

II 音 部

目 次

1. 平成8年度研究課題および利用報告書	1
1. 1 平成8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8年度利用報告書（実績4000点以上）	9
2. ユーザ発表論文	315
2. 1 ユーザ論文一覧	315
2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況	346

1. 平成8年度研究課題および利用報告書

平成8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8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9年7月15日現在）

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				
BU7	遷移金属原子を含むフリーラジカルの高分解能分光	長岡技科大・工 化学	伊藤 治彦 (1)	0/4000 ○
BW3	RISM方程式を解くための高速アルゴリズムの開発	京大・原子エネ 研	木下 正弘 (1)	0/20000 ○
協力研究・後期				
BW3	RISM方程式を解くための高速アルゴリズムの開発	京大・原子エネ 研	木下 正弘 (1)	0/20000 ○
BW6	シラン燃焼素反応の理論計算	物質研・基礎部	近藤 重雄 (1)	0/40000 ○
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 (4)	0/17600 ○
CC7	表面および不純物系の電子状態	静大・工・共通 講座	浅田 寿生 (2)	0/48000 ○
CO1	ピリジン, ピリミジン誘導体の活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討	福岡大・薬・製 薬化学	後藤 良宣 (4)	2716/18400 ○
DM9	生体分子の量子化学的・情報化学的研究	九工大・情報工 生物化学システム工	柏木 浩 (8)	2/840000 ○
DQ7	鏡像力による中性化, イオン化の変化	早大・理工・物 理学	大槻 義彦 (4)	2039/316000 ○
DS5	強相関電子系の理論とその物性	新潟大・理・物 理学	加賀 裕之 (4)	0/6400 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
EH9	第一原理にもとづく遷移金属化合物の電子 構造計算	無機材質研・未 知物質探索センター (1)	新井正男	1741/14400 ○
EI4	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 (1)	田中政志	0/4000 ○
施設利用 (A)				
CD7	反応中間体および遷移状態の電子状態の分 子軌道法による計算	愛教大・教育・ 総合理学 (1)	小西英之	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 (1)	関山秀雄	3605/3600 ○
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・理・化学 (1)	尾形照彦	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 (1)	寺田幸正	15/3600 ○
CS5	モデルポテンシャル法による分子・クラス ター計算	九大・工・応用 理学 (3)	三好永作	0/3600 ○
CV5	分子内水素結合を有する化合物の分子軌道 法による研究	弘前大・理・化 学 (4)	須藤進	190/3600 ○
CY6	分子の電子状態と分子スペクトル	岐阜薬大・薬・ 製薬学 (2)	宇野文二	3699/3600 ○
DA4	振動励起分子のエネルギー緩和におけるカ オスおよびその制御可能性	京大院・理・物 理学宇宙物理学 (1)	戸田幹人	3277/3600 ○
DB1	遷移金属触媒反応の反応機構	金城学院大・家 政・一般教育 (1)	山川仁	0/3600 ○
DB2	結晶中における有機分子の動的挙動	東大院・総合文 化・人間科学 (2)	小川桂一郎	2402/3600 ○
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 (1)	湊敏	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)
DG7	ヘテロポリモリブデン酸塩及びペルオキシ モリブデン酸塩の結晶構造	東大院・工・応 用化学	犬丸 啓 (3)	37/3600 ○
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)	0/3600 ○
DL4	イオンビームと固体の相互作用	岡山理科大・理 応用物理学	中川 幸子 (1)	0/3600 ○
DM8	ヘテロ原子上での置換反応に関する分子 軌道法計算	阪大院・工・応 用精密化学	神戸 宣明 (3)	0/3600 ○
DN3	分子集合体の量子分子動力学シミュレーシ ョンの研究	奈良女大・理 化学	衣川 健一 (2)	0/3600 ○
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・電気電 子工学	吉田 明 (1)	0/3600 ○
DO4	金属錯体と粘土面との相互作用の理論的研 究	北大院・理・生 物科学	山岸 皓彦 (1)	2611/3600 ○
DS2	分子軌道法による分子構造と反応解析	岐阜薬科大・薬 製造薬学	葛谷 昌之 (2)	0/3600 ○
DS6	光応答性有機材料の理論設計	大阪工業技研・ 光機能材料	太田 浩二 (2)	40/3600 ○
DT1	化学反応の理論的解析	安田女子短大	大作 勝 (1)	0/3600 ○
DV4	金属蛋白質における活性部位金属錯体の生 物無機化学的研究	名工大・工・応 用化学	増田 秀樹 (1)	0/3600 ○
DW3	分子シミュレーションによる固体の欠陥構 造の研究	広大・理・物 理学	林 慎一郎 (1)	0/3600 ○
DY8	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)	1272/3600 ○
DZ0	気相化学反応におけるab initio計算	愛媛大・理・化 学	樋高 義昭 (2)	681/3600 ○

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)
DZ4	光受容タンパクの電子状態	聖徳学園女短大 家政学	別府良孝 (1)	0/3600 ○
EA5	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)	1155/3600 ○
EA7	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 ○
EB5	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 (1)	1142/3600 ○
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)	3712/3600 ○
ED4	分子の化学構造情報を活用したX線結晶構造解析の新手法の開発	鳥羽高専・電子 機械工学	作田誠 (1)	0/3600 ○
EE6	$Ar^+ + CF_3H \rightarrow Ar + CF_3^+ + H$ 反応における電子交換機構の分子配向依存性に関する核波束法による理論的研究	阪大・理・化学	笠井俊夫 (2)	3596/3600 ○
EF2	分子軌道法による第14, 15, 16族元素を含む化合物の物性と反応の解明	中部大・工・工 業化学	額額銃吾 (1)	0/3600 ○
EF3	分子軌道計算による鉄およびスズ化合物のメスバウアーパラメータの計算	東大院・理・化 学	山田康洋 (1)	3947/3600 ○
EF7	サーキュレン化合物の分子計算	湊川女子短大	岡本進 (1)	18/3600 ○
EH2	ウラン系の近藤効果	東工大・理・物 理学	古賀幹人 (1)	2732/3600 ○
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 9	旋光強度の理論的研究	岡山理大・理・化学	大木道則 (2)	2/3600 ○
E J 6	d波超伝導体における境界効果	静大・理・物理学	松本正茂 (1)	0/3600 ○
E J 7	大地上任意形状アンテナの数値解析	愛知技短大・電子工学	小西浩 (1)	8/3600 ○
E J 8	多孔質シリコンの光物性	鹿児島大・工・電気電子工学	澤田信一 (1)	0/3600 ×
E J 9	多孔質Sicの発光現象と電子構造	名大・工・物質化学	シンウソク (1)	4/3600 ○
E K 0	分子内回転のねじれポテンシャルの計算	京大院・理・化学	原公彦 (3)	3035/3600 ○
E K 1	ネマチック液晶分子の基準振動計算	北里大・理・化学	片山詔久 (1)	0/3600 ○
E K 2	NO分子の励起状態の理論的研究	東京農大・生物産業・産学連携	竹下幸一 (2)	222/3600 ○
E K 4	カルボン酸錯体の溶存構造に関する研究	東大・理・化学	高橋嘉夫 (1)	0/3600 ○
E K 5	分子シミュレーションによる分子集合体の研究	名古屋文理短大 情報処理	本多一彦 (1)	21/3600 ○
E K 6	分子イオンラジカルの電子構造と反応	広大・工・応用化学	板垣吉晃 (1)	1/3600 ○
E K 8	プラズマ表面反応の非経験的分子軌道法による研究	横浜国大・工・物質工学	佐藤浩太 (3)	3974/3600 ○
E K 9	1次元t-J模型での相分離	東工大・理・物理学	野村清英 (2)	3671/3600 ×
E L 0	ペニング電子分光法によるメタロセンの電子状態の研究	東大・教養・化学	増田茂 (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)
EL1	シルセスキオキサン のab initio分子軌道 法による研究	群馬大・工・共 通講座	工藤貴子 (1)	3341/3600 ○
EL2	ab initio分子軌道計算による有機反応機構 の解析	佐賀大・教育・	岡島俊哉 (1)	3708/3600 ○
EL3	新規な構造を持つカルベン、 ナイトレンの理論計算による研究	三重大・工・分 子素材工学	富岡秀雄 (1)	3742/3600 ○
EL5	分子軌道計算によるフロン代替化合物の 大気寿命計算について	物質研・	内丸忠文 (1)	0/3600 ○
EL7	生体高分子の電子構造理論の研究	早大・理工・材 料工学	武田京三郎 (3)	3886/3600 ○
EL9	MM2を利用した分子動力学計算	三重大・工・分 子素材工学	宮本啓一 (1)	0/3600 ○
所 内				
AD7	溶液中における励起分子の溶媒和課程およ び電子移動反応の研究	電子構造	吉原経太郎 (7)	37/3600 ○
AK0	原子・分子の高励起状態および並進運動制 御に関する研究	分子構造	森田紀夫 (3)	1376/3600 ○
AK7	導電性有機物質の構造と物性の研究	分子集団	薬師久彌 (3)	0/18000 ○
AL8	新規複素環化合物の合成と物性	化学試料室	山下敬郎 (4)	0/18000 ○
AQ9	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	分子構造	加藤立久 (3)	2336/72000 ○
AS7	凝縮系の構造と電子状態	分子集団	宮島清一 (5)	0/3600 ○
AT0	画像観測法による反応ダイナミクスの研究	電子構造	鈴木俊法 (7)	3446/3600 ○

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)
AT5	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 ○
AU0	光電子スペクトルの振動解析	極端紫外光科学	見附 孝一郎 (3)	9/3600 ○
AU7	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 ○
AV0	溶液内化学過程の理論的研究	理論	平田 文男 (2)	32/18000 ○
AV2	低次元強相関電子系の物性理論	理論	米満 賢治 (1)	0/3600 ○
AV3	ヘム及び非ヘム酵素の酵素活性化機構の解 明	相関領域	渡辺 芳人 (6)	0/3600 ○
AV4	分子性伝導体の構造と電子状態	分子集団	小林 速男 (5)	30/3600 ○
AV5	新規分子性磁性体の開発	相関領域	井上 克也 (3)	0/3600 ○
AV6	シンクロトロン放射光源の理論計算	極端紫外光実験 施設	木村 真一 (1)	0/3600 ○
AV7	光電子顕微鏡を用いた表面科学 —表面磁区観察への応用—	極端紫外光実験 施設	渡邊 正満 (1)	0/3600 ○
AV9	タンパク質立体構造形成の連続体理論	理論	美宅 茂樹 (1)	0/36000 ○

<生理学>

施設利用(B)

KA9	μ ヘリックスの分子動力学	東北大・医・生物 理学	井宏之 (1)	0/60000 ×
-----	-------------------	----------------	------------	--------------

1. 2 平成8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)

外部駆動スピン-ボゾン系における量子カオス	大野 稔彦	14
分子科学計算の並列分散処理	長嶋 雲兵・他	15
触媒材料の結晶成長過程の分子動力学シミュレーション	宮本 明	16
金属チッ化物薄膜形成過程の第一原理分子動力学シミュレーションに基 づく解析	遠藤 勝義・他	17
炭素クラスターの生成過程と電子構造に関する理論的研究	鷹野 景子	18
ab initio計算によるオキシム化合物の分子構造と内部回転ポテンシャル の決定	大橋 修・他	19
ジルコナサイクルの構造と β 、 β -炭素炭素結合開裂の原因の解明	原 隆一郎	20
Gaussian94によるフラレンC ₁₁₀ の安定構造と電子状態の計算	栗田 典之・他	21
小員環化合物のカチオンラジカルの反応性の理論的研究	高橋 康丈	22

(利用許可点数8,000 点以上)

O + HCl → OH + Cl, H + ClO 反応の正確な量子動力学の理論的研究	田中 皓・他	23
C ₆₀ ・二分子クラスターの全電子計算	西川 武志	25
ナトリウム-水素-グラファイト三元系層間化合物の結晶構造と電子状 態の研究	桧 貝 信 一	29
蛋白質立体構造の変化と運動	郷 信 広・他	31
遷移金属錯体の構造と反応	川 村 尚・他	35
固体メタンおよび水の物性	片 岡 洋 右・他	37
分子内および分子間電荷移動の分子軌道法による研究	田 仲 二 朗・他	39
ヘモグロビンの構造と機能の研究	妹 尾 康 喜	41
分子軌道法による化学相互作用系の理論計算	藤 本 博・他	45
光化学反応機構に関する量子化学的研究	津 田 穰・他	47

励起状態と表面-分子相互作用系の電子状態と化学反応	中 辻 博・他	51
非電解質水溶液の計算機シミュレーション	田 中 秀 樹・他	59
分子動力学シミュレーションによるクーロン凝相系の構造と動的性質	岡 田 勲・他	63
有機金属錯体の構造、結合性と触媒反応に関する理論的研究	榊 茂 好・他	67
原子・分子の励起状態	田 中 皓・他	71
化学反応の分類および分子設計に関する理論的研究	酒 井 章 吾・他	75
分子の電子状態と化学反応に関する研究	平 尾 公 彦・他	77
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	81
遷移金属化合物および合金の電子構造	森 永 正 彦・他	85
ナノ材料の欠陥構造と電子状態	押 山 淳・他	89
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	93
固相液相における巨大分子の電子状態の研究	今 村 詮・他	97
有機ラジカルの電子状態のab initio MO計算	山 本 正 夫・他	101
吸着有機分子および金属クラスターの電子状態	山 口 豪・他	103
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	105
有機分子の構造と性質に関する理論研究	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	111
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	113
超臨界流体の熱力学的性質と構造	大 路 浩 之・他	117
水溶液中のイオンの構造	正 村 眞佐雄	119
強相関係の電子構造	酒 井 治・他	121
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	125
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	129
強相関電子模型の動力的性質に関する数値的研究	太 田 幸 則・他	131
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	135
超励起状態の関与する化学反応の理論的研究	石 田 俊 正	137
表面吸着ポジトロニウム分光の第一原理分子動力学プログラム開発	石 井 晃・他	139
化学反応のab initio計算による研究	長 岡 伸 一・他	141
界面の方法によるスピン系の相転移	上 野 陽太郎・他	143
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	145

複雑液体の非線形ダイナミクス	土井正男・他	147
メゾスコピック領域における電子相関及び干渉効果の研究	野々山信二・他	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	155
STMによる吸着分子の構造解析	沢辺恭一・他	159
希土類原子多重項のスピ軌道及び配位子場分裂	斎藤理一郎・他	161
遷移金属化合物の電子状態と電子相関	平井國友	163
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	165
表面・薄膜・クラスターの電子状態と動的過程	島信幸・他	169
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	171
分子集合体の構造化学	吉田弘・他	173
小数多体系における量子カオス	高橋公也・他	175
第一原理電子構造計算に基づく物質設計	藤原毅夫・他	177
不安定分子の電子構造と反応性	長村吉洋・他	179
量子ダイナミクスによる動的物性量の理論的研究	山口兆・他	183
過冷却液体のダイナミクスとガラス転移	金子豊	187
多環状化合物に関する理論的研究	辻孝・他	189
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	191
d波超伝導体のトンネル効果	田仲由喜夫	193
マルチカノニカル法による疎水水和を考慮したペプチドの動的立体構造 の研究	入佐正幸	195
イオン・分子反応の理論的研究	岡田聰	197
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	199
分子カオス	尾崎次郎・他	201
分子および分子集合体の構造と物性の研究	北浦和夫・他	203
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	205
分子の構造と電子状態に関する理論的研究	松澤秀則	209
溶液内化学反応の理論研究	大峰巖・他	211
フラレーンの構造・電子状態と物理化学的性質	斎藤晋・他	215
二成分混合系の分子動力学シミュレーション	塚本民雄	219

π 電子を有する化合物の反応性と物性に関する量子化学的研究	川内進・他	221
二成分クラスターの幾何構造と電子状態	茅幸二・他	223
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	227
励起状態とその緩和過程に関する理論的研究	藪下聡・他	229
二硫化炭素分子の電子励起状態に関する研究	加藤肇・他	233
鉄窒素合金の電子状態と磁性	椎木一夫・他	235
スメクティック液晶の層内秩序の計算機シミュレーション	森篤史	237
分子シミュレーションによる超臨界二酸化炭素中の芳香族化合物ならび に鎖状分子の挙動解析	岩井芳夫・他	239
化学反応の動的過程の理論的研究	長岡正隆・他	241
クラスターイオンの振動運動と解離過程	近藤保・他	245
多環芳香族炭化水素の電子構造とポテンシャル曲面	大野公一・他	247
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	249
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	253
巨大環状共役系の電子状態の解明	相原惇一・他	255
相転移を起こすハミルトン系のダイナミクス	山口義幸	259
準結晶に対する近似結晶の電子構造の計算	岩上渉	261
定圧分子動力学法による液晶相転移の解明	青木圭子	263
第一原理分子動力学計算シミュレーションによる濡れ性の解明	豊田洋通・他	265
ホスト化合物カリックスアレーンのコンプレックス形成とその酸解離挙 動に関する分子軌道法及び分子動力学法による理論的研究	菅耕作・他	267
水分子と相互作用するシリコン単結晶表面の第一原理分子動力学シミュ レーション	後藤英和・他	269
高振動励起状態に関する理論的研究	青柳睦・他	271
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	275
分子の励起状態とその動的挙動の研究	岩田末廣・他	277
分子の動的諸過程の理論的研究	中村宏樹・他	281
星間分子の実験室分光および宇宙電波分光	齋藤修二・他	285
Si(100)表面水素の振動分光と電子状態の計算	宇理須恒雄・他	287
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	289

多準位量子フォッカープランク方程式による光と分子の相互作用の研究	谷村 吉隆・他	291
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	295
3～4原子系化学反応の量子動力学	H. Szichman	299
分子クラスター負イオンの電子構造と幾何構造	永田 敬・他	303
無極性分子クラスターの分子構造とvdW振動バンドの量子化学計算	金森 英人・他	305
HnGe/Siクラスタのab initio計算	Gheyas Irfann	307
神経細胞における蛋白質間相互作用の解明について	永山 国昭・他	311

分	DH3 施
実	4,867
許	6,400

外部駆動スピンボゾン系における量子カオス

Quantum Chaos in a driven Spin-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。スピン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、外部熱浴からの緩和などスピン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、統計的性質についての量子-古典系の比較を試みる。量子系における多重フラクタルをこの量子特性関数から求める。より簡単な非可積分の量子系とみなされるKicked Spin-boson系についても行なう。

2. 研究方法、計算方法

キックトスピン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。 ω_a と ω_c は原子と振動子の固有角周波数である。

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

密度行列の方程式は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。

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

量子分配関数は虚数時間について同様の線形固有値問題で計算される。実時間の運動はフーリエ展開によってべつの自由度の準固有値として計算される。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。

$$\frac{\partial \langle e^{-qH} \rangle}{\partial q} = \langle (\omega_a S^z e^{-\gamma t} + \omega_c a^+ a^- e^{-\Gamma t} - i g a^- e^{-\Gamma t/2} (S^+ + S^-)) e^{-\gamma_2 t} \rangle e^{-qH}$$

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

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hamiltoinanについて量子特性関数を計算し、その固有エネルギーと固有ベクトルのエントロピー次元での多重フラクタル構造を特性関数からの特異点スペクトルから求めることに成功した。今回はとくにエネルギーの減衰、およびポンピングが存在するスピンボゾン系について極めて強い熱浴との結合がある場合には量子多重フラクタルは強いカオスの場合に近い特性を示すが、実在のレーザー系の場合では発振が不安定なばあいでも量子状態には大きな変化は観察されないことが示された。特異点スペクトルを求めるための収束性は無限のヒルベルト空間の有限打ち切り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が示された。

4. 発表

大野 日本物理学会 96年9月 山口 量子エレクトロニクス
大野 日本物理学会 97年3月 名古屋 量子エレクトロニクス

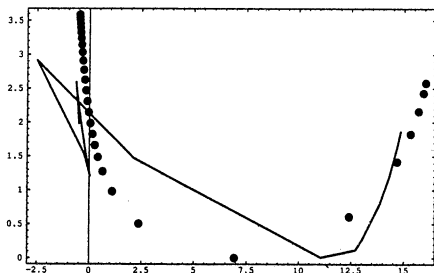


Fig.1 Spectrum of singularity of spin-boson system with a damping and a pumping, (* *) $\omega_a=1, \omega_c=1, g=0.05, r_1=0.001, r_2=0.005, \Gamma=0.001$, (---) $\omega_a=1, \omega_c=1, g=0.05, r_1=0.01, r_2=0.05, \Gamma=0.01$.

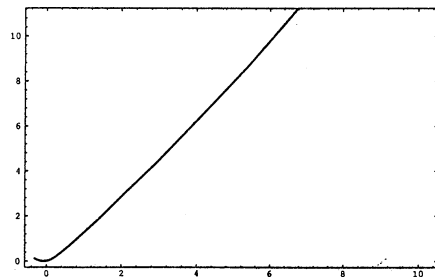


Fig.2 (---)Spectrum of singularity, for a kicked spin-boson system, $\omega_a=1, \omega_c=1, g=0.05$.

分	EH4	施
実	6,958	
許	7,600	

分子科学計算の並列分散処理

Parallel processing of calculation in Molecular Science

○長嶋雲兵 (お茶の水女子大学理学部情報科学科)

1. はじめに

蛋白質や有機分子のような主に軽い原子からなる系では、分子軌道計算の並列計算の効率は、適切な問題サイズとプロセッサ台数を選べば、90%以上の効率を持つことが知られている。しかしながら、簡単な並列化技法を用いたプログラムで金属原子のような重い原子を含む計算を行う場合、そのような高い効率が得られないばかりでなく、スケーラブルな台数効果が得られない場合がある事が観測された。現象を詳しく調べてみると、重い原子は複雑な関数系を用いるために、個々の行列要素の計算が複雑となり、分子単純な並列化では並列計算機のプロセッサ上での計算粒度にばらつきが大きくなる。そのために各プロセッサがほぼ同じ量の要素を計算するよう並列化しても、その実行時間に大きな違いが生じ、計算全体の効率が落ちることが判った。また良好なスケーラビリティを得ることができない原因もそこにあることが判ったので、静的な負荷分散を考慮することで、効率の向上と良好なスケーラビリティを得ることを試みた。

2. 分子軌道計算の並列化

分子軌道計算の並列化の基本的な考え方は、極めて単純である。Hartree-Fock計算の場合、計算時間の実に95%以上が2電子積分の計算とFock行列の生成に費やされている。2電子積分は互いに独立なので、この部分の並列化を行う。まず密度行列を各ノードに送り、2電子積分の処理を複数のノードに分散させる。各ノードでは、指定された2電子積分を計算し密度行列を掛けて、部分的なFock行列を作成する。各ノードの処理が全て終了した段階で、部分的Fock行列をホストに集め、完全なFock行列として、それを対角化する。前回の密度行列と新たに作られた密度行列の差が収斂するまでこの過程を繰り返す。演算量は、2電子積分の計算が、基底関数の4乗、部分行列からFock行列生成が2乗、Fock行列対角化が3乗である。

3 2電子積分の並列処理と負荷分散

負荷分散を考慮せずに作られているアルゴリズムを用いた約300基底のいくつかの分子の2電子積分の計算の並列処理の効率の台数効果をみると、炭素原子と酸素原子およびそれらとほぼ同数の金属原子からなる場合と金属原子のみからなる系の場合、6台めと12台めで特異的に性能が大幅に落ちており、良好なスケーラビリティが得られていない。この時の各ノードにおける部分フォック行列要素を計算する時間を見るとノードの数が4の時は、偶然にも適当に負荷分散がなされ、一台の時の約1/4に計算時間が減少している。ところが6台になると負荷のばらつきが大きく、特に0番目のノードに負荷が集中している。0番目のノードの実行時間は、ノード数4の場合のそれとほとんどかわらない。そのためノード数6でもノード数4とほぼ同じ効率を示すことになる。この原因は、先に結論を述べると、d型関数を含む積分の生成が特定のノードに集中し、各ノードに対する計算負荷の不均衡が起ったためである。これは、基底関数の型のならば、ssppdddddというパターンの繰り返しにある事が判った。

そこでまず各種分タイプの計算を平均化し、並列処理の静的負荷分散を行うために、従来の単純なプログラムでは、s型が2つ、その後にp型が3つ、そしてd型が5つという規則的ではあるが、それぞれの型の関数が混った順番で並んでいる関数の順番を、d型がすべてあられ、その次にp型、そしてs型がまとまって現れるように、関数のインデックスを並べ替えるようプログラムを改良した。その結果、非常に単純なプログラムの改良にも関わらず、計算負荷が分散され、全体の処理効率が向上している。まだ少しばらつきが残っているとはいえ、スケーラビリティも以前のものより良くなっている。この簡単な改良によって、負荷分散が偶然にも比較的適正になされている。インデックスの並べ替えだけでこのような効果が現れたのは驚きである。

4 おわりに

簡単な静的負荷分散で比較的良好な効率の改善ができた。とはいえ、SCF計算における2電子積分の計算は、有名な並列システムテスト用ベンチマークのNASPARAベンチマークのEPに匹敵するといってもよい問題であるので、現在得られている効率とスケーラビリティは満足のいくものではない。今後より詳細にデータの解析を加えさらに改良を加えて行くつもりである。

分	E18	施
実	5,278	
許	3,600	

触媒材料の結晶成長過程の分子動力学シミュレーション

Molecular Dynamics Simulation of Crystal Growth Process of Catalysts

○宮本 明 (東北大院工)

1. 研究目的・内容

近年、触媒分野においてもコンピュータ化学が盛んに活用されるようになってきた。しかし、計算化学により実用触媒が予測、開発されるようになるには、触媒材料開発を意識した新規な分子設計プログラムの開発が望まれる。例えば、従来の触媒に対する計算対象は主に触媒反応機構、触媒の活性点構造、吸着過程、拡散過程などの解明に向けられ、触媒開発にとって最も重要な触媒の合成過程の解明を目的としたシミュレーションはほとんど行われてこなかった。そこで、本研究では、触媒材料の合成過程をシミュレーションすることが可能な新規分子動力学計算プログラムを開発し、酸化触媒、ゼオライト触媒への適用を行った。

2. 研究方法・計算方法

河村らが開発したMXDORTOを改良し、結合の解離を許す3体ポテンシャルの導入、粒子数の変化を許すアルゴリズムの導入によって、触媒材料の結晶成長シミュレーション用分子動力学計算プログラムを開発した。

3. 研究成果

Au/MgO担持金属触媒¹⁾、MgO酸化物触媒²⁾、SrTiO₃ペロブスカイト触媒³⁾などに対する適用も行ったが、ここでは、ゼオライト触媒への応用例について説明する。ZSM-5(010)面上に12個のSi(OH)₄分子を配置し、1500Kでシミュレーションを行った。図1(a)に計算の初期座標を、図1(b)に30000ステップ後の計算結果を示す。図1において、ZSM-5表面の上方に数多くのH₂O分子が蒸発している様子が確認できる。これは、表面Si-OHとSi(OH)₄分子、あるいはSi(OH)₄分子同士に脱水重縮合が起これ、H₂O分子が生成したことを意味する。

さらに、図1(b)において、新たなSi-O-Si結合が多数生成していることが確認でき、本プログラムの有効性が明らかになった。本研究にて、ゼオライトの結晶成長過程シミュレーション用プログラムが完成したことにより、テンプレート効果の解明、新しい骨格構造を持つゼオライトの予測、様々な触媒の合成過程の解明、などを可能とする新しい分野がひらけたものと考えられる。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Stirling, and A. Miyamoto, *AIChE J.*, in press
- 2) M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Fahmi, A. Stirling, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *J. Chem. Phys.*, in press.
- 3) M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Stirling, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Phys. Rev. B*, under contribution.
- 4) 久保、近江、三浦、佐藤、尹、Fahmi、宮本、第12回ゼオライト研究発表会、C26(1996).
- 5) 久保、近江、三浦、佐藤、尹、Stirling、宮本、第78回触媒討論会(A)、7J25(1997).

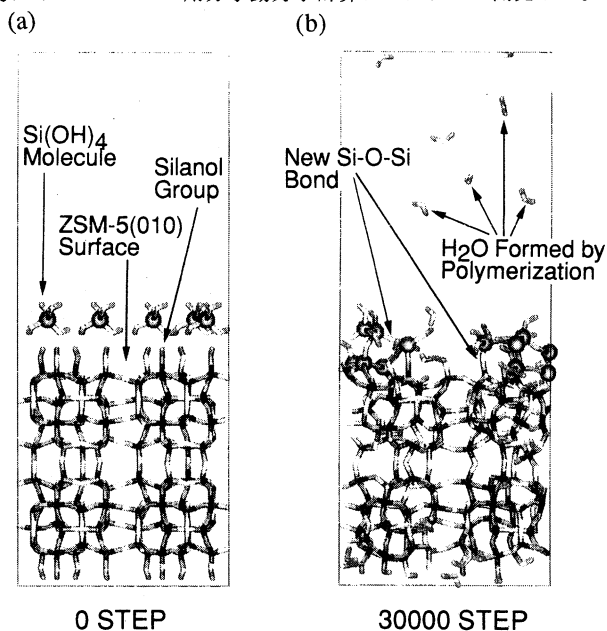


図1 ZSM-5(010)面の結晶成長過程

分 E J 5 施
 実 8,606
 許 3,600

金属窒化物薄膜形成過程の第一原理分子動力学シミュレーションに基づく解析 - ZrN表面上での窒素分子の電子状態 -

Analysis of Chemical Reaction Process about Thin Film Metal Nitride Film Growth by First-principles Molecular-dynamics Simulations

○ 遠藤勝義 (阪大)、広瀬喜久治 (阪大)、杉山和久 (阪大)、稲垣耕司 (阪大)、垣内弘章 (阪大)、山村和也 (阪大)

1. 研究目的・内容 近年、窒化物の薄膜が耐電圧、耐熱、耐摩耗材料として注目されている。ところが、窒化物の種類によって、成膜しやすさが大きく異なる。例えば、ZrNの場合は、Zrを窒素(分子)雰囲気中で蒸着するだけで、窒化物薄膜が成長するが、AlNの場合は、窒素分子を分解して供給しなければ成長しない。従って、成膜には材料に応じた適切な手段を講じる必要がある。そのためうまく成膜するためには成膜メカニズムの理解が不可欠であり、計算機シミュレーションによる解析がその手段の一つとして注目されている。我々のグループでは、これまでハートリーフォックに基づく分子軌道計算法(AMOSS)を用いたZr原子またはAl原子と窒素分子との3原子モデルによる反応性の解析から、Zr原子による窒素分子の分解促進作用について明らかにした。

本研究では、本来解析すべき窒化物表面においての反応性について調べるため、スーパーセルモデルを用いて窒化物(AlN及びZrN)の表面上での窒素分子の解離吸着性の解析を行う。今年度はZrNについてのみ計算を行った。

2. 研究方法・計算方法 解析には自作した第一原理分子動力学シミュレーションソフトウェアを利用した。(LDA(Perdew,Zunger交換相関相互作用)、平面波展開法、擬ポテンシャル法(T.M.擬ポテンシャル)に基づいている。)周期境界条件を用いるため薄膜(ZrN)をスラブモデルにより近似し、その表面上にN₂分子を接近させ、N₂分子の電子状態の変化を求めた。図1に用いたモデルの構造を示す。

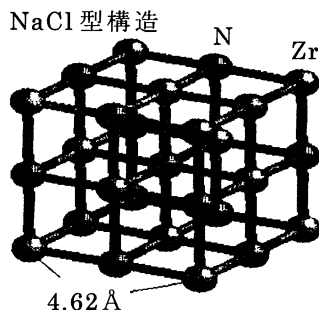


図1 計算モデル

3. 研究成果 図2に示したバルクのZrNの全エネルギーの収束の様子から、表面の計算ではカットオフエネルギー140 Ryで計算することにした。図3に計算した表面電子状態を示す。図3より、N₂分子の電子がZrN表面に引きつけられていることがわかり、N間の結合に関与する電子の減少から、分子の解離の傾向が予想される。

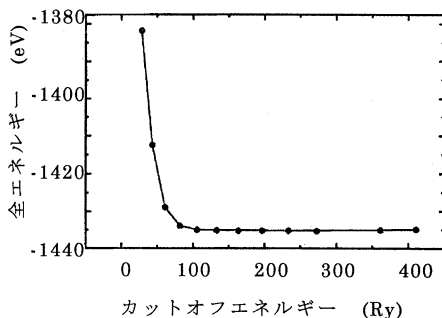


図2 ZrNバルク全エネルギーの収束

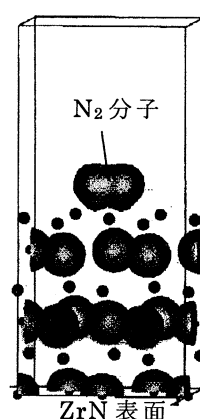


図3 ZrN(001)表面上でのN₂分子の電子状態

4. 発表・出版実績または予定 遠藤、広瀬、杉山、稲垣、中野 精密工学会秋季大会1997年学術講演会(予定)

分	EK3施
実	6,474
許	3,600

Theoretical Studies on Formation Processes and
Electronic Structures of Carbon Clusters

○鷹野景子、片岡昌子、蔵方美佐子、木下朋子（お茶大理）

1. 研究目的・内容 フラーレン類の生成過程については、これまでにさまざまなモデルが提唱されているが確定的なものは未だに得られていない。アーク放電法、レーザー加圧法などの激しい条件下で何が起きているかを解明するのは、特に困難である。我々は、従来法に比べて穏やかな反応条件での、芳香族炭化水素を原料とする熱分解法によるフラーレンの生成に着目し、¹⁾量子化学計算によってその生成過程を追跡している。本研究の目的は、フラーレン分子の分子設計に対する指針を与え得る反応経路探索を進めることである。

2. 研究方法・計算方法

幾何学的には、ナフタレン骨格6つをつなぎ合わせると C_{60} 分子ができる。ナフタレンの骨格を保ちつつ系が成長する際の反応の基本的なステップが、(1) ナフタレンユニットの縮合と(2) 分子内の環化反応であることは、幾何学的な考察より明らかである。そこで我々はこの2種の反応の例として、(1) ナフタレン2分子が縮合する経路と、(2) 3つのナフタレンユニットがL字型につながった分子の環化反応の経路について非経験的分子軌道計算 (RHF, UHF, ROHF 法) により検討した。計算には、並列版GAMESS プログラムを SP2 上で使用した。

3. 研究成果

初めに分子間の反応について検討し、素反応過程としてラジカル機構を考えることの妥当性を確認した。さらに上記(1), (2)の二つのステップについて以下のような結果を得た。

(1) 基本的な素反応の活性化エネルギーは 60 kcal/mol 程度以下であった。

(2) 分子内環化反応の進行と共に構造は徐々に球形に近づいて行く。環化反応の反応サイトのフロンティア軌道の軌道係数がそれぞれ大きく、また同位相である。

以上の結果は、500 - 1000 °C での熱分解過程¹⁾において、ナフタレンからの水素ラジカル生成反応を開始反応とする連鎖的なラジカル反応により、ナフタレンユニットの縮合、環化、脱水素を繰り返しながら C_{60} へと成長していく反応経路の存在を支持するものである。この際、ナフタレンユニットのT字型の縮合とナフタレン3分子から成るL字型骨格の分子内環化反応が鍵となる。すなわち、この反応経路において、中間生成物においてもそのフロンティア軌道がナフタレンのフロンティア軌道の特性を保ち続けていることから、上記2つの鍵反応の積み重ねで C_{60} 分子を生成すると考えることができる。

Ref. 1) R. Taylor, G. J. Langley, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, Nature (London), 366, 728 (1993).

4. 発表・出版実績または予定

鷹野、三橋、平野、第10回フラーレン総合シンポジウム、1996年1月豊橋

鷹野、三橋、平野、第12回フラーレン総合シンポジウム、1997年1月東京

K. Takano, M. Mihashi, and T. Hirano, Fullerene Science and Technology, 投稿中

鷹野、三橋、平野、1997 計算化学・理論化学討論会、1997年6月東京、発表予定

分	EK7 施
実	6,071
許	7,200

ab initio 計算によるオキシム化合物の分子構造と内部回転ポテンシャルの決定
ab initio determination of the molecular structures and internal rotation potential of oximes

○大橋修、久世信彦、今城啓隆（上智大理工）

1. 研究目的・内容

当研究室では一連のオキシム化合物 $R(R')C=NOH$ の分子構造をマイクロ波分光法によって研究してきた。これら分子は気相中で複数の安定配座が存在すると考えられ、観測されるマイクロ波スペクトルは複雑なものが多い。そのため本プロジェクトは非経験的分子軌道計算で信頼性の高い分子構造を予測することにより、スペクトルの帰属・解析に対する有用な情報を得ることを目的としている。

2. 研究方法・計算方法

ab initio MO 計算は Gaussian 94 プログラム (Revision C.3) を用いて実行した。計算方法は MP2 法を、基底関数は 6-31G** を使用した。

3. 研究成果

(*E*)-monochloroacetaldehyde oxime ($CH_2ClCH=NOH$) の C-C 結合まわりの内部回転ポテンシャルを計算したところ、2つの極小を見出した。そのうち Fig. 1 の配座 (*E-ac*) の回転定数の計算値は実験値と 0.4% 以内で一致した。また *E-ac* 配座と、もうひとつの安定配座との相対エネルギー差は 2.8 kcal/mol となった。このことは、マイクロ波分光法で確認された配座が *E-ac* 配座のみであることと一致する。

syn-benzaldehyde oxime の振動基底状態に関するマイクロ波スペクトルの解析により、 $\Delta I (= I_c - I_a - I_b)$ の値が $-0.295(6) \text{ u}\text{\AA}^2$ (カッコ内は標準偏差の 2.5 倍) であるとの結果を得た。これは分子が平面構造をとっていることを示唆する。*ab initio* 計算結果は安定配座が平面構造 (Fig. 2) のみで、その回転定数の計算値は実験値と 0.1% 以内で一致した。

その他の分子として *n*-butyaldehyde oxime ($CH_3CH_2CH_2CH=NOH$)、methyl ethyl ketoxime ($CH_3CH_2(CH_3)C=NOH$)、1,1-dichloropropanone oxime ($CHCl_2(CH_3)C=NOH$)、1,3-dichloropropanone oxime ($(CH_2Cl)_2C=NOH$) の構造最適化を行った。現在これらの計算結果を利用してマイクロ波スペクトルによる、これら分子の構造決定を進めている。

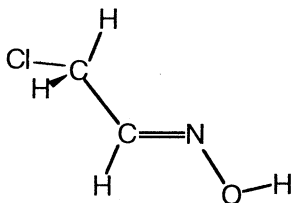


Fig. 1 (*E*)-monochloroacetaldehyde oxime
(*anticlinal* conformer)

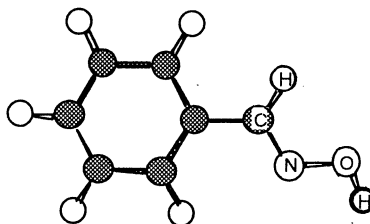


Fig. 2 *syn*-benzaldehyde oxime

4. 発表・出版実績

- ・笹根、河野、武田、久世、酒泉、大橋、飯島 分子構造総合討論会 1996年10月福岡
- ・久世、佐藤、酒泉、大橋 日本化学会第72春季年会 3C028、1997年3月東京
- ・T. Sakaizumi, I. Sasane, T. Kouno, S. Takeda, N. Kuze, O. Ohashi, K. Iijima
J. Mol. Struct., to be published.

分 EL4 施

実 4,322
許 3,600

ジルコナサイクルの構造と β 、 β' -炭素炭素結合開裂の原因の解明
 — ジルコノセンによるビス (アルキニル) シランの分子内炭素炭素結合生成反
 応における中間体の構造決定

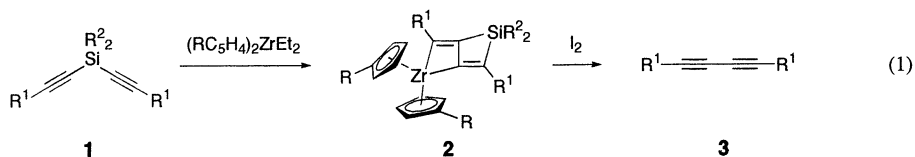
Structures of zirconacycles and the β , β' -Carbon-carbon cleavage

— Structural Determination of the Intermediate of Zirconocene-Mediated Intramolecular
 Carbon-Carbon Bond Formation of Two Alkynyl Groups of Bis(alkynyl)silanes —

○原隆一郎 (北大)

1. 研究目的・内容

低原子価ジルコニウム錯体であるジルコノセン・エチレン錯体の前駆体であるジルコノセンジエチルとビス (アルキニル) シラン (1) を反応させた後、ヨウ素で処理をすると、形式的にケイ素原子が脱離したブタジイン (3) が得られた (式1)。この反応で特筆すべきは、典型元素であるケイ素が脱離し有機基がカップリングする極めて珍しい反応形式である。しかしながら、NMRなどにより推定されていた中間体 (2) の構造は、他の方法で決定することはたいへん難しいため、今回X線による構造決定を行なった。



2. 研究方法・計算方法

比較的安定な単結晶として得られる錯体を探索した結果、**2a** ($R=tert\text{-Bu}$, $R^1=R^2=Ph$) の単結晶が室温エーテル・ヘキサン中より良好な単結晶として得られた。測定にはEnraf-Noniusの回折装置からCAD4でデータを取り込み、解析にはTeXsanを用いた。

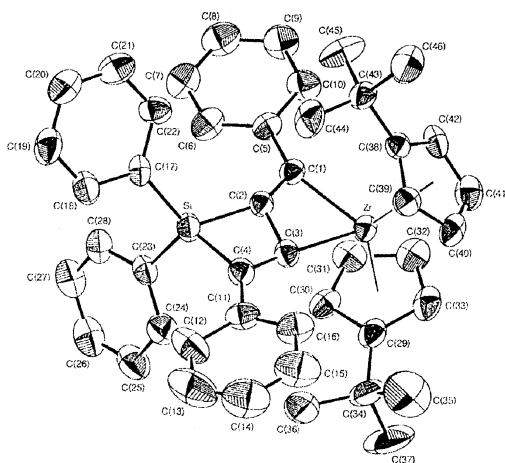
3. 研究成果

主な結晶学的データを挙げる。分子式: $C_{46}H_{46}SiZr$, 分子量: 718.18, 晶系: monoclinic, $a = 11.461(2)$ Å, $b = 15.245(2)$ Å, $c = 22.038(4)$ Å, $\beta = 95.43(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 3833.4(9)$ Å³, 空間群: $P2_1/n$ (No. 14), $T = 298$ K。4616 ($I > 3\sigma(I)$) 個の独立した反射を用いTeXsanを使って解析した。最終的なR因子は、 $R = 0.051$, $R_w = 0.046$ であった。この解析結果により中間体である錯体**2a**の構造が明かとなり、ジルコナシクロブテンとシラシクロブテンが縮合したきわめて稀に見る構造を有していることを明らかにすることができた。

右図はそのORTEP図であり、下表に主な結合長および結合角を挙げる。

Table. Selected Bond Distances and Angles of **2a**

Distances (Å)		Angles (°)	
Zr-C(1)	2.202(4)	C(1)-Zr-C(3)	72.7(2)
Zr-C(3)	2.180(4)	Zr-C(1)-C(2)	83.1(3)
C(1)-C(5)	1.488(6)	C(1)-C(2)-C(3)	125.6(4)
C(1)-C(2)	1.322(6)	C(2)-C(3)-Zr	78.4(2)
C(2)-C(3)	1.595(6)	C(2)-C(3)-C(4)	105.0(3)
C(3)-C(4)	1.348(6)	C(3)-C(4)-Si	92.6(3)
C(4)-C(11)	1.466(7)	C(4)-Si-C(2)	77.5(2)
Si-C(2)	1.883(4)	Si-C(2)-C(3)	84.2(3)
Si-C(4)	1.854(5)	C(17)-Si-C(23)	108.8(2)
Si-C(17)	1.876(4)		
Si-C(23)	1.878(5)		

図. 錯体 **2a** のORTEP 図

4. 発表・出版実績または予定

席、フィッシャー、原、孫、大洞、鈴木、中島、高橋、*Journal of American Chemical Society*、投稿中

分	EL6 施
実	4,149
許	3,600

Gaussian94 によるフラーレン C₁₁₀ の安定構造と電子状態の計算

Ab-initio calculations of stable structures and electronic properties of C₁₁₀ by Gaussian 94.

○栗田典之(豊橋技術科学大工)、Eugen Deretey、上野浩、チョウシヨウ、
渋谷将巨(豊橋技術科学大工)

1、研究目的・内容

最近の実験により、巨大フラーレン C₁₁₀ が単離されたが、その構造は未だ明らかになっていない。我々は、C₁₁₀ の構造を理論的に予測することを目的として、以下の手順で解析を進めている。

- (1) C₁₁₀ には可能なIPR異性体が、2,355 個あるが、当研究室で開発したフラーレン安定性指標「フェーズライン法」を用いて、277 個の異性体を選び、その全てについて MM3 計算を行った。
- (2) MM3 の計算結果を全エネルギーの低い順番にソートし、そのうちベスト 30 について、半経験的分子軌道法である MOPAC-AM1 法により、全エネルギーを計算した。
- (3) (1)(2)の結果から、MM3 と AM1 の計算結果が完全には一致せず、全エネルギーの大小関係を、AM1 法のみで予測することは、不可能であることが明らかになった。

そこで、さらに理論水準を上げて、非経験的分子軌道法である Gaussian 分子軌道法によって、異性体間の全エネルギー及び HOMO-LUMO Gap の大小関係を明らかにしたい。C₁₁₀ のような大規模分子の非経験的分子軌道計算は、本研究室のワークステーションでは、計算時間の点で不可能であり、貴研究所のスーパーコンピュータを使った解析が不可欠である。上記計算の準備計算を行う目的で、10CPU時間の申請を行った。

2、研究方法・計算方法

(1) HF 計算について、CPU 時間の基底関数依存性の確認

C₁₁₀ の一つの異性体に対し、基底関数を STO-3G、3-21G、6-31G(d)とした時の一点計算を行い、CPU 時間と全エネルギーの変化を調べる。次に、基底関数を STO-3G として構造最適化を行い、この計算での CPU 時間と一点計算の計算時間から、他の基底関数を用いた場合の構造最適化に必要な CPU 時間を推定する。

(2) 相関相互作用を含めた LDF について、CPU 時間の基底関数依存性の確認

LDF を用いた場合について、HF の場合と同様な解析をして、CPU 時間及び相関効果による全エネルギーの変化を明らかにする。この結果と(1)の結果に基づき、計算時間と計算精度との関係を検討し、どのような計算モデルと基底関数を用いるかを決定する。

(3) C₁₁₀ 異性体の安定構造と電子状態の解析

上記の MM3 と AM1 の結果を比較し、最安定な異性体になりそうな異性体の候補を 10 個程度選出し、その異性体に対して、安定構造とその電子状態を計算し、全エネルギー、HOMO-LUMO Gap 等の特性を比較することにより、C₁₁₀ の最安定な異性体を理論的に決定する。

3、研究成果

HF/STO-3G 及び HF/3-21G による計算結果を右表に示す。最安定構造に関しては、両結果とも同じ構造を与えているが、5つの異性体間のエネルギー順位に関しては、異なった結果が得られている。これは、Gaussian での構造最適化が不十分なためか、あるいは、計算で用いた基底関数が不十分なためと思われる。今後、上記2点の問題を解決し、C₁₁₀ の安定性をより高精度に解析する。

表 GAUSSIAN94 の結果

RS No.	PG	STO-3G		3-21G	
		Rank	ΔE	Rank	ΔE
2281	C1	1	0.00	1	0.00
2272	C1	2	0.44	4	1.13
2293	C1	3	2.57	5	2.64
532	C2	4	3.64	3	1.07
273	C1	5	4.83	2	0.75

RS No. : Ring spiral sequential number

PG : Point group

ΔE : Difference in total energy (kcal/mol)

4、発表・出版実績または予定

N. Kurita et al., Chemical Physics Letters, 投稿予定

分	EL8 施
実	8,954
許	3,600

小員環化合物のカチオンラジカルの反応性の理論的研究

Theoretical studies on the reactivity of cation radicals of small ring compounds

○高橋康丈（三重大工）

1. 研究目的・内容

光誘起電子移動反応で発生した小員環化合物のカチオンラジカル、および関連中間体の構造と反応性に関して理論計算によって考察することを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

フェニルシクロプロパン誘導体のカチオンラジカルとメタノールとの反応の速度定数が、いくつかすでに実験的に決定されている。カチオンラジカル構造と反応性との関連を考察するため、各構造のモデル計算をおこなった。また、シクロブチリデンカルベンの転位反応のエネルギー曲面に関する知見を得るため理論計算を行った。計算には、AM1、PM3、MP2、DFTなどを用いた。

3. 研究成果

フェニルシクロプロパン誘導体のカチオンラジカルは、メタノールの求核攻撃を受けて特定の C-C 結合が切断する。構造のモデル計算をおこなったところ、各シクロプロパン環の C-C 結合のうちの1つのがのびていることが示された。その部位は、実際にメタノールの求核攻撃を受けて開裂する結合であり、実験での位置選択性を説明することができた。

また、シクロブチリデンカルベンのメチレンシクロプロパンおよびシクロブテンへの転位反応についても計算をおこなった。その結果、シクロブチリデンカルベンは基底状態一重項である (S-T gap: 5.2 kcal mol⁻¹) という結果を得た。熱力学的にはシクロブテンの方がメチレンシクロプロパンよりも 5.9 kcal mol⁻¹ 安定であるが、メチレンシクロプロパンおよびシクロブテンへの転位の活性化エネルギーはそれぞれ 7.0 kcal mol⁻¹、7.2 kcal mol⁻¹ と計算され、速度論的にはメチレンシクロプロパンへの転位の方が有利であることも示された。

4. 発表・出版実績または予定

高橋康丈、西岡直樹、宮仕勉 光化学討論会、97年9月仙台 発表予定

分 BW4 協後
 実 41,718
 許 80,000

$O + HCl \rightarrow OH + Cl$, $H + ClO$ 反応の正確な量子力学の理論的研究

Theoretical study of accurate quantum dynamics on the reaction.

$O + HCl \rightarrow OH + Cl$, $H + ClO$

○ 田中 皓、大槻一雅 (電気通信大学)

(プロジェクトの目的)

化学反応の素過程に関する動力学の理論的研究が発展していく要件として、動力学及び電子構造の研究者の協力、特に前者が電子構造理論を、後者が反応動力学の手法を各々良く知事事が強く望まれる。本研究は両分野が協力して、まず $HOCl$ の一重項状態を取り上げ、 $O + HCl \rightarrow OH + Cl$, $H + ClO$ の多チャネル反応機構を明らかにすることを通じて、本格的な反応動力学の研究を進展させていく端緒を開こうとするものである。平成8年度後半から着手した。

(研究の進捗状況)

$HOCl$ の一重項状態の信頼性の高いグローバルな断熱ポテンシャル面は未だ存在しない。ここでは信頼性の高い基底関数を用いて MCSCF/MRSDCI/MRCPA の方法を用いて断熱ポテンシャル面を求める。広いエネルギーの範囲の反応の解明を目指すので、複数枚の断熱ポテンシャル面を求める必要があるが、先ず第一ステップとして基底状態の断熱ポテンシャル面を求め、その上の動力学から開始する。

基底関数には Dunning 等による aug-cc-pVTZ を用いる。 $HOCl$ のグローバルなポテンシャル面を計算する前に OCl , HCl の断熱ポテンシャルカーブの計算を試みた。 OCl の結果を表 1 に示す。CI1 は原子価電子間の相関を取り込んだもので、Hernandez

表 1 OCl の分岐学定数			
MRSDCI	R_e	w_e	D_e
Hernandez 他	1.642 Å	—	1.717 eV
Present CI1	1.602 Å	814 cm^{-1}	2.37 eV
CI2	1.601 Å	813 cm^{-1}	2.39 eV
観測値	1.570 Å	854 cm^{-1}	2.80 eV

他 (JCP105, 2710 (1966)) も同様の計算である。我々の用いた基底関数が Hernandez 達よりも良いので結合エネルギー、平衡核間距離ともに我々の方が Hernandez 達より良い結果を得る。なお基底関数から分岐関数をはずすと、CI1 では平衡核間距離が 1.64 Å、結合エネルギーは 2.1 eV になっ

てしまふ。ずをいれおくことは大切である。CI2 は Cl の L-M 間の相関を取り込んだ計算であるが、ほとんど改善が見られない。それよりも結合エネルギーの観測値と計算値の一致はよく、0.4 eV も差がある。この系では Davidson の方法で 4 電子励起の効果を取り込むと 0.36 eV 改善されると報告されており、田中が開発した MRCPA による計算によつて良い結果が得られると期待される。

HCl についても、ごく荒いポテンシャルカーブを求めた。K殻を凍結した計算、 Cl の L 殻と原子価電子の間の相関及び原子価電子内の相関を含む計算、原子価電子内の相関のみを含む計算を行った。平衡核間距離はいずれも 1.27 Å で観測値 1.275 Å と良く一致する。また結合エネルギーも各々 4.52 eV, 4.53 eV, 4.56 eV と観測値 4.617 eV と大変よく一致した。現在 $OHCl$ の計算の準備として MCSCF によつて、主要電子配置を広い分子構造の範囲に対してリストアップするための計算を行っている。

分	BWS	協後
実	82,413	
許	92,400	

C₆₀・二分子クラスターの全電子計算

Full electron calculation of C₆₀ dimer

○西川武志 (慶大理工)

1. 研究目的・内容

C₆₀を代表とするフラーレンは固体状態では分子性結晶をなし、その相図は多相を示している。その要因としてはフラーレン分子の形状、鏡像異性体の未分離、溶媒分子の混入などがあげられる。特に高次フラーレンについては異性体の分離が非常に困難であり回折実験による構造決定では異性体が混合した試料結晶を用いている。そのため純粋なフラーレン結晶の物性を測定しているわけではない。それにたいして分子動力学シミュレーションでは容易に純粋なフラーレン結晶の物性を計算できる。しかしながら分子動力学シミュレーションでは分子間相互作用を記述するモデルによって計算結果が著しく異なってしまう。従来のフラーレンの分子動力学シミュレーションではベンゼンの炭素原子や黒鉛の積層方向の炭素原子やフラーレンの各種の実験値を再現するように経験的にパラメータを決めた原子対ポテンシャルが用いられている。代表的なものにごく初期に定められたGirifalcoポテンシャル (I. A. Girifalco, *J. Phys. Chem.*, 95, 5370-5371, (1991))、分子力学法のMM3のポテンシャルパラメーターを使用したケース (J. Nagy et.al., *J. Mol. Struct.(Theochem)*, 358, 71-77, (1995)) などがある。しかしながらこれらが参考にしてきたC₆₀の昇華熱は結晶中への酸素の混入の影響がある値であり、フラーレンの結晶物性を予測するのに、今だ精密ではない実験結果を用いて定められた原子対ポテンシャルを利用するのは本末転倒であると考えられる。

本研究では原子間ポテンシャルの斥力項を分子軌道法に基づいてC₆₀・二分子クラスターの分子間ポテンシャルを求め、エネルギー曲面を分子間相互作用を原子対ポテンシャルの総和で再現するようにフィッティングした結果から求める。引力項は酸素の混入が無い結晶で得られた昇華熱の値を再現するように経験的に求める。本研究ではこれらの結果を分子軌道法に基づいた精密なパラメータとして分子動力学法シミュレーションに応用することを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

分子軌道計算でC₆₀・二分子クラスターの電子状態計算を行い全エネルギーを求めBSSE補正等を行い分子間相互作用エネルギーを算出し、これまでの経験的ポテンシャルによる二分子クラスターの相互作用エネルギーと比較し、式(1)で表されるBuckingham型の炭素原子間ポテンシャルのパラメーターを求めた。

$$-\frac{A}{r^6} + B \exp(-C r) \quad (1)$$

従来の経験的ポテンシャルにおけるパラメータの値は

$$A = 1912.68 \text{ \AA}^{-6} \text{ kJ/mol}, B = 43108.2 \text{ kJ/mol}, C = 3.0612 \text{ \AA} \quad (2)$$

である。

分子軌道計算には主にGaussian94を用いた。計算にはRHF法で基底関数に3-21G、6-31Gを用い、MP2法では3-21G、6-31Gを用いた。半経験的方法ではMNDO法のPM3ハミルトニアンを使用した。分子の配向は図1に示した配向にとり分子の重心間の距離を9.1Åから15Åまで0.1Å刻みで変化させた。フラーレン結晶の分子動力学法の計算は独自に開発した剛体分子モデルのプログラムを用いた。

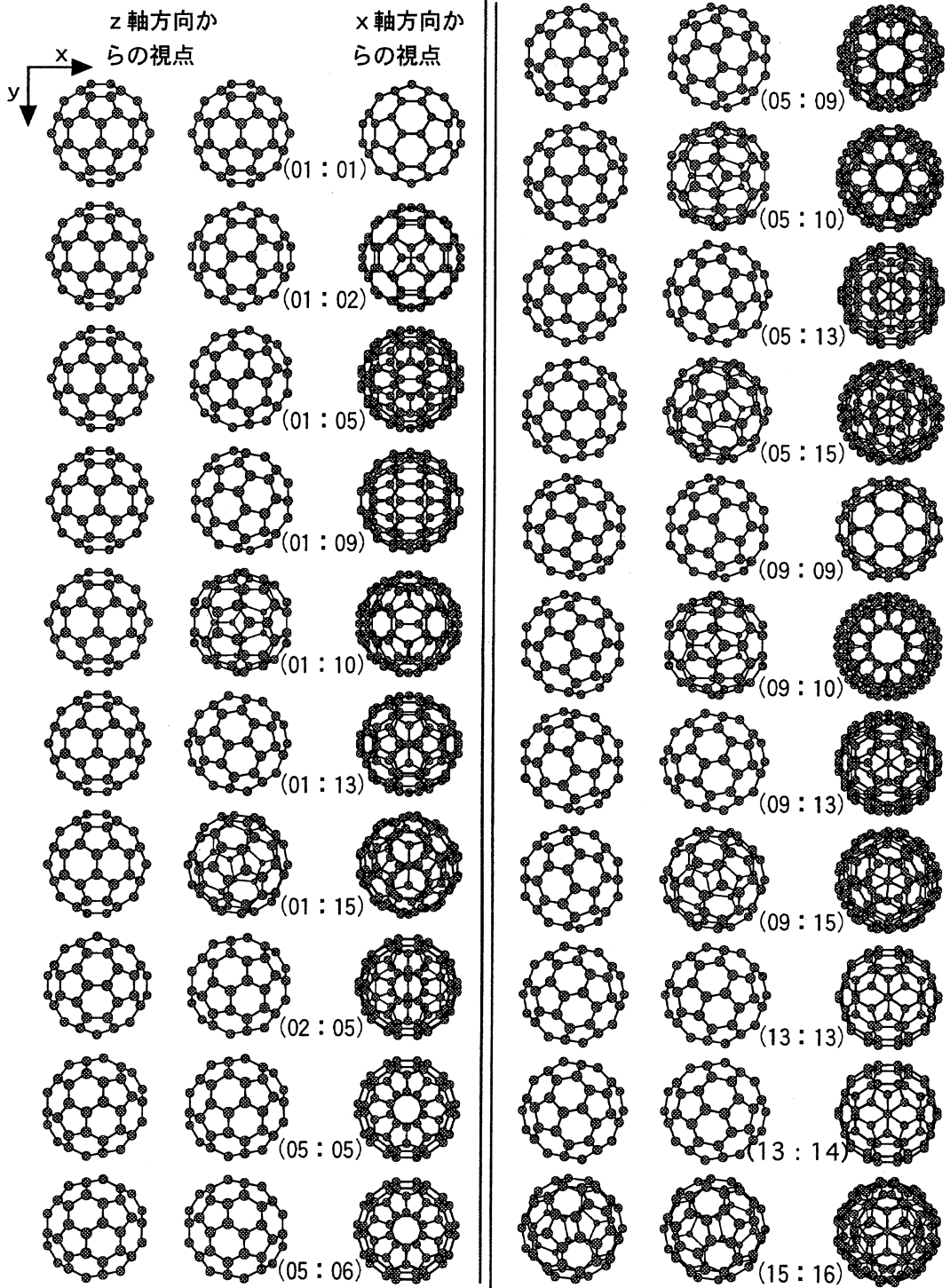


図1 C₆₀・二分子間の配向

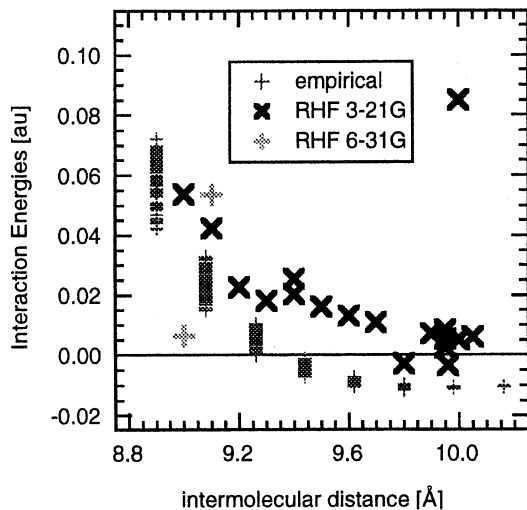


図2 RHF法でのいくつかの配置に置く相互作用エネルギーと経験的ポテンシャルとの比較

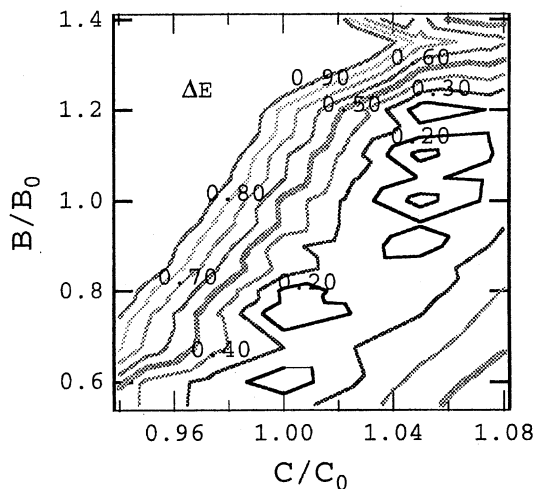


図3 MNDO-PM3法で求めた相互作用エネルギーと経験的ポテンシャルとの比較

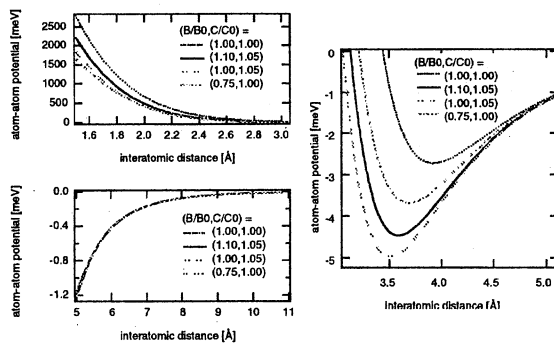


図4 MNDO-PM3法に基づいて改変した炭素原子間ポテンシャル

3. 研究成果

(1) RHF法

図2にいくつかの配置に置けるRHF法での相互作用エネルギーから求めた分子間相互作用と経験的ポテンシャルとの比較を示す。図からも分かるようにRHF法では、特に結晶中での平衡分子間距離である10Å付近で収束したとは言い難い結果が得られた。入力データ、計算上検討を再考することを決定した。

(2) MNDO-PM3法

MNDO-PM3法ではRHF法と異なりすべての配置について計算結果が収束した。図3にMNDO-PM3法で求めた相互作用エネルギーと経験的ポテンシャルによる相互作用エネルギーとの相対誤差を示す。ここで B_0 、 C_0 はそれぞれ(2)で示した従来の経験的炭素原子間ポテンシャルパラメータの値である。 $(B/B_0, C/C_0) = (1.10, 1.05)$ 、 $(1.00, 1.05)$ 、 $(0.75, 1.00)$ 付近に極小値が見られる。図4に極小値付近の $(B/B_0, C/C_0)$ の値を用いて改変した炭素原子間ポテンシャルのグラフを示す。改変後のポテンシャルは元のポテンシャルに比べてポテンシャルの深さが深く、かつ反発項が寄与する部分の立ち上がりが緩やかになっている。

(3) 分子動力学シミュレーションへの応用

分子動力学シミュレーションへの応用は1997年5月現在、改変した炭素原子間ポテンシャルを用いてシミュレーションを実行中である。

4. 発表・出版実績または予定

第13回フラーレン総合シンポジウム 1997年7月 長野

分	BW7	協後
実	35,042	
許	77,600	

ナトリウム-水素-グラファイト三元系層間化合物の結晶構造と電子状態の研究

*Crystal Structure and Electronic State of
Sodium-Hydrogen-Graphite Ternary Intercalation Compound*

○ 梶貝 信一

(筑波大 物質工)

1. 研究目的・内容

ナトリウム (Na) は、他のアルカリ金属とは異なり、通常の条件下ではグラファイト層間化合物 (graphite intercalation compound、GIC) を形成しない。ところが、水素 (H) と共に合成することにより、他のアルカリ金属と同様に三元系の GIC を形成する。しかし、他のアルカリ金属-H-GIC が電気伝導性を示すのに対し、NaH-GIC は殆ど電気伝導性を示さない。本研究の目的は、NaH-GIC の結晶構造、電子状態、さらには上述の Na の特異性を、第一原理電子状態計算による理論と、核磁気共鳴 (nuclear magnetic resonance、NMR) による実験との協力を研究を行うことにより解明することである。ここでは、第一原理計算の結果について報告する。

2. 研究方法・計算方法

本研究における第一原理計算で使用した計算プログラムは、我々が独自に開発したものである。その計算方法について、簡単に説明する。我々は、数値基底による LCAO (linear combination of atomic orbitals) 法を採用し、密度汎関数法、及び局所密度近似に基づき、self-consistent に電子状態の計算を行う。LCAO 法は、GIC の様に様々な原子種が複雑に混在した物質の電子状態を調べる際、以下の点で大変に有効である。LCAO 法では、部分状態密度を明確に定義することが出来る。そのため、複雑なバンド構造であっても、その属性を把握することは容易である。さらに、部分状態密度を積分することにより、GIC の電子状態を決める上で重要な役割を果たす各構成原子間の電荷移動量を正確に求めることが出来る。また我々は、分子軌道計算において用いられている double-basis 法を、結晶の計算に適用する。これにより、結合による波動関数の伸縮を記述する事が可能となるため、minimal-basis 法に比べ計算精度の大幅な向上を計ることが出来る。

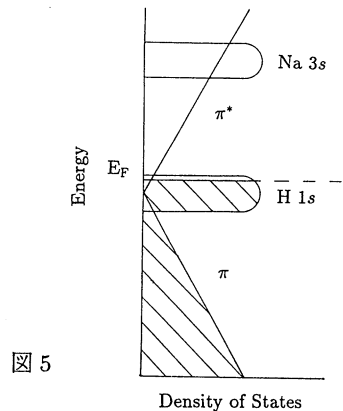
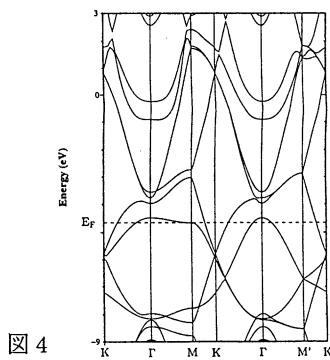
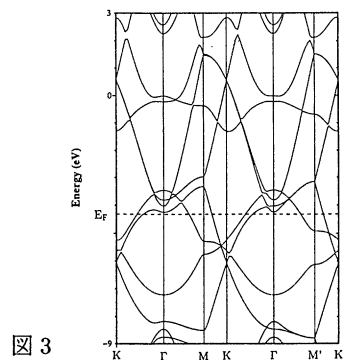
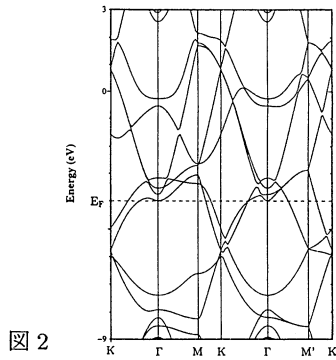
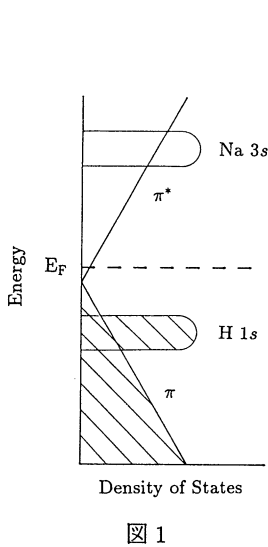
3. 研究成果

NaH-GIC の結晶構造に関して、これまでに得られている実験事実をまとめる。まず、組成式は $C_{4n}NaH$ (n : stage 数) である。そして、インターカレントである Na と H は、グラファイト層間において Na-H-Na の三重層構造を形成している。但し、H の副格子構造、及び存在形態は解っていない。次に、NaH-GIC に関する実験事実より、現在考えられているそのバンド構造をモデル的に図 1 に示す。Na の $3s$ 状態の電荷は、その殆どが H の $1s$ 状態へ移動し、僅かにグラファイトの π^* バンドへ移動する。そのため、H の $1s$ バンドは Fermi 準位よりも低い位置に存在し、Fermi 準位をよぎるのは π^* バンドのみである。そして、 π^* バンドによる Fermi 面は非常に小さく、キャリアは殆ど存在しない。

まず我々は、実験事実に基づき、H の副格子構造の異なる 2 種類の結晶構造モデルを考え、これらについて電子状態の計算を行った。1つのモデルは、Na と H の原子間距離が最も大きくなるように H を配置したもの (モデル 1) で、もう 1つのモデルは、Na と H の原子間距離を NaH 結晶のもの (2.45 \AA) に近くなるように H を配置したもの (モデル 2) で、モデル 2 の Na と H の原子間距離は、モデル 1 よりも短くなっている。これら 2 種類のモデルについて得られたバンド構造を、図 2 と図 3 にそれぞれ示す。いずれについても、Na の $3s$ から H の $1s$ への電荷移動が完全ではなく、グラファイトの π^* バンド以外に H の $1s$

バンドも Fermi 準位をよぎっている。そして、 π^* バンドへの大きな電荷移動が起こっているため、これによる Fermi 面は大きく、多くのキャリアが存在する。この結果は、NaH-GIC に関する実験事実と一致しないことから、これらのモデルの H の副格子構造は正しいものではないと考えられる。

Na と H の結合形態には、NaH 結晶に見られるイオン性の結合の他に、NaH 分子に見られる共有性の結合が存在し、このときの Na と H の原子間距離は、NaH 結晶のものよりもずっと短く 1.88 Å である。NaH-GIC において、Na と H 間の電荷移動が完全に近いものならば、グラファイト層間において、Na と H は NaH 分子に近い状態にあるのではないかと仮定の下、Na と H の原子間距離を NaH 分子のものに近くなるように H を配置したモデル (モデル 3) をさらに考え、これについて電子状態の計算を行った。現在、self-consistent な計算の途中で、未だ結果は完全には収束していないが、このモデルに対するバンド構造を図 4 に示す。先のモデル 1、2 に比べ、H の 1s への電荷移動は大きくなり、一方 π^* バンドへは小さくなる。そして、これらのバンドによる Fermi 面は小さくなり、キャリア数も少なくなることから、このモデルについての計算結果は、実験事実より考えられているバンド構造に近いものである。但し、H の 1s バンドによる Fermi 面の存在については一致していない。これについては、H の 1s バンドの分散が小さくキャリアの有効質量が大きいことや、H の副格子の欠陥による散乱も大きいと考えられることから、実際には存在していても観測されていない可能性がある。これまでの計算結果より考えられる NaH-GIC のバンド構造をモデル的に図 5 に示す。現在のところ、NMR による実験結果と一致していない点もいくつかあるため、さらなる計算と検討を行い、これらについて解明していく予定である。



4. 発表・出版実績または予定

椛貝、鈴木、中尾、水野、緒方、宮島
椛貝、鈴木、中尾、水野、緒方、宮島

日本物理学会、1998年3月、東邦大、発表予定
論文投稿予定

分	CA4 施
実	89,050
許	86,800

蛋白質立体構造の変化と運動

Changes and dynamics of protein conformation

○郷信広、北尾彰朗、小林伸生、石田恒、杉田有治、木下賢吾、鄭誠虎、松本淳、石田和博、馬谷雄介、林茂木、藤田武彦、宮下治、金城玲

1. 研究目的・内容

アミノ酸置換によるタンパク質立体構造安定性への影響は、これまで主に熱測定やX線結晶解析などの実験により調べられてきた。熱測定では変性の自由エネルギーなどの熱力学量を直接測定でき、X線結晶解析では天然状態の構造を調べることができる。しかし、これらの実験データだけからでは、立体構造上の異なる部位でのアミノ酸置換による安定性の変化の原因を理解することは難しい。本研究の目的は、分子動力学計算に基づく自由エネルギー計算を行いその結果を詳細に解析することにより、タンパク質安定性に関して物理化学的な理解を深めることである。

2. 研究方法・計算方法

天然状態と変性状態間の自由エネルギー変化は高々数 kcal/mol であるため、実験値と計算値を比較するためには非常に高い精度の分子動力学計算を行う必要がある。我々は、静電相互作用をカットオフせずに高速に計算する方法 (Cell Multipole Method [CMM])、Reaction Field を含む境界条件 (Spherical Solvent Boundary Potential[SSBP])、カノニカルアンサンブルを与えることが理論的に示されている運動方程式 (Nosé-Hoover equation) を用いることにより、精度の高い分子動力学計算を可能にした。これらの方法を分子動力学計算プログラム PRESTO に組み込み、さらに新たに自由エネルギー摂動法のモジュールを追加することにより、自由エネルギー摂動計算を行うために最適なプログラムを開発した。

自由エネルギー摂動計算では、天然状態と変性状態のそれぞれにおけるアミノ酸置換による自由エネルギー変化を計算する。天然状態に関してはX線結晶解析によって得られた構造を用いるが、変性状態に関しては十分な情報がない。通常取り扱いでは変性状態のモデルとして置換部位を含む数残基のペプチドを用いて計算するが、その初期構造としては伸びきったペプチド構造を仮定していた。我々は、さらにいくつかのペプチド構造を用いることにより、変性状態における置換部位近傍の構造が、タンパク質の安定性にどのように寄与しているか調べた。

3. 計算成果

(1) Chymotrypsin Inhibitor 2 (CI2)

CI2は83残基の比較的小さなタンパク質であり、N末端から19残基が欠損したものに関して安定性や折れたたみの実験が活発に行われている。今回は、フレキシブルなループ上に存在する57番目のValをAlaに置換する際の自由エネルギー変化を計算した。このVal57はLeu51とPhe69と共に疎水的な環境を作っているが、完全な疎水コアを形成し

ておらず部分的に溶媒に露出した環境にある。したがって、このアミノ酸を置換することにより、立体構造の安定性がどのように変化するかは興味深い。また、Val57 は酵素と結合する際の結合部位でもあり、生物学的にも重要である。

自由エネルギー変化に対する静電相互作用の取り扱いによる影響を調べるために、3つの異なった条件（"CMM と Reaction Field を用いた計算（計算 1）"、"CMM は用いるが、Reaction Field をはずした計算（計算 2）"、"カットオフを行い、Reaction Field もはずした計算（計算 3）"）で計算を行った。表 1 にそれぞれの計算から得られた自由エネルギー変化を示す。計算 1 と計算 2 は実験値と良い一致を示したが、計算 3 での値は実験値と異なるばかりでなく、エラーも多く含んだ値であった。その原因は、図 1 に示されるようにカットオフをすることにより、構造が初期構造から壊れて、平衡化していないことであると考えられる。また、計算 1 と計算 2 との比較では、Reaction Field を加えることにより自由エネルギーの履歴や RMSD に関して若干精度が良いことが示された。

表 2 に計算で求められた自由エネルギー変化を各エネルギー項に分割した値を示す。Val から Ala への非極性残基同士の置換にもかかわらず、静電相互作用が最も寄与していたという結果は一見理解しにくい。しかし、図 2 に示すように、自由エネルギー変化を相互作用する残基に分割してみると、Val57 と共に疎水的な環境を形成していた Leu51 と Phe69 のみならず、置換部位に近接している極性残基である Arg65 と Arg67 も大きな寄与を持っていたことがわかった。

(2) Human Lysozyme

Human Lysozyme もまた、アミノ酸残基置換による安定性の変化が熱測定の実験により系統的に調べられているタンパク質である。今回の計算では、Human Lysozyme に 5 つ含まれる Ile (Ile23, Ile56, Ile59, Ile89, Ile106) をそれぞれ Val に置換する際に、天然状態における置換部位により安定性の変化がどのように異なるかを明らかにすることが目的である。また、Lysozyme の熱変性状態は伸び切った構造というよりむしろ疎水的なかたまりを形成していることが実験により観測されている。したがって、変性状態に関して置換部位近傍の構造が安定性の変化にどの程度影響を及ぼしているかという観点からも計算を行った。具体的には、変性状態として伸び切ったペプチド構造 [Extended Peptide Model] と天然状態類似のペプチド構造 [Native like Peptide Model] の 2 つの構造を初期構造として計算した。

現在までに、56 残基と 89 残基の Ile を Val に置換した変異体の安定性の変化を計算した。I56V の計算では、変性状態として Native like Peptide Model を用いた際に実験値とよく一致したが、Extended Peptide Model では実験値と一致しなかった。56 残基の Ile は天然構造において β turn のほぼ真ん中に存在するが、Native like Peptide Model を用いた変性状態の計算過程においてもその構造はかなり保たれていた。一方、89 残基においては、2 つの変性状態のモデルにおいて自由エネルギー変化の値に違いがなかった（表 3）。これらのことから、熱変性状態においても天然状態類似の構造を持つ部位も存在することが予測できた。今後はさらに他の部位についても計算をすすめるとともに、自由エネルギーの成分分析を通して、Human Lysozyme の安定性に関して調べていくつもりである。

表 1 CI2V57A に関する自由エネルギー変化 (kcal/mol)

	ΔG_N	ΔG_D	$\Delta\Delta G$
計算 1 (CMM+RF)	-2.99 ± 0.13	-4.17 ± 0.01	1.18 ± 0.13
計算 2 (CMM)	-4.47 ± 0.16	-5.99 ± 0.72	1.53 ± 0.74
計算 3 (CUTOFF)	-5.41 ± 1.25	-5.13 ± 0.55	-0.29 ± 1.36
実験値			1.47 ± 0.05

ΔG_N :天然状態での自由エネルギー変化、

ΔG_D :変性状態での自由エネルギー変化、

$$\Delta\Delta G = \Delta G_N - \Delta G_D$$

表 2. CI2V57A に関する自由エネルギー成分分析 (kcal/mol)

	covalent	LJ	electrostatic
ΔG_N	1.53 ± 0.07	-3.49 ± 0.27	-1.03 ± 0.07
ΔG_D	1.34 ± 0.10	-3.71 ± 0.10	-1.79 ± 0.01
$\Delta\Delta G$	0.20 ± 0.12	0.22 ± 0.29	0.76 ± 0.07

図 1. CI2 の天然構造からの RMSD の変化

(太線: 計算 1、実線: 計算 2、点線: 計算 3)

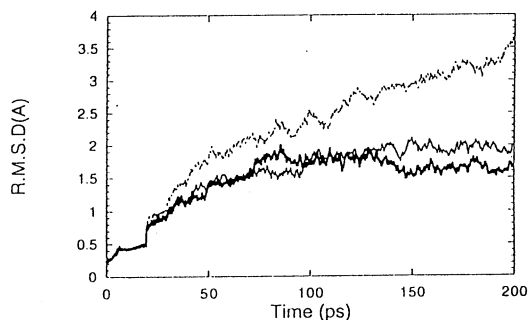


図 2. CI2V57A の自由エネルギー変化の残基への成分分析

(ヒストグラム: nonbonded energy、実線: electrostatic energy、点線: Lennard Jones energy)

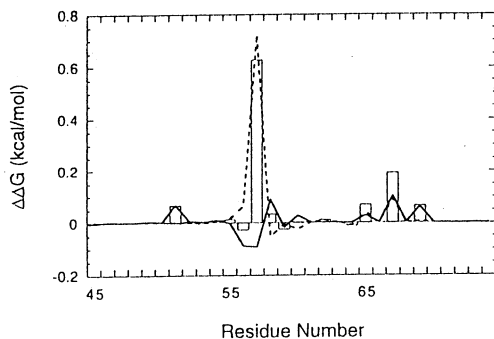


表 3. Human Lysozyme ItoV に関する自由エネルギー変化 (kcal/mol)

置換部位	変性状態	ΔG_N	ΔG_D	$\Delta\Delta G$
56	Extended	0.16	-1.95	-2.11
56	Native Like	0.16	-1.11	-1.27
56 (実験値)				-1.2 ± 0.1
89	Extended	-0.71	-1.88	-1.17
89	Native Like	-0.71	-1.82	-1.10
89 (実験値)				-0.5 ± 0.1

4. 発表・出版実績または予定

Masaki Tomimoto, Akio Kitao and Nobuhiro Go

Normal Mode Analysis of a Nucleic Acid with Flexible Furanose Rings in Dihedral Angle Space, *Electronic Journal of Theoretical Chemistry*, 1, 122–134 (1996)

Sinji Sunada and Nobuhiro Go

Calculation of NMR Order Parameters in Proteins by Normal Mode Analysis. 2: Contribution from Localized High Frequency Motions, *J. Chem. Phys.*, 105, 6550–6564 (1996)

Nobuo Kobayashi and Nobuhiro Go

ATP binding proteins with different folds share a common ATP-binding structural motif., *Nature Structural Biology*, 4, 6–7 (1997)

Keiko Matsuda, Kenji Mizuguchi, Hiroaki Kato, Takaaki Nishioka, Nobuhiro Go and Jun'ichi Oda

Crystal structure of glutathione synthetase at optimal pH: domain architecture and structural similarity with other proteins, *Protein Science*, 9, 1083–1092 (1996)

Nobuo Kobayashi, Takahisa Yamato and Nobuhiro Go

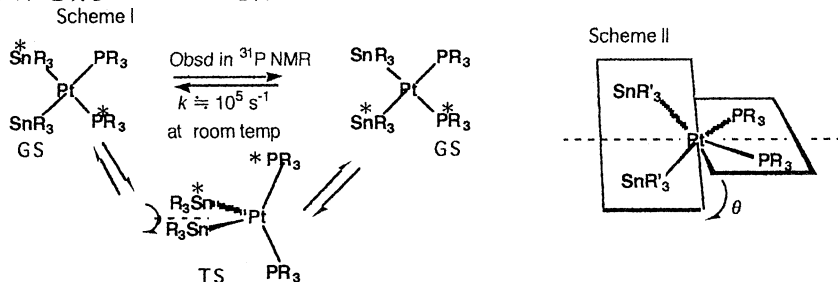
Mechanical Property of a TIM-Barrel Protein, *Proteins: Structure, Function and Genetics*, 28, 109–116 (1997)

分 CA7 施
 実 19,516
 許 19,600

遷移金属錯体の構造と反応：
 平面四配位 d⁸ 錯体の Twist-Rotation
 Structure and Reaction of Transition Metal Complexes:
 Twist-Rotation of Square Planar d⁸ Complexes

○川村尚（岐阜大工），海老原昌弘（岐阜大工）

1. 研究目的・内容 我々は、平面4配位錯体 cis-[Pt(SnR₃)₂(PR₃)₂] が早い速度で単分子異性化反応していることを NMR の線幅交替現象により見出した。この反応は従来予期されてなかったものであるが、実験結果は、cis-[Pt(SnR₃)₂(PR₃)₂] の Twist-rotation (Scheme I) を予測させる。そこで本プロジェクトにより、その遷移状態の構造、反応活性化エネルギーならびに電子状態を解析し、この反応の置換基依存性を分子軌道計算により予測し、この異性化反応の一般性・特殊性を明らかにすることを目的とした。



2. 研究方法・計算方法 Gaussian 94 を用いて基底状態ならびに遷移状態を計算した。遷移金属錯体の計算においては電子相関を考慮することが重要なので、MP2 および DFT-b3lyp 法を用いて cis-[Pt(SnH₃)₂(PH₃)₂] の計算を行ったところ、両方法とも基底状態ならびに遷移状態についてほぼ同じ最適化構造と活性化エネルギーを与えた。計算所要時間は、DFT-b3lyp 法の方が MP2 法よりも短かったので、このプロジェクトでは DFT-b3lyp 法を用いた。

基底関数は、金属原子 (Pt, Pd) ならびに金属原子に直接結合している原子 (Sn, Si, C) には split valence type の基底関数を用い、さらに後者には藤永の single primitive polarization function を付け加えた。金属原子に直接は結合していない原子には藤永らの mini-1 minimal set を用いた。d 軌道関数は x², y², z² 形関数を含む 6D 形を用いた。重原子 (Pt, Pd, Sn, Si) には ECP を用いた。用いる ECP は [Pt(SnH₃)₂(PH₃)₂] および [Pd(CH₃)₂(PH₃)₂] の Twist-rotation に対する活性化エネルギー計算値と比較し、これに基づいて選択した。すなわち、活性化エネルギー計算値は Table 1 ように得られた。一方、

Table 1. ECP dependence of calculated activation energy (kcal/mol) for twist-rotation

Complex	Stevens	Hay-Wadt	Christiansen
cis-[Pt(SnH ₃) ₂ (PH ₃) ₂]	18.4	17.9	18.1
cis-[Pd(CH ₃) ₂ (PH ₃) ₂]	13.8	22.5	22.9

cis-[Pt(SnMe₃)₂{P(*p*-CH₃-C₆H₄)₃}₂] の Twist-rotation が NMR time scale の反応速度であるのに対し、cis-[Pd(CH₃)₂(PPH₃)₂] の NMR においてなら異常な線幅交替が観測されず、後者の Twist-rotation の活性化エネルギーは前者のそれよりも大きいという実験結果が得られている。この実験結果を Table 1 にまとめた計算結果と比較すると、Hay-Wadt もしくは Christiansen の ECP を採用するのが適切である判断され、本プロジェクトでは Christiansen の ECP を用いることとした。なお、遷移金属では outermost inner-shell を valence-field に含め、重典型元素では valence-shell のみを valence-field に含めた ECP ならびに basis set を用いた。

3. 研究成果 cis-[Pt(SnH₃)₂(PH₃)₂] の twist-rotation は基底状態において orbitally allowed reaction である。SnH₃ および PH₃ の自由回転以外の自由度に対して構造最適化計算を行い、その活性化エネルギーは 18.1 kcal/mol と計算された。また基底状態 (Scheme II, θ = 0 deg) ならびに遷移状態 (Scheme II, θ = 90 deg) とともに C_{2v} 構造が最適構造と計算された。従って、X 線構造解析で求められた cis-[Pt(SnMe₃)₂{P(*p*-CH₃-C₆H₄)₃}₂] における θ = 35° の捻れは配位子間の立体障害によりもたらされていると考えられる。cis-[Pt(SnMe₃)₂{P(*p*-CH₃-C₆H₄)₃}₂] の活性化エンタルピーの実験値 10 kcal/mol と比較する目的で、θ = 35 deg における cis-[Pt(SnH₃)₂(PH₃)₂] の構造最適化によりそのエネルギーを計算した。また、この錯体の twist-rotation 遷移状態が 3 重項である可能性を検討した。θ = 90 deg において低エネルギー 3 重項状態は、³A₂, ³B₁, および ³B₂ の 3 つがあり、それぞれの 3 重項状態について、C_{2v} 構造の範囲内で構造最適化を行った。

これらの結果を Table 2 にまとめた。これらの計算結果は、cis-[Pt(PH₃)₂(SnH₃)₂] の twist-rotation が 1 重項基底状態を保ったまま進行することを示している。¹A₁ における θ = 35 deg と θ = 90 deg のエネルギー差 11.6 kcal/mol は、この計算において振動の自由度が遷移状態において 1 つ減少することならびに置換基効果を無視していることを考慮すると

Table 2. Dependence of Optimized Energy and Geometry of cis-[Pt(PH₃)₂(SnH₃)₂] on Twist Angle (θ) and Electronic State.

θ ^a	State	ΔE ^b	P-Pt-P ^c	Sn-Pt-Sn ^c	Pt-P ^d	Pt-Sn ^d
0 ^e	¹ A ₁	0.0	99.8	83.4	2.368	2.642
35 ^f	¹ A ₁	6.5	103.0	82.0	2.384	2.634
90 ^h	¹ A ₁ ^h	18.1	125.0	75.6	2.392	2.628
90	³ B ₁	39.3	152.4	100.1	2.346	2.691
90	³ A ₂	55.5	94.0	92.0	2.380	2.688
90	³ B ₂	58.8	98.9	159.8	2.373	2.704

^a In degree. ^b Energy relative to cis-planar (θ = 0) ¹A₁ groundstate in kcal/mol. ^c Bond angle in degree. ^d Bond length in Å. ^e Groundstate. ^f Same θ as observed for cis-[Pt(SnMe₃)₂{P(*p*-CH₃-C₆H₄)₃}₂]. ^h Transition state.

cis-[Pt(SnMe₃)₂{P(*p*-CH₃-C₆H₄)₃}₂] の活性化エンタルピーの実験値 10 kcal/mol との一致は極めて良好であり、cis-[Pt(SnMe₃)₂{P(*p*-CH₃-C₆H₄)₃}₂] の NMR に観測された線幅交替が twist-rotation 反応によることを示している。また、一般に擬四面体安定構造をもつ Ni(II) 錯体は 3 重項基底状態であるのに対し、この白金錯体においては擬四面体構造においでも 1 重項基底状態の方が安定であるのは、第 3 遷移金属錯体においては d-d エネルギー分裂の方が d-d 交換相互作用よりも大きい傾向を反映しているもの理解できる。基底状態と遷移状態における幾何構造の大きな差は、遷移状態における P-Pt-P 結合角が 125.0° と極端に大きいことである。この計算結果は、cis-[Pt(PR₃)₂(SnR'₃)₂] の 2 つの phosphine を dpmm のような bidentate diphosphine に置換すると遷移状態における P-Pt-P 結合角の増大が押さえられるため twist-rotation の反応速度が遅くなることを予言している。

Sn-Pt-Sn 結合角そのものには基底状態と遷移状態であまり大きな差がない。しかし、遷移状態における SnH₃ 置換基の擬 3 回軸 (3 つの H 原子のなす三角形の重心と Sn を結ぶ軸) は、Pt 原子の位置からずれた方向を向いていて、SnH₃ 置換基の擬 3 回軸と Pt-Sn 直線は 19° の角度を成し、2 つの SnH₃ 置換基の擬 3 回軸の交点は Pt 位置から 1.0 Å づれている

(Fig. 1)。この計算結果は、2 つの Sn 原子間を架橋置換基で連結して「SnR₃⁻置換基のローンペアー」の方向を制御すると twist-rotation の反応速度が変わることを予言している。

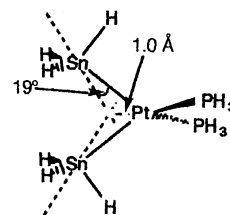


Fig. 1. Deviation of pseudo-C₃ axis of SnH₃ group from Pt-Sn line at transition state for twist-rotation of cis-[Pt(SnH₃)₂(PH₃)₂].

さらに cis-[Pd(PH₃)₂(SiH₃)₂], cis-[Pt(PH₃)₂(CH₃)₂], cis-[Pd(PH₃)₂(CH₃)₂] の twist-rotation について同様に検討し、前者は相応する Pt(II) 錯体よりも低い活性化エネルギーで進行し、一方、後 2 者の活性化エネルギーは高く NMR time scale では進行しないことが明らかにされた。

4. 発表・出版実績および予定

- 1) 大洞, 辻, 西山, 海老原, 川村, J. Am. Chem. Soc., **118**, 10922 (1996).
- 2) 辻, 西山, 堀, 海老原, 川村, Organometall. 投稿中.
- 3) 川村, 辻, 古田, J. Am. Chem. Soc., 投稿予定.
- 4) 川村, 古田, 錯体討論会 1997 年 9 月盛岡.

分 321,766
実 321,766
許 320,000

固体メタンと水の物性

Study of the properties of solid methane and water

○片岡洋右、前田克歳、田口学（法政大工）、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

実験で臨界点に近い状態で拡散係数が小さな値をとるとの報告がある。異常性を示すのは濃度勾配に対応する相互拡散係数と考えると分子動力学シミュレーションで再現を試みる。

2. 研究方法・計算方法

分子動力学法では相互拡散係数は場所的な濃度揺らぎの大きさと、片方の種の分子の速度の相関関数の時間積分とによって計算される。質量がそれぞれ m_1, m_2 、数密度がそれぞれ c_1, c_2 の2種の分子からなる N 粒子系を考える。系の重心の速度はゼロである。相互拡散係数 D は種1の重心の速度 u の時間相関関数の積分と熱力学因子 Q を使って式 (1) のように書かれる。(以下の式はより一般的な3次元の場合について示す) 式 (2) で Q は化学ポテンシャルの微分で書かれ、計算は式 (4) - (6) のように動径分布関数の積分 G_{ab} (Kirkwood-Buff のパラメータ) より行われる。この式の v_2 は種2の部分モル体積であり、 x_1 は種1のモル分率である。時間相関関数の積分は式 (9) のように、重心の変位の2乗平均の長時間部分での時間 t に対する傾きから計算できる。

運動学的因子 L は式(11)以下のようにも書くことができる。異種分子間の運動の相関を計算して、 L が無相関の場合 L_0 (自己拡散係数で書ける) と比較し、 L の温度密度変化の特徴を速度相関関数から議論できる。

2.1 濃度揺らぎの計算方法

Kirkwood-Buff のパラメータによる。周期境界条件のもとでのこのパラメータの計算は容易では無い。そこで $2.0 - 3.0 \text{ \AA}$ 領域までの動径分布関数の積分から決めた。この決め方が悪くないことは、独立に等温圧縮率を計算し、 G_{ab} によるものと比較して確かめた。

2.2 粒子数依存性の検討

濃度揺らぎは基本セルが小さいと押さえられる。そこで粒子数を400、1600、6400 と増やしながら、 Q を決める量 η の収束性を検討した。図1に示すように1600 でも 6400の場合とほぼ同じ値を得ることが出来る。この計算は臨界密度に近い領域で行われた。

3. 研究成果

単位は Ar の L_j 単位である。全粒子数は主として $N=1600$ 、一部の計算は6400、モル分率 $x=0.50$ 。なお計算では $m_1=m_2$ とした。状態を確かめるために、圧力 P を計算し、その密度 ρ ・温度 T 変化を確かめた。PVT図から以下で調べる温度 $T = 0.67$ 密度 $\rho = 0.25$ が臨界点に近い。

3.1 臨界密度での D の温度依存性

相互拡散係数 D とそれを決めている2個の因子 G と L/L_0 の密度 $\rho = 0.25$ における温度依存性を図2に示した。温度が臨界点 ($T=0.61$) に近づくとつれ、濃度揺らぎが増大し、 Q が急速に減少する事が分かる。 L/L_0 は増加傾向があるが、 Q の方が勝って D は減少する。

3.2 臨界温度近傍での D の密度依存性

図3に得られた相互拡散係数 D と自己拡散係数 L_0 を $T=0.67$ で密度 ρ に対して示した。他の図

はDを決めている因子の密度依存性である。相互拡散係数の異常な密度依存性が見える。これは臨界点近傍で濃度揺らぎが大きくなるからである。

3.3 速度相関関数による解析

ジョイント拡散係数 D_{ij} 運動学的因子Lは式(11)以下のようにも書くことができる。異種分子間の運動の相関を計算して、Lが無相関の場合 L_0 (自己拡散係数で書ける) と比較し、Lの温度密度変化の特徴を速度相関関数から議論できる。通常の溶液では以下ようになる。

$D_{11} < 0, D_{22} < 0, D_{12} < 0$ これに対し、臨界点近傍では $L/L_0 > 1$ となる。それは以下の不等式のためである。 $(D_{11} + D_{22} - 2D_{12}) > 0$ また相分離領域では、同じく $L/L_0 \gg 1$ であるが、ジョイント拡散係数 D_{ii} の符号が正になる。

$$D = QL \quad (1)$$

$$Q = \frac{x_1}{kT} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} \quad (2)$$

$$L = \frac{1}{3Nc_1c_2} \left[\left(\frac{m_1}{m_2} \right) c_1 + c_2 \right]^2$$

$$x_1 \int_0^\infty \left\langle \left(\sum_{i=1}^{n_1} u_{i1}(\tau) \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^{n_1} u_{i1}(0) \right) \right\rangle d\tau \quad (3)$$

$$Q = \frac{x_1 x_2}{N \langle (\Delta x)^2 \rangle} = \frac{N}{V\eta} \quad (4)$$

$$\eta = c_1 + c_2 + c_1 c_2 (G_{11} + G_{22} - 2G_{12}) \quad (5)$$

$$G_{\alpha\beta} = \int (g_{\alpha\beta}(r) - 1) d^3r \quad (6)$$

$$\zeta = 1 + c_1 G_{11} + c_2 G_{22} + c_1 c_2 (G_{11} G_{22} - G_{12}^2) \quad (7)$$

$$\kappa_T = \frac{\zeta}{kT\eta} \quad (8)$$

$$L = \frac{1}{6Nc_1c_2} \left[\left(\frac{m_1}{m_2} \right) c_1 + c_2 \right]^2 \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \langle R_{1cm}^2(t) \rangle \quad (9)$$

$$D_1 = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^{n_1} R_{i1}^2(t) \right\rangle \quad (10)$$

$$D_{ij} = \frac{N}{2} \int_0^\infty \langle v_1^i(t) \cdot v_1^j(0) \rangle dt \quad (11)$$

$$L = L_0 + x_1 x_2 (D_{11} + D_{22} - 2D_{12}) \quad (12)$$

$$D_{11} < 0, D_{22} < 0, D_{12} < 0 \quad (13)$$

$$L_0 = x_2 D_1 + x_1 D_2 \quad (14)$$

図 1

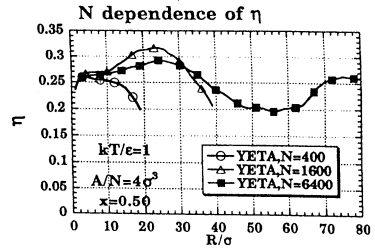


図 2

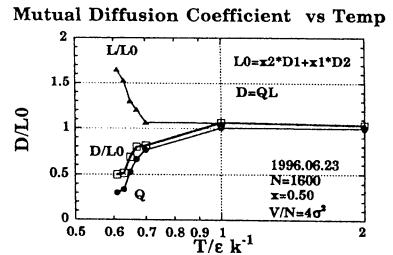
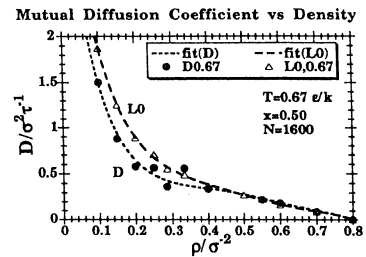


図 3



4. 発表・出版実績

片岡, Proceedings of the International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation, p153-161 (1997);

片岡、吾郷, 第10回分子シミュレーション討論会、37 (1996年12月) ;

片岡、松本、泰岡、第63回電気化学会大会、東京、1996年 ;

松本、泰阜、片岡, 3rd Liquid Matter Conference, P11-22 (1996)

分 C B I 施

実 34,574

許 44,400

分子内および分子間電荷移動の分子軌道法による研究

Molecular Orbital Studies on Intra- and Inter-Molecular
Charge Transfer Systems

○ 田仲 二郎 ・ 田仲 智津子 (神奈川大理)

目的

π 電子を多数ふくむ有機分子や、金属錯体のように動き易い電子を持つ系では、分子と錯体の極性、電子移動の性質を分子軌道を用いて解明して、関係する分子軌道と物性の関係を明らかにしたい。

方法

Gaussian 94 プログラムを用いて、分子軌道および最適化構造の研究を行った。

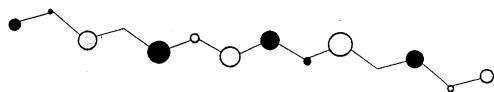
結果

(1) アルカリ金属をドーピングしたポリアセチレンの電子構造と相転移

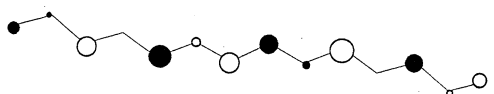
ポリアセチレンに Na, K などドーピングすると、ドーピングは段階的におこり、 CHK_y の y が 0.12 より大きくなると、Pauli 常磁性を示す金属状態が出現する。この実験結果を分子軌道計算により、シミュレートする目的で、(i) $(\text{K}^+)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{16})^{2-}$ 、(ii) $(\text{K}^+)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{14})^{2-}$ (iii) $(\text{Na}^+)_4(\text{C}_{26}\text{H}_{28})^{4-}$ を選んで、Singlet で UHF 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。

得られた HOMO, LUMO の形を下図に示す。(i) の場合は、 α スピン軌道と β スピン軌道の形が全く同じで、閉殻構造を示す。(ii) と (iii) の場合には α 軌道と、 β 軌道の形はお互いに異なっており、分子の半分の単位のなかに、それぞれが、不対電子を一個含む形になっており、これが金属状態出現の条件に合っていることを、示している。(1)

Alpha spin HOMO

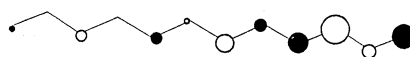


Beta spin HOMO



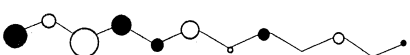
(i) $(\text{K}^+)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{16})^{2-}$

Alpha spin HOMO



(ii) $(\text{K}^+)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{14})^{2-}$

Beta spin HOMO



Alpha spin HOMO



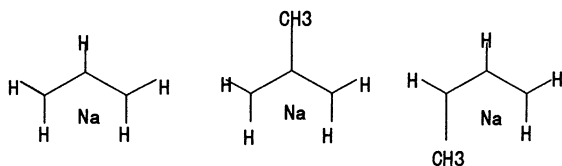
(iii) $(\text{Na}^+)_4\text{C}_{26}\text{H}_{28}^{4-}$

Beta spin HOMO



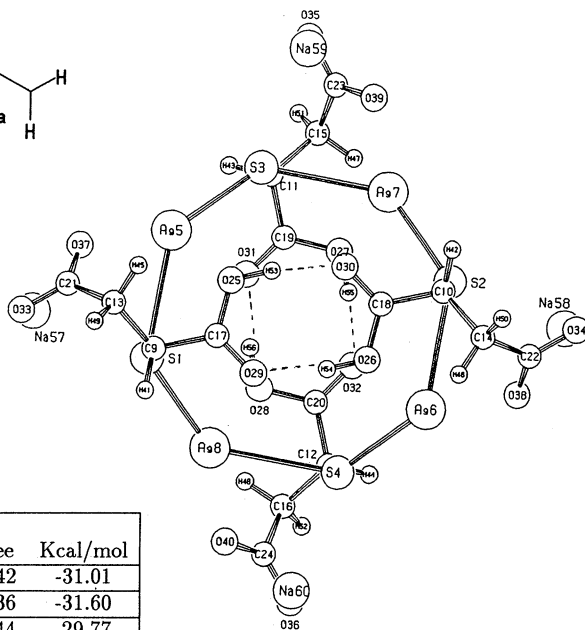
(2) アリル- Na コンプレックスの安定性

π 電子系とアルカリ金属の相互作用を研究する上で、もっとも小さい系として、アリル基と Na 原子の作るコンプレックスの安定化エネルギーを、G2MP2 theory のプログラムによって計算した。アリル基にメチル基を置換すると、安定化する傾向が考えられるので、生成エネルギーを比較した。Na 原子はアリル ラジカルの面内ではなく、面の上にある。この表からわかるように、メチル基を 2 の位置に入れた場合がもっとも安定化している。



allyl radicals	U(0 K,G2MP2) Hartree
CH ₂ -CH-CH ₂	-117.00296
CH ₂ -C(CH ₃)-CH ₂	-156.23056
CH(CH ₃)-CH-CH ₂	-156.23115
Na atom	-161.84617

Complexes	U(0 K,G2MP2)	ΔU	
	Hartree	Hartree	Kcal/mol
[CH ₂ -CH-CH ₂]Na	-278.89856	-0.04942	-31.01
[CH ₂ -C(CH ₃)-CH ₂]Na	-318.12768	-0.05036	-31.60
[CH(CH ₃)-CH-CH ₂]Na	-318.12417	-0.04744	-29.77



(3) Ag-S 結合を含む環状四核錯体の構造

チオリンゴ酸銀錯体 $\text{Na}_4[\text{Ag}(\text{tma})_4]$, $\text{tma}=\text{HO}_2\text{CCH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ は抗菌性を示し、光に安定な銀錯体である。ところがこの錯体は、結晶化が困難な為に、その構造はよく分かっていない。しかし類似の Ag-Se 錯体が四核環状錯体を形成することが知られているので、この組成を持つ錯体の構造を、ab initio HF SCF MO を計算して、最適化構造をもとめた。結果を上図に示す。分子内に四本の強い水素結合が見いだされ、Na イオンは S の作るリングの面と同一平面上にあり、隣の錯体との間で、弱い相互作用の起こることが期待できる。これにより supramolecule のような、大きな会合体を作る原因が明らかにされた。(2)

発表・出版実績

(1) の内容について、International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 96) で発表

(1) J. Tanaka and C. Tanaka. Synth. Metals, 84, 719 (1997)

(2) K. Nomiya, J. Tanaka, C. Tanaka and T. Takayama, Angew. Chem. 投稿準備中

分	CB4 施
実	42,980
許	46,000

○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

タンパク質分子が効率良く特有の機能を果たすメカニズムを物理的に研究する対象として代表的な分子ヘモグロビンを取り上げる。現在一般的に認められているアロステリックモデルでは、ヘモグロビンに酸素親和性の低いT型の構造と親和性の高いR型の構造が存在し、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（ $\alpha\alpha\beta\beta$ ）の立体構造エネルギー関数とその1次および2次微分係数の高速ベクトル計算を主たる方法として、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線構造から酸素分子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自作のプログラムを用いる（仮称、FEDER/HBS）。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〕 酸素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第一義的にはヘム面が近位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近位Hisとの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2つの α 鎖の或いは2つの β 鎖のもしくは全てのヘムに対して 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、それによる構造変化とエネルギー変化をT型とR型との間で比較検討する。

3. 研究成果

蛋白質分子には多数のエネルギー極小構造が存在する。本研究でも酸素化に対する応答が構造によって異なることが分かってきた。本年度は引き続いて極小化の制御を変えながらのエネルギー極小構造の探索を行い、新たにT型とR型の構造を1つづつ得た（ T_m^2 、 R_m^5 ）。次に得られた構造とその性質の検討を行い、さらに酸素化による構造変化のメカニズムの研究に着手した。以下、現在までの中間結果を報告する。まず、これまでに得られた2つのT型（ T_m^1 、 T_m^2 ）および5つのR型（ R_m^i , $i=1, \dots, 5$ ）のエネルギー極小構造について、全エネルギー(kcal/mol)、X線構造からの動き（分子全体の rms difference、()内は α 鎖内のみ動き、 β 鎖内のみ動き）と酸素吸着のシミュレーションによるエネルギー変化 δE (kcal/mol)を表1にまとめて示す。（酸素が吸着するサブユニットを添字^Lで示す）。

[表1]	(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^1	-5517.091	1.152 (0.787, 1.254)	5.665	6.098	11.760
T_m^2	-5498.691	1.127 (0.829, 1.066)	8.977	4.342	13.388
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^5	-5384.180	1.617 (0.994, 1.358)	0.587	-1.859	-1.401

β 鎖に酸素が吸着する場合(β -oxy)は、全てのR型の δE がT型のそれより小さい(酸素親和性が高い)。 α 鎖の酸素親和性は(R_m^1 , R_m^2)ではT型と同程度であるが、(R_m^3 , R_m^4 , R_m^5)ではT型より高い(δE が低い)。すなわち(T_m^1 , T_m^2)と(R_m^3 , R_m^4 , R_m^5)の組み合わせにより、単純化した酸素吸着のモデルではあるがアロステリックモデルに定性的に一致する酸素親和性が計算出来ることが分かった。構造を比較すると、T型とR型の違いはいずれも1原子平均(rms)2.6-3.2Åで大きく、4次構造が異なる。T型同士およびR型同士の構造の違いは1Å以下であるが、 R_m^1 と R_m^2 は3次構造、は4次構造共に似ている(rms, 0.430Å)。 R_m^4 と R_m^5 はさらに近い極小構造である(rms, 0.098Å)が、 α -oxyの δE が0.7kcal/mol異なるのが興味深い。 R_m^3 については、 α 鎖の構造は(R_m^4 , R_m^5)に近いが β 鎖の構造は異なる。(T_m^1 , T_m^2)、(R_m^1 , R_m^2)および(R_m^3 , R_m^4 , R_m^5)について酸素吸着による構造変化を残基毎の rms として、それぞれ図1、図2および図3に示す。多くのパターンは酸素が着くサブユニットの近位側(F-FG領域)の数残基で変位が大きく(0.3-0.4Å)、その部位に接触するC-末端側にも影響が及ぶ。 α -oxyの場合は特異的な構造変化が見られ、 T_m^2 では分子全体の4次構造変化が引き起こされる(図1、図4)。(R_m^3 , R_m^4 , R_m^5)では α 鎖近位側の動きが非常に大きい(1.0-1.3Å)。これは加えた摂動以上の大きさで、R型の α 鎖の酸素親和性に関連するものと思われる。 R_m^4 について、 α 鎖の配位結合の平衡長 R_0 を 0.1Å づつ小刻みに短縮しながらエネルギー極小化を繰り返したときの構造変化を図5に示す。この構造変化は可逆的であるが、 R_0 を徐々に変えると途中で構造の遷移が生ずる。 R_m^5 の場合もこの事情は同じである。 R_m^3 の場合は 0.5Å の短縮の範囲ではこの遷移は起こらない。

本年度までの研究によりT型およびR型のエネルギー極小構造が一揃い得られたと思われる。次の段階として、それぞれの特徴的な構造変化が引き起こされるメカニズムの研究を始め、まず、 T_m^2 について、 α -oxyによる α 鎖の構造変化が何故4量体全体の4次構造変化を引き起こすのかを調べた。解析方法は、原子間に働く力の成分とユニット(2面角によって動く単位の原子団)の間に働く力と回転のモーメントを deoxy、 α -oxy およびその中間の仮想的構造で計算し比較する。その結果以下のことになった。1) 近位His87(F8)のヘム面への動きに伴いAla88(F9)もヘム方向へ動くが横へも動く。2) Ala88は玉突き的に隣接するTyr140のphenylを横方向へ押す。Ala88とphenylの反発力はLys139の2面角 ϕ とTyr140の ϕ に強い正の回転力を与える。3) Tyr140のOH-phenylはVal193のCOと水素結合をしているが、OH-phenylが横に動くとき水素結合の距離が引力領域から強い斥力領域に変わる。この斥力は上記の2面角 ϕ 、 ϕ に強い負の回転力を与え、OH-phenylを押し下げる。結果として ϕ 、 ϕ がそれぞれ $+28^\circ$ 、 -28° 変わる(ペプチド基の回転、図7)。4) Tyr140のOH-phenylを基軸とする α 1鎖のC-末端の動きが隣接する β 2鎖のPro36,Trp37および α 2鎖のVal1,Asp126,Lys127を通じて4次構造変化を起こす。現在R型の α -oxyによる近位側にの大きな3次構造変化のメカニズムを解析している。

図1 (左) α -oxyによる構造変化、(右) β -oxyによる構造変化、(上) α 鎖の構造変化、(下) β 鎖 (実線) T_m^1 、(点線) T_m^2 、(横軸) 残基番号

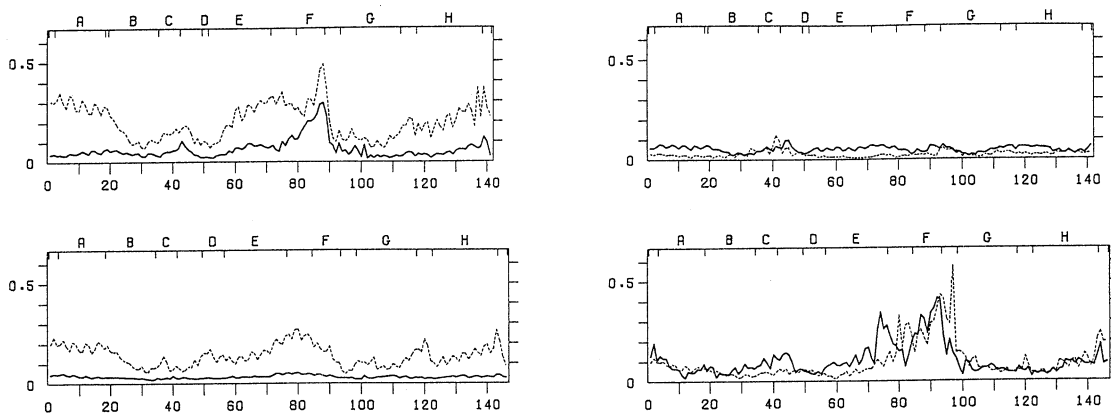


図2 (左) α -oxyによる構造変化、(右) β -oxyによる構造変化、(上) α 鎖の構造変化、(下) β 鎖
(実線) R_m^1 、(点線) R_m^2 、(横軸) 残基番号

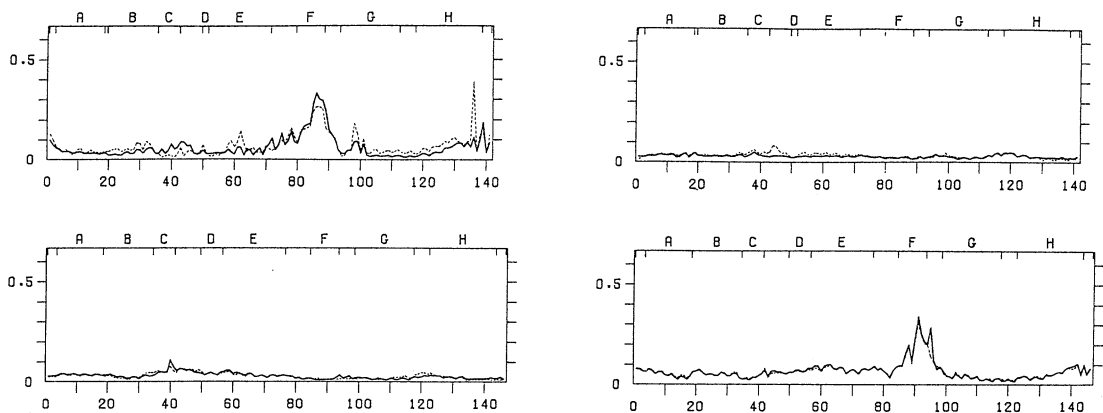


図3 (左) α -oxyによる構造変化、(右) β -oxyによる構造変化、(上) α 鎖の構造変化、(下) β 鎖
(太線) R_m^3 、(細線) R_m^4 、(点線) R_m^5 、(横軸) 残基番号

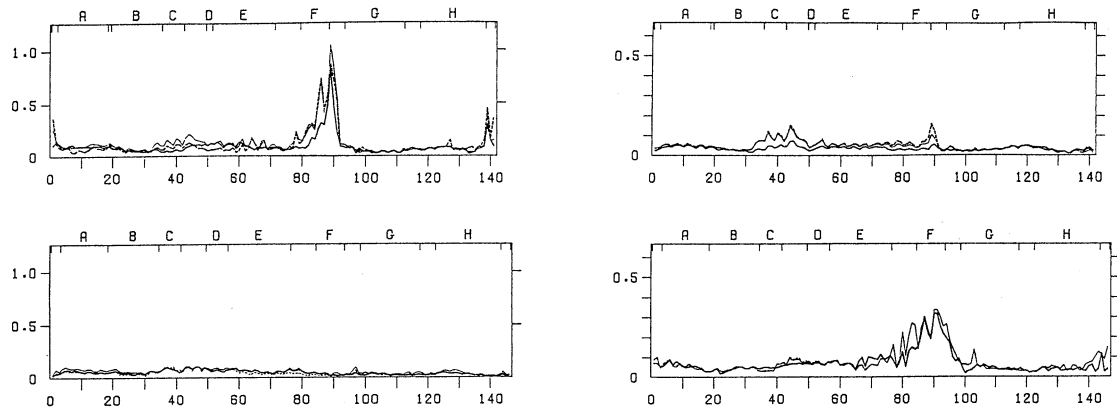
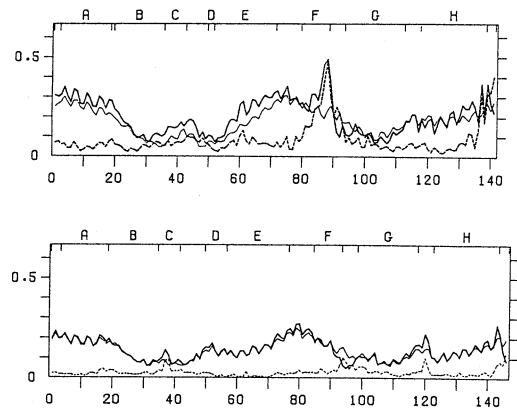


図4 T_m^2 の α -oxyによる構造変化の内訳
(上) α 鎖の構造変化、(下) β 鎖
(太線) 全変化、(細線) 4次構造変化、
(点線) 3次構造変化、
(横軸) 残基番号



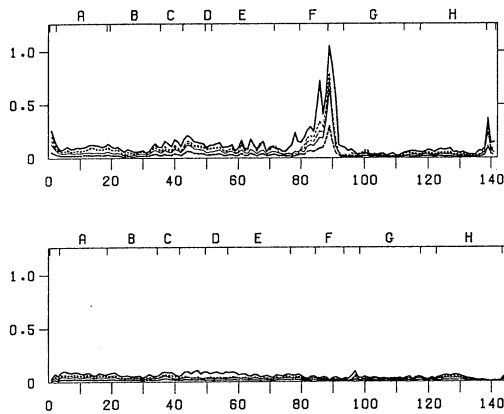


図5 配位結合の平衡長 R_o を 0.1\AA ずつ短縮しながらエネルギー極小化を繰り返したときの R_m^4 の α -oxyによる構造変化

図6 T_m^2 の α -oxyによる構造変化 (水素原子を含む)
 α 鎖残基: 87,88,93,137-141,ヘムグループ
 wire: deoxy, ball-stick: α -oxy

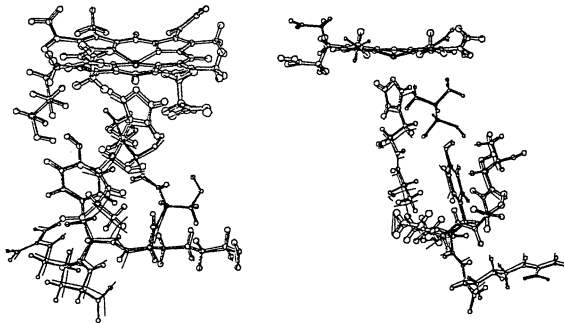
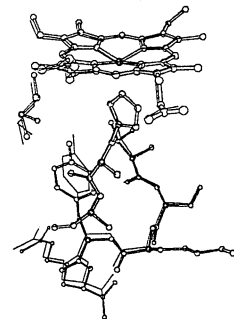


図7 T_m^1 と T_m^2 の構造の違い (重原子のみ)
 wire: T_m^1 , ball-stick T_m^2



4. 発表・出版実績または予定
 妹尾 日本生物物理学会第34回年会、1996年 筑波
 妹尾 第10回分子シミュレーション討論会、1996年12月 東京
 朴、中川、森本、J.Mol.Biol.(1996) 255, 726-734

分 CCφ 施
 実 101,974
 許 99,600

分子軌道法による化学相互作用系の理論計算

MO Theoretical Studies of Chemically Interacting Systems

○藤本 博、立花明知、笛野博之、矢野 資、大本清之、鈴木智裕、中村康一、坂田 健、藤原栄一、野田泰史、森崎貴敏、鷺崎一茂、澤田義人、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の見地から考察することを目的としてきた。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快な見通しを与えている。他方、精密な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プロトンとプロトンスポンジとの相互作用、酸化ケイ素表面でのポリシランの分解反応について検討した。

2. 研究方法

分子軌道計算には Gaussian 94 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

ある反応の様式を特徴づける軌道を参照軌道 δ_i 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 $\lambda_{\alpha}(\delta_i)$ 、電子受容能 $\lambda_{\text{unoc}}(\delta_i)$ と定義する。

$$\lambda_{\alpha}(\delta_i) = \sum_j d_{i,j} \epsilon_j / \sum_j d_{i,j}^2 ; \lambda_{\text{unoc}}(\delta_i) = \sum_j d_{i,j} \epsilon_j^{\text{unoc}} / \sum_j d_{i,j}^2$$

相互作用軌道対の方法により、プロトンとプロトンスポンジの相互作用に関して検討した。プロトンスポンジ化合物とは、アミノ基間の近接効果によって非常に強い Brønsted 塩基性を有する芳香族ジアミンである。またこれらの化合物は、プロトンを捕捉したときに非対称な分子内水素結合を形成することでも知られている。

近接した2つの窒素の孤立電子対から、in-phaseの重なりによる $n+$ と out-of-phaseの重なりによるエネルギーの高い $n-$ の分子軌道が作られる。この両者が適当に混合する

ことによって、プロトンスポンジにおける相互作用軌道が形成される。図1に1,8-bis(dimethylamino)naphthalene (DMAN)の場合の相互作用軌道対を示した。相互作用軌道における $n+$ の係数は0.95、 $n-$ の係数は0.29であり $n+$ が主成分であることがわかる。このことよりプロトンの捕捉に関して重要な役割を演じている

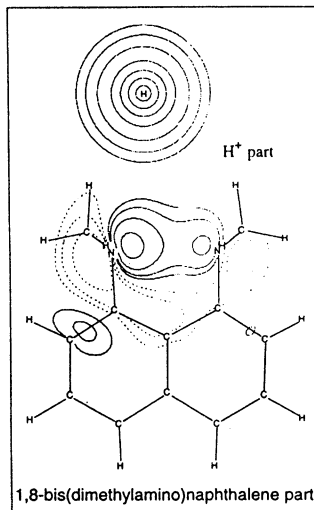


図1 相互作用軌道対

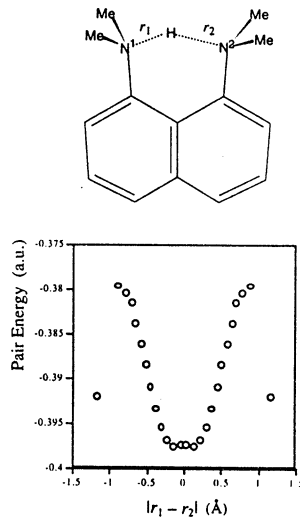


図2 相互作用軌道のエネルギー

のは $n+$ の軌道であり、水素結合の非対称性は n -軌道によるところが大きいと考えられる。プロトンスポンジにおけるプロトン捕捉位置と、相互作用軌道のエネルギーとの相関を調べたのが図2である。相互作用軌道のエネルギーが最大になるところにおいてプロトンが捕捉されていることがわかる。

すでに、われわれはクラスターモデルの分子軌道計算(MP2(FC)/6-31G**//HF/6-31G*)によって、酸化ケイ素表面でのポリシランの分解にはシリレンやシリルラジカルを経由しない反応(1)が有利であることを示した。反応物の $\text{SiH}_3\text{-O-SiH}_3$ は酸化ケイ素表面のモデルで、 SiH_4 はポリシランのモデルである。このモデル分子は、表面のモデルとしては小さすぎるうえに、ケイ素と酸素の比が 2:1 で SiO_2 とは異なっている。今回は、現実に近い大きな系での反応性を論じるために、軌道相互作用に基づいた解析を行った。



この反応の遷移状態(図3)に対して相互作用軌道対の方法を適用した。 $\text{SiH}_3\text{-O-SiH}_3$ の酸素の非共有電子対が SiH_4 を攻撃し、 SiH_4 の SiH_3 の部分が電子を受容していることがわかった。図4に $\text{SiH}_3\text{-O-SiH}_3$ の相互作用軌道を示す。

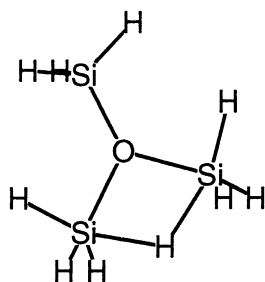


図3 遷移状態

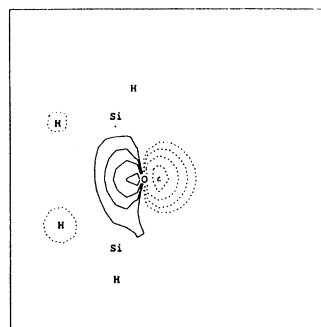
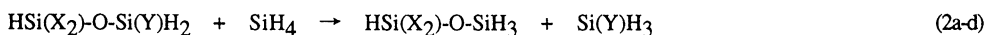


図4 相互作用軌道

水素の一部をフッ素に置き換えた反応を仮定し、射影反応性軌道の方法を用いて酸素の電子供与能とケイ素の電子受容能を求め、反応 2a-d の活性化エネルギーと比較したところ、活性化エネルギー (E_a) と酸素の電子供与能 (λ_{oc})、ケイ素の電子受容能 (λ_{noc}) の間には(3)式に示す関係が得られた。

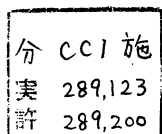


(a: X=H, Y=H; b: X=H, Y=F; c: X=F, Y=H d: X=F, Y=F)

$$E_a = -96.38 \lambda_{oc} + 262.00 \lambda_{noc} - 148.82 \quad (3)$$

4. 発表、出版実績

- | | |
|----------|--|
| 藤本、坂田、福井 | Int. J. Quantum Chem., 60,40(1996). |
| 大本、藤本 | J. Am. Chem. Soc., 印刷中. |
| 大本、藤本 | 反応中間体の化学の新展開に関する筑波プレコンフェレンス 1996年8月 つくば. |
| 立花、坂田、大本 | 第2回 Int. Symp. on Control of Semiconductor Interfaces 1996年10月 長野. |
| 立花、坂田、鈴木 | 分子構造総合討論会 1996年10月 福岡. |
| 立花、中村、森崎 | 分子構造総合討論会 1996年10月 福岡. |
| 立花、矢野、杉山 | 分子構造総合討論会 1996年10月 福岡. |
| 中村、立花、藤本 | 日本化学会第72春季年会 1997年3月 東京. |
| 矢野、立花、藤本 | 日本化学会第72春季年会 1997年3月 東京. |
| 坂田、立花、藤本 | 日本化学会第72春季年会 1997年3月 東京. |
| 大本、藤本 | 日本化学会第72春季年会 1997年3月 東京. |



光化学反応に関する量子化学的研究

Quantum Chemical Research on Photochemical Reaction Mechanism

(千葉大薬) ○津田 穰、星野忠次、畑 晶之、沖本憲明、二木紀行、大森紀人、中園義和、矢澤 緑、石井美保、津久井利幸、津田佳幸

1. 及び 2. 研究目的と方法

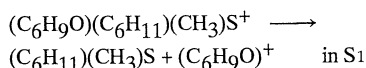
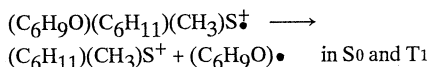
本課題では、光および高エネルギー粒子線等で生じる反応活性種（ラジカル等）によって生起する化学反応の機構を量子化学的手法で明らかにすることを目的としている。本報告書では、以下の3課題について報告する。計算には、ab initio MO法、半経験的MO法(PM3法)を用い、分子研ライブラリプログラムGAUSSIAN 94、GAMESS、MOPAC 7.0プログラムを使用した。

3. 研究成果

(1) 化学増幅レジストの光分解機構 [1, 2]

2-oxocyclohexyl-cyclohexyl-methyl sulfonium塩(OCMS、図1.)はArFエキシマレーザー(193nm)リソグラフィに対する有望な光化学的プロトン生成剤の一種であるが、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。基底状態及び最低三重項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で決定した。遷移状態の構造からは固有反応座標(IRC)を計算し、最低エネルギー経路を求めた。また、OCMSの励起状態は、PM3法により決定した構造につき基底関数系に6-31G**(+)を用い配置間相互作用計算(CI)を行うことで決定した。

まず、図1.に示すOCMSの最安定構造につき、励起一重項状態及び最低三重項状態を求めた。ArFレーザーが照射されたときに励起される状態は最低励起一重項状態S1で、これは2-oxocyclohexyl基のカルボニル酸素に局在する分子軌道(HOMO)から非局在分子軌道(6th LUMO)への励起(n→π*遷移)が最も寄与が大きく、また電荷移動を伴う状態であることが解った。最低三重項状態T1も同様にn→π*遷移を持つことが解った。一般にカルボニル化合物は蛍光スペクトルを与えず隣光スペクトルを与えることが多い。このことはカルボニル化合物に光を照射したとき基底状態から励起一重項状態に励起されるにもかかわらず、励起一重項状態から三重項状態への系間交差が起こっていることを示している。そこで、最低三重項状態を経るOCMSの光化学反応について検討した。図2.にポテンシャルエネルギー変化を示す。三重項状態Aから構造Bが生成し、ここから置換基の単純脱離反応が起こる。それぞれの置換基の脱離反応について検討を行ったが、いずれの反応も自発的に起こることが解った。さらに基底状態S0及びS1について検討した結果、脱離反応が以下に示すように起こることが解った。



ここからカウンターアニオン(例えば(CF₃SO₃)⁻)及びベースポリマーと反応してH⁺が生成するものと思われる。

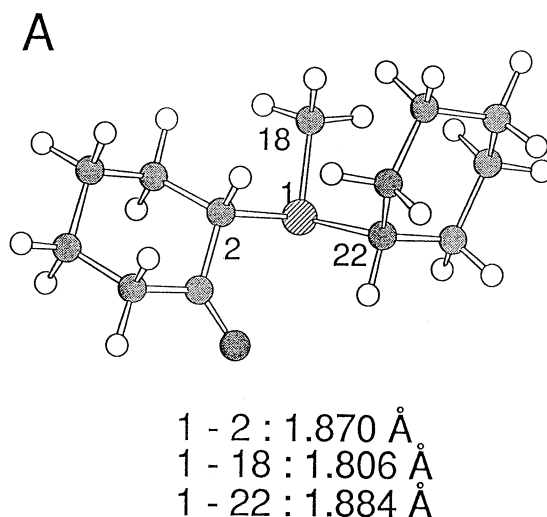


図1. OCMSの最安定構造。

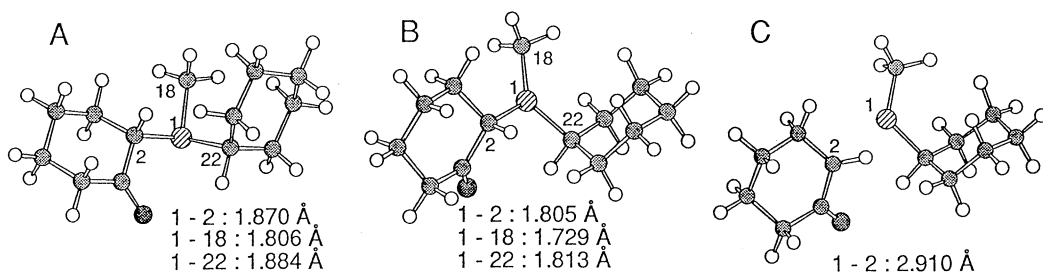
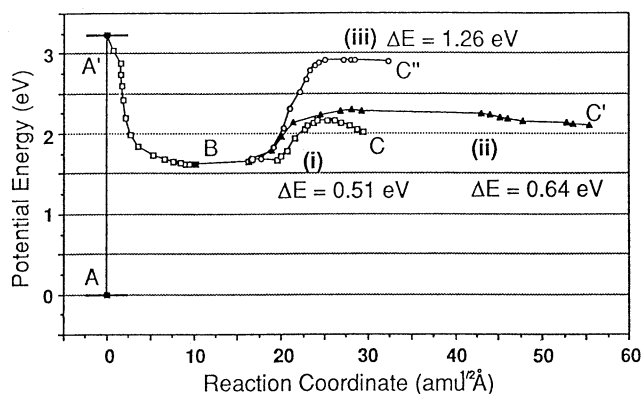


図2. 三重項状態でのOCMSの置換基の単純脱離反応におけるポテンシャルエネルギー変化。(B→C)は2-oxocyclohexyl基の脱離、(B→C')はcyclohexyl基の脱離、(B→C'')はmethyl基の脱離反応を示す。

(2) 酵素アセチルコリンエステラーゼ (AChE) の作用機構 [3]

AChEの作用機構について昨年度に半経験的分子軌道法 (PM3法) を用いて明らかにしたが、より正確な活性化エネルギー及び構造変化を求めるためにab initio MO法による計算を行った。今回はAChEによる一連の反応のうち、コリンが活性部位から出て行った後、アシル化されたSer200が加水分解を受けて酢酸とSerが生成する反応 (脱アシル化反応) における四面中間体生成反応について求めた。基底関数系には6-31G**を用い、エネルギー勾配法によりポテンシャルエネルギー超曲面上の極小点および遷移状態の構造最適化を行った。遷移状態の構造については振動解析を行った。また、ポテンシャルエネルギー値はDFT法により補正を行った。計算に使用したモデル分子は、AChEのアシル化段階の四面中間体における分子動力学計算で求めた構造を基に、脱アシル化反応に関与すると考えられるHis440、Glu327及び、アセチル基が結合したSer200を抜き出して構築した。

構造変化を図3.に示す。初期構造においては脱アシル化反応に関与する水分子とHis440 N ε とは水素結合を介して相互作用している。ここからHis440と水分子の間にプロトン移動が起こるにつれて水分子のOとアセチル基のカルボニル炭素との間の相互作用が大きくなり、その結果水分子のO-H結合が切れ、プロトンはHis440 N ε に移動して遷移状態となる。遷移状態では、His440は正に荷電した状態となっている。遷移状態の構造を越えるとHis440 N δ からGlu327のカルボキシル基にプロトンが移動し、最終的に四面中間体構造が生成する。四面中間体構造においてはHis440は中性になっている。この過程に必要な活性化エネルギーはDFTレベルで21.4kcal/molであった。以上の結果より、AChEによる脱アシル化過程においてプロトンリレーが生起しており、プロトンリレーが起こらないという根拠となっている、Hisが正に荷電した構造は遷移状態に現れると結論した。

(3) 酵素HIV-1プロテアーゼの作用機構 [4, 5]

HIV-1プロテアーゼの作用機構については一昨年度にPM3法により明らかにしたが、より正確な活性化エネルギーを求めるためにab initio MO法により計算を行った。基底関数系には3-21G及び6-31G**を用い、エネルギー勾配法によりポテンシャルエネルギー超曲面上の極小点および遷移状態の構造最適化を行った。遷移状態の構造については振動解析を行い、IRC計算により固有反応座標に沿った反応のエネルギー最低最短経路を求めた。計算に使用したモデル

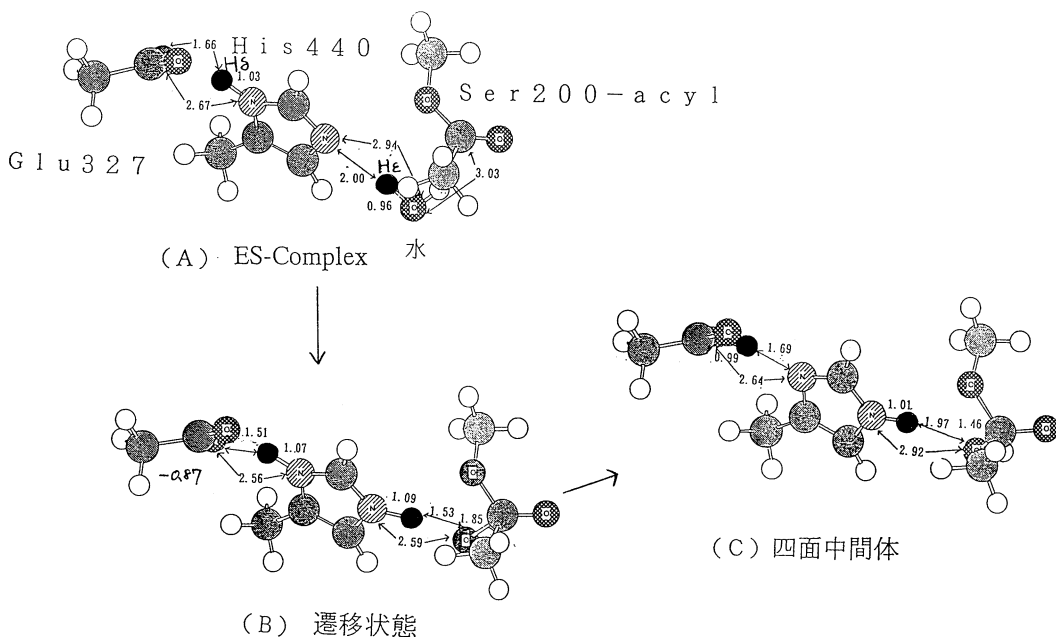


図3. AChEによる基質脱アシル化反応における四面中間体生成反応に伴う構造変化。

ル分子は、酵素活性部位に基質分子由来の阻害剤JG-365が配位したX線結晶解析構造(pdbcode: 7hvp)を基に阻害剤を被加水分解基質に変え、その酵素周辺に水分子を発生させ、周期境界条件下、分子力場計算を行って得られた構造から活性部位の2個のアスパラギン酸(Asp)及び切断部位である基質のチロシン(Tyr)、プロリン(Pro)を抜き出して構築した。

図4.に反応全体のポテンシャルエネルギー変化、図5.に構造変化を示す。ES複合体(A)では水分子が酵素活性部位の2個のAspにより保持されている。ここから基質と水分子との距離が近づいていくと水分子が H^+ と OH^- に分かれ、 OH^- が基質のカルボニル炭素と結合し、四面中間体(C)を形成する。また、この構造をみるとAspから基質のカルボニル炭素に H^+ が移動し、ジオール構造体となっていることがわかる。構造(C)からAspの酸素原子に結合したプロトンが、Tyrの炭素原子に結合した水分子由来のヒドロキシル基の酸素原子から、Proの窒素原子へ水素結合を組み換える(構造(E))。同時にそのヒドロキシル基のプロトンが、Aspの酸素原子からもう一方のAspの酸素原子に水素結合を組み換える。これらの水素結合の組み換えにより、Tyrの炭素原子に結合しているもう一つのヒドロキシル基のプロトンが、水素結合を形成しているAspの酸素原子に移動し、基質のペプチド結合の開裂が生じ、最終構造(G)となる。

4. 研究発表

- [1] 津田(稷)、星野、畑、大森、中園、他：第57回応用物理学会秋季年会、1996年9月福岡
- [2] 津田(稷)、星野、畑、大森、中園、他：J. Photopolym. Sci. & Technol., 9, 587 (1996) ; *ibid.*, 9, 693 (1996)
- [3] 津田(稷)、星野、畑、津田(佳)：日本薬学会第117年会、1997年3月東京
- [4] 津田(稷)、畑、沖本、他：日本化学会誌, 260(1997)
- [5] 津田(稷)、畑、沖本、矢澤、津久井：第23回生体分子の構造と機能に関する討論会、1996年7月横浜；
第57回応用物理学会秋季年会、1996年9月福岡；
日本生物物理学会第34年会、1996年11月つくば；
日本薬学会第117年会、1997年3月東京
- [6] 津田(稷)、畑、他：Surface Science, 357-358 844 (1996)

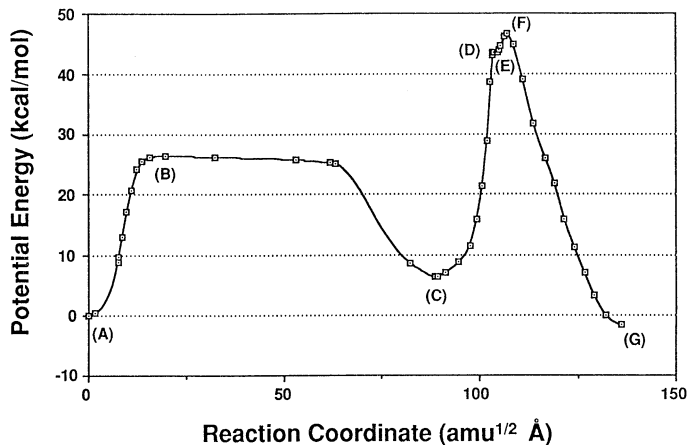
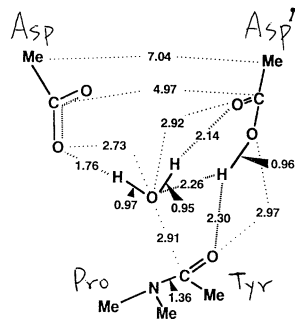
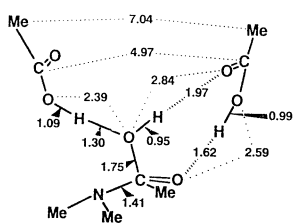


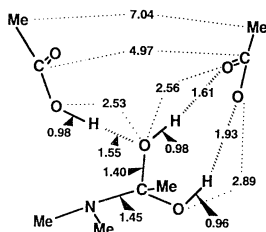
図4. HIV-1プロテアーゼによる基質加水分解反応に伴うポテンシャルエネルギー変化。(A)から(C)は6-31G**で得られた結果、(C)から(G)は3-21Gで得られた結果である。



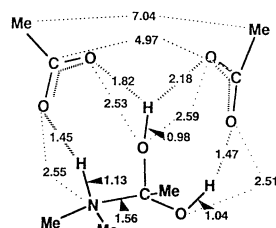
(A) ES 複合体



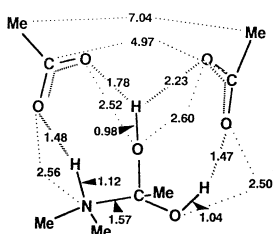
(B) 遷移状態 1



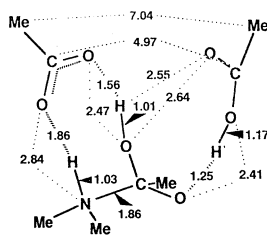
(C) 四面中間体



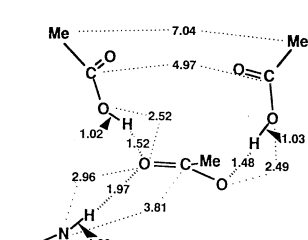
(D) 遷移状態 2



(E) 水素結合の組換え



(F) 遷移状態 3



(G) 最終構造

図5. HIV-1プロテアーゼによる基質加水分解反応に伴う構造変化。

[7] 津田 (稷)、星野、畑、他: Physical Review B, *54* 11331 (1996)

[8] 津田 (稷)、畑、他: J. Polym. Sci. A, *35*, 77 (1997)

[9] 津田 (稷)、畑、他: Appl. Surf. Sci., *107*, 18 (1997); *ibid.*, *107*, 116 (1997)

[10] 津田 (稷)、畑: Advances in the Understanding of Crystal Growth Mechanisms T. Nishinaga, K. Nishioka, J. Harada, A. Sasaki and H. Takei (Editors), 75 (1997)

分	CC2	施
実	525,451	
計	560,000	

励起状態と表面-分子相互作用系の電子状態と化学反応

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

(京大工) ○中辻 博、波田 雅彦、江原 正博、胡 振明、徐、Zhanpelsov、中嶋 隆人、中井 浩巳、森田 裕史、安田 耕二、戸木田 裕一、長谷川 淳也、金子 広明、豊田 和男、林 八尋、日高 真人大川 和史、福田 良一、三上 大輔、高橋 邦夫

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) NMR化学シフトにおける相対論的効果 (Hg, W 核)
- (1b) NMR化学シフトにおけるスピン軌道相互作用 (Ti, Nb 核)
- (1c) フタロシアニン、Mg-フタロシアニンの励起状態に関する研究
- (1d) Cu, Ag, Au 表面上で酸素の化学吸着に関する研究
- (1e) 銀表面におけるプロピレンの酸化反応のメカニズムに関する研究
- (1f) 表面ナノ・オーダー加工に関する基礎的研究
- (1g) 鉄カルボニル錯体の光反応メカニズムの理論的研究
- (1h) Ir 錯体による水素分子の解離メカニズムに関する研究

2. 研究方法・計算方法

- (2a) ab initio GUHF法により相対論的効果を記述できる計算方法を開発し、これを利用して重い原子の磁気遮蔽定数を計算した。
- (2b) ab initio UHF法によりスピン軌道相互作用を計算する方法を基とし、有限摂動法により磁気遮蔽定数を計算した。
- (2c) SAC/SAC-CI法 (SAC85プログラム) を用いた。
- (2d,e) ab initio UHF, MP2(Gaussian 92プログラム)、SAC/SAC-CI法 (SAC85プログラム) を用いた。
- (2f) ab initio HF, SDTQ-CI計算を行った。
- (2g) SAC/SAC-CI法 (SAC85プログラム) を用いた。
- (2h) ab initio UHF, MP2, SE-CI計算した(Gaussian 94 プログラム)。

3. 研究成果

(3a) NMR化学シフトにおける相対論的効果 (Hg, W 核)

共鳴核が重金属である場合、スピン-軌道相互作用 (SO) 以外の相対論的効果を考慮することが必要となる。我々はSucherおよびHessのno-pair理論に基づいた相対論的ハミルトニアンを用いて、水銀核およびタングステン核の化学シフトを計算した。図1はハロゲン化水銀 HgX₂ (X = Cl, Br, I) の水銀化学シフトの計算値と実験値を示している。相対論効果を全く含まない理論 (◇) およびSO相互作用のみを含んだ理論 (○) では計算値は実験の傾向すら再現しない。SO相互作用と他の相対論的効果、即ち運動量補正項やDarwin項など、を含めた理論 (●) で始めて重ハロゲン置換による高磁場シフトが再現される。図1の右側は水銀の内殻の基底関数の自由度を増やした結果である。SO効果と他の相対論的効果の両方を考慮した場合のみ化学シフトが大きく変化している。この結果は、SO効果と他の相対論的効果がカップルすること、および、相対論効果を含めた計算において内殻基底の改良が重要であることを示している。

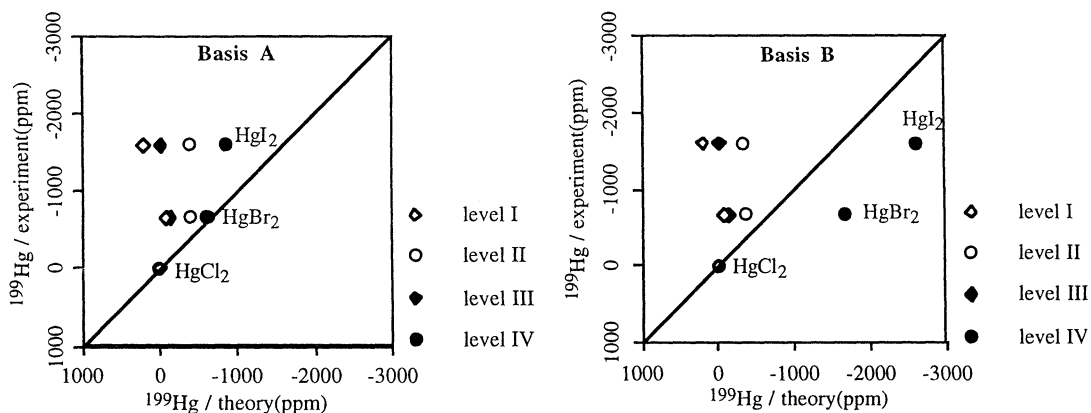


図1 ハロゲン化水銀の水銀化学シフトの計算値と実験値の比較

図2はタングステン核化学シフトの結果を示している。この化合物群ではSO効果が大きくないため、SO以外の相対論的效果が見られ、相対論的效果を考慮すると実験値をより良く再現している。この変化(○→●)は相対論效果を考慮したことによる軌道エネルギーレベルの変化によってもたらされるparamagnetic項の差である。この系では基底関数の改良による計算結果の変化は大きくなかった。

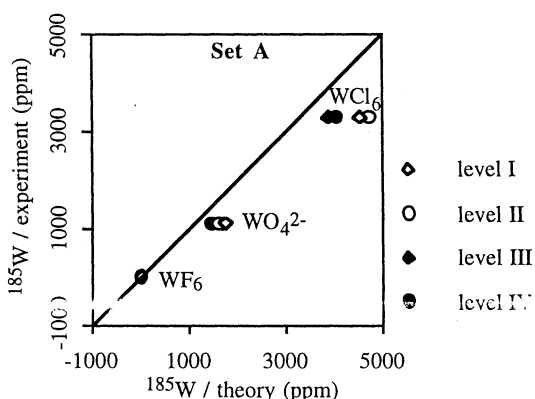


図2 ^{185}W 核化学シフトの計算値と実験値の比較

(3a) NMR化学シフトにおけるスピン軌道相互作用 (Ti, Nb 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、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。今年度は、この計算方法を基とし、はじめに遷移金属(Nb, Ti)のハロゲン化合物のNMR化学シフトを研究した。

典型元素ハロゲン化合物においては、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、遷移金属の場合、重ハロゲン置換すると(F→Cl→Br→I)、化学シフトが単に低磁場シフト(inverse halogen dependence, IHD)する。

図3にNbのハロゲン化物におけるNb化学シフトの実験値と理論値を比較する。典型金属の場合と異なり、SO効果を考慮しないも、計算値は実験値と良く一致する。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。しかし、遷移金属の場合、SO効果を考慮すると、paramagnetic termが大きくなり、SOの効果とcancellationという最終結果である。

図4に示したのは、Nbハロゲン化合物のNMR化学シフトとdiamagnetic, paramagnetic, SO項の寄与である。Nbハロゲン化合物のNMR化学シフトがparamagnetic termに寄与することが分かる。化学シフトの起源は遷移金属のd-軌道の寄与であることを確認した。

図5には、TiX₄(X=ハロゲン)のTi化学シフトを示す。Nbハロゲン化合物の場合と同様、SO効果は、

paramagnetic termとcancellationということがわかった。また、重ハロゲン置換すると(Cl→Br→I)、Tiの化学シフトが単に低磁場シフト(inverse halogen dependence, IHD)することも再現した。遷移金属(Nb, Ti)のハロゲン化合物のNMR化学シフトのメカニズムが典型金属の場合と違うことが解明された。

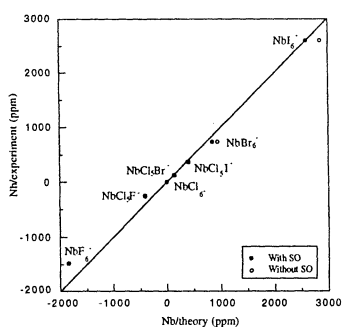


図3 Nbハロゲン化合物の Nb化学シフト

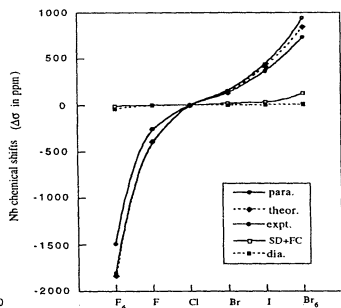


図4 NbX₆⁻(X=ハロゲン)の Nb化学シフトに各項の寄与

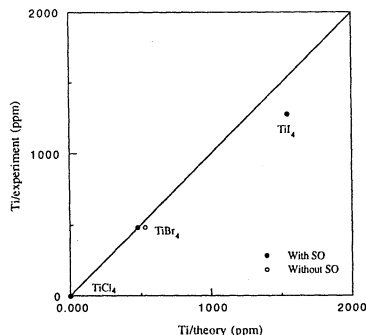


図5 TiX₄(X=ハロゲン)の Ti化学シフト

(3c) フタロシアニン、Mgフタロシアニンの励起状態に関する研究

染料として広く普及しているフタロシアニンは、近年では感光体、非線形光学材料等への応用に多くの関心が集まっており、その励起状態を精度よく実用的なコストで求めることができる理論に対する需要は非常に大きい。そのような理論的手法を発展させることによって将来的には有機分子デバイスの理論的設計への展望が開かれると期待される。そこで従来困難であった大型分子の励起状態を効率的に取り扱いうる理論であり、フタロシアニンに類似した構造をもつ生体関連ポルフィリン化合物の励起状態に対して多くの成果を挙げているSAC-CI法を用いて、free base フタロシアニン(FBPc) (Fig.6) およびMgフタロシアニン(MgPc) (Fig.7)の一重項励起状態を計算し、電子スペクトルの帰属を行った。

特徴的な可視吸収帯(Qバンド)は歴史的に多くの理論計算が行われており、Goutermanらの4軌道モデルによって2つの主励起配置の縮退の崩れに由来するものであることが定性的に説明されている。SAC-CI法の結果はFBPcのQ_x、Q_y、Bバンドの強度とその比を非常によく再現した。遷移双極子能率に関する定量的な解析を行うことで、メソ位窒素置換によるnext HOMOの下降に加えて、ベンゾ置換によるHOMOの上昇が重要な役割を果たしていることが明らかになった。

HOMO-LUMOの一電子励起によってよく記述することのできるQバンドに比べて、より複雑な紫外領域(B、N、Lバンド)についてはこれまでの理論計算は定量性、信頼性において必ずしも十分であるとはいえなかった。MgPcではMCDスペクトルにもとづく解析により、Bバンドは2つの成分(B1、B2)からなることが指摘されていたが、実際に2つの励起状態がそこに帰属されることが明確な形で示された。これは非経験的方法に基づくものとしては初めてである。より高エネルギー側のN、Lバンドについても実験スペクトルが比較的よく再現されており、Table 1に示すような帰属を行った。

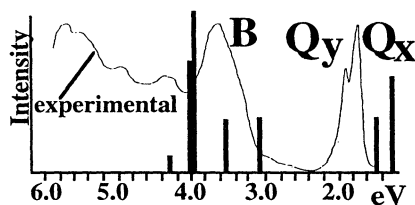


図6 FBPcの電子スペクトル 実験値と理論値 (SAC-CI)

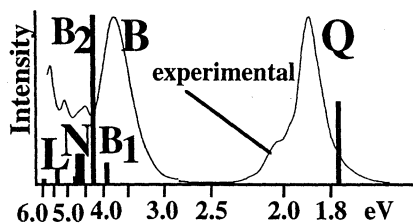


図7 MgPcの電子スペクトル 実験値と理論値 (SAC-CI)

Table 1 MgPcの励起状態。SAC-CI法と実験値の比較

State	Main Configuration (CI≥0.30)	Nature ^a	SAC-CI			Experimental			
			Excitation Energy (eV)	Oscillator Strength	Polarization	Excitation Energy (eV)			
						Gouterman (gas phase)	Sullivan (MCD)		
1E _u	+0.92(2a _{1u} →6e _g)	$\pi \rightarrow \pi^*$	1.80	0.533	x,y	1.86	Q	1.85	Q
2E _u	-0.85(3b _{2u} →6e _g)-0.37(3a _{2u} →6e _g)	$\pi(b) \rightarrow \pi^*$	3.94	0.110	x,y		B	3.43	B1
3E _u	-0.71(4a _{2u} →6e _g)-0.46(3a _{2u} →6e _g)	$\pi \rightarrow \pi^*$	4.23	1.301	x,y	3.73	B	3.67	B2
1A _{2u}	+0.63(18e _u →6e _g)-0.63(18e _u →6e _g)	$n \rightarrow \pi^*$	4.36	0.015	z				
4E _u	+0.55(3a _{2u} →6e _g)-0.54(4a _{2u} →6e _g) +0.32(2a _{1u} →7e _g)	$\pi \rightarrow \pi^*$	4.57	0.185	x,y	4.42	N	4.41	N
5E _u	-0.87(2a _{1u} →7e _g)	$\pi \rightarrow \pi(b)^*$	4.75	0.187	x,y		N		
6E _u	-0.79(2b _{1u} →6e _g)-0.37(3a _{2u} →6e _g)	$\pi(b) \rightarrow \pi^*$	4.80	0.037	x,y		N		
7E _u	-0.84(1a _{1u} →6e _g)+0.34(2b _{1u} →6e _g)	$\pi(b) \rightarrow \pi^*$	5.43	0.088	x,y	5.10	L	5.04	L
8E _u	-0.81(2a _{1u} →8e _g)	$\pi \rightarrow \pi(b)^*$	5.99	0.003	x,y				
2A _{2u}	-0.72(4a _{2u} →12a _{1g})-0.64(3a _{2u} →12a _{1g})	$\pi \rightarrow s(Mg)$	6.22	0.026	z				
3A _{2u}	-0.50(8b _{2g} →3b _{1u})-0.35(17e _u →6e _g) +0.35(17e _u →6e _g)+0.31(16e _u →6e _g) +0.31(16e _u →6e _g)	$n \rightarrow \pi(b)^*$	6.73	0.003	z				

^a $\pi(b)$ denotes π -type orbitals which have a large amplitude on the outermost 16 benzenoid carbons.

(3d) Cu, Ag, Au 表面上における酸素の化学吸着に関する研究

金属表面上に吸着した酸素種は、工業的に多くの重要な触媒反応を引き起こす。エチレンの部分酸化によりエチレンオキッドを作る反応はその一例である。我々は、銀表面上における酸素活性化とエチレンのエポキシ化反応のメカニズムを明らかにしている。その結果から、銀の特異な触媒作用は、独特な酸素活性化に由来する事が明らかになった。本研究では、他の金属(Cu, Au)表面上での酸素活性化の可能性とメカニズムについて、非経験的分子軌道法により研究を行った。表面のモデルにはM₂(M=Cu, Ag, Au)クラスターを用い、dipped adcluster model (DAM)によりバルクの効果を考慮した。

図8は各々の表面においてend-on型とside-on型の吸着構造とそれらの移動過程を示している。各構造を最適化により求め、さらに、SAC-CI法により基底・励起状態のエネルギーカップを計算した(図9)。いずれの場合もend-on構造ではsuperoxideが、side-on構造ではperoxideが基底状態である。各表面上のend-on、superoxideの性質はかなり類似していることがわかる。しかし、Cu表面ではside-on構造のperoxideの方がかなり安定であり、end-on構造のsuperoxideが不安定することがわかる。

酸素について、各々の表面の電子移動の効果もDAMにより調べた。その結果、Au表面では電子移動が起こせず、分子状吸着酸素は存在しないことを明らかにした。結局、銀表面はCu表面とAu表面の中間的な性質を持ち、それがエチレンの部分酸化に有効な触媒であることが確認した。

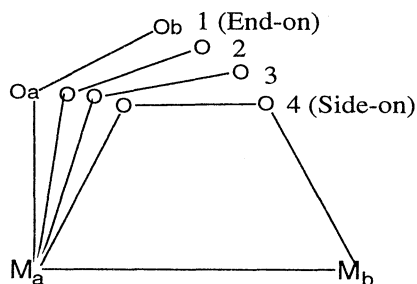


図8. Reaction path (M=Cu, Ag, Au).

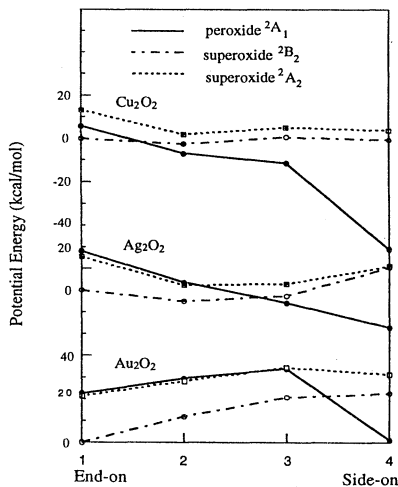


図9 end-on構造から side-on構造へ移動過程のエネルギー曲線

(3e) 銀表面におけるプロピレンの酸化反応のメカニズムに関する研究

エチレンのエポキシ化反応は工業的に重要な触媒反応であり、これまで多くの研究が行われてきた。しかし、同じ銀触媒を用いてもプロピレンでは主に完全酸化が起こる。本研究では、銀触媒によるプロピレンの酸化反応のメカニズムについて、非経験的分子軌道法により研究を行った。モデルとしては私たちの研究室により提案されたdipped adcluster model (DAM)を用いてバルクとの電子交換と鏡像力の効果を取り込んだ。

図10は分子状吸着酸素による反応のエネルギー図である。上の点線は先程のエチレンと同じ反応過程によるプロピレンオキサイド生成のエネルギー図であり、下の実線はアリル水素の引き抜き反応過程のエネルギー図である。あとの反応の場合、分子状吸着酸素では、二つの反応stepで進む。まず、アリル水素を引き抜き、吸着中間体を生成し、次にこの吸着した中間体が解離する。これらのエネルギーバリアは10.8, 3.3kcal/molとかなり低く、また、生成物の安定化も大きいため、この反応がスムーズに進行することがわかる。原子状吸着酸素でも、アリル水素を引き抜きの反応過程の方が有利である。この結果を纏めると、プロピレンについては、エチレンと同じ反応過程をすすめば、エポキシ化反応がおこる。しかし、プロピレンは、アリル水素が反応しやすいため、エポキシ化より完全酸化反応が有利に進行する。

以上の結果から、銀触媒によるolefinの酸化反応の一般的なメカニズムが示唆できる。つまり、アリル水素を持っているolefinは完全酸化へ、アリル水素を持っていないolefinは、エポキシ化反応へという実験結果が説明される。

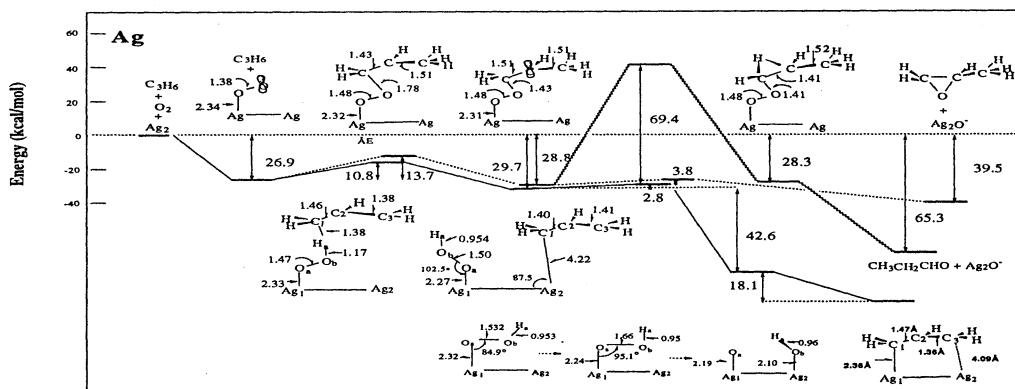


Figure 10. Comparison of the energy diagrams for the reactions between propylene and molecularly adsorbed oxygen. The route for the allylic H attack is shown by the solid line, and those for the carbon attack are shown by the broken and waved lines.

(3f) 表面ナノ・オーダー加工に関する基礎的研究

走査型トンネル顕微鏡(STM)には、表面観察以外の利用法として表面の微細加工技術があり、近年「ナノ・テクノロジー」として多に注目されている。しかし、原子移動の電子的メカニズムは、完全には明らかにされてはいない。そこで、我々はこのSTMによる表面加工が、STM像の観測に比べて高いバイアス電圧を与えることによって可能になるという事実注目し、サンプルチップ間に生じる非常に強い電場の効果を取り入れた分子軌道計算を行い、原子・分子操作のメカニズムについて検討を行った。モデル系としてNa8クラスターを採用し、SDTQ-CI計算を行った。電場の効果はサンプルチップ間に一様電場を仮定した。

図11に電場の強度を変化させた場合の移動する原子のポテンシャル曲線を示す。電場がない場合には12kcal/molのバリアが存在するのに対して、強電場E=0.005auをかけた場合にはバリアは消失し、Na原子がスムーズに移動することがわかる。さらに、電子密度を解析することにより、原子移動のメカニズムの検討を行った。まず、高いバイアス電圧によってサンプルチップ間に生じた強電場が表面に双極子能率を誘起する。その結果、電子雲先行が起こり、核が電場と反対方向に移動する。この電子雲先行が原子移動に重要な役割を果たしていることが示された。

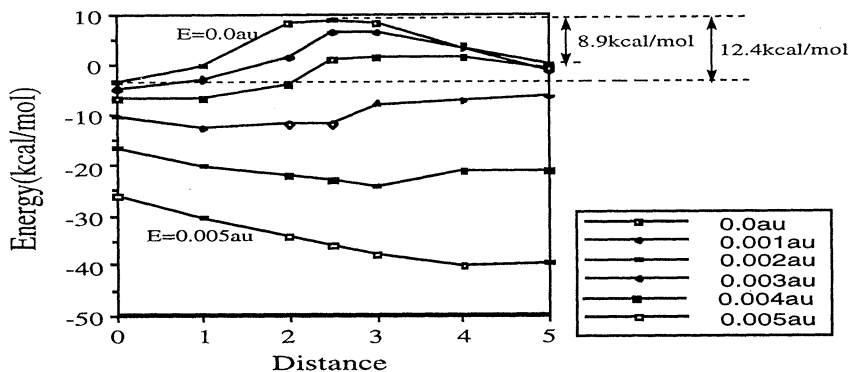
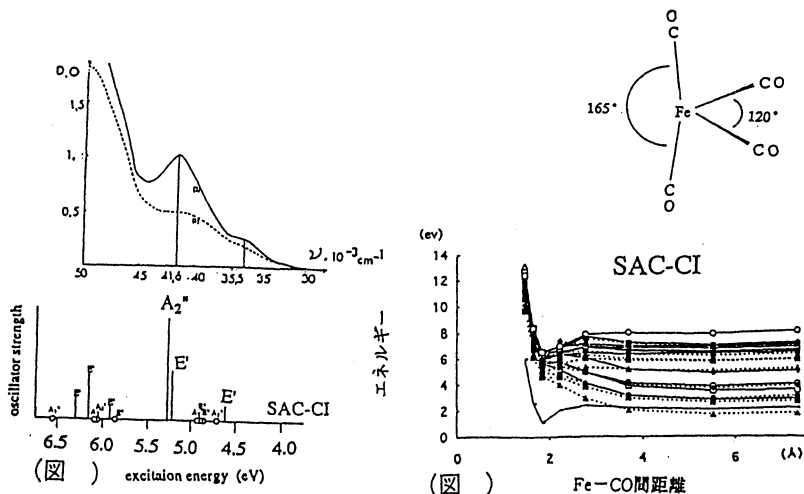


図11 電場の強度を変化させた場合の移動する原子のポテンシャル曲線

(3g) 鉄カルボニル錯体の光反応メカニズムの理論的研究

Fe(CO)₅は光照射によってカルボニルを解離し、その解離生成物によるSi-H結合への挿入反応が報告されている。まず、我々の計算結果が十分な信頼度をもとことを確認するため、SAC-CI法によってFe(CO)₅の励起スペクトルを帰属を行った。図12はFe(CO)₅の実験による吸収スペクトルと励起エネルギーの計算値を示している。吸収位置および吸収強度ともにSAC-CI法の結果は実験結果をよく再現している。Fe(CO)₅の2つの低い吸収は何れも許容のE'とA₂'の励起状態に帰属される。次に、図13に光解離過程のポテンシャルエネルギー曲線を示す。光照射によりFe(CO)₅は最低励起状態E'から初期のヤーンテラ変形を伴って1個のカルボニルが解離する。Ni(CO)₄と異なり解離極限の近傍では一重項の基底状態と励起状態のエネルギー差はわずかであるためFe(CO)₅は解離の途中で最低一重項状態まで緩和する。このためFe(CO)₅ではNi(CO)₄のような発光は観測されないと考えられる。解離極限では三重項状態が基底状態となる。



(3h) Ir錯体による水素分子の解離メカニズムに関する研究

イリジウム錯体は有機金属触媒の分野では最も魅力的な錯体の一つであり、様々な小分子の酸化的付加反応が起こることは以前からよく知られている。しかしながら、これらの付加錯体の光化学反応性についての研究例は非常に少ない。本研究では、水素脱離反応について基底状態、及びいくつかの低い1重項励起状態についての計算を行い、その熱的、あるいは光化学的反応の可能性について検討した。

まず図14に熱的水素脱離反応課程のポテンシャルエネルギー曲線を示す。反応座標はH-H結合の中心とIr原子間の距離Rとする。エネルギーはHFでの値を示し、括弧内の数字はMP2法による1点計算の結果である。各反応座標の構造はPH₃配位子を除いて最適化を行った。この結果から、熱的には水素脱離反応は起こらず、吸着反応が起こることがわかった。また、その吸着エネルギーは実験値とよい一致を示した。

次に水素の光脱離反応課程のポテンシャルエネルギー曲線を図15に、そして表1に [IrClH₂(PPh₃)₃] の1重項励起状態について示す。励起エネルギーはSE-CI法により求め、各反応座標の構造は最低励起1重項状態である2¹A'状態で最適化を行った。表2より、低い励起状態は金属のdπ軌道から金属-H₂の反結合軌道への励起を主配置に含んでいることがわかった。それゆえに、光励起により金属-H₂結合が弱まり水素脱離が進行することが示唆された。更に、図15から基底状態と2¹A'状態の間でR=1.5~1.7 Åにavoided crossingが存在することがわかった。このことから、水素の脱離反応は2¹A'状態のポテンシャルカーブに沿って進行し、その後R=1.9 Åで非断熱過程を通して基底状態に緩和することが明らかになった。

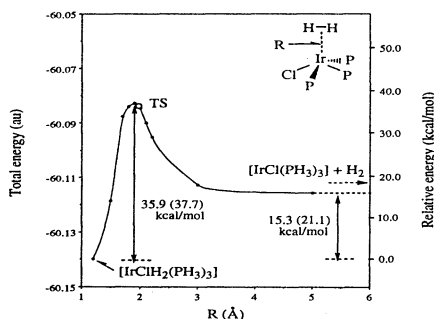


図14 基底状態における水素脱離反応のポテンシャルエネルギー曲線

表2 [IrClH₂(PPh₃)₃] の1重項励起状態

State	Excitation energy (eV)	Main Configuration ^a			Oscillator strength
		Configuration ^b	Character ^c	Coefficient	
X ¹ A'	0.00	HF		1.0000	
1 ¹ A'	3.61	6a [*] → 14a'	M → A	0.370	0.0069
		6a [*] → 13a'	M → M	0.300	
2 ¹ A'	3.84	9a [*] → 13a'	M → M	0.332	0.0006
		9a [*] → 14a'	M → A	0.335	
2 ¹ A'	4.08	7a [*] → 13a'	M → M	0.445	0.0004
		7a [*] → 14a'	M → A	0.322	
		7a [*] → 15a'	M → M	0.300	
3 ¹ A'	5.03	9a [*] → 20a'	M → A	0.304	0.0120

^a Configurations whose CI coefficients (absolute values) are more than 0.3 are shown.

^b The symmetries of the MOs are shown in parentheses.

^c M and A indicate the metal (Ir) and antibonding between Ir and H₂, respectively.

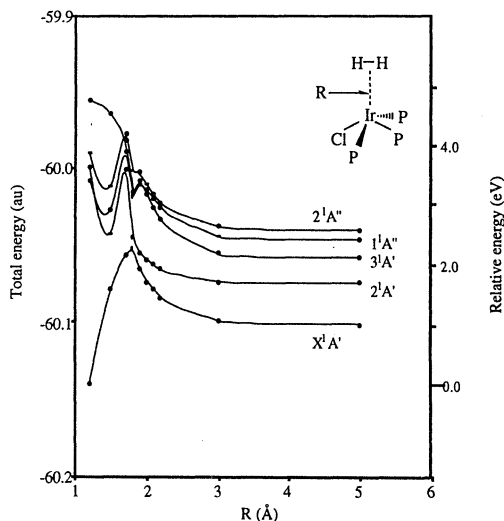


図15 最低励起¹A'状態で構造最適化した水素脱離反応のポテンシャルエネルギー曲線

4. 発表、出版実績

- "SAC-CI Method: Theoretical Aspect and Some Recent Topics", H. Nakatsuji, in *Computational Chemistry*, Vol. 2. ed. by J. Leszczynski, World Scientific, 1997.
- "Dipped Adcluster Model for Chemisorption and Reactions", H. Nakatsuji, *Prog. Surf. Sci.*, 54, 1-68 (1997).
- "Excited States of Free Base Phtalocyanine Studied by the SAC-CI method", K. Toyota, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A*, 101, 446-451 (1997).
- "Ground and Excited States of Hemoglobin CO and Horse Radish Peroxide CO: SAC/SAC-CI Study", Y. Tokita and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem.*, in press.
- "Analytical Energy Derivatives of SAC/SAC-CI Method: theory", H. Nakajima and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, to be submitted.
- "Analytical Energy Derivatives of SAC/SAC-CI Method: Application", H. Nakajima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, to be submitted.
- "Ground and Excited States of Carboxyheme: a SAC/SAC-CI Study", H. Nakatsuji, Y. Tokita, J. Hasegawa, and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.*, 256, 220-228 (1996).

- 8) Frozen-orbital Analysis of the Excited States of Metal Complexes in High Symmetry: O_h Case.
H. Nakai, H. Morita and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem.* 100, 15753-15759 (1996).
- 9) Theoretical Study on Ionized Electronic Structure of the Octahedral Complex MoF_6 .
H. Morita, H. Nakai, P. Tomasello and H. Nakatsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 69, 1893-1899 (1996).
- 10) The Electronic Spectra of Ethylene.
C.C. Ballard, M. Hada and H. Nakatsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 69, 1901-1906 (1996).
- 11) "Theoretical Study for the Excited States of Chlorins and Bacteriochlorine by the SAC-CI Method",
J. Hasegawa, Y. Ozeki, K. Ohkawa, M. Hada, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, to be submitted.
- 12) "SAC-CI Study of the Excited and Ionized States of Free Porphin: Effect of Polarization and Rydberg Functions",
H. Nakatsuji, Y. Tokita and J. Hasegawa, *J. Phys. Chem.* to be submitted.
- 13) Electronic Structures of the Ground and Excited States of MoF_6 and $MoOF_4$.
H. Nakai, H. Morita, P. Tomasello and H. Nakatsuji, *Inorg. Chem.* submitted.
- 14) Electronic Structures of the Ground and Excited States of $Mo(CO)_6$.
H. Morita, H. Nakatsuji, H. Hanada and H. Nakatsuji, *Mol. Phys.* submitted.
- 15) "Mechanism of the Partial Oxidation of Ethylene on an Ag Surface: Dipped Adcluster Model Study",
H. Nakatsuji, H. Nakai, K. Ikeda, and Y. Yamamoto, *Surface Sci.*, in press.
- 16) "Activation of O_2 on Cu, Ag, and Au Surfaces for the Epoxidation of Ethylene: Dipped Adcluster Model Study",
H. Nakatsuji, Z. Hu, H. Nakai, and K. Ikeda, *Surface Science*, in press.
- 17) "Theoretical Study on the Reactivity of Small Gold Clusters: Hydrogen Adsorption",
H. Morita, Z. Hu, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, to be submitted.
- 18) "Oxidation Mechanism of Propylene on an Ag Surface: Dipped Adcluster Model Study",
Z. Hu, H. Nakai, and H. Nakatsuji, *Surface Sci.*, submitted.
- 19) "Theoretical Study on the Catalytic Activity of Ag Surface for the Oxidation of Olefins",
H. Nakatsuji, Z. Hu, H. Nakai, Intern. *J. Quantum. Chem.*, in press.
- 20) "Theoretical Study of the Decomposition of $HCOOH$ on a $Mg(100)$ Surface",
M. Lintuluoto, H. Nakatsuji, and H. Kanai, *J. Phys. Chem.*, submitted.
- 21) "Theoretical Study on the Chemisorption and the Surface Reaction of $HCOOH$ on a $ZnO(1010)$ Surface",
H. Nakatsuji, M. Yoshimoto, Y. Umemura, S. Takagi, and M. Hada, *J. Phys. Chem.*, 100, 694-700 (1996).
- 22) "Theoretical Study on the Decomposition of $HCOOH$ on a $ZnO(1010)$ Surface",
M. Yoshimoto, S. Takagi, Y. Umemura, and H. Nakatsuji, *J. Catal.* in press.
- 23) 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, A*, 112, 63-67 (1996).
- 24) CO and NO Adsorption on the Copper-Containing Zeolite Catalyst. Ab initio Study.
N.U. Zhanpeisov, H. Nakatsuji, M. Hada, H. Nakai and M. Anpo, *Catalysis Letters*, 42, 173-176 (1996).
- 25) Cluster Quantum-Chemical MINDO/3 Study of $HCOOH$ Interactions with Nonpolar (1010) Surface of ZnO .
N.U. Zhanpeisov, H. Nakatsuji, M. Hada and M. Yoshimoto, *J. Mol. Catalysis, A*, 118 69-77 (1997).
- 26) "Electron Transfer and Back-transfer in Partial Oxidation of Ethylene on an Ag Surface",
H. Nakatsuji, K. Takahashi, and Z. Hu, *Chem. Phys. Lett.*, submitted.
- 27) "Ab Initio Molecular Orbital Model of Scanning Tunneling Microscopy. Benzene and Benzene Adsorbed on Ag surface",
M. Hidaka, T. Fujita, H. Nakai, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, 264, 371-375 (1997).
- 28) "Theoretical Study on the Photochemical Reductive Elimination and the Thermal Oxidative Addition of Molecular Hydrogen from and to the Ir-Complex",
Y. Hayashi, H. Nakai, and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem.*, submitted.
- 29) "Theoretical Study on the Thermal and Photochemical Isomerization Reactions of Dicyanoacetylene Complex of Platinum $Pt(PH_3)_2(C_4N_2)$.
H. Nakai, S. Fukata and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem.*, 101, 973-980 (1997).
- 30) Repulsive Interaction in CO^+ on Pt Surface Derived from Very-Low-Energy Ion Scattering.
Y. Murata, K. Fukutani and H. Nakatsuji, *Surf. Sci.*, 363, 112-120 (1996).
- 31) "Spin-orbit Effect on the Magnetic Shielding Constants Using ab initio UHF Method: Tin Tetrahalides.
H. Kaneko, M. Hada, T. Nakajima and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 261, 1-6 (1996).
- 32) Relativistic Study of Nuclear Magnetic Shielding Constants: Tungsten Hexahalides and Tetraoxide.
M. Hada, H. Kaneko and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 261, 7-12 (1996).
- 33) Relativistic Study of Nuclear Magnetic Shielding Constants: Hydrogen Halides
C.C. Ballard, M. Hada, H. Kaneko and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* 254, 170-178 (1996).
- 34) Relativistic Study of Nuclear Magnetic Shielding Constants: Mercury Dihalides.
H. Nakatsuji, M. Hada, H. Kaneko and C.C. Ballard, *Chem. Phys. Lett.* 255, 195-202(1996).
- 35) "Spin-orbit Effect on the Magnetic Shielding Constants: Niobium hexahalides and titanium tetrahalides",
H. Nakatsuji, Z. Hu, and T. Nakajima, *Chem. Phys. Letters*, in press.

分CDφ施
実 168,033
許 400,000

非電解質水溶液の計算機シミュレーション

Computer Simulaton on Aqueous Solutions of Nonelectrolytes

○田中秀樹・玉井良則・壁谷武憲・美川卓也（以上京大工）
北尾 修・甲賀研一郎
中西浩一郎（倉敷芸科大）

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ックスを調べ、疎水性相互作用等の複雑な分子間相互作用の本質を分子レベルで解明する事を目的とする。また、これまでのプロジェクトの発展として、水を主な構成要素とする氷・包接水和物の安定性や熱伝導のメカニズムや、超臨界流体状態全般のシミュレーションも目的とする。平成8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および非晶質氷の間の相転移のメカニズム
- (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) 包接水和物の熱力学的安定性とダイナミックス
- (4) 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。

3. 研究成果

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

(1) 水の低温での集団運動および非晶質氷の間の相転移のメカニズム

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。

最新の相図ではNormal Water-LDAの臨界点の位置が負の圧力領域にあり、Normal WaterとLDAは大気圧下では異なる相であると考えられている(図1)。水は相転移を経てLDAになる。(LDAはTg以上の温度では液体)密度に関する同様なプロットを図2に示す。大気圧でも高圧でもポテンシャルエネルギーに不連続が現れた温度において密度の不連続もあることが分かる。またこの位置は実験による温度と比較すると15K程度低温であるが、密度が最大である温度も同程度にシフトしていることから、213K付近の不連続が実験の発散温度に対応していることを示している。ポテンシャルエネルギーの場合とは異なり、高圧では密度の不連続性は大きくなる。一方、負の圧力では密度の温度依存性は見られない。

以上の結果は、高圧から大気圧までは異なる二相の液体があり、高温側では高密度相また低温側では低密度相が安定であることを意味している。通常の液体では単一相しか存在せず、しかも密度と温度の関係が逆である。LDAは氷よりも1kJ/molエネルギーが高いだけであり、この差はNormal WaterとLDAの差1.5kJ/molよりも小さい。また相平衡を仮定した自由エネルギーの計算からLDAは氷よりわずかにエントロピーが大きい状態であり、過冷却の水と比べてこれまで想像されていた以上に水素結合の欠陥が少ないものと予想される。事実、シミュレーションから得られた水素結合数の分布に非常に大きな差が見られる。水では1分子の水は周囲4分子と強く水素結合している。液体の水でも室温以下では水素結合はほとんど残っていることが水と他の液体との差を際立たせる原因であるが、このNormal Waterでは完全な水素結合をしている水は84%程度である。一方、213K以下のLDAでは10%も増えて、水素結合の欠陥は極端に減少している。

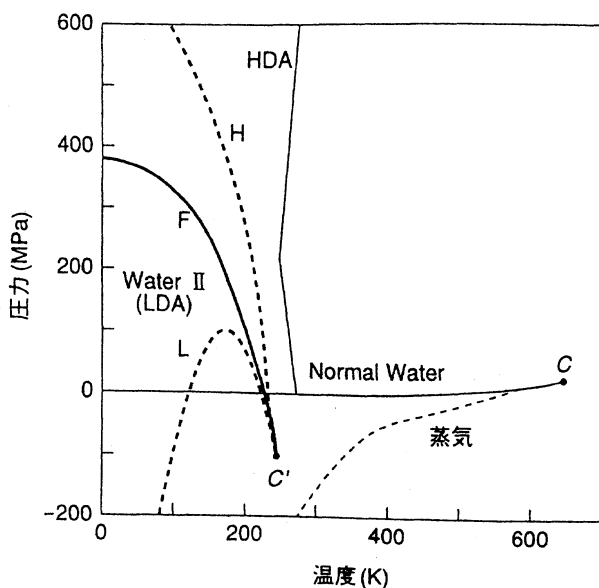


図1 水の相図。細線は安定相、太線は準安定相の境界、太い実線は共存線、破線はスピノーダル線をあらわす。Cは気液平衡の臨界点、C'はLDAとHDAの臨界点。1気圧でNormal Waterはスピノーダル線Lを越えた低温側では不安定でLDAになる。

表1 水素結合数分布。水素結合エネルギーは-12kJ/mol以下。

T	1	2	3	4	5
298	0	0.008	0.145	0.776	0.070
233	0	0.005	0.101	0.838	0.055
213	0.0	0.001	0.040	0.939	0.020
193	0.0	0.001	0.041	0.934	0.023

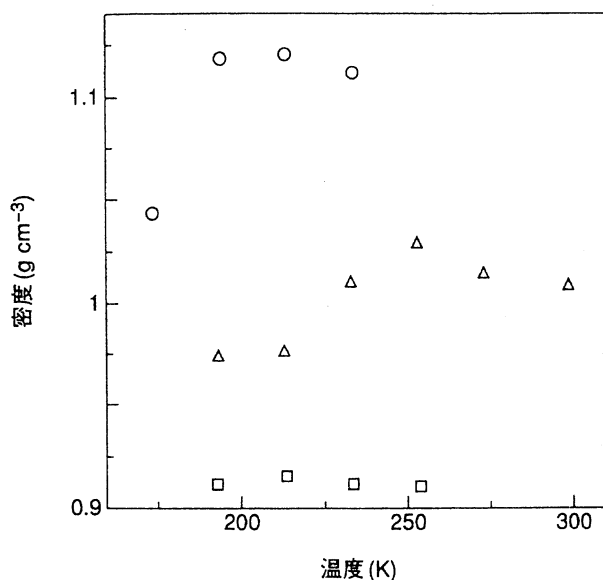


図2 水の密度。

三角; 圧力 $p = 0.1$ MPa、丸; 圧力 $p = +200$ MPa、四角; 圧力 $p = -200$ MPa。

(3) 包接水和物の熱力学的安定性とダイナミックス

包接水和物は水分子が水素結合をしたネットワーク構造のなかに存在する5-6Åの大きさの空洞に、炭化水素、希ガス、二酸化炭素などがゲスト分子として取り込まれることによって、一定条件下で安定に存在することの出来る非化学量論な化合物の結晶である。包接水和物の熱力学的安定性は、これまで理想固溶体理論に由来するvan der WaalsとPlatteeuw(vdWP)による理論によって説明されてきた。大きな非球対称分子では、格子-ゲスト分子のカップリングが大きく、しかもゲスト分子の束縛回転に関しては調和振動解析は妥当ではない。そこでモンテカルロ計算機シミュレーションにより、平均のゲスト分子による空洞占有数を得る。この結果を、一般化されたvdWP理論におけるグランドカノニカル分配関数と比較することにより得られる振動の自由エネルギーを用いて、解離圧などの熱力学量を計算する方法を考案し、エタンとプロパンなどに応用した。

(4) ヒドロゲル・水の相互作用と構造

純水および Poly(vinyl alcohol)(PVA) (含水率 25, 50 wt%) ヒドロゲルについて、分子動力学(MD)シミュレーションを行なった。ポテンシャルは、水には TIP4P、高分子には AMBER/OPLS を用いた。長距離のポテンシャルは、スイッチング関数を用いて滑らかにカットした。結合長は SHAKE を用いて固定した。また、TIP4P 水については、SHAKE Vectorial Constraint 法を用い、分子内の自由度をすべて拘束した。PVA の重合度は 81 または 161、メソ二連鎖の分率は 0.5 である。基本セル(立方体セル)中には高分子鎖1本と水199 または 150 分子が存在する。また、純水については基本セル中に216分子が含まれている。NPTアンサンブル(能勢-Andersen の方法)で、0.1 MPa、150-400 Kの温度 9点で計算を行なった。高温側から順にシミュレーションを行ない、各温度で 最長 6 ns のサンプリングを行なった。ゲル中の水素結合分布、

水分子の拡散係数や配向緩和時間、高分子鎖の結合相関関数などを計算した。また、最急降下法を用いてクエンチを行ない、ポテンシャル曲面に関する解析を行なった。並進拡散係数および配向緩和時間を計算した。250 K以上の温度では Arrhenius 型となっているが、それ以下の温度では Arrhenius 型からのずれが見られる。ヒドロゲル中の水分子の性質は、純水(fragile液体)よりも strong であるように見える。

4. 出版及び発表実績

出版

- (1) R. Inoue, H. Tanaka, K. Nakanishi, *J. Chem. Phys.* 104, 5969 (1996).
- (2) J. K. Button, K. E. Gubbins, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Fluid Phase Equilibria*, 116, 320 (1996).
- (3) X. C. Zeng, J-W. Shen, H. Tanaka, K. Nakanishi, H. Yuan *Fluid Phase Equilibria* 116, 296 (1996).
- (4) H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* 105, 5099 (1996).
- (5) H. Tanaka, I. Okabe, *Chem. Phys. Lett.* 259, 593 (1996).
- (6) Y. Tamai, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Macromolecules*, 29, 6750 (1996)
- (7) Y. Tamai, H. Tanaka, K. Nakanishi, *Macromolecules*, 29, 6761 (1996)
- (8) K. Koga, H. Tanaka, X.C.Zeng, *J. Phys. Chem.* 100, 16711 (1996)

発表

- (1) 田中、ACS National Meeting、96年8月、Orlando, U.S.A。
- (2) 田中、分子シミュレーション討論会、96年12月、東京。
- (3) 田中、7th Japan-Korea Joint Symposium、97年1月、岡崎。
- (4) 田中、MTMS2、97年1月、東京。
- (5) 玉井、田中、MTMS2、97年1月、東京。
- (6) 甲賀、Zeng、田中、MTMS2、97年1月、東京。

分 CD1 施
実 5,058
許 160,000

分子動力学シミュレーションによるクーロン凝相系の構造と動的性質

Molecular Dynamics Simulation Study of Structure and Dynamics of
Coulombic Systems

- 岡田 勲 (東工大)・巾崎 潤子 (東工大)・周 保華 (東工大)・関根 基樹 (東工大)・
川瀬 真吾 (東工大)・謝 剛 (東工大)

1. 研究目的・内容

主としてクーロン相互作用の支配するイオン性凝相系を対象として、分子動力学シミュレーション (MD) の手法を用い、構造、動的性質等を明らかにする事を目的とする。対象とする研究は、融体からの結晶成長、ケイ酸塩ガラスの混合アルカリ効果、熔融塩の構造とダイナミクス等である。ここでは、ケイ酸塩ガラスの混合アルカリ効果に関連して行った、伝導機構についての研究の結果、連動ジャンプによる加速されたダイナミクス (Lévy flight) の存在を見いだした [1] ので、これについて述べる。また、この連動ジャンプの混合アルカリ効果における役割について述べる。

2. 研究方法・計算方法

MDに必要な分子間ポテンシャルは、*ab initio* 計算に基づいて決定したものを使用した [2]。MD のプログラムや解析用プログラムは自作のものを主として用いた。

3. 研究成果

我々は、分子動力学シミュレーションにより、 Li_2SiO_3 ガラスにおける緩和現象を再現し、粒子の緩和挙動を記述するには時間と空間の両方のフラクタル性を考慮する必要があることを示した [3]。本研究では、特に、Li の α 緩和において、緩和時間の波数依存性 ($\tau \sim k^{-n}$) を特徴づける指数 n の値が、2 (デバイ型緩和の値) より小さいことに注目し、より長い時間領域 (~ 1 ns) までのシミュレーションを行って、Li のジャンプ運動のダイナミクスの解析を行った。

図 1 に Li_2SiO_3 系 (700 K) における平均二乗変位を log-log スケールで示す。300ps 付近で折れ曲がるのが観測された。この変曲点付近での平均二乗変位の値 (約 18\AA^2) は $g_{\text{Li-Li}}(r)$ における第一極小値 (4.2\AA) の二乗に相当している。従って、隣接サイト間の距離内で局在化している粒子がこれ以下の領域の主成分となっていると考えられる。以下の解析ではこれを成分 A とし、それ以外の成分を B とした。基本セル中には Li 144 粒子が含まれているが、1 ns のシミュレーションにおいては、このうち 76 粒子が成分 A に属している。

図 2 に、両成分の平均二乗変位を示す。成分 A の挙動は、クラスターサイズが 2 の時に期待され

る挙動と一致する。しかし、粒子の平均位置をプロットして得た Li のジャンプ経路は、局所的に低次元ではあるが、全体的には三次元的に連なっていることを既に明らかにしている [4]。従って、成分 A の挙動はクラスターサイズが小さい為ではなく、局所的低次元構造のために起きていると考えられる。

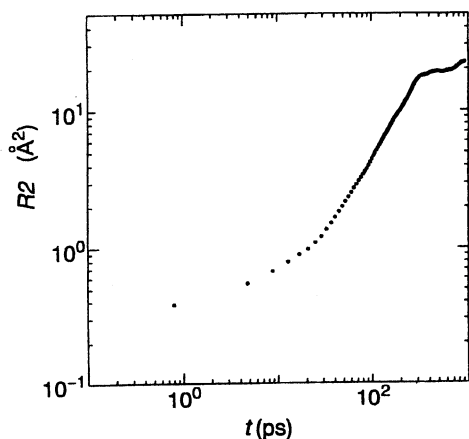


図 1 Li イオンの 700 K における平均二乗変位。

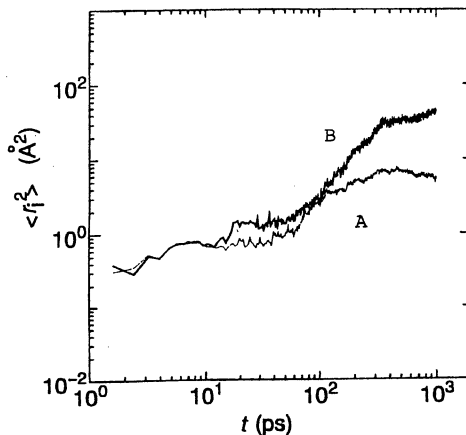


図 2 Li イオンの 700 K における成分 A、B の平均二乗変位。

Alexander と Orbach が指摘しているように [5]、フラクタル図形上をランダムウォークする粒子が N ステップ後に元の位置に戻る確率 $\langle P_0(N) \rangle$ は次のように表される。

$$\langle P_0(N) \rangle \sim [N^{\tilde{d}/2}]^{-1} \quad (1)$$

\tilde{d} はフラクタル次元 ($\tilde{d} = 2d_f/d_w$) で、 d_f 、 d_w はそれぞれ経路とランダムウォークのフラクタル次元である。ここでは、 d_w の値は、待ち時間分布の影響を取り除くために軌跡から直接求めたものを用いる。この系の経路の局所的 ($\sim 2\text{\AA}$) 次元は 1 以下であり、 d_w (全粒子についての) は、2 より大きい事を既に示している。これらの値から、粒子が局所低次元構造にトラップされていることが説明される。成分 A、B についてそれぞれの d_w を求めたところ、2.83 と 2.47 となった。どちらも 2 より大きいのが、成分 B では forward-correlation が成分 A より強く、成分 A は隣接サイト間にトラップされる傾向が強い。

平均二乗変位に占める運動ジャンプの寄与を任意の 16ps 間について調べると、全体の約 8 割になり、短時間領域においてさえ非常に大きい事がわかった。成分 B は、主として、運動ジャンプによ

て第一配位圏を出た粒子により、成分 A は主として単独ジャンプをする粒子による。この成分 B の平均二乗変位の時間依存性をみると、第一配位圏を出る領域で、時間 t の 1.77 乗という加速されたダイナミクスが寄与していることが見出された。これは、波数依存性の n が小さい成分を実空間で観測したことに相当し、連動ジャンプが粒子が元居た位置に戻る運動を妨げる結果生じると解釈できる。乱流等においては、加速されたダイナミクス (Lévy flight dynamics [6]) の存在が指摘されている。本研究で見いだされた加速されたダイナミクスは、各粒子の二乗変位の分布がべきになること、連動に関わる粒子数 n 個の頻度分布がべきになることなど、Lévy flight の特徴を備えている事が明らかになった [1]。単独のジャンプ運動は局在化しているため、交流伝導には寄与するが、直流伝導にはほとんど寄与しない。従って、このような連動ジャンプによる加速されたダイナミクスが、直流伝導の主なメカニズムであることが分かった。

これまで、混合アルカリ効果の分子動力学シミュレーションの結果から、 LiKSiO_3 ガラスにおいては、Li と K のジャンプ経路は、(700 K で数 100ps 程度のタイムスケールの間) 互いに独立で、従って分断し合っていることを明らかにしている [4,7]。このような経路の分断で連動ジャンプが大きく影響を受けることを考慮すると、混合アルカリ系における大きな電気伝導度の減少や、Haven ratio の異常 (混合系で極大を示す。) 等も合理的に説明できる。近年提唱されている、dynamic structure model [8] では、ジャンプ経路のパーコレーションを考慮して、ある程度混合アルカリ効果を説明しているが、連動ジャンプの効果は考慮されていない。

References

- [1] J. Habasaki, I. Okada and Y. Hiwatari, Phys. Rev. **B55**, 6309 (1997).
- [2] J. Habasaki and I. Okada, Molec. Sim. **9**, 319 (1992).
- [3] J. Habasaki, I. Okada and Y. Hiwatari, Phys. Rev. **E52**, 2681 (1995).
- [4] J. Habasaki, I. Okada and Y. Hiwatari, J. Non-Cryst. Solids, **208**, 181 (1996).
- [5] S. Alexander and R. Orbach, J. Phys. (Paris) Lett. **43**, L625 (1982).
- [6] J. Klafter, M. F. Shlesinger, G. Zumofen, Physics Today, **February 1996**, 33.
- [7] J. Habasaki, I. Okada and Y. Hiwatari, J. Non-Cryst. Solids, **183**, 12 (1995).
- [8] A. Bunde, M. D. Ingram, P. Maass, J. Non-Cryst. Solids, **172**, 1222 (1994).

4. 発表・出版実績

- [1] 巾崎、岡田、樋渡、*J.Non-Cryst. Solids*, **208**, 181 (1996).
- [2] 巾崎、岡田、樋渡、*高分子論文集*, **53**, 774 (1996).
- [3] 巾崎、岡田、樋渡、*Phys. Rev.* **B55**, 6309 (1997).
- [4] 巾崎、岡田、樋渡、YKIS96、1996年11月、京都。
- [5] 巾崎、岡田、樋渡、JUTEN96、1996年11月、京都。
- [6] 巾崎、岡田、樋渡、第10回分子シミュレーション討論会、1996年12月、東京。
- [7] 巾崎、岡田、樋渡、MRS Fall Meeting、1996年12月、Boston、USA。
- [8] 岡田、巾崎、*固体物理*、**31**(7)、1 (597)、(1996)。
- [9] 関根、岡田、日本化学会第72春季年会、1997年3月、東京。
- [10] 巾崎、岡田、樋渡、47th Annual Meeting of the ISE、1996年9月、Veszprém-Balatonfüred、Hungary。

分 CD2 施
実 442,450
許 460,000

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

○榊茂好、杉本 学、濱田泰輔、 宇治野由香、溝江信輝、角 尚樹、田尾浩一郎（熊本大工）

1. 研究目的・内容

有機金属錯体は多様な構造と反応性を示すと共に遷移金属錯体触媒の活性種、中間体として重要な位置を占めているが、その構造、結合性は古くから知られている配位子場理論や結晶場理論などでは説明が困難であり、*ab initio* MO計算による研究が待たれている。特に、錯体触媒サイクルに含まれる活性種、中間体は単離はもとより、検出さえ困難であり、それらの構造、結合性、反応性などの知見を実験的に得ることは通常困難である。さらに、遷移状態については、遷移金属錯体の多様性から、多くの可能性があるため実験的に想像することさえも困難な場合が多い。従って、実験分野において、有機金属中間体、活性種、遷移状態の理論的研究による解明が待たれている課題が数多くある。また、遷移金属錯体の理論計算は、有機化合物に対する化学結合、化学反応とは異なる新しい考え方、見方を提出する可能性があることから、分子科学的にも興味深いものと言える。

我々は一貫して、*ab initio* MO法を用いて錯体触媒サイクルに含まれる中間体、活性種、遷移状態の構造と結合性を明らかにし、更にそれらの知見から新しい触媒反応系を実験に先行して提案することを目的としている。本年度は、(i)二核パラジウム(I)π-アリル錯体及び単核パラジウム(II)π-アリル錯体の構造と結合性、(ii)白金(0)及びパラジウム(0)錯体によるC-H結合活性化過程、(iii)白金(0)錯体を触媒とするエチレンのヒドロシリル化触媒サイクル、について*ab initio* MO研究を行った。

2. 研究方法・計算方法

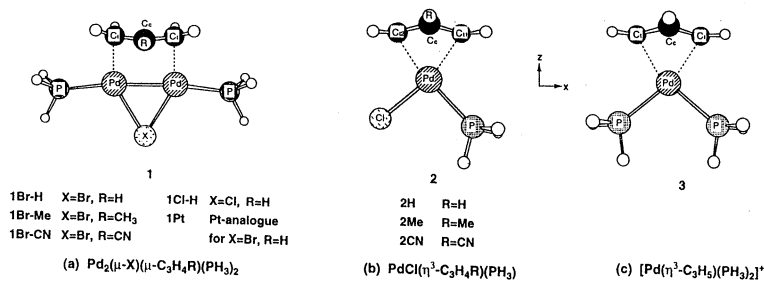
計算方法には*ab initio* MO/MP2-MP4、SD-CI、CCD法を用いた。構造最適化はエチレン挿入反応はHartree-Fockレベルで、それ以外はMP2レベルで行った。得られた構造について、MP4、SD-CI、CCD計算を行い、エネルギー変化を求めた。Pd、Ptの内殻電子はHay-Wadtの有効内殻ポテンシャル(ECP)を用いて置き換え、原子価軌道にはsplit-valence型基底関数を用いた。PにもECPを用いた場合もある。構造最適化計算に使用した基底関数は以下の通りである：Pt：(311/311/21)、Pd：(311/311/31)、C：MIDI-3、Si：MIDI-3^{*}、P：MIDI-3あるいはECPに対応する(21/21/1)、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：(311/311/111)、Pd：(311/311/211)、Si：(53111/ 4211/1)、C：(721/41/1)、P：MIDI-4^{*}、通常のH：(31)、ハイドライドなどの活性なH：(41/1)。以上の計算にはGaussian 92、94プログラムを使用した。

3. 研究成果

3.1 二核パラジウム(I)μ²-アリル錯体、M₂(μ-X)(μ²-C₃H₄-R)(PH₃)₂ (M=Pd or Pt; X=Br or Cl; R=H, CN, or Me)及びPdCl(η³-C₃H₅)(PH₃)₂の構造及び結合性

二核パラジウム(I)π-アリル錯体はスキーム1に示すように、Pd-Pd結合を持ち、π-アリルがPdを架橋している。Pd₂Br面とπ-アリル面との二面角は90°より小さく85°前後である。一方、単核のパラジウム(II)π-アリル錯体、PdCl(η³-C₃H₅)(PR₃)₂では、π-アリル面とPdCl(PR₃)面との二面角は90°より大きく115°前後である。モデル錯体の構造を最適化したところ、Hartree-Fock(HF)レベルでは二面角は正しく計算されず、C原子にd分極関数を加え、MP2計算を行うと、実験値に一致した結果が得られた(表1)。

このパラジウム(I)二核錯体は、パラジウムはd⁹電子配置であり、Fig.1に示すように、HOMOはdσ-σ結合性軌道φ^b(d_{x₂-z₂)、LUMOはdσ-dσ反結合性軌道φ^a(d_{x₂-z₂)である。π-アリルのフロンティア軌道は非}}



Scheme 1

結合性の π (non-bonding π ; $n\pi$) と π^* 軌道であり、 $n\pi$ 軌道は LUMO と位相が合い、 π^* 軌道は HOMO と位相が合い、各々、供与、逆供与相互作用を形成する。これらの軌道間の重なりは π -アリル面と Pd_2Br 面が 90° の場

Table 1. Optimized geometrical parameters of $\text{Pd}_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2$ and $\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)$

	$\text{Pd}_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2$				$\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)$				
	HF		MP2		HF		MP2		expt.
	no d	no d	with d	expt.	no d	no d	with d		
M-M	2.613	2.648	2.635	2.642	M-C ₁₁	2.183	2.267	2.177	2.14
M-C ₁	2.123	2.177	2.115	2.082	M-C ₁₂	2.196	2.226	2.148	2.28
M-C _c	2.556	2.592	2.518	2.470	M-C _c	2.229	2.236	2.143	2.22
M-X	2.718	2.619	2.624	2.533	C _c -C ₁₁	1.403	1.418	1.414	1.47
M-P	2.557	2.404	2.402	2.277	C _c -C ₁₂	1.392	1.422	1.416	1.40
C ₁ -C _c	1.411	1.428	1.427	1.429	θ	120	115	115	116
θ	88	86	83	83.7					

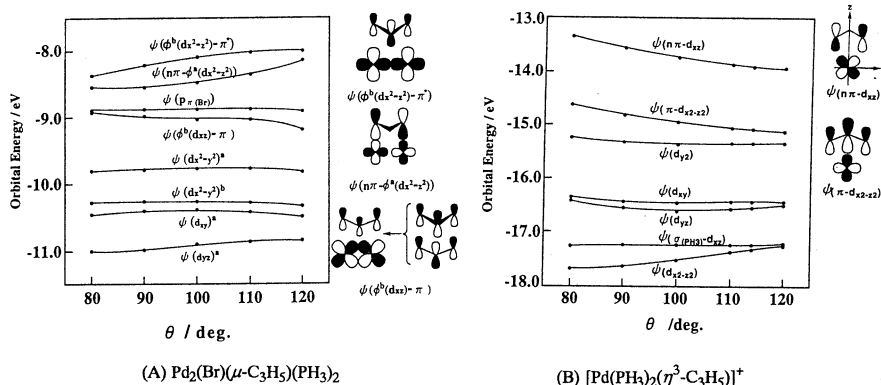


Fig.1 Walsh diagram of $\text{Pd}_2(\text{Br})(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2$ and $[\text{Pd}(\text{PH}_3)_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$

合に最大となる。これらの相互作用の他に $d_{\pi}\text{-}d_{\pi}$ 結合性軌道 $\psi^b(d_{xz})$ があり、この軌道を π -アリルの π^* 軌道との重なりも可能であり、この重なりは二面角 θ が 90° より小さくなると大きくなる。実際、Fig.1(A) に示す Walsh ダイアグラムから明らかなように、 $\psi(n\pi\text{-}\phi^a(d_{x2-y2}))$ は $\theta=90^\circ$ 付近で最も安定となる。 $\psi(\phi^b(d_{x2-y2})\text{-}\pi^*)$ は二面角が減少するに従い安定となる。これらの結果は期待通りであるが、期待に反して $\psi(\phi^b(d_{xz})\text{-}\pi)$ は π^* の mixing が見られるが、二面角の減少に伴い、わずかに軌道エネルギーが不安定化している。一方、単核のパラジウム(II) π -アリル錯体では、Fig.1(B) に示すように π -アリルの $n\pi$ と d_{xz} の反結合性軌道 $\psi(n\pi\text{-}d_{xz})$ 、 π -アリルの π と d_{x2-y2} の反結合性軌道 $\psi(\pi\text{-}d_{x2-y2})$ 双方共に二面角の減少と共に軌道エネルギーが高くなる。後者の軌道エネルギーの不安定化はパラジウム(I)二核錯体での $\psi(\phi^b(d_{xz})\text{-}\pi)$ の軌道エネルギーの不安定化よりも大きい。即ち、パラジウム(I)二核錯体では、アリルの π^* 軌道の結合性 mixing が起こるため $\psi(\phi^b(d_{xz})\text{-}\pi)$ は二面角の減少により、軌道エネルギーはそれほど不安定にならない。これらの結果、パラジウム(I)二核錯体では二面角が 90° より小さくなる。単核パラジウム(II) π -アリル錯体ではパラジウムから π -アリルへの電荷移動の寄与が小さく、むしろ、二面角が小さくなると、 π -アリルの π 軌道とパラジウムの被占 d_{xz} 軌道との交換反発が強くなり、二面角は小さくならない。この結果、二面角は単核パラジウム(II)錯体では 90° より大きくなり、二核パラジウム(I)錯体では 90° より小さくなる。また、単核パラジウム(II) π -アリル錯体でアリルの末端 C 原子が分子面より下に位置する事実は古くから知られていたが、その理由は明らかでなかった。この理由も Walsh ダイアグラムから明らかになった。

以上の様に、有機金属化学で古くから興味を持たれていたパラジウム(II)及びパラジウム(I) π -アリル錯体の構造を結合性の面から明らかにすることができた。

3.2 白金(0)及びパラジウム(0)錯体によるC-H結合活性化過程

飽和炭化水素のC-H結合を切断し、官能基を導入する反応は触媒化学分野で注目されている。このようなC-H結合活性化反応の一つは低原子価金属錯体へのC-H結合の酸化的付加反応であるが、白金(0)、パラジウム(0)錯体へのC-H結合の酸化的付加反応は困難であるとされてきた。しかし、最近、パラジウム(0)錯体を用いたアレンへの $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ の導入反応が報告されたが、この反応では $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ のC-H結合がパラジウム(0)に酸化的付加する素反応過程が含まれる機構が提案されている。パラジウム(0)錯体は白金(0)錯体よりも更に酸

化的付加反応に不利な金属であるから、この実験的に提案された機構は意外といえる。この反応ではキレートホスフィン配位子が用いられている。本研究では、C-H酸化的付加反応に対するキレートホスフィン配位子効果を検討した。

実際には、bis(dicyclohexylphosphino)ethane (dcpe)が使用されているので、このP原子位置に PH_3 2分子を置き、dcpe配位子のモデルとした。この系をM(dipe) (M=Pt or Pd)と呼ぶ。また、bis(di-*t*-butylphosphino)methaneも代表的なキレートホスフィンなので、このモデル錯体、M(dipm),の反応も検討した。M(PH_3)₂は単座配位ホスフィン錯体を意味する。C-H結合の酸化的付加反応に伴う構造変化をFig.2に示したが、遷移状態(TS)ではPt(H-CH₃)部分はPt(PH_3)₂でもPt(dipe)でも大差はない。Pd錯体でも同様である。言い換えるとC-H結合の組み替えはよく似た構造で行われる。活性障壁、反応熱を表2にまとめてしめた。電子相関効果は大きい、MP3,MP4,SD-CI,CCD法いずれも同程度の活性障壁と反応熱が計算された。これは遷移状態ではC-H結合は弱くなっているが、1.7Å程度の距離であり、この程度の結合距離ではCAS-SCF計算とMP4(SDQ)計算の差はほとんど無い(確認済み)であろう。M(dipe)及びM(dipm)錯体ではM(PH_3)₂錯体に比べ活性障壁は低下し、Pd系ではendothemicityが著しく小さくなり、Pt系の反応はexothermicとなっている。このように、C-H酸化的付加反応はキレートホスフィンの使用により、著しく促進されることが示された。

さて、キレートホスフィンが何故、C-H結合の活性化を促進するのであろうか? この種の酸化的付加反応には中心金属のd軌道エネルギーが重要な因子となる。d軌道エネルギーを比較したところ、キレートホスフィン錯体ではd軌道エネルギーがPd(PH_3)₂の遷移状態でのd軌道エネルギーにほぼ同じであった。また、歪みエネルギーにも興味ある相違が見られた。CH₄部分の歪みエネルギーはM(PH_3)₂もM(dipe),M(dipm)も同程度であるのに対して、M(PH_3)₂の歪みエネルギーは16-22kcal/molであるのに対してM(dipe),M(dipm)ではほぼ0である。即ち、M(PH_3)₂では金属のd軌道エネルギーを高くするために歪みを起こさなくてはならないのに対して、M(dipe),M(dipm)ではほとんどキレートホスフィン配位によりd軌道エネルギーは高く、それ以上歪みを起こす必要はない。この結果、キレートホスフィンの配位によりC-H結合の活性化が容易に進行するようになる。しかし、Pd系では依然として活性障壁は22kcal/molであり、反応は容易ではない。実際の系ではC原子上に電子吸引性のCN置換基が導入されている。CN置換基の効果について検討する必要がある。

3.3 白金(0)錯体を触媒とするエチレンのヒドロシリル化触媒サイクル

遷移金属を触媒として、不飽和化合物にケイ素を導入するヒドロシリル化反応は代表的な有機ケイ素化合物の合成反応であるが、反応機構については、スキーム2に示すChalk-Harrod機構なのか、Modified Chalk-Harrod機構なのか、議論が続いている。我々は、白金(0)錯体触媒によるエチレンのヒドロシリル化反応の2つの機構に含まれる中間体、遷移状態の構造を最適化し、各素反応過程の活性障壁、反応熱を計算し、いずれの機構で進行するのかを理論的に検討した。

最初の過程はシランのSi-H結合の白金(0)錯体への酸化的付加反応である。この過程はすでに詳細に検討して、結果も公表しているので、詳細は省略する。ただ、H-SiH₃、H-SiCl₃、H-SiMe₃の酸化的付加を比較すると、活性障壁は同程度であるが、反応熱は大きく異なり、電子吸引性のCl置換基の導入

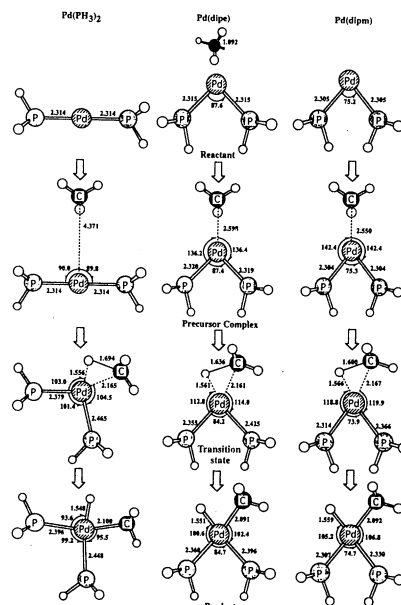


Fig. 2 Geometry changes upon C-H oxidative addition to palladium(0) complexes

Table 2 Binding energy (b.e.),^a E_a^a and ΔE^a in the C-H oxidative addition

Pd(dipm)	b.e.	E_a	ΔE
HF	2.0	36.5	32.8
MP2	-7.7	18.8	8.2
MP3	-5.3	23.3	11.9
MP4DQ	-6.4	21.9	11.4
MP4SDQ	-7.7	22.1	11.7
SD-CI(D) ^b	8.2	24.6	27.8
SD-CI(DS) ^c	-3.9	21.7	12.6
SD-CI(P) ^d	-3.9	22.4	13.4
CCD	-7.6	21.4	10.5
MP4SDQ	b.e.	E_a	ΔE
Pd(PH_3) ₂	-0.7	36.9	34.1
Pd(dipe)	-7.7	22.1	11.7
Pd(dipm)	-8.9	20.0	7.7
Pt(PH_3) ₂	-0.8	29.9	9.9
Pt(dipe)	-9.8	6.8	-25.7
Pt(dipm)	-12.4	3.8	-34.1

^ab.e. = $E_t(\text{precursor complex}) - E_t(\text{sum of reactants})$, $E_a = E_t(\text{transition state}) - E_t(\text{precursor complex})$, $\Delta E = E_t(\text{product}) - E_t(\text{sum of reactants})$.

^bDavidson correction for higher-order excitations.

^cDavidson-Silver correction for higher-order excitations.

^dPopple correction for higher-order excitations.

性を大きくすることが注目される。次の過程はPt-HあるいはPt-SiR₃ (R=H, Cl, or Me) へのエチレンの挿入反応である。構造変化をFig.3に示した。Pt-H結合への挿入反応の遷移状態(TS)ではPt-C距離は生成物のそれと同程度であるのに対して、Pt-H距離は1.72Åであり、また、C-H距離は1.34Åである。このTSでは、C-H結合の形成とPt-H結合の切断に先行して、Pt-アルキル結合が形成されていると言える。挿入直後の生成物P2aではPt-H距離が1.781Å、C-H結合距離が1.25Åと通常のC-H結合距離より長く、agostic相互作用が含まれている。

しかし、この生成物が最も安定でなく、最も安定な生成物はシリル基のトランス位が空のP2cである。これは、シリル配位子が強いtrans influenceを示すことから理解できる。P2aからP2cに至るには、agostic相互作用を切断する必要がある。P2bではagostic相互作用が失われている。これらのエネルギー変化をMP4SDQ計算から検討したが、エチレン挿入のTSよりもP2bの方が不安定であり、最も安定なP2cに至る経路で真のTSはP2cであると言える。Pt-SiR₃へのエチレン挿入のTSでも、Pt-C距離は生成物でのそれと同程度であるのに対して、Pt-Si距離は3.2Å、C-Si距離は1.92Åである。即ち、このTSはPt-Si結合の切断、C-Si及びPt-C結合の形成が起きていると言える。挿入直後の生成物ではR=Hの場合のみでなく、R=Clの場合も強いagostic相互作用が含まれている。また、R=Meの場合もわずかであるが、agostic相互作用が含まれている。詳細は省略したが、Pt-SiR₃へのエチレン挿入は非常に高い活性障壁を必要とする。これは、SiR₃がエチレンと新しいC-Si結合を形成するためには、原子価軌道がsp³であるため向きをエチレン方向に変えなくてはならない。そのため、Pt-Si結合が著しく弱められるからである。最後の過程は、Si-CあるいはC-H結合の還元的脱離過程である。この過程での遷移状態はC-H結合の場合は平面構造であるが、C-Si結合の場合は意外にも非平面構造であることが示された。触媒サイクル全体を通してのエネルギー変化をMP4SDQ計算から検討したところ、Chalk-Harrod機構では律速過程はR=Hの場合、挿入生成物の異性化過程かC-Si還元脱離過程、R=Clの場合はSi-C還元脱離過程、R=Meの場合は挿入生成物の異性化過程であるが、いずれも、26kcal/mol程度の活性障壁である。一方、Modified Chalk-Harrod機構では、Rの種類によらず律速過程はエチレンのPt-Si結合への挿入反応であり、しかもその活性障壁は40-60kcal/molである。以上の結果から、白金(0)錯体を触媒としたエチレンのヒドロシリル化反応はChalk-Harrod機構で進行することが理論的に示された。

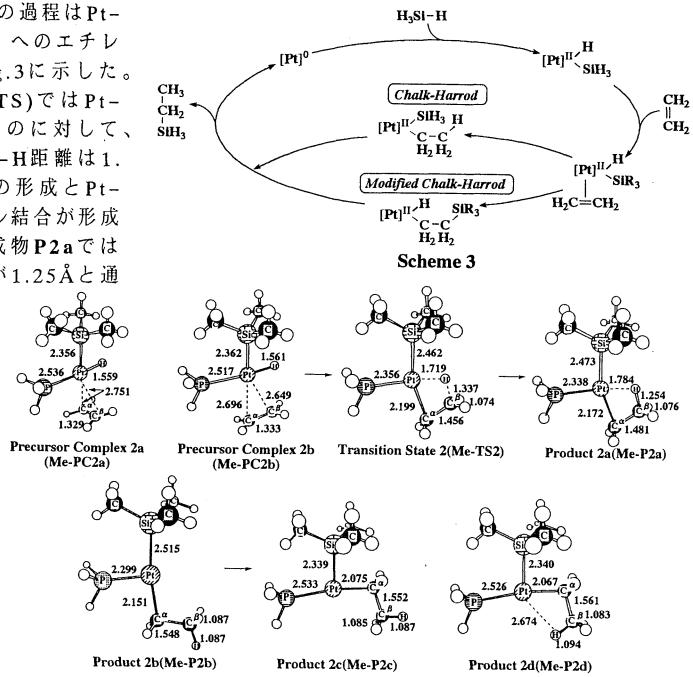


Fig. 3 Geometry changes in the ethylene insertion into the Pt-H bond of cis-PtH(SiMe₃)(PH₃). (Bond length in Å and bond angle in degree.)

4. 発表・出版実績または予定

榑、第46回錯体化学討論会、1996年9月東大阪。榑、The 4-th Japan-China symposium on Theoretical Chemistry、1996年9月京都。榑、第78回触媒討論会、1996年10月福岡。榑、溝江、杉本、第78回触媒討論会、1996年10月福岡。榑、宇治野、菊野、杉本、第78回触媒討論会、1996年10月福岡。杉本、榑、分子構造総合討論会、1996年10月福岡。榑、竹内、黒沢、分子構造総合討論会、1996年10月福岡。榑、角、杉本、分子構造総合討論会、1996年10月福岡。榑、溝江、杉本、分子構造総合討論会、1996年10月福岡。宇治野、杉本、榑、分子構造総合討論会、1996年10月福岡。榑、溝江、杉本、43回有機金属化学討論会、1996年10月大阪。榑、角、杉本、43回有機金属化学討論会、1996年10月大阪。榑、量子有機化学研究会、1997年1月京都。他数件。
S. Sakaki and Y. Musashi, *Inorg. Chem.*, **34**, 1914(1995). S. Sakaki, 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). H. Kurosawa, K. Kirako, S. Natsume, S. Ogoshi, N. Kanehisa, Y. Kai, S. Sakaki, and K. Takeuchi, *Organometallics*, **15**, 2089 (1996). S. Sakaki, Y. Ujino, and M. Sugimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 3047 (1996). S. Sakaki and T. Kikuno, *Inorg. Chem.*, **36**, 226 (1997). S. Sakaki, B. Biswas, and M. Sugimoto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 803. S. Sakaki, K. Takeuchi, M. Sugimoto, H. Kurosawa, *Organometallics*, in press.

原子・分子の励起状態

分 CD9 施
実 161,486
許 160,000

Electronic excited states of atoms and molecules

○田中皓、大槻一雅、斎藤史郎、近藤正士、山崎賢一、豊田英之、只森洋 (電通大)

本課題では、以下のテーマについて研究を行なった。

MRCPA プログラムの開発と応用計算

size-consistent な multi-reference function に対する理論 MRCPA のプログラムコードの開発を行ってきた。このプログラムの実行効率を上げるためアルゴリズムの見直しを行い、効率の向上を計った。これに前半のかかなりの時間を使った。これを用いて F_2 および As_2 に対する分光学定数の詳しい計算を行った。

F_2 ; 拡張 STO 基底 [6s5p2d1f] を用いて 6 個の参照関数による CPA 計算を行った。計算の次元数は 213,792 である。求められた分光学定数は、平衡核間距離 1.42 Å、振動数 914 cm^{-1} 、解離エネルギー 1.56 eV である。これに対する観測値はそれぞれ 1.41 Å、917 cm^{-1} 、1.60 eV で、両者の一致度は大変良い。

Jankowsky らはこの系の相関を取り扱うには、 2π の active space への取り込みが重要と述べていたが、その意味するところは 3σ と 1π の valence 軌道からだけでは σ 電子と π 電子間の左右相関が入らず、平衡核間距離付近でこれが重要となるためには active space に取り込む必要があったと言うことである。

As_2 ; 拡張 GTO 基底 [9s7p5d2f] を用いて 9 個の参照関数による計算を行った。次元数は 1,005,121。解離極限と考えられる点では 1 点計算を行ったが、この場合は 20 個の参照関数を要したが、次元数は 2,065,494 であった。得られた分光学定数は平衡核間距離 2.116 Å、振動数 430 cm^{-1} 、解離エネルギー 3.86 eV である。これに対する観測値はそれぞれ 2.103 Å、429.6 cm^{-1} 、3.99 eV で両者の良い一致が得られた。

As_2 の過去に publish された論文中の最良の結合エネルギーは約 3.2 eV であったことに留意すると今回大幅な改善が得られた。これまでの計算では 3d 殻の取り扱いが不十分で、ほとんどが frozen core として扱われていた。この計算にあつては 3d 殻と原子価殻との電子相関を取り込んだ。3d 殻を frozen にして行った CI 計算、CPA 計算、3d 殻と原子価殻との電子相関を取りこんだ CI 計算、CPA 計算による解離エネルギーは

	3d frozen	3d-valence correlation
D_e with 9-ref. CI	3.49 eV	3.61 eV
D_e with 9-ref. CPA	3.69 eV	3.86 eV

この結果は 3d 殻と原子価殻との電子相関を取り込むことの重要さと同時に結合エネルギーを問題にする場合に、MRCPA が MRSDCI より有効であることを示している。

$Cs_3M_2Cl_9$ 結晶中の $[M_2Cl_9]^{-3}$ の電子構造 (M=Cr, Mo)

$Cs_3M_2Cl_9$ 結晶を点電荷で近似してその中に埋め込まれた 2 核錯体 $[M_2Cl_9]^{-3}$ の電子構造を調べる。電子数が多いので、モデルポテンシャルを利用し計算の効率を計る。これによって比較的容易に CASSCF、SDCI を解く事が可能となる。この計算結果をもとに励起エネルギーおよび状態の性質の解析を行った。

Cr や Mo の系ともに各金属イオンはほぼ O_h 環境下において 3 個のリガンドイオンを共有する形で 2 核錯体を構成している。そこでこれらの状態は O_h 環境下におけるそれぞれの金属の 3d 電子の状態を記述することによって、比較的よくこの状態を記述できる。

計算結果は Cr と Mo の系とも基底状態はそれぞれの金属の 3d 殻は t_2^3 の配置を取り、それぞれ 4A_2 で全体として 1 重項となる。電子分布を描くと二つの金属の d 電子の重なりは Mo の方が Cr より大きく、そのことが以下 1 重項と 3 重項のエネルギー差に反映される。1 重項と 3 重項状態のエネルギー差は Cr 系で 6 cm^{-1} と互いの金属間の交換相互作用が大変小さく、Mo 系では計算値 782 cm^{-1} である。これに対して実験値は 840 cm^{-1} と計算値と良い一致を

見た。CIの結果は5重項、7重項状態がそれぞれ2600 cm⁻¹、8500 cm⁻¹にあることを示唆している。Crでは上の結果からも予想されるように5重項、7重項状態もほとんど縮退に近い状態にある。

電子的に励起した最も低い励起状態はCr系では一方のCrでt₂³ → t₂²e 励起したもので計算値は、12000~12300 cm⁻¹に集中する。一方、観測値は13300 cm⁻¹あたりをピークとする幅広いバンドとなるが、両者は良い一致を示している。Mo系は、一方のMoでt₂³のまま4重項から2重項状態に励起したもので、ここへの励起エネルギーの計算値と実験値との一致はあまり良くない。これは2重項状態の方が相関エネルギーが4重項状態に比べ大きいと考えられ、基底関数にf関数を加える計算を計画している。今後、これに加えて更に高い励起状態、および両者の金属が同時に励起した、いわゆるダイマーバンドのエネルギー準位と性質を調べる計画である。

O₂⁺の励起状態

中性酸素分子(O₂)のthreshold photoelectron spectroscopyの近年の実験において、励起光のエネルギーが21から24.5 eV程度の領域にピーク間の間隔が100 meV前後の微弱なピークが観測されている。この構造は酸素分子イオン(O₂⁺)のいずれかの電子状態に帰属する振動準位が観測されていると考えられるが、具体的な対応関係が判っていない。

上記の実験結果を解析するためには、その第一歩として酸素分子イオンの励起状態の断熱ポテンシャル曲線を調べる必要がある。しかし、励起状態に対して数値的に満足できるような計算は断片的に行われているだけであり、精度などに対する評価も不十分なものである。

そこで我々は、O₂の振動準位の基底状態から測って21から24.5 eV程度の領域に振動準位を持つようなO₂⁺の断熱ポテンシャルを互いに同程度の精度で網羅的に計算し、その結果を用いて実験結果の解釈を試みると共に、励起状態の計算手法を確立することを目指す。

我々は、O₂⁺の断熱ポテンシャルを計算するためにMulti Reference SDCI(MR-SDCI)を用いる事にした。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。

計算量の点からは摂動論に基づく方法を使えば有利である。ところが、この種の方法は基底状態の計算結果の改善には効果的であるが、励起状態に対しては摂動部分が大きくなり過ぎて収束しなかったりするなど、今回の目的には不向きである。

実際のMR-SDCI計算の過程は、試行錯誤的に次のような3通りのものを行った。D_{inf h}の対称性を考慮し各対称性毎にその対称性内での基底状態と励起状態を計算した。基底関数にはSlater型を用い、酸素原子1個当たり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、制限Hartree-Fock法による計算を行い、そのMolecular Orbital(MO)をMCSCF計算の出発点する点は共通である。

第1の方法では、MCSCF法で求めたい全てのstateのエネルギーを同じ重みで平均したエネルギーを最適化する。さらに、MCSCF法で求めたMOを出発点として、1σ_g, 1σ_u, 2σ_g, 2σ_u, 3σ_g, 1π_u, 1π_g, 3σ_u内の全電子配置とそこからの1電子励起のみを採り入れたCI(FVCI)計算を行い、求めたい全てのstateのDensity Matrix(DM)を同じ重みで平均しそれを対角化することによって、Averaged Natural Orbital(ANO)を作る。このANOを用い再びFVCI計算を行い得られたANOを用いて、MR-SDCI計算を行い断熱ポテンシャル曲線を求めた。

この方法では、DMを平均化する際に基底状態と大幅に違う主要配置を持つ励起状態が混ざっていた場合に、得られるANOが基底状態に対しても励起状態に対しても不適切なものとなり、計算結果が著しく悪化するという問題がある。また、ANOを使うMR-SDCI計算とMCSCFで得られるMOを使うMR-SDCI計算では、基底状態と励起状態の何れでもMCSCFで得られるMOを使う方がより良い結果が得られることが多く、ANOを使うことが有利でないことがわかった。

第2の方法では、MCSCF法で求めたいstateのエネルギーを最適化する。さらに、MCSCF法で求めたMOを出発点として、1σ_g, 1σ_u, 2σ_g, 2σ_u, 3σ_g, 1π_u, 1π_g, 3σ_u内の全電子配置とそこからの1電子励起のみを採り入れたCI(FVCI)計算を行い、求めたいstateのDMを対角化しNOを求めさらにFVCI計算を行いNOを改善するという操作を試みた。このようにして作られたNOと主要電子配置を利用してMR-SDCI計算を行い、さらに求めたいstateのDMを対角化しNOを求めさらにMR-SDCI計算を行いNOを改善するという操作を試みた。この方法では、ほと

んどの状態で NO を再計算しても結果がほとんど改善されないことが判った。改善される場合でも、断熱ポテンシャル曲線がエネルギー方向に数 100meV 程度平行移動する程度であり、結合エネルギーや振動順位の計算精度の向上はほとんどない。励起状態の DM から NO を作った場合には NO の変化が激しいために、繰り返しの都度主要配置が変化することになり大変手間のかかる計算となる。結局、この方法では手間の割りに実質的な計算精度の向上が望めないことが判った。

第 3 の方法では、MCSCF 法で求めたい state のエネルギーを最適化する。さらに、MCSCF 法で求めた MO を出発点として、 $1\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_g, 2\sigma_u, 3\sigma_g, 1\pi_u, 1\pi_g, 3\sigma_u$ 内での全電子配置とそこからの 1 電子励起のみを採り入れた CI(FVCI) 計算を行い、主要電子配置を決定する。FVCI 計算を行い得られた主要電子配置を参照電子配置とする MR-SDCI 計算を行い断熱ポテンシャル曲線を求めた。もっとも単純な方法であるが、この方法は実行しやすく結合エネルギーや振動順位に関しては 2 の方法とほとんど同程度の結果を与える。

この研究は継続中であり、上記第 3 の方法で計算した結果を解析中である。

ハロゲン化ポジトロニウムの CI 計算

物質中の陽電子はいくつかの過程から電子と対消滅を起こす。この一つに原子・分子と束縛状態をつくって、この束縛状態から対消滅をする過程がある。この束縛状態はポジトロニウム化合物と呼ばれており、実験的に存在が確認されている。それゆえ、実験と理論の両面からこのポジトロニウム化合物の安定性、化合物内の陽電子状態、対消滅の性質に対する研究が勢力的に行われている。理論の面では、このポジトロニウム化合物に対する量子力学的な計算が比較的多く行われている。また、これらの計算結果から陽電子-電子相関効果を考慮する必要があることが知られているが、陽電子-電子相関効果を考慮した計算は水素化ポジトロニウムのような少数電子系では十分に行われているが、多電子系でのそのような計算は最近までなされてなく、最近始まったばかりである。

ここでは、比較的多くの実験がなされている、ハロゲン化ポジトロニウム PsF, PsCl, PsBr, PsI の CI 計算を行った。この系は、ポジトロニウム結合エネルギー、対消滅速度の測定が行われている。コンピュータコードは ATOMCI のコードをポジトロニウム化合物に適用できるように変更したものを使用した。計算は PsF, PsCl, PsBr, PsI の基底状態 ($^2,^1S$) について、単参照配置 CI を行った。参照配置は Hartree-Fock 計算から得られた配置を用いた。基底関数としては Slater 型関数 $r^n \exp(-\zeta r)$ を用い、陽電子と電子とは異なる基底関数を用いた。電子軌道の基底関数は $n=l$ の制限を適用したが、陽電子軌道の場合には原子核との反発のために電子軌道とは異なり、 s 状態の動径関数は指数関数に型はならないため、 $n=l$ の制限をはずした。相関軌道は角運動量 $0 \sim 5$ まで用いた。

この単参照配置 CI 計算から、多参照配置 CI 計算のための参照配置の候補を探ることができた。しかし、まだ陽電子基底関数の選びかたには問題点があり、 n のとりかた、軌道指数の決定のしかたなど適切な基底関数の形を調べる必要がある。今後の課題としては、この陽電子基底関数のとりかた、多参照配置 CI 計算の実行がある。

NeHe_N⁺ クラスタイオンの安定構造

ヘリウム原子は絶対零度でさえ固化しないほど原子間にはたらく引力が弱い、不純物イオン X⁺が存在するとヘリウム原子が分極するために、イオン・ヘリウム間に強い引力が生じ、クラスタイオン XHe_N⁺が形成される。このクラスタイオンはイオン X⁺の存在によって形成されることから、その構造は原子核クラスタイオンよりも原子のそれに近い。様々なイオン種について移動管を用いた実験が都立大のグループによって行われ、印加電場の強さとクラスタサイズ N (ヘリウムの個数)、魔法数との関係が調べられている。彼らは一連の観測から 12 個のヘリウムからなる 20 面体構造が鍵であると解釈したが、昨年行った陽子についての理論的研究では 20 面体構造とはまったく異なる安定構造を得た。本年度は Ne⁺について、NeHe_N⁺の安定構造と魔法数の関係について計算を行い、実験との比較を行った。計算には配置間相互作用 (CI) 法と分子力学法を用いた。

Ne⁺が開殻電子系であるために、幾つかのヘリウム原子を取り込んで分子イオンを形成する。様々な配置について CI 計算を行った結果、直線状の He-Ne⁺-He (非対称) が安定であり、3 番目以降のヘリウムが分極のみによって引きつけられる。ここで分子イオンが形成されてもヘリウム原子からネオン側への電子の流れ込みは極く僅かであり、正電荷はほぼネオン上に局在したままである。N が 3 以上の場合、CI 計算によって構造の最適化を行うことは不可能となるので、系のポテンシャルを (HeNe⁺He)-He 間 (2 次元) と He-He 間 (1 次元) のポテンシャルの重ね合わせで記述し、分子力学法に類似の計算方法で構造の最適化する。

N=4~13までの解離エネルギーを比較すると、原子におけるK、L、M殻のように、その大きさは明らかにN=4-7、8-12、13の3つにグループ分けされる。この結果は、実験ではN=7、12が魔法数として観測されることを意味する。しかし、実験で観測された魔法数はN=11と13であり、今回の計算結果はこれに一致しない。N=12のときクラスターイオンの構造は歪んだ20面体構造をとる。

今回得られた構造は別の視点から見ても、実はもっともらしい構造である。電子的閉殻イオンであるNa⁺の結果に基づいてNe⁺の構造を考察してみる。Na⁺の場合、閉殻系であるために分子イオンは形成せず、12個のヘリウムが分極によってのみ引きつけられ、出来上がったクラスターイオンは正20面体構造となる。Ne⁺とNa⁺ともにポテンシャル極小の位置はほぼ同じである。Ne⁺ではこれに分子イオンの形成が加わるので、12個のうちの2つのヘリウムがさらにNe⁺に近づく。この考察から導かれる構造は、実際に計算から得られた構造そのものである。ただし、ここでの考察は実験が間違っていると主張するものではない。これまでの計算は、系は完全にスタティックであることを仮定して行ってきたが、Ne⁺ではダイナミカルな相互作用を考慮する必要があるのかもしれない。

発表・出版実績または予定 田中、高田、中平、加固；分子構造総合討論会、96年10月福岡

三好、田中；分子構造総合討論会、96年10月福岡

田中；分子構造総合討論会、96年10月福岡

望月、田中、高田；日本応用物理学会、97年3月名古屋

墨、三好、酒井、田中；日本物理学会、97年3月名古屋

大槻；日本物理学会、96年10月山口

山岸、太鼓、下川原、村上、野呂、田中；*Chem. Phys. Lett.* **250**,165-170(1996)

田中；*Johansen, Intern. J. Quantum Chem.* 印刷中

楊、田中、品田；*THEOCHEM* 印刷中

望月、田中；*Chem. Phys. Lett.* 投稿中

山崎、田中、品田；*J. Phys. B* 投稿予定

田中、望月；*Theoret. Chim. Acta* 投稿予定

分	CE2 施
実	42.258
許	42.000

化学反応の分類および分子設計に関する理論的研究

Theoretical Studies on the classification of Chemical Reactions and Molecular Design

○酒井章吾・高根慎也・清瀬勝美 (大阪産大工)

1 研究目的・内容

化学反応に対する理論的、定量的予測を目的とする場合、化学反応の正確な解析を基に予測のための方法を探る必要がある。本研究では分子軌道理論に基づいて、ジエンの電子環状反応機構の解析、およびトリチアペンタレンの構造について調べた。

2 研究方法・計算方法

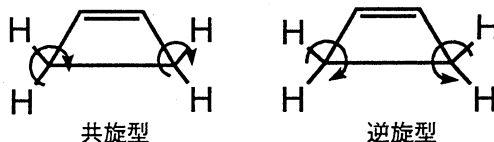
分子軌道法としては Hartree-Fock(HF) 法、及び電子相関を考慮した MP 法、CASSCF 法、CASPT2 法、及び CI 法を用いた。プログラムとしては GAMESS, GAUSSIAN94 を用いた。

3 研究成果

A. ジエンの電子環状反応機構に関する理論的研究

シス型のブタジエンの開環反応は軌道対称性の問題として非常に興味ある問題である。すなわち、ブタジエンの開環反応として共旋的な反応と逆旋的な反応経路が知られている。

そして、逆旋型の反応は対称禁制であり、共旋型の反応は対称許容であり、ブタジエンの熱的電子環状反応は共旋的に起こるとされている。本研究ではこれらの共旋的、および逆旋の反応機構



をより詳細に検討するため、ブタジエンおよび $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}-\text{HC}=\text{SiH}_2$ の共旋型、および逆旋型の反応機構について調べた。反応物、遷移状態、生成物の構造はジエンの4つの π 軌道を含む 4×4 型の CASSCF 計算により求めた。またエネルギーは求めた構造で CAS-MP2 計算を行なった。基底関数としては 6-31G(d,p) 型の関数を用いた。

開環反応に関し共旋的の反応は C_2 対称性で反応が起こり、逆旋的の反応は C_s 対称性で反応が起こる。これらの反応のエネルギー障壁、および生成熱を表 1 に示す。

表 1: 反応のエネルギー障壁および生成熱 (kcal/mol)

	共旋型 (C_2)		逆旋型 (C_s)	
	CAS	MP2	CAS	MP2
ブタジエン	0.0	0.0	0.0	0.0
TS	52.6	49.3	65.5	67.8
シクロブテン	-16.3	-9.2	-16.3	-9.2
ジシラジエン	0.0	0.0	0.0	0.0
TS	2.4	3.4	4.9	7.1
シクロジシラブテン	-41.4	-46.4	-41.4	-46.4

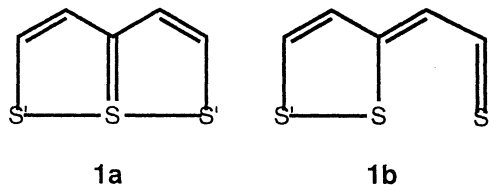
[ブタジエン] シス型ブタジエンの平衡構造は平面の C_{2v} 型ではなく平面から少しずれた C_2 型の構造である。逆旋的の反応経路の添えば C_s 型になるが C_s 対称性で求められた構造は C_{2v} 型の平面と一致する。逆旋型の遷移状態はその振動解析から負の固有値を二つ持ち、真の遷移状態ではない。生成物であるシクロブテンは平面の C_{2v} 対称性を持っている。逆旋型の遷移状態のエネルギーは共旋型の遷移状態のエネルギーに比べ 13-18 kcal/mol 高い。

[1,4-ジシラジエン] シス型のジシラジエンの平衡構造はブタジエンと同様 C_{2v} 対称性の平面構造は安定ではなく、 C_2 対称性と C_s 対称性の2種類の安定構造がある。 C_2 対称性の構造は C_s 対称性の構造に比べ約 0.7 kcal/mol 安定である。この反応はブタジエンの場合と異なり、共旋型、逆旋型の両方の遷移状態はその振動解析から反応座標に添った負の固有値ただ一つを持ち両方の遷移状態が存在しうる。またそのエネルギー障壁は共旋型で 2-3 kcal/mol、逆旋型で 5-7 kcal/mol と非常に小さい。

この反応はブタジエンの場合と異なり、共旋型、逆旋型の両方の遷移状態はその振動解析から反応座標に添った負の固有値ただ一つを持ち両方の遷移状態が存在しうる。またそのエネルギー障壁は共旋型で 2-3 kcal/mol、逆旋型で 5-7 kcal/mol と非常に小さい。

B. トリチアペンタレンの電子状態

1,6,6a λ^4 -トリチアペンタレン (1a) は、3つの硫黄原子がほぼ直線で結合した3配位結合を持つ興味深い分子である。1aのような C_{2v} 構造を持つが、ab initio HF SCF 計算では1aの構造は遷移状態で、 C_s 対称の構造 (1b) が安定となってしまう。1aが極小構造となるためには、少なくとも MP2 レベル以上の計算が必要であるとされている。



本研究では、様々な基底関数を用いて、HF 法および電子相関を含めた計算、さらに密度汎関数法 (DFT) による構造最適化計算を行い、1の分子構造の基底関数依存性について詳細に検討した。また、この分子の低い励起状態の様子についても CI 法により検討を行った。

計算レベルおよび基底関数は表2に挙げたものを用いた。d軌道の効果を調べるため、6-31G および 6-311G に2つあるいは3つに split した d軌道を加えたものについても検討した。構造最適化には HF SCF レベルおよび MP2 レベル、そして Gauss 型基底関数を用いた DFT 計算 (B3LYP) の3種類の計算方法を用いた。さらに、得られた構造を用いて MP4 レベルで1点計算を行い、エネルギーの評価を行った。

表2に C_{2v} 構造での最適構造を示す。また、各計算レベルにおけるエネルギーおよび MP4 レベルのエネルギーを表3にまとめた。

どのレベルにおいても基底関数が改善されるほど、S-S 距離は実験値 (2.36 Å) に近づいている。HF レベルでは、すべての基底関数において C_s 構造の方が安定であり、 C_{2v} 構造は遷移状態となったが、d軌道の数が増えるにつれ、そのエネルギー差は小さくなった。MP2 および DFT 計算では、いずれの基底関数を用いた場合も C_{2v} が安定となった。

表 2: 結合距離 (単位: Å)

Method	C_{2v}		
	S-S	C-S	C-S'
HF/3-21G	2.5265	1.8049	1.7376
HF/3-21G(*)	2.4025	1.7337	1.6833
HF/6-31G	2.5142	1.8096	1.7373
HF/6-31G*	2.3857	1.7387	1.6801
HF/6-31G**	2.3858	1.7388	1.6858
HF/6-31G(2d)	2.3630	1.7328	1.6853
HF/6-31G(3d)	2.3623	1.7271	1.6796
HF/6-311G*	2.3801	1.7366	1.6834
B3LYP/3-21G	2.5553	1.8133	1.7508
B3LYP/3-21G(*)	2.4366	1.7530	1.6971
B3LYP/6-31G	2.5401	1.8175	1.7517
B3LYP/6-31G*	2.4229	1.7575	1.6996
B3LYP/6-31G**	2.4222	1.7582	1.6993
B3LYP/6-31G(2d)	2.3969	1.7512	1.6958
B3LYP/6-31G(3d)	2.3929	1.7463	1.6894
B3LYP/6-311G(2d)	2.4028	1.7515	1.6936
MP2/3-21G	2.5626	1.8112	1.7580
MP2/3-21G(*)	2.3932	1.7474	1.6954
MP2/6-31G	2.5573	1.8153	1.7605
MP2/6-31G*	2.3682	1.7391	1.6863
MP2/6-31G**	2.3682	1.7386	1.6857
CAS/6-31G**	2.3855	1.7387	1.6857

表 3: エネルギー (単位: hartree)

Method	C_{2v}		C_s	
	E	E(MP4)	E	E(MP4)
HF/3-21G	-1377.218857	-1385.303287	-1377.223766	-1385.204981
HF/3-21G*	-1377.539783	-1385.308543	-1377.550692	-1385.300606
HF/6-31G	-1383.961478	-1385.304492	-1383.970688	-1385.295648
HF/6-31G*	-1384.131801	-1385.308940	-1384.148873	-1385.300159
HF/6-31G**	-1384.130028	-1385.308936	-1384.150052	-1385.300168
HF/6-31G(2d)	-1384.153510		-1384.166009	
HF/6-31G(3d)	-1384.164044		-1384.176998	
HF/6-311G*	-1384.231036		-1384.248247	
B3LYP/3-21G	-1380.548856	-1385.302346		
B3LYP/3-21G*	-1380.877153	-1385.310515		
B3LYP/6-31G	-1387.361750	-1385.302665		
B3LYP/6-31G*	-1387.480899	-1385.310563		
B3LYP/6-31G**	-1387.493342	-1385.310559		
B3LYP/6-31G(2d)	-1387.500362			
B3LYP/6-31G(3d)	-1387.519469			
B3LYP/6-311G(2d)	-1387.622912			
MP2/3-21G	-1377.860543	-1385.301509		
MP2/3-21G*	-1378.379120			
MP2/6-31G	-1384.605898			
MP2/6-31G*	-1385.167876			
MP2/6-31G**	-1385.199603	-1385.309596		
CAS/6-31G**	-1384.139144	-1385.324310	-1384.204569	-1385.234466

4 発表・出版実績または予定

- (1) 酒井、分子構造総合討論会、96年10月、福岡
- (2) 高根、酒井、分子構造総合討論会、96年10月、福岡
- (3) 酒井、Sanibel Symposium, 97年3月 Saint Augustine
- (4) 酒井、J. Phys. Chem. A, 101, 1140 (1997)
- (5) 酒井、Inter. J. Quantum Chem., 印刷中

分 CE6 施
実 64,022
許 678,000

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、武次徹也、田島暢夫、石井啓策、常田貴夫、橋本智裕、三嶋謙二、種田憲人、高橋純司、田辺泰士、佐藤博之、山西正人、秋永直伸、土屋敬史、中山賢一、中山哲、高田剛志（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それらを用いた化学反応の理解を目的としている。本年度は、(1) 新しいスピンの極 Colle-Salvetti 型相関汎関数の開発、(2) Mutireference Møller-Plesset 法によるポルフィリンの励起状態に関する理論的研究、(3) Multireference Møller-Plesset 法による polyene radical cation、dication 及び anthracene の $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態の研究、(4) Styrene 分子の $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態及び cis-, trans- 異性化反応に関する理論的研究、(5) Parametrized Multireference-based Perturbation (PMP) 法の開発、(6) 分岐反応経路に関する理論的研究、(7) 動的反応経路法と補間法を用いた多原子分子反応のポテンシャル曲面の構築、(8) Ni 族遷移金属表面でのメタンの光解離反応に関する理論的研究、(9) 希土類錯体の電子構造に関する理論的研究、(10) 希土類多価負イオンの安定性に関する理論的研究、他を行った。

2. 研究方法・計算方法

(2)-(5)のテーマに関する摂動法のプログラムは本グループで開発したものをを用いた。(6),(7)のテーマについては GAMESS を、また、(9),(10)については HONDO96 を用いた。さらに、(8)については Gaussian 94、及び、MOLPRO96 を用いた。(1)については、新しい相関汎関数を用いた DFT のプログラム開発も同時に行った。

3. 研究成果

(1) 新しいスピンの極 Colle-Salvetti 型相関汎関数の開発

分子系励起状態に適用可能なスピンの極相関密度汎関数を開発した。

密度汎関数理論に基づく従来の励起状態計算法は、いずれも閉殻系基底状態を適用範囲とする相関ポテンシャル汎関数を使用している。励起状態の特徴は開殻系が多くスピンの多重度が様々であることであり、この汎関数の励起状態計算への適用は、不合理な結果に導くと考えられる。本研究では、現在最も多く利用されている Colle-Salvetti (CS) 型相関汎関数をスピンの極させた相関汎関数を新たに開発することにより、密度汎関数法に基づく励起状態の計算法の開発に新たな可能性を開いた。得られた汎関数の特長は、次の通りである。

1. 平行・反平行スピンを別々に取り扱っているので、異なるスピンの多重度を持つ基底・励起状態の相関エネルギーのバランスを保つこと、
2. 併用する交換汎関数と物理的整合性を持つこと、
3. 原子系の厳密相関エネルギー値との良く一致すること、
4. 1 電子系において厳密にゼロ相関であること。

この汎関数を利用して新たに励起状態計算法を開発することが次の課題である。

(2) Mutireference Møller-Plesset 法によるポルフィリンの励起状態に関する理論的研究

フリーベース・ポルフィンには可視、近紫外部に 2 つの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の吸収帯がみられる。強度の低い Q バンドが可視部に、強度の非常に高い B バンド (Soret バンド) が近紫外部にある。これらのバンドでは Gouterman によって提唱されているように 4 つの軌道 (ほぼ縮退した next HOMO, HOMO および、ほぼ縮退した LUMO, next LUMO) が主要な役割をする。フリーベース・ポルフィン (FBP) は 18 π 電子系の交互炭化水素系であり、これら 4 つの軌道の対称性は、 D_{2h} 対称性のもとで、占有軌道が a_g と b_{1u} 、非占有軌道は b_{2g} と b_{3g} である。Q バンドは u 状態 (1^1B_{3u} , 1^1B_{2u}) であるので、基底状態 (1^1A_g) からの遷移は対称性の点では許容である。しかしながら、 1^1B_{3u} 状態は $b_{1u} \rightarrow b_{2g}$ と $a_g \rightarrow b_{3g}$ の 2 つが主遷移で、これらの遷移双極子モーメントベクトルは大きさがほぼ等しく反平行であるためキャンセルが起り、強度は低くなる。 1^1B_{2u} 状態 (主遷移は $a_g \rightarrow b_{2g}$ と $b_{1u} \rightarrow b_{3g}$) にお

いても同様のキャンセルが起り、Qバンドは弱くなる。このように、Qバンドの強度が低いのは交互炭化水素系の性質による。交互炭化水素系の性質をくずすことで2つの主遷移のバランスを変化させるとQバンドの強度を制御することができると考えられる。本研究では、*meso* 位の炭素原子を窒素原子に置換した Tetraaza, ピロール環の1つの外側の二重結合に水素が付加した Dihydro, 向かい合う2つのピロール環に水素が付加した Tetrahydro の励起状態の計算をおこない、Qバンドの強度の変化を調べた。Qバンドの強度は 1^1B_{3u} 状態では Tetraaza < FBP < Dihydro < Tetrahydro の順に強度が増すが、 1^1B_{2u} 状態では逆になる。このように、置換や付加によってポルフィリン環の π 共役系に細工することでQバンドの強度を制御することができる。

(3) Multireference Møller-Plesset 法による polyene radical cation, dication 及び anthracene の $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態の研究

Multireference Møller-Plesset(MRMP)法を用いることによって、 π 共役系の polyene radical cation, dication 及び anthracene の $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態について調べた。

polyene radical cation には2つの低い励起状態が存在し、強度が小さくエネルギーの低い状態は D_1 状態、強度が大きくエネルギーの高い状態は D_2 状態と呼ばれている。この2つの状態のエネルギー及びエネルギー差は、polyene の炭素数が増えるに従って減少する。また、polyene の neutral な分子の最も低い遷移許容の励起状態 1^1B_u 状態は1つの電子配置で表されるのに対して、radical cation の D_1 , D_2 状態は2つの電子配置が強く相互作用してできていることが予想される。この2つの励起状態の電子状態を計算によって確認した。Jeevarajan らによって、カロチンの neutral, radical cation, dication の光吸収スペクトルが測定された。この結果と polyene の計算結果を比較し polyene neutral, radical cation, dication の励起状態の傾向について議論した。

polyacene には、分子の長軸に分極した L_a 状態と短軸に分極した L_b 状態、と呼ばれる2つの低い励起状態が存在する。Pariser による研究では、benzene, naphthalene では L_b 状態の方が L_a 状態よりも低いが、anthracene では、 $L_a(1^1B_{3u})$ 状態の方が $L_b(1^1B_{2u})$ 状態よりも低い、という結果が得られた。この2つの励起状態について調べると同時に、その他の励起状態の性質についても明らかにした。

(4) Styrene 分子の $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態及び cis-, trans- 異性化反応に関する理論的研究

これまでに我々は交互炭化水素分子の中でも高い対称性を有する polyene, polyacene について、その $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態を明らかにしてきた。これらの研究から得られた知見を基に、今回、Cs 対称の平面構造をもつ styrene 分子について、各 $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態の励起エネルギー、振動子強度、VB 構造を明らかにした。各状態のエネルギーは、(8 π 電子, 12 π 軌道) を active 空間とする CASSCF 波動関数を参照関数とする MRMP (Multireference Møller-Plesset) 摂動計算により得た。ここで、一重項の CASSCF 計算では基底状態を含めて7状態 (S_0 - S_6)、三重項については7状態 (T_1 - T_6) を average した。得られた CASSCF 波動関数の各状態における電子配置は polyene, polyacene の場合と同様、paring property を満足するものであった。MRMP 計算により求めた励起エネルギーを一重項状態について見ると、実験値との誤差の平均は 0.06eV、誤差の最大値は 0.11eV、三重項状態では平均が 0.15eV、最大値が 0.25eV であった。MRMP 励起エネルギーから求めた振動子強度も実験値を良く説明できるものであった。CASVB 法を用いて各一重項励起状態を VB 構造で記述すると、 S_1 , S_2 , S_4 , S_5 状態はベンゼン環に由来する励起状態であり、 S_3 , S_7 状態は styrene に特有の covalent な励起状態であった。現在、末端の水素原子の回転反応に対する反応障壁と反応に対する励起状態の寄与について、研究中である。

(5) Parametrized Multireference-based Perturbation(PMP)法の開発

ab initio 分子軌道法を用いて化学的精度を得るには、多電子波動関数としては電子相関をよく取り込んだ手法、また一電子関数としては良質の(少なくとも Triple Zeta plus double polarization 以上の quality を持つ) basis set の双方が必要である。しかしそのような高精度理論計算は小さな系に限られてしまう。この問題を避けるには中規模の計算を元に外挿法を用いる手法が考えられる。今回、Multi-Reference Møller-Plesset 法(MRMP 法)を元に extrapolation scheme を行う PMP 法の開発を行ったので報告する。PMP 法は correlation energy を互いに性質の異なる nondynamical correlation energy と dynamical correlation energy に分割して外挿法を行った。

$$E_{\text{CASSCF limit}} = (100 / X_{\text{CASSCF}}) \times E_{\text{CASSCF}}$$

$$E_{\text{est. dyn. corr.}} = (100 / X_{\text{MRMP}}) \times (E_{\text{MRMP}} - E_{\text{CASSCF}})$$

$$E_{\text{PMP}} = E_{\text{est. CASSCF limit}} + E_{\text{est. dyn. corr.}}$$

PMP 法概念はイオン化エネルギーや励起エネルギーなど様々な物理量に適用することができるが、今回は比較のため、他の Single reference base の方法で採用されている第一周期元素から成る一連の分子の atomization

energy の計算を行なった。用いた basis set は cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ であり、cc-pVQZ による CASSCF 法の結果を CASSCF 法における basis set limit として用いた。basis set として cc-pVDZ を用いた場合、 $X_{\text{casscf}}=96.97$, $X_{\text{mrmf}}=54.67$ となり実験値との差の絶対値の平均 Δ は 17.89kcal/mol から 4.77kcal/mol と改善された。cc-pVTZ を basis set として用いた場合は、 $X_{\text{casscf}}=99.56$, $X_{\text{mrmf}}=73.52$ となり Δ は 8.09kcal/mol から 3.11kcal/mol へと改善された。また、 X_{CASSCF} に比べて X_{MRMP} の basis set に対する依存性は大きい。これは dynamical correlation の物理的な描像である電子同士の衝突による励起を正確に記述するためには、多数の高次の励起まで含める必要がある事を意味すると考えられる。

(6) 分岐反応経路に関する理論的研究

固有反応経路は「反応経路に基づくダイナミクス」の参照経路としての役割を持つ。しかし経路の途中で非全対称な振動モードが虚になる谷-尾根変更点をもつ固有反応経路が存在し、谷-尾根変更点以降の固有反応経路は不安定であり参照経路としての役割に適しているとは言えない。谷-尾根変更点をもつ固有反応経路として、(1) PH_4F および SiH_4F のペリ-擬似回転 (MP2/6-31G(d,p), MP2/6-31G++(d,p))、(2) $\text{H}_3\text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{COH}$ (CASSCF(7,7)/6-31G(d,p))、(3) cyclopropylidene \rightarrow allene (CASSCF(4,4)/6-31G(d,p)) の反応経路を取り上げ、谷-尾根変更点以降の固有反応経路が参照経路として適切かどうかを検証した。その為に固有反応経路からずれた最急降下経路の束を求め、それらの束を不安定な非全対称方向成分とそれに直交する成分との座標に投影し、最急降下経路のなめたポテンシャル面上の谷が不安定な非全対称方向へ広がっていく具合を視覚的に表現した。(1)では谷-尾根変更点が固有反応経路の末端にあり広がりを見せる前に収れんし、(2)では谷-尾根変更点は固有反応経路の中間にあり経路の勾配が不安定な方向の勾配に比べて大きいため広がりを見せなかった。(3)では谷-尾根変更点は固有反応経路の開始付近の勾配が小さいところにあり、その点以降大きな広がりを見せた。(1)(2)の固有反応経路は参照経路として機能しうるが、(3)は適さないことが分かった。また、固有反応経路に沿った非全対称な状態の励起エネルギーの様子を調べ、2次のヤーン・テラー効果からこれらの分岐のメカニズムを説明できた。

(7) 動的反応経路法と補間法を用いた多原子分子反応のポテンシャル曲面の構築

Ab initio 分子軌道法プログラムパッケージ GAMESS に組み込まれた動的反応経路法のアルゴリズムの効率化を図るため、タイムステップを可変にすること、およびエネルギー二次微分をトラジェクトリー生成に取り込むことにより、4-5倍の高速化に成功した。ポテンシャルを記述する内部座標、補間における重み関数の関数形を吟味し、補間したポテンシャル面を構築するプログラム、さらに補間したポテンシャル曲面のエネルギー勾配を使った古典トラジェクトリー計算を行うプログラムを作成した。いくつかの断面でポテンシャル面を図示することにより、反応に関与するポテンシャル面の特徴を明らかにすることができた。この反応の固有反応経路は遷移状態前後に経路が大きく曲がる領域があり、そこでの反応座標、曲率座標で張られる2次元空間が動的に重要である。そこでまずは反応経路ポテンシャル曲面にこれら2次元空間のサンプル点で計算されたエネルギー微分を補間し、得られたポテンシャル面上でトラジェクトリー計算をおこない、その結果と動的反応経路の計算結果との比較をおこなっている。そのうえで動的反応経路計算でサンプル点を抽出する基準の吟味、およびポテンシャル曲面の収れんを確認するための動力学的な尺度の検討をおこなう。

(8) Ni 族遷移金属表面でのメタンの光解離反応に関する理論的研究

Pt 表面に物理吸着したメタンが 193nm の光で水素原子とメチルラジカルに解離する反応は、基盤上に弱く吸着したメタン分子が光子を吸収して解離性の状態に励起する直接励起が重要な役割を果たすとされているが、その具体的な励起機構は実験では解明できない部分が多い。本研究の目的は Pt(111) 表面に吸着したメタンの励起状態を調べ、表面との相互作用の本質を理解することにある。Pt 表面は Pt 原子を最大で 10 個用いたクラスターで表現し、物理吸着構造を密度汎関数法 (B3LYP) で決定した。得られた構造を用いて、 $\text{CH}_4\text{-Pt}_n$ ($n=1,4,7,10$) 系の励起状態を、メタン分子の励起状態に重みをおいて CASSCF 法で計算し、 $n=1,4$ についてはクラスター上での $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$ 解離反応のポテンシャル曲線を描いた。メタンの励起状態は C 3s-Rydberg 状態であるが、吸着状態では C-Rydberg 軌道と Pt 6s 軌道の相互作用によってメタンの励起状態は安定化し、メタンから Pt への電子移動が起こる。メタン分子の第一励起エネルギー 10.16eV に対してメタン-Pt 混成状態の励起エネルギーは種々のクラスターサイズについて 6.8~8.7eV となり、実験における値 6.4eV を再現するには到っていないが、励起状態のシフトは充分説明できる。同様の反応は Pd(111) 表面でも起こることが確認

されており、現在計算中である。同族のNi表面については、はっきりした実験結果は得られていないが、これについてもPt、Pdと同様な計算を行って比較検討する。

(9) 希土類錯体の電子構造に関する理論的研究

希土類錯体の電子状態や結合様式における4f電子の果たす役割を理論的に解明する事を目的とし、ab initio分子軌道法による理論計算を用いて諸問題に取り組んでいる。一連のランタニド三塩化物LnCl₃に対する理論計算を行い、分子構造や物性に関する一連の傾向を解明するとともに、f軌道への電子のつまり方に関して、これまでのs、p、d軌道のみを含む分子系の常識とは著しく異なった興味深い現象を見いだした。フント則に従って、7つあるf軌道に電子は1つずつ順番に詰まっていくが、7つのf軌道のすべてに電子が一つずつ詰まった後、8つ目の電子からは軌道エネルギーの高いf軌道から順に詰まっていく。錯体中の4f軌道の擬縮退の状態を解明し、それに基づいて擬縮退の状態にある軌道系における電子の自己反発相互作用による軌道エネルギーの不安定化の効果を考慮して、この現象の理論的な解明に成功した。さらに、配位子場による状態の分裂の様子を解明し、スピン軌道相互作用の影響まで含めた状態分裂も明らかにした。次いで一連のランタニド三フッ化物LnF₃についても同様の理論計算を行い、構造上の特徴は三塩化物と類似した傾向があるものの、電子状態は少し異なった様相を呈することを見いだした。現在、ランタニド二核錯体Ln₂F₆の計算を行い、2組のf軌道の相互作用によるf軌道の分裂の様子や、それによってf軌道が結合へ参加する可能性、さらにf軌道が外部の分子に及ぼす化学的な影響の理論的解明を試みている。

(10) 希土類多価負イオンの安定性に関する理論的研究

一般に多価負イオン化合物は内部に高いクーロン反発のエネルギーをもつため気相において熱力学的に不安定だが、*O_h*対称の分子構造をもつ六フッ化アニオンは余剰電子が配位子に分散され、配位子間反発が大きくないため安定に存在するのではないかと予測されている。そこで、本研究では気相中に安定に存在する多価負イオンの候補として希土類六フッ化アニオンLnF₆²⁻、LnF₆³⁻(Ln=Ce-Lu)に注目し、その存在の可能性を電子状態及び分子構造の観点から理論的に検討した。各ランタノイド原子に対してLnF₆³⁻が電子を放出してLnF₆²⁻になる際のエネルギー差(電子脱離エネルギー)を算出した結果、希土類六フッ化アニオンはGdに対してはGdF₆³⁻が、その他の希土類に対してはLnF₆²⁻が最も安定な電子状態をもつことがわかった。さらに、これらのアニオンの単分子分解に対する熱力学的安定性を評価するためにLnF₆ⁿ⁻ → LnF₅⁽ⁿ⁻¹⁾⁻ + F⁻の反応熱をLnF₅⁽ⁿ⁻¹⁾⁻は*D_{3h}*対称の分子構造を仮定して計算した。その結果、CeF₆²⁻、PrF₆²⁻、NdF₆²⁻、PmF₆²⁻、SmF₆²⁻、TbF₆²⁻、ErF₆²⁻、TmF₆²⁻、YbF₆²⁻は単分子分解がおこらない安定なアニオンであることがわかった。しかしEuF₆²⁻、DyF₆²⁻、HoF₆²⁻、LuF₆²⁻及びGdF₆³⁻は反応熱が正であったので活性化障壁の高さが重要である。そこでこれらのアニオンを対象としてUHF法で解離(1)のポテンシャル曲線を描いたところ、これら5つのアニオンは全て活性化障壁をもち、これらはある程度の寿命をもつ準安定な分子構造をもつことが分かった。以上から各希土類原子に対して(準)安定な希土類六フッ化アニオンが存在することが理論的に予測した。

4. 発表・出版実績

K.Hirao, H.Nakano, K.Nakayama and M.Dupuis, *J.Chem.Phys.*, **105**, 9227-9239 (1996); T.Taketsugu, N.Tajima and K.Hirao, *J.Chem.Phys.*, **105**, 1933-1939 (1996); T. Tsuneda and K.Hirao, *Chem.Phys.Lett.*, **268**, 510-520(1997); Y. Kawashima, K. Nakayama, H. Nakano, and K.Hirao, *Chem.Phys.Lett.*, **267**, 82-90 (1997); H.Nakano, K.Nakayama, K.Hirao and M.Dupuis, *J.Chem.Phys.*, **106**, 4912-4917 (1997); H.Shiina, M.Oya, K.Yamashita, A.Miyoshi and H.Matsui, *J.Phys.Chem.*, **100**, 2136-2140(1996); J.Takahashi and K. Yamashita, *J.Chem.Phys.*, **104**, 6613-6627(1996); S.C.Farantos, H.-M.Keller, R.Schinke, K.Yamashita and Morokuma, *J.Chem.Phys.*, **104**, 10055-10058(1996); K.Tsuchiya, K.Yamashita, A. Miyoshi and H.Matsui, *J.Phys.Chem.*, **100**, 17202-17206 (1996); T. Yanai, T.Taketsugu and K.Hirao, *J.Chem.Phys.*, in press; Y.Akinaga, T.Taketsugu and K.Hirao, *J.Chem.Phys.*, in press; N.Tajima, T.Taketsugu, and K.Hirao, *Chem. Phys.* (1997), in press; K.Hirao, *Functionality of Molecular Systems* (Elsevier, 1997), in press; T.Taketsugu and K.Hirao, *Transition State Theory*, eds by T.Fueno and K.Takatsuka (Kodansha) 1997 in press; A.Hshikawa, K. Ohde, R.Itakura, S.Liu, K.Yamanouchi, and K.Yamashita, *J.Phys.Chem.*, **101**, in press (1997); M.Furubayashi, I.Bridier, S.Inomata, N.Washida and K.Yamashita, *J.Chem.Phys.*, in press (1997); K.Yamashita, *The Transition State - A Theoretical Approach*, in press (1997); T.Hashimoto, K.Hirao and H.Tatewaki, *Chem.Phys.Lett.*, in press; T.Taketsugu and M.S.Gordon, *J.Chem.Phys.*, **106**, in press; T.Tsuchiya, T.Taketsugu, H.Nakano and K.Hirao, *J.Phys.Chem.*, submitted for publication; K.Nakayama, H.Nakano and K.Hirao, *Intern.J.Quantum Chemistry.*, submitted for publication.

分	CG9 施
実	158,665
許	200,000

生体分子の構造と機能に関する理論的研究

Theoretical Studies on Structures and Functions of Biological Molecules

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

1. 研究目的・内容

生体における反応のメカニズム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、その全容の解明はいまだに難しい。最近の分子生物学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が把握できるようになってきているが、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) 活性酸素によるDNA損傷の一つは、核酸塩基の修飾である。アデニンの2位のCが酸素ラジカルによって水酸化を受けて生ずる2-ヒドロキシアデニン(2-OH-A)は、DNAポリメラーゼによってDNAにとりこまれ、突然変異をひきおこす。しかし、2-OH-Aがどのような形でどのような塩基とどの程度の安定性の塩基対を形成しうるのか、についてはわかっていない。そこで、2-OH-Aの塩基対形成能について非経験的分子軌道法を用いて明らかにする。

(B) 水溶液中における反応のメカニズムを理解するためには、溶媒である水分子が反応へどのように寄与するのかについて理解することが重要である。溶媒分子が反応に直接関与している反応の例として塩化メチルの加水分解反応をとりあげ、水分子を非経験的分子軌道法計算にあらわに考慮して、水溶液中における反応のメカニズムを明らかにすることを試みる。

(C) N-acetyl-Pro-Gly-Pheは、 β -turn type Iと β -turn type IIという異なる高次構造を示す二種類の結晶形を形成するが、それぞれの結晶中での構造と動きやすさについて、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。

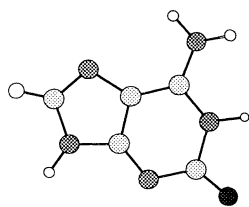
2. 研究方法・計算方法

(A・B) 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、およびMP2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、(A) 6-31G*、(B) 6-31+G* である。

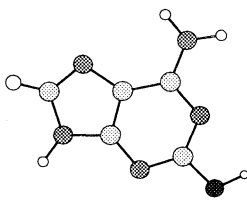
(C) 分子動力学法の計算は、独自に開発したプログラムによって実行した。ポテンシャル系は独自に導出してきた ab initio potential を用いた。

3. 研究成果

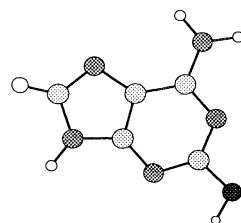
(A) 2-OH-Aは、ケト型とエノール型の二つの型で存在しうる。それぞれのHF/6-31G*での最適化構造とそれらの間の相対的なエネルギーおよび dipole moment の値を次ページ上に示す。エネルギー的にはエノール型の方が安定なのでDNA中では主にエノール型で存在すると考えられる。しかし、ケト型においては dipole moment がかなり大きいので、水溶液中で単独に存在するときには、主にケト型で存在すると考えられる。



2-OH-A (keto)



2-OH-A (enol-1)



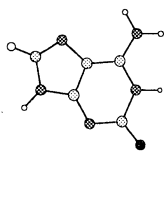
2-OH-A (enol-2)

	Relative energy			Dipole moment
	HF/6-31G*	HF/6-31G**	MP2/6-31G**	HF/6-31G*
2-OH-A (keto)	0.0	0.0	0.0	6.36
2-OH-A (enol-1)	-6.35	-8.13	-9.22	2.49
2-OH-A (enol-2)	-6.19	-7.98	-9.01	3.44

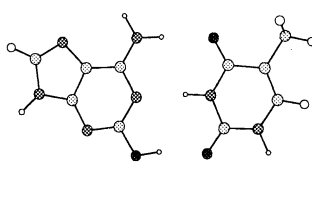
The geometries were optimized at HF/6-31G* level. The calculations at HF/6-31G** and at MP2/6-31G** were performed using the geometries optimized at HF/6-31G*.

核酸塩基間の水素結合エネルギーを下表に、(a) Watson-Crick (A:T, G:C) 対、(b) 非相補A-C対、(c) 2-OH-A:T 対、(d) 2-OH-A:C 対 に分類して示す。構造はすべて、HF/6-31G* で最適化した。

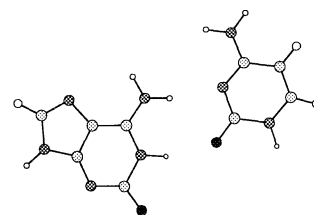
Base pair	HF/6-31G*	HF/6-31G**	MP2/6-31G**
(a) A •• T	-11.75	-11.79	-17.37
G •• C	-25.53	-25.74	-30.38
(b) A •• C	-5.86	-5.86	-9.10
(c) 2-OH-A(keto) •• T	-15.87	-15.95	-20.92
2-OH-A(enol-1) •• T	-14.74	-14.68	-21.36
(d) 2-OH-A(keto) •• C	-13.87	-13.95	-17.07
2-OH-A(enol-1) •• C	-9.12	-9.17	-14.25



2-OH-A(keto) : T



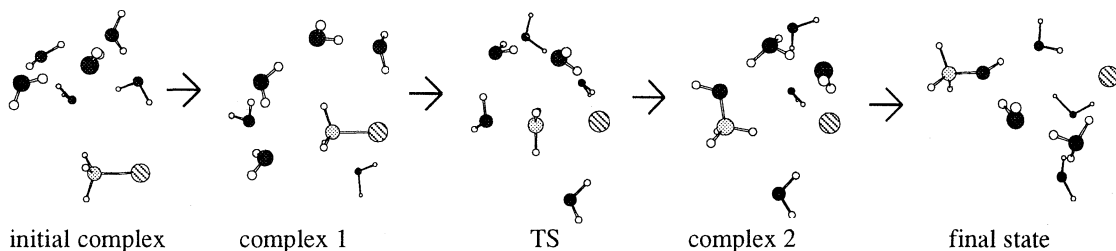
2-OH-A (enol-1) : T



2-OH-A (keto) : C

2-OH-A は、ケト型でもエノール型でも、チミン (T) とほぼ同程度の安定性の塩基対を形成する。それらの塩基対形成における水素結合エネルギーは、アデニン (A) と T の塩基対の場合より安定である。また、2-OH-A はシトシン (C) とも塩基対を形成するが、その安定性は T との塩基対にくらべると小さい。2-OH-A は A と同じようにポリメラーゼによって認識されて DNA にとりこまれ、突然変異をひきおこす。これは、以上のように、2-OH-A がケト型でもエノール型でも A と同様に T と塩基対を形成することができ、また同時に、Watson-Crick 対以外の塩基対をも形成することができるためである、と考えられる。

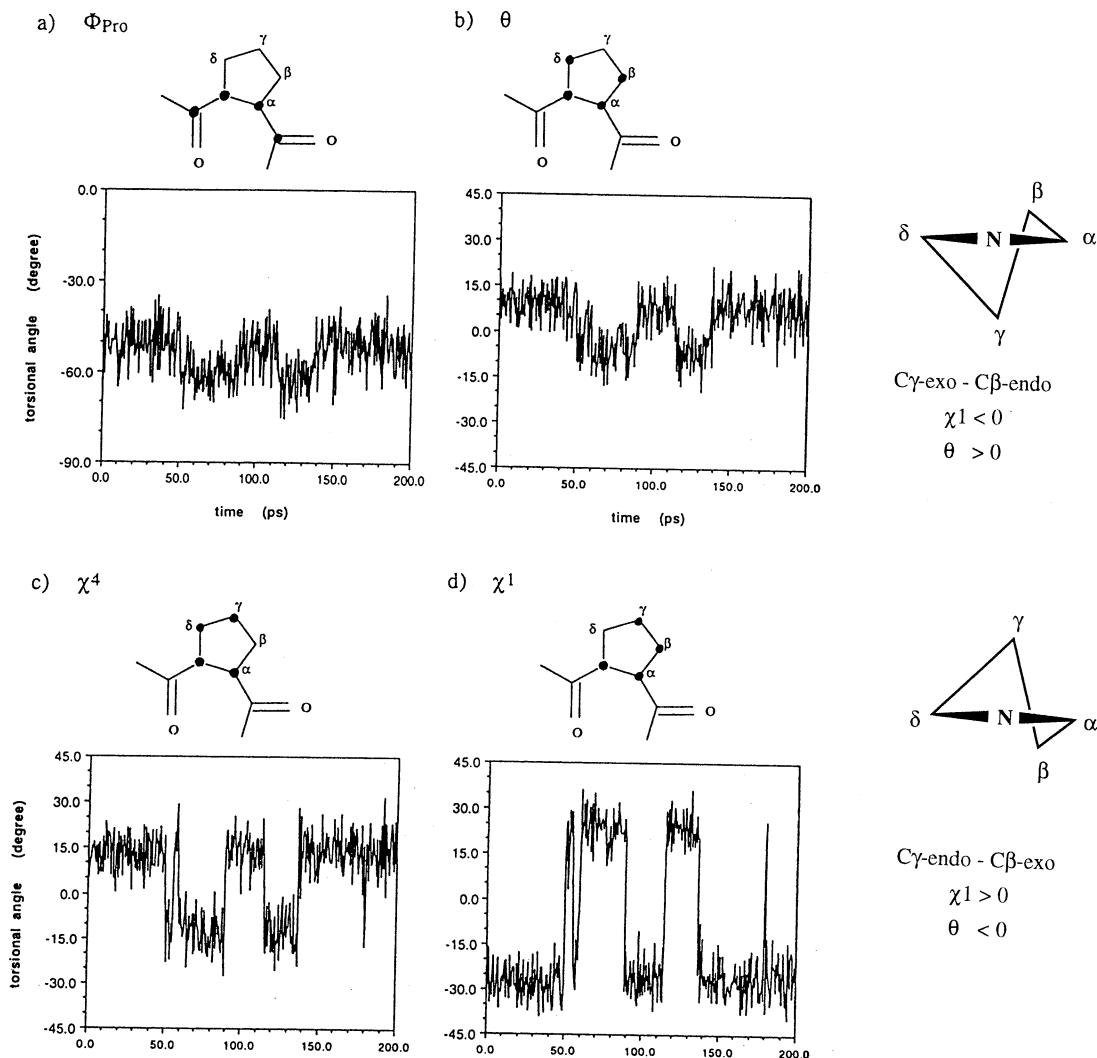
(B) 塩化メチルの加水分解反応について、水分子の数 n が 1 個から 13 個までの系について溶媒分子もあらわに考慮した非経験的分子軌道法計算をおこなった。 $n=3$ 以上の系については SN_2 反応に相当する遷移状態が求まったが、 $n=1$ と $n=2$ の系ではそれに相当する状態は見い出されなかった。 $n=6$ の系における反応の stationary points を次に示す。



	Initial state	Initial complex	complex 1	TS	complex 2	final state
Relative Energy (kcal/mol)	0.00	-4.37	7.83	33.15	7.80	-2.00

(C) N-acetyl-Pro-Gly-Phe の 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。 β -turn type I の結晶の計算には 24 個の分子を、 β -turn type II の結晶の計算には 36 個の分子を一つの simulation box に入れ、周期的境界条件を適用して結晶を表現した。束縛条件は全く与えないで、200 ps のシミュレーションを行った結果、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、シミュレーションの間安定に存在し、 β -turn type I と β -turn type II というそれぞれの高次構造が再現された。X線解析では、 β -turn type I の結晶と β -turn type II の結晶とではプロリン環は異なる構造をとっている。分子動力学法によるシミュレーションの結果、 β -turn type II の結晶においては、X線解析で得られているのと同じパッカリングの形をほぼとっているが、 β -turn type I の結晶においては、50 ps 程度の周期で二つの構造の間を変換していることが見い出された。これは、NMR による観測結果と一致している。 β -turn type I の結晶におけるプロリン環の二面角の 200 ps のシミュレーションの間の平均値を表に示し、その時間変化を次ページに示す。

	dihedral angle description	MD	X-ray
Ψ_{Pro}	$N_{\text{pro}} - C_{\alpha_{\text{pro}}} - C_{\text{pro}} - N_{\text{gly}}$	-33.4 ± 9.1	-12
Φ_{Pro}	$C_{\text{ac}} - N_{\text{pro}} - C_{\alpha_{\text{pro}}} - C_{\text{pro}}$	-54.6 ± 7.9	-76
θ_{II}	$C_{\delta_{\text{pro}}} - N_{\text{pro}} - C_{\alpha_{\text{pro}}} - C_{\text{pro}}$	125.7 ± 8.1	113
θ	$C_{\delta_{\text{pro}}} - N_{\text{pro}} - C_{\alpha_{\text{pro}}} - C_{\beta_{\text{pro}}}$	3.7 ± 9.0	-8
χ^4	$C_{\gamma_{\text{pro}}} - C_{\delta_{\text{pro}}} - N_{\text{pro}} - C_{\alpha_{\text{pro}}}$	6.3 ± 13.7	-15
χ^1	$N_{\text{pro}} - C_{\alpha_{\text{pro}}} - C_{\beta_{\text{pro}}} - C_{\gamma_{\text{pro}}}$	-12.2 ± 23.6	28
χ^3	$C_{\beta_{\text{pro}}} - C_{\gamma_{\text{pro}}} - C_{\delta_{\text{pro}}} - N_{\text{pro}}$	-13.7 ± 26.6	32
		C γ -exo-C β -endo / C γ -endo-C β -exo	C γ -endo-C β -exo



4. 発表・出版実績

- ・相田、斉藤、内藤 分子構造総合討論会 1996年10月 福岡
- ・山高、相田 日本化学会第71秋季年会 1996年10月 福岡
- ・相田、Leszczynski 第55回日本癌学会総会 1996年10月 横浜
- ・相田、山高 第13回基礎有機化学連合討論会 1996年11月 名古屋
- ・相田 第19回情報化学討論会 1996年11月 大阪
- ・M.Aida, Y.Sugawara & K.Umemoto, IV Intl.Satellite Meeting on Conformational Studies of Carbohydrates, July 1996, Italy.
- ・M.Aida, 5th Conference on Current Trends in Computational Chemistry, Nov.1996, USA.
- ・A.Naito, K.Nishimura, S.Kimura, S.Tuzi, M.Aida, N.Yasuoka & H.Saitô, J.Phys.Chem., **100**, 14995 - 15004 (1996).
- ・M.Aida, A.Naito & H.Saitô, J. Mol. Struct. (Theochem), **388**, 187-200 (1996).
- ・M.Aida, M.Kaneko, M.Dupuis, T.Ueda, K.Ushizawa, G. Ito, A. Kumakura & M.Tsuboi, Spectrochimica Acta, in press.
- ・M.Tsuboi, A. Kumakura, M. Aida, M.Kaneko, M.Dupuis, K.Ushizawa & T.Ueda, Spectrochimica Acta, in press.

遷移金属化合物および合金の電子状態

分 C H 8 施
実 109,392
許 120,000

Electronic Structure of Transition Metal Compounds and Alloys

○森永正彦、古井光明、東樹、湯川宏、佐々木康俊、原田祥久、澁谷秀雄、野田賢二、加藤詩乃、松村卓也
(名古屋大)、松本佳久(大分高専)、村田純教(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8年度の研究では、(1)水素吸蔵合金の電子構造の計算、(2)アルミナイドおよびシリサイド系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、(3)ペロブスカイト型プロトン伝導体中の水素の電子構造の計算を、主なテーマとして取り上げた。本レポートでは、これらのうち、(3)の結果を中心に報告することにする。

SrCeO₃などのペロブスカイト型酸化物はアクセプターイオンをドーピングすることによって、プロトン伝導体になることがよく知られている。赤外線領域でのO-H伸縮振動による吸収スペクトルから、プロトンは酸素-酸素間において、酸素に縛られた形で存在していると考えられていた。最近になりプロトンの具体的な位置が、中性子回折実験によりSrTiO₃系で初めて明らかにされている。しかしながら、これらプロトン伝導体についての研究は、酸素イオン空孔、正孔、プロトンおよびアクセプタードーパントなどの欠陥濃度を、熱力学的な平衡関係式を使って取り扱ったものが多く、その伝導機構については未だ不明な点が多い。また、アクセプターをドーピングした酸化物のエネルギーバンド構造の概念は、これまで提唱されてきてはいるものの、それを実際に電子構造の計算から確かめた研究はほとんどない。

本研究では、プロトン伝導機構の解明の手がかりを電子論の立場から得ることを目的として、ペロブスカイト型酸化物SrTiO₃中の水素の電子構造の計算を行なった。そして、O-H間の相互作用はもとより、プロトンの導入およびアクセプターイオンの導入による母格子の原子間の化学結合の変化についても詳細に調べた。

2. 研究方法・計算方法

SrTiO₃系のペロブスカイト型酸化物中の水素の電子構造を、分子軌道法の一つであるDV-X α クラスター法を用いて計算した。計算に用いたクラスター模型(HMTi₆Sr₈O₃₆)をFig.1に示す、本モデルは、SrTiO₃の結晶構造に基づいている。また、イオン間のマーデリング・ポテンシャルの影響を考慮するために、単位胞の10 \times 10 \times 10倍の空間をクラスターの周りに設定し、その中の各イオン位置に点電荷を配置して計算を行なった。水素はO-Oイ

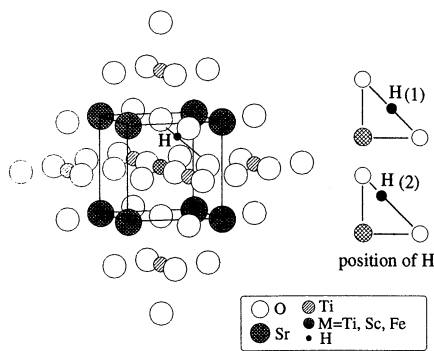


Fig.1 Cluster model used in the calculation.

Two positions of H are denoted as H(1) and H(2).

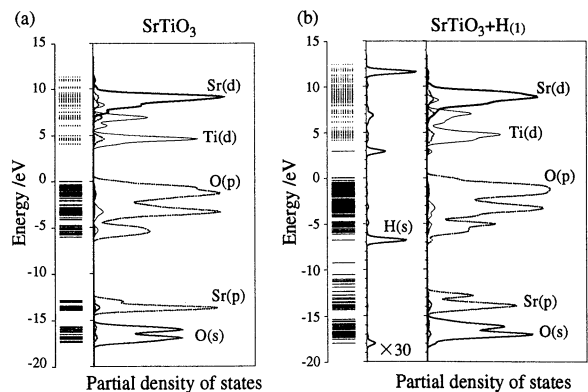


Fig.2 Energy level structures and partial densities of states for (a) pure SrTiO₃ and (b) H-containing SrTiO₃.

オン間にあり、その中点 (O-H間の距離 = 0.138nm) もしくは O-H間の距離が約 0.1nm の位置に配置した。以下、前者を H(1)、後者を H(2)と呼ぶ。

電子状態に及ぼすドーパントの影響を調べるために、クラスター中心の Ti 原子をドーパント M (M=Sc, Fe) で置換し電子構造の計算を行なった。また、比較のために、水素を含まない場合についても同様の計算を行なった。これら一連の電子構造の計算を基に、(1)部分状態密度、(2)エネルギーレベル構造、(3)電子密度分布、(4)原子間の結合次数、(5)各原子のイオン性を求めた。

3. 研究成果

部分状態密度

Fig.2(a)に、純 SrTiO₃ の部分状態密度を示す。この図より明らかなように、SrTiO₃ の電子構造は O-2p を主成分とする価電子帯と、Ti-3d を主成分とする伝導帯から構成されている。その間のバンドギャップは約 3.5eV であり、実験結果とよく一致している。Fig.2(b)は、水素を導入した時の部分状態密度であるが、バンドギャップ中の伝導帯下部に水素の H-1s 成分が現れている。これが水素の導入によって生じたドナーレベルである。また、O-2s バンドおよび O-2p バンドの下部にも水素の H-1s 成分がある。図には示していないが、Sc を導入した場合には、Sc-3d 成分が Ti-3d バンドより高いエネルギー位置に現れる。すぐ後で説明するように、アクセプターレベルがバンドギャップの中に現れるが、このことを除けば T-3d、O-2p バンドにはほとんど変化が見られない。

エネルギーレベル構造

SrTiO₃ に H(1)、H(2)および Sc を導入したときの、バンドギャップ近傍のレベル構造の変化を Fig.3 に示す。(a)の純 SrTiO₃ の結果に比べて、特徴的な変化がレベル構造の中に現れている。例えば(b)に示すように、Sc の導入によって HOMO のレベルは純 SrTiO₃ に比べてわずかに上昇し、価電子帯の上部にアクセプターレベルが現れる。このレベルにおける分子軌道を Fig.4 に示す。この図より明らかなように、アクセプターレベルの主成分は O-2p であり、Sc の寄与はほとんどない。

一方、Fig.3(c)および(d)に示すように、水素はドナードーパントとして働き、伝導帯の下部にドナーレベルが現れる。このレベルにおける分子軌道を Fig.5 に示す。この図より、ドナーレベルでは、Ti-3d 成分が支配的であることが分かる。また、H-1s と Ti-3d が相互作用している様子が分かる。このレベルでの H-1s 成分の占有率は、水素の位置によってやや変化するが 12~6% 程度である。また、このときの水素のイオン性は +0.05 ~ +0.18 程度である。

Fig.3(e)および(f)は、Sc と H を同時に導入したときのエネルギーレベル構造である。HOMO は価電子帯の上端にあり、電子で満たされている。このときの水素のイオン性は +0.17 ~ +0.24 程度である。すなわち、Sc を導入することによって、水素のイオン性は 0.12 ~ 0.06 程度大きくなる。

結合次数

SrTiO₃ に水素およびドーパント、M を導入したときの結合次数を、Fig.6(a)に水素を含まない場合、(b)に水素を含む場合についてそれぞれ模式的に示した。ただし、図で M=Ti はドーパ前の結果である。これらの図より明らかなように、SrTiO₃ の各原子間の結合次数は、ドーパントの種類によって大きく変化する。例えば水素を含む場合、M-O および O-Ti 原子間の結合次数は、Sc の導入によって大きく減少する。一方、これらの結合次数は、Fe の導入によってやや増加する。このような結合次数の変化は、水素の位置を変えた場合で

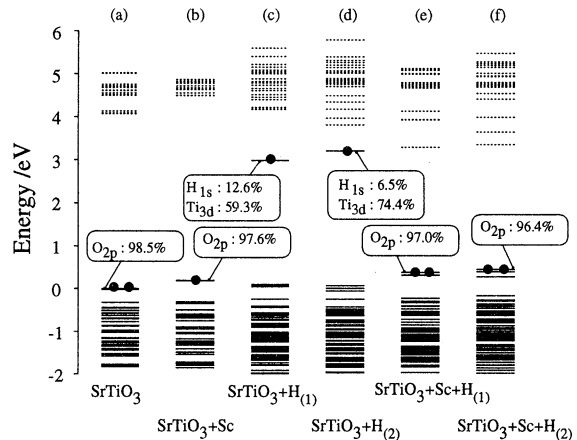


Fig.3 Energy level structures for (a) pure SrTiO₃, (b) SrTiO₃ with Sc, (c) and (d) SrTiO₃ with H(1) or H(2), (e) and (f) SrTiO₃ with both Sc and H(1) or H(2).

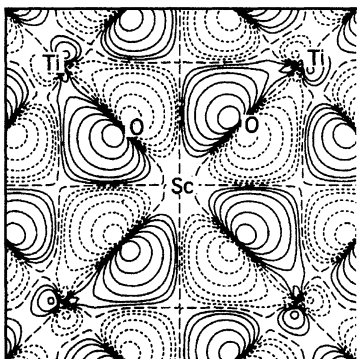


Fig.4 Molecular orbital at the acceptor level in SrTiO₃ with Sc.

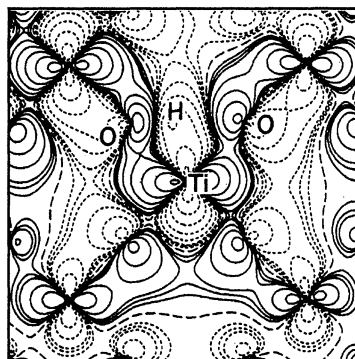


Fig.5 Molecular orbital at the donor level in SrTiO₃ with H(2).

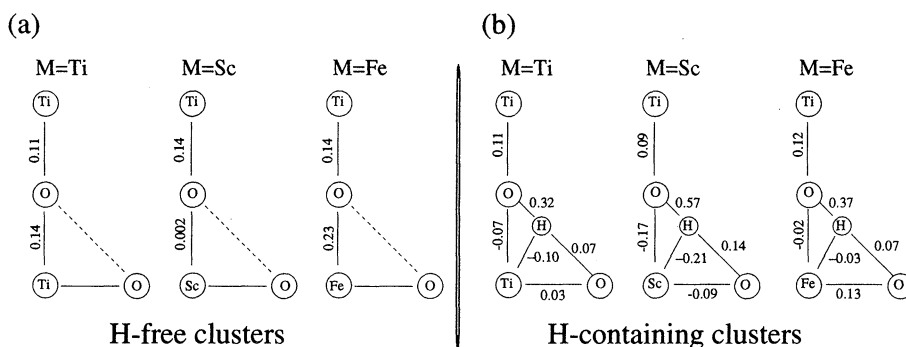


Fig.6 Schematic illustration of bond order between atoms in (a) H-free SrTiO₃ and (b) H-containing SrTiO₃.

も同様に見られた。一方、O-H原子間の結合次数は、ScやFeの導入によって増加するが、とくにScの導入によって大きく増加する傾向がある。

電荷の補償機構

既に述べたように、水素のイオン性はScの導入によって変化する。すなわち、水素を含むSrTiO₃にScを導入すると、水素のイオン性が0.12~0.06程度正に大きくなる。Fig.3(c), (d)に示すように、この値はドナーレベルにおけるH-1s電子の占有率とほぼ一致している。したがって、ドナーレベルからアクセプターレベルへ電荷が補償され、その結果として水素のイオン価が正に増加したものと考えられる。

O-Hの伸縮振動による赤外吸収スペクトル

これまで、SrTiO₃にScあるいはFeなどのドーパントをドーブし、O-Hの伸縮振動の赤外吸収スペクトルを調べる実験が行なわれている[1, 2]。その結果によると、SrTiO₃にFeをドーブした場合、O-Hの伸縮振動による吸収スペクトルは高波数側にシフトする[1]。このことは、O-Hの結合が強くなったことを意味しており、Fig.6に示したように、Feの導入によってO-H間の結合次数が大きくなったことに対応しているのかもしれない。

一方、Scをドーブした場合、吸収スペクトルのピークが低波数側に大きくシフトし、同時にかなり広い波数範囲にわたって分布するようになる[2]。これらの変化は、Feの場合とはかなり様子が異なり、単にO-Hの結合の強さが変化しただけでは説明できないように思われる。実際、Fig.6に示したように、Scを導入したときのO-H間の結合次数は純SrTiO₃のそれに比べて大きく増加しており、実験結果とは必ずしも対応していない。しかしながら、Hに近いOと周囲の金属原子との結合次数は、純SrTiO₃やFeを導入したものに比べて大きく減少している。言い

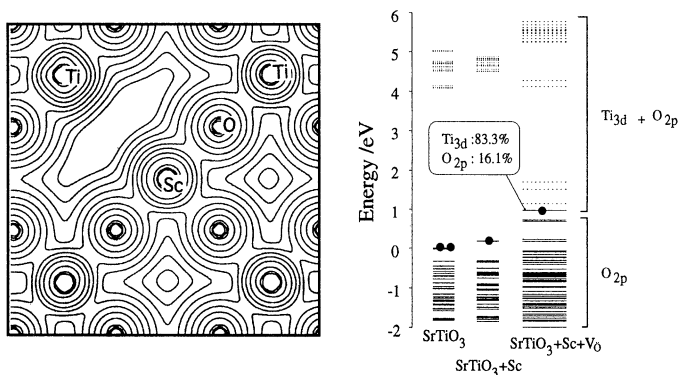


Fig.7 Electron density distribution on the (200) atomic plane and energy level structure of SrTiO₃ containing an oxygen-ion vacancy.

換えれば、Scの導入によって、母格子原子間の結合が弱まり、水素と結合している酸素イオンがかなり不安定な化学結合状態になっている。このような、酸素イオンと周囲の原子間の結合の強さの変化が、吸収スペクトルの形状およびピークのシフトに影響しているのかもしれない。

酸素イオン空孔の影響

アクセプターをドーピングことによって酸素イオン空孔が生じる。これらの酸素イオン空孔がプロトン伝導に大きく影響を及ぼしていると考えられる。そこで、Scと酸素イオン空孔を同時に導入したときの電子状態を調べた。(200)面上における電子密度分布とレベル構造の結果をFig.7に示す。これらの図から明らかなように、酸素イオン空孔の導入によって電子状態は大きく変化する。特に、バンドギャップ中にTi-3d電子を主成分とする欠陥レベルが現れている。これらのレベルは、O-Ti間の相互作用が酸素イオン空孔の導入によって消失したために、欠陥レベルとして現れたものと考えられる。

このように、ペロブスカイト型酸化物SrTiO₃中の水素の電子状態の計算より、ドナーレベルからアクセプターレベルへの電荷の補償機構、母格子の原子間の化学結合に及ぼすドーパントの影響、さらに、酸素イオン空孔の電子状態に及ぼす影響などを明らかにすることができた。

4. 発表・出版実績または予定

- (1)森永、湯川：Proc. Int. Workshop on Computer Modeling and Simulation for Materials Design (CMSMD²96), eds. S.Nishijima and H.Onodera, pp. 239 - 244.
- (2)湯川、高橋、森永：Intermetallics, 4, S215 (1996).
- (3)村田、宮崎、森永、橋詰：Superalloys 1996, eds. R.D.Kissinger et al., TMS, pp. 61-70 (1996).
- (4)高橋、湯川、森永：J. Alloys and Compounds, 242, 98 (1996).
- (5)森永：「高温材料の開発と適用」, 日本金属学会, pp. 39-49 (1996).
- (6)森永：「金属間化合物の基礎と応用」, 日本金属学会, pp. 7-17 (1996).
- (7)森永：「金属間化合物—新高温構造材料としての可能性」, 金属間化合物共同研究会, pp. 65-72 (1996).
- (8)湯川、森永、高橋：Proc. Int. Symposium on Metal Hydrogen System: Fundamental and Applications, (1996), 印刷中
- (9)湯川、森永：Proc. 1st Int. Workshop on the DV-Xa method, (1996), J. Advanced Quantum Chemistry, 印刷中
- (10)森永：日印自然科学協力事業、「計算材料科学に関する日印ジョイントセミナー」, ハイテラハート、インド, (1996)で発表
- (11)原田、森永：J. Phys.: Condens. Matter, 投稿中
- (12)森永、湯川他：日本金属学会秋期大会、平成8年9月、北大で発表
- (13)森永、湯川他：日本金属学会春期大会、平成9年3月、東京理科大で発表

ナノ材料の欠陥構造と電子状態

分	C19 施
実	204,712
許	210,000

Atomic Structures and Electron States of Defects in Nanometer-Scale Materials

○ 押山淳 (筑波大物理)、郡司茂樹 (筑波大物理)、小木智彦 (筑波大物理)

1 研究目的・内容

半導体産業においてはデバイスの微細化・集積化が進み、従来からの材料でもナノメートルのスケールでの構造の作成が要求されている。しかしナノメートル・スケールの構造体の物性が従来のマクロな構造の物性と同一であるとはかぎらない。またデバイス作動中での電氣的・光学的性質の安定性も保証されねばならない。より信頼性の高いファブ리케이션技術が要求されている。一方そうしたハイテク技術とは別に、炭素系フラレン構造に象徴されるように、自然発生的にナノメートルのスケールの構造体が形成されているのも事実である。将来的なハイテク技術としてはこうした自己形成機構を利用することが不可欠であろう。本研究プロジェクトの目的は、こうした工学的展開を視野にいれつつ、ナノメートル・スケールの構造の生成機構と物性を理論的に解明していこうというものである。

分子科学研究所計算機センターを利用した8年度の研究内容としては、 SiO_2 中原子空孔の構造と物性が挙げられる。シリコンテクノロジーを支えている物質は SiO_2 である。化合物半導体に比べて、電氣的、光学的な物性としてはあまり魅力のない Si が圧倒的な優位をしめている理由は、その酸化膜が比較的容易に形成され、しかも優れた絶縁性を有しているからである。しかし近年のデバイスの微細化に伴い、 SiO_2 中の欠陥に関連したと思われる絶縁性の低下（リーク電流の発現）が観測されている。しかしながら SiO_2 中の固有欠陥についての基礎的知見はあまりに少ない。本研究では SiO_2 中の酸素空孔に焦点を絞り、密度汎関数法による全エネルギー・電子構造計算を行い、構造的・双安定性を発見した。以下に述べるようにこのことが絶縁性の低下と結びついていると考えられる。

2 研究方法・計算方法

計算は密度汎関数法の枠組で行った。原子核と殻電子はノルム保存の擬ポテンシャルでシミュレートした。価電子同士の相互作用は密度汎関数法の局所密度近似あるいは一般化密度勾配近似を用いた（今回の計算では二つの近似による結果の差異は極めて小さい）。密度汎関数法における Kohn-Sham 方程式（有効 Schrodinger 方程式）は波動関数ならびに電子密度分布を平面波基底で展開することで解いた。酸素原子が比較的小さい原子半径を有していることから、必要な平面波はエネルギー換算 ($k^2/2$) で 60 Ry となった（これは平面波数の関数として全エネルギーを計算し、その収束値として求めた）。Kohn-Sham 方程式の解法としては、再帰的方法のひとつである Conjugate Gradient（共役勾配）法を用いた。平面波基底の使用に特徴的な前処理共役勾配法を採用している。原子核位置についての全エネルギー最小化にも共役勾配法を用いた。

SiO_2 には様々な結晶多型がある。また実際の電子デバイスで使われている SiO_2 はアモルファスである。しかしここでは、常温・常圧でもっとも安定な α クォーツを例にとり、

その欠陥構造を調べた。どの結晶構造でも 4 個の酸素原子が Si 原子の周囲に四面体配位しており、構造の違いは四面体同士の相対的角度の微妙な違い (Si - O - Si ボンドの角度の違い) であるので、 α -クォーツで見出されたことは、すべての SiO₂ に共通のことが含まれていると期待している。

欠陥を有する固体を取り扱うにはスーパーセル模型を用いた。すなわち欠陥周囲の原子群を切り出し、そのスーパーセルを周期的境界条件でならべた。今回の酸素空孔の場合、5 4 原子からなるスーパーセル (対象性は三斜晶系) を用いた。平面波基底として 60 Ry が必要であったので、平面波の総数としては 35000 個以上となった。計算は SX 3 上で行った。

計算に用いたコードは NEC 基礎研究所において 1980 年代後半より、押山 (現筑波大学)、杉野修、斎藤峯雄、により開発されたものである。ベクトル化率は 95% 以上である。並列処理用にはコード化されていない。

3 研究成果

まず酸素原子空孔とシリコン原子空孔の生成エネルギーを計算した。生成エネルギーを定義するためには、取り除いた原子をどこにおくか、言い換えればその原子の化学ポテンシャルの値が必要となる。ここではシリコン原子の化学ポテンシャルとしては結晶シリコン中の Si 原子の値、酸素原子の化学ポテンシャルとしては酸素分子中の O 原子の値、を採用している。得られた中性荷電状態に対する酸素原子空孔とシリコン原子空孔の生成エネルギーは、それぞれ 6.6 eV、19.3 eV である。このことから原子空孔としては酸素の原子空孔がより生成しやすく、諸性質を議論するうえで重要であることがわかった。

酸素原子空孔が生じると、周囲の 2 個の Si 原子は空孔位置に近づいてボンドを形成しようとする。実際構造最適化を行うと、2 個の Si 原子はシリコン結晶中のボンド長さの 105% までに近づきボンドを形成することがわかった。この酸素空孔の構造では、ホストの SiO₂ の禁制帯中に電子準位を生じる。これは 2 個の Si 原子のダングリング・ボンドの結合状態に相当している。もともとの価電子帯は酸素のノン・ボンディングな p 状態からできているので、このダングリング・ボンドの結合状態は禁制帯中に準位を生成する。今回の計算によると、その位置は価電子帯上端から 0.6 eV である。中性の荷電状態ではこの準位に 2 個の電子が収容される。

この構造がひとつの安定構造であるが、もうひとつ全く違う安定構造が存在することが見出された。その構造では、酸素空孔周囲の 2 個の Si 原子のうちの 1 個が空孔とは反対側の格子間位置に大きく移動している。残りの 1 個の Si 原子はもともとの位置付近にとどまっている。大きく移動した方の Si 原子は移動した先の近傍に位置していた酸素原子と結合している。従ってこの Si 原子は 4 配位となっており、結合された酸素原子は 3 配位となっている。(この構造を以下では“大きな格子緩和構造”、さきほどの 2 個の Si 原子のダングリング・ボンドが結合する構造を“小さな格子緩和構造”と呼ぶ)。

この大きな格子緩和構造では、禁制帯中にふたつの電子準位が出現する。ひとつは取り残された Si 原子のダングリング・ボンドに起因する状態である。計算によると、これは価電子帯上端より約 3 eV 上方に位置している。もうひとつの準位は格子間位置に移動した Si 原子とその近傍の酸素原子とからくるものである。その結合状態は価電子帯の中に

位置しており、非結合状態が禁制帯中に出現する。もし Si 原子と酸素原子の結合が理想的なものならば、この非結合状態は伝導帯中にあるべきものである。それが禁制帯中に出現している理由は、結合が若干弱いことを示している。計算によるとこの非結合状態は価電子帯上端より約 5.5 eV 上方に位置している。中性荷電状態ではダングリング・ボンドに起因する下の準位に 2 個の電子が収容されている。

さてこのふたつの構造はいずれも少なくとも局所的には安定であり、双安定性を示している。中性荷電状態では小さな格子緩和構造の方が全エネルギーは 3.1 eV 低い。すなわち大きな格子緩和構造は準安定である。ところが荷電状態が変わると、この全エネルギーの相対値は劇的に変化する。+1 価の荷電状態ではこんどは大きな格子緩和構造の方が小さな格子緩和構造より 0.1 eV ほど全エネルギーが低くなることがわかった。二つの構造の間には 0.3 eV のエネルギー障壁が存在する。さらに+2 価の荷電状態では（つまり正孔を 2 個捕獲すると）、小さな格子緩和構造は構造的に不安定となり、大きな格子緩和構造に遷移してしまう。このドラスティックな変化は直感的にはよく理解できる。中性の場合、大きな格子緩和構造では、2 個の電子が禁制帯中の準位に収容されている。それはエネルギー的には不利であることは疑いない。この電子を 1 個放出した状態が+1 価、2 個放出した状態が+2 価であるから、荷電状態がプラスになればなるほど、大きな格子緩和構造はエネルギー的に得になる。一方小さな格子緩和構造では、プラスの荷電状態になれば、Si-Si の結合を担っていた電子が失われるわけだから、エネルギー的に損となる。これが上記の計算結果の直感的解釈である。

実際どの荷電状態が出現するかは、フェルミ準位（電子の供給元の電子化学ポテンシャル）が禁制帯中のどこに位置しているかに依存する。通常はフェルミ準位が価電子帯上端に近づけば近づくほど、正の荷電状態が実現しやすくなり、伝導帯下端に近づけば近づくほど、負の荷電状態が実現しやすくなる。今回の酸素空孔では、フェルミ準位が禁制帯上端から上端より約 2 eV の範囲に位置している場合、+2 価の荷電状態が最安定であることがわかった。さらにフェルミ準位が価電子帯上端から測って 2 eV 以上の場合には中性荷電状態が最安定であることが明らかとなった。+1 価の荷電状態はフェルミ準位がどこに位置しようと、最安定ではなく準安定である。これは禁制帯中の電子準位に 1 個電子をつめるより 2 個電子をつめた方が、全エネルギーが低くなるということであり、この酸素空孔は負の電子相関（negative U）の系であることを示している。Negative U となった物理的理由は、荷電状態の違いによる、格子緩和の形態と大きさの違い、である。

負の荷電状態（-1 価）に対しても同様の計算を行った。まず小さな格子緩和構造では負の荷電状態は有り得ないことがわかる。それは禁制帯中に電子準位がひとつしか出現しないため、中性荷電状態ですべての準位を占めてしまい、-1 価の場合電子は伝導帯に収容され、波動関数は広がってしまい、結局中性となるからである。しかしながら、大きな格子緩和構造では、禁制帯中、伝導帯付近に新たな準位（前述したように格子間位置に移動した Si と新たな酸素原子との非結合状態）が生じる。この準位に 1 個電子が収容されたのが-1 価の大きな格子緩和構造である。この構造は局所的には安定であることがわかった。小さな格子緩和構造へのエネルギー障壁（格子間 Si 原子がもとの小さな格子緩和位置に戻るのによるエネルギー障壁）は 0.15 eV と計算された。すなわちフェルミ準位が禁制帯中の上半分に位置しているときには、最安定な荷電状態は中性、構造は小さ

な格子緩和構造である。-1 価の小さな格子緩和構造は存在しない。しかし-1 価の大きな格子緩和構造は準安定状態として存在する。この-1 価の状態の全エネルギー（正確には内部エネルギーを E 、電子のフェルミ準位を μ 、として $E - \mu$ ）は、中性・小さな格子緩和構造の全エネルギーよりも、 $\mu =$ 伝導帯下端] の場合、2.3 eV ほど高い。

以上の計算結果、すなわち荷電状態の違いによる酸素空孔の構造の劇的な変化、はSiのMOSデバイスにおけるリーク電流と関係しているのではないかと我々は考えている。実験事実は強い電場印可によってマイノリティ・キャリアである正孔を注入すると、強い電場を切ったあとに電子による電流がリークする、強い電場印可前の絶縁性が劣化する、というものである。これは我々の解釈によると、正孔注入によって荷電状態が+1あるいは+2に変化し、その結果として大きな格子緩和構造が出現する。この状態は安定であるから、強い電場印可を切ったあとも存在する。するとこの構造は新たな電子トラップ準位（伝導付近の禁制帯中準位）を引き起こす。この電子トラップ準位を介したホッピング伝導がリーク電流の原因ではないかと推測している。

4 発表・出版実績または予定

押山： 日本物理学会、96年10月山口

押山： 第19回半導体中欠陥国際会議（97年7月 ポルトガル）で
発表受理

押山： Physical Review Letters 投稿中

分	C K Ø 施
実	79,844
許	80,000

ab initio法による視物質の電子構造と化学シフトの解析

ab initio Study of Electronic Structure and Chemical Shift of Visual Pigments

○櫻井実、浅川直紀、玉川浩久、北条博彦、小山航也 (東工大・生命理工)

1. 研究目的・内容

ロドプシン (Rh) およびバクテリオロドプシン (bR) は、代表的な膜タンパク質であり、いずれも7本のヘリックスの中に発色団レチナールが埋め込まれた構造をしている。前者は、網膜中に存在し、外界から吸収した光を視覚信号に変換する役割をする。一方、後者は光エネルギーで駆動されるプロトンポンプの機能をもつ。これらのタンパク質の機能を分子レベルで理解するためには、発色団とオプシンの相互作用を解明する必要がある。発色団の電子状態が周囲のタンパク環境から大きな摂動を受けていることは、次の実験事実からわかる。すなわち、遊離の状態の発色団に比べて、1) 吸収波長が大きく長波長側にシフトしている、2) いくつかの共役系炭素のNMR化学シフトが大きく高磁場もしくは低磁場側にシフトしている、3) シッフ塩基 (レチナールとオプシンを結ぶ結合) のpKa値が異常に大きくなっている、などである。昨年度までは、特に2)の問題に焦点を絞り、化学シフトの ab initio 計算を通して、発色団-オプシン間相互作用に関する知見を得てきた。本年度は、1)の問題に焦点を移し、以下の研究を行った。本年度の具体的な目標としては、発色団の吸収波長に与える溶媒の効果あるいはタンパク質の誘電媒体としての効果をまず明らかにすることである。そのため、single-excitation CI計算に連続体溶媒モデルを組み込む理論を定式化し、いくつかの計算を試みた。

2. 理論・計算法

以前定式化した基底状態に対する溶媒効果理論 (H.Hoshi et al, J. Chem. Phys., 87, 1107 (1987)) を励起状態に適用可能な形に拡張した。まず、基底状態の自由エネルギー A_0 は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} A_0 &= \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle + 1/2 \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle \\ &= E_0 + 1/2 V_0 \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 E_0 は溶質のエネルギー、 V_0 は溶質-溶媒間相互作用エネルギーである。 V_0 は

$$V_0 = \mathbf{P}_0 \mathbf{T}_{\text{stat}} \mathbf{P}_0 + \mathbf{P}_0 \mathbf{J}_{1\text{stat}} + \mathbf{J}_{2\text{stat}} \mathbf{P}_0 + \mathbf{B}_{\text{stat}} \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 \mathbf{P}_0 は密度行列、 \mathbf{T}_{stat} 、 $\mathbf{J}_{1\text{stat}}$ 、 $\mathbf{J}_{2\text{stat}}$ および \mathbf{B}_{stat} は溶媒からの反作用場と溶質の電荷分布との相互作用を媒介する演算子 (反作用場を生成する行列) であり、溶質分子の幾何構造、溶媒の誘電率 ϵ およびキャピティの形状に依存する。また、それぞれの演算子に付けられた添字statは、基底状態の計算で用いる誘電率が周波数0のときの値 (静的誘電率 ϵ_{stat}) であることを意味する。

溶質分子が励起されると、溶媒の配向分極は基底状態のときと同一に保たれたまま、電子的寄与のみの再分極 (緩和) が起こると考えられる。紙面の都合で導出の過程は省略するが、このことを考慮すると、基底状態と*i*番目の励起状態との自由エネルギー差 (すなわち励起エネルギー) は、次式のようにかける。

$$\begin{aligned} \Delta A_i &= E_i - E_0 + 1/2 \{ (\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_0) \mathbf{T}_{\text{stat}} \mathbf{P}_0 + (\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_0) \mathbf{J}_{1\text{stat}} \\ &\quad + \mathbf{P}_i \mathbf{T}_{\text{opt}} (\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_0) + \mathbf{J}_{2\text{opt}} (\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_0) \} \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 E_i および \mathbf{P}_i はそれぞれ励起状態 i のエネルギーおよび密度行列を表し、添字optは演算子 \mathbf{T} や \mathbf{J}_2 が周波数無限大のときの誘電率 ϵ_{opt} に依存することを示している。 ϵ_{opt} は屈折率 n の2乗に等しい。

ところで、反作用場ポテンシャルは誘電率 ϵ に関する次のような関数であることが知られている。

$$f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 1) \quad (4)$$

したがって、(3)式に現われる $(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_0)\mathbf{T}_{\text{stat}}\mathbf{P}_0$ と $(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_0)\mathbf{J}_{1\text{stat}}$ は近似的に $f(\epsilon_{\text{stat}})$ に比例し、 $\mathbf{P}_i\mathbf{T}_{\text{opt}}(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_0)$ と $\mathbf{J}_{2\text{opt}}(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_0)$ は $f(\epsilon_{\text{opt}})$ に比例することがわかる。よって、励起エネルギーの溶媒依存性は、次のような2元の線形式に整理し直すことができる。

$$\nu_{\text{max}} = \Delta A_i = Af(\epsilon_{\text{stat}}) + Bf(\epsilon_{\text{opt}}) + C \quad (5)$$

ここで、 A, B および C は定数である。

次に、 ΔA_i (の近似値)をCI計算を通して得るための理論を定式化した。ここでは、CI行列の対角項 $\Delta A_i^{(0)}$ の表式を記す。

$$\begin{aligned} \Delta A_i^{(0)} &= \langle \Psi_i | H_0 | \Psi_i \rangle + 1/2 \langle \Psi_i | V | \Psi_i \rangle - A_0 \\ &= \epsilon_i - \epsilon_s - J_{\text{sr}} + 2K_{\text{sr}} + 1/2 \langle \Psi_i | V | \Psi_i \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 ϵ_i は i 番目の分子軌道のエネルギー、 J_{sr} および K_{sr} はそれぞれクーロンおよび交換相互作用エネルギーである。右辺最後の行列要素は次のようにかける。

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | V | \Psi_i \rangle &= -\mathbf{J}_{2\text{stat}}(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_0) - \mathbf{P}_0\mathbf{T}_{\text{stat}}(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_0) \\ &\quad + \mathbf{P}_i\mathbf{T}_{\text{opt}}(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_0) + \mathbf{J}_{2\text{opt}}(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_0) \end{aligned} \quad (5)$$

非対角項については、原論文(北条ら、J. Chem. Phys. 投稿中)を参照されたい。

以上述べた理論をINDO/S法に組み込み、メロシアニン色素(図1)、レチナールおよびそのシッフ塩基化合物の吸収波長の溶媒依存性を評価し、実験値と比較した。

3. 研究成果

まず、メロシアニン色素の結果を示す。図2は、24種類の溶媒中で測定された吸収波長 ν_{max} の実測値(縦軸)と(5)式に基づく回帰処理後の値(横軸)の相関を表している。明らかに、実測の溶媒和シフトは上の理論によく従うことを示している。図3は、同様に種々の溶媒パラメータセット(種々の ϵ および n の組み合わせ)に対する計算値(3)式の ΔA_i とその回帰処理後の値との相関を表している。当然のこととして、よい相関がみとれる。次に、計算値の信頼性を調べるため、計算から得られた(5)式の係数 A, B および C を実測値から得られたものと比較した。表1から明らかのように、両者は極めてよく一致している。

表1

	A	B	C
	/ 10^3 cm^{-1}		
実測値	-2.70	-4.54	22.75
計算値	-3.17	-5.17	23.51

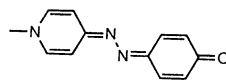


図1

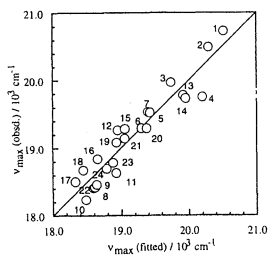


図 2

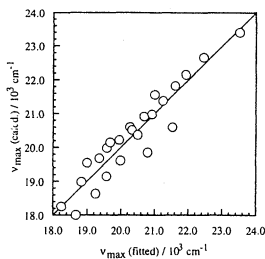


図 3

次に、レチナールおよびそのシッフ塩基化合物について得られた結果を示す(表2)。これらの場合も計算値は実測値をよく再現している。係数AとBがともに負の値をもつことは、溶媒の誘電率および屈折率の増大に伴って吸収波長は長波長シフトすることを示している。しかし、Bの値がAより10倍以上も大きいことに注目すると、これらの化合物の吸収波長の溶媒和シフトは、ほとんど電子分極の効果に支配されていると結論できる。

表 2

	レチナール			シッフ塩基		
	A	B	C	A	B	C
	/ 10 ³ cm ⁻¹			/ 10 ³ cm ⁻¹		
実測値	-0.78	-10.35	30.47	-0.29	-8.75	30.80
計算値	-0.46	-9.13	29.16	-0.32	-4.68	29.69

これは、RhやbRの吸収波長を考察する上で特筆すべき事実である。なぜならば、少なくとも構造解析がすでに行われているbRでみる限り、タンパク質中ではレチナールの周囲に芳香族アミノ酸残基(Tyr, Trp, Pheなど)が多数存在しているからである。つまり、発色団の長波長シフトは芳香族残基のもつ高い電子分極能(高い屈折率)の効果として説明できる可能性がでてきたわけである。そこで、われわれは、bR中の発色団近傍領域の平均的屈折率を3次元構造情報を基に大まかに見積もり、その値と誘電率の文献値を(3)式に代入し、Rh、bR568およびM412と呼ばれる光反応中間体の吸収波長を予測した。ここで用いた屈折率は1.6、誘電率は4.0である。なお、発色団の構造としては、Rh、bR568に対しては、それぞれ11-cisおよびall-trans型プロトン化レチナールシッフ塩基、M412に対しては13-cis型非プロトン化シッフ塩基を仮定している。得られた吸収波長の絶対値を実測と比較してもあまり意味がないので、各発色団がメタノール中から各タンパク質中に移行するときの波長シフト $\Delta\lambda$ を評価した。なお、メタノールの誘電率および屈折率は、それぞれ32.7、1.33である。

表3からわかるとおり、計算値は見事に実験値の傾向を再現している。コロンビア大学の中西らによって提案された従来の仮説によれば、bRの長波長シフトは、レチナールのイオン環近傍に存在する極性アミノ酸残基の双極子(あるいは負電荷)が共役系の π 電子を非局在化させる作用をするため生じる、と解釈されていた。しかし、最近の電子線回折によれば、該当するアミノ酸残基は見つかっていない。Rhについ

ては、構造解析がなされていないため今のところ明確なことはいえないが、Rhのアミノ酸配列をbRのそれと比較すると、芳香族アミノ酸に関しては相同性がよく成り立っている。したがって、Rhについても、タンパク質の電子分極効果による長波長シフトのメカニズムが成立するものと予想される。さらに、最近のわれわれの研究（北条ら、Chem. Lett. 1075(1996)）によれば、仮に中西モデルが言うような電荷や双極子がレチナール近傍に存在したとしても、それらとレチナールシッフ塩基とのクーロン相互作用はタンパク質の誘電体効果によってほとんど相殺されてしまい、発色団の波長にはほとんど影響を与えないことが示されている。

本プロジェクトの結果は、長年決定的な証拠がないため未解決のまま残されてきたレチノイドタンパク質の波長シフトの問題に対して、理論的・実験的側面からはじめて合理的な説明を与えたものといえる。

表 3

	$\Delta \lambda$ (実測値)	$\Delta \lambda$ (計算値)
	/ nm	/ nm
bR568 [*])	128	107
M412 [*])	52	41
Rh [*])	60	80

* bR568, M412およびRhの吸収波長の実測値は、それぞれ568, 412および498 nmである。

4. 発表・出版実績または予定

北条、櫻井、浅川、井上、田村、J. Am. Chem. Soc., 118, 8904-8915 (1996).

北条、櫻井、井上、Chem. Lett., 1075-1076 (1996).

櫻井、村田、井上、日野、小林、Bull. Chem. Soc. Jpn., 70, 847-858 (1997).

小野、岡崎、櫻井、井上、J. Phys. Chem., 印刷中.

櫻井、玉川、井上、有賀、国武、J. Phys. Chem., 印刷中.

玉川、櫻井、井上、有賀、国武、J. Phys. Chem., 印刷中.

北条、櫻井、井上、J. Chem. Phys., 投稿中.

北条、櫻井、井上、J. Am. Chem. Soc., 投稿準備中.

北条、櫻井、井上、生物物理学会第34回年会、96年11月、つくば.

北条、櫻井、井上、田村、生物物理学会第34回年会、96年11月、つくば.

小山、北条、櫻井、井上、岡崎、赤池、和田、鮫島、J. Stewart, 生物物理学会第34回年会、96年11月、つくば.

北条、櫻井、井上、第3回日本光生物学協会講演会、96年11月、岡崎.

玉川、櫻井、井上、有賀、国武、第45回高分子討論会、96年9月、広島.

北条、櫻井、井上、第72回日本化学会春季年会、97年3月、東京.

北条、櫻井、井上、計算化学・理論化学討論会、発表予定.

北条、櫻井、井上、ACS National Meeting, 97年9月、Las Vegas 発表予定.

固相液相における巨大分子の電子状態の研究

分CK1施
実164,793
許180,000

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

○今村 詮、青木百合子、上田一義、栗原庸次、木村学、多田朋史、今井隆志、杉山浩之、篠原貴志
(広大・理)

1、研究目的・内容

(1) 周期性高分子の電子状態に関する計算については、周期境界条件を用いることによって可能ではあるが、非周期性高分子の計算方法については未だに確立されていない。

そこで我々の研究室では、非周期性高分子の電子状態を効率的に計算する手法の1つとして理論的重合法(Elongation法)の開発を行い、半経験的分子軌道プログラムパッケージMOPACに組み込み、フッ化水素クラスター、トランス型ポリグリシン等に適用し信頼性のある結果を得た。本年は、これまで存在していた計算できる分子の系の大きさの制限を解消するために、有限原子軌道基底を用いてSCF計算を行えるように改良を加え、フッ化水素クラスター、ポリグリシンに適用し、良好な結果を得た。

(2) 有機物質からなり、高い導電性を示す電荷移動錯体の分子設計を分子軌道法を用いて行う。導電性を有する電荷移動錯体としては、TTF-TCNQ、TTF-BEDT等があるがその転移温度の低さなど

からその物質の工業材料としての将来性は低いとされている。よって、理論的立場から導電性の高い電荷移動錯体の結晶を設計し、可能性を提示することが、そのような物質を作るうえで非常に重要になってくる。現段階では、擬一次元的にスタッキングするカチオン(又はアニオン)のカラムとして、ナフタレンのカラムとナフタレンに類似した(ナフタレン骨格に硫黄を含む)カラムとの比較を行い、その分子の構成元素の違いや結晶構造の違いが、どのように導電性に関わってくるのかを検討している。Fig.1に、そのカラムのスタッキングの様子、また隣の鎖との関係

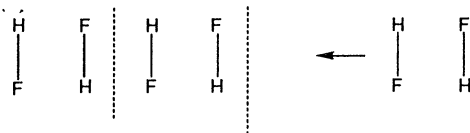
を表示してある。図中には、ナフタレンのモデル結晶が示されているが、ナフタレン骨格に硫黄を含む結晶については点線で結ばれる原子と*のついた原子を硫黄に置き換えたものを考えている。

2、計算方法

(1) に関しては、改良を加えたElongation法をMOPACに組み込みPM3法を用いて計算を行った。改良を加えた点は、Fock行列要素の付加フラグメントを付加した前後の変化量がある閾値(ΔF)以下になった時点で、その要素に対応する部分の原子上の電子密度を保存し、その部分をのぞいた領域でSCF計算を行い電子密度を計算するという点と電子エネルギーについては、電子密度を保存した部分は新たに付加したフラグメントの効果を考慮した計算を行った点である。計算の対象とした分子(Fig.2)は、フッ化水素クラスター($(HF)_n$ ($n=50$)), トランス型ポリグリシン($(Gly)_n$ ($n=70$))である。

計算対象

1. フッ化水素クラスター ($\Delta F=0.0002$) 50ユニット



2. trans-polyglycine ($\Delta F=0.001$) 70ユニット

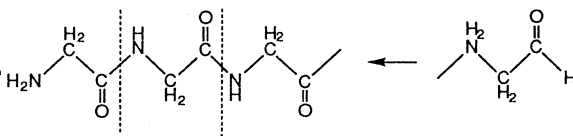
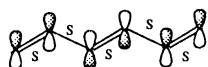


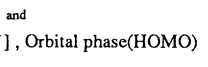
Fig. 2

(2) は巨大な結晶を考える必要があるため、現在の量子化学計算の主流となっているab-initio計算では適用限界の原子数を大幅に超え、計算不可能である。そこで、直鎖状ポリエンの解析的ヒュッケル解(重なり積分を考慮)を用いて結晶中での伝導バンドとなる分子軌道を算出している。解析的ヒュッケル解は直鎖状ポリエンの炭素の2P π 軌道が相互作用して形成する分子軌道をその原子軌道の位相の関係をも含めてその分子の本質的な描写を与えてくれる。これはFig.1に示した電荷移動錯体(分子性結晶)にもあてはまり、結晶を構成している個々の分子の分子軌道が相互作用して結晶の軌道を構成するとき、その位相の関係は先程のポリエンにおいて炭素の原子軌道を基底として考えた場合と本質的に一致

Hexatriene, Orbital phase(HOMO)



6[(C₁₀H₈)⁺], Orbital phase(HOMO)



and

6[(C₆H₄S₄)⁺], Orbital phase(HOMO)

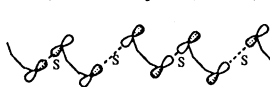


Fig.3

$$\varepsilon_N^N(l) = \frac{\varepsilon_k^{(0)} + 2\tilde{H}_{kk}^\beta \cos \theta_l + 2F_l^N(\Delta^\pm) + 2\tilde{H}_{ll}^\gamma \cos \theta_v}{1 + 2\tilde{S}_{kk}^\beta \cos \theta_l + 2\tilde{S}_{ll}^\gamma \cos \theta_v} \quad \text{Eq.1}$$

$$F_l^N(\Delta^\pm) = \left(\frac{1}{n+1}\right) \left[\left\{ \frac{n(N-1)}{N} \cos \theta_l - \frac{\sin(N-1)\theta_l \sin n\theta_l \cos(n+1)\theta_l}{\sin \theta_l \sin N\theta_l} \right\} \Delta^+ - \left\{ \frac{n-N}{N} \cos \theta_l - \frac{\sin \theta_l \sin(n-N)\theta_l \cos(n+1)\theta_l}{\sin \theta_l \sin N\theta_l} \right\} \Delta^- \right]$$

$$(\theta_l = \frac{l\pi}{n+1}, \quad \theta_v = \frac{v\pi}{m+1}, \quad \Delta^\pm = \Delta\tilde{H}_{kk}^\beta \pm \frac{\varepsilon_k^{(0)} + 2\tilde{H}_{kk}^\beta \cos \theta_l}{1 + 2\tilde{S}_{kk}^\beta \cos \theta_l} \Delta\tilde{S}_{kk}^{\beta\pm})$$

(1) 有限原子軌道基底によるElongation法のフッ化水素クラスターとポリグリシンの電子状態の研究

PM3法と有限原子軌道基底によるElongation法を用いたPM3法の電子エネルギー

(Table.1, Table.2)と電子密度(Fig.4, Fig.5)と計算時間(Fig.6, Fig.7)を示す。電子エネルギー、電子密度ともPM3法とほぼ一致した結果が得られた。電子密度に関して、ポリグリシンの方が、フッ化水素クラスターと比べてPM3法との差が大きくなっているが、これは共有結合系分子の方が遠距離にまで相互作用が効いてくるために、 ΔF の値をフッ化水素クラスターほど厳しくとれなかったためである。計算時間に関しては、伸ばせば伸ばすほどElongation法の方が

Table.1 Total Energy (eV) (H-F)2n

Unit	PM3	Elongation(PM3 AO-cut)	PM3-Elg.(AO-cut)
12	-10911.474150	-10911.474246	0.000096
20	-18184.627240	-18184.627782	0.000542
30	-27276.068680	-27276.069358	0.000678
40	-36367.510160	-36367.510821	0.000661
50	-45458.951640	-45458.952236	0.000596

Table.2 Total Energy (eV) Trans-(Gly)n

Unit	PM3	Elongation(PM3 AO-cut)	PM3-Elg.(AO-cut)
25	-18496.189150	-18496.189218	0.000068
26	-19234.835280	-19234.835690	0.000410

圧倒的に有利であった。今後は、有限原子軌道基底によるElongation法の利点である巨大系の分子が計算可能であるという点を生かし、生理活性をもつ生体高分子の計算を行い生理活性の機能発現のメカニズムと計算結果との関連を検討していく予定である。

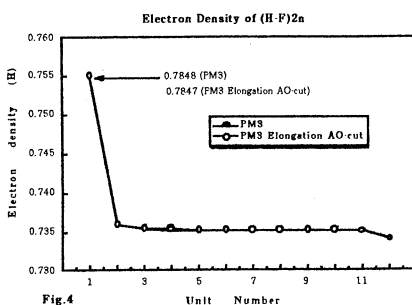


Fig.4

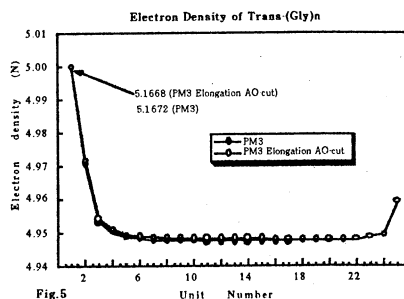


Fig.5

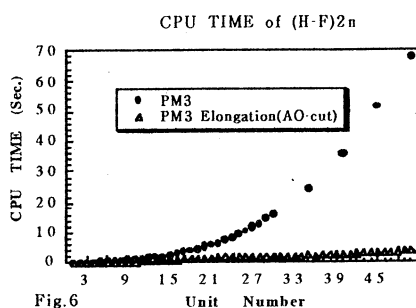


Fig.6

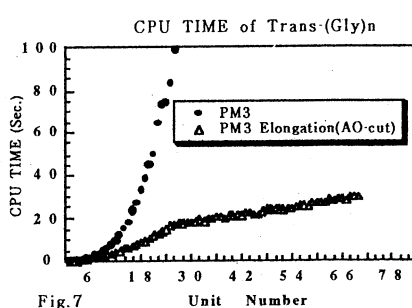


Fig.7

(2) 解析的分子軌道を用いたのナフタレンとナフタレン類似分子の結晶における導電性の違い

まず、ナフタレンの擬一次元鎖が1本するとき (Fig.1のZ方向に6分子並んでいる系) についての結果を Fig.8に示す。左が解析的式により得られる結果であり、右がab-initio計算により全系をまともに計算した結果である。擬一次元鎖がdimerizationを起こすことにより ($\Delta r \neq 0$) 系は安定化するが、大きなバンドギャップが出来てしまうというパイエルス転移を見事に表している。ab-initio計算による全エネルギーからもこの現象は確認される。そこで、このパイエルス転移を鎖間相互作用により抑えるわけだが、結晶の構成分子の違いにより大きく異なる状況がうまれてくるのをFig.9は示している。左がナフタレンの結晶であり、右が硫黄を含んだ結晶の場合である。ナフタレンの結晶では $R_2=2.8 \text{ \AA}$ においても、それ程分子軌道の準位の逆転は起こらず、系は歪み、絶縁化してしまう。ところが、硫黄を含んだ系では $R_2=3.3 \text{ \AA}$ において既に多数の分子軌道が交差し、系のエネルギーは歪まない方が安定となるのである (歪みに対して不安定化する軌道に電子が入ってくるため)。これがパイエルス歪みと鎖間相互作用の関係である。強い鎖間相互作用は確かにパイエルス転移を抑え導電性を高めるが、それは結晶の種類、配列にも依存しており、この方法はそういった分子自身の特性を見事に取り込み、導電性を有する結晶の設計を可能にするものであると言える。今後は、より精度の高い議論を展開するため基底関数を上げて共鳴積分、重なり積分等の見積もりを行う予定である。

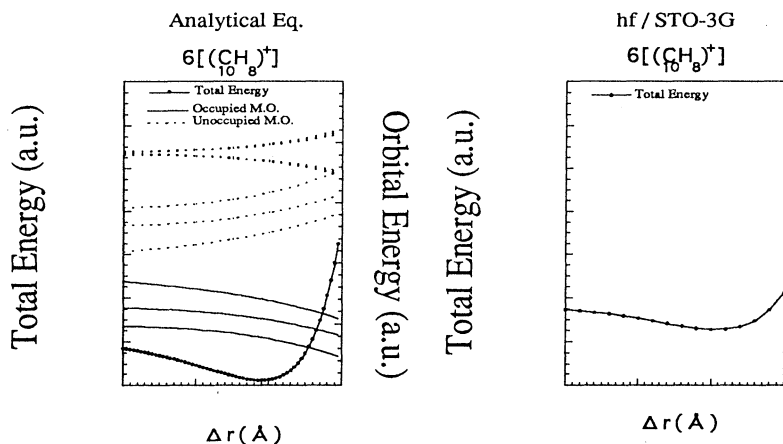


Fig.8

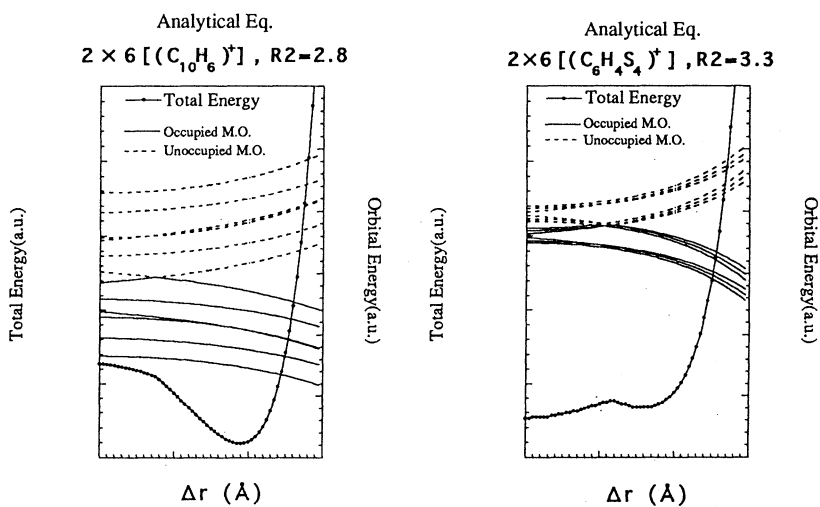


Fig.9

4、発表・出版実績

- 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)
 川畑、板屋、佐々木、落合、上田、今村 Bull. Chem. Soc. Jpn., 69, 2453(1996)
 上田、J. W. Brady Biopolymers, 38, 461-469 (1996).
 上田、J. W. Brady Biopolymers, 41, 32 (1997).
 今村、大谷、青木 Progress in Cell Research, 6, 253(1997)
 三谷、青木、今村 Int. J. Quantum Chem., in press
 青木、多田、今村 Int. J. Quantum Chem., in press
 上田、佐藤、落合、今村 J. Phys. Chem., in press

分	CL8 施
実	30,025
計	32,000

有機ラジカルの電子状態の ab initio MO 計算

Ab initio MO calculation of electronic structures of organic radicals

○山本正夫, 岩井 薫, 竹内孝江, 伊藤実苗, 大野奈美子, 高井洋子 (奈良女大・理)

1. 研究目的・内容

マススペクトルで生成するイオンの分解は非常に速いため、実験的に追跡することは困難であり、理論的研究が期待されている。

本研究はマススペクトルで観測されるフラグメンテーション機構を *ab initio* MO 計算により理論的に解明し、マススペクトルの理論を完成させることを目的としている。

今年度は、(1)シラシクロアルカン類、(2)ジシラアルカン類の2つのグループに分けて、研究を行った。

2. 研究方法, 計算方法

(1) 最適化構造は *ab initio* MO 計算により求めた。特に *cis* 体と *trans* 体の違いに着目しながら計算を行った。使用したプログラムは HONDO である。

(2) ビス(ジメチルシリル)メタンに焦点をあて、分子イオンから $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ を生成する機構について *ab initio* MO 計算を行った。各フラグメントイオンの最適化構造を求め、ポテンシャルエネルギー曲線を計算した。使用したプログラムは Gaussian94 である。

3. 研究成果

(1) 1,2-ジメチル-1-シラシクロブタンの最適化構造の計算

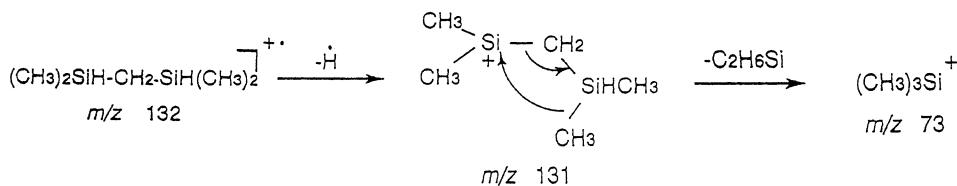
中性分子と分子イオンの最適化構造の計算を行った。

中性分子では *trans* 体と *cis* 体の結合距離、結合角には大きな違いは見られなかった。エネルギー的には、*trans* 体は *cis* 体より約 4.3 kJ/mol 安定であるが、その差はわずかなものだった。

分子イオンの最適化構造には2種類存在することがわかった。即ち、2-位と4-位の炭素原子にそれぞれ不対電子が局在する2つの電子配置で、正電荷はケイ素上に局在している。それぞれの *trans* 体と *cis* 体の結合距離、結合角はともにほぼ同じであった。

理論計算から求まる *trans* 体と *cis* 体の間にはエネルギー的にほとんど差がなく、Si-C 結合が長くゆるんでいることから、異性化のバリアーは小さいと考えられる。

(2) ビス(ジメチルシリル)メタンの分子イオンから(CH₃)₃Si⁺を生成する機構についてこの機構はフラグメンテーション則に基づくと次のように表わすことができる。



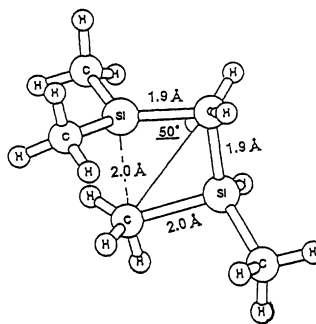
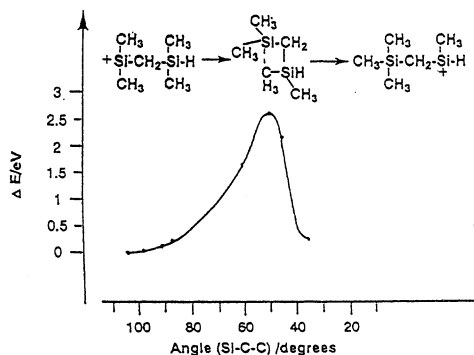
この分解機構を*ab initio* MO法を用いて理論的に検討した。

分子イオンから水素ラジカルが脱離する過程, m/z 131 からC₂H₆Siを脱離する過程について計算を行ったところ, とともにエネルギーは単調に増加し, 反応が進行することがわかった。

次にm/z 131イオンに関して, メチル転位が起こるときの構造変化とエネルギーを調べた。

Si-C-C結合角を反応座標にとって, あらく8点を取り最適化すると下に示すようなポテンシャルエネルギー曲線が得られた。その結果, この転位反応の活性化エネルギーは約2.5eVであることがわかった。エネルギーが極大となる点での最適化構造も合わせて示した。結論としてメチル転位における遷移状態は4員環構造を経由していると考えられる。

今後電子相関を考慮して遷移状態を求め, 活性化エネルギーの計算を行う予定である。また, m/z 73を生成する別の機構についても比較検討していきたい。



竹内, 川合, 田中, 岩井, 山本
 竹内, 山本, 内藤, 井上
 竹内, 米崎, 伊藤, 山本
 竹内, 米崎, 伊藤, 山本
 竹内, 山本, Fokkens, Nibbering

分析化学, 45, 595 (1996)
 質量分析連合討論会 1996年 4月 福井
 質量分析連合討論会 1996年 4月 福井
 有機金属化学討論会 1996年 10月 大阪
 日本化学会春季年会 1997年 3月 東京

分 CN5 施

実 25,852

許 191,200

吸着有機分子および金属クラスターの電子状態

Electronic States of Adsorbed Organic Molecules and Metal Clusters

° 山口豪(静大工)、藤間信久(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)

1. 研究目的・内容

A. 半導体表面上の吸着有機分子の電子状態:

シリコン表面上に吸着した各種の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。とくに、Si(001)2×1 表面上の銅フタロシアニン CuPc 分子の電子状態を計算するとともに、表面の緩和や、吸着分子の変形効果も取り入れた計算を行う。

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"(なにかんずく原子間距離)を変えて、クラスターの安定性について議論する。

C. 半導体エピタクシー表面の原子構造:

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

2. 研究方法・計算方法

目的 A については、まず、Si(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 α -LCAO 法によって計算する。この結果と走査トンネル顕微鏡 STM 像とを比較し、この系の電子状態についての知見を得る。

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 α -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): Si 表面、CuPc 分子共に 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) 下地 Si 表面から約 2 個分の電荷が CuPc 分子に移動する。(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、実験の STM 像をよく再現する。

ii. Si(111)7×7 面上の C₆₀ 分子の動力学 (文献 2): rigid な吸着系の電子状態の計算は昨年度で一段落

した(文献3)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C₆₀分子から斥力、第3層原子は引力を感じる。(c)一方、C₆₀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. Ni クラスターの磁性の殻構造(文献4): 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。

ii. Cr-Fe合金クラスターの磁性(文献5,7): 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部分が分極される。

iii. Cr, Fe, Ni クラスターの幾何学的磁気構造(文献6,8): 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。

4. 発表・出版実績

- | | | |
|-----------|---|-------------|
| 1) 山口 | J. Phys. Soc. Jpn. <u>66</u> (1997) 749-756 | |
| 2) 山口、三好 | Surf. Sci. <u>357/358</u> (1996) 283-288 (Proceedings of 9th Intern. Conf. on Solid Surfaces, Yokohama, Japan 1995) | |
| 3) 山口、藤間 | Surf. Rev. Lett. <u>3</u> (1996) 915-921 | |
| 4) 藤間、山口 | Phys. Rev. <u>B54</u> (1996) 26-28 | |
| 5) 藤間、山口他 | Structure and Dynamics of Clusters, ed. by T.Kondow et al.(Universal Academy Press, 1996) pp. 555-562 | |
| 6) 藤間、山口 | Material Sci. Eng. <u>A217</u> (1996) 295-298 | |
| 7) 藤間、山口 | The Science and Technology of Atomically Engineered Materials, ed. by P.Jena et al. (World Scientific, 1996) 373-378 | |
| 8) 藤間、山口 | To be published in Proceedings of 8th Intern. Symp. on Small Particles and Inorganic Clusters, Copenhagen, Denmark 1996 | |
| 9) 山口 | 日本物理学会シンポジウム | 96.10.2 山口 |
| 10) 山口 | 日本物理学会 | 97.3.29 名古屋 |
| 11) 藤間、山口 | 同上 | 96.4.1 金沢 |
| 12) 藤間、山口 | 同上 | 96.10.4 山口 |
| 13) 山口 | Spring-8 理論ワークショップ | 96.6.8 兵庫 |
| 14) 山口 | 科研費・重点領域「トンネル物性」研究会 | 96.7.20 長野 |
| 15) 山口 | 同上 | 97.2.4 東京 |
| 16) 山口 | 東北大・通研・共同プロジェクト研究会 | 96.11.30 仙台 |
| 17) 山口 | 同上 | 97.3.5 仙台 |

3 研究成果

3.1 点接触の形成機構と探針による原子の引き抜き

強電界・強電流下の微細接合系の構造、原子過程および種々の電子物性を、リカージョン伝達行列法を用いて研究した。具体的にはSTM探針および表面の電子状態を計算し、STMのトンネル電流の空間分布およびSTM探針による単原子操作の機構を明らかにした。探針と表面間距離が減少すると形成される点接触の性質を検討し、これを經由する電流の様子を調べた。またSi(111)7×7表面のadatomの引き抜き、付与における断熱ポテンシャル面を求め、活性障壁の電圧及び探針表面間距離による変化を調べた。

3.2 チタン酸化物表面の構造と電子状態

近年、チタン酸化物の走査トンネル顕微鏡による原子スケールでの像や表面電子スペクトルが得られるようになり、微視的な立場からこれらの表面物性を議論する材料が整ってきた。TiO₂(110)表面に関して1)正常表面、2)2種の欠陥表面に関して第一原理分子動力学法を用いて構造最適化を行い、それぞれの電子状態を決定し、さらにSTM像のシミュレーションを行った。密度汎関数法における交換相関項の近似法として、一般勾配近似と部分殻電子補正を従来の計算手法に取り入れた。例えば、従来の局所密度近似ではチタン原子は内殻の3p電子も価電子として取り扱わなくては十分な精度が得られなかったが、今回取り入れた近似法により、3d、4s電子のみを取り扱うだけで済むようになった。

3.3 ダイハイドライド Si(001)表面の構造と動力学

実験でもようやく広領域にわたり生成できるようになったダイハイドライド Si(001)表面について、その構造並びにダイナミックスをオーダー N タイトバインディング分子動力学法により調べた。表面構造としては、SiH₂基がキャントした相が局所密度汎関数法に基づく理論計算から知られている。我々は、大規模なサイズのモデル系でオーダー N タイトバインディング分子動力学法による計算を行い、方向の異なるキャント相の間に domain wall が作られる可能性を発見し、またその生成エネルギーを評価した。振動スペクトルについては、いくつかのピークのエネルギーの計算値は電子線エネルギー損失分光 (EELS) で観察されているものと一致する結果を得た。

4 発表・出版実績または予定

1. Nobuhiko Kobayashi, Kenji Hirose and Masaru Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 3710.
2. Nobuhiko Kobayashi, Kenji Hirose and Masaru Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys. in press.
3. K. Tagami and M. Tsukada, Surf. Sci. in press
4. K. Tagami and M. Tsukada, Proceedings of the second topical meeting on structural dynamics of epitaxy and quantum mechanical approach (P.19, Kobe, 1997)
5. Shigenobu Kimura and Masaru Tsukada : Electronic Structure of the (001) Surface of Reduced SrTiO₃ International Symposium on Surface Nano-Control of Environmental Catalysts and Related Materials (6th Iketani Conference)

分 CV6 施
実 40,596
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,
田上 勝規, 吉本 芳英 (東大理)

1 研究目的・内容

走査トンネル顕微鏡探針と表面の間にかかる様々な原子過程と電子過程を解析するための理論を局所密度近似 (LDA) のもとでの第一原理計算を基に開発し、種々の表面系に応用することを目的とする。ここ数年来開発しているリチャージン伝達行列法を並列処理に対応するように改良し、Si や Al の系に応用した。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。この計算法によってさらに Si(100) 表面における Ge 置換型吸着系の種々の安定構造を決定した。ナノ構造系など大規模系の実用的な計算に対応するため、オーダー N タイトバインディング法を開発した。

2 研究方法・計算方法

2.1 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

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る方法を開発した。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。

2.2 オーダー N タイトバインディング分子動力学法

従来の分子動力学はその計算時間が系の自由度 (N) 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、各領域内と隣接する領域間のみゼロでないハミルトニアン行列要素や重なり積分をとるという近似等によって、計算時間が N の一乗に比例する 計算方法を開発した。

分 CV8 施
実 287,534
許 288,400

有機分子の構造と性質に関する理論研究

Theoretical Studies on the Structures and Properties of Organic Molecules.

○友田修司（東大大学院総合文化研究科生命環境系）、千住孝俊、高松邦幸、小松弘人、中野良一

有機分子の構造と性質に関する量子化学計算を用いた基礎研究として、複数のテーマについて申請した。計算結果が膨大でありすべてのテーマについて十分な議論が出来ないので、今回の実績報告では分子研で行った計算の一部であるが、興味深い結果が得られた「ヒドリド還元反応の面選択性の新理論モデルの構築」に限定して以下に結果を報告する。

1. 研究目的

カルボニル還元反応の面選択性の問題に関しては、この40年活発な論争が繰り返されて来た。特にシクロヘキサノン還元の代表的理論モデルと見なされているFelkin-Anh ModelとCieplak Modelはいずれも遷移状態の量子化学的考察に基づいているが定性的であり、それぞれに問題が多いことが知られている。ごく最近では古くから提唱されているLUMO ($\pi_{C=O}^*$) のカルボニル面両側での歪み (Frenking, 1991; Orbital Distortion Model) や基質とヒドリドとの静電相互作用が重要な場合があるとする考えも提出されている (Houk, 1992; Electrostatic Interaction Model)。本研究では、この種の反応選択性の本質がLUMOの π 面両側の空間的広がり差にあることを次節の定量的理論モデルに基づいて検証した。さらにシクロヘキサノン還元遷移状態における超共役効果 (Felkin効果とCieplak効果) を定量的に評価したところ、いずれの効果も遷移状態のエネルギーにほとんど寄与しないことが示唆された。

2. 研究方法と計算方法

新しい理論モデルは次のような3つの仮定に基づく。

- (1) 還元反応の遷移状態は反応早期に現れ選択性は反応初期に決定されるので、反応物質間のフロンティア軌道相互作用が選択性に重要な役割をすると仮定する。
- (2) ヒドリド試薬の接近に際しカルボニル炭素における分子表面外側 (エクステリア領域) のフロンティア軌道 (LUMO: $\pi_{C=O}^*$ が主成分) の広がり大きさが選択性決定の鍵を握る。
- (3) フロンティア軌道のカルボニル面両側における広がり定量的評価は、カルボニル炭素の原子軌道の全寄与を合わせた値 (絶対値) が最大のエクステリア空間点における波動関数の確率密度だけを積分することによりなされる。これにより、反応の推進力ベクトルの方向が最大限カルボニル炭素に向けた点の確率密度だけを考慮する。

以上の3つの仮定に基づき、種々の環式ケトンに対し、カルボニル平面両側での $\pi_{C=O}^*$ 軌道のエクステリア領域における広がり、すなわち、エクステリアフロンティア電子密度 (Exterior Frontier Orbital Electron Density; EFOE density) を0.2 a.u.の3次元格子法によるプログラムを作成して計算した (RHF/6-31G*; Gaussian-92 & 94)。すべての基質についてRHF/6-31G*で構造最適化し、遷移状態の計算はB3LYP法, MP2法なども併用し、6-311++G**などの高精度基底関数を用いた。

3. 研究成果

(a) アルキル置換シクロヘキサノン系への適用

上記のモデルをさまざまな環式ケトンに適用したところほとんど例外なく面選択性を説明できた。興味深いのはアルキルシクロヘキサノンの活性化エンタルピーの差 ($\Delta\Delta H$; D. C. Wigfield, *J. Org. Chem.*, **41**, 2396 (1976).) と EFOE densityの自乗の差 ($\lambda = EFOE(ax)^2 - EFOE(eq)^2$) の直線関係がみられたことである。これは、LUMOの広がりが面選択性の決定因子であることを強く示唆している (Figure 1)。さらに驚くべきことは、立体障害のかなり大きな3,3-dimethyl, 3,3,5-trimethyl, 5-methyl-2-iso-propyl体なども概ね直線上に乗っている。この事実はEFOE densityが一定の立体効果を含みながら還元反応の活性化エネルギーと深く相関していることを示す。

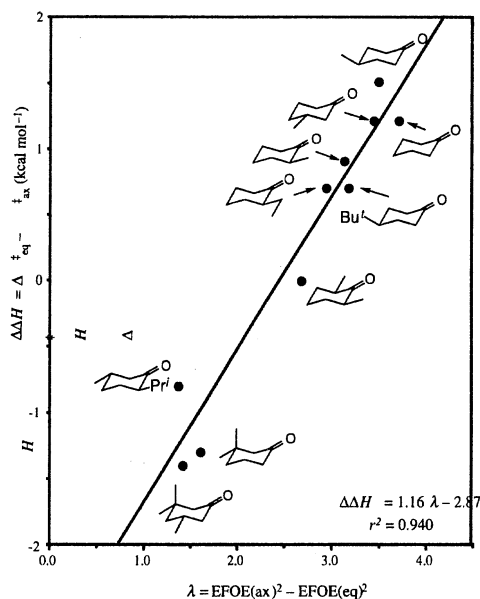


Figure 1. EFOE densityの自乗の差 ($\lambda = EFOE(ax)^2 - EFOE(eq)^2$) と活性化エンタルピーの差 ($\Delta\Delta H$) の直線関係

(a) 遷移状態における超共役効果 (Felkin効果とCieplak効果) の定量的評価

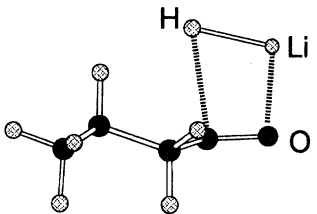
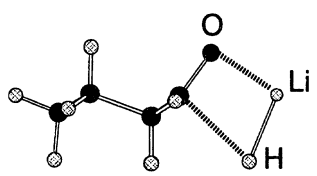
LUMOが選択性の本質的因子であることがわかったので、従来の代表的遷移状態モデル、すなわち、Felkin-Anh, Cieplak Model, の妥当性を初めて定量的に解析してみた。これらの2つのモデルの主張点は遷移状態における超共役であるが定性的にしか述べられていない。

RHF/6-31G*でこれらの超共役の大きさを計算してみたところ、いずれのモデルの超共役効果も些少であることがわかった ($0-1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$)。しかもeq-攻撃の方がax-攻撃よりその効果が大きく、さらにCieplak効果が僅かにFelkin効果を凌ぐことも分かった (Table 1)。

これらの超共役効果は $\sigma_{\text{C-H}}$ および $\sigma_{\text{C-C}}$ の共役に関係するが、これらの結合の結合性軌道準位は比較的lowく、反結合性軌道の準位はかなり高いので超共役は本来小さいと予想されるが、計算でもこのことが示唆された。

eq-攻撃の方がax-攻撃より超共役効果が大きいことはHoukの主張するtorsional strainによるeq-遷移状態での超共役効果の減少と矛盾する。

Table 1. Felkin-Anh vs. Cieplak Effect (ΔE^a) HF/6-31G*

			
Felkin-Anh effect	ΔE^a		ΔE^a
$\sigma_{\text{C}\cdots\text{H}^-} \longrightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$	0.00	$\sigma_{\text{C}\cdots\text{H}^-} \longrightarrow \sigma_{\text{C-C}}^*$	0.05
Cieplak effect		$\sigma_{\text{C-H}} \longrightarrow \sigma_{\text{C}\cdots\text{H}^-}^*$	1.11
		$\sigma_{\text{C-C}} \longrightarrow \sigma_{\text{C}\cdots\text{H}^-}^*$	1.26

^a NBO second order perturbation energy (kcal mol^{-1})

(c) 4-置換-シクロヘキサノン系の面選択性におけるLUMOの重要性

4位に置換基 (X) を有するcyclohexanone系ではXがaxialの場合に (Xがequatorialの場合と較べて) ax-攻撃が相対的に優勢になることが実験的に知られている。Houkはこの選択性変化をXまたはC-Xとヒドリドとの静電相互作用で説明しているが、この現象もEFOEモデルで説明できる。すなわち、X = Clの場合に遷移状態での遠隔超共役 (反応中心と $\sigma_{\text{C-X}}^*$ の軌道間相互作用による安定化; remote hyperconjugation effect) が $\sigma_{\text{C-X}}$ 結合の遷移状態における伸長によりみとめられた ($0-0.39\%$)。この結合伸長が大きいほど遷移状態のエネルギーが安定化することから (Figure 2), 遠隔超共役が遷移状態の安定化の主役であることが示唆された。

この遠隔超共役は4-ax-Clの基質のLUMOにおいても既に存在することから、遷移状態に

において顕現する安定化効果の萌芽（情報）は基質分子に既に含まれていることがわかった。このような現象が種々の有機化学反応において一般化出来るかどうかは今後の課題である。

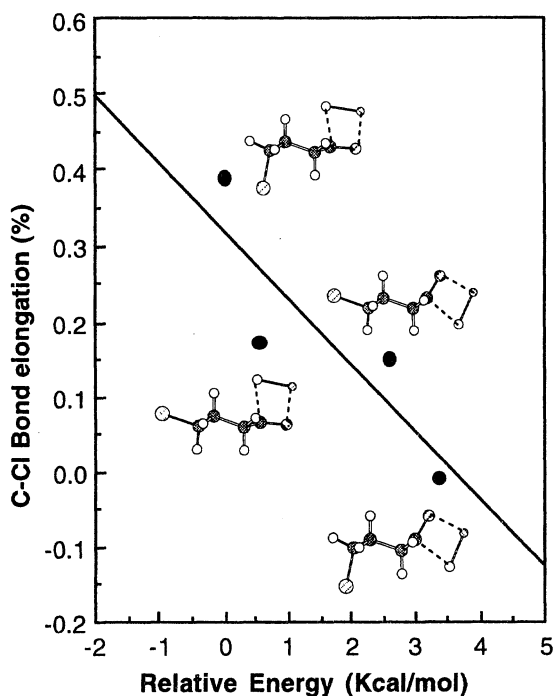


Figure 2. 4-Cl-CyclohexanoneとLiHとの還元反応の遷移状態におけるC-Cl結合伸長と相対エネルギーとの関係

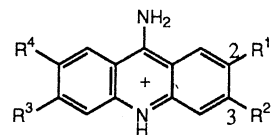
4. 出版実績

- (1) S. Tomoda, T. Senju, "Origin of π -Facial Stereoselectivity of hydride reduction of cyclohexanones. A New Interpretation based on Quantitative Analysis of Exterior Frontier Orbital Extension", *Tetrahedron*, 1997, in press.
- (2) T. Senju, S. Tomoda, "Quantitative Analyses of Cieplak vs. Felkin-Anh effects in Hydride Reduction of Cyclohexanone", *Chem. Lett.*, **1997**, 431-432.
- (3) K. Fujita, K. Murata, M. Iwaoka, and S. Tomoda, "Design of Optically Active Selenium REagents Having a Chiral Tertiary Amino Group and Their Application to Asymmetric Inter- and Intramolecular Oxyselenenylations.", *Tetrahedron*, **53**, 2029-2048(1997).
- (4) M. Iwaoka, S. Tomoda, "Nature of the Intramolecular Se...N Non-bonded Interaction of 2-Selenobenzylamine Derivatives. An Experimental Evaluation by H-1, C-13, Se-77, and N-15 NMR Spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8077-8084(1996).
- (5) 友田修司, "有機化学における軌道概念", *化学*, **51**(7), 440-443(1996).
- (6) M. Iwaoka, S. Tomoda, "Deuterium-induced isotope effects of a C-H...Se "hydrogen bond" on the IR and NMR spectra of 6*H*,12*H*-dibenzo[b,f][1,5]diselenocin", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **69**, 1825-1828(1996).

分 DA2 施
実 31,034
許 32,000

○堀憲次、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、(1)アクリジン環についたメトキシ基の回転障壁、(2)オルト位にプロピル基をもつフェニルカチオンの反応性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GAUSSIAN94プログラム他を用いた。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行い、極限的反応座標の計算により、反応機構の詳細についての検討も行った。
- 表1. 9-アミノアクリジンの化学構造



3. 研究成果

(1)アクリジン環についたメトキシ基の回転障壁

水溶液中における合成ポリリボヌクレオチド (poly(A)・poly(U)とpoly(I)・poly(C)) とアクリジン系色素であるキナクリンとの複合体において、2位のメトキシ基の回転異性に起因する結合種の存在が示唆されている。しかし、メトキシ基が3位にある化合物が合成ポリリボヌクレオチドに結合したときは、キナクリンとは大きく異なった分光学的性質を示す。これらの複合体の分光学的性質の違いを検討するために、9-アミノアクリジン1-3のモデル化合物 (表1参照) のメトキシ基の回転障壁をAM1法を用いて計算した (図1参照)。ただし、3のメトキシ基は一方のねじれ角を 0° に固定し、もう一方のメトキシ基のねじれ角を 15° ずつ変えて、構造最適化を行なった。

Compd	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1	OMe	H	Cl	H
2	H	OMe	H	Cl
3	OMe	OMe	H	H

θ_1 が 150° ($\theta_2=0^\circ$)の構造は θ_2 が 0° や 180° の構造よりも、それぞれわずかに約 1.8 kJ mol^{-1} と 1.5 kJ mol^{-1} ほどエネルギー的に安定であった。3の2位と3位のメトキシ基の回転障壁の値を1や2の計算値と比較すると、それぞれ約4と 6 kJ mol^{-1} ほど減少していること、また回転障壁は2位のメトキシ基よりも3位のメトキシ基の方が大きいことがわかった。

メトキシ基がアクリジン環と共平面内にある構造がエネルギー的に安定であることは1や2と同様に、3が塩基対間に挿入 (インターカレーション) する様式で合成ポリリボヌクレオチドに結合できることを示唆している。また、合成ポリリボヌクレオチド-キナクリン系と同様に、合成ポリリボヌクレオチド-3複

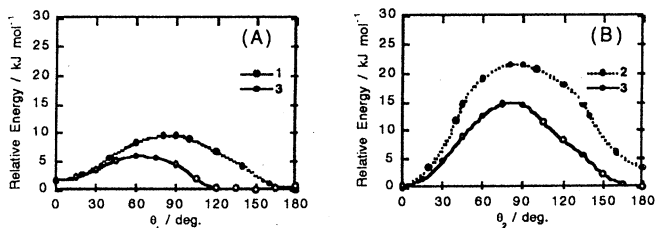


図1. 2位 (A) または3位 (B) のメトキシ基の回転障壁 (kJ/mol)。アクリジン環に対する2位と3位のメトキシ基のねじれ角は、それぞれ C1-C2-O-C(Me) と C4-C3-O-C(Me) の二面角、 θ_1 と θ_2 として

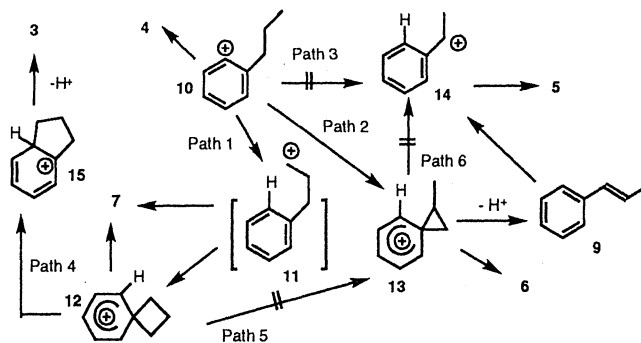
している。複合体にはメトキシ基の回転異性に起因する結合種が少なくとも2種類以上存在する可能性があることが分かった。

(2) オルト位にプロピル基をもつフェニルカチオンの反応性に関する理論的研究

ベンゼンジアゾニウム塩の熱分解により、フェニルカチオンが生成することはよく知られている。しかし、

フェニルカチオンは非常に不安定で、実験で検出することができなかった。そのため、このカチオンが液相中におけるハロベンゼンの光反応の中間体として生成するかどうかは長い間疑問とされてきている。最近、園田らは求核性の弱いトリフルオロエタノール (TFE) 中で2-クロロプロピルベンゼンの光加溶媒分解反応により、インダン、2-トリフルオロエトキシプロピルベンゼン、1-フェニル-1-トリフルオロエトキシプロパン、1-フェニル-2-トリフルオロエトキシプロパンなどのフェニルカチオンを経由したと思われる化合物が生成することを見出した。そこで本研究では、ハロベンゼンの光反応がフェニルカチオンを中間体として進行しているかどうかについて検討するために、2-プロピルフェニルカチオンを中間体とする反応機構の詳細を非経験的分子軌道計算を用いて考察した。

2-プロピルフェニルカチオン10が生成した後、プロピル基の γ 、 β 、 α 位の水素がカチオン炭素部位へヒドリドとして転移すると、それぞれカチオン12、13および14が生成する (Path 1、Path 2、



Path 3)。12、13と14は、それぞれ10に比べて、33.1、53.3、および54.5 kcal mol⁻¹ 安定と計算された。Path 2 および 3 の活性化エネルギーは1.5 および19.3 kcal mol⁻¹ と見積もられた。これに対して、 γ 位からヒドリド移動した11の安定構造はなく、フェノウムイオン中間体12が得られた。この結果は、Path 3を経由する反応を否定している。12からは、溶媒の求核攻撃により生成物7を与える経路と、5員環中間体15を経てインダン3を与える経路 (Path 4) と、ヒドリド転移により13を与える経路 (Path 5) が考えられる。Path 4 と Path 5 の活性化エネルギーは、1.1 および22.5 kcal mol⁻¹ と見積もられた。したがってPath 5 を経る異性化は起こらないと思われる。

加溶媒反応の主生成物は1-フェニル-1-トリフルオロエトキシプロパン (5:27%) であり、これはフェノウムカチオン14を前駆体とする。しかし、13から直接14を生成する機構 (Path 6) の活性化エネルギーは、23.3 kcal mol⁻¹ と大きな値が得られ、この機構で異性化が起こらないことを示している。そこで、溶媒によるプロトンの引き抜きにより、スチレン誘導体9を生成し、その後、溶媒から9に再びプロトンが移動して14を生成すると考えた。計算を簡単にするために、TFEの代わりにメタノールをモデルとして計算したところ、活性化エネルギーは8 kcal mol⁻¹ と計算され、溶媒の助けにより容易にカチオン14が生成することがわかった。以上のように実験で得られた生成物の生成は、フェニルカチオン中間体10を経て進行する上のような反応経路により説明される。

4. 発表・出版実績または予定

- (1) S. Yamazaki, X. Fu, M.A. Anderson, K. Hori, *J. Photochem. Photobiol. A; Chem.*, 1996, 97, 175-179.
- (2) Kenzi Hori, Akio Kamimura, Kaori Ando, Miyuki Mizumura, Yasuji Ihara, *Tetrahedron*, 1997, 53, 4317-4330
- (3) Kenzi Hori, Takeshi Nishiguchi, Aiko Nabeya, *J. Org. Chem.*, 1997, in press
- (4) 山崎鈴子、田中哲、堀憲次、日本化学会第71秋季年会、1996年10月、福岡
- (5) 堀憲次、園田高明、山崎鈴子、分子構造総合討論会、1996年10月、福岡
- (6) 堀憲次、林哲澤、藤尾瑞枝、都野雄甫、第13回基礎有機化学連合討論会、1996年11月名古屋
- (7) 山崎鈴子、田中哲、堀憲次、第3回シンポジウム光触媒反応の最近の展開、1996年12月、東京
- (8) 仙頭若菜、堀憲次、新名主輝男、日本化学会第72春季年会、堀憲次、山崎鈴子、1997年3月、東京
- (9) 築部浩、水谷能久、篠田哲史、堀憲次、日本化学会第72春季年会、1997年3月、東京

分	DA8 施
実	76,183
許	78,000

電子状態も考慮した分子動力学シミュレーション による固体物性の研究

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

○能勢修一、米沢富美子、James I. Penman、森下徹也、
奥田浩士、大谷寛明、佐伯章（慶大理工）

1. 研究目的・内容

ある形に仮定した相互作用を用いて行っていた従来のシミュレーションでは、構造の変化に伴い電子状態が変わる共有結合をもつ体系や金属を取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。

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うために、電子の波動関数を古典的な運動法則により動かすように定式化されている。これにより、従来の方法に比べて大幅な計算の高速化が可能となった。

3. 研究成果

単位胞の形の変化を許し、結晶構造変化を調べることも可能な圧力一定条件で行う MD 法を Car-Parrinello 法と組み合わせて、第一原理的に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ってきた。昨年度までは、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、8つの Si 原子系に対してシミュレーションを行ってきた。しかし常温常圧で安定なダイヤモンド構造を再現できないという問題が生じた。そこで今年度は波動関数の k 点サンプリング数を 8 点に増やした計算を行い、結晶構造の安定性や圧力変化に伴う構造変化を調べた。

シミュレーションは 8つの Si 原子系に対し行った。まず常温常圧でのダイヤモンド構造の安定性を調べたところ、安定に保つことが確認できた。これより少数の粒子数を扱う場合は k 点のサンプリング数が重要であることがわかった。

結晶シリコンは高圧では異なる結晶構造に変化することが知られている。(約 11GPa~約 14GPa で β -すず構造、約 14GPa~約 40GPa で単純六方格子構造)。12GPa と 40GPa の圧力下で、実験で得られている構造がこのシミュレーション系で安定に保たれるかどうか調べた。その結果どちらの構造も実験結果に近い構造で安定に保たれることがわかった。しかしながら 40GPa 下では、低温では単純六方格子構造を保つものの常温近くでは β -すず構造に変化する兆候が見られた。実際、40GPa での二つの構造のエンタルピー差はほとんどなかった。また実験結果に近い構造に落ち着いた場合でも、格子ベクトル間の角度が実際の値より数度ずれたり、格子定数の比率 (c/a) が 10%ほど大きいといった構造のゆがみが 12GPa、40GPa 双方で生じた (図 1 参照)。これはこの二つの高圧相の構造は金属的性質を持ち、半導体であるダイヤモンド構造に対して更に多くの k 点のサンプリング数が必要なためと思われる。

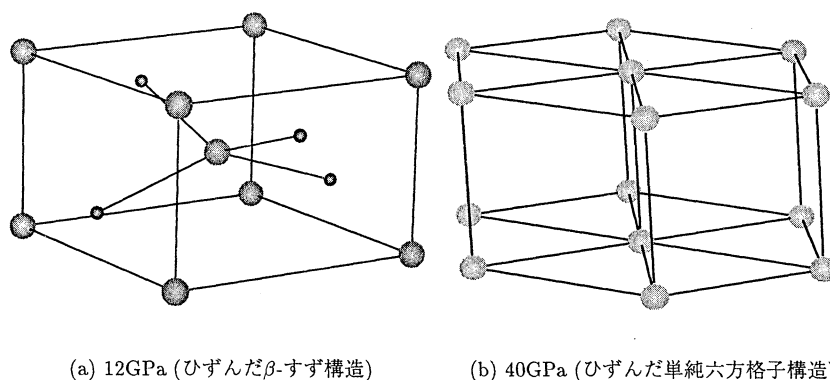
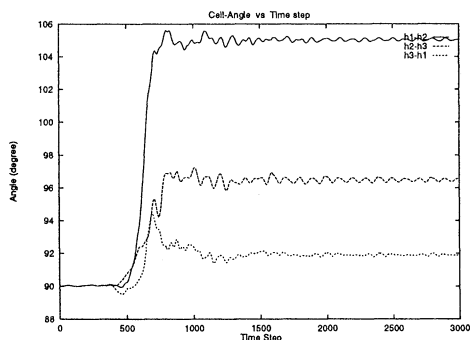


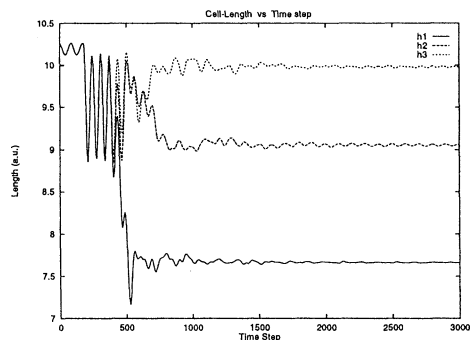
図 1: 高圧下での安定構造

次に圧力変化による構造相転移を試みるため、シミュレーション途中で圧力を変える計算を行った。

ひとつめはダイヤモンド構造を初期配置として 0GPa 下でシミュレーションを始め、途中で加圧を行った。加圧前ではダイヤモンド構造が保たれていたが、途中 200 ステップから急激に圧力を 40GPa に増やすと結晶構造は大きく変化し、この圧力での安定構造である単純六方格子構造に近い構造へ相転移を起こした。以下の図 2 にシミュレーションセルを成すセルベクトル間の角度とベクトルの長さの時間変化を示す。



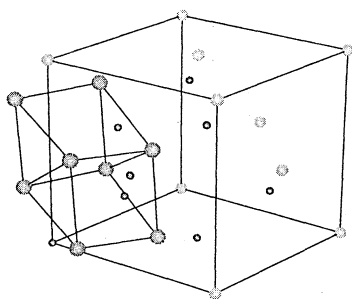
(a) セルベクトル間の角度



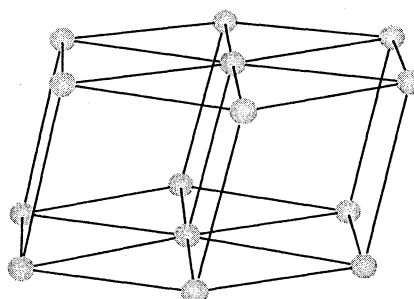
(b) セルベクトルの長さ

図 2: セルベクトルの時間変化

最終的に落ち着いた構造を調べると、単純六方格子構造に近い構造であることがわかった。下の図 3 に転移前後の構造を示す。



(a) 初期構造と転移構造 (小さい粒子が初期配置で大きい粒子が転移後の配置)



(b) 相転移後の構造 (左図から大きい粒子を抜取り周期境界条件を加味したもの)

図 3: 転移前後の構造

同様に減圧に相当するシミュレーションも行った。これは初期配置を単純六方格子構造として 16GPa でシミュレーションを実行した。その結果、 β -すず構造に近い構造への相転移が生じ、この圧力下では高压相での単純六方格子構造は実現されないことがわかった。図 4 にセルベクトルの長さの時間変化と転移後の構造を示す。

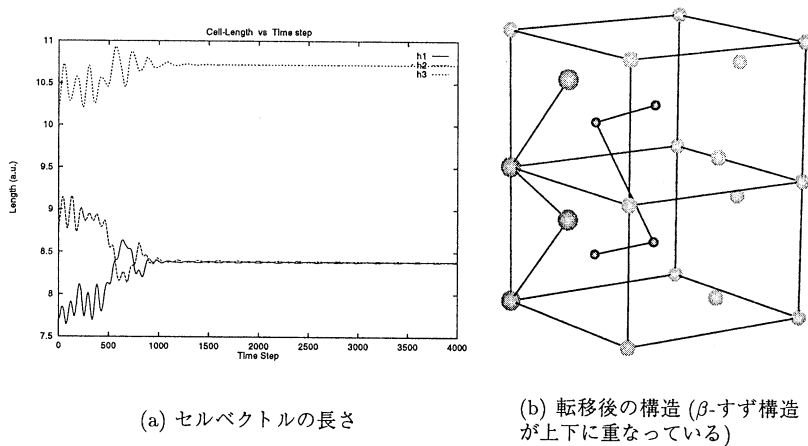


図 4: セルベクトルの時間変化と転移後の構造

この転移では、転移前の単純六方格子構造の三角格子層の平面内で粒子が移動したことがわかった (図 4(b) の線で結ばれた濃い色の粒子)。転移後の構造は図 4(b) からわかるように β -すず構造が上下に重なっていた。

以上より、シリコン結晶の3つの安定構造をほぼ再現でき、圧力変化による構造相転移が得られたことで、このシミュレーション法の有効性を確認することができた。

4. 発表

- 藤原, 米沢 Phys. Rev. **E54**, 644 (1996)
 藤原, 米沢 J. Non-Cryst. Solids **198-200**, 507 (1996)
 尾又, 米沢 日本物理学会 1996年10月 山口
 大谷, 山口, 米沢 日本物理学会 1996年10月 山口
 森下, 能勢 分子シミュレーション討論会 1996年12月 東京
 森下, 能勢 日本物理学会 1997年3月 名古屋
 大谷, 山口, 米沢 日本物理学会 1997年3月 名古屋

分	DC6	施
実	41,558	
許	54,000	

超臨界流体の熱力学的性質と構造

Thermodynamic properties and structure of super critical fluids

○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

非電解質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。そのうち過剰熱力学量の組成依存性は熱測定の実験結果と密接に関係するので特に注意を置いている。熱力学量等の巨視的性質と分子の特徴との関連を明確にするため簡単なモデル分子を用いてモンテカルロ計算を行っている。昨年度に引き続き、Stockmayer(ST)/Lennard-Jones(LJ)系を取り上げ、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) 異方性分子間力は過剰熱力学量の組成依存性にどのような影響を及ぼすか？また過剰熱力学量の組成依存性を説明するのに適当な物理量は何か？
- 2) 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。500粒子程度のNTVアンサンブルでは確定的な結果を出すのは困難であるがなんらかの前兆が見えないか？
- 3) 超臨界状態でのST/LJ溶液の構造は？

以上の3点について問題意識をもってモンテカルロ計算を行い自由エネルギー、局所濃度、クラスター分布の計算を行った。

2、研究方法、計算方法

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

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

ST 流体

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

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

粒子数 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3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)
(状態C)	密度	0.400	温度	2.50	(両成分とも超臨界状態)

状態Cに関しては計算機資源の制限から256粒子で6万ステップの計算を行った。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 R_c 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 R_c の球を考え、それ以遠の空間についてはある誘電率 ϵ_r の連続媒体で満たされていると仮定し、半径 R_c 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(動径分布、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) 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分子の強い会合によるもので、LJ分子の混入によってもクラスターがST濃度の濃い領域でSTクラスターが壊れにくいことがクラスター分布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。双極子-双極子相互作用の切断は過剰内部エネルギーに対して正の寄与を示すがST分子の濃度の高い領域ではST分子の会合が支配的であるため負の寄与も生じる。従って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緩和も過剰量の挙動に負の寄与を与えるとみられる。

状態(A)ではST高濃度領域でのクラスターの壊れにくさと配向フラストレーションの緩和が両方効いているが状態(C)では低密度の為、クラスターの壊れにくさが熱力学過剰量の組成に対する挙動を支配していると考えられる。

2) 点双極子のみで相分離が起こり得るか?

混合の自由エネルギーの組成依存性から状態Aのモル分率 $x(S,T)=0.3$ 付近で脱混合の可能性があることがわかった。MC計算のスナップショットからもST, LJ両粒子の遍在がみられる。ただし確定的な結果はさらに大規模な粒子系を用いるか、ギブズアンサンブルの計算が必要である。

3) 超臨界状態での溶液構造は?

ST, LJ分子でクラスターの形状に違いのあることがわかった。ST分子は直線上の長いクラスターを形成する傾向が強いのに対してLJ分子は複雑な3次元網目構造のクラスターを形成しやすい。

4、発表、出版実績

大路、森本、藤原、村上
大路、森本、藤原、村上

Fluid Phase Equilibria (印刷中)
Journal of Molecular Liquids (印刷中)

分 DE3 施
実 17,724
許 47,600

水溶液中のイオンの構造

The structures of ions in aqueous solution

正村真佐雄（岡大歯）

1. 研究目的・内容

生体内には、水が存在する。また、生体内の重要な有機化合物はイオンで存在することが多い。したがって、生体内の現象を解明するためには水溶液中の有機イオンの構造を明らかにする必要がある。現在のところ、水溶液中の有機イオンの構造は、実験的に決定できない。

本研究の目的は、「水溶液中における (i) FCOO^- , (ii) CH_3COO^- , (iii) OH^- と (iv) CH_3O^- の構造を予測すること」である。

2. 研究方法・計算方法

(i) FCOO^-

水溶液中における以下の水分子の FCOO^- の構造に対する影響を考慮した。

(A) 第一水和圏の水分子の影響。(B) $\text{FCOO}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の O' のまわりの水分子の影響。(C) FCOO^- の F のまわりの水分子の影響。(D) $\text{FCOO}^-(\text{HOH})_m$ の H' のまわりの水分子の影響。これらの影響を見積もるために、 $\text{FCOO}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$), $\text{FCOO}^-(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HOH})_m$ ($m=1, 2$), $\text{FCOO}^-(\text{HOH})_m(\text{OH}_2)_m$ ($m=1, 2$) と $\text{HOH} \cdots \text{FCOO}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ を $3-21+G$ 基底と $6-31++G^*$ 基底で最適化した。

(ii) CH_3COO^-

FCOO^- と同じ方法を使った。

(iii) OH^-

$\text{HF}/6-31++G(d)$ と $\text{MP2}/6-31++G(d)$ を使った。 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) と $(\text{H}_2\text{O})_m$ ($m=1, 2, 3$) にたいして、完全最適化を行った。 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{H}_2\text{O})_m$ ($n=4, 5$) を部分最適化した。 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})$ と $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ のエネルギー差を $\text{MP3}/6-31++G(d)$, $\text{MP4}/6-31++G(d)$, $\text{MP2}/6-31+G(2d, 2p)$ と $\text{MP2}/6-311+G(3df, 2p)$ で一点計算で求めた。 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{H}_2\text{O})_m$ は、第一水和圏に水分子を $n-1$ つ持ち、第二水和圏に水分子を 1 つ持つ。振動解析を、 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0, 1, 2, 3, 4, 5$) と $(\text{H}_2\text{O})_m$ ($m=1, 2, 3$) にたいして行った。 $\text{MP2}/6-31++G(d)$ の計算では、基底関数重ね合わせ誤差を考慮した。

(iv) CH_3O^-

$\text{CH}_3\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0, 1, 2, 3, 4, 5$), $\text{CH}_3\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})$ と CH_3OH は、 $6-31++G(d)$ 基底で最適化した。さらに、振動解析を $\text{CH}_3\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0, 1, 2, 3, 4, 5$) にたいしておこなった。

3. 研究成果

(i) FCOO^-

(A) 第一水和圏の水分子の影響は大きい。(B) $\text{FCOO}^-(\text{H}_2\text{O})_6$ の O' のまわりの水分子の影響は、無視できるほど小さい。(C) FCOO^- のFのまわりの水分子の影響は、有意である。(D) $\text{FCOO}^-(\text{HOH})_6$ の H' のまわりの水分子の影響は、無視できるほど小さい。これらの影響を考慮して、水溶液中における FCOO^- の構造を予測した。それによると、水溶液中の FCOO^- のC-F結合距離は、気相中の FCOO^- のC-F結合距離よりも 0.05 \AA 短い。今後、 $\text{FCOO}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ が極小構造に収束させる。その結果から、水溶液中における FCOO^- の構造を予測する。

(ii) CH_3COO^-

水溶液中の CH_3COO^- のC-C結合距離は、気相中の CH_3COO^- のC-C結合距離よりも 0.03 \AA 短い。今後、 $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ が極小構造に収束させる。その結果から、水溶液中における CH_3COO^- の構造を予測する。

(iii) OH^-

$\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$)と $(\text{H}_2\text{O})_m$ ($m = 1, 2, 3$)は、すべて実の振動数を持ち、平衡構造である。これらは、 C_n 対象性を持つ。 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_6$ の最適化は、収束しなかった。MP2/6-31++G(d)より高い精度の計算で、 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ は、 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})$ よりも $0.7 - 1.1 \text{ kcal/mol}$ 安定である。気相中で、 OH^- のOに水分子は、最大5つまで結合できると予測された。水溶液中で、 OH^- の水和数は、5と予測された。

(iv) CH_3O^-

$\text{CH}_3\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$)は、すべて実の振動数を持ち、平衡構造である。 $\text{CH}_3\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ は、1つだけ虚の振動数を持つ。 n が大きくなると、(1) C-O結合距離は、長くなる。(2) C-H結合距離は小さくなる。(3) HCO結合角は小さくなる。(4) CH_3 上の電荷は、より陽性になる。(5) これらの値は、 CH_3OH の値に近づく。気相中で CH_3O^- のOに水分子が最大4つまで結合できると予測した。モンテカルロ法によると、水溶液中の CH_3O^- の水和数は5である。したがって、水溶液中の CH_3O^- の構造は、 $\text{CH}_3\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ の CH_3O^- の構造に近いと考えることができる。水溶液中における CH_3O^- のC-O結合距離は気相中における CH_3O^- のC-O結合距離よりも 0.047 \AA 長いと予測された。

4. 発表・出版実績または予定

正村 Trends in Physical Chemistry 投稿中
正村 Seventh Asian Chemical Congress p. 653
正村 Seventh Asian Chemical Congress p. 663

分 DE9 施
実 76,927
許 80,000

強相関系の電子構造

Electronic Structure of Highly Correlated Systems

○ 酒井浩 (東北大理)、竹ヶ原克彦 (青森公立大)、金田保則 (東大工)、清水幸弘 (東北大工)、高山立 (東北大理)、鈴木俊哉 (東北大理)、泉田渉 (東北大理)、西村雅之 (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 CeBi の磁気秩序状態におけるバンド構造の計算を行い、最近の高分解能角度分解光電効果の実験を解析をした。この物質につき我々は以前から p-f 混成模型の立場からバンド構造のモデルを提出していたが、光電効果の実験はこの結果を基本的に支持していることが分かった。しかし、このような磁気秩序系の非経験的バンド計算法の一層の発展を計る必要性をも示している [1]。

第二の立場からは、

B-1) 希薄ウラン系等で期待される二チャンネル近藤効果 (TCKE) 型の非フェルミ流体状態の発生とそのような系における電気伝導の温度依存性の研究をした [2,3]。ある種のウラン希薄系の電気抵抗は温度降下にとともに下降する実験結果が見いだされていた。TCKE の場合の電気抵抗は度降下とともに通常上昇することが期待され矛盾点となっていた。これにたいして、余分に局在スピンを加えた拡張二チャンネルアンダーソンモデルでは帯磁率や比熱では TCKE 型の異常を示し、一方電気抵抗は温度降下とともに減少することのあることを示した。その他、 f^2 など多電子占有イオンの近藤効果では金属中の磁性イオンの基本的モデルであるアンダーソンモデルに基いても非フェルミ状態や異なったタイプの基底状態間の転移が生じ得ることを示した [4]。これにより近藤効果の内容が従来考えられていたよりも多様であることを明らかにした。

この他、近藤効果のある系での四重極応答 [5]、近藤系の輸送係数の計算 [6]、現実の系の帯磁率や伝導の総合的計算 [7] 等を行った。

B-2) 量子ドットを含むアハラノフ・ボーム (AB) 回路の近藤効果の問題を調べた [8]。ドット内の電子間のクーロン相互作用により、スピン自由度が生じ、近藤効果の起こることが考えられる。低温では可干渉性のトンネル効果がおき、温度上昇にとともなう状態のクロスオーバーによりスピン自由度との非弾性散乱が生じ、非干渉性トンネル過程が支配的になる。これらの状態変化の様子が AB 振動にあらわれる様子を調べた。

2) 研究方法・計算方法

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

3) 研究成果

B-1 拡張二チャンネルアンダーソンモデルの電気伝導 [3]

適当な結晶場のなかで U イオンが 2 チャンネル近藤効果による非フェルミ流体状態を示す可能性が Cox により指摘されて以来、TCKE についての理論的研究が活発になされている。

実験では網塚・榊原により $U_x\text{Th}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ において帯磁率、比熱に各々 $-\ln T$ 、 $-T \ln T$ のな振舞いが生じ、TCKE と同じタイプの異常の現れることが指摘されている。彼等は電気抵抗が温度の低下に従い減少することを見出している。TCKE に伴う電気抵抗 $R(T)$ の温度依存性は低温極

限で $R(T) = R(0) - c_R T^{1/2}$ となることが、共形場 (Affleck) や数値繰り込み群の方法で求められている。通常の場合は $c_R > 0$ で、温度低下につれ R は増大する。但し、例外として交換相互作用常数がバンド幅程度に大きい場合には $c_R < 0$ となり得ることを Affleck が指摘した。TCKE の低エネルギー固定点は中間結合 (低エネルギー現象において有効な交換相互作用常数、 J_{eff} 、がある一定値をとる) 状態なので、裸の J が非常に大きければ低温になるに従い散乱が徐々に減少する可能性も生じるのである。しかし繰り込み群による計算により、このケースの場合の帯磁率の発散の係数は $1/J$ 程度と非常に小さくなってしまふことが示され、実験と辻褃が合わない。

我々は 2 チャンネルアンダーソンモデルにさらに局在スピンを付け加えた次のようなモデルの性質を調べた。

$$H = H_f + H_{c-f} + H_c, \quad (1)$$

$$H_f = \sum_{m=\pm 1, \alpha=\pm 1} \varepsilon_{fm} n_{fm\alpha} + \frac{U}{2} \sum_{(m\alpha) \neq (m'\alpha')} n_{fm\alpha} n_{f'm'\alpha'} + J \sum_{m\{\alpha\}} \bar{\sigma}_{\alpha_1\alpha'_1} \bar{\sigma}_{\alpha_2\alpha'_2} f_{m\alpha_1}^+ f_{m\alpha'_1} f_{0\alpha_2}^+ f_{0\alpha'_2}, \quad (2)$$

$$H_{c-f} = \sum_k \sum_{m\alpha} (V_m f_{m\alpha}^+ c_{km\alpha} + h.c.), \quad (3)$$

$$H_c = \sum_k \sum_{m\alpha} \varepsilon_k c_{km\alpha}^+ c_{km\alpha}. \quad (4)$$

チャンネル $m = \pm 1$ で与えられる 2 種の局在 f -軌道を考え、これは対応する 2 枚の伝導帯と各々混成可能であり、かつ各電子間にクーロン相互作用、 U 、が働くとする。さらに加えて別の対称性を持つ軌道 f_0 上に局在スピンの存在があり、これは $m = \pm 1$ の軌道上の電子と反強磁性的交換相互作用をしているとする。

上記のモデルの各種の動的励起スペクトル、帯磁率、電気抵抗の計算を行った。図 1 に占有電子数が 2.50 (局在スピンの電子数 1 も含まれる) の場合の電気抵抗の温度依存性を示す。このモデルでは J が小さい場合に温度低下につれ電気抵抗は減少する ($c_R < 0$)。 J が小さい場合、バンド幅からアンダーソンモデルの有効混成強度位までの温度範囲では J は効かず、それより低温になってはじめて TCKE が現れてくる。第一の領域ではあたかも通常の近藤効果の場合のように強い散乱を生じており、それが第二の領域で弱まる。帯磁率は $-\frac{1}{J_{\text{eff}}} \ln T$ のように発散に大きな係数をもつ。 J が大きくなると TCKE 領域は広がり、 $c_R > 0$ となる。

以上のようにこのモデルは、 $U_x \text{Th}_{1-x} \text{Ru}_2 \text{Si}_2$ と似た低温異常を示した。現実的な結晶場に基づくモデルとはまだ程遠いが、この物質の物性を TCKE のシナリオにより解釈出来る可能性があることを示唆する。このモデルは立方対称場のなかの Γ_8 に $m = \pm 1$ を対応させ、 Γ_7 に局在スピンを対応させ、 Γ_7 の混成が禁止されているとした Cox の最初のモデルと同じ形をしている。原子内交換相互作用を Γ_7 と Γ_8 電子の間で考えると反強磁性的結合となる。また、アンダーソンモデルにおいて、結晶場中の電子をより現実的に取り扱った場合に、このモデルと良く似たエネルギー準位の流れ図の得られる場合があることを指摘しておく。

B-2 量子ドット系における近藤効果 [8]

量子ドット系に於ても極低温では近藤効果が期待される。このような温度領域ではフェルミ液体としてのコヒーレンスを保持したトンネル効果が期待される。昇温につれ局在スピンの発生により非弾性散乱が発生してコヒーレンスが壊されてゆくと考えられる。このコヒーレンスの変化は AB 効果を通して端的に観測されることが期待される。

図 2 に示すような回路において様々な温度でのコンダクタンスの磁束 (φ) 依存性を求めたものを図 3 に示す [3]。 T_0 から T_{12} へと温度が上昇する。 $T = 0$ において複雑な φ 依存性を示すが、こ

これはフェルミ流体としてのコヒーレンスが完全である場合に対応する。温度が少し上がる (T_1) と $\varphi = 0$ での伝導率が大きくなっている。リード線部分の幅を小さくとしたいまのモデルでは $\varphi = 0$ の場合一つのチャンネルではリードとの混成が零となり、このチャンネルのスピン一重項が壊れ、他の一つのチャンネルでのみコヒーレンスを保持していることによる。さらに温度が上昇すると全体にコヒーレンスはなくなり、これに対応して AB 振動の振幅は小さくなる。このように磁束の変化による混成強度の変化が状態のクロスオーバーを生じ、それに対応した伝導率の急激な変化が起こることも期待される。

量子ドット系においては局在準位や混成の強さを比較的自由に变化させることが可能で、また、局所的なコヒーレンスも直接的に観測することが可能でもあり、今後、固体の場合とは異なった側面からの発展を期待している。

4) 出版実績

- 1) 組頭、S-H Yang、横谷、A. Chinani、高橋、上沢、鈴木、酒井、金田、Phys. Rev. B54 9341-9345 (1996)
- 2) 酒井、鈴木、清水、楠瀬、三宅、Solid State Commun. 99 461-465 (1996).
- 3) 酒井、鈴木、清水、(ICM97, 投稿中)
- 4) 酒井、鈴木、清水、Solid State Commun. 101 791-796 (1997)
- 5) 清水、酒井、J. Phys. Soc. Jpn. 65 2632-2639 (1996)
- 6) 鈴木、酒井、清水、J. Phys. Soc. Jpn. 65 4034-4044 (1996)
- 7) 笠谷、伊藤、小野、酒井、Physica B223&224 336-339 (1996)
- 8) 泉田、酒井、清水、J. Phys. Soc. Jpn. 66 717-726 (1997)

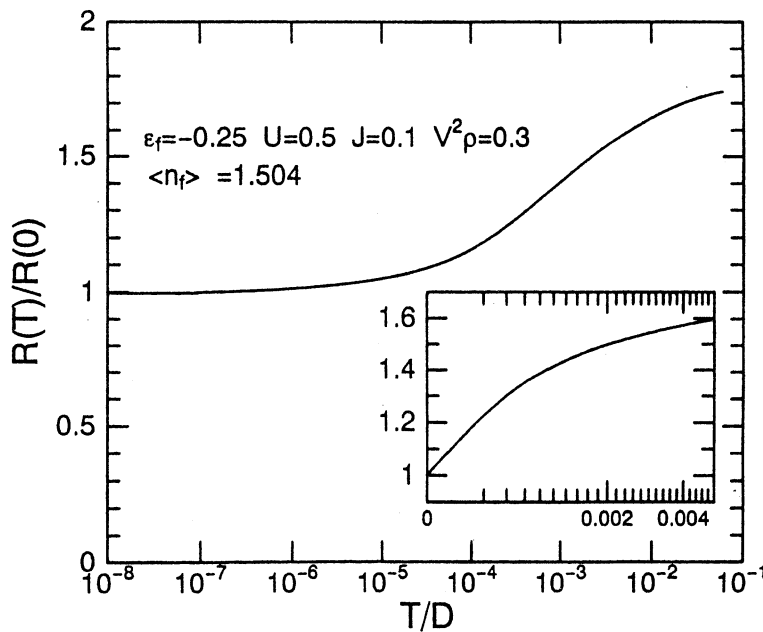


図1. 電気抵抗の温度依存性（電子数 2.50）横軸は温度の対数、挿入図の横軸は温度の $1/2$ 乗である。

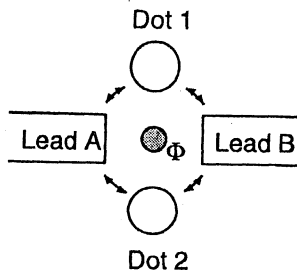


図2. ドットを含んだ AB 回路の概念図

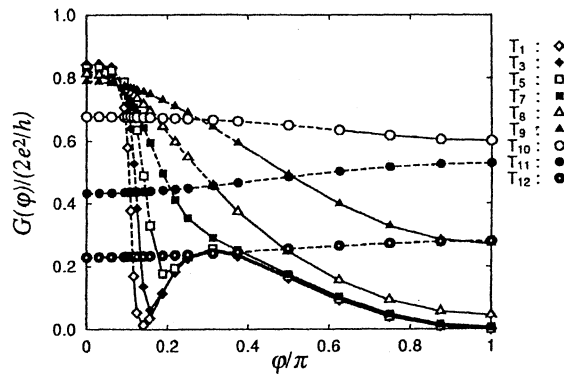


図3. 様々な温度に於けるコンダクタンスの磁束 (φ) 依存性

分 DF6 施
実 519,947
許 520,000

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

中林孝和・平田 聡・上野祐子

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8年度には、共役 π 電子系ラジカルイオンの振動力場と赤外強度、ポリペプチドの振動力場、および水素結合性液体や2成分液体系の構造とスペクトルとの相関に関して、以下に示す研究を行った。

(1) 多環芳香族炭化水素ラジカルカチオンの赤外強度と電子-振動相互作用

多環芳香族炭化水素は、中性状態とラジカルカチオン状態で赤外強度パターンが全く異なり、中性状態で非常に弱いCC伸縮振動・CH面内変角振動(1600-1000 cm^{-1})がラジカルカチオン状態で著しく強くなることが知られている。本研究では、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ピレン、ペリレン、フェナントレンのラジカルカチオンについて、赤外強度と振動モードの関係を解析し、それらの分子に特徴的な赤外強度を生み出すメカニズムとしての電子-振動相互作用について考察した。

計算は、Gaussian 94を用いて、B3LYP/6-311G*レベルで行った。比較的サイズの小さい分子については、振動数計算まで行い、実測の赤外スペクトルとの良い一致を確認した。それ以外の分子については、有限電場中のポテンシャル勾配から双極子微分を求め、doorway-state法[H. Torii and M. Tasumi, J. Chem. Phys. 97, 86 (1992)]を用いて赤外強度に大きく寄与するモードの振動形を計算した。この方法では、 C_{2v} もしくはそれより高い対称性を持つ分子については、赤外活性な各対称種ごとに1つの赤外活性振動自由度が計算される。本研究で扱った分子は、全てこれに該当する。

その結果、赤外活性な振動自由度の振動パターンは、次の2つのメカニズムにより説明できることがわかった。1つは離れたベンゼン環の間に起こるcharge fluxであり、各環は中性ベンゼンとベンゼンラジカルカチオンの間の構造変化を表すベクトルの方向に振動する。離れた2つの環の振動は逆位相に組み合わされ、長距離のcharge fluxを生成する。もう1つのメカニズムは、各環内および隣接環間の短距離charge fluxである。この場合は、振動形とcharge fluxとの関係は、ベンゼンラジカルカチオンとアリルカチオンを分子を組み立てるブロックと考え、各ブロックで強い赤外強度を持つ振動を考えることにより説明できる。どちらのメカニズムの場合にも、半占軌道(SOMO)の位相関係により、ベンゼンラジカルカチオンのヤーンテラー歪みを起こした2つの構造のうちどちらを考慮するべきかが決められる。

(2) ペプチド基のアミドI振動間の相互作用とextended helix構造の解析

Poly(L-glutamic acid) と poly(L-lysine) は、pHや温度を変化させることにより、水溶液中で

様々なコンフォメーションをとることが知られている。側鎖がイオン化した状態では、これらのポリペプチドは“random coil”構造をとるとされているが、円偏光2色性の測定結果などから、左回転の 3_1 -helixに近いhelical orderを持ち、しかも比較的伸びた構造 (extended helix)をとるのではないかということが指摘されている。アミド I 領域では、赤外バンドとラマンバンドが $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ に及ぶ振動数差を示すので、やはりhelical orderを持つことが予測されるが、詳細な解析はなされていない。本研究では、このアミド I 領域での赤外・ラマン振動数差について理論的に解析し、コンフォメーションとの関係を検討した。

計算は、glycine dipeptide ($\text{CH}_3\text{--CONH--CH}_2\text{--CONH--CH}_3$)と glycine tripeptide ($\text{CH}_3\text{--(CONH--CH}_2\text{--)}_2\text{CONH--CH}_3$)を対象に、HF レベルで行った。基底関数としては、酸素及び窒素原子上に diffuse 関数を加えた 6-31G** [以下これを 6-31(+)*G**と書く] を用いた。計算手順は、以下の通りである。

- ① Glycine dipeptide について、 ϕ 及び ψ 角を 30° おきに固定してとり、部分構造最適化を行う。ペプチド基及びメチル基の部分は *N*-methylacetamide の構造を仮定して固定し、メチレン基の部分 (N-C 及び C-C 結合長を含む) の構造パラメーターのみ最適化する。
- ② Glycine dipeptide の両方のペプチド基を、アミド I 振動の方向に変位させる。変位させた構造のエネルギーを HF/6-31(+)*G** レベルで計算する。ここから、両ペプチド基のアミド I 振動どうしの相互作用定数を、有限差分として計算する。
- ③ Glycine dipeptide について求めた構造パラメーターを基に、各 ϕ 及び ψ 角を持つ glycine tripeptide を生成させる。
- ④ Glycine tripeptide の両端のペプチド基を、アミド I 振動の方向に変位させる。Glycine dipeptide の場合と同様の方法により、両ペプチド基のアミド I 振動どうしの相互作用定数を計算する。
- ⑤ こうして求めた相互作用定数を基に、アミド I モードの A 成分と E_1 成分の振動数差を計算する。A 成分は常に大きなラマン強度を持つが、A 成分と E_1 成分のどちらが大きな赤外強度を持つかについては、赤外遷移の遷移双極子の向きに依存する。遷移双極子が螺旋軸にほぼ垂直である場合には、 E_1 成分が大きな赤外強度を持つので、A 成分と E_1 成分の振動数差がそのまま赤外・ラマン振動数差に対応する。

以上のような考察から、図1に示すような ϕ 及び ψ 角の領域が、Poly(L-glutamic acid) と poly(L-lysine) の側鎖がイオン化した状態での構造として有力であると考えられる。さらに、 $1000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ 領域の振動スペクトルの解析から、 ϕ 角はおよそ -100° と考えられるので、 $(\phi, \psi) = (-100^\circ, 170^\circ)$ 付近の構造が、最有力と考えられる。

(3) 液体ホルムアミド及び類似化合物のアミド I 領域及び低波数領域の振動スペクトルの特徴と液体構造

ホルムアミドや *N*-メチルアセトアミドなどのアミド化合物は、水素結合のドナーサイト

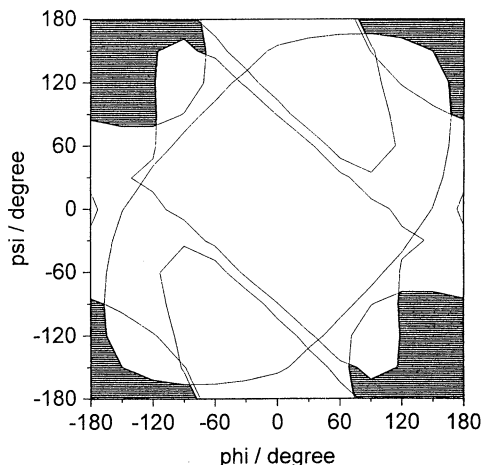


図1：側鎖がイオン化した状態のポリペプチドのコンフォメーションとして有力な ϕ 及び ψ 角の領域。

とアクセプターサイトを持つため、液体中および固体中で分子間水素結合を形成する。このうち固体の場合には、X線解析による結晶構造から分子間水素結合についての詳細な情報が得られるが、液体の場合には、これまで十分な情報が得られているとは言い難い。特にホルムアミドは水素結合のドナーサイトを2つ持つ分子であるため、その液体構造については、結晶と同様の2次元的な水素結合ネットワークを形成しているか、1次元的な水素結合鎖の状態になっているかなど、以前からさまざまな議論がなされているが、明確な結論には至っていない。液体中における分子間相互作用の影響は、アミドIバンドなど高波数側の振動バンドのほか、分子間振動に由来する低波数領域の振動スペクトルにも現れるが、ともにこれまで十分な解析がなされていない。そこで本研究では、液体構造・分子間相互作用と振動スペクトルの相関関係について知見を得ることを目的として、次の3つの研究を行った。

① MD法により求めた液体構造と遷移双極子間相互作用メカニズムに基づいて、ホルムアミド (FA) の偏光ラマンスペクトルのアミドI領域に観測されるラマン noncoincidence 効果および赤外・ラマン振動数差を解析する。

② FA 数分子からなるクラスターを対象として、アミドI領域の赤外・ラマンスペクトルを非経験的分子軌道法により計算し、上と同様の解析を行う。

③ FA のほか、*N*-メチルホルムアミド (NMF)、*N*-メチルアセトアミド (NMA) 数分子からなるクラスターを対象として、赤外・ラマンスペクトルを非経験的分子軌道法により計算し、液体の低波数振動スペクトルの特徴を再現するために重要な分子間相互作用について考察する。

MD計算は、分極可能なポテンシャル関数を用い、自作プログラムにてSX3上で行った。計算対象はFAの216分子系である。一方、非経験的分子軌道計算は、Gaussian 94を用い、HF/6-31(+)*G***若しくはHF/6-31++*G***レベルで行った。計算対象としたクラスターは、FAリニア3量体を2つ逆平行に組み合わせた6量体、FAリニア6量体、FAサイクリック6量体、NMFリニア4量体、及びNMAリニア3量体である。

アミドI領域のスペクトルに関する計算の結果、次のことが明らかとなった。(1) 1次元的な水素結合鎖を形成したFAリニア6量体の場合には、赤外、ラマン等方性(iso)成分、ラマン異方性(aniso)成分の全てについて、強度が最大のモードはin-phase stretchingであり、実測されたラマン noncoincidence および赤外・ラマン振動数差を再現しない。一方、FA“逆平行”6量体では、実測の赤外・ラマン振動数差をよく再現し、ラマン noncoincidence に関する実験と計算の一致も改善する。したがって、1次元的な水素結合鎖の鎖内相互作用だけでなく、鎖間の相互作用が重要である。(2) ラマン noncoincidence および赤外・ラマン振動数差に関する実験と計算の一致は、FAサイクリック6量体でも良好であるが、最適化構造で中央部に大きな空洞があり、液体中の構造としては現実的でない。(3) MD計算で求めた液体構造に基づくスペクトルのシミュレーションでは、スペクトルの形状を含め実験とのよい一致が得られる。分子振動間の相互作用定数と分子間の水素結合パターンの相関関係を検討した結果、C=Oから見てトランス位のN-Hを介して水素結合した分子同士の相互作用がラマン noncoincidence 効果に大きく寄与することがわかった。

一方、低波数領域のスペクトルに関する計算の結果、次のことが明らかとなった。(1) FA“逆平行”6量体、NMFリニア4量体、及びNMAリニア3量体のラマンスペクトルは、それぞれの分子の純液体のラマンスペクトルの特徴を良く再現する。一方、FAリニア6量

体のラマンスペクトルは、 200 cm^{-1} 付近に強度をほとんど持たず、むしろ液体 NMF 及び NMA のスペクトルに類似する。したがって、液体 FA で観測される 200 cm^{-1} 付近の強いラマンバンドは、2 次元的水素結合ネットワークに特徴的なものといえる。(2) FA “逆平行” 6 量体の 200 及び 100 cm^{-1} 付近、及び NMF リニア 4 量体と NMA リニア 3 量体の 100 cm^{-1} 付近のモードのラマン強度には、分子の面外回転運動に由来する分子間振動が大きく寄与する。(3) オリゴマー中の各分子の並進・回転運動についての分極率微分の値は、孤立分子のものにかなり近い。したがって、分子間相互作用の分極率微分に対する影響は小さいと考えられる。

(4) その他

(a) アセトン・四塩化炭素混合液体系のラマン noncoincidence 効果

標記混合液体を対象に、モンテカルロ法を用いて液体構造を計算し、それを基にラマン noncoincidence 効果を解析した。この結果を、mean spherical approximation (MSA) などの近似に基づく解析解および実験値と比較した。その結果、数値計算、解析解、および実験値は互いに良く一致することがわかった。したがって、アセトン・四塩化炭素混合系中では、局所的に偏った構造はとらず、理想的な混合状態であること、アセトン分子どうしの相互作用は双極子-双極子相互作用で良く近似できること、がわかった。

(b) トランス-スチルベンのラジカルアニオン・ジアニオンの振動力場と赤外強度

標記分子の振動力場と赤外強度を、Gaussian 94 を用い、B3LYP/6-31G* レベルで計算した。実験と計算の一致は良好であり、この計算レベルが有機イオン種の振動解析に有効であることを確認した。最も赤外強度が大きい振動モードの振動形から、このモードでは両端のベンゼン環の間の長距離 charge flux が起こっており、それが大きな赤外強度の原因になっていると考えられる。

[発表実績 (平成 8 年度)]

鳥居・田隅, 分子構造総合討論会, 1996 年 10 月, 福岡

上野・坂本・鳥居・田隅, 分子構造総合討論会, 1996 年 10 月, 福岡

坂本・鳥居・田隅, 分子構造総合討論会, 1996 年 10 月, 福岡

鳥居・田隅, 日本化学会第 72 春季年会, 1997 年 3 月, 東京

平田・鳥居・田隅, 日本化学会第 72 春季年会, 1997 年 3 月, 東京

鳥居・田隅, Chem. Phys. Lett. **260** (1,2), 195–200 (1996).

増田, 鳥居・田隅, J. Phys. Chem. **100** (38), 15328–15334 (1996); 15335–15339 (1996).

平田・鳥居・古川・田隅・Tomkinson, Chem. Phys. Lett. **261** (3), 241–245 (1996).

平田・鳥居・田隅, Bull. Chem. Soc. Jpn. **69** (11), 3089–3106 (1996).

鳥居・田隅, J. Phys. Chem. B **101** (3), 466–471 (1997).

鳥居・田隅・Bell・Clark, Chem. Phys. **216** (1,2), 67–80 (1997).

分 DF8 施
 実 18,655
 計 32,800

反応中間体を含む化学反応に関する理論的研究

Theoretical Studies on the Chemical Reactions including Reactive intermediates

○田地川浩人(北大院・工)・小笠原正明(北大・高教セ)・清水晃(北大院・工)

[研究目的・内容] 当プロジェクトは、放射線化学の分野における諸現象、特にラジカルをはじめとする不安定中間体の電子状態および反応ダイナミクスについて、分子軌道法をはじめとする理論的アプローチを用いて、モデルおよび理論的解釈を得ることを目的としている。本年度の課題は、[A]振動状態を選択した分子の遷移状態分光、[B]実時間・気相溶媒ダイナミクス、[3]化学反応における振動回転状態選択制の理論的研究、および[D]ポリシランおよびそのオリゴマー中のホール・電子の存在状態の理論的研究である。

[研究方法] 使用したプログラムは、分子軌道計算は、JAMOL4、GAMESS、およびGAUSSIAN94を使用した。また、反応ダイナミクスを取り扱うプログラムコードは、自作した。

[研究成果]

[A] 振動状態を選択した分子の遷移状態分光

最近Neumarkらは、 H_3O^+ の光電子脱離に伴うスペクトル(遷移状態スペクトロスコピー)を観測し、 H_3O^+ の2つの異性体 $OH^+(H_2)$ および $H^+(H_2O)$ からの2つの電子脱離スペクトルの可能性があることを示した。これらの異性体は、それぞれ非対称2極小ポテンシャルの底に相当し、温度により、それぞれの相対ポピュレーションが変化することによりスペクトルに影響を与える。これは、温度をかけることにより、振動励起された H_3O^+ からの光電子脱離スペクトルを見ることに相当する。本研究では、振動状態を選択した分子(イオン)からの光電子脱離のスペクトル、およびそれにより引き起こされる解離反応について量子ダイナミクス法による研究を行った。対象とした分子は、 OH^+ を選び、振動状態を選択した $OH^+(v_1, v_2)$ からの光電子脱離スペクトルを理論計算し、さらに生成物の分岐比 $OH^+ \rightarrow [OHF] \rightarrow (O+HF)/(OH+F)$ への振動励起の効果について検討した。

■方法■ OH^+ および OHF についてのポテンシャル面を基底関数6-311G(d,p)およびHuzinaga-Dunning DZPにdiffuse関数を追加したものを用い、1,2電子励起CI法により計算した。得られた基底および励起状態のポテンシャル面をスプライン補間し、それらの面上での反応ダイナミクスを取り扱った。内部座標を次のように取り、ハミルトニアンを表した。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{1}{\mu_{13}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{\mu} \left(1 + \frac{\mu z^2}{\mu_{13} r^2} \right) \left[\frac{1}{y} \frac{\partial}{\partial y} y \frac{\partial}{\partial y} - \frac{K^2}{y^2} \right] + \frac{1}{\mu} \left(1 + \frac{\mu y^2}{\mu_{13} r^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} + V(r, y, z)$$

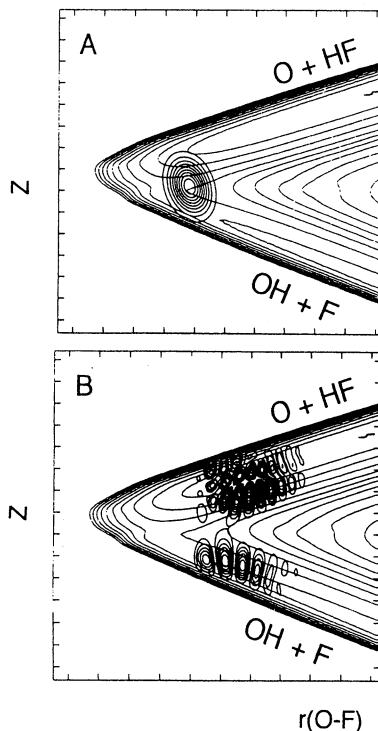
ここで、 r はO-F間距離、 z はOFの重心からのプロトンの距離、 y はO-Fからのプロトンのずれの距離である。括弧内の第1項および第3項は、FFTにより、第2項は、DVR法により解くことにより波束の時間発展を求めた。反応チャンネルの分岐比は、ポテンシャル面の出口でのフラックス

$$\text{Flux}(t) = \text{Re} \int_A \psi^*(t) \nabla \psi(t) dV$$

により決定した。

■結果■ 図1に OHF の中性状態のポテンシャル面(PES)を示す。 OH^+ の v_1 および v_2 モードは、1630および560 cm^{-1} であり、ポテンシャル面は、 $r(HF)$ 方向に大きく開いている。この事は、振動励起によりフランクコンドン領域が大きく変化することを示唆している。単純なガウス型のパケットで初期波束を記述できないため、アニオンの2D-PES上で核のシュレーディンガー方程式を解くことにより振動励起した波束を求めた。初期波束が $\phi(v_1=0, v_2=0)$ の場合の OHF 面上の波束の時間発展を図1に示す。波束は、2つの反応チャンネル($O+HF$)/($OH+F$)へ向かって進行する。これらの分岐比は、0.609/0.397である。さらに振動励起により、 $\phi(v_1=1, v_2=0)$ では0.595/0.405、 $\phi(v_1=1, v_2=1)$ では0.612/0.388となる。振動励起の効果により、分岐比およびPhoto-detachmentスペクトルが大きく影響を受けることを予測した。

図1. OHF ポテンシャル面と波束 $\phi(v_1=0, v_2=0)$ の時間発展。(A) $t=0.0$ fs, (B) $t=2.65 \times 10^{-2}$ fs.



[B] 気相溶媒和ダイナミクス : Direct ab-initio Dynamics によるアプローチ

最近、気相クラスター中での溶媒和ダイナミクスについて多くの研究が行われるようになってきた。実時間・溶媒和ダイナミクスを調べる方法として、主に2つのアプローチが行われている。我々は、先の研究で、ベンゾフェノンラジカルアニオン(Bp⁻)の実時間溶媒和ダイナミクス(溶媒分子はメタノール)を理論的に研究した[H. Tachikawa, J. Phys. Chem., 1996, 100, 17090]。中性ベンゾフェノン(Bp)の溶媒和構造が電子付加によりBp⁻の溶媒和構造へ構造緩和し、これに伴いBp⁻の可視領域の吸収スペクトルがブルーシフトすることを理論的に明らかにした。本研究では、いくつかの分子または原子の水クラスター中のイオン化、電子付加あるいは電子脱離後の溶媒和ダイナミクス[X(H₂O)_n, X=O₂, Na, Li, H₂C=O,ベンゼン]について報告する。

■方法■ まず、溶媒和構造 X(H₂O)_nをab-initio法で決定し、この構造を元にして10Kの温度一定の条件で、トラジェクトリーを走らせることにより基底状態の構造を発生させた。この初期配置から数十点サンプリングし、各々の構造より垂直励起(イオン化、電子付加または電子脱離)させた後、X[±](H₂O)_nの溶媒再配向に伴う構造緩和過程のトラジェクトリーを平衡になるまで計算した。また、この過程に伴う分子(またはイオン)の吸収スペクトルをモニターした。計算に使用したプログラムは、ab-initioのプログラムに古典トラジェクトリーのルーチンを組み込むことにより作成した。

■結果■ 一例として、O₂(H₂O)_nにおける電子付加に伴う溶媒和ダイナミクスについて報告する。この過程は、[O₂(H₂O)_n] + e⁻ → [O₂⁻(H₂O)_n]^{*} (1) → [O₂⁻(H₂O)_n]_{relaxed} (2) で表され、溶媒和ダイナミクスとしてモニターするのは、1から2の溶媒和の構造緩和(溶媒再配向)である。図1に、電子付加後のトラジェクトリー(n=1)の一例を示す。電子付加直後の急激なエネルギー低下は、O₂の構造が1振動で構造緩和するためである。その後、溶媒の再配向が起こりエネルギーが低下する。O₂(H₂O)の電子付加の場合、過剰エネルギー(生成熱)は、主に、溶媒の並進運動エネルギーに流れ込み、H₂Oは、O₂⁻の2つのO原子への水素結合を生成・消滅を繰り返しつつO₂⁻のまわりを回転する。図1Bは、この水素結合の生成消滅の様子を良く示している。さらに、配位水分子数のダイナミクスへの効果を明らかにした。

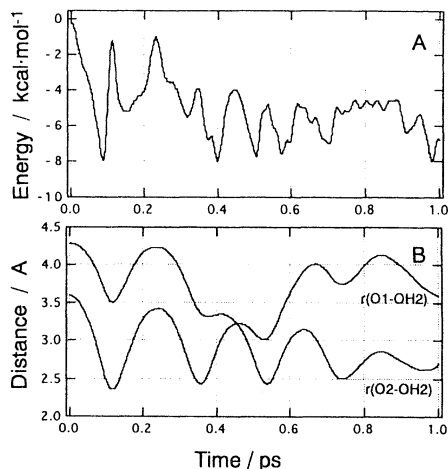


図2. O₂⁻(H₂O)の溶媒和ダイナミクスのトラジェクトリー計算結果(HF/6-31G**レベル)。(A)ポテンシャルエネルギー、(B)配位水酸素とO₂酸素との距離。

[発表・出版業績]

- | | | |
|--------------|-------------------------------------|------------------|
| 1) 田地川 | Chem. Phys. Lett. | 1997, 265, 455. |
| 2) 田地川、大西、濱林 | J. Phys. Chem., | 1997, 101, 2229. |
| 3) 板垣・塩谷・田地川 | Acta. Chim. Scand., | 1997, 51, 220. |
| 4) 西平・田地川 | J. Theoret. Biology, | 1997, 185, 157 |
| 5) 田地川 | J. Phys. Chem., | 1996, 100, 17090 |
| 6) 田地川 | Chem. Phys., | 1996, 211, 305. |
| 7) 田地川 | Chem. Phys. Lett. | 1996, 260, 582. |
| 8) 田地川・吉田 | J. Mol. Struct(THEOCHEM), | 1996, 363, 263. |
| 9) 田地川・駒口 | Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. | 1997, (in Press) |
| 10) 田地川 | J. Mol. Struct(THEOCHEM), | 1997, (in press) |

強相関電子模型の動力的性質に関する数値的研究

分	DH9	施
実	112,672	
許	112,000	

Numerical Study of the Dynamical Properties of Strongly Correlated Electron Models

○太田幸則 (千葉大理)、伊藤正行 (千葉大理)、野島勉 (千葉大理)、村瀬元規 (名大工)[†]、
須江信洋 (千葉大理)、山口雅幸 (千葉大理)[#]

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方法、特に有限格子系の数値的厳密対角化の手法を用いて究明することである。平成8年度は、特に以下の内容について研究を行った。(1) 銅酸化物に対する有効 d 波模型の超伝導と励起スペクトルの研究、(2) 2次元 t - J 模型における準粒子運動量分布とフェルミ流体模型へのランダウ・マッピングに関する研究 (3) 擬2次元有機伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂X の電子構造と超伝導発現機構の研究、(4) 低次元 t - J 模型の基底状態と低エネルギー励起スペクトルの研究。なお1996年以降出版された、あるいは投稿中の、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8年度は、平成7年度における研究代表者の移動に伴う研究環境の再構築を完了し、上記(1)-(4)の研究に着手、集中的遂行により下記3に記述するような研究成果を得ることができた。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8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。

[†] 現: 村田製作所

[#] 現: エプソン KK

3.1 銅酸化物に対する有効d波模型の超伝導と励起スペクトルの研究

銅酸化物高温超伝導体は、非常に短いコヒーレンス長と少ないキャリア数によって特徴付けられており、いわゆるBCS超伝導とプレフォームド・ボソンのポーズ凝縮というふたつの極限の中間領域にあると考えられる。そしてこの事実は、低キャリア・ドーピング領域において共通に観測されるいわゆるスピン・ギャップ異常との関連で大変興味深い。2次元 t - J 模型の低ドーピング領域に対する最近の数値的研究は、これに対してひとつの可能なシナリオを提供している。すなわち、強い反強磁性スピン相関のもとでは、系の低エネルギー励起が「スピン・バグ準粒子」のコヒーレントな運動によって記述されるとするものである。この描像では、裸のホールのインコヒーレントな速い運動はスピン・バグの内部自由度の励起として消去することができる。この描像は、ただちに、ホール準粒子を記述する弱く相互作用するフェルミオン系のある種の仮想的な模型を導く。ホール準粒子間には、準粒子バンド幅 ($\sim 2J$) に比較してかなり大きい引力相互作用 ($\sim 0.8J$) が働き、その2体問題は d 波の束縛状態を導くことが分かっている。この有効模型は、従って、銅酸化物超伝導体で観測される異常な準粒子物性に対してひとつの説明を与えることができるかもしれない。

本研究では、この2次元有効d波模型の基底状態と励起スペクトルを、有限系の厳密対角化法によって調べた。そして、 $d_{x^2-y^2}$ 波対称性を持ったホールのペアリングがかなり広いパラメータ領域で実際に起こっていること、またその低エネルギー励起がBCSペアリング理論におけるボゴリューボフ準粒子描像で良く記述されることを示した。ギャップ・パラメータは、 V をホール間の引力相互作用の大きさとして、 $\Delta_d \simeq 0.13V$ 程度の大きさを持つ。 $V \sim 0.8J$ 、 $J \sim 1300K$ と仮定すれば、 $\Delta_d \sim 130K$ といった大きさである。しかしながら、引力相互作用が強くなると、 $d_{x^2-y^2}$ 波の内部自由度を持つ強く束縛されたペアの condensate という描像が適当となるより先に、ホールのクラスタリングの（従って無限系では相分離に対応する）状態が、これを凌駕してしまうということが分かった。詳細は文献 [12,15] を参照のこと。

3.2 2次元 t - J 模型における準粒子運動量分布とフェルミ流体模型へのランダウ・マッピング

運動量分布関数は、従来のフェルミ流体に於いてであれ朝永・ラティンジャー流体といった新奇な量子流体に於いてであれ、最低エネルギーの一粒子励起の位置を \mathbf{k} 空間上にマークする何らかの特異性を示す。従ってこの量を知れば、少なくとも原理的には、フェルミ面のトポロジー、あるいは一般的には低エネルギー励起の構造が如何であるかという問題に接近できる。

本研究で我々は、ドーピングされた2次元 t - J 模型の少数有限系に対して、その低エネルギー固有状態を全ての運動量に渡って数値的対角化法により計算し、これらの状態の運動量分布関数 $n(\mathbf{k})$ を詳細に解析した。そして、(i) $n(\mathbf{k})$ の運動量に対してゆっくり変化する部分（‘incoherent’ part）は、与えられたホール数のどの低エネルギー状態に対しても実質的にはほとんど等価であること、また (ii) このゆっくり変化する部分は、1ホール系の $n(\mathbf{k})$ から得られる incoherent part の簡単なスケールリングによって求めることができること、を示した。さらに、(iii) 厳密に計算された $n(\mathbf{k})$ からこのゆっくり変化する部分を差し引くことにより、その差（‘coherent’ part）が、どの低エネルギー状態に対しても \mathbf{k} -空間で局在したシャープな構造を持っていることを示した。この計算結果は t - J 模型における「準粒子」の運動量分布、ないしは少数系での「フェルミ面」に対応するものを与える。さらに、このように

得られた結果を使って、 t - J 模型の低エネルギー固有状態を、弱く相互作用する準粒子からなるある種の有効模型（フェルミ流体模型）へマッピングすることを行った。そして、 t - J 模型の低エネルギー固有状態と同じ量子数を持った有効模型の固有状態に対する運動量分布関数が、 t - J 模型のそれを非常に良く再現することを示した。詳細は文献 [10,16] を参照のこと。

3. 3 擬二次元有機伝導体 κ -(BEDT-TTF) $_2$ X の電子構造と超伝導発現機構の研究

擬二次元有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF) $_2$ X は、反強磁性絶縁相（モット絶縁体）、超伝導相（ギャップ関数が line node を持った異方的超伝導体）、常磁性金属相（異常な電気伝導および磁性を示す）という多彩な電子相を持った、強相関電子系という観点から見て極めて興味深い化合物である。この系の基本的な格子構造は、二次元正方格子が特定のボンドの dimerization によって変形を受けたものと捉えることが出来、2種類の hopping integral (t と t') と、それに比して大きな値をとる各サイトのクーロン斥力 (U) が本質的なパラメータである。すなわち、4バンド・ハバード模型（単位胞が4個のサイトを含む）の quarter filling の状態（サイト当たり 1/2 個のホールを有する）が、この系の 'generic model' であると考えられる。これは強結合展開すれば4バンド t - J 模型となる。また、これらの模型の dimerization が強い極限では、ダイマーを有効的な斥力 U_{dimer} を持ったひとつのサイト（このサイト当たり 1 ホール）と考えることで、系をハーフ・フィリングの三角格子ハバード模型と見ることもできる。

本研究では、少数有限系の数値的厳密対角化の手法によって、これらの模型の基底状態、および一粒子励起スペクトル、スピン励起スペクトルを計算し、その電子構造の基本的特徴を明らかにした。基本的には dimerization の効果が電子状態をどう変えるか、すなわちこの効果による金属絶縁体転移とそれに伴うスピン励起の変化、といった問題を考察した。一粒子励起スペクトルについては、最近、高分解光電子分光実験がこの系について行われた結果が報告されているが、これとの比較が興味深い。またこの系を二次元 t - J 模型の 1/4 filling の系 (J/t がある程度大きいときに $d_{x^2-y^2}$ 波の超伝導が実現されると考えられている) と見なすならば、この超伝導が dimerization によってどういった影響を受けるかを調べるのがひとつの重要な課題であろう。そこで、圧縮率、結合エネルギー、超伝導相関関数等の計算結果、あるいは dimerization による異方的超伝導の enhancement の可能性、について研究した。詳細は文献 [11,13] を参照のこと。

謝辞

表題の研究の平成8年度分に対する Groningen 大学（オランダ）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] Eder、太田： Phys. Rev. B **53**, 3567 (1996).
- [2] 太田、村瀬、Eder、前川： Physica C **263**, 94 (1996).
- [3] Eder、太田： Physica C **263**, 104 (1996).
- [4] 筒井、太田、Eder、前川、Dagotto、Riera： Physica C **263**, 107 (1996).
- [5] 小椎八重、太田、前川： Physica C **263**, 118 (1996).
- [6] 太田、村瀬、Eder、前川： Czechoslovak J. Phys. **46**, 1885 (1996).
- [7] Eder、Wrobel、太田： Phys. Rev. B **54**, 11034 (1996).

- [8] Eder, Chen, Lin, 太田, Shih, Lee : Phys. Rev. B 印刷中 (1997).
- [9] Eder、太田、Sawatzky : Phys. Rev. B **55**, R3414 (1997).
- [10] 西本、Eder、太田 : Physica C 印刷中 (1997).
- [11] 西本、太田 : Physica C 印刷中 (1997).
- [12] 山口、太田、Eder : Physica C 印刷中 (1997).
- [13] 西本、太田 : J. Mag. Magn. Mat. 投稿中 (1997).
- [14] Eder、太田 : Phys. Rev. B 投稿中 (1997).
- [15] 太田、山口、Eder : Phys. Rev. B 投稿中 (1997).
- [16] 西本、太田、Eder : Phys. Rev. B 投稿中 (1997).
- [17] 太田、村瀬、Eder、前川: 日本物理学会、1996年3月 金沢.
- [18] 西本、太田 : M²S-HTSC、1997年2月 北京.
- [19] 西本、太田、Eder : M²S-HTSC、1997年2月 北京.
- [20] 山口、太田、Eder : M²S-HTSC、1997年2月 北京.
- [21] 西本、太田: 日本物理学会、1997年3月 名古屋.
- [22] 西本、太田、Eder: 日本物理学会、1997年3月 名古屋.

分	DJ2	施
実	82,112	
計	118,800	

○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

近年、固体、表面、微粒子などにおいて光電子放出、中性子散乱、陽電子消滅、電子顕微鏡などの実験精度が上がり、複雑でいままでも曖昧にしてきたことについて詳細な結果がえられるようになった。それにともない、従来の密度汎関数理論による電子状態計算だけでは必ずしも分からないことも増えている。そこで、我々は種々の吸収スペクトルが時間依存・密度汎関数法の線形応答理論でどこまで扱えるのか、固体のコンプトン散乱スペクトルが現状の密度汎関数法における相関効果でどこまで定量的に扱えるのか、微粒子などの動的振る舞いがどのような理論で扱えるのか、などについて、できるだけパラメーター計算ではなく第一原理計算を行うことはもちろんのこと、それ以外に計算手法を開発して、種々の機構を明らかにすることを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

2-1. Li/Al(111)の電子励起の解析

最近、ベルリンの実験グループが、フェルミ面からの光電子放出強度の入射光エネルギー依存性を解析し、Al(111)上のLi, Na, K吸着層についてアルカリ吸着層の電子励起の高精度なスペクトルを得た。時間依存-密度汎関数法の第一原理の線形応答計算により、この実験結果を解析する。

2-2. 半無限固体表面電子状態計算法とプログラム開発

embedding法とノルム保存型のイオン擬ポテンシャルを組合せて、面内2次元並進対称性を持つ半無限固体の電子状態計算プログラムを完成させた。それはLAPW基底の埋め込み法を発展させて、等価な埋め込み平面を用いて計算する方法で、大幅に計算量を減少させるのが特徴である。

2-3. Li, Na金属のコンプトン散乱スペクトルにおける電子相関効果

電子気体モデルが良く成り立つNa金属固体、固体効果が大きいとみなされるLi金属固体に対して、コンプトンプロファイルをFLAPW計算と電子気体モデルで、それぞれ計算し、得られた結果の類似性を調べる。具体的には、LDAによる標準のバンド計算方法（FLAPW法）により十分高いエネルギー領域まで（基底状態から15番目）バンド計算し、これらの状態をベースにしてRPA内で誘電関数を計算し、動的構造因子を求め、スペクトル関数の評価から占有関数密度 $N(p)$ 、及びコンプトン・プロファイル（CP）を計算した。

2-4. 金属微粒子の合金化過程

保田らにより、室温下で、Au微粒子にバラバラのCu微粒子をくっつけ、電子顕微鏡でその場観察したところ観察時間（数秒-数時間）以内にCu原子がAu微粒子に吸収され、AuCu合金微粒子が形成されることが見いだされた。この合金化の速度はバルクでの合金化の速度にくらべてけた外れに大きい。この現象は、金属微粒子の組み合わせによって

、起こったり、起こらなかつたりする。そこで、密度汎関数法による超微粒子合金の電子状態計算とTight-Binding 動力学計算とを併用して、合金化機構を探る。

3. 研究成果

2節のそれぞれにたいする研究成果は下記の通り。

3-1. Al下地はジェリウム近似で、Liは3次元原子層として計算した。得られた励起スペクトルは実験と良く一致し、真空側に局在した多重極Liプラズモンについては、(110)、(001)両面について、ほぼ実験と同じ5.2eVにピークができる。またLiのバルクのプラズモンは広がってピークを作らない。この理由は、吸着層全体に広がったバルクのプラズモンのピークは、Li格子ポテンシャルによるバンド間遷移と結合が大きく幅が広がり、一方、真空側に局在した多重極的Liプラズモンはバンド間遷移との結合が小さく、明確なピークを形成することができるためである。

3-2. 応用例として、まず清浄Al(111)表面の電子状態を計算し、以前の半無限計算と一致する結果を得た。次に被覆度1/3でのK吸着Al(111)面の電子状態をオントップ吸着(低温)と置換型吸着(室温)の両原子配置について計算し、通常の薄膜近似計算では得られないK4s共鳴準位の幅とエネルギー分散関係を調べた。置換型吸着では、下地AlとK軌道との重なり積分が増大し、K吸着層の2次元金属的な性質が弱まることが判った。

3-3. Liのフェルミ面は球からの歪みが大きいことに繋がり、 $\langle 110 \rangle$ 方向で基底状態と励起状態の混成が強く、この方向で電子相関効果が大きいことを示唆する。N(p)の結果より求められたコンプトンプロファイル(CP)は、高分解能の実験で得られたCPを良く再現することが示された。つまりLiの場合、s-pの混成から得られる電子状態では電子相関が強く働き、Na等と比べその電子状態の異常を示すことが定量的に明瞭にされた。

3-4. 動力学計算の結果、以下のことが明らかになった。生成熱が正の場合、2体力の計算と同様に潜らず、温度上昇とともに微粒子表面でぬれ現象が起こる。生成熱が負の場合に、小さい粒子サイズでは、ある温度 T_c 以上において安定構造がくずれ、容易に潜りこむ。この場合、電子による原子間の長距離相互作用により原子が侵入し易くなることが起こると考えられる。大きい粒子サイズでは、最初、全原子はがたがた振動をし、なかなか潜り込まない。しかし、ある温度 T_c 以上で、しばらくした後(t_c 後)、集団運動的なモードが立ち、水飴のような運動が起き、混ざり、表面より、中に侵入する現象が起こる。温度 T_c は生成熱の同じ程度の2体力より低い温度で、また時間 t_c は2体力よりも短い時間で合金化が生ずることが見られた。この集団運動は金属表面原子によって表面張力が働き、より大きな表面張力の働く金属微粒子が表面を覆うようになると、中に押し込こみ、中の金属原子を押し出すような力が働らくことにより生ずる。

4. 発表・出版または予定

久保：日本物理学会 1997年(春)名古屋

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

H. Ishida: Phys. Rev. B54, 10905-10911 (1996).

H. Ishida and A. Liebsch: Phys. Rev. B54, 14127--14133 (1996).

里子：日本物理学会 1996年(秋)山口

C.Satoko et al.: J.Phys.Soc.Japan 78(1996)75, 66(1997)877.

分 DJ7 施

実 45,829

許 60,000

超励起状態の関与する化学反応の理論的研究

(ポテンシャルの自動生成の研究)

Theoretical study on reactions of superexcited states

(Study of automatic generation of potential energy surfaces)

○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量子化学的・動力学的に研究してきた。

動力学計算には、通常、解析関数で表現したポテンシャル関数を使うが、超励起状態に限らず、系が大きくなれば、ポテンシャルの関数フィットはますます困難になっていくと予測される。実際、申請者は $\text{H}_2\text{O} - \text{He}^+$ 系の関数フィットの際、このことを痛感した。

トラジェクトリ計算の各ステップで電子状態計算を行うため、フィッティングの要らない直接動力学法も計算機の発展に伴い行われるようになってきたが、現在でも計算時間がひじょうにかかるのは言うまでもない。そこで、上記の、量子化学計算から効率的に解析ポテンシャルを生成する方法が必要とされている。

そこで、今年度は、申請者の在外研究派遣に伴い、超励起状態のみならず、動力学計算に用いるポテンシャルを一般に量子化学計算から自動的に生成する方法について研究したので、そのことについて報告する。

2. 研究方法・計算方法

方法としては、最近 Collins らの提唱した Shepard 内挿法と古典トラジェクトリを組み合わせたポテンシャル改善法を用いた。

Shepard 内挿法では、内挿に用いる点（「データ点」と呼ぶことにする）に、内挿したい点との距離で決まる重み関数を与え、内挿したい点との距離が小さいときに重みが大きくなるようにしている。

この方法でのポテンシャル生成手順は、(1) *ab initio* 計算を数十点で行い、それをデータ点とする。それに基づき、Shepard 内挿法でポテンシャルを生成する。展開点では、近傍の関数を Taylor 展開する。実際には、2次の項までの展開を行った。(2) トラジェクトリ計算を行い、トラジェクトリの各時間ステップで、ある種の重み式からポテンシャルがその点でよく記述できているかを評価し、その重みが最大となる点で *ab initio* 計算を行い、その点を展開点に加える。(3) ある動力学量（たとえば、反応断面積）を計算し、その量が十分収束していなければ(2)へ戻る。収束すれば、ポテンシャルの改善を終了する。というものである。

本研究では、(1)の初期展開点のサンプル法、Shepard 内挿に用いる重み関数などを改善した後、*ab initio* 法を用いた応用を $\text{H}_2 + \text{H}$ 反応に対して行った。

テスト計算は、Liu-Siegbahn-Truhlar-Horowitz(LSTH)ポテンシャルを用いたが、量子化学計算との結合に関する応用では、Gaussian 94を用いた。 $\text{H}_2 + \text{H}$ 系の計算に Siegbahn と Liu が用いた d 関数を含む基底を用い、電子相関は MP2法で考慮した。断面積等の計算に用いたトラジェクトリ数は、2,000であり、衝突径数に関する importance sampling を行っている。量子化学計算結果からポテンシャルを上記の改善法に基づいて生成する部分は自作である。古典トラジェクトリの計算部分は計算時間の短縮のため並列化した。

3. 研究成果

Collins らは（規格化されていない）重み関数として

$$\nu_i(\mathbf{Z}) = 1/|\sum_{\alpha=1}^{3N-6} (Z_{\alpha} - Z_{\alpha}(i))^2|^p, \quad (1)$$

なる関数を用いていた。ここで、 Z_{α} は $Z_{\alpha} = 1/R_{\alpha}$ なる、距離の逆数からなるベクトルである。しかし、この関数を用いるとデータ点付近で重み関数が急激に変化するため、トラジェクトリの全エネルギーの保存が悪くなる。そこで、

$$\nu_i(\mathbf{Z}) = 1/|\sum_{\alpha=1}^{3N-6} (Z_{\alpha} - Z_{\alpha}(i))^2 + \alpha^2|^p, \quad (2)$$

と、データ点付近での特異性を抑える、 α というパラメータを導入した重み関数を試してみた。 $p=6$ として、トラジェクトリの時間ステップを 0.05fs としたときの結果が図1である。縦軸はポテンシャルの改善に用いたトラジェクトリ数、横軸は反応断面積を示している。図1において、細い破線の帯は LSTH 曲面を用いたときの断面積から見積もった誤差の範囲を示している。すなわち、この帯の中に入れば、 1σ の誤差内で、LSTH 曲面による断面積と一致することを示している。

a が小さいときおよび大きいときは LSTH 曲面を用いたときの断面積はほぼ収束しているが、正しい値よりはるかに小さくなってしまっている。すなわち、 a には最適値があり、このグラフより、 $a = 0.03$ が最適であることがわかる。

さらに、

$$\nu_i(\mathbf{Z}) = \begin{cases} 1/Z'^p, & (\text{for } r \leq d) \\ \exp[-bZ']/Z'^p, & (\text{for } r > d), \end{cases} \quad (3)$$

ここで

$$Z' = \left[\sum_{\alpha=1}^{3N-6} (Z_{\alpha} - Z_{\alpha}(i))^2 + a^2 \right]. \quad (4)$$

という重み関数を考えたが、この関数を用いることによって改善は見られなかったので、計算の容易な (2) 式を用いることにした。

次に、初期データの取り方を工夫してみた。Collins らは、初期データを極限的反応座標 (IRC) 上にとっていたが、そのほかに漸近領域 ($\text{H}_2 \cdots \text{H}$) やポテンシャル面全体にとった場合を比較してみた。この際、重み関数のパラメータとして $p = 6$, $a = 0.03$ を用いた。

図 2 に、(1)IRC に 51 点取った場合、(2)IRC に 6 点、漸近領域に 45 点取った場合、(3)IRC に 6 点、ポテンシャル面全体に 45 点取った場合についての断面積の収束を示した。(3) がもっともよいことがわかる。

得られた重み関数パラメータ、初期点の取り方を用いて、LSTH 曲面に対する根平均二乗 (rms) 誤差について調べ、100 回のトラジェクトリによる改善で、約 0.087 kcal/mol になることがわかった。これは、LSTH 面の rms 誤差 0.17 kcal/mol の約 1/2 である。

以上で最適な収束を与えた条件を用いて *ab initio* 法を用いた応用を行った。図 3 に、反応断面積の収束の様子を示す。この反応の解析ポテンシャル面の一つである LSTH 面 [2] の表現には 267 点の *ab initio* 計算が用いられているが、2 次微分を必要するとはいえ、267 点の 1/3 に満たない 85 点でほぼ収束した結果が得られた。(この場合の点線はデータ点の最も多い 166 点の場合の断面積とその誤差に基づいて引いている。)

Collins らは $\text{OH} + \text{H}_2$ 系への応用の際、SCF 計算が収束しないという困難に何度か遭遇しているが、本研究ではそのような困難に遭遇せず、初期ポテンシャルの生成から、収束した反応断面積を得るまで人手を介することなく結果を得ることができた。

以上から、この方法はポテンシャル面を *ab initio* から直接・自動的に生成するのに有力な方法であるといえよう。

参考文献

- [1] Collins et al, J. Chem. Phys. 100, 8080(1994); 102, 5647(1995); 103, 9669(1995); 104, 4600(1996).
 [2] Truhlar and Horowitz, J. Chem. Phys. 68, 2466 (1978).

4. 発表・出版実績または予定

- 石田 J. Chem. Phys. 105, 1392 (1996).
 石田, 保利免 J. Chem. Phys. 105, 5380 (1996).
 石田, 片桐 Chem. Phys. Lett., 印刷中 (1997).
 石田, Schatz J. Chem. Phys. 投稿中

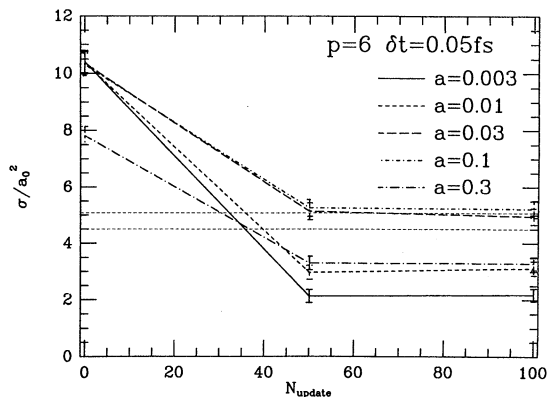


図 1 a パラメータの変化に対する反応断面積の収束のしかたの変化 (横軸はポテンシャル面更新の回数)

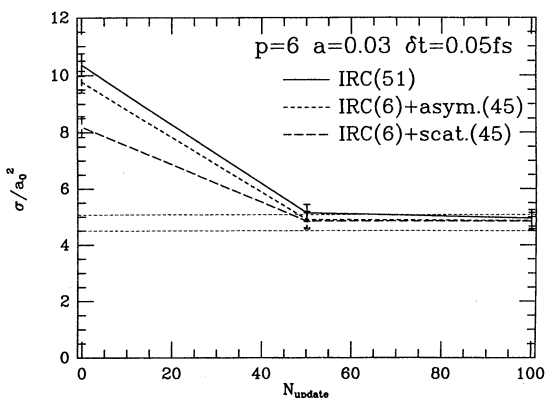


図 2 初期データ点の取り方に対する反応断面積の収束のしかたの変化 (横軸はポテンシャル面更新の回数)

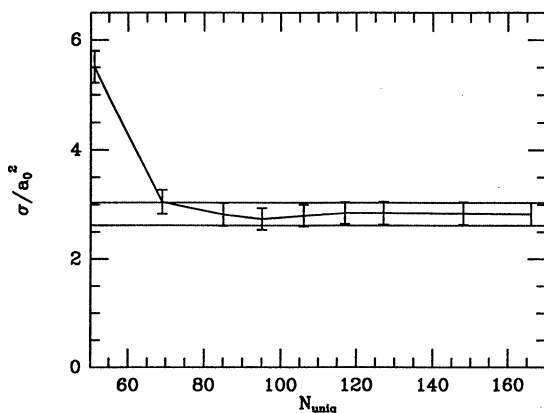


図 3 *ab initio* 点の増加に対する反応断面積の変化

分 DN5 施

実 24,372
許 28,000

表面吸着ポジトロニウム分光の第一原理分子動力学プログラム開発

Development of the first-principle molecular dynamical computational Program

Code for positronium formation Spectroscopy from adsorbate surfaces

○石井晃（鳥取大工）、逢坂豪（鳥取大工）、新藤茂（東京学芸大）、新田英雄（東京学芸大）、
松下朝彦（鳥取大工）、新居弘執（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法では精度が悪いため、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。

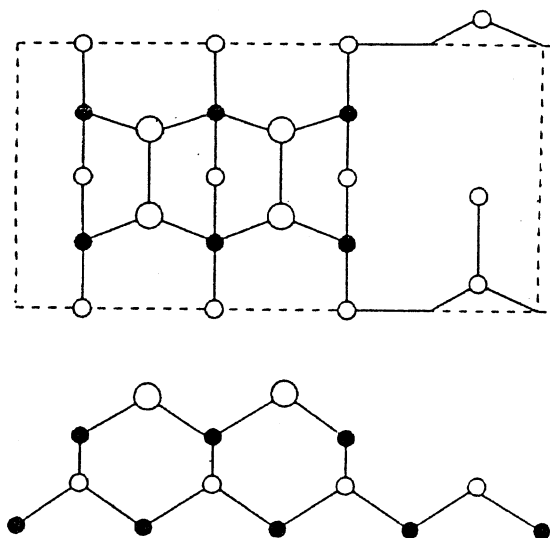
平成8年度は平成7年度に引き続いてCu(100)表面を例にとり、広島大学理学部の小口多美夫氏の協力の下にセルフコンシステントなLAPW法にスラブ計算を行い、その中心層の部分バルクのポテンシャルと考えて表面から何層かまでをバルクと違うポテンシャルとした光電子分光の計算を行い、実験と比較した。例えばCu(100)表面では3層のスラブ計算と7層のスラブ計算によって得られたポテンシャルによってそれぞれ計算したスペクトルを見ると、セルフコンシステントな計算の際のスラブの厚さが計算に大きく関係することがわかる。文献による実験結果と比較すると、7層での結果が3層のものに比べて大きく実験に近づく。さらに9層の計算を平成8年度に行ったところ、7層に比べても飛躍的に実験と近い光電子スペクトルを得ることが出来た。これによって、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。ただ、表面垂直方向から計って5°から20°間での放出角のスペクトルについては実験との一致が悪く、

スラブモデルの範囲でのバルクポテンシャルの生成に課題を残した。これから、ニッケル、あるいは銅という比較的よくわかっている金属表面についてもっと精密に角度分解光電子分光の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。

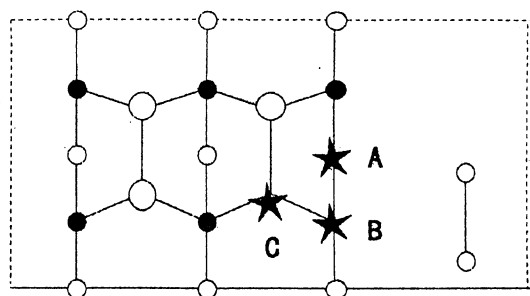
Car-Parrinello的な第一原理分子動力学計算では、BerlinのFritz-Haber研究所が作成してネットワークを通じて公開されているバージョンのプログラムfhi96mdで計算を進めた。このプログラムはKleinmann-Bylanderによる局所化のアルゴリズムを用いた大幅に必要記憶容量の削減をねらったバージョンであるが、Vanderbildのウルトラソフト擬ポテンシャルには対応しておらず、ノルム保存擬ポテンシャルのみである。バルクの陽電子消滅でCarのグループがGaAsの中の欠陥にトラップされた陽電子についての第一原理計算を行っているが、ここではGaAs(100)表面での同種の計算とポジトロニウム形成の計算を狙って、まずGaAs(100)表面の原子配置、原子の拡散バリアーエネルギー、電子状態の計算を行った。

Ga終端表面でBiegelsen, Bringans, Noerhrup and Swartz, Phys. Rev. B41(1990)5701の決定した表面構造で計算したGa原子の表面拡散バリアーは1.0eV弱とかなりもっもらしい値が得られた。Biegelsenらの決めた構造はc(8x2)であるが、ここでは計算サイズの問題から第一図に示したようなc(4x2)表面構造をGa terminated GaAs(100)表面に選んだ。それでも特徴的なところは再現されている。そこで第二図のようにダイマーから一個Ga原子を取り去ったうえで、そのガリウム原子を図のAやBのサイトに置いて、Cの場所からの移動の際のバリアーエネルギーを計算した。結果はAの方が0.94eV、Bの方が0.72eVときわめて低く、この表面があまり安定でないという実験とよく定性的にあう結果となった。

第1図



第2図



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 light" 1996, Surface Science 363 262-267
- 2) A. Ishii, T. Oguchi, K. Yamada and T. Aisaka, "Surface sensitivity in Self-Consistent Calculation of Angle-Resolved Photoemission for Cu(100)", 1996, Surface Science 357-358 327-330
- 3) A. Ishii, T. Aisaka, and K. Yamada, "Inverse Photoemission Calculation of Quantum Well States for Co/Cu(100) and Cu/Co(100)" 1996, Surface Science 357-358 331-334

分 DP6 施
実 11,524
許 12,000

○長岡伸一、藤淵図南、楠木淳也、西岡千帆（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(3)のなかの、「 $F_3Si(CH_2)_nSi(CH_3)_3$ におけるケイ素原子間の距離とSi:2pイオン化エネルギーの関係」について述べる。

内殻原子は元々属していた原子に局在していて、同じ元素の同じ内殻準位でも、その原子の周囲の化学結合などの環境によって、内殻電子のイオン化エネルギーはシフトする。こうしたシフトの原因は、内殻電子とその原子上の価電子とのクーロン相互作用のためである。そこで、 $F_3Si(CH_2)_nSi(CH_3)_3$ の2個のケイ素原子の2p内殻電子のイオン化エネルギーは大きく異なっていることが期待される。ところが実際には、 $F_3Si(CH_2)_2Si(CH_3)_3$ ではそうした内殻電子のイオン化エネルギーのシフトが観測されたが、 $F_3SiCH_2Si(CH_3)_3$ と $Cl_3SiSi(CH_3)_3$ では分子内の2個のケイ素原子の2p内殻電子のイオン化エネルギーの差は小さいことがわかった。この理由を明らかにするために、ab initio分子軌道計算を行った。

2. 研究方法・計算方法

ab initio計算は、GAUSSIAN94プログラムを用いて行った。基底関数としてSiには(3112121/31121)、CとFには(31121/211)を用いて最適化構造を求め、クーブマンズの定理を用いてSi:2p電子のイオン化エネルギーを計算した。

3. 研究成果

図1に $F_3Si(CH_2)_nSi(CH_3)_3$ の2個のケイ素原子間の距離(n)と2個のSi:2p内殻電子のイオン化エネルギーの差(Energy Gap)の関係を示す。n=0と1の間でEnergy Gapが急激に増加していて、実験結果と定性的に一致している。この理由は、n=0では2個のケイ素原子間の電子移動によりケイ素原子上の価電子密度の差が小さくなるが、 $n \geq 1$ ではケイ素原子間の距離が大きいため電子移動が妨げられているためと考えられる(図2)。

図1 nとEnergy Gapの関係

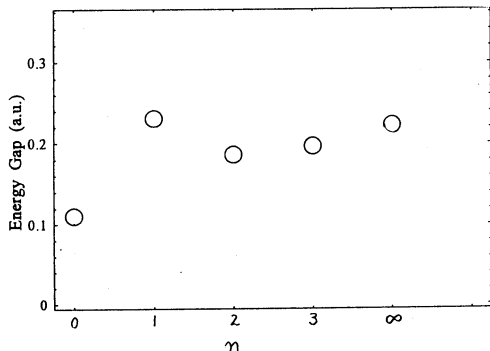
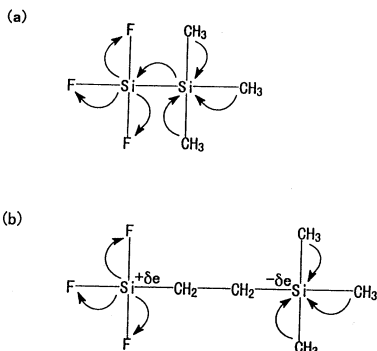


図2 ケイ素原子間の電子移動



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., 206 (1996) 353.
- 2: Intramolecular Proton Transfer in the Triplet State of
1-(Acylamino)anthraquinones
S. Nagaoka, S. Yamamoto and K. Mukai /
J. Photochem. Photobiol., in press.
- 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., in press.

（2）ビタミンEの抗酸化反応

- 1: A Kinetic Study of the Free-Radical-Scavenging Action of Flavonoids in
Aqueous Triton X-100 Micellar Solution
K. Mukai, W. Oka, Y. Egawa, S. Nagaoka and J. Terao /
Proceedings of the International Symposium on Natural Antioxidants: Molecular
Mechanisms and Health Effects, L. Packer, M. G. Traber, and W. Xin, Eds.
(AOCS Press, Champaign, Illinois, 1996), p. 557.
- 2: 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., 118 (1996) 7361.
- 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、70 (1996) 413
- 4: Tunneling Effect in Antioxidant and Prooxidant Reactions of Vitamin E
S. Nagaoka, M. Inoue, C. Nishioka and K. Mukai /
JAERI-Conf, 96-015 (1996) 42.
- 5: コーヒー酸誘導体のフリーラジカル消去活性とそのメカニズム
向井和男、尾方まゆみ、松本英之、江川義史、長岡伸一
ビタミンE研究の進歩VII (1997) 20.

（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: Study of Ion Desorption Induced by Core-Level Excitations of Condensed
Si(CH₃)₄ by Using Photoelectron-Photoion Coincidence Spectroscopy (PEPICO)
Combined with Synchrotron Radiation.
K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Urisu and S. Nagaoka /
Surf. Sci., in press.

分	DP8	施
実	10,298	
許	35,600	

界面の方法によるスピン系の相転移

Phase Transitions For Spin Systems by the Interface Method

○上野陽太郎（東工大）、尾関之康（東工大）、
田口善弘（東工大）、加園克己（慈恵医科大）

1. 研究目的・内容

- 1) 2次相転移に対して強力なモンテカルロひねりの方法を
1次転移の解析にも使えるように発展させ、1次と2次転移を
判別する精密な方法を開発する。
- 2) 基底状態で三角格子上のスピン大きさに依存する相転移を示す
イジング反強磁性の有限温度における相転移を、
モンテカルロひねりの方法を用いて研究する。

2. 研究方法・計算方法

- 1) モンテカルロひねりの方法を使って、剛性指数と新しくエネルギー差に対
する同様な指数を、2次元ポッツモデルに対し計算する。
また、Swendsen-Wang アルゴリズムを使って、クラスターのフラクタル性を
調べる。これらの解析によって、新しい方法を確立する。
- 2) モンテカルロひねりの方法を使って、剛性指数を計算し、それによって
長距離秩序相、擬長距離秩序相、及びそれらの臨界温度を決定する。

3. 研究成果

これらの研究の中で1)は、東大物性研の共同利用計算機センターも利用し、
それで間に合いました。2)の研究はこちらの計算機も利用しようと
試みたのですが、ベクトル化がうまくできなくて、時間もなくなって
結局何も利用できる結果を出すことができなかった。

4. 発表・出版実績または予定

分	DQ1 施
実	31,532
許	140,000

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

分子クラスターの構造、電子状態、反応性を研究し、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。本年度は(1) 溶媒和Na、Li原子負イオンの光電子分光の解析研究を進展させ、

(2) 溶媒和 Na_2 負イオンの光電子分光の解析、予測研究、(3) $\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Cs}(\text{NH}_3)_n$ ($n=1-4$)の構造とイオン化ポテンシャルの研究を新たに開始した。

2 溶媒和Na、Li原子負イオンの光電子分光の解析研究

[方法] $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]^-$, $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, $[\text{Li}(\text{NH}_3)_n]^-$ ($n=1-3$ または4)負イオンクラスターの構造最適化を拡張基底を用いてMP2法により行い、振動解析により安定構造であることを確認した。安定構造でCCSD, CCSD(t)とMRSDCI法で電子脱離エネルギーを計算した。用いたプログラムはGaussianとMOLPROである。

[成果] 本年度はCI波動関数を解析し、 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]$, $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]$, $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]$, $[\text{Li}(\text{NH}_3)_n]$ の最外殻電子の動径、方向分布を数値的に評価した。その結果、 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]$ では 3^2S 、 3^2P に由来する状態の両方で $n=3$ でも原子に比べてほとんど分布が変わらないのに対し、 $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]$ では $n=3$ になると最外殻電子の分布が原子に比べて2倍以上にもなることが分かった。したがって、 $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]$ の電子状態は溶媒和によりRydberg的性質を持つことを定量的に示せた。 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]$ が原子の性質を強く残しているのは、その構造がNa-O結合よりNa-H結合及び水同士の水素結合により安定化していることに起因している。 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]$, $[\text{Li}(\text{NH}_3)_n]$ はLi-O、Li-Nで安定化しており、最外殻電子の分布は両者とも $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]$ に似ている。最近この結果を受け $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ の光電子分光実験が行われた。

3 溶媒和 Na_2 負イオンの光電子分光の解析、予測研究

[方法] GaussianとMOLPROプログラムを用い、 $[\text{Na}_2(\text{NH}_3)_n]^-$ ($n=1-3$)負イオンクラスターの構造をCASSCF法で探索し、振動解析により安定構造であることを確認した。MRSDCI法で電子脱離エネルギーを計算した。

[成果] NH_3 分子が一方のNaに偏って結合する構造が安定である。Naの3S軌道による σ^* 軌道の電子が溶媒和により NH_3 側に広がるため、 NH_3 が一つつくとNa-Na距離は短くなるが、さらなる溶媒和で結合性の σ 軌道の電子が溶媒和側に移り始めると、Na-Na距離が伸びる。負イオン光電子スペクトルでは、 $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]^-$ の場合は n の増加に伴い第2バンドが第1バンドに近接してきたが、 $[\text{Na}_2(\text{NH}_3)_n]^-$ では第3バンドが第2バンドに近接する。スペクトル中のバンドを、中性 Na_2 の $1^1\Sigma_g^+$, $3^1\Sigma_u^+$, $3^1\Pi_u$, $1^1\Sigma_u$ 状態に由来する状態に帰属した。 $3^1\Sigma_u^+$ と $3^1\Pi_u$ のバンドが溶媒分子数の増加により近接するのは、原子負イオンの実験で、 2S と 2P の状態が近接してくると類似している。一方のNaに偏って溶媒和するために $\text{Na}^{\delta-}\text{Na}^{\delta+}:(\text{NH}_3)_n^-$ 的なイオン対構造をとり、外殻電子は NH_3 側に分布すると考えられ、溶媒和原子負イオンと Na_2^- 負イオンの実験に統一的解釈が得られた。

4 $\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Cs}(\text{NH}_3)_n$ ($n=1-4$)の構造とイオン化ポテンシャル (I_p) の研究

[背景] アルカリ金属原子溶媒和クラスターの研究は、溶媒和電子の生成機構を解き明かす鍵として注目されている。我々はこれまでNaとLiの水、アンモニアによる溶媒和クラスターの構造と電子状態、 I_p の研究を

進めてきた。実験的にはアルカリ金属Mの種類に依らずに $M(H_2O)_n$ の系では、 n が4以上で I_p が一定となり、また $M(NH_3)_n$ の系では I_p は単調減する。我々の理論計算では、 $M(NH_3)_n$ ではNaでもLiでも類似した構造をとり、外殻電子が溶媒に広がった1中心Rydberg型イオン対電子構造をとることで一致したが、 $M(H_2O)_n$ の系では金属-酸素結合と水同士の水素結合の相対的な関係により $Na(H_2O)_n$ でSurface構造、 $Li(H_2O)_n$ でInterior構造となり構造が異なるものの I_p はいずれも実験を良く再現するという結果であった。そこで、 I_p がこれらクラスタの電子構造を良く反映しているかをさらに詳しく研究するため、Csについて系統的研究を推進した。

[方法] 対象系の構造を拡張基底とHay-WadtのECPを用いたMP2法で探索し、振動解析により安定構造であることを確認した。 I_p もMP2で計算した。プログラムはGaussianである。

[成果] 右図にCs(H_2O) $_n$ とCs(NH_3) $_n$ の I_p のサイズ依存性を示した。Cs(H_2O) $_4$ にはNaで見つかったSurface型の構造(a)とCsはむき出しのまま二つの(H_2O) $_2$ と結合した蝶型構造(b)があり(a)が2.0 kcal/molだけ安定である。一方、Cs(NH_3) $_4$ には水素結合の状況の異なる(c)、(d)の構造があり(c)が0.3kcal/mol安定であったが、溶媒に4面体型に囲まれた構造は水でもアンモニアでもなかった。 I_p のサイズ依存性はCs(H_2O) $_n$ ではSurface型、Cs(NH_3) $_n$ では水素結合を持たない内包型が実験を良く再現する。SOMOの電子の動径分布を解析するとCs(H_2O) $_4$ 、(a)では原子の1.2倍の広がりなのに対しCs(NH_3) $_4$ (c)では、1.6倍となっている。NaやLiでの研究とまとめて整理すると $M(NH_3)_n$ では広がったRydberg的状态となることが共通でこのような状態では金属が正電荷中心として働き出すと金属の個性が見られなくなると考えられる。一方、 $M(H_2O)_n$ では、Na、CsのSurface型構造でもLiのInterior構造でも、すなわち金属付近に電子が残っていても(Na, Cs)、 H_2O 側に移って2中心状態となっても(Li)、 I_p そのものは実験と一致するので I_p のサイズ依存性が必ずしも電子構造の違いを反映しない。 I_p が実験と一致するSurface構造とInterior構造の共通点はexcess electronがクラスター表面に分布することで、表面イオン化がなぜ I_p の異常性の原因なのかが今後の課題である。

出版発表実績・予定

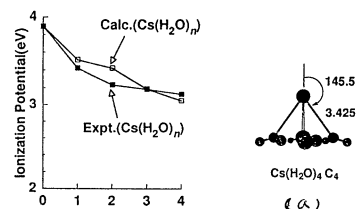
学会

- 1.橋本、紙本: 化学反応討論会, 1996年5月、姫路
- 2.橋本、紙本: 分子構造総合討論会, 1996年10月、福岡
- 3.橋本: The 7th Japan-Korea Joint Symposium on Molecular Spectroscopy of Clusters and Related Compounds, 1997年1月、岡崎

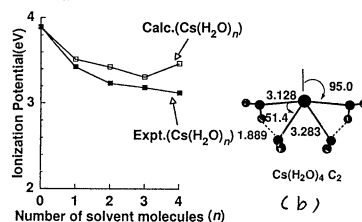
論文

- 1.高須、橋本、富宅、Chem.Phys.Lett. 258(1996), 94-100.
- 2.橋本、紙本、富宅、Chem.Phys.Lett. 266(1997), 7-15.
- 3.高須、美斎津、橋本、富宅、J. Phys. Chem. A (1997) 印刷中
- 4.橋本、紙本、J. Amer. Chem. Soc. 投稿予定

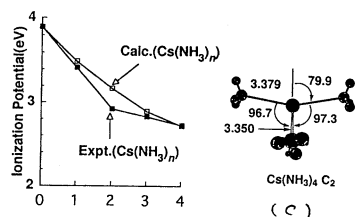
Cs(H_2O) $_n$ の水素結合型最安定構造



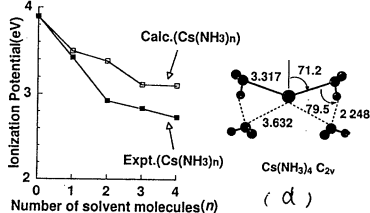
Cs(H_2O) $_n$ の異性体構造



Cs(NH_3) $_n$ のCs-N結合型最安定構造



Cs(NH_3) $_n$ の異性体構造



複合液体の非線形ダイナミクス

Nonlinear Dynamics of Complex Fluids

分 DQ2 施

実 13,751
許 200,000

○土井 正男、金田 行雄、石井 克哉、松本 充弘、
泰岡 顕治、金城 友之、伊藤 周 (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・相転移など—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) 液体の蒸発・凝縮の分子動力学
- 3) 核生成過程の動力学
- 4) 高分子膜の構造と物性

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)

直流成分を重畳した正弦電場下で、ゲルに閉じこめられた荷電高分子 (DNA) は伸縮振動を繰り返しながら泳動して行き、電場の大きさや周波数を適当に選ぶとその泳動速度は高分子の分子量に大きく依存することが実験的に確かめられている。遺伝子解析の基礎技術である DNA ゲル電気泳動は、この原理を利用したものであるが、泳動中の動的挙動が十分に解明されていないために、コントロールパラメタの最適化が困難であった。

我々は、Brownian Dynamics 法によるシミュレーションによって、2次元平板上に配置された障害物の間を外場によって高分子がすり抜けて行く過程を解析した。その結果、実験結果に対応した泳動速度の分子量依存性が確認でき、その挙動が障害物への高分子の引っかかりの生成・消滅によって定量的に説明できることを見出した。これにより、実験条件の最適化への道が拓かれ、また、新しい泳動技術の提案も行った。

【液体の蒸発・凝縮の分子動力学】 2,3)

液体の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が持たれる。

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。昨年度までに、主として気液平衡条件下での蒸発凝縮速度を解析し、各種液体の凝縮係数 (衝突する蒸気分子のうち実際に凝縮するものの割合) を調べてきた。本年度は、実験的より重要である非平衡条件下での挙動を解析した。扱った系は、(1) 熱い蒸気が冷たい液面に接触して一方的凝縮が起きる場合、(2) 真空中への一方的蒸発、の2種類である。図1は、(1) の場合のスナップショットである。こうした計算から、蒸発・凝縮速度は両相の温度と蒸気密度に依存することが見出された。特に会合性液体については、真空中への蒸発速度は気液平衡に近い場合の蒸発速度 (液体分子が気化する速さ) に比べて1桁近く大きいことがわかり、蒸気分子の衝突により液体表面の構造が大きく乱されていることを示唆している。

また、類似の現象として、液体混合物の蒸発・凝縮現象 (例えばアルコールの表面吸着層を通しての水の蒸発凝縮) や気体吸収 (例えば二酸化炭素の水への吸収速度) の研究も進行中である。

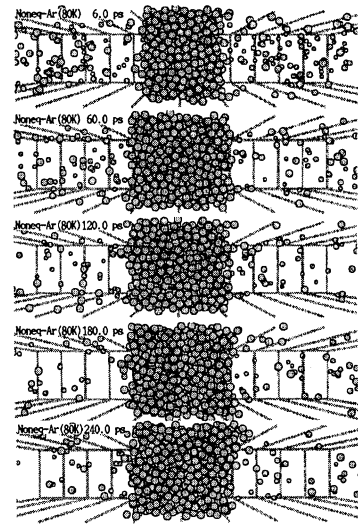


Fig. 1 A series of snapshots during condensation of hot vapor onto cool liquid surface.

【核生成過程の動力学】 4,5)

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。

(1) 気相均一核生成過程

凝縮性ターゲットガス（アルゴンおよび水）と非凝縮性キャリアガスの混合物を急冷することにより急速なクラスター生成過程を分子動力学法を用いて解析した（図2）。生成されるクラスターの数密度の時間変化をサイズ別に調べることで、核生成速度や臨界核サイズなどを解析した。古典核生成理論と比較して、核生成速度はアルゴンでは3桁速く、水では2桁遅いことがわかった [4]。この差は、臨界核（15～30分子程度）付近のクラスターの自由エネルギーが古典理論ではうまく評価できていないことによるものである。

また、モノマーがクラスター表面に衝突、捕捉されて成長する他に、十分に成長したクラスター同士が衝突・合体する過程も見出された。これは気液相分離の後期過程において重要となる。

イオンなどの異種核の存在下で起きる不均一核生成過程についても現在、研究を進めている。

(2) 気泡発生過程

クラスター生成とは逆の場合として、負圧下の Lennard-Jones 液体中に泡ができる過程（キャビテーション）を分子動力学法を用いて解析した（図3）。負圧下においても、液体は準安定状態にあって均一液相を保っているが、スピノーダル線に近づくにつれて局所的な密度揺らぎから「泡」が成長する。その速さ（単位時間・単位体積あたりの泡の発生個数）はやはり核生成理論により予測されるが、シミュレーション結果は理論予測よりも10桁近く大きかった [5]。これは、バルク液体の表面張力力などを用いる理論の限界を示していると考えられる。

【高分子膜の構造と物性】 6)

界面における高分子は、界面の存在のためにバルク状態とは異なる構造と物性を示すことがある。我々は、高分子薄膜の物質透過性に及ぼす膜構造の影響を分子動力学法により研究している。モデル高分子は、Lennard-Jones サイトをバネで結んだ炭化水素モデルで、ボンド角やねじれ角のポテンシャルも取り込んだポリエチレンモデルである。熔融温度付近で平衡化させた後、冷却してゴム状あるいはガラス状の膜を作成し、酸素分子に相当する相互作用パラメータを持った Lennard-Jones 粒子を導入し、気体の表面吸着と拡散・透過の過程を追跡した（図4）。

シミュレーションの結果、気体透過は、表面吸着→溶解→拡散→表面析出→脱離の過程に分けて理解することができ、各々の速度（頻度）を高分子膜の状態と関連づけて議論できることが明らかとなってきた。

【実績】

- [1] Y. Masubuchi et al., *Electrophoresis*, 17,1065 (1996).
- [2] M. Matsumoto, *Molecular Simulation*, 16, 209 (1996).
- [3] M. Matsumoto, *Fluid Phase Equilibria*, 125, 195 (1996).
- [4] K. Yasuoka and M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.*, in press.
- [5] T. Kinjo and M. Matsumoto, *Fluid Phase Equilibria*, in press.
- [6] M. Ito, M. Matsumoto, and M. Doi, *Fluid Phase Equilibria*, in press.

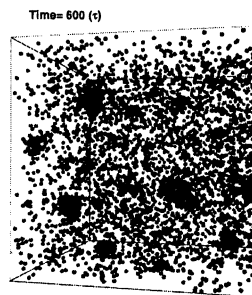


Fig. 2 A snapshot of gas phase homogeneous nucleation process; only target gas molecules are shown.

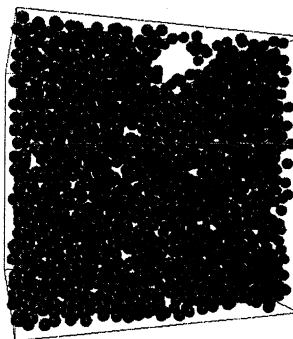


Fig. 3 A snapshot of bubble formation process; a part of the simulation cell is shown.

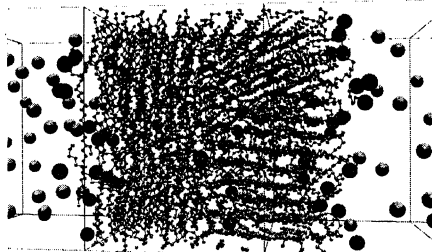


Fig. 4 Polymer film with gas molecules; (upper) a snapshot, (lower) density profiles.

分 DR3 施
実 22,895
許 46,000

メゾスコピック領域における電子相関及び干渉効果の研究

Study of the Effect of Electron Correlation and Interference on Electron Transport Phenomena in Mesoscopic Regime

○野々山信二（名大工）、中村厚信（阿南高専）

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、少数の円形ポテンシャル領域が周期的に存在する量子細線の量子輸送現象を取り上げた。正の周期ポテンシャル系（いわゆるアンチドット格子）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。本年度は、ポテンシャルの正負による磁気伝導現象の違いを詳しく調べた。

2. 研究方法、計算方法

方法は、主に擬一次元格子モデル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。具体的な計算方法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 関数の解析解を求め、Lippmann-Schwinger 方程式に従い、不純物数（正のポテンシャルが存在するサイト数）本の不純物位置の波動関数に関する連立式を得る。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

量子細線中に円形の負の浅い（バンド幅の 1/8）ポテンシャル領域を持つ系に対する磁気伝導度を計算すると、ある磁場を境に非周期的な振動（低磁場側）から周期的なディップ構造（高磁場側）が得られた[図 1(a)]。非周期的振動は負のポテンシャル領域の近傍に多くの共鳴状態が存在する事に起因し、また周期的ディップ構造は、ポテンシャル端での電子波の反射により生じる互いに逆周りの電子軌道に挟まれたリング形の領域に対する Aharonov-Bohm 効果によるものであることがわかった。従って、高磁場側の周期的ディップはポテンシャル端の構造に強く影響を受ける。実際にはこの構造は試料の加工精度や、また電子の遮蔽効果等に依存している。図 1(b)は同じサイズのアンチドット（正のポテンシ

ヤル)で置き換えた場合の磁気伝導であり、ディップの周期はアンチドットの面積に対応している。これらのディップ構造は局在状態を介しての端状態間の共鳴トンネル現象によりより生ずるものとして、二次元平面中に同様の形状を持つポテンシャル領域を置き、数値的対角化計算により求めた固有値分布の磁場依存性を調べることにより、よく理解される(図2)。負のポテンシャルが存在する場合の高磁場での周期的ディップは、主量子数 $n=1$ を持つ固有値のみがフェルミエネルギーと交わることにより生じていることがわかる。 $n=1$ であるため、波動関数の動径部分は1つの節を持ち、ポテンシャル近傍の電流分布が互いに逆回りの流れを示している。

この円形の浅い負のポテンシャル領域を伝導方向に複数個並べた場合、磁気伝導度の高磁場領域における各々のディップは図3に示すような構造を示した。ディップの中に円形ドットの個数 -1 のピークが生じている。これは端状態を介しての共鳴トンネル現象に起因するものであり、磁気伝導度がピーク値を示している磁場における電流分布を描くと図4(a)のようなものとなった。比較のために正のポテンシャル領域が同じ個数存在する場合の磁気伝導度を図3の挿入図に示し、磁気伝導度にディップが生じる場合の磁場における電流分布を図4(b)に示した。ポテンシャルが正である場合にはポテンシャル領域(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、電流分布に示されるように、ドット周りに局在している状態間の干渉だけを考えることにより、伝導現象は理解されるが、ポテンシャルが負の場合は端状態を含めた共鳴状態を考えなければ磁気伝導現象を理解することはできない。

4. 発表、出版実績または予定

- 中村、野々山 日本物理学会 97年3月名古屋
 野々山、中村 日本物理学会 96年10月山口
 S. Nonoyama and A. Nakamura, Phys. Rev. B54, 2635 (1996).
 S. Nonoyama and A. Nakamura, Phys. Lett. A227, 395 (1997).
 A. Nakamura and S. Nonoyama, Phys. Rev. B (投稿中)

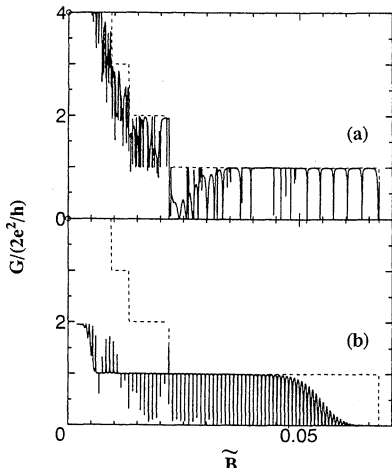


Fig.1 The magnetic field dependence of the conductance G . (a) $v = -t$ and (b) $v = 10t$. The dotted line indicates the conductance for the perfect wire.

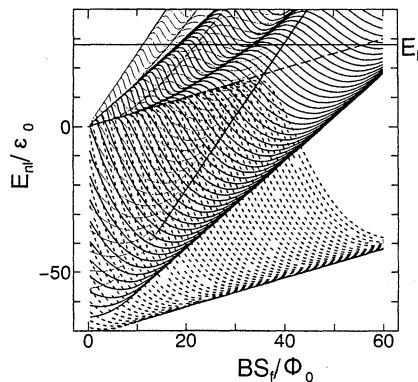


Fig.2 The magnetic field dependence of the eigenvalue E_n for several values of the quantum number of the angular momentum l ($0 \leq l \leq 50$). The dotted, thick solid, thin solid curves correspond to $n = 0, 1,$ and 2 , respectively. The straight broken line which intersects the origin represents the energy $(1/2)\hbar\omega_c$.

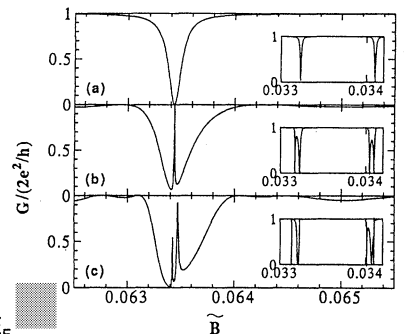


Fig.3 The fine structure of dips in the magnetoconductance curve for the quantum wire including (a) one, (b) two, and (c) three obstacles. The inset shows the magnetoconductance in the case where (a) one, (b) two, and (c) three antidots with $v = 10t$ are aligned.

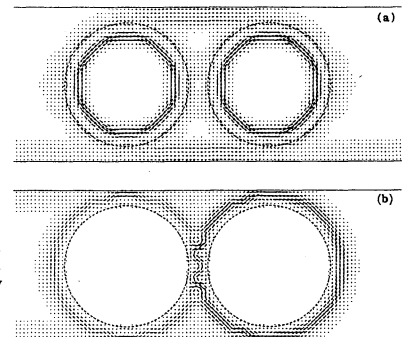


Fig.4 The current distribution around the obstacles

分 DS3 施

実 48,787

許 52,000

分子の構造および電子散乱断面積の ab initio 計算

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、圓見純一郎、安田俊夫、井上香織、伊藤真幹、清野 肇、安達久美（北大院理）

1. 研究目的・内容

有機分子の安定なコンホマーのエネルギーと構造を ab initio 計算で求める。計算結果を参考にして、気相または液相中の分子構造とコンホメーションを気体電子回折、赤外分光法により決定する。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 または GAUSSIAN94 を使い、構造最適化と基準振動計算を実行した。計算の対象分子と計算レベルは以下のようにになっている。

Methyl methacrylate; RHF/6-31G**, methyl acrylate; RHF/6-31G**, phenyl acetate; RHF/6-31G**, t-butyl formate; RHF/6-31G**, MP2/6-31G**, B3LYP/6-31G**, phenyl benzoate; RHF/4-31G**, trans-azoxybenzene; RHF/4-31G**, methyl 3-chlorobenzoate; RHF/4-21G, MP2/6-31G** (基準振動計算は実行していない。RHF/6-31G** については昨年度計算), 1,4-cyclohexanedione; RHF/6-31G**, MP2/6-31G**, 1-hydroxybutane-2-one; RHF/6-31G*, 4-hydroxybutane-2-one; RHF/6-31G*, 3-hydroxy-3-methylbutane-2-one; RHF/6-31G*, MP2/6-311++G**, CISD/6-311+G* (RHF レベルのみ基準振動計算実行), 4-hydroxy-4-methylpentane-2-one; RHF/6-31G*, MP2/6-311++G**, CISD/6-311+G* (RHF レベルのみ基準振動計算実行)

1-hydroxybutane-2-one, 4-hydroxybutane-2-one, 3-hydroxy-3-methylbutane-2-one, 4-hydroxy-4-methylpentane-2-one については、溶媒和エネルギーを polarized continuum model (PCM) で RHF/6-31G* レベルで計算した。

気体電子回折のデータ解析に用いる場合 (methyl methacrylate, phenyl acetate, t-butyl formate, phenyl benzoate, trans-azoxybenzene) には、基準振動計算で得られた 2 次の力の定数に対して実測振動数を再現するようにスケーリングを行った。スケーリング後の力の定数は平均振幅等の分子振動に関する物理量の計算に用いた。

3. 研究成果

Methyl methacrylate, methyl acrylate (図 1、2)

両分子ともに 2 つのコンホマー (*s-cis* と *s-trans*) が存在している。前者の分子では *s-trans* 体が *s-cis* 体より 0.3 kcal mol⁻¹ 安定であるが、後者では *s-cis* 体が *s-trans* 体より 0.6 kcal mol⁻¹ 安定である。この結果は気体電子回折の実験結果と一致した。また、実験で得られた両分子間の構造の違いを計算結果はよく再現した。

Phenyl acetate (図 3)

O-Ph 結合についての 2 面角が 74° の時にエネルギーが最も低くなった。また、このコンホマー以外に安定なコンホマーは存在しないことがわかった。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。

t-Butyl formate (図 4)

O=C-O 部分の構造は置換基の影響により、大きく変化する。今回は t-butyl 基の分子構造に対する効果を検討した。そのために、t-butyl formate と同レベルの計算を methyl formate に対して実行し、置換基の影響を調べた (表 1)。t-butyl formate の安定なコンホマーは OCO が *cis* であり、t-butyl 基が staggered であった。得られた分子構造を

methyl formateと比べると、(O=)C-O結合距離が約0.004 Å短くなった。これはt-butyl基の電子供与性による誘起効果が主な原因であると考えられる。またt-butyl基の立体効果により、 $r(O-C(-C))$ 、 $\angle OCO$ 、 $\angle COC$ は大きくなった。現在、これらのt-butyl基による構造の変化を気体電子回折で検討している。

表 1 6-31G**で得られたt-butyl formateとmethyl formateの主要な構造パラメーター

Parameter	t-butyl formate			methyl formate		
	RHF	MP2	B3LYP	RHF	MP2	B3LYP
$r(O=C)/\text{\AA}$	1.186	1.217	1.209	1.184	1.215	1.207
$r((O=C-O))/\text{\AA}$	1.313	1.345	1.338	1.316	1.347	1.342
$r(O-C(-C))/\text{\AA}$	1.452	1.473	1.481	1.420	1.442	1.441
$\angle OCO/^\circ$	127.6	128.0	128.1	125.6	125.7	125.9
$\angle COC/^\circ$	123.4	120.2	121.5	116.8	113.8	115.2

Phenyl benzoate, trans-azoxybenzene (図 5、6)

この2つの分子は、2つのbenzene環のpara位に適当な置換基を導入すると液晶相を示す分子である。計算の結果では、phenyl benzoateは、Ph-C(=O)-O部分が平面であり、O-Ph結合についての2面角が 70° となった。気体電子回折でこの2面角の値を $67(4)^\circ$ と決定した。

一方、trans-azoxybenzeneについては、全ての原子がほぼ同一平面内にあるコンホマーが最安定であった。現在、気体電子回折のデータを解析している。

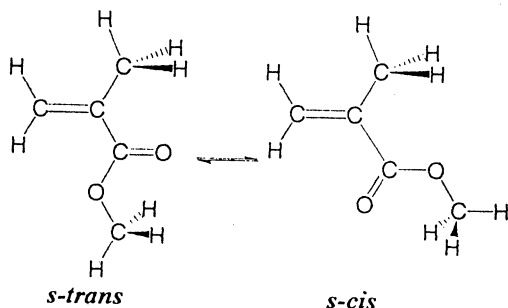


図 1 Methyl methacrylate

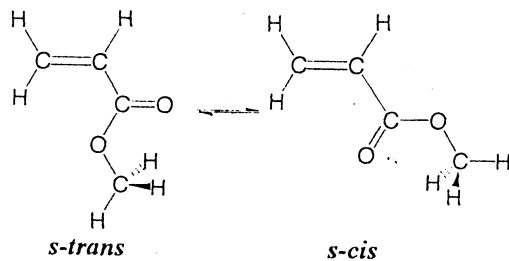


図 2 Methyl acrylate

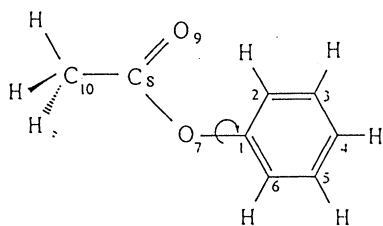


図 3 Phenyl acetate

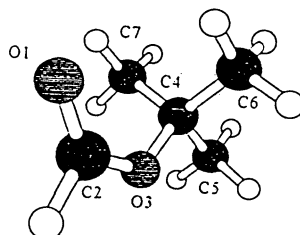


図 4 t-Butyl formate

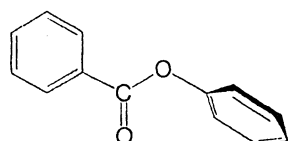


図 5 Phenyl benzoate

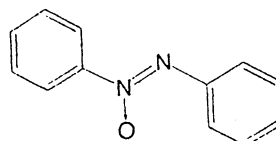


図 6 trans-Azoxybenzene

Methyl 3-chlorobenzoate (図 7)

計算では骨格構造が平面である *s-cis* と *s-trans* のコンホマーが安定であった。昨年度に実行した RHF/6-31G** 計算の結果では、*s-trans* 形が *s-cis* 形より 0.1 kcal mol⁻¹ 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た。今回さらに RHF/4-21G と MP2/6-31G** レベルで計算を行い、そのエネルギー差は 0.2、0.1 kcal mol⁻¹ と得られた。

1,4-Cyclohexanedione (図 8)

この分子には 5 つのコンホマーが考えられる。基準振動計算で得られた振動数と赤外吸収強度を実測の気相の赤外スペクトルと比べた。その結果、twist 形が最安定であるとわかった。また、計算で得られた ΔH_0 の大小関係とも一致した (表 2)。

表 2 MP2/6-31G** レベルでの計算結果

Conformer	構造最適化	基準振動計算
	$\Delta E/\text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta H_0/\text{kcal mol}^{-1}$
Twist	0.1	0.0
Chair	0.0	0.3
Boat	6.6	Saddle point
Planar	10.7	計算せず
Twisted-boat	Twist に収束	計算せず

1-Hydroxybutane-2-one (1HB), 4-hydroxybutane-2-one (4HB), 3-hydroxy-3-methylbutane-2-one (HMB), 4-hydroxy-4-methylpentane-2-one (HMP) (図 9)

これらの分子には、分子内水素結合を形成しているコンホマーと形成していないコンホマーが存在している。これらのコンホマー間のエンタルピー差、溶媒和エネルギー差を計算した (表 3)。気相でのエンタルピー差は赤外分光法で得られた実験値をよく再現したが、溶媒和を考慮した計算では実測値とオーダーは一致したが、溶媒間の違い (CCl₄、CHCl₃) や分子間の違いを再現することができなかった。

表 3 計算で得られた相対エネルギー / kcal mol⁻¹

Compound	gas	solvent	
		CCl ₄	CHCl ₃
1HB	2.9	2.6	2.2
4HB	2.5	2.3	1.6
HMB	1.3	1.2	1.0
HMP	3.9	3.6	3.3

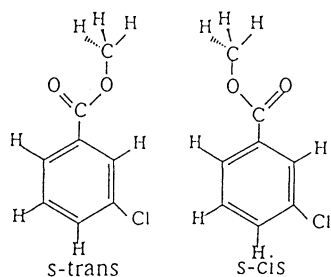


図 7 Methyl 3-chlorobenzoate

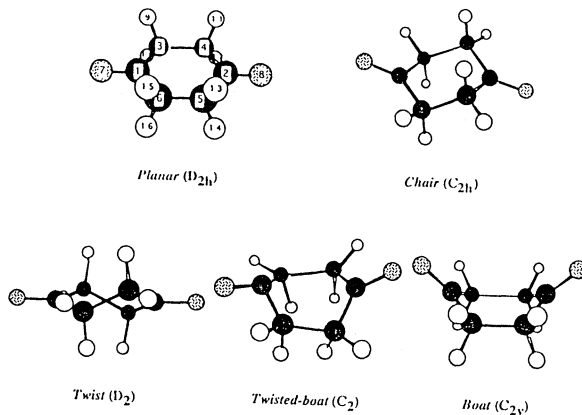


図 8 1,4-Cyclohexanedione

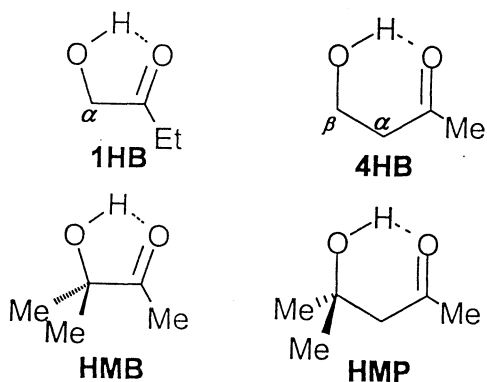


図 9 1HB, 4HB, HMB, HMP

4. 発表・出版実績または予定

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., 380, 205(1996)

藤原、江川、竹内、小中 J. Mol. Struct., 380, 63(1996)

藤原、江川、小中 J. Am. Chem. Soc., 119, 1346(1997)

井上、久世、田辺、竹内、江川、小中 J. Mol. Struct., 印刷中

辻、伊藤、久世、藤原、竹内、小中 分子構造総合討論会 96年10月福岡

遠藤、高嶋、伊藤、江川、小中 分子構造総合討論会 96年10月福岡

安田、井川 第19回溶液化学シンポジウム 96年11月佐賀

辻、伊藤、高嶋、松岡、竹内、小中 日本化学会第72春季年会 97年3月東京

分 D54 施
実 201,789
許 220,800

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
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

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指す。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。

プロトン伝導体は、水素センサーなどの材料として応用面から注目されている物質であり、従って、その基礎的な物性を理論的に明らかにしておくことは重要である。本研究では、はじめに、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、第一原理分子動力学法によりそのミクロな機構の解明を目指す。具体的には、典型的なペロブスカイト型酸化物のひとつである SrTiO₃ 中のプロトンを対象とし、(1)プロトン伝導と電子状態の関係、(2)プロトン伝導機構とドーパント (Sc) の関係に注目し、研究を行った。

還元銀 AgI は、もっとも古くから知られている固体内高速イオン伝導体の一つである。本研究では、銀ハロゲン化物にも注目し、その凝集機構を議論する。同じ銀ハロゲン化物でも、AgI が高速イオン導電性を示すのに対し、AgCl、AgBr は、NaCl 型の構造を形成し、高速イオン導電性を示さない。この違いの要因を知ることは、高速イオン導電性の発現機構を考える上で非常に興味深い問題であるが、未だその詳細は明らかになっていない。本研究においては、第一原理分子動力学法により銀ハロゲン化物のイオンの動的構造を再現し、その電子状態を詳細に調べることにより、AgCl、AgBr 及び AgI における凝縮機構の違いを明らかにする。本年度は、AgI に対して計算を行い、その構造を調べた。

2. 研究方法・計算方法

電子状態計算は、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。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。イオンの運動方程式の積分は、能勢の温度一定の方法で行う。ワークステーションにより、予備的な計算及び、計算結果の解析を行い、分子研計算機センターのベクトルスーパーコンピューターを用いて、第一原理分子動力学シミュレーションの本計算を行った。

一般に、ペロブスカイト型酸化物および銀ハロゲン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。そこで、本研究では、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ウルトラソフト擬ポテンシャルを採用した。基底関数には平面波を用いた。

計算は、SrTiO₃ に対しては、ユニットセルを 8 個含む大きさの立方体のスーパーセルを用いて行った。計算で取り扱った価電子は、Sr($4s^2 4p^6 4d^0 5s^2 5p^0$)、Ti($3s^2 3p^6 3d^2 4s^2 4p^0$)、O($2s^2 2p^4$)、Sc($3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 4p^0$)、H($1s^1 2p^0$)である。特に、Sr、Ti、Sc では、最外殻電子だけでなく、セミコア状態にある電子も取り入れられている。一方、AgI に対しても、ユニットセルを 8 個含む大きさの立方体のスーパーセルを用い、価電子は、Ag($4d^{10} 5s^1 5p^0$)、I($5s^2 5p^5$)である。

3. 研究成果

3.1 ペロブスカイト型酸化物 SrTiO₃ 中のプロトン伝導

プロトンの位置と電子状態の関係

プロトンをその安定位置に導入した SrTiO₃ 結晶の電子の状態密度および、プロトンと結合した O に関する電子の状態密度を調べると、O の 2s、2p バンドの低エネルギー側に OH の結合状態が現れることがわか

る。一方、プロトンが安定位置ではなく2つのOの中間の位置にあるときには、プロトンの両側のOの2s、2pバンドの低エネルギー側に電子の状態密度の鋭いピークが現れる。このことは、ひとつのOと結合していたプロトンが、結合を切り替えてもう一方のOの側へ拡散する際、一時的に、プロトンと両方のOとが同時に結合したような電子状態をとることを意味する。このことは、あとで示すように、分子動力学法による計算機シミュレーションを行い、プロトンの拡散に伴う電子密度分布の時間変化を追跡することでも確認される。

プロトン伝導機構とドーパントの関係

Fig.1は、プロトンとその周りの3つのOとの距離の時間変化を追跡したものである。それぞれ、Ti近傍とSc近傍のプロトンに関するものを図示している。どちらの図においても、1Å付近の細かな振動は、OHのストレッチング振動を表わし、距離が大きく変化しているところは、プロトンが拡散している様子を示す。拡散に関しては、結合しているOの周りを、OHの距離をほとんど変えずに移動する型の拡散と、水素結合を切り替える形で、一方のOから他方のOの側へ移動する型の拡散が見られる。特に、後者の拡散は、図中では、OHの結合距離を短時間で入れ替えているところで起きているが、Ti近傍では時間が50、110、130、280fsのところ、また、Sc近傍では、20、110、160fsのところ、比較的頻繁である。ScをドーパしないSrTiO₃結晶中のプロトンに対する計算では、このように頻繁には起きておらず、Scがドーパされたことにより、OHの結合が弱まり（水素結合性が増し）、拡散し易くなったものと考えられる。Fig.1より、Ti近傍、Sc近傍どちらにおいても、OHのストレッチング振動をはっきりと確認することができる。しかし、プロトンは、Ti近傍では、あるOの周りで規則正しいストレッチング振動をしているのに対し、ドーパントであるSc近傍では、やや乱れた振動をしていることがわかる。

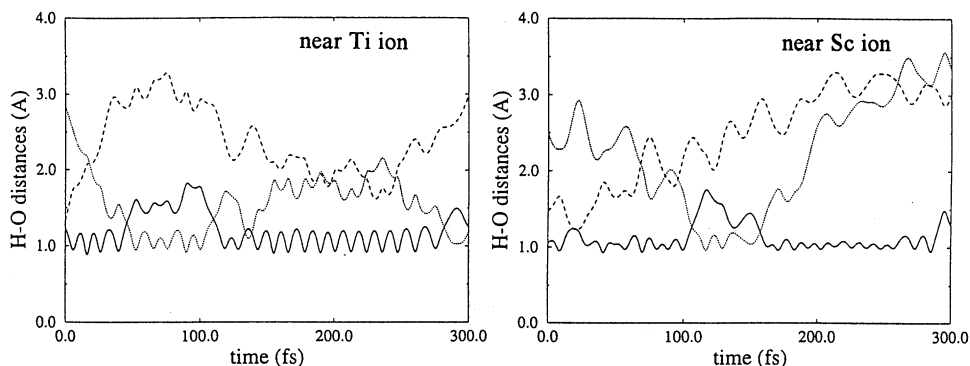


Fig.1 Time dependence of OH distances for 300 fs.

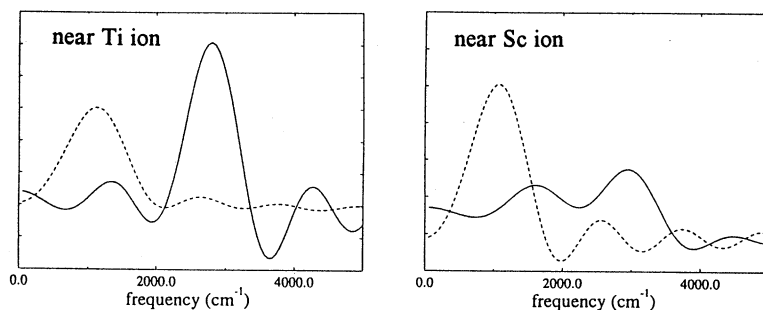


Fig.2 Power spectrum of the velocity-velocity autocorrelation function of the proton. The Solid and dashed lines correspond to stretching and bending motion, respectively.

Ti 近傍および Sc 近傍のプロトンの速度相関関数を計算し、それをフーリエ変換して得られた振動のモード分布を Fig.2 に示す。どちらの場合も、低振動数（約 1000 cm^{-1} ）側と高振動数側の二つのピークが観測される。低振動数のピークはベンディング振動のモードに対応し、高振動数のピークはストレッチング振動のモードに対応するが、ストレッチング振動の振動数が、Ti 近傍では、約 2800 cm^{-1} 、Sc 近傍では、約 3000 cm^{-1} と異なっている。また、ベンディングに対応した振動に関しても、振動数はほぼ同じであるが、Fig.2 からわかるように、Sc 近傍の方がモードが明確に見えている。このように、Ti 近傍と Sc 近傍では、プロトンの運動の仕方に明らかな違いが認められた。これは、赤外吸収の実験より得られている、Sc をドープした SrTiO_3 中の OH のストレッチング振動が広い振動数領域に分布を持つことに対応する。つまり、実験的に得られている振動数が分布を持つことは、プロトンのサイトが2つ以上あることに起因することは以前から予想されていたが、本研究により、それは、Ti 近傍にあるプロトンと Sc 近傍にあるプロトンが異なった振動モードを持つことに起因することが直接的に示された。この違いの要因を調べるために、純粋な SrTiO_3 の結晶と Sc をドープした結晶の電子密度分布を計算し、その間の差の空間分布を調べた。Fig.3 は、Ti、Sc および O を含む (100) 方向の線上での差の値をプロットしたものである。図中、差が正の値を持つところは、Sc をドープしない結晶に比べ、ドープした結晶の方が電子密度が高いことを意味する。つまり、Sc をドープした結晶においては、Ti 近傍では、Ti-O 間へ電子がしみ出す傾向があり、これが、OH のやや低めの振動数を持つストレッチング振動をもたらすと考えられる。逆に、Sc 近傍では、電子は Sc および O の傍へ局在する傾向があり、やや高めの振動数を持つストレッチング振動やより明確なベンディング運動の要因になっていると考えられる。

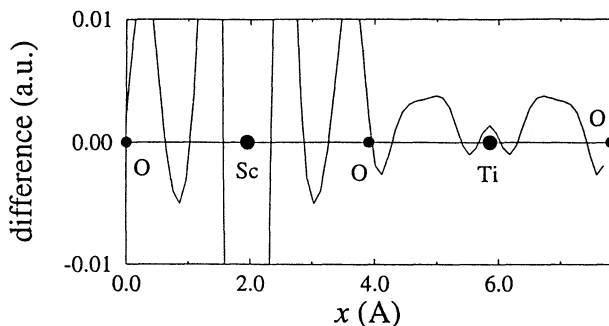


Fig.3 Difference between electron densities in Sc-doped and undoped SrTiO_3 .

プロトンの拡散に伴う電子密度分布の時間変化

プロトンの拡散に伴う電子状態の変化を調べるために、また、拡散の様子を明確にイメージするために、電子密度分布の時間変化を追跡した。前節で述べたように、プロトンの拡散には2つの型があり、本計算では、どちらの現象も再現されている。Fig.4 には、それぞれの拡散に対応した電子密度分布の時間変化を示す。Fig.4(a)は、OH の結合を保ったまま、プロトンが O の周りを拡散する様子を、Fig.4(b)には、2つの O 間を OH の結合を切り替えることにより拡散していく様子が示されている。

3.2 沃化銀 AgI の構造および Ag イオンの拡散

AgI は、I イオンが BCC 格子を形成し、Ag イオンがその間を拡散する典型的な固体内高速イオン伝導体である。本研究では、BCC のユニットセルを 8 個含むスーパーセル内の $32(16\text{Ag}+16\text{I})$ 個のイオン系に対して第一原理分子動力学計算を行った。はじめに、高速イオン伝導相が再現されていること確かめるために、それぞれのイオンの平均二乗変位を計算した(Fig.5)。図からわかるように、I イオンは拡散せずに格子位置にとどまっているのに対し、Ag イオンの平均二乗変位は時間と共に増加し拡散している。このことは、第一原理的に高速イオン伝導相が再現されていることを示す。Fig.6 には、イオンの動径分布関数 $g(r)$

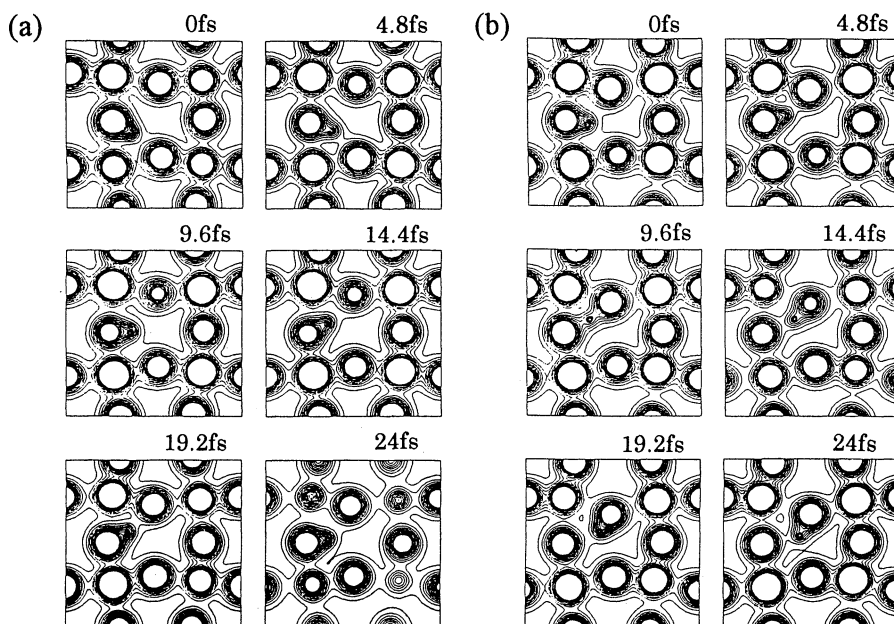


Fig.4 Time-change of the electron density distribution with the proton diffusion
(a) around the O ion and (b) between the two neighboring O ions.

を示す。実線がこの計算で得られた $g(r)$ であり、点線は、Vashishta らによる経験的 2 体ポテンシャルによる計算結果である。特徴的なことは、Ag-Ag 間の相関 $g_{\text{AgAg}}(r)$ に関して、経験的 2 体ポテンシャルの結果では、 $g_{\text{AgAg}}(r)$ が、 $g_{\text{I-I}}(r)$ と同じ位置にピークを持つのにに対し、第一原理的な結果ではそれとは異なり、 $g_{\text{AgAg}}(r)$ は、 $g_{\text{AgI}}(r)$ とほぼ同じ位置にピークを持つことである。このように、AgI の構造をよく再現するものとして広く用いられてきた経験的 2 体ポテンシャルは、Ag-Ag 間の相関を正しく現していないことが明らかになった。イオンの構造と電子状態の関係および、他の銀ハロゲン化物に対する計算は、現在実行中である。

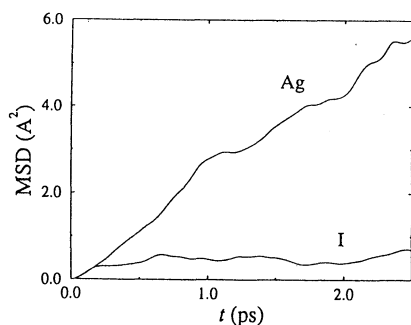


Fig.5 Mean square displacements of Ag and I ions.

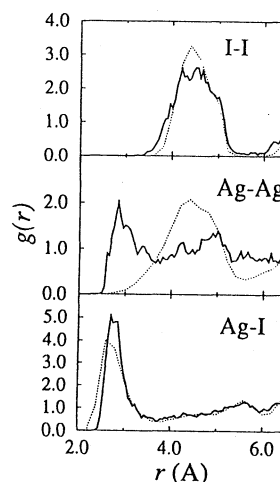


Fig.6 Pair distribution functions.

4. 発表・出版実績または予定

下條、星野、岡崎 J.Phys.Soc.Jpn.65(1996)1143.

下條、星野、岡崎 J.Phys.Soc.Jpn.66(1997)8.

下條、星野、岡崎 Phys.Rev.B 投稿中

分 DS9 施
 実 4,157
 許 17,600

STMによる吸着分子の構造解析

Structure Analysis of adsorbed molecule by STM

○沢辺恭一 (名大工) 愛知靖浩 (名大工)

1. 研究内容・目的

STM の画像は、表面の原子配列の静的構造が直接見えているわけではなく、フェルミレベル付近の電子状態が反映され、その結果として原子的描像が画像となって観測されているということがわかってきている。しかしながら、STMの観測に関する基礎的なメカニズムの解明はいまだに不明な点も多い。吸着分子に対する STM 画像の簡単な解釈として、最低非被占軌道(LUMO)の性質が反映されているという考えがあるが、本研究では、吸着分子の大きさがトンネル電子の σ^* 軌道への shape 共鳴によって観測されるという新たな概念を持ち込んで理論的な研究を進めていく予定である。有機分子が表面に吸着してイオンのになると LUMO である π^* 軌道の部分に電子が詰まる。一方、その上の軌道である σ^* 軌道ではアルキル基の周りに空間的に分布しているので、STM で分子の大きさが観測されるという実験事実を説明できる。

2. 研究方法・計算方法

分子軌道法計算には Gaussian 94 を用いた。

TiO₂(110)面上の formate の吸着構造は実験的にいくつかの研究例¹⁾²⁾が報告されているため、これらの報告をもとに TiO₂(110)表面にクラスターモデルを用い、この表面での formate との相互作用ポテンシャル曲線を計算した。この際以下の点に留意して計算を実行した。

- ① 表面を近似的に表現するクラスターモデルに関して、どの程度の大きさが必要になるかをいくつかのクラスターサイズで計算し比較検討する
- ② 基底関数に関して、TiO₂ molecule に関して報告されている論文と比較し、Wachters の(14s11p5d)³⁾を Raffenetti の general contraction⁴⁾で、必要最小限と思われる基底関数 [5s5p2d]を作った。また、内殻電子をポテンシャルで近似する ECP⁵⁾を用い、その結果を評価する

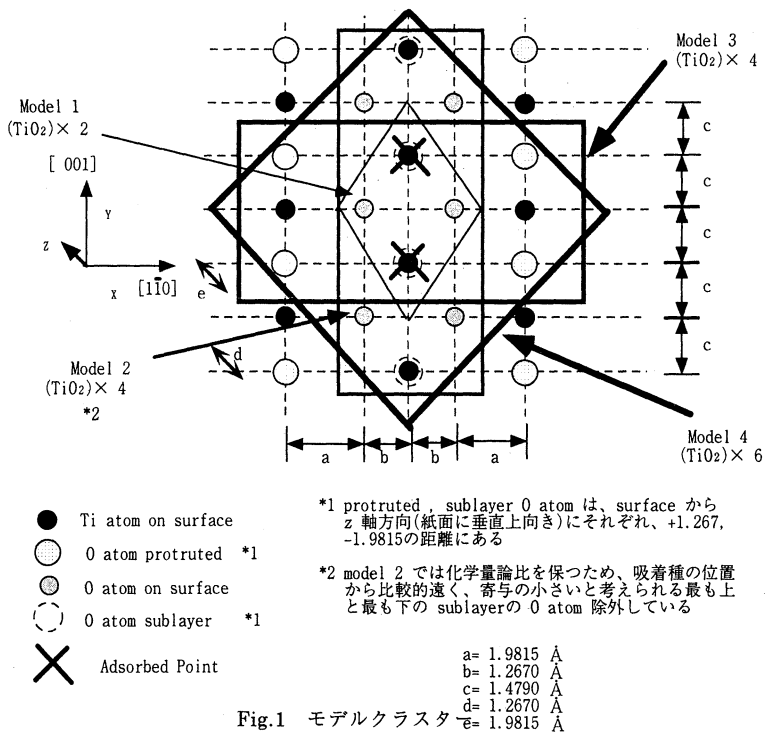


Fig.1 モデルクラスター

ポテンシャル曲線の計算には、formate としては計算に用いる基底関数で最適化しておいた構造を固定し、表面(各モデルの中心点)と formate の炭素間の距離を表面に対し垂直方向に距離を変化させ、C_{2v}対称を保持したまま計算した。(Fig.2)

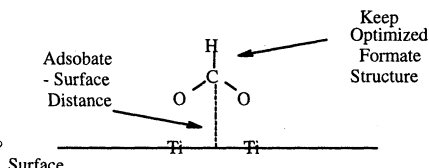


Fig.2 ポテンシャル曲線の計算方法

3.研究成果

上記の方法で得られたポテンシャル曲線を Fig.3, Fig.4 に示す。

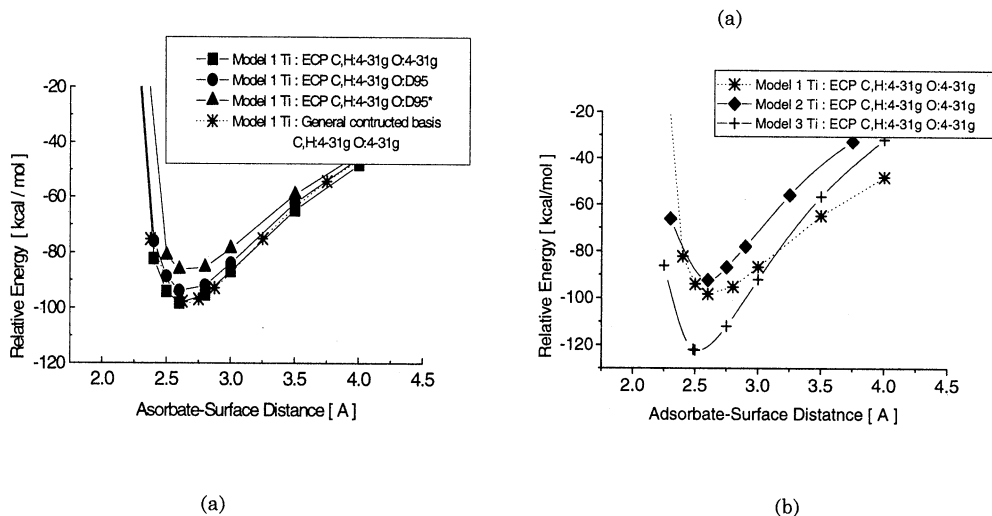


Fig.3 ポテンシャル曲線

Fig.3(a)は model 1 を用いて Hartree-Fock レベルで計算した結果である。この結果によれば、Ti の基底関数として ECP を用いても吸着構造は十分に表現できるといえる。また O 原子の基底関数の違いが与える影響は、分極関数まで加える事によって相対エネルギーは約 12kcal/mol 不安定化する。これは、VDZ クラスの基底関数では、クラスターや formate の状態を表現するのに不完全である事を示している。図の(b)は、モデルクラスターの大きさによってポテンシャル曲線がどのように変化するかを比較検討した結果である。この結果をみると、model 3 が最も安定な Relative Energy を算出している事がわかる。Mulliken charge の変化で吸着に伴う電荷の移動を調べたところ、いずれのモデルも formate アニオンからクラスターに電子が流れ込む結果となっているが、その際電子の受け入れ方にモデルによる違いがある。現在のところ formate に直接結合している Ti 原子に電子が流れ込む事で安定化すると考えている。この電荷移動は Model の大きさ及び形状に依存している。どのようなモデルが表面のモデルとして最も適切であるかを、計算レベルを上げるなどして、さらに検討する必要がある。

References

- 1) Hiroshi Onishi, Ken-ichi Fukui and Yasuhiro Iwasawa Bull. Chem. Soc. Jpn. **68**, 2447 (1995)
- 2) Q. Guo, I. Cocks, and E. M. Williams J. Chem. Phys. **106**, 2924 (1997)
- 3) A. J. Wachters J. Chem. Phys. **52**, 1033 (1970)
- 4) Rihard C. Raffanetti J. Chem. Phys. **58**, 4452 (1973)
- 5) P. J. Hay and W. R. Wadt, J. Chem. Phys. **82**, 299 (1985)

4.発表・出版実績または予定

愛知、沢辺 分子構造総合討論会、97年10月名古屋 (予定)

希土類原子多重項のスピン軌道及び配位子場分裂

分	DTø施
実	8,062
許	8,000

Spin-orbit and ligand field splitting

of the multiplet terms of rare earth ion

伊藤 伸一 (鹿児島大情報)、^o 齋藤 理一郎 (電通大. 電子)

1 背景と研究目的

希土類元素は、イオン結晶や半導体中において4f 電子によるルミネッセンスが観測され、発光のメカニズムと特性に興味をもたれている。発光エネルギーの大きさは半導体中では赤外及び可視部であり、結晶場の対称性が発光のピークの位置や強さに反映されると報告されている [1]。イオン結晶中においては紫外部での発光も観測される。昨年度、当グループでは非相対論的SOC計算により、Er³⁺ にAs またはO²⁻ を配位させ、結晶場分裂の様子を調べた。その結果、As を配位させた場合には結晶場分裂が大きくなり、より強い共有結合の性質が見られた。逆に、O²⁻ を配位させた場合にはより小さな結晶場分裂が見られイオン結合性が現れると考えられた。このように、多重項の結晶場分裂は第一近接原子を考慮することでおおよその傾向を調べることができると考えられた。

更に詳しく発光の特性を調べるには、4f 軌道と他の軌道の相互作用を検討することが必要である。紫外部の発光では、4f → 5d という励起状態も存在する。そのため、外殻の5d 軌道の影響を検討することは重要であると考えられる。4f 殻内の遷移における5d 軌道の影響について検討することを目的とする。次に、O²⁻ とAs がEr³⁺ に配位したErO₂As₂⁻ 正四面体クラスターの多重項計算を行ない、O²⁻ とAs が同時に存在したときの特徴を調べる。ここに、Er³⁺ はIII 属サイト、O²⁻ とAs はV 属サイトに存在すると考えた。O²⁻ は、Er とクラスターを形成することにより、発光スペクトルの強度を著しく増加させる動きを持つ [1]。異なる結晶場原子の特徴を調べるために、ErO₂As₂⁻ の一電子軌道及び多重項計算を行なった。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、藤水らのMINI1(Er,As), MINI4(O) basis set を用いた [2]。Er³⁺ イオンの価電子の縮約は(33/33/3311/4) である。ここで4f 軌道はSZを用いた。これは、多重項のSO 分裂を適切に得るためである。O²⁻ イオンに対しては、(421/41) で2p 軌道に対してζ = 0.07744 のdiffuse function をつけた。当グループで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]。

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SDCI 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。Er³⁺ イオンに対しては、紫外部における多重項状態を調べるため、スピン軌道相互作用をはずして多重項計算を行なった。その場合は、5d 軌道への励起を採り入れたSDCIとした。比較のため、Eu³⁺ イオンについても一電子エネルギーの計算を行なった。Eu は5d への励起が観測される元素である。

3 結果

RHF によるEr³⁺、Eu³⁺、ErO₂As₂⁻ に対する一電子エネルギーの結果をFig.1、Fig.2、Fig.3 にそれぞれ示す。Er³⁺ とEu³⁺ を比べると、Eu³⁺ の方が4f と5d の軌道エネルギー差が小さい。これより、Eu³⁺ は5d への励起の成分がEr³⁺ より大きいと予想される。ErO₂As₂⁻ における4f 軌道の位置は配位子の価電子軌道より低い位置に存在している。4f を主成分とする分子軌道内におけるAs 及びO²⁻ の価電子軌道の成分は、4f に比べてそれぞれ $\frac{1}{10}$ 、 $\frac{1}{100}$ のオーダーであった。酸素の軌道が混成がより小さいのは、イオン結合性の現れと考えられる。

Er³⁺ と ErO₂As₂⁻ に対して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 [4]、実験の結果 [5] も比較のためのせた。ここに、右の列の Er³⁺ はスピン軌道相互作用項を含まない多重項である。この Er³⁺ の計算では、10⁴ cm⁻¹ の多重項レベルは 4f 殻内遷移によるものであった。一方、10⁶ cm⁻¹ のレベルは 4f から 5d への励起成分より成っていた。ErO₂As₂⁻ クラスタでは基底状態は 8 本の結晶場分裂が得られた。これは低対称場による結晶場分裂であることを示している。

今後の問題点としては、4f 軌道の改良または相対論的分子軌道計算との比較があげられる。今回は非相対論の結果であるが、相対論的計算により更に現実的な分子軌道と結晶場分裂が得られると考えられる。

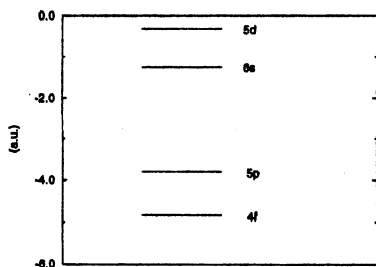


Fig. 1 One-electron orbitals of Er³⁺.

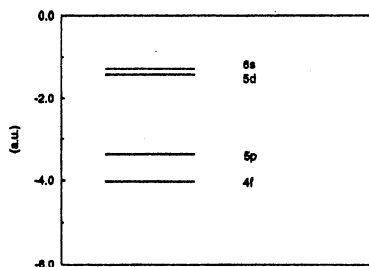


Fig. 2 One-electron orbitals of Eu³⁺.

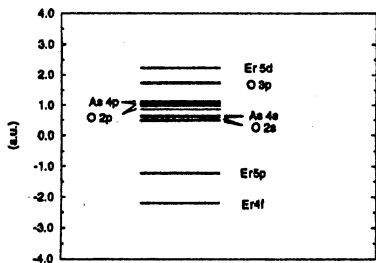


Fig. 3 One-electron orbitals of ErO₂As₂⁻ cluster.

Table 1. Multiplet Terms (in cm⁻¹).

2S+1 L _J	Multiplet Energy (cm ⁻¹)			Er ³⁺
	ErO ₂ As ₂ ⁻	Er ³⁺ HF [4]	Exp. [5]	
⁴ I _{13/2}	7242.8			
	7155.0	7383.	6485.9	
	570.6			
	460.9			
	395.1			
	329.2			1018617.**)
	263.4			47621.*)
⁴ I _{15/2}	197.5			29101.*)
	87.8			18502.*)
	0.0	0.0	0.	0.*)

**) 5d への励起から成っている。

*) 4f 殻内励起から成っている。

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] S. Itoh, N. Nameda and R. Saito, *J. Light and Visual Environment*, **20**, 15 (1996).
- [4] Serafin Fraga, Jacek Harwowski, and K.M.S. Saxena, editors, *Handbook of Atomic Data*. Elsevier, 1976.
- [5] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.* **2** 675 (1963).

分	DUI施
実	37,237
許	36,000

遷移金属化合物の電子状態と電子相関

Electronic State in Transition Metal Compounds and Electron Correlation

○平井國友（奈良医大）

1. 研究目的・内容

本研究の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) に基づく第一原理からの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、近年盛んに行われるようになってき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。さらに、この議論に基づいて、第一原理からの電子状態の計算に対する改良法を模索する。

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 に基づ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。

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 (固体中のスピン軌道相互作用を正確に取り入れるの容易ではない)。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の効果が十分には考慮されていない可能性が十分ある。そこで、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修正される効果まで考慮する。

これらの議論に基づいて、クーロン相互作用およびスピン軌道相互作用をある程度正確に取り入れることのできる手法を第一原理からの電子状態の計算に組み入れる。

3. 研究成果

前年度は、スピン軌道相互作用の取り扱い法に関して主に研究し、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修正される効果を調べた。この効果は、結果的に、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。この enhancement の大きさがその電子状態、特に、スピンによって異なることが重要である。具体的な成果として、強磁性遷移金属 Fe, Co, Ni の軌道磁気モーメントの大きさと光電子分光の実験から得られる磁気円二色性 (Magnetic Circular Dichroism = MCD)、特に、K 吸収端における光吸収スペクトルの MCD に関して、実験を良く再現する結果を得た (スピン軌道相互作用を摂動的に取り入れた計算では、

実験との一致はそれほど良くない)。

今年度は、このクーロン相互作用によるスピン軌道相互作用の enhancement を自己無撞着に決めるように改良を加えること、さらに、この方法を第一原理からの電子状態の計算に組み入れることを主眼に研究を行った。このスピン軌道相互作用の取り扱いの手法の妥当性および信頼性をより明確にするのが目的である。研究はある程度は進展したが、第一原理からの電子状態の計算への組み入れはそれほど容易ではなく、この研究による特筆すべき成果は得られていない。

今年度の研究成果としては、上記表題から少し外れるが、第一原理からの電子状態の計算、特に、Cr のスピン密度波 (Spin Density Wave = SDW) 状態における電子状態の計算の進展である。ここで、その成果を簡単に述べる。この計算は KKR(Korringa-Kohn-Rostoker) 法を用いて行われ、Cr の SDW 状態についての初めての第一原理からの計算である。格子定数を実験値にとった計算では、SDW の基本波の振幅は $0.69\mu_B$ となり、実験値 $0.62\mu_B$ を再現しているといえる。ここで、SDW の波数ベクトルは実験で得られているものに近い整合的な波数ベクトルを用いている (反強磁性構造の 20 倍の周期をもつ SDW である)。また、SDW の波数ベクトルを変えながら計算し、実験で得られている波数ベクトルの付近で全エネルギーがほぼ最小になるという結果も得ている。さらには、SDW の高調波の振幅についてもほぼ満足のゆく結果である。このように、KKR 法による第一原理からの計算は Cr の SDW の磁気的性質に関する実験結果をよく再現している。また現在、格子定数を変化させて計算を行っている。全エネルギーが最小となる格子定数を求めるのが目的である。この計算は進行中であるが、この全エネルギー最小の最適な格子定数と実験値との比較および最適な格子定数での凝集的性質や磁気的性質と実験結果との比較により、第一原理からの計算の信頼性が議論できるものと予想される。

この Cr の SDW 状態の第一原理計算については、今後さらに研究を進展させる予定である。特に、Fe/Cr 多層膜などの Cr を含む多層膜における SDW の研究を考えている。これらの物質では、巨大磁気抵抗 (Giant Magneto-Resistance = GMR) あるいは層間交換結合 (Interlayer Exchange Coupling = IEC) に関して多くの研究がなされている。しかし、第一原理からの電子状態の計算に基づく議論はほとんどなされていないのが現状であり、この研究による十分な研究成果が期待できるものと考えている。

4. 発表・出版実績および予定

- 1) 五十嵐, 平井 J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **78** (1996) 209
- 2) 平井 International Conference on Physics of Transition Metals (ICPTM-96), 1996 年 9 月 Osaka (Physica B, 1997 年, 出版予定)
- 3) 平井 日本物理学会 1995 年秋の分科会, 1996 年 10 月山口
- 4) 平井 J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 560
- 5) 平井 日本物理学会第 52 回年会, 1997 年 3 月名古屋
- 6) 平井 International Conference on Magnetism (ICM-97), 1997 年 7 月 Cains, 発表予定

分 D U S 施

実 562,843

計 562,000

分子軌道法による反応予測を基盤とする新有機反応の開発

Development of New Reactions with the Aid of Molecular Orbital Calculations

(東大院理) ○中村 栄一, 澤村正也, 森 聖治, 中村 正治, 平井 敦

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行った。

有機銅-リチウム錯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。有機銅-リチウム錯体の反応性は有機マグネシウム化合物など他の有機金属化合物にない特徴を有し、利用価値が高い反応試剤である。錯体の構造についてはX線結晶解析が行われており、理論計算による研究も近年、いくつかのグループで盛んに行われている。しかしながら、反応機構については実験の情報が乏しく、分子レベルではいまだに明らかになっていない。本研究では、まず昨年報告した有機銅-リチウム錯体のアセチレンへの付加反応の対照として、 MeCu 、 Me_2Cu 、 Me_2CuLi のアセチレンへの付加反応を検討し、クラスターおよびアート錯体構造の役割を明確にした。次に、有機銅化合物の反応で最も重要な α 、 β -不飽和ケトンへの共役付加反応を検討した。この反応の生成物としてリチウムエノラートのほかにアルキル銅が生成すること、 α 、 β -不飽和ケトンの濃度に関して反応速度は1次であること、NMR解析によってLiにカルボニル酸素、Cuにオレフィンが同時に配位したLi-carbonyl/Cu-olefin錯体が中間体であることなどが知られている。しかしながら反応機構におけるクラスター構造の役割など、反応機構へのdynamicな関与についてはわかっていない。我々は最近、有機銅-リチウムクラスターのアセチレンへの1,2-付加で銅とリチウムが同時に相互作用することで反応が活性化することなどを明らかにした。以上の成果を踏まえ、有機化学上重要な α 、 β -不飽和カルボニル化合物への共役付加反応へと研究を展開し密度汎関数法による検討を行った。その結果初めて炭素-炭素結合生成過程での遷移状態構造を始めとして反応経路が求まり、クラスター構造の重要性を示した。

2. 研究方法・計算方法

MeCu 、 Me_2Cu 、 Me_2CuLi のアセチレンへの付加反応および Me_2CuLi 、 $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCl}$ 、 Me_2CuLi 2量体**RT1**のアクロレインへの共役付加反応をモデルとし、最近よく用いられている密度汎関数であるB3LYP法を用い計算を行った。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 94を用いて行った。なお、遷移状態については振動解析を行い、虚の振動数が1つあることを確認した。B3LYP密度汎関数法の信頼性は高いと言われているが、いまだにチェックを要するとも言われている。エネルギー変化に関するB3LYP法の信頼性を確かめるため、 MeCu 、 Me_2Cu のアセチレンへの付加反応についてMP2法およびCCSD(T)法による1点計算を行い互いに比較した。

3. 研究成果

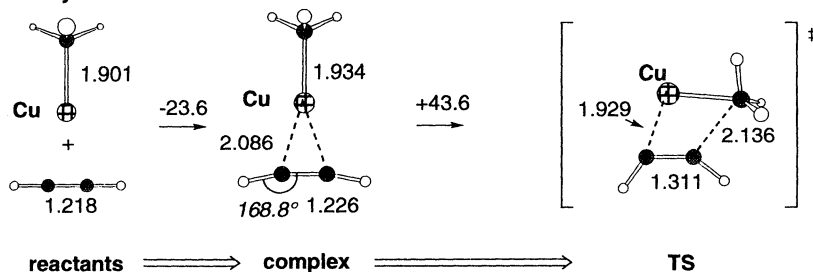
(1) MeCu 、 Me_2Cu 、 Me_2CuLi のアセチレンへの付加反応

MeCu 、 Me_2Cu の原系、錯体、遷移状態、生成物をそれぞれB3LYP/631Aレベルで構造最適化した。原系、錯体、遷移状態を図1に示す。 MeCu の付加反応においては錯体の形成エネルギーが大きいの一方、活性化エネルギーは43.6 kcal/molと高い。一方、 Me_2Cu の付加において、錯体形成のエネルギーがほとんどなくなったものの、活性化エネルギーは20.3 kcal/molと低下した。すなわち、有機銅アート試薬の反応の高さに活性種がアート錯体構造であることの必要性が示唆される。それにもかかわらず、その活性化エネルギーは $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCl}$ の付加の活性化エネルギー(13.1 kcal/mol)に比べて高い。アセチレンへの付加反応にLiが重要で

あることを示唆しており、リチウムイオンをクラウンエーテルで捕捉した場合にアセチレンへの付加反応が遅くなるという我々の実験結果と一致する。

構造的には、MeCuの付加の錯体でのアセチレン部分の変形が小さいのに対し、Me₂Cuの付加反応の錯体ではアセチレン部分の強いrehybridizationが見られ、銅からのアセチレンへの強い電子の逆供与が大きいことを示している。一方、MeCuの付加の遷移状態はC_s対称なのに対して、Me₂Cuの付加反応の遷移状態に対称性がないのも特徴的である。これはアセチレンのπ軌道が2種類存在することに由来すると思われる。

MeCu + acetylene



Me₂Cu⁻ + acetylene

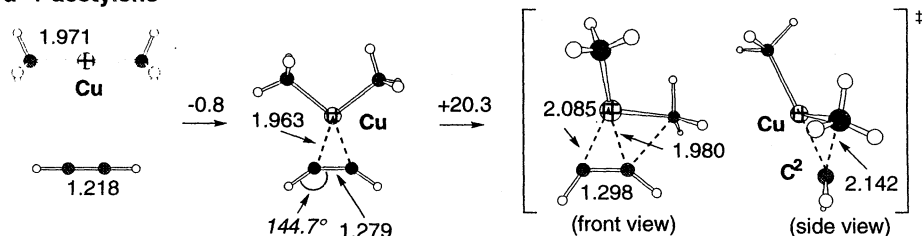


図1 Reactants, complex and TS in the MeCu and Me₂Cu⁻ additions to acetylene (B3LYP/631A)

さらに我々はMe₂CuLiの付加反応についても検討を行った。原系、錯体、遷移状態を図2に示す。

その結果、錯体の生成エネルギーおよび活性化エネルギーがともに低下した。すなわち、Me₂CuLiが単量体で存在した場合には、単量体も活性種である可能性があることを示唆している。

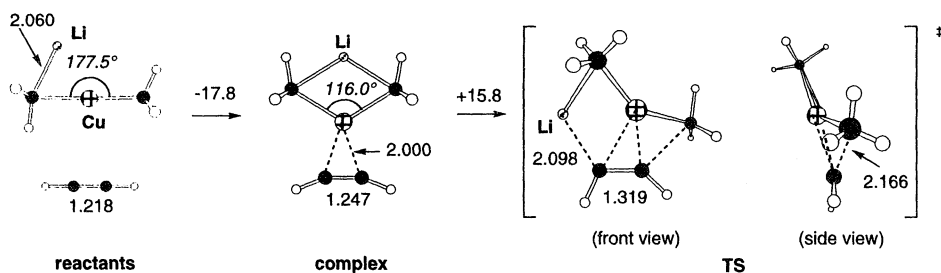


図2 Reactants, complex and TS in the Me₂CuLi addition to acetylene(B3LYP/631A)

B3LYP法の信頼性を確かめるため、B3LYP法で求めた構造に対し、MP2法とCCSD(T)法でのエネルギー計算を行い比較した。図3に結果を示す。CCSD(T)法に対して、B3LYP法は活性化エネルギーを低く見積もる傾向にあるが、MP2法はπ配位を異常に安定化しすぎる傾向にある。全体としてはエネルギーを見積もるにはMP2法よりもB3LYP法の方がよいと結論できる。

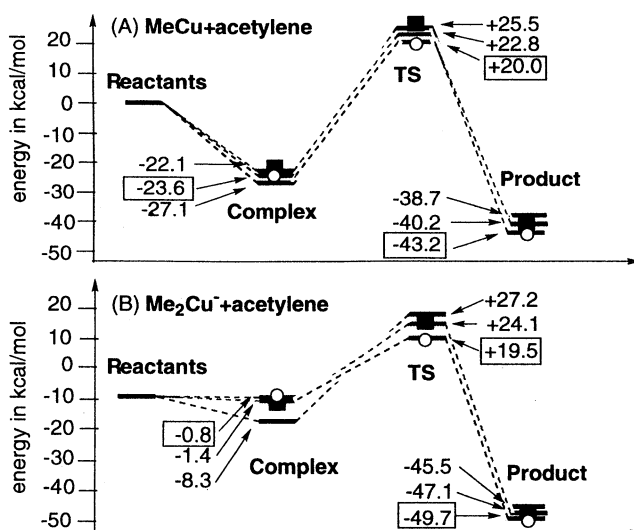
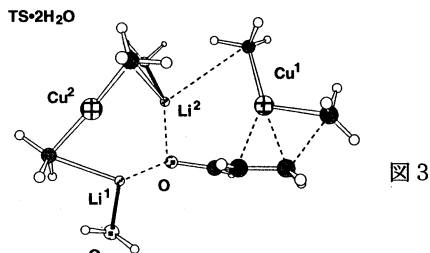


図 3. Potential energy profiles of (A) MeCu (B) Me_2Cu^- addition to acetylene at various levels. Bars with white circles are at the CCSD(T)/631WH//B3LYP/631A level, and with black squares are at the B3LYP/631A //B3LYP/631A level. The others are at the MP2/631WH//B3LYP/631A level. Energies relative to reactants in kcal/mol are shown near arrows. The energies with box are at the B3LYP/631A level.

(2) アクロレインへの共役付加反応

錯体についてはLiにカルボニル酸素が配位した錯体 1 種類 **CPli** の他に, Li-carbonyl/Cu-olefin 錯体 2 種類, 原系の有機銅クラスターの 8 員環を保って配位した "closed" 錯体 **CPcl** 及び, クラスター内の Me-Li 結合が切断して Li が 2 つともカルボニル酸素と相互作用した "open" 錯体 **CPop** が求まった. **CPli** から **CPcl** に至るオレフィンへの配位のエネルギー障壁は 10.2 kcal/mol であり, オレフィンへの π 配位の段階が基質の面選択に重要であることが示唆される. **CPcl** と **CPop** の間には, 異性化の遷移状態 **TSiso2** が存在し, エネルギー障壁が 1.2 kcal/mol と低いことを見いだした. 求まった 3 種類の錯体の ^{13}C NMR 化学シフト計算 (GIAO-B3LYP 法) と実験とを対応させることによって **CPcl** と **CPop** の速い平衡が存在することと一致する結果を得た. 付加の遷移状態 **TS**, 生成物および付加の遷移状態付近の反応経路を求め, **CPop** が真の反応中間体であることを示した. **CPop** ではアクロレイン由来の部分はエノラート構造に変化していることが特徴的である. 遷移状態 **TS** において, 銅の $3d$ 軌道がエノラートの γ 位の炭素と相互作用していること, **Cu(III)** がエノラートのオレフィンの π 軌道による配位で安定化されていることなどの知見が局在化分子軌道法を用いることで明らかになった. 遷移状態を過ぎて炭素-炭素結合生成が進むと, 銅はエノラートのオレフィンと π 配位した錯体である **PD** に変化する.



有機銅-リチウム 8 員環クラスターの C-Li 結合が開裂した後に炭素-炭素結合生成が起きる反応経路はい

ままでの実験的情報では得られなかった新しい反応経路として注目すべきものである。付加の遷移状態に関して2つのリチウム原子に水を溶媒モデルとして1分子ずつ配位しても、遷移状態の構造に本質的な変化はなかった。2つのリチウム原子に水が配位した共役付加の遷移状態 $TS\cdot 2H_2O$ を図3に示す。

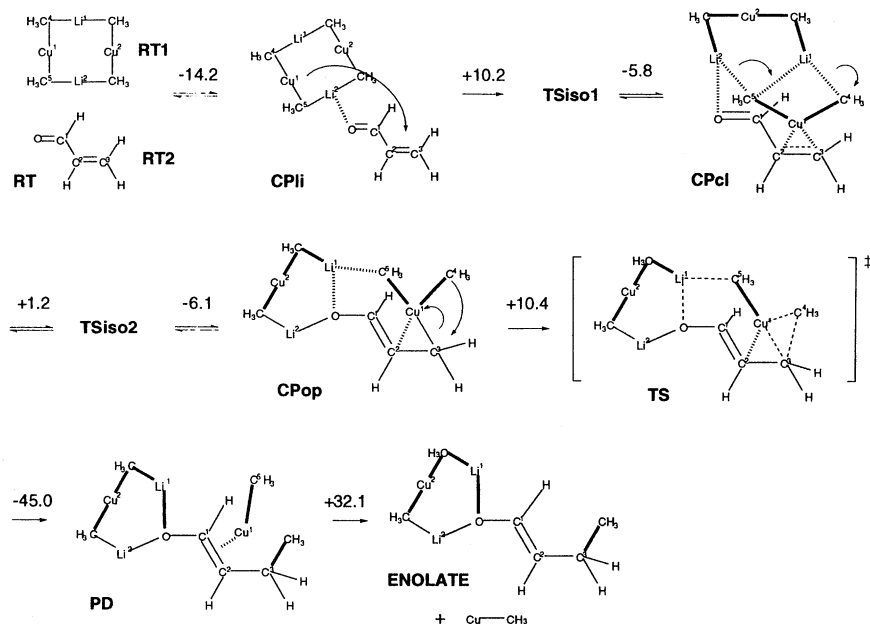


図4 Reaction pathway in the $(Me_2CuLi)_2$ addition to acrolein(B3LYP/631A). Energy changes on arrows are in kcal/mol.

$Me_2CuLi\cdot LiCl$ および Me_2CuLi の付加反応についても検討を行った。 $Me_2CuLi\cdot LiCl$ の付加反応については $(Me_2CuLi)_2$ の付加反応と同様な傾向を示し、溶液中で $Me_2CuLi\cdot LiCl$ が主に存在するならば $Me_2CuLi\cdot LiCl$ が反応活性種になる可能性があることを示した。 Me_2CuLi の付加反応の場合は、エネルギーダイアグラムが $(Me_2CuLi)_2$ および $Me_2CuLi\cdot LiCl$ の反応の場合と異なるが、この会合種も反応活性種になる可能性があることを示した。

以上、有機銅ーリチウム錯体のアクロレインへの付加反応が有機リチウムの付加と3価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出した。また、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と酸素との静電的相互作用が、有機銅ー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。

4. 発表・出版実績または予定

1. 森, 中村, 中村, 諸熊, 第6回計算化学シンポジウム, 1996年5月東京.
2. 森, 中村, 諸熊, 分子構造総合討論会, 1996年10月福岡.
3. 森, 中村, 諸熊, 基礎有機化学連合討論会, 1996年11月名古屋.
4. 森, 中村, 中村, 諸熊, J. Am. Chem. Soc., 印刷中.
5. 森, 中村, 諸熊, J. Am. Chem. Soc., 印刷中.
6. 于, 森, 山子, 中村, 第43回有機金属討論会, 1996年10月吹田.
7. 中村, 于, 森, 山子, Angew. Chem., 109, 422(1997) and Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 36, 374 (1997).
8. 中村, 中村, Electronic Conference on Heterocyclic Chemistry, 1996年6-7月Internet.

分 DU6 施

実許 9,645
14,000

表面・薄膜・クラスターの電子状態と動的過程

Electronic state and dynamical process of surface, thin film and micro cluster

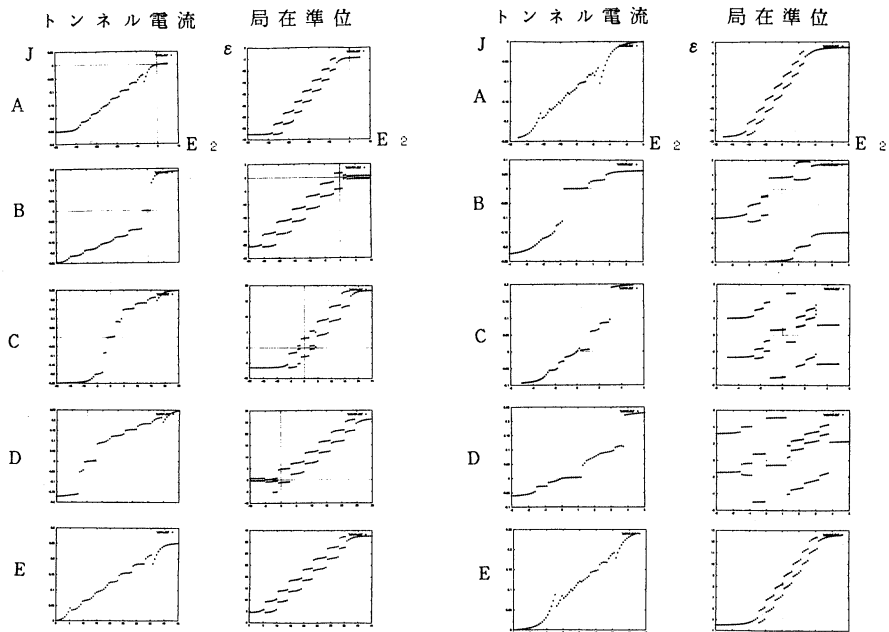
○島 信幸(姫工大理)、本間 健二、小泉 裕康、馬越 健次、
福本 祐史、宮木 智、安達 佳紀、西本 和子

1. 研究目的・内容

表面加工技術及び走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy)技術の進歩により、表面上の金属クラスターまたは分子を介した単一電子トンネル過程(Single Electron Tunneling)に伴うクーロン閉塞現象(Coulomb Blockade)が観測されるようになってきている。ここでは理論的側面からSTMにおけるトンネル電流を計算し、特にクーロンブロッケイド現象に顕著なトンネル電流のステップ構造の微視的機構を理論的に理解することを目指す。

2. 研究方法・計算方法

STM電流を記述するために、先ず系を表面(S)、探針(T)及び表面上クラスター(A)の3つの部分に分割して考え、トンネル電流は表面上クラスターの局在準位を介してのみ表面と探針間に流れると考える。電子間クーロン斥力は局在準位間のみを考慮する。電流が流れている非平衡定常状態を実現するために、無限の過去から断熱的に表面-局在準位、探針-局在準位間の相互作用を導入する。STM電流は時刻零での、表面側の電子数の変化率に比例するものとする。これらを記述するモデルとして2つの異なるフェルミ準位を持つ金属



(a) $\Delta_1 < \Delta_2$ の場合

(b) $\Delta_1 > \Delta_2$ の場合

$\Delta_1 / \Delta_2 = 0.25, \Delta_1 + \Delta_2 = 0.1$

$\Delta_2 / \Delta_1 = 0.25, \Delta_1 + \Delta_2 = 0.1$

$E_a = -46.2(A), -34.8(B), -15.0(C),$
 $-7.2(D), 4.2(E)$

$E_a = -46.2(A), -35.2(B), -12.6(C),$
 $-6.5(D), 4.2(E)$

Fig. 1 トンネル電流バイアス電圧特性と局在準位バイアス電圧特性 (N=8, U=6)

状態と、クーロン斥力相互作用する複数の局在準位に対する非平衡アンダーソン模型を用いる。クーロン斥力項について平均場近似を適用すると、トンネル電流及び局在準位占有電子数の表式を閉じた形で得ることが出来る。表面と探針間のフェルミ準位差（表面と探針間のバイアス電圧と考える。）を与えたときに、局在準位占有電子数はセルフコンシステントに決定される。局在準位間では表面・探針との相互作用の大きさが変わらないとし、表面・探針のエネルギーバンド幅が充分広いとして、クーロン斥力パラメータ U 、表面（探針）と局在準位間の相互作用パラメータ Δ_1 (Δ_2)、表面（探針）のフェルミ準位エネルギー E_1 (E_2)、クーロン斥力を考慮しないときの N 重縮退した局在準位エネルギー E_0 を変化させてセルフコンシステントにトンネル電流を計算した。

3. 研究成果

Fig. 1(a)は $N=8$ 、 $U=6$ 、 $\Delta_1 < \Delta_2$ ($\Delta_1/\Delta_2=0.25$ 、 $\Delta=\Delta_1+\Delta_2=0.1$)の場合に E_2 を E_1 に対して変化させたときの電流電圧特性及びセルフコンシステントに決定された局在準位の変化である。 $E_1=0$ としている。 A, B, C, D, E の順に局在準位の位置 E_0 は浅くなっている。 E_0 の位置が E_1 から充分離れている時はトンネル電流にきれいなステップ構造が現われている。その時の局在準位の構造は電子に占有された軌道と空いている軌道の2つに分離し、バイアス電圧が増えるにつれて縮重度が1ずつ変化している。 E_0 の位置が E_1 に近いときはトンネル電流のステップ幅及び段差が一定では無くなり、バイアス電圧の局性の反転に対しても対称な形にはならない。局在準位の構造は2つに分離する場合の他に3つに分離する場合が存在する。これらは2つのフェルミ準位がある場合に N 重に縮重していた局在準位がどの様に分裂するかを考える事により理解される。2つのフェルミ準位との相対位置関係も区別すると局在準位の分裂のパターンは大きく分けると5つ、細かく分けると11パターン有ることが分かる。即ち E_0/U の値が $-(N-1)$, $-(N-1)+\Delta_2/\Delta$, $-(N-2)$, $-(N-1)\Delta_2/\Delta$, $-(N-1)\Delta_2/\Delta+\Delta_2/\Delta$, $-(N-1)\Delta_1/\Delta-\Delta_2/\Delta$, $-(N-1)\Delta_1/\Delta$, -1 , $-\Delta_2/\Delta$, 0 を境界とした値を取る11の領域である。これに対応してトンネル電流のステップ幅及び段差のパターンが現われることになる。Fig. 1(b)は $N=8$ 、 $U=6$ 、 $\Delta_1 > \Delta_2$ ($\Delta_2/\Delta_1=0.25$ 、 $\Delta_1+\Delta_2=0.1$)の場合の電流電圧特性及び局在準位構造であるが、上述の考えに従ってトンネル電流のステップ構造を理解する事が出来る。 E_0/U の値の境界は $-(N-1)$, $-(N-1)+\Delta_2/\Delta$, $-(N-2)$, $-(N-1)\Delta_2/\Delta$, $-\Delta_2/\Delta$, $-(N-1)\Delta_2/\Delta$, $-(N-1)\Delta_1/\Delta$, $-(N-1)\Delta_1/\Delta+\Delta_2/\Delta$, -1 , $-\Delta_2/\Delta$, 0 となる。

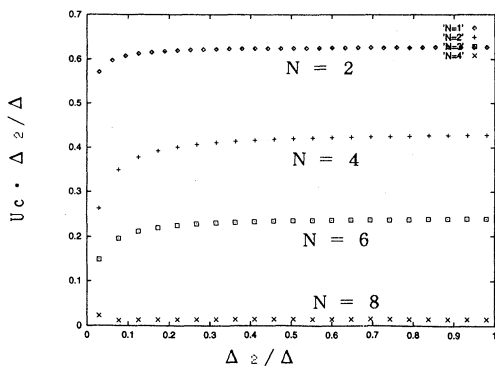


Fig. 2 $U_c \cdot \Delta_2/\Delta$ の Δ_2/Δ 、縮重度 N 依存性 ($E_0=3.0$)

縮重した局在準位間のクーロン斥力を平均場近似で考えると準位が分裂（スピン分極）を起こすためのクーロン斥力パラメータ U にしきい値 U_c が存在する。Fig. 2に $E_0=3.0$ の場合に異なる N について $U_c \cdot \Delta_2/\Delta$ の Δ_2/Δ 依存性を示した。 U_c は近似的に $\pi \Delta / (\Delta_2/\Delta)$ で表わされるのが分かる。縮重度 N が増すにつれて U_c が急速に減少している。この事実より縮重度 N が大きいときは局所スピン密度汎関数法等の平均場近似の方法でも単一電子トンネル過程がある程度記述できることが示唆される。

4. 発表・出版実績または予定

島 日本物理学会、97年3月名古屋

分 DU7 施
 費 56,730
 費 60,000

熱化学反応及び光化学反応に関する理論的研究

Theoretical Studies on Thermal Chemical Reactions and Photochemical Reactions.

○齊藤 昊、田林 清彦、高橋 修、岡田 和正、下川 義則、中部 幸成、河野 明男(広島大・理)

1. 研究目的、内容

分子内モード間のエネルギー移動やそのエネルギー分布の非統計的挙動が議論の焦点となる分子内動力学は理論的、実験的にも重要なトピックスの1つである。過去に当研究室において行われたギ酸分子の単分子分解、また中間生成物としてギ酸を生じるギ酸エチルの単分子分解の研究では2つの分解経路があり、分子が持つ初期エネルギー分布が反応の分岐比に影響を及ぼすことを示した。本研究ではその分解反応におけるモード選択性を調べるためギ酸分子に対して軌跡計算を行ない、その初期エネルギーの反応への影響に対する理論的な考察を試みた。以下にギ酸の分解経路を示す。



2. 研究方法、計算方法

計算はMOPACのAM1法、GAMESSのHF/6-31G基底で行った。ギ酸分子の分解過程におけるエネルギーダイアグラムを図1に示す。まずギ酸にゼロ点振動エネルギーを与えDRC計算を行ない、その出力から初期配置をランダムに選択した。次に得られた座標に遷移状態TSに必要なエネルギーよりさらに過剰エネルギー E_{exc} を各基準振動モードの方向に加えDRC計算を行なった。本系の場合より高い4-center TSを越えるエネルギーをさす。構造は0.1fsごとに記録し、全計算時間は0.5psとした。反応が完結するまでの時間 t_{avg} はR(C-O)が3.0Åを越えるまでの時間とした。計算はMOPACの場合過剰エネルギー5,10,15,20,25,30 kcal mol⁻¹に対してそれぞれ100本ずつ軌跡計算を行なった。GAMESSでは10,20 kcal mol⁻¹に対してそれぞれ10本ずつ計算した。上の計算結果を用いてパワースペクトルを計算した。パワースペクトル $I(\nu)$ はある変数 q の時間履歴である自己相関関数のアンサンブル平均のフーリエ変換として与えられる。

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle C(\tau) \rangle e^{-2\pi i\nu\tau} d\tau \quad (3)$$

$$\langle C(\tau) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{t=0}^N \frac{\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T [q(t) - \langle q \rangle][q(t+\tau) - \langle q \rangle]}{\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T [q(t) - \langle q \rangle]^2} \quad (4)$$

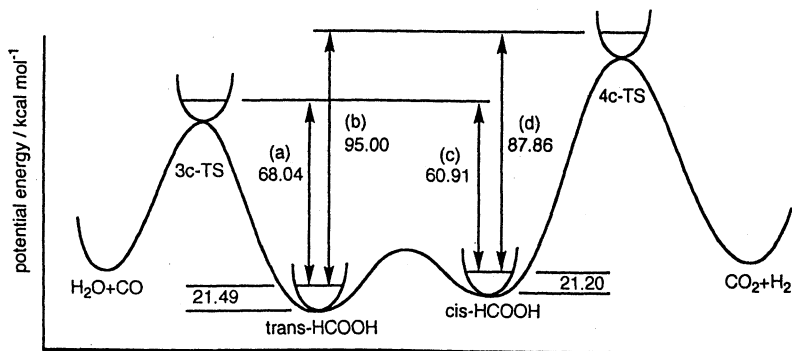


図1 MOPACでの計算によるエネルギー図(単位 kcal mol⁻¹)

3. 研究成果

表1にそれぞれの過剰エネルギーに対する反応した軌跡数を示す。trans体よりcis体の方が反応性が高く、また反応(2)より反応(1)の方がはるかに多くおこっており、これは以前当研究室で行なわれた実験結果と一致する。また反応(2)が多く起こったC-O-H bendingはギ酸エチルがギ酸とエチレンに分解する時の遷移状態の反応座標に沿った振動モードに対応している。他方ギ酸エチルからの分解において、全圧が低いほどCOに対するCO₂の発生率が高くなることが実験的に観測されている。つまりギ酸エチルから生じるギ酸は反応(2)がおきやすいよう化学活性化されていることを示唆している。

trans-ギ酸にゼロ点エネルギーを与えた時のパワースペクトルではそれぞれのピークは各基準振動モードに対応しており、軌跡計算を行なっている間は大きな構造変化がないのでスペクトルのブロード化は起こらない。図2に典型的な反応が起こった軌跡におけるパワースペクトルを示す。スペクトルウインドウを300 fsとし20 fsずつ始点をずらせている。励起されたモードが徐々に減少し、またスペクトルがred-shiftしてもとの構造は3200 cm⁻¹のCO stretching以外はほぼ消えてしまっている。今後より詳しい解析を行なう予定である。またMOPACではポテンシャルが貧弱であり、将来的にはab initioポテンシャルで上のような研究が行なえるようプログラム開発したい。

4. 発表・出版実績または予定

児玉、高橋、下川、田林、齊藤、第12回化学反応討論会、1996年5月、姫路
 田中、泊口、齊藤、高橋、田林、第12回化学反応討論会、1996年5月、姫路
 河野、高橋、田林、齊藤、第12回化学反応討論会、1996年5月、姫路
 渡部、中部、田林、高橋、齊藤、河野、伊吹、第12回化学反応討論会、1996年5月、姫路
 小田、岡田、金行、高橋、齊藤、分子構造総合討論会、1996年10月、福岡
 岡田、齊藤、J. Phys. Chem. 100,9365-9369(1996).
 赤尾、齊藤、岡田、高橋、田林、Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 100,1237-1241(1996).
 田中、泊口、齊藤、高橋、田林、Israel J. Chem. 36, 249-255(1996).

表 1: 反応した軌跡数

$E_{exc}/kcal\ mol^{-1}$	CH str.	C=O str.	CH rock.	COH bend.	C-O str.	O=C-O sci.	CH wag.	avg.
(MOPAC)5	4	2	35	0	2	0	7	0
10	2	4	54	1	6	1	29	2
15	5	2	70	3	5	2	33	1
20	7	5	79	0	8	2	39	5
25	22	8	84	5	11	7	48	6
(GAMESS)10	1	0	0	0	0	0	0	0
20	1	0	1	0	0	0	1	0

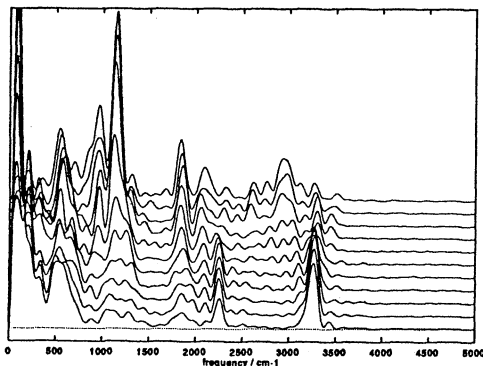


図2: 反応が起こったときの
パワースペクトルの例

分	DV5	施
実	16,179	
許	20,000	

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), 利根川昭充(広島大理),
原田隆範(広島大理)

1. 研究目的・内容

本プロジェクトは、振動分光学分野への量子化学の応用を目的としており、これまでにさまざまな化合物の分子構造や分子内ポテンシャルを非経験的分子軌道法を併用した振動解析に基づき明らかにしてきた。平成8年度では、硫黄原子を含む有機化合物を中心に、Hartree-Fock法、Møller-Plesset法ならびに各種の交換相関ポテンシャルを用いた密度汎関数法(DFT)を用いて計算し、基準振動解析における計算精度の比較を行った。

2. 研究方法・計算方法

計算を行った対象は、マトリックス単離法により孤立状態での実測振動数が知られている1,2-ジメトキシエタン(DME)、1-メトキシ-2-メチルチオエタン(MMTE)、2-メトキシエタノール(ME)、2-メチルチオエタノール(MTE)の4種の化合物である。DFTによる計算は、GAUSSIAN94により6-31G*を基底関数としBLYP, B3LYP, B3PW91法(DMEについてはさらにBVWN, BP86法を追加)を用い、uniform scalingにより振動計算を行った。

3. 研究成果

DMEの振動解析の結果について、実測振動数と計算振動数の比の値の分布を図1に示す(実測値は結晶状態におけるラマンスペクトルの結果で、計算値はTGT形のもの)。比の値が1に近いほど、計算値は実測値をよく再現し、分布のしかたがシャープなほど、一律のスケール因子でスケール可能なことを示している。図1から、MP2法ならびにBecke3タイプのDFTの計算が良好な結果を与えることがわかる。DMEの配座エネルギーの計算については、B3LYP, B3PW91法はMP3法と同等の結果を与え、我々が得たTGG'形の実測の配座エネルギーを非常によく再現した。

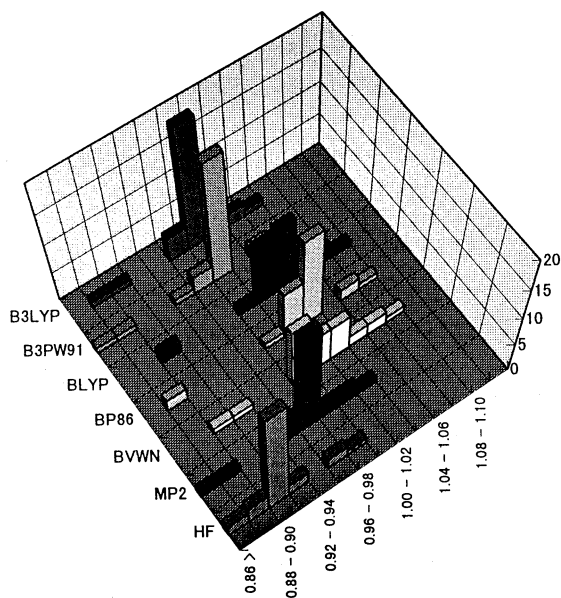


図1 DMEのTGT形の実測波数値と計算波数値の比の分布

MMTEについては、計算からはTGG'形が最安定であるという結果が得られ、メチル基の水素と酸素原子との間の強い引力の存在を示唆している。Van der Waals半径や電荷分布から考慮するとこれは'水素結合'とも呼べるほど強い相互作用である(図2)。

ME, MTEの場合は、骨格領域の振動数についてはMP2, B3LYP, B3PW91法が極めてよい結果を示した。BLYP法の場合は得られた振動数をスケールする必要はないが、C-O伸縮振動が極端に低波数シフトする傾向が見られた。BLYP法では、計算される結合長がすべて実測値より長くなることから、スケールする必要のない振動数が得られる原因は「誤差の幸運な打ち消し合い」と考えられる。表1にこれらの方法で計算されたMEならびにMTEのO-H伸縮振動の波数値を示す。実測では、MTEの方がMEよりも 88cm^{-1} も低波数に現れるが、HF, MP2法ではこの傾向は再現できていない様子がわかる。このような電子相関の影響を強く受ける振動モードのことを考慮するとB3LYP, B3PW91が最も良好な結果を与えるといえる。

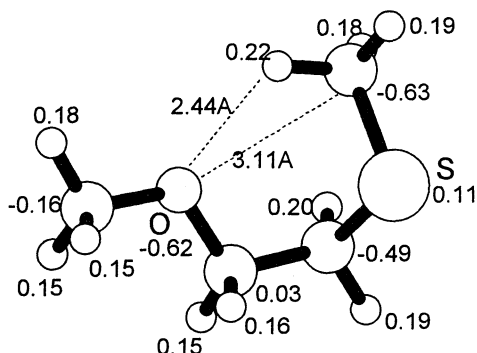


図2 MMTEのTGG'形の最適化構造とPartial Charge (MP2法による)

表1. MEおよびMTEのO-H伸縮振動の計算および実測波数値(括弧内はスケール因子)

Compound	$\nu_{\text{calc}} (\text{cm}^{-1})$					$\nu_{\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$
	HF(0.89)	MP2(0.95)	BLYP(1.00)	B3LYP(0.97)	B3PW91(0.97)	
ME(TGg')	3646	3564	3559	3610	3645	3625
MTE(GGg')	3636	3537	3502	3569	3593	3537
$\nu_{\text{ME}} - \nu_{\text{MTE}}$	10	27	57	41	52	88

4. 発表・出版実績または予定

- 正時, 大野, 吉田, 松浦, *J. Phys. Chem.*, 100(20), 8487 (1996)
 大野, 阿部, 正時, 吉田, 松浦, *J. Phys. Chem.*, 100(30), 12674 (1996)
 吉田, 田中, 松浦, *Chem. Lett.*, 1996(8), 637 (1996)
 吉田, 原田, 村瀬, 大野, 松浦, *J. Phys. Chem.*, 101(9), 1731 (1997)
 吉田, 松浦, *J. Chem. Software*, 3(4), 147 (1997)
 吉田, 松浦, *J. Chem. Software*, 3(4), 157 (1997)
 御堂, 岡田, 藤田, 北原, 橋本, 吉田, 松浦, *J. Mol. Struct.*, 印刷中
 吉田, 原田, 松浦, *J. Mol. Struct.*, 印刷中
 大野, 利根川, 吉田, 松浦, *J. Mol. Struct.*, 印刷中
 吉田, 原田, 大野, 松浦, *J. Am. Chem. Soc.*, 投稿中
 吉田, 田中, 薦田, 松浦, XVth International Conference of Raman Spectroscopy, Pittsburgh (1996)
 吉田, 田中, 薦田, 松浦, 第6回計算化学シンポジウム, 96年5月東京
 正時, 大野, 吉田, 松浦, 第49回コロイドおよび界面化学討論会, 96年9月東京
 吉田, 鍋坂, 正時, 大野, 松浦, 第49回コロイドおよび界面化学討論会, 96年9月東京
 正時, 大野, 吉田, 松浦, 分子構造総合討論会, 96年10月福岡
 原田, 吉田, 大野, 松浦, 分子構造総合討論会, 96年10月福岡
 吉田, 鍋坂, 松浦, 分子構造総合討論会, 96年10月福岡
 吉田, 松浦, 化学ソフトウェア学会年会'96研究討論会, 96年10月東京
 吉田, 化学ソフトウェア学会年会'96研究討論会, 96年10月東京
 吉田, 鍋坂, 松浦, 第19回情報化学討論会, 96年11月大阪
 吉田, 松浦, 日本化学会第72春季年会, 97年3月東京
 利根川, 大野, 吉田, 松浦, 日本化学会第72春季年会, 97年3月東京

分	DX2 施
表	14,465
評	22,400

少数多体系における量子カオス

Quantum Chaos in a few Body Systems

○高橋公也（九工大情報工）、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る。本研究では、カオスが発生する最も簡単なシステムであるポテンシャルが時間と共に周期変動する一自由度系の準定常散乱問題の解析を目的とする。特に、トンネル効果に注目し複素半古典論を用いた解析を行う。

2. 研究方法・計算方法

我々の解析では以下に示すような一自由度の周期変動するポテンシャルに無限遠方から運動量一定の平面波を入射する散乱問題を研究する。

$$H(Q, P, t) = \frac{1}{2M}P^2 + V(Q, t) \quad (V(Q, t+T) = V(Q, t), \lim_{|Q| \rightarrow \infty} V(Q, t) \rightarrow 0) \quad (1)$$

ポテンシャルが周期変動するので定常状態に達する事はないが、その代わり系は確率振幅が周期的に変動する準定常状態になる。周期的な時間変動を観測できるように波動行列 Ω^+ を以下のように定義した。

$$\langle Q_2, t_2 | \Omega^+ | P_1(E_1) \rangle = \lim_{|Q_1| \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{|P_1|}{2\pi\hbar M}} \int_0^\infty ds \langle Q_2 | T \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_0^s ds' H(Q, P, s' + (t_2 - s))\right\} | Q_1 \rangle \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(P_1 Q_1 + E_1 s)\right\} \quad (2)$$

ここで t_2 は観測時刻であり、 Q_2 は観測点の座標である。 P_1 は入射波の運動量である。波動行列は位相ファクターを除いて準定常状態の波導関数そのものであり、波動行列の絶対値2乗は確率振幅を与える。この波動行列の半古典近似は以下ようになる。

$$\langle Q_2, t_2 | \Omega^+ | P(E_1) \rangle \sim \sqrt{\frac{|P_1|}{2\pi\hbar M}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} P_1 Q_1\right) \left[\frac{M}{P_1} \frac{\partial^2 S_\Omega}{\partial E_1 \partial Q_2} \right]^{1/2} \exp\left\{\frac{i}{\hbar} S_\Omega(Q_2, Q_1, t_2, E_1)\right\} \quad (3)$$

$$S_\Omega(Q_2, Q_1, t_2, E_1) \equiv \int_{Q_1}^{Q_2} P dQ - \int_0^{t_2} ds' H(Q, P, t_2 - s + s') + E_1 s \quad (4)$$

この半古典近似を行うためには、初期点で (Q_1, E_1) を到達点で (Q_2, t_2) を固定しなければならない。初期点は無限遠方にあるので入射エネルギー E_1 を固定すると運動量 P_1 も固定される。これらの境界条件を満たすように未知パラメータである初期時刻 $t_1 = t_2 - s$ を設定する。初期時刻 t_1 は量子的に見れば不確定量であるので、トンネル効果を解析する時はこれを複素変数に取り複素軌道を用いた複素半古典論を実行すればよい。もちろん観測量である $(Q_1, E_1), (Q_2, t_2)$ は実数である。

3. 研究成果

我々の最終目標はカオストンネル効果にあるが、ここでは以下のような簡単なモデルで予備的な解析を行う。

$$H(Q, P, \omega t) = \frac{1}{2}P^2 + (\alpha + \epsilon(1 + \sin\omega t)) \exp\left\{-\frac{Q - Q_0}{\beta}\right\} \quad (5)$$

ここでシステムパラメータを $\alpha = 5.0, \beta = 0.3, Q_0 = 5.0, \epsilon = 1.2, \omega = 2.0$ と設定し、プランク定数を $\hbar = 1600/(2\pi \times 2^{12}) \sim 0.062169899\dots$ とおいた。入射波のエネルギーを $E_1 = 4.0$ とした場合の結果を示す。半古典近似では初期点を $Q_1 = 20$ に取った。この点はポテンシャル壁から十分に遠い漸近領域にある。到達点での時刻を $t_2 = 0$ と固定する。図1に(複素)古典軌道の到達点の座標が実数となるような複素初期時刻 t_1 を示す。図2に到達点 (Q_2, P_2) を実 (Q, P) 面に射影したものを示す。到達点での実数解 R は反射波の領域で外力の周期を反映してビートを打っているのが分かる。これは反射波の自己干渉を生み出す。複素解で転回点から出るインスタントン解 a は障壁に潜り込むトンネル解である。これとは別に実解のビートに重なるように一連の複素解がある。実解に接しているものをインスタントン解と呼び接していないものをLaputa解と呼ぶ。これらの解は反射波の自己干渉が生成するトンネル現象に寄与する。図3に複素半古典論から計算された確率振幅を、図4に量子系から計算された確率振幅を示す。半古典解は量子解と極めてよい一致を示しトンネル効果の解析には複素半古典論が有効である事が分かる。

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, J.Chem.Phys. Vol.106, pp.4463-4480, 1997

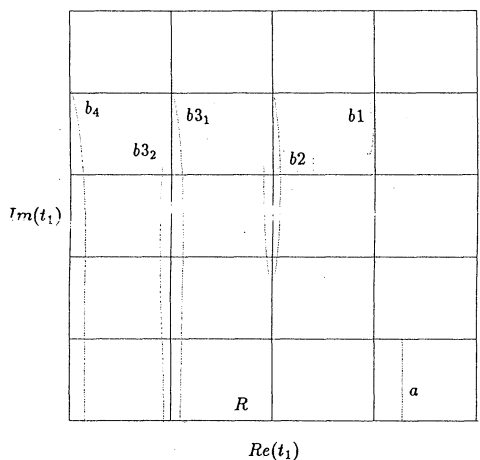


図1: 複素面上でみた古典軌道の初期時刻 t_1

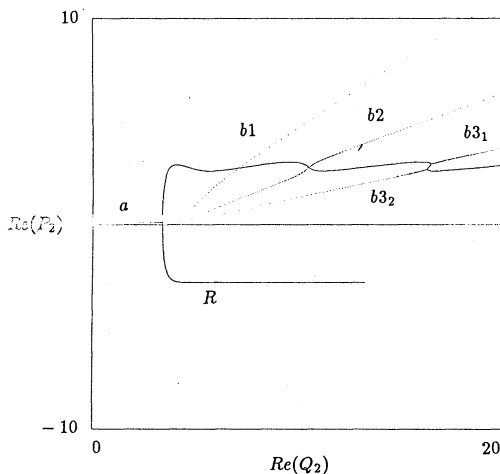


図2: 古典軌道の到達点 (Q_2, P_2) の実 (Q, P) への射影

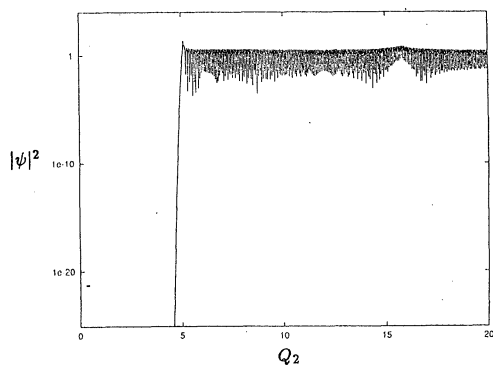


図3: 確率振幅の半古典近似

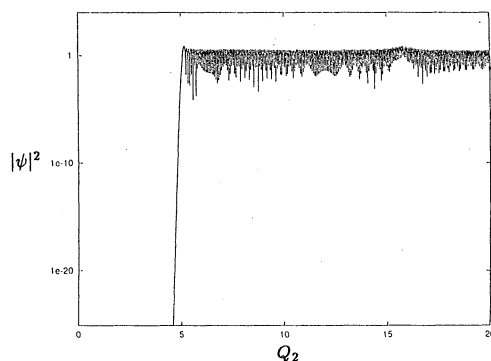


図4: 量子系の数値計算で求めた確率振幅

分	DX6 施
案	247,492
評	320,000

(東大・工・物理工学) °藤原毅夫、山元進、小林正治、星健夫、宮田正靖

1 研究目的・内容

近年、(人工) 新物質と多様な物性制御の方法の発見により、新しい物質科学が生まれつつある。新物質の発見や物性制御の開発では、物質の原子スケールでの構造制御とそれによる物性の評価が基本的に不可欠である。これらの理論的予測を目的として、以下に述べるいくつかの課題を取り上げている。

2 研究方法・計算方法

2.1 密度汎関数理論の拡張、相関相互作用の取扱.

凝縮系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もとづいている。この方法は物質の基底状態をよく記述することが知られている。しかし電子相関や励起状態が本質的に重要な物理量について未解決の問題も多い。たとえば一般的な半導体や絶縁体においてさえも、エネルギー・ギャップを過小に評価する。また反強磁性絶縁体の磁気秩序状態や磁気モーメントの見積りに関して、本質的に誤った結果を与えることもある。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がすでに明らかにされている。密度汎関数理論では励起状態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。そこでは自己相互作用補正においても、クーロン・相互作用ポテンシャルに対する遮蔽効果が十分でなく、原子内クーロン相互作用が過大に見積もられていることが明らかになった。

これらの立場から、最も低次の範囲で動的遮蔽効果を取り入れ、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近似を取り上げた。GW近似は従来は擬ポテンシャル法の枠内で定式化されてきた。このような波動関数の選び方によらず、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。LMT O法では狭いエネルギー領域では正確であるが、それを広げるためには複数のエネルギー領域における計算結果を張合せなくてはならない。一方、多チャンネルLMT O法では、広いエネルギー領域での計算が容易になった。この枠組みでたとえば初めて深い準位の取扱も、励起状態を介した相互作用が統一に取り扱われる。現在、多チャンネルLMT O法の枠内でGW近似を定式化し、プログラムを開発中である。

さらにLDA+U法に関しても、検討中である。

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法に関して、系の大きさに対してメモリーや計算時間の付加が比例するようなアルゴリズム(オーダーN法)を開発中である。従来の実空間差分の方法に加えて、局在基底を用いた計算を開発した。ここでは局在波動関数の形を具体的に決めることをせず、窓関数を用いた。したがって局在基底関数はセルフコンシステントに決められる。オーダーNアルゴリズムの本質は、電子構造計算を各場所各場所で行うということにある。したがって実空間計算と局在波動関数が本質的な道具である。具体的には以下の事柄を行った。(1)「柔らかい」擬ポテンシャルと実空間有限差分法。(3. の為に必要) (2) 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。(重なり積分の逆行列を計算しない。3. の為に必要。) (3) 局所メッシュと局在基底の導入。(局在領域で計算を実行.)

2.3 量子モンテカルロ法の現実的な物質系への適用.

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のが不十分であるのは当然である。現在、擬ポテンシャルを用いた、凝集系に対する変分モンテカルロ法のプログラムをほぼ完成させ、水分子およびその多量体で計算の精度をチェックしている。

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LMTO法を開発し発表した。またその枠内でGW近似の定式化を行い、LMTO法による展開が可能になった。この定式化により、GW近似において従来困難であった、内殻状態による遮蔽、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となる。

3.2 実空間差分を用いた密度汎関数/局在基底を用いたオーダーN法の開発.

実空間有限差分を用いた計算およびセルフコンシステントに決める局在基底を用いた計算が実現された。これでオーダーN法実現のための道具は概ねそろった。現在収束速度が問題になっている。

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る。

4 発表・出版実績または予定

1. *Scaling Properties of Wave Functions and Transport Coefficients in Quasicrystals*, T. Fujiwara, T. Mitsui and S. Yamamoto, Phys. Rev. B **53**, pp.R2910-2913 (1996)
2. *Multiple LMTO Method and Down-Folding*, S. Kobayashi and T. Fujiwara, Phys. Rev. B **55**, pp.7445-53 (1997)
3. *Optimized Ultrasoft Pseudopotentials*, T. Fujiwara and T. Hoshi, J. Phys. Soc. Jpn, in press.
4. *Electronic Structure Calculations and Molecular Dynamics using Real-space Method and Optimized ultrasoft pseudopotential*, in *Frontiers in Materials Modelling and Design*, (Ed. by B. Raj and V. Kumar, Springer) T. Hoshi and T. Fujiwara, in press.
5. *LSDA and Self-Interaction Correction*, in *The strong Coulomb correlations and electronic structure calculations: beyond Local Density Approximation*, (Ed. by V.I. Anisimov, Gordon and Breach Science Publishers), T. Fujiwara, M. Arai and Y. Ishii, in press.

分DY4施
実 108,865
許 160,000

○長村吉洋, 福澤 薫, 李 秀榮, 寺田克之 (立教大・理)

1. 研究目的・内容

ベンザインは反応性に富む有機合成上有用な中間体であり、通常熱的に禁制である [2 + 2] 環化付加反応を容易に引き起こすことが知られている。さらに、最近では置換ベンザインが立体選択的の反応を示すという報告がなされている。本研究では、このようなベンザインの化学反応性ならびに環化付加反応の反応中間体や遷移状態を調べ、その電子状態と反応機構を明らかにする。また、水溶液中における分子の挙動を明らかにする一つの試みとして、塩酸などの強酸が水分子とどのような相互作用をし、いかなる形で酸解離をしているのかについて、分子軌道法を用いて解析した。さらに、フェノールと水分子とのクラスターにおいて、カチオン状態と中性状態とは非常に異なっていることが、最近のレーザー分光法により示唆されているが、本研究においてフェノールカチオンラジカルに対して、分子構造ならびにポテンシャルエネルギー面を求め、水素結合する水分子の数によってプロトン移動の有無を明らかにする。

2. 計算方法

置換ベンザインとオレフィンとの [2+2] 環化付加反応のポテンシャルエネルギー面の計算には、HF 法および MP2 法、密度汎関数 (DFT) 法を用い、基底関数には 3-21G および 6-31G** を用いた。

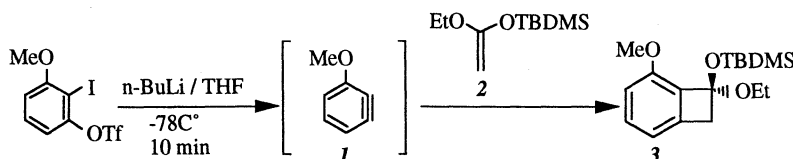
水和クラスターの計算については、主に密度汎関数 (DFT) 法を用いた。[Phenol-(H₂O)_n]⁺ (n=1-4) の安定構造ならびにプロトン移動のポテンシャルエネルギー面は、HF, MP2 法および B3LYP 法の 3 つの方法を用いて比較検討した。また、基底関数には Double-Zeta + Polarization (DZ+P) を用いた。

本理論計算では ab initio 分子軌道法プログラムシステム GAUSSIAN 92 および 94 を主に用いた。

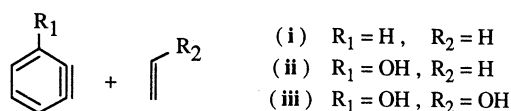
3. 研究成果

【ベンザインの環化付加反応】

ベンザインはベンゼン環に三重結合を有する非常に活性な反応中間体であり、通常、基底状態で熱的に禁制である [2+2] 環化付加反応も、容易に起こることが知られている。最近のベンザインに関する研究から、メトキシベンザイン **1** と keten silyl acetal **2** との反応では、高選択的に生成物 **3** が合成されることが報告されている。



そこで、次の様なベンザインおよびヒドロキシベンザインに対するオレフィンとの反応 (i), (ii), (iii) における位置選択性、反応経路を理論的に検討した。



置換ベンザインとオレフィンとの [2+2] 環化付加反応は、一般的に Fig. 1 に示すような段階的な反応経路によって進行する。無置換の場合における反応(i)では、エチレンはベンザインの三重結合の1つの炭素に対して分子平面に垂直に近づき、第1の遷移状態(TS1)を通り、いったん中間体(intermediate)を形成する。その後、垂直であったオレフィン部分が傾く過程で、第2の遷移状態(TS2)を通り、生成物(product)へと至る。反応系に対する TS1、中間体、TS2 のエネルギーはそれぞれ 13, -9.5, 4.2 kcal/mol である。従ってこの反応の律速段階は反応物から TS1 を越えて中間体へ至る過程であることがわかった。

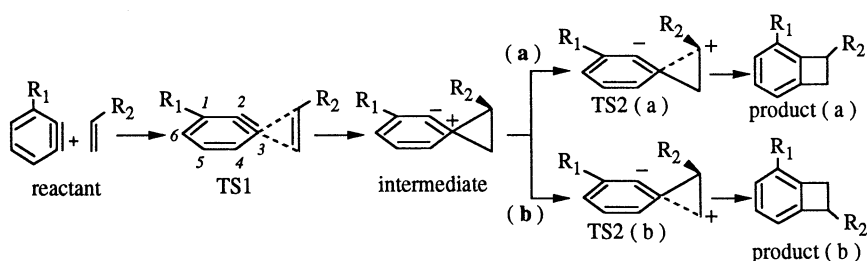


Figure 1. reaction pathway of [2+2]cycloaddition between substituted benzyne and olefine.

次にヒドロキシベンザインとエチレンの反応(ii)では、エチレンはヒドロキシベンザインの3位の炭素に選択的に近づき、その後、反応(i)と同様に進行する。無置換の場合に比べて、2つの遷移状態の活性化エネルギーは約 4 ~ 5 kcal/mol 程度低くなり、また中間体および生成物も、より安定になることがわかった。つまり、ヒドロキシベンザインにおける[2+2]環化付加反応はベンザインの場合に比べて容易に起こると言える。

オレフィン側が置換された場合における反応(iii)では、中間体から生成物へ至る過程で Fig. 1 に示されるような2つの反応経路が考えられる。Fig. 2 の反応物に示したように、ヒドロキシベンザインとビニルアルコールの電荷分布からは、(a)の経路の方が有利であることが予想される。実際、反応のポテンシャルエネルギー曲線を求めた結果、この反応では中間体から、TS 2 (a)を経て product (a)を形成する方がエネルギー的に有利であることがわかった。しかしながら、経路(b)での遷移状態 TS2 (b)と経路(a)の遷移状態 TS2 (a)とのエネルギー差は 2 kcal/mol 程度と予想していた程大きくない。

以上のことから、ベンザイン誘導体とオレフィンの反応は段階的に進行し、無置換の場合よりも置換基がついている方が反応は活性であると言える。また、オレフィン側が置換された場合には位置選択的に反応が進行することがわかった。

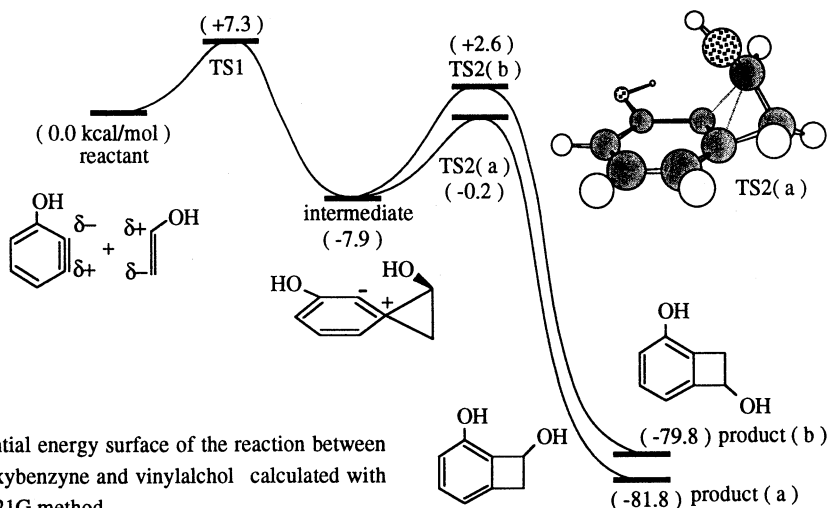


Figure 2. Potential energy surface of the reaction between hydroxybenzynes and vinylalcohol calculated with HF/3-21G method.

【塩酸の水和過程】

水溶液中において強酸 HA が A⁻ と H⁺ に解離しているということは、よく知られているが、実際に酸が溶媒である水とどのように相互作用し、H⁺ がどのような形で存在するかについては、充分明らかになっていない。本研究では、塩酸分子の水和クラスターに関して *ab initio* 分子軌道計算を行い、塩酸分子の水和過程について B3LYP/DZ+P を用い、分子論的に検討した。

HCl(H₂O)_n (n=1-5) クラスターに関して理論計算から求められた最安定構造を、Fig. 3 に示す。n=1-2 クラスターはどれも水素結合体が形成されるだけである。n=3 クラスターに対しては、準安定構造としてプロトンの移動した構造 (IIIb) が求めたが、エネルギー的に最安定構造 (IIIa) より 3 kcal/mol 不安定であった。これに対して水 4 分子とのクラスターでは、最安定構造としてプロトン移動が起こった環状の構造 (IVa) が求めた。n=4 クラスターについて求められた幾つかの構造から、H₃O⁺ の 3 つの水素原子が全て水素結合し、かつ環構造をより多く形成する様な構造が最も安定であることがわかる。水 4 分子とのクラスターに関しては、プロトンが移動していない構造も求めたが、最安定構造に比べて 5.8 kcal/mol も不安定であることから、n=4 クラスターでは大部分プロトン移動が起こっていると考えられる。HCl に H₂O が 5 分子水和した場合にも、プロトンが移動が起こった環状構造を持つクラスターが安定であり、エネルギー的に近接した異性体が多く存在する事がわかった。

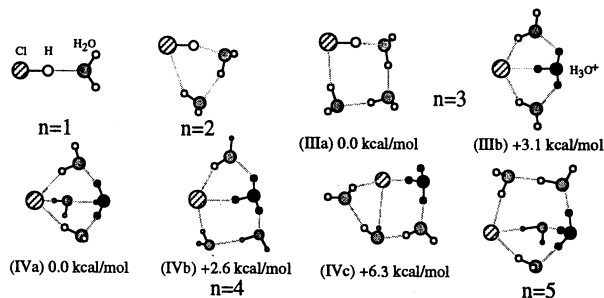


Figure 3. Optimized structures of HCl(H₂O)_n (n=1-5) calculated with B3LYP/DZ+P method.

【フェノールイオンの水和クラスター内プロトン移動】

最近の分光学的実験結果から、フェノールの水和クラスターイオンはプロトン非移動型、移動型の二つの安定構造を持ち、水 3 分子以上とのクラスターイオンでプロトン移動が起こるとことが示唆されている。本研究では、*ab initio* 分子軌道計算によって、フェノールの水和クラスターイオンについてプロトン移動のポテンシャルエネルギー面を求め、最適化した構造ならびに振動解析の結果を用いて、プロトン移動のサイズ依存性について分子論的に検討した。

フェノールカチオンと水 1、2 分子、および、よりプロトン親和力の強いアンモニア 1 分子との水和クラスターイオンに関して HF 法ならびに電子相関を考慮した MP2 法を用いて計算した結果、どちらも安定構造としてプロトン非移動型の構造のみが求まったことから、これらのクラスターイオンではプロトンの移動は起こらないということがわかった。次に、水 3、4 分子との水和クラスターイオンに対して HF 法を用いて計算した結果、どちらもプロトン非移動型、移動型の二つの安定構造が求まった。また、得られたポテンシャルエネルギー面から、 $n \geq 3$ のクラスターイオンでプロトン移動が起こるとことが示唆された。

ところが、電子相関を考慮した MP2 法を用いた計算を行ったところ、水 3 分子とのクラスターイオンに対してプロトン非移動型の安定構造のみが求まり、プロトン移動型は不安定であるという結果が得られた。しかしながら、水素結合する水分子の数が増えるに連れて、フェノールの O-H 結合が長くなり、フェノールの O-H と水分子の O との距離が短くなっていくことから、水分子が多くなればプロトンが移っていく傾向にあることがわかる。

一方、密度汎関数 (DFT) 法により得られた結果は、HF 法と MP2 法との中間的な傾向を示し、振動解析の結果からしても、実験を良く裏づける結果となっている。そして、フェノールカチオンの水和クラスターでは、水 3 分子以上でフェノールのプロトンが水分子の方に移動し、中性の状態に比べて酸性度が非常に大きくなっていること明らかに示している。

4. 発表・出版実績または予定

鈴木、長村、第 12 回化学反応討論会 1996 年 5 月 姫路。

李、長村、第 12 回化学反応討論会 1996 年 5 月 姫路。

K. Fukuzawa and Y. Osamura, IAU Symposium 178 Molecules in Astrophysics, July, 1996, Leiden, The Netherlands.

K. Fukuzawa and Y. Osamura, WATOC'96, July, Jerusalem, Israel.

S. Re and Y. Osamura, WATOC'96, July, Jerusalem, Israel.

寺田、小林、岡崎、長村、分子構造総合討論会 1996 年 10 月 福岡。

李、長村、分子構造総合討論会 1996 年 10 月 福岡。

福澤、長村、分子構造総合討論会 1996 年 10 月 福岡。

H. Matsuzawa and Y. Osamura, Bull. Chem. Soc. Jpn., in press.

K. Fukuzawa and Y. Osamura, Astrophys. J., in press.

津村、長村、日本化学会第 72 春年会 1997 年 3 月 東京。

松野、長村、日本化学会第 72 春年会 1997 年 3 月 東京。

鈴木、李、長村、日本化学会第 72 春年会 1997 年 3 月 東京。

来住野、松澤、長村、日本化学会第 72 春年会 1997 年 3 月 東京。

分DY7施

実 532,863

計 561,600

量子ダイナミクスによる動的物性量の理論的研究

Theoretical study on dynamical properties of materials by quantum dynamics

○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), 小田彰史(阪大), 西野正理(阪大), 茂本 勇(阪大), 桐林伸治(阪大), 久保盛裕(阪大), 常定紀基(阪大)

1. 研究目的・内容

昨年度は、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、特に第2超分極率(THG、EFISH、DFWM、EFIORなど)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(ソリトン欠陥系や開殻系)の提案を行った。本年度は、さらに一般に量子ダイナミクスを利用した動的物性量(光学のおよび磁氣的)の計算法および解析法の開発を行い、いくつかの興味深い系の動的性質を解明し、光および磁気特性と電子状態との構造-活性相関を明らかにする。これより得られた結果をもとにいくつかの規則を抽出し、これら動的物性量の制御理論の構築、さらに望みの動的物性を発現する新規系の提案も行う。

2. 研究方法

第一に、我々が量子ダイナミクスにおいて使用するアプローチは以下のようなものである。

(1) 分子軌道(MO)理論に基づく動的物性量の計算法

時間依存Hartree-Fock(HF)を基礎にして、各種電子相関法に拡張する。開殻種の磁気および光学的性質を扱える電子相関プログラムは世界的にもまだ殆ど存在しないが、これらの系の動的性質は様々な現象において重要である。なかでも、昨年我々が提案したニトロニルニトロキシド含有開殻系の3次非線形光学効果は大変興味深く、今回はいくつかの化合物において化学修飾の効果等を調べる。また、CHF法により磁場が加わっている状態での双極子モーメント、分極率、超分極率の変化をしらべる。

(2) 波束を使用する動的物性量の計算法

我々は、静的および動的状態の数値厳密解法として核および多電子波束(MEWP)法を提案している。さらにこれを基礎に高次非線形光学過程を可視化できる多電子超分極率密度という概念を提案する。これらを水素分子の解離過程に適用し、分極率および第2超分極率の結合距離にたいする変化を調べる。これより、電子相関の効果と高次非線形光学応答との関係を明らかにすることができる。特に、多電子超分極率密度プロットより、高次の非線形過程に対する電子の動きという古典描像を抽出し、電子相関-高次応答特性との関係を詳しく調べる。

(3) 経路積分に基づく動的物性量の計算法

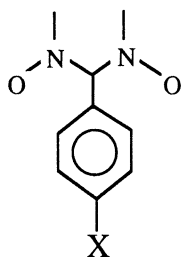
第一に静的物性量の経路積分に基づく計算法を開発する。この場合、電子相関は、完全CIレベルに相当するだけでなく、有限温度での超分極率も計算できる。MOベースの高次電子相関法によっても収束していないアリアルカチオンの γ について適用する。さらに、磁場が加わったときの磁化率の温度変化を単純な系に關して実行する。また、強磁場下での第2超分極率の計算も行い、水素分子の超分極率の変化を調べる。

3. 結果・考察

3.1. 分子軌道(MO)理論に基づく動的物性量の計算法

現在、外場に対する応答量の*ab initio*計算の整備は、HF近似においては、時間依存振動電場に対する各次感受率(分極率、超分極率)の解析的な計算法が確立し、プログラムも整備されている。一方、電子相関に関しては、閉殻系の場合、MP2レベルのものがある。我々は、擬エネルギー微分法に基づいて、開殻種も扱える時間依存MP2(TDMP2)の定式化とプログラム化を進めている。さらに、電場に加えて外部時間依存磁場が加わった場合の磁気および光感受率の解析的な計算法も定式化を進めている。現在、MP2レベルまでは完成している。

また、数値的な微分を用いる従来の計算法を用いて、ニトロニ



X = H
NH₂, CH₃ (Donor)
CHO, CN (Acceptor)

図1. フェニルニトロニルニトロキシド分子

ルニトロキシド基を含有する興味深い系について化学的修飾の効果を調べた。図1に示す系において、1) フェニル基の回転、2) donor(D)またはacceptor(A)基の導入の効果を調べた。結果を図2に示す。1)により、値の絶対値は増大することが判明し、2)により、D基の導入は絶対値を増大、A基の導入は減少させることが判明した。これは、超分極率密度解析より、ニトロニルニトロキシド基の電子の揺らぎ易さに変化が生じるためであることがわかった。ニトロニルニトロキシド基上に電子が増大(減少)すると γ 値が増大(減少)し、フェニル基の回転の効果

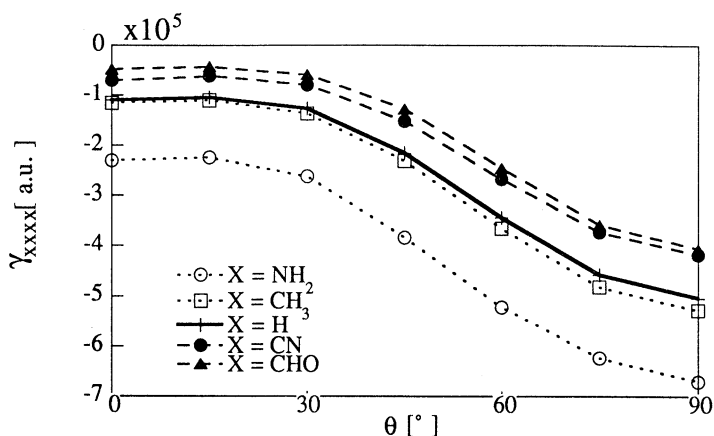


図 2 . フェニルニトロニルニトロキシド分子

は、共役を切ることで、ニトロキシド基上の電荷分布の局在化（O原子上）し、遷移双極子モーメントを増大させることが原因と考えられる。このように、ニトロキシド含有系の γ は、わずかな化学修飾によりその値を大きく変化させることができ、制御可能非線形光学物質の基本物質としても期待される。

3. 2. 波束を使用する動的物性量の計算法

多電子波束(MEWP)法は、シュレディンガー方程式をスピンおよび実空間上で数値的に解く方法である。電子相関の効果や電子の密度分布を可視化できる。我々は、これを応答特性の計算に使用し、超分極率密度解析を多電子に拡張した。今回は、1次元水素分子について、その解離過程で分極率(α)および超分極率(γ)がどのように変化するか調べた。結果を図3に示す。 α 、 γ ともに、解離途中で最大値をとることがわかる。 γ の最大値をとる位置は、 α のそれよりも外側にきている。どのような過程が影響するか調べるため、多電子超分極率密度解析を行った。その結果から、この非線形過程を特徴づける電子の相対位置の変化を調べることを行った。 α では、内側の波動関数に関した電子の移動が主寄与であるが、 γ の場合は、内側と外側の波動関数に関した2種類の寄与があり、それぞれ、正と負に寄与することがわかった。 γ の場合の最大値付近は外側の波動関数が寄与することがわかり、空間分布的に広がっているため、 α に比べて、最大値になる距離が大きくなっていると考えられる。 α 、 γ ともに、最大値付近では、イオン構造的な電子の仮想移動が主であり、距離が離れていくと、それぞれの電子の仮想移動は、ラジカル的(各原子核付近にそれぞれ局在)になっていくことがわかった。

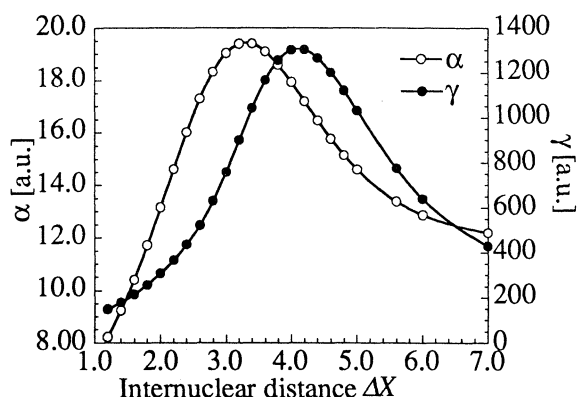


図 3 .
1 次元水素分子の α 、 γ

3 . 3 . 経路積分に基づく動的物性量の計算法

有限温度の静的物性量の経路積分を使った応答理論に基づく計算法を開発した。紙面の都合で詳細は省略するが、アリルカチオンに適用した結果、 γ の値は負であることが判明し、従来の CC 法で行った結果は定性的に正しいことがわかった。現段階では、計算量が多く、大きなサイズへの適用は困難である。並列化および動的物性量の計算法への拡張を予定している。

4 . 発表・出版実績または予定

- 中野, 長尾, 山口, Phys.Rev.A55 (1997)1503-1513
 山田, 中野, 茂本, 桐林, 山口, Chem.Phys. Lett.267 445-451 (1997)
 山田, 中野, 茂本, 桐林, 山口, Chem.Phys. Lett.267 438-444 (1997)
 長尾, 中野, 山中, 重田, 山田, 山木, 茂本, 桐林, 山口 Int.J.Quantum Chem Symp. 30 1291-1301 (1996)
 長尾, 兎玉, 重田, 西川, 川辺, 中野, 山口, Int.J.Quantum Chem 60 49-58 (1996)
 茂本, 中野, 山田, 桐林, 山口 Mol. Cryst. Liq. Cryst. 286 (1996) 159-164
 中野, 山田, 茂本, 山口, Chem. Phys. Lett., 250 (1996) 247-254
 中野, 山田, 茂本, 山口, Chem. Phys. Lett., 251 (1996) 381-396
 山田, 中野, 茂本, 山口 Chem. Phys. Lett. 254 158-164 (1996)
 中野, 松崎, 長尾, 山田, 茂本, 山口 Chem. Phys. Lett. 258 (1996) 307-315
 中野, 桐林, 山田, 茂本, 山口, Chem. Phys. Lett. 262 (1996) 66-73
 桐林, 中野, 山田, 茂本, 長尾, 山口, Synthetic Metals 印刷中
 中野, 桐林, 茂本, 山口, Synthetic Metals 印刷中
 川上, 山中, 山木, 森, 山口, ACS Symp. 644, 30-43 (1996)
 川上, 武田, 山木, 森, 山口, Chem. Phys. Lett. 261 (1996) 129-137
 丸田, 山木, 森, 山口, 西出, Mol.Cryst.Liq.Cryst. (1996) 279 19-28
 山木, 山田, 丸田, 川上, 森, 山口, Mol.Cryst.Liq.Cryst. (1996) 279 9-18
 藤原, 赤光, 森, 山口, Mol.Cryst.Liq.Cryst. (1996) 279 1-8
 川上, 小田, 森, 山口, 井上, 岩村, Mol.Cryst.Liq.Cryst. (1996) 279 29-38
 植田, 高見沢, 森, 山口, Mol.Cryst.Liq.Cryst. (1996) 279 17-22
 西野, 田中, 武田, 真島, 森, 谷, 中村, 山口, Mol.Cryst.Liq.Cryst. (1996) 279 193-200
 西野, 田中, 武田, 真島, 森, 谷, 中村, 山口, Mol.Cryst.Liq.Cryst. (1996) 279 201-210
 藤原, 西野, 高見沢, 森, 山口, Mol.Cryst.Liq.Cryst. (1996) 279 185-192
 川上, 長尾, 植田, 森, 山口, Mol.Cryst.Liq.Cryst. (1996) 279 177-184
 長尾, 川辺, 川上, 奥村, 森, 西川, 山口, Mol.Cryst.Liq.Cryst. (1996) 279 171-176
 武田, 福本, 真島, 丸田, 山口, 中村, J. Phys.Chem. 101 (1996) 278-284
 Gatteschi, 山口, Molecular Magnetism ed. by E. Coronado 1996 Kluwer Academic Publishers 561-569

分	D28 施
実	12,893
許	19,200

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

我々は、ガラス転移のモード結合理論を多成分系に拡張し、サイズの異なる粒子からなる2成分剛体球系に適用して、過冷却状態での緩和過程、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。本年度は、昨年を引き続き半径比が0.2の2成分剛体球系のダイナミクスを解析した。特に、大きい粒子と小さい粒子の過冷却状態における α -、および β -緩和のスケール則についての解析を中心に行い、従来の1成分理論との比較を検討した。

2. 研究方法・計算方法

ガラス転移のモード結合理論における秩序パラメータは密度の自己相関関数である。一般に、2成分液体の密度相関関数 $\Phi_{ss'}(q, t)$ ($s, s' = 1, 2$: 粒子種) の時間発展は次の行列方程式で記述される。

$$\ddot{\Phi}(q, t) + \Omega^2(q) \cdot \Phi(q, t) + \int_0^t dt' \mathbf{K}(q, t-t') \cdot \dot{\Phi}(q, t') = 0 \quad (1)$$

ここに、 $\Omega_{ss'}^2(q)$ はミクロス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

$$K_{ss'}^{MC}(q, t) = \frac{(k_B T)^3}{V^3 m_s n_{s'}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{l'l''} \{ k_z^2 C_{sl}(k) C_{l's'}(k) \Phi_{l'l''}(k, t) \Phi_{ss'}(|\mathbf{q}-\mathbf{k}|, t) + k_z(q-k_z) C_{sl}(k) C_{l's'}(|\mathbf{q}-\mathbf{k}|) \Phi_{ls'}(k, t) \Phi_{s'l'}(|\mathbf{q}-\mathbf{k}|, t) \} \quad (2)$$

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(1)、(2)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-consistent に解くことができる。

我々は、この理論を2成分剛体球系に応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 $\delta = 0.2$ 、 $c_1 = 0.5$ の場合を検討する。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。

3. 研究成果

図1に、規格化された相関関数 $f_{ss}(q, t) = \Phi_{ss}(q, t) / S_{ss}(q)$ の長時間部分をスケールされた時間 t/τ_α の関数としていくつかの充填率について示す。ここに、 τ_α は α -ピークの位置から求めスケールパラメータ ($\tau_\alpha = \omega_\alpha^{-1}$) であり、波数は、 $S_{22}(q)$ のピーク位置 ($q\sigma_2 = 7.05$) である。大きい粒子の場合異なる η に対する $f_{22}(q, t)$ は、ほぼ一致しており、スケール則 (time-temperature superposition) が成り立っていることがわかる。その関数形は、伸長指数関数 $\exp[-(t/\tau)^\beta]$ (KWW) でよく近似でき (図の○)、 $\beta = 0.84$ である。この β の値は1成分系で得られている値と同程度である。これに対して小さい粒子は、スケール則が成立していない。すなわち、各 η における $f_{11}(q, t)$ を伸長指数関数で近似すると、 β は η に依存する。このことは、小さい粒子の相転移が通常のガラス転移ではなく、大きい粒子の作るランダムポテンシャルの中での局在非局在転移であることに起因しており、そのダイナミクスは1成分理論の予測するものと異なっていることがわかる。

次に、 β -緩和について調べてみよう。図2は、 β -緩和の周波数領域での感受率 $\chi''_{ss}(q, \omega)$ をその極小のところ ($\chi''_{min}, \omega_{min}$) でスケールしたものをいくつかの波数についてプロットしたものである。ここに η は 0.518 である。図からわかるように、大きい粒子の感受率の極小付近での振る舞いは波数に依存しないが、小さい粒子ではずれが見られる。

以上のように、大きい粒子のダイナミクスは1成分系とよく似ており、 α 、 β -領域でのスケール則を満たすのに対して、小さい粒子の方はスケール則が成立していない。つまり、モード結合理論の枠組みの中であっても多成分系の場合には1成分理論の予測がそのまま成り立つとはかぎらず、記憶関数の非対角項を含めた方程式を正しく扱うことが重要である。

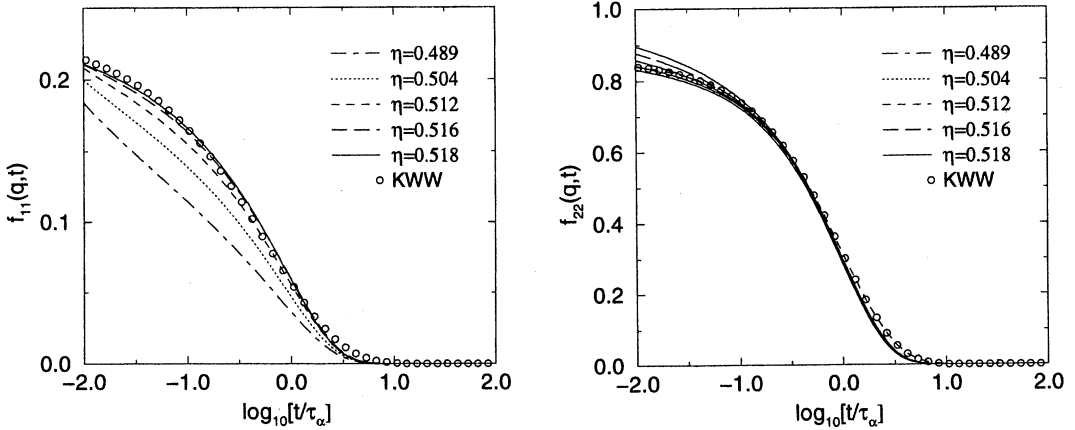


図1 α -領域での $f_{11}(q, t)$ と $f_{22}(q, t)$ 。

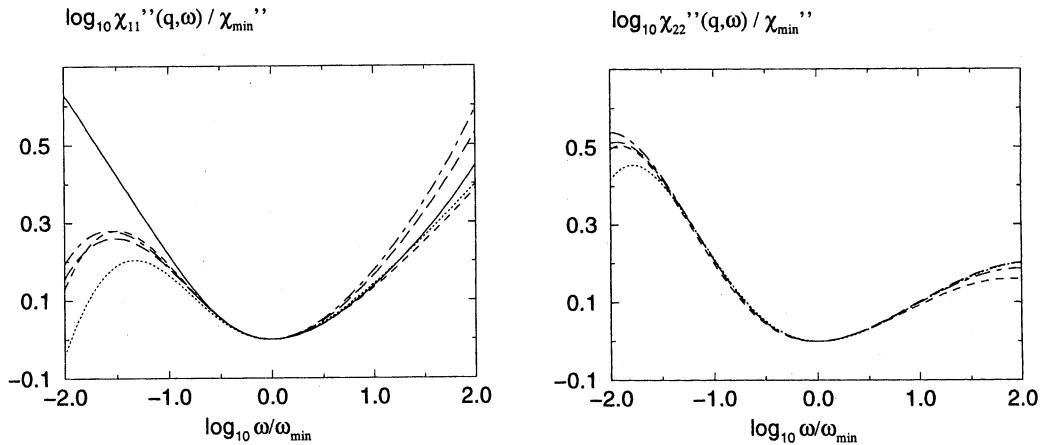


図2 $\chi''_{11}(q, \omega)$ と $\chi''_{22}(q, \omega)$ の β -緩和のスケール則。ただし、 $q\sigma_2 = 3.69$ (dotted lines)、5.37 (dashed lines)、7.05 (solid lines)、10.4 (long dashed lines)、12.8 (dot-dashed lines)

4. 発表・出版実績または予定

- 金子、Bosse 9th Liquid Matter Conference, 1996年7月、Norwich
- 金子、Bosse 日本物理学会、1996年9月 山口
- 金子、Bosse 分子シミュレーション討論会、1996年12月 東京
- 金子、Bosse J. Phys. Condens. Matter 8 9581 (1996)

分	E B 2 施
実	14,756
許	14,800

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

芳香族性は有機化学における基本的概念の一つであり、ベンゼン環のどの程度の変形まで維持され得るものであるかは重要かつ興味ある点である。[4]パラシクロファンはこれまで知られている内で最も高度に変形したベンゼン環をもつが、その著しい不安定性のため低温マトリックス単離条件下でのUV-Vis吸収スペクトル測定に成功しているのみであった。最近、我々は種々の置換基の導入による安定化を検討した結果、1の光異性化によって生成する2は溶液中-50℃以下で十分に安定に存在しうることがわかり、[4]パラシクロファンの¹H NMR測定が初めて可能となったが、観測された2の¹H NMRは、そのベンゼン環の著しい変形にもかかわらずなお反磁性環電流を維持していることを示唆した。そこで[4]パラシクロファンの芳香族性を調べるためにいくつかの理論計算を行った。また[1.1]パラシクロファン5は、2つのベンゼン環が変形すると同時に極めて近接位に強制されている構造化学的特徴を有しており、2つのベンゼン環のπ電子間に強い相互作用が予測される。全体として12π電子の中性分子5と、それぞれ10π、14π電子系に対応するジカチオン6、ジアニオン7の芳香族性にそれらの分子に見られる磁気遮蔽の効果の観点から若干の検討を加えた。

2. 研究方法・計算方法

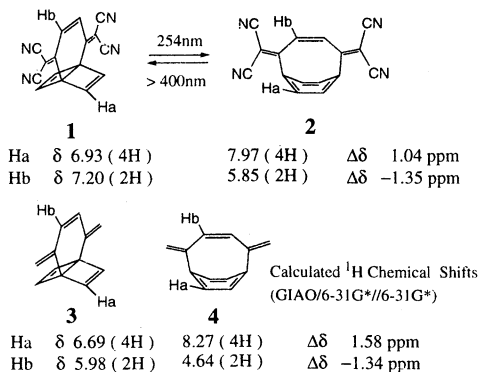
芳香族性はこれまで様々に解釈され、幾つかの異なる判断基準がこれまでに提唱されている。最近SchleyerらはDiamagnetic Susceptibility Exaltation (Δ)とNucleus-Independent Chemical Shift (NICS)を最も普遍性のある芳香族性の判断基準としてあいついで提唱している。この定義によれば、このどちらの場合も負に大きな値を示す化合物が芳香族性をもつことを示し、反芳香族では正の値で、このどちらの性質ももたない化学種は0付近の値となる。本研究では計算にGaussian 94 program packageを用いた。構造最適化は6-31G*を基底関数としてSCF, MP2, B3LYPの各レベルで行い、さらに化学シフト値、Δ値、NICS値はそれぞれGIAO/6-31G*, CSGT/6-311+G**, GIAO/6-31+G*によって計算した。

3. 研究成果

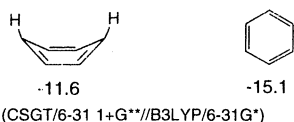
(a) [4]パラシクロファンの芳香族

観測された2の¹H NMRでは1に比べてHaが高磁場側に、Hbでは低磁場側に1 ppm以上シフトしておりそのベンゼン環の著しい変形にもかかわらずなお反磁性環電流を維持していることを示唆する。1, 2について精度の高い計算を行うことは困難なため、CN基をとったモデル化合物3, 4について化学シフトの理論計算を行った。その結果、3から4への変換における化学シフトの変化はΔδ = 1.58; Ha、Δδ = -1.34; Hbとなつて、実験値とかなり良い一致を示し、上記の帰属を強く支持した。さらに2の最適化構造に固定したベンゼンのΔ値4のベンゼン環部の6つの炭素の重心でのNICS値を計算した。後者の値は、計算するポイントを上下に移動させると多少変動するが、負に大きな値を保った。したがって計算結果は、これらの磁氣的性質を判断基準とすれば4(したがって2)のベンゼン環部がその著しい変形にもかかわらずなおかなりの芳香族性を維持していることを示唆する。

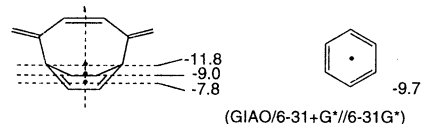
また良好な電子の非局在化によって結合交替の程度が小さいことも芳香族性のひとつの判断基準とされているが、



Λ (Diamagnetic susceptibility exaltation)

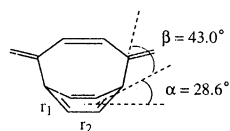


NICSSs (Nucleus-independent chemical shifts)



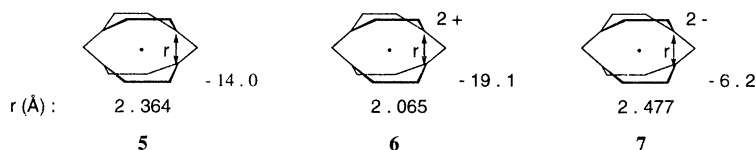
The degree of bond alternation

	r_1	r_2	Δr (Å)
MP2/6-31G*	1.4133	1.3909	0.0224
B3LYP/6-31G*	1.4100	1.3919	0.0181

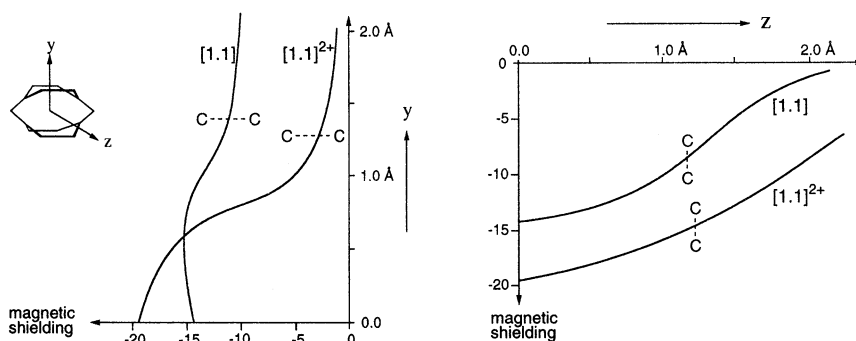


4の最適化構造において r_1 と r_2 の差 Δr は0.02 Å程度で、1,3-ブタジエンにおける0.14 Åという値と比較しても結合交代の程度は小さい。この結果も比較的良好な電子の非局在化が維持されていることを支持する。

(b) [1.1]パラシクロファンとそのイオン種の芳香族性



[1.1]パラシクロファン5とそのジカチオン6、ジアニオン7の分子の中心における磁気遮蔽 (NICS値) はそれぞれ -14.0, -19.1, -6.2 であり、6の高い芳香族性と7での低下を示唆して興味深い。下の図はそれぞれ5, 6における磁気遮蔽の y, z 軸方向に沿った変化の様子を示したものである。5に見られる y, z 軸方向の磁気遮蔽の変化は、2つのベンゼン環での反磁性環電流を考えればおおよそ理解できるものである。一方、6に見られる磁気遮蔽の変化は反磁性環電流が z 軸回りに誘起され、新規な 10π 芳香族電子系を構成していることを示唆した。最適化構造(6-31G*)における対向する橋頭位炭素原子間の距離が5での2.364 Åから、6では2.065 Åに短縮し、7では逆に2.477 Åに増大することも芳香族性の変化と一致している。



4. 発表・出版実績・予定

- 辻 Gordon Research Conference on Organic Structures and Properties, Fukuoka, Sept. 1996.
- 辻 日本化学会第72春季年会、97年3月、東京
- 奥山、辻 *Angew. Chem.*, **109**, 1157 (1997).
- 奥山、大北、辻 *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1997) in press.
- 辻、大北、金野、西田 *J. Am. Chem. Soc.* (1997) in press.

分 ECφ 施

実 59,923

計 60,000

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、非経験的分子軌道法による電子基底状態や励起状態のポテンシャル面の計算、さらには、分子動力学法などにより、以下述べる具体的な光化学反応を理論的立場より検討するものである。

【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 (DHP) 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。本テーマに関しては昨年に続き、非経験的分子軌道法により、これらの光化学過程に関連するポテンシャル面の計算をした。

3-21G の基底関数を用いて RHF 法によりスチルベンのシス、トランス体および DHP 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。

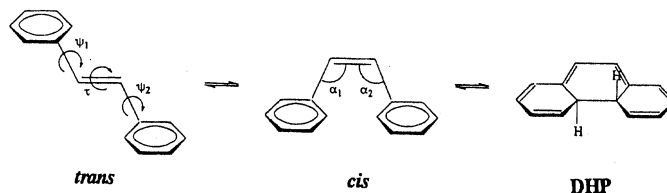


図1

昨年度はトランスおよびシス-スチルベンのベンゼン環に関する対称ねじれ振動 ($\omega_1 = \omega_2$) のポテンシャル面について報告したが、本年度は、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 (τ) に関するポテンシャル面およびシス-スチルベンから DHP への光環化のポテンシャル面について検討した。図2は光異性化に関する S_0 、 S_1 ポテンシャル面である。 S_0 では $\tau = 90^\circ$ 付近で極大になるのに対して、 S_1 では極小になり、しかも、トランス体からこの極小点に至る間には、わずかながら障壁があるのに対し、シス体からは障壁がないことが分かった。これは、実験的な知見と定性的に一致する。図3はシス体から DHP へのポテンシャル曲線である。この場合は、反応座標は、ベンゼン環の反対称ねじれ振動となる。 S_0 状態はこの両者の間に明らかな障壁が存在するのに対し、シス体領域の励起状態は S_0 の反応障壁に対応する領域までほとんど平坦である。これは DHP がシス体の光環化によってできやすいことを示唆するものである。

以上の事柄について、より定量的な議論をするために MCSCF 法などによって MO を決め、それを用いて CI 計算をすることによりポテンシャル面の改善を今後の検討課題とする予定である。

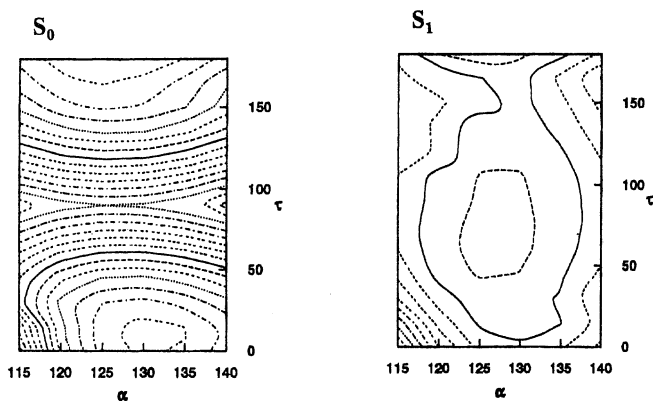


図 2

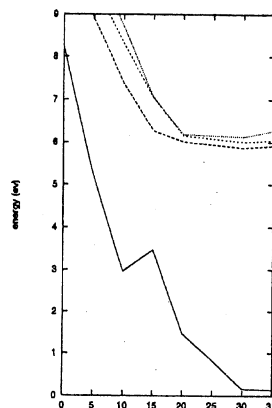


図 3

【4-ジメチルアミノ, 4'-シアノスチルベンの電荷移動状態】

4-ジメチルアミノ, 4'-シアノスチルベン (DCS) は極性溶媒中での光励起により電荷移動 (CT) 状態を生成することが知られているが、その電子構造、生成機構などは、これより基本的な分子であるジメチルアミノベンズニトリル (DMABN) に比べ、極めて不明な点が多い。そこで、CT 状態生成反応の理論的検討を行うため、非経験的分子軌道法により DCS の電子状態の計算をした。

3-21G の基底関数を用いて RHF 法により DCS の構造最適化を行った。次に、最適化構造のもとでの電子励起状態を CI 計算により求めた。その結果、 S_1 状態は大きな双極子モーメントを持ち、 S_2 、 S_3 はスチルベン部分の $\pi-\pi^*$ 遷移による状態 (LE 状態) であることが分かった。これは、DMABN の S_1 が LE、 S_2 が CT 状態であることとは異なった結果となっている。これらの問題については、基底関数や CI の CSF の選択法などを変えることにより、さらに詳細に検討する予定である。

【研究成果の発表】

- 1) Y. Amatatsu, WATOC' 96 PO-A02, エルサレム、1996 年 7 月.
- 2) 天辰、第 8 回理論化学シンポジウム、瀬戸、1996 年 7 月.
- 3) 天辰、分子構造総合討論会 3P3a23, 福岡、1996 年 10 月.
- 4) 天辰 日本化学会第 72 春季年会 1C138, 東京、1997 年 3 月.
- 6) Y. Amatatsu, S. Yabushita and K. Morokuma, J. Chem. Phys. 104 9783-9794 (1996).
- 7) F. N. Dzegilenko, J. M. Bowman and Y. Amatatsu, Chem. Phys. Lett. in press.
- 8) Y. Amatatsu, in preparation.

分	EC2 施
実	9,692
許	8,400

d 波超伝導体のトンネル効果

Tunneling effect of d-wave superconductors

田仲由喜夫（新潟大自然）

1 研究目的・内容

従来の BCS 金属系超伝導体のクーパー対のペアポテンシャルはフェルミ面上で等方的にエネルギーギャップを持つような *s* 波の対称性であるが、10 年程前及びそれ以降に発見された銅酸化物高温超伝導体はそれとは異なり、フェルミ面上で線上の零点を持ち、異方的にエネルギーギャップを持つ *d* 波 ($d_{x^2-y^2}$ 波) の対称性であることが分かってきた。また、*d* 波超伝導体の主な特徴は、準粒子が符号の異なるペアポテンシャルを感じることで、BCS 金属系超伝導体では予想されない現象が起こるといことである。そのうちの 1 つとして、トンネル効果で期待されるトンネルコンダクタンスにゼロバイアスコンダクタンスピークが生じる。我々は準古典理論に基づき、常伝導/絶縁体/*d* 波超伝導体接合系における位相干渉効果を取り入れたトンネルコンダクタンスを導いた [1,2]。このピークの起源は、界面の法線方向と $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体の結晶軸とのなす角度が有限の値を有する場合に束縛状態（ゼロエネルギー状態）が形成される故である [3-5]。具体的には $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導体の [100] 面においてゼロエネルギー状態は形成されないが、[110] 面では形成されトンネルコンダクタンスのゼロバイアスにピークを持つ。

しかし実際にトンネル効果の実験で用いられる銅酸化物超伝導体の試料の界面には微視的で原子尺度の粗めを含んでいる。このような粗い界面を考慮するには、強く束縛された近似を取り入れた数値計算法が適している。我々は様々な界面、例えばステップを持つ [100] 面や周期的なジグザグ構造のある [110] 面に対して拡張型ハバード模型を用いて計算を行い、その研究に関して報告する。

2 研究方法・計算方法

我々は次のような 2 次元正方格子模型を選び [6]、超伝導状態のペアポテンシャルとして $d_{x^2-y^2}$ 波状態を仮定する。

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} - \frac{W}{2} \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\bar{\sigma}}^\dagger a_{j\bar{\sigma}} a_{i\sigma} + \mu \sum_{i,\sigma} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + \sum_{s,\sigma} u_s a_{s\sigma}^\dagger a_{s\sigma}, \quad (1)$$

そこで、 $\langle i, j \rangle$ は最隣接サイト上の和を表わし、 t 、 W と μ はそれぞれ重なり積分、電子間相互作用と化学ポテンシャルを意味する。また、 u_s は不純物ポテンシャルを表わす。不純物ポテンシャルを $u_s = 100t$ とし、 $d_{x^2-y^2}$ 波のペアポテンシャルに対して直線上に連ねた不純物を 0 度、45 度に設定することで [100] 面、[110] 面として見なした。演算子 $a_{i\sigma}^\dagger$ ($a_{i\sigma}$) は電子の生成（消滅）演算子を記述する。

我々は式 (1) に平均場近似を施し、 35×35 サイトの有限サイト系のボゴリューボフド・ジャンヌ方程式の格子版を行列対角化を行った。*d* 波のペアポテンシャルの空間変化を自己無撞着に決

定し、その自己無撞着に決定されたペアポテンシャルの下でトンネル効果の実験で観測されるトンネルコンダクタンスとされる以下の式の計算を数値的に行った。

$$\rho_S \sim \frac{dI}{dV} \sim \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho_i(\omega) \operatorname{sech}^2\left(\frac{\omega + eV}{2k_B T}\right), \quad (2)$$

そこで、 I と V はそれぞれ、トンネル電流とバイアス電圧を示す。式(2)を用いて、様々な界面付近について調べた。また、周期的なジグザグ界面を持つ[110]面に対しては不純物ポテンシャルの配置を適当に選ぶことにより2次元格子から1次元格子に次元を落とすことにより非常に大きな単位セルで考察した。

3 研究成果

計算された結果はなめらかな[110]面ではトンネルコンダクタンスにゼロバイアスコンダクタンスピークが現れ、[100]面に対しては全く現れない($\mu = 0$)。これらの結果は準古典理論の場合と一致している。化学ポテンシャル μ を t だけずらしても同様な結果が得られた。ステップを持つ[100]面では、ステップの角付近でなめらかな[100]面では期待されないゼロエネルギー状態が形成され、トンネルコンダクタンスにゼロバイアスでピークを持つ。また、周期的な $1 \times (m-1)$ ジグザグ構造を持つ[110]面に対しては、 m が偶数の場合にゼロエネルギー状態が形成されるが、奇数の場合は形成されない。しかしながら、化学ポテンシャル μ が t だけずれた場合には、偶奇に関係なく現れることを報告する。トンネル実験で用いられる高温超伝導体の試料の表面状態が非常に良質であることが望まれるように思われる。

4 発表・出版実績または予定

- 田仲、田沼：文部省重点領域研究「モット転移近傍の異常金属相」 96年10月愛知県
- 田仲、田沼：日本物理学会、97年3月名城大学
- 田沼、田仲、山城、柏谷：advances in superconductivity IX 印刷中
- 田沼、田仲、山城、柏谷：Physica C 印刷中
- 田沼、田仲、山城、柏谷：Phys. Rev. B 投稿予定

参考文献

- [1] Y. Tanaka and S. Kashiwaya: Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 3451.
- [2] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi, H. Takashima and K. Kajimura: Phys. Rev. B 51 (1995) 1350.
- [3] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi and K. Kajimura: J. Phys. Chem. Solids. 56 (1995) 1721.
- [4] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi and K. Kajimura: Phys. Rev. B 53 (1996) 2667.
- [5] Y. Tanaka and S. Kashiwaya: Phys. Rev. B 53 (1996) 9371.
- [6] Y. Ohnishi, Y. Ohhashi, Y. Shingaki and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 675.

分 EC5 施
実 78,433
許 180,800

マルチカノニカル法による疎水水和を考慮した
ペプチドの動的立体構造の研究

Dynamic structure of the peptide with hydrophobic hydration
calculated by the multi-canonical method

入佐 正幸

1. 研究目的・内容

蛋白質やペプチドの計算機シミュレーションを行うとき、系のエネルギー関数にいかにか水和自由エネルギーの寄与を入れるかは重要な問題である。本研究では、液体論で広く用いられている疎水相互作用に関する理論を拡張したもの (Extended scaled particle theory) を用いる。シミュレーションの手法としては、エネルギー極小状態に留まるのを効率よく避けられるマルチカノニカルモンテカルロ法を使用する。この組み合わせは初めての試みであり、現実的な蛋白質やペプチドの計算にどれくらい有効かを調べるのが本研究の目的である。

2. 平成8年前期の研究内容・計算方法

平成8年前期の研究計画での目的は、以下の3点である。

- ① 入佐が開発した水和自由エネルギー計算プログラムと、岡本が開発したマルチカノニカルモンテカルロ法のプログラムを統合する際に必要となる、人工的に発生させた立体構造での水和自由エネルギー計算が正しく行われるかチェックする。
- ② 入佐が開発した水和自由エネルギー計算のプログラムの現バージョンでは、温度を変化させる計算ができなかった。既に温度を変化させた際の理論拡張については学会等で発表している。今回はプログラムの書き換えを行い実際に計算できるようにする。
- ③ ②を用いて蛋白質の比熱を計算し実験と比較する。この比較検討を行うことが、温度を変数としてサンプリングすることができるマルチカノニカルモンテカルロ法との統合の最低条件となる。

3. 平成8年前期の研究成果

- ① 岡本のプログラムでは既に人工的に発生させた蛋白質の立体構造でのエネルギー計算が行われていたが、入佐のプログラムでは天然に存在する立体構造の計算のみを仮定していた。入佐のプログラムでは Extended scaled particle theory (ESPT) を用いており、その中の分子のトポロジー検索部分 (分子を fused spheres とみなした時の3球の交点等を探す) では人工的に発生させた立体構造を考慮していなかった。例えば、人工的に発生させた構造では分子内の2原子間の距離が天然では存在しえない程近い場合がある。この場合、トポロジー検索に失敗することがある。どのような立体構造の場合に失敗するのかを調査した。調査した結果、計算機の精度上では同じ位置に3球の交点等が配置してしまう特異点問題であった。しかも、この問題は計算幾何学で現在取り組まれている事が分かった。現在のノイマン型コンピューターでは、トポロジー検索はもっとも不得意な問題とされている。分子科学とは交流がほとんどない計算幾何学で、同じ問題がポロノイ多面体の問題として最近議論されている。
- ② ESPT の長所の一つは溶媒の状態方程式 (経験則でよい) を与えるだけで、任意の温度での水和自由エネルギーを計算できることである。理論的な拡張としては、a)水和自由エネルギー計算式中の溶媒の数密度依存部分に水の状態方程式の経験式を代入した b)温度変化による溶媒の構造変化は計算に用いる溶媒のエネルギーパラメーターおよび溶媒の数密度に繰り込まれているとした。プログラムの書き換えとしては、水の状態方程式の経験式 (温度に関する4次の多項式) とその経験式の温度に関する2次微分式を組み込んだ。

③. ② を用いて3つの蛋白質 (avian pancreatic polypeptide, bovine pancreatic polypeptide, actin monomer) の天然構造での比熱の計算を行った。比熱の計算では静電相互作用の温度依存性からくる寄与は考慮しなかった。計算結果のオーダーは実験値とほぼ一致した。この比熱の計算では蛋白質表面に接触している水分子の数を同時に計算している。接触している水分子の付近の密度は水単体の場合の密度の 1.2 ~ 1.5 倍であった。これは分子動力学法で知られている結果とよく一致する。以上の結果は、蛋白質の比熱はさまざまな要因に影響されているが、そのうちの疎水効果からの寄与を ESPT によってほぼ計算できたことを示す。

2. 平成8年後期の研究手法・計算方法

平成8年後期の研究計画での目的は以下の2点である。

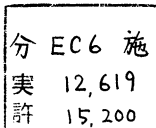
- ①. トポロジー検索のエラーを避ける手段の模索。
- ②. enkepharine の計算。ESPT 計算の高速化

3. 平成8年後期の研究成果

① 前期で問題となった蛋白質分子のトポロジー検索でのエラー (特異点問題) を避けるためにどうすればよいか検討した。a) 蛋白質内の原子の半径に計算に影響しない程度の揺らぎを持たせ、まったく等しい半径のときに生じやすいこの問題の発生を予防した。例えば、ベンゼン環 (アミノ酸ではチロシン、フェニルアラニンの側鎖に存在する) の場合環の中心に特異点が存在する。半径に揺らぎを持たせるだけで、この特異点は消失する。b) ESPT そのものの問題として、「ESPT でのトポロジー検索は分子の大きさゼロの極限構造で行わなければならない (= 分子の排除体積やその微分値の極限值が必要)」という困難な問題がある。現実の計算では、現実の大きさで分子のトポロジー検索を行い極限をとっている。蛋白質のX線結晶構造のほとんどの場合はこの方法計算できる (BNL Protein Data Bank に登録されている任意の100種程度の蛋白質について、分子研の計算機を使用し計算することができた)。しかし、人工的に発生させた構造の場合この極限值が発散することがある。理由は、その分子の現実の大きさでのトポロジーと大きさゼロでのトポロジーが異なるからである。大きさゼロの場合、分子内の原子が原子種に関わらず同じ大きさの半径を持つ状態に近づいていく。ここで、我々は二つの方法をとった。一つは蛋白質内の重原子 (N,C,O,S) の大きさ近似的に等しいと置き、極限值を求める際の発散を押さえた (各原子の半径が等しい場合は発散が起こらないことが入佐によって既に数式で確かめられている)。もう一つは、計算幾何学の手法を取り入れることにより、できる限り正確に「ESPT でのトポロジー検索を分子の大きさゼロの極限構造で行う」ことへの試みである。分子内の原子の半径が等しい場合はポロノイ多面体の手法を用いることができるが、この場合はパワーダイアグラム (ポロノイ多面体の拡張された概念) の手法を用いなければならない。我々のこの問題に計算幾何学でのパワーダイアグラムの研究を利用するためには、ここ2年程度の最新の成果を利用しなければならない (それまでのパワーダイアグラムの研究では我々の問題に適應できない)。

②. 小さなペプチドである enkepharine について、分子内の原子の半径が等しいとして ESPT で水和自由エネルギーのうちの疎水項を計算し、岡本らの除冷法モンテカルロでエネルギー最小構造を探した。その結果は丸まった構造が安定であり、まったく独立に行われた木下らの拡張 RISM 理論と岡本らのモンテカルロ法による計算との組み合わせの結果と一致した。ESPT の計算結果がより厳密な理論である拡張 RISM 理論と定性的に同じ結果を与えたことから、ESPT での計算部分の高速化をはかった。この高速化には計算幾何学でのポロノイ多面体の方法がそのまま使える。現在、ポロノイ多面体の高速計算プログラムと ESPT のプログラムの融合を行っている最中である。また、パワーダイアグラムの手法については、入佐が所属する九工大情報工学部の計算幾何学を専門とする柿崎教授と協力することにより、現在、3次元のパワーダイアグラム計算という計算幾何学でも最先端の研究に取り組んでいる。この取り組みが成功すれば、そのまま①. の解決にもつながる。

4. 発表・出版実績まとめ予定
入佐、岡本、光政、平岡 投稿予定



イオン・分子反応の理論的研究

Theoretical Study on Ion・Molecule Reaction

○岡田 聰(阪府大・先端研)

1.研究目的・内容

気相イオン・分子反応の反応経路を明らかにするため、質量分析計を用いた実験およびMO理論計算を実施している。

3員環構造のエチレンオキシド($\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2$)は活性な反応性を有していて、その誘導体は多くの既知あるいは未知の発ガン物質の代謝過程の中間体と考えられている。エチレンオキシドのようなエポキシド基を含む化合物の反応は注目されている。我々はこれまで、エチレンオキシドの気相イオン・分子反応をパルス化放電高圧質量分析計を用いて、高圧(数 torr)の条件で調べ、エチレンオキシドの附加した一連のイオン $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n, n=1-4$ および $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n, n=1-4$ を観測していた。更に、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n, n=1-4$ イオン系列で、平衡定数の測定から熱力学的数値を導出している。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ イオンの構造については4つの安定な構造異性体、 CH_3CHOH^+ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ 、 $\text{CH}_2\text{OH}^+-\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CHOH}_2^+$ が実験および理論計算により報告されている。 $\text{CH}_2\text{OH}^+-\text{CH}_2$ は開環し、構造異性体間のエネルギー障壁を経由して最も安定な CH_3CHOH^+ に至ると考えられている。しかし、 $\text{CH}_2\text{OH}^+-\text{CH}_2$ は反応時間が長いあるいは高圧(数 torr)の実験条件で環構造を保持している報告も存在する。

エチレンオキシド附加イオンの構造やそれらのイオン生成経路を明らかにするため、非経験的MO計算をおこなった。

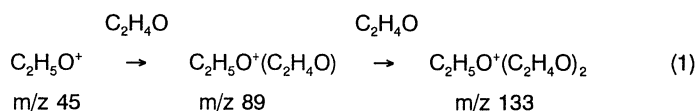
2.研究方法・計算方法

構造最適化はGAUSSIAN 94プログラムを用いて、RHF/3-21Gおよびbecke3lyp/6-31G⁺ 6Dでおこなった。

最適化された安定中間体や遷移状態の構造はbecke3lyp/6-31G⁺ 6Dで振動解析して確かめた。

3.研究成果

本研究ではエチレンオキシドが附加する下記の反応経路をMO計算で追跡した。

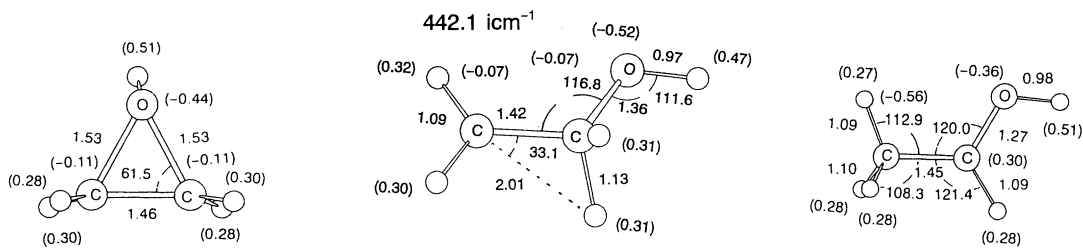


反応に関与する $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ として $\text{CH}_2\text{OH}^+-\text{CH}_2$ と CH_3CHOH^+ の2つのイオンが考えられる。現在までに、becke3lyp/6-31G⁺ 6Dで最適化した構造とそれらの生成ポテンシャルエネルギー変化(全電子エネルギー)を図1に示す。

生成熱は $\text{CH}_2\text{OH}^+-\text{CH}_2$ と CH_3CHOH^+ で大きな差(29.50 kcal/mol)があるにもかかわらず、m/z 89イオン(6と8)生成の安定化エネルギー(33.84と33.85 kcal/mol)はほぼ同じ値である。このことは6および8イオン生成の速度が等しいことを示している。 $1 \rightarrow 4$ および $8 \rightarrow 6$ の遷移状態の最適化構造、TS1およびTS2を振動モードを付記して示した。これらの異性化のエネルギー障壁はTS1がTS2より11.44 kcal/mol(30.11-18.67)小さいことがわかる。

また、 $1 \rightarrow 4$ のエネルギー障壁(18.67 kcal/mol)が小さなことから、イオンの安定化が不十分な場合、 $1 \rightarrow 4$ の異性化が予想される。m/z 133(6 + $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ および8 + $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)イオン生成の安定構造は現在最適化中である。

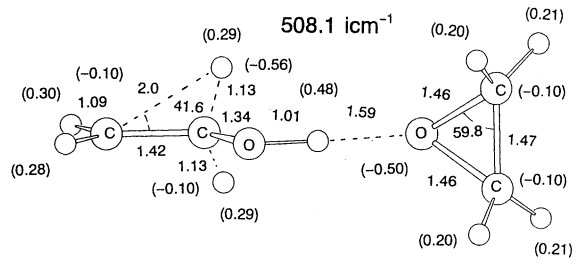
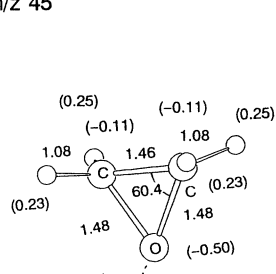
最終的に、生成イオンのポテンシャルエネルギー変化をGibbsの自由エネルギーで求め、実験値と比較することにより、反応経路を検討する予定である。



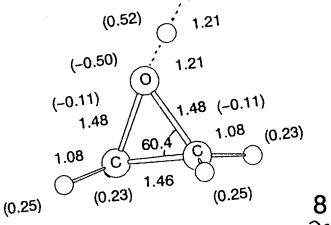
1
m/z 45

TS1

4

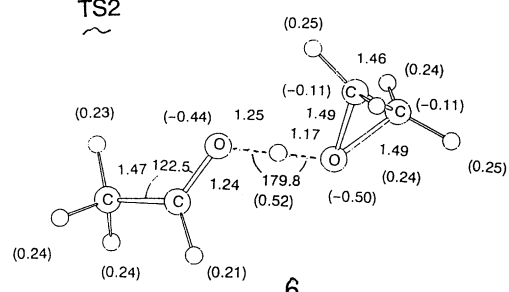


白丸は水素原子を、結合距離はÅおよび角度は°で、括弧内の数字は電荷分布を示す。



8

TS2



6

m/z 89

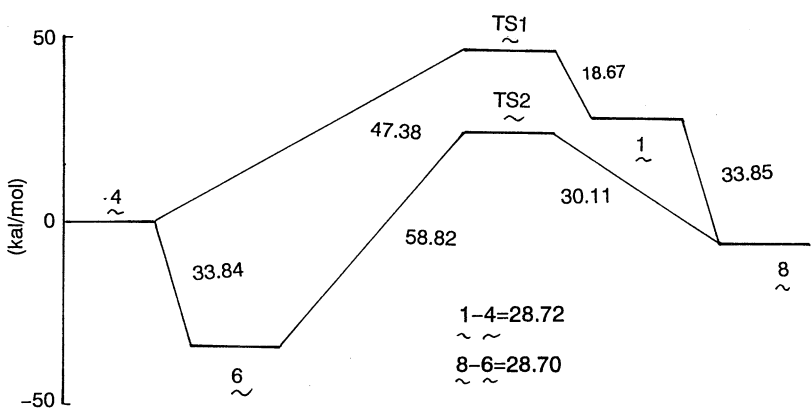


図1

4.発表・出版実績または予定

- 岡田、阿部、谷口、山辺 Chem. Phys. Lett., 209, 161(1993)
- 岡田、阿部、山辺 質量分析連合討論会、1994年5月大阪
- 岡田、阿部、山辺 J. Phys. Chem., 99, 16877(1995)
- 阿部、中尾、堀井、岡田、入江 J. Photochemistry and Photobiology 95, 209(1996)
- 岡田、堀井、阿部、山辺 日本化学会第72年春季年会、1997年3月東京

分	EC7	施
実	52,879	
許	76,400	

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）、柴田彰則（名大・工）、熊崎隆男（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。最近では、強磁性体/絶縁体/強磁性体というトンネル接合において大きな磁気抵抗効果が見出され、大きな関心を集めている。

一方、試料作製技術の進歩により、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。マンガン酸化物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が代表的例である。CMRは室温で起きる為、マンガン酸化物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、金属磁性体や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。

本年度は強磁性トンネル接合における磁気抵抗効果、とマンガン酸化物の磁気構造とに焦点をあてた研究を行った。

2) 研究方法・計算方法

トンネル型磁気抵抗効果の計算は、久保公式を用いた公式化と数値シミュレーションとを併用した。後者については、系のサイズと精度とが計算機に左右される。単一バンドのタイトバインディング模型の場合には、系の断面積は 20×20 、絶縁層の厚さは12層程度が限界である。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し、それに対して数値的厳密対角化法を適用した。

3) 研究成果

3-1) 強磁性トンネル接合における磁気抵抗効果

磁性金属/絶縁体/磁性金属トンネル接合における磁気抵抗効果に対する界面の乱れの効果をまずとりあ

げる。界面には一般に構造の乱れが存在するが、これがどのようにトンネル電流に影響するかは明らかにされてはいない。そこで、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、トンネルコンダクタンス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、以下の点が明らかになった。

まず、トンネルコンダクタンスに対して、いわゆるバーテックス補正が重要であることが示された。また、自由電子模型と異なり、タイト・バインディング模型では、バンドが閉じている効果が顕著に現れる。このため磁気抵抗比が大きくなる。しかし、乱れの効果はそれを押さえるように働く。これらの点は、数値シミュレーションによるコンダクタンスの直接計算によっても確認された。

更に、同じ手法を金属/半導体/金属接合に適用し、これらの系における電気伝導に対する不純物効果を調べた。その結果、半導体のミニバンド構造と不純物準位との干渉効果がコンダクタンスに大きな影響を与えることが明らかにされた。

3-2) マンガン酸化物の磁気構造

ペロブスカイト型マンガン酸化物は多彩な磁氣的、構造的、電氣的性質を示す。その典型例が CMR と呼ばれる非常に大きな磁気抵抗効果である。外部磁場によって生じる CMR に伴って磁気構造も変化しているため、この系における複雑な磁気構造がどのような機構で実現されているかをまず明らかにすることが重要となる。そこで、マンガンイオンの電子状態から出発して導かれた有効ハミルトニアンを用いて磁気状態を調べた。この有効ハミルトニアンでは、軌道の 2 重縮退のために、スピンと軌道の自由度が結合することが重要となっている。

本研究では、分子場近似と合わせて、スピン配列と軌道配列とを自己無撞着に決定できる厳密対角化法を用いた。厳密対角化の計算は適当に簡略化されたハミルトニアンを用い、 LaMnO_3 の絶縁相と 50% ドーピングの電荷配列相に対して行った。強磁性相互作用を含む e_g 電子に対する有効ハミルトニアンと、 t_{2g} スピン間の反強磁性相互作用の競合の結果、適当なパラメータ領域で軌道配列が自己調整されることにより A-type AF が安定化されることが示される。50% ドープの電荷配列相でも同様である。このようにして、マンガン酸化物では、スピンと軌道とのインタープレイにより多様な磁気構造が比較的狭いパラメータ領域で実現することが明らかになった。

発表論文

- 1) H. Itoh, J. Inoue, Y. Asano and S. Maekawa, *J. Magn. Magn. Mater.* 156 (1996) 343.
- 2) S. Maekawa and J. Inoue, *J. Magn. Magn. Mater.* 156 (1996) 315.
- 3) J. Inoue, *J. Magn. Magn. Mater.* 164 (1996) 273.
- 4) S. Maekawa and J. Inoue, *J. Appl. Phys.* 79 (1996), 4730.
- 5) H. Itoh, J. Inoue and S. Maekawa, *Physica B* in press.
- 6) J. Inoue, S. Ishihara, W. Koshibae and S. Maekawa, *Czech. J. Phys.*, 46 (1996) 1861.
- 7) J. Inoue, S. Ishihara, W. Koshibae, Y. Kawamura, S. Okamoto and S. Maekawa, *Czech. J. Phys.*, 46 (1996) 3225.
- 8) J. Inoue, S. Akazawa and S. Maekawa, *Czech. J. Phys.*, 46 (1996) 1859.
- 9) W. Koshibae, Y. Kawamura, S. Okamoto, J. Inoue and S. Maekawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 66 (1997) 957.
- 10) S. Ishihara, J. Inoue and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 8280.
- 11) J. Inoue, S. Okamoto, S. Ishihara, W. Koshibae, Y. Kawamura and S. Maekawa, *Physica B*, in press.
- 12) W. Koshibae, Y. Kawamura, S. Ishihara, S. Okamoto, J. Inoue and S. Maekawa, *Physica B*, in press.
- 13) W. Koshibae, S. Ishihara, Y. Kawamura, S. Okamoto, J. Inoue and S. Maekawa, *Physica B*, in press.
- 14) 井上順一郎、小椎八重航、*固体物理* 32 (1997) 317.

分	ED5 施
実	12,034
許	11,200

(和文) 分子カオス

(英文) Molecular Chaos

○尾崎次郎(岡山大), 須山孝夫(阪大)

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。(1) Hénon-Heiles potential に関する結果の一部をまず最初に以下に示す。我々は特定の周期軌道を Energy E と Winding number P/Q で指定する。我々の第一の目標は出来る限り多くの周期軌道を見付け出して、それを分類することである。そのためには、いくつかのエネルギーに対するポアンカレ断面を計算して、その断面を詳細に調べる必要がある、それらの結果を見つ本格的に周期軌道を計算する。Fig.1 ~ Fig.4 は多くの計算結果の1部で、非常に狭い範囲のポアンカレ断面を示している。(2) 次に Diamond potential に関する結果の1部を示す。Fig.5 ~ Fig.7 は計算で得られた多

くの周期軌道の1部を示している。Fig.8はWinding number $P/Q=1/1$ (直線運動)を持つ特定の周期軌道のエネルギーと周期の関係を示している。その結果は理論値と数値計算の結果が完全に一致している。

(II)に関しては多数の結果の1部で、もっとも重要な結果のみを示す。Fig.9は磁場の強さと共に、 $H_2^+(\gamma_g$ state)がantibonding stateからbonding stateに変わっていく様子を明確に示している。つまり、 $0.1 \leq \gamma \leq 0.2$ ($\gamma=1$ は 2.35×10^9 Gaussを意味する)で状態が変わっていることがわかる。詳しくは近く論文発表するつもりである。

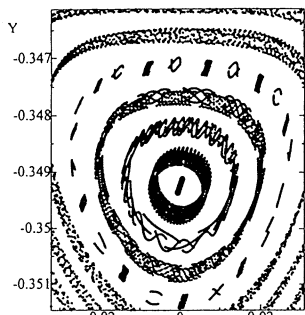


Fig.1 E=0.11

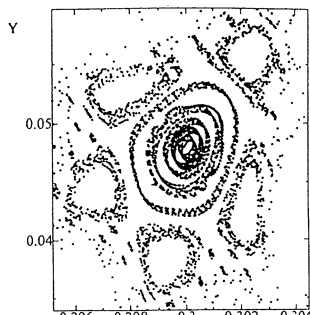


Fig.2 E=0.16

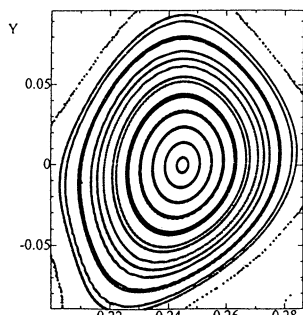


Fig.3 E=0.12

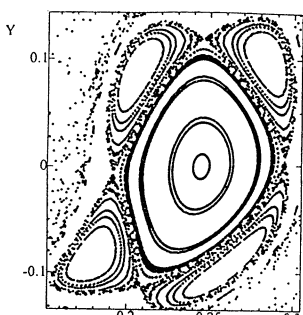


Fig.4 E=0.12



Fig.5 (E=0.2, P=3, Q=1)



Fig.6 (E=0.2, P=3, Q=1)



Fig.7 (E=0.2, P=3, Q=1)

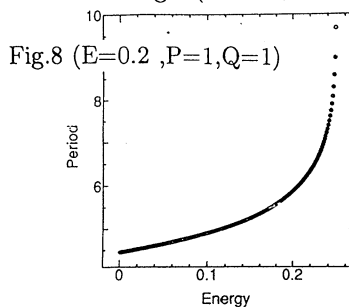


Fig.8 (E=0.2, P=1, Q=1)

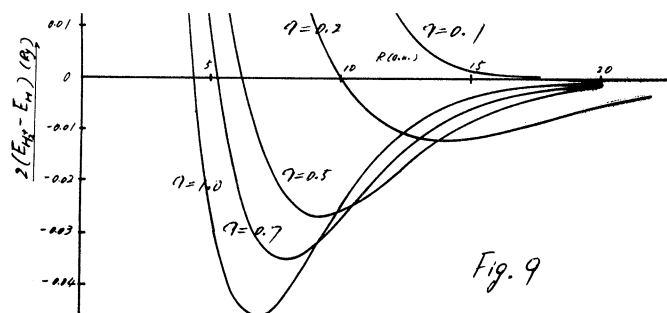


Fig.9

4. 発表・出版実績又は予定

- (1) 尾崎、日本物理学会・応用物理学会 中国四国支部例会 1996年7月 香川大学
- (2) 尾崎、須山、日本物理学会・応用物理学会 中国四国支部例会 1996年7月 香川大学
- (3) 尾崎、日本物理学会 秋の分科会 1996年10月 山口大学
- (6) J. Ozaki, " γ_g state of H_2^+ Ion in Strong Magnetic Field" Progress of Theoretical Physics 投稿予定

分	ED7 施
実	76,841
許	80,000

分子および分子集合体の構造と物性の研究

Theoretical Study of Structure and Properties of Molecules and Molecular Systems

○北浦和夫 (阪府大)、麻田俊雄 (阪府大)、池尾英司 (阪府大)、沢井卓也 (阪府大)、吉成修司 (阪府大)、加藤直也 (阪府大)

1. 研究目的・内容

分子シミュレーションのためのポテンシャル関数の作成、及び分子クラスター、液体状態や固体状態の構造と物性を解明する事が目的である。結晶・蛋白質の構造最適化や大きな分子集団系の物性予測などについては全電子を考慮する従来の *ab initio* MO 法を用いることは実際上不可能である。そこで、これらの系の分子間相互作用の解析を目的として新しい計算方法であるペア近似 *ab initio* MO 法を提案し、その応用研究を行った。また分子認識や自己組織化の解明を目的として、少数分子からなるクラスターを対象に *ab initio* MO 計算およびこれを用いた Monte Carlo (MO-MC) シミュレーションを行い構造、電子状態の変化およびクラスター内反応に及ぼす溶媒効果の解析を行った。

2. 研究方法・計算方法

ペア近似 *ab initio* MO 法はパラメータを一切含んでいないために、バランスの良い相互作用が第一原理に基づいて再現できる。具体的には系をいくつかのフラグメントに分割してフラグメントペア間で相互作用エネルギーを計算するという新しい概念に基づいている。計算に用いるプログラムは GAUSSIAN94 のルーチンを取り入れて作成したオリジナルなもので、全電子計算の精度を維持しつつ計算時間が極端に短くてすむという利点がある。また、MO-MC シミュレーションに用いるプログラムは、パラレル処理が可能なオリジナルのものをを用いている。ただし、エネルギー計算には GAUSSIAN94 を用いた。高い信頼性で任意の系に適用できると同時に、従来の方法では考慮することが困難であった分子内変形や多体相互作用による効果、および結合の生成・開裂をあらわすことができる等の利点がある。

3. 研究成果

3-1. ペア近似 *ab initio* MO 法の開発と応用 ペア近似 *ab initio* MO 法を水素結合系クラスター (H_2O , HF, NH_3) に適用した結果 *ab initio* MO 法と同程度の精度で構造やエネルギーを求めることができ水素結合系クラスターに対しては 1kcal/mol、酸素-酸素間距離で最大 0.05 Å 程度、水和クラスターイオンに対してはエネルギーで 5kcal/mol、イオン-酸素間距離で 0.02 Å 程度の誤差で全電子を考慮した結果と一致した。さらに多体ポテンシャルも再現出来ている。計算時間も分子数の 2 乗に比例することになり大幅な計算時間の短縮になる。以上のことからペア近似 *ab initio* MO 法は多数の分子からなる分子集合体、分子クラスター、液体、溶液、結晶などの分子シミュレーションに有効であることがわかった。

3-2. *ab initio* MO 計算を用いた $\text{S}_\text{N}2$ 反応の理論的研究 Cl^- イオンと CH_3Cl 分子からなる水和クラスターモデルを用いて、 $\text{S}_\text{N}2$ 反応である Cl^- の置換反応に及ぼす溶媒効果を解析した。計算レベルは MP2/6-31G** である。図 1 に計算から得られたエネルギー安定構造と遷移状態の構造を示した。水分子が 1 つ配位した場合の活性化エネルギーが 21.9kcal/mol であるのに対し無水の場合には 15.4kcal/mol になる。このエネルギー差が溶媒効果に相当しており、主に水分子による $\text{Cl}^- \cdots \text{CH}_3\text{Cl}$ 分子間の電子移動障害効果と水和構造の変化(脱水

和)によるものであることがわかった。また、図 1(b) で、水分子の移動に伴うエネルギー変化が大変小さいことから遷移状態付近でエントロピーが大きくなり活性化自由エネルギーが小さくなる可能性もあるので引き続き解析を進めている。

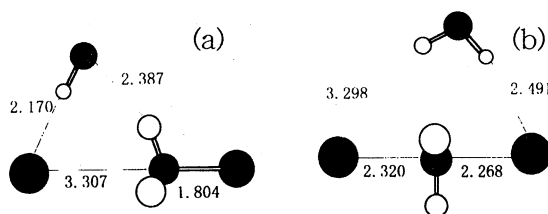


図1: $\text{Cl}^-(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})$ の構造
エネルギー安定構造 (a) ; 遷移状態の構造 (b)

3-3. $\text{CN}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターの水和構造

理論的研究 *ab initio* MO 計算 (6-31++G^{*}基底関数による RHF レベル) によるエネルギーを精度良く再現する、bond-bond型分子間相互作用ポテンシャル関数を用いて $\text{CN}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-8$) クラスターの Monte Carlo シミュレーションを行った。これまでの研究成果を踏まえて、 CN^- イオンの C 側・N 側における水和構造を詳細に検討した。まず、 $\text{CN}^-(\text{H}_2\text{O})_8$ クラスター内の水素原子の存在確率密度分布を調べた。この特徴を見ると、 CN^- イオンに水分子が直線的水素結合することによる 2 重の曲線パターンが認められた。ここで、N 側のパターンは密度が高く、その広がりも N 側全体に亘っていた。これは、N 側で密度の高い、強固な水和構造が形成されていることを意味する。一方、C 側では、曲線パターンの見られる領域が限定されている上、比較的大きな水分子の揺らぎがあることを示唆していた。このことを検証するため、第 1 水和殻内に 3 つの領域 (ウインドウ) を設定し、各ウインドウ内での構造情報を調べた。その結果、揺らぎの大きいとみられる領域では水和構造が著しく破壊されていることが確認された。そして、上述の特徴に基づいた水和モデルによると、従来よりも実験結果を合理的に説明できることが判明した。

3-4. $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターにおける溶媒効果の理論的研究 $T=300\text{K}$ における MO-MC シミュレーションの結果 Mg^+ イオンに対する水分子の配位数は 3 であることがわかった。また、水素結合の方向性に重要に寄与すると考えられる水分子の HOH 角は 90 度から 120 度付近にかけて幅広く分布している。*ab initio* MO 計算から得られる最適化構造の角度が 106 度であるのに対してシミュレーションの結果は 104 度の位置にピークをもつ。これはポテンシャル面の非調和性が大きいことを示している。一方水分子から Mg^+ イオンへの電子移動により Mg イオンの電荷の絶対値は配位する水分子の数 n に応じて単調に減少し $n=4$ でも依然減少が続いていることから第二配位圏の水分子でさえ中心 Mg^+ の電荷分布に対して大きく影響していることがわかった。 $n=4$ までにクラスター内反応は生じなかったが、同じ方法を用いた $\text{B}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ においてクラスター内反応が見つかった。

4. 発表・出版実績または予定

- 麻田、岩田 第 6 回計算化学シンポジウム、1996 年 5 月東京;
- 麻田、渡邊、岩田 1996 分子構造総合討論会、1996 年 10 月 9 日福岡;
- 麻田 スーパーコンピュータワークショップ'96、1996 年 11 月分子研;
- 麻田、西本、J.Mol.Simul., **16**, 307(1996);
- 池田、西本、麻田、Chem.Phys.Lett., **248**, 329(1996);
- 麻田、岩田、Chem.Phys.Lett., **260**, 1(1996);
- 渡邊、麻田、岩田、Bull.Chem.Soc.Jpn., in press;
- 衣川、北浦、J.Mol.Simul., **16**, 272(1996).

分	E D 8 施
実	101,730
許	100,000

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)、Sudhir A. Kulkarni (名大情報文化)

1. 研究目的

本研究は、有機化学反応、特に金属原子を持つ有機金属反応のポテンシャル面を非経験的分子軌道法によって計算し、そのポテンシャル面の性質を支配する電子的因子を明らかにすることによって、分子設計や反応設計の基礎となる情報を得ることを目的としている。本年度は次の課題について理論的検討を行った。1) 遷移金属錯体上におけるアルキンからビニリデンへの異性化反応、2) Smヒドリド錯体によるオレフィンのヒドロボレーション、3) NOとXCOラジカル (X=H, F, Cl)の反応である。

2. 研究方法・計算方法

上記のモデル反応について、その反応物、生成物、遷移状態の構造最適化をGaussianシリーズを用いたRHF法、MP2法、B3LYP法などで行った。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法およびB3LYP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) 遷移金属錯体上におけるアルキンからビニリデンへの異性化反応

遷移金属錯体上におけるアルキンからビニリデンへの異性化、すなわち、水素の転位 (式1参照) は、触媒反応における重要な素反応の一つである。我々は、Ru(II)錯体では配位子内で水素転位が起き、Ruの役割は反応中に生成する非共有電子対を安定化することであることを見いだした。一方、9属の遷移金属 (Co, Rh, Ir) の場合にはアルキニルヒドリド錯体(M(H)(CCR))が中間体として存在し、金属上のヒドリドがβ炭素へ転位することが実験事実に基づいて提案されている。そこで、モデル反応1 (式1) の機構について理論的検討を行った。

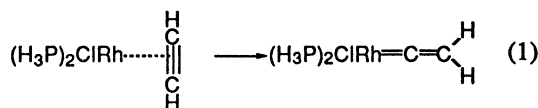


図1に結果を示す。計算にはSplit valence型 (C₂H₂には分極関数) の基底関数を用い、Rhには17電子をあらわに考慮したECPを用いた。構造最適化はMP2レベルである。計算によれば、アセチレン錯体 (A) からビニリデン錯体 (E) への反応は、まず、アルキニルヒドリド錯体 (C) へ至る酸化的付加反応 (活性化エネルギー36.3 Kcal/mol) とCからビニリデン錯体 (E) への水素転位 (1,3-転位、33.5 Kcal/molの活性化エネルギー) の2段階反応である。直接AからEへ至る反応経路 (配位子内の水素転位、1,2-転位) は存在しない。Ru(II)錯体では、酸化的付加反応生成物がRu(IV)であるために不安定であり、アルキニルヒドリド錯体を経る反応経路は存在しなかったが、Rhの場合には、酸化的付加が容易であるために、異なる反応経路が存在する。

さらに、この配位子内の1,2-水素転位の他に、協奏的2分子反応機構について調べた。この反応機構はIr錯体の場合にWernerらによって提案されているからである。図2に示すとおり、二つのアルキニルヒドリド錯体からなるreactant complex(F)、二つのビニリデン錯体からなるproduct complex(H)およびその間の遷移状態 (Gts) の構造を、配位子にはSTO-3G基底関数を用いたMP2法で決定し、反応1で用いたものと同じ基底関数でMP2エネルギー計算

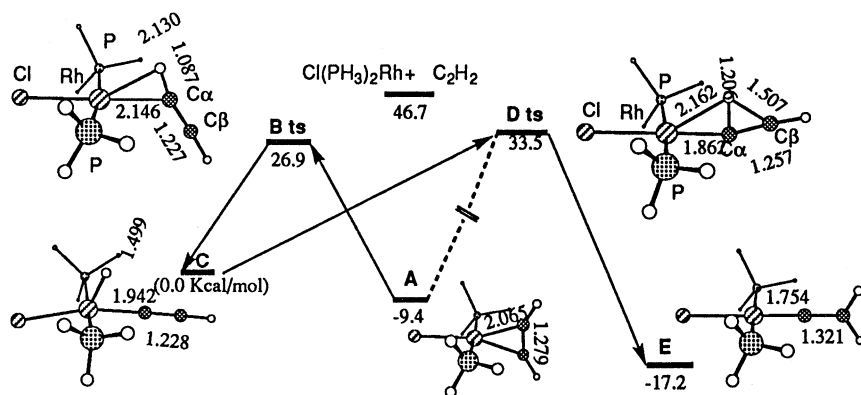


図1 反応1の単分子反応機構のMP2エネルギープロフィール (Kcal/mol) とMP2最適化構造. RhCl(PH₃)₂(HC≡CH), A, RhCl(PH₃)₂(H)(C≡CH), C, RhCl(PH₃)₂(C=CH₂), E, と遷移状態

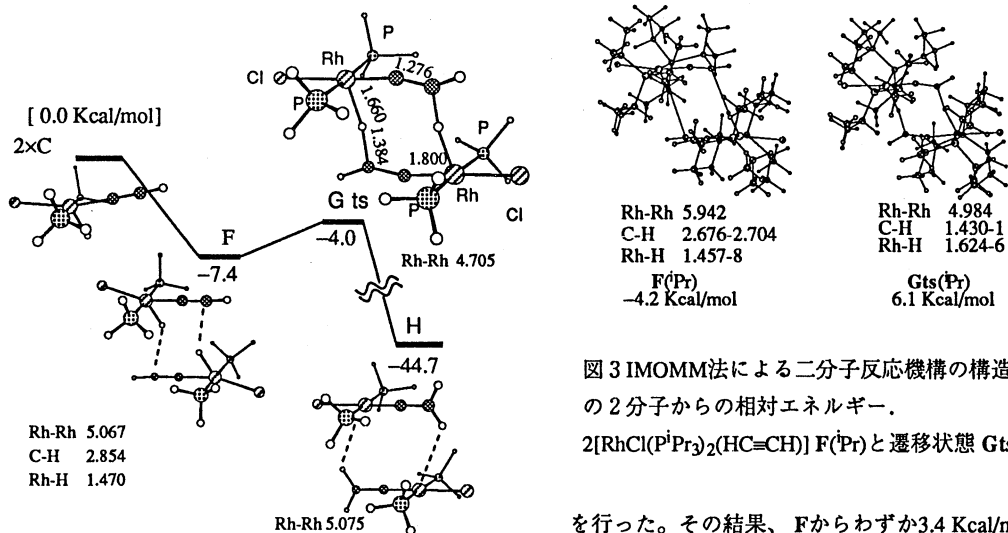


図2 反応1の二分子反応機構のMP2エネルギープロフィール (Kcal/mol) とMP2最適化構造. 2[RhCl(PH₃)₂(HC≡CH)] F, 2[RhCl(PH₃)₂(C=CH₂)] H, 遷移状態 Gts

Integrated MO(MP2)+MM(MM3)法を用いて、配位子がP(*i*Pr)₃の場合のポテンシャルエネルギー面の様子を調べた。その結果、確かに活性化エネルギーは増加するものの、かさだかいP(*i*Pr)₃の場合でもF(*i*Pr)からGts(*i*Pr)への活性化エネルギーは10.3 Kcal/molであり、単分子反応機構よりも二分子反応機構が有利であることが確かめられた。P-Rh-P結合角やイソプロピル基の変形のしやすさが立体反発を少なくしていると考えられる。

2) Sm錯体によるオレフィンのヒドロボレーション

遷移金属錯体を触媒とするオレフィンのヒドロボレーションはRh錯体のような後周期遷移金属錯体において実

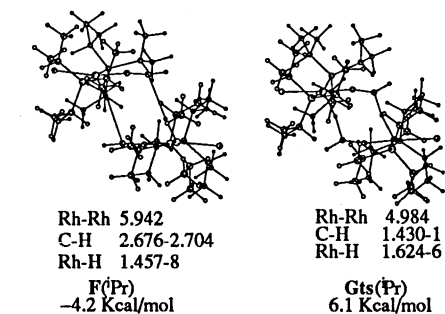


図3 IMOMM法による二分子反応機構の構造とC(*i*Pr)の2分子からの相対エネルギー. 2[RhCl(P^{*i*}Pr)₂(HC≡CH)] F(*i*Pr)と遷移状態 Gts(*i*Pr).

を行った。その結果、Fからわずか3.4 Kcal/molの活性化エネルギーで反応が進み、単分子反応の場合と比べて非常に容易に進むことが明らかとなった。しかしながら、実験的にはホスフィンにはPH₃ではなくもっとかさ高いP(*i*Pr)₃であり、そのため、立体反発によって二分子反応機構は不利になる可能性がある。そこで、

験的に広く研究されてきた。一方、MarksらによってSmなどのランタニド錯体を用いても、高い位置選択性で反応が進むことが報告された。Sm錯体の場合、後周期遷移金属錯体とは異なり、酸化的付加や水素のβ脱離反応が困難であり、全く異なる反応経路が報告されている。そこで、反応機構を調べるとともに、後周期遷移金属錯体との電子的違い、領域選択性の要因などを検討する理論計算を開始した。今年度は2式に示すモデル触媒反応の理論計算をおこない、その電子的因子の解析を行った。



昨年までのSm錯体の他の反応系の理論計算において、RHF構造はかなり良いという結果を得ている。そこで、RHF法によって構造最適化し、その構造でMP2計算することによって反応のエネルギーを求めた。これまでどおり、DolgらのECPと基底関数をSmに、ヒドリドや、C₂H₄、HB(OH)₂にはSplit valence + polarizationレベルの基底関数を、Cp環にはpolarization functionを加えない基底関数系を用いた。図4に最適化構造とエネルギープロフィールを示す。この反応サイクルは、エチレンの挿入およびσメタセシスの2段階から成り立っている。この反応機構

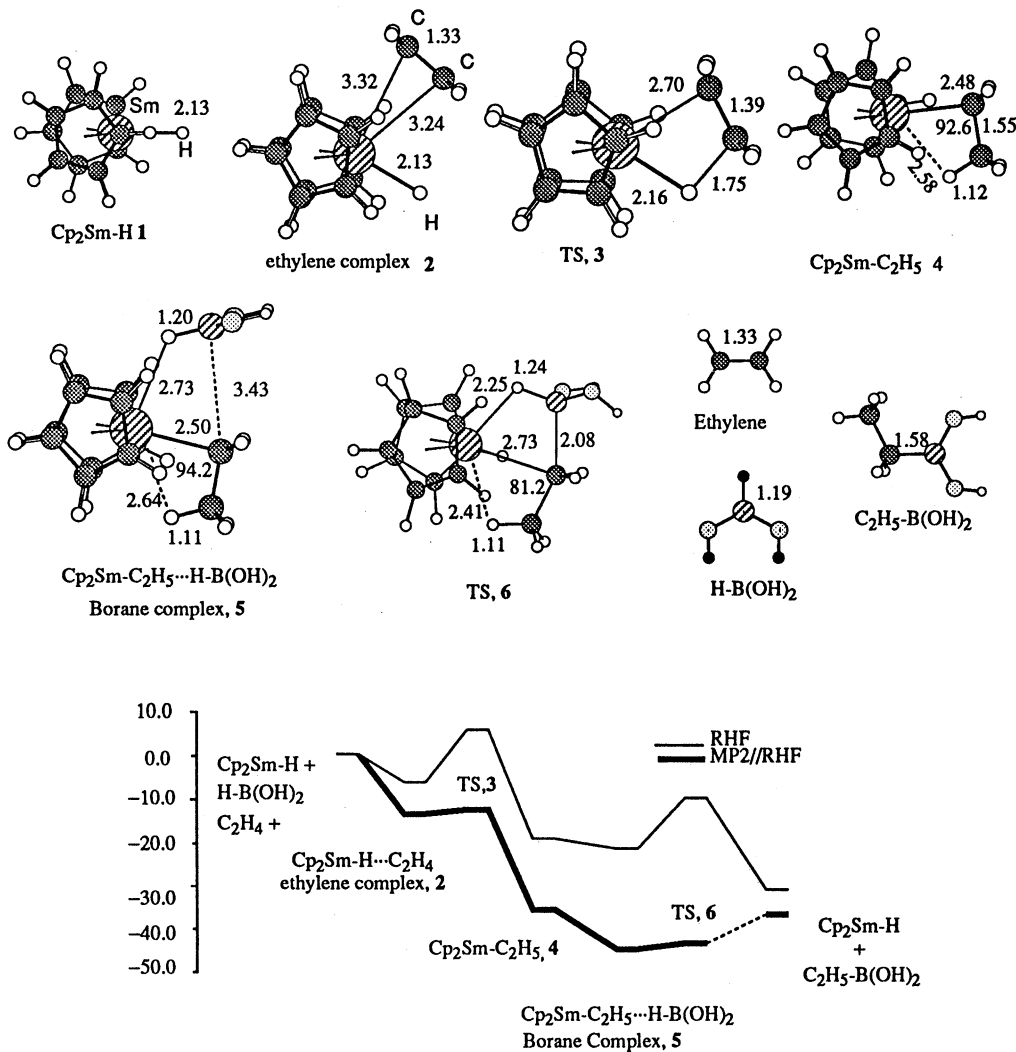


図4 Sm錯体によるヒドロボレーション反応のRHF最適化構造とMP2ポテンシャルエネルギープロフィール (Kcal/mol)

の特徴は、Smの小さな電気陰性度によって理解することができる。すなわち、配位子には大きな負電荷が、Smには大きな正電荷が存在するように、Sm-L結合は大きく分極している。

反応物のSm-H結合へエチレンが挿入し、アゴスティック相互作用を持つエチル錯体になる。他の様々なM-H結合へのオレフィン挿入のように、この反応の活性化エネルギーは小さい。次の σ メタセシス反応では、エチル錯体にHB(OH)₂が配位した中間体が存在する。Sm-C結合とH-B結合がSm^{δ+}-C^{δ-}とH^{δ-}-B^{δ+}のように分極していることから、このreactant complexが図4に示した構造をとり、低い活性化エネルギーで、エチル“アニオン”の非共有電子対とBの空2p軌道の間に結合ができることは明らかである。

図4に示した構造で、電子密度の解析(Bond critical pointでのLaplacian)を行った。その結果、Sm-H結合やSm-C結合の共有結合性は小さいこと、 σ メタセシス反応の遷移状態では、 β CH結合とSmの間のagostic相互作用が構造変化を容易にしていることが示された。

3) NOとXCOラジカル (X=H, F, Cl)の反応

XCOラジカルとNOやO₂の反応は環境化学的に重要な素反応であり、関連する化学反応が実験的にも理論的にも研究されている。HCOやFCOラジカルとNOの反応においてはC(X)ONO中間体が存在すると考えられている。そこで、我々は、この反応について、UMP2/6-31+G(d)による構造最適化とQCISD(T)レベルのエネルギー計算、UB3LYP/6-311G(d,p)法による構造最適化とCCSD(T)レベルのエネルギー計算、さらに一部QCISD/6-31G(d)レベルによる構造最適化によって、理論的検討を行った。X=Hの場合、実験結果と異なり、C(H)ONOから生成物HNO+COへの活性化エネルギー(遷移状態TS1とよぶ)は大きく、反応物への逆反応の方が有利であるという、実験結果とは矛盾する結果を得た。他の反応経路を今後さらに検討する必要がある。MP2法によるTS1の構造はB3LYP法やQCISD法によるものとは大きく異なる。MP2法では、B3LYP法やQCISD法では存在するHNOCOへの異性化経路が存在しないからであり、この反応に対するMP2法による構造決定には注意が必要である。X=Fの場合もX=Hと同じように、C(F)ONOから生成物FNO+COへの活性化エネルギーは大きく、反応物への逆反応の方が有利である。一方、X=Clの場合、C(Cl)ONOから反応物への解離よりも、生成物ClNO+COへの解離の方が活性化エネルギーが低く有利である。これらのハロゲン化ホルミルラジカルの場合、MP2法とB3LYP法は良く一致する構造を与えた。

4. 発表・出版実績または予定

松原、Maseras、古賀、諸熊 *J. Phys. Chem.*, 100, 2573 (1996).

吉田、古賀、諸熊 *Organometallics*, 15, 766 (1996).

若槻、古賀、Werner、諸熊、*J. Am. Chem. Soc.*, 119, 360 (1997).

頼瀬、二宮、鈴木、古賀、*Inorg. Chem.*, 36, 694 (1997).

松原、古賀、Ding、Musaev、諸熊、*Organometallics*, 16, 1065 (1997).

三上、松川、澤、原田、古賀、*Tetrahedron Lett.*, 38, 1951 (1997).

Kulkarni、古賀、*J. Chem. Phys.* 投稿中

古賀、希土類討論会、京都、1996、5月

稲吉、古賀、分子構造総合討論会、福岡、1996、10月

Kulkarni、古賀、分子構造総合討論会、福岡、1996、10月

野村、野呂、中村、古賀、日本化学会第71秋季年会、福岡、1996、10月

若槻、古賀、松原、諸熊、有機金属化学討論会、大阪、1996、10月

稲吉、古賀、大阪、1996、10月

Kulkarni、古賀、有機金属化学討論会、大阪、1996、10月

古賀、211th ACS National Meeting、New Orleans、1996、3月

古賀、XVII International Conference Organometallic Chemistry、Brisbane、1996、7月

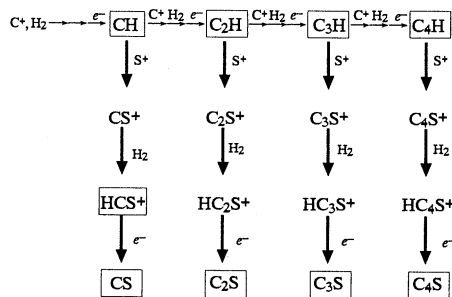
古賀、諸熊、若槻、XVII International Conference Organometallic Chemistry、Brisbane 1996、7月

古賀、The 7th CBM International Symposium、Pohang、1996、11月

【1】星間空間における硫黄を含む炭素鎖分子 C_nS ($n=1\sim 5$) の生成過程及び生成に関連した化学種の構造と電子状態に関する理論研究

1. 研究目的・内容

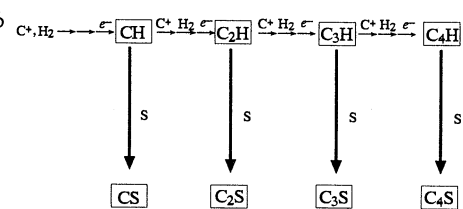
野辺山電波天文台などによる分子線サーベイの結果、おうし座分子雲 (TMC-1) をはじめとするいくつかの分子雲・暗黒星雲において硫黄を含む炭素鎖分子 C_nS ($n=1\sim 5$) が発見された。しかし、これらの分子の生成過程については、現在のところ、(1)イオン-分子反応と(2)中性分子反応のモデル (図1) がそれぞれ提案されているものの、現在のところまだ確定されていない。そこで非経験的分子軌道法を用い、これらのモデル反応のポテンシャル面を検討して、モデルの妥当性を検証するとともに、中間化学種の可能な構造について、構造パラメータを最適化し、安定構造を求めることを目的として研究を行った。



2. 研究方法・計算方法

イオン-分子反応と中性反応の反応物、中間体および生成物である C_nS 、 C_nS^+ 、 HC_nS および HC_nS^+ ($n=1\sim 5$) の可能な構造 (C_nS : 37種、 C_nS^+ : 35種、 HC_nS : 55種、 HC_nS^+ : 66種、ただし $n=5$ については直線および折れ曲がり型のみ) について、基底関数として Double-Zeta plus Polarization (DZP) を選び、2次のMøller-Plesset 摂動法 (MP2(Full)) で構造を最適化し、振動解析により安定構造であることを確認した。また反応経路についてはDZP基底関数を用いてQCISD法を用いて調べた。なお、計算は分子科学研究所のSP2、HSP、HPCならびにHP9000ワークステーションクラスター上で、GAUSSIAN 94プログラムパッケージで行った。

Ion-molecule reaction model for formation process of C_nS ($n=1\sim 4$)



Neutral-neutral reaction model for formation process of C_nS ($n=1\sim 4$)

□ observed species in interstellar space

図1 星間空間における C_nS 分子生成のモデル

3. 研究成果

MP2(Full)/DZPによる C_nS 、 C_nS^+ 、 HC_nS および HC_nS^+ ($n=1\sim 4$) のいくつかの安定構造を図2に示す。 C_nS 分子については、いずれも直線型が最も安定で、 n が奇数の場合は一重項状態が、 n が偶数の場合は三重項状態が基底状態となる。 $n=5$ の場合は図には含めなかったが $1\Sigma^+$ が基底状態である。これらの基底状態は星間空間あるいは実験的に求められた電子状態と等しく、回転定数などの値も実験をよく再現している。基底状態に近いエネルギーを持つ分子としては、 $n=2$ で $1\Sigma^+$ 状態 ($+65kJmol^{-1}$)、 $n=3$ で $3\Sigma^-$ 状態 ($+363kJmol^{-1}$) と C_3 環を形成した $3A''$ 状態 ($+335kJmol^{-1}$) があり、そして $n=4$ では、図2に示したような C_3 環を形成した $1A_1$ 状態が基底状態より $32kJmol^{-1}$ だけ高いエネルギーを持つ。このようにcyclicな構造では、 C_3 環を形成した場合に比較的安定に存在することが示唆されるが、現在のところ C_3 環を形成した C_nS 分子は星間空間でも、実験室的にも見つかってはいない。ただし炭化水素鎖分子 C_nH ($n=1\sim 5$) が星間空間内で発見されているが、その中には C_3 環を持つ C_3H 分子が含まれており、実在の可能性は大きいと考えられる。 C_nS^+ の場合、 n が奇数では $2\Sigma^+$ 状態、 n が偶数では 2Π 状態がそれぞれ基底状態である。ただし、これらは全て現在のところ星間空間では発見されていない。この場合も C_3 環をもったイオンは比較的安定に存在でき、 $n=3$ では基底状態より $61kJmol^{-1}$ 高いエネルギーを持って $2A_1$ 状態が、また $n=4$ では同じく $132kJmol^{-1}$ 高いエネルギーを持って $4A_2$ 状態が存在する。 HC_nS では n が奇数の場合、折れ曲がった構造の $2A'$ が、 n が偶数の場合、直

線の ${}^2\Pi$ が基底状態になることがわかった。特に $n=3$ の場合、実験で直線の ${}^2\Pi$ 状態（計算ではミニマムはない）が見つかっており、理論計算の結果が異なる。また C_nS や C_nS^+ と同様に、 C_9 環を持つ分子が比較的安定に存在できることもわかった。なお、これらの分子も全て現在のところ星間空間では発見されていない。 HC_nS^+ イオンでは $n=1$ 、 3 で ${}^1\Sigma^+$ 状態、 $n=2$ で ${}^3\Sigma^-$ 状態が基底状態になる。 $n=4$ の場合、奇偶交互性からは、 ${}^3\Sigma^-$ 状態が基底状態と考えられるが、結果は C_9 環を持つ ${}^1A'$ 状態が最安定となった。ただし、エネルギー差が 28kJmol^{-1} (7kcalmol^{-1})と小さいので、精度を上げた計算を行って議論する必要があると思われる。

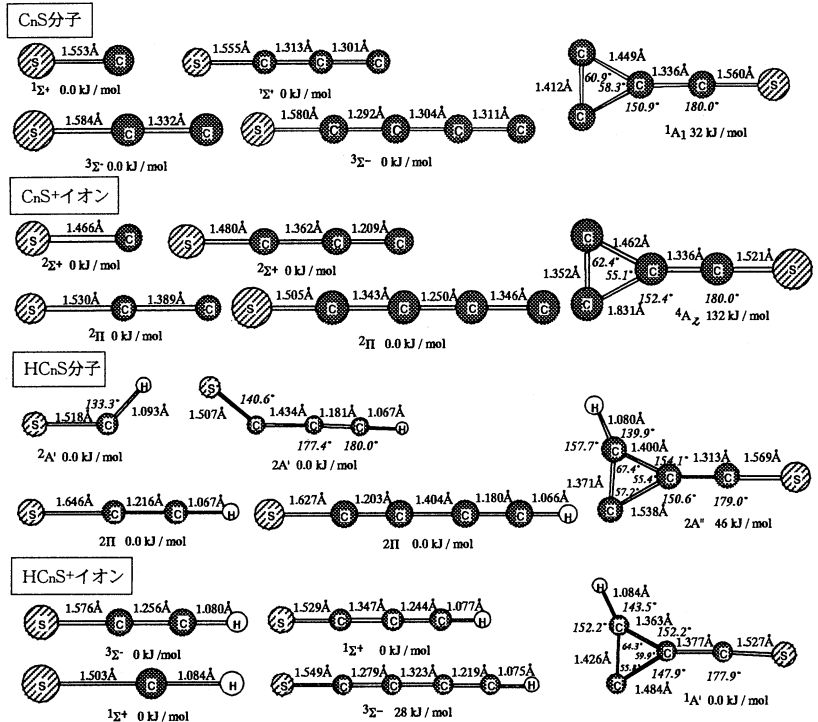


図2 いくつかの生成物および反応中間物質の構造

次に反応モデルについてだが、紙面の都合から、イオン-分子反応の $n=1$ の場合だけを図3に示す。イオン-分子反応と中性反応について $n=1\sim 4$ のポテンシャル曲線をQCISD/DZPで求めた。その結果、全ての反応において高いポテンシャル障壁は存在しないものの、イオン-分子反応における $n=2$ で生成系のエネルギーがわずかに吸熱(6.7kcalmol^{-1})となることがわかった。また中性反応でも $n=4$ の場合に生成系のエネルギーがわずかに吸熱(2.7kcalmol^{-1})となった。現時点ではまだ確定的なことは言えないが、星間空間での C_nS 分子の存在量が $n=4$ のみ少ないことと、中性反応で $n=4$ の場合に反応しにくいことを考えると、星間空間では中性反応が起こっていることが示唆される。なお、反応経路に関する研究は立教大学長村吉洋教授との共同研究である。

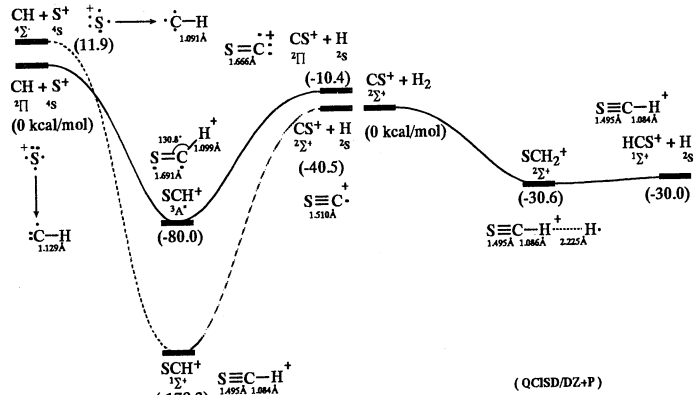


図3. イオン-分子反応 $CH + S^+ \rightarrow CS^+ + H$ および $CS^+ + H_2 \rightarrow HCS^+ + H$ のポテンシャルエネルギー曲線

その他、【2】Fluoranthene-2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone錯体の安定構造、【3】Diacethylbenzene-benzenedithiol錯体の構造と電子状態に関する理論研究をおこなった。

4. 発表・出版実績または予定

- (1) 来住野、松澤、長村、日本化学会第72春季年会、1997年3月 東京
- (2) 松澤、来住野、長村、9th International Congress of Quantum Chemistry、1997年6月 Atlanta (予定)
- (3) 松澤、寺田、来住野、長村、分子構造総合討論会、1997年10月 名古屋 (予定)
- (4) 松澤、長村、Bull. Chem. Soc. Jpn., **70**, (印刷中)

分 EE7 施
実 767,887
許 793,600

溶液内化学反応の理論研究

A Theoretical Study of Chemical Reactions in Liquids

○大峰巖、齊藤真司、松本正和、伊藤正勝*、道賀康祐、山下利生、岩橋建輔、小林千草、中根政嗣、馬場昭典 (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 (小林、岩橋、齊藤)
- 2) 水中のプロトン移動における量子力学的効果 (池田、小林、岩橋)
- 3) 液体の高次非線形ラマン分光とダイナミクスの解析 (齊藤)
- 4) 水 20 量体クラスターのダイナミクス (馬場)
- 5) 液体の水の水化 (松本)

ここでは 1) ~ 4) について説明する。

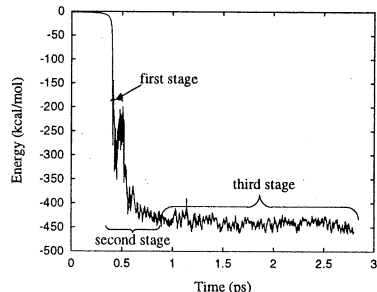
1) 水分子クラスターへのプロトン付着のダイナミクスの解析

水中のプロトン移動反応機構のモデル系として、水クラスターにプロトンを付着させる過程を取り上げ、既存のポテンシャル関数を改良したのを用い、古典的な分子動力学法を用いて動力学的な解析を行ない、以下の事が明らかになった。

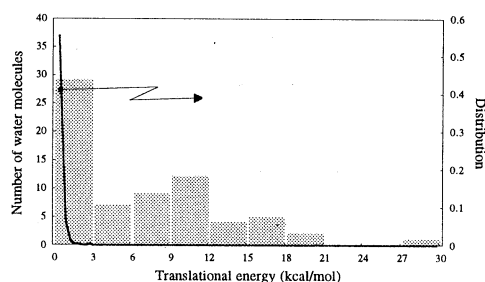
(a) 3 段階の動力学的過程 (図 1) : プロトンの水クラスターの付着によるエネルギーの緩和過程は、以下の 3 段階に分けられる。第 1 段階、 10^{-14} 秒の時間スケールで観測されるプロトンの水クラスターに付着による急激なエネルギー減少とクラスターからの数個の水分子の蒸発。第 2 段階、 10^{-13} ~ 10^{-12} 秒の時間スケールでプロトンの付着した水分子の協調的な大振幅運動による、クラスター表面でのプロトンの他の水分子への高速な移動。第 3 段階、 10^{-11} ~ 10^{-10} 秒の時間スケールでゆっくりとしたプロトンのクラスター内部への浸透。この過程は、エネルギーも十分低く、液体中でのプロトン移動過程とほぼ同じである。

(b) 水分子のクラスターからの非平衡的蒸発と超高速のエネルギー緩和機構 (図 2) : 上記の第 1, 2 段階においてプロトン移動に直接関わった数個の水分子が、クラスターから蒸発する。この蒸発した水分子は他のクラスター内の水分子に比べ、非常に大きな並進・振動エネルギーを持ち、それらの運動エネルギーの分布は等分配則を満たしていない。これらの結果から、このような蒸発によるエネルギー緩和過程は、超高速な非平衡過程であることが明らかとなった。

(c) プロトン移動機構への水素結合ネットワークの影響 : この様相については 2 つの因子があることが明らかになった。すなわちプロトン移動に関与する水分子の周りの水分子との配位数と、水分子間の酸素間 ($O-H^+-O$) 距離の変化とである。第 1, 2 段階では、プロトン移動に関与する水分子の配位数 (水分子の全水素結合数) は 4 未満であり、第 3 段階では主に 3 配位の水分子が関与する。またその酸素間距離は収縮する。第 1, 2 段階のプロトン移動は水分子間の協調的な大振幅運動によるものであり、2, 3 配位の水分子へ連続的に移動し、第 3 段階のプロトン移動では、水の配位数の変化が移動の律速となる事が明らかとなった。つまり、プロトンを持つ 2 つの水分子の周囲が 4 配位であると、その 2 分子間で $H_5O_2^+$ を形成し、周囲へは移動せずにその中で繰り返し移動している。すなわちプロトン移動の機構は、2, 3 配位の水分子への選択的な移動により、配位を形成する水素結合ネットワークの揺らぎの影響を強く受けている。



(図 1) クラスターへのプロトンの溶媒和エネルギー変化



(図 2) 並進運動エネルギー分布

2) 水中のプロトン移動における量子力学的効果

水中のプロトン移動は酸化還元反応の基本であり化学の最も重要な反応の一つである。プロトンは質量が非常に軽く、de Broglie 波長が O-H 間距離よりも長い為、その量子論的效果が非常に大きい。

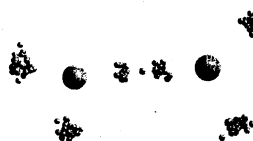
半経験的な Stillinger-David の Polarization Model を改良したポテンシャル関数を用い、経路積分法による量子効果を考慮した Monte Carlo (MC) シミュレーションを行ない、水分子および水クラスター内のプロトン移動の際の量子論的效果を調べた。経路積分法による量子効果の見積りは、 n 個の量子論的な粒子からなる系を nP 個のバネでつながれた古典的な粒子(ビーズ)からなる系と考えることによって得られる。本研究ではプロトンのみを量子化した。

プロトンの自由エネルギー関数の計算から次の様なことがわかった。

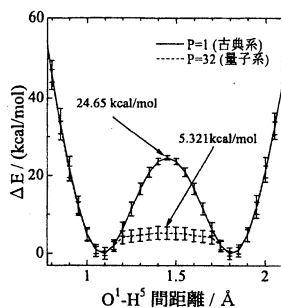
- (1) 水分子、水₂および5量体クラスターについておこなった MC シミュレーションでは、量子化により結合距離の動径分布が広がるとともに、水素結合が弱くなること、
- (2) H₃O⁺ でのプロトン移動では、古典系(ビーズ数 1)に比べて量子系(ビーズ数 32)の時は、ビーズが固定した重心点に局在せず、非局在化してエネルギー的に安定な点にある(図 3)ことによって、プロトン移動の障壁が大きく下がり、プロトン移動が起こりやすくなっていること(図 4)、
- (3) H₃O⁺ でのダブルプロトン移動では、古典的にはプロトンは協奏的な経路の障壁が非常に高く、逐次的にしか移動できないのに対して、量子効果を考慮すると協奏的な経路の障壁が下がり、古典系と比較して協奏的な反応が起こりやすくなっていること(図 5、6)、が明らかになった。

また、(2)では、移動するプロトンのみを量子化しただけでは不十分であり、すべてのプロトンを量子化する場合に比べて障壁エネルギーが 2kcal/mol ほど高いことがわかった。このことは粒子が空間的に分布できることを許して得られる量子論的な効果が大切なことを示している。

現在は分子動力学シミュレーションを用いて、量子効果を取り入れたプロトン移動のダイナミクスの解析を進めている。

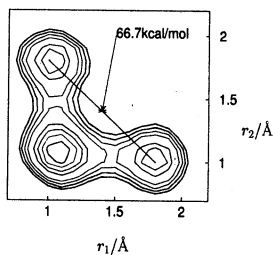


(図 3)



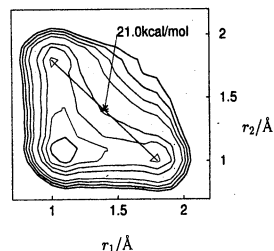
(図 4)

Classical



(図 5)

Quantum



(図 6)

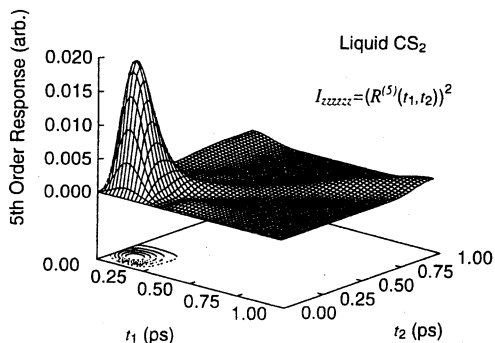
3) 液体の高次非線形ラマン分光とダイナミクスの解析

我々は、1/f スペクトルなどを示す水の複雑なダイナミクスの起源、他の液体との違いおよびそれがどのように観測量に現われるかを明らかにしようとしている。その一例として、液体の 3 次および 5 次の非共鳴非線形分光の解析を進めている。

液体の分子間運動の緩和過程を知ることは、溶液自身のダイナミクスの解析だけでなく、溶液内化学反応における溶媒効果に対する知見も与えてくれる。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フェムト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 や impulsive stimulated Raman scattering より液体の低振動数の分子間振動のダイナミクスを解析することができる。しかし、line shape の広がりやの起源はこれら 3 次非線形分光法では明らかにすることはできず、高次の分光法に依らなければならない。

非共鳴 5 次非線形分光とは、電場と 5 回相互作用するにより誘起される系の分極の変化を測定しており、5 次応答関数を用いて表わすことができる。5 次応答関数は分極率 Π を用い、 $R(t_1, t_2) = \langle [\Pi(t_1 + t_2), \Pi(t_1)], \Pi(0) \rangle$ と表わされる。我々は、高温近似の表式を求め、分子動力学計算や(瞬間、クエンチ)基準振動解析の結果を用いて、水および CS₂ の 5 次非線形分光の解析を進めている。

図 7 は、クエンチ構造での基準振動を用いた水と CS₂ の 5 次応答関数の 2 乗である。ここで、両方のシグナルともに $t_1 = t_2$ に顕著なエコーは見られない。一般に、エコーシグナルが得られない理由として周波数の速い変調が考えられるが、図 7 は基準振動により求めたもので周波数の変調がないにもかかわらず、エコーが見られないことは特筆すべきである。今回の解析により、分極率を通したモード間のカップリングにより、明確なエコーが見られなくなることが明らかになった。また、5 次非線形分光はモード間のカップリングに敏感であり、混合系や反応系の解析を進めることにより、反応ダイナミクスやエネルギー緩和に大きな影響(たとえば、速い IVR など)を与えるモードの解析にもつながる。



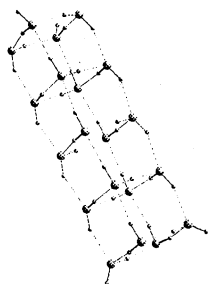
(図 7)

4) 水 20 量体クラスターのダイナミクス (馬場)

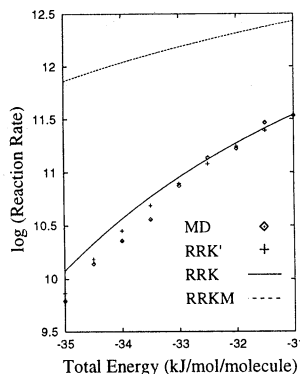
20 個の水分子からなるクラスターの構造変化のダイナミクスを取り上げ、ポテンシャルエネルギー面の様相、ダイナミクスの特徴を解析した。このクラスターの基本的な水素結合の構造と異性化過程を調べ、その反応速度定数を求め、統計理論とで得られる値との比較を行なった。

まず液体(融解)状態での水分子クラスターのトラジェクトリー計算を行ない水分子の運動を調べた。そのためにトラジェクトリーに沿った基本的構造(振動的変化を取り除いた水素結合構造)の距離行列を計算した。その結果、この行列には大小の島構造が見られた。これは、いわゆる間欠的な水素結合の交代に伴い水分子が集団的に動いていることを示している。また、ポテンシャルエネルギーの揺らぎのパワースペクトルを計算した結果、広い周波数域にいわゆる $1/f$ の周波数依存性がみられた。この $1/f$ 依存性は、ネットワークゆらぎの相関の減衰が単純なマルコフ過程ではなく、間欠的運動過程の結果であることを示している。さらにこの揺らぎが物理量にどう反映されるかを調べるために、誘電緩和を調べた。その結果、非常に速い減衰のあと、非指数的な遅い緩和が見られた。また、このパワースペクトルは、 $1/f^\alpha$ の周波数依存性を持ち、 $\alpha = 1.2$ 程度であった。これに対し、液体の常温の水においては誘電緩和はほぼ指数関数的であることが知られており、このことから双極子相互作用のような長距離のベクトル量は、クラスターのような小さい系では十分に「平均化」されず、系の非線形のダイナミクスを直接反映していると解釈できる。

また、MD法を用いて 20 個の水からなる水クラスターの最低エネルギー状態の cuboidal 構造(図 8)からのトラジェクトリーを多数生成し、この構造から他への構造への異性化反応の速度定数を決定した。(図 9) その結果、反応速度は MD 計算による値と統計理論(RRKM理論)の予測との間に 2 桁ほどの食い違いがあることを発見した。また、同様に RRKM理論での予測値も計算した。この値は、RRKMより全体的に低く、高温領域で RRKM理論に漸近する傾向が見られた。統計理論では、全ての振動モードの運動エネルギーが同等に反応に関与するという仮定がされているが、特定の分子間基準振動モードについて低エネルギー励起を行った結果、低温では他のモード間へのエネルギーの等分配が成立せず、ある限られたモード間のみエネルギー分配が起こることを確認した。エネルギー分配が起こるモードの総数は温度の上昇に従い増加し、虚数振動数のモード数の平均値のほぼ定数倍になっている。したがって、低温領域における反応はいくつかの限られたモードのみが直接に関与していると仮定し、このモードの個数を虚数振動数をもちモード数の定数倍として見積もった新しい半統計的理論を構築し、その結果、遷移速度の温度依存性を非常によく再現できた。



(H₂O)₂₀ cuboidal structure
(図 8)



(図 9) 異性化反応速度定数

出版、発表(1996—1997)

Nonadiabatic Transition and Energy Relaxation dynamics in Photoisomerization of s-trans stilbene, *J. Chem. Phys.* **106**, 3159-3173 (1997), M. Ito and Iwao Ohmine

Fluctuation, Relaxation and Rearrangement Dynamics of a Model (H₂O)₂₀ Cluster; Non-Statistical Dynamical Behavior, *J. Chem. Phys.* **106**, 3329-3337 (1997) Akinori Baba, Yoshihiro Hirata, Shinji Saito, and Iwao Ohmine

Third order nonlinear response of liquid water, *J. Chem. Phys.* **106**, 4889-4893 (1997), Shinji Saito and Iwao Ohmine

Dynamics of Proton Attachment to Water Cluster; Proton Transfer, Evaporation and Relaxation, *J. Chem. Phys.* **105**, 6358-6366 (1996), Chigusa Kobayashi, Kensuke Iwahashi, Shinji Saito and Iwao Ohmine

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

大峰、ISSPIC8 (8th International Symposium of Small Particles and Inorganic Clusters) Copenhagen, Denmark, July 1-6, 1996, Invited Talk

TACM-2 (2nd International Symposium on Theory of Atomic and Molecular Clusters) Geneva Lakes, Wisconsin, USA, Sept., 15-20, 96, Invited Panelist

MTMS'97 (The 17 International Symposium of Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation) Tokyo, Japan, Jan., 12-15, 1997, Invited Talk

フラーレンの構造・電子状態と物理化学的性質

分	EE8	施
実	242,069	
許	240,000	

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

○斎藤 晋、岡田 晋、梅本幸一郎、矢部文彦（東工大理）

1. 研究目的・内容

フラーレン研究は、 C_{90} 以上の大きなフラーレンや多様な金属内包フラーレンの単離と確認、 sp^2 と sp^3 炭素のハイブリッドしたさらなる新炭素結晶である各種 C_{60} ポリマー固体相の合成、そして、 Si_{20} フラーレン超伝導体の発見など、その展開は大きな広がりを見せており、物質科学上の重要性は、ますます増大している。さらに、クラスターサイエンスとして非常に興味深い、フラーレンを数個～数百個の金属原子が取り囲んだ複合クラスターの実験も進展している。本プロジェクトでは、成長機構の解明、金属・フラーレン複合クラスターを含む新奇フラーレンの電子構造の解明、各種フラーレン固体相・ポリマー相の物性解明とそれに基づく物質設計、をその柱として、フラーレン系の幅広い総合研究を展開している。本年度に取り組んだ具体的研究項目は、以下の通りである。

- $C_{60}Na_N$ クラスター系の電子構造と物理・化学的性質の解明、さらに、実験に先立つ $C_{84}Na_N$ 系の物性予言
- 正方晶 C_{60} ポリマーのエネルギーバンドと物性解明と全エネルギー計算に基づく安定性の研究
- C_{60} ポリマー結晶へのアルカリドーパの理論的検討と物質設計
- C_{20} フラーレン固体結晶相の設計と物性予言

2. 研究方法・計算方法

電子構造の解明には、基本的には密度汎関数法に基づく計算を用いている。密度汎関数法による電子構造計算では、擬ポテンシャル法と平面波基底関数を用い、価電子系のみをセルフコンシステントに解く。さらに、必要な場合には、全エネルギー計算による構造（原子配置）最適化も行なっている。

また、大きなフラーレンにおける数十以上にものぼる構造異性体数の構造・電子状態の特徴解明、単位胞に複数のフラーレンユニットを含む固体相・ポリマー相の研究など、計算量が膨大になる系では、目的に応じて定量的信頼度の高い原子間モデルポテンシャル法とタイトバインディング法をも用いて研究を進めている。

3. 研究成果

数個～数百個のアルカリ金属・アルカリ土類金属原子が C_{60} 、 C_{70} などを取り囲んだ複合クラスターは、「表面系」とされるクラスターが、さらに「界面」も合わせ持った、非常に興味深い系である。まず、ナトリウム・ C_{60} 系を、2重ゼリウム球殻模型と密度汎関数法を用いて計算したところ、全エネルギーの金属原子数依存性が実験の質量スペクトルを良く説明するすることが判明した。その電子構造から、この系は、 C_{60} の π 電子系とアルカリ金属の $3s$ 電子系とが界面を越えて複合量子系を構成した系であることが判明した。

さらに、同様な手法を用いて、まだ実験がなされていない、 $C_{84}Na_N$ 系の質量スペクトルの予測を試みた。その結果、スペクトルのピークを与えると考えられるのは、 $N = 23, 95$ であることが判明した。

ポリマー固体相の物性解明では、正方晶2次元 C_{60} ポリマーのエネルギーと安定性、さらに電子構造を解明し

た。その結果、これまで、ポリマー化する前の fcc 相に比較してエネルギー的に高い準安定相と考えられてきたこの相が、実はエネルギー的により安定であることを発見した。電子構造からは、fcc 相、菱面体晶ポリマー相とも異なる、新たな半導体と予測され、炭素系の元素半導体としてのバリエーションの豊富さと大きな可能性を示している。

また、2次元 C₆₀ポリマーの層間に、ナトリウム原子をドーブした系を設計し、その電子構造の解明を行なった。その結果、ポリマー相では、fcc 相へのドーブと異なり、伝導バンドの顕著な変化が観測されることが判明した。これは、単なる電荷移動ではない、Na の電子状態と炭素の電子状態の混成が起きた結果と考えられる。ポリマー相と fcc 相における、電子的性質の大きな違いを示すものと考えられ、大変興味深い結果である。

フラーレンを構成単位とする新奇物質の設計としては、まず、Si₂₀フラーレン超伝導体と同型の構造を持つ、(Li₃C₃ C₂₀)₂ = Li₆C₄₆、さらに、(Li₃C₃ Li@C₂₀)₂ = Li₈C₄₆ の安定性と構造を解明した。両者ともエネルギー的に安定である上、金属でありかつ超高硬度を持つという、物質科学・材料科学上、重要な固体 C₂₀化合物となりうることが判明した。その実験・合成が待たれる。

4. 発表・出版

○口頭発表：

1. “Electronic Structure of Si₂₀ and C₂₀ fullerides” (invited talk)

S. Saito, The 189th Meeting of the Electrochemical Society (May 5-10, 1996, Los Angeles)

2. “Rhombohedral C₆₀ Polymer: A New Semiconducting Solid Carbon”

S. Okada and S. Saito, Materials Research Society Fall Meeting (December 2-6, 1996, Boston)

3. “Design of Solid C₇₀ Conductor: Na₂CsC₇₀” S. Saito and M. L. Cohen, Materials Research Society Fall Meeting (December 2-6, 1996, Boston)

4. “Electronic Structure and Energetics of Polymerized Fullerenes and Fullerides” (Invited talk)

S. Saito, International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (March 1-8, 1997, Austria)

5. “Electronic and Structural Properties of Si₂₀ and C₂₀ Based Solids”

S. Saito, Materials Research Society of Japan Symposium: Clusters and Cluster Solids (May 22-23, 1996, Chiba)

6. “共有結合性元素からなる階層構造を持つ物質系の電子構造と物性”

斎藤、SPring-8 利用に関する理論ワークショップ (1996年6月6-8日、兵庫県)

7. “AC₆₀における電子格子相互作用”

斎藤、第11回フラーレン総合シンポジウム (1996年8月2,3日、札幌)

8. “第一原理計算による C₆₀ポリマーの安定構造と電子状態”

岡田、斎藤、第11回フラーレン総合シンポジウム (1996年8月2,3日、札幌)

9. “フラーレンとフラーレン金属複合クラスターの物性”

斎藤、京都大学基礎物理学研究所研究会「原子核とマイクロクラスターの類似性と異質性」(1996年8月5-7日、京都)

10. “単離可能なフラーレンに共通する単位構造と電子状態”
岡田、京都大学基礎物理学研究所研究会「原子核とマイクロクラスターの類似性と異質性」(1996年8月5-7日、京都)
11. “炭素ネットワーク物質系の電子状態と構造安定性”
斎藤、日本物理学会秋の分科会(シンポジウム講演、1996年10月1-4日、山口)
12. “NaドープR相C₆₀ポリマーの電子構造”
岡田、斎藤、日本物理学会秋の分科会(1996年10月1-4日、山口)
13. “フラーレン-アルカリ金属化合物クラスターの電子構造と安定性”
矢部、斎藤、日本物理学会秋の分科会(1996年10月1-4日、山口)
14. “超重元素の電子構造”
梅本、斎藤、日本物理学会秋の分科会(1996年10月1-4日、山口)
15. “マイクロクラスターの電子構造と物性”
斎藤、日本真空協会研究例会(1996年11月6日、東京)
16. “AC₆₀ポリマーの構造と安定性”
斎藤、Louie、Cohen、第12回フラーレン総合シンポジウム(1997年1月13,14日、東京)
17. “高圧誘起C₆₀ポリマー相とNaドープ相の電子状態と安定性”
岡田、梅本、斎藤、第12回フラーレン総合シンポジウム(1997年1月13,14日、東京)
18. “2次元C₆₀ポリマー Tetragonal 相の構造と電子状態”
岡田、斎藤、日本物理学会第52回年会(1997年3月28-31日)
19. “K₃Ba₃C₆₀の電子状態”
梅本、斎藤、日本物理学会第52回年会(1997年3月28-31日)
20. “C₆₀Na_Nクラスターの電子状態における炭素ネットワークの影響”
矢部、斎藤、日本物理学会第52回年会(1997年3月28-31日)

○出版：

1. “Electronic Structure of Si₂₀ and C₂₀ Fullerides”
S. Saito, Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials (Vol.3), edited by K. M. Kadish and R. S. Ruoff (The Electrochemical Society, Pennington, 1996) pp.457-461.

2. "Electronic Structure, Structural Constituent Units, and Growth Mechanism of Fullerenes"
S. Saito, S. Okada, S. Sawada, and N. Hamada, Proceedings of the Science and Technology of Atomically Engineered Materials, edited by P. Jena, S. N. Khanna, and B. K. Rao (World Scientific, Singapore, 1996) pp.465-473.
3. "Electronic Structure of Si₂₀ Fullerene and Solid Si₂₀"
S. Saito, Surf. Rev. Lett. **3**, 721 (1996).
4. "Electronic Structure of C and Si Fullerenes and Fullerides"
S. Saito, *Cluster Assembled Materials*, edited by K. Sattler (Trans Tech, Switzerland, 1996) pp.233-246.
5. "Electronic Configurations of Superheavy Elements"
K. Umemoto and S. Saito, J. Phys. Soc. Japan **65**, 3175 (1996).
6. "単離可能なフラーレンに共通する構造単位と電子状態"
岡田 晋、斎藤 晋、固体物理 Vol.31 (No.9) p.790 (1996).
7. "Rhombohedral C₆₀ polymer: A semiconducting solid carbon structure"
S. Okada and S. Saito, Phys. Rev. B **55**, 4039 (1997).
8. "フラーレン-アルカリ金属複合クラスターの物性"
矢部文彦、斎藤 晋、物性研究 Vol.68 (No.2), p.223 (1997).
9. "単離可能なフラーレンに共通する単位構造と電子状態"
岡田 晋、斎藤 晋、物性研究 Vol.68 (No.2), p.234 (1997).

分	EFφ施
実	26,817
許	40,800

○塚本 民雄（阪女大・学芸）

1. 研究目的・内容

このプロジェクトでは、溶媒-溶質相互作用が化学反応の速度とその機構に及ぼす効果を明らかにすることを目標として、その基礎となる二成分混合系の分子動力学シミュレーションを行う。

シミュレーションの対象とする系は、アルコールと極性疎プロトン溶媒の混合溶液である。アルコール溶液中では、水素結合による溶媒-溶質相互作用とともにアルコールの間においても水素結合による強い溶媒間相互作用が存在する。これに、アルコールに親和性のある極性有機溶媒を混合した系は、プロトン性溶媒から一般の有機溶媒への橋渡しをする系と考えられる。

初年度は、アルコールとしてはメタノール、極性疎プロトン溶媒としてはアセトニトリルとN,N-ジメチルアセトアミドの混合溶媒系について、その特徴を明かにする。

2. 研究方法・計算方法

分子動力学シミュレーションに用いたプログラムは、骨格は CCP5 ライブラリ (SERC Daresbury Laboratory) の MDMPOL を改造して用い、解析部分は自作プログラムを必要に応じて用いた。ベクトル化と並列化による性能向上を検討した結果、本年度はベクトル化による効率化を優先し、計算機は主として HPC を用いた。

相互作用モデルには、W.L.Jorgensen[1981,1988,1992] らによる、メチル基を united atom として扱ったポテンシャルパラメータを採用した。異種原子間のレナードジョーンズ型ポテンシャルパラメータの結合則は Lorentz-Berthelot の形式に統一した。メタノール及びアセトニトリルの相互作用点は 3 点、N,N-ジメチルアセトアミドについては、相互作用点は 6 点とし、分子の内部自由度は無いものとした。

基本セル内の分子の総数が 500 個である系について、体積は各純溶媒の実測値に基づき各成分のモル分率に従って設定し、温度は運動量のスケールングによって 298.15 K に設定した。計算の時間幅は 1 fs、1 万ステップのアニールの後、10 万ステップまでシミュレーションを実行した。

3. 研究成果

【メタノール-アセトニトリル系】

シミュレーションで得られた混合過剰エネルギーは、最大 0.84 kJ/mol (吸熱) となり、混合比に対して非対称に変化した。これは、Y.Kondo[1982]らによる実測の混合エンタルピーのふるまいと良い傾向の一致を示した (図 1)。

等量混合物について、メタノール、アセトニトリルそれぞれの周囲の同種分子と異種分子の重心の動径分布関数の差をとった結果を図 2 に示す。第一配位圏付近の正方向のピー

クは、それぞれの分子の近傍では同種分子の存在確率が高い事を示している。しかし、メタノールとアセトニトリルの間の Kirkwood-Buff の積分は、混合比の全領域にわたって正であり、同種分子が広い空間領域にわたって会合しているのではないことがわかった。

相互作用点間の動径分布関数より得られた、水素結合に関係する相互作用点の配位数の濃度変化を図3に示す。

メタノールの酸素に対する水素と酸素の配位数からは、メタノール4個以上からなる鎖状クラスターが存在することがわかる。

一方、窒素に対するの水素の配位数は、アセトニトリルの低濃度の極限において約 0.7 と小さく、窒素-水素間の水素結合は、酸素-水素間ほどあらわに形成されていない。水素に対する窒素の配位数は、アセトニトリルの濃度の増加とともに急激に増加する。クラスターの鎖が短くなり、クラスターの末端の水素やクラスターを作っていないメタノールの水素の割合が増加することと対応している。

水素に対する窒素の配位数は、アセトニトリルの高濃度の極限において約 1.2 となる。これは、メタノールの水素を媒介とした、アセトニトリルの双極子が平行になった対の形成を示唆している。

【メタノール-N,N-ジメチルアセトアミド系】

予備的なシミュレーションで得られた混合過剰エネルギーは発熱となり、Y.Kondo[1982]らによる混合エンタルピーの測定結果と整合する。

等量混合物についての、成分分子それぞれの周囲の同種分子と異種分子の重心の動径分布関数の差は、第一配位圏においてメタノールの近傍でメタノールの存在確率が高いだけでなく、N,N-ジメチルアセトアミドの近傍においてもメタノールの存在確率が高いことを示した。

これらのことは、異種分子間の強い相互作用を示唆し、メタノール-アセトニトリル系のふるまいとの対比の上でも興味深い。現在、さらに詳しい解析を行っている。

4. 発表・出版実績または予定

塚本、東村、近藤、日本化学会第72春季年会、97年3月、東京

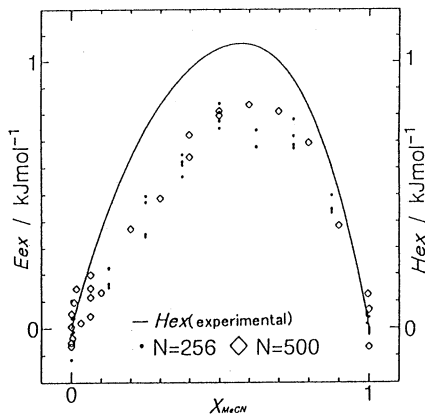


図1. 混合過剰エネルギー

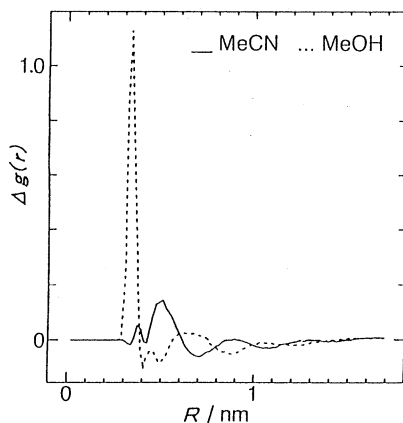


図2. 動径分布関数の差

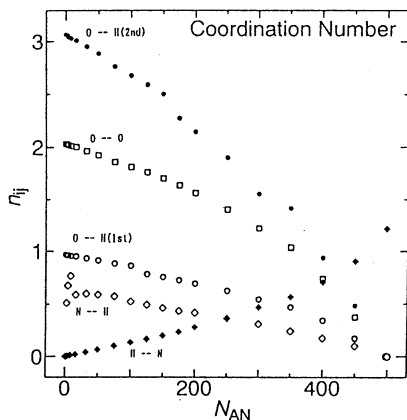


図3. 配位数の濃度変化

分	EF4 施
実	32,126
許	38,400

π 電子を有する化合物の反応性と物性に関する量子化学的研究

Quantum Chemical Study of the Reactivity and Physical Properties of
 π -electron-containing Compounds

○川内 進 (東工大), 田村 亨 (東工大), 牟田 元 (東工大)

1. 研究目的・内容

本研究の主な目的は、 π 電子系化合物の示す多様な機能を量子化学計算により明らかにし、新しい機能性分子の設計へ活かすことである。また、水素結合へ及ぼす媒体の影響についての研究にも取り組みはじめた。研究は、大きく分けて3つのテーマから成り、いずれも *ab initio* 分子軌道計算を中心に行っている：1. 機能性色素に関する研究 (非線形光学材料, フォトクロミック化合物), 2. ケイ素化合物の構造と反応性に関する研究, 3. 水素結合への媒体効果 (特に高分子とイオンの効果) の研究。我々の研究室は実験家と共存しているのが特徴であり、量子化学計算により設計したフォトクロミック化合物を実際に合成したり、測定した高分子と水の相互作用を計算化学的に解釈することも行っている。

以下、フェニルアゾナフトールのアゾ-ヒドラゾン互変異性反応についての研究結果を報告する。一般に水酸基やアミノ基のように移動可能な水素を有するアゾ染料には、図1に示すようなアゾ-ヒドラゾン互変異性体が存在する。これは平衡反応であり溶媒やポリマーマトリックスなどの媒体に依存して変化する。互変異性は吸収スペクトルの変化 (つまり色調の変化) を伴うため、古くから繊維の染色など工業的にも重要な問題とされ紫外・可視

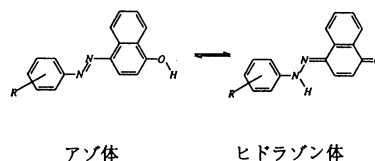


図1. フェニルアゾナフトールの互変異性

分光などによる研究が進められてきた。様々な溶媒中で測定されたフェニルアゾナフトールの互変異性の平衡定数の変化から、互変異性には特異的な溶媒和が影響していることが示唆されている。そこで、本研究では、これらを分子レベルで明らかにするために1-フェニルアゾ-4-ナフトール (図1でR=Hの化合物) を選び、その互変異性の溶媒効果について *ab initio* 分子軌道計算を行った。

2. 研究方法・計算方法

分子の構造最適化は、基底関数として6-31G**を用いHartree-Fockレベルで行った。溶媒効果の計算は、溶媒分子が1ないし2分子が色素に配位したクラスターモデルと連続体モデルであるOnsagerのdipole field法を組み合わせで行った。*ab initio* 分子軌道計算は、分子研所有のGaussian94プログラムパッケージを用いSP2上で行った。

3. 研究成果

孤立分子についての計算ではアゾ体の方がヒドラゾン体より1.53kcal/mol安定となり、気相中での実測値0.84kcal/molと良い一致を示した。

溶媒効果を調べるために、まず連続媒体モデルの適用を行った。分子構造は孤立分子のものをそのまま用いた。アゾ体とヒドラゾン体のエネルギー差は、iso-octane (1.32) > CH₂Cl₂ (0.95) > CH₃OH (0.83) > H₂O (0.80 kcal/mol) となり、いずれも気相中と同様アゾ体の方が安定という結果となった。しかし、実験ではCH₂Cl₂とH₂Oではヒドラゾン体の方が安定であり、これらの溶媒の場合連続媒体モデルでは溶媒効果を十分記述できないことが判明した。

次いで、色素のアゾ基の窒素と酸素原子に水1分子ないし2分子が相互作用したクラスターモデルによる計算を試みた。図2の○で示した点が結果である。縦軸の正の方向は、アゾ体の方が安定であることを示している。酸素原子に水一分子を相互作用させた場合は、孤立分子の時よりさらにアゾ体の方が安定 (2.47 kcal/mol) と

なった。もう一分子の水をアゾ基の窒素原子に相互作用させると、値は0.35 kcal/molにまで低下したものの、まだアゾ体の方が安定であった。さらに水分子を増やして行けば実験結果を再現することが期待されるが、水分子の配位の自由度が大きくなりすぎるため、これ以上のクラスターモデルによる計算は行わなかった。

そこで、残りの水分子を連続媒体として扱うことを試みた。上で得られたクラスターモデルの最適化構造に連続媒体モデルを適用してみた結果を、図2の●で示した。水2分子の配位と連続媒体モデルの組み合わせで、ヒドラゾン体の方が2.05 kcal/mol安定となり実験結果を再現することがわかった。

CH₂Cl₂の場合も、CH₂Cl₂を配位させたクラスターモデルだけでは実験を説明できなかったが、連続媒体モデルとの組み合わせでヒドラゾン体の方が安定となった。

今回は分子が比較的大きいため、Hartree-Fockレベルでの計算にとどめた。電子相関の効果も含めて確認すべきであるが、連続媒体モデルだけでは記述できない特異な溶媒効果を扱う一つの手法として今回行った方法は有効であると思われる。

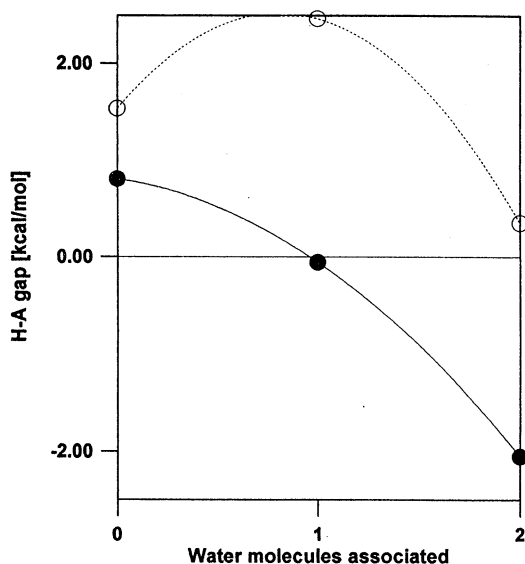


図2. アゾ-ヒドラゾン互変異性に及ぼす水和の効果

4. 発表・出版実績または予定

- L.M. Antonov, 川内, 佐藤, 小見山, 繊維学会1996年6月東京
- 川内, 石崎, 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
- 川内, 石川, 山邊 分子構造総合討論会1996年10月福岡
- 森, 川内, 笹金, 鈴木 理論化学・計算化学討論会1997年6月東京発表予定
- 胡, 川内, 佐藤, 小見山, 入江 染色化学討論会1997年7月東京発表予定
- 川内, 牟田, 佐藤, 小見山, 森, 笹金, 鈴木 日本化学会秋季年会1997年9月盛岡発表予定
- 森, 川内, 笹金, 鈴木 分子構造総合討論会1997年10月名古屋発表予定
- 山邊, 中村, 塩田, 吉沢, 川内, 石川 J. Am. Chem. Soc. 119, 807 (1997)

分 EF8 施
実 275,316
許 320,000

○茅 幸二, 中嶋 敦, 岸 令子, 栗河 剛, 五明 素紀, 川俣 大志 (慶應大理工)

1. フッ素原子を付加したシリコンクラスター負イオンの光電子スペクトルの理論的解析

【序】 電子受容体であるフッ素原子1個を含むシリコンクラスター負イオン (Si_nF^-) では、その電子状態がシリコン中性クラスター (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。当研究室ではさらに Si_nF^- ($n=1-3$) の高分解能光電子分光を行うことに成功し、負イオンおよび中性クラスターの振動構造を明らかにした。本研究では電子相関を含む *ab initio* 計算により Si_nF^- クラスター負イオンおよび Si_nF 中性クラスター ($n=1-7$) の幾何構造および電子親和力を決定した。さらに $n=1-3$ については負イオンから中性クラスターに遷移する際のフランク・コンドン因子を調和振動子近似に基づいて計算し、実験によって得られた光電子スペクトルの再現を試みた。

【計算方法】 Si_nF^- および Si_nF ($n=1-7$) 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および振動解析を行った(基底関数: 6-31G*)。また、MP4法(またはMP2法; $n=5-7$)を用いて各異性体間の相対エネルギーおよび断熱電子親和力(AEA)を求めた(基底関数: 6-311+G*)。 Si_nF ($n=1-3$) については特に CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-31G* において AEA の計算を行った。計算プログラムは GAUSSIAN 94 を使用した。フランク・コンドン因子は負イオンの各振動状態に対して百瀬らの方法を用いて計算した後、ボルツマン分布に従う強度比を与えた。

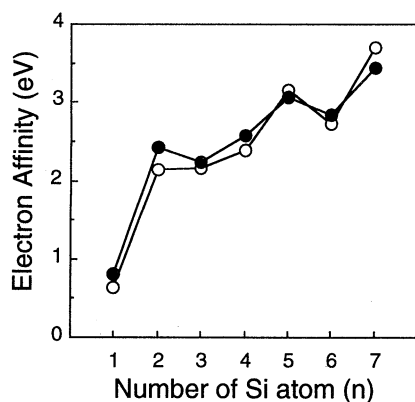


図3 Si_nF^- の電子親和力

● : 実験値
○ : 計算値 (MP2/6-311+G*)

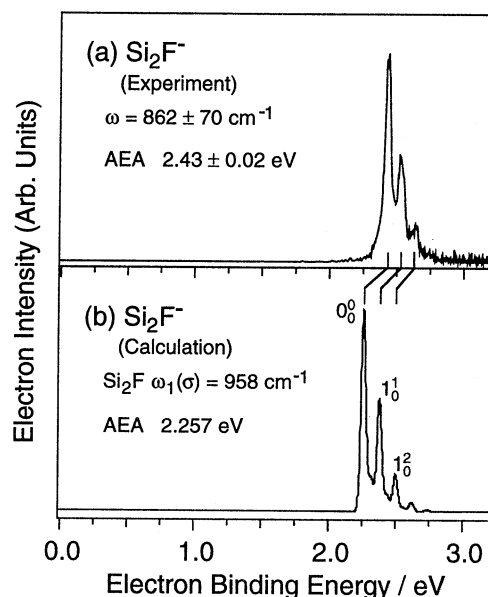


図1 Si_2F^- の光電子スペクトル

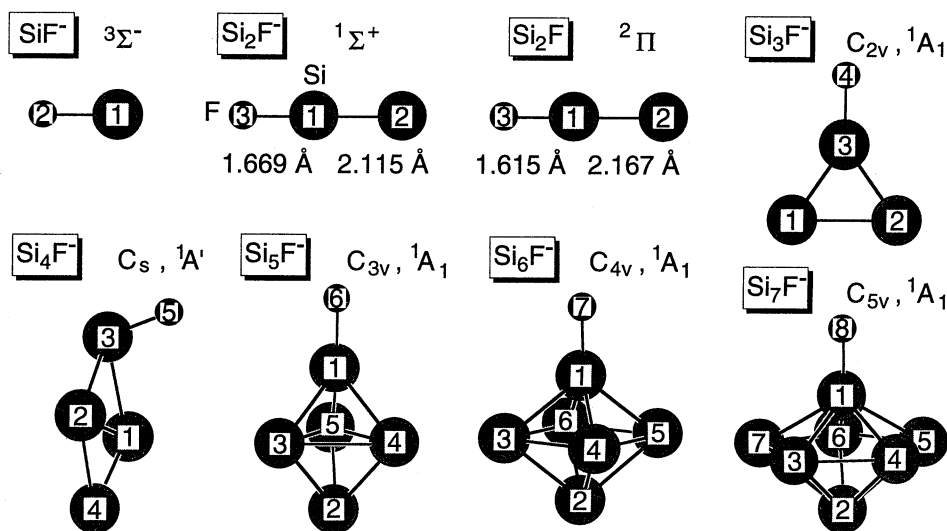


図2 最適化された Si_nF^- ($n=1-7$) および Si_2F の構造

【結果と考察】 図1に実験（上段）および理論計算（下段）によって得られた Si_2F^- の光電子スペクトルを示した。理論計算によるスペクトルにおいては振動温度を 77.35 K とした。 Si_2F^- および Si_2F はいずれも Si_2 の端に F 原子が結合した構造が最安定となり（図2）、光電子スペクトルに現われたピークはこれらの間の遷移であることがわかった。また、この遷移に伴い Si-F 原子間距離は 0.05 \AA 短くなるのに対し、Si-Si 原子間距離は 0.05 \AA 長くなる。光電子スペクトルにおいて観測された $862 \pm 70 \text{ cm}^{-1}$ に相当する振動構造は、この幾何構造の変化に伴う Si_2F の逆対称伸縮振動 (ω_1 ; σ) の励起によるものであることが明らかになった。

Si_nF^- ($n=1-7$) の最安定構造（図2）と、そこからの電子脱離によって得られる Si_nF の構造はいずれも F 原子が Si_n 骨格の頂点に直接結合した形であり、各クラスターの Si_n 骨格部分の電子状態はそれぞれ Si_n および Si_n^+ の電子状態に対応することがわかった。そして理論計算によって得られた各 Si_nF クラスターの電子親和力はクラスター負イオンの光電子スペクトルのしきい値から得た実験値と非常に良く一致し（図3）、計算で求めた構造が実験で生成したクラスターの構造であることが確認できた。また、負イオンの方が中性よりも Si-F 原子間距離が長いという傾向はすべてのクラスターに共通した特徴であった。これは Si_nF^- の HOMO が F 原子とシリコンクラスターの間での反結合性軌道であることに対応しているが、負イオンと中性の Si-F 原子間距離の差はクラスターのサイズが大きくなるに従い減少した。このことはクラスターサイズとともに負イオンの安定性が増し、 Si_nF の電子親和力が上昇していくことに対応している。また、各クラスターの分子軌道を詳細に調べたところ、クラスターサイズが大きくなるにつれ Si-F 間の結合の性質がイオン結合的なものから共有結合的なものに変化することがわかった。

2. SiC_n クラスター ($n=2-5$) の幾何構造と電子状態

【序】 炭素とシリコンは同族でありながら、炭素クラスターは直線構造、シリコンクラスターはカゴ型構造と、全く異なる構造をとることが知られている。 SiC_n クラスターは炭素クラスターの原子1個を同族の Si 原子に置き換えたものであるため、炭素とシリコンの性質の違いがどのように幾何構造に現れるかということは大変興味深い。本研究では SiC_n クラスターとその負イオ

ンについて理論計算から最安定構造を決定し、その電子状態を調べた。さらにその結果から SiC_n^- クラスタ負イオンの光電子スペクトルを解析した。

【計算方法】 SiC_n , SiC_n^- ($n=2-5$) の幾何構造を *ab initio* 計算により求めた。構造最適化は MP2/6-31G* を用いて行った。その幾何構造を用いて、異性体間の相対エネルギーを MP4/6-31G*, MP4/6-31G*[END+] および CCSD(T)/augmented cc-pVTZ により計算した。6-31G*[END+] とは、両端の原子に HOMO 付近の σ 軌道が局在していることを考慮して、基底関数 6-31G* に対して両端の原子にのみ diffuse function を加えたものである。さらに断熱電子親和力の計算を行った。また、特にこれらのクラスタ負イオンの直線構造は $^2\Pi$ 状態であるので、Renner-Teller 効果の影響を考慮して最安定構造を決定した。計算プログラムは GAUSSIAN94 および MOLPRO96 を使用した。

【結果と考察】 図 4 に計算で得られた中性、負イオンそれぞれの安定構造とそのエネルギー差 (MP4/6-31G*) を示した (●: Si 原子, ○: C 原子)。中性クラスタの最安定構造は、 C_{n+1} クラスタのうち、最も *sp* 混成度が小さい C 原子を Si 原子に置換したものであった。しかし、 SiC_5 に関しては C_6 から類推すると 6 員環構造の SiC_5 が安定と予想されるが、全ての炭素原子の混成度が大きい C_6 の 1 原子を Si 原子に置換することになるので不安定となり、図 4 に示したような 4 員環 + C_2 構造が安定となる。中性で 3 重項となる異性体は電子親和力が大きく、中性で 1 重項となる異性体は電子親和力が小さい。これは、前者は余剰電子の占める軌道が Si-C 間の結合について結合性であり、後者は反結合性であることによるものであることがわかった。

次に、この計算に基づいて SiC_n^- の光電子スペクトルを解析した。図 5 に実験によって得られた光電子スペクトルと、各ピークに対応するクラスタ負イオンの幾何構造を示した。スペクトルと計算結果との比較から SiC_3^- と SiC_5^- とでは直線と環状の 2 つの異性体が共存することが明らかになった。これらの環状構造は直線構造よりもエネルギーがかなり大きく (図 4)、負イオンのクラスタ成長だけでは異性体の存在が説明できない。一方、これらの異性体は中性では直線構造とほぼ同じエネルギーである。従って、環状構造は中性クラスタへの 1 電子付加によって生成したと考えられる。このようにクラスタ負イオンの生成過程には、負イオンの成長過程だけでなく、中性クラスタへの 1 電子付加という過程があることが明らかになった。

SiC_2 , SiC_2^- においては極めて興味深い性質が見い出された。中性 SiC_2 において最安定構造は 1 重項の環状構造であり、直線構造はそれに対して 0.16 eV 不安定であった (CCSD(T)/augmented cc-pVTZ)。これは S. C. Ross らの報告と一致している。Ross らは、 SiC_2 において環状構造が最安定で直線構造は遷移状態にあり、Si 原子の周りの C_2 の回転の障壁が約 0.2 eV 程度の非常に floppy な分子であるとしている。 SiC_2^- 負イオンでは、 $^2\Pi$ 状態の直線構造が最安定であり、直線構造と環状構造の間のポテンシャル曲線を計算したところ、 2B_2 状態の環状構造の異性体との間には 0.45 eV 程度のエネルギー障壁があることがわかった (図 6)。このように、負イオンの最安定構造は直線であるのに対し、中性では直線は遷移状態で環状構造が最安定である。したがって、図 5 の SiC_2^- の幅広いピークの原因には (1) 直線構造の寿命幅と (2) 環状構造の構造変化に伴う低振動数の基準振動の励起の 2 つの可能性があることがわかった。

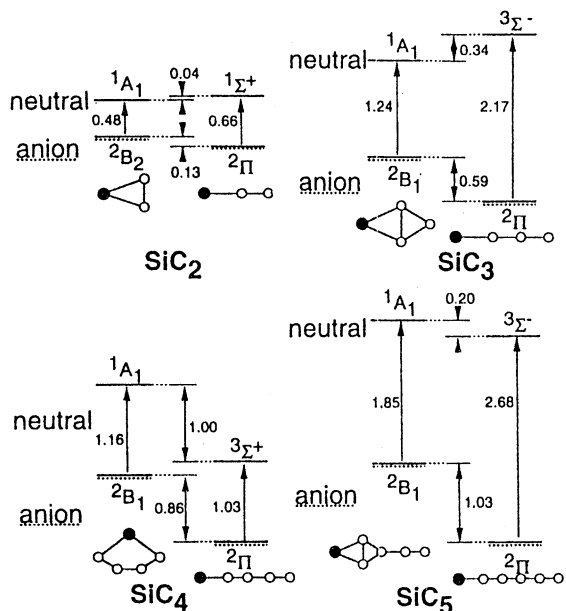


図4 SiC_n, SiC_n⁻の異性体間の相対エネルギーと断熱電子親和力(eV)

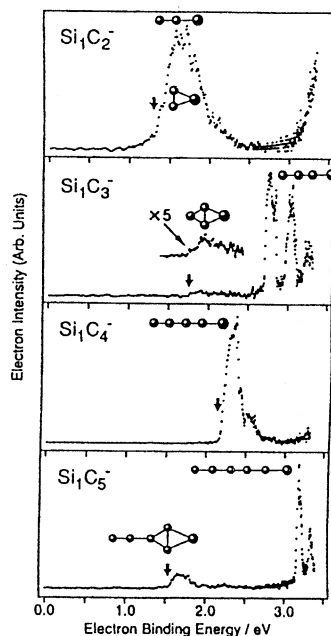


図5 SiC_n⁻の光電子スペクトルの帰属

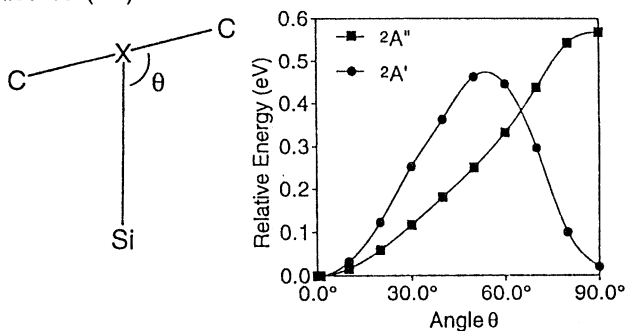


図6 SiC₂⁻の分子内回転のポテンシャル曲線

4. 発表・出版実績または予定

- | | |
|---------------------------------|--|
| [1]岸, 五明, 中嶋, 岩田, 茅 | J. Chem. Phys., 104 , 8593 (1996). |
| [2]五明, 岸, 中嶋, 岩田, 茅 | J. Chem. Phys. 投稿中 |
| [3]川俣, 根岸, 岸, 岩田, 中嶋, 茅 | J. Chem. Phys., 105 , 5369 (1996). |
| [4]岸, 中嶋, 岩田, 茅 | Surface Review and Letters, 3 , 365 (1996). |
| [5]根岸, 川俣, 早瀬, 五明, 岸, 早川, 中嶋, 茅 | Chem. Phys. Lett., 印刷中 |
| [6]岸, 岩田, 中嶋, 茅 | J. Chem. Phys. 投稿予定 |
| [7]岸, 川俣, 根岸, 岩田, 中嶋, 茅 | J. Chem. Phys. 投稿予定 |
| [8]岸, 中嶋, 川俣, 根岸, 岩田, 茅 | 分子構造総合討論会, 1996年10月, 福岡 |
| [9]五明, 岸, 中嶋, 岩田, 茅 | 分子構造総合討論会, 1996年10月, 福岡 |
| [10]岸, 川俣, 根岸, 中嶋, 岩田, 茅 | 日本化学会第72春季年会, 1997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	223,058	
許	240,000	

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、松友伸司（慶応義塾大学理工学部計測工学科）

1. 研究目的・内容

モデルポテンシャル分子動力学シミュレーション法は手軽ではあるが、正確さを求めるとパラメータ組数が増大し、その決定に大きな労力を要する欠点がある。また、分子運動による相対配置の変化はその電子状態を変化させるため、それに伴って微妙に変化するはずのポテンシャル関数（パラメータ）を固定したままではもともと厳密さは期待できない。一方、モデルポテンシャルを用いずに電子状態計算により力を求める現在の第1原理法は正確さと汎用性で優れるが、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的ではない。

そこで、そのモデルポテンシャル法と第1原理法との折衷案の検討を行った。つまり、逐次その電子状態の量子力学計算で原子上の部分電荷を求め、それをクーロン項だけでなく分散項と交換反発項のパラメータにも反映する方法で、中性原子の経験的パラメータと共にポテンシャル関数を構成する。その利点は、結晶内から切り出した小さな分子クラスターでの比較的短時間の分子軌道計算でその中心分子の電荷分布が得られるため全計算時間が分子数に比例するだけでなく、その分子クラスターの大きさ以上の遠距離からの相互作用もそれから計算できることにある。また、従来のモデルポテンシャル法と比較した場合、ポテンシャル関数上では調整パラメータ数が増加せず、2体ポテンシャル関数形のままで交換項・分散項・静電項の全てに逐次変化する多体効果を暗に含むことになる。

2. 研究方法・計算方法

分子間ポテンシャルは原子間ポテンシャルの和で表わす表現法を用い、そのパラメータが電荷依存するように関数形を改良した。更に分子軌道法で部分電荷を逐次求め、パラメータを更新する改良をした。評価は剛体分子近似のもとでの分子結晶でのシミュレーションによる結晶構造の再現性で行った。

a. 原子間ポテンシャル関数

基本的に、原子 i と j の間のポテンシャル関数として次式を用いる

$$V_{ij} = -\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + B_{ij} \exp(-C_{ij}r_{ij}) + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Z : 原子番号、 A_{ij0} 、 B_{j0} : 中性原子のパラメータとし、 A_{ij} と B_{ij} を部分電荷の関数として

$$\left. \begin{aligned} A_{ij} &= A_{ij0} f_{ij} \\ B_{ij} &= B_{ij0} f_{ij} \end{aligned} \right\} f_{ij} = \frac{(Z_i - q_i)(Z_j - q_j)}{Z_i Z_j} \quad \text{のように表わすと、結局}$$

$$V_{ij} = f_{ij} \left[-\frac{A_{ij0}}{r_{ij}^6} + B_{ij0} \exp(-C_{ij}r_{ij}) \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad \text{となる。}$$

b. ポテンシャルパラメータの逐次更新（部分電荷計算）

- ◎ 分子軌道計算を分子動力学計算に組み込んだ（分子軌道計算パッケージMOPACのサブルーチンを利用）
- ◎ シミュレーションセル中の全ての分子に対して、それを中心とした15分子クラスターで計算した
- ◎ 時間節約のため、シミュレーションステップの10回毎に1回計算して更新した
- ◎ マリケンのポピュレーション解析による原子上の点電荷を部分電荷として用いた
- ◎ 部分電荷の平均値を孤立分子の静電ポテンシャルから求めた電荷値（ESP電荷）にスケールした

3. 研究成果

上記の関数形自身の改善効果は、電荷更新しない場合の次の分子結晶でのシミュレーションで確認された。分子名（分子数、温度、改善前の1単位胞内の炭素原子座標のシミュレーション結果と実験値とを比較した平

均2乗根偏差、改善後の平均2乗根偏差) : ベンゼン (108個、270 K、0.131 Å、0.108 Å)、ナフタレン (54個、290 K、0.071 Å、0.054 Å)、アントラセン (54個、290 K、0.067 Å、0.051 Å)、テトラセン (54個、290 K、0.231 Å、0.192 Å)、フェナントレン (54個、290 K、0.271 Å、0.227 Å)、ピレン (72個、290 K、0.711 Å、0.603 Å)、 α -ペリレン (108個、290 K、0.350 Å、0.298 Å)、ピフェニール (54個、293 K、0.259 Å、0.243 Å)。なお、部分電荷は孤立分子でのESP電荷を用い、中性原子パラメータの最適化は炭素原子のみ行い、水素原子パラメータは固定(≒MM3)した。

表1

(e)	分子内		分子間
	炭素上 (割合)	水素上 (割合)	
ベンゼン	±0.003 (±2.2%)	±0.003 (±2.2%)	±0.0005
エタン	±0.005 (±4.7%)	±0.003 (±8.2%)	±0.002
エチレン	±0.007 (±4.5%)	±0.003 (±3.9%)	±0.003
アセチレン	±0.012 (±6.3%)	±0.004 (±2.1%)	±0.004

表2

(eV)		
交換	分散	クーロン
0.211	-0.592	-0.081
0.252	-0.459	-0.002
0.193	-0.385	-0.003
0.426	-0.605	-0.155

ポテンシャルパラメータ(電荷)の逐次更新をした場合、エタン(54個、85 K)、エチレン(54個、85 K)、アセチレン(32個、141 K)、ベンゼン(32個、270 K)の結晶でのシミュレーションで次の結果が得られた。分子運動に伴う分子内電荷分布変化は数%であり、分子間電荷移動量はほぼ水素原子での電荷変動量と同じ程度である(表1)。また、その変動周期は分子運動周期と一致する。結晶構造における改善効果がベンゼン(表3)を始め、エタン(炭素原子座標の平均2乗根偏差で0.1174 Å \Rightarrow 0.1104 Å)、エチレン(0.0560 Å \Rightarrow 0.0376 Å)、アセチレン(0.1088 Å \Rightarrow 0.1050 Å)の全ての結晶で確認されたが、その改善程度は大きくない。その理由は、それらの結晶においてポテンシャル各項のエネルギー内訳(表2)のクーロン相互作用が大きいためである。

今後の課題として、クーロン項の寄与が大きな物質系での検討、ポテンシャル関数形の近似の工夫(分散項に分子異方性を、交換反発項にs軌道、p軌道などの異方性を考慮する)、部分電荷の速い計算方法の検討などがある。

表3

	ベンゼン 270 K		
	実験	電荷更新有	電荷更新無
a Å	7.46	7.488	7.482
b Å	9.66	9.596	9.578
c Å	7.03	7.144	7.055
α deg	90.0	90.27	90.00
β deg	90.0	90.04	89.88
γ deg	90.0	90.14	90.04
θ deg	72.33	74.04	72.76
ϕ deg	48.07	49.41	49.10
ψ deg	-87.32	87.54	87.63
E eV/mol	-0.464	-0.464	-0.464
Δr Å	0	0.0897	0.0546

4. 発表・出版実績および予定

西川武志、横井康平	第51回日本物理学会年会、	平成8年 3月	金沢
松友伸司、横井康平	第51回日本物理学会年会、	平成8年 4月	金沢
西川武志、横井康平	第8回理論化学シンポジウム、	平成8年 7月	瀬戸
西川武志、横井康平	Fullerenes '96	平成8年 7月	Oxford, UK
西川武志、横井康平	第11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」成果とりまとめ発表会、	平成8年 8月	札幌
西川武志、横井康平	「ナノメーター多面体分子と結晶の物性」研究会、	平成8年11月	小田原
横井康平、松友伸司	第10回分子シミュレーション討論会、	平成8年12月	東京
西川武志、横井康平	第52回日本物理学会年会	平成9年 3月	名古屋
横井康平	第52回日本物理学会年会	平成9年 3月	名古屋

T. Nishikawa and K. Yokoi, Molecular dynamics study of structures and phase transitions in C₇₆(D₂) crystals, J. Phys. Soc. Jpn. 投稿中

分 EG2 施
実 153,679
許 289,200

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、菅原道彦、園田陽子、六反政和、進藤智子、安池智一、笹原次郎、鈴木昭也、田上三花、守田紀子（慶應大理工）

1. 研究目的・内容

我々は、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SOC1プログラムの開発・応用を行ない、これまで理論計算が困難であった問題を取り扱って来た。また超励起状態を複素座標法を用いて記述する研究を行ってきた。さらに新たに高励起振動状態の定常・非定常量子力学計算に適した基底を階層的有限要素法を基に開発してきた。またいくつかの遷移金属化合物の計算も試みた。

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SOC1、Cont SOC1法などにより計算をおこなった。用いたプログラムはColumbusにSO相互作用項を含めたものである。複素座標法および波束動力学計算のプログラムは自作のものである。

3. 研究成果

3-1. $IH+X \rightarrow I+HX$ ($X=I, Br$) のポテンシャル面と IHX^+ の光脱離スペクトル (進藤)。

遷移状態分光の一例として興味を持たれている、Neumarkらの IHX^+ の光脱離スペクトルの解析を行うことを目的に、 IHX と IHX^+ のポテンシャル面をSOC1法で求め、Franck-Condon因子や遷移状態付近のポテンシャル面がSO相互作用にどの程度影響されるかを調べ、また光脱離スペクトルの帰属を理論的に行った。本研究により、

- 1 低エネルギー領域の電子状態として、 $^2\Sigma^+$ 、 $^2\Pi(3/2)$ および $^2\Pi(1/2)$ が含まれ、double-wellポテンシャルの安定点において $^2\Sigma^+$ 、 $^2\Pi(3/2)$ 状態は近縮重し、 $^2\Pi(1/2)$ がそれらよりほぼI原子のSO分裂エネルギー (0.943eV) だけ高エネルギー側に存在すること。
- 2 上記の性質は、double-wellポテンシャルの極小領域での電子状態が、解離極限 $XH+I$ での電子状態に良く似ていることに起因すること。
- 3 遷移状態領域における電子構造の解析により、 $\Omega=1/2$ の状態は $^2\Sigma^+$ と $^2\Pi$ の線形結合で表現でき、その係数は構造に強く依存するが、 $\Omega=3/2$ の状態は $^2\Pi$ のみから生じること。
- 4 そして、SO相互作用に起因する配置間混合がポテンシャル曲面、遷移状態の幾何構造、光電子スペクトルそのものに重要な影響を及ぼしていることが分かった。

本研究により、Neumarkらの実験に関する詳細な情報が分かり、さらに彼らの実験が本当に遷移状態の観測であることが証明された。

3-2. 希土類イオンの多重項の SOCI 計算。

実験値のそろっている3価の希土類元素イオンについて、SOCI法により理論的に多重項のエネルギーを計算し、比較を行った。4f軌道をactive spaceとする平均状態SCF計算により1電子軌道を求め、SO相互作用を含めたCI計算を行った。Christiansenらによる原子価電子を4f, 5d, 6sとするRECPおよび基底関数系としては(6s,6p,6d,6f)をprimitiveのまま用いた。

表1にカチオンの偶数電子系における、FOCIの計算結果と実験値との比較を示した。偶数電子系、奇数電子系共に多くの励起エネルギーが5%以内で実験値と一致し、誤差の最大値は10%程度であった。多重項のエネルギー準位は、一般的にフントの規則に従うが、例えばTm³⁺では³H_Jと

³F_Jの間の二次のSO相互作用が原因で例外となる。

またランダの間隔則は近似的に成り立つが、高い励起状態になるに従い、この二次のSO相互作用の影響が無視できなくなり、一般的にずれが大きくなる。またこれらの励起エネルギーは配位子を含む分子の励起エネルギーとほぼ一致することより希土類元素は、配位子場等、外部の影響を受けにくいことがわかる。結論として、中性の希土類元素のDirac-Fockをreferenceにして求めたRECPのSOポテンシャルは、3価の正イオンに対してもかなり良好な結果を与えることが分かった。

表1 3価の希土類カチオンのエネルギー (cm⁻¹)

RE ³⁺	2S+1L _J	Present results	Experiment
Pr ³⁺	³ H ₆	4158.3	4330.9-4230.9
	³ H ₅	2014.9	2117.4
	³ H ₄	0.0	0-96.05
Pm ³⁺	⁵ I ₈	6580.2	6525-6752
	⁵ I ₇	4752.3	4893-4933
	⁵ I ₆	3022.5	3170-3211
	⁵ I ₅	1424.7	1537-160
	⁵ I ₄	0.0	0.0
Eu ³⁺	⁷ F ₆	5217.8	4978
	⁷ F ₅	4020.3	3909.0
	⁷ F ₄	2894.2	2877.2
	⁷ F ₃	1874.1	1882.0
	⁷ F ₂	1007.3	1044.8
	⁷ F ₁	357.2	380.16
	⁷ F ₀	0.0	0.0
Tb ³⁺	⁷ F ₀	5058.2	5632
	⁷ F ₁	4859.9	5405
	⁷ F ₂	4455.7	4947
	⁷ F ₃	3832.9	4258
	⁷ F ₄	2952.8	3270.63
	⁷ F ₅	1771.9	2018.79
	⁷ F ₆	0.0	0.0
Ho ³⁺	⁵ I ₄	12929	13301
	⁵ I ₅	10897	11262
	⁵ I ₆	8298.5	8738
	⁵ I ₇	4809.5	5087
	⁵ I ₈	0.0	0.0
Tm ³⁺	³ F ₂	17073	15049
	³ F ₃	15992	14417
	³ F ₄	13476	12621
	³ H ₅	8576.5	8285
	³ H ₄	6520.3	5795
	³ H ₆	0.0	0.0

3-3. 遷移金属化合物の反応性の状態依存性 (安池)。

次の二つの反応における、遷移金属元素の電子配置に依存性を、理論的に考察した。

- (1) Fe⁺ (⁶D, ⁴F) + H₂ 反応。Armentroutらは、実験的に、Fe⁺の基底状態(⁶D; 3d⁶4s¹)よりも第1励起状態(⁴F; 3d⁷)の方が70倍も反応性が高いことを示した。本研究により、(a) Fe⁺ (⁶D)の4s電子の存在のために、H₂がFe⁺に接近する際には、曲がった配置より、共線的な配置の方が有利であり、このことが反応断面積を非常に小さくすること。(b) Fe⁺ (⁴F)は3d⁷の電子配置を持ち、⁶D状態に於いて見られたような反応経路の制約は存在せ

ず、反応断面積が大きくなること。また実際に吸熱イオン分子反応のモデルによってその反応断面積の値、および同位体効果をほぼ再現することなどが分かった。

(2) 多層サンドイッチクラスター $M_n(C_6H_6)_{n+1}$ の生成機構。Ti, V, Cr + C_6H_6 の反応に関しては、本化学科茅研究室の実験により、Vが最も多層サンドイッチクラスター $M_n(C_6H_6)_{n+1}$ を生成しやすいことが分かっているが、 $M-C_6H_6$ 系の計算により、この原因を考察した。M原子の付加過程に於ける電子配置の変化を調べ、一般に $M_n(C_6H_6)_{n+1}$ は低スピン状態を取り易いことが明らかになった。これと反応に於けるスピンの保存則を考えあわせることで、Vの場合にのみ、多層構造への成長過程がスピンを保存したまま起こりうるということが分かった。

3-4 複素座標法及び吸収ポテンシャル法による光イオン化断面積の計算 (笹原)。

複素座標 (複素基底関数) 法では、基底関数の軌道指数に対し $\exp(2i\theta)$ を掛けることにより、軌道指数を複素数に拡張し、また吸収ポテンシャル法では、通常用いられるハミルトニアンに、吸収ポテンシャル $[-i\eta(r-r_0)^2]$ を付け加え、それぞれ複素固有値問題を解き、得られた複素固有値と固有ベクトルを使ってグリーン関数を離散化し、振動数依存の分極率 $\alpha(\omega)$ の虚部から光イオン化断面積を計算するものである。しかしこれらの方法は任意性のあるパラメーター(θ , η , r_0 等)を含んでいる。そこでこれらの方法を具体的な多電子系に応用するために、両方法で用いられるパラメーターの最適化のためにNewton Raphson法を用いる方法を開発している。H原子の $1s \rightarrow kp$ のイオン化の問題で、 $\alpha(\omega)$ をeven-temperedの基底関数の初項と項比に対して最適化し、数個の基底関数だけで良好の結果を得た。

3-5 電子相関が電子共鳴状態の寿命に及ぼす影響 (鈴木)

原子・分子による電子の散乱過程におけるFeshbach共鳴状態の複素共鳴エネルギー(位置と幅)は電子相関の影響を強く受けることが知られている。本研究では、水素分子の二電子励起自動イオン化過程における $^1\Sigma_g^+$ 共鳴状態のエネルギーの計算を行い、その際、各種の電子相関を考慮することにより共鳴エネルギーが受ける影響について理論的考察を行った。計算方法として、複素配置間相互作用(CCI)法、複素多配置SCF(CMCSCF)法を用いた。基底関数は、水素原子核上に実数のGauss型関数(7s3p)を用いた。また、散乱状態を表現するために分子重心上に複素数のGauss型関数を、1s型を4個(軌道指数の絶対値0.0291~0.001862)、3d型を6個(軌道指数の絶対値0.441~0.0108)用いた。そして配置関数に含める軌道の対称性、個数を変えてCMCSCFを行った。表2に核間距離が $R=1.4a.u.$ の場合の $(2p\sigma_v)^2$ と $(2p\sigma_v)(3p\sigma_v)$ 共鳴状態のエネルギーの計算結果を示す。 $(2p\sigma_v)^2$ 共鳴状態では、共鳴位置は配置関数に含める軌道の個数を増すほど減少した。配置関数に含める軌道の個数を増すことにより $(2p\sigma_v)^2$ より上の準位の配置との相互作用が増すためこの準位が下がったと考えられる。配置関数に含める軌道として σ_v 軌道を加えた場合に共鳴幅が減少したのは、内外(in-out)相関の影響により電子間の相互作用が弱まり共鳴状態の崩壊速度が減少し寿命が増加したためと考えられる。 π_u 軌道を加えた場合共鳴幅が増加したのは、角度相関の影響により崩壊速度が増加し寿命が減少したのが原因と考えられる。 π_g 軌道を加えた場合共鳴幅の変化量は微小であった。この場合、左右相関と角度相関が相殺されたと言える。また、

($2p\sigma_u$)($3p\sigma_u$) 共鳴状態の場合、そして $R=2.0\text{a.u.}$ の場合も同様の傾向が見られた。

表 2 共鳴状態の位置と幅(eV)

配置空間	$(2p\sigma_u)^2$		$(2p\sigma_u)(3p\sigma_u)$	
	E_r	Γ	E_r	Γ
$(1-4\sigma_g, 1\sigma_u, 1\pi_u, 1\pi_g)^2$	12.82	0.8216	—	—
$(1-4\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_u)^2$	12.78	0.6698	16.495	0.1024
$(1-4\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_u, 1\pi_u)^2$	12.72	0.7590	16.485	0.1169
$(1-4\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_u, 1\pi_g)^2$	12.67	0.6572	16.482	0.0974
$(1-4\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_u, 1\pi_u, 1\pi_g)^2$	12.62	0.7367	16.475	0.1111
$(1-16\sigma_g, 1-8\sigma_u)^2$	12.76	0.6736	16.483	0.1066
$(1-16\sigma_g, 1-8\sigma_u, 1-3\pi_u)^2$	12.70	0.7631	16.470	0.1233
$(1-16\sigma_g, 1-8\sigma_u, 1-3\pi_g)^2$	12.65	0.6618	16.467	0.1030
$(1-16\sigma_g, 1-8\sigma_u, 1-3\pi_u, 1-3\pi_g)^2$	12.60	0.7403	16.458	0.1190

(a,b,...) は $^1\Sigma_g^+$ 対称性を満足するように軌道 a,b,... に 2 個の電子を配置することにより生成される全ての配置関数を表す。

3-6 階層的有限要素を用いた基底系の開発 (菅原)

一般的な振動波束動力学計算では、任意の形状のポテンシャル面 (曲線) を表現可能であると共に、波動関数もしくは波束の振動的な振る舞いを効率良く表現できる基底が不可欠である。そこで新たに高励起振動状態の定常・非定常量子力学計算に適した基底を階層的有限要素法を基に開発した。この方法では全体の要素数と要素内基底 (要素内で定義される形状関数) の次数を独立に調節することが出来、少数の基底で系を効率良く表現出来る。この階層的有限要素を基底として波動関数を展開する。通常の変分手続きを踏むことにより全系の定常、及び非定常 (時間に依存する) シュレディンガー方程式は、数値計算が可能な行列形式に書きなおされる。1次元調和振動子系の定常固有値問題に適用し、単純格子点を用いた場合の計算と基底状態の固有値の精度を比較し、局所基底に正弦関数、積分されたLegendre関数をとった場合のいずれの場合も基底の数が同じであれば単純格子点法より良い精度で固有値が求められた。また、階層的有限要素基底を二次元系として表される3原子直線分子の振動波束動力学計算に適用した。この際、ヤコビ多項式を局所基底に採用し、時間発展部分はCrank-Nicholson法を用いて数値的に評価を行った。具体的な系としては、前述の $\text{Fe}^+ + \text{HD} \rightarrow \text{FeH}^+ + \text{D}$ の反応の核間距離(r_1, r_2)に対して計算を行った。このような計算により階層的有限要素法が、波束動力学計算にも有用であることが示された。

4. 発表・出版実績または予定

天辰、藪下、諸熊、J.Chem.Phys. 104, 9783 (1996); 菅原、林、鈴木、S.H.Lin, Mol.Phys. 87, 637 (1996); 安池、中嶋、藪下、茅、J.Phys.Chem., in press; 十代、平野、川俣、藪下、中嶋、茅、Chem.Phys.Lett., in press; 藪下、in "The Transition State - A Theoretical Approach", ed by T. Fueno, John Wiley & Sons. 進藤智子、藪下聡、分子構造総合討論会、1996年10月福岡; 安池智一、藪下聡、同学会; 鈴木昭也、藪下聡、同学会; 笹原次郎、藪下聡、同学会; 田上三花、藪下聡、同学会

分	E45 施
実	16,876
許	18,400

二硫化炭素分子の電子励起状態に関する研究
 Studies on the electronic excited states of carbon disulfide.

岡田 一俊、○加藤 肇 (神戸大)

1 研究目的

二硫化炭素分子は、近紫外領域において一重項状態が3つ、三重項状態が4つ存在していて、電子状態の異なるそれらの振動回転状態がエネルギー準位的に非常に近接して存在している。そのために、それらの準位が振電相互作用、Renner-Teller 効果、スピン-軌道相互作用などの相互作用が存在し、理論的にも分光学的にも非常に興味深い系である。

本研究では、理論的見地よりこれらの状態の研究を行うことを目的として、これまでに ab initio SCF CI 法により二硫化炭素の電子状態の計算をおこない、各電子状態の断熱ポテンシャル曲面を求め、ポテンシャル曲面に対して関数による Fitting を行って断熱ポテンシャル関数を求めた。

本年度は、これまでに求められたポテンシャル関数を用いて、DVR 法により、断熱ポテンシャル関数上での振動準位を計算した。

2 研究方法

本研究では、振動準位の計算に Tennyson の DVR1D を用いた。

Tennyson の DVR 法は、Sutcliffe と Tennyson の振動回転のハミルトニアン[1.2]

$$\hat{H}(r_1, r_2) = \hat{K}_V + \hat{K}_{VR} + \delta_{kk} \langle j'k | V(r_1, r_2, \theta) | jk \rangle_\theta$$

\hat{K}_V : 振動エネルギー項 \hat{K}_{VR} : 振動回転項

$\delta_{kk} \langle j'k | V(r_1, r_2, \theta) | jk \rangle_\theta$: 角度部分の関数を含んだポテンシャルエネルギー項

を、数値計算によって求める方法である。

3 研究成果

表1は、各電子状態の基準振動の固有振動数である。単位は cm^{-1} である。DVR の欄に示されている値が、本研究によって求められたものである。 2^3B_2 状態と 2^3A_2 状態の ν_1 と ν_3 については、振動モードの非調和性が強いために求めている。

Vaccaro et al. の欄に示されている値が、Vaccaro et al.[3] によって CIS-MP2 で計算された値である。

これらの値を比較してみると、電子励起状態の基準振動については比較的よく一致している。一方、基底状態の基準振動については、Vaccaro et al. の計算結果と、また実験で求められた値と比較してみると、対称伸縮振動 ν_1 と反対称伸縮振動 ν_3 の値については比較的よく一致しているが、変角振動 ν_2 の値の計算結果が大きく異なる。このことは、角度の変化に対するポテンシャルエネルギー曲面が急勾配すぎることを示している。

また、基準振動の振動数を見ると、変角振動 ν_2 の値がほかの振動モードよりかなり低い。

つまり、振電状態はおもに変角振動を含む準位から成り立っていることがわかる。

表2は、これまでに計算されたポテンシャル曲面と DVR 法による計算から求められた各電子状態におけるゼロ点振動のエネルギーである。T_eがポテンシャル曲面の底で、000点が各振動モード(v₁, v₂, v₃)=(0,0,0)の時のエネルギーで、0-0 励起エネルギーは、基底状態の000点と電子励起状態の000点とのエネルギーの差である。

これらの0-0 励起エネルギーのうち、Merer et al.の実験で観測されている1¹A₁状態から1¹B₂状態への励起エネルギーを比較すると、本研究で求められた値である31313 cm⁻¹は、実験において電子励起状態と基底状態の振動量子数 v₂" -v₂"が0-0 と同定されている9V Band の励起エネルギー30738 cm⁻¹,30756 cm⁻¹,30787 cm⁻¹と10V Band の励起エネルギー30900 cm⁻¹と、比較的よく一致しているといえる。本研究では、ほかの電子状態に励起エネルギーの情報も得られているので、ほかの実験との比較も可能である。

	DVR			Vaccaro et al.		
	v ₁	v ₂	v ₃	v ₁	v ₂	v ₃
1 ¹ A ₁	810	645	1259	684	371	1637
1 ³ B ₂	878	342	1132	861	290	1140
1 ³ A ₂	888	321	1096	766	338	930
2 ³ B ₂		334		593	379	1180
2 ³ A ₂		810		590	334	1064
1 ¹ A ₂	927	321	1105	760	333	894
1 ¹ B ₂	857	272	1088	817	277	1180
2 ¹ A ₂	748	354	1088	560	338	979

表1 各電子状態の基準振動の振動数 (cm⁻¹)

	T _e	000点	0-0 励起エネルギー
1 ¹ A ₁	0	1304	
1 ³ B ₂	23674	24640	23336
1 ³ A ₂	28498	29626	28322
2 ³ B ₂	31450	32577	31273
2 ³ A ₂	34103	35252	33948
1 ¹ A ₂	30452	31519	30215
1 ¹ B ₂	31581	32617	31313
2 ¹ A ₂	34325	35265	33961

表2 ポテンシャル曲面の極小とゼロ点振動の固有エネルギー

4 発表実績、予定

1996年10月 分子構造討論会 岡田、加藤、岩田

分	EG6 施
実	35,713
許	38,400

○椎木一夫（慶大理工）、小石川和幸（慶大理工）、甲斐正（慶大理工）、
小峰啓史（慶大理工）

1. 研究目的・内容

Fe_{16}N_2 は鉄一原子当たりの磁気モーメントが $2.9\mu_B$ 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値を有することが実験によって示されており、興味のある物質である。しかもこれまでに、第一原理バンド計算はこの巨大磁気モーメントを説明できないことが報告されている。従来の理論で説明できないこの系では、さらに新しい構造や物性の可能性が期待できるかもしれない。

しかし、Fe-N系には Fe_{16}N_2 のほかにもいくつかの非平衡相が実験によって報告されており、作製法によって生成相の結晶構造が異なる場合があることなどが分かっている。このような非平衡相の混在や、計算に用いたパラメータが適当でないために第一原理計算が正しく評価されていない可能性もある。

我々は第一原理バンド計算を用い、Fe-N系合金の電子状態と磁性について研究を行い、 Fe_{16}N_2 の巨大磁気モーメントが説明可能かどうかを調べ同時に、バンド計算の限界について検討した。

2. 研究方法・計算方法

まず、局所密度近似(LDA)に基づくLAPW法、KKR法、LMTO法を用いた計算プログラムにより、Feを初めとする単体の3d遷移金属についてバンド計算を行った。このうち、LAPWおよびKKR法のプログラムは当所で作成したもの、LMTO法はSkriverによるものである。その結果は全エネルギーの絶対値では異なるが、磁気モーメントおよび状態密度の全体的な様子、エネルギー分散等ではよく一致していた。そこで、ここではFe-N系合金の計算はLAPW法を用いて行った。また、遷移金属元素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認した。

LAPW法のバンド計算プログラムの規模は約6800ステップで、言語は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

バンド計算の結果、以下の事柄が明らかになった。

- 3.1 Fe_{16}N_2 は、実験によって解析されている結晶構造、格子定数を用いてバンド計算を行った結果では、強磁性金属であってその磁気モーメントは $2.35\mu_B$ である。この結果はこれまでの計算結果と一致しており巨大磁気モーメントは説明できない。
- 3.2 Fe_{16}N_2 の格子定数を増大させると、図1に示すようにどのサイトのFe原子のモーメントも同じように増大し単純に磁気体積効果として理解できる。その結果、全体の磁

気モーメントは増えるが格子定数 5% の変化に対してモーメントはわずかに $0.1 \mu_B$ 程度しか増加しないので、 $Fe_{16}N_2$ の巨大磁気モーメントを格子定数の違いによって説明することは難しい。

- 3.3 $Fe_{16}N_2$ の N を除き Fe 骨格を残した $Fe_{16}X_2$ について磁気モーメントを計算した。窒素を抜くことによって磁気モーメントは、Fe(4e) 及び Fe(8h) サイトでは増大し、Fe(4d) サイトでは減少するが (図 2) 全体としてはほとんど変化がなく、巨大磁気モーメントを窒素の化学量論的組成からのずれとして説明することはできない。
- 3.4 FeN について、NaCl 型の強磁性相を仮定して計算を行うと磁気モーメントが $3.2 \mu_B$ の金属となるので、この相の混入による見かけのモーメント増大は可能性があるかもしれない。ただし、実験的にはこの相は反強磁性相と報告されている。
- 3.5 Fe_4N は磁気モーメント $2.21 \mu_B$ の強磁性金属である。この相の混入による見かけのモーメント増大は考えられない。

以上の結果から推定すると、 $Fe_{16}N_2$ の巨大磁気モーメントが第一原理計算によって説明できない理由は計算パラメータが不相当であるためではなく、局所密度近似の本質的な問題と考えられる。

4. 発表・出版実績または予定

海野健二、中島裕之、椎木一夫：*J. Magn. Magn. Mat.* 153 (1996)23328

中島裕之、大橋良子、椎木一夫：*J. Magn. Magn. Mat.* (印刷中)

永瀬俊彦、椎木一夫：第51回日本物理学会年会 1pPSB-1

永瀬俊彦、椎木一夫：日本物理学会1996年秋の分科会 1pPSB-20

永瀬俊彦、椎木一夫：第52回日本物理学会年会 28aPS-15

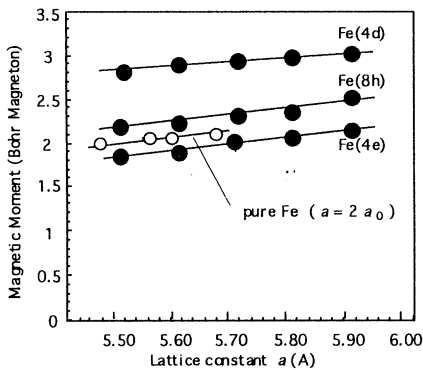


図1 格子定数による磁気モーメントの変化

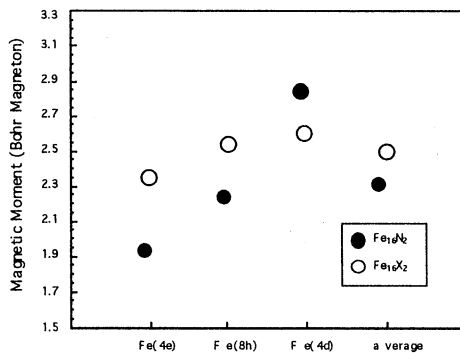
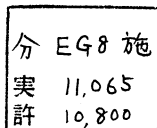


図2 磁気モーメントに及ぼす窒素の影響



Computer Simulation of Intra-layer Ordering in Smactic Liquid Crystals

○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、低密度側から、ネマティック(N)相、スメクティック(Sm)A相、結晶相の相系列を得ている[A. Mori and H. Kimura: J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 2703.]。完全配向のためN-SmA転移は二次転移で、転移点は体積分率 $\eta=0.355$ である。また、SmA-結晶転移は一次相転移で、 $0.355 < \eta < 0.465$ が共存領域である。共存圧力は、向剛体円柱の長さをL、直径をDとして、おおよそ、 $(p/kT) \times (\pi D^2 L/4) = 1.5$ である。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。昨年度(平成7年度)は、次の問題の解決に向けて、定積モンテカルロ(MC)法を行い、ヘキサティックな秩序を持った状態が存在する可能性を見いだした。

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るのであれば、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オ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、定圧MC法を行い、スナップショット、密度分布、動径分布関数、オーダー・パラメータを計算した。

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=5である。初期配列は、xy面内に分子を三角格子状に並べ、それをz軸方向(長軸方向)にAAAタイプにスタックした。圧力は、 $pD^2/kT=0.9, 1.0, 1.1, \dots$ でこれは、 $(p/kT) \times (\pi D^2 L/4) > 3.5$ に対応していて、第三ビリアル近似のだいたいの共存圧力 $(p/kT) \times (\pi D^2 L/4) = 1.5$ より高いが、次ページに示すように、ヘキサゴナル相からヘキサティック相への相転移の兆候が見られている。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 $N_x=34, N_y=36, N_z=6$ である。

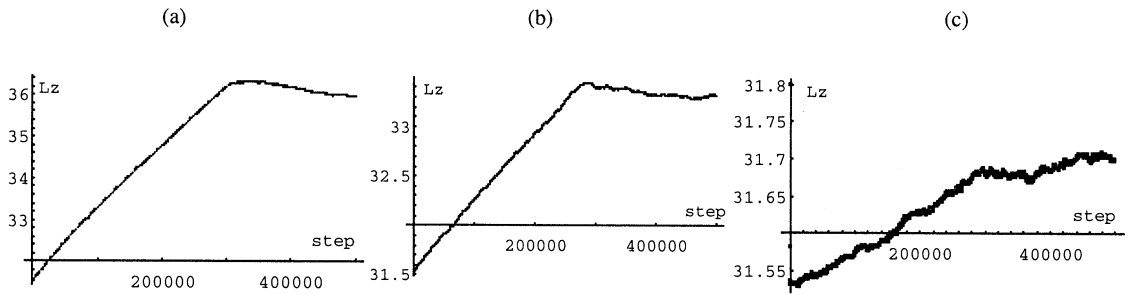


図1: 500000MCステップまでのz方向のサイズ変化。長さの単位は分子の直径D。いずれの図も pD^3/kT の値は、それぞれ、(a)1.0, (b) 1.5, (c) 3.0

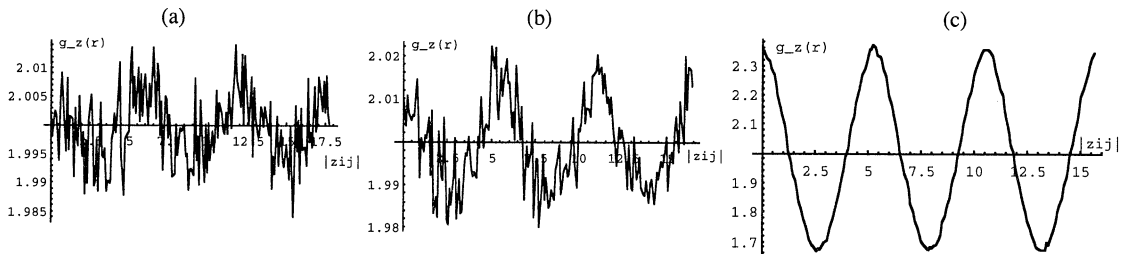


図2: 500000MCステップ後のz方向の二体分布関数。

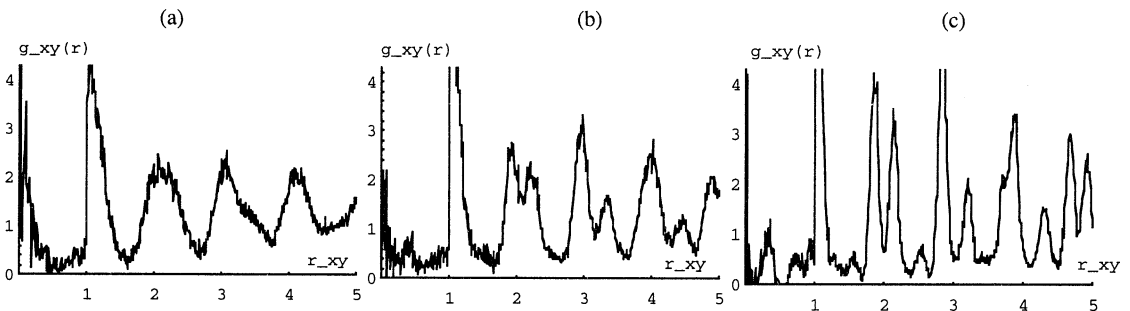


図3: 500000MCステップ後の中央の層の二次元の動径分布関数。

図1は、系の平衡状態への緩和が複雑なものであることを示している。

図2は、系がスメクテック秩序を持っていることを示している。図3(b)と(c)では左から二番目のピークが二つに分かれている。これは、二次元三角格子状の配列に特徴的なものである。図3(a)では、第二のピークは、分かれていない。(b)、(c)は結晶とみなしてよいであろう。(a)はSmB相かも知れない。表2はでは、 $pD^3/kT=1.0$ と0.9の間に大きな飛びが見られる。この付近で、結晶相の融解が起きている可能性がある。

引き続き、シミュレーションを実行中である。

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月山口

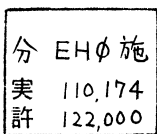
森 日本物理学会1997年年会、1997年3月名古屋

森 日本物理学会1997年秋の分科会、1997年10月神戸、発表予定

pD^3/kT	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.5	3.0
Re Ψ	0.45	0.71	0.77	0.82	0.84	0.87	0.95

表1: 500000MCステップ後の配位に対する BOOのオーダーパラメータ。

$\Psi=1/N_c \sum \exp[6i\theta_{ij}]$; θ_{ij} は分子iとjの間の「ボンド」の距離で同一の層内にある分子について、層に平行な面内の分子間距離として定義した。 Σ は $\theta_{ij} < R_c$ となる(i,j)についての和で、 N_c はその数。今回は $R_c=1.5D$ とした。



分子シミュレーションによる超臨界二酸化炭素中の芳香族化合物
ならびに鎖状分子の挙動解析
Molecular Simulation of Aromatic Compounds and Chain Molecules
in Supercritical Carbon Dioxide

○ 岩井芳夫（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く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、まだ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芳香族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、分子間力の計算には式(1)に示す Lennard-Jones ポテンシャルを用いた。

$$\phi(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

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。また、芳香族化合物に関しては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。純成分のポテンシャルパラメータの値を表1に示す。混合物に対してシミュレーションを行う場合、異種分子間のパラメータを決定するために結合則が必要となる。本研究で用いた結合則を式(2)、(3)に示す。

$$\epsilon_{12} = (1 - k_{12})(\epsilon_{11} \times \epsilon_{22})^{1/2} \quad (2)$$

$$\sigma_{12} = (1 - l_{12})(\sigma_{11} + \sigma_{22})/2 \quad (3)$$

ここで、 k_{12} 、 l_{12} は超臨界二酸化炭素(1)-芳香族化合物(2)間の異種分子間相互作用パラメータである。異種分子間相互作用パラメータの値は、モンテ・カルロ(MC)法を用いて、超臨界二酸化炭素中の芳香族化合物の溶解度を良好に再現するように決定した。計算に用いた異種分子間相互作用パラメータの値を表2に示す。

MDシミュレーションは、 3.0×10^3 step以上の平衡化のための予備計算の後 1.0×10^6 step行った。時間刻みは10fsとした。また、ポテンシャルのカットオフ距離をセル一辺の半分の距離とすることで、溶質分子間の相互作用を無視し、無限希釈状態と仮定した。無限希釈状態下では、系の相互拡散係数は溶質分子の自己拡散係数と等しいため、溶質分子の自己拡散係数を実測値と比較した。溶質分子の自己拡散係数は、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た。この2つの方法から求めた拡散係数は本質的に同じものであり、両者の値が良

く一致することを確認した。本研究では、計算プログラムは分子動力学法、モンテ・カルロ法ともに本研究室で独自に開発したものをを用いた。

表1 純成分のポテンシャルパラメータ

Molecule	ϵ/k [K]	σ [nm]
Carbon dioxide	236.1	0.372
2,6-Dimethyl naphthalene	570.8	0.727
2,7-Dimethyl naphthalene	571.1	0.727
Phenol	514.2	0.547
Phenanthrene	650.4	0.764
Pyrene	693.0	0.804

表2 超臨界二酸化炭素(1)-芳香族化合物(2)間の異種分子間相互作用パラメータ

Solute	k_{12}	l_{12}
2,6-Dimethyl naphthalene	0.10	0.05
2,7-Dimethyl naphthalene	0.10	0.05
Phenol	-0.07	0.05
Phenanthrene	0.05	0.10
Pyrene	0.09	0.10

3. 計算成果

計算結果の一例として、超臨界二酸化炭素(1)-ジメチルナフタレン異性体(2)系および超臨界二酸化炭素(1)-フェノール(2)系に対する計算結果を図1に示す。この結果、以前に得られた結果と同様、溶媒である超臨界二酸化炭素のPVT関係を良好に再現するポテンシャルパラメータと、MC法により超臨界二酸化炭素に対する芳香族化合物の溶解度を良好に再現するように決定した異種分子間相互作用パラメータを用いることにより、拡散係数の実験値を良好に再現できた。しかしながら、全体的に計算結果が実測値よりもやや小さめの値を示す傾向がある。この原因の一つとして、溶質分子を球形と仮定していることが考えられる。そこで、今後は溶質分子の形状を考慮できる多サイトモデルでのシミュレーションを行うことにより、溶質分子の形状が拡散係数に与える影響について考察を行う予定である。

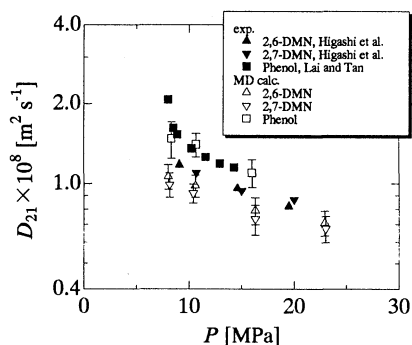


図1 超臨界二酸化炭素(1)-ジメチルナフタレン異性体(2)および超臨界二酸化炭素(1)-フェノール(2)系の拡散係数の計算結果 (308.2 K)

4. 発表・出版実績または予定

- 森、内田、岩井、荒井 The Second International Conference on Solvothermal Reactions 1996年
- 内田、岩井、森、荒井 The Ninth Symposium on Chemical Engineering Kyushu-Taejon/Chungnam 1996年 10月 宮崎
- 岩井、森、内田、荒井 International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation 1997年 1月 東京
- 岩井、東、内田、荒井 The Second Kyushu-Taipei International Congress on Chemical Engineering 1997年 2月 鹿児島
- 東、内田、岩井、荒井 化学工学会第62年会 1997年 3月 東京
- 森、内田、岩井、荒井 化学工学会第62年会 1997年 3月 東京
- 東、内田、岩井、荒井 The 4th International Symposium on Supercritical Fluids 1997年 5月 仙台
- 岩井、古賀、荒井 Fluid Phase Equilibria **116** 267 (1996)
- 岩井、内田、古賀、荒井、森 Ind. Eng. Chem. Res. **35** 3782 (1996)
- 岩井、東、内田、荒井 Fluid Phase Equilibria **127** 251 (1997)

分 EHI 施
実 204,170
許 320,000

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、田崎秀一、前川浩二、小松崎民樹、高橋順子、M.A.Sc pulveda (基礎化学研)

1. 研究目的

ab initio電子状態計算、古典および量子論的動力学計算法を用いて、化学反応の平衡論的および動的過程を解明することを目的とする。平成8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

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) 化学反応系における再交差運動の規則性に関する研究

遷移状態近傍のregular運動の解析に基づいて、高次非線形項を効率的に繰り込むリー正準摂動論を化学反応系に拡張し、再交差 (recrossing)効果における非線形効果の化学反応理論における役割を解明する。

(C-a) カーボンナノチューブの光学的性質の研究

(C-b) 欠陥の揺らぎを媒介とする分子輸送の研究

(D) 星間塵表面における水素分子生成機構

星間塵表面のモデルとしてH₂Oのアモルファス氷を考え、その上でH + H → H₂の化学反応により水素分子が生成する機構について分子動力学 (Molecular Dynamics; MD) シミュレーションを用いた研究を行う。

2. 研究成果

(A)凝縮系における微視的化学反应理論

最も簡単なアミノ酸であるglycineは、水溶液中で分子内水素移動反応を起こし、中性型(NF)と双性イオン型(ZW)構造を行き来している。このZWは、NFに比べて非常に大きな双極子能率を持ち、水溶液中では、水分子によって強く溶媒和され、安定に存在している。一方、glycineのab initio MO計算によると、気相中では、ZWは、安定に存在しないことがわかっている。それゆえ、glycineのポテンシャル面は、気相中から、水溶液中へ移るにつれて、劇的に変化すると考えられる。また、水溶液中で、NFからZWへの分子内水素移動反応速度は非常に速く、水分子が反応座標の運動に追従できない可能性がある。このような場合、遷移状態理論を適用することはできなくなり、溶質および溶媒分子のダイナミクスが反応に影響を与えるようになる。このようなダイナミクスを理論的に取り扱うためには、自由エネルギー面上での遷移状態(TS)で溶媒分子が溶質にどの程度、平衡溶媒和するのを見積もる必要がある。本研究では、このような化学反応を記述することが可能なポテンシャル関数を用いて、水溶液中でのglycineの自由エネルギー面上でのTSを求め、このTSで水分子がどのような溶媒和構造をとるのかを明らかにし、反応障壁の起源を議論する。Fig.1に示されたのは、IRCに沿った気相中 (gas-phase)のglycineのエネルギーおよび上からそれぞれ、温度300K (aqueous), 310K (aqueous.310), 320K (aqueous.320)での水溶液中の自由エネルギー変化である。気相中では、ZWは、安定に存在しないが、水溶液中 (300K)では、NFより約8kcal/mol安定であることがわかる。この値は、実験値7.3kcal/molによく一致している。また、気相中で、TSは、非常にZWに近い構造をしているが、自由エネルギー面上でのTSは、NFのほうに大きく移動し、気相中でのIRC = 0.6amu^{1/2}bohrに対応していることがわかる。活性化自由エネルギーは、約16kcal/molで、実験値

14.4kcal/molによく一致している。系の温度を上げると活性化自由エネルギーならびに反応の自由エネルギー変化はともに減少した。Fig.2には、IRCに沿ったエンタルピーとエントロピーの寄与が示された。反応が進行するにつれてエントロピー項は、単調増加しているが、エンタルピー項は、約0.6amu^{1/2}bohrを境に増加から減少に転じ、これが、自由エネルギー面上での反応障壁の起源であることがわかる。このエンタルピー項のIRC依存性は、反応の進行に伴うglycineのポテンシャルエネルギーの安定化とZWからNFに変化することによるglycine-水間のCoulombエネルギーの不安定化が拮抗することによると考えられる。

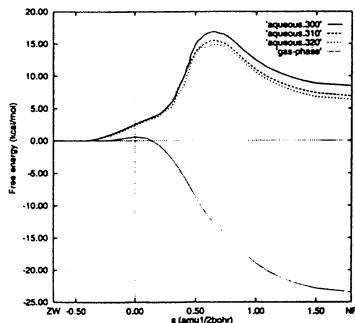


Figure 1. Free energy changes in aqueous solution at T=300, 310, and 320 K (solid curve, dashed curve, and short-dashed curve, respectively), and the potential energy change of glycine in gas phase ΔV_R (dotted curve) along the IRC.

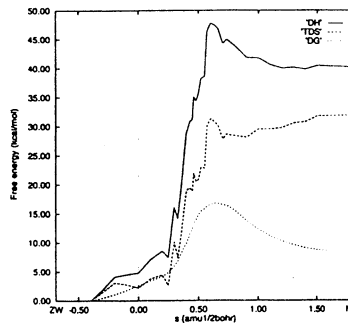


Figure 2. Enthalpy (solid curve) and entropy (dashed curve) contributions to the free energy changes (short-dashed) in aqueous solution at T=300 K along the IRC.

(B) 化学反応系における再交差運動の規則性に関する研究

一般化遷移状態理論 — 一般化された反応分割面ならびに規則領域の解析 —

水中のプロトン移動反応、クラスター動力学のような多自由度系のもつ多谷ポテンシャル面上の遷移動力学を記述する上で重要となる一般化遷移状態理論の開発を行った。アルゴンクラスターの相転移や水の基本的構造間遷移において観測されるような規則的/協同的な状態転移のメカニズムの詳細を解明するため、リー正準変換摂動論 (Lie Canonical Perturbation Theory, LCPT) を使い、ポテンシャルエネルギー面の非線形性を繰り込んだ擬作用変数を新たに定義し、鞍点通過過程における作用の保存性から、再交差運動を与えないような反応分割面ならびに規則領域を位相空間から切り出し、それらの物理的性質を解析した。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自由度モデルハミルトニアンにおける遷移を解析した。その結果、① 擬作用変数の保存性：鞍点を通過する間、擬作用変数および共役な角変数の振動数は、ある一定時間 t_{res} の間、保存する。LCPTの摂動次数が大きくなるにつれて t_{res} は増加し、擬作用変数および振動数の不変性(constancy)も改良される。モード別でみると、最低波長モードならびに近い波長領域にcoupleするモードを有さないモードの t_{res} が相対的に長い。② 規則領域： t_{res} と虚の振動数をもつ新しいLCPT正準座標の初期運動量は強い相関を示し、 t_{res} とその振動数から規則領域を定義することができる。振動数は規則領域に入射してくる(p,q)値に依存するため、反応性トラジェクトリに違う一定値をとる。③ 一般化された反応分割面：座標空間上に定義された、ある任意の反応分割面で観測されたすべての再交差運動は、位相空間上に定義された一般化された反応分割面では一回通過の運動に焼き直される。摂動低次の一般化された反応分割面では、一部はその反応分割面でも再交差する、などを明らかにした。実際の反応速度定数 k と一般化遷移状態理論から見積もる速度定数 k_{GTST} との比として定義される新しい透過係数 $k_p(k=k_{GTST})$ を鞍点交差の規則性の測度として提案し、鞍点交差の規則性を実験的に定量化する可能性を示唆した。この非線形性を効率的に繰り込んだ擬作用変数は調和振動子近似の作用変数を一般化したものであり、多自由度系および高エネルギー (ないしは高温度) 領域に見られる複雑な鞍点交差過程の規則性の解析にも非常に有用である。

(C-a) カーボンナノチューブの光学的性質の研究

昨年度に続き、よりサイズの大きいカーボンナノチューブの光学的性質についての研究を行った。前回同様、電子状態は Tight-Binding モデルで記述し、遷移モーメントは炭素原子に局在する Wannier型軌道をスレーター型 p-軌道で近似して計算した。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。図 1 (a), (b) に誘電率の虚数部分の周波数依存性の例を示す。

(a)、(b)はそれぞれ分極がチューブ軸に平行及び直角な場合にあたる。これは電子エネルギー損失スペクトルの振舞や方向を揃えたチューブの反射率から実験的に求められた誘電率の振舞と良く合っている。平面状にランダムに配向するチューブ系の旋光能は図2のようになる。誘電率と比べると低周波側のピークが抑えられていることが分かるが、これはフェルミ面近くの電子状態がアキラルであることを意味している。プラズマ振動数についての解析も行った。数値積分、データ解析には自作のプログラムを用いた。

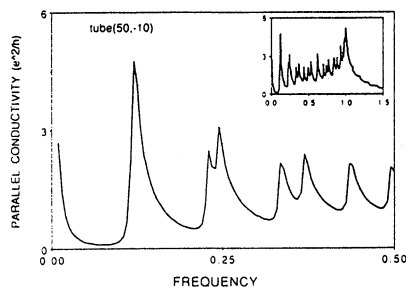


図1(a):チューブ(50,10)の縦誘電率

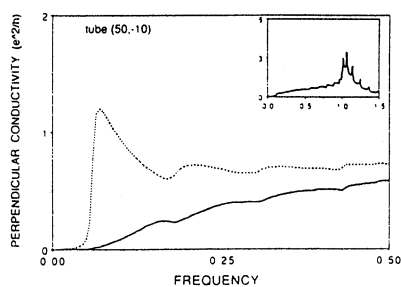


図1(b):チューブ(50,10)の横誘電率
実線は反分極場を考慮したもの

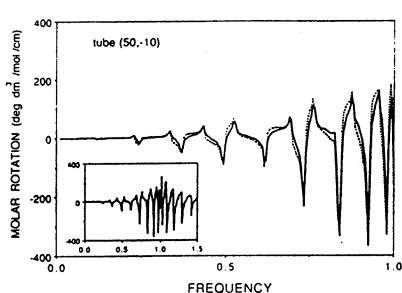


図2:チューブ(50,10)の旋光能
実線は反分極場を考慮したもの

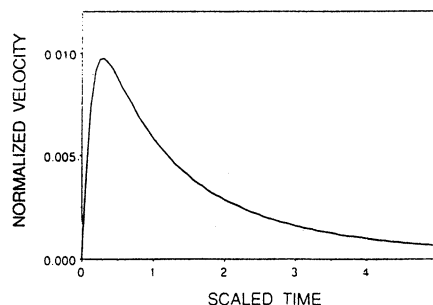


図3:アクチン・ミオシン相対速度の経時変化

(C-b) 欠陥の揺らぎを媒介とする分子輸送の研究

筋収縮の素過程は繊維状のアクチンとミオシンの二種のタンパク質の相対的な滑り運動であることが知られている。近年、滑り運動が、詳細釣合を満たさない揺らぎによるBrown運動から生じる可能性が広く議論されている。本研究では総体としては詳細釣合を破らず、化学反応過程を組み込める分子輸送の一つのメカニズムを提案した。このモデルでは、静止状態では、アクチン繊維中の「欠陥」が熱揺動によりBrown運動を行い、ミオシンの作るポテンシャルと平衡状態にあると考える。滑り運動のエネルギー源であるATPが加水分解されるとミオシンのつくるポテンシャルが急激に変化し、一時的に非平衡状態が生じ、この間に詳細釣合が破れ、平均として滑り運動が生じるのである。このような過程が可能かどうかをFokker-Planck方程式を用いて解析し、実際可能であることを示した。粗く見積もったミオシンの作るポテンシャルの大きさ及び変化時間から定まる力及び移動距離は柳田らの実験結果とよく合っている。図3に計算したアクチン・ミオシンの相対速度の経時変化を示す。

(D) 星間塵表面における水素分子生成機構

超低温・超低密度の条件下にある星間空間中に存在する水素分子は、水素原子同士の直接衝突によって生成することが困難であり、星間塵表面での反応によって生成すると考えられている。星間塵自体の化学組成や構造は未だ明らかでないが、多くの場合、 H_2O の氷に覆われていると考えられており、また、その構造はアモルファス構造であることが推測されている。本研究では、星間塵上で水素分子が生成される機構について解明するために、星間塵表面のモデルとして H_2O のアモルファス氷を考え、その上で $H + H \rightarrow H_2$ の化学反応が起こる過程を分子動力学(Molecular Dynamics; MD)シミュレーションによって調べた。無限の広さを持つ H_2O のアモルファス氷の板を、周期境界条件を用いたMDシミュレーションを行うことにより作成した。基本セルの一边は約 40 \AA で、その中へ1000個の H_2O 分子を配した。次に、その氷の表面上

へ2個のH原子を入射させるMDシミュレーションを行った。MDのアルゴリズムとして次の2種類の手法を採用した。A) H₂O分子内の自由度を拘束 (hard ice model)、B) H₂O分子内の振動の自由度を考慮 (soft ice model)。これらのMDシミュレーションは10K及び70Kの温度下で行った。以下に、結果と考察を述べる。

(1) H₂Oのアモルファス氷

H₂Oのアモルファス氷には、密度の異なる2つの相の存在が知られている。10K及び70Kの温度下のMDシミュレーションによって得られたアモルファス氷は、それぞれ、実測の高密度相と低密度相の特徴をよく再現することを確認した。

(2) アモルファス氷へのH原子の付着過程

アモルファス氷上へ入射したH原子の氷への付着率は、10Kの氷ではほぼ1、70Kの氷では約0.9であった。

(3) アモルファス氷上でのH原子の拡散過程

氷へ付着したH原子は、表面上をしばらく拡散した後、ポテンシャル面上の井戸の1つに捕獲されることがわかった。

(4) アモルファス氷上でのH₂分子の生成反応過程

方法A (hard ice model) によるMDシミュレーションでは、2つのH原子が氷表面上でほぼ弾性衝突し、散乱されるのみであった。一方、方法B (soft ice model) によるMDシミュレーションでは、H₂分子生成熱の大部分がH₂O分子内振動モードを通じて氷に効率良く吸収される結果、H₂分子が生成された。

(5) アモルファス氷からのH₂分子の離脱過程

生成したH₂分子が氷に吸収された残りの余剰エネルギーを使って氷表面上から直接離脱する機構が明らかにされた。離脱したH₂分子の多くは振動励起状態にあった。

3. 出版および発表実績

出版

- (1) N. Okuyama-Yoshida, M. Nagaoka, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem.*, submitted.
- (2) 小松崎、長岡、Peter Hanggi 物性研究、66(5)、1039-1049(1996).
- (3) 小松崎、長岡、*J. Chem. Phys.*, 105(24),10838-10848 (1996); *Chem. Phys. Lett.*, 265, 91-98 (1997).
- (4) S. Tasaki and T. Yamabe, *Phys. Rev.* submitted.
- (5) K. Maekawa and S. Tasaki, *Prog. Theor. Phys.* submitted.
- (6) K. Masuda and J. Takahashi, in *Advances in Space Research; "Complex Organics in Space"*, ed. J.M. Greenberg and F. Raulin, in press (1997).
- (7) K. Masuda, J. Takahashi, and T. Mukai, *Astron. Astrophys.*, submitted (1997).

発表

- (1) 奥山、長岡、山邊 分子分子構造総合討論会 1996年10月福岡
- (2) 奥山、長岡、山邊 分子シミュレーション討論会 1996年12月東京
- (3) 小松崎、長岡、American Conference on Theoretical Chemistry, Park City, Utah, USA July,22(1996)
- (4) 小松崎、長岡、分子構造総合討論会九州大学(福岡)10月6日(1996)
- (5) 小松崎、長岡、Gordon Research Conference 'Molecular Energy Transfer',Ventura,CA, USAJan. 8 (1997)
- (6) 田崎、山辺、第4回日中理論化学シンポジウム、96年9月、京都。
- (7) J. Takahashi, K. Masuda, and M. Nagaoka, IAU Symposium 178; "Molecules in Astrophysics: Probes and Processes", Leiden, Netherland, July 1996.
- (8) J. Takahashi, 1996 American Conference on Theoretical Chemistry, Park City, Utah, USA, July 1996.
- (9) 高橋順子、増田耕一、長岡正隆、向井正、分子構造総合討論会、96年10月、福岡。
- (10) 高橋順子、増田耕一、地球惑星科学関連学会1997年合同大会、97年3月、名古屋。

分	EH3	施
実	35,985	
許	36,000	

クラスターイオンの振動運動と解離過程

Vibrational Motions of Cluster Ions and Their Dissociation Processes

○ 近藤 保、市橋正彦 (東大理)

1. 研究目的・内容

数個から数十個の分子が集合して形成したクラスターでは、構成粒子は凝縮相とは異なる相互配置を持つために、特異な化学反応を進行させることが可能である。例えば、アクリロニトリルクラスターは、電子付着によりクラスター内でアクリロニトリル3分子を単位とした環化重合反応を起こし、1,3,5-cyclohexanetricarbonitrile 負イオンを生成すると考えられている。これを明らかにするために、我々は、アクリロニトリル3量体負イオンおよび1,3,5-cyclohexanetricarbonitrile 負イオンの光電子スペクトルを測定した。また、クラスター正イオンおよび負イオンに対して赤外光解離スペクトルを測定し、両者の比較を行なった。これらの実験結果を解釈するために、分子軌道法を用いて1,3,5-cyclohexanetricarbonitrile 負イオンの異性体構造をいくつか求め、垂直電子脱離エネルギーを実験値と比較した。また、クラスター正イオンの振動数を計算し、実験値と比較した。

2. 研究方法・計算方法

Gaussian 94 を用いて、HSP 上で計算を行なった。1,3,5-cyclohexanetricarbonitrile 負イオンの構造最適化は HF/6-31+G で行ない、最適構造に対して、MP2/6-31++G(d,p) で全エネルギーを計算し、中性状態とのエネルギー差から、垂直電子脱離エネルギーを求めた。一方、クラスター正イオンに対しては、HF/3-21G で構造最適化および振動数計算を行なった。

3. 研究成果

アクリロニトリルクラスター負イオンの垂直電子脱離エネルギー

1,3,5-cyclohexanetricarbonitrile 負イオンは3つのCN基の配向の相違により、4つの異性体が存在する。これらの垂直電子脱離エネルギーを図1に示す。実験によって得られた、1,3,5-cyclohexanetricarbonitrile 負イオンおよびアクリロニトリル3量体負イオンの光電子スペクトルは若干エネルギーシフトしているが、ほぼ同じ形をしている。このスペクトルから求められる垂直電子脱離エネルギーは、1,3,5-cyclohexanetricarbonitrile 負イオンに対して1.14 eV、アクリロニトリル3量体負イオンに対して0.85 eVである。実験に用いられた1,3,5-cyclohexanetricarbonitrile はNMRスペクトルの解析からすべてのCN基がequatorialに配向していることがわかっている。アクリロニトリル3量体負イオンの垂直電子脱離エネルギーは、1,3,5-cyclohexanetricarbonitrile 負イオンのそれに対して0.29 eVだけ低エネルギーにシフトしている。計算値との相対的な比較から、アクリロニトリル3量体負イオンは2つ以上のCN基がaxialに配向している可能性が高い。

アクリロニトリルクラスター正イオンの振動数計算

アクリロニトリルクラスター正イオンの赤外光解離の実験は、 $925\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲で行ない、3量体以上のサイズの正イオンに対して光吸収を観測した。計算によって求められた2量体正イオンおよび3量体正イオンの構造は図2に示したような平面構造である。2量体正イオンでは一方の分子に正電荷の65%が集中しており、この分子の構造は中性状態と比較して大きく歪んでいる。振動数計算の結果から2量体正イオンは、実験によって調べられた波数範囲には顕著な赤外吸収を持たないことがわかった。また、3量体正イオンはこの2量体イオン核に中性分子が付着したような構造をしており、この中性分子は 998 cm^{-1} に面外変角振動を持っている。実験で観測された 970 cm^{-1} 付近の顕著な吸収は、2量体イオン核の周りに存在する中性分子の振動によるものと考えられる。

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70春季年会、1996年3月東京
- [2] 市橋、山辺、村井、野々瀬、近藤、8th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters、1996年7月Copenhagen
- [3] 福田、市橋、寺寄、近藤、襲田、奈良坂、分子構造総合討論会、1996年10月福岡
- [4] 福田、市橋、寺寄、近藤、襲田、奈良坂、J. Am. Chem. Soc. 投稿予定
- [5] 市橋、定永、野々瀬、近藤、J. Phys. Chem. 投稿予定

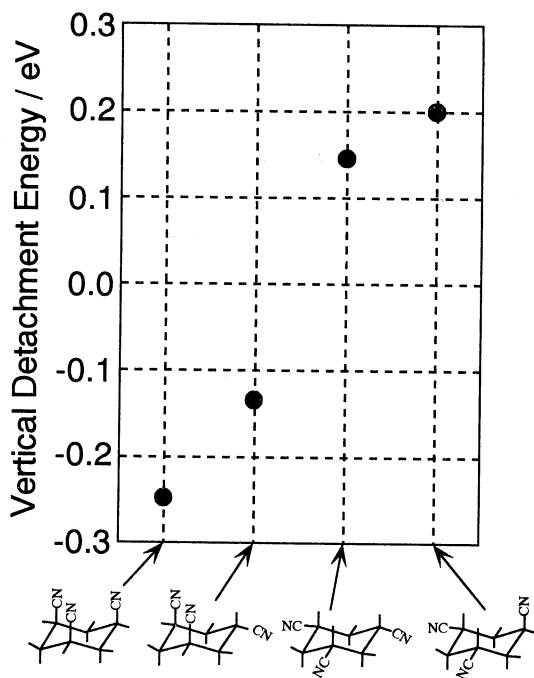


図1. 1,3,5-cyclohexanetricarbonitrile 負イオンの垂直電子脱離エネルギー。

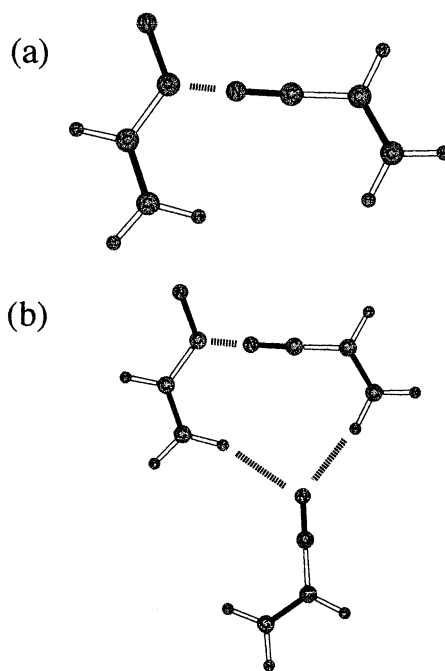


図2. アクリロニトリルクラスター正イオンの構造。(a) 2量体正イオン、(b) 3量体正イオン。

分	EH5 施
実	43,350
許	43,600

多環芳香族炭化水素の電子構造とポテンシャル曲面

Electronic Structures and Intramolecular Potential Surfaces of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

○大野公一（東北大），山北佳宏（東北大），篠原秀明（東北大）

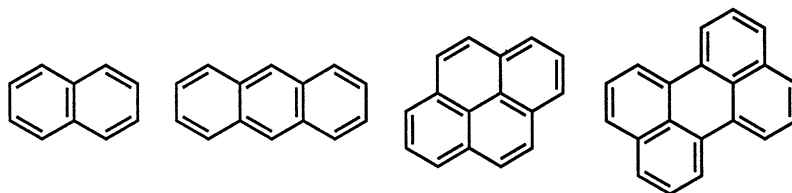
1. 研究目的・内容

多環芳香族炭化水素（PAH）はベンゼン環の縮合した π 結合のネットワークを持っており，炭素骨格の類似性という観点からフラーレンやカーボン・ナノチューブのような炭素ネットワークの電子状態および振動状態との関連について興味を持たれる分子である。また，種々の大きさのPAHは星間分子としての可能性からも興味を持たれている。

そこでわれわれは，任意のPAHの振動スペクトルを統一的に解釈する目的として，量子化学計算を併用しながら，振動力場の構築と振動遷移強度の算出を行なっている。PAHの面内振動については， π 結合のネットワークを考慮に入れたモデル（MO/8モデル）を用いることにより，実測振動数を精度よく再現することが分かっている。本研究では，（1）遷移強度（とくにラマン強度）の観点から実測振動スペクトルの帰属について再検討すること，（2）計算した遷移強度分布の実測再現性について定量的に評価すること，（3）密度汎関数法（DFT）による振動力場を遷移強度分布および基準振動数の両面から検証することを行なった。

2. 研究方法・計算方法

図1に示す典型的なPAH分子を対象として，量子化学計算（使用したプログラムはGaussian）によってラマンテンソルを算出し，量子化学計算から算出される基準座標と，MO/8モデルから得られる基準座標のそれぞれについて，ラマン強度を計算した。基底関数は主に6-31G*を用い，Hartree-Fock-Roothaan法および密度汎関数法（BLYPレベル）で計算を行なった。密度汎関数法を用いた基準振動計算は最適化構造において行ない，またラマンテンソルは，finite field法（ $0.01 E_h/ea_0$ ）により数値的に得たpolarizability derivativeから計算した。



ナフタレン アントラセン ピレン ペリレン

図1 計算対象とした多環芳香族炭化水素（PAH）

3. 研究成果

MO/8モデルによる基準振動計算は平均誤差およそ2%である一方，密度汎関数法を用いて計算した基準振動数は，ナフタレン，アントラセン，ピレン，ペリレンについてそれぞれ平均誤差1.0, 1.0, 1.0, 1.3%と精度の良い結果を得た。

図2にピレンの実測および計算したラマンスペクトルを示す。実測スペクトルの感度校

正はアセトン、四塩化炭素、トルエン、インデン、クロロホルムのラマンスペクトルを強度標準として行なった。実測および理論スペクトルのバンドの振動数と強度の対応からすべての面内振動モードを帰属した。

また計算されたラマンバンドの強度分布を定量的に評価するため、計算/実測面積強度比について対数スケールで標準偏差 σ を算出した。

(式1) a は1以外の任意の正数, I_i^{calc} と I_i^{obs} はそれぞれ計算と実測で対応するバンド i の相対強度比, b は強度比を補正するスケール因子を表す。(式2)

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i \left[\log_a \left(\frac{I_i^{\text{calc}}}{I_i^{\text{obs}}} \right) - b \right]^2} \quad (\text{式1})$$

$$b = \frac{1}{n} \sum_i \log_a \left(\frac{I_i^{\text{calc}}}{I_i^{\text{obs}}} \right) \quad (\text{式2})$$

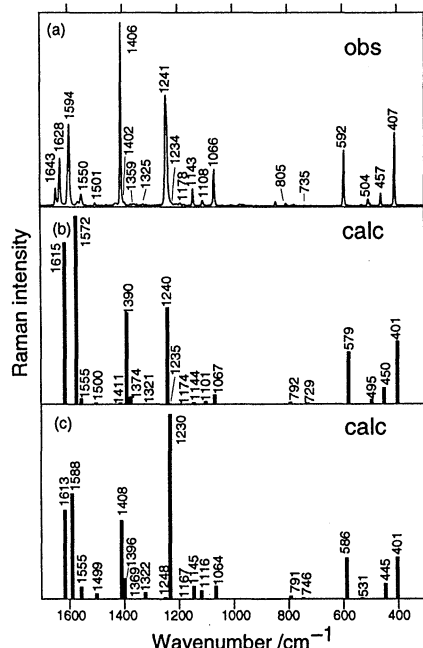


図2 ピレンのラマンスペクトル (a)実測, (b) BLYP/6-31G* (スケールなし), (c) MO/8 + BLYP/6-31G*

$\delta = a^\sigma$ により絶対値スケールに戻した値 δ を deviation factor と呼ぶこととする。 δ は a に依存せず、また基準とするバンドも任意に選択できる普遍的な量であり、例えば $\delta = 2$ ならば計算強度が0.5から2倍の精度で実測を再現することを示す。本研究で対象とした4つのPAHについて deviation factor をまとめたものを表1に示す。ここでは実験的な誤差を考慮し、各分子について最強のバンドに対し相対強度が5%以上のバンドをもとに計算を行なった。

表1 相対ラマン強度の deviation factor : δ

基準座標	ナフタレン	アントラセン	ピレン	ペリレン
BLYP/6-31G*	2.09	5.57	2.93	1.52
MO/8	1.48	1.65	1.97	1.33

ラマンスペクトルを再現する上で、BLYP/6-31G* レベルで計算した基準振動数は精度の良い結果を与えるが、表1よりラマン強度分布についてはMO/8モデルを用いて得られる基準座標のほうがBLYP/6-31G* レベルの基準座標を用いた場合より実測に近い結果を与えることが分かった。BLYPレベルでは、結合長が実測より長く計算される傾向にあり、誤差の打ち消し合いにより計算された基準振動数はスケールの必要がないが、基準座標については正確に計算されていないと考えられる。一方MO/8モデルでは、電子相関および非調和性の影響がパラメータを通じて効果的に振動力場に反映されているため、BLYPレベルより振動スペクトルの実測再現性の高い基準座標を得ることができる。

4. 発表・出版実績または予定

- [1] 篠原, 山北, 大野, 第72春季年会, 97年4月
- [2] 篠原, 山北, 大野, 1997計算化学・理論化学討論会, 97年6月
- [3] 篠原, 山北, 大野, J. Mol. Struct. 投稿中

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

分	EH8 施
実	485,069
許	480,000

Computer Simulation of Quantum Dynamics of Molecular System
in Condensed Phase

○岡崎 進、三浦伸一、篠田 渉、吉井範行、志賀基行、清水正則、吉江博巳、畑田敬仁
(東工大総合理工)

1. 研究目的・内容

本研究においては、液体や流体など分子集団系における量子化された系の遷移を含む非断熱力学や、複雑な古典流体の構造や動力学を、計算機シミュレーションの手法を用いて明らかにすることを目的とする。今年度は、(1) 平均力ポテンシャル近似に基づいた分子振動のエネルギー緩和のシミュレーション手法における計算精度、(2) 脂質二重層膜の分子動力学シミュレーション、(3) 分極可能なポテンシャルモデルを用いた超臨界水の分子動力学計算の3つの課題について検討を進めた。

この中で振動緩和に関しては、近年、時間分解分光学の発展普及と共に、集団系における分子振動に関し、pump-probe 法による population decay の測定に基づいた数多くの研究がなされつつある。しかしながら、そこで得られる緩和関数を支配している個々の分子のふるまいに関してはは全く不明のままであり、この意味で計算機シミュレーションに基づいて周囲の溶媒の挙動をも含めた振動緩和に対する分子論的描像を得ることは極めて興味深い。しかしながら、溶液中における分子振動エネルギーの緩和あるいはその熱励起に関して、これを量子力学的運動方程式に基づいて解析している例は未だ全くない。我々はこれを可能にするための解析手法の確立のため一連の計算を展開中であるが、ここではその中のひとつとして、溶媒に対して平均力ポテンシャル近似を適用する。

また、脂質二重層膜は生体膜のモデル膜として様々な手法によって研究がなされている。しかしながら、脂質二重層の特に液晶相における分子論的な構造やダイナミクスに関する知見は未だ十分ではなく、例えば、脂質分子の配向分布やその時間変化などは解明されていない。本研究では、脂質系の MD において Nose-Parrinello-Rahman NPT アンサンブルが有効であることや異なる初期配置を用いた MD シミュレーションの再現性を示すとともに、脂質分子の構造や運動、さらに膜系を特徴づける揺らぎを調べることを目的とし、2ns の長時間 MD を3本独立に行った。

一方、超臨界水の分子動力学計算に関しても、PVT 図、水素結合、そして水分子クラスタリング等が数多く報告されてきている。ここでは極めて広範な温度、密度領域を研究対象としており、水の水和構造は其中で大きく変化するものと予想される。従って、流体構造の変化に伴う水の双極子モーメントの大きな変化を考慮に入れることが必須となるが、本研究においては、水分子に分極率を埋め込んだポテンシャルモデルを用い、この双極子モーメントの変化をも取り込んだシミュレーションを行い、より信頼性の高い計算から超臨界水の様々な性質を明らかにしていく。

2. 計算

分子振動に対する時間依存のポテンシャルは、調和振動子で近似する。

$$V(t) = \frac{m\omega(t)^2}{2} [x - x_e(t)]^2 \quad (1)$$

これにより、運動方程式は数値的に厳密に解くことが可能となる。このポテンシャルに対する時間依存のハミルトニアンは異なる時刻においては可換でない。そのため、ここではまず時刻 t における系の状態ベクトル $|\alpha(t)\rangle$ を、時間刻々の固有ベクトルで展開する。

$$|\alpha(t)\rangle = \sum_n a_n(t) |n(t)\rangle \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_0^t E_n(t') dt' \right] \quad (2)$$

ここで、

$$H(t)|n(t)\rangle = E_n(t)|n(t)\rangle \quad (3)$$

である。この展開係数 $a_n(t)$ に対する方程式を解くことになるが、これには2つの方法が考えられる。ひとつは、展開を時間依存の Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial |\alpha(t)\rangle}{\partial t} = H(t)|\alpha(t)\rangle \quad (4)$$

に入れて得られる微分方程式

$$\begin{aligned} \dot{a}_k(t) &= \sum_{n \neq k} \frac{a_n(t)}{E_k(t) - E_n(t)} \langle k(t)|\dot{H}(t)|n(t)\rangle \\ &\times \exp \left[-\frac{1}{i} \int_0^t \{\omega_k(t') - \omega_n(t')\} dt' \right] \end{aligned} \quad (5)$$

ここで

$$\hbar\omega_n(t) = E_n(t) - i\hbar \langle n|\dot{n}\rangle \quad (6)$$

に基づくものである。(2) 式の展開において、固有関数 $\langle x|n(t)\rangle$ を実数関数にとれば (5)、(6) 式において取り扱いにくい位相項は、

$$\langle n(t)|\dot{n}(t)\rangle = 0 \quad (7)$$

となり、微分方程式は厳密に解けるようになる。

もうひとつは、積分方程式である Lippmann-Schwinger 方程式

$$|\alpha(t)\rangle = |\alpha_0(t)\rangle - \frac{1}{\hbar} \int_0^t \mathcal{U}_0(t, t') V'(t') |\alpha(t')\rangle dt' \quad (8)$$

から出発するものである。ここでは、 $V(t)$ を参照系と摂動系に分けて、

$$V(t) = V_0 + V'(t) \quad (9)$$

としており、 \mathcal{U}_0 は H_0 に対する時間発展演算子である。また、 $|\alpha_0(t)\rangle$ は初状態 $|\alpha(0)\rangle$ が \mathcal{U}_0 に基づいて時間発展したものである。(2) 式を (8) 式に入れると

$$a_k(t) = f_k(t) - \int_0^t \sum_n g_{kn}(t, t') a_n(t') dt' \quad (10)$$

の形をした第二種 Volterra 型連立積分方程式が得られる。なお、積分方程式においては展開に用いる固有関数 $\langle x|n(t)\rangle$ は必ずしも (3) 式を満足する必要はなく、正規直交完備系をなしてさえいけば良い。

脂質二重層膜のMD計算に関しては、DPPC32分子、水434分子で構成し、圧力1atm、温度353Kの液晶相となる条件を与えた。脂質のポテンシャルはOPLS及びAMBER、水はTIP4Pを用いた。数値積分にはGearの方法を用い、また、クーロン相互作用はEwaldの方法により計算した。初期配置は3本のMD(I, II, III)でそれぞれ異なり、脂質1分子が占める膜面積をI, II, IIIに対してそれぞれ60Å², 72Å², 及び78Å²とした。なお、DPPCの初期構造はX線回折から得られている結晶構造を用いている。

また、超臨界水において誘起双極子を取り扱うために、ポテンシャル関数にはR-POL1を用いた。これは、もともとは常温での水の性質をよりよく再現できるよう各原子それぞれに分極率を考慮したモデルである。電場と分極は、iterationによって全系のハミルトニアンが充分精度よく保存されるまでSCF的に求めた。収束に必要な繰り返しは5回ないしは6回であった。MD計算はNoseの方法によるNVTアンサンブルにおいて、N=256で様々な温度、密度に対して行った。

3. 結果及び考察

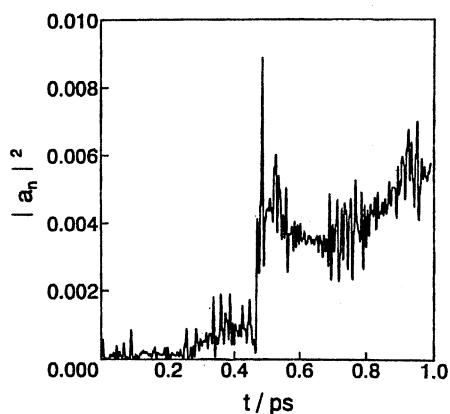
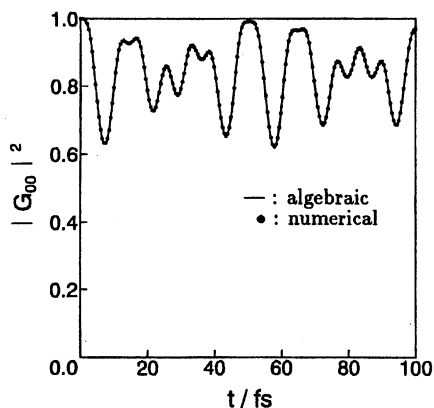


図1 モデル調和振動子が基底状態にとどまる確率. 図2 基底状態にあるOH-イオンが励起される確率.

(1) 分子振動エネルギー緩和

平衡位置の変化する調和振動子について、積分方程式を用いて求めた解を、厳密解と図1に比較する。ここでは固有関数は、 $V(t) = \frac{m\omega^2}{2}x^2$ のものをとっており、時間的には変化しないとしている。両者の一致は極めて良好であり、大きな計算を行わなくても6桁程度もの一致を示している。また、液体中のあるOH-イオンで、 $t=0$ で基底条件にあったものが $t=t$ で第一励起状態に見いだされる確率を図2に示す。図には、微分方程式と積分方程式の双方からの結果を同時にプロットしているが、その一致はこの条件下では良好であり、区別がつかない。

(2) 脂質二重層膜

図3に膜面積の時間発展を与える。3つのMD計算はおよそ500ps程度でその収束値に到達している様子が分かる。これは脂質分子内のアルキル鎖のゴーシュ構造の割合や系の体積(すなわち密度)の収束がほとんど100ps以内で収束することと対照的である。また、膜面積の収束値到達後の揺らぎが大きいことが図から明らかであるがこれは脂質二重層膜系に特徴的な現象である。これに対して図4に示している体積の揺らぎは小さく体積変化から見積もられる圧縮率は通常非圧縮性流体と同じ程度である。つまり、脂質二重層膜は密度を大きく変えることなく膜方向とその垂直方向に大きな揺らぎを持つ。このような揺らぎは体積一定のMDでは無視されており、膜のダイナミクスに少なからず影響を及ぼしているものと考えられる。一方、本計算において得られた脂質の構造はゲル相において見られるような集団的なtilt構造はなく、また、NMRから得られるオーダーパラメータを定性的によく再現するものであった。

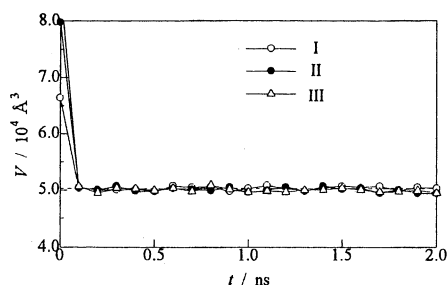
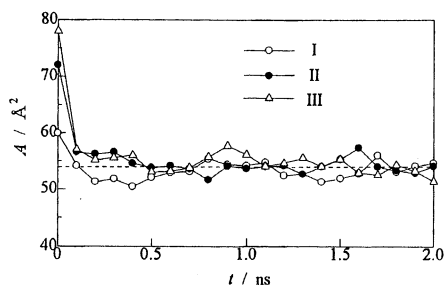


図3 DPPC 1分子あたりの膜面積の時間発展.

図4 DPPC-水系の全体積の時間発展.

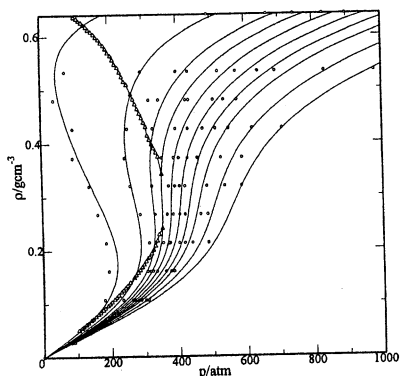


図5 臨界点近傍の等温線と気液共存線の計算結果。

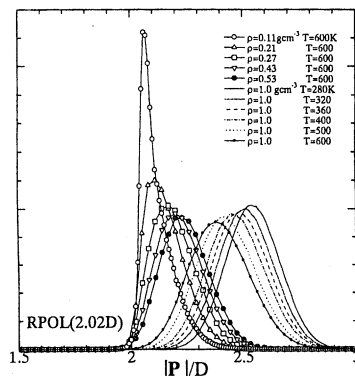


図6 水の分子双極子モーメントの大きさの分布。

(3) 超臨界水

図5にその一部を示すが、百点を越える高温高压の熱力学的状態に対するMD計算から、PVT式を作成し、マックスウェルの等面積則と、二相共存線の臨界挙動に対する三次元イジングの指数を用いた最適化関数より、まず臨界定数を求めた。その結果、 $T_c = 576\text{K}$ 、 $d_c = 0.27\text{gcm}^{-3}$ であり、実験値 ($T_c = 647\text{K}$ 、 $d_c = 0.23\text{gcm}^{-3}$)と比較して数値的には多少相違したものが得られたが、研究の目的からして充分よい一致と言える。また、 1gcm^{-3} の等積線と600Kの等温線に沿った分子双極子モーメントの分布の変化の様子を図6に示す。温度の上昇に従って、双極子モーメントは小さな値の方向にシフトするとともにより広い分布を持つようになっている。また、特に密度依存性は大きく、低密度側では分布は極めてシャープになりほとんど分極を示していない。このように双極子モーメントの変化は大きく、これが流体物性に重要な影響を与えていることは間違いのないであろう。

4. 発表・出版実績または予定

石井、岡崎、岡田、古坂、渡辺、三沢、福永、*J. Chem. Phys.* **105**, 7011-7021(1996).

篠田、並木、岡崎、*J. Chem. Phys.* **106**, 5731-5743(1997).

吉井、岡崎、*J. Chem. Phys.* (1997), in press.

吉井、岡崎、*Fluid Phase Equilib.* (1997), in press.

篠田、岡崎、分子構造総合討論会、1996年10月、福岡

吉井、岡崎、同上

岡崎、同上

篠田、岡崎、生物物理学会、1996年11月、筑波

吉井、岡崎、第19回溶液化学シンポジウム、1996年11月、佐賀

吉江、吉井、三浦、岡崎、第10回分子シミュレーション討論会、東京

篠田、岡崎、同上

吉井、岡崎、同上

岡崎、同上

三浦、同上

吉井、岡崎、MTMS97、1997年1月、東京

分 E1φ 施
実 179,997
許 170,000

せん断応力下での液体の計算機シミュレーション

Computer simulation of liquids under shear stress

○山本量一（京大）

1. 研究目的・内容

本研究は文部省科研費重点領域「複雑液体における共同現象」の公募研究の1つとして行なわれている。レオロジーという観点から「複雑液体とは何か？」について考えた場合、一つの見方として非ニュートン性（粘性率がせん断速度に依存すること）を示す液体を複雑液体ととらえることができる。非ニュートン性を示す液体としては高分子液体・コロイド分散溶液・非相溶混合液体などがよく知られているが、これらの液体では非ニュートン性とそれをもたらす流動下での液体の内部自由度の変化との関係はかなりはっきり理解されている。ところでガラス（及び過冷却液体）も非常に大きな非ニュートン性を示す液体の一つとして知られているが、この場合には高分子液体などと異なりどのような内部自由度の変化が著しい非ニュートン性をもたらすのか全く分かっていない。

我々はガラス転移に関するこれまでの研究により、液体を過冷却してガラス状態に近づけると液体内部に緩和時間の空間的不均一性が現れ、その不均一性の特徴的な長さ（相関長： ξ ）が過冷却度を増すにつれて大きく成長し、それがガラス転移転近傍でのダイナミクスの著しい減速に関係があることを明らかにした（発表・出版実績の6）。本研究では流動下でのガラス（及び過冷却液体）のレオロジー性質を解明すべく、この相関長に注目し、それが流動下でどのように振る舞うのかを調べる。

2. 研究方法・計算方法

1成分系だと比較的容易に結晶化が起きてしまうため、本研究では大きさの違う (σ_1, σ_2) 2成分ソフトコア粒子のおおの5000個からなる大規模な混合系を用いて分子動力学シミュレーションを行った。また可視化によるデータ解析を容易にするためシステムの次元は2次元とした。本研究では我々が独自に開発したプログラムを用いており、ベクトル計算機で効率よく計算が行われるように特に考慮してある。

$\Gamma_{eff} (= \rho(\epsilon/k_B T)^{1/6}(\sigma_1 + \sigma_2)^2/4)$ を導入し1成分近似を行なうことによりこの2成分系の熱力学的状態は1成分ソフトコア系同様にという1つの状態変数で表すことができる。1成分系の融点は $\Gamma \approx 1.0$ であり、 Γ_{eff} が大きいほど過冷却が大きくガラスに近い状態である。本研究では $\Gamma_{eff} = 1.0 \sim 1.4$ の状態を扱う。まずそれぞれの状態で平衡状態にある系に時間 $t = 0$ で目的のせん断速度を与え、密度・温度を一定に保ったままシミュレーションを行ない定常状態で粘性率を求める。これを図1に示す。過冷却度の小さい領域($\Gamma_{eff} = 1.0, 1.1$)ではほとんどニュートン流体であるが、過冷却度が増しガラス状態に近付くにつれて($\Gamma_{eff} = 1.3, 1.4$)非常に大きな非ニュートン性を示すというガラス・過冷却液体特有の性質がこのモデルで再現されていることがわかる。

3. 研究成果

系内での緩和時間の不均一性をみるために broken-bond-density ($\rho_b(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$)を導入する。ここで \mathbf{R}_i はある時間間隔 Δt （今回はほとんどのボン드가切れるまでの時間（ $\approx \alpha$ 緩和の特徴的時間）の5%を採用）の間に切れたボンダの中心位置座標である。 ρ_b の空間相関を調べる

ためその構造因子

$$S_b(q) = N_b^{-1} \left\langle \left| \sum \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{ij}) \right|^2 \right\rangle_a \quad (1)$$

を求めた。図2に $\Gamma_{eff} = 1.4$ の場合についてせん断速度を変化させたときの構造因子をプロットする。さらにその構造因子を Ornstein-Zernike 型の関数にフィッティングして相関長(ξ)を求め、図3にせん断速度の関数としてプロットする。せん断速度を大きくするにつれて ξ が小さくなるのがわかる。最後に異なる Γ_{eff} , せん断速度で同様にして η , ξ の組を求めた。これを図4にプロットするが、これより(驚くべきことに!)異なる熱力学状態・外場の元で求められた粘性係数 η が ξ という1つのパラメータのユニバーサルな関数として表されていることがわかる。

まとめとして我々は、1. 緩和時間の空間的不均一性の相関長 ξ に注目し、それがガラスの非ニュートン性をもたらす内部自由度として重要であることを示した。また、2. 異なる熱力学状態・外場の元で求められた粘性係数 η が ξ のユニバーサルな関数で表現できることを示した。

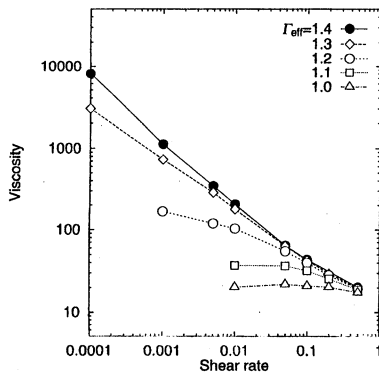


図1

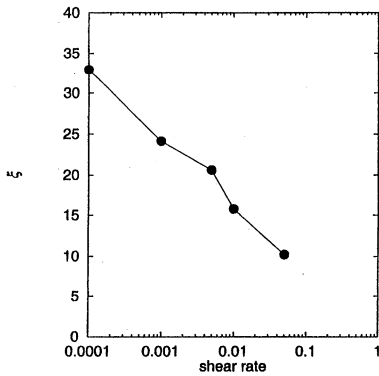


図3

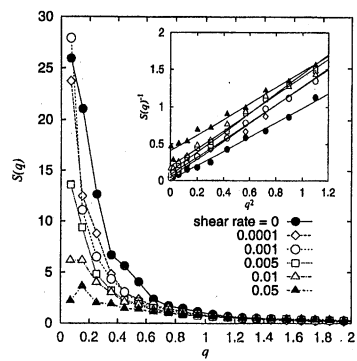


図2

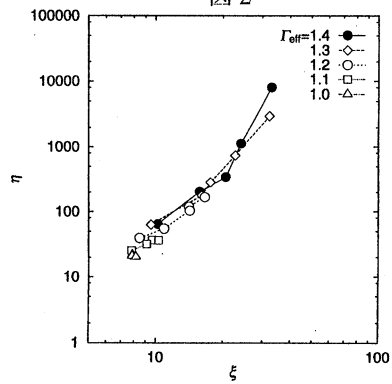


図4

4. 発表・出版実績

1. 小貫, 山本 日本物理学会、96年9月山口
2. 小貫, 山本, 谷口 Yukawa International Seminar 1996, 96年11月京都
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、97年1月名古屋
4. 小貫, 山本, 谷口 J. Phys. II France **7**, 295-304 (1997)
5. 山本, 鹿野, 河本 J. Phys.: Cond. Matt., 印刷中
6. 山本, 小貫 Phys. Rev. Lett., 投稿中

巨大環状共役系の電子状態の解明

Elucidation of the Electronic Structure of Large Cyclic Conjugated Systems

○相原惇一、保利免勝幸（静岡大理）

分 E16 施
実 59,921
許 60,000

1. 研究目的・内容

巨大環状共役系の中の、特にサイクリック・ポリアセン（シクラセン）と関連化合物に着目し、その分子構造と電子状態を研究の対象とした。シクラセンは、いくつかのベンゼン環が環状に縮合した共役炭化分子である。シクラセンの分子骨格は、大きなフラ-レンの部分構造であることもあり、ホストゲスト化学の観点からも興味もたれる。これまでに、有機化学者がシクラセンの合成を試みたことがあるが、いまだに合成には成功していない [1]。本研究では、一連のシクラセン、その窒素置換体（図1）、およびいくつかの誘導体の分子軌道計算を行い、これらの環状分子の構造と安定性の推定を行った。

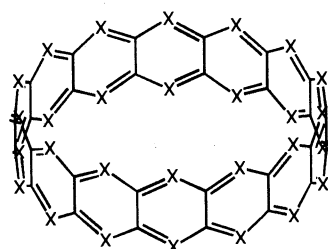


図1. シクラセン (X = CH) とアザシクラセン (X = N)

2. 研究方法・計算方法

3～18個のベンゼン環からなるシクラセン、やはり3～18個のピラジン環からなるシクラセンの窒素置換体（アザシクラセンとよぶことにする）、および興味あるシクラセン誘導体について、PM3分子軌道計算を行い構造の最適化を行った。[3]シクラセンと[8]シクラセンについては、予想される異性体について、ab initio 分子軌道と密度汎関数法（DFT）による構造最適化を行い、PM3分子軌道法の妥当性を検討した。さらに、ヒュッケル分子軌道法に基づくトポロジ-的共鳴エネルギー（TRE）[2] および結合共鳴エネルギー（BRE）[2] の計算を行い、分子構造と芳香族性の関係を調べた。

3. 研究成果

3-1 [3]シクラセンの最安定異性体の探索

一番小さな[3]シクラセンについては、デューワーベンゼン環を1個含む構造 a、2個含む構造 b、3個含む構造 c と、MNDO 法によって安定とされた構造 d [3]、および今回発見した最安定構造 e について4通りの分子軌道計算を行った。表1からわかるように、すべてのレベルの計算で、我々が発見した構造 e が最安定であった。意外なことに、MNDO 法によって安定とされた構造 d は、検討した構造の中でもっとも不安定という結果になった。しかも、HF/6-31G**レベルの計

表1. [3]シクラセン異性体の相対的安定性 (kcal/mol)

MO	a	b	c	d	e
MNDO	81.0	31.8	36.4	90.4	0
PM3	74.4	31.7	44.2	82.4	0
HF/6-31G**	110.7	39.3	35.9	—	0
B3LYP/6-31G**	68.3	28.9	38.9	93.6	0

算では、この構造はローカルミニマムとしても認識されなかった。表1から、[3]シクラセンのような歪みの大きな分子でも、MOPAC系の分子軌道法は十分有効であることが理解されよう。[8]シクラセンについても、PM3、HF/6-31G**ともにレンズ型が最安定であるという妥当な結果が得られたが、以下ではPM3分子軌道法による計算結果を中心に考察する。

3-2 シクラセンの安定異性体の探索

4~15個の環からなるシクラセンでは、2個の環がデューベンゼンとなり、折れ曲がったレンズ型の構造が最安定になる(図2)。これらのシクラセンでは、デューベンゼン環が1個または3個以上導入された構造も考えられるが、それらは2個のデューベンゼン環をもつ異性体より不安定である。それより大きなシクラセンでは、すべての環が等価な円形構造となる(図2)。すべてのシクラセンの環1個当たりの原子化熱を図3に示す。比

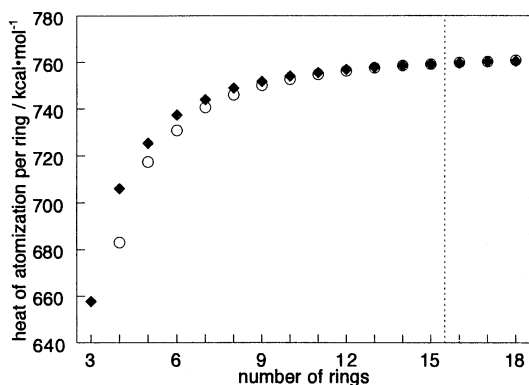


図3. シクラセンの環1個当たりの原子化熱。○は円形シクラセン、◆はレンズ型シクラセンを表す。

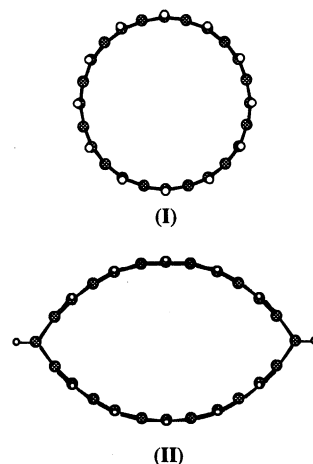


図2. [12]シクラセンの円形異性体(I)とレンズ型異性体(II)の分子構造。

較的小さなシクラセンでは、歪みのエネルギーを部分的に解消しようとして、レンズ型の構造になると考えられる。[3]シクラセンでは、デューベンゼンを2個含む構造bがレンズ型に相当し、2番目に安定な構造であった。円形・レンズ型を問わず、シクラセンを構成するベンゼン環はいくぶんボート型をしている。メタシクロファンのベンゼン環などでもボート型であるので、歪みのかかったベンゼン環はボート型になる傾向があるといえる[4]。大きな円形シクラセンではHOMOとLUMOが接近するため、一重項と三重項のエネルギー差は小さく、例えば、[12]シクラセンでは1 kcal/mol以下となった。レンズ型が最安定になるシクラセンでも、円形シクラセンもローカルミニマムとなる。

大きなシクラセンになると、円形とレンズ型のエネルギー差は小さくなり、不安定な方の異性体を合成しても、即座に安定異性体に移行すると予想される。しかし、予備的な研究結果によると、一方を他方に異性化させるには、30 kcal/mol程度の活性化エネルギーを必要とし、室温またはそれ以下の温度で両異性体をつくり分けることは可能だと考えられる[5]。

3-3 シクラセンの芳香族性

一般に円形シクラセンの芳香族性は小さく、その程度は平面の縮合多環式ベンゼン系炭化水素の半分程度である。レンズ型になると、共役系は小さな2つのポリアセンに分かれるので、芳香族性は増す。それゆえ、比較的小さなシクラセンのレンズ型は芳香族性を稼ぐ意味からも有利である。トポロジ-的共鳴エネルギー(TRE)は、つねに円形よりもレンズ型の方が大きい。図4に、共役系の大きさと規格化したTRE、すなわち%TREの値を

示した。円形シクラセンでは、環の数が増すにつれて %TRE が増減するが、ベンゼン環が奇数個の場合に %TRE は相対的に大きくなり、奇数個のとき相対的に小さくなる。これは、シクラセンを構成する二つのアヌレン環（炭素骨格の縁をたどるサーキット）が $4n+2$ 員環となり、ヒュッケル則を満足することによる。シクラセンでは個々のベンゼン環が aromatic sextet となれないので、分子の縁のサーキットの相対的寄与が大きくなると考えられる。

分子全体の芳香族性に対する個々の結合の寄与を表す結合共鳴エネルギー (BRE) [2] の計算から、環の数が奇数の場合は、分子の辺に沿った結合が分子全体の安定

性に大きな寄与をするのに対し、偶数の場合は、2つの環に共有された結合の方が大きな寄与をするという結果が得られた。このことも、炭素骨格の縁のサーキットがヒュッケル則を満足するかどうかを反映したものである。

3-4 シクラセンの結合交替とその解消方法

PM3の計算結果によると、6個以上のベンゼン環からなる円形シクラセンでは、分子の辺に沿って結合交替が生じる。結合交替のない円形シクラセンは、結合交替のある円形シクラセンに比べて 0.2~5.0 kcal/mol だけ不安定であるが、両者ともローカルミニマムとして存在する。結合交替を、結合・結合分極率を要素とする行列の最大固有値から予測する理論 [6] がある。この理論をもとにすると、円形のシクラセンでは最大固有値が小さく、結合交替は存在しないと予想される。PM3の計算結果はこの予想と矛盾するが、一般に Hartree-Fock 計算では結合交替が導入されがちであるので、PM3や ab initio 法による結果は必ずしも結合交替の存在を保証するものではない。HF/6-31G** で計算した [8]シクラセンにおいても、明確な結合交替が見られた。

シクラセンの結合交替を解消する2通りの方法について考察した。シクロブタジエンのような不安定分子は、電子供与性のジメチルアミノ基と電子受容性のニトロ基の組を1組以上同時に導入することによって、大幅に安定化する。このような置換基対による安定化をプッシュプル効果という。そこで、円形シクラセンの1つのベンゼン環に着目し、その環のpara位の2つの水素原子をN,N-ジメチルアミノ基とニトロ基で置換したところ、結合交替が消滅することがわかった。図5は、N,N-ジメチルアミノ基とニトロ基を導入した[18]シクラセンを、環の上から見た図である。結合交替が解消する理由としては、プッシュプル置換基を導入した環の付近で、図6のようなキノイド構造の寄与が増すことによって、分子全体がポリアセンと類似の電子状態となり、分子全体の

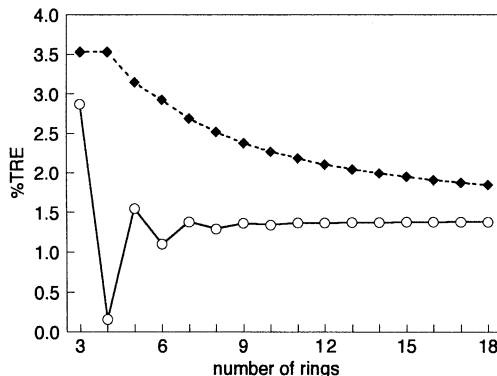


図4. シクラセンの環1個当たりの %TRE。○は円形シクラセン、◆はレンズ型シクラセンを表す。



図5. プッシュプル置換基をもつ [16]シクラセンの分子構造。

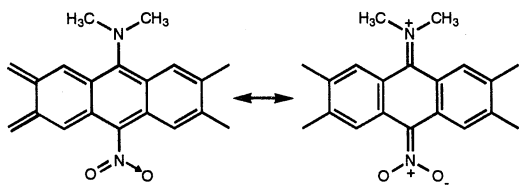


図6. プッシュプル効果による結合交替の解消。

芳香族性が增大するためと考えられる。芳香族性の増大はTREの増大として評価することができる。

小さな平面の非ベンゼン系芳香族炭化水素において、1つのCH結合を解離させて、水素原子1個を除去すると、結合交替が解消することがある。水素原子を失った炭素原子が隣の炭素原子とつくるCC結合は非常に短くなり、その影響が分子全体に及んで、結合交替が消滅と考えられる。この原理を円形シクラセンに適用して、シクラセン分子から1個の水素原子を除去したところ、やはり分子全体にわたって結合交替が消滅することがわかった。

3-5 アザシクラセンの安定異性体の探索

シクラセンのすべてのベンゼン環をピラジン環で置き換えたアザシクラセン(図1)でも、円形とレンズ型の異性体が考えられる。アザシクラセンの場合は、環の数が5個以下のものだけ、レンズ型が最安定であり、シクラセンと比べて円形構造を好む傾向にある。また、[4]アザシクラセン以上では、シクラセンの場合と同様に、円形とレンズ型の両異性体が少なくともローカルミニマムとして存在する。結合交替は4個以上の環からなるアザシクラセンで存在し、6個以上で結合交替の入るシクラセンとは傾向が異なる。図7に、アザシクラセンの環1個当たりの原子化熱を示す。

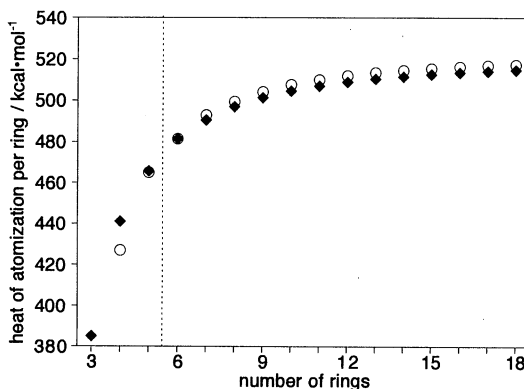


図7. アザシクラセンの環1個当たりの原子化熱。
○は円形シクラセン、◆はレンズ型シクラセン。

アザシクラセンはシクラセンと等 π 電子であるので、

%TRE、BREの傾向はほぼ同じであるが、個々の値はシクラセンより小さいので、安定性はシクラセンより劣ると考えられる。[4]シクラセンの%TREはほぼ0.0であるが、[4]アザシクラセンの%TREは-0.5程度になり、やや反芳香族的である。

4. 結語

高い対称性をもつシクラセンは、未合成の炭化水素分子の中でもっとも美しい分子であり、国際会議のロゴに採用されたこともある。この分子はベンゼン環の組み合わせからなるにもかかわらず、どの環もaromatic sextetの源となることはできない。本研究により、シクラセンとアザシクラセンの基本的な性質が明らかになったと思う。この研究の主たる成果である[3]シクラセンの最安定構造や[4]シクラセン以上のレンズ型異性体の発見は、試行錯誤の途上の偶発的発見であったことを付記したい。

参考文献 [1] U. Girreser et al., *Pure Appl. Chem.*, **65**, 119 (1993). [2] J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4130 (1995). [3] M. Haase and R. Zoellner, *J. Org. Chem.*, **57**, 1031 (1992). [4] H. Iwamura et al., *Tetrahedron*, **34**, 3427 (1978). [5] M. Terahara and J. Aihara, unpublished work. [6] G. Binsch et al., *Mol. Phys.*, **11**, 305 (1966).

4. 発表出版実績または予定

- 1) 保利免・相原、第13回基礎有機化学連合討論会、1996年11月、名古屋。
- 2) 相原、第12回フラーレン総合討論会、1997年1月、東京。
- 3) 保利免・相原、本研究に関する数報の論文を執筆中。

分	EI7 施
実	9,750
許	24,000

相転移を起こすハミルトン系のダイナミクス
 (リアプノフスペクトルのユニバーサリティー)
 Dynamics of Hamiltonian systems having phase transition
 (An universality of Lyapunov spectra)

○山口義幸 (名大理)

1. 研究目的・内容

二次相転移を起こす系はハミルトニアンで記述されることより、正準方程式によって時間発展する多自由度力学系であると見ることができる。このとき、臨界点近傍では系のマイクロダイナミクスはマルコフ的な確率論では扱えないと言うことが分かっている。したがって、系には力学的な性質が残っており、この力学的な性質を調べることが本研究の目的である。力学的な性質を表す指標の一つにリアプノフスペクトルと言うものがある。リアプノフスペクトルは系の自由度が N のとき、 N 個の独立なリアプノフ指数 λ_i ($i = 1, 2, \dots, N$) を持ち、各リアプノフ指数 λ_i はある軌道のまわりの i 次元体積要素の線形不安定性を表す。つまり、 i 次元体積要素は $\exp(\lambda_i t)$ で膨張または収縮していく。本研究でリアプノフスペクトルをいろいろなエネルギーに対して計算した結果、臨界点付近でユニバーサリティーが存在することが分かった。

2. 研究方法・計算方法

2次相転移を起こすハミルトン系を取り上げ、そのハミルトン方程式を4次の Symplectic integrator にて数値積分し、それによってリアプノフスペクトルを計算した。プログラムとしては、C言語を用いた自作のプログラムを用いた。プログラムの内容としては、時間発展を計算するルーチン、接ベクトルの組を Gram-Schmidt の方法で直交化するルーチンなどからなる。研究の対象が時間発展する系である性質上、計算の種類としては時間発展を行うためのくり返し演算が主要部分となる。

3. 研究成果

モデルの系としては3次元単純正方格子上的次のようなスピン系 (XYスピン系) をとった。

$$H(q, p) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N p_i^2 + \sum_{\langle ij \rangle} (1 - \cos(q_i - q_j)).$$

ここで、 i, j は3次元格子上的格子点、 q, p はそれぞれ一般化座標とその正準共役運動量、 N は系の自由度、 $\langle ij \rangle$ は最隣接格子点間でのみ和をとることを意味する。この系の運動方程式は以下の通りである。

$$\frac{d^2 q_i}{dt^2} = - \sum_{j|i} \sin(q_i - q_j) \quad (i = 1, 2, \dots, N).$$

記号 $j|i$ は格子点 i の最隣接格子点 j でのみ和をとることを意味する。この系の臨界点は $E/N = 3$ 付近である。

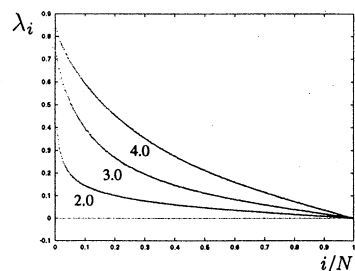


図 1: $N = 10^3$ のリアプノフスペクトル。図中の数値はエネルギー密度 E/N を表す。

上の系のエネルギー密度 $E/N = 2, 3, 4$ についてリアプノフスペクトルを計算した。リアプノフスペクトルを図1に示す。この図からはエネルギーに対するユニバーサリティーが見えないが、われわれは次のことに注意する。リアプノフ指数は時間のスケールを変えると値が変わってしまうので、その絶対値には意味がない。したがって、 $\{\lambda_i\}$ を $\gamma\{\lambda_i\}$ のように一様にスケールすることができる。このようにスケールした図を図2に示す。 i/N が大きい区間 ($0.3 \leq i/N \leq 1$) では3本の曲線が重なっている様子が見られる。つまり、臨界点の付近ではリアプノフスペクトルのユニバーサリティーが存在するのである。系が充分発達したカオスであるとしたときにはリアプノフスペクトルが直線になると言うユニバーサリティーが知られており、図2の中の直線はそれを表している。この直線では $0.7 \leq i/N \leq 1$ 程度の狭い区間しか曲線たちを近似できず、本研究で得られたユニバーサリティーは既存のものとは違うことが分かる。

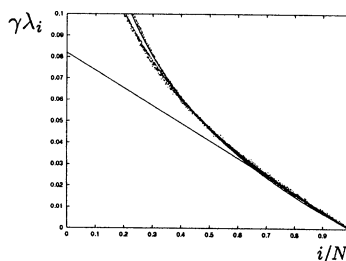


図2: 縦軸をスケールされたリアプノフスペクトル。 $N = 10^3$ 。3つのエネルギー密度についての結果を点で示した。3本の曲線たちは i/N の大きい区間で良く一致している。

相転移現象を考えるとときには熱力学極限、すなわち系の自由度を無限 ($N \rightarrow \infty$) にして考えなければならない。計算機実験では無限自由度の系を扱うことはできないが、系の自由度を変えたときの振舞いをみることで無限自由度での振舞いを知ることができる。ここでは、 $N = 4^3$ と 10^3 の双方の自由度のリアプノフスペクトルを比較した図を図3に示す。エネルギー密度は $E/N = 2, 3, 4$ の3つである。 $N = 4^3$ に対しては縦軸をスケールしている。図3を見ると、各エネルギー密度に対して、 $N = 4^3$ と 10^3 の双方でリアプノフスペクトルは良く一致していることが分かる。リアプノフスペクトルには熱力学極限が存在することが知られているので、 $N = 4^3$ ですでに熱力学極限に達していると言える。

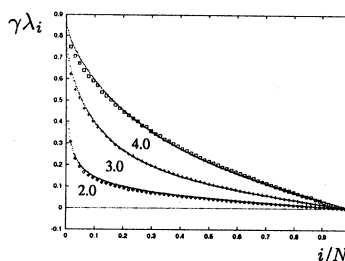


図3: リアプノフスペクトルの自由度依存性。図中の数値はエネルギー密度 E/N を表す。 $N = 4^3$ と 10^3 。双方のスペクトルは各エネルギーで良く一致している。

以上により、二次相転移の臨界点付近ではリアプノフスペクトルにはエネルギーの値によらないユニバーサルな形が存在することが分かった。

4. 発表・出版実績または予定

山口 J.Phys.A 投稿中

分 E J φ 施
実 40,695
許 49,600

準結晶にたいする近似結晶の電子構造の計算

Calculation of electronic structures of approximant crystals to quasi crystals

○岩上渉 (名大工)

1、研究目的・内容

1984年にイスラエルのShechtmanらにより、AlMn急冷合金中に結晶には存在しない10回回転対称性を持つ物質が発見され、「準結晶」と名付けられた。それ以来その原子構造や電子構造を明らかにしようと盛んに研究が行われてきた。その中で「準結晶」と局所構造の似ている結晶も発見され、「近似結晶」と名付けられた。こうして、「近似結晶」の物性から「準結晶」の物性が類推されるようになったが、一方でその2つの物性は同じとしてとらえることができないという実験結果も出ている。そこで我々は、Rietveld法により「近似結晶」の原子構造を解析し、得られた構造を用いてバンド構造を計算することを目的としている。さらにはその結果からフェルミ面を決定したいと考えている。そして、このような「近似結晶」に対する理解が「準結晶」に対する理解も深めると期待している。

2、研究方法・計算方法

今回扱った系はMg-Al-Zn系である。この系は $Mg_{44}Al_{15}Zn_{41}$ という組成で準結晶の安定相が生成し、 $Mg_{39.5}Al_xZn_{(60.5-x)}$ ($X=20.5\sim 50.5$)という組成で、十数Å程度まで「準結晶」と構造が似通っている「1/1近似結晶」と呼ばれる結晶相が生成する。一方当研究室の竹内らによってこの系の様々な物性が測定されている。そこで今回は $Mg_{39.5}Al_xZn_{(60.5-x)}$ ($X=20.5, 25.5, 30.5, 35.5, 40.5, 45.5, 50.5$)組成の「近似結晶」試料を用意して、Rietveld法による解析を行なった。解析はRietveld解析プログラムRIETAN (泉富士夫)を用いて行なった。この系の「近似結晶」はMgが39.5at%で一定で、AlとZnの置換が起ると考えられるので、占有率に関してはMgを一定として解析を行なった。その結果、各組成においてR factorは7%程度まで落ちており、各原子サイトにおける占有率と原子位置が正確に決定されたと考えている。

バンド構造は、原子構造解析結果をなるべく再現するようなモデルを立てて、LMTO-ASA法により計算した。計算は、東京大学工学部物理工学科の藤原毅夫先生がFortranで作成したプログラムを用いて行なった。

3、研究成果

図1にこの系の「1/1近似結晶」の原子構造を示す。AlもしくはZnの入るA、B、C、Fサイトの占有率に対してプロットして図2に示す。この図ではAサイトはこの占有率でAlが占有しているかもしくは空ということを示しており、その他のサイトではこの占有率でAlが占有しており、残りはZnが占有していることを示している。BサイトのAlの占有率はAl濃度が20~40at%ではほぼ一定なのに対し、40at%を越えるあたりから急激に増大することが分かった。C及びFサイトはBサイトにAlとZnを分配した残りが均等に分配されている。AサイトにはAlがほとんど入らないかもしくは空ということが分かった。バンド計算において、この結果を忠実に構造モデルに反映させようとすると、例えば12個ある原子サイトの9個をZnにして3個をAlにすることになり「1/1近似結晶」の対称性である $Im\bar{3}$ を保つことができない。そうすると対称性が落ちることにより、計算に必要なブリルアンゾーン内のk点の数が増えてしまい、今のところそのような計算は成功していない。そこで今回は $Im\bar{3}$ の対称性を維持するような範囲でモデルを立ててバンド計算を行なった。5つのモデルに対して行なった結果を図3に示す。-0.6Ry付近の鋭い状態のピークは主にZnの3d状態からなる。さらに、全てのモデルにおいてフェルミレベル付近に擬ギャップと呼ばれる状態密度の落ち込みが見られた。しかし、擬ギャップの深さや形状について、組成による際立った相違は見られない。フェルミレベルは全ての組成において擬ギャップ内に存在し、フェルミレベルはAl濃度が増える、すなわち一原子あたりの電子数が増えるに従い擬ギャップ内を高結合エネルギー側から低結合エネルギー側へシ

フトしていくことが分かった。また、フェルミレベルにおける状態密度はAl濃度が増えるに従い徐々に増加していく。フェルミレベルにおける状態密度から求めた電子比熱係数 γ は、当研究室で行なったその実験値の組成依存性と非常によく一致した。「準結晶」や「近似結晶」における擬ギャップの形成因は主にフェルミ面-ブリルアンゾーン相互作用と、フェルミレベル直下のd電子による結合状態が考えられる。フェルミレベル直下にd電子があるAl-Mn系やAl-Li-Cu系などではその結合状態がフェルミレベル付近における状態密度を押し下げて擬ギャップを深くする効果がある。しかし今回のAl-Mg-Zn系においてはZnのd電子は非常に深いエネルギー位置に存在するのでフェルミレベル付近の電子状態にほとんど影響を与えないと考えられる。したがってこの系ではフェルミ面-ブリルアンゾーン相互作用の効果のみが現れると考えられる。今回の計算における擬ギャップは他の系に比べて非常に浅いが確かにギャップが形成しているため、フェルミ面-ブリルアンゾーン相互作用はやはり擬ギャップ形成、ひいては準結晶の安定化機構に対して重要な役割を担っていると考えられる。

4、発表・出版実績または予定

竹内、水谷 Physical Review B 52 9300-9309 (1995)
 岩上、竹内、水谷 準結晶研究会 95年12月 茨城県つくば市
 岩上、竹内、水谷 日本物理学会 96年4月 山口県山口市
 岩上、水谷、藤原 準結晶研究会 96年12月 茨城県つくば市
 水谷、岩上、藤原 Proc. of 6th Int. Conf. on Quasicrystals

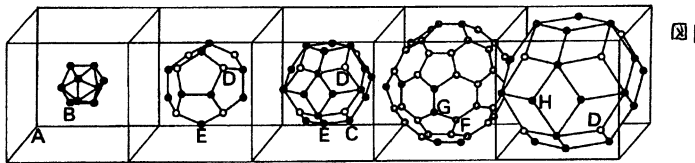


図2 各サイトのAlの占有率

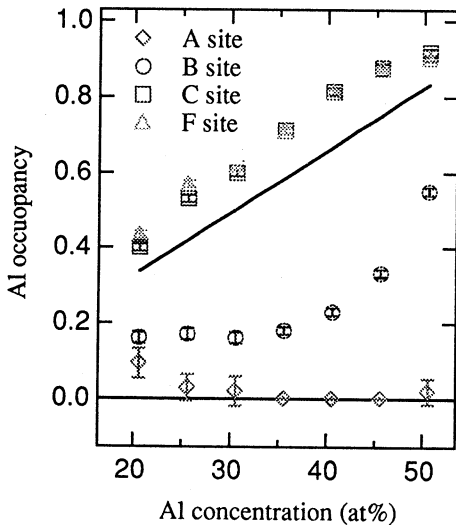
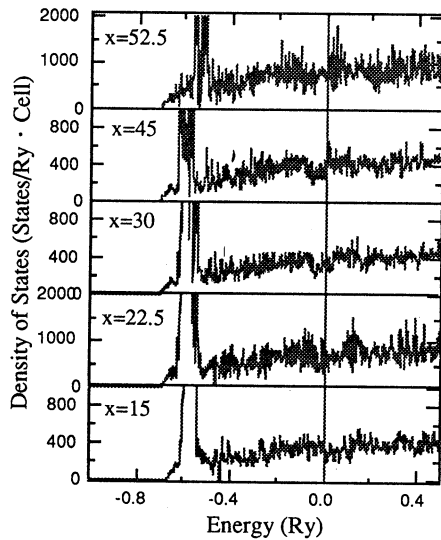


図3 各モデルにおける状態密度 Mg₄₀Al_xZn_(60-x)



分 EJI 施
実 38,226
許 38,400

定圧分子動力学法による液晶相転移の解明

Investigation of liquid crystalline phase transition
by means of constant pressure molecular dynamics transition.

○ 青木 圭子 (静大工)

1. 研究目的・内容

液晶相は、液晶ディスプレイに使用される低分子液晶物質のみならず、コロイド粒子、高分子、タバコモザイクウイルス、DNAなどさまざまな物質および階層において現れる状態である。多種多様な液晶物質のなかから最低限必要とおもわれる条件を抽出してくると構成要素の形状が異方性を持っているということが重要であると思われる。そこで私は、構成する要素が「形状の異方性をもつ」という特徴だけで多体系の効果によりどこまで複雑な液晶を発現しうるのかを明らかにすることを目的としてコンピュータ・シミュレーションを行っている。これは、単純液体の構造および性質を決めるのに排除体積が重要な役割を果たしていることと同じように、複雑液体の一つである液晶においても異方的な排除体積のみを考慮した斥力モデルがリファレンス・システムとなりうるかという問いでもある。

具体的には、形状が異方性をもつモデル粒子を使い定圧分子動力学シミュレーションを行う。特に系統だったシミュレーションによりマクロな物理量からミクロな構造まで幅広く考察し、スメクティックからネマティック液晶相転移を研究する。これは、結晶相から液晶相(スメクティックおよびネマティック相)を経て当方性液体への一連の相転移の研究において重要な一部をなすものである。考察する物理量としては、体積やエンタルピーなどのマクロな物理量に加え、ミクロな構造解析、配向秩序パラメータ、平均分子軸方向および垂直方向の拡散定数などがあげられる。

2. 研究方法・計算方法

モデルとしては、斥力ポテンシャルによって記述される並進および回転の自由度をもつ冠球円柱粒子系を用い、圧力一定の分子動力学シミュレーションを行う。形状に異方性を持った粒子をシミュレーションする場合、既存の圧力一定の分子動力学法では、平衡状態を得ることは困難である。結晶相転移の研究のために開発された Parrinello & Rahman 法 (Phys. Rev. Lett **45**, 1196(1980)) を用いると液晶状態のように粒子が異方的な拡散を起こす場合、内部圧力のゆらぎに敏感に反応しすぎてシミュレーションセルがつぶれてしまう。また Andersen の圧力一定の分子動力学法 (J. Chem. Phys. **72**, 2384 (1980)) で形状の異方性を持った粒子をシミュレーションすると必ずしも静水圧状態とはならない。とくに広い濃度範囲に渡って、または相転移の前後で系の状態変化を調べたいときには特に注意を要する。例えば、結晶が融解してスメクティック液晶になる際、スメクティック層と平行方向に大きく体積膨張が起こり、異方的な融解が起こることが過去の研究から解っている。こうした場合にシミュレーションボックスの形状を固定してシミュレーションをすることは、圧力の異方性を生み出す可能性を大きく含んでいる。真の平

衡状態を得るには、全体の圧力を一定にするだけでなく、系が静水状態になっていることに注意する必要がある、筆者らは、それを実現するための方法をいくつか提案している (Phys. Rev. A46, 6541(1992))。ここでは、これらの方法を使い、高密度領域 (スメクティック液晶相) から低密度領域 (ネマティック液晶相) までを系統的にシミュレーションすることを目標とする。

3. 研究成果

結晶から液晶相 (スメクティックおよびネマティック相) を経て当方性液体に至るまでの一連の相転移をシミュレーションによって再現し、相構造や粒子の拡散の様子を調べるという研究プロジェクトの一部分を今回、分子研電子計算機センターを用いて行った。特にスメクティック液晶からネマティック液晶への転移点近傍に焦点を当てた。ここである温度における熱平衡状態の体積、エンタルピー、二体分布関数、拡散定数などを観察した。しかし、残念ながら全プロジェクトのなかで分子研電子計算機センターにおける仕事はほんの一部に過ぎない。その理由として効率的なベクトル化や最適化を納得いくところまではうまくできず、計算資源を充分には使いこなせなかったことがあげられる。ネットワークのおかげでどこからでもジョブが投入できるという利点は大変大きいものだが、その分、分子研電子計算機センターにおける計算機を理解し、十分な有効活用法を研究しなかったことが反省点として残る。

4. 発表・出版実績または予定

青木圭子, 秋山鐵夫, 日本物理学会 96 年 10 月山口

分	EJ2 施
実	22,075
許	34,000

Research of chemical wettability by ab-initio molecular dynamics calculation

○ 豊田洋通（愛媛大工），井出 徹（愛媛大工），八木秀次（愛媛大工）

1. 研究目的

表面間の濡れは表面間に働く相互作用力に依存する現象である。IC,LSI 製造工程における Si-Metal 形成界面の電気的接合特性をはじめとして、高純度材料の精製に用いられる高純度グラファイト容器と各種材料とのなじみ・反応性の問題、FRM 等の複合材料におけるマトリクスとファイラーの結合性・反応性の問題など、界面において化学結合が形成される場合の界面間の結合や反応の問題は全て濡れ性の問題と考えられる。最近の先端加工技術においては問題の対象となる界面のスケールが原子オーダーになっており、界面での化学結合性のコントロールが重要となってきている。しかるに、濡れ性の問題は経験的かつ実験的に扱われ、試行錯誤で目的の系に対して最適化されているのが現状である。学問においても濡れの分野で評価に通常用いられている Sessile Drop Method がマクロスコピックな評価手法のため、上記の問題に対応できるミクロスコピックなデータは得られておらず、明確な理論的解釈もない。本研究の目的は高温での液体金属の濡れや合金化等、化学結合が主たる要因の界面接触現象を広い意味での「濡れ性」と定義し、濡れ性の実験的評価を確立すると共に、非経験的計算手法の第一原理分子軌道計算を用いて、電子論的に濡れ性の本質を解明することである。本研究の最大の特色は、従来から経験的、あるいはマクロスコピックにとらえられてきた濡れ性という現象を、量子力学の電子論的な観点からミクロスコピックにとらえ、経験値を用いない第一原理の分子軌道計算手法により視覚的かつ直感的に説明することにある。このことが実現されれば、従来から試行錯誤実験的にのみ調べ得た濡れ性、反応性という現象が理論的に予測できることになり、産業界に大きく貢献できるものと考えられる。

2. 研究方法・計算方法

[超高真空中濡れ性測定実験]

高純度タングステン、高純度グラファイトの各基板における高純度液体 Au, Ag, Cu, Al, Fe, Ti の濡れ性・反応性を既存の超高真空中濡れ性測定装置を用いて測定する。本装置は昨年度までに確立された独自の設計・方法による装置で、超高真空中で高純度 Ar イオンを照射して表面をクリーニングしながら真の濡れ性を測定することができるものである（文献参照）。濡れ性は SEM により 10000 倍以上に拡大して測定するため、基板表面の清浄化と平滑化が測定精度向上のためのキーポイントになる。

[第一原理分子軌道計算による濡れ性の理論的評価]

AMOSS（第一原理分子軌道計算プログラム for NEC Super Computer SX-3）を用いて二原子およびクラスターモデルによる電子軌道計算・トータルエネルギー計算を行い、1 で得られた濡れ性実験結果の量子化学的解明の指針を得る。具体的には最安定状態のモデル構造を求め、結合エネルギーと結合軌道の性質を調べる。

3. 研究成果

[実験上の成果]

高純度タングステン，グラファイト基板上の各種高純度液体金属の接触角測定方法は，超高真空のバックプレッシャーにおける独自の高純度 Ar イオンスパッタクリーニングを実験前，実験中に試料に施すことにより，確立された．本測定により現在以下の知見が得られている．

- (1) 試料表面の高度な清浄化により再現性の良い結果が容易に得られるようになった．
- (2) 従来濡れ性が悪いとされてきたタングステン基板上の Ag の濡れ性が，Au 同様良いものであることがわかった．

従来の文献では接触角値が場合によりまちまちで信憑性に欠けていたが，本測定法においては非常に再現性の高い結果が得られている．現在はイオンによる表面改質も清浄環境下で行える実験装置の構築を行いつつある．

[計算上の成果]

これまで接触角のデータの得られた系の相互作用力の評価を行うため，二原子分子モデルを用いた Hartree-Fock 分子軌道計算を行った．遷移金属原子の特徴を正確に得るため電子スピンおよび不対電子，交換相互作用，相関相互作用の諸効果を取り入れた ROHF (Restricted Open-shell Hartree Fock) 計算を行い，MP2 (Moller-Plesset second-order perturbation theory) 補正を行った．各系において最安定分子 (電子) 構造を決定し，分子の結合エネルギーを求めた．

本計算においては実験結果と比較検討することにより以下の知見が得られている．

- (1) 二原子分子の結合エネルギーは，定性的に濡れの相互作用エネルギー (付着のエネルギー) と一致する．
- (2) 実験において相互拡散が認められず，良く濡れる系においては，s 軌道同士の結合が主体的に現れ，d 軌道同士の結合が認められない．
- (3) 実験において相互拡散の伴う濡れが認められる系においては，対応する二原子分子において d 軌道同士の結合が顕著にみられる．
- (4) (1)～(3)より濡れ性の本質は結合エネルギーであり，相互拡散は d 軌道同士の結合により誘発されることが推測される．

現在は(4)の推測をはっきりさせるため，より現実の系に近いクラスターモデルを用いた計算を行っている．

4. 発表・出版実績または予定

Hirouchi TOYOTA, Takashi IDE, Hidetsugu YAGI, Hidekazu GOTO, Katsuyoshi ENDO, Kikuzi HIROSE, Yuzo MORI:
Proceeding of 1996 The Japan-China Bilateral Symposium on Advanced Manufacturing Engineering, (1996) 95 -- 100

分 E J 3 施
 実 16,782
 許 18,000

ホスト化合物カリックスアレーンのコンプレックス形成とその酸解離挙動に関する分子軌道法及び分子動力学法による理論的研究

Theoretical Study on the Complex Formation of Calixarenes and Their Acid Dissociation Properties by Using Molecular Orbital Theories and Molecular Dynamics Simulation.

○菅 耕作 (東工大生命理工)、大園拓哉 (東工大生命理工)、岩本 浩 (東工大生命理工)

1. 研究目的・内容

カリックスアレーンはフェノールおよびそのパラ置換体がそれらの 2,6-位でメチレン基によって架橋された大環状化合物であり、新しいタイプのイオノフォアとして注目されている。水溶性のカリックスアレーンはその水酸基の pK_a 値のいくつかがモノマーのフェノールの pK_a 値に比較して大きく酸性側に偏っていることが知られている。そのような現象の原因として、これまで分子内水素結合が考えられてきたが、申請者等はそれらの pK_a 値が共存する陽イオンの種類と濃度によって変化することを見いだした。本研究プロジェクトでは、カリックスアレーンの陽イオンとのコンプレックス形成を溶媒効果を考慮した分子軌道法および分子動力学法を中心とした計算化学的手法を用いて検討するとともに、そのような特異な酸解離挙動とコンプレックス形成の関係について検討する。

2. 研究方法・計算方法

本年度の研究ではパラ位に異なる置換基を持つカリックス[n]アレーン(C[n]AR: n=4, 5, 6, 8; Rはパラ位の置換基を表す。)について溶媒効果を考慮した半経験的分子軌道計算を各解離種について行い、最適化構造および生成熱を計算し、これらの生成熱とプロトンの水溶液中での生成自由エネルギーから計算した pK_a 値を実験値と比較し、この系の特異的な酸解離挙動の起源を検討した。分子軌道計算は主にMOPAC93を用いた。その際水素結合構造をよく表現するPM3近似を用い、水溶液中での状態を見積もるため誘電率78.4としてCOSMO法を使用した。また、PM3COSMOの水素結合エネルギーの信頼性を検討するためHF6-31G*レベルの *ab initio* 計算を真空中のフェノール-水系に対して行い、PM3の結果と比較した。この計算はGaussian92を用いて行った。

3. 研究成果

Fig.1にC[4]ASO₃⁻のcone型の最適化構造を示す。置換基の種類、解離段階によらずcone型が最安定であった。また分子内水素結合を含む最適化構造も置換基によらずほぼ同様であった。

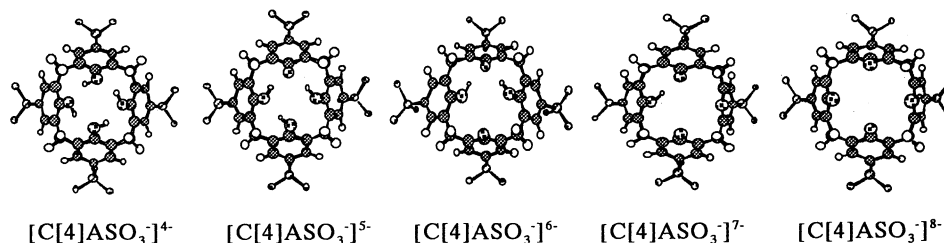


Figure 1. Optimised geometries of C[4]ASO₃⁻ and its dissociated species

Fig.1に示した最適化構造に見られる特徴として、第一段階の解離に伴い生成したフェノキシアニオンと隣接する二つの水酸基の間に結合の強いOH...O...HO型の水素結合が新たに生成することである。この型の水素結合の新たな生成は第二段階以降の解離においては見られず、この型の水素結合の生成による第一段階の解離種の安定化がC[4]ARの第一段階の pK_a 値(pK_{a1})の他の pK_a 値に対する顕著な減少を引き起こしていると考えられる。

パラ位に異なる置換基を持ついくつかのC[4]ARに対する pK_a の計算値と実験値をTable 1に示した。各解離段階の pK_a の計算値を実験値と比較すると、計算値は全般的に実験値よりもやや大きくなっているが、実験値との差はごく一部を除いて0.4程度の範囲に納まっている。また、 pK_{a3} が pK_{a4} よりも大きくなるという逆転現象がみられるが、この結果は、何らかの理由で第三解離種の最適化のエネルギーが正しく評価されていないことを示唆していると考えられる。そこで、 pK_a 値の相対的な大きさの傾向を比較するために、計算値から求めた $pK_{a2} - pK_{a1}$ の値と $(pK_{a3} + pK_{a4})/2 - pK_{a2}$ の値を実験値から求めたこれらの値と比較した。

C[4]AOHに対しては、これらの計算値は実験値とかなりよく一致している。一方、C[4]ASO₃⁻に対しては、実験から求めた $pK_{a2} - pK_{a1}$ の値が $(pK_{a3} + pK_{a4})/2 - pK_{a2}$ の値に比較して著しく大きい、計算から求めた値はむしろ

$(pK_{a3}+pK_{a4})/2-pK_{a2}$ の値のほうが大きくなった。実験値が求められていないC[4]AHとC[4]ACH₃に対しては $pK_{a2}-pK_{a1}$ の値が $(pK_{a3}+pK_{a4})/2-pK_{a2}$ の値よりも大きくなっている。これらの不一致の理由としてPM3COSMO法による溶媒和エネルギーの誤差や水素結合エネルギーの過小評価が考えられるが、後者について評価するためにフェノール-水系での水素結合エネルギーをGaussian92のHF/6-31G*レベル及びMOPAC93のPM3近似で真空中で求め、比較した。その結果PM3では水素結合エネルギーが過小評価されていることが示された。従って、水素結合のエネルギーをより正確に評価できれば実験値と計算値の一致を改善できるものと考えられる。

Table 1. Calculated and experimentally obtained pK_a values for Calix[4]arenes.

compound	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}	$(pK_{a2}-pK_{a1})$	$((pK_{a3}+pK_{a4})/2-pK_{a2})$
Calculated						
C[4]AH	6.20	12.01	21.36	12.76	5.81	5.05
C[4]ACH ₃	6.47	13.14	16.45	14.60	6.66	2.39
C[4]ASO ₃ ⁻	7.32	10.72	14.66	15.59	3.40	4.41
C[4]AOH	8.66	12.60	16.52	14.37	3.94	2.85
Experimental						
C[4]ASO ₃ ^{-a)}	3.28	11.3	>12	>12	8.02	>0.7
C[4]ASO ₃ ^{-b)}	3.26	11.8	12.8	14	8.54	1.6
C[4]AOH ^{c)}	5.8	10.4	12.3	>13	4.6	>2.6

a) K. Suga, T. Ohsono, M. Negishi, K. Deuchi, Y. Morita, submitted to *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*.

b) Yoshida, I.; Yamamoto, N.; Sagara, F.; Ishii, D.; Ueno, K.; Shinkai, S., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1992**, *65*, 1012-1015.

c) Suga, K.; Deuchi, K.; Morita, Y., to be submitted.

次にC[n]AH(n=5, 6, 8)に対して計算した pK_a の値と5, 6, 8量体に対して唯一実験値が求められているC[n]ASO₃⁻(n=5, 6, 8)に対する実験値をTable 2に示す。

Table 2. Calculated and experimental values of pK_a for C[n]AH. (n = 5, 6, 8)

compound	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}	pK_{a5}
Calculated					
C[5]AH	5.98	7.63	9.20	13.13	14.55
C[6]AH	2.62	5.47	18.33	7.82	-
C[8]AH	5.40	4.82	7.28	13.83	14.15
Experimental					
C[5]ASO ₃ ^{-a)}	4.31	7.63	10.96	-	-
C[6]ASO ₃ ^{-b)}	3.29	4.91	12.5	>13	>13
C[8]ASO ₃ ^{-b)}	3.44	4.26	7.78	10.29	12.70

a) J. P. Scharff, M. Mahjoubi, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 883.

b) K. Suga, T. Ohsono, M. Negishi, K. Deuchi, Y. Morita, submitted to *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*.

これらの計算値は一部の逆転現象を除けば4量体の場合よりも実験値とよく一致している。特に6量体と8量体では2つの著しく小さな pK_a 値を持つ水酸基が存在すること、また5量体と8量体ではその外にモノマーの pK_a 値に比較してやや小さな pK_a 値を持つもう一つの水酸基が存在することをよく示している。これらの結果は、ここでは示さなかったが、これらの系の最適化構造において、6, 8量体では解離に伴い隣接する二つの水酸基との間に結合の強いOH...O...HO型の水素結合を生成することができる水酸基が2つ存在することと対応している。また、5, 8量体ではその他に一つのOH...O型の水素結合を生成するもう一つの水酸基が存在することと対応している。以上の結果から現在知られている水溶性カリックスアレーンの特異的な酸解離挙動が以上のような特異的な分子内水素結合によって説明されることが明らかになった。

4. 発表・出版実績または予定

大園、菅、櫻井、第6回計算化学シンポジウム、1996年5月、東京。

菅、大園、根岸、出内、森田、*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 投稿中

菅、大園、櫻井、*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 投稿中

菅、大園 *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 投稿予定

分 EJ4 施
実 17,674
許 14,400

水分子と相互作用するシリコン単結晶表面の

第一原理分子動力学シミュレーション

First-principles molecular-dynamics simulations of Si surfaces
interacting with water molecule

○後藤英和（京工織大），土屋八郎（京工織大），巽正哉（京工織大）

1. 研究目的・内容

超純水をシリコン単結晶表面に供給すると，異方性のエッチング現象が誘起されることが実験的に報告されている[1]．このような現象を応用し，超純水を利用した加工技術が開発できれば，半導体製造プロセスのみならず，金属材料の超精密加工においても飛躍的な発展が期待される．本研究の目的は，水分子とシリコン表面との反応プロセスを計算機シミュレーションによって明らかにし，超精密加工現象の素過程としての可能性を探ることにある．

2. 研究方法・計算方法

密度汎関数法に基づき，Kohn-Sham 方程式によって電子状態を決定した．TM型ノルム保存型擬ポテンシャル[2]，平面波基底（カットオフエネルギー：73.9Ry）を用い，交換・相関ポテンシャル項は参考文献[3]に従った．吸着分子を表面の適当な位置に速度0で配置した後，前処理付き共役勾配法にレーリー・リッツの補正を加える収束法によって電子状態を決定し[4]，各原子に働く Hellmann-Feynman 力を求め，断熱ポテンシャル曲面に沿って各原子を移動させた．各ステップごとに原子の速度は0に再設定し，時間ステップは 1fs または 2fs とした．また，分子動力学計算は，各原子に働く力の大きさが 1.0×10^{-2} Hartree/a.u. 以下になるまで行った．

スーパーセルの大きさは，x，y 方向（表面に沿う方向）が格子定数の 2 倍，z 方向が 4 倍とした．図 1 に示されたように，スーパーセル内に表面に単原子層のステップを有する，5 層の(001)原子層（原子 36 個）を設定し，両表面は水素原子によって終端化した．また，底 2 層（原子 16 個）のシリコン原子はバルク結晶の位置に固定した．分子を作用させる初期位置として，図中に A,B,C,D,V で示されたシリコン原子の上方 5 箇所を選択した．以上の条件のもとで，表面に 1 個の分子が化学吸着した場合の安定構造を求め，シリコン表面原子の隣接原子との結合状態がどのように変化するかを調べた．また，反応過程におけるポピュレーション解析や局所電子状態密度計算などの数値解析も行い，反応機構に関する考察を行った．

3. 研究成果

予備計算により，水分子が最も安定に吸着できる位置は，ステップのある場合の B サイトであることがわかった．そこで，1 個の水酸基を B サイト上方に配置し最安定原子配置を求めた．水分子の場合よりも水酸基の方が，シリコン表面原子のバックボンド強度に与える効

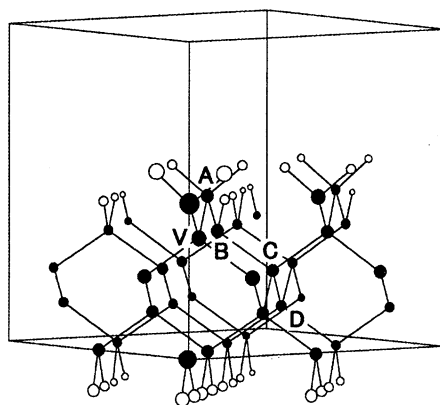


図 1 スーパーセル内の原子配置

果が大きかった。

図2に(-110)面の電荷密度分布を示した。原子Aと原子Vとの間の結合に関与する電子の密度が低下していること、OH結合が垂直方向より約30度傾斜していることがわかる。また、原子Aと原子V間のボンドポピュレーションが56%まで低下していた。このとき、A-B原子間距離は2.46Å、A-V原子間距離は2.31Åであった。

水酸基の半占軌道(SOMO)はp型軌道であり、OH結合軸に対して垂直な方向に大きな振幅をもっている。水酸基とシリコン表面原子が結合する場合、水酸基の半占軌道とシリコン原子の最高被占軌道(HOMO)である3p軌道が混成軌道を形成し結合をつくる。従って、図2に示されたような角度で結合する場合に、これら2個の軌道の重なりが最も大きく、全系のエネルギーが低くなる。また、水酸基の化学吸着により、Aシリコン原子は0.15Å上昇した。

今回の計算により、水酸基がBサイトに化学吸着する反応が最もエネルギーが低く、かつバックボンド強度を低下させる効果も大きいことがわかった。しかし、エッチング現象は観測されなかった。Bサイトと同時にVサイトにも水酸基を吸着させ、A-B原子間の結合強度を低下させれば、ステップ端シリコン原子

Aがさらに上昇することは十分予測できる。今後は、2個の水酸基をステップ端原子Aに作用させた場合のシミュレーションを行う予定である。

4. 発表・出版実績または予定

後藤，広瀬，坂本，土屋，森：1996 The Japan-China Bilateral Symposium on Advanced Manufacturing Engineering, pp.73-78 (1996)

[参考文献]

- [1]UCS 半導体基盤技術研究会：シリコンの科学，4.4.2.次世代デバイス対応の洗浄技術，リアライズ社 (1996) pp.349-356.
- [2]N.Troullier and L.Martins: Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, Phy.Rev. B43, 3 (1991) 1993.
- [3]J.P.Perdew and A.Zunger :Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phy.Rev. B23, 10 (1981) 5048.
- [4]I.Stich, R.Car, M.Parrinello and S.Baroni : Conjugate gradient minimization of the functional: A new method for electronic structure calculation, Phys.Rev. B39, 8 (1989) 4997.

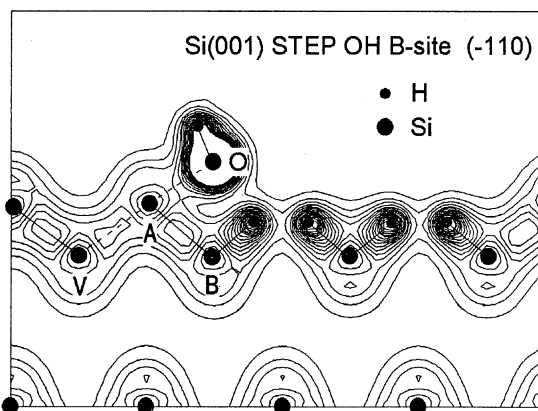


図2 (-110)面の電荷密度分布

分 AA6 所内
 実 320,235
 許 288,000

高振動励起状態の理論的研究

Theoretical Study of Highly Excited Vibrational States

○青柳陸、南部伸孝、高見利也、南野智、茂木孝一、A. F. Wagner

[1] Probability Operator 法による量子力学的反応確率の計算

化学反応の量子動力学を解析する手法の一つとして Cumulative reaction probability を反応系の Green 関数から直接評価する Probability Operator の方法が W.H.Miller(JCP1992)らにより提案されている。本研究では、この手法を現実の多原子分子反応系に適用するため、Discrete Variable Representation(DVR)による Green 関数の評価、繰り返し法による大次元連立一次方程式の解法などを含む効率的な計算プログラムを開発した。

多原子分子の量子反応動力学を扱う現実的な方法は、超球座標による扱いなど近年目覚ましい発展があり 3 原子に应用されている。一方、状態間の反応確率を陽に扱うかわりに、粗視化された情報である microcanonical cumulative reaction probability, $N(E) = \sum_{np} \sum_{nr} |S_{np, nr}(E)|^2$, (ここで $S_{np, nr}(E)$ は S 行列、np, nr は生成系、原系の状態インデックス)、を扱う方法は、4 原子以上の反応系にも応用できる点で反応速度定数 $k(T)$ の評価等への実用化が期待される ($k(T) = 1/(hQ_r(T)) \int \exp(-\beta E) N(E) dE$, Q_r は原系の分配関数)。 $N(E)$ は、Green 関数を用いて、 $N(E) = 4 \text{tr} [G(E)^+ \epsilon_p G(E) \epsilon_r]$, $G(E) = (E + i\epsilon - H)^{-1}$, (ここで、 ϵ_p , ϵ_r は生成系、原系の absorbing potential, $\epsilon = \epsilon_p + \epsilon_r$) と表現することができる。最終的に $N(E)$ の評価は、Probability Operator $P(E) = \epsilon_r^{1/2} G(E)^+ \epsilon_p G(E) \epsilon_r^{1/2}$ の固有値 $P_k(E)$ を求めることに帰着する。DVR を採用することにより $G(E)^{-1} = (E + i\epsilon - H)$ 行列要素は容易に計算することができるが、行列の次元が非常に大きい ($\sim 10^8$) ため逆行列をまとも評価することは困難である。そこで本研究では大次元の連立 1 次方程式を反復法により解く際に、 $G(E)^{-1}$ が疎であることを考慮し Band 行列の逆行列を Preconditioner として用いる方法を提案した。計算された H+H2 Collinear の反応確率を図 1 に、Preconditioner の Band 幅と反復法の収束までの繰り返し回数の関係を図 2 に示した。図-2 より、4 重対角要素までを考慮した際に、反復法がより速く収束することがわかる。

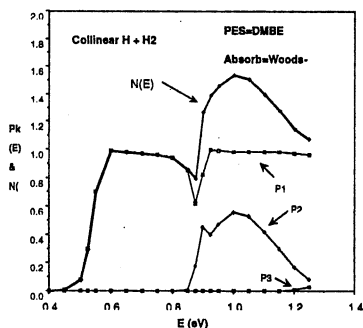


図-1 H+H2 Collinear の反応確率

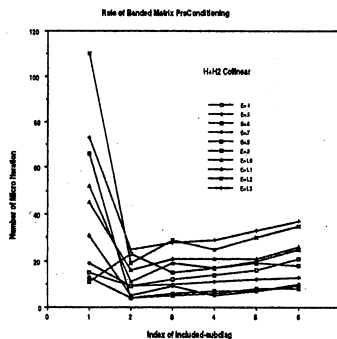
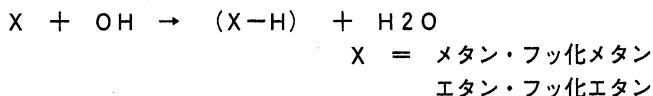


図-2 Band 幅と反復法の収束までの繰り返し回数

[2] フッ化炭化水素の反応速度定数の理論的計算

フッ化炭化水素 (HFC) と OH ラジカルとの反応は、近年大気化学の領域で重要視されている反応である。我々は HFC 分子の大気中での寿命を予測する目的で、HFC 分子と OH ラジカルとの反応速度定数を遷移状態理論を基にした理論計算により決定した。また、多原子分子におけるより精度の高い計算方法の検討も本研究の目的の一つである。

より精密な計算を行うため、まず HFC 分子の中でも比較的構造の単純なメタン及びフッ化メタンと、エタン及びフッ化エタンの系を対象に計算を行った。



電子状態の計算には基底関数として主に 6-311G** で計算を行い、プログラムには Gaussian94 を用いた。MP2 法によって構造最適化及び振動解析を行った。反応の活性化エネルギーには基底関数として 6-311++G(3df,2p) を使用し、MP2 法で構造最適化して MP4(SDTQ)法でエネルギーを求めた。反応速度定数の計算には遷移状態理論(TST)などを基に計算を行った。プログラムには自作のプログラム、及び POLYRATE7.2(Steckler ら)を用いた。

反応速度定数を求める上で、より精度の高い計算を行うための問題点は、特に高温で寄与の大きいエントロピー効果の導入と、低温で寄与の大きい量子効果 (トンネル効果) の見積もり方法の改善である。まず、エントロピー効果の導入を目的として変分的遷移状態理論 (VTST) を基にした反応速度定数を求めた。VTST 法は、温度によって反応の律速となる点が $s = 0$ (0 K の時の反応律速) から移動する効果を取り入れたもので、遷移状態理論によって求めた反応速度定数 $k^{TST}(T)$ を s で変分することによって求められる。

$$k^{VTST}(T) = \min_s k[T, s] \neq k^{TST}[T, s=0] \quad (1)$$

図-3 に VTST 法で求めた CH₃F の各温度での反応律速となる IRC ポテンシャル上の点を示す。この結果から、温度が上昇するに連れて反応の律速となる点が反応原系側へ移動することがわかる。しかし、今回の結果では、VTST 法の反応速度定数に与える効果はそれほど大きくないことが分かった。

図-4 に CH₃F の Arrhenius plot を示す。トンネル効果の見積もりに Wigner 法、

$$\Gamma^{Wigner}(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu^\ddagger}{k_B T} \right)^2 \quad \nu^\ddagger: \text{imaginary frequency} \quad (2)$$

及び IRC ポテンシャルを基にした半古典的方法として IRC の曲率 (curvature) を 0 とする ZCT 法 (Zero Curvature Tunneling method) と、curvature を考慮する SCT 法 (Small Curvature Tunneling method) の三法を比較した図を示す。ZCT 法と SCT 法の結果は低温になるにしたがって特にトンネル効果寄与が大きくなり、傾きが減少する傾向を示すが、Wigner 法は低温に向かって傾きに大きな差が見られなかった。これは、Wigner 法が高温展開によって式 (式(2)) を導いているため、低温で量子効果が明確に効いてくる領域では精度よい値が得られないことによるものと思われる。よって低温領域では IRC ポテンシャルを使った SCT 法や ZCT 法を使う必要がある事が分かった。また、今回の結果からは、SCT

法と ZCT 法の間には明確な差が現れなかった。

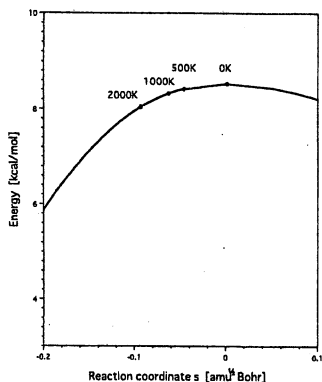


図-3 IRC potential of CH₃F + OH.

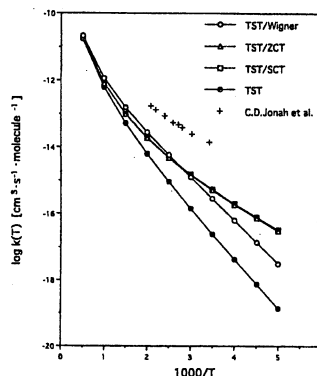


図-4 Arrhenius plot of CH₃F + OH.

[3] OCS の紫外光解離における非断熱遷移の検討

硫化カルボニル (OCS) は 225nm 付近に幅広い光吸収断面積を持つ。Houston¹らはこの吸収により生じる解離生成物である CO 分子の内部状態を観測し報告している。その報告によると生成される CO 分子の振動は励起されず一方、その回転量子数は $J_{\infty}=75$ 程度まで回転励起されていることが判明している。さらに最近では、分子研の鈴木グループ²が生成される硫黄原子の一重項 $S(^1D_2)$ 及び三重項 $S(^3P_2)$ 状態についての速度角度分布を光イオン化画像観測法により観測し、解離過程にはスピンの異なる二つの経路 (A'対称と A''対称) が存在することを明らかにした。本研究では、225nm 付近の吸収に関与すると思われる電子励起状態のポテンシャルエネルギー面を量子化学計算により求め、得られたポテンシャルエネルギー面を基に光解離過程のダイナミクスを理論的に解明する。

基底関数には Ahlrichs らの DZP を用いた。最初に 5 つの A' 状態と 3 つの A'' 状態を考慮した SA-MCSCF 計算を行い、求める電子状態を良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 (MR-SDCI) を行い、幾つかの核配置についての電子基底状態 $1^1\Sigma^+(1^1A')$ 及び励起状態 $1^1\Delta(2^1A', 1^1A'')$, $1^1\Sigma^+(2^1A'')$, $1^1\Pi(3^1A', 3^1A'')$, $2^1\Sigma^+$ のポテンシャルエネルギー曲線を求めた。しかしながら、この計算にはかなりの計算時間を要するため、非断熱遷移を考慮した波束ダイナミクスを行うため様々な核配置を考慮したポテンシャルエネルギー面を求める方法としては不向きである。そこで、5 つの A' 状態と 3 つの A'' 状態を考慮した SA-MCSCF のみの計算から得られた基底状態 $1^1A'$ と 2 つの励起状態 $2^1A'$, $1^1A''$ のポテンシャルエネルギーを基に波束力学計算を行うためのポテンシャルエネルギー面を求めた。また、非断熱結合項も SA-MCSCF 計算により求めた。

MR-SDCI 計算により得られたポテンシャルエネルギー曲線を図 5, 6 に示す。図 5 は直線分子形において CO 分子の重心から S 原子までの距離 R に関する基底状態および励起状態のポテンシャルエネルギー曲線である。但し、この時 CO 核間距離は孤立分子のときの値にする。OCS は基底状態において直線分子形で安定である。基底状態からの垂直励起を考えた場合、6.0eV 付近に位置する $1^1\Delta$ 状態への励起が考えられるが、直線分子形では禁制遷移である。そこで、225nm 付近 (約 5eV) の励起により非直線分子形への励起が考えられる。図 6 は $R=2.2(\text{\AA})$ に固定し、CO 分子軸との角度 θ に関する基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を示す。励起状態 $1^1\Delta$ から Renner-Teller 効果により生じる $2^1A'$ と $1^1A''$ 状態のうち $1^1A''$ 状態は近接する $1^1\Sigma$ 状態から生じる $2^1A''$ 状態と非交差を起こし、 $1^1A''$ 状態も $2^1A'$ 状態のように $\theta=45^\circ$ 未満で極小となることわかる。一方、 $2^1A'$ 状態は基底状態との非交差を起こすこと

が特徴である。約 5eV の励起エネルギーにより基底状態から $1^1A''$ 及び $2^1A'$ 状態の非直線分子形($\theta=20^\circ$) 付近に励起された分子はより安定な屈曲形へと回転トルクを得ながら解離して行くことが予想される。ここで、 $1^1A''$ 及び $2^1A'$ 状態上への励起による解離過程の差違を考える。 $1^1A''$ 状態上での解離はポテンシャルの谷に沿って解離して行くことが予想される。一方、 $2^1A'$ 状態上での解離は非断熱遷移を経て $1^1A'$ 状態上へ遷移し解離する可能性が予測されさらに、 $1^1A''$ 状態へ遷移した場合ポテンシャルエネルギーの値がほぼ基底状態の D_0 と同じであることから、解離で得た回転トルクを抑えることなく解離することが予想される。

97 年度は非断熱項を求め、解離のダイナミクスを波束の時間発展法により解明する準備を行っている。

¹Sivakumar et al., J. Chem. Phys. 88(1988)3692.

²H. Katayanagi, Y. Mo and T. Suzuki, Chem. Phys. Lett., 247(1995)571.

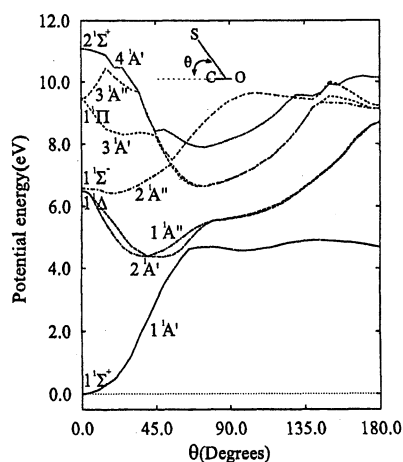
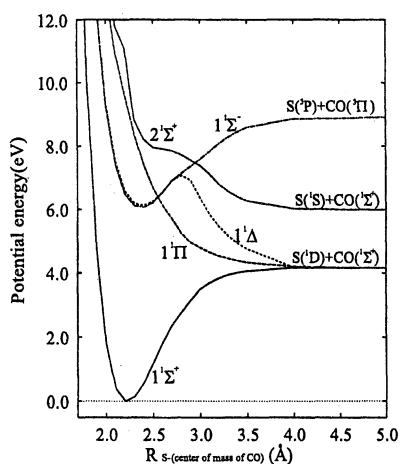


図-5 R に関するポテンシャルエネルギー曲線 図-6 θ に関するポテンシャルエネルギー曲線

[4] 発表・出版

- ・ S. Nanbu, S. Minamino, M. Aoyagi, J. Chem. Phys. 106, 8073 (1997).
- ・ S. Kondo, K. Tokuhashi, H. Nagai, A. Takahashi, M. Aoyagi, S. Minamino, J. Phys. Chem., in press.
- ・ 南部、南野、青柳、分子構造総合討論会、1996年10月、東京。
- ・ 南野、茂木、青柳、分子構造総合討論会、1996年10月、東京。
- ・ 近藤、徳橋、永井、高橋、貝瀬、杉江、青柳、茂木、分子構造総合討論会、1996年10月、東京。
- ・ 青柳、情報処理学会、1996年6月、東京

分 ABI 所内
実 9,956
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、石井久夫 (分子研)

1年間の米国出張のため、平成8年度に許可していただいたCPU時間を十分に使用できませんでした。

1. 研究目的・内容

我々のグループでは、機能性有機分子薄膜表面における分子構造やその電子状態を、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)を用いて研究している。ほとんどの有機分子は電子線やX線などの測定プローブによってダメージを受けやすく、最表面1層の分子の配向配列を非破壊的かつ定量的に測定するのは容易でない。しかし、我々が開発している国内外で唯一の有機薄膜光電子強度計算プログラムを用いてARUPSを定量的にシミュレーションすることで、有機超薄膜における分子配向測定の研究が可能である。

平成8年度は、光電子放出強度計算プログラム(IAC31)で使用する内部パラメーター(マフィンティンポテンシアルにおける phase shift と radial integral)の一部バグ修正と、計算できる励起光エネルギー範囲の拡大($h\nu < 150\text{eV}$)を行った。我々は、実用上十分な精度をもつ計算プログラムの作成を目的として、測定したARUPSスペクトルと計算スペクトルを実際に比較検討し、計算の実効性やその範囲を明らかにしながらプログラムの開発を続けている。計算に用いる近似レベルや内部パラメーターの最適化、使いやすいユーザーインターフェース等について、今後も改良を継続する。

2. 研究方法・計算方法

光電子スペクトルが計算されるまでの概略を Fig. 1 に示す。始状態の分子軌道計算には主にSTO-5GもしくはSTO-6Gを使用する。この結果と、別のプログラムで計算された光電子の phase shift と radial integralの値を用いて、各価電子バンドからの光電子放出強度を計算する。この際、放出原子による光電子の自己散乱を考慮した独立原子近似と、その光電子がさらに周囲の原子によって散乱されることを考慮したsingle-scattering近似の2つのオプションが使用できる。次に測定装置の分解能の値に合わせてガウス幅を与え、光電子スペクトルを得る。IAC31で計算できるスペクトルシミュレーションの種類は、光電子強度の放出角(θ , ϕ)依存性、ランダム配向系での光電子強度、光電子強度の励起エネルギー依存性である。

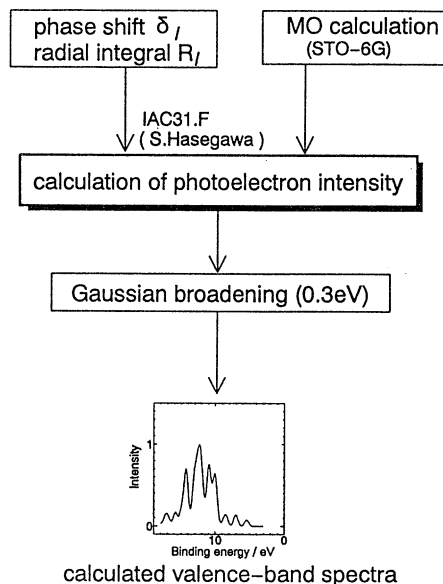


Fig.1 光電子スペクトル計算までの流れ図。
IAC31.F以降の計算は他のプログラムを使用する。

3. 研究成果

ここでは、HOPG グラファイト基板に蒸着して作製した C_{60} 薄膜のARUPSについて報告する。この物質では、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。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。励起光の入射角 $\alpha = 50^\circ$ 、光電子の放出角 $\theta = 0^\circ$ で、基板の温度は室温である。励起光エネルギー依存性は、 $h\nu = 18 - 110$ eVの範囲で測定した。

Fig. 2に、HOMOバンドとNHOMOバンドの実測値を■と●印で示す。HOMOバンドとNHOMOバンド共に強度の波打ちが観測されているが、その位相は異なっている。また、HOMOバンドの方が変化の大きさが顕著に表れている。このような強度変化は通常の有機分子では観測されないものである。実線は、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。計算はsingle-scattering近似のレベルで行い、室温での測定を考慮して C_{60} のランダム配向を仮定している。強度の極大、極小位置が、両バンドで見事に再現されている。さらに強度変化の大きさについても計算値は実測値をよく再現している。

Fig. 3に、いくつかの各価電子バンドについて励起光エネルギー依存性の計算値を示す。ここで、HOMOバンドは $h_u \pi, 5$ 、NHOMOバンドは $h_g \pi, 4$ と $g_g \pi, 4$ でラベルされている。HOMOとNHOMOバンド以外においても同様の強度変化が表れている。これらの強度変化の位相は、以前考えられていたような軌道の gerade-ungeradeでは説明がつかない。紙面の都合で詳細は省略するが、各始状態の分子軌道の特徴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、 C_{60} で観測される励起光エネルギー依存性は、球形分子の形による特異な始状態の分子軌道に原因があると結論された。

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.*, 78 (1996) 391.

上野、奥平、長谷川、*表面*, 34 (1996) 491. (印刷中)

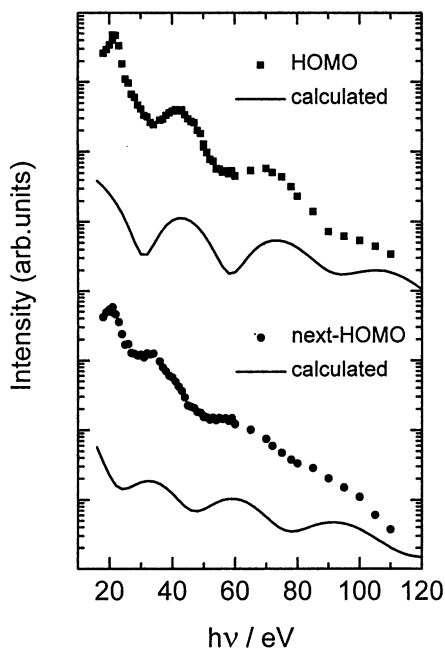


Fig.2 C_{60} 薄膜におけるHOMOバンドとNHOMOバンドの励起光エネルギー依存性。

■, ●は実測値、実線はsingle-scattering近似における計算値である。

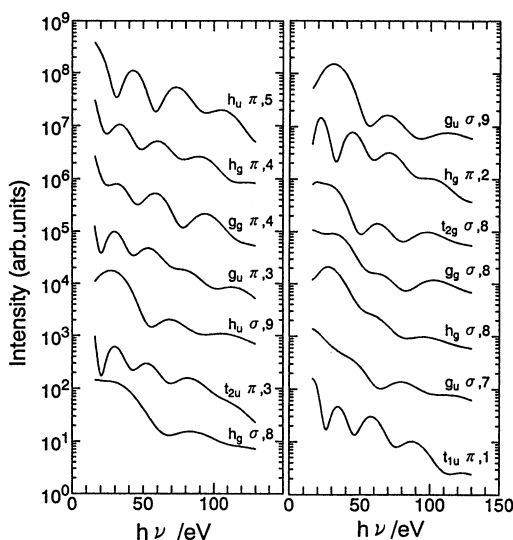


Fig.3 各価電子バンドの励起光エネルギー依存性の計算値。

分 AB4 所内
 実 2,583,502
 許 2,592,000

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、鶴沢武士、麻田俊雄、F. Ornellas, J. Hrusak, Y. Band, C.-G. Zhan, J. K. Park, Y. Li, A. Fiedler, W.-N. Wong, 渡辺秀和、P. Bandyopadhyay, 鈴木賢剛、P. Severino

論文リストにあるように、96 年度も大変研究成果をあげることができた。 その中の研究から数例を報告する。

(1) 水クラスターの負イオンの構造と赤外スペクトル (鶴沢)

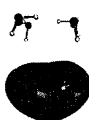
水クラスターアニオン $[(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ は実験的には $n < 10$ では $n=2,6,7$ だけが観測されている。最近ではそれらの分光学的データが得られはじめた。本研究では水クラスター $[(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ ($n=2-6$) について *ab initio* MO 法を用いて構造最適化及び振動解析を行った。基底関数は 6-311++G** を用い、エネルギー計算は UHF 法を用いている。得られた安定構造では図に示すように、水分子間の水素結合に関与していない H と電子との相互作用によってクラスターが形成されている。用いた基底関数では $n=6$ のみがアニオンで最適化した構造での vertical detachment energy ($E_{\text{RHF}} - E_{\text{UHF}}$) が正になることが示された。また、O-O 間の距離は中性クラスターの場合と比べて大きくなっており (2.90 Å - 3.05 Å)、水分子間の水素結合は著しく弱くなっている。また振動解析の結果から赤外吸収強度の大きなものは Excess electron をとらえている H の O-H 伸縮振動に対応付けられることが示された。



$(\text{H}_2\text{O})_5^-$ 5-a



$(\text{H}_2\text{O})_5^-$ 5-b



$(\text{H}_2\text{O})_6^-$ 6-a



$(\text{H}_2\text{O})_6^-$ 6-b

(2) B3LYP and AQCC Studies on FeN and FeNO (Fiedler)

The reliable theoretical treatment of transition metal compounds still constitutes a fundamental challenge to state-of-the-art quantum chemistry. In large part this can be attributed to their disposition of having many low-lying electronic states. This additional degree of freedom has to be considered in the calculations since not only the ground state may play the key role in their physics and chemistry. Unfortunately, the near degeneracy effects and the large contribution of dynamic correlation render many classical *ab initio* techniques very unreliable. Only very high levels of theory, as the newly developed multireference averaged quadratic coupled cluster (AQCC) method, can be viewed as quantitative. In the present study we used this approach with very large one particle basis sets as a reference level. Further, we are interested in the performance of economic DFT or DFT/HF hybrid methods which are now widely used for calculations of transition metal systems. In spite of the general success of the methods for an at least qualitative description, particular of the B3LYP approach, one has to be aware of some principle problems. These types of calculations may lead to mixed states, due to the ansatz of a single Kohn-Sham determinant, which is not necessarily a spin-eigenfunction for open shell configurations and an angular-momentum eigenfunction for molecules/atoms in degenerated point groups. In the computational results for FeN and stationary points on the $[\text{Fe}, \text{N}, \text{O}]$ potential energy hypersurfaces, the B3LYP values are in qualitative agreement to the high-level calculations.

(3) The electronic structures of HCCN and HCCP (Li)

Quantum chemical calculations have been performed both for the ground and low-lying excited states of HCCN and HCCP using CASSCF, MRCI, CCSD(T) and DFT methods with CC-pVTZ basis set. The different electronic characters for HCCP and HCCN are demonstrated. The valence bond structures of the ground states are roughly $H-\dot{C}=C=\dot{N}$ and $H-C\equiv C-\dot{P}$, which explain the bent structure of HCCN and the linear structure for HCCP. Besides, it is noted that the Renner-Teller splittings in degenerate electronic states of HCCN and HCCP are different from each other. The state orderings and the bent-linear potential energy curves in the excited states of both molecules are well analyzed in terms of the pseudo Jahn-Teller effects.

(4) トルエン誘導体のメチル基内部回転 (鈴木)

基底状態(S_0)にはHF法、第1電子励起状態(S_1)には1電子励起CI、カチオン(D_0)にはUHF法を使用し、トルエン誘導体のメチル基内部回転ポテンシャルの計算を行った。トルエン分子にメチル基を付加したキシレン分子、アミノ基を付加したトルイジン分子、水酸基を付加したクレゾール分子のオルト体(o -体)、メタ体(m -体)を取り上げ、メチル基の角度を10度ずつ回転させながら、それぞれの位置で構造最適化を行い、エネルギーを計算した。

表1のように、キシレン分子、トルイジン分子、クレゾール分子のオルト体、メタ体のメチル基内部回転ポテンシャルが得られた。ポテンシャル障壁、安定配向の変化に対する妥当な解釈を行うことができ、実験と非常によく一致する結果を見いだすことができた。 o -キシレン分子では、実験では観測されなかったメチル基内部回転ポテンシャルを決定できた。また、オルト体の分子では、置換基間の相互作用を具体的に示すことができた。今後はこれらの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、トルエン誘導体のメチル基、アミノ基、水酸基の回転子の内部回転運動を置換基間の相互作用を含めて純量子的に表現するシュレディンガー方程式を立て、それを解くプログラムを開発する。

表1 トルエン誘導体のメチル基内部回転障壁の計算値と実験値の比較

分子		S_0 [cm^{-1}]	S_1 [cm^{-1}]	D_0 [cm^{-1}]
o -キシレン	計算値	685~1486	302~1219	439~1179
	実験値	-	-	-
o -トルイジン	計算値	763	289	737
	実験値	703	40	649
o - <i>cis</i> -クレゾール	計算値	957	323	604
	実験値	600	90	540
o - <i>trans</i> -クレゾール	計算値	267	166	182
	実験値	355	83	405
m -キシレン	計算値	9	94	188
	実験値	17	85	271
m -トルイジン	計算値	7	375	151
	実験値	9	317	248
m - <i>cis</i> -クレゾール	計算値	7	256	240
	実験値	26	211	328
m - <i>trans</i> -クレゾール	計算値	12	233	191
	実験値	11	213	276

(5) The ground state (1A_1) and the lowest triplet state (3B_1) of the phenyl cation $C_6H_5^+$: (Hrušák)

The ionization of the phenyl radical $C_6H_5\cdot$ (2A_1) is examined by high levels of theoretical methods. The systematic comparison of MCSCF, B3LYP, and CCSD(T) results shows that the ground state of the phenyl cation $C_6H_5^+$ is definitely the singlet (1A_1) state and that the associated adiabatic ionization energy for the transition $C_6H_5\cdot$ (2A_1) \rightarrow $C_6H_5^+$ (1A_1) is estimated to be 8.1 ± 0.1 eV. The lowest triplet state $C_6H_5^+$ (3B_1) is ca. 0.8 eV higher than the singlet ground state in energy, but yet, the theoretical geometries of the phenyl radical and cations suggest that formation of triplet cation is favored in photoionization experiments because the Franck-Condon factors are much larger for the transition $C_6H_5\cdot$ (2A_1) \rightarrow $C_6H_5^+$ (3B_1) than for that to the singlet ground state $C_6H_5^+$ (1A_1). By evaluating the Franck-Condon factors for both photoionization processes of $C_6H_5\cdot$ and $C_6D_5\cdot$, an attempt was made to assign the reported photoelectron spectra.

(6) Comparative ab initio and hybrid DFT studies relevant to an experimental investigation of neutral and cationic $[Si_1P_1H_2]$ isomers (Hrušák)

The neutral and the lowest cationic (singlet and triplet) potential-energy surfaces (PES) of $[Si_1P_1H_2]$ have been explored by means of ab initio MO calculations at the G2 level of theory as well as the hybrid DFT (B3LYP/6-311G**) method. Contrary to the neutral and triplet surfaces, where the H_2SiP^{+o} isomers represent the global minima, for the singlet cation a doubly bridged $P(H)_2Si^+$ structure has been identified as the most stable isomer with the non-bridged H_2SiP^+ species being significantly less stable ($\Delta E = 31.7$ kcal/mol at G2). As far as the comparison of the two quantum-chemical methods (i.e. G2 and B3LYP) is concerned, the calculated relative energies ΔE are quite close to each other with deviations smaller than 4 kcal/mol. However, while the non-bridged $SiPH_2^+$ ($^1A'$) represents a minimum at the G2 level, it could not be located using the hybrid DFT method. The computationally predicted singlet and triplet $[Si_1P_1H_2]^+$ potential-energy surfaces provide insight into the course of the ion/molecule reactions of Si^{+} with phosphine and P^+ with silane, respectively, which were examined experimentally. Thus, the reaction of the doublet species Si^{+} with phosphine allows access to the non-classical, bridged $P(H)_2Si^+$ structure, while in the reaction of the P^+ triplet cation with silane, no evidence for Si-P bond formation is obtained.

(7) Ab Initio MO studies of Si₄NO⁺ clusters (Wong)

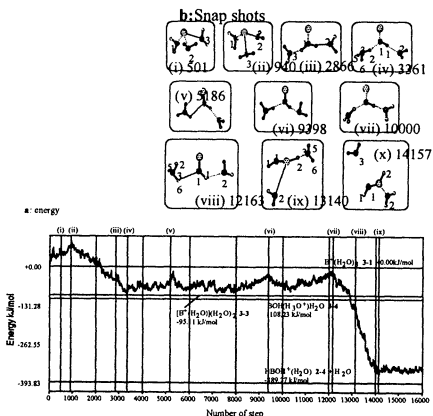
The isomers of Si₄NO⁺ cluster have been examined with ab initio MO calculations. The structures were determined at the MP2/6-31G* level of approximation, and their stability was verified by evaluating the harmonic frequencies. The most stable isomer of Si₄NO⁺ is a complex of a Si₃N⁺ ring and SiO, the structure of which is indicative of the eventual dissociation products, Si₃N⁺ + SiO. This is consistent with the experimental result of the Si_n⁺ + NO reaction leading to Si_{n-1}N⁺ + SiO fragments. A set of NO weakly adsorbed isomers was also located and verified to be easily yielded from Si₄⁺ + NO reaction.

(8) Ab Initio Study of the isomers: HNNSi, HSiNN, and HNSiN (Ornellas)

This work reports new structural, energetics, and vibrational frequency data for three isomers on the potential energy surface [H,Si,N,N] calculated at the UHF, MP2, and CCSD(T)/6-311G(2d) levels of theory. Similarly to SiNN, conventional methods fail to predict a thermodynamic stability for the isomer HSiNN. However, at the CCSD(T) level, the species HSiNN was found to lie 13.63 kcal/mol lower in energy than HNNSi; the isomer HNSiN was located 47.62 kcal/mol above the global minimum. Inclusion of zero-point energies causes the isomer HSiNN and its dissociation products HSi and N₂ to be about isoenergetic, what makes its detection plausible only at low temperatures.

(9) モンテカルロ法と分子軌道法を組み合わせた化学反応研究：ボロニオンと水クラスターの反応 (渡辺、麻田)

水和された原子 X(H₂O)_n とそのイオン [X(H₂O)_n]⁺ は実験的にも理論的にもさまざまな観点から研究が進められている。これらのクラスターの光化学反応や衝突誘起反応あるいはクラスターの安定化過程の反応の理論的研究は必ずしも多くはない。有限系とはいっても多くの構造異性体が可能であり、そのすべての探索が困難であるからである。また、これらの系の相互作用エネルギーには加成性が成立せず、モデルポテンシャルエネルギー関数を作ることが事実上できないことも困難の一つにあげることができる。本研究ではモンテカルロ法によってクラスターを構成する原子が作る配位空間の広い領域を探索しながら ab initio 分子軌道計算を実行する。この方法を B⁺(H₂O)_n (n=1, 2, 3) の系に適用した。分子軌道法の近似方法は HF/6-31G*+ である。下図 a は B⁺イオンに水が 3 配位した構造から出発した場合のポテンシャルエネルギーの変化であり、図 b は代表的なステップにおける構造である。分子動力学ではないので横軸は時間軸ではない。モンテカルロ法で次のステップに進むかどうかを判断するときに使うパラメータ「温度」をこの計算では 300K としている。言い換えると 300K に相当するエネルギー障壁で分かれている異性体への反応が可能ようになっていく。この例では、何回かのプロトン移動を経て最終的には水和分子イオン (HBOH)⁺(H₂O) の生成と水 1 分子の蒸発に至っている。この生成物は [B(H₂O)₂]⁺ と書くことも出来、質量分析では B⁺イオンの水和物と区別がつかない。B⁺イオンについての実験はまだ報告されていない。



(10) Theoretical Prediction of the ³¹P NMR Chemical Shift of the Hexa-coordinate Phosphorus Intermediate for the Phosphoryl Ester Exchange and N→O Migration Reactions of Dimethyloxophosphoryl-threonine (Zhan)

Ab initio GIAO(Gauge Independent Atomic Orbital) magnetic shielding calculations have been carried out on the hexa-coordinated phosphorus intermediate and the corresponding reactant and product for the N→O migration reaction of dimethyloxophosphoryl-threonine. After several trials, the basis set selected is 6-311+G**, which requires more than 400 contracted Gaussian type basis functions. The electron correlation effect on the chemical shift of ³¹P is examined and it turns out to be very small. The chemical shift of phosphoric acid is used as a standard. The ³¹P chemical shift of hexa-coordinate intermediate shows a very large up-field shift up to -138 ppm, while the corresponding shifts of the tetra-coordinated reactant and product are 4.9 and -6.6 ppm, respectively. The calculated shifts of the reactant and product are in good agreement with observed ones for the molecules with a longer alkyl group. Thus, we may safely propose where the experimenters look for the signals of ³¹P of the intermediates of low concentration. This series of the computations is only possible with a large memory and working disk storage of the supercomputer SX-3/34R at the computer center of IMS.

(12) Comparisons of the Single-Reference Many Electron Theories with Compact Basis Sets on the Response Property of the CuH and CuF Molecules (HRUSÁK, TEN-NO)

The potential energy surface, the dipole moment and the spectroscopic constants of the ground states CuH and CuF are calculated by using single reference (SR) many electron theories. Since these molecules have large T_1 amplitudes, the comparisons offer critical examinations of the SR theories. The methods used in the calculations are the coupled cluster doubles (CCD), singles and doubles (CCSD), Brueckner doubles (BD) and quadratic configuration interaction singles and doubles (QCISD); all these methods are supposed to give the same results when the Hartree-Fock orbitals coincide with the approximate Brueckner orbitals. Furthermore we examine the perturbative treatment of triples to these methods, CCD(T), CCSD(T), BD(T), QCISD(T). For CuH, all the strict SR theories, the CCD, CCSD, BD, CCD(T), CCSD(T) and BD(T), result in parallel potential energy curves. The QCISD energy is however too low in comparison with the others. Furthermore the inclusion of triples gives an obviously wrong potential energy curve. The calculated dipole moment based on the finite field method and the diagnostic of T_1 amplitudes clearly demonstrate that the single electron excitations are over-estimated in the QCISD at the bonding region. This is mainly due to the absence of disconnected T_1 products. Such effects are even more pronounced in the CuF case. The results indicate that the systems become more multireference at the bonding region and the QCI results consequently become less reliable within the SR many electron theories.

(13) Ab Initio Studies on the Structures, Vertical Electron Detachment Energies and Fragmentation Energies of C_nN^- Clusters (Zhan)

In a recently published paper on the time-of-flight mass spectroscopy studies and ab initio RHF/3-21G calculations of the C_nN^- clusters ($n=1$ to 13), Wang, Huang, Liu, and Zhang claimed that the C_nN^- clusters should be the singlet state of a linear conformation. In this report we examine the C_nN^- anion clusters with higher levels of ab initio MO methods. Various levels of basis sets are examined for the geometries and the vertical electron detachment energies. It turns out that the polarization functions are indispensable to determine the geometries of the anions. Diffuse functions are necessary to evaluate the electron detachment energy, but they do not make any effects on the geometries of the anion. To reduce the number of basis sets and to avoid the over-completeness, the diffuse functions are added only on the two end atoms; the approximation is carefully examined for C_2N^- . For a series of cluster anions $C_{2m+1}N^-$, the ground state is the singlet state of the electron configuration $(\sigma)^2(\pi)^4$ and has a linear or quasi-linear conformation. For $m>2$, the molecules are very floppy against the bending motion. On the other hand, the electron configuration of the ground state of the series of $C_{2m}N^-$ is $(\pi)^4(\sigma)^0$ at a linear conformation, and the HOMO (π) and LUMO (σ) gap is very small. Hence, the linear triplet state $(\pi)^2(\sigma)^2$ is the ground state of C_2N^- . It is also true that at a linear conformation the triplet state is the lowest state for C_4N^- and C_6N^- , but for $C_{2m}N^-$ ($m>1$) the bent singlet state is the ground state. The vertical detachment energy and fragmentation energy are evaluated, and both of them clearly show the even-odd alternation, which is consistent with the observed TOF mass spectrum.

- 1 J. Chem. Phys. 106 7541-7549 (1997), Hrusák, Schröder and Iwata
- 2 Bull. Chem. Soc. Jpn. 70 777-787 (1997), Hrusák, Schröder, Schwarz and Iwata
- 3 J. Chem. Phys. 106 4877-4888 (1997), Hrusák and Iwata
- 4 J.Chem.Phys 106 151-157 (1997), Ornellas, Ueno and Iwata
- 5 Bull.Chem.Soc.Jpn, 70 79-88 (1997), Li and Iwata
- 6 J. Phys. Chem. A101 591-596 (1997), Zhao, Imahori, Zhan, Sakata, Iwata and Kitagawa
- 7 J. Phys. Chem. A101 591-596 (1997), Zhan and Iwata
- 8 J. Phys.Chem. A101 487-496 (1997), Watanabe and Iwata
- 9 Chem. Letters, 3-4 (1997), Zhan and Iwata
- 10 J.Chem.Phys. 105 10734 - 10740 (1996), Ikegami and Iwata
- 11 J. Phys.Chem. 100 16155-16161 (1996), Ornellas and Iwata
- 12 Chem.Phys. Letters, 260 1-6 (1996), Asada and Iwata
- 13 J.Chem.Phys. 105 5369-5378 (1996), Kawamata, Negishi, Kishi, Iwata, Nakajima and Kaya
- 14 J.Phys.Chem. 100 10919-10927 (1996), Ornellas and Iwata
- 15 Int.J.Quant.Chem. 60, S30 1319 - 1324 (1996), Ten-no and Iwata
- 16 Int.J.Quant.Chem. 60, S30 1607-1613 (1996), Watanabe and Iwata
- 17 "Structures and Dynamics of Clusters", Ed. by T.Kondow, K.Kaya, A.Terasaki, 607-612 (1996), Kishi, Nakajima, Iwata and Kaya
- 18 "Structures and Dynamics of Clusters", Ed. by T.Kondow, K.Kaya, A.Terasaki, 209-218 (1996), Iwata and Watanabe
- 19 Surface Review and Letters, 3 365-369 (1996), Kishi, Nakajima, Iwata and Kaya
- 20 Surface Review and Letters, 3 417-421 (1996), Nakajima, Taguwa, Nakao, Hoshino, Iwata and Kaya
- 21 Surface Review and Letters, 3 411-415 (1996), Nakajima, Taguwa, Nakao, Gomei, Kishi, Iwata and Kaya
- 22 J.Chem.Phys. 105 420-431 (1996), Watanabe and Iwata
- 23 J. Chem.Phys. 105 3604-3609 (1996), Ten-no and Iwata
- 24 J.Chem.Phys. 104 9058-9064 (1996), Zhan and Iwata

分 AD4 所内
表 242,997
誌 360,000

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、樋山みやび、信定克幸、寺西慶哲、Tolstikhin O. I.、
筒井範子、荒井 寛、Frank O. Goodman (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ようになった。超球半径を固定した所で2次元固有値問題をDVR法で解き、コリオリ相互作用を含む表面(ρ 一定の)ハミルトニアンを対角化して、最後に散乱問題をR-行列伝播法で解く。この厳密解を基準にして各種近似理論の妥当性を調べる研究、ポテンシャルエネルギー曲面のトポグラフィーやその他の諸量(質量や内部エネルギー等)が反応動力学に与える効果を調べる研究等をも行っている。重い原子間の水素原子移行に対しては更に分離性の良い超球楕円座標系を導入し、高効率な計算を行うとともにメカニズムの解明をすすめる。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)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を進める。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を進めている。プログラムはすべて独自に開発している。

(3)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。

(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。このポテンシャルを周期的に並べたときの完全透過と完全反射の構造を調べ、特に不純物の導入による透過のスイッチングの可能性を研究している。

3. 研究成果

(1)原子移行化学反応過程の量子動力学

超球座標系に基づく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による反応の促進、生成物回転分布の特異性を見出し解析した(ポテンシャル曲面はKoizumi等によるもの)。図1に初期回転状態依存性を、図2に終回転状態分布の例を示す。重原子間の水素原子移行反応に対しては、分離性の良い超球楕円座標系を用いる事によって計算効率を高められるだけでなく、反応機構をうまく解明出来る事が判った。現在この研究を進めている。また、指定した内部状態間の反応確率ではなく全反応確率を直接評価する新しい理論を構築している。これは吸収型純虚数ポテンシャル等の人工的な操作を必要としない不確定要素のない理論体系になっている。フラックスによる散乱理論の定式化という一般論をも展開している。

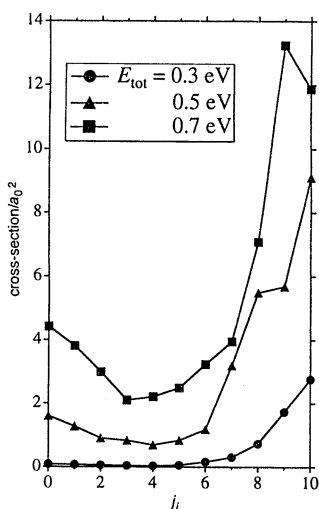


Fig. 1 Total reaction cross-sections as a function of j_i at $E_{tot} = 0.3, 0.5$ and 0.7 eV

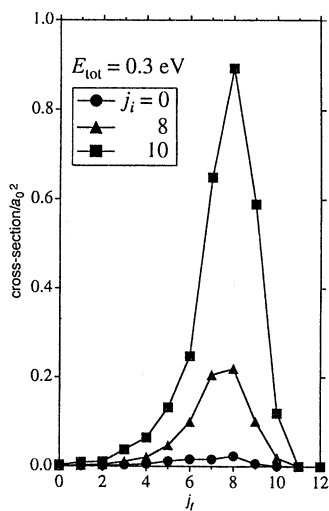


Fig. 2 Final rotational state (j_f) distributions for $j_i = 0, 8$ and 10 at $E_{tot} = 0.3$ eV

(2)非断熱遷移理論の拡充と応用

Landau-Zener-Stueckelberg型に対する我々の新理論に基づいて多チャンネル問題に対する理論を定式化した。この理論では、実軸上の断熱ポテンシャル曲線の情報があれば、散乱行列を、即ち遷移確率も必要な全ての位相も精度良く評価する事が出来る。複素演算が必要でなく、しかも透熱結合も非断熱結合も必要としない。図3に3準位非断熱トンネル型の場合の非弾性散乱確率を示す。a)が量子力学的数値解で、b)が我々の解析的理論に基づ

く結果である。共鳴構造の微細な様子まで解析理論は見事に再現している。準位の数が増えても2準位の重ね合せだけで定式化出来、実用上大変有効な理論である。

Fig.3a

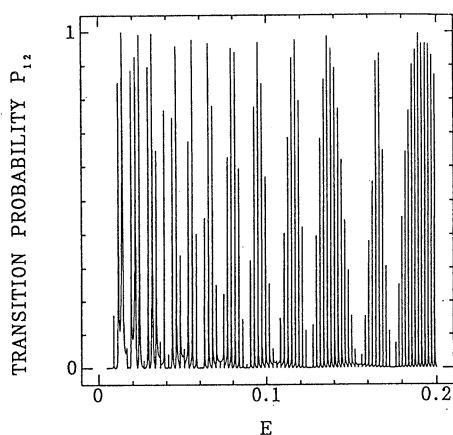
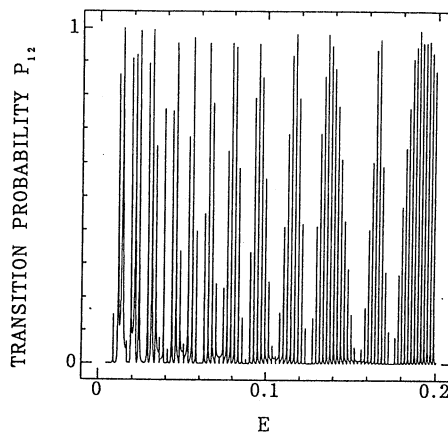


Fig.3b



(3) 超励起分子の特性と動力学

COの第1イオン化近傍の超励起状態を計算し、また2中心クーロン波動関数をガウス関数展開する事によって電子結合を $^1\Sigma$ と $^1\Pi$ の超励起状態に対して評価した。更に、量子欠損理論を用いて、リードベリー状態からの共鳴型自動イオン化のスペクトルをも評価しCOの自動イオン化機構を解明した。

(4) 一次元分子スイッチの研究

モデル系でのスイッチング機構を波束の時間発展によって実証した。また、純粋ポテンシャル系の中に不純物を分布させる事によって波束の望みのエネルギーの所を望みのエネルギー幅だけフィルターする事が出来る。

4. 出版実績

1. 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., 1996). Chap.12, p.473-529.
2. H. Nakamura and C. Zhu, Landau, Zener, Stueckelberg, and All That Now Completely Solved, Comments on Atomic and Molecular Physics 32, 249-266 (1996).
3. 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, 1996) p.212-215.
4. H. Nakamura, Exact Solutions in Sixty Years--Theory for Nonadiabatic Transitions

- Governing Chemical Phenomena, Chemistry Today No. 8, 36-42 (1996) [in Japanese].
5. H. Nakamura, New Developments of the Theory of Nonadiabatic Transitions, *Butsuri* **51**, 829-834 (1996)[in Japanese] .
 6. C. Zhu, E. E. Nikitin and H. Nakamura, Semiclassical Analysis of Resonance States Induced by a Conical Intersection, *J. Chem.Phys.* **104**, 7059-7067 (1996).
 7. V. I. Osherov and H. Nakamura, Quantum Mechanically Exact Analytical Solutions of a Two-State Exponential Model, *J.Chem. Phys.* **105**, 2770-2779 (1996).
 8. C. Zhu and H. Nakamura, Two-by-Two Diabatic Approach for Multi-Channel Curve Crossing Problems, *Chem. Phys.Lett.* **258**, 342-347 (1996).
 9. K. Stefanski, K. Someda and H. Nakamura, Divergences of the Semiclassical S-matrix Formula in Irregular Scattering, *Reports on Mathematical Physics* **38**, No.3, 398-418 (1996).
 10. C. Zhu and H. Nakamura, Semiclassical Theory of Multi-channel Curve Crossing Problems: Landau-Zener case, *J.Chem. Phys.* **106**, 2599-2611 (1997).
 11. K. Nobusada, K. Moribayashi and H. Nakamura, Quantum Dynamics of $O(^3P)+HCl \rightarrow OH+Cl$: Effects of Reagent Rotational Excitation, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions* **93**, 721-726 (1997).
 12. H. Nakamura, Nonadiabatic Transitions at Potential Curve Crossings and New Mechanism of Molecular Switching, *J. Korean Phys. Soc.* (in press) (1997).
 13. H. Nakamura, Theoretical Studies of Chemical Dynamics --Overview of Some Fundamental Mechanisms *Ann. Rev. of Phys. Chem.* (in press) (1997).
 14. H. Nakamura, Chemical Reaction Dynamics and Potential Ridge --Beyond the Transition State in "The Transition State -- A Theoretical Approach", edited by T. Fueno (Kohdansha and John Wiley & Sons, 1997).
 15. M. Hiyama and H. Nakamura, Two-Center Coulomb Functions, *Comp. Phys. Comm.* (in press) (1997).
 16. M. Hiyama and H. Nakamura, Gaussian Expansions of the Two-Center Coulomb Functions, *Comp. Phys. Comm.* (in press) (1997).
 17. Y. Teranishi and H. Nakamura, Semiclassical Theory of Time-Dependent Curve Crossing Problems, *J. Chem. Phys.* (in press) (1997).
 18. C. Zhu and H. Nakamura, Usefulness of the Newly Completed semiclassical theory of Curve Crossing: Multi-Channel Resonant Scattering, *Chem. Phys. Lett.* (in press) (1997).
 19. A.K.Kazansky, H. Nakamura, and V. N. Ostrovsky, Rydberg Atom in Time-Periodic Fields: Intrashell Dressed States and Quasienergy Spectrum, *Laser Physics* **7**, 1-8 (1997).

星間分子の実験室分光および宇宙電波分光

分 AR2 所内
実 4,300
計 9,200

Laboratory and Radioastronomical Spectroscopy of Interstellar Molecules

○齋藤修二、尾関博之、藤原英夫、小林かおり、I. K. Ahmad、高野秀路（分子研）、並木恵一、平尾強司、荒木光典（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開発を進めるとともに、この手法を用いて、星間分子として特徴的なフリーラジカル、分子イオンなど簡単に軽い短寿命分子の分光を行い、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次ぎ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、超微細相互作用を考慮したエネルギー行列を計算し、その固有値、遷移周波数、遷移強度を計算するプログラムを分子の電子状態、スピン多重度などに応じて開発する。(2)(1)で開発したプログラムを基に、最小自乗法により遷移周波数から分子定数を決定するプログラムを開発する。最後に、得られた分子定数を考察し、分子の物理化学的特徴を明らかにする。

3. 研究成果

ここ一年間に、 $\text{CoO}(^4\Delta_i)$ 、 $\text{CuO}(^2\Pi_i)$ 、 $\text{AgO}(^2\Pi_i)$ 、 $\text{AsH}(^3\Sigma^-)$ 、 $\text{AsH}_2(^2B_1)$ 、 $\text{PD}_2(^2B_1)$ 、 $\text{NHD}(^2B_1)$ 、 $\text{HCCP}(^3\Sigma^-)$ 、 D_3S^+ 、 $\text{CH}_2\text{CN}(^2B_1)$ などの新しい分子のスペクトルの解明をおこなった。但し、 CH_2CN ラジカル以外の分子のスペクトルの解析には我々の研究グループの計算機あるいは個人所有の計算機を用いたので、本報告書では CH_2CN の結果のみを報告する。 CH_2CN は実験室でのスペクトル検出、測定に続いて、星間分子として同定されたラジカルである。二重項電子状態に加えて、窒素核及び二つの水素核による超微細相互作用のため非常に複雑なスペクトルを示す。実験室で測定した146本のミリ波スペクトル線および国立天文台野辺山宇宙電波観測所の45 m電波望遠鏡により観測された38本のセンチ波スペクトル線を同時に解析するプログラムを開発し、最小自乗法を適用した結果、 CH_2CN ラジカルの詳細な分子定数を精度良く決定した。結果は論文としてまとめ、*J. Chem. Phys.* へ投稿した。

4. 発表、出版実績

分子構造総合討論会、1996.10、福岡、5件。日本化学会春季年会、1997.3、東京、5件
Tang, 齋藤、*J. Chem. Phys.* 105, 8020(1996).

殿岡、山本、小林、齋藤、*J. Chem. Phys.* 106, 2536(1997).

小林、齋藤、*J. Phys. Chem.* 106A, 1068 (1997).

藤原、小林、尾関、齋藤、*J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 1045 (1997).

Brown、山本、齋藤、*J. Mol. Struct.* accepted (1997).

出羽、山本、齋藤、*J. Mol. Struct.* accepted (1997).

Ahmad、尾関、齋藤、*J. Chem. Phys.* accepted (1997).

齋藤、山本、*J. Chem. Phys.* submitted (1997).

T. C. Steimle、並木、齋藤、*J. Chem. Phys.* submitted (1997).

分	AS9	所内
実	54,172	
許	90,000	

Si(100)表面水素の振動分封と電子状態の計算

Ab initio calculation of vibration and electronic states of hydrogen on Si(100) surface

° Tsunco Urisu, Takayuki Miyamae

(Institute for Molecular Science)

1. INTRODUCTION

Hydrogen adsorption on covalent semiconductors namely Si(100), Ge(100) and also on a thin Ge layer deposited over Si(100) i.e. Ge/Si(100), has got extensive attention of researchers in the recent past [1–6]. These studies reveal that whereas different hydride phases could be formed on Si(100) depending upon temperature, only 2×1:H phase is achievable over both the Ge(100) and Ge/Si(100) surface. It was, however, disturbing to note that the studies on Ge/Si(100) explored only the relatively low hydrogen exposure regime [6] and this leaves one wondering whether higher exposures could have lifted the 2×1 reconstruction. Using Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (IRAS) and Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) measurements we have recently shown vividly that high atomic deuterium exposure of a Ge/Si(100) 2×1 surface leads to the lifting of the 2×1 reconstruction and an overwhelming conversion of Ge–monodeuterides to Ge–dideuterides, contrary to the present belief.

In order to understand the difficulty associated with the lifting of the 2×1 reconstruction in the case of Ge/Si(100) as compared to the case of Si(100), we have done ab initio cluster calculations on related mono and dihydride systems.

2. COMPUTATION METHODS:

Four–layer clusters, two atoms in the first layer, four in the second, again two in the third and one in the fourth layer, were used for the computation purpose. All peripheral dangling bonds of the boundary atoms were saturated by H atoms. For clusters modelled on the monohydride system, Si₉H₁₄ for Si(100) 2×1, Ge₉H₁₄ for Ge(100) 2×1 and Ge₂Si₇H₁₄ for Ge/Si(100) 2×1, the third– and fourth layer Si/Ge atoms were held rigidly at the ideal crystal positions. Peripheral hydrogen bonds attached to these third– and fourth layers and also those attached to the second layer but pointing away from the surface were held rigidly along the ideal crystal directions. For clusters modelled on the dihydride system, Si₉H₁₆ for Si(100) 1×1, Ge₉H₁₆ for Ge(100) 1×1 and Ge₂Si₇H₁₆ for Ge/Si(100) 1×1, Si/Ge atoms of all layers were forced to stay at the ideal crystal positions.

Cluster total energies were determined from ab initio self–consistent–field calculations. Si atoms of each and every cluster were treated at the all–electron level and the basis set used was 6–31G. Ge atoms, on the other hand,

were described by a 1s–3d pseudopotential. In all cases of optimizing clusters, electron correlation effects were included by means of Moller–Plesset perturbation theory through second order. In calculating energies, on the other hand, electron correlation effects were taken through fourth order.

3. RESULTS:

From the calculations performed, it has been understood that in the case of Si(100), the energy gained by forming the Si_9H_{16} cluster (modelled on Si(100) 1×1:H) over the Si_9H_{14} cluster (modelled on Si(100) 2×1:H) is about 1.1361 hartrees. Energy gained, on the other hand, in the case of Ge/Si(100), by the dihydride cluster ($\text{Ge}_2\text{Si}_7\text{H}_{16}$) over the monohydride cluster ($\text{Ge}_2\text{Si}_7\text{H}_{14}$) has been found to be about 1.1319 hartrees. This implies that dihydride formation gets somehow difficult in the case of Ge/Si(100) as compared to Si(100). This might have something to do with the strain induced in the Ge/Si(100) surface layer due to lattice mismatch between Ge and Si. Our limited calculation on the Ge(100) system, however, shows an almost equal ease in formation of dihydride as it is in the case of the Si(100). This, at this stage, seems to contradict experimental results which predicts nonformation of dihydrides on Ge(100).

REFERENCES:

- [1] C. C. Cheng and J. T. Yates, Jr., Phys. Rev. B **43**, 4041 (1991).
- [2] Y. J. Chabal, Surf. Sci. **168**, 594 (1986).
- [3] J. A. Appelbaum, G. A. Baraff, D. R. Hamann, H. D. Hagstrum and T. Sakurai, Surf. Sci. **70** 654 (1978).
- [4] L. Surnev and M. Tikhov, Surf. Sci. **138** 40 (1984).
- [5] L. Papagno, X. Y. Shen, J. Anderson, G. S. Spagnolo and G. J. Lapeyre, Phys. Rev. B **43** 7188 (1986).
- [6] Y. M. Wu, J. Baker, P. Hamilton and R. M. Nix, Surf. Sci. **295** 133 (1993).

分 AT3 所内
実 7,046
許 18,000

金属錯体の経験的力場及び非経験的分子軌道計算

Empirical Force Field and *ab initio* MO Calculation for Metal Complexes

○吉川雄三 (分子研), 黒田泰重 (分子研), 大森康晴 (分子研), 広津昌和 (分子研), 森俊謙 (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. 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分子力場計算では, イオン間の相互作用において重要となる非結合相互作用の一つである静電相互作用の計算に用いる各原子上の部分電荷には計算するイオンの電荷をそれぞれの原子に対して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。より合理的な分子力場計算を試みるために*ab initio* MO計算 (あるいは半経験的MO計算) を用いて必要なパラメーターを求める。

II. 固体状態で $trans-[CoCl_2(py)_4](Hdbt)$ (py = ピリジン, $Hdbt$ = ジベンゾイル酒石酸水素イオン) は強い円二色性スペクトルを示すことから陽イオンのプロペラ構造は一方に固定されていることがわかる。しかし, エタノール・メタノール溶液中でこの錯体は円二色性スペクトルを示さず, 陽イオンのプロペラ構造は極めて速い速度で反転していることが推測される。また, $trans-[CoCl_2(py)_4]Cl \cdot 6H_2O$ と種々の光学活性媒質 (R,R -酒石酸, S -乳酸カルシウム, S -乳酸, etc.) を組み合わせた溶液は誘起円二色スペクトルを示すことから, 光学活性媒質の存在下では速い平衡にあるキラルな分子が光学活性媒体中で一方の光学異性体に偏っていると考えられる。

そこで, これら $trans-[CoCl_2(py)_4]$ とさまざまな光学活性媒質との間の相互作用についてMM2計算から検討する。

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を用意したが, 計算の実行はほとんどSP2上で行っている。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て加えて計算を行った。

また, CAChe System (計算に使用するコンピューターは当研究室のPowerMac 8100/80である) を導入し, このSystemに含まれるEditor, Mechanics (プログラムはMM2相当) を用いることでSP2上での計算に使用する初期座標などの入力データの作成が簡便に行えるようになった。そして, CAChe Mechanicsではデフォルトで金属周りの計算を実質行っていないが, SP2上の計算に用いている入力パラメーターをCAChe Mechanics用に修正し, これを用いることでSP2上で行う計算と同等の計算を行うこともできる。

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を利用する。

半経験的MO:

半経験的MO計算はCAChe Systemに含まれているMOPAC (軽原子のみ含む), ZINDO (重原子を含む) を用いている。

3. 研究成果

I. *ab initio* MO計算

$[Si(phen)_3]^{4+}$ は電子相関を考慮したレベルの計算, $[Sb_2((+)-tart)_2]^{2+}$ はDZPレベルの計算について検討中である。

II. MM2計算

結合双極子を用いて $trans-[CoCl_2(py)_4]$ と酒石酸, 酒石酸ジメチル, 酒石酸ジエチル, ジベンゾイル酒石酸の組み合わせに対して各原子上に部分電荷を割り振り, 計算を行った。しかし, $[Si(phen)_3]^{4+}$, $[Si(bpy)_3]^{4+}$ と $[Sb_2((+)-tart)_2]^{2+}$, ジベンゾイル酒石酸イオン(2-)との組み合わせの場合にはより安定な構造をとるようにおのおののイオンが接近し, 総歪みエネルギーが変化していったが, 今回の計算では初期座標 (陽イオンと対イオン (分子) 間

の距離を約15 Å) と最終座標にほとんど変化がなく, イオン・分子は接近しておらず, また陽イオンのプロペラ構造のキラリティは誘起されなかった。

今回の計算では陽イオンがプラス一価, 対する分子(イオン)はゼロ価からマイナス二価のため, 系の安定化に対する静電相互作用の項がほとんど寄与できなかったことが考えられる。これら低電荷のイオン(分子)間の相互作用を分子力場から検討するためにはさらなる因子(溶媒の存在など)を考える必要があると思われる。

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, 96年9月東大阪.

Ohmori, Y.; Kojima, M.; Kashino, S.; Yoshikawa, Y. *J. Coord. Chem.* 1996, 39, 219

分 AT8 所内

実 621,986

許 684,000

多準位量子フォッカープランク方程式による光と分子の相互作用の研究

Multistate quantum Fokker-Planck equation approach to molecular system interacting with laser field

○谷村 吉隆、奥村 剛、丸山 豊、今村 穰 (分子研)

1 多準位量子フォッカープランク方程式によるフェムト秒分光の解析

1.1 研究目的・内容

溶液などの凝縮相中にある分子系のモデルとしてモースポテンシャルで表わされる多準位系を調べている。このような分子系では、周囲の分子との相互作用の効果が重要である。しかし、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ことが出来ない。そこで温度効果を取り扱うことの出来る多準位量子フォッカープランク方程式を用いて、パンプ・プローブ・スペクトルや波束のダイナミクスを計算し、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。

1.2 研究方法・計算方法

量子フォッカ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、そのスペクトル密度の形をオーミック型やローレンツ型に仮定する事によって導かれる式で、それぞれ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ものが多準位量子フォッカープランク方程式であり、温度効果や有色ノイズによる散逸の影響を正しく考慮できる唯一のものである。また、ポテンシャルや断熱カップリング、レーザー場などを自由に取り扱うことができるため、分子系を考えるときの強力な道具となる。反面、シュレーディンガー方程式で時間発展を計算する場合に比べてメモリと計算時間を必要とする。

この多準位量子フォッカ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やパンプ・プローブのスペクトル等を計算している。

特にガウスマルコフ型のフォッカープランク方程式は階層構造をもっているために、境界が開いているモースポテンシャル面での計算には多大なメモリが必要となる。このため通常のワークステーション上でプログラムを実行する事は不可能である。これに対応するため IBM の PE 並列環境によるプログラムの並列化を行い、SP2 のパラレルクラスで計算を実行している。

1.3 研究成果

モースポテンシャルで表わされる二準位系もしくは三準位系において、熱平衡にある基底状態にパンプ光を照射し遅延時間 τ 後にプローブ光をあてたときのパンプ・プローブ・スペクトルを計算した。このスペクトルの形状が、基底状態と励起状態との配位差 d や熱浴との相互作用の強さ等によってどのように変化していくかを調べた。また、励起状態に反結合ポテンシャルが非断熱カップリングをしていて前期解離を起こす場合等の計算も行った。今回の計算では系のダイポールモーメントは座標依存しないとし、パンプ光によって基底状態から励起状態に遷移する波束の形は維持されるものとした（コンドン近似）。また、このときのパンプ光およびプローブ光の持続時間は非常に短く δ 関数で表わされるものと仮定した。

ここでは計算の例としてガウスマルコフ型熱浴で相互作用が弱い場合の二準位系での計算結果を示す。

図 1.1 に計算に使用したポテンシャル面を示す。このポテンシャルのパラメータとして、 CS_2 の基底状態をモースポテンシャルにフィッティングしたものを使用した。図 1.2 は配位差 d が小さい場合である。図で $\Delta\omega$ はスペクトルの振動周波数 ω からポテンシャルの間のエネルギー差 ω_{ge} を引いたものを表わし、 τ はパンプ光とプローブ光の遅延時間を示す。 d が小さい場合、系は調和振動ポテンシャルで近似される。そのため調和振動ポテンシャルでの計算結果と良く似ている。各ピークの振動の周期は、おおよそ 860 fs となっている。これは励起状態における波束の運動の周期と一致する。

次に配位差 d を大きくしていったときのスペクトルを図 1.3 に示す。ここで小さなピークは、吸収スペクトルにも見られるもので、振動準位を表わす。これらのピークは約 1000fs で振動しているのがわかる。これはモースポテンシャルの非調和性のために振動の周期が長くなっていることを示している。

さらに配位差 d が大きくなっていくと、パンプ光によって解離が生じるようになる。このような領域でのスペクトルを図 1.4 に示す。図 1.3 では $\Delta\omega = -380 \text{ cm}^{-1}$ に見られたピークが、 $\Delta\omega = -880 \text{ cm}^{-1}$ にシフトしているのがわかる。これは、配位差が大きくなるにしたがってポテンシャルの差の最小値が小さくなっていることに相当している。このピークはポテンシャルに束縛された波束の周期運動を示す。さらにこの領域では 0 cm^{-1} 付近に特徴的なピークが見られる。この $\tau = 500 \text{ fs}$ 以降に見られるピークは解離していく波束の運動を表わしている。

これらのスペクトルの振る舞いは同時に計算された波束の運動を良く示している。

今後の研究の展開として、パルス光を δ 関数的でなく時間に関して幅を持った場合のパンプ・プローブスペクトルを計算していく。これによって、強い光が照射されてるときの分子の振る舞いを調べていく予定である。

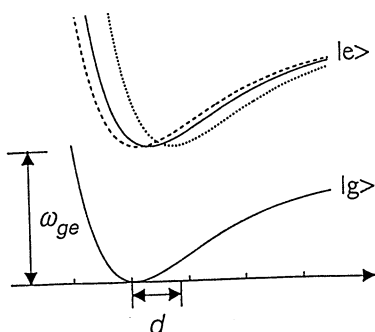


図 1.1 分子系のポテンシャル曲線

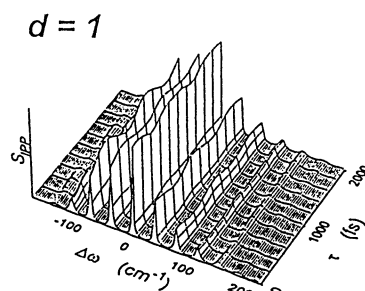


図 1.2 配位差 $d=1$ でのパンプ・プローブスペクトラム (相互作用が弱)

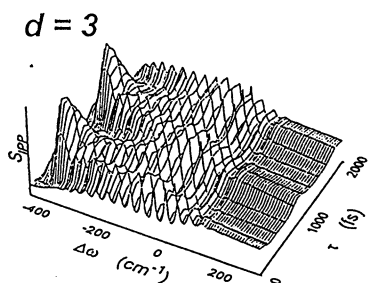


図 1.3 配位差 $d=3$ でのパンプ・プローブスペクトル (相互作用が弱)

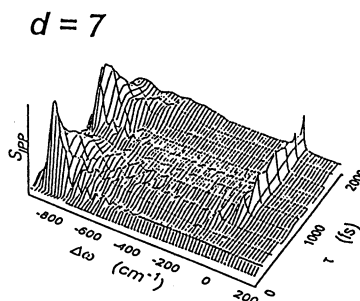


図 1.4 配位差 $d=7$ でのパンプ・プローブスペクトル (相互作用が弱)

2 有機物導体 (BEDT-TTF 塩) の電子状態に関する理論的研究

2.1 研究目的・内容

有機物超伝導体は、酸化物超伝導体などと比べて多くの構成元素を含みうる事から新たな物性をもつ物質が合成される可能性を秘めている。しかし、このような系は、電子相関が強く、また構成分子が複雑である事など、バンド理論などの物性論的アプローチで取り扱う事が難しい。そこで、多彩な性質を持つ有機分子の固有の性質を量子化学理論計算により十分に解析をおこない、新たな有機物伝導体の設計指針を与えたいと考えている。

2.2 研究方法・計算方法

本研究では、ターゲットの有機物超伝導体として、高い T_c をもつ、 κ -BEDT-TTF 塩を選び、計算方法として、HF 法で得られた ET 分子の HOMO だけを考慮した完全 CI 法

(配置間相互作用)を採用した。最大 CI 次元 300 万以上となり、既成のプログラムでは、計算不可能のため、Knowles, Handy らのアルゴリズムによる Direct-CI プログラムを作成した。

2.3 研究成果

図 2.1 に示されるテトラマーの計算を行ったところ、1つのダイマーに1つのホールが存在するという実験事実と一致する結果を得た。この計算で得られたトランスファー積分を用いて、強束縛近似によるバンド構造 (図 2.2)、フェルミ面 (図 2.3) を求めた。SdH 効果実験などで得られているフェルミ面をほぼ忠実に再現できている。また、いままでの理論計算ともよく一致した結果を得た。今後は、ET 分子が 16 個存在する周期境界条件下の CI 計算を行う予定である。

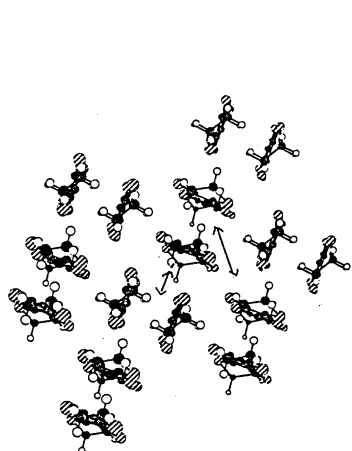


図 2.1 κ -BEDT-TTF 塩

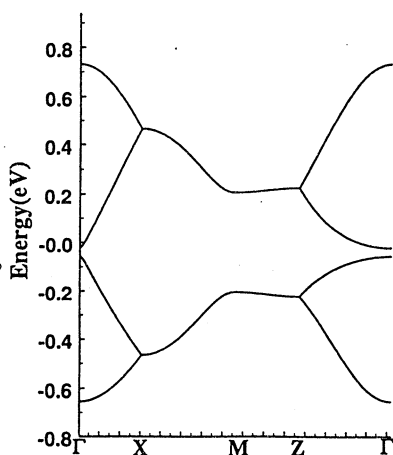


図 2.2 バンド分散

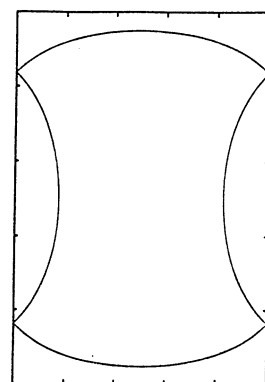


図 2.3 フェルミ面

3 発表・出版実績または予定

丸山、谷村

日本物理学会 (第 51 分科会) 1996.10

丸山、谷村

日本物理学会 (第 52 年会) 1997.3

今村、天能、谷村

日本物理学会 (第 52 年会) 1997.3

谷村、丸山

J. Chem. Phys. in press.

富田、天能、谷村

Chem. Phys. Lett. 263, 687-690 (1996)

新モンテカルロ法によるタンパク質の立体構造予測

分 AU5 所内
実 1,390,089
許 1,620,000

Prediction of tertiary structures of proteins by new Monte Carlo methods

○ 岡本祐幸、HANSMANN, Ulrich、升屋正人、光武重代理 (分子研)

1. 研究目的・内容

1960年代のAnfinsen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ます。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) のタンパク質の立体構造予測問題への適用も提唱した (Hansmann、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おり、特に、マルチカノニカル法の類似法として、焼き戻し法 (simulated tempering) や1/k法も同様に有効であることを示した。これらの手法は拡張アンサンブル (generalized ensemble) 上のシミュレーション法と総称することができる。

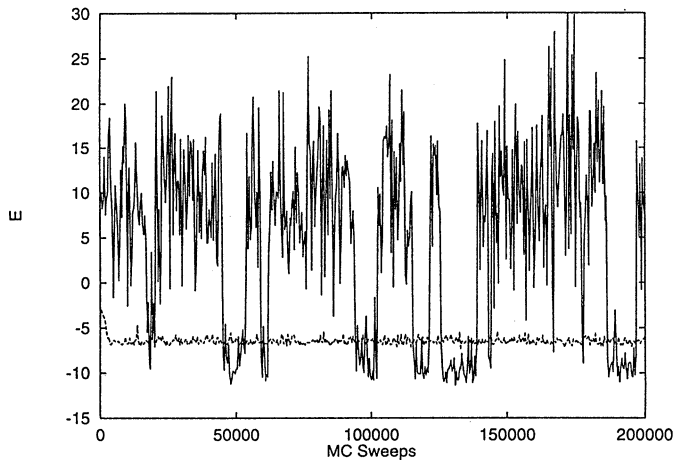
エネルギー関数としては、静電相互作用項、Lennard-Jones項、及び水素結合エネルギー項の全ての該当原子対についての和と、ねじれエネルギー項の全ての該当回転角についての和とを足したものをを用いた。その各エネルギー項のパラメーター及び分子の座標としてはECEPP/2のものをを用いた。また、計算プログラムのコードは我々が独自に開発し、改良したもの (KONF90) を使用した。溶媒の効果は、これまで誘電率としてのみ考慮してきたが、現在、より厳密な溶媒効果を取り入れる努力もしている。

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、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

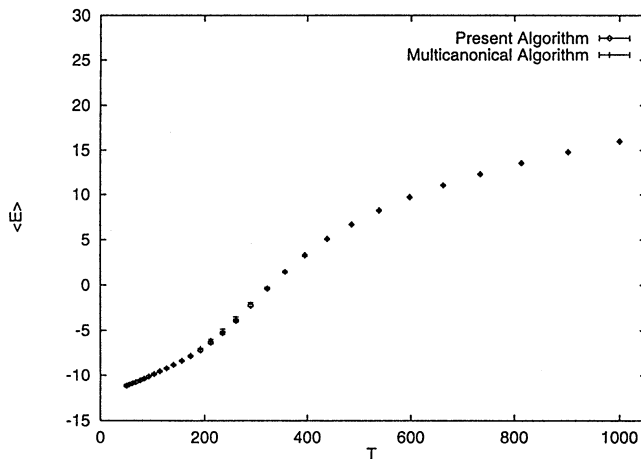
本年度はまず、マルチカノニカル法を含む所謂拡張アンサンブル法の新しい手法を開発することに成功した。マルチカノニカル法は、非ブルツマン的な確率重みに基づいており、この重み因子を数回の短い試行シミュレーションによって求めるが、それは時として困難である。それに比べて、新しい方法では、1つの未定パラメータの値を推定するだけで良く、重み因子の決定が格段に簡略化された。この方法の有効性を確かめるため、5個のアミノ酸からなるペプチドである、エンケファリンを例にとり、モンテカルロシミュレーションを実行した。図1にシミュレーション中のエネルギーの変化を示す。点線は温度50Kにおける従来のカノニカル分布に基づくシミュレーションの結果であり、新方法における結果がエネルギー空間上で幅広くランダムウォークしていることが分かる。よって、エネルギー極小状態に留まるのを避けられる訳である。

図 1



本方法とマルチカノニカル法を比べると、最小エネルギー状態を見つける確率は2つの方法で大体同じであった。また、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2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せた。

図 2



我々は次にマルチカノニカル法に基づくモンテカルロシミュレーションによって、Ribonuclease A のC-peptideの立体構造予測を行った。このペプチドは13個のアミノ酸からなり、CD、NMR、及びX線実験によって、 α ヘリックス構造を持つことが知られている。ランダムな初期構造から始めたシミュレーションによって得られた、最小エネルギー構造は4番目のアミノ酸Ala-4から11番目のアミノ酸Gln-11までの α ヘリックス構造をしており、X線実験の結果と同じ位置にヘリックスが形成されていることが判明した。また、全体の構造も極めて似ていることが分かった（主鎖の原子間の根平均自乗距離は1.4Åであり、側鎖の原子を含めても、2.7Åであった）。図3Aにシミュレーションで得られた、最小エネルギー構造を示す。図3Bにはこの構造とX線構造を重ね合せたものを示す。

図3A

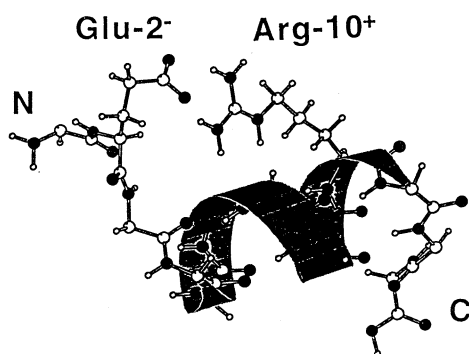


図3B

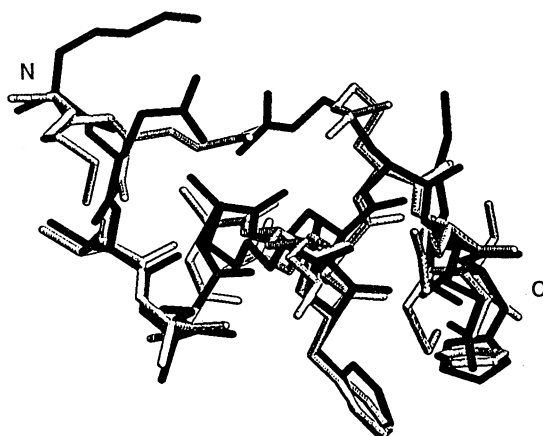
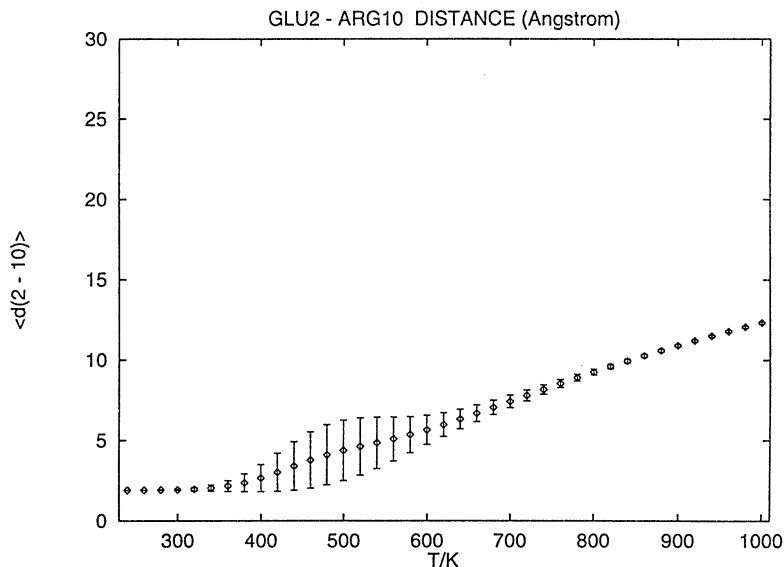


図3Aでは、側鎖の原子は、2番目のアミノ酸Glu-2と10番目のアミノ酸Arg-10のものを除いて省略した。図から分かるように、この2つのアミノ酸側鎖は塩橋を形成している。この事実もNMRやX線実験で示唆されていることである。よって、1回のマルチカノニカルシミュレーションの結果から、この2アミノ酸間の側鎖の平均距離を温度の関数として求めた。図4にその結果を示す。

図 4



図から分かるように、最小エネルギー構造だけでなく、平均的に2つの側鎖が低温で近いことが示せた。

4. 発表・出版実績または予定

岡本	Workshop on Supercomputing Science at RIKEN, 96年6月和光
岡本	生物物理若手の会夏の学校, 96年7月八王子
岡本	理論化学シンポジウム, 96年7月瀬戸
岡本	分子研研究会「生体分子の安定性に及ぼす水とイオンの役割」、96年11月岡崎
Hansmann、岡本	同上
木下、入佐、光武、Hansmann、岡本、平田	分子構造総合討論会, 96年10月福岡
升屋、光武、Hansmann、岡本	日本生物物理学会年会, 96年11月つくば
岡本	分子研研究会「生体分子の安定性に及ぼす水とイオンの役割」、96年11月岡崎
Hansmann、岡本	同上
升屋、岡本	同上
岡本、Hansmann	「タンパク質立体構造の構築原理」研究会, 96年12月京都
Hansmann、岡本	同上
升屋、岡本	同上
岡本	INSAMシンポジウム, 96年12月東広島
Hansmann、岡本、Eisenmenger	Chem. Phys. Lett. 259, 321 (1996)
Hansmann、岡本	Phys. Rev. E 54, 5863 (1996)
Hansmann、岡本	J. Comp. Chem. 18, 920 (1997)
木下、岡本、平田	J. Comp. Chem. 印刷中
木下、岡本、平田	J. Chem. Phys. 印刷中
Hansmann、岡本	Phys. Rev. E 印刷中
Hansmann、升屋、岡本	投稿中
Hansmann、岡本	投稿中

分	AU8 所内
実	252,274
許	360,000

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 (IMS, SOREQ NRC)

1. Introduction

An extension of a previously¹ reported four dimensional(4D) quantum mechanical theory for the calculation of non-reactive scattering probabilities in tetra-systems, to four- and five-D state-to-state reactive analysis is presented here. The exchange processes considered is of the type $AB + CD \rightarrow A + BCD$, when one of the diatoms(AB) is allowed to rotate throughout the scattering process meanwhile the second one(CD) is maintained at a fixed angle with respect to the translational axis connecting the centers of mass of both diatoms. We apply this model to the analysis of the reaction $H_2 + OH \rightarrow H+H_2O$.

Over the years, this last mentioned system(HHOH), became a benchmark for the testing of the various approximative methods (reduced dimensionality) for the calculation of reaction probabilities (RP), cross sections (CS) and temperature dependent rate constants (RC) which are fundamental parameters to be used in numerical simulations of macroscopic chemical processes such as conduction, distillation, atmospheric chemistry, etc. Consequently, experimental measurement of these parameters, although very difficult and not always rewarding, was one of the most important aims of chemists for several decades.

Alternatively, a different way, namely a theoretical approach to obtain RP and CS has been developed. That includes the various methods, ranging from the most accurate time-dependent (and -independent) quantum mechanical (QM) treatments, to the less approximate quasi-classical trajectory (QCT). Although 5 and 6D time-dependent calculations have been recently reported², which treat exclusively the $J=0$ case for the HHOH system, but including the total reaction probabilities as well as reactive state-to-state probabilities for the product $H + H_2O$, the possibility of extending such methods to more complex systems and computing also CS and RC, remains at the present days still remote, given the actual computing availabilities. Thus, it continues to be of interest to undertake 4-5D calculations of state-to-state probabilities in the title reactions.

2. Theory Review

The 4D-code employed in these investigations follows very closely to that used for the non-reactive case. Instead of carrying-out all the integrations on the side of the diatom-diatom ar-

arrangement channel(AC), for the purposes of the present work, we use for representing the final state the unperturbed (asymptotic) elastic wave functions of the atom-triatom AC². These wave functions are being characterized by five quantum numbers : $(\nu_j \nu' K \Omega_K)$, where $(\nu_j \nu')$ are the usual vibrational-bending states (in our case) of the water molecule, and K and Ω_K are, respectively, the overall rotational and Z-component quantum numbers.

The Jacobi coordinate system is used here to describe both AC's of the four-atom system. The reagent-AC is described by three radial distances and three Jacobi angles: r_1, r_2, R_ν and γ_1, γ_2 and ϕ ^{1,3}. As for the product-AC, the following notations are used: the same vibrational coordinate of the unbroken bond (CD) ($r \equiv r_1$), a corresponding "translational" coordinate of the triatom ρ connecting the third atom(B) with the center of mass of the unbroken bond, and the translational coordinate R_λ , connecting the fourth atom(A) to the center of mass of the triatom system. Three Jacobi angles complete the description of this system: θ (the angle between r and ρ); γ (between ρ and R_λ); and β (polar angle between the triatom plane and R_λ).

The main feature in this new treatment is that a 5D *polar angle-averaged* potential energy surface(PES) is used for the initial AC. Nevertheless, this computed PES is not valid for use with computations on the product AC, since the polar angle ϕ in the reagent AC is not coincident with β in the other side of the reaction. Only for a coplanar geometry they are equal ($\phi = \beta = 0$). We may develop thus, two approaches when integrating across the reaction interface: (a) the atom-triatom molecule is moving in a plane, and since both ϕ and β are fixed it is a 4D type integration; (b) to carry out the detailed ϕ -integration, then it becomes a 5D-like analysis. Results obtained with both approaches are presented in paragraph 4.

3. Potential Energy Surfaces

The PES taken into account in the present work, is the Schatz-Elgersma(WDSE)-potential energy surface⁴ designed for the reaction $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$, which was slightly modified by Clary⁵. As mentioned before, this reaction has become a bench-mark case in determining the accuracy of different approximative numerical approaches as fully 6D computations have been carried-out by D.H. and J. Z. Zhang and co-workers^{2,6}, using the same version of the above mentioned surface.

These studies are carried-out in the view of being assessed for the application to an other interesting case as the $\text{HN} + \text{NO}$ 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

The initial aim of this work was focused on the calculation of total cross sections within the approximations presented here. Nevertheless, it became clear soon, that for that purpose it would be necessary to spend thousands of hours in control process unit (CPU) time, if running the computational code at the NEC-SX3 super computer system available at the Institute for Molecular Science (IMS). Consequently in this work the emphasis is put only on the calculations of state-to-state reaction probabilities at total angular momentum $J=0$ for one single initial state $H_2(v_1=0, j_1=0) + OH(v_2=0, j_2=0)$, in the range of translational energies $E_{tr}=0.1-0.5$ eV.

In Table I are shown the state-to-state reaction probabilities $P(J=0, v_j v')$ obtained for $E_{tr}=0.3$ eV by both, the 4 and 5D approach and summed over all rotational quantum number K and Ω_K . Figure 1 shows a similar comparison for the rotational distribution of the total reaction probability as a function of the quantum number K . A similar curve taken from Ref. 6, is included for comparison. Finally, in Figure 2 are being presented our computed state-to-state reaction probabilities as a function of the translational energy.

5. References

- [1] H. Szichman, IMS report (1996), pp. 277.
- [2] D. H. Zhang and J. Z. H. Zhang, (a) *J. Chem. Phys.* **100**, 2697 (1994); (b) *ibid.* **101**, 1146 (1994).
- [3] H. Szichman and M. Baer, *J. Chem. Phys.* **101**, 2081 (1994).
- [4] G. Schatz and H. Elgersma, *Chem. Phys. Let.* **73**, 21 (1980).
- [5] D. C. Clary, *J. Chem. Phys.* **95**, 7298 (1991).
- [6] W. Zhu, J. Dai, J.Z.H. Zhang and D.H. Zhang, *J. Chem. Phys.* **105**, 4881 (1996).

Table I

Comparison of Calculated values of state-to-state Reaction Probabilities $\times 100$ for $J=0$ at $E_{tr}=0.3$ eV by means of the present approaches (4 and 5D)

DIM	H ₂ O molecular states($v_j v'$)										
	(0,0,0)	(0,1,0)	(0,2,0)	(0,3,0)	(1,0,0)	(0,0,1)	(0,4,0)	(1,1,0)	(0,1,1)	(1,2,0)	TOTAL
4D	8.758	2.961	0.381	0.187	0.086	0.160	0.016	0.012	0.011	0.004	12.60
5D	10.21	2.145	0.263	0.167	0.064	0.135	0.012	0.004	0.004	0.002	13.00

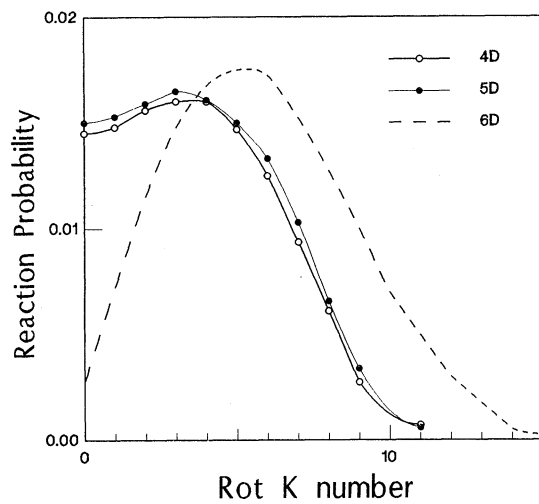


Figure 1. Final rotational distributions as calculated for $E_{tr}=0.3\text{eV}$. A comparison between different approaches.

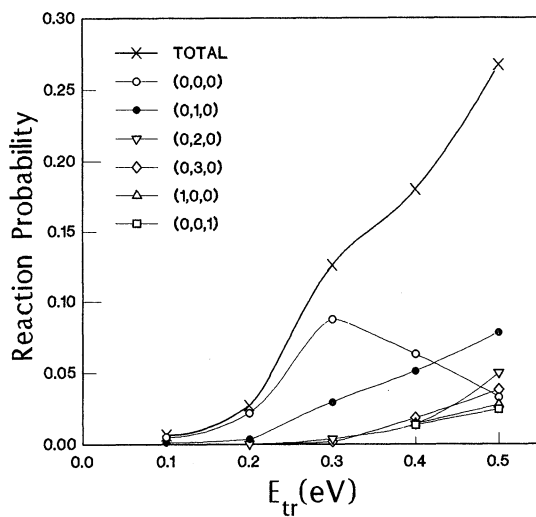


Figure 2. Energy dependent reactive vibrational probabilities

分 AVI 所内
実 81,850
許 100,800

分子クラスター負イオンの電子構造と幾何構造

Electronic and Geometrical Structures of Negatively-Charged Molecular Clusters

○永田 敬、佐伯盛久 (分子研・東大院総合)

1. 研究目的・内容

我々はこれまでに、二酸化炭素分子のクラスター負イオン $(\text{CO}_2)_n^-$ の電子構造と反応性について実験的研究を進めてきた。この結果、電子構造に関して①二酸化炭素と極性分子で構成された二成分クラスター負イオン系 $[(\text{CO}_2)_n\text{ROH}]^-$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$)では余剰電子の局在の様子が異なる二種類の構造異性体が存在すること、また、反応性に関して② $(\text{CO}_2)_n^-$ が CH_3I と求核的に反応することにより新奇な負イオン種 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{I}^-$ が生成することなどが明らかとなった。第①項は、分子クラスター負イオン系でエネルギー的に近接した電子構造異性体が共存することを実験的に示した数少ない研究例である。また、第②項は $(\text{CO}_2)_n^-$ が気相親核試剤として反応性を持つことを初めて示した例である。本研究では、 $[(\text{CO}_2)_n\text{ROH}]^-$ および $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{I}^-$ の電子構造と幾何構造に関して実験と相補的な情報を得ることを目的として*ab initio*計算を行った。

2. 研究方法・計算方法

HF法とMP2法に基づくエネルギー勾配法によって各負イオン種の幾何構造を最適化した。 $[(\text{CO}_2)_n\text{ROH}]^-$ に対しては6-31+G**基底関数を用いた。 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{I}^-$ については、 CH_3CO_2 側に6-31+G*、I原子にはBoydらによる有効内殻ポテンシャルを含む(6s6p2d)/[4s4p2d]基底関数を用いた。実験で得られた光電子スペクトルと比較するために、最適化された負イオンと同じ幾何構造を持つ中性状態のエネルギーを計算し、そのエネルギー差をとることにより、垂直電子脱離エネルギー(VDE)値を求めた。さらにmulti-reference (MR) CI法を用いて $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{I}^-$ の励起状態のエネルギーを計算した。使用したプログラムはGAUSSIAN94およびMOLPRO96である。

3. 研究成果

3.1. $[(\text{CO}_2)_n\text{ROH}]^-$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$)の安定構造

$[(\text{CO}_2)_2\text{H}_2\text{O}]^-$ の安定構造として図1に示す4つの構造が得られた。括弧内の数字は各構成分子の電荷分布を示している。何れの構造においても余剰電子は CO_2 上に局在化している。 CO_2^- 自身は $\approx 60 \mu\text{s}$ の寿命を持つ不安定種であることから、 $[(\text{CO}_2)_2\text{H}_2\text{O}]^-$ は水素結合によって安定化されていると考えられる。安定化エネルギーはMP2レベルで、構造1, 2, 3, 4について各々18.0, 16.5, 15.7, 14.9 kcal $\cdot\text{mol}^{-1}$ と計算された。構造1が最も安定であるのは、対称性の良い配置によって CO_2^- - H_2O 間に強い相互作用が働いているためと考えられる。各構造に対してVDE値を計算すると1.67, 1.58, 1.51, 1.45 eVとなり、何れもほぼ同じ値をとることがわかった。この結果は、実測の光電子スペクトルで1.96 eVを中心とする幅広い単一のバンドが観測されたことと矛盾しない。

一方、 $[(\text{CO}_2)_2\text{MeOH}]^-$ については図2に示す3つの安定構造5, 6, 7が求められた。安定化エネルギーは各々15.8, 15.5, 14.8 kcal $\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、これらの値は対応する $[(\text{CO}_2)_2\text{H}_2\text{O}]^-$ の構造2, 3, 4と同程度である。従って H_2O の場合と同様に、MeOHによる CO_2^- の安定化は水素結合的な相互作用によるものと考えられる。 $[(\text{CO}_2)_2\text{MeOH}]^-$ の光電子スペクトルには1.95 eVにピークを持つ幅広いバンドが観測される。これに対して、構造5-7のVDE値はそれぞれ1.57, 1.56, 1.48 eVと計算された。

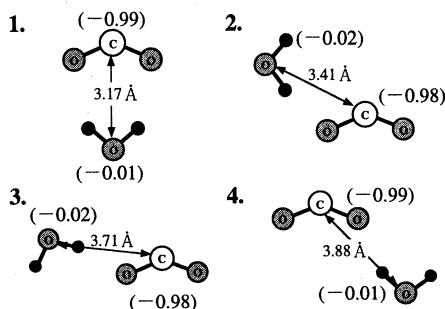


図1 $[(\text{CO}_2)_2\text{H}_2\text{O}]^-$ の安定構造

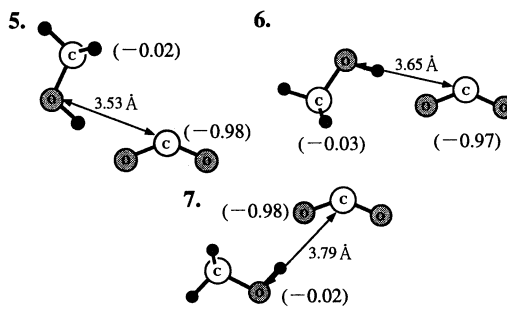


図2 $[(\text{CO}_2)_2\text{MeOH}]^-$ の安定構造

二個のCO₂分子を含む[(CO₂)₂ROH]⁻では、CO₂⁻をイオン芯とする[CO₂⁻⋯CO₂⋅ROH]構造と、C₂O₄⁻分子イオンを基本構造とする[C₂O₄⁻⋯ROH]構造が求められた。さらに、前者には複数の安定構造が存在することが判った。[CO₂⁻⋯CO₂⋅ROH]の最安定構造と[C₂O₄⁻⋯ROH]の構造を図3, 4に示す。[C₂O₄⁻⋯ROH]がより安定な構造で余剰電子は2つのCO₂に均等に分布している。[(CO₂)₂H₂O]⁻の光電子スペクトルには2.11 eVと3.31 eVに、[(CO₂)₂MeOH]⁻では2.21 eVと3.38 eVにピークをもつ二つのバンドが観測された。構造8・11のVDE値は、それぞれ1.95, 3.32, 1.85, 3.38 eVと計算され、何れも実験と良い一致を示した。このことから、[(CO₂)₂ROH]⁻では[CO₂⁻⋯CO₂⋅ROH]構造と[C₂O₄⁻⋯ROH]構造が共存していることが確認された。光電子バンドの強度から各異性体の存在比を見積もると、[(CO₂)₂H₂O]⁻では1:5、[(CO₂)₂MeOH]⁻では3:2であった。異性体の存在比が熱力学的安定性のみで決まるとすれば、[C₂O₄⁻⋯ROH]構造が多く存在する筈であることから、[(CO₂)₂MeOH]⁻では10, 11の構造間にエネルギー障壁が存在すると考えられる。

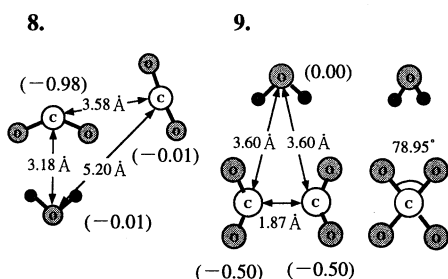


図3 [(CO₂)₂H₂O]⁻の安定構造

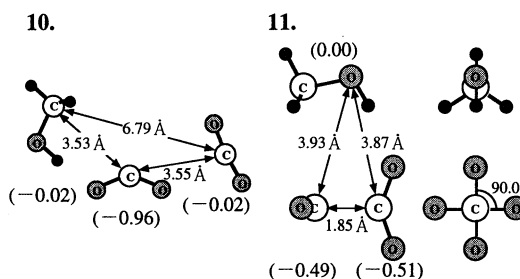


図4 [(CO₂)₂MeOH]⁻の安定構造

3.2. CH₃CO₂I⁻の安定構造および電子状態

最適化したCH₃CO₂I⁻およびCH₃CO₂Iの構造を図5に示す。CCDレベルで計算されたCH₃CO₂I⁻のVDE値は3.56 eVとなり、実験値(3.53 eV)と良く一致している。電荷分布を調べると、CH₃CO₂側が負イオン性を帯びており、CH₃CO₂I⁻はacetateとIが結合して形成されたものと考えられる。負イオンと中性分子の幾何構造を比較すると、前者ではO-I間の距離が≈0.53 Å伸びている。このことは、余剰電子がCH₃CO₂-I間の反結合性軌道に束縛されていることを示唆している。励起状態について計算を行った結果、CH₃CO₂I⁻には振動子強度の大きな二つの電子遷移が存在することが予想された。一方、実測では3.0 eV付近に二つの吸収バンドが観測された。これらの光吸収バンドは対称性の崩れによって生じるCH₃CO₂⁻に局在した電子遷移とCH₃CO₂-I間の反結合←結合性軌道の遷移に対応している。

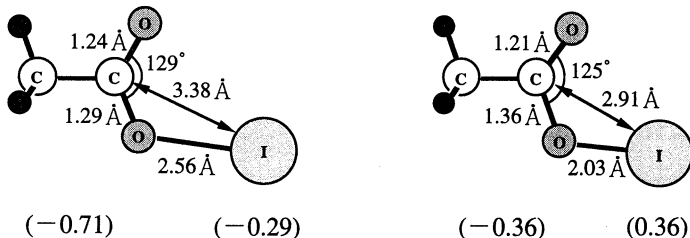


図5 CH₃CO₂I⁻(左)およびCH₃CO₂I(右)の安定構造

4. 発表・出版実績または予定

- 佐伯、佃、永田 日本化学会第70春季年会、96年3月東京
- 佐伯、佃、永田、岩田 分子構造総合討論会、96年10月福岡
- 佐伯、佃、朱、永田、岩田 日本化学会第72春季年会、97年3月東京
- 佃、佐伯、岩田、永田 J. Phys. Chem. (July, 1997)印刷中
- 佃、佐伯、木村、岩田、永田 J. Chem. Phys. 投稿準備中
- 佐伯、佃、朱、永田、岩田 J. Chem. Phys. 投稿予定

分	AV8 戸内
実	62,947
許	72,000

無極性分子クラスターの分子構造と vdW 振動バンドの量子化学計算

Ab initio calculation of the molecular structure and vibrational bands of vdW clusters consists of non-dipole molecules

○金森英人(東工大理)、和田晃(東工大理)、斉藤典彦(東工大理)、橋本美樹(東工大理)

1. 研究目的

(N₂)₂ は、無極性分子からなるファンデルワールス分子の典型例として、また、上層大気中での存在も期待され以前から興味を持たれている。しかし、実験的にはどの波長領域でもその小さな遷移強度のため測定が非常に困難であり、比較的分解能の赤外吸収スペクトルの測定があるのみである。我々はその中でも最も大きな遷移強度が期待できるサブミリ波領域の分子間振動モードでの測定を行うために、測定の指針となる遷移周波数の予測を行いたい。そのためには非常に高精度の分子間ポテンシャル計算が必要である。これまでに理論計算による(N₂)₂ のポテンシャルの予測は数多く行われており、その多くは最安定構造を C_{2v} 形としている。これらの計算では計算方法、基底のレベルを上げていっても錯体生成による安定化エネルギーは収束しておらず、より高精度な計算が必要である。そこで今回我々は新たに CCSD(T)/cc-pVQZ レベルにおける計算を行い、最安定構造、ファンデルワールス振動モードの遷移周波数、遷移強度について考察を行った。

2. 計算方法

計算には Gaussian94 を用いた。図1に示すような座標系を用い対称性から考えられる安定構造の候補についてエネルギーを計算し、いくつかの構造間においてはその中間の形状についても計算を行った。この際 N₂ 分子の結合長 r₁, r₂ は各計算法、基底での最適値で固定した。

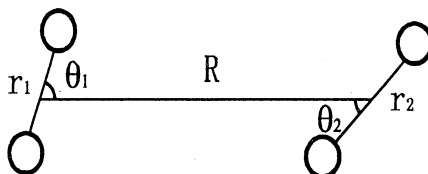


図1 座標系。φは R と r₁, r₂ の作る面の間の角

3. 結果

C_{2v}, D₂, D_{2d}, D_{2h}, D_{∞h}, 及び C_{2v}-D₂, C_{2v}-D_{2d} 間について R を変化させた時のエネルギーを計算し、BSSE 補正も行った(表1)。(N₂)₂ は 3N-6=6 個の振動モードが存在し、そのうち 2 つは N₂ の振動であるから、分子間の振動モードは 4 つある。最安定構造は D₂ であり、その形から面内の振動が 3 つと面外の振動が 1 つ存在するはずである。面内の振動のうち、θ₁ + θ₂ = π/2 を保つモードは C_{2v} と D₂ の間は約 5cm⁻¹ しか差がなく、(N₂)₂ の質量を考えるとこのモードでは D₂ での束縛状態は存在しないと考えられる。つまり、この分子の最安定構造は C_{2v} と D₂ のあいだでの θ₁ + θ₂ = π/2 を保つモノマーの自由回転状態での時、2 つの N₂ 分子は互いに同期しながら分子内回転運動をしており、その周期は N₂ 分子の純回転遷移に相当すると考えられる。このモードでは図2からも明らかのように stretching とのカップリングは非常に小さい。この際分子の双極子モーメントは u=0 debye (D₂) から u=0.0344 debye (C_{2v}) へと周期的に変化するはずであり、これは通常観測不可能な N₂ 分子の純回転遷移が近接するもう一つの N₂ 分子により摂動を受けて現れることに対応すると考えればよい。分子内振動遷移を観測するためにはこの一時的に現れる双極子モーメントの振動座標による微分が値を持つ必要がある。(N₂)₂ の他の振動モードとしては面外の振動が一つと

stretching および $D_{\infty h} \leftarrow D_2 \rightarrow D_{2h}$ と移る (平行移動モード) がある。この内 stretching と平行移動モードは振動誘起双極子は0であるから Rigid な分子の極限では観測不可能であり、面外の振動のみが赤外活性である。しかし実際には基底状態は先に述べたように分子内回転をしており、基底状態は C_{2v} 性が混ざっているため遷移強度はいずれもゼロとはならない。

遷移振動数を求めるためにはこの四次元ポテンシャル上でモノマーの自由回転を許したハミルトニアンの固有値問題を解かなければならない。第一近似として stretching 方向のみの一次元ポテンシャル問題として解いてみたところ約 20cm^{-1} となった。実際には他の自由度の寄与もあり、これよりも低い値になると考えられる。

Configuration	R (Å)	interaction energy (cm^{-1})	interaction energy with BSSE (cm^{-1})	dipole moment (debye)
T (C_{2v}) $\theta_1=90, \theta_2=0, \varphi=0$	4.1	-117.83	-75.97	0.0344
Gear15 $\theta_1=75, \theta_2=15, \varphi=0$	4.1	-117.70	-77.14	0.0295
Gear30 $\theta_1=60, \theta_2=30, \varphi=0$	4.1	-117.96	-79.56	0.0167
Gear45 (D_2) $\theta_1=45, \theta_2=45, \varphi=0$	4.1	-118.17	-80.79	0
X60 $\theta_1=90, \theta_2=60, \varphi=90$	3.8	-106.04	-71.17	0.00092
X30 $\theta_1=90, \theta_2=30, \varphi=90$	4.0	-107.19	-71.56	0.025
X (D_{2d}) $\theta_1=90, \theta_2=90, \varphi=90$	3.6	-112.12	-52.01	0
Parallel (D_{2h}) $\theta_1=90, \theta_2=90, \varphi=0$	3.7	-89.87	-44.30	0
Linear ($D_{\infty h}$) $\theta_1=0, \theta_2=0, \varphi=0$	5.0	-21.08	-6.83	0

表1 CCSD(T)/cc-pVQZ による $(N_2)_2$ の分子間ポテンシャル

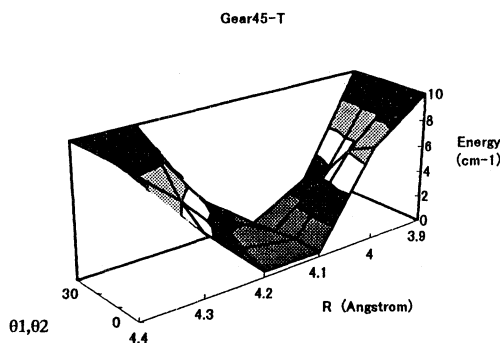


図2 Gear45-T 間のポテンシャル曲面

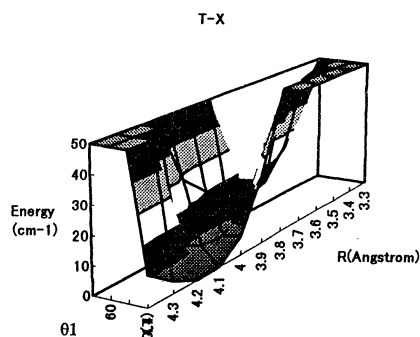


図3 T-X 間のポテンシャル曲面

4. 和田、久保、金森 分子構造総合討論会、96年10月福岡
 和田、金森、岩田 分子構造総合討論会、97年10月名古屋 予定

分	AWφ	所内
実	49,157	
許	54,000	

H_nGe/Si クラスのAb initio計算

Ab initio calculation of H_nGe/Si cluster

°Syed Irfan Gheyas

(Institute for Molecular Science)

1. INTRODUCTION

Hydrogen adsorption on Si(100), Ge(100) and also on a thin Ge layer deposited over Si(100) i.e. Ge/Si(100), has extensively been studied in the recent past [1–5]. These studies reveal some fundamental differences among the ways hydrogen react with these surfaces. Different hydride phases have been found to form on Si(100) by hydrogen adsorption at different temperatures, i.e., chemisorption at 630 K yields only monohydride phase (2×1 phase); at 400 ± 10 K, formation of both the monohydride and dihydride phases (3×1 phase) occur and at <400 K, the surface is a mixture of monohydride, dihydride and trihydride species (1×1 phase) [1]. Since (1×1) phase involves trihydrides i.e. SiH_3 , which requires Si–Si backbond breaking, substantial surface reconstruction and disordering become inevitable. Heating this (1×1) phase results in etching of surface Si atoms, whereas almost only H_2 desorbs from both the (2×1) and (3×1) phases, when heated. Hydrogen chemisorption on Ge(100), on the other hand, has widely been reported to yield only monohydrides (2×1 phase) [2,3,4]. The idea has come to gain universal acceptance in spite of Papagno et al.'s claim in 1986 of observing dihydrides by HREELS [5]. Although no conclusive explanation was ever presented on the nonformation of dihydrides, the idea suggested was that the Ge–Ge dimers on a Ge(100) surface might be much more stable compared to the Si–Si dimers on a Si(100) surface and hence difficult to break and lead to a lifting of 2×1 reconstruction [2]. It is notable that Ge atoms in a (2×1):H phase are a little bit too tightly bound to its neighboring atoms and no report on Ge etching by hydrogen atoms, exists in literature. Also, until very recently there were no report of a lifting of a 2×1 reconstruction or an etching of Ge atoms on a Ge/Si(100) surface following exposure to atomic hydrogen [6]. This is in spite of the obvious weakening of the Ge–Ge dimers on this surface, due to lattice mismatch, as compared to the Ge–Ge dimers on a Ge(100) surface. It was, however, disturbing to note that the studies on Ge/Si(100) explored only the relatively low hydrogen exposure regime [6] and this leaves one wondering whether higher exposures could have lifted the 2×1 reconstruction.

Using Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (IRAS) and Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) measurements we have recently shown vividly that high atomic deuterium exposure of a Ge/Si(100) 2×1 surface leads to the lifting of the 2×1 reconstruction and an overwhelming conversion of Ge–monodeuterides to Ge–dideuterides, contrary to the present belief. Also etching of Ge by atomic deuterium has been observed very clearly. However we have shown that dideuterides on Ge/Si(100) are a relatively stable species like dihydrides on Si(100) and formation of deuterides higher than dideuterides are required for etching of the Ge atoms to occur.

In order to prove theoretically that Ge–dideuterides are a relatively stable species, ab initio cluster calculations were performed on clusters modelled on both the monodeuteride and dideuteride structure of Ge/Si(100) and Si(100).

2. COMPUTATION METHODS:

Four–layer clusters, two atoms in the first layer, four in the second, again two in the third and one in the fourth layer, were used for the computation purpose. All peripheral dangling bonds of the boundary atoms were saturated by H atoms. For clusters modelled on the monohydride system, Si_9H_{14} for Si(100) 2×1 and $\text{Ge}_2\text{Si}_7\text{H}_{14}$ for Ge/Si(100) 2×1 , the third– and fourth layer Si/Ge atoms were held rigidly at the ideal crystal positions. Peripheral hydrogen bonds attached to these third– and fourth layers and also those attached to the second layer but pointing away from the surface were held rigidly along the ideal crystal directions. For clusters modelled on the dihydride system, Si_9H_{16} for Si(100) 1×1 and $\text{Ge}_2\text{Si}_7\text{H}_{16}$ for Ge/Si(100) 1×1 , Si/Ge atoms of all layers were forced to stay at the ideal crystal positions.

Cluster total energies were determined from ab initio self–consistent–field calculations. Si atoms of each and every cluster were treated at the all–electron level and the basis set used was 6–31G. Ge atoms too was treated at the all electron level. In all cases of optimizing clusters, electron correlation effects were included by means of Moller–Plesset perturbation theory through second order. In calculating energies, on the other hand, electron correlation effects were taken through fourth order.

3. RESULTS:

From the calculations performed, it has been understood that the energy required to desorb a surface Ge atom as GeH from a $\text{Ge}_2\text{Si}_7\text{H}_{14}$ cluster modelled on Ge/Si(100) 2×1 system is about 94.5 kcal/mol. This is only about 4.5% less than what it takes to desorb a surface Si atom as SiH from a Si_9H_{14} cluster modelled on the Si(100) 2×1 system. It is well known today that etching of Si atoms does not occur from a monohydride phase; when heated this phase yields H as H_2 rather than SiH. This is due to the fact that surface Si atoms are very much tightly bound

to its neighboring atoms. Essentially the same thing, no etching of Ge from a Ge/Si(100) 2×1:H when heated, can be predicted by comparing the calculated GeH desorption energy with SiH desorption energy.

From the calculations performed on the dihydride system, on the other hand, it has been understood that the energy required to desorb a surface Ge atom as GeH₂ from a Ge₂Si₇H₁₆ cluster modelled on Ge/Si(100) 1×1:H system is about 44.9 kcal/mol. This is only about 10% less than what it takes to desorb a surface Si atom as SiH₂ from a Si₉H₁₆ cluster modelled on the Si(100) 1×1:H system (50 kcal/mol). It is now well established that etching of Si atoms does not occur as SiH₂, not even as SiH₃ but only as SiH₄. So it looks certain that at room temperature for etching to occur of either Si or Ge atoms we would require their bonding to the surface be weakened to much less than 50 kcal/mol. That is formation of GeH₂ on the Ge/Si(100) would not mean spontaneous etching of Ge atoms, breaking further Ge–Si backbonds and replacing Si with H would be required before any etching of Ge would occur. This is exactly what we have found experimentally.

REFERENCES:

- [1] C. C. Cheng and J. T. Yates, Jr., Phys. Rev. B **43**, 4041 (1991).
- [2] Y. J. Chabal, Surf. Sci. **168**, 594 (1986).
- [3] J. A. Appelbaum, G. A. Baraff, D. R. Hamann, H. D. Hagstrum and T. Sakurai, Surf. Sci. **70** 654 (1978).
- [4] L. Surnev and M. Tikhov, Surf. Sci. **138** 40 (1984).
- [5] L. Papagno, X. Y. Shen, J. Anderson, G. S. Spagnolo and G. J. Lapeyre, Phys. Rev. B **43** 7188 (1986).
- [6] Y. M. Wu, J. Baker, P. Hamilton and R. M. Nix, Surf. Sci. **295** 133 (1993).

生	IA4 所内
実	149,747
許	216,000

神経細胞におけるタンパク質間相互作用の解明について

Study of protein-protein interaction in nerve cells

○永山国昭、高橋卓也、高野光則、田中金、市川智光、杉浦淳之介（東大）

1、研究目的・内容

タンパク質間相互作用の解明が我々の目的であるが、これを分子動力学シミュレーションで直接行うことは今の計算機の能力ではおよそ不可能である。そこで、まず、タンパク質のフォールディング過程の理解の助けとするためにアンフォールディング過程を研究し[1]、一方で、タンパク質を一つの誘電体と捉え、その相互作用を調べる[2]ことにした。

[1]

アンフォールディング過程に関して分子動力学を用いた研究はこれまでにいくつかあるが、どの研究も本質的に単一の run についてのみ考察を行い、多数本の run に関しての平均操作を行っていなかった。そこで本研究では分子動力学を用いて多数（50本）のアンフォールディングシミュレーションを行ない系の平均的な挙動について調べた。protein-G の IgG 結合ドメイン（56 残基、857 原子）についてシミュレーションを行なった。ネイティブ構造とアンフォールド構造との乖離の時間変化と、異なる run におけるアンフォールド構造間の乖離の時間変化について調べた。

[2]

今回のプロジェクトでは、分子動力学シミュレーションと誘電体モデルの橋渡しのために、1つのタンパク質が水の中にある系の誘電的性質を分子動力学シミュレーションにより調べ、これを誘電体モデルの結果と比較することにした。

そのために、protein-G の IgG 結合ドメインという小さなタンパク質の2つの変異体を用いた。これらの2つは53番目のただ1つのアミノ酸残基が互いに異なっており、荷電に1eの差がある。この特定の位置の荷電の差が、タンパク質内部の別の場所のポテンシャルにどの様に影響するかを計算する。これにより、タンパク質内部における位置と実効的な比誘電率の関係を研究する。

2、研究方法・計算方法

[1]

現実の系では平衡状態において分布している多数の構造がそれぞれに壊れていくことを模倣するために、ここではまず300Kにおいて600psのシミュレーションをおこない50個のネイティブ構造をサンプリングした。次にその50個を各々初期構造として、300Kから500Kに昇温させるアンフォールディングシミュレーションを75psずつ50本おこなった。これら50本のrunについて各々分子の構造（各原子の座標）とポテンシャルエネルギーの時系列（トラジェクトリー）が得られ、それからrmsd（平均二乗変位）、rg（旋回半径）、asa（分子露出表面積）、二面角などの量を計算してrunについて平均し、解析を行った。水分子はあらわには考えなかったが、水の効果がある程度再現するといわれている比誘電率 $\epsilon = 4r$ を採用した。またポテンシャルについて12Åのカットオフを行った。時間刻み幅は0.75fsとした。

[2]

protein-G の IgG 結合ドメインと水 1781 分子の系（全体で約 6200 原子、56 残基）の2つの変異体（aass-53n と aass-53d）の分子動力学シミュレーションを、蛋工研のシミュレーションプログラム presto を用いて行った。統計は、300K の定温にした。その緩和時間は 100fs に設定してある。水分子が壊れるのを防ぐために、水分子内部の3つの結合に SHAKE を適用した。O-H 間距離を 1.0Å に、H-H 間距離を 1.633Å に設定した。シミュレーションの間中密度を一定に保つために境界条件として半径 25Å の CAP を用いた。MD 時間ステップ幅は 1.0fs である。トラジェクトリーは 1000 ステップ毎（つまり、1ps 毎）にとった。計算時間の短縮のために 12Å のカットオフを行っている。比誘電率は 1.0 である。

シミュレーションにより得られたトラジェクトリーから、各残基の $C\alpha$ の位置における静電ポテンシャルを計算し、aass-53n と aass-53d で差をとった。このポテンシャルの差を、2つの変異体の53番目の残基の位置の荷電の差によるものと解釈して、タンパク質内部における実効的な比誘電率を評価した。

3、研究成果

[1]

Protein G のアンフォールディングの構造のダイナミクスについて、75 ps までに2つの段階が存在するということがわかった。1つめの段階は、0 ps から20~30 ps くらいまでの間の緩和的段階であり、2つめの段階はそれ以降の拡散的段階である。緩和的段階では rg、asa は500 Kでの平衡値であると考えられる一定値にむかって急速に緩和していき、また、そのようなはやい膨張的構造変化にともなって rmsd もはやく増加していく。拡散的段階では rg、asa は一定値になっているが、rmsd はゆっくりと増加していく。この増加は、大きさが一定になったあとでも分子が熱揺らぎによって構造を変えていることによると考えられる (fig.1~3)。また、時刻0 ps で1つの構造 (ネイティブ構造) にあった50個の分子が、時間が経つにつれて配位空間中お互いに遠ざかりながら” 散らばって” いく様子について、異なる run のアンフォールデイド構造間のrmsdをもちいて調べた。ネイティブ構造とアンフォールデイド構造間のrmsdの平均値と、各アンフォールデイド構造間のrmsdの平均値とがほぼ一致しているという結果が得られた (fig.4。fig5も参照)。緩和的段階では各アンフォールデイド構造間のばらつきの大きさがネイティブ構造とアンフォールデイド構造の乖離の大きさよりも小さかったのが、時間がたつにつれ” 追いついて” いき、拡散的段階では両者がほぼ等しくなっていることもわかった (fig.5)。

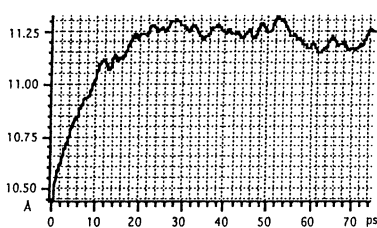


fig.1 rg

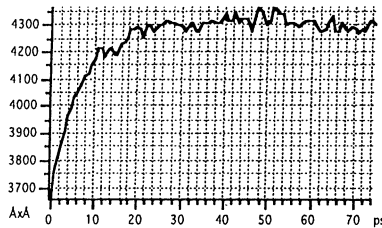


fig.2 asa

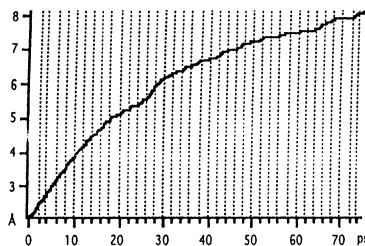


fig.3 rmsd

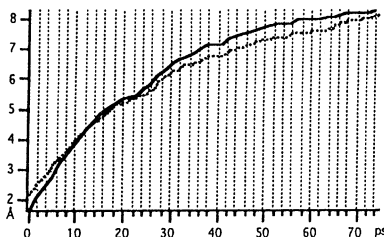


fig.4

実線は各アンフォールデイド構造間のrmsdの平均値
点線はネイティブ構造とアンフォールデイド構造間のrmsdの平均値

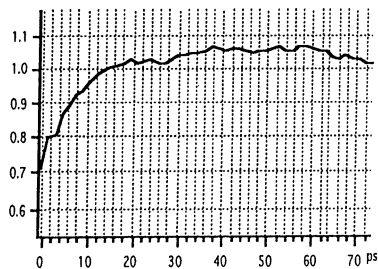


fig.5

各アンフォールデイド構造間のrmsdの平均値/ネイティブ構造とアンフォールデイド構造間のrmsdの平均値

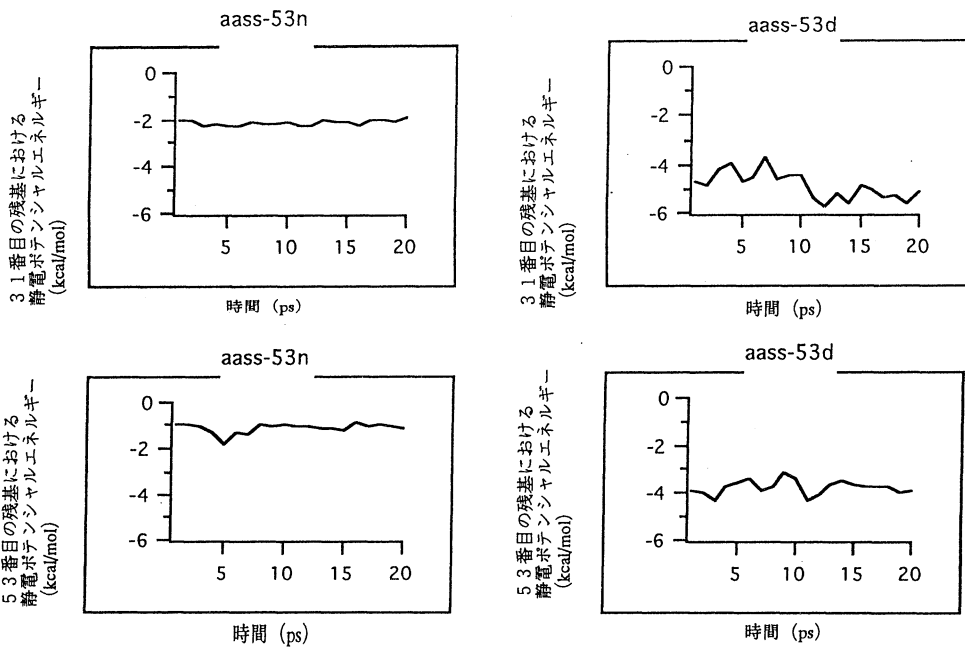


fig.6 31番目の残基と53番目の残基における静電ポテンシャルエネルギーの時間変化

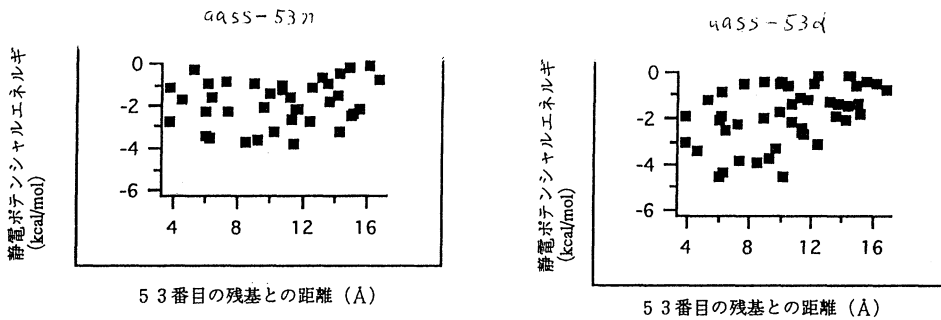


fig.7 53番目の残基との距離と静電ポテンシャルエネルギーの関係

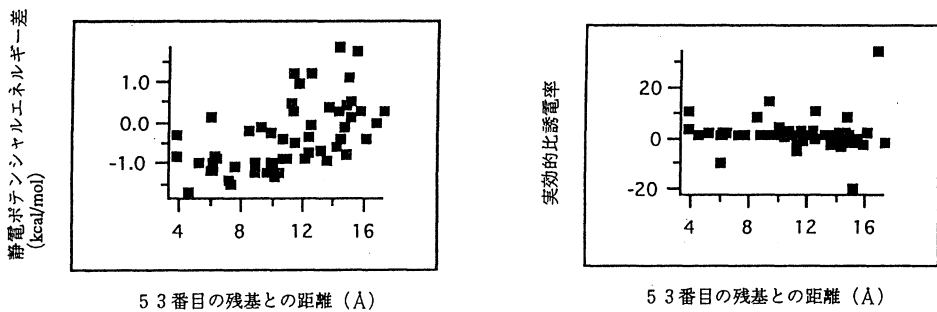


fig.8 53番目の残基との距離と静電ポテンシャルエネルギー差の関係

fig.9 53番目の残基との距離と実効的比誘電率との関係

[2]

aass-53n と aass-53d のシミュレーションで得た、20ps 分のトラジェクトリーによる結果を示す。

(1) 31番目の残基と53番目の残基における静電ポテンシャルエネルギーの時間変化 (fig.6)

20ps ではだいたいポテンシャルが平衡に達していることが分かる。ただし、aass-53dの方は揺らぎが大きい。15ps位からはいくらか安定しているようなので、長いシミュレーションが出来るのならその部分をとって解析するべきと言える。

なお、残基の位置とは、 $C\alpha$ の位置のことである。また、静電ポテンシャルエネルギーとは、静電ポテンシャルにその位置にある電荷をかけたもので、31番目の残基では、 $0.035e$ 、53番目の残基では、 $0.035e$ である。電位差を知りたい場合は、 $1V \cdot e = 23.06054 \text{ kcal/mol}$ の換算で計算すればいい。

(2) 53番目の残基との距離と静電ポテンシャルエネルギーの関係 (fig.7)

53番目の残基の $C\alpha$ と各残基の $C\alpha$ との距離とそこでの静電ポテンシャルエネルギーの関係である。やはり、aass-53dの方は少しばらつきが大きい。

(3) 53番目の残基との距離と静電ポテンシャルエネルギー差の関係 (fig.8)

(2) の aass-53n から aass-53d を引いたものである。これは、ちょうど aass-53n と aass-53d の53番目の残基における荷電の差がタンパク質水系に作る静電場に対応する。荷電の差は $-1e$ なので、ポテンシャルエネルギー差が正になるのは本来おかしい。

(4) 53番目の残基との距離と実効的比誘電率との関係 (fig.9)

実効的比誘電率は距離によらずだいたい 1.5 となった。

4、発表・出版実績または予定

田中全 修士論文

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1997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279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. 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
2. Determination of the Three-Dimensional Structure of a New
Crystalline Form of N-Acetyl-Pro-Gly-Phe As Revealed By ¹³C REDOR,
S-Ray Diffraction, and Molecular Dynamics Calculation
Akira NAITO, Katsuyuki NISHIMURA, Shigeki KIMURA, Satoru TUZI,
Misako AIDA, Noritake YASUOKA and Hazime SAITO /
J.Phys.Chem., 100 No.36(1996)14995
3. Electron-Correlation Effects on Geometrical and Electronic
Structures of Si_nNa Clusters
R. KISHI, A. NAKAJIMA, S. IWATA and K. KAYA /
Surf.Rev.Lett., 3 No.1(1996)365
4. Theoretical Study of Carbon Doped Small Silicon Clusters: Electron
Affinities of Si_nC(n=2-5)
Reiko KISHI, Motoki GOMEI and Atsushi NAKAJIMA, Suehiro IWATA and
Koji KAYA / J.Chem.Phys., 104 No.21(1996)8593
5. Photoelectron Spectroscopy of Silicon-Fluorine Binary Cluster
Anions(Si_nF_m⁻)
Hiroshi KAWAMATA, Yuichi NEGISHI, Reiko KISHI, Suehiro IWATA,
Atsushi NAKAJIMA and Koji KAYA /

- J.Chem.Phys., 105 No.13(1996)5369-5376
6. Ab Initio Study of ^{13}C Shieldings for Linear π -Conjugated Systems.
Theoretical Determination of the C12-C13 Conformation in the Chromophore of Rhodopsin
Hirohiko HOUJOU, Minoru SAKURAI, Naoki ASAKAWA, Yoshio INOUE and Yusuke TAMURA / J.Am.Chem.Soc., 118 No.37(1996)8904
 7. Dielectric Medium Effects on Absorption Maxima of Protonated Retinylidene Schiff Bases as Model of Rhodopsin
Hirohiko HOUJOU, Minoru SAKURAI and Yoshio INOUE / Chem.Lett., (1996)1075
 8. Molecular Dynamics Simulations of Anomalous Relaxation in a Binary Lennard-Jones System
Susumu FUJIWARA and Fumiko YONEZAWA / Phys.Rev.E 54 No.1(1996)644
 9. Anomalous Relaxation in Fractal and Disordered Systems
Susumu FUJIWARA and Fumiko YONEZAWA / J.Non-Cryst.Solids 198-200(1996)507
 10. Ab Initio Studies on the Structures, Vertical Electron Detachment Energies, and Fragmentation Energies of C_nN^- Clusters
Chang-Guo ZHAN and Suehiro IWATA / J.Chem.Phys.,104(1996)9058
 11. Multiconfiguration Self-Consistent Field Procedure Employing Linear Combination of Atomic-Electron Distributions
Seiichiro TEN-NO and Suehiro IWATA / J.Chem.Phys.,105(1996)3604
 12. Theoretical Studies of Geometric Structures of Phenol-Water Clusters and Their Infrared Absorption Spectra in the O-H Stretching Region
Hidekazu WATANABE and Suehiro IWATA / J.Chem.Phys.,105(1996)420
 13. Photoelectron Spectroscopy of Silicon-Carbon Cluster Anions
A.NAKAJIMA, T.TAGUWA, K.NAKAO, M.GOMEI, R.KISHI, S.IWATA and K.KAYA / Surf.Rev.Lett., 3 No.1(1996)411
 14. Photoelectron Spectroscopy of Binary-Metal Cluster Anions Containing Sulfur Atom
A.NAKAJIMA, T.TAGUWA, K.NAKAO, K.HOSHINO, S.IWATA and K.KAYA / Surf.Rev.Lett., 3 No.1(1996)417

15. Electron-Correlation Effects on Geometrical and Electronic Structures of Si_nNa Clusters
R.KISHI, A.NAKAJIMA, S.IWATA and K.KAYA /
Surf.Rev.Lett., 3 No.1(1996)365
16. Does the Proton-Transfer Reaction Take Place in the Ground State of Phenol- $(\text{H}_2\text{O})_4$ Clusters?
Hidekazu WATANABE and Suehiro IWATA /
Int.J.Quant.Chem., 60,S30(1996)1607
17. On Approximating Electron Repulsion Integrals with Linear Combination of Atomic-Electron Distributions
Seiichiro TEN-NO and Suehiro IWATA /
Int.J.Quant.Chem., 60,S30(1996)1319
18. Ab Initio Studies of Silicon and Nitrogen Clusters: Cyclic or Linear Si_2N ?
Fernando R.ORNELLAS and Suehiro IWATA /
J.Phys.Chem., 100 No.26(1996)10919
19. Photoelectron Spectroscopy of Silicon-Fluorine Binary Cluster Anions $(\text{Si}_n\text{F}_m^-)$
Hiroshi KAWAMATA, Yuichi NEGISHI, Reiko KISHI, Suehiro IWATA, Atsushi NAKAJIMA and Koji KAYA / J.Chem.Phys., 105(1996)5369
20. Hybrid Procedure of Ab Initio Molecular Orbital Calculation and Monte Carlo Simulation for Studying Intracluster Reactions: Applications to $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-4$)
Toshio ASADA and Suehiro IWATA / Chem.Phys.Lett., 260(1996)1
21. Structures and Energetics of New Nitrogen and Silicon Molecules: An Ab Initio Study of Si_2N_2
Fernando R.ORNELLAS and Suehiro IWATA /
J.Phys.Chem., 100 No.40(1996)16155
22. Size Dependence of the Photoabsorption Spectra of Ar_n^+ , $n=4-25$: A Solvation Effect on the Ar_3^+ Chromophore
Tsutomu IKEGAMI and Suehiro IWATA /
J.Chem.Phys., 105(1996)10734
23. Theoretical Prediction of the ^{31}P NMR Chemical Shift of the Hexa-Coordinate Phosphorus Intermediate for the Phosphoryl Ester Exchange and $\text{N}\rightarrow\text{O}$ Migration Reactions of Dimethyloxyphosphoryl-Threonine

- Chang-Guo ZHAN and Suehiro IWATA / Chem.Lett., (1997)3
24. Molecular Orbital Studies of the Structures and Reactions of a Singly Charged Calcium Ion with Water Clusters, $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$
Hidekazu WATANABE and Suehiro IWATA / J.Phys.Chem., A101(1997)487
 25. Ab Initio Studies on the Structures, Vertical Electron Detachment Energies, and Fragmentation Energies of C_nB^- Clusters
Chang-Guo ZHAN and Suehiro IWATA / J.Phys.Chem., A101(1997)591
 26. Resonance Raman and FTIR Spectra of Isotope-Labeled Reduced 1,4-Benzoquinone and Its Protonated Forms in Solutions
Xiaojie ZHAO, Hiroshi IMAHORI, Chang-Guo ZHAN, Yoshiteru SAKATA, Suehiro IWATA and Teizo KITAGAWA /
J.Phys.Chem., A101(1997)622
 27. Theoretical Study of Cyclic Isomers of HNO_x ($x=2-6$)
Yumin LI and Suehiro IWATA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 70(1997)79
 28. Diazasilene(SiNN): Is There a Conflict Between Experiment and Theory?
Fernando R.ORNELLAS, Leonardo T.UENO, Suehiro IWATA /
J.Chem.Phys., 106(1997)151
 29. Comparative Ab Initio and Hybrid DFT Studies Relevant to an Experimental Investigation of Neutral and Cationic $[\text{Si}, \text{P}, \text{H}_2]$ Isomers
Jan HRUSAK, Detlef SCHRODER, Helmut SCHWARZ and Suehiro IWATA /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 70(1997)777
 30. Synthesis and Crystal Structure of Bis(Ethylenediamine)-Diisothiocyanatonickel(II)-Benzene: A New 'Werner-Type' Clathrate Compound
Philip J.SQUATTRITO, Toschitake IWAMOTO and Shin-ichi NISHIKIORI /
Chem.Commun., (1996)2665
 31. Three-Dimensional Cage-Like Polycyanopolycadmiate Network Accommodating Werner Complexes; The Crystal Structure of $[\text{Cd}(\text{dien})_2] \cdot [\text{Cd}_2(\text{CN})_3(\text{dien})_2] \cdot [\text{Cd}_8(\text{CN})_{19}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{dien} = (\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2)_2\text{NH}$, Diethylenetriamine)
Hiroyuki KURIHARA, Shin-ichi NISHIKIORI and Toschitake IWAMOTO /
Chem.Lett., (1997)61
 32. How the Anisotropy of Transport and Magnetic Properties Changes with T_k as Evidenced in CePtSi_2 and CeNiSi_2

- M.KASAYA, M. ITO, A. ONO and O. SAKAI / Physica B 223&224(1996)336
33. Analysis for Softening of Elastic Constant and Specific Heat in $CePd_2Al_3$ - Quadrupole Response Induced by the Kondo Effect -
Yukihiro SHIMIZU and Osamu SAKAI / J. Phy. Soc. Jpn., 65 No. 8 (1996) 2632
34. Magnetic Excitation and Transport Coefficients of the Impurity Anderson Model - Comparison Between the 2-Fold and 4-Fold Models -
Shunya SUZUKI, Osamu SAKAI and Yukihiro SHIMIZU /
J. Phys. Soc. Jpn., 65 No. 12 (1996) 4034
35. High-Resolution Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of CeBi
H. KUMIGASHIRA, S. H. YANG, T. YOKOYA, A. CHAINANI, T. TAKAHASHI,
A. UESAWA, T. SUZUKI, O. SAKAI and Y. KANETA /
Phys. Rev., B 54 NO. 13 (1996) 9341
36. An Extended Impurity Anderson Model Showing Divergent Susceptibility and Decreasing Resistivity with Decreasing Temperature
O. SAKAI, S. SUZUKI, Y. SHIMIZU, H. KUSUNOSE and K. MIYAKE /
Solid State Commun., 99 No. 7 (1996) 461
37. Competition and Transitions of the Ground State Properties of the Impurity Anderson Model with Multi-Electron Occupancy
O. SAKAI, S. SUZUKI and Y. SHIMIZU /
Solid State Commun., 101 No. 11 (1997) 791
38. Many Body Effects on Electron Tunneling Through Quantum Dots in an Aharonov-Bohm Circuit
Wataru IZUMIDA, Osamu SAKAI and Yukihiro SHIMIZU /
J. Phys. Soc. Jpn., 66 No. 3 (1997) 717
39. Excited States of Free Base Phthalocyanine Studied by the SAC-CI Method
Kazuo TOYOTA, Jun-ya HASEGAWA and Hiroshi NAKATSUJI /
J. Phys. Chem., A 101 No. 4 (1997) 446
40. Ab Initio Molecular Orbital Model of Scanning Tunneling Microscopy. Benzene and Benzene Adsorbed on a Ag Surface
M. HIDAKA, T. FUJITA, H. NAKAI and H. NAKATSUJI /
Chem. Phys. Lett., 264 (1997) 371
41. Theoretical Study on the Thermal and Photochemical Isomerization Reactions of Dicyanoacetylene Complex of Platinum $Pt(PH_3)_2(C_4N_2)$
Hiromi NAKAI, Sumihito FUKADA and Hiroshi NAKATSUJI /

- J.Phys.Chem.,A 101 No.6(1997)973
42. Ground and Excited States of Carboxyheme:a SAC/SAC-CI Study
H.NAKATSUJI,Y.TOKITA,J.HASEGAWA and M.HADA /
Chem.Phys.Lett.,256(1996)220
 43. Frozen-Orbital Analysis of the Excited States of Metal Complexes
in High Symmetry: O_h Case
Hiromi NAKAI,Hirosh MORITA and Hiroshi NAKATSUJI /
J.Phys.Chem.,100 No.39(1996)15753
 44. Theoretical Study of the Ionized Electronic Structure of the
Octahedral Complex MoF_6
Hiroshi MORITA,Hiromi NAKAI,Pasquale TOMASELLO and Hiroshi
NAKATSUJI / Bull.Chem.Soc.Jpn.,69(1996)1893
 45. The Electronic Spectra of Ethylene
Charles C. BALLARD,Masahiko HADA and Hiroshi NAKATSUJI /
Bull.Chem.Soc.Jpn.,69(1996)1901
 46. 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 No.2(1996)694
 47. 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,A(1996)63
 48. CO and NO Adsorption on Copper-Containing Zeolite. A Theoretical
Ab Initio Study
N.U.ZHANPEISOV,H.NAKATSUJI,M.HADA,H.NAKAI and M.ANPO /
Catalysis Lett.,42(1996)173
 49. Cluster Quantum-Chemical MINDO/3 Study of HCOOH Interactions with
Nonpolar(1010)Surface of ZnO
N.U.ZHANPEISOV,H.NAKATSUJI,M.HADA and M.YOSHIMOTO /
J.Mol.Catalysis A118(1997)69
 50. Repulsive Interaction of CO^+ and a Pt Surface Derived from Very Low
Energy Ion Scattering
Yoshitada MURATA,Katsuyuki FUKUTANI and Hiroshi NAKATSUJI /
Surf.Sci.,363(1996)112
 51. Spin-Orbit Effect on the Magnetic Shielding Constant Using the Ab
Initio UHF Method:Tin Tetrahalides

- H.KANEKO, M.HADA, T.NAKAJIMA and H.NAKATSUJI /
Chem.Phys.Lett., 261(1996)1
52. Relativistic Study of Nuclear Magnetic Shielding Constants:
Tungsten Hexahalides and Tetraoxide
M.HADA, H.KANEKO and H.NAKATSUJI / Chem.Phys.Lett., 261(1996)7
53. Relativistic Study of Nuclear Magnetic Shielding Constants:
Hydrogen Halides
Charles C.BALLARD, Masahiko HADA, Hiroaki KANEKO and Hiroshi
NAKATSUJI / Chem.Phys.Lett., 254(1996)170
54. Relativistic Study of Nuclear Magnetic Shielding Constants: Mercury
Dihalides
H.NAKATSUJI, M.HADA, H.KANEKO and C.C.BALLARD /
Chem.Phys.Lett., 255(1996)195
55. Changes in the Electronic Structures of Trans-Polyenes in the 1^1A_g
and 2^1A_g States Induced by Molecular Vibrations
Hajime TORII and Mitsuo TASUMI / Chem.Phys.Lett., 260(1996)195
56. Vibrational Analysis of a Schiff Base Based on Ab Initio Molecular
Orbital Calculations: Effect of Electron Correlation on the C=N
Stretching Force Constant and the Origin of the Shift of the C=N
Stretching Frequency Upon Protonation and Hydrogen-Bond Formation
Satoshi MASUDA, Hajime TORII and Mitsuo TASUMI /
J.Phys.Chem., 100 No.38(1996)15328
57. Infrared Intensities of the C=C and C=N Stretching Modes of
Conjugated Schiff Bases. A Study Based on Ab Initio Molecular
Orbital Calculations
Satoshi MASUDA, Hajime TORII and Mitsuo TASUMI /
J.Phys.Chem., 100 No.38(1996)15335
58. Inelastic Neutron Scattering from Trans-Polyacetylene
So HIRATA, Hajime TORII, Yukio FURUKAWA, Mitsuo TASUMI and John
TOMKINSON / Chem.Phys.Lett., 261(1996)241
59. Stereostructural and Vibrational Analyses of *cis*-Polyacetylene
Based on Density Functional Calculations of Oligoenes
So HIRATA, Hajime TORII and Mitsuo TASUMI /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 69(1996)3089
60. Charge Fluxes and Changes in Electronic Structures as the Origin
of Infrared Intensities in the Ground and Excited Electronic States

- Hajime TORII and Mitsuo TASUMI / J. Phys. Chem., B, 101 No.3 (1997) 466
61. Vibrational Analyses of the Tetrathiosquarate Ion Based on Ab Initio Molecular Orbital and Density Functional Calculations: Effect of the Jahn-Teller Distortion in the Excited Electronic State on Raman Intensities
Hajime TORII, Mitsuo TASUMI, Ian M. BELL and Robin J.H. CLARK / Chem. Phys., 216 (1997) 67
62. Effects of Bulk and Interface Scattering on Giant Magnetoresistance in Magnetic Multilayers
Junichiro INOUE / J. Magn. Magn. Mater. 164 (1996) 273
63. Theory of Spin-Dependent Tunneling and Transport in Magnetic Nanostructures (invited)
S. MAEKAWA, J. INOUE and H. ITOH / J. Appl. Phys., 79 (1996) 4730
64. Spin and Orbital Excitations in Perovskite Mn Oxides
Jun-ichiro INOUE, Sumio ISHIHARA, Wataru KOSHIBAE and Sadamichi MAEKAWA / Czech J. Phys., 46 (1996) 1861
65. Spin and Orbital Orderings and Their Excitations in Perovskite Mn Oxides
J. INOUE, S. ISHIHARA, W. KOSHIBAE, Y. KAWAMURA, S. OKAMOTO and S. MAEKAWA / Czech J. Phys., 46 (1996) 3225
66. Carrier Dynamics and Magneto-Transport in Kondo-Hubbard Model
J. INOUE, S. AKAZAWA and S. MAEKAWA / Czech J. Phys., 46 (1996) 1859
67. Interplay of Spin and Orbital Orderings in Perovskite Manganites
Wataru KOSHIBAE, Yuhki KAWAMURA, Sumio ISHIHARA, Satoshi OKAMOTO, Jun-ichiro INOUE and Sadamichi MAEKAWA / J. Phys. Soc. Jpn., 66 (1997) 957
68. Effective Hamiltonian in Manganites: Study of the Orbital and Spin Structures
S. ISHIHARA and J. INOUE / Phys. Rev. B 55 (1997) 8280
69. Many-Electron Hyperpolarizability Density Analysis: Application to the Dissociation Process of One-Dimensional H₂
Masayoshi NAKANO, Hidemi NAGAO and Kizashi YAMAGUCHI / Phys. Rev. A 55 No.2 (1997) 1503
70. Many-Electron-Wavepackets Method
H. NAGAO, M. NAKANO, S. YAMANAKA, S. YAMADA, D. YAMAKI, I. SHIGEMOTO, S. KIRIBAYASHI, K. Yamagushi and Y. SHIGETA /

Int.J.Quantum Chem.Symp.30(1996)1291

71. 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
72. 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
73. 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
74. 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
75. Thermochromism and Dynamics of Organometallic Conjugated Systems: Zirconocene Complex of 1,4-Diphenyl-1,3-Butadiene
Sadamu TAKEDA, Hiroki FUKUMOTO, Kazushi MASHIMA, Goro MARUTA, Kizashi YAMAGUCHI AND Akira NAKAMURA / J.Phys.Chem., 101(1996)278
76. Opportunities for New Physics in Molecular Magnetism
Dante GATTESCHI and Kizashi YAMAGUCHI / Kluwer Academic Publishers; E. Coronade ed. (1996)561
77. Static Second Hyperpolarizabilities γ of Nitroxide Radical and Formaldehyde: Evaluation of Spatial Contributions to γ by a Hyperpolarizability Density Analysis
Satoru YAMADA, Masayoshi NAKANO, Isamu SHIGEMOTO and Kizashi YAMAGUCHI / Chem.Phys.Lett., 254(1996)158
78. 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, Kizashi YAMAGUCHI /
Chem. Phys. Lett., 251 (1996) 381
79. Theoretical Study of the Second Hyperpolarizabilities of Three Charged States of Pentalene. A Consideration of the Structure-Property Correlation for the Sensitive Second Hyperpolarizability
Masayoshi NAKANO, Shinji KIRIBAYASHI, Satoru YAMADA, Isamu SHIGEMOTO and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 262 (1996) 66
80. 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
81. Damping Wave Packet Approach: A Calculation Method of Nonperturbative Nonlinear Optical Susceptibilities Including Effects of Nuclear Motion at Finite Temperatures
Masayoshi NAKANO, Yoichi MATSUZAKI, Hidemi NAGAO, Satoru YAMADA, Isamu SHIGEMOTO and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 258 (1996) 307
82. Theoretical Studies on Nonlinear Optical Properties of Organometallic Conjugated Systems I: Static Third-Order Hyperpolarizabilities of First-Transition-Metal and Metal-Methylene Cations
Isamu SHIGEMOTO, Masayoshi NAKANO, Satoru YAMADA, Shinji KIRIBAYASHI and Kizashi YAMAGUCHI /
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 286 (1996) 159
83. Theoretical Study of the Effective Exchange Interactions Between Nitroxides Via Hydrogen Atoms
Takashi KAWAKAMI, Sadamu TAKEDA, Wasuke MORI and Kizashi YAMAGUCHI /
Chem. Phys. Lett., 261 (1996) 129
84. Theoretical Approaches to Molecular Magnetism
T. KAWAKAMI, S. YAMANAKA, D. YAMAKI, W. MORI and K. YAMAGUCHI /
ACS Symp. 644, 30 (1996)
85. Magnetic Properties of Basic Copper(II) Formates
Kenji UEDA, Satoshi TAKAMIZAWA, Wasuke MORI and Kizashi YAMAGUCHI /
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 286 (1996) 17
86. Calculation of Magnetization by Path Integral Method II

- Takashi KAWAKAMI, Hidemi NAGAO, Kenji UEDA, Wasuke MORI and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 286 (1996) 177
87. Ab Initio MO Calculations of Superexchange Integrals for Transition-Metal Fluorides: $\text{MF}^{\text{M}^{3+}}$ (M=Cu(II), Ni(II) and Mn(II)). Active Control of the Magnetic States
Masataka FUJIWARA, Masamichi NISHINO, Satoshi TAKAMIZAWA, Wasuke MORI and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 286 (1996) 185
88. Theoretical Studies of Direct Exchange Couplings Between Transition Metal Ions I. Naked Binuclear Chromium(II) and Molybdenum(II) Systems
Masamichi NISHINO, Mitsuhiro TANAKA, Sadamu TAKEDA, Kazushi MASHIMA, Wasuke MORI, Kazuhide TANI, Akira NAKAMURA and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 286 (1996) 193
89. Theoretical Studies of Direct Exchange Couplings Between Transition Metal Ions II. Tetranuclear Transition Metal Systems
Masamichi NISHINO, Mitsuhiro TANAKA, Sadamu TAKEDA, Kazushi MASHIMA, Wasuke MORI, Kazuhide TANI, Akira NAKAMURA and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 286 (1996) 201
90. Calculation of Magnetization by Path Integral Method I
Hidemi NAGAO, Hiroyuki KAWABE, Takashi KAWAKAMI, Mitsutaka OKUMURA, Wasuke MORI, Kiyoshi NISHIKAWA and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 286 (1996) 171
91. Nonadiabatic Treatment of Molecular Systems by the Wavepackets Method
H. NAGAO, K. KODAMA, Y. SHIGETA, K. NISHIKAWA, H. KAWABE, M. NAKANO and K. YAMAGUCHI / Int. J. Quantum Chem. Symp., 30 (1996) 49
92. MD Study of the Mixed Alkali Effect in Terms of the Potential Surface in the Lithium-Potassium Metasilicate Glass
Junko HABASAKI, Isao OKADA and Yasuaki HIWATARI / J. Non-Cryst. Solids 208 (1996) 181
93. Fracton Excitation and Levy Flight Dynamics in Alkali Silicate Glasses
Junko HABASAKI, Isao OKADA and Yasuaki HIWATARI / Phys. Rev. B 55 No.10 (1997) 6309

94. Conformational Dependence of the Isolated C-D Stretching and CHD Rocking Vibrations of Selectively Monodeuterated Alkyl Chains as Proved by Conformational Polymorphism of 1-Bromopentane
Keiichi OHNO, Hiroshi YOSHIDA and Hiroatsu MATSUURA /
Spectrochim. Acta Part A 52 (1996) 1377
95. Conformational Analysis of Nonionic Surfactants in Water by a Selective Monodeuteration Method. C-D Stretching Infrared Spectroscopy of α -Monodeuterododecyl- ω -Hydroxytris (Oxyethylene)s
Sei MASATOKI, Keiichi OHNO, Hiroshi YOSHIDA and Hiroatsu MATSUURA /
J. Phys. Chem., 100 No. 20 (1996) 8487
96. Conformation-Sensitive Isolated C-D Stretching Vibrations in Alkoxy Chains
Keiichi OHNO, Hidetaka ABE, Sei MASATOKI, Hiroshi YOSHIDA and Hiroatsu MATSUURA / J. Phys. Chem., 100 No. 30 (1996) 12674
97. Conformational Stability of 1,2-Dimethoxyethane in the Gas Phase Studied by Infrared Spectroscopy: Importance of an Intramolecular 1,5-CH...O Interaction
Hiroshi YOSHIDA, Takeshi TANAKA and Hiroatsu MATSUURA /
Chem. Lett., (1996) 8 637
98. Evidence for Multiple Dissociation Components and Orbital Alignment in 205 nm Photodissociation of N₂O
Toshinori SUZUKI, Hideki KATAYANAGI, Yuxiang MO and Kenichi TONOKURA /
Chem. Phys. Lett., 256 (1996) 90
99. Simultaneous Measurement of Recoil Velocity and Alignment of S(¹D₂) Atoms in Photodissociation of OCS
Yuxiang MO, Hideki KATAYANAGI, Michael C. HEAVEN and Toshinori SUZUKI /
Phys. Rev. Lett., 77 No. 5 (1996) 830
100. Nature of the Intramolecular Se...N Nonbonded Interaction of 2-Selenobenzylamine Derivatives. An Experimental Evaluation by ¹H, ⁷⁷Se, and ¹⁵N NMR Spectroscopy
Michio IWAOKA and Shuji TOMODA / J. Am. Chem. Soc., 118 No. 34 (1996) 8077
101. Design of Optically Active Selenium Reagents Having a Chiral

- Tertiary Amino Group and Their Application to Asymmetric Inter- and Intramolecular Oxyselenenylations*
Ken-ichi FUJITA, Kazuhisa MURATA, Michio IWAOKA and Shuji TOMODA / *Tetrahedron*, 53 No.6(1997)2029
102. Quantitative Analyses of Cieplak vs. Felkin-Anh Effects in Hydride Reduction of Cyclohexanone
Takatoshi SENJU and Shuji TOMODA / *Chem.Lett.*, (1997)431
103. Monte Carlo Simulation of n-Paraffins and Higher Alcohols in Supercritical Carbon Dioxide
Y. IWAI, Y. KOGA and Y. ARAI / *Fluid Phase Equilibria* 116(1996)267
104. Monte Carlo Simulation of Solubilities of Aromatic Compounds in Supercritical Carbon Dioxide by a Group Contribution Site Model
Yoshio IWAI, Hirohisa UCHIDA, Yoshio KOGA, Yasuhiko ARAI and Yasuhiko MORI / *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 No.10(1996)3782
105. Molecular Dynamics Simulation of Diffusion Coefficients of Naphthalene and 2-Naphthol in Supercritical Carbon Dioxide
Yoshio IWAI, Hidenori HIGASHI, Hirohisa UCHIDA and Yasuhiko ARAI / *Fluid Phase Equilibria* 127(1997)251
106. 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
107. 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
108. Molecular Structure of Propyleneimine Studied by Gas Electron Diffraction Combined with Rotational Constants and Ab Initio Calculations
Hideo FUJIWARA, Toru EGAWA, Hiroshi TAKEUCHI and Shigehiro KONAKA / *J. Mol. Struct.*, 380(1996)63
109. Molecular Structure of 3-Methylthiophene Studied by Gas Electron Diffraction Combined with Microwave Spectroscopic Data
Masayuki TANABE, Nobuhiko KUZE, Hiroshi TAKEUCHI and Shigehiro KONAKA / *J. Mol. Struct.*, 380(1996)205

110. Investigation of Pyrolysis Products of Propylenimine by Gas Electron Diffraction Combined with Ab Initio Calculations. Molecular Structures of $\text{CH}_3\text{-NH-CH=CH}_2$ and $\text{CH}_3\text{-N=CH-CH}_3$
Hideo FUJIWARA, Toru EGAWA and Shigehiro KONAKA /
J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 1346
111. Thermal Unimolecular Decomposition of Acetic Anhydride in the Gas Phase
M. AKAO, K. SAITO, K. OKADA, O. TAKAHASHI and K. TABAYASHI /
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 100 (1996) 1237
112. 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
113. The Unimolecular Decomposition of Cyclobutanol: Experimental and Theoretical Study
Seiji TANAKA, Susumu TOMARIGUCHI, Ko SAITO, Osamu TAKAHASHI and Kiyohiko TABAYASHI / Israel J. Chem., 36 (1996) 249
114. 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
115. 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
116. Infrared Spectroscopy of $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ ($n=6-9$): Shell Structures and Collective ν_2 Vibrations
Masahiko ICHIHASHI, Junsei YAMABE, Kanae MURAI, Shinji NONOSE, Kimihiko HIRAO and Tamotsu KONDOW /
J. Phys. Chem., 100 (1996) 10050
117. Approaches to Bifurcating Reaction Path
Tetsuya TAKETSUGU, Nobuo TAJIMA and Kimihiko HIRAO /
J. Chem. Phys., 105 (1996) 1933
118. A Complete Active Space Valence Bond (CASVB) Method
Kimihiro HIRAO, Haruyuki NAKANO, Kenichi NAKAYAMA and Michel DUPUIS /
J. Chem. Phys., 105 (1996) 9227
119. Theoretical Study of the $\pi \rightarrow \pi^*$ Excited States of Linear Polyene Radical Cations and Dications

- Yukio KAWASHIMA, Kenichi NAKAYAMA, Haruyuki NAKANO and Kimihiko HIRAO / Chem. Phys. Lett., 267 (1997) 82
120. Kinetic Studies on the Pyrolysis of H₂S
Hiroumi SHIINA, Masaaki OYA, Koichi YAMASHITA, Akira MIYOSHI and Hiroyuki MATSUI / J. Phys. Chem., 100 (1996) 2136
121. Ab Initio Studies on the Interstellar Molecules C₃H₂ and C₃H and the Mechanism for the Neutral-Neutral Reaction C(³P) + C₂H₂
Junko TAKAHASHI and Koichi YAMASHITA / J. Chem. Phys., 104 (1996) 6613
122. Normal Mode and Isomerization Bending States in HCP: Periodic Orbit Assignment and Spectroscopic Signature
Stavros C. FARANTOS, Hans-Martin KELLER and Reinhard SCHINKE, Koichi YAMASHITA and Keiji MOROKUMA / J. Chem. Phys., 104 (1996) 10055
123. Studies on the Reactions of Atomic Sulfur (³P) with H₂, D₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, n-C₄H₁₀, and i-C₄H₁₀
Kentaro TSUCHIYA, Koichi YAMASHITA, Akira MIYOSHI and Hiroyuki MATSUI / J. Phys. Chem., 100 (1996) 17202
124. Molecular Dynamics Simulation Study of the Anomalous Thermal Conductivity of Clathrate Hydrates
Ryoji INOUE, Hideki TANAKA and Koichiro NAKANISHI / J. Chem. Phys., 104 (1996) 9569
125. Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Bonding in Monoethanolamine
J. K. BUTTON, K. E. GUBBINS, H. TANAKA and K. NAKANISHI / Fluid Phase Equilibria 116 (1996) 320
126. Effects of Solute Size on the Local Solvent Density and Solute Solubility in Infinitely Dilute Supercritical Solutions
X. C. ZENG, J. W. SHEN, H. TANAKA, K. NAKANISHI and H. YUAN / Fluid Phase Equilibria 116 (1996) 296
127. Phase Behaviors of Supercooled Water: Reconciling a Critical Point of Amorphous Ices with Spinodal Instability
Hideki TANAKA / J. Chem. Phys., 105 (1996) 5099
128. Thermodynamic Stability of Hexagonal and Cubic Ices
Hideki TANAKA and Ichiro OKABE / Chem. Phys. Lett., 259 (1996) 593
129. Molecular Dynamics Study of Polymer-Water Interaction in Hydrogels. 1. Hydrogen-Bond Structure
Yoshinori TAMAI, Hideki TANAKA and Koichiro NAKANISHI /

- Macromolecules 29(1996)6750
130. Molecular Dynamics Study of Polymer-Water Interaction in Hydrogels.
2. Hydrogen-Bond Dynamics
Yoshinori TAMAI, Hideki TANAKA and Koichiro NAKANISHI /
Macromolecules 29(1996)6761
131. RISM Integral Equation Study of Local Solvation Behavior of
Naphthalene in Supercritical Carbon Dioxide
Kenichiro KOGA, Hideki TANAKA and X.C.ZENG /
J. Phys. Chem., 100(1996)16711
132. Density Dependence of Structure of Supercritical Carbon Dioxide
Along an Isotherm
Ryo ISHII, Susumu OKAZAKI, Isao OKADA, Michihiro FURUSAKA, Noboru
WATANABE, Masakatsu MISAWA and Toshiharu FUKUNAGA /
J. Chem. Phys., 105(1996)7011
133. Molecular Dynamics Study of a Lipid
Bilayer: Convergence, Structure, and Long-Time Dynamics
Wataru SHINODA, Nobuo NAMIKI and Susumu OKAZAKI /
J. Chem. Phys., 106(1997)5731
134. Molecular Dynamics Simulations of a Simple Tripeptide, N-Acetyl-
Pro-Gly-Phe in the Crystalline States: Distinction of the β -Turn
Type I from the Type II Form
Misako AIDA, Akira NAITO and Hazime SAITO /
J. Mol. Struct. (Theochem) 388(1996)187
135. Determination of the Three-Dimensional Structure of a New
Crystalline Form of N-Acetyl-Pro-Gly-Phe As Revealed by ¹³C
REDOR, X-Ray Diffraction, and Molecular Dynamics Calculation
Akira NAITO, Katsuyuki NISHIMURA, Shigeki KIMURA, Satoru TUZI, Misako
AIDA, Noritake YASUOKA and Hazime SAITO /
J. Phys. Chem., 100(1996)14995
136. Alanine Exchanges of Polar Amino Acids in the Transmembrane Domains
of a Platelet-Activating Factor Receptor Generate Both
Constitutively Active and Inactive Mutants
Isao ISHII, Takashi IZUMI, Hiroaki TSUKAMOTO, Hideaki UMEYAMA, Michio
UI, and Takao SHIMIZU / J. Biol. Chem., 272(1997)7846

137. Genetic Characterization of Protein C Deficiency in Japanese Subjects Using a Rapid and Nonradioactive Method for Single-Strand Conformational Polymorphism Analysis and a Model Building
Toshiyuki MIYATA, Toshiyuki SAKATA, Yan-Zhen ZHENG, Hiroaki TSUKAMOTO, Hideaki UMEYAMA, Shinichiro UCHIYAMA, Masami IKUSAKA, Akira YOSHIOKA, Yasufumi IMANAKA, Hironobu FUJIMURA, Jun-ichi KAMBAYASHI and Hisao KATO / *Thrombosis & Haemostasis* 76(1996)302
138. Kinetics of the $\text{SiH}_3 + \text{O}_2$ Reaction: A New Transition State for SiO Production
Y. MURAKAMI, M. KOSHI, H. MATSUI, K. KAMIYA and H. UMEYAMA / *J. Phys. Chem.*, 100(1996)17501
139. Controlling Substrate Preference and Transglycosylation Activity of Neopullulanase by Manipulating Steric Constraint and Hydrophobicity in Active Center
Takashi KURIKI, Hiroki KANEKO, Michiyo YANASE, Hiroki TAKATA, Jiro SHIMADA, Susumu HANDA, Toshikazu TAKADA, Hideaki UMEYAMA and Shigetaka OKADA / *J. Biol. Chem.*, 271(1996)17321
140. Application of the New "Integrated MO + MM" (IMOMM) Method to the Organometallic Reaction $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2 + \text{H}_2$ (R=H, Me, *t*-Bu, and Ph)
Toshiaki MATSUBARA, Feliu MASERAS, Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / *J. Phys. Chem.*, 100(1996)2573
141. A Combined ab Initio MO-MM Study on Isotacticity Control in Propylene Polymerization with Silylene-Bridged Group 4 Metallocenes. C_2 Symmetrical and Asymmetrical Catalysts
Tohru YOSHIDA, Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / *Organometallics* 15(1996)766
142. An ab Initio MO Study on the Transformation of Acetylene to Vinylidene in the Coordination Sphere of Rhodium(I). The Intra- and Intermolecular Proton Transfer Mechanism
Yasuo WAKATSUKI, Nobuaki KOGA, Helmut WERNER AND Keiji MOROKUMA / *J. Am. Chem. Soc.*, 119(1997)360
143. Theoretical Study on the Structures of Iminopnictoranes and Their Reactions with Formaldehyde
Jugo KOKETSU, Yoshihiko NINOMIYA, Yoshizo SUZUKI and Nobuaki KOGA / *Inorg. Chem.*, 36(1997)694

144. Asymmetric Carbonyl Addition Reactions to Benzyloxyaldehydes by Binaphthol-Titanium Catalyst: *Anti*-vs. *Syn*-Diastereofacial Preference in Anomalous Nonchelation Complexation
Koichi MIKAMI, Satoru MATSUKAWA, Eiji SAWA, Akinori HARADA and Nobuaki KOGA / *Tetrahedron Lett.*, 38(1997)1951
145. A Quasiclassical Trajectory Calculation for the Penning Ionization $\text{H}_2\text{O} + \text{He}^*(2^3\text{S}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{He} + \text{e}^-$: Rotational Cooling Effects
Toshimasa ISHIDA / *J. Chem. Phys.*, 105(1996)1392
146. Classical and Quantal Calculations for the Penning Ionization System $\text{N}_2 + \text{He}^*(2^3\text{S}) \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{He} + \text{e}^-$
Toshimasa ISAIDA / *J. Chem. Phys.*, 105(1996)5380
147. Study on Microscopic Solvation Process of Li Atom in Ammonia Clusters: Photoionization and Photoelectron Spectroscopies of $\text{M}(\text{NH}_3)_n$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Li}^-$)
Ryozo TAKASU, Kenro HASHIMOTO and Kiyokazu FUKE / *Chem. Phys. Lett.*, 258(1996)94
148. *Ab Initio* MO Study of Solvated Negative Alkali Atom Clusters: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ and $[\text{M}(\text{NH}_3)_n]^-$ ($\text{M}=\text{Na}$ and Li , $n=1-3$)
Kenro HASHIMOTO, Tetsuya KAMIMOTO and Kiyokazu FUKE / *Chem. Phys., Lett.*, 266(1997)7
149. A Theoretical Study on Interactions between Silica Gel and Adsorbed Molecules by Using *ab initio* MO Method
T. SUZUKI, H. TAMON and M. OKAZAKI / *Fundamentals of Adsorption* (1996)897
150. An *ab Initio* Study on Adsorptive Interactions of Alcohols and Aromatic Compounds onto the Surface of Silica Gel
Tetsuo SUZUKI, Hajime TAMON and Morio OKAZAKI / *Fundamentals of Adsorption*(1996)905
151. *ab initio* Study of Photochemical Decomposition Mechanism of Triphenylsulfonium Salts for KrF Excimer Laser Exposure
Norihiro OHMORI, Yoshikazu NAKAZONO, Eiichi ARAKI, Masayuki HATA, Tadatsugu HOSHINO and Minoru TSUDA / *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, 9(1996)587
152. Proton Generation Mechanism from Trimethyl-Sulfonium Salts for E-Beam Exposure

- Yoshikazu NAKAZONO, Norihito OHMORI, Eiichi ARAKI, Masayuki HATA, Tadatsugu HOSHINO and Minoru TSUDA /
 J. Photopolym. Sci. & Technol., 9 (1996) 693
153. Adatom Migration Mechanism at S_A Steps on (001) Surfaces of Diamond Structure Crystals
 Minoru TSUDA, Masayuki HATA, Yukiko SHIN-NO and Setsuko OIKAWA /
 Surface Science 357-358 (1996) 844
154. Origin of Buckling-Dimer-Row Formation of Si (001) Surfaces
 T. HOSHINO, M. HATA, S. OIKAWA and M. TSUDA /
 Phys. Rev., B54 (1996) 11331
155. Acid-Catalyzed Degradation Mechanism of Poly(Phthalaldehyde):
 Unzipping Reaction of Chemical Amplification Resist
 Minoru TSUDA, Masayuki HATA, Rie NISHIDA and Setsuko OIKAWA /
 J. Polym. Sci., A35 (1997) 77
156. Adatom Migrations and Nucleations on Reconstructed (001) Surfaces
 I. Si
 Minoru TSUDA, Masayuki HATA, Ei-ichi ARAKI and Setsuko OIKAWA /
 Appl. Surf. Sci., 107 (1996) 18
157. Adatom Migrations and Nucleations on Reconstructed (001) Surfaces
 II. Diamond
 Minoru TSUDA, Masayuki HATA and Setsuko OIKAWA /
 Appl. Surf. Sci., 107 (1996) 116
158. Step Growth Mechanism on (001) Surfaces of Diamond Structure Crystals
 M. TSUDA and M. HATA /
 Advances in the Understanding of Crystal Growth Mechanisms
 T. NISHINAGA, K. NISHIOKA, J. HARADA, A. SASAKI and H. TAKEI (Editors)
 (1997) 75
159. Transport Through a Small Interacting Region with a Single Quantum
 Level
 Akira OGURI and Hiroumi ISHII / Czech J. Phys., 46 (1996) 2411
160. Correlation Effects in the Transport Through a Few Quantum Levels
 Akira OGURI and Hiroumi ISHII / J. Magn. and Magn. Mat., 156 (1996) 389
161. Stable Positions of a Proton in Sc-Doped SrTiO₃ Determined by the
 First-Principles Pseudopotential Calculation
 Fuyuki SHIMOJO, Kozo HOSHINO and Hideo OKAZAKI /
 J. Phys. Soc. Jpn., 65 (1996) 1143

162. First-Principles Molecular-Dynamics Simulation of Proton Diffusion in Sc-Doped SrTiO₃
Fuyuki SHIMOJO, Kozo HOSHINO and Hideo OKAZAKI /
J. Phys. Soc. Jpn., 66 (1997) 8
163. 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
164. Inverse Photoemission in Strongly Correlated Electron Systems
R. EDER and Y. OHTA / Phys. Rev. B54 (1996) 3576
165. Impurity Effect in the 2D t - J Model
Y. OHTA, M. MURASE, R. EDER and S. MAEKAWA / Physica C263 (1996) 94
166. Low Energy Excitations of the Anderson Lattice Model
K. TSUTSUI, Y. OHTA, R. EDER, S. MAEKAWA, E. DAGOTTO and J. RIERA /
Physica C263 (1996) 107
167. Localized Spins and Vacancies in the Two-Dimensional t - J Model
Y. OHTA, M. MURASE, R. EDER and S. MAEKAWA / Czech J. Phys., 46 (1996) 1885
168. Optical Conductivity of Strongly Correlated Electron Systems
R. EDER, P. WROBEL and Y. OHTA / Phys. Rev. B54 (1996) 11034
169. Doping-Dependent Quasiparticle Band Structure in Cuprate Superconductors
R. EDER, Y. OHTA and G. A. SAWATZKY / Phys. Rev. B55 (1997) 3414
170. The Electronic Stopping Power of Channeled Antiproton
S. T. NAKAGAWA / Radiat. Eff. Def. Sol., 140 (1996) 75
171. The Impact Parameter Dependence of the Energy Straggling of Protons into GaAs
S. T. NAKAGAWA, L. THOME, H. SAITO and C. CLERC /
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B115 (1996) 345
172. The 3-D Profiling of B Ions Implanted into Si
S. T. NAKAGAWA, L. THOME, H. SAITO and C. CLERC
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B121 (1997) 36
173. Surface Resistivity Induced by Isolated Atoms and Atomic Clusters on Metallic Surfaces
H. ISHIDA / Phys. Rev. B54 (1996) 10905
174. Lifetime of Surface Plasmons of Simple Metals: Volume Versus Surface Contributions
H. ISHIDA and A. LIEBSCH / Phys. Rev. B54 (1996) 1412175.

175. Compton Profiles of Li in the GW Approximation
Yasunori KUBO / J.Phys.Soc.Jpn., 65(1997)
176. Optical Properties of Single-Crystal Anatase TiO₂
Noriko HOSAKA, Takao SEKIYA, Chikatoshi SATOKO and Susumu KURITA/
J.Phys.Soc.Jpn., 66(1997)877
177. Monte Carlo Simulation of M⁺Cl⁻(H₂O)_n (M=Li, Na) Clusters-
Structures, Fluctuations and Possible Dissolving Mechanism
T.ASADA and K.NISHIMORO / Mol.Simul., 16(1996)307
178. Structural Features for Hydrated CN⁻ Clusters at Room Temperature
Tohru IKEDA, Kichisuke NISHIMOTO and Toshio ASADA /
Chem.Phys.Lett., 248(1996)329
179. Hybrid Procedure of ab initio Molecular Orbital Calculation and
Monte Carlo Simulation for Studying Intracluster Reactions:
Applications to Mg⁺(H₂O)_n (n=1-4)
Toshio ASADA and Suehiro IWATA / Chem.Phys.Lett., 260(1996)1
180. 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
181. Chlorinated Byproducts from the Photoassisted Catalytic Oxidation
of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in the Gas Phase Using
Porous TiO₂ Pellets
Suzuko YAMAZAKI-NISHIDA, Xianzhi FU, Marc A. ANDERSON and Kenzi HORI/
J.Photochem.&Photobiol.A Chemistry 97(1996)175
182. Ab Initio Molecular Orbital Study on the Mechanism of Amide
Hydrolysis
Kenzi HORI, Akio KAMIMURA, Kaori ANDO, Miyuki MIZUMURA and Yasuji
IHARA / Tetrahedron 53(1997)4317
183. Alloying Effects on the Electronic Structures of LaNi₅ Containing
Hydrogen Atoms
H.YUKAWA, Y.TAKAHASHI and M.MORINAGA / Intermetallics 4(1996)215
184. Alloying Effects on the Electronic Structure of Mg₂Ni Intermetallic
Hydride
Y.TAKAHASHI, H.YUKAWA and M.MORINAGA /
J.Alloys and Compounds 242(1996)98
185. Recent Progress in Alloy Design Based on A Molecular Orbital Theory
Masahiko MORINAGA and Hiroshi YUKAWA

- Proc. of International Workshop on Computer Modelling and Simulation for Materials Design (CMSMD'96), eds. S. NISHIJIMA and H. ONODERA
PP. 239-244
186. Molecular Dynamics, Langevin and Hybrid Monte Carlo Simulations in a Multicanonical Ensemble
Ulrich H.E. HANSMANN, Yuko OKAMOTO and Frank EISENMENGER /
Chem. Phys. Lett., 259 (1996) 321
 187. Monte Carlo Simulations in Generalized Ensemble: Multicanonical Algorithm Versus Simulated Tempering
Ulrich H.E. Hansmann and Yuko OKAMOTO / Phys. Rev. E 54 (1996) 5863
 188. Numerical Comparisons of Three Recently Proposed Algorithms in the Protein Folding Problem
Ulrich H.E. HANSMANN and Yuko OKAMOTO / J. Comput. Chem., 18 (1997) 920
 189. Electronic Structures of Linear Polysilane Radical Cations in Ground and Low-Lying Excited States: A Theoretical Study
Hiroto TACHIKAWA / Chem. Phys. Lett., 265 (1997) 455
 190. Dynamic Spectral Shift of Benzophenone Radical Anion Caused by the Solvent Molecule Reorientation. Semiempirical PM3-MO and Classical Trajectory Studies
Hiroto TACHIKAWA / J. Phys. Chem., 100 (1996) 17090
 191. Dynamics of the Vibrational Mode-Specific Proton Transfer Reaction $\text{NH}_3^+(v_1) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}_4^+$: *ab initio* MO and Classical Trajectory Studies
Hiroto TACHIKAWA / Chem. Phys., 211 (1996) 305
 192. *Ab initio* MRSDCI Calculations of the *g*-tensor Components of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ Complexes
Hiroto TACHIKAWA / Chem. Phys. Lett., 260 (1996) 582
 193. Photodissociation Mechanism of M_gN_2^+ Ion-Molecule Complex. An *ab initio* MO Study
Hiroto TACHIKAWA and Hiroshi YOSHIDA /
J. Mol. Struct. (Theochem) 363 (1996) 263
 194. Theoretical Study on the Interaction Between Dopamine and its Receptor by *ab initio* Molecular Orbital Calculation
Jun NISHIHARA and Hiroto TACHIKAWA /
J. Theor. Biol. 185 (1997) 157
 195. Electronic Structure of Si_{20} and C_{20} Fullerenes

- Susumu SAITO and Atsushi OSHIYAMA /
 Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry
 and Physics of Fullerenes and Related Materials Vol.3, edited by
 K.M.Kadish and R.S.Ruoff(The Electrochemical Society, Pennington,
 1996)457
196. Electronic Structure, Structural Constituent Units, and Growth
 Mechanism of Fullerenes
 Susumu SAITO, Susumu OKADA, Shin-ichi SAWADA AND NORIAKI Hamada /
 Proceedings of the Science and Technology of Atomically Engineered
 Materials, edited by P.JENA, S.N.KHANNA and B.K.RAO(World
 Scientific, Singapore, 1996)465
197. Rhombohedral C₆₀ Polymer: A Semiconducting Solid Carbon Structure
 Susumu OKADA and Susumu SAITO / Phys.Rev.B55(1997)4039
198. Electronic Structure of Si₂₀ Fullerene and Solid Si₂₀
 Susumu SAITO / Surf.Rev.Lett., 3(1996)721
199. Electronic Structure of C and Si Fullerenes and Fullerides
 S.SAITO / Materials Science Forum 232(1996)233
200. Electronic Configurations of Superheavy Elements
 Koichiro UMEMOTO and Susumu SAITO / J.Phys.Soc.Jpn., 65(1996)3175
201. Spin Gap of S=1/2 Heisenberg Ladder: Field Theoretical Study of
 Magnetic Susceptibility and NMR Relaxation Rate
 Junichiro KISHINE and Hidetoshi FUKUYAMA /
 J.Phys.Soc.Jpn., 66(1997)26
202. Spin-gap Phase in Nearly Half-Filled One-Dimensional Conductors
 Coupled with Phonons
 K.YONEMITSU and M.IMADA / Phys.Rev.B 54(1996)2410
203. Mott Transition in Quasi-One-Dimensional Electron Systems at
 Quarter Filling
 K.YONEMITSU / Synthetic Metals 85(1997)1635
204. Ab Initio Study of Proton Affinities of Three Crown Ethers
 Hiroaki WASADA, Yuko TSUTSUI and Shinichi YAMABE /
 J.Phys.Chem., 100(1996)7367
205. Geminal Delocalization of σ -Electrons and Inverted Tetrahedral
 Configurations of the Bridgehead Carbons in Bicyclo[1.1.0]Butane
 Frameworks
 Satoshi INAGAKI, Takuo KAKEFU, Tetsushi YAMAMOTO and Hiroaki WASADA/

- J.Phys.Chem., 100(1996)9615
206. Electronic States of Copper Phthalocyanine Adsorbed on Si(001)2x1 Surface
Tsuyoshi YAMAGUCHI / J.Phys.Soc.Jpn., 66(1997)749
207. Electronic States of Fullerenes Adsorbed on Si Surface
T.YAMAGUCHI and S.MIYOSHI / Surf.Sci., 357-358(1996)283
208. Electronic States of C₆₀ and C₇₀ Molecules on Si(111)-(7x7)Surface
T.YAMAGUCHI and N.FUJIMA / Surf.Rev.Lett., 3(1996)915
209. Magnetic Moment in Ni Clusters Estimated by an Electronic-Shell Model
N.FUJIMA and T.YAMAGUCHI / Phys.Rev.B 54(1996)26
210. 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.by T.KONDOW et al. (Universal
Academy Press)(1996)555
211. Geometrical Magnetic Structures of Transition-Metal Clusters
Nobuhisa FUJIMA and Tsuyoshi YAMAGUCHI /
Material Sci.Eng., A217(1996)295
212. Magnetism of Fe, Cr and Fe-Cr Clusters
N.FUJIMA and T.YAMAGUCHI / The Science and Technology of Atomically
Engineered Materials, ed.by P.JENA et al
(World Scientific)(1996)373
213. Proton Transfer in Liquid Water II; A Semiempirical Method to
Describe Chemical Reactions
Tamiki KOMATSUZAKI and Iwao OHMINE /
Mol.Simul., 16(1996)321
214. A New Approach to the Dynamics of Hydrogen Bond Network in Liquid
Water
Masakazu MATSUMOTO and Iwao OHMINE / J.Chem.Phys., 104(1996)2705
215. Dynamics of Proton Attachment to Water Cluster: Proton
Transfer, Evaporation, and Relaxation
Chigusa KOBAYASHI, Kensuke IWAHASHI, Shinji SAITO and Iwao OHMINE/
J.Chem.Phys., 105(1996)6358
216. Nonadiabatic Transition and Energy Relaxation Dynamics in the
Photoisomerization of s-trans Butadiene
Masakatsu ITO and Iwao OHMINE / J.Chem.Phys., 106(1997)3159

217. Fluctuation, Relaxation and Rearrangement Dynamics of a Model $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ Cluster: Non-Statistical Dynamical Behavior
Akinori BABA, Yoshihiro HIRATA, Shinji SAITO and Iwao OHMINE /
J. Chem. Phys., 106 (1997) 3329
218. Unusually Stable Organomercury Hydrides and Radicals
Eiichi NAKAMURA, Yong YU, Seiji MORI and Shigeru YAMAGO /
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36 (1997) 374
219. α - and β -Relaxations in Supercooled Binary Liquids
Y. KANEKO and J. BOSSE / J. Phys. Condens. Matter 8 (1996) 9581
220. Multiplet Structure Calculations for Rare Earth Ions
Shinichi ITOH, Naoyoshi NAMEDA and Riichiro SAITO /
J. Light & Vis. Env. 20 (1996) 15
221. Nonadiabatic Transitions: Beyond Born-Oppenheimer
In "Dynamics of Molecules and Chemical Reactions", edited by
R. E. Wyatt and J. Z. H. Zhang (Marcel Dekker, 1996) Chap. 12 473
222. Landau, Zener, Stueckelberg, and All That, Now Completely Solved
Hiroki NAKAMURA and Chaoyuan ZHU /
Comments At. Mol. Phys., 32 (1996) 249
223. Characteristics and Dynamics of Superexcited States of CO
Miyabi HIYAMA and Hiroki NAKAMURA /
In "Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Applications
III", edited by D. ZAIFFMAN, J. B. A. MITCHELL, D. SCHWALM, B. R. ROWE
(World Scientific, 1996) 212
224. Semiclassical Analysis of Resonance States Induced by a Conical
Intersection
Chaoyuan ZHU, Evgueni E. NIKITIN and Hiroki NAKAMURA /
J. Chem. Phys., 104 (1996) 7059
225. Quantum Mechanically Exact Analytical Solutions of a Two-State
Exponential Model
Vladimir I. OSHEROV and Hiroki NAKAMURA /
J. Chem. Phys., 105 (1996) 2770
226. Two-by-Two Diabatic Approach for Multi-Channel Curve Crossing
Problems
Chaoyuan ZHU and Hiroki NAKAMURA / Chem. Phys. Lett., 258 (1996) 342
227. Divergences of the Semiclassical S-Matrix Formula in Irregular
Scattering

- Krzysztof STEFANSKI, Kiyohiko SOMEDA and Hiroki NAKAMURA /
Report on Mathematical Physics 38(1996)399
228. Semiclassical Theory of Multi-Channel Curve Crossing
Problems: Landau-Zener Case
Chaoyuan ZHU and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 106(1997)2599
229. Quantum Dynamics of $O(^3P)+HCl \rightarrow OH+Cl$: Effects of Reagent Rotational
Excitation
Katsuyuki NOBUSADA, Kengo MORIBAYASHI and Hiroki NAKAMURA /
J.Chem.Soc., Faraday Trans., 93(1997)721
230. Effects of Node of Wave Function Upon Excited-State Intramolecular
Proton Transfer of Hydroxyanthraquinones and Aminoanthraquinones
Shin-ichi NAGAOKA and Umpei NAGASHIMA / Chem.Phys., 206(1996)353
231. Quantum Transport Through a Periodic Scatterer in a Magnetic Field
Shinji NONOYAMA and Atsunobu NAKAMURA / Phys.Rev.B 54(1996)2635
232. Wavepacked Dynamics in the Full Reaction of $CF_3+Ar(^3P) \rightarrow$
 CF_3^*+H+Ar : Quantum Interference for the H-end Orientation
Hideaki TAKAHASHI, Toshio KASAI and Kizashi YAMAGUCHI /
Chem.Phys.Lett., 264(1997)44
233. Wave Packet Simulation on the Cage Effect in the Full Scattering:
 $CF_3H+Ar(^3P) \rightarrow CF_3^*+H+Ar$
Hideaki TAKAHASHI, Toshio KASAI and Kizashi YAMAGUCHI /
Chem.Lett., (1996)793
234. Theoretical Calculation of the Electroabsorption Spectra of
Polyacene Crystals
Piotr PETELEENZ, Michal SLAWIK, Kohei YOKOI and Marek Z.ZGIERSKI /
J.Chem.Phys., 105(1996)4427
235. Ultraviolet Photoemission Spectra of Perchlorate-Doped *cis*- and
trans-Polyacetylene
Koji KAMIYA, Takayuki MIYAMAE, Makoto OKU, Kazuhiko SEKI, Hiroo
INOKUCHI, Chizuko TANAKA and Jiro TANAKA /
J.Phys.Chem., 100(1996)16213
236. Chlorinated Byproducts from the Photoassisted Catalytic Oxidation
of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in the Gas Phase Using
Porous TiO_2 Pellets
Suzuko YAMAZAKI-NISHIDA, Xianzhi FU, Marc A. ANDERSON and Kenzi HORI /

- J.Photochem.and Photobiol.A:Chemistry 97(1996)175
237. Tunneling Effect in Antioxidant and Prooxidant Reactions of Vitamin E
Shin-ichi NAGAOKA, Masayo INOUE, Chiho NISHIOKA and Kazuo MUKAI/
JAERI-Conf 96-015(1996)42
238. Autoionization of NO in an Excited Valence State Affected by Perturbations from Valence-Rydberg Mixing
Koichiro MITSUKE, Yasumasa HIKOSAKA, Takumi HIKIDA and Hideo HATTORI /
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 79(1996)395
239. Electron Momentum Spectroscopy Study of Lone Pair Orbitals of Thiols and Dimethyl Sulfide
Masahiko TAKAHASHI, Hikaru NAGASAKA and Yasuo UDAGAWA /
J. Phys. Chem., A101(1997)528
240. Numerical Analysis of an Arbitrary Horizontal Antenna Above a Lossy Ground
Yutaka KONISHI and Kinsaku NAKAGAWA / ISAP'96(1996)1125
241. Theoretical Study of the Potential Energy Surfaces and Dynamics of CaNC/CaCN
Shinkoh NANBU, Satoshi MINAMINO and Mutsumi AOYAGI /
J. Chem. Phys., 106(1997)8073
242. A New Type of Fermi-Liquid Fixed Point in Kondo Effect Due to $(5f)^2$ Configuration
Mikito KOGA and Hiroyuki SHIBA / J. Phys. Soc. Jpn., 65(1996)3007
243. Magnetism in Spin-Density-Wave Chromium from First-Principles Calculation
Kunitomo HIRAI / J. Phys. Soc. Jpn., 66(1997)560
244. The Structures of the Cyclic-C₃H Radical-an Interstellar Molecule
Hiroya YAMAGISHI, Hiroshi TAIKO, Satoshi SHIMOGAWARA, Akinori MURAKAMI, Takeshi NORO and Kiyoshi TANAKA /
Chem. Phys. Lett., 250(1996)165
245. Phase Separation in Polymer Solutions Induced by Shear
Akira ONUKI, Ryoichi YAMAMOTO and Takashi TANIGUCHI /
J. Phys. II France 7(1997)295
246. Molecular-Dynamics Study of Aqueous Solution of Trehalose and Maltose: Implication for the Biological Function of Trehalose

- Minoru SAKURAI, Masashi MURATA, Yoshio INOUE, Akihiro HINO and
 Syouchi KOBAYASHI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 70(1997)847
247. Anomalies in the Concentration Fluctuations and the Mutual Diffusion
 Coefficient of 2-Dimensional Lennard-Jones Mixture in the
 Supercritical Region
 Yosuke KATAOKA / International Symposium on Molecular
 Thermodynamics and Molecular Simulation (1997)153
248. Structure and Fluxional Behavior of *cis*-Bis(stannyl)
 bis(Phosphine)Platinum:Oxidative Addition of Organodistannane to
 Platinum(0)Complex
 Yasushi OBORA, Yasushi TSUJI, Kayo NISHIYAMA, Masahiro EBIHARA and
 Takashi KAWAMURA / J.Am.Chem.Soc., 118(1996)10922
249. 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
250. Synthesis, Structure and Physical Properties of the New Selenium
 Containing Metal Complex $\text{NBu}_4[\text{Ni}(\text{ddd}s)_2]$ ($\text{ddd}s=5,6\text{-dihydro-1,4-}$
 $\text{dithiin-2,3-diselenolate}$)
 Hideki FUJIWARA, Emiko ARAI and Hayao KOBAYASHI /
 Chem.Commun., (1997)837
251. Revised Intermolecular Potential with Parameters Depending on
 Partial Atomic Charges for Aromatic Molecular Systems
 K.YOKOI and T.NISHIKAWA / Mol.Phys., 90(1997)705
252. Angle-Resolved Photoemission from Oriented Thin Films of
 Naphthacene:Comparison with Theoretical Spectra
 Shinji HASEGAWA, Hiroo INOKUCHI, Kazuhiko SEKI and Nobuo UENO /
 Journal Electron Spectrosc.Relat.Phenom., 78(1996)391
253. First-Principles Molecular Dynamics Simulations of H-Terminated
 Si(001)Surfaces in Alkaline Solution
 Hidekazu GOTO, Kikuji HIROSE, Masao SAKAMOTO, Hachiro TSUCHIYA and
 Yuzo MORI / 1996 The Japan-China Bilateral Symposium on Advanced
 Manufacturing Engineering (1996)73
254. Application of Symplectic Integrator to Stationary Reactive-
 Scattering Problems:Inhomogeneous Schrodinger Equation Approach
 Kin'ya TAKAHASHI and Kensuke S.IKEDA /

- J.Chem.Phys., 106(1997)4463
255. Theoretical Study of Current and Barrier Height between Aluminum Tip and Silicon Surface in Scanning Tunneling Microscopy
Nobuhiko KOBAYASHI, Kenji HIROSE and Masaru TSUKADA /
Jpn.J.Appl.Phys., 35(1996)3710
256. Novel Aspects of the [1,3]Sigmatropic Silyl Shift in Allylsilane
Tokio YAMABE, Koichi NAKAMURA, Yoshihito SHIOTA, Kazunari YOSHIKAWA, Susumu KAWAUCHI and Mitsuo ISHIKAWA /
J.Am.Chem.Soc., 119(1997)807
257. Molecular Orbital Calculation of Mossbauer Parameters for Stannane Derivatives and Their Photoproducts in Low Temperature Matrices
Yasuhiro YAMADA, Kazuya ONAKA, Toshihiro KUMAGAWA, Chie OBAYASHI, Yasushi T.YAMADA, Haruo SATO and Takeshi TOMINAGA /
Radiochimica Acta 75(1996)37
258. Deviation from the Orbital Symmetry Rules. 1,2-Hydrogen Addition
Shogo SAKAI / J.Phys.Chem., A101(1997)1140
259. Infrared Spectroscopy of $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ (n=6-9): Shell Structures and Collective ν_2 Vibrations
Masahiko ICHIHASHI, Junsei YAMABE, Kanae MURAI, Shinji NONOSE, Kimihiko HIRAO and Tamotsu KONDOW /
J.Phys.Chem., 100(1996)10050
260. Conformational Dynamics of DNA During Biased Sinusoidal Field Gel Electrophoresis
Yuichi MASUBUCHI, Hidehiro OANA, Mitsuhiro MATSUMOTO, Masao DOI and Kenichi YOSHIKAWA / Electrophoresis 17(1996) 1065
261. Molecular Dynamics Simulation of Interphase Transport at Liquid Surfaces
Mitsuhiro MATSUMOTO / Fluid Phase Equilibria 125(1996)195
262. Molecular Dynamics Simulation of Polymer Film
Makoto ITO, Mitsuhiro MATSUMOTO and Masao DOI /
Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation 97 (1997)265
263. Cavitation Processes and Negative Pressure
Tomoyuki KINJO and Mitsuhiro MATSUMOTO /
Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation 97(1997)297
264. Dynamics of DNA During Biased Sinusoidal Field Gel Electrophoresis
Yuichi MASUBUCHI, Hidehiro OANA, Mitsuhiro MATSUMOTO and Masao DOI /

- Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation 97(1997)354
265. Molecular Dynamics Simulation of Homogeneous Nucleation in Supersaturated Water Vapor
Kenji YASUOKA and Mitsuhiro MATSUMOTO /
Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation 97(1997)463
266. MO計算によるパイヤーヒリガー反応の検討(II)
岡本 進
湊川女子短期大学紀要 29(1996)97
267. 非断熱遷移理論の新展開
中村宏樹
日本物理学会誌、51(1996)829
268. 化学現象を支配する非断熱遷移の理論—60年ぶりの完全解—
中村宏樹
現代化学 1996年8月 36
269. 単離可能なフラーレンに共通する構造単位と電子状態
岡田 晋、斎藤 晋
固体物理 31 No.9(1996)46
270. 大地上任意形状水平アンテナの一解法
小西 浩、仲川錦作
電子情報通信学会論文誌、B-II J80-B-II No.3(1997)301
271. 微細加工における注入イオンの横方向分布評価
田口大介、清水端俊一、中川幸子、斉藤 博、L.THOME and C.CLERC
第7回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム、(1996)1
272. 液体ヘリウム中の反陽子のトラッピング
城 哲男、中川幸子
岡山理科大学紀要、32 A(1996)31
273. 結晶中に注入された軽イオンの3次元profiling(I)
The 3-D Profiling of Light Ions into Crystal(I)

- 中川幸子、S. T. NAKAGAWA
社団法人電気化学会、粒子線技術開発研究会、(1996)59
274. 非ヘム二核鉄酵素の合成モデル
小江誠司、渡辺芳人
化学、51 12(1996)796
275. 電子衝撃イオン化質量スペクトルにおける有機ケイ素イオンの単分子分解反応I.
1,1,2,2-テトラメチルジシラン、ビス(ジメチルシリル)メタン、1,2-ビス(ジメチルシリル)エタンイオンのフラグメンテーション
竹内孝江、川合みほ、田中基子、岩井 薫、山本正夫
分析化学 45 No.6(1996)595
276. ビタミンEの抗酸化反応と酸化促進反応の機構
長岡伸一
ビタミン 70(1996)413
277. マンガン酸化物の磁気構造 —電荷・スピン・軌道結合—
井上順一郎
固体物理 <巨大磁気伝導の新展開>特集号 32 No.4(1997)317
278. アルカリケイ酸塩ガラスの構造とダイナミックス
—ガラス転移、緩和現象と混合アルカリ効果—
巾崎潤子、岡田 勲、樋渡保秋
高分子論文集、53 No.12(1996)774
279. HIV-1 プロテアーゼの基質加水分解機構
—半経験的分子軌道法(PM3法)による解明—
沖本憲明、牧山 稔、畑 晶之、津田 穰
日本化学会誌、No.4(1997)260

2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況 (平成9年7月現在)

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
AA6	青柳 睦	7	1	241
AB1	長谷川 真史	5	1	252
AB4	岩田 末廣	18	20	10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29
AD4	中村 宏樹	9	11	221,222,223,224,225,226,227,228,229,267,268
AD7	吉原 経太郎	8		
AK0	森田 紀夫	3		
AK7	薬師 久弥	3		
AL8	山下 敬郎	4		
AQ9	加藤 立久	3		
AR2	斉藤 修二	10		
AS7	宮島 清一	5		
AS9	宇理須 恒雄	2		
AT0	鈴木 俊法	7	2	98,99
AT3	吉川 雄三	5		
AT5	首藤 啓	1		
AT8	谷村 吉隆	4		
AU0	見附 孝一郎	3	1	238
AU5	岡本 祐幸	4	3	186,187,188
AU7	手木 芳男	1		
AU8	Henrik Szichman	1		
AV0	平田 文男	2		
AV1	永田 敬	2		
AV2	米満 賢治	1	3	201,202,203
AV3	渡辺 芳人	6	1	274
AV4	小林 速男	5	1	250
AV5	井上 克也	3		
AV6	木村 真一	1		
AV7	渡邊 正満	1		
AV8	金森 英人	4		
AV9	美宅 成樹	1		
AW0	Gheyas Syed Irfan	1		
BU7	伊藤 治彦	1		
BW3	木下 正弘	1		
BW4	田中 皓	2	1	244
BW5	西川 武志	1		
BW6	近藤 重雄	1		
BW7	梶貝 信一	1		
CA4	郷 信広	14		
CA7	川村 尚	2	1	248
CA8	片岡 洋右	5	1	247
CB1	田仲 二郎	2	1	235
CB2	梅山 秀明	4	4	136,137,138,139
CB4	妹尾 康喜	3		
CC0	藤本 博	14		
CC1	津田 穰	11	9	151,152,153,154,155,156,157,158,279
CC2	中辻 博	20	16	39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54
CC7	浅田 寿生	2		
CD0	田中 秀樹	7	8	124,125,126,127,128,129,130,131
CD1	岡田 勲	6	3	92,93,278
CD2	榊 茂好	7		
CD7	小西 英之	1		
CD9	田中 皓	6		
CE2	酒井 章吾	3	1	258
CE6	平尾 公彦	19	10	114,115,116,117,118,119,120,121,122,123
CG4	関山 秀雄	1		

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
CG9	相田 美砂子	3	4	1,2,134,135
CH8	森永 正彦	14	3	183,184,185
CI9	押山 淳	3		
CJ1	尾形 照彦	1		
CK0	櫻井 実	5	3	6,7,246
CK1	今村 詮	9		
CL8	山本 正夫	6	1	275
CN5	山口 豪	5	7	206,207,208,209,210,211,212
CO1	後藤 良宣	4		
CQ6	寺田 幸正	1		
CS5	三好 永作	3		
CV5	須藤 進	4		
CV6	塚田 捷	9	1	255
CV8	友田 修司	5	3	100,101,102
CY6	宇野 文二	2		
DA2	堀 憲次	4	3	181,182,236
DA4	戸田 幹人	1		
DA8	能勢 修一	7	2	8,9
DB1	山川 仁	1		
DB2	小川 桂一郎	2		
DC6	大路 浩之	4		
DD8	湊 敏	1		
DE3	正村 真佐雄	1		
DE9	酒井 治	8	7	32,33,34,35,36,37,38
DF6	田隅 三生	8	7	55,56,57,58,59,60,61
DF8	田地川 浩人	3	6	189,190,191,192,193,194
DG7	犬丸 啓	3		
DH3	大野 稔彦	1		
DH9	太田 幸則	6	7	163,164,165,166,167,168,169
DJ2	里子 允敏	3	4	173,174,175,176
DJ7	石田 俊正	1	2	145,146
DK8	斎藤 俊和	1		
DL4	中川 幸子	1	6	170,171,172,271,272,273
DM8	神戸 宣明	3		
DM9	柏木 浩	8		
DN3	衣川 健一	2		
DN5	石井 晃	6		
DO1	吉田 明	1		
DO4	山岸 皓彦	1	1	249
DP6	長岡 伸一	4	2	230,237,276
DP8	上野 陽太郎	5		
DQ1	橋本 健朗	2	2	147,148
DQ2	土井 正男	7	6	260,261,262,263,264,265
DQ7	大槻 義彦	4		
DR3	野々山 信二	2	1	231
DS2	葛谷 昌之	2		
DS3	小中 重弘	10	5	106,107,108,109,110
DS4	下條 冬樹	2	2	161,162
DS5	加賀 裕之	4		
DS6	太田 浩二	2		
DS9	沢辺 恭一	2		
DT0	斉藤 理一郎	2	1	220
DT1	大作 勝	1		
DU1	平井 國友	1	1	243
DU5	中村 栄一	5	1	218
DU6	島 信幸	8		
DU7	斉藤 晃	7	3	111,112,113

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
DV4	増田 秀樹	1		
DV5	吉田 弘	4	4	94,95,96,97
DW3	林 慎一郎	1		
DX2	高橋 公也	3	1	254
DX6	藤原 毅夫	5		
DY4	長村 吉洋	4		
DY7	山口 兆	13	23	69,70,71,72,73,74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91
DY8	宇田川 康夫	3	1	239
DZ0	樋高 義昭	2		
DZ4	別府 良孝	1		
DZ8	金子 豊	1	1	219
EA5	梅本 公子	1		
EA7	鈴木 哲夫	1	2	149,150
EB2	辻 孝	3		
EB5	錦織 紳一	1	2	30,31
EC0	天辰 禎晃	1		
EC2	田仲 由喜夫	1		
EC5	入佐 正幸	1		
EC6	岡田 聰	1		
EC7	井上 順一郎	6	8	62,63,64,65,66,67,68,277
ED2	小栗 章	1	2	159,160
ED4	作田 誠	1		
ED5	尾崎 次郎	2		
ED7	北浦 和夫	6	4	177,178,179,180
ED8	古賀 伸明	4	5	140,141,142,143,144
ED9	松沢 秀則	1		
EE6	笠井 俊夫	2	2	232,233
EE7	大峰 巖	10	5	213,214,215,216,217
EE8	斎藤 晋	4	7	195,196,197,198,199,200, 269
EF0	塚本 民雄	1		
EF2	瀨瀨 銃吾	1		
EF3	山田 康洋	1	1	257
EF4	川内 進	3	1	256
EF7	岡本 進	1	1	266
EF8	茅 幸二	6	3	3,4,5
EF9	横井 康平	3	1	234,251
EG2	藪下 聡	10		
EG5	加藤 肇	2		
EG6	椎木 一夫	4		
EG8	森 篤史	1		
EH0	岩井 芳夫	2	3	103,104,105
EH1	長岡 正隆	6		
EH2	古賀 幹人	1	1	242
EH3	近藤 保	2	1	259
EH4	長嶋 雲兵	2		
EH5	大野 公一	3		
EH7	和佐田 裕昭	1	2	204,205
EH8	岡崎 進	8	2	132,133
EH9	新井 正男	2		
EI0	山本 量一	1	1	245
EI1	李 浩喜	1		
EI4	田中 政志	1		
EI6	相原 惇一	2		
EI7	山口 義幸	1		
EI8	宮本 明	1		
EI9	大木 道則	2		

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
EJ0	岩上 渉	1		
EJ1	青木 圭子	1		
EJ2	豊田 洋通	3		
EJ3	菅 耕作	3		
EJ4	後藤 英和	3	1	253
EJ5	遠藤 勝義	6		
EJ6	松本 正茂	1		
EJ7	小西 浩	1	2	240,270
EJ8	澤田 信一	1		
EJ9	シン ウソク	1		
EK0	原 公彦	3		
EK1	片山 詔久	1		
EK2	竹下 幸一	2		
EK3	鷹野 景子	4		
EK4	高橋 嘉夫	1		
EK5	本多 一彦	1		
EK6	板垣 吉晃	1		
EK7	大橋 修	3		
EK8	佐藤 浩太	3		
EK9	野村 清英	2		
EL0	増田 茂	1		
EL1	工藤 貴子	1		
EL2	岡島 俊哉	1		
EL3	富岡 秀雄	1		
EL4	原 隆一郎	1		
EL5	内丸 忠文	1		
EL6	栗田 典之	5		
EL7	武田 京三郎	3		
EL8	高橋 康文	1		
EL9	宮本 啓一	1		
IA4	永山 国昭	6		
KA9	物井 宏之	2		
WL9	秦野 やす世	1		
WN0	西川 武志	1		
WN1	丸山 豊	1		
WN2	松友 伸司	1		
WN3	上原 哲太郎	1		
WN4	小野寺 光永	3		