

II 音 部

目 次

1. 平成9年度研究課題および利用報告書	1
1. 1 平成9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9年度利用報告書（実績4000点以上）	9
2. ユーザ発表論文	311
2. 1 ユーザ論文一覧	311
2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況	348

1. 平成9年度研究課題および利用報告書

平成9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9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10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				
BW6	シラン・ホスフィン等の燃焼素反応の理論 計算	物質研・基礎部	近藤重雄 (1)	2/28000 ○
BW8	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	九工大・情報工 生物化学システム工	入佐正幸 (1)	0/200000 ○
BW9	分子軌道計算によるフロン代替化合物の大 気寿命推算に関する研究	物質研	内丸忠文 (1)	0/40000 ○
BX0	BC層状化合物の電子構造と分子構造の理 論的研究	早大・理工・材 料工学	武田京三郎 (2)	0/8000 ○
BX1	X線非干渉性散乱因子の計算	東北大・科学計 測研・熱線計測	林久史 (2)	0/4000 ○
BX2	偏光ラマン法を用いた光による液晶配向メ カニズムの解明	北里大・理・化 学	片山詔久 (1)	0/4000 ○
協力研究・後期				
BW6	シラン・ホスフィン等の燃焼素反応の理論 計算	物質研・基礎部	近藤重雄 (1)	0/26800 ○
施設利用(B)				
CB2	酵素反応および薬物受容体の量子化学的お よび動力学的研究	北里大・薬・製 薬学	梅山秀明 (5)	0/21600 ○
CE6	分子の電子状態と化学反応に関する研究	東大院・工・応 用化学	平尾公彦 (15)	55/147200 ○
DC6	非電解質溶液の熱力学的性質と構造	東海大・開発工 基礎教育	大路浩之 (4)	0/54000 ○

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)
DM9	生体分子の量子化学的・情報化学的研究	九工大・情報工 生物化学システム学	柏木 浩 (7)	0/28000 ○
DP8	複雑系の秩序状態と相転移	東工大・理・物 理学	上野 陽太郎 (5)	0/53600 ○
DQ1	化学反応機構と反応に関連する化合物の構造に関する理論的研究	都立大・教養 学	橋本 健朗 (1)	0/63600 ○
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 (3)	0/4400 ○
DX2	小数多体系における量子カオス	九工大・情報工 機械システム学	高橋 公也 (3)	0/30800 ○
EB2	多環状化合物に関する理論的研究	北大院・理・化 学	辻 孝 (2)	2562/19200 ○
EC6	気相イオン・分子反応に関する理論的研究	阪府大・先端科 学研・触媒化学	岡田 聡 (1)	2490/12000 ○
EI0	せん断応力下での液体の計算機シミュレーション	京大院・理・物 理宇宙物理学	山本 量一 (1)	426/78400 ○
EI7	ハミルトン力学と2次相転移	名大院・理・物 質理学	山口 義幸 (1)	1/63200 ○
EK0	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)	93/27200 ○
EM0	カーボン・ナノチューブのSTM像の理論	お茶大・理・物 理学	小林 功佳 (2)	0/17200 ○
EM2	非可積分系のトンネル現象の研究	関学大・理・物 理学	首藤 啓 (1)	0/40000 ○
EM5	金属酸化物および金属担持酸化物上におけるNO選択還元反応に関する理論的研究	京府大・生活科 学・応用化学	吉本 正美 (1)	0/40000 ○
EN7	高次フラレンC ₉₂ IPR異性体の安定構造と電子状態のAb initio計算	豊技大・工・知 識情報工学	Slanina Zdenek (1)	707/163200 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
施設利用 (A)				
CQ4	複素環化合物の構造解析	名芸大・一般教 育・化学	長谷川 勤 一 (1)	0/3600 ○
CV5	分子内水素結合を有する化合物の分子軌道 法による研究	弘前大・理・化 学	須藤 進 (4)	32/3600 ○
CY6	分子の電子状態と分子スペクトル	岐阜薬大・薬・ 製造薬学	宇野 文 二 (2)	3637/3600 ○
DD8	化学反応の経路に関する理論的研究	奈良大・教養・ 自然科学	湊 敏 (1)	0/3600 ○
DG7	ポリメタレート of 構造化学	和歌山大・シス テム工・機能学	橋本 正 人 (1)	714/3600 ○
DH1	ガウシアン94を利用したニューロフィラメ ントとn-Hexane関連物質の結合状態の推定	大分医大・医・ 公衆・衛生医学	工藤 政 信 (3)	0/3600 ○
DH3	外部駆動スピン-ボゾン系における量子カ オス	鈴鹿国際大・国 際・国際関係	大野 稔 彦 (1)	3234/3600 ○
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 (2)	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・分 子化学	神戸 宣 明 (3)	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)	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 (3)	39/3600 ○
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 ○

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)
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 (4)	1464/3600 ○
DZ0	気相化学反応におけるab initio計算	愛媛大・理・物質理学	樋高 義昭 (2)	3483/3600 ○
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 ○
DZ8	過冷却液体のダイナミックスとガラス転移	京大院・工・数理工学	金子 豊 (1)	1300/3600 ○
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)	1908/3600 ○
EA7	分離工学への分子科学的アプローチ	京大院・工・化学工学	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	東大院・総合文化・広域科学	錦 織 紳一 (1)	0/3600 ○
EF2	第14, 15, 16族元素を含む化合物の反応に関する理論計算	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化合物のメスバウアーパラメータの計算	東理大・理・第二部化学	山田 康洋 (1)	182/3600 ○
EF7	MM3, GAUSSIAN94等を用いる, サーキュレン化合物の分子科学計算	湊川女子短大	岡本 進 (1)	1/3600 ○
EH4	分子科学計算の並列分散処理	お茶大・理・情報科学	長嶋 雲兵 (1)	0/3600 ○
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・地域科学・地域科学	和佐田 裕昭 (1)	0/3600 ○
EI1	有機結晶多形に関する研究	金大・工・物質化学工学	李 浩喜 (1)	0/3600 ○
EJ6	d波超伝導体における磁束状態の理論的研究	静大・理・物理学	松本 正茂 (1)	304/3600 ○

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 J 7	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)	0/3600 ×
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	東大院・総合文 化・広域科学	増田 茂 (1)	0/3600 ○
E L 2	ab initio分子軌道計算による有機反応機構 の解析	佐賀大・文化教 育・環境基礎	岡島 俊哉 (1)	3733/3600 ○
E M 7	回転対称性境界条件の開発と応用	北里大・理・物 理	米田 茂隆 (1)	2314/3600 ○
E M 8	開殻系有機化合物の構造と安定性に及ぼす ヘテロ元素の効果に関する研究	阪市大・理・化 学	岡田 恵次 (1)	125/3600 ○
E N 0	cis-[Ru(NH ₃) ₄ (butadiene)] ²⁺ の分子軌道 計算	名大・情報文化 自然情報学	佐野 充	0/3600 ○
E N 1	mxdortoを利用した分子動力学シミュレー ション	千葉大・教育・ 理科	稲葉 秀明	44/3600 ×
E N 2	フレキシブルな分子の遷移状態探索アルゴ リズムの開発	東北大・反応化 学研・応化学	後藤 仁志 (1)	0/3600 ○
E N 3	多層媒質中の等価回路による線状アンテナ の数値解析	愛知技術短大・ 電子工学	仲川 錦作 (1)	0/3600 ○
E N 5	DV-X α 分子軌道法によるシリコン-金 属クラスターの電子状態の計算	名工大・工・材 料工学	山田 正明 (1)	0/3600 ○
E N 8	分子シミュレーションによるカルボニル化 合物の溶液中での振動ダイナミクスの解析	東大院・理・化 学	濱口 宏夫 (2)	2535/3600 ○
E O 0	ガウシアン94による芳香族フリーラジカ ルの励起状態のCASSCF計算	広島市大・情報 機械システム工	福島 勝 (1)	3945/3600 ○
E O 1	微視的模型によるナトリウム-クラスター 間の相互作用	信州大・繊維・ 精密素材工学	松瀬 丈浩 (1)	2462/3600 ○
E O 2	微視的模型によるマグネシウム-クラスター 間の相互作用	信州大・繊維・ 精密素材工学	滝沢 辰洋 (1)	2799/3600 ○

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)
---------------	-------	----	------------------	--

所 内

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)	2/3600 ○
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 (4)	2741/3600 ○
AL8	新規複素環化合物の合成と物性	化学試料室	山下敬郎 (5)	0/3600 ○
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)	0/3600 ○
AR2	星間分子の実験室分光および宇宙電波分光	分子構造	齋藤修二 (6)	1026/7200 ○
AS9	Si(100)表面水素の振動分光と電子状態の計算	極端紫外光科学	宮前孝行 (1)	0/54000 ○
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 (6)	1098/3600 ○
AT3	金属錯体の経験的力場及び非経験的分子軌道計算	錯体化学実験施設	吉川雄三 (4)	1098/3600 ○
AV2	低次元強相関電子系の物性理論	理論	米満賢治 (4)	391/3600 ○
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 (7)	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 (6)	94/3600 ○
AV5	新規分子性磁性体の開発	相関領域	井上克也 (7)	0/3600 ○

<生 理 学>

所 内

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)
I A 5	生体分子の溶媒和の分子動力学計算	生理機能研究施設	今野 卓 (1)	0/54000 ○

1. 2 平成9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)

金属錯体に関する理論的研究	関山秀雄	14
プラズマおよび熱CVDの表面反応の非経験的分子軌道法による研究	佐藤浩太・他	15
ガウシアンを用いた核酸塩基の構造・反応性の解析	黒田玲子・他	16
C60分子の励起三重項状態における赤外振動スペクトル計算	原寿樹	17
有限領域時間差分法を用いた蛍光分子のクエンチングに関する研究	川田善正	18
ベンジルカオチンの構造に及ぼす溶媒効果	中田和秀	19

(利用許可点数8,000点以上)

$O + HCl \rightarrow OH + Cl$, $H + ClO$ 反応の正確な量子力学の理論的研究	田中皓・他	21
蛋白質立体構造の変化と運動	郷信広・他	23
遷移金属錯体の構造と反応	川村尚・他	25
固体メタンおよび水の物性	片岡洋右・他	29
分子内および分子間電荷移動の分子軌道法による研究	田仲二郎・他	31
ヘモグロビンの構造と機能の研究	妹尾康喜	33
分子軌道法による化学相互作用系の理論計算	藤本博・他	37
光化学反応機構に関する量子化学的研究	津田穰・他	39
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	43
非電解質水溶液の計算機シミュレーション	田中秀樹・他	51
分子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	55
遷移金属化合物の構造・電子状態・反応挙動に関する理論的研究	榊茂好・他	57
原子・分子の励起状態	田中皓・他	61
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	63
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	65
遷移金属化合物および合金の電子構造	森永正彦・他	69

ナノ材料の欠陥構造と電子状態	押山 淳・他	73
有機反応の経路と微視的機構	山高 博	77
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	79
固相液相における巨大分子の電子状態の研究	今村 詮・他	83
有機ラジカルの電子状態のab initio MO計算	山本 正夫・他	87
活性アレキル基の反応性の分子軌道法による検討	後藤 良宣・他	89
電子状態理論に基づく表面および人工ナノ構造の研究	塚田 捷・他	91
有機分子の構造・性質・反応に関する理論研究	友田 修司・他	93
分子の構造と反応性に関する理論的研究	堀 憲次・他	95
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	97
水溶液中におけるイオンの構造	正村 眞佐雄	101
強相関係の電子構造	酒井 治・他	103
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	107
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	109
強相関電子模型の動力学的性質に関する数値的研究	太田 幸則・他	111
シリコン超微粒子およびシリコンクラスレーターの構造最適化	円谷 和雄・他	115
気相および液相における化学反応の理論的研究	加藤 重樹・他	117
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	121
量子化学計算を用いた自動的な改善による、動力学用ポテンシャルの効率的生成	石田 俊正	123
経路積分セントロイド分子動力学計算による量子固体・液体の量子統計力学的ダイナミクスの研究	衣川 健一・他	125
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	127
化学反応のab initio計算による研究	長岡 伸一・他	129
複雑流体の動的過程	土井 正男・他	131
メソ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	133
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	135
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	139
吸着分子のSTMイメージに関する理論研究	沢辺 恭一・他	143
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	145

多層膜系クロムのスピン密度波	平井國友	147
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	149
表面・薄膜・クラスターの電子状態と反応過程	島信幸・他	153
熱化学反応及び光化学反応に関する理論的研究	齋藤昊・他	155
分子集合体の構造化学	吉田弘・他	157
化学反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究	山下晃一・他	159
第一原理電子構造計算に基づく物質設計	藤原毅夫・他	163
不安定分子の電子構造と反応性	長村吉洋・他	167
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	171
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	175
d波超伝導体界面近傍の準粒子状態	田仲由喜夫	177
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	179
分子カオス	尾崎次郎・他	181
分子および分子集合体の構造と物性の研究	北浦和夫・他	183
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	185
分子の構造と電子状態に関する理論的研究	松澤秀則	189
溶液内化学反応の理論研究	大峰巖・他	191
フラーレンの構造・電子状態と物理化学的性質	斎藤晋・他	195
二成分混合系の分子動力学シミュレーション	塚本民雄	199
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	201
二成分クラスターの幾何構造と電子状態	茅幸二・他	203
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	205
励起状態とその緩和過程に関する理論的研究	藪下聡・他	207
液晶状態を示すモデル分子系の計算機シミュレーション	森篤史	211
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	213
化学反応の動的過程の理論的研究	長岡正隆・他	215
クラスターイオンの解離過程と幾何構造	近藤保・他	219
衝突イオン化反応における分子構造とポテンシャル曲面の解析	大野公一・他	221
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	223

巨大環状共役系の電子状態の解明	相原 惇一・他	227
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	231
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	233
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	235
遷移金属錯体の構造と反応機構に関する理論的研究	鷹野 景子・他	237
分子シミュレーションによる分子集合体の研究	本多 一彦	239
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	241
シルセスキオキサンのab initio分子軌道法による研究	工藤 貴子	243
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	富岡 秀雄・他	245
Gaussian94によるフラーレンC ₁₁₀ の安定構造と電子状態の計算	栗田 典之・他	249
生体高分子の電子構造理論の研究	武田 京三郎・他	253
種々の分子及び分子集合体における赤外・ラマン強度と電子-振動相互		
作用	鳥居 肇・他	255
共役高分子系の光励起と格子緩和における鎖間相互作用とスピン欠陥の		
効果	高橋 聡・他	259
金属間化合物の凝集機構の第一原理電子状態計算	星野 公三・他	261
アプイニシオ分子軌道法によるホルナーエモンズ反応の反応経路の解明	安藤 香織	263
気相中、および液体ヘリウム中における、クラスタの構造、反応、分		
光についての理論的研究	高見 道生・他	265
RRKM理論を用いたSiCl ₄ →SiCl ₃ +Cl, SiCl ₄ →SiCl ₂ +Cl ₂ , SiHCl ₃ →SiCl ₂ +		
HCl, SiH ₂ Cl ₂ +H ₂ and CH ₄ →CH ₃ +H の熱分解反応速度	齋藤 永宏	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
多準位量子フォック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	283
拡張アンサンブル法による蛋白質分子の立体構造予測	岡本 祐幸・他	285

溶液内化学過程の理論的研究	平 田 文 男・他	289
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	293
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	297
Ge/Si(100)表面上へ重水素吸着についての理論的研究	Gheyas Irfann	299
ガウシアン94による振動解析	高 柳 正 夫	301
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	303
MDによるプロテインG B1ドメインの変性過程の研究	高 橋 卓 也	307

分	CG4 施
実	4,020
許	3,600

金属錯体に関する理論的研究

Theoretical Studies on Metal Complexes

○ 関山秀雄 (静岡理工科大)

1. 研究目的

遷移金属錯体は、中心金属の種類、酸化状態、配位子の種類によりさまざまな構造をとる。このうち、第一遷移金属のアセチルアセトン錯体 ($M(acac)_2$; $M=Zn, Cu, Ni$ 等) は 4 配位の錯体として知られている。これまで、これらの錯体の構造および電子構造を系統的に調べるため、主に Hartree-Fock Level の計算により、 $Zn(acac)_2$, $Cu(acac)_2$, $Ni(acac)_2$ および気相アセチルアセトン分子 ($acac$) について研究してきた。平成 9 年度はこれらの分子についてさらに、電子相関の効果について系統的に調べるため、MP2 (Møller-Plesset) および DFT にもとづく構造最適化計算を行った。金属-配位子間の結合距離や結合角について HF 法と比較検討した。

2. 計算方法

$M(acac)_2$ ($M=Zn, Cu, Ni$) について、Gaussian94 を用いて構造最適化の計算を Hartree-Fock Level, MP2 Level さらに B3LYP にもとづく DFT 法で行った。basis set は藤永のもの (以下に記述) を用い、原子価軌道は 2 つに割った Double Zeta type とし、さらに O には分極関数を 1 つ加えた。

basis set: $M(53321/521/41)$ ($M=Zn, Cu, Ni$), $C(521/41)$, $O(521/41/1^*)$, $H(41)$

3. 研究成果

これまで報告したようにしたように、基底状態では $Zn(acac)_2$ (1A_1) は D_{2d} 対称の、 $Cu(acac)_2$ ($^3B_{3g}$) は D_{2h} 対称の分子 (図 1) である。HF 法, MP2 法および Becke3LYP 法での構造最適化計算で得られた構造パラメータの比較を表 1 示す。金属-配位子間 ($M-O$) の距離は HF 法では実験値にくらべて長くなっているが、MP2 や Becke3LYP 法では短くなり、実験値にかなり近づく傾向を示している。また、配位子-金属-配位子の結合角 ($O-M-O$ 等) は、HF 法では実験値よりかなり小さく見積もれるが、MP2 および Becke3LYP では HF 法のものより大きくなり、実験値とほぼ対応している。また、配位子であるアセチルアセトン環の C-C および C-O 距離は、HF 法では実験値よりわずかに短く MP2 法では実験値より長くなる。さらに Becke3LYP では、MP2 より短くなり実験値に近づく傾向をしめす。

以上から、これらの系では Becke3LYP 法による結果は MP2 によるものとはほぼ同じレベルの結果を与えていることがわかる。今後は、これらの系について DFT 法での基底関数依存性、スピン多重度間での比較、さらに汎関数の組み合わせ等の検討も行う予定である。

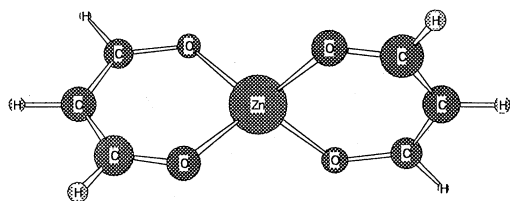


図 1 $Zn(acac)_2$ (D_{2d} 対称) の分子構造

	HF	MP2	B3LYP	Exp.
Zn-O	1.968 Å	1.960 Å	1.952 Å	1.942 Å
C-O	1.258 Å	1.290 Å	1.282 Å	1.261 Å
C-C	1.403 Å	1.426 Å	1.412 Å	1.418 Å
$\angle O-Zn-O$	92.0°	95.3°	96.1°	97.2°

表 1 $Zn(acac)_2$ の構造パラメータ

4. 発表・出版実績または予定

関山他 J. Mol. Struc. 投稿予定

プラズマおよび熱CVDの表面反応の非経験的分子軌道法による研究

分	EK8 施
実	5,234
許	3,600

An ab initio molecular orbital study on surface reactions of plasma and thermal CVD

○佐藤浩太(横浜国大工)、舘田康克(横浜国大工)、坂田浩慈(横浜国大工)、立石剛太(横浜国大工)

1. 研究目的・内容 本研究は、種々のプラズマchemical vapor deposition (プラズマCVD) および熱CVDによる電子材料薄膜製造における表面反応を理論的に研究することを目的とする。系としては、シリンプラズマCVD、ジボラン熱CVDおよび、ジボラン・ホスフィン熱CVDを扱った。それぞれについて、そのkeyとなる表面反応素過程のポテンシャルエネルギー曲面を求め、主要前駆体、主要表面反応等の特定を行なった。その結果から予測される有望な条件について実験も行ない、化学量論組成のBP膜等の合成に成功した。

2. 研究方法・計算方法 表面構造には、モデルクラスターを用い、種々のサイズのクラスターを用いることにより、計算結果のクラスターサイズ依存性を考慮した。気相からの前駆体の候補の推定には、反応in situのマンスペクトルによる実験等を併用した。理論研究には、非経験的分子軌道法を用い、プログラムはGaussian 94を使用した。

3. 研究成果 シリンプラズマCVDにおいては、SiH₄による成長表面からの水素引き抜き過程を検討した。この場合特筆すべきことは、表面クラスターモデルを大きくしていくと、シリコン数4つ以上で活性化エネルギーが一定の値に収束したことである。これは、このような表面反応の解析に比較的小さなクラスターモデルを用いることの妥当性を示すものと言える。収束した活性化エネルギーは、0.22eVで、成膜中主要反応として、十分小さな値であった。この反応と、すでに我々が提案した表面下の反応で、膜形成が進むと考えられる。ジボラン熱CVDにおいては、マンスペクトルと、計算結果からB₃H_xを主要前駆体として特定した。これが集まってホウ素膜の基本ユニットであるB₁₂が形成されると思われる。ジボラン・ホスフィン熱CVDでも圧力が高いと、このB₃H_xからB₁₂が生成し、BP膜の1:1組成からのずれの原因になる。そこで、非常に圧力を低くしてジボラン・ホスフィン熱CVDを行ない、化学量論組成の膜の作製に成功した。ジボラン・ホスフィン熱CVDについては、BH_xのP(100)面への吸着、およびPH_xのB(100)面への吸着のポテンシャルエネルギー曲面を求めた。この場合、表面1層だけを考慮した時と2層目も考慮した時で、結果に定性的に差があり、少なくとも2層目までは考慮する必要がある。BH、BH₂、PH、PH₂は安定に吸着する結果となった。また、アモルファスシリコニの光劣化過程について検討し、トーピングエレクトロニクス、劣化の中心サイトに存在する可能性のあることが、クラスターモデルの励起状態計算から示唆された。

4. 発表・出版実績まだ未定

- 佐藤, 坂田, 熊代 計算化学討論会 98年5月 東京
- 佐藤, 立石, 熊代 計算化学討論会 98年5月 東京
- 佐藤, 舘田, 熊代 応用物理学会秋季年会 97年10月 秋田
- 佐藤, 坂田, 熊代 応用物理学会秋季年会 97年10月 秋田
- 中島, 宮崎, 鯉沼, 佐藤, J. Appl. Phys. 印刷中

分	EN6	施
実	5,167	
許	3,600	

ガウシアンを用いた核酸塩基の構造・反応性の解析

Analysis of structure and reaction mechanism of DNA

○黒田玲子、藤原久徳（東大院総合）

1.研究目的・内容

当研究室では、二本鎖DNAの任意の塩基配列を選択的に認識し三重螺旋を形成する新規化合物（修飾塩基）を開発することによりDNA三重螺旋形成による遺伝子発現制御をめざしている。正確で強固な分子認識能をもつ人工DNA鎖の開発が様々な方法論によりなされているが失敗例も多く、これはback boneである糖リン酸骨格のゆがみが原因であることが多い。本研究では分子認識に関わっている塩基のみを取り出したモデルを考え、平衡構造を得ることを目的とした。塩基にback boneをつけて三重螺旋モデルを構築しtripletを固定してMM、MD計算を行い、糖リン酸骨格のゆがみ具合から新規化合物の三重螺旋形成能の評価を行う予定である。また、塩基対形成前後のエネルギー差（水素結合エネルギー）および結合長の変化を評価した。

2.研究方法・計算方法

Gaussian 94を用いてFig.1に示した修飾塩基とATの系についてHF/3-21Gレベルでの構造最適化計算を行った。また、すでに計算しておいた修飾塩基の系とAT塩基対の系の構造・エネルギーの比較を試みた。

3.研究成果

最適化されたtripletの水素結合距離をFig.1中に示す。新規化合物におけるプリン環とピリミジン環のリンカーであるアミド結合が化合物の平面性を保つのに大きな寄与をしており、また分子内NH...O水素結合が化合物の安定性に有効に働いていることが示唆される。このことはtriplet形成前後で変わらない。これらの結果から塩基対が上下でうまくスタッキングすることが期待できる。新規化合物がアデニン(A)と水素結合することによりWatson-Crick型AT塩基対の水素結合距離にも変化がみられた。Watson-Crick型AT塩基対と新規化合物との間の水素結合エネルギーは-22.2kcal/molであったこの値は実験値と比べてはるかに大きい値ではあるが、過去になされた天然核酸塩基についての同レベルでの計算値と比較することで安定性の比較ができた。

一般に水素結合とみなされていないCH...O接触について、H...O間距離がVDW半径の和よりも小さいことからCH...O間に引力が働いているのではないかと考えモデリング及び量子化学計算を行っている。

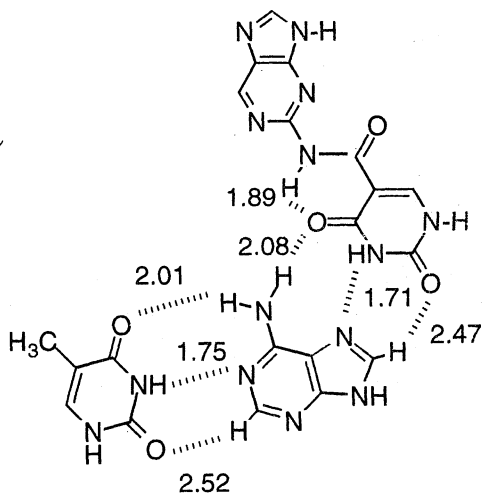


Fig.1 Calculated geometry .

4.発表・出版実績または予定

藤原、黒田 計算化学討論会、98年5月 東京
R.Kuroda and H.Fujiwara Biopolymers 投稿予定

分 EN9 施
 実 4,111
 許 3,600

C₆₀分子の励起三重項状態における赤外振動スペクトル計算

IR spectrum calculations for the triplet excited states

○原 寿樹 (理研)

1. 研究目的・内容

C₆₀ 分子の三重項最低励起状態 (T₁) は, S₁ → T₁ 項間交差の量子収率がほぼ1であることや, りん光寿命が長いという性質から, 光化学および光物理的性質に大きな影響を及ぼすと考えられている. 従って, この励起状態の正確な幾何構造および電子状態を知ることは, C₆₀ 分子が関わる光化学反応のメカニズムを理解するうえで重要である. これまでに行われた理論計算では, T₁ 状態は三次元表現の T_{2g} に属することが示唆されており, Jahn-Teller 効果によって分子の対称性が低下することが予想される.

我々は, 振動分光法により C₆₀ 分子の T₁ 状態における幾何構造およびポテンシャルを調べている. 本研究では, 実験結果を解析するために T₁ 状態の基準振動を量子化学計算により求めた.

2. 研究方法

C₆₀ 分子の T₁ 状態の構造最適化と振動計算は Gaussian 94 プログラムによる ab initio 計算で行った. 基底関数は, STO-3G basis set を使用した. これまでに行われた計算により, T₁ 状態の分子の対称性は D_{5d} であることが分かっている. そこで本研究では, この対称性のもとで構造最適化を行い, 得られた最安定構造のもとで基準振動モードの計算を行った. 励起状態の計算には一電子励起配置のみを考慮する SCI 計算を採用した. CI 計算で考慮する励起配置は, HOMO—LUMO近傍の14の被占有軌道と14の空軌道から作られる196種を使用した.

3. 研究成果

D_{5d} 対称の C₆₀ 分子は, 図1に示した7種類の結合距離と3種類の結合角により, その形を指定できる. 表1に計算で得られた T₁ (D_{5d}) 状態の最安定構造をこれらのパラメータによって示す. 表には比較のため, 基底状態 S₀ (I_h) の場合のパラメータも示した. 表1の結果を用いて実際に分子構造を描いてみると, T₁ 状態の最安定構造は向かい合った一組の五員環の方向を長軸とするラグビーボール状にわずかに歪んでいることが分かった. S₀ から T₁ への励起エネルギーは2.70 eV であった. これに対し, 基底状態と同じ幾何構造 (I_h) で計算した T₁ への励起エネルギーは3.48 eV であったことから, Jahn-Teller 効果による安定化エネルギーが0.78 eV であることが分かる. 振動計算は計算時間の不足のため行うことができなかったため今後の課題とした.

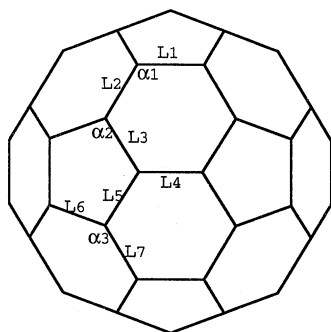


図1. C₆₀(D_{5d})の10個のパラメーター

表1. S₀, T₁状態の結合距離 (Å) および結合角 (degree)

Parameter	S ₀	T ₁	Difference
L1	1.463	1.461	-0.002
L2	1.376	1.378	0.003
L3	1.463	1.460	-0.003
L4	1.376	1.374	-0.002
L5	1.463	1.469	0.006
L6	1.463	1.430	-0.032
L7	1.376	1.407	0.031
α1	120	119.87	-0.13
α2	108	107.41	-0.59
α3	120	120.35	0.35

4. 発表・出版実績または予定

振動計算の結果が得られた後, 論文化する予定.

○ 川田善正（静岡大学工学部）

1 研究目的・内容

本研究では、蛍光分子が金属表面の近傍に存在するときに、励起蛍光分子が金属にエネルギーを伝達することによって蛍光を発光せずに基底状態に遷移する、クエンチングの現象を解析することを目的とする。とくに、ニアフィールド光学顕微鏡において、蛍光分子を観察するためにプローブを蛍光分子に近づけたときのクエンチングの大きさについて解析する。

上記の研究目的を解析するために、解析手法として有限領域時間差分法 (FDTD を用いる。有限領域時間差分法は、1) メモリの消費量が少ないため、3次元モデルの解析が可能、2) 電磁場のベクトル解析が可能、3) 現象の時間的な変化が解析可能、などの特徴を有している。有限領域時間差分法を用いて、金属薄膜状にある蛍光分子のクエンチングの大きさの評価、金属プローブや微小開口などが近傍に存在する場合のクエンチングの効果などを解析する。これらの結果をもとに、ニアフィールド顕微鏡を蛍光分子の観察に応用する場合の問題点を明らかにし、それらの解決方法を検討する。

2 研究方法・計算方法

Maxwell 方程式は、電磁場の伝播を記述する基本方程式であり、これを直接解くことによって電磁場の分布および伝播を求めることができる。FDTD 法では Maxwell の方程式を空間と時間の両方について差分化し、逐次的に電場、磁場を求める。

3 研究成果

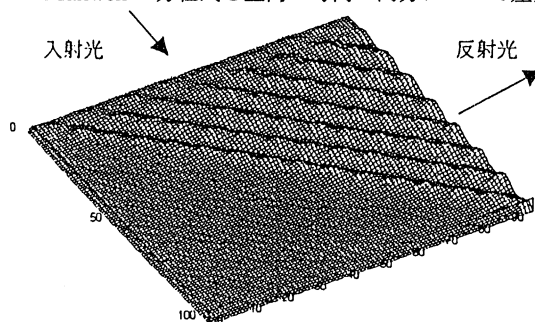
本年度は、主に FDTD 法のプログラム開発を行った。図 1 に屈折率 1.6 のプリズムに平面波が入射し、プリズムと空気との境界面で、光が全反射する様子を FDTD 法を用いて解析した結果を示す。プリズム内には、入射波と反射波による干渉縞が形成されていることが確認できる。

また、プリズムと空気との境界面から空気側に波長程度の距離でしみ出しているエバネッセント波が形成されていることが確認できる。差分化する格子の大きさおよび時間差分量を変化させて計算を行い、FDTD 法の精度について検討を行った。その結果、格子の大きさを小さくすればするほど精度は向上するが、時間差分量に関してはある程度小さくとれば、それ以上精度は向上しないことがわかった。

今後は、開発した FDTD のプログラムを改良し、金属中での光の振る舞い、蛍光分子の発光過程を記述し、蛍光分子が金属表面に存在するときの、クエンチングについて評価を行う。

4 発表・出版実績または予定

なし



Simulation of FDTD Method

分 E04 施
実 9,545
許 3,600

ベンジルカチオンの構造に及ぼす溶媒効果

— 気相中のカチオンの構造と実験パラメータの関係

Solvent Effect on the Structure of Benzyl Cation

— Relationship between Structures of Cations in Gas Phase and experimental index

○ 中田和秀 (法大一教)

1. 研究目的・内容

有機反応の多くは溶媒中で進行する。溶媒の組成を変化させることで反応性および選択性は大きく変化する。したがって溶媒効果の検討は有機反応を制御する上で非常に重要である。今後溶媒自身を含めた計算を行い基質や溶媒の構造と反応性を検討する予定であるが、今回はまずその比較基準として気相中における基質の構造を求め、実験値と比較検討したので報告する。

湯川—都野式による置換基効果解析の結果得られる共鳴要求度・ r 値は全ての系において対応する気相中のカチオンの安定性に及ぼす置換基効果解析で得られる r 値に一致している。この事実はベンジル位ソルボリス系において遷移状態の構造は対応する母体カチオンの構造に一致することを示している。この観点から、現在まで置換基効果解析の行なわれたベンジル位ソルボリス系に対応する α -アルキル置換ベンジルカチオンの構造を非経験的分子軌道計算により最適化し、得られた種々の物理量と r 値の関係を比較検討した。

2. 研究方法・計算方法

ベンジル位カチオンの構造は分子科学研究所・電子計算機センターのHPC上でGaussian94を用いRHF/6-31G*レベルで最適化した。

3. 研究成果

各ベンジルカチオン系のカチオン中心とベンゼン環の間の距離は r 値と良い直線相関を示し、 r 値が増大するにしたがって減少した。またベンゼン環内の各結合距離も r 値が増大するにしたがって合理的変化を示し、キノイド型が顕著となった。結合次数、電荷の分布についても系によって大きく変化し、 r 値と良い直線相関を示した。得られた全ての物理量の変化の仕方は共鳴理論の予想と完全に一致した。ベンジル位ソルボリス系においては α -アルキル基の高さに応じて、共平面基準系からの r 値の減少が観測されているがこれは反応中心とベンゼン π 系の共鳴の立体障害に関連付けられている。 p 軌道同士の成す角を θ とすれば共鳴の効果は $r/r_{max} = \cos^2 \theta_{obs}$ で表される。この式を用いて2級系では2, 2-ジメチル-1-インダニル系を、3級系では α -クミル系を各共平面基準系として各系の遷移状態に於ける振れ角を評価した。 θ_{obs} は非経験的分子軌道計算から得られた対応するカチオンの二面角 θ_{calc} と良く一致した。これらの事実は r 値が共鳴の度合を表すパラメータであるという結論を支持している。このように反応定数・ r 値は溶媒に無関係であり、基質の構造自身に依存するとして理論的に説明できた。もう一つのパラメータ・ $|\rho|$ 値は溶媒が存在すると気相中に比較して大きく減少する。このように溶媒に影響されるパラメータの理論的研究には溶媒を考慮した計算が必要不可欠である。今後、分子動力学計算・モンテカルロ計算等を行い溶媒効果を詳細に検討する予定である。

4. 発表・出版実績または予定

中田、藤尾、三島、都野、西本 J. Phys. Org. Chem. 印刷中

	協前
分	BW4
	協後
実	62,787
	31,915
許	64,800
	76,400

$O + HCl \rightarrow OH + Cl$, $H + ClO$ 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量子力学の理論的研究が発展していく要件として、量子力学及び電子構造の研究者の協力し、特に前者が電子構造理論とその計算機プログラムを利用して、後者が反応量子力学の手法をよく知ることが望まれる。本研究は両分野が協力して、重軽重3原子反応系 $OHCl$ の一重項状態を取り上げ、 $O + HCl \rightarrow OH + Cl$, $OCl + H$ の多チャネル反応の機構を明らかにすることを通して、本格的な反応量子力学の研究を発展させていく端緒を開こうとするものである。

(研究の進捗状況)

$OHCl$ の一重項状態の信頼出来るグローバルな断熱ポテンシャルは未だなく、本研究では Dunning 等による aug-cc-pVTZ 基底関数系を用い CASSCF/MRSDCI/MRCPA 法により断熱ポテンシャル面を求める。広いエネルギーの範囲に対する反応を考えるので複数枚の断熱ポテンシャルを求める必要があるが、先ず基底状態の断熱ポテンシャル面を求めて、その上の量子力学から開始する。

前年度において、計算手法の信頼度を試す計算を ClO に対して行い、過去に行われた計算に対して結合エネルギーの大きな改善を得たことを報告した。即ち原子価電子間、および Cl の 2s, 2p 殻と準原子価殻とすると、原子価殻-準原子価殻間の相関を考慮に入れた second order CI であった。得られた結合エネルギーは 2.39 eV (過去の最高値は 1.72 eV)、観測値は 2.80 eV であった。CASSCF の結果を参考にし、10% の主要関数を参照関数に選び、1, 2 電子励起 CI (10RSDCI) と CPA (10RCPA) 計算を行った。次元数は 1,136,034 である。10RSDCI の結果は second order CI の結果よりほんの少し劣るが、結合エネルギーは 2.36 eV を得た。それに対して 10RCPA による結合エネルギーは 2.58 eV であった。実験値との差はまだ 0.2 eV あるが、SDCI に比べて大きく改善した。実験値との差 0.2 eV を小さくするには更に基底関数系を大きくする必要があるが、計算規模をこれ以上大きくするのは現段階で無理がある。そこで基底関数はこのままにして $OHCl$ の計算を開始した。まず CASSCF による広い範囲での波動関数を求め、SDCI と CPA において用いる参照関数を定める作業を行っている。 $O + HCl$ は終了し、 $Cl + OH$ もほぼ終了状態と現在 $H + OCl$ を行っている。

計算が予定より遅れている理由は、計算の途中に CPA の計算アルゴリズム上で、収束を早める方法と、データの処理に効率向上の必要性に気づき、その改善策を思いついたため、その作業に時間を大分さいたことによる。

分 CA4 施
 実 139,105
 許 140,000

蛋白質立体構造の変化と運動
 Changes and dynamics of protein conformation

○郷信広、木寺韶紀、北尾彰朗、石田恒、杉田有治、木下賢吾、鄭誠虎、松本淳、
 石田和博、林茂木、金城玲、黒田薫、藤田武彦、宮下治、馬谷雄介、城地保昌、(京大・理)

1. 研究目的・内容

蛋白質には多くの準安定構造 (Conformational Substates) があり、温度を下げるとガラス転移を示すことが多くの実験結果により明らかにされている。ガラス転移は、蛋白質の機能発現の仕組みの解明に関しても重要であることが認識されている、蛋白質研究の重要問題である。我々はこの問題の理解のために、規準振動精密化法をミオグロビン及びリゾチームの低温下での結晶構造に適用し、蛋白質の揺らぎの度合いを表す温度因子 (B-factor) の温度依存性の精密な解析を行った。

2. 研究方法・計算方法

従来の蛋白質 X線結晶構造解析においては、低分子の場合と比べて回折強度データの数が少ないため、各原子の運動が等方的であると仮定する isotropic B-factor refinement が一般的に用いられている。しかし、この精密化法を蛋白質に適用した結果出てくる温度因子には蛋白質自身の揺らぎ以外の多くの要因が含まれており、蛋白質自身の揺らぎを精度良く抽出することができない。従来の方法におけるこれらの問題点を解決する手法として規準振動精密化法が開発されたが、本研究においてはこの方法を用いてミオグロビン及びリゾチームの温度因子の精密な解析を行った。計算においては、我が研究室において開発されたプログラムである NMREF を用いた。

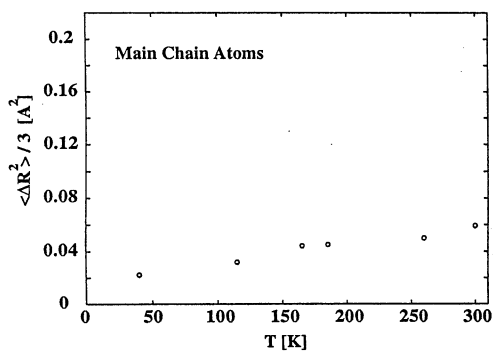


図1
 規準振動精密化法による蛋白質の揺らぎの温度依存性

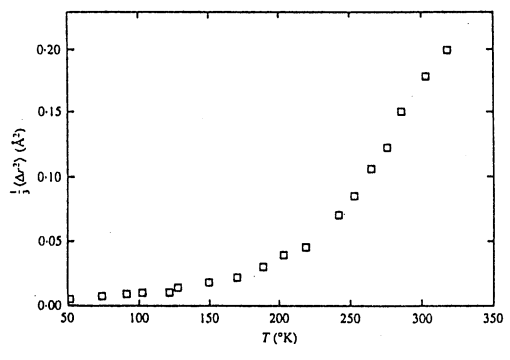


図2
 incoherent neutron scattering による蛋白質の揺らぎの温度依存性

3. 研究成果

様々な温度 (40 K ~ 300 K) におけるミオグロビン結晶のX線回折強度データ (München 工科大学の Parak 教授らによる) に対し規準振動精密化法を適用し、内部振動の温度依存性の精密な解析を行ったところ、蛋白質を構成する各原子の (内部振動による) 平均2乗変位は温度とともにほぼ線形に変化した (図1)。つまり、内部振動を見るかぎり、そこにはガラス転移が起こっていないような結果が得られた。また、ヒトリゾチーム結晶 (東大・分生研・中迫博士らによる) に対しても同様な解析を行ったところ、ミオグロビンの場合と似たような結果が得られた。

ところが、例えば中性子散乱実験 (図2) によると、ミオグロビンは約200 Kにおいてガラス転移を起こしており、我々の結果は一見これらの結果と矛盾しているように思われた。しかし、München 工科大学の Parak 教授らと議論を重ねるうち、なぜX線結晶解析の結果からはガラス転移が見えないのかが明らかになりつつある。しかし、まだこの問題に関しては議論の余地があり、これからも継続して調べていく予定である。

4. 発表・出版実績

本研究は、鄭誠虎、木寺詔紀、郷信広により「タンパク質立体構造の構築原理・第4回ワークショップ」(東レ総合研修センター・三島・1997年12月9~10日)において発表された。

H. Ishida, Y. Nagai and A. Kidera

"Symplectic Integrators for Molecular Dynamics of Protein in Water"

Chem. Phys. Lett. 282, 115 - 120 (1998)

H. Ishida and A. Kidera

"Dynamic Structure of Subtilisin-Eglin C Complex Studied by Normal Mode"

Protein, Struct. Funct. Genet. (in press)

H. Ishida and A. Kidera

"Canonical Molecular Dynamics of a Protein in Water by High-order Decomposition of Liouville Operator"

J. Chem. Phys. (submitted)

Y. Sugita and A. Kitao

"Improved Protein Free Energy Calculation by More Accurate Treatment of Nonbonded Energy: Application to Chymotrypsin Inhibitor 2, V57A"

Protein, Struct. Funct. Genet. 3, 388 - 400 (1998)

Y. Sugita, A. Kitao and N. Go

"Computational Analysis of Thermal Stability: Effect of Ile to Val Mutations in Human Lysozyme"

Folding and Design 3, 173 - 181 (1998)

Y. Sugita and A. Kitao

"Free Energy Calculations of I56V Mutation in Human Lysozyme"

Biophysical Chemistry (submitted for publication)

分 CA7 施
実 234,127
許 60,000

遷移金属錯体の構造と反応：Rh₂⁴⁺ 錯体の一電子酸化に伴う構造変化とRh₂⁵⁺ 錯体の電子状態の関係

Structure and Reaction of Transition Metal Complexes: Geometry Change upon One-Electron Oxidation of Rh₂⁴⁺ Complexes and Electronic Structure of Rh₂⁵⁺ Complexes

○川村尚（岐阜大工）、海老原昌弘（岐阜大工）、古田慎吾（岐阜大工）

1. 研究目的・内容

常磁性遷移金属多核錯体の反応や物理化学的性質を理解し応用して行く上で、その不対電子軌道の対称性（ないし形）を明らかにしておくことは重要である。Lantern-type Rh₂⁵⁺ 錯体の金属原子間結合の電子配置が配位子に依存して変わることが既に実験的に明らかにされている。そこで、Lantern-type Rh₂⁴⁺ 錯体を一電子酸化するときの錯体幾何構造の変化と、酸化の結果生成するRh₂⁵⁺ 錯体の電子構造の関係を、両錯体のX線構造解析実験ならびにDFT法に基づく構造最適化計算の両面から調べ、一電子酸化に伴う幾何構造変化の実験結果に基づいて錯体の電子構造を推論する可能性を調べた。また、Rh₂⁵⁺ 錯体の金属原子間結合上の不対電子の配位子上への非局在化の大きさを評価した。

2. 研究方法・計算方法

Gaussian 94 を使い、B3LYP ポテンシャルに基づくDFT法によって構造最適化を行った。開殻系錯体の計算は非制限法によった。重原子（Rh ならびに P）に対してはHay-Wadt のECPを使い、基底関数はGaussian 94 組み込みのLANL2DZの関数系を使い、重典型元素には更に single primitive polarization function を付け加えた。軽原子（H, C, N, O）には、6-31G基底関数系を用いた。d軌道関数は5つの直交d関数を採用した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に示される4つのモデル錯体とそのカチオンラジカルの構造と電子状態を計算した。

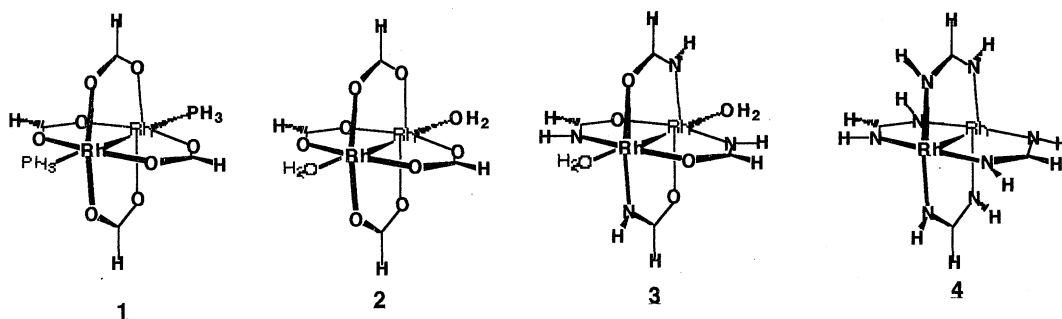


Fig. 1. Model complexes studied by DFT geometry optimization.

これらのモデル錯体ならびにそれらのカチオンラジカルの構造最適化を、**1**、**2**と**4**についてはC_{2v}対称性、**3**をC_i対称性の条件下で行った。このような対称性の幾何構造の条件下で構造最適化を行ったのは、不対電子軌道（イオン化軌道）の対称性の違いによりラジカル錯体の幾何構造がどの程度違って来るかを評価するためである。これらのモデル錯体ならびにそれらのカチオンラジカルの最適化幾何構造ならびにエネルギー

を Table 1 にまとめて示した。また、これらの計算と比較すべき実験データを Table 2 に示した。

Table 1. Optimized Geometries and Relative Energies of Rh₂⁴⁺ and Rh₂⁵⁺ Complexes^a

State	SOMO	rel E ^b	Rh-Rh/Å ^c	Rh-Eq/Å ^{c,d}	Rh-Ax/Å ^{c,d}
[Rh ₂ (O ₂ CH) ₄ (PH ₃) ₂] ^{0/+} (<u>1</u> ^{0/+}) in C _{2v}					
Rh ₂ ⁵⁺ ² A ₁	σ _{RhRh} , σ _{RhP} [*]	0.0	(0.0674)	(-0.011)	(-0.194)
Rh ₂ ⁵⁺ ² A ₂	δ _{RhRh} [*]	9.0	(0.0056)	(-0.039)	(0.0273)
Rh ₂ ⁵⁺ ² B ₂	π _{RhRh} [*]	13.0	(-0.0261)	(-0.02)	(0.0531)
Rh ₂ ⁵⁺ ² B ₁	π _{RhRh}	26.4	(0.1099)	(-0.02)	(0.0099)
Rh ₂ ⁴⁺ ¹ A ₁	-	-170.8	2.4983	2.093	2.5490
[Rh ₂ (O ₂ CH) ₄ (OH ₂) ₂] ^{0/+} (<u>2</u> ^{0/+}) in C _{2v}					
Rh ₂ ⁵⁺ ² B ₁	π _{RhRh} [*]	0.0 ^e	(-0.0442)	(-0.026)	(-0.0812)
Rh ₂ ⁵⁺ ² A ₂	δ _{RhRh} [*]	1.4	(-0.0054)	(-0.042)	(-0.0436)
Rh ₂ ⁵⁺ ² B ₂	π _{RhRh} [*]	4.4	(-0.0443)	(-0.028)	(-0.0453)
Rh ₂ ⁵⁺ ² A ₁	σ _{RhRh}	21.8	(0.1072)	(-0.013)	(-0.1865)
Rh ₂ ⁴⁺ ¹ A ₁	-	-173.3	2.4570	2.090	2.2670
cis-2,2-[Rh ₂ (HNCHO) ₄ (OH ₂) ₂] ^{0/+} (<u>3</u> ^{0/+}) in C _i					
Rh ₂ ⁵⁺ ² A _u	δ _{RhRh} [*]	0.0	(-0.0092)	(-0.030/-0.052) ^f	(-0.0478)
Rh ₂ ⁵⁺ ² A _g	π _{RhRh} [*]	14.8	(-0.0587)	(0.005/-0.04) ^f	(-0.1018)
Rh ₂ ⁴⁺ ¹ A _g	-	-156.9	2.4749	2.049/2.117 ^f	2.3431
[Rh ₂ (HNCHNH) ₄] ^{0/+} (<u>4</u> ^{0/+}) in C _{2v}					
Rh ₂ ⁵⁺ ² A ₂	δ _{RhRh} [*]	0.0	(-0.0224)	(-0.0346)	-
Rh ₂ ⁵⁺ ² B ₁	π _{RhRh} [*]	35.8	(-0.0722)	(-0.005)	-
Rh ₂ ⁵⁺ ² A ₁	σ _{RhRh}	74.3	(0.1251)	(-0.0055)	-
Rh ₂ ⁴⁺ ¹ A ₁	-	-120.2	2.4965	2.0772	-

^a Geometries of the Rh₂⁵⁺ complexes were optimized for each of the low-lying doublet states. ^b Energies relative to the lowest doublet state of the Rh₂⁵⁺ complex in kcal/mol. ^c Bond lengths for the Rh₂⁴⁺ complexes and bond length changes in parentheses arising from one-electron oxidation for the Rh₂⁵⁺ complexes in Å. ^d Average. ^e At the ²B₁ optimized geometry, the energies of the ²A₂ and ²B₂ states were calculated to be 2.7 and 6.1 kcal/mol higher than that for the ²B₁ state, respectively. ^f Rh-N_{eq}/Rh-O_{eq}.

Table 1 に示された各モデル錯体のカチオンラジカルの基底状態における SOMO の対称性の計算結果は、Table 2 に示される相応する実験結果と一致している。錯体 2⁺ の基底状態はロジウム原子 4d 軌道の one-electron 1-s coupling constant (~ 1000 cm⁻¹) のオーダーでは 3 重に縮重している (²B₁, ²B₂, ²A₂) との計算結果を得た。モデル錯体、1 - 4 の一電子酸化に伴う結合距離変化は、相応する実験値と比較的良好な一致を示している。Table 1 の各錯体のイオン化に伴う結合距離変化と生成するカチオンラジカルの電子状態を比較すると、以下のような点が明らかになる：(1) σ_{RhRh} 軌道から電子が抜けるときは、Rh-Rh 距離は 0.05 - 0.1 Å 長くなり、同時に Rh-Ax 距離は 0.1 Å 程度短くなる。後者は、σ_{RhRh} 軌道が軸配位子に非局在化してい

Table 2. Experimental Geometry Differences between Rh₂⁴⁺ and Rh₂⁵⁺ Complexes

State	SOMO ^a	Rh-Rh/Å ^{b,c}	Rh-Eq/Å ^{b,c}	Rh-Ax/Å ^{b,c}
[Rh ₂ (O ₂ CEt) ₄ (PCy ₃) ₂] ^{0/+} (<u>5</u> ^{0/+})				
Rh ₂ ⁵⁺	σ _{RhRh} , σ _{RhP} *	(+0.0468(8))	(-0.09(20))	(-0.112(1))
Rh ₂ ⁴⁺	-	2.4618(4)	2.048(10)	2.4868(6)
[Rh ₂ (O ₂ CMe) ₄ (OH ₂) ₂] ^{0/+} (<u>6</u> ^{0/+})				
Rh ₂ ⁵⁺	π _{RhRh} *	(-0.069(3))	(-0.025(23))	(-0.09(2))
Rh ₂ ⁴⁺	-	2.3855(5)	2.039(8)	2.310(3)
cis-2,2-[Rh ₂ (HNCOMeO) ₄ (OH ₂) ₂] ^{0/+} (<u>7</u> ^{0/+})				
Rh ₂ ⁵⁺	δ _{RhRh} *	(-0.016(2))	(-0.032(11)/-0.043(9)) ^d	(-0.071(4))
Rh ₂ ⁴⁺	-	2.415(1)	2.0008(8)/2.073(4) ^d	2.352(2)
[Rh ₂ (PhNCHNPh) ₄] ^{0/+} (<u>8</u> ^{0/+})				
Rh ₂ ⁵⁺ 2A ₂	δ _{RhRh} *	(+0.013(1))	(-0.031(9))	-
Rh ₂ ⁴⁺ 1A ₁	-	2.4336(4)	2.050(5)	-

^a Symmetry of the SOMO of Rh₂⁵⁺ complexes assigned by ESR. ^b Bond lengths for the Rh₂⁴⁺ complexes and bond length changes in parentheses arising from one-electron oxidation for the Rh₂⁵⁺ complexes in Å. ^c Average. ^d Rh-N_{eq}/Rh-O_{eq}.

てσ_{RhAx}* の性格ももっているためである。イオン化に伴う Rh-Eq 距離の変化は 0.02 Å 以下で小さい。(2) π_{RhRh}* 軌道から電子が抜けるときは、Rh-Rh 距離は 0.05 - 0.1 Å 程度短くなる。Rh-Ax 距離も比較的大きく変化する。Rh-Eq 距離の変化は 0.02 Å 以下で小さい。(3) δ_{RhRh}* 軌道から電子が抜けるとき、Rh-Rh 距離の変化は小さく (< 0.02 Å) また変化の方向も一定しない。Rh-Eq 距離は 0.05 Å 程度短くなる。これは、δ_{RhRh}* 軌道が架橋配位子の π 系に反結合的に非局在化しているためである。δ_{RhRh}* 軌道と軸配位子 π ローンペアー軌道とは対称性の違いにより混ざらない。にもかかわらず cis-2,2-[Rh₂(HNCOMeO)₄(OH₂)₂] がイオン化して δ_{RhRh}* ラジカルを生じるとき、Rh-Ax 距離が 0.07 Å 短くなり (Table 2)、この実験結果はモデル錯体 3 のイオン化に伴う構造変化の計算でも再現されている (Table 1)。これはイオン化に伴って、より正電荷の大きくなった金属原子と軸配位子の間のクーロン相互作用が大きくなること、ならびに Rh-O_{ax} 結合の伸縮にたいする force constant (3、計算値 = 0.078 hartrees/Å²) が小さいことによると考えられる。

Table 1 および Table 2 を比較すると、電子移動に伴う錯体幾何構造の変化の実験値に基づいて電子移動に関与した軌道の帰属を行うためには、B3LYP DFT 法による幾何構造変化との比較を行うことが必要と考えられる。

[Rh₂(O₂CEt)₄(PCy₃)₂] (5) のイオン化に伴う配位ホスフィン三角錐の平面化変形。錯体 5 のイオン化に伴いホスフィンの三角錐がよりフラットになる方向に変形するとの実験結果を我々は得ている。即ち、錯体 5^{0/+} の軸配位ホスフィン PCy₃ のリン原子周りの 3 つの P-C 結合が互いになす結合角 3 つの総和は、中性錯体 5 については Σ∠C-P-C = 313.0(3)°、5⁺ については Σ∠C-P-C = 320.7(3)° であり、イオン化に伴う変化は Δ(Σ∠C-P-C) = +7.7(6)° であった。これに対して、モデル錯体 1 と 1⁺ のホスフィン三角錐は、それぞれ Σ∠H-P-H = 291.0°、=310.0° で、イオン化に伴い、Δ(Σ∠H-P-H) = +18.9° に相応する平面

化が計算された。これは、イオン化に伴うホスフィンのローンペア軌道上の電子密度の減少に起因すると予期される。そこで、 $[\text{Rh}_2]^{4+}[\text{O}_2\text{CH}]_4[\text{PH}_3]_2$ および $[\text{Rh}_2]^{5+}[\text{O}_2\text{CH}]_4[\text{PH}_3]_2$ の Lewis 構造に基づいて 1 と 1^+ におけるリン原子ローンペア軌道上の electron occupancy を NBO 法により評価した。 1 においては、リン原子ローンペア軌道は $sp^{3.02}$ 混成で、electron occupancy は 1.726、 1^+ においては $sp^{4.93}$ 混成で electron occupancy は 1.326 と評価された。これは、 1 のイオン化軌道である σ_{RhRh} 軌道が軸配位ホスフィンに大きく非局在化していることに依っている。

Rh_2^{5+} 錯体におけるスピン密度の配位子上への非局在化。常磁性モデル錯体、 $1^+ - 4^+$ 、における金属原子ならびに配位子上のスピン密度分布の計算結果を Table 3 にまとめた。

Table 3. Mulliken and Natural (in parentheses) Atomic Spin Populations Calculated for Rh_2^{5+} Complexes

Complex	SOMO	$\rho(\text{Rh})$	$\rho(\text{Bridge})^a$	$\rho(\text{Axial})^b$
$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CH})_4(\text{PH}_3)_2]^+$	$\sigma_{\text{RhRh}}, \sigma_{\text{RhRh}}^*$	0.218 (0.188)	-0.005 (0.0002)	0.293 (0.312)
$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	π_{RhRh}^*	0.434 ^c (0.426)	0.028 ^c (0.031)	0.009 ^c (0.012)
$[\text{Rh}_2(\text{HNCHO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	δ_{RhRh}^*	0.312 (0.299)	0.095 (0.101)	-0.001 (-.001)
$[\text{Rh}_2(\text{HNCHNH})_4]^+$	δ_{RhRh}^*	0.260 (0.255)	0.120 (0.122)	- -

^a Average for the sum of the atomic spin populations over all the atoms of a bridging ligand. ^b The sum of the atomic spin populations over all the atoms of an axial ligand. ^c The average of the spin populations for each of the degenerate pair of π_{RhRh}^* odd electron orbital states, i.e., the average over the 2B_1 and 2B_2 states at the optimized geometry for the 2B_1 state.

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CH})_4(\text{PH}_3)_2]^+$ (SOMOは σ_{RhRh}) におけるスピン密度は軸配位子上に大きく非局在化しており、 $[\text{Rh}_2(\text{HNCHO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ と $[\text{Rh}_2(\text{HNCHNH})_4]^+$ における (SOMOは δ_{RhRh}^*) スピン密度は架橋配位子の π 系上に中程度に非局在化しており、 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (SOMOは π_{RhRh}^*) においてはスピン密度は金属上にほぼ局在している。これらの結果は、 Rh_2^{5+} 錯体を構成要素とした集合体の磁性等の物性を理解して行く上で役立つものと期待している。

4. 発表・出版実績または予定

川村、前田、宮本、宇佐見、今枝、海老原、J. Am. Chem. Soc., 投稿中。

古田、川村、錯体討論会 1997年9月 (盛岡)

川村、宇佐見、日本化学会春季年会 1998年3月 (田辺)

分	CA8 施
実	278,967
許	320,000

固体メタンおよび水の物性

Study of the properties of solid methane and water

○片岡洋右、真下忠彰、吾郷健一（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

通常の分子シミュレーションでは自由エネルギー・特にエントロピーの評価が困難であり、相転移温度を決めるのは容易ではない。しかしエントロピー・サンプリング・モンテカルロ (ESMC) 法では相対的エントロピーを見積もることが出来るので、粒子系では広範囲な応用が期待される。まず一定体積のもとでレナード・ジョーンズ (LJ) 系の固体と液体の相転移温度を決める。

2. 研究方法・計算方法

ESMCでは以下のような確率になるように分子配置をサンプルする。{J. Lee, Physical Rev. Letters, 71, 211 (1993).}

$$P(x) \propto \exp[-S[E(x)]/k] \quad (1)$$

$$P(E) \propto N(E)\exp[-S[E]/k] \quad (2)$$

そのためには、下の遷移確率を使用する。

$$\frac{W(x \rightarrow x')}{W(x' \rightarrow x)} = \exp\{-[S[E(x')] - S[E(x)]]\}, \quad (3)$$

ESMCのサンプリングの特徴は(1)と(2)から分かるようにエネルギー空間で一様な分布になるようにサンプリングする事である。

具体的にこのサンプリングは以下のように行う。エネルギー空間を dE で分割する。最初は $J(E)=0$ から始める。次にランダムサンプリングと式(3)の $S(E)$ を $J(E)$ で置き換えてこの遷移確率でモンテカルロ・ランを行う。こうしてエネルギーが E と $E+dE$ の間にある配置の数のヒストグラム $H(E)$ が得られる。 $J(E)$ は以下の逐次近似法で更新される。

$$J_{new} = J_{old}(E) + k \ln H(E) \text{ if } H(E) > 0 \quad (4)$$

$$J_{new} = J_{old}(E) \text{ if } H(E) = 0$$

こうして得られた $J(E)$ は異なる状態間の相対的なエントロピー $S(E)$ を与える。 $J(E)$ が収束したものが $S(E)$ である。系の異なる状態間の相対的なヘルムホルツ自由エネルギー F は次の式で計算される。

$$F(E, T) = E - TS(E) \quad (5)$$

ここで T は系の温度である。与えられた温度における系の平均のエネルギーとエントロピーは次の式で計算される。

$$\bar{E} = \frac{\sum_E E \exp[-\beta F(E, T)]}{\sum_E \exp[-\beta F(E, T)]} \quad (6)$$

$$\bar{S} = \frac{\sum_E S(E) \exp[-\beta F(E, T)]}{\sum_E \exp[-\beta F(E, T)]} \quad (7)$$

系の力学的な量の平均値は次の式で計算出来る。

$$\langle M \rangle = \frac{\sum_E \bar{M}(E) \exp[-\beta F(E, T)]}{\sum_E \exp[-\beta F(E, T)]} \quad (8)$$

ここで $\bar{M}(E)$ はMの値をエネルギーが E と $E+\Delta E$ の間の値をとる状態について平均したものである。 $\bar{M}(E)$ はエントロピーを得るためのMCシミュレーションで求めることが出来る。

モデル モデルはレナードジョーンズ相互作用に支配される同一粒子からなる系で簡単のために周期境界条件を課し、相互作用の打ち切り距離は基本セルの一辺の半分である。それより遠くからの寄与は補正項を加えて考慮した。レナード・ジョーンズ相互作用の長さのパラメータ σ とエネルギーパラメータ ϵ を単位として使用する。粒子数は108である。

プログラムは自作した。

3. 研究成果

密度が $1 \sigma^{-3}$ の時得られた $S(E)$ を図1に示す。この図から液相と固相との間の相転移温度は $1.3 \epsilon/k$ であり、状態方程式の自由エネルギー計算の結果と同様の結果である。図2に平均ポテンシャルエネルギーの温度変化を示す。図1に共通接線を引くとその傾きは相転移温度の逆数であり、図2のエネルギーの飛びが見られる温度に対応する。得られたエントロピーの飛びは状態方程式から得られた値と一致する。固体と液体では状態方程式は別々に決定する必要があり、多大な計算を要するのにたいし、今回の方法は単一の計算でこれらの量を計算出来た。ただし、計算量が極めて少なく済むわけではない。

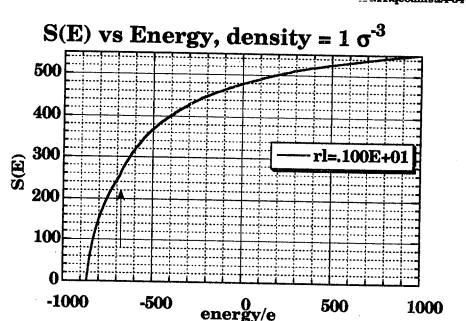


図1 エネルギー空間でのエントロピー分布 $S(E)$
LJ系、 $N=108$ 、密度 $= 1 \sigma^{-3}$

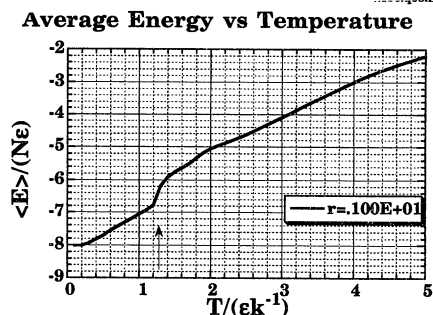


図2 平均ポテンシャルエネルギーの温度変化
LJ系、 $N=108$ 、密度 $= 1 \sigma^{-3}$

4. 発表・出版実績

- 片岡, 松本 Bull. Chem. Soc. Jpn., 70, 1795-1804 (1997);
- 片岡, 吾郷, 西海 The 4th Intern. Symp. on Supercritical Fluids, May 11-14, 1997, Sendai, 331;
- 片岡 "生物・環境産業のための非熱プロセス事典"、サイエンスフォーラム、p.211、1997;
- 片岡, 吾郷 法政大学計算センター研究報告、11、17 (1998);
- 吾郷, 片岡 第11回分子シミュレーション討論会、97年、12月倉敷；
- 片岡, 真下, 松本 1997計算化学・理論化学討論会 97年6月東京；
- 片岡, 吾郷 第20回溶液化学シンポジウム 97年、11月 宇治；

分	CBI 施
実	38,055
許	38,400

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 二朗 ・ 田仲 智津子 (神奈川大理)

目的

有機分子の内部における電子移動と、電気伝導性高分子と銅酸化物超伝導体の電子構造の問題を、分子軌道の計算によって、明らかにして、これらの物質を特徴づける電子の動きについて、明らかにする。

方法

Gaussian 94 プログラムを用いて、化学発光のもとになるジオキセタンなどの分子の安定最適化構造、構造変化にともなうポテンシャルエネルギー変化と遷移構造、反応経路を計算した。また銅酸化物のモデルとなるクラスターについて、分子軌道の性質を明らかにした。

結果

(1) 銅酸化物超伝導体のモデルとなるクラスターの研究

これまでに発見されている高温超伝導体は、すべて CuO_2 単位からなる平面を持ち、その電子構造と物性を理解する上で、この単位を含むクラスターについて、分子軌道計算によって、HOMO 或いは next HOMO を明らかにした。(図1) さらにドーピングにより酸化することを、総電子数の変化または対イオン数の変化によりシミュレートして、これらの軌道上へホールを導入出来た。モデルクラスターの構造は、もっとも簡単な構造を持つ超伝導体の結晶として、高野らの発見した、 $(\text{Ca,Sr})_{1-x}\text{CuO}_2$ の構造を参考にして、決めた。計算したもっとも簡単なクラスターは、 $\text{Cu}_5\text{O}_4\text{Ca}_2\text{Sr}_2$ (図2(A)) で、その未ドーブ状態(絶縁物状態)とドーブ状態の電子構造を明らかにした。中心の Cu 核を二個含む単位としては、 $\text{Cu}_8\text{O}_7\text{Ca}_4\text{Sr}_2$ (図2(B)) などのクラスターについて計算して、この上にホールが2個導入された場合に、中心の二つの Cu 原子上の $3d_{x^2-y^2}$ 軌道と、その周りの O の $2p\pi$ 軌道にある対電子がそれぞれ隣の原子上の軌道と対を作って、結合していることを示した。これは、いわゆる t-J モデルにおける、Zhang-Rice singlet 状態の再現

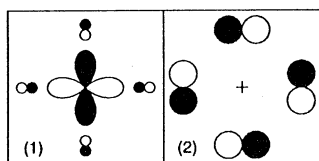


図 1

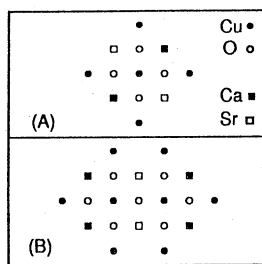


図 2

といえるが、pairing を起こしている、軌道の帰属と、pairing の性格は、異なっている。この他に、銅氧化物超伝導体結晶で、磁氣的励起状態の起源になる、磁気エネルギーの計算を行った。またもう一つのクラスター構造として、銅氧化物超伝導体の出発点であった La_2CuO_4 の結晶について、ドーピングのシミュレーション計算を行っている。

(2) 1,2-dioxetane の熱分解と化学発光の機構の研究

dioxetane は、各種の化学発光性分子の原型となる分子である。この分子が熱分解して formaldehyde の 2 分子を生じる際に、三重項および一重項の励起状態を生じ、発光が観測される。この反応の機構については、biradical mechanism (まず O-O 結合が切れて biradical となって次に C-C 結合が切れる) が提唱されている。我々は、ub3lyp 法 (基底関数 6-31+G(d)) により ground state と triplet state の potential energy surface 上にある energy minimum state と transition state を構造最適化によって求め、これらを結ぶ反応経路 (intrinsic reaction path) を計算した。図 3-実線 (A-B-C1-G-C2-D-f+f) は ground state、点線 (T1-H-T2-Q-f+f*) は triplet state を示す。また ground state の intrinsic reaction path と triplet の potential surface との交点、ならびに、triplet state の intrinsic reaction path と ground state の potential surface との交点を求めた。この結果得られた反応の activation energy , および 2 分子の formaldehyde からの 1,2-dioxetane の生成熱の計算値は実験値と良く一致した。また一重項と三重項の potential 面は反応経路の途中で交差しており、両状態間の遷移が起こることを説明できた。さらに一重項の励起状態を CASSCF 法により計算した結果 一重項の反応経路のすぐ上に一重項の励起状態のあることが分かり、一重項からと三重項からの発光の起こることを示すことができた。

発表・出版実績

(1) J. Tanaka and C. Tanaka. J. Phys. Chem. Solid,(1998) 印刷中

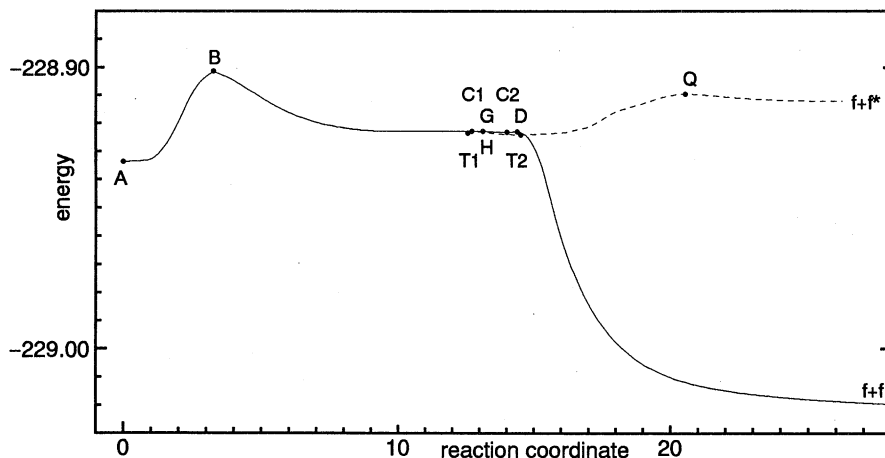


図 3

分	CB4 施
実	42,915
許	48,000

○妹尾康喜（東海大総科研）、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、2回対称性を持つ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）。

[酸素吸着のシミュレーション] 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 (δE) をT型とR型との間で比較検討する。1997年度は解析方法を開発しながら、原子間相互作用のレベルでの詳しい検討を進めた。解析のため上記の平衡長 R_0 を任意に変化させて $R_0 + \delta R_0$ とするが、この δR_0 が解析での重要なパラメータになる。

3. 研究成果

極小化の制御を変えながら現在までに探索した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 鎖内のみの動き、 β 鎖内のみの動き) 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)。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次構造が大きく異なる。 R_m^1 と R_m^2 は構造は似ており、 R_m^4 と R_m^5 はさらに近い構造である。 δE が低い程酸素親和性が高いので、(T_m^1 、 T_m^2)と(R_m^3 、 R_m^4 、 R_m^5)の組み合わせで見ると、 α 鎖、 β 鎖共に酸素親和性がR型の方がT型より高くアロステリックモデルに定性的に一致する。但し、 R_m^1 と R_m^2 の場合 α 鎖の酸素親和性が高い。 β 鎖に酸素が吸着する場合 (β -oxy) の構造変化に大きな特徴は見られないが、 α 鎖に酸素が吸着する場合 (α -oxy) の特徴として、(R_m^3 、 R_m^4 、 R_m^5) では His89 α を中心に α 鎖の3次構造変化が異常に大きい (残基毎のrmsで最大0.8-0.9Å、他の場合は最大0.3-0.4Å)。一方 T_m^2 ではの α 鎖の3次構造変化と同程度の大きさの4次構造変化が引き起こされる (昨年度センターレポートNo.18でそのメカニズムを報告)。

最終目標は何故R型の酸素親和性がT型より高いかを構造に基づいて説明することであるが、より複雑に思われる α -oxyの問題から解析を始めた。各構造の間で比較しながら δE と構造変化の分析を行ったが、1987年度に主として取り組んだのは、平衡長 R_0 を短縮する過程での3次構造 (α 鎖) の遷移の問題と残基間相互作用 (His89FG1 α -Lys139HC1 α) の重要性の2つである。

[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

(1) 構造の遷移

酸素吸着の摂動に対する δE の構造間での比較分析を困難にしている原因が平衡長 R_0 を $R_0 - 0.5$ に変えてのエネルギー極小化の過程で生じる構造の遷移であることが分かった。遷移は δR_0 を 0 から -0.5 まで徐々に変えながら順次にエネルギー極小化を繰り返すと判明する。 R_m^4 について、 δR_0 を 0 から -0.1 Å 刻みで変えるときの構造変化を図 1 に示し、図 2 に更に小刻みに δR_0 を -0.4 から (-) 方向に、および -0.5 から (+) 方向にエネルギー極小化を繰り返すときの極小エネルギーを δR_0 に対してプロットする。 $|\delta R_0|$ が小さいとき安定な構造を D、大きいとき安定な構造を L とすると、D と L を表す曲線は $\delta R_0 = -0.475$ で交わる。この同じエネルギー点でみると、D と L ではヘムの近位側の構造が異なり (図 3)、L は D より原子間エネルギーが低く、近位側の 2 面角に付随する捻れのエネルギーが高い。 R_m^5 でもほぼ同じ遷移があり、D と L は $\delta R_0 = -0.420$ で交差する。他の構造の α -oxy では $\delta R_0 = -0.5$ までの範囲に D \rightarrow L の遷移は無いが、酸素親和性が比較的高い構造 R_m^3 の場合、 δR_0 を更に減少させると -0.5 から -0.6 の間で R_m^4 、 R_m^5 と同じ D \rightarrow L の遷移が生じることが分かった。このことから (R_m^3 、 R_m^4 、 R_m^5) の 3 つは基本的に同じ性質の構造であることが判る。(T 型構造については α -oxy では遷移が見られないが、 β -oxy の場合 T_m^1 で $\delta R_0 = -0.025$ に交差点を持つ D \rightarrow L の遷移が β 鎖にある)。このような遷移が存在することから、 α -oxy の解析をする場合、全ての構造が L になり得る範囲 ($\delta R_0 > -0.420$) でエネルギー変化と構造変化を比較検討し、必要があれば遷移の詳細を調べなければならないことが判った。解析を進めながら以下の問題を見出した。

(2) His89FG1 α と Lys139HC1 α の相互作用

異なる構造の間での δE の差 ($\Delta \delta E$) には原子間相互作用エネルギーの寄与が大きい。この寄与を残基対毎にまとめると、 α -oxy の場合、酸素親和性の高い (R_m^3 、 R_m^4 、 R_m^5) では親和性の低い他の構造に比べて His89 と Lys139 の相互作用からの δE への寄与が圧倒的に低い。さらにグループ毎にみて、代表的に R 型同士の R_m^4 と R_m^1 を比べると、His89 の imidazole と Lys139 の $N^C H_2$ の間の δE の差が最大である。 R_m^4 では R_m^1 よりも imidazole が大きく動いて $N^C H_2$ に近づき非結合エネルギーが下がるためである。次いで imidazole と $C^H H_2$ の間の差が大きい。後者のグループ間に働く力は R_m^1 では斥力であり (最短距離 = 2.647 Å)、 R_m^4 では引力である。同様のことが (R_m^3 、 R_m^4 、 R_m^5) と他の構造との比較においても見られる。ただし、これは上記の構造の遷移とは直接の関係を持たない。 R_m^4 と R_m^1 で His89 の imidazole の配向が大きく異なることを図 5 に示す。以上のことから、 α 鎖の酸素親和性の低い構造では近位 His87 を中心にした F-ヘリックスの後半がヘム面に近づくのに必要な動きが His89 と Lys139 の反発的な相互作用で阻止されているが、(R_m^3 、 R_m^4 、 R_m^5) ではその抑制が無く自由に大きく動けると考えられる。このことを以下の方法で確かめた。

一般に微少な摂動が加わったときの系の応答は線形問題として解ける。立体構造を表す独立変数を x とし、平衡長 R_0 をパラメータとしてエネルギー関数を $E(x_1, x_2, \dots, x_n, R_0)$ とすると、 R_0 が微小変化するときエネルギー極小状態を保ったままの構造の変化を表す dx_i/dR_0 は次の連立一次方程式で定まる。

$$\sum_j \frac{dx_j}{dR_0} \frac{\partial^2 E}{\partial x_j \partial x_i} + \frac{\partial^2 E}{\partial R_0 \partial x_i} = 0 \quad \text{これは } x \text{ を } R_0 \text{ の関数として、平衡条件 } \frac{\partial E}{\partial x_i} = 0 \text{ を } R_0 \text{ で微分したものである。}$$

左辺第 2 項は R_0 の変化で平衡が崩れ新たに生じる力の成分で今の問題では簡単に解析的に表せる。第 1 項は E の独立変数による 2 次微分係数を含む。この 2 次微分係数行列を用いる方法で求めたエネルギー

極小構造の変化 (R_0 に対する変化率) を R_{m^4} と R_{m^1} について図 4 に示す (太実線および点線)。次に 2 次微分係数行列を変えてみる。 R_{m^4} の 2 次微分係数行列を計算するとき His89 と Lys139 の原子間距離のみを R_{m^1} で距離で置き換えた場合の結果を同図の細線で示す。 R_{m^4} の動きは著しく減少して R_{m^1} の場合の小さい動きと同程度になる。

今回はエネルギー計算によって α 鎖内での His89 と Lys139 の相互作用の重要性が分かったが、近年の実験研究では His89 が Bohr 効果 (酸素吸着と H^+ 解離との共役) に関与しているとの報告があり本研究との関連で興味深い。精密な X 線構造解析で His89 と Lys139 の側鎖の構造がさらに詳しく調べられることを期待したい。

図 1 α 鎖の R_0 を小刻みに変えてエネルギー極小化を行うときの構造変化 (R_{m^4})
(上) α 鎖、(下) β 鎖

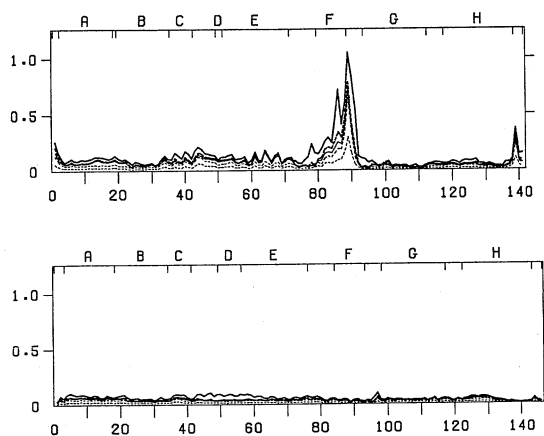


図 2 $R_0 = -0.4$ から $R_0 = -0.4$ までの極小エネルギー (横軸: $-R_0$)

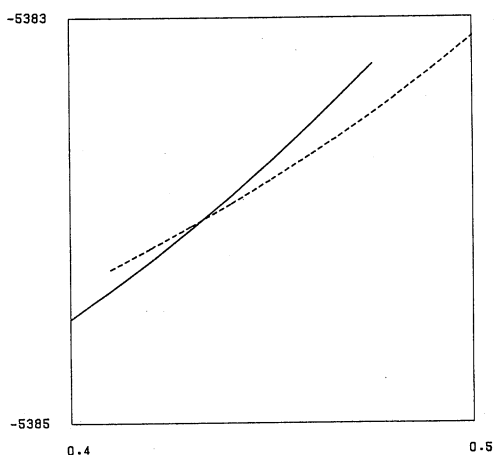


図 3 D \rightarrow L 遷移に伴う R_{m^4} の構造変化
(上) α 鎖、(下) β 鎖

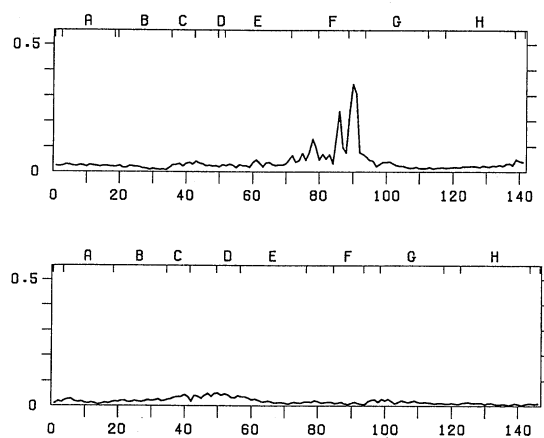


図 4 R_0 の微小変化に対する α 鎖の構造変化
(太実線) R_{m^4} 、(細実線) R_{m^4} の 2 次微分行列を変えたとき、(点線) R_{m^1}

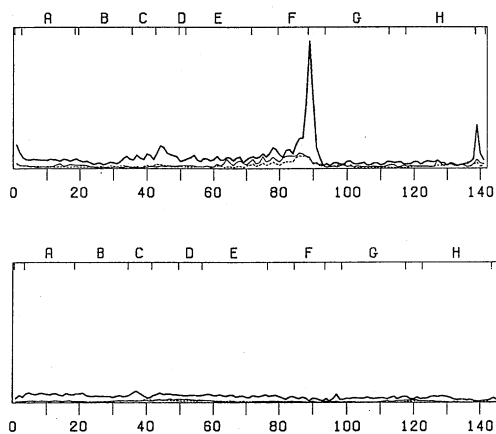
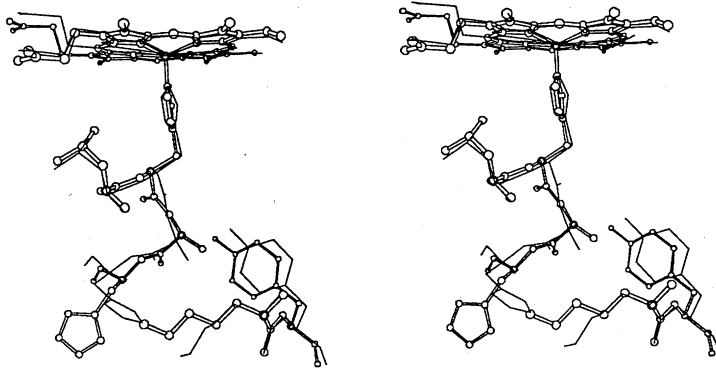


図5. His89 α の構造の違い(4量体重ね合わせ)。wire: R_m¹, ball-stick: R_m⁴



4. 発表・出版実績または予定

妹尾 日本生物物理学会第35回年会、1997年10月 筑波

妹尾 第11回分子シミュレーション討論会、1997年12月 倉敷

柴山、森本、西郷、Biochemistry 36,4375-4381(1997)

朴、清水、足立、城、FEBS Letters 412,346-350(1997)

分 CCφ 施

実 43,987

許 137,200

MO Theoretical Studies of Chemically Interacting Systems

○藤本 博、立花明知、笹野博之、矢野 資、大本清之、鈴木智裕、中村康一、坂田 健、丸崎恒司、水上貴史、前田勝巳、鷲崎一茂、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電子論的見地から考察することを目的とし、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、ディールス-アルダー反応の面選択性、TiN 表面における Al-CVD 法の反応機構について検討した。

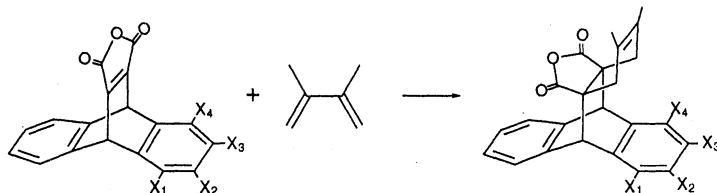
2. 研究方法

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。

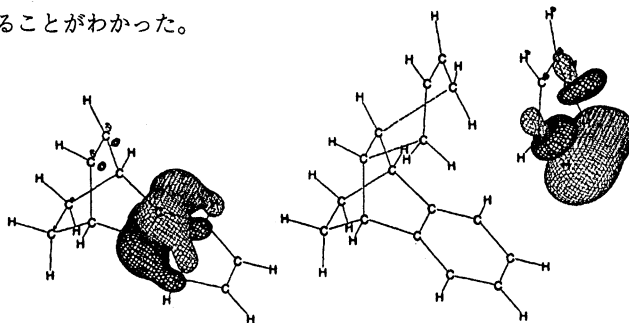
3. 研究成果

3. 1 ディールス-アルダー反応の面選択性

ディールス-アルダー反応の面選択性に関して、実験・理論の両面から幅広い研究が行われてきた。それらの多くは、その面選択性が立体障害に起因するものと結論づけている。しかしながら、同時に、少ないけれども電子的な影響によって制御されていると考えられる実験結果も報告されている。最近、大和田らはジベンゾビシクロ[2.2.2]オクタトリエンをモチーフとしたマレイン酸とブタジエンを用いて、ディールス-アルダー反応のπ面選択性に関する系統的な研究をおこなった。このマレイン酸は、両π面に対する攻撃に対して立体的に同等であり、面選択性は主として、電子的効果に起因するものと考えられる。



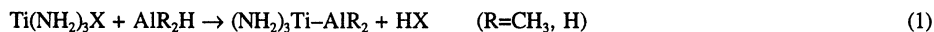
われわれは、この反応系を単純化したモデルを用いた非経験的分子軌道計算をおこなった。モデル系においては、マレイン酸と一方のベンゼン環を省略し、このモデル化合物についてベンゼン環の置換基が、反応性に与える影響について考察した。その結果、電子供与性の置換基は反応性をあげることが示された。これは、実験結果と一致する。さらに計算で求めた遷移状態について、軌道解析をおこなったところ、ブタジエンの1,4水素原子とベンゼン環の弱い相互作用の存在が示された。そしてこの軌道相互作用の大きさが、面選択性に影響を及ぼしていることがわかった。



3. 2 TiN表面におけるAl-CVD法の反応機構

水素化ジメチルアルミニウム(DMAIH)を用いたアルミニウム選択CVD法は、窒化チタン(TiN)表面やケイ素表面等に應用されており、多くの関心を集めている。本研究では表面局所構造モデルの非経験的量子化学計算により、TiN表面におけるAl-CVD法の反応機構やAl/TiN界面構造を調べた。

X基で終端されたTiN表面の局所構造モデル $Ti(NH_2)_3X$ ($X=NH_2, H, OH, F$) におけるAl-CVDのモデル反応



をB3LYP/HUZSP**レベルで計算した。 $R=CH_3, H$ 間において、反応熱の差は約5kcal/molしかなく、 $(NH_2)_3Ti-AlR_2$ の構造も類似したものになった。発熱反応となるのは $X=H$ の場合のみであり、とりわけ $X=F$ の場合は約50kcal/molの吸熱反応となる。これは $Ti(NH_2)_3F$ モデルにおけるTi-F結合の解離エネルギーが極めて大きいことに起因する。従って $X=F$ の場合、反応(1)に沿ってAl-CVD反応が進行するとは考えにくい。しかし、 $Ti(NH_2)_3F$ モデルと AlR_2H との反応はAl蒸着反応(1)のほか、 $X=F$ から $X=H$ への置換反応



が考えられる。Fig.1に $R=H$ での遷移状態(TS)の構造を示す。反応物錯体 $Ti(NH_2)_3F \cdot AlR_2H$ (RC) および生成物錯体 $Ti(NH_2)_3H \cdot AlR_2F$ (PC)のTi-F結合長はそれぞれ1.990Å, 2.136Åであり、 $Ti(NH_2)_3F$ モデルのTi-F結合長(1.774Å)と比較してPCでは完全にTi-F結合が切断されていることが確認された。反応(2)ではAl-F間の相互作用がTi-F結合解離のエネルギー的な不利を緩和するため、わずかな吸熱反応でしかなく、TSでのエネルギー障壁も極めて小さい。従って、F終端したTiN表面でのAl-CVD反応において、 $X=F$ から $X=H$ への置換反応(2)に続いて、 $X=H$ のとき発熱反応となるAl蒸着反応(1)が起こるといふ反応機構が予想される。このとき全体の反応熱はB3LYP/HUZSP**レベルで2.96kcal/mol($R=CH_3$), 1.48kcal/mol($R=H$)とごくわずかであり、さらにPCではF置換されたAlの作用によりTi-H結合長が伸びているため、DMAIHの連続攻撃がたいへん起こりやすいことが明らかになった。

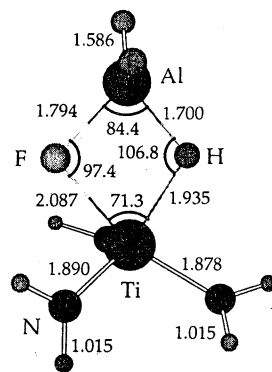


Figure 1. Calculated B3LYP/HUZSP** geometries of TS along reaction (2) for $R=H$. All bond lengths are in angstroms and angles are in degrees.

4. 発表、出版実績

- | | |
|-------------|--|
| 大本、藤本 | J. Am. Chem. Soc., 119 , 5366(1997). |
| 藤原、大本、藤本 | J. Org. Chem., 62 , 7234(1997). |
| 立花、坂田 | Appl. Surf. Sci., 117/118 , 54 (1997); <i>ibid</i> , 117/118 , 151 (1997). |
| 立花、坂田、大本 | Appl. Surf. Sci., 117/118 , 465 (1997). |
| 立花、中村、坂田 | in <i>Advanced Metallization and Interconnect Systems</i> , eds. R. Cheung <i>et al.</i> (Conference Proceedings ULSI XIII, Material Research Society, 1998), pp. 263-269. |
| 中村、坂田、佐藤、立花 | 計算化学・理論化学討論会 1997年6月 東京 |
| 藤生、立花 | 計算化学・理論化学討論会 1997年6月 東京 |
| 佐藤、坂田、立花 | 計算化学・理論化学討論会 1997年6月 東京 |
| 藤原、大本、藤本 | 有機反応化学討論会 1997年9月 盛岡 |
| 立花、佐藤、坂田、中村 | 分子構造総合討論会 1997年10月 名古屋 |
| 立花、藤生 | 分子構造総合討論会 1997年10月 名古屋 |
| 大本、藤本 | 日本化学会第73春季年会 1998年3月 京都 |

光化学反応機構に関する量子化学的研究

分 CCI 施
実 79,595
許 80,000

Quantum Theoretical 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、
石井美保、津久井利幸、津田佳幸、伊藤貴夫、榎本展之、平野秀典

1. 及び2. 研究目的と方法

本課題では、光および高エネルギー粒子線等で生じる反応活性種（ラジカル等）によって生起する化学反応の機構を量子化学的手法で明らかにすることを目的としている。本報告書では、以下の3課題について報告する。計算には、ab initio MO法、DFT法、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、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]

以前、スルフォニウム塩の光分解機構について研究を行ったが、今回はそれにより生成したラジカル生成物がカウンターアニオン及びベースポリマー（ノボラック）と反応してプロトンが生成する機構についてab initio MO法を用いて調べた。基底関数として6-31G**を用い、Hartree-Fock及びMP2レベルで求めた。

まず、図1よりカチオンフラグメントとして $\cdot\text{SH}_2^+$ 、極性ポリマーとして $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOH}$ 、アニオンとして CF_3SO_3^- をそれぞれ用い、 $\cdot\text{SH}_2^+$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOH}$ 及び CF_3SO_3^- の複合体の空間配置を予測し、これを基にポテンシャルエネルギー極小化により複合体の最安定構造を求めた。この構造からまず、ノボラックのフェノール性OH基からのプロトン生成機構（Mechanism 1）を求めた。4種の反応を考え、それぞれについて反応に必要な活性化エネルギーを求めた結果、最も活性化エネルギーの低い反応は $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOH}$ のOH基のプロトンがアニオンへ移ると共に、 $\cdot\text{SH}_2^+$ が

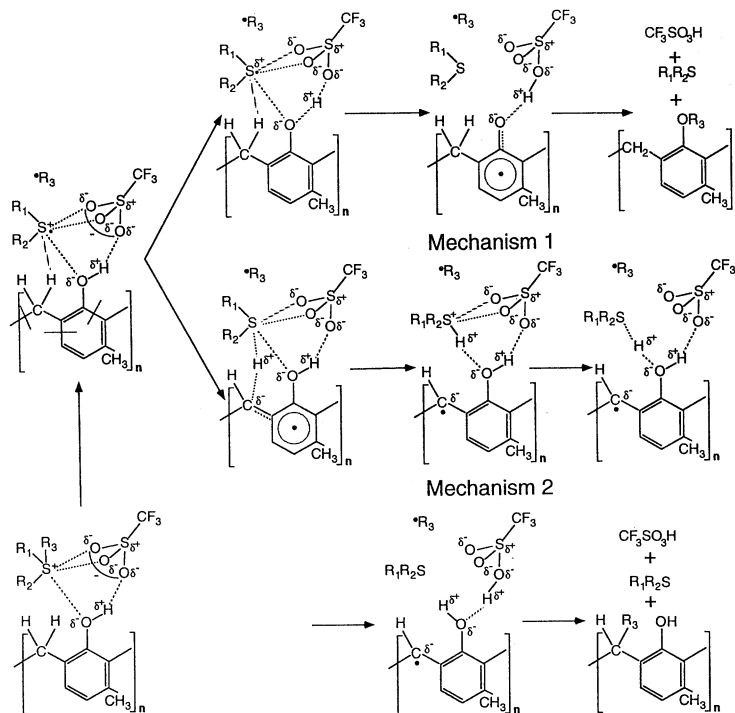


図1. ノボラックフィルム中におけるプロトン生成機構。

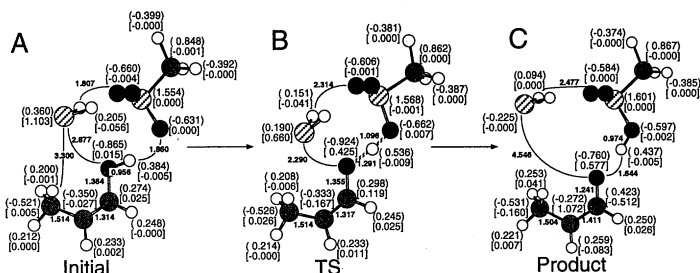


図2. Mechanism 1における構造変化。電荷密度及びスピン密度をそれぞれ (), [] 内に示した。

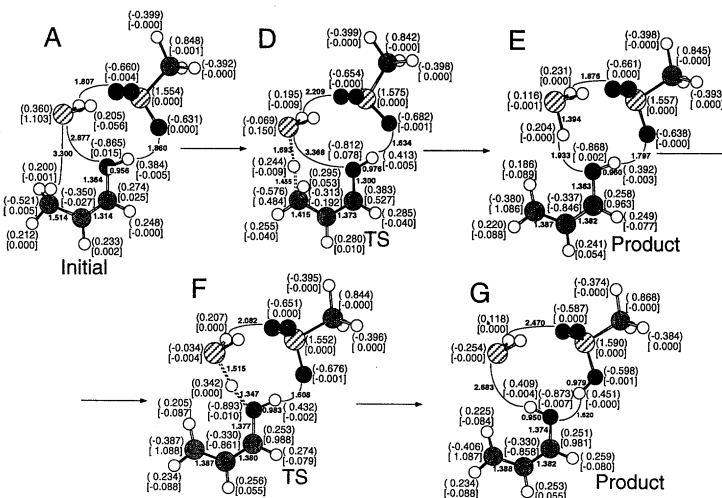


図3. Mechanism 2における構造変化。電荷密度及びスピン密度をそれぞれ (), [] 内に示した。

OH基の酸素原子に近づいて電子を受け取りSH₂に変化する反応であることがわかった。この反応における構造変化を図2.に示すが、活性化エネルギーはMP2レベルで2.43 kcal/molであった。次にノボラックの主鎖のCH₂からのプロトン生成機構 (Mechanism 2) について調べた。この反応における構造変化を図3.に示すが、律速段階 (AからDを経由してEが生成するプロセス) の活性化エネルギーはMP2レベルで28.1 kcal/molであり、Mechanism 1に比べると非常に高いため、プロトン生成反応は主としてMechanism 1により起こることがわかった。

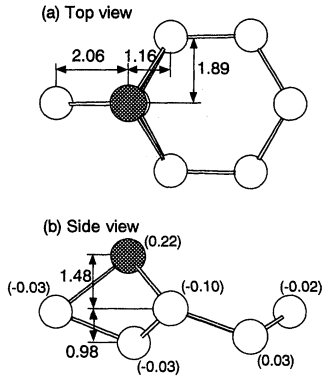
(2) Si(111)表面におけるAl原子拡散過程 [2-4]

ナノスケールの量子ドット構造の形成は、将来的な電子デバイスへの応用という点から重要な技術である。本研究では、量子ドットの形成に関する基礎的な情報を提供するため、第一原理による理論計算を実行した。系として、現在の半導体LSI技術で最も重要な系であるSi表面上の金属、特にAl/Siに焦点を当てた。Si(111)面では水素終端化の処理により、原子レベルで平坦な表面が作成可能である。そこで、水素で終端されたSi(111)表面とされていない未終端な表面でのAl原子の表面拡散過程の違いを調べることとした。

Al原子の表面拡散過程を調べるために、密度汎関数法を用いた理論計算を行った。水素終端表面および未終端表面を表現するクラスターモデルとして、Si₇H₁₄+AlおよびSi₇H₁₀+Alを使用した。基底関数系には、6-31G**を使用した。構造最適化の結果、水素終端していないSi(111)表面上ではAl原子の吸着サイトに関して2つの安定構造が得られた。図4.の(i), (ii)にそれぞれの最適化構造を示す。(i)の構造ではAl原子が第2層目のSi原子の直上のT4サイトに吸着している。一方、(ii)は、Al原子がSi原子の6員環の中心のH3サイトに吸着した構造である。これらの水素未終端Si(111)表面のAl原子は、第1層目の3つのSi原子と化学結合を組むため、化学吸着状態にあると言える。

Si(111)表面上をAl原子が移動する際のポテンシャルエネルギーの変化を詳しく調べた結果、水素未終端表面でのAl原子の拡散のための最低エネルギー経路は、T4サイトとH3サイトを直接結んだ経路であることが判明した。H3サイトへのAl原子の吸着は、T4サイトへの場合に比べ0.3eV程、エネルギー的に高い。図4.の2つの安定構造の間をAl原子が移動する際のポテンシャルエネルギーの変化を示したのが図5.である。横軸は図1.(i)の構造から測ったAl原子の平面方向の変位を表している。これより、両者の間をAl原子が拡散するためには、0.9eV程度の活性化エネルギーが必

(i) T4 site



(ii) H3 site

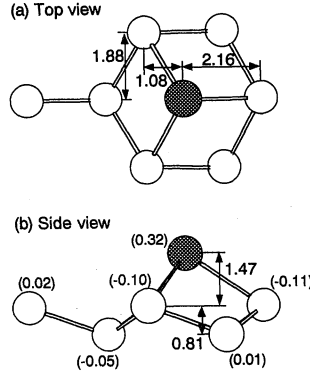
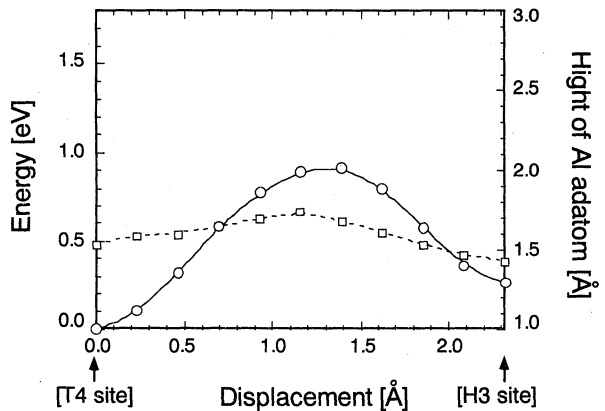


図4. 清浄なSi(111)表面上へのAl原子の安定吸着構造。

図5. Al原子がSi(111)1x1表面上の最低エネルギー経路を移動する際のポテンシャルエネルギー変化およびその時のAl原子の高さの変化。



要であることが分かる。結局、水素終端していないSi(111)表面でのAl原子の拡散は、室温では進行しにくいと予想される。

一方、水素終端されたSi(111)表面上をAl原子が拡散する過程についても、水素未終端表面との比較のために理論的な解析を行った。表面水素終端された場合においても、Al原子はT4サイトならびにH3サイトに対応する位置に安定吸着サイトを持つ。但し、Al原子と終端水素の距離は大きく、モノヒドライド表面にAl原子が化学結合を組まずに存在し、物理吸着した状態であると見なすことが出来る。これら2つの安定構造の間をAl原子が移動する際のポテンシャルエネルギーの変化を調べると、Al原子の移動にはポテンシャルエネルギー障壁が存在する。しかし、その障壁高さもとても小さく(~2.0meV)、室温におけるAl原子の移動ではほとんど無視できる程度の値である。従って、Al原子の表面拡散はSi(111)水素終端表面では、なめらかに進行すると結論できる。

(3) Ras蛋白p21の作用機構 [5]

Rasタンパクp21はRasがん遺伝子のコードするGタンパク質であり、GTPが結合しているときは活性型で、GTPがGDPに加水分解されると不活性型に変わる。これがRas p21の分子スイッチ機構である。Ras p21はアミノ酸点変異により、発がんに至ることが分かっているが、この点変異による発がんはRas p21のGTPase活性の低下に起因すると考えられている。ところが、Ras p21の正常体および12位変異体のX線結晶解析により得られた構造を精査した結果、点変異アミノ酸は、Ras p21のGTPase活性発現とは直接の関係がないことがわかった。すなわち正常体Ras p21中のGly12および変異体Ras p21中のPro12、Val12はそれぞれ、GTPのリン酸部と直接相互作用する位置にはないのである。直接GTPと相互作用する位置にはないにも関わらず、Gly12の点変異によりRas p21のGTPase活性が変化する事実は、変異により活性部位の全体構造が崩れてしまっていることを示唆している。そこで、GTPと直接相互作用しているLys16の側鎖の窒素(以下Lys16-Nと略記する)とGTP中のγリン酸の酸素(以下γP-Oと略記する)との距離について調べたところ、正常体Ras p21 (PDBコード121p) のLys16-NとγP-Oとの距離は2.725 Å、発がん性を示さない変異体Ras p21(521p)では2.699 Åで、それぞれ水素結合距離を保っている。それに対して発がん性を示す変異体Ras p21(821p)は3.108 Åで、水素結合距離よりも離れており、明らかに違いがあることが認められた。

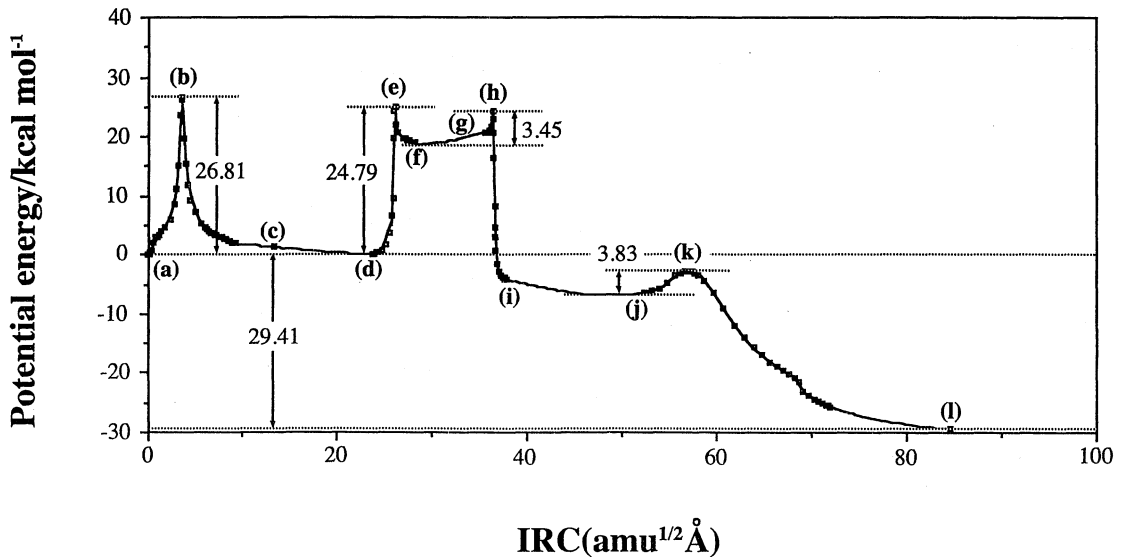


図6. Ras p21のGTP加水分解反応の初期構造から最終構造までのポテンシャルエネルギー経路

これにより、Lys16-Nと γ P-Oとの距離の差が発がんに関与するのではないかと考え、その根拠を明らかにするために本研究を開始した。

正常体Ras p21(121p)のX線結晶解析構造を初期構造とし、Monte Carlo法を用いて水を発生させ、エネルギー極小化を行った。そして、GTPase活性部位周辺を抜き出し、反応モデル系を作成し、それを使用してGTPase活性反応経路を半経験的分子軌道法(PM3法)を用いて求めた。その結果、Ras p21のGTPase活性にはLys16がもっとも重要な役割を果たしていることがわかった。その機構は次の通りである。シグナル-オンの状態で水分子がGTPの γ リン酸のリンに配位すると、Lys16の窒素と水素結合を形成している γ リン酸の酸素に水分子のプロトンが移る(図6.:a-c)。ついで、その γ リン酸の酸素からLys16にプロトンが移動する(図6.:d-f)。そして、Lys16の窒素を介するプロトンリレーにより β リン酸の酸素にプロトンが移動すると(図6.:g-i)、 γ リン酸と β リン酸の間の結合が自発的に伸びて、GDPが生成し、シグナル-オフとなる(図6.:j-l)。この加水分解反応の律速段階における活性化エネルギーは26.81kcal/molと計算された(図6.)。この結果より、水分子が γ リン酸に配位すると、生体内中で容易に得られる活性化エネルギーで、Lys16を介したプロトンリレーが進み、 γ リン酸と β リン酸との距離が徐々に広がって、最終的にプロトンリレーが完結すると γ リン酸がGTPから解離する。

以上により、Lys16がRas p21のGTPase活性発現の際に中心的役割を果たしていると結論できる。

4. 研究発表

- [1] 津田 (穰)、星野、畑、大森、他：J. Photopolym. Sci. & Technol., 10, 485 (1997)；
J. Phys. Chem., 102, 927 (1998)；分子構造総合討論会、1997年10月名古屋
- [2] 津田 (穰)、星野、榎本、他：Jpn. J. Appl. Phys. 36, 4049 (1997)
- [3] 津田 (穰)、星野、畑、他：応用物理学会秋季年会、1997年10月秋田
- [4] 津田 (穰)、星野、畑、榎本：4th International Symposium on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces (ACSI-4), Tokyo, October 1997；Appl. Surf. Sci. (1998) in press
- [5] 津田 (穰)、畑、二木：日本化学会誌、516 (1997)
- [6] 津田 (穰)、星野、畑、石井：計算化学・理論化学討論会、1997年6月東京
- [7] 津田 (穰)、星野、畑、津田 (佳)：第24回生体分子科学討論会、1997年7月岡崎
- [8] 津田 (穰)、星野、畑、他：分子構造総合討論会、1997年10月名古屋
- [9] 津田 (穰)、畑、他：J. Cryst. Growth, 182, 65 (1997)
- [10] 星野、他：Appl. Surf. Sci. 117/118, 67 (1997)；Surf. Sci. 389, 375 (1997)；Surf. Sci. 394, 119 (1997)

分 CC2 施
 実 1,133,687
 許 1,480,000

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、中嶋 隆人、森田 裕史、
 安田 耕二、戸木田 裕一、長谷川 淳也、豊田 和男、本田 康、大川 和史、
 福田 良一、高橋 邦夫、中田 真秀、吉田 有宏、宮原 友夫

1. 研究目的・内容

本課題で行った研究の中から次の7つのテーマについてその結果を報告する。

- (1a) SAC-CI法による光合成反応中心のスペクトルに関する研究
- (1b) SAC-CI法による光合成反応中心の電子移動のメカニズムに関する研究
- (1c) SAC-CI法を用いたXONO₂のイオン状態に関する理論的研究
- (1d) Chlorin, Bacteriochlorin, Pheophycina, Chlorophyllaの励起状態に関する理論的研究
- (1e) NMR化学シフトにおける相対論的效果
- (1f) Cu(100)面上での炭酸ガスの接触水素化によるメタノール合成のメカニズムに関する研究
- (1g) 銀表面上でのエチレンの部分酸化における電子移動の効果に関する研究

2. 研究方法・計算方法

- (2a,b,c,d) SAC/SAC-CI法 (SAC85及びSAC-CIプログラム) を用いた。
- (2e) ab initio GUHF法により相対論的效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。
- (2f,g) ab initio UHF, MP2により計算した(Gaussian 94 プログラム)。

3. 研究成果

(1a) SAC-CI法による光合成反応中心のスペクトルに関する研究

光合成は地球上の生命を支える光駆動のエネルギー生産システムである。反応中心は光エネルギーを化学反応の駆動力に変換する重要な素過程を司る。励起されたPが選択的にL鎖(図1)を経て、極めて高い収率で17 Åの長距離を隔てたHL, MQを還元する電子移動の機構は理・工学的に大きな関心を持たれるが、未だ明らかでない。

本研究ではまず反応中心の光化学の出発点である励起状態に関する知見を得るために、SAC-CI法により理論的に励起スペクトルを算出し、実験スペクトルの帰属を行った。図2に反応中心の実験スペクトルとSAC-CI法による理論スペクトルを示す。光合成反応中心の励起スペクトルは短いエネルギー領域に複雑な構造を持つ。SAC-CI法の結果は実験スペクトルを平均0.2eV程度の誤差で再現し、遷移強度やLDの結果も再現しているため、十分に信頼

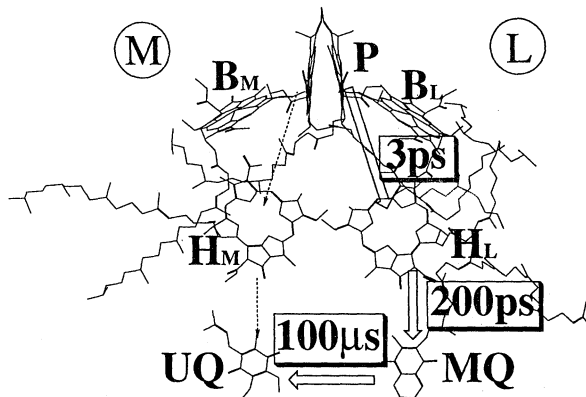


図1 光合成反応中心の色素群

できる同定が得られていると考えている。

1.25eVの吸収はPの 2^1A (HOMO→LUMO遷移)であり、LDで得られる遷移モーメントと系の C_2 軸の角度は実験値と理論値はそれぞれ 90° と 85.1° であり、よく一致している。1.46eVにみられる小さいピークはPの 3^1A (HOMO-1→LUMO遷移)である。1.5~1.6eV付近の吸収については、光吸収後の反応中心の励起スペクトルが観測され、電子移動のL鎖選択性を理由に、1.49、1.54、1.57eVのピークがそれぞれ B, H_L, H_M に帰属されてきた。今回の結果はこの実験結果を支持する。1.49、1.54、1.57eVの強い吸収はそれぞれ B_M, B_L のHOMO→LUMO遷移(Q_y -band)、 H_L のHOMO→LUMO遷移(Q_y -band)、 H_M のHOMO→LUMO遷移(Q_x -band)である。また、より高い励起状態についても精度良く帰属を行うことができた。励起スペクトルへの蛋白の効果はUQを除けば0.2eV程度である。Bでは比較的大きく、実験では Q_y, Q_x -bandとも0.1eV程度、蛋白中で赤方シフトする。理論値では Q_y, Q_x それぞれ0.07、0.16eV程度赤方シフトしており、実験結果を再現している。

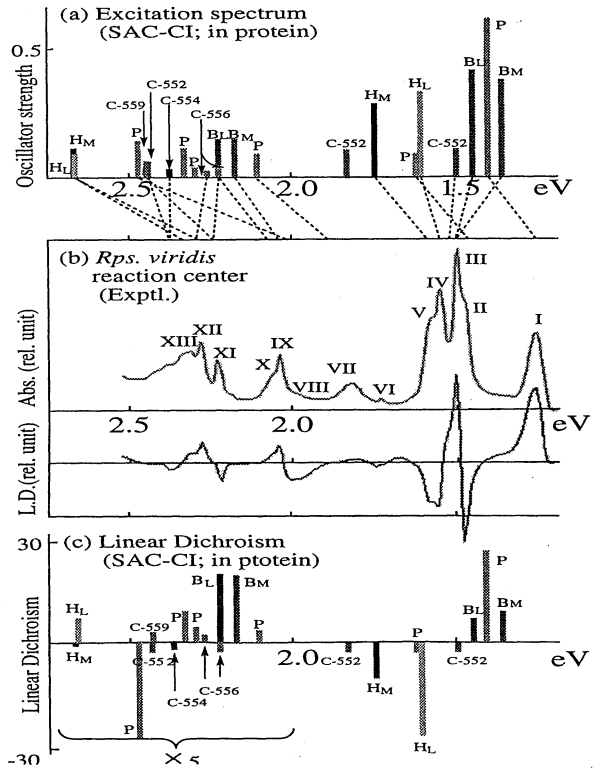


図2 光合成反応中心の励起スペクトル

(1b) SAC-CI法による光合成反応中心の電子移動のメカニズムに関する研究

次に、電子移動反応機構を解析するため、速度定数中の電子的因子をSAC-CI波動関数を用いて計算し、そのL鎖選択性の起源を初めて明らかにした。計算結果を図3に示す。図3には電子的因子の値が示してある。今回の結果では、PからB、およびBからHへの電子移動について、電子的因子の大小によりL鎖選択性を示すことができた。また、括弧内の数字は実験からの見積もり値であるが、これらと理論値は近く、今回の理論値の妥当性を示している。次にこの計算結果を解析することによって、L鎖選択性の起源を解析したが、その結果は光合成反応中心の構造にあること

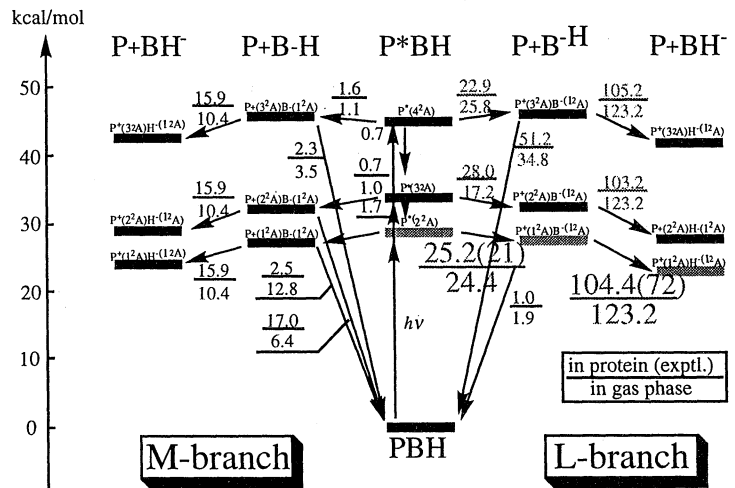


図3 光合成反応中心の電子移動反応における電子的因子。単位は原子単位($10 \times \%$)。状態のエネルギーレベルはSchmidtrらの実験値に、SAC-CI法で得たイオン化ポテンシャルや電子親和力を用いて補正した見積値。

が明らかになった。図4に反応中心の色素PとBの構造の概略を示す。電子的因子の差は、PのLUMOが分子の中心に電子分布を持つこと、及びPからB、BからHの色素間距離が、M鎖に比べてL鎖の方が短いことで説明することができる。

また、副反応である電荷再結合反応を抑えられる理由として、電子移動の電子的因子に比べて電荷再結合の電子的因子が1/26程度であることを示した。電子移動と電荷再結合が同じ色素間の電子の授受であるにもかかわらず、電子的因子の大きさにこうした差が生じる理由

は、PのHOMOはLUMOと異なり、 B_L のLUMOとの相互作用が不利になるように局在化していることで説明することができる。本研究の結果は、電子移動の反応機構において色素とその波動関数の空間的配置が重要な役割を果たしていることを意味している。

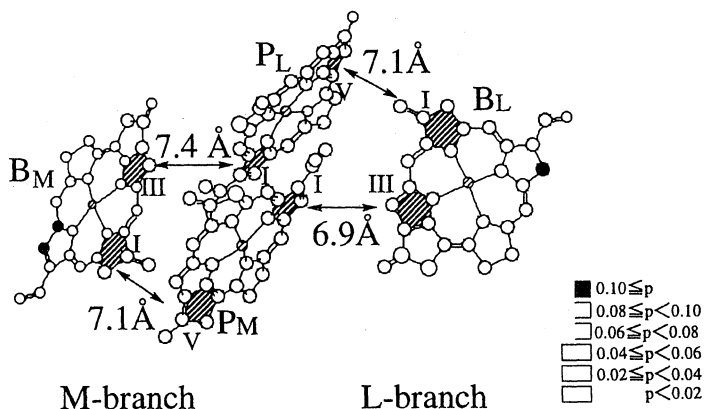


図4 反応中心の色素の構造上の非対称性に関する概略図。距離は最短の重原子間距離について示している。

(1c) SAC-CI法を用いたXONO₂のイオン状態に関する理論的研究

ハロゲン原子は成層圏でオゾン破壊サイクルを引き起こす。フロンガスから生成する塩素原子は特に有名である。オゾン破壊触媒サイクル中のClOはNO₂と反応してClONO₂を生成する。そこでClONO₂は塩素原子を一時的に貯蔵してオゾン破壊サイクルを緩和する分子として注目されている。最近XONO₂(X=F,Cl,Br)のHe I光電子スペクトルが報告されたが、帰属はKoopmansの定理によるものであまり信頼できない。そこで今回、SAC-CI法を用いた定量的な帰属を行った。

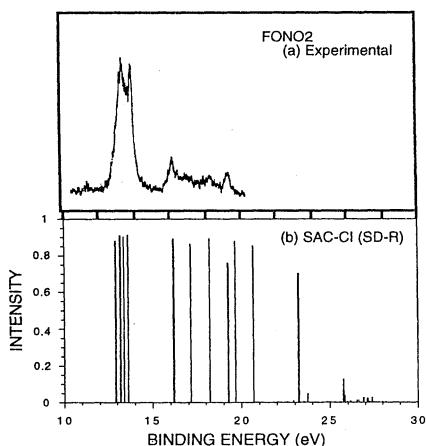


図5 FONO₂のイオン化スペクトル

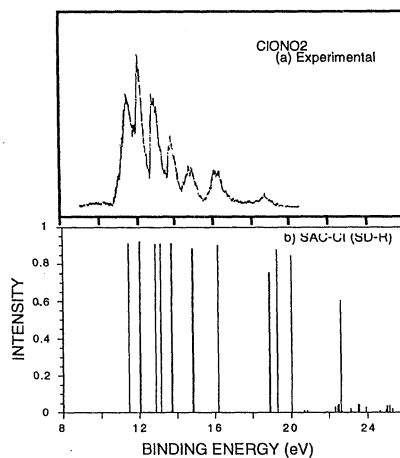


図6 ClONO₂のイオン化スペクトル

図5にFONO₂の実験スペクトルと計算スペクトルの比較を示す。13-14eVのバンドには4状態を帰属した。これらは、NO₂のユニットからのイオン化状態であり、この分子に特徴的である。16-20eVのバンドは5状態を帰属した。いくつかの状態でKoopmansの定理による順序が逆転する結果が得ら

れ、新しい帰属を提案することができた。Outer-valence領域にもいくつかのshake-up状態が得られた。計算結果は実験のイオン化ポテンシャルを0.1 eV以内で再現した。図6にClONO₂の結果を示す。FONO₂と比較してValence領域に多くの状態が存在する。低エネルギー領域の3状態はKoopmansの定理による帰属と同様であったが、その他の状態の帰属についてはこれまでと異なる帰属を提案した。BrONO₂, IONO₂についても理論スペクトルを提案した。BrONO₂では、19eV付近から多くのshake-up状態が計算された。

(1d) Chlorin, Bacteriochlorin, Pheophycina, Chlorophyllaの励起状態に関する理論的研究

電子励起状態が関与する化学反応は生体内に数多く存在し、生体機能の発現に深く関与している。光合成系においては、アンテナ分子での光エネルギーの吸収や励起エネルギーの移動、スペシャル・ペアと呼ばれるポルフィリン二量体での電子移動反応が挙げられる。これらの反応は効率が高いことが知られており、反応機構に興味をもたれる。我々はこれまで光合成系の構成分子であるポルフィリン化合物の励起状態についてSAC-CI法を用いて研究してきた。本研究では光合成系でみられるchlorophyll、bacteriochlorophyllのモデル分子としてchlorin(Chl)、bacteriochlorin(Bchl)についてSAC/SAC-CI法を用いて電子スペクトルの帰属を行い、共役系の変化によるスペクトル変化について考察した。また、pheophorbide *a*のモデル分子(Pheo)については、置換基が励起状態に与える影響について考察した。

1. Chlorin, Bacteriochlorinの励起状態

図7にFree Base Porphin(FBP), Chl, BchlのUVスペクトルとSAC-CI計算から得られた理論スペクトルを示す。理論値は実験値を再現できている。UVスペクトルにおいてQ_x帯と呼ばれる吸収はFBP→Chl→Bchlの順に低エネルギーシフトし、吸収強度が増している。この変化は分子構造の変化に由来する。Q_x帯の励起状態は主として4-orbital (n-HOMO, HOMO, LUMO, n-LUMO) 内の縮退した励起配置HOMO→LUMO, n-HOMO→n-LUMOにより記述される。これらの軌道の中でHOMO, n-LUMOが2重結合の飽和の影響を受け、FBP→Chl→Bchlの順に不安定化する。このため縮退が崩れFBP→Chl→Bchlの順にHOMO-LUMOギャップが小さくなり、励起エネルギーが小さくなる。また、Q_x帯の吸収強度の変化についても同様である。Q_x帯の遷移双極子の大小はHOMO→LUMO, n-HOMO→n-LUMOの励起配置からの寄与の相殺によって決まる。FBP→Chl→Bchlの順に励起配置の縮退の程度が小さくなるので双極子の相殺が小さくなり吸収強度が大きくなる。

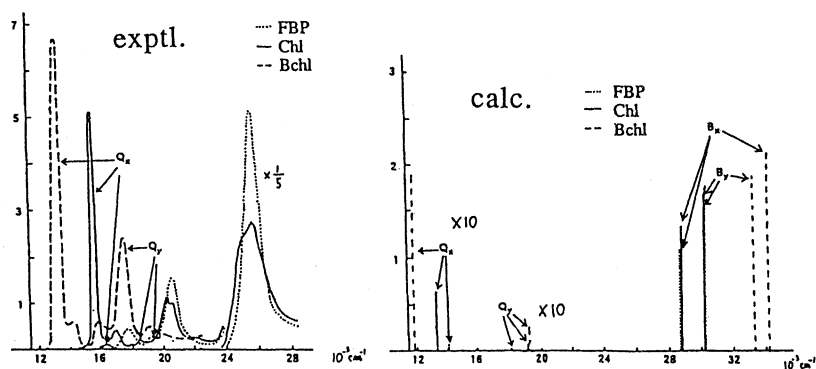


図7 FBP, Chl, Bchl の電子スペクトル

2. Chl, Bchl近縁化合物の励起状態

生体内ではChl, Bchl骨格に多様な置換基が加わった化合物が存在する。Pheoのモデル分子でこれら

置換基の効果を調べた。図8にPheoのUVスペクトルとSAC-CI法による理論スペクトルを示す。理論値は実験値をよく再現した。PheoはChlと似通ったUVスペクトルを示す。理論値でもChlとほぼ同じ結果を得た。各励起状態の励起配置もChlとほぼ同じで、主として4-orbital内の励起配置からなる。置換基の付加により4-orbitalの軌道エネルギーは若干低下したが置換基の軌道の混成は小さい。これは、ポルフィリン骨格に由来する軌道と置換基の軌道間のエネルギーレベルの差が大きいことによる。置換基効果は双極子モーメント等の分子定数に反映する。

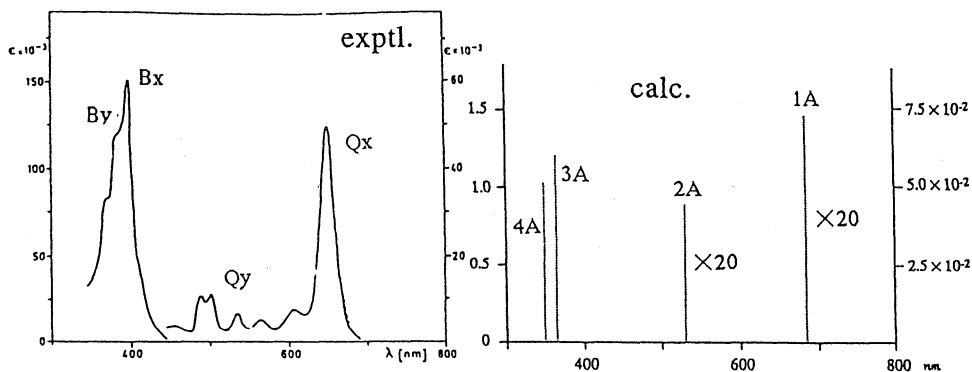


図8 Pheoの電子スペクトル

(1e) NMR化学シフトにおける相対論的效果

当研究室では、相対論的效果を考慮した非経験的分子軌道計算法により、分子、化合物の核磁気しゃへい定数、NMR化学シフトの計算をおこなっている。その結果として、重原子を含む化合物のNMR化学シフトにおいては、相対論的效果、とりわけスピン-軌道相互作用の効果が重要であることが明らかとなった。重原子を含む化合物では、定量性のみならず化学シフトの特徴、傾向を論じる際にも、相対論的效果を考慮した理論が不可欠である。

当研究室では方法論として、スピン-軌道相互作用を考慮したGUHF波動関数を用いたSO-GUHF法および、Dagras-Kroll変換に基づく相対論的ハミルトニアンを用いたquasirelativistic-SO-GUHF法に有限摂動法を用いて核磁気しゃへい定数の計算を行っている。

図9にハロゲン化ケイ素の化学シフトの計算結果を示す。図9に見るように、重ハロゲン化物の化学シフトの起源は、スピン-軌道相互作用にあることがわかる。スピン-軌道相互作用を考慮しない、非相対論的方法では、定性的にもシフトの傾向を説明できない。また、上図の $\text{SiCl}_{4-n}\text{I}_n$ では、置換ヨウ素を増やすと化学シフト

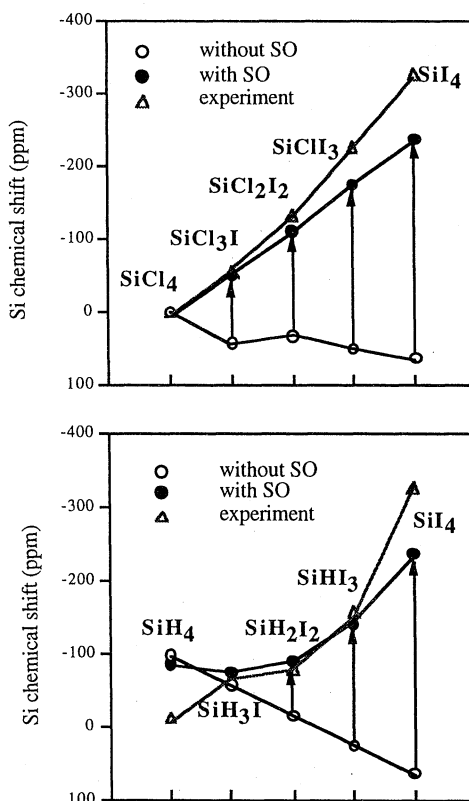


図9 ハロゲン化ケイ素の化学シフト

は直線的に変化し、 $\text{SiH}_{4-n}\text{I}_n$ ではU字形に変化する傾向が見られる。こうした傾向の違いは、重原子の相対論的効果、この場合スピン-軌道相互作用の効果が、その周りの化学的環境にさまざまに影響することを示している。こうした例が示すように、相対論的効果は、化学的現象においても、重要な役割を担っていることがわかる。

(1f) Cu(100)面上での炭酸ガスの接触水素化によるメタノール合成のメカニズム

Cu/ZnO/Al₂O₃触媒によるCO₂の水素化によるメタノール合成反応は工業的に重要な反応で古くより盛んにその研究が行われている。しかし、その反機構については不明な点が多く、銅の存在がこの反応には不可欠であることや、ギ酸アニオン種が反応中間体として存在していることぐらいしかわかっていないのが現状である。よって、この反応のメカニズムを理論的なアプローチから明らかにし、それを基に新たな触媒設計を提案していくことは非常に意義深いことと考える。Chorkendorffらは清浄な銅(100)表面上におけるメタノール合成を報告し、それらに関する種々の研究を行っている。そこで、今回我々は清浄な銅(100)上でのCO₂の水素化によるメタノール合成反応について、すべてのステップについて非経験的分子軌道法を用いて検討を行った。計算モデルは当研究室で提案したDipped adcluster model (DAM)を用いた。

この触媒反応は五つステップよりなり、表面上のformate, dioxomethylene, formaldehydeとmethoxyはこの反応の中間体であることが分かった。また、プロセスの律速段階は吸着するformateからDioxomethyleneへのステップであることがわかり、その活性化エネルギーは25.0kcal/molと計算された。触媒設計の要点はこの律速段階の活性化エネルギーを低くすることにある。この反応は共吸着水素原子との反応であり、Langmuir-Hinshelwood (LH) modeの反応で進行することがわかる。反応のスキームは図10に示している。

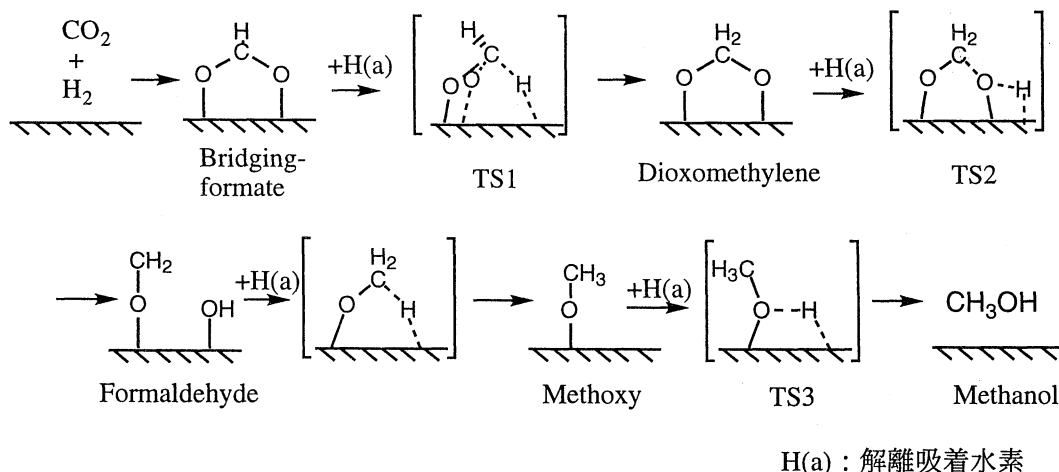


図10 Cu(100)面上での炭酸ガスの接触水素化によるメタノール合成のメカニズム

(1g) 銀表面におけるエチレンの部分酸化における電子移動の効果に関する研究

銀表面上でのエチレンの部分酸化反応は工業的に非常に重要な反応であり多くの研究がなされている。また、最近では助触媒の存在によってその選択率がかつては最高とされていた6/7を超えるものも報告されている。我々は分子状吸着酸素が原子状吸着酸素よりもエチレンの部分酸化反応に対し有利であることを示してきた。しかし、分子状吸着酸素との反応だけではその選択率は最高で6/7であ

り、それを超えるためには原子状吸着酸素とエチレンとの反応が必要である。本研究では、中辻によって提案されたDipped adcluster model (DAM)を用い、電子移動の効果等を含めた原子状吸着酸素の活性化について再検討を行った。

図11はMP2法で最適化した原子状吸着酸素によりエチレンのエポキシ化及び完全酸化反応のエネルギー図である。以前に発表したUHF法の結果とよく一致している。図12の結果によりエチレンオキサイドを生成する場合吸着分子と表面間の電子移動は非整数電子を経るのではなく1電子が吸着種より表面へ移動するということが示されている。その活性化エネルギーは40.7kcal/molと計算された。これに対しアセトアルデヒドの活性化エネルギーは38.6kcal/molであるので、若干エチレンオキサイドは生成しにくいということがわかる。我々は、助触媒の効果によってこの活性化エネルギーを下げ、エチレンオキサイドを生成しやすくさせ、その結果エチレンの部分酸化反応の選択率が6/7を超えることを可能にするのではないかと考えている。

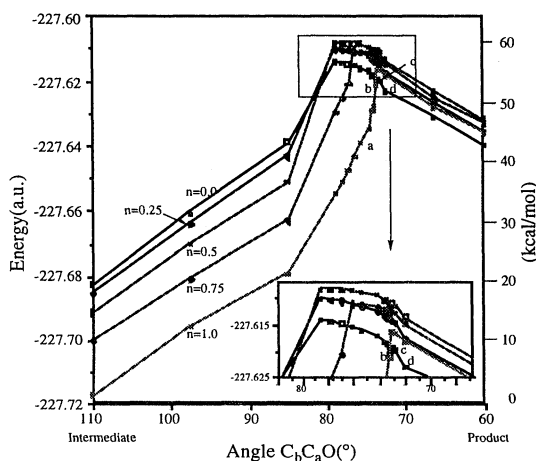
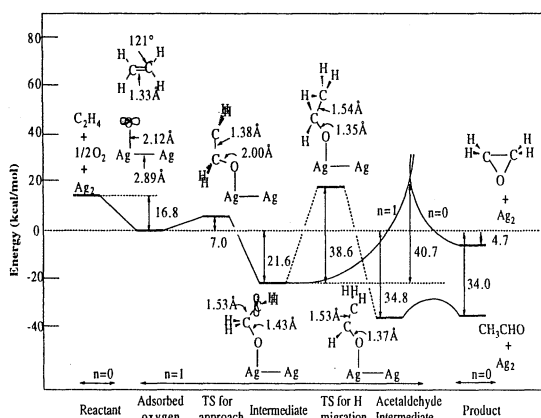


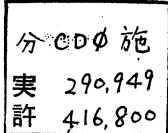
図11 原子状酸素とエチレン反応のエネルギー図

図12 電子移動についてのエネルギー図

4. 発表、出版実績

1. Y. Tokita and H. Nakatsuji, "Ground and Excited States of Hemoglobin CO and Horseradish Peroxide CO: SAC/SAC-CI Study", J. Phys. Chem., 101, 3281-3289 (1997).
2. H. Nakajima and H. Nakatsuji, "Analytical Energy Derivatives of the Ground, Excited, Ionized and Electron Attached States Calculated by the SAC/SAC-CI Method", Chem. Phys. Lett., 280, 79-84 (1997).
3. H. Morita, H. Nakai, H. Hanada, and H. Nakatsuji, "Electronic Structures of the Ground and Excited States of Mo(CO)₆: SAC-CI Calculation and Frozen Orbital Analysis", Molecular Physics, 92, 523-534 (1997).
4. H. Nakatsuji, H. Nakai, K. Ikeda, and Y. Yamamoto, "Mechanism of the Partial Oxidation of Ethylene on an Ag Surface: Dipped Adcluster Model Study", Surf. Sci., 384, 315-333 (1997).
5. H. Nakatsuji, Z. Hu, H. Nakai, and K. Ikeda, "Activation of O₂ on Cu, Ag, and Au Surfaces for the Epoxidation of Ethylene: Dipped Adcluster Model Study", Surf. Sci., 387, 328-341 (1997).
6. H. Nakatsuji, Z. Hu, and H. Nakai, "Theoretical Study on the Catalytic Activity of Ag Surface for the Oxidation of Olefins", Int. J. Quantum Chem., 65, 839-855 (1997).
7. H. Nakatsuji, K. Takahashi, and Z. Hu, "Electron Transfer and Back-transfer in Partial Oxidation of Ethylene on an Ag Surface: Dipped Adcluster Model Study", Chem. Phys. Lett., 277, 551-557 (1997).

8. H. Nakatsuji, Z. Hu, and T. Nakajima, "Spin-orbit Effect on the Magnetic Shielding Constants: Niobium hexahalides and titanium tetrahalides", *Chem. Phys. Lett.*, 275, 429-436 (1997).
9. K. Yasuda and H. Nakatsuji, "Direct Determination of the Quantum-Mechanical Density Matrix Using the Density Equation. II.", *Phys. Rev. A* 56, 2648-2657 (1997).
10. J. Hasegawa, Y. Ozeki, K. Ohkawa, M. Hada, and H. Nakatsuji, "Theoretical Study for the Excited States of Chlorins and Bacteriochlorine by the SAC-CI Method", *J. Phys. Chem.*, 102, 1320-1326 (1998).
11. M. Ehara, Y. Ohtsuka, and H. Nakatsuji, "Ionization Spectra of XONO₂ (X=F, Cl, Br, I) Studied by the SAC-CI Method", *Chem. Phys.*, 226, 113-123 (1998).
12. Y. Ishikawa, T. Nakajima, M. Hada and H. Nakatsuji, "Relativistic Theory of the Magnetic Shielding Constant: A Dirac-Fock Finit Perturbation Study", *Chem. Phys. Lett.*, 283, 119-124 (1998).
13. M. Ehara and H. Nakatsuji, "Outer- and Inner-valence Ionization Spectra of N₂ and CO: SAC-CI (general-R) Spectra Compared with the Full-CI One", *Chem. Phys. Lett.*, 282, 347-354 (1998).
14. J. Hasegawa, K. Ohkawa, and H. Nakatsuji, "Excited States of Bacterial Photosynthetic Reaction Center: SAC-CI Study", *J. Phys. Chem.*, submitted.
15. J. Hasegawa and H. Nakatsuji, "Mechanism and Unidirectionality of the Electron Transfer in a Bacterial Photosynthetic Reaction Center: SAC-CI Theoretical Study", *J. Phys. Chem.*, submitted.
16. J. Hasegawa, M. Ehara and H. Nakatsuji, "Theoretical Studies on the ionized States of Ethylene by the SAC-CI (general-R) Method", *Chem. phys.* in press.
17. Y. Honda and H. Nakatsuji, "Force Concept for the Geometries of Molecules in an External Electric field", *Chem. Phys. Lett.*, to be submitted.
18. Z. M. Hu, H. Ito, S. Hara and H. Nakatsuji, "Mechanism of the Oxidation of Acetylene on an Ag Surface: Dipped Adcluster Model Study", *Surf. Sci.*, to be submitted.
19. Z. M. Hu and H. Nakatsuji, "Adsorption and Disproportionation of OH on Ag Surface: Dipped Adcluster Study", *J. Phys. Chem.*, to be submitted.
20. Z.M. Hu, K. Takahashi and H. Nakatsuji, "Mechanism of the Hydrogenation of CO₂ on an Cu Surface: Dipped Adcluster Model Study", *J. Am. Chem. Soc.*, submitted.
21. R. Fukuda, M. Hada and H. Nakatsuji, "Relativistics Study of Nuclear Magnetic Shielding Constants Using the ab initio Generalized Method", *Chem. Phys. Lett.*, to be submitted.
22. R. Fukuda, M. Hada and H. Nakatsuji, "Linear and Non-linear Halogen Dependence of the ¹³C Chemical Shifts in CH_{4-n}I_n, CH_{4-n}Br_n, CCl_{4-n}I_n and CBr_{4-n}I_n(n=0-4)", *Chem. Phys. Lett.*, to be submitted.
23. Z.M. Hu, H. Nakai, and H. Nakatsuji, "Oxidation Mechanism of Propylene on an Ag Surface: Dipped Adcluster Model Study", *Surface Sci.*, in press.
24. H. Nakajima and H. Nakatsuji, "Analytical Energy Derivatives of SAC/SAC-CI Method: Application", *J. Chem. Phys.*, to be submitted.
25. Y. Tokita, J. Hasegawa and H. Nakatsuji, "SAC-CI Study of the Excited and Ionized States of Free Porphin: Rydberg Excited States and Effect of Polarization and Rydberg Functions", *J. Phys. Chem. A*. 102, 1843-1849 (1998).
26. H. Nakai, H. Morita, P. Tomasello and H. Nakatsuji, "Electronic Structures of the Ground and Excited States of MoF₆ and MoOF₄", *Inorg. Chem.* submitted.
27. M. Lintuluoto, H. Nakatsuji, and H. Kanai, "Theoretical Study of the Decomposition of HCOOH on a Mg(100) Surface", *J. Phys. Chem.*, submitted.
28. M. Yoshimoto, S. Takagi, Y. Umemura, and H. Nakatsuji, "Theoretical Study on the Decomposition of HCOOH on a ZnO(1010) Surface", *J. Catal.* 173, 53-63 (1998).
29. Y. Hayashi, H. Nakai, Y. Tokita and H. Nakatsuji, "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, *Theor. Chim. Acta*, in press.



非電解質水溶液の計算機シミュレーション

Computer Simulation on Aqueous Solution of Nonelectrolytes

○ 田中秀樹、玉井良則、美川卓也、森隆行（京大工）
中西浩一郎（倉敷芸術科学大理工）

1. 研究目的・内容

計算機シミュレーションから、実験室における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、水および水溶液系の構造とダイナミックスを調べ、水の低温における液液および固液相転移のメカニズムや疎水効果を分子レベルで理解することを目的とする。また、これまでのプロジェクトの発展として、水を主要な構成要素とする氷・包接水和物の安定性、生成のメカニズム、また特に低温における特異な現象を明らかにすることを目的とする。平成9年度には、主に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間の相転移のメカニズム
- (2) 積分方程式による水溶液の研究
- (3) 疎水壁間の水の2次元氷への相転移
- (4) ハイドロゲルの中の水のダイナミックス

2. 研究方法・計算方法

計算機シミュレーションは分子動力学(MD)法とモンテカルロ(MC)法によって行った。数学ライブラリー以外のプログラムは全て自作である。

3. 研究成果

研究目的の内、特に進展のあった(1)と(3)について報告する。過冷却状態の水に関する問題を解決するために提案された仮説の中で、気液平衡のスピノーダル線の延長が発散の原因であるという説明を検証するために計算機シミュレーションが行われた。Stanleyのグループによれば、比熱等の発散はスピノーダル不安定化とは無関係であり、代わりに液相における第二の臨界点の存在が予言され、高圧でのアモルファス氷の実験的な相転移の検証と低温での物性が水の研究の中で最もホットな分野となった。ここでは、われわれが行った計算機シミュレーションに基づく過冷却水に関する相平衡および構造の特徴を報告する。我々の相図ではHDL-LDLの臨界点の位置が負の圧力領域にあり、HDLとLDLは大気圧下では異なる相であると見なされる(図1)。水は相転移を経てLDLになる。(LDLは T_g 以上の温度では液体)このLDLと呼ばれる相は、どのような性質を持つのかを明らかにするために、まず系のポテンシャルエネルギーを調べた。図2のプロットでは、ポテンシャルエネルギーのうち簡単な温度依存性のある調和振動のエネルギー $3RT$ (並進と回転の各3自由度)は差し引かれている。全ての圧力下で、温度の低下と共にポテンシャルエネルギーは減少しているが、大気圧では明らかに213Kで不連続になり、大きく減少している。2000気圧でも不連続は認められるが、そのギャップは大気圧の場合と比較して小さくなり、また低温側にシフトしている。一方負の圧力である-2000気圧では不連続は見られない。

以上の結果は、高圧から大気圧に至る圧力範囲では、水には異なる二種類の液相があり、高温側では高密度相 (HDL) また低温側では低密度相 (LDL) が安定であることを意味している。

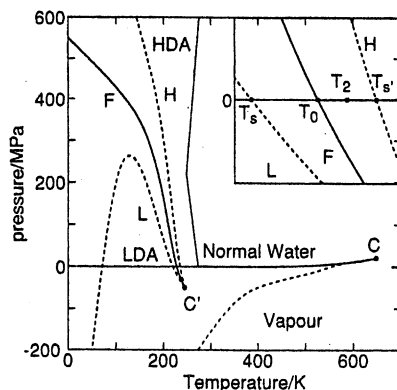


図1 水の相図。細線は安定相、太線は準安定相の境界、実線は共存線、破線はスピノーダル線をあらわす。Cは気液平衡の臨界点、C'はLDLとHDLの臨界点。

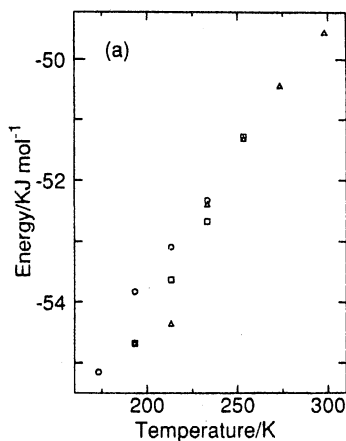


図2 調和振動の $3RT$ を差し引いたポテンシャルエネルギーの温度依存性。三角; 圧力 $p = 0.1$ MPa、丸; 圧力 $p = +200$ MPa、四角; 圧力 $p = -200$ MPa。

疎水壁に挟まれた壁間隔を2層の距離まで縮め冷却すると、230K付近で準二次元の水が自発的に生成することが見つかった。シミュレーションで水から氷の結晶の生成が観測される珍しい例である。我々が発見した二次元氷はそれ自体で水素結合ネットワークが完全に閉じているという点で三次元のすべての氷に共通する性質を持つ。

図3に(壁との相互作用を除いた)水のポテンシャルエネルギーの温度依存性を示す。調和振動のポテンシャルに相当する $3RT$ は除いてある。温度の低下と共にエネルギーはバ

ルクの水よりもやや急激に減少している。しかし、ある温度において突然 5 kJ mol^{-1} も低下し、この大きな不連続とヒステリシスは一次相転移を意味している。不連続を境界として平均二乗移動距離は時間に対して有限な傾きから水平に変化し、これも液相から固相への転移を示唆している。

この結晶は2層からなり上下の分子は完全に重なりあっていて、水素結合は各分子4本と3次元の水と変わらない。面内は6員環からなっている。6員環は二種の対掌体(以後AとB)がそれぞれ横に連なり、縦にはAとBが交互に重なっている。隣接酸素間距離は $2.73 \pm 0.02 \text{ \AA}$ で $\text{O}\cdots\text{O}\cdots\text{O}$ の角度は $\alpha = 108^\circ$ 、 $\beta = 118.5^\circ$ と $\gamma = 133.5^\circ$ で、誤差は $\pm 2^\circ$ 以内であった。水分子のHOHの結合角は 104.5° である。そのために、シミュレーションの結果水のHOHの結合角と β もしくは γ が重なり合う状態は全く認められなかった (bilayer ice rule 1)。さらにOH結合が面に垂直に伸びている場合にはもう一方のOH結合は必ず角度 α をなす2辺のいずれかと一致しなければならない (bilayer ice rule 2) ことが判明した。

このような二次元氷に対する ice rule のためにプロトンの無秩序性からくる配置エントロピーの計算が可能となった。図4の点線で囲んだ4分子はプロトンの位置に関して他と無関係であり、2通りの配置がある。従って配置エントロピーは

$$S^{\text{bilayer}} = k_B \ln W^{\text{bilayer}} = k_B \ln 2^{N/4}, \quad (1)$$

であり、これは三次元六方晶氷の $k_B \ln(3/2)^N$ の半分以下となっている。 ($S^{\text{bilayer}} = 1.44 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $S^{\text{iceIh}} = 3.37 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)。

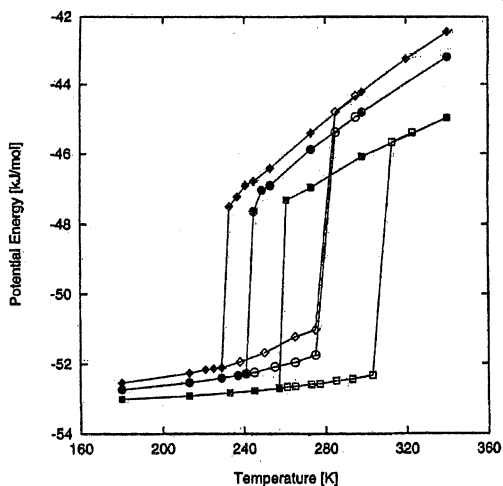


図3 壁に垂直軸方向の圧力 50 MPa (ダイヤモンド), 150 MPa (丸) 及び 1 GPa (四角) におけるポテンシャルエネルギーの温度依存性。調和振動部分の $3RT$ は取り除いてある。黒と白は冷却と昇温過程を意味する。

結晶への転移に伴い圧力 50 MPa と 150 MPa では体積は収縮するが 1 GPa では膨張する。

高圧になってはじめて低圧三次元氷と同様の性質 $dp/dT < 0$ が得られた。

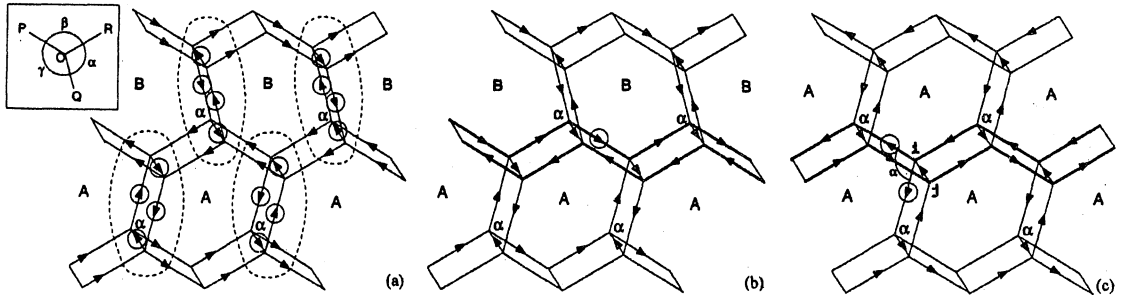


図4 二次元氷の分子配列の模式図。丸は酸素を矢印はプロトンを示す。6員環の対掌体が交互に並んでいる。点線で囲んだ部分のプロトンの位置は他の部分と完全に独立。

出版及び発表実績

出版

1. K.Koga, X.C.Zeng, H. Tanaka J. Chem. Phys. 106 9781(1997)
2. H.Tanaka, Y.Tamai, K. Koga J. Phys. Chem. B101 6560(1997)
3. H. Tanaka ACS Symp. Ser. 676 233(1997)
4. K.Koga, X.C.Zeng, H.Tanaka Phys. Rev. Lett. 79 5262(1997)
5. H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. 80 113 (1988)

発表

1. H. Tanaka Workshop on Hydrogen Bonds at High Pressure, Gifu Japan Aug.1997
2. H. Tanaka International Conference on High Pressure Science and Technology, Kyoto Jpana Aug.1997
3. 田中秀樹 第20回溶液化学シンポジウム 京都 平成9年11月

分	CDI	施
実	9,149	
許	56,800	

分子動力学シミュレーションによるクーロン凝縮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)、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縮相系を対象として、分子動力学シミュレーション (MD) を行い、構造、動的性質等を明らかにすることを目的とする。対象とする研究は、融体からの結晶成長、ケイ酸塩ガラスにおける混合アルカリ効果、溶融塩の構造とダイナミクスなどである。

本報告では、混合アルカリ効果における連動ジャンプの役割について明らかにした研究について述べる。混合アルカリ効果は、二種類以上のアルカリ金属イオンが共存する時に、拡散係数等の輸送係数が、純粋塩に比べて著しく (4~5 桁も) 減少するという [1]、ガラスにおける電気伝導機構を明らかにする上で重要な現象である。その機構については数多くの理論やモデルがあるが、多くの実験結果をすべて説明するものではなく、未解決であった。我々は van Hove 関数を用いて、混合系では数 100ps 領域まで、異種イオンサイト間ジャンプがおきておらず、これが混合アルカリ効果の原因であることを示した [2] が、本研究では、より長時間領域の挙動について検討した。

2. 研究方法、計算方法

MD に必要な原子間ポテンシャルは、*ab initio* 計算に基づいて決定したもの [3] を用いた。MD および、解析用プログラムは、主として自作のものを用いた。Li₂SiO₃ 系および LiKSIO₃ 系の 700 K における ~1 ns 領域までのシミュレーションの結果を解析した。

3. 結果及び考察

先に我々は Li₂SiO₃ 系 (700 K) における Li の平均二乗変位の log-log スケールでのプロットが 300ps 付近で折れ曲がる事を報告した。この挙動は、隣接サイト間の距離内で局在化している粒子 (成分 A) とし、連動ジャンプによって第一配位圏を出た粒子 (成分 B) の重ねあわせで説明される。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いだされた。これは、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。

この加速されたダイナミクスは、連動する粒子数の分布がべきであることなど、Lévy flight dynamics [4] としての特徴を持っている [5]。

Li₂SiO₃ 系の Li イオンのジャンプ頻度に対して変位をプロットすると、成分 A と、B は、異なった分布をしていることが分かった。

ジャンプを繰り返しているのに変位が小さい粒子と、ジャンプ回数が 0 に近い粒子の両方が成分 A には見られ、slow dynamics に寄与している。一方、中くらいのジャンプ頻度の領域に変位の大きい成分 B が見られる。

これに対して、混合系 (LiKSIO₃) における ~1 ns 領域までの挙動では、この B に相当する成分がほとんど見られなかった。つまり、大部分の粒子は、局在化したジャンプ運動をしており、連動ジャンプによる加速ダイナミクスがあまりおきていない。局在化した粒子の運動は、拡散や直流伝導に寄与しないので、混合アルカリ系における大きな輸送係数の減少が説明される。結局、混合アルカリ効果は、異種イオンのジャンプ経路が独立しており、互いに分断される為におこり [2]、これによって大きく影響を受けるのは、主に連動ジャンプである事が、~1 ns 領域までのシミュレーションにおいても証明された [6]。また、平均二乗変位を、時間に依存する項と空間 (幾何学的) に依存する項に分離した解析からも、混合で影響を受けるのは空間項 (ジャンプ経路の幾何学的条件) であることが明らかになった [6]。

References

- [1] J. O. Isard, *J. Non-Cryst. Solids*, **1**, 235 (1969).
D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, **21**, 343 (1976).
M. D. Ingram, *Phys. Chem. of Glasses*, **28**, 215 (1987).
- [2] J. Habasaki, I. Okada and Y. Hiwatari,
J. Non-Cryst. Solids, **183**, 12 (1995).
J. Habasaki, I. Okada and Y. Hiwatari,
J. Non-Cryst. Solids, **208**, 181 (1996).
- [3] J. Habasaki and I. Okada, *Molec. Simul.*, **9**, 319 (1992).
- [4] M. F. Shlesinger, G. M. Zaslavsky and J. Klafter,
Nature, **363**, 31 (1993).
J. Klafter, M. F. Shlesinger, G. Zumofen,
Physics Today, **1996** (2), 33.
- [5] J. Habasaki, I. Okada and Y. Hiwatari,
Phys. Rev. B **55**, 6309 (1997).
- [6] J. Habasaki, I. Okada and Y. Hiwatari,
J. Phys. Soc. Jpn., in press.

4. 発表、出版実績

- [1] 中崎、岡田、樋渡、*J. Non-Cryst. Solids*, **208**, 181 (1996).
- [2] 中崎、岡田、樋渡、*Phys. Rev. B* **55**, 6309 (1997).
- [3] 中崎、岡田、樋渡、*Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 455*, 91 (1997).
- [4] 中崎、岡田、樋渡、*Prog. of Theor. Phys. Suppl. No. 126*, 399 (1997)
- [5] 中崎、岡田、樋渡、*J. Phys. Soc. Jpn.*, 印刷中。
- [6] 中崎、岡田、樋渡、第38回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、1997年11月、長岡。
- [7] 中崎、岡田、樋渡、第11回分子シミュレーション討論会、1997年12月、倉敷。

遷移金属化学種の構造・電子状態・反応挙動に関する理論的研究

A Theoretical Study of Geometries, Electronic Structure, and Reaction Behavior of Transition Metal Species

分 CD2 施

実 627,063
許 620,000

○榊 茂好、杉本 学、濱田泰輔、Bishajit Biswas、溝江信輝、角 尚樹、田尾浩一郎、大城鉄男、甲斐 智
(熊本大工)

1. 研究目的・内容

遷移金属化学種は、電子状態・構造・結合・反応に d 軌道が関与することから、s, p 軌道を主な原子価軌道とする典型元素、特に、C、H、N、O 原子から構成される有機化学種と異なる多様な酸化状態・電子状態・構造・反応性を示すことが多い。それらの多様な結合性・反応性の故に、生体内の金属酵素反応から、小規模なフラスコスケールでの有機合成反応、さらには工業触媒反応に至る化学のあらゆる領域で重要な位置を占めている。しかし、遷移金属化学種がそれらの反応でどのような働きをしているのか、どのように反応基質を活性化させ、どのような中間体を生成させ、どのように遷移状態を安定化させているのか、実験的に明かにすることは一般に困難である。また、これらの遷移金属錯体による有機合成反応、触媒反応の機構は複雑であると同時に、多くの可能な反応経路が考えられ、それらの知見の乏しいことが新しい反応の開発、反応性・選択性の改善などを効率良く、合理的に行うための障害となっている。最近の電子状態計算法による理論的研究は実験的には単離・同定はもとより検出さえ不可能な中間体更には遷移状態の構造・電子状態・結合性を明かにし、上で触れた様々な疑問に解答を与えてくれると期待される。同時に、これらの理論的研究による知見は、遷移金属錯体の分子科学の進展にも大きく寄与出来る。

我々は、これまで遷移金属錯体による小分子活性化に関連して、 N_2 及び CO_2 錯体の構造と反応性、錯体触媒反応の中間体のモデルである有機金属錯体、例えば、エチレン、アセチレン、シレン、ジシレン、 π アリル錯体の構造・結合性、錯体触媒反応の素過程と考えられる π アリル錯体の還元脱離、C-H, Si-H, Si-C 結合の酸化的付加反応、金属-水素結合へのエチレン、アセチレン、 CO_2 などの挿入反応について *ab initio* MO 法を用いた理論的研究を行ってきた。平成 9 年度は、(1) 白金錯体によるエチレンのヒドロシリル化反応の反応機構に関する理論的研究、(2) 白金(0)錯体への C-H 及び Si-C, C-C σ 結合の酸化的付加反応の理論的研究、(3) d^9 金属の Pt(I) 及び Pd(I) 二核錯体の構造と結合性に関する理論的研究を行った。

2. 白金錯体によるエチレンのヒドロシリル化反応に関する理論的研究

2.1 はじめに：

遷移金属錯体によるオレフィンのヒドロシリル化反応は代表的な有機けい素化合物の合成反応であり、多くの実験的研究が報告されている。反応機構として、M-H 結合へのエチレン挿入反応を含む Chalk-Harrod 機構と M-SiR₃ 結合へのエチレン挿入反応を含む modified Chalk-Harrod 機構が提案されている。しかし、いずれの反応機構で進行しているのか、また、律速過程がいずれか、実験的に明かにするのは困難である。我々は白金錯体、Pt(PH₃)₂ によるエチレンのヒドロシリル化反応がこのいずれの機構で進行するか、律速過程がどこか、を明かにした。既に大部分は昨年の報告書に述べた通りであるが、その後、エチレン挿入過程の詳細な検討を行い、また、cis-PtH(SiR₃)(PH₃)₂ の trans-体への異性化反応過程を含む反応機構の可能性も検討した。今年度はそれらについて報告する。

2.2 計算方法：

cis-PtH(SiH₃)(PH₃)₂ の trans 体への異性化反応は Berry の pseudo-rotation 機構に従って検討した。遷移状態、中間体に 5 配位錯体が含まれるが、その電子状態は Hartree-Fock(HF) レベルでは記述出来ない可能性があるため、構造最適化は MP2 レベルで行った。エチレン挿入反応過程は電子相関の影響が大きいので、HF レベルで構造最適化を行った。Pt の内殻電子は Hay-Wadt の有効内核ポテンシアル(ECP)で置き換え、原子価電子は split-valence 基底関数で表した。配位子原子にも全て split-valence 型基底を使用した。エネルギーを求める際には、P, Si, C 原子に d-分極関数を加えた。計算には Gaussian94 を使用した。

2.3 研究成果

Berry の Pseudo-rotation 機構による cis-trans 異性化反応は第五配位子の配位を必要とする。この反応系では遊離のホスフィンと過剰に存在するエチレンがその第五配位子の候補になりうる。ホスフィン PH₃ を配位させた場合の構造変化を図 1 に、エチレンを配位させた場合のそれを図 2 に示した。ホスフィンが Pt に配位すると歪んだ 4 角錐構造となり、この構造で一つのホスフィンが H(hydride) の trans 位から別のホスフィンの trans 位に移動することにより遷移状態に到達する。遷移状態はシリルの trans 位が空配位の歪んだ四角錐とも、ホスフィン、シリル、H(hydride) が equatorial 面にある歪んだ三角両錐体とも見える。この TS から H(hydride) がシリルの trans 位に移動すると三角両錐体をへて trans-PtH(SiH₃)(PH₃)₂ が生成する。エチレンが配位する場合も歪んだ四角錐体、三角両錐体をへて、遷移状態に到達する。この TS は H(hydride)、ホスフィン、エチレンが equatorial 面にある四角錐とも、エチレン、H(hydride)、シリルが equatorial 面にある三角両錐体とも見ることが出来る。エチレンが H(hydride) とシリルの面内にある場合の方が垂直構造より安定であることから、歪

んだ三角両錘体と見なすのが良いように思われる。表1に示したように、HFからMP2法になっても活性障壁はほとんど変化しないが、実はHFレベルでは5配位中間体が非常に不安定であり、 PH_3 、 C_2H_4 の配位による5配位錯体の生成はHFレベルでは正しく計算されない。MP2レベル以上では5配位錯体の安定化も異性化の活性障壁もほとんど変化しない。

ヒドロシリル化反応の次の過程はエチレンのPt-HあるいはPt-SiR₃への挿入反応である。その構造変化を図3に示した。Pt-Hへの挿入反応のTSではPt-C距離は2.18Åであり、Pt-アルキル結合がおよそ出来上がっている。しかし、Pt-H結合は1.66Å、また、C-H距離は1.77Åであり、Pt-H結合はかなり強く残り、C-H結合は未だ形成されていない。Pt-SiH₃への挿入反応のTSでは、Pt-C距離は2.06Åでこの場合もPt-アルキル結合は出来上がっている。Pt-Si距離は2.92Åで、ほぼPtとシリル結合は切断されている。これらの構造上の特長はcis-PtH(SiH₃)(PH₃)(C₂H₄)における挿入反応でも見られたものと同様である。これらの挿入反応の活性障壁は非常に低く、Pt-Hへの挿入の場合3.6kcal/mol、Pt-SiH₃への挿入の場合、15.9kcal/molであった。cis体でのエチレン挿入反応に比べ、非常に容易に反応が進行していることが示される。

最終段階はSi-CあるいはC-Hの還元脱離反応である。これらの過程は昨年報告したPt(H)(SiH₃)(PH₃)₂あるいはPt(CH₃)(SiH₃)(PH₃)₂から進行するよりも、Pt(H)(SiH₃)(PH₃)(C₂H₄)あるいはPt(CH₃)(SiH₃)(PH₃)(C₂H₄)から進行する方が容易である。Si-C還元脱離の遷移状態は歪んだpseudo-Td構造であるが、C-H還元脱離の場合は平面構造である。これらの相違は別に詳細に検討した。エチレン配位により活性障壁は大きく低下し、Si-C還元脱離で12kcal/mol、C-H還元脱離で11kcal/molであった。

以上の結果、全触媒サイクルについてのエネルギー変化を知ることが可能である。図4にその結果を示したが、cis-trans異性化反応を含む場合の律速過程はその異性化反応であり、エチレンが第五配位子となる場合、

Table 1. An activation barrier of cis-trans isomerization

	PtH(SiH ₃)(PH ₃) ₃	PtH(SiH ₃)(PH ₃) ₂ (C ₂ H ₄)
HF	39.4	21.7
MP2	27.0	19.6
MP3	27.8	21.1
MP4DQ	28.0	21.5
MP4SDQ	28.5	22.1
CCD	27.7	21.1
CCD(ST4)	27.8	21.0

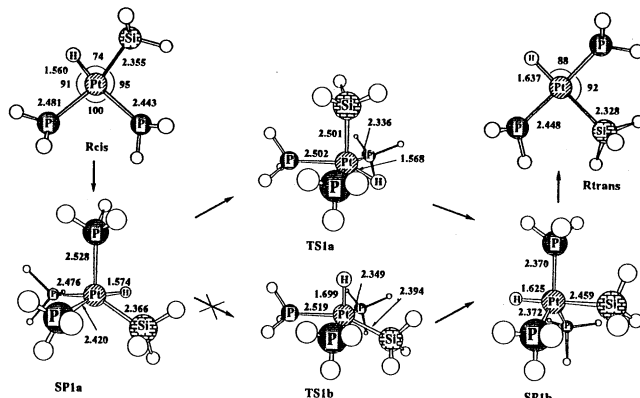


Figure 1. Geometry changes of cis-trans Isomerization of PtH(SiH₃)(PH₃)₃ through Berry's pseudo-rotation mechanism. Bond length in Å and bond angle in degree.

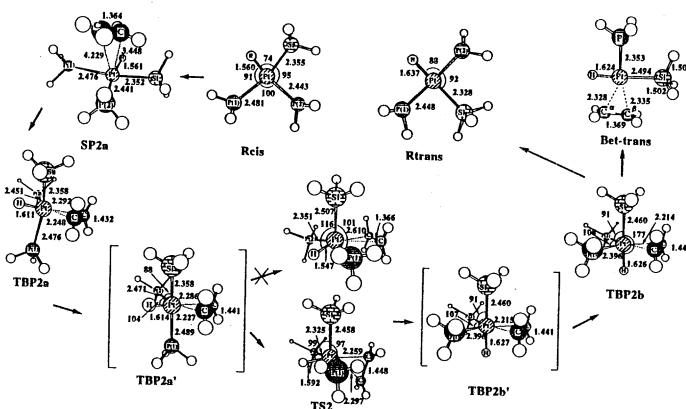


Figure 2. Geometry changes of cis-trans Isomerization of PtH(SiH₃)(PH₃)₂ through Berry's pseudo-rotation mechanism. Bond length in Å and bond angle in degree.

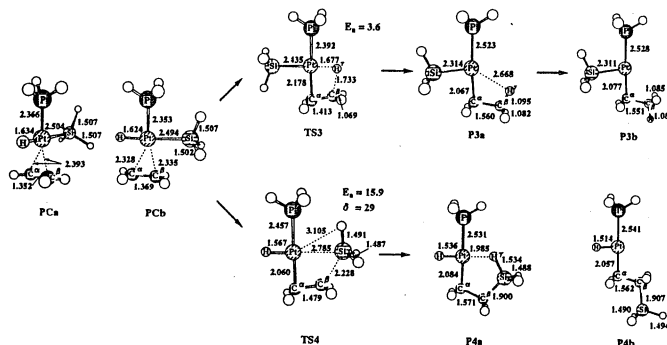


Figure 3. Geometry changes in the ethylene insertion into the Pt-H and Pt-SiH₃ bonds of trans-Pt(H)(SiH₃)(PH₃)₂. Bond length in Å and bond angle in degree. a) In parentheses are the relative energy (Kcal/mol unit: MP4SDQ)

22kcal/molである。これは cis-trans 異性化を含まない通常の Chalk-Harrod 機構での律速過程（エチレン挿入生成物の異性化；22kcal/mol）と同程度である。従って、cis-trans 異性化を含む機構も可能性が大きく、考慮する必要がある。特に、5 配位遷移状態を安定化させる配位子が存在している場合、無視出来ないだろう。TS ではシリル、ヒドリド、エチレンが equatorial 面に配位しているから、これらが、電子吸引性の場合に TS は安定化すると予想される。従って、SiMe₃ よりも SiCl₃ が、また、エチレンより電子吸引性の置換基をもつオレフィンが基質の場合に有利となるだろう。実際、予備計算では、SiCl₃ の場合活性障壁は約 10kcal/mol 低下することが確かめられている。そのような場合は cis-trans 異性化を経る反応が有利となる。

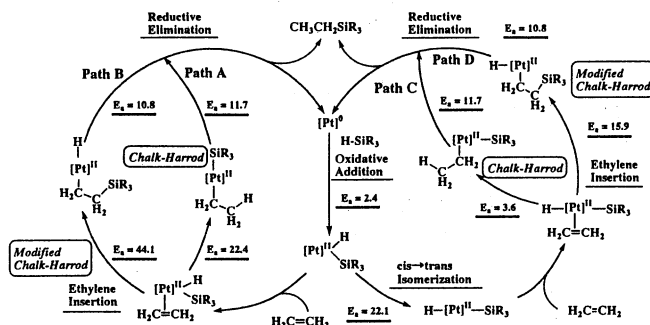


Figure 4. Schematic picture of catalytic cycle and activation energy of each step

3. 白金(0)錯体への C-H, Si-H, C-C, Si-C σ 結合の酸化的付加反応の理論的研究

3.1 はじめに：

これらの σ 結合の低原子価錯体への酸化的付加反応は、ヒドロシリル化反応を始め、C-H 結合活性化など最近の注目を集めているものである。これらの反応については以前予備的検討を行ったが、今回、改めて、遷移状態の最適化、IRC 計算を行い、反応経路を明かにした。

3.2 計算方法

2.2 で述べた計算方法とはほぼ同じであるので、説明は省略する。

3.3 研究成果

C-H 及び Si-C 結合の酸化的付加反応の遷移状態を図 5 に示した。C-H 及び Si-H 結合の酸化的付加反応の遷移状態は平面構造である。これは、以前 Tatsumi-Hoffmann らにより提案されたように、 σ 結合の切断・形成には中心金属の d π 軌道との逆供与相互作用が重要だからである。しかし、Si-C 及び C-C 結合の酸化的付加の遷移状態は期待された平面で無く、pseudo-Td 構造である (図 5)。以前、諸熊らは Pt(PH₃)₂ への H₂ の酸化的付加反応の理論的研究を行い、pesudo-Td 構造は三重項の生成物を与えることを明かにしている。従って、ここで得られた pseudo-Td の遷移状態が一重項のポテンシャル面上で生成物に至るか、否かを検討する必要がある。そこで、IRC 計算を MP2 レベルで行った。結果を図 6 に示したが、Si-C 結合と Pt(PH₃)₂ 面との二面角 (δ) は遷移状態付近で約 80° であるが、反応が少々進行しても、余り変化しない。反応が進行して行き、Pt-Si 及び Pt-C 距離が短くなり、これらの結合が形成され始めると、 δ は減少し始める。それとほぼ同時に Pt-P 結合距離が長くなり始める。これは、一重項ポテンシャル面上で反応が進行するために必要と考えられる。即ち、Pt-P 距離が短い場合に pseudo-Td 構造を取ると、d_{xz} と d_{yz} の二つの d 軌道が配位子場

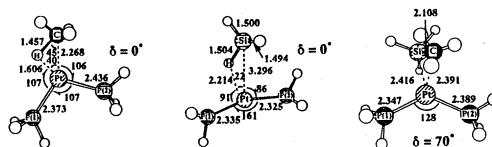


Figure 5. Transition state structure of C-H, Si-H and Si-C oxidative addition

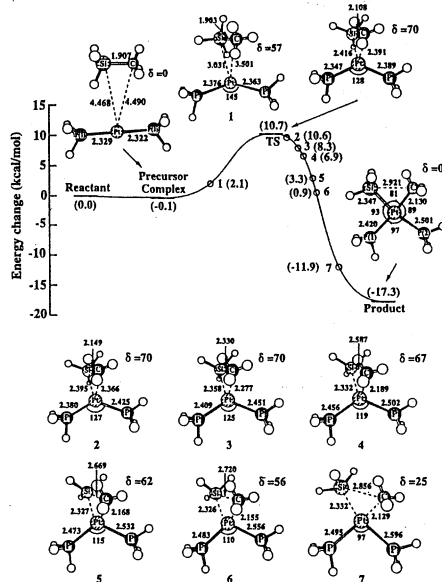


Figure 6. IRC calculation of the Si-C oxidative addition

分裂で不安定化させられ、三重項が有利となる。しかし、Pt-P結合が長くなると一方のd軌道は不安定化が小さく、一重項に有利となって行く。このように、Pt-P結合は反応終期で長くなり、それと共に、 δ が小さくなり始める。

平面構造の遷移状態と非平面構造のそれとを比較すると、電荷分布からは、平面構造の方がPtから基質への電荷移動が大きい。これは軌道相互作用から予想される結果と対応している。非平面構造が有利となるのは立体反発によるものと思われる。実際、 $\text{SiH}_3\text{-CH}_3$, $\text{SiMe}_3\text{-CH}_3$, $\text{SiCl}_3\text{-CH}_3$ の順にTSでの二面角は大きくなり、同時にPt-Si距離も長くなる。

以上要約すると、酸化的付加反応の遷移状態は軌道相互作用から予測されるのとは異なり、歪んだ擬立体構造を取る場合があること、平面構造からの歪みは基質の大きさ、遷移状態が始原系に近いか生成系に近いかなどにより決まることが示された。

3. Pt(I)二核錯体の構造と結合性に関する理論的研究

3.1 はじめに:

多核遷移金属錯体の金属-金属結合の性質と強さに関する研究は多くなされているが触媒反応に有用なPt, Pdの多核錯体に関する研究例は少ない。本研究ではPt(I)二核錯体 $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_2]$ (1), $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_2]^{2-}$ (2), $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_4]$ (3), $[\text{Pt}_2\text{H}_2(\text{PH}_3)_4]$ (4)について、その安定構造を決定し、金属-金属結合エネルギーを理論的に評価した。

3.2 計算方法:

電子状態計算については2.2で述べた方法とほぼ同じであるので、説明は省略する。

3.3 研究成果:

4種類の錯体それぞれの3種類の異性体(図7)も含めて全てMP2レベルで構造最適化を行った。類似化合物の結晶構造解析結果との比較により、計算は実験値をよく再現していることを確認した。既に報告のあるPt(0)-Pt(0), Pt(II)-Pt(II)結合のエネルギーはそれぞれ7-22、10-47kcal/molであるが、本研究によるPt(I)-Pt(I)結合エネルギーは40-60kcal/molであった。結合距離については、Pt(0)-Pt(0), Pt(II)-Pt(II)では2.8-3.0、2.9-3.3Åであるのに対し、Pt(I)-Pt(I)では2.6-2.7Åと結合エネルギーを反映して短くなった。結合の強さの相違はPt(0)-Pt(0), Pt(II)-Pt(II)が δ van der Waals相互作用によるが、Pt(I)-Pt(I)では $d\sigma$ 軌道間の相互作用により結合が形成されることで理解できる。検討した4種類の錯体のうち2の電荷を持つ2とその異性体では、実際に合成されている2Aも含めて、結合エネルギーが負と計算された。この結果は基底関数を改善しても変わらず、対イオンの効果の重要性が示唆された。実際に、対イオンとして Li^+ , NH_4^+ , H_2O などを近傍において結合エネルギーを評価したところ、他の錯体と同程度の値となることが分かった。カチオンの効果は+1価の点電荷でも再現でき、電荷の大きさと結合エネルギーの相関を静電場のみを考慮した摂動論でも再現できることから、対イオンによる静電ポテンシャルが金属-金属結合の安定化に寄与することが明らかとなった。

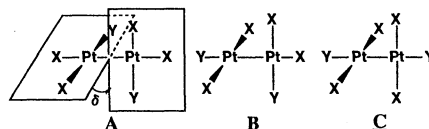


Fig. 7. Isomers of $[\text{Pt}_2\text{X}_2\text{Y}_2]$.

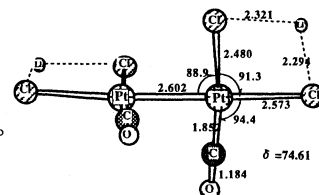


Fig. 8. Optimized structure of $\text{Li}_2[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_2]$.

5. 発表・出版実績

S. Sakaki and T. Kikuno, *Inorg. Chem.*, 36, 226 (1997). S. Sakaki, B. Biswas, and M. Sugimoto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 803 (1997). S. Sakaki, K. Takeuchi, M. Sugimoto, and H. Kurosawa, *Organometallics*, 16, 2995 (1997). S. Sakaki, M. Ogawa, and Y. Musashi, *J. Organomet. Chem.*, 535, 25 (1997). M. Sugimoto, F. Horiuchi, and S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.*, 274, 543 (1997). S. Sakaki, B. Biswas, and M. Sugimoto, *Organometallics*, 17, 1278 (1998). Y. Musashi and S. Sakaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 577 (1998). T. Murahashi, T. Otani, E. Mochizuki, Y. Kai, H. Kurosawa, and S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 4536 (1998). 榊、触媒、40, 160 (1998). 榊、第17回つくばシンポジウム: 大規模計算機シミュレーションへの挑戦(つくば; 1997.2). 武蔵、榊、日本化学会春期年会(横浜; 1997.3). S. Sakaki, N. Mizoe, and M. Sugimoto, The 6th Japan-Korea symposium of Catalysis (福岡; 1997.6). 武蔵、榊、計算化学・理論化学討論会(東京; 1997.6). 榊、大城、計算化学・理論化学討論会(東京; 1997.6). B. Biswas, 杉本、榊、計算化学・理論化学討論会(東京; 1997.6). Y. Musashi and S. Sakaki, 9th ICQC (Atlanta; 1997.6). S. Sakaki, M. Mizoe, and M. Sugimoto, 9th ICQC (Atlanta; 1997.6). S. Sakaki, B. Biswas, M. Sugimoto, 9th ICQC (Atlanta; 1997.6). M. Sugimoto, F. Horiuchi, S. Sakaki, 9th ICQC (Atlanta; 1997.6). M. Sugimoto and S. Sakaki, 9th ICQC (Atlanta; 1997.6). 榊、大城、杉本、第34回化学関連支部合同九州大会(福岡; 1997.7). 榊、甲斐、杉本、第34回化学関連支部合同九州大会(福岡; 1997.7). B. Biswas, 杉本、榊、第44回有機金属討論会(吹田; 1997.9). 榊、溝江、角、B. Biswas, 杉本、第44回有機金属討論会(吹田; 1997.9). 榊、大城、杉本、第44回有機金属討論会(吹田; 1997.9). 榊、溝江、角、甲斐、B. Biswas, 杉本、分子構造総合討論会(名古屋; 1997.10). 榊、大城、杉本、分子構造総合討論会、(名古屋; 1997.10). 杉本、堀内、榊、分子構造総合討論会(名古屋; 1997.10). 榊、第20回情報化学討論会(熊本; 1997.10). 溝江、杉本、榊、第20回情報化学討論会(熊本; 1997.10). 角、杉本、榊、第20回情報化学討論会(熊本; 1997.10). 大城、杉本、榊、第20回情報化学討論会(熊本; 1997.10). 角、杉本、榊、日本化学会九州支部・中国四国支部合同大会(宮崎; 1997.11). 榊、Organometallic seminar (福岡; 1997.12).

分	CD9 施
実	217,383
許	320,000

原子・分子の励起状態

Electronic excited states of atoms and molecules

○田中皓、大槻、桜井、石田、ゴース、斎藤（電通大）

MRCPA 法による応用計算

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。F₂ にひき続き、GaF, GaF⁺, OCl 分子の解離に対して、確かに size-consistency が保たれることを確かめた。また 1 参照関数の問題ではあるが、クラスター [H₂]₁₃ についても確かめた。

この方法は非変分的方法ゆえに、励起状態の記述が安定するかどうか、調べる必要がある。

FH と Ga₂ に対して、avoided crossing を含む場合について調べた。前者は Rydberg と valence による 2¹Σ⁺ と 3¹Σ⁺ 状態で 2¹Σ⁺ への断熱的励起エネルギーは 9R-CPA(4) によると 10.73 eV で実験値 10.51 eV と大変よい一致を示す。

Ga₂ の 1¹Σ_g⁺ と 2¹Σ_g⁺ 状態の avoided crossing も適切に記述された。

論文; K. Tanaka and Y. Mochizuki, Theoret. Chem. Acct. **98**, (1998) 165

Y. Mochizuki, and K. Tanaka, Theoret. Chem. Acct. **99**, (1998) 88

T. K. Ghosh, K. Tanaka, and Y. Mochizuki, to be published in THEOCHEM

E. Miyoshi, Y. Sakai, K. Tanaka, and M. Masamura, to be published in THEOCHEM

Y. Mochizuki, and K. Tanaka, in preparation

K. Tanaka, T. Sakai, and Y. Mochizuki, to be published in Recent Advances in Computational Chemistry Vol. 4

[M₂Cl₉]⁻³ イオン (M=Cr, Mo) の電子構造

[M₂Cl₉]⁻³ イオンが Cs₃M₂Cl₉ 結晶の中にある状況を点電荷模型で近似

して MCSCF/MRSDCI 法による計算を行った。

前年度の報告に示したごとく、 $M=Cr$ の場合には金属間の相互作用が弱く、低い励起状態への励起エネルギーは単核錯体のそれとの対応も良く、計算の実験値との対応も良く、しかも波動関数の解析から一方の金属における t_{2g} 遷移或いは t_{2g} 内遷移によって説明される。

一方、 $M=Mo$ に於いては、金属間の共有結合性が強く、単核錯体のスペクトルによる解釈は難しい。計算の結果の実験値との一致も決してよくなく、計算方法の検討を行っている。

論文; K. Tanaka, E. Miyoshi, and H. Toyota, in preparation

PrBa₂Cu₃O₇ の Pr 周辺における電子構造の理論計算

PYBa₂Cu₃O₇ (Y123) の Y を希土類元素で置き換えても多くの場合は Y123 と同じく超伝導性を示すが、そのうちいくつかの希土類元素の置換に対しては、ほぼ同じ結晶構造を示すにもかかわらず、超伝導性が抑制される。近年その原因が CuO₂ 面の酸素に生じるホールが局在することによるとする説が出てきた。Y123 系ではこのホールが超伝導のキャリアであろうとする説がほぼ認められているようである。

本研究では点電荷モデルによる結晶場の考慮にもとずき、Pr を中心に置く PrCu₈O₈ クラスタに対する計算を行い、酸素の不对 2p 分子軌道と Pr の 4f 軌道との混成が強く酸素の不对 2p が局在する、言い換えればホールが Pr の側に局在することを示した。これが Pr による超伝導の抑制と強い関わりがあると解釈出来る可能性は高くもうすこし多くの状態についての追試を続ける。

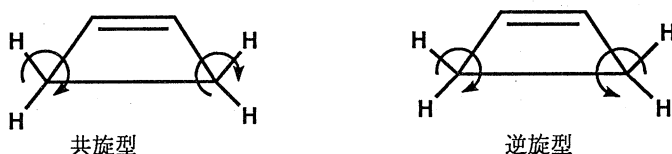
化学反応の分類および分子設計に関する理論的研究

分 CE2 施
実 60,498
許 60,000

Theoretical Studies on the classification of chemical reactions and molecular design

大阪産大・工 ○酒井章吾、高根慎也、川村和之

<1. 序> シス型のパタジェンの閉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、パタジェンの閉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、Woodward-Hoffmann則によれば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、



パタジェンの熱的電子環状反応は共旋的に起こるとされている。昨年度、パタジェンおよび $H_2Si=CH-HC=SiH_2$ の共旋型、および逆旋型の反応の遷移状態のエネルギーから軌道対称性によるエネルギーを見積った。その結果、軌道対称性から生ずるエネルギーは共旋型と逆旋型のエネルギー差のほぼ半分であることを明らかにした。今年度はこれらの共旋的、および逆旋的の反応機構をより詳細に検討した。

<2. 計算方法> 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 X 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。

<3. 研究成果> パタジェンの共旋型 (C_2 対称性)、および逆旋型反応 (C_s 対称性) での活性化エネルギーは4.9 kcal/mol および68.5 kcal/molである。これらの反応機構をCI-LMO-CAS解析により調べる。

下図 (Fig.1 and 2) にパタジェンの共旋、および逆旋の閉環反応経路に沿ったCI-LMO-CAS解析の結果を示す。結果から反応はConf.9とConf.11の交換反応である。Conf.9とConf.11の交差の位置は共旋、逆旋、両方の反応において、反応物側にある。また、逆旋反応においてConf.9は遷移状態ではほぼゼロになっている。最も重要なことは逆旋反応においてConf.11の極大値がほぼ遷移状態にあることである。Conf.9およびConf.11はパタジェンの1と4の位置、および2と3の位置の π 電子がトリプレットカップリングしたものとシングレットカップリングした電子配置を示す。すなわち共旋的の場合、

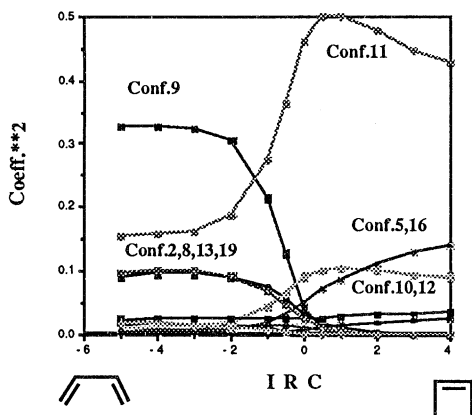


Fig.1 CI-LMO-CAS analysis along the conrotatory IRC path

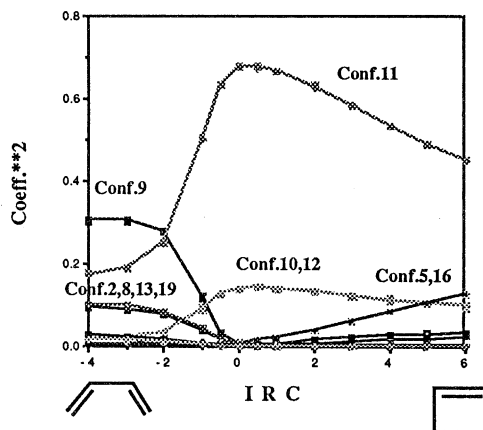


Fig.2 CI-LMO-CAS analysis along the disrotatory IRC path.

1, 4位置、2, 3位置の結合生成 (config.11)が1, 2位置3, 4位置の結合消滅 (config.9)と Concertedly に起こっており、逆旋反応の場合は1, 2位置3, 4位置の結合消滅 (config.9)の後、1, 4位置、2, 3位置の結合生成 (config.11)が起こっていることを示す。すなわちconfig.11の変化と活性化エネルギーの大きさに関連があると思われる。このことを踏まえて次に1, 4-ジシリルブタジエンの共旋、および逆旋型反応についても計算した。この場合の共旋型、および逆旋型の反応の活性化エネルギーは3.8 kcal/mol および8.0 kcal/molであった。また、これらの反応経路に沿った CI-LMO-CAS解析の結果を図3および4に示す。

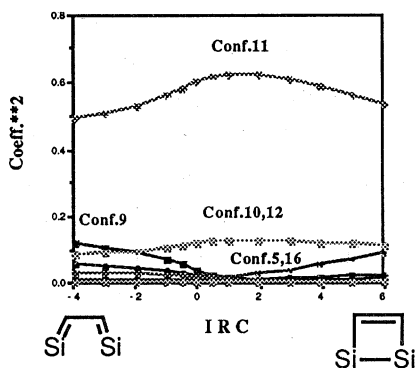


Fig.3 CI-LMO-CAS analysis along the conrotatory IRC path

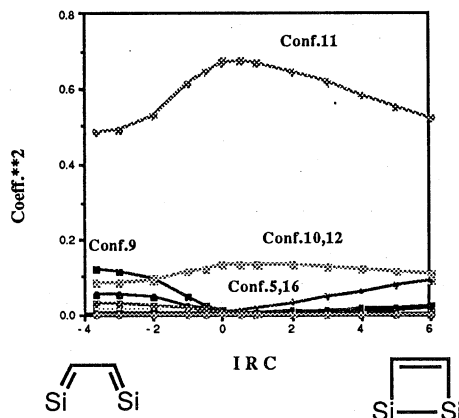


Fig.4 CI-LMO-CAS analysis along the disrotatory IRC path.

図から1, 4-ジシリルブタジエンの電子状態ではconfig.11が反応を通して支配的である。この場合も、ブタジエンと同様逆旋反応ではconfig.11の極大位置がほぼ遷移状態にあることがわかる。また、config.11の変化量も、共旋より逆旋が大きく、またブタジエンの場合より小さいことがわかる。我々はまた、1, 3-ジシリルブタジエンについても同様の計算を行った。その結果config.11の変化量と活性化エネルギーの間に相関性があった。

また、これらの励起状態についても、計算を行い、ブタジエンの励起状態の反応はconical intersectionをとうして起こり、conical intersection 近くにおいて新しい遷移状態を見つけた。

< 4. 発表、出版実績 >

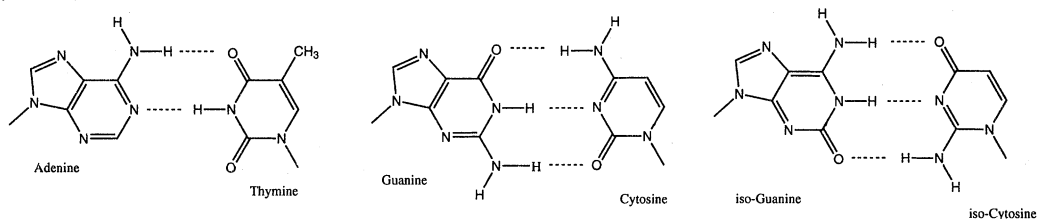
- 酒井、 分子構造総合討論会、97年10月名古屋
- 高根、城谷、酒井、 分子構造総合討論会、97年10月名古屋
- 高根、酒井、 分子構造総合討論会、97年10月名古屋
- 酒井、 9th International Congress of Quantum Chemistry, 97年6月 Atlanta, U.S.A.
- 酒井、 J. Phys. Chem. A, 101, 1140 (1997)
- 酒井、 Int. J. Quantum Chem. 65, 739 (1997)
- 酒井、 Trends in Physical Chemistry, 6, 235 (1997)
- 酒井、 Int. J. Quantum Chem. 印刷中

分 CG9 施
 実 187,774
 許 186,800

○相田美砂子（国立がん研）、齊藤 肇（姫路工大理）、中山 勉（静岡県立大）

1. 研究目的・内容

(A) 地球上の生命体は、その遺伝情報を、adenine (A), guanine (G), thymine (T), cytosine (C) の4種の塩基の配列として蓄えている。4種の塩基の配列は、 $A \cdots T, G \cdots C$ という相補的な Watson-Crick 型の水素結合を形成することによって正確に複製される。これが、遺伝情報が正確に子孫に伝えられていくことの基盤である。このような巧みな仕組みを、地球上の生物はその進化のごく初期の段階で獲得したと考えられる。この4種のどのような特徴が、これらの塩基をそのような重要な役割を担う分子としたのであろうか。そこで、Gの異性体である iso-guanine (iso-G) と、Cの異性体である iso-cytosine (iso-C)が Watson-Crick 型の塩基対を形成しうるにもかかわらず、遺伝情報を担う分子とはならなかった理由を、非経験的分子軌道法計算に基づいて考察する。



(B) STMは、分子を直接「見る」手法として知られている。しかし、そこで「見えているもの」が何なのか、何を反映したものなのかについては、はっきりしていない。そこで、Pd(110)に吸着したベンゼンの STM 像を電子状態をもとにして解析する。

(C) 近紫外線のDNAへの照射は核酸塩基のイオン化をもたらすことが知られている。しかし、塩基がイオン化された後にどのようなメカニズムでどのような現象がおこるのかについてはまだほとんど何もわかっていない。そこで、塩基のイオン化がもたらすDNAの構造および電子状態の変化について明らかにする。

2. 計算方法

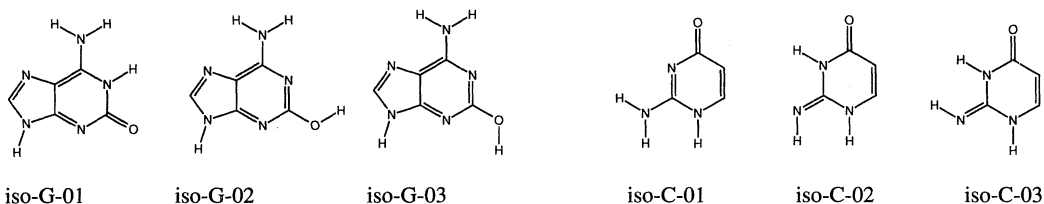
(A) 各塩基および塩基対の構造は、HF法のレベルで最適化して得た。プログラムは主に、並列版 HONDO を使用した。計算に用いた基底関数は 6-31G* である。

(B) Pd(110)面を5つのPd原子のクラスターで表現し、ベンゼン分子との相互作用エネルギーを MP2 法のレベルで得た。計算には、DZ 基底に分極関数を加えた基底関数を用い、有効内殻ポテンシャル法を用いて行った。プログラムは主に並列版 HONDO を使用した。

(C) 各核酸塩基のヌクレオチドおよびそのラジカルカチオンの構造は、HF法のレベルで最適化した。プログラムは主に並列版 HONDO を使用した。計算に用いた基底関数は 6-31G である。

3. 研究成果

(A) iso-G と iso-C の互変異性体の安定性の差は次のとおりである。

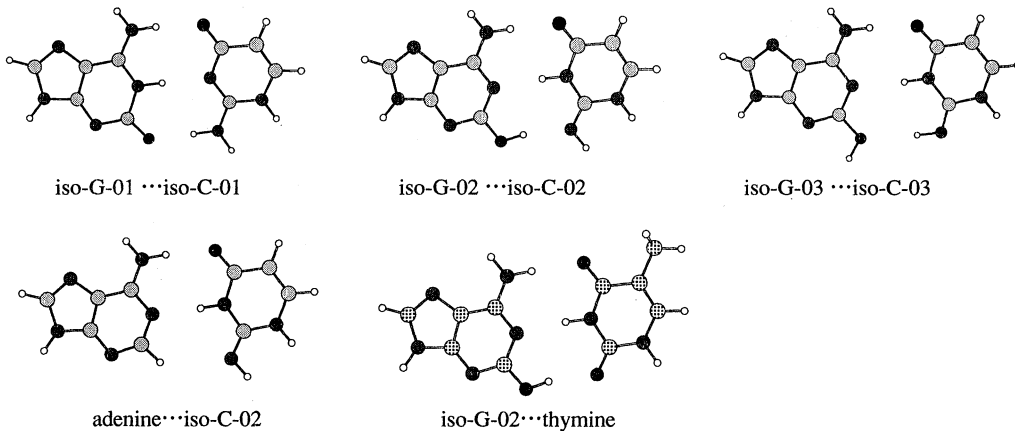


	ΔE (kcal/mol)	dipole moment (debye)
iso-G-01	0.0	6.36
iso-G-02	-6.35	2.50
iso-G-03	-6.20	3.42
iso-C-01	0.0	8.36
iso-C-02	-2.72	6.15
iso-C-03	-4.16	3.10

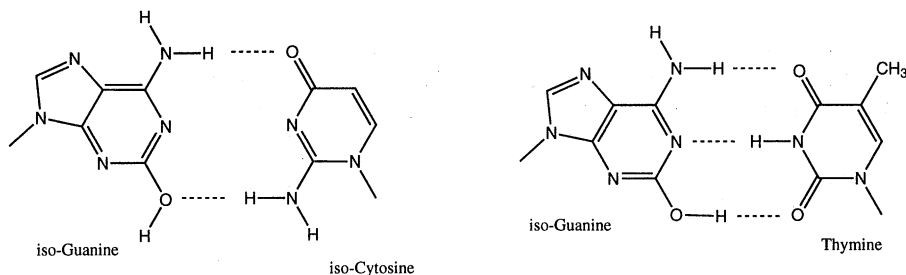
iso-G も iso-C も、水溶液中では keto 型、amino 型で存在する確率が高いが、環境によっては enol 型、imino 型の方が安定である。すなわち、ごくわずかな環境の変化によって、とりうる構造が容易に変わってしまうことが予想される。

iso-G と iso-C を含む塩基対の水素結合エネルギーは次のとおりである。

水素結合エネルギー (kcal/mol)		
case-1	iso-G-01 ... iso-C-01	-28.70
case-2	iso-G-02 ... iso-C-02	-16.32
case-3	iso-G-03 ... iso-C-03	-14.64
	adenine ... iso-C-02	-11.48
	iso-G-02 ... thymine	-14.74
正常塩基対		
	G ... C pair	-25.53
	A ... T pair	-11.75



とくに、iso-G の場合は enol 型で主に存在する場合が容易にありうると考えられる。その場合、amino oxo 型の iso-C とは Watson-Crick 型の水素結合対を形成しない。むしろ、iso-G はその場合、thymine と Watson-Crick 型の水素結合対を形成してしまう。すなわち、もしもう一方の塩基対が A...T だった場合、ここで、A...T の相補的塩基対との交差がおきてしまい、ある塩基は必ず一つの塩基と相補的塩基対の組み合わせが生成されなくてはならない、という遺伝情報を確実に伝達していくための条件が整わなくなってしまう。このような高度の不確実性を帯びた組み合わせは、遺伝情報を蓄積し伝達していく系としては不適切である。



遺伝情報は正確に次代に伝達されていくことが必要である。しかし、もし、DNA の四種の塩基の配列が全く誤りなしに完璧に複製されてきたとしたら、現在の地球上にみられるような多種多様な生命体は存在しえなかったであろう。すなわち、A...T, G...C という相補的な塩基対の組み合わせは、十分相補的ではあるが、しかし完璧ではない可能性も含んだ、進化していく生命体にとっては理想的な遺伝情報伝達系である、と考えることができる。

(B) Pd(110)に吸着したベンゼンの STM 像は、 C_2 対称の、1つのノードを持つものとして観測される。このノードが何に由来するものなのかを明らかにするためにベンゼンと Pd 面との相対的配置を変えて計算し、電子密度分布の変化を調べた。その結果、ベンゼン分子が約10度傾いて Pd面に吸着している場合に、STM で観測されるようなノードが、ベンゼンの HOMO に由来する電子密度分布に見い出された。

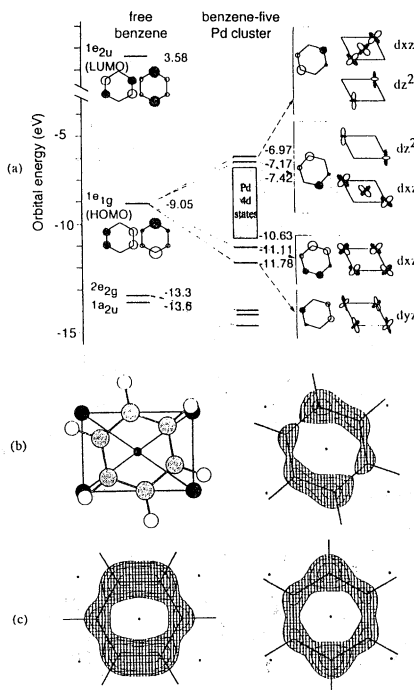
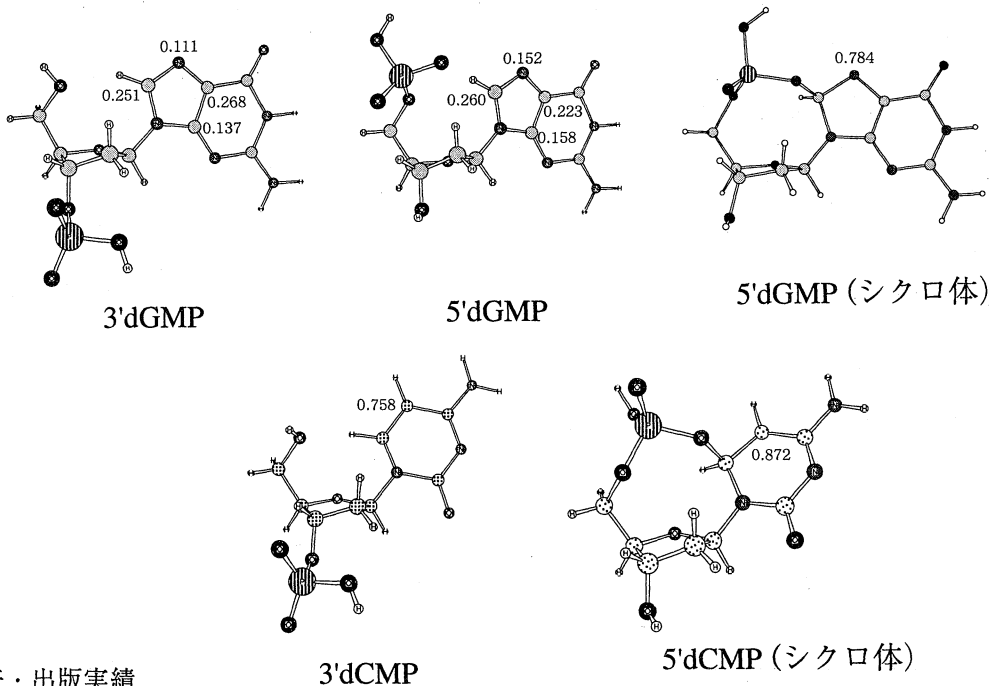


FIG. 3. (a) Orbital diagrams of free benzene and benzene-five Pd cluster system. In the cluster system, the benzene molecule is rotated by 10° . Note that the rotation brings about the specific interactions between benzene π orbitals and Pd d orbitals. (b) Density profiles above the benzene plane of the benzene-five Pd cluster system (C_2 symmetry) in which the benzene molecule is rotated by 10° . The electron densities of the upper two antibonding states are overlaid. The geometry of calculated cluster system is also shown. (c) Density profiles above the benzene planes of the symmetrically adsorbed (C_{2v} symmetry) benzene-five Pd cluster systems. The electron densities of the upper two antibonding states are overlaid in each system.

(C) 電離放射線・遠紫外線のDNAへの照射によって、DNAは損傷を受ける。DNA損傷はどのようなメカニズムで生ずるのであろうか。そこで塩基のヌクレオチドをDNAのモデルとみなして考察を試みる。まず、各ヌクレオチドの電子状態の計算の結果、各ヌクレオチドの最高被占軌道は塩基部分の π 軌道(HOMO)であることがわかった。すなわち、電離放射線・遠紫外線の照射によってヌクレオチドのイオン化がおこるが、それは、最高被占 π 軌道から一つの電子が抜けたラジカルカチオンの生成に相当している。そのラジカルカチオンのスピン密度を計算した結果、スピンは塩基部分に局在し、主鎖にまで及んでいないことがわかった。すなわち、イオン化が主鎖に及ぼす直接の影響は非常に小さい。したがって、塩基のイオン化に直接起因する主鎖切断はおこりにくい、と考えられる。

そこで、塩基にイオン化がおこった後に、塩基と主鎖との間でさらに反応がおこる可能性について探った。その結果、3'側のリン酸基と塩基との反応はおこらないが、5'側のリン酸基のO原子と塩基との間に架橋が生成することが見いだされた。この架橋生成がDNA主鎖損傷そのものか、あるいはそれに至る一つの間合体であると考えられる。

グアニンとシトシンのヌクレオチドのラジカルカチオンの構造とスピン密度を次に示す。5' CMPのラジカルカチオンの場合、シクロ体を形成しない構造は得られなかった。



4. 発表・出版実績

- ・相田
- ・相田、井上、金子
- ・相田、山高
- ・西村、内藤、橋元、相田、辻、斉藤
- ・相田
- ・M.Aida, F.Inoue, M.Kaneko & M.Dupuis, 9th ICQC June 1997, Atranta, Georgia (USA).
- ・M.Aida, 6th Conference on Current Trends in Computational Chemistry, Nov.1997, Jackson, Mississippi(USA).
- ・J.Yoshinobu, M.Kawai, I. Imamura, F. Marumo, R. Suzuki, H.Ozaki, M.Aoki, S.Masuda & M. Aida, Physical Review Letters, 79, 3942-3945(1997).
- ・M.Aida, F.Inoue, M.Kaneko & M.Dupuis, Journal of the American Chemical Society, 119, 12274 - 12279 (1997).

第1回理論化学討論会
第56回日本癌学会総会
分子構造総合討論会
第35回日本生物物理学会年会
第20回情報化学討論会

1997年6月東京
1997年9月京都
1997年10月名古屋
1997年10月京都
1997年10月熊本

分 C48 施
 実 181,581
 許 177,600

遷移金属化合物および合金の電子状態

Electronic Structure of Transition Metal Compounds and Alloys

○森永正彦、村田純教、古井光明、佐々木康俊、湯川宏、原田祥久、澁谷秀雄、藤田健太郎、松村卓也、中塚健一、岸本正俊（名古屋大）、江崎尚和、南部智憲（鈴鹿高専）、松本佳久（大分高専）

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9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、(4)Fe-C系合金の格子緩和による電子状態の変化を、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、(4)の結果を中心に報告することにする。

不規則合金の中の原子の局所配列、いわゆる短範囲規則配列 (short-range-order) については、古くから研究されてきており、かなりの合金で明らかにされている。しかしながら、合金の構成元素の原子半径の大きさに由来する“原子の格子点からの局所変位”については、ほとんどわかっていないのが現状である。幸いなことに、散漫散乱の測定をすることにより、短範囲規則パラメータはもとより、局所変位パラメータも実験的に求めることができる。Fig.1(a)および(b)は、Cohenらの実験によって求められた原子変位パラメータから、Fe-C原子間および第一近接のFe-Fe原子間の距離の変化量 (Δd) を計算したものである。ここで、 Fe_{lmn} の添え字lmnは、中心の炭素原子とFe原子の間の原子間ベクトル $a/2[lmn]$ (a:格子定数) を表している。Fig.1(a)は、C原子がf.c.c.Feの八面体格子位置に入ったときに生じるC原子近傍のFe原子の局所変位の大きさに相当する。この図に示されるように、Fe-C系合金中の炭素原子の周りの鉄原子の局所変位の大きさは、炭素原子から離れるにつれて振動しながら減少する。

本研究の目的は、鉄オーステナイト中の炭素原子近傍の鉄原子の局所変位領域の電子状態を計算し、炭素原子からの距離とともに振動しながら減少していく特徴的な局所変位の物理的意味を明らかにすることにある。

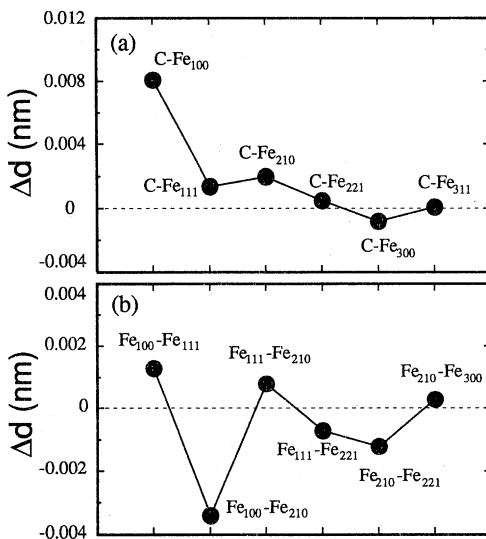


Fig.1 Changes in the interatomic distances, Δd , between C and Fe atoms (a) and between nearest-neighbor Fe atoms (b).

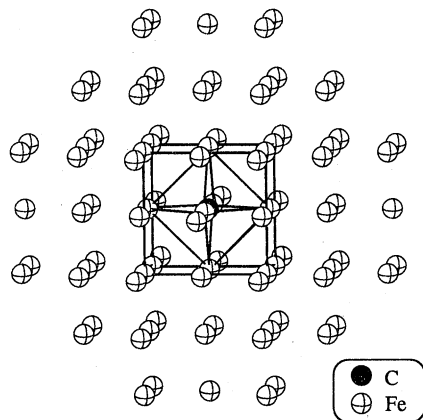


Fig.2 $Fe_{92}C$ cluster model used in the calculation.

2. 研究方法・計算方法

電子構造の計算には、DV-X α 分子軌道法を用いた。炭素原子を中心とするFe₉₂Cクラスターを作成し、Cohenらの実験によって求められた原子変位パラメータに基づいて鉄原子を変位させた。

Fig.2に計算に用いたFe₉₂Cクラスター模型を示す。比較のために、原子変位が全く無い仮想的なクラスターについても、同様の計算を行った。さらに、Fe₉₂クラスターを用いて純Feの計算も行った。これらの計算より、電子の状態密度および各原子間の結合次数を求め、局所原子変位による電子状態の変化を詳細に調べた。

3. 研究成果

f.c.c.の鉄中に炭素原子を導入したときの、(200)原子面上の差電子密度分布 ($\Delta\rho = \rho(\text{Fe}_{92}\text{C}(\text{変位無})) - \rho(\text{Fe}_{92})$) を Fig.3に示す。この図において、電子密度の増加した領域は実線で、また電子密度の減少した領域は点線で示されている。Fig.3に示すように、炭素原子から第一近接位置にあるFe₁₀₀原子の内側(炭素原子側)では、電子密度が大きく減少している。一方、その外側では、電子密度が増加しており、第一近接のFe₁₀₀原子は炭素原子から離れる方向へ変位しようとしている様子がわかる。

Fig.4は、鉄原子を変位させた場合 (Fig.4(a)) と変位の無い仮想的な場合 (Fig.4(b)) の電子の状態密度の計算結果である。いずれの場合にも、フェルミレベルは、Fe-3dバンドの上部にあり、Fe-4s,4p成分は、広いエネルギー範囲にわたり分布している。一方、C-2p成分がFe-3dバンドの直下に現れている。これら(a), (b)図の比較から、鉄原子の変位による状態密度の変化は比較的小さいことがわかる。しかしながら、フェルミレベルは、原子変位によってわずかに低エネルギー側にシフトしており、鉄原子の変位によって、Fe-Fe原子間の結合が安定化していることがわかる。

変位が有る場合と無い場合のC-Fe原子間の結合次数(Bo)の計算結果をFig.5(a)に示す。また(b)に、両者の結合次数の差、 $\Delta\text{Bo} (= \text{Bo}(\text{変位有}) - \text{Bo}(\text{変位無}))$ 、を示す。Fig.5(a)において、C-Fe原子間の結合次数のうちで、第一近接原子間のC-Fe₁₀₀のみが大きな値を示している。すなわち、C-Fe₁₀₀結合のみが強く、他の鉄原子は炭素原子とほとんど相互作用していないことがわかる。また、Fig.5(b)に示すように、鉄原子の局所変位によってC-Fe₁₀₀原子間の結合がさらに強くなっている。これらの結果より、Fe₁₀₀原子のみが炭素原子と強く相互作用しており、そのC-Fe₁₀₀結合をさらに強くするように、Fe₁₀₀原子が変位すると考えられる。

一方、Fe-Fe原子間の結合次数は、Fig.6(a)に示すように、いずれの鉄原子間の結合も大きな値を示している。ま

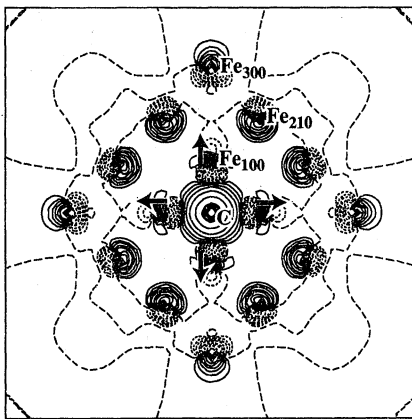


Fig.3 Difference electron density map, $\Delta\rho$, on the (200) atomic plane between the Fe₉₂ (pure Fe) and the Fe₉₂C (non-displaced) clusters.

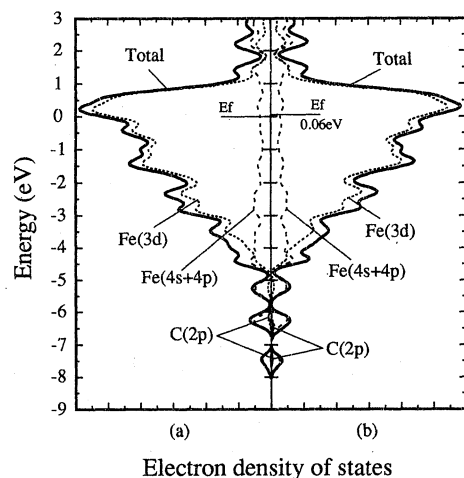


Fig.4 Electron density of states for (a) the cluster involving local displacements of Fe atoms, and (b) the hypothetical cluster without any displacements.

た、鉄原子の変位によるFe-Fe原子間の結合次数の変化 (Fig.6(b)) は、Fig.1(b)に示したFe-Fe原子間の距離の変化によく対応している。すなわち、Fe-Fe原子間の距離短いほど、それらの間の結合次数は大きい。また、結合次数は、Fe₁₁₁-Fe₂₁₀原子間でわずかに減少しているが、その他の結合はいずれも鉄原子の変位によって増加している。特に、Fe₁₀₀-Fe₂₁₀原子間の結合次数が大きくなっている。

純鉄に炭素原子を導入した時の、Fe-Fe原子間の結合次数の変化 ($\Delta Bo' = Bo(Fe_{92}C(\text{変位無})) - Bo(Fe_{92}(\text{変位無}))$) および、純鉄に炭素を導入しさらに原子変位させた時の結合次数の変化 ($\Delta Bo'' = Bo(Fe_{92}C(\text{変位有})) - Bo(Fe_{92}(\text{変位無}))$) を、Fig.7(a)および(b)にそれぞれ示した。変位の無い場合は、純Feに比べて全体的にFe-Fe結合が弱くなっているが、協調的な変位が起きることにより、元の純Feの状態に近づいている。Fe₉₂、Fe₉₂C(変位無)、Fe₉₂C(変位有)のそれぞれのクラスター中の各原子軌道を占有している伝指数 (オービタル・ポピュレーション) をTabel 1に示した。この表より、鉄原子の局所変位を導入すると、オービタル・ポピュレーションも、元の純鉄の時の状態に回復する傾向があることがわかる。例えば、Fe₁₀₀原子の3d成分の電子数は、炭素原子の導入により6.55へ増加する。しかし鉄原子を変位させることにより6.52と減少し、純鉄のときの値6.50に近づく。同様に、4s, 4p成分は、炭素原子の導入により減少するが、変位させることによりやや回復する。すなわち、電子状態をできるだけ元の純鉄の時の電子状態に回復するようにC原子近傍の鉄原子が変位していると考えられる。

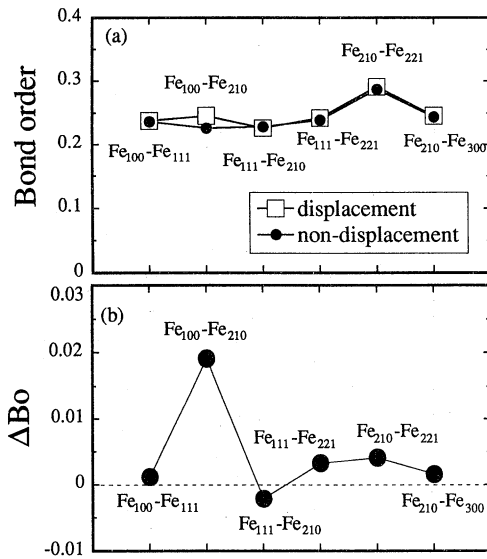


Fig.6 (a) Bond orders between Fe atoms in the displaced and non-displaced clusters and (b) difference in the Fe-Fe bond orders between the two cluster.

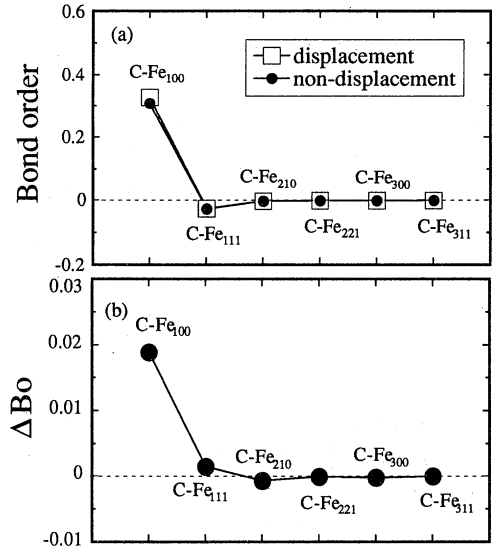


Fig.5 (a) Bond orders between C and Fe atoms in the displaced and non-displaced clusters and (b) difference in the C-Fe bond orders between the two clusters.

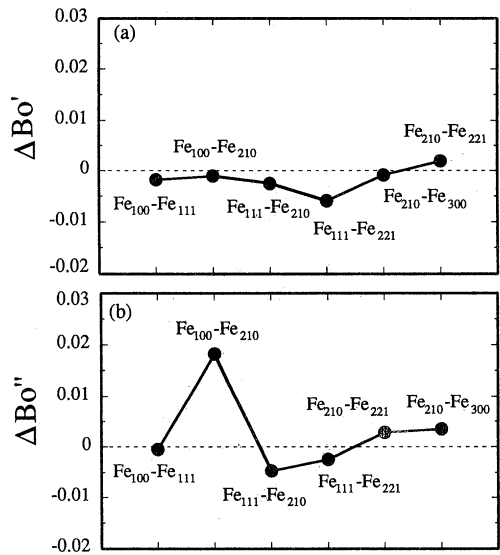


Fig.7 Difference in the Fe-Fe bond orders (a) between the Fe₉₂C (non-displaced) and the Fe₉₂ (pure Fe) clusters and (b) between the Fe₉₂C (displaced) and the Fe₉₂ (pure Fe) clusters.

Table 1 Orbital populations of valence electrons for the elements in the cluster.

		pure Fe	non-displacement	displacement
C	2s		1.33	1.38
	2p		3.09	3.06
Fe ₁₀₀	3d	6.50	6.55	6.52
	4s	0.61	0.51	0.53
	4p	0.89	0.86	0.87
Fe ₁₁₀	3d	6.49	6.50	6.48
	4s	0.62	0.61	0.62
	4p	0.91	0.89	0.90
Fe ₂₁₀	3d	6.48	6.49	6.48
	4s	0.63	0.63	0.63
	4p	0.93	0.93	0.94
Fe ₂₂₁	3d	6.56	6.56	6.55
	4s	0.70	0.69	0.69
	4p	0.76	0.77	0.77
Fe ₃₀₀	3d	6.57	6.55	6.54
	4s	0.69	0.70	0.70
	4p	0.79	0.82	0.83
Fe ₃₁₁	3d	6.67	6.66	6.65
	4s	0.74	0.74	0.74
	4p	0.52	0.52	0.53

このように、f.c.c.鉄（オーステナイト）の中の炭素原子の計算から、鉄原子は、C-Fe₁₀₀原子およびFe-Fe原子間の結合を最適にするように変位していることが明らかになった。すなわち、短範囲の原子間の相互作用によって、オーステナイト中の炭素原子のまわりに鉄原子の長範囲な協調的な変位が起こると考えられる。

4. 発表・出版実績または予定

- (1)湯川、森永、高橋：J. Alloys and Compounds, 253-254, 322 (1997).
- (2)原田、森永、斉藤、高木：J. Phys.: Condens. Matter, 9, 8011 (1997).
- (3)森永、湯川：Bull. Mater. Sci. 20(6) 805 (1997).
- (4)足立、森永、那須：金属材料の量子化学と量子合金設計、三共出版(1997).
- (5)湯川、森永：Advances in Quantum Chemistry, Vol.29, Academic Press, pp.83-108 (1997).
- (6)森永：「水素吸蔵合金～基礎から最先端技術まで」(分担執筆), エス・ティー・エス, pp. 314-326 (1998).
- (7)渋谷、森永、菊地：日本原子力学会誌, 40(1), 70 (1998).
- (8)森永、湯川：Proceeding of the Special Symposium on Advanced Materials, Nagoya, May 12-15 (1998), pp.353-356.
- (9)松村、湯川、森永：J. Alloys and Compounds, 印刷中.
- (10)湯川、高橋、森永：Proc. of the 4th IUMRS Int. Conf. in Asia (IUMRS-ICA'97), Makuhari, (1997), 印刷中.
- (11)原田、森永、田中、坂田：Intermetallics, 投稿中
- (12)森永、村田、湯川：Proc. of CIMTEC'98, World Ceramics Congress & Forum on New Materials, Florence, Italy, June 14-19, (1998), 印刷中
- (13)森永：「マグネシウムに関する日伊合同セミナー」(JSPS-CNR 共同研究プログラム), アンコナ、イタリア(1997)で発表.
- (14)湯川、森永：まてりあ、印刷中
- (15)湯川、中塚、森永：Solid State Ionics, 投稿中
- (16)湯川、森、森永：Proc. of the Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 3), 印刷中
- (17)岸本、湯川、森永：Proc. of the 6th International Conference on Aluminum Alloys (ICAA-6), 印刷中
- (18)森永、湯川他：日本金属学会、1997年9月、秋期大会(東北大学)で発表、および1998年3月、春期大会(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	306,306
許	361,200

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

○ 押山淳、郡司茂樹、Jeong Sukmin、北村直和、小木智彦（筑波大物理）

1 研究目的・内容

半導体テクノロジーにおける微細な構造の形成、あるいはフラレンなどに代表されるような自己発生的な特異構造の形成、などに象徴されるように、ナノメートル・スケールの新構造の発現とその物性が注目されている。本研究プロジェクトの目的は、そうしたナノ構造の生成機構と物性、特にそこでの構造欠陥の果たす役割、を理論的に解明しようというものである。

9年度の研究内容としては、(1) IV族半導体(Si)及びIII-V族半導体(GaAs)中での水素分子の安定形態の決定、(2) SiO₂中の酸素原子空孔の構造とそれが引き起こす電気的性質の解明、が挙げられる。前者は通常の半導体デバイス製造プロセス中に最も頻りに現われる、典型的な不純物である水素の形態を調べたものである。これは最近のラマン散乱実験で見つかった水素分子の安定配置に対する論争 (Murakami et al., Phys. Rev. Lett. 77, 3161 (1996); Vetterhoffer et al., ibid., 77, 5409 (1996)) に、理論計算の側からの現時点での解答を与えるものである。後者はシリコンテクノロジーを支えている物質である SiO₂中の酸素空孔の構造安定性を調べたものであり、荷電状態に依存した構造双安定性、負の電子相関、などが見出された。また、最近観測されている欠陥に関連したと思われる絶縁性の低下(リーク電流の発生)は、この酸素空孔によるものである、との提唱を行った。

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(LDA)あるいは一般化密度勾配近似(GGA)を用いた(今回の計算では水素分子の振動数に対して、二つの近似は小さからぬ差異を与えることがわかった)。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。酸素原子は比較的小さい原子半径を有しているため、酸素原子を含む系の計算では、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。

欠陥を有する固体を取り扱うの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。例えばSiO₂中の酸素空孔の場合、54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S X 3上で行った。

3 研究成果

Si及びGaAs中の水素分子の安定構造と振動数

表1: The relative total energy (δE) obtained by the LDA for the H₂ molecule at tetrahedral sites in GaAs. The bond length (r_e), the vibrational frequency (ν) and the difference of the frequency ($\Delta\nu = \nu(\text{gas}) - \nu(\text{bulk})$) of the H₂ molecule are also shown.

	δE (eV)	r_e (Å)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
T _{Ga} < 100 >	0	0.808	3444	536
T _{Ga} < 111 >	0.006	0.802	3541	439
T _{As} < 100 >	0.225	0.793	3621	359
T _{As} < 111 >	0.222	0.793	3622	358
experiment (MPG)			3934	227

水素は半導体中に不可避免的に進入し、ドナーあるいはアクセプターを不活性化することが知られている。これは水素原子の形で進入しており、分子の形の水素は今まで発見されていなかった。しかし1996年に筑波大学のグループがSi中で、さらに続いてマックス・プランク研究所のグループがGaAs中で、ラマン散乱の実験を行い、水素分子の存在を確かめた。筑波大学の実験ではSi中の水素分子の振動数は 4158 cm^{-1} と測定され、これは気体中の対応する振動数 4160 cm^{-1} に驚くほど近い。一方マックスプランクでのGaAs中水素分子の実験では、 3934 cm^{-1} という振動数が報告され、母体半導体が違うとはいえ、大きな相違を見せている。この論争に理論計算の側からの結論を与えるべく、我々はSi及びGaAs中の水素分子の安定配置を決定し、その振動数を計算した。計算はLDAおよびGGA (PerdewとWangによるいわゆるPW91)によって行った。まず水素分子の安定配置であるが、いずれの場合もダイヤモンド構造あるいはZinc-Blende構造のTetrahedral対称性をもった格子間位置 (Tサイト) が最安定位置であることがわかった (表1、2、3)。GaAsの場合は2種類のTサイト、Ga原子に囲まれたTサイト (T_{Ga}) とAs原子に囲まれたTサイト (T_{As})、があるが前者の方が水素分子は安定化する。以上のことは母体の違い、近似の違い、には依らないことが表からわかる。

表2: The relative total energy (δE) obtained by the GGA for the H_2 molecule at tetrahedral sites in GaAs. The bond length (r_e), the vibrational frequency (ν) and the difference of the frequency ($\Delta\nu = \nu(\text{gas}) - \nu(\text{bulk})$) of the H_2 molecule are also shown.

	δE (eV)	r_e (Å)	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
$T_{\text{Ga}} < 100 >$	0	0.786	3704	373
$T_{\text{Ga}} < 111 >$	0.004	0.783	3768	309
$T_{\text{As}} < 100 >$	0.193	0.777	3816	261
$T_{\text{As}} < 111 >$	0.187	0.777	3820	257
experiment (MPG)			3934	227

次にそのTサイトでの水素分子の振動数だが、表から判るように、いずれの場合も気体中の水素分子の振動数に比べて顕著なシフト、振動数の低下、がみられる。その振動数の低下はGaAs中よりも、Si中の方が顕著である。この低下は半導体中の水素分子は、母体原子との相互作用により、気体中に比べて結合が弱まっていること (ボンド長が長くなっていること) に起因している。GaAs中よりもSi中でより大きな低下が見られるのは、Siの格子定数がより小さく、Tサイトに入った水素分子との相互作用がより強いためであろう。LDAとGGAの結果をみると、LDAの方が振動数の低下が大きい。これはLDAはエネルギーギャップを過小評価することが知られているが、それに関連して、より分極しやすい記述になっているからかもしれない。

表3: The relative total energy (δE) obtained by the LDA and GGA for the H_2 molecule at tetrahedral sites in Si. The bond length (r_e), the vibrational frequency (ν) and the difference of the frequency ($\Delta\nu = \nu(\text{gas}) - \nu(\text{bulk})$) of the H_2 molecule are also shown.

	δE (eV)	r_e (Å)	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
LDA				
$T < 100 >$	0	0.829	3020	960
$T < 111 >$	0.003	0.825	3078	902
GGA				
$T < 100 >$	0.002	0.800	3310	767
$T < 111 >$	0	0.797	3363	714
expt(Tsukuba)			4158	2
expt(Imp College)			3618	542

いずれにしても今回の理論計算では半導体中の水素分子の振動数は顕著な低エネルギー側へのシフトを示している。これはマックス・プランクでの実験結果とは整合しているが、筑波大学での実験とは対照的である。我々はこの相違には、Si中の欠陥に捕らえられた水素分子が重要である、と考えている。

SiO₂ 中の酸素空孔の双安定性とリーク電流

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。中性の場合、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(図1)。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puckered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dimer構造と呼ぶ)。

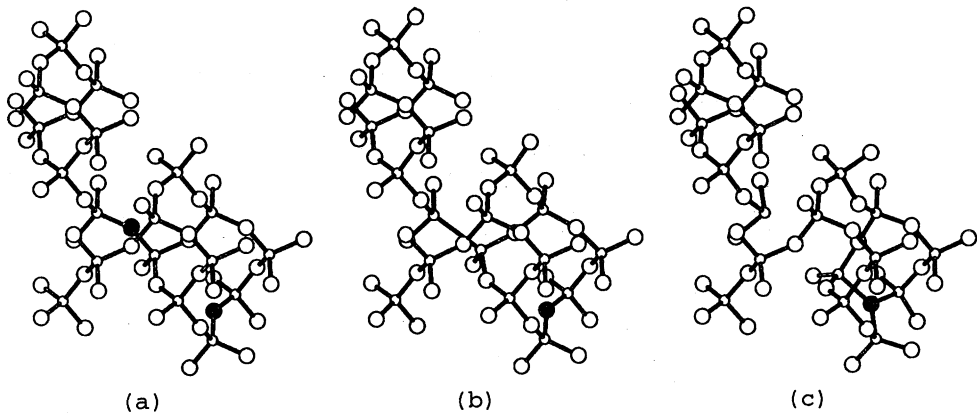


図1: Stable dimer configuration and puckered configuration for the neutral O vacancy. Small and large circles represent Si and O atoms, respectively. (a) crystalline α -quartz. A black circle represents an O atom which is removed to generate the O vacancy. A meshed circle is the back O atom. (b) the dimer configuration of the O vacancy. (c) the puckered configuration of the O vacancy.

このpuckered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。中性の場合の計算によると、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。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。

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dimer構造の方が全エネルギーは3.1 eV低い。すなわちpuckered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puckered構造の方がdimer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)、dimer構造は構造的に不安定となり、puckered構造に遷移してしまう。実際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。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、5 eV以上の場合には-2価の荷電状態が最安定であることが明らかとなった(図2)。+1価、-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。

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可能性がある。実験事実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 puckered 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。

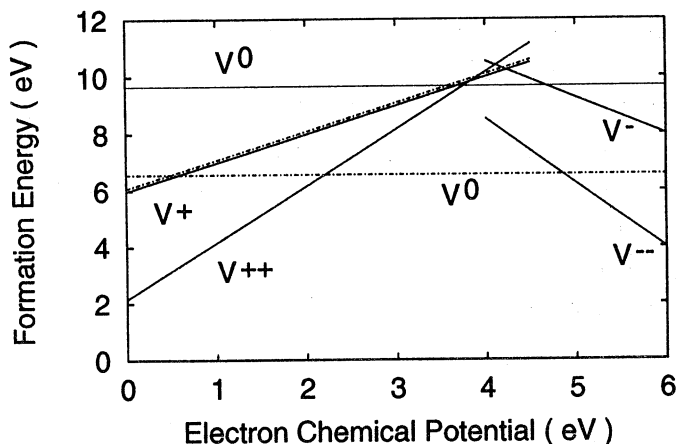


図2： Formation energies of the O vacancies for ++, +, neutral, -, and -- charge states as a function of electron chemical potential in the energy gap. The zero of the chemical potential corresponds to the valence band top. Dash-dotted lines are for the dimer configuration and solid lines for the puckered configuration.

4 発表・出版実績

1. Y. Okamoto, M. Saito and A. Oshiyama, "Comparative Study of H₂ Molecules in Si and GaAs" Phys. Rev. B **56** (1997) R10016-R10019.
2. A. Oshiyama, "Bistability of Oxygen Vacancy in Silicon Dioxides" Proc. 19th Int. Conf. Defects in Semiconductors (Portugal, 1997, Trans Tech Pub) pp1479-pp1484.
3. A. Yokozawa, A. Oshiyama, Y. Miyamoto and S. Kumashiro, "Oxygen Vacancy with Large Lattice Distortion as an Origin of Leakage Currents in SiO₂" IEDM Tech. Dig., 1997 pp703-pp706.
4. A. Oshiyama, "Hole-Injection-Induced Structural Transformation of Oxygen Vacancy in α -Quartz" Jpn. J. Appl. Physics **37** (1998) L232-L234.
5. 押山淳, "シリコン結晶中の原子空孔" 日本応用物理学会誌 **66** (1997) 678-684.
6. 岡本他, "半導体中の水素分子の振動数に関する非経験的計算" 日本物理学会 53 回年会シンポジウム講演、98年3月、東邦大学
7. 秋山、郡司、押山, "Si 結晶中の多原子空孔の魔法数" 日本物理学会 53 回年会、98年3月、東邦大学
8. 北村、押山, "グラファイトシートの折れ曲がりと歪み" 日本物理学会 53 回年会、98年3月、東邦大学

分	CTφ 施
実	41,699
許	40,000

○山高 博（阪大産研）

1. 研究目的・内容

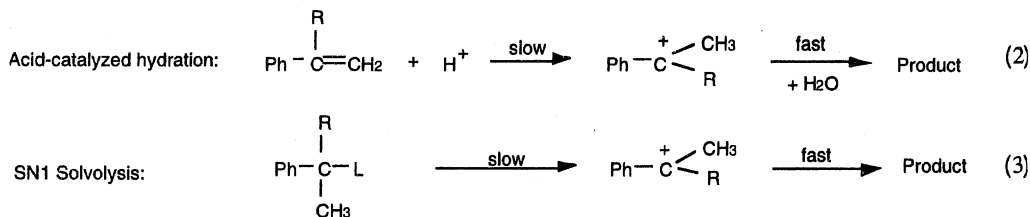
理論計算と実験を相補的に用いることによって、物理有機化学の反応論が永年根拠としてきた遷移状態論の是非の検証や反応概念の再構築が可能になっている。本プロジェクトでは、基礎有機化学の分野で残された最大の問題である反応経路選択性と遷移状態構造、および反応における溶媒の微視的関与機構について有機化学のセンスに基づいた理論計算を行い、それを通して上記の命題を解明するとともに、有機化学と理論化学の境界領域の分野を開拓する事を目的とする。本年度は、(1) ソルボリシスとプロトン付加反応の遷移状態の解明と置換基効果の支配因子の解析、および(2) 塩化メチルの加水分解反応における溶媒の微視的関与機構について検討した。

2. 研究方法・計算方法

計算はGaussian94を用い、目的と系のサイズに応じて、HF/3-21GからMP2/6-31G*で行った。

3. 研究成果

(1) ソルボリシスとプロトン付加反応の遷移状態の解明と置換基効果支配因子の解析
 α -R置換スチレンの酸触媒水和反応(2)の置換基効果は拡張ハメット式により相関でき、比較的大きい負の ρ 値とr値を与える。ところが、共鳴要求度の値の大きさは同じ炭



素陽イオン中間体を生成するSN1ソルボリシス反応(3)の値より明らかに小さい。一方、ベンジル系のSN1ソルボリシスの共鳴要求度は気相中の炭素陽イオンの値に完全に一致することから、遷移状態の構造が中間体カチオンに極めて近いと考えられている。従って、酸触媒水和反応とSN1ソルボリシスにおける共鳴要求度の不一致は生成する中間体炭素陽イオンが同じであっても、両反応の律速遷移状態における陽電荷の非局在化機構には顕著な差異があることを示唆する。

本研究では、両反応の律速遷移状態構造の違いを明らかにする目的で、分子軌道計算(MP2/6-31G*)によりそれぞれの反応経路を検討した。モデル反応として、スチレンと H_3O^+ が1-phenylethyl cationを与える経路とprotonated 1-phenylethyl alcoholが水と1-phenylethyl cationを与える2つの経路について計算した。前者は酸触媒水和反応、また後者はSN1ソルボリシスに対応する。

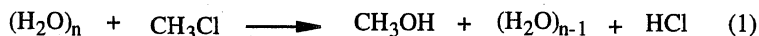
両反応の原系および遷移状態の構造(省略)の比較から、SN1の遷移状態は反応座標上

のほぼ中間に存在すること、一方水和反応の遷移状態はよりスチレンに近い構造であることがわかった。これらの遷移状態の位置の違いは振動計算から得られる速度同位体効果の結果から支持された。すなわち、二つの反応の α -D1、 β -D2の速度同位体効果の大きさと平衡同位体効果との比較から、それぞれの反応の遷移状態の反応座標上の位置が推定できるが、それらは構造から得られた結果と一致した。

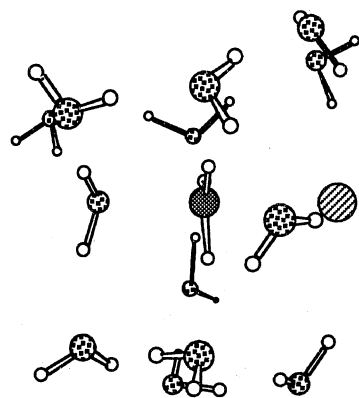
本研究での最重要な結果は、SN1の遷移状態では生成物のカチオンにおけるのと同じく、中心 α -炭素とフェニル基とがほぼ完全な共平面とっている事、一方水和反応の遷移状態ではC α -Ph結合には約18度のねじれが認められることである。このような遷移状態の構造の違いはベンゼン環上への陽電荷の分布にも反映される。すなわち、水和反応の遷移状態における α -炭素上に生成する陽電荷はベンゼン環へ非局在化するよりも新たな結合が生成しているC-H側により強く非局在化されている。一方、SN1の遷移状態はベンゼン環上への電荷の非局在化により安定化されている。この違いが二つの反応の共鳴要求度 (r 値) の差異として現れている結論された。同時に、SN1における共鳴要求度がカチオンのそれと同じであることが、必ずしもSN1の遷移状態がカチオンに似ていることを意味しないことが明らかになった。

(2) 塩化メチルの加水分解反応における溶媒の微視的関与機構

水溶液中における反応の機構を理解するためには、反応している分子だけでなく溶媒分子が反応にどのように関与しているのか明らかにすることが重要である。本研究では、溶媒分子が反応に直接関与している反応として塩化メチルの加水分解反応を取り上げ、溶媒分子を13個まであらわに考慮したab initio MO計算を行った。n=1,2の場合には遷移状



態は見出されず、n=3以上の系についてSN2反応の遷移状態が求まった。n=3について、HF/3-21G、HF/6-31+G*、およびMP2/6-31+G*の計算を行ったところ、6-31+G*を用いた計算ではHFとMP2とでほぼ等しいenergy profileが得られた。n=13では、12個の溶媒水分子は反応種をほぼ等方的に取り囲み、反応する水分子と脱離基とを水分子のnetworkがつないでいる様子が見出された。この系では、反応の活性化エネルギー、反応エネルギー、速度同位体効果の実験値をほぼ再現できた。従って、n=13の系では、水溶液中の加水分解の本質がよく表現されているものとみなせる。IRC計算から、遷移状態近傍では反応種はprotonated MeOHの部分構造を持ち、反応の進行とともにproton transfer relayが存在することがわかった。このproton relayの存在は、この種の溶液反応の理論計算を行う際には溶媒分子をあらわに取り扱う必要性のあることを示している。



TS

4. 発表・出版実績または予定

相田、山高 分子構造総合討論会、97年10月名古屋。

H. Yamataka, and M. Aida, Chem. Phys. Lett., **289**, 5 (1998).

M. Mishima and H. Yamataka, Bull. Chem. Soc. Jpn. 投稿中。

分	CKφ 施
実	82,473
許	85,200

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、北條博彦、山根 努、佐藤大輔 (東工大・生命理工)

1. 研究目的・内容

ロドプシン (Rh) やバクテリオロドプシン (bR) の色 (吸収波長) は、発色団であるレチナールと蛋白質オプシンの相互作用により制御されていると考えられている。蛋白質により誘起される波長シフトを通常オプシンシフトとよんでいるが、その詳細な機構を解明することは、これら蛋白質の光反応および生理機能を分子レベルで理解するために必須である。昨年度、われわれは吸収波長の溶媒和シフトを反作用場溶媒モデルと一電子励起配置間相互作用計算を用いて評価する方法を開発し、bRのオプシンシフトの問題に適用した。その結果、蛋白質部分の誘電率および屈折率を適当な値に仮定すれば、オプシンシフトを定量的に再現できることを示した。しかしながら、その計算では、蛋白質を連続体として近似しているため、レチナール-蛋白質間相互作用の分子的詳細はまだ明らかとなっていない。一方、最近、いくつかのグループから linear scale分子軌道法が開発され (たとえば、J. J. P. StewartによるMOZYME法)、少なくとも蛋白質の基底状態については、上のような近似無しに全原子を考慮した分子軌道計算がreasonableなCPU時間内で実行可能になってきた。本研究では、bRの発色機構をさらに詳細に解明するため、MOZYME計算からの電荷分布情報とすべての原子の誘起分極をあらわに考慮した吸収波長計算法を定式化し、電子線回折による構造データをを用いた計算結果より、発色団を取り囲む個々のアミノ酸の寄与を明確にすることに成功した。

2. 理論の概要

詳細な定式化を与える代わりに、概念的な説明を図1にしたがって行う。

a) 蛋白質全体を量子力学で扱う region I と古典的に扱う region II に分割する。bRの場合、前者を発色団 (プロトン化レチナールシッフ塩基)、後者をその周囲の蛋白質とする。

b) 基底状態は、region Iの波動関数 Ψ_0^I とregion IIに属するすべての原子のatomic charge Q^{II} を用いて記述される。 Q^{II} の値は、予めregion IとIIを含む全体系に対する分子軌道計算 (MOZYME法) により求めておく。

c) i 番目の励起状態は、region Iの波動関数 Ψ_i^I とregion IIのatomic charge $Q^{II} + q^{II,j}$ により記述される。すなわち、region Iが光を吸収する ($\Psi_0^I \rightarrow \Psi_i^I$)とそれに伴いregion IIに電荷が誘起される ($Q^{II} \rightarrow Q^{II} + q^{II,j}$)。ここでは Franck-Condon状態を想定しているため、 $q^{II,j}$ としては電子分極の寄与のみを考える。この誘起電荷はregion Iへ反作用場を跳ね返し、 Ψ_i^I と相互作用するので、

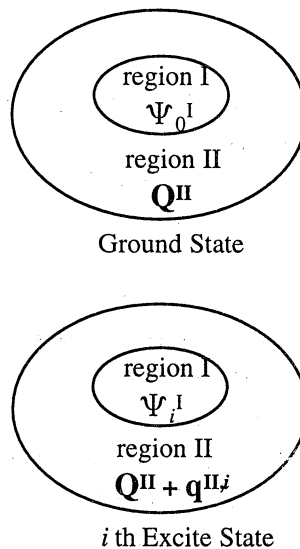


図.1 理論の概念的説明

\mathbf{q}^{II} と Ψ_i^{I} は互いにself-consistentになるように評価する。われわれの理論では、これらの量が一電子励起配置間相互作用計算の中で求められるように定式化されている。

最後に、 i 番目の状態への遷移に対する励起エネルギーの表式を与えておく。

$$\Delta E_i = E_i - E_0^{\text{I}} + (\mathbf{Q}^{\text{I}} + \mathbf{q}^{\text{I}})\mathbf{G}\mathbf{q}^{\text{II}} + \mathbf{q}^{\text{I}}\mathbf{G}\mathbf{Q}^{\text{II}} + 1/2\mathbf{q}^{\text{II}}\mathbf{R}\mathbf{q}^{\text{II}} + \mathbf{q}^{\text{II}}\mathbf{R}\mathbf{Q}^{\text{II}}$$

ここで、 $E_i - E_0^{\text{I}}$ は、regionIIが存在しないときのregionIの励起エネルギーを表す。また、 \mathbf{G} および \mathbf{R} は、それぞれregionI-regionII間静電相互作用、regionII内の静電相互作用を表す演算子である。なお、実際の計算では、分子軌道法としてINDO/S法を用いた。

3. Polarizable Mosaic Model (PMM近似)

\mathbf{q}^{II} ベクトルは、region II 中の全原子数に等しい次元をもち、その成分は各原子上に誘起される電荷である。この値を評価するため、図2、3に示すモデルを考えた。まず、アミノ酸残基を構成する各結合をシリンドラ形状の誘電体として近似した(図2)。すなわち、region IIはこのような誘電体の集合であるとみなされるので(図3)、誘電体がmosaic状に配置されているという意味で、Polarizable Mosaic Modelと名付ける。各誘電体の位置および配向は、蛋白質の構造データにしたがって決める。

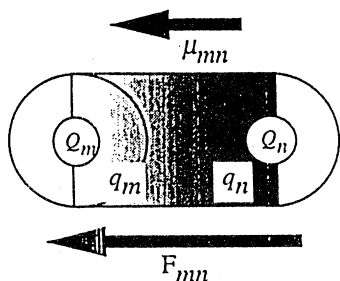


図2 結合の誘電体近似

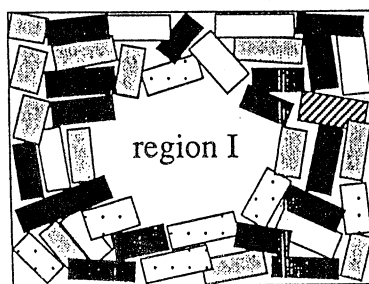


図3 PMMの概念図

いまある一つの結合(原子mとnから構成されている)を考えると、これはregion Iからの電場及びregion IIのatomic charge(mとnを除く)から生じる電場 F_{mn} を受けて分極(誘起双極子モーメント μ_{mn})する。その結果、原子m, n上にはそれぞれ誘起電荷 q_m, q_n が生じる。これらの値は、各結合の分極率がわかっているならば容易に求めることができる。もちろん、最終的な q 値は、すべての結合分極とregion Iの電子状態がself-consistentになるように求める必要があるが、これは前節で述べた理論の中にこのモデルを組み込むことにより達成される。その際の \mathbf{q}^{II} 満たすべき方程式は次の通りである。

$$\mathbf{q}^{\text{II}} = (\mathbf{I} - \mathbf{A}\mathbf{R})^{-1}\mathbf{A}\mathbf{G}^t\mathbf{q}^{\text{I}}$$

ここで、 \mathbf{I} は単位行列、 \mathbf{A} は次の要素からなる行列である（ただし、今回の計算では逆行列を解く複雑さを避けるため、詳細は省くが $(\mathbf{I} - \mathbf{AR})^{-1}$ の部分を \mathbf{A}_{eff} という別の行列に置き換える近似を採用した）。

$$A_{mm} = \sum \alpha_{mn} / d_{mn}^2 \quad (\text{和は}n\text{についてとる}), \quad A_{mn} = \alpha_{mn} / d_{mn}^2$$

ここで、 α_{mn} は結合 mn の分極率を表し、原子 m と n が直接結合してないときは0である。また、 d_{mn} は結合距離を表している。なお、各結合の分極率は、原子分極率の文献値よりLorentz-Lorentzの関係式を用いて見積もった。

4. 計算結果

まず、PMM近似の妥当性を確かめるため、bRの基底状態について次の検討を行った。すなわち、i) 発色団の結合していないオプシン部分のみの電荷をMOZYME法により求め、これを \mathbf{Q}^{II} とする、ii) 次に、発色団の結合によって誘起されるオプシン電荷をPMM近似により求め、これを \mathbf{q}^{II} とする、iii) 一方、発色団の結合したbR全系のMOZYME計算を実行し、オプシン部分の電荷 \mathbf{Q}^{II} を評価する。このとき、電荷 $(\mathbf{Q}^{\text{II}} + \mathbf{q}^{\text{II}})$ と \mathbf{Q}^{II} を比較することにより、PMMがどの程度良好な近似であるかを判断することができる。ここでは、両電荷データから得られる発色団近傍の静電ポテンシャルマップ（それぞれ図4、5）を比較した。その結果、両者はよく一致していることが判明した。したがって、PMM近似は蛋白質の電子分極を良好に再現すると結論できる。

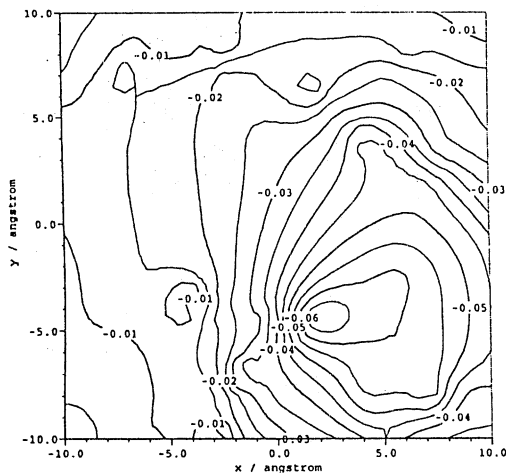


図4

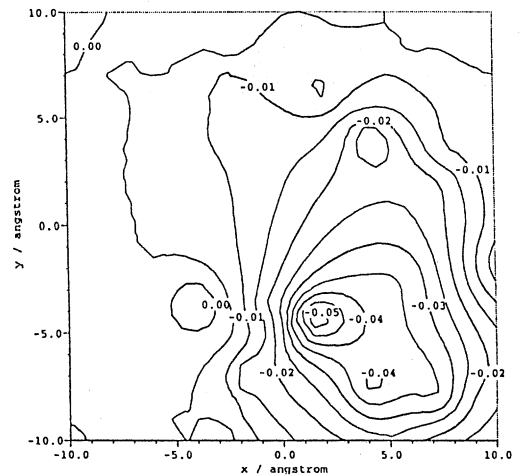


図5

上で述べた理論に基づいて、野性型bRおよびいくつかのモデル系に対する吸収波長を計算し、実験値と比較した（表1）。表中、PRSBとはbRの発色団であるプロトン化レチナールシッフ塩基を示している。また、approximation(A)は、 $\mathbf{q}^{\text{II}} = 0$ とおいた近似、すなわちregionIの励起にともなってregionIIの電荷が変化しないと仮定したときの計算結果を示しており、approximation(B)は上述したPMMに基づく結果である。ま

ず、PRSBに対イオンを付加したモデル（蛋白質部分の寄与を無視している）に対する計算値をみると、対応する実験値(465nm)をよく再現している。approximation(A)にしたがった計算値は、蛋白質部分を固定電荷の集合と考えているため、PRSB+counterionモデルの場合より短波長シフトしており、bRの実験値568 nmを再現できない。PMMにしたがって蛋白の分極を考慮してはじめて、PRSBの吸収は長波長シフトを引き起こし実験値に近づく（approximation(B)）。

次に、この長波長シフトの直接の引き金となっているアミノ酸残基を探すため、いくつかのmutantについてPMMに基づく計算を行った。詳細は省略するが、Trp86, Trp182, Tyr185をAlaに置換するとbRの吸収は短波長シフトすることが判明した。bRの3次元構造に従えば、これらの芳香族アミノ酸残基は発色団の直近傍（5 Å以内）に位置している。したがって、bRにおけるオプシンシフトの主要な起源は、これら芳香族残基の有する高い電子分極能に帰着される（図6）。本研究は、昨年度行った連続体近似による結論を支持するものであり、オプシンシフトの機構をはじめて分子レベルで明らかにした研究といえる。

表1 様々な環境中でのPRSBの吸収波長 (λ_{max} /nm)

	Calcd.	Exptl.
PRSB <i>in vacuo</i>	524.9	-
PRSB + counterion ^{a)}	474.4	465 ^{b)}
approximation(A)	465.3	-
approximation(B)	534.9	568

a) Asp85を対イオンとして仮定している。

PRSBのレチナール部位は、6*s*-*trans*,*all-trans*型を仮定。

b) *all-trans*-6*s*-*trans*-locked-retinal PSBの実験データ。

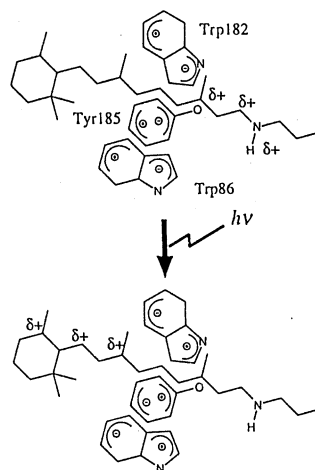


図6

5. 発表・出版実績または予定

北條、櫻井、井上、J. Chem. Phys., **107**, 5652 (1997).

北條、井上、櫻井、J. Am. Chem. Soc., 印刷中.

山根、井上、櫻井、Chem. Phys. Lett., 印刷中.

櫻井、玉川、有賀、国武、井上、Chem. Phys. Lett., 印刷中.

北條、井上、櫻井、Chem. Phys. Lett., 投稿中.

北條、井上、櫻井、J. Mol. Biol., 投稿予定.

山根、櫻井ら、第35回生物物理学会、1997年10月、京都.

北條、櫻井ら、同上. 櫻井、北條ら、同上.

櫻井、北條ら、214th ACS National Meeting, September 1997, Las Vegas.

北條、櫻井、井上、第4回日本光生物学協会講演会、1997年11月、東京.

櫻井、北條、井上、1998計算化学討論会、1998年5月、東京.

櫻井、北條、井上、第8回レチナール蛋白質国際会議発表予定、1998年6月、淡路島.

分 CK1 施

実 144,796
許 120,000

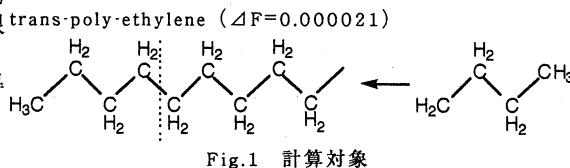
固相液相における巨大分子の電子状態の研究

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

○今村 詮、青木 百合子、上田 一義、栗原 庸次、木村 学、多田 朋史、
川口 隆、山崎 健、折本 裕一 (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事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に組み込み込んだ。本年は、これまで以上に大きな非周期性分子の電子状態を得ることができる有限原子軌道基底近似を用いたSCF計算に加え、その近似をもとにした最安定分子構造が得られるような方法の開発を行った。そして、これをエチレンクラスター(Fig.1)に適用し、良好な結果を得た。



(2) 電荷移動錯体からなる高導電性結晶の設計。高導電性結晶と一口にいってもいろいろあるわけだが、本研究で主に取り扱っているのは(擬)一次元鎖を有する結晶であり、つまりはその一次元鎖の特徴であるパイエルス不安定性をいかに抑えるかを問題としている。パイエルス不安定性を示すものとしては直鎖状ポリエチレンがまずあげられるが、理論的にはヒュッケル解を用いてその絶縁化を証明することが可能である。その際、格子の歪みは一次の摂動エネルギーを用いて評価している。そのヒュッケル解に鎖間相互作用の効果を導入し、パイエルス不安定性を抑える鎖間距離を明確に提示することが可能となった。このヒュッケル解を分子性結晶が取り扱えるよう拡張し、さらに一次の摂動エネルギーを多種多様な格子歪み(N-量化)に対して定義することで中途半端な電荷移動度をもつ電荷移動錯体が取り扱えるようになった。

(3) 高分子の円二色性を測定することは、その高次構造解析のための有効な手段の一つである。この円二色性の大きさと符号を表す旋光強度は、理論計算によっても得ることができるため、計算による高分子の旋光強度の予測、同定を行うことは、生体高分子の研究において非常に重要なことである。しかしながら、その計算容量が膨大なものとなるため、高分子の旋光強度の計算は実質的に不可能である。このため、高分子の旋光強度を効率よく精度良く得ることのできる方法の確立が望まれる。本研究では、この方法を確立すべく、その準備段階として、旋光強度の計算に必要な電気遷移双極子モーメント(以下遷移モーメント)を、効率よく精度良く求めるための方法の開発に取り組んでいる。

2、計算方法

(1) に関しては、有限原子軌道基底近似を導入したElongation法をMOPACに組み込みPM3法を用いて計算を行った。今回改良を加えた点は、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)以下になりかつそれに対応する電子密度の行列要素が変化しなくなった部分の原子上の構造を固定化し、それ以外の部分の相互作用の計算のみを考慮に入れた構造最適化計算を行うようにした点である。計算の対象とした分子は、エチレンクラスター $\text{H}-(\text{C}_2\text{H}_4)_{2n}-\text{H}$ ($n=16$)である。

(2) は解析的ヒュッケル解(重なり積分を考慮し、分子軌道基底に変換)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。具体的にはEq.1に従って結晶中での分子軌道が算出される。 H_{kk} , S_{kk} , γ_{kk} , $S_{\gamma kk}$ といったものが孤立分子の分子軌道を基底としたときの共鳴積分、重なり積

3、研究成果

(3-1) 有限原子軌道基底近似によるElongation法を用いたポリエチレンの分子構造と電子状態の研究

PM3法と有限原子軌道基底近似によるElongation法を用いたPM3法の全エネルギー(Table. I)と最適化パラメータの一部(Table. II-IV)を示す。全エネルギー、最適化パラメータともPM3法とほぼ一致した結果が得られた。今後は、有限原子軌道基底近似によるElongation法の利点である巨大系の分子の最安定分子構造やその電子状態を得ることが可能であるという点を生かし、タンパク質の生体機能やポリシラン誘導体の分子構造や導電性について検討していく予定である。

Unit	PM3	Elongation(PM3 AO-cut)	PM3-Elg(AO-cut)
12	-7208.932541	-7208.934698	-0.002157
13	-7807.091036	-7807.098532	-0.007496
14	-8405.250413	-8405.260897	-0.010484
15	-9003.411766	-9003.423029	-0.011263
16	-9601.572529	-9601.584807	-0.012278

Unit	PM3	Elongation(PM3 AO-cut)	PM3-Elg(AO-cut)
12	1.5201	1.5201	0.0000
13	1.5201	1.5201	0.0000
14	1.5201	1.5201	0.0000
15	1.5202	1.5202	0.0000
16	1.5200	1.5199	0.0001

Unit	PM3	Elongation(PM3 AO-cut)	PM3-Elg(AO-cut)
12	111.24	111.33	-0.09
13	111.26	111.33	-0.07
14	111.28	111.33	-0.05
15	111.29	111.33	-0.04
16	111.40	111.43	-0.03

Unit	PM3	Elongation(PM3 AO-cut)	PM3-Elg(AO-cut)
12	179.26	179.49	-0.23
13	179.54	179.71	-0.17
14	179.62	179.48	0.14
15	179.72	179.52	0.20
16	179.67	179.60	0.07

(3-2) 導電性結晶を実現するにあたっての混合原子価状態が及ぼす効果

まず、ナフタレン（一分子あたり+1eに帯電）の系についての結果をFig.5に示す。系の大きさとしては、伝導方向（Z方向）に8分子ならば、鎖の数が2本のものを扱った。左が鎖間相互作用の弱いときの結果であり（R2が鎖間距離を示す）擬一次元鎖の性質であるパイエルス不安定性が起きていることを示している（ Δr は分子間交替の大きさである）。しかし右のように鎖間距離を短くしてやると $\Delta r=0$ の状態が安定になりパイエルス不安定性が抑えられるのである。しかし、系の全エネルギーは非常に不安定になってしまう。それとは対象的なのがFig.6に示した一分子あた

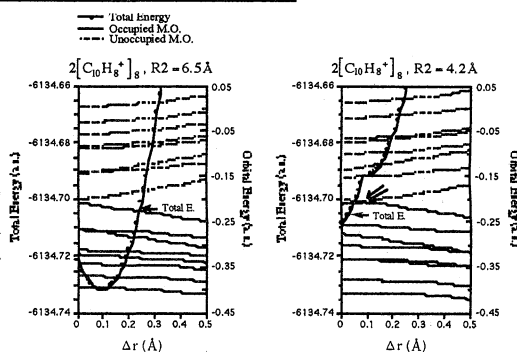


Fig.5

り+0.5eに帯電した系の結果であり、右の図より、非常に安定な導電性結晶が得られることが予想される。つまり、混合原子価状態は導電性に対して有効であることが分かる。

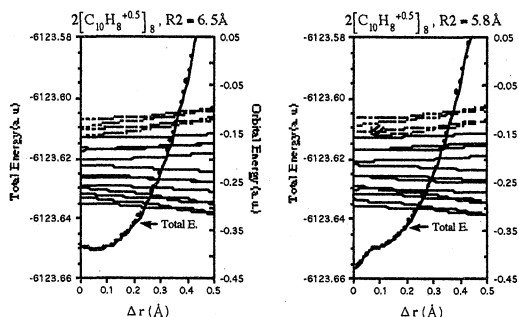


Fig.6

モーメントで、右側が本研究で得られた遷移モーメントである。図から明らかなように通常の方法に比べて非常に良い収束性をもつ遷移モーメントの挙動が得られた。このことから、途中で打ち切った場合の遷移モーメントに対しても信頼性が持てるようになる。その他のモデル分子についても同様の良い結果が得られた。また、遷移モーメントに最適なCI空間の広げ方を用いれば（現在検討中）、より収束性の良い遷移モーメントが得られると考えられる。以上のことから本方法は、高分子系に対して有用なものになると期待される。

(3-3) 従来の方法と本方法で得られる遷移モーメントの収束性の違い

以下に計算結果の一部を示す。Fig.7のグラフは、グリシンの両末端にメチル基を α -helix型になるよう配置したもの（Fig.8）に対する結果である。注目している遷移はn-p*遷移である。左側が通常の方法で得られる遷移

分、鎖間相互作用の共鳴積分、重なり積

$$\epsilon_k^N(l) = \frac{\epsilon_k^{(0)} + 2\tilde{H}_{ik}^{\beta} \cos \theta_l + 2F_k^N(\Delta^*) + 2\tilde{H}_{ll}^{\gamma} \cos \theta_l}{1 + 2S_{kk}^{\beta} \cos \theta_l + 2S_{ll}^{\gamma} \cos \theta_l}$$

Eq.1

$$F_k^N(\Delta_i^*) = \frac{2}{n+1} \left[\left\{ \frac{n(N-1)}{N} \cos \theta_l + \frac{\sin(N-1)\theta_l}{\sin N\theta_l} \right\} \Delta_i^*(k) + \left\{ \frac{n-N}{N} \cos \theta_l + \frac{\sin(N+1)\theta_l}{\sin N\theta_l} \right\} \Delta_i^*(k) \right]$$

$$(\theta_l = \frac{l\pi}{n+1}, \theta_r = \frac{r\pi}{m+1}, \Delta^* = \Delta H_{\alpha}^* - \frac{\epsilon_k^{(0)} + 2\tilde{H}_{kk}^{\beta} \cos \theta_l}{1 + 2S_{kk}^{\beta} \cos \theta_l} \Delta S_{\alpha}^*)$$

分に相当するもので、ab-initio計算により2分子の計算を行い、孤立分子の分子軌道を用いてM.O変換することにより得られる。Fig.2に示した分子性結晶（ナフタレンー分子あたり+1eの電荷をもつもの、またナフタレンー分子あたり+0.5eの電荷をもつもの）について本方法によりそのバイエルス不安定性と鎖間相互作用の関係を導いた。

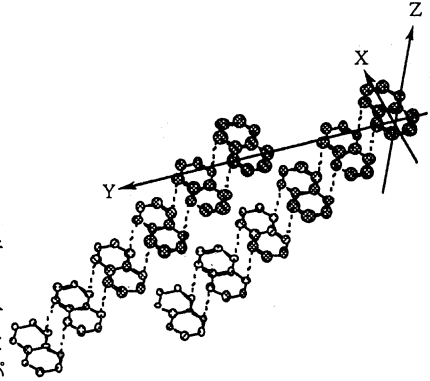


Fig.2

(3) 配置間相互作用を考慮した計算によって高分子の遷移モーメントを求める際には、計算時間・容量の点から、励起配置を途中で打ち切らなければならない。遷移モーメントも、エネルギーのようにCI空間の大きさに応じた精度を持つ値であれば、途中で打ち切った場合の遷移モーメントの値に対しても十分な信頼が持てるのだが、計算の結果かなり不規則な挙動を見せた (Fig.3)。したがって、通常の方法では、励起配置を打ち切ったときの遷移モーメントの値は、信頼性に欠けると言わざるを得ない。一般に、CI空間を広げていく際には、エネルギーに寄与の大きい励起配置から順に考慮していく。エネルギーに寄与の大きい励起配置が遷移モーメントに対しても寄与が大きければ、遷移モーメントの収束の様子も、エネルギーと同様に滑らかな挙動を見せるはずである。しかし励起配置の中には、エネルギーにはほとんど寄与しないが遷移モーメントには大きく寄与するものも少なくない。遷移モーメントに寄与する励起配置を探しだし、考慮するために、我々はフロンティア軌道相互作用 (IFO) の概念に基づいて、局在化分子軌道 (LMO) をつくり、遷移モーメントの局在化を行った (Fig.4)。このことにより、遷移モーメントを特定のLMO間の遷移に集中させることができる。これら特定のLMOから作られるCI空間を、遷移モーメントの早く滑らかな収束のために必要な空間とし、これに対して、残りのLMOを基底状態のエネルギーに寄与する順に加えていき、得られる遷移モーメントの収束性を検討した。この方法をab initio 分子軌道プログラムパッケージGAMESSに組み込み、いくつかのモデル分子を対象として、基底関数STO-3GでのCISD計算により遷移モーメントを求めた。

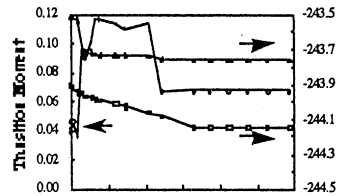


Fig. 3 遷移モーメントの収束の様子

遷移モーメントの局在化

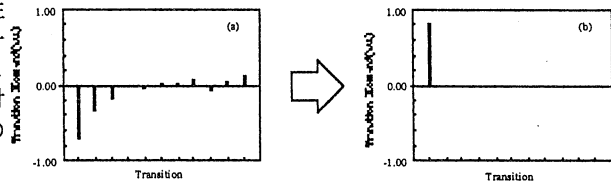


Fig. 4 遷移モーメントの局在化

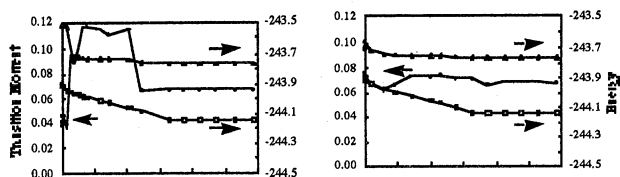


Fig. 7 モデル分子の結果

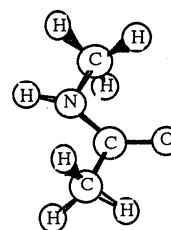


Fig. 8 モデル分子

4. 発表・出版実績または予定

- 1) *Int. J. Quantum Chem.*, 64, 301-323 (1997).
M. Mitani, Y. Aoki, and A. Imamura,
- 2) Y. Aoki, T. Tada, and A. Imamura,
Int. J. Quantum Chem., 64, 325-336 (1997).
- 3) Y. Kurihara, Y. Aoki, and A. Imamura,
J. Chem. Phys., 107, 3569-3575 (1997).
- 4) K. Ueda, S. Sato, H. Ochiai, and A. Imamura,
J. Phys. Chem., B, 110, 3653-3664 (1997).
- 5) Y. Kawabata, T. Itaya, Y. Sasaki, H. Ochiai, K. Ueda, and A. Imamura,
Polymer Journal, 29, 211-217 (1997).
- 6) A. Imamura and Y. Aoki,
Advances in Colloid and Interface Science, 71-72, 147-164 (1997).
- 7) A. Imamura, H. Ohtani, and Y. Aoki,
Progress in Cell Research, 6, 253-259 (1997).
- 8) Y. Kurihara, Y. Aoki, and A. Imamura,
J. Chem. Phys., 108, 0000-0000 (1998) 印刷中.
- 9) T. Tada, Y. Aoki, and A. Imamura,
Synthetic Metals, 印刷中.
- 10) T. Yamazaki, Y. Aoki, and A. Imamura,
Chem. Phys. Lett., 投稿中
- 11) A. Imamura, H. Sugiyama, Y. Orimoto, and Y. Aoki,
Int. J. Quantum Chem., 投稿中
- 12) A. Imamura, Y. Orimoto, and Y. Aoki,
Mol. Phys., 投稿中
- 13) Y. Aoki and A. Imamura,
Int. J. Quantum Chem., 投稿中
- 14) G. Raether, Y. Aoki, and A. Imamura,
Int. J. Quantum Chem., 投稿中

分	CL8 施
実	39,460
許	39,200

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, 高井洋子, 木村明日香 (奈良女大・理)

1. 研究目的・内容

マスマスペクトルで生成するイオンの分解は非常に速いため、実験的に遷移状態を追跡するのは困難であり、理論的研究が期待されている。本研究は、マスマスペクトルで観測されるフラグメンテーション機構を *ab initio* MO 計算により理論的に解明し、マスマスペクトルの理論を完成させるものである。

今年度は(A)転位反応が注目される有機ケイ素イオンのフラグメンテーション機構と(B)FAB, SIMSにおけるプロトンおよびカチオン付加分子の分子構造とH⁺, Na⁺, K⁺親和力に関する量子化学的研究の2つの研究を行った。

2. 研究方法・計算方法

(A)のフラグメンテーション機構の研究については、分子イオンから(CH₃)₃Si⁺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、中性フラグメントの最適化構造とエネルギーを求め、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 Gaussian 94, 基底関数は D95 である。(B)第一原理理論である *ab initio* MO 法は、比較的小さな大きさのカチオンの生成エンタルピーやプロトン親和力を精度よく計算するが、FABやSIMS測定に用いる

性ラジカル、カチオンやアニオンの生成熱、水素結合や *van der Waals* 付加のエネルギー、イオン化エネルギー (IE), および電子親和力などの実験値をよく再現する半経験的分子軌道法である PM3 法を用いた。

3. 研究成果

(A) ビス(ジメチルシリル)メタンイオンのフラグメンテーション機構の量子化学的研究 実験から考えられるすべてのフラグメントイオンおよび中性フラグメントの最適化構造とエネルギーを *ab initio* MO 計算により求めた。Fig.1 に中性分子, Fig.2 に分子イオンの最適化構造を示す。分子イオンになると Si-C 結合距離が大きく変化した。また電荷とスピンの計算結果から、イオン化は Si 原子で起こり、分子イオンの不対電子は2つの Si 原子にはさまれた C 原子上に局在していることがわかった。

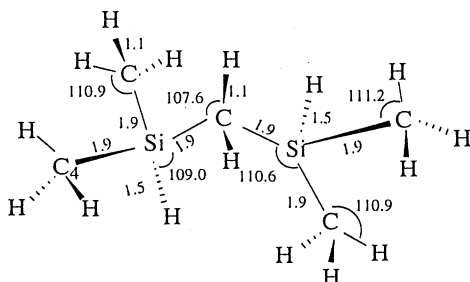


Fig.1 Optimized geometry of the neutral molecule

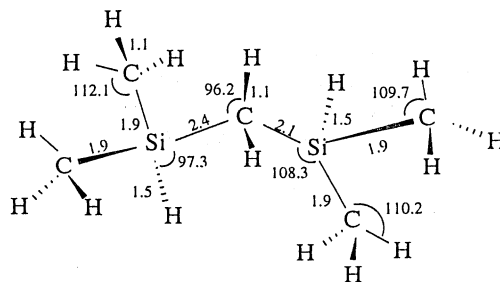
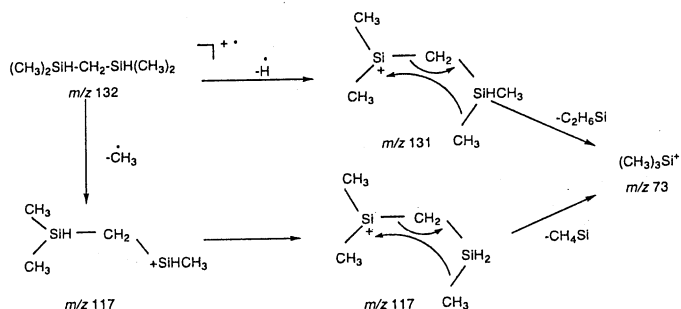


Fig.2 Optimized geometry of the molecular cation

計算結果および実験結果から示唆された分解機構を次の Scheme 1 に示す。

Scheme 1. Fragmentation of bis(dimethylsilyl)methane



(B) FAB, SIMSにおけるプロトンおよびカチオン付加分子の分子構造と H^+ , Na^+ , K^+ 親和力に関する量子化学的研究

FABやSIMSを用いた高分子化合物のキャラクタリゼーション, 特に分子量分布の測定は, 高分子の分子量分布の直接測定となることから注目されている。本研究では, Methyl Methacrylate(MMA)ポリマー $[-CH_2C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$ のSIMSを説明するために, MMAのモデル化合物について, その最適化構造と最適化エネルギーをPM3法を用いて計算した。MMAの単量体は, $CH_2=C(CH_3)(COOCH_3)$ であるが, ポリマー中のモノマー単位のモデルとしては, 水素分子を付加した $CH_3CH(CH_3)(COOCH_3)$ が適する。 $CH_3CH(CH_3)(COOCH_3)$, $H[-CH_2C(CH_3)(COOCH_3)-]_2H$, および $H[-CH_2C(CH_3)(COOCH_3)-]_3H$ のそれぞれについて, 可能と考えられる位置にプロトンが付加したプロトン化分子の全ての構造について, その最適化構造, 最適化エネルギーおよび生成エンタルピーを計算した。生成エンタルピーの計算値から, 各異性体構造の疑似分子イオンのプロトン親和力を算出した。さらに, プロトンの代わりに Li^+ , Na^+ , および K^+ が付加したカチオン付加分子についても同様の計算を行い, SIMS および APCIMS に現れた疑似分子イオンおよびフラグメントイオンの生成機構を検討した。Table 1 に, 計算したモデル化合物の Li^+ , Na^+ , および K^+ 親和力を示した。Table 1 の monomer, 2-mer, および 3-mer は, それぞれ, $CH_3CH(CH_3)(COOCH_3)$, $H[-CH_2C(CH_3)(COOCH_3)-]_2H$, および $H[-CH_2C(CH_3)(COOCH_3)-]_3H$ を示す。リチウムでは, モノマーと2量体の差が小さいが, ナトリウムとカリウムでは, オリゴマーの大きさが大きくなるにつれてアルカリ金属親和力が増加することがわかった。これは, SIMS および APCIMS に現れた疑似分子イオンのイオン化効率の結果と一致した。

Table 1. Metal Ion Affinity of MMA

	Metal ion affinity / kcal mol ⁻¹		
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
monomer	0.0	0.0	0.0
2-mer	0.8	7.2	8.1
3-mer		14.0	15.1

4. 発表・出版実績または予定

- T. Takeuchi, M. Kawai, M. Tanaka, K. Iwai, M. Yamamoto, *Bunseki Kagaku*, **45** (6), 595-604 (1996)
M. Kiuchi, T. Takeuchi, M. Yamamoto, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **121**, 154-156 (1996)
M. Kiuchi, T. Takeuchi, M. Yamamoto, *Surf. Sci.*, **372**, L319-L322 (1997)
M. Kiuchi, T. Takeuchi, M. Yamamoto, *Appl. Surf. Sci.*, **113/114**, 652-655 (1997)
M. Kiuchi, T. Takeuchi, M. Yamamoto, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **40** (8), 639-642 (1997)
木内, 竹内, 山本, *アイオニクス*, **23**(7), 3-7 (1997)
木内, 竹内, 山本, 第38回真空に関する連合講演会, 1997年11月東京
竹内, 山本, R.H.Fokkens, N.M.M.Nibbering, 第46回質量分析総合討論会, 1998年5月高崎
木村, 竹内, 山本, 第46回質量分析総合討論会, 1998年5月高崎
大室, 八木, 竹内, 岩井, 山本, 西本, 第46回質量分析総合討論会, 1998年5月高崎
竹内, 村田, 高井, 山本, 第45回有機金属化学討論会, 1998年9月東京, 発表予定

分 科 施

実 15,350

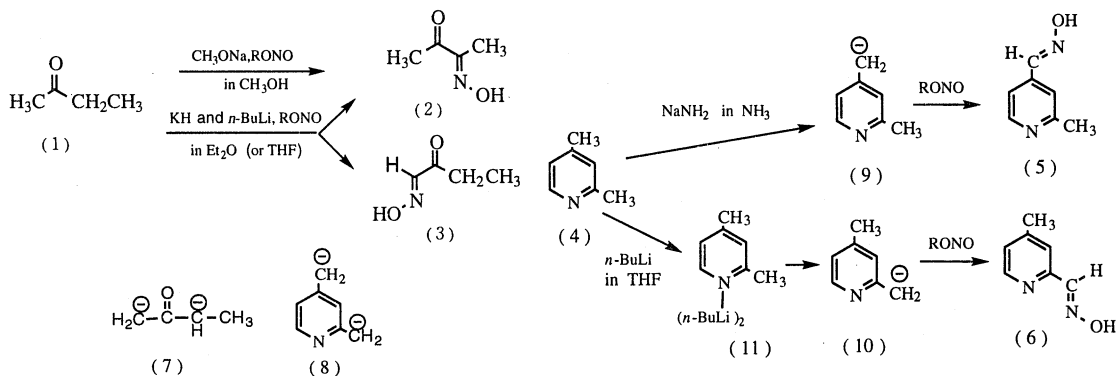
許 15,200

1. 研究目的・内容

医薬品の合成原料として広く用いられているアルキル置換芳香族ヘテロ環化合物やacyclic carbonyl 化合物の活性アルキル基は、その置換位置や種類によって求電子試薬との反応性が異なる。我々はC-N結合形成のモデルとして塩基触媒を用いたニトロソ化反応をとりあげ、特に立体及び位置選択的制御の見地から反応機構解明のための実験及び量子化学的研究を行っている。本反応は置換基の大きさ、塩基触媒や溶媒、更に反応温度の違いによって、生成する異性体が異なるという特徴を持つ。これらの一連の研究により、活性アルキル基と多くの求電子試薬との反応によって得られる生理活性のあるキラルな化合物生成の理論を確立することを目的としている。

本研究の目的達成のために、種々の塩基触媒を用いたカルボニル化合物 (R_1COR_2) と芳香族ヘテロ環化合物 2,4-lutidine のニトロソ化反応について比較検討してきた。従来の1種類のみ塩基触媒 (CH_3ONa in CH_3OH or $NaNH_2$ in NH_3 , etc.) を用いた亜硝酸アルキル (RONO) との反応では、例えば, ethyl methyl ketone (1) から 2-hydroxyimino-3-oxo-butane (2) が、また、2種類の塩基触媒 (KH and $n-BuLi$ in Et_2O (or THF)) を用いれば、2の他に 1-hydroxyimino-2-oxo-butane (3) が得られる。一方、2,4-lutidine (4) からは、塩基触媒として $NaNH_2$ in NH_3 または KH in THF (reflux) を用いた RONO との反応では、4位の Me基が反応した 2-methyl-4-pyridinecarbaldehyde oxime (5) が、 $n-BuLi$ in Et_2O (or THF) を用いれば、2位の Me基が反応した 4-methyl-2-pyridinecarbaldehyde oxime (6) がそれぞれ選択的に得られる。

その結果のまとめを下図に示した。これら反応性の相違点をエネルギーの見地から量子化学的に検討する。本年度は、研究の途中経過を報告する。



2. 研究方法・計算方法

2種類の塩基触媒を用いた新規反応のオキシムの生成機構は、1から反応中間体 dianion (7) を生成し、そのうちの反応性のより高いアニオン部位が RONO と反応しオキシム 3 が生成すると考えられる。4に $n-BuLi$ を使用した場合の2位 Me基への特異反応は、4の窒素原子に $n-BuLi$ が強く配位(11の生成)

することに由来し、その配位の結果、2位のMe基が脱プロトンされ、生じた anion 10 が RONO と反応したと考えられる。complex 11のエネルギー計算には、*n*-BuLi を dimer の形で配位した構造を考えた。一方、KHにより9を生成させた溶液に更に*n*-BuLiを加えRONOと反応させても5が得られることから、monoanion 9からdianion 8の生成は困難であると考えられる。以上、実験からは：1) カルボニル化合物と芳香族ヘテロ環化合物のニトロソ化反応の違いは1と4からそれぞれdianion 7と8への生成し易さの違いによると思われる。また、2) *n*-BuLiを用いたlutidineのニトロソ化反応の位置選択性はlutidineの窒素原子に*n*-BuLiが強く配位することが原因であると推測される。

これまでの研究から、塩基触媒 (KH and *n*-BuLi) を用いたニトロソ化反応を、次の3段階反応機構とし各段階を理論的に考察している。段階1：deprotonationによるmonoanionまたはdianionの生成；段階2：C-N bond formationによるcomplexの生成；段階3：complexのdemethoxylation及びdeprotonationによるhydroxyimino体の生成。

種々の化合物及びそのanion等の構造最適化にはRHF/6-31G,RHF/LANL1DZを用いた。プログラムはMOPAC93,GAUSSIAN 92,94を使用した。

3. 研究成果

1) について：化合物1のmonoanion(Me基-anion)からdianion 7へ、また9から8の活性化エネルギーをMP3/6-31+G//HF/6-31Gで比較検討したが、実験から推測される8の生成が7の生成に比べて困難であるという結果は得られなかった。この事に関しては異なる反応モデルを考え、更に詳細に検討している。

2) について：*n*-BuLi-dimerが化合物4の窒素原子に配位した構造について、semiempirical MO法 (PM3法)を用いて検討した。計算で得られた4及びcomplex 11の最適化構造(図1)についての、deprotonation能を示すcharge transfer ability (CTA)^{a)}は化合物4においては4位のMe基が2位のMe基より反応性が高く、complex 11のそれは逆に4位より2位が大きく、2位がdeprotonationされ易いことを示した。このことは、前年度の反応機構モデルすなわちlutidine窒素に*n*-BuLiのdimerが配位した状態11に反応溶媒THFが接近し、そのことで配位した*n*-BuLi-dimerから活性なアニオン炭素が生じ距離的に近い2位のMe基のprotonを脱離させるモデルについての訂正の必要を示唆する結果であった。

また、complex 11にTHFを配位させ、*n*-BuLi-dimerの開裂の可能性も検討しているが、現段階ではその可能性は薄い。現在、complex 11の最適化構造について、gaussian 94を用い検討を続けている。

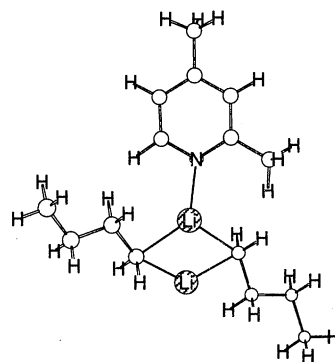


図1. complex 11の最適化構造

a)後藤 他, *Chem,Pharm.Bull.*, **30**,1126(1982)

4. 発表・出版実績または予定

- 1)池田, 原口, 湯川, 新矢, 後藤 *Chem,Pharm.Bull.*, **43**,527(1995)
- 2)新矢, 池田, 湯川, 後藤 *Chem,Pharm.Bull.*, **45**,1387(1997)
- 3)新矢, 池田, 湯川, 後藤 日本薬学会第118年会(1998)
- 4)新矢, 池田, 湯川, 後藤 *Chem,Pharm.Bull.*,(1998)執筆中

分	CV6 施
実	4,992
許	40,000

電子状態理論に基づく表面および人工ナノ構造の研究

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

○ 塚田 捷, 田村 了, 土田 英二, 小林 伸彦, 赤木 和人, 矢島 章雄,
田上 勝規, 吉本 芳英 (東大理)

1 研究目的・内容

局所密度汎関数法やその種々の発展的な方法によって電子状態計算を行い、これを基礎にして、表面や人工ナノ構造系の構造と物性の予測を行う。また様々な実験で観察される種々の物性量の理論的な解析を行い、これらの物質系の特徴を明らかにする。対象とする系と現象はカーボン・ナノチューブの人工的なネットワーク、半導体表面の新しい吸着層構造とその動力学、酸化物や半導体表面に形成されるナノ構造の安定性とそこでの電子過程、STM/AFM探針が誘導する表面の反応・拡散・脱離過程、表面からの電子放出過程、表面におけるサーファクタント成長反応などである。原子数がかなり大きな系を第一原理から計算するための並列計算に有利な実空間有限要素法、オーダー N タイトバインディング法、非平衡・開放系のための第一原理計算法である第一原理リカージョン・伝達行列法などの様々な計算物理方法論の開拓的な研究も行い、上記の表面系・ナノ構造系の物性、形成過程、および様々な物理/化学過程の理論的な研究に応用する。

2 研究方法・計算法

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法を開発した。

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物性を、第一原理電子状態計算法であるリカージョン伝達行列法を用いて研究した。Si(111)7×7表面の adatom の引き抜き、あるいは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。また、このリカージョン伝達行列法に固有チャンネルの概念を導入することにより、原子尺度構造での伝導チャンネルを明瞭に記述する方法を考察し、コンダクタンス、(局所)状態密度、電流密度分布を各々の独立なチャンネルによって分解することを可能とした。これにより、直線上に並ぶ数個の Al 原子の電気伝導の解析を行い、チャンネルと原子軌道の関係、共鳴トンネルや一次元バンド描像での解釈について議論した。

3.2 Si (001) 表面と水の相互作用

ナノメートルサイズの構造を持つ固体表面における水分子の振る舞いの諸性質を明らかにすることは、半導体のウェットプロセスの制御のような応用面のみならず、液体中での AFM や STM への影響やミクロな「ぬれ」の問題など固液界面の原子論を研究する上で重要である。このような系では、水分子と表面原子(構造)との吸着力と水分子同士の水素結合力とのせめぎ合いが、「ぬれ」や化学反応性などの鍵を握っている。本年度は Si(001) 水素終端面と清浄表面における水分子や水クラスタの吸着状態を、第一原理分子動力学法を用いて調べた。それによると、吸着力が水素結合力よりも弱い水素終端面は予想どおり、疎水性かつ水に対して化学的に不活性であるという結果を得た。一方、Si dimer の down-site の周りに局所的に吸着力の強い領域をもつ清浄表面は概して疎水的な描像を呈するが、複数の水分子の協調作用によって、吸着エネルギーが増強される現象も見られた。現在、解離吸着への反応経路への影響を含めて、水素結合を持つ水分子クラスタと表面との相互作用を明らかにしつつある。

3.3 水素終端 Si(001) 表面の動力学

水素終端 Si(001) 表面における振動エネルギーの拡散について Tight-Binding Molecular Dynamics により調べた。水素吸着量の少ない (3×1) 表面では水素近傍に熱が局在するのに対し、最大限吸着した (1×1) 表面では表面上の水素間を熱が移動するため、振動エネルギーの散逸が速いことが分かった。このことから、振動エネルギーの局在性を利用した STM による表面加工においては、無理な構造をした (1×1) 表面が、意外と脱離しにくい可能性があり、実験との対応が待たれている。

4 発表・出版実績または予定

1. N. Kobayashi, K. Hirose and M. Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys. **36** 3791 (1997)
2. R. Tamura, K. Akagi, M. Tsukada, S. Itoh and S. Ihara, Phys. Rev. B **56** 1404 (1997)
3. 赤木 和人, 塚田 捷, 日本物理学会秋の分科会, 神戸大学, 1997 年 10 月
4. 赤木 和人, 塚田 捷, International Workshop on Large-Scale Quantum Simulations: Total Energy and Force Methods, JRCAT:Tsukuba, 1998 年 1 月
5. 赤木 和人, 塚田 捷, 日本物理学会春の年会, 日本大学, 1998 年 4 月

分 CV8 施
 実 330,130
 許 330,000

有機分子の構造・性質・反応に関する理論研究

○ 友田修司 (東京大学大学院総合文化研究科生命環境科学系 (化学))
 小松弘人、大脇創、山元崇、小竹理絵 (東京大学大学院理学系研究科)

はじめに

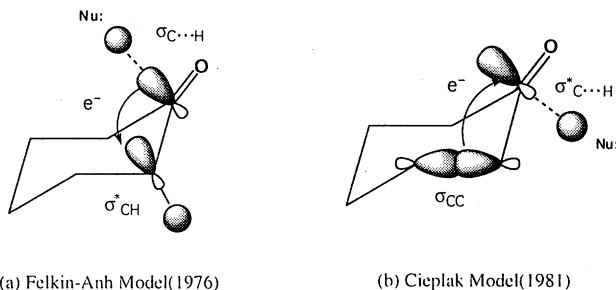
本年度は構造の問題に関しては、シス効果、ゴーシュ効果について高精度非経験的分子軌道計算と Natural Bond Orbital 解析 (NBO 解析) を併用して解析し、新しい電子の非局在化機構を見だし、構造化学分野における新定性的概念の確立を目指した (論文 1)。反応に関しては、求電子置換反応におけるベンゼン環の活性化の問題解決に取り組んだ。この問題はハロベンゼンが求電子置換反応で何故不活性化されるかという既に解決済みと考えられている問題に対して分子軌道論の立場から新しい答を与えた研究である (論文 2)。さらに、反応に関する問題としてこの 5 年取り組んできたカルボニル化合物の求核付加反応の面選択性の問題にも遷移状態計算を含めた高精度分子軌道計算を適用しながら、有機化学における新しい概念の確立を目指した (論文 3, 4)。

今年度は、この問題について詳述する。この問題は有機化学の歴史上、非常に多くの有機化学者の注目を集めてきた問題であり、現在でも活発な議論が続いている。議論の焦点は遷移状態における incipient bond (形成されつつある結合) が関与する超共役安定化効果 (*anti*-periplanar 効果) が面選択性の本質にかかわっているという前提での議論である。以下に提唱するのは、この前提なしに、遷移状態効果より基底状態での基質ケトンの分子軌道に面選択性の情報が含まれていると考える新しい理論モデルであり、ほとんどの場合に適用できることがわかったので以下に結果の一部を紹介する。

1. ヒドリド還元面の面選択性

ヒドリド還元反応の面選択性に関しては、この 20 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における互いに逆の *anti*-periplanar 効果による安定化効果が選択性の本質であるとして論争が続いてきた (Scheme 1)。

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 の差にあることを以下の定量解析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 の遷移状態におけるいずれの超共役効果 (Felkin 効果と Cieplak 効果; Scheme 1) も遷移状態ではほとんど寄与しないことが示唆された。



Scheme 1. Mechanisms of *anti*-periplanar hyperconjugation effect in conventional transition state models.

(a) フロントリア軌道広がりモデル このモデルはヒドリド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) のフロントリア軌道 (LUMO: $\pi_{C=O}^*$ が主成分) の広がり の大きさが選択性決定の鍵を握ると仮定する。LUMO のカルボニル面両側における広がり の定量的評価は、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いた点の確率密度だけを考慮する。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として定義されるエクステリアフロントリア電子密度 (Exterior Frontier Orbital Electron Density; EFOE density) を計算し、面選択性の本質が LUMO の広がりにあることを明らかにした (HF / 6-31G(d); Gaussian-92 & 94)。

(b) 遷移状態における効果の定量的評価

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, の妥当性を定量的に解析してみた。これらの 2 つの理論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。LiAlH₄ との反応遷移状態 (Figure 2) をモデルにして B3LYP/6-31+G(d) で IRC 計算し、*anti*-periplanar 結合の伸長 (Figure 3) と電子移動量 (Figure 4) の変化を調べたところ、遷移状態ではほとんど効果が消失することがわかった。すなわち、Felkin-Anh Model, Cieplak Model の主張する *anti*-periplanar 超共役効果は面選択の本質ではない。

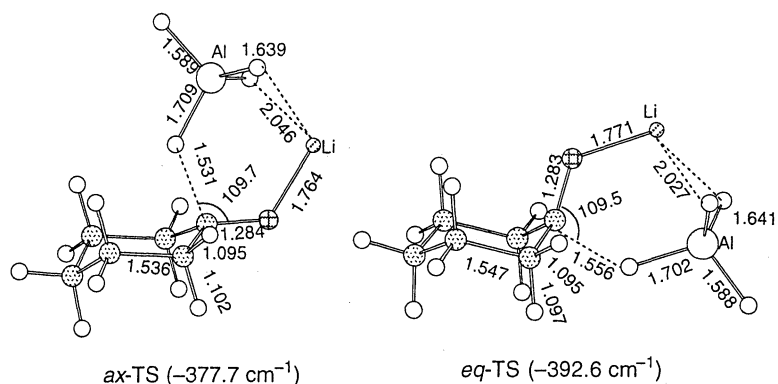


Figure 2. Selected structural parameters for the transition states of cyclohexanone reduction with LiAlH_4 obtained at the B3LYP/6-31+G(d) level. Bond lengths are in Å and angles are in degree.

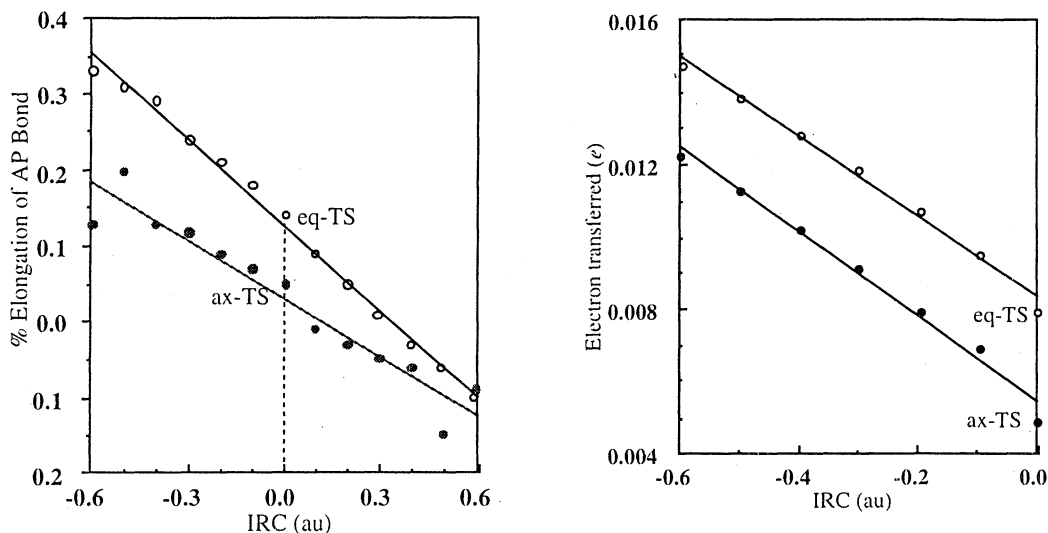


Figure 3. Plot of % elongation of the *anti*-periplanar bond relative to the ground-state cyclohexanone against IRC (transition state = 0) for cyclohexanone reduction with LiAlH_4 (B3LYP/6-31+G(d)).

Figure 4. Plot of NBO electron population of the *anti*-periplanar bond relative to the ground-state cyclohexanone against IRC for cyclohexanone reduction with LiAlH_4 (B3LYP/6-31+G(d)).

2. 今後の研究計画 非環状系カルボニル系の求核付加反応の面選択性, ハイドロボレーションの面選択性, エノラートのアルキル化の面選択性などについて, 実験と理論の両面から検討している. 予備的な結果によると, これらの反応についても遷移状態の超共役効果は本質でなく, 反応の初期段階で面選択性が決まっている場合が多い可能性が示唆された.

昨年度の成果

- 1) Yamamoto, K., Tomoda, S. On the Origin of "cis-Effect" of 1,2-Difluoroethene. *Chem. Lett.*, **1977**, 1069-1070.
- 2) Tomoda, S., K. Takamatsu, M. Iwaoka Origin of Deactivation of Chlorobenzene in Aromatic Electrophilic Substitution. *Chem. Lett.*, **1998**, 581-582.
- 3) Tomoda S., T. Senju, T. Origin of π -Facial Stereoselectivity of hydride reduction of cyclohexanones. A New Interpretation based on Quantitative Analysis of Exterior Frontier Orbital Extension. *Tetrahedron*, **53**, 9057-9066. 1997.
- 4) Senju, T., Tomoda, S. Quantitative Analyses of Cieplak vs. Felkin-Anh effects in Hydride Reduction of Cyclohexanone. *Chem. Lett.*, **1997**, 431-432.
- 5) Fujita, K. Murata K., Iwaoka, M., S. Tomoda, S. Design of Optically Active Selenium Reagents Having a Chiral Tertiary Amino Group and Their Application to Asymmetric Inter- and Intramolecular Oxyseleenylation. *Tetrahedron*, **53**, 2029-2048. 1997.

分子の構造と反応性に関する理論的研究

Theoretical Study on Molecular Structure and Reactivity

分	DA2	施
実	38,338	
計	40,000	

○堀憲次、上村明男（山口大工）、谷誠治、山崎鈴子、藤井寛之（山口大理）

1. 研究目的・内容 本研究は、分子軌道(MO)計算や分子動力学計算を用いて、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、新たな機能を有する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)二酸化チタン光触媒表面でのトリクロロエチレンおよびエチレンの分解反応機構、(2)アームを有するアザクラウンエーテルのカチオン選択性に関する理論的研究について報告する。

2. 研究方法・計算方法 非経験MO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はエネルギーグラジエント法により構造最適化を行った。得られた構造については振動解析を行い、極限的反應座標の計算により、反応機構の詳細についての検討も行った。

3. 研究成果

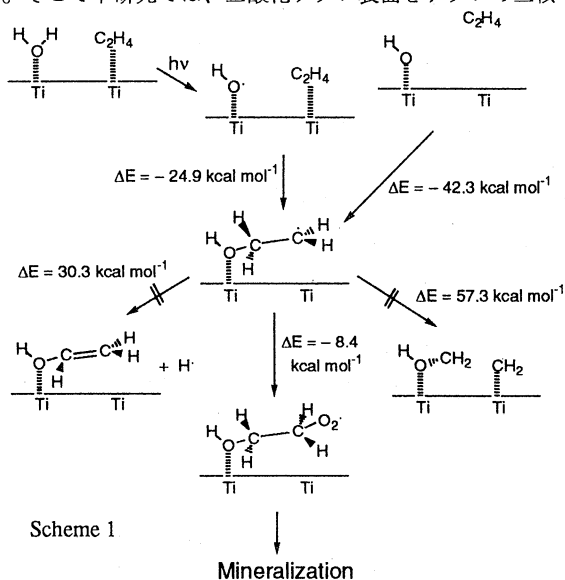
(1) 二酸化チタン光触媒表面でのトリクロロエチレンおよびエチレンの分解反応機構

近年、環境浄化を目的に、二酸化チタンの光触媒作用を利用した汚染物質の分解・無害化の研究が盛んに行われている。しかしながら、反応機構の観点からの基礎研究は少なく、二酸化チタン光触媒を単にOHラジカル供給源あるいは、不均一反応場として扱い、反応機構を均一気相反応のように考えて推定していることが多い。我々は、エチレンとTCEの分解反応性が異なることを見出したが、OHラジカルとの均一気相反応として考えると、両者の反応性の違いを説明することができない。そこで本研究では、二酸化チタン表面をチタンの二核錯体としてモデル化し、その表面でのエチレンおよびTCEの分解反応機構に関して非経験的分子軌道計算により明らかにすることを試みた。

二酸化チタン表面のモデルとしては、 $Ti_2O_6H_4$ の構造最適化したものを固定して用いた。OHラジカルおよびエチレンの吸着による、エチレンの分解反応機構をScheme1に示した。エチレンにOHラジカルが付加した C_2H_4OH ラジカルの吸着エネルギーは48.5kcal/molと計算された。この結果は、生成したこのラジカルは表面から離れず、次の反応が起こることを示している。このラジカルの可能な反応としては、(a)Hラジカルの脱離によるビニルアルコールの生成、(b)酸素との反応、(c)C-C結合の開裂、が予想される。

(a)は30.3 kcal/mol、(c)は57.3 kcal/molの吸熱反応である

のに対して、酸素分子との反応(b)は8.4 kcal/molの発熱反応であると計算された。従って、 C_2H_4OH ラジカルは酸素との反応によって完全分解すると考えられる。TCEの分解においては、OHラジカルの付加により生じる $CHCl_2C(OH)$ ラジカルからのCl脱離もわずかながら発熱的(-0.3 kcal/mol)であると計算された。この結果は、エチレンの場合と同じ酸素分子との反応だけでなく、Cl脱離による1,2-ジクロロエセノールの生成反応も進むと



いう我々の実験結果と一致している。この生成したアルコールは、CHCl側の炭素にH⁺が付加することにより容易にモノクロロアセチルクロリドに変換され、さらに水との反応でモノクロロ酢酸を与える。反応温度を上げると、モノクロロ酢酸が脱離し活性サイトに移動することにより、完全分解が起こると考えられる。

(2) アームを有するアザクラウンエーテルのカチオン選択性に関する理論的研究

アームを有するモノアザまたはジアザクラウンエーテルは、リチウムイオンに対して選択性を有することが知られている。我々は、一部溶媒効果を含めた非経験的MO計算によりその理由の検討を行ってきた。それらの研究は、アザクラウンエーテルの柔軟性から数多

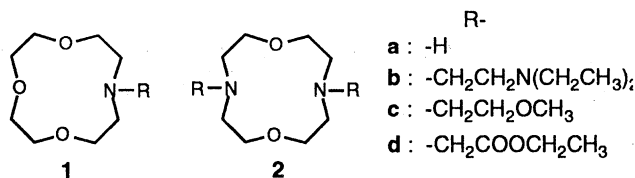


図1. モノアザ及びジアザ-12-クラウン-4

くの安定配座が予想されるにも関わらず、1つの配座に基づいている。そのため、1本のエーテル側鎖を有するアザクラウンエーテルに対して、大沢らの開発したCONFLEXプログラムとLi⁺、Na⁺錯体が計算可能なAmberプログラムを組み合わせた配座解析とMOPACのCOSMO法を用いて溶媒効果を考慮した予備的計算を行ったところ、配座により溶媒との相互作用が大きく異なることが判明した。この結果は、分子の柔軟性と異なった配座の溶媒との相互作用の違いが、イオン選択性に影響を及ぼすことを示している。本研究では、アミン、エーテル及びエステル鎖を一本又は二本有するアザ-12-クラウン-4誘導体の配座解析を行い、得られた構造をPM3法で最適化すると共に、COSMO法を用いて水との相互作用を評価することを目的とした。更に、この方法をアルカリイオン錯体へも応用した。図2には、配座解析により得られたいくつかのLi⁺錯体の最適構造を示した。溶媒効果を取り入れると、各配座の相対的安定性は、真空中のものに比べて大きく異なっており、どのような配座が水溶液中で安定に存在するのか（水溶液中で安定な構造）を、大まかに予測できることが判明した。

Li⁺錯体に対しても得られた構造にCOSMO法を適用したところ、やはり真空中と気相中で相対的安定性の順序が変化することが示された。従って、配座解析と得られた構造への溶媒効果を評価することにより、真空中と溶液中の安定構造を比較検討することが可能である。

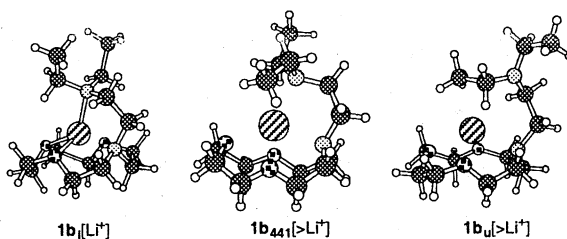


Figure 2 The most stable conformer in vacuum

4. 発表・出版実績または予定

- (1) K. Hori, T. Nishiguchi, A. Nabeya, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 3081
- (2) K. Matsuda, T. Yamagata, T. Seta, H. Iwamura, K. Hori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8058
- (3) K. Hori, W. Sentou, T. Shinmyozu, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 8955
- (4) K. Hori, A. Kamimura, K. Ando, M. Mizumura, Y. Ihara, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 4317
- (5) K. Hori, S. Yamazaki, H. Tsukube, The 7th Kyushu Interantional Symposium on Physical Organic Chemistry、福岡、1997年12月
- (6) W. Sento, K. Hori, T. Shinmyozu, The 7th Kyushu Interantional Symposium on Physical Organic Chemistry、福岡、1997年12月
- (7) C. Lim, K. Hori, M. Fujio, Y. Tsuno, The 7th Kyushu Interantional Symposium on Physical Organic Chemistry、福岡、1997年12月
- (8) 堀憲次、築部浩、第20回情報化学討論会、熊本
- (9) 堀憲次、藤井寛之、奥山格、第47回有機反応化学討論会、盛岡

分	DA8 施
実	159,295
許	160,000

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、森下徹也、大谷寛明、
佐伯章、大石徹、小磯俊一郎、寺本敬（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、第一原理的にシリコン結晶の構造変化を調べている。今年度は等温条件を実現させるため、粒子及び電子波動関数に関する自由度それぞれに対し Nosé-Hoover thermostat を用いて、等温等圧条件のシミュレーションを実行した。シミュレーションは 8 つのシリコン原子系に対して行い、特に 300K での圧力変化に伴うシリコン結晶の構造変化を調べた。結晶シリコンは常温常圧ではダイヤモンド構造であるが、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）。MD シミュレーションの途中で圧力を変化させて、構造相転移の再現を試みた。以下の計算は全て k 点サンプリング数を 8 点として実行した。

最初に加圧シミュレーションの結果を示す。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平衡状態に達した後、外圧を 0 から 14GPa に上げた。しかしながら、シミュレーションセルや粒子座標の大きな変化は見受けられず、ダイヤモンド構造がそのまま保たれた。そこで、さらに約 2ps 毎に 6GPa ずつ加

圧をくり返した。32GPaまではダイヤモンド構造のまま変化がなかったが、38GPaに加圧した瞬間、セル、粒子座標とも大きく変化し別の構造へ転移した。図1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セルベクトルの長さの時間変化を示す。

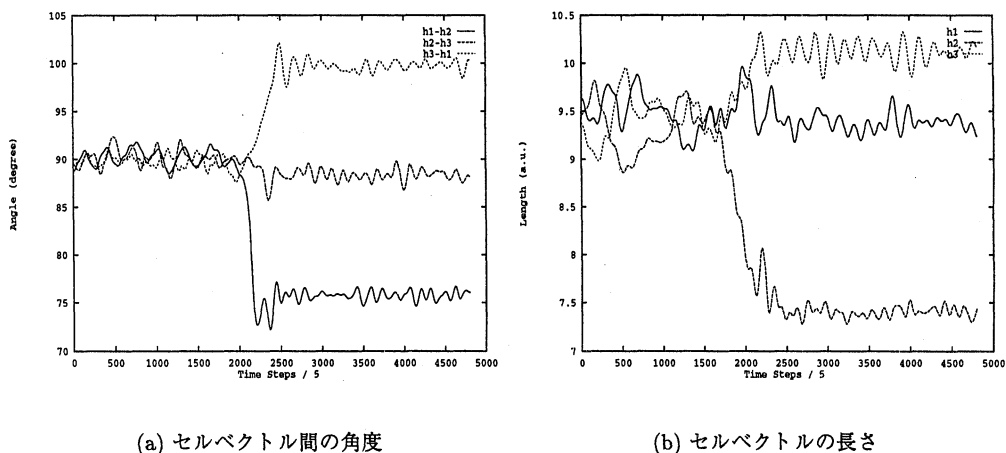
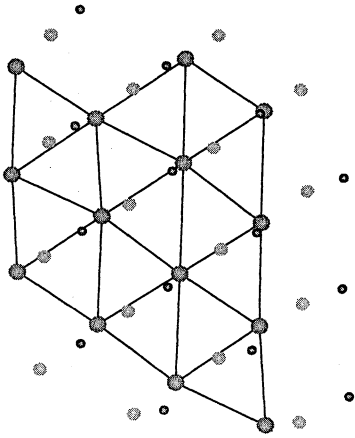


図 1: セルベクトルの時間変化

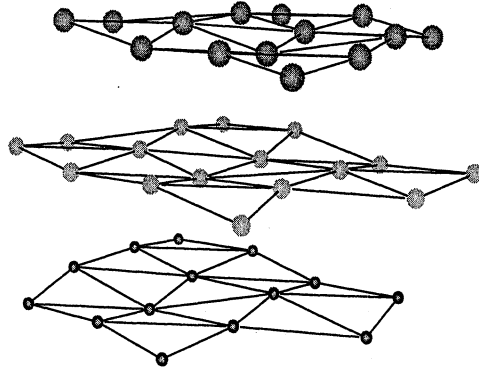
最終的に落ち着いた構造を調べると、単純六方格子構造に近い構造であることがわかった。図2に転移後の構造を示す。三角格子層が重なった構造であることがわかったが、一層ごとに単純六方格子構造に対してずれて積み重なっていた。

同様に減圧の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に配置し、初期圧力を50GPaとしてシミュレーションを実行した。この構造は三角格子層の積み重なりが少しずれて平衡状態に落ち着いた。その後圧力を50から14GPaへ一気に減圧したところ、セル、粒子座標ともに変化が生じ、別の構造へ転移した。図3に変化の様子を示す。転移した構造は β -すず構造であることがわかった。しかしながら、50GPaでは単純六方格子構造以外にも安定に存在できる構造があることがわかり、その場合に減圧するとひずんだ単純六方格子構造(d-sh)に転移する結果が得られた。

通常MDシミュレーションで再現される転移構造は、必ずしも最安定構造であるとは限らず、準安定構造が表れることも多い。そこで我々はシミュレーションに用いたモデルの各圧力での最安定構造を、エンタルピーを比較することで決定した。

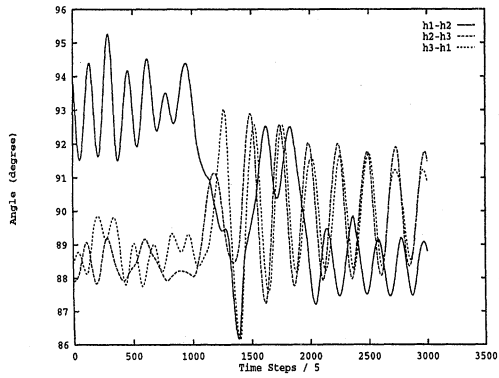


(a) 三角格子層を真上から見た図

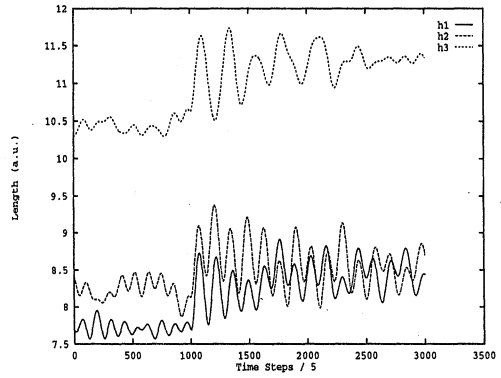


(b) 斜め上方から見た図

図 2: 転移後の構造 (周期境界条件を加味した図)



(a) セルベクトル間の角度



(b) セルベクトルの長さ

図 3: セルベクトルの時間変化

図4に様々な圧力での各構造のエンタルピーを計算したものを示す。これらの値は、各構造に対してカットオフエネルギーが20Ryになるように、波動関数の基底を取り直している。これらはMDシミュレーション中に徐冷して求めた絶対零度での値なので、エンタルピーの大小で構造の安定性が議論できる。

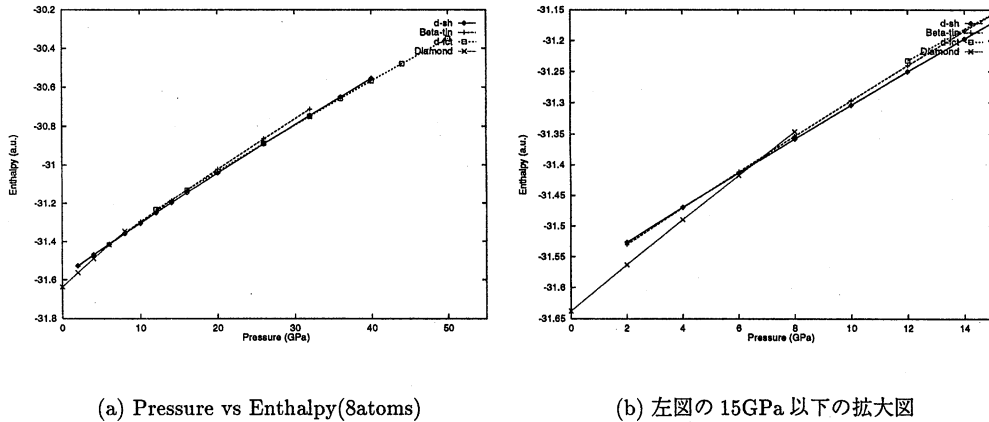


図4: 各構造の圧力とエンタルピーの関係

この結果から、このモデルでは β -すず構造は全ての圧力領域で、最安定構造ではないことがわかった。さらに、実験では報告されていないひずんだ面心格子構造(d-fct)が高圧領域では安定に存在することがわかった(7GPa以下でダイヤモンド構造、7から28GPaではd-sh、それ以上ではd-fct)。実験結果との食い違いは主に電子状態計算の近似精度が悪いため、カットオフエネルギーやk点サンプリング数を増やせば、より実験結果に近い結果が得られると考えられる。

以上のように、シリコン結晶の圧力変化による構造相転移を第一原理計算によって再現し、結晶構造の安定性を議論することができた。

4. 発表

森下, 能勢 日本物理学会 1997年10月 神戸
 大谷, 山口, 米沢 日本物理学会 1997年10月 神戸
 尾又, 米沢 日本物理学会 1997年10月 神戸
 寺本, 米沢 日本物理学会 1997年10月 神戸
 森下, 能勢 分子シミュレーション討論会 1997年12月 岡山
 大谷, 山口, 米沢 日本物理学会 1998年3月 千葉
 寺本, 米沢 日本物理学会 1998年3月 千葉

水溶液中におけるイオンの構造

分	DE3 施
実	28,054
許	57,600

The Structures of ions in aqueous solution

° 正村 眞佐雄 (岡大函)

1. 研究目的、内容

Electrostatic potential を再現するように点電荷を決める方法がある (ESP)。たとえば、CHELP, CHELP G や MK がこれに相当する。これらの方法の利点は、diffuse を持つ基底に対して有効である点である。この研究の目的は、「これらの方法が大きなクラスター中の分子種に対して無力であることを示すことである。」

2. 研究方法・計算方法

CHELP, CHELP G, MK, Natural Population analysis (NPA) と MPA を使った。使用したプログラムは、Gaussian 94 である。HCOO⁻(H₂O)_n (n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) を HF/3-21+G, HF/6-31++G* と MP2/6-31++G* で計算した。3-21+G で最適化した構造を使用した。

CH₃NH₃⁺, (CH₃)₂NH₂⁺, (CH₃)₃NH⁺ と (CH₃)₄N⁺ を、MP2/6-31++G* で計算した。構造は、(1)標準値を使い、(2)tetrahedral とした。

3. 研究成果

(1) HCOO⁻(H₂O)_n の H' の電荷: 水が HCOO⁻ に近づくと、その電荷はよりマイナス電荷は、水分子のほうに流れる。その結果、共鳴構造、H⁻...CO₂H、n が大きくなるにつれて、寄与は小さくなる。その結果、n が大きくなるにつれてこの共鳴構造の寄与が13%なので、H' はより大きく正電荷を帯びようになる。NPA もこの考えを支持している。CHELP, CHELP G, MK は、この傾向のために崩壊している。CHELP の場合、この H' の電荷はほとんど不規則に変化する。CHELP G と MK の場合、この H' の電荷はほとんど不規則に変化する。CHELP G と MK の場合、この H' の電荷は n → 4 に対して、陰性度は少なくなるが、n = 4 → 6 により陽性になる。また、n が大きくなる、このような H' の電荷の崩壊がおこる可能性がある。水分子のファンデルワールス面が n とともに大きくなる。水分子のファンデルワールス面が十分大きくなると H' のファンデルワールス面の内側は、水分子のファンデルワールス面で見られる。CHELP, CHELP G, MK のプログラムの特徴として、ファンデルワールス面の内側にポインタをおくことができたり。H' に関するポインタは、H' の中心からなるのはむしろこのためである。その結果、H' の電荷は、大きくなり崩壊する。

(2) HCOO⁻(H₂O)_n の炭素の電荷:

C-O 結合は水分子の方向に分極する。そのため、n が大きくなる、炭素の電荷はより正になる。NPA もこの考えを支持している。CHELP, CHELP G, MK は、

この傾向にたりにして崩壊して行く: CHELPの場合、この炭素の電荷は n とともに不規則に変化する。CHELPGとMKの場合、この炭素の電荷は $n \rightarrow 4$ にたりにして少く陽性になるが、 $n=4 \rightarrow 6$ でより陽性になる。なぜ、大きな n でこのような炭素の電荷の崩壊がおこるのだろうか? かわりにはH'の場合と同様にフギのよりに多まてくる; 水分子のファンデルワールス面が n とともに大きくなる。水分子のファンデルワールス面が十分大きくなると炭素のファンデルワールス面の内側は、水分子のファンデルワールス面ではじやうじやうになる。CHELP, CHELPG, MKのプログラムの特徴として、ファンデルワールス面の内側にポイントをおくことができる。それにより、炭素の電荷は、炭素の対称性がまたこころにおかたてていになる。その結果、炭素の電荷は、大きめで崩壊する。

(3) $n=1, 3, 5$ にたりにして、 $HCOO^-(H_2O)_n$ の $HCOO^-$ の oxygen 1 と oxygen 2 の電荷: C-O結合は、水分子に対し分極する。それにより、 $n=1, 3, 5$ にたりにして、oxygen 1 は oxygen 2 よりも負である。MPAの多さを支持している。CHELP, CHELPG, MKには、この傾向に対して崩壊している: CHELPの場合、 $n=1, 3, 5$ にたりにして、より少く陰性である。CHELPG, MKの場合、 $n=5$ にたりにして、oxygen 1 が oxygen 2 よりも少く陰性である。なぜ、このようなことかおこるのか。H'の場合が炭素の場合と同じ理由か多まてくる。

$CH_3NH_4^+ \rightarrow (CH_3)_2NH_4^+ \rightarrow (CH_3)_3NH_4^+ \rightarrow (CH_3)_4NH_4^+$ と変化するで、MPAとMPAの炭素の電荷は、よ少く陽性になる。それにより、CHELP, CHELPG, MKは、反対の傾向にあるので信用できない。前述と同じ理由で、CHELP, CHELPG, MKの結果は信頼できない。

発表、出版変更または予定

- 正和 Trends in Physical Chemistry, 6, 13 (1997)
- 三好, 酒井, 田中, 正和, THEOCHEM, EP 刷り
- ニ
- ニ
- 分子構造総合討議会, 97年名古屋
- 福岡カンファレンス, 97年福岡
- 正和 THEOCHEM, 投稿中
- 正和 Int. J. Quant. Chem., 投稿中

分	DE9 施
実	72,827
許	80,000

強相関係の電子構造

Electronic Structure of Highly Correlated Systems

酒井治 (東北大理)、竹ヶ原克彦 (青森公立大)、金田保則 (東大工)、清水幸弘 (東北大工)、高山立 (東北大理)、鈴木俊哉 (東北大理)、泉田渉 (東北大理)、西村雅之 (東北大理)、山本貴巳 (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、dHvA の実験によるフェルミ面構造の解析をした。昨年度の高分解能角度分解光電効果 (HRARPES) の実験の解析ともあわせて、我々が以前から提唱している p-f 混成模型の立場を支持することが分かった。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]。さらに、LaSb の HRARPES のバンド計算に基づく解析を行った。局所密度近似によるバンド構造は価電子帯の全領域にわたり、良い描像を与えていること、また、最近工夫され三次元物質にたいする HRARPES のバンドマッピング法が信頼できるものであることも示した [2]。ほかに幾つかの価数揺動系の角度積分型高精度光電効果の解析を行い、磁気励起等との同時解析を行うと、一サイトの立場では様々な矛盾点があることを示した [3-5]。

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 [6-9]。ある種のウラン希薄系の電気抵抗は温度降下とともにない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 (ETCAM) 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 [6,8]。また、 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 [7]。この場合の非フェルミ状態で上記の ETCAM と同様な電気抵抗の温度依存性が現れる可能性のあることを磁気抵抗の計算より示した [9]。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彩であることを明らかにした。

B-2) CeB₆ の四重極秩序の関与する奇妙な相図の解明において、長い間の謎であった、中性子回折実験と核磁気共鳴実験の相互矛盾を、八重極の役割を明らかにすることにより解決した [10,11]。その他、アンダーソンモデルにおいて、重要ではあるが従来は無視されている 5d 伝導電子による静電遮蔽や [12]、量子ドットを介したトンネル効果での電子相関の役割を研究した [13]。

2) 研究方法・計算方法

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

3) 研究成果

A-1 高精度角度分解光電効果の解析 [2]

一連の Ce プニクタイトにおいて HRARPES の実験が行われている。これらの物質は三次元的構

造をもち、また、バンドは幅狭しているため、スペクトルの二次微分をとり、グレースケールでバンド分散を推定する方法が工夫された。しかしその解析の信頼性はまだ一般には認められていない点がある。LaSbは磁気秩序の問題のない参照系として、局所密度近似の方法によるバンド構造がほぼ正しいであろうと予想されるので、このような解析方法のチェックをするのに好適な物質である。

図 1-A に実験結果を示す。色の濃い部分はスペクトルのある種のピークの位置に対応し、表面に平行な波数（角度）の変化に対して、明瞭に分散が観察される。この結果に関して問題となる点がふたつある。まず、第一にこの分散はバンドの如何なる分散を観測しているのであろうか？第二にフェルミエネルギーの下約、2eV 辺りにギャップらしき構造が見られるが、従来のバンド計算ではこのエネルギー領域にギャップはない。局所密度近似のバンド構造は基本的に実情に合わないのか、あるいは HRARPES の解析方法が正しくないのであろうか？

図 1-B に局所密度近似のバンドをもとに、La の 5d バンドを高エネルギー側にシフトしたバンド構造をつくり、角度分解光電効果に対応したスペクトルの計算を行い、これに実験と同様なデータ処理をした結果を示す。（局所密度近似では Sb の 5p 価電子バンドと La の 5d 伝導バンドの重なりが少し大きく、dHvA によるフェルミ面構造を正しく再現しない。この欠点は既知のことである。ここでは取り敢えず dHvA の結果を再現するよう、5d バンドを上げた。）実験と計算の結果は基本的には一致していることが見られる。

計算の解析によれば、角度を止めたときの光電スペクトルは、表面に平行方向の波数を止め、垂直方向の波数を動かした一次元的バンド分散を考え、このバンドの一次元状態密度がほぼ対応する。従って、この状態密度のピークの位置が、黒い領域としてあらわれる。一次元状態密度のピークはバンド分散の極値に現れるので、観測される分散は、面に平行な波数を動かすとき、与えられた平行成分のもとで垂直な波数を変化させた時のバンド分散の極値のエネルギー値を、トレースしたものとなる。一般に対称軸を横切ってバンド分散は折り返し対称性を持つので、表面に平行な対称軸の分散はスペクトルとして現れやすい。もちろん、一般の点でも一次元バンドに極値の生じることもあり、図にはそのようば分散も示されている。第二のギャップ状の構造は、計算でも現れている。データ処理の問題により、分散の余りない、強度の強い信号の近辺には一見ギャップのように見える構造が現れやすい。

以上により HRARPES の解析にも本質的な困難はなく、また逆に、局所密度近似のバンド構造は価電子帯のほぼ全領域にわたり、正しいバンドを与えることが示された。ただし、5p-5d バンドギャップの問題や 4f バンド等につき、局所密度近似法に問題点は残る。

B-1 拡張二チャンネルアンダーソンモデル [6-9]

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 $-\ln T$ 、 $-T \ln T$ 的な振舞いが生じ、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。

昨年度の報告書で述べたように、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モデルが、 $U_x\text{Th}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ と似た低温異常を示すことをみいだした。しかしながらこ

のモデルは、現実的な結晶場に基づくモデルに必ずしも直接的な対応がつけられているわけではなかった。本年度は、結晶場とフント結合を取り入れたアンダーソンモデルが、 f^2 配位を主要とすると、病的な仮定なしでも非フェルミ流体状態を示すことの有り得ることを示した。さらに、非フェルミ状態に磁場を印加して磁気抵抗を求めた。この結果を図2に示す。混成が大きくなると磁気抵抗が正となる場合のあることが見られる。より、簡単なモデルで、磁気抵抗が正のときには、抵抗の温度依存性は温度降下にたいして減少することが示されている。これを勘案すると、 $U_x\text{Th}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ の奇妙な性質が、TCKE型の非フェルミ状態のシナリオにより解釈出来る可能性が強いことを示唆する。

4) 出版実績

- 1) 森田、後藤、中村、羽賀、鈴木、金田、酒井、Physica **B230-232** 192-194 (1997)
- 2) 組頭、H.-D. Kim、伊藤、芦原、高橋、鈴木、西村、酒井、金田、播磨、Phys. Rev. (投稿中)
- 3) 恒川、酒井、高山、他21名、Solid State Commun. **103** 659-662 (1997)
- 4) H.-D. Kim、O. Tjernberg、G. China、組頭、高橋、L. Duò、酒井、笠谷、I. Lindau、Phys. Rev. **B56** 1620 (1997)
- 5) 組頭、H. -D. Kim、高橋、酒井、笠谷、O. Tjernberg、G. Chiaia、L. Duò、I. Lindau、J. M. M. Mat. **177-181** 1035-1036
- 6) 酒井、鈴木、清水、J. M. M. Mat. **177-181** 327-328 (1997)
- 7) 清水、酒井、鈴木、J. M. M. Mat. **177-181** 316-318 (1997)
- 8) 鈴木、酒井、清水、Solid State Commun. **104** 429-433 (1997)
- 9) 清水、酒井、鈴木、J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) No.7 (印刷中)
- 10) 酒井、椎名、斯波、P. Thalmeier、J. Phys. Soc. Jpn. **66** 3005-3007 (1997)
- 11) 椎名、酒井、斯波、P. Thalmeier、J. Phys. Soc. Jpn. **67** 941-949 (1998)
- 12) 高山、酒井、J. Phys. Soc. Jpn. **66** 1512-1525 (1997)
- 13) 泉田、酒井、清水、J. Phys. Soc. Jpn. **67** No 7 (1998) (印刷中)

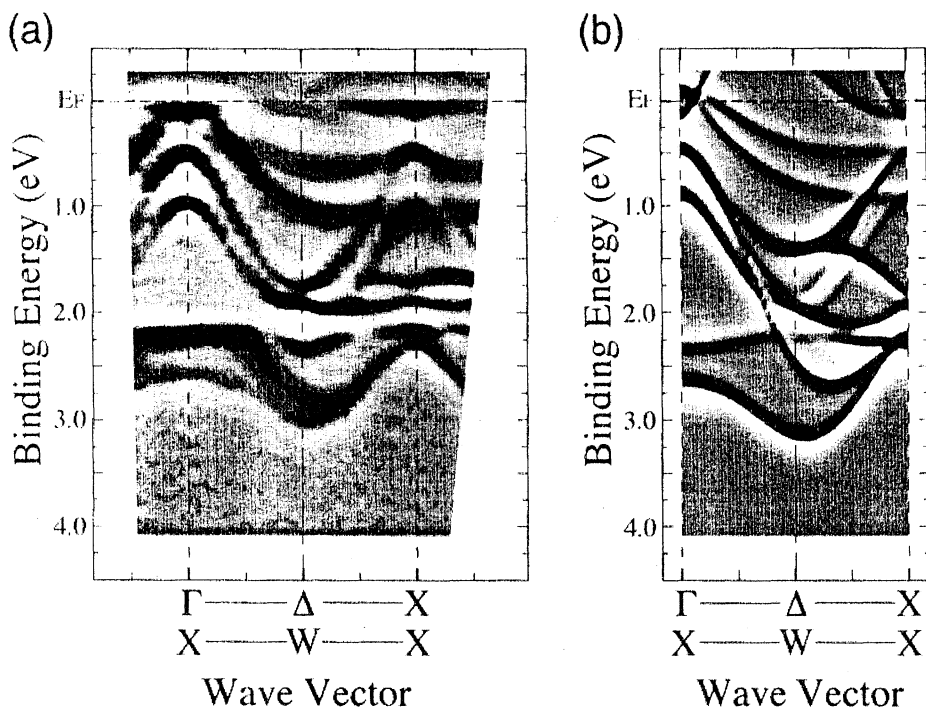


図1. LaSbの角度分解光電効果のグレースケール表示。Aは実験結果、Bはバンド計算による結果である。(001)表面から測定されており、主に下に示した対称軸上の分散が観測される。

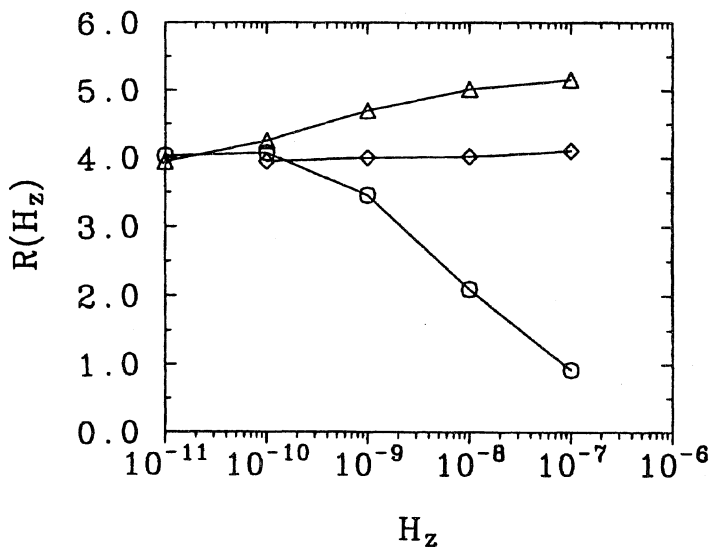


図2. 結晶場とフロント結合があり、f2配位が主要である場合の磁気抵抗。丸 ($V^2\rho/2 = 0.035$)、ダイヤ (0.13)、三角 (0.16) の順に混成が大きくなる。

分 DF6 施
 実 101,796
 許 120,000

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
 (埼玉大理) ○田隅三生・坂本 章

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、それら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9年度には、共役 π 電子系ラジカルイオンの振動カ場と赤外強度に関連して、以下に示す研究を行った。

(1) [2,2]パラシクロファンラジカルアニオンの振動スペクトル

シクロファン系分子の中で最も単純な構造を持つ[2,2]パラシクロファンのラジカルアニオンを対象に、密度汎関数法による構造最適化と振動解析を行い、この分子を構成する2つのベンゼン環の間の電子-振動相互作用について考察した。

計算は、Gaussian 94 を用いて、B3LYP/3-21G 及び B3LYP/6-31G*レベルで行った。

構造最適化と振動計算の結果、B3LYP/3-21G と B3LYP/6-31G*レベル共に、ポテンシャル極小点では D_2 対称の構造をとることがわかった。B3LYP/6-31G*レベルで計算した振動数と赤外強度をまとめて表1に示す。2つのベンゼン環を結ぶ方向の双極子微分をもつ b_2 対称の振動の全赤外強度は $1722.7 \text{ km mol}^{-1}$ であり、他の2つの赤外活性対称種の全赤外強度 (469.6 及び $724.5 \text{ km mol}^{-1}$) に比べてはるかに大きい。したがって、この分子の赤外スペクトルを特徴づけるのは、 b_2 対称の振動モードであることがわかる。

表1：[2,2]パラシクロファンラジカルアニオンの、B3LYP/6-31G*レベルで計算した振動数 (cm^{-1}) と赤外強度 (km mol^{-1})

a		b ₁		b ₂		b ₃	
freq.	int.	freq.	int.	freq.	int.	freq.	int.
3160	0.0	3153	215.1	3156	13.8	3150	20.6
3125	0.0	3128	27.3	3125	27.1	3130	90.3
3030	0.0	3049	159.5	3047	1.1	3030	62.1
2994	0.0	2983	7.0	2980	191.1	2991	488.5
1635	0.0	1545	0.0	1585	385.8	1543	0.2
1523	0.0	1503	0.1	1503	2.3	1522	8.0
1479	0.0	1432	3.6	1426	54.4	1430	0.1
1340	0.0	1365	13.1	1356	25.4	1362	8.6
1287	0.0	1360	2.1	1320	89.0	1293	1.6
1234	0.0	1214	0.3	1203	10.4	1236	0.1
1196	0.0	1178	0.3	1150	331.3	1209	1.3
1178	0.0	1074	18.7	1123	47.5	1112	3.3
1002	0.0	1035	1.0	876	101.9	1038	0.0
896	0.0	867	0.9	811	49.2	965	0.6
811	0.0	804	1.0	775	92.1	888	0.1

781	0.0	771	3.9	695	15.2	801	12.7
688	0.0	713	0.0	632	65.0	696	10.4
634	0.0	667	13.1	612	143.2	686	5.9
605	0.0	532	0.2	523	0.4	658	2.4
463	0.0	303	2.0	401	19.8	379	7.8
395	0.0	177	0.0	336	7.6	241	0.1
314	0.0	167	0.1	306	49.0	117	0.1
231	0.0						
61	0.0						

特に赤外強度が大きい2つの振動モード ($1585, 1150 \text{ cm}^{-1}$) の振動形を図1に示す。 1585 cm^{-1} のモードは ν_{8a} , 1150 cm^{-1} のモードは ν_{9a} という、共にベンゼン環の面内振動が、2つの環で逆位相に組み合わさった振動形であることがわかる。このような振動により、2つの環の間に電荷フラックスが起こり、大きな赤外強度が生じることになる。

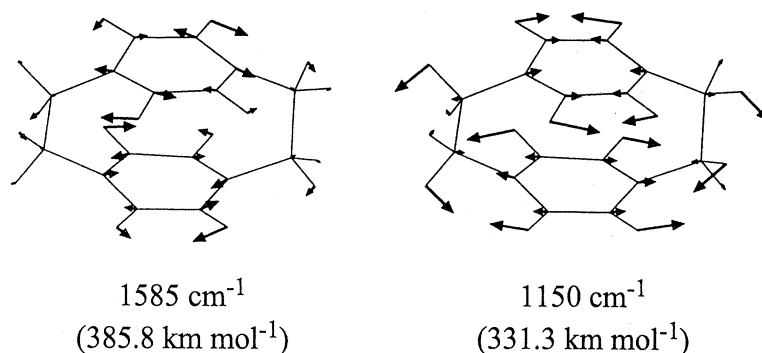


図1：[2,2]パラシクロファンラジカルアニオンの、赤外強度が大きい振動モードの振動形

(2) オリゴフェニル化合物のラジカルイオンとジイオンの振動スペクトル

導電性高分子ポリパラフェニレンのモデル化合物であるビフェニル、ターフェニルなどのオリゴフェニルのラジカルイオンとジイオンを対象に、振動力場と赤外強度を密度汎関数法 (B3LYP/6-31G*レベルなど) で計算した。これを実測スペクトルと比較し、振動モードの振動形と赤外強度の関係について考察した。

[発表実績 (平成9年度)]

坂本・田隅・車・鳥居・古川・古屋, 分子構造総合討論会, 1997年10月, 名古屋。

鳥居・石川・田隅, J. Mol. Struct., **413/414**, 73–79 (1997).

鳥居・田隅, J. Raman Spectrosc. **29**, 81–86 (1998).

鳥居・辰巳・金沢・田隅, J. Phys. Chem. B **102**, 309–314 (1998).

鳥居・田隅, J. Phys. Chem. B **102**, 315–321 (1998).

古屋・鳥居・古川・田隅, J. Mol. Struct. (Theochem) **424**, 225–235 (1998).

平田・鳥居・田隅, Phys. Rev. B, in press.

分 D F 8 施
 実 34,186
 許 34,000

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

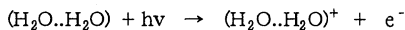
○田地川 浩人 (北大院・工) ・小笠原 正明 (北大・高教七) ・清水 晃 (北大院・工)
 高田 知哉 (北大院・工) ・山田 義久 (北大院・工)

[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] 弱く結合した錯合体の光イオン化ダイナミクス、[B] 実時間・気相溶媒和ダイナミクス、[C] 化学反応における振動回転状態選択制の理論的研究、[D] ダイヤモンド格子中にトラップされた原子およびイオンの電子状態、および[E] 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。

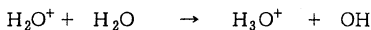
[研究方法] 使用したプログラムは、分子軌道計算は、JAMOL4、GAMESS、およびGAUSSIAN94を使用した。また、反応ダイナミクスを取り扱うプログラムコードは、自作した。

[研究成果] [A] 弱く結合した錯合体の光イオン化ダイナミクス

反応ダイナミクスを理論的に取り扱う方法として、解析的ポテンシャル関数を用いた古典的トラジェクトリー法をはじめ、サーフェイスホッピングトラジェクトリー法および波束動力学法等により多くの研究が進められている[1]。これらの方法は、少数原子からなる反応系(3ないしは4原子まで)に関しては極めて有効な方法であるが、更に大きい系では、特定のモードを選択したダイナミックを取り扱わねばならないため、反応中間体の寿命や構造および生成物の振動回転モードの状態を正しく記述できない。本研究では、解析関数でフィッティングすること無しに、各点でのエネルギーおよび勾配をab-initio MO計算(Full dimensional)により求めトラジェクトリーを追尾する方法により水素結合ダイマーおよびクラスターの光イオン化に伴う反応を理論的に研究した。対象とした反応系は、水ダイマー(H₂O)₂の光イオン化反応



水クラスター(H₂O)_nおよび、ベンゼン(Bz)-HX (X=OH,F,Cl)水素結合系の同様な反応である。また、ダイナミクスの詳細を明らかにするため、2分子衝突反応



によるダイナミクスも同様な方法で取り扱った。

■ 計算方法 ■ 2分子衝突のトラジェクトリーでは、反応種の構造をHF/6-31G*レベルで構造最適化し、衝突距離5.0Åで10Kの温度で振動させた後、イオンと分子を初期衝突運動運動量0で衝突トラジェクトリーを走らせた。衝突配向は、ランダムに発生させ、トータルで30配置を選びトラジェクトリーを走らせた。ダイマーからのトラジェクトリーでは、中性ダイマーの最適化構造から10Kの一定温度

$$T = \frac{1}{3Nk} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle$$

で、1ps走らせた後、この1psの間の配置から20点サンプリングし、各々の配置より垂直イオン化させた後のトラジェクトリーを平衡になるまで計算した。温度一定のトラジェクトリー計算の場合、熱浴緩和時間を0.01psとした。トラジェクトリー計算は、古典ハミルトン方程式

$$\frac{dQ_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_j}, \quad \frac{\partial P_j}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial Q_j} = -\frac{\partial U}{\partial Q_j}$$

を数値的に解くことにより行った。また、この過程に伴う原子の電荷分布をモニターした。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。

■ 結果と考察 ■

Fig. 1にH₂Oダイマーの垂直光イオン化に伴うプロトン移動反応のトラジェクトリーの一例を示す。中性ダイマーからの反応では、すでにプロトン移動に有利な配向を取っているため、イオン化直後、一振動でダイレクトに移動が起き、0.1ps以内に反応が終了する。これに対し、2分子衝突による反応では、H₂O⁺とH₂Oの接近に伴い系のエネルギーが低下し、H₂O⁺イオンと分子の配向が水ダイマーの配置に近づくように配向回転する。プロトン移動は、HOH⁺⋯OH₂距離2.3Åおよびr_{OO}=2.8Å付近で起こる。殆どのトラジェクトリーの場合、引き抜く直前の構造として中性のダイマーに近い構造を取っている。

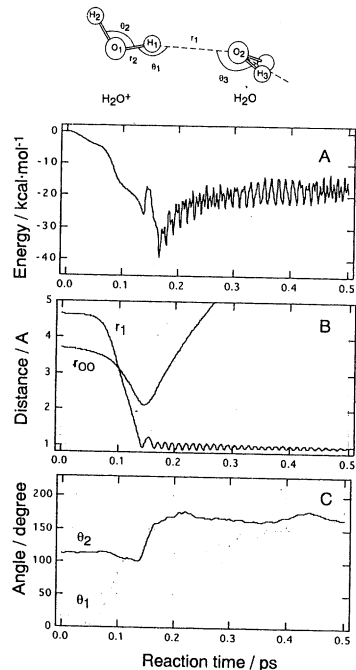


図1. H₂O⁺/H₂Oの2分子衝突系におけるプロトン移動のトラジェクトリー計算結果(HF/6-31G*レベル)。

[D]ダイヤモンド格子中にトラップされた原子およびイオンの電子状態

半導体中に捕捉された水素原子およびミュオニウムは素子の性能を決める大きな原因である。そのため、これらの原子の電子状態に関して実験および理論的立場から多くの研究がなされて来た。μSR実験から、ミュオニウムのスピン密度が温度により大きな影響を受けることが明らかにされている。しかしながら、これまでの理論計算は、温度0の状態を取り扱ったもので、有限温度における動的挙動に関する報告はない。本研究ではdirect ab-initio dynamics法により、ダイヤモンド中に捕捉されたこれらの原子の運動に直接温度効果を導入し、フェルミ接触項 $|\phi(0)|^2$ とその真空中における値 $|\phi(0)_{vac}|^2$ の比(f-値)を理論的に考察した。

【計算方法】

ダイヤモンド格子を表わすクラスターモデルとして、C₁₀H₁₆を用いた。ここに外側の炭素全てを水素原子で終端した。クラスターモデルはSTO-3G、3-21Gおよび6-31G*を基底関数として構造最適化した。direct ab-initio dynamics計算においては、捕捉原子には31G、クラスターモデルにはSTO-3Gを用いた。トラジェクトリーの計算では、各原子は多次元ポテンシャルエネルギー面上を古典粒子として運動するとして計算した。300、600および1000Kにおけるf-値はMP2/3-21G*により0-0.5psの間を0.05ps毎に平均化した。

【結果と考察】

Direct ab-initio ダイナミクス：四面体位置(T-site)に捕捉された原子の運動の一例とし、300KにおけるHとMuのデータをFig.2に示す。ポテンシャルエネルギーは15-25kcal/molで変動し、捕捉原子の間で違いはない。これに対し、2つの近接炭素へのr₁, r₂距離およびこれらの原子の間の角度の揺らぎを見ると、Muはmass effectのため振動数はより大きい、振幅は両原子ともあまり変わらない。揺らぎには二種類あり、Muでは周期が0.05psと5.7fsである。これらは格子振動モードとカップリングしている。計算されたf-値は、温度の上昇とともに直線的に減少した。これは、不対電子が捕捉原子から格子へ流れ込むためである。f-値の減少が直線的である理由をDebye modelに基づき考察した。

【出版業績】

- | | |
|-----------------|---|
| [1] 田地川 | J. Chem. Phys. 1998 , 108, 3966. |
| [2] 田地川 | J. Phys. Chem. A, 1997 , 101, 7454. |
| [3] 田地川、大西、濱林 | J. Phys. Chem. A, 1997 , 100, 2229. |
| [4] 田地川 | Chem. Phys. Lett. 1997 , 265, 455. |
| [5] 田地川 | Chem. Phys. Lett. 1997 , 281, 221. |
| [6] 田地川 | J. Organomet. Chem., 1997 , 547, 337. |
| [7] 田地川、駒口 | Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes., 1997 , 164, 39. |
| [8] 西平、田地川 | J. Theoret. Biology, 1997 , 185, 157. |
| [9] 板垣、塩谷、田地川 | Acta. Chim. Scand., 1997 , 51, 220. |
| [10] 田地川 | J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 1998 , 427, 191. |
| [11] 田地川 | J. Organomet. Chem., 1998 , 555, 161. |
| [12] 田地川 | Inorg. Chim. Acta. 1998 , (in press) |
| [13] 田地川、五十嵐、駒口 | Int. J. Mass Spectrom Ion Processes, 1998 , (in press) |
| [14] 田地川、濱林、五十嵐 | J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 1998 , (in press). |
| [15] 高柳、黒崎、田地川 | Int. J. Mass Spectrom Ion Processes, 1998 , (in press) |
| [16] 清水、田地川 | J. Phys. Chem. Solid., 1998 , (in press). |

- 【学会発表】 1) 田地川, Gordon Research Conferences, 1997, California
 2) 清水・田地川, Gordon Research Conferences, 1997, California
 3) 田地川, 化学反応討論会, 1997年5月(金沢),
 4) 田地川, 分子構造討論会, 1997(名古屋), 1PA49.
 5) 五十嵐・田地川, 分子構造討論会, 1997(名古屋), 1PA49.
 6) 清水・田地川, 分子構造討論会, 1997(名古屋), 3PA32. その他、数件。

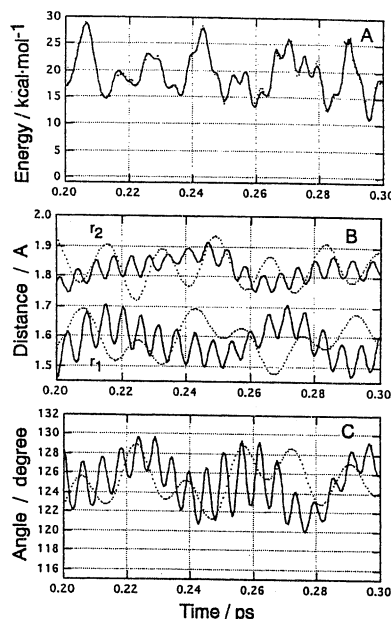


Fig. 2 A trajectory for trapped atoms in C₁₀H₁₆ as a function of reaction time at 300K. Solid and dotted lines indicate the results for Mu and H, resp. (A) the potential energy of the system (B) distances from trapped atom to two C's and (C) angle between these atoms

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	227,580
許	252,000

Numerical Study of the Dynamical Properties of Strongly Correlated Electron Models

○太田幸則、伊藤正行、野島勉、西本理、孫国良[†]、須江信洋、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9年度は、特に以下の内容について研究を行った。(1) 擬2次元有機伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂X を想定した2次元2量体化 t - J 模型の基底状態と超伝導発現機構の研究、(2) 擬1次元有機導体 (TMTTF)₂X を想定した1次元交替ボンド t - J 模型の研究、(3) 1次元 t - t' - J 模型における新規な量子流体の研究、(4) スピン・パイエルス化合物 NaV₂O₅ の有効模型と電荷の自由度の異常に関する研究。なお1997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

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9年度は、平成8年度に着手した上記1の研究(1)およびその後行った上記1の研究(2)を完成のをはじめ、下記に記述するような研究成果を得ることができた。上記1の研究(3)および(4)は現在も継続中であるが、以下にはその途中経過で得られた研究成果を含めて記す。

3.1 2次元2量体化 t - J 模型の基底状態と超伝導発現機構の研究

[†] 現: 東大物性研

擬2次元有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂X の銅酸化物超伝導体との類似性がしばしば強調されてきている。電気伝導の2次元性や、強い電子相関、モット絶縁相から超伝導相への転移といった明白な類似性を別にしても、最近のNMRや電子比熱係数の実験が、超伝導のギャップ関数が d 波的ノードを持つ異方的なものであること、緩和時間 $(T_1T)^{-1}$ の温度依存性に銅酸化物で強調されている擬ギャップ的振る舞いが観測されることなど、極めて興味深い事実が報告されている。また超伝導のコヒーレンス長が $\xi_0=25\sim 30\text{\AA}$ と銅酸化物並に短いということも特筆されるべき事実であろう。

こういった実験事実や最近の2量体化ハバード模型に対するハートレー・フォック近似による理論計算などに動機付けられ、我々は本研究において、2次元2量体化 t - J 模型（強相関電子系のもうひとつの代表的模型）の1/4フィリングでの電子状態を、特に基底状態における絶縁体-超伝導体転移に焦点を当てて調べた。計算した物理量は電荷とスピンの同時刻相関関数、電荷ギャップ・スピングャップ、結合エネルギーなどであり、 κ -(BEDT-TTF)₂X における2量体化の空間的構造を持つ2次元格子を仮定した。そして、2種類の2量体化、すなわちホッピング積分の2量体化 (t -dimerization) と交換積分の2量体化 (J -dimerization) の競合が、この模型の基底状態の電子相を、モット絶縁相とシングレット・ペアリング相に分けることを示した。また、パラメータ空間での基底状態の相図を描いた。

現実の κ -(BEDT-TTF)₂X 有機化合物へのこの模型の適用性に関しては実験・理論の双方から今後明らかにしていかなければならないことが多くあるものの、この有機化合物のような強い電子相関を持つ系における超伝導発現機構のひとつの可能性について、銅酸化物超伝導との関係を視野に入れて行われたはじめての研究である。詳細は文献 [2,4,9] を参照のこと。

3.2 1次元交替ボンド t - J 模型の基底状態の相図に関する研究

1次元ハバード模型あるいは t - J 模型の1/4フィリングの系として模型化できる物質が幾つか見つけられてきている。そのひとつが、(TMTSF)₂X や (TMTTF)₂X などのいわゆる Bechgaard 塩である。この系では分子の2量体化がその物性に本質的役割を果たしていることが知られている。主に2量体化の強度に依存して、反強磁性絶縁相、常磁性金属相、超伝導相といった様々な電子相が出現すると考えられている。

本研究では、こういった実験事実を背景として、1次元交替ボンド t - J 模型の1/4フィリングの電子状態を、少数系の厳密対角化の手法を用いて研究した。特に基底状態の電子相を解明する目的で、電荷ギャップ、スピングャップ、結合エネルギー、朝永・ラッティンジャー流体パラメータ、光学伝導度スペクトルにおけるドゥルーデ重み、異常磁束量子化などを計算した。そして、2種類の2量体化、すなわちホッピング積分の2量体化 (t -dimerization) と交換積分の2量体化 (J -dimerization) が、この系の基底状態の電子相の安定化に対して、本質的な互いに競合する役割を担っていることを明らかにした。前者の t -dimerization は、ダイマーに2個の電子がくるとき斥力相互作用を導く効果を与え、後者の J -dimerization は、ダイマー中の2個の電子にスピン1重項形成を促す引力的相互作用を導く効果を与える。数値計算の結果を総合的かつ詳細に検討することにより、パラメータ空間上にこの系の基底状態の相図を描くことに成功した。またその結果、次のような興味深い結果が導かれることが分かった。(i) t -dimerization と J -dimerization の競合が金属-絶縁体転移を導く。(ii) 朝永・ラッティンジャー流体相が常にモット絶縁相とルーサー・エメリー流体相の間に現れる。(iii) スピングャップの大きさとシングレット結合エネルギーは2量体強度を強くすることによって増強される。

この研究に関する詳細については、文献 [11] を参照のこと。

3. 3 1次元 $t-t'-J$ 模型における新規な量子流体の研究

相互作用する1次元フェルミオン系の問題が、近年再び注目を集めている。そこでは、幾つかの模型に対する厳密解や、ボゾン化法や繰り込み群等の近似的手法の結果に基づいて、斥力相互作用のある系の固定点模型が朝永・ラッティンジャー流体であるという信念が形成されてきている。この風変わりな量子流体のカギとなる特徴は、異なった速度を持つスピンのおよび電荷の集団励起（いわゆるスピノンとホロン）の存在であり、ラッティンジャー総和則に従う低エネルギー物理を支配する2つのフェルミ点の存在である。

さて本研究では、1次元 $t-J$ 模型に次近接のホッピング t' 項を入れただけの非常に単純な（そして実際極めて「物理的な」）模型が、実はこのラッティンジャー流体の枠組みには入らないことがあるということを示す数値的な証拠を提示した。すなわち、1次元 $t-t'-J$ 模型において、比較的小さな t' の値に対してさえ、スピン励起と電荷励起のカップリングは大きくなり、ラッティンジャーフェルミ面の崩壊を促すほどの強い効果をもたらされるのである。文献 [7] では、この事を1粒子励起スペクトルおよびスピンと電荷の動的相関関数の計算を通して示した。驚くべきことに、ドーピング量によってフェルミ面の体積が異なる2つの相が現れる。低ドーピング領域は、2次元 $t-J$ 模型（および $t-J$ ラダー模型）の場合と次のような類似性がある。すなわち「ホロン」の励起はオーバーダンプし、一粒子励起スペクトルと密度相関関数は、低エネルギーのシャープなピークと高エネルギーの構造のない連続体から成っており、またドーピングにより化学ポテンシャルがハーフフィリングのときの準粒子バンドを切るという剛体バンドの振る舞いを示す。このときフェルミ面はホールポケットの形をとり、その位置は $k=0$ にシフトする。そしてドーピングが進みある臨界値 $\delta_c \simeq 0.15$ を越えると、この状態とは異なった新たな基底状態に相転移する。すると、スペクトルは明らかな分散を持ったバンド様のピークを作り、そのドーピング依存性は、ホールがスピンレスフェルミオンとしてこのバンドを徐々に占有していくという描像とコンシステントとなる。電子密度 ρ_e とフェルミ運動量 k_F の関係は、低ドーピング領域で $k_F = \frac{\pi}{2}(1 - \rho_e)$ 、高ドーピング領域で $k_F = \pi\rho_e$ であり、どちらも Luttinger 流体での値 $k_F = \frac{\pi}{2}\rho_e$ と異なっている。以上のように、この模型では、従来のラッティンジャー流体論では予想できない非常に大きな電子構造の再構成が起こっていることが分かる。本研究では、こういった1次元 $t-t'-J$ 模型の振る舞いが、運動量分布関数、光学伝導度スペクトル、ドゥルーゼ重み、スピン相関関数等にどのように現れるかを、数値的厳密対角化の手法を用いて明らかにした。またそれによりこの系の模式的な相図を、パラメータおよびドーピングの空間で描いた。

詳細については、文献 [7,12] を参照のこと。

3. 4 スピン・パイエルス化合物 NaV_2O_5 の有効模型と電荷の自由度の異常に関する研究

最近、NMRの実験により、 α' - NaV_2O_5 の相転移は、いわゆるスピン・パイエルス転移ではなく、むしろスピンギャップを伴う電子配置への電荷の自由度の秩序化であるという報告がなされた。今のところ、様々な異なる実験がすべてこの結論を支持しているというわけではないが、この実験は、 α' - NaV_2O_5 の基本的電子構造の現在の理解に確かな疑問を投じた。すなわち、この系の低エネルギーの現象の理解のためには、電子の電荷の自由度を消去した格子の自由度だけを考慮した1次元ハイゼンベルグ模型で

はいけない、あるいはある種の梯子型模型の $1/4$ フィリングの電子系から出発しないとはいけないということの意味している。

本研究では、この系の基本的電子状態と相転移の機構を、 $d-p$ 模型、梯子型 $t-J$ 模型、トレリス格子 $t-J$ 模型の数値的研究をもとにして調べた。我々はまず、この系から V_4O_4 クラスタを切り出しその $d-p$ 模型 (V イオンの d_{xy} 軌道と酸素イオンの p_x, p_y 軌道を考慮した模型) の低エネルギー電子状態をランチョス法により厳密に解いた。そして、これを対応する異方的 $t-J$ 梯子模型の少数クラスタの解析解にマッピングして 1 対 1 対応が良く成り立つことを示し、低エネルギー有効ハミルトニアンとそのパラメータの値を決定した。さらに、この有効ハミルトニアン (異方的 $t-J$ 梯子模型) の低エネルギー電子状態を、厳密対角化法により調べた。そして、この模型は現実的なパラメータ領域では有限の電荷ギャップを持つこと、最低エネルギー状態は 1 次元反強磁性型ハイゼンベルグ模型で記述できること、そしてその有効交換相互作用の大きさは実験からの評価と良くあうこと、などを明らかにした。さらに、この異方的梯子模型は電荷の内部自由度を持っているので、 α' - NaV_2O_5 の相転移 (電荷の自由度の秩序化) を説明できる可能性がある。我々は、比較的小きなサイト間クーロン斥力の効果が、異方的梯子に電荷の不安定性をもたらし、この系を梯子の片側に電子が秩序化した状態へ導くことを、トレリス格子の研究から明らかにした。詳しくは文献 [10] を参照されたい。

この系の研究は、現在実験・理論とも急速な発展の途中にあり、本グループでも引き続き集中的に研究を行って行く予定である。

4. 発表・出版実績または予定

- [1] 西本、Eder、太田：Physica C **282-287**, 1731 (1997).
- [2] 西本、太田：Physica C **282-287**, 1911 (1997).
- [3] 山口、太田、Eder：Physica C **282-287**, 1733 (1997).
- [4] 西本、太田：J. Mag. Magn. Mat. **177-181**, 505 (1997).
- [5] Eder、太田：Phys. Rev. B **56**, 2542 (1997).
- [6] 太田、山口、Eder：Phys. Rev. B **56**, 11262 (1997).
- [7] Eder、太田：Phys. Rev. B **56**, R14247 (1997).
- [8] 西本、太田、Eder：Phys. Rev. B **57**, R5590 (1998).
- [9] 西本、太田：J. Phys. Soc. Jpn. 投稿中 (1998).
- [10] 西本、太田：J. Phys. Soc. Jpn. 投稿中 (1998).
- [11] 西本、太田：Phys. Rev. B 投稿中 (1998).
- [12] 高橋、他：Phys. Rev. B 投稿予定 (1998).
- [13] 西本、太田、Eder：日本物理学会秋の分科会 1997 年 10 月 (神戸大学).
- [14] 西本、太田：日本物理学会秋の分科会 1997 年 10 月 (神戸大学).
- [15] 桑島、西本、太田：日本物理学会秋の分科会 1997 年 10 月 (神戸大学).
- [16] 高橋、西本、太田、Eder：日本物理学会秋の分科会 1997 年 10 月 (神戸大学).
- [17] 孫、太田：日本物理学会第 5 3 会年会 1998 年 3 月 (東邦大学・日本大学).
- [18] 高橋、西本理、太田、Eder：日本物理学会第 5 3 会年会 1998 年 3 月 (東邦大学・日本大学).
- [19] 西本、太田：日本物理学会第 5 3 会年会 1998 年 3 月 (東邦大学・日本大学).
- [20] 西本、太田：日本物理学会第 5 3 会年会 1998 年 3 月 (東邦大学・日本大学).

分	DI8 施
実	287,581
許	280,000

シリコン超微粒子およびシリコンクラスレートの構造最適化

Ab-initio structural optimization of silicon microclusters and silicon clathrates

(明治大学理工学部) ○円谷和雄、江口晴樹、永野隆敏、小倉誠一、石黒博也、安中和輝、荻原 誠、小林大輔、鈴木一之、永峰健司

1. 研究目的・内容

最近の実験技術と理論の目覚ましい進歩によりナノスケールの物性が明らかになっている。特にシリコン微粒子はポーラスシリコンとして発光する可能性が示され注目を集めている。また、超微粒子はその体積に対する表面積の割合が著しく大きいいため、その物性も固体とは大きく異なる。さらに、超微粒子の作製方法については良く理解されていない。ナノスケール構造の生成機構と物性を理論的に解明することが必要である。

2. 研究方法・計算方法

2. 1 密度汎関数法による計算

オンと価電子の相互作用に擬ポテンシャル法を用いる。交換相互作用には密度汎関数法と一般化密度勾配近似を用いる。波動関数は平面波基底で展開し、有効シュレーディンガー方程式 (Kohn-Sham 方程式) を最急降下法により解く。原子位置の全エネルギー最小化にも最急降下法を用いる。平面波基底法におけるクラスターでは隣接セル中のクラスターの影響を除く必要がある。計算量がセルサイズに関して十分に収束していることを確認する必要がある。

2. 2 量子モンテカルロ法による計算

密度汎関数法は電子間相互作用について多くの問題を解決している。しかし、バンドギャップの大きさを再現できない等の問題点がある。また、この方法は強電子相関係への適用が困難である。これらの問題を解消するために、擬ポテンシャルを用いた変分モンテカルロ法のプログラムを作成する。その妥当性は、リチウム2原子分子、ナトリウム2原子分子の結合エネルギー計算することで確認する。

3. 研究成果

3. 1 密度汎関数法による計算

上記プログラムを用いてシリコン bicapped pentagon cluster の結合エネルギー計算を行う。Gingerich らによる実験値は -3.599 eV / atom である。局所密度汎関数による結合

エネルギー計算値は -4.624 eV/atom であり、実験値に対する誤差は28%である。しかし、一般化密度勾配近似による計算値は -3.540 eV/atom であり、実験値に対する誤差は1.6%となる。したがって、一般化密度勾配近似を用いることにより精度が向上していることがわかる。

次に Si_{46} シリコンクラスレートの全エネルギーの計算を行う。カットオフエネルギー 20 Ry の時、その全エネルギーは -7.888 Ry/atom である。一方、Cohen らによると結晶の全エネルギーは -7.909 Ry/atom である。以上のことより、シリコンクラスレート結合エネルギーは結晶のそれとほぼ同じであることがわかる。他の物性の違いについては現在計算中である。

3. 2 量子モンテカルロ法による計算

リチウム 2 原子分子、ナトリウム 2 原子分子の結合エネルギーを計算しプログラムの妥当性を確認した。現在、変分モンテカルロ法のプログラムを周期系へ拡張中である。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) Quantum Monte Carlo 法を用いた 2 原子分子の電子状態の計算：永野、円谷：日本物理学会、97 年 10 月、神戸大（神戸）
- 2) Quantum Monte Carlo 法を用いた Na_2 の電子状態の計算：永野、円谷：日本物理学会、98 年 4 月、東邦大（千葉）
- 3) Comparisons of the generalized-gradient approximations and local density approximation to silicon clusters and solid : Haruki Eguchi, Kazuo Tsumuraya, Shigemitsu Kihara, March meeting, American Physical Society, March, 1998, Los Angeles, U. S. A.
- 4) Clathrates structure of silicon : ab-initio study : Takatoshi Nagano, Kazuo Tsumuraya, and Haruki Eguchi, March meeting, American Physical Society, March, 1998, Los Angeles, U. S. A.

分	DI9 施
実	316,873
許	320,000

気相および液相における化学反応の理論的研究

Theoretical Study of Chemical Reactions in Gas and Liquid Phase

○ 藤重樹 (京大理、以下同じ)、森田明弘、林重彦、仲一成、桜井英夫、中村恒夫、大宮和浩、山本武志、山下雄史、石田豊和、内山泰、中村和磨、大作理文

1. 研究目的・内容

本研究グループでは、気相中および溶液内の化学反応や分子の動的過程を理論的に研究している。本年度は、主として (1) HFCO 分子の解離反応、(2) ポルフィリン - キノン間の長距離電子移動反応、(3) 分子内分極の電子状態理論と溶液内の拡散ダイナミクスへの効果、について研究した。それぞれのテーマの概略は、以下の第3節に記す。

2. 研究方法・計算方法

本研究における分子軌道法の計算は、主に HONDO と Gaussian パッケージを用いた。(3) の charge response kernel の計算は、自作のルーチンを HONDO に組み込んで使用した。気相中での量子論的ダイナミクスや溶液内の分子動力学シミュレーションのプログラムはすべて自作である。

3. 研究成果

(1) HFCO の解離反応 $\text{HFCO} \rightarrow \text{HF} + \text{CO}$ (山本)

近年 4 原子までを含む反応素過程の速度定数や反応確率のエネルギー依存性が厳密な量子動力学計算によって求められるようになってきたが、実際に計算されている系の数はまだ非常に少ない。この理由の一つは反応を realistic に記述できる解析的ポテンシャル関数が少ないことである。本研究では、 $\text{HFCO} \rightarrow \text{HF} + \text{CO}$ 反応を対象とし、4 原子系のポテンシャル関数を構築する手法を進展させるとともに、上の反応の解離速度を量子動力学計算によって求めモード特性の有無を検証することを目的とした。

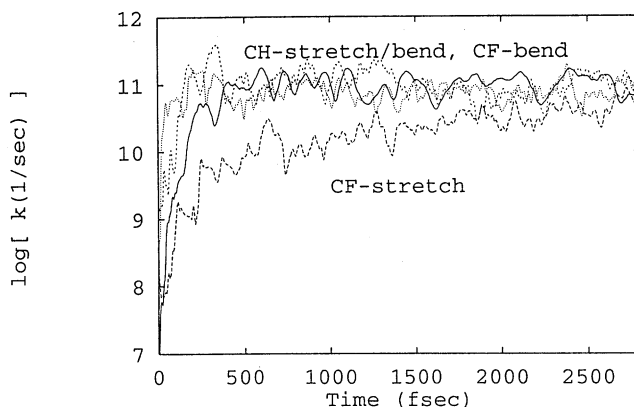
まずポテンシャル関数であるが、これは平衡配置と遷移状態を中心とした 2 つのローカルな関数と解離極限を記述するグローバルな関数を滑らかに接続することによって構築した。この際、4 あるいは 6 乗ノルムによる距離関数を導入し、ローカルな関数各々の記述する領域を制限することによって多項式展開の漸近的な発散による精度悪化を防ぐ工夫をした。このポテンシャル関数の信頼性は古典トラジェクトリー法によるテスト計算によって示された。

次に、上のポテンシャル関数を用いて 4 自由度の量子動力学計算を行った。反応は平面内反応に制限し、CO 伸縮を除く 4 自由度を用いた。まず初期波束を 0 次の振動ハミルトニアンおよびデルタ関数型のスペクトルフィルターによって生成した。これによってあるローカルモードが励起されかつ一定のエネルギーを持つ初期波束を作ることが出来た。また 0 次の振動ハミルトニアンの固有状態のスペクトルから、CH 伸縮以外のローカルモードは非常に broad なスペクトルを持ち、0 次の状態間で強く結合していることが判った。このようにして作った CH 伸縮/変角、CF 伸縮/変角の励起した 4 つの初期状態を時間発展させ、解離確率の時間変化をモニターした。また、その時間微分から減衰係数 $k(t)$ の時間変化を得た (これは RRKM 理論では一定値とされるものである)。この $k(t)$ は CF 伸縮を励起した場合を除いて 0.5 psec 以前の早い段階でほぼ一定値となることが判った。また、この一定値が初めのローカルモードに依存しないことも確認された。これは RRKM 理論の仮定に沿う結果である。ただし、CF 伸縮

に関しては $k(t)$ が一定値に近づくのが例外的に遅かったが、この原因を特定することは出来なかった。

プログラムは全て自作であるが、時間発展の核となる多次元 FFT は非常にベクトル化に適しており、ほぼ内積と同程度の計算速度でプログラム全体を動かすことが出来た。98年度は CO 伸縮を含めた 5 自由度系の計算を引き続き行う予定である。

図 1: HFCO 解離反応における減衰係数の時間変化



(2) スペーサーを介するポルフィリン - キノン間の長距離電子移動反応の電子的相互作用 (林坂田らのグループによって、図 2 の化合物及びそれに類似した分子の光誘起電子移動反応の反応速度が測定されている。これらの化合物では、ポルフィリンが電子供与基 (D)、キノンが電子受容基 (A) となっており、その D-A 間をスペーサー (Sp) 分子が橋渡ししている構造をとっている。また、ポルフィリンについた 2 つのメチル基により、ポルフィリン平面と Sp 内のベンゼン平面は、ほぼ垂直となるように制限されている。

我々は、昨年度までに、このような化合物の電子移動反応の電子的相互作用要素を、*ab initio* 分子軌道法を用いて計算し、解析してきた。その結果、電子移動反応速度の Sp 分子依存性など、実験結果をよく再現することに成功し、また、path way 解析等を用いることにより、その反応機構に明解な描像を与えることに成功した。一方、よく知られているように、このような電子移動反応の場合、“電子” が移動するのみならず、“ホール” が移動する機構が重要である場合があることが報告されている。そこで、本研究では、図 2 の化合物に対し、*ab initio* 分子軌道法に基づき、“電子” 移動及び“ホール” 移動機構の重要性を比較検討することを試みた。

反応の始、終及び中間状態は局在化軌道を用いた SECI 波動関数 (3-21 G 基底) によって記述し、“電子” 及び“ホール” 移動機構の電子的相互作用要素を定義した。本研究の系の場合、3 種類の電子移動機構が考えられる。一つ目はいわゆる“電子 (e)” 移動機構である ($V_{RP}^{indir(e)}$)。残りの二つは“ホール (h)” 移動機構であるが、始状態において D 部分にホールが存在するので、ホール移動は“励起 (ex)” 移動を必ず共なう ($V_{RP}^{indir(ex/h)}$ 、 $V_{RP}^{indir(h/ex)}$)。

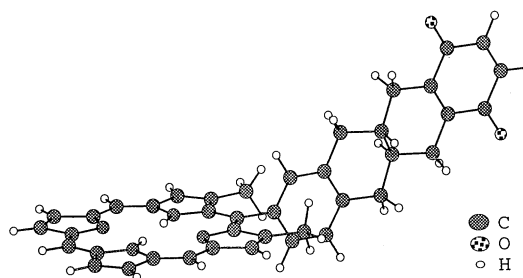
表 1 にこれらの電子的相互作用要素の計算結果を示す。ここで、 A_u 及び B_{1u} は、中間及び終状態に含まれるポルフィリンのカチオン状態を現わす。どちらの状態に対しても、“電子” 移動機構が重要であり、“ホール” 移動機構は、無視できるほど小さな寄与しか与えないことがわ

表 1: 電子的相互作用要素 (cm^{-1})

	A_u	B_{1u}
$V_{\mathcal{RP}}^{\text{indir}(e)}$	4.24	6.28
$V_{\mathcal{RP}}^{\text{indir}(ex/h)}$	-5.73×10^{-2}	-2.10×10^{-3}
$V_{\mathcal{RP}}^{\text{indir}(h/ex)}$	-6.32×10^{-3}	5.28×10^{-4}

かった。この理由としては次のように考えられる。それぞれの電子的相互作用要素を構成する電子及びホール移動経路の寄与は、SECI 行列要素の積で現わされるが、ホール移動経路の場合、どの経路も必ず SECI 行列要素の 2 電子項のみで現わされる行列要素を含む。この場合、SECI 行列要素の 2 電子項は 1 電子項に比べて非常に小さいので、“ホール” 移動経路の与える寄与は小さなものになると考えられる。

図 2: 化合物の分子構造



(3) 分子内分極の *ab initio* 理論と溶液内拡散への効果 (森田)

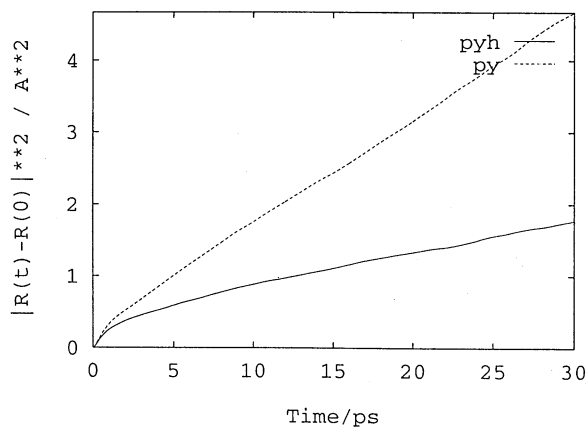
本研究では分子内分極を表す量 ($\partial Q_a / \partial V_b$) を Coupled-Perturbed Hartree-Fock (CPHF) 方程式を用いて定義し、いくつかの有機分子やラジカルについて計算した。ここで、 Q_a は分子内サイト a における ESP (Electrostatic Potential) partial charge、 V_b はサイト b における電位である。この量は通常の方極率よりも、分子内の局所的な分極を表すのに適している。さらに、分子内電荷ゆらぎを考慮したとき、溶液内での拡散係数への影響を分子動力学法を用いて示した。

本研究では水素引き抜き反応で生じる有機中性ラジカルと親分子 (ピラジンとピラジニルラジカル、アセトンと 2-ヒドロキシプロピルラジカルなど) に注目し、その違いを考察した。前者のペアでは、水素付加によってラジカルサイト周りの分極が著しく柔くなるが、後者のペアにはそのような変化はあまりみられない。その違いを分子軌道のゆがみややすさに基づいて考察したところ、前者のラジカルでは非平面的な水素付加によって共役 π 電子系の安定性が破られていることに由来することがわかった。

さらに分子動力学法によって、以上のような電荷分布の柔らかさの違いが溶液内の拡散係数に反映されることを示した (図 3)。ある種の芳香族ラジカルでは、拡散係数が親分子に比べて

異常に遅いことが寺嶋らによって示されているが、本研究はその違いが分子内分極の違いによることを明らかにした。

図 3: メタノール中でのピラジンとピラジニルラジカルの拡散



4. 発表・出版実績または予定

- T. Yamamoto and S. Kato, J. Chem. Phys., 107, 6114 (1997).
- 山本・加藤 分子構造総合討論会、1998年9月松山(予定).
- S. Hayashi and S. Kato, submitted to J. Phys. Chem.
- S. Hayashi and S. Kato, submitted to J. Phys. Chem.
- 林・加藤 分子構造総合討論会、1997年10月名古屋.
- A. Morita and S. Kato, J. Am. Chem. Soc., 119, 4021 (1997).
- A. Morita and S. Kato, J. Chem. Phys. 108, 6809 (1998).
- 森田・加藤 分子構造総合討論会、1997年10月名古屋.

分子、固体および表面の電子状態の理論的研究

分 DJ2 施
実 72,153
許 240,000

Theoretical Studies of Electronic Structures of Molecules, Solids and Surfaces

○ 里子允敏 (日大文理)、久保康則 (日大文理)、石田 浩 (日大文理)

1. 研究目的

密度汎関数法は非常に多くの固体、分子などの電子状態解析に応用され、基底状態に関するエネルギーなどの物理量を再現することが分かってきた。しかし、それとともに種々の問題点も明らかになってきた。ここでは、クラスター近似では計算できない電気抵抗などの物理量の半無限系計算、時間依存密度汎関数法の線形応答理論による励起スペクトル計算、電子相関の重要なLi固体金属のコンプトンプロファイル計算、また励起分子の多重項状態エネルギー計算、計算時間がかかる動力学計算におけるモデル計算との折衷計算などの問題点にスポットをあて、できるだけパラメーターではなく第一原理計算を行い、種々の機構を明らかにするとともに計算方法も開拓することを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

2-1. 清浄金属結晶表面の電気抵抗

前年度に開発した半無限固体表面の電子状態計算コードを用いて、単純金属の清浄結晶表面の絶対零度での電気抵抗を第一原理から計算した。前年度開発した表面グリーン関数法では結晶内部の無限遠方での境界条件が異なる波動関数を直接計算できないので、エムベディング法の考え方を応用して半無限系波動関数の散乱振幅を計算する方法を新たに開発した。

2-2. Na/Al(001)の電子励起スペクトルの吸着子原子構造依存性

構造解析によると、Al(001)面上のNa吸着層の場合、Na原子は低温でc(2x2)構造、室温で表面第一層のAlと置換した合金型のc(2x2)構造を作り、電子励起スペクトルに大きな変化が生じる。我々は時間依存密度汎関数法の線形応答計算により、この実験結果を解析した。計算においてAl内部はジェリウム近似、表面数層のAl層とNa層は3次元原子層として扱う。

2-3. GW近似によるコンプトン・プロファイル計算

自己相互作用、GGAによる非局所密度近似での計算は実験結果と一致しない。そこで、GW近似によりLi固体金属の占有電子分布N(p)のフェルミ運動量(Pf)での飛び、いわゆるZ因子を計算した。基礎関数としてはFLAPW法で求めた波動関数を基底状態から14個の励起状態までを還元ゾーン内で289のk点に対して用意する。これらのk点からRPA内で動的誘電関数、自己エネルギー、N(p)を評価する。

2-4. 電子状態計算と動力学計算による合金化機構

密度汎関数法により超微粒子の電子状態と安定構造について計算を行った。金属間相互作用をもっとも簡単に取り扱う方法として、tight-binding 動力学を用いる。動力学計算において、電子状態は常に最低エネルギーの電子配置にあると仮定している。

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. 清浄金属結晶表面の電気抵抗

欠陥のない完全結晶表面でも、2つの機構により有限の電気抵抗が生じる：(1)等しい面内結晶運動量を持った2つ以上の散乱波が存在する場合 (Umklapp過程)、(2)結晶内部に表面に対応する結晶面に関する鏡映対称性がない場合 (例えばAl(111)面で伝導電子が散乱される時)。計算で得られた清浄Al(111)表面の電気抵抗は、この第2の機構によりAl(001)表面の電気抵抗より6倍も大きくなる。これは原子密度の高い平らな表面ほど電気抵抗が小さいという従来の直感的理解を覆す重要な機構であることが分かった。

3-2. Na/Al(001)の電子励起スペクトルの吸着子原子構造依存性

低温構造ではNa吸着層に2次元自由電子的なNa3s共鳴バンドが形成するが、室温構造では合金化によりAlとNaの軌道混成が増大し、Na3s共鳴準位は広がって殆ど消失する。これを反映し、スペクトルには低温構造においてNa多重極表面プラズモンによるピークが5eV付近に、室温構造ではこの集団励起ピークは非常に弱くなる。この振る舞いは実験結果をよく再現している。

3-3. GW近似によるコンプトン・プロファイル計算

N(p)の電子気体モデルからのズレはPf付近で特に顕著であることが判明した。これは、主にp-電子状態の異法的分布に起因した電子相関効果が重要であり、<110>方向では、他の方向と比べてZ因子がかなり小さくなることが示された。GW近似で得られた<100>方向のZ因子は0.25程度で、実験で見積もられた<100>方向のZ因子の0.1程度で電子気体モデルでの0.5に比べ一致する。実験値と比べると大きいように見えるが、実験によるZの見積もりは、ある仮定に基づいており、これらのことを考慮すると、このGW近似による計算値は有用な指針を与えるものと思われる。

3-4. 電子状態計算と動力学計算による合金化機構

Cu原子の吸着量の少ないとき、Cu原子は、Auクラスターの表面上に吸着した位置をとるが、吸着量が増すとともに、Auクラスター表面でAu原子間隔が広がり、Cu原子が表面内に入り込んだ安定構造が得られる。これらの安定構造は、最初Cu原子を表面外に置いた初期構造から、力の働く方向に原子を移動させて得られた安定構造で、エネルギー障壁を越えることなく、到達する安定構造である。この計算結果は、絶対零度でも、Cu原子の吸着量を増すと、完全には混合しないけれども表面Au原子を押し広げ、表面内へCu原子が侵入する事を示している。

4. 発表・出版または予定

H. Ishida : Surf. Sci. 388, 71--83 (1997). H. Ishida : Phys. Rev. B57, 4140--4144 (1998).

久保 : 国際会議 (Sagamore XII "charge, spin and momentum densities", Canada, Wasukesiu August(1997))

Kubo : Applied Surface Science 116, 335 (1997) Kubo : Phys. Rev. B56, 10192 (1997)

Kubo : J.Phys.Soc.Jpn 66, 2236 (1997) Kubo : J.Phys.Soc.Jpn 66, 2777 (1997)

里子 : 「表面」Vol 35, No9, 1-16(1997)、広信社

里子 : 日本大学紀要 Vol 33, 187-219 (1998)

分	DJ7 施
実	35,759
許	40,000

量子化学計算を用いた自動的な改善による、 動力学用ポテンシャルの効率的生成

Efficient generation of potential energy functions
for dynamical calculations from the automatic improvement
using quantum-chemical computations

○石田 俊正 (静岡大工)

1. 研究目的・内容

計算機の発展に伴い、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が行われるようになってきた。しかしながら、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、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。

最近、Collins らは 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良法を提案した [1]。我々はこの方法に改善を加え、 H_2+H 系に適用し、ポテンシャルを自動生成し、85 点の *ab initio* 計算でほぼ収束した反応断面積が得られることを示した [2]。この結果から、この方法はポテンシャルの自動的な生成に有力な方法であることが示唆される。

そこで、本年度はこの方法を



系に適用した。この系は安定な中間体(水分子)を経る反応であり、単純な鞍点を経る $H + H_2$ 系とはかなり異なると考えられる。

また、第一種超励起状態からのイオン化であるペニングイオン化の理論的研究も行った。

2. 研究方法・計算方法

Shepard 内挿法では、内挿に用いる点(内挿点) (Z_i) で Taylor 展開を行い、その内挿点に、距離で決まる重みをかけて任意の点の値を表現する：

$$V(\mathbf{Z}) = \sum_i^{N_d} w_i(\mathbf{Z} - \mathbf{Z}_i) T_i(\mathbf{Z} - \mathbf{Z}_i) \quad (2)$$

ここで、 w_i が重み関数、 T_i が Taylor 展開を表す。Taylor 展開は通常 2 次までの展開としている。また、 Z としては、原子核間の距離の逆数をとっている。原子核間の距離そのものでなく、その逆数をとることにより、 H_2-H 系においては、等価な核配置でないわずかに 2 核配置をとることによりポテンシャル面を定性的に表せることがわかって [2]。

数十から数百の内挿点を取り、粗いポテンシャルを仮に定めた後、トラジェクトリをそのポテンシャル面上で走らせ、よく記述できていなかった核配置の点を展開に加えることにより、ポテンシャル面を改善した。

また、乱数を用いてポテンシャル面を生成する方法を試みた。試みたのは、ランダムサンプリング、擬マイクロカノニカルサンプリング、カノニカルサンプリングである。

用いたプログラムは自作した。

3. 研究成果

$O-H_2$ 系では、ポテンシャルを粗く記述することがうまくいかなかったので、まずその原因を調べることにした。二つの H 間の距離を縦軸 ($r(HH)$)、水素間の midpoint から O までの距離を横軸 ($R(O-HH)$) にとり、 R と r の間の角度を 90° に固定して等高線図を描いて、原因を調べた。 $R(O-HH)$ の大きいところでは、内挿点の間隔が大きくなって記述はよかった。この領域では、ポテンシャル面は Morse 関数でよく表されると考えられる。 H_2-H 系においても核間距離が大きいところでは、Morse 関数でよく近似できるので、原子間距離の逆数を変数にとった Shepard 内挿法は Morse 関数でよく近似できるポテンシャルには強いことがわかる。一方、 $r(HH)$ の大きく、内挿点の間隔が広がっているところで記述が悪くなっていた。この記述は重み関数の広がりを変えても特に改善が得られなかった。そこで、サンプリングにトラジェクトリに頼らない方法として、乱数を用いる方法を試みた。

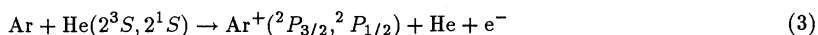
ランダムサンプリング、カノニカルサンプリングとも条件を選べば、かなりよく H_0 らのポテンシャルの結果を再現できることがわかった。とくに、カノニカルサンプリングは、最もよい結果を与えた。これは、この反応で重

要な中間体の構造に近い幾何学的配置が有効にサンプルされるためと考えられる。ただし、カノニカルサンプリングには熱平衡化のステップが必要なため、ランダムサンプリングがこの点で有利であると考えられる。一方、擬マイクロカノニカルサンプリングの結果が少し劣ることがわかった。トラジェクトリのサンプリングが有効でないことを反映していると考えられる。

H₂ + H 系に適用した場合は、ランダム・擬マイクロカノニカルサンプリング法はトラジェクトリによるサンプリングとほぼ同様な結果になったが、カノニカルサンプリングは劣ることがわかった。この系では反応経路に中間体がなく、反応に重要なのは遷移状態（鞍点）付近の形状であるため、カノニカルサンプリングが不利になるためであると考えられる。

現在までのところ、どちらの系でもそこそこの効率を与えるのは、ランダムサンプリングであるという皮肉な結果になっている。これは、ポテンシャル形状が全くわかっていない場合には、偏見なくサンプリングするのがよいきわめて当然のことを示していると考えられる。また、系のポテンシャル形状によって、最適なサンプリングが異なるということは、ある程度のポテンシャル形状がわかっている場合（多くの場合、あてはまると考えられるが）それに応じたサンプリングが必要であることを示している。

ベニングイオン化については、



系についてスピン軌道相互作用、三重項励起種と一重項励起種の相違などを議論した。

表 500 点をサンプルしたときの反応断面積、生成物 OH の振動準位の平均値、各振動準位の回転準位の平均値。H₂分子の初期振動・回転準位はそれぞれ 0,1 とし、衝突エネルギーは 5kcal/mol(0.217eV) である。1000 本のトラジェクトリの平均である。

sampling	E/eV	σ/au	< v >	< j >					
				0	1	2	3	4	5
random	< 0.5 ^a	54.9 ± 2.1	1.4	22	19	16	13	10	6
micro canonical	0.217 ^b	52.3 ± 2.1	1.9	20	18	14	13	11	7
canonical	2.0 ^c	58.8 ± 2.2	1.5	22	19	16	13	10	6
canonical	2.5 ^c	55.5 ± 2.1	1.8	22	19	15	13	9	7
exact ^d		60.0 ± 2.2	1.6	21	20	16	13	8	5

^a: E=0.5kcal/mol 以下の時採択した。

^b: 衝突エネルギーの上下1%に入る場合に採択した。

^c: T = E/k_Bにより温度に直したものを温度として用いた。

^d: Ho らのポテンシャルを用いた場合。

参考文献

- [1] Collins et al, J. Chem. Phys. 100, 8080(1994); 102, 5647(1995); 103, 9669(1995); 104, 4600(1996).
 [2] T. Ishida and G. C. Schatz, J. Chem. Phys. 107, 3558-3568 (1997).
 [3] T-S. Ho et al., J. Chem. Phys. (1996).

4. 発表・出版実績または予定

石田・片桐 Chem. Phys. Lett, 274, 293-298 (1997).

石田・Schatz J. Chem. Phys. 107, 3558-3568 (1997).

石田 J. Phys. Chem. A 102(13), 2283-2288(1998).

石田、片桐 9th International Congress of Quantum Chemistry(P138) 1997年6月 Atlanta, USA.

石田、Schatz 1997 計算化学・理論化学討論会(1016) 1997年6月 東京

石田、Schatz 分子構造総合討論会(1AP06) 1997年10月 名古屋

石田、The Okazaki COE conference on "Molecular Science of Excited States and Nonadiabatic Transitions" 1998年3月 岡崎

分	DN3 施設
実	10,080
許	214,400

経路積分セントロイド分子動力学計算による量子固体・液体の 量子統計力学的ダイナミクスの研究

Path integral centroid molecular dynamics simulations

on the quantum statistical dynamics of quantum solids and liquids

○ 衣川 健一・飯田 雅康 (奈良女子大理)

I. 研究目的・内容

低温の凝縮相中の水素のように、体系の構成分子の運動に量子効果が生じながら、しかも体系は温度・圧力の定義されるような多自由度の分子集団である場合、分子の量子動力学を数値的に追跡するために時間依存のシュレディンガー方程式を解くことは、実在の化学系に対してはこれまで必ずしも成功を収めていない。しかし、経路積分セントロイド分子動力学(CMD)法(Cao and Voth, 1994)によれば、多自由度系の半古典的実時間動力学を分子動力学シミュレーションの技法を使って比較的簡便に計算できる。また、一定の熱力学条件下での体系・分子の挙動を調べる上では、純粋に量子力学的な数値計算法よりも、統計力学に基づくこのような方法論が望ましいであろう。CMDでは、平衡状態の密度行列に現れる量子粒子の環状の虚時間経路(量子・古典同型対応の“ネックレス”)の中心(セントロイド)が、セントロイドの感じる平均力のポテンシャル(=粒子間ポテンシャルの、虚時間経路の中間点の配置平均)から来る力に従って古典的に運動すると扱われる。量子粒子の空間分散があまり強烈でない場合(例えば凝縮系における分子のように、分子間の斥力によって空間的に存在範囲が制限されている場合)には、セントロイドという一種の集団座標が個々の分子の量子動力学をよく記述する。本プロジェクトでは、CMDシミュレーションを行って、

- (1) **量子固・気界面系**: リチウム原子をドーブしたパラ水素スラブの融解の量子動力学
- (2) **量子液体**: 液体パラ水素の集団量子動力学

の2つのテーマの研究を行った。

II. 研究方法・計算方法

CMD法では、I番目の量子粒子のセントロイド座標 \mathbf{R}_i の従う半古典的運動方程式は

$$M_i \ddot{\mathbf{R}}_i(t) = \frac{\int \cdots \int \prod_{i=1}^N \prod_{j=1}^P d\mathbf{r}_i^{(j)} \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_i^{(C)}) F_i(\mathbf{R}_1^{(C)}, \dots, \mathbf{R}_N^{(C)}) \exp[-\beta S(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\})]}{\int \cdots \int \prod_{i=1}^N \prod_{j=1}^P d\mathbf{r}_i^{(j)} \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_i^{(C)}) \exp[-\beta S(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\})]} - M_i \dot{\mathbf{R}}_i \dot{\xi}_i$$

である。ここで、 S は物理系のハミルトニアン、 $\mathbf{r}_i^{(j)}$ はi番目の粒子のセントロイドの座標である。右辺の第2項はセントロイドの温度 T を一定に保つために接続された Nosé-Hoover chain 型熱浴 $\{\xi_i\}$ による摩擦項であり、この付加項の効果によってセントロイド座標は設定温度に対するカノニカル分布を生じるようになる。上式の多重積分の計算は従来からの「経路積分 Monte Carlo」シミュレーションと等価である。この部分の計算と同時に、セントロイド座標自体の定温分子動力学(MD)計算(上式の動力学)を並行して行う。従って、CMDシミュレーションでは、セントロイドの時間発展に加えて、経路積分 Monte Carlo で得られる static な物理量の計算を包含している。また、古典MDの技法を利用することによって、任意の熱力学的外部条件に対応した統計アンサンブルに対するシミュレーションが可能である。プログラムはアルゴリズム[1][2]とどまに完全自作した。

III. 研究成果

- (1) リチウム原子をドーブしたパラ水素スラブの融解の量子動力学[3][5]

パラ水素の hcp 格子を c 軸方向に6層積み上げ ab 軸方向にのみ周期境界条件を課した、半無限表面を持つスラブ(厚板)を設定した。その内部に Li 原子を1個ドーブし、温度や点欠陥のタイプによって分子のダイナミクスがどのように異なるかを2.5~14.7Kの範囲での定温CMDシミュレーションによって調べた(分子数208~216個)。この研究の目的は、[1]

で研究したクラスターのサイズを極限まで大きくした場合(表面が無限大の大きさを持つ場合)に、内部にドーブしたLi原子が表面に出てくるかどうかを調べるものである。本研究の結果、一般に Li 原子はスラブ内によくトラップされること、Li 原子が内部から表面に飛び出してくるのは温度が十分高くしてスラブ全体が融解し、かつ Li 原子から表面への径路が予め開いている場合に限ることがわかった。さらに融解したスラブの各層内のパラ水素分子は2次元的な拡散を呈することもわかった。

(2) 液体パラ水素の集団量子動力学[4][6]

液体水素は典型的な量子液体であるので、その動的性質を計算で調べるためには核の量子化を取り込んだ量子動力学の手法を用いなければならない。本研究では、CMDシミュレーションでパラ水素液体の動的構造因子 $S(k, \omega)$ を計算することによってその集団運動を調べた。量子液体の集団運動を数値シミュレーションで調べた研究はこれまでない。

14. 7K、0気圧のパラ水素液体(分子数256個)に対する Andersen-Nosé-Hoover chain 型の定温定圧CMDシミュレーションを行った。この計算は量子 Boltzmann 統計に従うNPTアンサンブルに対するシミュレーションということになる。得られたトラジェクトリーから中間散乱関数 $F(k, t)$ を計算し、それをフーリエ変換して動的構造因子 $S(k, \omega)$ を求めた。散乱ベクトル長 k は、 $0.29 \leq k \leq 5.9 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で取った。

パラ水素分子の平均自乗変位から評価された自己拡散係数は、 $3.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ で、これは同温度の実験値 $4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ や、Caoらの14 KのCMDによる計算値 $3.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ にほぼ一致した。

計算された動的構造因子 $S(k, \omega)$ の一部を図1に示す。散乱ベクトル長 k の小さい領域で、 50 cm^{-1} 以下に明らかな音響様モードのピークが現れていることがわかる。このモードのものともみられるピークは高 k 側では消滅している。特に、 $k=2.00 \text{ \AA}^{-1}$ では、振動数0付近のモードが大変強く現れている。この散乱ベクトル長は静的構造因子 $S(k)$ の最大値に対応しており、古典流体で観測された de Gennes の構造緩和の slowdown が量子液体においても存在することを示している。

各 k におけるスペクトルに現れたピーク振動数を k に対してプロットした、いわゆるフォノンの分散関係から音速を評価すると、 $1780 \pm 370 \text{ ms}^{-1}$ となり、計算値と同密度に対する実験値 1350 ms^{-1} とほぼ一致した。これは量子液体の集団的ダイナミクスが CMD シミュレーションで的確に計算されることを示している。実験では中性子非弾性散乱で観測された動的構造因子は、同じく 14.7 K に対するもので、 $0.7 \leq k \leq 3.1 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で調べられているが、 1.0 \AA^{-1} 以下の領域では、十分に広い振動数範囲の観測がされていない。

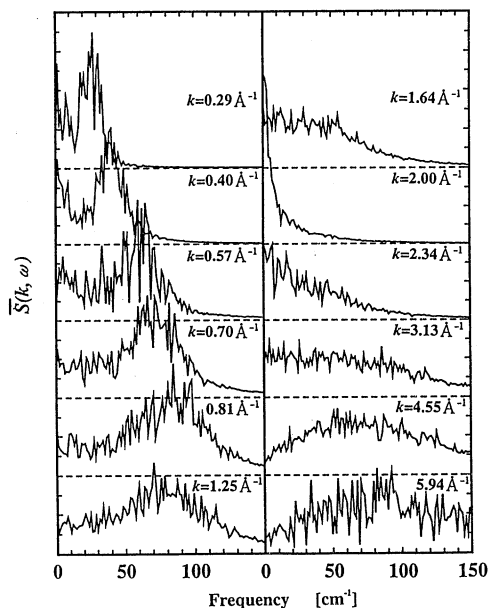


図1. 液体パラ水素の動的構造因子。

IV. 発表

- [1] K. Kinugawa, P.B. Moore, and M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* 106, 1154 (1997).
- [2] 衣川健一, 物性研究 68, 455 (1997).
- [3] K. Kinugawa, P.B. Moore, and M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* 108 (1998), to appear.
- [4] K. Kinugawa, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
- [5] 衣川健一, P.B. Moore, M.L. Klein, 第11回分子シミュレーション討論会、(倉敷、1997年12月)。
- [6] 衣川健一, 同上。

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

分 DN5 施

実 61,615

許 56,000

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)、
新居弘教 (鳥取大工) 制野かおり (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、昨年度から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と東大物性研の荻津氏によって作成されたものを併用して用い、Kleinmann-Bylanderによる局所化を入れた、norm-conservingのpseudopotentialを使って計算する。擬ポテンシャルは小林一昭氏 (無機材研) の作成したものを使用した。

3. 研究成果

これ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年度から9年度にかけて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。実験結果と比較すると、3層より7層、7層より9層の結果が飛躍的に実験と近い光電子分光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。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。

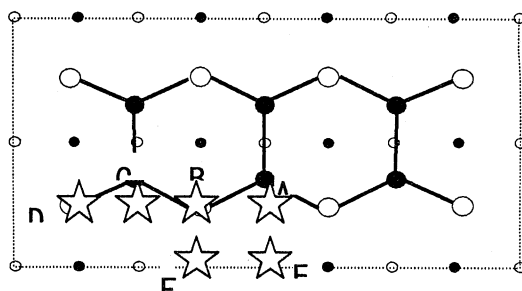
Car-Parrinello的な第一原理分子動力学計算では、BerlinのFritz-Haber研究所が作成してネットワークを通じて公開されているバージョンのプログラムfhi96mdで計算を進めていたが、半導体表面の計算には事実上不可欠な、計算に用いるスラブの裏側表面を水素で終端する設定が困難な入力データ構造になっているため、より各種設定やプログラムの修正のしやすい荻津格氏（東大物性研）のプログラムNoptを用いて計算していくことに切り替えた。このプログラムはKleinmann-Bylanderによる局所化のアルゴリズムを用いた大幅に必要な記憶容量の削減をねらったバージョンであるが、Vanderbild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。

As終端のGaAs(100)表面については以前より実験的にかなり調べられていて、その上のGa原子の運動についても計算がかなり行われている。一方最近になってA. Ishii and T. KawamuraによってGa原子とAs原子を独立に扱う2成分MBE成長についてのモンテカルロ・シミュレーションが行われて結果は実験のRHEED振動とほぼ一致し、この結果からGa原子と同様にAs原子の運動もMBEに寄与することが分かった。そのようなわけで、今までの研究報告は少ないが、Ga終端表面上のAs原子の運動の研究も同様に重要であると思えるので、我々は計算の最初の例としてGa終端表面上のAs原子のhopping barrier energyに注目して計算を行った。

平面は基底を用い、カットオフエネルギーは14.7Ryとした。電子状態の緩和方法は共役勾配法で行った。計算モデルは、先に述べたGa終端β(4x2)構造で、原子層6層に下部を水素終端させ、真空層を原子層6層分とったスラブモデルを用いた。

- Hopping B→A : 0.16 [eV]
- Hopping E→A : 0.06 [eV]
- Hopping E→C : 0.16 [eV]
- Hopping D→A : 0.05 [eV]
- Hopping B→F : 0.10 [eV]



MBEシミュレーションで用いられている拡散バリアエネルギーよりもかなり小さい値となる。それに加えて、各PositionでのGa終端表面上のAs原子のTotal Energyにほとんど差がない。

分子研の計算機では、全計算時間が130hだったので、原子8個程度の小さな系の電子状態計算を10~20回程度しか出来なかった。主記憶が1GBまで使えることは今の系(c(4x2))の計算が可能なのですが、1回あたりの計算が12時間であると、現在の計算は長時間ジョブなので計算できることはかなり限られる。そこで、平成10年度は第一原理計算の大規模さをさせて、クラスター計算も取り入れて計算していく方針である。

4. 研究発表実績又は予定

- 1) A. Ishii and T. Kawamura, Applied Surface Science in press
- 2) A. Ishii and K. Yamada, "Theory of angle-resolved photoemission calculation with circular polarized light" 1996, Surface Science 363 262-267
- 3) 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

分 DP6 施
実 15,391
許 16,000

Ab Initio Study on Chemical Reactions

○長岡伸一、楠木淳也、西岡千帆、西奥義憲（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、(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、(4)有機磁性体の性質の研究、(5)酸化チタン表面への吸着の研究を行った。本稿においては(4)のなかの、「フェルダジルホモビラジカルとヘテロビラジカルの磁気的性質の *ab initio* 計算による研究」について述べる。

常温における有機ラジカル強磁性体の開発は、最近多くの研究者によって興味を持たれている。我々は、新規合成した 1,1',5,5'-Tetramethyl-6,6'-Dithioxo-3,3'-Biverdazyl Homo-Biradical (BiDTV、図1)と 3-(2',6'-di-*t*-Butyl-4'-Phenyl)-1,5-Dimethyl-6-Thioxoverdazyl Hetero-Biradical (TBPDTV、図1)の *ab initio* 計算を行い、これらのラジカルの電子状態を明らかにすることを試みた。

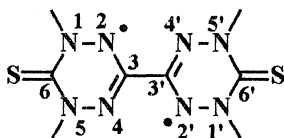
2. 研究方法・計算方法

ab initio 計算は、GAUSSIAN94 プログラムを用いて行った。ROMP2法を使い、基底関数として6-31G*を用いて計算を行った。

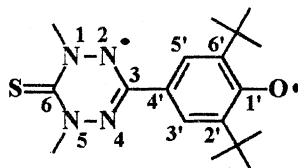
3. 研究成果

BiDTVでは一重項状態がほとんど三重項状態に縮退しているが、TBPDTVでは三重項状態が一重項状態よりずっと安定であるという計算結果が得られた(表1)。これらの結果は、BordenとDavidsonの方法[1,2]に基づいた予想や実験結果とよく一致している。ROMP2計算によって評価される電子相関は、BiDTVの基底状態のスピンと磁気的性質に大きな影響を与える。本研究成果は、J. Mol. Struct. (THEOCHEM)で印刷中である[3]。

Fig. 1 Molecular Structure



BiDTV



TBPDTV

Table 1 Computational total energies (au) of BiDTV and TBPDTV

BiDTV		TBPDTV		
singlet	triplet	singlet	triplet	
¹ A _g	³ B _{1g}	¹ A ₁	³ B ₂	
ROMP2/6-31G*//ROHF/6-31G*	-1386.2722	-1386.2735	-998.3949	-998.4124
ROHF/6-31G*//ROHF/6-31G*	-1384.1473	-1384.2355	-996.4129	-996.4893

[1] W. T. Borden and E. R. Davidson, J. Am. Chem. Soc., **99** (1977) 4587.

[2] W. T. Borden, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **232** (1993) 195.

[3] S. Nagaoka, K. Mukai and U. Nagashima, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), in press.

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: 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. A, 101 (1997) 3061.

2: Intramolecular Proton Transfer in the Triplet State of 1-(Acylamino) Anthraquinones

S. Nagaoka, S. Yamamoto and K. Mukai/

J. Photochem. Photobiol. A, 105 (1997) 29.

3: Nodal-Plane Model in Excited-State Intramolecular Proton Transfer

S. Nagaoka and U. Nagashima/

Trends Phys. Chem., 6 (1997) 55.

(2) ビタミンEの抗酸化反応

1: ビタミンEの抗酸化反応機構

長岡伸一、井上雅代、西岡千帆、西奥義憲、向井和男

KEK Proceedings, 97-4 (1997) 20.

2: Kinetic Study of Free-Radical-Scavenging Action of Flavonoids in Homogeneous and Aqueous Triton X-100 Micellar Solutions

K. Mukai, W. Oka, K. Watanabe, Y. Egawa, S. Nagaoka and J. Terao/

J. Phys. Chem. A, 101 (1997) 3746.

3: Kinetic Study of Free-Radical-Scavenging Action of Flavonoids in Homogeneous and Aqueous Triton X-100 Micellar Solutions

K. Mukai, W. Oka, K. Watanabe, Y. Egawa, S. Nagaoka and J. Terao/

Food Factors for Cancer Prevention, eds. H. Ohigashi et al., Springer, Tokyo, 1997, pp. 627-631.

(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

1: Study of Ion Desorption Induced by Core-Level Excitations of Condensed $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ by Using Photoelectron-Photoion Coincidence Spectroscopy (PEPICO) Combined with Synchrotron Radiation.

K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Urisu and S. Nagaoka /

Surf. Sci., 377-379 (1997) 376.

2: 電子-イオン・コインシデンス分光法を用いた表面分子の内殻電子励起に由来するイオン脱離の研究

間瀬一彦、永園充、田中慎一郎、長岡伸一

放射光、10 (1997) 375.

3: Site-Specific Fragmentation Following Si:2p Core-Level Photoionization of $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ Condensed on a Au Surface

S. Nagaoka, K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Urisu and J. Ohshita/

J. Chem. Phys., 107 (1997) 10751.

4: Site-Specific Fragmentation Following Core-Level Photoexcitation of Organosilicon Molecules in the Vapor Phase and on the Solid Surface

S. Nagaoka, K. Mase and I. Koyano/

Trends Chem. Phys. 6 (1997) 1.

複雑流体の動的過程

分	DQ2 施
実	87,173
許	88,400

Dynamic Processes of Complex Fluids

○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、大口晃司 (名大工)

1. 研究目的・内容

複合液体 (complex fluids) 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構造を持つ液体であり、基礎科学の立場からも応用面からも極めて重要である。我々は平成2年度からこうした系の計算機実験による研究を進めており、DNA分子の輸送過程・コロイド分散系のダイナミクス・会合性液体の相変化過程・高分子膜中の輸送過程などを扱ってきた。研究メンバーの異動などにより、本課題名でのプロジェクトは本年度で終了させることとなり、当初予定とは変わって本電子計算機センターでの大規模な計算はあまり行わなかったが、本課題の中では以下の成果を挙げた。

2. 研究方法・計算方法

主として分子動力学法を用いて、核生成過程 (気相からの液滴生成、液相からの気泡生成) のダイナミクス、および高分子膜中の低分子輸送のダイナミクスを研究した。

3. 研究成果

【核生成過程の動力学】

(1) 不均質気相核生成^{1,2)}: 昨年度までに純物質蒸気の均質核生成過程を研究してきたが、既存核が存在する場合一例えば過飽和水蒸気中にイオンが存在する状況を調べるために、Lennard-Jones 蒸気中に相互作用を10倍に強くした分子を数個導入して不均質核生成過程を追跡した。三重重点付近では純蒸気の場合は過飽和度 S が1.4程度まで大きくないと核生成が観測されないのに対し、図1 (左) に示すように、 $S=8$ 程度で核生成が起きる。さらに過飽和度が下がると、右図のように既存核を蒸気分子が1層程度覆ったクラスターが安定に存在する。これは、イオンによる極性分子の核生成と定性的に類似の現象であり、クラスターサイズに対してクラスター生成自由エネルギー曲線が途中で極小をもつことを示唆する。現在、自由エネルギーの定量的評価を進めている。

(2) 溶存気体存在下での気泡生成^{2,3)}: 昨年度までに純液体を一様に引っ張る (負圧をかける) ことによる均質核生成的気泡生成の分子動力学計算を行い、核生成速度が理論的予想よりも数桁~十数桁大きいことを見いだした。本年は、溶存気体がある場合一例えばビールの栓を抜く時一の気泡発生について研究した。最初は一様に溶けていた溶存気体は減圧とともに濃度揺らぎによってクラスター化を形成し、そこから気泡が発生する。気泡の表面に吸着していた気体分子 (図2) はやがて気泡内部に脱離して行く。濃度揺らぎを契機とする気泡生成は純液体の場合とは大きく異なり、内圧変化 (図3) も純液体の場合とは異なってゆっくりとしている。これは、気泡成長に溶質の物質拡散が支配的であることを意味している。

【高分子膜の構造と物性】^{4,5)}

昨年度に引き続き、ポリエチレン膜の構造と低分子収着挙動について解析を行った。ガラス転移点 (400 K程度と推定される) よりも低温においては図4のような規則的な表面構造が観測され、ポテンシャル面の窪みから吸着分子が潜り込んで行くことが確認された。高温においては、表面構造には規則性は観測されない。得られた等温収着量は、実験 (膜厚がシミュレーションの数百倍) に比べて1桁大きく、表面吸着の影響が大きいことがわかる。また、吸着分子の平均寿命 (吸着から脱離、または吸着から内部吸収までの平均時間) を詳細に解析することにより、高分子膜透過のダイナミクスを吸着→吸収→拡散→脱離の各ステップに分けて定量的に理解することが可能となった。

4. 発表・出版実績

- [1] Ohguchi, Yasuoka, Matsumoto, 72th ACS Colloid & Surface Sci. Symp. (Pennsylvania, June, 1998).
- [2] T. Kinjo, K. Yasuoka, K. Oguchi and M. Matsumoto, IUMRS Conf. (Tokyo, September, 1997).
- [3] T. Kinjo and M. Matsumoto, J. Chem. Phys., submitted.
- [4] M. Ito and M. Matsumoto, Fluid Phase Equilibria, in press.
- [5] M. Ito and M. Matsumoto, J. Chem. Phys., submitted.

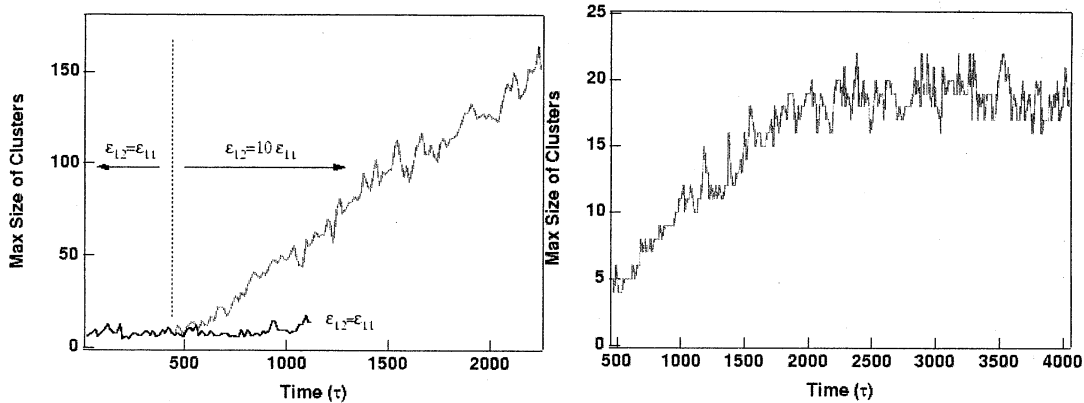


Fig. 1 Size change of a heterogeneous cluster with supersaturation ratio = 8 (left) and 2 (right).

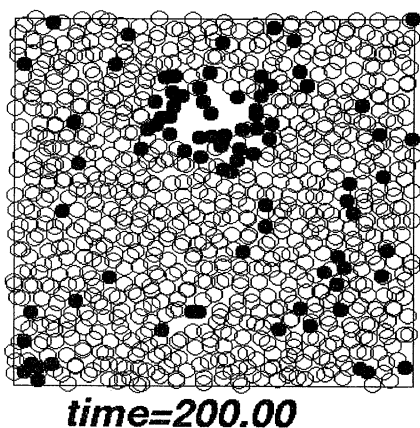


Fig. 2 A snapshot of bubble formation of gas-liquid mixture.

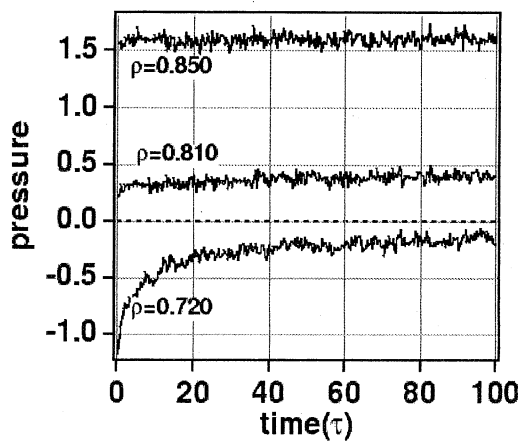


Fig. 3 Pressure change during bubble formation of gas-liquid mixture.

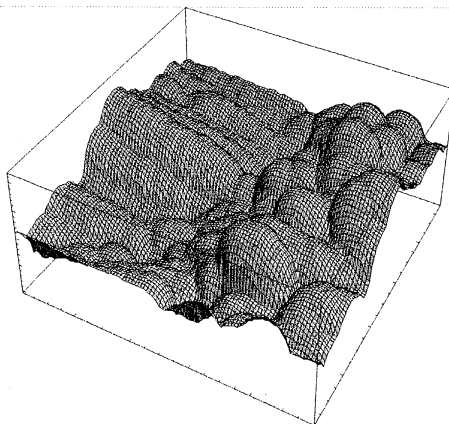
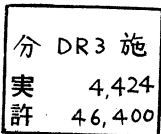


Fig. 4 Equi-potential surface of polyethylene film surface at low temperature (300K).



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、ポテンシャルの形状の相異による磁気伝導現象の違いや、非平衡電流分布を詳しく調べた。

2. 研究方法、計算方法

方法は、主に擬一次元格子模型を用いた数値計算によるものである。計算に用いた系はサンプル領域の両側にリード線が接続した形状をしている。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) Keldysh の非平衡 Green 関数を Recursive Green 関数法を用いて求める。得られた Green 関数 F から局所電流分布を求める。全電流は、形式的に Landauer 公式を非平衡状態へ拡張したものとなる。

3. 研究成果

(1) リング型ポテンシャルによる散乱

量子細線中にリング状の低い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、高磁場領域に短い周期を持つディップと長い周期を持つディップが現れた[図1の◇印]。また、高磁場で伝導モードが消失する近傍では極めて線幅の細いピークが多数現れた[図1の◆印]。これらのディップ、およびピークにおける電流分布、波動関数を調べる

ことにより、周期的ディップ及びピークの現れる原因が、リングの内側または外側を回る局在状態を介して、両方の端状態間に共鳴トンネルが起こるためであることが解った。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逆周りの電子軌道に挟まれたそれぞれの領域に対する Aharonov-Bohm 効果によるものである。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。磁気伝導度のディップ、及びピーク構造を端状態間の共鳴トンネル現象であるとして、局在状態を調べるため、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、数値的対角化計算を行い固有値分布の磁場依存性を調べた（図2）。図1の伝導モードが1の領域におけるピーク及びディップは、主量子数 $n=0$ を持つ固有値がフェルミエネルギーと交わる点であり、曲線の傾きにより周期が大きく変調されていることが解る。伝導度ディップは固有値分布とよく対応している。磁気伝導度曲線における高磁場におけるピークは（図1）、リングの外側の電子状態が方位量子数 l の増加に伴い、量子細線の端方向に広がるため、透過率が非常に小さくなり（ディップの幅が広がる）、このとき、入射エネルギー (E_F) が内側軌道の準位に一致することにより端状態間の共鳴トンネル現象が起こり、透過率が1となるために生じたものである（図3）。

(2) 非平衡電流の数値計算

磁場印可下に於いて、二重ポイントコンタクト構造を持つ試料における局所電流を Keldysh の方法に従い計算した。非平衡渦電流を詳しく調べた。

4. 発表、出版実績または予定

- 野々山、中村 電子材料シンポジウム 97年7月
- 野々山、小栗 日本物理学会 97年9月（神戸）
- 野々山、小栗 日本物理学会 98年4月（習志野）
- S. Nonoyama and A. Nakamura, Phys. Rev. B54, 2635 (1996).
- S. Nonoyama and A. Nakamura, Phys. Lett. A227, 395 (1997).
- S. Nonoyama, Phys. Lett. A233, 457 (1997).
- A. Nakamura and S. Nonoyama, Phys. Rev. B56, 9649 (1997).
- S. Nonoyama and A. Nakamura, Phys. Lett. A240, 334 (1998).
- S. Nonoyama and A. Oguri, Phys. Rev. B57, 8797 (1998).

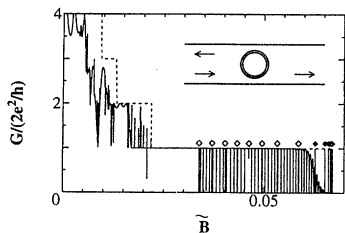


Fig. 1. The magnetic field dependence of conductance G for the quantum wire including a ring-shaped obstacle with $\nu = 0.5f$. The dotted line indicates the conductance for a perfect wire. An open diamond mark shows the position where the two dips gather closely. Note that the dip marked by the fifth diamond (from the left) is a rather broad single dip, compared with the other dips; the minimum conductance value is 0.78. A closed diamond mark indicates the position where the conductance peak appears. The inset shows the schematic of the system. The arrows indicate the direction of the edge current.

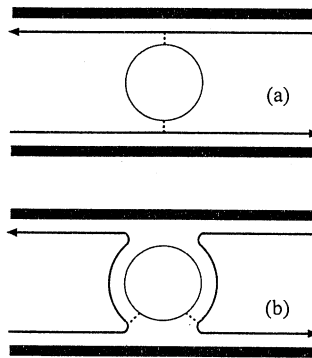


Fig. 3. Schematic views of the edge and local states. The thick and thin solid curves represent the edge and local states. The dotted lines show (a) resonant reflection and (b) resonant transmission.

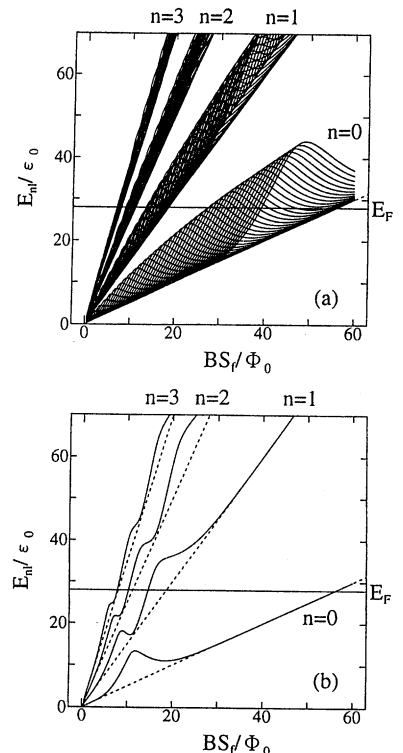


Fig. 4. (a) Magnetic field dependence of the energy levels of the eigenvalues for several values of the quantum number of the angular momentum l ($0 \leq l \leq 41$). For each n , the angular momentum of the lowest curve is $l=0$; the value of l of the upper curve increases by 1. The horizontal solid line represents the Fermi energy E_F (see text). (b) Magnetic field dependence of the energy level of eigenvalues for $n = 0, 1, 2, 3$ and $l = 9$. The broken lines indicate the energy $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$.

分	DS3	施
実	49,653	
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、辻武正、東南健二、高嶋宏之、坂田幸司、古高誠也、石本文治（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、NMR分光法により決定する。今回は以下に示す分子について計算した。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を用い、構造最適化と基準振動計算を実行した。基底関数は6-31G**を使用した。計算の対象分子と計算レベルは以下の通りである。N-クロロシクロプロピルアミン; MP2, N,N-ジクロロシクロプロピルアミン; MP2, N,N-ジクロロシクロブチルアミン; RHF, N,N-ジクロロイソプロピルアミン; MP2, N,N-ジクロロ-tert-ブチルアミン; MP2, N-メチル-2-プロパンイミン; MP2, N-アセチルプロリンアミド; RHF (最適化のみ実行), ベンズアミド; MP2, 酢酸フェニル; MP2, 安息香酸tert-ブチル; RHF, MP2 (RHFのみ基準振動計算実行), 2,5-ジメチルフラン; MP2, trans-アゾキシベンゼン; RHF, BP86 (BP86のみ基準振動計算実行), trans-アゾベンゼン; BP86, エトキシベンゼン; RHF, MP2 (RHFのみ基準振動計算実行)。

2-メトキシエタノール, 3-メトキシ-1-ブタノールについては、溶媒とエネルギーをpolarized continuum model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 (ベンズアミド、酢酸フェニル、安息香酸tert-ブチル、2,5-ジメチルフラン、trans-アゾキシベンゼン、trans-アゾベンゼン、エトキシベンゼン) 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。得られた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

N-クロロシクロプロピルアミン、N,N-ジクロロシクロプロピルアミン、N,N-ジクロロシクロブチルアミン、N,N-ジクロロイソプロピルアミン、N,N-ジクロロ-tert-ブチルアミン

シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、イソプロピルアミン、tert-ブチルアミンとN-クロロコハク酸イミドの反応生成物の赤外スペクトルを測定した。これを上に示した分子の計算スペクトルと比較して、生成物の同定を行った。

N-メチル-2-プロパンイミン (図1)

N,N-ジクロロ-tert-ブチルアミンとKOHの反応生成物の赤外スペクトルを測定した。これを計算で得られたスペクトルと比較して、この不安定種の生成を確認した。

N-アセチルプロリンアミド (図2)

プロリン残基のイミド結合についてシス型とトランス型のコンホマーが安定に存在している。この2つのコンホマーについて、二面角 Ψ に対する内部回転ポテンシャルを計算した (図3)。この結果を参考にして、二次元NMRスペクトルから溶液中で安定なコンホマーを推定した。

ベンズアミド (図4)

計算結果ではC-C(=O)結合に対する二面角 ϕ が約 25° であるコンホマーが安定であった。また、窒素原子の周りの構造は非平面であった。計算結果を参考にして、気体電子回折のデータを解析している。

酢酸フェニル (図5)

昨年度のRHFレベルの計算結果ではO-C(Ph)結合についての二面角が 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かった。MP2計算の結果では 64° の時にエネルギーが極小となった。極大点はこの二面角が 0° と 90° のときであり、極小点からのエネルギー差は1.2, 0.2 kcal/molとなった。

安息香酸tert-ブチル (図6)

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。今回は安息香酸tert-ブチルの分子構造に対する効果を検討した。計算結果を参考にして、気体電子回折により分子構造を決定した。Methyl benzoateの分子構造との比較から、tert-butyl基による誘起効果と立体効果がO=C-O部分の構造に現われていることがわかった。

2,5-ジメチルフラン (図7)

メチル基の配向の変化に対する構造パラメーターの変化を計算した。図に示した配向が最も安定であり、メチル基の内部回転ポテンシャルの障壁 V_3 は1.1 kcal/molとなった。その結果を参考にして、気体電子回折によりメチル基の内部回転ポテンシャルと分子構造を決定した。

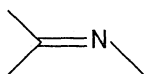


図1 N-メチル-2-プロパンイミン

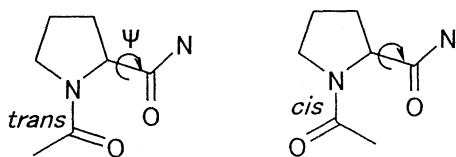


図2 N-アセチルプロリンアミド

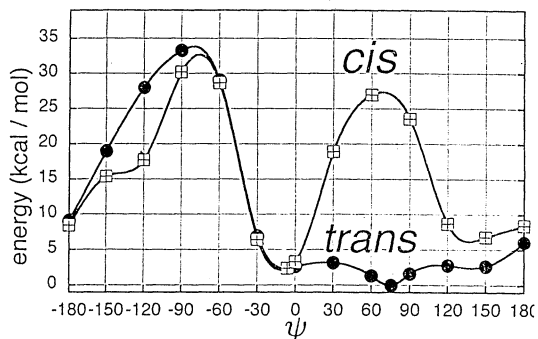


図3 Ψ に対する内部回転ポテンシャル

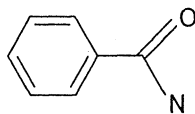


図4 ベンズアミド

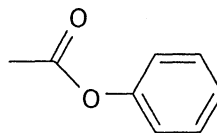


図5 酢酸フェニル

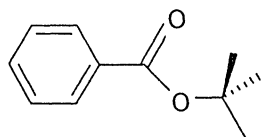


図6 安息香酸tert-ブチル

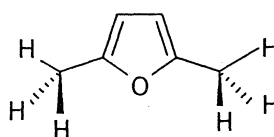


図7 2,5-ジメチルフラン

trans-アゾキシベンゼン、trans-アゾベンゼン (図 8、9)

これらの分子は、2つのbenzene環のパラ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、両分子ともに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。

エトキシベンゼン (図 10)

平成6年度の計算に続き、2つの二面角 $\phi 1$ 、 $\phi 2$ に対する内部回転ポテンシャルを計算した。RHF計算では、エネルギーの低い2つのコンホマーは以前見つけることができたが、今回さらに2つのエネルギー極小点を得られた(表1)。しかし、MP2計算ではその2ヶ所が極小点にならないことがわかった。

2-メトキシエタノール、3-メトキシ-1-ブタノール (図 11、12)

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ネルギー差に対する溶媒和効果を計算した(表2)。温度可変赤外分光法による実験値と比較すると、計算結果は実験結果のオーダーを再現した。しかし、異なる溶媒間でのエネルギー差については実験結果の傾向を説明できなかった。これは連続媒体モデルの適用限界によるものと思われる。

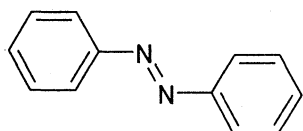


図 8 trans-アゾベンゼン

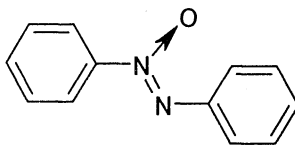


図 9 trans-アゾキシベンゼン

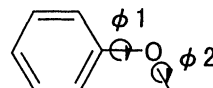


図 10 エトキシベンゼン

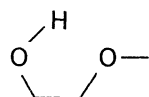


図 11 2-メトキシエタノール

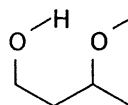


図 12 3-メトキシ-1-ブタノール

表 1 エトキシベンゼンに対する計算結果 (E in a.u. and ΔE in kcal/mol)

RHF				MP2			
$\phi 1$	$\phi 2$	E	ΔE	$\phi 1$	$\phi 2$	E	ΔE
0	180	-383.64019	0.00	0	180	-384.89712	0.00
2	82	-383.63730	1.81	7	77	-384.89543	1.06
91	180	-383.63829	1.19				
69	78	-383.63671	2.18				

表 2 計算で得られた相対エネルギー/kcal mol⁻¹

Compound	gas	solvent	
		CCl ₄	CDCl ₃
2-Methoxyethanol	2.4	2.4	2.2
3-Methoxy-1-butanol	0.4	0.7	1.0

4. 発表・出版実績または予定

井上、久世、田辺、竹内、江川、小中 *J. Mol. Struct.* 413-414, 81(1997)

藤原、江川、小中 *J. Am. Chem. Soc.* 119, 1346(1997)

江川、A.Rosario、K.Morris、J.Laane *J. Phys. Chem.* 101,
8783(1997)

竹内、渡辺、円見、江川、小中 *Struct. Chem.* 9, 33(1998)

清野、立浪、倉井、竹内、江川、小中 *J. Phys. Chem.* 102, 1405(1998)

久世、海老塚、藤原、竹内、江川、小中、G.Fogarasi *J. Phys. Chem.* 102,
2080 (1998)

辻、伊藤、竹内、小中 *J. Mol. Struct.* 投稿中

竹内、松岡、辻、高嶋、伊藤、小中 *J. Mol. Struct.* 投稿中

松岡、辻、高嶋、伊藤、竹内、小中 分子構造総合討論会、1997年10月名古屋

高嶋、辻、伊藤、竹内、小中 分子構造総合討論会、1997年10月名古屋

辻、伊藤、高嶋、坂田、竹内、江川、小中 日本化学会第74春季年会

坂田、辻、高嶋、竹内、江川、小中 日本化学会第74春季年会

藤岡、東南、井川 日本化学会北海道支部冬季研究会、1998年2月札幌

分 DS4 施
実 158,682
許 238,000

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、西田泰治（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。

特に、本年度においては、セレート系酸化物、具体的には、Y をドーブした SrCeO_3 内のプロトン伝導現象に注目した。同物質中のプロトン伝導現象を非経験的に再現し、プロトン伝導体の動的構造と電子状態の相関を明らかにするとともに、プロトン伝導機構の本質的理解を目指す。まず、(1) SrCeO_3 内でのプロトンが安定に存在し得るサイトを特定し、次に、(2) プロトンの拡散経路を求めた。更に、(3) OH ストレッチング振動の振動数や OH 距離を計算し、これらの量に対するドーパント(Y)の影響を検討した。特に、昨年度まで研究を行ってきた SrTiO_3 など他のペロブスカイト酸化物との違いを比較検討することは興味深いものと思われる。

更に、プロトン伝導機構に対する酸素欠陥の影響にも注目して研究を行った。Sc をドーブした SrTiO_3 に酸素欠陥を導入して第一原理分子動力学計算を行い、プロトンの拡散経路や OH ストレッチング振動の振動数等を調べた。

2. 研究方法・計算方法

2.1 Y をドーブした SrCeO_3 内のプロトンに対する計算

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。擬ポテンシャルには、比較的少ない基底関数（平面波）で展開可能なファンデアビルトのノルム非保存型擬ポテンシャルを採用し、平面波の打ち切りエネルギーは、 25Ryd である。計算は、基本的に、 SrCeO_3 のユニットを 8 個含む大きさの立方体のスーパーセルに対して行った。イオンの数は、41 個 ($8\text{Sr}+7\text{Ce}+\text{Y}+24\text{O}+\text{H}$) であり、計算で取り扱った価電子は、 $\text{Sr}(4s^2 4p^6 4d^0 5s^2 5p^0)$ 、 $\text{Ce}(5s^2 5p^6 4f^2 5d^0 6s^2)$ 、 $\text{O}(2s^2 2p^4)$ 、 $\text{Y}(4s^2 4p^6 4d^1 5s^2)$ 、 $\text{H}(1s^1 2p^0)$ である。

2.2 酸素欠陥を導入した SrTiO_3 内のプロトンに対する計算

第一原理分子動力学計算法の大部分は、2.1 と同様である。電子状態計算を、より精度が高いとされている、一般化された密度勾配近似を用いた密度汎関数法で計算した。考えている系にプロトンと酸素欠陥の両方を導入する場合、プロトンを導入するために一つのドーパントが、更に、酸素欠陥を導入するためにもう二つのドーパントが必要であり、結局、系に三つのドーパントを導入する必要がある。このため、この計算では、2.1 の SrCeO_3 の計算より大きい、基本的に、 SrTiO_3 のユニットを 27 個含む大きさの立方体のスーパーセルを用いた。本計算では、ドーパントとして Sc を用いた。イオンの数は、135 個 ($27\text{Sr}+24\text{Ti}+3\text{Sc}+80\text{O}+\text{H}$) である。また、このような大規模な系を第一原理計算で扱うと計算量も膨大となるため、Sr の $4s$ 、Ti の $3s 3p$ 、Sc の $3s 3p$ 電子をコア電子として扱い、計算には取り入れていない。予備的な計算を従来の小さな系で行い、この取り扱いが、プロトンの拡散機構には大きな影響を与えないことを確認した。

3. 研究成果

3.1 Yをドーブした SrCeO₃内のプロトンに対する計算

(a) SrCeO₃中のプロトンの位置

はじめに、プロトンが安定に存在し得る位置を特定するために、プロトンを Ce 近傍と Y 近傍に導入し、構造最適化計算を行なった。その結果を Fig.1 に示す。プロトンの位置は、隣り合う二つの O イオンの間に存在し、プロトンは、片方の O イオンと強く結合している。OH 間の距離は、1.02~1.03 Å である。プロトンは、二つの O を結んだ線分に関して、Ce または Y と反対側に位置している。このとき、角度∠OOH は、約 20° である。SrCeO₃ は、複雑な結晶構造をしているため、Ce、Y 近傍それぞれに等価でないサイトが二つ以上あるが、どの位置においてもほぼ同様の特徴がある。また、これらの特徴は、SrTiO₃ 中でのプロトンの位置とも類似である。

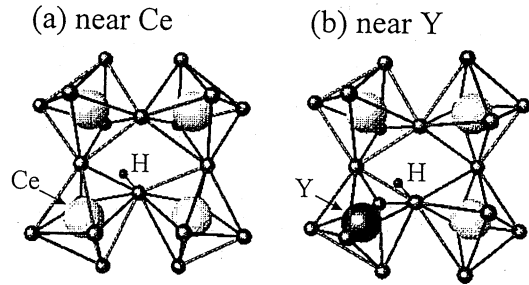


Fig.1 Stable ionic configurations around the proton (a) near the Ce ion and (b) near the Y ion in Y-doped SrCeO₃. The middle black balls are the O ions, the large white balls are the Ce ions, and one large black ball is the Y ion. The stable positions of the proton are shown by the small black balls. The two neighboring O ions are connected by the bond.

(b) SrCeO₃中のプロトンの拡散経路

プロトンの拡散経路には二種類ある。ひとつは、結合している O イオンの周りを、結合を切らずに拡散する経路であり、もうひとつは、隣り合う二つの O 間を、結合を切り替えて拡散する経路である。特徴的なことは、SrTiO₃ 中とは違い、後者の拡散経路が二種類あることである。Fig.2 に示されているように、プロトンは、一つの(6個の O イオンにより作られる)八面体に属する O イオン間を結合を切り替えて移動する(①の経路)。これは、SrTiO₃ 中에서도見られたものである。それに加え、SrCeO₃ 中では、②の経路も確認された。これは、酸素欠陥の無い SrTiO₃ 中では決して見られなかったものである。このように、SrCeO₃ 中では、元々、O イオンの八面体の配置の仕方が歪んでいることに加え、プロトンの存在が更に歪みを大きくし、②のような拡散を可能にしている。どちらの経路の拡散がどれ位の頻度で起きているのかは、シミュレーションの時間が短いため、今のところ明らかではない。

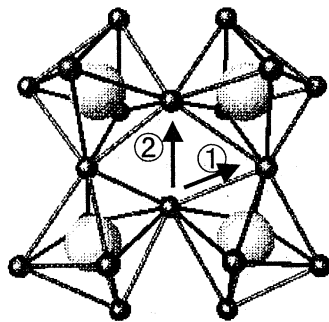


Fig.2 Arrangement of ions in SrCeO₃. Small black balls and large white balls show the positions of O and Ce ions, respectively.

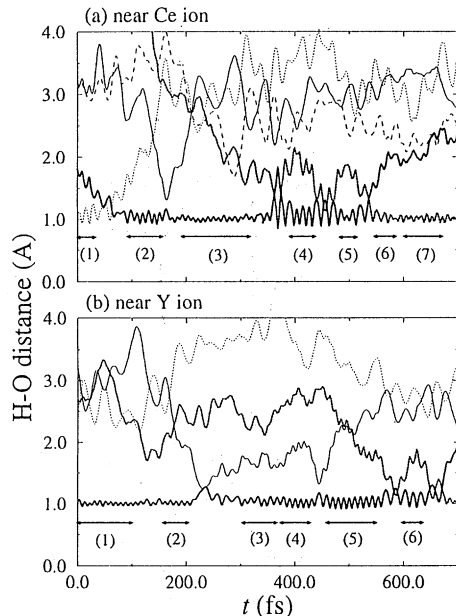


Fig.3 Time evolution of O-H distances (a) near the Ce ion and (b) near the Y ion for 700 fs in Y-doped SrCeO₃. In each figure, the distances between the proton and several O ions around the proton are displayed.

(c) OH ストレッチング振動と OH 間距離

Fig.3 は、プロトンとその周りの O との距離の時間変化を追跡したものである。Fig.3(a)は Ce 近傍の、Fig.3(b)は Y 近傍のプロトンに関するものを図示している。これらの図より、プロトンの拡散や OH ストレッチング振動の様子を詳しく知ることができる。Fig.3 に矢印で示した時間内で、ストレッチング振動の振動数 ω と平均の OH 間距離 R_{OH} を求め、Table 1 にまとめた。この Table からわかるように、 ω 、 R_{OH} 共に大きな時間依存性を持つ。このことは、 $SrCeO_3$ 内では O イオンの八面体の配置が大きく歪むことを反映して第二近接 O イオンまでの距離が時間と共に大きく変化するためである (Fig.3 参照)。 $SrTiO_3$ の場合は、第二近接 O イオンまでの距離は常に 1.5 Å 程度であり、 ω 、 R_{OH} にこのような大きな時間依存性は見られない。ドーパントの影響に関しては、振動数、平均距離共に、Ce 近傍と Y 近傍では大きな差は見られていない。

Table 1 Frequency of the O-H stretching vibration ω and average O-H distance R_{OH} in Y-doped $SrCeO_3$. Time segment is shown by arrows in Fig. 3.

time segment	near Ce ion		near Y ion	
	ω (cm^{-1})	R_{OH} (Å)	ω (cm^{-1})	R_{OH} (Å)
(1)	2640	1.082	3400	1.010
(2)	2950	1.042	3180	1.017
(3)	3550	1.009	2670	1.051
(4)	2700	1.063	3200	1.019
(5)	3010	1.057	3200	1.032
(6)	2300	1.026	2280	1.082
(7)	3480	1.026		

3.2 酸素欠陥を導入した $SrTiO_3$ 内のプロトンに対する計算

(a) 酸素欠陥近傍でのプロトンの拡散経路

Fig.4 は、酸素欠陥近傍におけるイオン配置の時間発展の典型的な例を示したものである。黒い球は、O イオンであり、白い大きな球は、Ti イオンである。プロトンの位置は、小さな黒い球で示されている。図中に示されている時間は、Fig.5(a)の横軸に対応している。酸素欠陥の位置は、図から明らかであろう。26fs において、プロトンは O(1)イオンと結合しており、O(2)イオンと水素結合の関係にある。しかし、O(3)イオンが酸素欠陥の方向へ移動してくると同時に、プロトンは、O(2)イオンから離れ、O(1)イオンとの結合を保ったまま、O(3)イオンの方へ移動する (63fs)。そして、104fs で、結合を切り替える形で、プロトン

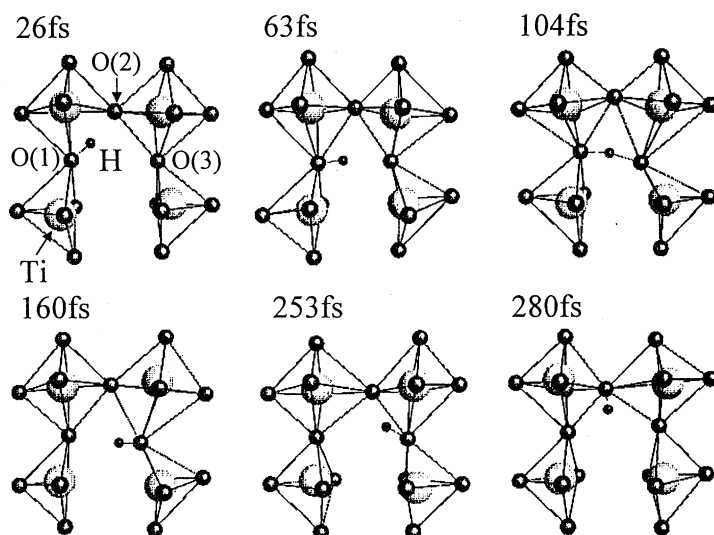


Fig.4 Time evolution of the ionic configuration in Sc-doped $SrTiO_3$. Arrangements of the ions around the proton near the O vacancy are displayed. The small and middle black balls show the positions of the proton and O ions, respectively. The large white balls show the positions of the Ti ions. The two neighboring O ions are connected by the bond. The origin of time is the same as that in Fig.5(a).

は、O(1)イオン近傍から O(3)イオン近傍へ移動する。数十 fs の間、プロトンは、O(1)イオンと水素結合の関係にある位置で、O(3)イオンと結合してストレッチング振動しているが、次は、O(3)イオンとの結合を保ったまま、O(2)イオンの方へ移動し (253fs)、結合を切り替えて、O(2)イオン近傍へ移動する (280fs)。このように、酸素欠陥近傍では、酸素欠陥から離れている場合には見られなかった経路をプロトンは拡散する。酸素欠陥を導入すると、周りの Ti イオンは互いに遠ざかる方向に位置をわずかに変え、周りの O イオンは、酸素欠陥の方向へ格子振動の中心を動かすことができる。このことは、酸素欠陥の近傍では、O イオンの八面体の配置が歪むことを意味し、Fig. 4 に示されているような拡散が可能となる。

(b) OH ストレッチング振動と OH 間距離の酸素欠陥依存性

プロトンとその周りの O イオンとの距離の時間変化を追跡し、Fig.5 に示す。Fig.5(a)は酸素欠陥近傍の、Fig.5(b)は酸素欠陥から離れた位置にあるプロトンに関するものを図示している。この図よりわかることは、酸素欠陥近傍では、OH の距離を表す線が盛んに交差し、プロトンの拡散が頻繁に起こっているのに対し、酸素欠陥から離れた位置では、プロトンは、希にしか拡散しないということである。SrCeO₃ の場合と同様、Fig.5 に矢印で示した時間内で、ストレッチング振動の振動数 ω と平均の OH 間距離 R_{OH} を求め、Table 2 にまとめた。酸素欠陥近傍でプロトンの拡散が頻繁であることを反映して、欠陥近傍では、 ω は若干小さめであり、 R_{OH} はわずかに大きい。しかし、昨年度調べたドーパントの影響に比べると、この差は極わずかであり、これらの量に対して酸素欠陥はほとんど影響しないと結論できる。

Fig.5 Time evolution of O-H distances (a) near the O vacancy and (b) off the O vacancy for 700 fs in Sc-doped SrTiO₃. In each figure, the distances between the proton and several O ions around the proton are displayed.

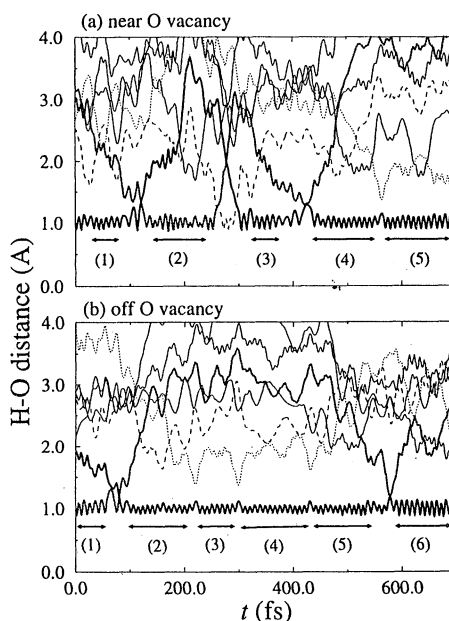


Table 2 Frequency of the O-H stretching vibration ω and average O-H distance R_{OH} in Sc-doped SrTiO₃. Time segment is shown by arrows in Fig. 5.

time segment	near O vacancy		off O vacancy	
	ω (cm ⁻¹)	R_{OH} (Å)	ω (cm ⁻¹)	R_{OH} (Å)
(1)	3500	1.014	3200	1.035
(2)	3510	1.006	3610	1.000
(3)	3230	1.024	3540	0.999
(4)	3410	1.006	3580	0.994
(5)	3440	1.016	3760	0.988
(6)			3560	1.010

4. 発表・出版実績または予定

- 下條、星野、岡崎、第 11 回固体イオニクス国際会議、1997 年 7 月 Honolulu
 下條、星野、岡崎 J.Phys.Soc.Jpn.66(1997)8.
 下條、星野、岡崎 J. Phys.: Condens. Matter 10(1998)285.
 下條、星野、岡崎 J.Phys.Soc.Jpn.67(1998)印刷中.

分 D59 施
実 13,309
許 26,800

吸着分子のSTMイメージに関する理論研究

Theoretical Study on STM Image of adsorbed molecules

○沢辺恭一（名大工） 愛知靖浩（名大工）

研究目的・背景

STMによって観測される画像は、表面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る。その結果、原子スケールでの表面構造が情報として得られるわけである。表面に吸着した分子のSTM観測像に関しては孤立分子のときの電子状態を基に考えると実験事実と矛盾することがあるが、これは分子が吸着した際には吸着分子の電子状態が表面との相互作用によって変化するためである。たとえば、吸着分子のHOMOやLUMOに対して、表面からの電荷移動が起こればSTMのTipバイアスに対して見える画像が孤立分子で予想するものとは異なるはずである。最近、TiO₂(110)表面に吸着したギ酸イオンや酢酸イオンなどの吸着有機分子イオンの大きさがSTMにより観測されると報告しているが、これらの吸着分子イオンではLUMOは主にp軌道からなっており、ギ酸イオンや酢酸イオンのLUMOの空間分布が顕著に異なるとは考えにくい。

そこで本研究では、吸着分子の大きさがSTM観測のメカニズムに対する新しい解釈として、 σ^* 軌道(有機分子の σ^* 軌道はアルキル基の周りにも空間的に分布しているのので、先に述べたSTMで分子の大きさが観測されるということが説明できる)へのshape共鳴の概念による解釈を検討する予定である。そのための第1歩として、TiO₂(110)表面に吸着したギ酸イオンの電子状態を研究した。

計算方法

分子軌道法の計算には Gaussian 94 と Gamess を用いた。基底関数は、Ti には全電子を考慮した短縮ガウス型基底 [14s11p5d/5s5p2d] か Hay-Wadt の ECP を用いた基底 [5s5p5d/2s3p2d] を用いた。また、その他の C, H, O 原子には Huzinaga-Dunning の split valence 基底に polarization function と diffuse function を加えたもの (D95V+*) か、4-31G を使った。計算方法は RHF 法, RMP2 法及び B3LYP 法を用いた。図 1 に示す吸着構造を持つ表面を研究するため、TiO₂(110)表面の特徴と Ti:O=1:2 の量論比を保つことを考慮したモデルクラスターをいくつか使用した。Model1 は吸着サイトの Ti を含む最小モデルで、Model2 では吸着サイト Ti が 5 配位になるように拡張した。Model3 では、Model1 に突出 O 原子列を含むように拡張した。Model4 では Ti 5 配位と突出酸素列があるという両方の性質を持つモデルを考えた。Model5 では、Model4 を下方に拡張した Ti₇O₁₄ を用い、Model6 では突出 O 原子列と表面に対し鏡面对称の O 原子を加え、表面 Ti 原子の 4 つすべてを 5 配位化するなど大幅な拡張をした Ti₁₁O₂₂ を用いた。

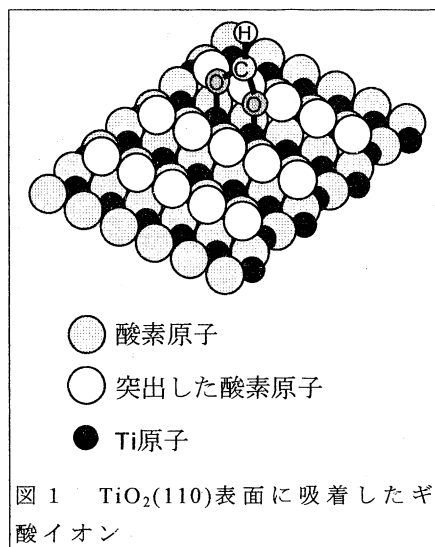


図 1 TiO₂(110)表面に吸着したギ酸イオン

研究成果

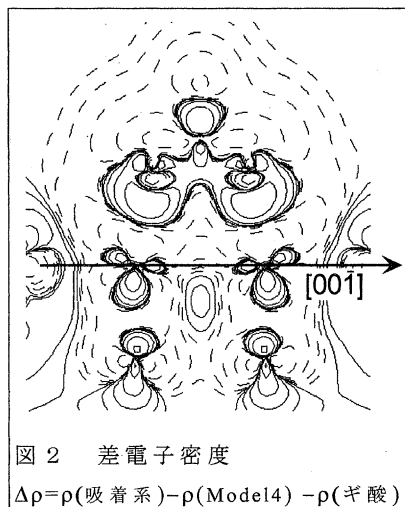
表面モデルクラスターの構造を固定したままギ酸イオンの構造最適化計算をすることによって吸着構造を求めた。吸着構造に関しては用いた基底関数の中ではおおきな差は見られなかった。たとえば Ti に対し ECP と All Electron の基底関数を用いた場合でも、その最適化構造は吸着距離にして 0.01Å 以下、ギ酸を構成する原子間の結合距離でも 0.005Å 以下などの差が見られる程度であった。吸着サイトとなる Ti の配位数はモデルによって異なるので、その電子状態はモデルによって大きく変化しているはずである。それにも関わらず、蟻酸イオンの内部構造に関してはモデル依存性がほとんどなかった。すなわち、各モデル間で結合距離にして 0.03Å、結合角で 2.5° 以下の差しかなかった。さらに、ギ酸イオンは孤立系の構造をほぼ保ったまま吸着していた。しかしながら、表面からの吸着距離に関しては表面からギ酸の炭素までの距離が 2.7Å (Model1:RHF) から 2.5Å (Model5:RHF) とモデル間で最大 0.2Å の差を生じた。一方、吸着構造のモデル依存性が小さいにもかかわらず、吸着エネルギーはモデル間による差が大きかった。たとえば、Model3 と Model4 ではその吸着構造がほとんど等しいにもかかわらず、吸着による安定化エネルギーは B3LYP 法で Model3 では 99.04kcal/mol、Model4 では 55.29kcal/mol であった。

ギ酸イオンの内部構造がモデル間でほとんど変化がないにもかかわらず、相互作用エネルギーが大きく異なることから、ギ酸イオンと表面との相互作用は化学結合的なものではないことが示唆された。このことは吸着系の MO を詳細に解析してみたところ、共有結合性の MO がほとんどなかったことと一致している。より詳細に相互作用を解析するためエネルギー分割をおこなった。結果を表 1 に示す。この結果、安定化にもっとも大きく寄与しているのは静電相互作用(ES)であ

ENERGY(kcal/mol)	Model 1	Model 2	Model 3
ELECTROSTATIC	-155.9	-129.4	-159.2
POLARIZATION	-78.5	-86.1	-86.1
CHARGE TRANSFER	-52.8	-45.3	-56.7
EXCHANGE REPULSION	142.5	114.0	145.0
HIGH ORDER COUPLING	43.5	52.6	34.3
TOTAL INTERACTION	-101.1	-94.3	-122.7

表 1 各モデルでの吸着反応のエネルギー分割

るという事が分かった。これは、イオン性結晶としての性質をもつ TiO₂ では Ti が 3+ 程度の陽イオンのようになっており、陰イオンであるギ酸イオンとのクーロン相互作用を起こすという簡単な描像として理解できる。また次に大きな分極相互作用は、差電子密度の図 2 を見てわかるように、蟻酸イオンの負の電荷が表面に接近する事によって表面付近および蟻酸イオンが分極を起こし、イメージチャージ(鏡像電荷)が誘起され、それらの間の双極子相互作用が安定化に寄与するというように理解できる。ここで、差電子密度の図 2 の実線は $\Delta\rho > 0$ で、吸着によって電子密度が増加した部分を表わしている。



発表

愛知、兵頭、沢辺、正島 分子構造総合討論会、97年10月名古屋

1 背景と研究目的

希土類元素は、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もたれている。発光の特性には、4f 軌道の化学結合に関する特徴が反映されている。半導体中における希土類 4f 軌道は、依然として原子軌道に近いと考えられているが、多重項のスペクトルは原子的な狭い幅であると同時に結晶場の種類により対称性や強度が変化する。そのため、希土類多重項を求めるには、まず 4f 一電子軌道について検討したうえで、他の相互作用を考えることが重要である。現在までの *ab initio* 分子軌道計算による一電子軌道についての問題点は、主に基底に関することであった。4f 軌道は相対論的效果によって外側に伸びた形になっている。この 4f 軌道のサイズは多重項に大きな影響を与えることがわかっている [1]。4f の多重項を現実的に求めるには、一電子分子軌道計算に相対論効果を取り入れることが必要である。従って、本研究では相対論効果を取り入れた一電子分子軌道計算を行ない、4f 軌道のサイズ等に関して非相対論の場合との比較を行ない、その特徴について考察する。

2 計算方法

希土類 (Er) に対して相対論的 DVX α 法による第一原理分子軌道計算を行ない、一電子軌道を求めた。相対論的 DVX α 法はクーロン相互作用項を密度汎関数法により表し、Dirac 方程式を解くことにより、一電子軌道を求める。数値型基底を使用するため、高エネルギー状態による相対論効果が原子軌道のサイズ変化として直接的に採り入れられ、希土類の化学結合を記述するのに適した方法である。孤立希土類 Er³⁺ と 2 原子クラスター Er³⁺As に対して計算を行ない、一電子分子軌道成分を求めて 4f 軌道と他の軌道との混成を調べた。

3 結果

相対論的 DVX α 法による Er³⁺、Er³⁺As に対する一電子エネルギーの結果を Fig.1、Fig.2 にそれぞれ示す。Fig.2 では、主たる成分を軌道の横に記した。いずれの場合も 4f が HOMO である。4f 軌道のスピ軌道相互作用分裂は Fig.1 において 1.17(eV) であった。これは、実験で観測されるスピ軌道多重項分裂と同程度の値である。4f の上には 6s、6p、5d が存在しているが、電子数を増やすと 5d に入りやすいことから 5d との相関が大きい。

Fig.2 において 4f 主分子軌道の上には、As4p と Er5d の混成軌道が存在している。このことから、As4p に対する励起は Er5d の存在が重要である。また As4p の影響は Er5d を通じて 4f に伝えられるという経路が考えられる。

Fig.3 に Er4f 軌道と Er5d 軌道の動径関数を示す。2(a.u.) 以上の領域でも、4f の値は有限で裾をひいている。相対論効果により外側に伸びた形を示している。これは、Fig.2 において 4f が HOMO にきていることと対応している。Table.1 に 4f 主成分 MO の 4f 原子軌道成分を示した。ほぼ 4f 原子軌道からなっており、原子的な性質を示している。

今後の問題点としては、クラスターサイズを大きくして現実的な系を計算することである。半導体中の不純物としての希土類の性質を調べるのに有効であると考えられる。

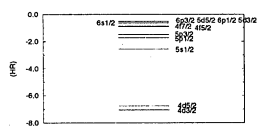


Fig. 1 One-electron orbitals of Er³⁺.

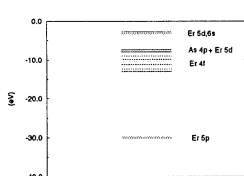


Fig. 2 Molecular orbitals of Er³⁺As.

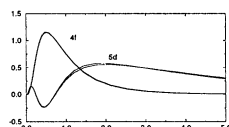


Fig. 3 4f and 5d radial function of Er³⁺.

Table 1. 4f character components (%).

Level	4f _{5/2}}	4f _{7/2}}
(1)	0.0084	0.9917
(2)	0.5799	0.4178
(3)	0.2522	0.6660
(4)	0.3929	0.5858
(5)	0.1312	0.8120
(6)	0.7403	0.1239
(7)	0.6436	0.1772

参考文献

- [1] S. Itoh, R. Saito, T. Kimura and S. Yabushita, J. Phys. Soc. of Jpn, **63**, 807, (1994).
- [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).

分	DUI 施
実	51,585
許	51,200

○平井國友（奈良医大）

1. 研究目的・内容

本研究は多層膜系 Cr, 特に, Fe/Cr 多層膜の電子構造を第一原理から計算し, Fe 層間の磁氣的結合の Cr 層の厚さによる変化を説明することを目的とする. Fe/Cr 多層膜では, Fe 層内は強磁性的であるが, Cr 層の厚さを変化させると, 隣合う Fe 層の磁化は平行になったり反平行になったりする. この Fe 層間の磁氣的結合は 2 原子層の周期で振動するが, このような磁氣的結合の振動と Cr 層内の磁気秩序との間には密接な関係があると考えられる. また, Cr 特有の性質であるスピン密度波 (Spin Density Wave = SDW) との関係も興味深い. 本研究では, Fe 層間の磁氣的結合の振動の起源および Cr 層での SDW 秩序出現の可能性を調べる.

2. 研究方法・計算方法

KKR 法を用いて第一原理から Fe/Cr 多層膜の電子構造の計算を行う. 数原子層の Fe 層の上に最大 20 原子層程度の Cr 層を積んだ構造を単位胞とし, 周期境界条件のもとで計算する. これは隣合う Fe 層間で磁化が平行 (強磁性的) に結合する場合に対応している. さらに, 単位胞を 2 倍にして, 隣合う Fe 層間で磁化が反平行 (反強磁性的) に結合する場合に対応した計算も行う. Cr 層内は反強磁性的あるいは層の厚さに応じた SDW で計算し, Cr 層の厚さを変化させながら, Fe 層間の磁氣的結合 $J_{Fe} = E_{ap} - E_p$ の大きさを評価する. ここで, E_{ap} および E_p は, それぞれ, 隣合う Fe 層間の磁化が反平行および平行な場合での 1 原子当りの全エネルギーである. この結果から, Fe 層間の磁氣的結合の Cr 層の厚さによる変化および Cr 層内の磁気秩序について議論する. また, SDW 秩序の出現条件および磁氣的結合の変化との関係を議論する.

3. 研究成果

今年度は Cr 層の厚さを 21 原子層まで変化させて Fe 層間の磁氣的結合を評価した. 図 1 は KKR 法による Fe 層間の磁氣的結合 J_{Fe} の計算結果であり, Cr 層の厚さによる変化を表している. ここで, N_{Cr} は Cr 層の厚さを原子層の数で表したものである. この計算では, 格子定数として, 純粋 Cr の実験値である $a = 5.45$ (a.u.) を用いている. 図から, N_{Cr} が奇数の場合には J_{Fe} は正で強磁性的な結合, N_{Cr} が偶数の場合には J_{Fe} は負で反強磁性的な結合のほうが有利となることが分かる. すなわち, J_{Fe} の振動の周期は 2 原子層の厚さである.

この結果は次のように解釈できる. Fe 層と Cr 層の界面ではそれぞれの磁気モーメントが逆向きに強く結合し, その影響が Cr 層内部に及んで, Cr 層の磁気秩序を形成する. このため, Cr 層内の反強磁性的秩序は “Fe 層間が強磁性的で N_{Cr} が奇数” あるいは “Fe 層間が反強磁性的で N_{Cr} が偶数” であれば不整合を生じない. 逆に, SDW 秩序は “Fe 層間が強磁性的で N_{Cr} が偶数” あるいは “Fe 層間が反強磁性的で N_{Cr} が奇数” であれば不整合を生じない. ただし, この SDW 秩序は Cr 層にその半周期分が収まるものである. 現在までのところ, Cr 層の厚さが最大 21 原子層までの計算であり, この半周期の SDW (half SDW) 以外の SDW を考える必要はあまりない (純粋 Cr の SDW の周期は約 40 原子である). このように, N_{Cr} の偶奇に応じて Fe 層間の結合が強磁性的と反強磁性的の間を交代してゆくのは極めて自然であり, 磁氣的結合の Cr 層の厚さによる振動の周期が 2 原子層の厚さであるのは容易に理解できる.

図 1 の結果は, Cr 層内の磁気秩序については, 反強磁性的である方が half SDW になるよりも有利であることを示している (ただし, $N_{Cr} \leq 21$). この half SDW 秩序の波数は $(N_{Cr} - 2)/(N_{Cr} - 1)$ で与えられるが, これが純粋 Cr

の SDW の波数に相当するようになるには、 N_{Cr} が 20 程度まで大きくなる必要がある。このため、 N_{Cr} が小さい場合には、half SDW 秩序よりは反強磁性秩序の方がエネルギー的に有利と考えられる。 N_{Cr} がある程度大きくなれば、half SDW 秩序の方がエネルギー的に有利になると予想されるが、図 1 で示した $a = 5.45$ (a.u.) の場合はその予想とは異なっている。

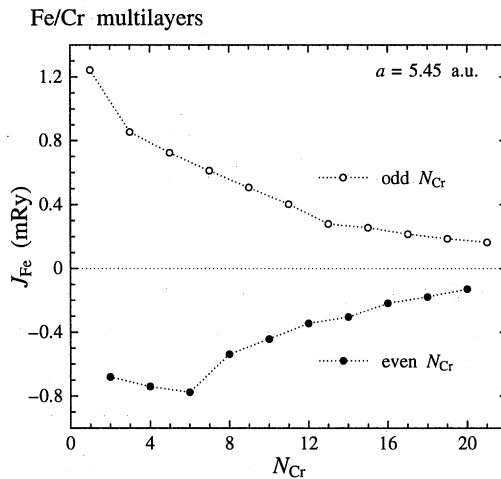


図 1: Fe 層間の磁氣的結合の Cr 層の厚さによる変化。

そこで、格子定数を小さくしながら計算を行った。ただし、計算は $N_{Cr} = 9$ と $N_{Cr} = 19$ の場合に限っている。その計算から、全エネルギーが $a = 5.32$ (a.u.) 付近で最小になる、すなわち、最適な格子定数は 5.32 (a.u.) 程度であるという結果が得られた (E_p , E_{ap} , あるいは、 N_{Cr} にあまり依らない)。この最適な格子定数では、図 1 で示した $a = 5.45$ (a.u.) の場合とは異なり、 $N_{Cr} = 9$ で反強磁性秩序、 $N_{Cr} = 19$ で half SDW 秩序がエネルギー的に有利となる。この結果は上述の予想に沿ったものであり、half SDW 秩序が出現可能であることを意味している。最適な格子定数と $a = 5.45$ (a.u.) の場合の違いは Cr 原子の局在モーメントの大きさにあり、局在モーメントの大きさが大きい場合は反強磁性が有利になる傾向がある。また、この結果は、 N_{Cr} が 9 と 19 の間で、 J_{Fe} の符号と N_{Cr} の偶奇の対応が逆転することを示唆している。これは Fe 層間の磁氣的結合の振動に位相のずれが生じることを意味するが、この位相のずれは実験的にも観測されている。

以上のように、KKR 法による第一原理計算によって、Fe/Cr 多層膜における Fe 層間の磁氣的結合の振動を説明すること、さらに、Cr 層での SDW 秩序の出現を示すことができた。

4. 発表・出版実績および予定

- 1) 平井 Physica B **237-238** (1997) 440
- 2) 平井 J. Magn. & Magn. Mater. **177-181** (1998) 1407
- 3) 平井 J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) No.5
- 4) 平井 日本物理学会 1997 年秋の分科会, 1997 年 10 月神戸
- 5) 平井 日本物理学会第 53 回年会, 1998 年 3 月船橋
- 6) 平井 3rd International Symposium on Metallic Multilayers (MML'98), 1998 年 6 月 Vancouver, 発表予定

分 D05 施
実 705.865
許 703.600

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 Reaction with the Aid of
Molecular Orbital Calculations

(東大院理) ○中村 栄一, 澤村正也, 中村 正治, 森 聖治, 平井 敦

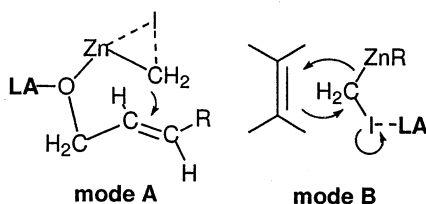
【研究目的, 内容】

本研究は, 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って解明することを目的として行った. 本年度は有機銅試薬の典型的な反応形式として知られているアセチレンへの付加反応, α , β -不飽和カルボニル化合物への共役付加反応, α もしくは β アルコキシアルデヒドへの MeLi_2 量体の付加について検討し, 有機金属試薬の会合状態と反応性との関係に関して初めてその相関関係を明らかにした. 本レポートでは, 近年不斉合成の分野で注目されているにも関わらず反応経路が明らかになっていないSimmons-Smith(SS)反応についての検討の結果について述べる.

Simmons-Smith(SS)反応はオレフィンのシクロプロパン化反応として有用である. 特に近年, 不斉配位子・ルイス酸を用いたアリルアルコールへのSS反応は光学活性シクロプロピルメタノールの合成法として注目されている.

SS反応はルイス酸によって加速されることが知られている. アリルアルコールへのSS反応では, ルイス酸がSS試薬の亜鉛原子上の配位子であるアルコキシ酸素に配位し, 間接的にハロゲン化物イオンの脱離を促進する機構(mode A)が専ら提唱されている. また, オレフィンへのSS反応では, ルイス酸がSS試薬のハロメチル部位に配位し, ハロゲン化物イオンの脱離を直接促進する機構(mode B)も提案されたことがあるが, 詳細は不明である.

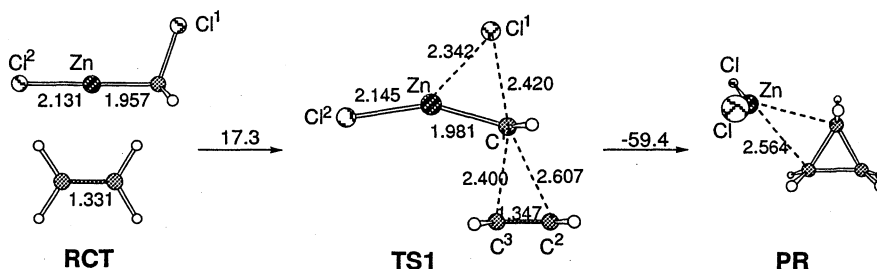
本反応におけるルイス酸の働きを理解できれば, 効率的に不斉場の設計を行うことが可能となることが期待される. そこで我々は密度汎関数法計算を用いてSS反応におけるルイス酸の役割について検討した結果, アリルアルコールへのSS反応に関してこれまで提唱されてきた反応活性化の機構とは全く異なる機構を示唆する結果を得たので報告する.



【研究方法・計算方法】 SS試薬のモデルは塩化クロロメチル亜鉛を用い, ルイス酸のモデルは反応系中に多量に存在する塩化亜鉛を用いた. 基質のモデルにエチレンとアリルアルコールを用いた. 計算手法はB3LYP密度汎関数法, 基底関数は亜鉛原子にAhlichのSVP, 他の原子には6-31G*を用いた(631Aと略記する). プログラムは

GAUSSIAN 94を用いた。遷移状態については振動解析を行い、虚の振動数が1つであることを確認した。

【研究成果】 1. エチレンへのSS反応 まず、予備的検討として、ルイス酸を含まないエチレンへのSS反応について検討した。本反応の機構は、SS試薬(RCT)のメチレン部位がオレフィンに向かって求電子的に付加するに従って塩素原子が脱離し(TS1)、シクロプロパン環PRを与えるという経路であった。



TS1についてIRC解析を行い、各部分の電荷の変化について調べたところ (Figure 1) , 反応前半 (RCT ~ S = 3) においては、脱離する塩素原子Cl¹の電荷が増加するに従って、付加するエチレン部分 (C²H₂, C³H₂) の電荷が減少し、後半部分 (S = 3 ~ PR) ではSS試薬のメチレン部分C¹H₂の電荷が減少し、シクロプロパン生成物を与えることがわかった。ことからSS反応の機構はメチレン炭素上におけるS_N2的な置換反応が起こり、その後C-Zn結合が開裂する機構であることが示唆された。

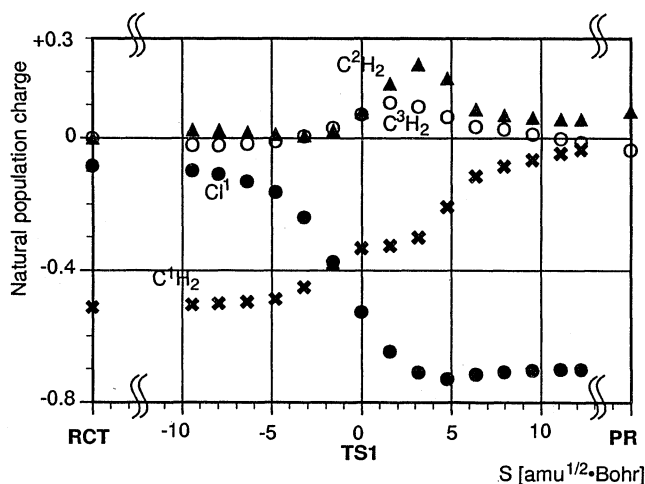
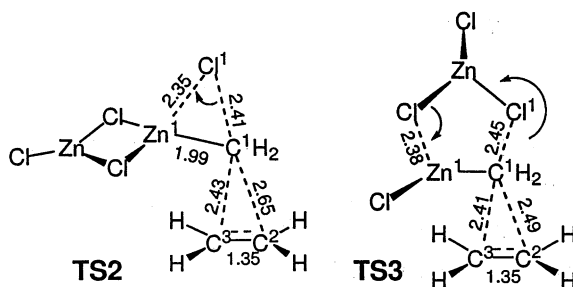
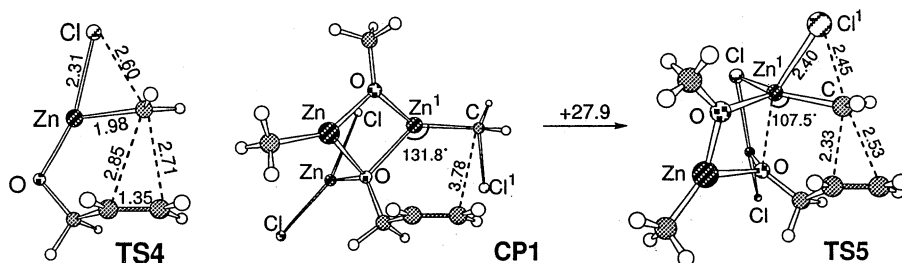


Figure 1. Natural population charge in IRC analysis near TS1.

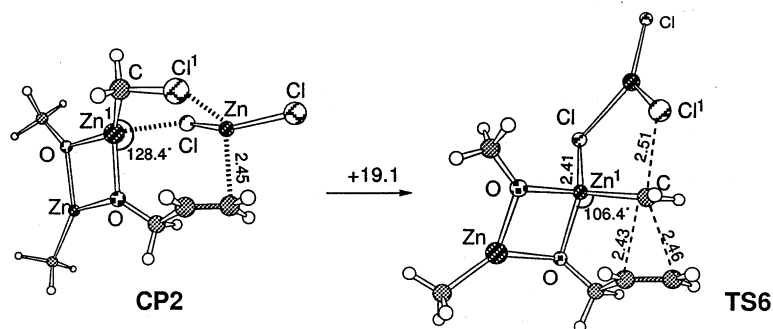


次にエチレンへのSS反応のルイス酸の効果について，mode A，mode Bの2つの機構について検討した．mode Aの遷移構造TS2において，SS試薬は塩化クロメチル亜鉛の塩化物イオンにルイス酸が配位したdi- μ -chlorobis(zinc)型構造をもつ．TS2の活性化エネルギー(ΔE^\ddagger)は12.6 kcal/molとルイス酸をもたない系($\Delta E^\ddagger = 17.3$ kcal/mol)と比べて約5 kcal/molの減少が見られた．一方mode Bの遷移構造TS3において，SS試薬はルイス酸がハロメチル塩素に配位した5中心の構造を有し，かつ塩素原子Cl¹の脱離に伴ってルイス酸の塩素原子がZn¹と結合を作る遷移構造である．TS3の ΔE^\ddagger は7.8 kcal/molとTS2よりもさらに低下した． ΔE^\ddagger を比較すると，ハロゲン化物イオンの脱離を直接促進するmode Bのほうがより有効に反応を促進すると考えられ，かつ全電子エネルギーもTS3のほうが1.3 kcal/mol TS2よりも有利であった．

2. アリルアルコールへのSS反応 当初，1分子のアリルアルコールがSS試薬によって脱プロトン化されたクロメチル亜鉛アリロキシドをモデルとしたが，このモデルのSS反応の遷移構造TS4の ΔE^\ddagger は35.7 kcal/molと非常に高く，妥当なモデルではないことが示唆された．そこで，亜鉛アリロキシドは結晶構造中ではオリゴマーとして存在することが知られていることから，基質モデルを亜鉛アリロキシド2量体とした．モデルの簡略化のため，亜鉛アリロキシド2量体中の反応に関与しないアルキル基は全てメチル基に置き換えて検討した．



まずmode Aの錯体モデルCP1はルイス酸がアルコキシ酸素上に配位するモデルであり，これまで頻繁に提唱されているモデルである．ところが，遷移構造TS5の ΔE^\ddagger は27.9 kcal/molと高く，ルイス酸による反応活性化の効果はほとんどないことが明らかとなった．理由はこの亜鉛原子にはアルコキシ酸素2原子がすでに配位しているため，塩素原子の配位が弱いと考えられる．



一方, mode Bの錯体モデルCP2においてもエチレンの場合と同様にルイス酸がハロメチル塩素に配位した5中心の構造が得られたが, 遷移構造TS6の ΔE^\ddagger は19.1 kcal/molと大幅に低下した. TS6はTS5よりも5.2 kcal/mol安定化しており, アリルアルコールへのSS反応はmode Bを経て進行していることが示唆された.

以上, SS試薬の会合構造の重要性和ルイス酸による反応活性化の機構を明らかにした. 単純オレフィン・アリルアルコールのSS反応の双方とも, ルイス酸はハロメチル塩素に配位し, 塩素原子を脱離を直接促進する機構が有利であることが示された. 特にアリルアルコールのSS反応においては中間体の亜鉛アリロキシドは2量体以上のオリゴマーを形成して反応が進行していると考えるのが妥当であることがわかった.

【文献】

1. 中村, 森, 中村, 諸熊, J. Am. Chem. Soc. **119**, 4887 (1997).
2. 中村, 森, 諸熊, J. Am. Chem. Soc. **119**, 4900 (1997).
3. 森, 中村, 諸熊, 第44回有機金属討論会, 1997年9月, 吹田.
4. 森, 中村, 諸熊, 1997年分子構造総合討論会, 1997年10月, 名古屋.
5. 森, スーパーコンピュータワークショップ97, 1997年10月, 岡崎.
6. 森, 中村, 諸熊, Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry (KISPOC-VII), 1997年12月, 福岡.
7. 森, 中村, 日本化学会第74春季年会, 1998年3月, 京田辺.
8. 森, 金, 中村, 中村, Chem. Lett., 1079 (1997).
9. 森, 内山, 林, 奈良坂, 中村, Chem. Lett. 111 (1998).
10. 平井, 中村, 中村, 7th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-7), 1997年11月, 京都.
11. 平井, 中村, 中村, 日本化学会第74春季年会, 1998年3月, 京田辺.
12. 中村, 平井, 中村, J. Am. Chem. Soc. in press.
13. 平井, 中村, 中村, 1998計算化学討論会, 1998年5月, 東京.

分 DUB 施
 実 19,129
 許 20,000

表面・薄膜・クラスターの電子状態と反応過程

Electronic state and reaction 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、信國 哲、野沢和生

1. 研究目的・内容

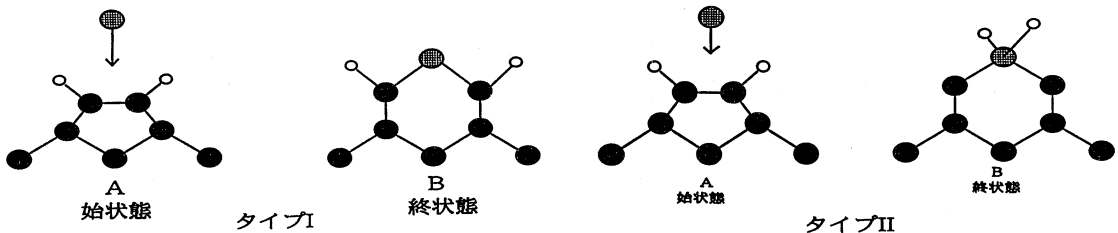
化学的気相法によりダイヤモンド(100)表面では非常に平坦で滑らかな薄膜が成長することが知られている。結晶成長の際には CH_3 , CH_2 , CH , C 等のラジカル基と水素原子の存在が重要であると思われるが、気相反応と表面反応が複雑に絡み合うため、成長機構は良く理解されていない。ここではダイヤモンド(100)水素吸着表面での気相成長機構を明らかにするために、先ず結晶成長前の基盤の安定構造を調べ、次に結晶成長時の最も簡単な素過程として、 $C(100)2X1/2H$ 構造あたり炭素原子1個の吸着過程、及び $C(100)1X1/2H$ 構造あたり水素原子1個の脱離過程についてエネルギーポテンシャル面を計算する。得られた結果を基に結晶成長過程について考察する。

2. 研究方法・計算方法

表面を炭素層4層と真空層とからなる繰り返しスラブ模型により近似する。4層目のダングリングボンドは水素原子により終端させる。このモデルを用いてノルム非保存型超ソフト擬ポテンシャル・平面波展開・密度汎関数法による全エネルギー計算を行う。原子位置の構造最適化には共役勾配法を用いる。

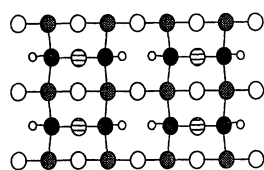
3. 研究成果

水素ガス雰囲気中のダイヤモンド(100)表面では表面炭素原子のダングリングボンドに水素原子が結合して安定化した構造を取ると考えられる。また表面炭素原子がダイマー構造を取ることにより安定化することも考えられる。そこで炭素原子当たり2個の水素原子が吸着した $C(100)1X1/2H$ 表面と、ダイマー構造を取った炭素原子当たり1個の水素原子が吸着した $C(100)2X1/2H$ の2つの構造について、炭素層厚を4層から増やしながら全エネルギー計算を行った。気相中の水素が分子を形成しているとする $C(100)2X1/2H$ 構造がエネルギー的に安定となった。また層厚に関しては4層ではほぼ充分で有ることが分かった。そこで炭素層4層の $C(100)2X1/2H$ 上での結晶成長機構を考察する事にした。炭素原子吸着過程には、表面水素原子と表面炭素原子が結合を保った状態で、気相炭素原子が表面ダイマー結合に割り込むように結合する場合(タイプI)と、表面水素原子が表面炭素原子との

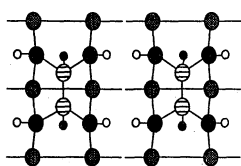


● 表面炭素原子 ● 吸着炭素原子
 ○ 表面水素原子

炭素原子吸着過程モデル

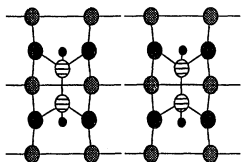


1) 炭素原子吸着過程

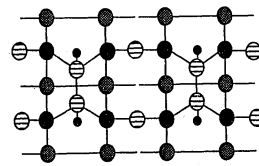


2) ダイマー形成過程

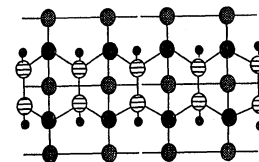
3) 水素原子吸着過程



4) 水素原子脱離過程



5) 炭素原子吸着過程



6) 表面安定化過程

- 炭素層
- 第1層
 - 第2層
 - 第3層
- ⊖ 吸着炭素原子
- 表面水素原子
- 気相水素原子

結晶成長過程モデル

結合を気相炭素原子との結合に組変えた後に、気相炭素原子が表面ダイマー結合に割り込むように結合する場合（タイプII）それぞれについてエネルギーポテンシャル面の計算を行った。安定吸着構造へのエネルギー障壁はそれぞれ0.73eV（タイプI）、1.02eV（タイプII）であるのでタイプIを炭素原子吸着過程として想定できる。タイプI吸着後の炭素原子はエネルギー障壁無しでダイマーを形成出来ることが計算の結果分かった。結晶成長が継続するためには次に水素原子の脱離が起こることが必要である。そこで水素原子脱離過程をC(100)1X1/2H構造について調べた。その結果表面水素原子が気相水素原子と水素分子を構成して脱離する過程が得られた。以上に得られた炭素原子1個の吸着過程、炭素原子吸着後の表面安定化過程、表面水素原子脱離過程の結果から以下の様な連続成長過程のモデルが考えられる。(1)ダイマー結合に割り込むように気相炭素原子が表面炭素原子と結合を作る。(2)吸着した炭素原子はダングリングボンドを解消するように隣接吸着炭素とダイマー構造を形成する。(3)吸着炭素原子がダイマー構造を形成した後、残りのダングリングボンドに気相水素原子が吸着する。(4)表面第1層炭素原子に吸着していた表面水素原子は、気相水素原子と結合して水素分子となり表面から脱離する。(5)表面水素原子の脱離により表面第1層炭素原子に生じたダングリングボンドを解消するように、新たに気相炭素原子が吸着する。(6)過程(2)、(3)と同様に炭素原子がダイマー構造を形成した後、生じたダングリングボンドに気相水素原子が吸着する。(1)-(6)を繰り返すことにより結晶成長が進むと考えられる。以上のモデルでの気相水素原子の役割は、表面ダングリングボンドの安定化および表面吸着水素の脱離促進である。これ以外の気相水素原子の役割として炭素原子間のsp₂的結合を抑制しsp₃的結合が生ずることを促進する効果が考えられる。この効果は2層からなるグラファイト膜に気相水素原子1個を近づけ構造最適化を行うと、グラファイト膜内の炭素原子が水素原子側に盛り上がる事によって確認できた。以上の計算では気相炭素原子の吸着を念頭に置いているが、それ以外のラジカル基(CH₃, CH₂, CH)による結晶成長過程も重要である。また面内への成長過程を調べる必要もあると思われる。

4. 発表・出版実績または予定
なし

分 077 施

実 16,243
許 76,400

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、河野明男、久留島尚武、山本剛（広島大・理）

1. 研究目的・内容

反応の統計理論とは、反応系の動力学に統計仮定を導入し運動方程式を直接解くことなく反応速度を求める理論の総称である。しかしこれらの理論から予想される速度が実験やモデル計算によって得られた値と大きくずれる場合があることがよく知られている。これは統計理論の破綻を意味するものである。そのため反応過程における動力学をより詳細に取り扱う精密な反応速度理論を構築しようとする試みが盛んに行われている。本研究では反応物相空間中の動力学的構造に着目し、非断熱遷移過程を含む反応に対するマイクロカノニカル速度理論と、それを用いて実際に速度を計算するアルゴリズムを開発した。

2. 研究方法・計算方法

反応物相空間中に適当な Poincaré 切断面を考える。この面と与えられた全エネルギーにおいて可能な相空間との重なり領域 Σ_e のうち、Poincaré 写像演算子 \hat{U} を作用させると crossing seam を通過する領域を R_0 と表記し、 $R_n \equiv \hat{U}^n R_0 = \hat{U}^n R_0$ で n が一般の整数の場合を定義する。

次式のように Σ_e 上の全ての点に対し記号を割り付け、領域に分割する

$$\{I_{-m} I_{-m+1} \cdots I_{-1} I_0 I_1 \cdots I_{n-1} I_n\} \equiv \prod_{k=-m}^n [I_k, R_k] \quad [I_k, R_k] \equiv \begin{cases} R_k & \text{if } I_k = 1 \\ \bar{R}_k & \text{if } I_k = 0 \end{cases}$$

ここで I_k は 0 または 1、 n と m は負でない整数である。以下、記号の要素数 $n+m+1$ を分割数とよび N_{ord} と表記する。領域 $\mathbf{I} = \{I_{-m} \cdots I_{-1} I_0 I_1 I_2 \cdots I_n\}$ に対し、

$$\begin{aligned} \text{post}_0(\mathbf{I}) &\equiv \{0 I_{-m} \cdots I_{-1} I_0 I_1 I_2 \cdots I_{n-1}\}, & \text{post}_1(\mathbf{I}) &\equiv \{1 I_{-m} \cdots I_{-1} I_0 I_1 I_2 \cdots I_{n-1}\} \\ \text{pre}_0(\mathbf{I}) &\equiv \{I_{-m+1} \cdots I_{-1} I_0 I_1 I_2 \cdots I_n 0\}, & \text{pre}_1(\mathbf{I}) &\equiv \{I_{-m+1} \cdots I_{-1} I_0 I_1 I_2 \cdots I_n 0\} \end{aligned}$$

とする。

領域 \mathbf{I} が写像 \hat{U} によって写像される間に掃く相空間中のセルを I' とし、セル間の輸送動力学が統計的であると仮定すると、系のマスター方程式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{I}'(t)}{dt} &= k_{\text{pre}_0(\mathbf{I}') \rightarrow I'} \cdot [\text{pre}_0(\mathbf{I}')] (t) + k_{\text{pre}_1(\mathbf{I}') \rightarrow I'} \cdot [\text{pre}_1(\mathbf{I}')] (t) \\ &\quad - [k_{I' \rightarrow \text{post}_0(\mathbf{I}')} + k_{I' \rightarrow \text{post}_1(\mathbf{I}')} + k_{I' \rightarrow \text{prod}}] \cdot \mathbf{I}'(t) \end{aligned}$$

ここで $k_{A' \rightarrow B'}$ はセル A' 中の点がセル B' に輸送される過程の速度定数、 $k_{A' \rightarrow \text{prod}}$ はセル A' 中の点が遷移して反応する過程の速度定数、 $\mathbf{A}'(t)$ は時刻 t におけるセル A' のポピュレーションである。

我々はさらにこのマスター方程式を定めるパラメータを効率よく決定する手法を開発した。これは系の動力学のエルゴード性を用いてサンプリングを行うものであり、計算時間が N_{ord} に依存しないという特長がある。この手法の概要を以下に述べる。

[1] Poincaré 切断面からランダムに一点を選び、これを Γ_0 とする。[2] Γ_i を軌跡の出発点とし、再び Poincaré 切断面と交差するまで時間発展させる。交差した点を Γ_{i+1} とする。 Γ_i が Γ_{i+1} まで移動するのに要する時間 t_i と遷移する確率 p_i を記録しておく。 i を 0 から 1 ずつ増やしながらか [2] を適当な回数だけ繰り返す。 $p_n > 0$ の場合、 $\Gamma_{n+m} \in R_{-m}$ であり、 $p_n = 0$ の場合

$\Gamma_{n+m} \in \bar{R}_m$ であるから、これによってそれぞれの点に記号を割り付けることができる。これに基づいてマスター方程式を定めるパラメータを決定する。

3. 研究成果

我々の開発した手法を共線 N_2O のモデル分子系に対して適用した。ポテンシャルは Zehr らのものを用いた。非断熱遷移確率には Landau-Zener モデルを用い、hopping direction は seam に垂直に取った。N-O 結合長 r が平衡の長さ、かつ $dr/dt > 0$ の面を Poincaré 切断面とした。

Fig. 1 に領域 R_{-1}, R_0, R_1 の形を示す。エネルギーが大きくなるほどそれぞれの領域の重なりが大きくなり動力学が統計的になっていくことが分かる。Fig.2 に古典軌跡 surface-hopping 法によって得られた速度 k_{ctsh} と我々の手法によって得られた値 k との比を示す。全分割数 N_{ord} が 0 の場合が単純な統計理論の結果に対応する。 N_{ord} が大きくなるにつれてある漸近値に近づく傾向が見られる。この漸近値は単純な統計理論よりも良い値となっている。

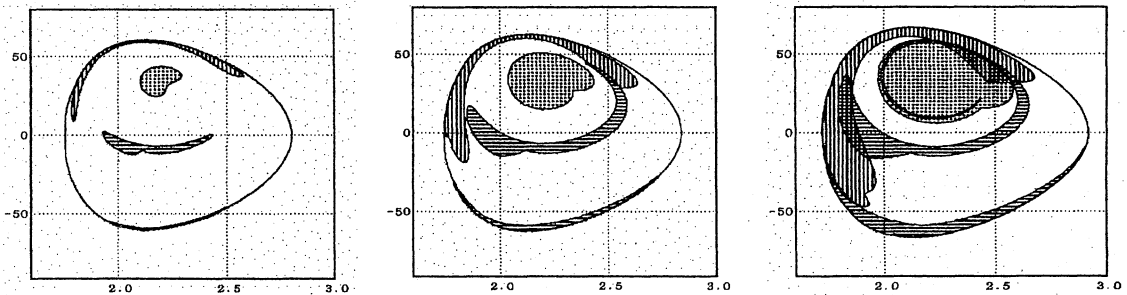


Fig. 1: Poincaré 切断面上の領域。縦軸は N-N 結合の運動量 (a.u.)、横軸は N-N 結合の長さ (a.u.)、横縞は R_{-1} 、点は R_0 、縦縞は R_1 。

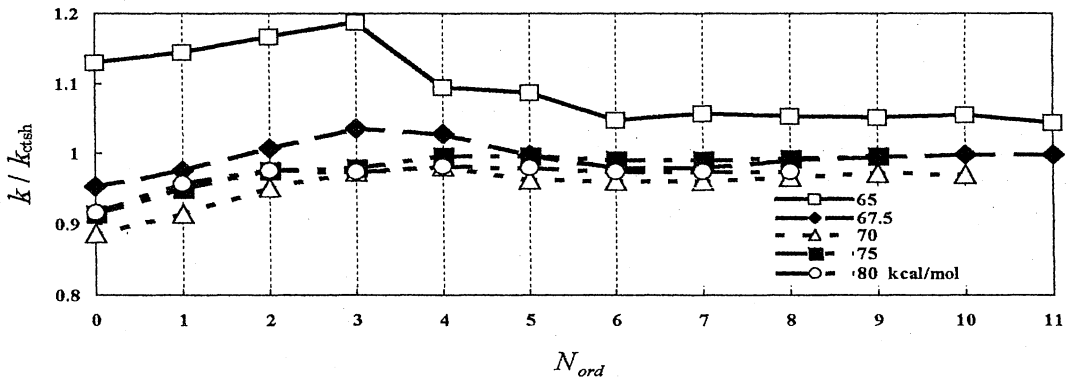


Fig.2 我々の手法から得られる速度定数と古典軌跡 surface-hopping 法から得られる速度定数の比

4. 研究成果

高橋, 金行, 齊藤, 第 13 回化学反応討論会, 1997 年 5 月, 石川
 日野, 田林, 高橋, 齊藤, 岡田, 伊吹, 第 13 回化学反応討論会, 1997 年 5 月, 石川
 佐藤, 齊藤, 高橋, 田林, 第 13 回化学反応討論会, 1997 年 5 月, 石川
 河野, 久留島, 高橋, 齊藤, 1997 計算化学・理論化学討論会, 1997 年 6 月, 東京

分	DV5 施
実	12,370
許	15,200

分子集合体の構造化学

Structural Chemistry of Molecular Assemblies

○吉田 弘(広島大理), 利根川昭充(広島大理), 原田隆範(広島大理),
鍋坂圭司(広島大理)

1. 研究目的・内容

化学の分野において現在, 密度汎関数法(DFT)が急速に浸透しはじめている。比較的少ない計算時間で, post-HF法程度の精度で計算を可能とするこの手法は, 構造化学や振動分光学の分野においても極めて有望な理論的手法である。我々の昨年のプロジェクトでは, 分子の配座エネルギーや分子振動を計算するうえで, Becke 3 タイプのDFTがもっとも良好な結果を与えることを報告した。今回は, Becke 3 タイプのDFTのもとで, 基底関数系の規模により配座エネルギーや分子振動の計算精度がどのように変化するかを検討した。

2. 研究方法・計算方法

計算を行った対象は, 実測振動の帰属が正確になされ気体状態でのコンホマー間のエネルギー差も詳しく知られている1,2-ジメトキシエタン(DME)と1-メトキシ-2-メチルチオエタン(MMTE)である。DFTによる計算は, GAUSSIAN94により6-31G**, 6-311+G*, 6-311+G**などを基底関数としてB3LYPおよびB3PW91法を用い, 構造最適化および振動計算を行った。

3. 研究成果

(1) DME

DMEは結晶中ではTGT形をとっている。表1に種々の方法で計算したTTT形に対するTGT形の相対エネルギー値を示す。B3LYP法ならびにB3PW91法を用いた場合, エネルギー差は基底関数系の種類にあまり影響を受けない様子がわかる。図1にDMEのTGT形の実測波数値とB3LYP法による計算波数値の比の分布を示す。振動計算の結果は実測値を非常によく再現しており, 先に報告した6-31G*では波数値に対する実測値の比が0.97であるのに対し, 6-311+G*では0.98, 6-311+G**では0.99と次第に1.0に近づいてくる。特に6-311+G**の場合, CH変角振動が一律15~20cm⁻¹程度高波数にシフトしているだけで, 骨格領域の振動数はむしろスケールを行わない方が実測との一致がよい。また, Becke 3 タイプのDFTで6-311+G**を用いて計算された非経験的分子力場は, 実験的に得られている経験的分子力場ともよい一致が見られた。

表1. DMEのTGT形の相対エネルギー値(kcal/mol)

Basis set	MP2	B3LYP	B3PW91
6-31G*	0.570	0.506	0.517
6-31G**	0.551	0.492	0.509
6-311+G*	0.285	0.541	0.468
6-311+G**	0.252	0.488	0.420

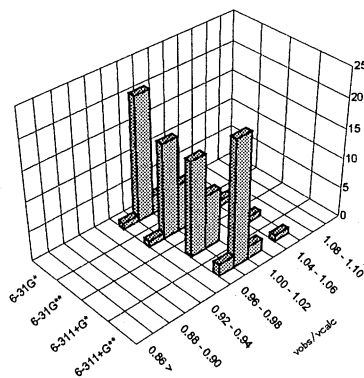


図1. DMEのTGT形の実測波数値とB3LYPによる計算波数値の比(v_{obs}/v_{calc})の分布

(2) MMTE

MMTEは気体状態においてTTG形とTGG'形の二つのコンホマーが存在していることが知られており、

我々の温度変化にともなうスペクトル変化の研究から、両者のエネルギー差は0.00kcal/molであることが明らかにされた。表3にTTG形に対するTGG'形の相対エネルギーの計算値を示す。TGG'形は立体障害が大きく不安定に思われるが、実際には1,5-CH...O分子内相互作用により安定化されている。表3の結果より、この相互作用による安定化は、MP2法では、使用した基底関数系の規模にかかわらず、かなり大きく見積もられている様子がわかる。また、DFTによる計算でも基底関数系の規模が小さい6-31G*などでは、両者のエネルギー差がほとんどないという実測結果を説明できない。しかし、基底関数系の規模が大きい場合のDFTは実測結果をよく再現しているといえる。図2にMMTEのTTG形の実測波数値と種々の方法による計算波数値の比の分布を示す。振動計算の結果はDMEの場合と同様、B3LYPを用いた場合、実測値を非常によく再現しており、特にC-S伸縮振動などのコンホメーションのキーバンドとなるような低波数領域の振動はスケールなどの経験的な補正を行う必要はない。

4. 発表・出版実績または予定

- 吉田, 原田, 松浦, J. Mol. Struct., 413/414(1), 217(1997)
 御堂, 岡田, 藤田, 北原, 橋本, 吉田, 松浦, J. Mol. Struct., 415(3), 215(1997)
 大野, 利根川, 吉田, 松浦, J. Mol. Struct., 435(3), 219(1997)
 吉田, 原田, 大野, 松浦, Chem. Comm., 1997(22), 2213(1997)
 吉田, 松浦, J. Phys. Chem. A, 102(16), 2691(1998)
 吉田, 松浦, J. Chem. Software, 4(3), 印刷中
 大野, 野村, 吉田, 松浦, Spectrochim. Acta, A, 投稿中
 御堂, 北川, 橋本, 吉田, 松浦, J. Mol. Struct., 投稿中
 吉田, 原田, 松浦, 計算化学・理論化学討論会, 97年6月東京
 吉田, 島崎, 松浦, 計算化学・理論化学討論会, 97年6月東京
 鍋坂, 吉田, 松浦, 計算化学・理論化学討論会, 97年6月東京
 原田, 吉田, 大野, 松浦, 分子構造総合討論会, 97年10月名古屋
 野村, 大野, 吉田, 松浦, 分子構造総合討論会, 97年10月名古屋
 福井, 多賀, 岡林, 吉田, 大野, 松浦, 分子構造総合討論会, 97年10月名古屋
 鍋坂, 里中, 吉田, 松浦, 分子構造総合討論会, 97年10月名古屋
 鍋坂, 里中, 吉田, 松浦, 第50回コロイドおよび界面化学討論会, 97年10月佐賀
 吉田, 島崎, 松浦, 第50回コロイドおよび界面化学討論会, 97年10月佐賀
 大野, 松本, 吉田, 松浦, 岩木, 須田, 日本化学会第74春季年会, 98年3月京都
 吉田, 松浦, 日本化学会第74春季年会, 98年3月京都
 原田, 吉田, 松浦, 日本化学会第74春季年会, 98年3月京都

表3. MMTEのTGG'形の相対エネルギー値(kcal/mol)

Basis set	MP2	B3LYP	B3PW91
6-31G*	-0.727	-0.541	-0.289
6-31G**	-0.746	-0.603	-0.358
6-311+G*	-0.727	-0.105	0.013
6-311+G**	-0.539	-0.157	-0.050

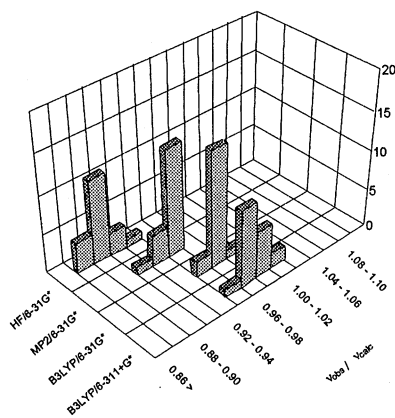
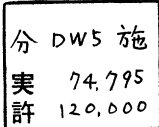


図2. MMTEのTTG形の実測波数値と計算波数値の比(v_{obs}/v_{calc})の分布

振動計算の結果はDMEの場合と同様、B3LYPを用いた場合、実測値を非常によく再現しており、特にC-S伸縮振動などのコンホメーションのキーバンドとなるような低波数領域の振動はスケールなどの経験的な補正を行う必要はない。



化学反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究

Theoretical Study on the Quantum Dynamics of Chemical Reactions

○山下晃一、中島 徹、三嶋謙二、中山 哲、田辺泰士（東大院工）

表面反応の理論計算

1. 研究目的・内容

化学気相成長(CVD)は物理的薄膜形成方法(PVD)と比べ、良質の薄膜が得られる、選択成長性を有する等の特徴を有し、次世代の超大規模集積回路における薄膜製作プロセスとして注目を集めている。しかし、吸着、解離、脱離等の複雑な過程からなるCVDを理論的手法によって取り扱うことは非常に困難であった。近年、理論的手法の発展、計算機能力の向上等の結果、大規模系における複雑な化学現象を理論化学の観点から解明する試みが始まっている。本研究では、計算化学により、ジメチルアルミニウムヒドライド(DMAH)を材料ガスとしたCVD法におけるアルミニウム膜形成過程を理論的に取り扱い、エピタキシャル成長機構を解明することを目的とした。

2. 研究方法・計算方法

アルミニウム金属表面を表現するためにクラスターモデルを採用し、DFT法による計算結果に基づいて表面の記述に必要なクラスターサイズについての考察をおこなった。さらに、アルミニウムのエピタキシャル成長のモデルとしてアルミニウム金属クラスターへのDMAHの直接的な吸着反応(Langmuir-Hinshelwood機構)及びアルミニウム金属クラスターに吸着した水素原子との相互作用によるDMAHの間接的な吸着反応(Eley-Rideal機構)を考え、これらの反応の吸着状態・遷移状態の構造及びエネルギーをDFT法によって求め、アルミニウム成長のメカニズムを考察した。併せて、DMAHの吸着解離後の生成物の表面サイト間の移動や水素分子、メタン、エタン、各種有機アルミニウム分子の生成脱離過程についても検討した。計算はGaussian94を用いておこなった。

3. 研究成果

A. クラスターモデルの評価

有限個の原子から成るクラスターを用いてAl(111)面を表現したクラスター・モデルによる計算の結果、(1)バルク及び表面の性質を効果的に記述するためには、1層で原子数を増やしたクラスターでは不十分であり、2層より構成されたクラスターを用いる必要がある、(2)averaged bond strengthへの3層目の原子からの影響は小さい、等が挙げられる。以上の結果より、計算が比較的容易かつバルク及び表面の性質を効果的に記述できると予想される表面層、第二層、第三層がそれぞれ6、3、1個のアルミニウム原子から構成されるクラスター(6-3-1-cluster)及び表面層、第二層が7、3個のアルミニウム原子から構成されるクラスター(7-3-cluster)を表面のモデルとして採用し、吸着構造・吸着エネルギー等の計算をおこなった。

B. DMAHとアルミニウム表面との相互作用

Al(111)面におけるアルミニウム成長部位がクラスターの表面層の中心と一致する6-3-1-clusterを用いて計算をおこなった。DMAHのアルミニウム表面への直接的な吸着は遷移状態なしに進行し、 $\text{AlH}(\text{CH}_3)$ とメチル基に解離する。その吸着エネルギーは42.4kcal/molであった。一方、間接的な吸着では、吸着エネルギーが32.9kcal/molであるが、吸着反応が起こる過程で16.1kcal/molの活性化エネルギーを要する。よって、Al(111)面のエピタキシャル成長においては吸着エネルギーが大きく、活性化エネルギーを必要としない直接的な吸着が起こり易いと予測される。次に、直接的な吸着により生成される $\text{AlH}(\text{CH}_3)$ は約20kcal/molの活性化エネルギーを得て、 $\text{Al}(\text{CH}_3)$ と水素原子に解離し、 $\text{Al}(\text{CH}_3)$ 、メチル基及び水素原子による共吸着状態が実現されることがわかった。

C. DMAH吸着解離生成物のサイト間移動と脱離反応

DMAHのアルミニウム表面への吸着解離の結果、水素原子、メチル基、メチルアルミニウム等が生成されが、それぞれの生成物の最安定サイト(terminal site, bridge site, three-fold sites等)間の移動に必要なエネルギーを7-3-clusterを用いて求めると、5.5、10.0、5.8kcal/molと小さく、これら吸着解離生成物は熱的に容易にアルミニウム表面上を移動できることがわかった。また、吸着状態にある水素原子、メチル基、メチルアルミニウム等から水素分子、メタン、エタン、メチルアルミニウムジヒドライド、DMAH、トリメチルアルミニウムが生成脱離するのに必要なエネルギーはそれぞれ7.8、-10.6、59.0、29.1、16.1、5.1kcal/molであり、メタン、トリメチルアルミニウム、水素分子がCVDの生成物となることを示唆する結果となった。さらに、アルミニウム表面上で $\text{Al}(\text{CH}_3)$ がアルミニウム原子とメチル基に解離するためには約50kcal/molの活性化エネルギーを必要とするが、アルミニウム表面上のstepやkinkに移動することによりその活性化エネルギーが26kcal/mol程度に低下するという結果が得られた。

4. 発表・出版実績または予定

田中、中島、山下 日本化学会春季年会、98年3月京都

中島、田中、山下 J. Phys. Chem. 投稿中

化学反応の量子制御

1. 研究目的・内容

近年、レーザー光線を用いて、化学反応を制御しようという試みが実験的にも理論的にも盛んになりつつある。これは、古くから化学者が特に化学合成の分野で特定の化合物を合成するための効率的な手法を模索してきた結果である。理論的計算では、いくつかの手法が成功を収めつつあるが、実際に実験に適用された例はごくわずかである。我々は他の複雑な理論計算から予測されたレーザーとは違って、比較的近い将来に実験的に実現される可能性の高いレーザーによる量子制御をターゲットとする。位相変調レーザーパルスと呼ばれるレーザーは理論的に予測されたレーザーの場合と違って、実験的にシェーピングするのが容易である。また、その働きはパルスの細かい形状にはあまり左右されず robust である。これは、他のパルスには見られないすぐれた特徴である。そこで本研究では、位相変調レーザーパルスによる分子非断熱過程の量子制御の可能性を理論的計算によって解明する。

2. 研究方法・計算方法

理論的計算には量子波束法を用いた。波束の時間発展は、時間依存 Schrodinger 方程式を数値的解法で解いて実行した。プログラム言語は Fortran 77 であり、FFT(Fourier Fast Transform)が計算のメインである。

3. 研究成果

この研究は uv 位相変調レーザーパルスを用いて分子非断熱過程のレーザー制御が可能であることを示した研究例である。電子基底状態にある振動基底状態の波束を uv 位相変調レーザーパルスで電子励起状態に励起する。ただし、この第一励起状態は解離性の第二励起状態と透熱カップリングしている。負の位相変調レーザーパルスの場合、パルスを照射した瞬間に第一電子励起状態のノルムと flux が急激に増大し、短時間の内にノルムは解離し、励起状態にほとんど残らない。従って、励起分子を高速に光解離させたい場合は、負の位相変調レーザーパルスを用いるのが効果的であるということがわかる。次に、正の位相変調レーザーパルスの場合であるが、パルスを照射している間は励起状態のノルムが増加し続ける。照射後は、非断熱相互作用によって一部の波束が2つの電子励起状態間を往復運動するものの、第一電子励起状態のノルムはほぼ1で安定する。flux はほとんど無く、解離波束がほとんど得られない。従って、正の chirped pulse を用いれば、励起状態のポテンシャル井戸に波束を閉じ込めて解離させないという状況を作り出すことができることがわかった。一方、断熱相互作用が増加すると、次第に trap される確率が減少し、ポテンシャル障壁がなくなると、chirp の大小や符号に関わらず、励起分子は容易に光解離してしまう。基底状態と第一電子励起状態のみから成る2つの電子状態系に対して第一電子励起状態の固有振動状態に存在する population の計算を行ったところ、正の chirped pulse では、population が中央周波数より低周波数側に片寄ること、そして、負の chirped pulse では、一部が intra-pulse pump-dump の効果により、基底状態に dump してしまうものの、population が中央周波数より高周波数側に片寄ることが認められた。これらは、ARP(Adiabatic Rapid Passage)機構によるものである。

一方、分子の質量を 25 amu に増やすと、質量が軽い時とは異なり、負の chirped pulse を照射した時に波束がポテンシャル井戸に trap される確率が比較的大きく、flux は非常に小さくなる傾向がみられた。また、前述したのと同様に2つの電子状態系を仮定して第一電子励起状態の振動固有状態に存在する population の計算を行ったところ、正、負どちらの chirping に対しても population が中央周波数より低周波数側に片寄ることがわかった。その理由としては、分子の波束がポテンシャル上を移動する速度が非常に異なること、質量が重いと intra-pulse pump-dump によって遷移可能な振動固有状態が急激に増加するなどの要因が複雑に絡み合っていることが考えられる。従って、これらの現象は、従来、原子系に用いられてきた断熱高速遷移理論は重い分子に対しては適用できなくなることを示唆している。

4. 発表・出版実績または予定

三嶋、山下、Bandrauk J. Phys. Chem. 印刷中

三嶋、山下 J. Chem. Phys. 印刷中

化学反応遷移状態の量子化

1. 研究目的・内容

分子の高振動励起状態は統計反応論の理論的基礎付けや振動カオスと関連して重要である。しかし従来の変分的方法では、準位数の多さから、反応に寄与する程の高励起状態までの計算は難しかった。本研究では高振動準位をダイレクトに計算する方法を研究する。特に多くの振動状態の存在する H_3^+ を応用例にとり、一般化時間発展演算子を用いて1)初期波束条件の本計算法に対する寄与の評価と、2)多原子系に適用する際の核の運動に関するハミルトニアンに際して、新しい座標系を導入し、ダイレクトな高振動励起状態の計算法を3原子系に適用する。

2. 研究方法・計算方法

時間依存 Schrödinger 方程式を解くことは、ハミルトニアン H の関数 $f(H) = \exp(-iHt)$ による写像に対応する。そこで、この写像を H の任意の関数 $f(H)$ に一般化する。

$$f(H) = \exp[-(H - a)^2 \tau]$$

この一般化時間発展演算子を用いてエネルギー a から離れた固有状態を初期波束から取り除き、エネルギー a に近い束縛状態の波動関数を、低い状態を求めず直接的に決定できる。ただし τ は虚時間 ($\tau = i t$) である。従って波束は緩和していく。この一般化発展演算子がフィルターとなって特定のエネルギー領域のみの状態波動関数が選りすぐられることになる。時間依存 Schrödinger 方程式の数値解法は1)ヒルベルト空間の表示、2)時間発展の2つのステップに分けられる。1)についてはグリッド法を導入し空間を等間隔の不連続な点の配置で表現し、ハミルトニアン $H = (T + V)$ の波動関数 ϕ への作用 $H\phi$ を考える。波動関数への作用 $V\phi$ は座標空間表示、作用 $T\phi$ を運動量空間表示で計算し、座標空間表示と運動量空間表示の変換は高速フーリエ変換 (FFT) を用いる。ニュートン内挿法を用いて、 $f(H)$ の計算は非常に容易になる。

3. 研究成果

図1は H_3^+ の高振動励起状態について時間間隔を 0.5au で4000回、メッシュが32グリッド (グリッド幅 0.3au) とした結果である。ターゲットのエネルギーは 0.06au である。一定時間の後に基準振動を用いた初期波束がエネルギー 0.06 a.u. 近傍の振動励起状態へ収束していく様子を表したものである。それぞれの対称性を保持したターゲット近傍のエネルギーへ波動関数が収束した。

計算により虚時間発展により振動基底状態に緩和させた波束よりは基準振動を用いた初期波束が良いことが分かった。基準振動を用いた初期波束によって得られたエネルギー平均値は $(\nu_x, \nu_y, \nu_z) = (2, 2, 0), (3, 1, 0)$ に関してはよく一致しているものの、他の状態についてはあまり近づいておらず、他の状態との混合が起こっていることが分かる。この状態では

多くの他状態の波動関数の係数が大きく混合しているので、更に Krylov 基底を作って部分的に対角化し、0.06 a.u. 近傍の固有関数とエネルギーを得た。 $(\nu_x, \nu_y, \nu_z) = (3, 1, 0), (2, 1, 1), (2, 2, 0), (0, 0, 3)$ について Krylov 基底を作った。Krylov 基底の数を増加させると、ある一定以上の次数になり固有値がターゲット近傍から離れた値を持つまでの間、ターゲット近傍の固有値、固有関数はほぼ収束した。

4つの準位のうち、 $(\nu_x, \nu_y, \nu_z) = (0, 0, 3)$ ($(\nu_1, \nu_2, l_2) = (3, 0, 0)$) は A' の対称性を持つ。ターゲットへの緩和後、初期波束に比べ波束はノードの数が3から2に変化している。しかし、次元7の Krylov 基底をつくり、その低位から4番目の固有関数をとることにより、初期波束 $(\nu_x, \nu_y, \nu_z) = (0, 0, 3)$ と同じ対称性をもつターゲット近傍の固有関数を得ることが出来た。また、E' 対称性を持つ $(\nu_x, \nu_y, \nu_z) = (2, 1, 1)$ ($(\nu_1, \nu_2, l_2) = (1, 3, 1)$) については、緩和結果があまり変分計算の値と一致していない。改善をはかる為 Krylov 基底をつくり対角化すると4番目と5番目の Krylov 基底から得た固有値がターゲット付近の非常に近いところにある。これは同じ対称性を持つ2つの状態がともに大きな係数をもっていることによる。 $(\nu_x, \nu_y, \nu_z) = (2, 1, 1)$ について次元9の Krylov 基底をつくり、4番目と5番目の固有関数を得た。これらを初期波束、ターゲットへの緩和波束と比較した。4番目の波束は同じ E' 対称性の $(\nu_x, \nu_y, \nu_z) = (3, 1, 0)$ 、5番目の波束は $(\nu_x, \nu_y, \nu_z) = (2, 1, 1)$ に近づいている。この Krylov 基底関数を再び緩和させた (250au)。エネルギーは4番目が 0.06122au、5番目が 0.06469au となり、緩和のみの結果に比べて改善された。

4. 発表・出版実績または予定

田辺、山下 日本化学会春季年会98年3月京都

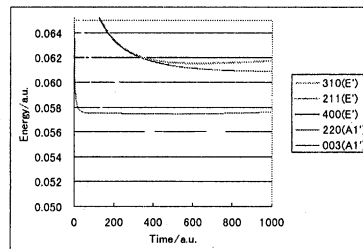


図1. 基準振動による初期波束を用いた時のエネルギー平均値の変化

量子クラスターと量子反応場

1 研究目的・内容

ヘリウムクラスターなどの量子クラスターは、量子液体性などの特異性を有することから理論的にも実験的にも非常に興味を持たれている。現在のところ、経路積分モンテカルロ法や量子モンテカルロ法などにより、理論的にヘリウムクラスターは低温で超流動性を示すことが予測されている。実験の側でもヘリウムクラスターを生成できるようになり、さらにヘリウムが分光的に不活性であることから、クラスター内にプローブとして原子や分子を閉じ込め、様々な性質が調べられるようになった。このような原子や分子が閉じ込められた量子クラスターは、量子的な環境との相互作用を研究する上で重要なシステムであり、今後量子反応場を研究していく上での基礎となる。本研究では、G.Scoles らによって実験が行われたナトリウムとそのイオンがドーブされたヘリウムクラスターについて計算を行い、このクラスターのサイズ、温度などに対する分布関数、エネルギー、超流動密度などの依存性を調べた。

2 研究方法・計算方法

研究の手法として、経路積分モンテカルロ法を用いた。これは熱平衡にある系の情報を含んでいる密度行列が、プロパゲーターを虚時間で変換することによって得られることを利用している。いわゆる「isomorphic ネットレス」の考え方であり、数値計算における多次元積分はモンテカルロ法を用いた。置換サンプリングが困難であるため、通常の Metropolis 法を拡張した Multilevel 法で計算を行った。

全体のポテンシャルは2対ポテンシャルの和とし、He-Na 間の基底状態に関しては S.H.Patil らの、He-He 間には R.A.Aziz らのポテンシャルを用いた。He-Na⁺間と He-Na^{*}間については、*ab initio* 計算を行った。基底関数として VQZ を使い、CASSCF 法の結果を参照とした MRCI 法を行った。最終的にはスプライン補間によりポテンシャル曲線を得た。電子状態計算は MOLPRO96 で行い、モンテカルロ計算は自作のプログラムを使用した。

3 研究成果

He-Na^{*}間についてであるが、He-Na^{*}(Σ)間は repulsive であり、He-Na^{*}(Π)間は強い結合力が働いていた。2対ポテンシャルの和という枠組みでポテンシャルを表現するために、量子化の軸を z 軸にとった円柱座標で2対ポテンシャルを記述した。Metropolis 法による試行回数は数千万回であり、一回の試行で pseudoparticle を3個動かした。

カチオンをドーブした場合、ヘリウム原子はカチオンを中心とする3層構造を示した。液体ヘリウムの密度や、超流動密度の値、Bose 凝縮による粒子の交換からの考察などから、少なくとも第2層目までが固相並の密度を持つ snowball 状になっていることがわかった。しかし、はっきりとした層構造があるわけではなく、第2層目と第3層目の間の密度が高いという量子液体固有の性質がみとれた。温度を約 0.5K まで下げると、第3層目は超流動性を著しく示すことがわかった。基底状態のナトリウム原子の場合、原子は超流動状態にあるヘリウムクラスターの表面のくぼみに付着した。これは、液体ヘリウム中での実験から予測されている bubble 状態の殻の一部を構成してると考えられ、ヘリウムの粒子数が多くなるにつれてくぼみは大きくなった。励起状態(3P)のナトリウム原子の場合、価電子の波動関数の節面にヘリウム原子が量子化の軸を中心とした2層構造のリングを形成し、それ以外のヘリウムはリングに付着した形でクラスターを構成した。

4 発表・出版実績または予定

中山哲・山下晃一 化学反応討論会 (1997年5月・石川)

中山哲・山下晃一 分子構造総合討論会 (1997年10月・名古屋)

中山哲・山下晃一 放射線化学討論会 (1997年10月・東海村)

A.Nakayama, K.Yamashita Sanibel Symposium (1998年2月・米国フロリダ州)

A.Nakayama, K.Yamashita 投稿予定

分	×6 施
実	382,156
許	382,400

第一原理電子構造計算に基づく物質設計

Material Design based on First Principle Electronic Structure Calculations

(東大・工学系・物理工学)° 藤原毅夫, 山元進, 星健夫, 宮田正靖

1 研究目的

今まで知られていない新しい物質・材料の物理的性質や機能を知り、あるいはそれらを制御しようというとき、第一原理電子構造計算が大変に重要かつ有用な役割をはたす。本研究課題では新しい第一原理電子状態計算法の開発を行なうとともにその方法を用いて以下に説明するような新物質の物性研究を行なうことを目的とする。

具体的な我々の研究課題は以下のとおりである：

- (i) 多チャンネル LMTO 法 (multiple-LMTO methods) の開発およびそれを用いた GW 近似法の開発、
- (ii) LDA+U 法の研究と強相関電子系への適用、
- (iii) 量子モンテカルロ法の現実的物質系への適用、
- (iv) 第一原理分子動力学法におけるオーダー N 法の開発、
- (v) 第一原理分子動力学シミュレーション法の発展と複雑液体への応用、
- (vi) 準結晶の異常な電気伝導機構の解明。

2 研究方法、計算方法

2.1 多チャンネル LMTO 法 (multiple-LMTO methods) の開発およびそれを用いた GW 近似法

LMTO 法 (Linear Muffin Tin Orbital Method = LMTO Method) は広く用いられる信頼性の高い方法であり、現在も様々な改良が加えられつつある。もともとの LMTO 法では各角運動量の散乱波に対して一つのエネルギー領域のみ考慮し、そのため大きく見積もっても 20eV 程度のエネルギー領域においてしかよい近似になっていない。そのためそれより広いエネルギー領域のスペクトルを知るにはエネルギー領域を分けて新たな計算を行なわなければならない。我々はこれに対して多チャンネル (一つの角運動量部分波に対して複数の散乱チャンネルを考える) の定式化を行なった。

さらに多チャンネル LMTO 法のもとで GW 近似を定式化した。GW 近似では高次の励起状態まで摂動の形で取り込むため、多チャンネル LMTO 法で広いエネルギー範囲まで取り扱えるようにしておく必要がある。同種の取り扱いの中では GW 近似が最も形式的に満足のいく定式化の上に乗っている。

2.2 タイトバインディング LMTO (TB-LMTO) 法およびフルポテンシャル LMTO (Full-potential LMTO) 法の枠内での LDA+U 法

LDA-SIC や GW 近似は原理的な方法で大変魅力的である。しかし実験的にひろく興味を持たれている様々な系では単位胞に沢山の原子を含んでいたりあるいは複雑な局所歪が系の安定性に本質的であったりするために、それらの系に GW 近似や LDA-SIC を適用するのは困難であることが多い。LDA+U (あるいは LSDA+U) では、密度汎関数理論の全エネルギー汎関数に加えて、電子間相互作用の揺らぎをハバード・ハミルトニアンで付け加える。LDA+U は GW 近似の静的極限として理解することができ、取り扱いが簡便で信頼性の高い方法である。我々は M.Korotin (Russia) と共同で、タイトバインディング LMTO (TB-LMTO) 法およびフルポテンシャル LMTO (Full-potential LMTO) 法の枠内で回転不変な形式で LDA+U 法のコードを作成した。

2.3 量子モンテカルロ法の現実的物質への適用と電子相関の研究

密度汎関数理論の様々なエネルギー汎関数を検討し、あるいは密度汎関数理論では議論できない強い相互作用系を調べ、また密度汎関数理論の正しさを評価することを当面の目的として、量子モンテカルロ法も研究の対象としている。凝縮系を取り扱うために擬原子の考え方に立ち、各原子の内殻は第一原理擬ポテンシャルとして取り扱い、価電子状態のみを量子モンテカルロ計算の対象とする。

2.4 第一原理電子構造計算におけるオーダー N 法の開発

第一原理ウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた分子動力学手法のもとで、オーダー N 法（計算する系の原子数に比例して計算負荷が線形に増加する方法）の実現を目指している。

「オーダー N 法」のためには、空間的に系を分割し各部分部分で計算を実行し最後にそれらを集めるという方法を実現する必要がある。計算を実効的に狭い空間領域で実行し、それらを全体として集めることができることが重要で、平面波展開は使わず局在基底を採用する。一方、局在基底関数を用いると必然的に非直交波動関数を用いることになる。通常、運動エネルギー部分および電子密度を計算する部分に重なり積分の逆行列が現れここでも N^3 に比例する計算量が要求される。これに対応するため密度の汎関数である全エネルギーとあからさまに基底の直交化を要求しないいわゆる unconstrained minimization を用いる。

2.5 液体系の第一原理分子動力学シミュレーションと強い電子-イオン相互作用のために起こる金属-非金属転移

液体系の分子ダイナミクスを数ピコ秒から 10 数ピコ秒を追いかけるためには、電子系が効率よく収束する第一原理分子動力学プログラムコードを作成しなくてはならない。一回の分子動力学ステップを数フェムト秒程度にとらなくてはならないからである。第一原理分子動力学法の改良を行ない、各ステップの電子系（共役勾配法等でボルン・オープンハイマー面に落とす）が 4-6 回の繰り返し計算で収束する高速のプログラムコードを開発した。

3 研究成果

3.1 多チャンネル LMTO 法 (multiple-LMTO methods) の開発およびそれを用いた GW 近似法

多チャンネルの定式化を行ない、それを行う際の問題点を明らかにした。これにより、占有された内核電子または半内核電子の取り扱いが容易になり、計算にずっと高いエネルギーの励起状態を取り込むことが形式的に可能となる。[1] さらに多チャンネル LMTO 法のもとで GW 近似を定式化した。現在、プログラム・コード化は完成し、遷移金属での予備計算を実行中である。

3.2 タイトバインディング LMTO (TB-LMTO) 法およびフルポテンシャル LMTO (Full-potential LMTO) 法の枠内での LDA+U 法

LDA+U は GW 近似の静的極限として理解することができ、取り扱いが簡便で信頼性の高い方法である。現在、この方法をマンガニウム・ペロブスカイトその他に適用している。(投稿論文準備中)

3.3 量子モンテカルロ法の現実的物質への適用と電子相関の研究

水 2 量体についてエネルギー、電子密度の他、電子相関関数（交換相関ホール密度）等を計算し、水素結合に関する電子相関を論じた。[3] 水素結合は自然界では極めてありふれた結合様式であるが通常は密度汎関数理論で取り扱うことは出来ない。水分子 1 個については密度汎関数理論で原子核間距離や結合角を精度よく見積もることができるが、水の 2 量体の議論は従来は配置換相互作用を取り入れた量子化学的計算が行われた。

3.4 第一原理電子構造計算におけるオーダー N 法の開発

以下の手順で新しい第一原理分子動力学法の開発を行っている。

- (1) 運動エネルギーおよび前処理法を共に実空間差分を用いて行なう。
- (2) ウルトラスフ擬ポテンシャルを実空間差分法に最適化する。
- (3) 基底関数の重なり積分の逆行列は計算しないで、固有関数の規格直交化を行なう。
- (4) 最適化された非直交局在基底を自動形成する。
- (5) 収束の加速を行なう。
- (6) 並列化コード。

本年度までに (1) から (4) まで完成させることができた。(論文 [4][5][6][7], 招待講演 [8][9][10][11])

3.5 液体系の第一原理分子動力学シミュレーションと強い電子-イオン相互作用のためにおこる金属-非金属転移

NaSn は古くからジンツル物質として知られているがあまり詳しいことは調べられていない。ただ低温相は Sn_4 が作る正 4 面体とその間にある Na イオンからなる結晶で、高温固体相は Na 部分格子のみが融解した超イオン伝導体であるといわれているがそれも確証が与えられていない。一方、この物質は大変に奇妙な電気伝導特性を示す。低温相ではバンドギャップが 0.7eV 程度の半導体で熱活性的に伝導が増加する。高温固体相では電気伝導度は一定のバンドギャップとしては説明できず、はるかに早く温度増大に伴って電気伝導度が急激に増大する。さらに液体相では金属となる。

我々はこの物質の高温固体相の特異な電気伝導が Na 部分格子の融解と強くカップルした Sn_4 正 4 面体のダイナミカルな運動によって引き起こされた電子構造自身の変化として理解できることを初めてシミュレーションによって見出した(投稿論文準備中)。

3.6 準結晶の特異な電気伝導

準結晶は結晶には許されない回転対称性をもった非周期長距離秩序を持つ新しい金属間化合物である。我々は長年この分野の電子構造に関する研究で世界をリードしてきた。昨年度は従来の電子構造研究に加え、近似結晶のフェルミ面を詳細に計算した。この結果、近似結晶のフェルミ面には様々な大きさの電子および正孔のポケットが複雑な形で存在していることを示した。これは準結晶のキャリア密度が異常に小さいこと、波動関数の広がり異常であることも整合している。[12][13][14] またこれらの最新の成果も含め、準結晶の電子構造に関するレビューを書いた。[15]

発表論文

- [1] *Multiple LMTO Method and Down-Folding*; Phys. Rev. B Vol.55, no12,7445-53 (1997) S. Kobayashi and T. Fujiwara
- [2] *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
- [4] *Optimized Ultrasoft Pseudopotentials*, J. Phys. Soc. Jpn, vol.66, no.6, 1723-29 (1997), T. Fujiwara and T. Hoshi
- [5] *Electronic Structure Calculations and Molecular Dynamics using Real-space Method and Optimized ultra-soft pseudopotential*, in *Frontiers in Materials Modelling and Design*, (Ed. by B. Raj and V. Kumar, Springer), T. Hoshi and T. Fujiwara
- [6] *Fully-selfconsistent electronic-structure calculation using non-orthogonal localized orbitals within finite-difference real-space scheme and ultra-soft pseudopotential*, J.Phys.Soc.Jpn. 66, no.12, 3710-13 (1997), T. Hoshi and T. Fujiwara

- [7] *Towards large-scale fully-selfconsistent LDA-electronic structure calculations (Order-N Method)*, in *Proceedings of International Symposium on Physics of Complex Liquids*, Ed. by F. Yonezawa, K. Tsuji, K. Kaji, M. Doi and T. Fujiwara, World Scientific, T.Hoshi and T.Fujiwara
- [12] *Electronic Structure Calculations based on the Atomic Structure determined by the Rietveld Analysis for a Series of Al-Mg-Zn Quasicrystals*, in *Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals*, Ed. by T.Fujiwara and S.Takeuchi, World Scientific, U. Mizutani, W. Iwakami and T. Fujiwara
- [13] *Electron Bands, Fermi Surface and Transport in Quasicrystals*, in *Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals*, Ed. by T.Fujiwara and S.Takeuchi, World Scientific, T. Fujiwara
- [14] *Fermi Surface in Quasicrystals*, in *Proceedings of International Conference of Aperiodic 97*, S. Roche and T. Fujiwara
- [15] *Theory of Electronic Structure in Quasicrystals*, in *Quasicrystals*, Ed. by M. Stadnik, Springer-Verlag, T. Fujiwara

招待講演等

- [3] “量子モンテカルロ法の物質への適用”, 「計算物理学における超大型数値シミュレーションの技法」平成 10 年 3 月 25 日-27 日筑波大学計算物理学研究センター、山元進、藤原毅夫
 - [8] 「大規模な第一原理電子構造計算に向けて：実空間基底とオーダー N 法」、日本物理学会分科会、金属・高分子・液晶合同シンポジウム（神戸）平成 9 年 9 月 (6pYH-7)、星健夫、藤原毅夫
 - [9] *Towards large-scale fully-selfconsistent LDA-electronic structure calculations (Order-N Method)*, International Symposium on Physics of Complex Liquids (Nagoya, 1997,Nov. 10-12) T.Hoshi and T.Fujiwara
 - [10] *Finite Difference Real-space Method towards ‘Order-N’ Fully-selfconsistent LDA Calculation*, in International Workshop on Large-scale Quantum Simulations: Total Energy and Force Method, (Tsukuba, 1998 Jan. 12-14), T.Hoshi and T.Fujiwara
 - [11] “オーダー N 法の開発と金属間化合物の電子構造計算”, 第 3 回物質材料設計のための仮想実験技術シンポジウム、平成 9 年 8 月 27 日、藤原毅夫
- 「関連の強い電子系に関する第一原理電子構造計算」、第 1 回菅野シンポジウム、平成 9 年 8 月、藤原毅夫

分	DY4 施
実	152,163
許	151,200

Electronic Structures and Chemical Reactivity of Unstable Molecules

○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

水溶液中において塩酸や硫酸などの強酸は完全に解離していることは事実であるが、酸解離 $HA \rightarrow H^+ + A^-$ の過程がどのような分子論的機構によっているのかについては、まだ充分わかっているとは言えない。最近になって、いくつかの molecular dynamics simulation が行われるようになり、水溶液中におけるプロトンの振る舞いが少しずつ明らかにされてきている。本研究では、水溶液中における酸解離の挙動を明らかにするために、塩酸および硫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。

また、宇宙空間に存在する炭素鎖分子、シアノポリイン $HC_{2n+1}N$ の生成反応において寄与すると考えられる中性反応: $C_{2n}H_2 + CN \rightarrow HC_{2n+1}N + H$ が、星間空間において可能な反応なのかどうかについて、 $n=1\sim5$ の反応のポテンシャルエネルギー面を検討した。また、星間空間に多く存在すると考えられているポリアセチレン $C_{2n}H_2$ の炭素鎖成長においても、同様の反応: $C_{2n}H_2 + C_2H \rightarrow HC_{2n+2}H + H$ が可能かどうかについても検討した。

2. 計算方法

$HCl(H_2O)_n$ および $H_2SO_4(H_2O)_n$ 水和クラスターの計算については、主に密度汎関数 (B3LYP) 法を用いた。基底関数には Double-Zeta + Polarization D95(d,p) および diffuse function を加えた D95++(d,p) を用いた。 $N + C_3H_3^+$ および関連するイオン-分子反応の機構については、B3LYP/D95(d,p)を用いて構造を最適化し、相対的エネルギーの評価には CCSD(T)/cc-pVTZ を用いた。一部、ポテンシャルエネルギー面の計算精度を確認するために、一部、QCISD/D95(d,p)法によっても計算を行った。本理論計算を行うにあたって ab initio 分子軌道法プログラムシステム GAUSSIAN 94 を主に用いた。

3. 研究成果

【塩酸水和クラスターの構造と安定性】

水溶液中における酸解離過程において、実際に酸が溶媒である水とどのような相互作用をし、プロトンがどのような形で存在しているのかについて、分子レベルにおいて明らかにした研究はあまりないと言える。本研究では、塩酸分子の水和クラスターに関して水分子を増やしていったときに、水和クラスターの構造から、塩酸のプロトンがどのような形で存在し、解離して行くのかについて、密度汎関数法を用いて検討した。

$HCl(H_2O)_n$ ($n=1\sim5$) クラスターに関して B3LYP/D95++(d,p)法を用いて得られた安定構造を、Fig. 1 に示した。エネルギーはゼロ点振動補正を行った値を示してある。 $n=1$ および $n=2$ クラスターの構造はいずれも HCl と水分子との水素結合体となっている。 $n=3$ クラスターにおいては、HCl と水 3 分子とが環状構造をとった (IIIa) の構造が最も安定であるが、このときの HCl の結合距離はかなり伸びており、プロトンの位置は Cl^- と水分子の O 原子との中間に来ていることがわかる。また、準安定構造としてプロトンの移動した構造 (IIIb) は、エネルギー的に最安定構造 (IIIa) より約 6 kcal/mol 不安定であった。もう一つの準安定構造 (IIIc) は、diffuse function を考慮した場合のみ求めた。また、(IIIb) の構造におけるプロトンの位置は、計算方法によってかなり異なっている。例えば、MP2 法によると、プロトン非移動型構造として (IIIb) が得られる。

水 4 分子とのクラスターでは、3 つの構造 (IVa), (IVb), (IVc) が非常にエネルギーが近接している。最安定構

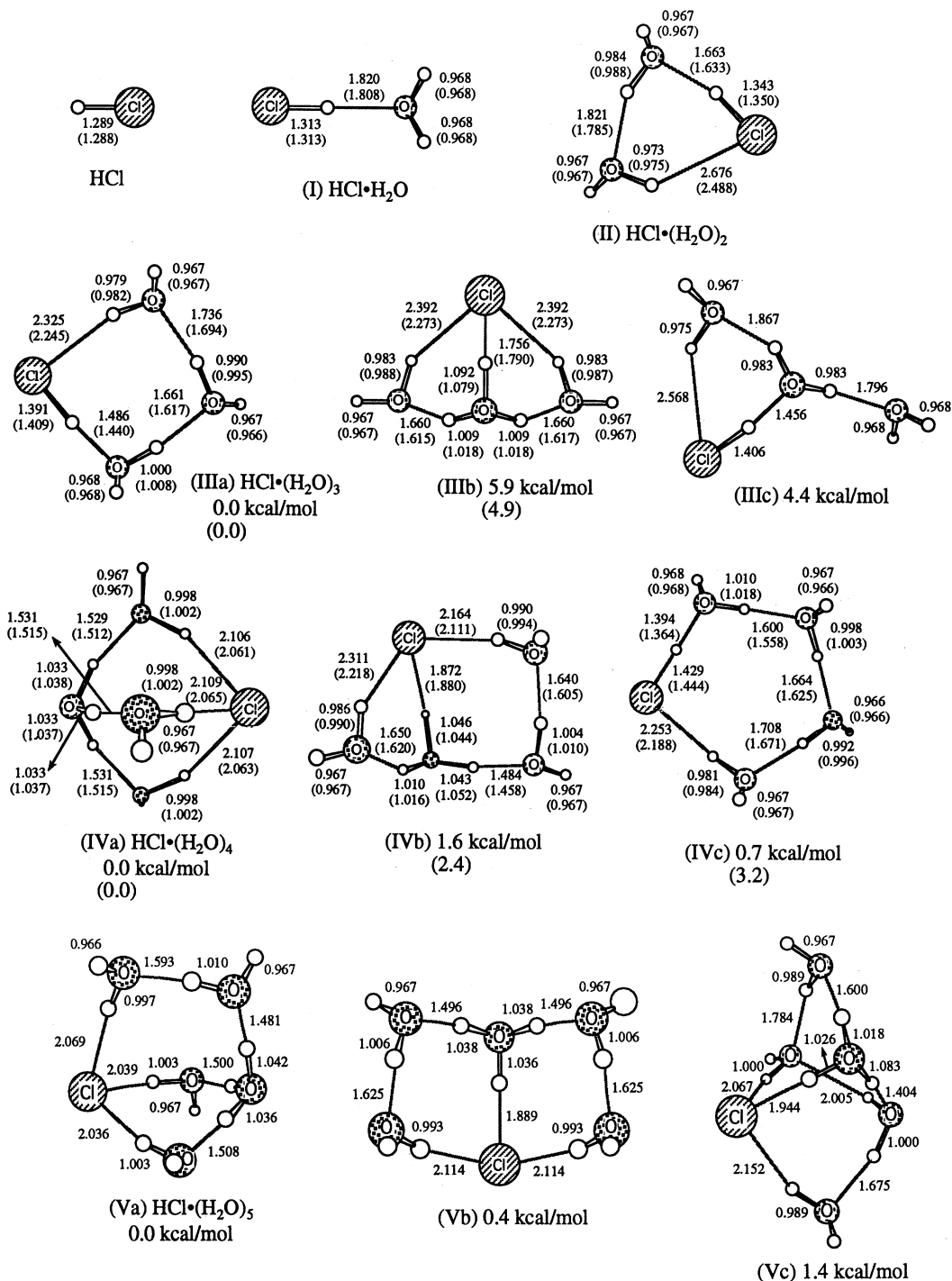


Figure 1. Optimized structures of the $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters for $n = 0 \sim 5$, determined with the B3LYP/D95++(d,p) method. The bond lengths are shown in Å. The values indicated in parentheses were obtained with the B3LYP/D95(d,p) method.

造は Cl^- と H_3O^+ とが3つの水分子によって橋かけをした indirect ion-pair 型 (IVa) であり、 Cl^- と H_3O^+ とが隣接している direct ion-pair 構造 (IVc) は 2 kcal/mol エネルギー的に不利であることがわかる。環状構造である (IVb) は、 $n=3$ の時と同様にプロトンが Cl 原子と O 原子との中間位置にあり、(IVa) とほとんど同じエネルギーをとっている。従って、 $n=4$ では、イオン対型構造と中性水素結合型構造とが共存することになる。さらに水分子を増やして行くと、 $n=5$ クラスターでは、得られた幾つかの構造すべてが、イオン対型構造をしていることがわかった。Fig.1 に示した3つの構造 (Va), (Vb), (Vc) はほぼエネルギーが同じであり、direct ion-pair においても、indirect ion-pair においても、環状水素結合による歪がかなり緩和されていることから、同程度のエネルギーを示していると思われる。

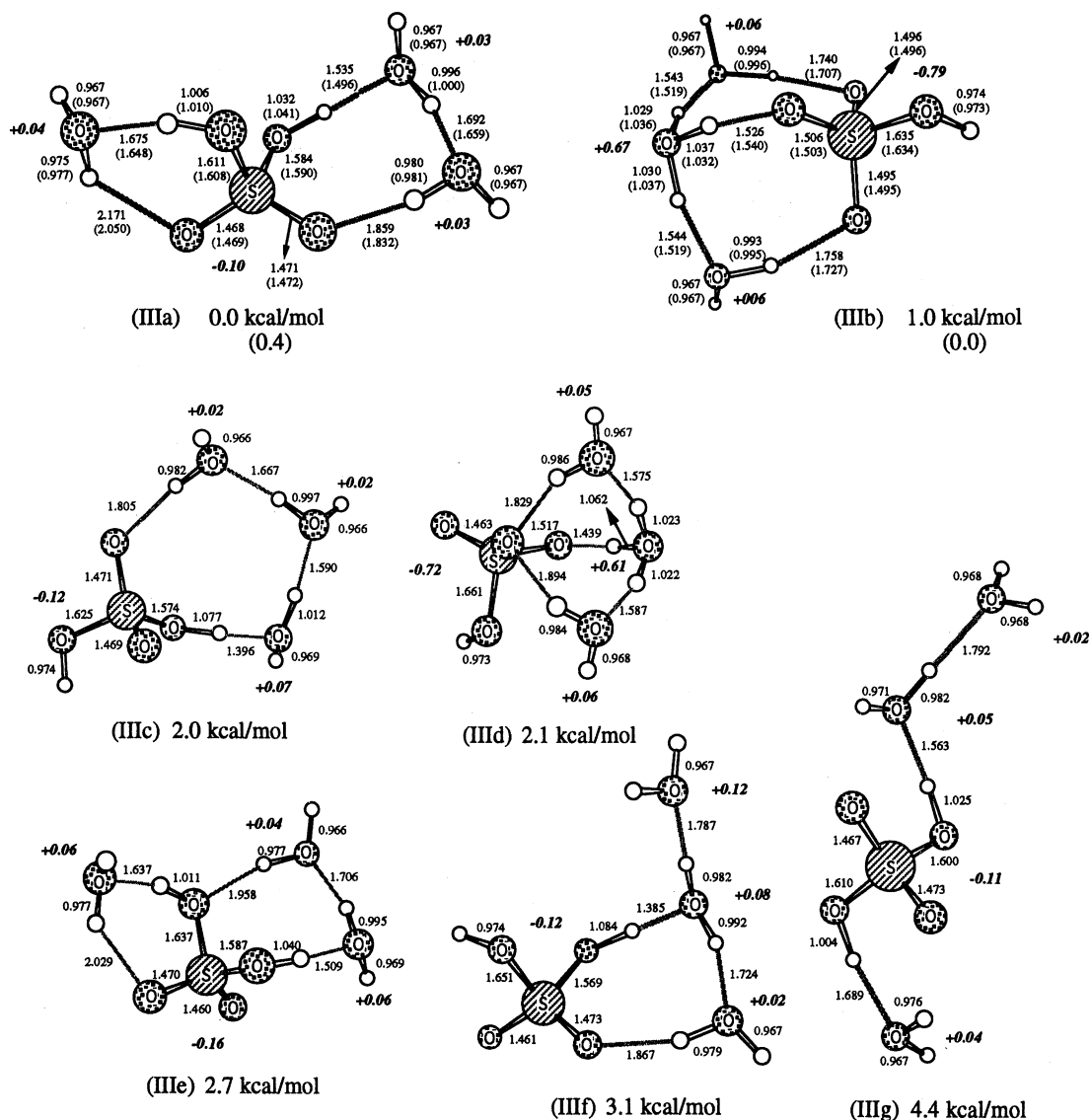


Figure 2. Optimized structures of the $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ clusters calculated with the B3LYP/D95++(d,p) method. The values indicated in parentheses were obtained with the B3LYP/D95(d,p) method.

【硫酸水和クラスターの構造】

硫酸の水和過程については、工業廃棄物からの酸性雨や成層圏におけるオゾン層破壊との関係から、多くの興味を持たれている。硫酸水溶液は、塩酸と同様に完全解離しているとされているが、極地における成層圏の水滴への吸着過程においては、その濃度によって水和クラスターの構造にかなりの差異があることが、IR スペクトルなどの研究から明らかにされてきている。本理論計算においては、 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ 水和クラスターについて、 $n = 1 \sim 5$ について種々の異性体の構造を求め、それらのエネルギー関係ならびに酸解離の様子を検討した。

硫酸の水和クラスターについてのこれまでの理論的研究からは、水3分子まででは硫酸は解離せず、水素結合体を作るだけであることが報告されている。 $n=2$ クラスターでは、確かに2つの水分子が単に水素結合するだけであるが、今回いくつかのイオン対型構造を含めて構造最適化を行ったところ、Fig.2 に示すように、多くの異性体構造がエネルギー的に近接して存在することが明らかとなった。中性水素結合型構造 (III A) とイオン対型構造 (III B) のエネルギー差はほとんどなく、両者が混在して存在しうることを示している。

硫酸は2つの OH 基を持ち、二価のプロトン酸として作用する。Fig.2 からわかるように、中性水素結合型では、両方の OH 基が水素結合に関与する方がエネルギー的に有利である。一方、イオン対構造では、解離したプロトンにより生成した H_3O^+ と HSO_4^- とが水分子との相互作用により安定化するためには、 H_3O^+ のすべての水素原子が水素結合を形成することによって安定化される必要がある。この場合、もうひとつのプロトンとなるべき OH 基は、十分な水分子がないかぎり、水素結合による安定化には使われないということが、 $n=5$ クラスターまでの計算から明らかになった。

【星間空間におけるシアノポリイン分子 HC_{2n+1}N およびポリアセチレン C_{2n}H_2 の炭素鎖成長反応】

星間分子の生成はこれまで大部分がイオン-分子反応によっていとされてきたが、シアノポリイン分子の代表である HC_3N は、星間空間において主にアセチレンと CN ラジカルとの中性反応によって生成していることを明らかになってきた。そこで本研究では、より炭素鎖の長いシアノポリイン HC_{2n+1}N の生成機構を検討するために、ポリアセチレン C_{2n}H_2 と CN ラジカルとの反応のポテンシャルエネルギー曲面を求めた。その結果、 $n=1\sim5$ すべての反応は、途中で反応物よりも高いエネルギー障壁がなく、 HC_{2n+1}N 分子を容易に生成することが出来ることがわかった。しかも、CN ラジカルが攻撃する炭素位置は、ポリアセチレンの末端位置でのみ、生成物が発熱となっていることがわかった。さらに、ポリアセチレンの生成反応 $\text{C}_{2n}\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}$ も同様のポテンシャルエネルギー面を示し、炭素鎖成長のみの生成物しか与えないことを示すことが出来た。このことは、ここで検討したような中性反応が星間空間における炭素鎖成長過程に多きな寄与をしていることを示している。

4. 発表・出版実績または予定

- K. Fukuzawa, N. Takagi and Y. Osamura, 9th ICQC, June, 1997, Atlanta, USA.
Y. Suzuki, Suyong Re and Y. Osamura, 9th ICQC, June, 1997, Atlanta, USA.
H. Matsuzawa, N. Kishino and Y. Osamura, 9th ICQC, June, 1997, Atlanta, USA.
K. Terada, Y. Kobayashi, R. Okazaki and Y. Osamura, 9th ICQC, June, 1997, Atlanta, USA.
松澤、来住野、寺田、長村、分子構造総合討論会、1997年10月名古屋。
S. Re, Y. Suzuki and Y. Osamura, 6th Conference on Current Trends in Comp. Chem., Nov., 1997, Mississippi, USA.
立川、李、森、長村、日本化学会第74春年会 1998年3月京都。
H. Matsuzawa and Y. Osamura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 70(7), 1531-1537 (1997).
K. Fukuzawa and Y. Osamura, Astrophys. J., 489, 113-121 (1997).
S. Re and Y. Osamura, J. Phys. Chem., in press.
S. Re, Y. Osamura, Y. Suzuki, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys., in press.
K. Fukuzawa, Y. Osamura, and H. F. Schaefer III, Astrophys. J., in press

分 D Y 7 施
 実 82,802
 許 600,000

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), 吉岡泰規 (阪大), 中野雅由 (阪大), 三谷昌輝 (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), 小林高雄 (阪大), 小田彰史 (阪大), 西野正理 (阪大), 桐林伸治 (阪大), 久保盛裕 (阪大), 常定紀基 (阪大), 鷹野優 (阪大)

1. 研究目的・内容

昨年度は、光および光と磁場が加わった系の量子ダイナミクスについて (1) M O 理論に基づく計算法、(2) 波束を用いる計算法、(3) 径路積分に基づく計算法、を開発し、いくつかの簡単な系に適用してきた。本年度は、これらの計算法のさらなる発展と新たに分子集団系の応答特性を扱う方法論の構築を試みる。集団系の応答は、個々の応答の単なる和にならず、非線形的な振る舞いが顕著に現れることが多い。今回は、分子間相互作用を電場のやり取りで記述した密度行列方程式から出発して、1次元分子集合体について、中間サイズから大サイズにいたる量子ダイナミクスを可能にする方法論を開発し、モデル系に適用する。ポピュレーションおよび応答特性の外場強度依存性を検討する。他には、超分極率の時間依存 a b i n i t i o 計算法の開発も進める。

2. 研究方法

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先に述べた (1) - (3) があるが、今回、提案する分子集団系へのアプローチは、新たに (4) として付け加わる。以下詳しく説明する。

これまでに開発した応答量計算用の数値的リウヴィルアプローチ (N L A) と同様に非摂動論的な取り扱いを行う。今回の場合、個々のモノマー間の電子交換は無い場合を考える。全ハミルトニアン (H_{mol} : 分子系、 H_{int} : 相互作用) は、

$$H = H_{\text{mol}} + H_{\text{int}} \quad (1)$$

ここで、

$$H_{\text{mol}} = \sum_{\zeta}^N H_{\text{mol}}(\zeta) = \sum_{\zeta}^N \left\{ \frac{1}{2m} \sum_{\alpha} p_{\alpha}^2(\zeta) + V(\zeta) \right\} \quad (2)$$

$$H_{\text{int}} = - \sum_{\zeta}^N \mu(\zeta) \cdot E(R_{\zeta}) \quad (3)$$

である。ζは、各分子をあらわす。モノマーあたりの密度行列方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho^{(\zeta)}(t) = [H^{(\zeta)}(t), \rho^{(\zeta)}(t)] - i\Gamma \rho^{(\zeta)}(t) \quad (4)$$

ただし、右辺Γの入っている項は緩和項である。これらのモノマーに関する密度行列方程式は、相互作用項に入っている電場を通じて結合している。すなわち、電場は、

$$E^{(\zeta)} = E^{\text{ext}(\zeta)} + \sum_{\zeta' \neq \zeta}^N E^{(\zeta\zeta')} \quad (5)$$

のように、あるモノマーが感じる電場は、外部から加わる電場 $E^{\text{ext}(\zeta)}$ と、各モノマーが分極し、それによって発生する電場の和 $\sum_{\zeta' \neq \zeta}^N E^{(\zeta\z')}$ からの寄与がある。この右辺第2項が、各モノマー間の双極

子-双極子相互作用をあらわすが、これは、集合体のサイズが大きくなっても適用できる様に、光遅延効果を考慮する。すなわち、あるモノマー ζ' が ζ につくる電場 $E^{(\zeta\z')}$ は、古典電磁気学より、

$$E^{(\zeta\z')} (t) = \left[\frac{3p^{(\zeta')}(t')}{r_{\zeta'\zeta}^5} + \frac{3\dot{p}^{(\zeta')}(t')}{cr_{\zeta'\zeta}^4} + \frac{\ddot{p}^{(\zeta')}(t')}{c^2 r_{\zeta'\zeta}^3} \right] (\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{\zeta'\zeta}) \mathbf{r}_{\zeta'\zeta} - \left[\frac{p^{(\zeta')}(t')}{r_{\zeta'\zeta}^3} + \frac{\dot{p}^{(\zeta')}(t')}{cr_{\zeta'\zeta}^2} + \frac{\ddot{p}^{(\zeta')}(t')}{c^2 r_{\zeta'\zeta}} \right] \mathbf{n} \quad (6)$$

とかける。この式には、過去の時間の分極 $p^{(\zeta')}(t')$ およびその時間微分、光速 c 、ζ' と ζ の間の距離 $r_{\zeta'\zeta}$ 等が含まれており、遅延場であることがわかる。実際、(4) 式をルンゲ-クッタ法で解くが、そのとき(6)式の計算に必要な各モノマーの過去の分極やその数値微分を残しておく必要がある。この方法を数値的結合アプローチ (NCLA) と名付ける。計算手順を図式化すると図1のようになる。

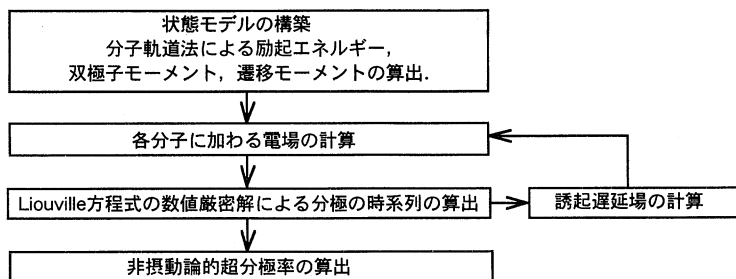


図 1 . N C L A の 計 算 ス キ ーム

3 . 1 次 元 分 子 集 合 体 の 量 子 ダイ ナ ミ ク ス

まず，最初に，図 2 に示すような 2 状態モノマーからなる 2 量体モデルについて，近共鳴光が入射したときの励起 - 基底状態間のポピュレーション差 $\Delta\rho$ の外場強度依存性を検討した．座標軸となす角が 0° および 90° の場合を調べた．結果を図 3 に示す．外場強度が大きくなると，途中で， $\Delta\rho$ にとびが認められた．

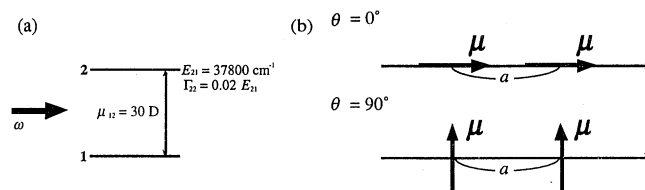


図 2 . 2 状 態 2 量 体 モ デ ル

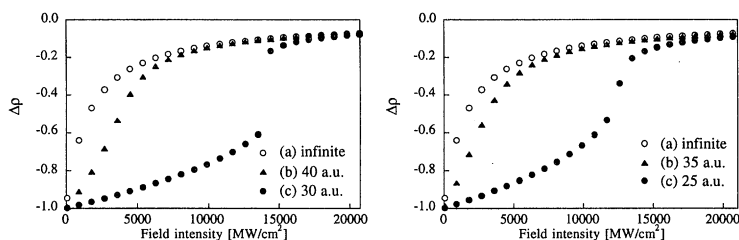


図 3 . ポ ピ ュ レ ー シ ョ ン 差 の 外 場 強 度 依 存 性

遅延相互作用により，系にフィードバックがかかっており，これが原因と考えられる．分極率 α に関して，同様のとびが認められた． α スペクトルでこの変化を見てみると，図 4 に示す様に，相互作用による共鳴点のずれと強度によるそれとは逆方向であり，

$\theta = 0^\circ$ ((a) infinite, (b) 40 a.u. and (c) 30 a.u.) $\theta = 90^\circ$ ((a) infinite, (b) 35 a.u. and (c) 25 a.u.)

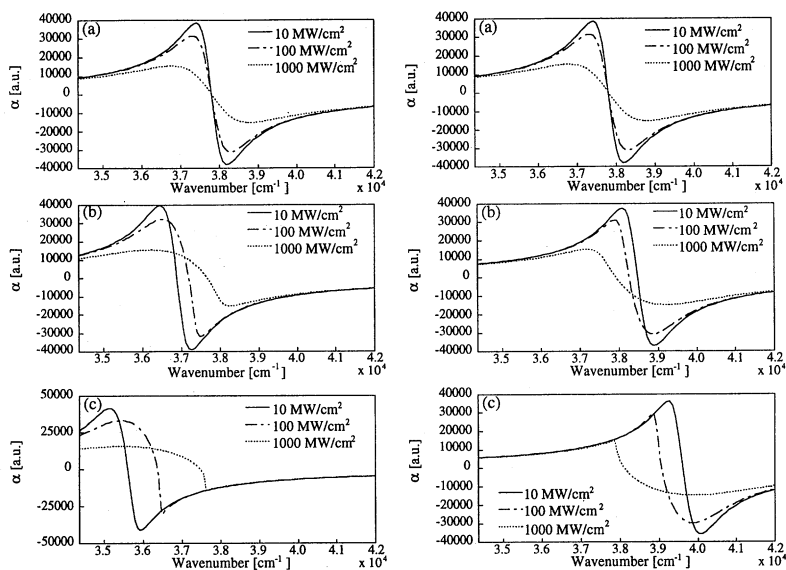


図 4 . 2 量体の α スペクトル

また，強度増大に伴い，スペクトル形状が著しく変化していることがわかる．現在，さらに大きな分子集合体や高次の応答量について解析を行っている．

4 . 発表・出版実績または予定

- 桐林，中野，山田，茂本，長尾，山口，*Synthetic Metals* **85**, (1997) 1163-1164
 中野，桐林，茂本，山口，*Synt. Metals* **85**, (1997) 1147-1148.
 山田，中野，桐林，茂本，山口，*Synt. Metals* **85**, (1997), 1081-1082.
 茂本，中野，山田，桐林，山口，*Synt. Metals* **86**, (1997), 2241-2242.
 長尾，中野，山田，太田，山口，*Synth. Metals* **85** (1997) 1159-1160.
 中野，山田，茂本，桐林，山口，*Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **294** (1997) 251-254.
 長尾，太田，中野，山口，*Int. J. Quant. Chem.*, **65** (1997) 697
 山田，中野，山口，*Chem.Phys.Lett.*, **276**, (1997) 375-380.
 中野，山田，山口，*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, (1998) 845
 中野，山口，*Int. J. Quant. Chem.*, 印刷中
 中野，山田，山口，*Int. J. Quant. Chem.*, 印刷中
 中野，山口，*Chem.Phys.Lett.*, 印刷中
 中野，山口，*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 印刷中
 中野，山口，*Chem.Phys.Lett.*, 印刷中
 中野，山口，*J. Phys. Chem.*, 印刷中
 長尾，重田，川辺，川上，西川，山口，*J.Chem.Phys.* **107** (1997) 6283-6289.
 川上，長尾，森，山口，*Synt. Metals* **86**, (1997), 1753-1754.
 川上，小田，武田，森，石田，安井，岩崎，野上，山口，*Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **306** (1997) 141-150.
 小田，川上，武田，森，松下，泉岡，菅原，山口，*Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **306** (1997) 151-160.
 小田，川上，武田，森，細越，田村，木下，山口，*Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **306** (1997) 331-338.
 川上，山中，鷹野，吉岡，山口，*J. Mol. Structure (THEOCHEM)*, 印刷中
 川上，山中，鷹野，吉岡，山口，*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 印刷中
 川上，山中，山木，森，山口，*MOLECULE-BASED MAGNETIC MATERIALS Theory, Techniques and Applications*, edited by M. A. Turnbull, T. Sugimoto and L. K. Thompson, *ACS Symposium Series 644* 印刷中
 山口，川上，山木，吉岡，*Theoretical Models for Molecular Magnetism and Molecular Spinics* 講談社サイエンティフィック 印刷中
 山口，川上，小田，吉岡，*No Orbital Overlap and Orientation Principles for Ferromagnetic Effective Exchange Interactions between Organic Radicals*, in *Magnetic Properties of Organic Materials* (edited by P. M. Lahti) 印刷中

分 ECφ 施

実 60.596

許 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・工学資源*

○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。本年度は、スチルベン¹の光異性化のポテンシャル面の改良および 4-ジメチルアミノ、4-シアノスチルベン²の電荷移動状態生成に関するポテンシャル面の計算を行った。

【スチルベン¹の光異性化】スチルベン¹のシス-トランス光異性化反応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。そこで、非経験的分子軌道法によりこのポテンシャル面の計算を行ってきたが、いくつかの実験事実に対しては、まだ十分な説明ができていない。今回、偏極関数や diffuse 型の関数を加え、基底関数の柔軟性を増した上で、CI 計算を行ったところ、今までの問題点も説明が可能となった。まず、トランス体の S_1 から S_3 のエネルギー的に低い励起状態は、 π から π^* 軌道への一電子励起によって生ずる CSF の線型結合によって表され、2 電子励起によって生ずるものではないことが分かった。また、 S_0 からこれらの状態への振動子強度はそれぞれ 0.364、0.0、0.893 と計算され、トランス体の吸収スペクトルによる観測、すなわち、吸収ピークが二つあり、低波数側のもののほうが比較的弱いということをよく再現している。

シス体についても電子状態に関する議論は同様であるが、 S_0 から S_1 、 S_2 および S_3 への振動子強度は 0.015、0.0、0.472 と計算され、 S_1 状態への遷移がかなり弱く計算された。これもまた、シス体の吸収スペクトルの特徴、即ち、トランス体において観られた低波数側のピークがほとんど観測されなくなるという特徴をよく再現している。また、今回の計算は、シス-トランス光異性化において、 S_0 状態へ緩和していく領域である振じれ型スチルベン¹のポテンシャル面を著しく改善した。この領域においては、2 電子励起状態が S_1 あるいは S_2 にまで低下し、緩和にとって重要な役割を担っていることが分かった。図 1 は MCSCF 法により補正したエチレン部分の振じれ角に関するポテンシャル曲線である。このポテンシャル曲線は、実験結果をよく説明することができる。例えば、トランス体は蛍光性であるが、シス体は蛍光を發しないという実験結果は、トラン

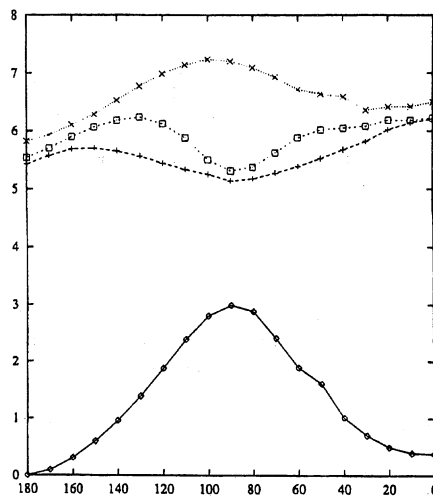


図 1

ス体から捩じれ型スチルベンに至る S_1 のポテンシャル曲線上には 1600cm^{-1} 程度 (実験での見積もりでは 1200cm^{-1}) の障壁があるが、シス体から捩じれ型配座への S_1 には障壁がないということによって説明できる。

以上の事柄については、論文としてまとめ、投稿中および準備中である (6, 7)。

【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。DCS についてもスチルベンと同様、より柔軟性の高い基底関数を用い、CI 計算を行ったところ、励起状態に関する種々の物理量がより実験結果とよい対応を示すようになった。例えば、 S_1 状態は大きな双極子モーメント (16.8 D) 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、あまり大きな双極子モーメントは持たない。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であり、また、分子内捩じれ型 CT (TICT) 状態の生成過程にも関係するものである。図 2 は、ジメチルアミノ基 (τ_1) およびジメチルアニリノ基 (τ_2) の部分を捩じれ角を関数として S_1 状態の双極子モーメントをプロットしたものである。その変化は対照的な挙動をしていることが分かる。 τ_1 の増加とともに双極子モーメントは小さくなるのに対して、 τ_2 の増加によって大きくなっている。これは DCS の TICT は DMABN など多くの例があるジメチルアミノ基の部分が捩じれた TICT ではなく、ジメチルアニリノ基の部分が捩じれた TICT であることを示す。これらについては早急に論文投稿を予定している (8)。

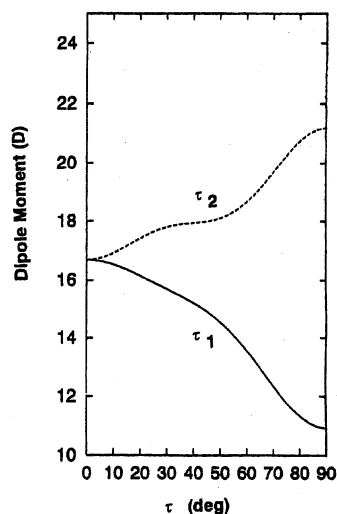


図 2

【研究成果の発表】

- 1) 天辰、化学反応討論会、金沢、1997年5月。
- 2) Y. Amatatsu, 9-th IJQC, アトランタ、1997年6月。
- 3) 天辰、理論化学討論会、東京、1997年6月。
- 4) 天辰、分子構造総合討論会、名古屋、1997年10月。
- 5) F. N. Dzegilenko, J. M. Bowman and Y. Amatatsu, Chem. Phys. Lett. **264** 24-30 (1997).
- 6) Y. Amatatsu, submitted.
- 7) Y. Amatatsu, in preparation.
- 8) Y. Amatatsu, in preparation.

* 改組により平成10年4月より現所属

分	EC2 施
実	17,774
許	38,400

d 波超伝導体界面近傍の準粒子状態

Quasiparticle states near the interface of the d -wave superconductors

新潟大学大学院自然科学研究科

田仲由喜夫 田沼慶忠 山城昌志

強相関超伝導体の持つ重要な特徴は強相関性に由来して反強磁性（場合によっては強磁性状態）に隣接して超伝導状態が出現するという点さらにその結果として超伝導のペアポテンシャルの対称性が d -wave (p -wave) などの異方性を持った状態が現れるという点がある。銅酸化物超伝導体に関していえば反強磁性状態に隣接しているという点がまたその結果として超伝導の対称性が d 波のあるいはそれに近い状態が得られているという点が重要である。このような異方的超伝導体では準粒子が運動する方向に依存して異なるペアポテンシャルを感じるという顕著な効果が現れている。このような効果は界面、表面に関連した現象すなわちトンネル効果、ジョセフソン効果において顕著に現れる。我々は数年前に異方的超伝導体に対して適用可能なトンネルスペクトロスコピーの理論を提唱して、酸化物超伝導体のトンネル効果（STS、常伝導・超伝導接合系）の実験で頻繁に現れるゼロバイアスコンダクタンスの起源を解明した [1,2]。異方的な超伝導体のトンネル効果の実験では単にペアポテンシャルの振幅が観測されるのではなくて位相の効果が現れていることが明らかになった。現在実験技術も進歩して良質な薄膜を用いた実験では理論予測と一致したゼロバイアスピークの存在が確認されている [3-5]。このゼロバイアスピークの研究の波及効果は広く多くの派生的問題が掘り起こされることとなった。理論的な取り扱いで分けるのであれば準古典近似の範囲でまず調べてみるべき問題そして強相関の性質をより真剣に取り入れた方法 ($t-J$ モデル) で議論する問題にわかれる。

(1) 酸化物超伝導体のジョセフソン効果と準粒子電流

異方的超伝導体のジョセフソン効果は Wollman の実験でもしられているようにペアポテンシャルの持っている対称性を決定する時に非常に重要であった。一方異方的超伝導体のジョセフソン効果の研究をよりミクロな視点から理論的に進める上でアンドレーフ反射の性質を解明することは不可欠である。この点を念頭におきながら我々は d 波超伝導体のジョセフソン効果の基礎的性質をこれまで解明してきた [6,7,8]。

1. クーパーペアの入射方向に依存してジョセフソン電流の符号が決定されること
 2. 界面（表面）に形成される共鳴状態（ゼロエネルギー状態、トンネル効果において重大な影響を与える [1,2]）が低温において深刻な影響を与えること
- が明らかになってきた。そのためにBCS型超伝導体では予測不可能な異常な温度依存性が存在する。一方 d 波超伝導体では結晶軸と界面の法線ベクトルのなす角度に依存して表面でペアポテンシャルの大きさが小さくなったり [9] 界面近傍では s 波の成分が誘起されることも知られている [10]。そこで我々は最近ペアポテンシャルの空間変化 [11,12] と s 波の成分がいかにジョセフソン電流に影響を与えるのかを解明した。また超伝導体 絶縁体 超伝導体接合系での準粒子の電流の効果も研究して交流ジョセフソン電流と共に統一的に理解することを目指している [13]。

(2) Sr_2RuO_4 の超伝導状態とトンネル効果

最近の研究によれば Sr_2RuO_4 の超伝導状態は異方的特に奇パリティの非ユニタリー状態の可能性が Sigrist らによって指摘されている。そこで山城らは [14] このような場合にトンネル効果でどのようなことが起こるのかを調べた。ゼロエネルギーでのピークがどのような方位で観測されるのかを整理することは Sr_2RuO_4 の超伝導状態の対称性を決定する上でやはり重要な役割を果たす。このような分類の仕方は UPt_3 の超伝導状態を解明する場合にも不可欠であることが山城らによって解明された [15]。

(3) t - J モデルに基づいた酸化物超伝導体界面の研究

準古典近似に基づいた理論はトンネル分光の基本的な考え方に対する指針を与えているが、実際の接合系ではたとえば表面での原子尺度でのラフネスの効果が存在しているし、また酸化物超伝導体ではコヒーレンス長が原子尺度に比べて十分長くはない。準古典近似では取り扱えない効果を田沼 [16] らは拡張型ハバードモデルの平均場の計算で行った。この計算ではこうしたペアの持つ非局所性が自然に取り入れられている点で意義がある。準粒子の状態密度は表面の幾何学的構造、フェルミ面の形状に鋭敏に依存することが田沼らによって明らかにされた。さらに見かけ上 [110] 構造をしている表面でもゼロエネルギー状態が消滅したり見かけ上 [100] 構造をしている表面でも場所によってはゼロエネルギー状態が存在することを示した。さらに田沼らは酸化物超伝導体のより現実的なモデルである t - J モデルを用いることで同様の結果を得た [17]。また現実的なパラメータ領域で界面に s 波のペアポテンシャルが誘起されることがあることも解明された。

- [1] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, Phys. Rev. Lett., Vol. 74, 3451 1995; Phys. Rev. B, Vol. 53, 9371 1996
- [2] S. Kashiwaya, *et. al.* Physica C 235-240 1911 1994; Phys. Rev. B, Vol. 51, 1350, 1995; Phys. Rev. B, Vol. 53, 2667, 1996; Jap. J. Appl. Phys. Vol. 34, 4555 1995; J. Phys. Chem. Solids, Vol. 56, 1721 1995.
- [3] L. Alff, *et. al.*, Phys. Rev. B, Vol. 55, 14757, 1997
- [4] S. Ueno, *et. al.*, to be published in J. Phys. Chem. Solids.
- [5] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, Physica C, Vol. 282-287, 1477, 1997
- [6] Y. Tanaka, Phys. Rev. Lett. Vol. 72, 3871 1994, Physica C 235-240 3205 1994.
- [7] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, Phys. Rev. B, Vol. 53, 11957, 1996; Phys. Rev. B, Vol. 56, 892, 1997
- [8] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, Physica C, Vol. 293, 101, 1997
- [9] Y. Nagato, K. Nagai, Phys. Rev. B Vol. 51, 16254 1995.
- [10] M. Matsumoto, H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 64, 3384, 1995.
- [11] Yu. S. Barash, A. A. Svidzinskii, JETP Vol. 84, 619, 1997.
- [12] Yu. S. Barash *et. al.*, Phys. Rev. Lett. Vol. 77, 4070, 1996.
- [13] S. Kashiwaya, *et. al.*, Physica C, Vol. 282-287, 2405, 1997
- [14] M. Yamashiro, *et. al.*, Phys. Rev. B, 56, 7847, 1997, to be published in J. Phys. Chem. Solids.
- [15] M. Yamashiro, *et. al.*, Physica C, Vol. 293, 239, 1997; to be published in Phys. Rev. B, 1998
- [16] Y. Tanuma, *et. al.*, Physica C, Vol. 282-287, 1857 1997; Physica C, Vol. 293, 234, 1997; Physical Review B, Vol. 57, April, 1998
- [17] Y. Tanuma, *et. al.*, to be published in J. Phys. Soc. Jpn, 1998.

分 EC7 施
実 14,744
許 38,400

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）

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ソナル磁気抵抗（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。以下では、非平衡状態におけるトンネルコンダクタンスに関する数値計算の結果とコバルト酸化物の磁気構造に関する研究結果について報告する。

2) 研究方法・計算方法

2-1) トンネルコンダクタンスに対する不純物および非平衡電流の効果

昨年度までの計算は久保公式を用いた計算であった。この方法は印可電圧が弱く、線形近似が成り立つ範囲でのみ有効である。しかし、トンネル接合では一般に大きな電圧が印可される。この事を考慮するには、久保公式ではなく、非平衡状態のグリーン関数を用いる方法に拡張しなければならない。この手法と今まで用いてきた数値シミュレーション法とを組み合わせ具体的数値計算が可能となるプログラムを開発した。数値計算は、単一バンドのタイトバインディング模型を用い、系の断面積を 9×9 、絶縁層の厚さは5層として実行した。

2-2) コバルト酸化物の磁気構造

Co_2O_{11} クラスターに対して数値的厳密対角化法を適用し、コバルトの磁気状態がその電子数によってどのように変化するかを調べた。

3) 研究成果

3-1) トンネルコンダクタンスに対する不純物および非平衡電流の効果

本研究では、金属/絶縁体/金属トンネル接合系における伝導度に対する絶縁障壁中に存在する不純物の影響を数値的に調べた。方法は、これまで行ってきた平衡系におけるrecursive Green関数法を応用して、Keldyshの非平衡グリーン関数をrecursiveに求めるものであり、本方法により、試料端間に大きなバイアス電圧が印可された状態の任意の試料位置における電流分布を調べることが可能である。今回は、電流電圧特性が線形である場合から非線形になる場合まで広い範囲で印可電圧依存性および温度依存性を調べた。

線形応答領域では、絶縁障壁中に、不純物準位が存在すると、化学ポテンシャルがこの準位と一致したとき、共鳴トンネル現象が起こる。電流電圧特性が非線形である場合、これらの共鳴トンネルによるコンダクタンスのピークは温度による効果と同様ブロード化した。しかし、単一不純物が存在した場合のピークは有限温度によるピーク形状の変化と全く異なり、テラス状のピークとなった。複数不純物が不規則に分布した場合、この印可電圧領域で温度をほぼ室温まで増加すると、ピークはさらにブロード化し、強度も減少したが、線形領域におけるピークの温度による影響に比べ、その影響は遙かに小さいことが解った。

3-2) コバルト酸化物の磁気構造

ペロブスカイト型コバルト酸化物のコバルトイオンの磁気状態は温度によって敏感に変化することがよく知られている。これはコバルトイオンの低スピン状態のエネルギーと高スピン状態のエネルギーとがほとんど縮退しており、温度により前者から後者に変化するとして理解されていた。しかし、最近の幾つかの実験は、低スピン状態から、高スピン状態への変化ではなく、低スピン状態から中間スピン状態への変化が起きていることを示唆している。

そこで、コバルトイオン2個とそのまわりの11個の酸素イオンからなるクラスターに対して、厳密対角化法を用いてその電子状態と磁気状態と計算することにより、このような変化が可能かどうかを調べた。LaCoO₃に相当してコバルトイオン2個に計12個の電子が存在する場合には、低スピン状態、高スピン状態、中間スピン状態の順にエネルギーが低く、実験結果は単純には理解できない結果となった。しかし、コバルトイオンにホールを導入すると、さまざまな磁気状態が出現し、(La-Sr)CoO₃の実験結果と定性的に対応する結果が得られた。

4) 発表論文および発表予定論文

- 1) H. Itoh, J. Inoue and S. Maekawa, *Physica B* 237-238 (1997) pp. 264-266
- 2) J. Inoue, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 1-6.
- 3) J. Inoue, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 356 (1998) p1-11.
- 4) H. Itoh, A. Shibata, T. Kumazaki, J. Inoue and S. Maekawa, *Phys. Rev. B*. to be published.
- 5) J. Inoue and S. Maekawa, *J. Magn. Mater.* submitted.
- 6) H. Itoh, J. Inoue, S. Maekawa and P. Bruno, *J. Magn. Mater.* submitted.
- 7) S. Nonoyama, H. Itoh, A. Oguri, J. Inoue and P. Bruno, *J. Magn. Soc. Jpn*, submitted.
- 8) H. Itoh, T. Kumazaki, J. Inoue and S. Maekawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* submitted.
- 9) K. Tsutsui, J. Inoue and S. Maekawa, in preparation.

分	E D 5 施
実	20.195
許	16.000

(和文) 分子カオス

(英文) Molecular Chaos

○尾崎次郎 (岡山大・大学院自然科学)、瀧川光明 (岡山大)

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

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

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 に関しては、周期軌道を系統的に求める為に多くのエネルギー E に対してポアンカレ断面を求めた。それらの断面に基づいて、the winding number P/Q を持つ多くの周期軌道を求めた。又それらの個々の周期軌道の初期値の分布状態を求めた。それらに関する図は省略する。(2) 次に Diamond potential に関する結果の1部を示す。Fig.1は $E=0.15$ に対するカオス状態が共存するポアンカレ断面を示している。Fig.2a ~ Fig.2dは $E=0.175$ に対するポアンカレ断面の結果に基づいて計算された4つの周期軌道 (P/Q) を示している。Fig.3はそれら4つの周期軌道 (P/Q) の初

期値の分布状態を示している。Fig.4a ~ Fig.4cはそれぞれ $E=0.08$ に対する、カオス状態のないポアンカレ断面、その中の1つの周期軌道、そしてその初期値の分布状態を示している。

(II) に関しては詳しくは近く論文発表するつもりである。

4. 発表・出版実績又は予定

- (1) 尾崎、瀧川 日本物理学会・応用物理学会 中国四国支部例会 1997年7月18 岡山大学
- (2) 尾崎、日本物理学会・応用物理学会 中国四国支部例会 1997年7月18 岡山大学
- (3) 尾崎、日本物理学会・応用物理学会 中国四国支部例会 1997年7月18 岡山大学 "強磁場中の H_2^+ : 量子カオスの条件"
- (4) 尾崎、日本物理学会 1997年秋の分科会 1997年10月6日 神戸大学
- (5) J. Ozaki, " γ_g state of H_2^+ Ion in Strong Magnetic Field" Progress of Theoretical Physics 投稿予定
- (6) 尾崎、日本物理学会 1998年、年会 1998年3月31日 日本大学津田沼校舎

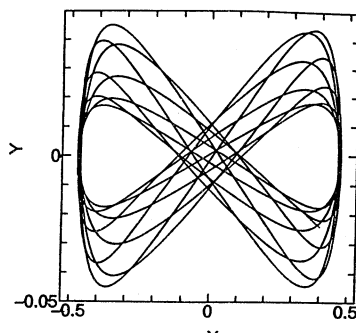
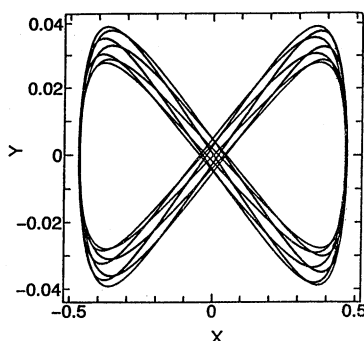
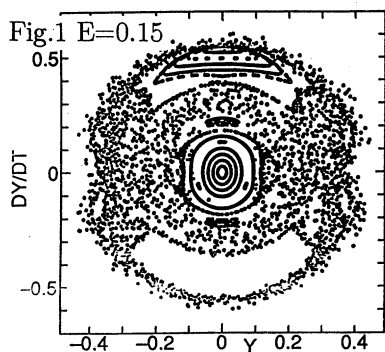


Fig.2a ($E=0.175, P=7, Q=1$)

Fig.2b ($E=0.175, P=8, Q=1$)

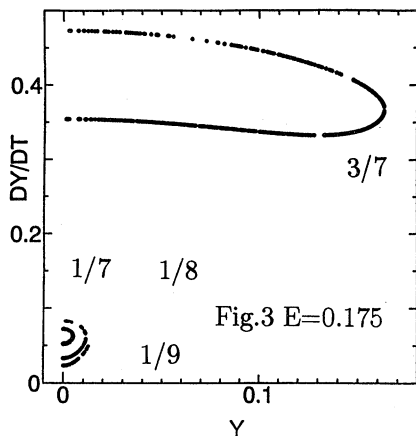
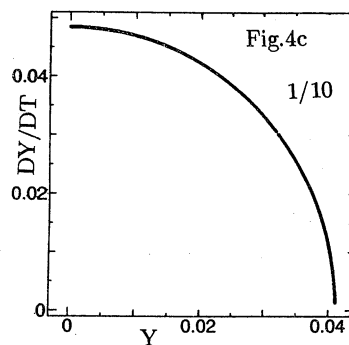
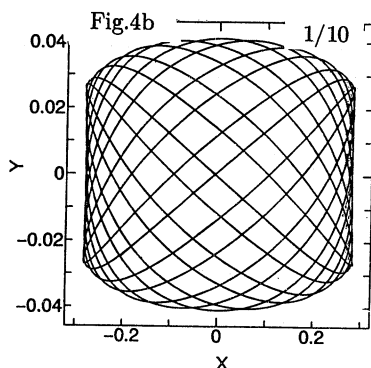
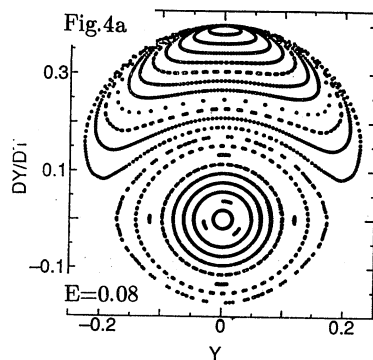
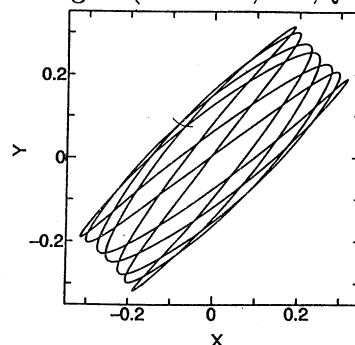
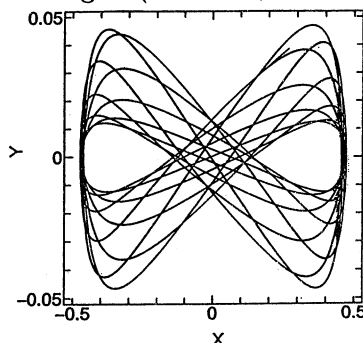


Fig.2c ($E=0.175, P=9, Q=1$)

Fig.2d ($E=0.175, P=7, Q=3$)



分子および分子集合体の構造と物性の研究

分	ED7	施
実	152,540	
許	160,000	

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)、安達知浩(阪府大)、池田徹(阪府大)、加藤直也(阪府大)、大澤篤史(阪府大)、真柴博文(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、液体状態や結晶の構造予測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我々のグループで開発した計算手法であるペア近似 *ab initio* MO 法を用いた応用研究を行った。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のもので、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用いている。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 法の適用 ペア近似 *ab initio* MO 法を Cl_2 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 C_6H_6 の結晶構造最適化に適用した結果 $6-31+G^*$ 基底関数の精度で実測値に近い構造やエネルギーを再現することができた。 Cl_2 の結晶構造については格子エネルギーで実測値 -7.63 kcal/mol に対し計算値 -7.70 kcal/mol、格子定数は実測値と比べて 1~2 パーセント程度の過大評価となった。配向は 1 度以内の精度で実測値と一致した。この方法は多体ポテンシャルも考慮出来ている。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. MO-MC シミュレーションを用いた $\text{S}_\text{N}2$ 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

オンがメチルクロライドの周りを広い範囲で揺らいでおり、 $n=2$ の時は、水和クロルイオンと水和メチルクロライドが水-水の水素結合を保ったまま揺らいでいるような構造が300Kでのクラスターの特徴的な構造として得られた。 $n=1,2$ ともに300Kでは、安定構造とは異なり水分子がメチルクロライドとクロルイオンの間に入った構造の分布が増えることがわかった。このことから、 n が増加するごとにクロルイオンがメチルクロライドの炭素をアタックするような構造をとることが困難になり反応を不利にするものと結論できる。

3-3. 水-メタノール混合クラスターの構造最適化と分子内振動数シフトの理論的研究
 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ のクラスターについてHartree-Fock ab initio MO法及びMP2で最適化構造を行った結果、いずれも類似した構造が得られた。これらの構造的特徴としては水分子はメタノール分子のヒドロキシル基側に安定に配位し(約-5.7kcal/mol)水素結合ネットワークを形成しやすく、 $n=5$ で水素結合からなる6員環を形成するまではリング構造が異性体の中で最安定構造であることが分かった。またメチル基側に水分子が配位する構造も安定な異性体として存在し(約-1.2kcal/mol)、わずか0.17kcal/molのエネルギー障壁を経てヒドロキシル基側に回り込んで安定な配置をとり得ることが分かった。一方、 $\text{MeOH}(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスター中のメタノールO-H伸縮振動の振動数シフトを調べた結果、ヒドロキシル基がproton acceptorおよびproton biacceptorの水素結合を持つか、もしくは水分子と水素結合を持たない場合はそのシフトは非常に小さい(+3.5 cm^{-1} ~-6 cm^{-1})が、ヒドロキシル基がproton donorの水素結合を持っている時には、-76.0 cm^{-1} ~-235.0 cm^{-1} の大きなredシフトを起こすことが分かった。またヒドロキシル基がproton donorでかつproton biacceptorでありさらに電子の流れを促進するリング構造が2つ以上存在するとシフトが特異的に大きくなる(-350 cm^{-1} ~-530 cm^{-1} のredシフト)ことが明らかになった。

3-4. 高圧氷の振動スペクトルシフトの理論的研究 近年、超高压下の氷のIRスペクトルが測定され、圧力が高くなるにつれて、伸縮振動の振動数がredシフトし、偏角の振動数はほぼ一定、分子の回転振動がblueシフトすることが明らかにされた。この現象は、結晶中で水素結合の対称化が起こるプロセスを反映していると推測されている。本研究では水9個からなる体心立方型分子クラスターを結晶(Ice VII)のモデルとして用い、加圧にともなう振動数シフトの原因を調べた。計算結果は、 ν_1, ν_3 がredシフト、 ν_2 がほぼ変化なし、 ν_R がblueシフトするという実験結果の傾向を正しく再現した。計算結果を解析することにより、圧力が高くなると水素結合が強くなり、そのためOH結合が弱くなること、これが、OH伸縮振動の振動数がredシフトし、回転振動の振動数がblueシフトする原因であることを明らかにした。計算結果はシフトの傾向を再現しているので、結晶中の振動数シフトもクラスターの場合と同じ原因によって起こるものと考えられる。

4. 発表・出版実績または予定

麻田、北浦 1997 分子構造総合討論会、1997年10月2日名古屋;

加藤、麻田、北浦 1997 分子構造総合討論会、1997年10月2日名古屋;

北浦 1997 分子構造総合討論会、1997年10月2日名古屋;

池田 第11回分子シミュレーション討論会、1997年12月 日倉敷;

渡邊、麻田、岩田、Bull.Chem.Soc.Jpn., 70, 2619(1997).

分	ED8	施
実	101,860	
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)、松原世明 (名大情報文化)、C.H. Suresh (名大人間情報)

1. 研究目的

本研究は、有機化学反応、特に金属原子を持つ有機金属反応のポテンシャル面を非経験的分子軌道法によって計算し、そのポテンシャル面の性質を支配する電子的因子を明らかにすることによって、分子設計や反応設計の基礎となる情報を得ることを目的としている。本年度は次の課題について理論的検討を行った。1)Ru錯体触媒によるオレフィンへの芳香族ケトンのCH結合付加の反応機構、2)リンイリド、ヒ素イリドでのスティーブンス転移の反応機構、3)プロピレンとCOの共重合における選択性などである。

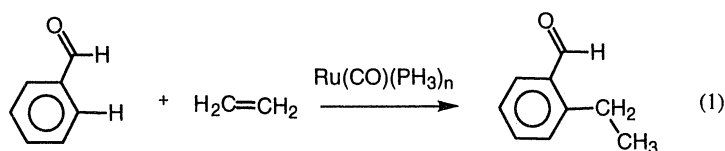
2. 研究方法・計算方法

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

2)Ru錯体触媒によるオレフィンへの芳香族ケトンのCH結合付加の反応機構

$\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 錯体触媒による芳香族ケトンのオルト位CH結合のオレフィンへの付加反応が村井らによって報告され、その高選択性ゆえに注目を集めている (S. Murai et al., *Nature* 366, 529 (1993))。我々は、その高選択性の要因および反応機構を明らかにするために、理論計算を行い、最も有利で、かつ、オルト選択性を説明する反応経路を理論計算で明らかにした。計算では、芳香族ケトンとしてベンズアルデヒド、オレフィンとしてエチレン、 PPh_3 のかわりに PH_3 を用いた(式1)。構造最適化はB3LYP/LANL2DZレベルで(図2のB3LYP/I)、エネルギー計算は分極関数をくわえた基底関数(II)を用いて、B3LYPおよびMP2法を用いて行った。



最も有利なCH結合活性化の反応経路の結果を図1に示す。この反応経路では、まず、ベンズアルデヒドが3配位の $\text{Ru}(\text{CO})(\text{PH}_3)_2$ 、1にアルデヒド酸素で配位した中間体2を通る。2からのCH結合切断の途中には、そのCH結合がRuに配位した中間体3が存在する。この3へ至る過程(2→3)も、3からCH結合切断がおきる過程(3→4)も活性化エネルギーは約3kcal/molと小さく、CH結合の切断は容易である。図1に示したように、3ではベンズアルデヒドの結合交替が大きく、Ru-O結合とRu-C結合を持つ共鳴構造が重要であり、この共鳴構造が3のような構造を安定化させ、中間体として存在させている。この構造では、オルトCH結合とRu間のアグスティック相互作用が起きており、3からのオルトCH結合活性化を容易にしている。その他のCH結合活性化経路として、ベンゼン環の π 軌道でベンズアルデヒドが1に配位した中間体からの反応経路や、ベンズアルデヒドが $\text{Ru}(\text{CO})(\text{PH}_3)_3$ と反応する経路が可

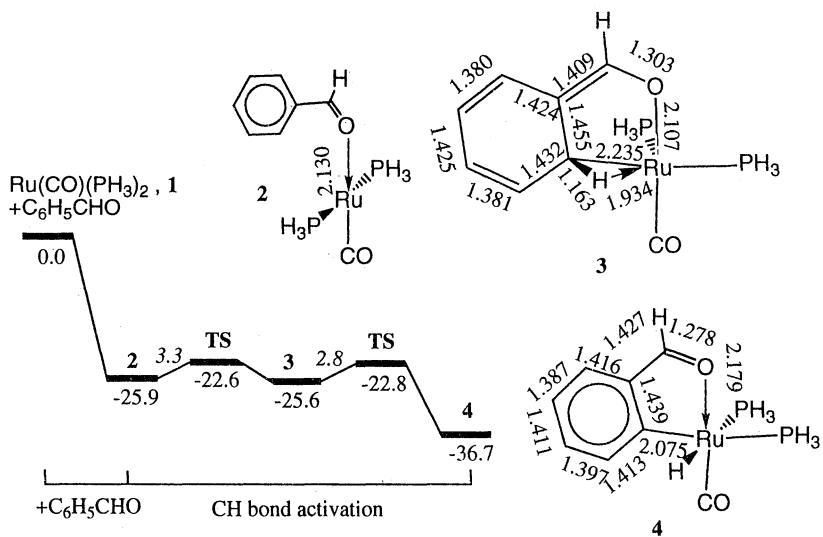


図1 反応1のCH結合活性化のポテンシャルエネルギープロフィール（単位はkcal/mol、B3LYP/1）と中間体2、3、4の構造。

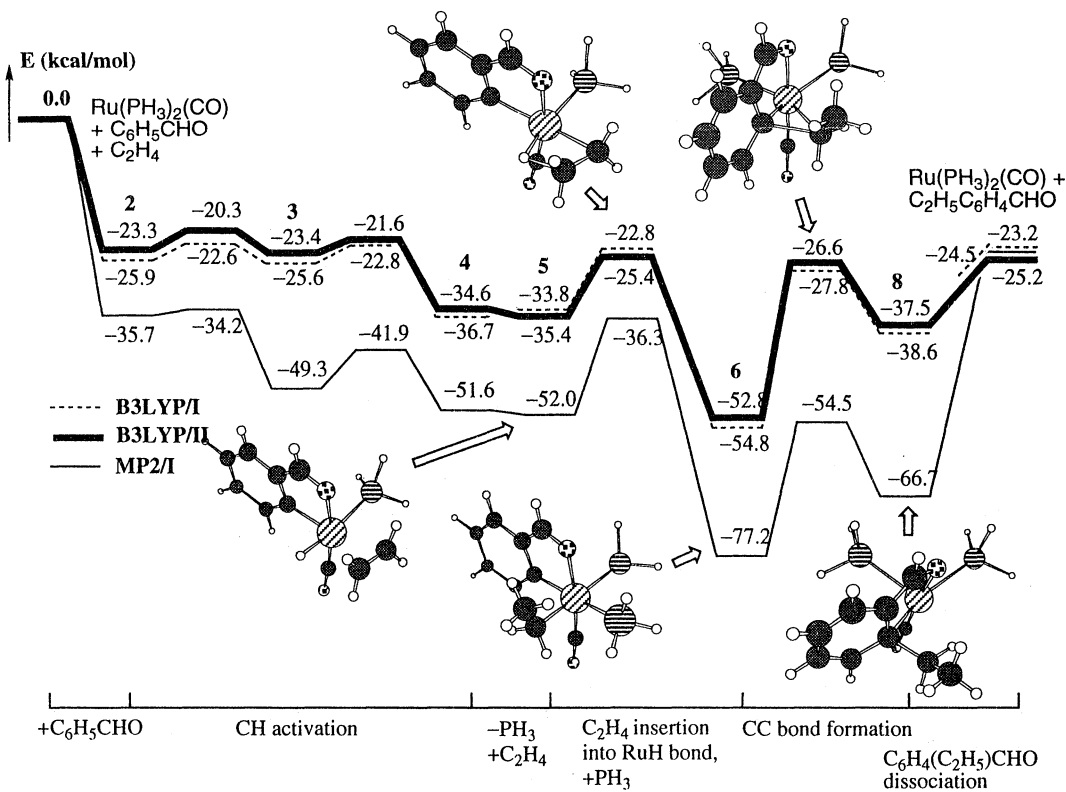


図2 反応1の触媒サイクルのポテンシャルエネルギープロフィール（単位はkcal/mol）

能であるが、どれも 18 kcal/mol 以上の活性化エネルギーを必要とし不利である。

図 2 に、今述べた CH 結合活性化を含む触媒サイクルのポテンシャルエネルギープロフィールと中間体および遷移状態の構造を示す。CH 結合活性化後、エチレンの配位と RuH 結合への挿入、および、律速段階である還元脱離による CC 結合生成（活性化エネルギー 27 kcal/mol）を経て、触媒サイクルが一回りする。

2) リンイリド、ヒ素イリドでのスティーブンス転移の反応機構

スティーブンス転移は Woodward-Hoffmann 則禁制であり、radical-pair を経て反応が進むと考えられている。我々は、リンイリドおよびヒ素イリドにおけるスティーブンス反応機構を、式 2 に示すモデル反応を用いて調べた。特にその反応機構の転移基依存性に注目した。計算では MP2 法を用いた構造最適化を行い、MP4 レベルのエネルギー計算を行った。また、転移基の解離 ($H_2M=CH_2 + Z$) の計算には、密度汎関数法、CASSCF 法、CCSD 法も併用した。

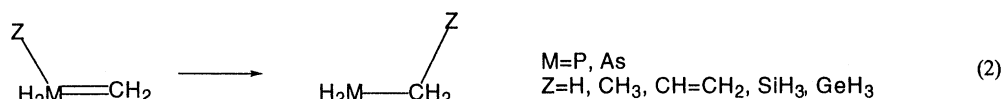


図 3 に、ヒ素イリドにおけるメチル基とシリル基転移の結果を示す。メチル基は、WH 則に従い非共有電子対の裏側からイリド炭素へ転移するアントラ転移を起こす。この転移は大きな活性化エネルギーを必要とし、メチル基の解離による radical-pair を経る反応の方が有利である。ヒドリドやビニル基の場合も同様である。一方、シリル基の場合は、スプラ転移が小さな活性化エネルギーで起きる。この違いは Si 原子のもつ超原子価能による。

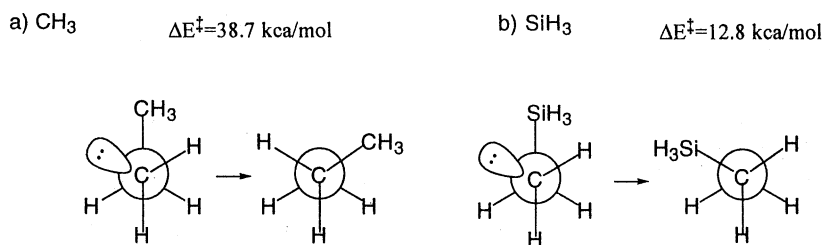


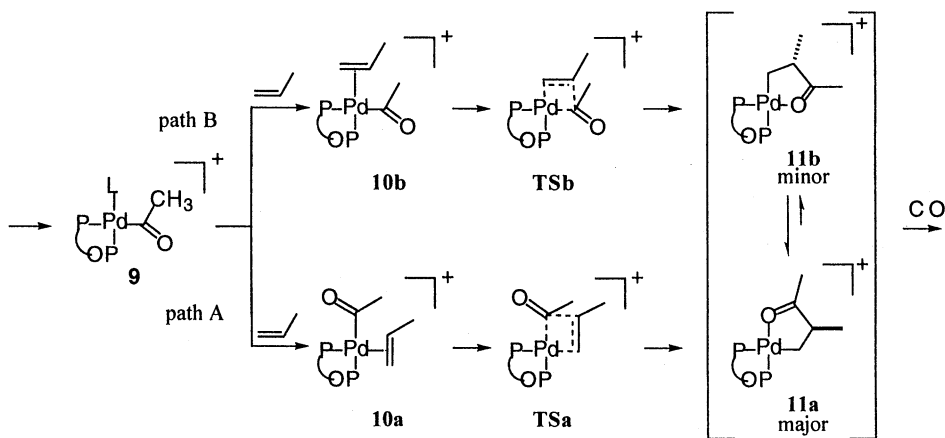
図 3 スティーブンス転移（反応 2）の反応機構と活性化エネルギー（MP4）

3) プロピレンと CO の共重合における選択性

BINAPHOS 配位子を持つ Pd-BINAPHOS 錯体触媒によるこの重合反応は、非常に高いレジオおよびエナンチオ選択性を示すことから注目を浴びており、その実験的には知り得ない反応機構の理論的解明は非常に興味深い。そこで、我々は、その反応機構と選択性について、密度汎関数(B3LYP)法および Combined MO + MM 法を用いた解析を行った。反応は、スキーム 1 に示すように、メチル配位子に CO が挿入したアシル錯体 **9** が生成し、ついでプロピレンのアシル配位子への挿入がおり中間体 **11** が生成することが実験的に明らかとなっている。この CO とプロピレンの挿入反応が交互に繰り返され、ほぼ完全な head-to-tail かつアイソタクティックなポリケトンが生成する。中間体 **11** では、**11a**:**11b** の割合は 4:1 で **11a** が多く存在することが確認されているが、反応が path A、path B のどちらで進行するのかわからない。そこで、どちらの反応経路を通るのか、またレジオおよびエナンチオ選択性を発現させると考えられるこの過程の遷移状態でのプロピレンメチル基の配置の立体選択性について検討した。BINAPHOS 配位子を PH₃ および P(OH)₃ に置き換えたモデル錯体を用い、**10**→**11** の過程の二つの反応経路に含まれる中間体および遷移状態を B3LYP 法で構造最適化し、反応のエネルギープロフィールを比較した。その結果、path B がエネルギー的に有利であることが明らかとなった。また実際の錯体について、P 原子以外の

BINAPHOS配位子をMM法で取り扱ったCombined MO + MM法により、遷移状態TSでのプロピレンメチル基の配置の安定性を、考えられ得る4通りについて比較した。スキーム1の生成物11a,bに対応する立体配置がpathAでは1-2kcal/mol、pathBでは3-4kcal/mol他に比べより安定であった。その最も安定な配置はhead-to-tailかつアイソタクチックポリケトンが生成する実験結果に対応している。このように、プロピレン挿入反応過程はpathBが有利であること、レジオおよびエナンチオ選択性はその反応過程におけるBINAPHOS配位子の立体効果に起因することが明らかとなった。

スキーム1



4. 発表・出版実績または予定

若槻、古賀、Werner、諸熊、*J. Am. Chem. Soc.*, 119, 360 (1997).

纈纈、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).

野崎、佐藤、田野村、安富、高谷、檜山、松原、古賀、*J. Am. Chem. Soc.* 119, 12779 (1997).

Kulkarni、古賀、*J. Phys. Chem.* 印刷中

蒔田、纈纈、安藤、二宮、古賀、*J. Am. Chem. Soc.* 印刷中

松原、古賀、諸熊、*J. Am. Chem. Soc.* 投稿中

Kulkarni、古賀、*J. Mol. Struct. (TheoChem)* 投稿中

松原、古賀、諸熊、分子構造総合討論会、名古屋、1997、10月

古賀、松原、分子構造総合討論会、名古屋、1997、10月

纈纈、蒔田、古賀、分子構造総合討論会、名古屋、1997、10月

松原、古賀、諸熊、有機金属化学討論会、大阪、1997、9月

古賀、9th International Congress of Quantum Chemistry、Atlanta、1997、6月

Suresh、古賀、1998計算化学討論会、東京、1998、5月

古賀、第2回理論化学討論会、岡崎、1998、6月

分子の構造と電子状態に関する理論的研究

分	ED9	施
実	38,744	
許	40,000	

Theoretical Studies of Structure and Electronic States of Molecules

○松澤秀則 (千葉工大工)

1. 研究目的・内容

本年度は分子錯体の構造及び電子状態に関する理論研究、および星間分子の構造と反応に関する理論研究を行った。本レポートではこのうち、「Fluoranthene-2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone錯体の構造と電子状態に関する理論研究」について報告する。

分子錯体の研究の歴史は古く、1950年代から分光学・結晶学・物性科学などの観点から多くの実験研究が行われてきた。また、最近ではBEDT-TTF系錯体に代表される有機超伝導体として、あるいは有機反応中間体として、さらには多成分系のレーザー分光の研究対象として取り扱われている。これら分子錯体の理論研究としては、いくつかのVan der Waals錯体の構造や詳細な電子状態に関する報告があるが、比較的弱い分子間相互作用を示す電荷移動錯体については、 $\pi-\pi$ 型が多く、大きな系になることもあり、非経験的分子軌道理論を用いた研究はあまり多くない。そこで今回は筆者がかつて実験研究で取り扱った $\pi-\pi$ 型電荷移動錯体のひとつである、Fluoranthene-2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone(DDQ)錯体に関し、非経験的分子軌道法を用いて理論研究を行った。なお、実験研究(X線結晶構造解析)では、Fluoranthene-DDQ錯体の結晶を溶媒蒸発法により作成する際に、溶媒としてクロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ベンゼンを選んで結晶を作成すると、クロロホルム溶媒からは、溶媒分子を含まない結晶(1)が、1,2-ジクロロエタンとベンゼン溶媒からはそれぞれの溶媒分子を含む結晶(2)および結晶(3)が得られており、(1)と(3)では、DDQのCl基とCN基に分子配向の乱れ(disorder)が存在する。このdisorderを含めて、3種の結晶中でのドナーとアクセプターの分子配向は10種類存在し、これをパターン化すると図1に示す4つに分かれる。なお、(2)、(3)ともに溶媒分子との相互作用を示す距離・角度はなく、溶媒分子はカラム間の隙間に入り込んでいる。

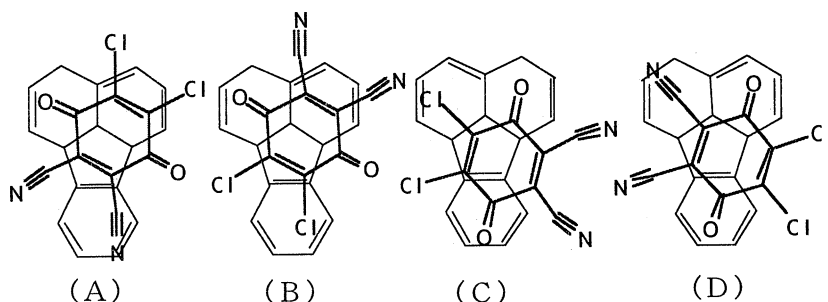


図1 ドナー分子とアクセプター分子の配向パターン

2. 研究方法・計算方法

実験研究で得られた構造データを用いて分子配向の全種類(10種)およびそれぞれを構成するフルオランセン($C_{16}H_{10}$)とDDQ($C_{10}O_2N_2Cl_2$)の各分子について全エネルギーの算出し、結晶中での錯体の安定性について評価を行った。また、構造最適化によりこの錯体の最安定構造を求めるとともに、fluoranthene cation radicalとDDQ anion radicalについても安定構造を求め、イオン化エネルギー・電子親和力など、電荷移動錯体の性質を調べる上で必要なデータを算出した。計算はHartree-Fock法により、基底関数は6-31G*を選び、分子科学研究所のSP2, HSP, HPC上で、GAUSSIAN 94プログラムパッケージで行った。

3. 研究成果

3-1 構造最適化

Fluoranthene-DDQ錯体, fluoranthene, DDQならびにfluoranthene cation radicalとDDQ anion radicalの構造最適化と振動解析をRHF/6-31G*レベルでおこなった。錯体の分子配向は図2のように(D)パターンとなり, 面間距離は3.84Åで, 錯体形成による安定化エネルギーは, BSSE補正後で9.7kJmol⁻¹と見積もられた。また, Mulliken Chargeの値からは, 目安として電荷移動量は0.018e (1.8%)となり, 弱い相互作用を持つ電荷移動錯体としては妥当な値であった。fluorantheneおよびDDQ内の原子間距離・角度については錯体形成前と本質的には変化はなく, 結晶構造解析の結果でも同様の傾向を示し, また値も実験結果とほぼ一致する。

3-2 結晶中の分子配向

X線結晶構造解析によって求められた全てのドナーとアクセプターの配向に対する安定化エネルギーの相対値を図3に示す。最も安定なのは結晶(1)の(D)パターンであり, 相対的に最も不安定なのは結晶(2)の(C)パターンとなったが, エネルギー差は8.5kJmol⁻¹と小さい。またそれぞれの結晶中では, いずれも(D)パターンが最も安定となった。ab initio計算による構造最適化の結果(図2)でも, (D)パターンが得られており, DDQの塩素原子がfluorantheneとの重なるの外に出る配置が最も安定と考えられる。また, 錯体形成による安定化エネルギーの絶対値は, BSSE補正後, 全てのパターンで不安定(8.9~17.5kJmol⁻¹)となることを示した。これは構造最適化の結果では, 面間距離が3.84Åであるのに対し, 結晶中では3.26~3.31Åと短く, 計算では分子間の反発エネルギーが影響していることと, 気相状態と結晶中の違い(パッキングの効果)を考慮していないことによる。

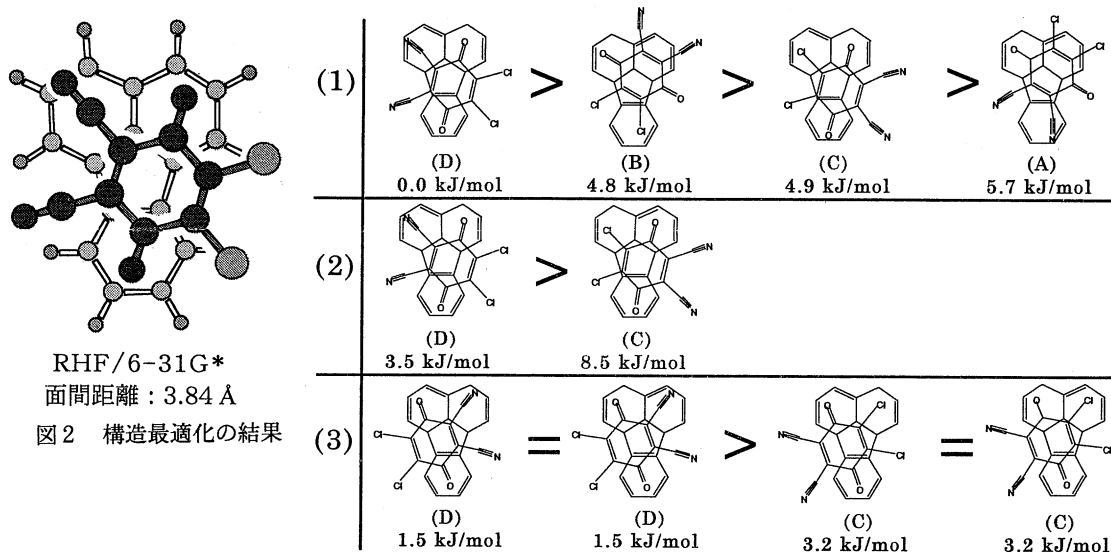


図3 各結晶中の配向性とその安定化エネルギーの差

3種の結晶中におけるfluorantheneとDDQの各構造に対して全エネルギーを比較すると, 結晶(2)のFluorantheneとDDQで, 他の2種よりもそれぞれ1400および37kJmol⁻¹以上高くなっているがわかった。fluorantheneが相当に不安定な構造になっているが, 炭素骨格内の距離や角度は他の結晶中や構造最適化の結果から大きなずれがないことから, 結晶構造解析の際にD合成で見つけた水素原子の位置が安定配置からかなりずれていることが原因と考えられる。この(2)における水素原子の位置を除けば, いずれの結晶中の構成分子も構造最適化の結果と原子間距離や角度に大きな違いはない。

4. 発表・出版実績または予定

- (1) 松澤, 来住野, 長村, 9th International Congress of Quantum Chemistry, 1997年6月 Atlanta
- (2) 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
- (3) 松澤, 長村, Bull. Chem. Soc. Jpn., **70**, 1531-1537 (1997)
- (4) 松澤, 1996 千葉工業大学付属研究所 研究報告, 95-106 (1997)
- (5) 松澤, 小澤, 内田, 日本化学会第74春季年会, 1998年3月 京都
- (6) 松澤, 小澤, 内田, 13th Canadian Symposium on Theoretical Chemistry, 1998年8月 Vancouver (予定)
- (7) 松澤, 小澤, 内田, 分子構造総合討論会, 1997年9月 松山 (予定)

分 EE7 施
 実 649,421
 許 700,000

溶液内化学反応の理論研究

A Theoretical Study of Chemical Reactions in Liquids

○大峰巖、齊藤真司、松本正和、中根政嗣、岩橋建輔、小林千草、馬場昭典、池田望、中島文志、米倉祐志（名大、理、化）

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に関して次のような研究を行なった。

- 1) 水及び氷のなかのプロトン移動の動的機構の解析、
- 2) 水の pH と超臨界水の反応性の解析
- 3) 水と水分子クラスターの氷化に関する研究
- 4) 水の高次非線形ラマン分光とダイナミクスの解析
- 5) 水分子クラスターの大域的ポテンシャルエネルギーとダイナミクスの様相

1. 水と氷の中のプロトン移動のダイナミクスの機構に関する研究（小林、齊藤）

ポテンシャル関数として Stillinger-David ポテンシャルを改良したものをを用い以下の解析を行った。

(1) 水クラスターへプロトンが付着、エネルギーが緩和する過程

H_3O^+ は 3 配位を好み、プロトンが 3 配位の水分子へ選択的に移動することがわかった。また、プロトンが移動する際に水分子の O-O 間距離が短くなっており、プロトンと水素結合をする水分子との O-O 間距離が短いことがわかった。つまり、プロトンは最近接の 2 つの水分子と $H_3O_2^+$ を形成している。

(2) 氷のプロトン移動反応の機構

クラスターでの結果と異なり、氷では、 H_3O^+ および全ての水分子は殆ど常に 4 個の水に囲まれている。（図 1、2）しかし、 H_3O^+ の周囲の水分子との O-O 間距離や相互作用エネルギー分布から、配位する 4 つの水分子の内 1 つの水分子（図 2 の I）との結合は非常に不安定であり、エネルギー的に配位を形成していないことがわかった。一方、プロトンと水素結合している水分子（図 2 の III）は、2 個の水分子と比べて H_3O^+ との結合が強く $H_3O_2^+$ を形成していることがわかった。また、プロトンの移動に伴い、不安定な結合をする 4 配位目の水分子との距離、相互作用エネルギーが大きく変化していることから、この水分子が氷のプロトン移動の機構に大きく関わっていると考えられる。

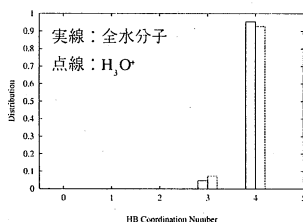


図1：氷における水素結合配位数

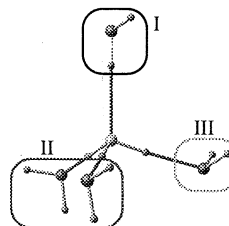


図2：H₃O⁺と配位する水分子

2. 水の pH と超臨界水の反応性の解析（岩橋、齊藤）

非経験的分子軌道法およびモンテカルロ法を用いて水の中で水分子が解離するときのポテンシャルエネルギー曲線を求め、水の pH を決めている要因と超臨界水の反応性について調べた。

(a) 水和による安定化；水の pH を決めている要因

真空中で水分子が解離するときのポテンシャルエネルギー曲線を水一分子のみ（図 3）とプロトンを受け取る水分子を含む水二分子（図 4）の系において求めた。いずれの場合も、ラジカルで解離した方(radical channel)がイオンで解離する方(ion channel)よりも安定であることが分かった。次に、電子状態を解いた水 2 分子の回りに水 214 分子を配置し、電子状態が変わらないと仮定してすべての原子を点電荷として扱い、モンテカルロ計算を行った。その結果、ion channelの方が radical channel よりも安定であることが分かり、水和によって ion channel のみが安定化することが明らかになった（図 5）。解離前後のエネルギー差は 44kcal/mol であり pH=7 と大きく異なるが、点電荷によって系の電子状態が変化

することを考慮して計算を行うとその差は16kcal/molとなりpH=7に近付くことが明らかになった。

(b) 超臨界水の反応の起源

680K、0.323g/cm³という水和が弱いと考えられる超臨界水の条件下で、(a)と同様なモンテカルロ計算を行ったところ、ion channelはradical channelより75kcal/mol安定であり、水和によって更に安定化されることが分かった。また、解離前後のエネルギー差が19kcal/molとなり、水中よりもpHが小さくなることが明らかになった。この理由をエネルギー収支(図6)で調べたところ、溶媒が希薄のため、超臨界水では水和によるイオンの安定化は小さいが溶媒間の構造を壊す不安定化も小さいためであることが明らかになった。

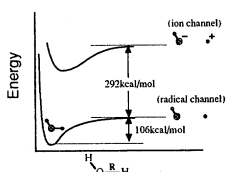


図3 水分子の解離のポテンシャルエネルギー曲線

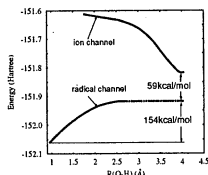


図4 水2量体中の水1分子の解離ポテンシャルエネルギー曲線

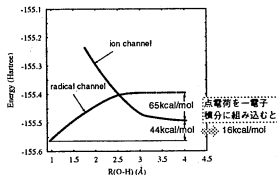


図5 水216量体中の水1分子の解離ポテンシャルエネルギー曲線

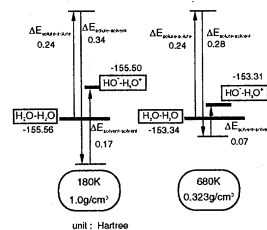


図6 エネルギー収支

3. 水と水分子クラスターの氷化に関する研究(馬場、斉藤、松本)

液体の水は、ポテンシャル面に無数の深い谷をもつ fragile 液体として知られている。しかし、一般的な条件下で水を冷却すると、これらの局所極小エネルギー構造の捕らえられないことなく、常に結晶状態に到達する。この冷却に伴う水素結合ネットワークの選択的な組み替えには、ポテンシャル面の性質が重要な役割を果たしていると考えられる。我々は、この液体の水に関する大域的ポテンシャルエネルギー面の様相を調査するため、その準備段階として、20個、および64個の水分子クラスターをモデル系として解析を行った。

(a) 水64量体クラスターの大域的ポテンシャル面

水64量体クラスターについて、275Kという高温の液体状態から Sequential Eigenvector Following 法を用いて解析を行った。大域的ポテンシャル面は、ある程度低エネルギーの構造に向けて階段状に下っていく ladder 型を持っており、それよりエネルギーの低い部分ではこの ladder 型の部分と、非常に起伏の激しい rugged 型の部分が混在している。[図7] このことから、冷却を行った場合、直線的に大域的極小エネルギー構造に向かうのではなく、少なくとも、rugged 型のポテンシャル面を乗り越えるためにいくらかの時間が必要になることがわかる。また、200Kという低温の液体状態からも同様の解析を行った。多くの探索結果は、275Kの時と同程度のポテンシャルエネルギーの構造に捕らえられてしまうが、いくつかについては長時間の徐冷法などで得られるような非常にエネルギーの低い構造に向かった。[図8] これらの結果から、現実の水64量体クラスターの氷結過程は、まず、系は表面をならして球状にまとめ、それから内部のネットワークの再配置によってさらに低エネルギーの構造をめざすが、rugged 型のポテンシャル面のために大域的極小エネルギー構造に向かう経路が狭くなっている(Bottleneck になっている)可能性がある、と考えられる。

(b) 水20量体クラスターの大域的ポテンシャル面

水20量体クラスターについて、大域的極小エネルギー構造の周囲のポテンシャル面を解析した。ポテンシャル面は64量体の場合と大きく異なり、全体に非常に起伏に富んでおり funnel の特徴はない。[図9] つまり、徐々に冷却しても、大域的極小エネルギー構造に向かうことは非常に難しく、途中のアモルファス状の構造のいずれかに捕らえられてしまうと考えられる。

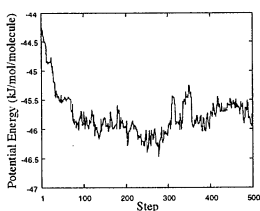


図7 水64量体クラスターの大域的ポテンシャル面(275K)

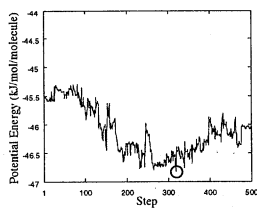


図8 水64量体クラスターの大域的ポテンシャル面(200K)

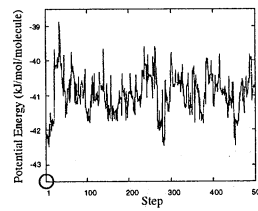


図9 水20量体クラスターの大域的ポテンシャル面

4. 水の高次非線形ラマン分光とダイナミクスの解析 (齊藤)

液体の分子間運動の緩和過程を知ることは、溶液内化学反応を理解するうえで不可欠である。近年の超高速分光法の発展により、液体のダイナミクスを直接に時間領域でサブピコ秒の分解能で観測できるようになった。しかし、液体に限らず、一般に凝縮系のダイナミクスは、いわゆる、均一的揺らぎと不均一的揺らぎの影響を受けており、分光学的には幅広くなっているスペクトルから、どのように 2 種類の揺らぎを区別して、ダイナミクスを解析するかが問題となる。このような揺らぎの分類法のひとつとして、谷村と Mukamel により提案され、その後富永達により実験が報告されている 5 次非線形分光法(2 次元ラマン分光法)について解析を行った。

まず、5 次非線形分光法の特徴として、通常のラマン分光法や(フェムト秒)光カー効果等とはことなり、変分方程式を解いて得られる位相空間の情報を有していることが挙げられる。さらに、5 次非線形分光法では、2 光子過程が不可欠であるために、ダイナミクスが不均一極限であっても、電場との相互作用(分極率)を通して異なるモード間に結合が生じ、不均一極限の特徴と思われてきたエコーシグナルが見られなくなることが明らかになった。このことは、結晶やガラス状態にして均一的成分を非常に小さくできたとしても、強いエコーは見られないことを示唆しており、その後、実際に Fleming のグループで低温での測定が行われたがエコーはみられなかった。以上の結果は、5 次非線形分光法は均一、不均一の分類には適しているとはいえないが、逆転の発想をすれば、モード間の結合の情報をもっていることを示している。Fleming のグループでは、2 次元シグナルをフーリエ変換し、振動モード間の結合の情報を実験的に得ている。

このように、5 次非線形分光法により振動間の結合の情報が得られるが、バイスペクトル(パイコヒーレンス)によってもモード間の結合を解析することができ、水のラマンスペクトルに応用し、コンビネーションバンドの解析も行った。

5. 水分子クラスターの大域的ポテンシャルエネルギーとダイナミクスの様相 (松本)

ポテンシャルエネルギー面の大域的な構造が、系の熱力学的な性質や動的な性質にどのように反映されているのだろうか。ポテンシャルエネルギー面の構造をくまなく探索できる系として、我々は水 20 分子クラスタを選んだ。計算時間を可能な限り長くするために分子間相互作用には TIP4P(古典的、4 点電荷、剛体)モデルを採用した。全エネルギーを固定した分子動力学計算を、さまざまなエネルギーレベルで行った。

このような系を取り扱うにあたって、オーダパラメータをどのように選ぶかが、得られたデータを解釈する際の明解さを左右する。我々は水素結合を定義し、クラスタの水素結合ネットワークポロジを有向および無向グラフで表現し、グラフ間の Hamming 距離をクラスタ形状の相似性の尺度とした。様々な組合せ最適化手法を、任意のグラフの間の最短 Hamming 距離計算に応用した。

水 20 分子クラスタは膨大な数のエネルギー極小構造をもつ。水素結合の方向性を無視しても、極小の数は非常に多い。しかし、徐冷をくりかえすと、高い確率で、ある特定の構造(Pentagonal Prism)に凍結する。一方、この構造とほぼ同等のエネルギー極小である別の構造(Cuboidal)には、冷却するにつれて接近することはあるが、最終的にこの極小には到達しない。これは水 20 分子クラスタのポテンシャルエネルギー超曲面が大小 2 つの Basin に高いエネルギーバリアで分割されており、高温では、小さい方の Basin(Cuboidal を含む)に接近する確率がエントロピー的に低く、低温ではエネルギーバリアの存在のためにやはり接近が困難であることを示している。他のエネルギー極小構造は、ほとんどが大きい方の Basin に含まれている。液体の水が凍結する場合と比較すると、小さい Basin が結晶状態、大きい Basin が非晶状態と対比できる。(ただし、液体の場合には、小さい Basin の方が深い、クラスタでは逆である)液体の場合には核生成から一気に核成長が進行して凍結するが、クラスタの結晶 Basin の rim(周縁)は非常に狭いために、核成長はほとんど観察できないと思われる。

Multicanonical 法のような、平均的なポテンシャルエネルギー超曲面形状を推定する最適化手法は、極端に形状が異なる Basin を併せもつこのようなシステムには不向きであると思われる。

出版・発表

Off-Resonant Fifth Order Nonlinear Response of Water and CS₂; Analysis Based on Normal Modes

J. Chem. Phys., 108, 240-251 (1998) S. Saito and I. Ohmine

Global potential energy surfaces of water clusters; Reaction coordinate and annealing analyses

Special Issue of J. Mol. Liquids (1998), in press A. Baba, J. Tanaka, S. Saito, M. Matsumoto and I. Ohmine
Liquid Water Dynamics; Hydrogen Bond Rearrangement, Phase Space Dynamics and Proton Transfer,
World Scientific, Singapore (1998). M. Matsumoto, S. Saito, C. Kobayashi and I. Ohmine

Water Dynamics; Fluctuation, Relaxation and Chemical Reactions, in Volume IV of *Advances in Classical Trajectory
Methods*, "Molecular Dynamics of Cluster, Surfaces, Liquids, and Interfaces" JAI press (1998). in press
S. Saito, M. Matsumoto, and I. Ohmine

Third order Nonlinear Response of Liquid Water

J. Chem. Phys. 106, 4889-4893 (1997) Shinji Saito and Iwao Ohmine

Fluctuation, Relaxation and Rearrangement Dynamics of a Model $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ Cluster; Non-Statistical Dynamical Behavior

J. Chem. Phys. 106, 3329-3337 (1997) A. Baba, Y. Hirata, S. Saito, I. Ohmine and D. Wales

International Workshop on 'Topography of Clusters', Telluride, Colorado, USA, July 13-22, 97 (Invited Talk and
Discussant) I. Ohmine

Ultrafast Phenomena in Liquids Bangalore, India March 1-6, 98 (Invited talk). I. Ohmine

分 EE8 施
実 395,104
許 400,000

フラーレンの構造・電子状態と物理化学的性質

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

○齋藤 晋、岡田 晋、梅本幸一郎、矢部文彦（東工大理）

1. 研究目的・内容

フラーレン系は、そのサイズとネットワークポロジーに応じて電子的性質が大きく変化する。このことから、原子に取って代わる、多様かつ新しい固体構築単位として注目すべき系と位置づけられる。すなわち、「原子→フラーレン→固体」という、階層性を持つ固体では、その電子構造も階層性を示すため、新奇な物性の発現が期待されるのである。本プロジェクトは、フラーレンの成長過程の研究、フラーレンを用いた新物質設計、そして、フラーレンと金属との複合クラスターの特質の解明を主な柱に、フラーレンの物理と化学の総合的研究を目指している。

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。

- orthorhombic 相 1次元 C60ポリマーの構造と電子状態の解明
- アルカリ金属・アルカリ土類金属同時ドーピング C60超伝導体の電子構造の解明
- C60N_n複合クラスターの電子構造の詳細な解明

さらに、フラーレン関連物質で新奇な伝導特性を示す系として注目されているカーボンナノチューブの固体相の安定性と電子構造の研究にも着手した。

2. 研究手法・計算方法

電子構造の解明には、主に密度汎関数法に基づく計算手法を用いている。さらに、擬ポテンシャル法と平面波基底関数を用いることにより、価電子系のみをセルフコンシステントに取り扱っている。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）最適化も行っている。

密度汎関数法による電子構造計算の他、カーボンナノチューブ系の電子構造研究では、タイトバインディング法も併用している。これは、多様なトポロジーのナノチューブ系を研究対象としており、かつ、ユニットセルサイズが大きくなることが多いためである。

3. 研究成果

固体 C60 の高温・高圧処理により生成が確認されている 3 つの C60ポリマー固体相の中で、その詳しい構造・電子状態の解明がなされていないのが、1次元ポリマー相である rhombohedral 相である。これは、単位胞内の炭素原子数が 120 個と、他のポリマー相と比較して 2 倍となっていること、さらに、1次元鎖が、その軸回りに任意の角度を持って存在しうることが、この系の解析を困難にしている。本研究では、この 1次元鎖の角度の関数として系の全エネルギーを丹念に計算し、その構造解析を試みた。その結果、30度と 60度付近に、エネルギー極小となる角度があることが確認できた。実際の系では、このどちらかの向きを取っているか、あるいは、両者の混在した系となっていると考えられる。

アルカリ金属・アルカリ土類金属同時ドーピングC₆₀超伝導体K₃Ba₃C₆₀について、その電子構造（バンド構造）を求めることに成功した。その結果、Ba₃C₆₀と同様、C₆₀のπ状態と、Baの電子状態との間の混成が起きていることが判明した。このことが、アルカリドーピングC₆₀超伝導体と異なる振る舞いの原因と考えられる。Rb₃Ba₃C₆₀の研究も進んでおり、原子位置の変化を含む、詳しい解析を進めている。

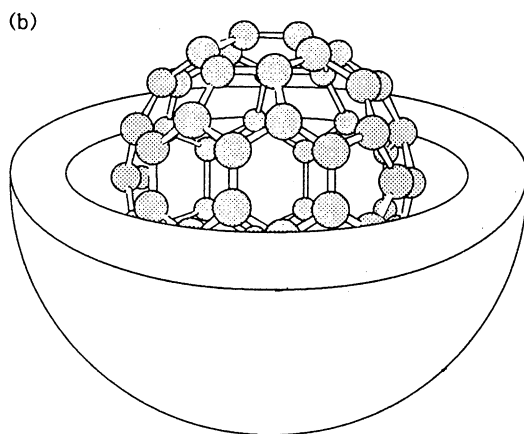
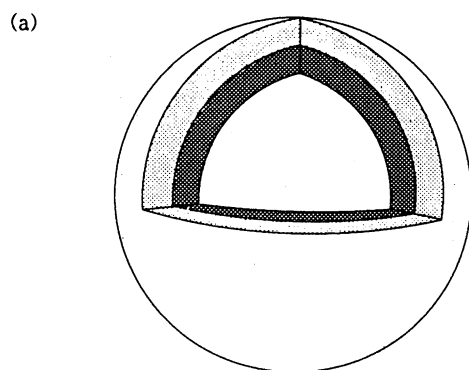
フラーレンの回りを数個～数百個のナトリウム原子が取り囲んだC₆₀N_{a_n}複合クラスター系では、前年までの研究で、C₆₀部分とNa部分のそれぞれを、ジェリウム球殻で置換するモデルにより、質量スペクトル実験で収量の多い、比較的安定なクラスターは、閉殻電子構造を持つ系であることが判明していた。本年度は、C₆₀部分にジェリウムモデルを用いずに、C-Cネットワークを擬ポテンシャルを用いてあらわに取り扱って、電子構造解明を行なった。そして、電子準位の現れる順番に入れ替わりはあるものの、上述の2重ジェリウムモデルによる閉殻クラスターは、やはり閉殻電子構造を持つ、との結果が得られた。

カーボンナノチューブ固体相では、チューブ間相互作用により、金属的チューブにおいてフェルミ準位の電子状態密度がかなり減少する「疑ギャップ」とも呼ぶべき状態密度の変化の存在が予見される結果を得た。また、やはりチューブ間相互作用により、各チューブの断面が真円から歪むことも判明した。

4. 発表・出版

○口頭発表：

1. "Design of Fullerene-Based Solids and Fullerenes" (Invited talk)
S. Saito, Electrochemical Society 191st Meeting (May 5-9, 1997, Montreal).
2. "Tight-Binding Formalism for Ionic Fullerenes and its Application to Alkali-C₆₀ Polymers"
S. Saito, Materials Research Society Fall Meeting (December 1-5, 1997, Boston).
3. "Electronic Structure, Energetics, and Materials Design of Fullerene- and Nanotube-Based Solids" (Invited talk)
S. Saito, International Winter School on Electronic Properties of Novel Materials (February 28-March 6, 1998, Austria)
4. 「フラーレンポリマーの構造と電子状態」
斎藤 晋、東北大学金研研究会（1997年5月、仙台）
5. 「単層ナノチューブ固体の電子構造」
斎藤 晋、第13回フラーレン総合シンポジウム（1997年7月、長野）
6. 「フラーレンポリマーの構造と電子状態」（招待講演）
斎藤 晋、日本物理学会1997年秋の分科会（10月、神戸）
7. 「高圧合成1次元C₆₀ポリマーの構造と電子状態」
斎藤 晋、第14回フラーレン総合シンポジウム（1998年1月、岡崎）
8. 「正方晶C₆₀ポリマーの安定性と新しいカーボンネットワークの可能性」
岡田 晋、斎藤 晋、第14回フラーレン総合シンポジウム（1998年1月、岡崎）
9. 「高圧合成1次元C₆₀ポリマーの構造と電子状態」
斎藤 晋、日本物理学会第53回年会（1998年3月、千葉）



フラーレン内包金属クラスターのモデル。(a) 二重ジェリウム球殻模型と (b) C-Cネットワークを考慮したモデル。

10. 「2次元C60ポリマーの構造安定性と新炭素ネットワーク物質の探索」

岡田 晋、斎藤 晋 (1998年3月、千葉)

11. 「K₃Ba₃C60の電子構造」

梅本幸一郎、斎藤 晋 (1998年3月、千葉)

○ 出版 :

1. "Carbon Nanotubes for Net-Generation Electronics Devices"

S. Saito, *Science* Vol.278 (1997) p.77.

2. "Design of Fullerene-Based Solids and Fullerides"

S. Saito, in *Recent Advance in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, edited by K. M. Kadish and R. S. Ruoff (Electrochemical Society, Pennington, 1997) Vol.4, p.1055.

3. "Electronic Structure of Covalent-Bond Clusters and Materials Design"

S. Saito, *Proc. 1st Symp. Atomic-Scale Surface and Interface Dynamics* (1997) p.47.

4. "Electronic Structure and Energetics of Polymerized Fullerenes and Fullerides"

S. Saito, in *Molecular Nanostructures*, edited by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, and S. Ruth (World Scientific, Singapore, 1998).

5. 「シリコンクラスターの電子構造」

斎藤 晋、*表面科学* Vol.18 (1997) p.128.

6. "Tight-Binding Formalism for Ionic Fullerides and its Application to Alkali-C60 Polymers"

S. Saito, in *Tight-Binding Approach to Computational Materials Science*, edited by P. E. A. Turchi, A. Gonis, and L. Colombo (Materials Research Society, Warrendale, 1998) (in press).

二成分混合系の分子動力学シミュレーション

分 EFφ 施

実 52,258

許 68,000

Molecular Dynamics Simulation of Binary Mixture

○塚本 民雄(阪女大・学芸)

1 研究目的・内容

溶質-溶媒相互作用が、選択的溶媒和や溶媒中の化学反応に及ぼす効果を明らかにする事を目標として、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。

対象とする系は、アルコールに親和性のある極性有機溶媒を混合した系で、溶質-溶媒相互作用と溶媒間相互作用の見地からは、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である。

初年度は、メタノール-アセトニトリル系を中心にシミュレーションを行った。今年度は、メタノール-ジメチルアセトアミド系を中心にシミュレーションを行ない、

- ・メタノール-極性溶媒間の会合構造
- ・メタノールの会合構造
- ・メタノールの会合状態の濃度変化

について解析し、メタノール-ジメチルアセトアミド系とメタノール-アセトニトリル系について比較検討した。

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。計算は主として HPC を用いて行った。

相互作用モデルは Lennard-Jones + 部分電荷型とし、メタノール、アセトニトリル、ジメチルアセトアミドの全てについて、Jorgensen[1981,1988,1992] らのポテンシャルパラメータを用いた。これらは、メチル基を united atom として扱い相互作用点をメタノール、アセトニトリルでは 3 点、ジメチルアセトアミドでは 6 点とし、分子の内部自由度を固定したものである。異種原子間の Lennard-Jones 型ポテンシャルパラメータの結合則は Lorentz-Berthelot 型に統一した。

シミュレーションは主として基本セル内の分子の総数が 500 個の系について、メタノールと、アセトニトリルまたはジメチルアセトアミドの混合比を変化させて行った。系の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、温度は運動量のスケールリングによって 298.15 K に設定した。計算の時間幅は 1 fs とし、1 万ステップ~3 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。

メタノール及びメタノールと極性溶媒間の会合構造の検討の為に、HF/6-31G**レベルの ab initio MO 法による、構造最適化計算を行った。計算には、GAMESS(Oct.26 1996 版)を用いた。

3 研究成果

3.1 メタノール-極性溶媒間の会合構造

3.1.1 メタノール-アセトニトリル系

アセトニトリルの窒素とメタノールの水素の間の動径分布関数及び、 $\angle\text{CNH}$ 、 $\angle\text{NHO}$ の分布の解析より、窒素の周囲の第一配位圏では N-H の水素結合による会合体が主として存在することがわかった。しかし、窒素の周囲の水素の配位数は、アセトニトリルの低濃度の極限においても 0.7 程度であり、窒素の水素受容力は比較的低い。一方、第一配位圏外では、アセトニトリルの双極子モーメントとメタノールの双極子モーメントが反平行になった対を形成している事が示唆された。これらは、HF/6-31G**レベルの MO 計算の結果とも一致した。

3.1.2 メタノール-ジメチルアセトアミド系

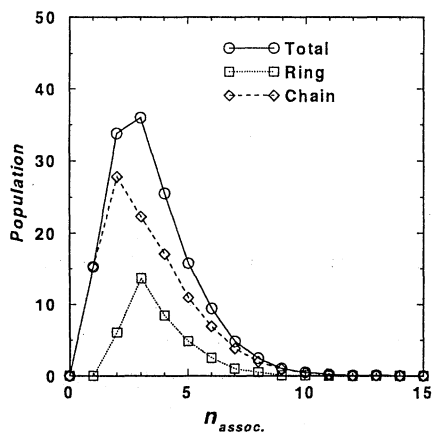
ジメチルアセトアミドの水素受容サイトとして予想される酸素と窒素の周囲の動径分布関数の解析より、酸素がメタノールの水素の主要な受容サイトであることがわかった。一方、窒素は水素を受容する能力を示さなかった。酸素の周囲の水素の配位数は、ジメチルアセトアミドの低濃度の極限において1.3程度となり、一つのサイトに二個のメタノールが水素結合した会合体の存在を示している。これらの会合体は、HF/6-31G**レベルのMO計算によっても存在の可能性が示された。

3.2 メタノールの会合構造

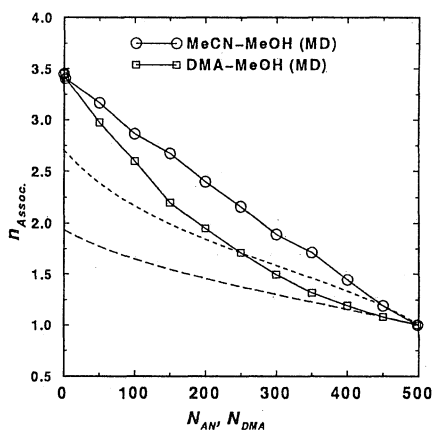
メタノール中の各サイト間の動径分布関数、配位数の濃度変化及び $\angle\text{OHO}$ の分布の解析により、三分子以上からなる鎖状及び環状の会合体の存在が示された。三分子の鎖状及び環状の会合体のHF/6-31G**レベルのMO計算による最適化構造と $\angle\text{OHO}$ の分布は良い対応関係を示した。

3.3 メタノールの会合状態の濃度依存性

混合系におけるメタノールの会合状態の濃度変化を調べる為に、酸素-水素間距離を判定条件として、具体的に会合体の構成分子をリストアップして、会合体の内訳を解析した。会合体の内訳と平均会合数の濃度依存性を図(a,b)に示す。純粋なメタノールでは、三量体が最も多く存在し十量体まで分布していることがわかる。混合系では、アセトニトリル系よりもジメチルアセトアミド系において、メタノールの会合体の構造破壊が顕著であった。この傾向は、平均会合数の濃度依存性にも表れている。理想会合溶液のモデルによってメタノールの会合平衡を表現した結果を図(b)に破線で示した。両系ともに理想会合溶液の近似ではシミュレーションの結果を再現できず、極性溶媒とアルコールとの間の会合平衡をあらわに考慮する必要がある事を示している。



(a) メタノール会合体の分布



(b) 平均会合数の濃度依存性

4 発表・出版実績または予定

塚本、近藤	分子シミュレーション討論会	1997年12月	倉敷
塚本、近藤	日本化学会第74春季年会	1998年3月	田辺

分 EF4 施
実 37,975
許 40,000

π 電子を有する化合物の反応性と物性に関する量子化学的研究

Quantum Chemical Study of the Reactivity and Physical Properties of π -electron-containing Compounds

○川内 進、田村 亨、今瀬達也、牟田 元（東工大工）

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性質や反応性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、水素結合などへ及ぼす媒体の影響についての研究にも昨年度から取り組みはじめた。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. 水素結合などへの媒体効果の研究。

本報告では、最近ユニークな非線形光学材料として再注目されている芳香族ポリエステルについて非線形光学効果の解析を行った結果を紹介する。

2. 研究方法・計算方法

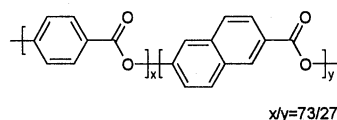
分子構造の最適化は、基底関数として 6-31G*を選び Hartree-Fock(HF)レベルで行った。超分極率は Coupled-Perturbed HF 法により計算した。*ab initio* 分子軌道計算は、Gaussian94 プログラムパッケージを用いた。

3. 研究成果

右図に示す 4-hydroxy benzoic acid (HBA)と 6-hydroxy-2-naphthoic acid (HNA)のランダム共重合ポリエステル（ベクトラ）は代表的液晶高分子であるが、近年、このポリマーは結晶相および強誘電性ネマチック液晶相において強い光第二高調波発生(SHG)を示すことが実験により明らかにされた。一般に、強い SHG を示す有機化合物は、大きな分子内 CT を伴っており可視域に吸収を有していることが多い。そのためレーザー光により発生した SHG 光を分子自身が吸収して変換効率を下げるという実用上大きな欠点となっている。しかし、このポリマーは強い SHG を示すにも関わらず可視域に吸収がない。

このような性質を示す原因を明らかにできれば、可視域に吸収を有しないで強い SHG を示す分子の設計指針が得られるものと考えられる。

計算の対象分子は、HBA とそのオリゴマー、アセチル化 HBA (ac-HBA) とそのオリゴマー、HNA、アセチル化 HNA (ac-HNA) である。比較のため、*p*-nitroaniline (*p*-NA) についても計算を行った。また、HBA ポリマーのコンフォーメーションには、2つの可能性があることが知られている。それは隣接するモノマーユニット (C_6H_4COO) 平面の間の角度が約 60° と約 120° の場合であり（以下それぞれ I、II で示す）、これらのコンフォーメーションの β への寄与についても計算した。計算結果を表1に示した。HBA モノマーの β は *p*-NA の約半分であるが、HNA は *p*-NA に匹敵している。HBA オリゴマーで



は、2量体の β は p-NA に匹敵し、重合度と共にさらに線形的に増大する。末端 OH 基のアセチル化は β の低下を招くものの、重合度と共にほぼ線形的に増大すること自体は変わらない。アセチル化による β の低下は HNA モノマーでも見られる。コンフォメーション I、II 間のエネルギー差はいずれの場合も 0.1kcal/mol 以下の小さな値であった。HBA 3 量体、4 量体についてのコンフォメーションの影響は、 β には II > I であるのに対し、双極子モーメント (μ) では逆に I > II のように働いている。これは ac-HBA 3 量体でも同様である。以上の結果をさらに詳しく調べるために、一電子励起 CI(CIS/6-31G*)を行い、2準位モデルによる

解析を行った。その結果、HBA オリゴマーでは、励起エネルギーの低下（つまり吸収の長波長化）は小さいことがわかった。これは、モノマー連結による共役の効果は少ないことを意味している。一方で、 β の増大に寄与しているのは、遷移モーメントの増大であり、これはモノマーの連結効果によっている。図 1 に HBA 3 量体 I の HOMO と LUMO を例として示した。HOMO は OH 基を持つ末端モノマーユニット 1 つに局在化しているが、LUMO はこのモノマーユニットに隣接した残りのユニット 2 つに主に大きな係数を有している。従って、第一励起の主要成分である HOMO-LUMO 遷移は大きく、これが重合に伴う β 増大の原因と考えられる。以上のように芳香族ポリエステルは、吸収を長波長化することなく大きな β を持たせるのに適した分子骨格であると言える。

表 1. 計算結果

化合物	$\beta / 10^{-30}$ esu	μ / D
HBA	1.672	1.661
dimer I	4.083	3.700
dimer II	4.024	3.616
trimer I	6.891	5.635
trimer II	7.420	5.150
tetramer I	9.571	7.698
tetramer II	10.360	7.036
ac-HBA	0.885	2.626
dimer I	2.808	4.585
dimer II	3.356	3.846
trimer I	5.034	6.759
trimer II	5.760	5.991
HNA	3.083	2.022
ac-HNA	1.466	3.283
p-NA	3.217	6.921

4. 発表・出版実績または予定

・森、川内、笹金、鈴木 理論化学・計算化学討論会 1997 年 6 月東京

・胡、川内、佐藤、小見山、入江 染色化学討論会 1997 年 7 月東京

・川内、傘田、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

・森、川内、笹金、鈴木 分子構造総合討論会 1997 年 10 月名古屋

・川内、今瀬、小島、佐藤、立花 高分子計算機科学研究討論会 1998 年 3 月名古屋

・L.M. Antonov、川内、佐藤、小見山 Dyes and Pigments 印刷中

・L.M. Antonov、川内、佐藤、小見山 Dyes and Pigments 印刷中

・寺境、川内、今瀬、渡辺、柿本 Macromolecules 投稿中

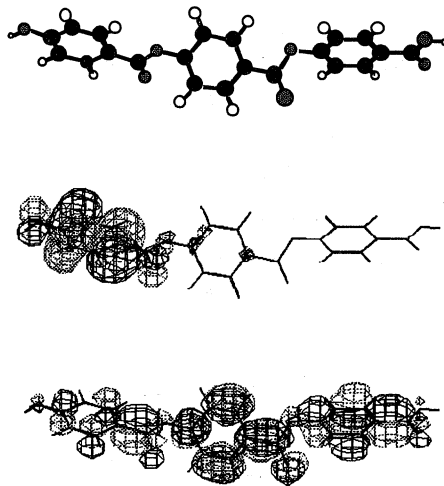


図 1. 分子構造 (上)、HOMO (中央)、LUMO (下)

分	EF8 施
実	36,142
許	160,000

二成分クラスターの幾何構造と電子状態

Geometric and Electronic Structures of Binary Clusters

○茅 幸二, 中嶋 敦, 岸 令子, 栗河 剛, 長尾 諭, 根岸 雄一 (慶応大理工)

《ナトリウム原子付加によるシリコンクラスターの電子状態変化》

1. 研究目的・内容

我々はこれまでの研究から、ナトリウム (Na) 原子を 1 個付加したシリコンクラスター (Si_nNa) では Na 原子の 1 価電子がシリコンクラスター (Si_n) に供給されるため、その電子状態がシリコンクラスター負イオン (Si_n^-) のと対応することを実験・理論の両面から明らかにしてきた。また、さらに Na 原子を付加させたシリコンクラスター負イオン (Si_nNa_m^- ; $m=1-3$) の光電子分光を行い、 Si_nNa_m の電子親和力を実験的に決定した。そこで本年度の研究では電子相関を含む *ab initio* 計算により $\text{Si}_n^{\alpha-}$ 多価負イオン ($n=5-7, \alpha=1-4$) および Si_nNa_2 ($n=1-3$) の幾何構造および電子状態を決定することで Na 原子から Si_n クラスターへの電荷移動メカニズムを解明した。

2. 計算方法

$\text{Si}_n^{\alpha-}$ ($n=5-7, m=1-4$) および Si_nNa_2 ($n=1-3$) 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) を用いて各異性体間の相対エネルギーおよび $\text{Si}_n^{\alpha-1}$ の断熱電子親和力 (AEA) を求めた。計算プログラムは GAUSSIAN 94 を使用した。

3. 研究結果

実験によって得られた Si_6Na_m の電子親和力は Na 原子の増加とともに単調減少していくのに対し、 Si_7Na_m の電子親和力は偶奇性を示していた。図 1 に Si_n および $\text{Si}_n^{\alpha-}$ ($n=6, 7$) の最安定構造およびを示した。1 価以上の負イオンの電子親和力は負となるため、2 価以上の多価負イオンは実在しないが、いずれもポテンシャルエネルギー曲面の極小にあることを確認している。 Si_6 は Si_6^- または Si_6^{2-} になることで新たな 3 本の Si-Si 結合を生成する。 Si_6^{3-} および Si_6^{4-} では、反結合性の分子軌道に電子が与えられるため、そのうち 2 本の Si-Si 結合が切れてしまうが、それでもなお、 Si_6 よりも 1 本多く Si-Si 結合を持つことになる。ゆえに、 Si_6 は余剰電子間のクーロン反発さえ抑えれば、安定に存在できると考えられる。 Si_6Na_m においては Na 原子によりクーロ

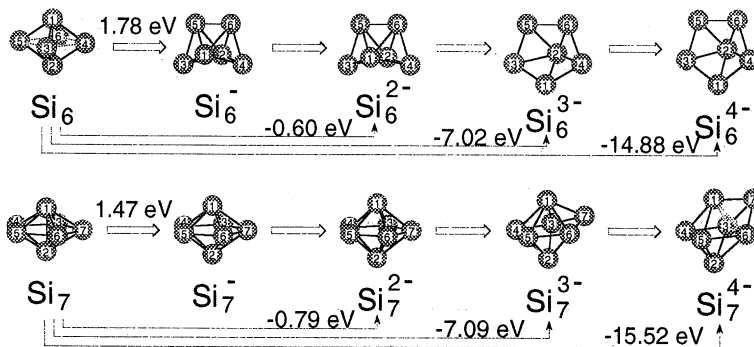


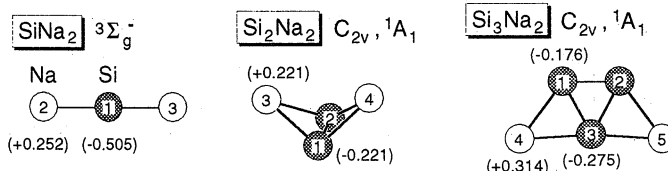
図 1 Si_n および $\text{Si}_n^{\alpha-}$ ($n=6, 7$) の最安定構造

ン反発が抑制されるため、Na 原子からの有効な電荷移動が起こり、Si₆ 骨格は Si₆^{m-} に対応する電子状態を持つことができる。その結果、Si₆Na_m の電子親和力は Na 原子の増加とともに単調減少する。一方、Si₇ 骨格は余剰電子の付加により次々に Si-Si 結合が切れていき、著しく不安定になることがわかった。しかし Si₇Na_m においては Si₇^{m-} とは異なり、余剰電子が Na 原子を含むクラスター全体に非局在化して Si₇ 骨格の安定性は保たれる。Si₇Na_m の電子親和力に偶奇性が現われるのは、この非局在化した電子が電子対を形成するためである。

さらに、Si_nNa₂ (n=1-3) の安定構造を図 2 に示した。この結果から、Si_nNa_m において Na 原子から電荷移動が起こる場合と起こらない場合の Na 原子の吸着形態を考察することができる。Si_nNa₂ には 2 種の異性体が存在する。1 つは、Na 原子が価電子を Si_n へと供給し、正イオンとなり、1 個ずつ独立して吸着するもので、Si₆Na_m においてもこの形態であると考えられる。もう 1 つは、Na₂ 分子として吸着するもので、この場合、電荷移動はさほど起こらない。Si₇Na_m は後者に属し、Na 原子はクラスター化して吸着している。

1. Na 原子は価電子をシリコンクラスターへと供給し、正イオンとなって 1 個ずつ吸着する

Si_n が 2 個の価電子を吸収できるとき (Si_n²⁻ に対応)



2. Na₂ として吸着する

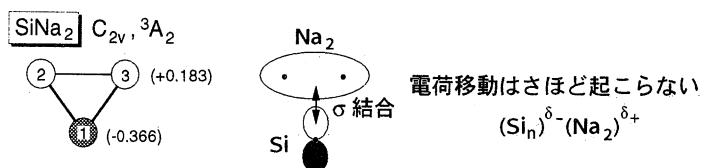


図 2 Si_nNa₂ (n=1-3) の安定構造

4. 発表・出版実績または予定

- [1]岸, 岩田, 中嶋, 茅 J. Chem. Phys., 107 (1997) 3056.
 - [2]岸, 川俣, 根岸, 岩田, 中嶋, 茅 J. Chem. Phys., 107 (1997) 10029.
 - [3]五明, 岸, 中嶋, 岩田, 茅 J. Chem. Phys., 107 (1997) 10051.
 - [4]岸, 根岸, 川俣, 岩田, 中嶋, 茅 J. Chem. Phys., 108 (1998) 8039.
 - [5]根岸, 川俣, 早瀬, 五明, 岸, 早川, 中嶋, 茅
Chem. Phys. Lett., 269 (1997) 199.
- (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	195,537	
許	204,000	

1. 研究目的・内容

分子シミュレーションに用いる分子モデルには、分子をその構成原子を単位とした集合体と考えるモデルがある。その場合の分子間相互作用は、力の作用点を原子核上に置いた原子間相互作用の総和として与えられるが、電子分布を考慮した改良版として作用点を原子間結合上に置いたモデルもある。しかし、ベンゼンではその分子面の垂直方向に比較的大きな4極子モーメントを持つのであるが、これらのモデルではそのような平面型分子においては静電相互作用点に多極子を用いないと、そのモーメントを表現できない。また、実際問題としてベンゼンでは四極子モーメントを考慮しないとその集合体構造をうまく再現できないといわれることもある。この研究は、静電相互作用点として単極子だけを考える簡単なモデルの範囲内で、平面型分子に立体感を与える方法を研究したものである。

ベンゼンなどのポリアセン分子では π 結合が存在し、その π 電子の空間分布が4極子モーメントのもとになっている。そこで、分子内に分布している電荷を分子面外にも妥当な位置に分割して置くことを考えた。この研究の対象物質として結晶構造が既知である比較的簡単な炭化水素分子結晶（ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、エチレン）を選び、結晶構造の実験結果と新しいモデルを用いた分子動力学シミュレーション結果との間の誤差を以前のモデルと比較検討した。

2. 研究方法・計算方法

分子内の原子核電荷と連続的に分布する電子電荷を近似的に複数個の点電荷に置き換える場合、その置き場所とその電荷の大きさを適切に決定しなければならない。分子を剛体として扱う（近似できる）場合は、その置き場所（相互作用点）を任意に選んでも分子動力学シミュレーションをする場合の力学が複雑にはならない。そこで、平面形炭化水素分子の場合に、水素原子については電荷を原子核上に置き、炭素原子については電荷を分子面近くではあるが、そこから等距離離れた2点に分割して置くことにした。

その電荷の値と置く場所は次の2つの条件を満足するように最小2乗法フィッティングにより決定した。つまり、1. 分子の静電ポテンシャルを再現すること、2. 分子の四極子モーメントを再現すること。なお、それらの当てはめの対象となる値は分子軌道法などによる計算値を用いた。以下はその手順と各段階での結果である。

a. 4極子モーメントを密度汎関数計算（基底関数 6-31+G*）で求める（表1）

表1 対象とした炭化水素分子の4極子モーメント（B3LYP密度汎関数計算値）

4極子モーメント (e Å ²)	Q _{xx}	Q _{yy}	Q _{zz} (面に垂直)
ベンゼン	0.130	0.130	-0.260
ナフタレン	0.198	0.200	-0.397
アントラセン	0.263	0.272	-0.535
エチレン	0.059	0.052	-0.112

b. 静電ポテンシャルを半経験的分子軌道計算（MNDO-PM3）で求める

- c. 炭素原子に関しては、分子面から電荷を距離 R 離して置くことにし、
静電ポテンシャルを再現する各電荷 q を最小 2 乗法フィッティング計算
d. q と R から 4 極子モーメントを計算 (R を変えて繰り返し計算の結果 表 2)

表 2 分子面からの距離 R と 4 極子モーメント (e Å²)

R (Å)	ベンゼン	ナフタレン	アントラセン	エチレン
0.4	---	---	---	-0.095
0.5	-0.191	-0.295	-0.383	-0.110
0.6	-0.276	-0.403	-0.522	-0.145
0.7	-0.340	-0.517	-0.670	---
表 1 の Qzz	-0.260	-0.397	-0.535	-0.112

- e. 密度汎関数計算結果の 4 極子モーメントと良く一致する R を採用
f. その R の場合の電荷 q を用いて、その他のポテンシャルパラメータを最適化
(実際には最適な結果を得られるように電荷 q を 0.9~1.1 でスケールしている)
g. 求めたパラメータを用いて結晶構造再現性を検討
選択した分子結晶において、結晶構造の実験結果と分子動力学シミュレーション結果とを比較し、以前の方法からの改善の程度を炭素原子位置偏差で評価する。
シミュレーション条件：温度は各々の対象について 270k、290k、290k、85k、圧力は 1 気圧、時間ステップは 2 fs、平衡化時間は 4 ps、統計時間は 4~6 ps。分子動力学の使用プログラムは自作である。

3. 研究結果

電荷分割により、静電ポテンシャルと 4 極子モーメントを同時に再現できた。

シミュレーション結果での比較は表 3 に示されるように、ベンゼンとナフタレンでは改善されているが、アントラセンとエチレンではほとんど変わっていない。

表 3 最適パラメータ値での比較

	R (Å)	炭素原子位置偏差 (Å)	
		以前のモデル	今回のモデル
ベンゼン	0.6	0.078	0.067
ナフタレン	0.6	0.055	0.043
アントラセン	0.6	0.040	0.043
エチレン	0.5	0.041	0.040

エチレンは系列外であり、例外であるが、その他は大きな分子ほど、改善の程度が小さくなっている。それは、電荷の分離距離 R が分子が大きい程無視できるようになるからであろう。

4. 発表・出版実績および予定

西川武志、横井康平 第 13 回フラーレン総合シンポジウム 平成 9 年 7 月 長野
 松友伸司、田中友久、横井康平 日本物理学会 1997 年秋の分科会 平成 9 年 10 月 神戸
 横井康平、米谷佳晃 日本物理学会 1997 年秋の分科会 平成 9 年 10 月 神戸
 西川武志、横井康平 第 14 回フラーレン総合シンポジウム 平成 10 年 1 月 愛知
 T. Nishikawa and K. Yokoi, Molecular Dynamics of Structures and Phase Transitions in C76 (D2) Crystals, J. Phys. Soc. Jpn. 67 [3] 899-902 (1998).

分 EG2 施
実 129,795
許 368,800

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、安池智一、笹原次郎、鈴木昭也、
田上三花、城所敦、木村雅彦、真山英二、板東英樹（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）相互作用を含むSOC法の開発・応用を行ない、また超励起状態や光イオン化過程を複素座標法を用いて記述する研究を行ってきた。さらに高振動励起状態の定常・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。

2. 研究方法・計算方法

重原子には主にChristiansenらのRECPを用いてSO相互作用も考慮しSOCI、縮約SOCI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。複素座標法および有限要素法のプログラムは自作のものである。

3. 研究成果

3-1 階層的有限要素法を用いた解適合基底の開発とその応用（菅原）

定常、非定常にかかわらず大部分の量子力学計算に基底関数展開は必要不可欠であるが、通常用いられている基底は大別して零次の解等の大域基底、もしくは等間隔格子などの局所基底である。有限要素法的な観点からこれらの基底系を捉えなおすと、全系をいくつの要素に分割するかという要素数 n 、要素の区分を決定する節点の分布（各要素のサイズ） r 、及び各要素内に張る基底の次数 p というパラメータが存在する。有限要素法に関する数値実験によれば、この n と p を適度に混合（ $n=n$, $p=p$ ）させることによって、望ましい基底数に対する解の指数的収束が得られることが示されている。本研究では n , r 及び p を自由に変化させ得る階層的有限要素法を用いて、求めたい解にこれらのパラメータを適合させることにより、解を表現する上で効率の良い基底系を生成しながら問題を解くことに成功した。パラメータ（ n , r , p ）の適合は以下のような逐次的手法により行った。第一段階として基底が系のポテンシャル関数を表現する際に生じる誤差が各要素に等分配される様に要素の節点分布を設定した。さらに、第二段階として求めたい固有関数を定めその解の振舞い、特に各要素内での振動状態の記述に必要とされる要素内基底の最高次数を評価し、各要素に必要とされる高次基底を供給しながら解を求めた。

開発された基底系の有用性を示すために、上記の解適合基底系を一次元調和振動子の固有値問題に適用し従来の格子点法及び固定次数有限要素法の結果との比較を行った。図1に要素内基底数を解に適合させながら励起状態($n=20$)の固有値計算について行った結果を示す。比較のために、従来の格子点法及び固定次数有限要素法の結果も示してある。■が解適合基底、●が固定次数有限要素法、▲が格子点法による結果に対応している。解適合基底が他の二つの方法に比べて収束の面で非常に優れていることが示されている。さらに、適合過程における要素内基底の階層構造の構築過程と求めたい解の振舞いとを比較すると、高次の要素内基底が解の振動が激しい領域に集中して供給されていることが明らかになった。この性質が固有値の収束の速度の改善に大きく寄与していると思われる。この結果は、従来の方法では定量的な結果を得るに足る程の十分な基底を準備することが困難である多次元系の量子力学計算において解適合有限要素法が非常に有用であること示唆している。

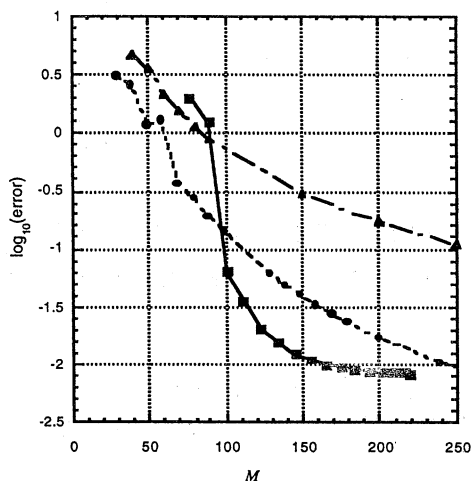


図1 励起状態 $n=20$ の固有値における誤差

3-2. ランタノイドイオンの多重項のSOC1計算 (真山)

ランタノイド元素は、通常3価カチオンとなり、光学材料・磁性材料など様々な分野で用いられている。これらの特徴的な性質の多くは、閉殻4f軌道に起因するものである。3価カチオンの電子配置は、(core)4fⁿ5s²5p⁶ (n=1:Ce³⁺ ~ n=14:Lu³⁺)である。RossとErmlerら(R&E)のRECPは、スピン軌道(SO)相互作用項(H^{SO})を含み、その分裂エネルギーの計算に、非常に有用であるが、原子価殻として4fしか含まないため、最低LS項よりも高い状態については励起エネルギーを過大評価する。これに対しCundariとStevensら(C&S)のRECPは、4f, 5s, 5pが原子価殻であり、閉殻5s, 5pの分極の影響を取り入れることが可能で、その場合SO相互作用を含まない計算では良好な結果を与えた。しかし、H^{SO}は定義されていないため、C&SのH^{SO}を $\alpha^2 Z_{\text{eff}} \ell \cdot s / 2r^3$ と近似し、R&EのRECPを用いたH^{SO}の行列要素を再現するように、C&S用のRECPに対する有効核電荷(Z_{eff})を決定した。それを用いて、Ce³⁺から、Yb³⁺までのGd³⁺を除いた3価カチオンについて多重項低励起状態エネルギーをSOC1法を用いて計算し、R&EのRECPを用いた計算値および実験値との比較を行った。計算には、(4f)ⁿの参照関数からの1電子励起までを含めたFOSOCIと一部2電子励起までを含めたSDSOC1も行った。また、Nd³⁺, Pm³⁺については、簡便な方法である縮約SOC1(COSOCI)を用い、その収束性を検討した。

求めたZ_{eff}は、実際の電荷(Z)と同様に原子番号が大きくなるにつれて単調に増加し、またCe(Z=58):Z_{eff}=23.339, Yb(Z=70):Z_{eff}=40.83と、Zが増加するにつれて遮蔽の効果が小さくなり、ランタノイド収縮を反映している。

Pm³⁺((4f)⁶)について(表1)は、SDSOC1の結果より、最低LS項⁵IのSO分裂エネルギーは、C&S, R&EのRECPともに3%の誤差内で実験値と一致した。⁶F, ⁶Sなどの高い状態では、C&SのRECPの方が一致は良い。また、FOSOCIの結果より、内殻の5s, 5p軌道をsemi-coreとして扱い、そこからの1電子励起を含めた計算を行うと、⁶F, ⁶Sのエネルギーが大きく改善され全体で9%以内の誤差で実験値と一致した。したがって、最低LS項よりも高い状態ではsemi-coreの分極が大きく影響していることがわかった。

Nd³⁺について、(4f)³の電子配置から生成する様々な成分を含めたCOSOCIを行った。最低LS項である⁴Iに対して、⁴Iだけを含めてCOSOCIを行うと、Landéの間隔別に従いE_J-E_{J-1}は直線になる(図2)。実験値およびSOC1の結果との誤差は⁴Iと直接行列要素を持つ²H, ²Kを含めれば十分に小さくなり、それらの要素を介して影響を及ぼす高次のSO相互作用は無視できることがわかった。

表1. Pm³⁺の計算結果

	C&S		R&E		実験値		
	FOSOCI ^a	SDSOC1 ^b	SDSOC1	(%)			
	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(%)	(cm ⁻¹)		
⁶ F ₁	16858.5	6.7	17633.3	11.6	18382.4	16.3	15800.0
⁶ F ₂	15591.7	7.8	16333.1	12.9	17080.6	18.0	14470.0
⁶ S ₁	14273.3	1.2	16932.4	20.1	17225.6	22.2	14100.0
⁶ F ₃	14598.8	8.0	15383.5	13.8	16105.2	19.1	13520.0
⁶ F ₄	13762.3	8.6	14508.3	14.5	15247.6	20.3	12670.0
⁶ F ₅	13282.1	8.6	14037.0	14.8	14766.0	20.7	12230.0
⁴ I ₁	6558.6	-0.3	6581.4	0.0	6613.2	0.5	6580.0
⁴ I ₂	4746.2	-1.5	4779.7	-0.8	4792.5	-0.6	4820.0
⁴ I ₃	3025.1	-2.7	3057.4	-1.7	3058.8	-1.6	3110.0
⁴ I ₄	1429.0	-4.1	1449.4	-2.7	1446.9	-2.9	1490.0
⁴ I ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

^a5s,5pからの1電子励起を含む。

^b5s,5pはfrozen coreとして扱う。

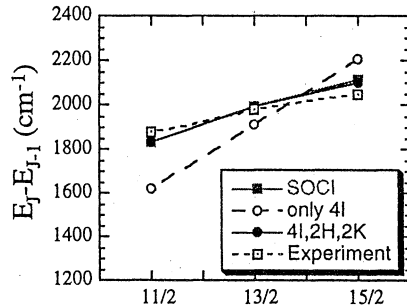


図2. Nd³⁺について様々な成分を含めたFOSOCIによる計算結果

3-3. HBr+I₂ 反応のポテンシャル面の計算 (田上)

従来化学反応の詳細は、反応物および生成物の濃度の時間変化を追跡して調べられてきたが、ピコ〜フェムト秒単位で化学変化を追跡することが可能になった今日、反応開始時刻および反応物の立体配置をどの様にそろえて反応を開始するかという問題が新たに生じている。そのような問題点を意識してデザインされた反応として、ZewailらとMcDonaldらの2つのグループが行なった、van der Waals (vdW) 錯体 HBr · I₂ 中のHBrの光解離から始まる Br+I₂ 反応がある。SOC1法によりポテンシャル面を求めその反応機構を調べ、以下の点を明らかにした。

1. vdW錯体 HBr · I₂ の構造最適化とBrI₂の変角ポテンシャルの計算により、HBrが光解離した後、残されたBr原子のほとんどは非反応性であるが、励起状態に生成したBr(²P_{1/2})の一部は共線的に反応する(図3)。
2. SOC1法により、共線のBrII反応系のポテンシャル面を計算し、BrIとIIの原子間距離が共に約5.5 Bohrのところ、1st Ω=1/2には極大点、2nd Ω=1/2には極小点が生じる(図4)。これはこの二つのΩ=1/2状態に含まれる²Σ⁺と²Πの電子状態がそこで近似的にg-u対称性をもち、H^{SO}の行列要素が反応の中間点で0になるためである。
3. これら二つのΩ=1/2状態についてLandau-Zenerの非断熱遷移確率を求め、反応中間体BrIIの寿命を見積ったところ、実験値55psecに良く対応する寿命88psecを得た。この寿命が二つのΩ=1/2状態間の内部転換にかかる時間であることを示し、McDonaldの考えた反応経路が基本的に正しいことを示した。またこの反応経路は同時にZewailらの実験結果とも矛盾しないことが分かった。

Initiation of the reaction from the I₂...BrH vdW complex

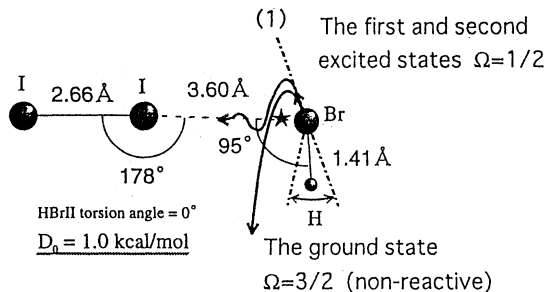
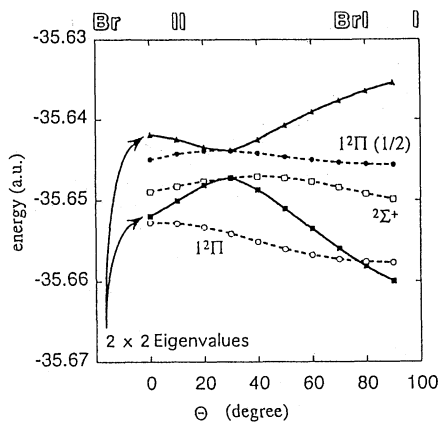


図3. HBr...I₂ vdW 錯体から始まる反応の初期過程



Eigenvalues of 2x2 Cont SOCI with $\Psi = d_1^2\Sigma^+ + d_2^2(1^2\Pi(1/2))$

図4. 反応の中間領域における 1st $\Omega=1/2$ と 2nd $\Omega=1/2$ の間のAvoided Crossing

3-4. 振動数依存の分極率に対する変分原理とその複素座標法を用いた光イオン化断面積の計算への応用 (笹原)

原子や分子の光イオン化断面積は、初期状態 ϕ_i から終状態 ϕ_f への遷移双極子モーメントにより与えられるが、そのときの終状態 ϕ_f は散乱状態であるため、単純に L^2 の基底関数展開法で近似し、遷移モーメントを計算するのでは不十分であり、これまで、 L^2 の基底関数展開法とモーメント法を組み合わせたもの、直接散乱状態の波動関数を求めるもの、基底関数に散乱波成分を含むものなど、様々な手法が考案されてきた。本研究では光イオン化の断面積が、振動数依存の分極率 $\alpha(\omega)$ の虚数部分から求めることができ、また分極率 $\alpha(\omega)$ の表式が、変分的安定性を持っていることに着目し、また通常実数である電子の動径座標を複素数に拡張する複素座標法と併用することにより、光イオン化断面積の計算に用いる基底関数の最適化を行った。ここでは、正確な解析解が知られている水素原子の $1s \rightarrow kp$, $2p \rightarrow kd$, $2p \rightarrow ks$ に対する光イオン化を取り扱い、基底関数としては、STO および GTO 型を用いて基底関数に含まれるパラメーターを最適化した。パラメーターとしては、連続状態用に even-tempered とした複素数の軌道指数の初項と項比である。各パラメーターの最適化は、Newton-Raphson 法によった。終状態を表現するのに、STO、GTO を一つ使い、その複素軌道指数を各エネルギー ω に対して最適化した結果を、下の図5、6に示す。この様に軌道指数を最適化することにより、1~2個の少数の基底関数で、解析解と良く一致する光イオン化断面積を得ることが出来た。一般的な多電子系に関しても、散乱状態用に比較的少数の複素基底関数を追加し、分極率 $\alpha(\omega)$ に含まれるそのパラメーターを最適化することにより、効果的に光イオン化断面積の計算が出来るものと期待している。

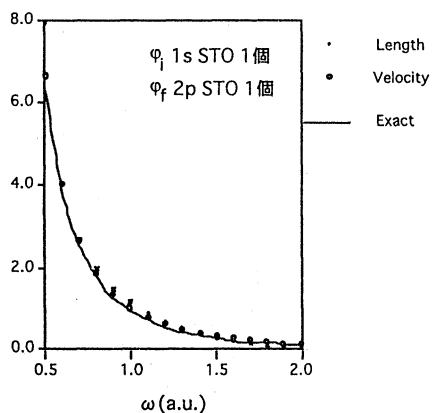


図5: 1s→kp STO イオン化断面積(Mb)

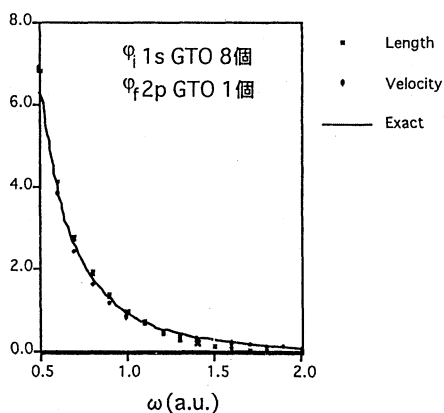


図6: 1s→kp GTO イオン化断面積(Mb)

3-5. I_2^- の光電子スペクトルおよび I_2 の解離性付着に対する理論的研究 (浅野)

近年、 I_2^- を取り扱った、解離性付着断面積の測定、 I_2^- の光脱離スペクトルの観測、 $I_2^-(CO_2)_n$ や $I_2^- Ar_n$ の光解離力学の実験など、様々な実験が行われている。しかし、これらの実験の解析には、 I_2^- の正確なポテンシャル曲線が必要であるにもかかわらず、これまでに報告されているものは不確定で、 I_2 のものと比較しても、非常に信頼性が低い。

そこで、本研究では、*ab initio* 法により I_2^- および I_2 のポテンシャル曲線を構築し、解離性付着断面積および光電子スペクトルを求め、実験値との比較を行った。基底関数として $(4s, 4p, 2d, 1f) + (1s, 1p)$ をとり、4d軌道までを内殻として、平均状態 SCF 法により一電子軌道を求めた。そして、多配置 $(\sigma_g, \pi_u, \pi_g, \sigma_u)^n$ を参照関数として、2電子励起まで考慮したスピン軌道 (SO) CI 法により、 I_2^- および I_2 のポテンシャル曲線を計算した。

解離性付着に対する断面積については、reflection法を使い、簡単な見積りを行った。 I_2^- の光電子スペクトルについては、まず、 I_2^- の $X^2\Sigma_u^+$ から I_2 の $X^1\Sigma_g^+$, $A^1\Pi_{2u}$, $A^1\Pi_{1u}$ の各状態への遷移に対して、各電子状態の振動波動関数をそれぞれの平衡核間距離 r_e を中心とする調和振動子基底で展開し、それらの間の重なり積分を直接計算して、Franck-Condon 因子を求めた。そして、ガウス型関数で幅を持たせて、光電子スペクトルの表現を行った。

計算によって得られた I_2^- および I_2 のポテンシャル曲線を、図7に示す。解離性付着断面積では、 $I_2 + e^- \rightarrow I_2^- \rightarrow I + I(P_{3/2})$ に相関するものについて、実験値と良い相関が見られた。また、 I_2^- の光電子スペクトルでも、図8に示すように、実験値とはほぼ一致した結果を得ることができた。特に、 I_2^- の r_e の値については、表2にあるように、ポテンシャル曲線の形に敏感である光電子分光法から得られた値と、良い一致が見られた。

表2 I_2^- の基底状態 $X^2\Sigma_u^+$ における
分光定数 $r_e, D_e, \omega_e, \omega_e x_e$ の値の比較

ポテンシャル曲線の構築方法		r_e (Å)	D_e (eV)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)
<i>ab initio</i>	Maslen <i>et al.</i> (1996)	3.33	0.905	99.9	0.34
解離性付着断面積	Chen <i>et al.</i> (1997)	3.40	1.106	116	0.38
光電子分光法 (Franck-Condon 因子)	Zanni <i>et al.</i> (1997)	3.205	1.014	110	0.37
<i>ab initio</i>	Current Work	3.227	1.050	111.9	0.37

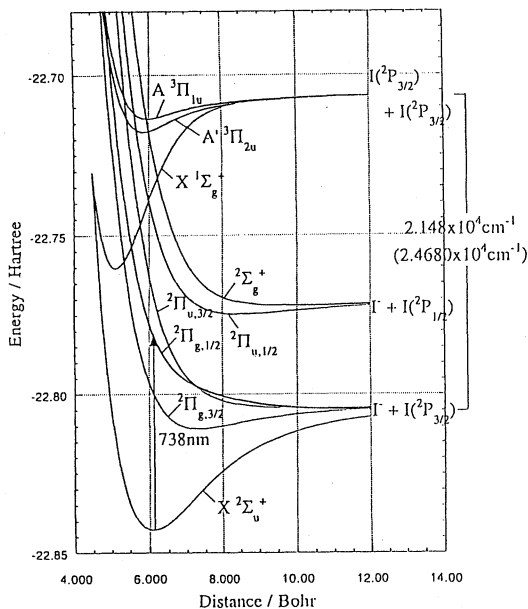


図7 I_2^- および I_2 のポテンシャル曲線

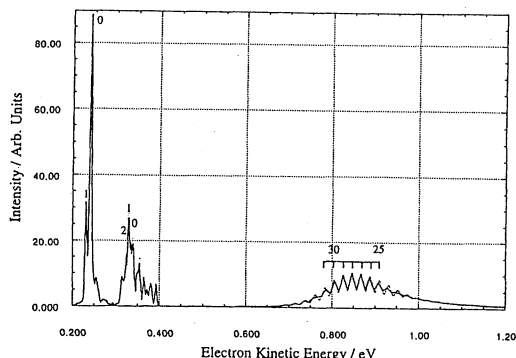


図8 I_2^- の理論的光電子スペクトル

4. 発表・出版実績または予定

安池,中嶋,藪下,茅, J.Phys.Chem.A101, 5360 (1997); 十代,平野,川俣,藪下,中嶋,茅, Chem.Phys.Lett., 270, 23 (1997); 藪下, in "The Transition State - A Theoretical Approach", ed by T. Fueno, John Wiley & Sons. in press.; 真山,小林,藪下, J.Mol.Struc.(Theochem) 印刷中; 田上,藪下, J.Chem.Phys., 投稿予定; 高橋,斎藤,藪下, Int.J.Quant.Chem., 投稿中; 藪下, 守田, Theor. Chem. Acc. 投稿予定; 安池, 藪下, 投稿予定; 菅原, 投稿予定;

真山,小林,藪下, Fukuoka Conference on Theoretical Chemistry, 藪下 Okazaki COB Conference, 浅野, 藪下 同学会, 菅原, 計算化学・理論化学討論会, 1997年6月 東京; 鈴木, 藪下 同学会; 真山, 藪下 同学会; 小林, 藪下 同学会; 笹原, 藪下 同学会; 城所, 藪下 同学会; 坂東, 藪下 同学会; 田上, 藪下 同学会; 安池, 中嶋, 藪下, 茅 同学会
鈴木, 藪下 分子構造総合討論会, 1997年10月 名古屋; 菅原 同学会; 真山, 小林, 藪下 同学会; 笹原, 藪下 同学会; 浅野, 城所, 藪下 同学会; 坂東, 藪下 同学会; 田上, 藪下 同学会; 安池, 藪下 同学会; 木村, 藪下 同学会

分	E48 施
実	7,247
許	18,000

液晶状態を示すモデル分子系の計算機シミュレーション

Computer Simulation of Model System Exhibiting Liquid Crystalline Phase

○森 篤史 (徳島大工)、香田智則 (山形大工)

計画当初は、以前から行っている剛体棒状分子 (hard rod、HR) 系についての計算機シミュレーションから、重点をGay-Bernモデル分子系に移す計画であった。その理由は、ハード・コア系はベクトル化プログラミングに不向きであるからである。しかし、過去の計算の蓄積により、その不利にもかかわらず、もう一歩で結果が得られる所まできたので、重点を再びHR系に絞ることにした。

1.研究目的・内容

HR系の相図は、特に冠円柱系については、Frenkelらのシミュレーションにより、ほぼ完成に近づいたように見える[P. Bolhuis and D. Frenkel: J. Chem. Phys. 106 (1997) 666 and references therein]。本研究では、簡単のため完全配向剛体円柱 (parallel hard rod、PHR) 系を扱う。研究内容は、スメクティック (Sm) 相と結晶相の間の詳細を調べることと、長さの異なる分子からなる多成分系の場合の多分散性が相転移に及ぼす影響を調べることの二点である。そのうち、前者について重点的に行った。

PHR系においては、系の粒子数密度が上がると、SmA-結晶の相転移が起こる。Frenkelらの相図によれば、結晶相は、ヘキサゴナルな層がAAAの型に積み重なった構造をしている。つまり、層内秩序が二次元液体的なSmA相から三次元的な秩序を持った結晶相へ相転移が起きることになる。更に、それと同時に層間の秩序の相関も同時に起きることになる。しかし、これが同時に起きる必然性はない。つまり、SmB相がSmA-結晶の中間に現れてもよいはずである。また、SmB相も層内秩序がヘキサゴナルなもの (CrystB) である可能性も、ヘキサティックなもの (HexB) である可能性もある。

2.研究方法・計算方法

PHR系について系のサイズを三方向独立に変化させる定圧モンテカルロ法を行った。粒子数は、初期配列として分子を三角格子状に36x34個 (xおよびy-方向)並べたものを6層、AAA型に積み重ねたものを用いた。圧力は、HRの直径をDとして、 pD^3/kT が0.9から2.6まで0.1ごとに調べた。比較のために粒子数が30x34x18のものについてシミュレーションを実行中である。次のように定義した、ヘキサゴナルのオーダーパラメータ C_6 [A. Mori and H. Kimura: J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 2703.]およびヘキサティックのオーダーパラメータ O_6 [Bond-Orientational Order in Condensed Matter System, ed. K. J. Stranburg, (Springer-Verlag, New York, 1992)]を計算した。

$$C_6 = \langle \cos k_1 r_{ij} + \cos k_2 r_{ij} + \cos k_3 r_{ij} \rangle_{(ij) \text{ in sma layer}}$$

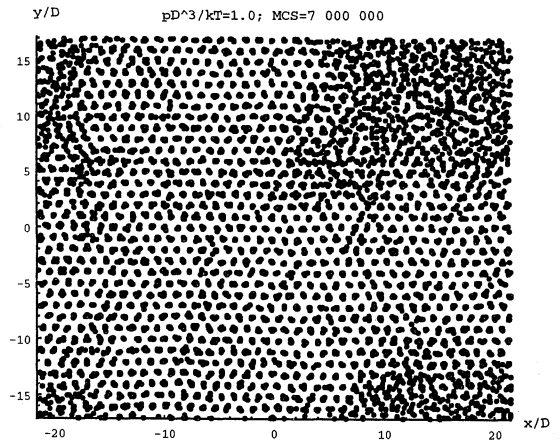
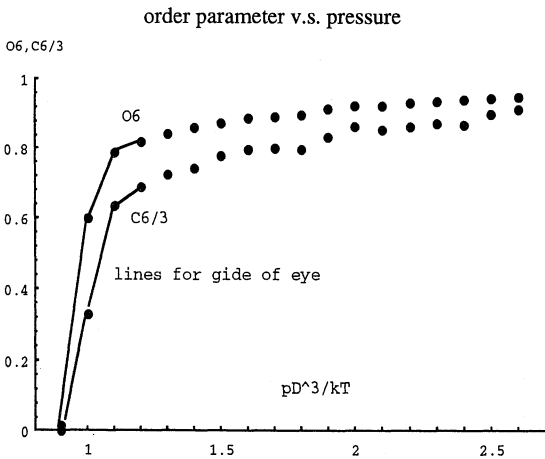
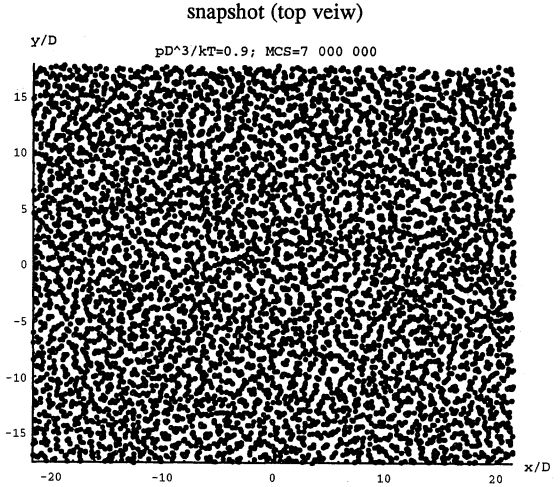
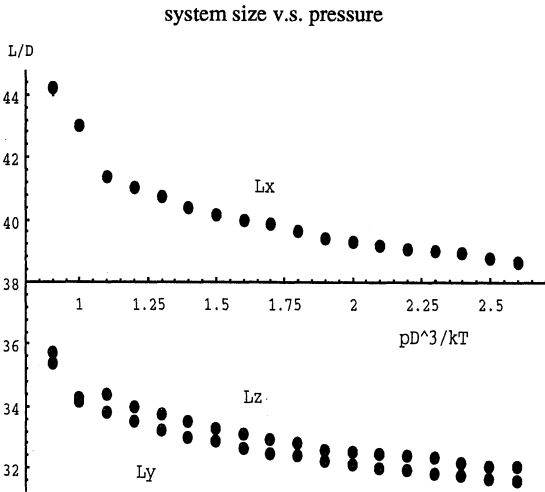
$$k_1 = (0, 4\pi/\sqrt{3}d, 0), k_2 = (-2\pi/d, 4\pi/\sqrt{3}d, 0), k_3 = (2\pi/d, 4\pi/\sqrt{3}d, 0),$$

$$O_6 = \langle \Psi_6 \rangle, \Psi_6 = \langle \exp 6i\theta_{ij} \rangle_{(ij) \text{ in sma layer}}, x_{ij}^2 + y_{ij}^2 < r_c, \theta = \arctan y_{ij}/x_{ij}$$

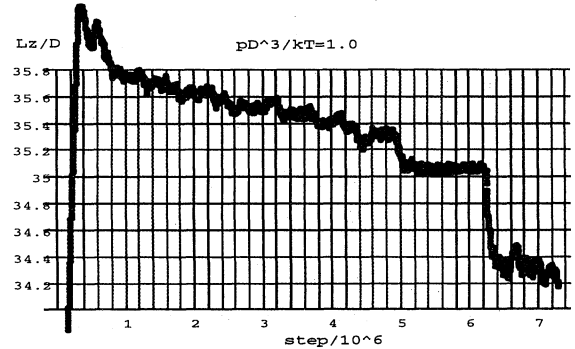
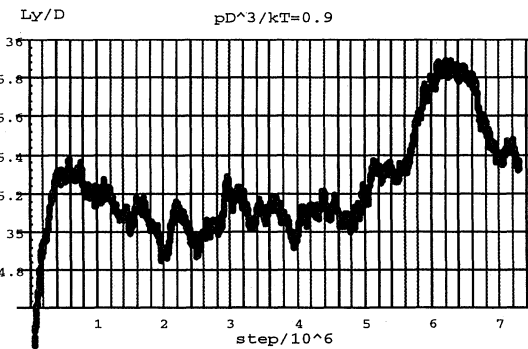
dは、二次元三角格子の格子定数で、 L_x および L_y をそれぞれx-およびy-方向の系の長さとし、 N_x および N_y をそれぞれその方向にある分子の数とすると、 $d \sim L_x/N_x \sim 2L_y/\sqrt{3}N_y$ である。 r_c は、「ボンド」を定義する長さで、今回は、 $r_c = 1.5D$ と選んだ。

3.研究成果

図に、系のサイズとオーダーパラメータの圧力依存性、重心位置のスナップショットの例、系のサイズの”時間”変化の例を示す。



Time evolution of system size



$pD^3/kT=0.9, 1.0$ では、緩和が遅いため、これまでは層内秩序が残っているように見えた。しかし、長時間のシミュレーションにより、 $pD^3/kT=0.9$ では、層内秩序は無い、つまり、SmA相であることが分かった。 $pD^3/kT=1.0$ については結論を出すには、まだ緩和が不十分であるようにも思える。

4.発表・出版実績または予定

森 日本物理学会1997年秋の分科会、1997年10月神戸

香田、山口、池田 日本物理学会1998年年会 1998年3月習志野

分 E H Ø 施
実 136,088
許 153,200

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。

これまで、単サイトの Lennard-Jones ポテンシャルモデルを用いて、超臨界二酸化炭素-芳香族化合物系の分子動力学 (MD) シミュレーションを行い、得られた拡散係数を実測値と比較し良好な結果を得た。しかしながら、異性体における置換基の位置の差異など分子形状が拡散係数におよぼす影響をより定量的に考察するためには、溶質分子に多サイトモデルを適用して計算を行う必要がある。そこで、本研究では、溶質分子としてナフタレンを2サイトとし、MD シミュレーションを行い拡散係数を算出し、実測値および単サイトモデルでの計算結果と比較した。

2. 研究方法・計算方法

研究内容の内、今年度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ナフタレン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（ナフタレン）1個、溶媒（二酸化炭素）255個）を対象とし、NVE 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、二酸化炭素にはこれまでどおり単サイトモデルを適用した。ベンゼン環2個で形成されている剛体分子であると仮定した。ベンゼン環のポテンシャルパラメータは、Nicolas らにより提案された臨界値から求める方法をベンゼンに対して適用して算出した。計算に用いたポテンシャルパラメータの値を Table 1 に示す。混合物に対してシミュレーションを行う場合、異種サイト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(1)、(2)に示す。

$$\epsilon_{12} = (1 - k_{12})(\epsilon_{11} \times \epsilon_{22})^{1/2} \quad (1)$$

$$\sigma_{12} = (1 - l_{12})(\sigma_{11} + \sigma_{22})/2 \quad (2)$$

ここで、 k_{12} 、 l_{12} は異種サイト間相互作用パラメータであり、単サイトでの計算と同様にモンテカルロ (MC) 法を用い、超臨界二酸化炭素に対するナフタレンの溶解度を良好に再現するように決定した。溶解度の計算結果を Fig.1 に示す。

MD シミュレーションでは、運動方程式を解く際にナフタレン分子の形状を拘束するため、Shake アルゴリズムを適用した。時間刻みは 10fs とし、平衡化のための予備計算を 3.0×10^3 step 以上行った後、本計算を 1.0×10^6 step 行った。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、ナフタレン分子の重心の位置と速度のデータより、平均二乗変位 (MSD) と速度自己相関関数 (VAF) の両方から算出した。MSD は 5~20ps のデータの時間に対する傾きを求めることにより、VAF は 0~10ps までのデータを積分することにより、それぞれの方法から拡散係数を算出し、両方の値は 3%以内で一致することを確認した。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る。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利用した。

Table 1 ポテンシャルパラメータ

Site	T_c [K]	P_c [MPa]	σ [nm]	ϵ/k [K]
CO ₂ (1)	304.2	7.37	0.372	236.1
Benzene ring(2)	562.1	4.89	0.550	416.4

3. 計算結果

上記の方法により決定した拡散係数の計算結果 (T=318±5K) を Fig.2 に示す。比較のため 318.2 K での実測値および以前に行った単サイトモデルでの計算結果も同時に示す。超臨界二酸化炭素に対するナフタレンの溶解度を良好に再現する異種サイト間相互作用パラメータの組み合わせはいくつか存在するが、拡散係数の計算値は異なっている。特に、単サイトでの計算結果によりサイズパラメータに関する l_{12} の影響が大きいか分かっており、この値が小さくなると拡散係数も小さくなる。さらに、パラメータの値を考察すると、ナフタレンを構成しているベンゼン環のパラメータはベンゼンのものよりも小さい値であると考えられる。よって、式(1)、(2)から k_{12} 、 l_{12} の値はどちらも正の値を示すのが妥当である。これらの結果は、超臨界流体の PVT 関係をよりよく再現するモデルに対し、適切な異種サイト間相互作用パラメータを考慮することで、超臨界二酸化炭素に対するナフタレンの溶解度 (平衡物性) と拡散挙動 (輸送物性) を同時に再現できる可能性を示している。

4. 発表・出版実績または予定

- | | |
|-------------|---|
| 東、内田、岩井、荒井 | The 4th International Symposium on Supercritical Fluids 1997年 5月 仙台 |
| 東、内田、岩井、荒井 | 分子シミュレーション討論会 1997年 12月 倉敷 |
| 東、内田、岩井、荒井 | 化学工学会第 63 年会 1998年 3月 大阪 |
| 古賀、岩井、山本、荒井 | Fluid Phase Equilibria, <u>131</u> , 83 (1997) |
| 東、内田、岩井、荒井 | J. Supercritical Fluids, in press. |

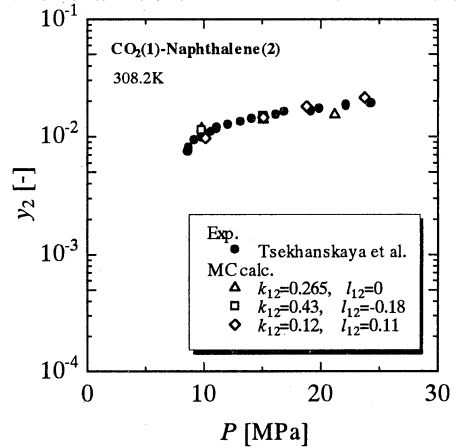


Fig.1 溶解度の計算結果

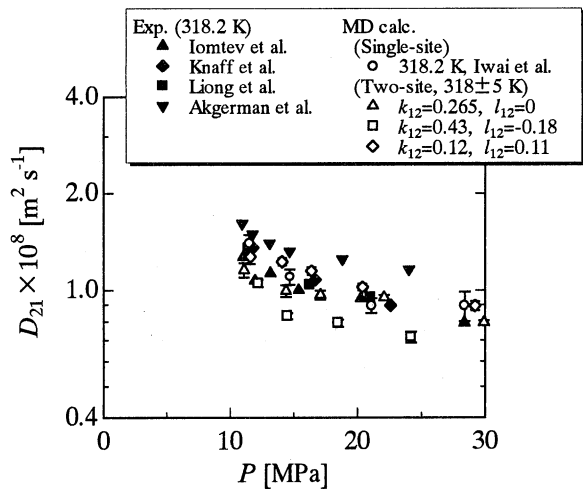


Fig.2 拡散係数の計算結果

分 EHI 施
実 123,943
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（基礎化学研）

1. 研究目的

化学反応の平衡論的および動的過程に関して *ab initio* 電子状態計算と古典的および量子論的動力学計算法を用いて理論的に解明することを目的とする。平成9年度は以下の内容で研究した。

(A) 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、非平衡溶媒和する。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。さらにそのための基礎となる溶液反応エルゴードグラフィの定式化と計算を行う。

(B) 遷移状態近傍の規則的かつ協同的運動の解析に基づき、高次非線形項を効率的に繰り込みリー正準摂動論を化学反応系に拡張し、位相空間から再交差運動を与えない反応分割面を切り出した一般化遷移状態理論を開発する。

(C) 固体表面、特に、星間塵表面上の化学反応の機構を解明するために、分子動力学法を用いた研究を行う。

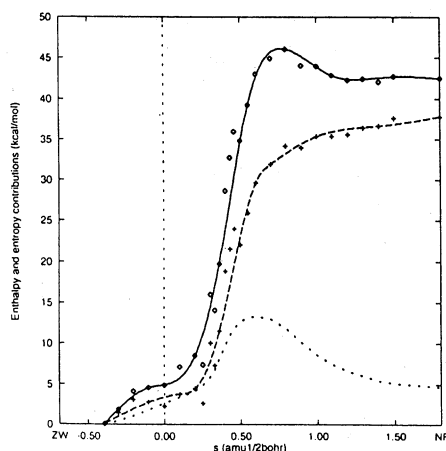
2. 研究成果

(A) 凝縮系における微視的化学反応理論と溶液反応エルゴードグラフィ

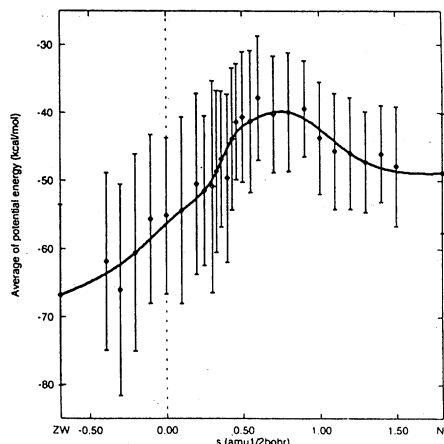
最も簡単なアミノ酸であるglycineは、*ab initio* MO計算によると、気相中では、双性イオン型(ZW)構造は、安定には存在しないことがわかっている。一方、水溶液中で分子内水素移動反応を起こし、中性型(NF)とZWを行き来している。このZWは、NFに比べて非常に大きな双極子能率を持ち、水溶液中では、水分子によって強く溶媒和され、安定に存在している。それゆえ、glycineのポテンシャル面は、気相中から、水溶液中へ移るにつれて、劇的に変化すると考えられる。また、水溶液中で、NFからZWへの分子内水素移動反応速度は非常に速く、水分子が反応座標の運動に追従できない可能性がある。このような場合、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、あらかじめ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、平衡溶媒和するかを見積もる必要がある。自由エネルギー面上での遷移状態を最適化する上で、エネルギー勾配法が断熱ポテンシャル面上で有効であったのと同様に、自由エネルギー面においても有効であると考えられる。すなわち、自由エネルギー面上の力 \mathbf{F}_{FE} は、自由エネルギー面 $G(\mathbf{q})$ を溶質の内部座標 \mathbf{q} に関して微分することにより計算することが出来る。これはまた溶質のポテンシャルと溶質-溶媒間の相互作用エネルギーの和 V_{RS} の \mathbf{q} に関する微分を統計平均することから計算できる。この \mathbf{F}_{FE} を用いて、いわゆる「自由エネルギー勾配法」により、自由エネルギー面上での遷移状態を得る。また、自由エネルギー面上での運動方程式を $x_i (i=1, \dots, 3N_s)$ は溶質の質量加重デカルト座標に関する一般化Langervin方程式と仮定することにより、極限的反応座標方程式が定義できる。こうして最適化された遷移状態から、この方程式を解くことにより、自由エネルギー面上で極限的

応座標を決定する。

本研究では、水溶液中の双性イオン(zwitter ion(ZW))型グリシンについて分子動力学法を実行して自由エネルギー面上の力を計算した。下図左に、IRCに沿ったエンタルピーとエントロピーの寄与を示した。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 $0.6\text{amu}^{1/2}\text{bohr}$ 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判明した。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。また下図右には相互作用エネルギーの和 V_{RS} の統計平均値をIRCに沿って示した。



Enthalpy (open diamond) and entropy (plus) contributions to the free energy changes (short-dashed curve) in aqueous solution at $T=300\text{ K}$ along the IRC. The curves for enthalpy (solid curve) and entropy (dashed curve) ones are drawn by the natural cubic spline interpolations between the appropriate points.



Average of the potential energy $\langle V_{RS} \rangle$ along the IRC with error bars. The curve is drawn by the natural cubic spline interpolations between the appropriate points.

(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

局所的な動力学の規則性を解析する理論・方法を新規に開発し、さらに、運動がその短時間領域で規則的である場合に有効な一般化遷移状態理論を導出した。言い換えると、再交差運動を有効な一回通過の運動に焼き直すことにより、交差運動の”動力学”をあらわに考慮に入れた反応論を構築したと言える。具体的な化学現象である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規則的／協同的な状態転移のメカニズムを解明するため、まず、任意の非線形項を含む、べき級数型ハミルトニアンにリー正準変換摂動論 (Lie Canonical Perturbation Theory, LCPT) を適用して、ポテンシャルエネルギー面の高次非線形性を繰り込んだseparableな周期軌道を位相空間から切り出す基準座標解析法と、鞍点交差過程における保存性から規則領域を位相空間から切り出す方法を開発して構築した。例として、規則的な交差運動が観測されていないアルゴンクラスターAr6に対して、全エネルギーの増加に伴う鞍点近傍の動力学の質的变化を解析し、交差運動の規則性の階層構造を考察し、再交差運動を与えない反応分割面との関連性を検討した。その結果、アルゴンクラスターAr6 (Lennard-Jonesポテンシャル、 $\epsilon=121\text{ K}$, $\sigma=3.405\text{ \AA}$) の最安定構造 (-0.633ϵ) と次安定構造 (-0.224ϵ) との間の交差動力学を全エネルギー $+0.01\sim+1\epsilon$ に渡り詳細に計算して、交差運動の規則性の階層構造を考えた場合、大別して、① 全ての作用が局所的に保存し、 $3n-6$ 個のseparableなモードが位相空間から切り出せる規則領域 (鞍点よりわずかに高いエネルギー領域 $<+0.01\epsilon$)、② 実の振動数を伴う熱浴座標系は相互に共鳴しカオスの運動に移行するが、虚の振動数をもつ反応座標に対する作用は保存する領域 (比較的広いエネルギー領

域 $+0.01 < +0.5 \epsilon$)、③ 反応座標に対する作用を含め、全ての作用が保存しなくなり、交差運動を確率過程として取り扱わなければならないカオス領域 ($> +0.5 \epsilon$) の3種類が存在すること、その物理的成因が解明された。

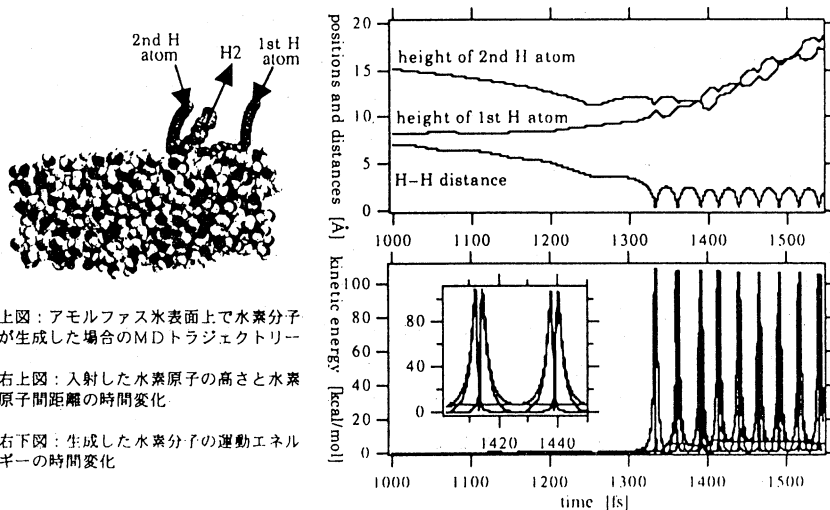
(C) 星間塵表面における水素分子生成機構

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、暗黒星雲内部などでは、アモルファス構造の氷に覆われていると考えられている。本研究では、星間塵上での水素分子生成機構の解明及びその反応速度の予測を目標とする理論的研究を行った。星間塵マントルのモデルとしてアモルファス氷型の H_2O の板を作成し、その表面上で水素分子生成反応 $H + H \rightarrow H_2$ が起こる過程を分子動力学シミュレーションによって調べた。さらに、生成した水素分子の振動励起分布を解析し、星間空間で観測される H_2 赤外スペクトルへの formation pumping 機構の寄与を考察した。以下に、結果と考察を述べる。

H_2O のアモルファス氷には、38 K 以下に現われる密度が約 1.1 g/cm^3 の高密度相と、68 K 以上で現われる密度が約 0.94 g/cm^3 の低密度相がある。10 K 及び 70 K の温度のMDシミュレーションによって得られた H_2O のアモルファス氷の板は、それぞれ、密度が 1.07 g/cm^3 と 0.93 g/cm^3 で、実測の高密度相と低密度相の密度をよく再現することを確認した。また、酸素原子間距離についての動径分布関数を調べ、X線回折法による実測結果に合うことも確認した。これらのことから、本シミュレーションによって生成された H_2O のアモルファス氷の板は、現実的な星間塵表面のモデルであると考えられた。

星間塵表面における水素分子生成機構は、次のような過程に分けて考えられる。1) 気相中の水素原子の星間塵表面への付着過程。2) 星間塵上での水素原子の拡散過程。3) 星間塵上で2つの水素原子が出会って反応する過程。4) 生成した水素分子が星間塵表面から気相中へ離脱する過程。

それぞれの過程について、以下のことがわかった。1) アモルファス氷板上へ1つのH原子を入射させるMDシミュレーションを多数行なうことによって、星間塵表面への水素原子の付着率を求めた。付着率は、入射するH原子の初期速度に大きく依存し、10 K, 70 K, 100 K, 350 K で、それぞれ 1.00, 0.98, 0.9, 0.5 であった。2) アモルファス氷板上へ入射させたほぼ全てのH原子は、表面上をしばらく熱的に拡散した後、ポテンシャル面の井戸に当たるアモルファス氷表面上の安定点の1つに捕獲されることがわかった。しかしながら、星間空間のような極低温下では、星間塵マントル上での水素原子拡散過程に対して、水素原子の量子トンネル効果が大きく効いてくることが予想される。3) 2つのH原子の反応パター



上図：アモルファス氷表面上で水素分子が生成した場合のMDトラジェクトリー
 右上図：入射した水素原子の高さと水素原子間距離の時間変化
 右下図：生成した水素分子の運動エネルギーの時間変化

ンは、a)散乱型、b)拡散型、c)Eley-Redeal型に分類される。このうち、aはほとんど弾性散乱された場合を示す。他では、H₂分子生成エネルギーの一部分が氷へうまく吸収されることにより、H₂分子が生成できた。2つのH原子が出会った時にH₂分子が生成する(a以外の)確率は、10 Kと70 Kでそれぞれ1.0と0.95であった。4)生成したH₂分子が、H₂分子生成エネルギー(約110 kcal/mol)の一部を使って、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。

生成した水素分子の振動励起分布を得るため、エネルギー解析を行い、全運動エネルギーを振動、回転、並進運動エネルギーに分解した。その振動エネルギーは古典的なものであるが、量子論的振動エネルギー準位(振動量子数 $v = 0 \sim 14$)に対応付けることができる。その結果、10 Kの氷の上で生成したH₂分子は $v = 5 \sim 7$ 、70 Kでは $v = 3 \sim 7$ に大きな強度を持つことがわかった。平均の振動エネルギーは両者とも $v = 5 \sim 6$ で、氷表面の柔らかさの違いにより70 Kの方が分布に拡がりが出たと考えられる。平均の回転、並進運動エネルギーは、約15000 K及び6000 Kで、回転・並進的にも大きく励起されることを示している。本研究結果から、Formation Pumping機構によりH₂分子が高い振動準位へ励起される機構が明らかになった。このことは、UV励起源が無いような星間空間でのH₂赤外スペクトルの観測を示唆する。

3. 出版および発表実績

出版

- (1) N. Okuyama-Yoshida, M. Nagaoka, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem.*, **102**, 285 (1998).
- (2) M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida, and T. Yamabe, *Int. J. Quantum Chem.*, in press (1998).
- (3) M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem.*, submitted (1998).
- (4) K. Suenobu, M. Nagaoka, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem.*, in press (1998).
- (5) M. Nagaoka, K. Suenobu, and T. Yamabe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **119**, 8023 (1997).
- (6) T. Komatsuzaki and M. Nagaoka, *Chem. Phys. Lett.*, **265**, 91 (1997).
- (7) J. Takahashi, M. Nagaoka, and K. Masuda, *Int. J. Quantum Chem.*, in press (1998).
- (8) J. Takahashi, K. Masuda, and M. Nagaoka, *Astrophysical J.*, submitted (1998).
- (9) K. Masuda and J. Takahashi, *Adv. in Space Research*, **19**, 1019 (1997).
- (10) K. Masuda, J. Takahashi, and T. Mukai, *Astronomy and Astrophys.*, **330**, 773 (1998).

発表

- (1) J. Takahashi, M. Nagaoka, and K. Masuda, 9th International Congress of Quantum Chemistry, P313, 1997年6月Atlanta(USA).
- (2) M. Nagaoka, Y. Okuno, N. Okuyama-Yoshida, and T. Yamabe, 9th International Congress of Quantum Chemistry, P222, 1997年6月Atlanta(USA).
- (3) K. Suenobu, M. Nagaoka, T. Yamabe, and S. Nagata, 9th International Congress of Quantum Chemistry, P223, 1997年6月Atlanta(USA).
- (4) 長岡、末信、山邊、1997計算化学・理論化学討論会、1P16、1997年6月東京。
- (5) 奥山、片岡、長岡、山邊、分子構造総合討論会、4PA07、1997年10月名古屋。
- (6) 末信、長岡、山邊、分子構造総合討論会、4PA08、1997年10月名古屋。
- (7) 高橋、長岡、増田、1997計算化学・理論化学討論会、2P34、1997年6月東京。
- (8) 増田、高橋、日本惑星科学会秋季講演会、1997年9月草津。
- (9) 高橋、増田、長岡、日本天文学会1997年秋季年会、1997年9月宇都宮。
- (10) 高橋、増田、長岡、分子構造総合討論会、1F16、1997年10月名古屋。

分 E13 施

実 48,045
許 48,000

クラスターイオンの解離過程と幾何構造

Dissociation Processes and Geometrical Structures of Cluster Ions

○ 近藤 保、市橋正彦 (豊田工大)、田中秀樹、福田祐仁、峰本紳一郎 (東大理)

1. 研究目的・内容

有限個の原子・分子の集合体であるクラスターは、複数の原子・分子が反応の初期状態を形成している反応場と考えることができ、反応に必要なエネルギーを与えることによりクラスター内部で化学反応を引き起こすことが可能である。クラスターをこのように化学反応の前駆体と考えた場合、例えば、クラスター内の分子の配置に従って重合反応が進行することが期待される。アクリロニトリル (AN) クラスターでは、電子付着によりクラスター内で AN 3 分子を単位とした環化重合反応を起こし、1,3,5-cyclohexanetricarbonitrile (*c*-HTCN) 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、 $(AN)_3^-$ および *c*-HTCN (-) の光電子スペクトルを測定した。また、 $(AN)_n^+$ および $(AN)_n^-$ 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 *c*-HTCN (-) 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、 $(AN)_n^+$ 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、HPC 上で計算を行なった。*c*-HTCN (-) 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、 $(AN)_n^+$ に対しては、MP2/6-31G 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

イオン核 $(AN)_3^-$ が環状の化合物であることを同定するために、有機合成により得られた環状化合物 *c*-HTCN の負イオンの光電子スペクトルを測定し、 $(AN)_3^-$ の光電子スペクトルと比較した。図 1 に *c*-HTCN (-) および $(AN)_3^-$ の光電子スペクトルを示す。これらの垂直電子脱離エネルギー (VDE) は、それぞれ、1.14 eV および 0.85 eV であり、約 0.3 eV の差があることがわかった。これまでの実験結果は、両者が類似の骨格構造を持つ環状化合物であることを示していることから、両者の VDE の差は 3 つの CN 基の配向が異なることに起因するものと考えられる。そこで、図 2 に示すような *c*-HTCN の 3 つの CN 基の配向が異なる 4 種類の構造異性体、(a) triaxial 型、(b) diaxial 型、(c) triequatorial 型 および (d) diequatorial 型について、Gaussian94 を用いた *ab initio* MO 計算をおこない、各異性体の負イオンの垂直電子脱離エネルギー (VDE_{calc.}) を求めた。なお、合成した *c*-HTCN は、NMR スペクトルの解析から、3 つの CN 基がイす型シクロヘキサンの平均面に対して平行に配位している (triquatorial 型、図 2 (c)) ことがわかっている。合成した化合物である (c) の VDE_{calc.} に対する他の異性体の VDE_{calc.} の差 (Δ VDE_{calc.}) を求めた (図 3)。その結果、異性体 (a) および (b) の VDE_{calc.} が合成した化合物である (c) の VDE_{calc.} よりも、それぞれ、約 0.4 および 0.3 eV 小さいという計算結果が得られ、実験により得られた *c*-HTCN (-) および $(AN)_3^-$ の VDE の差 0.3 eV とよい一致が見られた。一方、各異性体の負イオンの全エネルギーの比較より、異性体 (b) が最も安定であることから、AN 3 分子のクラスター内アニオン重合反応により、主として異性体 (b) の構造を持つ負イオンが生成していると結論した。有機合成された *c*-HTCN の負イオンの構造は、*c*-HTCN と同一の (c) の構造をとるが、クラスター内アニオン重合反応により生成した $(AN)_3^-$ の構造は、その生成過程において負イオンの安定性に支配されるため (b) の構造をとるものと考えられる。

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、2 量体から 10 量体まで、925–1090 cm^{-1} の波数範囲で行ない、3 量体以上に対して 970 cm^{-1} 付近に光吸収を観測した。特に 3 量体正イオンでは、950 cm^{-1} 付近にも吸収が観測された。 $(AN)_n^+$ ($n=2-4$) に対して、*ab initio* 計算によって安定な幾何構造を求め、振動数計算を行なった。振動数の補正はアクリロニトリル分子の C=C-H 面外変角振動の振動数 (wagging 953.5 cm^{-1} , twisting 971.0 cm^{-1}) を計算値 (wagging 964.6 cm^{-1} , twisting 1017.6 cm^{-1}) と比較することにより行なった。このようにして求めた振動数を図 4 に示す。 $(AN)_3^+$ は、950–1000 cm^{-1} の波数範囲には顕著な赤外吸収を持たない。一方、 $(AN)_3^+$ はこの 2 量体イオン核に中性分子が溶媒和したような構造をしており、この溶媒分子は 966.7 および 983.9 cm^{-1} に wagging 振動と twisting 振動を

持っている。実験で観測された 950 cm^{-1} および 970 cm^{-1} 付近の吸収は、この溶媒分子のそれぞれの振動によるものと考えられる。吸収強度についても、twisting振動の方が吸収強度が高く、実験によって得られたスペクトルの強度の違いを再現している。

4. 発表・出版実績または予定

[1] 福田、市橋、寺嶋、近藤、襲田、奈良坂、J. Am. Chem. Soc. 投稿予定

[2] 市橋、定永、近藤、J. Phys. Chem. 投稿中

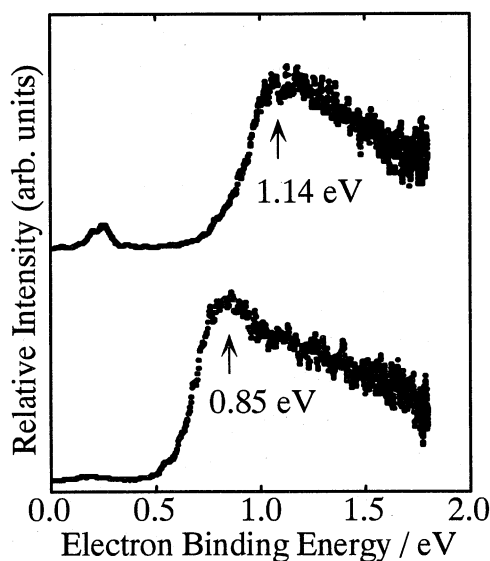


図1. $c\text{-HTCN}^-$ (上) と $(\text{AN})_3^+$ (下) の光電子スペクトル。

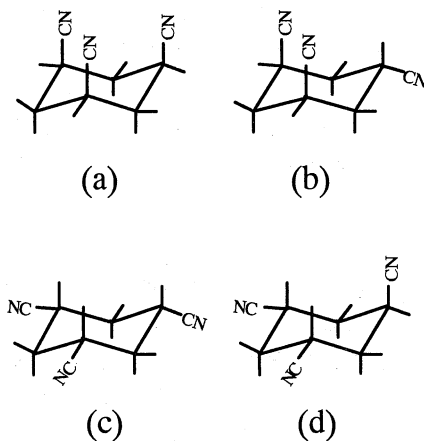


図2. $c\text{-HTCN}$ の4種類の異性体。

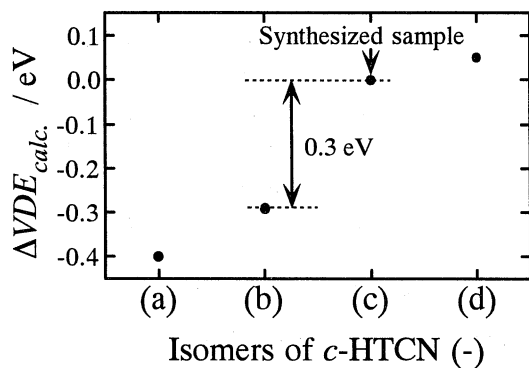


図3. 合成して得られた異性体(c)を基準とした場合の各異性体負イオンの垂直電子脱離エネルギー差(計算値)。

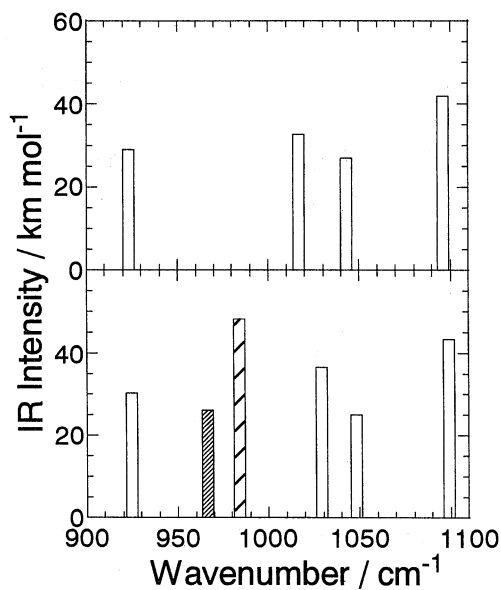


図4. $(\text{AN})_2^+$ (上) および $(\text{AN})_3^+$ (下) の赤外吸収強度。図中の濃淡の斜線部はそれぞれ溶媒分子のwagging振動(濃)とtwisting振動(淡)を表す。

分 EH5 施

実 135,275

許 140,800

衝突イオン化反応における分子構造とポテンシャル曲面の解析

Analyses of molecular structure and potential surface in collision-induced ionization reactions

○大野公一（東北大），山北佳宏（東北大），篠原秀明（東北大），小川哲司（東北大），田中秀康（東北大），相澤常滋（東北大）

1. 研究目的・内容

本プロジェクトにおいて，われわれは以下の研究を行った。(i) 多環芳香族炭化水素 (PAH) の赤外・ラマン強度について汎関数および基底関数依存性 (BLYP~B3PW91, 4-31G~cc-pVDZ) を検討し，さらに分子内振動の内部座標空間で双極子微分と分極率微分を解析した。[1] (ii) 近年ナノグラフィットの種類として興味を持たれているポリアセンの振動分散関係を算出した (B3LYP/4-31G)。[4,7] (iii) 衝突イオン化反応 (ペニングイオン化) のモデルとしてアルカリ金属-分子クラスター (錯体) の安定性と構造について研究を行ない [5,6]，(iv) 芳香族炭化水素と遷移金属錯体のポテンシャル曲面の計算を行った [2,3]。

2. 研究方法・計算方法

Gaussian 94 により，基底関数として 4-31G~cc-pVDZ を使い，Hartree-Fock-Roothaan 法，密度汎関数法 (BLYP~B3PW91 レベル)，電子相関法 (CIS レベル) によってエネルギーおよび振動力場の計算と構造最適化を行った。(i) 代表的な PAH として，ナフタレン，アントラセン，ピレン，ペリレンを対象とし，ラマン強度の算出には従来どおり finite field 法 ($0.01E_h/ea_0$) を用いた。(ii) 無限系の分散曲線は，1 個 (ベンゼン) から 7 個 (ヘプタセン) までのアセンの振動力場を計算したところ，7 個程度でほぼ収束することから，7 個の場合で近似した。(iii) アルカリ金属-分子クラスターについて，構造最適化により安定構造を求め振動スペクトルの計算を行った。(iv) ヘリウムの準安定励起原子 $He^*(2^3S)$ と分子との相互作用は， $Li(2^2S)$ で良く近似できるため， Li を用いてポテンシャルエネルギー計算を行った。また，ペニング・光電子スペクトルの帰属を行うため，多体摂動論 (Outer Valence Green's Function; OVGf 法) によりイオン化ポテンシャルの計算を行った。

3. 研究成果

(i) PAH の赤外・ラマン強度の実測再現性を比較するためには指標が必要となるので，次式のような一致度 α (accordance factor) を定義し，実測値と計算値とが平均としてどのくらいの比率で再現されるかを調べた。

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i \left[\log_a \left(\frac{I_i^{\text{calc}}}{I_i^{\text{obs}}} \right) - b \right]^2} \quad (1)$$

$$b = \frac{1}{n} \sum_i \log_a \left(\frac{I_i^{\text{calc}}}{I_i^{\text{obs}}} \right) \quad (2)$$

$$\alpha = a^{-\sigma} \quad (3)$$

表 1 ナフタレンの赤外強度の実測再現性 (α)

	6-31G*	6-31G**	cc-pVDZ
BLYP	0.667	0.685	0.763
BPW91	0.740	0.758	0.800
B3LYP	0.730	0.787	0.826
B3PW91	0.781	0.806	0.840

α は 0 から 1 の値をとり，完全に一致するとき 1 となる。これは対数スケールで比較されているので，例えば $\alpha=0.8$ となるとき，スペクトルは 0.8 倍か 1/0.8 倍程度で再現されることを意味する。 α を用いて汎関数および基底関数についての実測再現性の序列を見出すことができた。

表 1 にナフタレンの赤外スペクトルの一致度について示す。アントラセンについても同様の結果が得られた。

赤外強度の実測再現性を電子状態から解釈するため、表2に示すように、双極子モーメント微分を内部座標に対して算出した。CC伸縮とCH伸縮の双極子モーメント微分は、計算レベルによって大きく変化するが、CCH変角ではほとんど変わらない。したがって、CC伸縮とCH伸縮の双極子モーメント微分が、赤外強度の実測再現性を支配していると言える。

ラマン強度については、分極率微分を内部座標空間で算出した。表3にナフタレンについての結果を示す。ナフタレンのCC伸縮およびCH伸縮に対する分極率微分は、分子骨格における位置に大きく依存し、ベンゼンの場合の値と大きく異なる。このような分極率微分の値の大きさの違いは、基底状態から電子励起状態(S_1 および S_2)への構造変化に対応していることが確認された(CIS/6-31*レベル)。

(ii) アントラセンについて、B3LYP/4-31Gレベルの計算で振動数は平均自乗誤差 9.8 cm^{-1} (0.915でスケール後)、赤外強度は $\alpha=0.43$ で再現された。この計算レベルでヘプタセンまでの振動力場を計算し、第一隣接繰返し単位(HCCCCH)までの相互作用を考慮にいたした縮約F行列を直交座標空間で構築した。面内および面外についてそれぞれ分散曲線が得た。現在、実測スペクトルとの比較と振動力場の精密化を進めている。

(iii) ベンゼン置換体(ベンゼン、トルエン、キシレン)とアルカリ金属(リチウム、ナトリウム)の赤外スペクトルについて振動数と強度の計算を行った。現在得られている実測スペクトルには、1:1以外の錯体が現れている可能性があり計算スペクトルをもとに実験条件の改良と帰属を進めている。

(iv) [2,2]-パラシクロファンでは、ベンゼン環に垂直な方向に引力的なポテンシャル(ca. -350 meV , 2.1 \AA)が計算され、コバルトセンでは、シクロペンタジエニル環に垂直な方向(ca. -1.15 eV , 3.4 \AA)とコバルトセン近傍(ca. -700 meV , 2.1 \AA)に強い引力的なポテンシャルが計算された。これらは、速度分解ペニング電子分光の実験結果をよく支持するものであった。また、[2,2]-パラシクロファンのOVGF計算は、実測イオン化ポテンシャルを 0.5 eV 以内で再現し、実測スペクトルに非常に役立つことが確認された。

4. 発表・出版実績または予定

- [1] 篠原, 山北, 大野 J.Mol.Struct. 442, 221-234 (1998).
- [2] 田中, 山門, 大野 J.Electron Spectrosc. Relat.Phenom. 88-91, 149-154 (1998).
- [3] 山北, 山内, 大野 J. Phys. Chem. A 投稿予定.
- [4] 山北, 大野 分子構造総合討論会, 1997年10月名古屋.
- [5] 相澤, 山北, 大野 分子構造総合討論会, 1997年10月名古屋.
- [6] 相澤, 山北, 大野 日本化学会春季年会, 1998年3月京都.
- [7] 木村, 山北, 大野 日本化学会春季年会, 1998年3月京都.

表2 ナフタレンの面内振動座標に対する双極子モーメント微分の大きさ(単位: 0.01 e^2)

		HF /6-31G*	BLYP /6-31G*	B3LYP /cc-pVDZ
CC伸縮	R_1	0.00	0.00	0.00
	R_2	0.07	0.04	0.04
	R_3	0.62	0.84	1.13
	R_4	0.14	0.02	0.04
CH伸縮	r_1	1.50	1.68	1.10
	r_2	2.23	2.23	1.46
CCH変角	β_1	0.22	0.19	0.25
	β_2	0.25	0.17	0.25

表3 ナフタレンの面外振動座標に対する分極率微分の大きさ(単位: $(4\pi\epsilon_0 a_0)^3$)

		HF /6-31G*
CC伸縮	R_1	171.9
	R_2	11.0
	R_3	125.3
	R_4	12.9
CH伸縮	r_1	27.7
	r_2	48.6
CC変角	β_1	0.6
	β_2	0.7

分 E18 施
実 471,488
許 480,000

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

Computer Simulation of Quantum Dynamics of Molecular System
in Condensed Phase

○岡崎 進、三浦伸一、篠田 渉、志賀基之、吉井範行、篠田恵子、畑田敬仁、川上智教、田中純志、
宮内亮介（東工大総合理工）

1. 研究目的・内容

本研究では液体・溶液系での量子力学的過程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している。特に微視的な液体・溶液構造および分子レベルでの動力学に主眼におき解析を進めている。対象としているのは溶液中での振動エネルギー緩和、また極低温での化学反応を念頭においた液体ヘリウムの量子動力学である。さらに洗練された反応系を提供する生体膜、非常に効率の良い反応溶媒として知られている超臨界水自身の微視的な性質も研究対象とした。これは反応量子力学の舞台として分子レベルでの性質の解明が待たれている系である。

具体的には平成9年度は以下の内容の研究を行った。

- (A) 溶液内での振動エネルギー緩和機構の研究
- (B) 常流動液体ヘリウムの時空相関の研究
- (C) 脂質二重層膜の静電的性質の研究
- (D) 超臨界水の構造と動力学の研究

である。以下に研究成果を内容別に報告する。

2. 研究成果

- (A) 溶液内での振動エネルギー緩和機構の研究

近年の時間分解ラマン、赤外分光法のめざましい発展により、超高速（ピコ秒、フェムト秒オーダー）の原子、分子の微視的なふるまいを追跡することは夢ではなくなりつつある。凝縮系では、溶媒とのエネルギーのやりとりと溶媒から受けるポテンシャルの変動の影響によって、気相分子よりはるかに複雑で豊富なダイナミクスをもたらす、これを理論的に理解することは極めて重要である。また分子がその周囲の溶媒とエネルギーを交換する速度は、化学反応の速度や反応経路と深い関わりがあることから注目を集めている。昨今、エネルギー緩和のダイナミクスを理解する簡単な系として、小分子の振動緩和の研究が盛んである。しかしながら溶質-溶媒間のエネルギー移動がどのような描像で進行するかについては未解決なのが現状である。本研究では、分子動力学法により原子、分子の情報を基礎とした計算から、分子のエネルギー緩和のしくみを解明することをめざしている。

赤外分光実験によれば、水溶液中で振動励起状態にある CN^- イオンは、その伸縮振動モードと同じ周波数領域には溶媒のモードが存在しないにもかかわらずピコ秒オーダーで基底状態へ緩和する。このように、凝縮系では非線形相互作用による多フォノン過程が重要な役割を果たす。本研究では、溶媒の動きを調和振動子（フォノン）とみなし、多フォノン過程の一次元の系 x （C-N 伸縮振動の基準振動座標）と調和振動子浴 q_k （多数の H_2O 分子の基準振動座標の組）の間の相互作用が非線形である場合について、影響汎関数理論に基づいて摂動法により定式化を行った。影響汎関数理論は周囲と相互作用のある開いた量子系を取り扱う方法であり、これまでは線形相互作用のみが考慮されていた。本研究は非線形な相互作用へと拡張したものである。

この定式化に基づいて分子動力学法により計算した結果を報告する。系は密度 1 g/cm^3 で H_2O 254 個、 Na^+ 1 個、 CN^- 1 個を含む。周期境界条件のある系で分子動力学計算を行い、ポテンシャルエネルギーが極小となる溶媒と構造を発生させた。その構造において溶媒の運動を基準振動とみなして、分子動力学ポテンシャルをもとに基準振動モードと相互作用ハミルトニアンを作成した。計算より得られた CN^- の振動励起状態の寿命の計算値は実験値とオーダー的に一致している。溶媒水分子の並進モードあるいは CN^- 自身の並進モードと変角振動モードの和周波数、および二つの回転モードの和周波数が CN^- 伸縮振動の周波数と共鳴することで CN^- の振動状態間の遷移が引き起こされることがわかった（図1）。

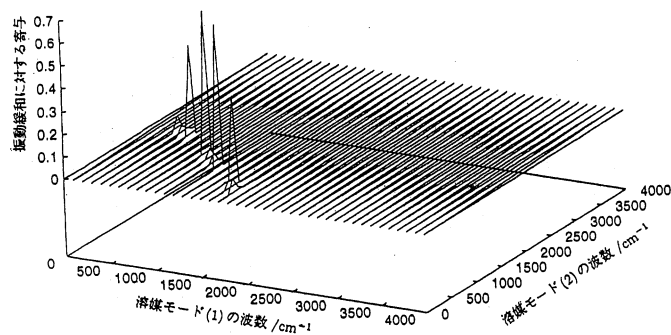


図1 振動励起されたCNの緩和に寄与する溶媒水分子のモード。
(0-400 cm^{-1} ; 並進, 400-1200 cm^{-1} ; 回転, 1500-1800 cm^{-1} ; 変角振動)

(B) 常流動液体ヘリウムの時空相関の研究

極低温で起こる化学的なプロセスに関心が集まっている。これは温度を下げることにより熱ゆらぎが押さえられ反応の素過程が精密に測定できるようになってきたことによる。また常温では熱ゆらぎに隠されていた量子力学的なゆらぎが顕著になり、トンネル効果などの非古典的な振る舞いの果たす役割が大きくなることが期待される。本課題では極低温での溶液内化学反応を念頭におき研究を進めている。現時点では量子溶液内での分子の溶媒和や微視的な動力学については、ほとんど未解決であると言ってよい状態である。そこでまず本研究では液体ヘリウムの純液体を取り上げ、その動的性質の検討を行った。液体ヘリウムには常流動、超流動の二つの液相が知られているのであるが、ここでは常流動ヘリウムを取り上げ、経路積分セントロイド分子動力学法を用いてその動力学、特に時空相関についての解析を行った。系の温度は 4K、密度は 0.01932 \AA^{-3} とした。この状態点ではボーズ統計に由来する粒子間の交換は無視できることが知られている。経路積分法で量子化する際の離散化数は 100 とした。原子数は 256 個とし、原子間相互作用にはアジズが提案したものをを用いた。

シミュレーションから得られた規格化された動的構造因子と実験から得られたスペクトルの比較を行った。その結果 $0.2 < k < 2.3 \text{ \AA}^{-1}$ の波数領域ではピークの位置および強度がセントロイド分子動力学法で良く再現できることがわかった。そのスペクトルのピーク位置を波数の関数として表したものを図2に示す。(この波数依存性は超流動ヘリウムの分散関係と類似した構造を持っている。) 図からわかるようにこの極小付近でピークの特徴が集団的なものから一分子的なものへ連続的に変化していることが見て取れる。またこの極小領域に近づくにつれてピークの幅の先鋭化がおこる。これは古典液体でも見られた de Gennes の先鋭化に対応すると考えられる。

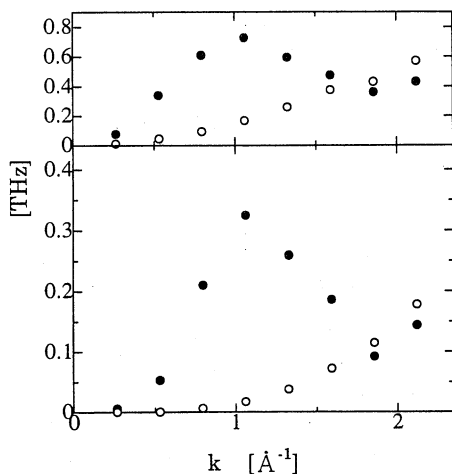


図2 動的構造因子のピークの半値幅（上図）と位置（下図）。黒丸は集団的なスペクトル（動的構造因子）のピークの幅と位置を表し、白丸は一分子的なスペクトルのピークの幅と位置を表す。

(C) 脂質二重層膜の静電的性質の研究

DPPC(dipalmitoyl phosphatidylcholine)などのレシチンによって作られる脂質二重層膜は、脂質の両親媒性によってかなり広い温度及び圧力範囲で安定に保たれている。脂質は疎水基であるアルキル鎖を膜内部に、親水基を水側に向けて並び、界面において電気二重層を形成している。その電気的なポテンシャル障壁はイオンなどの極性分子の直接透過と深く関係している。近年、分子動力学(MD)シミュレーションによって界面における電気二重層生成に関する膜構造の解明に取り組んだ研究がいくつか報告されている。しかしながら、膜の親水性部と水が入り組んだ、すなわち分子論的には平面とはかけ離れた構造を持つ界面での電気二重層構造は複雑で、微視的には未だ十分に理解されていない。ここでは、DPPC脂質二重層膜の長時間 MD 計算によって得られた軌跡をもとに、水-膜系の静電的性質を調べた。

図3に静電ポテンシャルプロファイルを示す。ここで $z=0$ は水層の中心でポテンシャルの基準とした。水層から膜の領域にかけて約1Vの電位差が生じていることがわかる。定性的には膜領域での電位の高さは、カチオンよりもアニオンの方が膜を透過し易いことを意味している。図4には水及び脂質の極性を持つ原子の z 軸に沿った存在確率分布を示す。図3及び4を対比させてみると、電位は界面付近で2段階に生じており、それぞれ脂質のエステル基付近とリン酸基付近に対応する位置で電位勾配が存在することがわかる。親水基の水和構造の解析から、水分子はリン酸基に対して水素を向け強く水和していることがわかった。これは、水の水双極子モーメントの z 成分がリン酸基を境に符号を変えることを意味している。また、リン酸基の位置よりも膜内部にある水分子が、外側においてリン酸基に配向を持つ水分子に比べてかなり少ないことを考慮すると、膜外部の水の配向による分極がこの領域の電位の形成に大きく寄与していると考えられる。このような電位勾配を生ずる強い配向相関が存在する中で水のsingle moleculeとしての回転運動に界面付近において異方性を示すという結果が得られた。また、系の分極の揺らぎ(集団的な運動)にも異方性がみられた。

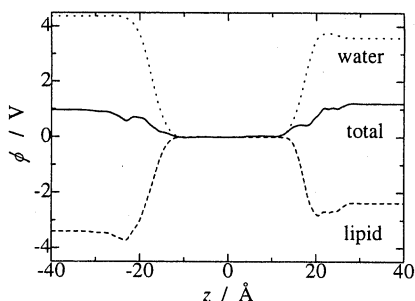


図3 Electrostatic potential profile along the bilayer

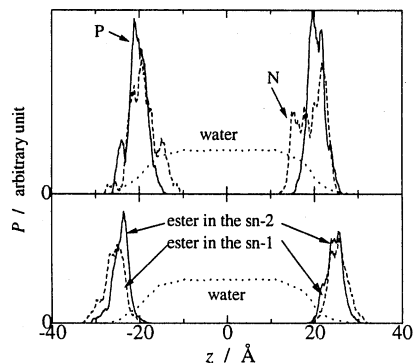


図4 Distribution of atom position along the bilayer

(D) 超臨界水の構造と動力学の研究

近年、超臨界水に関して相図などの熱力学的な性質、および分子間の水素結合、流体構造などの微視的な性質を理解するために、分子動力学シミュレーション(MD)が数多く行われている。しかしそれらの多くで用いられているポテンシャルモデルは常温の密度、温度のもとでの物理的性質を再現するよう固定点電荷を用いて作られたものであり、状態変化に対する双極子モーメントの変化を考慮に入れない。従って気体から液体にわたる幅広い密度での物性を表すためには不十分であると考えられる。本研究では、このような相互作用の状態依存性を考慮するために、分極可能なモデルポテンシャルを用いて分子動力学計算を行った。まず100点以上の状態点で計算を行うことによりこのモデルの臨界定

数を決定した。得られた臨界定数は $T_c=561\text{K}$ 、 $\rho_c=0.29\text{gcm}^{-3}$ である。(実験値は $T_c=647\text{K}$ 、 $\rho_c=0.32\text{gcm}^{-3}$ である。) 流体中の微視的な構造の温度変化を見るため、 1gcm^{-3} 等積線上280Kから600Kまでの酸素-酸素動径分布関数を図5に示す。低温側での“四面体構造”に由来する第二ピーク位置が、高温側では“単純液体の構造”に特徴的な位置へと変化し、明らかな構造の変化が見られる。さらに第一極小までの配位数を比較すると、280K、 3.3\AA で4.2であるのに対し、600K、 4.5\AA では12であり、上記の流体の基本構造における質的な変化が生じていることは明らかである。各温度での拡散係数をアレニウスプロットしたものを図6に示す。図の低温側(～280 K)と高温側(～600 K)の勾配の違いから、この二つの温度領域では並進の活性化障壁が異なっていること、またそれらの中間で勾配が変化している温度領域が構造変化を起こしているところとほぼ一致していることが見て取れる。これは並進運動の変化が、高温および低温での流体構造の違いによって生じているものと考えられる。

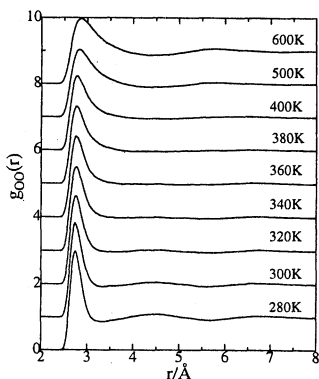


図5 Temperature dependence of oxygen-oxygen radial distribution function for water along an isochore at 1gcm^{-3}

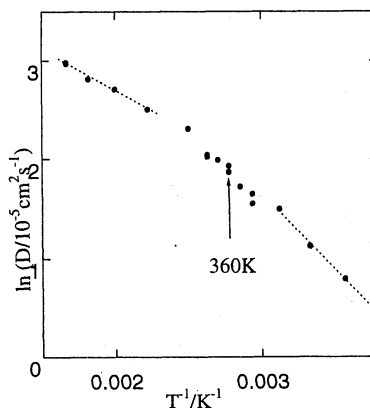


図6 Arrhenius plot of self diffusion coefficient for water along an isochore at 1gcm^{-3}

3. 発表・出版実績または予定

- 篠田、並木、岡崎 J. Chem. Phys. **106**, 5731 (1997).
 吉井、岡崎 J. Chem. Phys. **107**, 2020 (1997).
 吉井、吉江、三浦、岡崎 Rev. High Press. Sci. Tech. **7**, 1115 (1998).
 篠田、岡崎 J. Chem. Phys. 印刷中.
 石井、岡崎、岡田、古坂、渡辺、三沢、福永 Mol. Phys. 印刷中.
 吉井、岡崎 Fluid Phase Equilibria 印刷中.

- 三浦、M. Tuckerman, M. Klein 計算化学理論化学討論会 1997年6月東京.
 篠田、岡崎 分子構造総合討論会 1997年10月名古屋; 吉井、吉江、三浦、岡崎 同左;
 志賀、岡崎 同上.
 三浦、岡崎、衣川 溶液化学シンポジウム 1997年11月宇治; 吉井、吉江、三浦、岡崎 同左;
 清水、篠田、岡崎 同上; 福岡、村田、山口、篠田、岡崎 同上.
 三浦、岡崎、衣川 分子シミュレーション討論会 1997年12月倉敷; 篠田、清水、岡崎 同左;
 川上、篠田、岡崎、T. Haymet 同上; 吉井、吉江、三浦、岡崎 同上; 志賀、岡崎 同上.

分 E16 施
実 87,756
許 114,800

巨大環状共役系の電子状態の解明 芳香族炭化水素分子から水素分子が脱離する反応

Elucidation of the Electronic Structure of Large Cyclic Conjugated Systems: Abstraction
of a Hydrogen Molecule from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

(静岡大理)[○]相原惇一、川合周子

1. 研究目的・内容

一般に、多環式芳香族炭化水素 (PAH) の質量スペクトルでは、親イオン (分子カチオン) のピークが非常に大きい。それに次いで、2 個の水素原子が取れたイオンのピークが大きく、1 個の水素原子が取れたイオンのピークと同程度以上になる場合が多い。このことは、PAH 陽イオンから 2 つの水素原子が同時に脱離する反応が比較的容易に起こることを示唆する。光イオン化の研究においても、1 個の水素原子が脱離する反応と、1 個の水素分子が脱離する反応がほぼ同じエネルギーで起こることが報告されている [1]。我々はこれまでに、MOPAC を用いてその反応経路の概要を明らかにしたが [2]、本研究では Gaussian 94 を用い、ベンゼンとナフタレンの中性分子、およびそれらの陽イオンを対象にして、分子内で隣り合った 2 つの水素原子が水素分子として脱離する反応経路を再検討した。

2. 研究方法・計算方法

ベンゼンとナフタレンを選び、それらの中性分子および陽イオン (分子カチオン) から、隣り合った 2 個の水素原子が水素分子として脱離する反応に想定されるすべての経路について、Gaussian 94 プログラムを用いて、密度汎関数法の B3LYP/3-21G および B3LYP/6-31G** レベルの計算を行い、MOPAC による計算結果の妥当性を検討した。B3LYP にもとづく計算では、スピンの混合の程度は非常に小さかった。

3. 研究成果

RHF/PM3 および RHF/AM1 によると、ベンゼン (C_6H_6) からオバレン ($C_{32}H_{14}$) までの PAH 中性分子や陽イオン (分子カチオン) では、分子内で隣り合った 2 個の水素原子が水素分子として脱離する反応が比較的 low energy で起こる。この種の水素分子脱離反応は、1 つの反応中間体を経る 2 段階の反応と考えられ、反応全体が CH 結合解離エネルギー (約 106 kcal/mol [3]) と同程度の比較的小さなエネルギーで進行する [2]。図 1 に中性ナフタレン ($C_{10}H_{10}$) 分子の 1, 2 位の水素原子が水素分子として脱離する反応の経路を示した。この図で、TS1 と TS2 は遷移状態を表す。反応はまず、一方の水素原子が隣の炭素原子に移動して、そこでメチレン結合をつくり、その後、メチレン結合の 2 つの

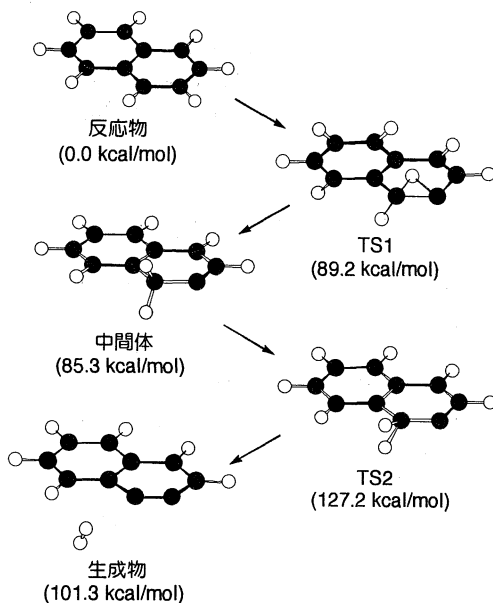


図 1. 中性ナフタレン分子の水素分子脱離反応の経路。カッコ内は、B3LYP/6-31G** で計算した反応物との生成熱の差。

水素原子が水素分子として脱離すると考えられる。したがって、ナフタレンの1,2位の水素原子が脱離する場合には、1位の炭素原子上でメチレン結合をつくる場合と、2位の炭素原子上でメチレン結合をつくる場合の2通りの反応経路が考えられる。図1では、1位の炭素原子上でメチレン結合をつくる場合を示してある。

表1には、ベンゼンとナフタレンの中性分子から水素分子が脱離する反応のB3LYPによる計算結果をまとめた。基底関数としては3-21Gと6-31G**を用いた。脱離位置の後に記したカッコ内の数字は、中間体でメチレン結合が生成する炭素原子の位置を表す。この表からわかるように、PAH中性分子では、反応熱はいずれも100 kcal/mol 余りであり、反応全体は130 kcal/mol 前後のエネルギーで進行すると考えられる。RHF/PM3やRHF/AM1による計算[2]では、中間体のエネルギーがやや小さく、TS2のエネルギーがやや大きくなる傾向が見られる。

表2には、ベンゼンとナフタレンの陽イオン(分子カチオン)から水素分子が脱離する反応のB3LYPによる計算結果をまとめた。PAH陽イオンの水素分子脱離反応も、中性分子の場合とほぼ同様の経路を経るが、あまり大きくないPAH陽イオンに対するRHF/PM3計算でも、ベンゼンとナフタレンの陽イオンに対するB3LYPを用いた計算でも、TS2は認められなかった。つまり、中間体から生成物への反応には、反応熱以上のエネルギーは必要とせず、反応全体は反応熱程度(110 kcal/mol 前後)のエネルギーで進行すると予想される。したがって、この水素分子脱離反応は1つの水素原子が脱離する反応とほぼ同程度のエネルギー(107 kcal/mol 前後[4])で起こると考えられる。このことは、質量分析計中でイオン化したPAH分子の水素分子脱離反応が、1つのCH結合を解離する反応と同程度の確率で起こることを支持する。陽イオンの場合に第2段階の反応で活性化エネルギーが不要となるのは、

表1. PAH中性分子の水素分子脱離反応のエネルギーの比較(kcal/mol)

分子種	脱離位置	計算方法	反応物	TS1	中間体	TS2	生成物
ベンゼン	1,2	RHF/PM3	0.0	89.3	80.6	118.6	106.4
		RHF/AM1	0.0	95.7	82.3	128.7	112.9
		B3LYP/3-21G	0.0	102.7	96.5	138.1	103.4
		B3LYP/6-31G**	0.0	95.8	93.7	129.6	102.5
ナフタレン	1,2(1)	RHF/PM3	0.0	84.0	73.6	115.7	104.3
		RHF/AM1	0.0	89.9	74.7	125.0	110.8
		B3LYP/3-21G	0.0	95.9	87.3	134.8	101.2
		B3LYP/6-31G**	0.0	89.2	85.3	127.2	101.3
	1,2(2)	RHF/PM3	0.0	83.5	72.4	116.0	104.3
		RHF/AM1	0.0	89.5	73.7	123.2	110.9
		B3LYP/3-21G	0.0	94.5	86.1	133.8	101.2
		B3LYP/6-31G**	0.0	88.2	84.2	126.4	100.7
	2,3	RHF/PM3	0.0	94.9	87.2	120.5	107.4
		RHF/AM1	0.0	101.7	89.3	131.7	114.0
		B3LYP/3-21G	0.0	107.9	95.4	140.7	104.5
		B3LYP/6-31G**	0.0	100.8	95.5	131.8	103.9

表 2. PAH 陽イオンの水素分子脱離反応のエネルギーの比較 (kcal/mol)

陽イオン	脱離位置	計算方法	反応物	TS1	中間体	TS2	生成物
ベンゼン	1,2	RHF/PM3	0.0	50.5	27.5	none	110.8
		RHF/AM1	0.0	55.6	31.2	none	119.7
		UB3LYP/3-21G	0.0	55.6	34.9	none	115.1
		UB3LYP/6-31G**	0.0	51.0	36.6	none	112.4
ナフタレン	1,2(1)	RHF/PM3	0.0	66.2	35.9	none	111.7
		RHF/AM1	0.0	71.1	39.7	none	118.6
		UB3LYP/3-21G	0.0	73.6	48.4	none	110.4
		UB3LYP/6-31G**	0.0	68.3	49.7	none	108.5
	1,2(2)	RHF/PM3	0.0	70.0	40.0	none	111.7
		RHF/AM1	0.0	71.1	44.4	119.0	118.4
		UB3LYP/3-21G	0.0	73.0	51.1	none	110.4
		UB3LYP/6-31G**	0.0	68.1	52.3	none	108.5
	2,3	RHF/PM3	0.0	63.9	40.5	110.8	110.0
		RHF/AM1	0.0	69.6	44.8	118.8	118.6
		UB3LYP/3-21G	0.0	74.4	53.0	none	111.6
		UB3LYP/6-31G**	0.0	70.2	54.0	none	109.7

中性分子の場合に比べて、中間体が比較的安定で、中間体と生成物のエネルギー差が大きいためである。このエネルギー差は、中性分子では 10 kcal/mol 前後であるが、陽イオンになると 50 kcal/mol 以上にもなる。ベンゼンやナフタレンの中性分子で、中間体の不安定化の程度が大きいのは、その状態で失われる芳香族性の程度が大きいためである。

PAH 分子は十分大きなエネルギーを与えられると、水素原子や水素分子を脱離する反応と並行して、分子内で隣り合った 2 つの水素原子が位置を交換する反応 (automerization の一種) が起こると考えられる [5]。この反応は、図 1 において、反応物が中間体を経てもとの分子に戻る際に水素原子が入れ替わる反応に相当する。この反応の活性化エネルギーは、反応物と TS1 のエネルギー差に相当するので、水素分子脱離反応よりかなり小さなエネルギーで起こりそうである。表 1 から、PAH 中性分子での活性化エネルギーは 95-100 kcal/mol 程度、陽イオンでの活性化エネルギーは 50-70 kcal/mol 程度である。中性分子の場合の反応熱は、CH 結合解離エネルギーよりやや小さい程度であるが、陽イオンではそれよりかなり小さく、質量スペクトルの親イオンとして観測されるイオンの中には、隣り合った位置の水素原子を交換した陽イオンが相当含まれているはずである。この現象は、特定の位置の水素を重水素化した分子を用いることによって検証できよう。PAH の熱分解反応でも、2 つの水素原子が位置を交換する反応は少々の寄与をすることが予想される。

4. 結語

RHF/PM3 による計算結果 (略) では、アントラセン ($C_{14}H_{10}$)、ピレン ($C_{16}H_{10}$)、ジベンゾ [def,mno]クリセン ($C_{22}H_{12}$)、コロネン ($C_{24}H_{12}$)、オバレン ($C_{32}H_{14}$) の中性分子や陽イオンにおいて

も、ナフタレンの中性分子や陽イオンと同程度のエネルギーで水素分子脱離反応が進行すると考えられる。今回のベンゼンとナフタレンの B3LYP/6-31G** による計算結果から判断して、これらの分子の RHF/PM3 による計算結果は十分信頼でき、大きな PAH 分子やその陽イオンでも、水素分子脱離反応は CH 結合解離エネルギーと同程度のエネルギーで進行すると推測される。アントラセン以上の大きな PAH 分子でも、2つの水素原子が位置を交換する反応は、CH 結合解離エネルギーより小さなエネルギーで起こると予想される。

【参考文献】

- [1] K. Ruehl, S. D. Price, and S. Leach, *J. Phys. Chem.*, **93**, 6312 (1989).
- [2] 中島、川合、市川、相原、理論化学・計算化学討論会、2P38 (1997).
- [3] J. Aihara, K. Fujiwara, A. Harada, H. Ichikawa, K. Fukushima, F. Hirota, and T. Ishida, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **366**, 219 (1996).
- [4] K. Fujiwara, A. Harada, and J. Aihara, *J. Mass Spectrom.*, **31**, 1261 (1996).
- [5] W. J. van der Hart, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **6**, 513 (1995).

4. 発表出版実績または予定

- [1] 中島、川合、市川、相原、理論化学・計算化学討論会、東京、1997年6月。
- [2] 川合、中島、市川、相原、日本化学会第74春季年会、京都、1998年3月。
- [3] 寺田、石田、相原、日本化学会第74春季年会、京都、1998年3月。
- [4] 寺田、石田、相原、Grain Formation Workshop、相模原、1998年1月。
- [5] 寺原、相原、日本化学会第74春季年会、京都、1998年3月。
- [6] 相原、桜井、*Int. J. Quantum Chem.* 投稿中。
- [7] 石田、大江、相原、*Theor. Chem. Acc.* 投稿準備中。

分	EJ2 施
実	29,903
許	62,800

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・内容

濡れ性という現象の理論的解析はこれまでは表面、界面エネルギー的な解釈が主であり、経験的に処理されてきた。しかし、工業において現場でいつも問題となる金属-金属間の濡れ性のように化学反応を伴う場合にはエネルギー的な解釈では説明、制御が不能である。

本研究では NEC 開発の AMOSS ライブラリ for sx3 を用いることでこのような化学反応を伴った濡れ性現象の本質的理解を目的として、シミュレーション計算を行っていく。

我々の研究室では超高真空中での金属-金属間の濡れ性測定実験を行っており、化学反応を考慮した濡れ性の評価技術を確立している。故に同じ系で本シミュレーション計算を行うことにより本計算の妥当性、信ぴょう性も評価でき、他の実験ができない系の濡れ性制御にも適応できる。

2. 研究方法・計算方法

AMOSS（非経験的分子軌道計算プログラム for NEC Super Computer SX-3）を用いて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。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。

3. 研究成果

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、クラスターモデルを用いた Hartree-Fock 分子軌道計算を行った。

残念ながら、本年度は分子研の AMOSS のバージョンが 2.0 となっており、遷移金属の計算（Fe 等）において、バージョン 4.0 と異なった結果（トータルエネルギー、分子軌道が異なって計算される、原因は未だ調査中）が得られたため、計算を途中でうち切り、すべての計算を大阪大学の SX-4 上の AMOSS バージョン 4.0 を用いて行った。

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た。

(1) クラスタ上での吸着原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。

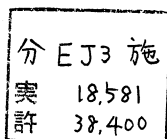
(2) 実験において相互拡散の伴う濡れが認められる系においては、対応するクラスタ上の原子吸着計算においてクラスタ構成原子間の結合が弱くなることが判明した。このことは、基板上の液体金属が基板原子間の結合を切断して相互拡散を行うという実験的事実と定性的に一致する。

4. 発表・出版実績または予定

Hiromichi Toyota, Takashi Ide, Hidetsugu Yagi, Hidekazu Goto, Katsuyoshi Endo, Kikuji Hirose, Yuzo Mori

An explanation of the wetting and the mutual diffusion mechanisms of liquid metals using ab-initio atomic orbital calculation

IUMRS-ICA-97 1997年9月16-18日千葉



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)

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。このような特異的な酸解離挙動の原因として、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¹⁾。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

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。また、置換基Rがスルホン基であるC[n]SO₃⁻(n = 4, 6, 8)とテトラメチルアンモニウムイオン(TMA⁺)との分子錯体の最適化構造を分子軌道法により計算し、得られた最適化構造におけるNMR化学シフトの計算値と実験値を比較した。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。

3. 研究成果

3-1 カリックスアレーンの酸解離定数の計算

1996年度の研究では、異なる置換基を持つカリックスアレーンの4量体に対して pK_a 値を計算し、実験値と比較検討した。その結果第一解離の pK_a 値が第二解離以降の pK_a 値に比較して著しく小さい値を持つことが計算結果でも示された。また、5,6,8量体についてはRが水素原子である最も単純な系についてのみ同様な計算を行い、実験で得られた酸解離挙動と定性的に一致する計算結果が得られた。

1997年度の研究では、4量体についての再計算と水素原子以外の置換基を持つ5,6,8量体についての計算を行った。また、 pK_a 値の計算に際して、水溶液中のプロトンの生成自由エネルギーの値の評価法と反応のエントロピーの評価法を再検討した。その結果得られた pK_a 値の計算値と実験値をTable1およびTable2に示した。

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	2.17	8.49	13.28	10.61	6.32	3.46
C[4]ACH ₃	0.14	8.93	12.82	12.58	8.79	3.77
C[4]ASO ₃ ⁻	1.87	7.57	11.33	12.26	5.70	4.23
C[4]AOH	2.56	9.58	13.54	14.10	7.02	4.24
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. Ohzono, M. Negishi, K. Deuchi, Y. Morita, *Supramolecular Science*, in press.

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.

Table 2. Calculated and experimentally obtained pK_a values for C[n]AH. (n = 5, 6, 8)

compound	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}	pK_{a5}
Calculated					
C[5]AH	5.87	5.97	7.74		
C[5]ASO ₃ ⁻	5.85	6.09	11.18		
C[6]AH	1.75	-0.37	19.77	12.28	-
C[6]AOH	1.24	1.93	18.02	16.45	
C[8]AH	2.63	4.31	8.53	9.69	11.64
C[8]AOH	1.98	6.05	8.28	11.21	
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. Ohzono, M. Negishi, K. Deuchi, Y. Morita, *Supramolecular Science*, in press.

まず、Table 1 に示した 4 量体の計算結果は、再計算前の結果と比較してより実験値との一致が良好となった。特に pK_{a3} と pK_{a4} の間に見られた逆転がほとんど解消し、 $(pK_{a2} - pK_{a1})$ の値がより実験値に近くなり、 $((pK_{a3} + pK_{a4})/2 - pK_{a2})$ の値と比較して確実に大きくなった。一方 Table 2 に示した 5, 6, 8 量体について新たに計算した結果は、全般的な傾向は R- が水素原子の場合と同様であり、一部の逆転現象を除けば実験結果に対応していると言える。これらの結果は再計算前に比較して各解離種ごとの構造最適化が正しく行われたことと、プロトンの自由エネルギーおよびエントロピー項の評価がより正確に行われたことによるものと考えられる。

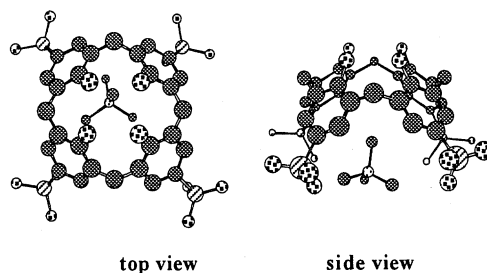
以上のように、水溶性カリックスアレーンの特異的な酸解離挙動が、水酸基の解離に伴い生成したフェノキシアニオンと隣接する二つの水酸基との間に生成する結合の強い OH---O---HO 型の水素結合に起因することが、分子軌道法によるエネルギー計算および最適構造から確認された。

3-2 カリックスアレーンとテトラメチルアンモニウムイオンとの分子錯体の形成

著者等の NMR を用いた最近の研究により、水溶性カリックスアレーンである C[n]ASO₃⁻ (n=4, 6, 8) は水溶液中において、テトラメチルアンモニウムイオン (TMA⁺) と安定な分子錯体を形成することが示された⁴⁾。本研究においては、これらの分子錯体の最適構造を PM3 近似と COSMO 法を用いて計算し、得られた最適構造からテトラメチルアンモニウムイオンのメチルプロトンの錯体形成による化学シフトの変化を計算し、実験値と比較した。その際、このような化学シフトの変化はカリックスアレーンのベンゼン環に流れる環電流による遮閉効果によって決まるものと仮定した。Fig. 1 には C[4]ASO₃⁻ · TMA⁺ の最適構造を示した。実験によれば C[6]ASO₃⁻ は 2 つの TMA⁺ と分子錯体を形成することが示されており、計算においてもそのような最適構造が得られた。これらの最適構造から計算した TMA⁺ のメチルプロトンの化学シフトの変化 (ppm) と実験から得られた変化を Table 3 に示した。

Table 3 Calculated and experimentally obtained change of chemical shift for methyl protons in TMA⁺ complexed with C[n]ASO₃⁻ (n=4, 6).

complex	change of chemical shift / ppm	
	calculated	experimental
C[4]ASO ₃ ⁻ · TMA ⁺	-2.2	-1.9
C[6]ASO ₃ ⁻ · (TMA ⁺) ₂	-1.8	-2.0

**Figure 1** Optimized structure of C[4]ASO₃⁻ · TMA⁺. Hydrogen atoms were omitted.

4. 発表・出版実績または予定

- 1) 菅、大園、根岸、出内、森田、*Supramolecular Science*, 印刷中
- 2) 菅、大園、森田、電気化学会'97 秋季大会、1997年9月、東京。
- 3) 菅、大園、櫻井、投稿中
- 4) 菅、大園、森田、投稿準備中

分 EJ4 施

実 75,941

許 79,600

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），見戸一弥（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を明らかにすることにある．

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．以上の条件のもとで，表面に水酸基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．

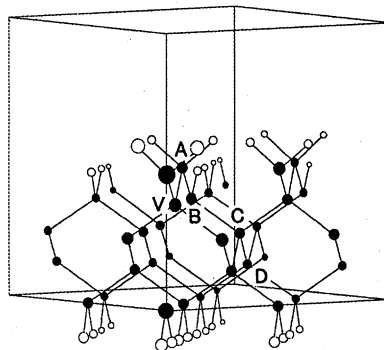


図 1 スーパーセル内の原子配置

前年度の研究では，図 1 中の B シリコン原子の上方に水酸基を設置し，構造安定化を行った．その結果，水酸基は A 原子と化学結合し，A-V 原子間の共有結合強度が低下することを明らかにした[5]．そこで，今年度は，A-B 原子間結合を切断することを意図して，V 原子上方に 2 個目の水酸基を設置し，構造安定化を行った．

3. 研究成果

分子動力学計算の結果，2 個目の水酸基は，A シリコン表面原子に化学吸着し，さらに A シリコン原子は 1.48 Å 上昇した．このときの電荷密度分布を図 2 に示した．バックボンド強度が低下していることがわかる．また，A-V 原子間，A-B 原子間のポピュレーション解

析を行った結果、その値はほぼ0となり、バックボンドが切断されていることがわかった。

図3に、シリコン原子A、Bの局所状態密度を示した。Bシリコン原子にはダングリングボンドが、A原子にはより安定な電子状態が形成されており、A原子のバックボンドであるA-B間結合が切断され、A原子が安定な分子 $\text{Si}(\text{OH})_2\text{H}_2$ を形成したことがわかる。以上のように、2個の水酸基がステップ端に作用することによって、ステップ端シリコン原子Aのバックボンドは切断され、シリコン原子が上昇することがわかった。こ

のようにして、ステップ端原子Aの2本のバックボンド強度が低下するとともに原子間距離が増加すれば、バックボンド間に酸素原子、水素原子、あるいは水酸基が進入することが容易になり、エッチング現象や酸化反応が進行するものと予測できる。上記のようなシミュレーションを、有限温度で実行することによって、加工現象の素過程を更に詳細に明らかにすることが可能になるものと考えられ、今後の課題である。

4. 発表・出版実績または予定

後藤、広瀬、土屋、森 他 IUMRS-ICA-97, 97年9月千葉

後藤、広瀬、森 他 日本物理学会秋の分科会, 第2分冊, 52, 2, 97年10月神戸

後藤、広瀬、土屋、森 他 INSAM'97, 97年10月広島

[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.

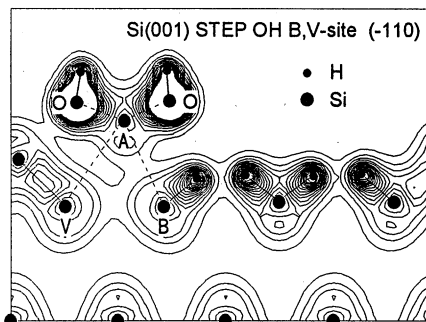


図2 (-110)面の電荷密度分布

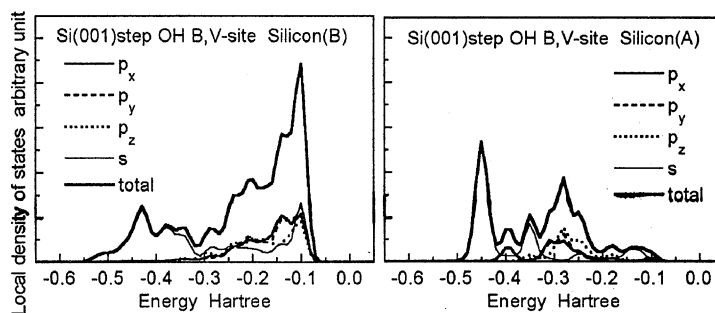


図3 シリコン表面原子A、Bの局所状態密度

遷移金属錯体の構造と反応機構に関する理論的研究

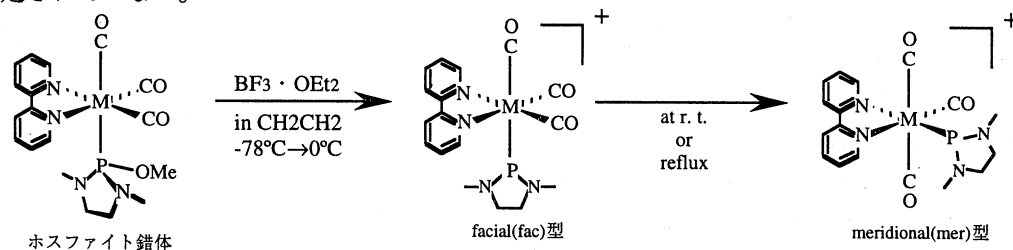
分 EK3 施
実 8,734
許 16,000

Theoretical Studies on Structures and Reaction Mechanisms of Transition Metal Complexes

○鷹野景子、蔵方美佐子、木下朋子、古谷明子（お茶大理）

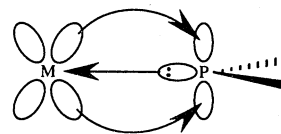
1. 研究目的・内容

ホスフェニウム陽イオン錯体 $[M(\text{bpy})(\text{CO})_3\{\text{PN}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}\}]^+$ ($M=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) はホスファイト錯体からメトキシ基が脱離することにより生成するが、その際 *facial*型から自発的に *meridional*型へ異性化する。¹⁾ ただしこの錯体は単離されておらず、構造決定されていない。



実験的に興味深いこととして、下記の4点が挙げられる。

- 1) 類似錯体において、*fac(0)*, *fac(90)*注) が観測されている
- 2) *mer*型のホスフェニウム基上の2つのMe基が等価である
- 3) M-P結合間に π -back donationによる相互作用が生じ、二重結合性を持つ
- 4) 中心金属により異性化速度が異なる等の金属依存性がある



本研究では非経験的分子軌道計算により、

- 1) 2つの幾何異性体、*fac*型・*mer*型の安定構造と相対的エネルギー
- 2) ホスフェニウム基の回転による回転異性
- 3) 中心金属(M)から配位原子(P)への π -back donationの度合と配位子間の相互作用の有無の3点を中心に解析を行った。今年度は主としてMo錯体について研究した。

2. 研究方法・計算方法

錯体の幾何学的構造はRHF法に基づくエネルギー勾配法を用いて最適化した。基底関数依存性を調べるために2つの基底関数(STO-3G, SBK(d): StevensらのECP+分極関数)を用いて、 C_s 対称性の*fac(0)*-Mo錯体の全構造パラメータ最適化計算を行った。その結果、SBK(d)による構造パラメータが類似錯体で得られている実験的構造パラメータとよい一致を示した。そこで異性体間のエネルギー、構造パラメータの比較のために*mer(90)* (C_s 対称)についても全構造パラメータ最適化計算をSBK(d)を用いて行った。さらに、ホスフェニウム基の回転による回転異性体について検討するためにECPを含む基底関数LANL2MBを用い、中心金属の周りの配位結合に関する構造パラメータ最適化計算及びエネルギー一点計算を行った。配位子の構造パラメータの固定値として、全構造パラメータ最適化計算の結果を用いた。使用プログラムは、GAMESS および GAUSSIAN94 である。

3. 研究成果

幾何異性体の安定性及び回転異性について、ここでは主としてMo錯体について論じる。Table. 1に *fac*(0) を基準とした幾何異性体 (*fac*(0), *fac*(90), *mer*(0), *mer*(90))の相対的エネルギーを示した。6配位子のみの構造パラメータ最適化計算 (calc. 2) の結果、*fac*(0), *fac*(90) はほぼ同程度の安定性を示し、*mer*型では *mer*(0)より *mer*(90)の方が 15kcal/mol程度安定であると見積もられた。*fac*型と*mer*型の比較では、全構造パラメータ最適化計算の結果 (calc. 1)からも *fac*型よりも*mer*型の方が安定であることがわかった。これは *fac*から *mer*への自発的な異性化という実験事実を熱力学的に支持している。

M-P結合軸のまわりでのホスフェニウム基回転によるエネルギー変化を Fig. 1 に示す。ここでは、*fac*(0)の構造パラメータを利用して M-P回転角依存性をエネルギー一点計算によって求めている。Mo錯体においては、回転エネルギー障壁は 2kcal/mol 程度と見積もられ、自由回転の可能性が示唆された。このことは、*fac*(0)と*fac*(90)がほぼ同程度の安定性を持つことと合わせて、類似錯体のX線構造解析において*fac*(0), *fac*(90)がともに観測されているという実験事実と一致する。一方 *mer*型においては、*mer*(0)がホスフェニウムの回転に関してエネルギー極大の構造であることがわかった。すなわち、*mer*(90)が最安定構造であり、等価のMe基は*mer*(90)の対称性に由来することが明らかになった。*mer*(90)には、*mer*(0)には見られないbpy配位子-遷移金属-ホスフェニウム基全体に拡がったフロンティア分子軌道があり、配位子間に非局在化したこの軌道が安定性に寄与すると考えられる。

今後は、金属依存性、置換基効果などについて検討する予定である。

1) Nakazawa, H.; Yamaguchi, Y.; Miyoshi, K. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 456, 193-198.

注) ここでは、Cs対称面にホスフェニウム基がのっているものを*fac*(0), *mer*(0)、垂直に立っているものを*fac*(90), *mer*(90)と呼ぶことにする。

4. 発表・出版実績または予定

鷹野・三橋・平野 *Fullerene Science & Technology*, 6, 283 (1998)

津村・鷹野・中沢・蔵方・平野 日本化学会第74春季年会 98年3月京都

津村・鷹野・中沢・蔵方・平野 1998計算化学討論会 98年5月東京

鷹野・吉村 1998計算化学討論会 98年5月東京

鷹野・津村・中沢・蔵方・平野 第13回カナダ理論化学シンポジウム98年8月カナダ 発表予定

鷹野・津村・中沢・蔵方・平野 *Organometallics* 投稿予定

Table. 1 相対的エネルギー (kcal/mol)

Method		<i>fac</i> (0)	<i>fac</i> (90)	<i>mer</i> (0)	<i>mer</i> (90)
RHF/SBK(d) (Full opt)	Mo (calc.1)	0.00			-6.43
	Mo (calc.2)	0.00	-0.52	5.94	-9.26
RHF/LANL2MB (6 ligands opt)	Cr (calc.3)	0.00	1.29	13.49	0.47
	W (calc.4)	0.00	-1.13	6.64	-10.49

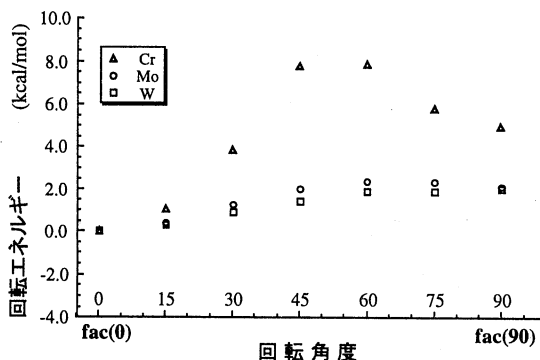


Fig.1 *fac*型 - ホスフェニウム基回転によるエネルギー一点計算

分子シミュレーションによる分子集合体の研究

Study for molecular assembly using molecular simulation

○本多一彦（名古屋文理短大）

1. 研究目的・内容

実在の物質に即した分子シミュレーションでは、その分子集合系の実測値をよく再現する、単純で高速に計算が可能な経験的なポテンシャル関数が多用されている。こうしたポテンシャル関数は、分子間の二体相互作用の和のみの計算で、分子集合系の諸性質をよく表すことから、気相中の二量体の構造や相互作用エネルギーの再現性を重要視せず、バルク状態での多体相互作用がうまく繰り込まれた有効二体ポテンシャルであると認識されている。しかし近年、分子シミュレーションは、非常に極端な温度や密度、さらに多成分系へと、元来その有効ポテンシャルが適応可能な範囲を超えて行われるようになった。その結果、従来成功を修めてきた経験的なポテンシャル関数の限界が明らかになりはじめ、ポテンシャル関数の問題に根本的な解決が必要となってきた。昨年度の研究の結果、非経験的にいくら正確に2体ポテンシャルを作成しても、水のような強い水素結合性分子では、液体構造といった極めて基本的な量に関しても、満足の再現できないことが明らかになった。また有効二体ポテンシャルの成功は、極端に近距離相互作用を強調していることによることが判明した。

本年度は、経験的なポテンシャル関数の不自然な相互作用の強調を、分子軌道法計算による分子クラスターの計算から解明を行った。

2. 研究方法・計算内容 非経験的な分子軌道法計算：分散力相互作用を考慮するために、二次の Møller-Plesset 摂動法で電子相関を評価した。基底関数は、6-31+G(d,p) を用いた。polarization 関数の d 関数では、通常値の半分の exponent を使用した。水の場合では、(2d,p) の polarization 関数と同様な結果が得られる。また基底関数に diffuse 関数を加えたのは、この diffuse 関数の導入により、BSSE (Basis Set Superposition Error) を大きく減少させることがわかったためである。本研究では BSSE の補正は行っていない。プログラムは、計算機センターライブラリプログラム Gaussian 94, Gamess を用いた。水分子の内部構造は、O-H 間距離 0.9572 Å、∠HOH 104.52° に固定した。

3. 研究成果

(1) 最適化構造

図1、図2に三量体と六量体の最適化構造を示した。ただし三量体は分子間の自由度全てにたいしての最適化であり、六量体では分子間距離のみの最適化を行った。図1では中心分子Aにたいして、他の分子がそれぞれプロトン・ドナー、プロトン・アクセプターとなる。図2では、分子Aにたいしては2つのプロトン・アクセプター分子が、分子Bにたいしては2つのプロトン・ドナー分子がそれぞれ配位する。

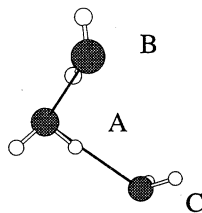


図1 三量体

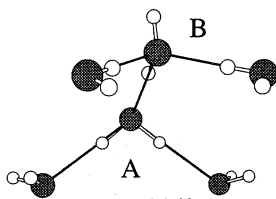


図2 六量体

表1 水分子クラスターの O-O 間距離

	三量体	六量体	二量体	二量体実験値
$R_{AB}/\text{Å}$	2.8969	2.6897	2.9494	2.98
$R_{AC}/\text{Å}$	2.8832			

表1には、三量体と六量体の最適化構造でのO-O間距離を示した。参考のために、二量体の値も示したが、実験値との差は、0.03Åである。この表より三量体・六量体で、二量体に比べそれぞれ0.05～0.07Å、0.26Å O-O間距離が短くなっていることがわかる。六量体ではA, B間の分子で電子移動が効率的に起こるような配置であるため、O-O間距離の短縮が極めて顕著である。しかし、中性子回折より求められた液体水の二体相関関数の第一ピークは2.875Åであり、気相二量体の実験値に比べ0.1Å O-O間距離が短くなっており、こうした効果は、水素結合性分子では一般的である。

(2) 多体相互作用のエネルギー分割

本研究ではBSSEを小さくする基底関数を用いているため、水分子クラスタの分子間距離の短縮は、多体相互作用によるものと考えられる。しかしどのような相互作用が、多体の効果として大きく寄与しているかは、相互作用エネルギーからだけでは理解できない。そこで北浦・諸熊のエネルギー分割法を用いて多体相互作用を解析することにした。エネルギー分割法では、孤立体分子の分子軌道が必要になるが、図3のように1つおきに分子1と2を選択すると、分子1の(i)と(ii)は距離が充分離れているため(i)-(ii)の相互作用は無視できる。そのため分子(i)-2-(ii)の多体の寄与を評価できることになる。ただし静電相互作用は分子(i)-(ii)でも無視することはできないが、この相互作用では多体の効果は無視できることを確かめてある。

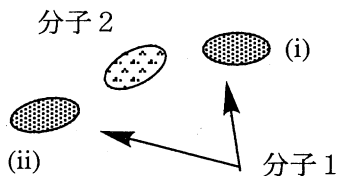


図3 エネルギー分割法での孤立分子の選び方

表2、表3は、三量体と六量体の結果である。EX, CT, PL, Mixはそれぞれ交換反発、電荷移動、分極、それらの混合の相互作用である。各表の第2列はn量体(n=3 or 6)のエネルギー成分、第3列は二体相互作用の和のエネルギー成分である。第4列は、第2列と第3列の差であり、各成分の多体相互作用を表す。表より静電相互作用と同様、交換反発相互作用も、多体の寄与はないと言える。多体の相互作用の中で一番大きな項は、分極相互作用である。分子シミュレーションでも多体相互作用の効果を考慮する際に、分極の効果を考慮するが、そのことが今回の計算でも確かめられた。しかし電荷移動相互作用も、分極相互作用を1.0としたとき、三量体、六量体でそれぞれ0.41, 0.37の寄与があり、無視できないことがわかった。

電荷移動相互作用は、ある分子の占有軌道から別の分子の空軌道への電子の移動による相互作用であり、分子の配向依存性が強く水素結合性分子の相互作用の特徴を記述するのに極めて重要であるといえる。従来のいかなるポテンシャル関数もこうした電荷移動相互作用の多体相互作用を明に記述したものはなく、分子シミュレーションでの経験的有効二体ポテンシャルの採用は、この効果を試行錯誤で繰り込んだものであると考えている。今後は、今回得られたエネルギー分割の結果を基に、新しい相互作用ポテンシャル関数を作成し、分子シミュレーションに応用することを計画している。

表2 三量体のエネルギー分割

	ΔE_{ijk}^i	$\Delta E_{ij}^{\text{tot}}$	$\Delta E_{ijk}^i - \Delta E_{ij}^{\text{tot}}$
EX / kJmol ⁻¹	62.05	62.09	-0.04
CT / kJmol ⁻¹	-14.43	-13.60	-0.83
PL / kJmol ⁻¹	-12.09	-10.08	-2.01
Mix / kJmol ⁻¹	5.73	4.98	0.75

表3 六量体のエネルギー分割

	ΔE_{ijklmn}^i	$\Delta E_{ij}^{\text{tot}}$	$\Delta E_{ijklmn}^i - \Delta E_{ij}^{\text{tot}}$
EX / kJmol ⁻¹	188.32	188.28	0.04
CT / kJmol ⁻¹	-46.78	-42.05	-4.73
PL / kJmol ⁻¹	-42.30	-29.58	-12.72
Mix / kJmol ⁻¹	19.75	16.19	3.56

4. 発表・出版実績または予定

(1) 本多 第11回分子シミュレーション討論会、97年12月岡山

分EK7施
実 22,388
許 21,600

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

本プロジェクトはマイクロ波スペクトル、気体電子回折、振動スペクトルのデータ解析に対する有用な情報を得ることを目的としている。今回は以下のオキシム化合物 $R(R')C=NOH$ とそれに関連する分子（ケトン、ニトロソ化合物等）の分子構造、エネルギー、回転定数、分子の内部回転ポテンシャル、力の定数を *ab initio* MO 法で計算した。

2. 研究方法・計算方法

ab initio MO 計算は Gaussian 94 プログラムを用いて構造最適化と基準振動計算を実行した。計算方法は HF および MP2 法を、基底関数は 6-31G* と 6-31G** を使用した。

3. 研究成果

Dichloroacetaldehyde oxime ($Cl_2HC-CH=NOH$)

この分子の (*E*) および (*Z*) 型異性体について C-C 結合まわりの内部回転ポテンシャルを計算 (MP2/6-31G**) したところ、それぞれ 2 つの極小を見出した (Fig. 1)。最も安定な配座は (*E*)-i となり、その回転定数の計算値はマイクロ波分光法で得られた実験値とよい一致を示した。また、気体電子回折のデータ解析に必要な分子振動の情報を、*ab initio* 計算で得られた 2 次の力の定数を用いて求めた。現在の所、実験データは (*E*)-i 配座のみが存在するというモデルでは説明がつかず、本計算結果を参考にして、他の安定配座が存在しているかどうかを検査中である。

n-Butyraldehyde oxime ($CH_3(CH_2)_2CH=NOH$)

C2-C3 結合と C3-C4 結合まわりの内部回転角、 ϕ_1 、 ϕ_2 (Fig. 2) の角度を 30 度ずつ回転させながら、それぞれの位置で HF/6-31G* レベルで構造最適化を行い、エネルギーを計算した。その結果、(*E*) 型異性体で 5 つ、(*Z*) 型異性体で 3 つのポテンシャル極小があり、これらの構造を MP2/6-31G** レベルで最適化した。マイクロ波データからは (*E*) および (*Z*) 型異性体でそれぞれ 2 つの配座が存在することがわかっており、そのうち (*E*) 型異性体の 1 つのマイクロ波スペクトルが解析されている。観測された分子定数の値と *ab initio* 計算で求められた回転定数の値を比較した結果、Fig. 2 に示す (*E*)-1 配座の計算値が実験値と良い一致を示した。この配座は CCCC 骨格が *trans* ($\phi_1 = 178^\circ$) で CCCN が *gauche* ($\phi_2 = 116^\circ$) である構造をとっている。

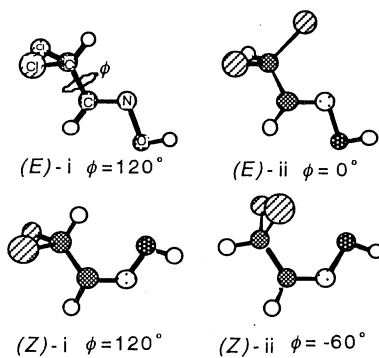


Fig.1 1,1-dichloropropanone oxime

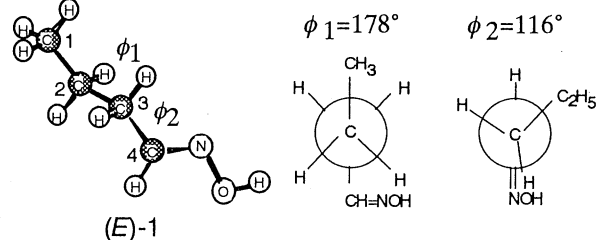


Fig.2 *n*-Butyraldehyde oxime

2-Piperidinone

2-Piperidinone (δ -valerolactam)の振動基底状態と振動励起状態、および N 原子に結合している水素を重水素化した分子に関する回転定数をマイクロ波スペクトルの解析により決定した。この分子の conformation を決定するために *ab initio* 計算(MP2/6-31G**)を行った。Fig. 3 に示すモデルを考え、構造最適化を行ったところ、Half-chair form と twist form の2つの配座が安定であった(Fig. 4)。両配座とも HNCO はほぼ平面である。またこの分子には amide-iminol の平衡

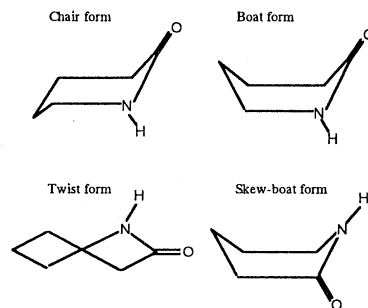
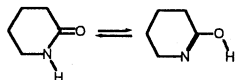


Fig.3 Molecular models of 2-piperidinone

があり、iminol のほうも最適化をしたところ、Half-chair form のみが安定な構造として得られた。2つの Half-chair form について、振動計算を行い、エンタルピー差を見積もったところ、 $\Delta H = 43.5$ kJ/mol となった。計算で得られた回転定数を実験値と比較検討した結果、2-

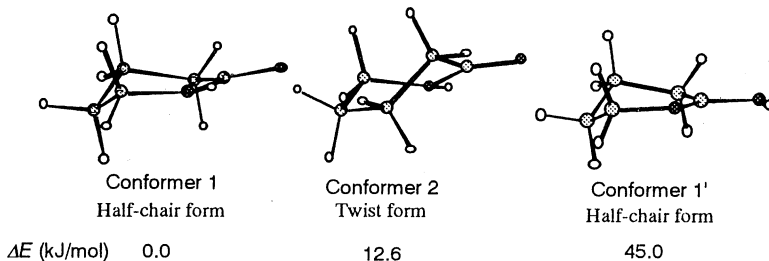


Fig.4 Optimized Geometries of 2-piperidinone

piperidinone は Half-chair form をとっていることがわかった。さらに最適化した構造を使って重水素化物の回転定数を見積もり、実験値と比較することによって、計算で最も安定である Conformer 1 の回転定数が実験値と良く一致した。

その他

1,1,2-trichloronitrosoethane, 2,2,2-trichloronitrosoethane, 1,2-dichloroacetaldehyde oxime の内部回転ポテンシャルと構造最適化、(Z)-benzaldehyde oxime, 1,3-dichloropropanone, 1,1,2-trichloroethylene, の構造最適化 1,1-dichloropropanone oxime のメチル基の内部回転ポテンシャルポテンシャルを計算した。これら結果をマイクロ波分光法で得た実験データと比較検討している。

4. 発表・出版実績

- T. Sakaizumi, I. Sasane, T. Kouno, S. Takeda, N. Kuze, O. Ohashi, K. Iijima
J. Mol. Struct., 413-414, 107 (1997).
- 今城、安部、河路、久世、酒泉、大橋 分子構造総合討論会 1997年10月名古屋
- 久世、尼子、奥田、栗山、近藤、鈴木、白谷、酒泉、大橋 分子構造総合討論会 1997年10月名古屋
- 宇佐美、松田、久世、酒泉、大橋 分子構造総合討論会 1997年10月名古屋
- 久世、舟橋、小川、宇佐美、酒泉、大橋 日本化学会第74春季年会 3J430、1998年3月京都
- N. Kuze, E. Suzuki, M. Siratani, T. Amako, T. Okuda, G. Kondo, T. Kuriyama, M. Matsubayashi, T. Sakaizumi, and O. Ohashi, J.Mol. Spectrosc., to be published.
- T. Usami, N. Kuze, T. Sakaizumi, and O. Ohashi, J.Mol. Struct., submitted.

分 EL 1 施
実 60,311
許 60,000

Ab Initio Study of Silsesquioxanes

○工藤貴子 (群馬大学工学部)

1. 研究目的・内容

かご型のポリシロキサンsiloxaneの一種であるシルセスキオキサンsilsesquioxane、 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$: $n \geq 4$ 、は触媒やポリマーの材料など応用用途の広い化合物として知られている。これらの構造及び物性については実験的にも理論的にも多くの研究がなされているが、その形成過程については複数のステップからなる複雑なもので未だに明らかにされていない。

そこで、本研究では前年度に引き続いてシルセスキオキサンの形成機構を*ab initio*分子軌道計算により明らかにすることを目的とする。今回は、トリクロロシランtrichlorosilane (HSiCl_3)の段階的加水分解と、その生成物であるトリハイドロキシシランtrihydroxysilane (HSi(OH)_3)の脱水縮合によるシロキサン結合の形成における溶媒効果についての計算結果を報告する。

2. 研究方法・計算方法

すべての構造はHFおよびMP2レベルで6-31G*基底関数を用いて最適化し、同じレベルで基準振動解析を行なった。また、電子相関の効果は6-31G*, 6-31+G*の二種類の基底関数を用いたMPn($n=2-4$)およびCCSD(T)法によった。尚、プログラムはGAUSSIAN94とGAMESSを使用した。

3. 研究成果

溶媒としては最も一般的な水を選んだ。複数の分子を考える前段階として水分子1個の加水分解および脱水縮合反応におよぼす影響を調べた。

(a) 加水分解

トリクロロシランのトリオールへの加水分解は以下に示す3段階で進行すると考えられる。

- (i) $\text{HSiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSiCl}_2\text{OH} + \text{HCl}$
- (ii) $\text{HSiCl}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSiCl(OH)}_2 + \text{HCl}$
- (iii) $\text{HSiCl(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSi(OH)}_3 + \text{HCl}$

表1 HSiCl_3 の加水分解反応障壁におよぼす水分子の影響

反応		直接	+水分子1個 (kcal/mol)
(i)	RHF/6-31G*	36.8	21.5
	MP2/6-31G*	28.0	5.3
	MP4/6-31G*	29.3	8.0
(ii)	RHF/6-31G*	26.9	10.8
	MP2/6-31G*	19.1	-0.8
	MP4/6-31G*	20.2	1.6
(iii)	RHF/6-31G*	24.9	9.9
	MP2/6-31G*	17.8	-0.4
	MP4/6-31G*	18.9	2.0

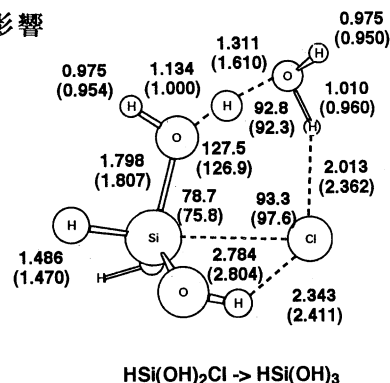


図1 (iii)+H₂Oの遷移状態のMP2(RHF)構造

各反応はすべて、水分子の酸素の孤立電子対がクロロシランのケイ素に配位した中間体（中間体 1）を経て遷移状態に至り、その後生成物である塩化水素とヒドロキシシランが一旦中間体（中間体 2）を形成してから塩化水素が解離していくという反応機構をとる。これらの反応障壁は後の反応ほど OH 基を介した水素結合による安定化により低くなるが、それでも 20–30 kcal/mol と高く室温条件ではおこり得ない。これが、水をもう 1 分子新たに加えると表 1 に示すように、障壁は著しく減少することが分かった。

(iii) の反応で、 $\text{HSiCl}(\text{OH})_2$ と H_2O との加水分解反応にもう一つの水が関与する場合の遷移状態構造を図 1 に示した。もう一つの水が水素結合を介して水素の受渡を行っている様子が分かる。(i), (ii) の反応の遷移状態構造でも同様なことが見られる。

(b) 脱水縮合

次に 2 分子のシラノールの脱水縮合によってジシロキサンができる反応に対する水分子の影響について報告する。表 2 から明らかな様に、水分子は遷移状態および反応中間体の安定化に大きく寄与し、その結果反応障壁を著しく減少させ反応の進行を容易にさせることが予想される。水分子存在下での脱水縮合反応の中間体においては、水分子は縮合する 2 つの分子を水素結合のネットワークによって安定化し、遷移状態では加水分解の場合と同様に水素結合を通して水素の橋渡しを行なっている。

これらの結果から、溶媒としての水はたった一分子でもシロキサン結合の生成にとって重要な役割を果たしていることが分かった。また、計算レベルに関しては、構造最適化についての HF と MP2 法の差は水素結合距離、 SiOSi 結合角に比較的大きく見られるが、最終的なエネルギーの見積についてはどちらの構造を用いてもそれ程差は無い事、および広がった基底関数は弱い相互作用系の安定化の過大評価を改善する等のことが確認された。

表 2 $\text{HSi}(\text{OH})_3$ の脱水縮合におよぼす水分子の影響

	反応系	反応中間体 (kcal/mol)		遷移状態 (kcal/mol)	
		直接	+水分子 1 個	直接	+水分子 1 個
RHF/6-31G*	0.0	-10.4	-18.7	30.4	18.9
MP2/6-31G*	0.0	-16.9	-28.5	10.9	-8.0
MP4/6-31G*	0.0	-16.8	-28.1	12.0	-6.1
MP2/6-31+G*	0.0	-15.9	-26.5	12.4	-3.8
MP4/6-31+G*	0.0	-16.2	-26.8	12.9	-3.0
CCSD(T)/6-31G*	0.0	-16.5	-27.6	12.8	-5.0

4. 発表・出版実績

工藤、Gordon 9th ICQC, 1997年6月Atlanta

工藤、Gordon 分子構造総合討論会, 1997年10月名古屋

工藤、Gordon J. Am. Chem. Soc., 投稿中

分 EL3 施
実 95,404
許 144,400

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

Computational Study on Novel Carbenes and Nitrenes

○富岡秀雄（三重大工）、小関史朗（三重大工）、Athanasios Nicolaides（三重大工）

1. 研究目的

カルベン、ナイトレンは中性原子価欠損型活性種として、その反応はもとより分子構造と電子構造（多重度）との関連に関しても研究が行われている。特に後者に関しては近年理論研究の格好の対象として非常に活発に研究が行われるようになり、多くの新しい事実が明らかにされつつある。

本研究ではカルベン、ナイトレンの一重項-三重項エネルギー差（ ΔG_{ST} ）、反応性等がその分子構造によってどのように変化するかを、高レベルの理論計算に極低温マトリックス分離分光法によって得られる実験結果を組み合わせることを目的とした。

2. 研究方法・計算方法

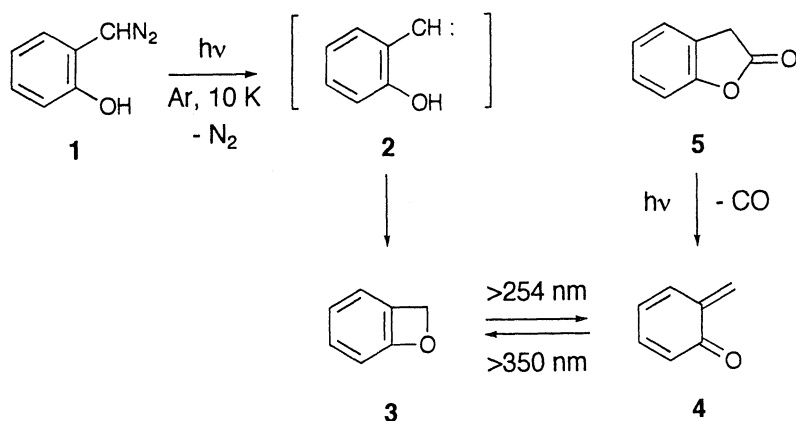
ベンゼン環のオルト位にOH基を持つフェニルカルベンを10K、アルゴンマトリックス中前駆体の光分解によって発生させ、その生成物をIRスペクトルによって観測した。予想される生成物に関して GAUSSIAN 94 プログラムを用い HF/6-31G(d)、B3-LYP/6-31G(d) レベルで構造最適化すると共に、振動解析を行い、実験的に生成した化合物を同定した。

一方、カルベンの結合角と ΔG_{ST} 、反応性の関連を系統的に調べらるる目的で、一連の共役シクロアルケニリデンについて GAUSSIAN 94、MOLPRO、ACES II プログラムを用い HF/6-31G(d)、MP2(full)/6-31G(d)、B3-LYP/6-31G(d) レベルで計算した。

3. 研究結果

3-1 オルトヒドロキシフェニルカルベン系

標記カルベンの先駆体（1）をアルゴンマトリックス、10Kで光照射したところ、二種の生成物A、Bの生成が認められた。A、Bは光化学的平衡にあり、長波長光（ $\lambda > 350\text{nm}$ ）を照射するとAはBに変化し、一方短波長光（ $\lambda > 254\text{nm}$ ）を照射するとBはAを再生した。Aはカルボニル基に特徴的な吸収を持つことから、*o*-キノジメタン（4）と推定された。この化合物4は1970年代にChapmanらのよってベンゾフラノン（5）の光照射によって発生確認されているので、同様の手法によって4を発生させ、そのスペクトルを比較したところ、Aのものと完全に一致した。一方Bは4と光化学的平衡にあることから、ベンゾオキセテン（3）と推定される。そこで標記手法を用いて3、4の構造と振動解析を行った。その結果、3、4は共に安定構造として求まり、4は3より5.1kcal/mol 安定と計算された。3、4に関して振動解析を行ない実験値と比較したところ、共に非常に良く一致した（図1）。この結果Bはベンゾオキセテン（3）であることを確認した。3はこれまで不安定で4に容易に変換するものと仮定されていた。しかし計算によると3から4への変換の遷移状態は35kcal/mol と見積まれ、このことから3は開環反応に関しては速度論的に十分安定であると考えられる。事実、本研究成果を知ったオーストラリアの研究グループは3が室温で単離できることを明らかにした。



Comparison of Theoretical and Experimental IR Spectra

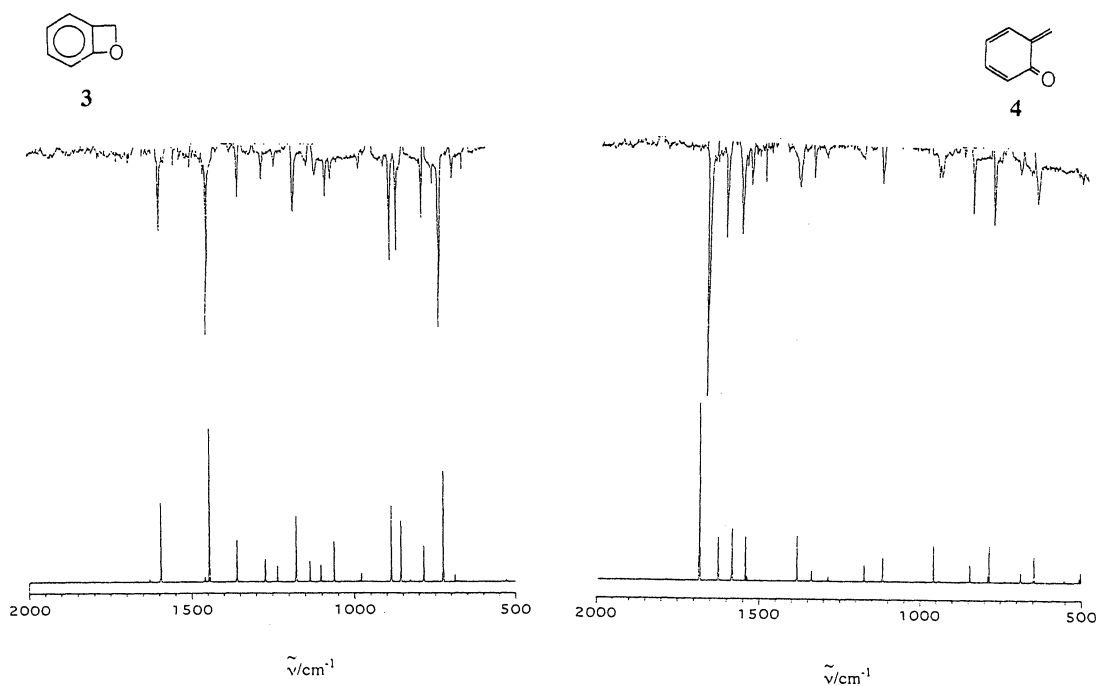
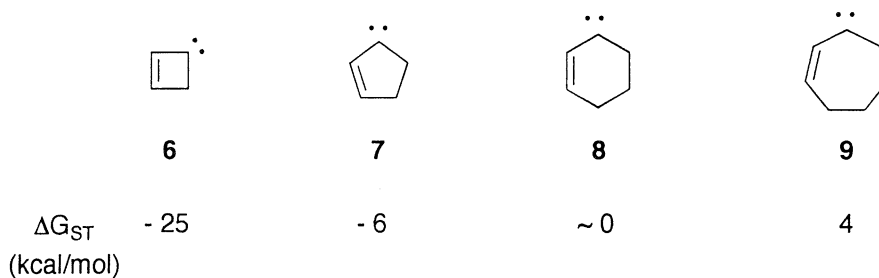


図1. ベンゾオキセテン (3) と *o*-キノジメタン (4) の IR ; 実測 (上) と計算 (下)

以上の研究の結果、IR 的に特徴的なスペクトルを示さない化合物 3 を振動解析とマトリックス分離分光法によって初めて確認することに成功すると共に、3 の単離を試み、これがこれまで考えられていた程不安定ではなく、室温でも単離できる程度の安定性を持つことを明らかにした。

3-2 シクロアルケニリデン系

カルベンの中心結合角 (θ) がその ΔG_{ST} に対してどのような影響を及ぼすかを検討する目的で、一連のシクロアルケニリデン (6~9) について標記手法を用いてその構造と ΔG_{ST} とを計算した。その結果、四員環カルベン (6) でその ΔG_{ST} は最も負に大きく、6 は基底一重項カルベンで三重項は約 25 kcal/mol 高エネルギーと求まった。環の員数が増加するにつれて ΔG_{ST} は小さくなり、六員環カルベンで差が 0 に近くなることが示された。



シクロブテニリデン (6) に関して構造と反応性を検討した。構造は図 2 にまとめて示した。三重項³ 6 は平面 (C_s) 構造を持つと計算されるのに対し、一重項 (¹6) は折れ曲がった構造が安定で、平面構造は遷移状態であると見積まれた。一方、

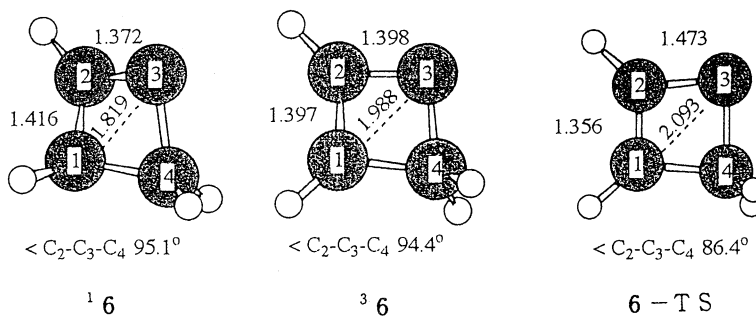
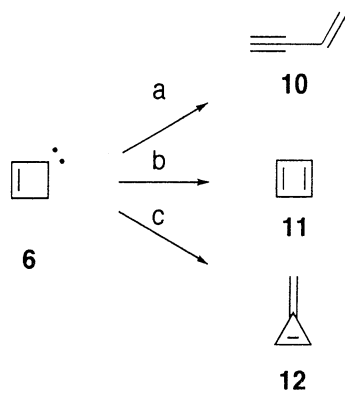


図 2. シクロブテニリデン (6) の最適幾何構造 (B3LYP/6-31G(d)); 一重項 (¹6)、三重項 (³6) 及び遷移状態 (6-TS)

¹6 の可能な反応として C-C 結合の開裂による 10 の生成、11 を生じる 1,2H 移動、C-C 移動による 12 への異性化の三経路が可能である。各経路に対する TS のエネルギーはそれぞれ 9、50、34 kcal/mol と見積まれ、10 の生成が最も容易に起こることが示された。



4. 発表・出版実績または予定

小関、富岡、山崎、豊田、*J. Phys. Chem.*, 101, 3377-3381 (1997).

富岡、松下、*Chem. Lett.*, 399-400 (1997).

富岡、松下、村田、小関、*Liebigs Ann.*, 1971-1980 (1997).

富岡、*Pure Appl. Chem.*, 69, 837-840 (1997).

分	EL6	施
実	67,932	
許	60,000	

Gaussian 94 によるフラレン C_{110} の安定構造と電子状態の計算

Ab initio calculations of stable structures and electronic properties of C_{110} by Gaussian 94.

○栗田典之(豊橋技術科学大工)、
Eugen Deretey、上野浩、チョウショウ、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、巨大フラレン C_{110} 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、 C_{110} 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) C_{110} には、IPR(Isolated Pentagon Rule)を満たす異性体が、2355 個あるが、当研究室で開発したフラレン安定性指標「フェーズンライン法」を用いて、277 個の異性体を選び、その全てについて MM3 計算を行う。
- (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、及び AMPAC-SAM1 法により、全エネルギーを計算する。
- (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、MOPAC-AM1 法、あるいは AMPAC-SAM1 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。
- (4) 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する。

C_{110} のような大規模分子の非経験的分子軌道計算は、通常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。そこで、本申請により、CPU時間の申請をし、上記の解析を実施した。

2、研究方法・計算方法

本解析では、非経験的分子軌道法の汎用プログラムである Gaussian94 を用い、上記の手順で、計算を行った。

3、研究成果

(1) MOPAC-AM1 法、及び AMPAC-SAM1 法による計算結果の比較

MM3 法により得た全エネルギーで比較した場合に、最も安定な 30 個の異性体について、MOPAC-AM1 法、及び AMPAC-SAM1 法により、全エネルギーを計算した結果を、図1に示す。これらの結果は、MM3 のランキングとは大きく異なっている。従って、これらの結果のみから、最安定構造を予測することは困難である。

しかし、図1に示すように、最安定な構造を基準として全エネルギーの差をプロットすると、MOPAC-AM1 法と AMPAC-SAM1 法の結果は、ほぼ同様の傾向になる。また、5 番目に安定な異性体と6番目に安定な異性体の全エネルギーの差が大きく、1 番目から 5 番目の異性体と6番目以降の異性体の安定性は大きく異なっている。そこで、1 番目から 5 番目の異性体を最安定な異性体の候補として考え、Gaussian94 による計算を行った。図2に、これら 5 つの異性体の構造を示す。

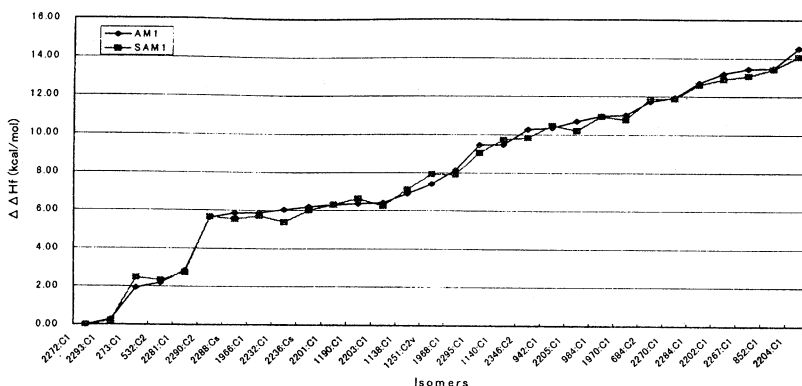


図1 ベスト 30 候補異性体の生成熱の相対的關係

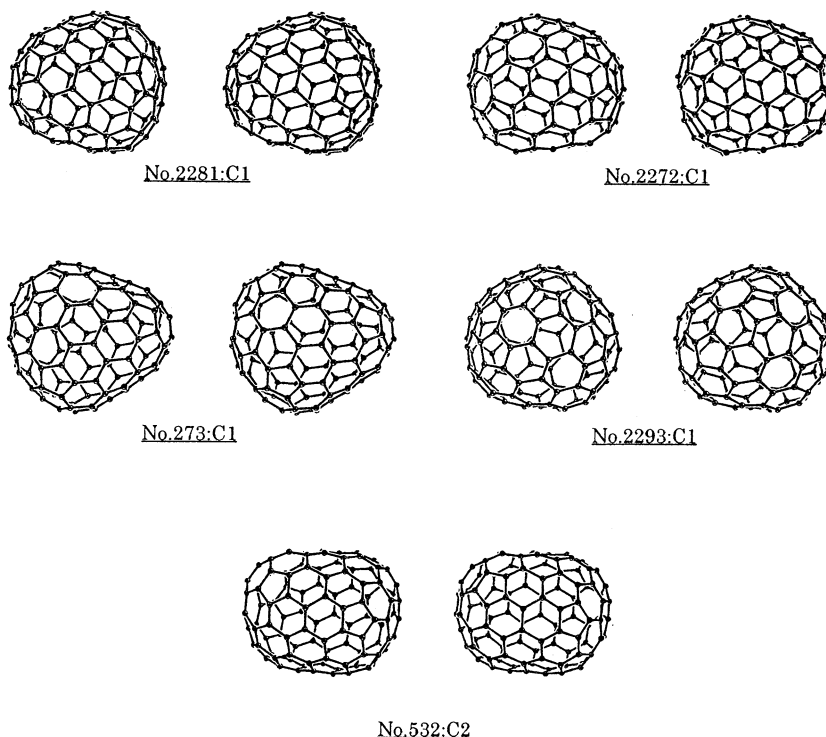


図2 5つの候補異性体の構造 (立体図)

(2) Gaussian94 による計算結果

Gaussian94 の HF/STO-3G、及び HF/3-21G で、構造最適化せずに、全エネルギーを計算した結果を、表 1 に示す。最安定構造は、両者の結果とも、No.2281 の異性体であるが、2 番目以降の全エネルギーのランキングは大きく異なっている。この原因は、用いた基底関数が不十分であった、あるいは、構造最適化を行わなかったためであると思われる。

そこで、HF/STO-3G で構造最適化を行い、最適化した構造に対して、HF/3-21G で全エネルギーを計算した。表 2 に、HF/STO-3G と HF/3-21G の結果を比較して示す。表 2 から明らかなように、両者の全エネルギーの順位が完全に一致している。この結果より、 C_{110} の最安定な異性体を理論的に決定するためには、半経験的分子軌道法で得られた安定構造ではなく、HF/STO-3G で最適化した構造に対して、HF/STO-3G、あるいは HF/3-21G で全エネルギーを計算する必要があることが明らかになった。

表 1 GAUSSIAN94 の結果

RS No.	PG	HF/STO-3G		HF/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

表 2 構造最適化計算の結果

RS No.	PG	HF/STO-3G Opt		HF/3-21G//HF/STO-3G	
		Rank	ΔE	Rank	ΔE
2281	C1	1	0.00	1	0.00
2272	C1	2	0.56	2	1.13
2293	C1	3	1.76	3	2.20
532	C2	4	6.28	4	4.20
273	C1	5	6.34	5	4.27

RS No. : Ring spiral sequential number

PG : Point group

ΔE : Difference in total energy (kcal/mol)

(3) 全エネルギーと分子構造との関係

C_{110} の安定性がどのような因子で決まっているかを調べる目的で、全エネルギーと分子の偏心率との関係を調べた(図 3)。横軸が偏心率で、この値が 0 であれば球であり、この値が大きくなるほど球から歪むことを示す。図 3 より、 C_{110} の 5 個の異性体は、偏心率が 0.025 付近の異性体と 0.037 付近の異性体の 2 つのグループに分類でき、偏心率の小さいグループの方が、安定であることが分かった。

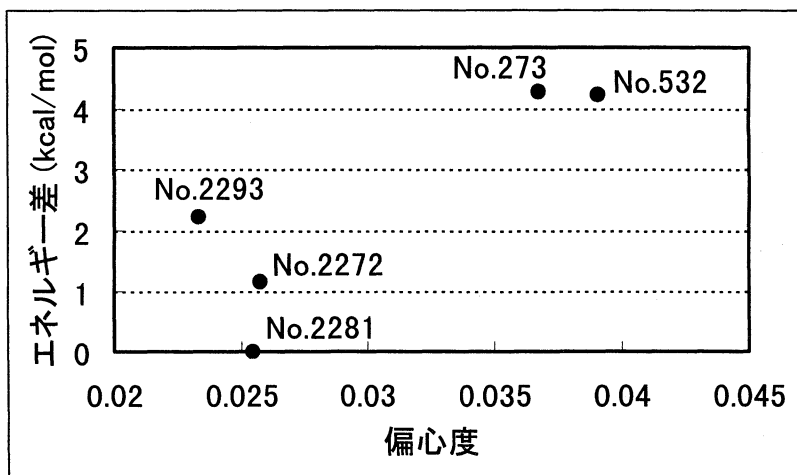


図 3 C_{110} の全エネルギーと分子の偏心率との関係

4、発表・出版実績または予定

横内、栗田、大澤; 第 14 回フラーレン総合シンポジウム、1998 年 1 月岡崎

横内、Slanina、大澤; 1998 計算化学討論会、1998 年 5 月東京

分 EL7 施
実 88,799
許 80,000

生体高分子の電子構造理論の研究

Theoretical Studies on the Electronic Structures of Biopolymers

○武田京三郎（早大理工）、山本洋也（早大理工）、西康博（早大理工）、
深作克彦（早大理工）、竹内浄（早大理工）

1) 研究目的・内容

現在、生体機能の解明は分子レベルで取り扱われる分子生物学がその主流である。ところが生体機能を電子移行による物質過程まで遡ると、分子生物学より一段下の量子生物学まで戻らなければならない。このような背景を踏まえて、申請者らは最も簡単な蛋白質や遺伝子対に対する第一原理電子構造計算を開始した。本研究ではこの計算を拡張することにより、電子構造理論とスーパーコンピュータを用いた数値計算解法により、量子論的電子論（量子生物学）の立場から生体機能の理論的解明を目指す事を目的とする。加えて、その電子論的特徴を抽出・体系化することにより、物質設計を通して生体機能の具現化を試みる。

2) 研究方法・計算方法

生体高分子を用いた機能性高分子の計算物質設計を目的とした場合、第一原理電子構造の解明は必要不可欠となる。本研究では「生体機能の電子論的解明」に焦点を当て、生体高分子群の第一原理電子構造の計算を試みる。考え方の基本としては、生体高分子構成アミノ酸・塩基を構成部品・要素として捉え、まず部品の電子論的個性の抽出を経験的パラメタに依らずに行う。続いて各構成部品の組み合わせによる生体高分子の電子論的特徴を体系化する。本年度は昨年度の生体高分子構成部品の電子論的個性の抽出の成果を踏まえ、『塩基多量体の電子構造の解明』と『蛋白質ナノチューブ』への応用に着手した。

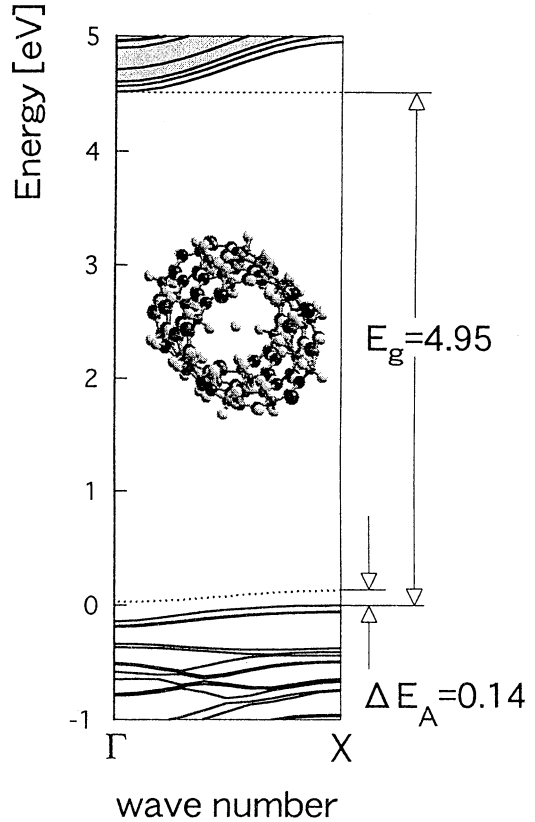
3) 研究成果

・塩基多量体の電子構造

ワトソン・クリック (WC) 型塩基相補対 (二量体) 以外にフェニルアラニン酵母 tRNA 中で塩基三量体 (AUA2, CGG2) が発見され、その後塩基多量体合成の試みも始められている。しかしながら多量体化への基本である三量体の電子構造は未だ明らかになっていない。とりわけ実存系である AUA2, CGG2 以外にも、WC 塩基対のプリン基 (A,G) のフーグステン (Ho) の位置に 2 本の水素結合を有することを条件とすれば、多くの塩基三量体構造 AUU2, AUU1, AUG, AUC, AUA1, CGG1 が考えられる。本研究では以上の 8 種の塩基三量体の電子構造を理論的に検討し、実存と非実存の相違さらに新しい塩基三量体の実在の可能性を考察した。その結果、実在の AUA2 の全凝集エネルギーは最も小さく、全凝集エネルギーの比較では生体中に実在する塩基三量体の優位性を述べるができなかった。しかしながら、全凝集エネルギーを WC の位置の水素結合エネルギー $\Delta E(WC)$ 、Ho の位置の水素結合エネルギー $\Delta E(Ho)$ 、それ以外の凝集エネルギー $\Delta E(\text{nonHB})$ として分解することにより、実存する塩基三量体 (AUA2, CGG2) の $\Delta E(\text{nonHB})$ はそれぞれ -0.8 kcal/mol 、 -0.4 kcal/mol とわずかながら系の安定化に寄与したのに対し、未確認の塩基三量体 (CGG1 は例外として) では 0.2 kcal/mol から 2.6 kcal/mol 程度系を不安定化していることが明らかになった。

・蛋白質ナノチューブの電子構造

環状化されたアミノ酸残基（CPR）を水素結合で連鎖させた蛋白質ナノチューブ(PNTB)が近年合成され多くの興味を集めている。今年度は、PNTBの電子構造を擬ポテンシャルを用いた第一原理密度汎関数計算より検討し、両バンド端が π 共役から形成され、チューブ軸方向に水素結合を介して非局在化が可能である事を理論的に明らかにした。さらに現在PNTBの水和の電子論を考察する第一段階として、PNTB内のプロトンの電子状態に着手した。PNTB内中心にプロトンが侵入した時の電子構造を図に示す。PNTBのバンドギャップ内に、侵入プロトンに局在した非占有不純物準位(ULIL)が価電子帯上端（HOVB）よりわずか0.1[eV]程度に形成されている。プロトンの高移動性を考慮し、PNTB内壁側に移動した時の電子状態を検討した。ULIL状態ではプロトンとペプチド骨格構成N原子の孤立電子対との間にはsps結合性が存在し、ULIL固有状態の安定化がはかられている。このためプロトンがペプチド員環骨格に近づくほどULILのエネルギー位置は低下し、環壁より2[Å]程度では熱エネルギーと同程度（0.03[eV]）となり熱アクセプター準位として作用する可能性が明らかとなった。



蛋白質ナノチューブの電子状態

4) 発表

- ・山本、西、武田：日本物理学会秋の分科会、神戸（1997年10月）
- ・深作、武田：Materials Science Research, Boston（1997年12月）
- ・K. Fukasaku, K. Takeda and K. Shiraisi; Electronic Structures of Protein Nanotubes, J. Phys. Soc. Jpn., 66, 3387, 1998

分	E M I 施
実	264,309
許	280,000

種々の分子及び分子集合体における赤外・ラマン強度と
電子-振動相互作用

Infrared and Raman Intensities and Electron-Vibration interactions in Various
Molecules and Molecular Groups

(東大理) ○鳥居 肇・中林孝和

本プロジェクトでは、分子振動にまつわる理論的諸問題のうち、特に赤外・ラマン強度と電子-振動相互作用に関係したものについて、分子軌道法・分子動力学法・モンテカルロ法などを用いて研究している。研究対象となる分子系としては、液体・溶液系やそのモデルとしての分子集合体、及び電子-振動相互作用が大きい共役 π 電子系分子とその集合体を重点的にとり上げている。平成9年度には、以下に示す研究を行った。

(1) LiCl-メタノール溶液の液体構造と赤外・ラマンスペクトル

液体メタノールの偏光ラマンスペクトルに現れる振動バンドのうち、特に OH 伸縮バンド ($\sim 3350\text{ cm}^{-1}$) と CO 伸縮バンド ($\sim 1030\text{ cm}^{-1}$) については、等方性成分と異方性成分の振動数の間に 60 cm^{-1} (OH 伸縮バンド) あるいは 5 cm^{-1} (CO 伸縮バンド) 程度の差が見られる。この現象をラマン noncoincidence 効果といい、空間的に近接した分子の振動どうしが比較的強く相互作用する場合に現れる。メタノールの OH 伸縮や CO 伸縮のような、赤外吸収強度が大きい振動バンドについては、空間的に近接した分子の振動どうしの相互作用は、遷移双極子間相互作用 (TDC) のメカニズムによるものが支配的となっているため、分子どうしの配向関係に強く依存する [H. Torii and M. Tasumi, *J. Chem. Phys.* **99**, 8459 (1993)]。そこで、ラマン noncoincidence の大きさと符号を解析することにより、液体構造に関する知見が得られることになる。

液体メタノールの OH 伸縮バンドでは、異方性成分が等方性成分より高波数側に観測される。これに LiCl を溶解すると、等方性成分は高波数側に、異方性成分は低波数側にシフトし、LiCl/メタノールのモル比が 0.18 程度の場合には、逆に等方性成分が異方性成分より $\sim 40\text{ cm}^{-1}$ 高波数側に観測される [A. Sokolowska and Z. Kecki, *J. Raman Spectrosc.* **24**, 331 (1993)]。本研究では、このようなラマン noncoincidence の逆転と液体構造との関連を明らかにするため、MD法とMO法を併用した解析を行った。

[計算方法]

A. MD/TDC approach. MD計算は、メタノール 127 分子に Cl⁻または Li⁺が 1 つ溶解した 298 K の系を対象に行った。ポテンシャル関数としては、各原子を分極可能としたものを用いた。メタノール分子の構造は rigid なものとした。イオン-水系の場合と同様、イオン近傍のメタノール分子中の酸素原子とイオンを作用点とした 3 体斥力を取り入れた。

Cl⁻...H 及び Li⁺...O の動径分布関数は、それぞれ 3.2 \AA および 3.0 \AA に最初の極小点を持つ。そこで、それより内側に存在する第 1 溶媒層のメタノール分子を取り出し (0.2 ps おきに抽出)、遷移双極子間相互作用メカニズムに基づいてラマンスペクトルを計算した。遷移双極子の大きさ ($3.647\text{ D \AA}^{-1}\text{ amu}^{-1/2}$)・向き (OH 結合に平行)・位置 (OH 結合の中心) は、メタノール純液体の場合と同一とした。F 行列の対角項は $6.61\text{ mdyn \AA}^{-1}\text{ amu}^{-1}$ とし、非対角

項は遷移双極子間相互作用メカニズムに基づいて定めた。F行列の対角化により系全体の基準振動モードを計算し、OH結合について軸対称としたラマンテンソルと掛け合わせるによりラマンスペクトルを、遷移双極子モーメントと掛け合わせるにより赤外スペクトルを求めた。

B. MO approach. 以上の手法により計算した赤外・ラマンスペクトルとの比較のために、第1溶媒和層のメタノール分子とイオンからなるクラスターを対象に、*ab initio* MO法による振動計算を行った。これは次の手順で行った。(1) MDで求めたクラスターの構造(2-4 psおきに抽出)をそのまま用いて、振動数と赤外強度・ラマン全強度・偏光解消度を計算する。等方性成分と異方性成分の強度は、ラマン全強度と偏光解消度から求める。計算はHFレベルで行う。基底関数としては、酸素原子およびイオン原子上のdiffuse関数を6-31G**に加えたもの〔以下6-31(+)-G**と記す〕を用いる。(2) これらの構造を出発点とし、HF/6-31(+)-G**レベルで構造最適化を行う。その結果得られるエネルギー極小構造(数種類存在する)を対象に、振動計算を行い、各基準振動モードの赤外・ラマン強度を計算する。(3) これらエネルギー極小構造を、さらにMP2/6-31(+)-G**レベルで構造最適化する。このレベルで単純に振動計算を行うのは、必要とする計算時間の点から現実的でないので、各OH伸縮座標方向に変位させた構造のgradientを計算して自作プログラムで処理することにより、近似的な振動力場を計算する。さらに、有限電場中でのgradientを計算して自作プログラムで処理することにより、双極子微分および分極率微分を計算し、各基準振動モードの赤外・ラマン強度を計算する。

[結果と考察]

A. MD/TDC approach. 計算の結果得られた振動数を、実測値と比較して表1に示す。Cl⁻の第1溶媒和層の液体構造を用いた計算により、ラマンnoncoincidence ($\Delta\nu_{\text{aniso-iso}}$) の実測値が、大きさや符号ともに良く再現されることがわかる。Li⁺の第1溶媒和層の液体構造を用いた計算からも、メタノール純液体とは逆符号のラマンnoncoincidenceが得られるが、大きさは実測値に比べ小さい。

分子の配向とF行列非対角項との相関を解析した結果、Cl⁻に水素結合した隣接分子のOH伸縮振動の間に、大きな正符号のF行列非対角項が生じており、これが負符号のラマンnoncoincidenceが観測される原因となっていることがわかった。

B. MO approach. 上述の手順(1)で計算した平均の振動数を表2に示す。Cl⁻-メタノールクラスターについては、メタノール分子数4と5の場合が同程度に出現するため、これらを別々に平均して示した。

上記Aの場合と同様、Cl⁻の第1溶媒和層におけるメタノール分子どうしの距離・配向関係が、メタノール純液体とは逆符号のラマンnoncoincidenceを生ずる原因であることがわかる。それに対し、Li⁺の第1溶媒和層に存在するメタノール分子は、ラマンnoncoincidenceにはあまり大きな寄与をしないと考えられる。

手順(2)及び(3)からも同様の結論が得られるが、HF/6-31(+)-G**レベルで得られたエネルギー極小構造についての計算から求められるラマンnoncoincidenceの大きさはやや小さく、したがって液体構造のdisorderもラマンnoncoincidence効果に重要な役割を果たしていると考えられる。

表1 LiCl-メタノール溶液の OH 伸縮バンドの赤外及びラマン等方性・異方性成分の計算 (MD/TDC)・実測振動数 (first moments, cm^{-1}).

		ν_{IR}	ν_{iso}	ν_{aniso}	$\Delta\nu_{\text{IR-iso}}$	$\Delta\nu_{\text{aniso-iso}}$
Cl^- in methanol	calc.	3348.7	3382.2	3340.5	-33.5	-41.7
Li^+ in methanol	calc.	3347.8	3366.1	3350.8	-18.3	-15.3
LiCl/methanol solution	obs. ^a		3385	3341		-44

^a A. Sokolowska and Z. Kecki, *J. Raman Spectrosc.* **24**, 331 (1993).

LiCl/methanol のモル比 0.18.

表2 HF/6-31(+)G**レベルで計算した, Cl^- -メタノール及び Li^+ -メタノールクラスターの OH 伸縮バンドの赤外及びラマン等方性・異方性成分の平均振動数 (cm^{-1} , scaled by 0.815).

	ν_{IR}	ν_{iso}	ν_{aniso}	$\Delta\nu_{\text{IR-iso}}$	$\Delta\nu_{\text{aniso-iso}}$
$\text{Cl}^- + 4$ methanol	3340.0	3376.7	3340.7	-36.7	-36.0
$\text{Cl}^- + 5$ methanol	3352.7	3387.0	3353.9	-34.3	-33.1
$\text{Li}^+ + 4$ methanol	3397.3	3397.9	3397.2	-0.6	-0.7

(2) TCNQ および TTF のラジカルイオンダイマーの赤外強度と振動モード

共役 π 電子系分子のラジカルイオン状態の諸性質には、興味深いものが多く、古くからさまざまな研究がなされている。特に、分子のダイナミクスが関係した電子的物性は、電荷移動錯体や導電性ポリマーなど機能性物質の機能発現機構を分子論的に論ずる上で重要と考えられるが、その理解のためには、電子-振動相互作用についての知見が不可欠となる。また、電子-振動相互作用は、分子内電荷移動を起こした共役ポリエン (push-pull polyenes) の非線型光学材料としての物性にも重要な役割を果たしており、共役 π 電子系一般の電子-振動相互作用に対する理解が、今後ますます重要になると考えられる。

赤外強度は、分子振動に伴う双極子モーメントの変化 (双極子微分) の2乗に比例する量であるが、双極子微分に寄与するファクターは、大別すると、①部分電荷をもつ各原子が振動することによる双極子モーメントの変化、②振動に伴って分子内に電荷の流れ (電荷フラックス) が起こり、各原子上の部分電荷自体が変化することによる双極子モーメントの変化、の2つである。後者は、分子振動に伴う電子構造の変化に起因しており、電子-振動相互作用が直接的に現れている。そして、一般に「赤外強度が大きい」と言われる振動モードにおいては、ほぼ例外なく②のメカニズムが支配的となっている。共役 π 電子系ラジカルイオンの多くは、骨格振動領域 ($1700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) に赤外強度の大きい振動モードを持っている。したがって、骨格振動と電子の相互作用が特に大きく、分子の機能発現機

構の観点から極めて興味深い。

本研究では、以上のような考察のもとに、特に TCNQ および TTF のラジカルイオンダイマーにおける赤外強度と振動モードの関係について、理論的に検討した。

[計算方法]

計算は、Gaussian 94 を用いて、B3LYP/3-21G 及び B3LYP/6-31G* レベルで行った。通常の振動計算のほか、doorway-state 法 [H. Torii and M. Tasumi, *J. Chem. Phys.* **97**, 86 (1992)] を用いて、双極子微分テンソルを基に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、これに該当する。

[結果と考察]

他のラジカルイオンの場合と同様、TCNQ のラジカルアニオンや TTF のラジカルカチオンの場合にも、骨格振動領域に赤外強度の大きい振動モードが存在するが、溶液中での赤外スペクトルの濃度依存性などから、これらのラジカルイオンが 2 量体 (1 重項) を形成することにより、赤外強度の大きい振動モードが別に新たに現れることが知られている。本研究における計算でも、それに対応する振動モードを見出すことができた。

これら、2 量体形成により新たに現れる赤外強度の大きいモードにおいては、各分子が中性状態とラジカルイオン状態間の構造変化を表すベクトルの方向に振動し、2 分子の振動が逆位相で組み合わせられていることがわかった。このような振動により、ダイマーを構成する 2 分子の間に電荷フラックスが起こり、それにより大きな赤外強度が生じることになる。

発表実績 (平成 9 年度)

鳥居, 田隅, 計算化学・理論化学討論会, 1997 年 6 月, 東京。

鳥居, 田隅, Bell, Clark, 9th International Congress of Quantum Chemistry, June, 1997, Atlanta.

鳥居, 上野, 坂本, 田隅, 9th International Congress of Quantum Chemistry, June, 1997, Atlanta.

鳥居, 田隅, 9th International Congress of Quantum Chemistry, June, 1997, Atlanta.

鳥居, 田隅, 分子構造総合討論会, 1997 年 10 月, 名古屋。

鳥居, 第 11 回分子シミュレーション討論会, 1997 年 12 月, 倉敷。

鳥居, Musso, Giorgini, Döge, 日本化学会第 74 春季年会, 1998 年 3 月, 京田辺。

鳥居, 石川, 田隅, *J. Mol. Struct.*, **413/414**, 73–79 (1997).

鳥居, 田隅, *J. Raman Spectrosc.* **29**, 81–86 (1998).

鳥居, 辰巳, 金沢, 田隅, *J. Phys. Chem. B* **102**, 309–314 (1998).

鳥居, 田隅, *J. Phys. Chem. B* **102**, 315–321 (1998).

鳥居, 田隅, *Int. J. Quantum Chem.*, in press.

鳥居, 辰巳, 田隅, *J. Raman Spectrosc.*, in press.

鳥居, Musso, Giorgini, Döge, *Molec. Phys.*, in press.

分 EM3 施

実 30,460

許 28,800

共役高分子系の光励起と格子緩和における鎖間相互作用と スピン欠陥の効果

The Effects of Interchain Interactions and Spin Defects

in the Photoexcitation and Lattice Relaxation of Conjugated Polymers

○高橋 聡 (山口大工)、山城 敦 (山口大工)

1. 研究目的・内容

共役高分子系はユニークな光学的性質を示し、その光物性は応用面からも基礎理論面からも強い興味もたれ、多くの興味深い研究結果が得られてきた。トランス形ポリアセチレン(t-PA)は最も良く研究され、その単純な構造の為に緩和過程の特徴を捉えやすく、より複雑な共役高分子の光励起状態の緩和過程を理解する為の基礎を与える。その光物性においてソリトンのような非線形励起が重要な役割を果たすことが示され、その光生成において中性ソリトン等のスピン欠陥が核となること、その際光励起されたキャリアが鎖間をホップする過程が重要であること等が提案されているが、その光励起状態の緩和過程は十分に理解されていない。

t-PA鎖の光励起状態の緩和過程においてはクーロン相互作用及び格子ダイナミクスの効果が重要と考えられている。しかし、これまで、これらを同時に良い近似法で取り扱い光励起状態の緩和過程を包括的に調べた研究は行われてこなかった。そこで本研究ではこれらを良い近似法で取り扱い、中性ソリトンがない場合とある場合につき、t-PA鎖における光励起状態の緩和過程の特徴を調べ、ソリトンの生成消滅の様子を明らかにすることを試みる。

2. 研究方法・計算方法

ハミルトニアンは、電子格子系についてはCC結合長の変化に線形に依存する電子輸送積分の項、長距離クーロン相互作用項、格子の弾性エネルギー及び運動エネルギーの項からなるPPPモデルを用いる。クーロン相互作用を無視したSSHモデルについても同様に調べる。t-PA鎖の長さは、中性ソリトンがない場合についてはPPPモデルでは200サイト、SSHモデルでは100サイトとする。中性ソリトンを含む鎖については、199サイトのPPPモデルで調べる。中性ソリトンは、空間反転対称性を破る為、25サイトに配置する。

電子と光の相互作用は電気双極子近似で評価し分子極演算子と光電場の積の形を用いる。光パルスは余弦関数とGaussianの積を用いる。光電場の振動数はt-PA鎖の最低光学許容($1B_{1g}$)励起状態の共鳴振動数に合わせる。励起過程と緩和過程を分離するためパルス幅は実験より短い値(9.87fs)を用いる。光電場の振幅(E_0)を変化させて緩和過程の様子を調べる。

光パルス励起過程及び緩和過程を断熱近似に依らずに調べる為、電子については時間依存ハートレー・フォック(TDHF)近似により得られる密度行列に関する閉じた運動方程式を、格子についてはニュートンの運動方程式を、同時に数値的に解く。初期状態としてハートレー・フォック(HF)基底状態(BOW)を用いる。TDHF近似は電子相関効果の取り扱いの点で乱雑位相近似(RPA)より優れており、クーロン相互作用の効果により振動子強度が著しく増大する共役高分子の $1B_{1g}$ 励起状態を良く記述する。この電子格子系の運動方程式を数値的に解くプログラムはIMSLのサブルーチン(devcsf, divprk)を用いて作成した。

以後用いる記号を定義する。n番目のサイト上の電荷密度(CD)を d_n 、n番目の結合長の平均結合長からのずれを y_n と書く。 d_n をnと共に符号の変わる電荷密度波(CDW)的成分 d'_n とnと共に緩やかに変化する成分 \bar{d}_n に分離し($d_n = \bar{d}_n + (-1)^n d'_n$)、 d'_n をAlternating CD (ACD)、 \bar{d}_n をNon-alternating CD (NCD)と呼ぶ。 y_n についても同様に分離し($y_n = \bar{y}_n + (-1)^n y'_n$)、 y'_n をLattice Order Parameter (LOP)と呼ぶ。ACD(LOP)はCDW(BOW)のオーダーパラメータである。電子格子の運動方程式を解いて得られる各時刻での密度行列と格子変位からACD、NCD、LOPを計算し、電子格子構造の時間発展を調べる。中性ソリトンを含む鎖の場合はASD、NSD(スピン密度の交代、非交代成分)、ASBO(ボンド上のスピン密度の交代成分)の時間発展も計算する。

3. 研究成果

HF近似によるこの系の基底状態は電荷密度はゼロで結合長が交互に長、短を繰り返す結合交代相

(BOW)であり、 n によらない有限の y'_n で特徴づけられる。HF近似による荷電ソリトン解はその中心付近に局在したCDW的電荷密度分布を持ち、全電荷は1でスピンは持たず、格子構造はその中心の両側に逆位相の結合交代相が現われる状態（即ち、LOPが符号を変える点でACD、NCDがピークを形成する状態）として特徴付けられる。PPPモデルの $1B_u$ 励起状態はCDW的電荷分布が共鳴振動数 1.91eV に対応する周期 2.16fs で位相を反転させながら振動する状態であり、格子構造は変化しない。即ち、NCDはACDに比べて小さく、 $1B_u$ 励起状態は一様なACDの単純な振動で特徴づけられる。

PPPモデルにおいて E_0 を変化させて緩和過程を調べた所、系の応答は E_0 に大きく依存することが分かった。弱電場の場合($E_0 < 0.001\text{V}/\text{\AA}$)は $1B_u$ 状態が共鳴励起され単純な振動が持続し、線形応答が成り立つ。 $0.001\text{V}/\text{\AA} < E_0 < 0.01\text{V}/\text{\AA}$ の場合、 $1B_u$ 励起状態に特徴的な振動が持続するがその振幅は大きく線形応答は成り立たない。一方、強電場の場合($E_0 > 0.02\text{V}/\text{\AA}$)の緩和過程は弱電場の場合と著しく異なる。初期にはACD,NCDは $1B_u$ 励起状態に特徴的な単純な振動を示すが、その振幅は大きく、非線形性によりLOPが減少し始める。その後LOPは鎖端を除いて0となるが、その直後にACDの振動の様子が急激に複雑になる。ACDの振動の変化に対する格子構造の変化の寄与を調べる為に、LOPをHF基底状態の値に固定して電子状態のみ時間発展させた所、ACDの複雑な振動への突然の変化は見られなかった。従って、この系の光励起状態の緩和過程において電子格子相互作用に由来する非線形性が重要であることが分かる。

LOPが0となった後の緩和のパターンは、i) 電荷密度の複雑な振動が誘起され、持続する場合、ii) 初めに荷電ソリトンが対生成され、これらが衝突してブリーザと呼ばれる荷電ソリトン対の束縛状態を形成し、その後、荷電ソリトン是对消滅して電荷密度の複雑な振動状態に緩和する場合、iii) 初めに電荷密度の複雑な振動状態が生じ、次に、荷電ソリトン対に緩和し、その後、荷電ソリトン同士が衝突してブリーザとなり、最後に、対消滅して電荷密度の複雑な振動状態に緩和する場合、の3通りがある。多くの E_0 に対してi)のような緩和パターンが見られる。比較的安定な荷電ソリトンが生成される E_0 は、いくつかの特定の値の近くの狭い領域に限られる。シミュレーションで得られた荷電ソリトンの寿命は 250fs 以下で実験とコンシスタントである。 $1B_u$ 励起状態からの緩和が E_0 に強く依存し、荷電ソリトン対の生成が E_0 のいくつかの値の近くの狭い領域に限られるのは、エキシトンから荷電ソリトン対への緩和の安定な経路が存在しない為と考えられる。

SSHモデルの場合も、光励起状態の緩和過程は E_0 に強く依存し、LOP=0となった後で電子状態が著しく複雑な振動状態に移ること、いくつかの特定の電場に対して光励起状態は荷電ソリトン対へと緩和し、荷電ソリトン同士の衝突によりブリーザが生じること等、PPPモデルと共通する特徴を持つことが分かった。しかし、SSHモデルではブリーザは再び荷電ソリトン対に分離する場合が多く、この点はPPPモデルと異なる。SSHモデルを連続体近似したモデルは完全可積分系であり、そのソリトンは衝突によりエネルギーをやりとりしない。SSHモデルで荷電ソリトン対が安定に存在するのは、その特殊な性質による人為的な結果と考えられる。

PPPモデルで中性ソリトン状態を含むt-PA鎖の光励起後の緩和過程を調べた所、弱電場の場合には光電場に対する1次の応答としてACD,NCD,ASBOの単純な振動が、2次の応答として中性ソリトンの幅及び振幅の振動に対応するASD,NSD,LOPの単純な振動が誘起され持続すること、中程度の電場($0.058\text{V}/\text{\AA}$)に対しては光パルス励起により中性ソリトンの幅が鎖上に大きく広がり、そのスピン密度が核となって、新たに中性ソリトンが対生成し約 160fs の後に対消滅することが分かった。また、格子構造はソリトンのでありながら電荷とスピンを併せ持つ状態やポーラロンの状態が生成される場合がある事が分かった。

4. 発表・出版実績または予定

山城、高橋 日本物理学会1997年秋の分科会 1997年10月5日 神戸大学

山城、高橋 日本物理学会第53回年会 1998年4月2日 東邦大、日大生産工

山城、高橋 J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 67 No. 8 掲載決定

分	EM4 施
実	35,072
許	38,400

金属間化合物の凝集機構の第一原理電子状態計算

Cohesion mechanism of intermetallic compounds
by the first-principles calculation

星野公三 (広大総合科)、仙田康浩 (広大生物圏)

1. 研究目的・内容

本研究の目的は、金属間化合物 (合金) クラスターの安定構造と電子状態を第一原理電子状態計算により調べ、合金クラスターの凝集機構を解明することである。具体的には、まずアルカリ金属どうしの合金である Li-Na 合金を研究対象とした。この合金を対象とした理由は次の通りである。(1) 合金クラスターの質量スペクトルが実験的に調べられ、存在量の多い安定なクラスターが知られており、この実験結果を理論的に説明することが課題となっている。(2) バルクでは Li-Na 合金は相分離系として知られており、少数原子からなるクラスターにおける原子配列の化学的短距離秩序の特徴を調べることは興味がある。(3) 合金クラスターの安定構造と電子状態の関連を調べることは、バルク合金における相分離の機構を理解する上で重要である。

2. 研究方法・計算方法

本研究では、局所スピン密度近似による密度汎関数理論とノルム保存型擬ポテンシャルを用いて、合金クラスター LiNa_{N-1} ($N \leq 8$) の全エネルギーを第一原理的に計算する。与えられた原子配置に対する全エネルギーの最小値を共役勾配法を用いて求める。全エネルギーを原子配列に関して最適化することにより、合金クラスターの基底状態の原子配列、すなわち安定構造を求める。1 個の合金クラスターを立方体セルに入れ、周期境界条件を課す。立方体セルの大きさは、隣り合うクラスター間の相互作用が無視できるくらい大きくとる。Kohn-Sham 波動関数を平面波で展開し、カットオフエネルギーを 10Ryd. とする。イオンに働く力を Hellmann-Feynman の定理を用いて計算し、イオンを動かして安定構造を求める。計算により得られる物理量は、全エネルギー、基底状態の原子配列 (安定構造)、電子密度分布などである。ここで用いる計算法の精度をチェックするため、Li と Na の 2 原子分子に本計算法を適用した結果、平衡原子間距離、解離エネルギーおよび振動数の実験値を良く再現できることがわかった。本研究は、我々の研究グループで独自に開発した計算プログラムを用い、分子研 NEC SX-3/34R で計算を実行することにより遂行した。

3. 研究成果

計算により得られた Na_N および LiNa_{N-1} ($N=2 \sim 8$) クラスターの安定構造を図 1 に示す。特徴的なことは、(i) $N=5$ までは平面構造をとり、 $N=6$ 以上は 3 次元構造をとること、(ii) Li 原子を取り囲むように Na 原子が配置すること、(iii) $N=7$ までは Na_N クラスターと LiNa_{N-1} クラスターの構造は類似しているが、 $N=8$ ではこれらの構造は定性的に違うこと、である。これらの特徴は電子状態の計算結果から次のように理解できる。Li はコア状態に直交すべき p 状態がないので、Li の擬ポテンシャルの p 成分は他の成分に比べて深く、負で大きな値を持つ。さらに、s 成分に関しては、負の領域が Na に比べて Li の

方が短距離側から始まる。これらのことから、Li イオンは Na イオンに比べてより多くの価電子を引きつけるため、クラスターの中で価電子密度の高い領域に Li イオンが位置した方がエネルギー的に得である。そのため、イオン配列と電子状態をセルフコンシステントに求める本計算では、Li イオンがクラスターの中心付近の価電子密度が高い領域に位置している構造がクラスターの安定構造として得られた。図 2 に Na_6 および LiNa_5 クラスターの価電子密度の等高線図を示す。Li イオンが価電子を引きつけつつ、クラスターの中心付近に引き寄せられている様子が見られる。

また、安定構造の詳細は、イオン間のクーロン相互作用と電子系のエネルギーの競合で決まることも詳しく議論した。さらに、 Na_N クラスター中の 1 個の Na 原子を Li 原子で置換するときの置換エネルギーをクラスターのサイズの関数として求め、実験との比較検討を行った。

このように、本研究では第一原理電子状態計算により Li-Na クラスターの安定構造と電子状態を詳しく調べ、いくつかの新しい知見を得た。これらの成果は J. Phys. Soc. Jpn. に論文として出版した。また、本研究に関連して、第一原理分子動力学シミュレーションによりバルクの液体 Li-Na 合金の構造と電子状態を調べ、クラスターに対して得られた結果との比較検討も行った。この研究成果は、論文を J. Phys. Soc. Jpn. に投稿済みであり、現在審査中である。

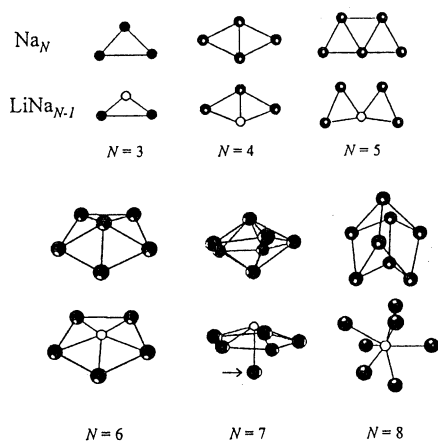


図 1 Ground state geometries of Na_N and LiNa_{N-1} clusters. Li and Na atoms are shown by open and full circles, respectively. A single Na atom indicated by an arrow is located at a longer distance from the Li atom than the other five Na atoms are. Detailed discussions are given in §3.2.

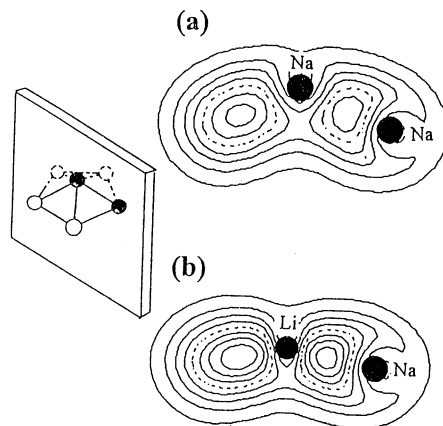


図 2 The contour maps of the valence electron density distribution of the (a) Na_6 and (b) LiNa_5 clusters on the plane containing the two atoms as shown in the left figure. The contour lines are drawn in interval, 0.001 a.u. The dashed lines mean the density 0.005 a.u.

4. 発表・出版実績または予定

仙田、下條、星野 J. Phys. Soc. Jpn. 67, 916(1998)

仙田、下條、星野 J. Phys. Soc. Jpn. 投稿中

仙田、下條、星野 日本物理学会 1997年9月 神戸

仙田、下條、星野 日本物理学会 1998年3月 船橋

分	EM6 施
実	60,182
許	60,000

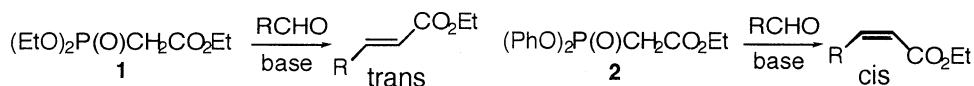
アブイニシオ分子軌道法によるホルナーエモンズ反応の反応経路の解明

Mechanistic study of Horner-Emmons reaction by ab initio molecular orbital theory

○安藤香織 (琉球大学教育学部)

1. 研究目的・内容

ホルナーエモンズ反応はホスホネートネートアニオンとアルデヒドとの反応により α , β 不飽和エステル類を与える反応で、一般に高いトランス選択性を持っている。最近、我々は 1 のホスホン酸のエチル基部分をフェニル基で置き換えることによりシス選択的な試薬 2 の開発に成功した。種々のアルデヒドとの反応において 1 は 97~99.7% の選択性でトランス体を与えたのに対し、2 は同じアルデヒドに対し 89~99% の選択性でシス体を与えた。これらの違いがどうして起こるのかは非常に興味を持たれる。



類似の反応である Wittig 反応についてはその反応機構は実験的にも、計算化学的にも多くの研究が行われているのに対し、ホルナーエモンズ反応に関する研究はほとんど行われておらず、特に計算化学的アプローチは皆無といってよい。本研究ではアブイニシオ分子軌道法を駆使し、ホルナーエモンズ反応の反応経路に関する解析を行い、ホルナーエモンズ試薬 1 および 2 の選択性の違いの原因を明らかにすることを目的とする。最近、不斉ホルナーエモンズ反応が注目を集めており、反応機構の解明は新しい(不斉)合成法の開発につながる可能性もある。

2. 研究方法・計算方法

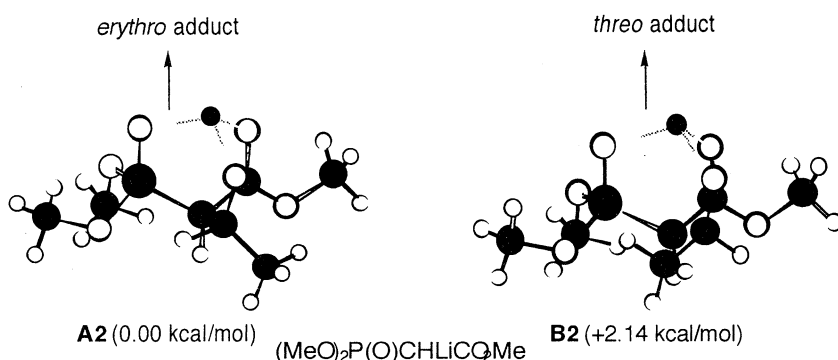
トランス選択的なホルナーエモンズ試薬 1 のモデルとして 3 を、シス選択的なホルナーエモンズ試薬 2 のモデルとして 4 を考える。これらの Li 塩の安定配座を探し出すためスバルタンプログラムを用いた MM2 計算により 3、4 のエノール体の可能な配座について最適化を行った後に H 原子を Li に換える。これらの配座をガウシアン 94 プログラムを用いたアブイニシオ分子軌道法でそれぞれの配座の最適化計算を行い、安定配座を求める。これらホスホネート試薬の Li 塩にアルデヒドとしてアセトアルデヒドを遠くから近づけていきエリトロ、トレオ付加中間体の生成に至るまでの反応経路を特定するとともに、それぞれの遷移状態の構造と反応の活性化エネルギーを求める。次に、付加中間体の酸素アニオンがリン原子を求核攻撃しリンと炭素との結合が次第に延びていく過程を明らかにし、この 2 段階目の反応の遷移状態の構造と反応の活性化エネルギーを求める。この様に反応の全体像を明らかにして、いずれの段階が反応の選択性を決定しているのか、1 と 2 の試薬の選択性の違いは何なのかを解析する。



3. 研究成果

ガウシアン 94 プログラムを用いたアブイニシオ分子軌道法計算で得られた 3 のリチウム塩の最安定構造にアセトアルデヒドを近づけていきエリトロ、トレオ付加中間体の生成に至るまでの反応経路を特定するとともに、それぞれの遷移状態の構造と反応の活性化エネルギーを求めた。その結果エリトロ体を与える遷移状態 A2 がトレオ体を与えるもの B2 に比べ RHF/3-21G レベルで 2.1 kcal/mol 安定であることがわかった。また、付加中間体の安定性についても同様にエリトロ体が 1.2 kcal/mol 安定である。

次に、これら付加中間体の酸素アニオンがリン原子を求核攻撃していく過程の計算を行った。エリトロ体からのリン原子への求核攻撃の遷移状態はトレオ体からのものに比べ2.3 kcal/mol不安定であった。なお、トレオ体中間体から原料に戻る反応と次に進む反応の活性化エネルギーの差は、0.9 kcal/mol後者が大きかった。つまり、この第2段階が反応の律速段階ということになる。その後オキサホスフェタン構造、シュウドローテーションを経てP-C結合が伸びていきエノレート構造中間体が得られることがわかった。この中間体の安定性はトレオ体由来のものがエリトロ体経由のものより4.2 kcal/mol安定であった。さらにエノレートからのβ脱離により生成物であるα, β不飽和エステルが得られる。これらの過程は第2段階の反応過程に比べ低いエネルギー障壁で起こる過程であり、反応の選択性を決める要因にはなっていないことがわかった。このようにホルナーエモンズ試薬3では第一段階の付加はエリトロ体が有利であるものの第2段階の酸素アニオンのリン原子への求核攻撃ではトレオ体経由が有利であるため、トレオ体経由の反応が優先しトランス体α, β不飽和エステルが得られることがわかった。これは実験事実と一致するものであり、反応経路を明らかにできたと考えている。また、実験化学的にも反応のトランス選択性はトルエンのような無極性溶媒中リチウム塩を用いると高いことも明らかとなり、これら計算結果を裏付けるものとなった。現在、RHF/3-21+Gレベルでの計算を行うとともに、配位溶媒の効果を検討中である。



4のリチウム塩とアセトアルデヒドとの反応についても同様にガウシアン94プログラムを用いRHF/3-21Gレベルでのアブイニシオ分子軌道計算により反応経路の追跡を行った。反応は3の場合と同様に起こりエリトロ中間体を与える遷移状態がトレオ体を与えるものより1.8 kcal/mol安定であった。またエリトロ体からのリン原子への求核攻撃の遷移状態はトレオ体からのものに比べ3.6 kcal/mol不安定であった。つまり、シス選択的試薬であるはずの2のモデル4のリチウム塩についてもトランス体α, β不飽和エステルが得られることがわかった。これは予期に反し、モデル系の選択に誤りがあったと考えられる。また、実験的にも2のリチウム塩を用いるとナトリウム塩を用いた場合よりシス選択性が低下し、さらに溶媒和能力の低いトルエンを溶媒に用いるとシス選択性が低下するという結果が得られた。現在、4のナトリウム塩とアセトアルデヒドとの反応についての計算を行っている。溶媒和についても検討を行っており、1つ、あるいは2つのジメチルエーテルをナトリウムに配位させた効果についても検討中である。

4. 発表・出版実績または予定

Kaori Ando, 第72回有機合成シンポジウム、1997年10月東京

分	EM9 施
実	32,640
許	42,800

気相中、および液体ヘリウム中における、クラスターの構造、反応、分光についての理論的研究

Theoretical Studies of structures, reactions, and spectroscopies of the clusters in gas phase and liquid helium

理化学研究所

○高見 道生, 笠井 康子, 恵 泰, 渡邊 秀和

1. 液体ヘリウム中の CO 分子の赤外分光と回転定数

[研究目的] 超流動液体ヘリウム中の上側を約1気圧のヘリウム気体で満たし、CO分子を注入すると、COの周りに何個かHe原子を伴ったクラスターが生成する。このCOHe_nクラスターの赤外吸収スペクトルを測定すると回転構造も現われている。そこで ab initio 分子軌道 (MO) 法によりこのCOHe_nクラスターの構造を最適化して回転定数を算出し、実験で得られたクラスターのサイズ *n* を見積もる。

[方法] クラスター COHe_n の構造は MP2/cc-pVTZ 基底で最適化した。サイズ *n* = 6 までは振動解析を行ない、極小構造であることを確認した。また CCSD/cc-pVTZ, CCSD(T)/cc-pVTZ, CCSD/cc-pVQZ 基底でエネルギーを一点計算で求めた。プログラムは GAUSSIAN 94, molpro 96 を用いた。また平衡核配置の構造だけでは不十分と思われるので小サイズのクラスターに関してモンテカルロ (MC) シミュレーションを行なった。この MC ではポテンシャル関数を使わず、エネルギーをそのつど ab initio MO 計算で求める。Ab initio MO 法のプログラムは GAUSSIAN 94, molpro 96 を使い、これを自作の MC のプログラムで呼び出すようにしている。

[結果、考察] CO と He の 1:1 のクラスターは He が酸素側についた CO⋯He と炭素側についた He⋯CO が考えられるが、CO⋯He のほうが安定である。サイズ *n* = 5 くらいから、He バブルの内壁のような構造が現われ始める。さらに *n* = 9 くらいから、He は酸素側だけでなく炭素側にもつき始める。しかし He が CO のまわりを完全に囲むには 20 以上必要と考えられる。

図 1 に回転定数のサイズ依存を示す。また右側の図に示した剛体球モデルの慣性モーメント

$$I = \frac{3}{5}m_{\text{CO}}a^2 + \frac{3}{5}m_{\text{He}} \cdot \frac{r^5 - b^5}{d^3}, \quad r^3 = nd^3 + b^3 \quad (1)$$

から求めた回転定数も示した。ここで *a* は CO 分子の直径、*b* はバブルの内径、*d* は He—He の距離、*r* はクラスターの外径、*n* はヘリウム原子の個数である。サイズ *n* が 5 の付近からすでに等方的に近づいていることがわかる。また実験から得られる値 3.75 [GHz] および 7.50 [GHz] を水平線で示した。これと比べると実験値は 3.75 [GHz] でサイズ *n* は 3-6 程度と見積もられる。

また反応



の反応エネルギーのサイズ *n* 依存を求めるとサイズ *n* が 3-8 までほぼ一定の値で 9 以降結合エネルギーが下がる。これは *n* = 9 以降で He が炭素側につくためと考えられる。

しかし MC の結果小サイズのクラスターは低温で He が蒸発 (*n* = 2 で 5 [K]) することがわかる。実験で得られたクラスターの温度は 20 [K] 程度と推測されるので、実験で得られたクラスターはもっと大きく、内側のヘリウムだけが回っている、という可能性も考えられる。

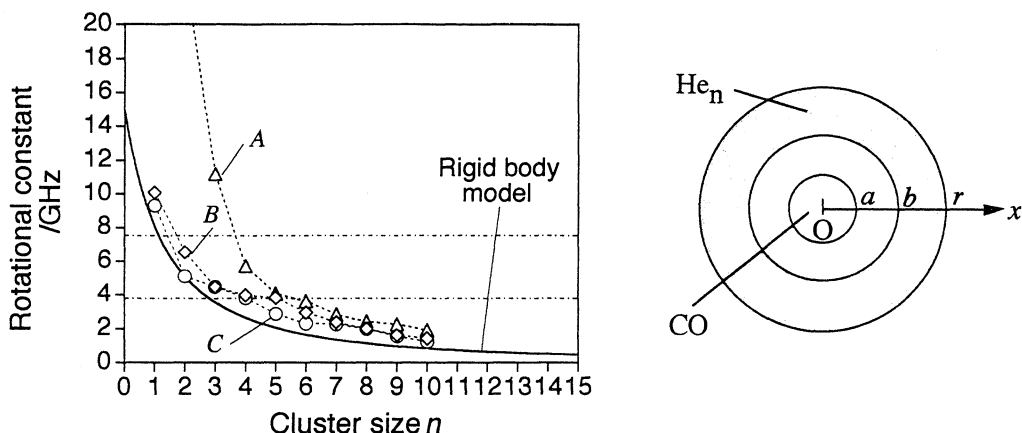


図1; COHe_nクラスターの回転定数サイズ依存性。水平線は実験から推測される回転定数3.75[GHz], 7.5[GHz]を示す。一様等方な剛体球モデルとも比較。パラメータはおおよその値 $a = 1[\text{Å}]$, $b = 2[\text{Å}]$, $d = 4[\text{Å}]$ を仮定して計算している。

2. ルイス塩基と結合した水分子の基準振動の解析

[研究目的] 水和物クラスター $X(\text{H}_2\text{O})_n$ 中の水分子の基準振動数には共通した特徴があることが、多くの実験、ab initio MO 計算などから知られている。塩基の強さとともに、水の対称伸縮の振動数は大きく低端数シフトするが、反対称伸縮ではわずかな低端数シフトである。そこで簡単な連成振動子モデルを考え、それによって水分子の振動数の変化を解析する。

[方法] 連成振動子は図2のようなものと考え、塩基分子は壁で表わす。実際の系の値は、純粋クラスター $(\text{H}_2\text{O})_n$ のみ ab initio MO 法 (MP2/6-31+G*) で振動数を求め比較した。プログラムは GAUSSIAN 94 を用いた。他の系はすべて実験値と比較した。モデルと比較したクラスターはすべて水素結合でできた単環構造である。

[結果、考察] 図2の系におけるラグランジュの運動方程式 $(d/dt)(\partial L/\partial \dot{x}_j) - (\partial L/\partial x_j) = 0$ ($j = 1, 2, 3$) は以下の式になる。

$$\frac{d^2}{dt^2} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(k_1 + k_2)/m_1 & k_2/m_1 & 0 \\ k_2/m_2 & -(k_2 + k_3)/m_2 & k_3/m_2 \\ 0 & k_3/m_3 & -k_3/m_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} \quad (3)$$

この式の右辺の行列の固有値の平方が基準振動数になる。ルイス塩基が水に作用するとばね定数 k_2 が小さくなり、 k_1 が大きくなる。そこで k_1, k_2 を変数、他を定数として、 ω_3, ω_1 の変化を調べる。ばね定数 $k_2 \rightarrow 0$ の極限で、反対称伸縮に相当する ω_3 は変化が小さく $\sqrt{18k_3}/4$ に収束し、対称伸縮に対応する ω_1 は大きく変化して $\sqrt{k_1}$ に収束する。これらは実測されている傾向と一致する。

また実際の系と比較するために (3) 式の行列の固有方程式に、反対称伸縮、対称伸縮の振動数の実測値をそれぞれ規格化して代入し、得られたふたつの方程式を連立して k_1, k_2 を求めプロットした。いくつかの系についての結果を図3に示す。単環クラスター $X(\text{H}_2\text{O})_n$ において、サイズ n の増加とともに k_2 が大きくなる。これは環の隣の水分子の塩基性がサイズとともに増大していること

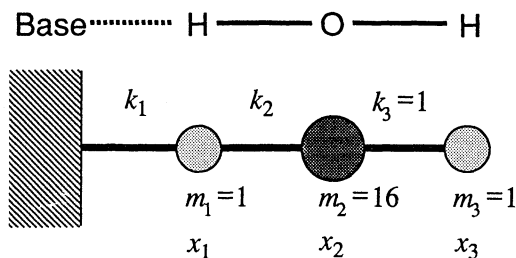


図 2; ルイス塩基の結合した水分子の連成振動子モデル。塩基を壁で表わし、質点間はフックの法則に従うばねを仮定する。質量は $m_1 = m_3 = 1$, $m_2 = 16$ に規格化する。

を示している。また、サイズとともに k_1 も大きくなっているが、これは水分子間の水素結合の寄与が大きくなることに相当する。

さらにこのモデルで、両水素原子の振幅の極在の塩基依存も説明できる。

3. 7-アザインドールの水和クラスターの赤外吸収スペクトル

[研究目的] DNA の 2 重らせんのモデルとしてよくあげられる 7-アザインドール分子の水和物クラスター ($7\text{-Azi}(\text{H}_2\text{O})_n$) の赤外吸収スペクトルの測定が藤井らのグループによって行なわれている。そこで、クラスター $7\text{-Azi}(\text{H}_2\text{O})_n$ の構造を ab initio MO 法で決定し、振動数を求め実験結果と比較した。

[方法] 構造最適化、および振動解析は SCF/6-31G 基底を用いて計算した。また小サイズのクラスターについては MP2/6-31G 基底で再計算した。すべての構造について基準振動が実で極小構造であることを確認した。プログラムは GAUSSIAN 92, GAUSSIAN 94 を使った。

[結果、考察] サイズ $n = 3$ までは、7-Azi 分子と水の水素結合でできた単環構造が最安定である。振動数の計算値も実験結果と合い、実験で得られたクラスターは単環構造であったと考えられる。サイズ $n = 4$ では、単環構造と、7-Azi 分子と純水クラスターの結合した構造のエネルギー差が近

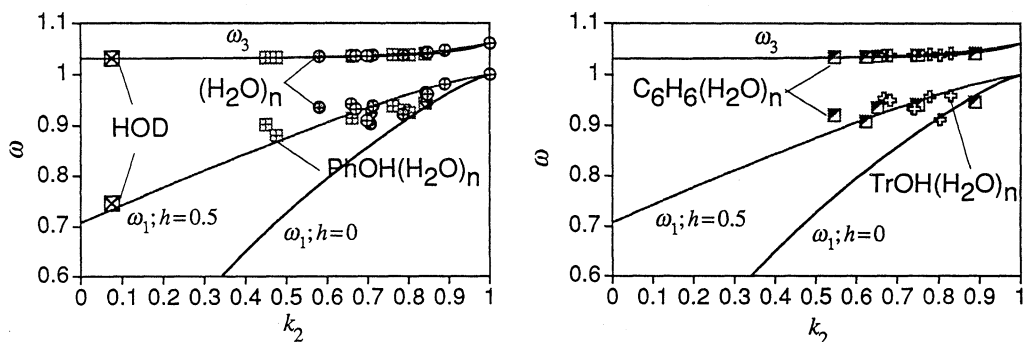


図 3; ばね定数 k_2 と ω_1 , ω_3 の関係。実測値もプロットした。ばね定数 k_1 は $k_1 = h(1 - k_2)$ を仮定し、 $h = 0$ と $h = 0.5$ の場合を示した。振動数 ω_3 は $h = 0$ と $h = 0.5$ ではほぼ重なっている。実測値は、 $(\text{H}_2\text{O})_n$; 本研究、 $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 3, 4$); T. Watanabe et al. *J. Chem. Phys.*, **105**, 408, (1996)、 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 3-5$); K. Kim et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11568, (1994)、 $\text{TrOH}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-3$); A. Mitsuzuka et al. *J. Chem. Phys.*, **105**, 2618, (1996)

接する。実験では $n = 4$ のクラスターが得られていないが、これは熱力学的考察で説明できる。

実験の $n = 2$ のスペクトルのバンドの数は明らかに理論的に予測できる数より多い。これは変角振動などの倍音、結合音などが考えられるが、大きなクラスターから解離した純粋クラスター $(\text{H}_2\text{O})_n$ が安定な 7-AzI $(\text{H}_2\text{O})_2$ と complex を作ったものである可能性もある。図 4 に実験のスペクトルと計算値を $n = 2$ の場合について比較した。

4. ホウ素 1 価陽イオンと水のクラスターのモンテカルロシミュレーション

複雑な反応が期待されるホウ素の 1 価陽イオンと水のクラスター $\text{B}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ についてモンテカルロ (MC) シミュレーションを行なった。ここではポテンシャル関数を使わず、各ステップごとに ab initio MO 計算で系のエネルギーを計算する。これにより、任意原子の入れ替わる反応や電荷の揺らぎなどが扱えるようになる。

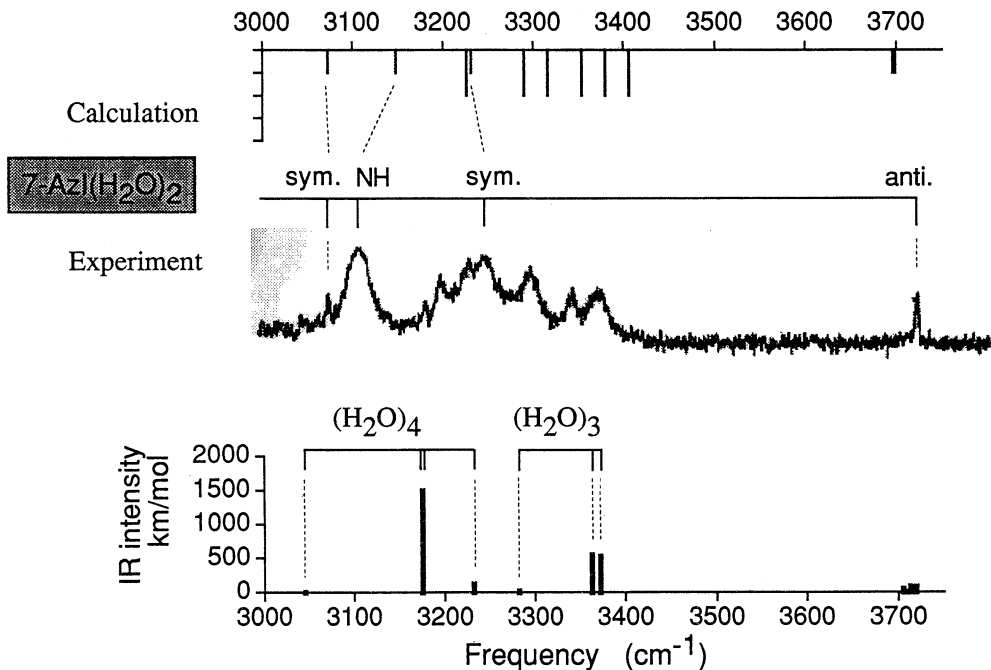


図 4; 7-AzI $(\text{H}_2\text{O})_2$ の赤外スペクトルの実験と計算値の比較。上側の棒状スペクトルは 7-AzI $(\text{H}_2\text{O})_2$ の計算値。基音を短く倍音、結合音を長く表わした。強度は無視している。下側は純水クラスター $(\text{H}_2\text{O})_3$ と $(\text{H}_2\text{O})_4$ の棒状スペクトル

発表、出版実績または予定

渡邊 分子構造総合討論会、97 年 10 月 名古屋

笠井、渡邊、G. Rouille、恵、高見 日本分光学会、98 年 5 月 東京

渡邊、笠井 日本分光学会、98 年 5 月 東京

渡邊、麻田 Chem. Phys. 投稿中

渡邊 J. Phys. Chem. 投稿中

分	EN4	施
実	17,512	
許	37.600	

RRKM理論を用いた $\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_3 + \text{Cl}$, $\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{Cl}_2$, $\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{HCl}$, $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{H}_2$ and $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$ の熱分解反応速度

Thermal rate constants for $\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{Cl}_2$, $\text{SiHCl}_3 \rightarrow \text{SiHCl}_2 + \text{HCl}$, $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{H}_2$ and $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$ by RRKM Theory

○ 齋藤永宏 (早大)

INTRODUCTION

SiH_4 is widely used as a raw material of CVD (Chemical Vapor Deposition) process, which is one of manufacturing processes of silicon thin film. The following reactions are the major primary reaction paths in the gas phase: (a) $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}$, and (b) $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$. It is important to obtain these rate constants from the viewpoint of controlling the over-all reaction as well as the properties and quality of the thin film. Under the condition of thermal LP(Low Pressure)CVD process, the reaction (b) is predominant. SiH_2 has a unfavorable effect in the production of the thin film and the property¹⁾ as well. On the other hand, SiH_3 has a favorable effect to bring about the better property of the thin film. Accordingly, the rate constants of reactions (a) and (b) are one of the important process parameters for production of favorable thin film structure and properties. However, with respect to this important reaction (a), this rate constant has not been experimentally obtained yet and detailed reaction parameters have been still uncertain.

CALCULATION METHOD

The ab-initio calculation in this study was carried out with gaussian94. For reaction (a), the minimum energy path was calculated using CASSCF(8,8)-MP2/6-311+g**//CASSCF(8,8)/6-311+g** and the analysis of vibrational frequencies was done by UHF/6-311+g** with the scaling factor of 0.90. For reaction (b), the IRC were calculated by UHF/6-31g*, and the difference of the energy between the reactant and the product was done by UQCISD(T)/6-31g*/UHF/6-31g*. The analysis of vibrational frequencies was done using UHF/6-31g* with the scaling factor of 0.90.

RRKM theory for thermal unimolecular reaction. Since the recombination reaction process ($\text{AB} \rightarrow \text{A} + \text{B}$) is the reverse of a thermal unimolecular decomposition reaction ($\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$), the respective rate coefficients are exactly related from statistical thermodynamics as follows:

$$\frac{k_{rec}}{k_{uni}} = N_A \left(\frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{h^2}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Q_A}{Q_A Q_B} \right)_{rovib} \exp(\Delta H_0^o / k_B T)$$

Here, k_{rec} is the recombination rate coefficient, k_{uni} is the unimolecular rate coefficient, Q are internal partition functions, k_B is Boltzmann's constant, T is the temperature, M is a molecular weight, and ΔH_0^o is the difference in zero point energy between a

reactant and a product. A thermal unimolecular reaction involves the following processes: collisional excitation of a reactant molecular with internal energy E' to one with internal energy E , collisional relaxation (the reverse of the previous process). If the internal energy is sufficiently high, the conversion to products occurs.

The value of k_{uni} at any pressure can be calculated exactly from the solution of the integral eigenvalue master

equation for initial angular momentum J independent;

$$-k_{uni}\bar{g}(E) = \omega \int_0^{\infty} [P(E, E')\bar{g}(E') - P(E', E)] dE' - \bar{k}(E)\bar{g}(E)$$

where ω is the reference collision frequencies, $P(E, E')$ is the probability of collisional excitation from a state with internal energy E' to one with internal energy E . $\bar{k}(E)$ is the J -averaged microscopic reaction rate at energy E and $\bar{g}(E)$ is the J -averaged population of molecules with energy E .

RESULTS

The dissociation energy of reaction (a) obtained in this study is 81.18(kcal/mol). The critical energy of reaction (b) obtained in this study is 63.81(kcal/mol). The reaction (a) is found to be one with a simple fission transition state. The transitional bending mode had become anharmonic frequencies along the reaction coordinate, which was then treated it by two-dimensional Sinusoidal Hindered Rotor (SHR) model. The saddle points were determined where the minimum rate constants of recombination at high pressure limit were located. The rate constant has been calculated from 400 (K) to 1600 (K) per 100 (K).

The rate constants of Arrhenius type for reaction (a) are as follows:

$$\begin{aligned} k_a^{\text{high pressure limit}} &= 8.95 \times 10^{15} \exp(-41275/T) & k_a^{760\text{torr}} &= 1.23 \times 10^{14} \exp(-39452/T) \\ k_a^{10\text{torr}} &= 1.88 \times 10^{12} \exp(-38439/T) & k_a^{1\text{torr}} &= 1.77 \times 10^{11} \exp(-38225/T) \\ k_a^{0.1\text{torr}} &= 1.76 \times 10^{10} \exp(-38169/T). \end{aligned}$$

The rate constants of Arrhenius type for reaction (b) are as follows:

$$\begin{aligned} k_b^{\text{high pressure limit}} &= 5.51 \times 10^{13} \exp(-32844/T) & k_b^{760\text{torr}} &= 2.72 \times 10^{12} \exp(-31590/T) \\ k_b^{10\text{torr}} &= 3.58 \times 10^{10} \exp(-30271/T) & k_b^{1\text{torr}} &= 2.72 \times 10^9 \exp(-29998/T) \\ k_b^{0.1\text{torr}} &= 2.72 \times 10^8 \exp(-29974/T). \end{aligned}$$

The fall off curves are shown using these results, where the pressure dependence of unimolecular reaction of silane are shown.

発表

齋藤, 不破 日本化学会, 97年9月 盛岡
齋藤, 不破 情報化学討論会 97年10月 熊本

分 AA6 所内
実 235,601
許 288,000

高振動励起状態の理論的研究

Theoretical Study of Highly Excited Vibrational States

○青柳睦、南部伸孝、高見利也、南野智、伊藤正勝

(分子研)

[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は反応確率 $N(E)$ に反映されており、理論的に $N(E)$ を求める事ができれば、直接反応のミクロカノニカルな速度定数 $k(E)$ 、あるいは温度依存性 ($k(T)$) も導出できる。最近になって、Seideman、Miller、Manthe らは、 $N(E)$ が probability operator $P(E)$ の固有値 P_k の和で表せることを示した。

我々は遷移状態近傍のみのポテンシャル面の形状から $P(E)$ を構成でき、現実の化学反応にも適用可能であることに着目した。多自由度系では、適切な座標系、広い範囲のポテンシャルエネルギー面を用意する事ができないことが多いが、この方法では、遷移状態近傍の情報から Watson-Hamiltonian を作れば $N(E)$ を評価できることになる。現在利用可能な計算資源で多原子系の反応確率を求めるためには、Green 関数そのものを評価するのではなく、状態ベクトルへの作用を大次元連立方程式の反復解法によって評価する必要がある。Green 関数を Preconditioner を用いて反復的に評価するのは Born 展開、に類似しており、Preconditioner が $G(E)$ に近いほど、GMRES、Davidson 法などの Krylov 部分空間法の収束は加速される。これまでに、行列サイズの数パーセントの幅の帯行列でも収束が得られ、逆行列として作用させるために必要な演算も少ないので収束を効率良く加速できることを示してきた。しかしながら、多自由度系での $H-E+i\epsilon$ の DVR 行列は対角線から離れた位置の行列要素も無視できない値を持つため、収束させるためには広い帯状の領域を preconditioner に繰り込み、LU 分解を行うためにデータを圧縮せずに保持する必要がある。一方、Poiret は強く分離された基底に関して preconditioner を最適化することで内側のブロックのみで収束が加速されることを示している。そこで、反応座標以外の座標に関しては対応するブロック $H_i = T_i + V_i$ (平均ポテンシャル) について対角化し、この相変換を反応座標のブロックから取り出した帯行列に作用させて preconditioner として使う事を試みた。この方法はハミルトニアンが断熱的であるほど有効に働くと思える。

[2] アセチルラジカルの解離反応ダイナミクス

分子研の鈴木グループの最近の実験により、 CH_3CO ラジカルの解離速度定数 $k(E)$ は RRKM 理論からの予想より一桁以上小さいことが示された。光反応によって CH_3COCl から解離した CH_3CO ラジカルは基底状態の高振動励起状態から CH_3 ラジカル、 CO に解離していき、 CH_3CO の減少が光イオン化画像観測法によりモニターされた。実験結果と RRKM 理論のずれの原因として、実際の解離障壁がこれまでの ab-initio 計算より高いこと、RRKM による見積りでポテンシャル面の非調和性が十分に考慮されなかったこと、あるいは、反応で生成される CH_3CO ラジカルの過剰エネルギーの分布が偏っていることといった理由が示唆されるが、IVR、反応動力学の解析に基づいて原因を考察するには動力学シミュレーションが必要である。

このためのポテンシャルエネルギー面は CH_3CO ラジカルと CH_3 ラジカル、 CO のそれぞれの領域で性質が異なるので単一のモデル関数で表現するのは面倒である。そこで、この研究では Valence Bond 型のモデル電子ハミルトニアンをトラジェクトリーの各ステップで対角化してモデルポテンシャルの代わりに用いた。関数形はそれぞれに伸縮、偏角、捻れ、結合していない原子対の斥力を再現するように決めた。モデルのパラメーターは重要な分子配座での UHF/MP2/6-311**計算に対してフィットした。

現在、分子動力学計算による、IVR ボトルネックと反応座標へのエネルギー移動のメカニズムについて

て解析を進めている。

[3] C_{84} フラーレンの構造と振動スペクトルの理論的研究

C_{60} や C_{70} を生成する際に副産物として $C_n (n \geq 72)$ の高次フルーレンが得られる。異なるフルーレン同士が高速流体クロマトグラフィーによって分離される。なかでも C_{84} は C_{76} について大量に得られている高次フルーレンであり、24 個の異性体が存在している。本研究では非経験的分子軌道法による理論計算により、 $C_{84}(C_2, D_2, D_{2d})$ 異性体の赤外スペクトルや Raman スペクトルにおける振動構造を理論的に求め、異性体の同定における指針を与えることを目的とする。

基底関数には STO-3G、3-21G 及び、D95V 基底を用いた。それぞれの対称性において、制限付き HF 計算による構造の最適化を行いさらに、最安定構造における振動解析を行った。得られた結果を基に赤外スペクトルを理論的に見積もった。

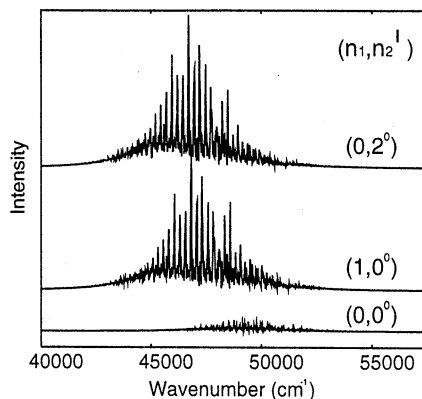
得られた結果によると、対応する振動モードを比較することによって、各異性体を同定することができた。 D_2 異性体間では、650、1670、1850 cm^{-1} 付近のピークが、 C_2 異性体間では 900 cm^{-1} 以下の振動領域と 1300、1610、1980 cm^{-1} 付近のピークが、それぞれ各異性体を同定する「指紋」となることがわかった。また、1300 cm^{-1} 以上の振動モードは C_{84} 分子の炭素ケージに沿った面内の振動モードであり、1000 cm^{-1} 以下の振動モードは C_{84} 分子の炭素ケージの面に垂直な方向に炭素原子が運動するいわゆる、breathing であることを明らかにした。また、1000-1200 cm^{-1} の領域に赤外吸収スペクトルの窓領域が存在することがわかった。今後は、残る C_2 異性体についての研究を進めるとともに、Raman スペクトルにおける特徴も考察する。

[4] OCS の非断熱解離動力学に関する実験的、理論的研究

硫化カルボニル (OCS) の紫外領域における最初の光吸収バンド (250~200nm) は $1^1\Delta$ 、 $1^1\Sigma$ 状態への電子遷移による。このバンドはブロードで、励起状態に速い解離過程が存在することを示す。我々は、この光解離過程について実験と理論の双方から研究を行った。まず、光イオン化画像観測法により、生成される硫黄原子の一重項 $S(^1D_2)$ 及び三重項 $S(^3P_{0,1})$ 状態について速度角度分布を観測した。その結果、解離過程に二つの電子状態 ($A'(1^1\Delta)$ と $A(1^1\Sigma)$) が関与し、 $A'(1^1\Delta)$ 状態を経た解離では二つの速度分布が生じることを明らかにした。一方、非経験的分子軌道計算により励起状態のポテンシャルエネルギー面を求め、得られた面上で波束計算を行った。その結果、 $A'(1^1\Delta)$ 状態を経た解離過程では基底状態との非断熱遷移を考慮すれば、実験結果をほぼ定性的に再現できることを見出した。しかしながら、理論計算は吸収スペクトルに鋭い構造を予測した。これは、報告されているスペクトルと一致していない。ただし、古い吸収スペクトルは、比較的高温で測定されているため、構造が消失している可能性もある。本研究では、極低温条件下で新たに吸収断面積を観測し計算結果と比較する。また、振動励起した初期状態からの光解離過程について新たに計算結果を報告する。

基底関数には Ahlrichs らの DZP を用いた。最初に 8 つの励起状態を考慮した 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(MRCI)を行い、基底状態 $1^1\Sigma^+$ 及び励起状態 $1^1\Delta$ 、 $1^1\Sigma^+$ 、 $1^1\Pi$ 、 $2^1\Sigma^+$ のポテンシャルエネルギー面を求めた。さらに、非断熱遷移を起こす核配置付近において SA-MCSCF 計算により得たポテンシャルエネルギー面と MRCI 計算の結果とがほぼ一致していることから、非断熱結合項は SA-MCSCF 計算により求めた結果を用いた。また、波束動力学計算において CO 核間距離を固定したモデルを基に行った。

図は波束動力学計算を行うことにより得られた $J''=1 \leftarrow J'=0$ 遷移による光吸収断面積である。また、振動励起した初期状態からの吸収も示す。振動状態 (n_1, n_2) において、 n_1 は CS 伸縮振動、 n_2 は変角振動であり、 l は振動角運動量である。振動励起した初期状態からの吸収は、零点振動準位 $(0,0)$ からの吸収よりも強い吸収強度を示すことがわかる。これは初期波動関数の分布と遷移双極子モーメントの分布により説明される。遷移双極子モーメントはより非直線分子形になればなるほど大きな値を持つ。そのため、初期状態 $(1,0)$ や $(0,2)$ の波動関数がより非直線分子形付近に大きな値を持つことから、より強い強度を示す。また、振動励起した吸収スペクトルにも明確な構造が現れている。この構造は CS 伸縮振動方向に起きる Feshbach 共鳴と判明している。このような強い構造を示した理由としては、CO 核間距離を固定したことが原因と思われる。



[5] HCP 分子の前期解離過程の理論的研究

HCP 分子の実験による研究は古く、1969 年の Johns らの論文 [Can. J. Phys. **47** 893 (1969)] まで遡る。この分子は、明確な振動回転構造が吸収スペクトルにより観測されており、振電バンドの帰属がなされてきている。しかしながら、電子状態が不明な点は多々あり、明確な帰属までは至っていない。一方、電子状態の研究においては、Karna らが 1990 年に報告しているが [Can. J. Phys. **68** 499 (1990)]、解離生成物と考えられる CP 分子自体の電子状態に対する研究も正確にはなされて来ないため(基本的な Reference Data 等にも励起状態についての十分な情報が無い)、HCP + hv → H + CP あるいは CH + P の研究に対する指針が皆無に近い。この様な状況の中、東北大学の三上教授グループに属する石川春樹博士が実験による電子励起状態 $1^1\Delta$ における前期解離過程の研究をはじめ、回転線の中に長寿命のものと短寿命のものが混在していることを見出している。そこで、この結果は HCO 分子 A 状態 (Π 状態) における前期解離過程と類似しているものと考え、Renner-Teller 振動結合による前期解離過程が起こっているのではないかと仮定し、その理論的検証を行う。さらに、変角振動における非断熱遷移の可能性もあることから、断熱表現での非断熱遷移を考慮した手法の開拓を行う。

対象となる電子励起状態は $1^1\Sigma$ 、 $1^1\Delta$ とする。現在まで、 C_s 対称表現における四つの状態 ($1^1A'$ 、 $1^1A''$ 、 $2^1A'$ 、 $2^1A''$) に関し、約 2300 個の核配置についてポテンシャルエネルギー曲面を求め、三次スプライン補間によりそれぞれの状態に関するポテンシャルエネルギー曲面と遷移双極子モーメントを決めた。まず、得られたポテンシャルエネルギー曲面を基に Renner-Teller 振動結合等の効果を考慮せずに分子の振動回転に関する固有値問題を解く。次に、前期解離過程の原因となる Renner-Teller 振動結合やコリオリ相互作用等による影響を考慮した核の運動に関する波束の時間発展法により自己相関関数を求め、時間とエネルギーの間でフーリエ変換することにより、準安定状態である振動回転状態を求める。得られた結果と Renner-Teller 振動結合等の効果を考慮せずに得た結果との比較検討を行い、分子内エネルギー移動やそこでの回転による影響等を考察する。

[6] 反交差の半古典的研究

非可積分系における反交差の起源を明確に理解する目的で、簡単なモデル系について半古典的手法を用いた解析を行った。近可積分系の反交差は古典的な共鳴と関係があり、トーラス間のトンネル現象によるものとして説明されるが、分子の高励起状態のような非可積分系では、位相空間上の任意の二点を結ぶ実軌道が常に存在することがエルゴード性により保証されており、第ゼロ近似としては、反交差の起源を実軌道によるものであると考えるのが適当である。非可積分系の反交差と実軌

道との関係を調べるために、まず、スタジアムビリヤード系に対するトレース公式を求め、フーリエ解析により量子力学的な結果との定量的な比較を行なった。次に、パラメーターによる固有値変化に対して透熱変換を導入し、この結果、短い周期軌道への依存性が増大することを示した。さらに、周期軌道量子化を行ない、反交差が半古典的に再現されることを確認した。これらの解析から非可積分系における反交差の起源は、簡単な周期軌道の周囲に存在する長い周期を持つ複雑な軌道であることを示すことができた。

[7] 発表・出版

- ・ T. Suzuki, H. Katayanagi, S. Nanbu, and M. Aoyagi, *J. Chem. Phys.* 109, 5778 (1998).
- ・ T. Nishikawa, T. Kinoshita, S. Nanbu, and M. Aoyagi, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, (1998) in press.
- ・ S. Kondo, T. Takuhashi, S. Minamino, and M. Aoyagi, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, (1998) in press.
- ・ 南部、鈴木、片柳、青柳、分子構造総合討論会、1998年9月、松山。
- ・ 伊藤、南部、青柳、分子構造総合討論会、1998年9月、松山。

分	ABI 所内
実	40,008
許	54,000

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(分子研)

1. 研究目的・内容

紫外光電子スペクトル(UPS)は、試料に紫外光を照射して放出される光電子のエネルギー分析を行う測定法であり、一般には価電子帯の電子状態を測定することに用いられる。さらに、電子状態のみでなく有機分子薄膜における表面分子配向の決定にも有効であることが、我々の最近の研究から明らかになってきた。

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配向やその電子状態を、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。有機分子薄膜における分子配向研究はIRや電子線、X線などを用いて行われる場合が多いが、配向方向の定量的な決定が実際上できなかつたり、測定プローブによって有機分子がダメージを受けやすいことなどもあり、最表面1層の分子配向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、我々の有機薄膜光電子強度計算プログラム(IAC)を用いてARUPS強度を定量的にシミュレーションすることで、その測定が可能になる。

平成9年度は、(1)光電子の終状態を平面波近似で単純化したパラメーターの追加、(2)被弾性散乱によって光電子が減衰する効果を計算するサブルーチンのバグ修正、などを行った。また、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、さらに改良すべき点も残っている。本研究の目的は、測定した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有効範囲を明らかにして、実用上十分な精度をもつ計算プログラムを作成することである。

2. 研究方法・計算方法

光電子の終状態を1回散乱(single-scattering)で近似した場合、入射エネルギー $h\nu$ の光によって放出される光電子の differential photoionization cross section $d\sigma_n(\mathbf{k}_n)/d\hat{\mathbf{r}}$ は、以下のように表わされる。

$$d\sigma_n(\mathbf{k}_n)/d\hat{\mathbf{r}} \propto k_n h\nu |A_{tot}^n(\mathbf{k}_n)|^2 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} A_{tot}^n(\mathbf{k}_n) &\propto \sum_a \sum_{X_a} D_a C_{X_a}^n e^{-i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{R}_a} \sum_L Y_L^*(\hat{\mathbf{R}}) M_{LX_a} \\ &+ \sum_a \sum_{b \neq a} \sum_{X_a} D_b C_{X_a}^n e^{-i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{R}_b} \sum_L \sum_{L'} Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{R}}) \\ &\times t_b^{L'}(k_n) G_{L'L}(\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_a) M_{LX_a} \end{aligned} \quad (2)$$

$$M_{LX_a}(k_n) = -(-i)^l e^{i\delta_l^a} \rho_l^a(k_n) \int Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{r}} Y_{X_a}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} \quad (3)$$

$$\rho_l^a(k_n) = \int R_l(k_n r) f_{la}(r) r^3 dr \quad (4)$$

$$Y_{X_a}(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{m_a} n(m_a) Y_{L_a}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (5)$$

$$t_b^{L'}(k_n) = -(e^{2i\delta_{L'}^b} - 1)/2ik_n \quad (6)$$

$$\begin{aligned} G_{L'L}(\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_a) &= -4\pi i k_n \sum_{L''} (-i)^{L''} (-1)^{l-l'+m'} h_{L''}^{(1)}(k_n R_{ab}) \\ &\times Y_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{ab}) \int Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (7)$$

ここで、 $\mathbf{k}_n (= k_n \hat{\mathbf{R}})$ は光電子の波数ベクトル、 $\hat{\mathbf{R}}$ はアナライザの位置であり、 $\mathbf{r} (= r\hat{\mathbf{r}})$ は各原子の原点にとる。 $L_a = (l_a, m_a)$ と $L = (l, m)$ は始状態と終状態の angular momenta、 C_{Xa}^n は n -番目の分子軌道係数、 $Xa (= s, p_x, p_y, p_z)$ はスレータ原子軌道、 \mathbf{R}_a は原子 a の位置である。matrix element M_{LXa} は、マフィンティンポテンシャル下で計算された phase shift δ_l^a と radial integral $\rho_l^a(k_n)$ を含んでいる。 $R_l(k_n r)$ と $f_{la}(r)$ は、それぞれ終状態と始状態原子軌道関数の動径成分である。また、 $i_b^a(k_n)$ は single-scattering vertex、 $G_{L'L}(\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_a)$ は free propagator であり、 D_a は被弾性散乱による光電子減衰を現象的に表わした係数である。 k_n は、光電子の kinetic energy $E_k (= h\nu - E_b)$ と薄膜の内部ポテンシャル V_0 との間で、 $k_n = \sqrt{2m(E_k - V_0)}/\hbar$ の関係を持つ。

3. 研究成果

ここでは、ピロリルアルカンチオール ($\text{R}(\text{CH}_2)_{10}\text{SH}$, $\text{R} = \text{ピロール環}$) (Fig.1) 自己組織化単分子膜 (Self-assembled Monolayers: SAM's)、ピロリル SAM's、の ARUPS について簡単に報告する。ARUPS の実測は、ルイジアナ大学 Center for Advanced Microstructures and Devices (CAMD) の PGM ビームライン 4A で行なった。ピロリル SAM's は、ピロリルアルカンチオールのエタノール溶液に Ag 基板を浸して作製した。このピロール環は容易に空気酸化を受けるため、(1) 溶液からのピロリル SAM's 作製、(2) ARUPS 測定チャンバーへの移送、は空気にさらすことなく行った。励起放射光エネルギー $h\nu = 37\text{eV}$ 、入射角 $\alpha = 0^\circ$ 、基板温度 -110°C で、光電子の出射角 θ 依存性を測定した。光電子放出強度計算は、分子科学研究所・電子計算機センターの SP2 クラスシステム上で、プログラム IAC を使用して行った。Fig.2 は、分子力学計算によって得られたピロリル SAM's の rotator phase (Fig.3) における、光電子放出強度の θ 依存性である。この結果と実測スペクトルを比較することで、ピロリル SAM's の表面分子配向に関する新しい知見を得た。

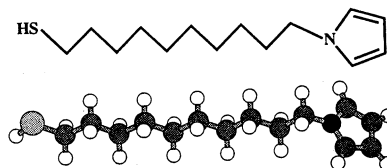


Fig.1 ピロリルアルカンチオールの分子構造。

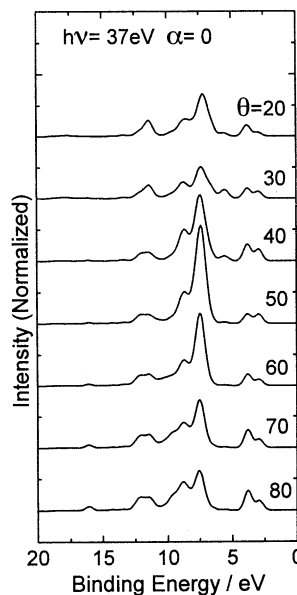


Fig.2 rotator phase における光電子放出強度の θ 依存性。
 $h\nu = 37\text{eV}$ 、入射角 $\alpha = 0^\circ$ 。

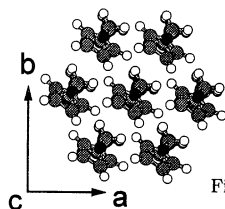


Fig.3 rotator phase の c 軸投影図
 $a = 4.45\text{\AA}$, $b = 7.71\text{\AA}$, $\gamma = 90^\circ$

4. 発表・出版実績または予定

- 長谷川、宮前、薬師、井口、関、上野、*Phys. Rev. B*, in press (15 August, 1998).
 奥平、長谷川、P. T. Sprunger、森川、V. Saile、関、原田、上野、*J. Applied Phys.*, **83**, 4292 (1998).
 長谷川、宮前、薬師、井口、関、上野、*J. Electr. Spectrosc. and Relat. Phen.* **88-91**, 891 (1998).
 上野、北村、奥平、宮前、原田、長谷川、石井、井口、藤川、宮崎、関、*J. Chem. Phys.*, **107**, 2079 (1997).

分 A B 4 所内
実 1,360,314
許 1,800,000

分子の励起状態とその動的挙動の研究

Theoretical studies of excited states and their dynamics of molecules

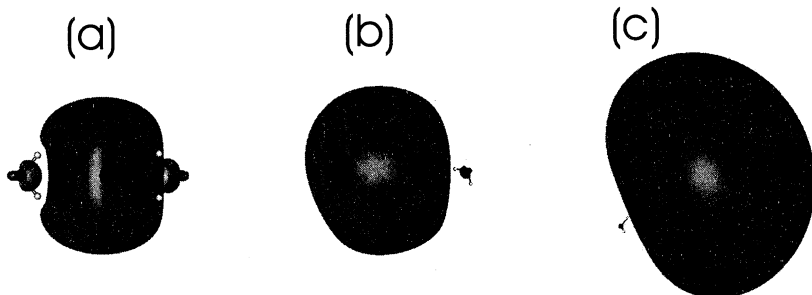
○岩田末廣、天能精一郎、池上努、鶴沢武士、F. Ornellas, J. Hrusak, C.-G. Zhan, Y. Li, A. Fiedler,
佐藤克彦、F.-W. Chen, P. Bandyopadhyay, 平田聡、鈴木賢剛、岡田一俊、P. Severino

論文リストにあるように、97年度も多くの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) ホクラスターの負イオン $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の構造と1族金属とホクラスター $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ (鶴沢)

ホクラスターアニオン $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の分光学的データが近年得られはじめ、その構造が議論されている。 $n=2, 3$ では、電子が水分子の作る双極子場による束縛されていると考えられている。ところが、最近我々は、従来からいわれている双極子束縛型ではない構造も安定であることを見いだした。右の図は $(\text{H}_2\text{O})_3^-$ の構造と余剰電子の分布である。図の「雲」の中には余剰電子の50%が含まれている。(c)は典型的な双極子束縛型である。(a)と(b)の得られた構造では図に示すように余剰電子 $\{e\}$ は、OH-

$\{e\}$ -HOの形で閉じこめられている。特に(a)では水分子間に水素結合はなく、 $\{e\}$ -HO結合が水分子を束縛している。この結合はある意味では新しい型の「分子間」相互作用と言える。1族金属と水のクラスター $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ のイオン化エネルギーは $n=4$ を越えるとMにもnにも依存しないという不思議な実験事実が報告されている。この事実を説明する簡単なモデルは $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_n^-$ とイオン対が形成されていて $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の余剰電子を持つ部分がMにもnにもあまり変化をしないというモデルである。実際、 $\text{M}=\text{Li}$ と Na の $n=4,5$ に対してそのようなクラスター構造が安定であることを見いだした。これらの構造でもOH- $\{e\}$ -HOが基本構造になっているのが明らかになった。



に閉じこめられている。特に(a)では水分子間に水素結合はなく、 $\{e\}$ -HO結合が水分子を束縛している。この結合はある意味では新しい型の「分子間」相互作用と言える。1族金属と水のクラスター $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ のイオン化エネルギーは $n=4$ を越えるとMにもnにも依存しないという不思議な実験事実が報告されている。この事実を説明する簡単なモデルは $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_n^-$ とイオン対が形成されていて $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の余剰電子を持つ部分がMにもnにもあまり変化をしないというモデルである。実際、 $\text{M}=\text{Li}$ と Na の $n=4,5$ に対してそのようなクラスター構造が安定であることを見いだした。これらの構造でもOH- $\{e\}$ -HOが基本構造になっているのが明らかになった。

(2) The Variety of $[\text{Fe}, \text{N}, \text{O}]$ Isomers. A Theoretical Study (Fiedler)

The stationary points on the potential energy hyper surfaces of triatomic $[\text{Fe}, \text{N}, \text{O}]$ have been systematically studied using an economic combination of a density functional/Hartree Fock hybrid method, i.e. the B3LYP functional, and the multi-reference averaged quadratic coupled cluster approach. The global minimum is linear $\text{FeNO}(\text{}^2\Delta)$, which is not adiabatically connected to the neutral ground state fragments Fe and NO. Side-on and oxygen bound isomers have low barriers for rearrangement, however, might be stabilized due to ligand effects. Inserted $\text{OFeN}(\text{}^4\text{A})$ is kinetically stable although it lies considerably higher in energy than the other isomers. The calculations indicate near-degenerate ground states for all isomers. We discuss the implications for the reported experimental observations. Furthermore, the findings are rationalized using valence-bond and molecular-orbital theories.

(3) 結晶分子軌道法における解析的微分法の開発とその応用 (平田聡)

分子の構造決定や振動解析には、エネルギーの核座標に対する一次及び二次微分の値が必要である。現在、分子の計算においては、このような微分を正確かつ高速に評価する解析的な方法が開発され、実用に供されているが、一方、高分子を計算対象とする結晶軌道法においては、解析的微分法はほとんど全く開発されていない。本研究では非経験的結晶軌道法における①ハートリー・フォックエネルギーの解析的二次微分、②密度汎関数エネルギーの解析的一次微分、及び③二次摂動エネルギーの解析的一次微分の表式を導き、プログラムの開発を行った。さらに、開発した解析的微分法を種々の炭化水素高分子及び水素結合高分子の構造決定及び振動解析に応用した。

① ハートリー・フォックエネルギーの解析的二次微分。ハートリー・フォックエネルギーの二次微分を解析的に計算するためには、結晶軌道係数の核座標に対する微分を計算する必要がある。無限系に対する coupled perturbed Hartree-Fock (CPHF) 方程式を導き、二電子積分の変換を行う従来のアルゴリズムと、このような変換を回避する無変換アルゴリズムの両方を用い

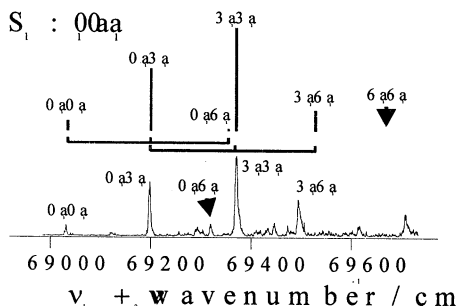
二つの独立なプログラムを作成した。いずれも、ハートリー・フォックエネルギーの解析的・一次微分を数値微分することによって力の定数を得る差分法に比べて、約二倍の計算効率の増加が得られ、ハートリー・フォック結晶軌道法に基づく高分子の振動解析がより高速に実行できるようになった。無変換アルゴリズムは、従来のアルゴリズムと比較し、きわめて小さな記憶容量しか必要としないにもかかわらず、約1.3倍程度の計算時間で実行でき、その有効性が確かめることができた。

②密度汎関数エネルギーの解析的・一次微分。局所・非局所及びハイブリッド交換相関汎関数が利用可能な密度汎関数結晶軌道法およびその解析的・一次微分法を開発した。全エネルギーの並進周期に対する一次微分の表式中に二次元積分が現れることを見出し、この二次元積分はガウス定理で三次元積分に変換することにより、Becke のファジーセル法によって容易に評価できることを示した。また、局所・非局所汎関数を用いた計算の場合に、計算時間を著しく短縮する方法として、電子密度の補助基底関数による展開を採用した。さらに、長距離クーロン相互作用の補正として、多極子展開法を導入した。本プログラムをポリアセチレン・ポリメチンイミン・ポリエチレン及びフッ化水素ポリマーに応用した。

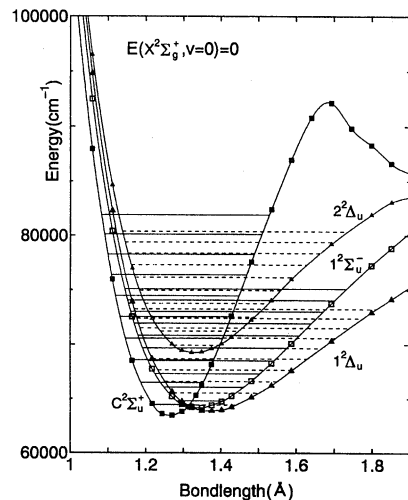
③二次摂動エネルギーの解析的・一次微分。無限系の電子相関エネルギーを計算する場合、用いる理論が「大きさについて無矛盾」である必要がある。Møller-Plesset 分割に基づく二次摂動(MP2)エネルギーの解析的・一次微分の表式を導き、プログラムを作成した。無限系に対するCPHF方程式は無変換アルゴリズムを用いて解いた。二電子積分及びその一次微分は、外部ディスクに保存する必要があるが、二粒子密度行列を利用することによって、これらの積分変換の回数を最小限に抑えることができた。この方法をポリアセチレンの振動解析に応用し、MP2計算がハートリー・フォック計算における計算振動数と実測振動数の誤差を約70%減少させることを示した。

(4) *m*-キシレンのメチル基内部回転 (鈴木)

m-キシレンの基底状態(S_0)、第1電子励起状態(S_1)、カチオン(D_0)における二つのメチル基の内部回転ポテンシャルエネルギー曲面を分子軌道法で計算し、その曲面上の二つのメチル基の内部回転量子準位を新たに開発したプログラムで求めた。 S_1 の特定の内部回転準位に第1のレーザーで励起したあと第2のレーザーでZEKEスペクトル測定することによって D_0 状態へ励起することが出来る。右図の下部がそのようにして測定されたスペクトルであり、上部は理論的に求めた内部回転量子準位間のフランクコンドン因子である。同様の比較を他の S_1 内部準位を励起した場合にも計算し、実験スペクトルと良い一致を見ることが出来た。



Excited states



(5) N_2^+ の励起状態の振電準位 (岡田, C.Y.Ng(Iowa State Univ), G. K. Jarvis(Iowa State Univ))

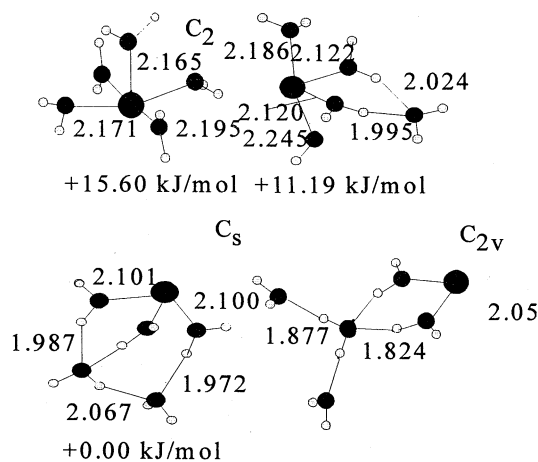
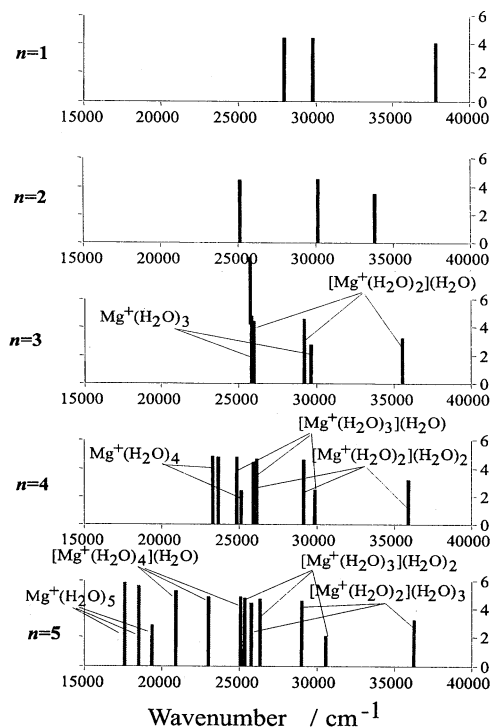
N_2^+ の励起状態は窒素ガスの放電発光の研究によって古くから詳細に実験的に研究されている。近年シンクロトロン放射光を用いた N_2 の光電子分光によっても詳しい研究が行われるようになった。特に、 $C^2\Sigma_u^+$ 状態は光電子分光では1電子イオン化1電子励起に対応しているため興味を持たれている。最近光分解能の研究によってこの電子状態の回転定数が振動準位に強く依存する事が明らかになり、又ゼロ点振動準位の位置についても再検討されている。これらの問題を解明するために高精度でポテンシャルエネルギー曲面を計算するとともに各電子準位の振動準位を求めた。左の図に明らかなように $C^2\Sigma_u^+$ 状態の振動準位とほとんど縮重する多くの準位が存在する。ここには記していないが、 $B^2\Sigma_u^+$ の $v=32-46$ の振動準位がこの領域にある。実験結果に対応させるには、各振動回転準位間の非断熱項を行列要素を計算し、close coupling法による計算が必要となる。

(6) Ab Initio Monte Carlo simulation using multicanonical algorithm: temperature dependence of the average structure of water dimer (Bandyopadhyay, Tenno)

A multicanonical Monte Carlo simulation was performed to investigate average structural changes of water dimer with temperature. Potential energy was calculated by the ab initio MO method at the RHF/6-31G* level at each step of the simulation. By combining the re-weighting technique to the multicanonical algorithm we evaluated various thermodynamic properties over a wide range of temperature from a single production run, and demonstrated that the technique is an ideal tool to study temperature dependence properties. The temperature dependence of the distribution functions of various geometric parameters was examined in detail. It was found that the probability of finding the structures similar to the transition state ones increases as temperature increases.

(7) $Mg^+(H_2O)_n$ の光解離励起スペクトルの理論解析 (渡辺)

富宅等によって $Mg^+(H_2O)_n$ の光解離励起スペクトルが測定され特徴的な n 依存性を示すことが明らかになっている。分子軌道法で計算した $Mg^+(H_2O)_n$ は、 $[Mg^+(H_2O)_s] (H_2O)_{n-s}$ と略記できるいくつかの異性体が安定に存在している。ここで s は Mg イオンに直接配位している水分子の数である。下右図は、 $n=5$ の場合の構造である。 $s=5$ では、配位している水分子は金属イオンの片側にあり、対電子は水分子を避けるように分布している。これは $Ca^+(H_2O)_n$ の場合と対照的である。 $Ca^+(H_2O)_n$ では水分子は金属イオンを取り囲んでいる構造をとる。各異性体について多参照配置 CI 計算を実行した結果が、下左図である。 s が大きくなるにつれて遷移は低エネルギーに移動する。遷移は、不安定化した Mg の $3s$ 性の軌道から $3p$ 性の軌道への励起である。水の配位数によって $3s$ の不安定度が進み、結果として遷移は低エネルギーに移動する。遷移エネルギーはおおよそ s の値によって決まる。この系では光解離励起スペクトルを電子スペクトルと同一と考えることが出来るが、観測されたスペクトルと図に示した理論スペクトルと比較すると、観測されたスペクトルは、 $n=5$ では少なくとも $s=0, 1, 2$ の異性体のスペクトルの混合と考えて始めて帰属できることが明らかになった。同様に、 $n=4$ では $s=0$ と 1 が少なくとも混合した系を実験では観測している事が明らかになった。異性体間のエネルギー差は、理論計算では 10KJ/mol 以上あるので、観測しているクラスターの内部温度(内部エネルギー)はかなり高い事になる。



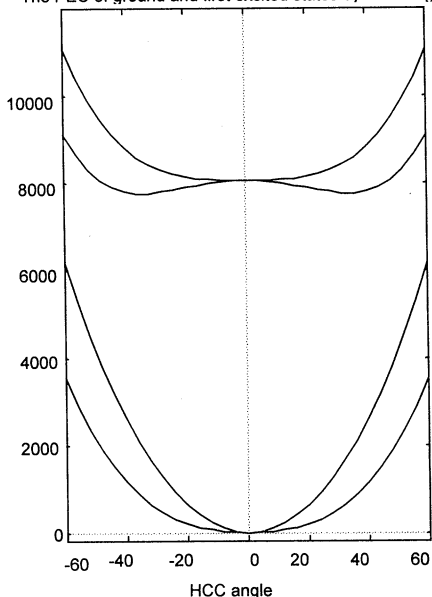
(8) Model study of H-bonded ROH(NH₃)₅ clusters: a search for possible ground-state proton transfer species (Vener)

Model studies have been made of the non-transferred (reactant) and proton-transferred (product) species of the ground-state hydrogen-bonded clusters ROH(NH₃)₅, where ROH is an aromatic alcohol. The structure, relative energies and vibrational frequencies of this species were obtained at the HF/6-31G* level of theory. It was found that proton transfer can proceed in the case of phenols with the electron-withdrawing substituents, such as CN and HCO. A low-frequency vibration, which corresponds to the synchronous motion of the solvation shell, does exist in these clusters. The energy of the lowest $\pi - \pi^*$ transition is calculated for aromatic alcohols and their anions at the CASPT2 level with a VDZ basis set.

(9) NCS と HCCS のポテンシャルエネルギー曲面と Renner-Teller 効果 (Yumin Li)

HCCS と NCS は等原子価分子であり共に基底状態と第 1 励起状態は $2^2\Pi$ である。従ってともに Renner-Teller 効果によって分子が曲がると二つの状態に分裂する。右の図は HCCS の両状態の HCC 変角に対するポテンシャル曲線である。 $2^2\Pi$ に由来する状態の内 $2^2A'$ は 35 度程度曲がっている。一方、CCS 変角については $1^2\Pi$ も $2^2\Pi$ も直線が極小になっている。NCS 変角に対しても同様である。4 原子系の Renner-Teller 系である HCCN では、HCC と NCS の両角が同時に直線からずれると、2 面角 HCCS が現れ、ポテンシャルエネルギー曲面が複雑になり、Renner-Teller 効果の取り扱いにも注意が必要となる。HCCS についてこの 2 面角まで含めたポテンシャルエネルギー曲面を描き、変角運動間のポテンシャル曲面上の相互作用を調べた。

The PEC of ground and first excited states by HCC angle



1 J. Chem. Phys. **108** 4545-4553 (1998), Watanabe, Hayashi, Udagawa, Ten-no, and Iwata
2 Chem. Phys. **230** 45 (1998), Zhan and Iwata
3 J. Chem. Phys. **108** 7901-7908 (1998), Hirata and Iwata
4 J. Chem. Phys. **108** June 22 (1998), Watanabe and Iwata
5 J. Chem. Phys. **107** 6782-6794 (1997), Ornellas and Iwata
6 Bull. Chem. Soc. Jpn **70** 2619-2629 (1997), H Watanabe, Asada and Iwata
7 J. Phys. Chem. **A101** 5103-5110 (1997), Tsukuda, Saeki, Iwata and Nagata
8 Bull. Chem. Soc. Jpn **70** 2057-2062 (1997), Ornellas and Iwata
9 Chem. Phys. Letters **273** 337-344 (1997), Wang, Fan and Iwata
10 J. Chem. Phys. **107** 3056-3070 (1997), Kishi, Iwata, Nakajima and Kaya
11 J. Chem. Phys. **107** 10051-10061 (1997), Gomei, Kishi, Nakajima, Iwata and Kaya

12 Chem. Phys. Letters **273** 91-97 (1997), Li and Iwata
13 Chem. Phys. **219** 209-219 (1997), Li and Iwata
14 Chem. Phys. Letters **271** 143-151 (1997), Fiedler and Iwata
15 J. Phys. Chem. **A101** 3613-3618 (1997), Park and Iwata
16 J. Chem. Phys. **106** 7185-7192 (1997), Hrusak, STen-no and Iwata
17 J. Phys. Chem. **101** 7253-7257 (1997), Krishnamurthy, Roy, Vertrivel, Iwata, Pal
18 J. Chem. Phys. **107** 7323-7330 (1997), Zhan and Iwata
19 J. Chem. Phys. **107** 10075-10084 (1997), Hirata and Iwata
20 Chem. Phys. Letters, **280** 343-352 (1997), Saeki, Zhu, Tsukuda, Iwata, and Nagata
21 J. Chem. Phys. **107** 10029-10043 (1997), Kishi, Kawamata, Negishi, Iwata, Nakajima, Kaya

分子の動的諸過程の理論的研究

分	AD4 所内
実	190,146
許	360,000

Theoretical Studies of Molecular Dynamic Processes

○中村宏樹、朱超原、信定克幸、寺西慶哲、Tolstikhin,O.I.、Wojcik,M.J.、筒井範子

1. 研究の目的

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) 化学反応量子動力学の研究

分離性の良い超球楕円座標を導入し、高効率な計算を実施し、反応機構の解明を進めると同時に新理論の確立を目指している。

(2) 非断熱遷移の理論

我々の完成した“完全解”を各種過程に応用するとともに、時間依存問題の理論も構築し非断熱過程の制御も研究している。

(3) 超励起分子の動力学

多チャンネル量子欠損理論を用いて研究を進めている。

以上、全て計算用プログラムは我々独自に開発している。

3. 研究成果

(1) 水素原子移行反応の量子動力学

$O(^3P)+HCl$ 、 $Cl+HCl$ 、 $Br+HCl$ 等についてポテンシャルリッジと振動非断熱遷移によって反応機構を解明し、概念化しつつある。

(2) 全反応確率に対する新理論

Miller の理論における不確定性を排除した新理論を構築した。

(3) 非断熱遷移

我々の理論によって3次元反応の解析に挑戦している。また、時間依存の理論も完成し外場による非断熱過程の制御について新しいアイデアを提唱した。

(4) その他

特異型積分方程式の高効率解法の確立。非断熱トンネルを用いた分子スイッチの2次元モデルの研究。Siegert 状態の研究。

4. 出版実績

1. Y. Teranishi and H. Nakamura,
Semiclassical Theory of Time-Dependent Curve Crossing Problems,
J. Chem. Phys. **107**, 1904-1914 (1997).
2. C. Zhu and H. Nakamura,
Usefulness of the Newly Completed Semiclassical Theory of Curve Crossing: Multi-Channel Resonant Scattering,
Chem. Phys. Lett. **274**, 205-212 (1997).
3. M. Hiyama and H. Nakamura,
Gaussian Expansions of the Two-Center Coulomb Functions,
Comp. Phys. Comm. **103**, 197-208 (1997).
4. M. Hiyama and H. Nakamura,
Two-Center Coulomb Functions,
Comp. Phys. Comm. **103**, 209-216 (1997).
5. H. Szichman, M. Baer and H. Nakamura,
Four Mathematical Dimensional Quantum Mechanical Studies of Tetra-Atom Systems:
State-to-State $J=0$ Probabilities for the $H_2+OH \rightarrow H_2O+H$ Reaction,
J. Chem. Phys. **107**, 3521-3527 (1997).
6. 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).
7. O. I. Tolstikhin, V. N. Ostrovsky, and H. Nakamura,
Siegert Pseudo-States as a Universal Tool: Resonances, S-matrix, Green Function,
Phys. Rev. Lett. **79**, 2026-2029 (1997)
8. N. Ostrovsky and H. Nakamura,
Exact Analytical Solution of the N-level Landau-Zener Type Bow-Tie Model,
J. Phys. A **30**, 6939-6950 (1997)
9. S. Nanbu, H. Nakamura, and F. O. Goodman,
Molecular Switching in One-Dimensional Finite Periodic Nonadiabatic Tunneling Potential Systems,
J. Chem. Phys. **107**, 5445-5459 (1997)
10. C. Zhu and H. Nakamura,
Semiclassical Theory of Multi-Channel Curve Crossing Problems: Nonadiabatic Tunneling Case,
J. Chem. Phys. **107**, 7839-7848 (1997)
11. M. Hiyama, N. Kosugi, and H. Nakamura,
Characteristics and Dynamics of Superexcited States of Diatomic Molecules: General Theoretical Procedure,
J. Chem. Phys. **107**, 9370-9381 (1997)
12. J. Horacek, W. Domcke, and H. Nakamura,
Electron attachment and vibrational excitation in hydrogen iodide: calculations based on the nonlocal resonance model,
Z. Phys. D **42**, 181-185 (1997)
13. H. Nakamura,
Theoretical Studies of Chemical Dynamics. --Overview of Some Fundamental Mechanisms
Ann. Rev. of Phys. Chem. **48**, 299-328 (1997)
14. O. I. Tolstikhin, V. N. Ostrovsky, and H. Nakamura
Cumulative Reaction Probability without Absorbing Potentials,
Phys. Rev. Lett. **80**, 41-44 (1998)
15. V. I. Osherov, V. G. Ushakov, and H. Nakamura,
Semiclassical Theory of Nonadiabatic Transitions in a Two-State Exponential Model,
Phys. Rev. A **57**, 2672-2682 (1998)
16. O. I. Tolstikhin and H. Nakamura,
Hyperspherical Elliptic Coordinates for the Theory of Light Atom Transfer Reactions in Atom-Diatom Collisions,
J. Chem. Phys. **108**, 8899-8921 (1998)
17. K. Nobusada, O. I. Tolstikhin, and H. Nakamura,
Quantum Mechanical Elucidation of Reaction Mechanisms of Heavy-Light-Heavy Systems: Role of Potential Ridge,
J. Chem. Phys. **108**, 8922-8930 (1998)
18. H. Nakamura,
Nonadiabatic Transitions at Potential Curve Crossings and New Mechanism of Molecular Switching,
J. Korean Phys. Soc. **32**, 332-337 (1998)
19. G. V. Mil'nikov, C. Zhu, H. Nakamura and V. I. Osherov,
Semiclassical Treatment of Resonances in the Collinear, O+HO Exchange Reaction,
Chem. Phys. Lett., (in press) (1998)
20. 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, 1998) (in press)
21. M. Hiyama and H. Nakamura,
Characteristics and Dynamics of Superexcited States of Diatomic Molecules
"Structure and Dynamics of Electronic Excited States",
edited by J. Laane, H. Takahashi, and A. Bandrauk, (Springer-Verlag, 1998) (in press)

分 AT8 所内
実 883,745
許 1,080,000

多準位量子フォッカープラック方程式による光と分子の相互作用の研究
Multistates Quantum Fokker - Plank equation approach to
molecular system interacting with laser field
○谷村 吉隆、奥村 剛、鈴木 陽子、丸山 豊、今村 穰 (分子研)

1. 多準位量子フォッカープラック方程式による光と分子の相互作用の研究

1.1 研究目的

レーザー技術の発達によりインテンシティの強いレーザー光を用いた実験が行われるようになってきた。このようなレーザー光と分子系が相互作用することによって今まで見られなかった新しい現象が引き起こされると考えられる。そこでモースポテンシャルで表される分子系にガウス型のパンプ光を照射したときに分子がどのように振舞うかを調べた。具体的には、プローブ光の吸収スペクトルおよび波束の時間発展を多準位量子フォッカープラック方程式で計算を行った。また、前期解離を起こす系についても強いレーザー光の影響がどのように現れるのかを計算した。

1.2 研究方法・計算方法

量子フォッカープラック方程式は、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ことに導かれる式で、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ック方程式であり、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、レーザー場等を自由に取り扱うことが出来るため、分子系を考えるときの強力な道具となる。

特にガウスマルコフ型のフォッカープラック方程式は階層構造を持っているために、計算には多大なメモリが必要となる。このためワークステーションでプログラムを実行するのが不可能であり、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される二準位系もしくは三準位系において、300Kの熱平衡にある基底状態に $\theta_1 \exp[-(t/\tau_1)^2]$ ($\theta_1 = 3.14 \times 10^6$ [W/m²]) $\tau_1 = 700$ [fs]で表されるパンプ光を照射し、遅延時間 τ 後にプローブ光 $\theta_2 \exp[-(t-\tau)^2/\tau_2^2]$ ($\theta_2 = 1.05 \times 10^9$ [W/m²]) $\tau_2 = 30$ [fs]で表されるパンプ光をあてたときの吸収スペクトルを計算した。

図に計算したスペクトルを示す。破線は基底状態と励起状態の2準位系の場合で、実線は励起状態と反結合ポテンシャルがカップリングして前期解離を起こす系でのスペクトルとなっている。

2準位系の場合、パンプ光が弱い時のスペクトルは通常の吸収スペクトルと等しいが、パンプ光が強くなっていくとレーザーの周波数を中心としてコーヒーレントくぼみが広がっていき、動的シュタルク効果を示す。しかし、前期解離を起こす場合には新たにピークが観察される。これは励起状態から反結合ポテンシャルに波束が逃げてポピュレーションが減少するために引き起こされる。また、波束の時間発展を計算しパンプ光と分子が相互作用してどのように振舞うかを示した。前期解離を起こす場合にはポテンシャルの結合付近でどのように解離を起こしていくかを調べた。

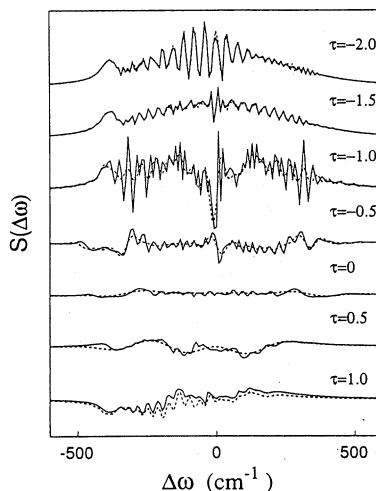


図 4 パンププローブスペクトル

2. 有機物導体の電子状態に関する研究

2.1 研究目的

有機物伝導体は、圧力などのパラメーターにより新しい物性である CDW、SDW や超伝導状態、スピンパイエルス状態などさまざまな物性を示す。これらの物質の構成分子は、固有の性質を保持しており、従来のバンド理論のようなアプローチで取り扱うことが困難である。我々は、有機物固有の性質、物性を量子化学理論計算により明らかにし、それに基づいた有機物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

DCNQI 分子のモノマー、ダイマーなどの構造最適化を HF/DZP レベルの計算を用いて行った。テトラマーの電子状態の計算は、(DMe-DCNQI)₂Li の室温 X 線構造を用いて、HF/VDZ+ECP レベルで行った。サイト間の電子相関を調べるために、Boys の方法でテトラマーの計算で得られた軌道を DCNQI 分子上に局在化させ、物性に寄与すると考えられる (局在化した) LUMO 1-4 の軌道を用いてテトラマー、オクタマーモデルの Full-CI を行った。

2.3 研究成果

様々な DCNQI 分子の中性、アニオン両方の場合に関して構造最適化を行った。実験値と比較検討を行ったところ、結合距離で、0.04Å、角度で 4 度の誤差があった。角度の誤差が大きいのは結晶の効果を考慮していないためであり、それを除いてよい一致を示している。置換基による構造の差異は、小さかった。トランスファー積分を求めるために、実験値を用いてダイマーの計算を行った。結果は、表に載せてある。DMe-DCNQI の LUMO 間 (intrachain) のトランスファー積分は、0.43eV で、以前に得られた第一原理計算によるもの(-0.25eV)よりも大きい。計算した分子の中で、DI-DCNQI のトランスファー積分が一番小さく、結晶構造の c 軸格子定数は一番長い。c 軸格子定数とトランスファー積分の間には相関があると考えられる。

次に、DCNQI 分子の電子相関を調べるため、周期境界条件下のテトラマーの CI 計算を行った。基底状態は、サイト 1 つごとに電子が反強磁性的に並ぶ相関が強い singlet 状態であることがわかった。この結果は、Charge Ordering の相関を示しており、実験で観測されている CDW の結果に一致する結果を得た。さらに、モデルをオクタマーに拡張し、反周期境界条件下で計算を行った。基底状態、及びエネルギー的に差がない励起状態間で、サイト 1 つごとに電子が存在する Charge Ordering の秩序が強いことがわかった。ただし、スピンに関する反強磁性的相関は、弱くなっていることがわかった。

表 DCNQI 分子のトランスファー積分(eV)

	温度	Model	Basis set	Lattice parameter c (Å)	LUMO-LUMO (intra-interaction)
DMe-DCNQI	室温	Dimer	DZP	3.871	0.380
DMe-DCNQI	100K	Dimer	DZP	3.801	0.417
DMe-DCNQI	20K	Dimer	DZP	3.792	0.428
DCI-DCNQI	室温	Dimer	DZP	3.816	0.398
DBr-DCNQI	室温	Dimer	DZP	3.896	0.366
DI-DCNQI	室温	Dimer	DZP	4.077	0.292
DI-DCNQI	9K	Dimer	DZP	4.0042	0.331

3. 発表・出版実績または予定

今村、天能、谷村 分子構造討論会 1997.10

今村、天能、谷村 日本物理学会 (第 5 3 回年会) 1998.4

丸山、谷村 日本物理学会 (第 5 3 回年会) 1998.4

谷村、丸山 J. Chem. Phys. 107 (1997) 1779-1793.

丸山、谷村 Chem. Phys. Lett. in press

拡張アンサンブル法による蛋白質分子の立体構造予測

分 AU5 所内
実 1,798,422
許 1,800,000

Prediction of tertiary structures of protein molecules by generalized-ensemble methods

○ 岡本祐幸、HANSMANN, Ulrich、升屋正人、光武亜代理、大塚博史 (分子研)

1. 研究目的・内容

1960年代のアンフィンゼンの実験以来、蛋白質の自然の立体構造は、アミノ酸配列の情報のみで決まっています。自由エネルギーの最小状態に対応すると広く信じられている。よって、系の正しいハミルトニアンが与えられれば、あとは計算機シミュレーションによって、第一原理から立体構造を予測することができるという希望を多くの人が持ったが、現在に至るまで、それに成功した例はない。それは、系にエネルギー極小状態が無数に存在するために、一定温度のモンテカルロ法や分子動力学法等による従来のシミュレーションでは、それら極小状態の近傍に留まってしまっていて、エネルギー最小値に対応する構造に到達することが絶望的に難しくなるためである。よって、第一原理からの構造予測は不可能というのが「常識」とされてきた。

本研究の目標は、従来の手法の困難を克服する強力なシミュレーション法を使うことによって、第一原理からのタンパク質の立体構造予測を可能にすることである。そして、最小エネルギー構造を捜すばかりでなく、タンパク質の折れ畳みの熱力学的考察を行うことも目的としている。

2. 研究方法・計算方法

我々は、いろいろな多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) を蛋白質の立体構造予測の問題に適用した (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) の蛋白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。マルチカノニカル法とその類似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、改良したものの (KONF90) を使用した。溶媒の効果は、距離に依存した誘電率を使う簡単なものから、溶媒接触表面積に比例する項を使うもの、更にはRISM理論に基づく厳密な理論など、幾つかの可能性を試みている。

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、当然のことであるが、蛋白質のシミュレーションの分野では、これまであまり気にされてこなかったことである。

3. 研究成果

本年度の主な結果を以下にまとめよう。まず、アミノ酸数5個のenkephalinにおける、RISM理論に基づいた厳密な溶媒効果を取り入れた、徐冷モンテカルロシミュレーションを実行した。8個の違った初期構造から始めたシミュレーションの結果を重ね合わせたものを図1に示した。ここでは、気相中(a)、単純反発溶媒(b)、及び水中(c)の結果とNMR実験から得られた5つの構造を重ね合わせたものを比較している。水中のシミュレーション結果から得られた構造は全体に伸びており、NMR実験の結果と良く一致していることが分かる。また、水中の結果では主鎖の構造が他の溶媒条件の場合に比べて、速く収束していることも分かった。

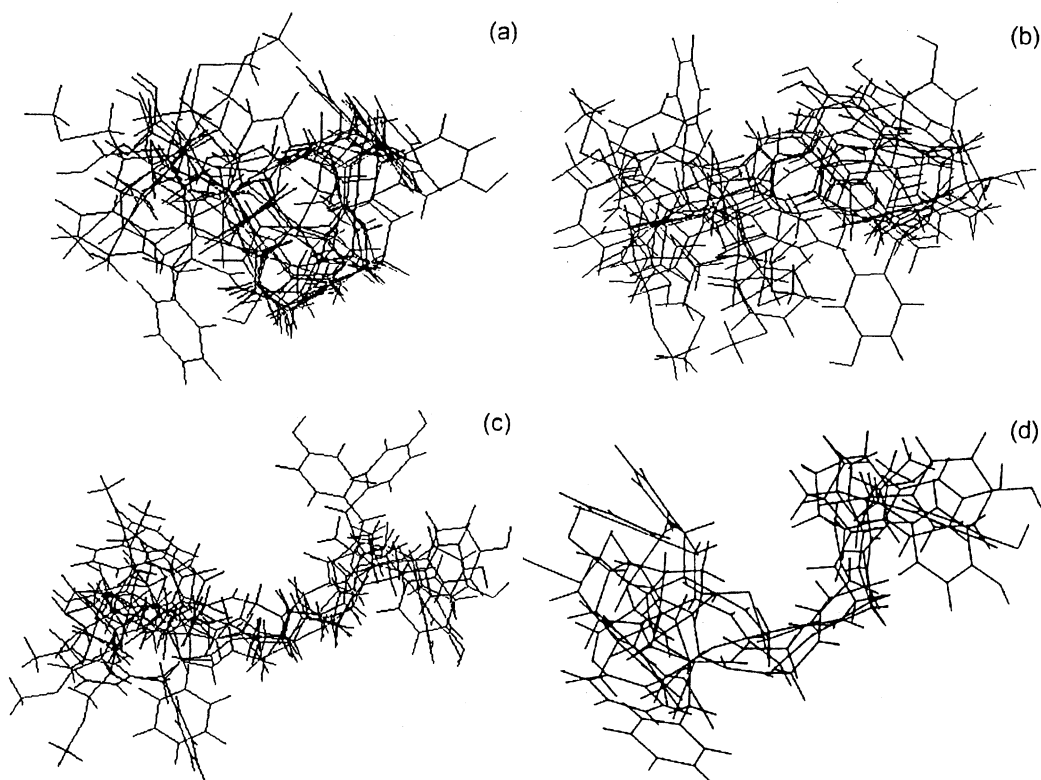


図 1

次に、ウシ臍臓トリプシンインヒビターのフラグメントBPTI(16-36)の徐冷モンテカルロシミュレーションを実行した。この部分は全蛋白質のX線実験から得られた構造では、 β -シート構造をしている。2つの誘電率を使った。ひとつは $\epsilon = 2$ であり、もうひとつは、距離に依存したS字型誘電率で、近傍で2、遠方でバルク水の値78をとるものである。後者は前者に比べて静電相互作用を弱めている訳である。図2にX線実験から得られた構造(a)と、それぞれの誘電率を使ったシミュレーションで得られた低エネルギー構造(b,c)とを示した。静電相互作用が強い場合($\epsilon = 2$)では β -シート構造が得られたが弱い場合(S字型誘電率)の場合は α -ヘリックス構造ができてしまっていることが分かる。このことから、正の電荷を持つ側鎖間(Lys, Arg)の反発力が β -シートの形成に重要な役割を果たしているとの推測を得た。

最後に、enkephalinの折り畳みに関する特徴的な温度の計算結果を述べよう。一般に蛋白質の折り畳み過程には2つ段階があると思われる。ひとつはランダムコイル状態からコンパクトな構造になる段階であり、もうひとつはコンパクトな構造の中から「自然の立体構造」(最小エネルギー構造)が得られる段階である。この2つの転移に対応する温度 T_θ と T_F を次のように定義した。前者は蛋白質の体積が温度の関数として、最も急激に変化する温度、また、後者は最小エネルギー構造にどれぐらい似ているかを表すオーダーパラメーター O が温度の関数として、最も急激に変化する温度として定義した。これら2つの量の温度依存性

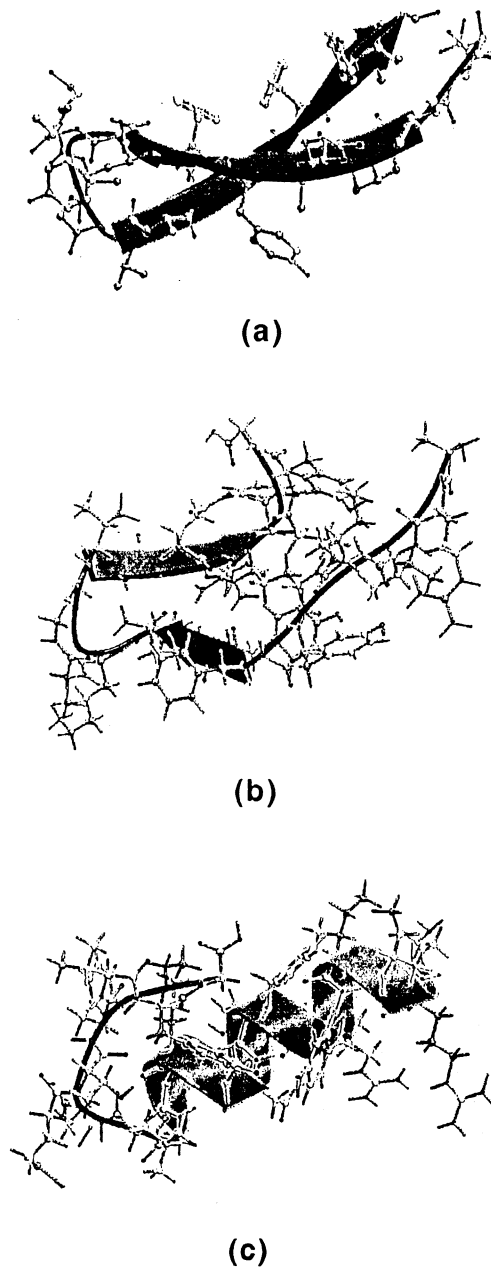


図2

を図3に示した。これらは唯一回の拡張アンサンブルシミュレーションから得られたものである。この結果から、 $T_{\theta} = 280$ Kと $T_F = 230$ Kを得た。このような計算から蛋白質の折り畳み機構を調べることができる。

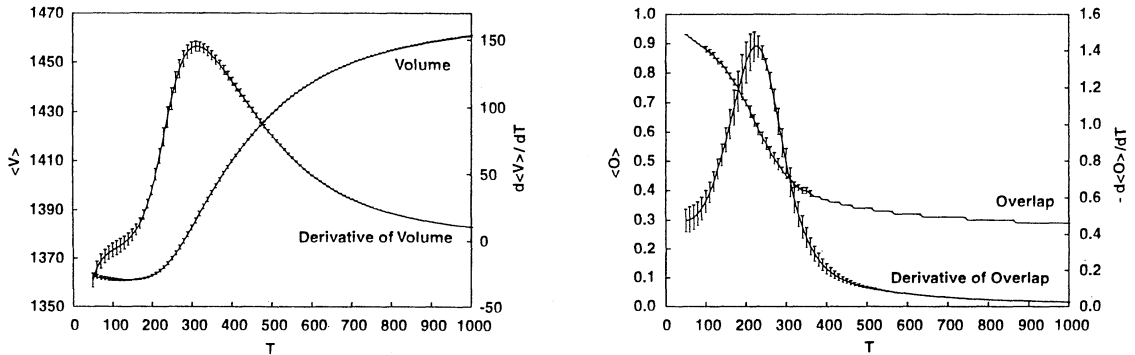


図3

4. 発表・出版実績または予定

岡本
 岡本
 岡本、Hansmann
 岡本、Hansmann、升屋
 升屋、Hansmann、岡本
 岡本、木下、平田
 岡本、升屋、Hansmann

岡本
 岡本
 岡本

木下、岡本、平田
 木下、岡本、平田
 Hansmann、岡本
 Hansmann、升屋、岡本
 岡本
 Hansmann、岡本
 木下、岡本、平田
 岡本
 木下、岡本、平田
 中沢、岡本

1997計算化学・理論化学討論会、97年6月東京
 StatPhys-Taipei-1997、97年8月台北
 日本物理学会秋の分科会、97年10月神戸
 第2回構造生物学シンポジウム、97年10月千里
 日本生物物理学会年会、97年10月京都
 日本生物物理学会年会、97年10月京都
 「タンパク質立体構造の構築原理」ワークショップ、
 97年12月三島
 第11期CAMMフォーラム、98年1月東京
 第10回情報化学講習会、98年1月東京
 岡崎COE国際会議「励起状態と非断熱遷移の分子科学」、
 98年3月岡崎
 J. Comp. Chem. 18, 1320 (1997)
 J. Chem. Phys. 107, 1586 (1997)
 Phys. Rev. E 56, 2228 (1997)
 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 94, 10652 (1997)
 JCPE Newsletter Vol. 9 No.3, 3 (1997)
 J. Phys. Chem.B 102, 653 (1998)
 J. Am.Chem. Soc. 120, 1855 (1998)
 Recent Res. Devel. in Pure and Applied Chem. 2, 1 (1998)
 投稿中
 投稿中

分 AVφ 所内
実 38,378
許 180,000

溶液内化学過程の理論的研究

Theoretical Study of Chemical Processes in Solution

○平田文男，佐藤啓文，秋山良，Andriy KOVALENKO（分子科学研究所），
鄭誠虎，石田干城（京都大学大学院理学研究科）

【1：研究目的・内容】

溶液内化学過程で溶媒が重要な役割を演じる事はよく知られている．本プロジェクトでは，さまざまな化学過程を液体の統計力学に基づき微視的レベルから解明することを目的として研究を進めてきた．このうち計算機センターを利用した以下の課題について報告する．

- (1) 原子レベルの表面構造を考慮した場合としない場合において，固液界面近傍の溶液構造がどのように変化するか，そしてどのような分子論的描像が得られるか．（秋山）
- (2) 金属-分子性液体の界面に於ける分子論的描像を，古典論的或いは量子論的な手法を用いて調べる．（Kovalenko）
- (3) 溶媒和分子の電子状態理論の構築と応用．本年度はホルムアミドの互変異性と水の様々な性質について調べた．（石田・佐藤）

【2：研究方法・計算方法】

(1) 基本的にはRISM方程式をHNC方程式とカップルし数値解を求める．固体表面は2種類の方法により表現している．2次元の表面構造をじかに巨大行列を作り表現する場合と高分子RISMの方法を用いて方程式を縮約している場合である．純水中の固液界面の問題は通常のピカード法により解いたが，電解質溶液のケースは木下のピカード法とニュートン-ラプソン法を組み合わせた方法により解いている．また，非平衡自由エネルギー曲線を計算した場合のみは純水だが木下の方法を用いた．

(2) 量子論的部分はlocal density approximation (LDA) と gradient correctionsをした密度汎関数理論 (DFT) で記述した．計算はSuper cell法で平面波展開を用いている．液体の寄与は平均場近似の下で考慮した．溶媒と金属間の相互作用は古典論的ポテンシャルを用い，溶媒の分布は積分方程式で算出した．

(3) 最近，我々が開発した，非経験的量子化学計算とRISMを組み合わせた方法である，RISM-SCF/MCSCF法を用いて計算を行った．

- (1) - (3) いずれの課題も独自に開発したプログラムを主に用いている．

【3：結果】

(1) 原子レベルでの構造は，界面近傍の溶液構造に大きな影響を与える事がわかった．例えば，水分子の配向は，表面構造を作る場合と，作らない場合で大きく異なる．そして，原子レベルの構造を考慮した場合には実験と整合性が良いことがわかり，不均一系においても，注目する系（固体表面等）と溶液の系の双方を分子論的に扱う事の重要性を認識した．それらの結果は論文にまとめて発表した．詳細は論文（Journal of Chemical

Physics, 108(1998)4904-4911)に譲る。また、イオンの吸着の様子も、特に大きな半径を持ったイオンの場合に原子レベルの表面構造の有る無しで、大きく異なる事などがわかった。さらに、大きなイオン程表面に吸着しやすいという結果を得て、表面への吸着に関して溶液相におけるイオンの溶媒和状態が重要である事もわかり、現在はそれらの内容を論文にまとめている。こうした結果は、RISM理論が静的な構造において実際の系を表現するのに有効である事を示していると考えられる。また、電子移動速度を評価する為に非平衡自由エネルギー曲線を求めたが、その結果を現在評価中である。

(2) 分子性液体の分布関数はRISM方程式によって得られるが、通常のRISM法は相互作用点間の一次元動径分布関数しか得られない。そのため界面付近の液体構造は三次元構造を一次元の対相関関数の重ね合わせで近似する必要がある。そこで、我々はRISM方程式の三次元への一般化を行った。この方程式を、同時に三次元へ拡張したHNC方程式とともに、三次元平面波展開と三次元フーリエ変換の手法を用いて解いた。

Car-Parinello法で知られている、dynamical relaxation法 (simulated annealing法) を用いることが極めて有効であることを見いだした。しかもこの方法はNewton-Raphson法とは異なり、初期ベクトルの選択に収束が影響されにくい特長がある。さらにこの方法はクーロン相互作用を含む場合のRISM方程式でも、renormalizeは暗に達成されるので、あらわに行う必要がなくなる。

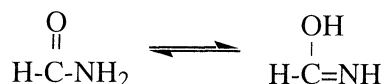
方法の有効性を確かめるために、水分子周辺の水 (SPCモデル) の三次元分布を計算した。角度方向についての平均をとった動径分布関数は通常の一次元RISM方程式で得られる結果とよく一致している。しかし、本方法では水分子間の空間分布について、さらに詳細な情報を得ることができる。

もう一つの応用として、レナード-ジョーンズサイトの(111)面近傍のSPC水分子の分布について調べた。水分子は水素を面の外方向に向けて吸着していることが分かった。これは、このモデルでは金属が水素原子よりも酸素原子をより強く引き付けているからである。

現在、simulated annealing法を用いて、古典論的液体 (RISMで扱う) と量子論的取り扱い (DFT) を同時に解く方法の開発を進めている。

(3) RISM-SCF/MCSCF法の応用として、幾つかの興味ある化学系について調べた。

(A) ホルムアミドとその互変異性体



について、アセトニトリル、THFなどの様々な有機溶媒中における溶媒和エネルギーを詳細に検討した。この結果、N (溶質) -H (溶媒) 或るいはO (溶質) -H (溶媒) の溶媒の対相関関数から、水素結合能力の強さは、Taftの経験的水素結合パラメータ β と、このピークの高さが非常に良い相関をしめしていることが分かった。これは、この方法が実験的に観測されている溶媒の状況をよく再現していることを意味しているだけでなく、

経験的なパラメータの持っている分子論的描像を理論が明らかにしたことを示している。

(B) 非経験的手法による水の取り扱い

RISM-SCF法では、溶質分子と溶媒分子を区別して、前者の電子状態の変化については考慮するが、後者に関してはその変化を考慮していない。そこで一成分系の液体について両者を考慮して解く方法を開発し、水について調べた。この方法では、周囲の分子からのポテンシャル（静電場）を感じて分極した水分子の電子状態を求め、この電荷分布を使って水分子間の相互作用ポテンシャル関数を作る。出来た新しいポテンシャル関数を用いて再度分子上にできる静電場を求め直す。この手続きを系全体で完全に自己無撞着になるまで繰り返す。

水分子の自由エネルギーや電気双極子モーメントなどの温度依存性について調べた。とくに双極子モーメントについては温度上昇に伴って徐々に小さくなり、孤立分子での値に近付いて行く傾向が見いだされた。これは、温度上昇に伴い個々の水分子の運動が激しくなり、水素結合のネットワークが破壊されていくことに原因している。この結果は半経験的には推論されていたことであるが、完全な理論計算によって具体的な数値を再現した最初の例である。本研究での温度領域は0℃から100℃と比較的狭いが、分子間ポテンシャル関数が明らかな温度依存性を持ったことは、特筆すべき事項である。超臨界状態など通常とは異なる熱力学的状態にある分子の取り扱いには細心の注意を払う必要があることを示唆している。

(C) pKw値の温度依存性

水のイオン積（pKw値）が温度依存性を持つことはよく知られた事実である。



しかし、温度上昇に伴い上式の平衡は右に偏る。直感的には温度上昇が個々の分子の運動を誘起するので、分子の分極は弱くなり、平衡はむしろ左に偏るように思われ、観測事実とは異なってしまう。そこでRISM-SCF/MCSCF法を用いて上の3つの化学種を「溶質」と見做すことで、理論的にpKw値を計算して、その機構について考察した。

各分子の酸素原子上の有効電荷の温度依存性を調べると、全ての分子について温度上昇に伴って電荷の絶対値は小さくなる傾向にあることが分かった。水素結合に関する動径分布関数の温度変化と併せて考えると、これは温度上昇に伴う個々の分子運動の誘起で、周辺分子との水素結合が弱められることを示している。pKw値は孤立分子としての上式のエネルギー差と過剰化学ポテンシャルがほぼ相殺して、この二つの寄与のみでは温度上昇に伴ってpKwはわずかながらも、大きくなってしまい、推測されるのと同じ結果を与える。溶媒和による電子状態変化（分極）の効果を考慮することで、pKwは初めて正しい温度依存性を示すことを明らかにした。とりわけ、OH⁻の電子状態の顕著な温度依存性が、重要な役割をはたしていることを見いだした。

【4：発表・出版実績】

- 鄭・平田 J. Chem. Phys., 106, 5225 (1997).
 鄭・平田 J. Phys. Chem., 101, 3209 (1997).
 木下正弘・平田 J. Chem. Phys., 106, 5202 (1997).
 Sarah Maw・佐藤・天能精一郎・平田 Chem. Phys. Lett., 276, 20 (1997).
 木下正弘・岡本祐幸・平田 J. Comp. Chem., 18, 1320 (1997).
 木下正弘・岡本祐幸・平田 J. Chem. Phys., 107, 1586 (1997).
 鄭・平田 J. Electroanalytical Chem., 438, 245 (1997).
 鄭・平田 Phys. Rev. E., 57, 1691 (1998).
 佐藤・平田・A. Myers J. Phys. Chem., A102, 2065 (1998).
 佐藤・平田 J. Phys. Chem., A102, 2603 (1998).
 石田・平田・佐藤・加藤重樹 J. Phys. Chem., B 102, 2045 (1998).
 秋山・平田 J. Chem. Phys., 108, 4904 (1998).
 鄭・平田 J. Chem. Phys., 108 (1998)印刷中
 木下正弘・岡本祐幸・平田 J. Am. Chem. Soc., 印刷中
 Kovalenko・平田 Chem. Phys. Letter., 印刷中.
 平田 Bull. Chem. Soc. Jpn. (Account)., 印刷中.

【発表リスト・学会】

- 秋山・平田 計算化学・理論化学討論会, 97年6月 (東京)
 鄭・平田 計算化学・理論化学討論会, 97年6月 (東京)
 平田・木下正弘・岡本祐幸 計算化学・理論化学討論会, 97年6月 (東京)
 Sarah, Maw・佐藤・天能精一郎・平田 計算化学・理論化学討論会, 97年6月 (東京)
 光武亜代理・入佐正幸・平田・岡本祐幸 計算化学・理論化学討論会, 97年6月 (東京)
 佐藤・平田・Anne B. Myers 分子構造総合討論会, 97年10月 (名古屋)
 石田・加藤重樹・平田 分子構造総合討論会, 97年10月 (名古屋)
 秋山・平田 日本物理学会秋の分科会, 97年10月 (神戸)
 今井隆志・木下正弘・平田 第20回溶液化学シンポジウム, 97年11月 (宇治)
 秋山・平田・木下正弘 第20回溶液化学シンポジウム, 97年11月 (宇治)
 佐藤・平田 第20回溶液化学シンポジウム, 97年11月 (宇治)
 鄭・平田 第20回溶液化学シンポジウム, 97年11月 (宇治)
 石田・加藤重樹・佐藤・平田 第20回溶液化学シンポジウム, 97年11月 (宇治)
 木下正弘・岡本祐幸・平田 第20回溶液化学シンポジウム, 97年11月 (宇治)
 秋山・平田 日本物理学会第53回年会, 98年3月 (千葉)
 A.Kovalenko・平田 the Okazaki COE conference, 98年3月 (岡崎)

分 AVI 所内
実 176,199
許 198,000

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、廣瀬隆行、佃 達哉（分子研・東大院総合）

1. 研究目的・内容

分子クラスター負イオンでは、幾つかの構成分子のLUMO軌道からaffinity levelsが形成され、余剰電子が束縛される。多くの場合、二量体ないしは三量体が分子負イオンを形成し、それらをイオン芯としてクラスターが構成される。また、イオン芯の幾何構造はそれらを構成している分子自身の幾何構造とは大きく異なっている。このようなユニークな電子構造や幾何構造が分子クラスター負イオンを特徴づけている。

我々は最近、 $(\text{NO})_n^-$, $(\text{CS}_2)_n^-$ について光電子分光および光解離分光を行い、電子構造や光励起過程に関する知見を得た。その結果、① $(\text{NO})_n^-$ が余剰電子を束縛する機構は $n=1, 2, 3$ で異なり、 $n \geq 3$ ではクラスター内に分子負イオン N_3O_3^- が形成される、② $(\text{CS}_2)_n^-$ では CS_2^- および C_2S_4^- をイオン芯とする異性体が共存し、紫外光励起によりそれぞれの異性体に特有な励起状態を経て C_2S_2^- などのフラグメントが生成することがわかった。そこで、 $(\text{NO})_3^-$, $(\text{CS}_2)_2^-$, C_2S_2^- に関して*ab initio*計算を行い、それらの幾何構造・電子構造に関して実験と相補的な情報を得た。また昨年度から引き続いて研究を進めている、新奇な負イオン $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{I}^-$ (acetyloxy iodide anion)の電子状態についても新たな知見が得られた。なお、これらの研究は岩田末廣（分子研）との共同研究による。

2. 研究方法・計算方法

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。 $(\text{NO})_n^-$ および $(\text{CS}_2)_n^-$ 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(7s6p1d)/[6s5p1d]基底関数を用いた。エネルギーはspin-projected MP (PMP)法により計算した。以下に掲げるエネルギー値で特に注釈のないものはPMP2/6-31+G*レベルで計算したものである。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、それらのエネルギー差から垂直電子脱離エネルギー (Vertical detachment energy) を求めた。また、幾つかの系に関してmulti-reference (MR) CI法を用いて各種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. $(\text{NO})_3^-$ の安定構造

$(\text{NO})_3^-$ について図1に示す6つの安定構造が得られた。全ての構造は分子負イオンと見做すことができる。これらの構造のうち1のみが三重項状態であり、残りは全て一重項状態である。それぞれの相対エネルギー値は0.0, -5.52, -5.55, -4.98, -5.35, -5.93 eVであり、1は他の構造と比較して5 eV以上も不安定である。これらの構造はその骨格より、1、2および3、4-6の3つのグループに分けることができる。1はJonesらによってMNDO法を用いた計算から予想された構造である。環状の構造にも拘らず電荷は同一原子上でも均等に分布していない。それに対し、2、3は $[\text{ON}-\text{NO}]^-$ のO原子にNOが、4-6では $[\text{ON}-\text{NO}]^-$ のN原子にNOが結合した異性体と考えられる。VDEの実測値は3.70 eVであるが、各構造に対するVDEの計算値は1.79, 4.55, 3.79, 3.08, 3.89, 4.18 eVとなった。さらに、エネルギー的に最も安定な6についてCCSD(T)/6-31+G*レベルでVDE値を計算すると3.28 eVとなり、VDE値は計算レベルに強く依存することがわかった。以上の計算結果に基づき、 $(\text{NO})_3^-$ はこれまで予想されていた環状構造ではなく鎖状構造を持ち、 $n \geq 3$ ではその周りに中性のNOが溶媒和していると結論した。

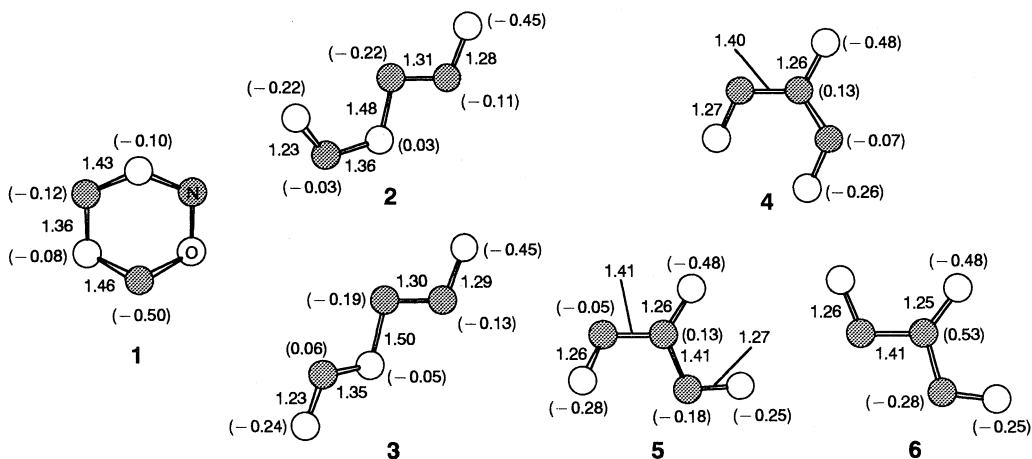


図1. $(\text{NO})_3^-$ の安定構造。括弧内の数字は各原子上の電荷分布を示している。

3. 2. $(\text{CS}_2)_2^-$ の電子状態

$(\text{CS}_2)_2^-$ については平岡らによってROHF/6-31Gレベルでの計算が行なわれており、 $\text{CS}_2^- \dots \text{CS}_2$ 、 C_2S_4^- に相当する二つの異性体構造が報告されている。本研究では、それらをMP2/6-31+G*レベルで最適化した(図2)。 $\text{CS}_2^- \dots \text{CS}_2$ 、 C_2S_4^- の電子状態は各々 ${}^2A'$ および 2B_1 であり、後者が0.45 eVより安定である。2つの異性体のSOMO軌道は平面内および平面外に広がっており、対称面を保持する限り両者のポテンシャル曲面は交差する。基底関数にaug-cc-pVDZを用いた計算レベルでは $\text{CS}_2^- \dots \text{CS}_2$ 、 C_2S_4^- のVDE値は、1.22, 2.60 eVと計算され、実験値(1.65, 2.67 eV)と良い一致を示した。 $\text{CS}_2^- \dots \text{CS}_2$ および C_2S_4^- の結合解離エネルギーは0.18および0.95 eVと報告されている。それぞれの電子状態を考慮すると $\text{CS}_2^- \dots \text{CS}_2$ は $\text{CS}_2^- ({}^2A_1) + \text{CS}_2$ 、 C_2S_4^- は $\text{CS}_2^- ({}^2\Pi_u) + \text{CS}_2$ へ解離すると考えられる(図3)。

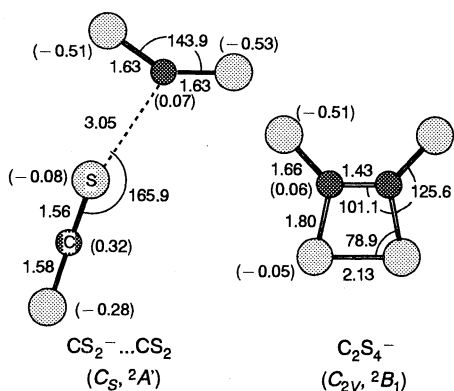


図2. $(\text{CS}_2)_2^-$ の安定構造。括弧内の数字は各原子上の電荷分布を示している。

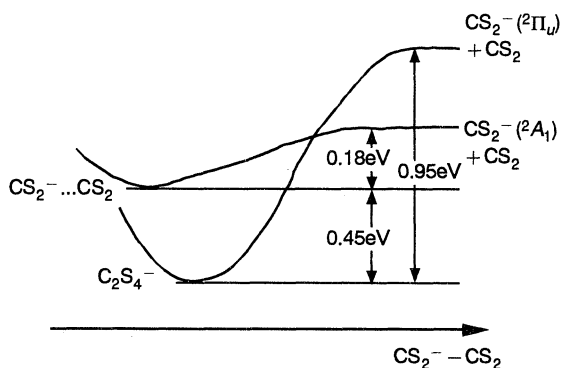


図3. $(\text{CS}_2)_2^-$ のポテンシャル

$(\text{CS}_2)_2^-$ からの光解離生成物である C_2S_2^- の安定構造を図4に示す。1-5の相対エネルギーは0.0, 1.58, 2.23,

3.99, 4.00 eVである。2, 5が非対称であるのはJahn-Teller効果による。すなわち、2, 5の C_{2v} 構造では A_1 と B_2 若しくは A_2 と B_1 の対称性を持つSOMO軌道が縮重している。 $C_2S_2^-$ の各構造と $(CS_2)_2^-$ 間のエネルギー関係を図5に示す。計算による $C_2S_4^- \rightarrow C_2S_2^-(1) + S_2(^3\Sigma_g^-)$ の解離エネルギーは1.80 eVである。実験では355 nm (3.49 eV)の光解離過程で $C_2S_2^-$ の生成が確認されたが、エネルギー図から355 nmでは3-5を生成することが不可能であることがわかる。従って、光解離生成物 $C_2S_2^-$ は1あるいは2であると推測できる。VDE値を計算した結果、1では $C_2S_2^-(^2\Pi_u) \rightarrow C_2S_2(^3\Sigma_g^-)$ および $C_2S_2^-(^2\Pi_u) \rightarrow C_2S_2(^1\Sigma_g^+)$ の二つの遷移に対応するVDE値が2.30, 2.85 eV ($\Delta VDE=0.55$ eV)、2では $C_2S_2^-(^2A'') \rightarrow C_2S_2(^1A')$ および $C_2S_2^-(^2A'') \rightarrow C_2S_2(^3A'')$ の二つの遷移に対応するVDE値が2.55, 3.52 eV ($\Delta VDE=0.97$ eV)と計算された (@MP2 / aug-cc-pVDZ)。これより、1の光電子スペクトルは接近した2つのピークからなると予想され、測定された光電子バンドが2.89 eVに極大を持つ単一のバンドから構成されていることと矛盾する。これらのことから355 nm光解離において $(CS_2)_2^-$ から生じた $C_2S_2^-$ フラグメントは2であると考えられる。

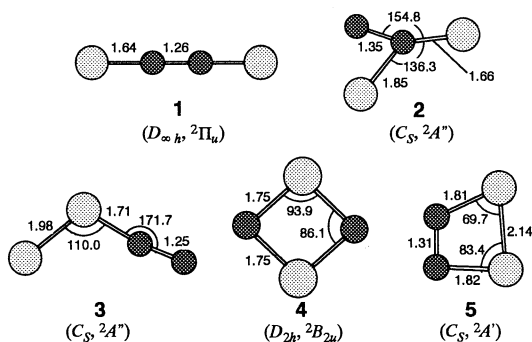


図4. $C_2S_2^-$ の安定構造

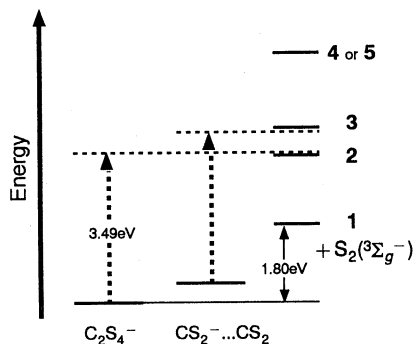


図5. $(CS_2)_2^-$ と $C_2S_2^-$ のポテンシャル

3. 3. $CH_3CO_2^-$ の安定構造および電子状態

$CH_3CO_2^-$ は $(CO_2)_n^-$ と CH_3 との反応によって得られる新奇な負イオンである。我々は、光電子分光および光解離実験の結果から、 $CH_3CO_2^-$ はacetate骨格を持ち、余剰電子は分子全体に非局在化していると結論した。計算によって得られた $CH_3CO_2^-$ の最適化構造を図6に示す。1-3の相対エネルギーはMP2レベルでは0.00, 0.03, 0.85 eV、CCSD(T)レベルでは0.00, 0.00, 0.61 eVと計算された。1および2ではacetateのOとI原子が結合した構造をしており、電荷は分子全体に非局在化している。3では電荷は $CH_3CO_2^-$ 側に片寄り、 $[CH_3CO_2^- \dots I]$ と表わすことができる。それぞれの構造に対してVDE値を計算すると3.45, 3.13, 3.83 eV (@CCSD(T))となり、1が最も良く実験値 (3.53 eV) を再現する。 $CH_3CO_2^-$ の光解離分光の実験では3.0, 3.2 eVに二つの極大を持つ吸収帯が観測された。1および2について励起状態に関する計算を行った結果、4.0 eV以下の領域で2つの電子遷移が存在し、それぞれの励起エネルギーは1では3.03, 3.13 eV、2では3.56, 3.76 eVと求められた。以上の結果より、 $(CO_2)_n^-$ と CH_3 との反応によって得られた $CH_3CO_2^-$ は1であると結論した。本研究は橋本ら (都立大) との共同研究による。

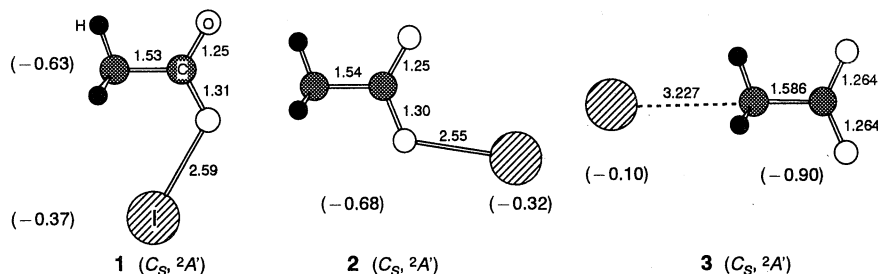


図6. $CH_3CO_2^-$ の安定構造。括弧内の数字は $CH_3CO_2^-$ およびI上の電荷分布を示している。

図7に1の軌道相関図を示す。 CH_3CO_2^- の電子配置は... $(12a')^2(13a')^2$ と表わされるが、I原子が近づくことにより構造が歪み12a'と13a'が混ざりあった新しい軌道 ϕ_1, ϕ_2 ができる。このうち、結合軸上に軌道の広がりを持つ ϕ_1 がI原子の $5p_z$ と相互作用し、結合性および反結合性軌道 ϕ_1+p_z, ϕ_1-p_z が形成される。一方、 ϕ_2 は結合軸上に軌道の広がりを持たないため変化しない。また、I原子の他のp軌道は結合軸と直交しており、 ϕ_1 および ϕ_2 とは相互作用しない。その結果、 CH_3CO_2^- では図7に示すような分子軌道が形成される。 $(\phi_1+p_z) \rightarrow (\phi_1-p_z)$ はO-I結合性軌道からO-I反結合性軌道への遷移に対応し、 $(\phi_1+p_z) \rightarrow \phi_2$ は CH_3CO_2^- 内に局在した遷移に対応する。実験で観測された CH_3CO_2^- の二つの吸収極大はこれらの遷移に帰属される。

図8は二つの励起状態と解離極限の相関を表わしている。 $3^2A' \leftarrow 1^2A'$ および $4^2A' \leftarrow 1^2A'$ は $(\phi_1+p_z) \rightarrow \phi_2, (\phi_1+p_z) \rightarrow (\phi_1-p_z)$ の電子遷移に対応する。SOMO軌道の形を考慮することにより、 $1^2A'$ は $\text{CH}_3\text{CO}_2^-+I^-$ へ、 $3^2A', 4^2A'$ は $\text{CH}_3\text{CO}_2+I^-$ へ断熱的に相関すると考えられる。 $1^2A'$ のポテンシャル曲面はI原子のスピン-軌道相互作用に従って2つに分かれる。その結果、 $1^2A'-(\text{CH}_3\text{CO}_2+I(^2P_{1/2}))$ のポテンシャル曲面は $3^2A'-(\text{CH}_3\text{CO}_2+I^-)$ 、 $4^2A'-(\text{CH}_3\text{CO}_2+I^-)$ と交差する。 $3^2A'-(\text{CH}_3\text{CO}_2+I^-)$ ではSOMO軌道は常に CH_3CO_2^- 上にあるために、 $1^2A'-(\text{CH}_3\text{CO}_2+I(^2P_{1/2}))$ とは相互作用しない。一方、 $1^2A'-(\text{CH}_3\text{CO}_2+I(^2P_{1/2}))$ と $4^2A'-(\text{CH}_3\text{CO}_2+I^-)$ は軌道の重なりがあるために相互作用し、その結果、 $4^2A'$ は $\text{CH}_3\text{CO}_2+I(^2P_{1/2})$ の解離極限と相関するようになる。この図より、光解離の際の励起エネルギーが大きくなるにつれて CH_3CO_2^- の生成量が増大することが予想され、実験結果を旨く説明できる。

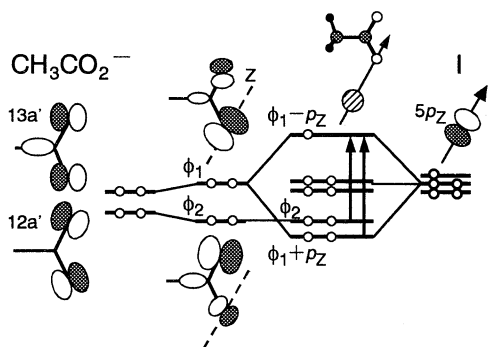


図7. CH_3CO_2^- の軌道相関図

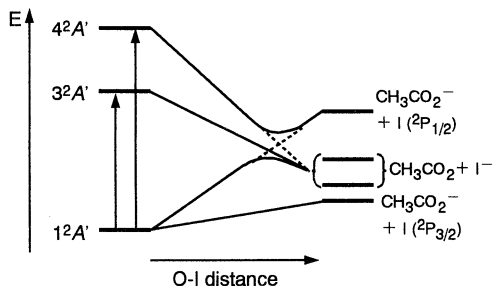


図8. CH_3CO_2^- の状態相関図

4. 発表・出版実績または予定

- 佃、佐伯、岩田、永田 *J. Phys. Chem.* **101**, 5103 (1997).
- 佃、廣瀬、永田 *Chem. Phys. Lett.* **279**, 179 (1997).
- 佐伯、朱、佃、岩田、永田 *Chem. Phys. Lett.* **280**, 348 (1997).
- 佃、佐伯、朱、永田 投稿予定
- 佐伯、佃、朱、岩田、永田 投稿予定
- 佐伯、朱、佃、岩田、永田 分子構造総合討論会、97年9月名古屋
- 佃、佐伯、永田 分子構造総合討論会、97年9月名古屋
- 佃、朱、永田 分子構造総合討論会、97年9月名古屋

分 AV8 所内
実 36,329
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

和田晃、斉藤典彦、橋本美樹、○金森英人(東工大理)

1. 研究目的・内容

(N₂)₂ のような無極性分子から構成される vdW 錯体ではマイクロ波、赤外領域では十分な遷移モーメントを持つ遷移が無いためこれまで実験による高分解能での研究例は非常に少ない。しかしながら、サブミリ波領域での vdW 振動モードでは許容遷移が存在し、その強度も大振幅振動のためにある程度の大きさが期待でき、この種の分子の有効な測定手段となり得る。そこで我々は *ab initio* 計算により (N₂)₂ の平衡構造を求め、vdW 振動モードの遷移周波数および遷移強度について検討を行った。

2. 計算方法

計算は gaussian94 を用いて CCSD(T)/cc-pVQZ で行った。対称的な構造 (C_{2v}, C_{2h}, D_{2d}, D_{2h}, D_{∞h}) とそれらを結ぶいくつかの中間的な構造について N₂ 重心間距離をパラメータとして計算を行い、その最安定な距離において BSSE 補正をし各構造間の安定性を比較検討した。この際 N₂ 単体の結合長は CCSD(T)/cc-pVQZ による最適値で固定した。

3. 結果

最安定構造は2つの N₂ が平行で 45 度傾いた C_{2h} となり、これまでの計算でいわれていた C_{2v} や D_{2d} は遷移状態であることがわかった(図1、表1)。しかし、C_{2h} は C_{2v} より僅か 5cm⁻¹ 低いのみであり、C_{2h} から面外方向に伸びた D_{2d} までの間には大きな障壁がある。つまり面内に C_{2h} から C_{2v} まで変化する間にエネルギー障壁は存在せず、これらの間を移り変わる面内での gear 運動が最安定な固有状態であることが予測される。2つの窒素分子間の結合エネルギーは 80cm⁻¹ であり、このポテンシャル中に vdW 振動の固有状態は5つ存在し、その基音振動数は 22 cm⁻¹ 程度となった(図2)。C_{2h} では双極子モーメントが0であり、振動遷移モーメントには寄与しないが、C_{2v} では振動誘起双極子があり(約 0.008Debye)、最安定状態では C_{2h} と C_{2v} との間を行き来していると考え、平均としてある程度の遷移モーメントが期待される。

4. 発表実績

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

A.Wada, H. Kanamori, S.Iwata J. Chem. Phys. 投稿予定

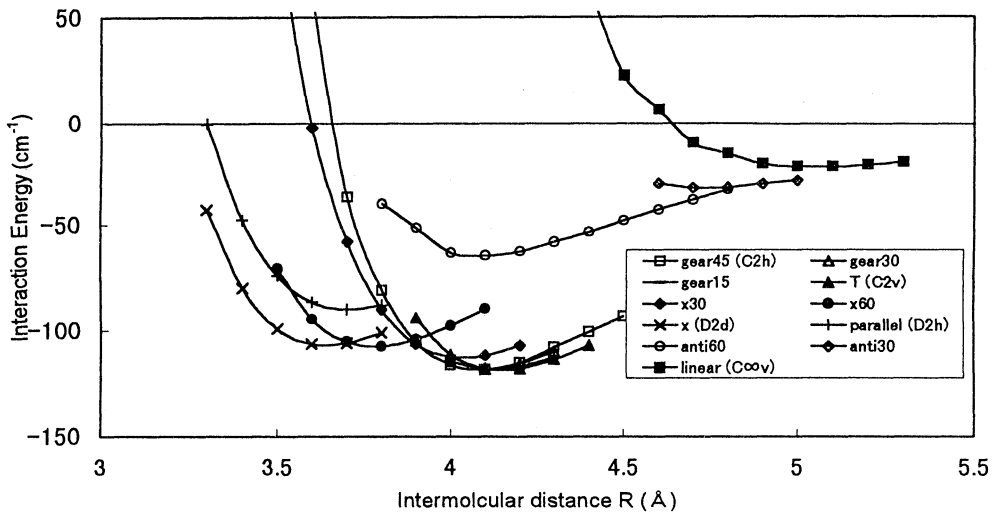


图 1

Configuration	Configuration			R (Å)	I.E. (cm ⁻¹)	BSSE (cm ⁻¹)	I.E. with BSSE (cm ⁻¹)	dipole moment (Debye)
	θ_1 (deg)	θ_2 (deg)	ϕ (deg)					
Gear45 (C _{2h})	45	45	0	4.09	-118.17	37.38	-80.79	0.000
Gear30	60	30	0	4.10	-117.96	38.40	-79.56	0.017
Gear15	75	15	0	4.13	-117.70	40.56	-77.14	0.030
T (C _{2v})	90	0	0	4.15	-117.83	41.86	-75.97	0.034
X30	90	30	90	4.03	-107.19	35.63	-71.56	0.025
X60	90	60	90	3.78	-106.04	34.87	-71.17	0.001
X (D _{2d})	90	90	90	3.63	-112.12	60.11	-52.01	0.000
Parallel (D _{2h})	90	90	0	3.70	-89.87	45.57	-44.30	0.000
P60	60	60	0	4.09	-64.63	29.37	-35.26	0.021
P30	30	30	0	4.73	-31.74	17.17	-14.57	0.018
Linear(D _{∞h})	0	0	0	5.22	-21.08	14.25	-6.83	0.000

表 1

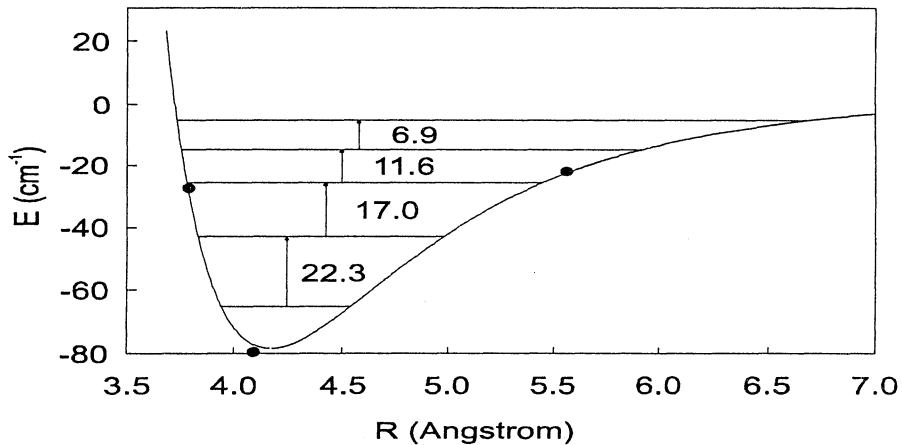


图 2

分	AWO	所内
実	55,287	
許	54,000	

Ab-initio calculation of various parameters to help understand the adsorption of deuterium on Ge/Si(100)

○ Syed Irfan Gheyas

(Insitute for Molecular Science)

1. Research Objectives

Adsorption of atomic deuterium on ultrathin Ge film deposited over Si(100) has been studied using Fourier-Transformed Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (FT-IRAS) and Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) measurements. We have established that high atomic deuterium exposure of a Ge/Si(100) surface leads to a change in the RHEED pattern from 2x1 to 1x1, which possibly is due to an overwhelming conversion of Ge-monodeuterides to dideuterides. Also etching of the Ge atoms by deuteriums, never reported before, has clearly been observed. To make sure these experimental results, ab initio calculation using the GAUSSIAN 94 program has been conducted.

2. Research Methodology and Results

On Si(100), as is well known, symmetric stretching of mono- and dihydrides are supposed to be well separated and on Ge/Si(100), which seems to have striking similarities with Si(100) as far as adsorption of hydrogen/deuterium is concerned, pretty much the same trend could be expected. In order to certify our assertion, ab initio cluster studies were performed to calculate the frequency and IR intensity of Ge-monodeuteride and Ge-dideuteride. Ge₂Si₇H₁₄ and Ge₂Si₇H₁₆ four-layer clusters, with two Ge atoms in the first layer, four Si atoms in the second, again two Si atoms in the third and one Si atom in the fourth layer, modeled on Ge/Si(100) 2x1:H and Ge/Si(100) 1x1:H respectively, were used for the computation. For the Ge₂Si₇H₁₄ cluster, the third- and fourth layer 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 kept along the ideal crystal directions. For the Ge₂Si₇H₁₆ cluster, on the other hand, atoms of all layers were forced to stay at the ideal crystal positions and peripheral hydrogen bonds (excluding surface hydrogens) along the bulk crystal directions. The clusters were optimized and then frequencies and IR intensities calculated at the MP2 level of theory using the basis sets 6-31G for Si and [6s4p1d] for the Ge atoms. All the calculations have been carried out using the GAUSSIAN 94 program. Calculation confirms our assumption that the frequency of GeD and GeD₂ are possibly well separated.

So we are now left only with possibility which means that the almost nondetectability of Ge-D related peak after a high deuterium exposure, is due to the conversion of monodeuteride to dideuteride which, in turn, is highly insensitive to the p polarized IR beam. Ab initio cluster calculation predicts the IR intensity of GeD₂ to be only about 29% of that of GeD. This intensity of dideuteride units though quite small, might seem to be not completely negligible either. However the fact that ab initio calculation on a cluster of the size that is being practical for computation today, would not give 100% accurate quantitative value, leaves one with the possibility that the real intensity might be smaller yet. It is probably worth mentioning here that our calculation on SiD and SiD₂ symmetric stretching frequency shows the IR intensity

of the latter to be about 30% of the former. Experiment however reveals that in the case of Si(100)3x1:D, an orderly surface where the only species present are the mono- and dideuterides with the share of didueterides exactly half of the total units present, Si-dideuteride symmetric stretching peak, measured by ATR, has extremely weak integrated IR intensity i.e. only about 15% of the intensity of Si-monodeuteride stretching band. A similar intensity for GeD on Ge/Si(100) will almost guarantee an insignificant Ge-dideuteride signal especially when the dideuteride coverage is low. This is because FTIR on BML-Si(100) has a limited sensitivity and a sensitivity as high as even 0.15 ML with respect to Ge-D would almost completely suppress the Ge-D₂ signal even for a full dideuteride conversion. So to say the least it would be almost impractical to hope to detect a GeD₂ signal when the dideuteride coverage is low. Now as the deuterium exposure is increased, not only the number of monodeuterides converting to dideuterides increase but also the number of dideuterides converting to still higher deuterides increase too. The maximum number of Ge-dideuteride achievable at a particular time is further restricted by the fact that the high percentage of monodeuteride conversion will also be accompanied by substantial etching and hence loss of Ge atoms.

At this stage of experiment, it is difficult to estimate the effects of strain, due to 4% lattice mismatch Ge and Si lattices, on the observed lifting of the 2x1 reconstruction on Ge/Si(100). As far as etching of Ge goes, it is likewise difficult to pinpoint the mechanism conclusively. However, it can be said that GeD₂ i.e the dideuteride structure, is a relatively stable species and etching of Ge via GeD₂ is not supposed to occur. This could be understood from a careful analysis. of the IR data. We have come to understand a overwhelming conversion of monodeuterides to dideuterides but did not observe more than a few percent of etching of Ge atoms, as can be clearly understood from the strength of Ge-D peak Surely if dideuterides were extremely unstable, we should have observed greater etching. Also, ab initio cluster study performed, as will be described in detail in another paper, on Si₉H₁₆!and Ge₂Si₇H₁₆ to estimate the dissociation energy of SiH₂ and GeH₂ from Si(100) 1x1:H and Ge/Si(100) 1x1:H respectively, shows only about 10% decrease in GeH₂ dissociation energy as compared to the dissociation energy of SiH₂. Now, in the case of hydrogen adsorption on Si(100), etching of Si atoms occurs mainly via the formation of SiH₄. Clearly formation of higher order of hydrides would be necessary for etching of Ge from Ge/Si(100) to occur too. IR data, on the other hand, amply shows, that the dideuteride units are highly susceptible to etching in the presence of incoming deuterium atoms i.e. the Ge-Si backbonds of a dideuteride unit are quickly replaced by incoming deuterium atoms and that leads to etching of Ge atoms.

3.Publications

Syed Irfan Gheyas et al, Physical Rev. B being submitted

分 AWI 所内
 実 6,631
 許 11,200

ガウシアン 94 による振動解析

Vibrational Analysis by Gaussian 94

○高柳正夫 (農工大院 B A S E ・分子研)

1. 研究目的・内容

本研究は、低温希ガスマトリックス単離法と赤外吸収分光法を用いて、分子あるいは分子クラスターの構造を調べることを目的としている。平成9年度には、以下のテーマで研究を行った。

(1) 2,2'-ビチオフェンには、シス・トランスの異性体の存在が考えられる(図1)。ところが、シス2,2'-ビチオフェンの存在は、高温での電子線回折など限られた測定手法によってのみしか確かめられていない。そこで、赤外吸収スペクトルの測定で得られた振動数とDFT法によって計算された振動数を比較することにより、低温アルゴンマトリックス単離された2,2'-ビチオフェンがシス・トランスのいずれの構造をとっているかを検討した。

(2) N₂O の二量体の構造を検討した。N₂O の二量体には、図2に示すような二つの異性体が考えられる。分子線中の N₂O 二量体の研究ではI型、低温アルゴンマトリックス中の N₂O 二量体の研究ではII型が見つかっている。両者の安定度の違いや振動数を DFT 計算により求め、実験結果と比較した。

2. 研究方法・研究成果

真空槽中で約 14K に冷却したよう化セシウム板上に、アルゴンと混合した試料を吹き付けて凍結させ、フーリエ変換型赤外分光計によりスペクトルを測定した。2,2'-ビチオフェンの実験では、吹き付けノズルの温度を種々に変化させ、赤外スペクトルに変化が観測されるかを調べた。これは、ノズル温度を上げることにより、より不安定なシス体の量を増やすことを目的として行ったものである。一方、N₂O 二量体の実験では、アルゴンに対する試料の濃度を変化させた実験を行った。低温の基板上に吹き付けられた N₂O は容易に多量体を形成することが知られている。いままで低温アルゴンマトリックス中でI型の二量体が見出されていないのは、多量体のバンドにI型のバンドが隠されているためと考えて、通常の吹き付け濃度(例えば、2,2'-ビチオフェンの実験では、2,2'-ビチオフェンとアルゴンの濃度比は 1:1000)に比べてはるかに希薄な条件(アルゴンと N₂O の濃度比, 1:5000 あるいは 1:10000)で吹き付けを行った。

計算には、Gaussian 94 を用いた。B3LYP により計算し、2,2'-ビチオフェンでは 6-31G*, N₂O 二量体では 6-31++G** を基底関数として用いた。いずれの場合にも、はじめに構造を最適化し、得られた安定構造のそれぞれについて振動数および赤外吸収の強度の計算を行った。

3. 研究成果

(1) 2,2'-ビチオフェン 低温アルゴンマトリックス単離された試料の赤外吸収スペクトルには、多くのバンドが観測された。トランス形あるいはシス形のみ存在を仮定すると、観測されたバンドの本数は多すぎる。このことから、マトリックス中にはトランス・シスの双方の異性体が存在していることが予想される。しかしながら、ノズル温度を変化させた実験では、スペクトル変化はわずかにしか観測されなかった。このことは、二つの異性体のエネルギー差がそれほど大きくないことを示唆している。

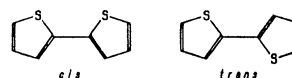


図1 シスおよびトランス-2,2'-ビチオフェン

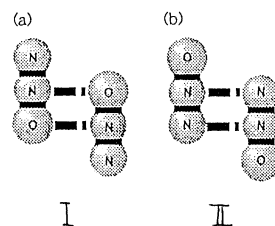


図2 N₂O 二量体の異性体

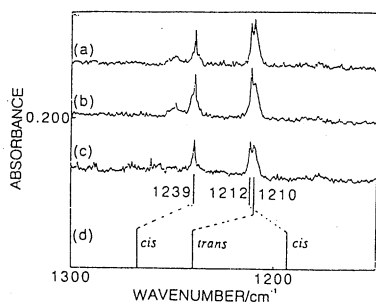


図3 低温アルゴンマトリックス中の2,2'-ビチオフェンの赤外吸収スペクトル。(a)ノズル温度22℃, (b)ノズル温度150℃, (c)D₂ランプ照射, (d)DFT計算。

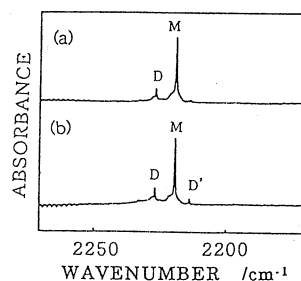


図3 低温アルゴンマトリックス中のN₂Oの赤外吸収スペクトル。(a)吹き付け直後, (b)アニー後。

図3に測定結果と計算結果を比較して示した。(a), (b)はそれぞれ低温および高温のノズル温度で吹き付けたときの結果である。また, (c)はD₂ランプを照射しながら吹き付けた試料のスペクトルである。これは, 光照射による異性化の誘起を期待して行ったものである。観測されているバンドの相対強度は, 吹き付け条件によりわずかながら変化している。計算によると, この波数領域にはシス形で2本, トランス形で1本のバンドが期待される。ノズルの加熱や光照射により強度を増大させるバンドがシス体に対応すると考えられるので, 計算と実測の間の対応は, 点線をつないだようになると考えられる。

実験と計算の対応は, まだあまり良くなく, 精度を上げた計算を計画している。なお, 計算で求めたシス体・トランス体のエネルギー差は, 242 cm⁻¹であった。また計算で求めた安定構造は, シス体・トランス体とも平面から少しねじれている。

(2) N₂O二量体 図4に実験結果を示す。(a)は, アルゴンで5000:1に希釈したN₂Oを吹き付けて作ったマトリックスの赤外吸収スペクトルである。Mと示した2218 cm⁻¹の強いバンドが単量体のNN伸縮振動に対応する。Dで示した2227 cm⁻¹のバンドが二量体によるものと考えられる。この試料をアニー(基板温度をいったん40Kまで上昇させてから再び冷却)すると, (b)のようなスペクトルが得られた。Dのバンドの強度が増大すると同時に, 2213 cm⁻¹に新たなバンドD'が現われた。この実験結果と計算結果を比較した。計算によると, 図2のI型とII型の結合エネルギーはそれぞれ2.92および1.04 kJ mol⁻¹となり, それぞれのNN伸縮振動は, 2222および2214 cm⁻¹と求められた。なお, この振動数を求めるさいに用いたスケールリングファクターは, 単量体の実測値および計算値から求めたものを用いた。

測定結果と計算結果を比較することにより, 2222 cm⁻¹のバンドがI型の二量体によるもの, 2214 cm⁻¹のバンドがII型の二量体によるものであると結論できる。この研究により, マトリックス中にI型II型の双方が存在すると結論することができた。

4. 発表・出版実績または予定

工藤, 小野田, 高柳, 中田	化学反応討論会	1997年5月	金沢
工藤, 高柳, 中田	分子構造総合討論会	1997年10月	名古屋
小野田, 工藤, 高柳, 中田	分子構造総合討論会	1997年10月	名古屋
工藤, 高柳, 中田, 渋谷	日本化学会第74春季年会	1998年3月	京都
原, 高柳, 中田	日本化学会第74春季年会	1998年3月	京都
中野, 工藤, 高柳, 中田	日本化学会第74春季年会	1998年3月	京都
工藤, 高柳, 中田	日本化学会第74春季年会	1998年3月	京都

生 IA4 所内
実 1,095,985
許 1,458,000

神経細胞における蛋白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 (生理研)、高橋 卓也 (生理研)、高野 光則 (東大)、田中 全 (東大)、
市川 智光 (東大)、杉浦 淳之介 (東大)

1. 研究目的・内容

神経細胞の働きは刺激を次へ伝えることにある。この伝達には電位の伝達とシナプスにおける物質の伝達がある。本研究はこのうち、電位の伝達に注目した。本来はイオン・チャンネルのダイナミックな動きや電位分布が動いていく様をシミュレーションによってみたいところだが、我々の前には次の問題が立ちはだかっている。

分子シミュレーションでは分子の内部あるいは分子間に働く相互作用が物理的に信頼できるように定義されている必要がある。このため、より整合性のとれた力場を構成する努力は今も続けられている。その主な課題はもはや詳細な力場パラメータの値自体よりも静電相互作用の計算の仕方にある^①。静電相互作用を計算するときに必要な誘電率の問題とその長距離力としての性質をどう扱うかという問題がある。誘電率の問題は溶質の周りにおける溶媒の取り入れ方の問題であると言い換えることもできる。長距離的性質の問題は相互作用の計算に用いられる cutoff や境界条件の扱った系の有限性に関するものである。

本研究は構造エネルギー計算に関するこの重大な課題に対する知識を与えることを目的とし、神経細胞における蛋白質間相互作用の分子論的解明を一步進める。

具体的には、Protein G の変異体のかわりに半径 25 \AA の球面内に水分子が 1 g/cm^3 でたくさんつまっている系に電荷 $-1e$ を導入する。Protein G は小さい蛋白質で水中で安定である^②。そのとき、蛋白質内部の各点にできる電位を計算する。この電位は蛋白質内部の電荷分布とまわりの水分子の双極子がつくる。水は蛋白質がつくる電位を打ち消す遮蔽効果をもたらすと考えられる。この遮蔽効果を実効誘電率として評価する。

こうして得られた実効誘電率をよく知られた誘電体モデルの結果と比較する^③。

Tanford & Kirkwood によって始められた誘電体モデルを以て Maxwell's eq を解くと、実効誘電率は蛋白質内部の相互作用距離が遠くなるにしたがって大きくなることが知られている。それで、分子シミュレーションにおいても、蛋白質内部の7-ロン相互作用を計算する際に誘電率を距離に比例する関数として与えることが行われることがある。例えば、分子動力学のプログラム・パッケージでもそのような設定が可能になっているものがある。しかし、このような実効誘電率の性質が、ミクロな分子シミュレーションにより再現されるかどうかまだ誰も確かめていない。このことは、ミクロな水分子の扱いかマクロな理論から正当性を与えられていないことを意味する。具体的には、水分子をどのくらい、どのような条件でシミュレーションの系に含める必要があるか分かっていないことになる。

2. 研究方法・計算方法

(1) 分子動力学シミュレーションの条件

プログラムは蛋白質工学研究所で開発された PRESTO ver.2.0 を使用した。蛋白質の力場パラメータは Weiner による AMBER all-atom パラメータを使用した。水のパラメータは SPCモデルにした。系の温度は Berendsen の方法により緩和時間 100 ps で 300 K の定温にした。H-Bond SHAKE の方法を適用した。12 Å cutoff を残基ごとに行った。cutoff 相互作用ターミルの更新は 20 step 毎に行った。水分子をあかろさまに入れるので比誘電率は 1 とした。半径 25 Å の CAP 境界を与えた。水分子だけを動かし、蛋白質の座標は固定する。

以上とは、cutoff がないということだけ条件の違うシミュレーションも行った。

以上の条件で、電荷 $-1e$ を入れる前と入れた後のシミュレーションを独立に行う。

(2) 解析の方法

56 個ある C α 原子の位置で電荷を入れたことによる電位変化の時間平均を計算する。その電位差 $\Delta\phi$ を7-ロンポテンシャル形に当てはめて誘電率 ϵ_r を導く。

$$\sum \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i}{r_{i\alpha}^2} \equiv \Delta\phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\epsilon_r} \frac{q\alpha}{r_{\alpha}^2}$$

ただし、添字の i は系内の全原子、添字の α は電荷導入部位を表す。 q は電荷、 r は距離を表す。

(3) Born 補正^④

系が有限であるために電位の原点を電荷導入前後で共通にとれない。これを次式に従って補正する。

$$\Delta\Delta\phi = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{1}{\epsilon_w} - 1 \right) = 0.568 \text{ (J/C)} \text{ for } q = -1e$$

ただし、 R は有限系の半径、 ϵ_w は周りの水の誘電率である。

3. 研究成果

(1) cutoff の結果

cutoff した場合の 実効誘電率の 距離依存性を 図1 に示す。水の 遮蔽効果によって 誘電率は 1 より大きくなった。12Å 以上の領域で 少しでも誘電率は大きくなった。しかし、12Å 以下の領域に目を移すと 距離が大きくなるに従って 逆に誘電率は 下がった。

(2) no-cutoff の結果

cutoff しない場合の 実効誘電率の 距離依存性を 図2 に示す。水の 遮蔽効果によって 誘電率は 1 よりずっと大きくなった。それは 距離が大きくなるに従って 大きくなった。ただし、距離が大きいところでは バラツキが大きくなった。

(3) 検討

実効誘電率は 誘電体モデルによると 近い所で 小さく 遠い所で 大きくなる。cutoff の条件では そのような結果は 得られなかった。一方、no-cutoff の条件では そのような結果が 得られた。これは 全く違う結果である。このことは、蛋白質-水系の 誘電的性質を 正しく再現するためには、cutoff 相互作用領域より外にある水の働きが 本質的に 必須であるということを示している。

このことは、蛋白質間相互作用を考える上でも 重要な意味をもつ。蛋白質のまわりに水しかない場合に比べ、別の蛋白質がこれに近接した場合には 上記のような cutoff 領域外の水は 79% 排除される。するとその蛋白質の 誘電的性質は 大きく変わってしまう。

4. 発表・出版実績または予定

杉浦 修士論文

杉浦 J. Am. Chem. Soc 投稿予定

(参考文献)

1. W. D. Cornell et al. : J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 5179
2. D. L. Minor and P. S. Kim : Nature, 1994, 387, 660
3. V. Daggett, R. A. Kollman, and J. D. Kuntz : Biopolymers, 1991, 31, 285
4. M. Born : Z. Phys., 1920, 45, 1

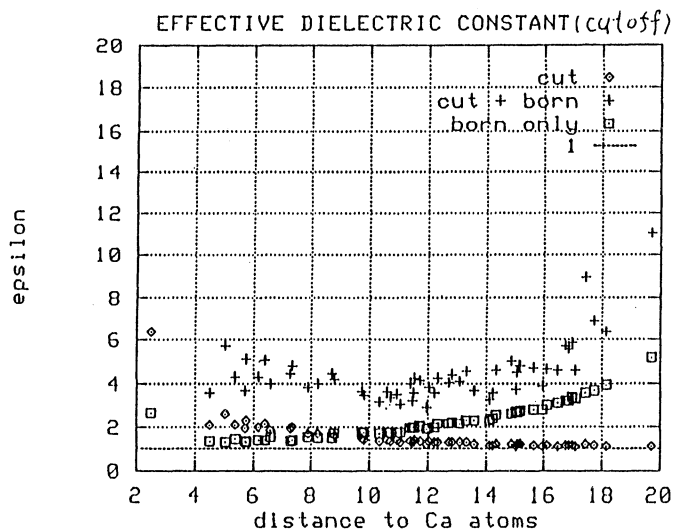


図1 cutoff条件下におけるCaの位置の実効的比誘電率。Caまでの距離(Å)に対してプロット。cutは得られた trajectory だけから計算した。cut + bornはBorn補正後のもの。born onlyはBorn項のみから計算。

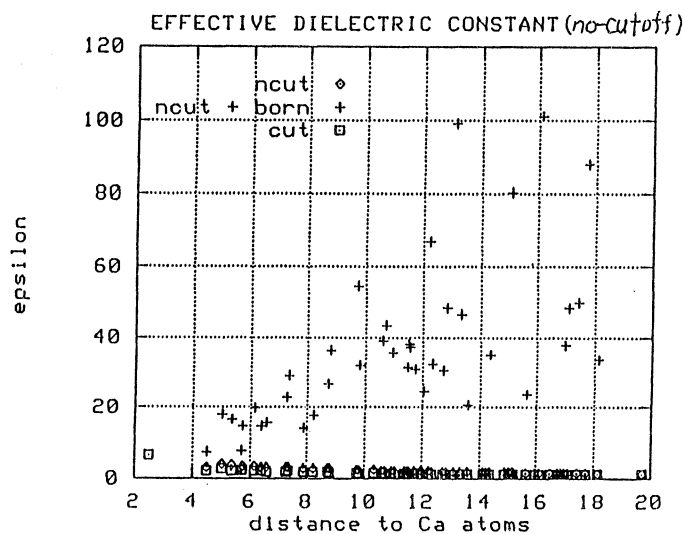


図2 no-cutoff条件下におけるCaの位置の実効的比誘電率。Caまでの距離(Å)に対してプロット。ncutは得られた trajectory だけから計算した。ncut + bornはBorn補正後のもの。cutはcutoff条件下。

生 1A6 所内
 実 66,082
 許 72,000

MDによるプロテイン G B1 ドメインの変性過程の研究

Investigation of unfolding pathway of protein G B1 domain by MD simulations

○高橋卓也 (生理研)

1. 研究目的・内容

タンパク質は数十～数千のアミノ酸が鎖状に重合した高分子であり、生体中で重要な機能をこなしている物質である。生理的条件下のタンパク質の多くは折り畳まれたコンパクトでユニークな構造（天然構造）をとることにより機能している。ところで、生理的条件下にある折り畳まれたタンパク質を、例えば高温などの非生理的な極端な環境下にもっていくと、折り畳みとは逆に分子はほどけて広がってしまい、タンパク質分子は天然構造からこわれてしまう。この現象を変性という。本研究ではタンパク質の変性のダイナミクスについて、分子動力学（MD）によるコンピュータシミュレーションを用いて統計的、平均的に理解することを目的とした。変性過程に関するMDを用いた研究はこれまでもいくつかあるが1),2)、どの研究も本質的に単一のシミュレーション（試行）についてのみ考察を行い、多数本の試行についての平均操作を行っていなかった。例えば1)では単一の試行で得られたRMSDの時間変化のみにより、モルテンングロブュール状態から変性状態への転移を判断している。確かにその単一の試行については例えばRMSDが、ある時点で転移的に変化するかもしれないが、別の試行ではそうなるのかどうかは決して自明ではない。多数の試行により平均することで転移的な変化がならされてしまい滑らかな変化になってしまうことは十分に有り得ることである。そもそも実験的に得られる量は、多数の分子の状態について平均されたものだから、当然タンパク質の変性の問題についても平均的の量について考えるべきである。そこで本研究では多数（50本）の変性のMDシミュレーションを行なって系の平均的な挙動について調べた。二つの観点から解析を行なった。まず第一に、分子がこわれていく際に天然構造からどのように”離れて”いくのか調べた。また第二に、50個の変性構造どうしがどのように”離れて”いくのか調べた。

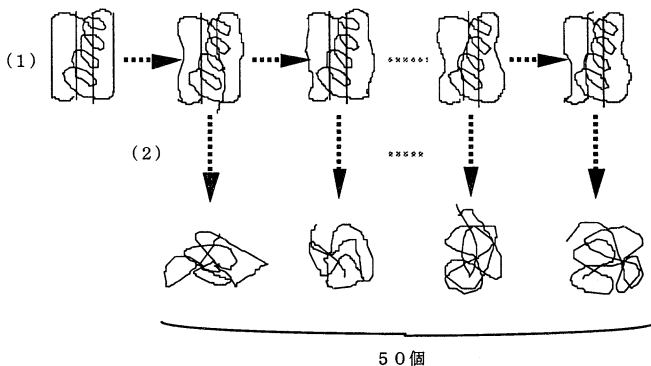
2. 研究方法・計算方法

56残基（857原子）からなるProtein GのB1ドメインについてシミュレーションをおこなった。計算時間を節約するために水分子はあらわには考えなかったが、水の効果はある程度再現するといわれている誘電率 $\epsilon = 4r$ を採用した。プログラムは生物分子工学研究所で開発されたPRESTOを用いた。

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

(1) まず300Kでの600psのMDシミュレーションをおこない、その時間平均を集団平均とみなして天然状態にある50個のタンパク質分子の構造をつくりだした。

(2) 次にそれら50個の分子を300Kから500Kに昇温する75psの変性のMDシミュレーションをおこない、50本の微視的な変性過程（構造の時系列）を得た。この昇温の手続きも現実の系を模倣した。



<シミュレーションの詳細>

対象分子： Protein G の B1 ドメイン (Protein Data Bank の 1pga.full) 56 残基 (857 原子)

(1) 300K におけるシミュレーション (600ps)

初期構造： Protein Data Bank の 1pga.full を配座エネルギー極小化したもの (energy minimized 1pga とよぶ)

(2) 500K における 50 本のシミュレーション (各 75ps)

初期構造：（１）で得られた構造のうち 300～375 ps までのものを 1.5 ps 間隔で 50 個えらんで各々初期構造とした。またその構造に対応する速度を各々初期速度とした。

配座エネルギー極小化、（１）、（２）について、
 誘電率：4.0r（水分子は考えていない）、
 ポテンシャルエネルギーのカットオフ距離：12 Å（ただし残基ごと）
 また（１）、（２）について 時刻幅：0.75 fs

< RMSD, Rg, ASA >

RMSD (root mean square deviation) は 2 つの構造間の” 距離” として

$$RMSD = \sqrt{1/N_{atom} \times \sum_{i=1}^{N_{atom}} |x_i - Tx_i|^2}$$

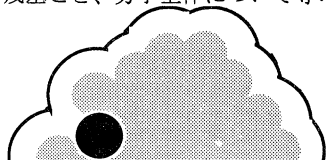
と定義する。ここで、 x_i, x_i' は距離をはかりたい 2 つの構造の、対応する原子 i の座標、 N_{atom} は全原子数、 T は 2 つの構造を fit し、RMSD を最小化させるための行列である。

Rg (radius of gyration : 回転半径) は、高分子の広がりやをあらわす量として、分子を構成する各原子の、分子の重心からはかった距離の重量平均として定義される。

$$Rg^2 = 1 / \sum_{i=1}^{N_{atom}} m_i \times \sum_{i=1}^{N_{atom}} m_i (x_i - x_G)^2 \quad x_G = 1 / \sum_{i=1}^{N_{atom}} m_i \times \sum_{i=1}^{N_{atom}} m_i x_i$$

m_i は原子の質量、 x_i は原子の座標、また x_G は分子の重心座標である。

ASA (accessible surface area) は、水分子に対して定められたタンパク質分子の（露出）表面積である。露出表面は、タンパク質分子中の原子がつくる Van der Waals 球の包絡面上を、球とみなした水分子（半径 1.4 Å と考える）を転がしたときに、その球の中心の軌跡がつくる曲面として、1 原子ごとに定義され、それらを足しあわせることにより残基ごと、分子全体について等の表面積を考えることができる。



3. 研究結果

○ Protein G の変性における 2 つの緩和過程

Protein G の変性の構造のダイナミクスについて、75 ps までに 2 つの過程が存在するということがわかった。1 つめの過程は、0 ps から 20～30 ps くらいまでの間の速い過程であり、2 つめの過程はそれ以降の遅い過程である。速い過程では 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、緩和時定数は約 8 ps であった。また、そのような速い膨張的構造変化にもなって RMSD も速く増加していく。遅い過程では Rg, ASA は一定値になった後も、RMSD は緩和時定数 30 ps 程度で増加していく。この増加は、広がりやが一定になったあとでも Protein G が熱揺らぎによって 2 面角構造を変えていることによると考えられる。またこの過程は 2 面角がランダムに変化する拡散的な過程として近似関数の当てはめをすることも出来た。

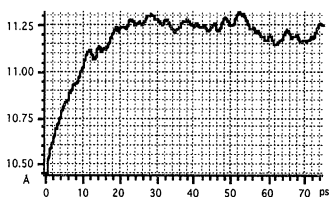


fig.1 Rg

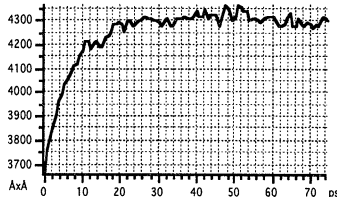


fig.2 ASA

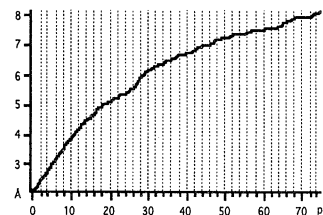
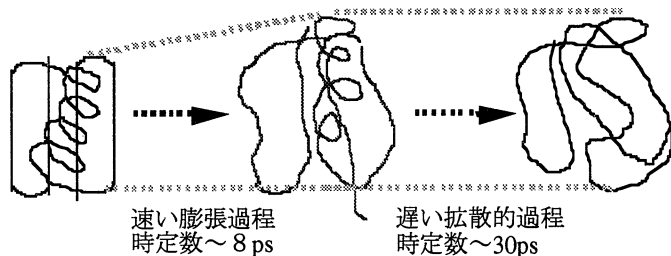


fig.3 RMSD

< 2 つの過程 >

速い緩和過程：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、そのようなはやい膨張的構造変化にもなって RMSD も増加する。

遅い拡散的過程：熱揺らぎによる拡散的な構造変化により RMSD はゆっくりと増加する。



○ 配位空間における 個々の変性過程の遠ざかり方について

時刻 0 ps で 1 つの構造 (天然構造) 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広がっていく様子について、変性構造間の RMSD をもちいて調べた。天然構造と変性構造間の RMSD の平均値と、各変性構造間の 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。構造間の RMSD の大きさだけが定義されている配位空間のようなものを RMSD 空間とよぶとする。変性が RMSD 空間中で等方的におこっているとすると、 $\sqrt{2} \times$ 天然構造と変性構造間の RMSD = 各変性構造間の RMSD となっているはずだが、両者はほぼ一致しているの、これは変性は配位空間 (RMSD 空間) 中で非等方的におこっていることを示していると考えられる。

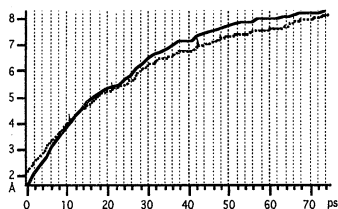


fig.4

実線は各変性構造間の RMSD の平均値
点線は天然構造と変性構造間の RMSD の平均値

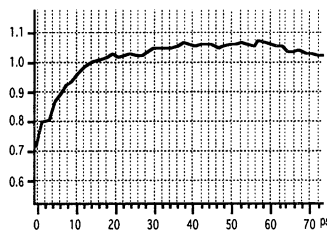
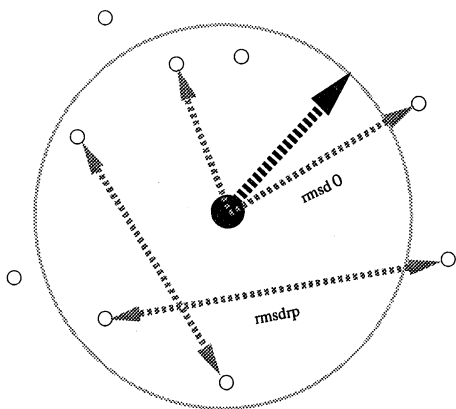


fig 5

各変性構造間の RMSD の平均値
／天然構造と変性構造間の RMSD の平均値

また、速い緩和過程では各変性構造間のばらつき大きさが天然構造と変性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、後には両者がほぼ等しく(むしろ変性構造間のばらつき大きさが、天然構造と変性構造の乖離の大きさよりも少し大きく) になっていることもわかった。

<RMSD空間> 天然構造と変性構造間の RMSD (=RMSD0) と、各変性構造間の RMSD (=RMSD_{rp})



ある時刻のRMSD空間における変性のスナップショット。中心の黒丸が天然構造 (energy minimized 1pga)をあらわす。白丸は各変性構造をあらわす。

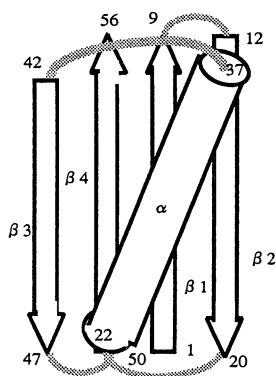
<結論>

Protein G の変性過程を統計的に調べることによって以下の2つの結果が得られた。おそらくこの結果は、Protein Gと同程度のサイズをもったタンパク質について一般的に成り立つのではないかと思われる。

Protein Gの (グロビュールの範囲での) 変性について

(1) 分子は2種類のダイナミクスをしめした。すなわち分子の3次構造が主に変化する膨張的構造変化 (速い緩和過程) と、分子が広がりを変えないで主に2面角が変化する拡散的過程である。

(2) 変性は配位空間 (RMSD空間) 中で非等方的に、一方向におこっていることがわかった。非等方性は共有結合や排除体積の効果を反映していると考えられる。特に変性の初期 (速い緩和過程) では非等方性、一方向性が強かった。また、天然構造と変性構造間のRMSD (の平均値) と、各変性構造間のRMSD (の平均値) とが (特に拡散的過程で) ほぼ一致しているという結果が得られた。



Protein G (のB1ドメイン) の模式図

<参考文献>

1)V.Daggett and M.Levitt J.Mol.Biol 232,600(1993)
2)A.Li, and V.Daggett J.Mol.Biol 257,412(1996)

4. 発表・出版実績または予定

Abstract

高橋、杉浦、永山、BIOPHYSICS The Biophysical Society of Japan (1997.10) Volume 37, SUPPLEMENT 2 S64
高橋、田中、杉浦、永山、The Fourth Workshop on Principles of Protein Architecture Abstracts 1997
高橋、田中、杉浦、永山、Meeting Abstracts of the Physical Society of Japan (1998.3) Volume 53, Issue 1, Part 3, p 739

学会発表

高橋、田中、杉浦、永山、日本生物物理学会第35回年会 97年10月 京都
高橋、田中、杉浦、永山、第4回タンパク質立体構造の構築原理ワークショップ 97年12月 三島・静岡
高橋、分子研スーパーコンピューターワークショップ' 97年10月 岡崎・愛知
高橋、田中、杉浦、永山、日本物理学会第53回年会 98年3月 船橋・千葉

高橋、田中、永山 Chem. Phys. Lett. 投稿 予定

2. ユーザ発表論文

当センターの利用に基づいて発表された論文のうち当センターに別刷が提出されたものを2. 1項に掲載した。発表年度は必ずしも1998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文別刷数は計 331 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. Transferability of Norm-Conserving Pseudopotentials: Si,Al and Alkali Metal Elements Embedded in a Jellium
Masayoshi MIKAMI and Takeo FUJIWARA /
J. Phys. Soc. Jpn., 64 No.5(1995)1629-1643
2. Optimized Ultrasoft Pseudopotentials
Takao FUJIWARA and Takeo HOSHI /
J. Phys. Soc. Jpn., 66 No.6(1997)1723-1729
3. Fully-Selfconsistent Electronic-Structure Calculation Using Nonorthogonal Localized Orbitals within a Finite-Difference Real-Space Scheme and Ultrasoft Pseudopotential
Takeo HOSHI and Takeo FUJIWARA /
J. Phys. Soc. Jpn 66 No.12(1997)3710-3713
4. Electronic Structures of Transition-Metal Mono-Oxides in the Self-Interaction-Corrected Local-Spin-Density Approximation
Masao ARAI and Takeo FUJIWARA /
Phys.Rev.B 51 No.3(1995)1477- 1489
5. Density-Functional Molecular Dynamics with Real-Space Finite Difference
Takeo HOSHI, Masao ARAI and Takeo FUJIWARA /
Phys. Rev. B 52 (1995) 5459-5462
6. Scalling Properties of Wave Functions and Transport Coefficients in Quasicrystals

- Takeo FUJIWARA, Takashi MITSUI and Susumu YAMAMOTO /
 Phys. Rev. B 53 No.6 (1996)2910-2913
7. Multiple LMTO Method and Down Folding
 Shoji KOBAYASHI and Takeo FUJIWARA /
 Phys. Rev. B 55 No.12(1997)7445-7453
 8. Electronic Structure Calculations and Molecular Dynamics Using the
 Real-Space Method and Optimized Ultra-Soft Pseudopotential
 Takeo HOSHI and Takeo FUJIWARA /
 Frontier in Material Modelling and Design ed. V. Kumar, S. Sengupta and
 B. Raj, Springer-Verlag, Heidelberg(1997) 51-58
 9. Electronic Properties of Polygonal Defects in Graphitic Carbon Sheets
 Ryo TAMURA, Kazuto AKAGI, Masaru TSUKADA, Satoshi ITOH and
 Sigeo IHARA / Phys. Rev. B 56 No.3(1997)1404-1411
 10. Spin-Orbit Effects in the Penning Ionization: $\text{Ar} + \text{He}^*(2^3\text{S}) \rightarrow \text{Ar}^*(^2\text{P}_{3/2},$
 $^2\text{P}_{1/2}) + \text{He} + e^-$. An ab initio and Trajectory Study
 Toshimasa ISHIDA and Hideki KATAGIRI /
 Chem. Phys. Lett., 274(1997)293-298
 11. Automatic Potential Energy Surface Generation Directly from ab initio
 Calculations Using Shepard Interpolation; A Test Calculation for the $\text{H}_2 +$
 H System
 Toshimasa ISHIDA and George C. SCHATZ /
 J. Chem. Phys., 107(1997)3558-3568
 12. Quantum-Chemical and Classical-Dynamics Calculations for Penning
 Ionization $\text{H}_2\text{O} + \text{He}^*(2^1\text{S}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{He} + e^-$. Comparison with the
 Metastable $\text{He}^*(2^3\text{S})$
 Toshimasa ISHIDA / J. Phys. Chem. A 102 No.13(1998)2283-2288
 13. Kinetically Stabilized [4] Paracyclophane—The 1,4-Bis-
 (Dicyanomethylene)-2-ene Derivative: $^1\text{HNMR}$ Measurement and
 Assessment of Its Diatropicity
 Masahiro OKUYAMA and Takashi TSUJI /
 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36 No.10(1997)
 14. The First Observation of Thermal Transformation of Strained
 Paracyclophane into the Dewar Isomer
 Masahiro OKUYAMA, Masakazu OHKITA and Takashi TSUJI /
 Chem. Commun., (1997) 1277-1278
 15. [1.1] Paracyclophane. Photochemical Generation from the Corresponding

- Bis(Dewar Benzene) Derivative and Theoretical Study of Its Structure and Strain Energy
Takashi TSUJI, Masakazu OHKITA, Tomohisa KONNO and Shinya NISHIDA / *J. Am. Chem. Soc.*, **119** No.36(1997)8425-8431
16. Theoretical Evaluation of Medium Effects on Absorption Maxima of Molecular Solutes. 1. Formulation of a New Method Based on the Self-Consistent Reaction Field Theory
Hirohiko HOUJOU, Minoru SAKURAI and Yoshio INOUE / *J. Chem. Phys.*, **107** No.15(1997)5652-5660
17. Theoretical Study of Intermolecular Interaction at the Lipid-Water Interface. 1. Quantum Chemical Analysis Using a Reaction Field Theory
Minoru SAKURAI, Hirohisa TAMAGAWA, Yoshio INOUE, Katsuhiko ARIGA and Tokoki KUNITAKE / *J. Phys. Chem., B* **101** No.24(1997)4810-4816
18. Theoretical Study of Intermolecular Interaction at the Lipid-Water Interface. 2. Analysis Based on the Poisson-Boltzmann Equation
Hirohisa TAMAGAWA, Minoru SAKURAI, Yoshio INOUE, Katsuhiko ARIGA and Toyoki KUNITAKE / *J. Phys. Chem., B* **101** No.24(1997)4817-4825
19. Renormalization-Group Approach to the Metal-Insulator Transitions in $(\text{DCNQD})_2\text{M}$ (DCNQI is $\text{N,N}'$ -Dicyanoquinonediimine and $\text{M}=\text{Ag, Cu}$)
K. YONEMITSU / *Phys. Rev. B* **56** No.12(1997)7262-7276
20. Spin Gap and Superconductivity in Weakly Coupled Ladders: Interladder One-Particle vs. Two-Particle Crossover
JunIchiro KISHINE and Kenji YONEMITSU / *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66** No.12(1997)3725-3728
21. An *ab initio* Molecular-Orbital Study of Insertion of CO_2 into a $\text{Rh}^{\text{I}}\text{-H}$ Bond
Shigeyoshi SAKAKI and Yasuo MUSASHI / *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994)3047-3054
22. Formation of the Oxanickelacyclopentene Complex from Nickel(0), Carbon Dioxide, and Alkyne. An *ab initio* MO/SD-CI Study. Part II.¹⁾ Reactivity and Regioselectivity of Hydroxyacetylene
Shigeyoshi SAKAKI, Kazuya MINE, Taisuke HAMADA and Toru ARAI / *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68** (1995)1873-1882

23. A Theoretical Study on the Oxidative Addition of a Si-H σ -Bond to [MCl(CO)(PH₃)₂] (M=Rh or Ir). Similarities to and Differences from [M'(PH₃)₂] (M'=Pd or Pt) and [RhCl(PH₃)₂]
Shigeyoshi SAKAKI, Yuka UJINO and Manabu SUGIMOTO /
Bull. Chem. Soc. Jpn., 69 (1996)3047-3057
24. Ab Initio Study of the CO₂ Insertion into the Cu(I)—R Bond (R=H, CH₃, or OH). Comparison between the CO₂ Insertion and the C₂H₄ Insertion
Shigeyoshi SAKAKI and Yasuo MUSASHI /
Inorg. Chem., 34 No.7(1995)1914-1923
25. A Theoretical Study on the Oxidative Addition of an Si-X Bond (X=H or Si) to M(PH₃)₂ (M=Pd or Pt). A Comparison of the Reactivity between Pt(PH₃)₂ and Pd(PH₃)₂
Shigeyoshi SAKAKI, Masahiro OGAWA and Mika KINOSHITA /
J. Phys. Chem., 99 No.24(1995)9933-9939
26. A Theoretical Study on the Bond Energy and the Bonding Nature of Dinuclear d¹⁰ Metal Complexes: Pt₂(PH₃)₄, PtPd(PH₃)₄, and Pd₂(PH₃)₄
Shigeyoshi SAKAKI, Masahiro OGAWA and Yasuo MUSASHI /
J. Phys. Chem., 99 No.47 (1995) 17134-17138
27. Structure and Bonding Nature of Carboxyimidazolidone, a Model of Carboxybiotin. Ab Initio MO/MP4, SD-CI, and CCD Studies
Yasuo MUSASHI, Taisuke HAMADA and Shigeyoshi SAKAKI /
J. Am. Chem. Soc., 117 No.45(1995)11320-11326
28. A Theoretical Study on CO₂ Insertion into an M—H Bond (M=Rh and Cu)
Shigeyoshi SAKAKI and Yasuo MUSASHI /
Int. J. Quant. Chem., 57 No.3(1996)481-491
29. Ab Initio MO Study of the Geometry, $\eta^3 \leftrightarrow \eta^1$ Conversion, and Reductive Elimination of a Palladium(II) η^3 -Allyl Hydride Complex and Its Platinum(II) Analogue
Shigeyoshi SAKAKI, Hiroyuki SATOH, Hiroshi SHONO and Yuka UJINO / Organometallics 15 No.6(1996)1713-1720
30. Geometries, Bonding Nature, and Relative Stabilities of Dinuclear Palladium(I) π -Allyl and Mononuclear Palladium(II) π -Allyl Complexes. A Theoretical Study
Shigeyoshi SAKAKI, kaori TAKEUCHI and Manabu SUGIMOTO /
Organometallics 16 No.13(1997)2995-3003
31. Oxidative Addition of a C—H σ bond to M(PH₃)₂ (M=Pd or Pt). An *ab*

- Initio* Molecular Orbital Study on the Chelate Phosphine Effect
Shigeyoshi SAKAKI Bishajit BISWAS and Manabu SUGIMOTO /
J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1997)803-809
32. Reaction of BX_2 — BX_2 (X=H or OH) with $M(PH_3)_2$ (M=Pd or Pt). A
Theoretical Study of the Characteristic Features
Shigeyoshi SAKAKI and Tomoko KIKUNO /
Inorg. Chem., 36 No.2(1997)226-229
33. Pt^1 — Pt^1 Bond Energy in Dinuclear Pt^1 Complexes. A Theoretical Study
Manabu SUGIMOTO, Fumiko HORIUCHI and Shigeyoshi SAKAKI /
Chem. Phys. Lett., 274(1997)543-548
34. A Theoretical Study of Platinum-Catalyzed Disilylation of Alkene
Shigeyoshi SAKAKI, Masahiro OGAWA and Yasuo MUSASHI /
J. Organomet. Chem., 535(1997)25-28
35. Nodal-Plane Model in Excited-State Intramolecular Proton Transfer
Shin-ichi NAGAOKA and Umpei NAGASHIMA /
Phys. Chem., 6(1997)55-87
36. Electronic-State Dependence of Intramolecular Proton Transfer of *o*-
Hydroxybenzaldehyde. 2. Substituent Effect.
Shin-ichi NAGAOKA, Yoshikazu SHINDE, Kazuo MUKAI and
Umpei NAGASHIMA / J. Phys. Chem., A101(1997)3061-3065
37. A Method to Search for Similar Protein Local Structures at Ligand-
Binding Sites and Its Application to Adenine Recognition
Nobuo KOBAYASHI and Nobuhiro GO /
Eur Biophys J(1997)26:135-144
38. ATP Binding Proteins with Different Folds Share a Common ATP-
Binding Structural Motif
Nobuo KOBAYASHI and Nobuhiro GO /
Nature Structural Biology 4 No.1(1997)6-7
39. Symplectic Integrator for Molecular Dynamics of a Protein in Water
Hisashi ISHIDA, Yoshinori NAGAI and Akinori KIDERA /
Chem. Phys. Lett., 282(1998)115-120
40. Mechanical Property of a TIM-Barrel Protein
Nobuo KOBAYASHI, Takahisa YAMATO and Nobuhiro GO /
PROTEINS:Structure, Function, and Genetics 28(1997)109-116
41. Improved Protein Free Energy Calculation by More Accurate Treatment of
Nonbonded Energy: Application to Chymotrypsin Inhibitor 2, V57A

- Yuji SUGITA and Akio KITAO /
 PROTEINS: Structure, Function, and Genetics 30(1998)388-400
42. Normal Mode Analysis of a Double-Stranded DNA Dodecamer
 d(CGCGAATTCGCG)
 Donghai Lin, Atsushi MATSUMOTO and Nobuhiro GO /
 J. Chem. Phys., 107(1997)3684-3690
43. Anomalies in the Concentration Fluctuations and the Mutual Diffusion
 Coefficient of 2-Dimensional Lennard-Jones Mixture in the Supercritical
 Region
 Yosuke KATAOKA / Fluid Phase Equilibria 144(1998)257-267
44. Equation of State of Acetic Acid Derived by Molecular-Dynamics
 Simulations on a Rigid-Molecule Model
 Yosuke KATAOKA and Mitsuhiro MATSUMOTO /
 Bull. Chem. Soc. Jpn., 70(1997)1795-1804
45. Open Dimer Participation in Chelation Controlled Addition of
 Methyllithium Dimer to α - and β -Alkoxy Aldehydes
 Seiji MORI, Byeang Hyeon Kim, Masaharu NAKAMURA and
 Eiichi NAKAMURA / Chem. Lett., in press (1997)
46. Unusually Stable Organomercury Hydrides and Radicals
 Eiichi NAKAMURA, Yong Yu, Seiji MORI and Shigeru YAMAGO /
 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36 No.4(1997)374-376
47. Theoretical Studies on the Addition of Polymetallic Lithium
 Organocuprate Clusters to Acetylene. Cooperative Effects of Metals in a
 Trap-and-Bite Reaction Pathway
 Eiichi NAKAMURA, Seiji MORI, Masaharu NAKAMURA and
 Keiji MOROKUMA / J. Am. Chem. Soc. 119(1997)4887-4899
48. Reaction Pathway of the Conjugate Addition of Lithium Organocuprate
 Clusters to Acrolein
 Eiichi NAKAMURA, Seiji MORI and Keiji MOROKUMA /
 J. Am. Chem. Soc., 119 No.21(1997)4900-4910
49. S_N2 Substitution on SP^2 Nitrogen of Protonated Oxime
 Seiji MORI, Katsuya UCHIYAMA, Yujiro HAYASHI, Koichi
 NARASAKA and Eiichi NAKAMURA /
 Chem. Lett., (1998)111-112
50. Raman Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Comparison of
 Calculated Raman Intensity Distributions with Observed Spectra for

- Naphthalene, Anthracene, Pyrene, and Perylene
Hideaki SHINOHARA, Yoshihiro YAMAKITA and Koichi OHNO /
J. Mol. Struct., 442(1998)221-234
51. Penning Ionization of Cobaltocene by Collision with He*(2³S) Metastable Atoms
H. TANAKA, H. YAMAKADO and K. OHNO /
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 88-91(1998)149-154
52. Conformational and Vibrational Analyses of 2-Methoxyethanol and 2-(Methylthio) Ethanol by Density Functional Theory¹
Hiroshi YOSHIDA, Takanori HARADA and Hiroatsu MATSUURA /
J. Mol. Struct., 413/414(1997)217-226
53. The cis Form of *N*-Methylthiourea in the Solid State: Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction and ab initio Molecular Orbital Calculations
Y. MIDO, H. OKADA, N. FUJITA, I. KITAGAWA, T. KITAHATA,
M. HASHIMOTO, H. YOSHIDA and H. MATSUURA /
J. Mol. Struct., 415(1997)215-223
54. Spectroscopic Evidence for an Intramolecular C-H ... N Hydrogen Bond: Infrared and Raman Spectroscopy and ab initio Molecular Orbital Calculation of *N,N*-Dimethylpropylamine and Propyltrimethylammonium Bromide
Keiichi OHNO, Akimitsu TONEGAWA, Hiroshi YOSHIDA and
Hiroatsu MATSUURA / J. Mol. Struct., 435(1997)219-228
55. MOLDA for Windows – A Molecular Modeling and Molecular Graphics Program Using a VRML Viewer on Personal Computers
Hiroshi YOSHIDA and Hiroatsu MATSUURA /
J. Chem. Software 3 No.4(1997)147-156
56. CyberMol – A Molecular Graphics Program System on the World Wide Web Using the Common Gateway Interface
Hiroshi YOSHIDA and Hiroatsu MATSUURA /
J. Chem. Software 3 No.4(1997)157-164
57. Infrared Spectroscopic Evidence for an Attractive Intramolecular 1,5-CH...O Interaction in 1-Methoxy-2-(methylthio) Ethane
Hiroshi YOSHIDA, Takanori HARADA, Keiichi OHNO and
Hiroatsu MATSUURA / Chem. Commun., 22(1997)2213-2214
58. Magnetic Properties of Polymers Containing Paramagnetic Metalloporphyrins in Their Main Chain

- Atushi KAJIWARA, Satoshi TAKAMIZAWA, Tomoyuki YAMAGUCHI,
Wasuke MORI, Kizashi YAMAGUCHI and Mikiharu KAMACHI /
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 306(1997)25-32
59. Theoretical Study and Comparison with Experiments for Atacamite,
 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
Kenji UEDA, Satoshi TAKAMIZAWA, Wasuke MORI, Shigehiro KUBO
and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 306(1997)33-40
60. Theoretical Studies on Magnetic Interactions in Prussian Blue Analogs
and Active Controls of Spin States by External Fields
Masamichi NISHINO, Shigehiro KUBO, Yasunori YOSHIOKA, Akira
NAKAMURA and Kizashi YAMAGUCHI /
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 305(1997)109-128
61. Magnetic Interaction Via β -Hydrogen Atoms in Tempo Derivatives
Takashi KAWAKAMI, Akifumi ODA, Sadamu TAKEDA, Wasuke MORI,
Takayuki ISHIDA, Masanori YASUI, Fujiko IWASAKI, Takashi
NOGAMI and Kizashi YAMAGUCHI /
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 306(1997)141-150
62. Magnetic Interactions of Organic Nitroxyl Radical and Biradical
Yuji ISHINO, Takahiro IKEDA, Atushi KAJIWARA, Yotaro
MORISHIMA,
Wasuke MORI, Kizashi YAMAGUCHI /
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 305(1997)203-210
63. Theoretical Studies of Magnetic Interactions in 2',5'-Dihydroxyphenyl
Nitronyl Nitroxide Crystal
Akifumi ODA, Takashi KAWAKAMI, Sadamu TAKEDA, Wasuke MORI,
Michio M. MATSUSHITA, Akira IZUOKA, Tadashi SUGAWARA and
Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 306(1997)151-160
64. Solid State ^1H -MAS-NMR and Spin Densities on Protons of the Organic
Ferromagnetic Tempo Derivatives
Goro MARUTA, Sadamu TAKEDA, Takashi KAWAKAMI, Wasuke MORI,
Ron IMACHI, Takayuki ISHIDA, Takashi NOGAMI and Kizashi
YAMAGUCHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., 306(1997)307-314
65. CASCI and CASSCF Studies of Dinuclear Transition Metal Systems with
Quadruple Metal-Metal Bonds($\text{M}=\text{Cr}(\text{II}),\text{Mo}(\text{II})$)
Masamichi NISHINO, Kazushi MASHIMA, Sadamu TAKEDA, Mitsuhiro
TANAKA, Wasuke MORI, Kazuhide TANI, Akira NAKAMURA and

- Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **306**(1997)321-330
66. Theoretical Studies of Magnetic Interactions in *p*-Cyanophenyl Nitronyl Nitroxide Crystal
Akifumi ODA, Takashi KAWAKAMI, Sadamu TAKEDA, Wasuke MORI, Yuko HOSOKOSHI, Masafumi TAMURA, Minoru KINOSHITA and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **306**(1997)331-338
 67. CASSCF Calculations for Neutral and Anion Radical States of Several π -Conjugated Bis-Methylene Systems
Daisuke YAMAKI, Sadamu TAKEDA, Wasuke MORI and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **306**(1997)475-486
 68. Calculation of Frequency-Dependent Polarizabilities for Open-Shell Systems at the Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory Level Based on the Quasi-Energy Derivative Method
Takao KOBAYASHI, Kotoku SASAGANE and Kizashi YAMAGUCHI / *International Journal of Quantum Chemistry* **65**(1997)665-677
 69. CASSCF, MP2, and CASMP2 Studies on Addition Reaction of Singlet Molecular Oxygen to Ethylene Molecule
Yasunori YOSHIOKA, Tsunaki TSUNESADA, Kizashi YAMAGUCHI And Isao SAITO / *Int. J. Quant. Chem.*, **65**(1997)787-801
 70. Possibilities of Charge- and/or Spin-Mediated Superconductors and Photo-Induced Superconductors in the Intermediate Region of Metal-Insulator Transitions
Hidemi NAGAO, Masaki MITANI, Masamichi NISHINO, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, **65**(1997)947-964
 71. Structure-Property Correlation in the Second Hyperpolarizabilities γ for Phenyl Nitronyl Nitroxide Radicals
Satoru YAMADA, Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / *Chem. Phys. Lett.*, **276**(1997)375-380
 72. Theoretical Studies on Hyperpolarizabilities of Nitroxide Species II. Second Hyperpolarizability of *p*-NPNN
Masayoshi NAKANO, Satoru YAMADA, Isamu SHIGEMOTO, Shinji KIRIBAYASHI and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **294**(1997)251-254
 73. Theoretical Studies on Hyperpolarizabilities of Nitroxide Species. III. Effects of Intermolecular Interactions of *p*-NPNN on the γ

- S. YAMADA, M. NAKANO, S. KIRIBAYASHI, I. SHIGEMOTO and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* **85**(1997)1081-1082
74. Hyperpolarizabilities of One-Dimensional Systems I
M. NAKANO, S. KIRIBAYASHI, S. YAMADA and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* **85**(1997)1147-1148
75. Theoretical Study on Second Hyperpolarizability of H_3^+ System by Path Integral Method
H. NAGAO, M. NAKANO, S. YAMADA, K. OHTA and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* **85**(1997)1159-1160
76. Theoretical Studies for Second Hyperpolarizabilities of Alternant and Condensed-Ring Conjugated Systems II
S. KIRIBAYASHI, M. NAKANO, S. YAMADA, I. SHIGEMOTO, H. NAGAO and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* **85**(1997)1163-1164
77. Calculation of Magnetization by Path Integral Method
T. KAWAKAMI, H. NAGAO, W. MORI and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* **85**(1997)1753-1754
78. Theoretical Studies on Nonlinear Optical Properties of Organometallic Conjugated Systems III: Second Hyperpolarizabilities of Mn(I)-Carbene Systems
I. SHIGEMOTO, M. NAKANO, S. YAMADA, S. KIRIBAYASHI, S. YAMANAKA and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* **86**(1997)2241-2242
79. Theoretical Studies of Second Hyperpolarizability by Path Integral Method: Effects of External Magnetic Field
Hidemi NAGAO, Koji OHTA, Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, **65**(1997)697-707
80. Theoretical Studies of Multiple Metal-Metal Bonds between Divalent Molybdenum Ions in Dimers, Tetramers, and Clusters
Masamichi NISHINO, Yasunori YOSHIOKA, Kizashi YAMAGUCHI, Kazushi MASHIMA, Kazuhide TANI and Akira NAKAMURA / *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**(1998)99-112
81. Hubbard and Heisenberg Models for Four-Site Four-Electron Systems. Group-Theoretical Interrelationships and Applications to Multinuclear Transition-Metal Clusters
Yasunori YOSHIOKA, Shigehiro KUBO, Shinji KIRIBAYASHI, Yu TAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**(1998)573-588

82. Negative Second Hyperpolarizability of the Nitronyl Nitroxide Radical
Masayoshi NAKANO, Satoru YAMADA and Kizashi YAMAGUCHI /
Bull. Chem. Soc. Jpn., 71(1998)845-850
83. The Dimensional Wavepacket Simulation on the H Atom Scattering for
the Full Reaction of $\text{CF}_3\text{H} + \text{Ar}(^3\text{P}) \rightarrow \text{CF}_3^* + \text{H} + \text{Ar}$
Hideaki TAKAHASHI, Toshio KASAI, Kizashi YAMAGUCHI and
Hansjuergen H. LOESCH /
Israel Journal of Chemistry 37(1997)359-365
84. Path Integral Method by Means of Generalized Coherent States and Its
Numerical Approach to Molecular Systems. I. Ensemble Average of
Total Energy
Hidemi NAGAO, Yasuteru SHIGETA, Hiroyuki KAWABE, Takashi
KAWAKAMI, Kiyoshi NISHIKAWA and Kizashi YAMAGUCHI /
J. Chem. Phys., 107 No.16(1997)6283-6289
85. Optimized Ultrasoft Pseudopotentials
Takeo FUJIWARA and Takeo HOSHI /
J. Phys. Soc. Jpn., 66 No.6(1997)1723-1729
86. Determination of the Molecular Structure of γ -Picoline in the Gas
Phase and in Liquid Crystal Solvents
Kaori INOUE, Nobuhiko KUZE, Masayuki TANABE, Hiroshi
TAKEUCHI, Toru EGAWA and Shigehiro KONAKA /
J. Mol. Struct., 413-414(1997)81-91
87. 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)1346-1353
88. Vibrational Frequencies and Conformational Stability of 1,4-
Cyclohexanedione in the Gas Phase As Studied by Infrared and Raman
Spectroscopy and *ab Initio* Calculations
Toru EGAWA, Arnold del ROSARIO, Kevin MORRIS and Jaan LAANE /
J. Phys. Chem. A(1997)101,8783-8787
89. Structural Study of Methyl Acrylate in a Nematic Liquid Crystal by
 ^1H NMR with ^{13}C Satellites
Hiroshi TAKEUCHI, Ryosuke WATANABE, Jun-ichiro ENMI, Toru
EGAWA and Shigehiro KONAKA /

- Struct. Chem., 9 No.1(1998)33-38
90. Structure Determination of Methyl Nicotinate and Methyl Picolinate by Gas Electron Diffraction Combined with *ab Initio* Calculations
Hajime KIYONO, Ryosuke TATSUNAMI, Teruyo KURAI, Hiroshi TAKEUCHI, Toru EGAWA and Shigehiro KONAKA /
J. Phys. Chem., A 102 No.8(1998)1405-1411
91. Molecular Structure of *p*-Azoxyanisole, a Mesogen, Determined by Gas-Phase Electron Diffraction Augmented by *ab Initio* Calculations
Nobuhiko KUZE, Motoi EBIZUKA, Hideo FUJIWARA, Hiroshi TAKEUCHI, Toru EGAWA and Shigehiro KONAKA /
J. Phys. Chem., A 102(1998)2080-2086
92. Effects of Intermolecular Hydrogen-Bonding Interactions on the Amide I Mode of *N*-Methylacetamide: Matrix-Isolation Infrared Studies and *Ab Initio* Molecular Orbital Calculations
Hajime TORII, Tomoaki TATSUMI, Takanori KANAZAWA and Mitsuo TASUMI / J. Phys. Chem. B 102(1998)309-314
93. Density Functional Study on the Structures and Vibrational Spectra of the Radical Anion and Cation of Biphenyl
Kazuhiko FURUYA, Hajime TORII, Yukio FURUKAWA and Mitsuo TASUMI / J. Mol. Struct., (Theochem)424(1998)225-235
94. Study on “regularity” of Barrier Recrossing Motion
Tamiki KOMATSUZAKI and Masataka NAGAOKA /
J. Chem. Phys., 105(1996)10838-10848
95. A Microscopic Frictional Theory for Reactions in Condensed Phases: Influence of Nonlinear Couplings
Masataka NAGAOKA and Naoto YOSHIDA /
J. Chem. Phys., 105(1996)5431-5445
96. A Dividing Surface Free from a Barrier Recrossing Motion in Many-Body Systems
Tamiki KOMATSUZAKI and Masataka NAGAOKA /
Chem. Phys. Lett., 265(1997)91-98
97. On the Hydronium Ion Catalyzed Mechanism in Vinyl Alcohol-Acetaldehyde Isomerization: *Ab initio* Molecular Orbital Theory and Monte Carlo Simulation
Masataka NAGAOKA, Katsuhiko SUENOBU and Tokio YAMABE /
J. Am. Chem. Soc., 119(1997)8023-8030

98. Potential Energy Function for Intramolecular Proton Transfer Reaction of Glycine in Aqueous Solution
Naoto OKUYAMA-YOSHIDA, Masataka NAGAOKA and Tokio YAMABE/
J. Phys. Chem., A 102(1998)285-292
99. Comparative Study of Vibrational Frequencies of H₂ Molecules in Si and GaAs
Yasuharu OKAMOTO, Mineo SAITO and Atsushi OSHIYAMA /
Phys. Rev. B 56 No.16(1997)R10016-R10019
100. Bistability of Oxygen Vacancy in Silicon Dioxide
Atsushi OSHIYAMA / Materials Science Forum 258-263(1997)1479-1484
101. Hole-Injection-Induced Structural Transformation of Oxygen Vacancy In α -Quartz
Atsushi OSHIYAMA / Jpn. J. Appl. Phys., 37(1998)L232-L234
102. The Microwave Spectrum of the Cyanomethyl Radical CH₂CN(²B₁)
Shuji SAITO and Satoshi YAMAMOTO / J. Chem. Phys., 107(1997)1732
103. Microwave Spectrum of the CHF₂ Radical in the ²A' Ground Electronic State: Fluorine Hyperfine Structure Alternation in Inversion Levels
Naomi INADA, Ko SAITO, Michiro HAYASHI, Hiroyuki OZEKI and Shuji SAITO / Chem. Phys. Lett., 284(1998)142-146
104. Electron-Vibration Interaction and the Raman Intensities of a Quinoid Molecule¹
Hajime TORII, Ayako ISHIKAWA and Mitsuo TASUMI /
J. Mol. Struct., 413-414(1997)73-79
105. *Ab Initio* Molecular Orbital Study of the Amide I Vibrational Interactions Between the Peptide Groups in Di- and Tripeptides and Considerations on the Conformation of the Extended Helix
Hajime TORII and Mitsuo TASUMI /
Journal of Raman Spectroscopy 29(1998)81-86
106. Liquid Structure, Infrared and Isotropic/Anisotropic Raman Noncoincidence of the Amide I Band, and Low-Wavenumber Vibrational Spectra of Liquid Formamide: Molecular Dynamics and *ab initio* Molecular Orbital Studies
Hajime TORII and Mitsuo TASUMI / J. Phys. Chem., B102(1998)315-321
107. Ground and Excited States of Hemoglobin CO and Horseradish Peroxidase CO: SAC/SAC-CI Study
Y. TOKITA and H. NAKATSUJI / J. Phys. Chem., B101(1997)3281-3289

108. Analytical Energy Gradient of the Ground, Excited, Ionized and Electron-Attached States Calculated by the SAC/SAC-CI Method
Takahito NAKAJIMA and Hiroshi NAKATSUJI /
Chem. Phys. Lett., 280(1997)79-84
109. Electronic Structures of the Ground and Excited States of Mo(CO)₆: SAC-CI Calculation and Frozen Orbital Analysis
Hiroshi MORITA, Hiromi NAKAI, Hiroyuki HANADA and Hiroshi NAKATSUJI / Mol. Phys., 92 No.3(1997)523-534
110. Mechanism of the Partial Oxidation of Ethylene on an Ag Surface: Dipped Adcluster Model Study
Hiroshi NAKATSUJI, Hiromi NAKAI, Keiji IKEDA and Yoko YAMAMOTO / Surface Science 384(1997)315-333
111. Activation of O₂ on Cu, Ag, and Au Surfaces for the Epoxidation of Ethylene: Dipped Adcluster Model Study
Hiroshi NAKATSUJI, Zhen-Ming HU, Hiromi NAKAI and Keiji IKEDA / Surface science 387(1997)328-341
112. Theoretical Studies on the Catalytic Activity of Ag Surface for the Oxidation of Olefins
Hiroshi NAKATSUJI, Zhen-Ming HU and Hiromi NAKAI /
Int. J. Quant. Chem., 65(1997)839-855
113. Electron Transfer and Back-Transfer in the Partial Oxidation of Ethylene on an Ag Surface: Dipped Adcluster Model Study
Hiroshi NAKATSUJI, Kunio TAKAHASHI and Zhen-Ming HU /
Chem. Phys. Lett., 277(1997)551-557
114. Spin-Orbit Effect on the Magnetic Shielding Constant: Niobium Hexahalides and Titanium Tetrahalides
Hiroshi NAKATSUJI, Zhen-Ming HU and Takahito NAKAJIMA /
Chem. Phys. Lett., 275(1997)429-436
115. Direct Determination of the Quantum-Mechanical Density Matrix Using the Density Equation. II.
Koji YASUDA and Hiroshi NAKATSUJI / Phys. Rev. A 56
No.4(1997)2648
116. Theoretical Study of the Excited States of Chlorin, Bacteriochlorin, Pheophytin *a*, and Chlorophyll *a* by the SAC/SAC-CI Method
J. HASEGAWA, Y. OZEKI, K. OHKAWA, M. HADA and H. NAKATSUJI /
J. Phys. Chem. B 102 No.7(1997)1320-1326

117. Ionization Spectra of $XONO_2$ ($X=F, Cl, Br, I$) Studied by the SAC-CI Method
Masahiro EHARA, Yuuki OHTSUKA and Hiroshi NAKATSUJI /
Chem Phys. 226(1998)113-123
118. Relativistic Theory of the Magnetic Shielding Constant: A Dirac-Fock
Finite Perturbation Study
Yasuyuki ISHIKAWA, Takahito NAKAJIMA, Masahiko HADA and
Hiroshi NAKATSUJI / Chem. Phys. Lett., 283(1998)119-124
119. SAC-CI Study on the Excited and Ionized States of Free-Base Porphin:
Rydberg Excited States and Effect of Polarization and Rydberg Functions
Y. TOKITA, J. HASEGAWA and H. NAKATSUJI /
J. Phys. Chem., A 102 No.10(1998)1843-1849
120. Theoretical Study on the Decomposition of HCOOH on a ZnO(1010)
Surface
Masami YOSHIMOTO, Shinji TAKAGI, Yoko UMEMURA, Masahiko
HADA and Hiroshi NAKATSUJI / J. Catal., 173(1998)53-63
121. Outer- and Inner-Valence Ionization Spectra of N_2 and CO: SAC-CI
(general-R) Compared with Full-CI Spectra
Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI /
Chem. Phys. Lett., 282(1998)347-354
122. Excitation Spectra of the Anderson Model with Charge Screening Through
 $d-f$ Coulomb Interaction
Ryu TAKAYAMA and Osamu SAKAI /
J. Phys. Soc. Jpn., 66 No.5(1997)1512-1525
123. Surface and Bulk $4f$ -Photoemission Spectra of $CeIn_3$ and $CeSn_3$
H. D. KIM, O. TJERNBERG, G. CHIAIA, H. KUMIGASHIRA,
T. TAKAHASHI, L. DUO, O. SAKAI, M. KASAYA and I. LINDAU /
Phys. Rev. B 56 No.3(1997)1620-1624
124. Fermi Surface of Low Carrier Compound CeBi
K. MORITA, T. GOTO, S. NAKAMURA, Y. HAGA, T. SUZUKI
Y. KANETA and O. SAKAI / Physica B 230-232(1997)192-194
125. High Resolution Photoemission Study of $CeRu_2Si_2$
M. TSUNEKAWA, S. SUGA, A. KIMURA, T. MATSUSHITA, T. MURO,
S. UEDA, H. DAIMON, S. IMADA, T. NAKATANI, Y. SAITOH, T.
IWASAKI, A. SEKIYAMA, A. FUJIMORI, H. ISHII, T. MIYAHARA,
T. HANYU, H. NAMATAME, M. TANIGUCHI, E. SHIGEMASA,
O. SAKAI, R. TAKAYAMA, R. SETTAI, H. AZUMA and Y. ONUKI /

- Solid State Communications 103 No.12(1997)659-662
126. An Extended Anderson Model that Shows Decreasing Resistivity with Decreasing Temperature
S. SUZUKI, O. SAKAI and Y. SHIMIZU /
Solid State Communications 104 No.7(1997)429-433
127. A New Interpretation of NMR in Quadrupolar Phase of CeB₆
- Consistency With Neutron Scattering -
Osamu SAKAI, Ryouyuke SHIINA, Hiroyuki SHIBA and Peter THALMEIER / J. Phys. Soc. Jpn., 66 No.10(1997)3005-3007
128. Interplay of Field-Induced Multipoles in CeB₆
Ryouyuke SHIINA, Osamu SAKAI, Hiroyuki SHIBA and Peter THALMEIER / J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.3(1998)941-949
129. $T^{1/2}$ Decreasing Resistivity with Decreasing Temperature: A Two-Channel Impurity Anderson Model with an Extra Local Spin
O. SAKAI, S. SUZUKI and Y. SHIMIZU /
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 177-181(1998)327-328
130. Analysis of Non-Fermi-Liquid Behavior in Dilute Uranium Alloy Based On Numerical Renormalization Group Method
Y. SHIMIZU, O. SAKAI and S. SUZUKI /
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 177-181(1998)316-318
131. Surface and Bulk 4f Electronic Structure of CeIn₃ and CeSn₃
H. KUMIGASHIRA, H.-D. KIM, T. TAKAHASHI, O. SAKAI, M. KASAYA O. TJERNBERG, G. CHIAIA, L. DUO and I. LINDAU /
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 177-181(1998)1035-1036
132. Removal of Acetaldehyde and Skatole in Gas by a Corona-Discharge Reactor
Noriaki SANO, Toshiki NAGAMOTO, Hajime TAMON, Tetsuo SUZUKI and Morio OKAZAKI / Ind. Eng. Chem. Res., 36 No.9(1997)3783-3791
133. Removal of Methyl Iodide in Gas by Corona-Discharge Reactor
Nobuaki SANO, Toshiki NAGAMOTO and Hajime TAMON /
J. Chem. Eng. Jpn., 30 No.5(1997)902-909
134. Computer Simulation of Ionic Conduction in ZrF₄-BaF₂ Glass: II. Normal-Mode Analysis
R. YAMAMOTO, M. KANO and Y. KAWAMOTO /
J. Phys. Cond. Matt., 9(1997)5157-5166
135. Viscoelastic Effects and Shear-Induced Phase Separation in Polymer

Solutions

- A. ONUKI, R. YAMAMOTO and T. TANIGUCHI /
Progr. Colloid. Polym. Sci., 106(1997)150-157
136. Kinetic Heterogeneities in a Highly Supercooled Liquid
Ryoichi YAMAMOTO and Akira ONUKI /
J. Phys. Soc. Jpn., 66 No.9(1997)2545-2548
137. Nonlinear Rheology of a Highly Supercooled Liquid
R. YAMAMOTO and A. ONUKI / Europhys. Lett., 40(1997)61-66
138. Relaxation Processes and the Mixed Alkali Effect in Alkali Metasilicate Glasses
J. HABASAKI, I. OKADA and Y. HIWATARI /
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 455(1997)91
139. Mixed Alkali Effect in Alkali Metasilicate Glasses
Junko HABASAKI, Isao OKADA and Yasuaki HIWATARI /
Prog. of Theor. Phys. Suppl., No.126(1997)399
140. Theory of Josephson Effects in Anisotropic Superconductors
Yukio TANAKA and Satoshi KASHIWAYA /
Physical Review B 56 No.2(1997)892-912
141. Theory of Tunneling Spectroscopy in Superconducting Sr_2RuO_4
Masashi YAMASHIRO, Yukio TANAKA and Satoshi KASHIWAYA /
Physical Review B 56 No.13(1997)7847-7850
142. Theory of Local Density of States of $d_{x^2-y^2}$ -Wave Superconducting State
Near the Surfaces of the t - J Model
Yasunari TANUMA, Yukio TANAKA, Masao OGATA and Satoshi
KASHIWAYA / J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.4(1998)1118-1121
143. Effects of Atomic-Scale Roughness at the Surface of $d_{x^2-y^2}$ -Wave
Superconductor
Y. TANUMA, Y. TANAKA, M. YAMASHIRO and S. KASHIWAYA /
Physica C 282-287(1997)1857-1858
144. Theory of d.c. Josephson Current in d -Wave Superconductor/ Normal
Metal / d -Wave Superconductor Junctions
Y. TANAKA and S. KASHIWAYA /
Physica C 282-287(1997)1855-1856
145. Theory of Josephson Effect and Current Carrying Quasiparticle States in
 d -Wave Superconductors
Yukio TANAKA and Satoshi KASHIWAYA /

- Physica C 293(1997)101-104
146. Alloying Effect on the Electronic Structures of Hydrogen Storage Compounds
H. YUKAWA, M. MORINAGA, Y. TAKAHASHI /
Journal of Alloys and Compounds 253-254(1997)322-325
 147. New Crystal Structure Maps for Intermetallic Compounds
Yoshihisa HARADA, Masahiko MORINAGA, Jun-ichi SAITO
and Yasuharu TAKAGI / J. Phys:Comdens. Matter 9(1997)8011
 148. Alloy Design with the Aid of Molecular Orbital Method
Masahiko MORINAGA and Hiroshi YUKAWA /
Bull. Mater. Sci., 20 No.6(1997)805-815
 149. The Nature of the Chemical Bond in Hydrogen Storage Compounds
H. YUKAWA and M. MORINAGA /
Advances in Quantum Chemistry, 29(1997)83-108
 150. 1,1'-(*p*- or *m*-Phenylene)Bis(2,4,6-Triphenylpyridinyl) Diradicals: Ground State in a Heteroatom-Containing System in Relation to the Topology Rule
Keiji OKADA, Kouzou MATSUMOTO, Masaji ODA, Kimio AKIYAMA
and Yusaku IKEGAMI / Tetrahedron Lett., 38 No.34(1997)6007
 151. Remarkable Heteroatom Dependence of the Spin Multiplicity in the Ground State of 9,9'-(*m*-Phenylene) Dixanthyl and -Dithioxanthyl Diradicals
Keiji OKADA, Takaaki IMAKURA, Masaji ODA, Atsushi KAJIWARA
Mikiharu KAMACHI and Masakazu YAMAGUCHI /
J. Am. Chem. Soc., 119 No.24(1997)5740-5741
 152. An ab initio Molecular Orbital Study of Ion-Solid Interaction in Carbon Deposition Processes
Masato KIUCHI, Takae TAKEUCHI and Masao YAMAMOTO /
Applied Surface Science 113-114(1997)652-655
 153. Effects of Charge in Ion-Surface Interactions
Masato KIUCHI, Takae TAKEUCHI and Masao YAMAMOTO /
Surface Science 372(1997)L319-L322
 154. Control of Bindings of Incident Ion and Surface
Masato KIUCHI, Takae TAKEUCHI and Masao YAMAMOTO /
Proc. of the 4th ISSP(1997)27-29
 155. Effects of Doped Acceptor Ions on Proton Diffusion in Perovskite Oxides: A First-Principles Molecular-Dynamics Simulation

- Fuyuki SHIMOJO, Kozo HOSHINO and Hideo OKAZAKI /
J. Phys. Condens. Matter 10(1998)285-294
156. First-Principles Molecular-Dynamics Simulation of Proton Diffusion in Sc-Doped SrTiO₃
 Fuyuki SHIMOJO, Kozo HOSHINO and Hideo OKAZAKI /
J. Phys. Soc. Jpn., 66 No.1(1997)8-10
157. Photochemical Proton Generation Mechanism from Sulfonium Triflate in Novolac Resist Films
 Yoshikazu NAKAZONO, Norihito OHMORI, Masayuki HATA
 Tadatsugu HOSHINO and Minoru TSUDA /
J. Photopolym. Sci. & Technol., 10 No.3(1997)485-488
158. Ab Initio Study of the Photochemical Decomposition Mechanism of Sulfonium Compounds, a Photoacid Generator
 N. OHMORI, Y. NAKAZONO, M. HATA, T. HOSHINO and M. TSUDA /
J. Phys. Chem., B 102 No.6(1998)927-930
159. Proposal of a Micro-Fabrication Process for Al Nanostructures
 Tadatsugu HOSHINO, Nobuyuki ENOMOTO, Kaori OKANO
 and Minoru TSUDA / *Jpn. J. Appl. Phys.* 36(1997)4049-4052
160. S_A Step Growth Mechanism on (001) Surfaces of Diamond Structure Crystals
 Minoru TSUDA, Masayuki HATA and Yukiko SHIN-NO /
Journal of Crystal Growth 182(1997)65-72
161. Mechanism of H₂ Desorption from H-Terminated Si(001) Surfaces
 T. WATANABE, T. HOSHINO and I. OHDOMARI /
Applied Surface Science 117-118(1997)67-71
162. Monte Carlo Study on Formation of Periodic Structures on Si(111) Surfaces
 T. WATANABE, T. HOSHINO and I. OHDOMARI /
Surface Science 389(1997)375-381
163. Theoretical Investigation on the Formation Process of the Stacking-Fault Triangle in the Si(111)-7 x 7 Structure
 T. HOSHINO, N. KAMIJOU, H. FUJIWARA, T. WATANABE and
 I. OHDOMARI / *Surface Science* 394(1997)119-128
164. Direct Observation of Molecule-Substrate Antibonding States Near The Fermi Level in Pd(110)-c(4x2)-Benzene
 Jun YOSHINOBU, Maki KAWAI, Issei IMAMURA, Fumiyuki MARUMO

- Ryochi SUZUKI, Hiroyuki OZAKI, Masaru AOKI, Shigeru MASUDA
and Misako AIDA / Phys. Rev. Lett., 79 No.20(1997)3942-3945
165. An ab initio MO Study on Fragmentation Reaction Mechanism of Trymine
Dimer Radical Cation
Misako AIDA, Fukiko INOUE, Motohisa KANEKO and Michel DUPUIS /
J. Am. Chem. Soc., 119(1997)12274-12279
166. Generalized-ensemble Monte Carlo Method for Systems with Rough
Energy Landscape
Ulrich H. E. HANSMANN and Yuko OKAMOTO /
Phys. Rev. E 56 No.2(1997)2228-2233
167. Solvation Structure and Stability of Peptides in Aqueous Solutions
Analyzed by the Reference Interaction Site Model Theory
Masahiro KINOSHITA, Yuko OKAMOTO and Fumio HIRATA /
J. Chem. Phys., 107 No.5(1997)1586-1599
168. First-Principle Determination of Peptide Conformations in Solvents:
Combination of Monte Carlo Simulated Annealing and RISM Theory
Masahiro KINOSHITA, Yuko OKAMOTO and Fumio HIRATA /
J. Am. Chem. Soc., 120(1998)1855-1863
169. Tertiary Structure Prediction of C-Peptide of Ribonuclease A by Multi-
Canonical Algorithm
Ulrich H. E. HANSMANN and Yuko OKAMOTO /
J. Phys. Chem., B102(1998)653-656
170. Molecular Dynamics Study of a Lipid Bilayer: Convergence, Structure,
and Long-Time Dynamics
Wataru SHINODA, Nobuo NAMIKI and Susumu OKAZAKI /
J. Chem. Phys., 106 No.13(1997)5731-5743
171. A Large-Scale and Long-Time Molecular Dynamics Study of Supercritical
Lennard-Jones Fluid. An Analysis of High Temperature Clusters
Noriyuki YOSHII and Susumu OKAZAKI /
J. Chem. Phys. 107 (1997)2020-2033
172. A Molecular Dynamics Study of P - ρ - T -Diagram of Sub- and Supercritical
Water Using a Polarizable Potential Model
N. YOSHII, H. YOSHIE, S. MIURA and S. OKAZAKI /
Rev. High Pressure Sci. Technol., 7(1997)1115-1117
173. Quasiparticle Momentum Distributions in the t-J Model
S. NISHIMOTO, R. EDER and Y. OHTA / Physica C 282-287(1997)1731

174. Single-Particle Excitation Spectra of κ -(ET)₂X: An Exact-Diagonalization Study
S. NISHIMOTO and Y. OHTA / *Physica C* 282-287(1997)1911-1912
175. Excitation Spectra of an Effective d-Wave Model for Cuprate Superconductivity
M. YAMAGUCHI, Y. OHTA and R. EDER / *Physica C* 282-287(1997)1733
176. Bogoliubov-Quasiparticle Spectra of the Effective d-Wave Model for Cuprate Superconductivity
Y. OHTA, M. YAMAGUCHI and R. EDER / *Phys. Rev. B* 56(1997)11262
177. Magnetism and Superconductivity of Strongly Correlated BEDT-TTF Salts: An Exact-Diagonalization Study
S. NISHIMOTO and Y. OHTA / *J. Magn. Magn. Mat.*, 177-181(1998)505
178. Photoemission Spectra of the t - J Model in One and Two Dimensions: Similarities and differences
R. EDER and Y. OHTA / *Phys. Rev. B* 56 No.5(1997)2542-2550
179. One-Dimensional t - J Model with Next-Nearest-Neighbor Hopping: Breakdown of the Luttinger Liquid
R. EDER and Y. OHTA / *Phys. Rev. B* 56 No.22(1997)R14247-R14250
180. Landau Mapping and Fermi-Liquid Parameters of the Two-Dimensional t - J Model
S. NISHIMOTO, Y. OHTA and R. EDER / *Phys. Rev. B* 57(1998)R5590
181. *Ab Initio* Molecular Orbital Study on the Mechanism of Amide Hydrolysis Dependent on Leaving Groups
Kenzi HORI, Akio KAMIMURA, Kaori ANDO, Miyuki MIZUMURA and Yasuji IHARA / *Tetrahedron* 53 No.12(1997)4317-4330
182. *Ab Initio* Molecular Orbital Study on Inversion Mechanism of Trimethylene Bridges of [3₃](1,3,5)- and [3₆](1,2,3,4,5,6) Cyclophanes
Kenzi HORI, Wakana SENTOU and Teruo SHINMYOZU / *Tetrahedron Letters* 38 No.52(1997)8955-8958
183. A Theoretical and Experimental Study on Acid-Catalyzed Isomerization of 1-Acylaziridines to the Oxazolines. Reexamination of a Possible S_Ni Mechanism by Using *ab initio* Molecular Orbital Calculations
Kenzi HORI, Takeshi NISHIGUCHI and Aiko NABEYA / *J. Org. Chem.*, 62(1997)3081-3088
184. Control of the "Superexchange" Interaction Through Diphenyl Sulfide 4,4'-Diyl Magnetic Coupler by Changing the Oxidation State and

- Conformation of the Sulfur Atom
 Kenji MATSUDA, Takehiro YAMAGATA, Tomoo SETA, Hiizu IWAMURA and Kenzi HORI / *J. Am. Chem. Soc.*, **119**(1997)8058-8064
185. Microscopic Solvation Process of Alkali Atoms in Finite Clusters: Photoelectron and Photoionization Studies of $M(\text{NH}_3)_n$ and $M(\text{H}_2\text{O})_n$ ($M=\text{Li}, \text{Li}^+, \text{Na}^+$)
 Ryoza TAKASU, Fuminori MISAIZU, Kenro HASHIMOTO and Kiyokazu FUKU / *J. Phys. Chem. A* **101** No.17(1997)3078-3087
186. Theoretical Study of Microscopic Solvation of Lithium in Water Clusters: Neutral and Cationic $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-6$ and 8)
 Kenro HASHIMOTO and Tetsuya KAMIMOTO / *J. Am. Chem. Soc.*, **120** No.15(1998)3560-3570
187. Semiclassical Theory of Time-Dependent Curve Crossing Problems
 Yoshiaki TERANISHI and Hiroki NAKAMURA / *J. Chem. Phys.*, **107**(6)(1997)1904-1914
188. Usefulness of the Newly Completed Semiclassical Theory of Curve Crossing: Multi-Channel Resonant Scattering
 Chaoyuan ZHU and Hiroki NAKAMURA / *Chem. Phys. Lett.*, **274**(1997)205-212
189. Exact Analytical Solution of the N -Level Landau-Zener-Type Bow-Tie Model
 Valentine N. OSTROVSKY and Hiroki NAKAMURA / *J. Phys. A: Math. Gen.*, **30**(1997)6939-6950
190. Gaussian Expansions of the Two-Center Coulomb Functions
 Miyabi HIYAMA and Hiroki NAKAMURA / *Computer Physics Communications* **103**(1997)197-208
191. Two-Center Coulomb Functions
 Miyabi HIYAMA and Hiroki NAKAMURA / *Computer Physics Communications* **103**(1997)209-216
192. Four Mathematical Dimensional Quantum Mechanical Studies of Tetra-Atom Systems: State-to-State $J=0$ Probabilities for the $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ Reaction
 Henrik SZICHMAN, Michael BAER and Hiroki NAKAMURA / *J. Chem. Phys.*, **107**(9)(1997)3521-3527
193. Rydberg Atom in Time-Periodic Fields: Intrashell Dressed States and Quasienergy Spectrum

- A. K. KAZANSKY, H. NAKAMURA and V. N. OSTROVSKY /
Laser Physics 7 No.3(1997)1-8
194. Siegert Pseudo-States as a Universal Tool: Resonances, S Matrix,
Green Function
Oleg I. TOLSTIKHIN, Valentin N. OSTROVSKY and Hiroki
NAKAMURA / Phys. Rev. Lett., 79 No.11(1997)2026-2029
195. Molecular Switching in One-Dimensional Finite Periodic Nonadiabatic
Tunneling Potential Systems
Shinkoh NANBU, Hiroki NAKAMURA and Frank O. GOODMAN /
J. Chem. Phys., 107(14)(1997)5445-5459
196. Semiclassical Theory of Multi-Channel Curve Crossing Problems:
Nonadiabatic Tunneling Case
Chaoyuan ZHU and Hiroki NAKAMURA /
J. Chem. Phys., 107(19)(1997)7839-7848
197. Characteristics and Dynamics of Superexcited States of Diatomic
Molecules: General Theoretical Procedure
Miyabi HIYAMA, Nobuhiro KOSUGI and Hiroki NAKAMURA /
J. Chem. Phys., 107(22)(1997)9370-9381
198. Electron Attachment and Vibrational Excitation in Hydrogen Iodide:
Calculations Based on the Nonlocal Resonance Model
J. HORACEK, W. DOMCKE and Hiroki NAKAMURA /
Z. Phys. D42(1997)181-185
199. Theoretical Studies of Chemical Dynamics: Overview of Some
Fundamental Mechanisms
Hiroki NAKAMURA / Annu. Rev. Phys. Chem., 48(1997)299-328
200. Cumulative Reaction Probability without Absorbing Potentials
Oleg I. Tolstikhin, Valentin N. OSTROVSKY and Hiroki NAKAMURA /
Phys. Rev. Lett., 80 No.1(1998)41-44
201. Semiclassical Theory of Nonadiabatic Transitions in a Two-State
Exponential Model
Vladimir I. OSHEROV, Vladimir G. USHAKOV and Hiroki NAKAMURA /
Phys. Rev. A 57 No.4(1998)2672-2682
202. Nonadiabatic Transitions at Potential Curve Crossings and a New
Mechanism of Molecular Switching
Hiroki NAKAMURA /
Journal of the Korean Physical Society 32 No.3(1998)332-337

203. Non-Condon Effects in Photodissociation of ICN(A←X): Coupled-Channel Scattering Calculations
Fedor N. DZEGILENKO, Joel M. BOWMAN and Yoshiaki AMATATSU /
Chem. Phys. Lett., 264(1997)24-30
204. Full Nine-Dimensional *ab initio* Potential Energy Surfaces and Trajectory Studies of A-band Photodissociation Dynamics: CH₃I* → CH₃ + I, CH₃ + I*, and CD₃I* → CD₃ + I, CD₃ + I*
Yoshiaki AMATATSU, Satoshi YABUSHITA and Keiji MOROKUMA /
J. Chem. Phys., 104(24)(1996)9783-9794
205. Freezing of Confined Water: A Bilayer Ice Phase in Hydrophobic Nanopores
Kenichiro KOGA, X. C. ZENG and Hideki TANAKA /
Phys. Rev. Lett., 79 No.26(1997)5262-5265
206. Fluctuation of Local Order and Connectivity of Water Molecules in Two Phases of Supercooled Water
Hideki TANAKA / Phys. Rev. Lett., 80 No.1(1998)113-116
207. Large Thermal Expansivity of Clathrate Hydrates
Hideki TANAKA, Yoshinori TAMAI and Kenichiro KOGA /
J. Phys. Chem. B 101(1997)6560-6565
208. Phase Diagram for Supercooled Water and Liquid-Liquid Transition
Hideki TANAKA / ACS SYMPOSIUM SERIES 676 Cap.18 233-245
209. Solid Effect on the Electronic Stopping of Crystalline Target and Application to Range Estimation
Sachiko T. NAKAGAWA / Semiconductors and Semimetals, 45(1997)55
210. Nuclear Effect on Antiproton Trapping in Liquid ⁴He
S. T. NAKAGAWA and T. JOH /
Radiation Effects and Defects in Solids, 141(1997)63-71
211. The Two-Dimensional Profiling of Light Ions Into Crystal
S. T. NAKAGAWA, H. SAITO, L. THOME and C. CLERC /
Nucl. Instr. and Meth., B 127-128(1997)248-251
212. The Influence of Accumulated Defects on the Lateral Spread of Implanted Ions
S. T. NAKAGAWA / Materials Science Forum 258-263(1997)641-646
213. The Stability of Seven-Coordinate Species of Earlier Members in the First Transition Series: Heptahydrated Ti(II), V(II), Cr(II), and Mn(II) Ions Relevant to Intermediate and Transition State in Water-Exchange

Reaction

- Yuko TSUTSUI, Hiroaki WASADA and Shigenobu FUNAHASHI /
Bull. Chem. Soc. Jpn., 71(1998)73-78
214. Theoretical Study of Water-Exchange Reactions of Hexahydrated Divalent Cations in the First Transition Series: Relationship between Reaction Mechanism and Stability of Heptacoordinated Species
Yuko TSUTSUI, Hiroaki WASADA and Shigenobu FUNAHASHI /
Bull. Chem. Soc. Jpn., 70(1997)1813-1825
215. Formation of Vanadium—Arene Complex Anions and Their Photoelectron Spectroscopy
Ken JUDAI, Masaki HIRANO, Hiroshi KAWAMATA, Satoshi YABUSHITA, Atsushi NAKAJIMA and Koji KAYA /
Chem. Phys. Lett., 270(1997)23-30
216. Why Do Vanadium Atoms Form Multiple-Decker Sandwich Clusters with Benzene Molecules Efficiently?
Tomokazu YASUIKE, Atsushi NAKAJIMA, Satoshi YABUSHITA and Koji KAYA / J. Phys. Chem., A 101(1997)5360-5367
217. Quantum Chemical Study on p-Doping Effect of F-Terminated Silicon Surface Reaction with Silane
Akitomo TACHIBANA and Ken SAKATA /
Applied Surface Science 117/118(1997)54-60
218. Quantum Chemical Study on Low Energy Reaction Path for $\text{SiH}_4 + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{SiO} + 2\text{H}_2$
Akitomo TACHIBANA and Ken SAKATA /
Applied Surface Science 117/118(1997)151-157
219. Quantum Chemical Study on Aluminum Selective CVD Reaction Mechanism
Akitomo TACHIBANA, Ken SAKATA and Kiyoyuki OMOTO /
Applied Surface Science 117/118(1997)465-471
220. Electron-Donating and -Accepting Strength of Enoxysilanes and Allylsilanes in the Reaction with Aldehydes
Kiyoyuki OMOTO and Hiroshi FUJIMOTO /
J. Am. Chem. Soc., 119 No.23(1997)5366-5372
221. Static Structure Factor and Electron Correlation Effects Studied by Inelastic x-ray Scattering Spectroscopy
Noboru WATANABE, Hisashi HAYASHI, Yasuo UDAGAWA, Seiichiro

- TEN-NO and Suehiro IWATA / J. Chem. Phys., 108 No.11(1998)4545
222. Ab Initio MO and Density Functional Studies on the Vibrational Spectra of 1,4-Benzoquinone, and Its Anion and Dianion
Chang-Guo ZHAN and Suehiro IWATA / Chem. Phys., 230(1998)45-56
223. Density Functional Crystal Orbital Study on the Normal Vibrations and Phonon Dispersion Curves of All-*trans* Polyethylene
So HIRATA and Suehiro IWATA / J. Chem. Phys., 108 No.18(1998)7901
224. Theoretical Assignments of the Photo-Dissociation Excitation Spectra of Mg⁺ Ion Complexes with Water Clusters: Multi-Reference CI Studies
Hidekazu WATANABE and Suehiro IWATA /
J. Chem. Phys. 108 No.24(1998)10078-10083
225. A Theoretical Study of the Electronic Structure and Spectroscopic Properties of the Low-Lying Electronic States of the Molecule SiB
Fernando R. ORNELLAS and Suehiro IWATA /
J. Chem. Phys., 107(17)(1997)6782-6794
226. Theoretical Prediction of Intracluster Reactions of B⁺(H₂O)₂ and B⁺(H₂O)₃: Hybrid Procedure of Ab Initio MO Calculations and Monte Carlo Samplings
Hidekazu WATANABE, Toshio ASADA and Suehiro IWATA /
Bull. Chem. Soc. Jpn., 70(1997)2619-2629
227. Reaction of Negatively-Charged Clusters of Carbon Dioxide with CH₃l: Formation of Novel Molecular Anion CH₃CO₂l⁻
Tatsuya TSUKUDA, Morihisa SAEKI, Suehiro IWATA and Takashi NAGATA / J. Phys. Chem., A 101 No.28(1997)5103-5110
228. Ab Initio Study of the Isomers: HNNSi, HSiNN, and HNSiN
Fernando R. ORNELLAS and Suehiro IWATA /
Bull. Chem. Soc. Jpn., 70(1997)2057-2062
229. Ab Initio MO Studies of Si₄NO⁺ Clusters
Wen-Ning WANG, Kang-Nian FAN and Suehiro IWATA /
Chem. Phys. Lett., 273(1997)337-344
230. Geometric and Electronic Structures of Silicon-Sodium Binary Clusters. I. Ionization Energy of Si_nNa_m
Reiko KISHI, Suehiro IWATA, Atsushi NAKAJIMA and Koji KAYA /
J. Chem. Phys., 107(8)(1997)3056-3070
231. *Ab Initio* MO Studies of Neutral and Anionic SiC_n Clusters(n=2-5)
Motoki GOMEI, Reiko KISHI, Atsushi NAKAJIMA, Suehiro IWATA

- and Koji KAYA / J. Chem. Phys., 107(1997)10051-10061
232. Potential Energy Surfaces of the Ground and Low-Lying States of HCCS and NCS: CASSCF, MRCI and CCSD(T) Studies
Yumin LI and Suehiro IWATA / Chem. Phys. Lett., 273(1997)91-97
233. Theoretical Study of Cyclic Radicals NO_x(x = 2-6)
Yumin LI and Suehiro IWATA / Chem. Phys., 219(1997)209-220
234. Portrait of Diatomic FeN. A Theoretical Study
Andreas FIEDLER and Suehiro IWATA /
Chemical Physics Letters 271(1997)143-151
235. Ab Initio Study of Photochemical Reactions of Ammonia Dimer Systems
Jong Keun PARK and Suehiro IWATA /
J. Phys. Chem. A 101 No.19(1997)3613-3618
236. Quadratic Configuration Interaction Versus Coupled-Cluster Theory: Importance of Orbital Relaxation Phenomena in CuH and CuF
Jan HRUSAK, Seiichiro TEN-NO and Suehiro IWATA /
J. Chem. Phys., 106(1997)7185-7192
237. Local Hard – Soft Acid Base Principle: A Critical Study
Sailaja KRISHNMURTY, Ram Kinkar ROY, Rajappan VERTRIVEL,
Suehiro IWATA and Sourav PAL / J. Phys. Chem., 101(1997)7253-7257
238. *Ab Initio* Studies on the Structures, Vertical Electron Detachment Energies, and Stabilities of C_nP Clusters
Chang-Guo ZHAN and Suehiro IWATA / J. Chem. Phys., 107(1997)7323
239. Density Functional Crystal Orbital Study on the Normal Vibrations of Polyacetylene and Polymethineimine
So HIRATA and Suehiro IWATA / J. Chem. Phys., 107(1997)10075-10084
240. Photoabsorption and Photofragmentation Studies of Acetyloxy Iodide Anion CH₃CO₂I⁻
Morihsa SAEKI, Lei ZHU, Tatsuya TSUKUDA, Suehiro IWATA and Takashi NAGATA / Chem. Phys. Lett., 280(1997)348-352
241. Geometric and Electronic Structures of Silicon-Sodium Binary Clusters. II. Photoelectron Spectroscopy of Si_nNa_m⁻ Cluster Anions
Reiko KISHI, Hiroshi KAWAMATA, Yuichi NEGISHI, Suehiro IWATA Atsushi NAKAJIMA and Koji KAYA / J. Chem. Phys., 107(1997)10029
242. Theoretical Prediction of Intracluster Reactions of B⁺(H₂O)₂ and B⁺(H₂O)₃: Hybrid Procedure of Ab Initio MO Calculations and Monte Carlo Samplings

- Hidekazu WATANABE, Toshio ASADA and Suehiro IWATA /
 Bull. Chem. Soc. Jpn., 70(1997)2619-2629
243. Electronic to Vibrational and Rotational Energy Transfer in $S(^1D) + CO$
 Quenching Reaction: *Ab Initio* MO and Surface Hopping Trajectory
 Studies
 Hiroto TACHIKAWA / J. Chem. Phys., 108 No.10(1998)3966-3973
244. Dynamics of Electron Attachment and Ionization Processes in the CCl_4
 Molecule: An *ab Initio* MO and Direct Dynamics Study
 Hiroto TACHIKAWA / J. Phys. Chem., A101 No.40(1997)7454-7459
245. Electronic Structures of Linear Polysilane Radical Anions for Ground and
 Low-Lying Excited States: A Theoretical Study
 Hiroto TACHIKAWA / Chem. Phys. Lett., 281(1997)221-225
246. Electronic Structures of Linear Germane-Silane Copolymer Radical Anions
 $[Me(SiMe_2)_n(GeMe_2)_m]^-$ ($n=3-7$) in Ground and Low-Lying Excited States.
 A Theoretical Study
 Hiroto TACHIKAWA / J. Organomet. Chem., 547(1997)337-341
247. Direct *Ab Initio* Dynamics and MO Studies on the Formation Reaction of
 Ammonia Dimer Cations by $NH_3^+ + NH_3$ Reaction
 H. TACHIKAWA and K. KOMAGUCHI /
 Int. J. Mass Spectrom. Ion. Processes 164(1997)39-44
248. Solvation Dynamics of the Fluorenone Radical Anion by Methanol: A
 Direct MO Dynamics Study
 Hiroto TACHIKAWA / J. Mol. Struct. (Theochem)427(1998)191-198
249. Photoreaction Dynamics of Permethylcyclohexasilane $(Me_2Si)_6$ via Triplet
 State Surface: A Direct MO Dynamics Study
 Hiroto TACHIKAWA / J. Organomet. Chem., 555(1998)161-166
250. Geometry Optimization of Polymers by the Elongation Method
 Masaki MITANI, Yuriko AOKI and Akira IMAMURA /
 Int. J. Quant. Chem., 64(1997)301-323
251. Molecular Orbital Approach to the Peierls Instability in Polyenes and
 Its Application to Model Crystals of Charge-Transfer Complexes
 Yuriko AOKI, Tomofumi TADA and Akira IMAMURA /
 Int. J. Quant. Chem., 64(1997)325-336
252. Calculations of the Excitation Energies of All-Trans and 11,12s-dicis
 Retinals Using Localized Molecular Orbitals Obtained by the Elongation
 Method

- Youji KURIHARA, Yuriko AOKI and Akira IMAMURA /
J. Chem. Phys., 107(1997)3569-3575
253. Effects of Acceptor Structure on Charge-Transfer Complexation in Aqueous Polyelectrolyte Solution
Yoshiya KAWABATA, Tomoyuki ITAYA, Yuki SASAKI, Hiroshi OCHIAI, Kazuyoshi UEDA and Akira IMAMURA /
Polymer Journal 29 No.3(1997)211-217
254. An Elongation Method to Calculate the Electronic Structure of Non-Periodical and Periodical Polymers
Akira IMAMURA and Yuriko AOKI / Advances in Colloid and Interface Science 71-72(1997)147-164
255. Model Calculations of the Intrinsic Reaction Coordinate for the Ion Permeation of Sodium Channels
Akira IMAMURA, Hirotada OHTANI and Yuriko AOKI /
Progress in Cell Research 6(1997)253-259
256. Tricyclo[4.2.2.2^{2,5}] Dodeca-1,3,5,7,9,11-Hexaene: Generation and Chemical Trapping of the 3,4-Dicyano Derivative
Takashi TSUJI, Masahiro OKUYAMA, Masakazu OHKITA, Toshiro IMAI and Takanori SUZUKI / Chem. Commun., (1997)2151-2152
257. A Kinetically Stabilized [1.1] Paracyclophane: Isolation and X-Ray Structural Analysis
Hidetoshi KAWAI, Takanori SUZUKI, Masakazu OHKITA and Takashi TSUJI / Angew. Chem. Int. Ed. (1998)817-819
258. Quantum Interference Effects of Electrons Scattered by Antidots in Magnetic fields
Shinji NONOYAMA and Atsunobu NAKAMURA /
Physics Letters A 227(1997)395-400
259. Correlation Effects on the Electronic State and Transport Through a Small Interacting Region
Shinji NONOYAMA / Physics Letters A 233(1997)457-463
260. Electron Scattering by a Ring-Shaped Barrier in Magnetic Fields
Shinji NONOYAMA and Atsunobu NAKAMURA /
Physics Letters A 240(1998)334-340
261. Interference Effects on the Quantum Transport Through Negative Potential Regions
Shinji NONOYAMA and Atsunobu NAKAMURA /

- Record of the 16th Electronic Materials Symposium(1997)231-234
262. Quantum Interference Effects on the Electron Conduction Through Negative-Potential Regions
Atsunobu NAKAMURA and Shinji NONOYAMA /
Phys. Rev. B 56 No.15(1997)9649-9656
263. Direct Calculation of the Nonequilibrium Current by a Recursive Method
Shinji NONOYAMA and Akira OGURI / Phys. Rev. B 57 No.15(1998)8797
264. Vibrational Studies on Electronic Structures in Metallic and Insulating Phases of the Cu Complexes of Substituted Dicyanoquinonediimines (DCNQI). A Comparison with the Cases of the Li and Ba Complexes
Yoshihiro YAMAKITA, Yukio FURUKAWA, Akiko KOBAYASHI, Mitsuo TASUMI, Reizo KATO, Hayao KOBAYASHI /
J. Chem. Phys.,100(1994)2449-2457
265. Vibrational Analyses of *p*-Benzoquinodimethane and *p*-Benzoquinone Based on Ab Initio Hartree-Fock and Second-Order Møller -Plesset Calculations
Y. YAMAKITA and M. TASUMI / J. Phys. Chem., 99(21)(1995)8524-8534
266. Magnetic and Orbital Excitations in Manganese Oxides
W. KOSHIBAE, S. ISHIHARA, Y. KAWAMURA, S. OKAMOTO, J. INOUE and S. MAEKAWA / Physica B 230-232(1997)1058-1060
267. Spin and Orbital Orderings in Perovskite Manganites
W. KOSHIBAE, Y. KAWAMURA, S. ISHIHARA, S. OKAMOTO, J. INOUE, S. MAEKAWA / Physica B 237-238(1997)48-50
268. Raman Scattering by Orbital Waves in Perovskite LaMnO₃
J. INOUE, S. OKAMOTO, S. ISHIHARA, W. KOSHIBAE, Y. KAWAMURA and S. MAEKAWA / Physica B 237-238(1997)51-53
269. Effects of Orbitals on the Magnetization Process in Manganites
Wataru KOSHIBAE, Yuhki KAWAMURA, Jun-ichiro INOUE and Sadamichi MAEKAWA / J. Phys. Soc. Jpn., 66 No.10(1997)2985-2988
270. Perpendicular Electrical Transport Through a Single Random Interface
H. ITOH, J. INOUE and S. MAEKAWA / Physica B 237-238(1997)264
271. Magnetic and Transport Properties of Mn Oxides Films
J. INOUE / J. Phys. D: Appl. Phys., 31(1998)643-648
272. Perovskite Manganites as Spin-Charge-Orbital Coupled Systems
J. INOUE / Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 356(1998)1-11
273. A Theoretical Study of the C-H Activation of Methane Derivatives.

- Significant Effects of Electron-Withdrawing Substituents
 Shigeyoshi SAKAKI, Bishajit BISWAS and Manabu SUGIMOTO /
 Organometallics 17(1998)1278-1289
274. Insertion of Carbon Dioxide into a Rhodium(III)-Hydride Bond: A
 Theoretical Study
 Yasuo MUSASHI and Shigeyoshi SAKAKI /
 J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1998)577-583
275. Remarkably Wide Range of Bond Distance Adjustment of d⁹-d⁹ Pd-Pd
 Interactions to Change in Coordination Environment
 Tetsuro MURAHASHI, Toshiaki OTANI, Eiko MOCHIZUKI, Yasushi
 KAI, Hideo KUROSAWA and Shigeyoshi SAKAKI /
 J. Am. Chem. Soc., 120 No.18(1998)4536-4537
276. Reaction of Negatively-Charged Clusters of Carbon Dioxide with CH₃I:
 Formation of Novel Molecular Anion CH₃CO₂I⁻
 Tatsuya TSUKUDA, Morihisa SAEKI, Suehiro IWATA and Takashi
 NAGATA / J. Phys. Chem. A 101(1997)5103-5110
277. Negative-ion Photoelectron Spectroscopy of (CS₂)_n⁻: Coexistence of
 Electronic Isomers
 Tatsuya TSUKUDA, Takayuki HIROSE and Takashi NAGATA /
 Chem. Phys. Lett., 279(1997)179-184
278. Photoabsorption and Photofragmentation Studies of Acetyloxy Iodide
 Anion CH₃CO₂I⁻
 Morihisa SAEKI, Lei ZHU, Tatsuya TSUKUDA, Suehiro IWATA and
 Takashi NAGATA / Chem. Phys. Lett., 280(1997)348-352
279. Ab Initio MO Study of the Full Cycle of Olefin Hydroformylation Catalyzed
 by a Rhodium Complex, RhH(CO)₂(PH₃)₂
 Toshiaki MATSUBARA, Nobuaki KOGA, Yanbo DING, Djameladdin G.
 MUSAEV and Keiji MOROKUMA /
 Organometallics 16(1997)1065-1078
280. Mechanistic Aspects of the Alternating Copolymerization of Propene with
 Carbon Monoxide Catalyzed by Pd(II) Complexes of Unsymmetrical
 Phosphine-Phosphite Ligands
 Kyoko NOZAKI, Naomasa SATO, Yoichi TONOMURA, Masako
 YASUTOMI, Hidemasa TAKAYA, Tamejiro HIYAMA, Toshiaki
 MATSUBARA and Nobuaki KOGA / J. Am. Chem. Soc., 119(1997)12779
281. Fluctuation, Relaxation and Rearrangement Dynamics of a Model (H₂O)₂₀

- Cluster: Non-Statistical Dynamical Behavior
 Akinori BABA, Yoshihiro HIRATA, Shinji SAITO, Iwao OHMINE
 and David J. WALES / J. Chem. Phys., 106(1997)3329-3337
282. Off-Resonant Fifth-Order Nonlinear Response of Water and CS₂: Analysis
 Based on Normal Modes
 Shinji SAITO and Iwao OHMINE / J. Chem. Phys., 108(1998)240-251
283. Third Order Nonlinear Response of Liquid Water
 Shinji SAITO and Iwao OHMINE / J. Chem. Phys., 106(1997)4889-4893
284. Geometric and Electronic Structures of Fluorine Bound Silicon Clusters
 Reiko KISHI, Yuichi NEGISHI, Hiroshi KAWAMATA, Suehiro IWATA,
 Atsushi NAKAJIMA and Koji KAYA / J. Chem. Phys., 108 No.19(1998)8039
285. Geometric and Electronic Structures of Silicon-Sodium Binary Clusters. II.
 Photoelectron Spectroscopy of Si_nNa_m⁻ Cluster Anions
 Reiko KISHI, Hiroshi KAWAMATA, Yuichi NEGISHI, Suehiro IWATA,
 Atsushi NAKAJIMA and Koji KAYA / J. Chem. Phys., 107(1997)10029
286. *Ab Initio* MO Studies of Neutral and Anionic SiC_n Clusters(*n* =2-5)
 Motoki GOMEI, Reiko KISHI, Atsushi NAKAJIMA, Suehiro IWATA
 and Koji KAYA / J. Chem. Phys., 107(1997)10051
287. Photoelectron Spectroscopy of Germanium-Fluorine Binary Cluster
 Anions: the HOMO-LUMO Gap Estimation of Ge_n Clusters
 Y. NEGISHI, H. KAWAMATA, T. HAYASE, M. GOMEI, R. KISHI, F.
 HAYAKAWA, A. NAKAJIMA and K. KAYA /
 Chem. Phys. Lett., 269(1997)199-207
288. *Ab Initio* Molecular Orbital Calculation of the Second Hyperpolarizability
 of the Carbon Disulfide Molecule: Electron Correlation and Frequency
 Dispersion
 Koji OHTA, Toru SAKAGUCHI, Kenji KAMADA and Toshio FUKUMI /
 Chem. Phys. Lett., 274(1997)306-314
289. Theoretical Studies of Second Hyperpolarizability by Path Integral
 Method: Effects of External Magnetic Field
 Hidemi NAGAO, Koji OHTA, Masayoshi NAKANO and Kizashi
 YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 65(1997)697-707
290. Heavy-Atom Effect on Second Hyperpolarizabilities of Thiophene Homo-
 logues Investigated by a Femtosecond Optical-Kerr-Effect Experiment
 and *Ab Initio* Molecular Orbital Calculation
 Kenji KAMADA, Minoru UEDA, Toru SAKAGUCHI, Koji OHTA and

- Toshio FUKUMI / J. Opt. Soc. Am. B 15 No.2(1998)838-845
291. Design of Fullerene-Based Solids and Fullerides
S. SAITO / In Recent Advance In the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Edited by K. M. KADISH and R. S. RUOFF(Electrochemical Society, Pennington,)4(1997)1055
292. Electronic Structure and Energetics of Polymerized Fullerenes and Fullerides
S. SAITO / In Molecular Nanostructures, Edited by H. KUZMANY, J. FINK, M. MEHRING and S. RUTH (World Scientific, Singapore)(1998)
293. Tight-Binding Formalism for Ionic Fullerides and Its Application to Alkali-C60 Polymers
S. SAITO / In Tight-Binding Approach to Computational Materials Science, Edited by P. E. A. TURCHI, A. GONIS and L. COLOMBO (Materials Research Society, Warrendale)(1998)
294. *Ab Initio* Molecular Orbital Study of Reactivity of Active Alkyl Groups. III. Nitrosation of Acyclic Carbonyl Compound with Methyl Nitrite *via* Na⁺ Chelated Transition State
Tokihiko NIIYA, Hirohito IKEDA, Miho YUKAWA and Yoshinobu GOTO / Chem. Pharm. Bull., 45(1997)1387-1392
295. Theoretical Study of Color Control Mechanism in Retinal Proteins. II. Orientational Effects of Aromatic Amino Acid Residues Upon Opsin Shift
Yoshitaka BEPPU / J. Phys. Soc. Jpn., 66 No.10(1997)3303-3309
296. Electronic Structure and Phase Transformation of Alkali Metal Doped Polyacetylene
Jiro TANAKA and Chizuko TANAKA / Synthetic Metals 84(1997)719-720
297. Design of Optically Active Selenium Reagents Having a Chiral *Tertiary* Amino Group and Their Application to Asymmetric Inter- and Intra-Molecular Oxyselenenylations
Ken-ichi FUJITA, Kazuhisa MURATA, Michio IWAOKA and Shuji TOMODA / Tetrahedron 53 No.6(1997)2029-2048
298. Origin of π -Facial Stereoselectivity of Hydride Reduction of Cyclohexanones. A New Interpretation Based on Quantitative Analysis of Exterior Frontier Orbital Extension.
Shuji TOMODA and Takatoshi SENJU / Tetrahedron 53No.27(1997)9057
299. Quantitative Analyses of Cieplak *vs.* Felkin-Anh Effects in Hydride Reduction of Cyclohexanone

- Takatoshi SENJU and Shuji TOMODA / Chem. Lett., (1997)431-432
300. Origin of Deactivation of Chlorobenzene in Aromatic Electrophilic Substitution
Shuji TOMODA, Kuniyuki TAKAMATSU and Michio IWAOKA / Chem. Lett., (1998)581-582
301. Pump-Probe Spectra and Nuclear Dynamics for a Dissipative Molecular System in a Strong Laser Field: Predissociation Dynamics
Yutaka MARUYAMA and Yoshitaka TANIMURA / Chemical Physics Letters 292(1998)28-34
302. Electron Momentum Spectroscopy Study of Furan
Masahiko TAKAHASHI, Keiji OTSUKA and Yasuo UDAGAWA / Chemical Physics 227(1998)375-387
303. The Structures of CH_3NH_3^+ , HCOO^- , CH_3COO^- , OH^- and CH_3O^- in Aqueous Solution
Masao MASAMURA / Trends in Physical Chemistry 6(1997)13-29
304. New Universality of Lyapunov Spectra in Hamiltonian Systems
Yoshiyuki YAMAGUCHI / J. Phys. A:Math. Gen., 31(1998)195
305. Monte Carlo Study of Excess Volume of Ar+Kr System
Hiroyuki OHJI, Satoshi MORIMOTO, Ichiro FUJIHARA and Sachio MURAKAMI / J. Mol. Liq., 75(1998)97-102
306. Development of a New Density Functional Program for All-Electron Calculation of Proteins
Fumitoshi SATO, Yasuhiro SHIGEMITSU, Isao OKAZAKI, Shuuichi YAHIRO, Masahiro FUKUE, Shingo KOZURU, Hiroshi KASHIWAGI / Int. J. Quant. Chem., 63 No.1(1997)245-256
307. Ground State Geometries and Electronic States of Li-Na Clusters by an *ab initio* Pseudopotential Calculation
Yasuhiro SENDA, Fuyuki SHIMOJO and Kozo HOSHINO / J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.3(1998)916-921
308. In-Plane and Out-of-Plane Motion of Benzene Trapped in a $\text{Cd}(\text{py})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2$ Host as Studied by Deuterium NMR
Shin-ichi NISHIKIORI, Takayoshi SOMA and Toschitake IWAMOTO / J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem., 27 (1997)233-243
309. Ab Initio Molecular Orbital Study of the Benzene-Chlorine Complex
Hidenori MATSUZAWA and Yoshihiro OSAMURA / Bull. Chem. Soc. Jpn., 70(1997)1531-1537

310. Monte Carlo Simulation for Solubility and Spatial Structure of Fatty Acid and Higher Alcohol in Supercritical Carbon Dioxide with Octane
Y. KOGA, Y. IWAI, M. YAMAMOTO and Y. ARAI /
Fluid Phase Equilibria 131(1997)83-96
311. Microwave Spectrum, Molecular Structure, and Ab Initio Calculation of (*E*)-Chloroacetaldehyde Oxime¹
Takeshi SAKAIZUMI, Ikuko SASANE, Tsuyoshi KOUNO, Soutarou TAKEDA, Nobuhiko KUZE, Osamu OHASHI and Kinya IIJIMA /
J. Mol. Struct., 413-414(1997)107-119
312. Chemo-, Regio-, and Stereoselective Diels-Alder Reaction of Ambident Dienophilic Monothiomaleimide
Yoshinao TAMARU, Hiroto HARAYAMA, Hiroya SAKATA, Hironobu KONISHI, Keigo FUGAMI, Masanari KIMURA, Shuji TANAKA, Toshiya OKAJIMA and Yoshimasa FUKAZAWA /
Leibigs Ann. Recueil (1997)907-923
313. Molecular Dynamics Study of Structures and Phase Transitions in C₇₆(D₂) Crystals
Takeshi NISHIKAWA and Kohei YOKOI /
Journal of the Physical Society of Japan 67 No.3(1998)899-902
314. Possible Reaction Mechanism for the Formation of C₆₀ from Naphthalene: A Semi-Empirical and *Ab Initio* Molecular Orbital Study
Keiko TAKANO, Maki MIHASHI and Tsuneo HIRANO /
Fullerene Science and Technology 6(2)(1998)283-299
315. A CSF-based Multi-Reference Coupled Pair Approximation III. An Application to F_2 , As_2 and As_2^+
Kiyoshi TANAKA and Yuji MOCHIZUKI / Theor.Chem.Acc.,98(1997)165
316. Dipole Moments and Electronic Structures of 1,4-Naphthoquinone Derivatives
Mitsutaka KUDO, Shigeyoshi KATAGIRI and Susumu SUDOH /
Sci. Rep. Hirosaki Univ., 44(1997)57-64
317. Ab Initio Energetic Calculations of Elementary Reactions Relevant to Low-Temperature Silane Oxidation by Gaussian-2 Theory
Shigeo KONDO, Kazuaki TOKUHASHI, Hidekazu NAGAI, Akifumi TAKAHASHI, Masahiro KAISE and Masaaki SUGIE /
J. Phys. Chem., A 101 No.34(1997)6015-6022
318. Size-Dependent Hydrogen Bonds of Cluster Ions Between Phenol Cation

- Radicals and Water Molecules: A Molecular Orbital Study
Suyong RE and Yoshihiro OSAMURA /
J. Phys. Chem. A102 No.21(1998)3798-3812
319. Structures and Stability of Hydrated Clusters of Hydrogen Chloride,
HCl(H₂O)_n, n=1-5
Suyong RE, Yoshihiro OSAMURA and Youhei SUZUKI /
J. Chem. Phys., 109 No.3(1998)973-977
320. 構造生物学の時代における加速器の役割
郷 信広
学術月報 50 No.10(1997)1029-1030
321. 錯体触媒反応の理論的研究
榭 茂好
触媒 40 No.3(1998)160-168
322. 重照射による注入イオン分布の変化
波田恭宏、鈴木健志、川崎智之、斎藤 博、L.Thome、中川幸子
第 8 回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム (1997)
323. Ras タンパク p21 の分子スイッチ作用機構における Lys16 および GAP の役割
二木紀行、畑 晶之、津田 穰
日本化学会誌 No.7(1997) 516-522
324. ビタミン E の抗酸化反応機構
長岡伸一、井上雅代、西岡千帆、西奥義憲、向井和男
KEK Proceedings, 97-4(1997)20
325. 星間空間における炭化水素鎖分子と硫黄イオンの反応過程に関する理論研究
松澤秀則
Report of Research Institute (1996)95-106
326. 大地上任意形状水平アンテナの指向性
小西 浩、仲川錦作
電子情報通信学会論文誌 J80-B-II No.7(1997)622-624
327. 分子動力学シミュレーションによる Lennard-Jones モデルを用いた水素及び硫化水素の水への溶解度
岩渕忠敏、片岡洋右
法政大学計算センター研究報告 9(1996)1-6
328. 二次元 Lennard-Jones 流体の臨界点近傍における相互拡散
片岡洋右、吾郷健一
法政大学計算センター研究報告 11(1998)17-20
329. 水の量子論的モデル

片岡洋右

生物・環境産業のための非熱プロセス事典、サイエンスフォーラム
(1997)211-215

330. 水素結合と水の構造化

片岡洋右

生物・環境産業のための非熱プロセス事典、サイエンスフォーラム
(1997)217-222

331. シリコン結晶中の原子空孔

押山 淳

応用物理 66 No.7(1997)678-684

2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況（平成10年8月31日現在）

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
aa6	青柳 陸	5		
ab1	長谷川 真史	3		
ab4	岩田 末廣	19	22	221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242,
ad4	中村 宏樹	10	16	187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202
ak0	森田 紀夫	3		
ak7	薬師 久弥	4		
al8	山下 敬郎	5		
aq9	加藤 立久	3		
ar2	斉藤 修二	6	2	102, 103
as9	宮前 孝行	1		
at0	鈴木 俊法	6		
at3	吉川 雄三	1		
at8	谷村 吉隆	5	1	301
au5	岡本 祐幸	5	4	166, 167, 168, 169
av0	平田 文男	5		
av1	永田 敬	4	3	276, 277, 278
av2	米満 賢治	4	2	19, 20
av3	渡辺 芳人	7		
av4	小林 速男	6		
av5	井上 克也	7		
av8	金森 英人	4		
aw0	Cheyas Syed Irfan	1		
aw1	高柳 正夫	1		
bw4	田中 皓	2		
bw6	近藤 重雄	1	1	317
bw8	入佐 正幸	1		
bw9	内丸 忠文	1		
bx0	武田 京三郎	2		
bx1	林 久史	2		
bx2	片山 詔久	1		
ca4	郷 信広	16	7	37, 38, 39, 40, 41, 42, 320
ca7	川村 尚	3		
ca8	片岡 洋右	5	6	43, 44, 327, 328, 329, 330
cb1	田仲 二朗	2	1	296
cb2	梅山 秀明	5		
cb4	妹尾 康喜	3		
cc0	藤本 博	13	4	217, 218, 219, 220
cc1	津田 穰	12	8	157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 323
cc2	中辻 博	17	15	107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121
cd0	田中 秀樹	5	4	205, 206, 207, 208
cd1	岡田 勲	5	2	138, 139
cd2	榊 茂好	9	18	21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 273, 274, 275, 321
cd9	田中 皓	6	1	315
ce6	平尾 公彦	15		
cg4	関山 秀雄	1		
cg9	相田 美砂子	3	2	164, 165
ch8	森永 正彦	14	4	146, 147, 148, 149
ci9	押山 淳	5	4	99, 100, 101, 331
cj0	山高 博	1		

[コード]	[名 前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
ck0	櫻井 実	5	3	16, 17, 18
ck1	今村 詮	9	6	250, 251, 252, 253, 254, 255
cl8	山本 正夫	5	3	152, 153, 154
col	後藤 良宣	4	1	294
cq4	長谷川 勘一	1		
cv5	須藤 進	4	1	316
cv6	塚田 捷	8	1	9
cv8	友田 修司	5	4	297, 298, 299, 300
cy6	宇野 文二	2		
da2	堀 憲次	5	4	181, 182, 183, 184
da8	能勢 修一	8		
dc6	大路 浩之	4	1	305
dd8	湊 敏	1		
de3	正村 眞佐雄	1	1	303
de9	酒井 治	9	10	122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131
df6	田隅 三生	2	2	92, 93
df8	田地川 浩人	5	7	243, 244, 245, 246, 247, 248, 249
dg7	橋本 正人	1		
dh1	工藤 政信	3		
dh3	大野 稔彦	1		
dh9	太田 幸則	7	8	173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180
di8	円谷 和雄	10		
di9	加藤 重樹	13		
dj2	里子 允敏	3		
dj7	石田 俊正	1	3	10, 11, 12
dk8	斎藤 俊和	1		
d14	中川 幸子	2	5	209, 210, 211, 212, 322
dm8	神戸 宣明	3		
dm9	柏木 浩	7	1	306
dn3	衣川 健一	2		
dn5	石井 晃	6		
do4	山岸 皓彦	1		
dp6	長岡 伸一	4	3	35, 36, 324
dp8	上野 陽太郎	5		
dq1	橋本 健朗	1	2	185, 186
dq2	土井 正男	8		
dr3	野々山 信二	2	6	258, 259, 260, 261, 262, 263
ds3	小中 重弘	14	6	86, 87, 88, 89, 90, 91
ds4	下條 冬樹	2	2	155, 156
ds5	加賀 裕之	3		
ds6	太田 浩二	3	3	288, 289, 290
ds9	沢辺 恭一	2		
dt0	齊藤 理一郎	2		
du1	平井 國友	1		
du5	中村 栄一	5	5	45, 46, 47, 48, 49
du6	島 信幸	10		
du7	齊藤 昊	6		
dv4	増田 秀樹	1		
dv5	吉田 弘	4	6	52, 53, 54, 55, 56, 57
dw5	山下 晃一	5		
dx2	高橋 公也	3		
dx6	藤原 毅夫	4	9	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 85
dy4	長村 吉洋	4	2	318, 319
dy7	山口 兆	16	27	58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
dy8	宇田川 康夫	4	1	302
dz0	樋高 義昭	2		
dz4	別府 良孝	1	1	295
dz8	金子 豊	1		
ea5	梅本 公子	1		
ea7	鈴木 哲夫	1	2	132, 133
eb2	辻 孝	2	5	13, 14, 15, 256, 257
eb5	錦織 紳一	1	1	308
ec0	天辰 禎晃	1	2	203, 204
ec2	田仲 由喜夫	3	6	140, 141, 142, 143, 144, 145
ec6	岡田 聰	1		
ec7	井上 順一郎	3	7	266, 267, 268, 269, 270, 271, 272
ed5	尾崎 次郎	2		
ed7	北浦 和夫	7		
ed8	古賀 伸明	3	2	279, 280
ed9	松澤 秀則	1	2	309, 325
ee7	大峰 巖	10	3	281, 282, 283
ee8	斎藤 晋	4	3	291, 292, 293
ef0	塚本 民雄	1		
ef2	瀨瀬 銃吾	1		
ef3	山田 康洋	1		
ef4	川内 進	4		
ef7	岡本 進	1		
ef8	茅 幸二	6	4	284, 285, 286, 287
ef9	横井 康平	4	1	313
eg2	藪下 聡	12	2	215, 216
eg8	森 篤史	2		
eh0	岩井 芳夫	2	1	310
eh1	長岡 正隆	5	5	94, 95, 96, 97, 98
eh3	近藤 保	5		
eh4	長嶋 雲兵	1		
eh5	大野 公一	6	4	50, 51, 264, 265
eh7	和佐田 裕昭	1	2	213, 214
eh8	岡崎 進	10	3	170, 171, 172
ei0	山本 量一	1	4	134, 135, 136, 137
ei1	李 浩喜	1		
ei6	相原 惇一	2		
ei7	山口 義幸	1	1	304
ej2	豊田 洋通	3		
ej3	菅 耕作	2		
ej4	後藤 英和	3		
ej6	松本 正茂	1		
ej7	小西 浩	1		
ek0	原 公彦	3		
ek3	鷹野 景子	4	1	314
ek5	本多 一彦	1		
ek7	大橋 修	3	1	311
ek8	佐藤 浩太	4		
ek9	野村 清英	3		
e10	増田 茂	1		
e11	工藤 貴子	1		
e12	岡島 俊哉	1	1	312
e13	富岡 秀雄	3		
e16	栗田 典之	5		
e17	武田 京三郎	5		

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
em0	小林 功佳	2		
em1	鳥居 肇	2	3	104, 105, 106
em2	首藤 啓	1		
em3	高橋 聡	2		
em4	星野 公三	2	1	307
em5	吉本 正美	1		
em6	安藤 香織	1		
em7	米田 茂隆	1		
em8	岡田 恵次	1	2	150, 151
em9	高見 道生	4		
en0	佐野 充	1		
en1	稲場 秀明	4		
en2	後藤 仁志	1		
en3	仲川 錦作	1	1	326
en4	斎藤 永宏	1		
en5	山田 正明	1		
en6	黒田 玲子	2		
en7	Slanina Zdenek	3		
en8	濱口 宏夫	2		
en9	原 寿樹	1		
eo0	福島 勝	1		
eo1	松瀬 丈浩	1		
eo2	滝沢 辰洋	1		
eo3	川田 善正	1		
eo4	中田 和秀	1		
ia4	永山 国昭	6		
ia5	今野 卓	1		
ia6	高橋 卓也	1		
wl9	秦野 やす世	1		

岡崎国立共同研究機構

分子科学研究所電子計算機センター・センターレポート

No.19 (1997年4月～1998年3月)

1998年12月発行

編集・発行 分子科学研究所電子計算機センター

〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺字西郷中38番地

TEL <0564> 55-7462 (ダイヤルイン)

FAX <0564> 55-7025