

## II 部

### 目 次

1. 平成7年度研究課題および利用報告書 .....	1
1. 1 平成7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7年度利用報告書（実績4000点以上） .....	11
2. ユーザ発表論文 .....	283
2. 1 ユーザ論文一覧 .....	283
2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況 .....	314

## 1. 平成7年度研究課題および利用報告書

平成7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7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8年8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				
BV5	凝集相中の分子の協力現象	慶大・理工・物 理学	高野 宏 (1)	0/40000 ○
協力研究・後期				
BV5	凝集相中の分子の協力現象	慶大・理工・物 理学	高野 宏 (1)	3199/28000 ○
BV6	Cu <sub>6</sub> Liのクラスター計算	北大・理・化学	野呂 武司 (1)	1813/75200 ○
BW0	ランダムグラフ模型による水の水素結合ネットワークの動力学	東工大・理・応 用物理学	手束 文子 (1)	0/40000 ○
BW1	d-π型分子システムの物性探索	北越繊織・材料 科学	北川 宏 (1)	0/4000 ×
BW2	ロジウム四核錯体の構造と性質	阪市大・理・物 質科学	西岡 孝訓 (1)	0/4000 ○
施設利用（B）				
CB2	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)	0/17600 ○
CE2	化学反応の分類および分子設計に関する理論的研究	大産大・工・情 報システム工学	酒井 章吾 (3)	2963/60000 ○
CJ1	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 (2)	0/6800 ○
CL7	有機化合物のラジカルイオンの電子状態に関する研究	京大・理・化学	志田 忠正 (3)	1297/14000 ○

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)
CT8	反復留数生成法による非線型結合振動子系 における波束動力学的研究	東北大・理・化 学	三上 泰 (1)	5/6000 ○
CW7	熔融炭酸塩型燃料電池の電解液に関する研 究 — 溶液構造解析へのab initio計算の 導入	東理大・理工・ 工業化学	小浦 延 幸 (4)	0/12000 ×
DG2	色素のMO計算	阪府大・付属研 分子機能材料研	阿部 康 夫 (1)	819/5200 ○
DK0	固体相関電子系の物性	通産省・工業技 術院・電装研	浅井 美 博 (2)	0/16000 ○
DK4	非経験的分子軌道計算による光生成短寿命 過渡分子種の構造と基準振動の研究	早大・理工・化 学	高橋 博 彰 (2)	0/18400 ○
DM0	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)	0/4400 ○
DM9	生体分子の量子化学的・情報化学的研究	九工大・情報工 生物システム工	柏木 浩 (6)	222/120000 ○
DO1	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	吉田 明 (2)	2739/7200 ○
DP8	界面の方法によるスピン系の相転移	東工大・理・物 理学	小野 昱 郎 (6)	3557/48000 ○
DQ0	電子相関を考慮した分子の電子状態の研究	中京大・教養	山本 茂 義	0/14000 ×
DQ3	高分子系の不規則凝縮状態における遅い緩 和の動力学	都立大・理・物 理学	川勝 年 洋	2/18000 ○
DS5	酸化物高温超伝導体の電子状態の理論	新潟大・理・物 理学	加賀 裕 之 (3)	0/4400 ○
DT1	化学反応の理論的解析	安田女子短大	大作 勝 (1)	1/4000 ○



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)
DU6	表面・薄膜・クラスターの電子状態と反応 動力学	姫工大・理・物 質科学	島 信 幸 (4)	0/20000 ○
DV0	化学反応動力学におけるH-L-H系non- reactive過程のためのInward-Outward Ite ration法による計算コード作成	九大・理・物理 学	上 村 正 康 (2)	50/12000 ○
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)	0/28000 ○
EC6	イオン・分子反応の理論的研究	阪府大・附属研 放射線化学	岡 田 聰 (1)	3172/7600 ○
ED2	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)	819/28000 ○
ED6	原子・分子の電場勾配の第一原理計算	阪大・理・物理 学	赤 井 久 純 (2)	16/30000 ○
EE2	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・ 物質生物工学	倭 剛 久 (4)	1933/6000 ○
EG4	液体構造および溶液中の量子過程	京大・理・化学 (4)	平 田 文 男 (4)	0/80000 ○
施設利用 (A)				
CD5	$\pi$ -電子系機能分子の理論的研究	阪市大・理	西 本 吉 助 (1)	124/3600 ○
CD7	反応中間体および遷移状態の電子状態の分 子軌道法による計算	愛教大・教育・ 総合理学	小 西 英 之 (2)	0/3600 ○
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)	3582/3600 ○
CI9	SiO <sub>2</sub> 中の欠陥の構造双安定性と電子状態	筑波大・物理学 系	押 山 淳 (2)	0/3600 ○
CJ6	ポテンシャル関数を用いた分子計算	豊技大・工・知 識情報工学	大 澤 映 二 (11)	1356/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
CL4	蛍光法による蛋白質構造の研究	三重県立看護短大	田中文男 (1)	0/3600 ×
CQ1	電気二重層構造の非経験的分子軌道計算	慶大・理工・化学	伊藤正時 (5)	0/3600 ○
CQ5	ジフォルモヒドラジドのX線分子軌道解析	名工大・工・化学	田中清明 (1)	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)	3752/3600 ○
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 (4)	0/3600 ○
CY6	分子の電子状態と分子スペクトル	岐阜薬科大・薬製造薬学	宇野文二 (2)	1161/3600 ○
CZ4	高分子鎖の電子構造とNMR化学シフト	東工大・工・高分子工学	安藤勲 (2)	2970/3600 ×
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)	0/3600 ○
DF4	分子軌道計算によるアセトンダイマーの分子構造	いわき明星大・理工・基礎理学	勝又春次 (1)	0/3600 ○
DG7	水溶液中で生成するポリオキソ酸の構造化学	東大・工・応用化学	小谷野岳 (2)	441/3600 ○
DK8	強誘電体の分子構造に関する理論計算	早稲田高等学校	齋藤俊和 (1)	46/3600 ○
DL4	多価イオンと固体との相互作用	岡山理科大・理 応用物理学	中川幸子 (1)	0/3600 ○
DM8	ヘテロ原子上でのS <sub>H</sub> 2反応に関する分子軌道法計算	阪大・工・応用精密化学	神戸宣明 (3)	0/3600 ○
DQ4	遷移金属錯体の立体電子効果に対する理論化学的研究	阪府大・総合科学	安達知浩 (1)	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)
DR 4	有機ラジカルのスピン密度のMINDOおよび ab INITIO 計算	茨城大・理・化 学	平山昌甫 (2)	0/3600 ○
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	葛谷昌之 (2)	1571/3600 ○
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	大塚讓 (2)	896/3600 ○
DV 1	常磁性不安定化学種の分子軌道計算による 研究	防衛大・化学	権藤恭彦 (1)	0/3600 ○
DV 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 (1)	0/3600 ○
DY 8	運動量分光のための電子状態の計算	東北大・科学計 測研	宇田川康夫 (3)	2585/3600 ○
DZ 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)	3594/3600 ○
DZ 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)	9/3600 ○
EA 0	有機塩素化合物の構造と毒性に関する理論 的研究	滋賀大・教育・ 情報科学	水上善博 (1)	0/3600 ○
EA 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)	1068/3600 ○
EA 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)	0/3600 ○
EB 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 (5)	0/3600 ○
EB 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)	466/3600 ○
EC 2	拡張型ハバードモデルと異方的超伝導	新潟大・理・物 理学	田仲由喜夫 (1)	1491/3600 ○

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)
EC3	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)	0/3600 ×
EC4	分子性導体及び超伝導体の物性と電子状態	岡山大・理・物 理学	大嶋孝吉 (1)	0/3600 ×
ED4	分子の化学構造情報を活用したX線結晶構造解析の新技术の開発	鳥羽高専・電子 機械工学	作田誠 (1)	0/3600 ○
EE5	シアノ金属錯体宿主包接体の結晶構造と包接	東大・教養・化 学	金鍾赫 (2)	0/3600 ○
EE6	Ar <sup>+</sup> +CF <sub>3</sub> X(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)	1793/3600 ○
EE9	周辺環状反応の遷移状態についてのAb Initio研究	成蹊大・工	田中潔 (2)	0/3600 ○
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	額額銃吾 (2)	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)	2298/3600 ○
EG9	半経験的及び経験的分子軌道法を用いた計算化学	徳大・工・化学 応用工学	中井猛 (2)	2314/3600 ○
EH5	多環芳香族炭化水素の電子構造とポテンシャル曲面	東北大・理・化 学	大野公一 (3)	1703/3600 ○
EH6	2電子原子系における2重連続状態の記述	電通大・電通・ 電子物性工学	加藤太治 (1)	119/3600 ○
EH7	環状リン化合物の化学反応に関する理論的研究	岐阜大・教養・ 化学	和佐田裕昭 (1)	0/3600 ○
EI1	有機結晶多形に関する研究	金大・教養・化 学	李浩喜 (1)	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)
E I 2	イオン性融体の結晶成長の2次元エバルト法による分子動力学シミュレーション	大分大・教育・化学	中島俊男 (1)	0/3600 ○
E I 3	無電解メッキの初期析出過程の研究	早大・理工・電子通信学	原謙一 (3)	0/3600 ×
E I 4	CT錯体結晶の相転移にともなう赤外吸収スペクトル変化の理論的解析	名大・情報文化・自然情報学	田中政志 (1)	0/3600 ○
E I 5	異方的媒質中での分子配向に関する理論的研究	東理大・理・化学	石川滋 (1)	11/3600 ○
E I 7	相転移を起こすハミルトン系のダイナミクス	名大・理・物質理学	山口義幸 (1)	39/3600 ○
E I 8	剪断場と電場の共存系における電気粘性流体の分子動力学シミュレーション	東北大・工・分子化学工学	分宮本明 (1)	3779/3600 ○
E I 9	旋光強度の理論的研究	岡山理大・理・化学	大木道則 (2)	3177/3600 ○
E J 0	準結晶に対する近似結晶の電子構造の計算	名大・工・結晶材料工学	岩上渉 (1)	40/3600 ○
所 内				
A C 7	気相における化学反応素過程の研究	電子構造	花崎一郎 (3)	0/3600 ○
A D 7	溶液中における励起分子の溶媒和課程および電子移動反応の研究	電子構造	吉原経太郎 (7)	0/3600 ○
A K 0	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)	1/3600 ○
A K 7	導電性有機物質の構造と物性の研究	分子集団	薬師久彌 (3)	3/18000 ○
A L 8	新規複素環化合物の合成と物性	化学試料室	山下敬郎 (6)	1065/18000 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
A O 1	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 (5)	0/3600 ○
A P 7	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 (9)	0/3600 ○
A S 7	凝縮系の構造と電子状態	分子集団	宮島清一 (5)	73/3600 ○
A T 0	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)	5/3600 ○
A T 2	フローケ理論を用いたMagic Angle Spinning NMRスペクトルの計算	機器センター	桑原大介 (1)	0/3600 ○
A T 5	非可積分系のトンネル現象に関する研究	理論	首藤啓 (1)	0/36000 ○
A U 0	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)	83/3600 ○
A U 6	大環状リン配位子をもつ遷移金属錯体のX線構造解析	錯体化学実験施設	水田勉 (2)	0/3600 ○
A U 7	安定ラジカルおよび安定高スピン有機分子の電子状態	電子構造	手木芳男 (1)	0/3600 ○
<生理学>				
施設利用(A)				
K A 4	生理的活性物質の電子状態	京大・医・生理学	品川泰子 (1)	0/3600 ○
K A 7	生理活性物質の動的構造と活性の相関	徳島大・薬・生物薬品化学	寺田弘 (3)	0/3600 ×

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)
<基礎生物学>				
所 内				
OA5	光合成色素フィコシアニンの電子状態に及ぼす蛋白質の影響	細胞生物学	三室 守 (1)	0/3600 ○

1. 2 平成7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)

分子内結合型分子及びそのクラスターの構造	西村幸雄・他	16
多原子ボゾン系の量子カオス	大野稔彦	17
亜鉛蛋白質の金属中心の構造—分子軌道法と分子動力学	山村剛士・他	18
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	山田康洋	19
フラン化合物のMO計算	岡本進	20
分子シミュレーションによる超臨界流体中の高沸点化合物の挙動解析	岩井芳夫・他	21
ウラン系の近藤効果	古賀幹人	22
分子科学計算の並列分散処理	長嶋雲兵	23
サイクリック・ポリアセンの電子状態の解明	保利免勝幸	24
体内温度無侵襲計測用多周波マイクロ波ラジオメータの開発	阿部勝己	25
星間分子の実験室分光及び宇宙電波分光	齋藤修二・他	26

(利用許可点数8,000点以上)

$Cu_5Li$ のクラスター計算	野呂武司	27
$CO_2^+$ , $CS_2^+$ の理論的研究	竹下幸一	29
$COS^+$ の理論的研究	竹下幸一	31
トルエン置換体のメチル基内部回転に関する理論的研究, 星間空間に於 けるメチルアミンメタノールの生成についての理論的研究	園田陽子	33
巨大エルミート行列の固有値問題の新解法	飯高敏晃	35
蛋白質立体構造の変化と運動	郷信広・他	39
固体メタンおよび水の物性	片岡洋右・他	43
合成電導性物質の電子構造の研究	田仲二郎・他	45
ヘモグロビンの構造と機能の研究	妹尾康喜	47



分子軌道法による化学相互作用系の理論計算	藤 本 博・他	49
光化学反応機構に関する量子化学的研究	津 田 穰・他	51
励起分子と触媒系の電子状態と化学反応	中 辻 博・他	55
表面および不純物系の電子状態	浅 田 寿 生・他	63
非電解質水溶液の計算機シミュレーション	田 中 秀 樹・他	65
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	69
有機金属錯体の構造、結合性と反応挙動に関する理論的研究	榊 茂 好・他	73
原子・分子の励起状態	田 中 皓・他	77
分子の電子状態と化学反応に関する研究	平 尾 公 彦・他	81
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	85
遷移金属化合物および合金の電子構造	森 永 正 彦・他	87
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	91
固体液相における巨大分子の電子状態の研究	今 村 詮・他	95
有機ラジカルの電子状態のMO計算	山 本 正 夫・他	97
吸着フラーレン, 有機分子および金属クラスターの電子状態	山 口 豪・他	99
ピリジン, ピリミジン誘導体の活性アルキル基の反応性の分子軌道法 による検討	後 藤 良 宣・他	101
強電流・強電界下での表面・トンネル接合系の電子状態	塚 田 捷・他	103
有機化学における弱い相互作用の研究	友 田 修 司・他	107
分子の構造と反応性に関する理論的研究	堀 憲 次・他	109
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	111
分子性極性液体の構造と熱力学的性質	大 路 浩 之・他	113
強相関系の電子構造	酒 井 治・他	115
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	117
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	121
強相関電子模型の低エネルギー励起に関する数値的研究	太 田 幸 則・他	123
気相および液相における化学反応の理論的研究	加 藤 重 樹・他	125
新しい非晶質材料の構造に関する研究	松 本 広 重・他	129
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	131
超励起状態の関与する化学反応の理論的研究	石 田 俊 正	133

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	135
金属錯体と粘土面との相互作用の理論的研究	山岸 皓彦・他	137
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	中 沢 隆・他	139
化学反応のab initio計算による研究	長岡 伸一・他	141
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	143
複雑液体の非線形ダイナミクス	土井 正男・他	145
鏡像力による中性化, イオン化の変化	大槻 義彦・他	147
メソスコピック領域における電子相関効果の研究	野々山 信二	149
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	151
固体内高速イオン伝導体の化学結合に関する理論的研究	下條 冬樹・他	153
希土類原子多重項のスピン軌道及び配位子場分裂	斎藤 理一郎・他	155
遷移金属化合物の電子状態と電子相関	平井 國友	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
熱化学反応及び光化学反応に関する理論的研究	斉藤 昊・他	163
分子集合体の構造化学	吉田 弘・他	165
固体界面における原子分子の安定性の研究	林 慎一郎・他	167
小数多体系における量子カオス	高橋 公也・他	169
第一原理電子構造計算に基づく物質設計	藤原 毅夫・他	171
不安定分子の電子構造と反応性	長村 吉洋・他	175
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	177
過冷却液体のダイナミクスとガラス転移	金子 豊	181
多環状化合物に関する理論的研究	辻 孝・他	183
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	185
新機能低次元磁性体の電子構造、電子相関および伝導現象	井上 順一郎・他	187
分子カオス	尾崎 次郎・他	189
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	191
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	193
分子の構造と電子状態に関する理論的研究	松澤 秀則	197

溶液内化学反応の理論研究	大 峰 巖・他	199
フラーレンの構造・電子状態と物理化学的性質	斎 藤 晋・他	203
$\pi$ 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	205
二成分クラスターの幾何構造と電子状態	茅 幸 二・他	207
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	209
励起状態とその緩和過程に関する理論的研究	藪 下 聡・他	211
触媒による小分子活性に関する分子軌道研究	武 蔵 泰 雄	215
二硫化炭素分子の電子励起状態に関する研究	岡 田 一 俊・他	217
鉄窒素合金の電子状態と磁性	椎 木 一 夫・他	219
トルエン誘導体のメチル基内部回転運動の解析と電子状態効果の解明	藤 井 正 明・他	221
スメクティック液晶相の層内秩序の計算機シミュレーション	森 篤 史	223
化学反応の動的過程の理論的研究	長 岡 正 隆・他	225
クラスターイオンの構造と振動ダイナミクス	近 藤 保・他	229
凝集系における量子系動力学の計算機シミュレーション	岡 崎 進・他	231
第一原理にもとづく遷移金属化合物の電子構造計算	新 井 正 男・他	235
せん断応力下での液体の計算機シミュレーション	山 本 量 一	237
イオンチャンネルの立体構造と動的状態の分子力学による計算	物 井 宏 之	239
高振動励起状態に関する理論的研究	青 柳 睦・他	241
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	長谷川 真 史・他	245
分子の励起状態とその動的挙動の研究	岩 田 末 廣・他	247
分子の動的諸過程の理論的研究	中 村 宏 樹・他	251
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	加 藤 立 久・他	255
表面に吸着にした小分子の光誘起反応ダイナミクス	沢 辺 恭 一	259
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	261
有機物導体の電子状態に関する研究	谷 村 吉 隆・他	265
イオン-表面散乱問題の理論的研究	F. O. Goodman	267
水素結合ネットワークの大規模ゆらぎと化学反応	笹 井 理 生	269
固体表面上の吸着反応に対する分子軌道法的研究	三 好 永 作	271
新モンテカルロ法によるタンパク質の立体構造予測	岡 本 祐 幸	273
3~4 原子系化学反応の量子動力学	H. Szychman	277

ab initio MO計算による吸着反応に関する研究 .....M. C. L i n ..... 281

分 CO<sub>2</sub> 施  
実 4,219  
許 3,600

分子内結合型分子及びそのクラスターの構造

Structures on Intramolecular Hydrogen-bonded Molecules and Its Clusters

○西村 幸雄, 氏田 博樹 (九大機能研)

1. 研究目的・内容 プロトントンネリング (PT) は, 反応座標に沿った一次元モデルでは記述できない量子論的な現象として, 実験, 理論の両面から注目されている。しかしながら, 微視的な立場から PT に対する溶媒効果についての研究例は少ない。著者らは, 典型的な分子内水素結合型分子であるトロポロン (TRN) を溶質分子として, 希ガス原子や小さな分子を溶媒分子とするクラスター (TRN-M<sub>n</sub>) を超音速分子線中で生成させ, 分子間相互作用が PT に与える影響について研究している。本研究では, TRN-H<sub>2</sub>O クラスターの構造について知見を得るために, *ab initio* 計算により, TRN-H<sub>2</sub>O クラスターの安定配置, 安定化エネルギー及び振動数を求め, 実験値との比較により実験的に観測される安定化構造について考察することを目的とした。

2. 研究方法・計算方法 分子科学研究所の大型計算機及び九州大学機能物質科学研究所のワークステーション, また, 計算プログラムには Gaussian 92あるいはGamessを, 基底関数には6-31G\*及び6-31G\*\*を用いた。

3. 研究成果 TRNのカルボニル酸素及び水酸基プロトンが H<sub>2</sub>O分子と水素結合した構造 (I), TRNのカルボニル酸素と H<sub>2</sub>Oと水素結合した構造 (II), 及びTRNの水酸基プロトンが H<sub>2</sub>Oと水素結合した構造 (III) について安定構造の計算を行った。しかしながら, 構造 (III) については最小エネルギーを与える構造は得られなかった。

Table 1 に6-31G\*\*基底関数を用いて得られた最小エネルギー配置のエネルギー及びH<sub>2</sub>Oとの水素結合形成による安定化エネルギーを, C<sub>1</sub>及びC<sub>s</sub>対称性の配置について示した。C<sub>s</sub>対称性の構造 (II) は虚数の振動数を与えることから, この配置が遷移状態であると結論した。おそらくC<sub>s</sub>対称性の構造 (I) も遷移状態と推定される。

蛍光スペクトルにおいて, 58,66,142 cm<sup>-1</sup>に分子間振動バンドが観測されている。振動計算の結果から, これらのバンドは, それぞれ, 構造 (II) の変角振動 b<sub>xy</sub>, b<sub>yz</sub> の倍音及び伸縮振動 s<sub>xy</sub>に帰属できることがわかった。また, TRNのν<sub>14</sub> (面内骨格/CCO変角) 振動に相当するバンドが375 cm<sup>-1</sup>に観測され, この値はTRN単体の361 cm<sup>-1</sup>から大きくずれていない。これらの結果は, 安定化エネルギーは構造 (I) の方が6-31G\*\*レベルでは安定であるが, スペクトル的には構造 (II) を支持しており, より大きな基底関数を用いた計算が必要であることを示している。

4. 発表・出版実績または予定

関谷, 浜辺, 氏田, 仲野, 西村, Chem. Phys. Lett. 印刷中

Table 1. Energies for minimum-energy geometries of TRN-H<sub>2</sub>O clusters in the S<sub>0</sub> state (6-31G\*\*).

Structure	Symmetry	Total energy	Relative Energy	HB energy <sup>a)</sup>
		(au)	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )
I	C <sub>1</sub>	-494.307674	0	2378
	C <sub>s</sub>	-494.306689	216	2162
II	C <sub>1</sub>	-494.307319	78	2300
	C <sub>s</sub>	-494.306097	346	2032

a) HB: Hydrogen-bonding.

分 DH3 施  
 実 4.454  
 許 5,600

多原子ボゾン系の量子カオス

Quantum Chaos in a Cooperative Atoms  
 and Boson system

○ 大野稔彦 (鈴鹿国際大)

1. 研究目的、内容

レーザー発振のカオスは古くから知られ、またその制御と計測は比較的正確に行うことのできる実体でもある。理論的には主として半古典理論と古典力学系と対応させて解析されてきたが、現計画の研究ではカオスを完全量子力学系として解析する。そのモデルとして2準位多原子系と量子化された電磁界系の相互作用するシステムを取りあげる。これは回転運動量系と調和振動子の結合したシステムと等価である。スピナーボゾン系は最も簡単な非可積分系の一つである。またこれは2準位原子系と光子の相互作用など実際の物理現象を現すモデルでもある。レーザー発振ではエネルギーのPumping、外部熱欲からの緩和などスピナーボゾン系を孤立した純粋状態として取り扱うことができない。量子系の各演算子についての量子的特性関数の計算も行ない、統計的性質に関しての量子-古典系の比較を試みる。スピナーボゾン系の固有エネルギー分布にも着目し、得られたデータからFluctuation Parameter Theoryの方法によって特性関数などを求める。より簡単な非可積分の量子系とみなされるKicked Spin-boson系についても行う。

2. 研究方法、計算方法

キックトスピナーボゾン系のハミルトニアンはスピン演算子 $S_z, S^+, S^-$ と振動子演算子 $a^+, a^-$  およびデルタ関数によって与えられる。 $\omega_a$  と  $\omega_c$  は原子と振動子の固有角周波数である。

$$H = \omega_a S^z + \omega_c a^+ a^- - i g a^- (S^+ + S^-) - \Omega_p S_x \sum \delta(t - nT) + h.c$$

密度行列は勿論ハイゼンベルグ方程式に従う。密度行列の方程式はスピナーボゾン系のハミルトニアンからマスター方程式によって求められる。エネルギーの散逸とパンピングなどによっていくつかの緩和係数がマスター方程式に現われる。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \left[ \frac{H}{i\hbar}, \rho \right] + \gamma_1 (2S\rho S^+ - S^+ S\rho - \rho S^+ S) + \gamma_2 (S^+ \rho S + S\rho S^+ - S^+ S\rho - \rho S S^+) + \Gamma (2a\rho a^+ - a^+ \rho - \rho a^+ a)$$

量子分配関数はいかの式によって虚数時間について同様の織形固有値問題で計算される。その結果はLegendre変換によって量子多重フラクタルが求められる。

$$\frac{\Phi(q)}{q} = \frac{1}{q} \sum \sum \sum \rho_{n,n'} \langle n', m' | E_k \rangle \exp(q E_k) \langle E_k | n, m \rangle e^{i\omega(m'-m)}$$

$$\Phi(q) = \sum \exp(\sigma(E_k) - q E_k)$$

$$\sigma(E_k) = q\alpha - \log \Phi(q)$$

同時にマスター方程式のLiouville演算子の固有値の分布からも同様に特性関数、特異点スペクトラムを求めた。実際の計算はaslライブラリーの固有値、固有ベクトルのサブルーチンによった。

3. 研究成果

量子系のhamiltainanについても特性関数を計算し、その固有エネルギーと固有ベクトルのフラクタル構造を特性関数から特異点スペクトルから求めることに成功した。特異点スペクトルを求めるためにはサンプルデータの数を変化させても同一の結果がえられると言う収束性が必要であるが固有エネルギーについては本来無限のヒルベルト空間である系を有限打ち切りするばあいの項数を変化させることによって収束性を点検した。このような結果は非可積分の量子力学系において多重フラクタルが内在することを示唆する。また密度行列についてのLiouville演算子の固有値の分布についても多重フラクタル解析された。

4. 発表

- 大野 日本物理学会 95年9月 大阪 物性基礎論
- 大野 非線形反応と共同現象 95年12月 東京都
- 大野 日本物理学会 96年3月 金沢 物性基礎論

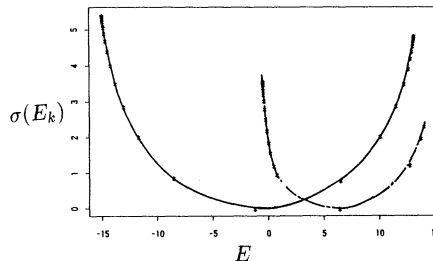
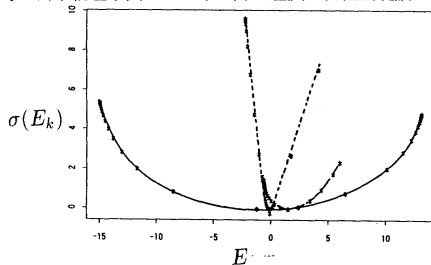


Fig.1 (---)Spectrum of singularity, for a spin-boson system,  $\omega_a=1, \omega_c=1, g=0.5$  (---)ones of kicked spin-boson system (—)one of eigenvalues of Liouville operator,  $g=0.05$ .

Fig.2 (---)Spectrum of singularity of spin-boson system with a damping and a pumping,  $\omega_a=1, \omega_c=1, g=0.05, \tau_1=0.0001, \tau_2=-0.0005, \Gamma=0.0001$ , (—) one of eigenvalues of Liouville operator.

分	DP5 施
実	7,822
許	3,600

## 亜鉛蛋白質の金属中心の構造——分子軌道法と分子動力学

### Metal Binding Sites of Zinc Proteins ----- MO and MD

○山村 剛士、村上 晴一、牛山 正人、山根 努 (東理大・理)

1. 研究目的・内容 Zinc Finger (ZF) モチーフの機能発現に必須の役割を果たす亜鉛イオンの結合サイトの動的挙動は不明のままである。我々は結晶構造解析された数種の ZF の Cys-X-Y-Cys/ Zn<sup>2+</sup> 局所構造が X-Y の如何によらず良い構造的な一致を示すことを見出し、これを基にコアのみのモデルペプチド錯体の合成を行い、その NMR や EXAFS を詳細に検討してきた。その結果、亜鉛は 4-5 配位をとり得ることを見出した。本研究では、分子軌道法と長時間及び溶液中での分子動力学計算により、実験結果を説明することと共に、コア構造発現の由来と動的挙動の全体像を明かにすることを目指した。そのため、亜鉛中心に関して、[Zn(SMe)<sub>2</sub>(L)<sub>2,3</sub>] (L=solv、水、他) の *ab initio* 分子軌道計算を行い、次いで、亜鉛モデルペプチド [(Boc-Cys-Pro-Leu-Cys)Zn]、**1**、と [(Boc-Cys-Pro-Leu-Cys)(CH<sub>3</sub>COOH)Zn]、**2**、の分子動力学計算を真空と溶媒 (DMF、DMSO) の両条件下で行うこととした。

2. 研究方法・計算方法 MO: Gaussian 92 又は 94/DFT を使い、金属イオン近傍に関する基底として、533/53/5、MIDI4、6211111/331111/311 基底およびそれらに分極をつけたものを選び、それ以外は 6-31G\* を用いて計算を行った。他方、MD は、AMBER 3.0 力場にこれら MO から得たパラメータを加え、先ず、各計算ごとに 200 個の出発配座を用意して真空中でミニマイズを行い、そのうちエネルギーの低いもの 20 個について MD を真空中で実施した。誘電率は  $\epsilon_p=1.6R_p$  を用いた。溶液中での計算は、これらの結果を出発とし、Zn-solvent 結合部分にモース関数を仮定することによって共有結合性を導入した。

3. 研究成果 実際の計算は、研究室現有のもの IMS 計算機の両者を用いて行われた。

MO: 種々の 4 配位及び 5 配位構造を出発として MNDO 計算及び *ab initio* 計算を試みたが、前者ではいずれの配位構造から出発しても最適化に成功し、低温では 5 配位が有利、高温では 4 配位が有利という結果を得た。*ab initio* 法による構造最適化は、4 配位では成功したが、5 配位では第五配位目が発散し、試みた範囲内では時間不足もあり遂に収束しなかった。MD のためのパラメータの内、部分電荷は Gaussiann の基底が高度になるほど分子内分極が弱くなり、(6211111/331111/311) では MNDO に近い結果となった。Zn-S 結合距離は MNDO は実測からかなり遠い結果を与えたが、MIDI 4\* では良い一致を与えた。(6211111/331111/311) 及びこれに分極を付与した場合の構造最適化は現在計算中である。Zn-O 距離はいずれも実測に近い値を示した。

MD: これらパラメータを取り込んだ AMBER 計算の結果、配位溶媒は常にバルク溶媒と交換し、亜鉛は 4 配位と 5 配位の間状態をとること、又、1 個又は 2 個の溶媒が通常より長い Zn-O 距離をもって非対称に分布することがわかった。この結果をとり入れた EXAFS 解析 (FEFF) は実測をよく説明出ることがわかった。

4. 発表 山村、村上、西本、Inorg. Chem. 投稿準備中。山村、村上、西本、錯体化学討論会、96 年 9 月大阪。

分 EF3 施

実 4,088

許 3,600

## 分子軌道計算による鉄およびスズ化合物のメスbauerパラメータの計算

### Molecular orbital calculations for Mössbauer parameters of iron and tin compounds

○山田康洋 (東大理)

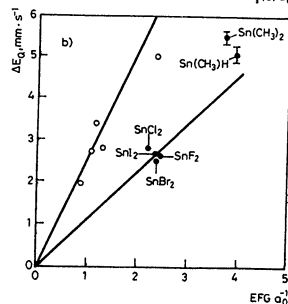
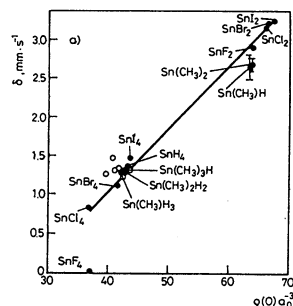
1. 研究目的 メスbauer分光法は核位置での電子状態を観測する手段であるが、外殻電子の状態を間接的に知ることができる。これまでメスbauerパラメータと分子構造に関する定量的な解釈はほとんど報告されていないので、分子軌道計算の結果とメスbauerパラメータの実測値の対応を行うのが本研究の目的である。これによりメスbauer核の基礎的定数 $\Delta R/R$  (励起状態と基底状態の核半径の差) や $Q$  (核四極子モーメント) が求められるばかりでなく、未知化学種の構造決定に応用できる。マトリックス単離法を用いれば孤立した分子のメスbauerパラメータが得られ、分子軌道計算に取り入れるべき原子数を少なくすることができる。これまでに、低温マトリックス単離したスズ化合物 $\text{SnCl}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) やそれらの光化学反応生成物について分子軌道計算を行ってきたが、本年度はこれに加え、 $\text{SnH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) とその光化学反応生成物や $\text{SnX}_2$ 、 $\text{SnX}_4$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) についても分子軌道計算を行った。

2. 研究方法 分子軌道の計算は、Gaussian94を用いた。メスbauerパラメータの異性体シフトは核位置での電子密度を反映している。試料のスズ核位置での電子密度を計算により求め、異性体シフトと対応させた。また、四極分裂はスズ核位置での電場勾配を反映し、電場勾配の計算値と比例関係にある。

3. 研究成果 スズ化合物 $\text{SnCl}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ 、 $\text{SnH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ )、 $\text{SnX}_2$ 、 $\text{SnX}_4$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) のメスbauerパラメータと分子軌道計算の結果を図に示した。電子密度と異性体シフトでは最小基底関数STO-3Gを用いても、良い相関がみられるが、電場勾配と四極分裂については、Snの価数によって相関に差が見られ、4価の勾配が2価の勾配に比べて大きくなることが明らかとなった。これはSternheimerの遮蔽・反遮蔽の効果によるもので、計算に用いた基底関数が小さいためにこのような価数による勾配の差が現れたものと考えられる。基底関数としてMINI-4などを用いたが、改善はみられなかった。次に、光化学反応によって生成する構造が未知の化学種 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ と $\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{H}$ について計算を行ったところ、分子軌道計算の最適化でもとまる構造でメスbauer分光法の測定値とよく一致することが分かり、帰属が確認された。

#### 4. 発表実績

- |             |  |
|-------------|--|
| 山田、熊川、山田、富永 | J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters 201, 417 (1995) |
| 山田          | 東大一ソウル大無機分析化学セミナー 1995年5月 韓国                       |
| 山田、角野、富永    | 第39放射化学討論会 1995年10月 新潟                             |
| 山田、角野、富永    | 第14回固体表面光化学討論会 1995年11月                            |
| 角野、山田、富永    | 第69回日本化学会春季年会 1996年3月 東京                           |
| 山田、角野、富永    | 第69回日本化学会春季年会 1996年3月 東京                           |



Correlations between calculated  $\rho(0)$  and observed  $\delta$ ; and between calculated EFG and observed  $\Delta E_Q$ ; using STO-3G (a, b) and MINI-4 (c, d) for  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_n\text{H}_{4-n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ),  $\text{SnX}_4$ ,  $\text{SnX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ , and  $\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{H}$



分	EF7 施
実	4.637
評	4.800

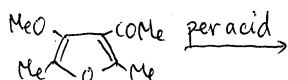
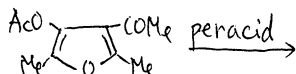
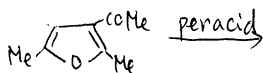
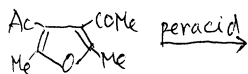
フラン化合物のMO計算

Molecular Orbital Calculation On Furan compounds

○岡本 進 ( 湊川女子短期大学 )

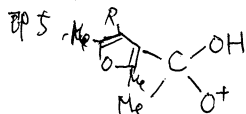
1. 研究目的・内容

バイヤー-ビリガ-反応で、以下にあげた反応に興味をもち、計算を実施した。



2. 研究方法・計算方法

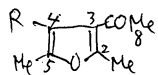
計算対象物はいずれもバイヤー-ビリガ-反応の中間体のチチオ-イオンと見做した。



と見做して、フラン環とMe基の軌道性をhomo, lumoの

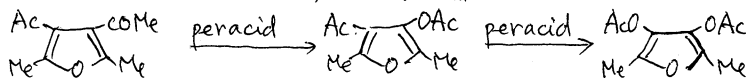
フロンティア電子密度を比較して推論した。計算はMM3で構造最適化し、その座標を用いてgaussian 94及び, mopcで1次計算した。

3. 研究成果



に於てフラン環の3位の炭素と8位のMeのhomoを比較すると、いずれもフラン環の3位の炭素の電子密度の方が大きく、フラン環の軌道性は、可能である。

従ってこれから以下の反応の可能性を推論できる。



4. 発表予定

岡本 湊川女子短期大学紀要 第29集(1996)

分	EHφ施
実	6.274
許	7.600

分子シミュレーションによる超臨界流体中の高沸点化合物の挙動解析

Molecular Simulation of High-Boiling Components in Supercritical Fluid

○ 岩井芳夫（九大工）、古賀芳夫（九大工）、東秀憲（九大工）

### 1. 研究目的・内容

超臨界流体とは臨界温度・圧力を超えた高压ガスであり、高機能の新しい溶媒として注目されている。中でも超臨界二酸化炭素は臨界温度が室温に近いことと無毒であることから溶媒としての実用的利用が検討されている。超臨界二酸化炭素を高沸点化合物の抽出溶媒や反応溶媒として使用する際、超臨界二酸化炭素中の高沸点化合物の挙動が重要な知見となるが、よくわかっていないのが現状である。また、系が高压となることもあり、測定することも困難である。そこで、本研究では高沸点化合物のモデル物質として芳香族化合物および鎖状分子を取り上げ、分子シミュレーションにより超臨界二酸化炭素中の高沸点化合物の挙動を明らかにすることを目的とする。

### 2. 研究方法・計算方法

研究内容の内、主に分子研電子計算機センターを利用した超臨界二酸化炭素中の高沸点化合物の拡散係数の計算法について概説する。シミュレーションは256粒子系（溶質1個、溶媒255個とし、無限希釈状態と仮定した）を対象とし、NVTアンサンブル分子動力学法を用いた。計算時間の短縮のためすべての分子を単サイトとし、分子間力にはLennard-Jonesポテンシャルを用いた。ポテンシャルパラメータは、二酸化炭素については308.2Kでの純成分のPVT関係を良好に再現するように決定した。高沸点化合物に関してはNicolasらにより提案された臨界値から決定する方法から得られる値を用いた。また、異種分子間のポテンシャルパラメータの決定には異種分子間相互作用パラメータ（ $k_2$ 、 $h_2$ ）を導入した式を用いた。シミュレーションは、時間刻み10fsで $1.0 \times 10^8$  step行った。

拡散係数は、シミュレーションにより得られた溶質分子の位置および速度のデータを用いて、平均二乗変位の時間に対する勾配と速度自己相関関数の時間積分との両方から算出し、2つの値が良く一致することを確認した。本研究では、計算プログラムは本研究室で独自に開発したものをを用いた。

### 3. 計算成果

超臨界二酸化炭素(1)－ナフタレン(2)系および超臨界二酸化炭素(1)－2-ナフトール(2)系に対して、温度、圧力を変えて計算を行った。この結果、異種分子間相互作用パラメータに、モンテカルロ法により超臨界二酸化炭素に対する高沸点化合物の溶解度を良好に再現するように決定した値を用いることにより、これらを共に0とおいた場合に比べて拡散係数の実験値をより定量的に再現できた。

### 4. 発表・出版実績または予定

東、内田、岩井、荒井 化学工学会第28回秋季大会 1995年9月 北海道

東、内田、八尋、岩井、荒井 The Eighth International Joint Symposium on Chemical Engineering, Taejeon/Chungnam-Kyushu 1995年12月 韓国

岩井、東、内田、荒井 Fluid Phase Equilibria 投稿中

分	EH2 施
実	5,595
許	7,600

## ウラン系の近藤効果

### Kondo Effect in Uranium Systems

○ 古賀幹人(東工大理)

#### 1. 研究目的・内容

重い電子系の重要課題の1つであるウラン系の近藤効果を研究する。ウランの不純物系の実験において、抵抗率や帯磁率の温度変化が、セリウムが示すような通常の近藤効果の振る舞いと異なることが観測されている。セリウムはf電子を1個しか持たないが、ウランは2個または3個持つので原子構造が複雑である。四重極モーメントによる近藤効果の可能性も含め、上記の振る舞いがその原子構造に由来するかどうか、理論的に調べる。

#### 2. 研究方法・計算方法

モデルは、軌道縮退と原子内相互作用を考慮したアンダーソン模型から出発する。その強相関の極限で、伝導電子と局在モーメントの有効交換相互作用をいろいろな結晶場のもとで求める。それによる近藤効果を数値繰り込み群法を用いて解析する。

この方法では、繰り込みステップごとにハミルトニアンを対角化して低励起のエネルギーを調べていく。対角化のプログラムは、ハウスホルダー・QR法による実対称行列の固有値解析用のものであり、ベクトル化して使用する。実際の計算は、SX-3上で行った。

#### 3. 研究成果

上記の局在モデルから導かれる非フェルミ流体の安定性を調べた。フェルミ流体と非フェルミ流体のどちらの方が安定かは、有効交換相互作用の結合定数と局在電子状態の結晶場準位に依存するので、その安定領域の相図を数値的に決定した。さらに、フェルミ流体の固定点の性質が、結晶場一重項と近藤一重項の競合からくる、新しいタイプのものであることがわかった。固定点近傍の有効二体相互作用の形および結合定数の大きさも数値的に求めることができた。他に帯磁率の計算も試みたが、まだ信頼できる結果を得ていない。これは今後の課題である。

#### 4. 発表・出版実績または予定

古賀、斯波	J. Phys. Soc. Jpn に投稿中
古賀、斯波	日本物理学会、1996年3月金沢大
古賀、斯波	文部省科学研究費重点領域研究「強相関伝導系の物理」研究会、1996年1月東京
古賀、斯波	文部省科学研究費総合研究(A)「音響フォノン分光による電子-格子相互作用の研究」研究会、1996年3月仙台

分	EH4	施
表	6,051	
計	3,600	

## 分子科学計算の並列分散処理

### Parallel Processing of Calculations in Molecular Science

○長嶋 雲兵 (お茶の水女子大学)

#### 1 研究目的内容

本研究では大規模な分子科学計算の効率よい実行のために、分子研電子計算機センターに置かれた共有メモリ・ベクトルマルチプロセッサ型並列計算機 (NEC-SX3) と分散メモリ・スカラシングプロセッサ型並列計算機 (IBM-SP2) をもちいて、従来の分子科学計算手法の並列化を試み、その性能向上の度合いをみることにした。本年度は、大次元行列の状態密度計算と大規模文字列のホモロジースコア計算の並列分散処理を試みた。

#### 2 研究方法

##### a. 大次元行列の状態密度計算の並列分散処理

本研究では、大次元の行列の対角化なしに、強制振動法を用い、固有値分布を直接計算するプログラムを作成することを試みた。計算機モデルは共有メモリ・ベクトルマルチプロセッサ (SMVMP) 型と分散メモリ・スカラシングプロセッサ (DMSSP) 型とした。並列化の手順は SMVMP 型のプログラムを作成し、それを DMSSP 型に変換した。並列化技法は巡回型である。DMSSP 型でのプロセッサ間通信は、TCGMSG および PVM を用いた。SMVMP 用と DMSSP 用プログラムは、どちらも IBM-SP2 上で実行可能である。プログラミングモデルは SPMD 型とした。

##### b. 大規模文字列のホモロジースコア計算の並列分散処理

本研究では、ホモロジースコアの計算速度の向上と計算可能文字列の上限の拡大を目的とし、DMSSP 型並列計算機をモデルとしたプログラムを作成した。並列化の技法は、ウェーブフロント法を用いた。並列化の手順、プログラミングモデル、メッセージパッシングライブラリーは前述の a の項で述べたものと同じである。

#### 3 研究成果

##### a. 大次元行列の状態密度計算の並列分散処理

本プログラムは、分散メモリ・スカラシングプロセッサ型並列計算機上で非常に効率よく実行され、問題の大きさを固定した場合、期待される性能向上以上の性能 (スーパーリニアスピードアップ) が観測された。並列分散処理には、並列処理による計算時間の減少のみならず、プロセッサアーキテクチャ上の問題点を回避し、広いバンド幅のメモリアクセスを可能とする事が判った。

##### b. 大規模文字列のホモロジースコア計算の並列分散処理

本プログラムも、分散メモリ・スカラシングプロセッサ型並列計算機上で非常に効率よく実行され、問題の大きさを固定した場合、期待される性能向上以上の性能 (スーパーリニアスピードアップ) が観測された。

分散メモリ型並列計算機上の並列分散処理には、並列処理による計算時間の減少のみならず、台数倍の広いメモリの利用を可能とする事が判った。

#### 4 発表実績

a. Umpei Nagashima, Sachiko Hyugaji, Haruo Hosoya, Satoshi Sekiguchi, Mitsuhisa Satoh, *Parallel Computing*, Vol.22,1491(1995).

b. Satoko Sakata, Umpei Nagashima, Mitsuhisa Sato, Satoshi Sekiguchi and Haruo Hosoya, *Proceedings of Japan Symposium of Parallel Processing*, JSP'95, pp 201(1995).

c. Satoko Sakata, Umpei Nagashima, Mitsuhisa Sato, Satoshi Sekiguchi, and Hosoya Haruo, *PERMIN'95*,(1995) in press.

d. Satoko Sakata, Umpei Nagashima, Mitsuhisa Sato, Satoshi Sekiguchi, and Hosoya Haruo, *Parallel Computing*, in press.

e. 長嶋雲兵、坂田 聡子、日向寺祥子、佐藤三久、関口智嗣、細矢治夫

ワークステーションクラスタによる並列分散処理 - 巨大分子の状態密度の計算と巨大文字間のホモロジー解析 - *統計数理*, Vol.43, No.2, 259-271 (1995)

分	EI6 施
実	4,341
許	3,600

## サイクリック・ポリアセンの電子状態の解明

Elucidation of the Electronic Structure of Cyclic Polyacenes

○保利免勝幸

(静大理)

### 1. 研究目的・内容

多環式芳香族炭化水素であるサイクリック・ポリアセン（以下、サイクラセンとよぶ）は、多くの有機化学者の関心の対象であるが、まだ合成されるに至っていない [1]。本研究は、一連のサイクラセンの電子状態を計算し、その合成の可能性と反応性を予測することを目的とする。

### 2. 研究方法・計算方法

MOPAC7 の PM3 分子軌道法とヒュッケル分子軌道法を用いて、3～18 個のベンゼン環からなるサイクラセンの最安定分子構造とその電子構造を調べた。

### 3. 研究成果

ベンゼン環が 3～15 個からなるサイクラセンは、これまでの予想に反して、2ヶ所で折れ曲がったレンズ型の分子構造が最安定であり、すべてのベンゼン環が等価な円形の構造はローカルミニマムであることがわかった。しかし、ベンゼン環の数が 16 個以上になると円形構造が最安定となる。例として、14 個のベンゼン環が環状に縮合した [14] サイクラセンのレンズ型構造と円形構造を図 1 に示す。レンズ型サイクラセンの折れ曲がり点にある 2 個のベンゼン環はデュワーベンゼン構造になっている。トポロジ的共鳴エネルギー (TRE) から判断すると、レンズ型構造は円形構造より芳香族性が大きい。したがって、小さなサイクラセンでは、芳香族性を稼ぐことと大きな歪みを部分的に解消することにより、レンズ型が安定になると考えられる。また、サイクラセン分子を構成するすべてのベンゼン環は円形・レンズ型に関係なく、舟形に湾曲している。*m*-シクロファンでもベンゼン環が舟形になることが知られており、歪みのかかったベンゼン環は舟形になる傾向があるようである。6 個以上のベンゼン環からなる円形サイクラセンでは、分子の辺に沿って結合交替が生じるが、これは結合・結合分極率を要素とする行列の固有値からの予測に反する。



図 1. [14] サイクラセンの分子構造。黒丸は炭素原子、白丸は水素原子を表す。

PM3 分子軌道法とヒュッケル分子軌道法を用いて円形サイクラセンと平面ポリアセンの軌道エネルギーを比較したところ、円形サイクラセンでは、分子の湾曲によって HOMO が大きく不安定化し、LUMO がやや安定化することがわかった。その結果、小さなサイクラセンほど電気陰性度は小さくなる。また、円形サイクラセンでは、奇数個のベンゼン環からなるものが、偶数個のベンゼン環からなるものよりも HOMO-LUMO 間隔が大きい。奇数個のベンゼン環からなるサイクラセンは  $\pi$  電子が  $4n+2$  個（ここで、 $n$  はベンゼン環の数の 2 倍）の 2 つのアヌレンからなるので、ヒュッケル則を満足し HOMO-LUMO 間隔が大きくなると考えられる。すべてのサイクラセンは 1 重項が安定であるが、大きな円形サイクラセンにおける 1 重項と 3 重項のエネルギー差は数 kcal/mol 以内であった。

ベンゼン環 3 個からなるサイクラセンは 4 個以上からなるものと異なり、PM3 分子軌道計算においては 3 個のベンゼン環すべてがデュワーベンゼンになったものが最安定であり、レンズ型はローカルミニマムであった。これまで安定とされていた構造 [2] はレンズ型よりも高い生成熱をもつローカルミニマムである。

引用論文 [1] U. Girreser, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, D. Philp, and J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.*, 65, 119 (1993). [2] M. Haase and R. W. Zoellner, *J. Org. Chem.*, 57, 1031 (1992).

### 4. 発表

[1] 保利免、相原 日本化学会第 70 春期年会、96 年 3 月 東京。

# 体内温度無侵襲計測用多周波マイクロ波ラジオメータの開発

生	KBφ施
実	7.573
計	7.600

Development of Multifrequency Microwave Radiometric System for Non-invasive Measurement of Subcutaneous Tissue Temperature

○阿部勝己(静大)

## 1. 研究目的・内容

本研究の目的は、癌温熱療法臨床現場から渴望されている体内温度無侵襲計測用マイクロ波ラジオメータの開発である。現段階では、人体組織と等価な電気の性質を持つ寒天ファントムを用いたファントム内温度計測を実験的に行っており、良い結果を得ている。我々のシステムでは、測定対象物から放射される温度に依存した熱放射電波を対象物に密着させた方形導波管アンテナにより、 $1-4\text{GHz}$ の観測周波数で受信する。その信号を解析することにより、温度推定を行っている。温度推定には、受信信号と対象物内の物理温度を関係づけた3次元重み関数が必要である。重み関数は、導波管アンテナを送信アンテナとして用いた場合に対象物内に作り出す電磁界を解析することによって得られる。対象物深部の温度をより正確に測定するためには、深部で重み関数が大きな値を持つことが望ましい。電力浸透距離が大きいほど深部での重み関数は大きくなる。電力浸透距離は周波数に依存するので、様々な周波数により、電磁界解析を行い、最適な観測周波数をおつける必要がある。我々の研究室では、電磁界の解析にFDTD法を用いている。周知の通りFDTD法は、大きな計算機資源を必要とする。

## 2. 研究方法・計算方法

人体の様子を、狭い範囲で見れば、多層構造を持つモデルに対して電磁界解析を行う。その結果として重み関数を求め、最適な観測周波数を求める。また、受信用導波管アンテナの開口面積を変化させて重み関数を求め、最適な開口面積を求める。

我々は、人体の構造として皮膚、脂肪、筋肉の各層から成る平行平板モデルを仮定している。この仮定は一般的ではないが、複雑な3次元構造を扱う前段階として用いる。各層の厚さには個体差があるので、幾通りかの組み合わせについて現行の観測周波数における電磁界解析を行う。また、各々のモデルに対して最適な観測周波数を見つけたために、各モデルに対して様々な周波数で解析を行う。更に、各々のモデルに対して最適な開口寸法を求めるために、開口寸法を変化させて解析を行う。得られた電磁界を用いて3次元重み関数を導出する。

我々が取り扱うマイクロ波は、人体及び空気中で伝播し、我々はその伝播を計算機シミュレーションする。したがって、計算結果の精度を保つためには特に大きな主記憶容量が必要となるが、FDTDの性質上、並列及びベクトル計算機の利用に適している。計算には、阿部が作成したプログラムを用いる。

## 3. 研究成果

計算に要した点数が多いため、成果には至らなかった。

## 星間分子の実験室分光および宇宙電波分光

分	AR2 所内
実	7,117
評	7,200

Laboratory and Radioastronomical Spectroscopy of Interstellar Molecules

○斎藤修二、高野秀路、尾関博之、A.H.Saleck、小林かおり、（分子研）、  
J. Tang, 並木恵一、平尾強司（総研大）、稲田直美（広島大理）

### 1. 研究目的

サブミリ波天文学と相補的な実験室サブミリ波分光法のを開発を進めるとともに、この分光法を用いて、星間分子として特徴的なフリーラジカル、分子イオンなど簡単で軽い短寿命分子の分光をおこない、分光学、分子構造論、天文学としての新しい展開を目指す。

### 2. 計算方法

実験により得られたミリ波サブミリ波スペクトルは次に示すような計算プログラムを用いて解析し、分子定数を詳細に決定する。(1)分子の回転、微細、超微細相互作用に対応するハミルトニアンを作り、基底関数を用いて行列要素を計算し、エネルギー行列を作り、その固有値、さらに遷移周波数、遷移強度を計算するプログラムを作る。(2)(1)のプログラムを基に、測定値から分子パラメーターを最小自乗法により決定するプログラムをつくる。最後に、得られた分子定数を検討、考察し、分子の物理化学的特性を明らかにする。

### 3. 研究成果

ここ一年の間に、 $\text{NCl}(^1\Delta, ^1\Sigma^+)$ ,  $\text{MnO}(^6\Sigma^+)$ ,  $\text{TiO}(^3\Delta)$ ,  $\text{TiN}(^2\Sigma^+)$ ,  $\text{H}_2\text{PO}(^2A')$ ,  $\text{CHF}_2(^2A')$ などのフリーラジカルのスペクトルを新たに明らかにしたり、それらのスペクトル解析を行い、ラジカルの物理化学的特性を明らかにした。特に、電子励起準安定状態、 $^1\Delta$ ,  $^1\Sigma^+$ での $\text{NCl}$ ラジカルのスペクトルの検出、遷移金属酸化物 $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}$ ラジカルのスペクトルの検出、量子化学計算において計算される分子構造が用いる計算レベルに依存するため、長らく問題となっていた $\text{H}_2\text{PO}$ ラジカルの分子構造の最終的な決着、 $\text{CHF}_2$ ラジカルの反転運動による複雑なスペクトルの解明、 $\text{HCCS}$ ラジカルの変角振動状態の回転スペクトルの解明のための、二つの変角振動を持つ場合のRenner-Teller効果の理論の展開などの成果は、分子分光学、分子構造論として意味が大きいと思われる。

### 4. 発表、出版実績

日本天文学会春季年会、1995. 3、東京、2件。

分子構造総合討論会、1995. 9、仙台、6件。

日本天文学会秋季年会、1995. 10、新潟、4件。

日本化学会春季年会、1996. 3、東京、6件。

斎藤、固体物理、31, 101(1996).

斎藤、化学と工業、49, 5月号(1996).

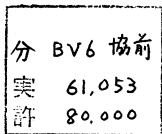
尾関、斎藤、J. Chem. Phys. 104, 2167(1996).

並木、斎藤、Chem. Phys. Letters (1996)、印刷中。

Tang、斎藤、J. Chem. Phys. 104, 5月号(1996).

小林、後藤、山本、斎藤、J. Chem. Phys. 104 (1996)、印刷中。

平尾、斎藤、尾関、J. Chem. Phys.(1996)、投稿中。



# Cu<sub>5</sub>Li のクラスター計算

## Calculation of Cu<sub>5</sub>Li Cluster

○野呂武司 (北大)

### 1. 研究目的・内容

最近の実験によると、銅表面 (011) 面への Li 原子吸着時の Li(1s) への Auger 過程において 49eV、46eV の 2 種類の Auger 電子が観測されている。これらは、銅の軌道に関連した Auger 過程であると考えられている。本研究では、Cu<sub>5</sub>Li というクラスターをこの系のモデルとして、理論的な検討を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

核配置は、第一層に 4 個の Cu 原子を正方形に置き、第二層は第一層の中心に一個 Cu 原子を配置した。吸着分子 Li は、第二層の Cu 原子と反対側 2.17Å に配置した。系の対称性は、C<sub>4v</sub> となるが、symmetry broken の状態を計算するため、C<sub>s</sub> を用いた。

基底関数としては、藤永の [43221/4211/41] を Li 原子と結合する Cu 原子に対して用い、他の 4 個の Cu 原子に対しては 4s-double の [43221/431/5] を用いた。Li 原子に対しては、[421/1] を用いた。軌道数は、a' に 71 個、a'' に 38 個である。

本研究で扱った状態は、中性系の基底状態、Li 原子の hole 状態、そして終状態である。まず、Cu<sub>5</sub>Li の基底状態は、

$$(1 - 31a'^2 - 15a''^2)(32 - 45a'^2 - 16 - 26a''^2)(46 - 47a'^2 - 27a''^2)$$

という電子配置を持つ。ここで、 $1 - 30a'$  と  $1 - 15a''$  が Cu の M 殻までの軌道に対応し、 $31a'$  は Li 原子の 1s 軌道で対応する分子軌道であり、これらの軌道は MCSCF および CI 計算では固定される。つづく  $32 - 45a'$  と  $16 - 26a''$  が Cu 原子の 3d 軌道に相当する。最外殻の  $46 - 47a'$  と  $27a''$  は、Cu 原子の 4s と Li 原子の 2s 軌道から構成される軌道である。Li 原子の hole 状態は、上記の  $31a'$  に hole のできた状態である。終状態としては、a' 軌道から 2 個の電子が抜けた <sup>3</sup>A' 対称性を持つ 1 重項と 3 重項状態。2 個の電子が a' と a'' から抜けた <sup>3</sup>A'' の 3 つの対称性に対して計算を行った。<sup>1</sup>A' は最低解だけを求めたが、他の対称性については下から 2 個の解を求めた。<sup>3</sup>A' では、最低解は MCSCF の軌道を使い、局在化した hole のできる 2 番目の解は SCF 軌道を用いた。これは、<sup>3</sup>A'' のように平均 MCSCF の軌道を使うと次元数が大きくなり解く事が不可能となったためである。

計算に使用したプログラムは、ALCHEMY2 である。

### 3. 研究成果

申請当時は、1995 年前期の結果をふまえて論文としてまとめる際に追加計算が必要となることを想定していた。しかしながら、実際論文を書いた段階でこれ以上の計



状態	hole	$^1A'$	$^3A''$	$^3A'$		
SCF	63.79	49.84		50.59	48.64	
MCSCF	63.87	49.93	49.93	49.61	48.64	-
CI	64.00	49.28	49.53	49.05	46.92	46.51
CI+Q	64.08	49.09	49.28	48.75	46.70	46.17

表 1: 相対エネルギー (eV)

算は必要がないものと判断したため、実際には計算機は使用しなかった。したがって、得られた成果としては前期に提出したものと同じであるが、まとめておく。

計算結果は、実験の2つのピークを良く再現している。46eVのピークは、 $^3A'$ 状態から生じ、そのうち2番目の解は1個の電子が局在化したd軌道からイオン化した状態である。他のすべての状態は、48eVあたりのエネルギーを持ち、Liの2s軌道とCuの4s軌道からのイオン化した状態である。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 山岸、野呂、三好 分子構造討論会、95年9月仙台
- 野呂、山岸、三好 Chem.Phys.Lett. 投稿予定

分	BV7	協前
実	41,361	
許	40,000	

CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, CS<sub>2</sub><sup>+</sup> の理論的研究

A theoretical study on CO<sub>2</sub><sup>+</sup> and CS<sub>2</sub><sup>+</sup>

○ 竹下幸一(東農大生物産業)

1. 研究目的 本研究は、CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>の基底状態とCO<sub>2</sub><sup>+</sup>, CS<sub>2</sub><sup>+</sup>の<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>, <sup>2</sup>Π<sub>u</sub>, <sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, <sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>の各状態について、ab-initio 計算により分子のポテンシャル面を求め、振動状態の計算を行い、基底状態からイオン化状態のフランク-コンドン因子と理論強度曲線の計算を行った。理論計算の結果とTurner等による光電子スペクトルとの比較検討により、スペクトルの解析の再検討を行う。
2. 計算方法 分子のポテンシャル面の計算には、MRSD-CI法を用いた。基底関数として、藤永等によるWell-tempered GTOに分極関数を付加したものをを用いた。分子構造は基底状態、イオン化状態ともD<sub>∞h</sub>を仮定した。従って、ポテンシャル面の計算と振動状態の計算は、1次元の全対称内部座標を用いて行った。
3. 研究成果 表1, 表2は、各々CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, CS<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub><sup>+</sup>について、最適化分子構造(単位: Å)、0-0遷移状態のイオン化エネルギー(0-0 IE, 単位: eV)、フランク-コンドン因子(FCF)の計算値及び実験値を比較したものである。表3は、全対称伸縮振の振動状態の低い状態のレベル間隔(cm<sup>-1</sup>)の計算値である。

表1 CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub><sup>+</sup>の分子構造と0-0遷移状態

状態	R <sub>C-O</sub> (Obs.) <sup>a</sup>	0-0 IE (Exp.) <sup>b</sup>	FCF
<sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1.151 (1.162)		
<sup>2</sup> Π <sub>g</sub>	1.168 (1.177)	13.06 (13.78)	0.90
<sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	1.165 (1.180)	17.54 (18.08)	0.94
<sup>2</sup> Π <sub>u</sub>	1.166 (1.228)	17.60 (17.32)	0.92
<sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1.141	18.75 (19.40)	0.97

表2 CS<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub><sup>+</sup>の分子構造と0-0遷移状態

状態	R <sub>C-S</sub> (Obs.)	0-0 IE (Exp.) <sup>b</sup>	FCF
<sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1.553 (1.554)		
<sup>2</sup> Π <sub>g</sub>	1.560 (1.564)	9.23 (10.06)	0.99
<sup>2</sup> Π <sub>u</sub>	1.583	11.99 (12.69)	0.73
<sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	1.563 (1.554)	14.14 (14.47)	0.97
<sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1.536	15.76 (16.19)	0.93

a: G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Part III, van Nostrand, New York, 1966.

b: D.W.Turner, A.D.Baker, C.Baker and C.R.Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley, London, 1970.

表3 全対称伸縮振の振動状態のレベル間隔 (cm<sup>-1</sup>) (低いレベルから順に)

状態	CO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Obs. <sup>a</sup>	CS <sub>2</sub> , CS <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Obs. <sup>a</sup>
<sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	2700, 2681, 2661, 2642, 2622	2349	1743, 1732, 1721, 1710, 1698	1533
<sup>2</sup> Π <sub>g</sub>	2516, 2504, 2492, 2479, 2465		1675, 1664, 1652, 1641, 1629	
<sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	2533, 2520, 2505, 2490, 2474		1640, 1627, 1614, 1600, 1587	
<sup>2</sup> Π <sub>u</sub>	2506, 2494, 2482, 2469, 2454		1869, 1674, 1456, 1303, 1291	
<sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	2777, 2760, 2744, 2728, 2713		1794, 1781, 1768, 1754, 1739	

図1 CO<sub>2</sub><sup>+</sup>の光電子スペクトルと理論強度曲線

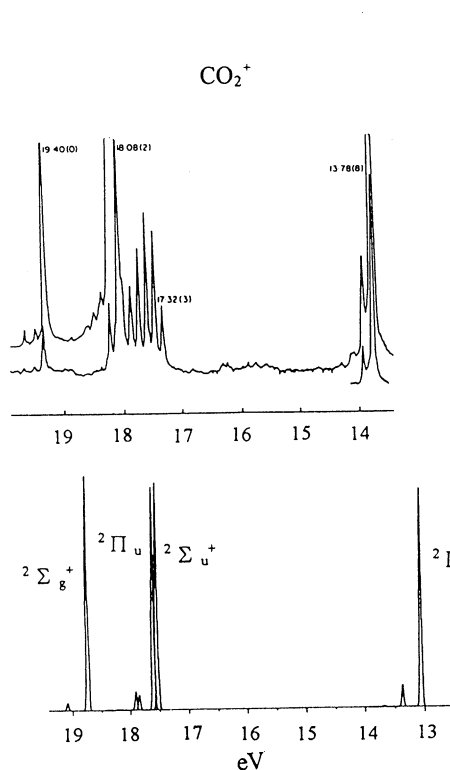


図2 CS<sub>2</sub><sup>+</sup>の光電子スペクトルと理論強度曲線

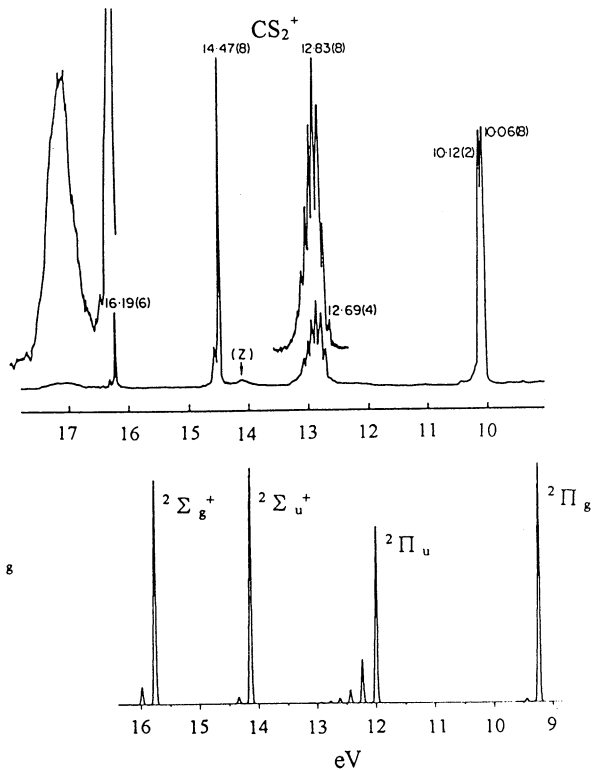


図1と図2は各々、CO<sub>2</sub><sup>+</sup>とCS<sub>2</sub><sup>+</sup>に関する光電子スペクトル（上図）と理論強度曲線（下図）である。CO<sub>2</sub><sup>+</sup>、CS<sub>2</sub><sup>+</sup>の光電子スペクトル<sup>b</sup>と理論強度曲線の振動構造を比較すると、第二バンドを除けば、良い一致が得られた。第二バンド以外のスペクトルは、0-0遷移が極めて強い強度を示す。これは、表1, 2の基底状態とイオン化状態の平衡分子構造の比較から、イオン化に伴う平衡分子構造の差が0.01 Å程度と小さいことに起因していると考えられる。

CO<sub>2</sub><sup>+</sup>の第二バンドは、Turner等によると、<sup>2</sup>Π<sub>u</sub>と帰属されている。しかし、本計算では、<sup>2</sup>Π<sub>u</sub>と<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>状態が極めて近い0-0イオン化エネルギーを与え、またいずれの理論強度曲線も第二バンドの振動構造を再現するにはいたらなかった。

CS<sub>2</sub><sup>+</sup>の第二バンドは、<sup>2</sup>Π<sub>u</sub>状態によるものと帰属される。スペクトルの振動構造を比較すると、理論計算では0-0遷移の強度が最大であるが、光電子スペクトルでは、0-0遷移のFCFは0.11と小さく、0-2遷移が0.25と最大である。

いずれの第二バンドの振動構造は、他のバンドに比べてブロードであり、理論強度曲線は光電子スペクトルを再現するにはいたっていない。第二バンドの起源として、<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>状態の第二イオン化状態の可能性もあり、計算の再検討が必要である。

#### 4. 発表予定 未定

分 BV7 協後  
 実 37,267  
 許 80,000

## COS<sup>+</sup> の理論的研究

A theoretical study on the ionic states, with analysis of vibrational levels of the photoelectron spectrum, of COS

○竹下幸一(東農大生物産業)

1. 研究目的 Turner 等により、振動構造を伴った COS 分子の光電子スペクトル (PES) が報告されている。PES では、19 eV 以下の領域に四つのバンドが観測されている。エネルギーの低いほうから  $1^2\Pi$ ,  $2^2\Pi$ ,  $1^2\Sigma^+$ ,  $2^2\Sigma^+$  の各状態に帰属され、振動構造の帰属も行われている

本研究は、COS の基底状態と  $^2\Pi$  と  $^2\Sigma^+$  の各第一、第二イオン化状態について、ab-initio 計算により分子のポテンシャル面を求め、振動状態の計算を行い、基底状態からイオン化状態のフランク-コンドン因子と理論強度曲線の計算を行った。理論計算の側面から、Turner 等による光電子スペクトルの解析との比較検討により、スペクトルの解析の再検討を行う。

2. 計算方法 分子のポテンシャル面の計算には、MRSD-CI 法を用いた。基底関数として、藤永等による Well-tempered GTO に分極関数を付加したものをを用いた。分子構造は基底状態、イオン化状態とも直線分子と仮定して、 $C_{2v}$  の対称性を用いて計算を行った。また、ポテンシャル面と振動状態の計算は、C-O, C-S の二個の全対称内部座標を用いて行った。なお本計算では、ポテンシャル面の計算のみに、分子科学研究所電子計算機センターの ALCHEMY II を用いた。

3. 研究成果 表 1 は、分子構造(単位: Å)、0-0 遷移状態のイオン化エネルギー (0-0 IE, 単位: eV)、フランク-コンドン因子 (FCF)、全対称伸縮振動数の計算値及び実験値を比較したものである。二個の全対称伸縮の振動モードに関して、 $\nu_1$  は C-S の、 $\nu_2$  は C-O の伸縮振動モードである。

表 1 分子構造と 0-0 遷移状態のイオン化エネルギー・フランク-コンドン因子、及び全対称伸縮振動数 (cm<sup>-1</sup>)

状態	R <sub>C-O</sub> (Δ R <sub>C-O</sub> )	R <sub>C-S</sub> (Δ R <sub>C-S</sub> )	0-0 IE (Exp.) <sup>b</sup>	FCF(Obs.) <sup>a</sup>	$\nu_1$ (Obs.) <sup>a</sup>	$\nu_2$ (Obs.) <sup>a</sup>
$1^2\Sigma^+$	1.147	1.575			798 (859)	2316 (2062)
$1^2\Pi$	1.120 (-0.027)	1.655 (+0.080)	10.68 (11.18)	0.23 (0.48)	623 (650)	2386 (2000)
$2^2\Pi$	1.258 (+0.111)	1.599 (+0.024)	14.94 (15.08)	0.07 (0.04)	894 (790)	1901 (2050)
$1^2\Sigma^+$	1.142 (-0.005)	1.579 (+0.004)	15.84 (16.04)	0.99 (0.95)	806 (—)	2303 (—)
$2^2\Sigma^+$	1.168 (+0.021)	1.519 (-0.056)	17.91 (17.96)	0.38 (0.48)	890 (970)	2756 (2170)

Obs.<sup>a</sup> R<sub>C-O</sub> = 1.160, R<sub>C-S</sub> = 1.560

a: G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Part III, van Nostrand, New York, 1966.

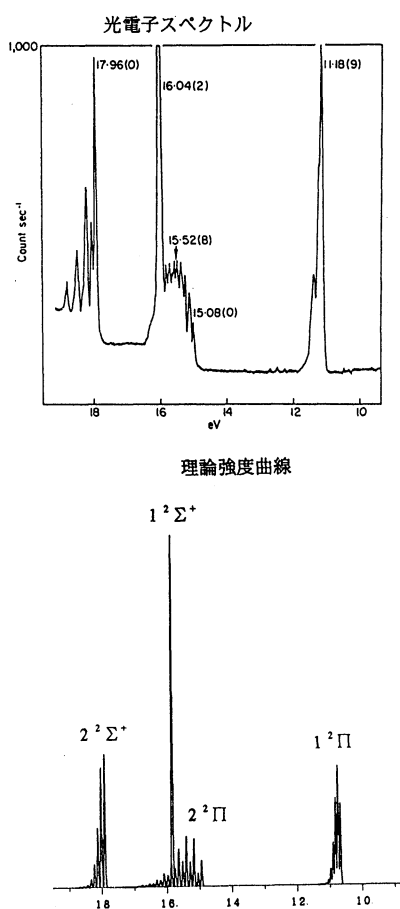
b: D.W.Turner, A.D.Baker, C.Baker and C.R.Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley, London, 1970.

図は、光電子スペクトル (上図) と理論強度曲線 (下図) である。表 2 は、理論強度曲線と光電子スペクトルの振動レベルの帰属である。

表2 理論強度曲線と光電子スペクトルの振動レベルの帰属 ( ) は Turner 等による PES の帰属

$1^2 \Pi$		$2^2 \Pi$		$1^2 \Sigma^+$		$2^2 \Sigma^+$	
Level	FCF	Level	FCF	Level	FCF	Level	FCF
0 0 (0 0)	0.23 (0.48)	0 0 (0 0)	0.07 (0.04)	0 0 (0 0)	0.99 (0.95)	0 0 (0 0)	0.38 (0.48)
1 0 (1 0)	0.34 (0.28)	1 0 (1 0)	0.04 (0.08)	1 0	0.01	1 0 (1 0)	0.34 (0.15)
2 0 (0 1)	0.25 (0.12)	2 0 (2 0)	0.00 (0.10)			2 0 (0 1)	0.17 (0.24)
3 0 (1 1)	0.12 (0.06)	0 1 (0 1)	0.14 (0.06)			3 0 (0 2)	0.06 (0.09)
		3 0 (3 0)	0.01 (0.07)			0 1 (0 3)	0.002 (0.02)
		1 1 (1 1)	0.07 (0.10)			4 0	0.02
		4 0 (4 0)	0.00 (0.06)				
		2 1 (2 1)	0.10 (0.10)				

図 COS<sup>+</sup>の光電子スペクトルと理論強度曲線



理論強度曲線と光電子スペクトルを比較すると、 $1^2 \Sigma^+$ 状態は良い一致が得られた。これは、基底状態とイオン化状態の平衡構造の差が極めて小さく、0-0 遷移の確率が1に近いことによると考えられる。その他の状態については、理論強度曲線の形状は、光電子スペクトルに似ているものの、振動構造における各レベルへの強度の一致は必ずしもよくない。また、Turner 等による帰属と本計算の結果を比較しても、表2に見られるように、不一致点がある。 $1^2 \Pi$ 状態に関して、本計算では、 $\nu_2$ への振動励起の強度が極めて小さい。これは、イオン化に伴うC-Oの平衡構造の変化が小さいことに起因している。 $2^2 \Pi$ に関して、Turner 等の帰属では $\nu_1$ への振動励起の強度が大きいのにたいして、本計算では $\nu_2$ への振動励起の強度も大きい。これは、C-Oの平衡構造の変化が大きいことに起因している。 $2^2 \Sigma^+$ に関して、本計算では $\nu_1$ への振動励起の強度が大きいのにたいして、Turner 等では $\nu_2$ への振動励起の強度が大きい。これは、C-Sの平衡構造の変化が大きいことに起因している。これらの不一致は、理論計算上における電子状態の近似方法に検討の余地があることを示唆している。

4. 発表予定 竹下、志田 分子構造総合討論会、96年10月福岡

分	BV8	協後
実	4,806	
許	140,000	

## トルエン置換体のメチル基内部回転に関する理論的研究

星間空間に於けるメチルアミン・メタノールの生成についての理論的研究

Theoretical Studies of the Internal Rotation of the Methyl Group in Substitutional toluenes,

Theoretical Studies of the Chemical Processes of Producing  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$  in the Interstellar Space

○園田陽子（慶應義塾大理工）

### A. トルエン置換体のメチル基内部回転に関する理論的研究

#### 1. 研究目的・内容

以前より量子化学計算を用いて研究しているトルエン置換体内のメチル基内部回転に関する研究の更なる進展を目的とした。つまり、対象とする分子の種類を増やす事でより一般的な、計算レベルを上げる事でより定量的な議論を可能とし、未だ残されている諸問題、即ちイオン化によってメチル基内部回転の障壁が増大し、メタ置換体ではその位相が逆になる事の原因究明を試みた。

#### 2. 研究方法・計算方法

種々の置換基を持つトルエン置換体についてメチル基内部回転のポテンシャル曲線を求める。更に最適化構造、電子密度も求め、これらとポテンシャル曲線の変化との相関について調べる。置換基を色々と換えてみる事で、置換基の持つ性質のメチル基回転に及ぼす影響が明らかになってくると考えられる。計算方法にはSCF、基底関数には6-31G、プログラムにはGAUSSIAN92を用いた。

#### 3. 研究成果

まず、フルオロトルエンについて、理論計算により得られた回転のポテンシャル曲線は、回転障壁の高さ・中性分子とカチオンの位相の関係といった2つの点で、実験で得られたものと非常に良い一致を示した。更に、実験では求める事の出来なかったメタ、パラでのメチル基の最安定配向も求める事が出来た。次に、本研究の目的である回転障壁の高さの変化の原因を探る為に、先ず各異性体での中性分子及びカチオンでの最安定構造を解析した。この結果、イオン化によって幾つかの構造パラメーターが変化することは確かめられたが、何れの変化も実験・理論計算の両者で得られた様なイオン化に伴う回転障壁の大きな変化の原因となり得る様なものではなかった。又、何れの異性体に於いても、イオン化によりメチル基-ベンゼン環の距離が0.02Å程短くなっていた事からメチル基-ベンゼン環の相互作用が強化された事は認められたが、やはりその変化はどの異性体でも同様で、かつ僅かなものであり、メチル基-ベンゼン環の相互作用の強化が回転障壁の大きな変化の原因であるとはとても考えられない、という知見を与えるものであった。

そこで他の要因について考える材料として、Mulliken Population Chargeの解析を行なった。これによると、メチル基のついているベンゼン環上の炭素原子の両隣の炭素原子のChargeの差は障壁の高さの変化と微妙に相関を持っている。これは、分子内の電荷が直接的に回転障壁の高さの変化に影響を及ぼすという事を示唆する訳ではないが、メチル基の炭素-炭素結合を軸とした場合の左右の電子的要素の差が回転障壁の高さに何らかの影響を与えるのではないかという結論を導くものである。

トルエン置換体のメチル基分子内内部回転に関する実験は他にも幾つかの分子について、

又中性分子の第一励起状態についても行なわれており、それらに関する理論計算を行ない、解析を進めている。

#### 4. 発表・出版実績または予定

園田、岩田 投稿準備中

### B. 星間空間に於けるメチルアミン・メタノールの生成についての理論的研究

#### 1. 研究目的・内容

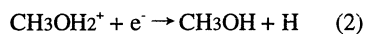
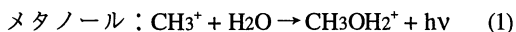
以前より量子化学的手法により研究していた星間分子の形成に関する研究を更に進める事を目的とした。即ち、計算のレベルアップにより、一層定量的な議論を可能にし、未解決の諸問題、つまり星間空間に於けるメチルアミン、メタノールの生成過程解明へのアプローチを試みた。

#### 2. 研究方法・計算方法

星間分子メタノールとメチルアミンの形成過程としては放射性会合と解離的再結合を経る2段階のものが一般的に支持されているが、これには曖昧な点もある。そこで、この生成過程を理論的に追う事でこれを吟味し、更に新たな生成過程を提案する。計算方法にはUHF、MP2、MP4、GVB、基底関数には6-31G\*、6-311G(d,p)、プログラムにはGAUSSIAN86とGAUSSIAN92を使用した。

#### 3. 研究成果

両分子の星間空間に於ける形成過程としては、何れも放射性会合反応(1)と解離的再結合反応(2)の2段階から成る以下の過程が有力であると言われていた。



そこで、これらの反応について理論的に研究を行なったところ、メタノールの反応については熱化学的観点からも、反応過程の検討からも、その妥当性が認められた。しかし、メチルアミンについては(1)'の放射性会合の起こる可能性が低い事がわかり、2段階から成る形成過程は否定される結果となった。そこでメチルアミン形成過程の別の可能性を検討する事となり、以前研究していたの炭化水素形成過程と同様に、(1)'がイオン-分子反応として進行する可能性について検討した。この結果、星間空間に於けるメチルアミン形成の過程としては、2つのイオン-分子反応(3)(4)と解離的再結合反応(3)'の、合わせて3段階から成る、以下に示す様な過程が妥当であるという結論に達した。



つまりメチルアミンの星間空間に於ける形成過程として以前より有力視されていた2段階のものよりも、新しく提唱する3段階の過程の方が妥当であると考えられる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

未定

## 巨大エルミート行列の固有値問題の新解法

(および実時間グリーン関数の新解法)

分	BV9 稿後
実	17,930
許	40,000

New Algorithms for Eigenvalue Problems of Huge Hermitian Matrices  
(and for calculation of the Real Time Green's Functions)

○飯高敏晃 (理研、フロンティア) [tiitaka@postman.riken.go.jp](mailto:tiitaka@postman.riken.go.jp)

### 1 研究目的・内容

巨大次元エルミート行列の固有値固有ベクトルおよび実時間グリーン関数 [1] の数値計算法は、物理学、量子化学などの多様な分野の重要な問題である。これらの計算に必要な計算機時間は、行列の大きさとともに急速に増大するので、再帰グリーン関数法 [2]、Lanczos 法 [3]、量子モンテカルロ = 最大エントロピー法 [4]、強制振動子法 (Forced Oscillator Method; FOM) [5] などの効率の良いアルゴリズムの研究がなされてきた。

本研究では、(1) 振動する粒子源を持つ非斉次時間依存シュレーディンガー方程式の数値解法に基づいて、巨大ハミルトニアン行列の実時間グリーン関数を計算する新しいアルゴリズム (粒子源法; Particle Source Method; PSM) を開発した。(2) 有限温度系の計算をする方法 [6] にこのアルゴリズムを応用した。(3) 斉次時間依存シュレーディンガー方程式の発散する数値解を利用した固有値固有ベクトル問題の数値解法を開発した。(1) および (2) の計算方法は、FOM の量子力学版であり、従来の再帰グリーン関数法、量子モンテカルロ法やランチョス法と相補的な役割を果たすものと位置付けられる。(3) の計算方法は、調和振動子系に対する古典運動方程式の指数関数的に発散する数値解を利用した最大 (最小) 固有値固有ベクトル問題の数値解法 [7] の量子力学版である。本研究では、最大 (最小) 固有値の他に指定した範囲にある固有値とその固有ベクトルを計算できるように拡張した。

本稿では、多数の振動数  $\omega$  に対するグリーン関数を一挙に計算する方法、具体的な数値計算例などについてはページ数の関係で割愛した。詳しくは文献 [9, 10] を参照していただきたい。

### 2 研究方法・計算法

近年、高性能計算機の発達とともに時間依存シュレーディンガー方程式の数値解法が重要になってきているが、ルンゲ・クッタ法で解こうとすると数値解が発散することが数値計算上の障害となっている。そこで、我々は時間依存シュレーディンガー方程式の安定な数値解法を研究してきた。その成果として条件付き安定な数値解法である Symmetric Multistep 法を提唱して、数値解の安定条件を詳細に明らかにしてきた [8]。

Symmetric Multistep 法の最も簡単な例である「蛙跳び法」では、ハミルトニアン行列の最大 (最小) 固有値と時間ステップ  $\Delta t$  との積の絶対値  $\alpha = |E_{max}\Delta t|$  が 1 より小さい場合は波動関数の時間発展を安定に計算できるので、本研究で実時間グリーン関数を求める際には「蛙跳び法」を安定条件  $\alpha < 1$  のもとで用いる。一方、無次元化した時間ステップ  $\alpha$  が 1 を越えると「蛙跳び法」の数値解は指数関数的に発散する。この発散解は、シュレーディンガー方程式を解く際には邪魔になるものであるが、本研究ではこの発散を積極的に活用して大規模エルミート行列の固有値固有ベクトル問題を効率的に解くことを試みる。



### 3 研究成果

#### 3.1 粒子源法による実時間グリーン関数の計算

時間的に振動する粒子源を持った時間依存シュレーディンガー方程式

$$i\frac{d}{dt}|\phi;t\rangle = H|\phi;t\rangle + |j\rangle e^{-i(\omega+i\eta)t}\theta(t) \quad (1)$$

を考えよう。ここで、状態ベクトル  $|\phi;t\rangle$  および任意の粒子源  $|j\rangle$  は  $N$  成分の複素ベクトルであり、ハミルトニアン  $H$  は  $N \times N$  エルミート行列である。 $\omega$  は粒子源の振動数の実数部であり、 $\eta$  は振動数の微小な正の虚数部で振動数の分解能を決定する。この微小な  $\eta$  のせいで、粒子源が時間とともに指数関数的に増大することに注意したい。この粒子源の断熱的スイッチオンは、従来の FOM[5] には無かったものであり、これによって初めてグリーン関数の計算が可能になった。

初期条件  $|\phi;t=0\rangle = 0$  のもとでの微分方程式 (1) の解は、次のようになる [1]。

$$|\phi;t\rangle = (-i) \int_0^t dt' e^{-iH(t-t')} |j\rangle e^{-i(\omega+i\eta)t'} = \frac{1}{\omega + i\eta - H} \left( e^{-i(\omega+i\eta)t} - e^{-iHt} \right) |j\rangle \quad (2)$$

$$\approx \frac{1}{\omega + i\eta - H} e^{-i(\omega+i\eta)t} |j\rangle = G(\omega + i\eta) e^{-i(\omega+i\eta)t} |j\rangle \quad (3)$$

ただし、 $t$  が十分大きくて  $e^{-\eta t} < \delta$  を満たすとして、式 (2) の第 2 項を無視した。 $\delta$  は、計算に要求される相対精度である。ここで、式 (3) に  $e^{i(\omega+i\eta)t}$  をかければ、ケット  $|j\rangle$  にグリーン関数を作用させた結果のケットが得られる。

$$|\phi;t\rangle e^{i(\omega+i\eta)t} = G(\omega + i\eta) |j\rangle \quad (4)$$

振動数の虚数部が負のグリーン関数が欲しい場合には、(1)-(4) で時間  $t$  を  $-t$  で  $\eta$  を  $-\eta$  で置き換えれば  $G(\omega - i\eta) |j\rangle$  が得られる。

粒子源法を用いれば、複数のグリーン関数と他の演算子  $A_i$  の積の行列要素

$$\langle i | A_n G(\omega_n \pm i\eta_n) \cdots A_2 G(\omega_2 \pm i\eta_2) A_1 G(\omega_1 \pm i\eta_1) A_0 | j \rangle \quad (5)$$

も簡単に求まる。式 (1) 中の  $|j\rangle$  は任意のケットなので、前回の計算結果 (4) を

$$|j_2\rangle e^{-i(\omega_2+i\eta_2)t}\theta(t) = A_1 G(\omega_1 + i\eta_1) |j\rangle e^{-i(\omega_2+i\eta_2)t}\theta(t) \quad (6)$$

のように粒子源として再利用して計算を繰り返せばよい。従来の Lanczos 法などでは、このようなグリーン関数の積の行列要素を求めることは困難であった。

時間依存シュレーディンガー方程式 (1) を実際に数値的に解くには、Symmetric Multistep 法 [8] の一種である「蛙跳び法」

$$|\phi;t + \Delta t\rangle = -2i\Delta t H |\phi;t\rangle + |\phi;t - \Delta t\rangle - 2i\Delta t |j\rangle e^{-i(\omega+i\eta)t}\theta(t) \quad (7)$$

を用いて時間微分を差分に置き換える。時間の刻み幅  $\Delta t$  は、最大 (最小) 固有値の絶対値  $E_{max}$  および無次元定数  $\alpha \approx 10^{-1}$  を用いて、 $\Delta t = \alpha/E_{max}$  のように決定される。具体的な計算プログラムについては、文献 [8] を参照していただきたい。

最後に、式 (7) で最も時間がかかる行列とベクトルの積の演算回数によって計算時間を見積もろう。積分時間  $t$  を時間幅  $\Delta t$  で割れば、つぎのように演算回数  $N_{prod}$  が得られる。

$$N_{prod} = \frac{tE_{max}}{\alpha} = \frac{-\log \delta E_{max}}{\alpha \eta} \quad (8)$$

### 3.2 モンテカルロ粒子源法による有限温度系の計算

粒子源法は、乱数を用いたトレースの計算法と組み合わせて、有限温度の物理量の計算 [6] に拡張できる。

まず、乱数を用いた巨大疎行列のトレースの計算方法 [5] を見てみよう。統計的平均を  $\langle\langle \cdot \rangle\rangle$  で表すとして、条件  $\langle\langle e^{-i\phi_{n'}} e^{i\phi_n} \rangle\rangle = \delta_{n'n}$  を満たす一組の確率変数  $\phi_n, (n=1, \dots, N)$  を用いて、与えられた基底  $\{|n\rangle\}$  でのランダム・ケット  $|\Phi\rangle = \sum_{n=1}^N |n\rangle e^{i\phi_n}$  を定義する。このランダム・ケットによる任意の演算子の期待値  $\langle\Phi|A|\Phi\rangle$  が、演算子のトレースを与える。

$$\langle\langle \langle\Phi|A|\Phi\rangle \rangle\rangle = \sum_n \langle n|A|n\rangle + \sum_{n \neq n'} \langle\langle e^{i(\phi_n - \phi_{n'})} \rangle\rangle \langle n'|A|n\rangle = \text{tr}[A] \quad (9)$$

式 (9) 中の第 2 項が乱数を用いて統計的平均をとるときの誤差を与える。たとえば状態密度

$$\rho(\omega) = \frac{-1}{\pi} \sum_n \text{Im} G_{nn}(\omega + i\eta) = \frac{-1}{\pi} \text{Im} (\text{tr}[G(\omega + i\eta)]) \quad (10)$$

が、この方法で計算できる。

つぎに、物理量  $A$  の有限温度  $T = 1/(k_B\beta)$  での期待値

$$\langle A \rangle_T = Z^{-1} \text{tr}[e^{-\beta H} A] = Z^{-1} \sum_n \langle n|e^{-\beta H} A|n\rangle \quad (11)$$

$$Z = \text{tr}[e^{-\beta H}] = \sum_n \langle n|e^{-\beta H}|n\rangle \quad (12)$$

は、上記のトレースの計算法を用いて次のように求まる。

$$\langle A \rangle_T \times Z = \text{tr}[e^{-\beta H} A] = \sum_\lambda e^{-\beta E_\lambda} \langle \lambda|A|\lambda\rangle = \sum_\lambda \int dE e^{-\beta E} \langle \lambda|\delta(H - E)A|\lambda\rangle \quad (13)$$

$$= \frac{-1}{\pi} \int dE e^{-\beta E} \text{Im} (\text{tr}[AG(E + i\eta)]). \quad (14)$$

分配関数  $Z$  は、上式でエルミート行列  $A$  を単位行列  $I$  で置き換えれば求まる。

### 3.3 指定した範囲にある固有値固有ベクトルの計算

時間依存斉次シュレーディンガー方程式に対する「蛙跳び法」

$$|\phi; t + \Delta t\rangle = -2i\Delta t H|\phi; t\rangle + |\phi; t - \Delta t\rangle \quad (15)$$

の発散条件は、 $\alpha = E\Delta t > 1$  である [8]。したがって、式 (15) にしたがって計算しながら  $\Delta t$  を少しずつ大きくしてゆくと、 $|E_{max}|\Delta t > 1$  となったときに最大（最小）固有値に対応する成分のみが発散するので、 $|\phi; t\rangle \rightarrow |E_{max}\rangle$  となって最大（最小）固有値、固有ベクトルが求まる。

また、式 (15) のエルミート行列  $H\Delta t$  の代わりにスペクトル変換を行った行列

$$F(\omega, \eta) = -\lambda^2(H - \omega I)^2 + ((\lambda\eta)^2 + 1)I; \quad \lambda^{-1} = \sqrt{2}|E_{max}| \quad (16)$$

を使えば、 $\omega$  を中心とした区間  $[\omega - \eta, \omega + \eta]$  内の固有値が求められる。この方法の弱点は、求める区間幅  $2\eta$  を小さくしてゆくと  $F$  の最大値と 1 との差が  $\eta^2$  に比例して小さくなり、発散が遅くなってしまふことである。これを防ぐには、 $F(\omega, \eta)$  の代わりに前項で解説したグリーン関数の虚数部

$$-2\eta \text{Im} G(\omega + i\eta) = \frac{2\eta^2}{(H - \omega I)^2 + \eta^2 I} \quad (17)$$

を用いれば、区間幅  $2\eta$  をいくら小さくしてもピークの高さは一定である。

#### 4 発表・出版実績または予定

光武、飯高、岡本： 日本物理学会第51回年会、1996年4月金沢

光武、飯高、岡本： 参考文献 [9]

飯高： 参考文献 [10]

#### 謝辞

共同研究者の光武亜代理氏、岡本祐幸教授に謝意を表します。

#### 参考文献

- [1] E.N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, (Springer-Verlag, New York, 1983) ISBN 0-387-12266-4.
- [2] P.A. Lee and D.S. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 882 (1981); D.J. Thouless and S. Kirkpatrick, *J. Phys.* **C14**, 235 (1981); A. MacKinnon, *Z. Phys.* **B59**, 385 (1985).
- [3] C. Lanczos, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **45**, 255 (1950); **49**, 33 (1952); For a review see, e.g., D.W. Bulet, R. Haydock, V. Heine, and M.J. Kelly, in *Solid State Physics* edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic, New York, 1980), Vol. 35; E. Dagotto, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 763 (1994).
- [4] R.N. Silver, J.E. Gubernatis, and D.S. Sivia, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 496 (1990); For a review see, e.g., *Quantum Monte Carlo Methods in Condensed Matter Physics*, edited by M. Suzuki, (World Scientific, Singapore, 1993) ISBN981-02-1659-9; W. Linden, *Phys. Rep.* **220**, 53 (1992); E.Y. Loh and J.E. Gubernatis, in *Electronic Phase Transitions*, edited by W. Hanke and Yu. V. Kopayev, (Elsevier, Amsterdam, 1992), p.177.
- [5] M.L. Williams, and H.J. Maris, *Phys. Rev.* **B31**, 4508 (1985); For a review see, e.g., T. Nakayama, in *Computational Physics as a New Frontier in Condensed Matter Research* edited by H. Takayama, M. Tsukada, H. Shiba, F. Yonezawa, M. Imada and Y. Okabe, (Physical Society of Japan, Tokyo, 1995) ISBN4-89027-004-3 and references therein; 中山恒義、北海道大学大型計算機センターニュース Vol. 20, No.4 96 (1988)。
- [6] K. Fukamachi, and H. Nishimori, *Phys. Rev.* **B49**, 651 (1994).
- [7] Y. Okamoto and H.J. Maris, *Comp. Phys. Comm.* **76**, 191 (1993); 岡本祐幸、物性研究 Vol.62 No.2 231 (1994)。
- [8] T. Iitaka, *Phys.Rev.E* **49** 4684 (1994); T. Iitaka, N. Carjan, D. Strottman, *Comp. Phys. Comm.* **90**, 251 (1995); T. Iitaka, *Nucl. Instr. & Methods B* **96**, 663 (1995); 飯高敏晃、パリティ物理学コース：「量子ダイナミクス入門」、(丸善、1994) ISBN4-621-03971-7。およびその参考文献。
- [9] A. Mitsutake, T. Iitaka, and Y. Okamoto, *Comp. Phys. Comm.* (in press).
- [10] T.Iitaka, RIKEN Super-comp. Progress. (in press).

分 CA4 施  
実 4,273  
許 100,000

Changes and dynamics of protein conformation

○郷信広、北尾彰朗、小林伸生、石田恒、杉田有治、木下賢吾、砂田真志、松本淳、  
富本昌樹、馬谷雄介（京大理）

1. 研究目的・内容

基準振動解析法は蛋白質の立体構造の変化と運動を見るために、広く行なわれてきた方法のひとつである。この方法を用いて、核酸分子のひとつであり、機能性分子として知られている転写RNA (tRNA) 分子の立体構造の変化と運動を見ることが、本研究の目的である。

tRNA分子は、それぞれに特異的なアミノ酸と結合し、蛋白質合成工場というべきリボゾームへとアミノ酸を運ぶが、この結合の際に、アミノ酸に対しても、tRNAに対しても、特異性を持つアミノ酸活性化酵素が働く。この酵素が、tRNAを認識する際、tRNAと複合体を形成し、その複合体が構造変化を起こすといわれている。そこで、tRNAがどのような構造変化をするかを見ることは興味深いことである。

2. 研究方法・計算方法

基準振動解析法は、分子の立体構造エネルギー関数の極小点近傍における微小振動を時間的・空間的に異なる性質を持つ成分（基準振動モード）に分解して、その特徴を調べようとするものである。この方法では、立体構造の種々の揺らぎおよびそれから導かれる物理量の計算が明確にしかも容易に行なえる利点があり、その結果は蛋白質の動的構造に関する多くの実験データを良い精度で説明してきた。

分子内の原子の結合長および結合角を固定し、二面角のみを独立変数とする二面角座標系は、蛋白質のような多原子系では、計算効率が良いということもあって広く使用されてきた。ところで、核酸分子は、糖・リン酸および塩基の3つの構成要素から成るが、そのうち、糖は、リン酸とともに分子の骨格を形成すると同時に、塩基の接合点にもなっている。よって、核酸分子全体の構造変化の際、糖の構造変化も重要な役割を果たすことが予想されるわけであるが、二面角座標系を直接用いると、糖は剛体として扱われなければならない。そこで、糖の構造変化を記述する変数である擬回転変数

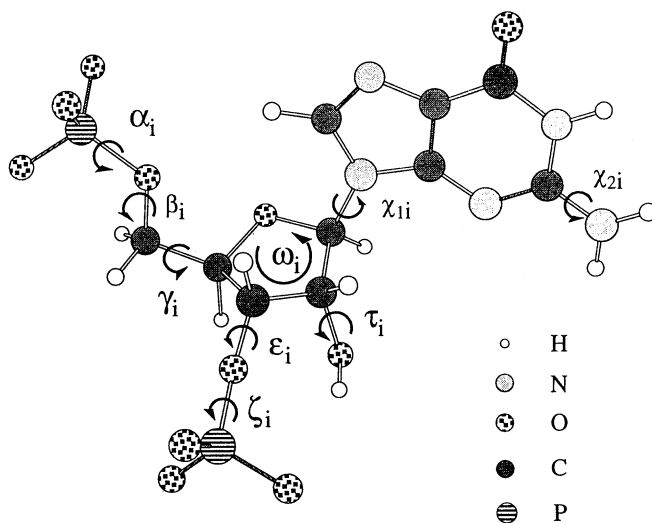


図1：独立変数の位置および名称を示す図  
i：核酸残基番号、 $\omega$ ：擬回転変数、その他：二面角

剛体として扱われなければならない。そこで、糖の構造変化を記述する変数である擬回転変数

が導入された。この変数は、あたかも二面角のひとつであるかのように扱うことができ、二面角系の高い計算効率を維持できる。図1に独立変数を示す。

この計算では、主に蛋白質の基準振動解析等に用いられてきたFEDER/2の改良版で、核酸用に擬回転変数が組み込まれた、FEDER/2Nを用いた。

### 3. 研究成果

#### (1) 擬回転変数の効果

解析の結果得られた基準振動モードの分布を図2aに示す。686個の独立変数に対応し、同数のモードが得られた。同じ極小点において、擬回転変数を固定して解析することにより得られたモード分布を図2bに示す。図3に示すように、この分子は76個のヌクレオチドより成り、同数の擬回転変数が存在する。ゆえに、この場合、610個の独立変数があり、この数のモードが得られた。図2の両者を比較すると、低振動の領域で違いが見られる。このことは、擬回転変数が低振動の領域で揺らぎが大きいことを示している。詳しく調べてみると、実際、これらの変数の低振動領域における揺らぎは大きかった。蛋白質の場合でもいえることではあるが、低振動モードでは、分子内の原子のほとんどが揺らいでおり、また原子の揺らぎも大きい。そのため、分子の動きは、大まかには、少数の低振動モードによって記述される。よって、擬回転変数は、分子全体の揺らぎを正しく記述するには重要であるといえる。

#### (2) 低振動モード

上で述べたように、分子の揺らぎは、少数の低振動モードにより、ほぼ記述される。特に、この分子の揺らぎの低振動モードからの寄与は大きく、非常に構造変化をしやすい方向があることを示している。ここでは、最低振動モードおよび第4番目に低いモードの結果を示す。

図4は、ある瞬間における原子の位置が、極小点構造すなわち平均構造の位置から、どの方向へ、どれだけ動いているかを示すベクトル、すなわち、揺らぎベクトルを示している。両者共に、分子の末端部において、ちょうつがい運動が見られるが、その向きが大まかにいえば反対向きである。すなわち、図に示されているように、アクセプターシステム領域が上向きに動くとき、アンチコドン領域は、最低振動モードでは、左向きなのに対して、第4番目のモードでは右向きである。

図5は、揺らいだ構造と、極小点構造を比較して、分子内のどこで構造変化を起こしたかを示す図である。共に、ちょうつがい運動をしている部分の周辺で構造変化が見られるが、Dループにおいて大きな違いが見られる。DループとTループのいくつかの塩基は、スタッキングおよび塩基対を形成することで両者をつなげている。それゆえ、最低振動モードにおけるDループの構造変化は、この両者の相対位置を変化させる力が作用しているためと思われる。

この分子の76個の塩基のうち71個はスタッキング相互作用に関与しており、この分子を安定させている大きな要因となっている。そして、スタッキングしていない塩基の周辺の二面角は大きく揺らぐことが確認された。それらスタッキングしていない塩基のうち、3個までもがこのDループにある。特に、その内の2つはジハイドロウラシルであって、これは、通常の塩基と異なり平面状でないため、本質的にスタッキングをしない。それゆえに、このジハイドロウラシルが存在するとその周囲は常に構造が不安定になることが予想され、最低振動モードにおいて、この部分の構造が大きく変化することとあわせて考えると、このモードの重要性を物語っているようで興味深い。

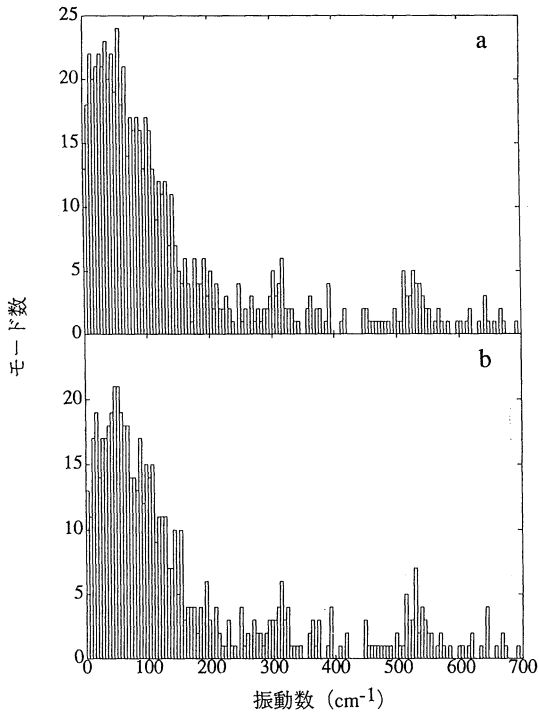
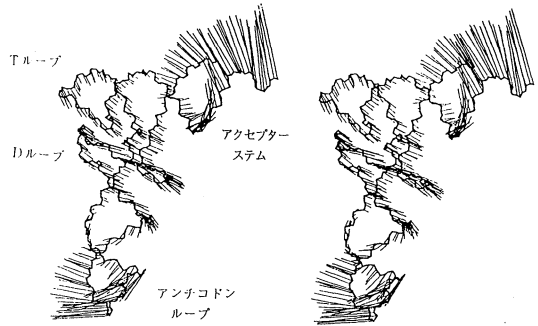
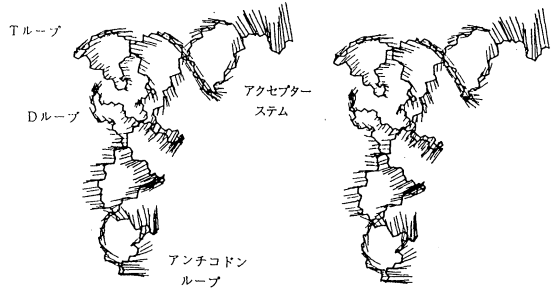


図2：振動数分布図。  
a：擬回転変数あり。b：擬回転変数なし。



a：最低振動モード



b：第4最低振動モード

図4：原子の揺らぎベクトルおよび分子の立体構造  
(見やすいように、ベクトルは10倍に拡大してある)

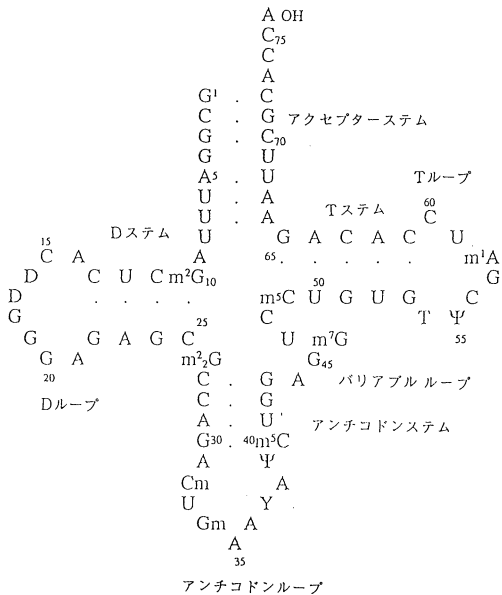


図3：分子の塩基配列および二次構造。ドット (.) は、ワトソン-クリック型の塩基対を表す。

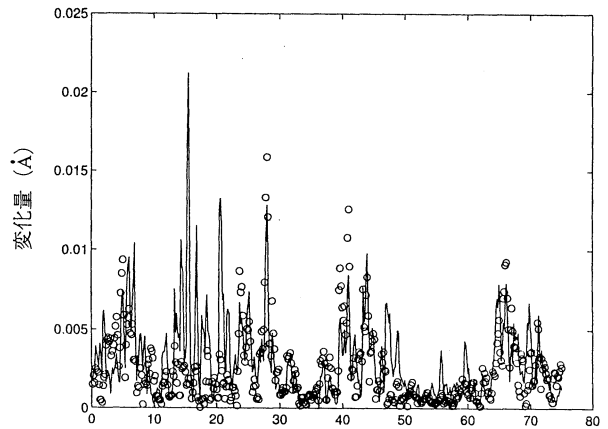


図5：局所的構造変化を示す図。実線：最低振動モード  
○：第4最低振動モード

4. 発表・出版実績または予定

Steven Hayward, Akio Kitao and Nobuhiro Go, Harmonicity and Anharmonicity in Protein Dynamics: A Normal Mode Analysis and Principal Component Analysis, *Proteins*, 232, 177-186 (1995)

K. Mizuguchi and N. Go, Seeking Significance in Three-Dimensional Protein Structure Comparison, *Current Opinion in Structural Biology*, 5, 377-382 (1995)

K. Mizuguchi and N. Go, Comparison of Spatial Arrangements of Secondary Structural Elements in Proteins, *Protein Engineering*, 8, 353-362 (1995)

Hiroshi Wako, Shigeru Endo, Kuniaki Nagayama and Nobuhiro Go, FEDER/2: Program for Static and Dynamic Conformational Energy Analysis of Macro-Molecules in Dihedral Angle Space, *Computer Physics Communication*, 91, 233-251 (1995)

Steven Hayward and Nobuhiro Go, Collective Variable Description of Native Protein Dynamics, *Annual Review of Physical Chemistry*, 46, 223-250 (1995)

Shinji Sunada, Patrice Koehl and Nobuhiro Go, Calculation of NMR Order Parameters in Proteins by Normal mode Analysis, *Journal of Chemical Physics*, 104, 4768-4775 (1996)

Masaki Tomimoto, Hiroshi Wako and Nobuhiro Go, Conformational Analysis of Nucleic Acid Molecules with Flexible Furanose Rings in Dihedral Angle Space, *J. Comp. Chem.*, in press

分	CA8 施
実	303,430
許	320,000

## 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、岩淵忠敏、松本明茂、重岡隆、前田克歳、田口学（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

臨界温度以上の高温領域の流体に気体がどの程度溶けるかを、分子シミュレーションにより調べる。きっかけになったのは、木島らによる水素と硫化水素の水への溶解度の測定である。

1)2)

温度が高い領域では、水の構造による特異性は少ないと見て、溶媒はLennard-Jones (LJ) モデルで表す。そこで溶質も今回は LJ モデルを仮定する。

### 2. 研究方法・計算方法

溶解度の計算には溶質分子Aの気相Gと溶液相Sにおける化学ポテンシャルを見積もる必要がある。溶媒に溶けたことによる、溶質気体分子の化学ポテンシャルの変化量  $\mu_A$  が分かれば、溶質の気相での密度  $\rho_{AG}$  と液相での密度  $\rho_{AS}$  の比は  $\mu_A$  で書ける。3)4)5)

$$\frac{\rho_{AS}}{\rho_{AG}} = \exp\left[-\frac{\mu_A}{kT}\right]$$

$\mu_A$  は Kirkwood のカップリングパラメータによる積分の方法で以下の様に計算できる。溶質溶媒相互作用  $\Psi_A$  にカップリングパラメータ  $\xi$  を掛けてそれをアンサンブル平均  $\langle \Psi_A \rangle_\xi$  をとるとき状態を発生させるのに使用する。すると  $\mu_A$  は下の式で表すことが出来る。4)5)

$$\mu_A = \int_0^1 \langle \Psi_A \rangle_\xi d\xi$$

平均はモンテカルロ法MCと、分子動力学法MDを用いた。プログラムは自作した。

実測値を比較するために、LJ液体の気液臨界温度と臨界密度（表1）から、溶媒と溶質のLJパラメータを決めた。溶質溶媒相互作用においては、組み合わせ則を用いた。また溶質溶媒相互作用を溶媒分子のLJパラメータで換算し、エネルギー比パラメータCとサイズ比パラメータD5)で表2のように表す。溶媒の状態も溶媒分子BのLJパラメータで換算して表す。

$$\frac{\epsilon_{AB}}{\epsilon_{BB}} = C, \left(\frac{\sigma_{AB}}{\sigma_{BB}}\right)^3 = D$$

### 3. 研究成果

周期境界条件下の立方体的基本セルの中に溶媒分子107個と溶質分子1個を含む系をMC及びMD法でシミュレートした。カップリングパラメータ  $\xi$  を 0.0 - 1.0 の間で27点とった。NVE MDでは上の式に従い、12万ステップで平均して化学ポテンシャルの差  $\mu_A$  を見積もった。

NVT-MC ではShing らの提唱する4)、純溶媒からの化学ポテンシャルの差を求める方法を使った。16万MCステップで平均した。

粒子数が全部で108と少ないために若干の誤差が生ずる。しかし、溶媒の大きな密度変化のもとでの溶解度の変化の様子は、実測値を再現する結果を得た。図1に計算で得られた  $\mu_A$  を溶媒の密度の関数として示した。溶媒の換算温度は1.5である。図2に  $H_2-H_2O$  の場合の溶解度をヘンリー定数の形で示した。木島らの結果と似た変化を示している。



MCとMDの結果は一致している。図3にはH<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>Oの場合の溶解度をヘンリー一定数の形で示した。MCとMDの結果は密度高くなると少し違いが見られる。この理由は粒子数が小さいためかと思われる。Table 1 The critical-point of LJ fluids

	臨界値
$T_c (\epsilon_{BB}/k)$	1.3396
$\rho_c (\sigma_{BB}^{-3})$	0.3108
$P_c (\epsilon_{BB}\sigma_{BB}^{-3})$	0.1405

The LJ parameters and the ratio parameters of H<sub>2</sub>

	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O			
	$\epsilon/k$ (K)	$\sigma$ (Å)	$C$	$D$
H <sub>2</sub> (solute)	24.78	3.227	0.226	1.068
H <sub>2</sub> S (solute)	278.6	3.706	0.759	1.331
H <sub>2</sub> O (solvent)	483.2	3.089	1.00	1.00

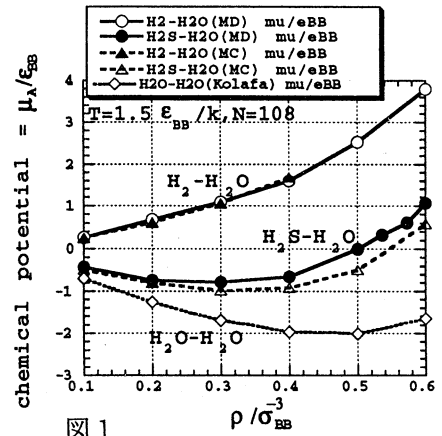


図1

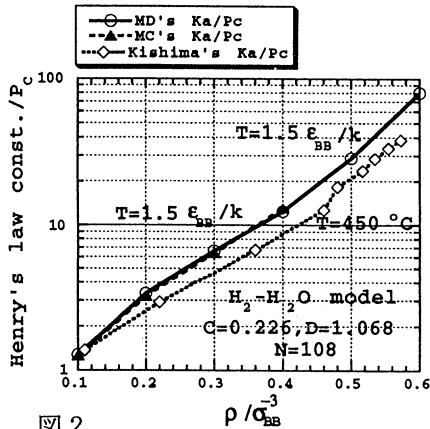


図2

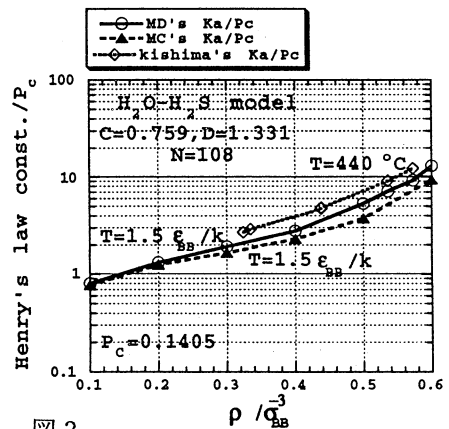


図3

- 1) N. Kishima and H. Sakai, Earth and Planetary Science Letters, 67, 79 (1984).
- 2) N. Kishima, Geochemica et Cosmochimica Acta 53, 2143 (1989).
- 3) W. C. Swope and H. C. Andersen, J. Phys. Chem, 88, 6548 (1984).
- 4) K. S. Shing and S. T. Chung, J. Phy. Chem. 91, 1674 (1987).
- 5) K.S. Shing, K.E. Gubbins and K. Licas, Mol. Phus, 65, 1235 (1988).
- 6) R. C. Reid, J. M. Prausnitz and B. E. Poling, "The prperties of Gases and Liquids", 4th edit. (McGraw-Hill, 1987).

#### 4. 発表・出版実績

- 泰阜, 松本, 片岡, Proceedings of the ASME-JSME Thermal Engineering Joint Conference, p460-464 (1995), p465-470 (1995);  
 松本, 泰阜, 片岡, Thermal Science & Engineering, 3, p27-31 (1995);  
 岡崎, 松本, 岡田, 前田, 片岡, J. Chem. Phys. 103, 8594 (1995);  
 泰阜, 松本, 片岡, J. Mol. Liquids 65/66, 329 (1995);  
 松本, 泰阜, 片岡, Fluid Phase Equilibria, 104, 431-439 (1995);  
 尾崎, Physica, B213&214 628 (1995);

分	CBI	施
実	13,409	
許	24,000	

○ 田仲 二郎 ・ 田仲 智津子 (神奈川大理)

## 目的

ポリアセチレンは典型的な一次元伝導体で、その電気的性質が、ドーピングにより絶縁体から金属状態へ転移する機構が、もっとも大きな謎である。ドーピングにより配位したイオンが、ポリアセチレンの結晶構造と電子構造に、どういふ変化を生じさせているかを明らかにすることが目的である。

## 方法

ドーピングしたポリアセチレンの結晶構造が、詳しく研究されているものの一つに、カリウムなどのアルカリ金属をドーピングしたポリアセチレンがある。結晶中ではカリウムイオンのカラムとポリアセチレン鎖は c 軸方向に平行に並んでいる。X 線結晶解析と電気化学的研究により、ドーピングの程度により三種類の状態があることがわかっている。それらは、CH 1 個あたりの K 原子の個数を比率 R % で表すと次の通りである。

- (1) 低ドーピングの状態 (R < 6.25%)
- (2) 中ドーピングの状態 (6.25% < R < 12.5%)
- (3) 高ドーピングの状態 (12.5% < R < 16%)

これらの三種類の状態に対応するポリアセチレン鎖の構造を明らかにするため、モデル化合物として  $KC_{19}H_{21}$ ,  $K_5C_{19}H_{21}$ ,  $K_4C_{13}H_{15}$ ,  $K_4C_{13}H_{15} + 2KC_3H_5$ ,  $K_6C_{19}H_{21}$  を選んで、ab initio MO 計算を行った。用いた基底関数は、K については、LANL2DZ、C、H については、D95V\*である。プログラムは、Gaussian 94 を用いた。

## 結果

- (1) 低ドーピングの状態 (R < 6.25%)

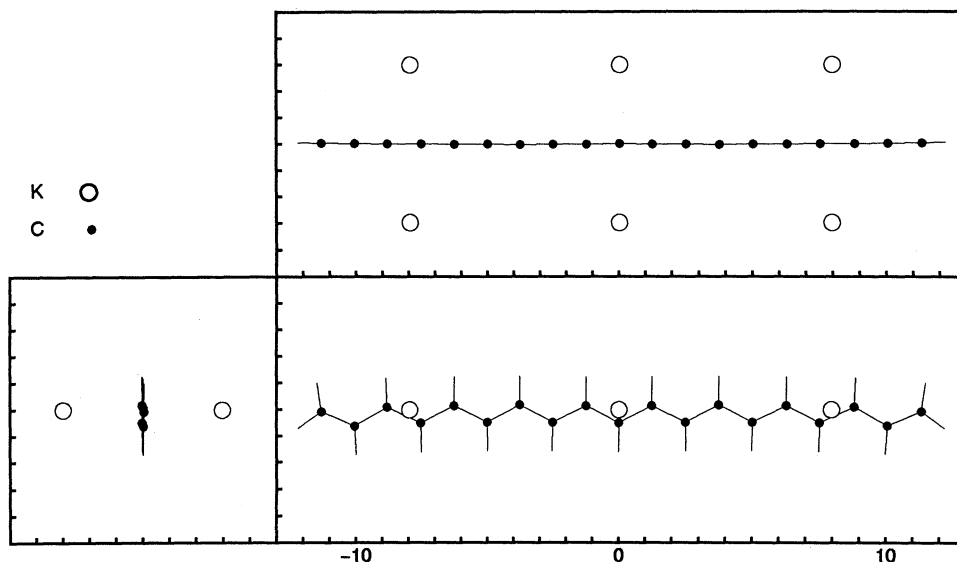
この状態では、4本のポリアセチレン鎖に対して 1本のカリウムイオンのカラムが、結晶を構成していると報告されている<sup>1)</sup>。この状態では絶縁体である。カリウムのカラムが N 個のカリウムイオンから成っているとすると、1本のポリアセチレン鎖上には N/4 の負電荷が入る。c 軸上のカリウムイオンの間隔は 4.96 Å と報告されているので、ポリアセチレン上の負電荷の間隔は 19.76 Å となる。この状態のモデル化合物として、 $C_s$  の対称を持つと仮定して、 $K^{1+}(C_{19}H_{21})^{1-}$  (singlet) の最適化構造を求めた。 $K^{1+}$  とポリアセチレンの中心の C 原子との距離は 2.987 Å で、ポリアセチレン鎖が湾曲している。この構造をポリアセチレン鎖の荷電 soliton 構造と呼ぶ。

さらに K イオン 5 個を 4.96 Å 間隔で直線上に並べた  $(K^{1+})_5(C_{19}H_{21})^{1-}$  について、 $K^{1+}$  の位置を固定して、 $(C_{19}H_{21})^{1-}$  の最適化構造を求めた。この結果ポリアセチレン鎖の湾曲が少なくなった。このことから長いポリアセチレン鎖が K イオンのカラムに沿って並ぶときには、まっすぐに並んでいると考えられる。c 軸方向の炭素炭素結合距離 C - C 間隔の平均値は 1.239 Å で、X 線解析からの報告によく一致している<sup>2)</sup>。

- (2) 中ドーピングの状態 (6.25% < R < 12.5%)

ドーピングがさらに進むと、カリウムのカラムの数が増えて 2本のポリアセチレン鎖に 1本のカ

(図1) 高ドーピングの状態 (12.5% <math>R < 16\%</math>) のモデル  $(K^{1+})_6(C_{19}H_{21})^{3-}$  (charge=3, singlet).



リウムのカラムが並んだ結晶構造ができてくる。上記の荷電 soliton 構造の計算結果を用いて、c 軸方向の C-C 間隔の平均値を求めると 1.242 Å となり X 線解析からの報告<sup>2)</sup> によく一致している。

### (3) 高ドーピングの状態 (12.5% <math>R < 16\%</math>)

この状態では高い伝導性を示す。結晶は正方晶系で、 $K^{1+}$  の間隔は ab 面内で 5.96 Å, c 軸方向で 3.98 Å<sup>3)</sup> である。この状態での構造は、電気伝導性を示すことを考慮してポリアセチレン鎖上に不對電子のあるモデル  $(K^{1+})_4(C_{13}H_{15})^{2-}$  (doublet) をについて 4 個の  $K^{1+}$  の位置を固定して計算した。c 軸方向の C-C 結合間隔の平均は 1.257 Å で、X 線による結果 1.252 Å とよく一致した。このモデルを拡張して 2 個の不對電子のある系  $(K^{1+})_6(C_{19}H_{21})^{3-}$  (singlet) を UHF 法で計算した (図1)。その結果、それぞれのユニットに不對電子のある構造のモデルを得ることができた。 $K^{1+}$  の配位している -CH-CH-CH-部分には負の電荷がはいって閉殻構造を形成している。次の  $(-CH-CH-CH-)^{1-}$  の中心までの間隔は 7.53 Å である。この  $(-CH-CH-CH-)^{1-}$  と  $(-CH-CH-CH-)^{1-}$  の間には 3 個の -CH- から成る -CH-CH-CH-鎖がはさまれ、この場所に不對電子を生じる。

これらのモデル構造の計算により、各ドーピング段階における、C-C 結合距離の変化を示すことができた。これらの構造変化に対応した、電子構造の変化が説明される。

さらに隣のポリアセチレン鎖に配位するカリウムイオンを加えたモデル  $(K^{1+})_4(C_{13}H_{15})^{2-} + 2KC_3H_5$  (doublet) について  $(C_{13}H_{15})^{2-}$  の最適化構造を、 $K^{1+}$  と  $KC_3H_5$  の位置を固定して計算した。

- 1) N.S.Murthy, L.W.Shacklette and R.H.Baughman, Phys. Rev. **B41**, 3708(1990).
- 2) F.Saldi, M.Lelaurain and D.Billaud, Sol. State Comm., **76**, 595(1990).
- 3) F.Saldi, M.Lelaurain and D.Billaud, Synth. Metals, **41-43**, 63(1991).

### 発表・出版実績

- (1) T.Miyamae, K.Kamiya, S.Hasegawa, K.Seki, C.Tanaka, and J.Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn., **68**, 1897(1995).
- (2) J.Tanaka, Invited Talk at American Physical Society, March Meeting(1996).

分 C84 施  
 実 32,021  
 前 35,200

ヘモグロビンの構造と機能の研究

Study of Structure-Function Relationship of Hemoglobin

○妹尾康喜（東海大開発技術研）、森本英樹（阪大基礎工）、朴三用（理化学研）

1. 研究目的・内容

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型の構造が存在し、アロステリックモデルでは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。本研究では、4量体としてのヘモグロビン ( $\alpha 1 \alpha 2 \beta 1 \beta 2$ ) 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き、T型およびR型の構造に酸素が吸着する際の構造変化とエネルギー変化のシミュレーションを行って、協同的酸素吸着の分子機構を解明する。

2. 研究方法・計算方法

[X線構造からのエネルギー極小化] 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線構造から $O_2$ 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。立体構造エネルギー関数とその1次および2次微分係数の計算にはECEPPに基づいて新しく開発したプログラムを用いる。分子の2回対称性に従い立体構造を対称変数 $\{a_i\}$ と反対称変数 $\{b_i\}$ で表すがまずは対称性を仮定する ( $b_i=0$ )。

[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、対称性を保つように $\alpha$ 鎖或いは $\beta$ 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型との間で比較する。

3. 研究成果

エネルギー極小化の制御を変えながら前年度までに1つのT型および3つのR型のエネルギー極小構造 ( $T_m, R_m^1, R_m^2, R_m^3$ ) を得たが、今年度はR型の構造と性質の多様性を確かめる目的でさらに1つの構造 ( $R_m^4$ ) を求めた上で、計算結果の総合的分析を始めた。T型および4つのR型の構造はいずれもX線構造の4次構造を良く保持している。5つのエネルギー極小構造の全エネルギー(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によるエネルギー変化 $\delta E$ (kcal/mol)を表に示す。( )内は $\alpha$ 鎖のみおよび $\beta$ 鎖のみの動き)。酸素が吸着するサブユニットを添字 $^L$ で示す。

[表]	(energy)	(rms difference)	$\alpha^L \alpha^L \beta \beta$	$\alpha \alpha \beta^L \beta^L$	$\alpha^L \alpha^L \beta^L \beta^L$
$T_m$	-5517.091	1.152 (0.787, 1.254)	5.665	6.098	11.760
$R_m^1$	-5386.622	1.473 (0.950, 1.376)	4.890	-1.454	3.367
$R_m^2$	-5383.962	1.506 (1.005, 1.394)	6.032	-2.457	3.699
$R_m^3$	-5362.193	1.550 (1.032, 1.391)	1.923	0.730	2.460
$R_m^4$	-5384.354	1.635 (0.987, 1.367)	1.261	-1.859	-0.882

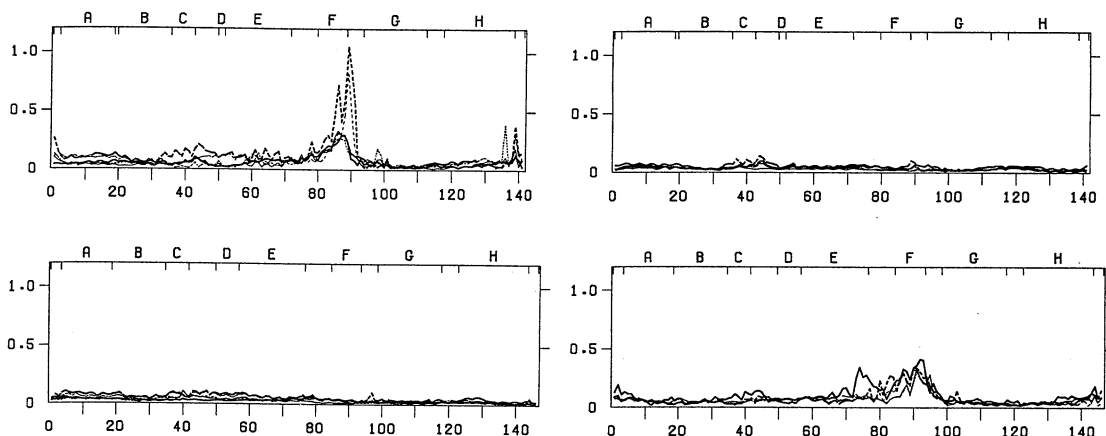
$R_m^1$ と $R_m^2$ および $R_m^3$ と $R_m^4$ の構造は類似しているがこれら2組のR型、( $R_m^1, R_m^2$ )と( $R_m^3, R_m^4$ )の構造の違いは比較的大きい。これに対応する様に、( $R_m^1, R_m^2$ )の $\alpha$ 鎖に対する酸素吸着のエネルギー $\delta E$ は $T_m$ の場合とほぼ同じでアロステリックモデルに合わないが、( $R_m^3, R_m^4$ )では $\alpha$ 鎖 $\beta$ 鎖共に $\delta E$ が $T_m$ の場合より低くアロステリックモデルに一致する。以上の結果は単純化した酸素吸着のモデルではあるが、エネルギー計算によるヘモグロビンの機能の研究が可能であることを示唆する。

$\alpha$ 鎖に酸素が吸着するとき、 $R_m^3$ と $R_m^4$ ではLeu86 $\alpha$ (F7), His89 $\alpha$ (FG1)の動きが異常に大きい $\beta$ 鎖への酸素吸着ではいずれの構造でも最大変位が近位His92 $\beta$ の前後の約0.4Åで加えた摂動より小さい意味

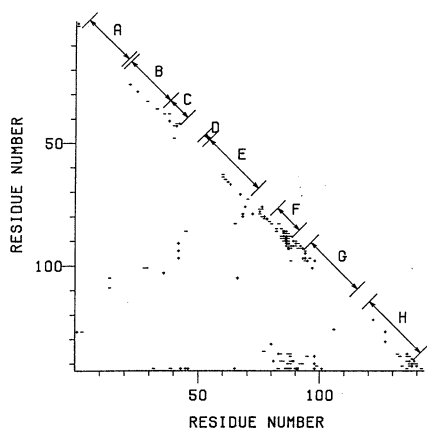
で正常である。ただし  $T_m$  では E ヘリックスの C 端側に同程度の変位が見られる (図 1)。酸素吸着の構造変化はほぼ吸着するサブユニットの内部、それもヘムの近くに限定されていることが分かる。

酸素吸着によるエネルギー変化  $\delta E$  の T と R の差  $\Delta \delta E (= \delta E(R) - \delta E(T))$  の約 80% は原子間相互作用 (静電エネルギー、非結合エネルギー) からの寄与で、他は捻れのエネルギーおよびヘムと近位 His の配位結合のエネルギー変化である。原子間相互作用エネルギーの寄与を残基対毎の寄与にまとめた結果の一例を図 2 に示す。  $\Delta \delta E$  は特定の残基対に帰属させるのは不可能で多くの残基対からの寄与の相殺の結果である。酸素吸着による構造変化とエネルギー変化が 4 次構造によってどの様に規定されるのか、今までに得た結果が天然のヘモグロビンの特性を表すものか否か等、今後さらに検討を続ける。

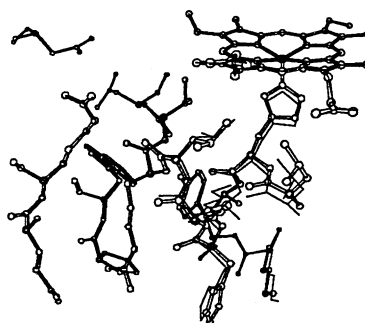
[図 1]  $\alpha^L\alpha^L\beta\beta$  (左) と  $\alpha\alpha\beta^L\beta^L$  (右) の構造変化。(上)  $\alpha$  鎖、(下)  $\beta$  鎖。縦軸 A。  
太線:  $T_m$ , 細線:  $R_m^1$ , 太破線:  $R_m^4$ , 細破線 (長):  $R_m^3$ , 細破線 (短):  $R_m^2$



[図 2]  $\alpha^L\alpha^L\beta\beta$  の  $\Delta \delta E (R_m^4 - T_m)$ 、 $\alpha$  鎖内  
(\* )  $1 < \Delta$ , (+)  $0.1 < \Delta < 1$ , (=)  $\Delta < -1$ , (-)  $-1 < \Delta < -0.1$



[図 3] ヘムの重ね合わせで見える  $R_m^4$  の構造変化  
ball-stick:  $\alpha^L\alpha^L\beta\beta$ , wire:  $\alpha\alpha\beta\beta$   
 $\alpha$  鎖の残基 86-93, 139, 140  
 $\beta$  鎖の残基 36, 37, 39, 40



#### 4. 発表・出版実績または予定

妹尾 日本生物物理学会第 33 回年会、1995年 札幌

柴山、今井、森本、Biochemistry 34,4773(1995)

柴山、M.Ikeda-Saito、堀、板緑、森本、西郷、FEBS Letters 372,126(1995)

Sam-Yong Park、中川、森本、J. Mol. Biol. 印刷中

分 CCφ 施  
 実 62,583  
 計 68,000

分子軌道法による化学相互作用系の理論計算

MO Theoretical Studies of Chemically Interacting Systems

○藤本 博、笛野博之、澤田義人、大本清之、坂井 裕、鈴木智裕、大石泰生、近井龍一（京大工）

## 1. 研究目的

本研究は、分子間相互作用や化学反応の特徴、選択性を制御する因子を直感的かつ定量的に把握できるように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組み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かな見通しを与えている。他方、分子軌道計算は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、射影反応性軌道の方法を導き、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によりエノキシシランとアルデヒド類との反応、C<sub>60</sub>のアリール化反応について検討した。

## 2. 研究方法

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

## 3. 研究成果

いま、ある反応の様式を特徴づける軌道を参照軌道  $\delta_r$  に選び、被占軌道空間あるいは空軌道空間に射影し、その射影軌道のポテンシャルをそれぞれ電子供与能  $\lambda_{oc}(\delta_r)$ 、電子受容能  $\lambda_{noc}(\delta_r)$  と定義する。

$$\lambda_{oc}(\delta_r) = \sum_i d_{i,r} \varepsilon_i / \sum_i d_{i,r}^2 ; \lambda_{noc}(\delta_r) = \sum_j d_{j,r} \varepsilon_j / \sum_j d_{j,r}^2$$

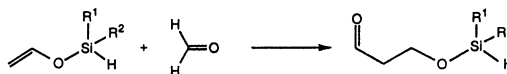
さらに、参照軌道自身のポテンシャル  $\lambda(\delta_r)$ 、局所的化学ハード性  $\eta(\delta_r)$  が表され、射影軌道と参照軌道のエネルギー差から局所的塩基ハード性、酸ハード性が定義される。

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

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

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

5 配位遷移状態を経由すると考えられる有機ケイ素化合物の反応の一つとしてエノキシシランとアルデヒド類の反応がある。4 員環を含んだエノキシシラシクロブタンは、それを含まないエノキシジメチルシランよりも反応性が高いことが報告されている。この反応性の違いを理解するために、モデルとして図 1 の反応の化合物の構造を RHF/6-31G\*\* により求めた。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 2 に示した。なお、図中で ( ) 内に示す数字は、参考のために -HSiMe<sub>2</sub> の C-Si-C 結合角を固定した仮想モデルである。C-Si-C 結合角が小さくなりケイ素原子の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、昨年度に報告したアリルシランとアルデヒド類



a - d

- a : R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-
- b : R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>
- c : R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H
- d : R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = H

図 1

の反応の場合と同様の結果を得た。

$C_{60}$ は  $AlCl_3$  などのルイス酸の存在下でベンゼンと反応して、ベンゼンが12個付加した生成物を与えることが知られており、Olahらによれば、まず  $C_{60}$ がプロトン化して  $C_{60}H^+$ が生成し、これにベンゼンが付加して進行するとされている。そこで、 $C_{60}H^+$ の安定構造を STO-3G 基底により求め、(図3) ベンゼン付加の位置選択性を調べた。反応熱、活性化エネルギーから、1,2-付加が最も起こりやすく、次が1,4-付加であることがわかった。相互作用軌道対による解析により、相互作用する軌道はおもに結合を形成する炭素の p 軌道であり、軌道相互作用が類似しているフリーデル-クラフツ反応とともに、反応熱と電子受容能  $\lambda_{unoc}$  とを比較した。(図4) アルカリカチオンについては反応熱と電子受容能との間に直線関係が得られ、 $C_{60}$  についてもほぼこの直線上にあることが示された。

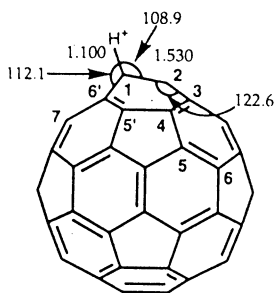


図3  
 $C_{60}H^+$ の構造

#### 4. 発表、出版実績

千竈、笹野、藤本	J. Phys. Chem., 99, 8541 (1995).
大石、Albright、藤本	Polyhedron, 14, 2603 (1995).
大本、澤田、藤本	J. Am. Chem. Soc., 118, 1750 (1995).
大石、坂本、藤本	Inorg. Chem., 35, 231 (1996).
藤本、坂田、福井	Int. J. Quantum Chem., 印刷中.
笹野、小島、藤本	分子構造総合討論会、 1995年 9月 仙台
矢野、立花、藤本	分子構造総合討論会、 1995年 9月 仙台
大本、立花、藤本	分子構造総合討論会、 1995年 9月 仙台
坂田、立花、藤本	分子構造総合討論会、 1995年 9月 仙台
坂田、藤本	第45回有機反応化学討論会、 1995年 10月 岡山
大本、澤田、藤本	第45回有機反応化学討論会、 1995年 10月 岡山

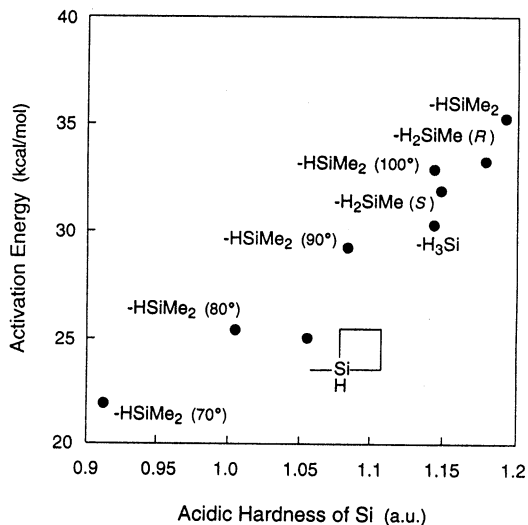


図2 ケイ素の酸ハード性と活性化エネルギー

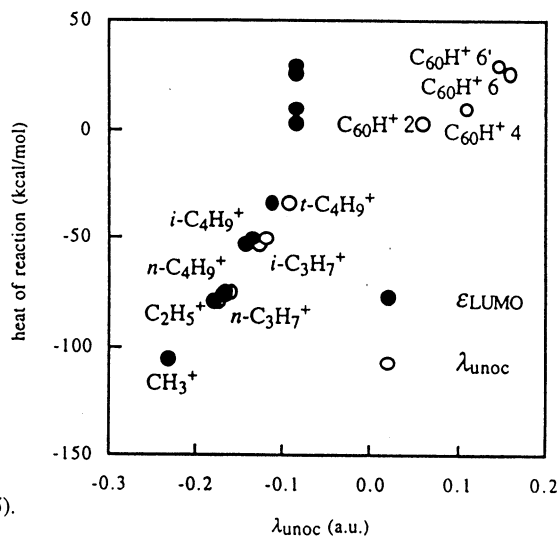


図4 電子受容能、LUMOの軌道エネルギーと反応熱

分 CC1 施  
実 176,545  
許 195,200

## 光化学反応機構に関する量子化学的研究

Quantum Theoretical Research on Photochemical Reaction Mechanism

(千葉大薬) ○津田 穰、笈川節子、畑 晶之、二木紀行、堀 栄治、  
横坂公映、大森紀人、中園義和、矢澤 緑

### 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、DFT法及び半経験的MO法(MNDO法、PM3法)を用い、分子研ライブラリプログラムGAUSSIAN 94、MOPAC 7.0及び自作のINDO/S法プログラムを使用した。

### 3. 研究成果

#### (1) カーボン及びシリコン原子による気相結晶成長[1, 2, 3]

C原子については前年度は(001)面Sbステップ成長メカニズムについて理論的研究を行ったが、今年度はSAステップ成長メカニズムについて理論的に研究を行った。SAステップが成長するためにはSAステップにまず、最小核であるダイマーが生成しなければならない。以前、ダイヤモンド(001)テラス面における核生成メカニズムについて研究を行い、最小核ダイマーの生成に伴う安定化エネルギーはSAステップよりもテラス面のほうがわずかに大きいことが解っている。ステップ成長が起こる場合はSAステップ成長の方がテラス上の島成長よりも起こりやすいから、このことはSAステップ成長を起こりやすくさせる何らかの機構が存在することを意味している。そのメカニズムについて研究を行った。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求めた。計算に使用したモデルはC<sub>43</sub>H<sub>40</sub>+C及びC<sub>49</sub>H<sub>44</sub>+2C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、アダトム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。

まず、SAステップにおける1個の炭素原子の移動について調べた。その経路について次の二通りを考えた。(1)上層テラスダイマー列上を移動している1個のアダトムが図1の(A)からSAステップを下り、下層(B)に到達する経路。(2)下層テラスダイマー列上を移動してSAステップ端(B)に到達した1個のアダトムがさらに左方向に移動してSAステップを駆け上り、上層の(A)にたどり着く経路。(1)の場合、三つのポテンシャルエネルギー障壁が存在するが、最大の障壁における活性化エネルギーは1個のカーボンアダトムの表面拡散に要する活性化エネルギーと同程度の値であった。すなわち、テラス上では、ダイマー列を横切るアダトム移動は起こり難いが、SAステップで下層に降りることはテラス上でダイマー列に沿って動く場合と同程度に容易に起こるのである。一方、(2)のSAステップを駆け上がる場合は、1個のカーボンアダトムの表面拡散に要するポテンシャルエネルギー障壁に比べ非常に大きなポテンシャルエネルギー障壁が存在することが解った。このことは、下層のダイマー列上をマイグレートするアダトムはSAステップで堰き止められ、ここに滞留することを示している。このことはテラス上の島成長を観察した場合、ダイマー核が独立して多数生成するよりもダイマー列が隣り合って成長するという実験事実とも一致している。

次にSAステップに滞留したアダトムによるSAステップ成長のメカニズムについて調べた。アダトムがSAステップ端で滞留する(アダトムがSAステップのポテンシャル障壁を駆け上がり、運動エネルギーを使い果たして逆方向に動くプロセスを意味する)時間は、アダトムがダイマー列上をマイグレートする際に、ダイマー列上の一点を通過するのに要する時間よりも長いからSAステップでは、テラス上よりもダイマー核生成の確率は大きくなる。SAステップで堰き止められたアダトムと同じ下層テラス上をダイマー列に沿ってマイグレートしてきた第二のアダトムが衝突すれば、テラス上におけるダイマー核の生成と全く同じメカニズムでSAステップ成長のためのダイマー核(図1の(C-D))が生成する。また、上層のSAステップに沿ったダイマー列上を移動しているアダトムはSAステップでダイマー列に沿うマイグレーションと同程度に容易に下層に降りることができる。以上のことからダイマー核を形成するメカニズムについて次の二つの場合を研究した。(1)図1の(B)にいるアダトムと同じ下層ダイマー列をマイグレートしている1個のアダトムが(E)にやってきて最小核ダイマー(C-D)を生成する場合。(2)(B)にいるアダトムに上層の(A)からもう1個のアダトムがSAステップを下り、AとBで最小核ダイマー(C-D)を形成する場合。



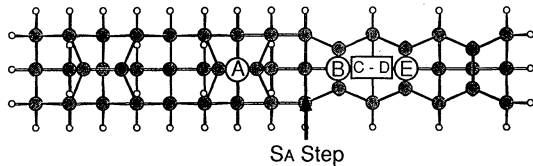


図1. ダイヤモンド(001)面SAステップ。

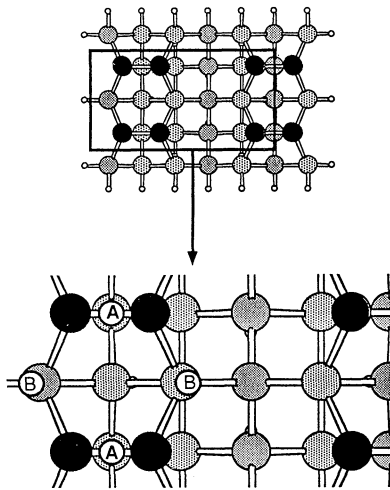


図2. シリコン(001)テラス面。

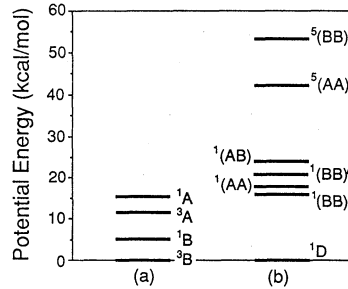


図3. Si原子の吸着構造のポテンシャルエネルギー。(a) adatom1個の場合。(b) adatom2個の場合。 $^1(AA)$ と $^5(AA)$ は2個のadatomをA点に固定して得た仮想構造。 $^1(AA)$ は自発的に $^1(D)$ を形成して安定化する。他の構造は安定構造。

いずれの場合も最小核ダイマー(C-D)が生成するまでに幾つかのポテンシャルエネルギー障壁を越えることが必要であるが、その最大の障壁の高さに相当する活性化エネルギーは、いずれの場合も1個のアダトムの表面拡散に要する活性化エネルギーと同程度の値であることが解った。このことから、通常のステップ成長過程においてSAステップ成長が島成長よりも大きい理由はSAステップの下層テラス上を移動するアダトムがSAステップで堰き止められるからであると結論できる。

Si原子についてはSi(001)面におけるSi原子の表面拡散機構及び核生成機構を明らかにした。我々は以前diamond(001)面のテラス上におけるC原子の拡散機構をab initio分子軌道計算により明らかにした(センターレポートNo. 15)。その中で、図2のAの位置にadatomが存在するとき最安定構造で、Bの位置に存在するとき二番目に安定な構造であることを報告した。この結論は、ダイヤモンド(001)面およびSi(001)面の気相成長過程で最表面のダイマー列とその上に新たに生成するダイマー列とは互いに直交するという実験結果をよく説明する。したがってC原子についての理論計算の結果は同族原子であるSi原子にも適用可能であると期待される。ところが、Brocksらの局所密度汎関数法を用いた計算(G. Brocks, et al., Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 1729)によるとSiの場合はBが最安定構造でダイヤモンドとは定性的に異なる結果となっている。Bが最安定構造であるならば隣接する二つのBの位置にやって来た2個のadatomが結合してダイマーを形成すると考えるのが自然である。そうすると、新たに生成するダイマー列はその下のダイマー列と平行方向に生成することになるが、Si(001)面のSTM像にはそのような構造は見いだされていない。この矛盾点を明らかにする研究を行った。計算には非経験的密度汎関数法を用い、基底関数系として6-31G\*を用いた。構造最適化はdiamondの場合と同様、Si<sub>15</sub>H<sub>16</sub>+Si、Si<sub>15</sub>H<sub>16</sub>+2Siについて行った。この場合、シリコンの表面構造を表すため、最上層ダイマーとadatom Si以外の下層原子は、全て結晶格子の位置に固定した。計算結果を図3に示す。図3(a)をみるとBが最安定構造でAはBよりも高いエネルギーを持つという結果になり、Brocksらの計算結果と定性的に一致していることが解る。Brocksらの計算では周期境界条件を採用しているが、我々の計算では結晶表面の一部を取り出し、本来Si原子が結合している結合を水素原子で終端したモデル分子系を採用している。本研究の結果から、計算モデルの違いは計算結果に影響がないと結論できる。AとBのsingle adatom構造に第二のadatomが近づいて生成した構造のポテンシャルエネルギーを図3(b)に示す。これより、下層のダイマー列と直交するダイマー構造(D)が、2個のadatomから形成さ

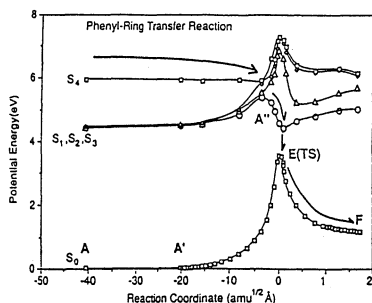


図4. 一重項状態におけるフェニル基転位反応についてのポテンシャルエネルギー変化。

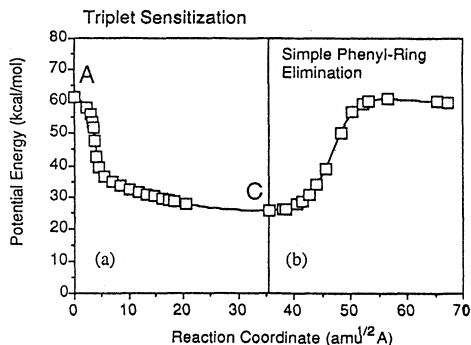


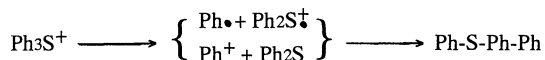
図5. 三重項状態におけるフェニル基単純脱離反応についてのポテンシャルエネルギー変化。

れる他の構造よりも非常に安定であることが解る。これが下層のダイマー列と直交するダイマーが生成する理由である。構造'Dが起点となってダイマー列が成長するため、Si(001)面の場合もdiamond(001)面と同様、最表面のダイマー列とその上に新たに生成するダイマー列とは互いに直交すると結論できる。

## (2) 化学増幅レジストの光分解機構[4, 5]

triphenylsulfonium 塩 ( $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{X}^-$  ( $\text{X}=\text{CF}_3\text{SO}_3, \text{SbF}_6, \text{etc.}$ )は光化学的プロトン生成剤として広く用いられているonium 塩の一種であるが、光分解によるプロトン生成機構は不明である。この光化学的プロトン生成機構について研究を行った。基底状態の計算には半経験的分子軌道法 (PM3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により決定した。遷移状態の構造からは固有反応座標計算 (IRC)を行い、最低エネルギー経路を求めた。励起状態のエネルギーは、PM3法により決定した構造につき、INDO/S法で配置間相互作用計算(CI)を行い、決定した。

まず、triphenylsulfonium のphenyl 基の一つが他のphenyl 基のo-位に転位する機構を、直接の光分解反応(一重項状態)について検討した。図4に一重項状態における反応についてのポテンシャルエネルギー変化を示す。第四励起状態  $S_4$  は分子全体に関する遷移で、ここから矢印で示すように転位反応が自発的に起こることが解った。この結果は、( $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{X}^-$ )に光照射を行うと2-(phenylthio)-biphenyl とプロトンとが主として生成するという実験事実を良く説明する。従来、2-(phenylthio)-biphenyl の生成には二段階機構

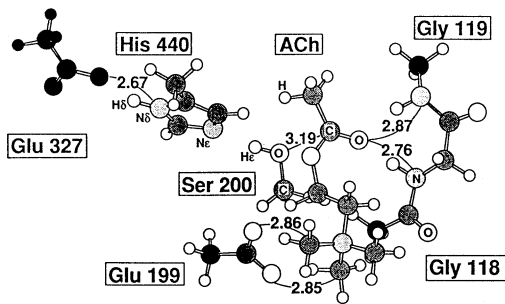


が提案されていた。しかし、この機構には一旦離れた $\text{Ph}\cdot$ あるいは $\text{Ph}^+$ が戻って来て再結合する確率は小さいから、 $\text{Ph-S-Ph-Ph}$ は主生成物ではあり得ないという難点があった。本研究で明らかにされた転位反応機構は、この難点をクリアしており、正しい機構であると考えられる。また、最低一重項状態においてm-, p-転位についても検討を行った結果、これらの転位反応も起こり得ることが解った。

次に、triphenylsulfonium 塩からphenyl 基が単純脱離する反応機構について研究を行った。この単純脱離反応機構について直接の光分解(一重項状態)及び三重項状態を経る分解反応について検討を行った。一重項状態の場合、光分解過程で単純脱離反応が起こるためには活性化エネルギーが必要であったが、最低三重項状態を経る場合には、図5に示すように、この反応が自発的に起こることが解った。この結果は、 $\text{Ph}_3^+\text{SbF}_6^-$ をアセトンに溶かし、照射光(300nm)の98%をアセトンが吸収する条件下で分解すると、プロトンと共に $\text{Ph}_2\text{S}$ のみが生成し、 $\text{Ph-S-Ph-Ph}$ は全く生成しないという実験事実を良く説明する。このことからphenyl 基の単純脱離は、直接の光分解においても三重項状態を経て起こるものと結論できる。さらに、この結果は $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{X}^-$ を用いる化学増幅レジストに対して三重項増感が有効であることを示している。

## (3) 酵素アセチルコリンエステラーゼ(AChE)の作用機構

AChEはコリン作動性シナプスの、シナプス間隙の膜に結合した状態で存在し、神経末端から放出された神経伝達物質アセチルコリン(ACh)を分解する酵素である。この酵素の作用機構についての詳細はほとんど知られていない。



Initial State A

図6. AChEの作用機構の計算に使用したモデル。

また反応中、活性部位においてproton-relayが起こっているか否かについては議論が分かれており、理論、実験共に明快な結論は出されていない。そこで、PM3法を用いて、AChEの活性部位におけるproton-relayの可能性とACh分解のメカニズムを明らかにする研究を行った。モデルは、X線結晶構造を基に、基質AChを水解する部位であるEsteratic siteに相当すると思われるCatalytic triad (Serine 200, Histidine 440, Glutamic acid 327)、AChの正に荷電した四級アンモニウム基と静電的に相互作用して、分解反応の間AChを活性部位内に留めておくAnionic siteに相当すると思われるGlutamic acid 199, Oxyanion holeに相当すると思われるGlycine 118, 119及びAChを考慮した(図6)。

反応全体のポテンシャルエネルギー変化を図7に示す。活性部位内にAChが入ってきて(A)、Ser200の酸素とAChのアセチル基のカルボニル炭素とが結合し、Catalytic triadはGlu<sup>-</sup>...His<sup>+</sup>...Ser-ACh<sup>-</sup>となる(D')。即ち、Ser200のOH基のHが単にHisに移動したGlu<sup>-</sup>...His<sup>+</sup>...Ser-ACh<sup>-</sup>の状態よりも、Hisのδ位のHがGluに移った状態の方が、そのポテンシャルエネルギーが安定であることがわかった。このとき、Ser-ACh<sup>-</sup>は四面体構造を作っている。従って、Ser-ACh四面体中間体となる過程のどこかの段階でHisのδ位のprotonがGluに移動(即ちproton-relay)したことが考えられる。AChが系に入ってSer-ACh四面体中間体を形成する迄を、proton-relayを含む反応メカニズムと、含まないメカニズムでその活性化エネルギーを比較した。その結果、proton-relayを含むメカニズムの方が少ないエネルギーで反応が進行することがわかった。又proton-relayは基質が系に入ってきてからまずHisのδ位のHがGluに移り次にSerの硫酸基のHがHisのε位のNに入るといふ順に起こることがわかった。その後、AChがSerのO<sup>-</sup>と結合してSer-ACh四面体中間体(D')となる。Ser-ACh四面体中間体は分解してCholineが生成するが、その硫酸基のHはHisのN<sub>ε</sub>-H由来のものである。HをCholineに引き渡して負に荷電したHisにGluからH<sub>δ</sub>が戻ってきて、四面体中間体でGlu<sup>-</sup>...His<sup>+</sup>...Ser-ACh<sup>-</sup>であった構造は、Glu<sup>-</sup>...His<sup>+</sup>...Ser-acyl<sup>+</sup>...Cholineの状態(F)となる。このH<sub>δ</sub>がN<sub>ε</sub>とGluの間を往復する反応は、Serのacyl化体が加水分解して酢酸が生成する過程でも起こる。結局、proton-relayは二回往復したことになる。ACh分解の一連の反応で最も活性化エネルギーを要するのは、Ser-ACh四面体中間体を形成する過程で、SerのOH基からprotonがHisのε位のNに移ってSer200のOH基がO<sup>-</sup>に変化する反応(B'→C')であった。またAChのCholine部分が系内にある時は、その正に荷電した四級アンモニウム基は反応中ずっとGlu199と相互作用したまま離れなかった。従って、Glu199はAnionic siteとしての役割を果たすことができると考えられる。

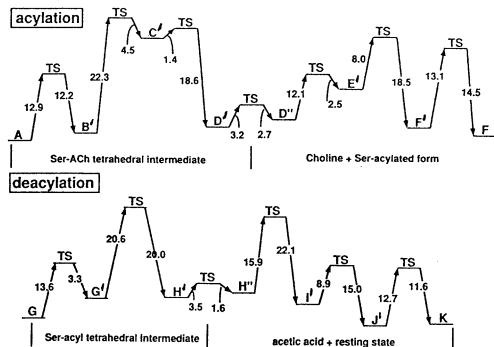


図7. AChEによるAChの分解反応におけるポテンシャルエネルギー変化。

#### 4. 研究発表

- [1] 津田、笈川、畑、他：13th International Vacuum Congress 9th International Conference on Solid Surfaces, Yokohama, September 1995
- [2] 津田、笈川、畑、他：The 3rd International Symposium on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces (ACSI-3), USA, October 1995
- [3] 津田、笈川、畑、他：応用物理学会春季年会、1996年3月朝霞
- [4] 津田、笈川、畑、大森、中園、他：J. Photopolym. Sci. & Technol., 8, 653 (1995)
- [5] 津田、笈川、畑、大森、中園、他：応用物理学会秋季年会、1995年8月金沢
- [6] 津田、笈川、畑、大森、中園、他：J. Photopolym. Sci. & Technol., 8, 611 (1995)
- [7] 津田、笈川、畑、大森、中園、他：分子構造総合討論会、1995年9月仙台

分 CC2 施  
実 511,415  
計 560,000

# 励起分子と触媒系の電子状態と化学反応

Electronic Structure and Chemical Reaction of  
Excited Molecules and Catalytic Systems

(京大工) ○中辻 博、波田 雅彦、中井 浩巳、胡 振明、N. U. Zhanpeisov、徐 昕、  
中嶋 隆人、吉本 正美、森田 裕史、安田 耕二、戸木田 裕一、長谷川 淳也、  
池田 啓二、今村 稯、田中 真司、藤田 太郎、金子 広明、豊田 和男、林 八尋、日高 真人

## 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) テトラザポルフィン・Mg-ポルフィンの励起状態に関する研究
- (1b) オキシヘム・カーボオキシヘムの励起状態に関する研究
- (1c) 密度行列の直接決定法に関する研究
- (1d) 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 (Si, Al 核)
- (1e) 縮退軌道間励起に対するFrozen Orbital Analysis (FZO)
- (1f) Car-Parrinello法によるSi(100)表面上におけるCO分子の化学吸着およびPd表面上におけるO<sub>2</sub>分子の化学吸着に関する研究
- (1g) 走査型トンネル顕微鏡の非経験的分子軌道モデルに関する研究
- (1h) ZnO表面上におけるギ酸の分解反応に関する研究

## 2. 研究方法・計算方法

- (2a,b) SAC/SAC-CI法 (SAC85プログラム) を用いた。
- (2c) 密度行列が従う密度方程式 (BBGKY階層方程式) を直接解く方法を開発し、分子に応用した。
- (2d) 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。
- (2e) SAC/SAC-CI法 (SAC85プログラム) を用いた計算を行い、Frozen Orbitalによる解析を行った。
- (2f) 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。
- (2g) Bardeenの摂動論に基づいて、非経験的分子軌道法による理論モデルに従って計算した。
- (2h) 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 (HONDO8プログラム)。

## 3. 研究成果

### (3a) テトラザポルフィン・Mg-ポルフィンの励起状態に関する研究：

Free Base Tetrazaporphin (C<sub>16</sub>N<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) (FBTAP) およびMg Porphin (MgC<sub>20</sub>N<sub>4</sub>H<sub>12</sub>) (MgP) の励起状態をSAC-CI法を用いて研究した。FBTAPはFree Base Porphin (C<sub>20</sub>N<sub>4</sub>H<sub>14</sub>) (FBP) のメソ位テトラアザ置換体であり、工業的に重要な色素化合物であるフタロシアニンは、そのテトラベンゾ置換体に相当する。FBTAPとフタロシアニンの電子スペクトルはともに可視領域のQ帯の吸収強度が非常に強いが、FBPではQ帯は非常に弱く、この差異がメソ位テトラアザ置換に起因するものであることが示唆される。そこで本研究では、FBTAPの励起スペクトルを帰属するとともに、N置換による骨格構造の変化が可視吸収強度に及ぼす影響について検討した。図1に電子スペクトルの実験と理論の比較を示す。両者は非常に良好な一致を示している。FBPではnext HOMOとHOMOおよびLUMOとnext LUMOがそれぞれほぼ縮退しているが、FBTAPにおいてはメソ位窒素に局在化したnext HOMOの安定化のために、HOMOとnext HOMOのエネルギー差が拡大する結果が得られた。Q帯はこれら4軌道間の励起によって記述されるが、FBPでは軌道の縮退によって遷移双極子能率が相殺しているのに対して、FBTAPの場合にはHOMOとnext HOMOの縮退が大きく崩れることにより大きな遷移双極子能率が生成することが明らかとなった。

Mgポルフィリン化合物は、二量体が光合成反応中心の電荷分離機構に中心的役割を果たしていることから、その電子構造は重要な研究課題である。本研究では、MgPの電子状態をFBPと比較し、励起スペクトルの帰属を明確に示した。図2にFBPとMgPの同じ性質を持つ励起状態間の対応関係を示す。MgPの対称性はFBPのD<sub>2h</sub>からD<sub>4h</sub>へ変化し、それに伴って励起状態の縮退が起こり、FBPのQ<sub>x</sub>およびQ<sub>y</sub>、BおよびN帯に相当する励起状態はそれぞれ単独のQ、B帯を与える。MgPのN帯はFBPのL帯に対応し、MgPのL帯は環のpからMgの3s軌道への電荷移動型励起であることを示した。MgPの電子スペクトルの報告例はないが、Mg Etioporphin (MgEtio) において縮退したQ、B帯が観測されており、本研究の結果はこの実験スペクトルの解釈を与えるものである。

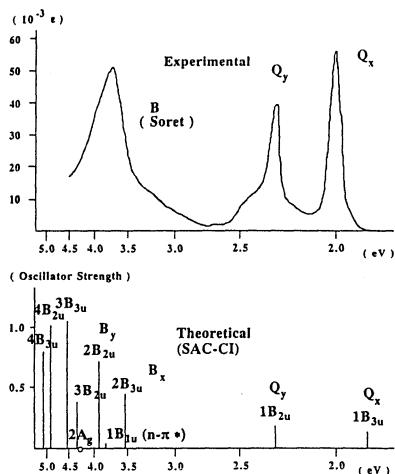


図1 FBTAPの励起スペクトル

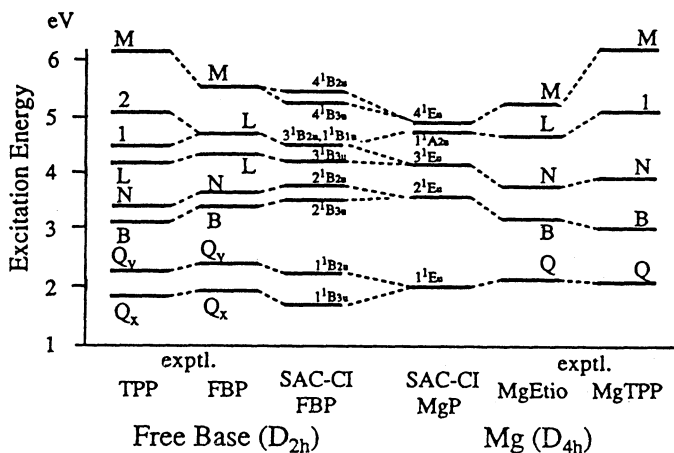
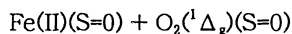


図2 FBPとMgPの励起状態の比較

(3b) オキシヘム・カーボオキシヘムの励起状態に関する研究：

ヘムは生体内で酸素の貯蔵、運搬に関与するポルフィリン鉄錯体であり、その機能の重要性からこれまで鉄一配位子間の化学結合をはじめ多くの研究がなされてきた。本研究ではSAC-CI法を用いてオキシヘム(oxyheme)およびカーボオキシヘム(carboxyheme)の基底、励起状態の電子構造を求め、励起スペクトルの帰属を行った。ヘムモデルとして、鉄ポルフィリン-イミダゾールを用い、ポルフィリン環の置換基は水素に置換した。

オキシヘムのFe-O<sub>2</sub>結合はこれまでPauling, Goddard, Weissモデルが提案されてきた。今回SAC波動関数の解析の結果からは



となりPaulingモデルに近い結果が得られた。Fe-O<sub>2</sub>間の結合はO<sub>2</sub>π<sub>g</sub>軌道のFedz<sup>2</sup>軌道へのdonationによる。電子相関は鉄-酸素結合の記述に重要な役割を果たし、SCFレベルでは3重項状態が基底状態となる。これはFe-O<sub>2</sub>間のπ反結合性軌道であるLUMOの軌道準位が非常に低いためである。遠位の酸素原子は電気的に中性となり反応性が低いオキシヘムの性質を再現している。一方カーボオキシヘムではCOのpσ軌道がFedz<sup>2</sup>軌道にdonationする点やオキシヘムで見られる低いLUMOが存在しない点で異なる。

図3、4に各々オキシヘム、カーボオキシヘムの電子スペクトルについて吸収スペクトルと理論スペクトルを示す。理論値は吸収スペクトルを良く再現している。オキシヘムにおいて特徴的な1.3eVの吸収は酸素内の占有2π<sub>g</sub>から非占有2π<sub>g</sub> (LUMO) への1重項励起であり、LUMOの軌道準位の低さを反映している。これに対応する3重項状態は基底状態の0.47eV上に計算された。この状態では酸素は3重項状態(孤立分子での基底状態)であり、ヘム-酸素の結合/解離プロセスに関与する可能性がある。また、オキシヘムの2.2eV付近に見られるQ帯では、ポルフィリン環π性軌道間励起であるGoutermanの4軌道モデルに上述のLUMOへの励起が強く混ざり、5軌道モデルとなることが特徴的である。一方カーボオキシヘムではQ帯は4軌道モデルが成り立つが、B、N、L、M帯では、4軌道より低い二つのπ性軌道を加えた6軌道モデルが必要となる。

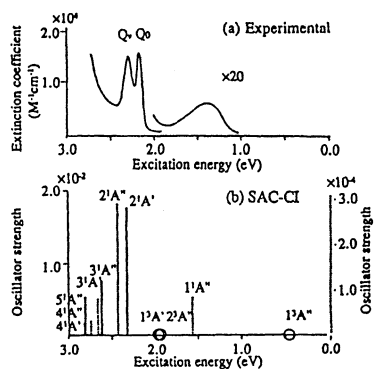


図3 オキシヘムの電子スペクトル

(3c) 密度行列の直接決定法に関する研究：

量子化学では現在主に波動関数を求めているが、波動関数は我々が必要とする以上の情報を含んでいることは以前から指摘されてきた。物理的に重要な全ての量は2次の密度行列から計算できるので、2次の密度行列を直接求める方法が望まれる。しかしどんな二次の密度行列が反対称な波動関数に対応するかと言うN-representable条件は今だ未知のため、2次の密度行列を変数とする変分法は極めて困難である。中辻は多粒子系のSchrodinger方程式に対応し、密度行列を変数とする非変分的な方程式(密度方程式)を発見した。2~4次の密度行列を含むこの方程式はN-representableな密度行列の空間でシュレーディンガー方程式と等価になる。しかし未知数の数が方程式の数を上回るためにこの方程式を直接解くことはできなかった。だがもし2次の密度行列から高次の密度行列が近似できれば未知数の数と方程式の数が等しくなり密度行列を直接決定できる。近年 Valdemoroらは一重項に対して、高次の密度行列を反交換関係を用いて、低次のそれで近似する方法を提案し、密度方程式に基づき幾つかの4電子原子の計算を報告している。我々はまずグリーン関数法に基づき高次の密度行列を低次の密度行列で近似する漸化式を導いた。得られた近似の精度を知るために、厳密な1,2次の密度行列から3,4次の密度行列を近似しその誤差を調べた。我々の新しい近似はValdemoroの近似の誤差を2桁近く減らし、分子に対しても十分な精度を持つことが分かった。次に我々はこの近似と密度方程式を組み合わせ、繰り返し法により幾つかの原子分子の密度行列を直接決定した(表1)。我々の結果を1,2電子励起配置間相互作用法と比較するとエネルギーは同程度だが密度行列はより優れていた。得られた2次の密度行列の反対称性はかなり良く満たされていた。

表1 密度方程式によるエネルギーと密度

System	Density-equation method		Wave function approach			
	Valdemoro	present	Hartree-Fock	SDCI	Full-CI	
	Active space	energy	energy	energy	energy	
	Number of electrons	correlation energy error(%)				
		<sup>2</sup> D error				
Be	2i2	-14.59775	-14.58269	-14.56853	-14.58269	-14.58269
	4	-106.4	0.014	100	0.028	0
		1.165e-2	4.823e-5	4.631e-2	1.141e-4	0
H <sub>2</sub> O	5i2	not conv.	-76.72751	-75.67884	-75.72829	-75.72902
	10		3.00	100	1.44	0
			7.122e-3	3.154e-1	1.030e-2	0
CH <sub>4</sub>	4i4	-40.12426	-40.18726	-40.11015	-40.18772	-40.19049
	8	82.4	4.02	100	3.45	0
		2.948e-1	9.757e-3	3.702e-1	2.819e-2	0

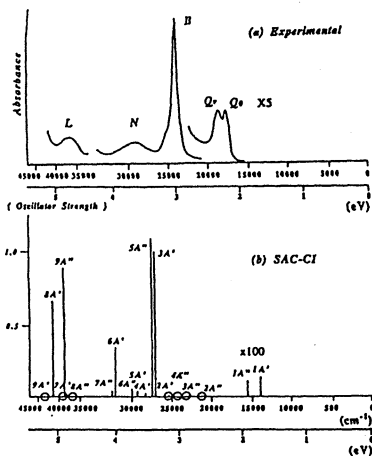


図4 カーボオキシヘムの電子スペクトル

### (3d) 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 (Si, Al 核) :

我々はこれまでにスピン軌道(SO)相互作用を考慮したab initio UHF (SO-UHF)/有限摂動法を開発し、重ハロゲン原子に隣接する核の化学シフトに対するSO相互作用の重要性とともに方法の信頼性を確認している。今年度は、さらにSO有効内核ポテンシャル(SO-ECP)を考慮したSO-UHF法を開発した。この方法では、SO演算子はハロゲンの内核電子とともにSO-ECPで置き換えられる。ECPを用いることにより、計算の次元を減らすだけでなく、配位子の内核軌道から生じるゲージ依存性を解消することができる。

ケイ素ハロゲン化物およびアルミハロゲン化物においては、軽ハロゲン置換すると(F→Cl)、化学シフトが低磁場シフト(Inverse halogen dependence, IHD)する一方で、重ハロゲン置換すると(Cl→Br→I)、化学シフトの特徴的な高磁場シフト(normal halogen dependence, NHD)が起こることが知られている。しかしながら、そのメカニズムはほとんどわかっていないのが現状である。本研究では、ケイ素ハロゲン化物のSi化学シフトおよびアルミハロゲン化物のAl化学シフトにおけるNHDの原因を、今回開発した方法を用いて解明することを目的とする。

図5にケイ素ハロゲン化物におけるSi化学シフトの実験値と理論値を比較する。SO効果を考慮すると、計算値は高磁場シフトし実験値と非常に良く一致する。解析結果から、重ハロゲン置換するほど化学シフトにおけるSO効果は大きく、フェルミ接触項が支配的であり、スピン-双極子項は小さいことがわかる。また、配位子のSO相互作用によって中心原子の電子スピンの誘起されるメカニズムを、SO-ECPを用いて正確に記述できることを確認した。

図6には、 $\text{SiX}_4$ (X=ハロゲン)のSi化学シフトを示す。FからClのハロゲン置換ではSO効果は小さく、常磁性項が支配的であるので、低磁場シフト(IHD)する。しかしながら、ClからIのハロゲン置換ではSO効果が重要になり、高磁場シフトする(NHD)ことがわかる。SO効果を考慮しない場合、NHDは再現されない。つまり、NHDの主たる原因はSO効果であることが解明された。

アルミハロゲン化物のAl化学シフトに関しても、同様の結果が得られる(図7)。この様にSO-ECPを採用することによって、これら重ハロゲン原子に隣接する核の化学シフトを容易にかつ精密に計算することが可能となった。

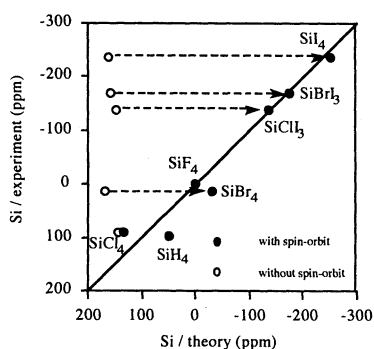


図5 ケイ素ハロゲン化物のSi化学シフト

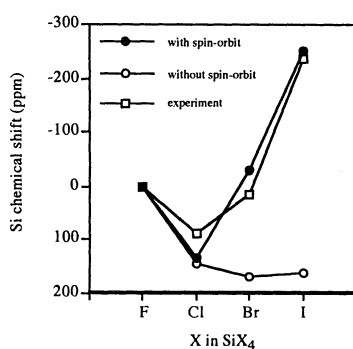


図6  $\text{SiX}_4$ (X=ハロゲン)のSi化学シフト

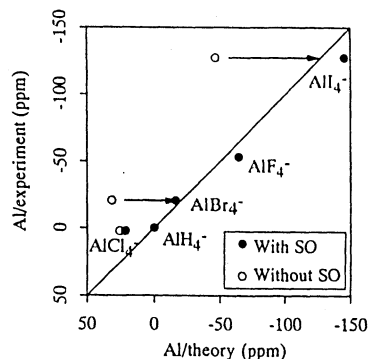


図7  $\text{AlX}_4^-$ (X=ハロゲン)のAl化学シフト

### (3e) 縮退軌道間励起に対するFrozen Orbital Analysis (FZO) :

遷移金属錯体など対称性の高い分子には、多くの縮退軌道が存在し、数個の励起状態が同じ縮退軌道間の励起配置を持つ。それらのエネルギー準位に対する一般則を導くには、定量的な計算結果を解析する必要がある、その解析は必ずしも容易ではない。本研究では、Frozen Orbital Analysis (FZO)という解析方法を提案し、さまざまな分子の励起状態に対して適用する。

$\text{O}_h$ 分子を例にとると、図8のような三重縮退軌道間の励起 ( $t_{1u} \rightarrow t_{2g}$ ) からは4種類の状態が導かれ、FZO近似による一重項励起エネルギーは

$$\begin{aligned}
 {}^1DE(A_{2u}) &= (e_a - e_c) + (-J_{ia} + 2K_{ia}) + \{2(a_i | j_b) - (ab | ij)\} \\
 {}^1DE(E_u) &= (e_a - e_c) + (-J_{ia} + 2K_{ia}) - \{2(a_i | j_b) - (ab | ij)\} \\
 {}^1DE(T_{1u}) &= (e_a - e_c) + (-J_{ja} + 2K_{ja}) - \{2(a_j | i_b) - (ab | ij)\} \\
 {}^1DE(T_{2u}) &= (e_a - e_c) + (-J_{ja} + 2K_{ja}) + \{2(a_j | i_b) - (ab | ij)\} \\
 {}^1DE &= A + B + C
 \end{aligned}$$

$\phi_a$	$\phi_b$	$\phi_c$
$(b_{1g})$	$(b_{2g})$	$(b_{3g})$
↑		
$\phi_i$	$\phi_j$	$\phi_k$
$(b_{1u})$	$(b_{2u})$	$(b_{3u})$

図8  $t_{1u} \rightarrow t_{2g}$  励起

となる。図9に示すように、B項により( $A_{2u}, E_u$ )と( $T_{1u}, T_{2u}$ )が分裂し、C項によりそれぞれが分裂する。FZOAでは、これらの励起状態の順序やスプリットの大きさを、 $J_{ia}, K_{ia}, (a_i | j_b)$ といった2電子積分によって解析する。

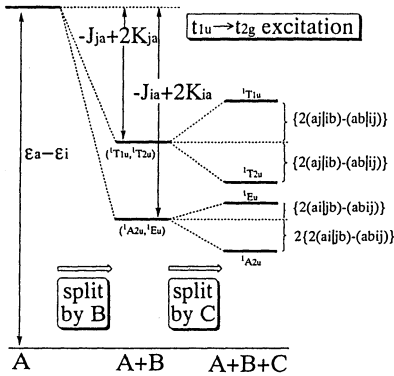


図9  $t_{1u} \rightarrow t_{2g}$  励起に対する各状態のエネルギー分裂

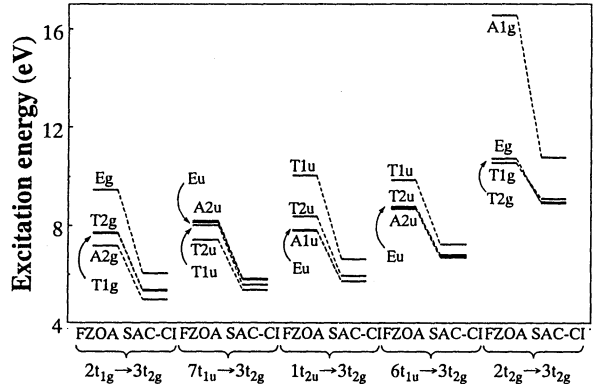


図10 FZOAとSAC-CI法によるMoF<sub>6</sub>の励起状態の比較

図10にMoF<sub>6</sub>の励起状態に対するFZOAとSAC-CI計算の比較を示す。FZOAが第一次近似であるにもかかわらず、励起状態の順序やスプリットの大きさは両者で一致しており、FZOAによる解析が可能であることを示している。図10の特徴として、π系のMO ( $2t_{1g}, 1t_{2u}, 6t_{1u}, 2t_{2g}$ ) からの励起で分裂する4個の状態は、より高い状態の分裂幅が、より大きいことがわかる。これは上式の $\{K_{ia}, K_{ja}\}, \{(a_i | j_b), (a_j | i_b)\}$ の大きさによることがわかった。これらの積分には $\phi_a^* \times \phi_i, \phi_a^* \times \phi_j$ のようなtransition density (空間的な重なり)の項が含まれ、積分の大小はtransition densityで評価できる。例えば $6t_{1u} \rightarrow 3t_{2g}$ 励起では、 $K_{ia} < K_{ja}, (a_i | j_b) < (a_j | i_b)$ となる。これは、transition density  $\phi_a^* \times \phi_i, \phi_a^* \times \phi_j$ において、対称性より前者は重なりが小さいためにその値が小さいと説明できる。他の状態も同様に対称性によって説明できる。さらにtransition densityは遷移強度にも運動するため、励起状態がungeradeとなる場合には、「分裂が大きく、しかも最も高い励起状態が許容遷移に対応する」という規則が導かれる。言い換えると、『許容遷移状態の下には同じ性質(主配置)を持った禁制遷移状態が必ず存在する』。この規則は、π系の軌道が関与する励起状態であるかぎり、O<sub>n</sub>分子だけでなくT<sub>d</sub>分子でも、また、金属錯体に限らず直線分子(π-π\*励起)についても成り立つということが確認された。

(3f) Car-Parrinello法によるSi(100)表面上におけるCO分子の化学吸着およびPd表面上におけるO<sub>2</sub>分子の化学吸着に関する研究:

Si表面には閉殻分子は吸着しないと考えられていたが、最近CO分子がSi(100)表面に化学吸着するという実験が報告された。しかし、吸着構造などの詳細は明らかにされていない。そこで本研究では、周期境界条件下の密度汎関数法を適用し、COのSi(100)表面上における吸着状態に関して検討を行った。LEED、UPSなどの実験により提案される構造から最適化を行い、二つの安定構造(図11)を得た。一つは、シリコンダイマー結合の真中にCOが吸着し、COの結合距離が少し伸びた構造(1)であり、吸着エネルギー約17kcal/molを得た。もう一つは、ダイマーシリコン上に結合し、COの構造にほ

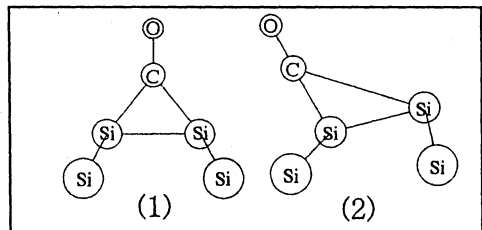


図11 COの吸着構造



ば変化がない構造(2)で、吸着エネルギーは19kcal/molであった。電子密度解析から、構造(1)では $\pi$  back-donationが支配的であり、構造(2)では $\sigma$  donationが支配的であることが明らかになった。各々の吸着状態におけるCOの基準振動解析を行った結果、UPSなどの実験を構造(2)が良く説明できることから、主に実験で観測している状態は構造(2)と考えられる。しかし、構造(1)も安定であり、TPDで観測される第二のピークがそれに該当すると考えられる。

パラジウム(111)表面では、酸素の3種類の分子状吸着種が観測されている。これらの吸着構造を検討した。分子状吸着構造として、2 fold site、bridge siteでの構造を最適化したところ、吸着エネルギー約24、35kcal/molで各々安定に吸着することがわかった。酸素結合距離などからbridge siteの吸着構造が酸素分子解離吸着の中間体ではないかということが示唆された。

### (3g) 走査型トンネル顕微鏡(STM)の非経験的分子軌道モデルに関する研究：

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、探針先端の原子の位置によるトンネル電流の変位により表面構造を原子レベルで観察する手法である。その像は探針と試料表面の電子状態を反映しているため、原子配列とは必ずしも一致せず、像の解析には電子状態を考慮した理論が必要となる。本研究では、系の電子状態を非経験的分子軌道法に従って記述し、Bardeenの摂動論に基づく理論モデルによりSTM像の解析を行った。Bardeenの摂動論では、探針と試料表面間の相互作用を摂動として電子のトンネル遷移が起こると考え、次式で表されるトンネル遷移確率 $P_{m \rightarrow n}$ が導出される。

$$P_{m \rightarrow n} = \left( \frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \int \Psi_{m \rightarrow n} \hat{H} \Psi_0 d\tau \right|^2 \delta(E_0 - E_{m \rightarrow n}) = \left( \frac{2\pi}{\hbar} \right) |M_{m \rightarrow n}|^2 \delta(E_0 - E_{m \rightarrow n})$$

ここで、 $\Psi_0$ と $\Psi_{m \rightarrow n}$ は、探針と表面の分離系での基底状態及び電荷移動型励起状態を表わし、 $E_0$ と $E_{m \rightarrow n}$ はそれらのエネルギーである。また、 $H$ は合体系のハミルトニアンである。式中の $M_{m \rightarrow n}$ は、トンネル遷移行列要素であり、トンネル電流に比例した量である。今回、 $M_{m \rightarrow n}$ の値を計算するための無摂動波動関数を、Hartree-Fock(HF)法、SD-CI法、およびSAC/SAC-CI法に従って計算した。まず、HF法を用いて、探針-表面のトンネル接合部を表わすモデルとして、 $\text{Pd}_2\text{-Ag}_2$ 、 $\text{Pd}_2\text{-C}_6\text{H}_6$ 、および $\text{Pd}_2\text{-(C}_6\text{H}_6)_2$ のクラスターを採用し、STM像のシミュレーションを行った。図12に、 $\text{Pd}_2\text{-C}_6\text{H}_6$ の系について計算像を示す。結果から、STM像は、図13に示すように、遷移に関わる探針と表面のHOMO、LUMO付近の軌道の形、とくにその対称性によって決定されることが示された。また、トンネル電流は、探針と表面間が近い場合には収縮したValence型空軌道への遷移が主となるが、遠い場合にはより広がったRydberg型空軌道への遷移の寄与が大きくなるという結果を得た。より厳密な波動関数を用いた $\text{Li}_2\text{-Li}_2$ のモデル計算では、電子相関によって像の形が大きく変わることはないが、像の起伏が小さくなるという結果が得られた。

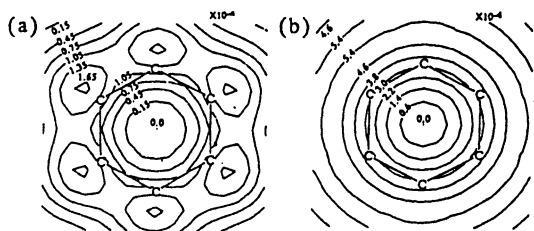


図12  $\text{Pd}_2\text{-C}_6\text{H}_6$ の系のシミュレーションSTM像  
(a)  $\text{Pd}_2$  (HOMO)  $\Rightarrow$   $\text{C}_6\text{H}_6$  (LUMO) (b)  $\text{C}_6\text{H}_6$  (HOMO)  $\Rightarrow$   $\text{Pd}_2$  (LUMO)

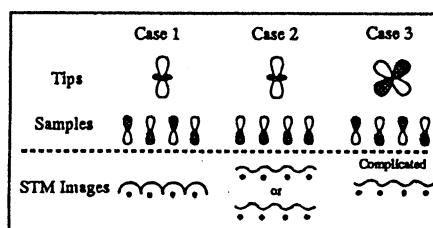


図13 探針、表面の軌道の対称性とSTM像

### (3h) ZnO表面におけるギ酸の分解反応に関する研究：

ギ酸分子はZnO(1010)表面上で分解し、 $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2$ を生成する。我々の研究からギ酸はZnO(1010)表面上で解離吸着し、ブリッジ型のギ酸アニオンと表面OH吸着種を生成することが確認されている。そこで本研究では、この吸着構造からC-H結合が表面と相互作用し、 $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2$ を生成する過程を検討した。

まず、解離吸着したギ酸アニオン一分子による分解反応を検討した。C-H結合と表面の相互作用として、表

面格子酸素や表面OH吸着種との相互作用は反発性であるため、分解反応は進行しない。C-H結合が表面の垂鉛原子と相互作用し分解する反応経路を検討した。反応経路およびエネルギーダイアグラムを図14に示す。C-H結合を切断し、CO<sub>2</sub>を生成する際に要するエネルギーはHFレベルで53.1kcal/mol、MP2レベルで45.5kcal/molであった。次にCO<sub>2</sub>が表面から脱離する過程に要するエネルギーはHF、MP2でそれぞれ10.4kcal/mol、11.2kcal/molであった。さらに表面に吸着している2つの水素原子が反応し、水素分子を生成する際に要するエネルギーはHFで48.4kcal/molと計算され、全過程は吸熱反応となる。

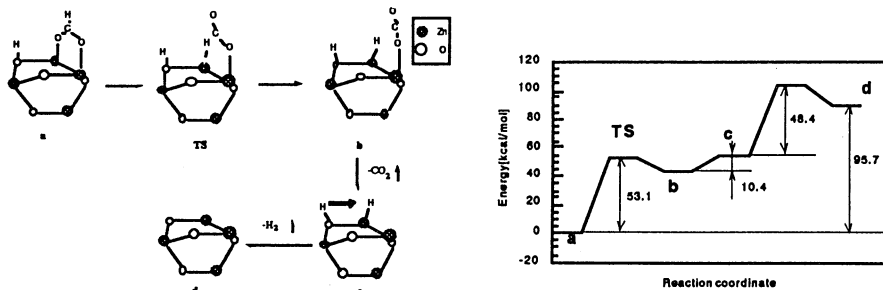


図14 ギ酸の一分子的分解反応の反応経路およびエネルギーダイアグラム

次に二分子のギ酸分子が分解反応に関与する機構について検討した。この場合、図15に示すように表面のギ酸アニオンが分解し、CO<sub>2</sub>が表面から脱離した後、他のギ酸分子が表面に残っている水素原子を攻撃する。その際、ギ酸が表面に解離吸着しギ酸アニオンを生成すると同時に水素分子が生成する。この過程に要するエネルギーはHFで6.7kcal/mol、MP2で2.2kcal/molであった。一分子的分解反応では反応全体が吸熱反応であったのに対し、二分子的な反応ではMP2で38.5kcal/molの発熱反応となった。以上の結果から、二酸化炭素は表面に吸着したギ酸アニオンの一分子的な分解により生成し、水素は気相中のギ酸分子の関与する二分子的な反応によって生成するという機構が有力であると考えられる。

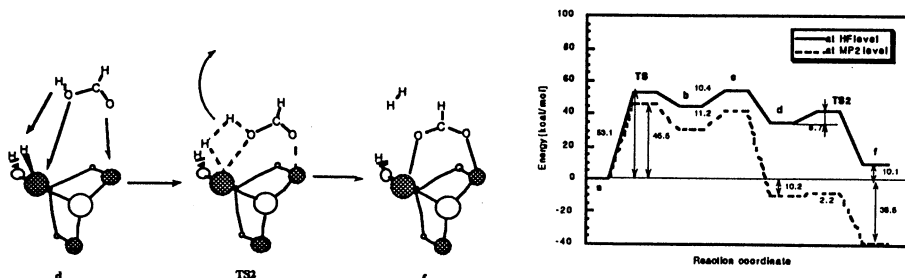


図15 ギ酸の二分子的分解反応の反応経路およびエネルギーダイアグラム

#### 4. 発表、出版実績

- "Theoretical Study of the Transition Energies of the Visible Absorption Spectra of [RhCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> and [RhCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2-</sup> Complexes"  
K. Endo, M. Saikawa, M. Sugimoto, M. Hada, and H. Nakatsuji, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **68**, 1601-1605 (1995).
- "Excitation Spectrum and Photofragmentation Reaction of Ni(CO)<sub>4</sub>: SAC-CI Study"  
M. Hada, Y. Imai, M. Hidaka, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **103** (16), 6993-6998 (1995).
- "Theoretical Study of the Vacuum-Ultraviolet Spectra of SnH<sub>4</sub> and Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>"  
K. Yasuda, N. Kishimoto, and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem.*, **99**, 12501-12506 (1995).
- "SAC-CI Study of the Excited and Ionized States of Free Base Porphin"  
H. Nakatsuji, J. Hasegawa, and M. Hada, *J. Chem. Phys.*, **104**, 2321 (1995).
- "Theoretical Study on the Electronic Spectrum of TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>"  
J. Hasegawa, K. Toyota, M. Hada, H. Nakai and H. Nakatsuji, *Theoret. Chim. Acta*, **92**, 351-359 (1995).
- "Ground and Excited States of Oxyheme: SAC/SAC-CI Study"  
H. Nakatsuji, J. Hasegawa, H. Ueda, and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.*, **250**, 379-386 (1996).
- "Ground and Excited States of Mg Porphin Studied by the SAC/SAC-CI Method"  
J. Hasegawa, M. Hada, M. Nonoguchi, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **250**, 159-164 (1996).

8. "SAC-CI Study of the Excited States of Free Base Tetrazaporphin"  
K. Toyota, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **250**, 437-442 (1996).
9. "Ground and Excited States of Carboxyheme: SAC/SAC-CI Study"  
H. Nakatsuji, Y. Tokita, J. Hasegawa, M. Hada, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
10. "Frozen-orbital Analysis of the Excited States of Metal Complexes in High Symmetry: Oh Case"  
H. Nakai, H. Morita and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem.*, in press.
11. "Theoretical Study on the Ionized Electronic Structure of the Octahedral Complex  $\text{MoF}_6$ "  
H. Morita, H. Nakai, P. Tomasello, and H. Nakatsuji, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, in press.
12. "The Electronic Spectra of Ethylene"  
C. C. Ballard, M. Hada, and H. Nakatsuji, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, submitted.
13. "Theoretical Study on the Chemisorption and Surface Reaction of  $\text{HCOOH}$  on an  $\text{MgO}(001)$  Surface"  
H. Nakatsuji, M. Yoshimoto, M. Hada, K. Domen and C. Hirose, *Surf. Sci.* **336**, 232-244 (1995).
14. "Theoretical Study on the Photochemical Decomposition Reaction of Permanganate Ion,  $\text{MnO}_4^-$ "  
H. Nakai, Y. Ohmori, and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem.*, **99**(21), 8550-8555 (1995).
15. "Basis Set Dependence in Magnetic Property Calculations with the Coupled Hartree-Fock/Finite Perturbation Method"  
T. Higashioji, M. Hada, M. Sugimoto, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys.*, **203**, 159-175 (1996).
16. "Theoretical Study on Metal Chemical Shifts. Arsenic and Antimony Compounds"  
H. Takashima, M. Hada, and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem.* **99**(20), 7951-7957 (1995).
17. "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).
18. "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).
19. "Theoretical Study on the Chemisorption and the Surface Reaction of  $\text{HCOOH}$  on a  $\text{ZnO}(1010)$  Surface"  
H. Nakatsuji, M. Yoshimoto, Y. Umemura, S. Takagi and M. Hada, *J. Phys. Chem.*, **100**, 294-700 (1996).
20. "Electronic Mechanism of the Surface Enhanced Raman Scattering"  
H. Nakai and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **103**(6), 2286-2294 (1995).
21. "Theoretical Study on the Photostimulated Desorption of CO from a Pt Surface"  
H. Nakatsuji, H. Morita, H. Nakai, Y. Murata, and K. Fukutani, *J. Chem. Phys.*, **104**(2), 714-726 (1996).
22. "Mechanism of the Partial Oxidation of Ethylene on an Ag Surface: Dipped Adcluster Model Study"  
H. Nakatsuji, K. Ikeda, Y. Yamamoto, and H. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted.
23. "First-principles Molecular Dynamics Study of Acetylene Adsorption on the  $\text{Si}(001)$  Surface"  
Y. Imamura, Y. Morikawa, T. Yamasaki, and H. Nakatsuji, *Surf. Sci. Comm.*, **341**, L1091-L1095 (1995).
24. "Ab initio Molecular Orbital Model of Scanning Tunneling Microscopy"  
T. Fujita, H. Nakai, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **104**, 2410-2417 (1995).
25. "Spin-orbit Effect on the Magnetic Shielding Constant Using ab initio UHF Method: Silicon Tetrahalides"  
H. Nakatsuji, T. Nakajima, M. Hada, H. Takashima, and S. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **247**, 418-424 (1995).
26. "Spin-orbit Effect on the Magnetic Shielding Constant Using ab initio UHF Method. Electronic Mechanism in the Aluminum Compounds,  $\text{AlX}_4$  (X=H, F, Cl, Br, and I)"  
H. Nakatsuji, M. Hada, T. Tejima, and T. Nakajima, *Chem. Phys. Lett.*, **249**, 284-289 (1996).
27. "Spin-orbit Effect on the Magnetic Shielding Constant Using ab initio UHF Method: Tin Tetrahalides"  
M. Hada, H. Kaneko, S. Tanaka, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, submitted.
28. "Theoretical Study on Metal NMR Chemical Shifts. Electronic Mechanism of the Xe Chemical Shift"  
S. Tanaka, M. Sugimoto, H. Takashima, M. Hada, and H. Nakatsuji, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **69**, 953-959 (1996).
29. "Repulsive Interaction in CO on Pt Surface Derived from Very-Low-Energy Ion Scattering"  
Y. Murata, K. Fukutani, and H. Nakatsuji, *Surface Sci.*, submitted.
30. "Relativistic Study of Nuclear Magnetic Shielding Constants: Hydrogen Halides"  
C. C. Ballard, M. Hada, H. Kaneko, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* in press.
31. "Relativistic Study of Nuclear Magnetic Shielding Constants: Mercury Dihalides"  
H. Nakatsuji, M. Hada, H. Kaneko, and C. C. Ballard, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
32. "Cluster Quantum-Chemical MINDO/3 Study of the Nature of Hydroxyl Groups on a Calcium Oxide Surface"  
N. U. Zhanpeisov, H. Nakatsuji, and M. Hada, *J. Mol. Catalysis*, in press.
33. "Theoretical Study on the Reaction Mechanism of the Isomerization and the Self-Condensation of-Methoxysilyllithiums"  
M. Hada, Y. Tanaka, K. Tamao, and H. Nakatsuji, to be submitted.
34. "Theoretical Study on the Decomposition of  $\text{HCOOH}$  on a  $\text{ZnO}(1010)$  Surface"  
M. Yoshimoto, S. Takagi, Y. Umemura, and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem.*, in press.
35. "Theoretical Study on the Photochemical Isomerization Reaction of Dicyanoacetylene Complex of Platinum  $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_4\text{N}_2)$ "  
H. Nakai, S. Fukada, and H. Nakatsuji, submitted.
36. "Cluster Quantum-Chemical MINDO/3 Study of  $\text{HCOOH}$  Interactions with Nonpolar (1010) Surface of  $\text{ZnO}$ "  
N. U. Zhanpeisov, H. Nakatsuji, M. Hada, and M. Yoshimoto, *J. Mol. Catalysis*, in press.
37. "Topology of Density Difference and Force Analysis. I. Homopolar Bond Formation"  
S. J. Zheng, M. Hada, and H. Nakatsuji, *Theoret. Chim. Acta.*, **93**, 67-78 (1996).
38. "Direct Determination of the Quantum-mechanical Density Matrix Using the Density Equation"  
H. Nakatsuji and K. Yasuda, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1039-1042 (1996).

分	CC7 施
実	5,860
許	64,000

表面および不純物系の電子状態

Electronic structures of surfaces and impurity systems

浅田 寿生 (静岡大学工学部)  
星野 敏春 (静岡大学工学部)

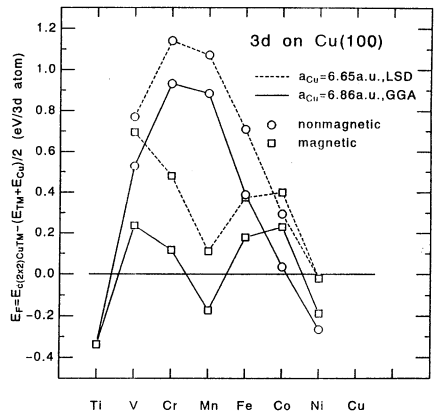
I. Cu(100) 上の単層 3dCu c(2x2) 合金の安定性の第一原理的評価 (浅田)

Cu(100) 上に被覆度  $a$  の気相成長 Mn 1B、下地温度 270K ~ 450K の間で、4x7x7 の c(2x2) CuMn 合金が形成し、Mn 原子は大きく外向きに移動し、表面層には大きな corrugation が存在するとの実験的に見出された。この表面合金が生成される微視的機構を明らかにする為に、film-FLAPW 法に基く第一原理的手法で電子状態を計算し、表面合金生成エネルギー  $E_F$  と Interdiffusion energy  $\Delta E_I$  が合金エネルギーから算出された。 $E_F, \Delta E_I$  は次の様に定義されている。

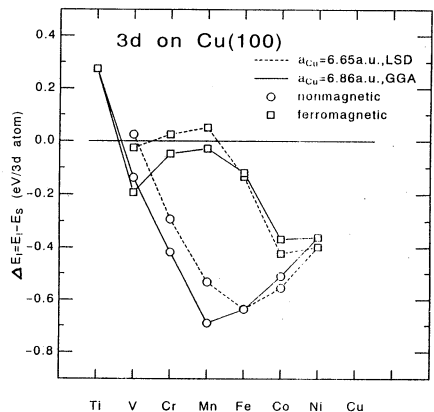
$$E_F = E_{Cu(100).c(2x2)Cu3d} - (E_{Cu(100)3d} + E_{Cu(100)})/2,$$

$$\Delta E_I = E_I - E_{Cu(100).c(2x2)Cu3d}.$$

$E_F$  は表面で 3d と Cu が完全に分離した状態から表面 c(2x2) 合金を作ったときのエネルギーの変化、 $\Delta E_I$  は c(2x2) Cu3d が表面にあるときから固体内部に入った状態に移ったときのエネルギー変化を表し、 $E_F < 0, \Delta E_I > 0$  が表面合金生成の条件 (T=0K) における条件である。図 1、図 2 に 3d 元素 Ti から Ni まで変化させたときの  $E_F, \Delta E_I$  の計算結果を示す。実線は LSD によるもの、虚線は密度勾配近似を行った GGA によるもので、それぞれ Cu の下地格子定数は LSD, GGA にそれぞれ母体の平衡位置の値を用いている。非磁性 (NM) の場合、 $E_F, \Delta E_I$  は Mn 付近で極大、極小を示している。これは、表面合金生成による d-d bond の消失及び 3d 原子が Cu に囲まれることによる virtual bound state の増大によると解釈される。磁性の計算では、c(2x2) に対しては強磁性のスピニ配列、p(1x1) に対しては強磁性、反強磁性のエネルギーの低い方を採用している。図 1、2 は磁性の発現は表面合金生成の割合が主要原因であることを示す。これは、表面合金生成による磁化の増大によるエネルギー減少と原子体積の増大による反発エネルギーを表



(図 1)

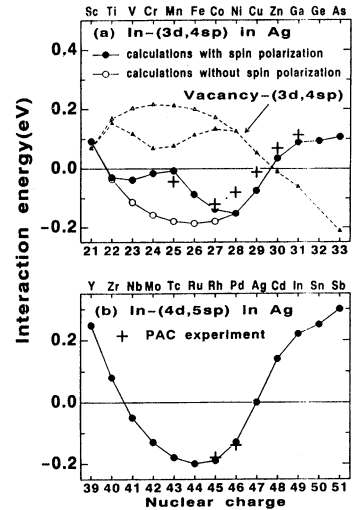


(図 2)

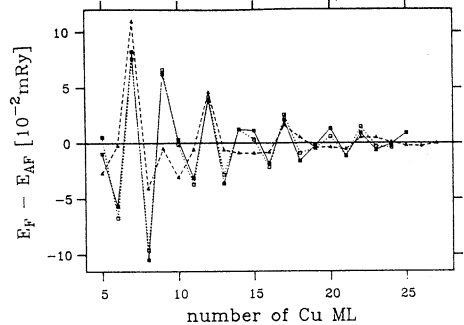
これは減少していることが出来るといふ事情を反映している。LSDによる計算は、CuMnの $E_F$ は正で、正しく合金生成を予測し得ないが、GGAによる結果はこの困難を回避している。GGAによる $\Delta E_F$ は $-25\text{meV}$ であり、これは温度効果によって表面の格子振動がCuMnでは、CuCuより大きく励起されて、自由電子を下げることによって、実験で $270\text{K}$ 以上でしかCuMn合金生成が安定化されることと関連があると考えられる。なお、LSDからGGAへの変換による結果の改善は主として格子定数の増大によるものである。

## II. Ag, Pd, Rh中の3d, 4sp不純物とIn PAC probeとの相互作用エネルギーの計算(星野)

KKRグリーン関数法によって、Ag, Pd, Rhを母体とした場合のIn PAC (perturbed Angular correlation) probeと3d, 4sp (Sc~As)不純物との相互作用エネルギーを計算した。計算結果を図3に示す。計算は実験で得られている結果と定性的、定量的によく再現する。相互作用エネルギーの微視的機構を考察し、磁性の寄与が重要であることとし、凝集エネルギー、表面エネルギー、溶解エネルギーへの磁気エネルギーの寄与の重要性と同じ理由から示すを述べた。



(図 3)



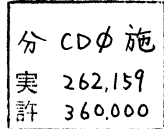
(図 4)

## III. 貴金属原子層を介した磁性原子層間の交換相互作用の計算(星野)

frozen potential近似を用いたKKRグリーン関数法によりCu(100)層を介したCo原子層間の交換相互作用の介在層数依存性を計算し、図4の如き結果を得た。表面層における構造の粗さを考慮した計算結果は、実験結果とよく再現することを示した。

## IV. 研究成果(深田, 星野)

1. H. Sawada, N. Hamada, K. Terakura and T. Asada: "The orbital and spin ordering ..." to be published in Phys. Rev. B (1996)
2. T. Asada et al: "First Principles Calculation of c/a for the first kind AF", to be published in J. Magn. Magn. Mater.
3. P. Lang, L. Nordström, Wildberger, Zeller, Dederichs and T. Hoshino: "Ab initio calculation of interaction energies of ...", P.R. B 53, 4092 (1996)
4. T. Hoshino et al: "Spin Polarization Energies of 3d ...", to be published in J.M.M.M.
5. T. Hoshino et al: "Interaction energies of "In perturbed-angular ...", Phys. Rev. B 53 5247 (1996)



## 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

○田中秀樹・北尾修・甲賀研一郎・玉井良則・壁谷武憲（以上京大工）・

中西浩一郎（倉敷芸科大）・林治尚（姫工大工）・足達義則（中部大）

### 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氷・包接水和物の安定性や熱伝導のメカニズムや、超臨界流体状態全般のシミュレーションも目的とする。平成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) 積分方程式による超臨界流体中の溶解度と溶媒和構造
- (3) 包接水和物におけるネットワーク組み換えのダイナミクス
- (4) 非晶質氷の間の相転移のメカニズム
- (5) 二酸化炭素流体の溶媒和構造
- (6) 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)、(3)、(5)並びに(6)について報告する。

#### (1) 水の低温での集団運動

水の分子動力学（MD）シミュレーションを温度、圧力一定の条件で行なった。ポテンシャル関数はTIP4Pとして、温度は、298,273,253,233,213,193Kで、圧力0.1MPaとした。分子数は216で最長10nsのMD計算を行った。得られたトラジェクトリーからポテンシャル極小(Q-)構造を求め、また振動解析を行った。

調和項に相当するエネルギーを差し引いたポテンシャルエネルギー、極小構造でのポテンシャルの値、また密度の温度依存性を調べた。298Kから233Kでは、Q-構造でも温度の低下に伴い大きな減少があり、Stillingerによるポテンシャル曲面とstrong-fragileの区分の関係[4]が正しいなら、明らかにこの温度領域ではfragileである。さらに、何れのエネルギーにも、213Kあたりで不連続が見られる。このときのQ-構造のエネルギーは、193Kと殆ど同じであり、この転移点と思われる213K以下では、水はstrong-liquidに分類される。これは、Water-IIの存在[2]とその粘性に対する予測

[3]と一致する。また、この213K以下でのQ-構造のエネルギーは、立方晶氷のそれよりも1kJ/mol高いだけであり、実験の非晶質氷との差1.3kJ/molと一致する。

これをもととして描いた相図はStanleyらの低密度-高密度アモルファス氷の相図と類似のものになるが[5]、低密度と高密度の非晶質氷の臨界点の位置は異なり、負の圧力領域にあると想像される。大気圧下での水は、過冷却状態で温度の低下とともに、高密度相から低密度相へ転移を起こす。実際には結晶化によりこの転移は確認できないが、熱力学量の発散は高密度相のスピンノーダル不安定化によるものと考えられる。従って、低温相と高温相は異なる相であり、高压での場合と同様に1次の相転移が存在することになる。実際に水素結合の強度分布や振動の状態密度は、明らかに213K付近での不連続が存在していること示唆している。負の圧力領域での(-200MPa)では、このような不連続は観測されず、ここで予想した相図が正しいことを支持している。この新しい相図によれば、normal-waterとwater-IIは、異なった相であり、また実験的にも確かめられている低密度と高密度の非晶質氷および臨界温度以上のnormal-water以外には、新たな相を考慮しなくても、低温での熱力学量の発散を含めてこれまでの実験を説明できることになる。

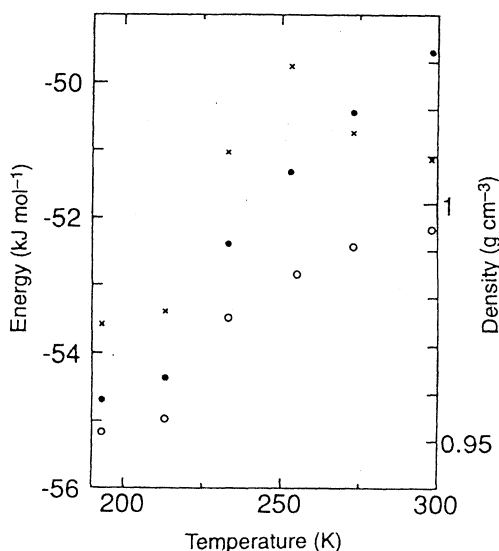


Fig. 1 Potential energy of Instantaneous (filled circle) and Quenched (open circle) structures, and also density (cross) at various temperatures.

### (3) 包接水和物におけるネットワーク組み換えのダイナミックス

水や無極性分子の包接水和物では誘電緩和がDebye型となることが知られている。しかし極性分子をゲストとする包接水和物では緩和時間やCole-Cole線図が氷などとは大きく異なる。そこで水素結合の緩和をエチルアミンの包接水和物に関して調べ、その緩和機構の特徴をあきらかにした。第一にエチルアミン包接水和物中の水分子の双極子相関関数および水素結合の組み合わせを変化させる待ち時間分布関数を調べた。これらはどれも長時間では指数関数的に減衰するが10ps以下の短時間では時間のべき関数となることが判明した。この結果は氷などより過冷却の水と類似している。従って固相ではあるが準安定のランダムな水素結合ネットワーク系と共通の組み換え機構を持っているものと考えられる。種々の解析の結果以下の結論に達した。

(a) 指数関数型の分布を示す長い待ち時間は、完全な状態のネットワーク構造において

新たに欠陥が生成することにより始まる組み換え過程とそれが完了した後に起こる別の組み換え過程との時間間隔に対応している

(b)局所的な領域の水素結合ネットワークの組み換えが完了するまでの間に、水分子が結合相手を次々と変えていく事象の間隔がべき型の待ち時間分布を示し、これが短時間領域での非指数関数的振る舞いの原因である。

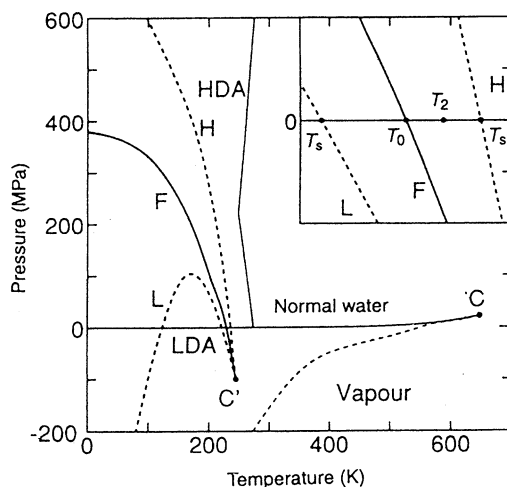


Fig. 2 Schematic phase diagram. Heavy solid lines are coexistence lines by which liquid water and vapour, ice and liquid water, or LDA and HDA are separated. Thin solid lines are spinodal lines.

#### (5) 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原因の一つであると考えられる。

#### (6) ヒドロゲル・水の相互作用と構造

高分子と水の相互作用がヒドロゲルの性質に及ぼす影響を解明するために、ポリビニルアルコール (PVA), ポリビニルメチルエーテル (PVME), ポリN-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) 水溶液のMDシミュレーションを行った。水分子の水素結合が高分子によって受ける影響を調べるために、水分子を親水基、疎水基の周



囲およびバルク域に分けて、水素結合の分布とそのエネルギーを計算した。疎水基の周囲では、高分子の存在によって水分子間の水素結合に欠損を生じ、高分子と水の水素結合には極性基の性質が反映されることが示された。さらにヒドロゲルの動的な性質に関して解析を行った。ゲル中の水分子について、前述の各領域ごとに、水素結合の寿命、スペクトル密度、拡散係数、再配向緩和時間などを計算した。高分子の周囲では水の運動が束縛されていて、とくに含水率の低い系では長時間の運動性が低下することが解った。

#### 4. 出版及び発表実績

##### 出版

- (1) H. Tanaka, *Nature*, 380, 328 (1996).
- (2) H. Tanaka, *J. Mol. Liquid*, 65/66, 285 (1996).
- (3) K. Koga, H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* 104, 263, (1996).
- (4) I. Okabe, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Phys. Rev. E* 53, 2638(1996)
- (5) H. Tanaka, J-W. Shen, K. Nakanishi, X. C. Zeng, *Chem. Phys. Lett.* 239, 168 (1995)
- (6) B. Kvamme and H. Tanaka, *J. Phys. Chem.* 99, 7114 (1995).
- (7) H. Tanaka, *Molec. Simulation*, 16, 87 (1996).
- (8) K. Koga, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Molec. Simulation* 16, 151 (1996).
- (9) Y. Tamai, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Molec. Simulation* 16, 359 (1996).
- (10) R. Inoue, H. Tanaka, K. Nakanishi, *J. Chem. Phys.* 104, (1996) in press.
- (11) J. K. Button, K. E. Gubbins, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Fluid Phase Equilibria*. in press
- (12) X. C. Zeng, J-W. Shen, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Fluid Phase Equilibria*. in press
- (13) R. Yamamoto, O. Kitao, K. Nakanishi, *Molec. Phys.* 84, 757 (1995).
- (13) J-W, Shen, S. Kumakura, O. Kitao, K. Nakanishi, *Fluid Phase Equilibria* inpress.
- (14) O. Kitao, K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem.* 100, (1996) in press.

##### 発表

- (1) 甲賀, 田中、分子構造総合討論会、95年9月、仙台。
- (2) 甲賀, 田中、分子シミュレーション討論会、95年12月、横浜。
- (3) 田中、分子シミュレーション討論会、95年12月、横浜。
- (4) 田中、物理学会春期年会、96年3月、金沢。

分	CDI 施
実	352.614
許	400,000

## 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 liquid

○岡田 勲、岡崎 進、巾崎 潤子、石井 亮、篠田 渉、並木 伸郎、  
吉井 範行、周 保華、清水 正則、関根 基樹、吉江 博巳  
(東工大 総合理工)

#### 1. 研究目的、内容

種々のアルカリケイ酸塩ガラスにおいて、二種以上のアルカリ金属イオンを混合したときに、拡散係数などのダイナミクスが著しく減少する「混合アルカリ効果」が起こることが知られている。この機構については数多くの理論やモデルが提案されているにも関わらず、どれも定説となるに至っていない。

我々は、 $\text{LiKSiO}_3$ 系について分子動力学シミュレーションを行い、この混合アルカリ効果を再現した。さらに、アルカリ金属イオンのジャンプの経路の構造の可視化を試み、経路と、ジャンプ運動についてのフラクタル次元解析を行った。その結果、ジャンプの経路についての具体的な描像を得るとともに、混合アルカリ効果における連動ジャンプの重要性を見いだしたので、以下に述べる。

#### 2. 研究方法、計算方法

分子動力学 (MD) 法は、通常古典力学に従って粒子の運動を計算していく方法を用いた。 $\text{M}_2\text{SiO}_3$ 系の場合、基本セル中の粒子数は、アルカリ金属イオン 144 個、ケイ素 72 個、酸素 216 個とし、周期境界条件を課した。クーロン力の計算は Ewald 法を用いた。4000 K でランダムな配置から系を平衡化し、3000 K、2000、1673 K、1173 K、973 K、700 K の順に、徐々に温度を下げてガラス化した。各温度で、粒子の初速度を 0 として、数 1000 ステップの NPT アンサンブルでのシミュレーションの後、NVE アンサンブルに切り替えて、長時間のシミュレーションを行った。2000 K 以上では 1 ステップ 1 fs、1673 K 以下では、1 ステップ 4 fs とした。ポテンシャル関数の関数型は、Gilbert-Ida 型 +  $r^{-6}$  項のものを用いた。ポテンシャルパラメータは非経験的分子軌道計算に基づいたものを用いた。ガラス転移温度  $T_g$  は  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{LiKSiO}_3$  について、それぞれ、830 K、680 K、850 K と実験値と比較して妥当な値だった。

#### 3. 研究成果

##### 3.1 van Hove 関数とジャンプ経路の遮断

図 1 に、 $\text{LiKSiO}_3$ 、700K の、Li-Li、Li-K ペアについての van Hove 関数 (distinct-part) を示す。Li-Li の関数には、 $r=0$  付近にピークの成長が見られるのに対して、異種アルカリイオン同士の関数には、 $r=0$  付近には少なくとも 192ps の間、全くピークの成長が見られなかった。K についても同様であった。このことは、異種アルカリイオンサイトへのジャンプ経路が遮断されていることを意味する。融体においては、数 ps の時間領域で、異種アルカリイオンペアの van Hove 関数にも  $r=0$  付近のピークが見られることから、このジャン

ブ経路の遮断は、サイトの寿命の長いガラス特有の現象といえる。また、仮想的な質量を持つ $^7\text{Li}$ と $^{39}\text{Li}$ の混合系等では、このような経路の遮断は起こっていないことから、この遮断は、主にLiとKのイオンサイズの違いによる。サイトミスマッチエネルギーを見積もるために、KサイトにLiを導入すると、Liは、Liサイトにいる状態より $200\text{kJ mol}^{-1}$ 程度ポテンシャルエネルギーが高かった。大きいサイズのKイオンが、小さいサイトで不安定であるのはもちろんである。ポテンシャル面のエネルギーは、ジャンプの軌跡に沿って、Steepest Descent法でのクエンチを行って得た。これから得られた、全自由度を考慮した同種イオンサイト間ジャンプの励起エネルギーは、数10から百数十 $10\text{kJmol}^{-1}$ 程度に分布していることがわかった。従って、同種イオンサイト間ジャンプの方が異種イオンサイト間ジャンプより明らかに容易である。

最近 Maass らが提唱している Dynamic Structure Model は、このような経路の遮断を仮定し、正方格子上でモンテカルロ計算を行い、混合によるダイナミックスの減少をある程度再現した。我々の計算結果も、ガラス中で、Maass らが仮定した様なサイトメモリーが存在することを支持するが、彼らのモデルでは、ジャンプ経路の具体的な構造、粒子の協調運動を考慮していない為に、混合アルカリ効果を十分説明していないように思う。

### 3.2 混合によるジャンプ経路とジャンプ運動の変化

混合系でのジャンプによる軌跡の広がり方は、700 K では非常に小さいので、温度をこの系のガラス転移点近傍の 800 K にあげてジャンプ経路の可視化を試みた。混合系での 16 ps にわたる粒子の 0.4 ps 毎の平均座標を表示した。図 2 に示すように、Li のイオン伝導の経路と K のイオン伝導の経路は立体的に重なりがほとんどなく、従って相互に分断しあっている。それぞれの経路は近距離では低次元の構造をしているが、低次元の領域はかなり局所的で、より高次元のパーコレートしたクラスターの集合体となっている。Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 系では、ジャンプ経路はクラスタリング領域で三次元的に連なっている。

このようにプロットした図を用いて、経路のフラクタル次元の解析を行い、近距離領域の次元  $d_f$  と、クラスター領域の次元  $d_{fc}$  を求めた。 $d_f$  の値は、各系において、近距離領域は低次元の構造であり限られた時間では動かない成分がかなりあるために、1 より小さい。クラスタリング領域の次元は、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 系ではほぼ 3 なのに対して、混合系では Li について 2.47 とかなり小さくなっている。これは K の経路によって分断されているためである。

これらの経路中でのジャンプ運動を解析した。特に、ガラス中のジャンプ運動には、

1. back-correlation が非常に大きい、
2. 同種アルカリ金属イオンの連動ジャンプが見られる、という特徴が見られるので、これに着目した。

ジャンプ運動の軌跡からランダムウォークのフラクタル次元  $d_w$  を求めた。これは、back-correlation の起こり易さの指標となる。フリーなランダムウォークの  $d_w$  は、融体に見られるように 2 であるが、ガラスでは 2 より大きな値となっており、ジャンプ運動の back-correlation が強いことを示している。混合アルカリ系では、この値がさらに大きくなっており、ジャンプ運動が局所的になっていることを示している。この結果はジャンプ経路の遮断の結果として合理的である。

### 3.3 Haven ratio の異常と連動ジャンプ

種々のアルカリガラスにおいて、混合系で Haven ratio が極大値をとることが知られている。Haven ratio、 $f_\sigma$  は、トレーサー拡散係数  $D^t$  とバルクの拡散係数、 $D^b$  から  $f_\sigma = \frac{D^t}{D^b}$  で求められる。実験的には、 $D^b$  を電気伝導度から Nernst-Einstein の関係を使って求める。

単独ジャンプ機構からは、Haven ratio は幾何学的な correlation factor、 $f$  と等しいと考えられ、これまで Haven ratio の極大は、連続したジャンプ間の幾何学的な相関が無くなり、ランダムに近づくとして説明されてきた。しかし、これはこれまで見てきた混合による back-correlation の増加と明らかに矛盾する。超イオン伝導体において、同方向のイオンの運動が Haven ratio を小さくすることが指摘されているが、アルカリケイ酸塩ガラスにおいても、連動ジャンプの寄与を考慮する必要がある。振動数依存の  $D^1$  と  $D^2$  は、それぞれの自己速度相関関数と関連づけられるので、これを求めた。

トレーサー についての自己速度相関関数より、バルクの関数の方が、振幅が大きく長く続いている。これは超イオン伝導体に見られる特徴であり、イオンの協調運動が大きいことを示している。混合系では、速度自己相関関数の振幅が増加する傾向が見られる。この傾向は、バルクの関数の方により顕著であり、協調運動の方に、混合の影響が大きく現れていることを示す。つまり、混合で、協調運動の伝導や拡散への寄与が減少することを考慮すれば、Haven ratio の異常は合理的に説明できる。

任意の 16ps の間の連動ジャンプと単独ジャンプの数を調べると、単独ジャンプは連動ジャンプよりかなり多いが、この間の二乗変位に対する寄与を見ると、連動ジャンプの寄与が非常に大きい。混合により、連動ジャンプの個数も減少し、二乗変位に占める割合も低下する。連動ジャンプは相関長が長いので、主として、系のクラスター構造の次元に支配されていると考えられる。純粋な系においては、この連動ジャンプと三次元的に繋がったジャンプ経路のクラスター構造が、大きな拡散係数を与える原因となっている。従って、混合アルカリ効果には、この連動ジャンプの寄与の減少が、大きく働いている。

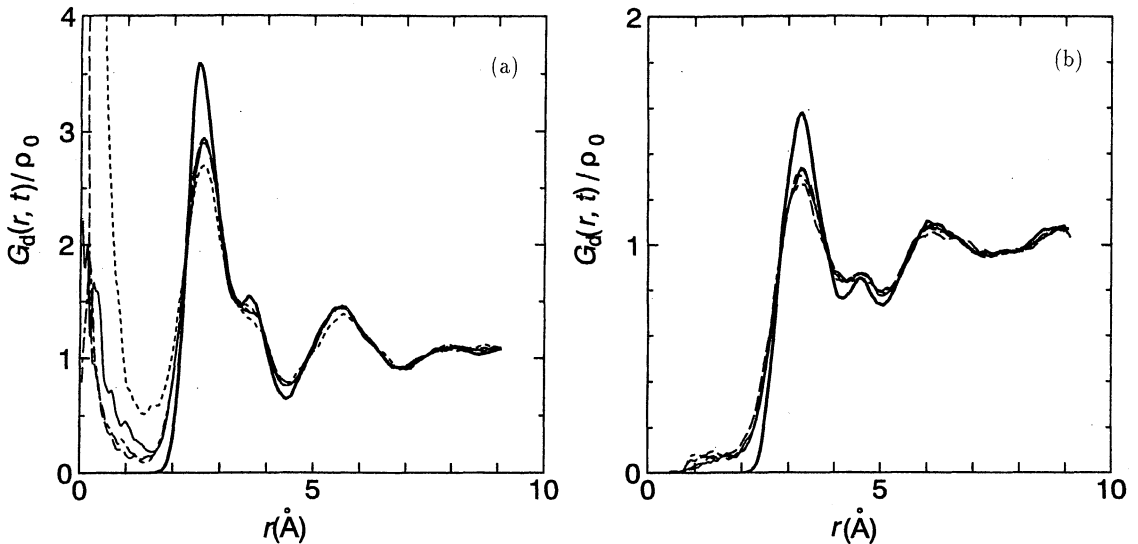


図1 700 Kにおける  $\text{LiKSiO}_3$ 系Liの van Hove 関数 (distinct-part)。 (a)Li-Li、(b)Li-K。元のサイトのピークの上から  $t=0, 48, 96, 144, 192$  ps。  $\rho_0$ は  $\beta'$ の平均密度。

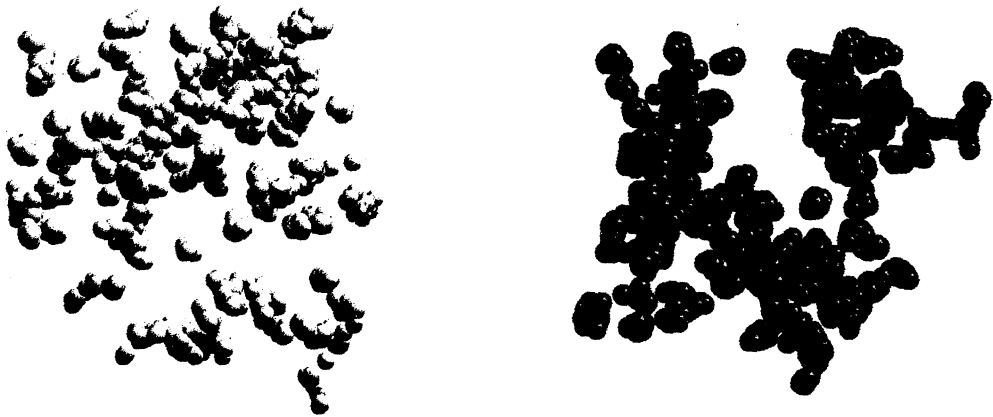


図2  $\text{LiKSiO}_3$ 、800 KにおけるLiとKのジャンプ経路。時刻0に基本セル中にいた粒子の0.4 ps 毎の平均座標を任意の16psについてすべてプロットした。(Li:white K:gray)

なお、1995年5月に岡崎 進が他講座の助教授に昇進したのに伴い、別途賞計算センターの課題を得て、篠田 渉、並木 伸郎、吉井 範行、清水 正則、吉江 博巳と共にそちらに移ったので、これらの出版業績はここに含めていない。また、石井 亮の業績もそちらに掲載する。

#### 4. 発表、出版実績

- 巾崎、岡田、樋渡、Phys. Rev. E52, 2681 (1995).
- 岡田、中島、高萩、巾崎、Z.Naturforsch., 50a, 307(1995).
- 巾崎、岡田、樋渡、J. Non-Cryst. Solids, 183, 12 (1995).
- 岡田、結晶成長のしくみを探る—原子レベルでの成長メカニズム p.94、クバプロ、(1995)。
- 巾崎、岡田、樋渡、J. Non-Cryst. Solids, 印刷中。
- 岡田、大瀧、Crystallization Processes, John Wiley Sons、掲載予定。
- 巾崎、岡田、樋渡、第36回ガラス及びフォトニクス材料討論会、1995年10月。
- 巾崎、岡田、樋渡、第9回分子シミュレーション討論会、1995年11月。
- 巾崎、岡田、第27回溶融塩化学討論会、1995年11月。
- 巾崎、岡田、樋渡、第51回物理学会年会、1996年4月。
- 岡田、巾崎、固体物理、31(7)、1(597)、1996。
- 巾崎、岡田、樋渡、第47回ISE大会、1996年9月(ハンガリー) 発表予定。

分CD2施  
実 268,561  
許 280,000

A Theoretical Study on Geometries, Bonding Nature, and Reaction Behavior of Organotransition Metal Complexes

○ 榎茂好、濱田泰輔、猪口耕司、宇治野由香（熊本大工）

1. 研究目的・内容

有機金属錯体の構造と結合性は、古くから知られているWerner型遷移金属錯体のそれらとは大きく異なる場合が多く、理論研究によるそれらの解析が最も期待されている研究対象の一つである。又、有機金属錯体は多くの錯体触媒反応の活性種や中間体となっており、しかも、錯体触媒サイクルには様々な中間体が存在し、又、幾通りかの反応経路が可能と考えられる場合が多いことから、その反応挙動に関する分子レベルでの知見は錯体触媒サイクルの理解、新しい錯体触媒及び触媒反応の開発、発見に必要不可欠である。特に有機金属錯体の反応における遷移状態構造についての知見は、反応過程を考察してゆくために欠くことができないにもかかわらず、実験的に求めることが不可能に近いことから、理論的検討が最も期待されているものである。

本研究では、*ab initio* MO法を用いて錯体触媒サイクルの中間体及びそのモデル化合物の構造と結合性を明らかにし、更にそれら有機金属錯体の反応過程、遷移状態の特徴などについて分子レベルでの知見を得ることを目的としている。本年度は、(i) Pd(II)及びPt(II)  $\eta^3$ -アリルヒドリド錯体の構造と還元脱離反応に関する理論的検討を行った。 $\eta^3$ -アリル錯体は様々な錯体触媒反応の中間体として重要な役割を果たしているが、構造、結合性、反応性に関する理論的研究はほとんど行われていない。本研究で検討を行ったPd(II)  $\eta^3$ -アリルヒドリド錯体は、Pd錯体によるアリル化合物のギ酸による還元的脱離反応の中間体として提案されているが（スキーム I）、単離されておらず、又、その存在も確かでない。本研究では理論的検討により、この錯体の構造、結合性、反応性を検討すると共に、提案された反応機構の妥当性に関する知見を得ることも目的としている。又、(ii)Vaska錯体及びそのRh(I)類似錯体へのSi-H酸化的付加反応に関する理論的検討も行った。Vaska錯体、 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$ は錯体触媒反応の反応機構中間体のモデルの研究に古くから用いられて来たが、反応性に関する理論的研究はこれまで1例しか報告されていない。本研究ではVaska錯体及び類似の $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PH}_3)_2$ のSi-H酸化的付加反応における反応性を $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PR}_3)_2$ 、 $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2$ と比較し、その特徴を明らかにすることを試みた。

2. 研究方法・計算方法

計算方法には*ab initio* MO/MP2-MP4、SD-CI、CCD法を用いた。構造最適化はMP2レベルで行い、得られた構造について、MP4、SD-CI、CCD計算を行い、エネルギー変化を求めた。Pd、Pt、Rh、Irの内殻電子はHay-Wadtの有効内殻ポテンシャルを用いて置き換え、原子価軌道にはsplit-valence型基

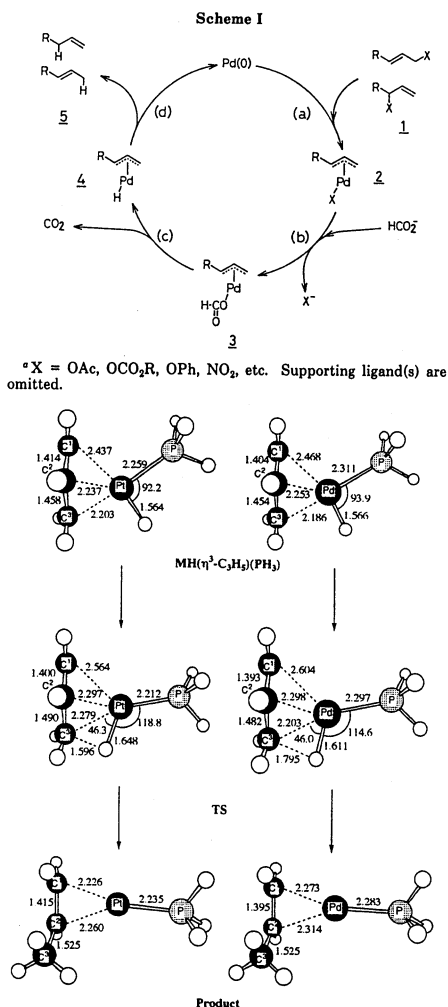


Figure 1. Geometry changes in the C-H reductive elimination of  $\text{MH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ). Bond lengths are in Å, and bond angles are in deg. MP2/BS-II optimization was used.

基底関数を用いた。構造最適化計算に使用した基底関数は以下の通り：Pt及びIr：(311/311/21)、Pd及びRh：(311/311/31)、C：MIDI-3、Si：MIDI-3<sup>\*</sup>、P：MIDI-3あるいはMIDI-3<sup>\*</sup>、H：(31)。エネルギー変化を求めるために用いた基底関数は以下の通り：Pt及びIr：(311/311/111)、Pd及びRh：(311/311/211)、Si：(53111/ 4211/1)、C：(721/41/1)、P：MIDI-4<sup>\*</sup>、通常のH：(31)、ハイドライドなどのActiveなH：(41/1)。以上の計算にはGaussian 92プログラムを使用した。

### 3. 研究成果

#### 3.1 パラジウム(II)及び白金(II) $\eta^3$ -アリルヒドリド錯体、 $MH(\eta^3-C_3H_5)(PH_3)$ (M=Pd or Pt)の構造及び還元脱離反応

$MH(\eta^3-C_3H_5)(PH_3)$ の最適構造はFigure 1に示すように、M-C<sup>1</sup>距離はM-C<sup>3</sup>距離に比べ約0.2~0.3Å長い。この結果に対応し、C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>距離はC<sup>2</sup>-C<sup>3</sup>距離より0.04~0.05Å短く、C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>間の2重結合性はC<sup>2</sup>-C<sup>3</sup>間に比べ大きい事が示唆される。これはC<sup>1</sup>がH(ヒドリド)のトランス位にあり、Hのトランス影響がPH<sub>3</sub>のそれに比べて大きいためである。このように $MH(\eta^3-C_3H_5)(PH_3)$ のアリル配位子は $\eta^3$ から $\eta^1$ 構造にシフトしているが、純粋な $\eta^1$ -アリル(Figure 2)ではC<sup>1</sup>=C<sup>2</sup>距離(1.37Å)はC<sup>2</sup>-C<sup>3</sup>距離(1.49Å)に比べ0.12Å短いから、 $\eta^1$ -アリルとは言えず、C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>とC<sup>2</sup>-C<sup>3</sup>は共役していることは明らかである。遷移状態(TS)では、Hの位置が大きく変化しているが、M-H距離はあまり変化していない。C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>結合は生成系にほぼ近く、C<sup>2</sup>-C<sup>3</sup>結合は $\eta^1$ -アリルにほぼ近い。従って、このTSの構造は $\eta^1$ -アリルとHが還元脱離を行うと表現できる特徴を示している。

活性障壁(E<sub>a</sub>)と反応熱(ΔE)をTable 1に示したが、意外なことにE<sub>a</sub>に対する電子相関効果が小さく、ΔEに対する電子相関効果が大きい。これはTSが始源系に近い事によるものと考えられる。有機金属化学的な言葉では、「TSは $\eta^1$ -アリル錯体的であり、 $\eta^3$ -アリルから $\eta^1$ -アリルへの変換が容易に起こる」と表現することもできる。PtとPdを比較すると、Ptの方がE<sub>a</sub>が高く、exothermicity(E<sub>exo</sub>)が小さい。この傾向はσ-アルキル錯体の還元脱離の際に見られる傾向と一致している。

実験分野ではこの還元脱離は $\eta^3$ -アリルが $\eta^1$ -アリルに変化してから進行するか否かが議論の対象となっている。そこで $\eta^1$ -アリルと $\eta^3$ -アリルの相対安定性を検討した(Figure 2及びTable 2)。PH<sub>3</sub>が過剰に存在しない場合は、PdH( $\eta^1$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(PH<sub>3</sub>)が生成するが、これは $\eta^3$ -アリル構造に比べ約8 kcal/mol不安定である。Ptでは10~13 kcal/mol不安定である。Pdではアルキルヒドリド錯体の還元脱離はほぼno barrierで進行し、PtではE<sub>a</sub>は約10 kcal/molで進行する(Table 3)。これらを総合すると、「 $\eta^1$ -アリル錯体経路で還元脱離反応が進行するのか、 $\eta^3$ -アリル錯体から直接還元脱離が進行するか、区別がつかない」ことになる。PH<sub>3</sub>が過剰に存在すると $\eta^1$ -アリル錯体、M(H)( $\eta^1$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)-(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、はM=Pdでは約2 kcal/mol不安定、M=Ptでは8 kcal/mol不安定となる。MH(CH<sub>3</sub>)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の還元脱離はM=Pdではほとんどno barrierで、M=PtではE<sub>a</sub>=22 kcal/molで進行する。従って、

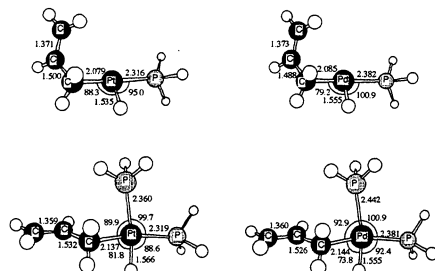


Figure 2. Optimized geometries of the  $\eta^1$ -allyl complexes,  $MH(\eta^1-C_3H_5)(PH_3)$  and  $MH(\eta^1-C_3H_5)(PH_3)_2$ . Bond lengths are in Å, and bond angles are in deg. MP2/BS-II optimization was used.

Table 1 Activation Energies (E<sub>a</sub>, kcal/mol) and Reaction Energies (ΔE) of the C-H Reductive Elimination of  $MH(\eta^3-C_3H_5)(PH_3)$  (M = Pd, Pt)

	Pd		Pt	
	E <sub>a</sub>	ΔE <sup>a</sup>	E <sub>a</sub>	ΔE <sup>a</sup>
HF	9.3	-40.5	25.9	-17.4
MP2	6.1	-24.8	20.6	-7.4
MP3	9.4	-27.4	24.2	-9.8
MP4DQ	7.2	-28.1	22.3	-10.2
MP4SDQ	5.4	-29.4	20.9	-11.1
SD-CI(D) <sup>b</sup>	8.4	-29.7	23.9	-10.7
SD-CI(DS) <sup>c</sup>	8.3	-26.5	23.1	-9.3
SD-CI(P) <sup>d</sup>	8.3	-27.3	23.3	-9.6
CCD	8.1	-28.2		
CCD(ST4)	5.6	-27.9		

<sup>a</sup> A negative value represents energy stabilization. <sup>b</sup> Davidson correction<sup>30</sup> for higher order excitation. <sup>c</sup> Davidson-Silver correction<sup>31</sup> for higher order excitation. <sup>d</sup> Pople correction<sup>32</sup> for higher order excitation.

Table 2 Relative Stabilities<sup>a</sup> of  $MH(\eta^3-C_3H_5)(PH_3)_n$  and  $MH(\eta^1-C_3H_5)(PH_3)_n$  (n = 1, 2)

	n = 1		n = 2	
	Pd	Pt	Pd	Pt
MP2	8.8	16.8	1.9	-7.8
MP3	6.7	10.7	1.6	-7.8
MP4DQ	7.8	12.3	2.5	-8.1
MP4SDQ	8.6	13.0	3.1	-8.6
SD-CI(D)	7.5		6.2	
SD-CI(DS)	7.9		1.5	
SD-CI(P)	7.8		1.2	

<sup>a</sup> E<sub>r</sub>(MH( $\eta^1$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(PH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>) - E<sub>r</sub>(MH( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(PH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>) (kcal/mol units).

Table 3 Activation Energies (E<sub>a</sub>, kcal/mol) and Reaction Energies (ΔE) of the C-H Reductive Elimination of PtH(CH<sub>3</sub>)(PH<sub>3</sub>)

	E <sub>a</sub>	ΔE	E <sub>a</sub>	ΔE	
HF	14.2	-9.4	MP4SDQ	9.1	7.2
MP2	7.8	9.0	SDCI(D)	11.3	1.1
MP3	11.6	8.4	SDCI(DS)	11.0	7.1
MP4DQ	10.2	7.6	SDCI(P)	11.1	6.7

「 $\text{PH}_3$ が過剰に存在すると $\eta^1$ -アリル経路で還元脱離が進行する」と言える。

以上の検討は $\text{PH}_3$ の構造を実験的構造に固定して行ったが $\text{PH}_3$ の構造を最適化してもTable 4に示すように大きな相違は出てこない。又、Pの基底関数には分極関数を加えていない場合、Pd-P、Pt-P距離は約2.4Åに過大評価されるが、この場合でも $E_a$ と $\Delta E$ に大きな相違は起こらないことを確認している (Table 4)。

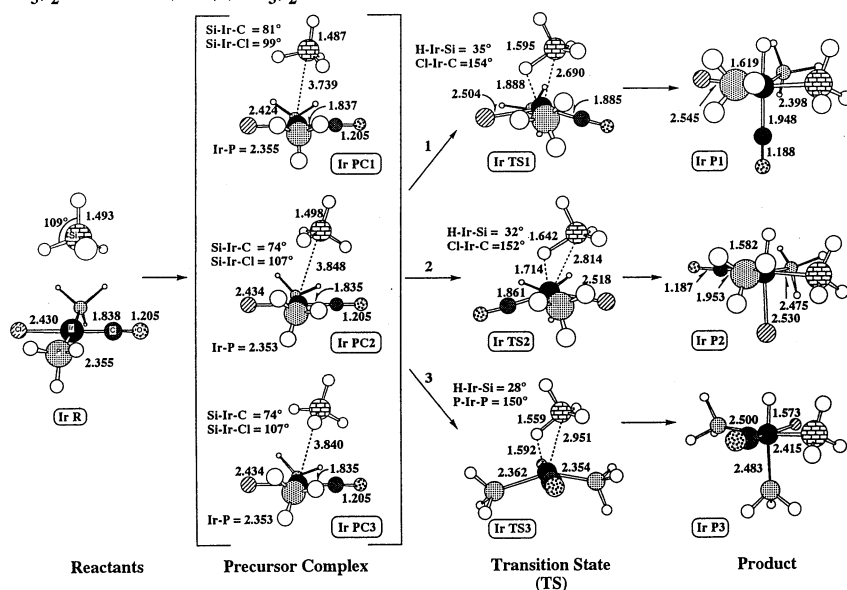
**Table 4 Comparisons of the Basis Sets and  $\text{PH}_3$  Geometries in the C-H Reductive Elimination of  $\text{PdH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)$**

method	$\text{PH}_3$ geometry	$E_a$ (kcal/mol)	$\Delta E$	bond dists (Å) in $\text{PdH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)$			
				Pd-PH <sub>3</sub>	Pd-C <sup>(1)</sup>	Pd-C <sup>(2)</sup>	Pd-H
MP2/BS-I*	fixed	5.7	-27.9	2.398	2.155	2.492	1.565
MP2/BS-II	fixed	5.0	-28.7	2.311	2.186	2.468	1.566
MP2/BS-I	opt	5.9	-27.7	2.401	2.157	2.489	1.565

\* See text for discussion of BS-I and BS-II.

### 3.2 Si-H、 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PH}_3)_2$ 及び $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PH}_3)_2$ 酸化付加反応に伴う構造変化

Figure 3に $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PH}_3)_2$ へのSi-H結合の酸化的付加反応における構造変化を示した。前駆錯体2ではシランが金属錯体に斜めに接近している。生成物には三つの異性体4a、4b、4cが可能であり、これらの生成物に至る三つの反応経路Path 1、Path 2、Path 3について遷移状態3a、3b、3cを求めた。これらの遷移状態ではCl-Ir-CO、あるいはP-Ir-P角が約150度に曲がり、Si-H距離も1.6~1.7Åに伸びている。RhCl(CO)-



**Figure 3.** Geometry changes in Si-H oxidative addition to  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PH}_3)_2$

$(\text{PH}_3)_2$ へのSi-H酸化的付加反応においてもこれと同様の結果が得られたが、遷移状態ではCl-Rh-COあるいはP-Rh-P角は約140度に曲がっており、またH-Si結合距離はIr反応系に比べ約0.3~0.5Å長くなっていることから遷移状態はより反応系寄りであるといえる。三つの生成物の構造を比較すると、Ir-Si距離はそのトランス位の配位子がCO、 $\text{PH}_3$ 、Clの順に長くなっている。このことからこれらの配位子のトランス効果は $\text{CO} > \text{PH}_3 > \text{Cl}$ の順になるといえる。一方、Ir-H距離はトランス位の配位子がCO、Cl、 $\text{PH}_3$ になるに従い長くなっている。このように、ヒドリドに対するトランス効果とそれ以外のCO、 $\text{PH}_3$ 、Clに対するトランス効果が異なっている点は興味深い、理由は明らかではない。また、Ir-CO、Ir-Cl、Ir- $\text{PH}_3$ 結合距離はトランス位にヒドリドが配位している場合よりもシランが配位している場合の方が長くなっている。従って、ヒドリドに比べシラン配位子の方がトランス効果は大きい事が結論される。この結果は、Pt、Pd系と同様である。

三つの生成物についてその相対安定性をMP4SDQレベルで比較すると4cが最も安定であった。 $\text{PH}_3$ に比べ、COのトランス効果が大きい、4aと4bではトランス効果の強いヒドリドあるいはシランのトランス位にCOが配位しているのに対し、4cでは $\text{PH}_3$ が配位しているために4aと4bは4cより不安定になると考えられる。

Table 5にそれぞれの反応の活性障壁( $E_a$ )と反応熱( $\Delta E$ )を示した。 $\Delta E$ が負の場合は反応が発熱的であるこ



とを示している。いずれの反応系でも電子相関を考慮すると活性障壁は減少し、 $\Delta E$ は大きく負となり発熱性が大きくなる。活性障壁はPath 3が最も低いことからこの反応経路が最も有利であるといえる。また、先に述べた生成物の相対安定性からもわかるように反応熱もPath 3が最も大きくなっている。Rh反応系に比べIr反応系では $E_a$ が低く発熱性も大きい。実験的には、Vaska錯体への $H_2$ の酸化的付加反応の生成物は $PR_3$ が互いにトランス位を占めていることが知られている。計算では $PR_3$ のモデルとして $PH_3$ を採用しているが、 $PH_3$ は $PPh_3$ 、 $PMe_3$ などに比べ供与性が小さいため、**4c**が**4a**、**4b**より安定となったものと思われる。この結果から、電子供与性の弱いホスフィンを用いると反応性が向上することが期待される。

以前検討が行われた $Pt(PH_3)_2$ 及び $Pd(PH_3)_2$ へのSi-H酸化的付加反応とこれらの結果をTable 5に比較して示した。Pt、Pd反応系ではほとんど活性障壁なしで反応が進行するのに対して、Ir、Rh反応系では活性障壁が著しく高いことが分かる。反応熱はPt反応系とIr反応系で、またPd反応系とRh反応系でほぼ同程度の値となっている。これらの結果は結合エネルギーと歪エネルギーから理解できる。Table 6に示すように、Ir-H、Ir-Si結合エネルギーはMP4SDQレベルでそれぞれ59.1、53.2 kcal/molであるのに対し、Rh-H、Rh-Si結合エネルギーはそれぞれ49.7、46.1 kcal/molと約10-8 kcal/mol小さくなっている。またPtとIr、PdとRhで同程度の結合エネルギーが示された事は興味深い。以上の結果から、Rh反応系での発熱性はIr反応系のそれに比べ小さくなり、またPtとIr反応系、PdとRh反応系は同程度の発熱性を示す事が理解される。RhCl( $PH_3$ )<sub>2</sub>へのSi-H酸化的付加反応は、no barrierで進行することが、古賀、諸熊らにより報告されている。一方、RhCl(CO)( $PH_3$ )<sub>2</sub>へのSi-H酸化的付加はかなりの $E_a$ が必要とされる。この相違はRhCl( $PH_3$ )<sub>2</sub>では反応基質が接近する場合の交換反発が起こらないことなどによることが示された(Scheme II)。

#### 4. 発表・出版実績または予定

榎、日本化学会第69春季年会、1995年3月京都。榎、Japan-The Netherlands workshop、1995年5月Amsterdam。榎、「反応性有機金属分子」公開シンポジウム、1995年6月東京。榎、宇治野、小川、日本化学会九州支部合同大会、1995年7月福岡。榎、小川、分子構造結合討論会、1995年9月仙台。榎、菊野、42回有機金属化学討論会、1995年10月広島。榎、宇治野、小川、42回有機金属化学討論会、1995年10月広島。榎、量子有機化学研究会、1995年12月岡山。榎、CO<sub>2</sub>固定化研究会、1995年12月岡崎。榎、「化学反応理論」公開シンポジウム、1995年12月東京。

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). 榎、化学、**49**, 812(1994). S. Sakaki and Y. Musashi, *J. Chem. Soc., Dalton*, 3047(1994). S. Sakaki and Y. Musashi, *Inorg. Chem.*, **34**, 1914(1995). S. Sakaki, M. Ogawa, M. Kinoshita, *J. Phys. Chem.*, **99**, 9933 (1995). S. Sakaki, K. Mine, T. Hamada, T. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1873(1995). Y. Musashi, T. Hamada, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1320 (1995). S. Sakaki, M. Ogawa, *J. Phys. Chem.*, **99**, 17134 (1995). S. Sakaki, Y. Musashi, *Int. J. Quant. Chem.*, **57**, 481 (1996). S. Sakaki, H. Satoh, H. Shono, Y. Ujino, *Organometallics*, **15**, 1716 (1996).

**Table 5** The binding energy (BE)<sup>a)</sup>, the activation energy ( $E_a$ )<sup>b)</sup> and the reaction energy ( $\Delta E$ )<sup>c)</sup> of the Si-H oxidative addition to trans-MCl(CO)( $PH_3$ )<sub>2</sub>

Basis set <sup>b)</sup>	Path 1			Path 2			Path 3		
	BE	$E_a$	$\Delta E$	BE	$E_a$	$\Delta E$	BE	$E_a$	$\Delta E$
M=Rh	-2.4	18.7	-0.4	-2.3	19.4	0.3	-1.9	10.3	-5.5
M=Ir		13.0	-17.4		13.1	-15.3		8.0	-22.3
Pd( $PH_3$ ) <sub>2</sub>	-2.3	0.5	-6.6						
Pt( $PH_3$ ) <sub>2</sub>	-2.2	2.4	-21.9						

MP4SDQ level. kcal/mol.

a) The stabilization energy of the precursor complex (PCM) relative to reactants.

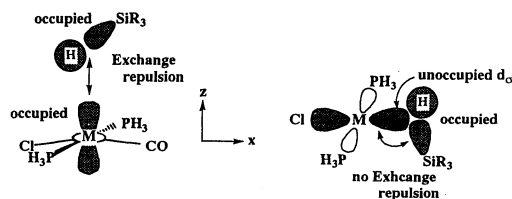
b)  $E_a = E_i(TS) - E_i(PC3)$ . c)  $\Delta E = E_i(Product) - E_i(Reactants)$ .

**Table 6** M-H and M-Si bond energies<sup>a)</sup>

trans-ligand <sup>b)</sup>	Rh-H			Rh-SiH <sub>3</sub>			Ir-H			Ir-SiH <sub>3</sub>		
	Cl, CO <sup>c)</sup>	$PH_3$		Cl	CO	$PH_3$	Cl, CO <sup>c)</sup>	$PH_3$		Cl	CO	$PH_3$
MP2	48.1	49.1		48.9	47.8	50.8	56.8	59.2		54.9	52.6	56.3
MP4SDQ	48.2	50.0		44.4	43.5	47.6	58.0	60.7		51.5	49.5	53.8
		Pd-H <sup>d)</sup>		Pd-SiH <sub>3</sub> <sup>d)</sup>		Pt-H <sup>d)</sup>		Pt-SiH <sub>3</sub> <sup>d)</sup>				
MP2		49.4		50.6		57.7		59.9				
MP4SDQ		52.1		48.8		58.7		57.6				

a) In  $MH(SiH_3)Cl_2(CO)(PH_3)_2$ . b) The trans-positioned ligand to the M-X bond (M=Rh or Ir; X=H or SiH<sub>3</sub>). c) The averaged value from M(H)<sub>2</sub>Cl(CO)( $PH_3$ )<sub>2</sub>.

d) Ref. 2



Scheme II

## 原子・分子の励起状態

分	CD9	施
実	99,330	
許	119,600	

### Electronic excited states of atoms and molecules

○田中皓、大槻一雅、山崎賢一、太田健次、小島伸一、村上弘（電通大）

#### 1. 研究目的・内容

本課題では、以下のテーマについて研究を行なった。

a) SOR 光を用いた酸素分子  $O_2$  の threshold photoelectron spectroscopy において、励起エネルギー 21~24.5 eV 程度の領域にピーク間隔が 100 meV 前後の微弱なピークが観測されている。このスペクトル構造は酸素分子イオン ( $O_2^+$ ) のいずれかの電子状態に帰属する振動準位が関与していると考えられるが、具体的な対応関係は判っていない。これは、過去に行なわれた  $O_2^+$  の励起状態の断熱ポテンシャルの計算 (GVB, MP, CI など) が精度の点、また状態数の点でも不十分なためである。当然、それらの結果を総合しても  $O_2^+$  の断熱ポテンシャルの全体像は明らかにはならない。そこで我々は、上述のエネルギー領域に振動準位を持つような  $O_2^+$  の断熱ポテンシャルをそれぞれ同程度の精度で網羅的に計算し、実験結果の解釈を試みる。

b) CI 法は電子相関を取り込んで原子分子の電子波動関数を求める方法として最もよく用いられる。中でも複数個の主要な (参照) 関数とそれらからの 1, 2 電子が励起して出来る電子配置関数 (CSF) を用いる MR-SDCI 計算はポテンシャル面 (PES) を求めたり励起エネルギーの計算などにひろく用いられる方法である。しかしこの方法では、小さな分子について高精度の結果が期待出来るが、系が大きくなるにつれて“大きさに関する無矛盾性 (size consistency)”の満足度が悪くなり PES に表れるエネルギー差などの精度が悪くなる。多電子励起を含む CI により解決出来るが、計算の規模が過大となり実行不可能になる。この近似では MR-SDCI の枠の中で Rayleigh-Schrödinger の摂動法を用いて結合電子対近似 (CEPA) 様の方程式を導出 (MRCPPA) し、小さな分子に適用可能なプログラムによるテストを行った。本テーマでは、大次元 CI が遂行可能なプログラム ALCHEMY II の中に吉嶺博士 (IBM) 等の同意を得てこの方法の定式の一部に改良を加えて組み込む作業を行い、 $F_2$  に関するテスト計算を行った。

c) 3 架橋型錯イオン  $Cr_2Cl_9^{3-}$  の電子的励起スペクトルは 4 架橋型に比べて複雑な構造を示す。これに対してスペクトルの同定は不明確である。 $Cr^{3+}$  と同じく、 $d^3$  の最外殻配置を持つ  $Mo^{3+}$  と  $W^{3+}$  が各々  $Mo_2Cl_9^{3-}$  と  $W_2Cl_9^{3-}$  を構成する。これらについては  $Cr^{3+}$ 、 $Mo^{3+}$ 、 $W^{3+}$  と電子数の増加に対して金属イオン間距離が各々 3.12 Å、2.66 Å、2.50 Å と短くなり、 $Mo_2Cl_9^{3-}$  の電子的励起スペクトル、磁気的性質は  $Cr_2Cl_9^{3-}$  のそれとは類似性がほとんどない。電子構造の違いを反映しているものと考えられる。基底状態の金属イオン間結合様式 (金属イオン間相互作用) とスピン多重度、および低い励起状態への励起エネルギー、スピン多重度について調べる。さらに  $Cr^{3+}$ 、 $Mo^{3+}$ 、 $W^{3+}$  イオンの示す性質の差異が何によるかを解明し、その特徴を抽出する。

d) テンシャル交差あるいは交差反発に伴う非断熱遷移は化学反応過程に於いても重要である。ここでは束縛型と解離型のポテンシャルが交差反発する場合について、束縛領域に生じた波束が時間とともにどのように振る舞うか、交差反発の強さ、交差位置を変えて調べる。

e) He-He 間に働く van der Waals attraction は極めて弱く、かつ He 原子が軽いために、常圧下の液体ヘリウムは絶対零度でさえ固体にならないことは良く知られている。しかし、この He 原子中に不純物イオン  $X^+$  が存在すると He 原子に誘起される分極力により、 $X^+ - He$  間に強い引力が働き、クラスターイオン  $XHe_N^+$  が生成される。He 原子を分極させる電場の中心がイオンにあり、かつ分極力が  $R^{-4}$  に比例することから、 $XHe_N^+$  において He 原子は層をなし、外側の層ほど結合が弱くなると考えられる。東京都立大の小林グループでは、様々なイオン種を用いて極低温ヘリウムガス (~2.2 K) 中での  $XHe_N^+$  の移動度やサイズ分布などの測定を行ない、 $X=H, Ne, Ar, Kr$  では、それぞれイオン芯  $HHe^+$ 、 $NeHe^+$ 、 $Ar^+$ 、 $Kr^+$  を 12 個の He 原子が取り囲んだ体心 20 面体構造が共通した安定構造であることを報告した。しかし、 $HHe_N^+$  の場合には  $N=13$  以外にも、安定構造を取っていると思われる  $N(=2, 6)$  がおり、これらが体心 20 面体構造へ成長すると解釈することは疑わしい。そこで、このテーマでは  $HHe_N^+$  がどのような安定構造を

取っているかを調べる。

## 2. 研究方法・計算方法

a)  $O_2^+$ の断熱ポテンシャルを計算するために Multi Reference CI(MRCI)を用いる。CI法が第一原理に基づく非経験的方法であり高精度の結果を得られる事と、我々のグループにはこの方法に付いてのノウハウの蓄積が有る事が理由である。

基底関数には Slater 型を用い、酸素原子 1 個当り 1s 型を 2 個、2s 型を 4 個、2p 型を 4 個、更に分極関数として 3d 型を 2 個用いた。まず、Hartree-Fock 法による計算を行い、その結果を出発点として MCSCF 法による計算を行う。MCSCF 法では求めたい全ての state エネルギーを同じ重みで平均化したエネルギーを最適化する。さらに、MCSCF 法で得られた Molecular Orbital を出発点として、1 電子励起のみを考慮した CI(SCI)を行い、求めたい全ての state の density matrix を同じ重みで加え、これを対角化することによって Averaged Natural Orbital (ANO) を計算する。この ANO を用い再び SCI 計算を行い、新たに得られる ANO を用いて 1, 2 電子励起のみを含む MRCI(MR-SDCI) 計算を行い断熱ポテンシャル曲線を求める。

SCF-CI 計算には ALCHEMY II を使い、SP2 上で行った。計算過程でもっとも時間がかかるのは CI 計算での H 行列の対角化であり、SP2 の thin node では長いものでは 10 時間以上かかる。次に時間がかかるのは MR-SDCI の計算に必要な energy expression を作る段階であり、1 時間から 2 時間程かかる。energy expression は求めたい状態の対称性同じであれば同じであるので再利用可能であるが、それを格納するファイルは数百 MB から 1GB にも達するので保存して置くことが困難である。SP2 の特徴を活かし、比較的パラレル化が容易な energy expression 生成部分をパラレル化し、ジョブの開始時に energy expression を計算し、パラレル化しても通信のオーバーヘッドが大きいと予測される MR-SDCI の計算は各々の node でシリアルに実行することを考えたが現時点では実現していない。

b) 1 年半をかけてプログラムを開発、しっかりした計算例のある標準的な分子をとりあげて、その信頼度を確かめる。

c)  $Cr_2Cl_9^{3-}$ を取り囲むイオンによる結晶場の影響を取り込まないと不適切な記述となるので、三好によって ALCHEMY II に導入された結晶場の影響を取り入れるプログラムを用いる。更に藤永らのモデルポテンシャルの手法を ALCHEMY II に導入し(三好)原子価電子だけを丁寧に扱う。電子相関は多参照 1, 2 電子励起 CI と多参照電子対近似により取り入れる。

d) 2 状態が結合した線形微分方程式を数値的に解くことにより、波束の時間発展を調べ、定常状態との重なり積分から束縛領域に長く滞在する波束の解析を行う。

e) 多電子励起の寄与が大きい He 原子間のポテンシャルの計算を SCF 法の範囲内で済ませることはナンセンスであり、芯イオン  $HHe_M^+$  の決定と比較的小さいサイズのクラスターは CI 法 (ALCHEMY II) によって構造の最適化を行なう。一方、クラスターサイズが大きくなり、如何なる対称性も持ち合わせない構造が出現するようになると、すべての He 原子の位置を CI 法で最適化するのは不可能となるので、 $HHe_M^+ - He$  と  $He - He$  のポテンシャルとを用いた分子力学 (MM) 計算を行なう。SCF-CI 計算の基底関数には H:10s4p, He:10s5p3d の GTO を H:4s4p, He:3s3p1d に縮約して用いた。

## 3. 研究成果

a) SP2 を用いて行った計算の結果から以下のようなことが判った。 $O_2^+$ の断熱ポテンシャルのうち、21 ~ 24.5 eV 程度の領域に微弱なピークを形成していると考えられる断熱ポテンシャルカーブはいずれも平衡核間距離が  $O_2$  のそれより大きく、Franck-Condon factor が小さくなるのがピークを微弱なものにしていると考えられる (図 1)。また、計算された振動準位間の間隔は 100 meV 前後であり Ellis らの実験結果に近い。さらに、注目している領域には浅い極小点を持つ断熱ポテンシャルカーブが複数有り、振動の量子数の小さい振動準位がスペクトルを構成していると考えられる。しかし、具体的にどの断熱ポテンシャルカーブに基づく振動準位がどの部分に現れているかを決定するには今回の計算で得られた結果の精度 (実験との比較から 0.5 eV 程度の誤差と考えられる) では不十分であることも判つ

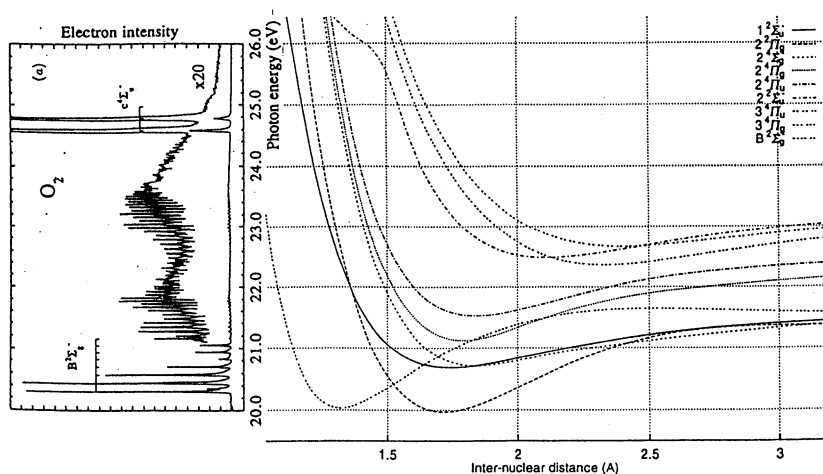


図 1. 左: Ellis らによる PES の実験結果 (J. Phys. B 27, 3415, 1994). 右: CI 計算による結果.  $O_2$  の基底状態 ( $X^3\Sigma_g^-$ ) の振動準位の古典的回帰点は  $1.16\sim 1.26 \text{ \AA}$ .

た。今回の研究成果をもとにして、更に正確な断熱ポテンシャルカーブを決定するべく計算方法の改良を行っている。

b) 田中が新たに提出した MRCPA 法のプログラムを昨年度 1 年かけて開発した。現在プログラムのチューンナップ中であるが、 $F_2$  分子に関する 4 参照関数の計算による振動数と解離エネルギーのテスト結果を行った。CI 法の結果及び、測定値は表 1 に示す通りである。CPA 法の方が従来よく用いられる SDCI 法よりも良い結果を与える。

表 1:  $F_2$  分子の振動数と解離エネルギー

	CPA	SD-CI	Obs.
Frequency [ $\text{cm}^{-1}$ ]	903	883	917
Dissociation Energy [eV]	1.52	1.48	1.60

c) 遷移金属イオンを含む錯体は多様な構造を持ち、磁氣的、光学的な性質など多種の機能を発現する。酢酸銅を取りあげ、2 核錯体に特徴的に見られる dimer band に含まれる励起状態の同定を行い、この励起状態がほぼ両方の金属において同時に電子が励起する状態と記述されることを示した。この研究において電荷移動の励起状態の記述が容易でないことが分かり、 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  を取りあげ、注意深い大規模な計算によりその性質を明らかにした。 $\text{Cr}_2\text{Cl}_3^{3-}$ 、 $\text{Mo}_2\text{Cl}_3^{3-}$  の分光学的性質に関して、とりまくイオンの結晶場を考慮に入れた計算が進行中である (九州大学三好教授との共同研究)。銅を含む系として酸化物超伝導物質の局所的電子構造を明らかにするため、unit cell とそれを取りまくイオンの結晶場も考慮に入れて計算を行なった。酸素の 2p からの 1.7, 2.7 及び 4.7 eV に観測される励起状態に対し、計算では 1.6 ~ 1.9, 2.8 及び 4.4 eV の励起状態が得られた。低い 2 個の状態は主に  $\text{CuO}_2$  面から Y や Ba への電荷移行、次の 2 状態は主に  $\text{CuO}_2$  面から  $\text{CuO}$  chain への電荷移行の励起状態として記述されることを示した。

d) 互いの相互作用によって交差反発する解離的、及び束縛的なポテンシャル曲線上の束縛部分に置いた波束の時間発展をモデル的な計算によって調べた。2 状態間の相互作用が大きければ断熱的な解離が起こる確率が増すという当然の結果を得たが、更に両者の交差点の位置が変わると、それによって波束の束縛領域に長く滞在する確率が増減する。これは束縛領域に得られる振動状態と共鳴する状態の数、共鳴の強さが交差の仕方によって変わるためであることを示した。今後の課題としては、完全反射の状態が隠されているかどうか、調べることは興味深い。

e)  $N = 3$  までの  $\text{HHe}_N^+$  の解離エネルギー ( $E_D$ ) を比較すると、それぞれ 2029, 559, 36 meV となり、He 原子が増える毎に  $E_D$  は激減する。ここで特徴的なことは、pHe, HepHe は He 原子の分極によって Bound しているのではなく、通常の分子イオンと言える結合をしている点である。HepHe の電子配置は  $\text{He}_2$  と同じ  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$  であるが、He 間に

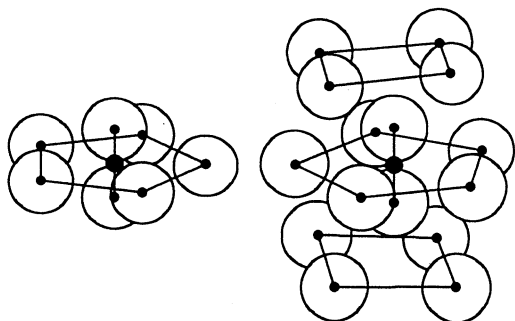


図 2.  $\text{HHe}_N^+$  ( $N = 7, 15$ ) の層構造

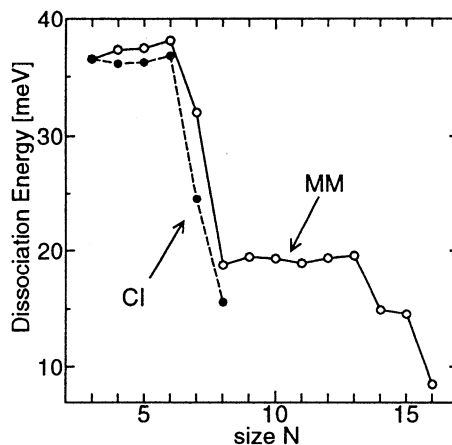


図 3.  $\text{HHe}_N^+$  の解離エネルギー

プロトンが存在するために結合性軌道  $1\sigma_g$  の軌道エネルギーがより低くなり、2つの He 原子を  $R(\text{p-He}) = 1.75 a_0$  の距離に Bound させている。  $N = 3$  の場合には、3番目の He 原子は  $\text{HepHe}$  の軸に対して垂直に、距離  $R(\text{p-He}_3) = 4.19 a_0$  に位置する。芯イオンの He 原子からプロトンへ電子が流れ込んでいるのに対し、3番目の He 原子からの電子移動はほとんど認められず、これが芯イオンの正電荷によって誘起された分極力によって結合していることが判る。ここで芯イオン  $\text{HepHe}$  は  $R(\text{p-He}_3) \geq 3.8 a_0$  では直線状である。  $N = 3$  のときの他の安定配置の可能性を調べたが、解離極限よりもエネルギーが高い metastable な配置が一つ確認できただけであった。以上の結果より、 $\text{HHe}_N^+$  においては  $\text{HepHe}$  が芯イオンとなっていることが判る。

He 原子の分極によって形成されるクラスターイオンはそのポテンシャルの性質から、He 原子は内側から層状に詰まっていき、その距離や解離エネルギーは各層ごとに段階的に変わることが予想される。この点から  $N \geq 3$  の構造を見ると、第 0 層は芯イオンの 2 つの He 原子 [ $R(\text{p-He}) = 1.75 a_0$ ]、第 1 層に 5 つの He 原子 [ $R(\text{p-He}) = 4.33 a_0$ ]、第 2 層に 8 つの He 原子 [ $R(\text{p-He}) \simeq 5.9 a_0$ ] が配置することが判った (図 2)。第 3 層に入る 16 番目の He 原子では  $R(\text{p-He}) \simeq 7.5 a_0$  である。最適化された構造からは  $\text{HHe}_N^+$  では  $N = 2, 7, 15$  が魔法数に対応すると考えられるが、 $N = 2$  以外は実験 ( $N = 2, 6, 13$ ) とは合わない。一方、サイズによる  $E_D$  の変化を見ると、層構造から予想される魔法数に対応しない  $N (= 6, 13)$  においてもエネルギーギャップが現れ、しかもこの 2 つのギャップは実験と見事に一致している (図 3)。He-He 間の距離に注目して第 1 層 ( $N = 3 \sim 7$ ) を考えると、 $N = 3$  から 6 までは第 1 層の He 間のポテンシャルが最小 ( $\simeq -10\text{meV}$ ) となる距離 [ $R(\text{He-He}) = 5.9 a_0$ ] を保ちながら配置できるが、5 つ目の He 原子がこの層を占めようとすると He 間の距離が近づき、斥力が働くようになる。この斥力を減ずる (実際は  $V = 0$ ) ように、第 1 層を占める He 原子はプロトンから遠ざかり He 間の距離は広がる。したがって、第 1 層を占める He 原子 1 個当たりの結合エネルギーは  $N = 7$  の場合には  $N = 3 \sim 6$  に比べて小さくなり、 $E_D$  にギャップが生じる。図 3 で、CI と MM 計算では  $N = 6-7$ ,  $7-8$  間のエネルギーギャップの大きさが逆転しているが、これは MM 計算の方に分極した He 間の双極子-双極子相互作用の項 (これは主に斥力として働く) が入っていないからで、CI 計算の方が正しいと思われる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

H. Yamagishi, H. Taiko, S. Shimogawara, A. Murakami, T. Noro, and K. Tanaka, Chem. Phys. Lett., **250**, 165-170 (1996). 田中; 分子構造総合討論会, 95 年 9 月, 仙台. 大槻, 田中; 分子構造総合討論会, 95 年 9 月, 仙台. 太田, 田中; 分子構造総合討論会, 95 年 9 月, 仙台. 田中; 分子構造総合討論会, 95 年 9 月, 仙台. 山崎; 日本物理学会, 95 年 9 月, 大阪. 大槻; 日本物理学会, 95 年 9 月, 大阪. Kiyoshi Tanaka; Recent Progress and Future Prospects of Molecular Electronic Spectroscopy, Oct. 22-25, 1995, Hayama, Kanagawa. 田中; 平成 7 年度重点領域研究, 化学反応理論, 第 5 会公開シンポジウム, 95 年 12 月, 東京. 太田, 田中; 第 4 回理研シンポジウム「原子分子過程理論」兼重点領域「高価イオン原子物理」理論研究会, 96 年 1 月, 埼玉. 山崎; 日本物理学会, 96 年 3 月, 金沢.

分 CE6 施  
実 184,235  
許 480,000

## 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、山下晃一、中野晴之、茂木孝一、常田貴夫、原田騎郎、  
橋本智裕、三嶋謙二、佐藤博之、高橋純司、田辺泰士、山西正人(東大院工)

#### 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古典・量子力学を用いた化学反応の理解を目的としている。本年度は、(1)Multireference Møller-Plesset摂動法によるポリエンの励起状態、(2)白金表面におけるメタンの光解離反応、(3)ヘテロフラレン、(4)希土類錯体の電子状態、(5) $O_3^-$ の光解離、に関する研究、(6)クラスター反応 $H_2S+O_2$ のトラジェクトリー計算、(7)4-index transformationの並列化、(8)新しい相関密度汎函数の開発、他を行った。

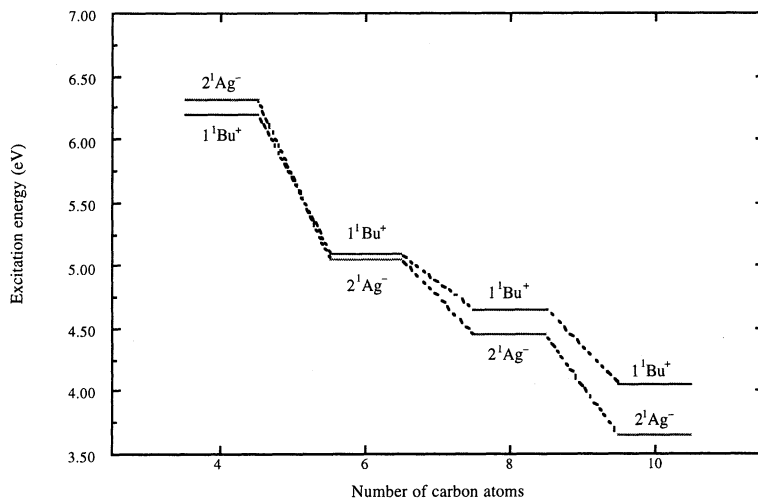
#### 2. 研究方法・計算方法

(1)多配置摂動法のプログラム、(6)トラジェクトリー計算のプログラム、及び、(7)4-index transformationの並列プログラムは、本グループで開発したものをを用いた。(2)-(5)のテーマについてはHONDO95, MOLPRO94, Gaussian 94を用いた。また、(8)については、本年度はプログラムの開発を行った。

#### 3. 研究成果

##### (1) Multireference Møller-Plesset摂動法によるポリエンの励起状態の研究

Polyene は簡単な  $\pi$  共役系の例として、従来から実験的にも理論的にも注目されてきたが、これまでの *ab initio* 分子軌道法では性質の異なる  $\pi$ - $\pi^*$  励起状態を統一的に取り扱うことが困難であった。本研究では、MRMP 法による高精度の計算を行うことによって、*all-trans* linear polyene の励起状態を理論的に解明した。炭素数 4, 6, 8, 10 の *all-trans* 鎖状ポリエンの一重項、三重項  $\pi$ - $\pi^*$  励起状態に対し、励起エネルギー、遷移振動子強度の計算を行った。Hexatriene では評価の方法により多少の誤差が考えられるが、下図に示すように、炭素数 8 個以上のポリエンでは covalent な  $2^1A_g^-$  状態の方が ionic な  $1^1B_u^+$  状態より励起エネルギーが低い。これは、分子が長くなるにつれ、縮重した励起配置がエネルギーの低い方へと集まっていくため、励起エネルギーの低い covalent 状態が多く現れ、更にそれらが相互作用を起こすことによって、より励起エネルギーの低い covalent 状態が出現する為である。



Estimated excitation energies of polyenes (Singlet)

(2) 白金表面におけるメタンの光解離反応

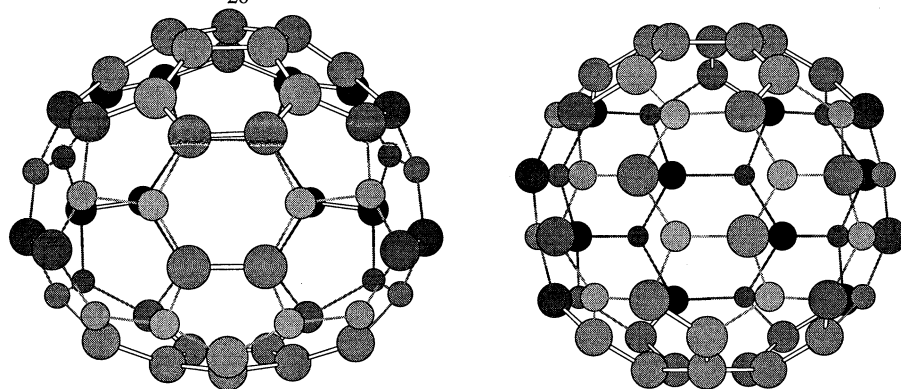
白金はきわめて高い触媒効果を持つ元素として、幅広く実用化されており、その表面における反応については、実験、理論の両方の面で盛んに研究活動が行われている。最近、Pt(111)面に吸着したメタン分子が193nmの光を照射することによりメチルラジカルと水素原子に解離することがTPDによる測定で確認された。メタンは不活性な分子であり、気相でラジカル解離させるには165nm以下の波長の光が必要である。また白金表面との相互作用も弱く吸着エネルギーは5kcal/mol程度である。このような弱い相互作用のもとで、解離に必要なエネルギーが約2eVシフトする機構を明らかにするため、Ptクラスターを用いてCH<sub>4</sub>-Pt系における平衡構造を密度汎関数法とHartree-Fock法のHybrid法により求め、この構造においてSingle excitation Configuration Interaction計算を行いCH結合の励起エネルギーを求めた。クラスターとしてPt1原子を用いた場合、平衡構造はon-top型でPt-H距離は約1.8Angstromであった。この構造でSCI計算を行い、CH結合距離に関してポテンシャルカーブを描いた結果、CH反結合性への励起エネルギーは9.48eVであった。同じレベルにより計算した気相のCH<sub>4</sub>分子のCH励起エネルギーは12.65eVであり、Ptとの相互作用のもとではラジカル解離が起りやすくなることがわかった。平衡構造での励起状態のSCIにおけるleading configurationはCH結合性軌道からPt 6s軌道に電子が励起した配置であった。Pt 6s軌道にはCH反結合性軌道が混じっているため、この軌道に励起した状態で解離が起こることがわかった。

(3) ヘテロフラーレンの理論的研究

C<sub>60</sub>の発見から様々な実験的、理論的な研究がなされてきた。近年では、理論的研究においてab initio分子軌道法を用いた、フラーレンの物性についての研究が盛んである。

本研究では、ベンゼンとピラジンの関係のような、C<sub>60</sub>に対して(BCN)<sub>20</sub>を考え、これの物性をSCF法により求めることが主眼である。特に、フラーレンの超伝導性に関与していると思われる、HOMO及びLUMO、next LUMOの位相に関して詳細に調べてその機構を解明する。併せて、他のヘテロ環や違った構造(B<sub>10</sub>C<sub>40</sub>N<sub>10</sub>)などについても、その物性を研究する。

下に2種類の(BCN)<sub>20</sub>の構造(SCF/STO-3gで構造最適化)を示す。



(4) 希土類錯体の電子状態の研究

希土類の特徴的なところは、4f軌道に電子が順に1つずつ占有していくところにある。4f軌道は内側に収縮しているため、結合には関与しにくい。そのため、希土類錯体中4f電子は原子番号とともに1つずつ増加していくことになり、それにもなう系統的な性質の変化が考えられる。そこで希土類錯体LnCl<sub>3</sub>(Lnは希土類)を扱い、とくにその4f電子構造に着目した研究を行った。まず構造最適化により各錯体LnCl<sub>3</sub>の最安定構造を求め、さらにそのときの最も安定な4f電子構造を系統的に比較した。各錯体とも、最安定スピン構造は最も高いスピン対称性をもつ構造であった。その構造においては、4f軌道は結合には関与していないことを確認した。そのときの4f電子構造をみると、各空間軌道に2つ目の電子は上から詰まっていくことがわかった。また、各錯体の分子構造や錯体中の希土類原子の電荷、基準振動の振動数にも傾向ある特徴がみられた。

	$\uparrow\downarrow A_2''$ $\uparrow\downarrow A_1'$ $\uparrow\downarrow A_2'$ $\uparrow\downarrow E'$	$\uparrow\downarrow A_1'$ $\uparrow\downarrow A_2'$ $\uparrow\downarrow E''$	$\uparrow\downarrow E''$	$\uparrow\downarrow E''$	$\uparrow\downarrow A_1'$ $\uparrow\downarrow A_2''$ $\uparrow\downarrow E''$
Energy	-259.73612	-259.77356	-259.78355	-259.78353	-259.69620
Bond Length	2.502	2.502	2.502	2.502	2.502
Charge	1.229	1.233	1.230	1.233	1.227

Fig.Total Energy (hartree), Tm-Cl Bond Length (Å) and Net Charge of Tm for various f-electron Configurations of TmCl<sub>3</sub> in D<sub>3h</sub> Symmetry.

(5)  $O_3^-$  の光解離の理論的研究

$O_3^-$  の基底状態  ${}^2B1$  の上に、低い励起状態  ${}^2B2, {}^2A2, {}^2A1$  が存在する。従来、photodissociation spectroscopy などの実験により、adiabatic なエネルギーの順序は  ${}^2B1 < {}^2B2 < {}^2A2 < {}^2A1$  と考えられてきた。 ${}^2A2, {}^2A1$  は基底状態  ${}^2B1$  から遷移許容 ( ${}^2B2$  へは禁制遷移) であり、スペクトルもこれに従い同定されてきた。それに対し理論計算により、1) エネルギーの順序は  ${}^2B1 < {}^2B2 < {}^2A1 < {}^2A2$  ではないか、2) 遷移双極子モーメントは  ${}^2A1 < {}^2A2$  ではないか、という指摘がなされている。また従来、 $O_3^-$  の励起状態はすべて解離チャンネルに関し、repulsive であると考えられてきたが、実際に全ポテンシャルを計算した例は少ない。従って本研究では、Cs対称性を保ち、長距離まで核間距離を伸ばしたポテンシャル面を *ab initio* 分子軌道計算により計算して、障壁の有無を検討した。 $1^2A'$  ( ${}^2B2$ ),  $2^2A'$  ( ${}^2A1$ ),  $1^2A''$  ( $X^2B1$ ),  $2^2A''$  ( ${}^2A2$ ) を状態平均し2p軌道を active 軌道 (9 軌道、13 電子) とした CASSCF を行った。CSF の数は  $A'$  954,  $A''$  936 となった。計算の結果、1.) 垂直励起エネルギーに関しては  ${}^2B1 < {}^2B2 < {}^2A1 < {}^2A2$  の順序となり、以前の理論計算の結果と一致した。2.) 遷移双極子モーメントは  ${}^2A1 < {}^2A2$  となった。従って  ${}^2A1$  のバンドのピークが強い intensity を持つことはないことが推測される。解離方向についてはより高精度のポテンシャル面を計算中である。

(6) クラスタ反応  $H_2S+O_2$  のポテンシャル面とトラジェクトリー計算

最近、本間[JCP,1995]は  $H_2S-O_2$  クラスタを用いて、 $H_2S$  の光解離による H 原子と  $O_2$  分子の反応を研究し、特に生成 OH の回転状態について通常の二分子反応条件 (バルク条件) に比較して非常に低い分布を観測した。そこで、衝突径数を規定した反応  $H+O_2$  を理論的にシミュレーションし、衝突径数と生成 OH の回転分布との関連を検討した。

図に古典トラジェクトリー法により計算した (a) バルク条件、衝突径数を規定した場合 (b)  $b=0.0 \text{ \AA}$ 、(c)  $b=0.5 \text{ \AA}$ 、(d)  $b=1.0 \text{ \AA}$  についての生成物 OH の回転エネルギー分布を示す。ポテンシャル面として Varandas らの DMBE [JPC,1990] を用いた。衝突径数がゼロの場合、生成物 OH は低い回転エネルギー分布を示し、衝突径数の増加とともにバルク条件での回転エネルギー分布に近づく。一方、MP4/6-311G\*\*法で最適化したクラスタの最安定構造は、光解離過程で  $H_2S+O_2$  クラスタの配向が保たれると仮定すると、衝突径数は  $2\sim 3 \text{ \AA}$  と予測された。これらの結果は、相互作用エネルギーが非常に弱く、クラスタの配向が容易に変化し、衝突径数がゼロに近い反応条件が実現されている可能性を示す。

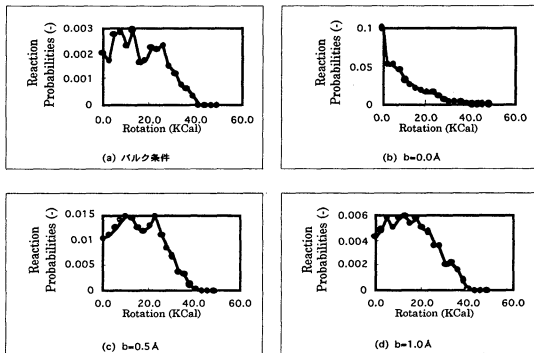


図 (a) バルク条件、衝突径数を規定した場合 (b)  $b=0.0 \text{ \AA}$ 、(c)  $b=0.5 \text{ \AA}$ 、(d)  $b=1.0 \text{ \AA}$  についての生成物 OH の回転エネルギー分布

(7) 4-index transformation の並列化

4-index integral transformation は、電子相関を取り入れた計算をする際に避けて通れない部分であるが、同時に、計算に必要なコストが非常に大きい部分でもある。本研究では経過時間の短縮及び CPU 1 台当たり必要な計算機資源の節約を目的として 4-index integral transformation の並列化を行った。特に、計算機資源の節約のため 4-index integral を各 CPU に重複しないように格納し、CPU 数を増やせばより大きな計算が可能になる事に重点を置いた。

用いたアルゴリズムは以下のものである。

read AO integral and distribute it into global G matrix by  $(\mu \nu)$  index

do  $\mu = 1, N_{AO}$

do  $\nu = 1, \mu$

if ( $[\mu \nu]$  is on local memory) then

$$[\mu \nu | \lambda s] = \sum_{\omega} w_{\omega} C_{\omega}^S [\mu \nu | \lambda \omega]$$

$$[\mu \nu | r s] = \sum_{\lambda}$$



```

CTλ [μ ν | λ s]
      scatter [μ ν | r s] into global GT matrix by (r s) index
    endif
  enddo
enddo
do r=1, NMO
  do s=1, r
    if ( | r s | is on local memory ) then
      [μ q | r s] = Σν Cqν [μ ν | r s]
      [p q | r s] = Σμ Cpμ [μ q | r s]
    endif
  enddo
enddo

```

現在プログラムを開発中であるが、in-core型の場合、各CPUごとに必要なメモリーは、約  $1/4 * N_{AO}^4 / N_{proc} + 5 * N^2$  words であり、8 台のCPUを用いた場合、1 台の場合の3.72倍のスピードアップが得られている。

#### (8) 新しい相関密度汎関数の開発 - 交換孔補正スピン分極Colle-Salvetti相関汎関数 -

本研究では現在最も頻繁に使用されている電子相関密度汎関数であるColle-Salvetti (及びLee-Yang-Parr) 相関エネルギー表現のスピン分極形を提案する。

電子間の相関には平行スピン間と反平行スピン間の2種類あるが、前者にはPauliの排他則が効くのに対し、後者には直接的には効かないという違いがある。Colle-Salvetti相関エネルギー表現は、Hartree-Fock函数に電子間の衝突を考慮する対相関項を掛けた相関函数から出発して導出された函数で、この表現をKohn-Sham型に変換したのがLee-Yang-Parrの相関エネルギー表現である。Lee-Yang-Parr表現は形式上スピン分極をしているが、Colle-Salvetti表現自体が閉殻系に基づいており、また平行、反平行の違いを考慮しておらず、十分な表現とは言い難い。

Colle-Salvetti函数に代わる平行、反平行の違いを考慮した新しいスピン分極函数として、次の函数を提案する。

$$\Psi^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \Psi_{\text{HF}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})(1 - \phi^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{s})) \quad (\text{for } (\sigma, \sigma') = (\alpha, \beta))$$

$$\phi^{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \exp(-\beta^{\sigma_1\sigma_2} s^2)(1 - a^{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{r})(1 - s/2)) \quad (\text{for } \sigma_1 \neq \sigma_2)$$

$$\phi^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \exp(-\beta^{\sigma\sigma} s^2)(1 - a^{\sigma\sigma}(\mathbf{r})(1 - 3s/4))$$

函数は電子間の相関cusp条件を満たすように決定した。 $a^{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{r})$ 、 $a^{\sigma\sigma}(\mathbf{r})$ については条件

$$P_1^{0\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) = P_{\text{IHF}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) \quad (\text{for } (\sigma, \sigma') = (\alpha, \beta))$$

を満たすように決めた。ここで、 $P_1^{0\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$ 、 $P_{\text{IHF}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$ は各々厳密及びHartree-Fockの1電子密度である。また、 $\beta^{\sigma_1\sigma_2}$ 、 $\beta^{\sigma\sigma}$ は各々Beckeの方法で形を決め、厳密な相関エネルギーに関してフィッティングして求めた。

現在、相関エネルギー表現を導出するとともに、プログラム開発を行っている。

#### 4. 発表・出版実績または予定

平尾・橋本・中野 Chem. Phys. Lett., **235**, 430 (1995)

橋本・平尾・館脇 Chem. Phys. Lett., **243**, 190 (1995)

常田・中野・平尾 J. Chem. Phys., **103**, 6520 (1995)

中野・常田・橋本・平尾 J. Chem. Phys. **104**, 2312 (1996)

橋本・中野・平尾 J. Chem. Phys. **104**, 6244 (1996)

市橋・山辺・村井・野々瀬・平尾・近藤

Structures and Dynamics of Clusters, 389-395, 1996 (Universal Academic Press, Inc, Tokyo)

市橋・山辺・村井・野々瀬・平尾・近藤 J. Phys. Chem., in press.

武次・田島・平尾 J. Chem. Phys., in press.

Leforestier・山下・Moiseyev J. Chem. Phys., **103**, 8468 (1995)

高橋・山下 J. Chem. Phys., **104**, 6613 (1996)

Stumpf・Dobbyn・Mordaunt・Keller・Schinke・Werner・山下 Fraday Discuss. Chem. Soc., in press

Schroeder・Schinke・江原・山下 J. Chem. Phys., in press.

分	CG9 施
実	40,327
計	59,200

○相田美砂子（国立がんセ研）、齊藤 肇（姫路工大理）、中山 勉（静岡県立大）

### 1. 研究目的・内容

生体反応、とくに酵素の反応機構を明らかにする試みは実験的にも理論的にも多くなされてきているが、生体における反応にはいろいろな要素が複雑にからみあっているため、その全容の詳細な解明はいまだに難しい。最近の分子生物学の分野における手法の進歩により、多くの酵素の反応機構の大枠は明らかになりつつあるが、分子生物学的手法のみでは反応機構を詳細に解明することはできない。生体反応を理解するためには、実験と理論のいろいろな角度からのアプローチが必要である。

(A) DNAの光照射によって形成されるチミンダイマー ( $T \leftrightarrow T$ ) は、DNAの複製過程の障害となり突然変異を引き起こしうる。DNAを正常な状態に戻すために $T \leftrightarrow T$ を開裂して二つのチミン (T) に戻す光回復酵素が存在するが、この酵素の反応機構の詳細については明らかでない部分が多い。ここでは、 $T \leftrightarrow T$ と $T \leftrightarrow T(+ \cdot)$ の安定構造および電子構造について、また $T \leftrightarrow T(+ \cdot)$ がラジカルカチオンとして開裂する反応について非経験的分子軌道法を用いて明らかにする。

(B) プロリン (Pro) - グリシン (Gly) - フェニルアラニン (Phe) の3アミノ酸の部分は、蛋白質中において $\beta$ -ターン構造をとりやすいことが、多くの蛋白質の高次構造の解析の結果から知られている。その3アミノ酸の部分だけをとりだしたオリゴペプチドである、N-acetyl-Pro-Gly-Pheが単独で真空中に存在する場合の構造について、また結晶中での構造について、独自に導出したポテンシャルを用いた分子動力学法計算から明らかにする。

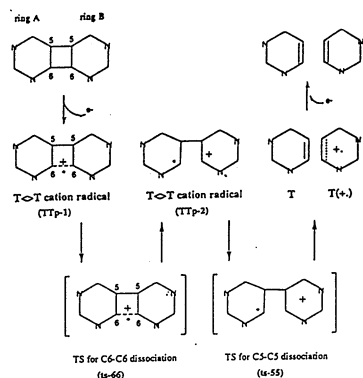
### 2. 研究方法・計算方法

(A) 非経験的分子軌道法計算は主に並列版 HONDO によって行い、計算には、RHF法、ROHF法およびCASSCF法を用いた。反応過程の構造はすべて、それぞれのレベルで最適化した。使用した基底関数は6-31Gである。

(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。

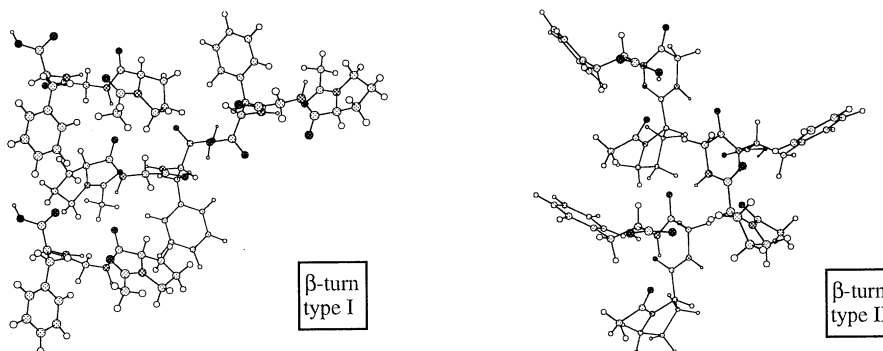
### 3. 研究成果

(A) 計算の結果明らかとなったチミンダイマーラジカルカチオンの開裂反応のメカニズムの模式図を次に示す。 $T \leftrightarrow T$ のイオン化によって生成した $T \leftrightarrow T(+ \cdot)$  (TTp-1) は、まず、C6-C6結合が開裂し、スピンの一方の環 (ring A) のC6に局在した中間体 (TTp-2) を経て、次に、C5-C5結合が開裂して、Tと $T(+ \cdot)$ に分かれる。各中間体と遷移状態の相対エネルギーを表に示す。チミンダイマーラジカルカチオンは、ここに示した経路を経て大変開裂しやすいことが見い出され、これによって、これまでいろいろな実験によって部分的に示唆されてきた、ラジカルカチオンを経由する開裂反応のメカニズムを全体的に理解することができた。



Relative Energy (kcal/mol)	spin population				bond index	
	C5A	C6A	C5B	C6B	C5A-C5B	C6A-C6B
TTp-1	0.00	0.06	0.37	0.07	0.33	0.80
ts-66	0.26	0.06	0.55	0.07	0.20	0.80
TTp-2	-4.56	0.05	0.84	0.08	0.01	0.80
ts-55	-3.14	0.11	0.70	0.16	0.05	0.60
T:T(+)	-29.41	0.14	0.14	0.62	0.15	

(B) N-acetyl-Pro-Gly-Phe に存在する 2 種類の結晶形において X線解析から求められた構造を初期構造とし、対称性を計算の条件には入れないで、分子動力学法によるシミュレーションを行った結果、 $\beta$ -turn type I と  $\beta$ -turn type II というそれぞれの高次構造が再現された。それぞれの結晶において形成されている、分子内に 1 つ、分子間に 4 つの水素結合相互作用は、200 ps のシミュレーションの間安定に存在している。それぞれの 1 snapshot における構造を、無限に続いている結晶の中から一部を取り出して下に示す。N-acetyl-Pro-Gly-Phe が分子間で同じ数の、しかし異なる水素結合対を形成し、それぞれが安定な水素結合のネットワークを形成しうるということが、2 種類の高次構造を示すことの原因である。すなわち、分子間の水素結合形成が分子の高次構造を変化させる、という現象をここで用いた計算方法が表現できるということを示すものである。



さらに、N-acetyl-Pro-Gly-Phe が単独で真空中に存在する場合の構造を分子動力学シミュレーションによって求めた結果、結晶において形成されていた分子間水素結合が形成されないために分子内で 3 つの水素結合対が形成し、 $\beta$ -ターン構造とは全く異なる高次構造を示した。ペプチドと相互作用する他の部分の存在、すなわち、環境に、生体高分子の高次構造は大きく依存するというこの計算結果をはっきりと示している。

#### 4. 発表・出版実績

- ・ M. Aida & H. Yamataka, KISPOC-VI, 1995年7月 福岡
- ・ M. Tsuboi, T. Ueda, K. Ushizawa, M. Aida, M. Kaneko & M. Dupuis, 6th European Conference on the Spectroscopy of Biological Molecules, 1995年9月 Villeneuve d'Ascq (France)
- ・ 相田、金子、Dupuis 分子構造総合討論会 1995年9月 仙台
- ・ 相田、金子、Dupuis 第18回情報化学討論会 1995年11月 豊橋
- ・ M. Aida, Y. Sugawara, S. Oikawa & K. Umemoto, Int. J. Biol. Macromol., **17**, 227-235 (1995).
- ・ M. Aida, M. Kaneko & M. Dupuis, Int. J. Quantum Chem. **57**, 949-957 (1996).
- ・ M. Aida, A. Naito & H. Saito, J. Mol. Struct. (Theochem), in press.

分 C H 8 施  
 実 68,051  
 許 88,000

## 遷移金属化合物および合金の電子状態

### Electronic Structure of Transition Metal Compounds and Alloys

○森永正彦、古井光明、湯川宏、佐々木康俊、原田祥久、澁谷秀雄、高橋義博、和田敏伸（名古屋大）、村田純教、船渡泰史、仁枝恒和（豊橋技科大）、江崎尚和、南部智憲（鈴鹿高専）

#### 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7年度の研究では、(1) アルミニドおよびシリサイド系の3成分化合物の結晶構造を予測するための構造マップの作成、(2) 酸化物系ガラスの電子状態の計算、(3) 水素吸蔵合金の電子状態の計算を、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。

クリーンなエネルギーとして、水素エネルギーは今後ますます重要になると思われる。また、「水素と材料」の係わりも増えることが予想される。水素吸蔵合金は、水素化物の形で水素を材料中に高密度に貯える機能をもつ材料である。これまでに多くの水素吸蔵合金が開発され、平衡水素圧や水素化物の安定性などの特性が調べられてきている。本研究では、水素吸蔵合金の電子状態を計算し、その水素吸蔵特性を化学結合の立場から理解することを目的とした。

#### 2. 研究方法・計算方法

電子構造の計算には、DV-X  $\alpha$  クラスタ法を用いた。京都大学の足立裕彦氏が開発したプログラムを使った。本研究では、代表的な水素吸蔵合金であるLaNi<sub>5</sub>とMg<sub>2</sub>Niについて計算した。計算に用いたそれぞれのクラスタモデルを図1に示す。(a)のLaNi<sub>5</sub>のクラスタモデルは、 $\alpha$ -LaNi<sub>5</sub>H<sub>x</sub> (x<0.4)のCaCu<sub>5</sub>型構造の結晶構造に基づいて作られている。水素原子は、La, Ni(1), Ni(2)の6つの原子によって作られている八面体の中心（空間群P6/mmmの3fサイト）に位置している。一方、(b)のMg<sub>2</sub>Niのクラスタモデルは、Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>の高温相の結晶構造に基づいて作られている。中心のNi(1)原子の周りに水素原子の八面体がある。さらにMg原子はこれらを囲むように立方体のコーナに位置している。

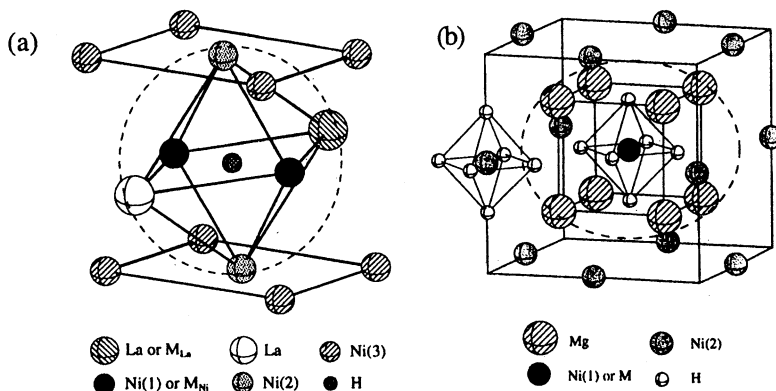


図1 計算に用いたクラスタモデル。(a) LaNi<sub>5</sub>、(b) Mg<sub>2</sub>Ni。Mは合金元素を表す。

### 3. 研究成果

#### (1) 水素の結合状態

La や Mg はそれが単体のときは、水素と強く結合して水素化物を形成する。一方、Ni は触媒的な役割を果たすが、水素化物は形成しない。しかし、図2の電子密度分布から明らかのように、水素吸蔵合金中では、水素はLa や Mg よりも、むしろNi と強く相互作用している。同様の結果は、他の水素吸蔵合金（例：TiFe, CaNi<sub>5</sub>）でも得られている。このように、水素吸蔵合金中では、水素はNi 原子の近くにおいて、Ni-H 結合を形成していることが計算より明らかになった。

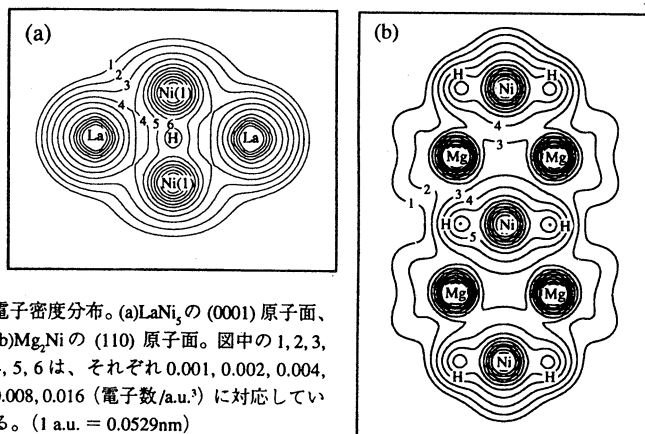


図2 電子密度分布。(a)LaNi<sub>5</sub>の(0001)原子面、(b)Mg<sub>2</sub>Niの(110)原子面。図中の1,2,3,4,5,6は、それぞれ0.001,0.002,0.004,0.008,0.016(電子数/a.u.<sup>3</sup>)に対応している。(1 a.u. = 0.0529nm)

#### (2) 電子状態に及ぼす合金効果と水素吸蔵特性

##### (a) Mg<sub>2</sub>Ni系水素吸蔵合金

図1(b)の中心のNi(1)原子を種々の合金元素Mで置換して、電子構造の計算を行った。図3に、結合次数の計算結果を示す。ただし図中の“H”は、合金元素を取り囲む6個の水素原子のみを表している。

原子間の結合次数は、Mとともに変わる。特に、M(又はNi)-HおよびM(又はNi)-Mg間の結合次数の変化が大きい。一方、Mg-Mg間の結合次数はたいへん小さい。ここには示していないが、Ni-Ni間の結合次数は、ほぼ零である。従って金属の骨組みに注目すると、主にNi-Mg原子間の結合がMg<sub>2</sub>Ni水素化物の構造安定性に寄与していると考えられる。

図4は、Mg<sub>2</sub>Ni<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>合金の水素化物の生成熱(ΔH)の実験結果である。図3と比較すると、ΔHの変化はM-MgあるいはM-H原子間の結合次数の変化とよく似ていることがわかる。図1(b)に破線で示した立方体がMg<sub>2</sub>Ni水素化物の最も重要な格子ユニットであり、この立方体の中での化学結合の大きさの変化が水素化物の安定性に関係している。結合次数の結果によれば、M-H間の相互作用が強くなると、それに対応してM-Mg間の相互作用が弱くなっている。すなわち、M-H結合が強くなることによって水素化物の安定性はある程度増加するものの、逆にこの立方体を支えるM-Mg結合が弱くなり、結果として水素化物が不安定になるものと考えられる。その結

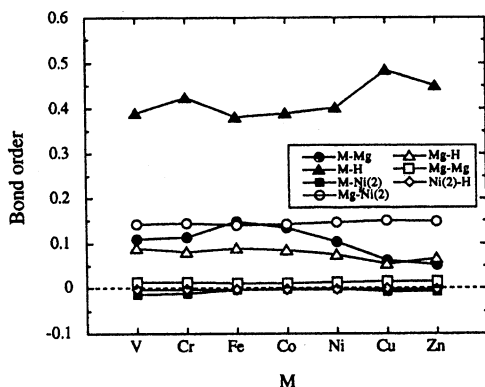


図3 Mg<sub>2</sub>Ni水素化物の結合次数の変化

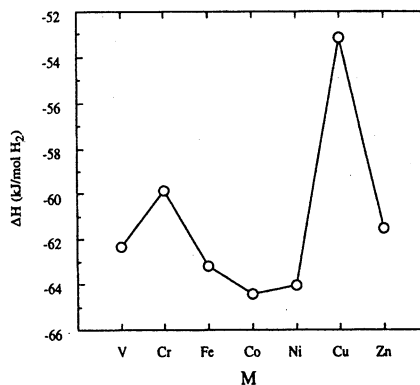


図4 Mg<sub>2</sub>Ni水素化物の生成熱

果、M-Mg 結合の減少とともに $\Delta H$ が増加する。

(b)  $\text{LaNi}_5$  系水素吸蔵合金

図 1(a) の Ni(1) 原子を合金元素 (M) で置換したときの結合次数の変化を図 5 に示す。図 5(a) の La-H 間の結合次数は、M によらず常に負であり、これらの原子間には反結合の相互作用が働いている。一方、M (又は Ni)-H 間の結合次数は正で大きい。これらの結果は図 2 の電子密度分布の結果とよく対応している。

また、金属-金属原子間の結合次数は合金元素 (M) によって大きく変化している。たとえば M-Ni(2) と La-M の結合次数の変化が大きい。これはいずれも図 1(a) の破線で囲んだ八面体の中での原子間の化学結合の変化である。 $\text{LaNi}_5$  系ではこの八面体が水素吸蔵特性を理解するうえで重要な格子ユニットである。

すなわち、八面体の中心に水素が入ると、その第 1 近接位置にある Ni(1) と第 2 近接位置にある Ni(2) が最も影響を受ける。先に述べたように、H-Ni(1) 原子間の相互作用が強くなる結果、Ni(1)-Ni(2) 間の結合が弱くなる。しかし、もし格子が膨張すると、この Ni(1)-Ni(2) 結合はある程度回復できることが計算よりわかっている。水素が入り格子が膨張することによって、八面体の中の原子間の結合が最適化され、水素化物が安定となるわけである。しかし図 1(a) の八面体の原子配置より明らかのように、もし La-Ni(1)、La-Ni(2) 間の結合が強いと、これが Ni(1)-Ni(2) 原子面の膨張を抑えるように働く。従って、(La-Ni) 結合次数 / (Ni-Ni) 結合次数の比をとれば、これが大きいほど格子が膨張しにくくなるので、水素導入によって化学結合が不安定になる。言い換えれば、水素化物が不安定となり、例えば水素の解離圧は大きくなる。図 6 は  $\text{LaNi}_4\text{M}$  合金の 313K における解離圧 (●印) をこの考えに従って解析した結果である。上記の結合次数の比をとったものが $\Delta$ 印で表されている。その相関係数は 0.76 である。図 5(a) の M-H 間の結合次数の変化も考慮すると○印で表されるように、相関係数は 0.84 に上昇する。

合金元素が La 置換した場合でもこれと同じ考え方で取り扱うことができる。また他の水素吸蔵合金でも同様に解析できる。図 7、8 は  $\text{CaNi}_5$  系合金、図 9、10 は  $\text{TiFe}$  系合金の解析結果である。

水素吸蔵・放出を繰り返すと、膨張と収縮が繰り返されるため、合金の微粉化が起こるとよく言われている。 $\text{LaNi}_5$  をはじめ上記の系では水素が入り膨張しやすいので、この傾向が大きい。ただし  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  系では、膨張により Mg-Ni 結合がかえって弱くなるので、この傾向はほとんどない。

このように電子論を使って水素吸蔵合金の吸蔵・放出特性を明らかにすることができた。

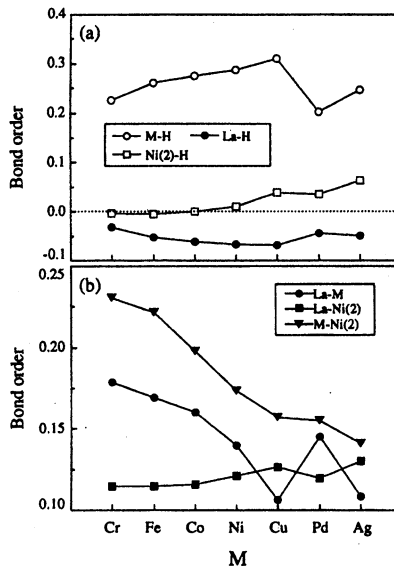


図 5 Ni 置換による結合次数の変化  
(a) 金属-水素結合、(b) 金属-金属結合

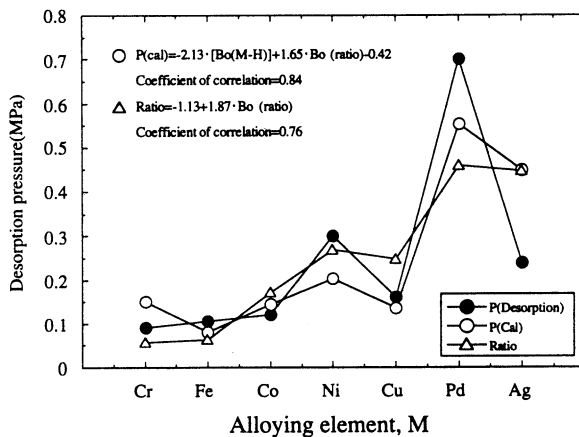


図 6  $\text{LaNi}_4\text{M}$  合金の 313K における解離圧の解析結果

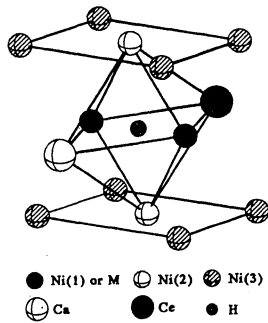


図7 CaNi<sub>5</sub>の計算に用いたクラスターモデル

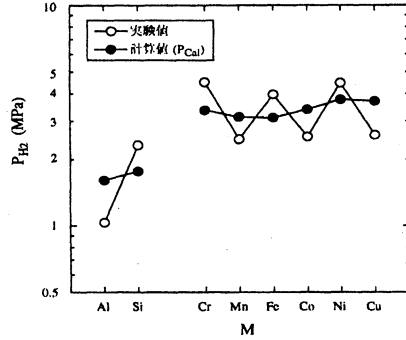


図8 室温における平衡水素圧と結合次数の関係

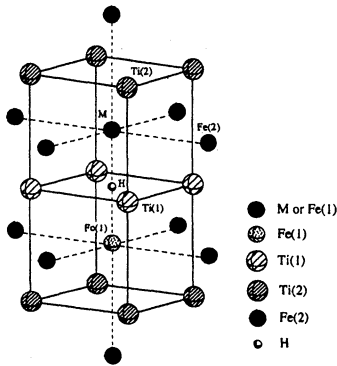


図9 TiFeの計算に用いたクラスターモデル

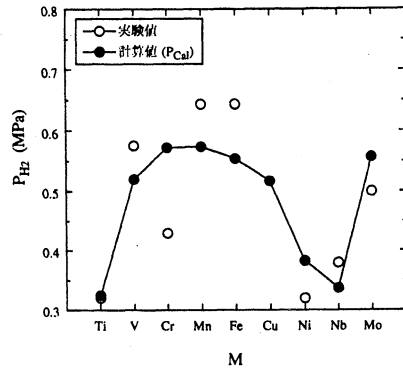
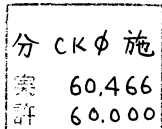


図10 室温における平衡水素圧と結合次数の関係

#### 4. 発表・出版実績または予定

- (1) 原田、森永、伊藤、杉田 : J. Alloys and Compounds, 236, pp.92-101 (1996).
- (2) 森永、湯川、高橋 : Proc. Int. Symp. on Material Chemistry in Nuclear Environment, March 14-15, 1996, Tsukuba, Japan, eds. M. Kitajima et al., pp.97-108.
- (3) 松本、森永、南部、榊 : J. Phys., Condens. Matter, 8, pp.3619-3634(1996).
- (4) 森永、湯川 : Proc. Int. Workshop on Computer Modelling and Simulation for Materials Design (CMSMD'96), 印刷中
- (5) 湯川、高橋、森永 : Intermetallics, 印刷中.
- (6) 高橋、湯川、森永 : J. Alloys and Compounds, 印刷中.
- (7) 村田、宮崎、森永、橋詰 : Superalloys, (1996), 印刷中.
- (8) 森永 : 「高性能二次電池と関連金属材料—基礎から最新技術まで」日本金属学会セミナーテキスト, pp.13-23(1996).
- (9) 森永 (分担) 「先端材料辞典」(株) 産業調査会, (1995).
- (10) 森永他 : 日本金属学会の春期大会、平成8年3月(千葉)などで発表.



## 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 Chemical Shift of Visual Pigments

○櫻井実、浅川直紀、玉川浩久、小山航也（東工大・生命理工）

### 1. 研究目的・内容

ロドプシンは網膜中に存在する光受容タンパク質であり、発色団として11-シス-レチナール (Fig. 1) を内包している。ロドプシンは500nm付近に吸収極大を持つが、この値は遊離の11-シス-レチナールプロトン化シッフ塩基の吸収波長440nmに比べて著しく長波長シフトしている。吸収波長を含め、ロドプシンの光受容機構を解明するためにはタンパク質と発色団との間の相互作用を明らかにする必要がある。そのためにはレチナールのタンパク質中での構造を知ることが不可欠であるが、膜タンパク質であるロドプシンは結晶化が困難であるため回折法による解析は進んでいない。一方でNMR, UV, ラマンなどの分光学的手法による解析については多くの報告がある。特に固体NMRによる化学シフト値は分子の構造や分子環境に関する情報を含んでいる。しかしこれらの分光学的物理量と分子構造等との関係は完全には明らかにはなっていない。本研究の目的は理論計算に基づいてこれらの物理量と分子構造等との関係を明らかにし、実験値を再現するようなモデルを構築することである。ab initio 遮蔽定数計算により共役系化合物のコンホメーションと化学シフトとの関係の一般則を導きだし、これを応用して11-シス-レチナールのC12-C13結合のねじれ角を決定することに成功した。

### 2. 研究方法・計算方法

本研究ではまず、11-シス-レチナールのモデル化合物として10種のジエン化合物を選び、ab initio 計算によって単結合回転角と遮蔽定数の基本的な関係について調べた。用いた化合物は、(E,E)-2,4-ヘキサジエン, (E,Z)-2,4-ヘキサジエン, (E,E)-3-メチル-2,4-ヘキサジエン, (E,Z)-3-メチル-2,4-ヘキサジエン, (E,E)-3-tert-ブチル-2,4-ヘキサジエン, (E)-2-メチル-2,4-ヘキサジエン, (E)-2,3-ジメチル-2,4-ヘキサジエン, (E)-2-メチル-3-tert-ブチル-2,4-ヘキサジエン, (E,E)-2,4-ヘキサジエナール, (E,Z)-3-メチル-2,4-ヘキサジエナールである。二つの二重結合のあいだの単結合の回転角 ( $\phi$ ) を  $0^\circ$  から  $180^\circ$  まで  $30^\circ$  ずつ変えて他の部分をそれぞれ構造最適化し、遮蔽定数の計算を行った。ここで  $\phi = 0^\circ$  は s-シスコンホメーションとなるように選んだ。モデル化合物の計算結果から共役系における単結合周りのコンホメーションと遮蔽定数の関係についての一般則を導き、11-シス-レチナールのC12-C13コンホメーション決定に応用した。

プログラムはGAUSSIAN92および94を用い、構造最適化はHF/6-31G\*, 遮蔽定数の計算はGIAO/6-31G\* の条件で行った。

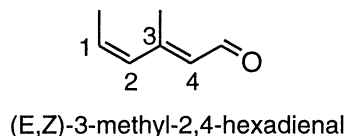
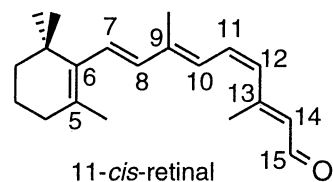


Figure 1



### 3. 研究成果

#### (1) 共役系における遮蔽定数のコンホメーション依存性

はじめに基本骨格である(E,E)-2,4-ヘキサジエンの計算結果について述べる。共役炭素のみに注目し、便宜上端からC1~C4と番号付けしておく (Fig. 2)。C1~C4の炭素について等方平均シフト ( $\sigma_{iso}$ ) 遮蔽テンソルの主値 ( $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{33}$ ) の  $\phi$  依存性を調べた。回転する単結合を形成する炭素 (C2,C3) と、それ以外の共役炭素 (C1,C4) とでは遮蔽定数変化の傾向は異なることがわかった。

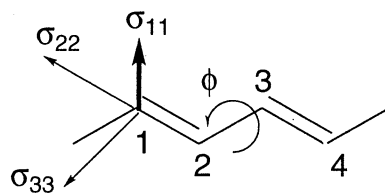


Figure 2

特に、C1,C4では  $\sigma_{iso}$  の  $\phi$  依存性は炭素原子上の正味電荷の  $\phi$  依存性とよく一致し、正電荷の増加に伴って低磁場シフトが生じるが、C2,C3ではむしろ逆の依存性があることがわかった。すなわちC2,C3では単結合のねじれにともなって負電荷が増加するにもかかわらず低磁場シフトする。この結果を基にC2,C3に対する電子状態の変化について考察したところ、単結合のねじれによって生じる  $\pi$  軌道の歪みの効果によって低磁場シフトを説明することができた。これは共役系特有の遮蔽変化を考える上で重要な概念となるであろう。

次に、遮蔽定数変化に対する置換基効果、異性化効果について調べた。これらの効果は(E,Z)-2,4-ヘキサジエン (1CIS), (E,E)-3-メチル-2,4-ヘキサジエン (3MET), (E,Z)-3-メチル-2,4-ヘキサジエン (1C3M), (E,E)-3-*tert*-ブチル-2,4-ヘキサジエン, (E)-2-メチル-2,4-ヘキサジエン, (E)-2,3-ジメチル-2,4-ヘキサジエン, (E)-2-メチル-3-*tert*-ブチル-2,4-ヘキサジエンについて、 $\phi$  の変化に対する炭素の遮蔽定数の変化から(E,E)-2,4-ヘキサジエンの対応する炭素の遮蔽定数を引いた値 ( $\Delta\sigma$ ) によって評価した。例えば(E,Z)-3-メチル-2,4-

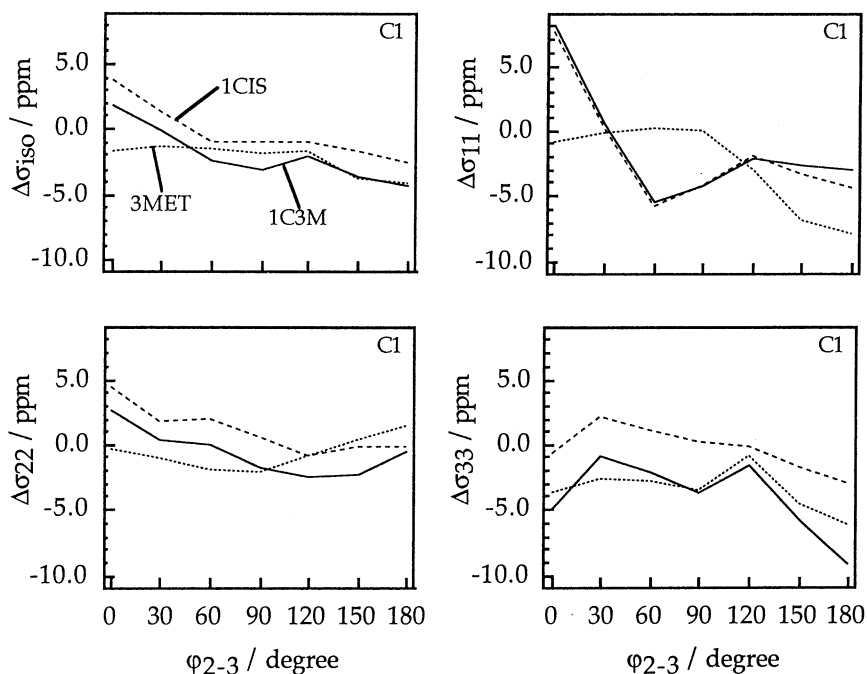


Figure 3

-ヘキサジエンにおいては、メチル置換基が及ぼす正味の効果を評価できると考えた。Fig.3に1CIS, 3MET, 1C3MのC1についての結果を示す。これらの解析から、置換基による立体的な相互作用は遮蔽テンソルの主値のうち $\sigma_{11}$ 成分（主軸は共役面に対して垂直）に顕著に現われることがわかった。 $\sigma_{11}$ 成分の $\phi$ に対する挙動は従来知られている $\gamma$ 立体効果などをよく再現するものであった。

同様に、(E,E)-2,4-ヘキサジエナール、(E,Z)-3-メチル-2,4-ヘキサジエナールの計算結果からアルデヒド基の効果について調べた。これらの化合物ではC1,C4で $\phi$ 依存性が大きく、 $\phi = 90^\circ$  付近、すなわち共役面が $90^\circ$  ねじれたときにC1（回転する単結合を挟んでアルデヒド基からもっとも遠い炭素）では高磁場シフトを生じることがわかった。これらの炭素の遮蔽の挙動は主に $\sigma_{22}$ および $\sigma_{33}$ 成分（主軸はともに共役面内にあり、 $\sigma_{22}$ の主軸は二重結合に平行）の挙動に支配されている。 $\sigma_{22}$ 、 $\sigma_{33}$ の変化は炭素原子上の正味電荷の変化と高い相関を示した。正味電荷の変化は共鳴の効果によって説明することができる。すなわち分子が平面型のコンホメーションをとっているときには共鳴効果によってC1上に正電荷が誘起されているが、結合のねじれによって共役が分断されると共鳴効果が及ばなくなるという解釈ができる。以上のことから $\sigma_{22}$ 、 $\sigma_{33}$ 成分はコンホメーション変化に伴う電子分布の変化を反映していると言える。

これらの効果（アルキル置換基、異性化、アルデヒド置換基）の間には加成性がなり立つことも明らかになった。例えば(E,E)-2,4-ヘキサジエンを基準としたときの(E,Z)-2,4-ヘキサジエンと(E,E)-3-メチル-2,4-ヘキサジエンの遮蔽定数の和は、(E,Z)-3-メチル-2,4-ヘキサジエンの遮蔽定数と、 $\phi$ の全範囲にわたってよく一致した。このような加成性はここで用いた他の化合物についても確かめられた。

## (2) ロドプシン発色団の構造決定

上述のようにモデル化合物系においてコンホメーションと遮蔽定数の関係についての一般則が得られた。それをまとめると次の通りである。

- i)  $\sigma_{11}$ は隣接置換基の立体効果を反映する。
- ii)  $\sigma_{22}$ 、 $\sigma_{33}$ は電子密度の変化を反映する。
- iii) 各種置換基効果、異性化効果の間には加成性がある。

これをレチナールのような長い共役鎖をもつ化合物にも適用すれば化学シフト値からコンホメーションを決定することが可能である。11-シス-レチナールのC11~C14部分のモデルである(E,Z)-3-メチル-2,4-ヘキサジエナール (Fig.1) のコンホメーション依存化学シフトは、11-シス-レチナール全原子を考慮した計算結果とよく一致した。すなわち共役系のコンホメーション変化に対する遮蔽の変化は分子の局所構造によっ

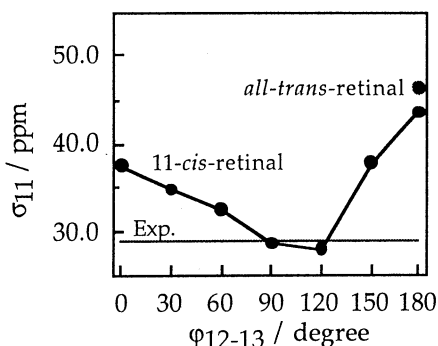


Figure 4

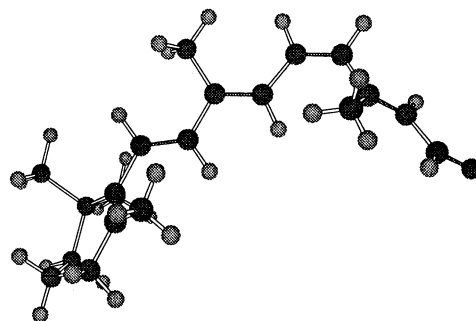


Figure 5

て決定されることが明らかになった。これはモデル系で得られた一般則がレチナル系においても有効であることを示している。

固体NMRの実験では、ロドプシン中の11-シス-レチナルではオールトランス-レチナルプロトン化シッフ塩基と比較してC12の $\sigma_{11}$ に異常な高磁場シフトが見られることが報告されている (Table 1)。 $\sigma_{11}$ は置換基による立体効果を反映する成分であるから、この高磁場シフトはコンホメーション変化に伴う、C13-MeとC12の相互作用の変化によるものと考えられる。実験値と計算値を比較することにより、C12-C13結合の回転角が $90^\circ \sim 120^\circ$ のときにのみ実験値を再現することがわかった。Fig.4からこの結果が一義的なものであることがわかり、ロドプシン中の11-シス-レチナルはねじれた12-s-トランスコンホメーション (Fig.5) をとっていると結論した。

**Table 1.** C12 の遮蔽定数. 実験値と計算値の比較

	$\sigma_{iso}$	$\sigma_{11}$	$\sigma_{22}$	$\sigma_{33}$
Exp. <sup>a),b)</sup>	-0.8	-17	+16	-3
Calcd. $\phi_{12-13} = 180^\circ$	-4.2	-2.7	-2.7	-7.1
(retinal) $\phi_{12-13} = 120^\circ$	-4.0	-18.1	+0.3	+5.9
Calcd. $\phi_{2-3} = 180^\circ$	-2.2	-6.5	-3.0	-3.1
(model) $\phi_{2-3} = 120^\circ$	-3.2	-19.9	+3.1	+7.0

a) S.O.Smith, et al., *Biochemistry*, **1990**, 29, 8158.

b) L.C.P.J.Mollevarer, et al., *Eur. J. Biochem.*, **1987**, 163, 9.

#### 4. 発表・出版実績または予定

古木, 櫻井, 井上, *J. Phys. Chem.*, 99, 12047-12053 (1995)

古木, 櫻井, 井上, 蛋白質 核酸 酵素 40, 1835-1845 (1995)

櫻井, 和田, 井上, 田村, 渡辺, *J. Phys. Chem.*, 100, 1957-1964 (1996)

櫻井, 玉川, 古木, 井上, 有賀, 国武, *Chem. Lett.*, 1001-1002 (1995)

北條, 浅川, 櫻井, 井上, 田村, *Chem. Lett.*, 1039-1040 (1995)

北條, 浅川, 和田, 櫻井, 井上, 田村, 渡辺, 生物物理学会第33回年会、95年9月札幌

櫻井, 玉川, 井上, 有賀, 国武, 第44回高分子討論会、95年9月大阪

北條, 浅川, 和田, 櫻井, 井上, 田村, 渡辺, 第34回NMR討論会、95年11月つくば

北條, 櫻井, 井上, 田村, 第70日本化学会春季年会、96年3月東京

北條, 櫻井, 井上, 田村, 第6回計算化学シンポジウム、96年5月東京

北條, 浅川, 櫻井, 井上, 田村, *J. Am. Chem. Soc.* 投稿中

分 CK1 施  
実 127,809  
許 180,000

## 固相液相における巨大分子の電子状態の研究

### A Study on the Electronic Structures of Large Molecules in Solid and Liquid Phases

○今村 詮、上田 一義、青木 百合子、三谷 昌輝、栗原 庸次、植野 洋二、川畑 義矢、杉原 裕介、今井 隆志、杉山 浩之

#### 1. 研究目的・内容

(1)イオンチャネルであるグラミシジンA (gA) ホモダイマーとgAのL-Val<sup>1</sup>をL-F<sub>6</sub>Val<sup>1</sup>とGly<sup>1</sup>に置換したヘテロダイマーでは異なったタイプの単一チャネル電流が観測されることが報告されている。本研究では、ホモダイマーとヘテロダイマーについて分子動力学シミュレーションを用いて調べ、その違いを考察した。

(2)糖鎖は水素結合に関与する水酸基やグリコシド結合による多枝構造と鎖状構造の高分子性のため、これまでコンフォメーションの研究はあまり進んでいない。しかし、構造と機能の関係を明らかにするためには、この研究は不可欠である。そこで、近年注目されているキトサンを取り上げ、その構造と機能に関して分子軌道法により研究を進めた。

#### 2. 研究方法・計算方法

(1)ホモダイマーとヘテロダイマーについて分子動力学シミュレーションを行い、特に構造のゆらぎに注目して両者を比較した。

(2)g92、g94プログラムパッケージにより、二糖の構造最適化を3-21G基底で行った。その構造と結晶構造を比較し、大きく異なるパラメータを特定した。次にその値を実験値に固定し、他のパラメータについて再び構造最適化を行い、その固定した構造パラメータにかかるforceを求めた。ついで、結晶中の分子鎖間水素結合をモデル的に一つずつ付け、このforceを小さくする相互作用を見つけていった。

#### 3. 研究成果

(1)図1にヘテロダイマーのエネルギー最小構造を示す。フッ素置換部分はダイマーのほぼ中央に位置する。フッ素置換部分（ホモダイマーではそれに対応する部分）に最も近い主鎖の二面角（図2）の時間変化をホモダイマーとヘテロダイマーについて表1に示す。 $\angle \alpha$ 、 $\angle \gamma$ については、顕著な相違はみられなかった。 $\angle \beta$ については、ホモダイマーに比べヘテロダイマーは標準偏差が非常に大きいことが分かった。言い換えれば、ホモダイマーに比べヘテロダイマーは構造のゆらぎが大きく、これがチャネル電流の違いの原因のひとつであると考えられる。

(2)図3の $\Psi$ と $\Phi$ の部分において、計算値と実験値は大きく異なっていた。鎖間の水素結合が評価されていないため、高分子鎖内の回転の自由度が大きくなったものと思われる。次に、 $\Psi$ 、 $\Phi$ を実験値に固定して最適化構造を求めた。 $\Psi$ 、 $\Phi$ を人為的に固定したためにかかっているforceは表2（Initial）に示している。次に、キトサン分子の代わりに簡単な分子に置き換えて分子鎖間水素結合を一つずつ付け、 $\Psi$ および $\Phi$ にかかる力を調べた。その結果、特にO<sub>5</sub>'とO<sub>6</sub>'における水素結合が $\Psi$ と $\Phi$ にかかっている力を小さくしており（表2）、キトサンの二面角に影響を及ぼす分子鎖間の水素結合の位置を特定することが出来た。

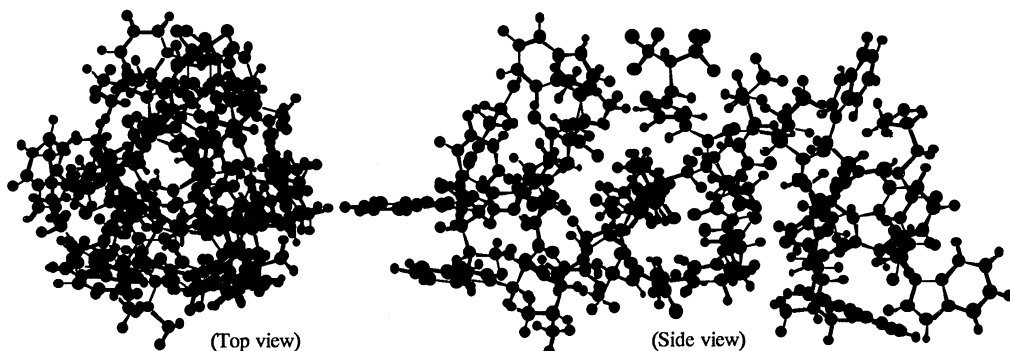


図1 ヘテロダイマーのエネルギー最小化構造

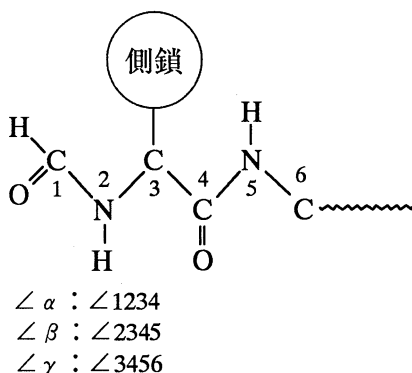


図2 二面角の定義

表1 二面角の平均値と標準偏差

		$\angle \alpha$	$\angle \beta$	$\angle \gamma$
Homodimer	ave.	-112.83	111.98	179.94
	stdev.	15.65	20.32	8.84
Heterodimer	ave.	-143.22	115.14	179.71
	stdev.	17.02	41.34	8.90

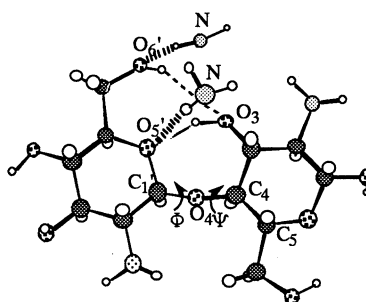


図3 キトサンの二糖の最適化構造  
分子内水素結合 ( - - - )  
分子間水素結合 ( ——— )

表2  $\Psi$ 及び $\Phi$ を変数とした部分の Internal Coordinate Forces

	Initial	$O_6^1$	$O_5^1$
$\Psi$	-0.007220	-0.002754	-0.004725
$\Phi$	0.010555	0.003008	-0.001600

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 青木、Suhai、今村 J. Chem. Phys., 101, 10808 (1994)  
 三谷、青木、今村 Int. J. Quantum Chem., 54, 167, (1995)  
 上田、落合、今村、中川 Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 95 (1995)  
 三谷、今村 J. Chem. Phys., 103, 663, (1995)  
 杉原、宮武、村田、今村 J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1995, 1249  
 川畑、板屋、佐々木、落合、上田、今村 Polymer J., 27, 542 (1995)  
 青木、今村 J. Chem. Phys., 103, 9726 (1995)  
 河野、上田、今村 J. Phys. Chem., 100, 4701 (1996)  
 今村、久保田、小川、青木 Mol. Cryst. Liq. Cryst., 278, 99 (1996)  
 三谷、青木、今村 Int. J. Quantum Chem., 印刷中  
 青木、多田、今村 Int. J. Quantum Chem., 印刷中

分	CL8 施
実	33,319
許	36,800

有機ラジカルの電子状態のMO計算

*Ab initio* MO Calculation of Electronic Structures of Organic Radicals

○山本正夫、竹内孝江、山本美和子、青山公子、伊藤実苗、岩井薫（奈良女大理）

## 1. 研究目的・内容

マスペクトル法は、 $10^{-15} \sim 10^{-8} \text{g}$  という極微量の試料で測定できることから分子の構造解析には有効かつ不可欠な方法であるが、その反応素過程の機構については、まだ経験的な域をでていない。そこで分子ラジカルカチオンが分解する反応機構を理論的に検討する目的で、*ab initio* MO 法を用いて、①環状ペプチドの prototype であるシクログリシルグリシン [cyclo(gly-gly)]，②環状構造をもつ有機シラン化合物であるシラスピロアルカンのマスペクトルのフラグメンテーションについて研究した。

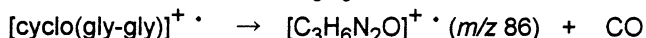
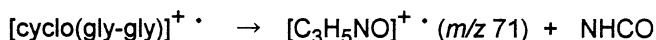
## 2. 研究方法・計算方法

ラジカルカチオンの分子構造，反応に関与すると思われる中間体，遷移状態の構造，および分解によってできた生成イオンと生成ラジカルの構造を，① cyclo(gly-gly)については 6-31G\*基底関数を用い，②シラスピロアルカンについては 3-21G\*基底関数を用いて HF 法によって求めた。振動解析により，求められた構造が安定構造であるかどうかを確かめた。用いたプログラムは，Gaussian 92，94 および HONDO7 である。

## 3. 研究成果

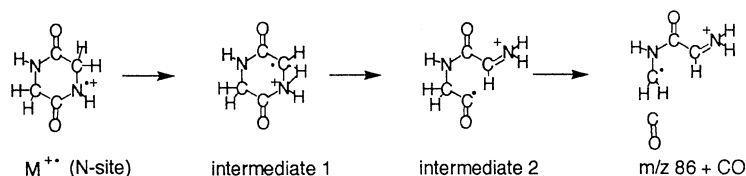
### ① cyclo(gly-gly)

シクログリシルグリシンの低エネルギーの電子衝撃イオン化マスペクトル (EIMS) では、分子イオン以外では、 $m/z$  86 と 71 に由来するピークだけが現れる。これらは、それぞれ CO 脱離や NHCO 脱離によって生成したイオンであり、環状ジペプチドの EIMS でしばしば観測される。



分子イオンからの NHCO 脱離する反応の第一段階の遷移状態の構造は、結合の距離が、 $2.10 \text{ \AA}$  であり、反応始状態時の分子イオンの平衡構造の  $1.509 \text{ \AA}$  に比べて、 $0.6 \text{ \AA}$  ほど長いことが計算結果からわかった。 $m/z$  71 イオンは、まず分子イオンの  $\text{CH}_2\text{-NH}$  が伸びて、この遷移状態構造を経たのち、linear なアレン型の  $\text{HN=C=O}$  を脱離して生成することがわかった。

$m/z$  81 イオンの生成については、電子状態の異なる 2 つの分解反応経路，すなわち，radical site が N にある場合と、もう 1 つの，radical site が O にある場合が明らかになった。これらの 2 つの



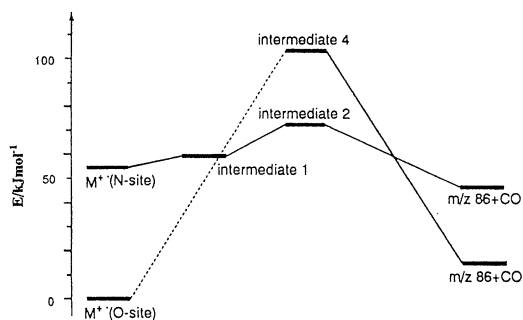
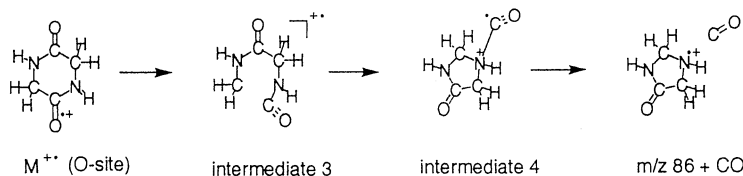


Fig. 1 Calculated relative energies of cycloglycylglycine radical cations and fragment ions (HF/6-31G\*)

反応には、プロトン移動が重要な役割を果たすことがわかった。

### ② シラスピロアルカン

分子内に 2 つの環をもつ次の 4 種のシラスピロアルカン(1)~(4)の中性分子および分子ラジカルカチオンの安定構造を *ab initio* MO 法により求めた。



中性分子の構造と分子イオンの構造の計算結果を比較すると、4-silaspiro[3.3]heptane (4) の分子イオンの Si-C 結合の 1 つは、2.454 Å であり、中性分子の 1.892 Å より 0.562 Å だけ長かった。4-silaspiro[3.4]octane (3), 5-silaspiro[4.4]nonane (2) および 4-silaspiro[3.5]nonane (1) についても同様の傾向を示す結果が得られた。この結果より、シラスピロアルカン化合物では、イオン化することによって、環の接合部の 4 つの Si-C 結合の中の 1 つが最初に開裂することが分かった。このとき開裂するのは、小さいほうの環に在る Si-C 結合であった。これは、小さな環の歪みほうが、大きな環より大きいからである。(1)~(4)の分子イオンの正電荷はケイ素原子に局在し、開裂した炭素にスピン密度の偏りがみられた。EIMS に出現した分子イオンの大部分は、この Si-C 結合の 1 個が開裂した分子構造をもち、正電荷とラジカル位置の異なった興味ある *distonic ion* であると考えられる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 竹内、大野、西本、山本 分子構造総合討論会、95年9月仙台
- 竹内、伊藤、米崎、山本 有機金属化学討論会、95年10月広島
- 竹内 イオン反応研究会、95年11月東京
- 竹内、山本、内藤、井上 質量分析連合討論会、96年4月福井
- 竹内、米崎、伊藤、山本 質量分析連合討論会、96年4月福井
- 岩井、宮本、竹内、山本 高分子学会年次大会、96年5月名古屋
- 木内、竹内、山本 第3回イオン工学会、96年5月千葉
- 竹内、川合、田中、岩井、山本 分析化学、45, (1996) 印刷中
- 木内、竹内、山本 Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 投稿中
- 木内、竹内、山本 Surf. Sci. Lett. 投稿中
- 竹内、大野、西本 Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 投稿予定

分 CN5 施  
案 122,685  
詳 200,000

吸着フラーレン、有機分子および金属クラスターの電子状態

## Electronic States of Adsorbed Fullerenes, Organic Molecules and Metal Clusters

° 山口豪(静大工)、藤間信久(静大工)、佐々木尚也(静大工)、上田昭暢(静大工)、山田豊(静大工)、石川賢司(静大電研)、野村卓志(静大電研)、清水篤俊(静大工)

### 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C<sub>60</sub>およびC<sub>70</sub>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CuPc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"(なかならず原子間距離)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(001)2×1表面から157個のSiクラスターを切りだし、切断したボンドは116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銅フタロシアニン分子の電子状態を、DV-X $\alpha$ -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(111)7×7表面上のC<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>分子についても、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15, 35, 59, 65のCr、Feクラスターおよび4, 6, 8, 13, 14, 19, 55のNiクラスターの電子状態をスピン分極DV-X $\alpha$ -LCAO法によって計算する。クラスターの各シェル原子の磁気モーメントの計算結果と、質量分析および超常磁性の実験結果とを比較する。また、Niクラスターの磁性と、殻構造を起源とする魔法数との関係について議論する。

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。

i. Si(001)2×1面上の銅フタロシアニンCuPc(文献1, 8, 9, 11): Si表面、CuPc分子ともにrigidに固定した吸着系での電子状態の計算から以下のことが分かった。(a)電荷移動によりCuPc分子は負の大きなイオン価をもつ。(b)二つの吸着サイトについて、CuPc分子の価電子レベルの電荷密度の空間分布は、占有および空軌道共に、分子全体に広がっている。(c)フェルミ準位に近い各占有軌道の内、高エネルギー部分はダイマー列に直角方向のイソインドール上で電荷密度が高い。(d)一方、低エネルギー



ギー部分はダイマー列に平行方向のイソインドール上で電荷密度が高い。(e)これらのことは、STM像をよく再現する。

ii. Si(111)7×7面上のC<sub>60</sub>分子の動力学(文献7): rigidな吸着系の電子状態の計算は昨年度で一段落したので、今年度は「目的」に述べた表面緩和、吸着分子の変形効果を調べるために、2体力、3体力を取り入れた分子動力学計算を行った。ここで、電子状態計算のとき切り出したSiクラスターの終端H原子に対応するSi原子位置は固定した。その結果、以下のことが分かった。(a)Si表面の吸着原子は上へ大きくシフトする。(b)吸着原子と結合する中心付近の第2層Si原子はC<sub>60</sub>分子から斥力、第3層原子は引力を感じる。(c)一方、C<sub>60</sub>分子の下半分は歪んで、六角形や五角形はかなり変形する。

目的Bについては、以下のことを明らかにした。

i. Cr, Fe, Niクラスターの幾何学的磁気構造(文献4):たとえばNiクラスターの場合は、最外層の磁気モーメントはバルクの値より大きく、第2層はゼロ、第3層から内側にかけて振動しながらバルクの値に近づくことが超常磁性の実験から得られている。第一原理からの我々の計算によると、1原子当たりの磁気モーメントは、Fe, Niクラスター共に、第2層が小さい。Crクラスターの場合は、サイズによっては、第2層がゼロの場合や、負の場合もあることが分かった。

ii. Cr-Fe合金クラスターの磁性(文献3, 5, 6, 12): クラスター内部にある強磁性Fe部分により、外側にある反強磁性Cr部分がポーラーライズされる。

iii. Niクラスターの磁性の殻構造(文献2): クラスター全体に広がった4s電子レベルを球対称調和振動子モデルで記述し、3d電子レベルは局在すると仮定した簡単な殻模型を用いて、3dレベルの下にある4sレベルの数だけ3dホールが生じるので、実験で得られた磁気モーメントのサイズ依存性の全体的様相を説明することが出来る。

目的Cについては、以下のことを明らかにした。(文献13, 14)

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 submitted to J. Phys. Soc. Jpn.
- 2) 藤間、山口 Phys. Rev. B, in press.
- 3) 藤間、山口他 Structure and Dynamics of Clusters, ed. by T.Kondow et al.(Universal Academy Press, 1996) p. 555.
- 4) 藤間、山口 Materials Science and Engineering A (Elsevier, 1996) in press.
- 5) 藤間、山口 The Science and Technology of Atomically Engineered Materials, ed. by P.Jena et al. (World Scientific, 1996) in press.
- 6) 藤間 物性研究 in press.
- 7) 山口、三好 13th Intern. Vacuum. Conf. and 9th Intern. Conf. on Sol. Surf. 95.9.25 - 29 横浜
- 8) 山口、上田 Satellite Workshop of 9th Intern. Conf. on Sol. Surf. 95.10.2 - 4 金沢
- 9) 山口、上田 科研費・重点領域「トンネル物性」研究会 96.2.1 東京
- 10) 山口 日本応用物理学会シンポジウム 95.8.28 金沢
- 11) 山口、上田 日本物理学会 96.3.31 金沢
- 12) 藤間、山口 日本物理学会 96.3.31 金沢
- 13) 野村、石川他 Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 1205.
- 14) 野村、石川他 Appl. Surf. Sci. **84** (1995) 119.

分 01 施  
実 4,957  
評 13,600

ピリジン，ピリミジン誘導体の活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討

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

(福岡大薬) ○後藤良宣，新矢時寛，湯川美穂，池田浩人

### 1. 研究目的・内容

医薬品の合成原料として広く用いられているアルキル置換芳香族ヘテロ環化合物や acyclic carbonyl 化合物の活性アルキル基は，その置換位置や種類によって求電子試薬との反応性が異なる。従来，我々は C-N 結合形成の例としてニトロソ化反応をとりあげ，特に立体及び位置選択的の制御の見地から反応機構解明のための研究を行なっている。塩基触媒を用いたニトロソ化反応について，これら反応性の差異の原因を分子軌道法により検討解析する。本反応は置換基の大きさ，塩基触媒や溶媒，更に反応温度の違いによって生成する異性体が異なるという特徴を持つ。これら一連の研究により，活性アルキル基と多くの求電子試薬との反応によって得られる生理活性のあるキラルな化合物生成の理論を確立することを目的としている。

本研究の目的達成のために，モデル化合物としてカルボニル化合物 ( $R^1COR^2$ ) と芳香族ヘテロ環化合物 (lutidine) のニトロソ化反応について比較検討している。ニトロソ化反応において，反応の選択性を決定すると思われる anion 分子と求電子試薬との反応過程で，cation を配位した環状遷移状態構造をとるのか，または配位のない開環遷移状態構造をとるのかを議論してきた。このことは重要な課題の 1 つであるが，まだ未解決である。従来塩基触媒 ( $CH_3ONa$  in  $CH_3OH$ ,  $NaNH_2$  in  $NH_3$ ) と亜硝酸アルキル ( $RONO$ ) との反応では，例えば Chart 1 に示したように ethylmethylketone (1) から 2-hydroxyimino-3-oxo-butane (2) が，2,4-lutidine (4) からは 2-methyl-4-pyridinaldoxime (5) がそれぞれ選択的に得られる。一方，2 種類の塩基触媒 ( $KH, n-BuLi$  in  $Et_2O$  or THF) によって生成する dianion と亜硝酸アルキル ( $RONO$ ) との反応では，(1) からは (2) の他に (3) が得られ，また，(4) からは 2 位の methyl 基が反応した (6) のみが得られる。本年度は，この新規反応のうち種々の lutidine の dianion の構造と反応性について検討した。

### 2. 研究方法・計算方法

これまでの研究から，aprotic solvent 中，2 種類の塩基触媒 ( $KH, n-BuLi$ ) を用いた活性アルキル基のニトロソ化反応は，段階 1: deprotonation による dianion の生成；段階 2: complex (dianion- $RONO$ ) の生成；段階 3: complex の deprotonation 及び demethoxylation による hydroxyimino 体の生成であると推測される。本年度は，種々の lutidine およびその dianion の構造最適化に RHF/6-31G, RHF/LANL1DZ を使い，その電子状態について検討した。各化合物のエネルギー値の比較には MP3 法 (MP3/LANL1DZ//RHF/LANL1DZ) による値を用いた。プログラムは GAUSSIAN 92 を使用した。

### 3. 研究成果

従来塩基触媒-protic solvent ( $NaNH_2-NH_3$ ) 系での (4) のニトロソ化反応では，4 位の methyl 基が deprotonation され，monoanion が生成し， $RONO$  と反応して (5) が得られる。一方，aprotic solvent ( $Et_2O$ ) 中，2 種類の塩基 ( $KH, n-BuLi$ ) を用いた新規反応では，ま

ず KH によって (4) から monoanion が生成し、続いて *n*-BuLi によって dianion が生成し、RONO と反応して (6) が得られたと考えられる。この dianion が関与する新規反応を説明するために、3 種類の lutidine, (a) 2,3- ; (b) 2,4- ; (c) 3,4-lutidine について、それらの dianion の最適化構造を求めた。それぞれの中性分子と dianion とのエネルギー差を、最も anion が生成し易いと考えられる 2,4-lutidine での値を基準にすると、相対値は次の通りであった。b: 0.0 kcal < c: 5.4 kcal < a: 7.5 kcal。これは実験による反応性の高さの順序 b > c > a と定性的に一致している。最も反応性が高い 2,4-lutidine の dianion の HOMO の電子密度は 2 位が 4 位より大きく、ニトロソ化反応が 2 位に起こることを示している。事実、monoanion の反応と異なり、hydroxyimino 異性体 (6) が得られる。一方、dianion に対して counter cation  $K^+, Li^+$  がどのような挙動をし、反応に関与するのか、現在のところ実験的には全く解明されていない。 $Li^+, Na^+, K^+$  が 2,4-lutidine dianion の N 原子に配位した最適化構造をそれぞれ求めた。それらの HOMO の係数は、共に 2 位と 4 位の係数の大きさが逆転し、しかも  $K^+, Na^+, Li^+$  の順に 4 位が大きくなった。cation が配位する反応条件では 2,4-lutidine dianion の場合は 4 位にニトロソ化が起こることを示している。今までに得られた実験結果からは N 原子に cation が配位しない 2,4-lutidine dianion にニトロソ化が起こると思われ、これを定性的に説明できた。今後、反応機構の詳細な検討を行なう。

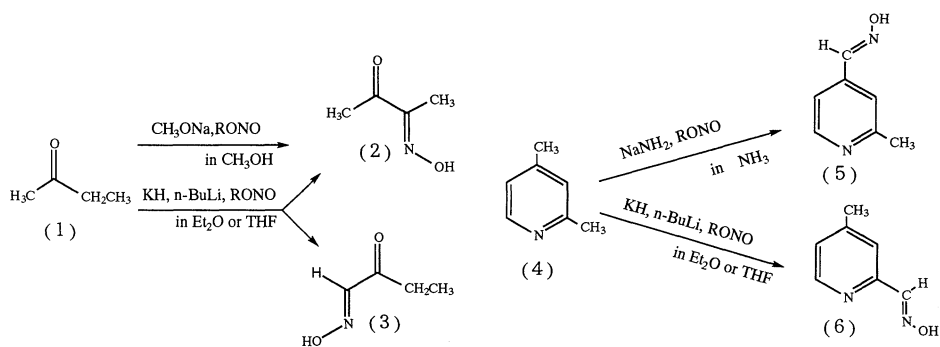


Chart 1

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 新矢, 湯川, 森下, 池田, 後藤 Chem. Pharm. Bull., 39, 2475 (1991)
- 2) 池田, 湯川, 新矢, 後藤 分子構造総合討論会, 1992年9月 (京都)
- 3) 池田, 原口, 湯川, 新矢, 後藤 Chem. Pharm. Bull., 43, 527 (1995)
- 4) 新矢, 池田, 湯川, 後藤 Chem. Pharm. Bull., 投稿予定 (1996)

分	CV6 施
実	22,636
許	40,000

強電流・強電界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 electric field and current**

○ 塚田 捷, 小林 功佳, 木村 栄伸, 土田 英二, 小林 伸彦, 赤木 和人, 佐々木 成朗,  
菊池 章仁 (東大理)

## 1 研究目的・内容

走査トンネル顕微鏡 (STM) は、ナノメートルのスケールで表面の実空間構造を観察・操作できるという、画期的な特徴をもつ実験手段である。STM における表面と探針は、その間の距離や断面積がナノメートル程度、かける電圧は数ボルト程度という、強電界・強電流の下でのトンネル接合系になっており、これは従来の実験系にはない性質である。そこで、その解析のための理論を局所密度近似 (LDA) のもとでの第一原理計算等により開発し、種々の表面に応用することを目的とする。今年度は、これまで Na や Al 等の単純金属のトンネル接合系に応用していたリカージョン伝達行列法を、Si 等の半導体表面も扱えるように拡張した。また、原子に強く局在した軌道を扱うのに有効な Vanderbilt による超ソフト擬ポテンシャルを用いて、チタン酸化物表面のナノ構造の電子状態を計算し、その STM 像の解釈をおこなった。STM による原子スケールの実空間構造の直接観察が可能となったため、従来困難だった、より多くの原子からなるより複雑な構造の理論計算に対する興味・必要性が高くなっているが、それに応える計算方法として、オーダー N タイムバインディング法を開発した。

## 2 研究方法・計算方法

### 2.1 リカージョン伝達行列法による第一原理計算

強電界下における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、電子状態を散乱波として記述し、それぞれの電極に割り当てるフェルミエネルギーの差として電圧を扱い、電子の透過確率から電流を求めた。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だったが、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、これを用いて STM 探針表面間の物理現象および STM による原子操作を研究した。この計算の開発当初は Na 探針と Na 表面の系で原子操作を研究していたが、現在 Si 表面上での計算が行えるようになった。この方法を用いて STM による Si 表面の観察におけるトンネル電流、ポテンシャル障壁を明らかにした。

### 2.2 Vanderbilt 超ソフト擬ポテンシャルを用いた第一原理分子動力学法

第一原理分子動力学法とは密度汎関数理論による定式化に従って電子相関を交換相関ポテンシャルとして扱い、一電子問題として物質の電子状態を求めるものである。波動関数を平面波展開して変分方程式を解き自己無撞着な電子状態およびイオンに働くヘルマン-ファイマン力を求めるが、ここで、電子・イオン相互作用に Vanderbilt 型ノルム非保存擬ポテンシャルを用いた。平面波基底は、基底関数が原子位置に依存しないため原子に働く力が計算しやすく、基底関数の数を増やすことにより系統的に精度をあげることができる反面、たとえばチタンの 3d 電子

のような局在した軌道を表現するためには莫大な数の基底を必要とする欠点がある。それに対して Vanderbilt が提唱したノルム非保存擬ポテンシャルは、従来よりはるかに少ない基底で波動関数を表現できる。さらに、一般に第一原理的な擬ポテンシャルを用いた場合、変分方程式の行列要素を構成するための記憶領域は基底関数の自乗程度必要であるにもかかわらず、この擬ポテンシャルは分離型なので基底関数と同程度で済むため、従来の方法では不可能であったほど大きな系に対して精度よく第一原理計算が可能である。

### 2.3 オーダー $N$ タイトバインディング分子動力学法

従来、全エネルギー計算や分子動力学はその計算時間が系のサイズ（電子数や原子数、以下  $N$  とする。）の 3 乗に比例するため、大きな系を計算することは困難であった。この点を改善するため、系をいくつかの領域に分け、一電子軌道はそのいずれかの領域に局在し、それ以外の領域には振幅を持たない、また、この軌道にハミルトニアンを作用させたものは、この領域とそれに隣接する領域にしか振幅を持たない、と近似する。この近似によって、ハミルトニアンや重なり積分を表す行列要素でゼロでないもの数は  $N$  に比例することになる。また、重なり積分の行列  $S$  の逆行列  $S^{-1}$  は、計算の途中のステップでは、 $2-S$  で置き換え、収束した結果で  $S^{-1}$  になるようにする。このような計算時間が  $N$  の一乗になる、大きな系の計算に適した計算方法を開発した。

## 3 研究成果

### 3.1 Al 探針・Si(111) 表面間接合系の電流とポテンシャル障壁高さ

ジェリウム電極上に 4 個の Al 原子で構成された四面体構造の探針と 2 層からなる理想 Si(111) 表面を配置し、バイアス 2 V におけるその間での電流、トンネル障壁の探針表面間距離依存性を求めた。距離が 10 a.u. (atomic units) 以上では、図 1 のように電流は距離に対して指数関数的に減少し、その対数微分から求められる見かけ上の障壁の高さは 4 eV 程度でおおよそ仕事関数に一致する。しかし、実際の障壁の高さは距離が小さくなるとともに減少し、10 a.u. 程で障壁に穴があく。つまり実際の障壁と通常実験で得られる見かけ上の障壁とは探針表面間距離が小さい時にはかなり異なることがわかった。また、以前の Na の計算と比較すると、Si, Al は仕事関数が Na に比べて大きいと、電子雲の変形、トンネル障壁の消失する距離、障壁に開く穴の大きさが小さいこともわかった。

### 3.2 チタン酸化物のナノ構造

$\text{SrTiO}_3$  や  $\text{TiO}_2$  (ルチル) は大きなバンドギャップを持つ半導体で、水の電気分解における光触媒作用などの性質から古くから興味を持たれている物質である。近年、これらの非常に良質な結晶表面が得られるようになり、STM などの観察例が数多く報告されている。例えば  $\text{SrTiO}_3$  (001) 表面では、 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  で並ぶ酸素空格子が、 $\text{TiO}_2$  (100) 表面や  $\text{TiO}_2$ (110) 表面ではともに [001] 方向にすじ状の構造が観察されている。これらの表面ナノ構造の物性を原子スケールで明らかにするため、第一原理的な局所密度汎関数法により  $\text{SrTiO}_3$  (001)  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  表面及び  $\text{TiO}_2$  ルチル (110) 表面の電子状態を求めた。 $\text{SrTiO}_3$  (001)  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  では酸素欠陥同士の相互作用はほとんど無くそれぞれほぼ独立しているということが、 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  や  $1 \times 1$  での計算結果と比較して明らかになった。また、 $\text{TiO}_2$  (110) では表面構造の緩和を計算により決定した。

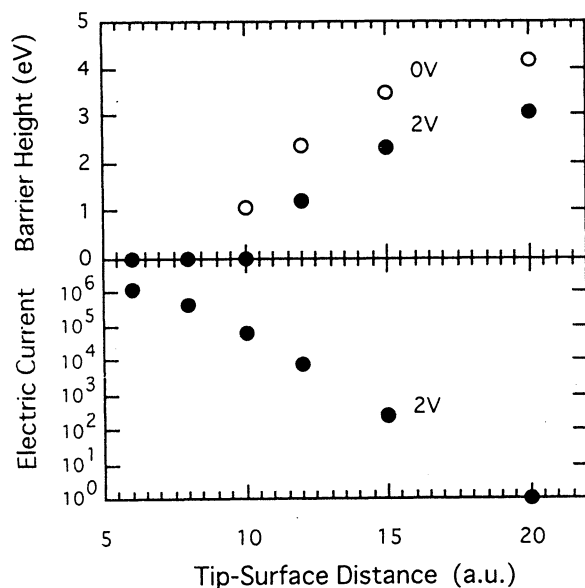


図 1: 表面電位が 0 V と +2 V の時の ポテンシャル障壁 (上図) と表面電位が +2 V のときの電流 (下図)。ともに、横軸は 探針・表面間距離

### 3.3 オーダー N タイトバイディング分子動力学法による Si(001): H(1 × 1) 面の研究

吸着や解離等で興味深いシリコン-水素系をタイトバイディングモデルで記述し、Si(001)/H(1 × 1) 系の構造並びに運動を研究した。系の全エネルギーの計算には、Hamiltonian matrix から system size、N に比例した演算量で求める オーダー N 法 (O(N) 法) を適用した。系の平衡構造として、LDA 計算の結果と一致する特徴をもつ結果を得た。また、この新しい計算法においては、そのコーディングとともに、さらに安定的なアルゴリズムを開発した。一方、O(N) 法に特有の問題点を探求し、その改良にも努めた。

## 4 発表・出版実績または予定

1. M. Tsukada, N. Kobayashi and K. Hirose: First-principles calculation of electronic states under finite field and current and its application to atom manipulation, in *Computational Physics as a New Frontier in Condensed Matter Research* eds. H. Takayama et al. (The Phys.Soc.Jpn.,1995) p.34.

2. N. Kobayashi, K. Hirose and M. Tsukada: First-principles study of Na atom transfer induced by the tip of STM, *Surf. Sci.* **348** 299 (1996).

3. S. Kimura, J. Yamauchi, M. Tsukada, and S. Watanabe : First-principles study on

electronic structure of the (001) surface of SrTiO<sub>3</sub>, Phys. Rev. B, **51**, 11049 (1995).

4. N. Kobayashi, K. Hirose and M. Tsukada: Theoretical study of current and barrier height between Aluminum tip and Silicon surface in scanning tunneling microscopy, Jpn. J. Appl. Phys., in press.

5. K. Hirose, O. Sugino, N. Kobayashi and M. Tsukada: First-principles calculation of electronic states under field and current and its application to atom manipulation, Surf. Sci., (*Proceeding of Int. Workshop on Atomically Controlled Surface Processes*), eds. K.Terakura and T.Uda, in press.

6. M. Tsukada: Theory of atom transfer between the tip and the surface, in *Scanning Tunneling Microscopy*, (New Version) eds. Wiesendanger, Guenterodt (Springer, in press).

7. N. Kobayashi, K. Hirose and M. Tsukada: Recursion transfer matrix method applied to the Aluminum tip and the Silicon surface under strong field and current, *The 3rd International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy* (Kanazawa, Japan, December 1995).

8. M.Tsukada, N.Kobayashi, and K.Hirose: Mechanism of Atom Transfer between the Tip and the Sample Surface, *STM'95* (Snowmass,Colorado, July 1995).

9. M.Tsukada, S.Watanabe, K.Hirose, and N.Kobayashi: First-Principles Theory of Electronic and Atomic Processes in Scanning Probe Microscopy, *Weizmann-Todai Symposium on Mesoscopic Physics* (Todai University, April 1995).

10. M.Tsukada, N.Kobayashi, and K.Hirose: Theory of Atom Transfer between Tip and Surfaces, *Workshop "Tunneling Characteristics of Individual Surface Atoms"*(Kanazawa Institute of Technology, October 1995).

11. M.Tsukada: Theory of Atom Transfer between the Tip and the Surface, *JRDC Multi-disciplinary Forum* ( Sapporo,February 1996).

12. M.Tsukada: Electronic State Theory for Strong Current and Field System s, *Marudi Gras '96* ( Baton Rouge,February 1996).

13. K. Hirose, O. Sugino, N. Kobayashi and M. Tsukada: First-principles calculation of electronic states under field and current and its application to atom manipulation, *International Workshop on Atomically Controlled Surface Processes* (Tsukuba, Japan, September 1995).

分 CV8 施

実 68,802

許 80,000

## 有機化学における弱い相互作用の研究

Studies of Weak Interactions in Organic Chemistry.

○友田修司（東大教養大学院生命環境系化学），岩岡道夫（同助手）  
千住孝俊（D3）

## 1. 研究目的・内容

分子の立体構造が分子軌道の相互作用で決まることが明らかにされて以来（A.D. Walsh, 1953）既に半世紀が経過しようとしているが，有機化学分野における分子構造や相互作用に関する理解は，いまだ古典的電子論のレベルにとどまっていることが多い．本研究では，有機分子の弱い相互作用に関する基礎研究として，量子化学計算を用いて次の2つのテーマで申請した．

（1）幾何異性平衡に関する研究：通常，有機化学では *cis* 体より *trans* 体が熱力学的に安定であるとされているが，*cis* 体の方が安定な場合のほうが普通である．その説明として，K.B. Wibergらは1990年，diffuse関数を用いた計算を行い，diffuse関数付加に由来する電子密度の変化を等高線表示法で可視化し，その置換基方向への歪みにより *cis* 体の C=C 結合が相対的に強くなっていると結論している．しかし，このような傾向が現れるのは静電定理から考えるとごく当然であり，*cis* 体の C=C 結合の方が強いとは言えない．事実，多くの例で *cis* 体の C=C 結合の方が長いことが分かっている．そこで本研究では，高精度の分子軌道計算により，現象の本質を明らかにする．

（2）Seが関与する弱い相互作用の研究：最近我々は偶然に  $\text{Se}\cdots\text{H}-\text{C}$  水素結合が存在することを見出した（*J. Am. Chem. Soc.*, 1994）．この水素結合は電気陰性度の高い原子が関与しないという意味で特異である．NMRによる解析から，この相互作用は電子（スピン）交換を伴う相互作用なので van der Waals 相互作用ではないことが判明した．セレンはグルタチオンペルオキシダーゼ酵素の活性中心元素であり窒素やフッ素など種々の原子と相互作用する．その相互作用機構について高精度の分子軌道計算で研究する．

## 2, 3. 研究方法・計算方法・研究成果

上記2つのテーマについて，（実験を含め一つの研究手段として）Gaussian-94を用い，高精度基底関数およびHF法，MP法，DFT法を使って計算した．

## （1）幾何異性平衡に関する研究

基底関数として6-311++G\*\*, 6-31+G(3df,2p)などのdiffuse関数を含んだ大きな基底で種々の基本分子について計算してみた．C=C結合の幾何異性だけでなく，B-B, Si=Si, Ge=Ge, Sn=Snなどの幾何異性現象についても *cis* が安定となるかをMP2やB3LYP(DFT)法で計算してみた．興味深いことに，XHB-BHX系(X=Me, F)では，中性では *trans*，ジアニオンでは *cis* が安定と予想された．この予想値が正しいとすると，*cis* 体の安定性は芳香族性（位相連続定理より）に由来する可能性がある（図1）．

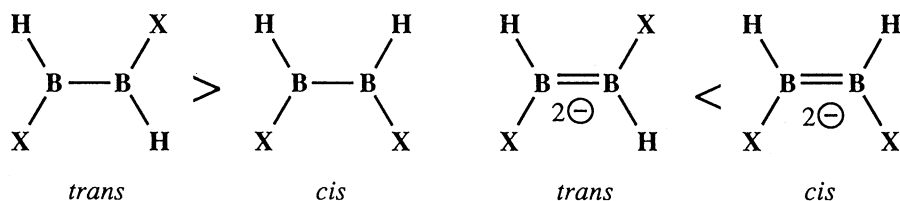


図1 XHB-BHX系の熱力学的安定性（X=CH<sub>3</sub>, F: MP2/6-311++G\*\*）



また、 $\text{RHX}=\text{XHR}$  ( $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{R}=\text{Me}, \text{F}$ )系では、すべての場合に *cis*体が安定になることが計算された。これらの化合物は合成困難だが、これはC=C結合の挙動が例外的であることを示唆している。すなわち、 $\text{MeHC}=\text{CHMe}$ 系ではMe基の立体反発のため *trans*配座を余儀なくされていると考えられる。興味深いのは、 $\text{FHX}=\text{XHF}$ 系 ( $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )で、X-F結合のdipole-dipole反発相互作用（これは極めて大きいと考えられる）に抗して *cis*体が安定になっていることである。これは、有機電子論におけるdipole-dipole反発相互作用なる基礎概念は乱用されてはならないということを示唆しているという意味で極めて重要な結論である。

以上の計算から、幾何異性平衡を支配している因子は、*cis*体における分子表面軌道の置換基を含む環式共役に由来している可能性があることが示唆された。現在、さらに詳細な計算と合成実験により上記結論を検証中である。

## (2) Seが関与する弱い相互作用の研究

$\text{Se}\cdots\text{H}-\text{C}$ 水素結合の高精度計算に関しては、現在計算進行中である。これまでの計算は3-21G\*レベルの計算であるが、その強さは約1 kcal/molであることがNBO解析からわかった。この水素結合は、重水素置換によるNMRやIRの同位体効果の定量評価により、極性に乏しく本質的に共有結合的であることが判明した。これらの計算と実験により、水素結合が本質的に共有結合的であり、強くはないが必ずしも静電的でない水素結合が初めて見いだされた（図2）。

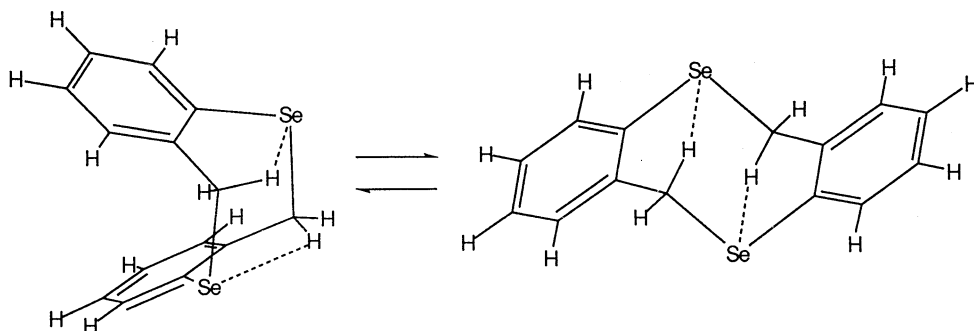


図2.  $\text{CH}\cdots\text{Se}$ 水素結合の存在する配座変換系

この水素結合の問題と平行して、昨年度はグルタチオンペルオキシダーゼ活性中心のセレン原子周辺のモデル系として、セレン原子と窒素原子またはフッ素原子との相互作用系を選んで、N-15NMRによる詳細な実験研究を補完すべく、(1)と同様の高精度の計算を行った。セレンの基底関数はHuzinaga 43321/4321/311\*を用い、C,Hについては6-311++G\*\*を使ってHF, MP2, B3LYP法による計算を行った。この基底関数の組み合わせは、 $\text{MeSeMe}$ ,  $\text{MeSeSeMe}$ などの基本分子の構造最適化計算で選んだ。

この基底関数で $\text{Se}\cdots\text{N}$ ,  $\text{Se}\cdots\text{F}$ の非結合性相互作用の定量的評価を行った。構造最適化後、NBO解析で相互作用の大きさを見積もった。N-15（同位体標識した）およびF-19 NMRによる実験結果と併せて、この相互作用が静電的でなく、軌道相互作用によるものであると結論した。その結果を*J. Am. Chem. Soc.*に投稿した。高い電気陰性度のフッ素原子が関与する $\text{Se}\cdots\text{F}$ 相互作用が軌道相互作用によるものであることが見いだされたのは興味深い。これに関してはさらに実験と計算を継続中である。

## 4. 発表・出版実績または予定

岩岡, 友田, *J. Am. Chem. Soc.*, 印刷中

岩岡, 友田, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 印刷中

分 DA2 施  
実 9,809  
許 20,000

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(九大有基研)、上村明男(山口大工)、谷誠治、山崎鈴子(山口大理)

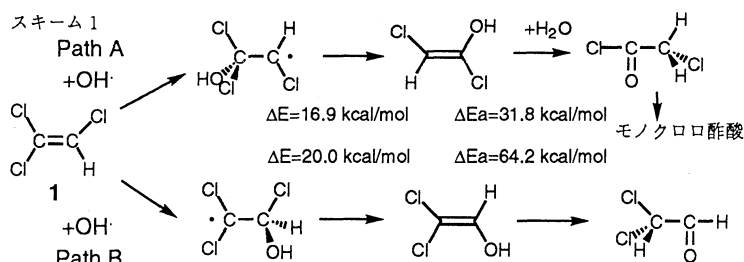
1. 研究目的・内容 本研究は、分子軌道(MO)計算を用いて、分子の構造・反応性を詳細に検討することを目的としている。更に、我々の行っている実験結果と計算結果を比較させることにより、複雑な化学反応機構の解析を行うとともに、新たな有機分子の合成法の開発もその目的としている。本年は、二酸化チタンを光触媒を用いた揮発性有機塩素ガスの光分解反応、合成ポリリボヌクレオチドとキナクリンとの相互作用について研究を行った。

2. 研究方法・計算方法 非経験分子軌道計算は、分子研のGAUSSIAN92プログラム他により行った。安定構造や遷移状態の最適化にはエネルギーグラジエント法を用いて行った。得られた構造については振動解析をい、極限的反應座標の計算により、反応機構の詳細についての検討も行った。

3. 研究成果 (1) 二酸化チタンを光触媒に用いた揮発性有機塩素ガスの光分解反応

TiO<sub>2</sub>触媒による有機塩素化合物の光分解反応には、生成するOHラジカルが反応に関与すると考えられている。トリクロロエチレン(TCE)の光分解にゾルーゲル法で作成した触媒を用いると、室温下ではモノクロロ酢酸(MCAA)が主生成物であるのに対し、OHラジカルとTCEとの均一気相反応では、2,2-ジクロロエセノールを主に生成する。この触媒の有無による生成物の違いを検討するため、スキーム1示した反応機構について、非経験的MO計算を用いて詳細に検討した。安定構造・

遷移状態はHF/6-31G計算により最適化し、MP2/6-31G\*/HF/6-31G計算によりエネルギー関係の精密化を行った。



PM3法によると、TCEのHOMOとLUMOはともに、CHCl側の炭素の係数が大きいと計算された。従って、TiO<sub>2</sub>触媒上では、TCEのCHCl側が配位し、OHラジカルはCCl<sub>2</sub>側を攻撃すると考えられる。生成したCHClCCl<sub>2</sub>(OH)ラジカルは、TCEよりも41.0 kcal/mol安定であり、中間体として1,2-ジクロロエセノール、モノクロロアセチルクロライドを経て、実験で検出されたモノクロロ酢酸を生成する。反応の最後の段階のエノール型からケト型への異性化に対する活性化エネルギーは53.3 kcal/molと計算されたが、気相中の水分子を考慮すると、この値は21.5 kcal/mol低下することが判明した。触媒の無い系ではTCEのフロンティア軌道の係数の大きいCHCl側の炭素へのOHラジカル付加により、分解反応が開始する。生成する2,2-ジクロロエセノールからジクロロアセトアルデヒドへ異性化する活性化エネルギーは64.2 kcal/molと計算され、反応がこれ以上進行しないという、実験結果と一致した結果が得られた。

上記触媒は、64度ではトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンをほぼ完全にHClやCO<sub>2</sub>に分解するが、それぞれ微量のクロホルムと四塩化炭素を副生成物として生じる。これらの副生成物の生成は、酸素分圧を増加させることにより、また、TiO<sub>2</sub>の比表面積を増加させることにより、抑制された。この反応機構についても検討するために、上と同様に非経験的分子軌道計算を行った。その結果、TiO<sub>2</sub>表面ではOHラジカルによる分解反応が進み、反応の途中でClラジカルが生じる。一部は触媒表面に吸着されたり、あるいは、水と反応して

HClになるが、一部は気相のバルク中へ逃れ、これらが親分子であるTCEやPCEを攻撃し、クロロホルムや四塩化炭素を生成することがわかった。

## (2) 合成ポリリボヌクレオチドとキノクリンとの相互作用に関する理論的研究

水溶液中におけ合成ポリリボヌクレオチド (poly(A)·poly(U)とpoly(I)·poly(C)) とキノクリンとの相互作用に関するこれまでの理論的・分光学的研究 (吸収と円二色性) により、合成ポリリボヌクレオチド-キノクリン複合体には、エナンチオマーに起因する2種類の結合種の他に、2位のメトキシ基の回転異性に起因する結合種が存在することがわかってきた (Fig.1)。本研究では、キノクリンの構造最適化を*ab initio*分子軌道法 (3-21G\*基底関数) を用いて行い、AM1法とPM3法 (半経験的分子軌道計算プログラムMOPAC Ver.6.0.2) による結果と比較検討した。なお、半経験的分子軌道法による計算と同様に、アクリジン環は平面とした。さらに、CNDO/S法により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。

キノクリンは側鎖にある1個の不斉炭素の存在によって(S)-(+)-体と(R)-(-)体が存在する。これらはお互いに鏡像関係にあるため、(S)-(+)-体の構造最適化のみを行った。2位のメトキシ基と9位のカチオン性側鎖の配向により4種類のコンホメーションが可能である。構造最適化された各異性体の構造パラメータ (結合距離と結合角) はほとんど同じであった。また、いずれも結晶構造における構造パラメータに良く一致していた。4種類の異性体の相対エネルギー値を表1に示す。メトキシ基がトランスのときエネルギー的に安定であることが分かった。また、*ab initio*法により最適化された構造における各原子のCHELPG電荷とAM1およびPM3法によって得られた各原子の電荷を比較検討した。AM1法によって得られた各原子の電荷はCHPLG電荷とよく一致していたが、PM3法によって計算された各原子の電荷はCHPLG電荷とはほとんど一致していなかった。

*ab initio*法およびAM1法によって最適化された構造における振動子強度と旋光強度 (還元旋光強度) の計算を行った。その結果、

- 1) エネルギー的に安定な*anti-trans*の2つの最低励起エネルギー $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に対する計算結果は定性的に実験結果と一致していること、
- 2) 最低励起エネルギーは側鎖よりもむしろメトキシ基のコンホメーションに依存しており、*cis*体の励起エネルギーの方が*trans*体のそれよりも大きいことが分かった。

## 4. 発表・出版実績または予定

- (1) S. Yamazaki, S. Cervera-March, K.J. Nagano, M.A. Anderson, K. Hori, *J. Phys.Chem.*, 1995, 99, 15814-15821.
- (2) S. Yamazaki, X. Fu, M.A. Anderson, K. Hori, *J. Photochem. Photobiol. A; Chem.*, 1996, in press.
- (3) 堀憲次、山崎鈴子、日本化学会第69春季年会、1995年4月、京都
- (4) 原田昌之、堀憲次、園田高明、小林宏、日本化学会第69春季年会、1995年4月、京都
- (5) 堀憲次、橋谷祐司、大久保捷敏、第45回有機有機反応化学討論会、1995年10月、岡山
- (6) 谷、久保田 第22回核酸化学シンポジウム(1-28P)1995年11月、横浜
- (7) 山崎鈴子、堀憲次、第2回シンポジウム光触媒反応の最近の展開、1995年12月25日、東京大学

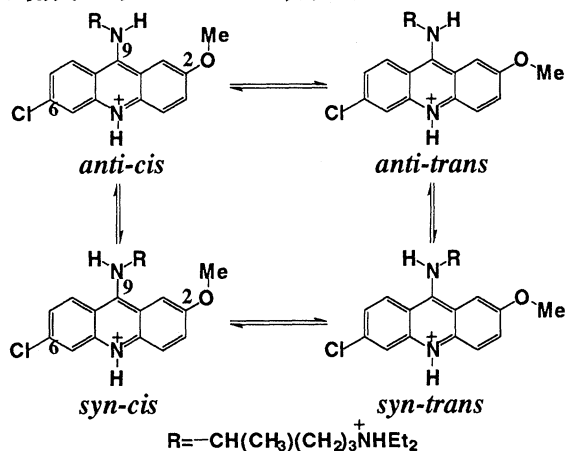


Fig. 1. Four conformers of quinacrine

Table 1. Relative energy for four conformers of (S)-(+)-quinacrine

conformation	relative energy/kJ mol <sup>-1</sup>		
	AM1	PM3	3-21G*
<i>anti-cis</i>	7.7	2.5	8.4
<i>anti-trans</i>	0.0	0.2	0.0
<i>syn-cis</i>	10.0	14.0	11.5
<i>syn-trans</i>	0.2	0.0	1.4

## 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

分	DA8 施
実	28,306
許	60,000

Study of solid state properties

by ab initio molecular dynamics simulations

○能勢修一、米沢富美子、中西秀、岩崎唯史、尾又一実、  
世木寛之、加藤一郎、James I. Penman (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も並行して行なっている。

今年度は、1) 非局所的な擬ポテンシャルの場合にまで拡張して、Car-Parrinello 法を圧力一定のMD法と組み合わせること、2) 電子密度のみを用いる定式化を用いた電子状態計算、3) 振動的なずれ応力の下での流体の構造変化、等の研究を行なった。

### 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、従来の方法に較べて大幅な計算の高速化が可能となった。

### 3. 研究成果

#### 1) 圧力一定条件の下での Car-Parrinello 法

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条件で行なうMD法を、Car-Parrinello 法と組み合わせて、電子状態を考慮しながら結晶構造変化を調べることのできるプログラムの開発を行なっている。昨年度は、取り扱いの容易な局所的な擬ポテンシャルに限っていたが、今年度はより現実的な非局所擬ポテンシャルの場合に拡張した。

テストとして、8つのSi原子からなる体系で、波動関数の基底として、ブリルアンゾーンの中心点( $k=0$ )に対応するもののみを用いてシミュレーションを行なった。しかしながら、単位胞の形の変化を許すと、常温で安定なはずのダイヤモンド構造が簡単に他の構造になってしまうという、局所擬ポテンシャルの場合に見られたのと同様の問題点が現れた。このため、この問題点は擬ポテンシャルの形ではなく、計算を容易に行なうために用いている他の近似(基底関数の数、 $k$ 空間での和をどの程度取り入れるべきか等)によるものと考えられる。

## 2) 電子密度のみを用いた電子状態計算

Car-Parrinello 法では、電子の波動関数の自由度も考慮して計算を行なっている。しかし、計算の基礎となる密度汎関数法の元々の定式化では電子密度が定義されていればよく、波動関数は必ずしも必要ではない。計算をより高速で行なうために電子密度のみを用いる計算法が目ざされている。ただし、この定式化には、運動エネルギー項を電子密度のみでどのように表すのがよいか明確になっていないという不利な点もある。

運動エネルギー項の形として、単純な勾配補正だけでなく、正しく線形応答の結果を与えるように考慮された相関項まで取り入れた計算を行なった。擬ポテンシャルが弱いアルカリ金属系では量子モンテカルロ法など他の計算とよく一致する結果が得られたが、相互作用のもっと強い水素になると、低温、低密度領域で問題点が現れた。静的なエネルギー最小化の過程はうまく行くのに、動的な変化まで調べようとすると解が不安定になってしまった。より低密度領域まで適用するには、さらにより運動エネルギー項の計算法が必要なことを示している。

## 3) 振動的なずれ応力の下での流体の構造変化

反発力のみを持つモデル粒子系に対する非平衡MDシミュレーションにより、コロイド懸濁液系で見られる 流体 → "fcc構造" → "layer構造" という一連の構造変化の様子を調べた。密度、振動数、ずれ変位の大きさをパラメータとして広い領域にわたってシミュレーションを実行した。

振動数の値により、相変化の様子が異なることを見つけた。高振動数領域では、ずれ応力を加えることにより流体が秩序的な構造になろうとする"shear freezing"の傾向が見られるのに対し、低振動数領域では、結晶がずれ応力のために不安定となる"shear melting"の傾向が現れる。

## 4. 発表

小松川・能勢 Phys. Rev. E51, 5944 (1995)

小松川・能勢 Phys. Rev. E53, 2588 (1996)

小松川・能勢 東和大学統計力学研究会 1995年11月 福岡市

J. I. Penman 日本物理学会 1995年9月 堺市

J. I. Penman 分子シミュレーション討論会 1995年11月 横浜市

藤原・米沢 Phys. Rev. Lett. 74, 4229 (1995)

五味・米沢 Phys. Rev. Lett. 74, 4125 (1995)

岩崎・米沢 日本物理学会 1995年11月 堺市

尾又・米沢 日本物理学会 1995年11月 堺市

分	DC6 施
実	42,915
計	46,000

## 分子性極性液体の構造と熱力学的性質

### Structure and thermodynamic properties of molecular polar liquids

○大路浩之、森本敏（東海大）、藤原一郎（大阪産大）、村上幸夫（大阪市大）

#### 1、研究目的、内容

簡単なモデル分子のモンテカルロ計算により、分子性極性液体の性質や溶液系の過剰熱力学量を分子間相互作用、溶液平均構造と結びつけて理解することが目的である。今年度は Stockmayer(ST)/Lennard-Jones(LJ) 系の計算を 256 粒子系から 500 粒子系へと精度をあげ、超臨界状態におけるこの系の挙動も調べた。

具体的には

- 1) 点双極子-点双極子相互作用のみ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) 超臨界状態での過剰熱力学量の挙動、および溶液構造は？
  - 3) 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3点について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ーは同じ値を用いた。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。

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

ST流体

$$\Phi_{ST}(\hat{r}, \hat{e}_i, \hat{e}_j) = \Phi_{LJ}(r) + \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \left\{ \hat{e}_i \cdot \hat{e}_j - 3(\hat{e}_i \cdot \hat{r})(\hat{e}_j \cdot \hat{r})/r^2 \right\}$$

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 500分子    ステップ数 合計3.5万ステップ（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。）    計算を行った状態点は下記の2点である。

(状態A)    密度 0.822    温度1.15    (両成分とも通常の液体状態)

(状態B)    密度 0.400    温度1.40    (LJのみ超臨界状態)

双極子の強度は換算量で1から4の4種類を用いた。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 $\epsilon_r$ 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言語で自作のものを使用した。

### 3、研究成果

#### 1) 点双極子のみで相分離が起こり得るか？

500粒子系で ST/LJ 系の混合の自由エネルギーを計算したところ、状態Aのすべての双極子強度でグラフは下に凸(全て負の値)の滑らかな曲線となった。混合の自由エネルギーの組成に関する二次微分は正であるから少なくとも今回の計算条件のもとでは相分離は起こってないと判断した。双極子強度4の混合の自由エネルギーの曲線は組成に関して強い非対称性を示し、絶対値自体も0方向へシフトしている。グラフの非対称性はST分子の会合によるがこれは会合によるエネルギーの獲得がエントロピーの損失を上回るために生じると考えらる。このグラフが0方向へシフトしていることからさらに双極子強度をあげれば脱混合の起こる可能性が強いと考えらるがさらに系のサイズ(粒子数)増やした計算が必要である。

#### 2) 超臨界状態での過剰熱力学量の挙動、および溶液構造。

状態Aでは内部エネルギー、自由エネルギー等の過剰量は組成に対して非対称性を示しているがLJ溶媒を超臨界状態にすると対称性を取り戻す挙動を示した。自由エネルギーの計算よりST分子のLJ溶媒への溶解が状態Aから状態Bに変化することで容易になったことが明らかになったが、状態AのST希薄溶液の局所濃度と状態BのST濃厚溶液の局所濃度は類似点があった。なお状態Aでは局所濃度の分子種、組成に対する強い依存性があったが状態Bでは組成に対する依存性は消失し、分子種に対する依存性のみが残った。

#### 3) 異方性分子間力は過剰熱力学量にどのような影響をあたえるか？

状態Aでみられた過剰量の組成に関する強い非対称性はST分子の会合によるフラストレーションの計算から確認できた。無秩序混合が実現されれば一般に過剰内部エネルギー(ST/LJ系の場合、すべて正の値を示した)は組成に対して対称性を示すと考えられる。ST分子の濃度の高い領域でST分子の会合が支配的であるためこの領域での過剰量の絶対値が無秩序混合で予想される値よりズレを生じ、非対称なグラフとなると考えられる。また従来より指摘されていたST分子同士の配向のフラストレーションも過剰量の挙動に影響を与えるとみられる。ST分子の配向フラストレーションとは3つ以上の双極子が近接して存在するときすべてのペアがお互いに再安定配置をとれないことに起因する現象である。ST分子の濃度が高いほどこの傾向は顕著であり、そこへLJ分子が混入されるとエネルギー的により有利な双極子配向が実現する。しかしこの現象が過剰量にどの程度関与するのか、定量的な議論にはまだ至っていない。

### 4、発表、出版実績

大路 第18回溶液化学シンポジウム  
大路、森本、藤原、村上

1995年 11月 滋賀  
Fluid Phase Equilibria (投稿中)

分	DE9	施
実	37,694	
許	40,000	

## 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）、山上浩志（東北大理）、高山立（東北大理）、鈴木俊也（東北大理）、泉田渉（東北大理）

## 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) 価数揺動系 $\text{CeB}_6$ にたいする参照系である $\text{LaB}_6$ のバンド計算を行ない、これにもとづき超音波ドファース・ファンアルフェン効果の解析をした<sup>1)</sup>。信号強度の音波モード依存性の解析より電子と格子歪に結合の起源を解析した。縦波モードに関しては群論の結果ともバンド計算による結果とも実験結果は良い一致を示す。横波モードに関しては異常な実験結果の現われることがあることが分かった。その他、実際のバンド状態密度を取り入れ、また結晶場やスピン軌道相互作用分裂も取り入れて一電子励起スペクトルと磁気励起、伝導係数を総合的に計算し、高分解能光電スペクトルの解析を行ない、現状での問題点を指摘した<sup>2,3)</sup>。

第二の立場から<sup>3,7)</sup>、

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法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た<sup>4,6)</sup>。これは従来は不可能であったことである。f-電子イオンを含む系の四重極応答を、近藤効果を取り入れて求め、従来の理論では群論的にも未解明であった $\text{CePd}_2\text{Al}_3$ の音速異常の起源を明かにした<sup>7)</sup>。その他、量子二準位系における伝導電子間相互作用の非フェルミ流体状態に及ぼす役割を明かにした<sup>8)</sup>。

## 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) 電気伝導や磁化率の測定から $\text{CePtSi}_2$ は近藤レジーム、 $\text{CeNiSi}_2$ は価数揺動レジームの物質と考えられる。 $\text{CePtSi}_2$ の伝導率の異方性や中性子非弾性散乱による励起エネルギーは結晶場分裂と近藤効果を考えた一不純物モデルにより、統一的に解析できた。このようなモデルパラメーターにより光電スペクトルを計算し、実験と比較したものが図1に示されている。実験と良い一致を示している<sup>3)</sup>。一方、 $\text{CeNiSi}_2$ については図では比較的良い一致を示しているがこのパラメーターは伝導等の測定値から予測されるよりもずっと低い近藤温度を与える場合のものである。測定値に近い近藤温度を与えるときには300meVでのピーク（スピン軌道相互作用分裂によるサイドピーク）の大きさにたいしてフェルミ端のピークの大きさが相対的に大きくなり過ぎる。このような定量性における問題点の指摘は高分解能による精密な光電効果測定が実験家の努力により可能になったこと、総合的な計算の出来るプログラムパッケージの開発が我々によりな



されたことにより初めて可能になった。

B)  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$  の  $c_{33}$  モード ( $\epsilon_z$ -歪) の音速が最近測られた。結果で奇妙な点は音速のソフト化が温度零でも有限の値になっていると見えることである。f-電子を含む系の音速異常は電子の四重極応答と関係がつけられる。四重極応答は、通常、結晶場中で分裂した磁性イオンの電子準位にもとづき計算される。 $\text{CePd}_2\text{Al}_3$  は六方晶に属し、 $\epsilon_z$ -歪は基底クラマース項の分裂を引き起こさず、また、ヴァンヴェレック型の応答成分も持たないことが知られている。このため温度零における四重極応答は零になるはずである。他の価数揺動六方晶でも同じような異常は観測されていたが余り明確に意識されていなかった。上の議論では近藤効果を取り入れられていない。我々は結晶場分裂のある系での比熱と四重極応答を数値繰り込み群の方法により総合的にもとめた。 $\text{CePd}_2\text{Al}_3$  は結晶場と近藤温度がほぼ等しい物質であることが分かった。また、近藤効果により低温における結晶場基底状態への占有は部分的に妨げられこの結果有限の応答が残ることが示された。図1で点線は高温の測定から予測したバックグランド値である。小円が測定値で、一点鎖線は従来の理論による計算値である。実線が我々の計算値である。両理論とも高温では実験点に一致しているが一点鎖線は  $T=0$  で点線に漸近し実験と定性的な振る舞いが違う。実線は定性的には正しい結果を与える。定量的には差があるが、最近の  $\text{LaPd}_2\text{Al}_3$  の実験値をバックグランドとしておき直したものでは定量的にも良い一致を与える。

#### 4) 出版実績

- 1) 松井、後藤、片岡、鈴木、播磨、国井、高山、酒井、J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 64 (1995) 3315-3327.
- 2) 高橋、森本、横谷、国井、小松原、酒井、Phy. Rev. Vol. B52 (1995) 9140-9142.
- 3) 組頭、Chainani、横谷、赤木、高橋、伊藤、笠谷、酒井、Phys. Rev. Vol. B53 (1996) 2565-2568
- 4) 清水、酒井、Computational Physics as a New Frontier in Condensed Matter Research, (1995) 42-50.
- 5) 酒井、清水、日本物理学会誌 Vol. 50 (1995) 615-622.
- 6) 鈴木、酒井、清水、J. Phys. Soc. Jpn. (投稿中)
- 7) 清水、酒井、J. Phys. Soc. Jpn. (1996) (印刷中)
- 8) 楠瀬、三宅、清水、酒井、Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 271-274

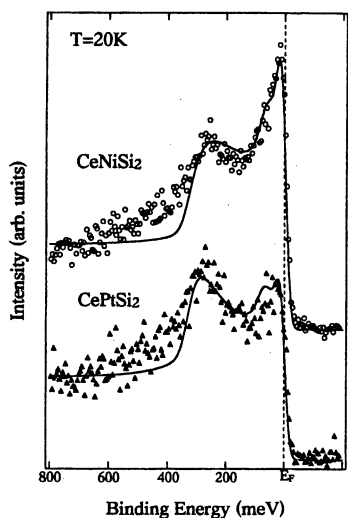


図 1

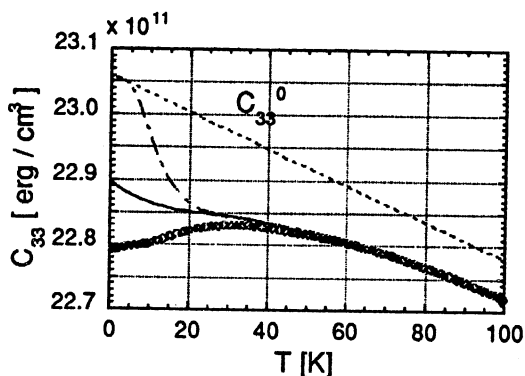


図 2

分 DF6 施  
実 359,207  
許 360,000

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・坂本 章  
増田 聡・中林孝和・辰巳智章・平田 聡・横沼奈美

本プロジェクトでは、タンパク質・導電性高分子などの巨大分子やその溶媒としての液相分子系、およびそれらのモデル化合物の構造・振動スペクトルについて、分子軌道法・分子動力学法・モンテカルロ法を用いた計算を行うことにより、上記巨大分子がもつ機能の発現メカニズムと分子構造・振動ダイナミクスとの対応関係を詳細に検討している。平成7年度には、共役 $\pi$ 電子系とペプチドの振動力場に関して、以下に示す研究を行った。

### (1) 電子基底・励起状態における赤外強度の起源としての電荷フラックス

荷電ポリエーテル鎖やシッフ塩基のC=C伸縮振動や、ペプチド基のアミドI振動は、大きな赤外強度を持つ特徴的なバンドとなっているが、この大きな赤外強度には電荷フラックスの寄与が大きいことが、既に指摘されている。これらの振動は、双極子モーメントが大きく異なる2つの共鳴構造間の遷移に対応することから、その大きな赤外強度は、振動に伴う電子構造の大きな変化と密接に関係していると考えられる。本研究では、電荷フラックスと電子構造変化および電子遷移強度を関係づけるモデルハミルトニアンを構築し、その理論から得られた結果を、電子基底・励起状態における分子に対する分子軌道計算の結果と比較した。

分子軌道計算は、pentadienyl cation ( $C_5H_7^+$ )、heptatrienyl cation ( $C_7H_9^+$ )、2,4-pentadienylideneammonium ion ( $C_5NH_8^+$ )、及び *N*-methylacetamide を対象に、電子基底状態については HF/6-31G\* レベル、電子励起状態については CIS/6-31G\* レベルで、Gaussian 92 を用いて行った。但し、窒素原子に結合した水素原子には、分極関数を加えた。 $C_5H_7^+$  と  $C_7H_9^+$  に対しては、CASSCF/6-31G\* レベルでの計算も行った (HONDO 8.4 を使用)。すべての場合について、共役鎖中央部の骨格振動についての双極子微分が、電子遷移に伴って逆転 (あるいは大きく変化) する結果が得られ、モデルハミルトニアンを用いた理論と一致した。

### (2) 共役 $\pi$ 電子系の面内振動力場に対する電子相関の影響：シクロブタジエンジカチオンとベンゼンの比較

共役 $\pi$ 電子系の振動力場に対しては、電子相関の影響が大きいことが知られている。ベンゼンの場合、その影響はケクレ振動 (隣接するC-C結合どうしが逆位相で伸縮するモード) に対して特に大きく、HF レベルではこのモードの振動数の計算値 (他の振動の振動数に対する相対値) が低すぎ、MP 2 レベルでは逆に高すぎる結果となる。我々は、炭素原子の4員環骨格を持つスクアラートイオン ( $C_4O_4^{2-}$ ) においても、ケクレ振動に対する電子相関の影響が大きいことを見出したが、この場合には、HF レベルでは計算振動数が高すぎ、MP 2 レベルでは低すぎるという、ベンゼンとは逆の結果が得られた。そこで本研究では、このような相違が生ずる原因を解明するため、スクアラートイオンと同様の4員環骨格を持つシクロブタジエンジカチオンを対象に、分子軌道計算を行い、振動により引き起こされる電子構造の変化を、ベンゼンの場合との比較を行いながら解析した。

構造最適化と振動数計算は、Gaussian 92 を用い、HF/6-31G\*, MP2/6-31G\*, CCD/6-31G\*の各レベルで行った。ケクレ振動により引き起こされる電子構造の変化は、CCD/6-31G\*レベルで求めた最適化構造からケクレ振動の方向に変位させた構造に対して、 $\pi$  および  $\pi^*$ 軌道を active space とした CASSCF/6-31G\*レベルでの計算 (HONDO 8.4 を使用) を行うことにより求めた。

計算の結果、次のことが明らかとなった。(1) シクロブタジエンジカチオンについても、スクアラートイオンの場合と同様に、ケクレ振動に対する電子相関の影響が、ベンゼンとは逆方向となった。つまり、ケクレ振動の計算振動数が HF レベルでは高すぎ、MP 2 レベルでは低すぎるという結果が得られた。(2) シクロブタジエンジカチオンの場合、ケクレ振動の方向に構造を変位させると、励起電子配置の寄与が増大する。これは、 $\pi$  電子が非局在化した電子構造からラジカルカチオン対の性格を持つ電子構造への変化に対応する。これが、HF レベルではケクレ振動に伴うエネルギー変化を過大評価する原因となっている。(3) ベンゼンの場合には逆に、ケクレ振動の方向に構造を変位させると、励起電子配置の寄与は減少する。これは、 $\pi$  電子が非局在化した電子構造から 3 つの局在した  $\pi$  結合の性格を持つ電子構造への変化に対応する。そこで、HF レベルではケクレ振動に伴うエネルギー変化を過小評価することになり、ケクレ振動の計算振動数が HF レベルでは低すぎる結果となる。

### (3) 共役 $\pi$ 電子系の面外振動力場に対する基底関数選択の影響

電子相関を考慮した非経験的分子軌道法による共役  $\pi$  電子系の振動力場計算においては、面外振動の中に基底関数依存性の大きいモードがいくつかあり、不注意に計算レベルを選択すると、正しい結果が得られない。本研究では、いくつかの共役  $\pi$  電子系分子を例にとり、どのような面外振動モードが大きな基底関数依存性をもつのかを具体的に検討した。

本研究では、まずベンゼンを対象に、さまざまな計算レベルで振動数を計算し、実測値との比較を行った。それは、ベンゼンについては振動力場の非調和性を補正した調和振動力場が知られており、また  $D_{6h}$  という高い対称性を有するため、1 つの対称種に属する振動モードの数が少なく、計算レベルを変えることによる計算振動数の変化と振動パターンの対応関係の考察がしやすいからである。

HF, MP2, MP3, CCD の各レベルで、6-31G(d)基底を用いて振動数計算を行ったところ、電子相関を考慮した 3 つの計算レベル全てにおいて、 $b_{2g}$  対称の  $\nu_4$  及び  $\nu_5$  と  $e_{2u}$  対称の  $\nu_{17}$  の計算振動数が、実測振動数より大幅に低くなるという結果が得られた。これら 3 つの面外振動モードは、隣接した原子が上下交互に振動するような振動形をもつモードである。そこで我々は、これら 3 つの面外振動モードの計算振動数の基底関数依存性を、MP2 レベルでの計算により検討した。図 1 に、6-31G(d,p)基底に含まれる炭素原子上の d 型分極関数の指数値を変化させたときの、面外振動と 1100  $\text{cm}^{-1}$  以下の面内振動の計算振動数を示す。この図から、前述した 3 つの面外振動( $\nu_4, \nu_5, \nu_{17}$ )については、計算振動数の基底関数依存性が特に大きいことがわかる。これらのモードの計算振動数は、指数 0.4 付近で極大値をとり、実測振動数に最も近づく。6-31G(d)及び 6-31G(d,p)基底に含まれる炭素原子上の d 型関数の指数の default 値は 0.8 であり、図 1 から、面外振動の振動力場を正しく表現するという目的に対しては、最適値でないことがわかる。

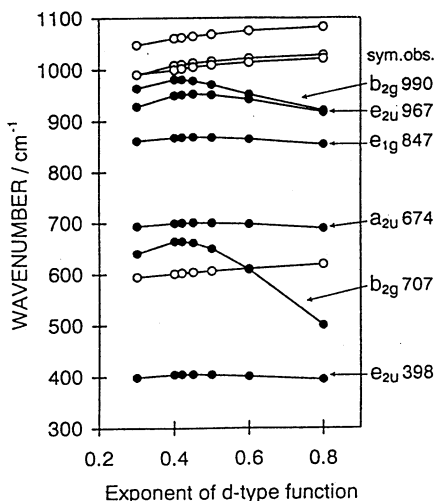


図 1：ベンゼンの面内・面外振動の計算振動数の基底関数依存性（1）。6-31G(d,p)基底に含まれる炭素原子上のd型関数の指数値を横軸としている。計算はMP2レベルで行っている。○は面内振動，●は面外振動。

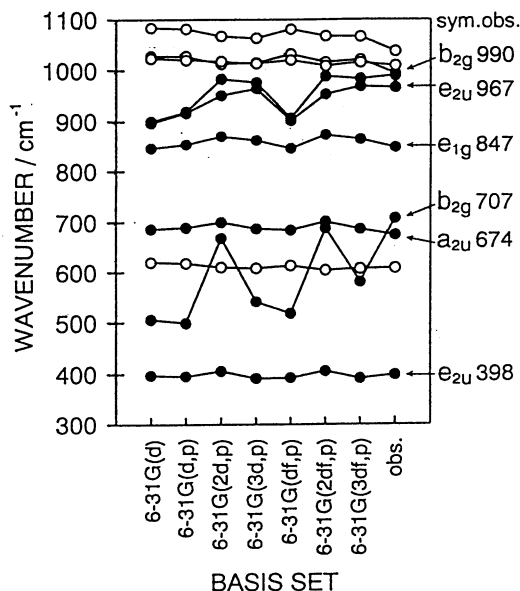


図 2：ベンゼンの面内・面外振動の計算振動数の基底関数依存性（2）。基底関数に含まれる分極関数の数と種類を変化させた場合。○は面内振動，●は面外振動。

次に、基底関数に含まれる分極関数の数と種類を変化させた場合の計算振動数の変化を検討した。ここでは、分極関数の指数は全て default 値とした。結果を図2に示す。この図から、6-31G(2d,p)及び6-31G(2df,p)基底を用いたときに、計算・実測振動数の一致の程度が特に良くなるのがわかる。これらの基底に含まれる炭素原子上のd型関数の指数値は0.4と1.6であり、指数0.4のd型関数を含むことが、計算・実測振動数の一致が良い理由と考えられる。他の、計算・実測振動数の一致が悪い基底関数には、指数0.4付近のd型関数は含まれていない。また、そのような基底関数にf型分極関数（指数0.8）を加えても、計算・実測振動数の一致の程度が改善されないことが、図2よりわかる。

これと同様の検討を、*p*-ベンゾキノン、*p*-ベンゾキノジメタン、チオフエン、フラン、及びピロールに対しても行ったところ、ベンゼンの $\nu_4$ 、 $\nu_5$ 、 $\nu_{17}$ と類似した振動形をもつモードについて、振動数に大きな基底関数依存性があることが明らかとなった。

#### （4）シス-ポリエンの振動力場

シス-ポリアセチレンには、結合交替のしかたが異なる2つの幾何異性体、シス・トランソイド(c t)およびトランス・シソイド(t c)が存在する。X線回折や電子線回折から、結合交替がc t型であるかt c型であるかを決定することは困難である。ポリマーのコンフォメーションを実験結果に基づいて決定するには振動分光法が有用である。そこで我々は、平成6年度に行ったトランス・トランソイド-ポリエンの振動力場の研究に引き続き、シス・

トランソイド及びトランス・シソイド-ポリエンの構造と振動力場を、さまざまな鎖長の分子について計算し、その結果を外挿することにより、無限鎖ポリエンであるポリアセチレンの構造と振動力場を求めた。計算は、Gaussian 94 を用いて、B3LYP/6-31G\*レベルで行った。

その結果、次のことを明らかにした。(1) t c型オリゴエンはC-C結合のまわりでねじれた螺旋型の構造をとり、C-Cねじれ角は鎖長が長くなるに従って、30度(ブタジエン)から16度(テトラデカヘプタエン)へと減少する。ポリアセチレンの構造定数を外挿により求めたところ、C-Cねじれ角は3度程度となり、t c型ポリアセチレンの構造は平面に近いと考えられる。(2) 外挿により求めた振動力場(振動力場A)と、テトラデカヘプタエンから直接転用した振動力場(B)の二つを用いて基準振動解析を行った。t c型ポリアセチレンの分子振動数、中性子非弾性散乱スペクトルを計算した結果、いずれの振動力場の場合にも、実験結果と対応しないことがわかった。c t型ポリアセチレンに対するこれらの計算結果は、実験結果と良好に一致していることから、シス-ポリアセチレンはc t型をとっていると結論できる。

#### (5) N-メチルアセトアミド3量体のアミドIバンド

マトリクス単離したN-メチルアセトアミドの赤外スペクトルは、サンプルとマトリクスガスの濃度比を変えることにより、形状が大きく変化する。この実験事実を解釈し、分子間相互作用に関する知見を得るために、平成6年度におけるN-メチルアセトアミド2量体の振動計算に引き続き、N-メチルアセトアミド3量体の振動計算を、Gaussian 94を用い、HF/6-31++G\*\*レベルで行った。その結果、比較的高濃度領域で観測される1670-1660 cm<sup>-1</sup>領域の赤外バンドは、N-メチルアセトアミド3量体に帰属され、特に3量体中央に位置する分子が、最も赤外強度の大きいアミドIモードに大きく寄与することを明らかにした。

#### [発表実績(平成7年度)]

- 鳥居・田隅, 分子構造総合討論会, 1995年9月, 仙台
- 平田・鳥居・田隅, 分子構造総合討論会, 1995年9月, 仙台
- 鳥居・田隅, 日本化学会第70春季年会, 1996年3月, 東京
- 平田・鳥居・田隅, 日本化学会第70春季年会, 1996年3月, 東京
- 上野・坂本・鳥居・田隅, 日本化学会第70春季年会, 1996年3月, 東京
- 石川・鳥居・田隅, 日本化学会第70春季年会, 1996年3月, 東京
- 鳥居・石川・高島・田隅, 第6回計算化学シンポジウム, 1996年5月, 東京
- 鳥居・田隅, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **334** (1), 15-27 (1995).
- 鳥居・田隅, *J. Mol. Struct.* **352/353**, 465-473 (1995).
- 平田・吉田・鳥居・田隅, *J. Chem. Phys.* **103** (20), 8955-8963 (1995).
- 平田・鳥居・田隅, *J. Chem. Phys.* **103** (20), 8964-8979 (1995).
- 鳥居・田隅, *J. Mol. Struct.* **376**, 317-323 (1996).

分 DF8 施  
実 16,264  
許 32,000

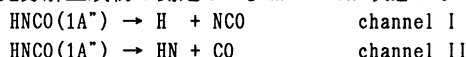
[研究目的・内容] 当プロジェクトは、放射線化学の分野における諸現象、特に、低温マトリックス中のラジカル種の電子状態および化学反応および放射線照射初期生成化学種や反応中間体を対象に、分子軌道法をはじめとする理論的アプローチを用いて、分子間相互作用、分子構造および反応速度について、理論的な解釈を得ることを目的としている。本年度の課題は、[A]振動量子数を選択した分子の反応ダイナミクス、[B] 化学反応における振動回転状態選択性に関する理論的研究、[C]エネルギー移動反応における振動回転状態特異性に関する理論的研究、および[D]イオン対生成ダイナミクスである。

[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、反応ダイナミクスを取り扱うプログラム(トラジェクトリー計算、反応速度計算、および波束力学のプログラム)は自作した。

[研究成果]

[A]振動量子数を選択した分子の反応ダイナミクス：HNC O分子の光分解反応

化学反応の生成物(反応チャンネル)を選択的に制御することは、化学の根本的理解および化学工業において重要なことである。熱、および光のみによる反応制御では、選択性が良くなく、実用的でないことが指摘されている。これに対し、振動モード励起した後、電子励起することにより、選択性を向上できる可能性がある。最近、Crimらは、HNC O分子の $v_1$ モードを、 $v=0$ および $v=4$ に励起した状態にレーザーを照射し、HNC O分子の励起状態からの光分解生成物を測定した。HNC Oの $1A''$ 状態からの分解反応は、



の2つの反応チャンネルがある。Crimらの実験結果では、 $v=0$ のときのチャンネル分岐比(I/II=20)に対して、振動励起( $v=4$ )の分岐比は、大きく事なり、I/II=200となる結果が得られた。この事は、電子励起に加えて特定の振動モードを選択的に励起することにより、反応の選択的制御の可能性を示唆している。

本研究では、振動モードの選択励起による反応制御の可能性を検討するため、HNC O分子を例に取り、反応のメカニズムを理論的に研究した。

■方法■ 反応のポテンシャル面は、基底関数6-311G(d, p)およびMC-311Gにdiffuseおよび分極関数を加えたものを用い、1電子および1,2電子励起CI法により計算した。得られたポテンシャル面を解析関数にフィッティングし、その面上でのダイナミクスを時間依存のシュレーディンガー方程式を解くことにより取り扱った。反応の座標として、N-H間距離( $r_1$ )およびN-C間距離( $r_2$ )をとり、反応に直接関与しないCO部分は、一つの粒子として3体系に近似して取り扱った。

■結果■ Fig. 1に基底状態(A)および励起状態(B)のポテンシャル面を示す。基底状態のHNC O分子に相当するminimumが見られる。この基底状態の構造を保ったまま垂直励起し、 $r_1, r_2$ のみをパラメータとして計算したポテンシャル面をFig1(B)に示す。ab-initio 計算より、1)  $r_1$ 方向の解離ポテンシャルには、障壁の低いhumpが存在する、2)  $r_2$ 方向にも同様にhumpが存在するが、この障壁は、 $r_1$ 方向よりも大きい。これらのポテンシャル面をextended-Rydberg 関数にフィッティングし、振動の波動関数を求めたところ、 $v=4$ の振動波動関数が生成側(hump)に大きくpopulateする可能性があることが示された。波束による計算により、 $v=4$ の場合は、急速に反応が進行することが示された。

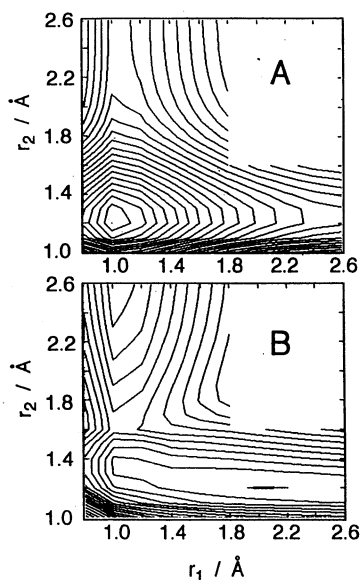
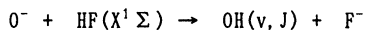


Figure 1

[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 (II)

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ッ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、これまで、イオン分子反応  $F^- + HCl(X^1\Sigma) \rightarrow HF(v, J) + Cl^-$  についての理論的研究を行い、この反応のダイナミックスは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[J. Phys. Chem. 1995, 99, 255]。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。反応のポテンシャル面(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、 $F^- + HCl$ 系と同様に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OHの回転量子数分布をFig. 2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、2)OH(v=0)は、おもに、中間体チャンネルから、OH(v=1)はダイレクトチャンネルから構成されていることを示している。また、反応中間体の寿命および衝突角の分布より、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。

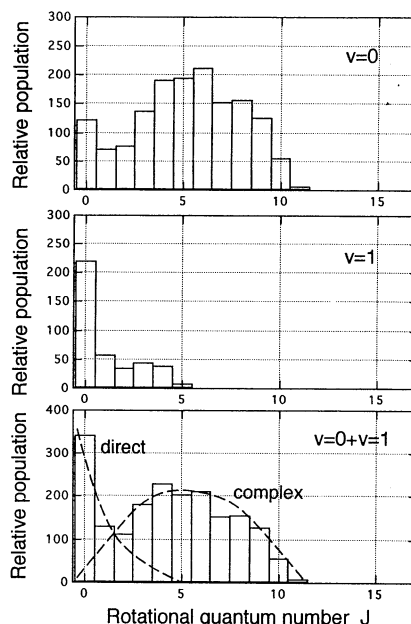


Fig. 2

[発表・出版実績]

1) 田地川	J. Phys. Chem. <b>1995</b> , 99, 255.
2) 田地川、村上	J. Phys. Chem. <b>1995</b> , 99, 11046
3) 田地川、濱林、吉田	J. Phys. Chem. <b>1995</b> , 99, 16630
4) 田地川、穂刈、吉田	Chem. Phys. Lett. <b>1995</b> , 241, 7
5) 田地川、小松	Inorg. Chem. <b>1995</b> , 34, 6546
6) 田地川、高取、吉田	J. Mol. Struct. (THEOCHEM), <b>1995</b> , 342, 1
7) 田地川、土田	J. Mol. Catal. <b>1995</b> , 96, 277.
8) 田地川、吉田	J. Mol. Struct. (THEOCHEM), <b>1996</b> , (in press)
9) 田地川、高村、吉田	J. Phys. Chem. <b>1994</b> , 98, 5298.
10) 田地川、友田	Chem. Phys., <b>1994</b> , 182, 185.
11) 田地川、太田	Chem. Phys. Lett. <b>1994</b> , 224, 465.
12) 田地川、S. Lunell	J. Mol. Struct. (THEOCHEM) <b>1994</b> , 304, 25.
13) 市ノ瀬、田地川	Tetrahedron. Lett. <b>1994</b> , 35, 587.

1) 田地川、吉田	第11回化学反応討論会	1995年5月札幌
2) 濱林、田地川、吉田	第11回化学反応討論会	1995年5月札幌
3) 濱林、田地川、吉田	分子構造総合討論会	1995年9月仙台
4) 田地川、吉田	分子構造総合討論会	1995年9月仙台

その他、数件

## 強相関電子模型の低エネルギー励起に関する数値的研究

分	DH9	施
実	80,732	
許	88,000	

### Numerical Study of Low-Energy Excitations in Strongly-Correlated Electron Models

○太田幸則 (千葉大理)、村瀬元規 (名大工)<sup>†</sup>

#### 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。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を用いて究明することである。平成7年度は、特に以下の内容について研究を行った。(1) 二次元引力型ハバード模型の超伝導基底状態および励起スペクトルの研究、(2) 不純物を含んだ二次元  $t$ - $J$  模型の低エネルギー電子状態の研究、(3) 二次元  $t$ - $J$  模型にホールをドーブした系における基底状態および低エネルギー励起の解明。なお1995年以降出版された、関係する我々の主な研究成果を、下記4にリストする。

#### 2. 研究方法・計算方法

平成7年度は、本研究の研究代表者の移動に伴い、設備、研究者等の研究システムの再構築を行うとともに、上記の研究を引き続き行った。特に本年度は、上記(1)-(3)の研究が重点的に行われた。本研究でもっぱら用いた計算手法は、基本的にはランチョス法による大規模行列の対角化であり、モデル・ハミルトニアンに対する少数有限格子上の電子状態、特に基底状態および種々の静的および動的相関関数を厳密に求めることができるものである。使用したプログラムは、我々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 である。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。

#### 3. 研究成果

平成7年度に得られた代表的な研究成果を、各研究課題ごとに以下に示す。

##### 3.1 引力型ハバード模型の超伝導と準粒子スペクトル

銅酸化物高温超伝導体は、非常に短いコヒーレンス長と小さなキャリア数によって特徴付けられ、弱い引力の BCS 超伝導と preformed-boson のボーズ凝縮という良く理解されたふたつのレジームの中間領域にあると考えることができる。この領域の超伝導に関しては多くの理論的研究があるが、その低エネルギー励起については依然あまり良くわかっていない。本研究では、この問題を考察するため、引

<sup>†</sup> 現: キヤノン KK



力の強さを調節できる引力型ハバード模型を取り上げ、その基底状態と励起スペクトルについて数値的研究を行った。この模型は、 $s$  波超伝導を示すことを除けば、上の意味で銅酸化物超伝導の良い参照系となろう。ここでは少数系の対角化法を用いて、ポゴリューボフ準粒子スペクトル、クーパーペア波動関数、コヒーレンス長、composite-boson の励起スペクトル等を計算し、引力の強さの関数としてこれらがどう変化するかを調べた。詳細は文献 [1,2] を参照のこと。

### 3.2 二次元 $t$ - $J$ 模型における不純物効果

銅酸化物高温超伝導体の輸送現象および磁気的性質に対する Zn や Ni 等の不純物効果の実験的研究が最近詳しく行われてきている。これに理論的解釈を与えるため、本研究では、ホール・ドーピングされた二次元  $t$ - $J$  模型の電子状態が不純物サイトの存在にどの様に影響されるかを、数値的厳密対角化法を用いて調べた。少数有限系に種類の異なる一個の不純物サイトを導入し、それによる基底状態、一粒子励起スペクトル、スピン励起スペクトルなどの変化を調べた。特に、 $Zn^{2+}$  不純物を simulate する immobile vacancy、および  $Ni^{2+}$  を simulate する局在スピンサイト ( $S=1/2, 1$ ) の効果を詳しく調べている。詳細は文献 [12] を参照のこと。

### 3.3 二次元 $t$ - $J$ 模型における光学伝導度

本研究では、二次元  $t$ - $J$  模型の光学応答関数  $\sigma(\mathbf{q}, \omega)$  とそのパラメータおよびホール濃度依存性に関する系統的研究を行った。この模型は、銅酸化物の  $CuO_2$  面の少なくとも Zhang-Rice 一重項の束縛エネルギー (1eV 程度) よりも低いエネルギーの電子状態を、良く記述すると考えられている。得られた主要な結果は、低ドーピング領域の  $\sigma(\mathbf{q}=0, \omega)$  は、関係する動的密度相関関数とは違って、交換相互作用定数  $J$  をその特徴的なエネルギー・スケールとして持ち、 $\sim 1.7J$  程度の振動数のレゾナンス的な励起によって支配される、ということである。我々はこの励起を、スピン・バグ準粒子 (あるいは強く束縛された spinon-holon ペア) の  $p$ -like な励起状態への遷移であると解釈し、string picture に基づいた簡単な計算が数値結果を半定量的に説明する事を示した。ドーピングが進んだ ( $> 25\%$ ) 時には、 $t$  が  $\sigma(\mathbf{q}=0, \omega)$  の唯一のエネルギー・スケールとなるが、これは、ある程度以上のドーピングによって電子構造が大規模な再構成を受けることを意味している。詳細は文献 [13] を参照のこと。

## 謝辞

表題の研究の平成7年度分に対する、グロニンゲン大学の 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

- [1] 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).
- [2] 太田、中内、Eder、筒井、前川：Phys. Rev. B **52**, 15617 (1995).
- [3] Eder、太田、前川：Phys. Rev. Lett. **74**, 5124 (1995).
- [4] 筒井、太田、Eder、前川、Dagotto、Riera: Phys. Rev. Lett. **76**, 279 (1996).
- [5] Eder、太田、前川：Phys. Rev. B **51**, 3265 (1995).
- [6] Eder、太田: Phys. Rev. B **51**, 11683 (1995).
- [7] Eder、太田: Phys. Rev. B **51**, 6041 (1995).
- [8] 太田、Eder: in *Spectroscopy of Mott Insulators and Correlated Metals* edited by A. Fujimori and Y. Tokura (Springer), pp. 80-91 (1995).
- [9] 太田、Eder: J. Phys. Chem. Solids **56**, 1741 (1995).
- [10] Eder、太田、前川：Phys. Rev. B **52**, 7708 (1995).
- [11] Eder、太田: Phys. Rev. B, 印刷中 (1996).
- [12] 太田、村瀬、Eder、前川: Physica C, 印刷中 (1996).
- [13] Eder、Wrobel、太田: 投稿中 (1996).

分 D19 施  
実 194,566  
許 320,000

## 気相および液相における化学反応の理論的研究

Theoretical Study on Chemical Reactions in Gas and Liquid Phase

○加藤重樹、森田明弘、中島徹、佐藤啓文、内山泰、林重彦、仲一成、桜井英夫、中村恒夫、大作理文、大宮和浩、山本武志、川口弘晃（京大理）

### 1. 研究目的・内容

本研究室では気相及び溶液内の化学反応を電子状態理論に基づいて理論的に解明することを目的としている。本年度は気相中反応としてホルムアルデヒドの  $S_1$  から  $S_0$  への非断熱遷移過程を扱い、溶液内反応としてはモンテカルロや RISM 積分方程式と結合させて溶液内の電子状態を研究した。

### 2. 研究方法・計算方法

電子状態計算は HONDO8 をベースにし、それを必要に応じて拡張している。ホルムアルデヒドの非断熱遷移の行列要素は Coupled Perturbed State-Averaged CASSCF 方程式を解くプログラムをかいいて求めた。その他、溶液構造を記述する RISM 積分方程式のプログラムやモンテカルロ法などのプログラムはすべて自作のものである。

### 3. 研究成果

#### (a) ホルムアルデヒドの非断熱遷移過程の研究

近年、レーザーや超音速ジェット・分子線等の実験技術の進歩により、様々な励起分子の孤立状態における単一振電準位や単一回転振電準位からの無輻射遷移速度の測定が可能となった。一方、理論的研究では無輻射遷移を断熱電子状態間の非断熱遷移過程と考え、断熱ポテンシャル面、基準振動モード・基準振動数、相互作用行列要素等といった分子固有のパラメーターと時間依存型摂動論に基づいて議論が進められてきた。しかし、非調和性の考慮等によっても、多原子分子において理論計算から求められた遷移速度が実験値と 2、3 桁異なることは珍しくない。そこで、非経験的分子軌道法による相互作用行列要素の解析的計算と高振動励起状態のダイナミクスの記述が可能な動力学計算を組み合わせた無輻射遷移速度の計算法の開発をおこない、ホルムアルデヒドの  $S_1$  状態の単一振電準位から  $S_0$  状態への非断熱遷移過程の問題に適用し、この系における非断熱遷移過程の機構の解明とこの方法の有効性を検討した。

非断熱項の行列要素の計算は State-Averaged(SA) CASSCF 波動関数を用いて解析的におこなった。その際、SACASSCF 波動関数における分子軌道係数と CI 係数の双方に対する核座標微分は Coupled Perturbed(CP) SACASSCF 方程式を解くことにより求めた。また、動力学計算においては、フーリエ変換によりフェルミの黄金律から基底状態の波動関数にあらわに依存しない時間依存型の公式を導出し、 $S_0$  状態の核の大振幅運動に関して DVR 基底を他の運動に関して調和関数を波束の展開基底関数として導入し、 $S_0$  状態の反応経路ハミルトニアンを用いた波束法をおこなった。ここで、 $S_1$  状態の単一振動状態にある初期波束は先に求めた行列要素と非断熱フランク-コンドン因子によって上述の  $S_0$  状態の展開基底関数によって展開される。

ホルムアルデヒドでは酸素原子の HCH 面からの面外変角を大振幅運動とみなし反応座標とした。反応座標上の各点において反応座標以外の自由度について構造最適化をおこない、反応座標に沿った  $S_0$ 、 $S_1$  両状態の CASSCF 波動関数によるポテンシャルエネルギーを求めた。その結果、 $S_0$  状態のポテンシャル曲線は面外変角につれて単調増加するのに対して  $S_1$  状態のポテンシャル曲線は面外変角が 60 度に至るまでほぼ一定であった。また、 $S_1$  状態の反応座標に沿った最適化構造で SACASSCF 波動関数による両状態間の非断熱項の行列要素を求めた。非断熱項の行列要素の絶対値はホルムアルデヒドの分子構造に大きく依存し、構造が面外に屈曲するにつれて増大することがわかった。特に、HCH-反対称変角による寄与は面外変角が 60 度以上の領域において急速に増大する。この非断熱項の行列要素の分子構造による著しい変化は、非断熱項の行列要素を定数パラメーターとして遷移速度を求める従来の方法がこの系に対して適当ではないことを示す。

次に、動力学計算によって得られた波束の自己相関関数の特徴として、自己相関関数は急激に減衰しほぼ 5fs で零となった、振動断熱近似から得られたハミルトニアン演算子を用いても遷移速度を支配する自己相関関数の短時間的振る舞いにはほとんど変化がなかった、などが挙げられる。これらは、基底状態における振動緩和が振動状態の基底関数で展開された波束の dephasing によって表現され、また、遷移速度がこの緩和過程 (dephasing) によって決定されることを示している。さらに、この方法では振動断熱近似下でみられた自己相関関数の再帰が抑制されるので非常に短時間の波束の伝播で遷移速度が求められるという利点を持つ。

最後に、この方法で求められた無輻射遷移速度を Miller と Lee による実験結果と比較すると、すべての単一振動準位に対して実験値をほぼ再現する計算結果を得た。 $S_1$  状態での CO の伸縮モードの初期量子数が増加するにつれて実験値に対する理論値の割合が低下するが、これは一般的に CO の伸縮運動に対するポテンシャルが調和型よりむしろモース型で記述するほうが適当であることを反映している。

## (b) 溶液内電子状態の研究

近年、溶液内化学反応についての詳細な実験的知見が得られるようになってきたことや、電子状態理論に基づく少数原子系の気相内化学反応に対しての計算で多くの測定値を高い精度で再現できるようになってきたことが背景となり、溶液内分子の化学反応を定量的に扱うことのできる電子状態理論の構築が理論化学における最重要課題の一つとなってきている。そこで、溶液内分子を扱える新しい量子化学的な方法を開発し、実際の溶液内化学反応についての研究を行った。

### i. 誘電体とシュミレーションの結合

現在、溶液内の電子状態を調べる為には、SCRF 法を始めとする誘電体近似が最も一般的である。しかし、これらは遠距離的に作用する静電場を扱う上では非常に有利である一方、水素結合に代表されるような、近距離的な相互作用を取り扱うことが不可能である。そこで、シュミレーションの手法と組み合わせることで、これらの効果を同時に取り扱う方法を提案した。実際には無限個の溶媒分子

全てを量子化学的に取り扱うことは困難なので、溶質分子とその近傍の溶媒分子のみを露に扱い、それ以遠の分子による静電場は系全体を囲む誘電体により考慮した。この溶質・溶媒からなるクラスターは多数の安定構造を持ち得るので、モンテカルロ法を用いて溶媒分子の配置を発生し、系の自由エネルギーを決定した。特に、溶媒分子を有効電荷と擬ポテンシャルからなるモデルに置き換えることで、多くの溶媒分子を含む系の計算を可能とした。

水中の  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  と  $\text{NaCl}$  についての計算例では、2つのイオンの水和エネルギーは従来のシュミレーションの結果によく一致しているが、それらでは考慮出来ない溶質分子の波動関数の分極による効果も無視できないことが判った。気相中の  $\text{NaCl}$  の解離エネルギーは  $130\text{kcal/mol}$  以上にもなるが、水中では結合長の全領域に渡って  $500\text{kcal/mol}$  以上の強い安定化を得て、解離エネルギーは  $5\text{kcal/mol}$  以下となる。このポテンシャルは平衡核間距離付近の他に、水の橋かけ構造に起因する別の安定点があることが明らかになった。

#### ii. RISM-MCSCF 法の開発

最近提案された RISM-SCF 法は溶質分子の電子状態と溶質・溶媒間の相関関数を自己無撞着に解くことができ、誘電体近似を超えた溶媒和効果を取り入れる方法として注目されている。一方で、気相内での量子化学計算では核座標に対してのエネルギー勾配法が分子の安定構造・反応の遷移状態構造等を調べる上で非常に強力な手法となっている。そこで、電子相関を考慮し、励起状態の議論をも可能とするために RISM-MCSCF 法へ拡張を行い、さらにこれらのエネルギー勾配法を開発し、計算を行った。RISM-MCSCF 方程式はラグランジュアンを規格直交条件下で溶質分子の内部エネルギーと HNC - excess chemical potential の和で定義し、これから変分的に導くことが出来る。

応用例として水中の 1,2-ジフルオロエチレンの cis-、trans- 型のエネルギー差について計算を行った。溶質分子の波動関数は構造最適化により各相互作用点上の部分電荷がより局在化して分子全体の多重極子を増大するように変化する。この結果溶質・溶媒間の動径分布関数も変化し、第一水和圏の分子数が増加していることを見いだした。溶液中では溶質分子の電子状態・構造が近傍の溶媒と強く相互作用して変化し、同時に溶質近傍での局所的な溶媒構造の変化が見られ、この方法の様に双方の構造変化を考慮することが不可欠であることが判った。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- T. Nakajima and S. Kato, Chem. Phys. Lett. **250** 361-365 (1996)
- 中島・加藤 化学反応討論会・札幌市 平成7年6月
- 中島・加藤 分子構造総合討論会・仙台市 平成7年9月
- 佐藤・松原・諸熊 分子構造総合討論会・仙台市 平成7年9月
- H. Sato, F. Hirata and S. Kato, J. Chem. Phys. 印刷中

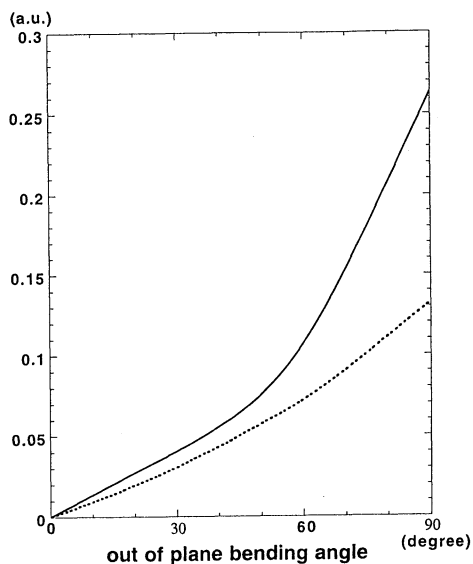


図1 非断熱相互作用行列要素  
 実線：HCH 反対称変角、点線：HCH 反対称伸縮

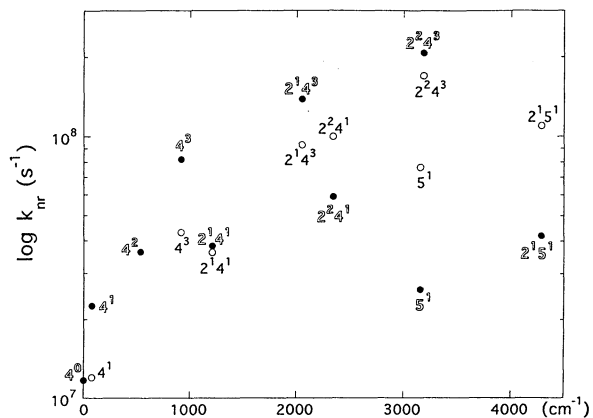


図2 遷移レート ○：実験値、●：理論計算値  
 2: CO 伸縮モード, 4: 面外変角モード,  
 5: CH 反対称伸縮モード。  
 上付き添字は量子数。

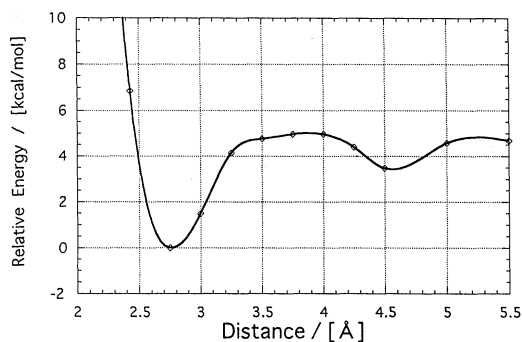
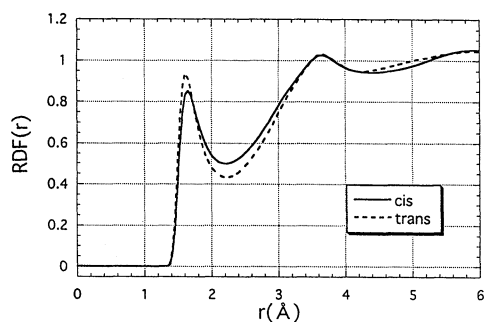
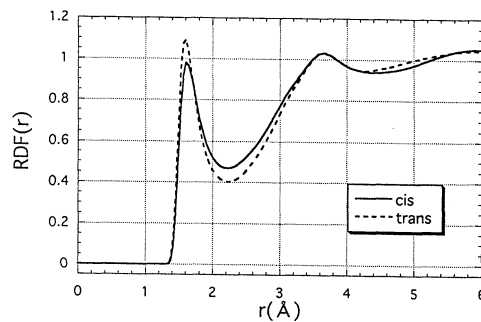


図3 水中 NaCl のポテンシャル面



(a) RDF(r) for H-F RHF



(b) RDF(r) for H-F CASSCF

分	DJ1 施
実	7,722
許	13,600

## 新しい非晶質材料の構造に関する研究

### Structural study of new amorphous materials

○松本広重、宇都野太、宮崎英敏（東大生研）

#### 1. 研究目的・内容

非晶質であるガラスの構造はある程度の不確かさを含みながら記述される。種々のガラス材料に対して様々な段階での構造情報が求められる。本研究では、特異な物性の発現を考える上で詳細な構造情報を必要としている「混合アルカリガラス」、および構造自体が未解明な「テルライトガラス」を対象とし、分子動力学法(Molecular Dynamics Simulation :MD)による局所構造の詳細な解析、および物性の発現に対するガラス構造の寄与を考察した。

#### 2. 研究方法・計算方法

中性子回折と分子動力学法の組み合わせによりガラスの構造を決定することが、上記二つの対象に対する基本的なアプローチである。中性子回折は筑波高エネ研の HIT により測定した。分子動力学シミュレーションには、自作のプログラムを使用し、SX3 を使用して計算を行った。混合アルカリガラスの検証については、混合アルカリディシリケートガラス ( $R$  (アルカリ) = Li, Na, K) のシミュレーションを行った。その際、二体ポテンシャルとして、Born-Mayer 型のポテンシャルを用いたが、それ以外に静電的な相互作用が重要だと考え、電子分極エネルギーを考慮したポテンシャルを考案し MD プログラムに導入した。テルライト系ガラスには Te-Zn-O の組成を選択した。二体ポテンシャルとして、Born-Mayer 型のポテンシャルを用いた。三体ポテンシャルとして、Keating 型のポテンシャルをモディファイした、独自の形のポテンシャルを考案し、採用した。さらにローンペアーを模して、テルル原子の周囲に点電荷を導入した。これらの手順によって、歪んだ独特の形を持つ  $TeO_4$  多面体の再現を試みた。

#### 3. 研究結果

##### 3-1. MD 法による混合アルカリガラスの構造とエネルギー的性質の解析

Li, Na, K を含むディシリケートガラスを対象として、静電相互作用と近接反発項からなる二体ポテンシャルを用いたシミュレーションを行った結果、ガラス構造モデルにおける混合アルカリガラスの構造的な特性として、アルカリと酸素の結合距離がシステムティックに変化することを示した。すなわち、混合アルカリガラス中にはサイズの異なる二種類のアルカリイオンが存在するが、そのうちでサイズの小さいアルカリイオンと酸素の距離は、単一アルカリガラス中のそれに比べて縮み、逆にサイズの大きい方のアルカリイオンと酸素との距離は伸びることが判明した。また、内部エネルギーの加成性からのずれを検討したところ、混合アルカリガラスの内部エネルギーは負のずれを示した。これらの混合アルカリガラスにおける構造並びにエネルギー的な変化は、二種類のアルカリイオンのサイズの差、あるいは比が大きいほど大きかった。以上の計算機実験事実に対して、アルカリと非架橋酸素の作る直線的な配置をモデルとして考察を行い、アルカリ-酸素間の距離の変化は、混合アルカリガラス中に存在する二種類のアルカリイオンのサイズの違いに基づく静電場の大きさの違いによることを示した。このようなアルカリ-酸素距離の変化はエネルギー的な安定化の方向に向かって生じていると考えられ、このような変化は混合アルカリガラスの負の混合エンタルピーに寄与していると考えられる。しかし、R-O-R の直線は、位置に関して詳しくエネルギー的な考察を行った結果、混合アルカリガラスの内部エネルギーの加成性からのずれへの第一の寄与は正電荷間のクーロンポテンシャルが距離の逆数に比例する下に凸のカーブを描くものに対して、混合アルカリガラス中の異種アルカリイオン間の距離が同種のアルカリイオン間の距離に対してほぼリニアになることによるということが示唆された。したがって、二体ポテンシャルを用いた系において内部エネルギーが負のずれを示したことは、第一に異種アルカリイオンの配位により、また、アルカリ-酸素間の体系的な変化は程度は小さいものの混合アルカリガラスのエネルギー的な安定化に寄与していると考えられる。

上記の二体ポテンシャルを用いたシミュレーションにおいて得られた負の内部エネルギーのうちで、R-R'の静電反発エネルギーの減少による項は混合アルカリガラス中の異種アルカリイオンの双方を安定化するものである。これに対してR-Oの変化によるエネルギーのずれは、混合アルカリガラス中の小アルカリイオンが安定化するが、大アルカリイオンはそのポテンシャルエネルギーを失い、トータルで安定化エネルギーを得るという機構によって生じていた。

混合アルカリガラス中で負のエネルギーを生じうるもう一つの機構として、酸素の電子分極エネルギーを考え、これをポテンシャルとして考慮したMDシミュレーションを試みた。アルカリ-酸素間の距離に関しては前述の二体ポテンシャルの場合と同様の変化を示した。これは、R-O-R'の結合を考えた場合小アルカリが酸素に近づき、大アルカリが遠ざかることによってより大きな電場が酸素上に生じ、分極が誘起されることから理解される。したがって、ここでのアルカリ-酸素間の距離変化は、異種アルカリの静電場の大きさの違いと酸素の電子分極のポテンシャルによると考えられる。この電子分極のエネルギーは、ほとんどが酸素の分極によるものであった。これは、シリコンでもアルカリでもカチオンは一種類のアニオンである酸素に取り囲まれているのに対して、酸素は複数の異なったカチオンに取り囲まれており、大きな永久電場が生じることによると考えられる。この電子分極のエネルギーは加成性に対して負のずれを生じた。この負のずれの起源は、酸素に配位する異種アルカリイオンの静電場の大きさの違いによって生じると考えられる。この場合、二体ポテンシャル、すなわち静電項+近接反発項は加成性から正のずれを生じた。この原因の一つには電子分極のエネルギーによる局所構造の緩和が混合アルカリガラスにおいてより大きく、その際競争する二体のポテンシャルに対しての歪みが大きくなったのではないかと考えられる。以上のようにして電子分極エネルギー、そして二体ポテンシャルのシミュレーションにおいて明らかとなったR-R'の配位距離のリニアリティーによるクーロン反発エネルギーの減少は、混合アルカリガラス中の異種アルカリイオンの両方のエネルギー的な安定化をもたらす。したがって混合アルカリガラス中の二種類のアルカリガラスの、局在化した状態でのエネルギーの安定化を示すとともに、混合アルカリ効果を説明しうると考えられる。

### 3-2. 三体ポテンシャルを用いた ZnO-TeO<sub>2</sub> ガラスの構造解析

中性子回折により求めた ZnO-TeO<sub>2</sub> ガラスの動径分布関数は主に、2.0Å、2.8Å に鋭い二本のピークおよびブロードな 3.3Å のピークからなっていた。上記の方法により計算から求めたガラス構造モデルは、中性子回折の実験データをよく再現した。このことから、上記の三体ポテンシャルの導入はテルライトガラスの構造の記述に有効であったと考えられる。計算による構造モデルから求めた部分動径分布関数との比較により上記の三本のピークは Te-O + Zn-O (2.0Å)、O-O + Te-O<sub>long</sub> (2.8Å)、Te-Zn + O-O (3.3Å) と帰属できた。Te-O の部分動径分布関数は、第一極大が 2.0Å、第二極大 (上記の Te-O<sub>long</sub>) が 2.5Å のふたこぶの分布となった。第一ピークから求めた Te-O の積算配位数は 3.12~3.14 であり、第二ピークはそれよりもかなりゆるい結合を形成していると考えられる。したがって、本シミュレーションより得られた構造モデルは TeO<sub>3+1</sub> と一割程度の TeO<sub>4</sub> からなると考えるのが妥当である。また、これらの構造ユニットの比は ZnO 量に依存しなかった。このことから、これまで TeO<sub>4</sub> より構成されると考えられて来た TeO<sub>2</sub> ガラスについても、TeO<sub>3+1</sub> を構成ユニットとして含むことが示唆された。さらに、テルル原子周りの架橋酸素の数を考えると、テルルと酸素だけでガラスネットワークを構成することは、特に ZnO 量の多い組成で、不可能であることが判った。同時に、Zn-O の積算配位数は、ガラスネットワークフォーマーに見られる平坦な領域をもった。これらのことから、テルライトガラス中で、亜鉛はネットワークフォーマーの働きをしていると考えられる。

### 4. 発表・出版実績または予定

H.Matsumoto, Y. Shigesato and I. Yasui, "Molecular dynamics study on structure and energetic property of single and mixed alkali glasses" Phys. Chem. Glasses (1996) 印刷中

H.Matsumoto, T. Mabuchi, Y. Shigesato and I. Yasui, "Structure analysis of ZnO-TeO<sub>2</sub> glasses by means of neutron diffraction and molecular dynamics" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35 pp. 694-698 (1996)

H.Matsumoto, Y. Shigesato and I. Yasui, "Electronic Polarization in Mixed Alkali Glasses : Molecular Dynamics Study" Jpn. J. Appl. Phys. (1996) 印刷中

分 DJ2 施  
実 16,982  
許 100,400

## 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・内容

計算機の高速化・計算方法の進歩により、固体、表面の電子状態を精度よく求めることができるようになった。しかし、多くの基礎的な問題が解決されたわけではない。そこで、巨大な系を扱う方法として、密度汎関数法の局所密度近似の有効性、動的な過程への応用、種々の近似計算法などを具体的な系に応用し、物理現象を明らかにするとともに、計算方法の開発ならびに密度汎関数法の問題点を明らかにする。具体的には、コンプトン散乱による運動量分布（コンプトン・プロファイル）を密度汎関数法（DFM）に基づく局所密度近似（LDA）の範囲内で定量的に評価し、実験値との不一致が多電子効果でどの程度説明できるかを探る。表面上の単独吸着原子・クラスターによって誘起される絶対0度での電気抵抗を半無限のジェリウム模型で計算するプログラムを開発して、電気抵抗の下地一吸着子距離依存性、クラスターサイズ・形状依存性を調べ、その物理現象を明らかにする。密度汎関数法で合金化過程の動力学を調べ、その機構を求める。

### 2. 研究方法と計算成果

#### （1）密度汎関数法とGW近似

固体のコンプトン・プロファイルへの多電子効果を評価する方向として、電子間相互作用を動的に取り込むGW近似を採用する。誘電関数はRPA内でFLAPW法での基底関数を使い評価する。今回はこの方向でプログラムを開発し、アルカリ金属Liへ適用した。Liは電子系は簡単であるが、閉殻にp-電子が存在しないため、価電子状態が不均一で、Naと異なり電子気体モデルがうまく適用出来ない物質である。実際、高分解能コンプトン散乱の測定値は、相互作用する電子気体モデル、LDA内でのバンドモデルで求めた結果とは大きく異なる。この不一致は結晶内電子の多電子効果に起因することが以前から指摘されていた。今回、FLAPW法でLiの電子状態を計算し、GW近似で自己エネルギーを評価し、電子占有数を求めた。その結果、電子気体モデルから期待されるよりフェルミ運動量での占有数の飛びが小さく、また、結晶方向での異方性が大きいことが判明した。これらの結果から得られたコンプトン・プロファイルは測定値を驚くほど良く再現することがわかった。

#### （2）表面電気抵抗の機構

低温(約10K)での金属薄膜(膜厚10-100nm)の電気抵抗は吸着子などの表面状態に非常に敏感である。我々は半無限金属表面の絶対零度での電気抵抗の一般的表式を導き、従来の半古典論の表式との関係を議論した。我々の表式はバルク金属中の不純物残留抵抗の場合同様、フェルミ準位での一電子波動関数の漸近的振舞いで決定される。またB.N.J.Perssonが現象論で導出した表面吸着子による電気抵抗と表面平行方向の吸着子振動の寿命との間の関係式が、吸着子電気抵抗と電流中の吸着子に働く電子ウインド力との間の関係式と同等であることを示し、下地金属が平らなジェリウム表面の場合、上の2関係式が厳密に成立する事を示した。次に具体的な応用であるが、半無限ジェリウム表面上の単独吸着子の基底状態の電子状態を、ダイソン方



程式に基づく表面グリーン関数法により密度汎関数法の範囲で自己無撞着に決定する計算プログラムを開発した。この際、イオン殻はノルム保存擬ポテンシャルで表わし、またグリーン関数は平面波基底を用いて展開した。これと上記の表面電気抵抗の表式を組合せて、金属表面上の単独原子及び原子クラスターの電気抵抗の、下地-吸着子結合距離依存性、吸着子-吸着子結合距離依存性、及びクラスターサイズ依存性を調べた。その結果、(1)2原子間の距離が平衡距離の2倍以下になると、原子間多重散乱の効果により、吸着クラスターの電気抵抗が単独原子極限の値からずれ始めること、(2)クラスターが3次元立体構造を取る時には、下地から見て第2層以降の原子は殆ど電気抵抗に寄与しないこと等がわかった。

### (3) 電子状態計算による金属クラスターの合金化機構の解明

合金化A-B系(Au-Cuの系、そしてIn-Al、Cu-Seの系)について電子状態計算(VWN+密度勾配を取り入れた相対論による密度汎関数法)を行った。固体金属A、Bが固溶するかしないかは、各金属原子間の相互作用 $J_{A-A}$ 、 $J_{B-B}$ 、 $J_{A-B}$ 相互作用が $(J_{A-A} + J_{B-B}) / 2 > J_{A-B}$ となることである(温度=0度K、各隣接数が同じとき)。この相互作用を2原子分子の結合エネルギーの計算結果から求めると、同種原子分子の結合エネルギーは、固体の凝集エネルギーとも相関関係が認められ、この見積法が半定量的に悪くないことを示していると思われる。これらの値からAu-Cu系、Cu-Se系は合金化が起り、In-Al系は起こらないことが分かる。また合金化するとき、 $J_{A-A}$ 、 $J_{B-B}$ の大小関係より、Au-Cu系においてはCu原子がAu固体側に侵入、Cu-Se系においてはCu原子がSe固体側に侵入することが期待できる。これらの計算結果による振る舞いは観測結果と一致している。

クラスターサイズを大きくし、クラスター間の電荷移動による金属原子間の相互作用の大きさの評価を行った。まずAu13個にCuを表面に吸着させ、その吸着量の増大とともにAuクラスターの構造変化の計算を進めている。また、合金化の途中で、ストップする理由は、おそらく電荷移動反応による結合の弱まりが阻害され、活性化エネルギーが低くならないためにストップするものと思われるが、計算中である。密度汎関数法による遷移状態法を利用した一電子ハミルトニアンを用いて、大きなサイズのクラスターの電子状態計算、動力学計算を行うよう準備している。

### 3. 発表・出版実績又は予定

久保：日本物理学会 1995年(秋)大阪, 1996年(春)金沢

Y.Kubo：国際会議 (Second International Workshop on Compton Scattering and Fermiology, Tokyo, August 1995)

Y.Kubo: J. Phys. Soc. Jpn 65,16(1996)

H. Ishida: A.V. Petukhov, and A. Liebsch, Surf. Sci. 340, 1 (1995).

H. Ishida: Phys. Rev. B52, 10819 (1995).

H. Ishida: Surf. Sci. July (1996).

H. Ishida: Phys. Rev. B51, 10345(1995).

C.Satoko: Computational Physics as a New Frontiers in Condensed Matter Research (J.Phys.Soc.Japan), 86-95 (1995)

里子：日本物理学会 1995年秋の分科会 29 p P S B 4 1、 28 p Y A 4

分	DJ7 施
実	45,233
許	60,000

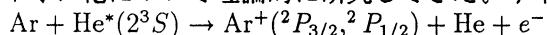
## 超励起状態の関与する反応に関する理論的研究

Theoretical study on reactions of superexcited states

○石田 俊正 (静岡大工)

### 1. 研究目的・内容

第一イオン化状態より高い状態にある超励起状態は、レーザーやシンクロトロン放射光の発展に伴い、関心が高まっている。本研究では、第一種超励起状態からのイオン化過程であるペニングイオン化について理論的に研究してきた。今年度は、スピン軌道相互作用の効果を



の系で調べた。Ar + He\*(2<sup>3</sup>S)の系は実験的によく研究されており、また、最近、スピン軌道状態に関する断面積の衝突エネルギー依存性の実験が行われている。この断面積の分岐比の衝突エネルギー依存性を再現し、説明することができた。

### 2. 研究方法・計算方法

Feshbachの射影演算子法を用い、CI空間をイオン化状態と共鳴状態を記述する空間に分割し、その状態間の行列要素からイオン化のエネルギー幅を見積もった。用いた基底は、TZPにHe上にdiffuseな2s2pを加えたものである。放出電子はCoulomb関数を20個の空軌道で展開して表現した。通常の電子ハミルトニアンのもとで、イオン化3状態の平均状態に対するMCSCF計算により、分子軌道を求めた。この軌道を用いてAr-He(1s2s)配置からのSDCIを行い、共鳴状態、イオン化状態、幅を求めた。CIの次元は、26,610であった。さらに、イオン化状態に対してFull Breit-Pauliハミルトニアンを用いた6状態CIを行い、スピン軌道状態を決定した。プログラムはHONDO7にエネルギー幅およびスピン軌道CIを行うプログラムを加えることにより行った。

以上で求めた、共鳴状態のポテンシャル、エネルギー幅に基づき、古典トラジェクトリ計算により断面積、オパシチ関数を計算した。トラジェクトリは各エネルギーについて $b = (l + 1/2)\hbar/v$ で衝突径数を決め、 $b_{max} = 7\text{\AA}$ として各エネルギーでの本数を定め、4次のAdams-Moulton法で運動方程式を積分した。トラジェクトリのプログラムは自作である。

### 3. 研究成果

図1は、共鳴状態のポテンシャルを示す。実験から見積もられたポテンシャルに比べ、極小を与える核間距離4.3Å、極小のエネルギー36meVであった。散乱実験から求められた値はそれぞれ5.5Å、5meVであるから、過小・過大に評価しているが定性的な形状は一致している。また、Ar+(2<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>, 2<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)に対するスピン軌道分裂は0.167eVと求められ、実験値0.178を6%の誤差で再現している。

図2は、エネルギー幅Γの核間距離依存性を示している。なお、Σ<sub>1/2</sub>とΠ<sub>3/2</sub>状態はAr+の2<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>状態、Π<sub>1/2</sub>状態は2<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>状態にそれぞれ相関している。Γは電子分布を反映して、核間距離に対して指数関数的に減少する。この結果は、標的種が原子・分子の系いずれでも見られる。Σ状態からの寄与のあるΣ<sub>1/2</sub>状態とΠ<sub>1/2</sub>状態の幅が純粋なΠ状態であるΠ<sub>3/2</sub>状態の幅に比べて2桁程度大きい。これは、原子の場合、イオン化の際、主にσ電子が放出されることを反映しており、ペニングイオン化を考察する際、Π<sub>3/2</sub>状態を考慮せずとも妥当な結論が得られることを示唆している。主要な寄与をするΣ<sub>1/2</sub>状態とΠ<sub>1/2</sub>状態について調べると、核間距離3Å以上では、同じ比率2:1である。これは、Σ<sub>1/2</sub>状態とΠ<sub>1/2</sub>状態のΣ成分が2<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>と2<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>状態の重率の分率である2/3および1/3の割合であることを示している。

一方、核間距離3Å以下では、Γ(Σ<sub>1/2</sub>)は核間距離の減少につれて増加するのに対し、Γ(Π<sub>1/2</sub>)は増加が鈍りついには減少に転ずることがわかる。これは、核間距離の減少に伴ってΣ<sub>1/2</sub>状態のΣ性がはっきりしてくるためであるとして解釈される。

図3に、スピン軌道状態へのイオン化の断面積を示す。全イオン化断面積の絶対値のオーダーは実験値と一致しているが、数倍過小評価している。全イオン化断面積がこのエネルギー領域で増加し、また、高エネルギーで増加が頭打ちになる実験結果を再現している。このことより、求められたポテンシャルと幅は概ね妥当なものであると考えられる。低衝突エネルギーでは、 $\sigma(^2P_{3/2})/\sigma(^2P_{1/2})$ は2である。衝突エネルギーが増加すると、その比は2から増加していくことがわかる。この結果は最近行われた断面積の衝突速度依存性の実験結果[1]を再現するものである。

その原因を解析するためにオパシチ関数を解析した。 $^2P_{3/2}$ 状態に相関する $^2\Sigma_{1/2}$ 状態と $^2\Pi_{3/2}$ 状態のオパシチ関数の和と $^2P_{1/2}$ 状態に相関する $^2\Pi_{1/2}$ 状態に対するオパシチ関数の比をとると、衝突エネルギーを増すと衝突パラメータの小さいところで大きくなることがわかった。これは、核間距離の大きいところで $\Gamma(^2\Sigma_{1/2})$ が $\Gamma(^2\Pi_{1/2})$ より大きくなっているためである。したがって、核間距離が小さくなると $\Sigma_{1/2}$ 状態の $\Sigma$ 性が増加し、 $\Pi_{1/2}$ 状態の $\Sigma$ 性が減少することから、衝突エネルギーを増したときの $P_{3/2}$ 状態の断面積のより大きな増加を説明することができることがわかった。

同様な結果は $\text{Ar} + \text{He}^*(2^1S) + e^-$ でも報告されており、この傾向は励起種の電子状態にあまり依存せず成立することがわかる。

[1] Yamakado et al. 日本化学会春期年会 1995.

#### 4. 発表・出版実績または予定

石田 分子構造総合討論会、1995年9月仙台

石田 J. Chem. Phys. 印刷中

石田、保利免 Pacificchem 95 1995年12月ハワイ

石田、保利免 J. Chem. Phys. 投稿中

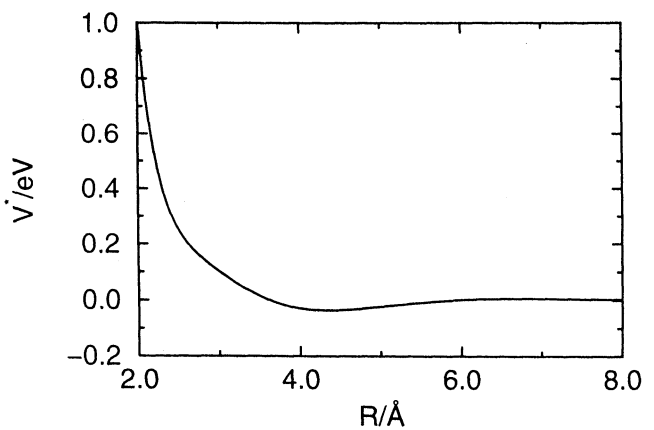


図1. 共鳴状態のポテンシャル

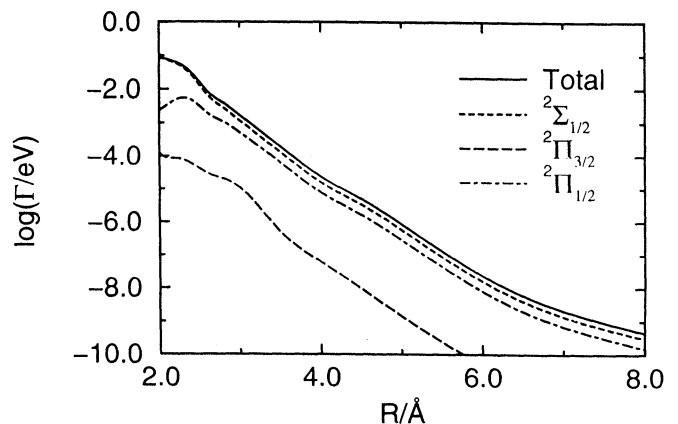


図2. エネルギー幅 $\Gamma$ の核間距離依存性

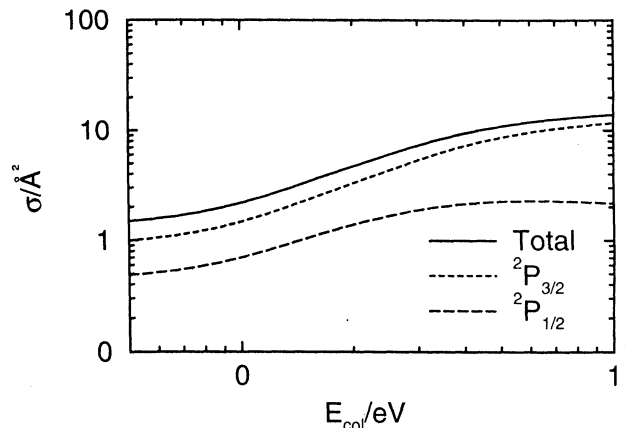


図3. イオン化断面積の衝突エネルギー依存性

分	DN5 施
実	9,540
験	40,400

## 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 System on Solid Surfaces

○石井晃（鳥取大工）、逢坂豪（鳥取大工）、新藤茂（東京学芸大）、松下朝彦（鳥取大工）

### 1. 研究目的・内容

金属および半導体では表面のみで起こる現象として知られる陽電子の中性化、すなわちポジトロニウム生成を利用して固体表面およびそこに吸着した原子・分子の電子状態を調べる分光法（ポジトロニウム分光）のスペクトル計算用プログラムの開発を目的とする。角度分解ポジトロニウム分光の計算は理論的内容が行列要素の中身を除いては極めて角度分解光電子分光に近いため、現在我々の使用している角度分解光電子分光スペクトル計算のためのプログラムを適時拡張しつつポジトロニウム分光のプログラムを開発していく。また、吸着物のない清浄表面であればいざ知らず、具体的に表面上に原子・分子を考えてポジトロニウム分光や角度分解光電子分光スペクトル計算を考える場合にはその吸着原子・分子の具体的な電子状態を計算に入れる必要がある。そのあたりの精密計算はこれまでわれわれのグループの計算で基礎にしてきたKKR法では精度が悪いので、本年度からCar-Parrinelloと総称される第一原理的分子動力学計算を併用し、スペクトル計算の基礎となる表面吸着原子・分子の電子状態の計算を行う。

### 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。

第一原理分子動力学計算はFritz-Haber研究所によって作られたプログラムを用い、Kleinmann-Bylanderによる局所化を入れた、norm-conservingのpseudopotentialを使って計算する。

### 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7年度は平成6年度に引き続いて強磁性ニッケルやCu(100)表面を例にとり、ドイツ・ベルリンのFritz-Haber研究所のM.Schefflerのグループや広島大学理学部の小口多美夫氏の協力の下にFull-Potential LMTO法やセルフコンシステントなLAPW法にスラブ計算を行い、その中心層の部分をバルクのポテンシャルと考えて表面から何層か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。例えばCu(100)表面では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を見ると、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。

また、Car-Parrinello的な第一原理分子動力学計算では、BerlinのFritz-Haber研究所が作成してネットワークを通じて公開されているバージョンのプログラムで計算を進めた。平成7年度の時点では公開されている分子動力学プログラムがIBMのESSLライブラリに依存していたため、並列計算機の方の単一cpu利用で計算を進めていった。(平成8年になって、特定のライブラリに依存しないバージョンが公開された)実際にはこのプログラムの利用方法の習得に多大の時間を要してしまったというのが実状で、そのために平成7年度は申請点数よりはるかに少ない利用しか出来なかった。この点は、ようやくこの第一原理分子動力学プログラムが本格的稼働を始めた事で、平成8年度は解消される。

このプログラムはKleinmann-Bylanderによる局所化のアルゴリズムを用いた大幅に必要な記憶容量の削減をねらったバージョンであるが、Vanderbiltのウルトラソフト擬ポテンシャルには対応しておらず、ノルム保存擬ポテンシャルのみである。計算例として、いささか練習問題的是であるが、SiとGaAsの完全結晶の場合の格子定数を求めた計算例を示す。この例は原子2個としてセルを決めて計算しているが、これを一つのスーパーセル内にどれだけ原子を詰めて計算出来るかをそれぞれの物質毎に出していく作業が現在進行中である。物質としては化合物半導体を中心に、まず、どれだけいい擬ポテンシャルが作れるかを調べている。

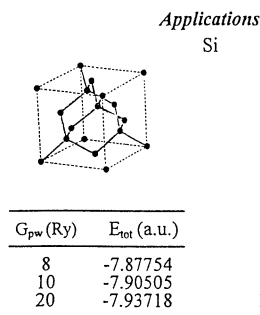


Table. Cut-off energy dependence of the total energy

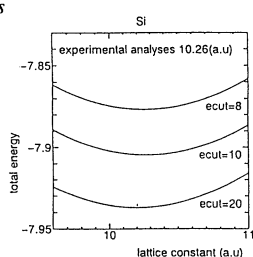


Figure. Calculated total energies against lattice constant

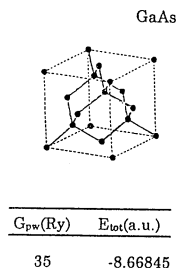


Table. Cut-off energy dependent of the total energy

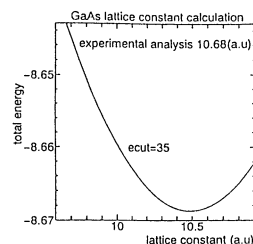


Figure. Calculated total energy against lattice constant

#### 4. 研究発表実績又は予定

- 1) A.Ishii and K.Yamada, "Theory of angle-resolved photoemission calculation with circular polarized ligh" Surface Sci. 印刷中
- 2) A.Ishii, T.Oguchi, K.Yamada and T.Aisaka, "Surface sensitivity in Self-Consistent Calculation of Angle-Resolved Photoemission for Cu(100)", Surface Sci. 印刷中
- 3) A. Ishii and T.Aisaka, "Inverse Photoemission Calculation of Quantum Well States for Co/Cu(100) and Cu/Co(100)" Surface Sci. 印刷中
- 4) A.Ishii, K.Yamada, T.Aisaka and T.Kraft, "Theory of spin-polarized angle-resolved photoemission spectroscopy of ferromagnetic nickel surfaces" 1995, Phys.Rev.B51 12498-12505

金属錯体と粘土面との相互作用の理論的研究

分 D04 施  
 実 12,976  
 許 12,000

Theoretical Studies on Adsorption of a Metal Chelate  
 by a Clay

○山岸 皓彦 (北海道大学大学院・理学研究科) 谷口 昌宏 (北海道大学・理学部)

1. はじめに:

本研究は、層状無機化合物である粘土鉱物の層間に光学活性な金属錯体がインターカレーションするとき錯体間の相互作用においてどのような立体選択的効果が現れるかについてモンテカルロ法によるシミュレーションを行うことを目的とした。今まで以下の段階を踏んで研究を行ってきた。

- 1) 粘土鉱物の電子状態を明らかにする。
- 2) 1個の金属錯体がインターカレートされた構造を明らかにする。
- 3) 2個の金属錯体(ラセミ対とエナンチオマー対)がインターカレートされた構造を明らかにして錯体間の相互作用における立体選択性について調べる。

本年度においては今までの研究の成果を踏まえて、4個の錯体が粘土層間にインターカレートされた状態について調べることにした。ここでは特に吸着層が粘土のイオン交換容量(CEC)よりも過剰に吸着する原因について焦点を合わせた。その結果、過剰吸着にしたとき粘土層間において金属錯体が2分子層を形成することが導かれた。得られた結果を実験事実と比較した。

2. シミュレーションの方法と結果

粘土面としては図1に示したようなシリケート面を用いた。一部のSiがAlに置きかわっている。この面のCECは75 meq/100gである。アルミニート層の影響は六角形の穴の中心にOH基を置くことで近似した。

図 1

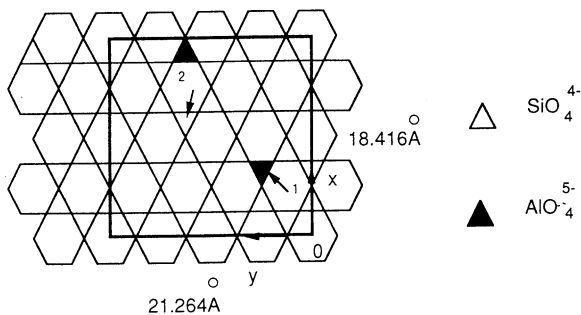
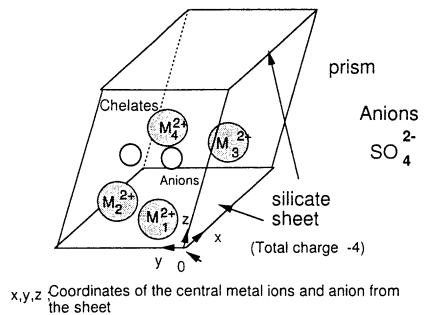


図 2



吸着状態の計算にはモンテカルロメトロポリス法を用いた。図2にシミュレーションに用いた単位セルを示す。周期境界条件によってこのセルが無限に連なっている。単位セル内の粘土層間、横方向のずれ、錯体の位置と配向をランダムに変えて系のエネルギーを次式に従って計算した。

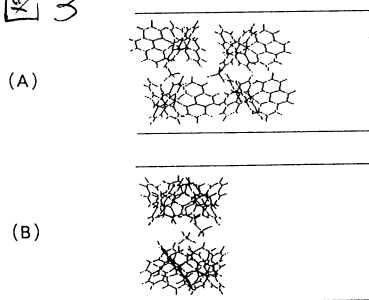
$$E = \sum_{M-C} E + \sum_{M-M} E + \sum_{C-C} E$$

ここで第1項は錯体と粘土との相互作用エネルギー、第2項は錯体間の相互作用エネルギー、第3項は粘土層間の相互作用エネルギーである。各項のエネルギーは静電エネルギー ( $E_{es}$ ) とファンデルワールスエネルギー ( $E_{vw}$ ) の和で表した。

$$E = E_{es} + E_{vw}$$

図3(A)と(B)にラセミ体とエナンチオマーの場合の最安定構造を示した。共に陰イオンを間にはさんだ2分子層を形成していることがわかる。両者を比較するとラセミ体のほうが30kJ/mol程度エネルギーが低いことが示された。これは図4に示した等温吸着線の結果とよく一致している。また図4に粘土層間の距離に対する系の全エネルギー依存性を示した。これよりラセミ体では約19.6Å、エナンチオマーでは20.8Åの層間隔で安定な構造を持つことが解った。これらも粘土と金属錯体のイオン交換体に対するX線解析の結果とよく一致している。

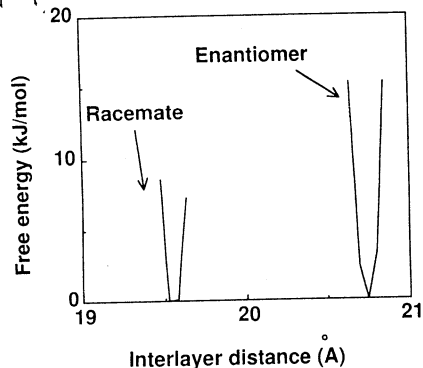
図3



(A) The bound state of the racemic mixture of  $[M(\text{phen})_3]^{2+}$  at the minimum binding energy. The picture shows the projection of the bound state onto  $y,z$  plane.

(B) The bound state of the enantiomer of  $[M(\text{phen})_3]^{2+}$  at the minimum binding energy. The picture shows the projection of the bound state onto  $y,z$  plane.

図4



The free energies of the racemic mixture and pure enantiomer of  $[M(\text{phen})_3]^{2+}$  with  $\text{SO}_4^{2-}$  over CEC. The free energy is plotted as a function of the interlayer distance.

### 3. 参考文献

H. Sato, A. Yamagishi, K. Naka and S. Kato: "Monte Carlo Simulations on Intercalation of tris(1,10-phenanthroline)metal(II) by saponite", J. Phys. Chem. 1996, 100, 1711-1717.

分 DP2 施
実 119,131
許 120,000

## 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

○中沢 隆、光武 亜代理（奈良女大・理）

#### 1. 研究目的・内容

タンパク質の立体構造は、天然の条件下におけるポリペプチド鎖の最小エネルギー状態に対応すると考えられる。本研究はこの状態を、タンパク質のアミノ酸配列、すなわち一次構造情報のみからエネルギー最小化の計算によって求めることを目的とする。この目的を達成するためには、無数に存在する局所的極小エネルギー状態を巧みに避けて単一あるいは極く限られた数の最小エネルギー状態に対応する構造を求めるという非常に困難な最適化計算を、簡略化したモデルを用いて近似することなしに解決しなければならない。そのために、前年度に引き続いて実験的に構造モデルの提出されているペプチド類の構造を徐冷モンテカルロ法に基づくシミュレーションにより数多く再現あるいは再検討することでアルゴリズムの有効性を確認した。同時に、ペプチド鎖の折り畳み機構やヘリックス-コイル相転移などの動的過程についても解析できるように、最小エネルギー構造の周辺環境（誘電率）に対する依存性を詳細に調べた。

#### 2. 研究方法・計算方法

我々は岡本らによってタンパク質の立体構造予測に導入され、その有効性が実証されつつある徐冷モンテカルロ法及びマルチカノニカル法をウシ脾臓トリプシン・インヒビターの部分ペプチド（BPTI(16-36)）に適用した。既に徐冷モンテカルロ法により、このペプチドの完全にランダムな状態から天然のタンパク質中で見られる構造とよく似た右にねじれたループ状の $\beta$ -鎖が高い確率で再現されている。（T. Nakazawa et al., *Protein Engineering* 5, 495 (1992)）ほとんど真空中（誘電率=2）の条件で得られたこの結果をもとに、今回の研究では分子表面における誘電率を2、47、及び78に設定し、それぞれ炭化水素のような疎水性溶媒、ジメチルスルホキシド（DMSO）、及び水に対応する極性環境をシミュレートした。なお誘電率47での計算は、DMSO中で行ったNMR実験のデータと比較するためのものである。さらに徐冷モンテカルロ計算のステップ数を前回の10倍の $10^5$ 回とし、徐冷の過程を十分に細密化したので各環境条件における試行回数は前回の半分の10回に留めた。計算プログラムはECEPP2をエネルギー関数と分子座標に組み込んで我々が独自に開発したKONF90を用いた。そのアルゴリズムについては平成6年度の本センターレポートNo.16（岡本ら、pp. 131-134）に詳しく述べられている。

#### 3. 研究成果

各環境条件に対応する試行の結果を表1に示す。表は最終構造の残基毎に $\alpha$ -ヘリックスまたは $\beta$ -シート特有の二面角出現頻度を比較したものである。参考のために前回は誘電率2におけるモンテカルロステップ数 $10^4$ 回、20試行の結果も表の1列目に示した。今回の同じ条件における結果と比較すると、部分的には異なっているけれども全体的には約2:1の割合で $\alpha$ -ヘリックスよりも $\beta$ -構造が高い頻度で出現する点でその絶対値とともに極めてよく一致している。したがってデータを全体的に見る限り、シミュレーションの結果は十



分に信頼できるであろう。今回の結果の中で最も注目すべき知見は媒質の誘電率を高くするにしたがって $\alpha$ -ヘリックス形成傾向が顕著に高まることである。すなわち、誘電率を2から78に増加させることにより、 $\alpha$ -ヘリックスに対応する二面角の出現確率が22%から36%に増大し、一方 $\beta$ -鎖に対しては40%から26%に減少する逆転現象が見られた。その中間状態である誘電率47では両者の頻度がほぼ同じになることからこの構造変化は極性の増減に伴って滑らかに起こると考えられる。次に個々の最終構造を見ると、誘電率78における試行において、Gly16からGly28までの13残基を含み3.5周に及ぶ $\alpha$ -ヘリックス構造が第二最小エネルギー状態として得られるなど、1周以上の明瞭な $\alpha$ -ヘリックス構造が10回中4回出現したのに対し、連続した5残基以上からなる $\beta$ -鎖は得られなかった。この結果は誘電率2において10回中7回の試行で3から6残基を含む $\beta$ -鎖が生じ、1周以上の $\alpha$ -ヘリックス構造が一度も得られなかったことと対照的である。

これまでBPTI(16-36)部分はBPTIが天然の構造に折り畳む際に核となると考えられてきた。しかし、我々の構造予測の結果からはこの部分ペプチドには折り畳みの核となるほどの強い $\beta$ -シート形成傾向が見られなかった。今回の結果と矛盾しないBPTIの天然立体構造形成過程は次のように考えられる。溶媒(水)に接しているランダムなポリペプチド鎖内のBPTI(16-36)部分がまず $\alpha$ -ヘリックスを形成し、それを核として分子全体の折り畳み過程が進行し、その結果分子内部に埋もれて疎水的環境に置かれたヘリックスは $\beta$ -鎖に転移し、天然BPTIの結晶中において見られるような $\beta$ -シート構造を完成する。実験的にこの仮説を直接証明することは、試料の溶媒への溶解性に問題があって困難であるが、別のタンパク質( $\beta$ -ラクトグロブリン)で同様な過程による折り畳み機構が提唱されている。

#### 4. 発表出版実績

岡本、ハンズマン、中沢  
 岡本、ハンズマン、中沢  
 岡本、ハンズマン、中沢

Chemistry Letters **1995**, 391  
 高分子学会 1995年9月 大阪  
 環太平洋化学会 1995年12月 ホノルル

Table 1. Overall statistics for the frequency of residues with  $\alpha$  and  $\beta$  states in varied dielectric constants ( $\epsilon$ ).

Residue	$\epsilon=2$ (old)*	$\epsilon=2$	$\epsilon=47$	$\epsilon=78$
Ala 16	4/4	2/1	0/0	1/1
Arg 17	6/3	2/4	1/4	6/3
Ile 18	2/17	0/8	5/3	8/1
Ile 19	6/11	4/5	2/7	3/5
Arg 20	2/11	0/8	3/1	2/3
Tyr 21	3/11	3/7	4/5	4/3
Phe 22	2/10	0/4	2/5	4/4
Tyr 23	5/9	3/4	6/1	4/0
Asn 24	7/8	4/3	2/4	6/2
Ala 25	8/7	0/7	3/1	4/3
Lys 26	2/5	0/1	1/4	5/3
Ala 27	3/10	3/3	1/2	4/1
Gly 28	0/4	0/3	0/0	1/0
Leu 29	8/4	6/2	3/1	5/2
Cys 30	5/7	4/6	2/5	3/4
Gln 31	4/10	3/5	5/4	3/2
Thr 32	4/4	4/1	8/0	3/4
Phe 33	4/7	1/7	3/6	2/4
Val 34	9/8	3/5	5/4	4/4
Tyr 35	6/8	4/3	2/5	1/5
Gly 36	3/5	1/0	1/1	2/0
Total	93/163	47/86	59/63	74/54
$\alpha$ (%)	22	22	28	36
$\beta$ (%)	39	41	30	26

Numerals represent frequencies of ( $\alpha$ -helical state)/( $\beta$ -stranded state). We defined the conformational states of residues as  $\alpha$ -helical and  $\beta$ -stranded when they have dihedral angles in the range ( $\phi = -60 \pm 45^\circ$ ,  $\psi = -50 \pm 45^\circ$ ) and ( $\phi = -105 \pm 50^\circ$ ,  $\psi = 135 \pm 45^\circ$ ), respectively. \*Data obtained from 20 simulation runs with  $10^4$  Monte Carlo steps each.

分 DP6 施  
 実 15,022  
 許 20,000

○長岡伸一、新出義和、井上雅代、藤岡函南（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)ビタミン E の抗酸化反応の研究、(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)のなかの、「ビタミン E—デュロキノン架橋分子(2-[3-(3,4-dihydro-6-hydroxy-5,7,8-trimethyl-2H-1,3-benzoxazinyl)]methyl-3,5,6-trimethyl-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione, MVE-D)の光誘起電子移動の研究」について述べる。この研究は、長岡伸一と愛媛大学理学部の石原和彦との共同研究である。

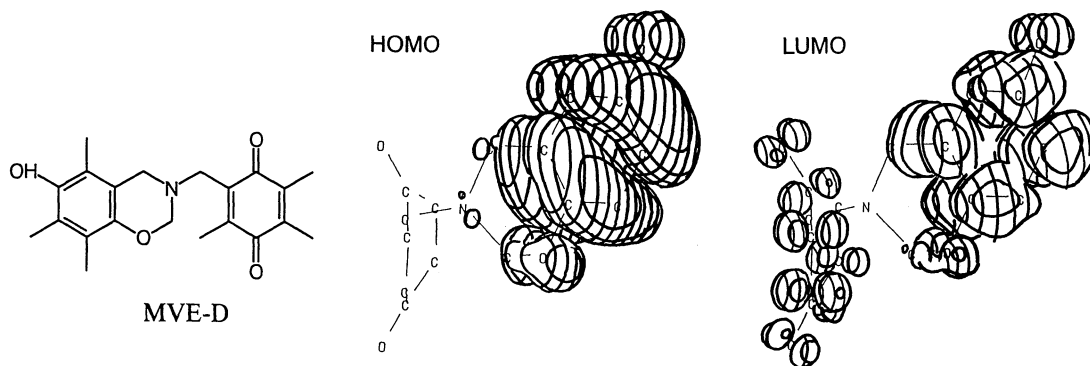
我々は、ビタミン E が生体膜中に生じた脂質過酸化ラジカルを消去して生体膜の過酸化を抑制している抗酸化反応において、電子移動が重要な役割をしていると主張している。脂質過酸化ラジカルのモデルとして MVE-D のデュロキノン部位の  $n\pi^*$  状態を用いて過渡吸収を測定した結果は、MVE-D の励起一重項状態でビタミン E 部位からデュロキノン部位への反転領域の電子移動が起こることを示し、我々の主張を支持している。この実験結果を確かめるために、MVE-D の半経験的分子軌道計算を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

MVE-D の PM3 計算は、MOPAC プログラムを用いて行った。基底状態の最適化構造は RHF 法、HOMO から LUMO に電子が励起した最低励起一重項状態の最適化構造と分子軌道は開殻 RHF 法で求めた。

### 3. 研究成果

MVE-D の最適化構造の計算結果より、基底状態よりも最低励起一重項状態の方がビタミン E 部位とデュロキノン部位が接近していることがわかる。最低励起一重項状態の SOMO の分子軌道を下の図に示す。基底状態の HOMO から LUMO に電子が励起されることによってビタミン E 部位からデュロキノン部位への電子移動が起こることが示されている。こうした計算結果は我々の主張を支持している。



4. 出版実績（発表実績は省略）

（1）励起状態におけるプロトン移動反応

- 1: Effects of Node of Wave Function upon Excited-State Intramolecular Proton Transfer of Hydroxyanthraquinones and Aminoanthraquinones  
S. Nagaoka and U. Nagashima /  
Chem. Phys., in press.
- 2: Intramolecular Proton Transfer in the Triplet State of  
1-(Acylamino)anthraquinones  
S. Nagaoka, S. Yamamoto and K. Mukai /  
J. Photochem. Photobiol., submitted.
- 3: Electronic-State Dependence of Intramolecular Proton Transfer of  
o-Hydroxybenzaldehyde. 2. Substituent Effect  
S. Nagaoka, Y. Shinde, K. Mukai and U. Nagashima /  
J. Phys. Chem., submitted.

（2）ビタミンEの抗酸化反応

- 1: 生体関連ハイドロキノンの抗酸化活性  
森本仁士、菊池清治、長岡伸一、向井和男  
過酸化脂質研究, 18 (1995) 155.
- 2: フラボノイドのビタミンE再生反応速度のpH依存性  
岡涉、江川義史、長岡伸一、向井和男、寺尾純二  
ビタミンE研究の進歩VI (1995) 6.
- 3: ビタミンEの抗酸化反応と酸化促進反応（総合論文）  
長岡伸一、ビタミン、印刷中
- 4: Investigation of Photoinduced Electron-Transfer of Model  
Vitamin E-Duroquinone System by Means of Femtosecond Spectroscopy  
S. Nagaoka and K. Ishihara /  
J. Am. Chem. Soc., in press.
- 5: Kinetic Study of Free-Radical-Scavenging Action of Flavonoids in Homogeneous  
and Aqueous Triton X-100 Micellar Solutions  
K. Mukai, W. Oka, K. Watanabe, Y. Egawa, S. Nagaoka and J. Terao /  
J. Biol. Chem., submitted.

（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: Dissociation Dynamics of Multiply Charged Molecular Ions following Valence  
and Core-Level Photoexcitation and Photoionization  
T. Masuoka and S. Nagaoka /  
Trends Chem. Phys., 3 (1994) 13.
- 2: Si:2p Core-Level Photoexcitation and Photoionization of Organosilicon  
Molecules  
S. Nagaoka, T. Fujibuchi, U. Nagashima, S. Kato, K. Takano and I. Koyano /  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 79 (1996) 499.

分 DQ1 施  
実 68,212  
許 70,800

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

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 研究目的・内容

アルカリ金属原子・イオンの溶媒和クラスターの構造と電子状態を研究し、金属の溶媒和の微視的・分子論的モデルを得ることを目的に研究を進めている。分子研・神戸大の富宅グループのイオン化ポテンシャル(Ip)のクラスターサイズ依存性、負イオン光電子分光実験の解析・予測を行ない、金属をNaとLi、溶媒を水とアンモニアに変えて系統的な比較研究を進めた。

### 2 研究方法・計算方法

Li(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, Li(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(n=1-6,8)中性クラスターのイオン化の研究では、基底関数に6-31++G(d,p)を用いたHartree-Fock法によりクラスター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。[Na(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>, [Na(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>, [Li(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>, [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>(n=1-3または4)負イオンクラスターの光電子分光の解析・予測では、基底関数にMcLean-Chandlerの[12s9p/6s5p]+2d+1spと6-311+G(d,p)(Na-H<sub>2</sub>O,Na-NH<sub>3</sub>系)と6-311++G(d,p)(Li-H<sub>2</sub>O,Li-NH<sub>3</sub>系)を用いたMP2法により構造最適化を行い、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CCSD,CCSD(t)計算を行い中性の基底状態への遷移に対するVDEを求めた。また中性の励起状態の計算は、アルカリ金属のパレンスsp軌道と水、アンモニアのlone pair軌道をactiveにして基底状態と3つの1電子励起状態を平均したCASSCFとMRSDCI法及び、active軌道にOH,NHの反結合軌道も含めて4+n個の状態を平均したCASSCFと引き続きMRSDCI法で計算した。用いたプログラムはGaussian-92,94とMOLPRO-94である。

### 3 研究成果

#### (1)Li(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>の(Ip)のサイズ依存性の予測とLi(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>との比較

すでにLi(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>の系では、nが4以上でLi原子の周りをtetrahedralに水分子が囲んだ構造(interior構造)が最安定だが、3つの水分子によりfirst shellが形成されるthree-hold構造もlocal minimumとしてあること、両者のIpは第1層形成後はバルク水クラスター負イオンのVDE(3.2eV)と一致してサイズ依存性がなくなることを報告していた。interior型、three-hold型でIpがバルク水クラスター負イオンのVDEに一致するクラスターサイズでは、イオン化する電子がクラスター表面に極在する性質があることを見い出していたが、今回Liの代わりに点電荷を用いたモデル計算を行なって、モデルクラスターでも表面に脱離電子が分布するとIpが約3.2eVに収束することが新たにわかった。一方Li(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>では、専らinterior構造が安定だがIpは第1層形成後も緩やかに減少しnを無限に外そうした値がバルクアンモニアクラスター負イオンのVDEに一致する結果であった。しかし、第1層形成後のIpのサイズ依存性はNa(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>と類似している。脱離する電子の分布を解析すると、溶媒アンモニア上に拡がって非極在化してLi(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>とは異なっている。第1層形成後のIpのサイズ依存性がNa(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>とLi(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>、またNa(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>とLi(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>でほぼ同じことから、金属の個性は無くなって何れも溶媒分子側からのイオン化が起こるが、脱離電子が極在し2中心型の電子構造にnが小さいうちになるかどうか水とアンモニアで違っていると考えられる。なおLi(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>、Li(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>のIpのサイズ依存性の我々の理論予測は最近実験で確認され、理論と実験は定量的によく一致した。

#### (2)[Na(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>, [Na(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>のVDEのサイズ依存性の解析と、[Li(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>, [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>の予測

[Na(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>負イオンの光電子スペクトルはNa原子の励起状態が水とで摂動を受けたと考えられる状態に帰属される、[Na(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>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依存性がなく一定であるのに、励起状態への遷移に対応するバンドはnの増加に伴って低エネルギー側に大きく移動することが実験的に示された。我々は溶媒とNa負イオンについてこの違いを解析するとともにLiイオンについての予測を行なった。表1に負イオンの最安定構造での中性基底状態へのVDEと中性の励起エネルギーをまとめた。Naについては溶媒が水でもアンモニアでも実験値をやや過小評価するものVDEのサイズ依存性をよく再現できた。[Na(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>はNa-H及び水素結合によって安定化した構造が最安定で、[Na(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>がNa-Nを最大限持つ構造をとると異なっている。NaとHの相互作用は弱く元々Naのバレンス電子は水とが進行してもほぼNaの周囲にある。一方[Na(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>は中性と構造も類似しており、負イオン構造での中性の電子状態と中性の最安定構造での電子状態と類似している。Na(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>ではnの増加とともに溶媒側に元々Naのバレンス電子が広がって分布した電子構造となっている。Liの計算結果は、溶媒が水でもアンモニアでも[Na(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>に類似している。これはLi-O, Li-Nの結合が溶媒同士の水素結合やLi-H結合より強く、負イオンでも中性や正イオンに似た構造をとり溶媒に広がってLiのバレンス電子が分布する電子構造となるためと考えられる。

Table 1. Vertical detachment energies(VDE) (eV) of [Na(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>, [Na(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>, [Li(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>-</sup> and [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup> (n=1-3). VDE's for the transitions to the neutral ground state are calculated by CCSD or CCSD(t) method and those for the excited states are by MRSDCI method with average CASSCF-NO.

Na(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	Calc.	exp.	Na(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	Calc.	exp.	Li(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	Calc.	Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	Calc.
n=1	0.74(X2A1)	0.82	n=1	0.35(X2A1)	0.58	n=1	0.45(X2A1)	n=1	0.44(X2A1)
(C2v)	2.80(2B1)	3.00	(C3v)	1.82(2E)	—	(Cs)	1.92(2A')	(C3v)	1.85(2E)
	2.81(2A1)			1.91(2A1)			1.93(2A'')		2.00(2A1)
	2.85(2B2)						2.17(2A')		
n=2	0.94(X2A')	1.06	n=2	0.32(X2A)	0.57	n=2	0.42(X2A')	n=2	0.43(X2A)
(Cs)	2.99(2A')	—	(C2)	1.33(2A)	1.65	(Cs)	1.43(2A')	(C2)	1.34(2A)
	3.01(2A'')			1.36(2B)			1.59(2A'')		1.39(2B)
	3.07(2A')			1.43(2B)			1.83(2A')		1.44(2B)
n=3	1.09(X2A)	1.25	n=3	0.34(X2A')	0.51	n=3	0.41(X2A1)	n=3	0.44(X2A)
(C1)	3.24(2A)	3.45	(C3h)	1.02(2E')	1.35	(C3v)	1.28(2E)	(C3h)	1.11(2E')
	3.32(2A)			1.03(2A')			1.76(2A1)		1.15(2A'')
	3.24(2A)								

#### 出版発表実績・予定

##### 学会

- 橋本、紙本: Yamada Conference XLIII, 1995年5月、下田
- 橋本、紙本: 分子構造総合討論会, 1995年9月、仙台
- 橋本、紙本: Int. Symp. on Recent Progress and Future Prospects of Molecular Electronic Spectroscopy., 1995年10月、葉山 他数件

##### 論文

- 橋本、紙本、 Structures and Dynamics of Clusters, (Universal Academy Press), 573-580(1996)
- 紙本、橋本、 Structures and Dynamics of Clusters, (Universal Academy Press), 563-572(1996)
- 美斎津、富宅、橋本、 Structures and Dynamics of Clusters, (Universal Academy Press), 383-388(1996)
- 高須、橋本、富宅、 Chem. Phys. Lett., in press(1996)
- 小原、城丸、阿知波、青木、橋本、生田、 J. Chem. Phys. 103(1995), 10393-10394.

分 DQ2 施  
実 174,923  
許 200,000

## 複雑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、福本 康秀、松本 充弘、泰岡 顕治、磯貝 徹哉、速水 弘樹  
(名大工)

### 【はじめに】

複合液体 (complex fluids) とは高分子・コロイド・液晶・水素結合ネットワーク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、

- 1) 荷電高分子ダイナミクス
- 2) ゲル化過程の動力学
- 3) 液体の蒸発・凝縮の分子動力学
- 4) 核生成過程の動力学

を中心課題として、主としてモンテカルロ (MC) 法や分子動力学 (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た。

### 【荷電高分子ダイナミクス】 1,2)

我々はこれまでに Brownian Dynamics 法を用いたシミュレーションにより DNA 分子のゲル電気泳動現象を扱ってきたが、より分子量の大きい (鎖長の大きい) 系を高速に計算するためのモデル改良を行い、新しいモデルポテンシャルの開発と、非定常電場下での動的挙動解析への応用を行った。その結果、直流成分を重畳した正弦電場下で、鎖長に応じた特定周波数において移動度が極小になる anti-resonance 現象が観察され、その原因が障害物 (ゲル繊維) への引っかかり点 (キंक) の生成消滅機構によってうまく説明できることを見出した。[1]

また、より簡単な 1 次元力学モデルの数値計算からキंकの運動を解析できることもわかった。[2]

### 【ゲル化過程の動力学】 3,4)

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。昨年度より、我々は、Metropolis MC 法による高分子ゲルの平衡化過程のシミュレーションを開発してきており、本年度に種々の条件 (末端官能基の相互作用パラメタ、高分子密度、鎖長など) の下でシミュレーションを実行した。図 1 に示すように、密度の高い場合にゲル化が見出され、実験で観測されている密度の不均一性の存在とその時間変化が明らかとなった。[3]

また、ゲル体積相転移に際して、ヒステレシスが存在する現象に関して、自由エネルギーモデルの構築と変分原理に基づくダイナミクスの数値計算を行い、ヒステレシス現象に伴う潜伏時間の存在を見出し、解釈を与えることができた。[4]

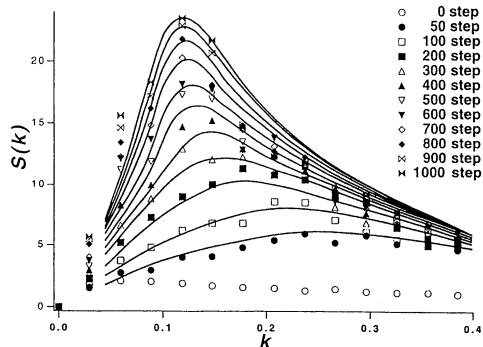
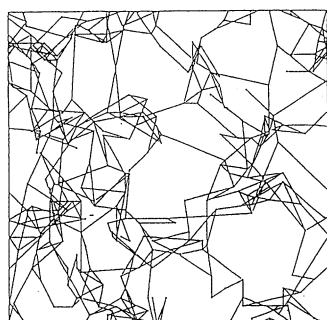


Fig.1 Snapshot of MC result (left) and time evolution of structure factor (right).

### 【液体の蒸発・凝縮の分子動力学】<sup>5-7)</sup>

蒸発凝縮速度は物質や温度に強く依存しており、液体表面の分子の動的挙動と深く関わっている。特に、水やアルコールなどの会合性液体では、蒸発・凝縮がかなり遅いことが実験的にも明らかになってきており、水素結合がどう関与しているか興味を持たれる。

我々は、こうした液体表面での相変化現象を追跡する MD コードを開発、実行してきた。その結果、図 2 に示すような分子の挙動を分けて考えることが重要であることが見出された。[5-7] 特に、衝突する気体分子が他の液体分子を追い出す分子交換が初めて見出され、会合性液体においてその割合が圧倒的に大きいことがわかった。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。分子間のマイクロなエネルギー輸送を解析した結果、会合性液体においては水素結合ネットワークを経由したエネルギー輸送が主であること、このために、凝縮時に解放される潜熱が少数の隣接分子に集中して伝達される結果、会合性液体の凝縮係数が小さいことなどが結論づけられた。

さらに、分子交換の割合は顕著な温度依存性を示し、高温になるにつれて液体表面から追い出される分子が急激に増加するようになる。この結果として、凝縮係数はアルゴン (Lennard-Jones 流体) のような単純液体においても高温で極めて小さくなることがわかった。

これらはいずれも気液平衡下でのマイクロな蒸発・凝縮流れについての解析であるが、非平衡条件下 (例えば熱い蒸気が冷たい液面に接触した場合) については、さらに複雑な挙動をとることが予備的な MD 計算から見出されており、現在、解析を行っている。

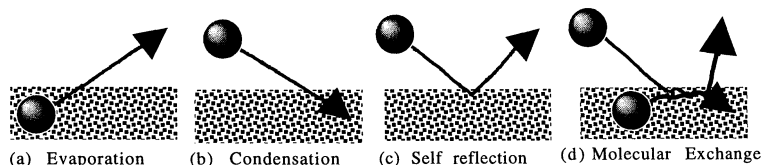


Fig.2 Schematic picture of dynamic behaviors near free liquid surface.

### 【核生成過程の動力学】<sup>8)</sup>

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、古典理論の検討や新しいモデル構築の試みを行っている。

前年度から行っているアルゴン+キャリアガス (ソフトコア) 混合系の過飽和蒸気からの核生成過程の MD シミュレーションデータを詳細に解析した結果、動力的臨界核 (kinetically defined critical nucleus) のサイズをはっきりと定めることができた。図 3 はこの臨界核を越えて成長したクラスターを示しており、球形からの大きなずれが見られる。また、その前後におけるクラスターサイズの変化率を、クラスター表面への蒸気の凝縮による成長と、表面張力を考慮した蒸発による減衰から半定量的に計算することができた。結果として得られた核生成速度は、古典理論の予測よりも 2 桁程度速く、理論の修正が必要であることが示された。[8]

現在、さらに水蒸気の核生成について同様の計算と解析を行い、物質による相違を検討している。

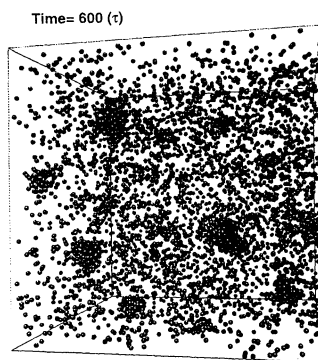


Fig.3 Snapshot of vapor nucleation process.

### 【実績】

- [1] Y. Masubuchi et al., in press.
- [2] Y. Masubuchi, H. Oana, T. Akiyama, M. Matsumoto, M. Doi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 1412 (1995).
- [3] T. Isogai, M. Doi, submitted.
- [4] T. Tomari, M. Doi, *Macromolecules* **28**, 8334 (1995).
- [5] K. Yasuoka, M. Matsumoto, Y. Kataoka, *Proc. ASME/JSME Thermal Engineering*, No. H0933B, 459 (1995).
- [6] M. Matsumoto, K. Yasuoka, Y. Kataoka, *Proc. ASME/JSME Thermal Engineering*, No. H0933B, 465 (1995).
- [7] M. Matsumoto, K. Yasuoka, Y. Kataoka, *Thermal Sci. Eng.*, **3**, 27 (1995).
- [8] K. Yasuoka, M. Matsumoto, in press.

○大槻義彦，酒井英樹，中島寛，田原真人，西田宗弘（早大理工）

## 1. 研究目的・内容

イオンまたは原子が表面散乱する際，電荷の移行を伴うことがある。たとえば，入射イオンが固体から電子を捕獲して中性原子になったり，逆に中性の入射原子が電子を固体に放出して正イオンになったりする。入射イオンがさらに電子を失って多価イオンになったり，電子親和力の大きい原子の場合は固体から電子を捕獲して負イオンになったりすることもある。

入射粒子の速度が固体中の電子の Fermi 速度に比べて十分に速いと，固体中の電子は入射粒子の運動についていけない。この場合，散乱体が固体であることはほとんど影響がなく，粒子・原子の2体衝突として扱うことができる。入射粒子が高速の場合，固体標的と気体標的との実験結果に大きな違いは見られない。

これにたいして，入射粒子の速度が Fermi 速度程度であると固体であることの効果が表われてくる。この場合，荷電変換の対象となる電子は固体全体に広がるバンド中の電子である。従来，この速度領域での荷電変換は，固体表面の状態によって影響されやすく，再現性のある実験結果を得るのがとても難しかった。しかし，実験技術の進歩によって，粒子線の電荷状態を自由にコントロールしたり，荷電変換の振る舞いから表面物性を測定したりすることが可能になりつつある。

本研究では，粒子を表面にたいしてすれすれ角で散乱させる際におこる荷電変換の問題を取り扱う。そして，すれすれ角散乱でつかわれる荷電変換の概念を理論的に評価し，その基礎を確立することを目標とする。すれすれ角散乱では粒子の表面垂直方向の速度が遅いので垂直方向に関しては電子の運動は断熱過程として取り扱うことができる。よって，低速イオンの荷電変換と類似した概念が成り立ち，その振る舞いから固体表面の表面準位などの電子状態を知ることができる可能性がある。荷電変換は固体表面の局所的な電子状態に強く依存するために理想的な条件下での実験が難しく，荷電変換率（イオン化，中性化率）は理論と実験とが大きくかけ離れていることが多い。しかし，すれすれ角入射条件では表面が平行方向に平均化されるために局所的な電子状態には影響を受けにくい。よって，荷電変換の理論を検証しやすくなると考えられる。

## 2. 研究方法・計算方法

荷電粒子の表面付近での軌道を，Runge-kutta 法により計算する。その際，荷電粒子のイオン化，中性化は，Monte-Carlo 法により確率的に取り扱う。そして，固体表面の動的効果や非均一性の効果によりどのようにイオン化，中性化確率がかわるかを調べて行く。そして，各素過程が実験結果にどのように表われているのかそのつながりを求める。

これまでの研究で，凍結距離という概念（後述）によって散乱後の荷電状態は定性的に説明できることがわかっている。しかし，そこではいくつかの仮定，たとえば，粒子の軌道を入射軌道，出射軌道にわけ，両者とも直線で近似する，散乱後の最終的な粒子の荷電



状態は出射軌道だけで決まる，などをつかっている。これらはすれすれ角散乱ではよい近似とはいえない。そこで，これらの仮定（近似）をさらに厳密にして，また，散乱途中の荷電状態も逐次計算して凍結距離の概念の妥当性を検証する。

従来の研究からの改良点は以下の3点である。

1) 粒子の軌道は，Newtonの運動方程式をつかって，原子面ポテンシャルからの斥力と鏡像力とが粒子に働くとして計算する。ここで，鏡像力は粒子の荷電状態に応じてイオンの状態にある場合にだけ働き，中性の状態では働かないとした。

2) 中性化率は粒子の軌道に沿ってマスター方程式を積分して求める。

3) 中性化率は出射軌道だけでなく，入射時から計算をする。また，初期の荷電状態として，イオンのときと中性のときとを考慮して，最終的な中性化率の初期状態依存性を求める。そして，入射時の荷電状態の”記憶”は完全に失われるという凍結距離の概念が成り立つための前提の妥当性を検証する。

### 3. 研究成果

計算の結果，入射時の荷電状態が違っていても，散乱の途中では差があるが，最終的な中性化率は変化しなかった。入射時の荷電状態の情報は完全に失われた。この結果から，イオンのすれすれ角散乱では，散乱後の中性化率は凍結距離において決定されるということがわかった。よって，凍結距離，つまり最終的な荷電状態ができるところにおいて鏡像力が無視できないほど大きい場合をのぞき，鏡像力による荷電粒子の軌道偏向は中性化率を計算する際に無視してよいことになる。しかし，表面散乱によるエネルギー損失など表面付近での荷電状態に依存する物理量の計算には考慮する必要があるので注意が必要である。

中性化率は入射粒子のエネルギー準位と表面の電子状態に敏感である。よって，数種の粒子を組み合わせて，それらの中性化率の振る舞いの相違から金属表面の電子状態，つまり，仕事関数などを測定することが可能となる。すれすれ角入射条件において成り立つ凍結距離という概念をつかうと測定結果の解析も非常に簡単におこなうことができるはずである。

### 4. 発表・出版実績または予定

口頭発表	酒井	日本物理学会，1995年3月神奈川.
	酒井	日本物理学会，1995年9月大阪.
	酒井	表面科学講演大会，1995年11月東京.
	土屋，酒井，大槻	日本物理学会，1996年3月石川.
	西田	日本物理学会，1996年4月石川.

論文発表	山下，酒井，大槻	早稲田大学紀要 <u>18</u> ,1(1995).
	酒井，山下，大槻	Nucl.Instr.Method <u>B96</u> ，494(1995).
	酒井	Surf.Sci. <u>348</u> ，387(1996).
	酒井	Surf.Sci. <u>351</u> ，285(1996).
	酒井	表面科学 <u>17</u> (1996)，印刷中.

分 DR3 施  
実 8.109  
許 18.000

## メゾスコピック領域における電子相関効果の研究

Study of the effect of electron correlation on electron transport phenomena in mesoscopic regime

○野々山信二（名大工）

### 1. 研究目的、内容

最近の半導体微細加工技術の進歩に伴い、量子ドットを介した伝導現象や、磁場中周期ポテンシャル存在下の伝導現象など、様々な新しい物理現象が報告されてきた。これらの系においては、電子相関及び、電子波干渉効果が重要な役割を果たしている。本プロジェクトの目的は、これらの多体効果、干渉効果が共存する系の輸送現象をモデルを用いた計算により調べるとともにそれぞれの役割を明らかにすることにある。本年度の研究では、特に、アンチドット格子系における量子輸送現象を取り上げた。アンチドット格子における磁気抵抗にはサイクロトロン半径と格子周期が整合条件を示すときピークが生じるいわゆる Weiss 振動や、磁場に比例した振動などが報告されている。

### 2. 研究方法、計算方法

方法は、主に擬一次元格子模型を用いた数値計算によるものである。計算に用いた系はサンプル領域の両側にリード線が接続した形状をしている。計算方法は具体的には以下に示すようなものである。

- (1) 磁場中での無摂動系の Green 関数を解析的に求め、Lippmann-Schwinger 方程式を使い、不純物の数（正のポテンシャルが存在するサイト数）だけの不純物位置の波動関数に対する連立式を得る。これから透過率（解析的な表式による）を求め、伝導度は Landauer 公式により計算する。
- (2) Recursive Green 関数法を用いて磁場中の擬一次元格子系の Green 関数を求め、久保公式により伝導度を計算する。電子相関を平均場の範囲内で取り込み自己無撞着に電子状態を決定する。

### 3. 研究成果

アンチドットの形状として、 $\delta$  関数型、障壁型、八角形の三通りのものを用いた。障壁型というのは伝導方向に対する 1 ないし 3 層のポテンシャル障壁に数個のポイントコンタクトを設けたものである。

長方アンチドット格子が存在する場合、強磁場領域の磁気伝導度は Fig. 1 に示すように  $y$  方向（幅方向）の格子周期に大きく依存していることがわかった。 $y$  方向の格子周期が 7 の場合に現れた  $\tilde{B}=0.047$  付近の  $\Delta G=G_0$  のピークは周期が 14 になると消失する。これはサイクロトロン半径が小さい場合、端電流がアンチドット格子の存在をほとんど感じないため、この場合、アンチドット格子が存在するために生じる共鳴的反射による磁気伝導度におけるディップの線幅がきわめて細くなるためである。

二重ポイントコンタクトを持つポテンシャル障壁が  $x$  方向（伝導方向）に数枚並んでいる場合、Fig. 2 のような結果が得られた。最低ランダウ準位のみが占有された磁場領域で

周期的なディップが見られるが、この周期は、障壁の  $x$  方向の間隔が小さい場合、小さくなる。この場合、ポテンシャルの島にピンされた周回軌道は、お互いに干渉しあい、その結果、全体を周回する新たなポテンシャルの島の数だけの軌道が生じたためである。このため、磁気伝導度のディップの間隔は全体を回る面積を反映したものとなる。これに対して、間隔が広い場合は、左端のポテンシャル障壁だけを周回して共鳴的に反射する電子が支配的となり、ディップの間隔は一枚のポテンシャル障壁の周りの面積を反映したものとなる。二つ以上の障壁を回る軌道から生じるディップは、きわめて細い線幅となるため、図では、この周期は見えていない。これらの Aharonov-Bohm 型の振動の磁場周期は強磁場で小さくなっている。

また、八角形の構造を持つアンチドットが存在した場合、Fig. 3 のような磁気伝導度の計算結果が得られた (Fig. 4 に電流密度)。アンチドット周りの周回軌道は干渉により合成され、ドット数だけの周回軌道が生じ、それらの軌道と整合する磁場の値が少しずつずれているため、磁気伝導度におけるディップが多重線に分かれている。従って、これらの多重線の周期は、アンチドット 1 個の周りの波動関数の広がり面積に対応している。アンチドット格子の間隔が小さくなると多重線の間隔は広がり、アンチドットの構造によっては、ディップは最終的に等間隔の全体の面積を反映したものとなる。また、ここでも、振動の周期は強磁場で小さくなっているが、これらの現象は、円周軌道を基底とした対角化計算による固有値分布の磁場及び量子数依存性、及び、積分計算により、よく理解されることがわかった。

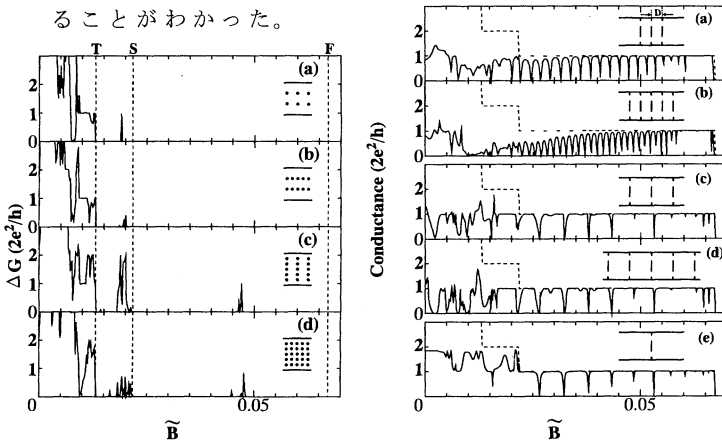


FIG. 1. The  $\tilde{B}$  dependence of  $\Delta G$  (see text) for the rectangular antidot lattice. In the horizontal axis  $\tilde{B} = Ba^2/\phi_0$ . The  $(x \times y)$  periods of antidot lattice are (a)  $(14 \times 14)$ , (b)  $(7 \times 14)$ , (c)  $(14 \times 7)$ , and (d)  $(7 \times 7)$ . Dotted lines show the first (line F), the second (line S), and the third (line T) Landau levels. The insets indicate the schematic figure of a part of the antidot lattice used in the calculations.

#### 4. 発表、出版実績または予定

中村、野々山 日本物理学会 96年3月金沢

野々山、中村 日本物理学会 95年9月堺

S. Nonoyama and A. Nakamura, Phys. Rev. B53, (1996.6.15) in press.

S. Nonoyama and A. Oguri, J. Phys. Soc. Jpn., 64, 3871 (1995).

A. Nakamura and S. Nonoyama, Phys. Rev. B (投稿予定)

FIG. 2. The conductance plotted as a function of  $\tilde{B}$  for the double-parallel point contacts array. The structural width of the point contact opening is  $5a$ . The width  $d$  of the potential island separated by the two point contacts is  $21a$ . The numbers  $n_p$  of potential layers are (a) and (c) 3, (b) and (d) 5, and (e) 1. The intervals  $D$  of potential layers are (a) and (b)  $5a$  and (c) and (d)  $10a$ . Dotted lines show the conductance  $G_0$  of the perfect wire. The insets illustrate the schematic figure of the double-parallel point contact array employed in the calculations.

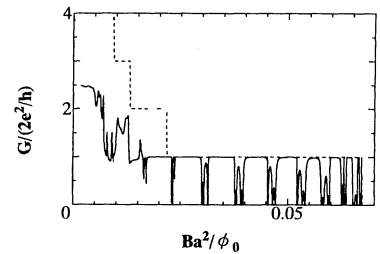


Fig. 3 The conductance  $G$  plotted as a function of  $\tilde{B} = Ba^2/\phi_0$  for the octagonal antidots.

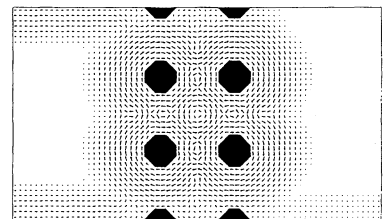


Fig. 4 The local current density around antidots, when the conductance dip occurs. The scale of the magnitude of the arrow is made logarithmic.

分 DS3 施
実 30,803
計 60,000

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

○小中重弘、江川 徹、竹内 浩、井川駿一、田辺政之、圓見純一郎、柏木一浩、清野肇、安田俊夫、井上香織、伊藤真幹（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、液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、赤外分光法及び NMR 法により決定する。今回は以下に示す分子について調べた。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 GAUSSIAN92 を用い、構造最適化と内部回転ポテンシャルの計算を実行した。3-メチル-2H-アジリン、2-メチル-2H-アジリン、シクロブタンイミン、N-クロロシクロプロパンイミン、N-クロロプロピレンイミンの計算は 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昨年度と基底関数を変えて、6-31G\*\* 基底で RHF 計算を行った。N-クロロエタナミン、N-クロロ-2-プロパナミンについても、同レベルで計算した。3-クロロ安息香酸メチル、ニコチン酸メチル、ピコリン酸メチル、N-アルキルアセトアミドでは 6-31G\* 基底を用いて、RHF レベルの計算を行った。

さらに 3-メチル-2H-アジリン、2-メチル-2H-アジリン、シクロブタンイミン、2-プロパンイミン、シクロプロパンイミン、N-クロロシクロプロパンイミンについては、基準振動解析のため 2 次の力の定数を計算した（2-プロパンイミン、シクロプロパンイミン、N-クロロシクロプロパンイミンの構造は昨年度に最適化した）。気体電子回折のデータ解析に用いる場合には、力の定数は実測振動数を再現するようにスケールリングを行った。スケール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

3-メチル-2H-アジリン ( $\overline{\text{CH}_2\text{N}=\text{CCH}_3}$ )、2-メチル-2H-アジリン ( $\overline{\text{CH}=\text{NCHCH}_3}$ )、2-プロパンイミン ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ )、シクロブタンイミン ( $(\text{CH}_2)_3\text{C}=\text{NH}$ )、シクロプロパンイミン ( $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$ )、N-クロロシクロプロパンイミン ( $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{NCl}$ )、N-クロロプロピレンイミン ( $\text{CH}_3\overline{\text{CHCH}_2\text{NCl}}$ )

N-クロロプロピレンイミン以外の分子については、赤外吸収の波数と強度を計算し、不安定種の赤外スペクトルの同定に用いた。N-クロロプロピレンイミンについては、回転定数と永久双極子モーメントを最適化構造から求め、不安定種のマイクロ波スペクトルの同定に用いた。

N, N-ジクロロエタナミン ( $\text{EtNCl}_2$ )、N, N-ジクロロ-2-プロパナミン ( $i\text{-PrN}$

## Cl<sub>2</sub>)、N-クロロエタナミン (EtNHCl)、N-クロロ-2-プロパナミン (i-PrNHCl)

2つのジクロロ化合物共にN-C結合回りの内部回転により、C<sub>2</sub>対称とC<sub>1</sub>対称の2つの安定なコンホメーションが存在した。計算からは両分子共にC<sub>1</sub>対称のコンホメーションがより安定であり、その存在比は室温で約9割となった。最適化構造から構造パラメーター間の仮定を求め、気体電子回折のデータを解析した。その結果から、少量のモノクロロ化物が存在していることがわかったので、N-クロロエタナミンとN-クロロ-2-プロパナミンの分子構造とコンホマーの存在比を計算し、解析に用いた。

### 3-クロロ安息香酸メチル

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1)。計算結果では、s-trans形がs-cis形より0.1kcal/mol安定であった。この結果をもとに気体電子回折のデータを解析している。

### ニコチン酸メチル、ピコリン酸メチル

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2)。今回は6-31G\*基底で分子構造を最適化した。ニコチン酸メチルとピコリン酸メチル共にs-trans形がs-cis形より安定であり、そのエネルギー差は0.3、1.7kcal/molであった。この結果をもとに気体電子回折のデータを解析した。

### N-アルキルアセトアミド

CH<sub>3</sub>CONHRのRをH、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>に変えて、分子構造の変化とN-R結合の内部回転ポテンシャルを調べた。R=CH<sub>3</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の場合には内部回転のポテンシャル障壁が1.5kcal/mol以下であるのに対して、R=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の場合には約5kcal/molとなった。最安定なコンホメーションでは、R内の1つの結合がカルボニル基と窒素を含む平面と垂直であった。

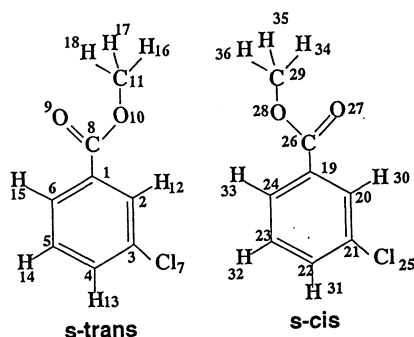


図1 3-クロロ安息香酸メチル

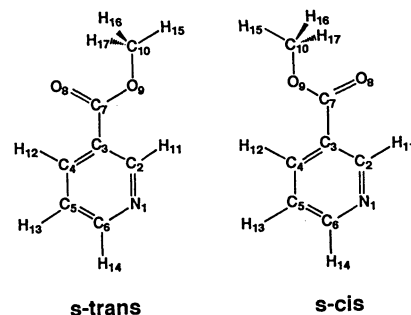


図2 ニコチン酸メチル

### 4. 発表・出版実績または予定

- 田辺、久世、藤原、竹内、小中 J. Mol. Struct., 372, 173 (1995)  
久世、児島、藤原、竹内、江川、小中 J. Mol. Struct., 375, 231 (1996)  
清野、久世、藤原、竹内、江川、小中 J. Mol. Struct., 376, 145 (1996)  
田辺、久世、竹内、小中 J. Mol. Struct., 印刷中  
藤原、江川、竹内、小中 J. Mol. Struct., 印刷中  
圓見、田辺、竹内、小中 分子構造総合討論会 95年9月仙台  
江川、大坪、中川、久世、藤原、小中 分子構造総合討論会 95年9月仙台  
清野、久世、藤原、竹内、江川、小中 分子構造総合討論会 95年9月仙台

固体内高速イオン伝導体の化学結合に関する理論的研究

分	DS4 施
実	33,798
許	40,000

Theoretical study on electronic structure in superionic conductors

○下條冬樹、星野公三（広島大総合科）

## 1. 研究目的・内容

固体内高速イオン伝導体は、燃料電池や各種センサーなどの材料物質として、応用面から重要であり、古くから主に実験的研究が盛んになされてきた。しかし、同物質に対する理論的研究、特に非経験的電子状態計算に基づく研究は、これまでほとんど行われておらず、その物性の理論的・基礎的理解は、必ずしも十分になされているとはいえない。

本研究は、固体内でのイオンの高速移動機構を理論的手法、主として第一原理分子動力学法により解明しようとするものである。高速イオン移動現象を応用した新しい物質の設計を理論的に行うことも念頭に置き、非経験的に同現象を再現し、イオンの動的構造と電子状態の相関を明らかにするとともに、その機構の本質的理解を目的とする。第一原理分子動力学法の特徴は、イオンの乱れた配置とその電子状態が同時に求められる点にある。この手法を用いることにより、イオンの動的構造を詳細に記述できるだけでなく、電子状態の詳細な観察が可能であり、高速イオン伝導現象の特徴的性質を明らかにする。

具体的には、近年、実験的研究が盛んになされているペロブスカイト型酸化物中のプロトン伝導現象を対象とし、プロトン伝導のミクロな機構の解明を目指す。現在まで、プロトン伝導機構の詳細は、ほとんどわかっていない。そこで、本研究では、まず、1)ペロブスカイト型酸化物及びプロトンを第一原理的手法で扱う際の理論的問題点を克服し、その上で、2)構造最適化計算を行い、ペロブスカイト型酸化物中でプロトンが最も安定に存在し得る位置を特定する。次に、3)動的シミュレーションを行い、拡散の経路などを明らかにする。対象物質としては、ScをドーピングしたSrTiO<sub>3</sub>中のプロトンに注目し研究を行った。

## 2. 研究方法・計算方法

計算は、ボルン・オッペンハイマーの断熱近似の範囲で行い、価電子とイオンのコア電子との相互作用には、擬ポテンシャルを用いる。電子状態は、局所密度近似を用いた密度汎関数法で扱う。非局所的な補正はこの計算には取り入れていない。計算法としては、分子動力学法の各ステップで、共役勾配法を用いて電子系を基底状態に収束させる型の第一原理分子動力学法を採用する。

一般に、ペロブスカイト型酸化物を構成する原子は、深い擬ポテンシャルを持つために、擬波動関数を展開するのに膨大な数の基底関数が必要になる。また、考慮しなければならない電子も多いので、同物質を第一原理的に扱う際の計算量もまた膨大なものとなる。本研究では、これに対処するために、比較的少ない基底関数で展開可能なファンデアビルトのノルム非保存型擬ポテンシャルを採用する。

計算は、はじめに、格子定数などのチェック及び後の比較のために、SrTiO<sub>3</sub>のユニットを8個含んだスーパーセルに対して行い、次に、それにプロトンを導入すると同時に、ひとつのTiをScに置き換えたスーパーセルに対して行った。いずれもセルの形は、立方体である。計算で、取り扱った価電子は、Sr(4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>0</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>0</sup>)、Ti(3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>0</sup>)、O(2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>)、Sc(3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>1</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>0</sup>)、

H( $1s^1 2p^0$ )である。

### 3. 研究成果

#### 3.1 SrTiO<sub>3</sub>中のプロトンの位置

はじめに、プロトンの導入されていない SrTiO<sub>3</sub> に対して、電子状態計算を行った。電子分布を見ると、Sr は、他のイオンと電荷分布の重なりをほとんど持たず、結晶中でも 2 価のイオンとして存在するが、Ti は、O と電荷分布が重なっており共有性があることを示している。

プロトンは、2 つの O を結んだ線分の中点から片方の O 側にずれた位置に導入された。この人工的な配置から、力の方向にイオンを動かし構造を緩和すると、プロトンと Ti は互いに遠ざけ合う方向に移動し、最後には図 1 に示されている構造になった。図 1 には、イオンの位置と電子分布の等高線図が図示されている。図よりわかるように、プロトンは、ひとつの O と強く結合している。O-H 間の距離は、1.035 Å であり、プロトンは、約 13° Ti と反対側に位置している。次に、プロトンをドーパントである Sc の近傍に導入する。前と同様の初期配置からはじめて構造を最適化すると、Ti 近傍の場合とほぼ同じ構造が得られた。イオン間距離、角度共に、違いは最大 2% 程度であり、プロトンの安定位置は、ドーパントによりほとんど変わらないことがわかる。

#### 3.2 SrTiO<sub>3</sub>中のプロトンの拡散

プロトンの拡散経路及び拡散機構を調べるために、動的シミュレーションを行った。図 2 は、プロトンの拡散する様子を時間を追って見たものである。図では、プロトンは、左から右へ向かって移動している。拡散をしている間もプロトンは、近傍の O イオンと結合しており、図の軌跡からわかるように、O-H のストレッチング振動しながら移動する。このとき、前節で得られた O-H 間の距離 1.03 Å の周りで振動している。振動のモードは、約 2800 cm<sup>-1</sup> であり、これは実験的に観測されている値によく一致する。また、結合している O イオンと水素結合の関係にあるもうひとつの O イオンの間を、結合を変えることで短時間で移り変わることも明らかにされた。

### 4. 発表・出版実績または予定

下條、星野、岡崎 J. Phys. Soc. Jpn 65(1996) 印刷中

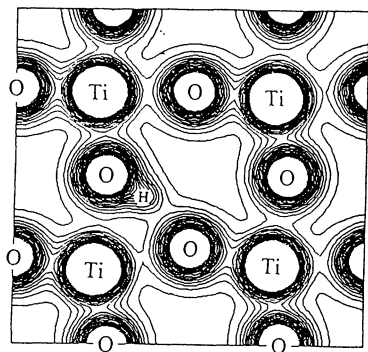


図 1

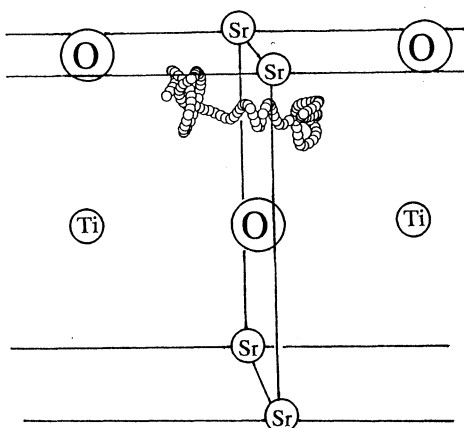


図 2

分 DTφ 施  
10,447  
11,200

## 希土類原子多重項のスピンの軌道及び配位子場分裂

Spin-orbit and ligand field splitting of the multiplet terms of rare earth ion

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

一連の希土類元素のうちエルビウム (Er) は、半導体中において比較的強い  $4f$  電子のルミネッセンスが観測されている。最近の報告によると、GaAs 中に酸素など他の元素と共に添加した Er は、その発光スペクトルの強度、形状とも著しい変化を示すことが確かめられた [?]。この場合に Er は酸素とクラスターを形成し、それらはほぼ同じ原子配置からなるためにピーク位置のそろった結晶場分裂を示すと考えられている。

本研究では、Er とその最近接原子からなる正四面体配位のクラスター  $\text{ErO}_4^{5-}$ 、 $\text{ErAs}_4^{3+}$  に対して  $4f$  電子の多重項分裂を求め、結晶場分裂について考察を行ない、結晶場原子による違いを調べることが目的である。これらのクラスターは、Ga サイトに Er が、As サイトに  $\text{O}^{2-}$  が配位したと考えた。多重項計算には分子研ライブラリー COLMBS を用いた。

### 2 計算方法

基底関数は、藤永らの MINI1(Er), MINI4(O) basis set を用いた [?]。  $\text{ErO}_4^{5-}$  における Er 価電子の縮約は (33/33/321/41) であり、 $4f$  に  $\zeta = 0.372$  の diffuse function をつけた。酸素に対しては、(421/41) で  $2p$  軌道に対して  $\zeta = 0.07744$  の diffuse function をつけた。なお、 $\text{ErAs}_4^{3+}$  においては、今回は  $4f$  は SZ のまま用いた。

SCF-CI 計算により、一電子エネルギー及び多重項を求めた。CI では、 $4f$  に関する CASCI を SCI の範囲で行なった。また今回の計算では、結晶場の軌道を全て凍結した近似で CI 計算を行なった。奇数電子系の spin-orbit CI 計算ができるのは、現在分子研ライブラリー COLMBS のみである。我々は、奇数電子系の希土類元素の多重項を計算し、妥当な結果をすでに得ている。

### 3 結果

計算された多重項の値を Table 1. に示す。表では、Hartree-Fock の計算結果 [?]、実験の結果 [?] も比較のためのせた。 $\text{ErAs}_4^{3+}$  では空の  $4p$  軌道の存在により、SCF の段階で  $T_d$  からのすれがある。実験値は  $\text{LaCl}_3$  イオン結晶中のものであるが、GaAs 中の  ${}^4I_{13/2}$  からの発光は、6200.~ 6500. ( $\text{cm}^{-1}$ ) の程度であり [?]、分裂の幅としては近い値である。本多重項計算によると基底状態では、 $\text{ErAs}_4^{3+}$  に比べ  $\text{ErO}_4^{5-}$  の方が、結晶場分裂の幅が狭くなっており、イオン結合性を反映している。また、 $\text{ErAs}_4^{3+}$  において求められた  ${}^4I_{13/2}$  の結晶場分裂  $\sim 200$ . ( $\text{cm}^{-1}$ ) は、上記した実験値の示す分裂の幅と同程度である。

一電子エネルギーに関するデータを Table.2 に示した。左側のカラムは  $4f$  成分からなる分子軌道の結晶場分裂のエネルギー、右側のカラムは  $4f$  成分と結晶場原子の価電子軌道準位とのエネルギーギャップである。酸素のイオン性、As の共有結合性を反映して結晶場分裂は  $\text{ErAs}_4^{3+}$  がやや大きい。価電子とのエネルギーギャップは  $\text{ErAs}_4^{3+}$  が大きい値を示しているが、これは As 価電子軌道、及び  $4f$  の改良によって、小さくなると予想される。これらの結果をもとに今後、As における有効核電荷など、結晶場と  $4f$  との相互作用について調べる予定である。



表 1: Multiplet Terms of Er<sup>3+</sup> Ions(in cm<sup>-1</sup>).

$2S+1L_J$	Multiplet Energy (cm <sup>-1</sup> )				
	Er <sup>3+</sup>	ErO <sub>4</sub> <sup>5-</sup>	ErAs <sub>4</sub> <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup> NHF [?]	Exp. [?]
		7308.7			
$^4I_{13/2}$	7126.5	7286.7	7155.0	7383.	6485.9
			219.5		
			175.6		
		109.7	131.7		
		87.8	109.7		
		65.8	65.8		
		21.9	43.9		
$^4I_{15/2}$	0.0	0.0	0.0	0.	0.

表 2: Crystal field splitting energies ( $\Delta\epsilon_{4f}$ ) and the energy gaps between 4f and the crystal field levels (O-2p or As-4p) ( $\Delta\epsilon_{\text{gap},4f-\text{cry}}$  (eV)).

	ErO <sub>4</sub> <sup>5-</sup>	ErAs <sub>4</sub> <sup>3+</sup>
$\Delta\epsilon_{4f}$	0.04	0.07
$\Delta\epsilon_{\text{gap},4f-\text{cry}}$ *)	53.7	93.1

### 参考文献

- [1] K. Takahei and A. Taguchi, J. Appl. Phys. **74**, 1979 (1993).
- [2] S. Huzinaga, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier (1984).
- [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] S. Itoh, "Multiplet Structure Calculations for Rare Earth Ions", Proceeding of The 7th International Symposium on the Science and Technology of Light Sources, 305.

## 遷移金属化合物の電子状態と電子相関

分	DUI 施
実	31,107
許	37,200

## Electronic State in Transition Metal Compounds and Electron Correlation

○平井國友（奈良医大）

### 1. 研究目的・内容

本年度より研究の重点を遷移金属から遷移金属化合物へと移す構想に着手している。現在はその途上であり、遷移金属化合物だけでなく遷移金属の研究も同時に進行させている。研究の最終的な目的は遷移金属および遷移金属化合物の電子状態を、電子相関を考慮しながら、より正確に記述することにある。密度汎関数の局所近似 (Local Density Approximation = LDA) に基づく電子状態の計算は金属の場合には概ね成功している。しかし、金属絶縁体転移に近い状況の物質の場合には必ずしも成功しているとはいえない。また、光電子分光の実験を理論的に解析する際に重要となってくるクーロン相互作用あるいはスピン軌道相互作用は LDA で正確に取り入れられているわけではない。本研究では、遷移金属および遷移金属化合物において電子相関が電子状態にどのような影響を及ぼすかを調べ、その金属絶縁体転移の機構等を定量的に議論する。また、光電子分光の実験を理論的に解析することにより、基底状態だけでなく励起状態も含めて、総合的に電子状態を議論する。

### 2. 研究方法・計算方法

クーロン相互作用による電子間の多体効果を取り入れた計算を遷移金属および遷移金属化合物について行い、電子相関および磁性がその電子状態にどのように関与するか調べる。この計算は LDA で得られた常磁性状態の電子状態を基礎に電子電子間および電子正孔間の多重散乱をある程度取り入れたものであり、遷移金属である強磁性 Ni において実績のある計算手法である。この計算によって得られた電子状態と LDA に基いて計算された電子状態を比較することにより、電子状態に対する電子相関の影響、特に、バンドギャップの大きさに対する影響を調べる。

また、スピン軌道相互作用の取り扱い法を模索するため、クーロン相互作用の効果が軌道によって異なることをある程度考慮した電子状態の計算を遷移金属および遷移金属化合物に適用する。従来の LDA に基づく電子状態の計算ではクーロン相互作用の効果がスピンには依るが軌道には依らないとしているため、スピン軌道相互作用を摂動的に取り入れた場合 (スピン軌道相互作用を正確に取り入れるの簡単ではない)、スピン軌道相互作用の効果が十分には考慮されていない可能性がある。実際、遷移金属においても、軌道磁気モーメントの大きさあるいは光電子分光の実験から得られる磁気円二色性 (Magnetic Circular Dichroism = MCD) に関して、従来の計算と実験との一致はそれほど良くない。そこで、このスピン軌道相互作用の取り扱い法が遷移金属において有効であるかどうか調べる。

### 3. 研究成果

ここでは、主に強磁性遷移金属の軌道磁気モーメントの大きさと MCD (正確には、K 吸収端における光吸収スペクトルの MCD) に関する研究成果について述べる。

計算方法について少し説明を加えよう。本計算は LDA で得られた電子状態にスピン軌道相互作用を単純に摂動として取り入れるのではなく、スピン軌道相互作用とクーロン相互作用によって LDA による電子状態自体が少し修正される効果も考慮している。結果的に、この効果はスピン軌道相互作用の大きさを元々の値よりも増大 (enhancement) させることになる。ただし、この enhancement はスピンによってかなり異なっている。このクーロン相互作用によるスピン軌道相互作用の enhancement により、強磁性遷移金属の軌道磁気モーメントの大きさは表 1 に示すように実験結果とよく一致するようになった。特に、Co の大きな軌道磁気モーメントが再現できている。表 1 で LDA (perturbation)

はスピン軌道相互作用を摂動として取り入れた計算, LDA(orbitally polarized calculation) は本計算と同様に軌道によってクーロン相互作用の効果が異なることを考慮した計算であり, 本計算の結果と良く対応している.

表 1. 強磁性遷移金属のスピンおよび軌道磁気モーメント (単位は $\mu_B$ ).

	Fe (bcc)		Co (hcp)		Ni (fcc)	
	$\mu_{spin}$	$\mu_{orb}$	$\mu_{spin}$	$\mu_{orb}$	$\mu_{spin}$	$\mu_{orb}$
Experiment	2.13	0.08	1.52	0.14	0.57	0.05
LDA(perturbation) <sup>a</sup>	2.12	0.04	1.54	0.07	0.57	0.05
LDA(orbitally polarized calculation) <sup>b</sup>	2.21	0.06	1.57	0.14	0.61	0.07
This work, without enhancement	2.13	0.056	1.54	0.086	0.60	0.047
This work, with enhancement	2.13	0.085	1.54	0.137	0.60	0.059

<sup>a</sup> H. Ebert, P. Strange and B. L. Gyorffy, J. Phys. **F18** (1988) L135.

<sup>b</sup> O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers and A. M. Boring, Phys. Rev. **B42** (1990) 2707.

次に, MCD について見てみる. これまでは, 主に MCD スペクトルの様子, 例えば, Fe と Ni ではフェルミ準位での MCD の符号が反対であることについて議論されてきた. MCD の絶対的な大きさについては, 実験精度の問題もあって, それほど議論されてこなかった. 図 1 は強磁性遷移金属についての MCD の計算結果である (MCD は, 左偏光と右偏光の吸収スペクトルの差と和を $\mu_c$ ,  $\mu_0$ として,  $\mu_c/\mu_0$ で定義される). 図 1 のように, スペクトルの様子は enhancement の有無にはほとんど依らず実験結果 (挿入図) を良く再現するが, MCD の絶対的な大きさは enhancement がないと再現できない. このように, 軌道磁気モーメントの大きさと MCD に関するかぎり, クーロン相互作用によるスピン軌道相互作用の enhancement を考慮する必要があると結論される.

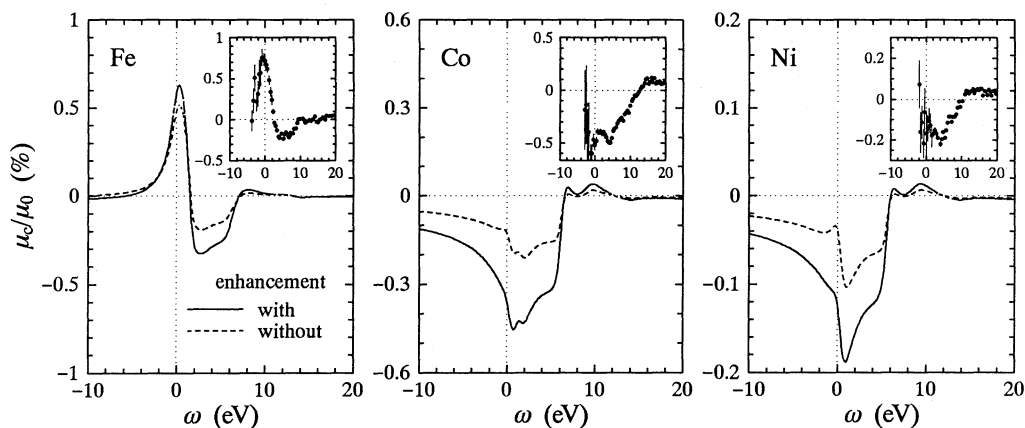


図 1. 強磁性遷移金属の K 吸収端における MCD (挿入図は実験結果).

#### 4. 発表実績

- 1) 五十嵐, 平井 International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV-11), 1995 年 8 月 Tokyo
- 2) 平井, 五十嵐 日本物理学会 1995 年秋の分科会, 1995 年 9 月大阪
- 3) 平井 J. Phy. Soc. Jpn. **65** (1996) 586.
- 4) 五十嵐, 平井 Phys. Rev. **B53** (1996) 6442.

分	DU5	施
実	407,104	
計	397.600	

○中村 栄一（東大理），山子 茂（東工大理），森 聖治（東大理），中村 正治（東工大理）

## 1. 研究目的・内容

本年度の研究は、複雑な有機反応に関与する有機金属化学種の特質を量子力学計算により解明することを中心課題として以下の2つの研究を行なった。

### (1) 有機銅会合体のアセチレンへの付加反応に関する研究

有機銅会合体は多元素有機金属クラスターの中で有機化学的に最も重要な化合物であり、有機合成あるいは工業的に広く用いられている。しかしながら、反応機構については実験的情報が乏しく、分子レベルでの解明は進んでいなかった。

我々は実験研究において、有機銅試薬の歪みオレフィンへのカルボメタル化反応および高立体選択的な反応を引き起こす有機銅-亜鉛複合錯体を開発しており、有機銅会合体は我々にとって興味深い化合物である。本研究では実験的によく用いられている有機銅-リチウム錯体のアセチレンへの付加反応に関する理論検討をおこなった。

反応機構としてはこれまで2種類のものが提唱されてきた。有機銅-リチウム錯体（図1，簡単のため、 $R_2Cu$ で表した）とアセチレンとで $\pi$ 錯体**A**を形成後、銅の価数を保って協奏的に付加が起こるカルボメタル化の反応経路（遷移状態**B**を経由）と3価の銅を含む遷移状態**C**を経由する還元的脱離の経路の2通りである。有機銅アート試薬の活性種としては結晶構造が知られている2量体の**F**が仮定されていることが多いが、クラスター構造の役割、それぞれの金属元素の役割など反応機構は何も明らかになっていない。そこで、本研究ではこれらの点を解明するために*ab initio*分子軌道法および密度汎関数法計算を行った。

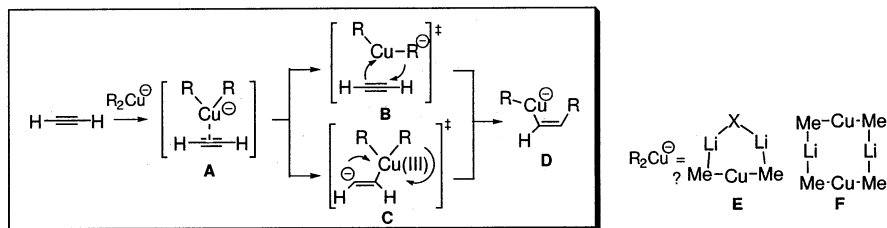


図1 従前の有機銅-リチウム錯体のアセチレンとの反応機構

### (2) 有機水銀水素化物および有機水銀ラジカルの安定性に関する研究

有機水銀化合物を用いた有機ラジカル生成は有機ラジカル化学上重要な現象であり、有機水銀水素化物は興味深い前駆体として知られているが一般的に不安定であるとされてきた。我々は、以前報告されたものに比べて格段に安定な有機水銀水素化物を合成・単離し、有機ラジカル生成の中間体として推定されていた有機水銀ラジカルを初めて捕捉できた。これらの実験結果のより深い理解のために、有機水銀水素化物と有機水銀ラジカルの安定性についての理論検討を行った。

## 2. 研究方法・計算方法

(1) 有機銅試薬のモデルとしては、**E** ( $X = Cl$ ) または **F** を用いた。基底関数として、**E** の反応には、銅について Wachters の全電子用拡張基底に Hay の diffuse *d* 関数を加えたものを用い、その他の元素に関しては 6-31G(d) 基底を用いた (631WH とする)。加えて **F** の反応には、銅について Ahlrichs らの全電子用 SVP 基底、他の元素について 3-21G および 6-31G(d) 基底を用いた (それぞれ 321A, 631A とする)。計算は Gaussian 92 および 94 を用いて行った。

なお、 $Me_2CuLiLiCl$  (**E**,  $X = Cl$ ,  $C_2$  対称) 以外の系の構造最適化には対称性を仮定せず、遷移状態に関してはいずれも振動解析を行い、虚の振動数が 1 つであることを確認している。

**E**の反応での錯体、遷移状態について結合の詳細を明らかにするために、MP2法で構造最適化された構造に対して、B3LYP/631WHレベルの波動関数を求め、各Kohn-Sham軌道に対してBoysの局在化を行う方法(Localized Kohn-Sham orbitals, LKSO解析)を用いた。

(2) 単離した(Z)-ROOCCMe=CHHgHのモデルとしてメトキシカルボニルプロピニル水銀水素化物、(Z)-MeOCCMe=CHHgHを選び、MeHgH(昨年単離が報告された)、およびH<sub>2</sub>C=CHHgHを対照モデルとした。またおのおの水素化物に対応する有機水銀ラジカルも計算した。MP2およびR(U)B3LYP/6-31G(d,p)-SKBJ relativistic ECP近似を用いGaussian 94上で計算を行った。

### 3. 研究成果

#### (1) 有機銅会合体のアセチレンへの付加反応に関する研究

まずHF/631WHレベルで**E**の反応経路を検討したところ、原系、生成物、付加の遷移状態が求まった。遷移状態はメチル-銅結合にアセチレンが挿入したものであった(図1)が、IRC解析の結果、遷移状態に至るπ錯体は求まらなかった。銅とアセチレンとの相互作用における銅の3d軌道の寄与が過少評価されたからであろう。

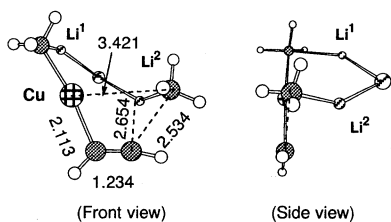


図1 HF法でのMe<sub>2</sub>CuLi.LiClの付加の遷移構造(HF/631WH)

遷移状態のエネルギーをMP2/631WHレベルの1点計算により求めたところ原系に比べて遷移状態が40 kcal/mol程度と非現実的に高いことがわかった。求核的メチル基と銅との結合開裂が不安定化の要因であると考えられる。

凍結核近似のMP2法を用いHF法で求まった遷移構造(TS)を初期構造として構造最適化を行った。その結果構造が変化し図1に示した構造になった。原系**RCT**、生成物**PRD**についてはHF法とほとんど変わらなかった。π錯体**CPX**も求まり、活性化エネルギーはMP2レベルで26.6 kcal/molと求められた。このように活性化エネルギーが低下したのは、遷移状態において銅とリチウムがアセチレンと同時に相互作用しているからであると考えられる。

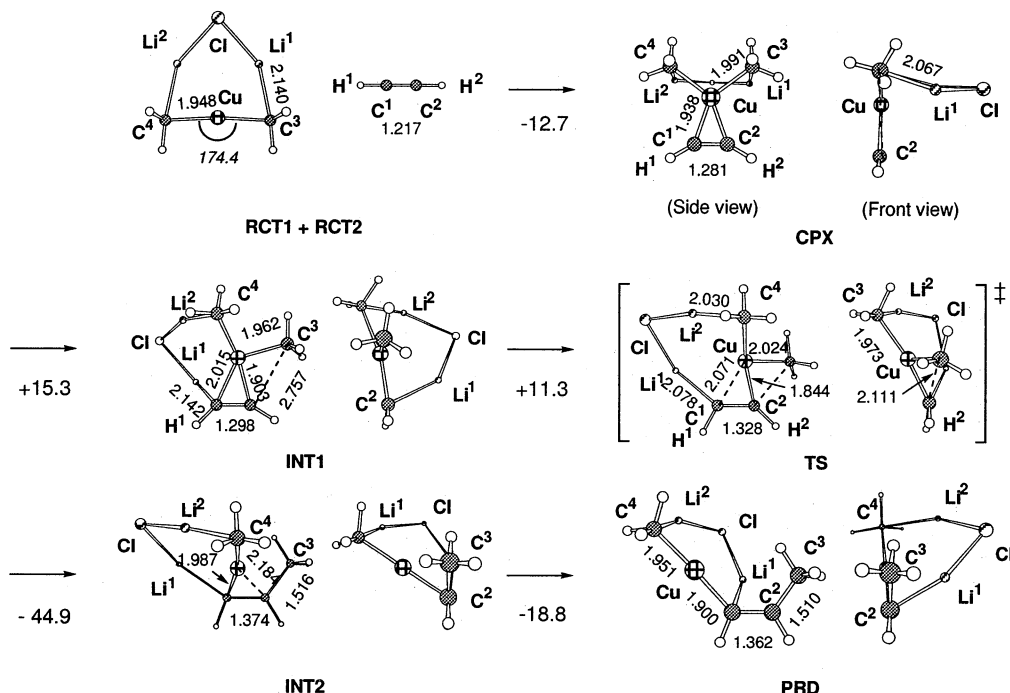


図2 Me<sub>2</sub>CuLi.LiClのアセチレンへの付加反応経路 (MP2(FC)/631WH)。矢印の下はエネルギー変化で単位はkcal/mol。結合距離の単位はangstrom。イタリック体で示しているのは角度。

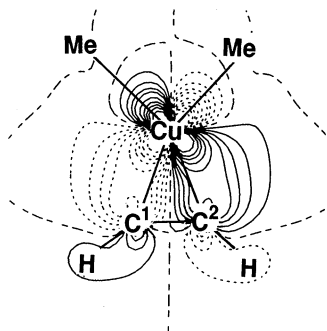


図3 Me<sub>2</sub>CuLi.LiClのアセチレンとのπ錯体における銅からアセチレン部分への電子の逆供与。(Li-Cl-Li部分の構造式は省略)

路上ほとんど変化しない。

密度汎関数法の一つであるB3LYP汎関数を用いた方法(B3LYP/321A, B3LYP/631A)でもMP2法と同様な結果を与えるほか、有機銅試薬のモデルで2量体(Me<sub>2</sub>CuLi)<sub>2</sub>Fを用いて錯体CPX-d, 付加の遷移状態TS-dを求めたところ(B3LYP/631A, 図4)銅, アセチレン, 求核メチル基の位置関係に関する構造が不変であることが明らかとなった。

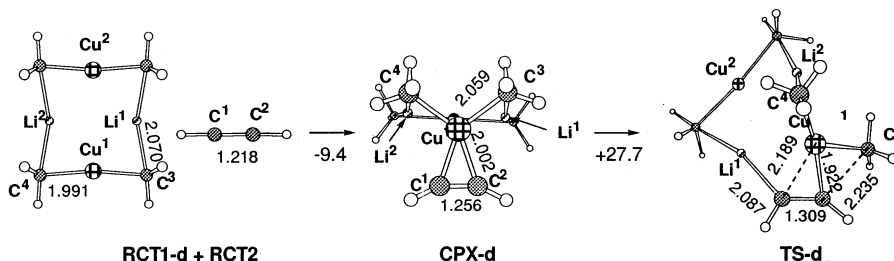


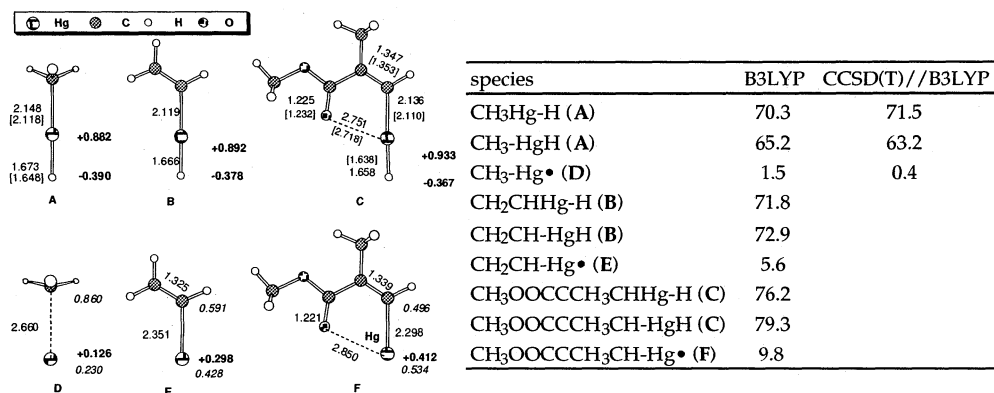
図4 (Me<sub>2</sub>CuLi)<sub>2</sub>のアセチレンへの付加反応経路 (B3LYP/631A)。矢印の下はエネルギー変化で単位はkcal/mol。結合距離の単位はangstrom。イタリック体で示しているのは角度。

有機銅-リチウム錯体のアセチレンへの付加反応において、銅とリチウムの協同効果が反応の活性化を担っていることを見だし、クラスター構造の重要性を明らかにした。また有機リチウムの付加と3個の銅を含む遷移状態からの還元的脱離の2つの特質を合わせ持つことを初めて見い出した。このような錯体のクラスター構造において、銅原子の3d軌道の関与およびリチウムの電子親和的な性質が、有機銅-リチウム錯体の活性発現に重要であることを明らかにした。

## (2) 有機水銀水素化物および有機水銀ラジカルの安定性に関する研究。

有機水銀水素化物と有機水銀ラジカルの構造を図5に示す。Natural charge (図5)が示すように、メトキシカルボニルプロペニル水銀水素化物(C)でのヒドリド水素はメチル体A, エテニル体Bに比べて電子密度が低い。Hg-H結合距離もA, B, Cの順に少しずつ短くなり、結合エネルギーもTable 1に示すように強くなっていく。MeHgHの分解半減期が20度C<sub>0</sub>D<sub>6</sub>中2時間であるのに対し、(Z)-MeOOCCEt=CHHgHが75度C<sub>0</sub>D<sub>6</sub>中で34時間であるという実験結果を考えると、有機水銀水素化物の安定性が置換基の電子吸引性と密接に関係しているという実験事実と一致する。一方、CでのHg-O間の距離は2.7 angstrom程度であり、MP2法での電子密度解析から交換相互作用が見られるもののこの効果は小さいことがわかった。安定性においてキレーション効果が重要でないという実験事実と一致する。有機水銀ラジカルの場合には置換基の電子吸引性による違いが顕著である。すなわちメチル水銀ラジカルDでは炭素-水銀結合は水素化物に比べて24%も伸び水銀部分がほとんど0個になっているのに対してメトキシカルボニルプロペニル水銀ラジカルFでは炭素-水銀結合は10%程度しか伸びていない。炭素-水銀結合エネルギーもTable 1に示すようにDとFでは大きく異なっており、電子吸引基を有する有機水銀ラジカルFが捕捉できるほど安定である実験事実が説明できる。さらにこの顕著な違いは炭素と水銀の6s軌道に由来し水銀の

5d軌道はほとんど関与しないことが明かとなった。



(左) 図5 MeHgH (A), ethenylmercury hydride (B), 2-methoxycarbonylethenyl- (Z)-hydridomercury(II) (C), and the corresponding mercury radicals (D, E, and F) の構造。B3LYP/6-31G(d,p)-SKBJ RECP level. []内はMP2の値。ボールド体の数値はNatural charge, イタリック体はAtomic spin density, その他の数値は結合距離[単位はangstrom].

(右) 表1 A-Fの結合解離エネルギー。エネルギーは6-31G(d,p)-SKBJ RECP基底の値。

#### 4. 発表・出版実績または予定

中村, The Royal Society of Chemistry, Perkin Division, 14th International Symposium on Synthesis in Organic Chemistry, 1995年7月Cambridge, England. (招待講演)

中村, 第8回有機合成指向有機金属化学IUPACシンポジウム, 1995年7月Santa Barbara, USA (招待講演)

中村, 1995年環太平洋国際化学会議, 1995年12月Honolulu, USA. (招待講演)

森, 中村, 中村, 諸熊, 第69日本化学会春季年会, 96年3月東京

于, 山子, 中村, 第69日本化学会春季年会, 96年3月東京.

森, 中村, 中村, 古賀, 諸熊, J. Am. Chem. Soc. 117, 5055 (1995).

中村, Pure and Appl. Chem. 68, 123 (1996)

中村, 森, 中村, 諸熊, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 投稿中.

中村, 于, 森, 山子, J. Am. Chem. Soc., 投稿中.

分	DU7施
実	40,245
許	40,000

○齊藤 昊、田林 清彦、高橋 修、岡田 和正、藤村志佳男、赤尾 宗典、田中 誠二、中島 祐子、下川 義則、中部 幸成(広島大・理)

### 1. 研究目的、内容

真空紫外光領域における分子の励起状態やその状態からの失活過程は、一部の基本的な分子を除いてほとんど分かっていない。この領域の励起状態からは数多くの光解離過程が予測され、また新しい光選択反応ルートの探索に関連してもその光化学はたいへん興味深い。数少ないこれまでの研究結果より、アセトニトリルなどのCN基を含む簡単な分子を真空紫外光で励起すると、 $CN(B, A \rightarrow X)$  蛍光が観測されることが知られている。また最近行われた $CF_3CN$ の真空紫外光励起の研究では、 $CN^*$  蛍光に加えて $CF_3$  蛍光も観測されている。そこで本研究では、新たに一連のアセトニトリルの塩素置換体 $CH_2ClCN$ 、 $CHCl_2CN$ 、 $CCl_3CN$ について真空紫外光領域で吸収、蛍光励起、蛍光分散スペクトルなどの各種分光法を用いて実験を行い、また分子軌道法による理論計算も使い、高励起状態の帰属、光解離反応過程、熱化学的観点から総合的な研究を行った。

### 2. 研究方法、計算方法

実験は分子研極端紫外光施設(UVSOR)のBL2Aで行った。吸収、蛍光励起スペクトルの測定は、LiF窓を備えた気体セルを用いて行い、励起光源は、高強度1m瀬谷一波岡型の分光器で波長選択した。透過光をサリチル酸ソーダを蒸着した窓により可視光に変換し、光電子増倍管(R585)で検出した。実験により得られた吸収、蛍光励起スペクトルをRydberg帰属した。

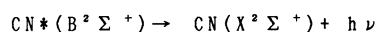
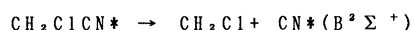
各分子の基底状態における電子配置、各分子軌道のCharacter、単分子分解時の反応経路をHF/6-31G\*\*レベルで計算した。また各フラグメントのエネルギーをG2 theoryにて算出した。使用したprogramはGaussian94である。

### 3. 研究成果

$CH_2ClCN$ の外殻軌道は、 $\dots(14a')^2(15a')^2(4a'')^2$ となり、それぞれ $\pi_{CN}$ 、 $n_{Cl}$ 、 $n_{Cl}$ のCharacterを、 $CHCl_2CN$ は、 $\dots(9a'')^2(17a')^2(10a'')^2$ で、それぞれが $n_{Cl}$ のCharacterを、 $CCl_3CN$ は、 $\dots(10e)^4(2a_2)''^2$ となり、それぞれが $n_{Cl}$ のCharacterを有している。

吸収バンドについて量子欠損 $\delta$ の値を評価しそのRydberg帰属を行った。得られた $\delta$ 値はCl原子やCl化合物の $R \leftarrow nCl$ 遷移の量子欠損の値、 $CH_3CN$ における $\pi_{CN}$ 遷移の量子欠損の値とよい一致を示す。帰属の例として $CH_2ClCN$ の吸収、蛍光励起スペクトルのRydberg帰属の結果をFig. 1に示す。

励起波長を最も強い吸収バンドに固定し、分光器を用いて蛍光分散スペクトルを測定した。200~600nmの紫外、可視領域では、 $CN(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+)$ の0-0、0-1、1-0 sequenceの蛍光のみが得られ、観測された発光は以下の光解離反応過程によるものといえる。



他の置換分子についても同様の結果が得られた。

高励起状態の失活過程はその相互作用に従って①低い励起状態へのカスケード的な遷移と②基底状態を含む連続状態への前期解離過程に進む極限モデルが考えられる。この場合どの分子においても励起生成物を与える過程の分岐比(量子収率)が小さいこと、及び分子が大きくなるにつれて分岐比が小さくなるという事実は②のモデルが支配的に起こっていることを示唆している。②でかつ分子内振動緩和が十分であると考えると、統計的なミク



ロカノニカル速度定数  $k_a(E)$  を用いて支配的な失活過程の速度を算出することが可能である。

例として  $\text{CH}_2\text{ClCN}$  の分解反応におけるエネルギープロファイルを図.2に示す。ただし TS1, TS2 については HF/6-31G\*\* レベルであるため直接比較はできない。この図によると CN 解離、ClCN 脱離経路はすでに 100 kcal/mol 以上のエネルギーを必要とし、主要な反応経路とはなりにくい。支配的な失活過程と考えられるいくつかの解離チャンネル(基底状態)についてエネルギー障壁の高さを Table.1 に、これから得られる  $k_a(E)$  を Table.2 に示す。ただし Cl 原子の解離エネルギーのみ G2 theory により評価している。他の 2 つの経路のエネルギー障壁がさらにさがることを考慮に入れると HCl 脱離と R-Cl 解離経路が競争的におこると思われる。現在 TS のエネルギーを G2 と同じレベルで求めている。

#### 4. 発表・出版実績または予定

岡田、齊藤、第11回化学討論会、1995年5月、札幌

高橋、下川、田林、齊藤、第11回化学討論会、1995年5月、札幌

井上、田林、高橋、齊藤、河野、正昌、第11回化学討論会、1995年5月、札幌

藤村、高橋、田林、齊藤、分子構造総合討論会、1995年9月、仙台

下川、高橋、田林、齊藤、分子構造総合討論会、1995年9月、仙台

岡田、齊藤、J. phys. chem., 99, 13168-172 (1995).

高橋、外輪、齊藤、オマール、山本、J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91, 3795-3798 (1995).

赤尾、齊藤、岡田、高橋、田林、Ber. Bunsenges. Phys. Chem., in press.

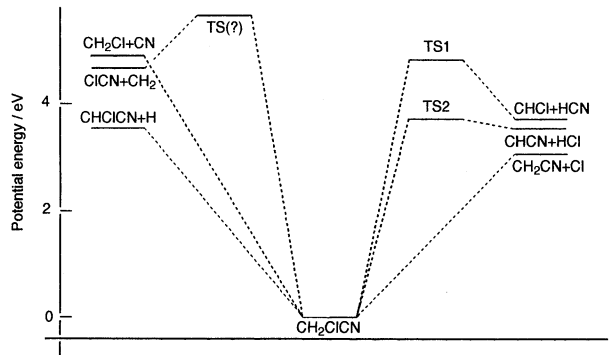
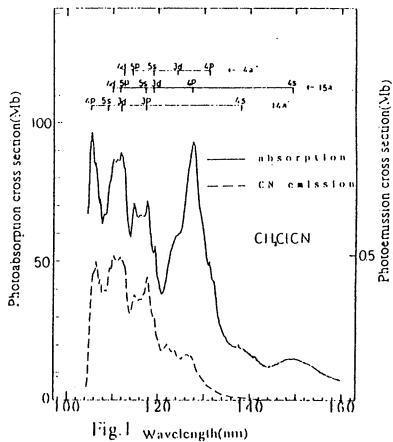


Table.1 解離におけるエネルギー障壁(kcal/mol)

	$\text{CH}_2\text{ClCN}$	$\text{CHCl}_2\text{CN}$	$\text{CCl}_3\text{CN}$
HCl 脱離	82.6	72.5	—
HCN 脱離	110.6	101.7	—
R-Cl 解離	69.9	68.0	64.3

Table.2 解離におけるマイクロカノニカル速度定数  $k_a(E)$  ( $10^{11}\text{s}^{-1}$ )

	$\text{CH}_2\text{ClCN}$	$\text{CHCl}_2\text{CN}$	$\text{CCl}_3\text{CN}$
HCl 脱離	0.93	1.83	—
HCN 脱離	0.10	0.22	—
R-Cl 解離	3.11	3.46	4.29
計	5.01	5.51	4.29

分 DV5 施  
突 12,636  
許 15,200

# 分子集合体の構造化学

## Structural Chemistry of Molecular Assemblies

○吉田 弘（広島大理）、正時 聖（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、さまざまな化合物の分子構造や分子内ポテンシャルを明らかにするために非経験的分子軌道法と振動分光法を併用した研究を行ってきた。平成7年度では、以下に示す研究を重点的に行った。

- 1) 硫黄原子を含む有機化合物の非経験的分子軌道計算によるコンホメーション解析  
さまざまな状態のメチルチオ尿素の回転異性体のコンホメーションを非経験的分子軌道計算を併用した基準振動解析に基づいて決定した。
- 2) 電子相関も含む量子化学計算による基準振動解析とその計算精度の検討  
実験的な振動の帰属が詳細に知られている 1,2-ジメトキシエタンのラマンスペクトルを用いて、MP2法ならびに密度汎関数法による振動計算の精度を検討した。

本報告書では、紙面の都合上2についてのみ詳細を報告する。

### 2. 研究方法・計算方法

本研究で対象とした化合物は1,2-ジメトキシエタン(DME)である。計算対象としたコンホマーは、液体状態で見いだされている TTT,TGT,TTG,TGG'形の4種である。非経験的分子軌道計算は GAUSSIAN94を用い、MP2法により6-31G\*を基底関数系として用いて行った。また、密度汎関数法による計算は同プログラムを用い Becke-Lee-Yang-Parr(BLYP)法により6-31G\*を基底関数系として用いて行った。基準振動計算の方法としては、MP2法の場合は計算された振動数に一律に0.95のスケール因子をかけ、BLYP法の場合はスケールなどの補正は一切行わずに実測結果との比較も行った。

### 3. 研究成果

#### 3-1. コンホマー間のエネルギー差

非経験的分子軌道計算により得られた4種のコンホマーの相対エネルギーを表1に示す。以前我々が行った HF法により計算された結果では、TGT形はTTT形と比較して極めて不安定に計算されていたが、今回、電子相関も考慮したMP2法やBLYP法では、OC-CO軸がゴーシュをとるTGT形やTGG'形が非常に安定化し、TTT形とのエネルギー差はほとんどなくなっている。実測結果は当研究室において $0.31\text{kcalmol}^{-1}$ という結果が得られており、これは、今回計算を行った中ではもっとも計算精度が高いと考えられるMP2/6-31G\*レベルでの計算結果にもっとも近い。

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 <sup>-1</sup> )				Exptl
	HF/6-31G	HF/6-311G**	MP2/6-31G*	BLYP/6-31G*	
TTT	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TGT	2.62	1.32	0.57	0.21	
TGG'	1.44	1.46	0.09	-0.03	0.31
TTG	1.89	1.93	1.47	1.27	

### 3-2. 実測振動数と計算振動数との比の分布

図 1 に、TGT 形の MP2 法ならびに BLYP 法による実測波数値と計算波数値との比の分布を HF 法について得られている結果とあわせて示す。MP2 法の場合の比の値は約 0.95 となり、HF 法の場合よりもより 1 に近づきしかも分布の広がりも狭くなっている。また、BLYP 法の場合では、分布の広がりも HF 法の場合とそれほど違わないが、比の値はおよそ 1 となっている。このことから次のことが結論される。(1)HF 法を用いる限り、基底関数系の規模大きくしていても計算振動波数値は改善されない。(2)計算により得られた振動波数値を実測にあわせるためには、HF 法の場合には何種類かのスケール因子を用いる必要があるが、MP2 法の場合には、一律にスケールすればよい。(3)密度汎関数法により得られる振動数は、スケールを行わなくても実測をよく再現するが、ちらばりも比較的ある。

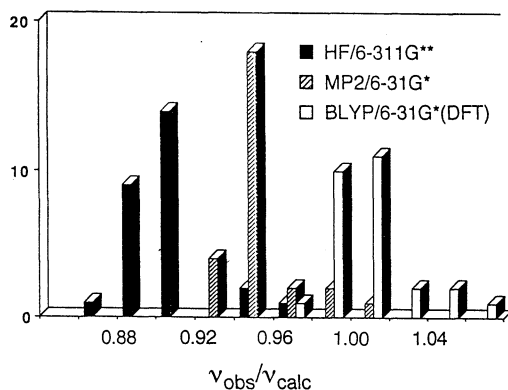


図 2. HF 法と電子相関を考慮した場合との計算振動波数値の比較

### 4. 発表・出版実績または予定

- 平田、吉田、鳥居、田隅 *J. Chem. Phys.*, 103(20), 8955 (1996).
- 正時、大野、吉田、松浦 *Chem. Lett.*, 1996(2), 149 (1996).
- 大野、吉田、松浦 *Spectrochim. Acta Part A*, 印刷中
- 正時、大野、吉田、松浦 *J. Phys. Chem.*, 印刷中
- 吉田、田中、松浦 *Chem. Lett.*, 投稿中
- 御堂、岡田、藤田、北原、橋本、吉田、松浦 *J. Phys. Chem.*, 投稿予定
- 吉田、原田、村瀬、松浦 分子構造総合討論会、96年9月仙台
- 里中、吉田、松浦 分子構造総合討論会、96年9月仙台
- 原田、吉田、大野、松浦 日本化学会第70春季年会、97年東京
- 吉田、田中、薦田、松浦 日本化学会第70春季年会、97年東京
- 正時、大野、吉田、松浦 日本化学会第70春季年会、97年東京
- 吉田、田中、薦田、松浦 第6回計算化学シンポジウム、97年東京

分	DW3 施
実	5,926
許	12,000

## 固体界面における原子分子の安定性の研究

A study of the stability of atom and molecule in the solid interface.

○林 慎一郎 (広島大・理)

### 1. 研究目的・内容

近年、走査トンネル顕微鏡(STM)や低速電子線回折(LEED)を用いた固体表面の研究により、表面の新たな描像が明らかにされてきている。そのひとつに銅表面での金原子の置換吸着がある。室温で、銅(001)表面に金原子を吸着させた場合、LEEDによる構造解析の結果、表面の半分の銅原子が金原子と置き換わり、 $c(2 \times 2)$ の市松模様を形成することがわかっている。このとき金原子は銅原子よりも半径にして約13%程度大きいので、銅表面より0.1Åほど外側に「吸着」と考えられるが、実際は、あたかも銅原子になりすましたかのように銅原子と「置換」し、1層だけの表面合金が形成されていることが見いだされている。この、銅表面上での金の「置換吸着」を微視的に調べるために分子軌道法を用いた計算を行っている。

### 2. 研究方法・計算方法

まずは表面を模した銅クラスターに置換吸着子(金原子)を埋め込み、格子の安定性を調べた。計算は分子研ライブラリプログラム FORTICON8(QCPE#344)を用いて拡張 Hückel のレベルで行った。銅(001)表面に対するモデルは、Fig.1 に示すような第3層までを考慮した50個の原子からなるクラスターモデルを用いた。この時の局所的な電荷の移動を考慮するために Self Consistent Charge (SCC) Iteration も行っている。また、これらの計算に用いた銅結晶の格子定数は3.61Åに固定した。安定構造を調べる際に、拡張 Hückel 法ではコア反発をあらわには考慮していないので *ab initio* 計算をよく再現するような2体間ポテンシャル  $\phi_{rep}(r)$  を評価して全エネルギーに含めた。*ab initio* 計算には Gaussian94(QCISD(T)/LANL1DZ)を用いた。

コア反発ポテンシャルの決定はまず、Au-Au 原子対及び Cu-Cu 原子対に対して、原子間距離( $r$ )に対するエネルギーポテンシャルを拡張 Hückel 計算 (SCC 含む) により求める。一方、同様の計算を *ab initio* 計算でもおこない、それらのエネルギー差を次式を用いて最小自乗法によって最適化し、原子対間のコア反発エネルギーとした。(Fig.2)

$$\phi_{rep}(r) = E_{(abinitio)} - E_{(Hückel)} = \sum_{n=0}^6 \exp(c_n r^{6-n}) \quad (1)$$

また、Au-Cu 間については

$$\phi_{rep(Au-Cu)}(r) = \sqrt{\phi_{rep(Au-Au)}(r) \phi_{rep(Cu-Cu)}(r)} \quad (2)$$

と仮定した。これを用いて系の全エネルギーは下記のように定義される。

$$E_{total} = E_{(Hückel)} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi_{rep}(r_{ij}) \quad (3)$$

これにより得られたポテンシャルを Au(Cu)の3原子、及び Au-Cu 原子対に対して適用した結果、平衡位置に関して *abinitio* 計算の結果をよく再現していた。また、Fig.3 の様に  $Cu_{50}$  クラスターにおいて中央の銅原子に最隣接する原子を面内で変位させて安定配置を求めたところほぼ格子点で最安定となり、格子定数がよく再現されていた。

### 3. 研究結果

表面層中央のひとつの銅原子を金原子で置換した場合を考える。(Fig.1) 格子緩和を考えない場合に比べ、Fig.3 の様に最隣接原子を緩和させた場合、0.123eV のエネルギー低下が見られた。このときの最隣接原子は 0.04 Å 外側に押しやられた位置で安定となった。この変位は金原子と銅原子の相対的な原子サイズの違いを考えるとかなり小さく、金原子があたかも銅原子のように表面の格子点に収まっていることを示している。これは銅原子 (Cu[3d<sup>10</sup>4s]) と金原子 (Au[5d<sup>10</sup>6s]) の電子構造が類似していることにも関係していると考えられ、置換前と置換後の中央の原子(Cu, Au)に広がりを持つ占有波動関数を比べると、どちらの場合も中央の原子の s 軌道(Cu(4s), Au(6s))と最隣接銅原子の 4 s 軌道が同位相で結合的に相互作用していた。一方、市松模様の表面合金ができた場合、表面の格子定数は基盤の銅結晶と同じであることが知られている。つまり、金原子はこの 0.04 Å 分、無理をして格子位置に納まっていることになる。従って銅原子 1 個が金原子で置き換えられるごとにおおよそ 0.123eV ずつの歪みエネルギーが蓄積されることになる。STM 観察により指摘されている表面上のミスフィット転移はこの歪みエネルギーを解放するために生じていると考えられる。

置換吸着における面に垂直な方向の構造変化のエネルギーポテンシャルや原子・軌道間の相互作用に関する詳細な解析は現在行われている。

### 4. 発表・出版予定 (未定)

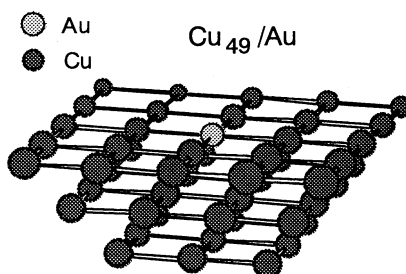


Fig.1: A model cluster for the surface. (25+16+9 atoms)

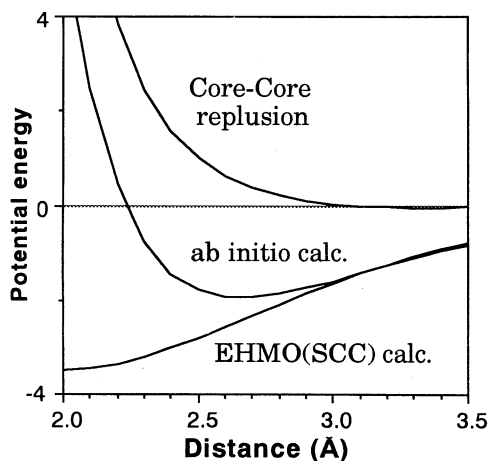


Fig.2: The determination of core-core repulsion.

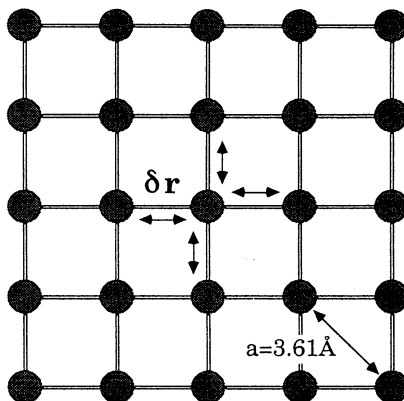


Fig.3: The relaxation of the 1st neighbor atoms on the surface.

分	D×2	施
実	4.620	
許	40,000	

## 少数多体系における量子カオス

### Quantum Chaos in a few Body Systems

○高橋公也（九工大情報工）、橘崇哲（九工大情報工）、池田研介（立命館大理工）

#### 1. 研究目的・内容

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して特徴付けられる。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為には量子カオスの研究を欠かす事はできない。量子カオスの研究対象となるのは主に高励起状態における原子分子の反応過程である。反応過程は散乱問題として取り扱われ、散乱問題の数値解法の開発は反応過程の解析には必要不可欠な問題であり、多くの優れた方法が開発されてきた。しかし、系がカオス状態にある場合には極めて高い精度の解析が必要である。本研究では、定常的な散乱状態を数値的に実現する方法を開発した。我々の方法の優れた点は、散乱体から離れた漸近領域の情報（S行列）の情報だけでなく散乱体近傍の波動関数（波動行列）を直接計算できる点にある。

#### 2. 研究方法・計算方法

散乱問題における定常状態を計算する為に波動行列 ( $\Omega^+ = \lim_{t \rightarrow -\infty} \exp\{iHt/\hbar\} \exp\{-iH_0t/\hbar\}$ 、 $H$ 及び $H_0$ は系及び自由状態のHamiltonian) をエネルギー領域のGreen関数  $G^+(E)$  で書き表した。

$$\langle Q_2, \mathbf{q}_2 | \Omega^+ | P_1, \mathbf{n}_1 \rangle = i \sqrt{\frac{\hbar |P_1|}{2\pi M}} \lim_{Q_1 \rightarrow \pm\infty} e^{iP_1 Q_1 / \hbar} \langle Q_2, \mathbf{q}_2 | G^+(E) | Q_1, \mathbf{n}_1 \rangle \quad (1)$$

ここで、系は散乱体から十分に離れたところで反応座標とチャンネル座標に分離可能であると仮定されている。 $Q_1$ 、 $P_1$ は入射波の反応座標及びその運動量を表し、 $\mathbf{n}_1$ はチャンネル固有状態を表す。 $Q_2$ 、 $\mathbf{q}_2$ は散乱波の反応座標及びチャンネル座標である。エネルギー領域のGreen関数  $G^+(E)$  は、時間領域のGreen関数  $G^+(t)$  を時間-エネルギー Fourier 変換したものである。また、時間領域のGreen関数  $G^+(t)$  は、 $\delta$ -関数型の波源を持つ Inhomogeneous Schrödinger equation の解となる。したがって、 $G^+(t)$  に時間-エネルギー Fourier 変換をほどこすことは $\delta$ -関数型の波源を長時間連続的に作動させた事と同等であり、 $G^+(E)$  は以下に示すような Inhomogeneous Schrödinger equation の  $t \rightarrow \infty$  における定常解として与えられる。

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = H\Psi(t) + f(t) \quad (2)$$

$$f(Q, \mathbf{n}, t) = e^{i(-Et + P_1 Q_1)/\hbar} \delta(Q - Q_1) \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{n}_1} \quad (3)$$

$G^+(E)$  と  $t \rightarrow \infty$  でのこの方程式の解の関係を具体的に表せば、

$$\lim_{t \rightarrow \infty, Q_1 \rightarrow \pm\infty} e^{iEt/\hbar} \langle Q_2, \mathbf{n}_2 | \Psi(t) \rangle = e^{iP_1 Q_1 / \hbar} \langle Q_2, \mathbf{n}_2 | G^+(E) | Q_1, \mathbf{n}_1 \rangle \quad (4)$$

となる。これから直ちに波動行列  $\Omega^+$  求められる。ただし、 $\delta$ -波源はあらゆる運動量の波を放出するので、特定のエネルギー値を持つ定常解への数値解の収束は極めて遅く、非効率的である。さて、式(1)で定義される波動行列  $\Omega^+$  は  $Q_1$  に依存した振動項  $e^{iP_1 Q_1 / \hbar}$  を持っているが、この項は

$G^+(E)$  の作り出す  $Q_1$  に依存した振動と打ち消しあい、波源が十分に散乱体から離れている限りにおいては波動行列  $\Omega^+$  は波源の位置によらなくなる。この性質を利用すれば波源を以下のような Gauss 型波源に置き換えることが可能である。

$$f(Q, n, t) = 1/(2\delta Q\sqrt{\pi})e^{i(-Et+P_1Q)/\hbar}e^{-(Q-Q^*)^2/4\delta Q^2}\delta_{n,n_1} \quad (5)$$

Gauss 型波源の放出する波は特定の運動量  $P_1$  近傍に限られるので解は指数関数的に収束し、有限の計算時間で高い精度の定常解を効率的に得られる。エネルギー領域における S 行列は、Green 関数を用いて以下のように表せる。

$$S(n_2, n_1, E) = \delta_{P_1, P_2}\delta_{n_1, n_2} + \lim_{|Q_1| \rightarrow \infty, |Q_2| \rightarrow \infty} i\hbar\sqrt{|P_1 P_2|/M^2}e^{i(-P_2 Q_2 + P_1 Q_1)/\hbar} \\ \times (\langle Q_2, n_2 | G^+(E) | Q_1, n_1 \rangle - \langle Q_2, n_2 | G_0^+(E) | Q_1, n_1 \rangle)$$

ここで、 $G_0^+(E)$  は自由状態の Green 関数である。 $G_0^+(E)$  は簡単に計算できるので S 行列も Inhomogeneous Schrödinger equation の定常解から計算できる。

### 3. 研究成果

Gauss 型波源を組み込んだ Inhomogeneous Schrödinger equation を Symplectic Integrator を用いて数値積分するプログラムを開発し、一自由度系、周期外力を加えた一自由度系、チャンネル座標を持つ二自由度系に適用した。ここでは、一自由度系の結果のみを示す。計算に用いたのは、解析解の知られている  $\text{sech}^2$  型のポテンシャルである。具体的に系を書けば、

$$H(P, Q) = P^2/2 + V_0 \text{sech}^2(\alpha Q) \quad (6)$$

となる。ここで、各パラメータは、 $V_0 = 4, \alpha = 1/0.3$  と設定し、プランク定数は、 $\hbar = 1600/(2\pi^2)^{12} \sim 0.06217$  とした。 $Q \gg 1$  からエネルギー  $E < V_0$  の平面波を入射し、十分に定常解に近づいた後 ( $t = 50$ )、 $Q \ll -1$  でのトンネル効果による透過波の振幅及び位相を厳密解のそれらと比較した。図 1 に厳密解からの誤差を示す。図より、 $O(10^{-10})$  の極めて高い精度の結果が得られていることが分かる。波源のパラメータの設定、Symplectic Integrator の刻み幅等をうまく設定することによりさらに精度を上げることも可能である。

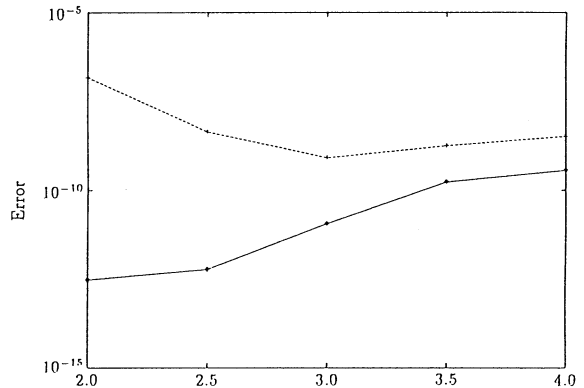


図 1. 透過波の誤差 実線:振幅 破線:位相

### 4. 発表・出版実績または予定

高橋、池田: Application of Symplectic Integrator to Stationary Reactive-Scattering Problems: Inhomogeneous Schrödinger Equation Approach, submitted to J.Chem.Phys.

分	D×6	施
実	230,140	
許	240,000	

第一原理電子構造計算に基づく物質設計  
Material Design based on First Principle Electronic Structure Calculations

(東大・工・物理工学) °藤原毅夫、山元進、小林正治、星健夫

## 1 研究目的・内容

近年、新たな人工物質が創生され、単に応用の輪を広げるだけでなく新しい物理を生み出している。物質科学の分野では、新しい現象の設計と現象発現の場である新物質の設計が今後ますます重要になると思われる。そのためには、物質の原子スケールでの構造をコントロールすること、あるいはそれによる物性の違いを理解し評価することが不可欠である。これらを目的として、基本的問題点の解決を目標に以下に述べるいくつかの課題を前年に引き続き取り上げた。

1. 密度汎関数の拡張。
2. 実空間差分を用いた密度汎関数／オーダーN法の開発。
3. 量子モンテカルロ法の現実的な物質系への適用。
4. 準結晶の電子構造と伝導。

## 2 研究方法・計算方法

### 2.1 密度汎関数理論の拡張。

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。この方法は物質の基底状態をよく記述する。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、基底磁性状態を正しく記述しない等いくつかの重大な問題点が存在する。これらの問題点の原因の一つは密度汎関数理論の局所近似にあることはすでに明らかにされている。さらに密度汎関数理論にその基礎をおく以上基底状態以外を議論することは出来ない。我々はこれまで自己相互作用補正の立場から密度汎関数理論の拡張を試み、遷移金属酸化物に対して一応の成果を得てきた。しかし自己相互作用補正ではクーロン・ポテンシャルにたいする遮蔽効果が十分でない。

これらの立場から、動的遮蔽効果を最も低次の範囲で取り入れ、励起状態を含めて1電子スペクトルを求めることのできるGW近似の実際の適用を行う。従来はGW近似は擬ポテンシャルを用いて平面波展開を行う系で定式化されてきた。このような限られた近似によらないより一般的な系での適用に踏み出すため、LMT O法を拡張して多チャンネルLMT O法を開発した。現在、多チャンネルLMT Oの枠内での定式化は完成し、プログラムを開発中である。

### 2.2 実空間差分を用いた密度汎関数／オーダーN法の開発。

従来から開発してきたCar-Parrinello法をより大きい多様な系で取り扱うことを目的としている。そのために以下のことを行った。



1. 「柔らかい」擬ポテンシャルを用いる。特に (b) の実空間計算の際、平面波数 (対応するエネルギー) や空間メッシュ幅との整合的な関連、あるいは種々のパラメーター選択の原理が明らかにし、プログラム中にそれらを implement した。
2. 我々は、運動エネルギー演算子として実空間有限差分による厳密な標識を導入し、また実空間上の前処理演算子を提案した。この前処理はハミルトニアンを不変に保ったまま短波長誤差成分の成長を抑える。これらにより実空間有限差分を用いることにより、収束反復回数を逆格子空間を用いた計算と同程度まで減らすことができるようになり、波動関数の局所メッシュの導入が可能になった。
3. unconstrained orthogonalization により波動関数の規格直交化の具体的手順を回避する。
4. 波動関数を実空間で考えても、波動関数の基底が実空間で全域に広がったものであるならば、計算時間は  $N^2$  に比例して増加していく。そのためメゾスコピックな系で原子数を大きくしようとすると計算時間は急激に増大し、すぐに実行不可能になってしまう。計算時間を原子数  $N$  に比例するような計算法を総称して「オーダー  $N$  法」という。オーダー  $N$  の実現のためには局所メッシュの導入、unconstrained orthogonalization および非直交基底を用いた運動エネルギーの取扱い、に注意を要する。これらを 64 個炭素を含む立方体を周期的に連結した系に適用し、オーダー  $N$  に近い効率が実現されていることを確認した。より一層のプログラムの効率化と精度の向上を努力している。

### 2.3 量子モンテカルロ法の現実的な物質系への適用。

密度汎関数理論、GW近似、第1原理分子動力学のいずれも1電子スペクトルを求める方法の議論である。またGW近似を別にすれば、密度汎関数理論の枠の中の議論である。一方いわゆる強相関系のみならず、電子相関が重要な系は非常に多い。水素結合系、ファンデルワールス系もそれらの内に入れられる。例えば水分子は密度汎関数理論の枠内で十分理解できるが、水の2量体に関しては密度汎関数理論によって取り扱うことは出来ないのは当然である。量子モンテカルロ法による計算は系を大きくすれば計算量が急激に莫大になることを覚悟しつつ、量子モンテカルロ法で現実的な系を取り扱う努力をスタートさせるべき時期であると考え、これを始めた。当面はスタンダードなアルゴリズムをプログラムに作ること、および密度汎関数理論の結果と精緻な比較をする事を行っている。

### 2.4 準結晶の電子構造と伝導。

1984年に準結晶が発見されて以来、多くの研究が積み重ねられてきた。すでに準結晶を含む新たな一般化結晶学も構築され、その構造に対する数学的な記述も整ってきた。さらに多くの準結晶系が発見され、ほとんど欠陥を含まない熱力学的に安定な系も多数存在する。一方、完全な準結晶が得られるようになって、様々な物性測定も行われ特に電子輸送現象が興味を集めている。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でに Mott の最小金属伝導度の  $1/10$  から  $1/100$  程度のものまで見いだされてい、(3) 温度上昇によって電気伝導度は上昇し、(4) ホール係数など一般の電子輸送係数が大きな温度依存性を示す、など著しく異常な系である。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、波動関数と輸送係数に関して有限サイズスケリング解析を実行した。

## 3 研究成果

### 3.1 密度汎関数理論の拡張.

擬ポテンシャルを用いた平面波展開によらないGW法の展開を行うため、多チャンネルLMTOT法を開発した。これにより、平面波によらない展開、内殻状態による遮蔽効果、プラズモン・ポール近似によらない誘電関数の取扱い、自己エネルギーに対する動的近似等が可能になり、従来の制限が取り除かれた。現在、多チャンネルLMTOTの枠内での定式化は完成し、プログラムを開発中である。

### 3.2 実空間差分を用いた密度汎関数／オーダーN法の開発.

実空間有限差分を用いた計算が実現された。既にオーダーNに近い計算効率が確認されている。現在は64個炭素を含む立方体を周期的に連結した系に適用し、より一層のプログラムの効率化と精度の向上を努力している。

### 3.3 量子モンテカルロ法の現実的な物質系への適用.

変分量子モンテカルロ法のプログラムを開発中であり、現在LDAの結果との詳細な比較を実行中である。

### 3.4 準結晶の電子構造と伝導.

実在するアルミニウム基3次元準結晶系に関して、LMTOT法で電子構造を自己無撞着にもとめた。さらに準結晶を周期近似した系(周期単位に原子を最小約110個含む系から最大約4400個含む系まで、波動関数の基底はその9倍)に拡張して、それぞれの系で厳密な波動関数を数値的に求めた。またそれらの厳密な状態から久保公式に基づいて電気伝導度を計算した。このように求めた波動関数と輸送係数に関して有限サイズスケリング解析を実行し、現実的な系でも、波動関数がべき的に振る舞うこと、電気伝導度が理想的な準結晶ではゼロになること、また有限温度や乱れの効果によって波動関数のコヒーレンスが失われ、準結晶の特徴が無くなることによって、温度や乱れの効果で電気伝導が回復する事が示された。

## 4 発表・出版実績または予定

1. *Electronic Structures of Transition-Metal mono-Oxides in the Self-Interaction Corrected Local Spin Density Approximation*, M.Arai and T.Fujiwa, Phys. Rev. **B51**, pp.1477-89 (1995).
2. *Electronic Transport of 2-D Penrose Lattice with Random Phason Strain*, Susumu Yamamoto and Takeo Fujiwara, Phys. Rev. **B51**, pp.8841-8847 (1995).
3. *Transferability of Norm-Conserving Pseudopotential: Jellium Model Test*, M.Mikami and T.Fujiwara, J. Phys. Soc. Jpn **B64**, pp.1629-43 (1995).
4. *Density Functional Molecular Dynamics with Real-Space Finite Difference*, T. Hoshi, M.Arai, T.Fujiwara, Phys. Rev. **B52**, pp.R5459-62 (1995).

5. *Electronic Band Structure Properties in Quasicrystals and Approximants*, Takeo Fujiwara, Takashi Mitsui, Susumu Yamamoto and Guy Trambly de Laissardière, Proceedings of 5th International Conference on Quasicrystals
6. *Role of Canonical Orbital of Self-Interaction Corrected Local Spin Density Approximation in Doped System*, Shoji Kobayashi, Masao Arai and Takeo Fujiwara Phys. Rev. **B52**, pp.13718-21 (1995)
7. *Scaling Properties of Wave Functions and Transport Coefficients in Quasicrystals*, T. Fujiwara, T. Mitsui and S. Yamamoto, Phys. Rev. **B53**, pp.R2910-2913 (1996)

分	DY4 施
実	6.499
許	13,200

不安定分子の電子構造と反応性

Electronic Structures and Chemical Reactivity of Unstable Molecules

○長村吉洋、福澤 薫、李 秀栄 (立教大・理)

**1 研究目的・内容** フェノールと様々な溶媒分子との水素結合クラスターは、溶液内のプロトン移動反応や現実の反応系における溶媒効果などを解明する研究の対象として長い間注目を浴びてきた。また、フェノールの水素結合クラスターイオンに関する最近の分光学的研究では、水分子の数によって異なったスペクトルが得られることから、水素結合クラスターイオンの最安定構造が水1~2分子の場合にはプロトン非移動型構造で、水3分子の場合にはプロトン移動型をとっていることが示唆されている。この実験結果を分子論的に検討するために、フェノールと水のクラスターイオンについて *ab initio* 分子軌道法を用いて理論計算を行った。

**2 計算方法** *ab initio* 分子軌道計算は  $[\text{phenol}-(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n=1\sim 3$ ) について、安定構造ならびにポテンシャルエネルギー面を求め、振動解析を行った。分子構造は、HF, MP2法に基づくエネルギー勾配法により最適化した。また、基底関数には Double-Zeta + Polarization (DZ+P) を、計算プログラムは GAUSSIAN92, 94 を用いた。

**3 研究成果** フェノールカチオンと水1、2分子との水素結合クラスターイオンでは安定構造としてプロトン非移動型構造のみが求まった。それに対して水3分子との水素結合クラスターイオンに関して最適化された構造を Fig.1 に示す。水3分子との水素結合クラスターイオンでは準安定構造としてプロトン非移動型構造 (Fig.1(a)), 最安定構造としてプロトン移動型構造 (Fig.1(b)) が得られた。エネルギー的にはプロトン移動型構造が非移動型構造よりも 2.3kcal/mol 安定であることがわかった。このような計算結果はフェノールの水素結合クラスターイオンの安定構造がサイズ依存性を示すという分光学的実験結果とよく一致する。

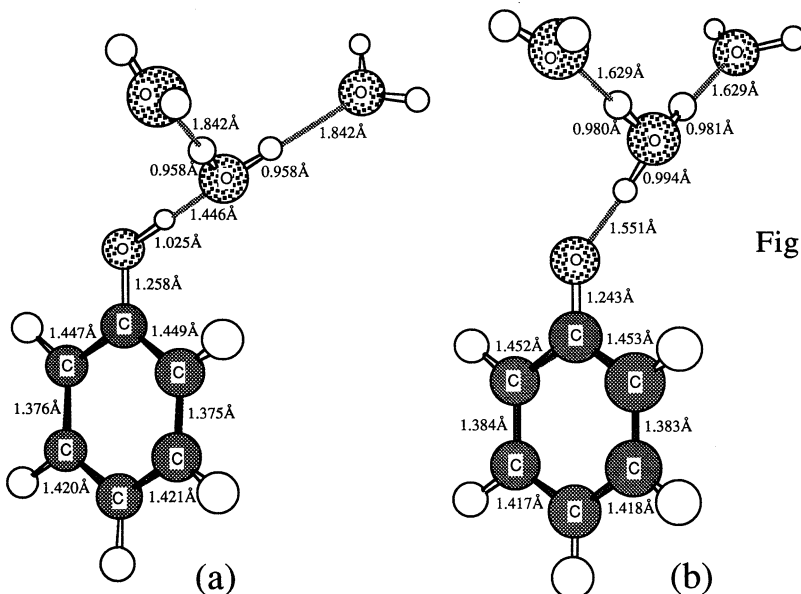


Fig.1. Meta stable form (a) and the most stable form (b) of the hydrogen-bonded cluster ion with three water molecules :  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}-(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ .

1 研究目的・内容 星間空間には、暗黒星雲を代表とする比較的密度の濃い分子雲が存在し、これまでに約100種以上の星間分子が発見されている。これらの分子には水やアンモニアの他に、非常に不飽和度の高い炭素鎖を含むラジカル種やイオン種などがあり、これら星間分子がどのような化学反応を経て生成しているのかはほとんどわかっていないのが現状である。星間反応にはいくつかの説があるが、そのひとつにイオン-分子反応がある。星間空間は星からの紫外線や宇宙線などにさらされていて、原子はイオン化されやすく、イオン化した原子が水素分子や他の化学種との反応を繰り返した後、最後に電子との再結合を経て中性分子を与えるというものである。その他には、星間塵上での触媒反応もかなりの寄与をしているとされているが、詳細については何もわかっていない。

本研究では、代表的星間分子である炭素鎖分子  $\text{HC}_{2n-1}\text{N}$  ( $n=1,2,3\cdots$ ) が、どのような反応によって生成するかを検討するために、*ab initio* 分子軌道法を用いて理論的に検討した。反応機構として従来からのイオン-分子反応モデルを含め、ポテンシャルエネルギー面を求めた。特に、 $\text{HC}_3\text{N}$ ,  $\text{HC}_5\text{N}$  の生成に関しては中性分子間の反応の可能性についても調べた。

2 計算方法 *ab initio* 分子軌道計算は  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  と N 原子との反応や、アセチレンと CN ラジカル、 $\text{C}_2\text{H}$  ラジカルと HCN あるいは HNC との反応について、反応経路についてポテンシャルエネルギー面を求め、振動解析を行った。分子構造は、CISD 法に基づくエネルギー勾配法により最適化した。また、基底関数には DZ+P および cc-VTZp を、計算プログラムは GAUSSIAN92, 94 を用いた。

3 研究成果 星間分子雲は極低温・極低密度の条件下にあり、反応が起こるためにはエネルギー障壁のない発熱反応である必要がある。 $\text{C}_3\text{H}_3^+$  と N 原子との反応は、 $\text{HC}_3\text{N}$  を生成する重要なステップと考えられているが、N 原子は4重項であるため非常に反応性が乏しい。シアノポリインの存在量はイオン-分子反応から予想される存在量では説明できないほど多いことから、アセチレンと CN ラジカルとの中性反応について調べて見ると、エネルギー障壁のない発熱反応であることがわかった。従って、星間空間でも中性分子同士の反応も重要な寄与をしていることが示された。

#### 4 発表・出版実績または予定

岡崎、長村、 化学反応討論会 1995年5月 札幌。

Y. Osamura, *Molecular Quantum Mechanics; Methods and Applications*, Sept., 1995, Cambridge, England.

李、長村、 分子構造総合討論会 1995年9月 仙台。

福澤、長村、 分子構造総合討論会 1995年9月 仙台。

R. Okazaki, Y. Kobayashi and Y. Osamura, *PacificChem'95*, Dec., 1995, Honolulu, Hawaii, U.S.A.

K. Fukuzawa and Y. Osamura, *PacificChem'95*, Dec., 1995, Honolulu, Hawaii, U.S.A.

H. Maeta, T. Nagasawa, Y. Handa, T. Takei, Y. Osamura & K. Suzuki; *Tetrahedron Letters*, 36(6), 899-902 (1995)

M. Kanada, S. Yamamoto, S. Saito and Y. Osamura; *J. Chem. Phys.*, 104(6), 2193-2201 (1996)

分 DYT 施  
実 266,935  
評 400,000

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), 植田研二 (阪大), 小田彰史 (阪大), 西野正理 (阪大), 茂本 勇 (阪大)

## 1. 研究目的・内容

昨年引き続き、物質と外部光電場との相互作用による様々な非線形光学現象の理論的解明を行い、特に3次非線形感受率の符号、大きさと電子構造との相関を明らかにし、新しいタイプの非線形光学物質系の提案も行う。

まず、第一に、前年度までに完成した量子論的リウヴィル方程式の数値厳密解に基づく方法を使用し、アリルカチオンの3次非線形感受率の計算を行い、その3タイプ仮想遷移過程解析を実行する。このとき、結合交替の変化に伴う3次非線形感受率の変化を3タイプの寄与の変化として調べる。これらの系は結合交替の無い場合は、大きな負の $\gamma$ を与えることが *ab initio coupled-*

*Hartree-Fock*法を基にした高精度電子相関手法により予測されており、非常に興味深い。第二に、開殻分子種の $\gamma$ の計算を

*ab initio*高精度計算により検討する。開殻分子種の非線形光学効果はいまだ殆ど検討されたことはなく、その $\gamma$ の電子相関および基底関数依存性を検討することにより、これらの系の非線形光学効果の特徴を明らかにする。具体的には、ニトロニルニトロキシド含有開殻系として $H_2NO$ 、参照開殻種として $H_2CO$ を検討する。これらの $\gamma$ の計算を $CHF$ 、 $MP2$ 、 $MP3$ 、 $MP4$ 、 $CCD$ 、 $QCISD$ 、 $CCSD$ 、 $CCSD(T)$ 法で行い、基底関数は標準の6-31Gとそれにdiffuseなpおよびdを付加した拡張基底、数種類を使用する。また、我々が開発した静的超分極率密度解析を適用し、 $\gamma$ に対する超分極率密度の空間的寄与を明らかにし、電子相関、基底関数依存性のより詳細な解析を行う。第三に、以前より我々が提案していた $\gamma$ が負になる条件を持つ系としてニトロキシド基を二つ対称に配した系の高精度 *ab initio*計算を行い、電子相関依存性を検討する。さらにこれらの系を部分骨格にもつp-NPNN分子の $\gamma$ をINDOCHF法で計算し、さらに、これらの実在結晶( $\beta$ 相)の3次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の各成分を配向ガスモデルを用いて計算する。以上、ここまでの計算解析結果を総合して新しい特徴を持つ3次非線形光学物質の設計指針を抽出する。第四に、従来の静的超分極率密度解析にかわって、動的超分極率にも適用可能な動的超分極率密度解析

を開発する。さらに、量子論的リウヴィル方程式の数値厳密解に基づく方法 (NL A) と結合して各仮想遷移過程ごとの動的超分極率密度図を描くことを試みる。例として、PPP-SDCIモデルによるt-オクタテトラエンの鎖長方向の $\gamma$ の非共鳴、共鳴領域の $\gamma$ の動的超分極率密度解析を3タイプに分割して行う。

## 2. 研究方法・計算方法

### 2.1. アリルカチオンの $\gamma$

この系 (図1) に関しては、以前、abinitio高精度計算により、結合交替が無い場合、大きな負の値を与えることおよび電子相関依存性が非常に大きいことを見いだしている。今回は、

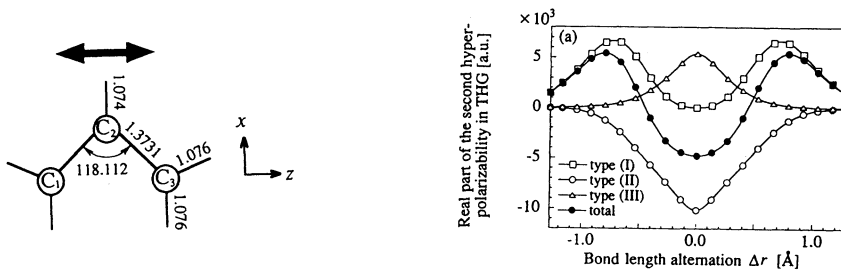


図1. アリルカチオンおよび $\gamma_{zzzz}$ の結合交替依存性

PPP-SDCI法により主に寄与する状態を計算し、NL Aにより非摂動的な $\gamma$ の計算を行った。その結果、 $\gamma$ の定性的傾向は3状態で記述できることが判明し、各結合交替での仮想遷移過程からの寄与は図1に示すようになった。結合交替が無い場合は、タイプ(I)の寄与は零であり、タイプ(II) (負の寄与)の大きさがタイプ(I) (正の寄与)の寄与より大きくなり全体として負の大きな値になっていることが判明した。結合交替が大きくなっていくと、タイプ(II)、(III)ともに減少し、タイプ(I) (正の寄与)が主要になり全体として正の値を与えることが判明した。

### 2.2. H<sub>2</sub>NOの $\gamma$

これまで検討された非線形光学物質としては閉殻中性の系であり、開殻種は殆ど検討されたことが無かった。われわれは、強磁性的相互作用に重要な役割を果たしているニトロキシドを含有する開殻種の非線形光学効果を検討した。これらは、安定ラジカル種であり、非線形光学効果が興味深いものであれば、元来の強磁性的性質と相まって磁気光学効果を示す新しい物質としても興味深い。まず、ニトロキシド基が非線形光学効果に与える影響を調べるため、H<sub>2</sub>NOの $\gamma$ について基底関数および電子相関依存性を検討した。図2に、基底関数、電子相関依存性と $\gamma$ 密度 (HF, MP2, QCISD)の結果を示した。この結果より、

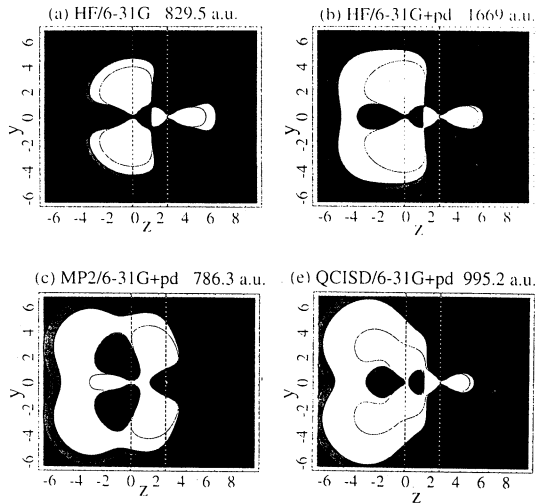
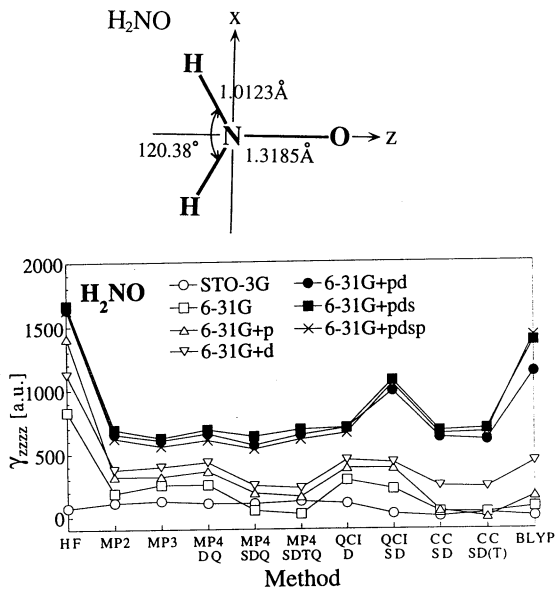


図 2 .  $H_2NO$  の  $\gamma_{zzzz}$  と  $\gamma$  密度図

この系も電子相関依存性が顕著であり、特に高次の1電子励起の効果を加えなければ定性的な記述も満足にできないことが予想された。

### 2. 3. 新しい非線形光学物質の設計指針の提案

以上の解析より、 $\gamma$ の電子相関依存性が大きく、構造変化に対してその大きさ符号ともに著しく変化する物質の持つ条件として、『分極反転共鳴構造をとりやすい』ということがあげられる。さらにニトロキシド含有系には強磁性的相互作用を持つ系が実在しており、上記の条件を同時に満たせば新しい『制御可能非線形磁気光学物質』を実現することが可能と考えられる。

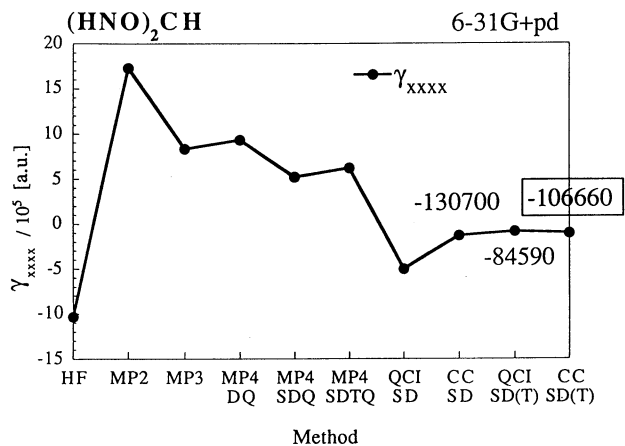
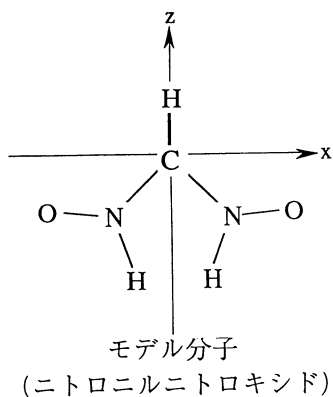


図 3 . ニトロニルニトロキシドの  $\gamma_{zzzz}$



我々はこのような設計指針のもと、まずニトロキシド基を対称に配した図3の系について *ab initio* 高精度計算により  $\gamma$  を見積もった。予想通り電子相関依存性が顕著であり、負の大きな  $\gamma$  になる可能性がある。さらに、実在の強磁性的相互作用を持つ  $p-NPN$  の  $\beta$  相結晶は、このニトロキシド基が分子間相互作用で対称に連結している構造をとるため、全体として大きな負の3次感受率がはじめて実現するのではないかと予想した。実際の計算はまだ *INDO-CHF* レベルであるが、配向ガスモデルにより大きな負の3次感受率成分を与えており、今後の高精度精密計算による解析に期待できる。

#### 2. 4. 動的超分極率密度解析の提案

紙面の都合上、詳しい説明はできないが、この解析法は、外部から時間変動場が加わっているときの応答特性の空間的寄与をあきらかにできるものである。NLA 仮想遷移過程解析と組み合わせることにより各量子遷移過程ごとの超分極率密度図を描くことが任意の振動数領域で可能となり、時間依存応答特性の構造一活性相関の解明および物質設計に非常に役立つものと考えられる。今後は、この解析法を上記の系に適用し、動的量子物性と物質の多様性と関係および新しい『制御可能磁気光学物質系』の提案等を行っていきたい。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 中野, 茂本, 山田, 山口 *J. Chem. Phys.* 103 4175 (1995)  
 中野, 山口 *Chem. Phys. Lett.* 234 323 (1995)  
 山中, 川上, 山田, 長尾, 中野, 山口 *Chem. Phys. Lett.* 240 268 (1995)  
 北沢, 高橋, 和田, 笹部, 中野, 山口 *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68 2215 (1995)  
 中野, 山田, 茂本, 山口 *Chem. Phys. Lett.*, 250 247 (1996)  
 中野, 山田, 茂本, 山口 *Chem. Phys. Lett.* 251 381 (1996)  
 矢野, 森, 山口, 他 *Chem Lett.* 61-62 (1996).  
 川上, 森, 山口, 他, *Chem. Phys. Lett.* 235, 414 (1995)  
 高橋, 笠井, 山口, 他, *J. Phys. Chem.* 99, 13600-13605 (1995).  
 山中, 川上, 森, 山口, *Chem. Phys. Lett.* 240, 268-277 (1995).  
 金子, 西出, 土田, 山口, *Chem. Lett.* 421-422 (1995).  
 山中, 長尾, 森, 山口, *Chem. Phys. Lett.* 233 (1995) 88-94.  
 山中, 長尾, 森, 山口, *Chem. Phys. Lett.* 233 (1995) 257-265.  
 西出, 金子, 土田, 山口他 *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 548-549.  
 西出, 金子, 土田, 山口, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 271, 131-138 (1995).  
 畑中, 中筋, 山口, 木下他 *Tetrahedron Lett.* 37, 873-876 (1996).  
 川上, 森, 山口, 他, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 272, 117-129 (1995).  
 川上, 森, 山口, 岩村 他 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 279, 29-38 (1996).  
 丸田, 森, 山口, 他 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 279, 19-28 (1996).  
 山木, 森, 山口, 他 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 279, 9-18 (1996).  
 藤原, 森, 山口, 他 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 279, 1-8 (1996).

分 DZ8 施  
 実 11,823  
 許 14,000

過冷却液体のダイナミクスとガラス転移

Dynamics of Supercooled Liquids and Glass Transition

○ 金子 豊 (京大工)

1. 研究目的

モード結合理論によるガラス転移の研究は、多くの場合1成分液体について行なわれてきた。その主な理由は、モード結合理論の方程式の数値解析に膨大な計算時間を要することにある。しかし、現実のガラス形成物質のほとんどが複雑な多成分であり、相互拡散やイオン伝導などの興味ある現象は多成分系に見られることから、今後は多成分系の理論開発が必要であると考えられる。我々は、従来のモード結合理論を2成分系に拡張し、サイズの異なる粒子から成る2成分剛体球系に適用して、過冷却状態での緩和過程やガラス転移、及びガラス媒質中での小さい粒子の局在-非局在転移を研究している。局在-非局在転移とは、急冷の過程で大きい粒子のみがガラス化(局在)し、小さい粒子がその中を拡散する状態(非局在相)への転移であり、アモルファス金属中の水素拡散や、イオン伝導ガラス、高分子ガラス中の原子拡散などの簡単なモデルになっている。

2. 研究方法・計算方法

理論の概略を以下に示す。一般に2成分液体の密度相関関数

$$\Phi_{ss'}(q, t) = \frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^{N_{s'}} \sum_{j=1}^{N_s} \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j^{(s)}(t) - \mathbf{r}_i^{(s')}(0))] \rangle \quad (1)$$

( $s, s' = 1, 2$  : 粒子種) の時間発展は次の行列方程式で記述される。

$$\ddot{\Phi}(q, t) + \Omega^2(q) \cdot \Phi(q, t) + \int_0^t dt' \mathbf{K}(q, t-t') \cdot \dot{\Phi}(q, t') = 0 \quad (2)$$

ここに、 $\Omega_{ss'}^2(q)$  はミクروسコピックな振動数であり、 $\mathbf{K}(q, t)$  は一般化された減衰係数行列である。 $\mathbf{K}(q, t)$  はモード結合近似により

$$K_{ss'}^{MC}(q, t) = \frac{(k_B T)^3}{V^3 m_s n_{s'}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{l'l''} \{ k_z^2 C_{sl}(k) C_{l's'}(k) \Phi_{ll''}(k, t) \Phi_{s's'}(|\mathbf{q}-\mathbf{k}|, t) \\ + k_z(q-k_z) C_{sl}(k) C_{l's'}(|\mathbf{q}-\mathbf{k}|) \Phi_{ls'}(k, t) \Phi_{s'l''}(|\mathbf{q}-\mathbf{k}|, t) \} \quad (3)$$

で与えられる。ここに、 $k_z = \mathbf{k} \cdot \mathbf{q}/q$ 、 $n_s = N_s/V$ 、 $C_{ss'}(q)$  は Ornstein-Zernike の直接相関関数である。式(2)、(3)は閉じた方程式系を形成し、構造因子  $S_{ss'}(q)$  が与えられれば、セルフ-コンシステントに解くことができる。密度相関関数の自己部分  $\phi_s(q, t)$  についても同様であり、その時間発展は一般化された振動子方程式

$$\ddot{\phi}_s(q, t) + q^2 v_s^2 \phi_s(q, t) + \int_0^t dt' K_s(q, t-t') \dot{\phi}_s(q, t') = 0 \quad (4)$$

( $v_s^2 = k_B T/m_s$ ) で与えられる。この場合の減衰係数  $K_s(q, t)$  はモード結合近似により

$$K_s^{MC}(q, t) = \frac{k_B T v_s^2}{V^2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{l'l''} \kappa^2 C_{sl}(\kappa) C_{s'l''}(\kappa) \Phi_{ll''}(\kappa, t) \phi_s(k, t), \quad (5)$$

( $\kappa = |\mathbf{q}-\mathbf{k}|$ ) となる。

### 3. 研究成果

我々は、この理論を2成分剛体球系に適用して数値解析を行なった。この系は、3つのパラメータ；直径比  $\delta = \sigma_1/\sigma_2$ 、小さい粒子の濃度  $c_1 = N_1/N$ 、充填率  $\eta = \eta_2(1+c_1\delta^3)/(1-c_1)$  ( $\eta_2 = (\pi/6)n_2\sigma_2^3$ ) によって特徴づけられる。ここでは、主に  $\delta = 0.2$ 、 $c_1 = 0.5$  とし、構造因子  $S_{ss'}(q)$  には2成分剛体球系に対する PY 方程式の解析解を用いた。図1に、液相における大きい粒子と小さい粒子の感受率を示す。ここに、 $q (= 7.05\sigma_2^{-1})$  は大きい粒子の構造因子のピーク位置である。大きい粒子の感受率は、低周波側の $\alpha$ -ピークと高周波側のミクロスコピックな振動に対応する小さいピークによって特徴づけられる。ガラス転移点 ( $\eta_B = 0.52$ ) 近傍ではその2つのピークの間 $\beta$ -緩和に対応する弱い強度が見られるが、そのピークは  $\eta$  が小さくなると  $\alpha$ -ピークの高周波部分と重なって見えなくなる。これらの傾向は、1成分系について見られるものとよく似ており、大きい粒子の緩和過程が1成分系のそれと同じであることを示している。一方、小さい粒子の感受率には、 $\chi''_{22}(q, \omega)$  と同じところに  $\alpha$ -ピークがみられ、さらにそれより強い強度のピークが  $\log_{10} \omega/\omega_0 \sim -1$  に観察された。このピークは  $\eta$  にはあまり依存せず、 $\beta$ -緩和に対応するものと考えられるが、その性質は1成分系の $\beta$ -過程とは異なっている。このピークの起源は次のように考えられる。ガラス転移点近傍では、大きい粒子の拡散係数は小さい粒子のそれに比べて  $10^{-5}$  ほど小さい。このため、液体状態でもガラス転移点近傍では小さい粒子は大きい粒子の作る'ほぼ静止した'ランダムポテンシャルの中を拡散することになる。従って、 $\chi''_{11}(q, \omega)$  の大きなピークは、大きい粒子の作るランダムポテンシャル中でのよい緩和過程に対応すると考えられる。

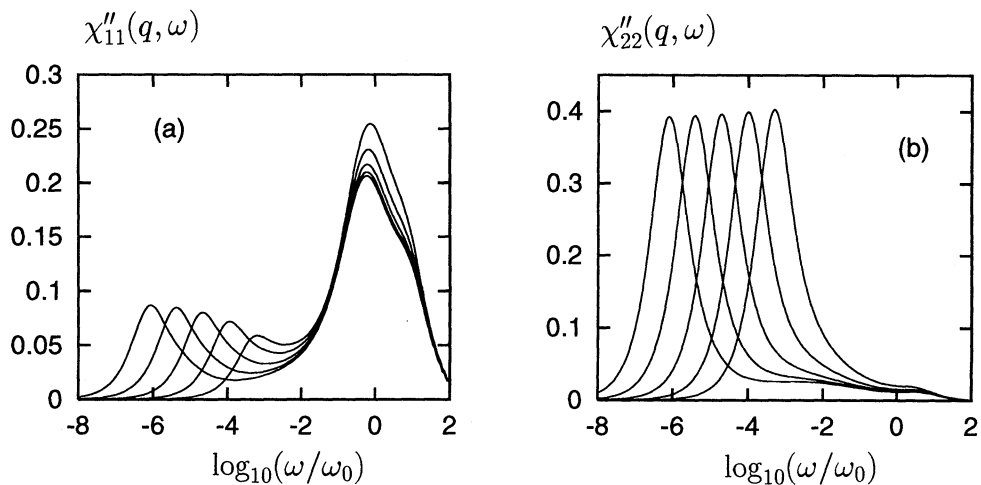


図1 一般化された感受率  $\chi''_{ss}(q, \omega)$ , (a) 小さい粒子 ( $s=1$ ) (b) 大きい粒子 ( $s=2$ )  
ただし、 $\eta = \eta_B - (1/2)^n$ ,  $n = 5 \sim 9$

### 4. 発表・出版実績または予定

- 金子、Bosse International Conference on Liquid and Amorphous Metals, 1995年8月、シカゴ
- 金子、Bosse 高分子討論会、1995年9月大阪
- 金子、Bosse 日本物理学会、1995年9月大阪
- 金子、Bosse Tohwa University Statistical Physics Meeting, 1995年11月福岡
- 金子、Bosse 分子シミュレーション討論会、1995年11月横浜
- 金子、Bosse Phys. Rev. E 投稿予定

分	EB2	施
実	7,725	
計	12,000	

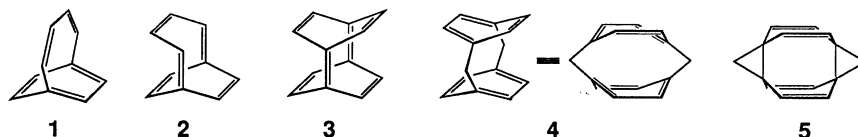
## 多環状化合物に関する理論的研究

### Theoretical study on polycyclic compounds

○辻 孝、大北 雅一、奥山 昌弘 (北大理)

#### 1. 研究目的・内容

前年度にひきつづき我々が合成を行った、あるいは合成を検討中の高度に歪んだ多環不飽和化合物の構造、電子状態、相対エネルギー等に検討を加えた。計算の対象としたのは次の項目である。(1) 不飽和炭素のみで構成されたビシクロ [4. 2. 2] デカペンタエンには  $\pi$ -bond shift isomerism によって少なくとも二つの構造 1 と 2 の可能性が考えられるが、最安定構造およびその  $\pi$ -bond shift isomer の相対エネルギーと構造の解析。(2) 不飽和炭素のみで構成され  $\pi$  結合が特異な空間配置をとる 3 とそのジカチオン種の構造と電子状態の解析。(3) 二つのベンゼン環が近接位に強制された [1. 1] パラシクロファン 4 とその光渡環化付加によって生成する 5、および 4 のジカチオン種の構造と電子状態の解析。



#### 2. 研究方法・計算方法

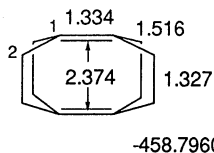
Gaussian 92 プログラムの 3-21G、6-31G\* 基底関数を使って構造最適化を行い、さらに MP2 レベルの電子相関を取り入れた一点計算によって異性体間の相対エネルギーに検討を加えた。

#### 3. 研究成果

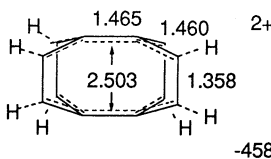
(1) ビシクロ [4. 2. 2] デカペンタエンの構造最適化は、半経験的方法 (MNDO, AM1, PM3)、非経験的方法 (3-21G basis set) を問わず  $C_{2v}$  対称の 1 および  $C_s$  対称の 2 がエネルギー極小に対応することを示し、かつ 2 が最安定構造であって 1 は 2 より 5.4 ~ 12.2 kcal/mol 高いエネルギー状態に相当することを示す。この計算結果は、高度に歪んだベンゼン環/二重結合をもつ不安定な活性種であるビシクロ [4. 2. 2] デカペンタエンが 1 の構造をとっていることを示す我々の実験結果と矛盾する。そこで MP2 レベルでの電子相関を取り入れた計算を行ってさらに検討を加えたところ、1 が 2 より 4.5 ~ 4.7 kcal/mol 安定になることが明らかになった。相対エネルギーは基底関数として 3-21G、6-31G\* のいずれを用いても大差ない結果となる。電子相関を考慮しない SCF 計算は 1 のエネルギーを高く見積もりすぎる傾向があると判断される。2 はこれまで検出されていない未知化学種であるが 1 とのエネルギー差は数 kcal/mol であり、適当な置換基の導入によって  $\pi$ -bond shift isomerism による平衡を 2 の側に傾けることは可能と考えられる。

(2) 対向する一組の二重結合と longicyclic な配列をした四つの二重結合からなる未知の不飽和多環化合物 3 は、そのパイ結合の特異な空間配列の観点から興味深い化学種である。3-21G、6-31G\* 基底関数を用いる構造最適化はいずれも 3 が  $D_2$  対称性を保持することを示した。その若干の構造パラメーター (6-31G\* 最適化) を図に示す。対向する二重結合の原子間距離は 2.374 Å と非結合原子間距離としては著しく短く大きなパイ電子間反発が予想されるが、その HOMO (-0.2947 au) は周辺の四つのパイ結合の longicyclic 反結合性配列の MO であり、対向するパイ結合の反結合性の組み合わせは next HOMO (-0.3243 au) であって、HOMO よりそのエネルギー準位はかなり低い。結合性の組み合わせが主成分の MO は -0.3445 au のレベルにあり natural sequence を維持して、直交する四つの炭素-炭素シグマ結合との through-bond 相互作用による準位の逆転は認められない。

パイ結合間相互作用による HOMO のエネルギー準位の上昇が認められたことから、対応するジカチオン種について検討を加えた。3 から  $3^{2+}$  への変換に伴い、二重結合間の距離が伸張するのに反して一重結合は



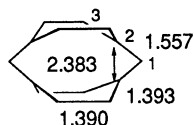
atomic charge:  
 C<sub>1</sub> -0.0378  
 C<sub>2</sub> -0.1846  
 H 0.2035



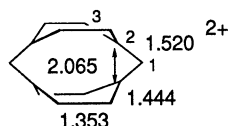
atomic charge:  
 C<sub>1</sub> 0.0836  
 C<sub>2</sub> -0.1437  
 H 0.3519

1.516 Å から 1.460 Å に短縮することを示唆した。一方、対向する二重結合の原子間距離は 2.374 Å から 2.503 Å に拡大する。陽電荷は分子全体に広く分布するが、特に橋頭炭素原子と水素原子上に多く存在するのに対し橋上炭素原子上には比較的少ない。結合長の変化と陽電荷の分布は、図に示したような興味ある構造を示唆した。

(3) 高度に変形した二つのベンゼン環が近接位に強制された構造をもつ [1, 1] パラシクロファン 4 は、先に我々が初めて生成を確認した化学種である。4 の生成は対応するビス (Dewar ベンゼン) 誘導体の光異性化によるが、生成した 4 は二次的光反応によって速やかに 5 へと変換され、5 の副生を抑えることは困難である。昨年度、3-21G 基底関数による構造最適化を行ったが、今年度 6-31G\* 基底関数による計算を行い、あわせて 4 のジカチオン種に検討を加えた。4 と 5 のエネルギー差は 3-21G 計算では 17.0 kcal/mol あり、4 が 5 より安定となる。6-31G\* 計算ではその差は 8.7 kcal/mol に縮小するものやはり 4 の方が安定となる。このことは、ビス (Dewar ベンゼン) 誘導体の熱異性化による 4 への変換では 5 の生成を抑えることを示唆し、現在、熱異性化による 5 の混在しない 4 の生成を検討中である。両計算による最適化構造のパラメーターに大きな差異はないが、6-31G\* 計算では橋頭炭素原子間距離が 2.364 Å から 2.383 Å に、二つのベンゼン環の面間距離が 2.911 Å から 2.982 Å に拡大する傾向が見られた。4 のジカチオン種について 6-31G\* 基底関数による構造最適化を行った。構造パラメーターの一部と atomic charge を図に示す。橋頭炭素原子間距離は 2.364 Å から 2.065 Å に縮小し、部分できな結合形成を示唆した。陽電荷が橋頭位にほとんど蓄積されないことは極めて興味深い。4 のジカチオン種の生成とそのスペクトル解析を進めている。



atomic charge: C<sub>1</sub> -0.3772; C<sub>2</sub> 0.0160; C<sub>3</sub> -0.1923.  
 H(1) 0.1842; H(3) 0.1865.  
 total energy -536.96271



atomic charge: C<sub>1</sub> -0.3470; C<sub>2</sub> 0.0074; C<sub>3</sub> -0.1401.  
 H(1) 0.3048; H(3) 0.3208.  
 total energy -536.34813

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 大北、石上、辻 日本化学会第 69 回春季年会、 95 年 3 月 京都
- 関口、大北、辻 日本化学会第 69 回春季年会、 95 年 3 月 京都
- 辻 第 1 回量子有機化学シンポジウム、 96 年 1 月 東京
- 辻、西田、奥山、大沢 J. Am. Chem. Soc., **117**, 9804 - 9813 (1995).
- 辻、大北、金野、西田 J. Am. Chem. Soc. 投稿中

分 EC φ 施  
 実 17,789  
 許 18,000

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 ○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（ICN）の光化学反応】本研究の目的は、実験、理論の両面から数多くの研究がある気相中におけるヨウ化シアン（ICN）の光解離反応に対して、ほとんど研究例のないアルゴン（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を理論的に検討することである。昨年まで、ICN-Arの相互作用ポテンシャルの計算、分子動力学計算のプログラムの作成をし、それを用いて液体Ar中におけるICNの光化学過程の理論的検討を行い、気相反応との基本的な違いについて指摘した。本年度は、固体Ar中におけるICNの光化学反応の検討を行い、反応の温度依存性について検討した。

ICN+106Arの系（密度：1.65g/cm<sup>3</sup>）を基本単位として周期的境界条件を課して、温度一定(T=25,40,60K)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い、その初期条件を用いて、励起状態でトラジェクトリー（各温度ごとに100個）を走らせた。計算方法の詳細については昨年度のセンターレポートに報告したので省略する。

各温度におけるトラジェクトリーは液体Ar中における場合と同様、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)IとCN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。しかしながら、第3のタイプに属する解離トラジェクトリーの割合は、液体中において3分の1もあったものが、固体Ar中では10分の1以下とかなり減少しており、「かご効果」により効果的に解離が阻害されていることが分かった。また、CNの回転エネルギーの平均値の時間変化などについても検討した。これらの成果については、現在、論文を投稿準備中である。

【スチルベンの光異性化および光環化】スチルベンのシストランス光異性化およびジヒドロフェナントレンへの光環化は光化学反応の基本的な一つとして、気相や溶液内などで多くの実験的研究がある。しかしながら、これらの光化学過程に対する信頼すべきポテンシャル面がないため、その解釈には不明な点も多い。本研究の目的は非経験的分子軌道計算および分子動力学計算により、これらの光化学過程に対して理論的検討を行うことである。そのためにもまず、本年度は非経験的分子軌道法によりスチルベンのシストランス光異性化のポテンシャル面を計算した。

3-21Gの基底関数を用いてRHF法によりスチルベンのシスおよびトランス体の構造最適化を行った。次に光異性化のダイナミクスにおいて重要な内部自由度5つを選び（図1）、これらを種々に変えてCI計算を行うことにより、基底状態および励起状態のポテンシャル面を求めた。なお、CI計算でのCSFはスチルベンの7つのπ軌道および7つのπ\*軌道の間で3電子励起までを考慮した。

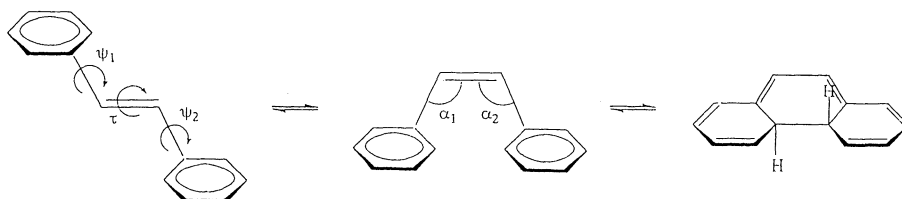


図 1

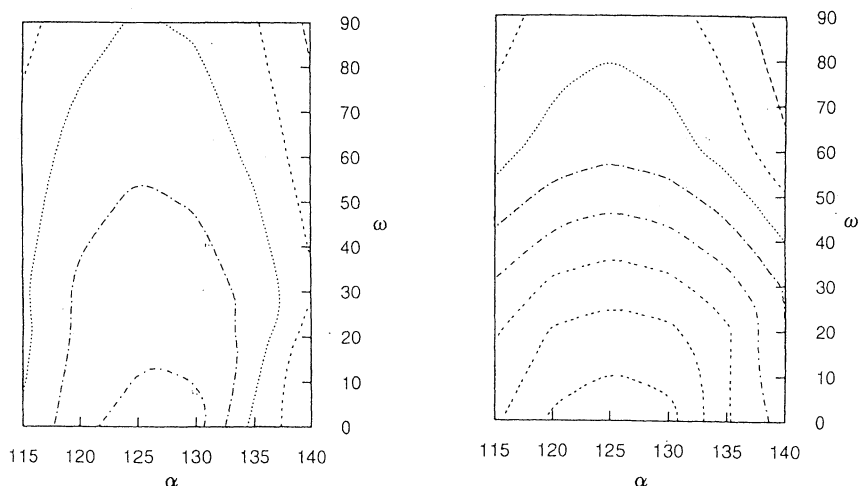


図 2

図 2 にトランススチルベン ( $\tau=180$ ) のベンゼン環に関する対称ねじれ振動 ( $\omega_1=\omega_2$ ) のポテンシャル面 ( $S_0, S_1$ ) を示した。 $S_0$ 状態はこの振動モードに対してかなりフラットで非調和性の高いことがわかる。それに対し、 $S_1$ 状態は調和性の高いポテンシャルになっている。これは、ベンゼン環とC=Cとを結合するC-Cの結合次数と関係付けて説明できる。即ち、 $S_0$ の結合次数は1.05とほとんど単結合的でベンゼン環がほぼ自由回転可能な状況にあるため、フラットなポテンシャルになっている。一方、 $S_1$ では1.23と $\pi$ 結合の性質が入ってきているため、このような自由回転が阻害される。

シススチルベン ( $\tau=0$ ) の $S_0$ の安定構造に関してトランス体との大きな違いは、 $\omega_1=\omega_2\sim 37$ とかなりねじれたところに安定点が存在していることである。これはベンゼン環どうしの立体的な反発を緩和するためである。 $S_1$ 状態についても同様であるが、安定点におけるねじれの度合いが $S_0$ の場合に比べ、やや小さくなる。

さらにシストランス光異性化における反応座標になるC=Cまわりのねじれ角 ( $\tau$ ) に関するポテンシャル面 ( $S_0, S_1$ ) について検討したところ、 $S_0$ 状態は $\tau=90$ 近辺でポテンシャルエネルギーが極大になるのに対して、 $S_1$ 状態は $\tau=90$ 近辺でポテンシャルエネルギーが極小になることが分かった。

今後の課題として、光環化のポテンシャル面の検討、またポテンシャル面の信頼性を高めるため、基底関数、MOの決め方、CI計算におけるCSFの取り方など計算方法の改善などが挙げられる。なお、これらの成果はWATOC'96における発表を予定しており、また、論文の投稿準備中である。

#### 【研究成果の発表】

- 1) 天辰、諸熊、化学反応討論会1P406, 札幌、1995年5月.
- 2) 天辰、諸熊、分子構造総合討論会1P406, 仙台、1995年9月.
- 3) 天辰 日本化学会第70春季年会1F111, 東京、1996年3月.
- 4) Y.Amatatsu and K.Morokuma, Chem.Phys.Lett. 245 469-474 (1995).
- 5) N.U.Tate, K.Fukumoto, E.Masuko, K.Kansaku, A.Y.Hirakawa, Y.Hamada and Y.Amatatsu, Chem.Phys., 201 47-58 (1995).
- 6) Y.Amatatsu, S.Yabushita and K.Morokuma, J.Chem.Phys. in press.
- 7) Y.Amatatsu and K.Morokuma, in preparation.
- 8) Y.Amatatsu, in preparation.

分 E c 7 施  
実 70,437  
許 80,000

## 新機能低次元磁性体の電子構造、電子相関および伝導現象

Electronic structures, electron correlations and transport

phenomena in advanced magnetic materials with low dimensions

○井上順一郎（名大・工）、伊藤博介（名大・工）、筒井健二（名大・工）、小椎八重航（名大・理工総研）、浅野康寛（名大・工）、柚木清二（名大・工）

### 1) 研究目的・内容

最近の微細加工技術の進歩により、ナノスケールで物質を制御できるようになった。その重要な例として、金属磁性体における磁性多層膜がある。この系の特徴はその組成と構造とが人工的にコントロールできる点にある。これがこの系において見出された新現象である巨大磁気抵抗効果や磁性層間交換結合の発見の原動力となっている。これらの新物性は応用分野からも注目されており、金属磁性体に対する微細加工技術の有用性を示すものとなっている。

一方、試料作製技術の進歩により有機伝導体、低次元磁性体、磁性酸化物の組成制御が飛躍的に向上し、測定技術の進歩と共に新しい物性が見出されている。有機伝導体における超伝導や、マンガナイトにおけるコロッサル磁気抵抗（CMR）と呼ばれる異常に大きな負の磁気抵抗効果とその例である。特に、CMRは室温で起きる為にマンガナイトは機能材料としても注目されている。これらの物質においては、電子間相互作用が系の物性を支配しているのが特徴である。これらのことは、電子相関の強い系も機能材料として有用であることを示すものとなっている。

このように、金属磁性体、有機伝導体、低次元磁性体、強相関電子系に微細加工技術を応用することにより、新しい機能磁性体が創製される可能性が示されているわけである。このことを実現するためには、諸物性に対する電子相関の効果、ナノスケール構造の効果を明らかにしていく必要がある。そこで本研究の目的は、これらの物質における、不均質性、低次元性、電子相関が、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、及びこれらの系の物性、特に伝導現象に対する新しい概念を作り上げることである。

### 2) 研究方法・計算方法

電子相関の強い系に対しては、まず系の特徴をよく記述する有効ハミルトニアンを導出する。この有効ハミルトニアンに対して数値的厳密対角化法、変分法などを適用する。一体近似が良く成立する場合には、物理量を計算する公式を導出し、必要があれば数値積分等を行う。

### 3) 研究成果

#### 3-1) 磁性多層膜の電子構造と伝導

一つの界面の存在する不均一な系を考える。界面には一般に構造の乱れが存在し、これが、この界面に垂直に流れる電流の抵抗の起源となっている。しかしながら、この乱れが電流にどのように影響するかは明らかにされていない。磁性多層膜の膜面に垂直に流れる電流の電気抵抗、磁気抵抗効果（いわゆる CPP 磁気抵抗効果）の機構を明らかにするには、単一不規則界面による電気抵抗の理論を完成させる必要がある。我々は、単一バンドのタイト・バインディング模型を用い、界面に置換型不規則性を導入し、電気伝導度を久保公式で取り扱った。不規則性はコヒーレント・ポテンシャル近似（CPA）



を用いて処理した。数値計算の結果、電気伝導度にたいする、いわゆるバーテックス補正が重要であること、電気伝導度は光学模型の結果と良く対応することが示された。また、この計算結果は数値シミュレーションの結果と良く一致し、CPAの近似が非常に良いことが示された。この研究以外にも、磁性三層膜の磁気抵抗効果、トンネル効果による磁気抵抗効果も調べられた。

### 3-2) マンガナイト系の伝導現象

単結晶試料の組成制御が向上した結果、古くから研究されてきたペロブスカイト型遷移金属酸化物において新たな現象が最近見出されている。マンガナイトにおける大きな負の磁気抵抗効果(CMR)がその典型例である。これは物性における基礎的問題としてのみならず、この現象が室温近傍で生ずるため、応用的観点からも注目されている。この問題は、電子相関、格子ダイナミクスが複雑に絡んだものであり、これらの系を薄膜、人工格子に用いるためにはまずこの系の電子状態やその励起状態を明らかにする必要がある。我々は、この系の特徴を良く記述する有効ハミルトニアンをまず導出した。この有効ハミルトニアンに平均場近似を適用することにより、絶縁相の基底状態が良く説明されることが明らかになった。特に磁気状態に対して、電子の軌道の役割が重要であることが明らかにされた。この近似計算の結果は、数値的厳密対角化法によっても確認された。

### 3-3) 低次元ニッケル酸化物の電子状態

マンガナイト系だけに限らず他の遷移金属酸化物の、多体効果によって生じる電子状態を明らかにすることには、これらの系の電子相関と電子状態との理解を深めるために重要である。我々は、ニッケル酸化物である $Y_{2-x}Ca_xBaNiO_5$ に対して数値的厳密対角化法によりその電子状態の研究を行った。この系ではNiとOとが一次元鎖を作っている。この一次元鎖にたいする有効ハミルトニアンをまず導出し、それに対して数値的厳密対角化法を適用した。その結果、この系にドーピングされたホールはスピン1の反強磁性状態の中を運動する、スピン3/2のホールの粒子として振る舞うことが明らかにされた。この状態は、中性子散乱実験で見出されているギャップ的スペクトルを良く説明するものとなっている。

### 3-4) 近藤絶縁体の電子状態

電子相関が重要な役割を果たす系として、近藤格子系がある。これらの系はいわゆるアンダーソン格子模型で良く記述されることが知られている。この研究ではこの模型に数値的厳密対角化法を適用し、近藤絶縁体における低エネルギー励起を調べた。その結果、そのような低エネルギー励起は、単純なバンド間の混成によって生じるものとはまったく異なるものであることが明らかになった。さらに、これらの状態にたいする磁場の効果も調べられた。

## 発表論文

- 1) J. Inoue and S. Maekawa, *Physica C* 263 (1996) 138.
- 2) S. Ishihara, J. Inoue and S. Maekawa, *Physica C* 263 (1996) 130.
- 3) K. Tsutsui, Y. Ohta, R. Eder, S. Maekawa, E. Dagotto and J. Riera, *Phys. Rev. Letts.* 76 (1996) 279.
- 4) W. Koshibae, Y. Ohta and S. Maekawa, *Physica C* 263 (1996) 118.
- 5) S. Akazawa, J. Inoue and S. Maekawa, *Physica C* 263 (1996) 142.
- 6) K. Tsutui, Y. Ohta, R. Eder, S. Maekawa, E. Dagotto, and J. Riera, *Physica C* 263 (1996) 107.
- 7) J. Inoue and S. Maekawa, *Phys. Rev.* B53 (1996).
- 8) H. Itoh, J. Inoue, Y. Asano and S. Maekawa, *J. Magn. Magn. Mater.* (1996), to appear.
- 9) S. Maekawa and J. Inoue, *J. Appl. Phys.* 79 (1996), to appear.
- 10) S. Maekawa and J. Inoue, *J. Magn. Magn. Mater.* (1996), to appear.
- 11) J. Inoue, *J. Magn. Magn. Mater.* submitted.
- 12) S. Ishihara, J. Inoue and S. Maekawa, *Phys. Rev. B.*, submitted.

分	ED5 施
実	16,239
許	13,600

(和文) 分子カオス

(英文) Molecular Chaos

○ 尾崎次郎, 黒崎暁, 磯島和也

(岡山大理)

1. 研究目的・内容

(I) 分子型モデル Hénon-Heiles potential, ひし型 potential など) の古典、量子カオスの広範な研究を目指す。(1) 各モデル毎に多数の周期軌道を捜し出し、それらを分類する。(2) 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) 強磁場下の  $H_2^+$  イオンの古典、量子カオス広範な研究を目指す。 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。 Fig.1 は  $E=10.0060$  に於けるポアンカレ断面上の  $1/8:1/2$  からの分岐過程を示している。 Fig.1 には、共鳴によって引き起こされる、周期軌道  $1/8:1/2$  の周りに 1 つの Birkhoff chain が現れている、そしてそれは separatrixes の交点に存在する不安定周期軌道  $1/8:1/2:1/2$  と Birkhoff chain の 1 つ置きにある 3 つの安定周期軌道  $1/8:1/2:1/2$  から成っている。 Fig.2 は the bifurcation point  $\bar{z}(E=9.720)$  (詳細は文献 (6) を参照) の付近の周期軌道  $1/8$  (Winding number  $P/Q$  をもつ周期軌道の中で  $P + Q = 0 \pmod{8}$ )

3) の条件を満足する周期軌道) の the bifurcation tree の 1 部を示している。この分岐は the period-tripling bifurcation ではなく、同じ周期を持つ独立の 3 つの軌道から成る分岐であることを示している (Fig.2 の上部に the schematic diagram として示してあるように)。Fig.3 は Fig.2 の上部の schematic diagram に示されている分岐過程の 1 部をなす、詳細な実際の数値計算で得られた図を示している。

Fig.4 は多くの計算されたポアンカレ断面の 1 例として  $E=0.09$  の時のポアンカレ断面を示している。Fig.5 は  $E=0.05$  の時の周期軌道の分岐の振る舞いを示している。周期軌道  $P=1,5,6,7,8,9$  の結果はそれぞれ黒丸、白丸、黒四角、白四角、黒三角、そして白三角で示されている。Fig.6-Fig.8 は多数の計算された周期軌道の 1 部を示している

(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。

Fig.1  $E=10.0050$

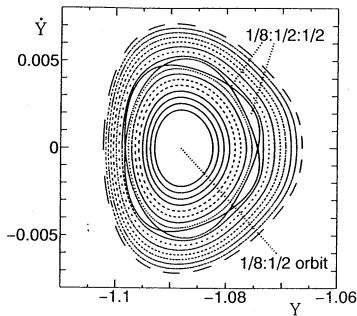


Fig.2

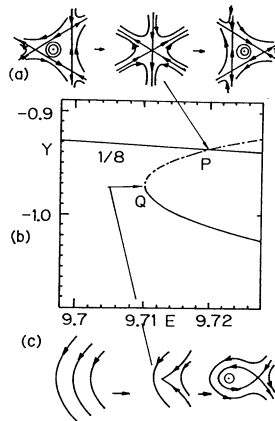


Fig.3  $E=9.7230$

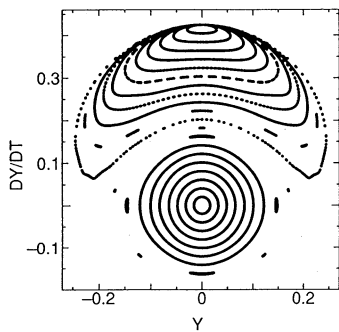
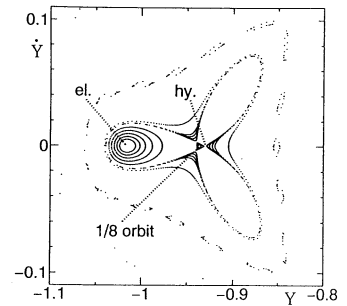


Fig.4  $E=0.09$

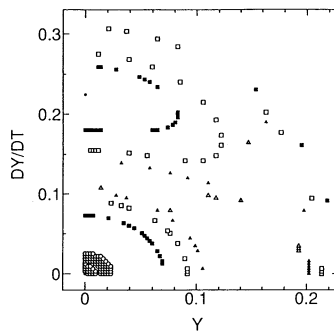


Fig.5



Fig.6 ( $E=0.200, P=3, Q=1$ )



Fig.7 ( $E=0.200, P=3, Q=1$ )



Fig.8 ( $E=0.200, P=3, Q=1$ )

#### 4. 発表・出版実績又は予定

- (1) 須山、磯島、尾崎 日本物理学会 中国四国支部例会 1995年7月 島根大学
- (2) 須山、磯島、尾崎 日本物理学会 中国四国支部例会 1995年7月 島根大学
- (3) 磯島、須山、尾崎 日本物理学会 中国四国支部例会 1995年7月 島根大学
- (4) 磯島、須山、尾崎 日本物理学会 秋の分科会 1995年9月 大阪府立大学
- (5) 須山、磯島、尾崎 日本物理学会 秋の分科会 1995年9月 大阪府立大学
- (6) J. Ozaki and S. Kurosaki Progress of Theoretical Physics V.95 519-529(1996)

分 ED7 施
実 100.993
許 100,000

## 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、池尾英司、澤井卓也、吉成修司（大阪府大総科）

### 1. 目的

我々は分子シミュレーションのための信頼性の高い分子間ポテンシャル関数の研究を行ってきた。本年度は、*ab initio*ペア近似法を開発した。本方法は*ab initio* MO法の枠組み内でペア近似を行うことにより、分子集合系や大きな分子の計算を満足できる精度で高速に計算しようとするものである。計算時間は、経験的関数を用いるのに比べると膨大になるかも知れないが、*ab initio* MO計算そのものに比べると大幅に短縮できる。また、ポテンシャルを完全な量子論で計算できること、任意性のあるパラメータを一切用いる必要がないこと、などの特徴がある。以下、方法について簡単に述べる。

### 2. *ab initio*ペア近似法

N分子系の中の一分子および二分子（分子ペア）のハミルトニアンとしてそれぞれ $H_I$ と $H_{IJ}$ を次のように定義する。

$$H_I = H_I^0 + \sum_{J \neq I} \left\{ \int d\mathbf{r}' \rho_J(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| - \sum_{s \in J} Z_s / |\mathbf{r} - \mathbf{r}_s| \right\}$$

$$H_{IJ} = H_{IJ}^0 + \sum_{K \neq I, J} \left\{ \int d\mathbf{r}' \rho_K(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| - \sum_{s \in K} Z_s / |\mathbf{r} - \mathbf{r}_s| \right\}$$

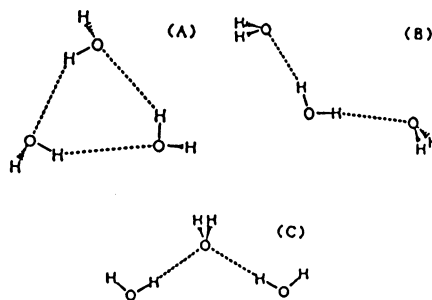
ここで、 $H^0$ は孤立状態の分子または分子ペアのハミルトニアンである。従って、これらN分子中の一分子と二分子のハミルトニアンは、まわりのN-1またはN-2分子からの静電ポテンシャルを含んでいる。これらのハミルトニアンを用いて得られる一分子および二分子の全エネルギーをそれぞれ $E_I$ および $E_{IJ}$ とすると、N分子の全エネルギーEはこれらから近似的に次のように計算できる。

$$E = \sum_{I > J} E_{IJ} - (N-2) \sum_I E_I$$

これをペア近似と呼ぶが、単純なペア近似とはことなり、本方法は分子間の多体ポテンシャルの内、分極相互作用の多体効果を考慮したモデルになっている。本方法を水の分子クラスターの構造計算に適用した結果、多体ポテンシャルの60~90%をカバーしており、十分満足できる近似であることが確かめられた。（表）

表 水三量体の3体ポテンシャル。単位はkcal/mol。括弧内は 3-21G 基底による ab initio MO 計算の結果。

構造	$V_{123}$	$\Delta V_{123}$
(A)	-35.15 (-36.44)	-5.21 (-6.49)
(B)	-19.81 (-19.46)	+0.72 (+1.07)
(C)	-16.22 (-15.78)	+1.15 (+1.59)



水三量体の3つの構造

### 3. 今後の展望

Ab initioペア近似法は、量子的ポテンシャルであり、多体ポテンシャルをかなりの程度含んでいること、任意性のあるパラメータを一切含まないことなどから、計算時間が実用的範囲に収まる場合は非常に有用であると考えられる。通常の ab initio MO 計算に比べて計算時間を大幅に短縮できる、理論的には、3-21G 基底で水100分子の系が約1万倍高速化される見込みである。さらに、ペアごとに独立に計算すればよいので、並列処理計算機を利用することにより容易に高速化できる。

また、本方法を分子をフラグメントに分割してフラグメント間相互作用に対して適用することにより、大きな分子の計算に用いることができるため、分子内と分子間ポテンシャルを同列に扱える方法にもなり得る。実際、炭化水素分子、アルコール分子やアミノ酸分子をフラグメントに分割して本近似法で構造計算を行ったところ、ab initio 計算の結果と非常に近い結果が得られることをすでに確認している。

現在この方法の実用のためのプログラムを開発中であるが、本方法の適用対象としては、①分子性結晶のパッキング構造、②液体、溶液の構造と物性、③溶液反応、④遷移金属錯体やその他の大きな分子、⑤ペプチドなど生体関連巨大分子、などが考えられる。

### 4. 発表・出版論文

池尾、澤井、北浦、分子構造総合討論会、95年10月 仙台  
 衣川、北浦、*Mol. Simulation*, **16**, 275(1996)  
 六車、古賀、北浦、諸熊、*J. Chem. Phys.*, **103**, 9274(1995)  
 山本、園部、松原、佐藤、岡本、北浦、*Angew. Chem.*, 印刷中

分 ED8 施  
 実 41,868  
 許 40,000

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）、稲吉輝彦（名大人間情報）

### 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族遷移金属メタロセンカチオン錯体触媒によるオレフィン重合のモデル素反応過程における種々のオレフィン挿入の比較、2) アルキルおよびアリルSm錯体とホルムアルデヒドの反応について行った。

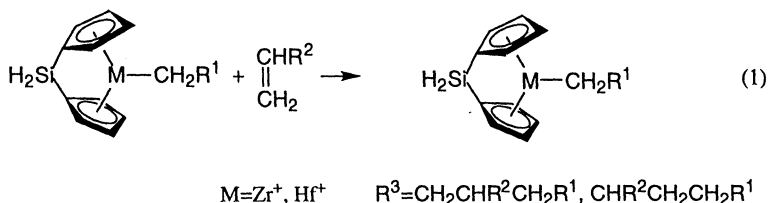
### 2. 研究方法・計算方法

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) メタロセン錯体によるオレフィン重合素反応

我々は、これまで、4族のd遷移金属（Ti, Zr, Hf）錯体触媒を用いたオレフィン重合の素反応過程のモデル反応としてエチレンの金属-メチル結合への挿入反応を取り上げ、その反応機構を調べるとともに、プロピレン挿入での立体、領域選択性の発現機構を分子力学計算を用いて明らかにしてきた。また、ランタニドのサマリウム錯体によるオレフィン重合素反応過程についても検討した。本年度は、この触媒反応過程の理解を深めるために、M-Me結合へのエチレン、プロピレン、スチレンの挿入反応、および、重合の第2段階のモデルとしてM-Pr結合へのエチレン、プロピレン挿入を検討した（式1）。反応の律速段階がどこにあるかは計算方法によって異論があるが、この問題に答えを出すためには2番目の挿入反応の理論計算を行うことは必須である。これまで、構造に対する電子相関の効果は大きくなく、HF法による構造最適化とMP3、MP4SDQ計算によって、QCIレベルの反応のエネルギーに近いものを得ることができていることがわかっている。



オレフィン錯体からの挿入反応では、置換基の位置によって、スキーム1に示す二つの挿入モードが可能である。そこで対応するオレフィン錯体と遷移状態の構造を決定し、領域選択性も調べた。M=Zr+の結果を表1に示す。プロピレン(R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>)挿入では、primary insertionの方が活性化エネルギーが低い。この要因はすでに、Cl<sub>2</sub>TiCH<sub>3</sub>+

の反応で調べ、電子的にも立体的にもsecondary insertionが有利であることがわかっているが、この結果は以前のMM計算の妥当性を示すものでもある。プロピレン挿入は、エチレン挿入よりも活性化エネルギーが大きい。これは、エチレンとプロピレンの共重合が起きにくく、エチレンが選択的に重合するという実験結果と一致する。プロピレンのメチル基は電子供与を強め、オレフィン配位を強くするが、特に第二段階の挿入ではこれが活性化障壁を高くする。

アルキル錯体 $H_2SiCp_2M^+-CH_2R^1$ への2番目のオレフィンが配位はdown-hillであり、活性化エネルギーを必要としない。一方、挿入反応の活性化エネルギーは、7 kcal/mol以上ある( $R^1=C_2H_5$ )。これは、第1段階の挿入反応と定性的に同じであり、律速段階がオレフィンの挿入であることを示し、オレフィン挿入がdown-hillである最近のDFTの計算とは全く異なる。

Scheme 1

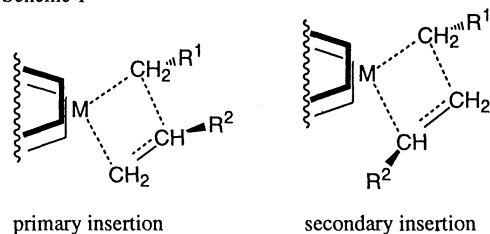


表1. 反応1の反応物からの相対エネルギー(kcal/mol)<sup>a)</sup>

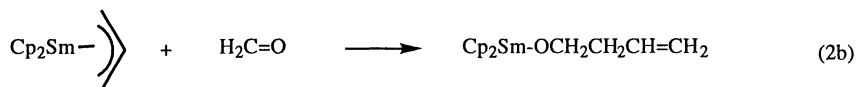
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	olefin complex	TS	γ-agostic propyl complex	ΔE <sup>‡</sup>
H	H	-29.4	-19.5		9.9
H	CH <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	-30.6	-17.5	-33.2	13.1
H	CH <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	-30.1	-12.8	-29.6	17.3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-19.0	-12.5	-28.9	6.5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	-22.2	-13.9	-29.7	8.3

a) Calculated at MP3 level at the RHF optimized structures.

b) Primary insertion. c) Secondary insertion.

## 2) メチルおよびアリルSm錯体とホルムアルデヒドの反応

アルキルランタナイド錯体によるケトンの還元は重要なランタナイド化学の素反応である。また、アリル錯体の反応は合成化学的に有用な反応である。モデル反応2aと2bは、それぞれホルムアルデヒドのSm-メチル結合、Sm-アリル結合への挿入である。



計算は昨年度に準じた方法で行った。すなわち、Dolgらによって開発された、5sp<sub>6</sub>6sp軌道と電子をあらわに計算にとりこみ、4f軌道までを置き換えてしまうECPを用いた。RHF法で構造最適化を行うと共に、反応2aについてはMP2法でも構造最適化を行った。

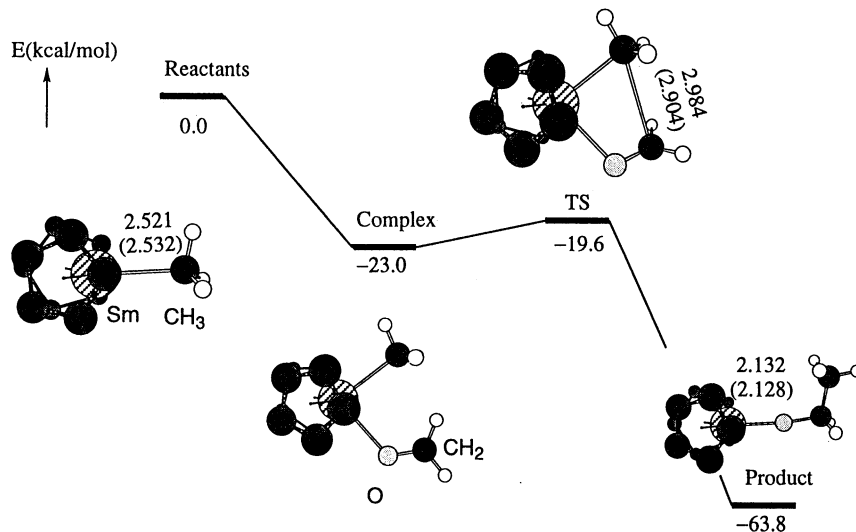


図1 反応2aのMP2レベルで求めた最適化構造 (Å) とポテンシャルエネルギープロフィール。かっこ内はHFレベルの構造。

図1に反応2aの反応物、ホルムアルデヒド錯体中間体、遷移状態 (TS)、生成物の構造とMP2レベルでの反応のポテンシャルエネルギープロフィールを示す。まず、23.0 kcal/molの結合エネルギーを持つアルデヒド錯体中間体が存在する。この中間体では酸素の非共有電子対がSmに配位している。反応物のSmは+2.12の大きな正電荷を持っているため、配位したホルムアルデヒドはさらに分極し、ホルムアルデヒド炭素上の正電荷は+0.60から+0.79にまで増える。Smの小さな電気陰性度のために、メチル基は-0.75の負電荷を持っており、ホルムアルデヒド炭素への求核付加に有利な電荷分布をしている。生成物のエトキシ錯体の構造を見てみると、Sm-O結合はSm-C結合とくらべて0.4 Åも短い。また、この反応は63.8 kcal/molという大きな発熱性を持つ。これらは、よく知られたランタナイドと酸素の親和性の結果と考えられる。電子状態を解析すると、Sm-O結合はほぼ完全なイオン結合であり、これがつよいSm-O結合をもたらしている。この大きな発熱性と、求核付加に好都合な電荷の分布とから、3.4 kcal/molの低い活性化エネルギーで反応が進む。大きな発熱性のために、遷移状態の構造は、反応物のホルムアルデヒド錯体に近い。新たにできるCCの距離 (2.90-2.98 Å) は非常に長く、H<sub>2</sub>COフラグメントのC=O結合も伸びていないが、H<sub>2</sub>COはCO結合まわりに回転し、π軌道が結合交替に参加しやすい、挿入反応に都合のよい構造をとっている。

反応2bの最適化構造とポテンシャルエネルギープロフィールを図2に示す。アリル錯体では、π配位およびσ配位した二つのアリル配位子の構造が考えられる。しかし、このアリル錯体のσ型構造は、Sm-C-C-Cの二面角を180度に固定することによってのみ得られる仮想的な構造で、π配位構造より28 kcal/mol不安定である。πアリル錯体のアリル配位子は、Smからの電子の供与によって-0.67の負電荷を持つが、アリルのπ分子軌道から予期されるとおり、この負電荷は二つの末端炭素に分散している。

この反応の遷移状態では、二つの構造の可能性がある。図2に示すような4員環遷移状態(TS1)と6員環遷移状態(TS2)とである。TS1は反応1のメチル基にビニル基が置換したとも考えることができる。実際、計算によってこの2つの遷移状態の構造が存在することが示された。どちらの遷移状態でもアリル配位子の二つのCC結合の距離は等しくなく、σアリル性の寄与がみられるが、TS1では、アリル配位子のCC結合距離の違いは0.04 Åしかなく、πアリルの性格を強く残している。一方、TS2では距離の違いは0.13 Åと大きく、このTS2のアリル配位子は大きなσアリル性を持っていることを示している。

二つの遷移状態のうち、π型に近いアリル配位子を持つTS1の方が9.3 kcal/mol安定であり、TS1を通る反応経路



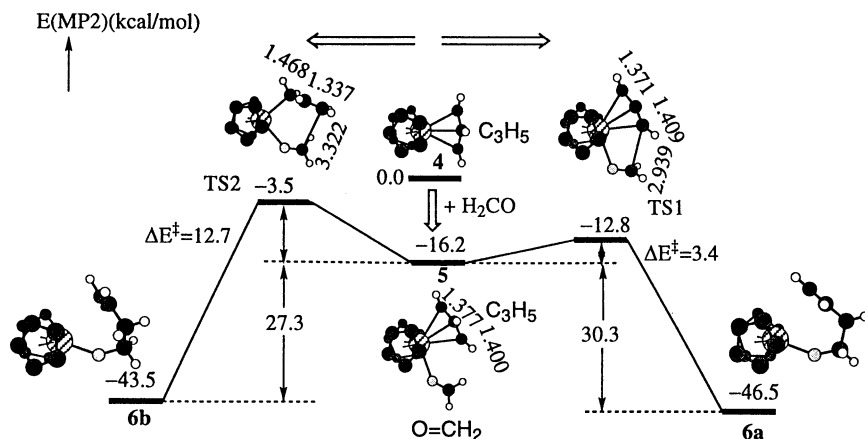


図2 反応2bの反応物(4)、中間体(5)、遷移状態(TS)、生成物(6)のRHF最適化構造(Å)とMP2ポテンシャルエネルギープロフィール

の方が有利である。このエネルギー差は、 $\pi$ アリル錯体と“ $\sigma$ アリル錯体”のエネルギー差ほどではないが、アリル配位子のSmへの配位の違いによるものと考えられる。実験的には、フェニルのようなかさ高い置換基がC<sup>3</sup>に位置する生成物が得られている。理論計算で得られたように、電子の効果だけからではTS1を通る反応経路の方が有利であるが、アリルにかさ高い置換基が存在する場合には明らかにTS1の方がこみあっており、遷移状態はTS2、もしくは、置換基のかさ高さに応じてTS1とTS2の中間の構造をとると予想される。

#### 4. 発表・出版実績または予定

古賀、希土類討論会、東京、95年5月

原田、古賀、分子構造総合討論会、仙台、95年9月

松原、Maseras、古賀、諸熊、分子構造総合討論会、仙台、95年9月

松原、Maseras、Sieber、古賀、諸熊、有機金属化学討論会、東広島、95年10月

松川、三上、原田、古賀、有機金属化学討論会、東広島、95年10月

古賀、1995 International Congress of Pacific Basis Societies, 95年12月 Honolulu

古賀、211th ACS National Meeting, 96年3月 New Orleans

吉田、古賀、諸熊 *Organometallics* **1995**, *14*, 746.

古賀、吉田、諸熊 in *40 Years Ziegler Catalysts*; Fink, G. et al. Eds.; Springer-Verlag; Heidelberg, **1995**, pp.275.

森、中村、中村、古賀、諸熊、*J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5055.

六車、古賀、北浦、諸熊、*J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 9274.

Musaev、松原、Mebel、古賀、諸熊、*Pure&Appl. Chem.*, **1995**, *67*, 257.

松原、Maseras、古賀、諸熊、*J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2573.

吉田、古賀、諸熊 *Organometallics* in **1996**, *15*, 766.

松原、古賀、Ding、Musaev、諸熊 *J. Am. Chem. Soc.* 投稿中

纈纈、二宮、鈴木、古賀 *Inorg. Chem.* 投稿中

若槻、古賀、Werner、諸熊、*J. Am. Chem. Soc.* 投稿中

分 ED9 施

察 16,140  
計 20,000

## 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】ベンゼン-塩素錯体の構造に関する理論研究

《序》 ベンゼン-ハロゲン錯体はR. S. Mullikenが電荷移動理論を提出する際の基礎となった化学種であり、電子スペクトルや赤外吸収スペクトルに関して多くの実験研究がなされ、それに対する理論的解釈の報告も多い。特に構造に関してはR. S. Mullikenが1950年にrestingモデルを提案、しかし1955年にCollinとD'Orの赤外吸収の研究からこのモデルでは対称性に問題があることが指摘された。1959年にはHasselとStrømmeによりベンゼン-塩素錯体の結晶構造解析が行なわれ、塩素分子がベンゼン平面の中心に垂直に位置することがわかった。そこでベンゼン-ヨウ素錯体も塩素錯体と同様の構造を持つと考えられているが、現在に至ってもまだベンゼン-ヨウ素錯体の構造解析は成功していない。またベンゼン-塩素錯体については結晶中での状態は明らかにされたものの、気相中での安定構造は未だに知られていない。1980年KochanskiとPrissetteはab initio計算で、ベンゼン-塩素およびベンゼン-ヨウ素錯体の安定構造を求めた。この研究によれば、ベンゼン-塩素錯体では塩素分子がC-C結合に垂直に位置する場合（On Bond）が最も安定となった。ベンゼン-ヨウ素錯体ではベンゼン環の中央に垂直にヨウ素分子が位置する場合（On Center）が最も安定となる。この計算はSCFレベルで、しかも構造最適化は行なっていない。そこで今回は、MP2レベルでベンゼン-塩素錯体の構造を最適化し、Kochanskiらの結果と比較し、さらに基底状態を記述するための方法、基底関数の選び方を検討、電荷移動錯体の電子状態を研究するための基礎とするために計算を行なった。

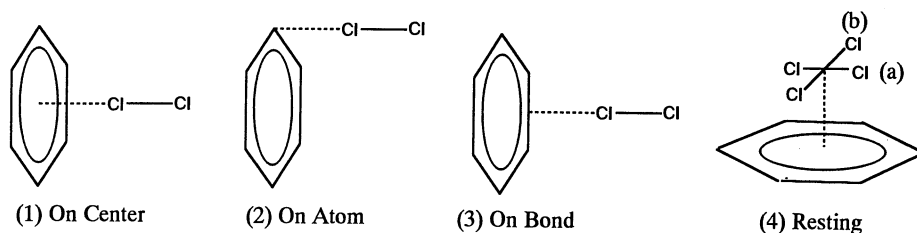


図1. Benzene-Cl<sub>2</sub> 錯体の可能な構造

《方法》 ベンゼン-塩素錯体のモデルとして以下の4種類を考えた。(1) On Center (C<sub>6v</sub>)、(2) On Atom (C<sub>s</sub>)、(3) On Bond (C<sub>s</sub>)そして(4) Resting (a), (b)である(図1)。はじめにRestricted Hartree-Fock (RHF) 法で、基底関数にSTO-3Gを用いて構造を最適化した。この段階で、(4)のRestingモデルは(a)、(b)ともにミニマムを持たず、ベンゼン環に横臥した塩素分子は起き上がる方向に動くことがわかった。また、(1)のOn Centerタイプは振動解析の結果(E mode;  $-4.78i \text{ cm}^{-1}$ )からミニマムではないことがわかった。(2)と(3)はそれぞれ、振動解析の結果、ごく小さな虚の振動数(On Atom;  $3.51i \text{ cm}^{-1}$ , On Bond;  $3.95i \text{ cm}^{-1}$ )が見つかった。そこで、3種類とも対称性の制限を無くして、さらに

構造最適化を進めたところ、On Atom タイプとOn Bondタイプの構造にミニマムが認められた。そこで(2)、(3)について、さらに精度を上げて電子相関を考慮した2次のMøller-Plesset摂動(MP2)法で、基底関数にMP2/DZP+(+はdiffuse sp関数)を選んで構造最適化を進めた。またミニマムは持たないが結晶構造と比較する目的で(1)のOn Centerタイプについても同様のレベルで構造を最適化した。なお計算は、分子科学研究所のSP2およびHSPを用い、GAUSSIAN 94 プログラムパッケージで行なった。

《結果及び考察》 錯体形成による安定化エネルギーHF/STO-3Gレベルでは3種類で差は全くなかったが、MP2/DZP+レベルではOn Centerが-18.6 kJ/mol、On Atomが-20.2 kJ/mol、On Bondが-20.0 kJ/molであり、わずかにOn Atomタイプが安定となった。On AtomタイプとOn Bondタイプの最適化構造を図2に示す。On Atomタイプにおける最近接の分子間距離は3.003 Åである。これは結晶中でのOn Centerタイプでのベンゼンと塩素の距離、3.28 Åよりも短い。また塩素の位置は、ベンゼンの炭素原子の真上ではなく、わずかにリングの中に入っている。塩素分子におけるCl-Cl距離は2.040 Åで、中性の塩素分子の計算値、2.031 Åよりもわずかに長い。ベンゼン環の錯体形成による歪みはほとんどなく、C-C距離は、中性のベンゼンが1.405 Åであるのに対し、錯体では1.405から1.407 Å、角度の歪みも最大0.06 deg.である。次にOn Bondタイプであるが、塩素分子はC-C結合の上3.019 Åのところであり、最近接のC-C距離は3.100 Åである。塩素分子のCl-Cl距離は、On Atomタイプと同じ2.040 Åである。また、錯体形成によるベンゼン環の歪みもOn Atomタイプと同様、ほとんどない。On Atomタイプ、On Bondタイプともに、対称性はCsで固定してある。なおMP2/DZP+レベルでの振動解析は計算時間の割り当て制限からできなかった。ベンゼン-塩素錯体のKochanskiらの計算ではOn Bondタイプが最も安定となっているが、以上のようにOn AtomタイプとOn Bondタイプはほとんどエネルギー差がなく、Kochanskiらは構造最適化していないことも考えると、今回の結果の方が妥当であると考えられる。なおOn Centerの結果は紙面の都合上、割愛した。

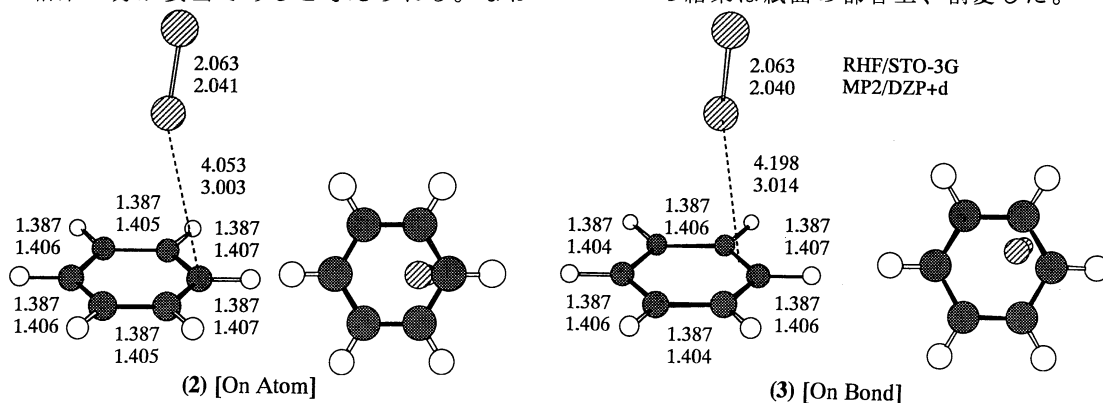


図2 Benzene-Cl<sub>2</sub>錯体の最適構造

この他に【2】HC<sub>n</sub>S(n=1-4)の構造と電子状態に関する理論研究と【3】C<sub>n</sub>S<sup>+</sup>及びHC<sub>n</sub>S<sup>+</sup>(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・出版実績等】

松澤、岩田 1995分子構造総合討論会、95年 9月 仙台

松澤、長村 Bull. Chem. Soc. Jpn. 投稿予定

松澤、紙本、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 EE7 施  
 実 205,888  
 許 320,000

# A Theoretical Study of Chemical Reactions in Liquids

○大峰巖、斉藤真司、松本正和、伊藤正勝\*、道賀康祐、山下利生（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) 水分子クラスターへのプロトン付着のダイナミクスの解析、
- 2) 水の高次非線形ラマン分光とダイナミクスの解析
- 3) 光異性化のポテンシャルエネルギー面、
- 4) 水の水素結合網の幾何学と動力学とそのビジュアル化。

## 水分子クラスターへのプロトン付着のダイナミクスの解析（小林、岩橋、斎藤）

水のクラスターへのプロトン付着のダイナミクスの分子動力学計算を行い、プロトン移動の機構とそれに伴うエネルギー緩和過程のダイナミクスを明らかにした。特に、速いプロトン移動の機構とその後のゆっくりした、いわゆるプロトン移動のダイナミクスに及ぼす、まわりの水の揺らぎの影響を調べた。

Stillinger-DavidによるPolarization Modelによるポテンシャルエネルギー関数をMDに用いられるように改良し、MD計算を実行した。其の結果、1.非常に早いプロトンの水和が起きること（図1-1）、2.多くの水分子の蒸発が非平衡的に起き、とくに蒸発水分子の並進に大きなエネルギーが集中すること（図1-2）、3.水和の早い段階では非常に早いプロトン移動が存在すること（図1-3）、4.プロトン移動にはまわりの水の揺らぎに伴う水分子（プロトンが移動する水分子）の水素結合の配位数が揺らぎが大きな要素となる事、などを見つけた。

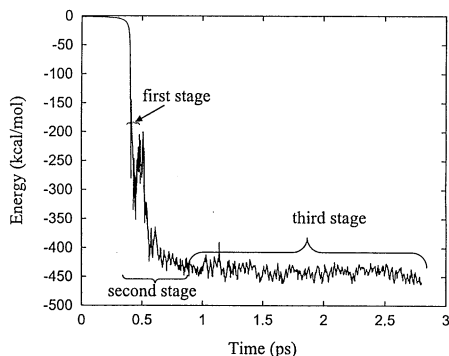


図1-1

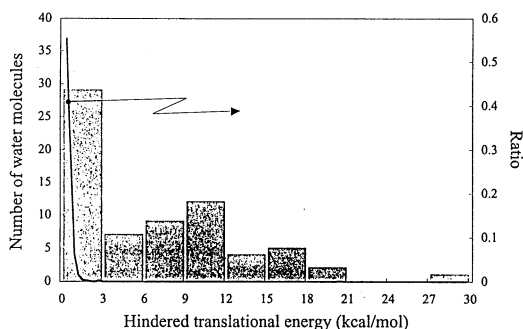


図1-2

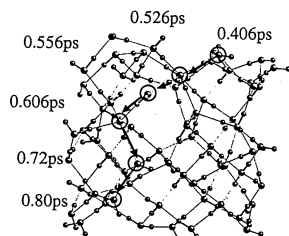


図1-3

### 水の高次非線形ラマン分光とダイナミクスの解析 (斎藤)

液体の分子間運動の緩和過程を知ることは、溶液中化学反応を理解するうえで不可欠である。近年の超高速分光法の発展により、液体のダイナミクスを直接時間領域でサブピコ秒の時間分解能で解析できるようになった。特に、femto second optical Kerr effect (OKE)やimpulsive stimulated Raman scattering (ISS)より液体の低振動数の分子間振動の緩和を解析することができる。これらの非共鳴分光法では、瞬間(δ関数的)な電場との3次の相互作用により誘起される分極の変化を測定しており、古典近似の範囲で $R(t) = -(1/kT) d\langle \Pi(t)\Pi(0) \rangle / dt$ の応答関数により表される。ここで、 $\Pi(t)$ は時刻の全分極率である。室温の水の分子動力学法を用いて得られた軌跡から求めた応答関数を図2-1に示す。この図から、16、70、176 fsにピークが見られる。最近の実験においても同様に3個のピークが観測されている。これらのピークの起源を明らかにするために全分極率を並進、回転運動に分離した(図2-2)。瞬間的な電場振動により、回転運動は過減衰を示す並進運動に比べ非常に早く誘起され減衰振動をしており、約16 fsに見られる応答は主に分子間平衡振動に由来していることが分かる。また、約40 fsから約55 fsでは、並進、回転運動ともにシグナルが弱くなり全応答に窪みが生じ、強度的には並進運動が優勢ではあるが、回転運動の応答が増すために70 fs付近に第2ピークが見られる。一方、176 fs付近に見られる第3ピークは並進運動の位相と一致している。田中と大峰は、液体、特に水の運動がある局所構造から別の局所構造への遷移として捉えられることを明らかにした。この見地にては、OKEやISSのに現われるダイナミクスはコヒーレントに励起された分子間振動のdephasingおよび構造遷移と考えられる。実際に、回転運動は減衰振動と過減衰、並進運動は分布を持った減衰振動( $\exp(-t/\tau) \exp(-\Delta^2 t^2/2) \sin(\omega t)$ )と過減衰の重ね合わせで近似できる。ここで、 $\tau$ はコヒーレンスを乱す(均一)dephasing rate、 $\omega$ は平均振動数、 $\Delta^2$ は構造により振動数が分布している不均一広がりを表している。並進、回転運動が以上の関数形で書けることは、分子間回転運動は構造変化(熱浴との結合)に比べ速く、速い変調(均一)極限に近いが、並進運動の記述においては $\exp(-\Delta^2 t^2/2)$ が不可欠であることから、遅い変調(不均一)極限に近く、コヒーレンスの減衰は不均一性によるdephasingに比べ遅いことが分かる。また、各変数の温度依存性を調べると、温度が上がると $\tau$ 、 $\omega$ 、 $\Delta^2$ はいずれも減少している。温度上昇に伴う $\omega$ の減少は、水の中の水素結合が部分的に切断および弱くなることにより理解でき、各温度での状態分布の変化と符合している。更に、温度が上昇し $\tau$ と $\Delta$ が減少しており、運動による尖鋭化が見られる。

以上では、液体の均一、不均一性について温度変化や同位体のダイナミクスを解析することにより調べたが、より高次の非線形分光を用いて明らかにすることができる。例えば、5次のラマン分光は3時刻の時間相関関数であるばかりでなく、3次の分光には見られない系が初期状態からどのように不安定化したかという項があり、系の安定性行列を用いて求められる。この項により詳細なダイナミクスの解析が可能となる。長距離相互作用を有する系の安定性行列を評価するために、エワルド和を用いた系のヘシアン行列の表式を新たに求め、高速で計算するプログラムを作成した。また、安定性行列を対角化することにより、時間的に局所的リャプノフ指数が求められる。水とアルゴン系について時間的局所的リャプノフ指数を軌跡に沿って求めたところ、アルゴン系に比べ安定軌道が不安定化する様相が異なっていることが分かった。高次の非線形分光は、安定性行列を通して系の詳細なダイナミクスを反映しており、均一、不均一性の分離だけでなく、水の特徴的なダイナミクス(間欠的大振幅運動、幅広い時間スケール)を抽出できると思われる。このような考えに基づいて、現在、5次のラマン分光の解析を進めている。

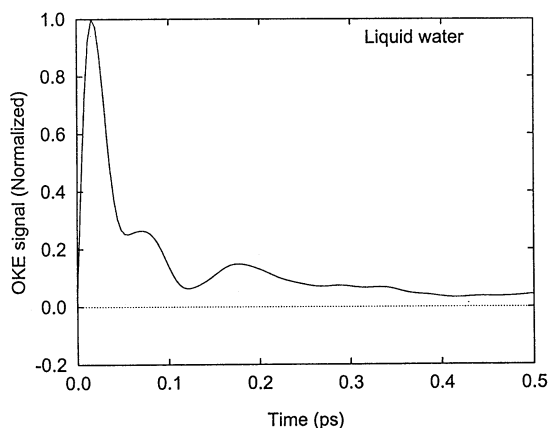


図2-1

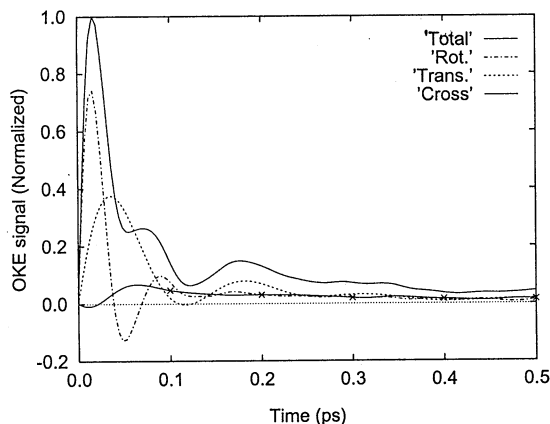


図2-2

### ポリエン光異性化に伴う状態遷移とエネルギー緩和 (伊藤)

これまでの高時間分解能の実験結果と理論計算によるポテンシャル面の情報から、光学的に許容の1Bu状態に励起されたポリエン分子は、すみやかな内部転換によりフェムト秒の時間スケールで2Ag状態に遷移し、比較的寿命の長い2Ag状態で異性化が進行して基底状態への非断熱遷移に至ると考えられている。ただ、この異性化経路は様々な経路が提案されており、実際の過程はすべてのCC結合の捻れと伸縮のカップリングが関与しているという以上には明らかではなく、2Ag状態からの緩和プロセスの第一原理分子動力学シミュレーションはこれまでのところ行なわれていない。実際の不可逆な状態間遷移とエネルギー緩和のダイナミクスを再現するには、すべてのCC結合の捻れ・伸縮に伴う電子状態変化を記述し、溶液中のポリエンの分子内自由度すべてを考慮する必要がある。これまでの代表的モデルでは、電子状態変化とダイナミクスを切り離して考慮するか、ポリエンの分子内自由度の一部分のみを取り扱ってきたので、すべてのCC結合の伸縮・捻れが絡み合う状態間遷移を十分には捉えていない。ab-initio計算による第一原理分子動力学は理想的であるが、実際に行なうのは現時点ではきわめて困難である。特に、2Ag状態の記述には多数の電子配置が不可欠であり、ポテンシャル面の定性的な起伏を再現可能な精度の非経験的計算でさえ、ステップ毎の計算時間がかかりすぎる。本研究では、微視的レベルでの化学結合をモデル化することで、CASSCF/DZ+d計算での2Ag、基底状態のエネルギーと同等の精度を持つモデルハミルトニアンを構築し、これを用いた第一原理分子動力学を行なう現実的な緩和とダイナミクスの解析を可能にした。モデルハミルトニアンは、sigma結合部分とpi電子部分に分け、それぞれのパラメーターを2段階で決定した。まず、これまで行なったC4H6、C6H8、C8H10の電子状態計算(CASSCF/DZ, CASSCF/DZ+d, 一部はMRSDCI)で、すべてのCC結合の捻れに依存する1Ag、2Ag状態のポテンシャルエネルギー超曲面の様々な断面を調べ上げ、状態間の交差・エネルギー差の変化といった大域的な形状を再現できるモデルハミルトニアンのpi電子部分を考案した。これらのモデルのなかで、最もポテンシャル面の起伏の形状を再現しているものを選び、ブタジエンのすべてのCC結合の捻れ・伸縮に対する励起エネルギー変化を885点のCASSCF/DZ+d計算に最小自乗フィットすることで、パラメーターを決定した。次に、sigma結合部分は結合長については調和振動子、結合角・二面角についてはフーリエ級数として、1100点のCASSCF/DZ+d計算で得られた2Ag、基底状態の平均エネルギーにフィットしてパラメーターを決めた。こうして得られたモデルハミルトニアンは2Ag状態での異性化で重要と思われる、ブタジエンの6つの異性体(平面構造、1つのCC結合が捻れたもの、同時に2つ以上が捻れたもの)を結ぶ経路においてCASSCF計算と最大~0.01hartreeのずれを示すのみで、ダイナミクスの定性的な解析をするのに十分な精度が得られた。(Fig.3-1) 今後、分子動力学シミュレーションを状態間遷移を扱えるように拡張し、ブタジエン(Fig3-2)・ヘキサトリエンの溶液中での電子状態遷移とポリエンの分子内自由度を介しての溶媒への励起エネルギー緩和とダイナミクスの解析を進めていく。

Fig. 3-1 Potential Energy Curves along the Isomerization Path to the Triple twisted conformation

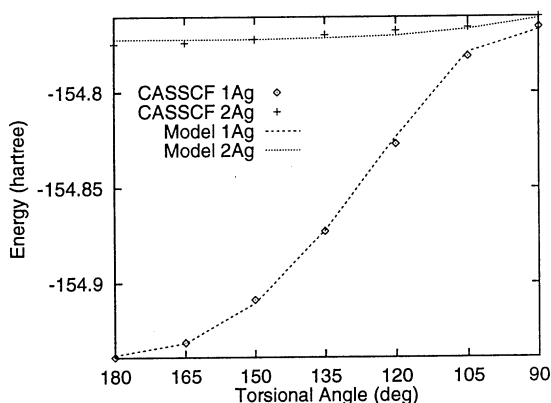


図 3-1

Fig. 3-2 The snapshot in the molecular dynamics simulation of C4H6

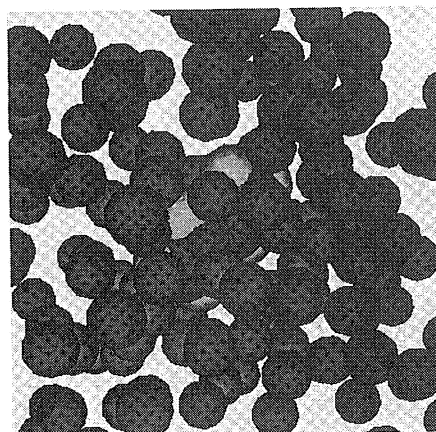


図 3-2

田中は過冷却下で、液体の水が別の無秩序相に相転移する可能性を示唆した。このような転移は水に特有であると考えられる。また、筆者らは、1分子あたりの結合本数が強く制限されている、水のようなネットワーク相互作用系では、必然的に隣接する結合が相関して、集団的結合組み替えが起きることを示した。これらの水の静的、動的特殊性の根源を知るためには、水類似のネットワーク相互作用系の相図およびネットワークダイナミクスを徹底的に調べ、分子レベルでの性質と、集団的な性質を関係づける必要がある。マルチカノニカルモンテカルロ(MCMC)法は、広いエネルギー領域での分配関数を直接数えあげることができる非常に強力な計算機実験技法である。このMCMC法を用いて、まず水の相図を概観することを試みた。マルチカノニカル重み関数の推定には独自に手法を用い、300Kでのカノニカル分布からはじめて、低エネルギー領域までの比状態数を数えた。 $\rho=1.0\text{g/cm}^3$ の定積条件下では、非常に低エネルギーな領域で、2次相転移様の状態数分布の屈曲が見られるが、今のところ計算実行時間が不十分なため、この変化が田中の指摘しているWater II相への転移かどうかは不明であり、さらに長時間の計算と、慎重な解析を要する。

分子動力学計算は、計算機の能力の向上にともなってその適用できる範囲は広がり、微視的な分子運動を解析する手段として、現在では非常に広範囲な対象に 응용されている。しかし、電子状態計算において、ほとんどの計算がパッケージプログラムに依存している状況と比較すると、分子動力学の汎用パッケージプログラムはまだそれほど普及していない。これは、電子状態が第一原理的に決定できるのに比べると、分子動力学計算では相互作用を決めるのに様々な近似の導入が避けられないためである。パッケージにあらかじめ様々な関数や手続きをもちこむことによって、ユーザのニーズをカバーすることは可能だが、旧来のプログラミング言語で記述している限り、電子状態計算パッケージ同様、

コードの再利用性は低く、算程を拡張したり、他のプログラムの部品として再利用することは困難である。このような問題はオブジェクト指向言語を用いることによってかなり回避することができる。しかし一方で、オブジェクト指向プログラミングによる算譜の部品化は、ベクトル化率という面からみると効率の低下をもたらす。また、現在普及している商用C++処理系は、実際にはC言語へのプリコンパイラの場合が多く、実行速度に難がある。幸い、分子動力学計算の場合には、CPU時間の大半は算譜の一部(主に力の計算)についやされるので、その部分を細分化しなければ、全体の処理速度が低下する心配はいらない。我々は、C++によって分子動力学法算譜を新規に開発し、水216分子の液体状態の計算機実験を行い、g++(GNU C++コンパイラ)を用いて旧来のFortranによる分子動力学算譜との速度比較を行った。その結果、ワークステーション上では、(様々なオーバヘッドがさげられないにもかかわらず)Fortranによるものに比べて2割前後高速な算譜を作ることができた。このパッケージは、CHARMmなどのパッケージに比べると、一般的な多体相互作用にも対応できること、継承(Inheritance)によって容易に拡張できるといった点で、より広いニーズに応えることができる。さらに、クラスタなどの分子数の少ない系でも、非常に効率よくベクトル化でき、バルクの場合と同様の速度で実行できる。

#### 出版,発表

Proton Transfer in Liquid Water II; A Semiempirical Method Describing the Potential Energy Surface  
Molecular Simulation 16, 321-344 (1996)  
T. Komatuzaki and I. Ohmine

A New Approach to The Dynamics of Hydrogen Bond Network in Liquid Water  
J. Chem. Phys. 104, 2705-2712 (1996)  
M. Matsumoto and I. Ohmine

Dynamics of Proton Attachment to Water Cluster; Proton Transfer, Evaporation and Relaxation  
J. Chem. Phys. (in press)  
Chigusa Kobayashi, Kensuke Iwahashi, Shinji Saito and Iwao Ohmine

分子構造討論会他

分	EE8	施
実	36,572	
計	40,000	

## 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、岡田 晋（東工大理）

### 1. 研究目的・内容

炭素原子のみからなる籠状クラスターであるフラーレン系の研究は、 $C_{90}$ 以上までもの大きなサイズのフラーレンの生成・単離や、金属内包フラーレンの合成確認など、引き続き大きな進展を見せている。さらに、1次元・2次元の各種ポリマー固体相の合成など、新たな研究の質的展開も見られる。ただ、「すす」中での $C_{60}$ の大量合成のメカニズムは、未だ謎のままである。さらに、単離がなされたフラーレン系は、幾何学的に可能な構造異性体のほんの一握りである。この単離における強い選択性の理由も未だ説明されていない。我々は、この選択性が $C_{60}$ を含むフラーレン生成メカニズムの解明のカギとなるものとして着目し、その起源の解明を目指している。

他方、フラーレン系のサイズ・構造のバリエーションの豊富さから、その新しい物質構成単位としての側面に着目し、研究を進めている。特に、 $C_{78}$ ポリマー系は、 $sp^2$ と $sp^3$ 炭素原子からなる複合系であり、 $sp^2$ 炭素固体であるグラファイト、固体 $C_{60}$ や $sp^3$ 炭素固体であるダイヤモンドともまったく異なる新物質と考えてよい。関連新物質設計を視野に置いてこの系の物理的・化学的性質の解明を目指す。

### 2. 研究方法・計算方法

まず、大きなフラーレンの単離における選択性の解明の基本データとして、数百種にものぼる、 $C_{100}$ 程度までのフラーレン構造異性体の幾何構造と電子構造を定める。それらに基づき、これまでに単離が報告されたフラーレン系と、未だ単離が報告されていないフラーレン系との差異を調べてた。本プロジェクトでは、一つ一つの系が大きき、さらに、膨大な数の異性体について構造と電子状態とを求めることが必要である。このことから、用いる手法は、まず、原子間の多体モデルポテンシャルによる構造最適化により幾何構造の決定し、次に、炭素の2s、2p原子軌道を扱うタイトバインディング法により電子状態を求める、という複手法である。

$C_{60}$ ポリマーの固体相では、2次元状にポリマー化した rhombohedral 相の電子構造とエネルギー論的安定性とを、密度汎関数法に基づく第一原理計算により求めた。

### 3. 研究成果

$C_{80}$ 程度までのサイズに対する研究において、以前、我々は、各フラーレン上に12ある5員環が、単離可能フラーレンでは、2量体化した6対として存在していることを発見している。本研究により、この5員環2量体化が、さらに大きなフラーレンでもほぼ普遍的に成立していることが期待される結果を得た。 $C_{80}$ 以上の大きなフラーレンでは、単離がなされても、実験的に構造が確定されていないものがほとんどである。ただ、その対称性は、1次元 $^{13}C$  NMRにより判明しつつあり、それが、我々の計算による分類と非常に良い一致を示している。

さらに、単離可能フラーレン異性体において、5員環以外の構造や電子状態に、かなり普遍性を持ついくつかの特徴も明らかになった。すなわち、5員環上の炭素原子（60個）を取り除いた後、6員環または奇数個の炭素原子鎖が残る異性体はほとんど単離されない。つまり、単離可能フラーレンは、6対の5員環2量体と偶数個の炭素原子鎖からなるものがほとんどである。また、電子構造的にも、単離可能フラーレンでは、低い方3つの空軌道が疑似縮重することも判明した。



これらの発見に基づき、単離可能フラレンの予測も行った。さらに、上記の構造上の特徴は、フラレン生成時に、我々が分類に用いた各構造単位の取捨選択が行われていることを示しており、生成メカニズムの解明につながる重要な成果である。

他方、2次元C<sub>60</sub>ポリマー相では、これまでになされた電子構造研究では取り入れられていなかった層間の相互作用がかなり強く、異方的ではあるが基本的に3次元性の半導体であることが判明した。これは、第一原理計算により初めて明らかにできた特徴である。現在、本成果に基づき、実験家に提案すべき新しい関連物質を探索・設計中である。

#### 4. 発表・出版

岡田、斎藤 第9回フラレン総合シンポジウム 1995年7月、横浜

岡田、斎藤 日本物理学会1995年秋の分科会 1995年9月、大阪府

斎藤、International Symposium on the Science and Technology of Atomically Engineered Materials (招待講演)、1995年11月、Richmond (USA)

斎藤、岡田、澤田、浜田、Fall Meeting of the Materials Research Society、1995年11月、Boston

斎藤、分子研課題研究研究会 1995年12月、岡崎

岡田、斎藤 第10回フラレン総合シンポジウム(特別講演) 1995年1月、金沢

岡田、斎藤、Chem. Phys. Lett. **247**, 69 (1995)

岡田、斎藤、Chem. Phys. Lett. **252**, 94 (1995)

斎藤、岡田、澤田、浜田、*Proc. International Symposium on the Science and Technology of Atomically Engineered Materials*, edited by P. Jena *et al.* (World Scientific, Singapore) (in press).

岡田、斎藤、澤田、浜田、J. Chem. Phys. (投稿中)

梅本、斎藤、J. Phys. Soc. Japan (投稿中)

分	EF4 施
実	17,701
許	40,000

$\pi$  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), 田村 亨 (東工大), 安藤彰宏 (東工大)

### 1. 研究目的・内容

本研究の目的は、 $\pi$  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。以下の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, 2, 5, 6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および94プログラムパッケージを主に用いた。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における閉環体、遷移状態、開環体の構造を、基底関数に6-31G\*を用い、HF, MP2, CASSCF, CCSD(T), B3LYPの各レベルで求めた。非線形光学効果の理論的研究では、ポリマーのモノマーから3量体のモデルについてHF/6-31G\*レベルで構造最適化および振動解析 (CPHF) によって2次の超分極率を求めた。有機フォトクロミック化合物に関する理論的研究では、半経験的手法であるAM1による計算を行い、プログラムは紫外可視吸収スペクトルを計算するためにtime-dependent Hartree-Fock (TDHF) 法をMOPACに新たに組み込んで用いた。

### 3. 研究成果

#### 3. 1. 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研究されていない。そこで我々は、シクロブテンの2つの炭素をケイ素で置き換えた1,2-ジシラシクロブト-3-エンの電子環状反応を選び研究を行ってきた。以前の我々の研究でジシラシクロブテンの開環体はHFレベルで3重項不安定性を示したことから、今回さらに様々なレベルの手法を用いた研究を行った。得られた相対エネルギー値を表1に示す。開環体はHF以外の手法では3重項不安定性を示さなかった。また、いずれの手法でもジシラシクロブテンは開環体よりも閉環体の方が41kcal/mol安定であることが明らかとなった。これは、シクロブテンでは開環体であるシスブタジエンの方が安定であることとは逆の結果である。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ことなどによるものと考えられる。また、開環反応 (conrotatory) の活性化エネルギーは44kcal/molであった。表から、CAS, CCSD(T)と密度汎関数法B3LYPの結果は比較的良い一致を示し、ケイ素化合物の研究への密度汎関数法の応用の可能性が示唆される。

表1. ジシラシクロブテンの電子環状反応 (kcal/mol)

species	HF <sup>a</sup>	MP2 <sup>a</sup>	MP3 <sup>a</sup>	CISD <sup>a</sup>	CAS	MP2(full)	CAS-PT2	B3LYP	CCSD(T)
closed	0	0	0	0	0	0	0	0	0
open (S)	55.4	43.1	45.4	44.8	41.6	42.9	46.5	41.4	41.4
open (T)	38.4	52.2	51.8	50.9	46.3	52.4	52.9	51.1	51.5
TS	60.5	45.7	48.2	48.1	44.0		49.8	44.0	

<sup>a</sup>At HF/6-31G\* optimized geometry

### 3. 2. 非線形光学効果の理論的研究.

最近, 高分子液晶として知られるpoly(hydroxybenzoic acid) (PHBA) に強い2次の非線形光学効果があることが実験により発見されている. そこで, PHBAのモデルとして, モノマー, 2量体, 3量体について安定なコンフォーメーションと2次の超分極率の計算をHF/6-31G\*レベルで行った. その結果, 安定なコンフォーメーションに2種類あり, 3量体の超分極率は強い2次の非線形光学効果を示すp-nitroanilineに匹敵することが明らかとなった. PHBAは非平面であり, 共役が伸びているとも考えにくいことから, 強い2次の非線形光学効果を示す原因を今後さらに明らかにしていく予定である.

### 3. 3. 有機フォトクロミック化合物に関する理論的研究.

紫外可視吸収スペクトルを計算するためにTDHF法をMOPACに新たに組み込んだ. 得られたプログラムの性能を調べるために, 既知有機フォトクロミック化合物を含む代表的色素を選び, AM1レベルで構造最適化とスペクトルの計算を行った. CNDO/SやINDO/Sに比べ, 得られた吸収最大波長 ( $\lambda_{\max}$ ) と振動子強度は, ともに実測値 ( $\lambda_{\max}$ と分子吸光係数) と良い相関を示した.

### 4. 発表・出版実績または予定

- 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  
 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  
 川内, 小見山, 御崎, 山邊 繊維学会1995年10月浜松  
 川内, 小見山, 立花, 山邊 Pacificchem '95 1995年12月Hawaii  
 牟田, 川内, 佐藤, 小見山, 大江, 森, 入江 繊維学会1996年6月東京発表予定  
 川内, 牟田, 佐藤, 小見山, 大江, 森, 入江 染色化学討論会1996年7月大阪発表予定  
 川内, 石川, 山邊 分子構造総合討論会1996年10月九州発表予定  
 川内, 山邊 J.Phys. Org. Chem. 投稿予定  
 川内, 立花, 山邊 Can. J. Chem. 投稿予定

分 EF8 施  
 実 115,962  
 許 114,800

二成分クラスターの幾何構造と電子状態

Geometrical and Electronic Structures of Binary Clusters

○茅 幸二, 中嶋 敦, 岸 令子, 栗河 剛, 五明 素紀 (慶應義塾大理工)

ナトリウム原子またはフッ素原子を付加した  
 シリコンクラスター負イオンの幾何構造と電子状態

1. 研究目的・内容

電子供与基であるナトリウム原子を1個付加したシリコン中性クラスター ( $\text{Si}_n\text{Na}$ ) では Na 原子の1価電子がシリコンクラスター ( $\text{Si}_n$ ) へと与えられるため、その電子状態がシリコンクラスター負イオン ( $\text{Si}_n^-$ ) のと対応することが実験・理論の両面から明らかにされている。また、その負イオン ( $\text{Si}_n\text{Na}^-$ ) については光電子分光が行われている。一方、電子吸引基であるフッ素原子を1個付加したシリコンクラスター負イオン ( $\text{Si}_n\text{F}^-$ ) では、その電子状態が  $\text{Si}_n$  の電子状態と類似していることを示す結果が光電子分光から得られている。本研究では電子相関を含む *ab initio* 計算により、二成分中性クラスター ( $\text{Si}_n\text{F}$ :  $n=2-4$ ) 及びクラスター負イオン ( $\text{Si}_n\text{Na}^-$ ,  $\text{Si}_n\text{F}^-$ :  $n=2-7$ ) 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

$\text{Si}_n\text{Na}^-$ ,  $\text{Si}_n\text{F}$  及び  $\text{Si}_n\text{F}^-$  について、MP2 法により電子相関の効果を取り入れつつ構造最適化を行った。また、MP4 法を用いて各異性体間の相対エネルギー及び断熱電子親和力を決定した。基底関数には 6-31G\* を用い、特に  $\text{Si}_n\text{F}$  の電子親和力については 6-311+G\* を用いた。(計算プログラム: GAUSSIAN 92, GAUSSIAN 94)

3. 研究結果

3.1 シリコン・ナトリウムクラスター負イオンについて

$\text{Si}_n\text{Na}^-$  ( $n=4-7$ ) の光電子スペクトルから得られた  $\text{Si}_n\text{Na}$  の電子親和力を  $\text{Si}_n$  のそれと比較すると、 $n=4, 5, 6$  では Na 原子の付加により電子親和力が低下するが、 $n=7$  では逆に上昇するという結果が得られている。*ab initio* 計算による構造最適化の結果、クラスター中の価電子が2個となった  $\text{Si}_n\text{Na}^-$  においても  $\text{Si}_n\text{Na}$  中性クラスターと同様に  $\text{Si}_n$  骨格の外側に Na 原子が吸着する構造が安定であることがわかった。 $\text{Si}_n\text{Na}^-$  ( $n=4, 5, 6$ ) においては Na 原子の吸着する位置も  $\text{Si}_n\text{Na}$  と同じ

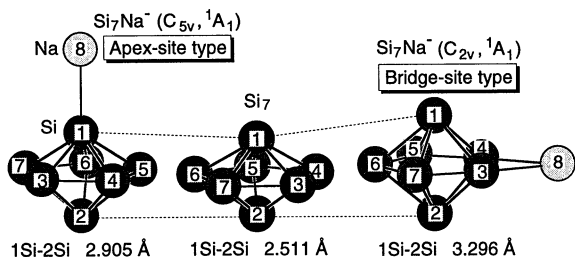


図1 最適化された  $\text{Si}_7$  および  $\text{Si}_7\text{Na}^-$  の構造

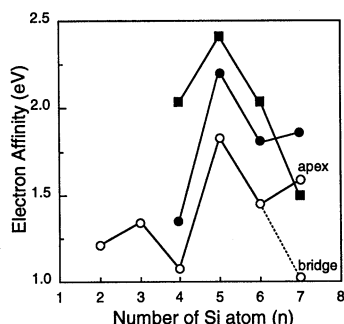


図2  $\text{Si}_n$  と  $\text{Si}_n\text{Na}$  の電子親和力

■:  $\text{Si}_n$  (実験値) ●:  $\text{Si}_n\text{Na}$  (実験値)  
 ○:  $\text{Si}_n\text{Na}$  (計算値, MP4/6-31G\*)

く、2つのSi原子に対して等価に吸着する bridge-site type が最安定になった。また、これらのクラスターではNa原子からの有効な電荷移動が起きて  $Si_n$  のLUMOに相当する軌道が満たされるため、 $Si_n$  よりも  $Si_nNa$  の電子親和力が低くなることが明らかになった。それに対して  $Si_7$  は最密構造をとり幾何的に非常に安定なクラスターであるため、Na原子の付加により余剰電子が  $Si_7$  骨格内に供給されて1Si-2Si間の距離が伸びると不安定になる ( $Si_7Na^-$ : bridge-site type)。しかし、 $Si_7Na^-$  (apex-site type) ではNa原子からの電荷移動が起きにくく、構造変化が最小限にとどめられるために安定化する(図1)。その結果、apex-site type の  $Si_7Na$  における電子親和力は高くなり、実験結果を再現することがわかった(図2)。

### 3.2 シリコン・フッ素中性クラスター及びその負イオンについて

図3に最適化された  $Si_nF^-$  クラスター負イオン及び  $Si_n$  中性クラスター ( $n=2-4$ ) の最安定構造を示す。 $Si_nF^-$  クラスター負イオンの電子状態は  $n=2-7$  においてすべて一重項であった。F原子は  $Si_n$  の頂点に直接結合し、その骨格をほとんど変化させない。Si-F間の結合はF原子の  $2p_z$  軌道(Si-F結合の方向をz軸とする)による  $\sigma$  結合性軌道の他に、 $2p_x$  及び  $2p_y$  軌道による  $\pi$  結合性軌道によっても強化されている。また、シリコンクラスターからF原子への有効な電荷移動が確認され、特に  $Si_nF^-$  ( $n \geq 3$ ) のSi原子骨格の電子状態は  $Si_n$  中性クラスターの電子状態に対応することが明らかになった。また、計算によって得られた断熱電子親和力の値は実験値と非常によく一致することがわかった(表1)。

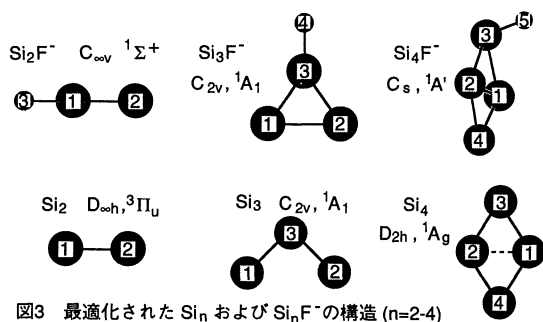


表1  $Si_nF^-$  の断熱電子親和力 (eV)

size (n)	Experiment	Calculation
2	1.99±0.28	2.102
3	2.23±0.07	2.189
4	2.57±0.18	2.462

### 4. 発表・出版実績または予定

- [1]岸, 五明, 中嶋, 岩田, 茅 J. Chem. Phys. 印刷中
  - [2]五明, 岸, 中嶋, 岩田, 茅 Chem. Phys. Lett. 投稿予定
  - [3]川俣, 根岸, 岸, 岩田, 中嶋, 茅 J. Chem. Phys. 投稿中
  - [4]岸, 中嶋, 岩田, 茅 分子構造総合討論会, 1995年9月, 仙台
  - [5]五明, 岸, 中嶋, 岩田, 茅 分子構造総合討論会, 1995年9月, 仙台
  - [6]岸, 中嶋, 岩田, 茅 The 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM '95), 1995年12月, Hawaii
  - [7]岸, 中嶋, 岩田, 茅 理研シンポジウム(クラスター科学の展望 '95), 1996年1月, 和光
  - [8]岸, 中嶋, 岩田, 茅 日本化学会第70春季年会, 1996年3月, 東京
- (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	159,389	
許	150,000	

## 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 semiempirical 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

分子動力学法には原子（分子）間に働く力の計算方法にモデルポテンシャル法と第1原理法とがあるが、後者は有機分子集合体を対象とする限り計算時間の面でまだ実用には程遠い状態である。また、前者はポテンシャルの汎用性が劣り、電子状態が時事刻々と大きく変化する系には殆ど無力である。この研究の目的は、その両方を同時に解決するための、物性予測にも利用できるような正確なポテンシャル表現方法の開発と、この種類の計算に究めて有効な並列計算環境のための計算プログラムの並列化である。

### 2. 研究方法・計算方法

#### a. ポテンシャルの改良

ポテンシャルのクーロン項だけでなく、分散項と交換反発項も電子密度の関数として表現することにより、パラメータの原子間結合タイプ依存性などを吸収して汎用性の問題を解決し、さらには時事刻々変わる分子環境の変化（分子の電子状態の変化）にも電子密度分布の再計算を組込むことで対応できるようになる。

#### b. 分子動力学法プログラムの並列化

分子研のIBM SP2 並列計算環境（IBM POE）を用いて、最も時間のかかる相互作用計算の部分のみを並列化したプログラムを開発した。並列化にあたっては以下の負荷分散の方法（計算の各CPUへの割り振り方法）を比較検討した。

- (1) 粒子を順番に割り当てる。（単純分割）
- (2) 粒子をサイクリックに割り当てる。（サイクリック分割）
- (3) 粒子リストを使用し粒子数を等分配する。（粒子リスト等分配）
- (4) 相互リストを使用し相互作用数を等分配する。（相互作用リスト等分配）

分子動力学法では力の計算部分で $F_{ij} = -F_{ji}$ が成り立つため、N粒子系について相互作用対の数は $N(N-1)/2$ となる。リスト等分配では、完全に均一な負荷の分散が達成できる、しかし相互作用対のリストを作るためのオーバーヘッドとリスト通信のためのオーバーヘッドが存在する。サイクリック分割では、ほぼ均一な負荷の分散が達成でき、かつプログラムも簡単に通信量も少なくすむ。ただし、周期境界条件下では実セル内の粒子同士の力の計算のみに以上の議論が当てはまるが、イメージセルの粒子と実セル内の粒子との間の力の計算の場合には当てはまらない。したがって3次元の周期境界条件の場合、すべての力の計算において負荷分散の不均一性は2/7分の1になる。

### 3. 研究成果

#### a. ポテンシャルの改良 ..... 結晶構造のシミュレーション結果を実験結果と比較した。

- i. 分散項と交換反発項への電子密度依存性の導入 ..... 分散項と交換反発項は各原子上の基底状態電子密度の積に比例すると近似した結果、炭素原子座標の平均2乗根偏差で、ベンゼン（0.131 Å ⇒ 0.108 Å）、ナフタレン（0.071 Å ⇒ 0.054 Å）、アントラセン（0.067 Å ⇒ 0.051 Å）と改善された。
- ii. 分散項への異方性の導入 ..... 分子の相対的配向に依存する異方性係数を分子軌道計算で求め、分散項に取り込んだ結果、ナフタレン結晶で0.054 Å ⇒ 0.045 Åと改善された。
- iii. 分子内電子密度分布への環境依存性の導入 ..... 従来の孤立分子の分子内電子密度分布を利用する方法の代わりに、静止した完全結晶状態での電子密度分布を用いた結果、ベンゼン結晶で0.108 Å ⇒ 0.092 Åと改善された。

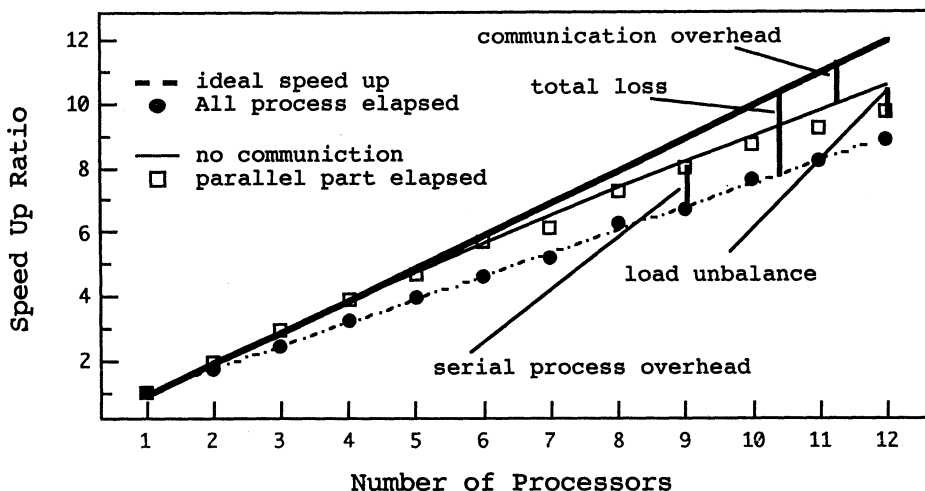
上記 a .i. に関連して行った詳しい検討により、結晶内での分子運動により生じる分子内電子密度分布の変動がベンゼンの様な分子結晶でさえも平均値に対して約±10%にも達することが判明した。それは孤立分子と静止完全結晶内分子の間の分布の違い（最大約7%）よりもずっと大きい。上述の静止完全結晶状態での電子密度分布を用いた場合でも充分改善がなされたと判断できるため、分子運動によるその変動を取り入れれば更にポテンシャルの改善が可能であると予想される。

b. 分子動力学法プログラムの並列化

実行時間と実行速度向上率で比較すると結果は次のようになった。

- 液体 Ar 系 : (1) >> (2) > (3) ≐ (4)
- 固体ベンゼン系 : (1) > (2) > (4) > (3)
- 固体 C<sub>60</sub>系 : (4) >> (3) ≐ (1) ≐ (2)

単純分割は力の計算で ij ペアの計算において負荷分散が不均一になってしまい、特に液体 Ar 系の場合に不利となった。一方固体 C<sub>60</sub>系では多原子分子であることと周期境界条件を課していることから (4) に比べて通信量が小さい (1) ~ (3) の間に実行時間の差はほとんどなかった。従って、相互作用等分配は分子を構成する原子数が多くなると他の方法に比べて通信量の増加により不利になることが判明した。次に SP2 での速度向上率と CPU 台数比を示す。



実行速度向上率 対 プロセッサ台数 固体ベンゼン系 (単純分割: 256 分子)

この結果から 1CPU 当たりの演算量が少なく通信量/演算量の比が大きくなり、実行速度向上率が悪くなることが明らかになった。負荷分散には、サイクリック分割がプログラミングの手間と得られる果実からもっとも効果的であるといえる。並列化のアルゴリズムには、実用上唯一の解というものはなく、系の大きさ、プロセッサ演算速度、通信経路速度の比によって解が異なることがわかった。

4. 発表・出版実績および予定

西川、横井 第9回フラーレン総合シンポジウム 兼

	重点領域研究「炭素クラスター」第5回公開研究発表会	1995年7月	神奈川
横井	日本物理学会秋の分科会	1995年9月	大阪
西川、横井	日本物理学会秋の分科会	1995年9月	大阪
松友、横井	日本物理学会秋の分科会	1995年9月	大阪
横井	第9回分子シミュレーション討論会	1995年11月	神奈川
西川、横井	第9回分子シミュレーション討論会	1995年11月	神奈川
西川、横井	重点領域研究「炭素クラスター」兼 「フラーレン結晶および化合物の物性」第3回研究会	1995年11月	東京
西川、横井	日本物理学会第51回年会	1996年3月	金沢
松友、横井	日本物理学会第51回年会	1996年4月	金沢

K. Yokoi and T. Nishikawa, "Revised intermolecular potential with parameters depending on partial atomic charges for aromatic molecular systems", Mol. Phys. (投稿中)

P. Petelenz, M. Slawik, K. Yokoi, and M. Zgierski, "Theoretical calculation of the electroabsorption spectra of polyacene crystals", Chem. Phys. (投稿中)

分	EGZ	施
実	72,992	
許	180,000	

## 励起状態とその緩和過程に関する理論的研究

### Theoretical Studies on Excited States and Their Relaxation Processes

○ 藪下聡、園田陽子、六反政和、浅井重子、梶山光泉、櫻井済、藤本潤、進藤智子、安池智一（慶應大理工）

#### 1. 研究目的・内容

本代表利用者は近年、重原子系の量子化学計算のために、スピン軌道 (SO) 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問題を取り扱って来た。その結果いくつかの光分解反応における問題が解決できた。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。本年度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) ヨウ素分子のX→B遷移モーメントの核間距離依存性。(2) IBr分子の励起状態における非断熱相互作用の動力学的研究。(3) ヨウ化メチルのRydberg状態からの前期解離の機構。(4) 電子共鳴状態のための複素STO-NG基底関数の構築である。

#### 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。 $I_2$ 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、( $\sigma, \pi, \pi^*, \sigma^*$ )<sup>10</sup>の平均状態SCF法によった。SOC1計算のサイズはそれぞれの既約表現で100万次程度であった。ほとんどの計算は<sup>13</sup>( $X\Sigma^+, 2\Sigma^+, 1\Sigma^-, 1\Pi, 2\Pi, 1\Delta$ )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ContractしないFirst-order CIレベルで行なった。IBr、ヨウ化メチルについてもほぼ同様の計算を行った。波束動力学計算および複素座標法のプログラムは自作のものである。またSOC1のプログラムはColumbusにスピン軌道相互作用項を含めたものである。いくつかの重なる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

##### 2-1. $I_2$ とBr<sub>2</sub>のX-B電子遷移モーメントにみられるスピン軌道相互作用。

重原子系においては、スピン軌道(SO)相互作用が重要になるため、異なるスピンを持った状態間の配置混合が起り、スピンに依存しない演算子である遷移モーメントが、見かけ上スピンの異なる状態を結び付けている様にみさせることがある。例えば $I_2$ やBr<sub>2</sub>などのハロゲン分子の色は、X-B状態間の電子遷移によるものであるが、X, B状態の主成分はそれぞれ一重項、三重項であるため、SO相互作用を無視すればその遷移は禁制になってしまい、実際の色は説明できない。この非常に身近な例であるにもかかわらず、ハロゲン分子



のX-B 状態間の遷移モーメントおよびその核間距離 (R) 依存性の定量的な計算は、重原子系であることもあってこれまではほとんどなされていない。我々はSO相互作用を考慮したSOCl 計算の結果を解析することにより、I<sub>2</sub> 分子のX, B状態の波動関数に含まれる次のような配置間混合がその遷移モーメントの計算に重要であることを明らかにした。

$$X = {}^1\Sigma_g^+(2440) + a {}^3\Pi_g(2341) + c {}^3\Pi_g(1432) + d {}^1\Sigma_g^+(0442) \mu^2(D^2)$$

$$B = {}^3\Pi_u(2431) + e {}^1\Sigma_u^+(1441) + f {}^3\Pi_u(1342) \quad \text{ここ}$$

でacdefは、X状態の平衡核間距離では、0.1以下であるが、距離が大きくなるにつれ増加

するものが多い。また主に5p軌道から出来る原子価殻の電子配置、例えば $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^3 \sigma_u^1$ を(2431)等と略記した。X-B状態間の遷移モーメントを一重項と三重項の成分に分割した結果、後者がそのR依存性を決定していること、またこの遷移モーメントは、最近のLamriniらの実験でいわれた様にRとともに単調減少するものではなく、R=3.15 Åに極大を持ち、以前のTellinghuisenらの実験結果と良く一致していることを明らかにした。(図-1) また同様の手法でBr<sub>2</sub>のX-B状態間の遷移モーメントを解析し、この場合もそのR依存性はほぼ三重項成分が支配的であること、I<sub>2</sub>分子に比べてスピン軌道相互作用が弱く遷移モーメントの値も小さいことが分かった。

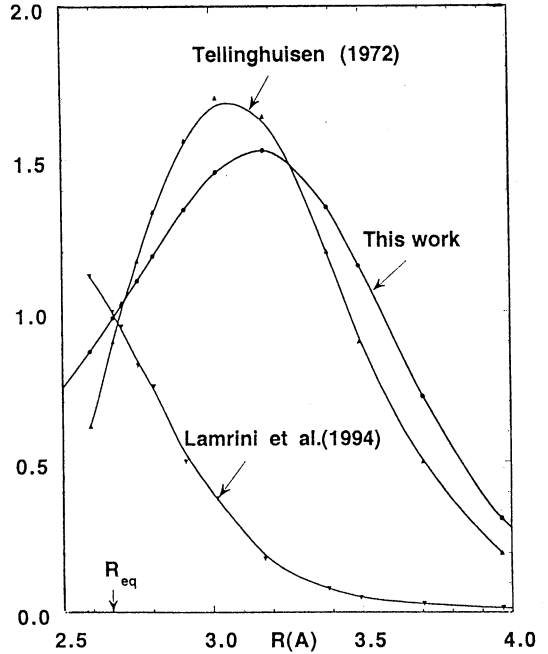


図-1 Squared transition moment  $\mu^2(D^2)$  between X and B states of I<sub>2</sub>

### 2-2. IBrのX-B吸収スペクトルの、波束動力学法による理論的解析

ハロゲン分子IBrの500nm付近の吸収は、主に $B^3\Pi_{0+}(\pi^* \rightarrow \sigma^*)$ の励起状態への光遷移によるものであり、また、 $I(^2P_{3/2}) + Br(^2P_{1/2})$ の解離エネルギーに対応する548nm以下の波長の光により、 $IBr + h\nu \rightarrow I(^2P_{3/2}) + Br(^2P_{3/2})$  または  $I(^2P_{3/2}) + Br^*(^2P_{1/2})$  と二つのチャンネルに解離が起こるが、それより高波長の場合は、前期解離的に $I(^2P_{3/2}) + Br(^2P_{3/2})$ のみを与えることが知られている。我々はこの吸収スペクトルを詳しく検討し、さらに励起状態間の非断熱相互作用を様々な方法で取扱い、生成物の  $Br^*(^2P_{1/2}) / Br(^2P_{3/2})$  の分岐比の波長依存性を計算するためのプログラムを開発し、応用した。基底状態、 $B^3\Pi_{0+}$ 状態、それとavoided crossingするY状態の3状態をMorse型のポテンシャル曲線で表現し、非断熱相互作用の大きさを適当に選り計算をおこなった。図-2に、分岐比の

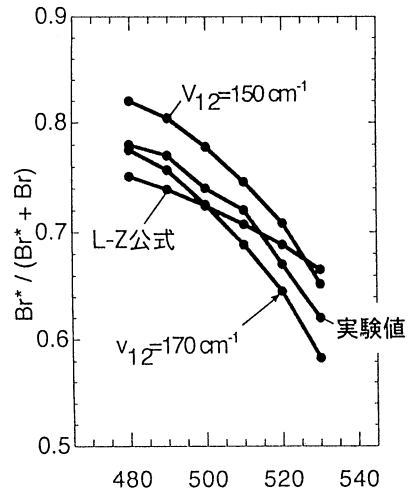


図-2 波長 (nm)

実験値、 $V_{12}=150, 170\text{cm}^{-1}$  の場合で波束計算によるもの、Landau-Zener 近似によるものを比較した。この結果、1.  $X \rightarrow B$  の吸収スペクトルを高い分解能で予測。2. 前期解離過程における分子の振動運動の解析。3. 励起パルスの波長を、450~530 nm まで、10nm ずつ変化させた場合の波長と分岐比の関係を定性的に再現し、パラメータとして与えた非断熱結合強度の値によっては定量的予測も可能であることを示した。

### 2-3. ヨウ化メチルのリドベルグ状態からの光分解過程の理論的解析

ヨウ化メチルのB,Cバンドに関しては、そのシャープなスペクトルからリドベルグ励起であり、前期解離によってメチルラジカルとスピン軌道励起状態  $I^*(^2P_{1/2})$  のヨウ素原子が生成すると分かっているものの、これまでその解離過程の詳細な機構については検討されていなかった。さらに最近、その前期解離の速度が、重水素化したヨウ化メチルの場合、1.5~2倍程度遅くなるという報告がなされ、興味を引いている。そこでスピン軌道相互作用を含めた種々のCI (SOC) 計算を行い、対応する励起状態のポテンシャル曲面を求めることにより、次の様な結果が得られた。

1. 大規模SOC計算により、B,Cバンドがヨウ素原子上の孤立電子対から6s軌道への励起に基づくもので、その遷移モーメントはいずれも垂直励起であること。

2. Franck-Condon 領域で、束縛状态的なB,C状態と解離的な( $\sigma, \sigma^*$ )型の励起状態が同じエネルギー領域に存在し、ポテンシャル交差し、前期解離の原因になっていること。

3. メチル基の対称伸縮 ( $v_1$ ) モードと対称変角 (umbrella  $v_2$ ) モードに沿ったポテンシャル曲線から、 $v_1$ モードにおいては、B,C状態と解離的状态の間に強い非断熱相互作用は存在しないが、 $v_2$ モードにおいてはその存在が認められ、またそれぞれのモードの換算質量の計算から同位体効果の原因となりうること。

### 2-4 電子共鳴状態の計算のための複素STO-NG基底関数の構築とその応用

量子力学的共鳴状態の位置と共鳴幅を直接求める複素座標法は、特に電子共鳴状態の場合、実際の計算が複雑なものになるためあまり実用化されていなかった。本研究では、新たに電子共鳴状態用の基底関数を構築し、それにより計算の単純化を計り、また既存の分子積分プログラムから複素座標法用の計算プログラムの作成が簡単になるようにした。共鳴状態を特徴づける散乱軌道を複素数の軌道指数を持ったスレータ型軌道で展開し、さらにそれを実数軌道指数を持ったガウス型軌道で展開することを行った。分子積分の計算は通常量子化学計算で用いられる実数演算用の積分パッケージが使用でき、この場合のハミルトニアン行列の解析接続は、ガウス型軌道の複素数展開係数を通して行え、非常に簡単になる。また複素軌道指数を使った場合に、積分が解析的に実行出来ない場合でもこの方法で解析接続することが可能となるなどの利点をもつ。ここで得た基底関数を実際に応用した結果、十分実用的であることが判った。一例として、次の図-3に、複素数の軌道指数を持ったスレータ型軌道 (偏角 $\theta=30\text{ deg}$ , 3 d cSTO)を、最小自乗法を用いて、(A) 3項の複素数の軌道指数のGTOで展開 (cSTO-3cG)、(B) 実数軌道指数を持ったガウス型軌道で展開 (cSTO-3rG)、(C) 等比級数をなす実数軌道指数を持ったガウス型軌道で展開 (cSTO-3rG(even))することを行った。また図-4には、これらの基底関数を $H_2$ の最低二電子励起状態のFeshbach共鳴状態に応用したものである。かなり良好の結果を与えている。

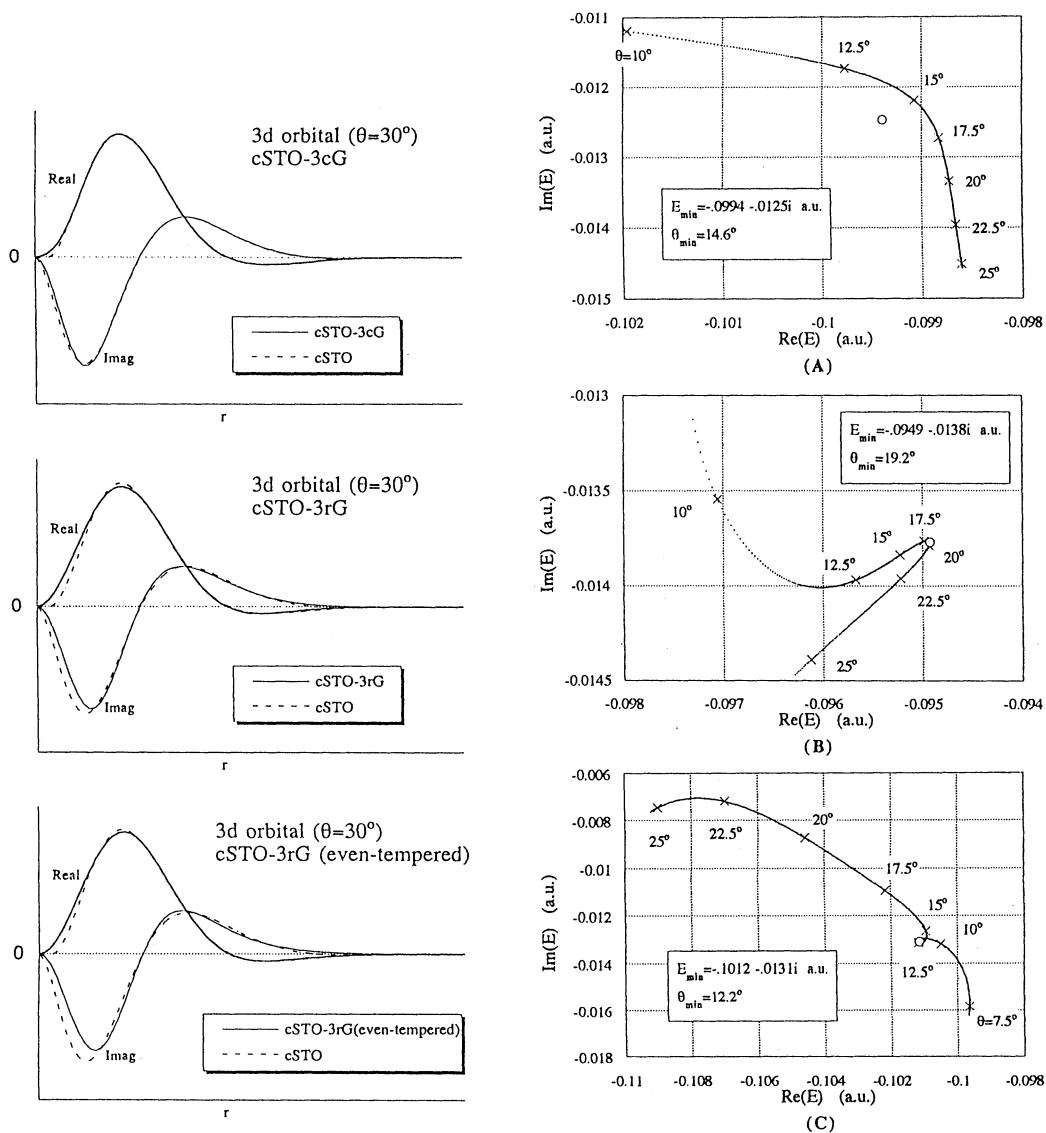


図3. cSTO と比較した cSTO-3cG, cSTO-3rG, even-tempered cSTO-3rG (3d 軌道  $\theta = 30^\circ$ ) 図-4

#### 4. 発表・出版実績または予定

天辰、藪下、諸熊、J. Chem. Phys., 印刷中；安池、中嶋、藪下、茅、J. Phys. Chem., 投稿中；藪下、浅井、IJQC, 発表予定；藪下、Bull. Chem Soc. Jpn 投稿予定

藪下、209th ACS Meeting, Anaheim CA, 95年4月；藪下、Recent Progress and Future Prospects of Molecular Electronic Spectroscopy, 鎌倉, 95, 10月；藪下、Pacifichem 95, Honolulu, 95, 12月；浅井、藪下、36th Sanibel Symposium, Florida, 96年2月；藪下、211th ACS Meeting, New Orleans, 96年3月

安池智一、藪下聡、茅幸二、分子構造総合討論会、1995年9月 仙台、進藤智子、藪下聡、同学会。梶山光泉、藪下聡、同学会。櫻井济、菅原道彦、藪下聡、同学会。浅井重子、藪下聡、同学会。藤本潤、藪下聡、同学会。

分	EG3	施
実	16,159	
計	16,000	

○武蔵 泰雄 (熊本大学総合情報処理センター)

## 1 研究目的・内容

ビオチンはCO<sub>2</sub>のキャリアー型補酵素として知られており、生体内では炭酸と反応し、CO<sub>2</sub>付加体であるカルボキシビオチンを作る。このカルボキシビオチンについては、ビオチン補酵素の機能が確認されて以来 *N*-カルボキシビオチン説と *O*-カルボキシビオチン説があるが、実際は不明である<sup>1</sup>。そこで本研究は *N*-カルボキシビオチンと *O*-カルボキシビオチンのモデルとして、*N*-カルボキシイミダゾリドン **1** および *O*-カルボキシイミダゾリドン **2** (Chart I) を用いて ab initio MO/MP4 計算を行い、両者の構造・エネルギー・電子分布について比較を行った。

Chart I

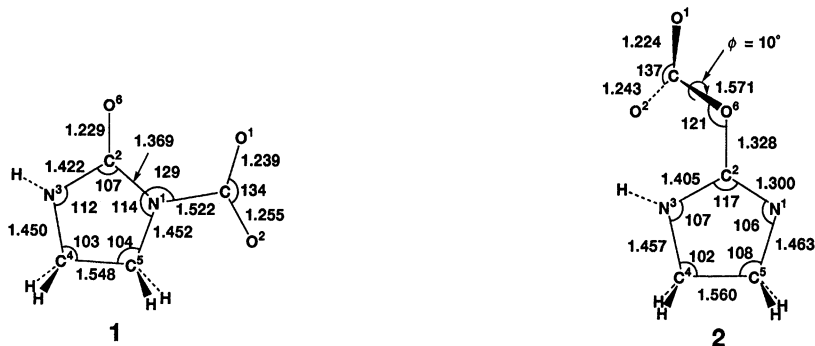


## 2 研究方法・計算方法

計算には Gaussian 92 を使用して行った。構造最適化計算は MP2 レベルで行い、6-31G\*基底関数系を使用した。エネルギー計算、電子分布および軌道エネルギーの計算は 6-31+G\*基底関数系を使用して行った。

## 3 研究成果

MP2/6-31G\*計算で得られた結果を Figure 1 に示した。1 と 2 を比較すると、両者で共通しているのは、(1) CO<sub>2</sub>部分が大きく歪んでいることである。OCO角は、free な CO<sub>2</sub>に比べて狭くなり、C = O 距離は長くなっている。(2) CO<sub>2</sub>部分の構造は、遷移金属錯体、Rh<sup>I</sup>Cl(diars)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,

Figure 1 Optimized Geometries of *N*-Carboxyimidazolidone **1** and *O*-Carboxyimidazolidone **2**

及び Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)( $\eta^1$ -CO<sub>2</sub>)<sup>3</sup> 等の CO<sub>2</sub>配位子のそれとよく似ている。相違点は、(3)1 の CO<sub>2</sub> 部分は分子面に対して垂直であるのに対し、2 の CO<sub>2</sub> 部分は C - O<sup>6</sup> 軸廻りに 10 回転している点である。イミダゾリドンの 5 員環部分は、d(+)-ビオチンの構造と同じくほぼ同一面内にある。6-31 + G\*基底関数系を使用してエネルギー計算を行い、その結果を Table 1 に示し

**Table 1.** CO<sub>2</sub> Binding Energy (BE) of 1 and 2 (kcal/mol)<sup>a</sup>

	1	2	$\Delta BE^b$		1	2	$\Delta BE^b$
MP2	23.6	13.3	10.3	MP4SDQ	25.6	14.6	11.0
MP3	28.0	18.2	9.8	HF(SCRF)	32.4	13.1	19.3
MP4DQ	26.7	15.9	10.8	MP2(SCRF)	28.6	14.1	14.5

a) The 6-31+G\* basis set was used

b)  $\Delta BE = BE(1) - BE(2)$

た。そのエネルギー差は約 10~11 kcal/mol であり、MP2~MP4SDQ では変動するものの順次増加し、これは電子相関効果が重要であることが理解できる。更に、SCRF (Self-Consistent Reaction Filed) 計算を行い、水の溶媒効果を含めたエネルギー差 ( $\Delta BE$ ) を計算したところ、そのエネルギー差は、その効果を含めていない系のその差に比べて増加しており、1 が 2 にくらべて水の中でより強く安定化されることを示している。イミダゾリドンアニオンと CO<sub>2</sub> からカルボキシイミダゾリドンを生成した時の電子分布の変化を NBO(Natural Bond Orbital)population

**Table 2.** Electron Redistribution by the Formation of Carboxyimidazolidone<sup>a</sup>

	1	2		1	2
CO <sub>2</sub>	+0.59	+0.45	O <sup>2</sup>	+0.27	+0.18
C	+0.11	+0.02	N <sup>1</sup>	-0.14	-0.13
O <sup>1</sup>	+0.21	+0.25	O <sup>6</sup>	-0.12	-0.16

a) The positive values mean increase of NBO population. The 6-31+G\* set was used.

法で求め、その結果を Table 2 に示した。1 と 2 の CO<sub>2</sub> 部分の電子が大きく増加しており、これはカルボキシイミダゾリドンの生成にはイミダゾリドンアニオンから CO<sub>2</sub> への Charge Transfer が重要な寄与をしていること示す。1 は 2 に比べてその効果が大きく、エネルギー的にも 1 がより安定であることと一致する。更に、1, 2, 及び NiF(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>( $\eta$ -CO<sub>2</sub>)<sup>4</sup> の CO<sub>2</sub> 部分の n $\pi$  と CO<sub>2</sub> の n $\pi$  のエネルギーレベルを計算したところ、順に、-6.1 eV, -7.2 eV, -11.0 eV, および -14.6 eV であり、その結果、それらの中で 1 が最も求電子反応性に富むことが示された。

#### 4 参考文献

(1) R. Kluger, *Chem.Rev.*, **90**, 1151 (1990). (2) J. C. Calabrese, 他, *J.Am.Chem.Soc.*, **105**, 5914 (1983). (3) 田中, 他, *Organometallics*, **11**, 1450 (1992). (4) 榎, 他, *Inorg.Chem.*, **28**, 103 (1989).

#### 5 発表・出版実績

武蔵, 濱田, 榎, *J.Am.Chem.Soc.*, **117**, 11320 (1995).

武蔵, 榎, 日本化学会第 66 秋季年会, 1993 年 9 月西宮

分	EG5	施
実	6,688	
許	18,400	

二硫化炭素分子の電子励起状態に関する研究  
Studies of the electronic excited states of carbon disulfide.

○岡田 一俊（神戸大）、加藤 肇（神戸大）

## 1. 研究目的

二硫化炭素分子の電子励起状態には3つの一重項と4つの三重項が存在していて、これらの準位が振電相互作用、spin-orbit coupling などの相互作用をしている。さらに高いエネルギー状態においては、二硫化炭素分子の光解離も報告されている。本研究では、理論計算で二硫化炭素分子のポテンシャル曲面、ポテンシャル関数を求めて、そのポテンシャルを用いて二硫化炭素分子の振動回転準位を定める。

さらに、異なる電子励起状態どうしの相互作用を計算して、二硫化炭素分子の相互作用についての理論的研究をおこなう。

## 2. 研究方法

まず、二硫化炭素について ab initio SCF 法を用いて二硫化炭素を計算して、その結果より得られる分子軌道などの結果を用いて、配置間相互作用を十分に考慮した CI 計算を行い、基底状態と電子励起状態を求めた。

SCF 計算に用いた基底関数は、  
炭素に対して [51111/21111/11]  
硫黄に対して [53111/51111/11]  
である。

CI 計算に用いた参照電子配置は、  
 $[(6b_2)^2 (8a_1)^2 (2b_1)^2]^{5-6} (2a_2)^2 (7b_2)^2 (9a_1)^2 (3b_1)^2]^{10}$   
である。

CI 計算で基底状態と電子励起状態の断熱ポテンシャルエネルギーを求め、得られたエネルギーより、二硫化炭素分子の各電子状態の断熱ポテンシャル曲面を求めた。求められたポテンシャル曲面を関数に fitting をするプログラムを用いてポテンシャル関数を求めた。

振動回転準位を計算するために、fitting プログラムで求めたポテンシャル関数に対して、J.Tennyson et al.のDVR法プログラムを用いて断熱ポテンシャル上での振動回転準位を計算して、さらに、異なる準位間の相互作用を考える。

### 3. 研究成果

昨年度は、二硫化炭素のポテンシャル曲面を関数に fitting をするプログラムを開発して二硫化炭素分子の電子状態のポテンシャル関数を求めた。さらにそのプログラムと、振動回転準位を計算するDVRプログラムを結合させて、振動準位の計算を始めた。

以下の図は、fitting によって得られた二硫化炭素のポテンシャル関数の図である。

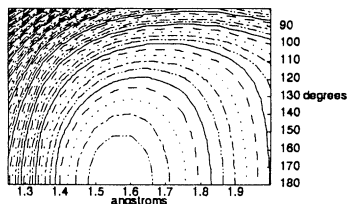


図1 ab initio 理論計算結果

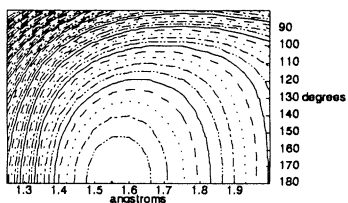


図2 関数 fitting した結果

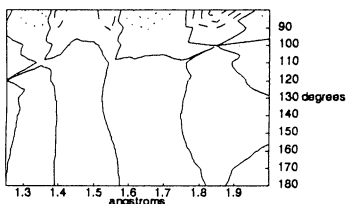


図3 fitting 関数の誤差

図1と図2は、二硫化炭素分子の基底状態のポテンシャル曲面の等高線図である。

図1は、計算結果そのままであり、図2は fitting をしたポテンシャル関数である。図1、図2の等高線の間隔は0.5 eVである。これらの図より、ポテンシャル関数は fitting 後も計算結果とよく一致していることがわかる。

図3は、ポテンシャル関数と実際の結果との差である。実線で示されているところがエネルギーの値が等しいところである。破線が、fitting をおこなった関数のほうがエネルギーが高くて、点線がその逆のところである。また、図3の等高線の間隔は、0.05 eVである。

### 4 発表・出版実績または予定

岡田・加藤・岩田	分子構造討論会	1995年 9月	仙台
岡田・加藤・岩田	分子構造討論会	1996年10月	博多(予定)

分 EG6 施

実 14,138

許 15,200

○椎木一夫（慶大理工）、中島裕之（慶大理工）、甲斐正（慶大理工）、  
小林満（慶大理工）

### 1. 研究目的・内容

固体の電子状態に関する第一原理計算手法は原子や一般的な分子、典型的な金属についてはほぼ確立しているが、金属元素を含む分子、導電性分子、金属クラスター等に対する従来手法の妥当性には疑問がある。これらの物質には新機能性材料の可能性はあるが、現状では計算機による物性予測は困難である。本研究の最終目的は分子から金属まで幅広く適用可能な第一原理計算手法を開発し、新材料の探索に役立てることである。われわれはその第一歩として従来の第一原理計算が成功していない、鉄の窒化物を例に取り上げ、計算手法の改良を試みた。

$\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ は鉄一原子当たり $2.9\mu_B$ と、経験則であるスレーターポーリング曲線を大幅にこえる巨大な磁気モーメントを有することが報告されている。しかし、従来の第一原理計算はこれを説明できない。我々は第一原理計算に用いられる局所密度近似に自己相互作用が正しく評価されていないことに着目し、補正を試みた。その結果、補正は3d遷移金属元素や $\text{Fe}_4\text{N}$ に対しては無視できるが、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の局所磁気モーメントに影響を与えることが分かった。このことから、少なくとも局所密度近似には問題があり、自己相互作用が重要であることが明らかになった。ただし今回の計算では $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の巨大磁気モーメントを定量的に説明することはできなかった。これは我々の近似がまだ不十分なためと考えられる。

### 2. 研究方法・計算方法

従来の局所密度近似(LDA)に基づくLAPW法を用いたバンド計算プログラムを出発点とした。このプログラムは既に計算実績があるが、遷移金属元素や窒化鉄について計算を行い、k点の数、マフィンティン半径など計算パラメータを検討し、計算結果が局所密度近似で計算された、既に論文に公表されている値とよく一致することを確かめた。

自己相互作用(SIC)の補正は局所密度近似で得られたポテンシャル項から自己相互作用を引き去ることで、簡易的に行った。まず、局所密度近似に基づきLAPW法によって状態を解く。ここで実効的なポテンシャルを計算し、軌道毎に差し引くことによって、再構成されるポテンシャルの中に自己相互作用の効果を近似的に取り入れる。最後にポテンシャルを使って各軌道ごとにシュレディンガー方程式を解く。以上の計算を自己無撞着になるまで、繰り返し解く。

この方法では、軌道毎に異なるポテンシャルを取ることになるので波動関数の直交性は保証されないという問題がある。しかし、遷移金属元素や窒化鉄では実際に計算される補正量は非常に小さいので、金属的性格からのずれが小さい場合はよい近似と考えられる。一般的にはさらに正確な自己相互作用の補正が必要と考えられる。

既存のLAPW法のバンド計算プログラムの規模は約6800ステップ、今回新たに付加した自己相互作用補正のプログラムは2700ステップである。言語はいずれもFORTRANである。計算時間はNEC HSPを使用して、1 iteration当たりのCPU時間が約85 sであり、



収束は計算条件によって異なるがおよそ2000 iterationを必要とした。

### 3. 研究成果

局所密度近似(LDA)および、これに自己相互作用補正(SIC)を加えた近似に基づくバンド計算の結果以下の事柄が明らかになった。

- 3.1 Cr, Cu, Fe, Niにおける自己相互作用の効果は無視できる。
- 3.2  $\text{Fe}_4\text{N}$ における自己相互作用の効果は無視できる。
- 3.3  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ においては、自己相互作用補正は電子分布や局所磁気モーメントに影響を与えるが、今回の近似の範囲では巨大磁気モーメントを説明することはできなかった。Table1に計算結果を示す。
- 3.4  $\text{FeN}$ について、primitiveな計算を行ったが、自己相互作用の効果は大きいと予想される。以上の結果から推定すると、FeとNまたはFeとFeとの距離が小さくなるにつれて自己相互作用が重要になるように思われる。
- 3.5 Feの格子定数を変えて計算を行った結果、磁気モーメントの体積効果は自己相互作用補正によって影響を受けないことが分かった。
- 3.6 強磁性状態の $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ はバンド図から、金属的と考えられる。バンド図は自己相互作用補正によって変化するが、金属的な性格は変わらない。
- 3.7  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の格子定数を変えて計算を行った結果、磁気モーメントの体積効果は自己相互作用補正によって影響を受け、その影響はNからもっとも遠いFeサイトにおいて大きいことが明らかになった。このサイトの鉄は孤立性が強いのではないかと考えられる。
- 3.8  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ のNを除きFe骨格を残した $\text{Fe}_{16}\text{X}_2$ について計算を行った結果、Nにもっとも近いFeサイトの磁気モーメントが自己相互作用の影響を最も大きく受けることが分かった。このことからこの最近接Fe-Nボンドはより共有結合的な性格であると推定できる。

### 4. 発表・出版実績または予定

- |                |   |
|----------------|---|
| 海野健二、中島裕之、椎木一夫 | 第50回日本物理学会年会 30pPSA-3                               |
| 中島裕之、椎木一夫      | 日本物理学会 1995年秋の分科会 27aPS21                           |
| 中島裕之、椎木一夫      | 第19回日本応用磁気学会学術講演会 26aD-2                            |
| 海野健二、中島裕之、椎木一夫 | <i>J. Magn. Magn. Mat.er.</i> <b>153</b> (1996) 印刷中 |
| 中島裕之、大橋良子、椎木一夫 | <i>J. Phys.</i> 投稿中                                 |

Table 1 Calculated data and experimental results on local and averaged magnetic moments. ( in Bohr magnetons  $\mu_B$  )

	Fe	$\text{Fe}_4\text{N}$			$\text{Fe}_{16}\text{N}_2$			
		Fe(1a)	Fe(3c)	average	Fe(4e)	Fe(8h)	Fe(4d)	average
LDA	2.04	3.06	1.92	2.21	1.98	2.28	2.89	2.35
SIC	2.01	3.11	1.98	2.26	1.87	2.48	2.73	2.39
exp	2.22	2.98	2.01	2.25	-	-	-	2.7-3.5

分	EG7 施
実	17,329
許	53,600

○ 藤井正明（早大理工）、鈴木賢剛（早大理工）

### 1. 研究目的

トルエン誘導体のメチル基の内部回転運動は1電子励起状態( $S_1$ )への電子励起やイオン化により顕著に変化する。例えば、メタ-キシレン分子のメチル基内部回転運動は、2つのメチル基間の相互作用が非常に小さい事、基底状態( $S_0$ )と1電子励起状態では最安定配向が同じだが、カチオンになると2つのメチル基の角度がともに60度変化した構造になる事が分かっており、各状態の内部回転障壁も実験から解析されている。一方、オルト-キシレンのメチル基内部回転運動は準位構造が極めて複雑で、2つのメチル基の強い相互作用が示唆されている。また、電子励起やイオン化により内部回転障壁が数~数十倍増減することが明らかになっているが、未だに理論的説明は成功していない。この現象を説明するためには分子軌道理論による検討が必要不可欠である。そこで、非経験的分子軌道法によりメチル基内部回転ポテンシャルを計算し、この現象の解明を試みる。

### 2. 計算方法

分子科学研究所の計算機センターに登録された Gaussian92 を利用して、キシレン分子のベンゼン環を平面に保ったまま2つのメチル基の角度だけを少しずつ変化させて、それぞれの構造でエネルギー勾配法で構造最適化を行い、ポテンシャルエネルギーを計算した。基底関数は6-31G、 $S_0$ にはHF法、カチオンにはUHF法、 $S_1$ 励起状態には1電子励起CIを用いた。

### 3. 研究成果

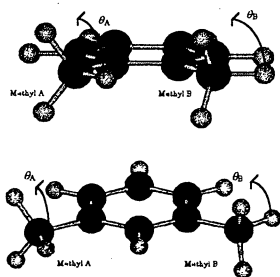


図1 m-,o-xylene の  
メチル基角度の定義

図1のように、メチル基の1つの水素がベンゼン環と並行になる角度を0度として角度を定義し、図2, 3のような結果が得られた。メタ-キシレンに関する結果をまとめる。 $S_0$ 、 $S_1$ 、カチオンの全ての状態で、1方のメチル基を静止させてもう一方のメチル基を回転させたときのポテンシャル変化は、静止させるメチル基の角度によらず一定であった。これは2つのメチル基間の相互作用が極めて小さい事を示す。また、内部回転障壁の値も表1に示すように、実験結果をほぼ再現し、 $S_0$ 、 $S_1$ 、カチオンとなるにつれて障壁が急激に増大した。安定配向は $S_0$ 、 $S_1$ でメチル基の水素が向かい合う形であり、カチオンになるとこれから60度変化する事が分かった。以上のように計算

による障壁と安定配向の変化は実験結果を再現し、しかも具体的な安定配向構造を決定することができた。

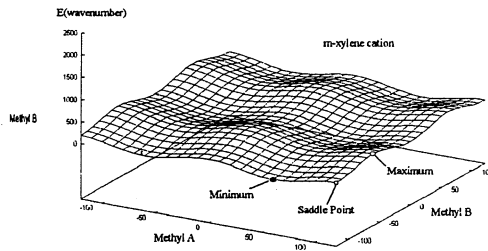
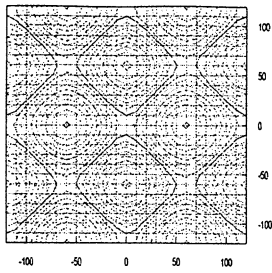


図2 m-xylene(D<sub>0</sub>)のメチル基回転ポテンシャル面

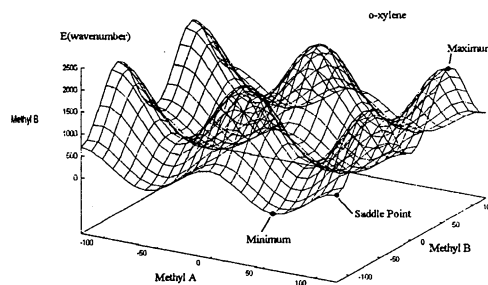
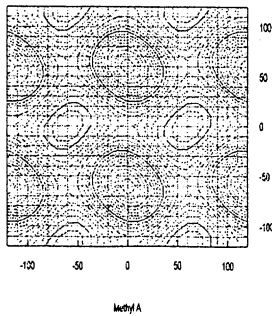


図3 o-xylene(S<sub>0</sub>)のメチル基回転ポテンシャル面

一方、オルトキシレンに対して本研究で求めたポテンシャル曲面は、メタ-キシレンと異なり2つのメチル基の相対角度によってポテンシャルが変化した。これはメチル基間の強い相互作用を示す。ポテンシャル障壁の頂点は中性S<sub>0</sub>、S<sub>1</sub>、カチオン全てにおいて2つの水素原子が向かい合う位置であり、最安定構造はこれからメチル基が60度回転した構造であった。ポテンシャルの極大-極小の差はS<sub>0</sub>、S<sub>1</sub>、カチオンの順で減少した。

メタ-キシレンで得られたポテンシャル曲面が実験結果を良く再現しているためオルトキシレンに対して得たポテンシャルも信頼性が高いと考えられる。そこで理論ポテンシャルからスペクトルを再現・解析する目的で最小二乗法による関数フィットプログラムを作成し、周期関数へのフィッティングに成功した。

表1 キシレン分子のメチル基内部回転障壁の計算値と実験値の比較

E [cm <sup>-1</sup> ]	S.P.とMinの差	S.P.とMaxの差	実験値(江村ら)
m-xylene S <sub>0</sub>	4.3	4.6	17
m-xylene S <sub>1</sub>	93	81	85
m-xylene <sup>+</sup> D <sub>0</sub>	187	194	271
o-xylene S <sub>0</sub>	685	1486	-
o-xylene S <sub>1</sub>	302	1219	-
o-xylene <sup>+</sup> D <sub>0</sub>	439	1179	-

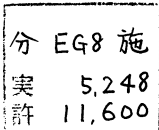
(S.P. はポテンシャルサーフェスの鞍点を示す)

$$\begin{aligned}
 v(\theta_A, \theta_B) = & \sum_{n=1} S_n \sin 3n\theta_A \cdot \sin 3n\theta_B + \sum_{n_A > n_B = 1} S_{n_A n_B} (\sin 3n_A \theta_A \cdot \sin 3n_B \theta_B + \sin 3n_B \theta_A \cdot \sin 3n_A \theta_B) \\
 & + \sum_{n=0} C_n \cos 3n\theta_A \cdot \cos 3n\theta_B + \sum_{n_A > n_B = 0} C_{n_A n_B} (\cos 3n_A \theta_A \cdot \cos 3n_B \theta_B + \cos 3n_B \theta_A \cdot \cos 3n_A \theta_B)
 \end{aligned}$$

#### 4. 発表実績

鈴木、岩田、藤井  
鈴木、岩田、藤井

分子構造総合討論会、95年9月仙台  
Chem.Phys.投稿予定



○ 森 篤史 (徳島大工)

## 1、研究目的・内容

我々は、第三ビリアル近似によって、完全配向剛体円柱棒状分子系において、熱力学的に安定な相として、ネマティック(N)相、スメクティック(Sm)A相、結晶相が存在し、体積分率 $\eta=0.355$ でN-SmA相転移が起き、定密度側でN相が、高密度側でSmA相が現れること、また、SmA-結晶相転移は一次相転移で、 $0.355 < \eta < 0.465$ の共存領域を境に、高密度側では結晶相が、低密度側ではSmA相が現れることを見いだしている[A. Mori and H. Kimura: J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 2703.]。この結果は、完全配向剛体冠球円柱棒状分子系の計算機シミュレーションの結果[J. A. C. Veerman and D. Frenkel: Phys. Rev. A43 (1991) 4334.]とよく一致している。結晶も分子長軸方向にAAAタイプのスタックをしていることも同じである。また、実験的に発見されている棒状分子系での柱状相についても、我々[Mori and Kimura (1992)]の得た、「完全配向剛体円柱棒状分子系においては、柱状相は、準安定相に過ぎない」という結論と、シミュレーション[A. Stroobans, H. N. W. Lekkerkerker and D. Frenkel: Phys. Rev. A36 (1987) 2929.]で柱状相が現れたのは、サイズ効果のためであることも一致している。しかし、SmA相と結晶相の間に異なった相が存在するかどうかという問題は、理論的にも、また、計算機シミュレーションでも未解決である。SmA相から直接結晶相に相転移するのか、スメクティック層内にヘキサゴナルなオーダーが形成された後、層間のオーダーができるのか。もし、層内でオーダーができた後、層間にオーダーができれば、層内では、いきなりヘキサゴナルなオーダーができるのか、ヘキサティックな相に相転移した後、ヘキサゴナルな相へ相転移を起こすのだろうか。相転移が起きるならば、それは、二次元融解的に起こるのだろうか。それらの問題を解決するため、計算機シミュレーションを行った。

## 2、研究方法・計算方法

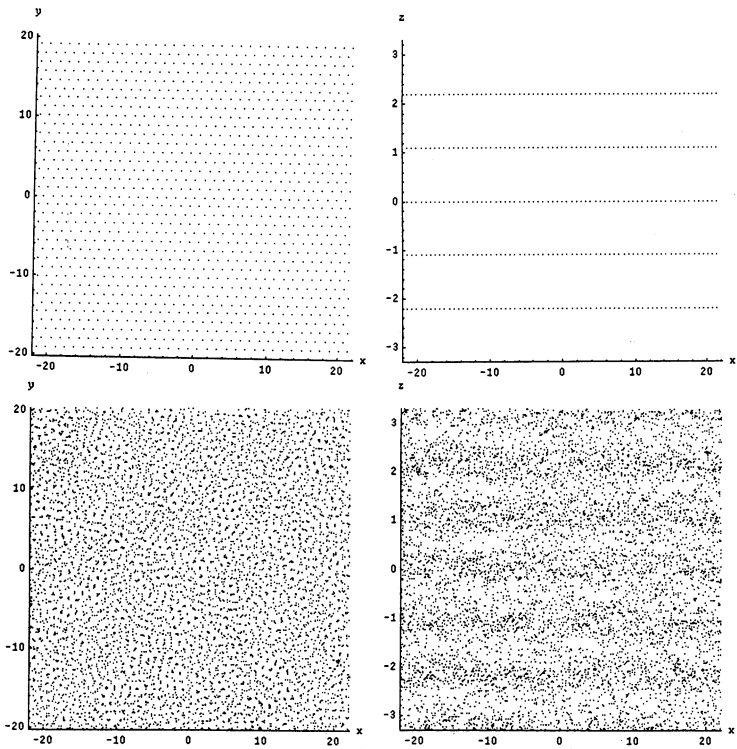
既に行われている計算機シミュレーションが示しているように、Sm相と結晶相の間の性質は、系のサイズの影響を大きく受ける。ヘキサティックな相においては、格子欠陥により分子のポジショナルなオーダーが失われ、分子間のオリエンテーショナルなオーダーのみが残る。ところが、たとえば転位対の相互作用が転位対間距離の対数の型であるように、格子欠陥の相互作用は、長距離相互作用である。従って、Sm相と結晶相の間の様子のうち、特に、層内秩序について調べるためには、系のサイズを十分に大きくしてやらなければならない。

ボンド・オリエンテーショナル・オーダー(BOO)のオーダー・パラメータを計算するだけでは、ヘキサティックな相であるかどうかを確かめるのには、不十分である。なぜなら、粒界の存在によってもBOOのオーダー・パラメータは有限になるであろうし、液体的な相とヘキサゴナルな相が相分離を起こしたような状態でも同様であろう。そこで、今回は、AAAタイプの配列を初期配置とし、モンテカルロ(MC)法を行い、転位が生成されるかどうかを調べた。三次元系においては、熱平衡状態では転位が存在しないことはよく知られている。実際の結晶中には、転位が存在しているが、これは結晶育成時に存在した転位が残っているだけである。(点欠陥は、熱平衡状態において存在する。)液体的な相と結晶的な相への相分離や、粒界の形成などによって転位が消滅するようであれば、新しい相とはいえない。

## 3、研究成果

完全配向系においては、熱平衡状態は、剛体円柱棒状分子の長軸Lと直径Dの比によらない。しかし、MC法により系を緩和させるときには、L/Dは大きな影響を及ぼす。MCを行った系の分子の形状は、L/D=1.10である。初期配列は、xy平面内に分子を格子定数aの三角格子状に並べ、それをz軸方向(長軸方向)に間隔cでAAAタイプにスタックした。格子間隔は、 $a/D=1.1, 1.2, 1.3, 1.4$ ;  $c/L=1.1, 1.2$ のものについて調べた。また、調べた系の大きさは、周期境界のx,y,zそれぞれの方向にある分子の数が $N_x=34, N_y=36, N_z=6$ および $N_x=50, N_y=50, N_z=3$ である。このうち、L/D=10;  $c/L=1.1$ ;  $N_x=34, N_y=36$ のものについて結果を示す。

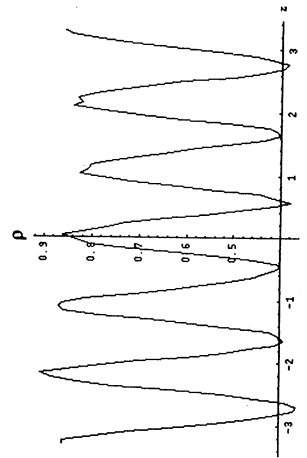
今回は、体積一定のMCを行ったが、不自然な応力が生じていることが予想される。応力一定のMCを行えば解決されるであろう。



(左図)初期配列および1500MCステップ後の重心位置。xy面およびzx面に射影した。xおよびy軸の単位は、分子の直径D、z軸の単位は分子長L。a/D=1.3, c/L=1.1; Nx=34, Ny=36, Nz=6 (下図)z方向の粒指数密度分布。1500から1550MCステップまでの平均。

$$\rho(z_i) = n(z_i - \Delta z/2, z_i + \Delta z/2) / LxLy\Delta z;$$

$$\Delta z = Lz/20, z_{i+1} - z_i = \Delta z/5$$



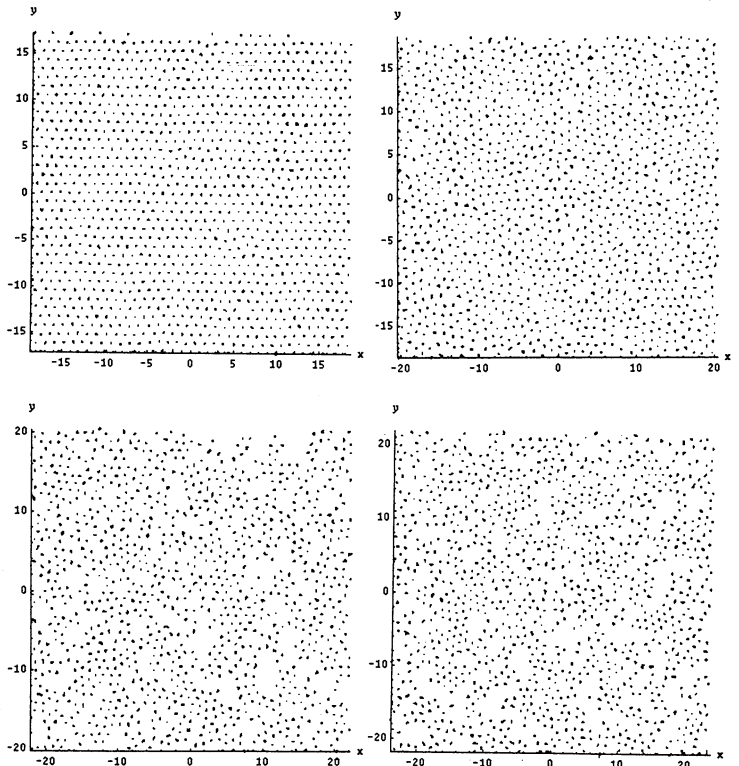
(右図)z=0付近の層内の分子の重心の1500から1550MCステップまでの軌跡。a/D=1.1 (左上), a/D=1.2 (右上), a/D=1.3 (左下), a/D=1.4 (右下); c/L=1.1.

50ステップ間では、分子の振動や拡散の様子ははっきりわからないが、a/D=1.1 (左上)ではヘキサゴナルな配列はよく残っており、a/D=1.4 (右下)では乱れた配列になっている。a/D=1.2 (右上)では、刃状転位とみなせる箇所が多数存在している。螺旋転位については、三次元の配列を調べないとわからない。点欠陥(空孔)は、a/D=1.1 (左上)以外では、多数見られる。ヘキサティックな構造は、存在し得ると結論できる。

L/D=1の結果は、省略したが、xy面内での緩和が起こる前に、z方向の緩和が起こり、結果として柱状の構造が観察される場合もあった。

引き続き、シミュレーションを実行する予定である。

4、発表・出版実績または予定  
森 日本物理学会1996年秋の分科会、  
1996年10月佐賀、発表予定



分 EHI 施  
実 379,026  
許 399,600

# 化学反応の動的過程の理論的研究

## Theoretical Studies on the Dynamics of Chemical Reactions

○長岡正隆、中川節子、田崎秀一、前川浩二、江原正博、小松崎民樹、高橋順子、  
M. A. Sepulveda (基礎化学研)

### 1. 研究目的

非経験的電子状態計算、古典的及び量子論的動力学計算の手法を用いて、化学反応の平衡論的及び動的過程を解明することを目標とする。また、タンパク質の動的構造を解明することも目指す。平成7年度は以下の内容で研究した。

#### (A) 凝縮系における微視的化学反应理論：非線形カップリングの影響

溶液内で化学反応が起こる場合、一般には溶媒は反応に完全に平衡溶媒和できず、いわゆる、摩擦効果を生む。このような反応座標と溶媒の動的相互作用からくる摩擦効果を評価し、溶液内化学反応の速度を記述する理論を開発する。

#### (B-1) 化学反応系における再交差運動の規則性に関する研究

(B-2) 電気陰性度の等価性原理に基づく、電荷移動・分極効果を含めた半経験的分子動力学法の開発  
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う。

#### (C) 分極ポテンシャルの開発

タンパク質の動的構造と機能を、分子動力学を用いて原子レベルで定量的に解明する目的で、各種イオンを含む不均質系に対応する分極可能なポテンシャル関数を開発する。

#### (D-1) 1/f型揺動力による反応ダイナミクス

#### (D-2) カーボンナノチューブの光学的性質

#### (D-3) 半古典的波束干渉法

#### (E) 固体表面での化学反応についての反応動力学的研究：星間塵上の化学反応への応用

### 2. 研究成果

#### (A) 凝縮系における微視的化学反应理論：非線形カップリングの影響

古くは H.A.Kramers により、最近になり R.F.Grote と J.T.Hynes によって、凝縮系化学反応における動的効果が一般化 Langevin 方程式を基礎とし定式化された。しかし、一般化 Langevin 方程式を出発点としているため、摩擦係数と反応分子や溶媒分子の微視的な物理量との関係は明らかではない。本研究では、非線形カップリングを含む微視的 Hamiltonian から出発し、一般化 Langevin 方程式を導き、摩擦係数やランダム力の微視的な表現を得ることを目的とする。具体的には、非線形カップリングとして反応系の座標に 1 次、溶媒系の座標に 2 次に依存するものを用い、運動方程式を摂動論を用いて解き、一般化 Langevin 方程式および摩擦係数などの微視的な表現を得た。この微視的摩擦係数を用いて透過係数を計算すると 1 より小さくなり、反応が摩擦効果により抑制されることがわかる。これとは対照的に、双一次形式のカップリングの場合では、溶媒の座標も含めた全系の反応座標を用いると摩擦効果がなくなる。それゆえ、非線形カップリングは、微視的な摩擦効果を議論する上で本質的であることがわかる。また、双一次形式のカップリングの場合では、摩擦係数は温度依存性を持たないが、非線形カップリングの場合には、温度に依存するようになる。この温度依存性や動的同位体効果が、化学反応のモデルとしての蟻酸-水-水のクラスターで計算された。

(B-1) 化学反応系における再交差運動の規則性に関する研究

(B-2) 電気陰性度の等価性原理に基づく、電荷移動・分極効果を含めた半経験的分子動力学法の開発  
特に平成7年度に進展のあった(B-1)について報告する。

R.S. Berryらによりポテンシャルエネルギー面の鞍点近傍の希ガス原子クラスター動力学において擬周期的運動が存在すること、ならびに大峰らにより研究されている水の協同的な集団運動等から、熱的ランダム過程ではない規則的な遷移が存在することが明らかにされている。本研究では、これらの規則的な再交差運動に対してその力学的基礎を与え、溶液系の協同的運動と化学反応との関係を解析する方法論を確立することを目的とした。具体的には、ポテンシャルエネルギー面の鞍点近傍で展開したハミルトニアンにリー正準摂動論(Lie Canonical Perturbation Theory LCPT)を適用して高次非線形項を繰り込んだ基準座標解析法を構築し、鞍点付近の再交差運動がその短時間領域で近可積分である場合に有効である一般化遷移状態理論を新規に開発した。一例としてマロンアルデヒドのプロトン移動反応のモデルである4次元モデルハミルトニアンを解析した。2次のLCPTハミルトニアンは再交差数が多い(特に再交差数3以上の)再交差運動を記述する上で本質的に重要であり、元のハミルトニアンにより計算された正しい透過係数を再現する。それ故、2次のLCPTハミルトニアンから再交差運動を与えない反応座標を抽出することができ、この化学反応の速度定数は新しく反応座標を位相空間内に定義することにより遷移状態理論の枠内で正しく算定することができることなどを具体的に示した。鞍点付近の局所的な領域では虚数および実数の振動数を伴う反応座標および熱浴座標間には如何なる非線形結合を通じても共鳴が起こらないため、その動力学の規則性は一般に熱浴モード間の共鳴等により左右されることを明らかにした。

(C) 分極ポテンシャルの開発

イオンを含む不均質系の場合、イオンは強い静電場を与えるので近傍の分子が強く分極されるため、分子動力学計算で通常使用されているペアポテンシャル近似ではエネルギーを正確に求めることはできない。最近我々は、分子分極を取り入れたポテンシャルを開発する目的で、分子の多中心分極率を決定する方法であるPOP(Polarized One-electron Potential fit)法を提案した。POP法を用い、5種の生体分子モデルについて多中心分極率の決定を行った。

POP法では、分子表面の分極一電子ポテンシャルをab initio MO法で求めておき、そのポテンシャルを再現する古典的な誘起双極子を、非線形最適化法で決定する。分極一電子ポテンシャルの計算にはGaussian92を用い、最適化計算には自作のPOPプログラムを用いた。アラニンとフェニルアラニン側鎖モデルであるエタンとベンゼンに加え、チミンとシトシンとウラシルの塩基の多中心分極率を決定を行った。幾つかの分極率モデルを検討した結果、原子上に置いた等方的な双極子とボンドに沿った異方的な双極子を組み合わせることで、分子分極を適切に表わすことができることが分かった。分極一電子ポテンシャルのパーセント誤差は10%程度である。ベンゼンや核酸塩基のように強い異方性を示す分子でも、高い精度で誘起分極を再現することが可能である。

(D-1) 1/f型揺動力による反応ダイナミクス

臨界点近傍の流体、水や少数クラスターでは非Gauss型揺らぎが存在することが知られている。このような揺らぎの影響を受ける反応ダイナミクスを調べるため、1/f型揺動力に駆動される準安定状態からの逃散過程をシミュレーションによって調べた。

区分的二次関数で表されるポテンシャルをとり、慣性項は無視し、揺動力は白色ノイズと非白色ノイズの重ね合わせとした。このとき揺動散逸定理により散逸が生じるが、非白色ノイズからの寄与が無視できる状況を考えた。非白色ノイズとしては相沢らによって詳細に調べられた変形Bernoulli写像から生成される時系列を平均0分散1に規格化したものを用いた。変形Bernoulli写像には1から2まで変化するパラメータBが含まれており、Bが1.5以上で時系列のパワー・スペクトルは1/f型となる。シミュレーションでは、準安定部分に関するボルツマン分布を初期分布とし、未反応ポピュレーションN(t)の時間発展を求め、tの小さいところを除きN(t)が次のStretched Exponential型緩和によってよく記述されることを見出した：

$$N(t) = N_0 \exp(-(\kappa t)^2)$$

図1に示すように緩和の指数  $z$  はノイズのパワースペクトルが  $1/f$  型になるあたりで1からはずれていく。また、図2に見るように非Gauss型ノイズにより緩和率は大きくなり、特に  $1/f$  型相関が現れるようになるとその増加は顕著になる。これは、 $1/f$  型ノイズでは一方向への力がある時間にわたって連続的に生成されるため、両方向の力がほぼ交互に生成される白色ノイズに比べ準安定状態から逃散する可能性が高くなり緩和率が大きくなるためであると考えられる。

(D-2) カーボンナノチューブの光学的性質

高次のフラレンであるカーボンナノチューブではその幾何学的特性から新しい物性が期待されている。これまではチューブの擬一次元性および円筒形の形状に注意が払われ、炭素原子の螺旋状配列に起因するキラリティについてはあまり研究がなされていなかった。ここではキラリティに起因する旋光能および円二色性の計算を行った。

カーボンナノチューブの電子状態のモデルとしては Tight-Binding モデルを用い、遷移モーメントを計算する際には炭素原子に局在する Wannier 型軌道をスレーター型 p-軌道で近似した。応答関数は線形応答理論により解析的表式を得た後、数値積分によってその周波数依存性を計算した。キラリティの効果は3階のテンソルに反映されるが、チューブの異方性のため旋光性は顕著には現われない。平面状にランダムに配向するチューブ系では、面内の等方性が回復される。この場合、面の法線方向から入射する電磁波に対し、旋光分散および Cotton 効果を示す。図3に旋光能および円二色性スペクトルの一例を示す。

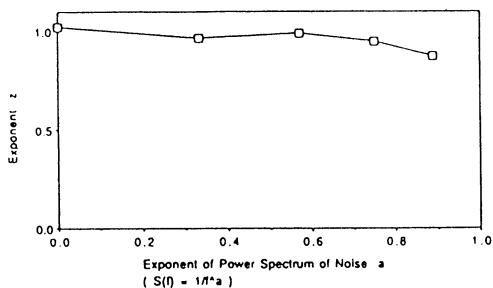


図1：1/f 型揺動反応モデルにおける緩和の指数  $z$  とノイズのパワースペクトル

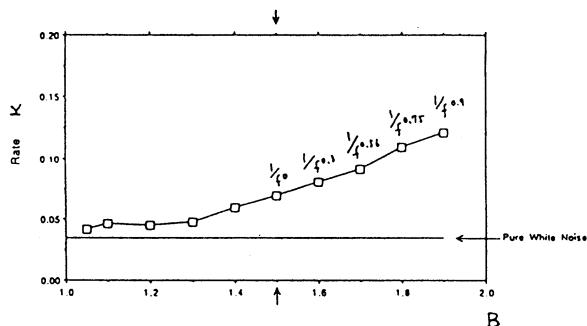


図2：1/f 型揺動反応モデルにおける緩和率とノイズのパラメータ

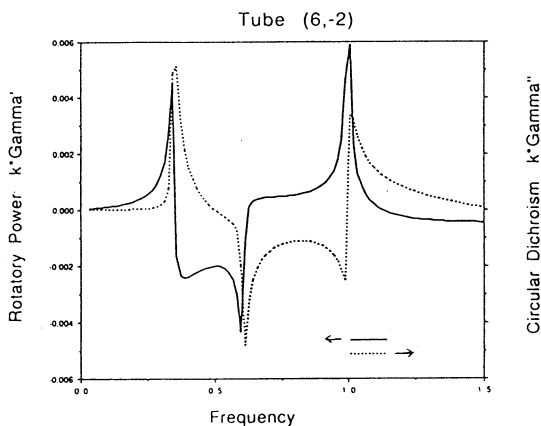


図3：カーボンナノチューブの旋光能と円二色性 (6, 2)はチューブの型を指定する指数



### (D-3) 半古典的波束干渉法

レーザー等の短いパルスの照射により原子内あるいは分子内に波束状態を形成し、その運動を波束の干渉を通して追跡するのが、波束干渉法である。外部電磁場に対する波束の応答関数を半古典量子論の一手法である"cellular dynamics"法を用いて計算し、応答関数に寄与する半古典軌道の特徴付け、半古典的波束干渉法の開発を行った。"cellular dynamics"法は波束の時間発展を複数の古典軌道に分解して半古典的に扱う方法で、通常の半古典法よりも長時間にわたって精度の良い計算が行えるという利点がある。電磁場に対する応答関数は遷移モーメントの時間相関関数で表わされ、異なるポテンシャル面上の時間発展演算子の積の和に分解される。半古典近似では、核の運動は電子状態の遷移時に突然変化するポテンシャル中の運動で表わされる。ここでは  $H_2$ ,  $Na_2$ ,  $K_2$  といった二原子分子について応答関数を"cellular dynamics"法で調べ、結果を純量子的計算と比較した。振動のパターンについては両者の一致はきわめて良い。また、 $H_2$  については初期状態に敏感に依存する極めて複雑な古典軌道が見い出された。

研究(D)に関して、計算機シミュレーション、データ解析には自作のプログラムを用いた。また、古典軌道の計算はRunge-Kutta法で行った。

### (E) 固体表面での化学反応についての反応動力学的研究：星間塵上の化学反応への応用

星間塵上で起こる化学反応系のポテンシャル関数の開発を目指して、中性分子反応系  $C(^3P) + C_2H_2$  及び  $O(^3P) + C_2H_2$  の反応ポテンシャル面を非経験的分子軌道法計算により求めた。

また、星間塵マントルのモデルとして、分子動力学(MD)シミュレーションによりアモルファス氷型の $H_2O$ の板を作り、その表面上へ水素原子が付着する過程のMDシミュレーションを行なった。さらに、その表面上で2つの水素原子から水素分子が生成される過程をMDシミュレーションによって調べ、星間塵上での化学反応の機構を検討した。

## 3. 出版および発表実績

### 出版

- (1) M. Nagaoka, N. Yoshida, and T. Yamabe, *Int.J.Quantum Chem.*, in press.
- (2) M. Nagaoka, N. Yoshida, and T. Yamabe, *J. Mol. Liquids*, 65/66, 289 (1995).
- (3) T. Komatsuzaki and M. Nagaoka, *J. Chem. Phys.*, submitted.
- (4) 小松崎民樹、長岡正隆、Peter Hänggi、物性研究、印刷中。
- (5) T. Komatsuzaki and I. Ohmine, *Mol. Simulation*, 16, 321 (1996).
- (6) S. Nakagawa, *Chem. Phys. Lett.*, 246, 256-262 (1995).
- (7) S. Tasaki and T. Yamabe, *Phys. Rev.*, to be submitted.
- (8) M.A. Sepulveda and F. Grossmann, *Adv. Chem. Phys.*, vol. 96 (1996) in press.
- (9) J. Takahashi and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.*, 104, 6613 (1996).

### 発表

- (1) 小松崎、長岡、Hänggi、分子構造総合討論会、95年9月、仙台。
- (2) 小松崎、長岡、Hänggi、研究会「複雑系4」、95年12月、京都。
- (3) 中川、Computer Aided Materials and Molecular Design Forum、95年8月、東京。
- (4) 中川、ミニシンポジウム 巨大分子システムの設計理論の新展開～タンパク質、炭素ネット、半導体のデザインをめざして～、96年1月、大阪。
- (5) 田崎、分子構造総合討論会、95年9月、仙台。
- (6) Sepulveda、日本物理学会秋の分科会、95年9月、大阪。
- (7) 高橋、山下、第11回化学反応討論会、95年5月、札幌。
- (8) 高橋、分子構造総合討論会、95年9月、仙台。

分	EH3 施
実	11,832
許	15,600

## クラスターイオンの構造と振動ダイナミクス

### The Structures of Cluster Ions and Their Vibrational Dynamics

○ 近藤 保、市橋正彦、山辺純成、村井香苗 (東大理)

#### 1. 研究目的・内容

分子クラスターイオンは、イオン核の周りを分子が溶媒和した構造をとっており、溶媒分子の振動運動はその構造によって大きく変化する。このようなクラスターの構造と振動運動との関連を調べるために、タンデム型質量分析計と cw CO<sub>2</sub> レーザー (923–1091 cm<sup>-1</sup>) を用いて、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub> (n=6–9) の赤外光解離スペクトルを測定した。この解離はクラスター内振動の励起によるものである。解離(吸収)極大位置は、クラスターサイズが大きくなるにしたがって、高振動数側から低振動数側にシフト(レッドシフト)し、NH<sub>3</sub> 液体に対する振動数 (1058 cm<sup>-1</sup>) に漸近した。分子軌道法を用いた計算を行なうことによって NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub> の振動波数を計算し、実験結果との比較を行なった。

#### 2. 研究方法・計算方法

*Gaussian 92* を用いて、主に HSP 上で NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub> の構造最適化と振動波数の計算を行なった。計算レベルとしては、HF/3-21G、HF/6-31G、MP2/3-21G を用いた。

#### 3. 研究成果

図1に、このようにして求められた NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub> (n=3–8) の構造を示す。ここで得られた構造は平尾らによって以前報告された結果<sup>1)</sup>とほぼ同じものである。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の周りに形成される第1溶媒和殻は n = 5 において完成する。さらに加えられた NH<sub>3</sub> は、第1溶媒和殻を形成する NH<sub>3</sub> の H に水素結合していく。これらの構造に対して、解析的に求められた振動波数はすべて実数であった。図2に示したように、NH<sub>3</sub> の  $\nu_2$  振動からなるクラスター内振動は 1100–1460 cm<sup>-1</sup> の範囲に存在し、これは振動波数から次の三つの振動に分類することができる。

- (1) 第2溶媒和殻にある NH<sub>3</sub> の  $\nu_2$  振動、
- (2) 第1溶媒和殻にあり、その H が水素結合に関与していない NH<sub>3</sub> の  $\nu_2$  振動、
- (3) 第1溶媒和殻にあり、その H が水素結合に関与している NH<sub>3</sub> の  $\nu_2$  振動、

である。これらの振動波数はどれもクラスターサイズの増加とともに低下している。図3には、これらの振動の赤外吸収強度を示した。これらの吸収強度はクラスターサイズの増加とともに特徴的に変化している。実験から得られた振動波数と吸収強度のクラスターサイズに対する変化は第2溶媒和殻にある NH<sub>3</sub> の  $\nu_2$  振動のそれとよく一致している。このことから実験によって観測された吸収は第2溶媒和殻にある NH<sub>3</sub> の  $\nu_2$  振動によるものであると結論できる。計算によって求められた振動波数は、わずかながら、実験によって求められた振動波数より高い。振動波数の差は NH<sub>3</sub> の  $\nu_2$  振動が大きな非調和性を持っている<sup>2)</sup>ためと考えられる。

- 1) K. Hirao, T. Fujikawa, H. Konishi and S. Yamabe, Chem. Phys. Lett. **104**, 184 (1984).
- 2) D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **12**, 175 (1940).

#### 4. 発表・出版実績または予定

- [1] 市橋、山辺、村井、野々瀬、近藤、 日本化学会第69春季年会、1995年3月京都。
- [2] 市橋、山辺、村井、野々瀬、近藤、平尾、 Yamada Conference XLIII on Structures and Dynamics of Clusters、1995年5月下田。
- [3] 市橋、山辺、村井、野々瀬、平尾、近藤、 分子構造総合討論会、1995年9月仙台。
- [4] 市橋、山辺、村井、野々瀬、近藤、平尾、 in “Structures and Dynamics of Clusters”, eds. T. Kondow, K. Kaya and A. Terasaki (Universal Academy Press, Inc., Tokyo)。
- [5] 市橋、山辺、村井、野々瀬、平尾、近藤、 J. Phys. Chem. 印刷中。

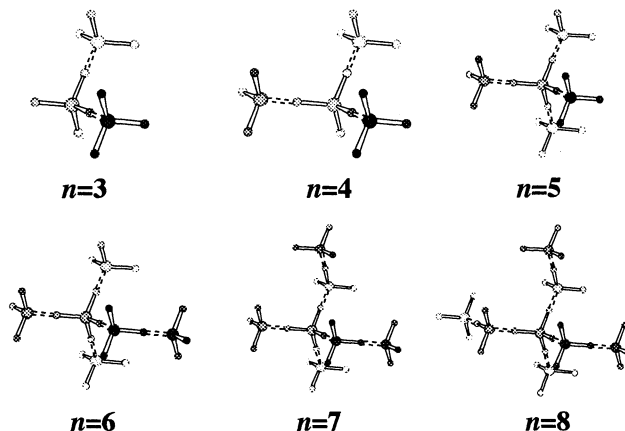


図1: MP2/3-21Gレベルで最適化された $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ の幾何構造。大きい球および小さい球はそれぞれ窒素原子、水素原子を表している。

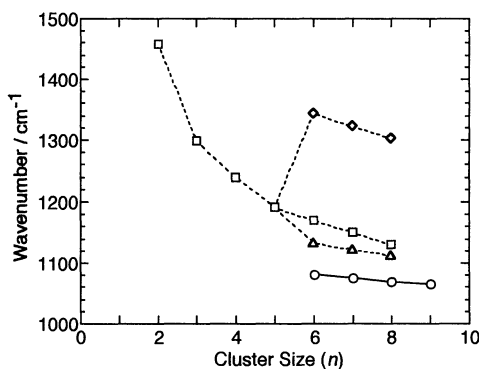


図2: MP2/3-21Gレベルで計算された $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ の振動波数。 $\Delta$ ,  $\square$ ,  $\diamond$ はそれぞれ本文中の(1)-(3)の振動を、 $\circ$ は実験値を示している。

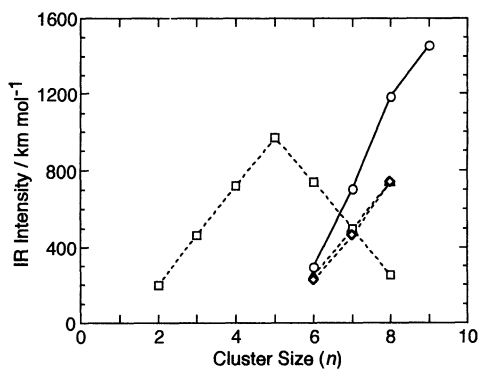


図3: MP2/3-21Gレベルで計算された $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ の赤外吸収強度。 $\Delta$ ,  $\square$ ,  $\diamond$ はそれぞれ本文中の(1)-(3)の振動を、 $\circ$ は実験値を示している。

分	EH8 施
実	463,788
許	480,000

Computer Simulation of Quantum Dynamics of Molecular System in  
Condensed Phase

○岡崎 進、篠田 渉、吉井範行、清水正則、吉江博巳（東工大総合理工）

## 1. 研究目的・内容

液体などの集団系における量子化された系の動力学は、物理化学の重要な基本問題のひとつであり、熱励起や緩和現象など様々な動的過程の分子論を理解していく上で避けては通れない課題である。液体中における分子やイオンの振動緩和もこれら量子過程の代表的な例のひとつであるが、これらは厳密には解くことのできない多体問題であり、現在までのところその重要性にもかかわらず研究はあまり展開されているとは言えない。

本研究においては、量子系と古典系とのカップリングをあらわに取り込み、全系のエネルギーが保存される Pechukas の方法に従った運動方程式に基づいて、液体中における振動の動力学に対する分子動力学計算を行った。これにより、溶液中における分子振動のエネルギー移動、つまり V-T、V-R トランスファーについての分子論的検討が可能となる。この方法に対してはいくつかの批判があるが、今後の展開の可能性も大きく、現在でも充分検討に値するものと思われる。

また一方で、相転移理論に関する膨大な研究にもかかわらず、超臨界流体中におけるクラスターの構造と動力学の分子論は未だほとんど明らかにされてはいない。本年度は量子系での計算に先立って、流体そのものに対する古典系のシミュレーションを行い、動的な意味でのクラスターとしての取り扱いの可否も含め、様々な角度からの解析を行った。

## 2. 計算方法

振動の量子動力学に関しては、時刻  $t = t_i$  において  $|\alpha(t_i)\rangle$  にあった量子系が  $t = t_i$  に  $|\alpha(t_i)\rangle$  へと遷移する際に、 $r$  にある古典系が時刻  $t = t$  に受ける力  $f(r(t))$  は、

$$f(r(t)) = Re \frac{\langle \beta(t) | -\frac{\partial H}{\partial r} | \alpha(t) \rangle}{\langle \beta(t) | \alpha(t) \rangle} \quad (1)$$

と表される。ここで、 $H(t) (= H(r(t)))$  は全ハミルトニアンであり、 $|\alpha(t)\rangle$  と  $|\beta(t)\rangle$  は、 $|\alpha(t_i)\rangle$  と  $|\beta(t_i)\rangle$  を初期値とした、それぞれ未来と過去に向けての時間依存のシュレディンガー方程式を満足するものである。これは、時々刻々の定常解の固有ベクトル  $|n(t)\rangle$  を用いた、状態ベクトル  $|\alpha(t)\rangle$  に対する展開、

$$|\alpha(t)\rangle = \sum_n a_n(t) |n(t)\rangle \exp[-\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t E_n(t') dt'] \quad (2)$$

における、展開係数  $a_n(t)$  について近似的に成り立つ連立一階微分方程式、

$$\begin{aligned} \dot{a}_k(t) &= \sum_{n \neq k} \frac{a_n(t)}{E_k(t) - E_n(t)} \langle k(t) | \frac{\partial H}{\partial t} | n(t) \rangle \\ &\times \exp[-\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t \{E_k(t') - E_n(t')\} dt'] \end{aligned} \quad (3)$$

を解けば良い。

215個の液体アルゴン中における1個の窒素様分子(50cm<sup>-1</sup>)に対し、古典系はGearの方法で、また量子系はRunge-Kutta法を用いて、振動のエネルギー移動に対する分子動力学計算の予備計算を行った。時間間隔  $t_i - t_{i-1}$  あるいはデコヒーレンス時間は130fs、また運動方程式に対する時間間隔  $\Delta t$ は0.1fsとした。

また、古典系である超臨界流体に対する計算機シミュレーションにおいては、大きな密度ゆらぎを再現するために、通常のMD計算で用いられる粒子数よりも相当に大きな10,976個の分子を周期境界条件の下に取り扱った。系は、実在流体中最も単純な相互作用系のひとつであるキセノンを選択し、ポテンシャルにはLennard-Jonesポテンシャルを用いた。アンサンブルはNoseのNVTであり、 $T=1.03T_c$ の等温線に沿って主として $\rho_c$ より低密度側を中心に12点の密度に対し計算を行った。 $\Delta t=10fs$ であり、7,000~100,000ステップの計算を行い、4,000ステップ以降の軌跡より種々の量を求めた。分子間に結合があるかどうかについては様々な定義が可能であるが、ここでは、分子が互いに $r_c=5.08\text{\AA}$ (対ポテンシャルの変曲点)より短い距離にあるときこれらの分子は結合しているとした。この $r_c$ には任意性があり、次に述べる結果も、厳密には定義依存性を有している。

### 3. 研究成果

量子系のシミュレーションに対して、計算が良好であることの判断は、エネルギーの保存と共に、繰り返し計算における力や軌跡の収束性に対して行った。図1は、ある時刻に振動子を $n=1$ から0及び2へと遷移させた時と、1にとどめた時の振動子自身にかかる量子力学的力の収束の様子を示したものである。実線は古典的な力である。まず注目すべきことは、遷移の起こらない場合でも量子力学的力と古典力学的力とは、わずかながらも異なっていることである。これは、振動運動と並進運動の間に相関が存在することを表しており、同位体効果との関連から極めて興味深い。系が実際に遷移する際には大きな力が働いているが、エネルギーの流れの方向によって、力の方向も異なったものとなっている。

図2は、振動子の回転を表すquaternionのひとつの軌跡を描いたものである。実際に量子系から古典系へのエネルギーの移動を反映して、古典系の軌跡は量子系の状態に大きく依存している。量子系が基底状態へ落ちる際の軌跡は、振動エネルギーの古典系への散逸を示すものとなる。

現在、この方法が本質的に持っている欠点、つまりコヒーレンシーの問題、古典系との相互作用による観測の問題等について検討中である。

古典系の超臨界流体に対するシミュレーションに関しては、まず各密度において得られたクラスタの大きさ、つまり構成分子数 $s$ の分布を図3に示す。流体の密度が臨界密度に近づくとつれて、大きなクラスタが多く生成されていることが明らかである。実際これらは、Fisherの液滴モデル

$$f(s) \propto 1/s^{2.1} \cdot \exp\{-g(\rho - \rho_c)s\}$$

によく従っている。もっとも、密度や温度の関数である前置因子 $g(\rho - \rho_c)$ は広範な密度領域に対しては単純なべきではなく、なめらかではあるが多少込み入った関数形となっている。この分布は、断熱膨張で生成される低温クラスタに対して報告されている分布

$$f(s) \propto \exp\{-as\}$$

と比較すると、ちょうどエントロピー項の寄与を表わす $1/s^2$ だけ異なり、高温においてクラスターは様々な構造をとっていることがこの関数形からも示されている。事実、回転半径と $s$ とのプロットからは、 $D_f=2.25$ のフラクタルを形成していることが示され、また、ボンドパターンの解析からも、枝分かれの多いbulkyな構造をとっていることがわかった。

図4に、結合が生成されてから次に切れるまでの寿命の分布をいくつかの密度について示す。興味深いことに、結合寿命の密度依存性は小さい。いずれの密度においても概ねガウス型に近い分布を持ち、ピークは約0.7psである。これは、個々の結合は極めて頻繁に切断、生成されていることを示しており、この頻度は厳密には定義に依存するものではあるが、低温のクラスターとはかなり異なった様相を示している。ここで、人間の見た目により近いクラスター寿命の見積りを得る試みのひとつとして、クラスター内の結合の数がどれだけ保存されているかを示す結合密度相関関数を求めた。図3に一例として、 $\rho = 5/6 \cdot \rho_c$ に対する結果を示す。大きなクラスターほど寿命は長く、2~3個のクラスターで2ps、10個程度で5psと短い、100個程度の大きさのクラスターだと15psとなっている。これらの値は、様々な時定数を持った実験事実を、クラスターの概念を導入して理解することの妥当性を計る上で重要である。

図6に、流体中において各粒子の持つポテンシャルエネルギーの自己相関関数をいくつかの密度に対して示す。図から明らかなように、液体に相当する高密度においては緩和は極めて速く、また、低密度側でも時定数は小さくなっており、ちょうど $\rho = \rho_c$ あたりで緩和が最も遅くなっている。これは明らかに、いわゆる臨界減速のひとつのあらわれであり、興味深い。高密度における速い緩和は、並進的librationにより振動的に極めて大きく変化するエネルギーの位相緩和によっている。また臨界密度近傍におけるゆっくりとした緩和は、前に示したように長い時定数を持った大きなクラスターがたくさん生成されている、ということによく理解される。

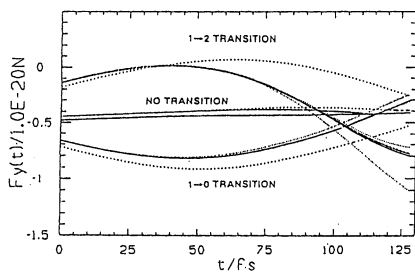


図1. 振動子にかかる古典的力(—)と量子力学的力の収束(---:1回目、- - -:2回目、- - - -:3回目、- - - -:4回目)

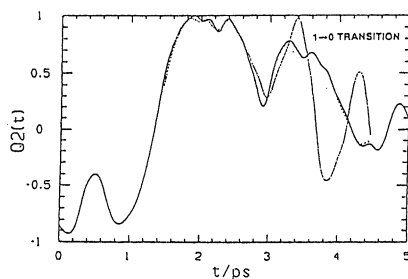


図2. 振動子の古典的自由度である回転の4元数のうちのひとつの時間変化、—:古典、- - -:遷移なし、- - - : $t=1.34ps$ で $1 \rightarrow 0$ へ遷移.

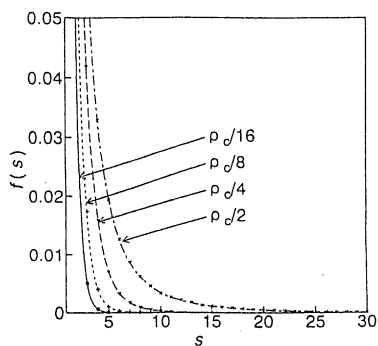


図 3. 超臨界Xe中において生成されるクラスタの大きさの分布.

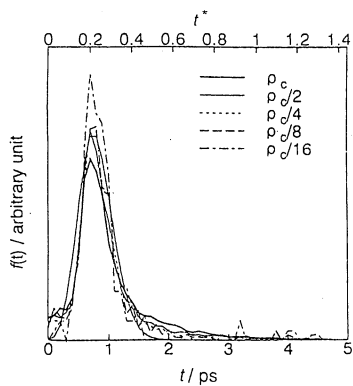


図 4. 超臨界Xe中において生成される結合の寿命分布.

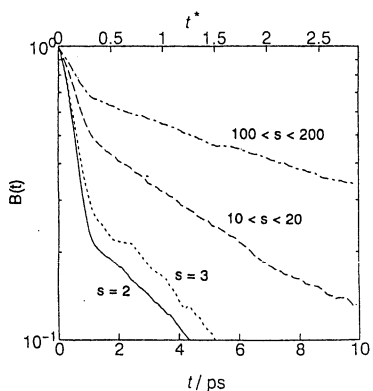


図 5.  $\rho = 5/6 \cdot \rho_c$ での超臨界Xe中のクラスタに対する、クラスタ内結合密度相関関数.

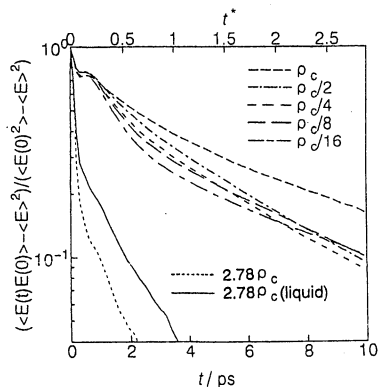


図 6. 超臨界Xe中における個々の分子のポテンシャルエネルギーの自己相関関数.

#### 4. 発表・出版実績または予定

岡崎、松本、岡田、前田、片岡、J. Chem. Phys., 103, 8594 (1995).

岡崎 進、Mol. Simul., 16, 107 (1996).

石井、岡崎、岡田、古坂、渡辺、三沢、福永、J. Chem. Phys., 投稿中.

篠田、並木、岡崎、J. Chem. Phys., 投稿予定.

吉井、岡崎、J. Chem. Phys., 投稿予定.

吉井、岡崎、分子構造総合討論会、95年9月、仙台.

篠田、並木、岡崎、岡田、同上.

並木、篠田、岡崎、溶液化学シンポジウム、95年11月、草津.

石井、岡崎、岡田、古坂、渡辺、三沢、福永、同上.

篠田、並木、岡崎、分子シミュレーション討論会、95年11月、横浜.

吉井、岡崎、同上.

分	EH9	施
実	7,372	
許	20,000	

第一原理にもとづく遷移金属化合物の電子構造計算

Ab-initio study of electronic structures of transition-metal compounds

○新井正男(無機材研)、小林一昭(無機材研)

## 1. 研究目的・内容

本研究では、遷移金属化合物の電子構造を計算する手法の開発・改良を行っている。今年度は、自己相互作用補正を考慮した計算と、擬ポテンシャルを用いた実空間差分による計算手法の開発を行った。

### (a) 自己相互作用補正

局所密度近似を用いると、実験で得られるエネルギーギャップを再現しない。シリコン等の半導体では実験値の50%程度の値が計算によって得られるが、遷移金属化合物ではエネルギーギャップを生じない場合があり、より深刻な問題になる。また、一部の遷移金属酸化物では、LDAによって得られる遷移金属dバンドの位置がXPS等の実験をモデル計算した場合の結果と一致しない。これらの問題の原因は、LDAでは電子間相互作用の取り扱いが不十分であるためと考えられている。本研究ではLDAを越える試みの一つである自己相互作用をZnS, ZnSe, ZnTeに対して適用した。

### (b) 実空間差分

遷移金属化合物を扱う場合の問題として、擬ポテンシャルと平面波展開法を用いると、高いカットオフエネルギーが必要になってしまい、多量の計算が必要になってしまうことがある。計算の高速化のために、並列化に適している実空間差分を用いる電子構造計算を試みた。特に逐次近似計算手法の改良を行い、分子に対するテスト計算を行った。

## 2. 研究方法・計算方法

### (a) 自己相互作用補正

自己相互作用補正は文献[1]と同じ方法で導入した。使用したプログラムは実空間LMT0法をもとにして独自に開発したものであり、スーパーコンピュータ用に最適化してある。

### (b) 実空間差分

実空間差分を用いる計算プログラムについては、本研究で新たに開発を行った。この計算では空間を等間隔 $h$ のグリッドで分割し、次のような格子点を考える。

$$\mathbf{r} = (nh, lh, mh), \quad n, l, m = \text{整数}$$

波動関数やポテンシャルなどの物理量はすべて格子点上の値で近似する。シュレディンガー方程式に含まれる微分は

$$-\frac{d^2}{dx^2} f(x) \approx \frac{1}{h^2} \sum_{l=-p, p} a_{l,p} f(x+lh)$$

という差分を用いる。

格子点の数は各方向に20分割した場合でも8000個と多量になり、Kohn-Sham方程式を固有値問題として直接解くことは困難である。そこで、本研究では電子系に対して仮想的な減衰付きの2次の運動方程式を考え、逐次近似により全エネルギーを最小化する。



収束を加速するために不完全コレスキー分解による前処理を用いた。この前処理は一般の偏微分方程式を扱う場合に広く用いられているが、電子構造計算には本研究で初めて導入された。

擬ポテンシャルは我々のグループ(小林)で作成中のデータベースNCPS95[2]を利用した。

### 3. 研究成果

#### (a) 自己相互作用補正

LDAでZnS、ZnSe、ZnTeを計算した場合の問題点はバンドギャップの過小評価とともに、Znのd電子から派生するdバンドの位置が実験結果に比べて高エネルギー側にずれていることである。SICを導入すると占有されたバンドが低エネルギー側にずれ、バンドギャップが増加する。SICは局在した軌道に対してより強く働くので相対的にdバンドの位置が他の占有バンドに比べて低エネルギー側にずれる。計算した結果によると、バンドギャップは実験値よりも大きな値となってしまうが、LDAに比べると実験値に近い値となる。dバンドはSICの影響で低エネルギー側にずれ過ぎており、LDA、SICどちらの結果も実験値とは一致しない。SICは導入する軌道の選び方によって結果が変わる可能性もあり、近似的に取りこんだ計算では実験とよい一致を示すという報告もある。今後、軌道の選び方などを再検討する必要がある。

#### (b) 実空間差分による電子構造計算

作成したプログラムの効率を調べるために、 $C_2$ 分子の全エネルギーを様々な方法で計算した。単純な最急降下法では1000回以上の反復計算が必要になり実用的ではない。減衰付きの2次の運動方程式を用いると、反復回数は減少し400回程度に減らすことができる。前処理演算子を用いるとさらに収束を加速することができ、80回程度の反復で収束した。この結果により、2次の運動方程式と不完全コレスキー分解による前処理が、実空間差分を用いた計算には有効であることが示された。

計算によって得られる力を用いて2原子分子、3原子分子の構造最適化と動的性質の計算を行った。得られた結果は他の手法による計算結果と一致しており、実空間差分を用いて高精度の計算ができることを示している。

### 4. 発表・出版実績または予定

新井 第51回日本物理学会年会 金沢 1996年3月

新井 Modeling and Simulation for Material Design, p.90 (1996) (Proceeding of International Workshop on Computer Modelling and Simulation for Material Design)

### 参考文献

[1] M. Arai and T. Fujiwara, Phys. Rev. B51, 1477 (1995)

[2] K.Kobayashi, in Modeling and Simulation for Material Design, p96 (1996) (Proceeding of International Workshop on Computer Modelling and Simulation for Material Design)

○山本量一（京大）

## 1 研究目的・内容

シア流のもとでの流体の相転移現象が近年多くの注目を集めている [1]. 流体の相転移・相分離と流動が結びつく様々な興味ある現象をひき起こすが、これらは大きくみて次の 2 つのカテゴリーに分類することができる。第一のカテゴリーは、熱力学的不安定性のために相分離している流体系にシアが加えられる場合であり、そこでは流体のドメイン構造がシア流により大きな変形を受ける。また、ドメイン構造の変化が流体のレオロジーにも影響する [2]. 一方、第二のカテゴリーではシアによるストレスが流体相の安定性に作用し、均一であった流体がシア下で相分離の傾向を示す。今年度については「シア下での 2 成分流体の挙動」を計算機シミュレーションによって明らかにするが、これは第一のカテゴリーに属する。

## 2 研究方法・計算方法

現在のところ 2 次元流体を取り扱っている。用いたポテンシャルモデルを次に示す。

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \delta \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

ここで同種の粒子対については  $\delta = 1$ （普通の Lennard-Jones）、異種の粒子対については  $\delta = 0$ （反発のみ）とした。この 2 成分モデルは高い臨界温度 ( $T_c > 10\epsilon$ ) を持ち、通常の温度 ( $T \approx 1\epsilon$ ) で容易に相分離する。

本研究では分子動力学 (MD) シミュレーションにより、シア流下の 2 成分流体の挙動をミクロなモデルを用いて調べる。ミクロなモデルを用いる最大の利点は、流体力学的な効果も自然に取りこまれることにある。一連のシミュレーションを次の手順で行なった。1) 高温 ( $T = 20\epsilon, \rho = 0.8\sigma^{-2}$ ) で系 (粒子数 3 万個) に目的のシアを加え定常状態にする。2) シアを加えたまま密度一定で低温 ( $T = 1\epsilon$ ) にクエンチする。3) 温度一定の条件でシミュレーションを行ない、データを解析する。なお、シア流下で周期境界条件を実現するため Lees-Edwards の境界条件を用いている。

## 3 研究成果

Fig. 1 にシアがある場合 ( $S = 0.5\tau^{-1}$ ) のドメイン、及び散乱パターンの時間発展を示す。定常状態では、ドメインは流れの方向に大きく引き延ばされ、ストリングのように細長くつながっている。このようなドメインのストリング構造は、高分子混合物に対する実験で観察されているが [3], 低分子混合物に対しては今回のシミュレーションではじめて確認された。また、シア下で相分離する流体系の散乱パターンは、1) 楕円形に引き延ばされ、2) 主軸方向に暗い筋が、3) 非対象に入っているが、これらの特徴は、3) 波数依存の 1) アフィン変形に 2) ローパスフィルターを加えることではば再現できることがわかった。

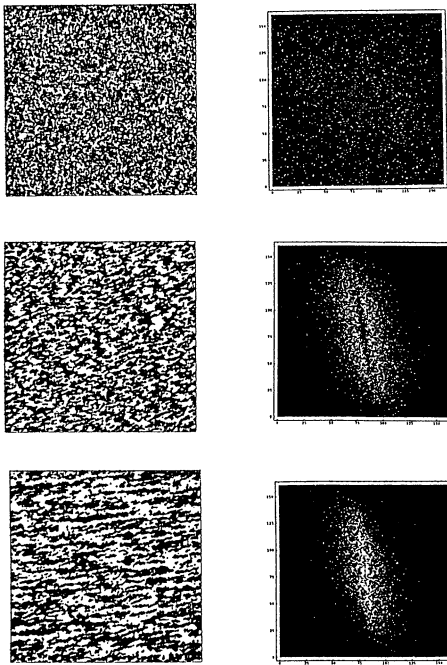


Fig. 1 Domain and scattering patterns under shear.

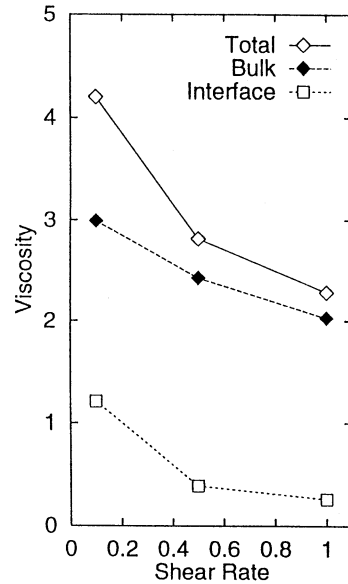


Fig. 2 Shear rate dependence of viscosities.

次にシア速度を変えたときの流体の粘性率の変化を Fig. 2 にプロットする. シアが非常に大きいので流体は非ニュートンの挙動を示すが, 粘性率をバルクと界面の成分に分けて考えるとバルクより界面の非ニュートンのほうが大きいことがわかった.

#### 4 発表・出版実績

1. 山本、小貫 文部省科研費重点領域「複雑液体における協力現象」班会議、95年9月名古屋
2. 山本、小貫 分子シミュレーション討論会、95年11月横浜
3. 山本、小貫 文部省科研費重点領域「複雑液体における協力現象」全体会議、96年1月京都
4. 山本、北尾、中西 *Mol. Phys.* **84**, 757-768 (1995)
5. 山本、中西 *Phys. Rev. B* **51**, 2715-2722 (1995)
6. 山本、小林、河本 *J. Phys.: Cond. Matt.*, **7**, 8557-8567 (1995)
7. 山本、中西 *Molec. Simulation*, **16**, 119-126 (1996)

#### 参考文献

- [1] 小貫明, 日本物理学会誌, **50**, 20 (1995).
- [2] T. Ohta, H. Nozaki, and M. Doi, *J. Chem. Phys.* **93** 2664 (1990).
- [3] T. Hashimoto, K. Matsuzaka, E. Moses, and A. Onuki, *Phys. Rev. Lett.* **74** 126 (1995).

生	KA9	施
実	40,000	
許	37,600	

イオンチャンネルの立体構造と動的状態の分子力学・分子動力学による計算

Molecular mechanics and molecular dynamics calculation on the conformation and dynamic state of ion channels

○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、 $\beta^{6\cdot 3}$ 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、 $\beta^{6\cdot 3}$ 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（文献2）、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、Scheraga らによる ECEPP83（その力場は、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1、2、5を見よ）。

## 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、 $\alpha$ 系列に属する管状ヘリックスの $\omega$ は  $180^\circ$  より大きく、 $\gamma$ 系列に属する管状ヘリックスの $\omega$ は  $180^\circ$  より小さく、いずれの場合も  $180^\circ$  ではありえない。 $\alpha$ 系列の管状ヘリックスは、 $\gamma$ 系列の管状ヘリックスより不安定である。また、 $\gamma$ 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 $\gamma$ 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、 $5^\circ$  または  $10^\circ$  の間隔でエネルギー極小化を行なった。その結果、3種の $\gamma$ 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、 $\omega$ の値が異なっていた。そのうちの一つは $\gamma$ ヘリックスであった ( $\omega \approx 180^\circ$ )。他の二つは、これまでには報告されていない構造で、 $6_2 2_0$  および  $7_2 2_3$  ヘリックスに相当する ( $\omega \approx 170^\circ$  および  $165^\circ$ )。前者の方が、より安定であった ( $\mu$ ヘリックスと名付ける)。

エネルギー極小化の際に  $\omega$  を  $180^\circ$  に固定した場合には、 $\mu$ ヘリックスは得られない。また、興味あることに  $\omega$  の初期値を  $180^\circ$  に設定した時にも、 $\mu$ ヘリックスには到達できない。

$\mu$ 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  $3.7 \text{ \AA}$  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)  $\mu$ -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 $\alpha$ 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。

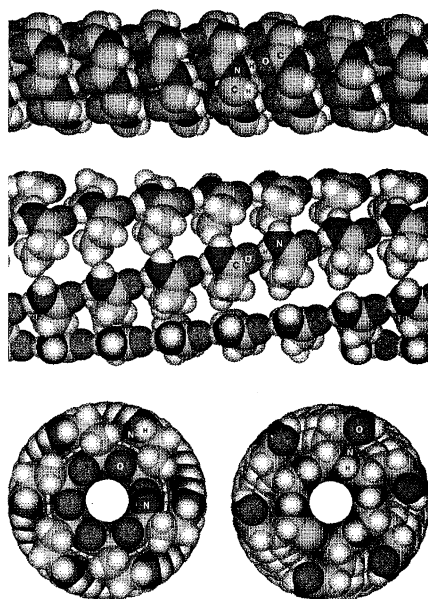
d)  $\mu$ -ヘリックスの安定性に対する、立体構造エントロピーの寄与は小さい。

e)  $\mu$ -ヘリックスの構造エネルギーの多様性は、主として、 $\mu$ -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、 $\alpha$ -炭素の配列に起因する。この配列は、 $\alpha$ -ヘリックスのそれとは異なる。

f) ポリ-L-グルタミンおよびポリ-L-アスパラギンの $\mu$ -ヘリックスでは、側鎖アミド間水素結合のネットワークが形成され、著しく安定であることが期待される。

#### 4. 発表・出版実績または予定（学会での発表は除く）

1. H. Monoi, *Biophys. J.* 64: 36-43 (1993).
2. H. Monoi, *Biophys. J.* 65: 1828-1836 (1993).
3. H. Monoi, *The 19th Taniguchi International Symposium in Biophysics*, Nagoya, 28 November—3 December, 1993,
4. H. Monoi, *Progress in Cell Research*, Vol. 4. M. Sokabe, A. L. Auerbach, and F.J. Sigworth, Editors.  
Elsevier, Amsterdam, In press.
5. H. Monoi, *Biophys. J.* 69: 1130-1141 (1995).



Dual hydrogen-bonded network of the minimum-energy  $\mu$  helix of poly-L-glutamine. The N-terminal end is to the left. (Top) Side view of the backbone. (Middle) Side view of the hydrogen-bonded lacing of side chains; only the frontal half is shown. (Left bottom) View from the N-terminal end. (Right bottom) View from the C-terminal end. End groups are removed. The radii of atoms employed are H, 1.00 Å; C, 1.50 Å; N, 1.45 Å; O, 1.35 Å.

分 AA6 所内  
 実 519,674  
 許 576,000

## 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 陸、南部伸孝、高見利也、茂木孝一、南野 智 (分子研)

#### A. CaNCの励起状態のポテンシャルエネルギー曲面及び反応動力学の理論的研究

##### A.1 研究目的・内容

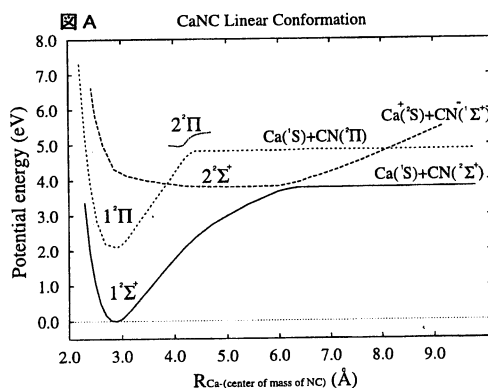
イソシアニ化カルシウム(CaNC)は、他のアルカリ金属及びアルカリ土類金属のシアニ化物と同様に、高振動励起状態において擬回転運動を起こす分子として考えられている。Steimleらはマイクロ波分光により電子基底状態における分子構造を解析し報告している。また、彼らはレーザー誘起蛍光スペクトルを観測し電子励起状態の研究も行っているが、他の実験グループ同様に理論計算による指針を求めているのが現状である。一方、電子状態の理論的研究についてはBauschlicher Jr.らが電子基底状態における安定構造の計算結果を報告しているが、励起状態については計算が困難になるものと思われ現在まで行われて来っていない。本研究では、電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を量子化学計算により求め、得られたポテンシャルを基に光吸収スペクトル及び発光スペクトルを理論的に見積もり実験結果との比較検討を行う。

##### A.2 研究方法・計算方法

基底関数にはRoosの原子自然軌道(ANO)を用いた。非経験的分子軌道法に基づく多配置(MC)SCF計算を行い、求める電子状態をうまく記述する分子軌道(MO)を得た。得られたMOを基に多配置参照配置間相互作用計算(MRCI)を行い、電子基底状態  $1^2\Sigma^+(1^2A')$  及び励起状態  $1^2\Pi(2^2A'$  と  $1^2A'')$ 、 $2^2\Sigma^+(3^2A')$  のポテンシャルエネルギー曲面を求めた。但し、括弧内はCs対称性における電子状態を示す。このMRCI計算と同時に電子状態間の遷移双極子モーメントも求めた。さらに、得られた結果を基に核の運動について波束の時間発展法による動力学計算を行い、光吸収スペクトル及び発光スペクトルを理論的に見積もった。

##### A.3 研究成果

基底状態及び励起状態  $1^2\Pi$  の安定構造が直線形イソシアニ化カルシウム構造(CaNC)であることが判明した。また、電子状態の特徴は両状態ともイオン結合性が強く特に、変角運動に対するポテンシャルエネルギーの異方性が小さいことから、変角振動においてCNの回りをCa<sup>+</sup>が回る擬回転運動につながる様な大振幅振動の可能性が示された。図Aはイソシアニ化カルシウムの直線形核配置においてCN核間距離を最安定点における核間距離に固定し、CNの重心からCa原子までの距離を横軸に取って描いたポテンシャルエネルギー曲線である。約6.2Å付近で電子状態の特徴が原子性であるCa(<sup>1</sup>S)+CN(<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>)への解離とイオン性のCa<sup>+</sup>(<sup>2</sup>S)+CN(<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)への解離経路が非交差していることがわかる。この非交差点についてはHerzbergが二原子分子において詳細な考察をしており、この考察をこの系へ適応する



とこの分子がイオン分子であることがわかる。次に、 $1^2\Pi \rightarrow 1^2\Sigma^+$  遷移において見積もられた理論吸収スペクトルの特徴は16972、17047  $\text{cm}^{-1}$  に2つのピークが現れることとなった。但し、電子基底状態上での零点振動準位からの吸収である。さらに、この二つのピークを数値的に解析したところ、偏角振動の量子数が一つ励起した状態へ遷移し、Renner-Teller効果により2つのピークが現れたことが判明した。また、ピークの差は約75  $\text{cm}^{-1}$  となった。一方、実験結果においても2つのピーク16190、16267  $\text{cm}^{-1}$  が観測され、ピーク差が約77  $\text{cm}^{-1}$  であり、二つのピークはスピン軌道相互作用により説明づけられている。従って、我々の結果はほぼ実験結果を再現する結果となったが、スピン軌道相互作用を考慮した量子化学計算を行っていないため、可能性のみを示唆した。また、理論的に見積もった $1^2\Pi \rightarrow 1^2\Sigma^+$  遷移における発光スペクトルから、15500  $\text{cm}^{-1}$  付近に観測されている発光は異性化により生じたシアン化カルシウム(CaCN)からの発光と思われる。

## B. フッ素化炭化水素の反応速度定数の理論計算

### B.1 研究目的・内容

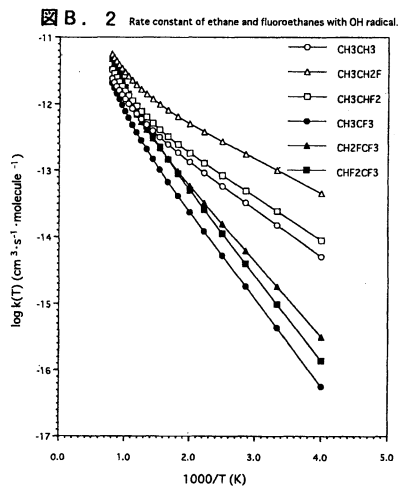
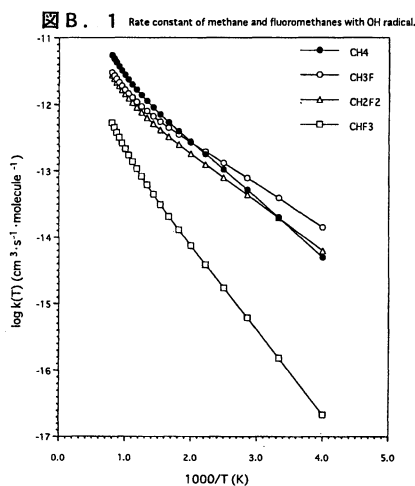
フロン代替物として近年着目されているフッ化炭化水素は、大気中に多量に存在する OH ラジカルによって分解される。これまで、最も単純なフッ化炭化水素分子である fluoromethane ( $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}_3$ )、及び methane の OH ラジカルによる水素引き抜き反応については、理論と実験の両面から検討されているが、反応の活性化エネルギーの大きさは、理論と実験との間に不一致があった。また、反応速度定数については、理論的手法を用いて系統的な検討が行われていなかったため、我々は検討を行った。また、fluoroethane系についても、同様な手法を用いて検討を行った。

### B.2 研究方法・計算方法

分子軌道計算のプログラムには Gaussian 94 を使用し、(a) 6-31G\*\* (b) 6-311G\*\* (c) 6-311++G(3df,2p) の3種類の基底関数を用いて計算を行った。また、MP2法によって構造最適化を行い、エネルギーには MP4(SDTQ) エネルギーを用いた。反応速度定数の決定には遷移状態理論を基にした自作のプログラムを使用して計算した。トンネリングの寄与は Wigner の式を用いた。

### B.3 研究成果

図B.1、図B.2 は、fluoromethane および fluoroethane の Arrhenius プロットである。fluoromethane の室温における反応速度定数の大きさは  $\text{CH}_3\text{F} < \text{CH}_2\text{F}_2 < \text{CHF}_3$  の順となり、Atkinsonらの最近の報告を支持する結果となった。これは分子内のフッ素の存在は遷移状態の安定化に寄与し、活性化エネルギーを下げるが、フッ素の数が多くなると逆に反応を抑制する方向に働くためであるということが分かった。また、fluoroethane の系でも同様な傾向が得られた。我々は、さらにより大きな分子へ適用を広げることにより、HFC分子の分子設計に対する指針を示すことができるだろうと考えている。また、今後より精度を挙げた計算を行うために、IRCポテンシャルを基にしたトンネリングの寄与を算出し、比較検討を行っている。



## C. 2,3-Diphenylthio-1,4-Naphthoquinones結晶の相転移に伴うIRおよび可視スペクトルに関する理論的研究

### C.1 研究目的・内容

2,3-dithiophenyl-1,4-naphthoquinone(DPNQ)は、分子内にdonorおよびacceptorをもつ分子として、温度変化によってその結晶構造を変化させ、結晶の可視領域の吸収がvioletからredへ変化する。この分子の物性は、分子内電荷移動反応によって特徴づけられる物性として注目される。これらの異性化反応を分子軌道計算で検証し、その反応機構を解釈した。

### C.2 研究成果

すべての分子軌道計算は Gaussian94 を使って行なった。RHF/3-21G\* で構造最適化された分子構造は、Cs 対称と C<sub>2</sub> 対称の 2 つの構造が得られた。2 つの構造異性体のエネルギー差はほとんどなく、MP2/3-21G\*//RHF/3-21G\* 計算では 0.4kcal/mol であった。これらの 2 つの異性体の異性化反応障壁もほとんどなく、温度変化によってこれらの異性体に対応する結晶構造が変化することがうなずける。Cs 対称の構造では、naphthoquinone 基の平面からみて thiophenyl 基が上下に配置された構造をしているのに対して、C<sub>2</sub> 対称の構造は、thiophenyl 基が同じ方向に配置されている構造をしている。それぞれの異性体の next-HOMO、HOMO、および LUMO のそのエネルギー・ダイアグラムを下図に示す。これらの異性体では、LUMO は naphthoquinone 基に局在しているが、next-HOMO、HOMO には thiophenyl 基に局在している。ここで、violet 構造 (Cs) では、HOMO は a の対称軌道であり、next-HOMO が b の反対称軌道となっている。これに対し、red 構造 (C<sub>2</sub>) では、HOMO は a' の反対称軌道であり、next-HOMO が a' の対称軌道となっている。つまり、構造異性化によって HOMO、next-HOMO が逆転していることがわかる。それぞれの異性体の第一励起エネルギーを CIS/3-21G\* で算出すると、violet 構造 (Cs) では 266.8nm、red 構造 (C<sub>2</sub>) では 249.5nm となった。つまり、結晶の温度変化にともなう構造異性化によって、分子構造は Cs から C<sub>2</sub> 構造に変化し、吸収の波長は短くなり実験結果ときわめてよい一致を示している。この第一励起状態の対称性は violet 構造 (Cs) で 'B' をしており、励起の main configuration は next-HOMO から LUMO となっている。これに対し red 構造 (C<sub>2</sub>) の第一励起状態の対称性は 'A' であり、励起の main configuration は HOMO から LUMO となっている。つまりいずれの構造異性体でも、第一励起状態は thiophenyl 基に局在した対称軌道から naphthoquinone 基への励起であり、温度変化による結晶の可視領域の吸収の変化は分子内での Donor-Acceptor の機構が関与していることがわかる。

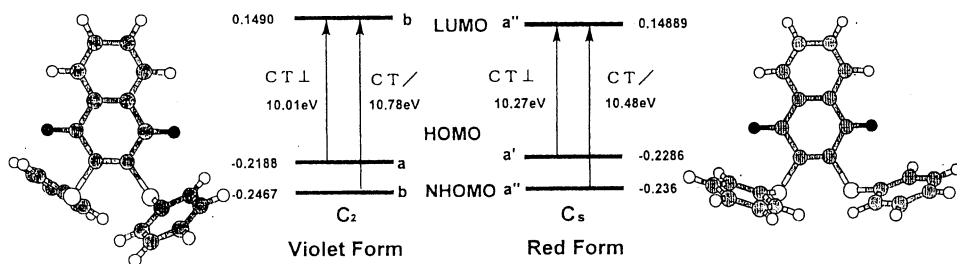


図 C

### 3.4 発表・出版予定

- ・ 茂木・田中・林、Molecular crystal&Liquid crystal in press
- ・ 田中・林・茂木、Molecular crystal&Liquid crystal in press
- ・ 田中・林・松本・河岸野・茂木、J.Phys.Chem. in press
- ・ 南野・茂木・青柳、第70回日本化学会年会、96年3月東京
- ・ 南野・茂木・青柳、分子構造総合討論会、96年10月福岡
- ・ 南部・南野・青柳、分子構造総合討論会、96年10月福岡





分 ABI 所内  
 実 38,641  
 許 100,800

## 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

Calculation of the Electronic Structure of Molecules and Molecular Assemblies with  
 Molecular Orbital Method

○ 長谷川真史、今枝健一、中野千賀子、Jonas Kröber (分子研)

### 1. 研究目的・内容

我々のグループでは、有機伝導体など機能性有機分子薄膜や単結晶の電子物性を、シンクロトロン放射光を用いた角度分解紫外光電子スペクトル (ARUPS) によって研究している。平成7年度は、我々の開発している光電子放出強度計算プログラム (IAC31) の改良を行い、新たに、近接分子の原子による光電子の1回散乱 (single-scattering) と脱出深さ (escape depth) を、計算に取り込むことが可能になった。

プログラム (IAC31) は現時点で、C、N、S、H の 100 原子以下からなる分子について、2s 軌道 (H 原子は 1s 軌道、S 原子は 3s 軌道) と 2p 軌道 (S 原子は 3p 軌道) で構成される分子軌道に対応している。計算は、(1) 光電子の自己散乱 (self-scattering) を考慮した独立原子近似レベル、(2) 光電子の1回散乱 (single-scattering) を考慮したレベル、(3) 脱出深さ (escape depth) を古典的な光電子減衰として考慮したレベル、の各解析レベルで行うことができる。光電子の1回散乱を考慮する範囲は、i) 最近接原子、ii) 分子内のすべての原子、iii) 第1近接分子の原子、iv) 第2近接分子の原子、v) 任意の距離以内にある原子、のように変えられる。また、計算可能なスペクトルシミュレーションの種類は、(a) 光電子強度の放出角 ( $\theta$ ,  $\phi$ ) 依存性、(b) 価電子バンド全体の分子軌道 ( $\sigma$ ,  $\pi$ ) の光電子強度、(c) ランダム配向系での光電子強度、(d) 光電子強度の励起エネルギー依存性 ( $h\nu = 1-100\text{eV}$ )、であり、自由に設定した分子配向、配列について行うことができる。

ここでは、プログラム (IAC31) を使用して行ったナフタセンと  $C_{60}$  薄膜の実験について報告する。

### 2. 研究方法・計算方法

ARUPS の測定は、分子科学研究所・極端紫外光実験施設 (UVSOR) のビームライン BL8B2 で行ったナフタセン配向超薄膜は超高真空中で HOPG グラファイトに蒸着して作製し、 $h\nu = 40.8\text{eV}$  で全価電子バンドの光電子強度の放出角 ( $\theta$ ) 依存性を測定した。 $C_{60}$  薄膜は Au 基板上に蒸着し、光電子強度の励起エネルギー依存性を測定した。

計算に用いた式 (T. Fujikawa, J. Phys. Soc. Jpn., 50 (1981)1321. を参照) によると、検出器位置における光電子波動関数  $A_{tot}^n(\hat{\mathbf{R}})$  は、

$$A_{tot}^n(\hat{\mathbf{R}}) \propto \sum_a \sum_{X_a} D_a C_{X_a}^n e^{-i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{R}_a} \sum_L Y_L^*(\hat{\mathbf{R}}) M_{LX_a} + \sum_a \sum_{b \neq a} \sum_{X_a} D_b C_{X_a}^n e^{-i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{R}_b} \sum_L \sum_{L'} Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{R}}) \times t_b''(k_n) G_{L'L}(\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_a) M_{LX_a},$$

と表される。ここで、 $D_a$ : the exponential damping factor of the photoelectrons from atom  $a$ ,  $C_{X_a}^n$ : the  $n$ -th molecular orbital coefficient of the Slater-type atomic orbital  $X_a$ ,  $\mathbf{k}_n (= k_n \hat{\mathbf{R}})$ : the wave vector of the photoelectron,  $\mathbf{R}_a$ : the position of atom  $a$ ,  $M_{LX_a}$ : the matrix element which includes the phase shift and radial integral of each atom,  $t_b''(k_n)$ : the single-scattering vertex,  $G_{L'L}(\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_a)$ : the free propagator、である。なお、我々の計算プログラム (IAC31) は国内外で唯一、有機分子薄膜の ARUPS を定量的に計算できる。

### 3. 研究成果

(1) HOPG グラファイト基板上的ナフタセン配向超薄膜

Fig. 1 に、ナフタセン配向超薄膜 (膜厚 $\sim 24\text{\AA}$ ) における全価電子バンドの光電子強度の放出角 ( $\theta$ ) 依存性を示す。実測スペクトル (a) において観測される各バンド (1~10) のエネルギー位置と強度が、各放出角の計算スペクトル (b) で見事にシミュレーションできている (ここでは、STO-6G レベルで計算したナフタセン分子の分子軌道を始状態とした)。このシミュレーションから、i) 超薄膜中のナフタレン分子は単結晶中と同様な配向配列をとること、ii) 計算には最近接分子の原子による光電子の 1 回散乱 (single-scattering) と脱出深さ (escape depth) を考慮することが重要であること、などが明らかになった。このような価電子バンド全体の計算シミュレーションは、有機分子薄膜において初めての例である。

## (2) Au 基板上的 $C_{60}$ 薄膜

$C_{60}$  薄膜の ARUPS では、HOMO (最高非占軌道) バンドと NHOMO (その次の非占軌道) バンドで観測される特異な励起光エネルギー依存性の原因について、以前から興味もたれていた。Fig. 2(a) に、HOMO バンドと NHOMO バンドの励起光エネルギー依存性の実測値を示す (HOMO バンド強度を NHOMO バンド強度で規格化して示してある)。Fig. 2(b) は、STO-5G 分子軌道計算の結果を用い、プログラム IAC31 によってシミュレーションした励起光エネルギー依存性の計算値である。横軸の励起光エネルギー、縦軸の強度比に、実測値を非常によく再現している。さらに、始状態の分子軌道と励起光エネルギー依存性の対応を検討することにより、励起光エネルギー依存性の原因に関する重要な知見を得た (発表予定)。これは、有機分子薄膜の光電子放出強度の励起光エネルギー依存性を計算で再現した初めての例である。

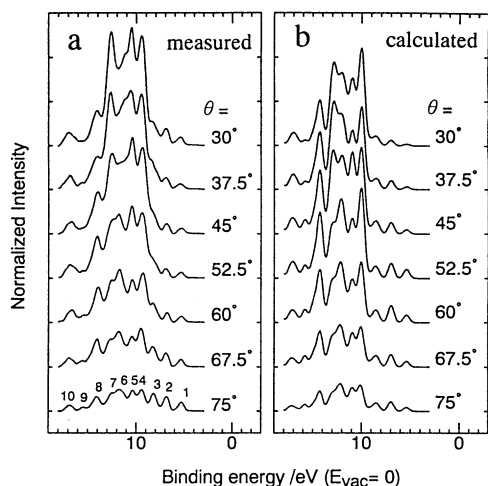


Fig.1 ナフタセン配向超薄膜における価電子バンドの光電子強度放出角 ( $\theta$ ) 依存性. a: 実測スペクトル. b: 最近接分子の原子による光電子の 1 回散乱と脱出深さを考慮した計算スペクトル.

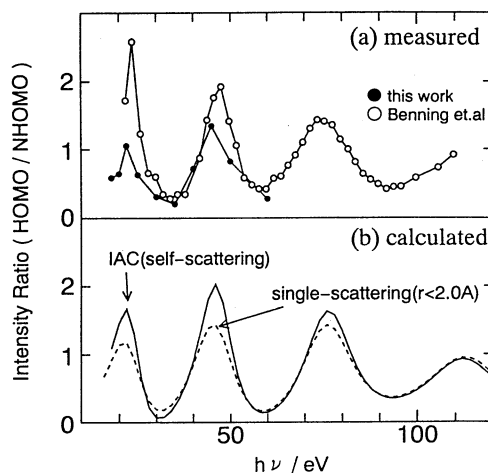


Fig.2  $C_{60}$  薄膜における HOMO バンドと NHOMO バンドの励起光エネルギー依存性. (a): 実測スペクトル. (b): 計算スペクトル (点線) において、最近接原子による 1 回散乱を考慮すると、実測スペクトルをよく再現することがわかる.

## 4. 発表・出版実績または予定

長谷川、井口、関、上野、*J. Electr. Spectrosc. and Relat. Phen.*, in press.

長谷川、上野、関、井口、日本放射光学会、1995 年 1 月筑波.

長谷川、井口、関、上野、The 11th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV-11)、1995 年 8 月東京.

長谷川、上野、関、小杉、井口、分子構造総合討論会、1995 年 9 月仙台.

長谷川、分子研究会「光電子分光法の現状と将来-SOR と分子科学を中心に」、1995 年 11 月岡崎.

長谷川、上野、関、小杉、藤川、井口、日本放射光学会、1996 年 1 月岡崎.

分 AB4 所内  
 実 1,681,619  
 許 1,800,000

## 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、天能精一郎、池上努、鶴澤武士、麻田俊雄、藤井俊明、渡辺秀和、  
 F. Ornellas, Yumin Li, Jan Hrusak, Jong K. Park, Wenning Wong, Chong-Guo Zhan

#### 珪素と窒素から構成される分子( $\text{Si}_n\text{N}_m$ )の構造 (F. Ornellas)

固体の窒化珪素(SiN)は材料の面で重要な物質であるが、分子(あるいはクラスター)としての  $\text{Si}_n\text{N}_m$  の研究は実験的にも理論的にも多くはない。この研究では一連の(n,m)の組み合わせについて量子化学計算により安定構造とその電子構造を調べた。

$\text{Si}_2\text{N}$  分子については様々な基底関数と多電子波動関数の近似を用い、三つの異性体の構造とそれらのエネルギー差を見積もった。近似レベル CCSD(T)/cc-pVTZ の結果では、最も安定な構造は  $D_{\infty h}$  の対称性をもつ直線  $\text{SiSi}^2\Pi_g$  であるが、環状構造( $C_{2v}$ )の異性体とのエネルギー差は 4.9kcal/mol しかない。直線  $\text{SiSiN}$  構造も安定な極小構造となっているが、エネルギー的には 80.6kcal/mol も最安定構造より高い。 $\text{Si}_2\text{O}$ ,  $\text{Si}_2\text{C}$ ,  $\text{C}_2\text{N}$  などの安定構造と比較することによって興味ある傾向も見いだすことが出来た。

$\text{Si}_2\text{N}_2$  分子は実験的にもまだ知られていない系である。9 個の定常構造を見いだすことが出来たが、最も安定な状態は  $^1\Sigma_g^+$  の直線分子である。次に安定な構造は、 $\text{Si}_2\text{H}_2$  の最安定構造と似た形をもつゆがんだ四面体の各頂点に原子がある形をした一重項状態であり、15.1kcal/mol 高いエネルギーをもつ。直線  $\text{SiNSiN}$  は極小構造となっているが、 $\text{NSiSiN}$  は遷移構造となっている。

#### $\text{HNO}_x$ と $\text{NO}_x$ の構造と安定性 (Yumin Li)

$\text{NO}_x$  (x=1-6) と  $\text{HNO}_y$  (y=1-5) の可能な異性体を分子軌道法によって探求し、多くの環状形の極小構造を見いだした。また、振動スペクトルも計算し、低温マトリクス実験による同定の指針を与えた。これらの異性体はエネルギー過剰分子の一つとしても考えられるし、また反応中間体や表面などにおける過酸化窒素物のモデルとしても重要である可能性がある。図 1(a)-1(d)は、 $\text{HNO}_y$  (y=2-5) の異性体構造の例である。

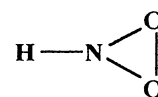


図 1(a)  $\text{HNO}_2$

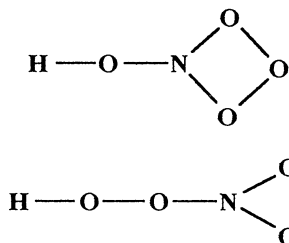


図 1(b)  $\text{HNO}_3$

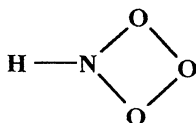


図 1(c)  $\text{HNO}_4$

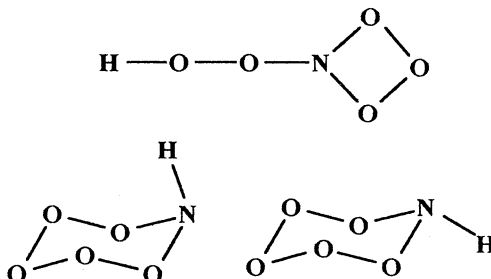


図 1(d)  $\text{HNO}_5$

## HCCS と NCS の基底状態と低い励起状態のポテンシャルエネルギー曲面と振動準位の理論計算 (Yumin Li)

この二つの分子は、等原子価分子である。共に基底状態と第一励起状態は  ${}^2\Pi$  であり、Renner-Teller 効果による振電相互作用が期待される。これら二つの状態に加えて、第二励起状態である  ${}^2\Sigma^+$  状態のポテンシャルエネルギー曲面を計算した。断熱励起エネルギーは実験とよい一致を得たが、詳細な実験との比較のために、これらの曲面より振電相互作用のモデルハミルトニアンを求め、解析を進めなければならない。

## $\text{H}_2\text{O}_2^+$ の振動スペクトルの理論計算: 対称性の破れ (Jan Hrusak)

$\text{H}_2\text{O}_2^+$  イオンの調和振動数をいろいろな近似レベルの基底関数と多電子波動関数で形算すると、異常に大きい振動数が求められたり、また赤外線吸収強度が極端に大きい結果となることに遭遇する。これは、多電子波動関数の「対称性の破れ」と二つの OH の核間距離の「対称性の破れ」が合わさっておきている。このような二つの対称性の破れの結合がもたらす困難は、実は、頻繁に起きているが、具体的な系に対して意外と詳細な検討は少ない。 $\text{H}_2\text{O}_2^+$  イオンについて様々なレベルの計算によってポテンシャルエネルギー曲面を描き、調和振動数を解析的、あるいは数値的に計算し、この対称性の破れについて調べた。この場合は対称性が崩れるのは近似に依存する見かけだけのものであることを明らかにした。

## $(\text{NH}_3)_n^+$ と $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_m$ の構造と反応 (Jong K. Park)

アンモニアクラスターのマススペクトルには、一連の  $(\text{NH}_3)_n^+$  と  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_m$  が観測される。その強度比はクラスターイオンの生成方法に強く依存している。 $(\text{NH}_3)_n^+(\text{NH}_3)_m$  の量子化学計算は、その近似レベルはともかくも、これまで多くの研究があったが、 $(\text{NH}_3)_n^+$  についての研究は、 $n=2$  までしかなかった。 $n=6$  までの安定構造は図 2(a)-2(c) のように求めることが出来た。この構造では陽子が移動してより安定な  $(\text{NH}_3)_n^+$  の生成に向かう反応には 0.3-0.4 eV の障壁が存在する。

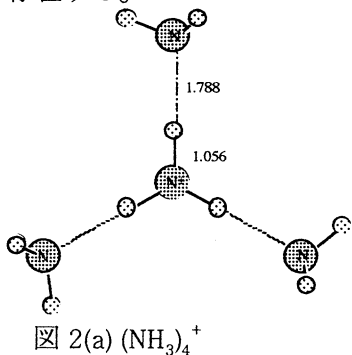


図 2(a)  $(\text{NH}_3)_4^+$

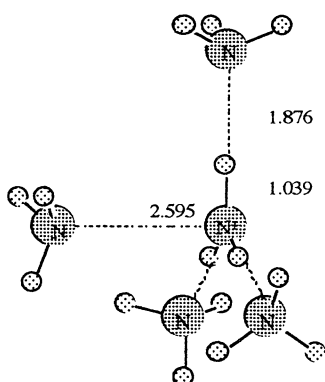


図 2(b)  $(\text{NH}_3)_5^+$

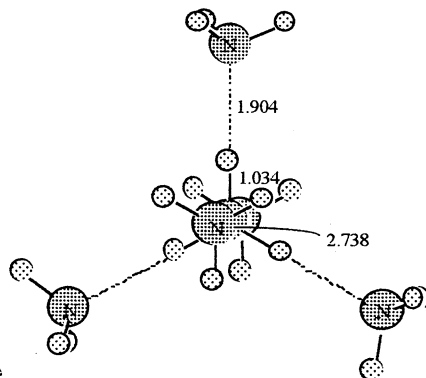


図 2(c)  $(\text{NH}_3)_6^+$

## $\text{Si}_4$ と $\text{H}_2$ および $\text{NO}$ の反応 (Wenning Wong)

菱形をした  $\text{Si}_4$  に  $\text{H}_2$  と  $\text{NO}$  が反応した生成物として可能な構造を量子化学計算によって調べ上げた。異性体間の遷移構造とその障壁の高さも見積もった。吸着反応過程の研究も試みたが、まだ遷移構造を捕まえるのには成功していない。

## $C_nN^-$ と $C_nB^-$ の電子構造と電子脱離エネルギー (Chong-Guo Zhan)

これらの分子イオンのマススペクトルは最近廈門大学の Wang らによって観測されている。彼らはこれらのイオンは  $n=13$  まで直線形をしているとして実験データを解析している。我々は、小さい分子について基底関数と多電子波動関数依存性を詳細に検討し、これらの陰イオンの記述には両端原子上に過剰電子を受け入れる広がった基底関数を加えることが重要であることを見いだした。MP2法で分子構造を決定し、垂直電子脱離エネルギーをMP4SDTQで見積もった。 $n=4$  までは直線構造が最安定構造であるが、長い鎖になると鎖は曲がりやすくなり、完全な直線構造はエネルギー極小とはならなくなる。

## Ab initio MO法を用いた Monte Carlo シミュレーションの開発と $Mg^+(H_2O)_n$ ( $n=1-4$ ) クラスタへの応用 (麻田 俊雄)

クラスター内反応の計算機シミュレーションを行うためには、電子状態の変化をはじめ原子間の結合の生成や開裂を正しく記述する必要がある。しかしながら、これに適した分子間相互作用ポテンシャル関数はほとんど存在しない。そこで従来から広く用いられてきた分子間ポテンシャル関数を用いることなく直接に ab initio MO法を用いて Monte Carlo シミュレーションを行う方法(MO-MC法)の開発を行った。この MO-MC法では、剛体近似を用いる取り扱いと剛体近似を用いない取り扱いとを同じ割合で組み合わせる。剛体近似を用いる際には、各ステップ毎に原子間距離に基づいたクラスター解析を行い、分子の形をそのつど決め直す。以上により、分子の変形すなわち原子間の結合の生成や開裂の記述が可能となり熱平衡状態への収束のための高速化とクラスター内反応の取り扱いが共に可能になった。

次に、MO-MC法を  $Mg^+(H_2O)_n$  ( $n=1-4$ ) クラスタに適用した。アンサンブルは温度 300K のもとでメトロポリスサンプリング法を用いて行った。その結果、 $Mg^+(H_2O)_4$  は最安定構造から予想されるとおり第 2 配位圏を持つ。すなわち、 $Mg^+(H_2O)_n$  の配位数が室温付近で 3 であることを示した。また、 $Mg^+(H_2O)_4$  の第 2 配位圏の水分子は第 1 配位圏の水分子 2 分子と 2 本の水素結合により 6 員環を形成して安定化しているが、室温付近ではほとんどの場合その中の 1 本が解離している。さらに、Mulliken charge の解析から第 2 配位圏の水分子は結合している第 1 配位圏の水分子を通して Mg の電荷分布に大きな影響を及ぼしていることがわかった。

## フェノール - 水クラスター $PhOH(H_2O)_4$ のプロトン移動反応と赤外吸収スペクトル (渡辺 秀和)

近年、東北大の三上、江幡グループにより、フェノールと水のクラスター  $PhOH(H_2O)_n$  ( $n \leq 4$ ) の赤外吸収スペクトルの測定が行なわれている。これによると、水の OH 伸縮領域部分においてスペクトルに規則性が見いだされた。しかし、 $n=4$  のクラスターについて 2 種類のスペクトルが得られ、そのひとつは規則性からはずれた特異なものである。これについて、クラスター内でプロトンが移動してイオン対が生じた  $PhO^-(H_2O)_3(H_3O^+)$  や  $H_3O^+PhOH(H_2O)_2OH^-$  などの構造が示唆されていた。そこで ab initio 分子軌道 (MO) 法をもちいてこれらのクラスターの構造を決定し、その赤外吸収スペクトルを計算した。これらのイオン対のクラスターは、極小構造は存在する。しかし最安定構造とくらべてはるかにエネルギー的に高い。また赤外吸収スペクトルの計算値は、水の対称伸縮が非常に大きく低端数側にシフトし、 $3300\text{cm}^{-1}$  から  $3700\text{cm}^{-1}$  付近に吸収帯のない領域ができる。しかし実験で得られたスペクトルはこの領域に多数の吸収帯があり、イオン対を持った構造ではなくより大きなクラスターの蒸発などの可能性が考えられている。

## **Ab initio MO-モンテカルロ(MC)法によるホウ素 1 価陽イオン-水クラスター $B^+(H_2O)_n$ の研究 (渡辺 秀和)**

近年われわれのグループではホウ素 1 価陽イオン - 水のクラスターの極小構造を *ab initio* MO 法で決定したが、反応性に富む系であることが示唆された。そこでこの系に対して、*ab initio* MO-MC 法を適用し、その反応を追跡した。この MC ではポテンシャル関数を使わずエネルギーを直接 *ab initio* MO 法で計算する。そのため原子の組み替えがある反応を取り扱うことができる。クラスター $B^+(H_2O)$ は室温で安定で異性化反応は見られなかった。しかし  $B^+(H_2O)_2$  は、以前見つけた極小構造である、 $BOH(H_3O^+)$ 、 $HBOH^+(H_2O)$  ( $sp$  型) を中間体として経て、 $HBOH^+(H_2O)$  ( $sp^2$  型) まで異性化する。 $B^+(H_2O)_3$  も室温で異性化、解離反応が見られる。この MC ではこれらの異性化反応は反応座標の近くを通して反応が進行すると思われる。また、MC の途中の構造から、反応の遷移状態の決定や可能なすべての極小構造の探索にも応用できる。

### **出版**

- F. R. Ornellas and S. Iwata, *J.Phys.Chem.* in press (1996)
- S. Ten-no and S. Iwata, *Int.J.Quant.Chem.* in press (1996)
- H. Watanabe and S. Iwata, *Int.J.Quant.Chem.* in press (1996)
- H. Watanabe and S. Iwata, *J.Chem.Phys.* in press (1996)
- S. Ten-no and S. Iwata, *J.Chem.Phys.* in press (1996)
- R. Kishi, M. Gomie, A. Nakajima, S. Iwata and K. Kaya, *J.Chem.Phys.*, 104 8593-8604 (1996)
- H. Watanabe and S. Iwata, *J.Phys.Chem.*, 100 3377-3388 (1996)
- Y. Sonoda and S. Iwata, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 69 575-579 (1996)
- T. S. Fijii and S. Iwata, *Chem.Phys.Letters*, 251 150-156 (1996)
- C. Zhan and S. Iwata, *J.Chem.Phys.* in press (1996)
- C. Zhan and S. Iwata, *Chem.Phys.Letters*, 247 401-407 (1995)
- Y. Sonoda and S. Iwata, *Chem.Phys.Letters*, 243 176-182 (1995)
- R. Kishi, A. Nakajima, S. Iwata and K. Kaya, *Proceeding of Yamada Conf.* (1995)
- S. Iwata and H. Watanabe, *Proceeding of Yamada conf.* (1995)
- A. Nakajima, T. Taguwa, K. Nakao, M. Gomei, R. Kishi, S. Iwata and K. Kaya, *J.Chem.Phys.* 103 2050 (1995)
- A. Nakajima, T. Taguwa, N. Nakao, K. Hoshino, S. Iwata and K. Kaya, *ISSPIC7 Proceeding*
- A. Nakajima, T. Taguwa, N. Nakao, M. Gomei, R. Kishi, S. Iwata and K. Kaya, *ISSPIC7 Proceeding*
- S. Ten-no and S. Iwata, *Chem.Phys.Letters*, 240 578 (1995)

分	AD4 所内
実	133,372
許	216,000

## 分子の動的諸過程の理論的研究

### Theoretical Studies of Molecular Dynamic Processes

○中村宏樹、朱 超原、染田清彦、高田彰二、  
樋山みやび、信定克幸、朴 承哲、筒井範子（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 ( $\rho$ 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) 周期性非断熱トンネルと分子スイッチ

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

研究員が変わったのでプログラムの引継ぎに少々時間を要したが、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  $O(^3P) + HCl \rightarrow OH + Cl$  における初期回転励起の反対に対する効果についての研究を進めている。また、プログラムの更なる効率化を計る為漸近領域を Jacobi 座標で伝播する様変更を進めている。更に、将来計画として量子化学者との協力によってポテンシャルエネルギー曲面から動力学までの一貫した研究を行う計画である。具体系として  $O(^1D) + HCl$  系を考えており、既に予備的計算を始めている。

(2) 超励起分子の特性と動力学

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、しかもイオン化状態を記述する2中心クーロン関数のガウス関数展開を用いて電子結合を評価し、2原子分子超励起状態の特性と動力学を解明する為の一般的手法を開発している。

図1、2にCOの場合の量子欠損の計算結果を、図3に第1イオン化近傍の解離型第一種超励起状態の結果を示す。また図4に、2中心クーロン関数 ( $q=m=0$ ) を示す。

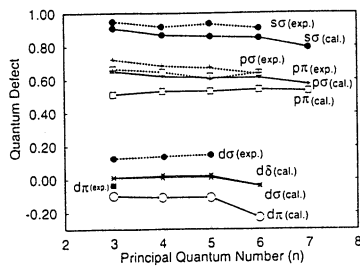


図1

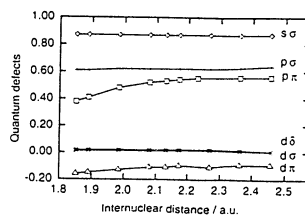


図2

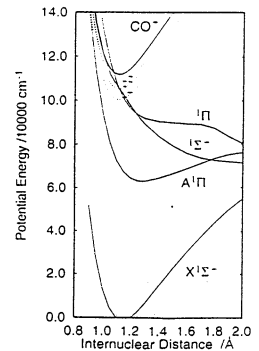


図3

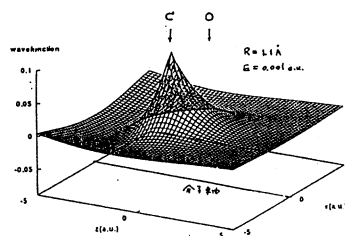


図4

### (3)非断熱遷移理論の拡充と応用

一次元非断熱遷移理論において、Landau-Zener-Stueckelberg 型と Rosen-Zener 型並びに第三の重要なモデルとなる指数関数モデルの解析を行った。ある特別な場合に対する量子力学的厳密解析解を得る事に成功し、有用な半古典近似も得られた。以上の3モデルで非断熱遷移の基本形は全てカバーされると考えられる。

図5に引力型指数関数モデルのポテンシャルを、図6にこの場合の一部の遷移確率とそれに対応する有用半古典近似の効果を示す。エネルギー0の所での量子効果(実線)及びそれ以外の領域での半古典近似の有効性が分る。

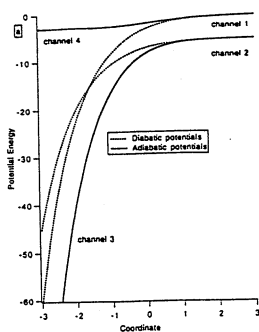


図 5

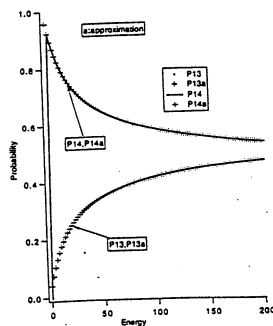


図 6

## 4. 出版実績

1. C. Zhu and H. Nakamura,  
Theory of Nonadiabatic Transition for General Two-State Curve Crossing Problems.II.  
Landau-Zener Case, J. Chem. Phys. 102(19), 7448-7461 (1995).
2. K. Tsuda, K. Moribayashi and H. Nakamura,  
Quantum Dynamics of the  $\text{Mu}+\text{H}_2$  (HD,  $\text{D}_2$ ) and  $\text{H}+\text{MuH}(\text{MuD})$  Reactions, J. Chem. Phys.  
103(13), 5512-5521 (1995).
3. K. Moribayashi and H. Nakamura,  
Accurate Quantum Dynamics of the Light Atom Transfer Chemical Reaction  $\text{O}+\text{HCl} \rightarrow$   
 $\text{OH}+\text{Cl}$ , J. Phys. Chem. 99(42), 15410-15420 (1995).

4. F. O. Goodman and H. Nakamura,  
On the Multiple Peaks in Charge-Transfer Probability vs. Laser Frequency in the Theory of Laser Assisted Surface Ion Neutralization, *Prog. in Surface Science* 50, 389-405 (1995).
5. H. Nakamura,  
Characteristics and Dynamics of Superexcited States of Molecules, *J. Chinese Chem. Soc.* (Special issue of 10th anniversary of IAMS) 42, 359-366 (1995).
6. M. Hiyama and H. Nakamura,  
Superexcited States of CO Near the First Ionization Threshold, *Chem. Phys. Lett.* 248, 316-320 (1996).
7. H. Nakamura  
Nonadiabatic Transitions : Beyond Born-Oppenheimer", In "Dynamics of Molecules and Chemical Reactions" edited by R. E. Wyatt and J. Z. H. Zhang, (Marcel Dekker Inc., in press 1996).
8. H. Nakamura and C. Zhu,  
Landau, Zener, Stueckelberg, and all that now completely solved, *Comments on Atomic and Molecular Physics* (in press, 1996).
9. M. Hiyama and H. Nakamura,  
Characteristic and Dynamics of Superexcited States of CO, In "Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Application", edited by D. Zaifman, B. Mitchell, B. Rowe and D. Schwalm (World Scientific, in press, 1996).
10. C. Zhu, E. E. Nikitin, H. Nakamura,  
Semiclassical Analysis of Resonance States Induced by a Conical Intersection, *J. Chem. Phys.* (in press, 1996).
11. V. I. Osherov and H. Nakamura,  
Quantum Mechanically Exact Analytical Solutions of a Two-State Exponential Model, *J. Chem. Phys.* (in press, 1996).
12. H. Nakamura,  
Exact Solutions in Sixty Years --Theory for Nonadiabatic Transitions Governing Chemical Phenomena, *Modern Chemistry* (in press, 1996) [in Japanese].
13. H. Nakamura,  
New Developments of the Theory of Nonadiabatic Transitions *Butsuri* (in press, 1996)[in Japanese].

分 AQ9 所内  
 実 16,666  
 許 40,400

凝集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  
 (Gd@C<sub>82</sub>分子のスピ多重項解析と液晶の振動解析)

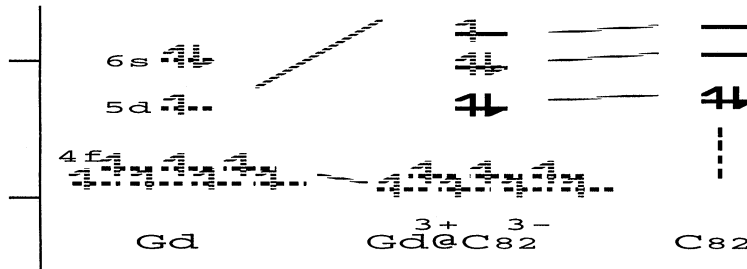
Simulations of Electron Spin Resonance and Vibrational Spectra of Molecules in  
 Condensed Media.

○加藤立久、松下道雄、林直毅 (分子研)

【Gd@C<sub>82</sub>分子のスピ多重項解析】

1. 研究目的・内容

ランタノイド系の金属内包フラーレンは、d軌道、f軌道にいくつかの電子を持つ金属原子がカーボンネットワークに囲まれた分子構造を持っており、その時電子状態や電子スピン状態がどうなるか分子科学的にも大きな関心事である。最近単離・精製されたGd@C<sub>82</sub>分子は、電子吸収スペクトルとESRスペクトルが測定された。金属内包フラーレンで複雑な電子状態・電子スピン状態を持つ例として、この測定結果の解析を報告する。Gd@C<sub>82</sub>の電子状態は、電子吸収スペクトルがLa@C<sub>82</sub>やY@C<sub>82</sub>のそれと同一であって電子状態は類似すると判断され、Gd<sup>3+</sup>@C<sub>82</sub><sup>3-</sup>と表現されるものである。(下図参照)するとC<sub>82</sub>のπ軌道上へ移動した3個の電子は2重項スピン状態とみなせ、Gd原子上に残った4f軌道上の7個の電子は8重項状態とみなせる。Gd@C<sub>82</sub>分子全体としては2つのスピン状態が結合して、7重項状態か9重項状態となっている。まずスピン・軌道相互作用について考えると、Gd原子上の電子配置は4f<sup>7</sup>でGd<sup>3+</sup>イオンと同じ8重項S状態(<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>)で軌道角運動量はゼロとなる。また、C<sub>82</sub>のπ軌道は低い対称性のため縮退軌道はなく、軌道角運動量はゼロである。以上から、軌道角運動量に関する考慮はせずにスピン量子数で状態を記述する。C<sub>82</sub>のπ軌道上へ移動した不対電子2重項状態とGd原子の8重項状態の相互作用が大変小さければ、結合の結果生じる7重項と9重項状態は実質的に縮退し、極限として独立な8重項状態と2重項状態として観測される可能性もある。詳しい解析のためには、エキストラ・ラインを含めたESRスペクトル全体のシミュレーションによる再現が重要である。



2. 研究方法・計算方法

得られた実測のスペクトルは、10000 Gaussにわたる広い磁場領域に広がった何本かの吸収線からなり大変大きな電子スピン・電子スピン相互作用が予想され、核スピンとの超微細構造は分離されていない。(observed スペクトル) そこで、用いたスピンハミルトニアンは、

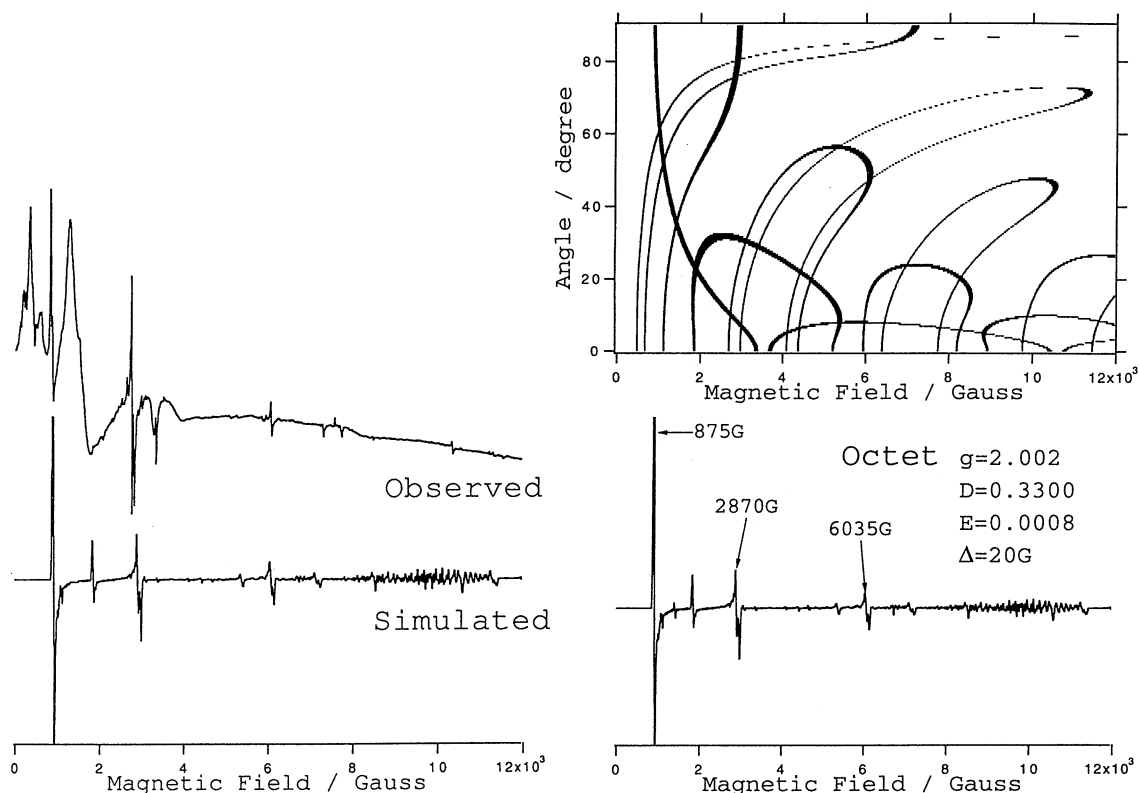
$$H = \beta H g S + D [S_z^2 - (1/3) S(S+1)] + E (S_x^2 - S_y^2)$$

DとEは電子スピン・電子スピン相互作用に由来するゼロ磁場分裂定数D、Eと呼

ばれるパラメータである。Dが相互作用の大きさを、Eが相互作用の軸対称性からのズレを表している。 $\beta$ は電子のボーア磁子、 $\mathbf{H}$ は外部磁場、 $\mathbf{g}$ はg因子、 $\mathbf{S}$ は電子スピン角運動量。このハミルトニアンは外部磁場方向に対する分子の方向角( $\theta, \varphi$ )に依存し、立体角 $4\pi$ を計算能力の許す限りの細かさでメッシュに切る。方向角( $\theta, \varphi$ )についてハミルトニアンを対角化してスピン多重項状態のエネルギー準位を求める。それぞれの準位間でちょうど磁気共鳴する磁場を探し出す。方向角( $\theta, \varphi$ )について得られた共鳴磁場での遷移確率を重みとして、全立体角 $4\pi$ 方向に積分して、実測のスペクトルと比較するシミュレーションスペクトルを得る。以上のような手続きで得られた方向角( $\theta, \varphi$ )の共鳴磁場とシミュレーションスペクトルを下に示す。

### 3. 研究成果

上に述べたように、 $C_{60}$ の $\pi$ 軌道上へ移動した3個の電子は2重項スピン状態とみなせ、Gd原子上に残った4f軌道上の7個の電子は8重項状態とみなせる。Gd@ $C_{60}$ 分子全体としては2つのスピン状態が結合して、7重項状態か9重項状態となっている。図には8重項を仮定し $g=2.002$ 、 $D=0.330\text{cm}^{-1}$ 、 $E=0.008\text{cm}^{-1}$ のパラメータを用いたシミュレーションスペクトルを示したが、実測された微細構造ラインをこのスペクトルが最もよく再現している。この結果から、Gd@ $C_{60}$ 分子は $C_{60}$ の $\pi$ 軌道上へ移動した不対電子2重項状態とGd原子の8重項状態の相互作用が大変小さく、結合の結果生じる7重項と9重項状態は実質的に縮退し、極限として独立な8重項状態と2重項状態として観測されたと判断できる。



#### 4. 成果発表

T. Kato, T. Suzuki, and K. Yamamoto, in *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. M. Kadish and R. S. Ruoff, Editors, PV95-10, p. 733, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ(1995).

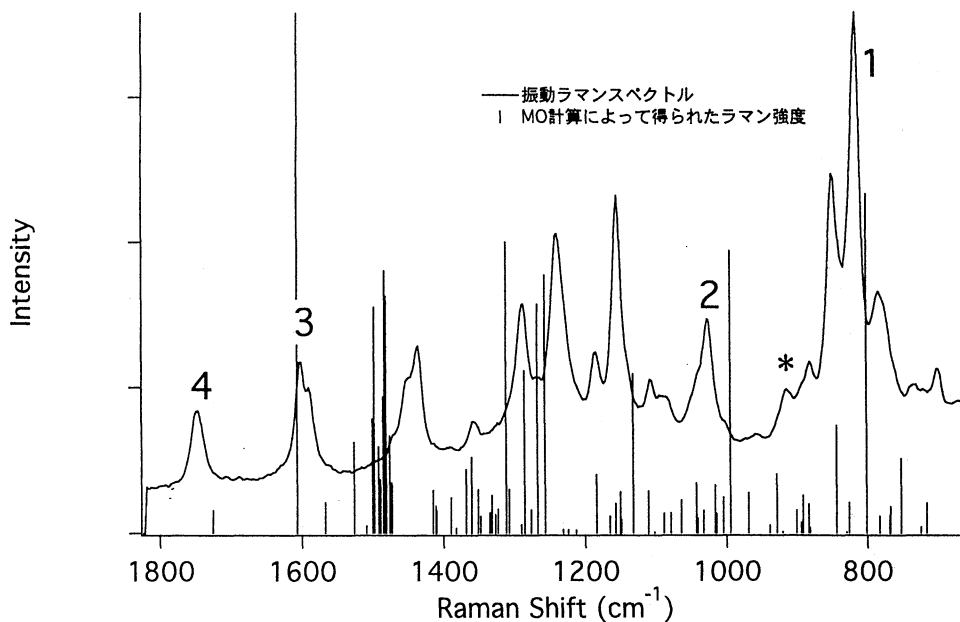
加藤、鈴木、山本、 分子構造総合討論会、95年10月仙台

#### 【液晶の振動解析】

##### 1. 研究目的・内容

同じ骨格を持つ液晶でも、測鎖炭化水素の長さで相転移温度が異なる。また、それらの混合液晶系では転移温度が下がる。これらはすべて液晶の分子構造の組み合わせが、マクロな物性に深く関わっていることを示す。これを明らかにするため、同じ骨格を持った一連の液晶分子の振動ラマン線の偏向解消度を測定して、相転移に伴う偏向解消度の温度変化を記録し二次元相関図表示を行った。予備的な結果を得たので定性的な解釈を加え、定量的説明のために非経験的分子軌道計算(MO計算)による基準振動解析を行った。

### D302の振動ラマンスペクトルと MO計算によって得られたラマン強度



## 2. 研究方法・計算方法

今回一連のシクロヘキシルカルボン酸エステル液晶(D501, D302, D405, 混合DON103)について振動ラマン線の偏向解消度を測定した。PVAコートシラビング処理した石英セルを用い、入射レーザーの偏向方向とラビング方向を一致させた。ネマチックから等方相への転移に伴う偏向解消度の変化を調べるため、0.1度ずつ昇温し偏向解消度の温度依存性を記録した。

MO計算はGaussian94を用い、3-21G基底でRHF計算を行った。シクロヘキシルカルボン酸エステル骨格の典型的な基準座標ベクトル・振動周波数を求めるため、D302の最安定構造と基準振動計算を行った。

## 3. 研究成果

得られた振動ラマンスペクトルを図に示す。図中1から3番とした振動ラマン線は全対称振動に帰属されるものである。振動数とMO計算結果との比較から1番( $1610\text{cm}^{-1}$ )はフェニル基のC-C伸縮、2番( $1030\text{cm}^{-1}$ )はシクロヘキサンのC-C伸縮、3番( $825\text{cm}^{-1}$ )はフェニル基のC-C-C変角振動と末端炭素鎖の変角振動の結合振動に由来すると判断される。D501の1番と2番のラマン線は共に液晶分子軸方向に平行な分極率に由来し、ネマチックから等方相への転移に伴う偏向解消度の変化のし方が同じである。一方、1番と3番のラマン線の偏向解消度の温度依存性が異なっている。基準座標ベクトルから解釈して、3番の振動ラマン線を与えた基準振動ベクトルが、末端のフロッピーな炭素鎖部分を含むことに由来していると思われる。つまりネマチックから等方相への転移に伴う、末端のフロッピーな炭素鎖部分の前駆的な運動による偏光解消現象が見られたと解釈した。

## 4. 成果発表

林、加藤、日本化学会春季年会、96年3月東京

分 AS3 所内  
実 51,227  
許 72,000

## 表面に吸着した小分子の光誘起反応ダイナミクス Dynamics of the Photo-Induced Reaction of small molecules on Surfaces

○沢辺恭一（分子研）

### 1. 研究目的・背景

近年、表面に吸着した分子の光誘起反応や分子散乱などの表面のダイナミクスに関する研究が増えつつあるが、分子の吸着反応のポテンシャルなどがよくわかっていないため、理論的なサポートが必要となってきた。特に、計算で扱えるモデルと実験で扱える系を一致させることで、この方面における研究の発展が期待される。本研究では、LiF(001)面へのLi原子の吸着をとりあげ、その吸着反応に関して *ab initio* 計算をおこなった。この系を計算で扱った理由は、①原子状吸着であり吸着構造の最適化がしやすい、②LiFは金属と違って電子が局所化しておりクラスターモデルが妥当だと予想される、③実験的にもLiの原子状吸着は可能であり実験との比較ができることが期待される、という点である。

### 2. 計算方法

*ab initio* MO 計算には Gaussian 94 を使用した。LiF(001)面のモデルとしては、 $\text{Li}_n\text{F}_n$  ( $n=1,2,4,6,9,16$ ) のモデルクラスターを用いた。各モデルクラスターの Li と F の間の距離は bulk と同じ 2.0131Å に固定して、吸着 Li とモデルクラスターの間の距離のみを最適化計算した。計算方法、モデルクラスターの大きさ、Li 吸着のサイトの配位数と吸着エネルギーとの関係などのチェックのために  $n=1\sim 6$  までの小さいモデルクラスターを使用した。このチェックをもとにして、表面のモデルといえる  $n=9,16$  のモデルクラスターで吸着エネルギーを計算した。一番大きいモデルの  $\text{Li}_{16}\text{F}_{16}$  では on-top, bridge, hollow の各吸着サイトが存在するので(図1)、このモデルを使ってどのサイトが安定なサイトとなるかを計算した。計算方法は correlation と exchange の functional に Becke の B3LYP を用いた DFT(Density Functional Theory)を主に用い、小さいモデルクラスターでは QCISD(T)までの計算をおこなった。基底関数は、6-31G\*,6-31(+)\*G\*,6-31+G\*を主に用いた。ここで、(+)\*は diffuse 関数を F 原子の基底のみに付加している。

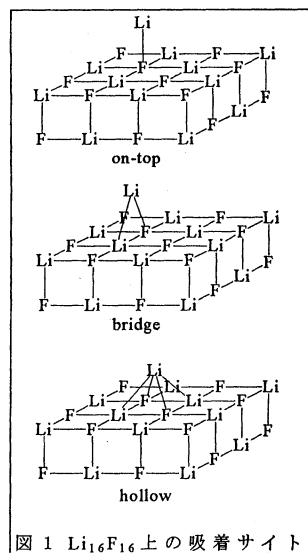


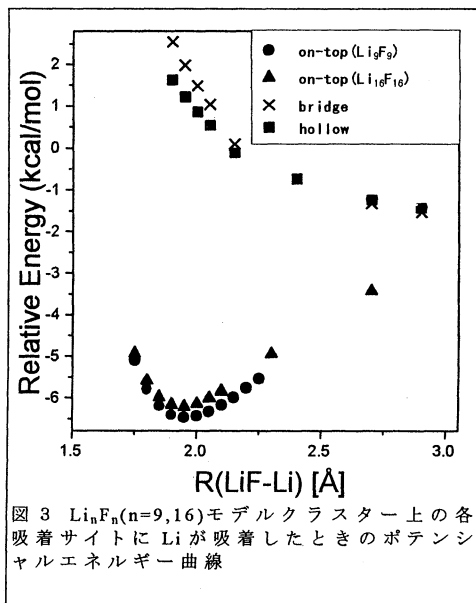
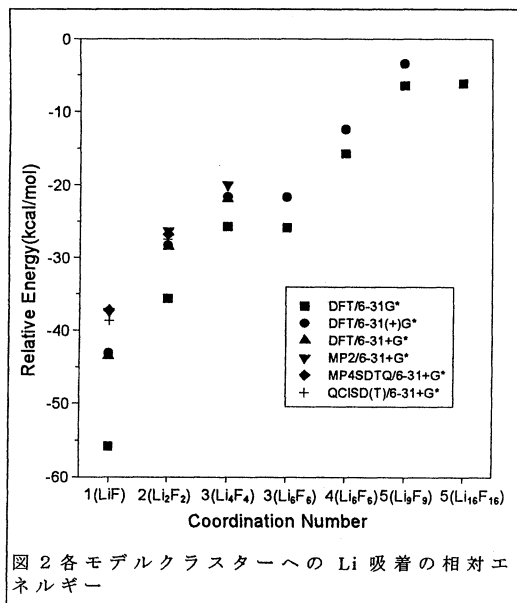
図1  $\text{Li}_{16}\text{F}_{16}$  上の吸着サイト

### 3. 研究成果

配位数や計算方法と吸着エネルギーとの関係を図2に示す。Liの吸着はモデルクラスターのF原子に吸着するとして、そのF原子の配位数を図の横軸に示してある。また、たとえば  $\text{Li}_4\text{F}_4$  と  $\text{Li}_6\text{F}_6$  のモデルクラスターでは3配位の吸着サイトを edge に持つので、これらを区別して  $3(\text{Li}_4\text{F}_4)$ ,  $3(\text{Li}_6\text{F}_6)$  等と記してある。小さいモデルクラスターでは QCISD(T) と MP2 計算で得たエネルギーの差が大きいが、モデルが大きくなるとこの差が小さくなることから、 $\text{Li}_9\text{F}_9$  などの実用的なモデルでは高次の電子相関を入れなくても良いことが予想される。また、DFTによる計算はMP2に匹敵することもわかり、計算コストの点から大きい



モデルでは DFT を用いることにする。また、基底関数への diffuse 関数の付加の影響は大きい、主に F 原子の基底関数への付加が効果的であることがわかる。さらに、配位数が同じであれば、モデルクラスターが大きくなっても吸着エネルギーにほとんど差がないことから、Li 吸着は局所的な電子状態によって決定されることがわかる。配位数が大きくなると吸着エネルギーが減少する理由は次のように考えられる。F 原子の配位数が大きくなるにつれて、周りの Li から F へ電子が移動し、F 原子は閉核構造をとるようになり、Li の吸着においては電子のやりとりがなくなっていくため結合が弱くなると考えられる。次に Li 吸着サイトのポテンシャルエネルギー曲線について、 $\text{Li}_{16}\text{F}_{16}$  のモデルクラスターを用いた DFT/6-31G\* レベルで計算した結果を図 3 に示す。on-top 吸着では 1.9Å に安定点が得られたが、他のサイトでは 3.0Å 以下の所には安定点が見られない。他のサイトの曲線も、Li が表面から遠ざかると on-top 吸着の曲線と同様な傾向になると考えられるので、Li の吸着サイトとしては on-top 吸着のみが安定であるといえる。さらに一周り小さい  $\text{Li}_9\text{F}_9$  のモデルクラスターで on-top 吸着を計算すると、図のように  $\text{Li}_{16}\text{F}_{16}$  のものとほとんど差がないことがわかる。先に述べた結果とあわせると、Li と LiF 表面の相互作用ポテンシャルは小さいモデルクラスターでも表現できるといえる。基底関数への diffuse 関数付加の効果が大いことから、F の基底関数に diffuse 関数を加えた 6-31(+)\* を用いて、Li- $\text{Li}_9\text{F}_9$  の系で吸着エネルギー曲線を計算すると、6-31G\* のときと同様に 1.9Å に安定点が得られたが、吸着エネルギーに関しては -3.5kcal/mol となり相互作用は弱くなった。さらに BSSE 補正をおこなうと吸着エネルギーは -2.1kcal/mol となり LiF(001) 面への Li 吸着は非常に弱いことがわかった。



#### 4. 発表

沢辺 恭一、M.C. Lin、松本吉泰 分子構造総合討論会 1995 年 9 月、仙台

沢辺 恭一、M.C. Lin、松本吉泰 日本化学会第 70 回春季年会 1996 年 3 月、東京

分	AT3 所内
実	33,637
許	34,400

## 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), 劉紅玲 (分子研)

#### 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. tris(2, 2'-bipyridine)silicon(IV), トリス(2, 2'-ビピリジン)ケイ素(IV)錯体と tris(1, 10-phenanthroline)silicon(IV), トリス(1, 10-フェナントロリン)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( $\Delta$ - or  $\Lambda$ -tris(2, 2'-bipyridine)silicon(IV))の一方, あるいは光学異性体( $\Delta$ - or  $\Lambda$ -tris(1, 10-phenanthroline)silicon(IV))の一方と分割剤として用いる dibenzoyltartrate<sup>2-</sup> anion, ジベンゾイル酒石酸陰イオン, あるいは tartratoantimonate<sup>2-</sup> anion, 吐酒石陰イオンをそれぞれ含むイオン会合体 (陽イオン錯体+分割剤陰イオン×2) の安定性について力場計算から検討する。

II. 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分子内の各原子上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。

これまで行ってきたイオン対に対する分子力場計算では, 錯体中の各原子上の部分電荷に錯体が持つ電荷を適当に割り振った値, あるいは結合双極子より計算して求められた値を用いていたが, 陽・陰イオン間の静電的相互作用が重要視されるこれらの系において, より合理的な分子力場計算を試みるために *ab initio* MO 計算を利用する。トリス(1, 10-フェナントロリン)ケイ素(IV)錯体, [Si(phen)<sub>3</sub>]<sup>4+</sup>, C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>Si, について *ab initio* MO 計算を試みた。

#### 2. 研究方法・計算方法

##### MM2:

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。これらの MM2 あるいは MMP2 プログラムは分子研計算機センターで実行できるよう, それぞれ SX3, HSP, SP2 用の executable file を用意しているが, ほとんどの MM2 計算は SP2 ワークステーションクラスターシステムを利用し, 計算を行っている。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。

##### *ab initio* MO:

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 を利用して行っている。MO 計算は MM2 計算を行っている トリス(1, 10-フェナントロリン)ケイ素(IV)錯体, ジベンゾイル酒石酸陰イオンに対して行った。計算に用いた基底関数系は STO-3G\*, 6-31G\* である。

#### 3. 研究成果

##### MM2:

トリス(2, 2'-ビピリジン)ケイ素(IV)陽イオンの光学異性体の一方あるいは トリス(1, 10-フェナントロリン)ケイ素(IV)陽イオンの光学異性体の一方と二つのジベンゾイル酒石酸陰イオンあるいは二つの吐酒石陰イオンを含むイオン会合体の計算を行った。

トリス(2, 2'-ビピリジン)ケイ素(IV)錯体の光学分割では溶離剤としてジベンゾイル酒石酸を用いた場合には錯陽イオンの  $\Lambda$  体が先に溶出するのに対して, 吐酒石を用いた場合には逆に  $\Delta$  体が先に溶出することが当研究室で行われた実験によってわかっている。また, トリス(1, 10-フェナントロリン)ケイ素(IV)錯体の光学分割においては溶離剤にジベンゾイル酒石酸あるいは吐酒石を用いた場合, どちらの溶離剤を用いた場合も錯陽イオンの  $\Lambda$  体が先に溶出することが実験的にわかっている。

一般にイオン交換カラムクロマトグラフィーを用いる光学分割においてはカラムの充填剤に吸着している吸着種 (この場合ケイ素錯陽イオン) が分割剤とイオン会合することで吸着種の充填剤に対する吸着能力が低下し, またそのイオン会合の程度 (イオン会合体の安定度) が分割される吸着種の光学異性体間で異なるために光学分割を行うことができるとされている。

今回の系では分割される陽イオン二種類と分割剤二種類に対して, 光学分割を行った際に形成されると考えられる 1:2 のイオン会合体 (錯陽イオン: 分割剤陰イオン = 1 : 2) を考え, これらのイオン会合体について MM2 計算を行い, 形成されるイオン会合体の総ひずみエネルギーを求め, その安定度を比較した。

トリス(2,2'-ピピリジン)ケイ素(IV)陽イオン([Si(bpy)<sub>3</sub>]<sup>4+</sup>)とジベンゾイル酒石酸([(benz)<sub>2</sub>tart]<sup>2-</sup>)あるいは吐酒石([Sb<sub>2</sub>tart<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>)によって形成されるイオン会合体についての計算結果

イオン会合体	総ひずみエネルギー (含Λ体)	総ひずみエネルギー (含Δ体)	エネルギー差 (Λ-Δ)
[Si(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ·[(benz) <sub>2</sub> tart] <sup>2-</sup>	-114.4 kcal/mol	-97.1 kcal/mol	-17.3 kcal/mol
[Si(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ·[Sb <sub>2</sub> tart <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	+749.1 kcal/mol	+745.7 kcal/mol	+3.4 kcal/mol

トリス(1,10-フェナントロリン)ケイ素(IV)陽イオン([Si(phen)<sub>3</sub>]<sup>4+</sup>)とジベンゾイル酒石酸([(benz)<sub>2</sub>tart]<sup>2-</sup>)あるいは吐酒石([Sb<sub>2</sub>tart<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>)によって形成されるイオン会合体についての計算結果

イオン会合体	総ひずみエネルギー (含Λ体)	総ひずみエネルギー (含Δ体)	エネルギー差 (Λ-Δ)
[Si(phen) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ·[(benz) <sub>2</sub> tart] <sup>2-</sup>	-13.1 kcal/mol	+12.5 kcal/mol	-25.6 kcal/mol
[Si(phen) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ·[Sb <sub>2</sub> tart <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	+159.2 kcal/mol	+181.8 kcal/mol	-22.6 kcal/mol

MM2計算の結果、トリス(2,2'-ピピリジン)ケイ素(IV)錯体と二つのジベンゾイル酒石酸イオンによって形成されるイオン会合体においては錯陽イオンにΛ体を含んでいる方がより安定な会合種を形成することがわかり、また二つの吐酒石イオンとの会合によって形成されるイオン会合体においてはΔ体を含んでいる方がより安定なイオン会合種を形成することがわかった。これらの結果から、1:2のイオン会合種を考えた場合、先に溶出する光学異性体を含んでいる会合体の方がより安定なイオン会合体を形成していることがわかり、トリス(2,2'-ピピリジン)ケイ素(IV)錯体のジベンゾイル酒石酸イオンあるいは吐酒石イオンを用いる光学分割においては、1:2のイオン会合体がその分割機構に関係していることがわかる。

また、トリス(1,10-フェナントロリン)ケイ素(IV)錯体と二つのジベンゾイル酒石酸イオンあるいは二つの吐酒石イオンとの会合によって形成されるイオン会合体においては錯陽イオンにΛ体を含んでいる方がより安定な会合種を形成することがわかった。これらの結果から、トリス(1,10-フェナントロリン)ケイ素(IV)錯体においてもトリス(2,2'-ピピリジン)ケイ素(IV)錯体の系と同様に先に溶出する光学異性体を含んでいる会合体の方がより安定なイオン会合体を形成している。よってトリス(2,2'-ピピリジン)ケイ素(IV)錯体の系と同様にトリス(1,10-フェナントロリン)ケイ素(IV)錯体においても1:2のイオン会合体がその分割機構に関係していることがわかる。

#### MO:

トリス(1,10-フェナントロリン)ケイ素(IV)錯陽イオン, [Si(phen)<sub>3</sub>]<sup>4+</sup> (C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>Si, phen = 1,10-phenanthroline)について入力座標にダミー原子を考慮し、構造最適化の途中でこの錯体の理想的な構造が持つD<sub>3</sub>の対称性を保持するようにした。STO-3G\*レベルでの構造最適化を行った後、得られた構造について6-31G\*レベルでの構造最適化を行った。

Parameter	Cryst. Data	Optimized Parameters		
		6-31G*	STO-3G*	MOPAC(PM3, by CAChe system)
<b>Bond length (Å)</b>				
LNSI	1.930	1.933	1.893	1.949
LCN1	1.365	1.362	1.389	1.402
LCN2	1.406	1.329	1.355	1.361
LCC1	1.459	1.393	1.402	1.406
LCC2	1.398	1.374	1.381	1.383
LCC3	1.370	1.415	1.427	1.405
LCC4	1.510	1.438	1.455	1.432
LHC1	-----	1.070	1.088	1.101
LHC2	-----	1.073	1.086	1.104
LHC3	-----	1.076	1.092	1.104
LHC4	-----	1.074	1.087	1.103
<b>Bond angle (deg.)</b>				
ANSIF	-----	41.93	42.80	43.27
ACNSI1	111.2	112.7	112.9	110.420
ACNSI2	130.2	129.6	130.8	132.929
ACCN1	122.9	122.5	122.5	122.22
ACCC1	114.4	119.7	120.3	121.08

ACCC2	126.1	119.3	119.3	123.56
ACCC3	127.7	124.5	125.2	118.99
AHCN1	-----	117.8	117.7	118.13
AHCC1	-----	119.0	118.7	118.81
AHCC2	-----	120.4	120.6	121.27
AHCC3	-----	118.8	118.2	118.53

Dihedral angle (deg.)

DHNSIX <sub>2</sub>	-----	35.25	35.75	-----
DH1(C <sub>1</sub> NSiX <sub>1</sub> )	-----	0.462	0.477	-----
DH2(C <sub>2</sub> NSiX <sub>1</sub> )	-----	177.9	178.3	-----
DH3(C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> NSi)	174.4	181.9	181.8	179.225
DH4(C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N)	2.167	0.117	-0.081	0.091
DH5(C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	-5.533	0.212	0.155	0.102
DH6(C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> )	180.8	180.3	180.5	179.6
DH7(H <sub>1</sub> C <sub>2</sub> NSi)	-----	2.451	2.301	-0.639
DH8(H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N)	-----	180.2	180.2	180.0
DH9(H <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> )	-----	180.2	180.3	180.0
DH10(H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> )	-----	0.000	-0.111	0.119

結晶解析のデータ（各パラメーターの平均値）はpreliminaryな解析結果のものであるが、MO法によって得られた構造は解析データとよく一致している。同時に電荷分布も計算によって求めたが、Mulliken population analysisによって求められる各原子上の部分電荷はこの方法の基底関数系依存によって大きく異なってもとまり、DZP基底(6-31G\*)ではSiに+2.2ほどの電荷が存在するようである。現在、各原子上の部分電荷をより合理的に計算するオプション(Pop=MKなど)を用いて計算し、求められた部分電荷をMM2計算に用いるための準備を行っている。

ジベンゾイル酒石酸を含めMM2計算に用いた化学種に対する*ab initio* MO計算を行い、それらの計算結果を用いてより合理的なMM2計算を行う予定である（吐酒石イオンにはSbが含まれているが、Sb原子に対してはCEPを用いて計算することを考えている）。

4. 発表・出版実績または予定

大森, 小島, 吉川 錯体化学討論会, 95年10月福岡

劉, 小島, 吉川 錯体化学討論会, 95年10月福岡

J. Coord. Chem.に印刷中

Bull. Chem. Soc. Jpn., Inorg. Chem., J. Coord. Chem. などに投稿予定



分 AT8 所内  
実 255,286  
許 324,000

## 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、丸山豊 (分子研)

## 1 共鳴 Hartree-Fock 法の ab initio 計算への応用

### 1.1 研究目的・内容

共鳴 Hartree-Fock (Res HF) 法を用いて分子の電子状態の計算を行う。京都大学の福留によって開発された Res HF 法は電子相関が重要になる有限多体系を記述するのに適しており、これまでに東京電機大の井川によって半経験的分子軌道法に應用されたほか、原子核の分野でも用いられている。今回はこの手法を ab initio 計算に適用し、いくつかの分子の電子状態を調べる。

### 1.2 研究方法・計算方法

本研究では、Res HF 法を用いて CO の電子状態を調べた。ResHF 法は電子相関の重要な系を複数の非直交なスレーター行列式 (S-dets) の重ね合わせによって近似し、係数のみならず各 S-det の軌道をも変分的に最適化する方法で、S-det を通して系の電子状態をより直接的に見る事ができる。この方法は一次元の電子系における大きな量子揺らぎを調べる事に適用し成功している。

### 1.3 研究成果

double zeta + polarization 基底関数系を用いて計算した CO 分子の結果を紹介する。Res HF 法では少数の CSF's で有効に電子相関を取り込む事が出来る。下の Table から分かるように 2 つの S-dets で生成された波動関数で表される相関エネルギーは、CSF-CASSCF の 175 の波動関数で生成されるものと同じであることがわかった。

さらに Res-HF の波動関数で生じる電場は、CASSCF で生じるものより良い値であった。これは動的な相関を扱う上で Res-HF の波動関数が、慣習的な MCSCF の波動関数よりも安定である事を示す。これは Res HF 法で構成される波動関数は始めから全電子励起を取り込んだ形となっており、最も少ない配置の数で最も良い波動関数を与えるためである。現在は 2 あるいは 3 配置の計算しかなされていないが、更に多くの配置を取り込む事によって、新しい現象を扱う事が可能となるであろう。

method	total energy
RHF	-122.759323
CAS-SCF(20CSF's)	-122.833858
CAS-SCF(175CSF's)	-122.877729
Res HF( $N_s=2$ )	-122.872839
Res HF( $N_s=3$ )	-122.904
SD CI	-113.030903

## 2 多準位量子フォックープランク方程式によるフェムト秒分光の解析

### 2.1 研究目的・内容

溶液などの凝縮相中にある分子系を考えると、周囲の分子との相互作用の効果を考慮することは重要である。分子のモデルとして配位座標で表される多準位系を研究する場合、シュレーディンガー方程式では熱浴などの効果を取り入れる事が出来ない。そこで温度効果を取り扱うことのできる多準位量子フォックープランク方程式を用いて、吸収スペクトラム等の光と分子の相互作用を調べることが本プロジェクトの目的である。

### 2.2 研究方法・計算方法

量子フォックープランク方程式は、周りの熱浴を調和振動子の集まりと考え、そのスペクトラム密度の形を仮定する事によって導かれる式で、その形からガウスホワイト型とガウスマルコフ型に分類される。さらに多準位ポテンシャル面を考慮可能にしたのが、多準位フォックープランク方程式で、温度効果、有色ノイズによる散逸の影響などを多準位ポテンシャル面を持つ系で正しく考慮できる唯一のものである。

この多準位フォックープランク方程式によって確率密度の時間発展を計算するプログラムを開発し、波束の振舞いを調べる事によって吸収スペクトラム等の計算を行っている。

### 2.3 研究成果

調和振動ポテンシャルやモースポテンシャルで熱平衡状態にある基底状態から励起状態に遷移した場合の吸収スペクトラムを計算し、励起位置の違いにより吸収スペクトラムの形がどのように変化するかを調べた。基底状態と励起状態の平衡位置の差が小さく低振動モードにしか励起しない場合、吸収スペクトラムはいくつかのはっきりしたピークを示す。平衡位置の差が大きくなり高振動モードにも励起する場合には、非常に多くのピークが立つようになる。このとき、系と熱浴のカップリングが強い場合、個々のピークが広がり不鮮明になる様子がわかった。さらに熱浴がガウスホワイト型とガウスマルコフ型のときの比較をすると、ガウスホワイト型の方が強く系に作用する事が示された。

また、励起状態を表すポテンシャル面に反結合ポテンシャル面を非断熱カップリングさせて、波束の振舞いを調べた。波束が結合付近に近付くと一部が非断熱遷移を起こして反結合ポテンシャル面に移り、そのまま分離していく。残った波束が再び結合付近に近付くと再度遷移が生じる。このように徐々に前期解離が起こる様子を調べた。

今後の展開として解離や前期解離を起こす時のパンププローブのスペクトラムを計算する予定である。

## 3 発表・出版実績又は予定

富田、天能、谷村	分子構造総合討論会 1995.9
富田、天能、谷村	J.Phys.Soc.Jpn. 65(1996)195
丸山、谷村	日本物理学会 (第49年会) 1996.4

イオン-表面散乱問題の理論的研究

分	AUI 所内
実	7,094
許	10,800

## Theoretical study of ion-surface scattering

○ Frank O. Goodman.  
分子科学研究所 理論研究系第二

### 1. Research objectives

When an atom or an ion is scattered by the surface of a solid, energy, momentum and charge transfers occur in general during the scattering process. An example is the case of surface ion neutralization, in which a positive ion scatters from a surface, becoming, with a certain probability, a neutral atom, having received an electron from the solid during the process. The objectives of this research are theoretical studies of the effects of laser radiation fields on these processes.

Nonadiabatic tunneling is tunneling (or transmission) accompanied by a nonadiabatic transition, the associated phenomena having been proposed only recently by IMS Professor H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 256-264. The objectives here are a clear theoretical demonstration of these unusual phenomena, and extensions of the research to investigate whether or not such phenomena may form the basis of future molecular switching mechanisms.

### 2. Research methods

Both research topics involve solutions of the time-dependent and time-independent Schroedinger equations, which describe the physics of the processes involved. In the ion-surface work, large-scale calculations are necessary because the equations are transformed into systems of coupled (ordinary) differential equations, and these systems may be large (there is in reality an effectively-infinite number of solid valence-band electronic states).

In the non-adiabatic tunneling work, large-scale calculations are also required, this time because of the very small mesh-sizes, in both the time and the space coordinates, which may be required for accurate solutions. The computer programmes used are those which I have developed at IMS and at the University of Waterloo in Canada.

### 3. Research results

In the ion-surface work, we have concentrated of interpreting the well-known "double-peak" structures found in plots of the charge-transfer probabilities as functions of laser frequency. We have shown that these double-peak structures are all special cases of multiple-peak structures which result from quantum interference effects. These structures occur in the "peaks regime" of laser frequency, and our theoretical model is restricted to this regime.

Also, we have developed reasonably simple approximation schemes for the charge-transfer probabilities, which are valid over wide regions of system parameter-space. Essentially, there are three approximations: one for laser frequencies below the peaks regime referred to above, one for frequencies in the peaks regime, and one for frequencies above the peaks regime. The approximation in the peaks regime is the subject of the research results described in the previous paragraph, the new approximations' being for frequencies below and above the peaks regime.



In the non-adiabatic tunneling work, we have clearly demonstrated several manifestations of the phenomena referred to above, for example “complete reflection”, “bound-states in the continuum”, and “molecular switching”. Particularly interesting are the results from our wave-packet propagation calculations, in which the tunneling particle is modelled by a wave-packet; the dramatic quantum interference effects during molecular switching are very impressive.

The research results to date are summarized in the research publications below.

#### **4. Research publications**

##### 4A. Published work

- (1) On the multiple peaks in charge-transfer probability versus laser frequency in the theory of laser assisted surface ion neutralization, F.O. Goodman and H. Nakamura, *Prog. Surface Sci.* **50** (1995) 389-405.
- (2) Approximation schemes in the theory of laser assisted surface ion neutralization, F.O. Goodman, Z.L. Miskovic and H. Nakamura, submitted.
- (3) Complete reflection, bound states in the continuum, and molecular switching in finite nonadiabatic tunneling systems, S. Nanbu, F.O. Goodman and H. Nakamura, submitted.

##### 4B. Unpublished conference presentations

- (1) F.O. Goodman and H. Nakamura, Enhancement of ion-surface neutralization scattering by a laser, and its frequency-dependence, Japanese Physical Society Meeting, Osaka, Japan, 27-30 September 1995. In Japanese.
- (2) S. Nanbu, F.O. Goodman and H. Nakamura, Analysis of adiabatic tunneling in periodic systems: complete reflection, bound states in the continuum, and a molecular switch, Japanese Physical Society Meeting, Osaka, Japan, 27-30 September 1995. In Japanese.
- (3) S. Nanbu, F.O. Goodman and H. Nakamura, Analysis of adiabatic tunneling in periodic systems: possibility of molecular switching, Discussion Meeting on Molecular Structure, Sendai, Japan, 22-25 September 1995. In Japanese.

## 水素結合ネットワークの大規模ゆらぎと化学反応

分	AU3 所内
実	61,034
許	108,000

Large Scale Fluctuations of Hydrogen Bond Network and  
Their Effects on Chemical Reaction

○ 笠井 理生 (名大人間情報、分子研)

### 1、研究目的・内容

水分子の作る水素結合ネットワークは熱ゆらぎにともなって、その幾何学パターンを変えて行く。この組み替え運動は、多数の分子の集団運動であり、大規模な時間空間スケールを持つことが明らかにされてきた。本研究では、(1)単純化された格子模型、(2)分子動力学計算、の2つの方法を合わせて、この集団運動の統計法則を明らかにし、水和の時間、空間構造、化学反応速度のコントロール、エネルギー緩和の機構、プロトン移動に伴う集団運動モードの解析、など水溶液中の化学反応の理解にとって重要な問題を解明する。溶液内反応を理解するための新しい概念の構築を目指す。

### 2、研究方法・計算方法

水分子のつくるネットワークの幾何学的特徴に注目し、格子上でランダムな網目を生成する格子模型を用いた。高速の計算を可能にするため、分子の回転に伴うネットワーク組み替えを Oono-Puri の結合マップ法を用いて計算した。この方法は格子上の多くのサイトを並列的にアップデートする優れた方法である。また、分子の並進運動は、川崎ダイナミクスによる方法と、新しく開発した並列的な格子ダイナミクスによる方法を比較、検討しながら研究を進めた。こうした新しい計算法は、複雑な構造を持つ流体の格子模型の高速計算法として応用を広げられる可能性がある。

また、分子動力学計算はエネルギー一定、体積一定の標準的手法を用いた。温度一定、圧力一定の手法は採用しなかったが、これは、熱力学量を計算するよりむしろ、ネットワーク組み替えのロジックを浮き彫りにすることを目的としているために、模型が単純である必要からである。

### 3、研究成果

格子模型を用いて、ネットワークの組み替えに空間的なまとまりがあることを示唆するデータが得られた。この空間的相関と  $1/f$  ノイズで示されるような時間的相関の関係を分析する必要が示された。さらに、平均場近似による相図と合わせた分析が進んでいる。また、この格子模型の動径分布関数が分析され、溶質のあるケース、プロトン移動を伴うケースなどに計算を拡張させる用意が進んでいる。

分子動力学計算において、格子模型と相似な空間相関を探そうとしていた途上に、ある特定の分子のまわりの特定の瞬間の動径分布関数に大きなゆらぎがあることが見いだされた。このゆらぎの時間変化を追跡し、グラフィックスで表すことにより

- (1) 常温では数100 fsec から数 psec の幅の寿命を持つ、ネットワークの局所的構造が発達する時期と、そうでない時期が存在する。
- (2) 構造の生成と崩壊は間欠的で、 $1/f$  ノイズの性格を持つ。
- (3) 構造が発達している時期にも頻繁に振動やネットワークの組み替えが発生し、構造の生成、崩壊と結合の生成、消滅とは別の概念である。
- (4) 構造が発達した分子は互いに近くに存在してクラスターを作っている傾向がある。

などの知見が得られた。こうした構造の生成と崩壊を定量的に表現するための新しい量として、局所構造指数と呼ぶ量を定義し、分析を行った。

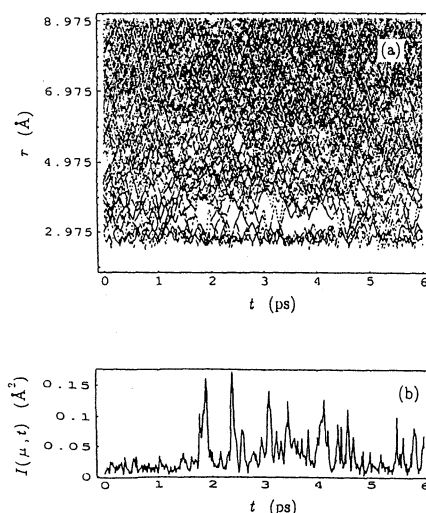


図1  
分子動力学計算によって示された局所的構造の間欠的な生成と崩壊。  
a) ある選ばれた分子のまわりの動径方向の他分子の分布をグレースケールで表現。局所的構造が形成されると、白い空隙ができる。  
b) 空隙の形成の程度を定量的にあらわす量、局所構造指数の時間変化。

局所構造指数の分布は温度に強く依存するため、過冷却領域での異常性、Water II への転移の有無、などを調べるための道具として期待をもつことができる。また、予備的な分析では、構造ができていない期間に数十 $\text{cm}^{-1}$ の振動が顕著なことから、構造形成とラマンスペクトルとの相関を明らかにすることが重要な課題となっている。

現在、さらに局所構造指数をもとにして相互情報量を定義することによって、ネットワーク中の情報の流れを分析する方法の開発が進んでいる。また、ウェーブレット解析によって”周波数依存性の時間変化”を見ようとする試みがされ、ネットワークのより深い理解と、化学反応や水和を記述するための基礎理論の構築が行われている。

#### 4、発表・出版実績または予定

(口頭発表)

- 笹井理生 Folding of Evolutionarily Selected Sequences,  
Aspen Winter Conference on Biophysics, Aspen (1996)  
笹井理生 大自由度分子系の構造、揺らぎ、進化、  
日本物理学会分科会シンポジウム、大坂(1995)  
その他、5件

(出版物)

- 笹井理生 Evolutionary Design of Coherence in the Folding Landscape,  
Pasific Symposium on Biocomputing, 97 投稿中。  
白谷恵里、笹井理生 Growth and Collapse of Structural Patterns in the Hydrogen  
Bond Network in Liquid Water, to appear in May 15 issue of J. Chem. Phys. (1996).  
笹井理生 大自由度分子系の構造、揺らぎ、進化、数理科学 6月号(1996).  
笹井理生 Conformation, Energy, and Folding Ability of Selected Sequences,  
Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 92, 8438 (1995).  
笹井理生 Random Graph Models of Metastable Liquid Water,  
Proc. Int. Conf. on Properties of Water and Steam (1995).

固体表面上の吸着反応に対する分子軌道法的研究

分 AU4 所内  
 実 82,746  
 許 180,000

Molecular Orbital Study for Adsorption Reaction on Solid Surface

○三好永作(九大工)

1. 研究目的

クラスターモデルを使った分子軌道計算により、吸着現象の理論的研究を行う場合、重要な点の一つは、モデルをより現実的にするために、下地としてのクラスターをある程度大きくしなければならないということである。そのためには、化学的に不活性な内殻電子の影響を有効ポテンシャルやモデルポテンシャルで近似することが不可欠になる。しかし、このような取扱いによって計算の精度が落ちないことが必要である。私たちは、ここ数年来、信頼度の高いモデルポテンシャル法を開発し、遷移金属元素をはじめいくつかの典型元素に対して、モデルポテンシャルと原子価電子のための基底関数のセットを提出してきた。本研究の目的は、これらを用いて吸着反応の理論的研究をすることである。以下にその成果を報告する。

2. 計算方法

下地の金属として数原子、場合によっては10原子以上のクラスターをとり、分子軌道計算を行う。必要な場合はモデルポテンシャルを使う。計算はおもにJAMOL4, MICA3およびALCHEMY2などを使用してIBM RISK/6000 SP2ワークステーションクラスターの上で行う。

3. 研究成果

3-1. 典型元素のモデルポテンシャルと分子計算への応用

すでに公表している遷移金属元素のモデルポテンシャルに続いて、LiからRnまでの典型元素に対してのモデルポテンシャルを完成させた。得られたモデルポテンシャルの信頼性を確かめるために、As<sub>2</sub>の分光データの計算をSCF, MCSCF, MRSDCIの各レベルで行い、精度の高い基底関数を用いた全電子計算の結果と比較した。また、CsX, BiX (X=F, Cl, Br, I), XeF<sub>2</sub>, XeF<sub>4</sub>, IF<sub>2</sub>, IF<sub>4</sub>について計算を行い、全電子計算あるいは実験との比較を行った。これらの比較の結果、今回のモデルポテンシャルは高精度の全電子計算の結果をよく再現し、また、結合の弱い原子についても実験値をかなりよく再現することが分かった。下にAs<sub>2</sub>の分光データの計算結果を示す。

表1. As<sub>2</sub>の分光データと相関エネルギー(E<sub>corr</sub>)

	計算方法	Re(Å)	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	De(eV)	E <sub>corr</sub> (eV)
モデルポテンシャル計算 (311/311/1*1*)	MCSCF	2.166	403	3.02	2.57
	MRSDCI	2.165	400	3.13	6.57
全電子計算 (20s14p9d)/{9s7p1d}**	MCSCF	2.152	413	3.02	2.57
	MRSDCI	2.152	411	3.11	6.65

### 3-2. Cu(100)面上のLiOH吸着についての理論的研究

Cu<sub>4</sub>Liクラスターを使った単純なクラスター計算で、表面—Li結合距離やLiの垂直振動の振動数はCu(001)表面にLi原子が吸着したときの実験値とよい一致を得る。<sup>1)</sup>しかし、Cu(001)表面上でのlinear LiOHの生成を調べるために、Cu<sub>4</sub>LiOHクラスターモデルの計算を行ったところ、Li-Oの伸縮振動の振動数に対して、895 cm<sup>-1</sup>となり、実験値 600 cm<sup>-1</sup>に比べてかなり大きな値を与えることになってしまった。実験値とのよりよい一致をうるために、LiOHはイオ的な結合をしており、さらに、LiOHと下地のCuクラスターとの間に大きな電荷移動がないことから、(イオ的な物質による)金属内の静電誘導の効果をイメージ・チャージで表したクラスターモデルによる計算を行った。イメージ・チャージの値はセルフ・コンシステントに決めた。

このモデルによるLi-Oの伸縮振動の振動数の計算値は、762 cm<sup>-1</sup>となり、実験値との一致がよくなった。このモデルは、仕事関数の変化をよく説明することも分かった。

### 3-3. Cu(111)およびNi(111)面上のSO<sub>2</sub>分子の配向についての理論的研究

SO<sub>2</sub>分子はCu, Ag, Pdなどの金属では分子面が金属表面に垂直に吸着することが知られている。最近、Ni(111)面上では分子面が表面に平行に吸着することが実験により明らかとなった。<sup>3)</sup>これらの吸着の機構を分子軌道法により明らかにするために(111)面のモデルとして4原子クラスターや7原子クラスターを用い、計算を行った。

計算の結果、SO<sub>2</sub>分子はCu(111)面上では分子面を表面に垂直にO原子をしたに向けて配向した構造が安定であり、Ni(111)面上では平行に配向した構造が安定構造であることが分かった。

## 4. 発表・出版実績または予定

### 1. 酒井嘉子, 三好永作, 市川哲也, 須藤祐蔵, 實松浩二

分子構造総合討論会 仙台 (1995年9月)

### 2. 山岸浩也, 野呂武司, 三好永作, 分子構造総合討論会 仙台 (1995年9月)

### 3. 杉川 寛, 三好永作, 酒井嘉子, 分子構造総合討論会 仙台 (1995年9月)

### 4. 墨 智成, 酒井嘉子, 三好永作, 分子構造総合討論会 仙台 (1995年9月)

### 5. 三好永作, 酒井嘉子, 甲木伸一, 分子構造総合討論会 仙台 (1995年9月)

### 6. E. Miyoshi, Y. Sakai, and S. Katsuki, Int. Chem. Congress of Pacific Basin Soc. Honolulu (Dec., 1995).

### 7. H. Tatewaki and E. Miyoshi, Surface Sci., Vol.327, No.1, 129-144 (1995).

### 8. Y. Sakai, E. Miyoshi, and S. Katsuki, Phys. Rev. B Vol.52, No.19, 14150-14158 (1995).

### 9. Y. Sakai, T. Oshibe, and E. Miyoshi, Acta Crystal. 印刷中

### 10. H. Tatewaki, S. Katsuki, Y. Sakai, and E. Miyoshi, J. Comput. Chem. 印刷中

### 11. T. Noro, H. Yamagishi, and E. Miyoshi, Chem. Phys. Lett. 投稿中

### 12. T. Sumi, Y. Sakai, and E. Miyoshi, Phys. Rev. B 投稿中

分 AU5 所内  
実 693,542  
許 758,000

## 新モンテカルロ法によるタンパク質の立体構造予測

Prediction of tertiary structures of proteins by new Monte Carlo methods

○ 岡本祐幸 (分子研)

### 1. 研究目的・内容

1960年代のアンフィンゼンの実験以来、タンパク質の自然の立体構造は、アミノ酸配列の情報のみで決まっています。自由エネルギーの最小状態に対応すると広く信じられている。よって、系の正しいハミルトニアンが与えられれば、あとは計算機シミュレーションによって、第一原理から立体構造を予測することができるという希望を多くの人が持ったが、現在に至るまで、それに成功した例はない。それは、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ためである。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」とされてきた。

本研究の目標は、従来の手法の困難を克服する強力なシミュレーション法を使うことによって、第一原理からのタンパク質の立体構造予測を可能にすることである。そして、最小エネルギー構造を捜すばかりでなく、タンパク質の折れ畳みの熱力学的考察を行うことも目的としている。

### 2. 研究方法・計算方法

我々は、いろいろな自由度の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。

我々は、更に、マルチカノニカル法 (multicanonical algorithm) の適用も提唱した (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。

これら2つの方法は非常に強力であり、従来のシミュレーション法の困難を克服するものであるが、我々は更なる新手法の開発にも努めている。

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。溶媒の効果は、これまで誘電率としてのみ考慮してきたが、現在、より厳密な溶媒効果を取り入れる努力もしている。

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、最終構造として既知の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。そして、計算結果が初期構造に依存しないことを保証するようにしている。これは第一原理からの構造予測を志す以上、当り前のことであるが、タンパク質のシミュレーションの分野では、これまであまり気にされてこなかったことである。

### 3. 研究成果

本年度はまず、マルチカノニカル法の類似法である、 $1/k$ -sampling法とsimulated tempering法（焼き戻し法）を新たにタンパク質の問題に導入した。マルチカノニカル法がエネルギー空間上のランダムウォークを行うのに対し、 $1/k$ -sampling法とsimulated tempering法では、それぞれ、エントロピー空間と温度空間上のランダムウォークを行う。よって、どんなエネルギーの極小状態からも脱出できる。これら3つの方法はまとめて、拡張アンサンブル（generalized ensemble）上のシミュレーション法と総称できる。いずれも人工のアンサンブル上の統計集団を実現するものであり、再重化することによって、一回のシミュレーションの結果から、任意の温度のカノニカル分布を再現できる。これら3つの方法の有効性を、5個のアミノ酸からなるエンケファリンを例にとって比較した。それぞれ、モンテカルロステップ数100万回のシミュレーションを1回ずつ実行した。まず、図1にそれぞれのシミュレーションが対応する空間でランダムウォークを実現していることを示す。

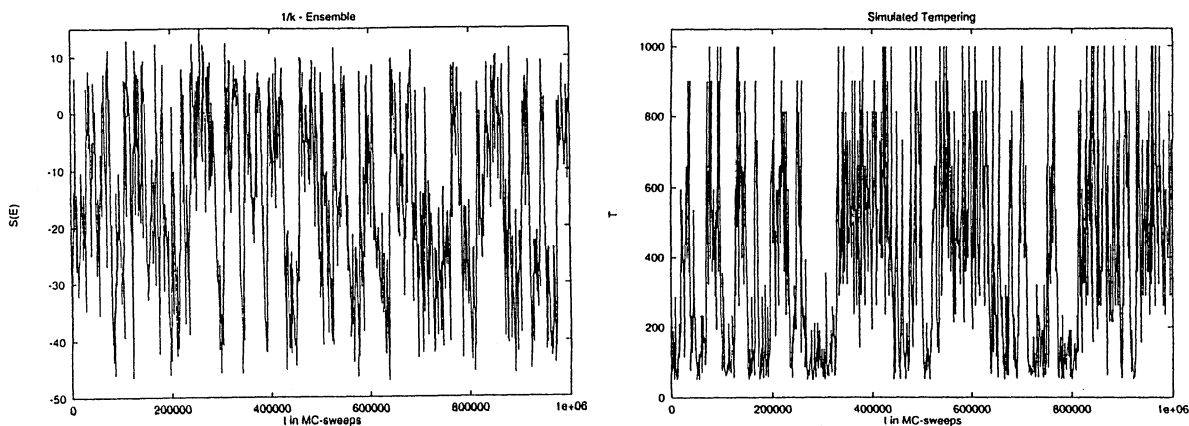
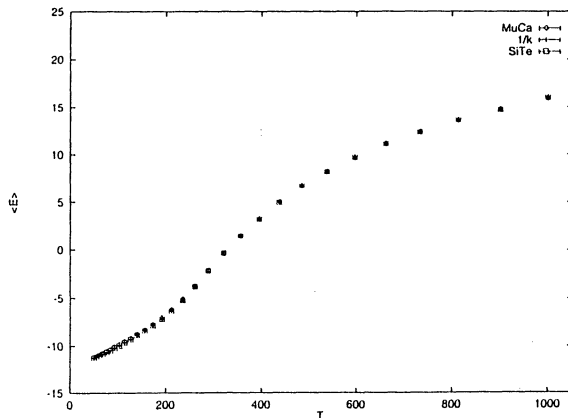


図 1

また、最小エネルギー状態を見つける確率は3つの方法で大体同じであった。更には、それぞれ1回のシミュレーションから再現された、温度の関数としての熱力学量も完全に一致することが確かめられた。その1例として、図2にこれら3つの方法から計算された、平均エネルギーを温度の関数として示す。よって、これらの方法は同等に有効であることが示された。

図 2



我々は次に分子動力学法、ランジバン法、ハイブリッドモンテカルロ法のマルチカノニカル分布への拡張に成功した。これらのシミュレーションでも、マルチカノニカルモンテカルロ法のとくと同様に、一回のシミュレーションから任意の温度の熱力学量を再現できるが、これらの方法で得られた平均エネルギーや比熱が以前のモンテカルロ版の時のものと一致することを確かめた。また、図3に新たな例として、ペプチドの端から端までの平均距離を温度の関数として求めたものを示す。

図 3

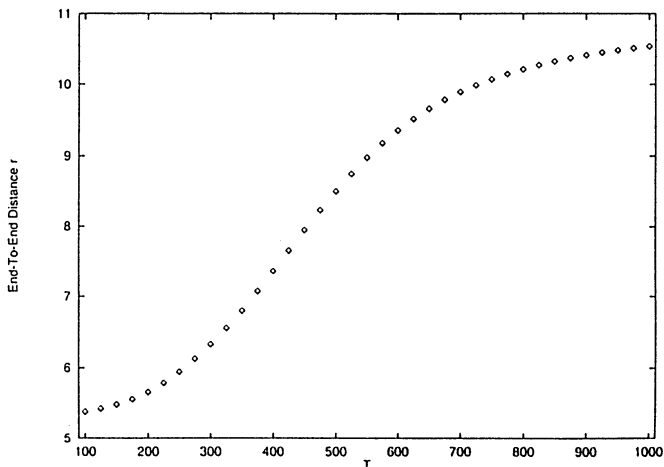
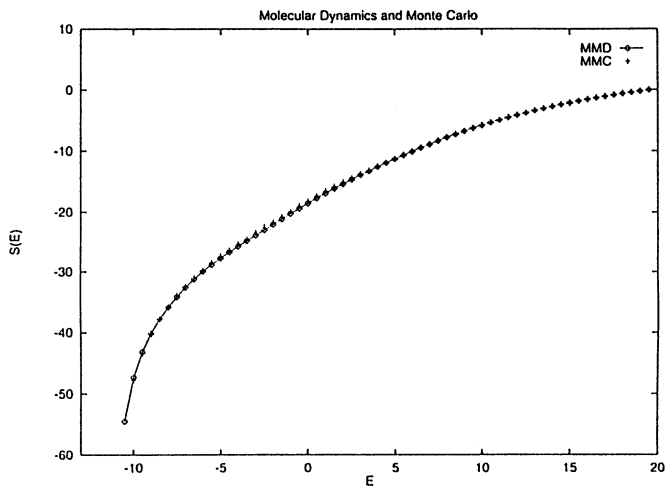


図4には今回のマルチカノニカルMDと以前のマルチカノニカルMCから得られたエントピー関数が一致することを示した。

図 4



最後に、アミノ酸数56のタンパク質Protein Gにおける、徐冷モンテカルロシミュレーションの途中結果を報告する。これまでの研究では、小ペプチドでのシミュレーションが主であり、34個のものを取り扱ったのが最大だったので、今回の計算は我々の方法が分子が大きくなってでもどれだけ有効かを確かめるひとつの指標となる。現在のところ、まだシミュレーション数が不十分で、決定的なことは何も言えないが、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て、 $\alpha$ -ヘリックスや $\beta$ -シート構造ができることが確認できた。図5に40万回のモンテカルロステップ数の徐冷シミュレーションのスナップショットを示した。実際、 $\alpha$ -ヘリックスや $\beta$ -シート構造が途中でできたり、消えたりしていることが分かる。



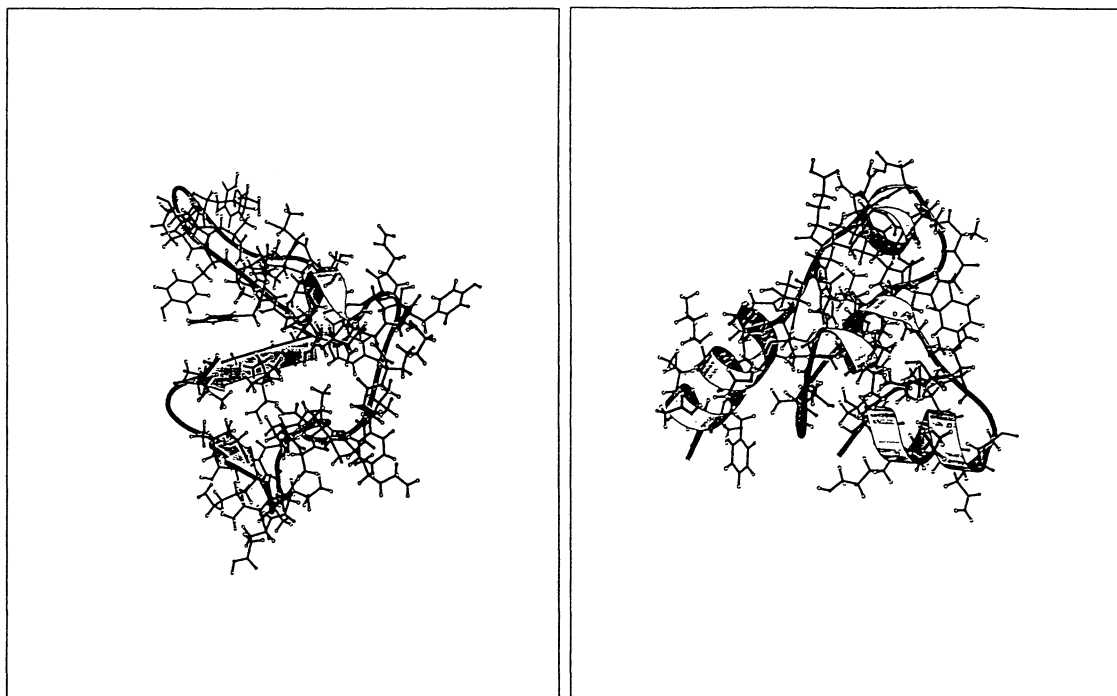


図 5

4. 発表・出版実績または予定

ハンズマン、岡本	Lattice 95、95年7月メルボルン
岡本、ハンズマン、中沢	高分子討論会、95年9月吹田
岡本	日本生物物理学会年会、95年9月札幌
岡本、ハンズマン	ICCP95、95年11月Chung-Li
岡本	「タンパク質立体構造の構築原理」研究会、95年12月東京
岡本、ハンズマン、中沢	環太平洋国際化学会議、95年12月ホノルル
入佐、ハンズマン、光武、岡本、平田	日本物理学会年会、96年3月金沢
入佐、ハンズマン、光武、岡本、平田	分子研研究会「ポリマー・生体系の分子科学」、 96年5月岡崎
ハンズマン、岡本	分子研研究会「ポリマー・生体系の分子科学」、96年5月岡崎
岡本	第8回理論化学シンポジウム、96年7月瀬戸
木下、入佐、光武、ハンズマン、岡本、平田	分子構造討論会、96年10月福岡
升屋、光武、ハンズマン、岡本	日本生物物理学会年会、96年11月つくば
バーグ、ハンズマン、岡本	J. Phys. Chem. 99, 2237 (1995)
岡本、ハンズマン、中沢	Chem. Lett. 1995, 391
岡本、ハンズマン	J. Phys. Chem. 99, 11276(1995)
ハンズマン、岡本、アイゼンメンガー	Chem. Phys. Lett. 印刷中
ハンズマン、岡本	投稿中
ハンズマン、岡本	投稿中

分	AU8 所内
実	208,866
許	216,000

## 3 ~ 4 原子系化学反応の量子動力学

Quantum dynamics of tri - and tetra - atomic chemical reaction systems

○H. Szichman(SOREQ NRC)

### 1. Introduction

Reaction scattering probabilities (RSP) and cross sections(CS) are fundamental parameters to be used in numerical simulations of macroscopic chemical processes such as conduction, distillation, atmospheric chemistry, etc. Consequently experimental measuring of these parameters, although very difficult and not always rewarding, was one of the most important aims of chemists for several decades.

Over the years, a different way to obtain RSP and CS was developed, namely by deriving them numerically by means of accurate quantum mechanical (QM) methods, on side of less sophisticated ones like quasi-classical trajectories (QCT) and different semi-classical approaches ending with the approximative transition state and statistical theories. The accurate QM approach, nevertheless, unless applied to the simplest systems such as  $H+H_2$  or its isotopic analogs, requires huge computational resources and the consequences are that it was employed in studying polyatoms system following crude approximations mainly including dimensional reductions.

However in recent years significant progress has been made in developing new methods to treat such problems together with the newly advanced means of computation, making the numerical calculation of reliable BSP and CS to become feasible. Thus, 5-6 dimensional(D) calculations were lastly reported on the system HHOH, but investigating the non-reactive probabilities in order to obtain, the temperature dependent rate constants (RC), the reactive state-to-state probabilities to the product  $H+H_2O$  being less contemplated. In this work we are under-taking 4D calculations of state-to-state reactive scattering probabilities in the tetra-atom systems HHOH and (if feasible)HNNO.

### 2. Methodology

The 4D-code employed in our investigations is an extension of the quasi-breathing sphere approximation(QBSA) presented elsewhere [1] for a diatom-diatom system. This last model differs from the more known, infinite order sudden approximation(IOSA) one by the fact that the former describes more

correctly the asymptotic region where the numerical treatment is performed employing the coupled states approximation, meanwhile the close interaction region is treated in a similar way as done by the IOSA model.

In our 4D-model, the diatom-diatom interaction is described in terms of three radial distances and three Jacobi angles. The radial distances describe the translational axes ( $R$ ) and the respective diatom vibrational distances ( $r_1$  and  $r_2$ ). The Jacobi angles  $\gamma_1$  and  $\gamma_2$  are the respective angles sustained by each diatom with  $R$ . The third angle  $\phi$  is the polar angle sustained by the planes created by  $R$  and each one of the vibrational distances  $r_1$  and  $r_2$ . Contrary to the QBSA or IOSA models, where all the angles were frozen, we allow in this model to one of the diatoms (normally the lightest) to rotate while approaching the second one, which is still maintained at a fixed position. The angle  $\phi$  will be eliminated altogether by employing a  $\phi$  averaged potential. Additionally the results obtained for each frozen angle  $\gamma$  will be integrated by a currently numerical integration scheme rather to use the Monte-Carlo randomization rules as done previously in the IOSA or QBSA models.

### 3. Potential Energy Surfaces

The first potential Energy surface (PES) which is taken into account to use with our 4D model is the Schatz-Elgersma (WDSE)-potential energy surface designed for the reaction  $H_2+OH \rightarrow H+H_2O$ , which was slightly modified by Clary. This reaction has become a bench-mark case in determining the accuracy of different approximative numerical approaches as accurate 6D computations have been carried-out by D. H. and J. Z. Zhang using the above mentioned surface.

An other case that could be worthwhile to be analyzed (in the measure of being proven to be feasible) is the case of the  $NH+NO$  reaction, which offers a relatively simple example of a reaction where the competition between hydrogen atom dissociation and migration can be studied in detail.

### 4. Results

Preliminary results were yet obtained in studying the non-reactive scattering processes in the  $H_2+OH$  reaction and they are shown in annexed Table I, where they are compared with more accurate computations.

The next step will be to calculate the state-to state reactive probabilities of the

same reaction into the rotational-bend-vibrational states of H<sub>2</sub>O, a subject which had not been explored with so much accurate methods. Those computations are now in course and expected to be completed in the next future.

## 5. References

- [1] H. Szichman and M. Baer, *J. Chem. Phys.* **101**, 2081(1994)

TABLE I

Comparison of Calculated values of Total Reaction Probabilities and Cross Sections by present method(4D-AV) and more accurate ones (Z&Z-5/6D)

	REACTION PROB FOR J=0							
	E <sub>tr</sub> (eV)							
	0.150	0.200	0.250	0.300	0.350	0.400	0.450	0.500
Z&Z-5D	0.006	0.027	0.076	0.127		0.198		0.254
Z&Z-6D	0.005	0.026		0.142		0.208		0.264
4D-AV	0.008	0.049	0.075	0.113	0.156	0.223	0.320	

	CROSS SECTIONS (a.u.)							
	E <sub>tr</sub> (eV)							
	0.150	0.200	0.250	0.300	0.350	0.400	0.450	0.500
Z&Z-5D	0.036	0.155	0.474	0.945		2.03		3.01
Z&Z-6D		0.140		1.03	1.58	2.10		3.11
4D-AV	0.008	0.243	0.456	0.958	1.485	1.985	2.811	



分	AU9 所内
実	24,516
許	18,000

Ab Initio MO 計算による吸着反応に関する研究

Ab initio MO Study on Adsorption Reactions

○ Ming-Chang Lin (分子エネルギー変換研究部門・Emory University)

## 1. INTRODUCTION

In a recent study by Bu and Lin [1], on the adsorption of CO on Si-single crystal surfaces, it was found for the first time that CO adsorbs weakly on the (100)-2x1 surface, but not on the (111)-7x7 surface. The desorption temperature, determined by temperature-programmed desorption, was found to be 187 K. The measured vibrational frequencies by high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) at 411.4 and 2081.0  $\text{cm}^{-1}$  were assigned to Si-CO and SiC-O stretching modes, respectively. These frequencies shift noticeably from those of SiCO isolated in Ar-matrices [2], 750.1 and 1855.2  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. These shifts suggest the stronger chemical interaction between the Si atom and the CO molecule in Ar-matrices than the interaction between CO and Si(100)-2x1, presumably with its dimers.

In order to understand the mechanism of CO interaction with the Si(100)-2x1 surface, we proposed to model the OC-Si(100) system with *ab initio* molecular orbital calculations beginning from the simplest OCSi fragment, terminating its dangling bond with hydrogen atoms. Accordingly, our preliminary calculations included the isomers of OCSi, OCSiH and OCSiH<sub>2</sub>.

## 2. COMPUTATION METHODS:

The structures, frequencies and energies of OCSi, OSiC, OCSiH, HOCSi (cis and trans), OCSiH<sub>2</sub>, OSiCCH<sub>2</sub>, HOCSiH (cis and trans), HOSiCH (cis and trans) have all been calculated with RHF and UHF methods.

### 3. RESULTS:

From the preliminary and primitive calculations, the most stable isomers of each species have been identified. For the dihydrides,  $\text{H}_2\text{C}=\text{Si}=\text{O}$  is most stable, while for the monohydrides,  $\text{HSiC}=\text{O}$  appears to be more stable than  $\text{SiCOH}$  and  $\text{HCSiO}$ . These are all low-level R(U)HF results with high spin contamination in the radicals.

The system which has been examined in greater detail is  $\text{SiCO}$ , whose most stable isomer lies in the ground triplet state. Its G2 [3] energy agrees closely with that of Cai et al. by MRSDCI [4]. A transition state (TS) calculation for the isomerization reaction on the triplet surface,  $\text{SiCO}=\text{COSi}$  or  $\text{OSiC}$ , failed to converge. A similar calculation for the isomerization on the excited singlet surface,  $\text{SiCO} = c\text{-OSiC} = \text{OSiC}$ , led to the identification of a stable ring intermediate,  $c\text{-OSiC}$ . This interesting result is consistent with the property of the singlet O and Si atoms which are known to insert into strong chemical bonds.

Because of short duration available for the calculation, additional high-level calculations are needed for the entire series of compounds so as to unambiguously differentiate their molecular structures and relative stabilities. Ultimately, our plan is to predict the adsorption and scattering dynamics of CO on Si surfaces, (100) vs. (111).

### REFERENCES:

- [1] Y. Bu and M. C. Lin, *Surf. Sci* 298 (1993) 94.
- [2] R. R. Lembke, R. F. Ferrante and W. Weltner, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 99(1977) 416.
- [3] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 7221.
- [4] Z. L. Cai, Y. F. Wang and H. M. Xiao, *Chem. Phys. Lett.* 191 (1992) 533.

## 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1996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275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. Three-Center Expansion of Electron Repulsion Integrals with Linear Combination of Atomic Electron Distributions  
Seiichiro TEN-NO, Suehiro IWATA /  
Chem Phys.Lett., 240(1995)578
2. Induced Defects in a-Si:H and a-Ge:H Calculated by Molecular Orbital Theory  
Akira YOSHIDA, Yuji MATSUDA, Koichi NAKANOSE and Hiroshi OGAWA/  
First WCPEC; 1994; Hawaii
3. Photoelectron Spectroscopy of Solvated Sodium Atom Cluster Negative Ions  
Fuminori MISAIZU, Kiyokazu FUKU and Kenro HASHIMOTO /  
Structures and Dynamics of Clusters; Tamotsu KONDOW, Koji KAYA and Akira TERASAKI eds; (1995)383
4. Theoretical Studies of the Internal Rotation of the Methyl Group in o-, m-, and p-Fluorotoluenes and Their Cations  
Yoko SONODA and Suehiro IWATA /  
Chem. Phys. Lett., 243(1995)176
5. Energy-Minimized Conformation of Gramicidin-like Channels. 11. Periodicity of the Lowest Energy Conformation of an Infinitely Long Poly-(L,D)-alanine  $\beta^{6.3}$ -Helix



Hiroshi MONOI / Biophys.J., 65, (1993)1828

6. Thermal Unimolecular Reaction of Pyruvonitrile: Experimental and Computational Study on the Occurrence of Isomerization  
Kazumasa OKADA and Ko SAITO /  
J.Phys.Chem., 99(1995)13168
7. An Experience with Super-Linear Speedup Achieved by Parallel Computing on Workstation Cluster: Parallel Calculation of Density of States of Large Scale Cyclic Polyacenes  
Umpei NAGASHIMA, Sachiko HYUGAJI, Satoshi SEKIGUCHI, Mitsuhisa SATO and Haruo HOSOYA /  
Parallel Computing, 21(1995)1491
8. Fragmentation Mechanisms of Butylmethylsilane, Butyldimethylsilane, and Butyltrimethylsilane Ions in EI Mass Spectrometry 1. Experimental Approach  
Takae TAKEUCHI, Noriko MURATA, Yoshiko YOKOTA, Yoko KYOYA, Kaoru IWAI and Masao YAMAMOTO /  
J.Mass Spectrom.Soc.Jpn., 43, (1995)53
9. Site-Specific Fragmentation Following Si:2p Core-Level Photoexcitation of  $F_3SiCH_2Si(CH_3)_3$  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
10. Calculation of the Thermodynamic Properties of Model Mixtures by Monte Carlo Simulation  
Ichiro FUJIHARA and Koichiro NAKANISHI /  
Fluid Phase Equilibria, 104 (1995)341
11. Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations of Oscillatory Sliding Motion in a Colloidal Suspension System  
Hiroshi KOMATSUGAWA and Shuichi NOSE /  
Phys.Rev.E, 51(1995) 5944
12. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Alkaline-Metal Doped Polyacetylene  
Takayuki MIYAMAE, Koji KAMIYA, Shinji HASEGAWA, Kazuhiko SEKI, Chizuko TANAKA and Jiro TANAKA /  
Bull.Chem.Soc.Jpn., 68(1995)1897

13. Stable Positions of a Proton in Sc-Doped SrTiO<sub>3</sub> Determined by the First-Principles Pseudopotential Calculation  
Fuyuki SHIMOJO, Kozo HOSHINO and Hideo OKAZAKI,  
J. Phys. Soc. Jpn., 65 (1996) 1143
14. *Ab initio* Study of the C12-C13 Conformation of 11-*cis*-Retinal  
Hirohiko HOUJOU, Minoru SAKURAI, Naoki ASAKAWA, Yoshio INOUE, Yusuke TAMURA and Yoichi WATANABE /  
Chemistry Letters, (1995) 1039
15. A Theoretical Interpretation of Remarkable Enhancement of Intermolecular Binding at the Lipid-Water Interface  
Minoru SAKURAI, Hirohisa TAMAGAWA, Takao FURUKI, Yoshio INOUE, Katsuhiko ARIGA and Toyoki KUNITAKE /  
Chemistry Letters, (1995) 1001
16. Multidielectric Description of Electrostatic Environment Surrounding a Bound Substrate in Enzymic Systems  
Takao FURUKI, Minoru SAKURAI and Yoshio INOUE /  
J. Phys. Chem., 99 (1995) 12047
17. *Ab initio* Study of the <sup>13</sup>C Nuclear Shieldings for Some Polyenals and Their Schiff Bases Using LORG Theory  
Mitsuhito WADA, Minoru SAKURAI, Yoshio INOUE, Yusuke TAMURA and Yoichi WATANABE /  
Magn. Reson. Chem., 33 (1995) 453
18. *Ab initio* Studies on Structures of the Hexa-Coordinate Phosphorus Intermediate for the Phosphoryl Ester Exchange and N→O Migration Reactions of Dimethyloxylphosphoryl-Threonine  
Chang-Guo ZHAN and Suehiro IWATA /  
Chem. Phys. Lett., 247 (1995) 401
19. Exact Diagonalization Study of Strongly Correlated Electron Models: Hole Pockets and Shadow Bands in the Doped *t*-*J* Model  
Y. OHTA and R. EDER / Springer Series in Solid-State Sciences  
119 (1995) 80
20. 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
21. Hole Pockets in the *t*-*J* Model

- R.EDER and Y.OHTA /  
Phys.Rev.B,51(1995)6041
22. Spin and Charge Dynamics of the Two-Dimensional  $t$ - $J$  Model at Intermediate Electron Densities: Absence of Spin-Charge Separation  
R.EDER and Y.OHTA /  
Phys.Rev.B,51(1995)11683
23. Anomalous Spin and Charge Dynamics of the  $t$ - $J$  Model and Low Doping  
R.EDER, Y.OHTA and S.MAEKAWA /  
Phys.Rev.Lett.,74(1995)5124
24. 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
25. *Ab Initio* Study of  $^{13}\text{C}$  NMR Chemical Shifts for the Chromophores of Rhodopsin and Bacteriorhodopsin. 2. Comprehensive Analysis of the  $^{13}\text{C}$  Chemical Shifts of Protonated *all-trans*-Retinylidene Schiff Base  
Minoru SAKURAI, Mitsuhiro WADA, Yoshio INOUE, Yusuke TAMURA and Yoichi WATANABE /  
J.Phys.Chem.,100(1996)1957
26. The  $\text{p}K_a$  of the Zinc-Bound Water in Carbonic Anhydrase and Its Model Compounds As Studied by the AM1 Calculation Coupled with a Reaction Field Theory  
Minoru SAKURAI, Takao FURUKI and Yoshio INOUE /  
J.Phys.Chem.,99(1995)17789
27. Laboratory Submillimeter-Wave Spectroscopy of the  $\text{CH}_2(^3\text{B}_1)$  Radical  
Hiroyuki OZEKI and Shuji SAITO /  
The Astrophys.J.,451(1995)97
28. Microwave Spectra of the  $\text{ZnH}$  and  $\text{ZnD}$  Radicals in the  $\text{X}^2\Sigma^+$  State  
Masahiro GOTO, Keiichi NAMIKI and Shuji SAITO /  
J.Mol.Spectrosc.,173, (1995)585
29. Microwave Spectra of the  $\text{AlO}(\text{X}^2\Sigma^+)$  Radical in the  $\nu=1$  and 2 States  
Masahiro GOTO, Shuro TAKANO, Satoshi YAMAMOTO, Haruhiko ITO and Shuji SAITO / Chem.Phys.Lett.,227(1994)287
30. Microwave Spectrum of the NS Radical in the  $^2\Pi_\gamma$  Ground Electronic State  
Sang K.LEE, Hiroyuki OZEKI and Shuji SAITO /

The Astrophys.J.Suppl.Ser., 98(1995)351

31. Submillimeter-Wave Spectra of the PH and PD Radicals in the  $^3\Sigma^-$  State  
Masahiro GOTO and Shuji SAITO /  
Chem.Phys.Lett., 211(1993)443
32. Laboratory Submillimeter-Wave Observation of the N=1-0 Transition of the ND( $^3\Sigma^-$ ) Radical  
Shuji SAITO and Masahiro GOTO /  
Astrophys.J. 410(1993)53
33. Theoretical Studies of the Chemical Processes of Producing Methylamine and Methanol in the Interstellar Space  
Yoko SONODA and Suehiro IWATA /  
Bull.Chem.Soc.Jpn., 69, (1995)575
34. Theoretical Studies of the Ground and Low-Lying Excited Electronic States of the Early Transition Metal Dihydrides with State Averaged MC SCF Method  
T.Shunmei FUJII, Suehiro IWATA /  
Chem.Phys.Lett., 251, (1996)150
35. Theoretical Studies of Boron-Water Cluster Ions  $B^+(H_2O)_n$  and Aluminum-Water Cluster Ions  $Al^+(H_2O)_n$ : Isomers and Intracluster Reactions  
Hidekazu WATANABE and Suehiro IWATA /  
J.Phys.Chem., 100, (1996)3377
36. Computer Simulation of the Skipping Motion of a Proton Beam on the C(0001) Surface  
Hideki SAKAI, Ryuji YAMASHITA and Yoshi-Hiko OHTSUKI /  
Nucl.Instr.and Meth., 96, (1995)494
37. How Does a Slab-Shaped Solid Melt?  
Hideki SAKAI / Surf.Sci., 348, (1996)387
38. Surface-Induced Melting of Small Particles  
Hideki SAKAI / Surf.Sci., 351(1996)285
39. Monochromator for Circularly Polarized Synchrotron Radiation in the Energy Range of 5-250 eV  
Masao KAMADA, Kusuo SAKAI, Shin-ichiro TANAKA, Shigeo OHARA, Shin-ichi KIMURA, Atunari HIRAYA, Masami HASUMOTO, Kazumichi

- NAKAGAWA, Kouichi ICHIKAWA, Kazuo SODA, Kazutoshi FUKUI, Yasuo FUJII and Eiji ISHIGURO / Rev.Sci.Instrum. 66(1995)1537
40. Theoretical Study of Hydration Cluster of Li Atom  
Tetsuya KAMIMOTO and Kenro HASHIMOTO / Structures and Dynamics of Clusters; T.KONDOW, K.KAYA, A.TERASAKI eds; (1996)563-572
41. Ab Initio MO Study of Solvated Na Anion Clusters  
Kenro HASHIMOTO and Tetsuya KAMIMOTO /  
T.KONDOW, K.KAYA, A.TERASAKI Eds; Structures and Dynamics of Clusters; (1996)573-580
42. Vibrational Analysis of the Squarate Ion Based on Ab Initio Molecular Orbital Calculations. A Practical Method to Calculate Vibrational Force Fields of Non-Bond-Alternating Conjugated Molecules  
Hajime TORII and Mitsuo TASUMI /  
J.Mol.Struct.(Theochem) 334(1995)15
43. Consideration on the Definition of Molecular Symmetry Coordinates, Calculation of Physically Meaningful Force Constants, and the Use of Appropriate Formulae in Normal Coordinate Analyses of Ring Molecules: A Case Study on the In-Plane Force Field of Benzene  
Hajime TORII and Mitsuo TASUMI /  
J.Mol.Struct., 352-353(1995)465
44. Vibrational Analyses of *Trans*, *Trans*-1,3,5,7-Octatetraene and All-*Trans*-1,3,5,7,9-Decapentaene Based on Ab Initio Molecular Orbital Calculations and Observed Infrared and Raman Spectra  
So HIRATA, Hiroshi YOSHIDA, Hajime TORII and Mitsuo TASUMI /  
J.Chem.Phys., 103(1995)8955
45. Vibrational Analyses of *Trans*-Polyacetylene Based on Ab Initio Second-Order Møller-Plesset Perturbation Calculations of *Trans*-Oligoenes  
So HIRATA, Hajime TORII and Mitsuo TASUMI /  
J.Chem.Phys., 103(1995)8964
46. Vibrational Analyses of *p*-Benzoquinodimethane and *p*-Benzoquinone Based on Ab Initio Hartree-Fock and Second-Order Møller-Plesset Calculations

- Yoshihiro YAMAKITA and Mitsuo TASUMI /  
 J.Phys.Chem., 99(1995)8524
47. Effects of Electron Correlation on the Vibrational Force Fields of Conjugated  $\pi$ -Electron Systems: Comparison of the Cyclobutadiene Dication and Benzene as Examples of Four- and Six-Membered Rings<sup>1</sup>  
 Hajime TORII and Mitsuo TASUMI /  
 J.Mol.Struct., 376(1996)317
  48. Computer Simulations of Phase Separations in Surfactant Solutions  
 Toshihiro KAWAKATSU / Mol.Simul., 16(1996)47
  49. Pattern Formation: Analyses in Mesoscopic Scales  
 Toshihiro KAWAKATSU and Kyozi KAWASAKI /  
 Phys.Soc.Jpn., (1995)340
  50. Forced Periodic and Quasi-Periodic Patterns in Anisotropic Systems  
 Atsushi OGAWA, Walter ZIMMERMANN, Kyozi KAWASAKI and Toshihiro KAWAKATSU / J.Phys.II France 6(1996)305
  51. Computational Study of Effects of Uniaxial Compression During Processes of Spinodal Decomposition  
 Mikihiro TAKENAKA, Takeji HASHIMOTO, Toshihiro KAWAKATSU and Kyozi KAWASAKI / Phys.Rev.E 52(1995)2247
  52. Hole Pockets in the  $t$ - $J$  Model  
 R.EDER and Y.OHTA / Phys.Rev.B 51(1995)6041
  53. Electron Correlations in High- $T_c$  Superconductors  
 S.MAEKAWA and Y.OHTA / Physica B 206&207(1995)641
  54. Spin and Charge Dynamics of the Two-Dimensional  $t$ - $J$  Model at Intermediate Electron Densities: Absence of Spin-Charge Separation  
 R.EDER and Y.OHTA / Phys.Rev.B 51(1995)11683
  55. Exact Diagonalization Study of Strongly Correlated Electron Models: Hole Pockets and Shadow Bands in the Doped  $t$ - $J$  Model  
 Y.OHTA and R.EDER / Solid State Sciences 119(1995)80
  56. Anomalous Spin and Charge Dynamics of the  $t$ - $J$  Model at Low Doping  
 R.EDER, Y.OHTA and S.MAEKAWA / Phys.Rev.Lett., 74(1995)5124
  57. Hole Pockets, Shadow Bands and Spin Bags in the Doped  $t$ - $J$  Model  
 Y.OHTA and R.EDER / J.Phys.Chem.Solids 56(1995)1741
  58. Excitation Spectra of the Negative- $U$  Hubbard Model: A Small-Cluster Study  
 Y.OHTA, A.NAKAUCHI, R.EDER, K.TSUTSUI and S.MAEKAWA /

- Phys.Rev.B 52(1995)15617
59. Heavy Quasiparticles in the Anderson Lattice Model  
K.TSUTSUI, Y.OHTA, R.EDER, S.MAEKAWA, E.DAGOTTO and J.RIERA /  
Phys.Rev.Lett., 76(1996)279
60. Transferability of Norm-Conserving Pseudopotentials: Si, Al and  
Alkali Metal Elements Embedded in a Jellium  
Masayoshi MIKAMI and Takeo FUJIWARA /  
J.Phys.Soc.Jpn., 64(1995)1629
61. Scaling Properties of Wave Functions and Transport Coefficients in  
Quasicrystals  
Takeo FUJIWARA, Takashi MITSUI and Susumu YAMAMOTO /  
Phys.Rev.B 53(1996)2910
62. Canonical Orbitals of the Self-Interaction-Corrected Local-  
Spin-Density Approximation in Doped Systems  
Shoji KOBAYASHI, Masao ARAI and Takeo FUJIWARA /  
Phys.Rev.B 52(1995)13718
63. Density-Functional Molecular Dynamics with Real-Space Finite  
Difference  
Takeo HOSHI, Masao ARAI and Takeo FUJIWARA /  
Phys.Rev.B 52(1995)5459
64. Electronic Transport of Quasicrystals with Random Phason  
Strain: The Two-Dimensional Penrose Lattice  
Susumu YAMAMOTO and Takeo FUJIWARA /  
Phys.Rev.B 51(1995)8841
65. Electronic Structures of Transition-Metal Mono-Oxides in the  
Self-Interaction-Corrected Local-Spin-Density Approximation  
Masao ARAI and Takeo FUJIWARA /  
Phys.Rev.B 51(1995)1477
66. Acoustic de Haas-van Alphen Effect of  $\text{LaB}_6$   
Hiroshi MATSUI, Terutaka GOTO, Mitsuo KATAOKA, Takashi  
SUZUKI, Hisatomo HARIMA, Satoru KUNII, Ryu TAKAYAMA and Osamu SAKAI  
/ J.Phys.Soc.Jpn., 64(1995)3315
67. Crystal-Field Splitting in  $\text{CeB}_6$  as Observed by High-Resolution  
Photoemission  
T.TAKAHASHI, T.MORIMOTO, T.YOKOYA, S.KUNII, T.KOMATSUBARA and  
O.SAKAI / Phys.Rev.B 52(1995)9140

68. High-Energy-Resolution Photoemission Study of  $CeNiSi_2$  and  $CePtSi_2$   
H.KUMIGASHIRA, A.CHAINANI, T.YOKOYA, O.AKAKI, T.TAKAHASHI, M. ITO,  
M.KASAYA and O.SAKAI / Pys.Rev.B 53(1996)2565
69. Study on the Excitation Spectra of the Strongly Correlated Electron  
Systems Based on the Numerical Renormalization Group Method-Single  
Impurity and Infinite Dimensional Lattice Models-  
Yukihiro SHIMIZU and Osamu SAKAI /  
Computational Physics as a New Frontier in Condensed Matter  
Research (1995)42
70. Numerical Renormalization-Group Study of Particle-Hole Symmetry  
Breaking in Two-Channel Kondo Problem:Effect of Repulsion Among  
Conduction Electrons and Potential Scattering  
H.KUSUNOSE, K.MIYAKE, Y.SHIMIZU and O.SAKAI /  
Phys.Rev.Lett., 76(1996)271
71. Infrared and Raman Spectra of N-Chloroethylamine  
Naoko UTSUNOMIYA-TATE, Kikuko FUKUMOTO, Ei-ichi MASUKO, Koji  
KANSAKU, Akiko Y.HIRAKAWA, Yoshiaki HAMADA and Yoshiaki AMATATSU /  
Chem.Phys., 201(1995)47
72. A Theoretical Study on the Photochemical Reaction of ICN in Liquid  
Ar  
Yoshiaki AMATATSU and Keiji MOROKUMA /  
Chem.Phys.Lett., 245(1995)469
73. Molecular Simulation of Evaporation and Condensation 1.Self  
Condensation and Molecular Exchange  
Kenji YASUOKA, Mitsuhiro MATSUMOTO, Yosuke KATAOKA /  
Proceedings of the ASME-JSME Thermal Engineering Joint Conference  
(1995)459
74. Molecular Simulation of Evaporation and Condensation II.Energy  
Fluctuations and Heat Transfer  
Mitsuhiro MATSUMOTO, Kenji YASUOKA and Yosuke KATAOKA /  
Proceedings of the ASME-JSME Thermal Engineering Joint Conference  
(1995)465
75. Molecular Mechanism of Evaporation and Condensation  
Mitsuhiro MATSUMOTO, Kenji YASUOKA and Yosuke KATAOKA /  
Thermal Science & Engineering 3(1995)27
76. Density Dependence of Rotational Relaxation of Supercritical  $CF_3H$



- Susumu OKAZAKI, Masayuki MATSUMOTO, Isao OKADA, Katsutoshi MAEDA  
and Yosuke KATAOKA / J.Chem.Phys., 103(1995)8594
77. Dynamics Near a Liquid Surface: Mechanisms of Evaporation and  
Condensation  
K.YASUOKA, M.MATSUMOTO and Y.KATAOKA /  
J.Mol.Liquids 65/66(1995)329
78. Molecular Simulation of Evaporation and Condensation  
M.MATSUMOTO, K.YASUOKA and Y.KATAOKA /  
Fluid Phase Equilibria 104(1995)431
79. Octahedral Molecules in a Cubic Field  
Y.OZAKI / Physica B 213&214(1995)628
80. Bound States in Superconductors  
Satoshi KASHIWAYA, Yukio TANAKA, Masao KOYANAGI and Koji KAJIMURA  
/ Jpn.J.Appl.Phys. 34(1995)4555
81. Tunneling Spectroscopy of *d*-Wave Superconductors  
S.KASHIWAYA, Y.TANAKA, M.KOYANAGI, H.TAKASHIMA and K.KAJIMURA /  
J.Phys.Chem.Solids 56(1995)1721
82. Josephson Effect in  $d_{x^2-y^2}$  Wave Superconductors  
Yukio TANAKA and Satoshi KASHIWAYA /  
J.Phys.Chem.Solids 56(1995)1761
83. Theory for Tunneling Spectroscopy of Anisotropic Superconductors  
Satoshi KASHIWAYA, Yukio TANAKA, Masao KOYANAGI and Koji KAJIMURA  
/ Phys.Rev.B 53(1996)2667
84. Local Density of States of Quasiparticles Near the Interface of  
Nonuniform *d*-Wave Superconductors  
Yukio TANAKA and Satoshi KASHIWAYA /  
Phys.Rev.B 53(1996)9371
85. Nonequilibrium Structural Changes of a Viscoelastic Liquid Under  
Oscillatory Shear: A Molecular Dynamics Study  
Hiroshi KOMATSUGAWA and Shuichi NOSE /  
Phys.Rev.E 53(1996)2588
86. Si:2p Core-Level Photoexcitation and Photoionization of  
Organosilicon Molecules  
S.NAGAOKA, T.FUJIBUCHI, U,NAGASHIMA, S.KATO, K.TAKANO and I.KOYANO  
/ J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom. 79(1996)499

87.  $n-\sigma$  Type Charge-Transfer Interaction of  $p$ -Quinone  $\pi$ -Dianions Generated at Sequential Electroreduction Steps  
Noriko OKUMURA and Bunji UNO / S.TORII Ed;  
Kodansha & VCH, Japan, Germany (1995) 31
88. Radiative Auger Spectra of Several K and Ca Compounds  
Hisashi HAYASHI, Noboru WATANABE and Yasuo UDAGAWA /  
J. Phys. Condens. Matter 8 (1996) 37
89. Theoretical Study of the Reaction of Allylsilanes with Carbonyl Compounds  
Kiyoyuki OMOTO, Yoshito SAWADA and Hiroshi FUJIMOTO /  
J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 1750
90. Mechanisms of the Cycloaddition Reaction of Methylene-cyclopropane-Palladium and Oxa- and Azatrimethylenemethane-Palladium Complexes with Olefins  
Yasuo OISHI, Eigo SAKAMOTO and Hiroshi FUJIMOTO /  
Inorg. Chem., 35 (1996) 231
91. First-Principles Calculation of Electronic States Under Finite Field and Current and Its Application to Atom Manipulation  
Masaru TSUKADA, Nobuhiko KOBAYASHI and Kenji HIROSE /  
Computational Physics as a New Frontier in Condensed Matter Research eds; H. TAKAYAMA et al. The Phys. Sco. Jpn., (1995) 34
92. First-Principles Study of Na Atom Transfer Induced by the Tip of a STM  
Nobuhiko KOBAYASHI, Kenji HIROSE and Masaru TSUKADA /  
Surf. Sci., 348 (1996) 299
93. First-Principles Study on Electronic Structure of the (001) Surface of  $\text{SrTiO}_3$   
Shigenobu KIMURA, Jun YAMAUCHI, Masaru TSUKADA and Satoshi WATANABE /  
Phys. Rev. B 51 (1995) 11049
94. Ab Initio MO Study of the  $\text{CO}_2$  Insertion Into the  $\text{Cu(I)-R}$  Bond ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{or OH}$ ). Comparison Between the  $\text{CO}_2$  Insertion and the  $\text{C}_2\text{H}_4$  Insertion  
Shigeyoshi SAKAKI and Yasuo MUSASHI /  
Inorg. Chem., 34 (1995) 1914

95. A Theoretical Study on the Oxidative Addition of an Si-X Bond (X=H or Si) to  $M(PH_3)_2$  (M=Pd or Pt). A Comparison of the Reactivity Between  $Pt(PH_3)_2$  and  $Pd(PH_3)_2$   
Shigeyoshi SAKAKI, Masahiro OGAWA and Mika KINOSHITA /  
J. Phys. Chem. 99 (1995) 9933
96. A Theoretical Study on the Bond Energy and the Bonding Nature of Dinuclear  $d^{10}$  Metal Complexes:  $Pt_2(PH_3)_4$ ,  $PtPd(PH_3)_4$  and  $Pd_2(PH_3)_4$   
Shigeyoshi SAKAKI, Masahiro OGAWA and Yasuo MUSASHI /  
J. Phys. Chem. 99 (1995) 17134
97. Structure and Bonding Nature of Carboxyimidazolidone, a Model of Carboxybiotin. Ab Initio MO/MP4, SD-CI, and CCD Studies  
Yasuo MUSASHI, Taisuke HAMADA and Shigeyoshi SAKAKI /  
J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 11320
98. Formation of the Oxanickelacyclopentene Complex from Nickel(O), Carbon Dioxide, and Alkyne. An *ab initio* MO/SD-CI Study. Part II.<sup>1)</sup> Reactivity and Regioselectivity of Hydroxyacetylene  
Shigeyoshi SAKAKI, Kazuya MINE, Taisuke HAMADA and Toru ARAI /  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 68 (1995) 1873
99. Structural Fluctuation of Methyl *N,N'*-Diacetyl- $\beta$ -D-Chitobioside *in vacuo* and in Aqueous Solution: Molecular Dynamics Simulations and Proton NMR Spectroscopy  
Misako AIDA, Yoko SUGAWARA, Setsuko OIKAWA and Kimiko UMEMOTO /  
Int. J. Biol. Macromol., 17 (1995) 227
100. An Ab Initio MO Study on the Thymine Dimer and Its Radical Cation  
Misako AIDA, Motohisa KANEKO and Michel DUPUIS /  
Int. J. Quant. Chem., 57 (1996) 949
101. Magnetism of Cr-Fe Clusters,  $Cr_NFe_{M-N}$  (M, N=13-19)  
Nobuhisa FUJIMA, Toshihiko MATSUMOTO and Tsuyoshi YAMAGUCHI /  
Structure and Dynamics of Clusters, ed; T. KONDOW et al. Universal Academy Press, Inc. (1996) 555
102. Surface Reconstruction of GaP(001) for Various Surface Stoichiometries  
Masahiro YOSHIKAWA, Atushi NAKAMURA, Takashi NOMURA and Kenji ISHIKAWA /  
Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 1205
103. Strain Relaxation in GaAs Islands on GaP(001)  
Haruo YAGO, Takashi NOMURA and Kenji ISHIKAWA /

- Appl.Surf.Sci., 84(1995)119
104. Potential Surfaces of Gibbs Free Energies of Gas-Phase  $\text{NH}_2^- + \text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_2^- + \text{CO}_2$  Reactions  
Satoshi OKADA, Yasuo ABE and Shinichi YAMABE /  
J.Phys.Chem., 99(1995)16877
  105. Electronic and Molecular Structures of *p*-Phenylene-bis(Phenylmethylene) in its Thermally Excited Triplet State as Studied by Single-Crystal  $^1\text{H}$ -Endor  
Yoji YAMAGUCHI, Kazunobu SATO, Yoshio TEKI, Takamasa KINOSHITA, Takeji TAKUI and Koichi ITOH /  
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 271(1995)67
  106. Superconducting, Magnetic, and Charge Correlations in the Doped Two-Chain Hubbard Model  
Yoshihiro ASAI / Phys.Rev.B 52(1995)10390
  107. Magnetic Interactions in  $\text{TDAE-C}_{60}$   
Yoshihiro ASAI, Madoka TOKUMOTO, Kazuyoshi TANAKA, Tohru SATO and Tokio YAMABE / Phys.Rev.B 53(1996)4176
  108. Harmonicity and Anharmonicity in Protein Dynamics: A Normal Mode Analysis and Principal Component Analysis  
Steven HAYWARD, Akio KITAO and Nobuhiro GO /  
Proteins 23(1995)177
  109. Seeking Significance in Three-Dimensional Protein Structure Comparisons  
Kenji MIZUGUCHI and Nobuhiro GO / Biology 5(1995)377
  110. Comparison of Spatial Arrangements of Secondary Structural Elements in Proteins  
Kenji MIZUGUCHI and Nobuhiro GO / Protein Engng. 8(1995)353
  111. FEDER/2: Program for Static and Dynamic Conformational Energy Analysis of Macro-Molecules in Dihedral Angle Space  
Hiroshi WAKO, Shigeru ENDO, Kuniaki NAGAYAMA and Nobuhiro GO /  
Comp.Phys.Commun. 91(1995)233
  112. Collective Variable Description of Native Protein Dynamics  
Steven HAYWARD and Nobuhiro GO / Annu.Rev.Phys.Chem. 46(1995)223
  113. Calculation of Nuclear Magnetic Resonance Order Parameters in Proteins by Normal Mode Analysis  
Shinji SUNADA, Nobuhiro GO and Patrice KOEHL /

- J.Chem.Phys.104(1996)4768
114. A Preliminary Study of the Hydrogen-Bond System Between  $\beta$ -Hydroxyacrolein and Ammonia  
Susumu SUDOH and Shigeyoshi KATAGIRI /  
Sci.Rep.Hirosaki Univ.42(1995)19
115. New Narrow-Bandgap Polymers Composed of [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]Quinoxaline and Aromatic Heterocycles  
Chitoshi KITAMURA, Shoji TANAKA, Yoshiro YAMASHITA /  
Chem.Lett., (1996)63
116. Design of Narrow-Bandgap Polymers. Syntheses and Properties of Monomers and Polymers Containing Aromatic-Donor and o-Quinoid-Acceptor Units  
Chitoshi KITAMURA, Shoji TANAKA and Yoshiro YAMASHITA /  
Chem.Mater.8(1996)570
117. Reinvestigation of the Low-Lying Electronic States of  $C_{60}^-$   
H.KONDO, T.MOMOSE and T.SHIDA / Chem.Phys.Lett., 237(1995)111
118. Ab Initio Molecular Orbital Study of the Chemical Reactions of Diborane with Ammonia  
Shogo SAKAI / J.Phys.Chem., 99(1995)5883
119. Theoretical Study of the Chemical Reactions of  $B_2H_6$  with Lewis Bases ( $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $H_2O$ , and  $H_2S$ )  
Shogo SAKAI / J.Phys.Chem., 99(1995)9080
120. Theoretical Study on Molecular Electronic Devices:1.Assessment of Switching by Hydrogen Transfer for Pyrazole Model  
Shogo SAKAI / Nanotechnology 6(1995)75
121. Theoretical Study of the Excitation Spectra of Five-Membered Ring Compounds:Cyclopentadiene, Furan, and Pyrrole  
Haruyuki NAKANO, Takao TSUNEDA, Tomohiro HASHIMOTO and Kimihiko HIRAO / J.Chem.Phys., 104(1996)2312
122. Study of Low-Lying Electronic States of Ozone by Multireference Møller-Plesset Perturbation Method  
T.TSUNEDA, H.NAKANO and K.HIRAO / J.Chem.Phys., 103(1995)6520
123. Theoretical Study of the Valence  $\pi \rightarrow \pi^*$  Excited States of Polyacenes: Benzene and Naphthalene  
T.HASHIMOTO, H.NAKANO and K.HIRAO / J.Chem.Phys., 104(1996)6244

124. Theoretical Study of Microscopic Features of Gas-Phase Adsorption  
Onto a Few Adsorption Sites of Silica Gel  
Tetsuo SUZUKI, Makoto HIRANO, Hajime TAMON and Morio OKAZAKI /  
J. Phys. Chem., 99(1995)15968
125. Ab Initio Molecular Orbital Study on Gas-Phase Adsorption on Silica  
Gel  
Hajime TAMON, Makoto HIRANO, Tatsuya HAYAKAWA, Tetsuo SUZUKI and  
Morio OKAZAKI / J. Chem. Eng. of Jpn., 29(1996)359
126. Origins of the Two-Step Relaxation and the Boson Peak in an Alkali  
Silicate Glass Studied by Molecular-Dynamics Simulation  
J. HABASAKI and I. OKADA, and Y. HIWATARI / Phys. Rev. E 52(1995)2681
127. Logistic Characterization of Left Ventricular Isovolumic  
Pressure-Time Curve  
Hiromi MATSUBARA, Junichi ARAKI, Miyako TAKAKI, Sachiko T. NAKAGAWA  
and Hiroyuki SUGA / Japanese Journal of Physiology 45(1995)535
128. Simulation of Low-Energy HCl-Solid Interaction  
Yasunori YAMAMURA, Sachiko T. NAKAGAWA and Hiro TAWARA /  
Nucl. Inst. Methods. 98(1995)400
129. Molecular Structure of 2-Methylthiophene Studied by Gas Electron  
Diffraction Combined with Microwave Spectroscopic Data  
Masayuki TANABE, Nobuhiko KUZE, Hideo FUJIWARA, Hiroshi  
TAKEUCHI and Shigehiro KONAKA /  
J. Mol. Struct., 372(1995)173
130. Gas-Phase Structure and Conformation of Diethyl Ketone Studied by  
Molecular Orbital Constrained Electron Diffraction  
Nobuhiko KUZE, Ema KOJIMA, Hideo FUJIWARA, Hiroshi TAKEUCHI, Toru  
EGAWA, and Shigehiro KONAKA / J. Mol. Struct., 375(1996)231
131. Structural Study of Methyl Isonicotinate by Gas Phase Electron  
Diffraction Combined with Ab Initio Calculations  
Hajime KIYONO, Nobuhiko KUZE, Hideo FUJIWARA, Hiroshi TAKEUCHI, Toru  
EGAWA and Shigehiro KONAKA / J. Mol. Struct., 376(1996)145
132. Density Dependence of Rotational Relaxation of Supercritical CF<sub>3</sub>H  
Susumu OKAZAKI, Masayuki MATSUMOTO and Isao OKADA /  
J. Chem. Phys., 103(1995)8594
133. A Quantum Dynamics Simulation of Molecular Vibrations by the  
Pechukas Method

- Susumu OKAZAKI / Mol.Simul., 16(1996)107
134. Experimental and Theoretical Study of the Reaction Mechanism of the Photoassisted Catalytic Degradation of Trichloroethylene in the Gas Phase  
Suzuko YAMAZAKI-NISHIDA, Salvador CERVERA-MARCH, Kazue J.NAGANO, Marc A.ANDERSON and Kenzi HORI /  
J.Phys.Chem., 99(1995)15814
135. Fermi-Liquid Analysis on a Wolff Model for Resonant Tunneling Through a Single Quantum Level  
Akira OGURI / Phys.Rev.B 52(1995)16727
136. Superconducting State in the Three-Band Hubbard Model: A Variational Monte Carlo Study  
Tetsuro ASAHATA, Akira OGURI and Sadamichi MAEKAWA /  
J.Phys.Soc.Jpn., 65(1996)365
137. Chemically Amplified Resists VI. Photochemical Proton Generation Mechanism from 2-Oxocyclohexyl-Cyclohexyl-Methyl Sulfonium Salts  
Akiko TSUJINO, Yoshikazu NAKAZONO, Norihito OHMORI, Masayuki HATA, Setsuko OIKAWA, Minoru TSUDA, Kaichiro NAKANO and Etsuo HASEGAWA / J.Photopolym.Sci.& Technol., 8(1995)611
138. Chemically Amplified Resists VII. Proton Generation from Triphenyl Sulfonium Salts via Photochemical Isomerization Mechanism  
Norihito OHMORI, Yoshikazu NAKAZONO, Akiko TSUJINO, Masayuki HATA, Setsuko OIKAWA and Minoru TSUDA /  
J.Photopolym.Sci.& Technol., 8(1995)653
139. Fragmentation of Silaspiroalkanes in EI Mass Spectrometry  
Takae TAKEUCHI, Naomi YONEZAKI and Masao YAMAMOTO /  
J.Mass Spectrom.Soc.Jpn., 42(1994)165
140. 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
141. Potential Surfaces of Gibbs Free Energies of Gas-Phase  $\text{NH}_2^- + \text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_2^- + \text{CO}_2$  Reactions  
Satoshi OKADA, Yasuo ABE and Shinichi YAMABE /  
J.Phys.Chem., 99(1995)16877

142. Molecular Orbital Calculation of Mössbauer Parameters for  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_n\text{H}_{4-n}$  ( $n=0,1,2,3$ ) and Their Photoproducts in Low Temperature Matrices  
Y.YAMADA, T.KUMAGAWA, Y.T.YAMADA and T.TOMINAGA /  
J.Radioanal.Nucl.Chem.Lett., 201(1995)417
143. Ionic Dynamics of Alkali Chloride Systems in the Supercooled and Glassy States:Analyses of Inherent Structures  
Kenichi KINUGAWA and Kazuo KITaura / Mol.Simul., 16(1996)275
144. An Investigation of the Conformation of  $\beta$ -Carrageenan by Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations  
Kazuyoshi UEDA, Hiroshi OCHIAI, Akira IMAMURA and Setsuko NAKAGAWA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 68(1995)95
145. Electronic Structures of Large, Extended, Nonperiodic Systems by Using the Elongation Method:Model Calculations for the Cluster Series of a Polymer and the Molecular Stacking on a Surface  
Masaki MITANI, Yuriko AOKI and Akira IMAMURA /  
Int.J.Quant.Chem., 54(1995)167
146. A General Quantum Chemical Approach to Study the Locally Perturbed Periodic Systems:A New Development of the *Ab Initio* Crystal Elongation Method  
Masaki MITANI and Akira IMAMURA / J.Chem.Phys., 103(1995)663
147. An Analytical Hückel-Type Approach to the Relationship Between Peierls Instability in Polyenes and Interchain Interaction  
Yuriko AOKI and Akira IMAMURA / J.Chem.Phys., 103(1995)9726
148. Molecular Orbital Study on the Ferroelectricity of Odd Nylons  
Akira IMAMURA, Hiroshi KUBOTA, Yutaka OGAWA and Yuriko AOKI /  
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 278(1996)99
149. Molecular Dynamics Simulations of Initial Decomposition Process on the Unique N-N Bond in Nitramines in the Crystalline State  
Yuji KOHNO, Kazuyoshi UEDA and Akira IMAMURA /  
J.Phys.Chem., 100(1996)4701
150. Theoretical Study on the Large Anisotropy of the  $g$ -Factor in a Hydrated Metal Complex  
Hiroto TACHIKAWA and Akinori MURAKAMI /  
J.Phys.Chem., 99(1995)11046



151. Electronic-to-Vibrational and -Rotational Energy Transfer in the  $O(^1D)+N_2$  Quenching Reaction: *Ab Initio* MO and Surface-Hopping Trajectory Studies  
Hiroto TACHIKAWA, Takayuki HAMABAYASHI and Hiroshi YOSHIDA / *J. Phys. Chem.*, 99(1995)16630
152. On the Hydrogen Abstraction Reaction  $CH_3+CH_3CN \rightarrow CH_4+CH_2CN$ . Importance of Short-Cut Tunneling Paths on the Two-Dimensional Potential Energy Surface  
Hiroto TACHIKAWA, Nobuyuki HOKARI and Hiroshi YOSHIDA / *Chem. Phys. Lett.*, 241(1995)7
153. Structures and Electronic States of the Electron Donor-Acceptor Complexes  $NH_3-X_2$  ( $X=F$  and  $Cl$ ): An *Ab-Initio* MO Study  
Hiroto TACHIKAWA and Emiko KOMATSU / *Inorg. Chem.*, 34(1995)6546
154. Formation and Isomerization Mechanisms of  $M^+CO_2^-$  ( $M=Li, Na$ ) Ion-Pair Complexes. An *ab initio* MO and RRKM Study  
H. TACHIKAWA, Y. TAKATORI, A. OHTAKE, J. KUMAGAI and H. YOSHIDA / *J. Mol. Struct.*, (Theochem) 342(1995)1
155. Electronic Structure of  $C_{78}$  and  $C_{78}$ -Graphite Cointercalation Compound  
Susumu OKADA and Susumu SAITO / *J. Phys. Soc. Jpn.*, 64(1995)2100
156. Common Electronic Structure and Pentagon Pairing in Extractable Fullerenes  
Susumu SAITO, Susumu OKADA, Shin-ichi SAWADA and Noriaki HAMADA / *Phys. Rev. Lett.*, 75(1995)685
157. Geometries and Electronic Structure of Extractable  $C_{90}$  Fullerenes  
Susumu OKADA and Susumu SAITO / *Chem. Phys. Lett.*, 247(1995)69
158. Number of Extractable Fullerene Isomers and Speciality of  $C_{84}$   
Susumu OKADA and Susumu SAITO / *Chem. Phys. Lett.*, 252(1996)94
159. Quantum Dynamics of the  $\mu + H_2$  ( $HD, D_2$ ) and  $H + \mu H$  ( $\mu D$ ) Reactions  
Ken-ichiro TSUDA, Kengo MORIBAYASHI and Hiroki NAKAMURA / *J. Chem. Phys.*, 103(1995)5512
160. Accurate Quantum Dynamics of the Light Atom Transfer Chemical Reaction  $O+HCl \rightarrow OH+Cl$   
Kengo MORIBAYASHI and Hiroki NAKAMURA / *J. Phys. Chem.*, 99(1995)15410

161. On the Multiple Peaks in Charge-Transfer Probability Versus Laser Frequency in the Theory of Laser Assisted Surface Ion Neutralization  
F.O.GOODMAN and H.NAKAMURA / Prog.Surf.Sci., 50(1995)389
162. Superexcited States of CO Near the First Ionization Threshold  
Miyabi HIYAMA and Hiroki NAKAMURA / Chem.Phys.Lett., 248(1996)316
163. Semiclassical Analysis of Resonance States Induced by a Conical Intersection  
Chaoyuan ZHU, Evgueni E.NIKITIN and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 104(1996)7059
164. Theory of Nonadiabatic Transition for General Two-State Curve Crossing Problems.II.Landau-Zener Case  
Chaoyuan ZHU and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 102(1995)7448
165. Photochemical Generation of Bicyclo[4.2.2]Decapentaene from [4.2.2]Propellatetraene. Experimental and Theoretical Study of the  $\pi$ -Bond-Shift Isomers of Bicyclo[4.2.2]Decapentaene, [4]Paracyclophane-1,3-Diene, and 1,6-Ethenocycloocta-1,3,5,7-Tetraene  
Takashi TSUJI, Shinya NISHIDA, Masahiro OKUYAMA and Eiji OSAWA / J.Am.Chem.Soc., 117(1995)9804
166. 223 nm Photodissociation of OCS. Two Components in S(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) and S(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) Channels  
Hideki KATAYANAGI, Yuxiang MO, Toshinori SUZUKI / Chem.Phys.Lett., 247(1995)571
167. Anisotropic Contribution in Multicenter Polarizabilities and First Hyperpolarizabilities. Ab Initio MP2 Calculations of Acetylene, Ethylene, Ethane and Benzene  
Setsuko NAKAGAWA / Chem.Phys.Lett., 246(1995)256
168. Structure Analysis of ZnO-TeO<sub>2</sub> Glasses by Means of Neutron Diffraction and Molecular Dynamics  
Hiroshige MATSUMOTO, Toshiro MABUCHI, Yuzo SHIGESATO and Itaru YASUI / Jpn.J.Appl.Phys., 35(1996)694
169. The Structures of the Cyclic-C<sub>3</sub>H Radical - An Interstellar Molecule  
Hiroya YAMAGISHI, Hiroshi TAIKO, Satoshi SHIMOGAWARA, Akinori MURAKAMI, Takeshi NORO and Kiyoshi TANAKA /

Chem. Phys. Lett., 250 (1996) 165

170. Normalization of the Asymptotic Form of Three-Body  $(dt\mu)^+$  and  $(dd\mu)^+$  Wave Functions  
Y. KINO, M. R. HARSTON, I. SHIMAMURA, E. A. G. ARMOUR and M. KAMIMURA /  
Phys. Rev. A 52 (1995) 870
171. Reaction-Path Dynamics Study of Competing Channels in the Thermal Unimolecular Decomposition of Isoxazole  
Kazumasa OKADA and Ko SAITO /  
J. Phys. Chem., 100 (1996) 9365
172. Electronic Structure Calculations by Real-Space Finite Difference Method  
Masao ARAI / Modeling and Simulation for Material Design 90 (1996)
173. Preparation and Structure of Tetramethylammonium Hydrogen Triperoxotrimolybdo-disulfate Trihydrate,  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3[\text{H}(\text{SO}_4)_2^-(\text{MoO}_2(\text{O}_2))_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
Masato HASHIMOTO, Hikaru ICHIDA and Yuki-yoshi SASAKI /  
J. Coord. Chem., 37 (1996) 349
174. Photoelectron Spectroscopy of Silicon-Carbon Cluster Anions  $(\text{Si}_n\text{C}_m^-)$   
Atsushi NAKAJIMA, Tetsuya TAGUWA, Kojiro NAKAO, Motoki GOMEI, Reiko KISHI, Suehiro IWATA and Koji KAYA / J. Chem. Phys., 103 (1995) 2050
175. Selectivities in Carbometalation of Olefins. Experimental and Theoretical Studies  
Eiichi NAKAMURA / Pure & Appl. Chem., 68 (1996) 123
176. Heavy Quasiparticles in the Anderson Lattice Model  
K. Tsutsui, Y. Ohta, R. Eder, S. Maekawa, E. Dagotto and J. Riera /  
Phys. Rev. Lett., 76 (1996) 279
177. Crystal Structures of  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{CN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}_4(\text{CN})_8] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ . Structures of Multi-Dimensional Frameworks Formed with Cadmium(II), Copper(I) and Bridging Cyano Groups  
Shin-ichi NISHIKIORI / J. Coord. Chem., 37 (1996) 23
178. Infrared Photodissociation Dynamics of Ammoniated Ammonium Cluster Ions

- Masahiko ICHIHASHI, Junsei YAMABE, Kanae MURAI, Shinji NONOSE, Kimihiko HIRAO and Tamotsu KONDOW / Structures and Dynamics of Clusters; Tamotsu KONDOW, Koji KAYA and Akira TERASAKI eds; Frontiers Science Series No. 16 (1995) 389
179. A Time-Dependent Approach to the Nonradiative Decay of Polyatomic Molecule:  $S_1$  to  $S_0$  Transition of  $H_2CO$   
Tohru NAKAJIMA and Shigeki KATO / Chem. Phys. Lett., 250 (1996) 361
180. Alignment and Orientation Effects for the Indirect Ionization of  $CH_3Cl$  in the  $|111\rangle$  Rotational State by Fast Electron Impact  
T. KASAI, T. MATSUNAMI, H. TAKAHASHI, T. FUKAWA, H. OHYAMA and K. KUWATA / J. Phys. Chem., 99 (1995) 13597
181. Theoretical Study of Cadmium- and Mercury-Ammonia Exciplexes: Comparison with Experiment  
Osamu TAKAHASHI, Chiaki SOTOWA, Ko SAITO, Omer AHMED and Shunzo YAMAMOTO / J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91 (1995) 3795
182. Vibrational Analyses of *p*-Benzoquinodimethane and *p*-Benzoquinone Based on *Ab Initio* Hartree-Fock and Second-Order Møller-Plesset Calculations  
Yoshihiro YAMAKITA and Mitsuo TASUMI / J. Phys. Chem., 99 (1995) 8524
183. Theoretical Studies on Olefin Polymerization Using Group 4 Metallocene Catalysts  
Nobuaki KOGA, Tohru YOSHIDA and Keiji MOROKUMA / Fink G., Mulhaupt, R., Brintzinger, H. H. Eds.; Springer Verlag; Heidelberg (1995) 275
184. Theoretical Studies on Chelation-Controlled Carbonyl Addition.  $Me_2Mg$  Addition to  $\alpha$ - and  $\beta$ -Alkoxy Ketones and Aldehydes  
Seiji MORI, Masaharu NAKAMURA, Eiichi NAKAMURA, Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 5055
185. The Potential Energy Function for a Ligand Substitution Reaction of Square-Planar Platinum(II) Complex in Water: The Important Role of Three-Body Effect  
Chizuru MUGURUMA, Nobuaki KOGA, Kazuo KITaura and Keiji MOROKUMA / J. Chem. Phys., 103 (1995) 9274
186. Theoretical Study of the Transition Energies of the Visible Absorption Spectra of  $[RhCl_6]^{3-}$  and  $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$  Complexes in Aqueous Solution

- Kazunaka ENDO, Masahiko SAIKAWA, Manabu SUGIMOTO, Masahiko HADA and Hiroshi NAKATSUJI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 68(1995)1601
187. Theoretical Study on the Excitation Spectrum and the Photofragmentation Reaction of  $\text{Ni}(\text{CO})_4$   
M.HADA, Y.IMAI, M.HIDAKA and H.NAKATSUJI /  
J.Chem.Phys., 103(1995)6993
188. Theoretical Study of the Vacuum-Ultraviolet Spectra of  $\text{SnH}_4$  and  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$   
Koji YASUDA, Naoki KISHIMOTO and Hiroshi NAKATSUJI /  
J.Phys.Chem., 99(1995)12501
189. Excited and Ionized States of Free Base Porphin Studied by the Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction(SAC-CI)Method  
Hiroshi NAKATSUJI, Jun-ya HASEGAWA and Masahiko HADA /  
J.Chem.Phys., 104(1996)2321
190. Theoretical Study on the Electronic Spectrum of  $\text{TcO}_4^-$   
J.HASEGAWA, K.TOYOTA, M.HADA, H.NAKAI and H.NAKATSUJI /  
Theoret.Chim.Acta, 92(1995)351
191. Ground and Excited States of Oxyheme:SAC/SAC-CI Study  
H.NAKATSUJI, J.HASEGAWA, H.UEDA and M.HADA /  
Chem.Phys.Lett., 250(1996)379
192. Ground and Excited States of Mg Porphin Studied by the SAC/SAC-CI Method  
J.HASEGAWA, M.HADA, M.NONOGUCHI and H.NAKATSUJI /  
Chem.Phys.Lett., 250(1996)159
193. SAC-CI Study of the Excited States of Free Base Tetrazaporphin  
Kazuo TOYOTA, Jun-ya HASEGAWA, Hiroshi NAKATSUJI /  
Chem.Phys.Lett., 250(1996)437
194. Theoretical Study on the Chemisorption and the Surface Reaction of  $\text{HCOOH}$  on a  $\text{MgO}(001)$  Surface  
Hiroshi NAKATSUJI, Masami YOSHIMOTO, Masahiko HADA, Kazunari DOMEN and Chiaki HIROSE / Surf.Sci., 336(1995)232
195. Theoretical Study on the Photochemical Decomposition Reaction of Permanganate Ion,  $\text{MnO}_4^-$   
Hiromi NAKAI, Yutaka OHMORI and Hiroshi NAKATSUJI /  
J.Phys.Chem., 99(1995)8550

196. Basis Dependence of Magnetic Shielding Constant Calculated by the Hartree-Fock/Finite Perturbation Method  
Takuji HIGASHIOJI, Masahiko HADA, Manabu SUGIMOTO and Hiroshi NAKATSUJI / Chem. Phys., 203 (1996) 159
197. Theoretical Study on Metal NMR Chemical Shifts. Arsenic and Antimony Compounds  
H. TAKASHIMA, M. HADA and H. NAKATSUJI / J. Phys. Chem., 99 (1995) 7951
198. 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
199. Spin-Orbit Effect on the Magnetic Shielding Constant Using the Ab Initio UHF Method: Gallium and Indium Tetrahalides  
Hajime TAKASHIMA, Masahiko HADA, Hiroshi NAKATSUJI / Chem. Phys. Lett., 235 (1995) 13
200. Theoretical Study of the Chemisorption and Surface Reaction of HCOOH on a ZnO(1010) Surface  
Hiroshi NAKATSUJI, Masami YOSHIMOTO, Yoko UMEMURA, Shinji TAKAGI and Masahiko HADA / J. Phys. Chem., 100 (1996) 694
201. Electronic Mechanism of the Surface Enhanced Raman Scattering  
Hiromi NAKAI and Hiroshi NAKATSUJI / J. Chem. Phys., 103 (1995) 2286
202. Theoretical Study on the Photostimulated Desorption of CO from a Pt Surface  
H. NAKATSUJI, H. MORITA, H. NAKAI, Y. MURATA and K. FUKUTANI / J. Chem. Phys., 104 (1996) 714
203. First-Principles Molecular Dynamics Study of Acetylene Adsorption on the Si(001) Surface  
Y. IMAMURA, Y. MORIKAWA, T. YAMASAKI and H. NAKATSUJI / Surf. Sci., 341 (1995) 1091
204. Ab Initio Molecular Orbital Model of Scanning Tunneling Microscopy  
Taro FUJITA, Hiromi NAKAI and Hiroshi NAKATSUJI / J. Chem. Phys., 104 (1996) 2410
205. Spin-Orbit Effect on the Magnetic Shielding Constant Using the Ab Initio UHF Method: Silicon Tetrahalides

- Hiroshi NAKATSUJI, Takahito NAKAJIMA, Masahiko HADA, Hajime TAKASHIMA and Shinji TANAKA / Chem. Phys. Lett., 247 (1995) 418
206. Spin-Orbit Effect on the Magnetic Shielding Constant Using the Ab Initio UHF Method. Electronic Mechanism in the Aluminum Compounds,  $AlX_4^-$  (X=H, F, Cl, Br and I)  
H. NAKATSUJI, M. HADA, T. TEJIMA, T. NAKAJIMA and M. SUGIMOTO / Chem. Phys. Lett., 249 (1996) 284
207. Theoretical Study on Metal NMR Chemical Shifts. Electronic Mechanism of the Xe Chemical Shift  
Shinji TANAKA, Manabu SUGIMOTO, Hajime TAKASHIMA, Masahiko HADA and Hiroshi NAKATSUJI / Bull. Chem. Soc. Jpn., 69 (1996) 953
208. Topology of Density Difference and Force Analysis. I. Homopolar Bond Formation  
S. J. ZHENG, M. HADA and H. NAKATSUJI / Theoret. Chim. Acta., 93 (1996) 67
209. Direct Determination of the Quantum-Mechanical Density Matrix Using the Density Equation  
Hiroshi NAKATSUJI and Koji YASUDA / Phys. Rev. Lett., 76 (1996) 1039
210. 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
211. Can the 'van der Waals loop' vanish? II. Effect of Domain Size  
R. YAMAMOTO, O. KITAO and K. NAKANISHI / Mol. Phys., 84 (1995) 757
212. Computer Simulation of Ionic Conduction in  $ZrF_4$ - $BaF_2$  Glass  
R. YAMAMOTO, T. KOBAYASHI and Y. KAWAMOTO / J. Phys. Condens. Matter 7 (1995) 8557
213. Computer Simulation of Vapor-Liquid Phase Separation.  
Ryoichi YAMAMOTO and Koichiro NAKANISHI / Mol. Simul. 16 (1996) 119
214. Size-Consistent Approach and Density Analysis of Hyperpolarizability: Second Hyperpolarizabilities of Polymeric Systems with and Without Defects  
Masayoshi NAKANO, Isamu SHIGEMOTO, Satoru YAMADA and Kizashi YAMAGUCHI / J. Chem. Phys., 103 (1995) 4175
215. Numerical Liouville Approach: Intensity-Dependent Transient Linear and Nonlinear Optical Susceptibilities

- Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI /  
Chem. Phys. Lett., 234(1995)323
216. Theoretical Studies of Spin Density Populations on Nitroxide and Nitronylnitroxide Derivatives  
S. YAMANAKA, T. KAWAKAMI, S. YAMADA, H. NAGAO, M. NAKANO and K. YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 240(1995)268
217. Theoretical Evaluation of Hyperpolarizability of L-2-Pyrrolidone-5-Carboxylic Acid(L-PCA)  
Manabu KITAZAWA, Mitsuo TAKAHASHI, Tatsuo WADA, Hiroyuki SASABE, Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI /  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 68(1995)2215
218. Dynamic(hyper) Polarizability Density Analysis Based on Virtual Excitation Processes: Visualization of the Dynamic Electron Fluctuatability of Systems Under Time-Dependent External Electric Fields  
Masayoshi NAKANO, Satoru YAMADA, Isamu SHIGEMOTO and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 250(1996)247
219. Theoretical Study on the Geometry Dependence of the Second Hyperpolarizability of the Allyl Cation Based on a Numerical Liouville Three-Type Analysis  
Masayoshi NAKANO, Satoru YAMADA, Isamu SHIGEMOTO and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 251(1996)381
220. A Novel Tetranuclear Iron(III) Complex Having L-Alanine Bridges and an Unprecedented (Fe<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>H))Core  
Shigenobu YANO, Tomoko INAGAKI, Yasuko YAMADA, Masako KATO, Mikio YAMASAKI, Ken SAKAI, Taro TSUBOMURA, Mitsunobu SATO, Wasuke MORI Kazuya YAMAGUCHI and Isamu KINOSHITA /  
Chem. Lett. (1996)61
221. No-Overlap and Orientation Principle for Ferromagnetic Interactions Between Nitroxide Groups  
T. KAWAKAMI, S. YAMANAKA, W. MORI, K. YAMAGUCHI, A. KAJIWARA and M. KAMACHI / Chem. Phys. Lett., 235(1995)414
222. Orientation Dependence of the Electronic Coupling in the Energy Transfer Reaction CF<sub>3</sub>H + Ar(<sup>3</sup>P) → CF<sub>3</sub>\* + Ar + H  
Hideaki TAKAHASHI, Hiroshi OHYAMA, Toshio KASAI, Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / J. Phys. Chem., 99(1995)13600



223. Theoretical Studies of Spin Density Populations on Nitroxide and Nitronylnitroxide Derivatives  
S. YAMANAKA, T. KAWAKAMI, S. YAMADA, H. NAGAO, M. NAKANO and K. YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 240 (1995) 268
224. Ferromagnetic Spin Coupling of *tert*-Butylnitroxide Diradicals Through a Conjugated Oligo(1,2-Phenylenevinylene)-Coupler  
Takashi KANEKO, Shuichi TORIU, Eishun TSUCHIDA, Hiroyuki NISHIDE, Daisuke YAMAKI, Goro MARUTA and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Lett., (1995) 421
225. CASSCF and CASPT2 Calculations of Hole-Doped Amines with Triplet Carbene Groups. Possibilities of High- $T_c$  Organic Ferrimagnets  
S. YAMANAKA, M. OKUMURA, H. NAGAO and K. YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 233 (1995) 88
226. CASSCF and CASPT2 Calculations of Hole-Doped Polycarbenes. Possibilities of Organic Ferromagnetic Conductors and Metals  
S. YAMANAKA, T. KAWAKAMI, M. OKUMURA and K. YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 233 (1995) 247
227. Through-Bond and Long-Range Ferromagnetic Spin Alignment in a  $\pi$ -Conjugated Polyradical with a Poly(Phenylenevinylene) Skeleton  
Hiroyuki NISHIDE, Takashi KANEKO, Takeshi NII, Kohya KATOH, Eishun TSUCHIDA and Kizashi YAMAGUCHI / J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 548
228.  $\pi$ -Conjugated Polyradicals with Poly(Phenylenevinylene) Skeleton and Their Through-Bond and Long-Range Interaction  
Hiroyuki NISHIDE, Takashi KANEKO, Shuichi TORIU, Kohya KATOH, Masahiro TAKAHASHI, Eishun TSUCHIDA and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 272 (1995) 131
229. Detection of New Neutral Radicals: 2-Phenyl- and 2-*p*-Methoxyphenyl-3-Oxophenalenoxyl Radicals  
Kunio HATANAKA, Yasushi MORITA, Tomohiro OHBA, Kizashi YAMAGUCHI, Takeji TAKUI, Minoru KINOSHITA and Kazuhiro NAKASUJI / Tetrahedron Lett., 37 (1996) 873
230. Theoretical Approaches to Molecular Magnetism II: No-Overlap and Orientation Principles for Ferro-Magnetic Interactions  
Takashi KAWAKAMI, Shusuke YAMANAKA, Hidemi NAGAO, Wasuke MORI, Mikiharu KAMACHI and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 272 (1995) 117

231. Theoretical Studies of the Ferromagnetic Inter-Molecular Interaction of P-Carboxylate Phenyl Nitronyl Nitroxide  
Takashi KAWAKAMI, Akifumi ODA, Wasuke MORI, Kizashi YAMAGUCHI, Katsuya INOUE and Hiizu IWAMURA /  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 279 (1996) 29
232. Theoretical Study of Effective Exchange Integrals for Ferromagnetic Phenylenevinylene Polymers with Nitroxides. Possibilities of Organic Ferro- or Ferri-Magnetic Solids  
Goro MARUTA, Daisuke YAMAKI, Wasuke MORI, Kizashi YAMAGUCHI and Hiroyuki NISHIDE / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 279 (1996) 19
233. Theoretical Calculation of Effective Exchange Integrals for One- and Two-Dimensional Poly(Phenylene-methylene) Systems. Possibilities of Organic Ferro- and Ferri-Magnetic Solids  
Daisuke YAMAKI, Satoru YAMADA, Goro MARUTA, Takashi KAWAKAMI, Wasuke MORI and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 279 (1996) 9
234. Molecular Design and Synthesis of Ferro- and Ferri-Magnetic Inorganic Polymers and Complexes with Tetrathiolate Ligands  
Masataka FUJIWARA, Satoshi TAKAMIZAWA, Wasuke MORI and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 279 (1996) 1
235. Theoretical Studies of Spin Populations on Nitronyl Nitroxide, Phenyl Nitronyl Nitroxide and P-NPNN  
Shusuke YAMANAKA, Takashi KAWAKAMI, Hidemi NAGAO and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 271 (1995) 19
236. A Self-Consistent Phase Diagram for Supercooled Water  
Hideki TANAKA / Nature 380 (1996) 328
237. The Stability and Dynamics of Clathrate Hydrates  
Hideki TANAKA / J. Mol. Liquid 65/66 (1995) 285
238. Rearrangement Dynamics of the Hydrogen-Bonded Network of Clathrate Hydrates Encaging Polar Guest  
Kenichiro KOGA and Hideki TANAKA / J. Chem. Phys., 104 (1996) 263
239. Structures and Phase Transitions of Amorphous Ices  
Ichiro OKABE and Hideki TANAKA / Phys. Rev. E 53 (1996) 2638
240. Integral Equation and Monte Carlo Simulation Studies of Clusters in Infinitely Dilute Supercritical Solutions  
H. TANAKA, J. W. SHEN, K. NAKANISHI and X. C. ZENG /  
Chem. Phys. Lett., 239 (1995) 168

241. Thermodynamic Stability of Hydrates for Ethane, Ethylene, and Carbon Dioxide  
Bjorn KVAMME and Hideki TANAKA / J.Phys.Chem., 99(1995)7114
242. Potential Surface Analysis and Low Temperature Dynamics of Water  
Hideki TANAKA / Mol.Simul. 16(1996)87
243. Rearrangement of the Hydrogen-Bonded Network of the Clathrate Hydrates Encaging Polar Guest  
Kenichiro KOGA, Hideki TANAKA and Koichiro NAKANISHI / Mol.Simul. 16(1996)151
244. Molecular Dynamics Study of Water in Hydrogels  
Yoshinori TAMAI, Hideki TANAKA and Koichiro NAKANISHI / Mol.Simul. 16(1996)359
245. Electronic States of Alloying Elements in MoSi<sub>2</sub> Compound  
Y.HARADA, M.MORINAGA, A.ITO and Y.SUGITA / J.of Alloys and Compounds 236(1996)92
246. An Electronic Approach to the Design of Hydrogen Storage Compounds, LaNi<sub>5</sub> and Mg<sub>2</sub>Ni  
M.MORINAGA, H.YUKAWA and Y.TAKAHASHI / Proceedings of the International Symposium on Material Chemistry in Nuclear Environment, March 14-15(1996)M.KITAJIMA et al., eds.pp.97-108
247. Alloying Effects on the Electronic Structure of Chromium  
Yoshihisa MATSUMOTO, Masahiko MORINAGA, Tomonori NAMBU and Takashi SAKAKI / J.Phys.Condens.Matt., 8(1996)3619
248. Theoretical Studies of Molecular Spectroscopies of Some Small Clusters  
Suehiro IWATA and Hidekazu WATANABE / Structures and Dynamics of Clusters(1996)209
249. Electronic and Geometrical Structures of Silicon-M Binary Clusters(M=C and Na)  
Reiko KISHI, Atsushi NAKAJIMA, Suehiro IWATA and Koji KAYA / Structures and Dynamics of Clusters (1996)607
250. Spin-Dependent Transport in Magnetic Nanostructures  
S.MAEKAWA and J.INOUE / J.Magn.and Magn.Mater. 156(1996)315
251. A Theory of Conductivity for Perpendicular Currents Through a Single Random Interface  
H.ITOH, J.INOUE, Y.ASANO and S.Maekawa /

- J.Magn.and Magn.Mater.156(1996)343
252. Low Energy Excitations of the Anderson Lattice Model  
K.TSUTSUI,Y.OHTA,R.EDER,S.MAEKAWA,E.DAGOTTO and J.RIERA /  
Physica C 263(1996)107
253. Dynamics of a Hole in Spin 1 Chain  
W.KOSHIBAE,Y.OHTA and S. MAEKAWA / Physica C 263(1996)118
254. Electronic Structure and Effective Hamiltonian in Perovskite Mn  
Oxides  
S.ISHIHARA,J.INOUE and S.MAEKAWA / Physica C 263(1996)130
255. Effects of Hund Coupling on Magneto-Transport in Perovskite Mn  
Oxides  
J.INOUE and S.MAEKAWA / Physica C 263(1996)138
256. Dynamics of a Carrier in the Antiferromagnetic State with Strong  
Hund Coupling  
S.AKAZAWA,J.INOUE and S.MAEKAWA / Physica C 263(1996)142
257. Theory of Tunneling Magnetoresistance in Granular Magnetic Films  
J.INOUE and S.MAEKAWA / Phys.Rev.B 53(1996)927
258. Dynamics of a DNA Molecule Hanging Over an Obstacle in Gel  
Electrophoresis  
Yuichi MASUBUCHI,Hidehiro OANA,Takako AKIYAMA,Mitsuhiro  
MATSUMOTO and Masao DOI / J.Phys.Soc.Jpn.,64(1995)1412
259. Hysteresis and Incubation in the Dynamics of Volume Transition of  
Spherical Gels  
Tsutomu TOMARI and Masao DOI / Macromolecules 28(1995)8334
260. Molecular Simulation of Evaporation and Condensation 1.Self  
Condensation and Molecular Exchange  
Kenji YASUOKA,Mitsuhiro MATSUMOTO and Yosuke KATAOKA /  
Proc.ASME/JSME Thermal Engineering,No.H0933B(1995)459
261. Molecular Simulation of Evaporation and Condensation 11.Energy  
Fluctuations and Heat Transfer  
Mitsuhiro MATSUMOTO,Kenji YASUOKA and Yosuke KATAOKA /  
Proc.ASME/JSME Thermal Engineering,No.H0933B(1995)465
262. Molecular Mechanism of Evaporation and Condensation  
Mitsuhiro MATSUMOTO,Kenji YASUOKA and Yosuke KATAOKA /  
Thermal Sci.Eng.,3(1995)27
263. Loosely Coupling Few-Body Systems

- M.KAMIMURA, Y.KINO and E.HIYAMA / *Frontiers of Nuclear Structure Physics*; M.ISHIHARA, T.OTSUKA, T.MIZUSAKI and K.YAZAKI eds; (1994) 166
264. Energy-minimized Conformation of Gramicidin-like Channels. II. Periodicity of the Lowest Energy Conformation of an Infinitely Long Poly-(L,D)-alanine  $\beta^{6.3}$ -Helix  
Hiroshi MONOI / *Biophysical Journal* 65(1993)1828
265. New Tubular Single-Stranded Helix of Poly-L-amino Acids Suggested by Molecular Mechanics Calculations: 1. Homopolypeptides in Isolated Environments  
Hiroshi MONOI / *Biophysical Journal* 69(1995)1130
266. Range Stragglings of  $^1\text{H}$  and  $^2\text{H}$  in Crystalline Matrices  
S.T.NAKAGAWA, L.THOMÉ, H.SAITO, R.G.WILSON and C.CLERC / *Ion Beam Modification of Materials*; J.S.WILLIAMS, R.G.ELLIMAN and M.C.RIDGWAY eds; (1996) 690
267. Monte Carlo Simulations on Intercalation of Tris(1,10-Phenanthroline) Metal(II) by Saponite Clay  
Hisako SATO, Akihiko YAMAGISHI, Kazunari NAKA and Shigeki KATO / *J. Phys. Chem.*, 100(1996)1711
268. MO計算によるバイヤーピリガー反応の検討(I)  
岡本 進  
湊川女子短期大学紀要、28(1995)103
269. RISCワークステーションでの高速化手法について —行列乗算を例として—  
山本茂義、泰野甯世  
名古屋大学大型計算機センターニュース 26 No.3(1995)182
270. ワークステーションクラスタを用いたホモロジー解析  
坂田聡子、日向寺 祥子、長嶋雲兵、関口智嗣、佐藤三久、細矢治夫  
情報処理学会論文誌、36 No.8(1995)1987
271. 炭酸脱水酵素の触媒活性機構 —その理論化学的研究—  
古木隆生、櫻井 実、井上義夫  
蛋白質 核酸 酵素、40 No.12(1995)1835

272. 非水系酸化還元過程のエネルギー論およびその生成活性種の分子間相互作用  
宇野文二、加納健司、奥村典子、窪田種一  
日本化学会誌、No.12(1995)939
273. 二次元強相関電子系の超伝導  
太田幸則、前川禎通  
日本物理学会誌、50(1995)390
274. 強相関電子系の動的励起 —近藤系と空間次元無限大モデル—  
酒井 治、清水幸弘  
日本物理学会誌、50(1995)615
275. 分子動力学法による融液成長のシミュレーション  
岡田 勲  
第9回「大学と科学」公開シンポジウム  
「結晶成長のしくみを探る原子レベルでの成長メカニズム」(1995)94

2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況 (平成8年8月現在)

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
AA6	青柳 睦	6		
AB1	長谷川 真史	4	1	12
AB4	岩田 末廣	15	8	1,4,18,33,34,35,248,249
AC7	花崎 一郎	3		
AD4	中村 宏樹	8	6	159,160,161,162,163,164
AD7	吉原 経太郎	7		
AK0	森田 紀夫	3		
AK7	薬師 久弥	4		
AL8	山下 敬郎	6	2	115,116
AO1	田中 晃二	5		
AP7	鎌田 雅夫	9	1	39
AQ9	加藤 立久	4		
AR2	斉藤 修二	9	6	27,28,29,30,31,32
AS3	沢辺 恭一	1		
AS7	宮島 清一	5		
AT0	鈴木 俊法	7	1	166
AT2	桑原 大介	1		
AT3	吉川 雄三	9		
AT5	首藤 啓	1		
AT8	谷村 吉隆	3		
AU0	見附 孝一郎	3		
AU1	F.O.Goodman	1		
AU3	笹井 理生	1		
AU4	三好 永作	1		
AU5	岡本 祐幸	1		
AU6	水田 勉	2		
AU7	手木 芳男	1	1	105
AU8	Henrik Szichma	1		
AU9	M.C.Lin	1		
BV5	高野 宏	1		
BV6	野呂 武司	1		
BV7	竹下 幸一	1		
BV8	園田 陽子	1		
BV9	飯高 敏晃	1		
BW0	手束 文子	1		
BW1	北川 宏	1		
BW2	西岡 孝訓	1		
CA4	郷 信広	11	6	108,109,110,111,112,113
CA8	片岡 洋右	9	7	73,74,75,76,77,78,79
CB1	田仲 二朗	2	1	12
CB2	梅山 秀明	5		
CB4	妹尾 康喜	3		
CC0	藤本 博	8	2	89,90
CC1	津田 穰	9	3	99,137,138
CC2	中辻 博	20	24	186,187,188,189,190,191,192,193,194,195,196,197,198,199,200,201,202,203,204,205,206,207,208,209
CC7	浅田 寿生	2		
CD0	田中 秀樹	8	10	10,236,237,238,239,240,241,242,243,244
CD1	岡田 勲	5	2	126,275
CD2	榊 茂好	4	5	94,95,96,97,98
CD5	西本 吉助	1		
CD7	小西 英之	2		
CD9	田中 皓	6	1	169
CE2	酒井 章吾	3	3	118,119,120
CE6	平尾 公彦	11	3	121,122,123

[コード]	[名前]	[前名]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
CG4	関山	秀雄	1		
CG9	相田	美砂子	3	2	99,100
CH8	森永	正彦	13	3	245,246,247
CI9	押山	淳	2		
CJ1	尾形	照彦	2		
CJ6	大沢	映二	11		
CK0	櫻井	実	4	7	14,15,16,17,25,26,271
CK1	今村	詮	10	6	144,145,146,147,148,149
CL4	田中	文夫	1		
CL7	志田	忠正	3	1	117
CL8	山本	正夫	6	3	8,139,140
CN5	山口	豪	8	3	101,102,103
CO1	後藤	良宣	4		
CO2	西村	幸雄	2		
CQ1	伊藤	正時	5		
CQ5	田中	清明	1		
CQ6	寺田	幸正	1		
CT8	三上	泰	1		
CV5	須藤	進	4	1	114
CV6	塚田	捷	8	3	91,92,93
CV8	友田	修司	3		
CW7	小浦	延幸	4		
CY6	宇野	文二	2	2	87,272
CZ4	安藤	勲	2		
DA2	堀	憲次	4	1	134
DA8	能勢	修一	8	2	11,85
DC6	大路	浩之	4	1	10
DE9	酒井	治	8	6	66,67,68,69,70,274
DF4	勝又	春次	1		
DF6	田隅	三生	10	6	42,43,44,45,46,47
DF8	田地	川 浩人	3	5	150,151,152,153,154
DG2	阿部	康夫	1	2	104,141
DG7	小谷	野 岳	2	1	173
DH3	大野	稔彦	1		
DH9	太田	幸則	2	15	19,20,21,22,23,24,52,53,54,55,56,57,58,59,273
DI9	加藤	重樹	13	1	179
DJ1	松本	広重	3	1	168
DJ2	里子	允敏	3		
DJ7	石田	俊正	1		
DK0	浅井	美博	2	2	106,107
DK4	高橋	博彰	2		
DK8	斎藤	俊和	1		
DL4	中川	幸子	1	3	127,128,266
DM0	山崎	巖	7		
DM8	神戸	宣明	3		
DM9	柏木	浩	6		
DN5	石井	晃	5		
DO1	吉田	明	2	1	2
DO4	山岸	皓彦	2	1	267
DP2	中沢	隆	2		
DP5	山村	剛士	4		
DP6	長岡	伸一	4	2	9,86
DP8	上野	陽太郎	6		
DQ0	山本	茂義	1	1	269
DQ1	橋本	健朗	2	3	3,40,41
DQ2	土井	正男	7	5	258,259,260,261,262
DQ3	川勝	年洋	1	4	48,49,50,51



[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
DQ7	大槻 義彦	5	3	36,37,38
DR3	野々山 信二	1		
DR4	平山 昌甫	2		
DS2	葛谷 昌之	2		
DS3	小中 重弘	11	3	129,130,131
DS4	下條 冬樹	2	1	13
DS5	加賀 裕之	3		
DT0	斉藤 理一郎	2		
DT1	大作 勝	1		
DU0	大塚 讓	2		
DU1	平井 國友	1		
DU5	中村 栄一	4	2	175,184
DU6	島 信幸	4		
DU7	斉藤 昊	10	3	6,171,181
DV0	上村 正康	2	2	170,263
DV1	権藤 恭彦	1		
DV4	増田 秀樹	1		
DV5	吉田 弘	3		
DW3	林 慎一郎	1		
DX2	高橋 公也	3		
DX6	藤原 毅夫	4	6	60,61,62,63,64,65
DY4	長村 吉洋	3		
DY7	山口 兆	11	22	214,215,216,217,218,219,220,221,222,223,224,225,226,227,228,229,230,231,232,233,234,235
DY8	宇田川 康夫	3	1	88
DZ0	樋高 義昭	2		
DZ4	別府 良孝	1		
DZ8	金子 豊	1		
EA0	水上 善博	1		
EA5	梅本 公子	1	1	99
EA7	鈴木 哲夫	1	2	124,125
EB2	辻 孝	3	1	
EB3	大西 洋	5		
EB5	錦織 紳一	1	1	177
EB8	常盤 広明	2		
EC0	天辰 禎晃	1	2	71,72
EC2	田仲 由喜夫	1	5	80,81,82,83,84
EC3	西野 友年	3		
EC4	大嶋 孝吉	1		
EC6	岡田 聰	1		
EC7	井上 順一郎	6	9	176,250,251,252,253,254,255,256,257
ED2	小栗 章	1	2	135,136
ED4	作田 誠	1		
ED5	尾崎 次郎	3		
ED6	赤井 久純	2		
ED7	北浦 和夫	5	1	143
ED8	古賀 伸明	3	3	183,184,185
ED9	松沢 秀則	1		
EE2	倭 剛久	4		
EE5	金 鍾赫	2		
EE6	笠井 俊夫	3	1	180
EE7	大峰 巖	6		
EE8	斎藤 晋	2	4	155,156,157,158
EE9	田中 潔	2		
EF2	纈纈 銃吾	2		
EF3	山田 康洋	1	1	142
EF4	川内 進	3		

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
EF7	岡本 進	1	1	268
EF8	茅 幸二	5	1	174
EF9	横井 康平	2		
EG1	山本 昌弘	1		
EG2	藪下 聡	9		
EG3	武蔵 泰雄	1		
EG4	平田 文男	4		
EG5	岡田 一俊	2		
EG6	椎木 一夫	4		
EG7	藤井 正明	2		
EG8	森 篤史	1		
EG9	中井 猛	2		
EH0	岩井 芳夫	3		
EH1	長岡 正隆	8	1	167
EH2	古賀 幹人	1		
EH3	近藤 保	4	1	178
EH4	長嶋 雲兵	1	3	7,9,270
EH5	大野 公一	3	1	182
EH6	加藤 太治	1		
EH7	和佐田 裕昭	1		
EH8	岡崎 進	6	2	132,133
EH9	新井 正男	2	1	172
EI0	山本 量一	1	4	210,211,212,213
EI1	李 浩喜	1		
EI2	中島 俊男	1		
EI3	原 謙一	1		
EI4	田中 政志	1		
EI5	石川 滋	1		
EI6	保利免 勝幸	1		
EI7	山口 義幸	1		
EI8	宮本 明	1		
EI9	大木 道則	2		
EJ0	岩上 涉	1		
GH6	安達 知浩	1		
KA4	品川 泰子	1		
KA7	寺田 弘	3		
KA9	物井 宏之	1	3	5,264,265
KB0	阿部 勝己	1		
OA5	三室 守	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

№ 17 (1995年4月～1996年3月)

1996年11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町西郷中38番地

電話 <0564> 55-7462(ダイヤルイン)

FAX <0564> 55-7025

