case
Chaoyuan ZHU and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 101 (1994) 10630
- 77: Quantum Dynamics of the $\text{Mu}+\text{H}_2$ and $\text{Mu}+\text{D}_2$ Reactions
Ken-ICHIRO TSUDA, Kengo MORIBAYASHI and Hiroki NAKAURA / Chem.Phys.Lett., 231 (1994) 439
- 78: Decoupling Surface Analysis of $\text{Cl}+\text{Cl}_2$ Reaction Embedded in Ar_{52} Cluster
Kiyohiko SOMEDA and Hiroki NAKAMURA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 67 (1994) 2659
- 79: Effects of Vibrational Excitation on Multidimensional Tunneling: General Study and Proton Tunneling in Tropolone
Shoji TAKADA and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 102 (1995) 3977
- 80: Inelastic Energy Loss for Channeled Ions in Compound Semiconductor
S.T.NAKAGAWA / Trans.Mat.Res.Soc.Jpn., 16B (1994) 905
- 81: Channeling Implantation into Chemical Compounds
S.T.NAKAGAWA / Nucl.Instr.and Meth.in Phys.Res.B, 96 (1995) 173
- 82: The Barkas Effect in Crystal
S.T.NAKAGAWA, H.IWAKIRI, N.KOGA, A.HASHIMOTO and M.NAKAMURA / The Bulletin of the OKAYAMA University of Science, (1994) 125
- 83: Slow Dynamics in Supercooled Liquids: Molecular Dynamics Simulations
Fumiko YONEZAWA and Susumu FUJIWARA / Materials Science and Engineering, A178 (1994) 23
- 84: Analysis of the Absorption Spectrum (1^1B_u , 1^1A_g) and Resonance Raman Excitation Profiles of *Trans*-1,3,5-Hexatriene Based on Ab Initio Molecular Orbital Calculations
Hajime TORII and Mitsuo TASUMI / J.Chem.Phys., 101 (1994) 4496
- 85: Re-Examination of the Vibrational Force Fields of *Trans*- and *Cis*-1,3,5-Hexatriene: Effect of Electron Correlation, Transferability of Scale Factors and Correspondence of Normal Modes between the Two Isomers
Hajime TORII and Mitsuo TASUMI / Vib.Spectrosc., 8 (1995) 205
- 86: Raman Noncoincidence Effect and Intermolecular Interactions in Liquid Dimethyl Sulfoxide: Simulations Based on the Transition Dipole Coupling Mechanism and Liquid Structures Derived by Monte Carlo Method

- Hajime TORII and Mitsuo TASUMI /
 Bull.Chem.Soc.Jpn., 68(1995)128
- 87: First-Principles Theory of Electronic States under Strong Field
 and Current and Its Application to Scanning Tunneling Microscopy
 Kenji HIROSE and Masaru TSUKADA /
 Jpn.J.Appl.Phys., 33(1994)3662
- 89: A First-Principles Calculation of Surface Electronic Structure
 under Strong Current and Field
 Kenji HIROSE and Masaru TSUKADA /
 Trans.Mat.Res.Soc.Jpn., 16A(1995)247
- 90: First-Principles Calculation of the Electronic Structure for a
 Bielectrode Junction System under Strong Field and Current
 Kenji HIROSE and Masaru TSUKADA / Phys.Rev.B, 51(1995)5278
- 91: Electronic States and Scanning Tunneling Spectroscopy Image of
 Monolayer Graphite on a Nickel (111) Surface by the DV-X α Method
 Yasushi SOUZU and Masaru TSUKADA / Surf.Sci., 326(1995)42
- 92: Theory of STM Images of CDW in Transition-Metal Dichalcogenides
 Akihito KIKUCHI and Masaru TSUKADA / Surf.Sci., 326(1995)195
- 93: Real Space Approach to Electronic-Structure Calculations
 Eiji TSUCHIDA and Masaru TSUKADA /
 Solid.State.Comm., 94(1995)5
- 96: Theoretical Study of Dissociative Adsorption of Cl₂ on the Al
 Surface
 Kunihiro MITSUTAKE, Jun YAMAUCHI, Akira SAKAI and Masaru
 TSUKADA / Surf.Sci., 324(1995)106
- 97: Dynamical Aspects of Ultrafast Intermolecular Electron Transfer
 Faster Than Solvation Process: Substituent Effects and Energy Gap
 Dependence
 Yutaka NAGASAWA, Arkadiy P.YARTSEV, Keisuke TOMINAGA, Prem
 B.BISHT, Alan E.JOHNSON and Keitaro YOSHIHARA /
 J.Phys.Chem., 99(1995)653
- 98: Temperature Dependence of Ultrafast Intermolecular Electron
 Transfer Faster than Solvation Process
 Yutaka NAGASAWA, Arkadiy P.YARTSEV, Keisuke TOMINAGA, Alan
 E.JOHNSON and Keitaro YOSHIHARA / J.Chem.Phys., 101(1994)5717
- 99: Computer Simulation of Vapor-Liquid Phase Separation in Two- and
 Three-Dimensional Fluids: Growth Law of Domain Size
 R.YAMAMOTO and K.NAKANISHI / Phys.Rev.B, 49(1994)14958

- 100: Computer Simulation of Vapor-Liquid Phase Separation in two- and Three-Dimensional Fluids. II. Domain Structure
Ryoichi YAMAMOTO and Koichiro NAKANISHI /
Phys.Rev.B, 51(1995)2715
- 101: The Thermodynamic Stability of Clathrate Hydrate. Encaging Non-Spherical Propane Molecules
Hideki TANAKA / Chem.Phys.Lett., 220(1994)371
- 102: Stability of Polar Guest-Encaging Clathrate Hydrates
Kenichiro KOGA, Hideki TANAKA and Koichiro NAKANISHI /
J.Chem.Phys., 101(1994)3127
- 103: Molecular Simulation of Permeation of Small Penetrants through Membranes. 1.Diffusion Coefficients
Yoshinori TAMAI, Hideki TANAKA and Koichiro NAKANISHI /
Macromolecules, 27(1994)4498
- 104: The Thermodynamic Stability of Clathrate hydrate. III. Accommodation on Nonspherical Propane and Ethane Molecules
Hideki TANAKA / J.Chem.Phys., 101(1994)10833
- 105: Solubility in Supercritical Fluid Mixtures with Co-Solvents: an Integral Equation Approach
Hideki TANAKA and Koichiro NAKANISHI / Fluid Phase
Equilibria, 102(1994)107
- 106: Can the 'Van Der Waals Loop' Vanish? Effect of Surface Free Energy
R.YAMAMOTO, H.TANAKA, K.NAKANISHI and X.C.ZENG /
Chem.Phys.Lett., 231(1994)401
- 107: A Novel Approach to the Stability of Clathrate Hydrate.
Hideki TANAKA / Fluid Phase Equilibria, 104(1995)331
- 108: Molecular Dynamics of Flexible Molecules:Torsional Motions of n-Butane and Ethylene Glycol
H.HAYASHI, H.TANAKA and K.NAKANISHI / Fluid Phase
Equilibria, 104(1995)421
- 109: Molecular Design of Polymer Membranes Using Molecular Simulation Technique
Y.TAMAI, H.TANAKA and K.NAKANISHI / Fluid Phase
Equilibria, 104(1995)363
- 110: Molecular Dynamics Simulations of Flexible Molecules
Part 1.-Aqueous Solution of Ethylene Glycol
Haruhisa HAYASHI, Hideki TANAKA and Koichiro NAKANISHI /
J.Chem.Soc.Faraday Trans., 91(1995)31

- 111: Molecular Simulation of Permeation of Small Penetrants through Membranes. 2. Solubilities
Yoshinori TAMAI, Hideki TANAKA and Koichiro NAKANISHI /
Macromolecules, 28(1995)2544
- 112: Theoretical Studies on VPI-5. Origin of the Hydrophilicity
Osamu KITAO and Keith E.GUBBINS /
Chem.Phys.Lett., 227(1994)545
- 113: Monte Carlo Simulation of Fluoro Propane
R.YAMAMOTO, O.KITAO and K.NAKANISHI / Fluid Phase
Equilibria, 104(1995)349
- 114: Computer Simulation on Supercritical Carbon Dioxide Fluid
A Potential Model for the Benzene-Carbon Dioxide System from Ab
Initio Calculations
Jun-Wei SHEN, K.B.DOMANSKI, Osamu KITAO and Koichiro
NAKANISHI / Fluid Phase Equilibria, 104(1995)375
- 115: Vibrational Analysis and the Conformational Isomerism of Diethyl
Sulfide in Complex with HCl: An Ab Initio Approach
Masaru OHSAKU / Journal of Yasuda Women's
University, 23, (1995)171
- 116: A Reaction-Path Dynamics Approach to the Thermal Unimolecular
Decomposition of Acetaldoxime
Kazumasa OKADA, Morihiko SUGIMOTO and Ko SAITO /
Chem.Phys., 189(1994)629
- 117: Evaporation and Condensation at a Liquid Methanol Surface
Mitsuhiro MATSUMOTO, Kenji YASUOKA and Yosuke KATAOKA /
J.Mol.Struct.(Theochem), 310(1994)161
- 118: Microscopic Features of Evaporation and Condensation at Liquid
Surfaces: Molecular Dynamics Simulation
Mitsuhiro MATSUMOTO, Kenji YASUOKA and Yosuke KATAOKA /
Thermal Science & Engineering, 2(1994)64
- 119: 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
- 120: Evaporation and Condensation at a Liquid Surface. I. Argon
Kenji YASUOKA, Mitsuhiro MATSUMOTO and Yosuke KATAOKA /
J.Chem.Phys., 101(1994)7904
- 121: Evaporation and Condensation at a Liquid Surface.II.Methanol

- Mitsuhiro MATSUMOTO, Kenji YASUOKA and Yosuke KATAOKA /
 J.Chem.Phys., 101(1994)7912
- 122: An Equation of State for the Self-Diffusion Coefficient in
 Lennard-Jones Fluid Derived by Molecular Dynamics Simulations
 Yosuke KATAOKA and Minoru FUJITA /
 Bull.Chem.Soc.Jpn., 68(1995)152
- 123: Elementary-Spin-Excitation Spectrum of Undoped and Doped
 Single-Band Hubbard Models
 Y.ASAI / Phys.Rev.B, 49(1994)10013
- 124: Reduced-Density-Matrix Analysis of Superconducting Correlation in
 Two-Dimensional and Two-Chain Hubbard Models
 Y.ASAI / Phys.Rev.B, 50(1994)6519
- 125: Electron-Phonon Couplings in Doped C₆₀
 Y.ASAI / Fullerenes, Recent Advances in the Chemistry and Physics
 of Fullerenes and Related Materials, Eds.K.M.KADISH and R.S.RUOFF
- 126: Different Co-Ordination Behaviour of 1,2-Diaminoethane (en) and
 Tetracyanonickelate(II) upon Accommodation of Polar Guest
 Molecules in Their Metal Complex Hosts: Crystal Structures of
 [M(en)₂Ni(CN)₄] · 2PhNH₂ (M=Ni, Cu, Zn or Cd) and
 [{Cd(en)}₂(en){Ni(CN)₄}₂] · 4PhOH
 Hidetaka YUGE and Toschitake IWAMOTO / J.Chem.Soc.Dalton
 Trans., (1994)1237
- 127: Fragment Spin Multiplicities in the Fission $Ag_{23}^{2+} \rightarrow Ag_{12}^{+} + Ag_{11}^{+}$
 Hiroyasu KOIZUMI and Satoru SUGANO / Phys.Rev.A, 51(1995)R886
- 128: Bogoliubov Quasiparticle Excitations in the Two-Dimensional t-
 J Model
 Y.OHTA, T.SHIMOZATO, R.Eder and S.MAEKAWA /
 Phys.Rev.Lett., 73(1994)324
- 129: Comment on "Fermi Surface and Dynamics of the t-J Model at Moderate
 Doping"
 R.EDER and Y.OHTA / Phys.Rev.Lett., 72(1994)2816
- 130: Ingap State in Doped and Undoped Cuprates
 S.MAEKAWA, Y.OHTA and K.TSUTSUI / J.Phys.Chem
 Solids., 54(1993)1085
- 131: Excitation Spectra in Periodic Anderson and Kondo Lattices
 S.MAEKAWA, K.TSUTSUI, Y.OHTA, E.DAGOTTO and J.RIERA / Physica
 B, 206&207(1995)147
- 132: Electron Correlations in High-Tc Superconductors

- S.MAEKAWA and Y.OHTA / Physica B, 206&207(1995)641
- 133: Excitations and Superconductivity in the Two-Dimensional t - J Model
Y.OHTA, T.SHIMOZATO, R.EDER and S.MAEKAWA / Physica C,
235-240(1994)2277
- 134: Bogoliubov Quasiparticle Excitations in the Negative- U Hubbard
Model: A Small-Cluster Study
Y.OHTA, A.NAKAUCHI, R.EDER, K.TSUTSUI and S.MAEKAWA / Physica
C, 235-230(1994)2169
- 135: Spin Bags in the Doped t - J Model
R.EDER and Y.OHTA / Phys.Rev.B, 50(1994)10043
- 136: Validity of the Rigid-Band Picture for the t - J Model
R.EDER, Y.OHTA and T.SHIMOZATO / Phys.Rev.B, 50(1994)3350
- 137: c -axis Charge Dynamics in the Bilayer t - J Model: A Numerical Study
R.EDER, Y.OHTA and S.MAEKAWA / Phys.Rev.B, 51(1995)3265
- 138: Exact-Diagonalization Study of the Hubbard Model with Nearest-
Neighbor Repulsion
Y.OHTA, K.TSUTSUI, W.KOSHIBAE and S.MAEKAWA /
Phys.Rev.B, 50(1994)13594
- 139: Electron Diffraction Study of thermal Decomposition Products of
Trimethylamine: Molecular Structure of $\text{CH}_3\text{-N=CH}_2$
Hideo FUJIWARA, Toru EGAWA and Shigehiro KONAKA /
J.Mol.Struct., 344(1995)217
- 140: Molecular Structure of N -Methylpyrrole as Determined by Gas
Electron Diffraction and Ab Initio Calculations
Norihiro KURAI, Hiroshi TAKEUCHI and Shigehiro KONAKA /
J.Mol.Struct., 318(1994)143
- 141: Inductive and Steric Effects on the Gas-Phase Structure of
 $tert$ -Butyl Acetate. Electron Diffraction and Ab Initio MO
Investigations
Hiroshi TAKEUCHI, Jun-Ichiro ENMI, Manabu ONOZAKI, Toru EGAWA
and Shigehiro KONAKA / J.Phys.Chem., 98(1994)8632
- 142: X-Ray Scattering by Water Molecules Studied by Using Synchrotron
Radiation
Hiroshi TAKEUCHI, Makoto NAKAGAWA, Takayuki SAITO, Toru
EGAWA, Kiyoshi TANAKA and Shigehiro KONAKA /
Int.J.Quant.Chem., 52(1994)1339
- 143: Potential Energy Surfaces for Liquid Water. An Estimation for Ab
Initio Calculations

- Kazuhiko HONDA and Koji KATO / Chem.Phys.Lett., 229(1994)65
- 144: Monte Carlo Simulation of Liquid Ammonia and an Evaluation of the Thermodynamic Properties. The Comparative Study of NH₃, H₂O, and HF
Kazuhiko HONDA, Kazuo KITaura and Kichisuke NISHIMOTO /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 67(1994)2679
- 145: A MO-Theoretical Calculation of the Antiferromagnetism in the γ -Phase of *p*-Nitrophenyl Nitronyl Nitroxide
M.OKUMURA, W.MORI and K.YAMAGUCHI /
Chem.Phys.Lett., 219(1994)36
- 146: CASPT2 and MR MP2 Calculations of Potential Curves and Effective Exchange Integrals for the Dimer of Triplet Methylene
S.YAMANAKA, M.OKUMURA, K.YAMAGUCHI and K.HIRAO /
Chem.Phys.Lett., 225(1994)213
- 147: Ferromagnetic Intermolecular Interaction of the Cation Radical of *m*-N-Methylpyridinium Nitronyl Nitroxide.
A CASSCF Study
M.OKUMURA, K.YAMAGUCHI and K.AWAGA /
Chem.Phys.Lett., 228(1994)575
- 148: Electronic Structures of Poly-Cations and -Anions of C₆₀. Possible Mechanisms of Organic Ferromagnetism
K.YAMAGUCHI, S.HAYASHI, M.OKUMURA, M.NAKANO and W.MORI /
Chem.Phys.Lett., 226(1994)372
- 149: Effective Exchange Integrals for Open-Shell Species by Density Functional Methods
S.YAMANAKA, T.KAWAKAMI, H.NAGAO and K.YAMAGUCHI /
Chem.Phys.Lett., 231(1994)25
- 150: EHF Theory of Chemical Reactions Part 4. UNO CASSCF, UNO CASPT2 and R(U)HF Coupled-Cluster (CC) Wavefunctions
S.YAMANAKA, M.OKUMURA, M.NAKANO and K.YAMAGUCHI /
J.Mol.Struct.(Theochem), 310(1994)205
- 151: Heisenberg Model for Radical Reactions. Part 3. Direct Exchange Coupling between Transition Metal Ions and Triplet Methylene
S.YAMANAKA, T.KAWAMURA, T.NORO and K.YAMAGUCHI /
J.Mol.Struct.(Theochem), 310(1994)185
- 152: Theoretical Studies on Hyperpolarizabilities of Nitroxide Species.I.
M.NAKANO, S.YAMADA and K.YAMAGUCHI / Synth.Met., 71(1995)1691

- 153: Theoretical Studies for Third-Order Hyperpolarizabilities of Alternant and Condensed-Ring Conjugated Systems I
Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI /
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 255(1994)139
- 154: Coupled Hartree-Fock Calculations of the Third-Order Hyperpolarizabilities for Mixed and Segregated Charge-Transfer Clusters
Masayoshi NAKANO, Kizashi YAMAGUCHI and Takayuki FUENO /
Nonlinear Optics, 6(1994)289
- 155: Theoretical Studies of Effective Exchange Interactions between Molecular Oxygens Possibility of Haldane Systems
M.OKUMURA, S.YAMANAKA, W.MORI and K.YAMAGUCHI /
J.Mol.Struct.(Theochem), 310(1994)177
- 156: Numerical Liouville Approach: Three-Type Analysis of Virtual Excitation Processes of Third-Order Nonlinear Optical Spectra in Third-Harmonic Generation
M.NAKANO, K.YAMAGUCHI, Y.MATSUZAKI, K.TANAKA and T.YAMABE /
J.Chem.Phys., 102(1995)2996
- 157: Numerical Liouville Approach: Intensity-Dependent Transient Linear and Nonlinear Optical Susceptibilities
Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI /
Chem.Phys.Lett., 234(1995)323
- 158: Numerical Liouville Approach: A Calculation Method for Nonlinear Optical Susceptibilities of *N*-State Systems
Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI /
Phys.Rev.A, 50(1994)2989
- 159: Numerical Liouville Approach. Third-Order Nonlinear Optical Susceptibilities in THG, EFISH and DFWM
Masayoshi NAKANO, Kizashi YAMAGUCHI, Yoichi MATSUZAKI,
Kazuyoshi TANAKA and Tokio YAMABE / Chem.Phys.Lett., 233(1995)411
- 160: Numerical Liouville Approach: Formulation of Third-Order Nonlinear Optical Susceptibilities
Masayoshi NAKANO, Kizashi YAMAGUCHI, Yoichi MATSUZAKI,
Kazuyoshi TANAKA and Tokio YAMABE /
J.Chem.Phys., 102(1995)2986
- 161: Neutron Diffraction Study of the Li-Cl Distance in Molten Mixture Systems (Li,K)Cl and (Li,Cs)Cl

- Yasushi MIYAMOTO, Susumu OKAZAKI, Osamu ODAWARA, Isao OKADA,
Masakatsu MISAWA and Toshiharu FUKUNAGA / Mol.Phys., 82(1994)887
- 162: Molecular Dynamics Simulation of the
Dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) Lipid Bilayer in the Fluid
Phase Using the Nose-Parrinello-Rahman NPT Ensemble
Wataru Shinoda, Takashi FUKADA, Susumu OKAZAKI and Isao OKADA /
Chem.Phys.Lett., 232(1995)308
- 163: Structural Study of Supercritical Carbon Dioxide by Neutron
Diffraction
Ryo ISHII, Susumu OKAZAKI, Osamu ODAWARA, Isao OKADA,
Masakatsu MISAWA and Toshiharu FUKUNAGA / Fluid Phase
Equilibria, 104(1995)291
- 164: MD Study of the Mixed Alkali Effect in a Lithium-Potassium
Metasilicate Glass
Junko HABASAKI, Isao OKADA and Yasuaki HIWATARI / J.Non-
Cryst.Solids, 183(1995)12
- 165: MD Simulation of Crystal Growth from Sodium Chloride Melt
Isao OKADA, Toshio NAKASHIMA, Yukio TAKAHAGI and Junko
HABASAKI / Z.Naturforsch., 50a(1995)307
- 166: MD Simulation of Crystal Growth from Sodium Chloride Melt
Isao OKADA, Toshio NAKASHIMA, Yukio TAKAHAGI and Junko
HABASAKI / Crystal Growth from Sodium Chloride Melt
- 167: 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
- 168: Theoretical Study on the Ground and Excited States of the Chromate
Anion CrO_4^{2-}
Shinya JITSUHIRO, Hiromi NAKAI, Masahiko HADA and Hiroshi
NAKATSUJI / J.Chem.Phys., 101(1994)1029
- 169: Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction Study on the
Excited and Ionized States of TiBr_4 and TiI_4
Hiroshi NAKATSUJI and Masahiro EHARA /
J.Chem.Phys., 101(1994)7658
- 170: Theoretical Study on Metal NMR Chemical Shifts: Germanium Compounds
H.NAKATSUJI and T.NAKAO / Int.J.Quant.Chem., 49(1994)279
- 171: Cluster Model Study on GaAs Epitaxial Crystal Growth by an Arsenic
Molecular Beam III. As_4 Molecular Beam

- Yoshifumi FUKUNISHI and Hiroshi NAKATSUJI /
Surf.Sci., 316(1994)168
- 172: Mechanism of Photochemical Reaction of Permanganate Ion
H.NAKAI and H.NAKATSUJI /
J.Mol.Struct.(Theochem), 311(1994)141
- 173: Theoretical Study on the Reaction Mechanism and Regioselectivity
of Silastannation of Acetylenes with a Palladium Catalyst
Masahiko HADA, Yoko TANAKA, Mitsuru ITO, Masahiro MURAKAMI,
Hideki AMII, Yoshihiko ITO and Hiroshi NAKATSUJI /
J.Am.Chem.Soc., 116(1994)8754
- 174: Theoretical Study on the Molecular and Dissociative Adsorptions
of H₂ on a ZrO₂ Surface
H.NAKATSUJI, M.HADA, H.OGAWA, K.NAGATA and K.DOMEN /
J.Phys.Chem., 98(1994)11840
- 175: Gauge-Invariant Basis Sets for Magnetic Property Calculations
Manabu SUGIMOTO and Hiroshi NAKATSUJI /
J.Chem.Phys., 102(1995)285
- 176: Spin-Orbit Effect on the Magnetic Shielding Constant Using the Ab
Initio UHF Method
Hiroshi NAKATSUJI, Hajime TAKASHIMA and Masahiko HADA /
Chem.Phys.Lett., 233(1995)95
- 177: Spin-Orbit Effect on the Magnetic Shielding Constant Using the Ab
Initio UHF Method: Gallium and Indium Tetrahalides
Hajime TAKASHIMA, Masahiko HADA and Hiroshi NAKATSUJI /
Chem.Phys.lett., 235(1995)13
- 178: Collision Induced Absorption Spectra and Line Broadening of CsRg
System (Rg=Xe, Kr, Ar, Ne) Studied by the Symmetry Adapted
Cluster-Configuration Interaction (SAC-CI) Method
Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI /
J.Chem.Phys., 102(1995)6822
- 179: Electronic States of Fullerenes Adsorbed on Si(111)7×7 Surface
Tsuyoshi YAMAGUCHI / J.Phys.Soc.Jpn., 64(1995)1258
- 180: Chemical Bonding in Mn Clusters, Mn_N and Mn_N⁺ (N=2-7)
Nobuhisa FUJIMA and Tsuyoshi YAMAGUCHI /
J.Phys.Soc.Jpn., 64(1995)1251
- 181: Strain Relaxation in GaAs Islands on GaP(001)
Haruo YAGO, Takashi NOMURA and Kenji ISHIKAWA /
Appl.Surf.Sci., 84(1995)119

- 182: Photodimerization Occurring in Polymers Having Aromatic Side Groups: Semi-Empirical Quantum Chemical Study
Takayuki NAKAHIRA, Takahiro GOTO, Kazuhiro DEGUCHI, Shin-ichi WATANABE, Kouichi YOKOTA, Masako YOSHIKUNI and Susumu IWABUCHI / J.Photosynthesis Science and Technology., 7(1994) 99
- 183: Effective Exchange Interaction between Magnetic 3d Impurities in Cu and Ni
T.HOSHINO, R.ZELLER and P.H.DEDERICHS / J.Magn.Magn.Mater., 140-144(1995) 113
- 184: Origin of Magnetic Energy Anomalies of 3d Systems: A Model Study
T.HOSHINO, R.ZELLER and P.H.DEDERICHS / J.Magn.Magn.Mater., 140-144(1995) 39
- 185: Electronic Structures and Magnetism of α and β Mn
T.ASADA / J.Magn.Magn.Mater., 140-144(1995) 47
- 186: Observation of Heavy Hole State in CeSb
Rikio SETTAI, Terutaka GOTO, Shinichi SAKATSUME, Yong Seung KWON, Takashi SUZUKI, Yasunori KANETA and Osamu SAKAI / J.Phys.Soc.Jpn., 63(1994) 3026
- 187: Excitation Spectrum of the Impurity Anderson Model with Finite Orbital Degeneracy at Finite Temperatures
O.SAKAI, S.SUZUKI and Y.SHIMIZU / Physica B, 206&207(1995) 141
- 188: Numerical Renormalization Group Study for a $5F^2$ Singlet System
Y.SHIMIZU, O.SAKAI and Y.KURAMOTO / Physica B, 206&207(1995) 135
- 189: Giant Magnetoresistance in Magnetic Granular Alloys
Y.ASANO, A.OGURI, J.INOUE and S.MAEKAWA / Phys.Rev.B, 49(1994) 12831
- 190: Theory of Giant Magnetoresistance for Parallel and Perpendicular Currents in Magnetic Multilayers
H.ITOH, J.INOUE and S.MAEKAWA / Phys.Rev.B, 51(1995) 342
- 191: Numerical Study of Magnetoresistance in Granular Alloys
Y.ASANO, A.OGURI, J.INOUE and S.MAEKAWA / J.Magn.Magn.Mater., 140-144(1995) 505
- 192: Magnetoresistance in Metallic Multilayers by the Cellular Method
H.ITOH, J.INOUE and S.MAEKAWA / J.Magn.Magn.Mater., 140-144(1995) 499
- 193: Nonperturbative Calculation of Electronic Coupling for Electron Transfer Reaction in Proteins

- Akira OKADA, Toshiaki KAKITANI and Junichiro INOUE /
 J.Phys.Chem., 99(1995)2946
- 194: Local Vibrational Densities of States in Glasses: Numerical Study
 of a Model of Amorphous Silicon
 Kiyoshi ISHIBASHI, KAZUO TSUMURAYA and Shinji NAKATA /
 J.Chem.Phys., 101(1994)1412
- 195: Surface Migration Enhancement of Adatoms in the Photoexcited
 Process on Reconstructed Diamond (001) Surfaces
 Masayuki HATA, Minoru TSUDA, Norikazu FUJII and Setsuko OIKAWA
 / Appl.Surf.Sci., 79/80(1994)255
- 196: Oxidation Mechanism of Dimers on Si(001) Surfaces
 T.HOSHINO, M.TSUDA, S.OIKAWA and I.OHDOMARI / Control of
 Semiconductor Interfaces, (1994)221
- 197: Nucleation Mechanism on Diamond (001) Surfaces in Gas Phase
 Epitaxial Growth
 Masayuki HATA, Yuzuru ABE, Setsuko OIKAWA and Minoru TSUDA /
 (1994)101
- 198: Mechanisms of the Adsorption of Oxygen Molecules and the Subsequent
 Oxidation of the Reconstructed Dimers on Si(001) Surfaces
 T.HOSHINO, M.TSUDA, S.OIKAWA and I.OHDOMARI /
 Phys.Rev.B, 50(1994)14999
- 199: Molecular Orbital Calculation of Mossbauer Parameters for Tin
 Compounds in Low Temperature Matrices
 Y.YAMADA, K.ONAKA, C.OBAYASHI, H.SATO and T.TOMINAGA /
 J.Radioanal.Nucl.Chem., letters., 199(1995)477
- 200: A New Mechanism of $H_2B=NH_2$ Formation in the Reaction of B_2H_6 with
 NH_3
 Shogo SAKAI / Chem.Phys.Lett., 217(1994)288
- 201: Ab Initio Molecular Orbital Study of the Chemical Reactions of
 Diborane with Ammonia
 Shogo SAKAI / J.Phys.Chem., 99(1995)5883
- 202: Ab Initio Studies on the Ziegler-Natta Polymerization Reaction
 Mechanisms. The Role of Cocatalysis
 Shogo SAKAI / J.Phys.Chem., 98(1994)12053
- 203: Orbital Phase Control of Trigonal Pyramidal Structures of
 Tricoordinated Metal Complexes
 Koji IWASE, Shogo SAKAI and Satoahi INAGAKI /
 Chem.Lett., (1994)1601

- 204: Synthesis, Structure and Properties of the Novel Conducting Dithiolato-Metal Complexes Having Dicyanopyrazine Moieties
Masaaki TOMURA, Shoji TANAKA and Yoshiro YAMASHITA /
Synth.Met., 64(1994)197
- 205: 2-(Thiopyran-4'-Yliden)-1,3-Dithioles Fused with Thiophene Units: Intramolecular S...S Interaction Affecting the Redox Properties and Molecular Geometries
Takanori SUZUKI, Tomoo SAKIMURA, Shoji TANAKA, Yoshiro YAMASHITA, Hiroaki SHIOHARA and Tsutomu MIYASHI /
J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1994)1431
- 206: Synthesis and Characterization of Thieno[3,4-c][1,2,5]Thiadiazoles
Shoji TANAKA, Masaaki TOMURA and Yoshiro YAMASHITA /
Heterocycles, 37(1994)693
- 207: Comparative Study of Multicanonical and Simulated Annealing Algorithms in the Protein Folding Problem
Ulrich H.E.HANSMANN and Yuko OKAMOTO / Physica A, 212(1994)415
- 208: Sampling Ground-State Configurations of a Peptide by Multicanonical Annealing
Ulrich H.E.HANSMANN and Yuko OKAMOTO /
J.Phys.Soc.Jpn., 63(1994)3945
- 209: α -Helix Propensities of Amino Acids Studied by Multicanonical Algorithm
Yuko OKAMOTO, Ulrich H.E.HANSMANN and Takashi NAKAZAWA /
Chem.Lett., (1995)391
- 210: An Application of the Reaction Field Theory to Hydrated Metal Cations in the Framework of the MNDO, AM1, and PM3 Methods
Takao FURUKI, Minoru SAKURAI and Yoshio INOUE /
J.Comp.Chem., 16(1995)378
- 211: A Theoretical Study on the Vibrational-Rotational-State Selectivity in Chemical Reactions: Proton-Transfer Reaction $F^- + HCl(X^1\Sigma) \rightarrow HF(v, J) + Cl^-$
Hiroyo TACHIKAWA / J.Phys.Chem., 99(1995)255
- 212: The Electronic States and Lewis Acidity of Surface Aluminum Atoms in γ -Al₂O₃ Model Cluster: An Ab Initio MO Study
Hiroyo TACHIKAWA and Takeshi TSUCHIDA / J.Mol.Catal. A:Chemical, 96(1995)277

- 213: Potential Energy Surfaces and Dynamics of Proton-Transfer Reaction
 $O^- + HF \rightarrow OH(v) + F^-$
 Hiroto TACHIKAWA, Hiroshi TAKAMURA and Hiroshi YOSHIDA /
 J.Phys.Chem., 98 (1994) 5298
- 214: A Theoretical Study on the Vibrationally State-Selected Hydrogen
 Transfer Reaction: $NH_3^+(v) + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + NH_2$.
 An Ab Initio MR-SD-CI and Classical Trajectory Approach
 Hiroto TACHIKAWA and Shinji TOMODA / Chem.Phys., 182 (1994) 185
- 215: Photodissociation Mechanism of Acetaldehyde. RRK and RRKM Study
 Hiroto TACHIKAWA and Nobuhiro OHTA /
 Chem.Phys.Lett., 224 (1994) 465
- 216: Collisional Excitation of CO Molecules by $O(^1D)$ Atoms
 Makoto ABE, Yousuke INAGAKI, Larry L.SPRINGSTEEN, Yutaka
 MATSUMI, Masahiro KAWASAKI and Hiroto TACHIKAWA /
 J.Phys.Chem., 98 (1994) 12641
- 217: Structures of Transient Species in the Photochromic Reaction of
 1',3',3'-Trimethylspiro[2H-1-Benzopyran-2,2'-Indoline]; Time-
 Resolved Resonance Raman Study of Isotopically Substituted
 Analogues
 Tetsuro YUZAWA, Ken EBIHARA, Hidefumi HIURA, Tomoyuki OHZEKI
 and Hiroaki TAKAHASHI / Spectrochimica Acta, 50A (1994) 1487
- 218: Time-Resolved Resonance Raman and Absorption Spectroscopies of
 Reaction Intermediates in the Photochromism of Spiropyrans
 Tetsuro YUZAWA and Hiroaki TAKAHASHI /
 Mol.Cryst.Liq.Cryst., 246 (1994) 279
- 219: Structural Changes in Excited States and Photoisomers Determined
 by Time-Resolved Raman Scattering
 H.TAKAHASHI, W.Werncke, M.Pfeiffer, A.LAU and T.JOHR /
 Appl.Phys.B, 59 (1994) 403
- 220: The Proximal Residue Largely Determines the CO Distortion in
 Carbonmonoxy Globin Proteins. An Ab Initio Study of a Heme
 Prosthetic Unit
 Philip JEWSBURY, Shigeyoshi YAMAMOTO, Tsutomu MINATO, Minoru
 SAITO and Teizo KITAGAWA / J.Am.Chem.Soc., 116 (1994) 11586
- 221: Swelling Dynamics of a Gel Undergoing Volume Transition
 Tsutomu TOMARI and Masao DOI / J.Phys.Soc.Jpn., 63 (1994) 2093
- 222: Numerical Simulation of Semi-Dilute Suspensions of Rodlike
 Particles in Shear Flow

- Yuichi YAMANE, Yukio KANEDA and Masao DOI / J.Non-Newtonian Fluid Mech., 54(1994) 405
- 223: Kondo Resonance in Tunneling Phenomena through a Single Quantum Level
Akira OGURI, Hiroumi ISHII and Tetsuro SASO / Phys.Rev.B, 51(1995) 4715
- 224: Theoretical Studies on Specific Interactions between Biological Molecules: Interaction of Cationic Arginine with Anionic Glutamic Acid
Misako AIDA / J.Mol.Struct.(Theochem), 311(1994) 45
- 226: Periodic Motion of Large DNA Molecules During Steady Field Gel Electrophoresis
Hidehiro OANA, Yuichi MASUBUCHI Mitsuhiro MATSUMOTO, Masao DOI, Yukiko MATSUZAWA and Kenichi YOSHIKAWA / Macromolecules, 27(1994) 6061
- 227: Rheology of Polymeric Materials with Mesoscopic Domain Structure
Masao DOI, James HARDEN and Takao OHTA / Ordering in Macromolecular Systems, Springer, (1994) 225
- 228: Microdomain Structures in Polyelectrolyte Systems: Calculation of the Phase Diagrams by Direct Minimization of the Free Energy
Irina A.NYRKOVA, Alexei R.KHOKHLOV and Masao DOI / Macromolecules, 27(1994) 4220
- 229: Analysis of the $A^2\Pi_i-X^2\Sigma^+$ Perturbations of the AlO Radical
Haruhiko ITO / Can.J.Phys., 72(1994) 1082
- 230: Microwave Spectra of the AlO ($X^2\Sigma^+$) Radical in the $v=1$ and 2 States
Masahiro GOTO, Shuro TAKANO, Satoshi YAMAMOTO, Haruhiko ITO and Shuji SAITO / Chem.Phys.Lett., 227(1994) 287
- 231: Quantitative Structure-Activity Relationships of Phencyclidine Receptor Ligands. Part 2 [1].Extension of the Scope of the DVDP Parameter
Naohiro HAYAKAWA, Yoshiharu INAMI and Yukimasa TERADA / Quant.Struct.-Act.Relat., 13(1994) 159
- 232: Three-Dimensional Interpenetrating Double and Triple Framework Structures in $[Cd(bpy)_2\{Ag(CN)_2\}_2]$ and $[Cd(pyrz)\{Ag_2(CN)_3\}\{Ag(CN)_2\}]$
Takayoshi SOMA, Hidetaka YUGE and Toschitake IWAMOTO / Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 33(1994) 1665

- 233: A Three-Dimensional Warp-and-Woof Structure Interwoven by a Couple of Two-Dimensional Network Layers in the Crystal Structure of $[Trans-Cd(NH_3)_2\{Ag(CN)_2\}_2]_n$
Takayoshi SOMA and Toshitake IWAMOTO / Chem.Lett., (1995)271
- 234: Computer Simulation of Local Atomic Displacements in Alloys. Application to Guinier-Preston Zones in Al-Cu
J.KYOBU, Y.MURATA and M.MORINAGA / J.Appl.Cryst.,27(1994)772
- 235: An Electronic Approach to the Design of Ferritic Steels for Power Plants
M.MORINAGA, R.HASHIZUME and Y.MURATA / Materials for Advanced Power Engineering, eds, D.Coutsouradis et al., Part I (1994)319
- 236: Interactions between Hydrogen and Solute Atoms in Aluminium Alloys
H.YUKAWA, M.MORINAGA and Y.TAKAHASHI / Advanced Materials'93, III, eds.T.MASUMOTO et al., Elsevier Science B.V., Netherlands, (1994)225
- 237: An Approach to Alloy Design with the Aid of a Molecular Orbital Theory
M.MORINAGA and R.NINOMIYA / Advanced Materials'93, III, eds.T.MASUMOTO et al., Elsevier Science B.V., Netherlands, (1994)195
- 238: Alloying Effect on the Electronic Structures of Nb and Mo
Satoshi INOUE, Jun-ichi SAITO, Masahiko MORINAGA and Shigeki KANO / J.Phys.:Condens.Matter,6(1994)5081
- 239: Hydrogen Overpotential for Intermetallic Compounds, TiAl, FeAl and NiAl, Containing 3d Transition Metals
H.EZAKI, M.MORINAGA. S.WATANABE and J.SAITO / Electrochimica Acta,39(1994)1769
- 240: An Electronic Approach to the Prediction of the Mechanical Properties of Magnesium Alloys
R.NINOMIYA, H.YUKAWA, M.MORINAGA and K.KUBOTA / J.Alloys and Compounds,215(1994)315
- 241: Topographical Metric to Analyze the Thermal Fluctuations of Protein Conformation
Takahisa YAMATO, Minoru SAITO and Junichi HIGO / Chem.Phys.Lett.,219(1994)155
- 242: Dynamical Correlation Functions of One-Dimensional Kondo Insulators
Tomotoshi NISHINO and Kazuo UEDA / Physica B,206&207(1995)813

- 243: Rotational Spectra and Structures of Carbon Monoxides C_5O , C_7O , and C_9O
Teruhiko OGATA, Yasuhiro OHSHIMA and Yasuki ENDO /
J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 3593
- 244: Fourier-Transform Microwave Spectroscopy of Triplet Carbon Monoxides, C_2O , C_4O , C_6O , and C_8O
Yasuhiro OHSHIMA, Yasuki ENDO and Teruhiko OGATA /
J. Chem. Phys., 102 (1995) 1493
- 245: Theoretical Study of the Ultraviolet Photodissociation of Ozone. Comparison with Experiments
Claude LEFORESTIER, Frederic LEQUERE, Koichi YAMASHITA and Keiji MOROKUMA / J. Chem. Phys., 101 (1994) 3806
- 246: Ab Initio Study on Low-Lying Vibrational States and Spectroscopic Constants of $MgNC(X^2\Sigma^+)$
Keisaku ISHII, Tsuneo HIRANO, Umpei NAGASHIMA, Bernhard WEIS and Koichi YAMASHITA / J. Mol. Struct. (Theochem), 305 (1994) 117
- 247: Attractive Interactions of Spin Polarons in the Quasi-One-Dimensional Spin-Density-Wave Background
Akira TERAII and Yoshiyuki ONO /
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 256 (1994) 897
- 248: Dynamics of Polaron Pairs in BOW and SDW Backgrounds
Akira TERAII and Yoshiyuki ONO / Synth. Met., 69 (1995) 681
- 249: Structure Models of Metallic Polyacetylene
Jiro TANAKA and Chizuko TANAKA / Synth. Met., 69 (1995) 647
- 250: Ab Initio MO Study of the CO_2 Insertion into the $Cu(I)-R$ Bond ($R=H, CH_3$, or OH). Comparison between the CO_2 Insertion and the C_2H_4 Insertion
Shigeyoshi SAKAKI and Yasuo MUSASHI /
Inorg. Chem., 34 (1995) 1914
- 251: Reactivity of $Pd(PH_3)_2$ for Oxidative Additions of the $Si-X \sigma$ -Bonds ($X=H, C, Si$). An Ab Initio MO/MP4 Study
Shigeyoshi SAKAKI, Masahiro OGAWA, Yasuo MUSASHI and Toru ARAI / Inorg. Chem., 33 (1994) 1660
- 252: C_2H_4 Insertion into $Pt^{II}-SiH_3$ and $Pt^{II}-H$ Bonds. An Ab Initio MO/MP4 Study
Shigeyoshi SAKAKI, Masahiro OGAWA, Yasuo MUSASHI and Toru ARAI / J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 7258

- 253: An Ab Initio Molecular-Orbital Study of Insertion of CO₂ into a Rh^I-H Bond
Shigeyoshi SAKAKI and Yasuo MUSASHI / J.Chem.Soc.Dalton Trans., (1994)3047
- 254: Dynamics and Relaxation of an Intermediate Size Water Cluster (H₂O)₁₀₈
Shinji SAITO and Iwao OHMINE / J.Chem.Phys., 101(1994)6063
- 255: Translational and Orientational Dynamics of a Water Cluster (H₂O)₁₀₈ and Liquid Water: Analysis of Neutron Scattering and Depolarized Light Scattering
Shinji SAITO and Iwao OHMINE / J.Chem.Phys., 102(1995)3566
- 256: Liquid Water Dynamics: Collective Motions, Fluctuation, and Relaxation
Iwao OHMINE / J.Phys.Chem., 99(1995)6767
- 257: Photoelectron Spectroscopy of AIS⁻ Diatomic Anion
Atsushi NAKAJIMA, Tetsuya TAGUWA, Kojiro NAKAO, Kuniyoshi HOSHINO, Suehiro IWATA and Koji KAYA / Chem.Lett., (1994)1525
- 258: Photoionization Electronic Spectroscopy of AlNa
Atsushi NAKAJIMA, Kuniyoshi HOSHINO, Katsura WATANABE, Yuji KONISHI, Tsuyoshi KURIKAWA, Suehiro IWATA and Koji KAYA / Chem.Phys.Lett., 222(1994)353
- 259: Molecular Orbital Studies of the Structures and Reactions of Singly Charged Magnesium Ion with Water Clusters, Mg⁺(H₂O)_n
Hidekazu WATANABE, Suehiro IWATA, Kenro HASHIMOTO, Fuminori MISAIZU and Kiyokazu FUKU / J.Am.Chem.Soc., 117(1995)755
- 260: Graphical Representation of the Electric Field Around a Biomolecule
Yasuyo HATANO and Masanobu NISHIMOTO / Bioimages, 3(1995)19
- 261: Temperature Dependence of Femtosecond Excited State Dynamics of Bacteriorhodopsin Analyzed by the Fourier Transform of Optical Absorption Spectra
Ryo AKIYAMA, Toshiaki KAKITANI, Yasushi IMAMOTO, Yoshinori SHICHIDA and Yasuyo HATANO / J.Phys.Chem., 99(1995)7147
- 262: The Microwave Spectrum of the ClS₂ Free Radical
Masaharu FUJITAKE and EIZI HIROTA / Can.J.Phys., 72(1994)1043
- 263: Recent Progress in High-Resolution Spectroscopic Studies on Transient Molecules
Eizi HIROTA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 68(1995)1

- 264: Microwave Spectrum of Alkali Metal Tetrahydroborate.III.
Rotational Transitions of LiBD_4 , NaBD_4 , and KBH_4 in the Ground
Vibrational States and Molecular Structures of MBH_4 (M=Li, Na, and
K)
Yoshiyuki KAWASHIMA and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 102 (1995) 6961
- 265: Palladium(II) Complexes of *N,N*-Dimethylpyrrole-1- and 2-
Carbothioamides
Masakazu FUKAZAWA, KASAKAZU KITA and Matsuo NONOYAMA
/ Polyhedron, 13 (1994) 1609
- 266: Crystal Structures of trans- $[\text{CoCl}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\}_2]\text{ClO}_4$,
trans(Cl,Cl)cis(P,P)- $[\text{CoCl}_2\{\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\}_2]\text{PF}_6 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$, and
trans- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{NO}_3$
KASAKAZU KITA, Kazuo KASHIWABARA, Junnosuke FUJITA, Hitoshi
TANAKA and Shigeru OHBA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 67 (1994) 2457
- 267: Crystal Structures of Cobalt(III) Complexes Containing 1,1,1-
Tris(Dimethylphosphinomethyl)Ethane (mmtp), $[\text{CoCl}_3(\text{mmtp})]$ and
 $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{mmtp})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Kazuo KASHIWABARA, Masakazu KITA, Junnosuke FUJITA, Saeko KURACHI
and Shigeru OHBA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 67 (1994) 2145
- 268: Crystal Structures of Cobalt(III)-Methyldiphenylphosphine
Complexes. Co(III)-P Bond Lengths and Their Cleavages
Kazuo KASHIWABARA, Masakazu KITA, Hideki Masuda, Saeko KURACHI
and Shigeru OHBA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 68 (1995) 883
- 269: Alignment and Orientation Effects for the Indirect Ionization of
 CH_3Cl in the $|111\rangle$ Rotational State by Fast Electron
T.KASAI, T.MATSUNAMI, H.Takahashi, T.FUKAWA, H.OHOYAMA and
K.KUWATA / Submitted to J.Phys.Chem., (1995)
- 270: Orientation Dependence of Transition Matrix Elements for Energy
Transfer Reaction $\text{CF}_3\text{H} + \text{Ar}(^3\text{P}) \rightarrow \text{CF}_3^* + \text{Ar} + \text{H}$
Hideaki TAKAHASHI, Hiroshi OHOYAMA, Toshio KASAI, Keiji KUWATA,
Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / Chem.Lett., (1994) 1985
- 271: The SDW-CDW Phase Transition and Quantum Fluctuations in the One
Dimensional Extended Hubbard Model
N.TOMITA, A.IKAWA and H.FUKUTOME / Synth.Met., 69 (1995) 679
- 272: Site-Specific Fragmentation Following Si:2*p* Core-Level
Photoexcitation of $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ in the Vapor Phase

- Shin-ichi NAGAOKA, Joji OHSHITA, Mitsuo ISHIKAWA, Keiko TAKANO,
Umpei NAGASHIMA, Takae TAKEUCHI and Inosuke KOYANO /
J.Chem.Phys., 102 (1995) 6078
- 273: Further Lowering of Work Function by Oxygen Adsorption on the
K/Si(001) Surface
Yoshitada MORIKAWA / Phys.Rev.B, 51 (1995) 14802
- 274: An Ab Initio MO Study on Gas-Phase Adsorptive Interactions of
Aromatic Compounds Onto the Surface of Silica Gel
Tetsuo SUZUKI, Hajime TAMON and Morio OKAZAKI /
Chem.Lett., (1994) 2151
- 275: Nitrosation of Ketone Dianions
Hirohito IKEDA, Toru HARAGUCHI, Miho YUKAWA, Tokihiro NIIYA and
Yoshinobu GOTO / Chem.Pharm.Bull., 43 (1995) 526
- 276: Potential Energy Surface for the Ligand Substitution Reaction of
the Square-Planar Platinum(II) Complex. Essential Role of the
Repulsive Three-Body Effect
Chizuru MUGURUMA, Nobuaki KOGA, Kazuo KITAURA and Keiji MOROKUMA
/ Chem.Phys.Lett., 224 (1994) 139
- 277: Synthesis of Unsymmetrical 2,3-Diaryl- and 2,4-Diarylthiophenes
Starting from 2,5-Dichlorothiophene
Tyo SONE, Kazuaki SATO, Yasuhiro UMETSU, Akihiro YOSHINO and
Kensuke TAKAHASHI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 67 (1994) 2187
- 278: Non-Exponential Decay of Fluorescence of Tryptophan and its Motion
in Proteins
Fumio TANAKA and Noboru MATAGA / Dynamics and Mechanisms of
Photoinduced Transfer and Related Phenomena, Elsevier, (1992) 501
- 279: Thermodynamic Study of FAD Binding in D-Amino Acid Oxidase
F.TANAKA / Flavins and Flavoproteins, (1993) 155
- 280: Analysis of Internal Motion of Single Tryptophan in Streptomyces
Subtilisin Inhibitor from its Picosecond Time-Resolved
Fluorescence
Fumio TANAKA, Naoto TAMAI, Noboru MATAGA, Ben'ichiro TONOMURA and
Keitaro HIROMI / Biophysical Journal, 67 (1994) 874
- 281: Spherical Charge Analysis with Ab Initio Wave Functions: Modified
Oxidation Number of Open Shell Molecule, CH₂
Kaori UENO, Umpei NAGASHIMA, Keiko TAKANO and Haruo HOSOYA /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 68 (1995) 1551

- 282: Potential Energy Surfaces of Some Low-Lying States of Fluoroformyl Radical FCO
Shinkoh NANBU, Masahiro GOMYO and Suehiro IWATA /
Chem.Phys., 184 (1994) 97
- 283: Hydride Exchange Reaction in Trimetallic Clusters. An Ab Initio Molecular Orbital Study of $M_3(CO)_9(\mu-H)_3(\mu_3-CH)$ ($M=Os, Ru$)
Jean-Frederic Riehl, Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA /
J.AM.Chem.Soc., 116 (1994) 5414
- 284: Ab Initio Theoretical Study on Ethylene Polymerization with Homogeneous Silylene-Bridged Group 4 Metallocene Catalysts. Ethylene Insertion and β -Elimination
Tohru YOSHIDA, Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA /
Organometallics, 14 (1995) 746
- 285: An Ab Initio Molecular Orbital Study on Adsorption at the MgO Surface.II. Site Dependence of Hydrogen Chemisorption on the $(MgO)_{4,6,8}$ Clusters
Kyoichi SAWABE, Nobuaki KOGA, Keiji MOROKUMA and Yasuhiro IWASAWA /
J.Chem.Phys., 101 (1994) 4819
- 286: Ab Initio MO and MM Study on the Nature of $[Ru(P-P)_2 "H_3"]^+(P-P=Dppb, Diop, Dpmb, Dppe)$ Complexes
Feliu MASERAS, Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA /
Organometallics, 13 (1994) 4008
- 287: Ab Initio Molecular Orbital Study of Triruthenium Complexes: Geometrical and Electronic Structure of $Ru_3Cp^*_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)_2$, $Ru_3Cp^*_3(\mu-H)_6^+$, and $Ru_3Cp^*_3(\mu-H)_3$ and Rearrangement of $Ru_3Cp^*_3(\mu-H)_3$ ($\mu_3: \eta^2-HCCR'$)
Jean-Frederic Riehl, Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA /
Organometallics, 13 (1994) 4765
- 288: 数学ライブラリNUMPACベクトル版によるRISCワークステーションの性能評価
山本茂義、泰野甯世
SCCS TECHNICAL REPORT(1994)
- 289: RISCワークステーション上のNUMPAC行列乗算の性能
山本茂義、小畑繁樹、村上明德、片桐秀樹、泰野甯世
ハイパフォーマンスコンピューティング,(1995)57
- 290: 2-D計算機実験
倭 剛久、郷 信広
Computer Simulation Approach
- 291: タンパク質分子の弾性的性質を計算する

- 倭 剛久
日本物理学会誌,49(1994)305
- 292: 塩化ナトリウム融液からの結晶成長の分子動力学シミュレーション
岡田 勲、中島俊男、高萩由紀夫、巾崎潤子
日本結晶成長学会誌,21(1994)s63
- 293: ビタミンEの抗酸化反応のポテンシャル曲面の研究
長岡伸一、井上雅代、宮崎智光、向井和男、長嶋雲兵
(1995)56
- 294: (2×1)再構成(001)表面上の気相エピタキシャル成長機構の素過程による解明
津田 穰、畑 昌之、笈川節子
日本結晶成長学会誌,21(1994)s57
- 295: 無限次元の強相関電子系 -ハーバード・モデルとその周辺-
倉本義夫、酒井 治
固体物理,29(1994)777
- 296: GaAs/GaP(001)ヘテロ成長における島状構造内の歪分布
石川賢司、矢後栄郎、野村卓志、萩野 實
表面科学,15(1994)311
- 297: 機能性有機分子薄膜の角度分解紫外光電子分光
長谷川真史、石井久夫、上野信雄
表面科学,15(1994)573
- 298: 有機半導体BTQBTの分子間エネルギーバンド構造E(K)測定
長谷川真史、上野信雄、関 一彦
放射光,7(1994)119
- 299: 第4回高温超伝導国際会議 (M²S-HTSC IV)
前川禎通、太田幸則、伊土政幸、岸尾光二、為ヶ井 強
固体物理,29(1994)829
- 300: 石炭チャー燃焼におけるN₂O生成原因に関する分子軌道法的研究
二宮善彦、中西 治、瀬瀬銃吾
総合工学,7(1995)31
- 301: 量子化学的効果を含めた分子動力学法
小松崎民樹
- 302: 擬可積分系とレベル統計
首藤 啓
数理科学,(1994)36
- 303: 多角形ピリヤード系の量子準位統計と半古典論
首藤 啓
- 304: 化学物結晶中でのRange Straggling
岩村光雄、大塚 誠、中川幸子、R.G.Wilson、斉藤 博、L.THOMEandC.CLERC

Proc.BEAMS,(1994)205

305: 走査トンネル顕微鏡による単原子操作の理論

広瀬賢二、塚田 捷

固体物理,29(1994)953

306: 金属表面と吸着物質との相互作用

清水達雄、塚田 捷

DENKI KAGAKU,63(1995)270

2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況（平成7年7月末現在）

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論分数]	[論分番号]
AA5	磯辺 清	7		
AA6	青柳 睦	5	1	282
AB1	長谷川 真史	4	6	21,51,52,53,297,298
AB4	岩田 末廣	6	6	27,28,257,258,259,282
AC7	花崎 一郎	6		
AD4	中村 宏樹	9	9	71,72,73,74,75,76,77,78,79
AD7	吉原 經太郎	5	2	97,98
AG1	磯山 悟朗	4		
AK0	森田 紀夫	3		
AK7	薬師 久弥	3		
AL8	山下 敬郎	6	3	204,205,206
AM1	加藤 清則	3		
AM2	豊田 二郎	2		
AO1	田中 晃二	6	1	54
AP6	高橋 保	5		
AP7	鎌田 雅夫	4		
AQ9	加藤 立久	4		
AR2	斉藤 修二	9	1	230
AS2	六車 千鶴	1	1	276
AS3	沢辺 恭一	1	1	285
AS5	川口 建太郎	1		
AS7	宮島 清一	5		
AS9	宇理須 恒雄	2		
AT0	鈴木 俊法	7		
AT2	桑原 大介	1	1	57
AT3	吉川 雄三	11		
AT4	藪下 聡	1		
AT5	首藤 啓	1	9	42,43,44,45,46,47,48,302,303
AT6	浅香 修治	3		
AT7	Biman B.	1		
AT8	谷村 吉隆	3	1	271
AT9	大内 幸雄	1		
AU0	見附 孝一郎	3		
AU1	F.O.Goodman	1		
AU2	笹山 昌聡	2		
BD0	加藤 肇	1		
BR0	馬越 啓介	1		
BR6	鈴木 孝紀	2	1	205
BS0	上村 正康	1		
BU7	伊藤 治彦	1	2	229,230
BU9	岩崎 賢太郎	2		
BV0	徳本 圓	2		
BV1	高橋 孝志	2		
BV2	澤田 清	2		
BV3	横山 利彦	2		
BV4	橋本 智香子	1		
CA4	郷 信広	15	2	49,290
CA8	片岡 洋右	4	6	117,118,119,120,121,122,
CB1	田仲 二朗	2	2	21,249
CB2	梅山 秀明	5		
CB4	妹尾 康喜	1		
CB7	笛野 高之	4	1	154

[コード]	[名前]	[論文数]	[論分数]	[論分番号]
CC0	藤本 博	9		
CC1	津田 穰	8	11	1,2,3,4,5,195,196,197,198,275,294
CC2	中辻 博	17	13	167,168,169,170,171,172,173,174,175,176,177,178,273
CC7	浅田 寿生	2	3	183,184,185
CD0	中西 浩一郎	13	17	66,99,100,101,102,103,104,105,106,107,108,109,110,111,112,113,114
CD1	岡田 勲	8	7	161,162,163,164,165,166,292,
CD2	榊 茂好	6	4	250,251,252,253
CD5	西本 吉助	9	2	40,144
CD7	小西 英之	2		
CD9	田中 皓	4	2	69,70
CE0	佐々木 不可止	7	2	69,70
CE2	酒井 章吾	2	4	200,201,202,203
CE6	平尾 公彦	9	2	24,146
CG4	関山 秀雄	1		
CG9	相田 美砂子	3	1	224
CH8	森永 正彦	10	6	234,235,236,237,238,239,240,
CJ1	尾形 照彦	2	2	243,244
CJ6	大沢 映二	9	2	143,144
CK0	櫻井 実	3	4	22,23,210,293
CK1	今村 詮	10		
CK2	細矢 治夫	3	3	246,272,281
CK6	高木 達也	2		
CK9	伊藤 礼吉	5		
CL6	寺倉 清之	4	1	273
CL7	志田 忠正	4	1	167
CL8	山本 正夫	6	3	39,40,272
CN5	山口 豪	8	4	179,180,181,296
CO1	後藤 良宣	4	1	275
CO3	秦野 甯世	1	5	193,260,261,288,289
CO5	山辺 信一	1	2	35,36
CP7	斎藤 勝裕	2	1	277
CQ6	寺田 幸正	1	1	231
CR4	園田 陽子	6	2	27,28
CR7	本多 満男	1		
CT5	影本 彰弘	6		
CT8	三上 泰	1		
CV5	須藤 進	2		
CV6	塚田 捷	7	20	6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,87,89,90,91,92,93,96,305,306
CW7	小浦 延幸	5		
CY6	宇野 文二	2	1	56
CY7	中川 邦明	1		
DA2	堀 憲次	4	4	17,18,19,20
DA8	能勢 修一	11	1	83
DC6	大路 浩之	4	1	66
DD6	喜多 雅一	1	4	265,266,267,268
DD8	湊 敏	1	1	220
DE9	酒井 治	7	4	86,187,188,295
DF6	田隅 三生	11	3	84,85,86
DF8	田地川 浩人	3	6	211,212,213,214,215,216,
DG2	阿部 康夫	1		
DG7	橋本 正人	2		

[コード]	[名前]	[順位]	[論文数]	[論分数]	[論分番号]
DH3	大野 稔彦	1			
DH9	太田 幸則	6	16	128,129,130,131,132,133,134,135,136,137,138,189,190,191,192,299	
DI8	円谷 和雄	7	1	194	
DI9	加藤 重樹	11			
DJ1	松本 広重	3	1	67	
DJ2	里子 允敏	3			
DJ7	石田 俊正	1	1	41	
DK0	浅井 美博	2	4	123,124,125,289	
DK4	高橋 博彰	2	3	217,218,219	
DK8	斎藤 俊和	1			
DL4	中川 幸子	1	4	80,81,82,304	
DM0	山崎 巖	6			
DM8	神戸 宣明	4			
DM9	柏木 浩	8			
DN1	野口 俊之	1			
DN5	石井 晃	5			
DN7	大川原 正	3			
DN9	浅野 攝郎	3			
DO1	吉田 明	1			
DO4	山岸 皓彦	3			
DP2	中沢 隆	3	3	207,208,209	
DP6	長岡 伸一	4	2	272,293	
DP8	小野 昱郎	6			
DQ0	山本 茂義	1	3	220,288,289	
DQ1	橋本 健朗	2	1	259	
DQ2	土井 正男	7	10	117,118,119,120,121,221,222,226,227,228,	
DQ3	川勝 年洋	4	6	60,61,62,63,64,65	
DQ7	大槻 義彦	4			
DR3	野々山 信二	1			
DR4	平山 昌甫	1			
DS2	葛谷 昌之	2			
DS3	小中 重弘	13	4	139,140,141,142	
DS5	加賀 裕之	2			
DS7	村井 利昭	1			
DT0	斉藤 理一郎	2			
DT1	大作 勝	1	1	115	
DU0	大塚 讓	2			
DU1	平井 國友	1			
DU5	中村 栄一	4	1	31	
DU6	島 信幸	3	2	15,127	
DU7	斉藤 晃	11	1	116	
DU8	森 初果	1	4	50,51,52,53	
DV1	権藤 恭彦	1			
DV2	松下 信之	1			
DV3	岡 與志男	2			
DV4	増田 秀樹	2	1	268	
DV5	吉田 弘	2	2	58,59	
DW3	林 慎一郎	4			
DW5	山下 晃一	2	2	245,246	
DW9	難波 徳郎	1			
DX2	高橋 公也	3			
DX6	藤原 毅夫	6			
DY4	長村 吉洋	1			

[コード]	[名前]	[メカ'-数]	[論分数]	[論分番号]
DY7	山口 兆	7	17	145,146,147,148,149,150,151,152,153,154,155,156,157,158,159,160,270
DY8	宇田川 康夫	4		
DY9	弓削 秀隆	1	2	126,232
DZ0	樋高 義昭	2		
DZ2	岡 勝仁	3		
DZ4	別府 良孝	1	1	26
DZ8	金子 豊	2		
EA0	水上 善博	1		
EA1	廣田 榮治	1	3	262,263,264
EA2	寺井 章	1	2	247,248
EA3	中島 清彦	1		
EA5	梅本 公子	1		
EA7	鈴木 哲夫	1		
EB2	辻 孝	3	1	274
EB3	大西 洋	4	1	285
EB5	錦織 紳一	2	1	55
EB8	常盤 広明	2	8	31,245,276,283,284,285,286,287,
EC0	天辰 禎晃	1		
EC2	田仲 由喜夫	1		
EC3	西野 友年	3	1	242
EC4	大嶋 孝吉	1		
EC5	入佐 正幸	1		
EC6	岡田 聰	1		
EC7	井上 順一郎	3	5	189,190,191,192,193
EC9	善国 麻佐子	3	1	182
ED0	古川 勝彦	1		
ED1	麻畑 哲郎	1	2	37,38
ED2	小栗 章	1	5	37,38,189,191,223
ED4	作田 誠	1		
ED5	尾崎 次郎	2		
ED6	赤井 久純	2		
ED7	北浦 和夫	3	3	30,144,276
ED8	古賀 伸明	3	7	31,276,283,284,285,286,287,
ED9	松沢 秀則	1	1	27
EE0	小林 啓二	4	3	32,33,34
EE1	小川 琢治	3	1	25
EE2	倭 剛久	3	3	241,290,291
EE3	和泉 研二	1		
EE4	駒口 健治	1		
EE5	相馬 貴昌	1	2	232,233
EE6	笠井 俊夫	3	2	269,270
EE7	大峰 巖	4	3	254,255,256
EE8	斎藤 晋	1		
EE9	田中 潔	2		
EF0	塚本 民雄	1		
EF1	小松崎 民樹	1	1	301
EF2	瀨瀨 銃吾	2	1	300
EF3	山田 康洋	1	1	199
EF4	川内 進	3		
EF5	汐崎 久芳	2		
EF6	長谷川 彰	1		
EF7	岡本 進	1		
EF8	茅 幸二	4	4	28,29,257,258

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論分数]	[論分番号]
EF9	横井 康平	2		
EG0	三上 直彦	3		
EG1	山本 昌弘	1		
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. 16 (1994年4月～1995年3月)

1996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