

## Ⅱ 部

### 目 次

1. 平成10年度研究課題および利用報告書 .....	1
1. 1 平成10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10年度利用報告書（実績4000点以上） .....	8
2. ユーザ発表論文 .....	280
2. 1 ユーザ論文一覧 .....	280
2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況 .....	327





## 1. 平成10年度研究課題および利用報告書

平成10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10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11年7月30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				
B X 1	X線非干渉性散乱因子の計算	東北大・科学計 測研	渡 辺 昇 (2)	0/4000 ○
B X 2	光を用いた液晶配向制御に関するラマン測定	北里大・理・化 学	片 山 詔 久 (1)	0/4000 ○
協力研究・後期				
B W 6	ホスフィン等の低温燃焼素反応の計算	物質研・基礎部	近 藤 重 雄 (1)	0/40000 ○
施設利用 (B)				
C B 2	酵素及び受容体の動力的研究	北里大・薬・製 薬学	梅 山 秀 明 (5)	0/22400 ○
C C 1	光化学反応機構に関する量子化学的研究	千葉大・薬・総 合薬品科学	津 田 穰 (13)	25/80000 ○
C D 1	ガラスの分子動力学計算	東工大院・総合 理工・物質電子学	巾 崎 潤 子 (1)	2283/6400 ○
C O 1	活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討	福岡大・薬・製 薬化学	後 藤 良 宣 (4)	3851/18000 ○
D C 6	2-エトキシエタノールの熱力学的性質と液体構造	東海大・開発工 基礎教育系化学	大 路 浩 之 (1)	0/42000 ○
D J 2	分子、固体および表面の電子状態の理論的研究	日大・文理・物 理	里 子 允 敏 (3)	0/211200 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
DN3	経路積分セントロイド分子動力学シミュレーションによる量子多体系の量子統計力学的ダイナミクスの研究	奈良女子大・理化学	衣川 健一 (1)	0/224000 ○
DP6	化学反応のab initio計算による研究	愛媛大・理・物質理学	長岡 伸一 (4)	2825/12000 ○
DQ1	化学反応機構と反応に関連する化合物の構造に関する理論的研究	都立大・教養	橋本 健朗 (2)	0/56000 ○
DS5	酸化物高温超伝導体の電子状態の理論的研究	新潟大・理・物理学	加賀 裕之 (3)	0/4400 ○
DS9	固体表面の反応性と吸着分子の電子状態に関する理論的研究	名大院・工・物質制御工学	沢辺 恭一 (1)	0/20000 ○
DT0	希土類原子多重項のスピン軌道及び配位子場分裂	電通大・電気通信・電子工学	斉藤 理一郎 (2)	0/8000 ○
DX2	小数多体系における量子カオス	九工大・情報工機システム学	高橋 公也 (3)	0/14000 ○
DY7	量子ダイナミクスによる動的物性量の理論的研究	阪大院・理・化学	山口 兆 (19)	3/463200 ○
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)	3355/12400 ○
EC7	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	名大院・工・応用物理学	井上 順一郎 (6)	0/35600 ○
EF0	二成分混合系の分子動力学シミュレーション	阪女大・学芸・基礎理学	塚本 民雄 (1)	0/54000 ○
EF8	二成分クラスターの幾何構造と電子状態	慶大・理工・化学	茅 幸二 (6)	45/133200 ○
EH3	クラスターイオンの静的および動的性質	豊田工大・工	近藤 保 (7)	11/80000 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
E I 6	巨大環状共役系の電子状態の解明	静大・理・化学	相原 惇一 (2)	2153/142400 ○
E K 5	分子シミュレーションによる分子集合体の 研究	名古屋文理短大 情報処理	本多 一彦 (1)	2198/10400 ○
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)	0/8000 ○
E O 5	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	東工大・理・応 用物理学	金森 英人 (3)	1347/40000 ○
E O 8	酵素系における炭化水素活性化に関する量 子化学的研究	京大院・工・分 子工学	吉澤 一成 (8)	3596/80000 ○
E P 0	多自由度化学反応系における非線形構造の 役割について	東工大院・理・ 応用物理学	米沢 洋和 (1)	0/8800 ○
施設利用 (A)				
C D 4	金属錯体の経験的力場計算	岡山大・理・化 学	吉川 雄三 (5)	72/3600 ○
C G 4	金属錯体に関する理論的研究	静岡理工科大・ 理工・物質科学	関山 秀雄 (1)	3830/3600 ○
C K 1	機能性高分子設計のための分子軌道法的研 究	広大・理・化学	青木 百合子 (2)	0/3600 ○
C Q 4	複素環化合物の構造解析	名芸大・一般教 育・化学	長谷川 勸一 (1)	2/3600 ○
C V 5	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・理工・ 物質理工学	須藤 進 (2)	0/3600 ○
C Y 6	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)	3384/3600 ○
D G 7	多核金属錯体の溶液化学と構造化学	和歌山大・シス テム工・精密物質	橋本 正人 (1)	790/3600 ○

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)
DH3	非線形量子系におけるソリトンとカオス	鈴鹿国際大・国際・国際関係学(1)	大野稔彦	2856/3600 ○
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(1)	齋藤俊和	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(4)	中川幸子	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(2)	神戸宣明	0/3600 ○
DM9	生体分子の量子化学的・情報化学的研究	九工大・情報工 生物学システム工(5)	柏木浩	0/3600 ○
DS6	光応答性有機材料の理論設計	工業技術院・工業技研・光機能材料部(3)	燿太田浩二	0/3600 ○
DV4	金属蛋白質における活性部位金属錯体の生物無機化学的研究	名工大・工・応用化学(1)	増田秀樹	0/3600 ○
DY8	運動量分光のための電子状態の計算	東北大・科学計測研(4)	宇田川康夫	150/3600 ○
DZ0	気相化学反応におけるab initio計算	愛媛大・理・物質理学(3)	樋高義昭	1813/3600 ○
DZ4	情報受容蛋白質の電子状態	愛知学院大・情報社会政策(1)	別府良孝	0/3600 ○
EA5	アルケン類の励起状態のMCSCF計算	国際基督教大・教養・理学(1)	梅本公子	229/3600 ○
EA7	分離工学への分子科学的アプローチ	京大・工・化学工学(1)	鈴木哲夫	0/3600 ○
EC6	イオン・分子反応の理論的研究	阪府大・先端科学研・凝集化学(1)	岡田聡	1861/3600 ○
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(1)	額額銃吾	0/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
E F 7	[8]サキユリ, [8]サキユリの異性体の分子科学 計算	湊川女子短大	岡本 進 (1)	295/3600 ○
E H 7	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 ○
E I 1	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 ○
E J 6	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)	0/3600 ○
EM 0	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)	2004/3600 ○
EM 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)	0/3600 ○
EO 4	ベンジル位カチオンの非経験的分子軌道計 算	法政大・第一教 養・化学	中田 和 秀 (1)	0/3600 ○
EP 2	2次元ランダム・イジング・モデルのスペ クトル構造	静大・理・物理 学	溜 渕 継 博 (1)	0/3600 ○
EP 3	分子性磁性体における低次元量子スピン系 のスピン状態と磁化率	阪市大・理・物 質科学	塩 見 大 輔 (1)	0/3600 ○
EP 4	タンパク質モデル分子の電子状態の分子軌 道法的研究	岡山理科大・工 応用化学	竹田 邦 雄 (3)	0/3600 ○
EP 7	分極モデルポテンシャル関数を用いた生体 分子の理論研究	金城学院大・家 政・一般教育	中川 節 子 (1)	2224/3600 ○
EP 8	水和エネルギーを導入したタンパク質の立 体構造予測シミュレーション	鹿児島大・工・ 情報工学	升屋 正 人 (1)	0/3600 ○
EQ 1	分子軌道法を用いたH-Si(111)表面の電子 状態の研究	千葉大院・自然 科学・饗諤寮	奥平 幸 司 (3)	2593/3600 ○
EQ 2	遷移金属錯体の電子スペクトルの理論的予 測に関する研究	岡山理科大・理 化学	若松 寛 (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)
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)	0/3600 ○
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)	0/3600 ○
AL8	新規複素環化合物の合成と物性	分子物質開発 研究センター	山下敬郎 (4)	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)	2849/3600 ○
AV2	低次元強相関電子系の物性理論	理論	米満賢治 (5)	0/3600 ○
AV3	ヘム及び非ヘム酵素の酵素活性化機構の解明	相関領域	渡辺芳人 (10)	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)	100/3600 ○
AV5	新規分子性磁性体の開発	相関領域	井上克也 (8)	0/3600 ○
AW2	水素結合クラスターカチオンの構造と分子間相互作用	電子構造	藤井正明 (4)	2182/3600 ○
AW3	固体レーザーの解析	分子制御レーザー開発研究センター	平等拓範 (2)	0/3600 ○
AW4	分子クラスターの分光学的研究	相関領域	田中桂一 (4)	0/3600 ○
AW6	配位結合を活用した超分子自己集合	錯体化学実験施設	青柳将 (1)	0/3600 ○

1. 2 平成10年度利用報告書（利用点数実績4,000点以上）

利用報告書目次

（利用許可点数8,000点未満）

分子の電子状態と化学反応に関する研究	平尾公彦・他	12
プラズマおよび熱CVDの非経験的分子軌道法による研究	佐藤浩太・他	13
触媒メカニズムと励起分子ダイナミクスに関する理論的研究	中井浩巳・他	14
厳密対角化法による拡張t-J模型の力学相関関数に関する研究	孫国良	15
画像観測法による反応ダイナミクスの研究	鈴木俊法・他	16

（利用許可点数8,000点以上）

HCP分子の1 $\Delta$ 電子励起状態における前期解離過程の研究	石川春樹	18
ランタノイド元素のモデルポテンシャルの開発とその応用	酒井嘉子・他	20
融点および沸点近傍における水銀の分子動力学計算	墨智成	22
水とエネルギーを導入したタンパク質の立体構造予測シミュレーション	升屋正人	26
原子の電子状態の精密計算	長内有	30
蛋白質立体構造の変化と運動	郷信広・他	32
遷移金属錯体の構造と反応	川村尚・他	36
固体メタンおよび水の物性	片岡洋右・他	38
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	40
ヘモグロビンの構造と機能の研究	妹尾康喜・他	42
分子軌道法による化学相互作用系の理論計算	藤本博・他	46
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	48
非電解質水溶液の計算機シミュレーション	田中秀樹・他	56
遷移金属化合物種の構造・電子状態・反応挙動に関する理論的研究	榎茂好・他	60
原子・分子の励起状態	田中皓・他	64
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	66
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	68



遷移金属化合物および合金の電子構造 .....	森 永 正 彦・他	70
物質中の負のクラスターの魔法数 .....	押 山 淳・他	74
有機反応の経路と微視的機構 .....	山 高 博	78
生体分子の構造と機能に関する理論化学的研究 .....	櫻 井 実・他	80
有機ラジカルの電子状態のab initio MO計算 .....	山 本 正 夫・他	84
分子の構造とその反応性に関する理論的研究 .....	堀 憲 次・他	86
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	88
水溶液中におけるイオンの構造 .....	正 村 眞佐雄	92
強相関係の電子構造 .....	酒 井 治・他	94
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	98
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	100
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	102
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	106
気相反応の量子化学的・動力学的研究 .....	石 田 俊 正・他	110
表面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	112
メゾスコピック領域における電子相関及び干渉効果の研究 .....	野々山 信 二・他	114
分子の構造、力場と内部回転エネルギーのab initio計算 .....	小 中 重 弘・他	116
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	120
クロム系人工格子のスピン密度波 .....	平 井 國 友	124
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	126
表面・薄膜・クラスターの電子構造と反応過程 .....	島 信 幸・他	130
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	132
分子集合体の構造化学 .....	吉 田 弘・他	136
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	138
第一原理電子構造計算に基づく物質設計 .....	藤 原 毅 夫・他	142
不安定分子の電子構造と反応性 .....	長 村 吉 洋・他	146
固体表面成長の計算機シミュレーション .....	金 子 豊	150
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	152
異方的超伝導体のJosephson効果 .....	田 仲 由喜夫・他	156
分子カオス .....	尾 崎 次 郎・他	158

分子および分子集合体の構造と物性の研究	北浦和夫・他	160
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	162
分子の構造と電子状態に関する理論的研究	松澤秀則	166
溶液内化学反応の理論研究	大峰巖・他	168
フラーレン・ナノチューブ系の分子物性と固体物性	斎藤晋・他	172
$\pi$ 電子を有する化合物の反応性と物性に関する量子化学的研究	川内進・他	176
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	178
励起状態とその緩和過程に関する理論的研究	藪下聡・他	180
触媒による小分子活性に関する分子軌道研究	武蔵泰雄	184
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	186
化学反応の動的過程の理論的研究	長岡正隆・他	188
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	192
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	194
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	198
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	200
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	202
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	204
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	206
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	208
生体高分子の電子構造理論の研究	武田京三郎・他	212
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	216
八員環カルコゲンクラスターの開裂の第一原理シミュレーション	星野公三・他	220
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	222
回転対称性境界条件の開発と応用	米田茂隆	226
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 .....	高見道生・他	228
Hindered Rotorを考慮した $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}$ の速度論的研究 .....	齋藤永宏	230
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 .....	濱口宏夫・他	232
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 .....	福島勝	234
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	236
カルコゲンクラスターの電子-格子構造 .....	井川淳志・他	240
フラーレン中性および負イオン分子の基底および励起状態におけるポテ ンシャルおよび基準振動モードの理論的研究 .....	尾上順	242
タンパク質構造の支配因子に関する理論研究 .....	岩岡道夫・他	244
高振動励起状態の理論的研究 .....	青柳睦・他	246
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	248
分子の励起状態とその動的挙動の研究 .....	岩田末廣・他	250
分子の動的諸過程の理論的研究 .....	中村宏樹・他	254
有機物導体の電子状態に関する研究 .....	谷村吉隆・他	256
芳香族分子2量体カチオンの電子状態に対する理論的研究 .....	三好永作・他	258
拡張アンサンブル法による蛋白質分子の折り畳みシミュレーション .....	岡本祐幸・他	260
溶液内化学反応過程の理論的研究 .....	平田文男・他	264
ガウシアン94による振動解析 .....	高柳正夫	268
内殻励起の量子化学計算 .....	小杉信博・他	270
神経細胞における蛋白質間相互作用及び各種溶液環境中の蛋白質安定性 の解明について .....	永山国昭・他	272
MDによるプロテインGB1ドメインの変性過程の研究 .....	高橋卓也・他	276

分	CE6 施
実	5,244
許	3,600

## 分子の電子状態と化学反応に関する研究

### Study of the electronic structures of molecules and the chemical reactions

○平尾公彦、中野晴之、武次徹也、田島暢夫、常田貴夫、A.M. El-Nahas、種田憲人、橋本智裕、山西正人、秋永宜伸、土屋敬史、小林由佳、川島雪生、武田晃、柳井毅、大塚記央、鈴木敏央、崔隆基、中尾嘉秀、遠山文規、柳澤将、渡辺直光、柴田昌彦（東大院工）

#### 1. 研究目的・内容

本研究課題では、分子の電子状態の新しい方法論の開発とそれを用いた化学反応の理解を目的としている。本年度は、(1) *ab initio* 多配置摂動論の開発：基底関数の拡張による電子相関の取り込み(EBS理論)、多配置多状態二重摂動論の開発、多配置摂動論の分子の超分極率計算への拡張、(2) 分子積分の高速計算法とそのプログラムの開発、(3) 相対論効果を考慮した分子理論の開発：新しい相対論的電子状態理論 RESC 法の開発、(4) 新しい密度汎関数理論の開発：一変数漸進的(OP)相関汎関数の開発、交換汎関数の開発、(5) 興味ある化学事象への応用、他を行った。

#### 2. 研究方法・計算方法

本年度は主にプログラム開発を行い、計算は本プロジェクトで開発したものをを用いた。

#### 3. 研究成果

ここでは、(1) の EBS 理論について記す。

Multireference Møller-Plesset (MRMP) 摂動法は閉殻系に対する単参照 MP 法の拡張であり、様々な化学的・分光学的問題に適用され成功を収めている。参照関数には Complete Active Space Self-consistent Field (CASSCF) 波動関数が用いられる。CASSCF 法は擬縮退問題を効率よく扱い、静的電子相関を取り込む。静的電子相関は基底関数に対する依存性が低く、適度な大きさの基底関数で記述が可能である。MRMP 法は CASSCF 波動関数で取り込めない動的電子相関を取り込む。動的電子相関は基底関数に対する依存性が非常に高く非常に大きな基底関数を用いなければ高精度の結果を望めない。従来はこの2つの異なる電子相関を取り扱いに同一の基底関数を用いてきた。しかし、多くの繰り返し、行列の対角化の手続きを含む CASSCF 計算において基底関数の大きさは致命的な問題である。本研究では、「異なる電子相関には異なる基底関数を」という考えに基づき、動的電子相関を取り込む摂動計算の際にのみ基底関数を拡張する手法を開発した。様々な系に適用したところ、異なる構造、異なるスピン多重度、励起状態のいずれの記述にも非常に有効であった。また、EBS-MRMP 法により動的電子相関だけでなく分極効果も取り入れられることがわかった。CASSCF 計算の際に基底関数を大幅に省略できることにより、計算負荷は大きく軽減され、大きな基底関数を用いた CASSCF 関数を求める際の出発点としての利用も可能である。また、今回は CASSCF/MRMP 法に対して EBS 理論を適用したが、この理論は他のあらゆる SCF 関数、MCSCF 関数に適用が可能である。

#### 4. 発表・出版実績

Y.-K. Choe, T. Nakajima, K. Hirao, R. Lindh, *J. Chem. Phys.* in press; T. Taketsugu, N. Watanabe, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* in press; T. Suzumura, T. Nakajima, K. Hirao, *Intern. J. Quantum Chem.* in press; T. Yanai, K. Ishida, H. Nakano, K. Hirao, *Intern. J. Quantum Chem.* in press; T. Tsuneda, T. Suzumura, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* in press; Y. Nakao, T. Taketsugu, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* in press; A.M. El-Nahas, N. Tajima, K. Hirao, *Theochem*, in press; Y. Kawashima, T. Hashimoto, H. Nakano, K. Hirao, *Theor. Chem. Accounts*, in press; T. Nakajima, T. Suzumura, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **304**, 271 (1999); R.K. Roy, S. Pal, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **110**, 8236 (1999); T. Nakajima, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 383 (1999); K. Nakayama, K. Hirao, R. Lindh, *Chem. Phys. Lett.* **300**, 303 (1999); T. Hashimoto, Y.-K. Choe, H. Nakano, K. Hirao, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1894 (1999); H. Nakano, K. Nakayama, K. Hirao, *Theochem*, **461**, 55 (1999); T. Tsuchiya, T. Taketsugu, H. Nakano, K. Hirao, *Theochem*, **461**, 203 (1999); A.M. El-Nahas, K. Hirao, *Theochem.*, **459**, 229 (1999); Y.-K. Choe, T. Hashimoto, H. Nakano, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **295**, 380 (1998); Y. Akinaga, T. Taketsugu, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **109**, 11010 (1998); T. Takata, T. Taketsugu, K. Hirao, M.S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **109**, 4281 (1998); T. Taketsugu, T. Yanai, K. Hirao, M.S. Gordon, *Theochem*, **451**, 163 (1998); T. Hashimoto, H. Nakano, K. Hirao, *Theochem*, **451**, 25 (1998); H. Nakano, K. Hirao, M.S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **108**, 5660 (1998); N. Tajima, T. Tsuneda, F. Toyama, K. Hirao, *J. Amer. Chem. Soc.*, **120**, 8222 (1998).

プラズマおよび熱CVDの非経験的分子軌道法による研究

分	EK8 施
実	4.342
許	3.600

An ab initio molecular orbital study on plasma and thermal CVD

○ 佐藤浩太(横浜国大工)、坂田浩慈(横浜国大工)、立石剛太(横浜国大工)、  
鄭世鴻(横浜国大工)、葉道隆(横浜国大工)

1. 研究目的・内容 本研究は、種々のプラズマおよび熱CVDの気相および表面過程の解析を非経験的分子軌道法を用いて行ない、反応機構を解明すると共に反応設計を行ない理論による予測を実験によって検証することを目的とする。糸として、TV放プラズマCVD,  $B_2H_6/PH_3$  プラズマCVDおよび熱CVDを扱った。 $B_2H_6/PH_3$  プラズマCVDについては、すでに反応設計に基づいて実験を行ない、予測に従った生成膜組成の制御に成功した。

2. 研究方法・計算方法 表面構造上は、クラスターモデルを用い、計算結果のクラスターサイズ依存性も検討した。気相反応における励起状態の計算には、一電子励起CI法を用いた。計算には、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。プラズマCVDの実験には、高周波電源を用い、平行平板型電極による装置を用いた。生成膜組成は、XPSにより決定した。

3. 研究成果

我々はすでに、シランプラズマCVDにおける表面反応において、ダンダツングボンドの関与する、水素脱離を伴うネットワーク形成過程を提案した。この過程は、熱力学的に有利な反応で、活性化エネルギーも低いことを量子化学計算によって、明らかにした。しかし、この反応は、メタンプラズマCVDにおいては活性化エネルギーが、シラン系よりはるかに高いことを明らかにした。このため、 $sp^3$  ネットワークによって構成されるダイヤモンド薄膜は、基板温度600°C以上の条件でないと生成しない。基板温度の低温化は、基板材料の選択の幅も広げ重要である。このような観点から量子化学的反應設計を行ない原料メタンの水素を塩素に置換することが反応の活性化エネルギーを著しく低下させ、低温基板温度におけるダイヤモンド薄膜作製に有望であることを予測した。現在実験による検証を行なっている。また、 $B_2H_6$  と  $PH_3$  の各励起状態への励起エネルギー、振動子強度、各励起状態における分解挙動を計算した。その結果、ある程度の振動子強度を有する励起状態への励起エネルギーは、 $PH_3$  の方が  $B_2H_6$  より、3.6 eV 低く、反応圧力を変化させてプラズマ中の電子温度をコントロールすることにより、 $B_2H_6/PH_3$  プラズマCVDによって生成する薄膜のB:P比を制御できることが予測された。実際に実験を行なうことにより、この予測は実証された。また、クラスターモデルの励起状態計算から、アモルファスシリコンの光劣化と膜中の水素含量には、相関があることが示された。また、各種基板上でのBCF膜成長表面初期過程についても検討した。

4. 発表・出版実績または予定

鄭, 佐藤, 熊代, 計算化学討論会 99年5月東京

佐藤, 葉, 熊代, 応用物理学会春季年会 99年3月野田

佐藤, 立石, 熊代, 応用物理学会秋季年会 98年9月広島

佐藤, 田中, 赤田, 横山, 熊代, Int. Symp. Electron-Molecule Collisions 99年7月予定

分 EPI 施  
実 5.718  
許 3.600

## 触媒メカニズムと励起分子ダイナミクスに関する理論的研究

### Theoretical Study on the Catalytic Mechanism and Excited-Molecule Dynamics

○中井浩巳（早大理工）、後藤東一郎（早大理工）、川原井康夫（早大理工）、蔵所知司（早大理工）

1. 研究目的 本研究では、固体表面上で起こる触媒反応や励起分子が引き起こす現象を量子化学的手法を用いて計算し、そのメカニズムとダイナミクスを解明することを目的としている。以下にこの目的に従って行った研究のうち、(1)Cu/ZnO 触媒によるメタノール合成反応と(2)置換トルエンの励起状態におけるメチル基内部回転運動に関する理論的研究について報告する。

#### 2. Cu/ZnO 触媒によるメタノール合成反応

Cu/ZnO 触媒により CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> からメタノールを合成する反応は、工業的に重要であるにもかかわらず、活性サイトの Cu の電子状態・ZnO の役割・反応経路など基礎的なメカニズムはほとんどわかっていない。最近、筑波大学の中村潤児助教らによって、表面科学的な手法による反応過程の観察が行われた。彼らの報告によると、Cu(111)表面では触媒活性が低いのにに対して、Zn を蒸着すると工業的に用いられる粉体触媒と同等の活性を示すこと、また、Zn 蒸着表面に対する IRAS には、清浄表面の formate とは異なるピークが存在するなど興味深い結果が示されている。本研究では、理論的な手法を用いて、この触媒反応の鍵となる formate の水素化過程を研究した。図 1 に示すように、Zn 蒸着表面に見られる特異なピークは formate が Cu と Zn に橋掛けして吸着していることに対応することがわかった。水素化過程では、formate から dioxyomethylene を経由して、methoxy が生成することがわかった。この反応には、表面から吸着種への電子移動が重要な役割を果たしており、電子を供給しやすい Zn はそれを助ける効果があることもわかった。

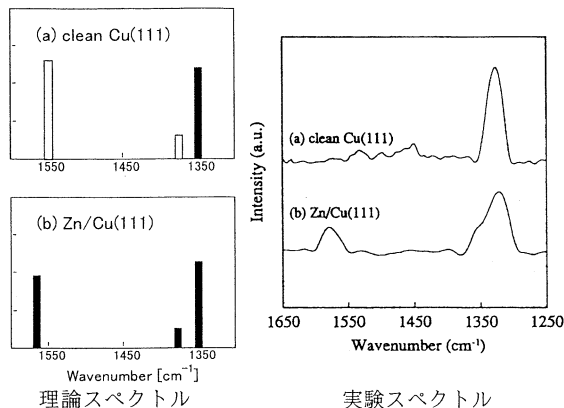


図 1. 吸着 formate の IRAS

#### 3. 置換トルエンの励起状態におけるメチル基内部回転運動

メチル基の分子内回転運動は、非共有結合に関する基礎的な問題として多くの研究者によって研究されてきた。置換トルエンの回転障壁は、置換基の位置や種類、励起やイオン化によって大きく変化することが、伊藤光男教授らの実験に基づく研究により報告されているが、そのメカニズムは謎である。理論研究もこれまでには、中性およびカチオンの基底状態(S<sub>0</sub>, C<sub>0</sub>)に関する結果に限られている。本研究では、S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> 励起による回転障壁変化のメカニズムを理論的に検討した。その結果、S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> 状態における置換トルエンの回転障壁は、HF/CIS レベルの計算でまずまず実験値を再現することがわかった。そこでこれらの結果を解析したところ、LUMO に特異な超共役相互作用 (図 2) が存在していることが確認され、これが S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> 励起による劇的な回転障壁の変化をもたらしていることがわかった。この相互作用を考えると、置換基の位置や種類に対する変化も理解でき、さらに、実験的には測定されていない S<sub>2</sub> 状態にも興味深い現象が見られることがわかった。

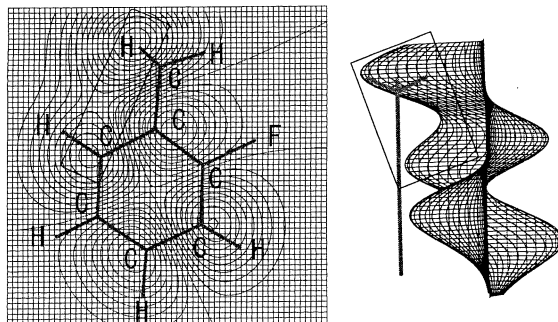


図 2. オルトフルオロトルエンにおける超共役相互作用

#### 4. 出版実績

[1] H. Nakai, H. Morita, P. Tomasello, and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem.*, **102** (11), 2033-2043 (1998). [2] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, and K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 437-442 (1998). [3] H. Nakatsuji, Z. Hu, H. Nakai, and K. Ikeda, *Surf. Sci.*, **401**, 371-391 (1998). [4] Y. Hayashi, H. Nakai, Y. Tokita, and H. Nakatsuji, *Theor. Chem. Acc.*, **99**, 210-214 (1998). [5] T. Homma, H. Nakai, M. Onishi, and T. Osaka, *J. Phys. Chem.*, **103** (10), 1774-1778 (1999). [6] H. Nakai and M. Kawai, *Chem. Phys. Lett.*, in press.

分	EP6	施
実	5.403	
許	3.600	

厳密対角化法による拡張t-J模型の力学相関函数に関する研究

Studies on the dynamical correlation functions of the extended t-J model by the method of exact diagonalization

○孫国良(東大物性研)

### 1. 研究目的, 内容:

高温超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  に対して光電子分光実験が行われた。角度分解データはドーピング量依存性がとても強いということが示している。その実験結果を解明するため、t-t'-t''-Jモデルが提案された。私たちはそのモデルに対して二次元16サイトの磁気励起スペクトル、光学伝導度とSOの対称性を厳密対角化の方法で計算する。

### 2. 研究方法, 計算方法:

数値計算, 厳密対角化。

### 3. 研究成果:

磁気励起スペクトルの計算結果: t-t'-t''項の木-ピンク項が、スピン励起有利になる作用を持っている, t-Jモデルより、反強磁性スピン相関は、ドーピングによって早く小さくなる。実験結果と合っている。

光学伝導度の計算結果: t-Jモデルと比べて、インコヒーレントなピークはエネルギー高いほうに移動する。

それにより、t-t'-t''-Jモデルはより現実的なモデルと判明する。

### 4. 発表, 出版実績または予定

孫, 太田 第5回田中シンポジウム 98年5月 浜松

孫, 日本物理学会1998秋の分科会(27aYC-1) 1998, 9 沖縄

孫, 第11回国際超伝導シンポジウム(PYP-63) 1998, 11 福岡

# 画像観測法による反応ダイナミクスの研究

## Studies on Molecular Reaction Dynamics by Ion Imaging

分ATφ所内
実 5,314
許 3,600

(分子研、\*総研大) 片柳英樹、莫宇翔、高口博志、柴田武\* ○鈴木俊法

### 1. 研究目的、内容

光イオン化画像観測法は分子の単分子光分解過程、二分子衝突による素反応過程における生成分子の散乱分布の測定を可能にする。画像観測法により得られるのは3次元散乱分布の2次元射影像である。光解離の実験で3次元散乱分布に軸対称性を仮定できる場合には、逆アーベル変換の処理によって3次元分布を再構築する手法が確立されているが、散乱分子(原子)の角運動量が配向して光イオン化による検出効率が散乱角度に依存するときには、角運動量を基底関数にとった密度行列を用いた取り扱いにより、配向を考慮に入れた3次元分布を計算して、その2次元射影像と実測の画像を比較することが不可欠になる。これにより得られる光解離生成物の角運動量配向は光解離ダイナミクスの新たな情報をもたらす。画像データのシミュレーションにはラカー代数に基づいた数値計算が必要である。また本研究では交差分子線法と画像観測法を組み合わせた新しい実験装置を開発してきたが、これにより得られる散乱分子の2次元射影画像から、状態選別微分散乱断面積を得る解析法は確立されていない。パルス分子線の交差領域の時間的変化や、実験室系と重心系での散乱速度ベクトルの変換等を考慮に入れたシミュレーションが必要となる。

### 2. 研究方法

これまでに(1)配向した角運動量状態を持つ光解離生成物の画像データのシミュレーション、(2)パルス交差分子線による散乱分布のシミュレーション、のそれぞれのプログラムを完成させた。はじめに(1)、(2)ともにいろいろな条件下での計算結果を比較して、シミュレーションプログラムのチェックからはじめる。実測の画像とシミュレーション画像の比較は2次元の最小自乗フィッティングにより行い、現在広く用いられているフォワードコンボリューション法より客観的な情報の抽出法を開発する。自作のプログラムにより、簡単な2次元画像のフィッティングは、非線形の変数を含む場合でも機能することは確認済みである。散乱分布、あるいは配向度に関するフィッティングパラメーターの適切な設定が重要であり、実測画像データとの各フィッティングループでの様子を解析することで、より独立性の高い変数の選択を行う。

### 3. 研究成果

(1)、(2)ともにいろいろな条件下での計算結果を比較して、シミュレーションプログラムのチェックを行った。(1)についてはNO<sub>2</sub>の光解離による解離NO分子の実測画像とよく一致するシミュレーションができた。(2)については交差分子線実験で得られている衝突軸に関して非対称な画像を再現できた。実測の画像とシミュレーション画像の比較は2次元の最小自乗フィッティングにより行う予定であるが、これまでに簡単な2次元画像のフィッティングは、非線形の変数を含む場合でも機能することを確認した。

### 4. 発表実績

高口、Gebauer、鈴木、分子構造総合討論会 1997年、名古屋  
高口、Gebauer、鈴木、MOLEC XII、1997年、Bristol  
高口、Gebauer、鈴木、分子構造総合討論会 1998年、松山





分 B×3 協前  
実 184,964  
許 200,000

## HCP 分子の 1 $\Delta$ 電子励起状態における前期解離過程の研究

Study on the predissociation of HCP in the 1  $\Delta$  state

○石川 春樹(東北大院理)

### 1. 研究目的

我々はこれまでに HCP 分子の電子励起状態についての分光学的研究を続けてきた。HCP 分子では  $41600\text{ cm}^{-1}$  付近から  $\text{HCP} \rightarrow \text{H}(^2S) + \text{CP}(^2\Sigma^+)$  への前期解離が始まると報告されているが、詳細な解離機構やその反応動力学についての研究はなされていなかった。最近、我々は前期解離が始まるエネルギー領域について蛍光励起、直接吸収、及び解離生成物である CP ラジカルの収率スペクトルの測定に成功し、それらの比較から前期解離機構についての研究を始めた。しかしながら、解離まで関連する精密な電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲面についての情報が少なく、十分な議論ができなかった。そこで電子計算機センターの青柳グループと共同で HCP 分子の電子励起状態の解離過程に関するポテンシャルエネルギー曲面を *ab initio* 計算により求め、前期解離過程を解明することを目的とした。

### 2. 研究方法・計算方法

本研究ではこれまでに報告のなかった電子励起状態の広域にわたる *ab initio* ポテンシャルエネルギー曲面を求める。解離状態まで関連する正確なポテンシャルを求めるために、MOLPRO96.4 プログラムを使用し、基底関数に DZP もしくは Aug-cc-pVDZ を用いた State-averaged CASSCF 計算を行って得られた MO を用いた MRSDCI 計算を行った。

### 3. 研究の成果

まず、基底関数に Ahlrichs らの DZP を用いて約 2300 個の核配置について *ab initio* 計算を行い、三次スプライン補間を用い、電子基底状態 ( $\tilde{X}^1\Sigma^+$ )、電子励起状態 ( $1^1A''$ 、 $2^1A'$ 、及び  $2^1A''$ ) の 4 つの電子状態についてのポテンシャルエネルギー曲面及び、遷移双極子モーメント関数の決定を行った。図 1. に CP 核間距離を  $1.562\text{ \AA}$  に固定した直線配置でのポテンシャルエネルギー曲面を、図 2. には CP 核間距離を  $1.562\text{ \AA}$  に、CP の重心と H 原子との距離を  $2.2\text{ \AA}$  に固定した時の変角座標に対するポテンシャルエネルギー曲面をそれぞれ示した。直線状態ではこのうち、 $2^1A'$  と  $2^1A''$  が縮重し  $1^1\Delta$  状態となる。実験では前期解離がおこっている領域に  $\tilde{A}^1A''$  及び  $\tilde{C}^1A'$  状態の異なる対称性の電子状態への遷移がそれぞれ観測されている。 $2^1A'$  状態、 $1^1A''$  状態ともに  $\text{H}(^2S) + \text{CP}(^2\Sigma^+)$  への解離極限には関連しておらず、CP ( $^2\Sigma^+$ ) の生成のためには何らかの非断熱遷移が必要である。今回の計算結果では、 $2^1A'$  状態は変角及び、C-P 距離の変化による非断熱遷移を起こすことが示唆された。また実験結果では電子状態による前期解離の回転状態依存の違いが明確に観測されていないが、これは、観測された  $1^1A'$  状態が  $1^1A''$  状態ではなく  $2^1A''$  状態であるとする Renner-Teller 相互作用による  $2^1A'' \rightarrow 2^1A' \rightarrow 1^1A'(\tilde{X}^1\Sigma^+)$  という機構が考えられる。実験では生成物である CP ラジカルがあまり振動励起していない結果がえられており、先の非断熱遷移のうち変角振動によるものの寄与が大きいことが示唆された。

基底関数が DZP ではエネルギーの絶対値の実測値とのずれが大きいことがわかり、基底関数を

aug-cc-VDZ にあげた計算を行った。その結果、 $1^1A''$  状態では振動基底状態のエネルギーが電子基底状態の振動基底準位に対して 4.29 eV (実測値では 4.307 eV) となり、非常に良い一致が見られた。 $2^1A'$  状態については、実験で 4.808 eV という報告があるが、今回の計算では 4.65 eV とより低い値が得られた。電子基底状態が直線なのに対し  $2^1A'$  状態は平衡構造が大きく曲がっているため、電子遷移における Franck-Condon 因子はかなり小さくなると予想され、報告された準位よりも下に真の振動基底状態が存在する可能性がある。 $2^1A''$  状態に関しては、4.81 eV という値が得られた。この値は我々が 2 光子励起スペクトルで観測した状態 (4.803 eV) と非常に良く一致している。もともと  $2^1A''$  状態は  $1^1\Delta$  状態であり、平衡構造も直線型であることから 2 光子励起スペクトルに現れた状態が  $2^1A''$  状態であると考えられる。

今後、実験では解離生成物 CP の状態分布の測定、理論では今回得られたポテンシャルエネルギー曲面での波束のダイナミクスの計算などによる解離ダイナミクスの解明へ研究を進展させる予定である。波束のダイナミクスは Yang と Gray が提案している方法 [J. Chem. Phys. **107**, 7773 (1997)] を用いて行う予定である。

#### 4. 発表

佐々木、石川、三上 分子構造総合討論会、98年9月、松山

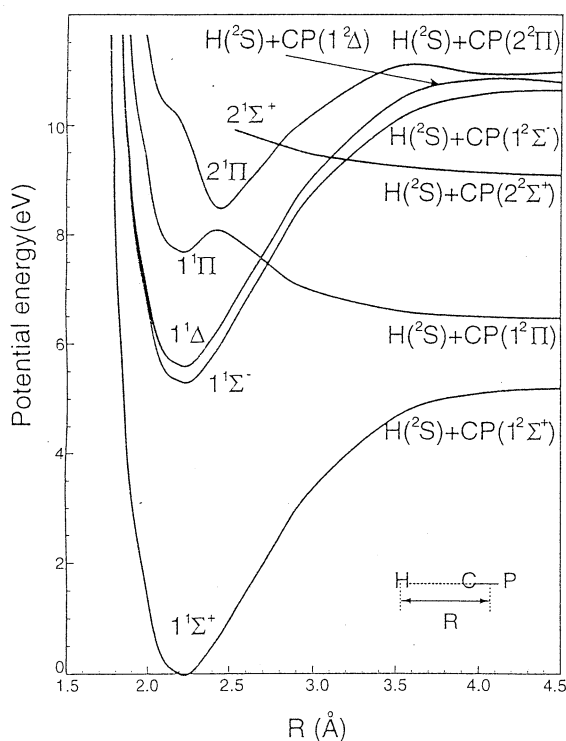


図 1: HCP のポテンシャル曲面 (直線配置)

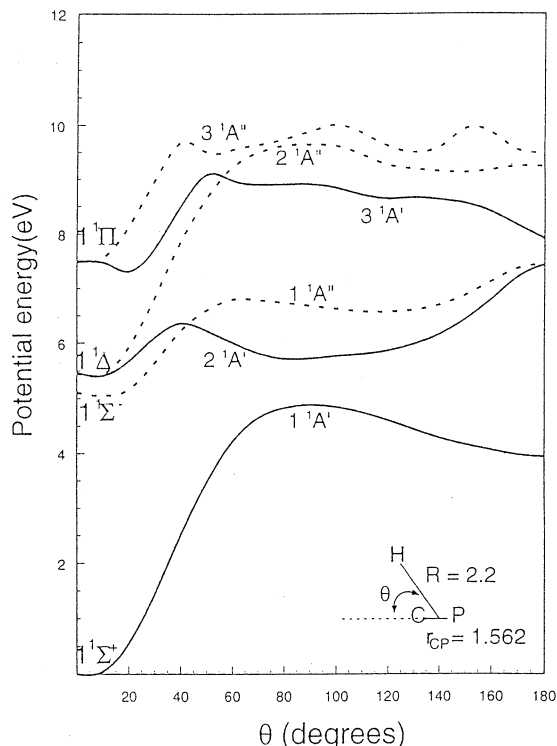


図 2: HCP のポテンシャル曲面 (非直線配置)

分 実 許	前
	後
	75,876
	144,800

## ランタノイド元素のモデルポテンシャルの開発とその応用

Development of Model Core Potential for Lanthanides and their Application for Molecular Calculations.

○酒井嘉子、茂木孝一（九大総理工）

### 1. 研究目的。内容

ランタノイド化合物に対する化学は、その高い触媒活性、高温超伝導、蛍光レーザーの発光中心や磁性材料などの応用面における有用性から関心がもたれ、実験的研究が盛んに行われるようになってきた。しかし、ランタノイド化合物に対する理論的研究の進展は、実験的研究のテンポに見合った速度とは言い難い。その第一の原因は、ランタノイド原子 (La~Lu) が多くの電子を持ち、かつ、相対論的効果が大きく、その理論的取り扱いの困難さにある。この困難を避ける一つの方法は、相対論的効果を取り込み、内殻電子を有効内殻ポテンシャルで置き換えることである。われわれはこれまで典型元素や遷移金属元素に対して非相対論的および相対論的モデルコアポテンシャル (MCP) を開発し、これらの MCP が高精度の計算結果を与えることを示してきた。これらの経験を生かし、f-殻に開殻構造を持つランタノイド元素に対して相対論の効果を取り入れた高精度の MCP を新しく開発した。

### 2. 研究方法・計算方法

$N_V$  個の原子価電子をもつ原子の MCP 法のハミルトニアンを次の式で表わす。

$$H(1,2,\dots,N_V) = \sum_{i=1}^{N_V} h_{mcp}(i) + \sum_{i>j}^{N_V} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

$$h_{mcp}(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{mcp}(r_i) + \sum_c B_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (2)$$

$$V_{mcp}(r) = -\frac{Z - N_c}{r} \left[ 1 + \sum_i^3 A_i \exp(-\alpha_i r^2) + \sum_j^3 A_j r \exp(-\alpha_j r^2) \right] \quad (3)$$

ここで、 $Z$  は原子番号、 $N_c$  は内殻電子数、(2)式の  $V_{mcp}$  は MCP、 $\sum_c B_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c|$  はエネルギーシフト演算子、 $\{\psi_c\}$ , ( $c=1s, 2s, \dots$ )、は内殻電子の軌道関数、 $\{A_i, \alpha_i; A_j, \alpha_j\}$  は決定すべき MCP のパラメータである。本研究では、各ランタノイド元素に対して、5s 5p 4f 5d 6s 電子を価電子として取扱い、内殻電子からの影響はこれまで発表した典型元素や遷移金属元素の MCP と同様に (3) 式の球対称ポテンシャルを用い、6 項のガウス型関数で表した。ポテンシャル・パラメータおよび価電子の基底関数は  $5s^2 5p^6 4f^n 6s^2$  の電子配置をもつ中性原子に対して Cowan-Griffin のレベルでの擬相対論 Hatre-Fock (QRHF) の数値解をよく再現するように決定した。なお、d 電子の基底関数は  $5s^2 5p^6 4f^{n-1} 5d^1 6s^2$  電子配置の QRHF 数値解を再現するように決定した。

### 3. 研究成果

#### a) 原子およびイオンに対する MCP-HF のテスト

得られた MCP を用いて HF 計算を行ない、原子と +1 から +3 価までのイオンについて、QRHF 値の再現性をテストした。例として、MCP-HF 計算による Pr ( $^4I, 4f^3 6s^2$ ) の 4f 及び 6s 軌道、 $rR(r)$ 、と Reference の QRHF の軌道を図 1 に示す。実線が QRHF で点線が MCP-HF による軌道である。どの軌道も内部まで参照の軌道をよく再現しているのがわかる。上記の Pr の基底状態と  $Pr^{2+}$  の ( $^4I, 4f^3$ )、

(<sup>4</sup>H, 4f<sup>2</sup>6s<sup>1</sup>)、(<sup>4</sup>J, 4f<sup>2</sup>5d<sup>1</sup>) 状態とのエネルギー差は各々 14.29eV (14.32)、16.79eV (16.95)、15.22eV (15.38)、となり ( )内の MCP 値は QRHF 値をよく再現出来ている。

b) CeO(<sup>3</sup>Φ)分子の CASSCF 及び SDCI 計算

Ce の 12 電子、O の 6 電子、合計 18 電子をあらわに取り扱い、MCP 法による計算を行なった。基底関数は Ce と O に対して各々 (77111/611\*1\*1\*/4111/312)、(211/2111\*/1\*1\*) である。1\*は追加した関数であり、Ce には 3 個の p 関数、O には 1 個の p と 2 個の d 関数を加えている。CASSCF では Ce の 5s、5p 電子を凍結して 11 軌道 10 電子を考慮したが、SDCI では 18 電子全ての 1、2 電子励起を考慮した。得られた結果を表 1 に示す。なお、Dolg 等の ECP 計算の結果及び実験値も同表に示した。表中、Davidson の補正をした値を SDCI+Q と示す。核間距離  $r_e$ 、伸縮振動数  $\omega_e$  の実験値との一致は非常によい。2 つの f 関数を加えて基底関数を改良すると、SDCI+Q の  $D_0$  は 0.22eV 改良される。なお、実験値から spin-orbit の効果を推定して補正を行ない、さらに zero point energy 補正を行なうと、 $D_0=7.96\text{eV}$  となり、実験値 8.18eV との非常によい一致が得られた。

今回の MCP の開発により、系統的に Li から Rn までの全ての原子についての MCP が完成したので、今後は Gaussian や Gamess 等の汎用プログラムへの MCP の移植を進める予定である。

図 1 Pr (<sup>4</sup>I, 4f<sup>3</sup>6s<sup>2</sup>) の原子価軌道  $rR(r)$  (実線は QRHF、点線は MCP による値)

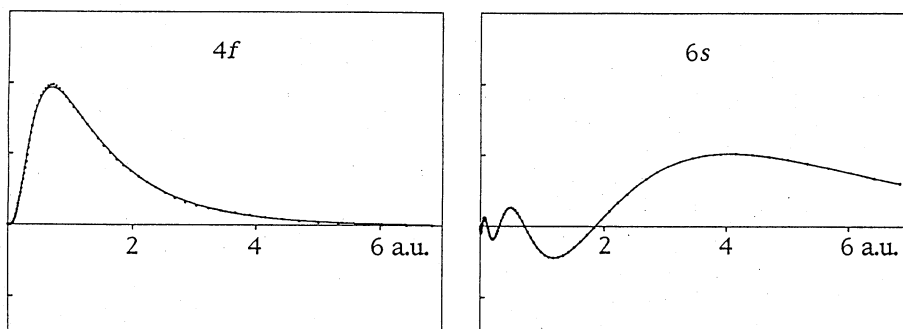


表 1 CeO (<sup>3</sup>Φ) の結果

	本研究			Dolg et al.		Dolg et al. (f-electrons in core)		実験値
	CASSCF	SDCI	SDCI+Q	SDCI	SDCI+Q	SDCI	SDCI+Q	
$r_e$ (Å)	1.840	1.808	1.816	1.818	1.827	1.960	1.974	1.820
$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	848	877	866	854	834		769	862
$D_0$ (eV)	7.94	7.41	7.67 (7.59)	6.40	6.95	5.52	5.87	8.18
			(7.89)					

( )内の値は f-関数を入れた基底関数による計算値。なお実験値は  $D_0$  である。

4. 発表・出版実績または予定

- 酒井 第 23 回日本化学会九州支部夏期セミナー、1998 年 7 月 九重  
 酒井、三好、館脇 J. Mol. Struct. (Theochem), 451, 143 (1998).  
 三好、酒井、田中、正村 J. Mol. Struct. (Theochem), 451, 61 (1998).  
 酒井、茂木、三好 J. Chem. Phys. に投稿中

	協前
分	協後
B×6	
実	177,599
許	199,383
	200,000
	200,000

## 融点および沸点近傍における水銀の分子動力学計算

### Molecular Dynamics Calculations of Mercury in the vicinity of the Melting and Boiling Point.

○墨 智成(九大工), 三好 永作(分子研)

#### 【1】序論

我々はこれまで、(1) $N$  粒子系での  $N$  体ポテンシャルエネルギーの 2 体加法近似、(2)2 体項への  $\text{Hg}_2$  基底状態のポテンシャル曲線の採用、を基に液体水銀の分子動力学(MD)計算を行ってきた。この方法により、液体水銀の様々な特性を定性的に説明出来ることが分かってきた。例えば、12-6 レナード-ジョーンズポテンシャルでは現れない液体金属特有の原子間距離程度の波長の減衰集団運動を記述できた。また、金属-非金属転移を含む広い密度領域に渡る熱圧力係数および内部圧力の体積依存性を定性的に再現することが分かった。一方、高密度領域においてこれらの熱力学量を過小評価することから、この 2 体加法近似は低密度液体に対して比較的良好な結果を与えるが、高密度金属領域において精度が劣化することが分かった。そこで、本研究の 1 番目の目的として液体-固体相転移現象に対する  $\text{Hg}_2$  のポテンシャル曲線を用いた 2 体加法近似の評価および 3 体力による寄与について議論する。

この 2 体加法近似は低密度液体に対して比較的良好な結果を与えることから、液体-固体相転移より低密度領域で起きる液体-気体相転移現象に対して良い記述をするだろうと予想される。本研究の 2 番目の目的として、液体-気体相転移現象に対するこの 2 体加法近似の妥当性および 3 体項による影響について議論する。

#### 【2】 $\text{Hg}_2$ の分子軌道(MO)計算

##### [2-1] 計算方法

$\text{Hg}_2$  の基底状態におけるポテンシャル曲線および分光学定数を求めるために、内殻電子は相対論効果を含んだモデル内殻ポテンシャルで置き換え、 $5p$ ,  $5d$ ,  $6s$  電子をあらわ扱った MO 計算を行った。基底関数は  $(s/p/d/f)$  の対称性に対して  $(6111*/511*1*1*/4111*/1*1*)$  の短縮によるガウス型関数(GTFs)を用いた。

水銀原子は  $5d^{10}6s^2$  の閉殻電子構造のため、 $\text{Hg}_2$  の基底状態  $^1\Sigma_g$  はファンデルワールス力により弱く束縛されている。この様なファンデルワールス力の記述には  $5d$ ,  $6s$  電子間の多電子励起による電子相関を考慮する必要があると考えられる。行った MO 計算は、Hartree-Fock(HF)計算に引き続き  $5d$ ,  $6s$  電子間の 1,2 電子励起 CSFs を考慮した SDCI 計算, 4 電子励起 CSFs による寄与を見積る Davidson の補正を加えた SDCI(+Q)計算, および田中等により開発された多電子励起による寄与を多体摂動論により見積る結合電子対 Coupled-Pair Approximation(CPA)計算を行った。HF, SDCI, SDCI(+Q), および CPA 計算は ALCHEMY II ソフトウェアパッケージを用いて行った。

##### [2-2] 計算結果および考察

下の表に  $\text{Hg}_2$  基底状態  $^1\Sigma_g^+$  の解離エネルギー  $D_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 平衡原子間距離  $R_e$  ( $\text{\AA}$ ), 振動数の調和項  $\omega_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ),

および非調和項  $\omega_e \chi_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) を示す。SDCI 計算では、実験値との比較において解離エネルギー  $D_e$  は  $140 \text{ cm}^{-1}$  程小さく、平衡核間距離  $R_e$  は  $0.7 \text{ \AA}$  程長い。4 電子励起 CSFs による寄与を加えた SDCI(+Q) 計算により、 $D_e$  はかなり改善される。多電子励起による寄与を考慮した CPA 計算を行うと、 $R_e$  は随分改善されるものの、 $0.4 \text{ \AA}$  程長い結果となるが、 $D_e$  の計算値 ( $393 \text{ cm}^{-1}$ ) は実験値 ( $380 \text{ cm}^{-1}$ ) と非常に良く一致した。また、その他の CPA 計算により得られた分光定数についても実験値との良い一致が得られた。

Method	$D_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$R_e$ ( $\text{\AA}$ )	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e \chi_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
SDCI	238	4.35	12	0.18
SDCI(+Q)	339	4.14	14	0.20
CPA	393	4.06	15	0.25
CPA (scaling) <sup>a)</sup>	393	3.63	17	0.31
Expt. <sup>b)</sup>	$380 \pm 15$	$3.63 \pm 0.04$	$19.9 \pm 0.5$	$0.26 \pm 0.03$

a) 原子間距離  $r$  は因子  $d=1.12$  を用いてスケールされている(本文参照)。

### [3] 液体水銀の分子動力学(MD)計算

#### [3-1] 計算方法

CPA 計算の  $R_e$  は実験値に比べ  $0.4 \text{ \AA}$  程長く、この誤差は MD 計算を行うと非常に大きなエラーとなり、熱力学量および構造に関する実験データとの比較が困難となる。そのため、本研究では真の  $\text{Hg}_2$  基底状態のポテンシャル曲線に近い 2 体ポテンシャルを得るために、CPA 計算により得られたポテンシャル曲線に関係式、 $u_{CPA}(r) = \phi_{CPA}(rd)$ 、を用いてポテンシャル曲線を改良した。 $d$  はスケール因子であり、 $d$  の値は改良されたポテンシャル曲線が  $\text{Hg}_2$  基底状態の真の平衡核間距離を与える様に、 $d=1.12 (=4.06/3.63)$  を選んだ。これにより、他の分光定数 ( $\omega_e$  および  $\omega_e \chi_e$ ) も実験値と良い一致が得られた。また、多体効果を考慮するために、3 体項に対して Axilrod-Teller 型の 3 体の分散力、

$$u_{AT}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) = \frac{9}{16} I \alpha_p^3 \frac{(1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k)}{r_{ij}^3 r_{ik}^3 r_{jk}^3}$$

を用いた。 $\theta_i, \theta_j, \theta_k$  は三角形  $ijk$  の頂角である。 $I, \alpha_p$  はそれぞれ第一電子励起エネルギーおよび平均分極率である。 $u_{AT}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})$  は密に詰まった正三角形構造 ( $\theta = \pi/3, 5\pi/3$ ) を不安定化させ、直線的配列 ( $\theta = \pi$ ) を安定化させる。水銀原子の基底状態は  $5d^{10}6s^2$  電子配置  $^1S$  であり、基底状態から許容遷移である  $5d^{10}6s^1 6p^1$  電子配置  $^1P^o$  への電子遷移エネルギー  $6.704 \text{ eV}$  を  $I$  として選んだ。また、 $\alpha_p$  に対して気相中の水銀の分極率  $5.1 \text{ \AA}^3$  を用いた。

$u_{CPA}(r)$  を用いた 2 体加法近似および 3 体項  $u_{AT}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})$  を考慮した 3 体加法近似の下で、融点から

沸点に及ぶ温度領域での液体水銀の MD 計算を行った。運動方程式の積分方法は Verlet アルゴリズムであり、時間刻み  $\Delta t=0.005\text{ps}$  による  $N=864$  粒子の等温等圧アンサンブルで行った。2 体加法近似の MD 計算では 1 気圧の下でシャープな液体-固体 1 次相転移を得るために、各温度において少なくとも 400,000 ステップの運動方程式の積分を行った後、30,000 ステップのアンサンブル平均により物理量を計算した。また、液体-気体 1 次相転移近傍では 1,000,000 ステップの運動方程式の積分を行った後、30,000 ステップのアンサンブル平均により物理量を計算した。3 体加法近似は 2 体加法近似に比べ粒子数倍(ここでは 864 倍)の計算量を要するため、30,000 ステップの運動方程式の積分を行った後、4,000 ステップのアンサンブル平均により物理量を計算した。

### [3-2] 計算結果および考察

#### (3-2-1) 液体-固体相転移

2 体加法近似および 3 体加法近似による 1 気圧下でのモル体積( $V$ )の温度依存性を図 3.1 に示す。今後、 $u_{CPA}(r)$ を用いた 2 体加法近似および Axilrod-Teller 型の 3 体項  $u_{AT}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})$ を考慮した 3 体加法近似により MD 計算を行った系をそれぞれ CPA システム(■)および AT システム(●)と呼ぶ。CPA システム(■)において融解温度( $T_m$ )は 403K に得られた。これは実測値の 234.308K に比べ 170K 程度高温であり、 $\text{Hg}_2$  基底状態のポテンシャル曲線による 2 体加法近似は融点を高温側に与えるといえる。一方、AT システム(●)における融点は 350K に得られた。このことから、3 体項による寄与は融解温度を下げる効果があると考えられる。

なぜ 3 体項により融点が下がったのかについて考えてみる。凝集エネルギーと融解温度の関係を示すために 1 気圧下での 1 粒子当たりの内部エネルギー( $e$ )の温度変化を図 3.2 に示す。AT システム(●)と CPA システム(■)との比較から、凝集エネルギーは CPA システムの方が大きく、融解温度が高い。AT システム(●)と AT システムにおける 2 体項  $u_{CPA}(r)$ による寄与(○)の比較から 3 体項は液相、固相共に凝集エネルギーを減少させる。また、3 体項は固相をより不安定化していることが分り、融解温度が 3 体項により低下することと一致している。

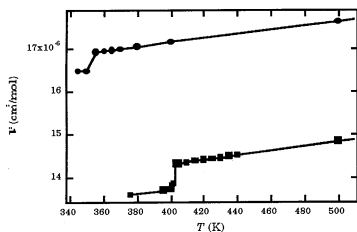


図 3.1. モル体積の温度依存性

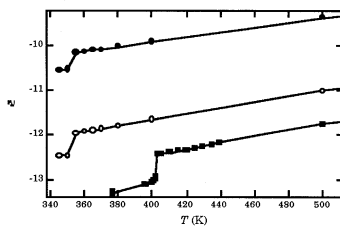


図 3.2. 内部エネルギーの温度依存性

#### (3-2-2) 液体-気体相転移

CPA システム(■)および AT システム(●)の 1 気圧下でのモル体積( $V$ )の温度依存性を図 3.3 に示す。 $\text{Hg}_2$  のポテンシャル曲線による 2 体加法近似は 3 粒子以上が同時に衝突することがほとんど起きない様な状



況、つまり気相において限りなく現実に近い力場を与えらる。従って、この様な2体加法近似は液体-固体相転移現象に比べ液体-気体相転移現象に対して良い記述を与えらる。ところが、CPA システム(■)において沸点( $T_b$ )は 1605K に得られ、これは実測値の 629.73K に比べ 1000K 程度高温であり、予想外の結果である。気-液臨界現象には多体効果が重要であると理論的に指摘されており、また、AT 型の3体力は斥力的であることから、我々は多体力の欠落が沸点に対する 1000K もの過大評価を導いたと考えた。ところが図 3.4 から分る様に、AT 型の3体項(●)ではさらに高温の  $T_b=1680$ K 附近に得られた。

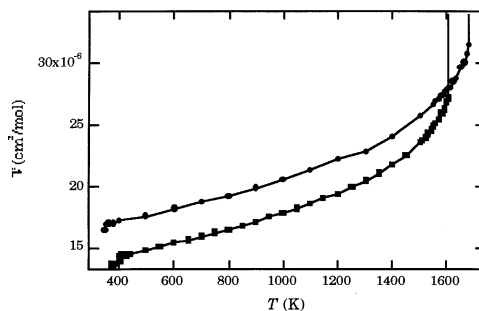


図 3.4. モル体積の温度依存性

### [3] まとめ

本研究では  $Hg_2$  基底状態のポテンシャル曲線  $u_{CPA}(r)$  を用いた 2 体加法近似および 2 体項に  $u_{CPA}(r)$ 、3 体項に Axilrod-Teller 型の 3 体の分散力を用いた 3 体加法近似の下で 1 気圧下での MD 計算を行い、液体-固体相転移および液体-気体相転移現象について調べた。融点の実測値は 234.308K であるのに対して、2 体加法近似では実測値に比べ 170K 程度高温 403K に得られた。一方、沸点は 2 体加法近似により 1605K に得られ、これは実測値の 629.73K に比べ 1000K 程度高温である。以上の結果から、 $Hg_2$  のポテンシャル曲線を用いた 2 体加法近似は融点および沸点を高温側に与えることが明かとなった。これらの実測値からのずれは多体力の欠落に起因している。

融点は 3 体項を考慮することにより、50K 程改善され 350K 辺りに得られた。AT 型の 3 体項は基本的に斥力的であるため、凝集エネルギーが減少し、融点が低下したと考えらる。一方、沸点は 3 体項を考慮することにより、さらに高温の 1680K 附近に得られた。3 体項を考慮したにも関わらず、実測値との十分な一致が得られないことから、AT 型の 3 体項は流水銀に対する適切な 3 体項ではないと考えらる。もともと AT 型の 3 体の分散力は 2 体の分散力を引力部分にもつ 12-6LJ ポテンシャルに対する 3 体効果を記述するものであるが、AT 型の 3 体項が流水銀に対して良い補正を与えなかったことは、 $Hg_2$  基底状態のポテンシャル曲線が 12-6LJ ポテンシャルと大きく異なっていたことから理解される。従って流水銀に対する 3 体力による寄与をきちんと議論するためには、第一原理から MO 法により水銀トライマーのポテンシャル曲面を精密に計算し、それを 3 体項として用いる必要があると考えらる。

分	B×7	協前
実	301,702	
許	480,000	

## 水和エネルギーを導入したタンパク質の立体構造予測シミュレーション

### Prediction of Protein Tertiary Structures with Solvent Contribution

○ 升屋 正人 (鹿児島大工)

#### 1. 研究目的・内容

計算機によるタンパク質の立体構造予測は、二つの理由から困難なものとされてきた。一つは分子内部の自由度が膨大なことである。これにより、系にエネルギー極小状態が無数に存在し、ネイティブ構造(最小エネルギー状態)への到達が難しくなる。もう一つは溶媒の効果の見積もりが困難なことである。タンパク質は水やイオンを含む溶液中に存在しているため、溶媒の効果は無視することはできない。しかし、その効果をどのように見積もるかは複雑な問題である。explicitに溶媒を考慮する方法では計算時間が長くなるためシミュレーションへの導入は難しい。

これまで、最小エネルギー状態に到達するシミュレーションの方法として、徐冷モンテカルロ法(Monte Carlo Simulated Annealing: H. Kawai, T. Kikuchi, and Y. Okamoto, *Protein Engng* **3**, p.85, 1989; Y. Okamoto, M. Fukugita, T. Nakazawa, and H. Kawai, *Protein Engng* **4**, p.639, 1991)およびマルチカノニカル法(Multicanonical Algorithm: U. H. E. Hansmann and Y. Okamoto, *J. Comp. Chem.* **14**, p.1333, 1993; U. H. E. Hansmann and Y. Okamoto, *Physica A* **212**, p.415, 1994)が提唱されている。これらの方法を用いることにより、現実的な時間で最小エネルギー状態に到達できることがすでに示されている。しかし、これまでの研究では溶媒の効果を誘電率として暗に取り入れているに過ぎず、水和エネルギーを計算しているわけではなかった。

そこで本研究では、分子の表面積に比例するという近似を用いて水和エネルギーを高速に計算し、これまで行われていない溶媒の効果を導入したモンテカルロシミュレーションを行った。

#### 2. 研究方法・計算方法

##### 2.1 水和エネルギーの計算

水和エネルギーの計算アルゴリズムとしては様々なものが提唱されている。RISM理論など explicitに溶媒分子を考慮するアルゴリズムの場合、正確に水和エネルギーを求めることができるが、計算に時間がかかるためシミュレーションへの導入は難しいという問題がある。そこで、本研究では、水和エネルギーをタンパク質分子の溶媒接触表面積(solvent accessible surface area)に比例するものとして求める方法を採用した。この方法では、分子と溶媒の相互作用は、溶媒に接している各原子とその周囲に存在している溶媒分子の相互作用の和として表される。原子はいくつかの原子団に分類し、それぞれの原子団ごとに経験的方法により求められているパラメータを用いて溶媒分子の寄与を計算する。溶媒接触表面積は原子と相互作用する溶媒分子の数に比例する値である。

原子団*i*の溶媒接触表面積を $A_i$ 、パラメータを $\sigma_i$ とすると、タンパク質分子の水和エネルギー $E_s$ は次式で求めることができる。

$$E_s = \sum_i \sigma_i A_i \quad (1)$$

原子団の溶媒接触表面積  $A_i$  は分子の構造によって異なる。水和エネルギーの算出にあたっては、溶媒分子の平均半径 (1.4 Å) を原子の van der Waals 半径に加えた半径  $r_i$  を用いて溶媒接触表面積を求めることとする。パラメータとしては、提唱されているもののうち、表1に示す5つのものを採用し、比較検討を行った。用いた記号はそれぞれ、**OONS**(T. Ooi, M. Oobatake, G. Némethy and H. A. Scheraga, *Proc Natl Acad Sci* **84**, p.3086, 1987)、**JRF\_**(J. Vila, R. L. Williams, M. Vásquez and H. A. Scheraga, *Proteins Struct Funct Genet* **10**, p.199, 1991)、**WE92**(L. Wesson and D. Eisenberg, *Protein Sci* **1**, p.227, 1992)、**SCH3**(L. Wesson and D. Eisenberg, 1992)、そして、**SCH4**(C. A. Schiffr, J. W. Caldwell, P. A. Kollman and R. M. Stroud, *Mol Simul* **10**, p.121, 1993)である。**OONS**は低分子の熱測定による実験結果を元に求めたもの、**JRF\_**はBPTIのネイティブ類似構造のシミュレーション用に求めたもの、**WE92**と**SCH3**は真空からオクタノールへの移行エネルギーを求めた実験結果を真空中から水への値とするために2つの補正方法を用いて補正したものの、そして、**SCH4**はいくつかのパラメータをAMBERの構造エネルギーを補完するように補正したものである。**OONS**と**JRF\_**はECEPP/2、**WE92**と**SCH3**はCHARMmの構造エネルギーを補完するようにそれぞれ値が定められている。

表 1: 評価した5つのパラメータ (Atomic Solvation Parameters)。水和エネルギーの計算は水素原子をC、N、O、Sそれぞれに組み込んだUnited Atomモデルで行う。半径の単位はÅ、パラメータの単位はkcal/mol/Å<sup>2</sup>。

		Radius	OONS	JRF_		Radius	WE92	SCH3	SCH4
Aliphatic	C	2.00	0.008	0.216	Carbon	C	1.90	0.012	0.0325
Aromatic	C	1.75	-0.008	-0.678	Non-charged	O	1.40	-0.116	-0.113
Carbonyl/carboxyl	C	1.55	0.427	-0.732	Charged	O	1.40	-0.175	-0.116
Amide	N	1.55	-0.132	-0.312	Non-charged	N	1.70	-0.116	-0.113
Carbonyl/carboxyl	O	1.40	-0.038	-0.262	Charged	N	1.70	-0.186	-0.169
Hydroxyl	O	1.40	-0.172	-0.910	Sulfer	S	1.80	-0.018	-0.017
Sulfer	S	2.00	-0.021	-0.281					

## 2.2 表面積の計算

分子の表面積の計算方法には解析的なものと数値的なものの2つが提唱されている。解析的なものは正確ではあるが、計算に時間がかかる、場合によっては発散し表面積を求めることができない、といった問題がある。このため、われわれは数値的なものを採用することとした。数値的な方法では球の表面に点を分布させ、点の数を数えることにより表面積を求める。このため点の分布の方法が精度に大きく影響することが知られている。

球の表面に均等に分布させることのできる点の数は最大12個である。これ以上の点を分布させる場合には、均等に点を分布させるアルゴリズムが必要となる。本研究では、正20面体の各面を構成する3つの辺に囲まれた球面を三角形パッチで分割するもの(icosahedral tessellation)を用いて、表面積の計算を行った。

分子の表面積は以下の手順で求める。

1. 分子に含まれている各原子  $i$  の中心の座標  $(x_i, y_i, z_i)$  と半径  $r_i$  を与える。
2. すべての原子  $i$  について、原子  $j (i \neq j)$  によって覆われている表面上の点をマークする。
3. マークされていない点をカウントし、次式で表面積  $A$  を算出する。

$$A = 4\pi \sum_i r_i^2 \frac{n_i}{N} \quad (2)$$

ここで、 $n_i$  は、原子  $i$  の表面上の点のうち、マークされていない点の数、 $N$  は一つの球上に分布させた点の数である。

本研究では計算の初期段階で空間を立方体に分割することで高速化を図った。単位立方体の一辺の長さは、原子半径のうち最大のものの2倍とする。各立方体についてそれ自身とその近傍の26の立方体、あわせて27の立方体の中だけを考慮することにより計算の効率化が可能となる。これは、その他の立方体に含まれている原子が注目している立方体中の原子と交わることはないためである。

立体構造予測シミュレーションでは数十万回の再計算が必要となるが、本研究の方法を用いることにより、水和エネルギーを考慮しない場合と比べて高々4倍程度の時間でシミュレーションが可能となった。

### 3. 研究成果

#### 3.1 パラメータの評価

5種類のパラメータを用いて水和エネルギーを計算した結果を表2に示す。この結果から、**OONS**、**WE92**、**SCH3** が妥当な結果を与えることが明らかとなった。

表 2: Protein G(PDB ID: 1PGA) の5つの構造の水和エネルギー (kcal/mol)。Native 構造は PDB より、その他の構造は真空中のモンテカルロシミュレーションによって得られたエネルギー極小構造。

	Native	1	2	3	4	5
OONS	-112.74	-76.53	-79.79	-83.69	-82.74	-75.62
WE92	-173.72	-134.67	-118.31	-124.86	-134.56	-109.13
SCH3	-167.86	-144.34	-127.97	-133.50	-138.45	-122.77
JRF	-317.28	-84.50	-345.64	-166.48	-158.69	-256.07
SCH4	-66.67	-1.17	0.69	6.97	-18.27	32.64

#### 3.2 Human Parathyroid Hormone のシミュレーション

Human Parathyroid Hormone Fragment(PDB ID: 1HPH) を対象とした真空中の立体構造予測シミュレーションでは、ヘリックスは生成されるもののNMR法によって求められた立体構造とは一致していなかった。その位置は VAL2 から ASN10 の1ヶ所のみで、NMR法により得られた構造における GLN6 から HIS9 と SER17 から LYS27 の2ヶ所のヘリッ

クスとは大きく異なっている。しかし、本研究の方法によって水和エネルギーを組み込んでシミュレーションを行うことにより、2ヶ所のヘリックス位置がほぼ一致する結果が得られた(図1)。パラメータとしてはOONSを用いている。シミュレーションによって得られたエネルギー最小構造においては、ILE5からHIS9とLEU15からLEU28の2ヶ所にヘリックスが生成され、真空中のシミュレーションでは生成されなかった長い方のヘリックスをはじめて得ることができた。

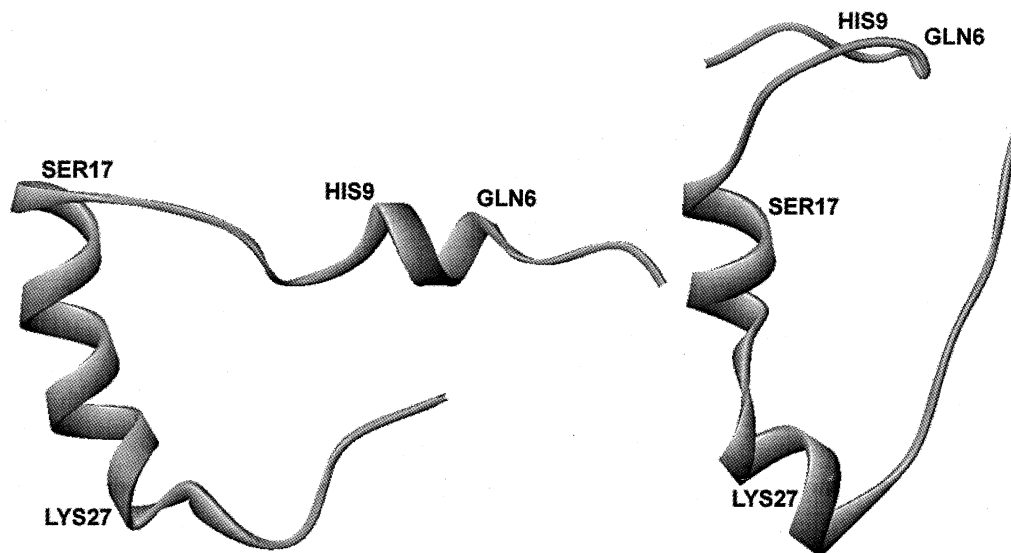


図 1: Human Parathyroid Hormone Fragment: 左はNMR法により得られた立体構造、右は立体構造予測シミュレーションの結果。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 升屋正人, 第9回情報処理学会九州支部若手の会セミナー, 1998年7月, 霧島.
- 升屋正人, 岡本祐幸, 第9回理論化学シンポジウム, 1998年8月, 瀬戸.
- Masato Masuya, IMS International Workshop on Protein Stability and Folding, 1999年1月, 岡崎.
- Masato Masuya and Yuko Okamoto, Protein Science, 投稿予定.

分	B×8	協後
実	38,916	
許	40,000	

原子の電子状態の精密計算

Theoretical Study of Electronic States of Atoms

○長内有 (青森大)

## 1. 研究目的・内容

配置間相互作用 (CI)法により、1電子波動関数基底および電子配置関数基底に対する CI エネルギーと波動関数の収束性に細心の注意を払って、原子のイオン化エネルギー、励起エネルギー、電子親和力を精密に求めることがこの一連の研究の目的である。今回は、Ca 原子の  $4s^2S$ 、 $3d^2D$  および  $4p^2P^o$  へのイオン化エネルギー、 $3d4s^1D$  への励起エネルギーおよび電子親和力の計算を行った。

$Ca^-$  の束縛状態の存在は、1987 年に初めて理論的に予測されるとともに実験的に観測された。以来、Ca 原子の電子親和力に関して理論的にも実験的にも多数の研究がなされてきた。理論計算によって得られた親和力は 0 から 130 meV まで大きくばらついており、観測値にもそれほど大きくはないが類似のばらつきが認められる。

理論計算では、電子親和力は中性原子と陰イオンに対して別々に計算されたエネルギーの差として求められる。従って、電子親和力を高い精度で求めるためには、両者を同じ精度で記述しなければならない。さらに、電子親和力は極めて小さな量であるので、以下に述べる可能なすべての効果を考慮する必要がある。

(1) 価電子の相関。価電子の相関は電子親和力の主たる要因と考えられ、過去の理論計算のいずれにおいても考慮されている。中性原子では価電子が 2 個であるのに対し、陰イオンは 3 個の価電子を持つので、同精度に記述するのは陰イオンの方がはるかに困難である。従って、価電子の相関のみを考慮したのでは、電子親和力は過小評価されるはずである。しかし、価電子の相関のみを考慮した過去の計算は、いずれも観測値より大きな親和力を与えている。

(2) 内殻電子の効果。上記の事実は内殻電子の効果が中性原子と陰イオンとで異なることを示している。過去の計算には内殻電子の効果をも考慮したものもあるが、そのほとんどがモデルポテンシャルを用いたものである。モデルポテンシャルを用いる限り、例えば cut-off radius のようなパラメタという曖昧さが必ず残存する。

(3) 相対論の効果。両者の間での相対論効果の違いも考慮する必要がある。相対論効果を含めた計算もいくつかあり、微細構造についての最近の報告もある。

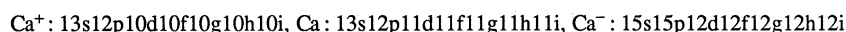
## 2. 研究方法・計算方法

本研究では、価電子の相関については full CI の極限を求めた。Ca は価電子が 2 個であるので、Hartree-Fock configuration からの 1, 2 電子励起 CI (SDCI) がそのまま用いた基底関数内での valence full CI となる。一方、 $Ca^-$  は価電子が 3 個であるので、参照関数を系統的に増やしながら SDCI 計算を繰り返し、これを外挿して valence full CI の極限を求めた。内殻電子の効果は、最も重要な  $3s$  および  $3p$  電子の励起を許すことによって考慮する。このとき、内殻電子の相関エネルギーへの寄与は価電子のそれに比べて非常に大きいので、限られた少数の参照関数からの SDCI では、価電子の相関が充分記述されない。この問題の理想的な解決法の 1 つとして valence full の参照関数空間からの SDCI が考えられが、実行不可能であるので、参照関数に重要な valence configuration を加えながら SDCI 計算を繰り返し、CI エネルギーと波動関数の収束性を調べた。いずれにおいても、各  $l$  の基底関数のエネルギー低下への寄与を求め、それを外挿して実際には用いなかった  $l \geq 7$  の基底関数の寄与を見積もった。以上の電子相関の研究には、原子用の配置間相互作用プログラム ATOMCI を用いた。ATOMCI は非相対論的定式化によるので、RGASP2 プログラムを用いて Dirac-Fock 計算を別個に行い、非相対論的 Hartree-Fock 計算との結果の比較によって相対論の効果を見積もった。

ここで採用した計算方法の妥当性を調べるために、同じ計算手法を  $4s^2S$ 、 $3d^2D$  および  $4p^2P^o$  へのイオン化と  $3d4s^1D$  への励起にも適用した。 $Ca^+$  は価電子が 1 個であるので、Hartree-Fock configuration が valence full configuration そのものであり、前述の理想が容易に実現できる。しかし、上記 3 つのイオン化状態の間のエネルギー差を正確に求めること自体それほど容易な問題ではない。一方、 $3d4s^1D$  は、 $3d$  軌道が占有されているうえに  $4p^2$ 、 $3d^2$ 、 $3d5s$  などから摂動を受けるため非常に複雑な状態であり、計算手法の妥当性に対して電子親和力よりも一層厳しい試験を提供するものと考えられる。

### 3. 研究成果

今回の計算に用いた基底関数は、次のような  $l=0\sim6$  の Slater 型関数である。



内殻電子の相関を考慮した計算で最大規模のものは、 $4s^2^1S$  で約 61,000 次元であった。 $3d4s^1D$  と  $4s^24p^2P^o$  については、現在計算の途中であるが、それぞれ、およそ 300,000 および 1,000,000 次元の CI を解く必要がある。ただし、そのまま解くのは実際的ではないので、150,000 および 250,000 次元程度の摂動選択 CI を行う。

下表に示すように、価電子の相関のみを考慮した計算で得られた  $Ca$  原子の 3 つのイオン化エネルギーは観測値と 0.18 ~ 0.40 eV 異なる。価電子の相関を適切に記述できるように拡張した参照関数空間からの  $3s$  および  $3p$  電子の励起も含めた SDCI 計算によって、内殻電子の電子相関を適切に考慮することにより、このずれを 0.01 ~ 0.08 eV にまで小さくすることができた。 $3d4s^1D$  への励起エネルギーと電子親和力は、価電子の相関のみを考慮した計算では、それぞれ 0.32 および 0.06 eV ほど観測値と異なるが、内殻電子の電子相関を考慮することにより、この差を 0.10 および 0.005 eV 程度に小さくできる見込みである。

また、 $3s$  および  $3p$  電子の励起を許して内殻電子の影響を考慮する際、参照関数空間の拡張に伴って CI 波動関数が劇的に変化することが確かめられた。

TABLE Energies with respect to  $4s^2^1S$ .

	$Ca^+$			$Ca$	$Ca^-$
	$4s^2S$	$3d^2D$	$4p^2P^o$	$4s3d^1D$	$4s^24p^2P^o$
HF	5.1203	7.0674	8.0125	3.0209	
+ relativistic effect	5.1363	7.1994	8.0688	3.1885	
SDCI for the electrons outside Ar-like closed shell					
	5.9087	7.8559	8.8010	2.8634	-0.0752
+ contribution from $l \geq 7$	5.9090	7.8563	8.8013	2.8633	-0.0753
+ relativistic effect	5.9251	7.9883	8.8577	3.0310	-0.0639
SDCI for the electrons outside Ne-like closed shell					
	6.0624	7.6935	9.1229		
+ contribution from $l \geq 7$	6.0627	7.6873	9.1231		
+ relativistic effect	6.0788	7.8193	9.1794		
observed	6.1132	7.8102	9.255	2.7090	-0.043 ± 0.007 -0.0184 ± 0.0025 -0.0175 - 0.004 + 0.002 -0.0215 ± 0.0025

### 4. 発表・出版実績または予定

長内、野呂、三好

分子構造総合討論会、99年10月大阪 発表予定

長内、野呂、三好

Phys. Rev. A 投稿予定

分	CA4 施
実	141,036
許	140,000

○郷信広、木寺詔紀、北尾彰朗、木下賢吾、鄭誠虎、松本淳、石田和博、宮下治、金城玲、城地保昌、定浪圭史、森大樹、亀田倫史、小池亮太郎、森次圭（京大・理）

## 1. 研究目的・内容

ここでは、 $\lambda$ リプレッサーとDNAの相互作用の研究について報告する。本研究の目的は、転写を阻害する蛋白質である $\lambda$ リプレッサーが、それと結合する二重らせんDNAに及ぼす影響を調べることである。転写の際には、DNAが部分的に解かれる必要があるわけであるが、そのためには、相補的な塩基対が切られなくてははいけない。塩基対の切れやすさを表す量として、相補的な塩基対の相対配置を記述する変数 (complementary base-pair parameters: shear, stretch, stagger, buckle, propeller twist, opening) の熱揺らぎ量に注目し、解析を行った。これらの熱揺らぎ量の計算手法は、本研究において我々が新たに開発したものである。そして、リプレッサーと結合していない自由な状態にあるDNAに対して行った解析の結果と比較することによ

## 2. 研究方法・計算方法

計算手法は、二面角系における基準振動解析法 (NMA) である。この方法は、分子の立体構造エネルギーを、その極小点近傍において2次式で表す調和近似に基づき、分子の運動を時間的・空間的に異なった性質を持つ成分 (モード) に分解して、その特徴を調べようとするものである。この方法では、立体構造の種々の揺らぎおよびそれから導かれる物理量の計算が明確にしかも容易に行える利点があり、その結果は生体高分子の動的構造に関する多くの実験データをよい精度で説明してきた。

計算機プログラムには FEDER/2N を用いた。これは、通常、蛋白質立体構造エネルギーの極小化および基準振動解析用のプログラムである FEDER/2 に改良を加え、核酸分子の解析もできるようにしたものである。詳しく述べれば、二面角座標系では、核酸分子を構成する糖の環状構造は、剛体として扱わざるをえない。ところが、この構造は、パッカリング運動とよばれるフレキシブルな構造変化をすることが知られており、この構造変化が、分子全体の運動に大きな影響を与えうるので、この扱いは不適切である。そこで、擬回転変数と呼ばれる変数を導入することにより、この環状構造の内部運動を可能とした。力場としては、AMBER94 を用いた。また、誘電率として、距離依存性のシグモイダル関数を用いて、遠距離クーロン相互作用では、水の影響を取り込み、短距離の相互作用では、水素結合が最適になるようにしている。



### 3. 研究成果

表1には、基準振動解析により求められた基準振動数のうち、5つの最低振動モードの振動数を、複合体および単体のDNAのそれぞれに対して示した。この表を見ると、単体DNAでは見られる低い振動数を持ったモードが、複合体においては見られないことが分かる。(複合体の最低振動数は、単体DNAの5番目と6番目の最低振動数の間)。これは、複合体ではDNAの内部運動が抑えられていることを示唆している。実際、図1に示すように複合体中のDNAの原子の熱揺らぎは、単体DNAのそれよりもかなり小さい。基準振動解析では、原子の熱揺らぎは各モードからの寄与の総和として表されるのであるが、この図には、単体DNAにおける最低5振動モード(これらのモードの振動数は、複合体の最低振動数より小さい)以外からの寄与の総和が同時に示してある。この値は、複合体中のDNAの原子の熱揺らぎに接近していることが分かる。単体DNAの最低5振動モードを詳しく調べると、おもにDNAらせん軸に垂直な方向への曲げ運動を表すことが分かった。このことから、複合体中では、特にDNAの曲げ運動が抑えられているといえる。このことは、複合体の立体構造から理解できる。つまり、図2に示すように、リプレッサー蛋白質中に2箇所ある Helix-Turn-Helix (HTH) 領域が、DNAとの主な接触領域であり、これらはDNAのらせん軸に沿って離れた位置にある。このように、らせん軸に沿った2箇所接触があるので、DNAの曲げ運動は抑えられると思われる。次に、相補的な塩基対の相対配置を記述する変数

表1 低振動モードの振動数

構造	振動数 (cm <sup>-1</sup> )				
蛋白質・DNA 複合体	2.26	2.90	3.14	3.75	4.36
単体のDNA	0.800	0.873	1.60	1.71	2.08

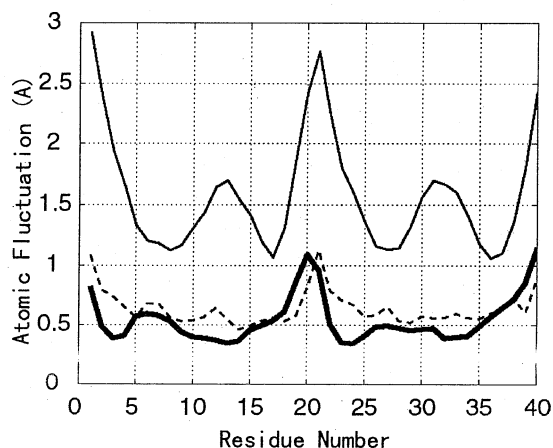


図1. DNA主鎖原子(C4')の揺らぎ。太実線: 複合体中のDNA、細実線: 単体のDNA、破線: 単体DNAの原子の熱揺らぎへの最低5振動モード以外のモードからの寄与。Residue numberの1-20は、二重らせんの第1鎖上、21-40は第2鎖上にある。

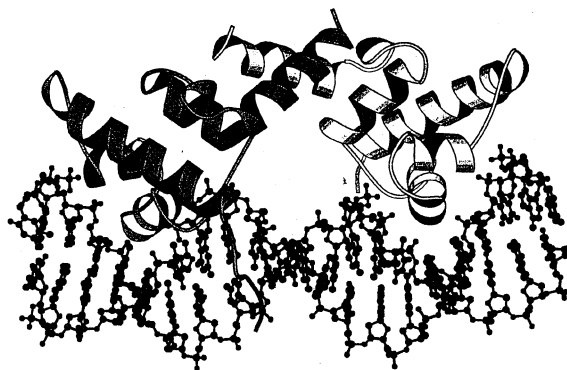


図2.  $\lambda$  repressor-operator 複合体の立体構造

このように、らせん軸に沿った2箇所接触があるので、DNAの曲げ運動は抑えられると思われる。次に、相補的な塩基対の相対配置を記述する変数

(complementary base-pair parameters) の熱揺らぎ量の解析を行った。図3には、変数の opening および shear の熱揺らぎ量を示してある。Opening 変数のように残基番号によって大きな変化が見られた(配列依存性が見られた)のは、opening のほかに buckle と stretch であり、その他の変数は shear 変数のように、なだらかな変化が見られた。図3には、図1と同様に、複合体中のDNAおよび単体DNAでの、これらの変数の熱揺らぎ量、さらには、単体DNAの最低5振動モード以外のモードからの寄与の総和が示してある。原子揺らぎの場合と同様に、複合体中のDNAにおける変数の熱揺らぎは、単体DNAのそれよりもかなり小さい。また、単体DNAにおける5つの低振動モード以外のモードからの寄与の総和は、複合体中での変数の熱揺らぎに接近している。これらの結果は、ここに示した opening 変数や shear 変数以外の変数でも共通に見られた。複合体において、これらの変数の熱揺らぎ量が小さいことは、相補的な塩基対が壊れにくいことを示している。

DNAが転写される際には、部分的にDNA二重らせんが解かれる必要があることを考えれば、このことは転写を阻害する蛋白質であるリプレッサーの働きを示している。さらに、単体DNAにおいて5つの低振動モード(主に曲げ運動を表す)以外のモードからの寄与の総和が、複合体中での熱揺らぎに接近していることは、複合体で熱揺らぎの小さい原因がDNAの曲げ運動の抑圧にあることを示している。このことから、リプレッサー蛋白質はDNAの曲げ運動を抑えることによって、リプレッサーとしての働きをしていると考えられる。

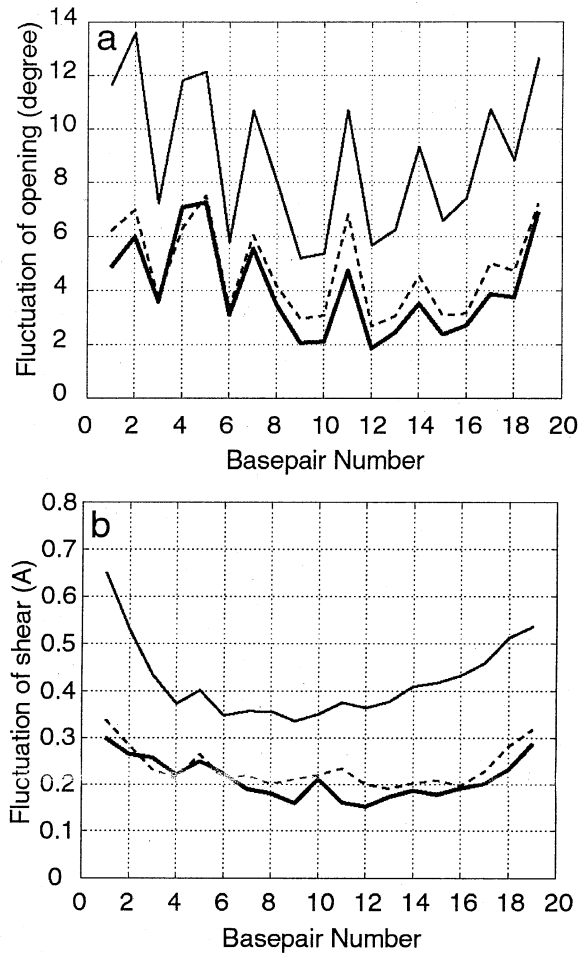


図3. Complementary base-pair parameterの熱揺らぎ。太実線、細実線、破線については、図1と同じ。 a; opening, b; shear

4. 発表・出版実績または予定

- 1) G. Basu, A. Kitao, A. Kuki and N. Go, Protein Electron Transfer Reorganization Energy Spectrum from Normal Mode Analysis. I.Theory, *J. Physical Chemistry*, 102, 2076-2084, (1998)
- 2) G. Basu, A. Kitao, A. Kuki and N. Go, Protein Electron Transfer Reorganization Energy Spectrum from Normal Mode Analysis. II. Application to Ru-modified Cytochrome c, *J. Physical Chemistry*, 102, 2085-2094, (1998)
- 3) Y. Sugita, A. Kitao and N. Go, Computational analysis of thermal stability: effect of Ile→Val mutations in human lysozyme, *Folding & Design*, 13, 173-181, (1998)
- √4) T. Yamato, N. Niimura and N. Go, Molecular Dynamics Study of Femtosecond Events in Photoactive Yellow Protein After Photoexcitation of the Chromophore, *Proteins: Structure, Function and Genetics*, 32, 268-275, (1998)
- 5) 郷 信広, 蛋白質の理論研究, *学術月報*, 51, 27-30, (1998)
- 6) A. Kitao, S. Hayward and N. Go, Energy Landscape of a Native Protein: Jumping-Among-Minima Model, *Proteins: Structure, Function and Genetics*, 33, 496-517, (1998)
- 7) K. Kinoshita, K. Sadanami, A. Kidera and N. Go, Structural Motif of Phosphate Binding Site Common to Various Protein Superfamilies: An All-against-all Structural Comparison of Protein-Mononucleotide Complexes, *Protein Engineering*, 12, 11-14, (1999)
- 8) O. Miyashita and N. Go, Pressure Dependence of Protein Electron Transfer Reaction Theory and Simulation., *J. Phys. Chem.*, 103, 562-571, (1998)
- 9) H. Ishida, Y. Nagai, and A. Kidera, Symplectic Integrators for Molecular Dynamics of Protein in Water, *Chem. Phys. Lett.*, 282, 115-120 (1998).
- 10) H. Shirai, N. Nakajima, J. Higo, A. Kidera, and H. Nakamura, Conformational sampling of CDR-H3 in antibodies by multicanonical molecular dynamics simulation, *J. Mol. Biol.*, 278, 481-496, (1998)
- 11) K. Maenaka, M. Matsushima, G. Kawai, A. Kidera, K. Watanabe, R. Kuroki, and I. Kumagai, Structural and functional effect of Trp-62 Gly and Asp-101 Gly substitutions on substrate-binding modes of mutant hen egg-white lysozymes, *Biochemical J.*, 333, 71-76, (1998)
- 12) H. Ishida, Y. Jochi, and A. Kidera, Dynamic structure of subtilisin-eglin C complex studied by normal mode, *Proteins, Struct. Funct. Genet.*, 32, 324-333, (1998).
- 13) H. Ishida and A. Kidera, Canonical molecular dynamics of a protein in water by high-order decomposition of Liouville operator, *J. Chem. Phys.*, 109, 3276-3284, (1998).
- 14) K. Mitsuoka, T. Hirai, K. Murata, A. Miyazawa, A. Kidera, Y. Kimura, and Y. Fujiyoshi, Charge distribution in the refined structure of bacteriorhodopsin based on electron crystallography, *J. Mol. Biol.*, 286, 861-882, (1999)

分	CA7 施
実	141,811
許	280,400

遷移金属錯体の構造と反応： Rh<sub>2</sub><sup>5+</sup> 錯体ならびに Ir<sub>2</sub><sup>5+</sup> 錯体の電子状態

Structure and Reaction of Transition Metal Complexes: Electronic

Structure of Rh<sub>2</sub><sup>5+</sup> and Ir<sub>2</sub><sup>5+</sup> Complexes

○川村尚 (岐阜大・工)、海老原昌弘 (岐阜大・工)、寺嶋千裕 (岐阜大・工)

### 1. 研究目的・内容

クラスター錯体における金属原子間結合に関わる軌道と配位子軌道との混合を評価し、さらにこれを大きくすることを目指し本研究を進めた。これは、金属原子上の軌道を配位子にまで非局在化させ、配位子間の電子的相互作用を介して、金属原子間結合に関わる軌道を含む大きな電子非局在化系を構築することを目標とするものである。

(1) 第3遷移系列元素では金属原子・配位子間相互作用が大きいと期待される。そこで、新しい Ir<sub>2</sub><sup>4+</sup> 錯体を合成し、そのカチオンラジカルの ESR 結果と DFT 計算結果を比較し、DFT 計算の有用性を検討した。

(2) 電子供与性の架橋配位子をもつ Lantern-type Rh<sub>2</sub><sup>5+</sup> 錯体の不對電子軌道  $\delta_{\text{RhRh}}^*$  は架橋配位子  $\pi$  系に非局在化することは定性的には確立している。今回、芳香族架橋配位子をもつ Lantern-type Rh<sub>2</sub><sup>5+</sup> 錯体の <sup>1</sup>H NMR の常磁性シフトから、架橋配位子の  $\pi$  スピン密度分布を評価した。この実験結果と DFT 計算を比較し、不對電子軌道  $\delta_{\text{RhRh}}^*$  の架橋配位子  $\pi$  系への非局在化の機構を調べ、更に計算に基づきこのような非局在化が大きくなる錯体について検討した。

### 2. 研究方法・計算方法

Gaussian 94/98 を用い、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。遷移金属原子 (Ir, Rh) に対しては Hay-Wadt の ECP を用い、基底関数は Gaussian 94/98 組み込みの LANL2DZ の関数系を用い、軽原子 (Cl, H, C, N, O) には、6-31G 基底関数系を用いた。重典型元素 (Cl) には更に Huzinaga の single primitive polarization function を付け加えた。d 軌道関数は 5 つの直交型 d 関数を採用した。また、[Ir<sub>2</sub>( $\mu$ -OAc)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>py<sub>2</sub>]<sup>+</sup> については、Ir に対して SDD ECP ならびに基底関数系を適用した計算も行った。

### 3. 結果と考察

(1) Ir<sub>2</sub><sup>5+</sup> 錯体の不對電子軌道の ESR による帰属結果と DFT 計算の比較。

新しい Ir<sub>2</sub><sup>4+</sup> 錯体、[Ir<sub>2</sub>( $\mu$ -OAc)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (1: L = PPh<sub>3</sub>; 2: L = py) を合成し、これらのカチオンラジカルの ESR を調べた。ESR の結果は、1<sup>+</sup> の不對電子軌道は  $\sigma_{\text{IrIr}}$  であり、不對電子は軸配位子 PPh<sub>3</sub> のローンペア軌道に約 0.1 程度非局在化していることを示した。一方、2<sup>+</sup> の不對電子軌道は  $\delta_{\text{IrIr}}^*$  であることが示された。これに対して、B3LYP ポテンシャルを用いたモデル錯体、[Ir<sub>2</sub>( $\mu$ -O<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (1m<sup>+</sup>: L = PH<sub>3</sub>; 2m<sup>+</sup>: L = py) の DFT 計算の結果は、以下の通りであった：1m<sup>+</sup> の不對電子軌道は 1<sup>+</sup> の実験結果を再現して不對電子軌道は  $\sigma_{\text{IrIr}}$  であった；しかし、2m<sup>+</sup> の不對電子軌道も  $\sigma_{\text{IrIr}}$  と計算され、2<sup>+</sup> の不對電子軌道が  $\delta_{\text{IrIr}}^*$  であるという実験結果を再現しなかった。そこで、ECP ならびに基底関数系として G98 組み込みの SDD セットを用いて B3LYP 計算をおこなったが、2m<sup>+</sup> の基底状態における不對電子軌道は  $\sigma_{\text{IrIr}}$  と計算された。また、最低励起状態における不對電子軌道は  $\pi_{\text{IrIr}}^*$  と計算され、不對電子軌道が  $\delta_{\text{IrIr}}^*$  であるという実験結果を再現しなかった。

(2) 芳香族架橋配位子をもつ Rh<sub>2</sub><sup>5+</sup> 錯体の不對電子の配位子上への非局在化。

Fig. 1 に示される錯体カチオンラジカル、[Rh<sub>2</sub>(mhq)<sub>4</sub>py]<sup>+</sup> (3<sup>+</sup>; Hmhq = 2-hydroxy-4-methylquinoline)

の<sup>1</sup>H NMRにおける常磁性シフトから、架橋配位子 (mhq) の炭素上の $\pi$ スピン密度を実験的に評価した。 $3^+$ における架橋配位子 (mhq) へのスピン非局在化機構を調べるため、hq ラジカル (4; Hhq = 2-hydroxy-quinoline) ならびにカチオンラジカル Hhq<sup>+</sup> ( $5^+$ ) の $\pi$ スピン分布を、B3LYP/6-31G法で計算し、比較した。この結果は、配位子上へのスピン非局在化が $\delta_{\text{RhRh}}$  軌道が架橋配位子の $\pi$  HOMOと混合することによってもたらされていることを示し、更に配位子ラジカル (この系の場合、 $5^+$ ではなく、4) のスピン密度を計算することにより、錯体の配位子上のスピン分布を予測できることを示していた。その結果を Fig. 2 に示す。

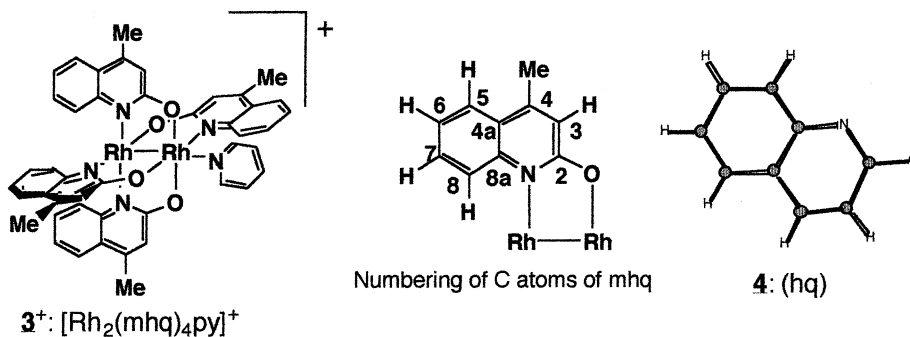


Fig. 1.  $[\text{Rh}_2(\text{mhq})_4\text{py}]^+$  ( $3^+$ ) and hq radical.

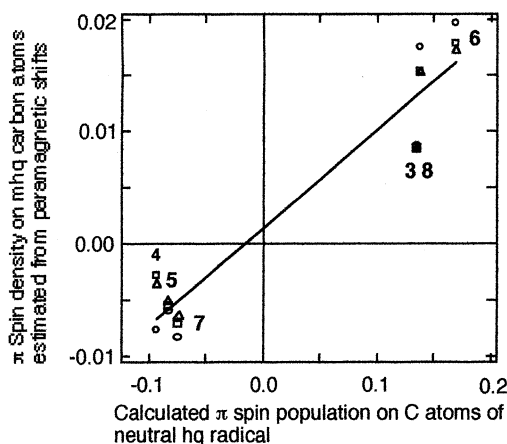


Fig. 2. Good correlation of  $\pi$  spin distribution on mhq ligands estimated from paramagnetic shifts of <sup>1</sup>H NMR of  $[\text{Rh}_2(\text{mhq})_4\text{py}]^+$  ( $3^+$ ) to  $\pi$  spin distribution in hq radical calculated by B3LYP/6-31G method. The numbers besides the plots show the site number for the mhq or hq carbon atoms (See Fig. 1).

#### 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., **32**, 8136 (1998)。

川村、加知、藤井、寺嶋、川村、兼松、海老原、杉本、黒田、宗像、投稿準備中。

兼松、海老原、川村、投稿準備中。

寺嶋、藤井、加知、海老原、川村、錯体化学討論会 1998年9月 (高知)。

兼松、海老原、川村、日本化学会春季年会 1999年3月 (横浜)。

分CA8施

実 322,463  
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、十日市嘉朗、山田祐理、松本幸樹、田代泰章(法政大工)、安田秀雄(名古屋大教養)、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。過飽和蒸気相からはいろいろのサイズの液滴が生ずるが臨界核サイズより大きな核が出来れば核は成長する。しかしサイズがそれ以下ならば核はやがて消滅する。そこでこの臨界核サイズの大きさとその時の自由エネルギーの大きさが液滴の成長速度を決める最も重要な因子である。しかし、古典的な理論ではこれらの大きさを合理的に見積もることに成功していないのでシミュレーションの方法が重要となる。

### 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。

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

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。

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

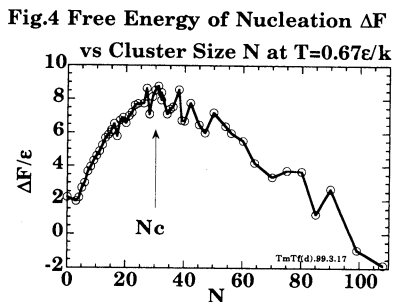
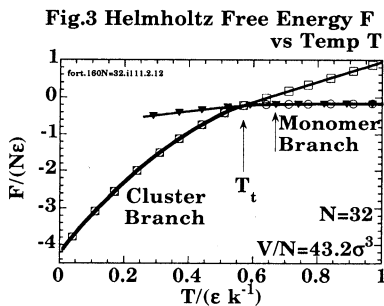
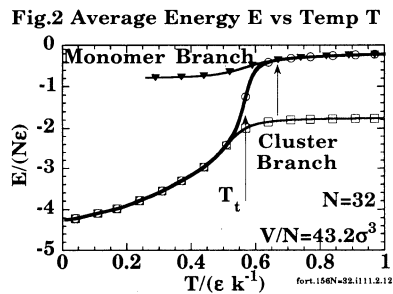
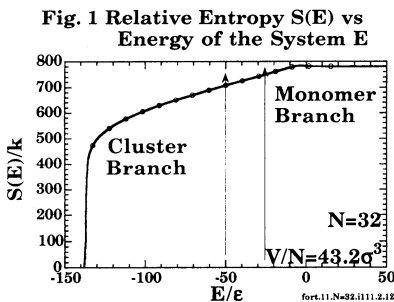
ここで  $\bar{M}(E)$  は  $M$  の値をエネルギーが  $E$  と  $E + \Delta E$  の間の値をとる状態について平均したものである。 $\bar{M}(E)$  はエントロピーを得るためのMCシミュレーションで求めることができる。

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  $\sigma$  とエネルギーパラメータ  $\epsilon$  を単位として使用する。粒子数は2から108個までのいろいろな値で計算した。

プログラムは自作した。

### 3. 研究成果

粒子数  $N=32$ 、密度が  $0.0234 \sigma^{-3}$  の時の  $J(E)$  が収束して得られた  $S(E)$  を図1に示す。典型的な1次の相転移ならば、関数  $S(E)$  は2つのピークを持ち、それらに引いた共通接線が転移温度  $T_t$  を与える。この図1にはそれに似た状況が読みとれる。つまり、共通接線に近いものが見えている。そこで関数  $S(E)$  を2つの部分に分割した。矢印より左側がクラスター相の分岐、右側の矢印より右側をモノマー相の分岐とした。このような分割を選んだ根拠は図2のポテンシャルエネルギー  $E$  の温度変化である。図2から、ポテンシャルエネルギーが温度とともに急速に変化するところが転移温度  $T_t$  に対応する。その温度でクラスター相とモノマー相が分けられる。図2には、それぞれの分岐にそって温度を変えた場合と、系の平均のポテンシャルエネルギー  $E$  の両方が示されている。図3に理想気体からの自由エネルギーの差  $F$  を温度の関数として示した。クラスター相とモノマー相の分岐曲線も合わせて描いた。他の  $N$  での計算を繰り返し、温度  $T=0.67\epsilon/k$  におけるモノマーからクラスターに変えたときの自由エネルギー変化  $\Delta F$  を粒子数  $N$  にたいしてプロットしたのが、図4である。臨界核サイズ  $N_c$  は30程度である。これは泰岡等の分子動力学法の結果と同様の結果である。



### 4. 発表・出版実績

吾郷, 西海, 片岡, 8th Int. Conf. on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design, April 28-May 1, 1998.; 片岡, 熱物性, 13, p73 (1999); 片岡, "機能水の科学と利用技術", ウォーターサイエンス研究会, p.19, 1999; 片岡, 真下 法政大学計算センター研究報告 12, 21 (1999); 片岡, 第12回分子シミュレーション討論会, 98年, 12月つくば; 片岡, 1998計算化学討論会 98年5月東京; 片岡, 第21回溶液化学シンポジウム 98年, 11月 札幌;

分	施
実	39,547
許	40,800

分子内および分子間電子移動の分子軌道法による研究

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

○ 田仲二郎・田仲智津子 (神奈川大理)

#### 目的

有機分子内の電子移動により化学発光が生ずることが、ジオキセタンの誘導体について考えられており、そのメカニズムを研究する目的で、まずもっとも単純なジオキセタンとテトラメチルジオキセタンについて、分子軌道による研究を行った。また銅酸化物超伝導体の電子構造を分子軌道法により、研究した。

#### 方法

計算方法は Gaussian 94 プログラムにより行った。ジオキセタンの最適化構造を求め、化学反応におけるポテンシャル曲線を計算した。銅酸化物のモデルクラスターについて、同じく分子軌道計算により、ドーピングにおける電子構造の変化を研究した。

#### 結果

1. 銅酸化物のモデルクラスターとして、例えば  $\text{Cu}_8\text{O}_7\text{Ca}_3\text{Sr}_2$  について、ホールが導入される過程を明らかにした。このことが明らかになったので、 $\text{CuO}_2$  の二次元平面内での伝導電子の振る舞いについて考察することができる。これについては今後も研究してより詳細な内容を作成中である。

2. ジオキセタン誘導体は熱分解により化学発光を示す。この反応機構を ab initio molecular orbital の計算により明らかにした。計算は uB3lyp 法により基底関数として 6-31+G(d) を使い、基底状態 (一重項) と三重項状態の反応のポテンシャルエネルギー曲面上の、極小と極大の位置での、最適化構造を求め振動の計算を行った。

この結果を用いて intrinsic reaction coordinate (IRC) の計算を行って反応経路を見出した。また 1,2-dioxetane の励起状態については、MCSCF 法により、三重項と一重項の差について検討した。図 1 に反応開始前の基底状態の構造を示す。

反応が開始すると、図 1 の分子は、捻れ角の増大と共に、O-O 結合距離が伸長し一重項の遷移状態 (図 2) に進んで、ビラジカルとなる。さらに捻れ角度の増大と共に、gauche 型のビラジカルの安定構造となる。この構造では、一重項の基底状態も励起状態も三重項状態も同じエネルギーとなる。この状態から C-C 結合の伸長と共に、二つのフォルムアルデヒドまたはアセトンへの分解が起こるが、基底一重項状態では二つの安定分子へ分解し、三重項状態と一重項励起状態では一方の分子が励起状態へ、もう一方の分子は基底状態となる。各状態のエネルギーの計算値は、実験結果をよく説明できるものである。図 3 に IRC 計算の結果を示す。

Dioxetane とその誘導体の熱分解反応の速度定数  $k$  については、多くの実験がなされており、 $k = A_0 \exp(-\Delta E/k_B T)$  の式で、 $\Delta E = 20 \sim 27 \text{ kCal/mol}$ ,  $A_0 \sim 10^{13}$  程度の値が報告されている。ここで計算した 1,2-dioxetane と tetramethyl-1,2-dioxetane



の活性化エネルギーの値は、上述の分子軌道計算により、ほぼ近い値になった。反応のポテンシャル曲線は、下図のように計算されたので、 $A_0$  の値を、一分子解離反応の RKM 理論により計算した。この A 点 (reactant) から B 点 (transition state) を越えて進む反応速度を次式により計算した。

$$k(T) = \frac{e^{-E_0/k_B T}}{hQ} \int_0^E G^\ddagger(E^\ddagger) e^{-E^\ddagger/k_B T} dE^\ddagger$$

ここで  $Q$  は A 状態の分配関数であり、 $G^\ddagger(E^\ddagger)$  は B 状態のエネルギー  $E^\ddagger$  での状態和である。ここで状態 A と B との振動数がすべて計算できているので、それらを用いて分配関数と状態和の計算ができる。また  $E_0$  は A と B とのエネルギー差である。計算結果は積分のエネルギーの上限値を適当に設定すると、実験値に近い値が得られた。Eyring の反応速度式はこの積分の上限値を無限大にとった時に対応している。3 図のポテンシャル曲線により、発光のメカニズムについて考察した。

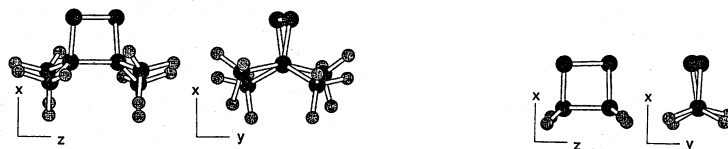


図 1 基底状態 tetramethyl-1,2-dioxetane

1,2-dioxetane

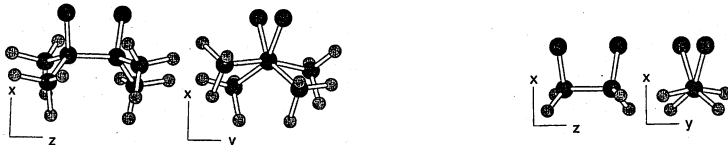
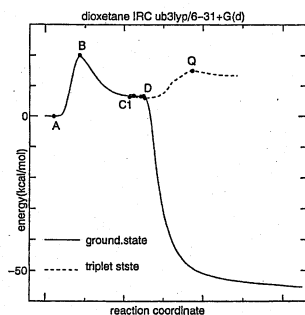


図 2 遷移状態 tetramethyl-1,2-dioxetane

1,2-dioxetane



A: 基底状態、B: 遷移状態、一重項のビラジカル状態 C,D を経て、2 個のフォルムアルデヒド分子に分解する。点線は三重項状態を示し、遷移状態 Q を経て三重項のフォルムアルデヒドと基底状態のフォルムアルデヒドになる。

図 3 . uB3lyp 法による 1,2-dioxetane の反応経路

#### 4. 発表・出版実績

田仲・田仲 J. Phys. Chem. Solids, 59, 1861 - 1863 (1999)

田仲・田仲 日本化学会 年会 1999 年 4 月 横浜

田仲・田仲 日本化学会 年会 1999 年 4 月 横浜

分	CB4	施
実	41,895	
許	43,200	

## Study of Structure-Function Relationship of Hemoglobin

○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 $\alpha$ 鎖の或いは2つの $\beta$ 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 ( $\delta E$ ) 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  $\delta R_0$  が解析での重要なパラメーターになる。

## 3. 研究成果

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、まず、現在までに得た基本的データとして、5つのエネルギー極小構造について、全エネルギー(kcal/mol)、X線構造からの動き(分子全体のrms difference、()内は $\alpha$ 鎖内のみの動き、 $\beta$ 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 $\delta E$ (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<sup>L</sup>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。 $\delta E$ 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、 $\alpha$ 鎖、 $\beta$ 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一致する。但し、 $R_{m^1}$ と $R_{m^2}$ の場合 $\alpha$ 鎖の酸素親和性が高い。 $\alpha$ 鎖に酸素が吸着する場合( $\alpha$ -oxy)の特徴として、( $R_{m^3}$ 、 $R_{m^4}$ 、 $R_{m^5}$ )ではHis89 $\alpha$ を中心に $\alpha$ 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)。

昨年度は( $R_{m^3}$ 、 $R_{m^4}$ 、 $R_{m^5}$ )の $\alpha$ 鎖の親和性の高さを摂動法で解析して、His89FG1 $\alpha$ とLys139HC1 $\alpha$ の相互作用の重要性を指摘した。すなわち、His89FG1 $\alpha$ のimidazoleがLys139HC1 $\alpha$ と離れた向きにあって、酸素吸着により大きく動き、2つの残基が近づくが他の構造ではHis89FG1 $\alpha$ を中心とするF-FG領域が堅くて動きにくく親和性が低い。1998年度は、(1) $\alpha$ 鎖の親和性の高い構造と低い構造の中間的なエネルギー極小構造を作って、この問題をより直接的に確かめた後、(2) $\beta$ 鎖の酸素親和性がT型で低くR型で高い原因の解明を始めた。

[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) 中間的なエネルギー極小構造

4次構造が同じR型で $\alpha$ 鎖の親和性の低い $R_m^1$ と高い $R_m^4$ の中間構造を次の方法で作る。 $R_m^1$ の構造で、近接するAsp85F6 $\alpha$ , His89FG1 $\alpha$ , Lys139HC1 $\alpha$ の側鎖の2面角を $R_m^4$ での値に置き換えた構造から出発するエネルギー極小化によって得られる構造をEとし、逆に $R_m^4$ で上記の3残基の側鎖を $R_m^1$ での値に変えてエネルギー極小化を行った結果得られる構造をSとする。このエネルギー極小化によっては3残基以外の部位は殆ど動かない(図1)。すなわちEは全体的には $R_m^1$ の構造を保っているが3残基のコンフォメーションのみは $R_m^4$ に近い。Sはその逆で3残基以外は $R_m^4$ の構造を保っている。Eの場合、 $\alpha$ -oxyによる立体構造エネルギーの変化 $\delta E$ は $R_m^1$ より2.226kcal/mol程低く、 $R_m^4$ より0.207程高い。(酸素親和性が $R_m^4$ と同程度に上がる)。一方、Sの $\delta E$ は $R_m^1$ より1.016kcal/mol高い(酸素親和性が低い)。図2に $\alpha$ -oxyによる $\alpha$ 鎖の構造変化を残基毎のr.m.s.で示す。EにおけるHis89FG1 $\alpha$ とLys139HC1 $\alpha$ の動きは $R_m^4$ の場合と同程度に大きく、Sにおける動きは $R_m^1$ と同じく小さい。T型ではいずれもHis89FG1 $\alpha$ とLys139HC1 $\alpha$ が $R_m^1$ の場合と同じ様に近接していることから見ても、 $\alpha$ 鎖の親和性の違いはこれらの2あるいは3残基のコンフォメーションの違いによることが分かる。また、研究方法として、この様に局所的なコンフォメーションが問題になる場合は中間的なエネルギー極小構造を探すことが有力であることが分かった。

### (2) $\beta$ -oxyの解析( $\beta$ 鎖の酸素親和性と酸素吸着による構造変化)

$\beta$ -oxyの問題は $\alpha$ -oxyに比べて遥かに複雑である。同じ4次構造の型(TあるいはR)の間でもエネルギーの変化 $\delta E$ の内容(原子間エネルギー、捻れのエネルギー、ヘム-His92 $\beta$ の結合エネルギー)が異なり、構造変化の様子にも違いが見られる。 $\delta E$ について各構造の特徴は挙げる。 $R_m^3$ を除くR型の $\delta E$ の内容は似ている。 $R_m^3$ では他のR型に比べて原子間エネルギーの変化(同じ $\beta$ 鎖内( $\beta 1 \beta 1$ ))が2-3kcal/mol高く、捻れのエネルギー変化が2.5kcal/mol低い。 $T_m^1$ の特徴は原子間エネルギーの変化が大きいことである( $R_m^3$ を除くR型より5-6kcal/mol高い。その中でも $\alpha 1 \beta 2$ の間の相互作用エネルギーの変化が特に高く次に( $\beta 1 \beta 1$ )が高い。 $T_m^2$ ではまず、F-FG領域での捻れのエネルギー変化が特に高い( $R_m^3$ を除く他の構造より+2.5kcal/mol)。原子間エネルギーの変化はやはり( $\beta 1 \beta 1$ )が高く、 $R_m^3$ を除くR型より2kcal/mol高いが全体としては $T_m^1$ よりは3kcal/mol以上低い。特に $\alpha 1 \beta 2$ の間の相互作用エネルギーの下がりが目立つ。

酸素が着く $\beta$ 鎖の内部の原子間エネルギーの変化( $\beta 1 \beta 1$ )の違いは比較的簡単に説明できる。 $T_m^1$ ,  $T_m^2$ ,  $R_m^3$ ではLeu96FG3 $\beta$ , Val98FG5 $\beta$ とヘム $\beta$ との距離が他のR型より小さく反発エネルギーが強い。したがって酸素化により近位His92 $\beta$ がヘムに近づくのを妨げる。

次に4次構造の問題としてとき、 $\alpha 1 \beta 2$ 相互作用の重要性が見られるがこれは $\beta$ 鎖に酸素が吸着する際のF-FG領域の動きと密接に関連している。この動きはT型とR型で明らかに異なる。 $T_m^1$ と $T_m^2$ ではヘムへの接近に伴い相対的にX方向へ0.3-0.5Å動く(特にAsp94FG1-His97FG4)。しかし、R型ではX方向への動きは殆ど見られない。(ヘム $\beta$ に固定した座標系で、X軸はpyrroleA $\rightarrow$ pyrroleC、Y軸はpyrroleB $\rightarrow$ pyrroleD)。とくに $T_m^2$ ではHis97FG4のX方向への動きが大きい。以下に $\alpha 1 \beta 2$ 相互作用エネルギー変化の概略を示す。 $T_m^1$ ではF-FG領域のX方向への動きが同じ $\beta$ 鎖内で距離が近くて反発力が働いているArg40を中心とするC-C-D領域を押す(反発エネルギーの増加)。押されたC-C-D領域は $\alpha 1 \beta 2$ 界面にある $\alpha$ 鎖のCおよびFG領域(特にLeu91FG3 $\alpha$ )から遠ざかって非結合エネルギーを損する。すなわち $T_m^1$ では2重に原子間非結合エネルギーを損する。他方 $T_m^2$ では $\beta$ 鎖のFG領域が同じ

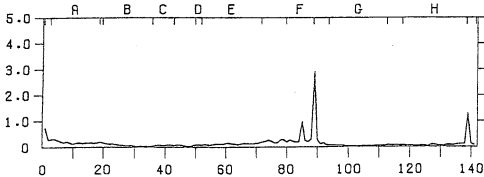
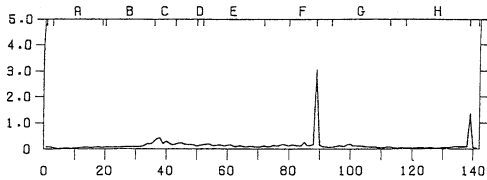
$\beta$ 鎖内のC-C-D領域とはやや離れているので $T_m^1$ の場合より大きく動いて $\alpha$ 鎖のC-C-D領域に近づくことにより非結合エネルギーと静電エネルギーを得する。しかしながら $\beta$ 鎖のFG領域の大きな動きはこの領域での捻れのエネルギーの損失を伴う。

以上のごとく、T型 $\beta$ 鎖のFG領域のヘムに相対的なX方向への動きが酸素親和性を決める大きな要因と思われるが、ではこの動きの原因は何か？

残基間に働く力（非結合相互作用による）の大きさおよび $\beta$ -oxyによるその変化、とくにX成分を見ると近位His92F8のNHとVal198FG5のC0との間にT型で水素結合があり、R型で無いことがTとRでの動きの違いの原因と思われる。T型では酸素吸着により近位His92F8 $\beta$ はヘムに近づくが、Val198FG5 $\beta$ はヘムとの反発力のためそれ程は近づけない。水素結合の距離を保つためにはVal198FG5 $\beta$ はX方向へ動かざるを得ない。現在までに得たエネルギー極小構造の範囲ではこれが最も自然な解釈である。しかしデオキシヘモグロビン（T型）のX線構造問題ではこの水素結合の存在は判然としない。のみならず、むしろオキシヘモグロビン（R型）で水素結合の距離が見られる。現在この水素結合以外の方面からの検討も検討を行っている。

図1（左）、図2（右）  $R_m^1$ と $R_m^4$ の中間構造E、S  
（横軸： $\alpha$ 鎖の残基番号、 縦軸：r. m. s(A)）

(上)  $R_m^1$ とEの $\alpha$ 鎖の構造の違い  
(下)  $R_m^4$ とSの $\alpha$ 鎖の構造の違い



$\alpha$ -oxyによる $\alpha$ 鎖の構造変化

(上) 太線：E、(点線)  $R_m^4$ 、(細線)  $R_m^1$   
(下) 太線：S、(点線)  $R_m^4$ 、(細線)  $R_m^1$

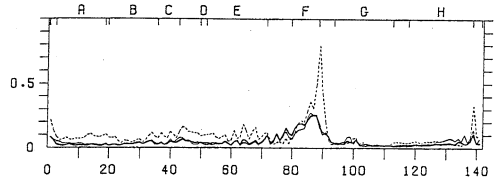
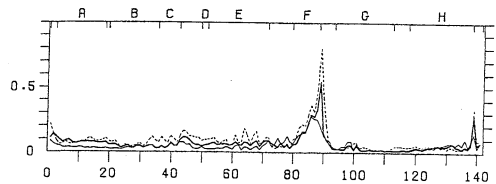


図3 4量体としての重ね合わせでみる $\beta$ -oxyによるT型の構造変化(左:  $T_m^1$ , 右:  $T_m^2$ )  
(上:  $\alpha$ 鎖、 下:  $\beta$ 鎖), (太線: X成分、点線: Y成分、細線: Z成分)

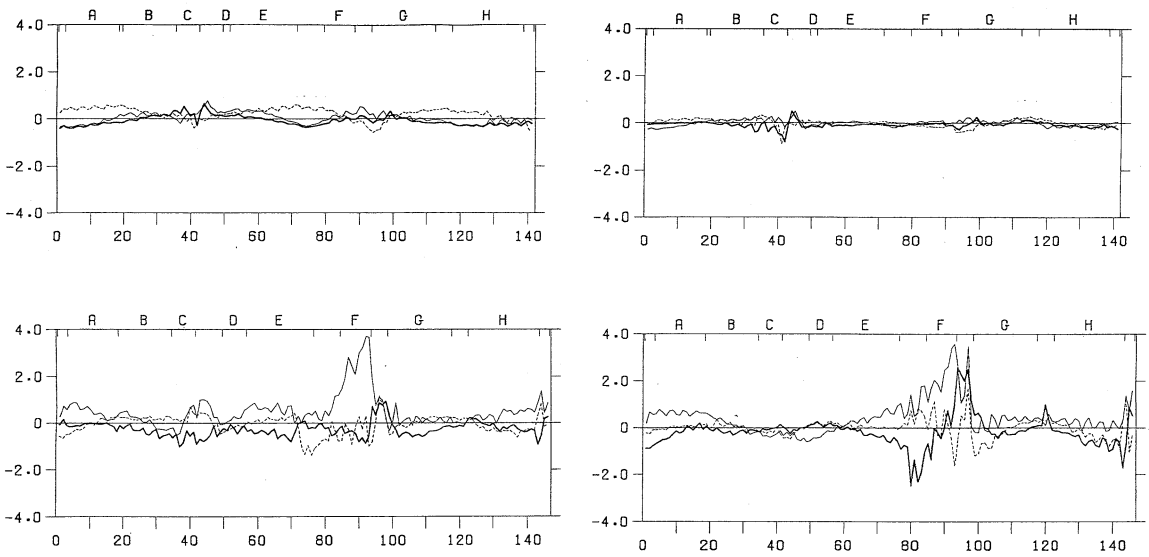
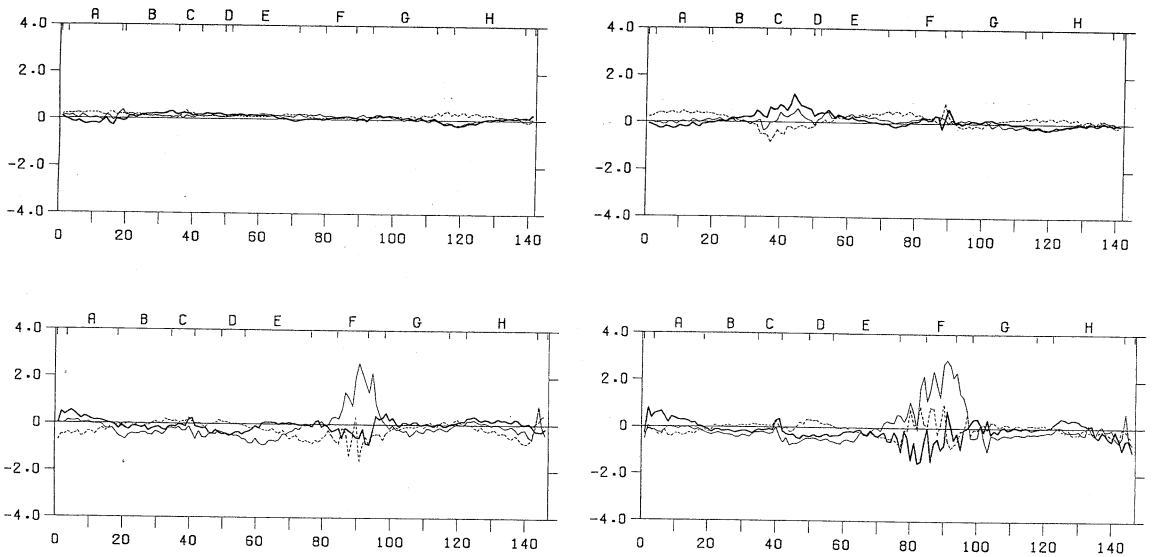


図4 4量体としての重ね合わせでみる $\beta$ -oxyによるR型の構造変化(左:  $R_m^1$ , 右:  $R_m^4$ )  
(上:  $\alpha$ 鎖、 下:  $\beta$ 鎖), (太線: X成分、点線: Y成分、細線: Z成分)



4. 発表・出版実績または予定

妹尾 第12回分子シミュレーション討論会、1998年12月 筑波

S. Unzai, R. Eich, N. Shibayama, J. S. Olson, & H. Morimoto, J. Biol. Chem. 273, 23150(1998)

N. Shibayama, H. Morimoto & S. Saigo, Biochemistry 37 No 18, 6221(1998)

分	CCφ 施
実	39,163
許	86,800

○藤本 博、立花明知、笛野博之、矢野 資、大本清之、鈴木智裕、中村康一、坂田 健、鷺崎一茂、佐藤貴洋、藤生昌弘（京大工）

### 1. 研究目的

本研究では、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の見地から考察することを目的とし、相互作用軌道対、射影反応軌道の方法を導き、応用してきた。本年度は、アリルボレーションにおける反応性に対して、置換基・構造が及ぼす効果について、白金およびパラジウム  $\pi$ -アリル錯体のアリル炭素における求核置換の反応機構について検討をおこなった。

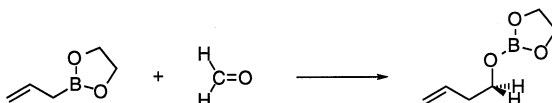
### 2. 研究方法

分子軌道計算には Gaussian94 を使い、得られた分子軌道を基にして軌道相互作用を評価した。

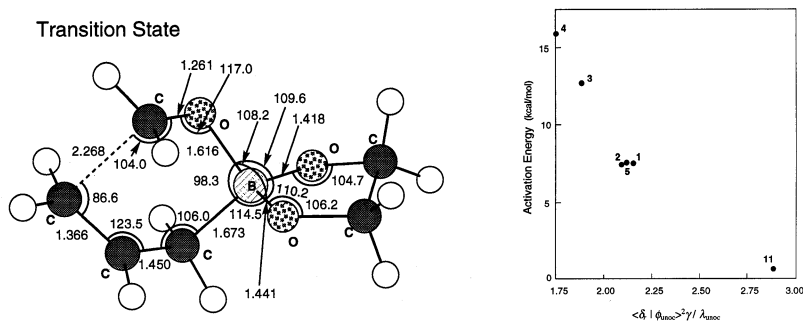
### 3. 研究成果

#### 3. 1 アリルボレーションにおける反応性に対して、置換基・構造が及ぼす効果に関する理論的研究

アリルホウ素化合物が、他のアリル金属化合物と同様にアルデヒド類と反応し、ホモアリルアルコールを与えることはよく知られている。この反応はアリルボレーションと呼ばれ、高いジアステレオ選択性を発現することで有名である。したがって、多くのグループによって、さまざまなアリルホウ素反応剤の開発がなされ有機合成に応用されてきたが、それぞれの反応剤の反応性についての包括的な実験は最近の Brown らの実験を待たねばならなかった。彼らは、アリルホウ素反応剤の反応性に対する置換基・構造の影響を多くの化合物を用いて示し、さまざまな考察を行っているが、決定的な結論に至っていない。

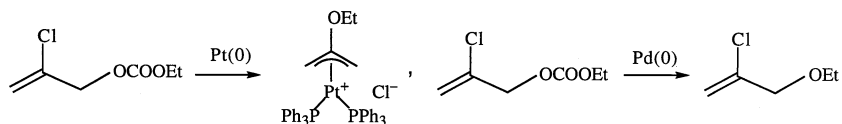


そこでわれわれは非経験的分子軌道計算を用いて、反応機構、そしてアリルホウ素反応剤の反応性を左右する要因について理論的研究をおこなった。6種類のアリルホウ素反応剤を採用し、それぞれのホウ素中心の電子受容性とホルムアルデヒドとの反応における活性化エネルギーを比較したものが下の図である。非常によい相関関係がみられる。なおホウ素中心の電子受容性は、ホウ素中心とそれに結合している2つのヘテロ原子からなる平面に垂直なホウ素中心のp軌道を参照軌道として採用し、空軌道空間に射影する事によって評価した。この結果より、アリルホウ素反応剤の反応性はホウ素中心のルイス酸性に支配されていることが分かる。

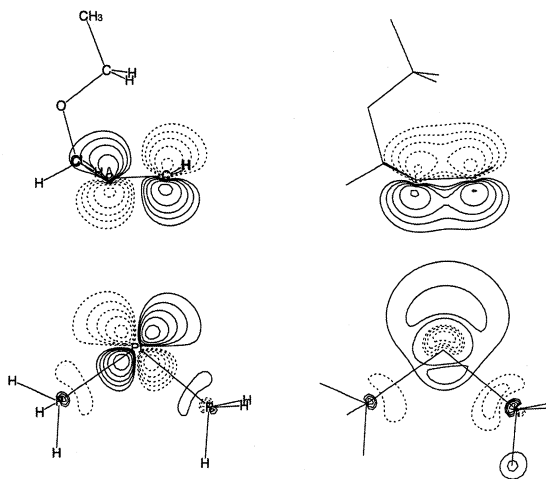


### 3. 2 白金およびパラジウム $\pi$ -アリル錯体のアリル炭素における求核置換の反応機構について

金属原子を用いたアリル配位子の反応性についてはその有用性から実験、理論の両面から幅広く研究されているが、中でもパラジウムを用いたアリル化合物については精力的な研究がなされている。近年、金属原子として白金を用いた場合、パラジウム錯体とは異なる生成物が得られることが見出されたが、その原因について詳しいことは明らかにされていない。そこで、白金およびパラジウム  $\pi$ -アリル錯体のアリル炭素における求核置換の反応機構について、非経験的分子軌道法を用いて反応機構を検証し、白金およびパラジウムを用いた場合の反応性の違いについて軌道相互作用の観点から検討した。



金属  $\pi$ -アリル錯体における求核置換反応は次の三つの段階に分けられる。 $\pi$ -アリル錯体を形成する。求核剤がアリル炭素を攻撃し、末端炭素を攻撃すると  $\eta^2$ -錯体を生成し、中央炭素を攻撃するとメタラシクロブタンを生成する。 $\eta^2$ -錯体を生成した場合アルケンの脱離、メタラシクロブタンを生成した場合  $\beta$ -塩素の転移により  $\eta^2$ -錯体を生成する。アリル炭素に求核剤が攻撃する遷移状態と生成する付加体の安定性から、金属に白金を用いた場合求核剤はアリル基の中央炭素を攻撃し、パラジウムを用いた場合末端炭素を攻撃することが計算結果から見出された。つまり、プラチナを用いた場合によりアリル炭素の中央炭素を攻撃しやすいといえ、実験結果と一致する。軌道相互作用の解析の結果、 $\eta^2$ -錯体とメタラシクロ錯体の相対的な安定性の違いは金属と有機配位子の間の軌道の重なり大きさに起因することが見出された。



### 4. 発表、出版実績

藤本

有機反応軌道入門 (フロンティア軌道の新展開)  
講談社サイエンティフィク

大本、藤本

*J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8331-8336.

鈴木、藤本

*Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 370-382.

今出、大本、藤本

日本化学会第 76 春季年会

平尾、大本、藤本

日本化学会第 76 春季年会

分	CC2	施
実	467,934	
許	1,440,000	

# 励起分子と触媒系の電子状態と化学反応

Electronic Structure and Chemical Reaction of  
Excited Molecules and Catalytic Systems

(京大工) ○中辻 博、波田 雅彦、江原 正博、胡 振明、長谷川 淳也、豊田 和男、  
本田 康、福田 良一、田中 真秀、宮原 友夫、伊藤 寛之、大塚 勇起、  
普川 周平、黄 豊羽、中嶋 隆人、戸木田 裕一、吉田 有宏

## 1. 研究目的・内容

本課題で行った研究の中から次の6つのテーマについてその結果を報告する。

- (1a) 密度行列の直接決定法：簡単な分子の分子構造と分子振動への応用
- (1b) SAC-CI法によるshake-up状態に関する研究: HCl, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, OCSへの応用
- (1c) SAC-CI法によるシトクロムサブユニットからスペシャルペアへの電子移動に関する研究
- (1d) NMR化学シフトにおける相対論的効果：Dirac-Fork法による新展開
- (1e) Cu触媒上でのメタノール合成におけるZnの効果
- (1f) 銀表面上でのOHの吸着状態及び不均一化反応のメカニズムに関する研究

## 2. 研究方法・計算方法

- (2a) DE法及びHF, SAC, Full-CI法を用いた。
- (2b,c) SAC/SAC-CI法 (SAC-CI プログラム) を用いた。
- (2d) Dirac-Fork法による計算方法を開発し、これを利用して計算を行った。
- (2e,f) ab initio UHF, MP2法により計算した(Gaussian 94 プログラム)。

## 3. 研究成果

### (3a) 密度行列の直接決定法：簡単な分子の分子構造と分子振動への応用

密度方程式を直接解くことによって、波動関数を用いずに物理量を決定することができる。この密度方程式は1976年に中辻によって提案されたが、最近、我々はその有効な解法を開発した。これにより密度方程式のいくつかの性質や特徴が明らかとなり、化学的に重要性のある課題に適用することが可能となった。本研究では、この全く新しいdensity equation (DE法)を用いてHF, BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O分子の幾つかの内部座標についてポテンシャル曲線を計算し、その平衡構造や振動数を計算することに成功したので報告する。

密度方程式の解法は我々の研究室で開発された方法に従った。すなわち、グリーン関数法に基づいて4,3次の密度行列を2,1次の密度行列で近似し、密度方程式を解いた。HF, BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>分子の全対称伸縮振動モードのポテンシャル曲線、H<sub>2</sub>O分子の3つの内部座標に関するポテンシャル曲面について計算を行った。基底関数はHF分子には[3s2p/2s], BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O分子にはSTO6G基底を用いた。

図1にHF分子のポテンシャル曲線をHartree Fock法、SAC法、Full-CI法、DE法で計算した結果を示す。DE法はHartree Fock配置が主配置となる構造においてかなり広い領域で収束した。R=0.8-1.2Åの領域で、完全解で得られた相関エネルギーの91-96%を再現した。誤差は電子相関の強い核間距離の大きい領域で大きくなった。また、Fの1s軌道をcoreにとることにより収束性が向上した。そこでB,



C, N, O, F原子の1s軌道を活性軌道から除外した計算を行った。表1にはHF分子の振動およびCH<sub>4</sub>分子の全対称伸縮振動に関する分光定数を比較する。DE法は平衡核間距離・振動数ともにFull-CI法に近い結果を与えた。一般的に1s軌道をcoreにした場合にDE法の収束性が向上する結果が得られた。

表1. HF, CH<sub>4</sub>分子の平衡核間距離および振動数

	R(A)	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )
HF分子		
Hartree-Fock法	0.9195	4233
DE法	0.9416	3969
Full-CI法	0.9495	3808
CH <sub>4</sub> 分子、全対称伸縮振動		
Hartree-Fock法	1.0783	3535
DE法	1.0998	3306
Full-CI法	1.1038	3240

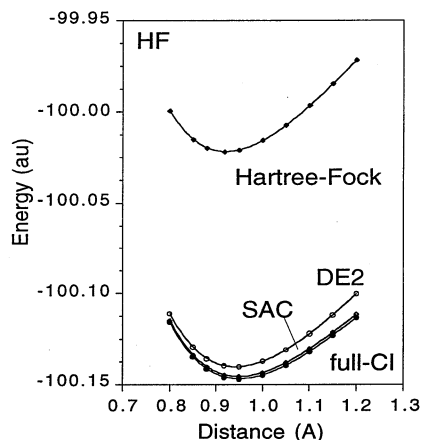


図1. HF分子のポテンシャル曲線

### (3b) SAC-CI法によるshake-up状態の研究：HCl, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, OCS分子への応用

イオン化スペクトルのinner-valence領域には多くのcorrelation peakが観測される。これらは多電子過程で記述される数多くのshake-up状態に帰属され、分子の電子相関を直接反映したものである。本研究では、多電子過程の状態を精度良く記述することができるSAC-CI general-R法をHCl, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, OCSなどの分子に応用し、correlation peakの精密な帰属を行った。

図1にHCl分子について光電子スペクトルとSAC-CI general-R, SD-R法による結果を比較する。実験スペクトルでは7つのcorrelation peakが観測されているが、SAC-CI general-R法はこれらのピークの位置および強度を精度よく再現した。特に、4σ<sup>-1</sup>状態の分裂したピークの相対強度を再現するためにはgeneral-R法が重要であることが分かる。図2にはCS<sub>2</sub>分子のイオン化スペクトルを示す。R演算子の次数を比較することによって、収束した結果を得るためには4電子演算子まで含めることが必要であることが分かった。このように、SAC-CI general-R法を用いて実験スペクトルを定量的に再現することに成功し、correlation peakの精密な帰属を行った。

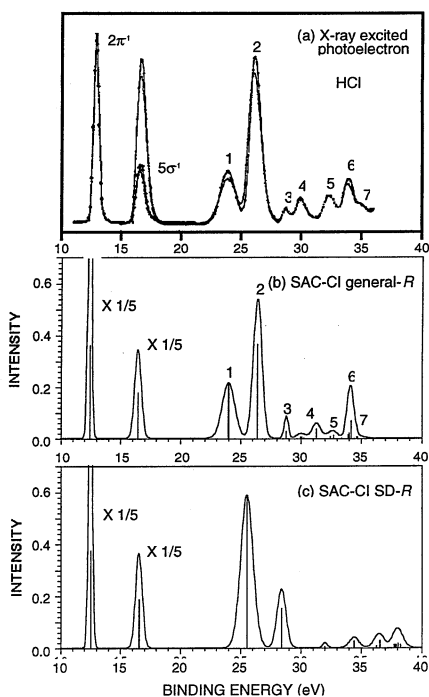


図2. HCl分子のイオン化スペクトル  
(a)光電子スペクトル (b) SAC-CI general-R (c) SAC-CI SD-R

(3c)SAC-CI法によるシトクロムサブユニットからスペシャルペアへの電子移動に関する研究

紅色光合成細菌のひとつである*Rps. viridis*の反応中心は各種の色素を有する膜貫通タンパク質である。反応中心は4つのサブユニットから構成されており、そのうちの最大のユニットがシトクロムサブユニットである(図1のc554からc559まで)。シトクロムサブユニットを持たない光合成細菌も多数存在するためその働きが注目されている。今回、c554からスペシャルペアまでの色素間の電子移動速度をブリッジとなる可能性のあるアミノ酸残基も含めて計算し、電子移動経路について研究を行った。

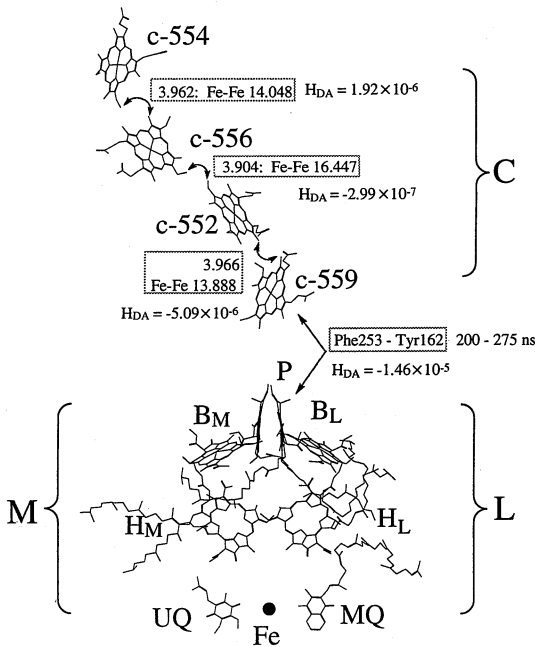


図4 近接するヘムの距離とトランスファー積分

シトクロムサブユニット中の電子移動速度の計算については、芳香族アミノ酸の残基を中心に、ブリッジの候補を探した。距離の近さからc554とc556の間の付近にあるTYR89,c552とc559の間の付近にあるPHE246をブリッジにして計算を行い、それぞれ $-2.25 \times 10^{-9}$ ,  $-2.97 \times 10^{-8}$ という結果を得た。これは図4の電子が色素間を直接に移動するという項( $-1.92 \times 10^{-6}$ ,  $-1.90 \times 10^{-5}$ )に比べて非常に小さい。これより、シトクロムサブユニット中の電子は、都合がよいブリッジが無いのと色素間の距離が

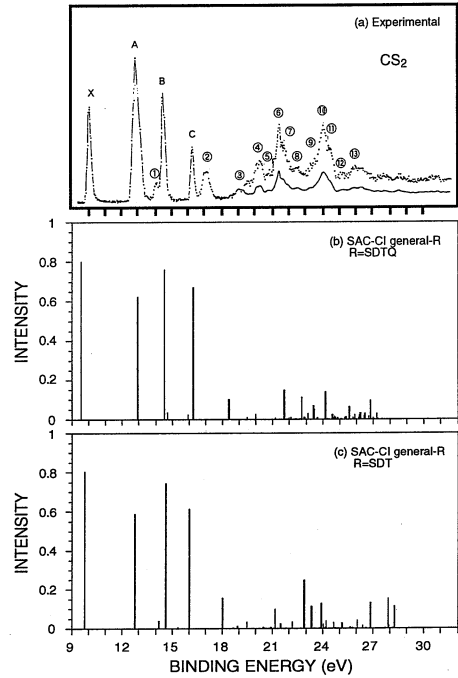


図3. CS<sub>2</sub>分子のイオン化スペクトル(a)光電子スペクトル(b) SAC-CI general-R R=SDTQ (c) SAC-CI general-R R=SDT

表2 ミュータントによる電子移動速度の変化と今回の計算結果との比較

sample	電子因子	t(ns)
L162Y	$3.30 \times 10^{-6}$	185
L162F	$3.18 \times 10^{-6}$	174
L162T	$3.57 \times 10^{-9}$	1000

近いため、色素間を直接に移動すると考えられる。シトクロムサブユニットから酸化されたスペシャルペアーへの電子移動については、距離の近さよりc559の付近にあるPHE230, PHE253と、c559とスペシャルペアーの間にあるL162Y(TYR162)を候補に計算を行ったが、それぞれ $3.50 \times 10^{-10}$ ,  $-4.94 \times 10^{-9}$ ,  $5.90 \times 10^{-6}$ とTYR162が最も重要なブリッジであるという結果が得られた。c559付近にあるPHE253とL162Yをブリッジとする経路の項( $-2.60 \times 10^{-6}$ )はL162Yだけをブリッジとする経路の項( $5.90 \times 10^{-6}$ )と同じオーダーで重要であると計算された。また、重要性を確かめるためにL162Yを他のアミノ酸のミュータントにして電子移動速度の比較をする実験が行われている(表2)。計算によりL162YをL162Tに変えたときに起こる電子移動速度の変化は、電子因子によって説明することができるという結果が得られた。

### (1d) NMR化学シフトにおける相対論的効果：Dirac-Fock法による新展開

重原子を含む化合物の化学シフトにおける相対論的効果は極めて重要である。我々は、スピン軌道相互作用や運動量補正項及びDarwin項を考慮したNMRの理論を開発し、このことを定量的に示してきた。本報告では、相対論項をより厳密に考慮するために、Dirac-Fock法によるNMR化学シフトの計算を行った。多電子分子系の相対論的ハミルトニアンとしてno-pair Dirac-Coulomb-Briet (DCB) Hamiltonianを用いた。このHamiltonianを磁場下においてDirac-Fock近似で解き、磁場の微分を有限摂動法で求めた。DCB Hamiltonianにおける磁気遮蔽定数は、paramagnetic 的な単項となる。この値は、Pyperが最初に行ったように、Gordon decompositionによって電子項とスピン項に分解され、同時にLarge 項とSmall 項のそれぞれの対角項に変換されて、従来のdiamagnetic項、paramagnetic 項、spin-dipolar 項、及びFermi-contact 項に対応する項を与える。図5はハロゲン化水素におけるプロトン化学シフトの理論値と実験値の比較である。非相対論的計算(○)では全く再現されない重ハロゲン側での高磁場シフトがDirac-Fock法の計算値(□)によって再現されていることがわかる。HBrとHIでは化学シフトが若干過小評価されている。表3は遮蔽定数の計算値をGordon分解した結果である。擬相対論的計算とほぼ同様の結果を得ている。従来から知られていたように、重ハロゲン側でのFermi-Contact 項の増加が高磁場シフトの起源であることがわかる。また、Gordon 分解は完全基底で表1中のTotal と $\sigma$ の相違は基底関数の不完全性を示している。

表3 遮蔽定数のGordon分解 (PPM)

	dia	para	SD	FC	Total	$\sigma$	exptl.
H <sub>2</sub>	19.48	7.00	0.00	0.00	26.63	26.48	26.69
HF	16.65	10.41	0.02	0.14	27.22	27.14	29.20
HCl	17.45	11.91	0.08	0.85	30.28	29.82	31.78
HBr	17.21	12.15	0.37	5.01	34.74	32.05	35.63
HI	17.90	12.48	0.86	14.07	45.31	37.85	44.54

(1) Total = (dia) + (para) + (SD) + (FC)

(2)  $\sigma$  is evaluated by the single term.

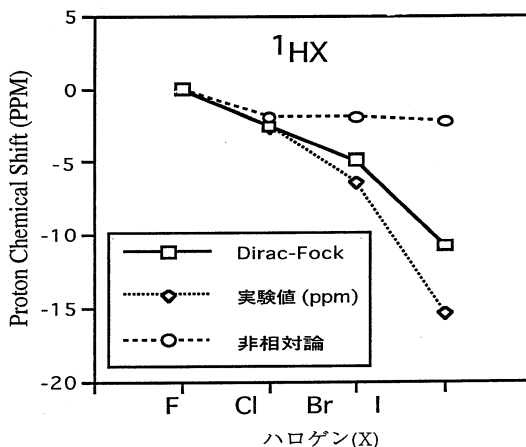


図5 ハロゲン化水素のプロトン化学シフト

### (1e) Cu 触媒上でのCH<sub>3</sub>OH合成におけるZnの効果に関する理論的研究

Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒上でのCO<sub>2</sub>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研究が行われている。以前我々はDipped adcluster model(DAM)により清浄な銅(100)上でのCO<sub>2</sub>の水素化によるメタノール合成反応のメカニズムを解明した。一連の反応経路の中で、反応中間体であるFormateからFormaldehydeにいたる過程が反応の律速段階であり、Cuの触媒効果がこの一連の過程に作用していることがわかっている。Cu 触媒の活性を促進するZnは、この律速段階に作用していると期待できる。そこで、Zn/Cu(100)合金系を考えるに当たり、Cu(100)表面上のCu<sub>8</sub>クラスタをCu<sub>7</sub>Zn<sub>1</sub>クラスタに拡張し、我々が提案したDipped adcluster model(DAM)を用いて、ab initio 法により反応の律速段階のメカニズムの研究を行った。

図6は清浄なCu(100)及びZn/Cu(100)合金表面上でのFormate からFormaldehyde にいたる反応の律速段階のエネルギーカーブを示す。点線はCu(100)表面上での結果、実線はZn/Cu(100)合金表面上での結果を示している。Zn/Cu(100)合金表面上では各反応ステップのエネルギー障壁が清浄なCu(100)表面上より小さくなっていることが分かる。その結果、連続した反応経路の中で、Zn/Cu系触媒はCu系に比べて、明らかに活性化エネルギーが低く、Zn-Cuサイトが触媒の活性サイトであることを示唆している。また、Zn/Cu系では、吸着種がある程度自由に表面上で移動し、有利なサイトを選んでいる効果も重要であると考えられる。

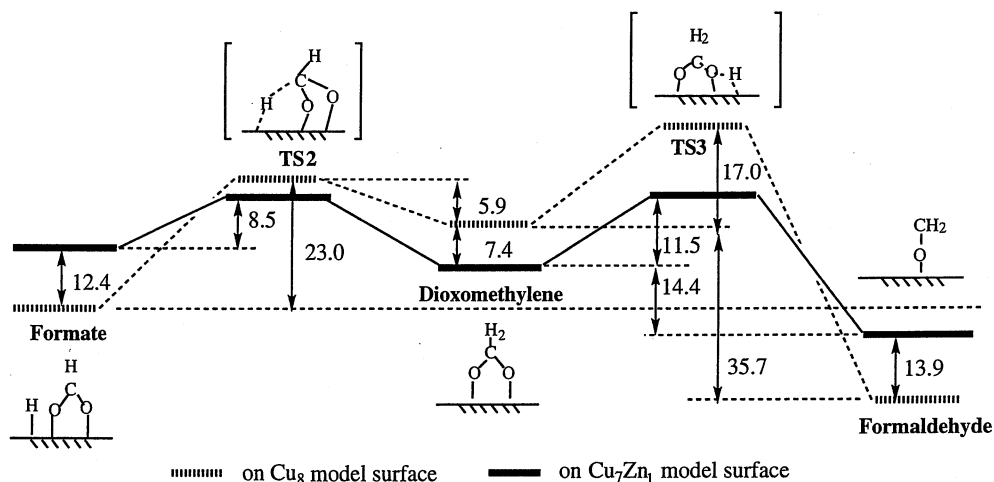


図6. Cu(100) (点線) 及びZn/Cu(100)(実線)表面上での律速段階過程のエネルギーカーブ。

### (1f) 銀表面における水酸基の吸着状態及び不均化反応に関する理論的研究

金属表面上での水酸基の吸着及び不均化反応は学問的に興味深いだけでなく、触媒反応にも重要な寄与を果たしている。これまで、多くの研究がなされてきた。にもかかわらず、水酸基の表面吸着構造及び不均化反応のメカニズムはまだ明らかになっていない。本研究では、銀表面上での水酸基の不均化反応及び逆反応のメカニズムについてDipped adcluster model(DAM)及び非経験的な分子軌道法により研究を行った。

水酸基の表面吸着の場合、Ag(100)とAg(111)表面上では高対称性siteでの吸着は最も安定であり、H-O軸は表面に対して垂直である。ところが、Ag(110)表面上では、short-bridge siteで一番安定であり、H-O軸は(001)方向へ傾いていることがわかる。水酸基の不均化反応は、short-bridge sitesでの傾斜した

共吸着状態から吸着酸素と水が生成する（図7）。エネルギーバリアは37.8 kcal/molと計算され、この反応は35.9 kcal/molの吸熱反応であることがわかった。また、水と吸着酸素から吸着水酸基が生成する逆反応が起こりやすいことが明らかになった。これらの結果はこれまでの実験結果とよく対応している。

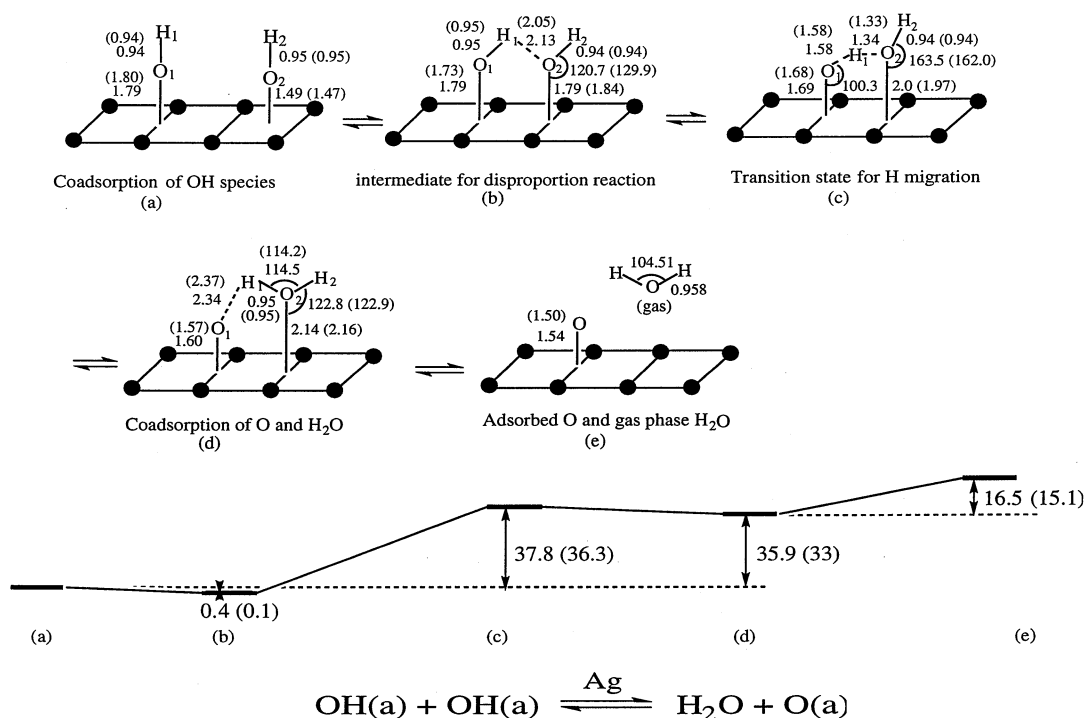


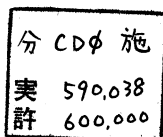
図7 Ag(100)表面上での不均化反応のエネルギー図

#### 4. 発表、出版実績

- (1) H. Nakatsuji, J. Hasegawa, K. Ohkawa, "Excited states and electron transfer mechanism in the photosynthetic reaction center of Rhodospseudomonas viridis elucidated by the SAC-CI method", Chem. Phys. Lett., Vol.296, p. 499-504 (1998).
- (2) J. Hasegawa, K. Ohkawa, H. Nakatsuji, "Excited States of the Photosynthetic Reaction Center of Rhodospseudomonas viridis: SAC-CI Study", J. Phys. Chem. B, Vol.102, p.10410-10419 (1998).
- (3) J. Hasegawa, H. Nakatsuji, "Mechanism and Unidirectionality of the Electron Transfer in the Photosynthetic Reaction Center of Rhodospseudomonas viridis: SAC-CI Theoretical Study", J. Phys. Chem. B, Vol. 102, 10420-10430 (1998).
- (4) J. Hasegawa, M. Ehara, H. Nakatsuji, "Theoretical Study on the Ionized States of Ethylene by the SAC-CI (general-R) Method", Chem. Phys., Vol. 230, No. 1, p.23-30 (1998).
- (5) Y. Imamura, N. Matsui, Y. Morikawa, M. Hada, T. Kubo, M. Nishijima, H. Nakatsuji, "First-principles Molecular Dynamics Study of CO Adsorption on the Si(001) Surface", Chem. Phys. Lett., Vol. 287, p. 131-136 (1998).

- (6) Y. Honda, H. Nakatsuji, "Force concept for predicting the geometries of molecules in an external electric field ", *Chem. Phys. Lett.*, Vol.293, p. 230-238 (1998).
- (7) Z. M. Hu, H. Nakai and H. Nakatsuji, "Oxidation Mechanisms of Propylene on an Ag Surface: Dipped Adcluster Model Study.", *Surf. Sci.*, 401, 371-391 (1998).
- (8) X. Lu, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Cluster modeling of metal oxides: how to cut out a cluster?", *Chem. Phys. Lett.* 291, 445-452 (1998).
- (9) X. Xu, H. Nakatsuji, M. Ehara, X. Lu, N. Q. Wang, and Q. E. Zhang, "Cluster modeling of metal oxides: the influence of the surrounding point charges on the embedded cluster", *Chem. Phys. Lett.* 292, 282-288 (1998).
- (10) Y. Hayashi, H. Nakai, Y. Tokita and H. Nakatsuji, "A theoretical study of the photochemical reductive elimination and thermal oxidative addition of molecular hydrogen from and to the Ir-complex", *Theor. Chem. Acc.* 99, 210-214 (1998).
- (11) Y. Tanaka, M. Hada, A. Kawachi, K. Tamao and H. Nakatsuji, "Self-condensation reaction of Lithium (Alkoxy)silylenoid: A model study by ab initio calculation", *Organometallics*, 17, 4573-4577 (1998).
- (12) H. Nakai, H. Morita, P. Tomasello and H. Nakatsuji, "Electronic Structures of MoF<sub>6</sub> and MoOF<sub>4</sub> in the Ground and Excited States: A SAC-CI and Frozen-orbital-analysis study", *J. Phys. Chem. A.* 102, 2033-2043 (1998).
- (13) J. Hasegawa, M. Ehara and H. Nakatsuji, "Theoretical study on the ionized states of ethylene by the SAC-CI (general-R) method", *Chem. Phys.*, 230, 23-30 (1998).
- (14) M. Ehara and H. Nakatsuji, "Ionization spectrum of CO<sub>2</sub> studied by the SAC-CI general-R method", *Spectrochim. Acta. A.* 55, 487 (1999).
- (15) Z. M. Hu, H. Ito, S. Hara and H. Nakatsuji, "Mechanism of the Oxidation of Acetylene on an Ag Surface: Dipped Adcluster Model Study.", *J. Mol. Struct. (Theochem)* 29, 461-462 (1999).
- (16) T. Nakajima and H. Nakatsuji, "Second-order perturbative approximation to the SAC/SAC-CI method", *Chem. Phys. Lett.* 300, 1-8 (1999).
- (17) T. Nakajima and H. Nakatsuji, "Energy gradient method for the ground, excited, ionized, and electron-attached states calculated by the SAC.SAC-CI method", *Chem. Phys.* 242, 177-193 (1999).
- (18) X. Lu, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "Heterolytic adsorption of H<sub>2</sub> on ZnO(1010) surface: An ab initio SPC cluster model study", *J. Phys. Chem. B.* 103, 2689-2695 (1999).
- (19) Z. M. Hu and H. Nakatsuji, "Adsorption and Disproportionation of OH on Ag Surfaces: Dipped Adcluster Model Study.", *Surf. Sci.* 1999, in press.
- (20) H. Nakatsuji, "Equation for the direct determination of the density matrix. Time-dependent density equation and perturbation theory", *Theor. Chem. Acc.* 1999, in press.
- (21) M. Ehara, M. Nakata, H. Kou, K. Yasuda, and H. Nakatsuji, "Direct Determination of Density Matrix Using Density Equation: Potential Energy Curves of Small Molecules, HF, CH<sub>4</sub>, BH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O", *Chem. Phys. Lett.*, 1999, in press.
- (22) M. Ehara, P. Tomasello, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, "SAC-CI general-R study on the ionization spectrum of HCl", *Theor. Chem. Acc.* 1999, in press.
- (23) X. Xu, H. Nakatsuji, X. Lu, M. Ehara, Y. Cai, N. Q. Wang, and Q. E. Zhang, "On the cluster modeling of metal oxides: Case study of MgO and CO/MgO adsorption system", *Theor. Chem. Acc.* 1999, 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、Jan Slovak (岡山大理)

### 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10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) 包接水和物の安定性とダイナミクス
- (3) 疎水壁間の水の2次元氷への相転移
- (4) 疎水効果と自発的空洞生成
- (5) 氷の低温における負の熱膨張率
- (6) ハイドロゲルの中の水のダイナミクス

### 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、特に進展があり原著論文以外には発表の機会の無かった(5)について報告する。

氷IhとIcの酸素原子の位置は第二隣接までは同じであり、密度もほぼ等しく空洞の大きい結晶であるが、何故IhがIcよりも安定であるのかについては興味ある問題である。実験で分かっているのは、Ihが約50J/mol程エネルギー的に有利なことである。この説明のために、双極子-双極子相互作用を何らかの近似のもとで計算する方法などが考えられたが、実験との一致は極めて定性的であった。現在水分子間の正確な相互作用関数が知られていることを考えると、これらの相互作用関数を使って自由エネルギーに基づく安定性の議論がなされてこなかったことが不思議である。まず、二種の氷の連続する4個の酸素原子のなす二面角を調べてみる。この角度はすぐに分かるように、氷Ihでは4種類、Icでは2種類であり、その存在比は表1に載せてある。しかし、格子エネルギーは両端の酸素ではなく、内側2個の酸素に化学結合している水素の位置により決まる。この分類をするためには、 $H_2O...H-O-H$ の $O...H-O$ はほぼ直線なので、中央のHを無視してプロトン受容体の二個の水素とプロトン供与体の水素に対して二面角を定義する。この二面角の組み合わせに由来する水素結合の種類は、氷Ihは4また氷Icでは2である。水素の位置



は統計的であるため ice rule を満たす氷を 100 個計算機上で発生し、得られた二面角の各組み合わせの比が表 1 の後半部分に与えられている。水をあらわすための二分子間相互作用の代表的な関数に対して、それぞれの二面角の組み合わせにおけるエネルギーもあわせて記載してある。

表 1: 上; 連続 4 酸素原子のなす二面角分布 (%), 下; 水素・酸素・酸素・水素 (酸素酸素間の水素を無視した分子対) のなす二面角分布 (%) とその相互作用エネルギー ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )。

二面角	0	$\pi/3$	$2\pi/3$	$\pi$
氷 Ih	8	50	17	25
氷 Ic	0	67	0	33
二面角の 組み合わせ	(0, $2\pi/3$ ) eclipsed	( $\pi/3$ , $-\pi/3$ ) staggered	( $2\pi/3$ , $-2\pi/3$ ) eclipsed	( $\pi/3$ , $\pi$ ) staggered
氷 Ih	17	25	8	50
氷 Ic	0	33	0	67
エネルギー	-21	-19	-26	-24

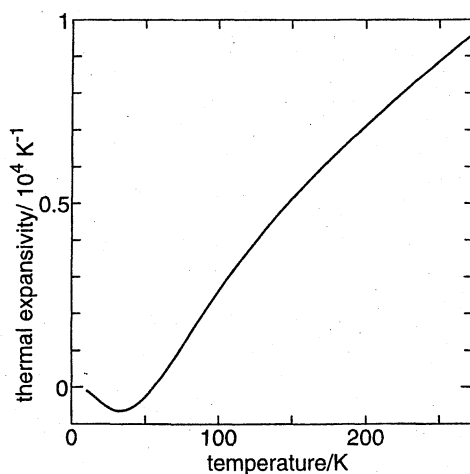


図 1 氷の熱膨張率、実線は計算値。

氷 Ih と Ic の安定性 (自由エネルギー) は、氷分子の相互作用エネルギーと分子間振動の自由エネルギーの和から評価することができる (水素の位置の無秩序性によるエントロピーは氷 Ih と Ic で同じ)。この計算は分子間相互作用に基づいて得られるが、大気圧下では温度により氷のモル体積が当然変化する。体積は与えられた温度・圧力下で Gibbs 自由エネルギーが最小値をとるように決められる。差は表 2 からわかるようにわずかで、氷 Ih が相互作用エネルギーでやや有利であることに由来している。温度の上昇と共にこの差

は大きくなり、低温でのより小さな差は表面エネルギーや核形成速度とあわせて氷 Ic が生成され易くなる一因となるかもしれない。体積は副産物として得られた情報であるが、低温では氷の場合面白い振る舞いをする。図 1 に示すように 60K 以下では熱膨張率は負であり、これは実験でも確かめられている。 $i$  番目の振動モードの比熱を  $C_i$  とすれば

$$C_i = k \left( \frac{\hbar \omega_i}{kT} \right)^2 \exp(\hbar \omega_i / kT) [\exp(\hbar \omega_i / kT) - 1]^{-2} \quad (1)$$

Grüneisen パラメーターは  $C_i$  を用いて

$$\gamma = \sum_i \gamma_i C_i / \sum_i C_i \quad (2)$$

ここで  $\gamma_i$  は

$$\gamma_i = -(\partial \ln \omega_i / \partial \ln V) \quad (3)$$

で定義される。この原因は、図 2 に描いた分子間振動の状態密度のうち、 $50\text{cm}^{-1}$  のピークに相当する水素結合した 3 分子の変角振動にある。通常の振動モードは体積の増加に対して低振動方向にシフトするが、この変角振動は例外である。熱膨張率はモード比熱と振動数の体積変化率の積の全てのモードの和に比例するので、低温で比熱の大きな低振動モードが異常な振る舞いをすれば、それが膨張率にあらわれる。Grüneisen パラメーターと比熱の積の振動数依存性は

$$r(\omega) \Delta \omega = \left\langle \sum_i \gamma_i C_i \right\rangle_{>\omega} \quad (4)$$

のように定義され、図 3 のように低温では低振動数においてこの寄与が負で大きいことが、負の熱膨張率の原因であることが判明した。このように、液体の水のために提案された分子間の相互作用が固体の水の性質もよく再現することが確かめられた。

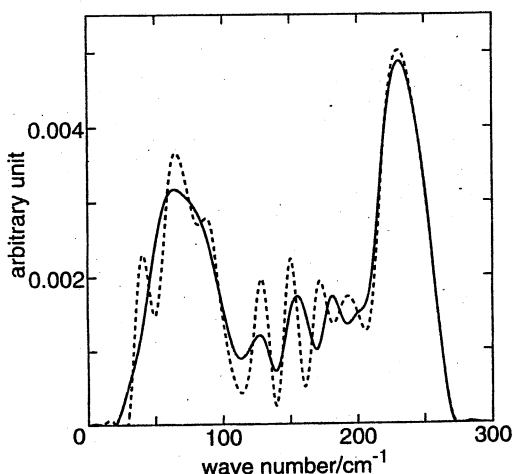


図 2 氷 Ih(実線) と Ic(破線) の分子間振動の状態密度。500 $\text{cm}^{-1}$  以上の各分子の回転運動に由来するモードは省略。

表 2: 氷 Ih と Ic の自由エネルギー ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )。体積は大気圧下で Gibbs 自由エネルギーが最小値をとるように最適化してある。

温度/K	53	143	273
氷 Ih	-40.592	-41.742	-45.532
氷 Ic	-40.485	-41.629	-45.404
差	0.107	0.113	0.128

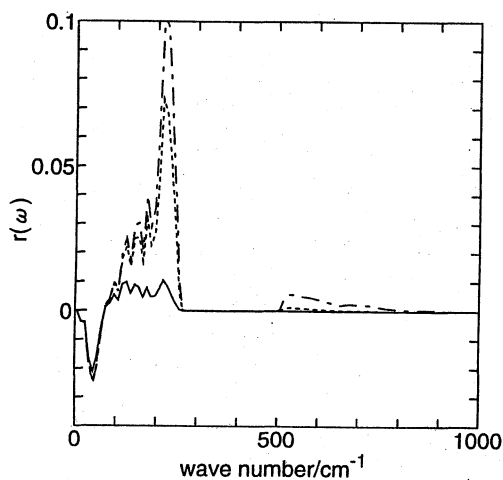


図 3 Grüneisen パラメーターと比熱の積の振動数依存性

出版及び発表実績

出版

1. K. Koga, X.C. Zeng, H. Tanaka, Chem. Phys. Lett., 285, 278 (1998).
2. Y. Tamai and H. Tanaka, Chem. Phys. Lett., 285, 127 (1998).
3. H. Tanaka, J. Chem. Phys., 108, 4887 (1998).
4. T. Kabeya, Y. Tamai, H. Tanaka, J. Phys. Chem. B 102, 899 (1998).
5. K. Fujii, Y. Arata, H. Tanaka, M. Nakahara, J. Phys. Chem., A 102, 2635 (1998).
6. H. Tanaka, Chem. Phys. Lett. 282 133 (1988)

発表

1. H. Tanaka, Gordon Research Conference, NH USA Aug.1998
2. 田中秀樹 第2回理論化学討論会 岡崎 平成10年6月

分 CO2 施  
実 682,090  
許 680,000

## 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  
○榊 茂好、杉本 学、濱田泰輔、Bishajit Biswas、大城鉄男、甲斐 智、坂上 恵、安西正治 隅本倫徳 (熊本大工)

### 1. 研究目的・内容

遷移金属錯体は、多様な構造、酸化状態、反応性を示し、生体内の金属酵素反応、実験室レベルの有機合成反応、工業合成反応の触媒として重要な地位を占めている。d 軌道が結合に直接的に関与することにより酸化状態、電子配置に多様性が生まれ、それが構造、反応の多様性あるいは触媒作用に結び付いていると言える。このような構造、反応の多様性、触媒作用は遷移金属錯体の応用的な側面として興味深く、また、重要であるが、同時に分子科学的観点からも、構造、反応性、触媒作用を電子分布、結合性などに立脚して明かにすることは興味深く、意義深い。

実際、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困難であり、十分な知見が蓄積されているとは言い難い。理論的に構造と反応性を電子配置、電荷分布、結合性から明かにすることが出来れば、それらの知見は新しい反応の開発、遷移金属錯体触媒反応の反応性・選択性の改善などを効率良く、合理的に行うために役立つと期待される。また、多様な遷移金属化学種の挙動を統一的に分子レベルで明かにすること自体、分子科学的に興味深く、反応、構造に関する新しい概念、見方が得られる可能性も大きい。

我々は電子状態計算により、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、遷移金属化学種の構造と反応性を分子科学的に明かにすることを目的として、理論的研究を進めてきた。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<sub>2</sub> 及び CO<sub>2</sub> 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、二核錯体の構造と結合性、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、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などについて ab initio MO 法を用いた理論的研究を行ってきた。平成 10 年度は、(1)ルテニウム(II)錯体上でのπアリル配位子とアルデヒドのカップリング反応、(2)パラジウム(0)錯体による C-H σ 結合活性化反応、(3)Rh(I)二核錯体による Si-H 結合の活性化反応、(4)シリコン、ダイヤモンドなどの半導体中の遷移金属不純物の電子状態に関する理論的研究を行った。

### 2. ルテニウム(II)錯体によるπアリル配位子とアルデヒドのカップリング反応に関する理論的研究

#### 2.1 はじめに

遷移金属錯体により自由に結合を切断、生成させることが出来れば、錯体触媒反応の設計・開発が容易に行えると期待される。その中で M-アルキル結合へのオレフィン、アセチレンの挿入反応による C-C 結合の形成は広く行われているが、それ以外の C-C 結合形成はそれほど多くはない。また、C-C 結合切断は極めて困難な反応であり、新しい試みによる C-C 結合切断は現在の錯体触媒化学、合成化学、有機金属化学分野での挑戦的な課題となっている。最近、ルテニウム(II)πアリル錯体を利用したアルデヒドとの C-C 結合形成反応が報告され、パラジウム(II)πアリル錯体での C-C 結合形成反応と異なる反応機構か、類似の反応機構か、が議論されている。また、この逆反応が C-C 結合切断反応に利用されており、興味を持たれている。本研究では、ルテニウム(II)πアリル錯体、[Ru(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>], [Ru(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>3</sub>], [Ru(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> とアルデヒド、HCHO、とのカップリング反応の理論的研究を行い、活性種、反応経路、パラジウム(II)錯体との相違を明かにした。

#### 2.2 計算方法

πアリル-アルデヒドカップリング反応で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。Ru の内殻電子は Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャル(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, アルデヒドとアリル配位子の C, O 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

一例として、[RuBr(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>] と HCHO のカップリング反応の構造変化を図 1A に示す。この錯体では、HCHO が [RuBr(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>] に配位すると、η<sup>3</sup> アリル構造から η<sup>1</sup> アリル構造へと変化し、6 配位錯体(PCM1A)が生成する。この 6 配位錯体へ至る迄に、遷移状態(TS1Aa)があり、η<sup>3</sup> アリルの一方の C 原子が Ru から離れて空配位座を作ろうとしており、そこに HCHO が近づこうとしている。PCM1A において、アリルの C 原子とアルデヒドの C 原子が接近して、遷移状態 TS1b を経て、生成物である [RuBr(OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] に至る。遷移状態では σ アリルの末端 C 原子がアルデヒドの C 原子と結合しようとしており、6 中心型遷移状態構造を取っている。[RuBr(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] と HCHO のカップリング反応もほぼ類似の構造変化を示して進行する。

[Ru(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(CO)<sub>2</sub>], [Ru(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> が HCHO と反応する場合は、これらが配位不飽和であることから、[RuBr(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>] とは異なり、HCHO は遷移状態を経ることなく、空配位座へ配位する。この錯体から η<sup>3</sup> アリルの C 原子と HCHO の C 原子との間でカップリング反応が進行する。これらの遷移状態構造ではアルデヒドの C 原子が結合しようとしているアリルの C 原子は Ru との距離が短く、遷移状態は 4 中心型であると言える。従って、[RuBr(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>] での反応と大きく異なっている。[Ru(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Br(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [Ru(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> の場合も同様の構造変化を示して進行する。

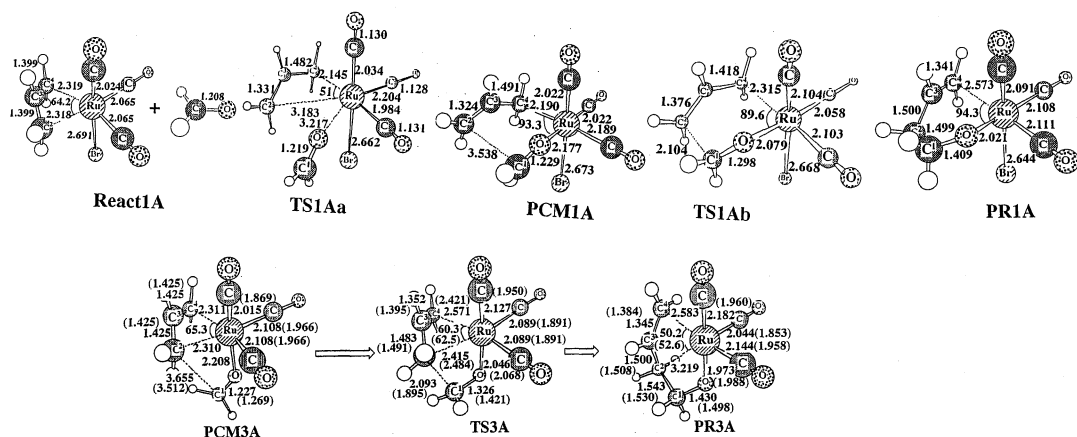


Figure 1. Geometry changes in the allyl-aldehyde coupling by a Ru(II) complex (A)  $[\text{RuBr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3]$  (upper) (B)  $[\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3]^+$  (lower)<sup>a)</sup>  
a) In parentheses: MP2-opt

以上の構造変化は Hartree-Fock レベルで求めたが、 $[\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3]^+$ の場合は MP2 レベルでも構造変化を求めた。両者の構造変化に対するエネルギー変化を MP2-MP4SDQ 法で検討したが、構造変化には多少の相違が見られるが(図 1 B)、エネルギー変化にはほとんど差がない(表 1)。従って、構造変化、エネルギー変化の結果及びその議論は信頼出来ると言える。検討した 6 種類の反応系での活性障壁(Ea)及び反応熱( $\Delta E$ )を表 2 に示した。明かに $[\text{RuBr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ 及び $[\text{RuBr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)_3]$ の活性障壁は他の反応系に比べて低い。他の $[\text{RuBr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ 、 $[\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3]^+$ では Ea は 40–50kcal/mol、その  $\text{PH}_3$  類似体では 30–40kcal/mol であり、反応の進行は非常に困難である。以上の結果より、この反応の活性障壁は $[\text{RuBr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ 、 $[\text{RuBr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)_3]$ であり、これに  $\text{HCHO}$  が配位した  $\sigma$ アリル型構造を経て進行することが示された。また、CO 錯体に比べて  $\text{PH}_3$  錯体が反応に有利であるのは、この反応が  $\sigma$ アリルへのアルデヒドの求電子攻撃であり、CO が  $\text{PH}_3$  に比べて電子吸引性が強いいため  $\text{PH}_3$  錯体ではアリルから Ru への電子供与が弱くなり、アリルの population が増加するためにアルデヒドの求電子攻撃が促進されると理解された。

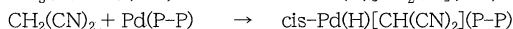
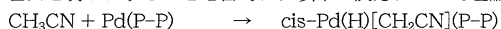
Table 2. Activation energy ( $E_a$ ) and reaction energy ( $\Delta E$ )

	$E_a$	$\Delta E$		$R_a$	$\Delta E$
$[\text{RuBr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3]$	19.6	0.1	$[\text{RuBr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)_3]$	10.6	-22.7
$[\text{RuBr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$	37.4	17.6	$[\text{RuBr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2]$	32.3	9.8
$[\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3]^+$	45.8	29.5	$[\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)_3]^+$	37.9	16.7

### 3. パラジウム(0)錯体による C-H 結合の活性化

#### 3.1 はじめに

最近、パラジウム(0)錯体による C-H 結合の活性化を含む有機合成反応が報告されている。既に、ずいぶん以前に Goddard らが理論的に検討したように、パラジウム(0)錯体は  $\sigma$  結合の活性化には不向きな金属錯体と考えられて来たことから、意外に興味深い反応であると言える。実際の反応系では  $\text{sp}^3$  C 原子に電子吸引性の置換基が導入され、キレートホスフィンが用いられている。このような条件の場合に、パラジウム(0)錯体による C-H 結合活性化が可能か、また、もし可能ならどうしてか、その理由を明かにすることを目的に、以下の反応について理論的検討を行った。



$\text{P}-\text{P}=(\text{PH}_3)_2$ , dipe ( $\text{PH}_3$  2 分子を diphenylphosphinoethane のように置いたモデル),  $\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$  (dppe と略す) など。

#### 3.2 計算方法

中間体、遷移状態の構造は MP2 法で最適化した。Pd 及び P 原子には Hay-Wadt の有効内核ポテンシャル(ECP)を使用し、原子価電子には split-valence 型基底関数を使用した。

### 3.3 研究成果

図2に  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$  の C-H 結合が Pd(0)に酸化付加反応を行った場合の構造変化を示した。R-CN は N 末端に孤立電子対を有し、C-N 基による  $\pi^*$ 軌道を持つことから、図に示す前駆錯体を形成する。前駆錯体としては N 末端孤立電子対が Pd に end-on 配位した構造と、C-N  $\pi$ 電子系が Pd と相互作用した side-on 型の2通りがあるが、前者が後者より安定である。遷移状態は CN 基の位置により3通りが可能であったが、この内、CN 基2個が Pd と相互作用可能な位置を占めている構造 (TS4a)が最も安定であった。C-H 結合は 1.46Å に伸び、Pd-H 及び Pd-C 距離は各々、1.60Å, 2.22Å まで接近している。この距離は生成物であるパラジウム(II)ヒドリドアルキル錯体でのそれらに近い。言い換えると、遷移状態は生成系よりである。

活性障壁( $E_a$ )及び反応熱( $\Delta E$ )を表3に示した。Pd( $\text{PH}_3$ )<sub>2</sub> への  $\text{CH}_4$  の酸化付加反応は 37kcal/mol もの高い活性障壁を必要とする上、逆反応の C-H 結合の還元脱離反応は 6kcal/mol 以下の活性障壁で進行するから、単座ホスフィンが配位した Pd 錯体で  $\text{sp}^3$  C 原子に電子吸引性の官能基が導入されていない場合は、C-H 結合の酸化付加反応は極めて困難であると言える。予想通りの結果である。Pd( $\text{PH}_3$ )<sub>2</sub> への  $\text{CH}_3\text{CN}$  の酸化付加反応は以前として活性障壁は高いが、吸熱性は約 12kcal/mol 小さくなる。更に CN 基が2個導入された  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$  では、活性障壁も 25kcal/mol に低下し、吸熱性も再び 12kcal/mol 低下する。しかし、依然として吸熱反応のままである。しかし、キレートホスフィンの配位した Pd(dipe)及び Pd(dppe)錯体への  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$  の酸化付加では、活性障壁は 18kcal/mol, 19kcal/mol に低下し、反応も発熱となる。即ち、電子吸引性官能基2個を  $\text{sp}^3$  C 原子に導入し、キレートホスフィン配位子とすると、C-H 結合活性化反応も Pd(0)錯体で可能となる。

反応熱は結合エネルギーに関連する。CN 基1個の導入により、C-H 結合はわずかに 1.5kcal/mol しか弱くならないが、Pd-アルキル結合は約 10kcal/mol 強くなる。従って、CN 基の導入による吸熱性の低下(発熱性の増加)は Pd-アルキル結合が強くなるためである。このように電子吸引性の置換基の導入が金属とアルキル基の結合を強くすることは実験的にも知られているが、理由は明かではなかった。我々は定性的な分子軌道法により、共有結合の形成による安定化エネルギーは次式で与えられること、従って、金属の原子価軌道エネルギー( $\alpha_A$ )とアルキル基の  $\text{sp}^3$  軌道エネルギー( $\alpha_B$ )のエネルギー差が大きくなるほど、結合形成による安定化は大きくなることを示すことが出来た。このように、「電子吸引性の置換基が Pd-アルキル結合エネルギーを大きくしている」理由を始めて明かにした。これは、「Pauling の電気陰性度の差が大きい程結合エネルギーは大きくなる」ことの別の説明とも言える。

遷移状態での相互作用も重要である。電子吸引性の CN 基は  $\pi^*$ 軌道を持ち、これが C-H  $\sigma^*$ 軌道と bonding に mixing しており(以下  $\sigma^* + \pi^*$  と表す)、通常の  $\text{sp}^3$  C-H の  $\sigma^*$ 軌道よりはるかに低い軌道エネルギーに位置している。この結果、Pd から  $\sigma^* + \pi^*$  への電荷移動が容易に起こり、遷移状態の安定化と同時に C-H 結合の活性化を引き起こしている。以上のように、電子吸引性の官能基は遷移状態、生成系ともに安定化させ、この種の C-H 結合活性化を容易にすることが示された。

Table 3. Activation energy ( $E_a$ ) and reaction energy ( $\Delta E$ ) of the C-H activation by Pd(0) complexes

	$E_a$	$\Delta E$
Pd( $\text{PH}_3$ ) <sub>2</sub> + $\text{CH}_4$	36.9	34.1
Pd( $\text{PH}_3$ ) <sub>2</sub> + $\text{CH}_3\text{CN}$	32.6	22.2
Pd( $\text{PH}_3$ ) <sub>2</sub> + $\text{CH}_2(\text{CN})_2$	25.1	10.8
Pd(dipe) + $\text{CH}_4$	22.1	11.7
Pd(dipe) + $\text{CH}_3\text{CN}$	24.1	-0.1
Pd(dipe) + $\text{CH}_2(\text{CN})_2$	18.0	-10.8
Pd(dppe) + $\text{CH}_4$	26.7	19.8
Pd(dppe) + $\text{CH}_2(\text{CN})_2$	19.3	-6.0

(kcal/mol:MP4SDQ)

Table 4. C-H and Pd-alkyl bond energies

System	Bond	
$\text{CH}_4$	E(C-H)	108.6
$\text{CH}_3\text{CN}$	E(C-H)	106.4
$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	E(C-H)	104.4
cis-PdH( $\text{CH}_3$ )( $\text{PH}_3$ ) <sub>2</sub>	E(Pd- $\text{CH}_3$ )	21.2
cis-PdH( $\text{CH}_2\text{CN}$ )( $\text{PH}_3$ ) <sub>2</sub>	E(Pd- $\text{CH}_2\text{CN}$ )	30.9
cis-PdH{ $\text{CH}(\text{CN})_2$ }( $\text{PH}_3$ ) <sub>2</sub>	E{Pd- $\text{CH}(\text{CN})_2$ }	40.1

(kcal/mol: MP4SDQ)

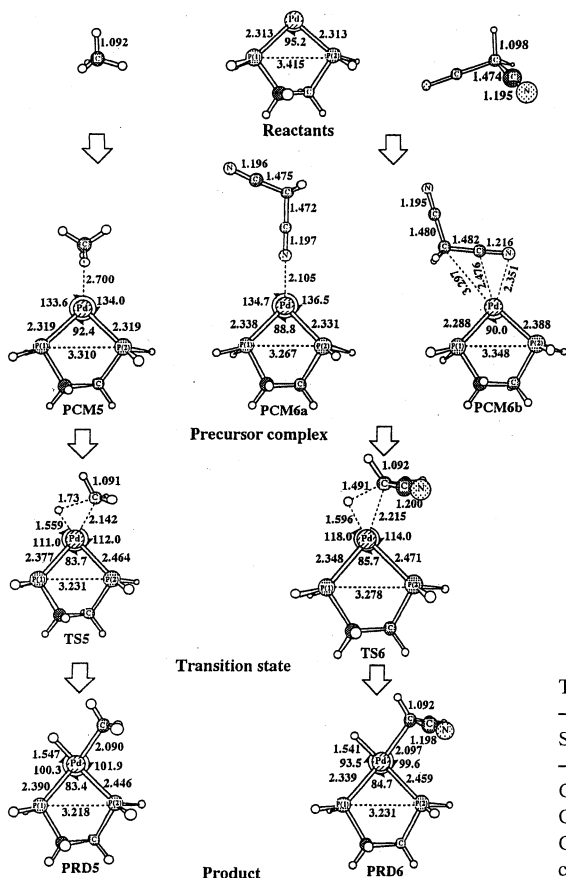


Figure 2. Geometry changes of the C-H activation by Pd(dppe)  
dppe= $\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$

## 4. 半導体中遷移金属不純物の電子状態

### 4.1 はじめに

不純物による半導体の電子物性への影響を理解する上で、それに起因する格子欠陥構造の解明は重要な研究課題であり、これまでも精力的な研究がなされている。しかしながら、実験による直接観測が困難であるために、最もよく知られている Si 中 Cu, Au 原子起因の欠陥構造に関する知見でさえ極めて限られている。本研究では Cu, Au 不純物原子が Si 単結晶中の置換位置を占有する場合の安定構造を理論的に求め、電子状態とその安定性について検討した。また、母単結晶による不純物原子の電子状態の違いを検討するため、ダイヤモンド中格子間 Cu, Au 原子に関する検討も行っているが、ここでは Si 単結晶中不純物に関する成果を報告する。

### 4.2 計算方法

Si 単結晶は  $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$  クラスタでモデル化し、置換位置不純物の検討には中心の Si 原子を金属原子で置換した  $\text{MSi}_{34}\text{H}_{36}$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Au}$ ) を用いた。構造最適化は DFT (B3LYP) 法により行った。金属原子および Si にはそれぞれ Hay-Wadt, Stevens からの ECP とそれに対応する split-valence 型基底関数を用い、H には STO3G を用いた。

### 4.3 研究成果

構造最適化を行った結果、 $T_d$  対称の  ${}^4A_2$  状態、 $C_{2v}$  対称の  ${}^2B_2$ 、 ${}^2A_1$  状態について安定構造を得た。その結果 Cu, Au いずれの場合も  ${}^4A_2(T_d)$  状態 (図 3(a)) よりも  ${}^2B_2(C_{2v})$  状態 (図 3(b)) が安定であった。Si 中置換位置を占有する Au 原子は EPR による観測が可能な格子欠陥であると考えられるが、実際にそれを観測した例は報告されていない。その原因として Anderson は Au が容易に安定サイト間を移動すると提案している。我々の結果は、Si 単結晶の 3 つの  $\langle 100 \rangle$  軸方向にエネルギーミニマムが存在することを意味しており、それらの間を行き来する際の遷移状態に近いと思われる  $T_d$  構造とのエネルギー差が極めて小さい点で、Anderson の提案を支持している。Au と Cu を比較すると、前者の場合により大きな構造歪みが生じることがわかる。Cu の場合の  ${}^4A_2(T_d)$  状態と最安定な  ${}^2B_2(C_{2v})$  状態のエネルギー差は 0.15eV であり、対称性の低下に伴う安定化が大きい。我々が用いたクラスターモデルは結晶よりも歪みやすいと考えられるが、不純物原子を導入しても第二近接以降の Si-Si 距離は単結晶のそれ (本計算では 2.40Å) とほぼ等しかった。従って、これらの金属不純物による構造変化は不純物近傍でのみ生じると言える。置換位置 Cu, Au 原子の安定化エネルギー (結合エネルギー) はどちらも 2.7eV (62kcal/mol) 程度であった。予備的に行った Hartree-Fock 法による格子間位置不純物の構造最適化計算の結果、安定化エネルギーは Cu, Au に対してそれぞれ -0.6、-2.2eV であり、格子間位置では不純物は安定化されないことがわかった。実験的には Cu は格子間位置、Au は置換位置で安定と考えられているが、我々の計算結果は「Cu, Au 原子の安定位置は、不純物存在下でどの程度原子空孔が生成しやすいかに依存する」ことを示唆している。

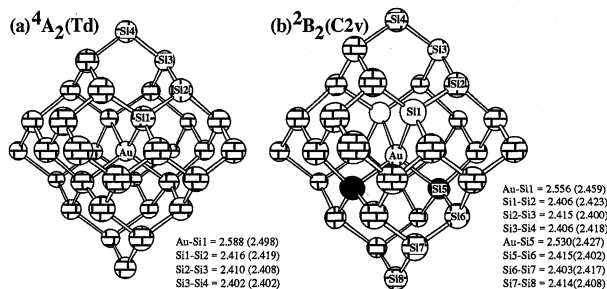


Figure 3. DFT(B3LYP) optimized structures of the  $\text{Si}_{35}$  cluster in which an Au atom occupies at a substituent site. Values in parentheses are bond distances in the case of Cu-doped cluster.

## 5. 発表・出版実績

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). S. Sakaki, N. Mizoe, and M. Sugimoto, *Organometallics*, 17, 2510 (1998). S. Sakaki, N. Mizoe, Y. Musashi, B. Biswas, and M. Sugimoto, *J. Phys. Chem. A*, 102, 8027 (1998). S. Sakaki, N. Mizoe, Y. Musashi, and M. Sugimoto, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 461, 533 (1999). 榊, *Organometallic News*, 1999, 7. M. Sugimoto, H. Yamazaki, M. Anzai, and S. Sakaki, *Acc. Theoret. Chem.*, in press. K. Sakanoue, M. Motoda, M. Sugimoto, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, in press. S. Sakaki, N. Mizoe, Y. Musashi, and M. Sugimoto, *Coord. Chem. Rev.*, in press.

榊, 角, 杉本, 第 2 回理論化学討論会(岡崎; 1998.6). 杉本, 安西, 榊, 第 2 回理論化学討論会(岡崎; 1998.6). B. Biswas, 杉本, 榊, 第 2 回理論化学討論会(岡崎; 1998.6). 武蔵, 榊, 第 2 回理論化学討論会(岡崎; 1998.6). 榊, 隅本, 杉本, 第 3 回化学関連支部合同九州大会(福岡; 1998.7). 坂上, 元田, 杉本, 榊, 第 3 回化学関連支部合同九州大会(福岡; 1998.7). 榊, 第 9 回計算化学サマーマセミナー(箱根; 1998.7). S. Sakaki, N. Mizoe, and M. Sugimoto, 33-th International Conference on Coordination Chemistry(Firenze; 1998.9). 杉本, 安西, 榊, 第 5 回応用物理学会学術講演会(東広島; 1998.9). 甲斐, 杉本, 榊, 分子構造総合討論会(松山; 1998.9). 大城, 杉本, 近藤, 光藤, 榊, 分子構造総合討論会(松山; 1998.9). 榊, 溝江, 杉本, 分子構造総合討論会(松山; 1998.9). 武蔵, 榊, 分子構造総合討論会(松山; 1998.9). 杉本, 堀内, 榊, 第 4 回錯体化学討論会(高知; 1998.9). 杉本, 安西, 榊, 日本物理学会 1998 年秋の分科会(沖縄; 1998.9). 榊, 近畿化学協会有機金属部会(大阪; 1998.11). 杉本, 安西, 榊, 第 1 回日本物理学会九州支部例会(宮崎; 1998.12). 榊, 第 2 回日本化学会九州支部講演会 (水俣; 1999.2).

分	CD9 施
実	27,261
許	86,000

## 原子・分子の励起状態

### Electronic excited states of atoms and molecules

○田中皓(北大)、大槻、石田(電通大)

#### 反陽子と水素原子の低エネルギー衝突

70年代なかばから、「負電荷の重粒子と原子分子との低エネルギー衝突と扱うのに、振動的(PSS法)は機能しない」とされてきた。この研究では、PSS法を用いて、数eVから数10eV程度の低エネルギー領域における反陽子による水素原子のイオン化断面積を得ることを目的とした。

イオン化断面積を図1に示す。得られた結果は、ちょうど断熱的イオン化(AI)断面積に非断熱遷移からの寄与が加わったと解釈できる大きさ、エネルギー依存性を示している。完全に古典論であるCTMC法では、量子論のように小さな核間距離(核間距離  $0.639a_0$  まで  $\Sigma$  状態の束縛状態が存在する)まで電子を束縛しておくことができないため、PSS法による結果よりも大きな断面積を与えると考えられる。非断熱結合は  $1s\sigma$  と連続状態間のみを考慮した。遷移行列要素の大きさを比べると、回転結合は動径結合に対して1桁ほど小さい。また、 $1s$  電子が染み出して行く連続状態のエネルギーは束縛状態にある電子の運動量を反映し、反陽子・陽子間の距離が近付くにつれ次第に小さくなる。衝突エネルギー 13.6 eVでは、連続状態での電子の運動エネルギーの期待値は1eV程度に過ぎず、イオン化と捕獲過程(13.6eV以下では反陽子と陽子の束縛状態が生成される)とが共存する領域は極めて狭い。励起準位については、 $2p\pi$  は反応領域の遙か外側で束縛状態が消失するため、また、 $2s\sigma$  は  $1s\sigma$  に比べても軌道の広がり極めて大きいため、共に無視することができる。反陽子の低エネルギー衝突において、PSS法が適用できないかもしれない理由のひとつに、たとえ衝突エネルギーがゼロであっても、

$R = 1a_0$  において反陽子と電子の速さが同じ程度になり、断熱性がよくないことが予測されたが、計算結果にはこれに起因するような不具合は現れなかった。

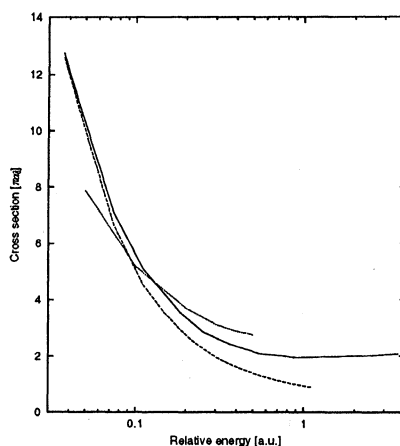


図1: 反陽子と水素原子の衝突におけるイオン化+捕獲断面積。実線; PSS法、破線; 断熱的電子放出、点線; CTMC

#### 反陽子リチウム原子の安定性

$1z\omega$  物質中で反陽子が長寿命を持つことができるのは、現在までのところヘリウム原子中でしか知られていない。しかし、そこでは反陽子原子とそれを取り巻く原子との衝突が起こっており、ただ一度の衝突の後、真空中に置かれるならば、ヘリウム原子以外にも準安定な反陽子原子が存在することが期待される。この研究では反陽子リチウム原子の安定性について調べた。ここで注目するポイントは、オージェ遷移における角運動量移行の大きさ、中性リチウム原子からリチウムイオン(ともに基底状態)のエネルギー範囲に存在する反陽子



リチウム原子のエネルギー準位間隔、反陽子とリチウム原子との衝突によって生成される反陽子リチウム原子の  $(N,L)$  分布、である。捕獲された反陽子が「もっとも捕まりやすい主量子数」は 64-65 であり、この場合、角運動量は 63,64 まで許される。一方、オージェ崩壊によって遷移する先の状態での反陽子の角運動量の最大値は 37 である。このことから、角運動量が (すくなくとも) 50 以上の反陽子リチウム原子のオージェ崩壊はほとんど起こらないと想像される。なぜなら、1s 電子が角運動量 10 以上の連続状態へ容易に遷移できるとは考えられないからである。反陽子ヘリウム原子では、角運動量が 4 以上へのオージェ遷移確率は極めて小さいことが知られている。オージェ遷移と競合関係にある脱励起過程は光放出であるが、エネルギー準位間隔は 0.15 から 0.2eV の赤外線領域に相当し、輻射遷移確率がエネルギー差の 3 乗に比例することから、これによる脱励起も十分に遅いことが予想される。残る問題は、はたして角運動量が 50 以上にも達する反陽子リチウム原子が生成されるかである。図 2 に反陽子とリチウム原子、リチウムイオン間の断熱ポテンシャルを示す。2s 電子の束縛状態が核間距離  $0.8a_0$  程度まで存在するため、Fermi-Teller 型の電子放出は起こりそうにない。しかし、 $R = 2.0a_0$  でも束縛エネルギーは 0.01 eV 以下であり、非断熱遷移まで考慮すれば、角運動量が 60 にも達する反陽子リチウム原子の生成は起こり得ると期待される。この非断熱結合の寄与は、前述の反陽子と水素原子との衝突の研究において示された通りである。

石田佳寛、大槻一雅、松澤通生、品田正樹：水素原子による反陽子の捕獲、原子衝突研究協会、第 23 回研究会講演概要集、p.50。

大槻一雅、石田佳寛、松澤通生、品田正樹：水素原子による反陽子の捕獲過程、日本物理学会講演概要集、第 53 巻第 2 号第 4 分冊、p.883。

大槻一雅：反陽子リチウム原子  $\bar{p}\text{Li}$  は安定か？、宇宙空間原子分子過程研究会、エキゾチック粒子を含む原子分子過程報告書、pp.61-63。

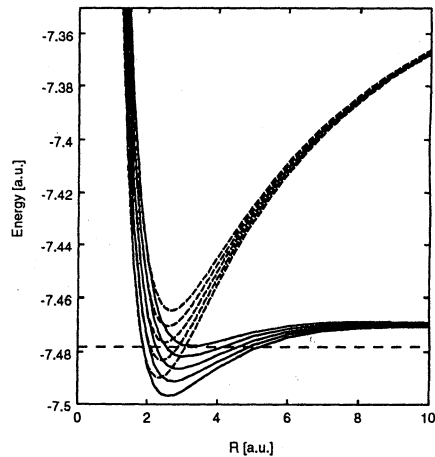


図 2: 反陽子とリチウム原子、リチウムイオン間の断熱ポテンシャル。角運動量とともに 62 から 66。

石田佳寛、大槻一雅、松澤通生、品田正樹：PSS 法をもちいた反陽子と水素原子の衝突、宇宙空間原子分子過程研究会、エキゾチック粒子を含む原子分子過程報告書、pp.64-67。石田佳寛、大槻一雅、松澤通生、品田正樹：反陽子と水素原子の低エネルギー衝突、日本物理学会講演概要集、第 54 巻第 1 号第 4 分冊、p.754。

K Ohtsuki, Y Ishida, M Matsuzawa and M Shinada; Electronic and Atomic Collisions. XXI ICPEAC Sendai '99. Abstracts of Contributed Papers.

K Ohtsuki; International Workshop on Atomic Collisions and Atomic Spectroscopy with Slow Antiprotons '99. Abstracts of Invited Talk.

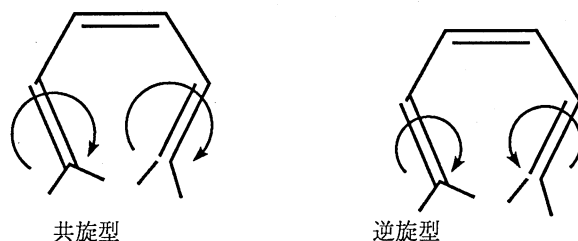
化学反応の分類および分子設計に関する理論的研究

分 CE2 施  
 実 81,594  
 許 80,000

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、浅井政男、外村秀樹

〔研究目的〕 6π環状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。今年度はヘキサトリエンの閉環反応を取り扱いブタジェンの場合と比較する。ヘキサトリエンの閉環反応に関しては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則によれば熱的には



逆旋型の反応は対称許容であり、共旋型反応は対称禁制である。今年度はこれらの反応経路による反応機構について詳細に検討を行った。

〔計算方法〕 反応物、遷移状態、生成物の構造はトリエンの6つのπ及びπ\*軌道を含む6 X 6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計算を行った。基底関数としては6-31G(d,p)型の関数を用いた。使用したプログラムはGAUSSIAN94、およびCILC-IRC解析にはGAMESSプログラムを用いた。

〔結果及び考察〕 ヘキサトリエンのC2対称性の構造はCs対称性の構造より約0.7 kcal/mol安定である。共旋型、逆旋型の遷移状態における活性化エネルギーはそれぞれ47.7 kcal/molと35.8 kcal/molであり、ブタジェンの52.6 kcal/mol 65.9 kcal/molに比べ約20 kcal/mol程度低い。また、ヘキサトリエンの場合の活性化エネルギーのエネルギー差、約12 kcal/molはブタジェンにおける、軌道位相のエネルギー差10.6 kcal/molによく対応する。

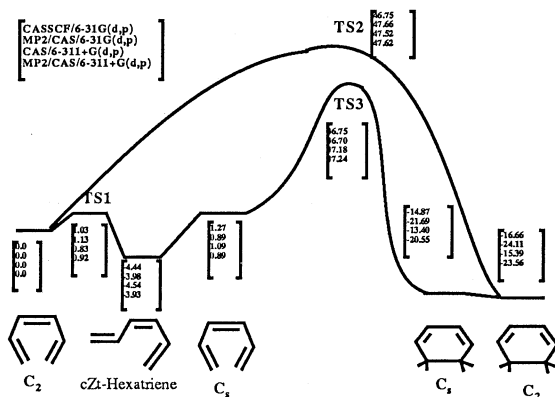


Fig.1 Potential energy profile along the minimal energy pathway for the cyclization of hexatriene.

図1に環化反応のポテンシャルエネルギー面の図を示す。逆旋的の遷移状態は共旋的の遷移

状態のエネルギーより低い一方の反応経路の到達するCs型のヘキサトリエンは不安定でcZt型のヘキサトリエンになる。すなわちcZc型ヘキサトリエンからシクロヘキサジエンへの反応はシストランす異性化を伴うことを明らかにした。

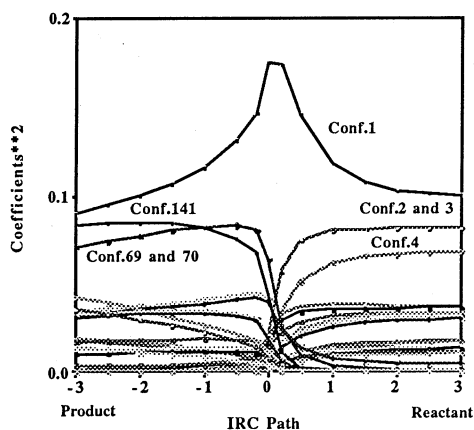


Fig. 2 CiLC-IRC analysis for cyclization of hexatriene with C2 Symmetry.

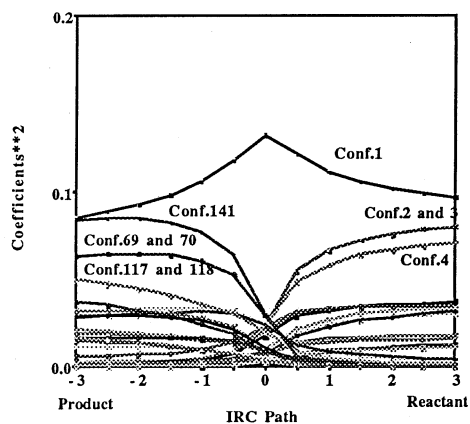


Fig. 3 CiLC-IRC analysis for cyclization of hexatriene with Cs symmetry.

図 (Fig. 2 and 3) にヘキサトリエンの共旋、および逆旋の閉環反応経路に沿ったCiLC-IRC解析の結果を示す。結果から反応はConf.2,3,4とConf.69,70,141の交換反応である。Conf.2,3は末端炭素同士がトリプレットカップリングし、Conf.69,70はシングレットカップリングしている。これらの変化は通常の閉環反応の機構に対応するものである。共旋の反応機構と逆旋の反応機構の大きな違いはConf.1 (これはreference stateであり、隣り合う各炭素が電子スピンを交互に変わっているものである) において共旋の反応の場合、遷移状態付近で急激な変化が起きている。また、他の電子配置においても同様であり、この反応はspin状態の" Sudden Variation" で特徴づけることができる。

[発表、出版実績]

- 酒井、高根 分子構造総合討論会、98年9月 松山
- 高根、酒井、 分子構造総合討論会、98年9月 松山
- 酒井、合同研究会「分子物理化学の新展開」「化学動力学理論の新展開」98年10月 岡崎
- 酒井、 13th Canadian Symposium on Theoretical Chemistry, 98年8月 Vancouver, Canada
- 酒井、 Int. J. Quantum Chem. 70, 291 (1998)
- 酒井、 Chem. Phys. Lett. 287, 263 (1998)
- M.T.Nguyen, A.K.Chandra, S.Sakai, and K. Morokuma, J. Org. Chem., 64, 65 (1999)
- 高根、酒井、 J.Mol. Struct (THEOCHEM) 印刷中
- 酒井、 J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 461-462, 283 (1999)
- 酒井、高根、 J. Phys. Chem. A., 103, 2878 (1999)

分	CG9 施
実	231,772
許	280,000

生体分子の構造と機能に関する理論的研究

Theoretical Studies on Structures and Functions of Biological Molecules

○相田美砂子（広島大理）、齊藤 肇（姫路工大理）、中山 勉（静岡県立大）

### 1. 研究目的・内容

(A) 通常分子動力学法計算においては、構成分子あるいは原子間に働く力を表現するために経験的なポテンシャル関数を使用するが、化学反応をシミュレートするためには、経験的なポテンシャル関数を使用しないで分子動力学法計算の各時間ステップにおいて非経験的分子軌道法計算を実行することが必要である。そこで、この手法（ab initio MD 法）を、絶対零度ではないある温度において運動エネルギーを持った状態において化学反応がどのように進行していくのかについて理解を深めることを目的として発展させる。

(B) STMは、分子を直接「見る」手法として知られている。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し、そこで「見えているもの」が何なのか、何を反映したもののものかについて検討する。

(C) DNAの光照射によって、ピリミジン間に二量体（ピリミジンダイマー）が形成される。ピリミジンダイマーは、DNAの複製過程の障害となり突然変異を引き起こしうる。ピリミジンダイマーのうちでチミンダイマーについては、その立体構造および電子構造における特徴、およびそのラジカルカチオンを経由する解裂反応のメカニズムについて以前報告した。ここでは他のピリミジン間で生ずる各種ピリミジンダイマーの立体構造および電子構造における特徴を明らかにする。

### 2. 計算方法

(A) ab initio MD 法においては運動方程式を解くために必要な各時間ステップにおける系のエネルギーの一次微分を非経験的分子軌道法を適用することによって求める。既存の非経験的分子軌道法のプログラム (HONDO) に新しいオプションを導入する形で、ab initio MD 法を効率よく実行できるシステムを構築した。分子動力学法は、温度一定であるように調節して行い、運動方程式は、4次のGear予測子-修正子法を用いて解く。実際の計算には長時間かかるので、並列化を推進した。

(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。

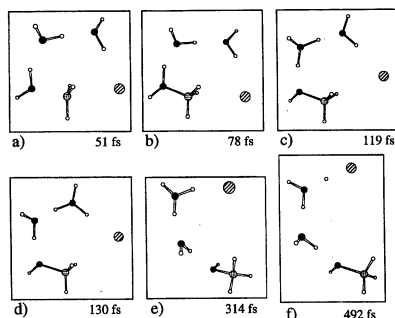
(C) 各種ピリミジンダイマーおよびそのラジカルカチオンの構造は、B3LYP法を用いた電子密度汎関数法で最適化した。プログラムは主に並列版HONDOを使用した。計算に用いた基底関数は6-31G\*\*である。

### 3. 研究成果

(A) 溶液中における反応のメカニズムを理解するためには、溶媒分子の役割を徹底的に解明することが必要である。実験的手法だけでは把握しきれない、分子のレベルでの溶媒分子の動

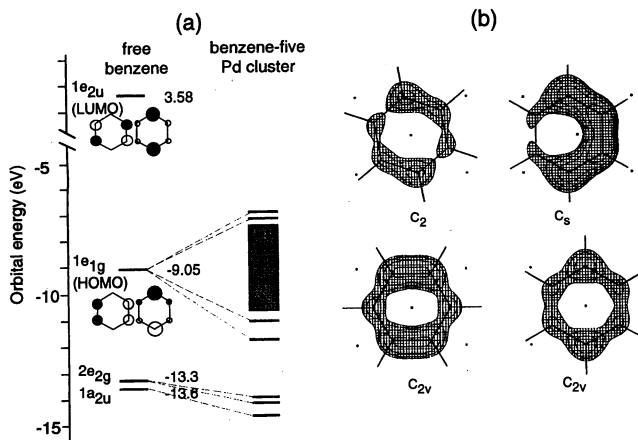
分子3個をあらわに考慮に入れて、この反応のメカニズムを明らかにする。ab initio MD法によるシミュレーションは遷移状態の構造からスタートさせた。シミュレーションはHF/6-31Gのレベルで、298 Kにおいて行い、0.5 fsのtime stepを用いた。初期速度を変えることによって9種類のシミュレーションを実行した。

遷移状態からのab initio MD法計算の結果、加水分解反応の始原系の方向に進んでいく場合と、生成系の方向に進んでいく場合の2種類が得られた。生成系の方向に進んでいく場合、50-100 fsの間は遷移状態における構造のまま大きな変化はないが、その後プロトン移動が連続的におこり加水分解反応が進行していく様子が見い出された。



Snapshot structures along the forward reaction

(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。



(a) Orbital energy diagrams of free benzene and benzene-5 Pd cluster system. In this  $C_2$  model system, the benzene molecule is rotated by  $10^\circ$ . (b) Density profiles above the benzene plane of the benzene-5 Pd cluster systems ( $C_2$ , two  $C_s$ , and  $C_{2v}$  models, respectively). In the  $C_s$  model, the molecular plane is tilted into [001] by  $10^\circ$ . The electron densities of the upper two antibonding states are overlaid.

(C) いずれのピリミジンダイマーにおいても、チミンダイマーと同様に、C6A-C5A-C5B-C6Bの四員環は平面ではなくpuckering formをとっている。また、いずれのピリミジンダイマーにおいてもチミンダイマーの場合と同様に、最高被占軌道へのC6A-C6B結合の寄与が大きいことが見い出された。したがってラジカルカチオンではこの結合が伸びて弱くなり、解裂反応はC6A-C6B結合の解裂から始まると予想される。

#### 4. 発表・出版実績

- ・相田、山高、M. Dupuis 分子構造総合討論会 1998年 9月松山
- ・相田、井上、金子 第57回日本癌学会総会 1998年 9月横浜
- ・相田 第21回情報化学討論会 1998年11月東京
- ・M.Aida, H. Yamataka & M. Dupuis, Chemical Physics Letters, 292, 474 - 480 (1998).
- ・J. Yoshinobu, M. Kawai, I. Imamura, F. Marumo, R. Suzuki, H. Ozaki, M. Aoki, S. Masuda, S.-i. Tanaka, M. Kamada & M. Aida, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 88-91, 997-1002 (1998).

# 遷移金属化合物および合金の電子状態

分	CH8 施
案	180,908
許	180,000

## Electronic Structure of Transition Metal Compounds and Alloys

○森永正彦、村田純教、佐々木康俊、湯川宏、中塚健一、岸本正俊、福田晋士、青木庄二、鷹見恭平、青木典之、劉軼（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10年度の研究では、(1)水素吸蔵合金の電子構造の計算、(2)ペロブスカイト型プロトン伝導体の中の水素の電子構造の計算、(3)熱処理型アルミニウム合金中に析出する主要強化相の電子状態、および(4)合金中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、(1)の結果を中心に報告することにする。

水素吸蔵合金とは、水素化物として水素を多量かつ高密度に貯えることができる合金のことをいう。これまでに多くの水素吸蔵合金が開発され、その水素吸蔵特性が調べられてきた。いろいろな実験を通して、平衡水素圧や水素化合物の安定性などの特性について、幾つかの経験則も見いだされている。例えば、結晶の格子体積や格子間のホールサイズが増加するに従って水素化物が安定になるといわれている。しかしながら、この経験則に当てはまらない化合物も多く存在する。従って、このような経験則だけでは水素吸蔵特性を理解することができない。また、合金に添加される第3、第4添加元素についても、その合金効果の理論的説明はほとんどなされていないのが現状である。優れた水素吸蔵特性を有する材料を短期間に効率よく開発するためには、水素吸蔵合金に対する理解を深めるとともに、合金中の水素の占有状態を明らかにしておく必要がある。

本研究では、水素吸蔵合金の電子構造を分子軌道法により計算し、水素の電子状態を明らかにするとともに、その占有機構を解明することを目的とした。

### 2. 研究方法・計算方法

電子構造の計算には、DV-X $\alpha$ 分子軌道法を用いた。計算より、エネルギーレベル構造、電子密度分布、結合次数やイオン性を求め、原子間の化学結合の強さや添加元素の影響を見積もった。

### 3. 研究成果

#### (a) 水素の結合状態

LaNi<sub>5</sub> (AB<sub>5</sub>型)、ZrMn<sub>2</sub> (AB<sub>2</sub>型)、TiFe (AB型)、Mg<sub>2</sub>Ni (A<sub>2</sub>B型) など、代表的な水素吸蔵合金は、水素化物を形成する金属 (A) と、水素化物を形成しない金属 (B) からなる化合物である。例えば、La原子はH原子と強く結合し、安定な水素化物、LaH<sub>2</sub>を形成する。一方、Ni原子は触媒的な役割は果たすが、水素化物を形成しない。従って、これらの2つを組み合わせることによって水素の吸蔵・放出が可能になると考えられてきた。

しかし、水素は水素吸蔵合金中ではむしろB原子の近くにおいて、B-H結合を形成していることが明らかになった。例えばFig.1に、LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>の計算に用いたクラスターを示す。また、Fig.2に計算より求めた、La原子とNi原子を含む原子面における電子密度分布を示す。図より明らかなように、水素の周りの電子密度の比較的高い領域は、La原子ではなくむしろNi原子の方に向かっている。すなわち、水素化物中では、水素はLa原子よりもNi原子と強く

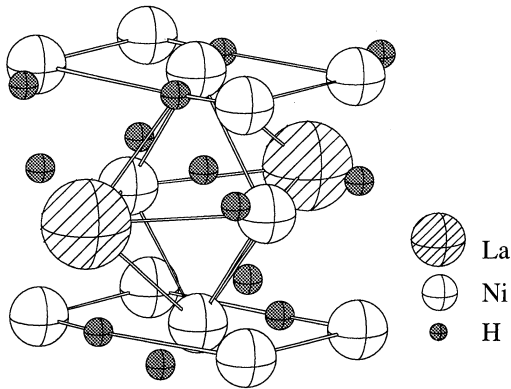


Fig.1 Cluster model used in the calculation for  $\text{LaNi}_5$  system

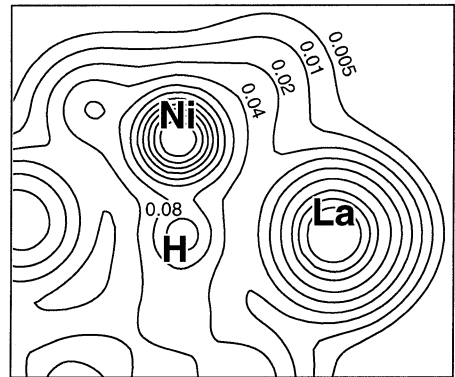


Fig.2 Contour map of the electron densities in  $\text{LaNi}_5$  system. The denoted numbers indicate the numbers of electron per a.u.<sup>3</sup> (1 a.u.=0.0529nm).

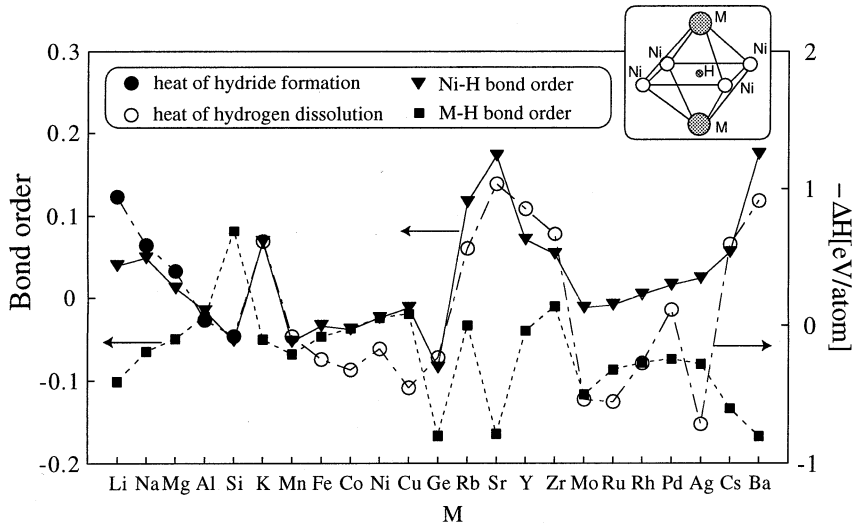


Fig.3 Bond orders between Ni and H atoms and between M and H atoms in the  $\text{HM}_2\text{Ni}_4$  cluster, and comparison with the heat of hydride formation of M metal or the heat of hydrogen dissolution in M metal.

相互作用していることがわかる。同様の結果は、 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ や、 $\text{ZrMn}_2$ 、 $\text{TiFe}$ など他の合金系でも得られた。このことは、水素吸蔵合金の重要な特徴の一つである。水素化合物を容易に形成しないB原子の近くに水素がいるからこそ、その放出が容易になると考えられるからである。

しかしながら、このB-H結合には、水素化物形成元素(A)が重要な役割を担っている。Fig.3の図中に示す小さな $\text{M}_2\text{Ni}_4\text{H}$ 八面体クラスターを用いて、Ni-H原子間の結合次数に及ぼすM原子の影響を調べた。計算より求めたNi-H原子間の結合次数と、Mの水素化物の生成熱あるいは水素の溶解熱の関係をFig.3に示す。図より明らかなように、 $-\Delta H$ が負に大きくて水素との親和力が強いM原子の場合に、Ni-H原子間の結合次数が強くなる傾向がある。すなわち、MがAタイプの元素(例:Li, K, Sr, Ba)のとき、Bタイプの元素であるNiは水素と強く結合する。同様の傾向は、Ti合金やMg合金の計算でも得られている。このように、B-H結合は水素化物形成元素(A)が近傍にあることによって強くなる。言い換えれば、A元素があつてこそ、B-H結合が形成される。この意味でも、A、Bがともに水素吸蔵合金に必須の構成元素であるといえる。

(b) 水素吸蔵合金の設計指針

水素吸蔵合金の合金設計には、構成元素の選定とその組成比を決める必要がある。既に述べたように、水素吸蔵合金の構成元素として、少なくとも水素化物形成元素Aと水素化物非形成元素Bの両方を含む必要がある。これは、A原子が水素の近くにあることによって、初めてB-H結合が強くなるからである。また、そのようなB-H結合の数は、A原子の濃度が高い程、すなわち合金の組成比A/Bが大きい程多くなる。そのため、水素の吸蔵量は組成比A/Bとともに増えると考えられる。しかし、組成比A/Bが大きいと、不均化反応によって分相する傾向が強くなる。このため、構成元素の種類や、合金中の原子間の化学結合に応じて、組成比A/Bにも上限があると考えられる。

例えば、AB二元合金において、水素の入ると考えられる四面体クラスターを、Fig.4(a)~(c)に示す。ここで、もし組成比A/Bが大きい場合や、A-A結合がA-B結合やB-B結合より強い場合には、Fig.4(a)に示すようなクラスターが合金中で支配的になる。このような四面体クラスターに水素が入った場合、



で表される不均化反応が起きやすくなる。一方、組成比A/Bが小さい場合や、B-B結合が強い場合には、逆にFig.4(c)のようなクラスターが支配的になる。しかし、このようなB原子の多い四面体クラスターには当然のことながら水素は入りにくい。合金が不均化反応によって分相することなく水素を吸蔵放出できるためには、A-A結合、B-B結合およびA-B結合のバランスが大切であると考えられる。そこで、以下の式に示すような結合次数の比を求めた。

$$\text{結合次数の比} = \frac{2 \cdot \text{Bo}(A-B)}{\text{Bo}(A-A) + \text{Bo}(B-B)} \quad (2)$$

この結合次数の比は、合金の相互作用パラメータ、 $\Omega_{AB} (= \text{Bo}(A-B) - 1/2(\text{Bo}(A-A) + \text{Bo}(B-B)))$ 、と同様な意味を持っている。Fig.4(b)に示すように、結合次数の比がある合金組成に対して適当な値を持つならば、



で表される、水素の吸蔵・放出が可能になると考えられる。

実際の水素吸蔵合金について、結合次数の比と合金の組成比の関係を Fig.5 に示す。これは、四面体クラスターについての計算結果である。この図に示すように、LaNi<sub>5</sub>、ZrMn<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>Niなどの既存の水素吸蔵合金が、ある一つのバンド上に並んでいることが分かる。このバンドより上の領域では不均化反応が起きやすく、このバンドより下の領域では、水素化合物が不安定になる。この図において、結合次数の比が最も大きい合金系はMg-Ni系である。これは、この系において、Mg-Ni結合がMg-Mg結合に比べて強いからである。このため、不均化反応が起りにくいのでMg/Niの組成比を大きくとることができるわけである。一方、La-Ni系においてLa/Niの組成比は低いが、これはLa-La結合がLa-Ni結合に比べて強いからである。ここで、もしLa/Niの組成比を上げれば、水素吸蔵によって不均化反応が起ることが容易に予測される。この場合、例えばLa原子をMg原子で置換して、結合次数の比を右側にシフトさせることができれば、水素吸蔵の際の不均化反応を抑制できる可能性がある。同様の結果は8面体クラスターを用いた計算でも得られている。

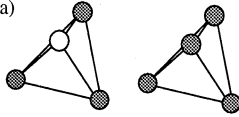
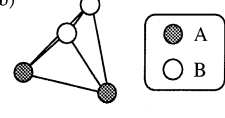
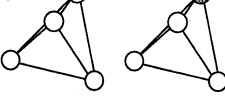
	<p>Bo(A-A) : large or A/B : large</p> <p>Disproportionation reaction AB + H → AH + B</p>
	<p><math>2\text{Bo}(A-B) / \{\text{Bo}(A-A) + \text{Bo}(B-B)\}</math> suitable value for a given A/B compositional ratio</p> <p>AB + H ⇌ ABH</p>
	<p>Bo(B-B) : large or A/B : small</p> <p>no-hydrogen occupancy</p>

Fig.4 Relationship between tetrahedral clusters and hydriding reactions.



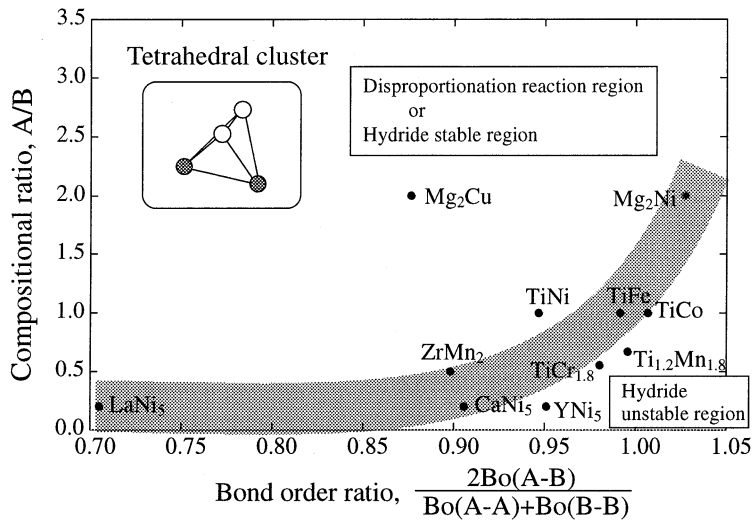


Fig.5 Correlation between the A/B compositional ratio and the bond order ratio for tetrahedral cluster.

以上のように、水素吸蔵合金の電子状態のシミュレーションを行い、合金中の水素の結合状態を明らかにするとともに、構成元素の役割を明らかにした。また、水素吸蔵合金の合金設計に対する重要な知見を得ることができた。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- (1) 松村、湯川、森永：J. Alloys and Compounds, 279 (1998), 192.
- (2) 湯川、高橋、森永：Computational Materials Science, 14 (1999), 291.
- (3) 湯川、岸本、森永：日本金属学会誌、62 (1998), 1044.
- (4) 松村、湯川、森永：J. Alloys and Compounds, 284 (1999), 82.
- (5) 森永、村田、湯川：Computational Modeling and Simulation of Materials, Advances in Sci. and Tech., 18 (1999), 427.
- (6) 森永、二宮、湯川：Metallurgical Science and Technology, 16 (1998), 66.
- (7) 湯川、森永：まてりあ、37 (1998), 578.
- (8) 湯川、中塚、森永：Solid State Ionics、116 (1999), 89.
- (9) 森永：水素吸蔵合金～基礎から最先端技術まで～、NTS Inc., (1998), 314.
- (10) 湯川、森、森永：Proc. of the Third Pacific Rim Intr. Conf. on Advanced Materials and Processing, Honolulu, USA July 12-16 (1998), 1305.
- (11) 森永、湯川：Proceeding of the Special Symposium on Advanced Materials, Nagoya, May 12-15 (1998) 353.
- (12) 岸本、湯川、森永：Proc. of the 6th International Conference on Aluminum Alloys, Toyohashi, July 5-10 (1998), 873.
- (13) 湯川、森永：Advances in Quantum Chemistry, 印刷中
- (14) 湯川、高木、森永：Bull. Materials Science, 印刷中
- (15) 中塚、吉野、湯川、森永：Proc. of the Inter. Symp. on Metal Hydrogen System (MH-98), Hangzhou, China, Oct. 4-9, (1998), 印刷中
- (16) 森永、湯川他：日本金属学会、1998年9月、秋期大会（愛媛大学）で発表、および1999年3月、春期大会（東京工業大学）で発表

分	C19 施
実	537,219
許	542,000

## 物質中の負のクラスターの魔法数

## Magic Numbers of Negative Clusters in Materials

○ 押山淳、郡司茂樹、Jeong Sukmin、

北村直和（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。特に本年度はシリコン結晶中の原子空孔に注目し、それを物質中の負のクラスターとしてとらえ、その魔法数（サイズによる安定性）の解明を試みる。また原子空孔は結晶中のナノ・スケールの「コンテナ」として働くことにも着目し、水素分子捕獲の可能性を探る。

### 2 研究方法・計算方法

計算には複数の方法を用いた。第一は、密度汎関数法の枠組で行う全エネルギー・電子構造計算である。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、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。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。

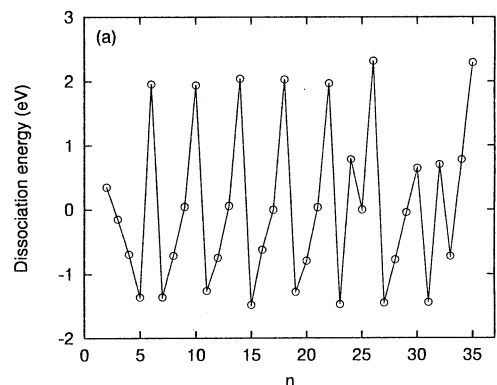
第2の方法は tight-binding 模型による全エネルギー計算である。密度汎関数法の LDA 近似による結果を再現するようなパラメータを設定し (transferable tight binding model)、より多くの原子群を扱った。サイズ  $N$  に対して、 $N$  に比例するような CPU 時間・メモリーを要する、密度行列法に基づく、新しいオーダー ( $N$ ) のプログラム・コードを開発し使用した。

上記二つのプログラムはいずれも我々の独自開発プログラムであるが、第3のアプローチとして、電子相関効果を評価するために、Gaussian94 も一部使用した (下記出版リストの第4篇)。

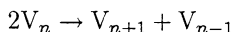
### 3 研究成果

#### Si 中の原子空孔の魔法数 [1-3]

図1: tight-binding 近似で計算したシリコン結晶中の原子空孔  $V_n$  の解離エネルギー、 $\zeta(n) \equiv E(n+1) + E(n-1) - 2E(n)$ 。ここで  $E(n)$  は原子空孔  $V_n$  の生成エネルギー。



原子空孔  $V_n$  の安定性はその生成エネルギー  $E(n)$  によって評価することができる。例えば反応



を考えると、この反応に対応する解離エネルギーは

$$\zeta(n) \equiv E(n+1) + E(n-1) - 2E(n)$$

と書け、この値が正で大きい場合は  $V_n$  は安定であると考えられる。図1には transferable tight binding model で計算した、この  $\zeta(n)$  が  $n$  の関数としてプロットしてある。この結果から、原子空孔の安定なサイズ、すなわち負のクラスターの魔法数は、 $n = 6, 10, 14, 17, 22, 26, 35$  であることがわかる。構造の解析により、このサイズに依存した安定性の決定に重要なのは、与えられたサイズによってほぼ決まるダンダリング・ボンドの個数と、さらにそのダンダリング・ボンドの配置によって定まる、周辺原子の格子緩和、の2点であることが明らかになった。

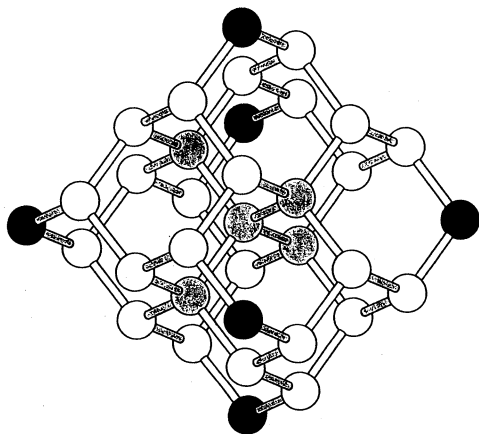


図2： シリコン中の  $V_{35}$  の安定配置。白(黒)丸は1個(2個)の最近接原子を有する空孔サイトを表す。灰色丸は内部の空孔サイト。形状は(111)面で構成した八面体に近い。

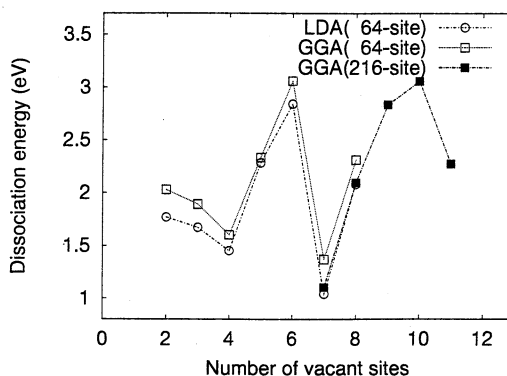


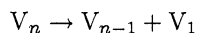
図3： 局所密度近似(LDA)および一般化密度勾配近似(GGA)で計算したシリコン中の原子空孔  $V_n$  の解離エネルギー、 $D(n) \equiv E(n-1) + E(1) - E(n)$ 。用いたスーパーセル・サイズも図中に示してある。

例として図2に  $V_{35}$  の原子空孔の配置を示す。興味深いことに、形態はほぼ八面体であり、結晶内に負の(111)面を8枚作り、それを組み合わせたような格好をしている。Si表面では実際(111)面が最も表面エネルギーの低い面であり、この  $V_{35}$  の形態はこの事実と符号している。

この魔法数の存在は第一原理計算によっても確かめられた。密度汎関数法の局所密度近似(LDA)および一般化密度勾配近似(GGA)で計算したシリコン中の原子空孔  $V_n$  の解離エネルギー、

$$D(n) \equiv E(n-1) + E(1) - E(n)$$

が図3に示してある。この解離エネルギーは、



に対応している。魔法数の値については上の解離エネルギー  $\zeta(n)$  を用いても結果は変わらない。6原子空孔、10原子空孔の安定性がはっきりとみてとれる。

周囲の原子の緩和の状況は6原子空孔と10原子空孔では質的に異なる。図4は6原子空孔の周囲の原子配置と電子密度分布である。緩和前の6原子空孔での12本のダンダリング・ボンドは2本ずつのペアとなり、ボンド再構成が起こる。この再構成ボンドはバルク中のSi-Siボンドより20%長いがそれでも十分強固な再ボンドである。このペアリング緩和により、禁制帯中の深い準位は消滅する。再ボンドの結合状

態は、価電子帯中に共鳴状態として埋没する。6個の反結合状態の内、1個は伝導帯中の共鳴状態となり、残りの5個が伝導帯下端に浅い準位として出現する。一方10原子空孔では、16個のダングリング・ボンドの内、再ボンドできるのは12本であり、残りの4個は孤立したダングリング・ボンドのままである(図4)。その結果10原子空孔では深い準位が出現する。

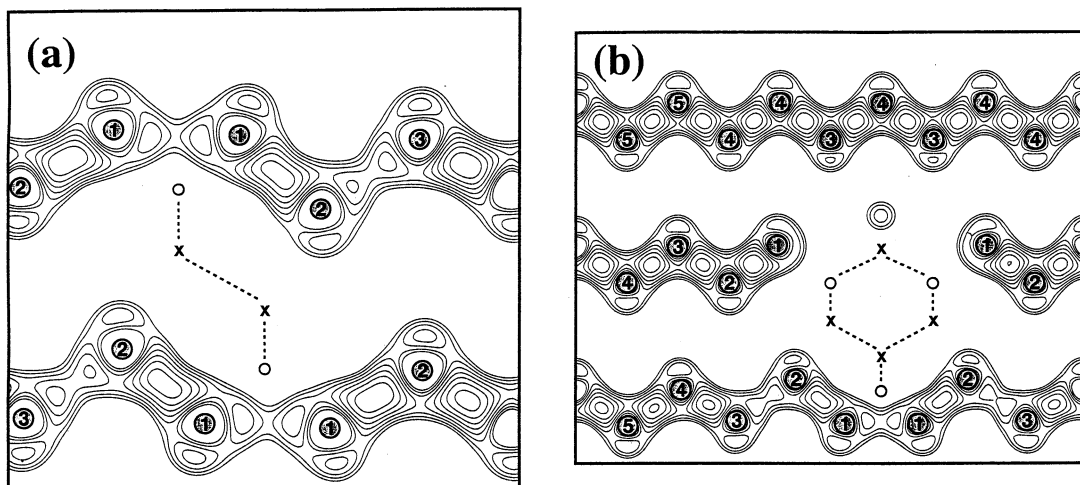


図4：  $V_6$  (左図) および  $V_{10}$  (右図) 周囲の(110)面内での価電子密度分布。計算はGGAおよび216サイトのスーパーセルを用いて行われた。空格子点のm番目の近接Si原子は中抜き数字で表されている。この面上の空格子点は白丸、面上にない空格子点はクロスであらわされている。

### Si中の原子空孔の水素捕獲 [3-5]

上記の原子空孔(負のクラスター)は結晶中の不純物のコンテナーとしても働くはずである。実際最近Raman散乱実験によって、シリコン中の水素分子の振動モードが観測され始めてきている。興味深いことに、唯一の振動数ではなく、現時点で三本のラマン・ピークが観測されている。同時にSi-Hの振動ピークも観測されている。我々はこれらが、原子空孔が水素によってデコレートされ、さらにそこに水素分子が捕獲されているものと予想し、密度汎関数による計算を実行した。主なる結果は以下のとおりである。

1. 電子相関効果および非調和性が、水素分子の振動数に大きな影響を及ぼす。電子相関効果を調べるために、クラスター計算を Configuration Interaction 法、Hybrid Density Functional 法、等で行い、Hybrid Density Functional 法が定量的に極めて正確な値を与えること、GGAも比較的正確な値を与えることを見出した。非調和性については、多項式展開でその効果を取り入れることが重要である。
2. 観測された3本のH-Hのラマン・ピークは、低周波側からそれぞれ、Tetrahedral格子間位置、水素修飾複原子空孔、6原子空孔以上のサイズの原子空孔、につかまった水素分子によるものと同定された。

### 屈曲したグラファイトの原子・電子構造 [6]

炭素フラレン・チューブの発見を契機として、メソスコピック・スケールの炭素の集合体の性質が注目を集めている。ひとつの例は、グラファイトの有限切片、特に平面状から歪んだ場合の性質であろう。グラファイトの変形の特徴は、フラレン・チューブの生成機構を調べる上での大きなヒントとなる。またもっと直接的には、探針操作によるグラファイト表面の加工実験の微視的機構を探る上でも重要である。今回、

グラファイトに外的束縛条件を与えて、様々なパターンで変形し、そこでの原子スケールでの格子緩和の様子と、(準)安定構造での電子状態の特異性を調べた。計算は屈曲したグラファイトを超周期で配置したスーパー・セル模型に対して、transferrable tight binding hamiltonian を用いて行った。いくつかの重要な構造に対しては、密度汎関数法のLDA近似計算を行い、tight binding hamiltonian の妥当性を調べた。主なる結果として、(1) 屈曲したグラファイトでは、原子間の反発力により微視的なうねり構造が生じること、(2) そのうねり(丸まり)構造に起因して、フェルミ準位近傍で電子状態にギャップが生じることが挙げられる。またグラファイト表面に吸着したHe原子の系に対するSTS実験に着目し、そこで観察されているフェルミ準位でのギャップと、今回計算で見出したギャップとの関連が明らかになった。

#### フラレン・3次元ポリマーの存在予言 [7]

またC60フラレンに圧力をかけることによりフラレンがポリマー化することが知られているが、実験的には1次元、2次元ポリマーしか報告されていない。今回LDA計算を行い、20 GPaの一軸性圧力のもとで、フラレンが3次元ポリマー化することを見出した。この3次元ポリマーは炭素原子からなる金属固体であることが見出された。

#### 4 発表・出版実績

1. T. Akiyama, A. Oshiyama and O. Sugino, "Magic Numbers of Multivacancies in Crystalline Si" *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 4110-4116.
2. T. Akiyama and A. Oshiyama, "Magic Numbers of Multivacancy in Si and Its Hydrogen Decoration" *Proc. 20th Int. Conf. Defects in Semiconductors* ( Berkeley, USA, 1999 ).
3. T. Akiyama, Y. Okamoto, M. Saito and A. Oshiyama, "Multivacancy and Its Hydrogen Decoration in Crystalline Si" submitted to *Phys. Rev. Lett.* (1999).
4. Y. Okamoto, M. Saito, and A. Oshiyama, "Hybrid Density Functional Study on Vibrational Frequency of a H<sub>2</sub> Molecule at the Tetrahedral Site of Silicon", *Phys. Rev. B* **58** (1998) 7701-7706.
5. M. Saito, Y. Okamoto and A. Oshiyama, "Vibration of Hydrogen Molecules in Semiconductors: Anharmonicity and Electron Correlation" *Proc. 20th Int. Conf. Defects in Semiconductors* ( Berkeley, USA, 1999 ).
6. N. Kitamura, A. Oshiyama and O. Sugino, "Atomic and Electronic Structures of Deformed Graphite" *J. Phys. Soc. Jpn* **67** (1998) 3976-3984.
7. S. Okada, S. Saito, A. Oshiyama, "New Metallic Crystalline Carbon: Three-Dimensionally Polymerized C<sub>60</sub> Fullerite" submitted to *Phys. Rev. Lett.* (1999).
8. K. Umemoto, S. Saito and A. Oshiyama, "Electronic Structure of K<sub>3</sub>Ba<sub>3</sub>C<sub>60</sub> and Rb<sub>3</sub>Ba<sub>3</sub>C<sub>60</sub> Superconductors" submitted to *Phys. Rev. B* (1999).
9. M. Mikami and A. Oshiyama, "First-Principles Band-Structure Calculation of Yttrium Oxysulfide" *Phys. Rev. B* **57** (1998) 8939-8944.
10. M. Mikami and A. Oshiyama, "First-Principles Study of Intrinsic Defects in Yttrium Oxysulfide" *Phys. Rev. B.* (1999) in press.
11. A. Oshiyama, "Hole-Injection-Induced Structural Transformation of Oxygen Vacancy in  $\alpha$ -Quartz" *Jpn. J. Appl. Physics* **37** (1998) L232-L234.

分	シ	シ	シ	施
実	71,906	Reaction pathways and Mechanistic details in Organic Chemistry		
許	80,000			

○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) ビニルカチオン類の分子内転位の速度と立体化学、(2) ビニルヨードニウム塩の反応挙動、および(3)  $S_N2/ET$  境界領域の反応機構について検討した。

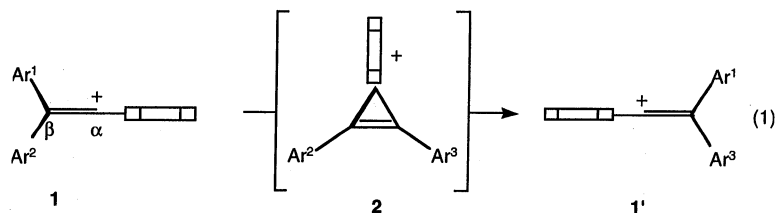
## 2. 研究方法・計算方法

計算は Gaussian94 および HONDO 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) ビニルカチオン類の分子内転位の速度と立体化学。

一般式、 $Ar^1Ar^2C=C^+Ar^3$ 、で表されるビニルカチオン (1) は橋かけカチオン (2) を経て 1, 2 転位を起こし、 $Ar^2=Ar^3$  の場合には縮重したカチオン 1' を与える。



( $\square$  =  $Ar^3$  in 1,  $Ar^1$  in 2 and  $Ar^2$  in 1')

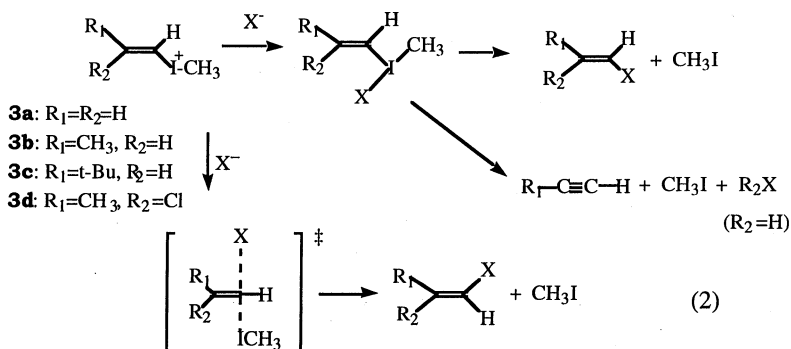
$Ar^1=Ar^2=Ar^3=Ph$  の場合、1 や 1' では、ア릴基の立体反発のため  $Ar^1$  と  $Ar^2$  は互いに同方向にねじれており、ヘリカルキラリティーを持っているが、2 では失われる。一方、 $Ar^1=Ph$ 、 $Ar^2=Ar^3=Mesityl$  の場合は 1 ではアキラルだが 2 はキラリティーを持っている。このような分子内転位によるキラリティーの生成、消失は新しい現象である。本研究では、この分子内転位反応の起こり易さ、キラリティーの変化に及ぼすア릴基の効果を明らかにするため、 $Ar=Ph$ , mesityl, 2,6-xylyl の種々の組み合わせについて、1 および 2 の構造について計算 (B3LYP/6-31G\*\*/B3LYP/3-21G) を行った。その結果、以下のことがわかった。(i)  $Ar^1=Ar^2=Ar^3=Ph$ 。1 はキラルなカチオン、2 はアキラルな中間体であり、反応によってキラリティーは消失する。遷移状態は中間体の近傍に存在し、barrier height は 17.3 kcal/mol。(ii)  $Ar^1=Mes$ 、 $Ar^2=Ar^3=Ph$ 。1 はアキラルなカチオン、2 もアキラルな中間体。キラリティーは存在しない。遷移状態までの barrier height は 9.1 kcal/mol。(iii)  $Ar^1=Ar^2=Ar^3=xylyl$ 。1 はキラルなカチオン、2 はキラルな遷

移状態であり、反応によってキラリティーは保持される。barrier heightは11.3 kcal/mol。(iv) Ar<sup>1</sup>=Ph、Ar<sup>2</sup>=Ar<sup>3</sup>=Mes。1はアキラルなカチオン、2はキラルな遷移状態。ここではキラリティーが生成する。barrier heightは25.6 kcal/mol。

アリル基の嵩高さによって、反応におけるキラリティーの生成、保持、ならびに消失が起こることがわかった。IRCによると、Ar<sup>1</sup>=Ar<sup>2</sup>=Ar<sup>3</sup>=xylylの場合のキラルな遷移状態からキラルなカチオンへの変化では、アリル基のねじれは同旋的に起こる。構造2が中間体であるか遷移状態であるかは転位しないアリル基の嵩高さによって支配される。計算によるbarrier heightの傾向は、これらのビニルカチオンの転位傾向の実験値と一致した。

### (2) ビニルヨードニウム塩の反応挙動。

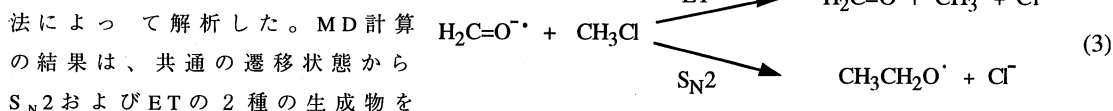
ビニル炭素上でのS<sub>N</sub>2置換の可能性という反応機構上の論争に関連して、ビニルヨードニウム塩の反応様式について理論計算を行った。3a-3dの化合物について、S<sub>N</sub>2立体反転経路、リガンドカップリング(立体保持)経路、およびβ-脱離反応



の遷移状態を求め、反応経路に対する構造依存性を調べた。その結果、ビニル炭素上でのS<sub>N</sub>2反応は可能な反応経路であること、3つの反応経路の容易さはβ-置換基の種類に依存すること、ならびに実験結果との整合性は溶媒効果を考慮すること(SCRFP計算)によってはじめて達成されることがわかった。

### (3) S<sub>N</sub>2/ET境界領域の反応機構。

境界領域(borderline region)の反応の代表例としてS<sub>N</sub>2/ET反応(式3)を取り上げ、ab initio分子動力学(MD)



与えることを示した。このことは、反応速度と生成物比との間に相関を仮定し、生成物比から遷移状態構造を議論する従来からの反応論の概念が、少なくともこの反応系では、成立しないことを意味しており、有機反応論における重要な結果である。本研究テーマは平成11年度も引き続き検討中である。

## 4. 発表・出版実績または予定

- H. Yamataka, S.E. Biali, and Z. Rappoport, *J. Org. Chem.*, 63, 9105 (1998)  
 M. Mishima and H. Yamataka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 71, 2427-32 (1998).  
 H. Yamataka, M. Aida, and M. Dupuis, *Chem. Phys. Lett.*, 300, 583 (1999)  
 T. Okuyama and H. Yamataka, *Can J. Chem.*, in press.  
 X. Chen, H. Yamataka, C. Galli, and Z. Rappoport, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, in press.  
 山高、相田、M. Dupuis、分子構造総合討論会、1998年10月、松山。  
 山高、相田、M. Dupuis、基礎有機化学連合討論会、1998年11月、東広島。

分	CKφ	施
実	98,498	
許	100,000	

## 生体分子の構造と機能に関する理論化学的研究

### Theoretical Study of the Structures and Functions of Biomolecules

○櫻井 実、浅川 直紀、山根 努、佐藤 大輔、依田 真樹

#### 1. 研究目的・内容

生命現象の特徴は、広い時間的・空間的スケールにわたって起こることにある。したがって、生命現象の問題に計算化学的アプローチを適用しようとする、単一的手法ではカバーしきれないことが多い。また、場合によっては既存の方法は全く役に立たない。本プロジェクトでは、既存の手法を駆使するとともに、新たな手法の開発も行い、最終的に生命を分子レベルで理解することを目的としている。本年度は、主として次のテーマを扱った。1) 蛋白質環境を連続体として近似するモデルを用いて、光受容蛋白質Photoactive Yellow Protein(PYP)の吸収スペクトルを解析した。2) 昨年度開発した、個々のアミノ酸残基の電子分極の効果を吸収波長計算に取り入れることの可能なPolarizable Mosaic Model (PMM)を改良し、バクテリオロドプシン(bR)の吸収波長について改めて検討した。3) Nオーダー (linear scale)分子軌道計算法をいくつかの酵素や蛋白質に適用し、蛋白質の立体構造デザインと機能の関係について新規な知見を得た。4) bRにおける発色団(プロトン化レチナールシッフ塩基)のCASSCF計算とab initioNMR化学シフト計算を実行し、発色団のコンフォメーションと発色機構の関係を明らかにした。5) リン脂質膜と塩基性蛋白質の相互作用を調べるため、ab initio化学シフト計算と固体NMR実験を用いた研究を行った。6) 当研究室で開発された連続体近似溶媒理論を分子動力学計算と結合し、水溶液中での分子のコンフォメーション探索を可能とするプログラムを開発した。これを簡単なペプチド水溶液系へ適用し、global minimumの探索を試みた。紙面の関係で以下では、1)、5)および6)の研究成果のみを述べる。

#### 2. 研究方法・計算方法

溶媒効果計算のプログラムは、MOPAC ver6.0に当研究室で開発したサブルーチン群を組み込んだものである。吸収波長の計算は、INDO/SもしくはCNDO/Sレベルで行っており、プログラムは当研究室で開発した。これに前項2)で述べたPMMモデルを組み込んでいる。蛋白質の全原子分子軌道計算には、MOZYME法を用いた。CASSCF計算および化学シフト計算は、Gaussian94および98を用いて行った。なお、計算目的に応じて(特に化学シフト計算の場合)、オリジナルプログラムを改変して用いている。前項6)で述べたBrownian Dynamicsのプログラムは、Amber ver.4.0を基に当研究室で開発したものである。

#### 3. 研究成果

##### 3.1 PYPの吸収波長の解析

PYPは紅色光合成細菌の細胞質中に存在し、負の走光性を司る光受容タンパク質である。PYPはCys69とチオールエステル結合をした脱プロトン化p-クマル酸を発色団として持ち、その吸収極大波長は446nmに現われる。脱プロトン化した発色団のモデル化合物は、有機溶媒中で370nm付近に吸収極大をもつので、タンパク中の発色団の吸収スペクトルは約80nmも長波長シフトしていることになる(PYPシフト)。PYPシフトの物理的起源を明らかにすることは、PYPの光化学を分子レベルで理解する上で重要であるとともに、多くの光受容タンパク質の発色機構を理解するための手がかりとなることが期待される。吸収波長を変化させる因子としては、発色団-カウンターイオン間の距離変化、発色団のねじれ等が挙げられる。本研究ではこれら因子の他に、発色団周辺のタンパク環境が誘電媒質としての性質を持つと仮定したときに、PYPシフトが



どの程度説明できるかを明らかにした。

吸収波長の溶媒和シフトの計算法については、一昨年度のセンターレポートで詳述したので、ここでは省略する。われわれの理論に従えば、溶媒和による励起エネルギーのシフト $\Delta\nu$ は次式で与えられる。

$$\Delta\nu = Af(\epsilon) + Bf(n^2) + C \quad (1)$$

ここで、A、B、Cは溶質分子固有の定数である。 $\Delta\nu$ は、静的誘電率 $\epsilon$ を通じて溶媒分子の遅い緩和（配向分極）、光学的誘電率 $n^2$ を通じて速い緩和（電子分極）に依存する。なお、関数 $f$ は、 $f(x)=(\epsilon-1)/(\epsilon+1)$ で与えられる。計算値と実験値をそれぞれ式(3)に回帰し、A、B、Cの値を比較することによって計算値の信頼性を評価した。実験では、誘電媒質との相互作用を評価するために、propyl p-coumarate（p-クマル酸と1-プロパノールのエステル）とS-propyl thio-p-coumarate（p-クマル酸と1-プロパンチオールチオールエステル）、及びそれぞれの化合物のナトリウム塩を合成し、それらを用いて約20種の非プロトン性溶媒における発色団のモデル化合物の吸収波長の溶媒和シフトを測定した。

各モデル化合物の測定値を式(3)に回帰することで、溶媒を特徴づける物理的パラメーター（ $\epsilon, n$ ）と吸収極大波長の経験的な関係式を得ることができた。その結果をTable 1にまとめた。

実験によれば、いずれの化合物においてもAよりもBの方が絶対値が著しく大きく、溶媒分子の速い緩和が溶媒和シフトの大きな要因となっていることがわかる。計算値はこの傾向をよく再現している。以上のことから、タンパク中において誘電応答の効果があるとすれば、それは発色団周辺にある高い電子分極能（高い屈折率）を持ったアミノ酸残基が大きな役割を果たしていることが予測される。そこで、3次元構造情報を元に発色団周辺の平均的な屈折率を見積もり、PYP中における吸収波長を予測した。その結果、発色団周囲の有効屈折率は1.55と見積もられた。誘電率は以前のbRの研究を参考にして4.0と仮定した。その結果、ヘキサンの吸収波長を基準にとると、タンパク環境への移行により発色団の吸収波長は $900\text{cm}^{-1}$ 程度の長波長シフトを起こすことがわかった。一方、実験によるPYPシフトの値は同じくヘキサンを基準にとると $4800\text{cm}^{-1}$ 程度である。したがって、タンパク環境の媒質効果は、PYPシフトの起源を考える際に無視することのできない因子と言える。

### 3.2 化学シフト計算による塩基性ポリペプチドとモデル生体膜の相互作用に関する研究

リン酸/アミン系コンプレックスは、プロテインキナーゼにおける信号伝達やクロマチンといった核酸/タンパク質複合体などにおいて、重要な役割を果たす。リン脂質/塩基性ポリペプチドコンプレックスはそのようなリン酸/アミン系コンプレックスのひとつと考えられ、ポリペプチドの添加により、生体膜は独特な熱的性質や構造変化を示すことが知られている。例えば、酸性リン脂質であるジバルミトイルホスファチン酸(DPPA)と塩基性ポリペプチドであるポリ-L-リシン(pLYS)またはポリ-L-アルギニン(生理的pH条件下に

**Table 1.** Comparison between Experimental and Calculated Results of Regression Analysis for the Absorption Maxima of Chromophore Models

	Coefficients / $10^3$			$r^2$ <sup>a</sup>
	A	B	C	
propyl p-coumarate				
Expt. (peak 1)	-0.62	-9.73	35.83	0.955
Expt. (peak 2)	-0.46	-6.05	36.74	0.970
Calcd.	-0.18	-7.34	35.95	0.966
S-propyl thio-p-coumarate				
Expt.	-2.10	-7.72	34.66	0.901
Calcd.	-0.29	-7.83	34.57	0.929
sodium salt of propyl p-coumarate				
Expt.	-1.72	-5.24	30.98	0.911
Calcd.	-0.31	-6.31	30.82	0.949
sodium salt of S-propyl thio-p-coumarate				
Expt.	-1.97	-6.76	29.78	0.953
Calcd.	-0.31	-7.13	29.66	0.957

a: Square of correlation coefficient.

において、ポリイオンコンプレックスを形成する。われわれは、このイオンコンプレックスの生理機能を解明するため、固体高分解能NMR法とab initio計算を用いて構造および電子状態を調べた。

最近われわれは、スピニングサイドバンド強調 $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$  局所磁場分離NMR法とCPMAS法を併用することにより、粉末試料を用いた化学シフトテンソル主値および主軸系の方向を決定する方法を確立しDPPA/pLYSとDPPA/pARGのリン酸基の $^{31}\text{P}$ 化学シフトテンソルの決定を行った(Table 2)。これらの実験結果からリン酸基周辺の局所構造に関する情報を引き出すために、 $^{31}\text{P}$ 化学シフトテンソルの計算を行った。Turnerらは、様々なリン酸化合物を用いて、 $^{31}\text{P}$ 化学シフトテンソルの異方性( $\Delta\delta$ )と $\text{PO}_4$ 基の正四面体構造からのずれの大きさとの間に、簡単な関係があると報告している。彼らの結果を考慮すると、コンプレックス形成に伴う化学シフト異方性の減少はコンプレックス形成に伴う $\angle\text{O-P-O}$ の変化に起因する可能性がある。われわれは理論的にこの化学シフトテンソルの変化を理解するために $^{31}\text{P}$  ab initio GIAO-CHF化学シフト計算を行った。その結果から(Fig. 1)、Turnerらのいう $\angle\text{O-P-O}$ の変化では化学シフトテンソル主値の挙動を定性的にも説明できないことがわかった。メチルアンモニウムやグアニジンとリン酸の複合体の化学シフト計算により(Table 3)、実験的に得られた化学シフトテンソル主値の挙動はコンプレックス形成に伴う電子構造の変化に起因することがわかった。本研究のように、 $^{31}\text{P}$ 化学シフトテンソルと分子構造・電子状態との相関を明らかにする努力をしていくことにより、生体膜をはじめとする分子集合体などの複雑系に関する得難い情報をNMRスペクトルから引き出すことができると考えられる。

Table 2: Experimental principal components of  $^{31}\text{P}$  chemical shielding tensors for DPPA, DPPA/pLYS, DPPA/pARG. The unit is parts per million(ppm). The isotropic chemical shielding of DPPA is defined as 0ppm with respect to the experimental values.

Compound	$\sigma_{\text{iso}}$	$\sigma_{11}$	$\sigma_{22}$	$\sigma_{33}$
DPPA	0.0	-66.7	-12.6	79.3
pLYS/DPPA	1.2	-61.9	1.2	64.3
pARG/DPPA	1.0	-62.4	-6.1	71.5

Table 3: 6-31G++(d,p) GIAO  $^{31}\text{P}$  chemical shielding tensors calculated with 6-31G(d,p) fully optimized geometry.

Compound	$\sigma_{\text{iso}}$	$\sigma_{11}$	$\sigma_{22}$	$\sigma_{33}$
pLYS/DPPA model	358.8	291.4	338.9	446.1
pARG/DPPA model	360.5	290.8	332.5	458.2

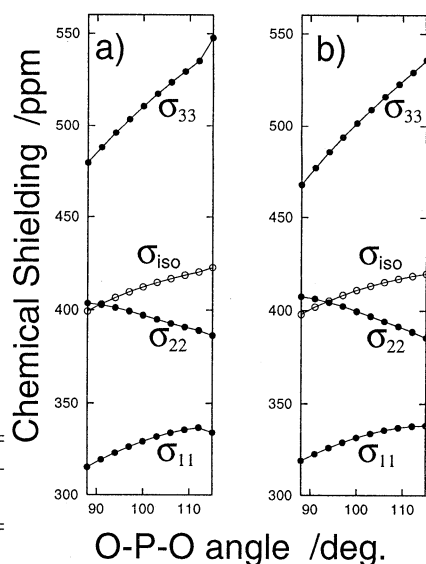


Figure 1: Dependence of  $^{31}\text{P}$  chemical shielding tensors on the angle  $\text{O}^{(3)}\text{-P-O}^{(4)}$ . a)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , b)  $(\text{CH}_3)\text{HPO}_4^-$ .

### 3.3 連続体溶媒効果理論を組み込んだ分子動力学法の開発

蛋白質のフォールディング機構や様々な生理活性物質の作用機構等を分子レベルで理解するためには、それら分子の水溶液中での最安定コンフォメーションを知る必要がある。その目的を達成するための一つの方法として、分子動力学 (MD) 計算によるアニーリング処理が考えられるが、水分子をexplicitに扱うモデルを採用すると高温状態のシミュレーションにおいて破綻をきたすことがある。そこで、本研究では、水を連続誘電体として近似する分子動力学計算法を開発し、それをアニーリング法と組み合わせることを考えた。

水分子をあらわに扱わずに連続体として近似すると、水和状態の分子に対するアニーリングMDを容易に行うことができる。たとえば、媒質の誘電率を80に設定すれば、溶媒は室温、溶質は任意の高温度の計算が実現可能である。つまり、高温状態においても水和した溶質分子の運動を実現できる。これは物理的には、室温の水に溶解した溶質分子に対して得られるコンフォメーションエネルギー曲面上を高い運動エネルギーを与えて運動させていることに相当する。

ここで用いた連続体モデルでは、Poisson方程式の解法に境界要素法を用いている。その計算ステップの主要部分は、従来われわれが開発し、分子軌道計算に組み込んできた溶媒効果計算と同一である。この溶媒モデルでは、溶質は連続体中に空けられたキャビティーに埋め込まれる。キャビティーの形は溶質のCPKモデルに等しくとる。MD計算では、分子の形やコンフォメーションが経時的に変化するので、キャビティーは頻繁に再構築される。溶媒からの力（溶媒和力）は、キャビティー表面に生じる誘起電荷と溶質の電荷系とのクーロン相互作用として評価した。本年度は、以上述べた溶媒モデルを組み込んだMD計算プログラムを作成し、アラニンジペプチドのコンフォメーション探索に適用した。まず、1000Kで5nsの計算を行い、主鎖二面角( $\phi, \psi$ )周りのコンフォメーション分布(Fig.2b)を調べた。一方、( $\phi, \psi$ )周りの断熱ポテンシャルデータに基づいて同温度でのBoltzmann平均されたコンフォメーション分布(Fig.2a)を求めた。両者を比較すると、よく一致していることがわかる。これより、われわれのプログラムは、熱力学に従うコンフォメーション分布を与えることがわかる。また、1000Kでのシミュレーションはコンフォメーション空間のほぼ全域をカバーしていることも確かめられる。ついで、1000Kから0Kまで徐々に温度を下げて、最終に到達したコンフォメーションを調べた。このようなアニーリング実験を初期構造を変えて100回行い、最終コンフォメーションの分布を調べた。その結果、この分子の水中でのglobal minimum(C7<sup>eq</sup>)に最も頻度高く到達することが判明した。

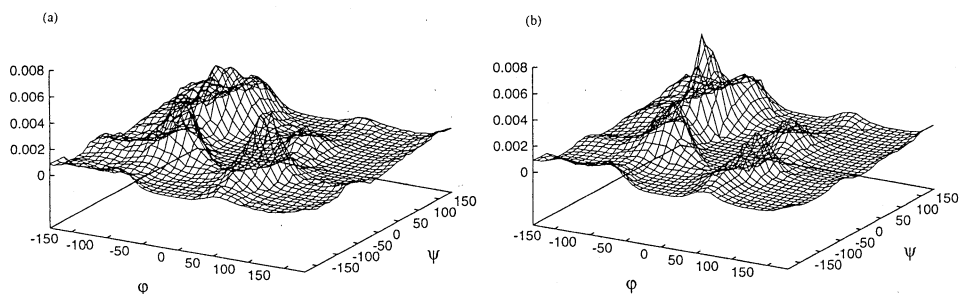


Figure 2. Comparison of the conformational distributions of alanine dipeptide obtained from Boltzmann's law with that from the MD simulation.

## 5. 発表・出版実績または予定

- 1) 北条、井上、櫻井、Chem. Phys. Lett., 294, 162-166 (1998).
- 2) 佐藤、浅川、櫻井、井上 Y., J. Phys. Chem. B, **102**, 3073-3076 (1998).
- 3) 浅川、竹野入、櫻井、井上, Magn. Reson. Chem., **37**, 303-311 (1999).
- 4) 櫻井、CICSJ Bulletin, **17**, 13-16 (1999).
- 5) 櫻井、和田、北条、浅川、井上、ACS Symposium Series, ed. by J. Facelli, 印刷中.
- 6) 神谷、井上、櫻井、Nature, 投稿中.
- 7) 北条、井上、櫻井、J. Mol. Biol., 投稿中.
- 8) 依田、北条、神谷、浅川、井上、櫻井、Biochemistry, 投稿予定.
- 9) 山根、北条、井上、櫻井、J. Comp. Chem. 投稿予定.
- 10) 山根、櫻井ら、第36回生物物理学会、1997年10月、福岡.
- 11) 神谷、櫻井ら、第36回生物物理学会、1997年10月、福岡.
- 12) 櫻井、北条ら、International Conference on Retinal Proteins, June 1998, Awaji Island.
- 13) 櫻井、北条ら(invited)、216th ACS National Meeting, August 1998, Boston.
- 14) 浅川、竹野入、櫻井、井上、第47回高分子学会年次大会、1998年6月、京都.
- 15) 浅川、佐藤、櫻井、井上、第37回NMR討論会、1998年11月、横浜.
- 16) 櫻井ら、計算化学討論会で5件研究発表、1999年5月、東京.

分	CL8	施
実	70,448	
許	80,000	

## 有機ラジカルの電子状態の *ab initio* MO 計算

### *Ab Initio* MO Calculation of Electronic Structures of Organic Radicals

○山本 正夫・竹内 孝江・岩井 薫・木村明日香・熊澤未央

#### 1. 研究目的・内容

極微量で測定可能であるために、質量分析法は、微量物質の構造解析には不可欠な分析方法である。質量スペクトル(MS)に現れるフラグメントイオンの生成機構がわかれば、測定化合物の部分構造や異性体の認識も可能である。しかし、質量分析計内で起こるフラグメンテーション反応は速く、反応の中間状態を実験的に捕らえることは困難なことが多い。本プロジェクトの目的は、反応遷移状態も含めてフラグメンテーション機構を理論的に解明し、MSのフラグメンテーションの原理を、量子化学理論に基づいて体系化することである。

また、新材料創製において、近年注目されている超低速粒子と表面との相互作用における電荷の効果を明らかにするために、coroneneと炭素イオンとの相互作用を*ab initio* MO計算で明らかにした。

本年度は、(1)励起状態におけるC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>異性体の単分子分解反応、(2)Bis(dimethylsilyl)methane cation radicalのフラグメンテーション機構、(3)コレステレン類の立体異性体によるEIMSの違いと理論的考察、および(4)イオンビームプロセスにおける電荷の役割に関する研究を行った。

#### 2. 研究方法・計算方法

(1)では、異性体をもつ簡単な炭化水素であるC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>およびC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>の電子励起状態分子について、*ab initio* MO法を用いて計算した。励起状態の分子では、電子相関による影響が大きいため、MP2/6-311++G(2df, p)//QCISD/6-311G(d, p)を用いて励起分子の構造とエネルギーを計算した。(2)の構造最適化計算には、HF/D95を用い、エネルギー計算は、MP3/6-31G\*\*//HF/D95で行った。(3)については*ab initio*法とPM3法を用いた。(4)では、UHF/3-21GおよびMP2/6-31G\*レベルで計算した。計算プログラムは、全て、分子研のライブラリープログラムGaussian 94を用いた。

#### 3. 研究成果

##### 3-1. 励起状態におけるC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>およびC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>異性体の単分子分解反応の量子化学的研究

電荷逆転MS/MS法は、異性体間の識別を行うことができるMS法として注目されているが、そこで生成する励起分子の寿命は短く、その反応機構は解明されていない。本研究では、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>異性体であるAcetyleneとVinylideneの電子励起状態からの分解反応機構について、*ab initio* MO法を用いて理論的に検討し、これらの異性体間の電荷逆転MS/MSの違いを解明した。C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>異性体である1-Propenylideneおよびpropyneについても同様の計算を行った。

計算結果から、Vinylidene Cation RadicalとAcetylene Cation RadicalのCsによる中性化過程は、近共鳴過程であると考えられた。励起一重項状態のVinylidene分子からは、水素分子脱離が、励起Acetyleneからは水素原子脱離が容易に起こることがわかった。

##### 3-2. Bis(dimethylsilyl)methane cation, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiH-CH<sub>2</sub>-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のフラグメンテーション機構

Bis(dimethylsilyl)methane cationのMSに出現する最大強度ピークの*m/z* 117と、第2ピーク強度の*m/z* 73の生成機構を、*ab initio*計算の結果から検討した。計算した生成反応過程は次の3つである。

- ①骨格結合であるSi-C結合の単純開裂によってフラグメントイオン*m/z* 73を生成する反応
- ②水素脱離の後、メチル基転位を伴ってフラグメントイオン*m/z* 73を生成する反応

③メチル基脱離により  $m/z$  117 のフラグメントイオンを生成の後、水素転位とメチル基転位を伴ってフラグメントイオン  $m/z$  73 を生成する反応

①の単純開裂機構の障壁エネルギーは、②や③に比べて高く、低エネルギーでは、②や③の転位を伴う機構で、フラグメントイオン  $m/z$  73 が生成していることがわかった。③のメチル基転位の driving force は、CT 相互作用であった。②や③のメチル基転位の障壁エネルギーは、③の一次開裂であるメチル基脱離のエネルギーよりも高く、このことは、MS で、 $m/z$  117 がベースピークとして現れていることとよい一致を示した。

### 3-3. コレステレン類の立体異性体による電子衝撃イオン化マスペクトル(EIMS)の違いと理論的考察

4-cholesten-6 $\alpha$ -ol-3-one (1) と 4-cholesten-6 $\beta$ -ol-3-one (2) の

EIMS には、立体異性体による差が顕著に現れる。即ち、1 の MS では、 $m/z$  331 に最大強度ピークが出現するが、2 の MS では、 $m/z$  331 にピークは全く現れていない。本研究では、このようなステロイド系化合物の立体異性体の MS のフラグメンテーションの差の成因を、分子軌道法を用いて理論的に検討した。

分子イオンでは、 $1^{+}$  は、 $2^{+}$  より 0.12eV だけ安定であった。両分子イオンともにカルボニル基の酸素原子にスピン密度分布が局在していた。両異性体とも一次開裂は、ケトン基の隣の 2 位と 3 位の炭素間の C-C 結合の開裂である。その後、 $1^{+}$  からは、転位の後、 $C_4H_5O$  脱離が起こり、 $m/z$  331 が生成するが、 $2^{+}$  では、架橋構造の安定な中間体を生成し、 $m/z$  331 は生成しないことがわかった。

### 3-4. イオンビームプロセスにおける電荷の役割

グラファイト(0001)面のモデルとして、coronene を用い、 $C^+$ ,  $C^0$ ,  $C^-$  をそれぞれ coronene に入射させたときの電子構造を計算した。イオンと基板との距離  $d$  についてのポテンシャルエネルギー  $U$  を Fig. 1 に示す。 $C^+$  が入射するとき、基板との間に共有結合が発生することがわかった(Fig. 2)。 $C^0$  が入射するときには van der Waals 相互作用をし、 $C^-$  が入射するときには安定な構造を作ることはない。実験では、 $C^+$  を入射させたときのみダイヤモンドを得ることが出来ることがわかっていることから、今回の計算で得られた結果は、実験と矛盾しない。

### 4. 発表・出版実績または予定

1. Takae Takeuchi, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* (1998) **46**, 477-482.
2. Takae Takeuchi, Roel Fokkens, Leo J. de Koning, and Nico M. M. Nibbering, *Adv. Mass Spectrom.* (1998) **14**, 3930-3941.
3. Takae Takeuchi, Naomi Yonezaki, and Masao Yamamoto, *Adv. Mass Spectrom.* (1998) **14**, 3580-3590.
4. Takae Takeuchi, Masao Yamamoto and Masato Kiuchi, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* (1999) **148**, 132-136.
5. Takae Takeuchi, Masao Yamamoto, and Masato Kiuchi, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* (1999) **153**, 298-301.
6. 竹内, 高井, 山本, 有機金属化学討論会, 東京, 1998 年 9 月.
7. 竹内, 仲, 石川, R.H.Fokkens, N.M.M.Nibbering, ケイ素化学協会シンポジウム, 野田, 1998 年 11 月.
8. 竹内, 小坂, 山本, 早川, 日本化学会春季年会, 東京, 1999 年 3 月.
9. 竹内, 鈴木, 山本, 秋元, 藤原, 橋本, 質量分析総合討論会, 大阪, 1999 年 5 月.

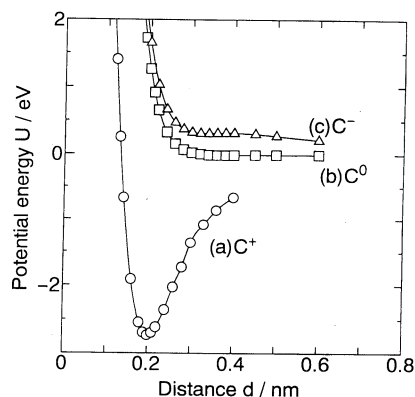


Fig. 1 The calculated potential energy of a carbon ion in a graphite surface

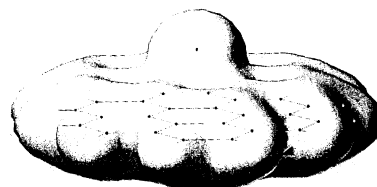


Fig. 2 The isoelectronic surface ( $0.01e/\text{\AA}^3$ ) of a carbon cation and a coronene at  $d=2.0\text{\AA}$ .

# 分子の構造とその反応性に関する理論的研究

Theoretical Study on Molecular Structures and Their Reactivity

分 DA2 施  
実 47,944  
許 40,000

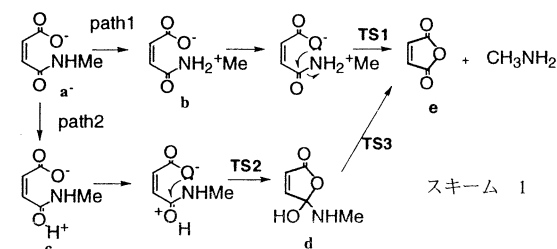
○堀憲次、上村明男（山口大工）、山崎鈴子、谷誠治、藤井寛之（山口大理）

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) 隣接するカルボキシル基による触媒的アミド加水分解に関する理論的研究、(2) ジフルオロビニル位での置換反応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。

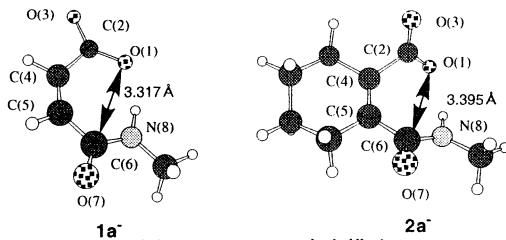
3. 研究成果 (1) 隣接するカルボキシル基による触媒的アミド加水分解に関する理論的研究

タンパク質のN末端又は側鎖のアミノ基の保護基として、ジカルボン酸誘導体が広く利用されている。この保護基は酢酸酸性下で加水分解により脱保護されるが、保護基としてのジカルボン酸(1と2)の反応性は、両者とも2重結合を有する類似化合物であるにも関わらず、環状構造を持つ2の方がかなり高い。これまで行なわれた研究から反応機構として、スキーム1に示す2つの経路が提案されている。経路1ではN-プロトン化による双性イオン**b**が生成し、TS1を経て酸無水物とアミンに解離する。経路2では、O-プロトン化の後、4面体型中間体**d**を経て、最終生成物を与える。本研究では、この2つの経路を検討すると共に、架橋ユニットの反応速度への影響について、基底として6-31+G\*を用いた非経験的分子軌道(MO)計算を用いて理論的な検討を行った。



反応物のジカルボン酸ユニットはそのpKaから考えて、実験条件下ではアニオンに解離している。Kirbyらは、アミドカルボニル炭素とイオン化したカルボキシル酸素の原子間距離が求核攻撃の起こりやすさ、即ち、酸無水物の生成速度に大きく影響すると指摘した。アニオン**1a<sup>-</sup>**の最適構造では、COO<sup>-</sup>、CH=CH及びC(=O)NH部分が全て共鳴可能な平面構造をとるのに対し、**2a<sup>-</sup>**ではC(2)-C(4)-C(5)-C(6)部分が平面構造をとっているものの、COO<sup>-</sup>部分の酸素、カルボニル酸素とアミド酸素は全て共鳴に関与しないと計算された。これは、O(2)、O(7)に隣接する6員環メチレン基との立体反発のためと考えられる。最適構造におけるO(1)-C(6)距離を比べると、反応性の高い**2a<sup>-</sup>**の方が、反応性の低い**1a<sup>-</sup>**と比べて0.078Å長いと計算された。この結果は、アニオンにおけるC-O距離と反応性の順序が、必ずしも一致しないことを意味している。

**1a<sup>-</sup>**は平面構造をとっているため、5員環生成に関与する $\pi_{CO}$ と $n_{CO_2}$ 軌道は直交し、反応性の低い構造となっている。これに対し、平面構造をとらない**2b<sup>-</sup>**では、



$\pi^*$ 軌道は容易に  $n_{CO_2}$ 軌道と相互作用できる。この2つの軌道間の相互作用の容易さの違いにより、両者の間の反応性に差が生じ、反応速度の差となってあらわれてくると考えられる。

中性分子と遷移状態とのエネルギー差を活性化エネルギーとし、反応性の検討を行なった。経路1では活性化エネルギーは、1が

45.6、2が32.0 kcal mol<sup>-1</sup>、経路2では、1が62.9、2が48.2 kcal mol<sup>-1</sup>と計算された。経路1の障壁は15 kcal mol<sup>-1</sup>以上経路2のものより低い。またこの結果は、反応は経路1を経て進行することを示している。この順序は、実験的に得られた反応性と一致している。溶媒効果を検討するために行ったIPCM法に基づいたSCRF計算も同様の傾向を示した。

## (2) ジフルオロビニル位での置換反応に関する理論的研究

ビニルボラン誘導体の生成反応には、従来あまり認められていないジフルオロビニル位での置換反応が含まれる。この興味深い反応では、ビニル炭素上で起こる置換反応で最も

一般的な付加脱離機構の他に、S<sub>N</sub>1類似、S<sub>N</sub>2

型機構が考えられる。本研究では、脱離基及びRとしてMsOとMe基を用いたモデルに対してRHF/6-31+G\*レベルの非経験的分子軌道計算を適用して、詳細な検討を行った。

図3には、付加脱離機構の反応座標に沿った構造変化を示した。s=-5.58 amu<sup>1/2</sup> Bohrの構造では、Li<sup>+</sup>カチオンはフッ素原子と相互作用しているため、CF<sub>2</sub>部分はsp<sup>2</sup>混成をとっている。反応が進行するに連れて、生じるアニオンとLi<sup>+</sup>と有効に相互作用するためにCF<sub>2</sub>部分は4面体型になっている。生成物に近いs=5.99 amu<sup>1/2</sup> Bohrの構造では、Me基は完全に移動していることがわかる。付加脱離機構の遷移状態、中間体は、Li<sup>+</sup>を含めなければ最適化されなかった。さらに、Li<sup>+</sup>の位置によりS<sub>N</sub>1類似またはS<sub>N</sub>2型の機構に対する遷移状態が得られた。これらのことは、カウンターカチオンの及ぼす影響が大きいことをしめしている。IPCM法により溶媒の効果を考慮した活性化エネルギーは、付加脱離、S<sub>N</sub>1類似、S<sub>N</sub>2型機構でそれぞれ、51.1、49.1、4.1 kcal mol<sup>-1</sup>と計算された。この結果は実験により指摘されている、S<sub>N</sub>2類似機構で反応が進行するという結果とよく対応している。

## 4. 発表・出版実績または予定

- A. Nabeya, T. Endo, T. Nishiguchi and K. Hori, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, in press
- K. Hori, N. S., A. Kamimura, S. Kobayashi, T. Kitamura, H. Iroshi Taniguchi. *Theor. Chem Acc.*, **1999**, in press
- K. Hori, Y. Hashitani, Y. Kaku, K. Ohkubo. *J. Mol. Struct., Theochem.* **1999**, 462, 589-596
- K. Hori, H. Tsukube, *J. Incl. Phenomina*, **1998**, 32, 311-329
- K. Hori, J.-L.M. Abboud, M. Fujio, Y. Tsuno, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4228-4234
- 堀憲次、河野百香、福田昌平、第48回有機反応討論会、1998年11月、広島
- 堂伸充、堀憲次、第48回有機反応討論会、1998年11月、広島
- 堀憲次、第48回有機反応討論会、1998年11月、広島
- 堀憲次、市川淳士、日本化学会第76春季年会、横浜、1998年3月
- 堀憲次、堂伸充、福田昌平、1998年計算化学討論会、東京、1998年5月

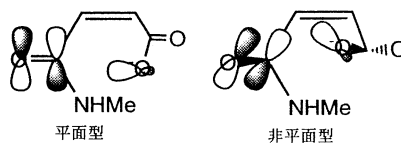
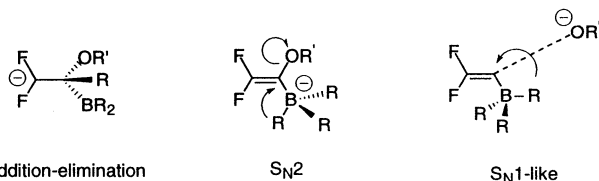


図2 5員環生成に関する軌道相互作用



Addition-elimination

S<sub>N</sub>2

S<sub>N</sub>1-like

s=-5.58 amu<sup>1/2</sup> Bohr

遷移状態

s=5.99 amu<sup>1/2</sup> Bohr

図3 付加脱離機構の遷移状態とIRC上の構造

分 DA8 施  
実 194,546  
許 200,000

## 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、寺本敬、田代順一、原貴大、飯吉健二（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。昨年度までは、8 つのシリコン原子系に対して構造変化のシミュレーションを実行してきた。今年度は 64 粒子系に規模を大きくして構造変化を調べた。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。11GPa~14GPa で  $\beta$ -すず構造、14GPa~40GPa で単純六方格子構造、40GPa~80GPa で hcp 構造、80GPa 以上で fcc 構造である。MD シミュレーションの途中で圧力を変化させて、これらの構造相転移の再現を試みた。シミュレーションは等温等圧条件で行うように、Nosé-Hoover thermostat を粒子及び電子波動関数に関する自由度それぞれに対して用いた。粒子系はシミュレーション中に 300K を保つように設定した。波動関数の平面波展開のカットオフエネルギーは 12Ry、逆格子空間でのサンプリングは  $\Gamma$  点のみとした。電子とイオンとの相互作用の評価にはノルム保存型の擬ポテンシャルを適用した。



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 38GPa まで加圧した。圧力を上げた直後にシミュレーションセルの形が大きく変化しはじめ、構造転移が生じた。図 1 にシミュレーションセルを成すセルベクトルの長さやセルベクトル間の角度の時間変化を示す。

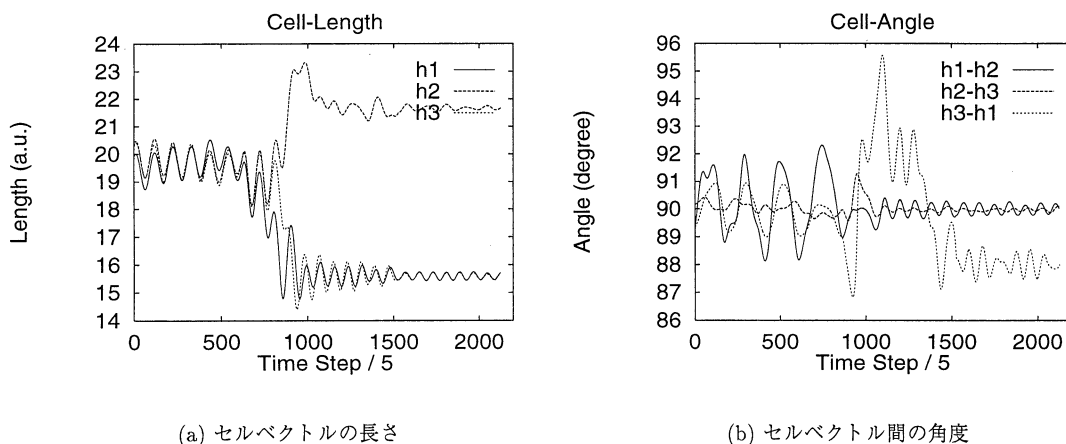


図 1: セルベクトルの時間変化

最終的に落ち着いた構造を調べると、ほぼ bcc 構造であることがわかった。図 2 に転移後の構造を示す。ただし、常にこの構造に転移するとは限らず、条件を少し変えて同じ計算を行うと、面心格子構造に近い構造が出現した。この転移の詳細は現在検討中である。

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 fcc 構造に配置し、初期圧力を 90GPa としてシミュレーションを実行した。この構造は少しひずみが生じたが、ほぼ fcc 構造を保って平衡状態に落ち着いた。その後圧力を 90 から 38GPa 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、少しひずんだ単純六方格子構造であることがわかった。三角格子層の積み重なりが、理想的な単純六方格子構造に対して一定方向にずれていた。図 4 に転移構造を三角格子層に対して真上から見た図を示す。

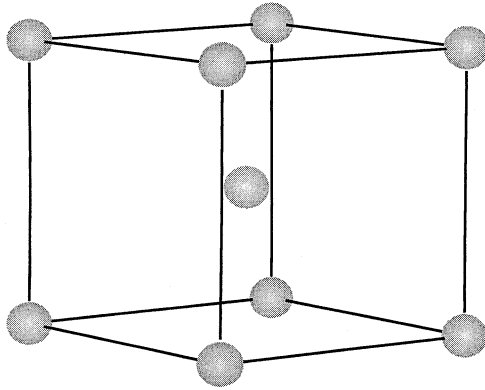
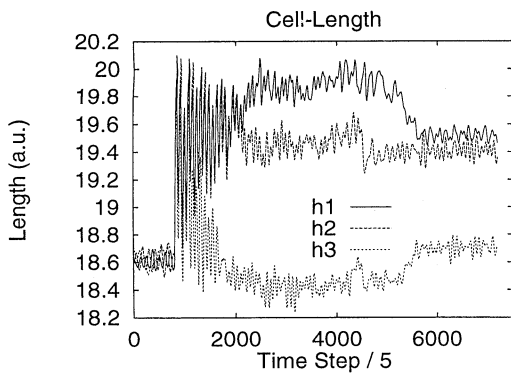
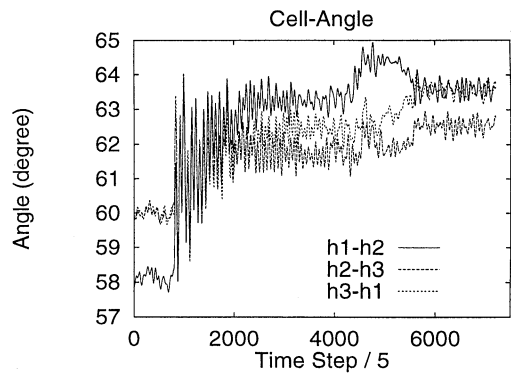


図 2: 転移後の構造



(a) セルベクトルの長さ



(b) セルベクトル間の角度

図 3: セルベクトルの時間変化

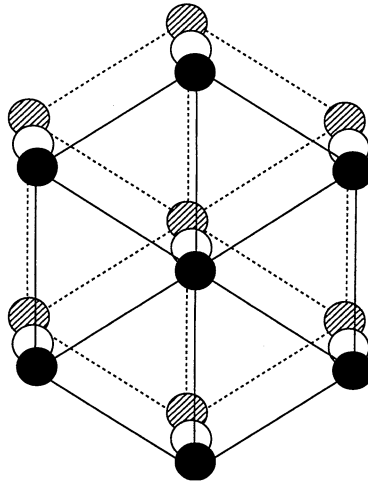


図 4: 転移後の構造

これらの結果は実験結果と完全に一致するわけではない。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。

以上より、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実現することができ、この手法の有効性を示すことができた。

#### 4. 発表

- 森下, 能勢 Phys. Rev. B, (1999) in press.  
 大谷, 山口, 米沢 J. Phys. Soc. Jpn, **67**, 2807 (1998)  
 森下, 能勢 日本物理学会 1998年9月 沖縄  
 大谷, 山口, 米沢 日本物理学会 1998年9月 沖縄  
 森下, 能勢 分子シミュレーション討論会 1998年12月 筑波  
 田代, 森下, 能勢 分子シミュレーション討論会 1998年12月 筑波  
 大谷, 山口, 米沢 分子シミュレーション討論会 1998年12月 筑波  
 森下, 能勢 日本物理学会 1999年3月 広島  
 田代, 森下, 能勢 日本物理学会 1999年3月 広島  
 大谷, 山口, 米沢 日本物理学会 1999年3月 広島  
 佐伯, 米沢 日本物理学会 1999年3月 広島

水溶液中におけるイオンの構造

分 DE3 施

実 130,761

許 129,600

The structures of ions in aqueous solution

○ 正村 眞佐雄 (岡大衛)

1. 研究目的、内容

本研究の目的は、「気相中、水溶液中におけるイオンの構造」を予測することである。本年度は、A、気相中における  $\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})_n$  の水和の研究、B、水溶液中における  $\text{FCOO}^-$  の構造、C、水溶液中における  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  の構造、D、気相中における  $\text{CH}_3\text{O}^- (\text{H}_2\text{O})_n$  と  $\text{CH}_3\text{S}^- (\text{H}_2\text{O})_n$  の研究、E、気相中における  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ (\text{H}_2\text{O})_n$  と  $\text{CH}_3\text{SH}_2^+ (\text{H}_2\text{O})_n$  の研究と F、水溶液中における  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  の構造である。

2. 研究方法・計算方法

使用したプログラムは、Gaussian 4 と Gaussian 8 である。

A、MP2/6-31++G(d) を使用した。  $\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) を完全最適化した。  $\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0, 1, 2, 3, 4, 5$ ) に関して、振動解析を行った。さらに、  $\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})_4 (\text{H}_2\text{O})$  ( $n=4, 5$ ) を部分最適化した。  $\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})_4 (\text{H}_2\text{O})$  と  $\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})_5$  のエネルギー差を、MP2/6-31++G(d) // MP2/6-31++G(d), MP3/6-31++G(d), MP2/6-31+G(2d, 2p) // MP2/6-31++G(d), MP2/aug-cc-pVDZ // MP2/6-31++G(d) と MP2/6-31+G(3d+, 2p) // MP2/6-31++G(d) で計算した。  $\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})_4 (\text{H}_2\text{O})$  をさらに完全最適化して、部分最適化の妥当性を検討した。

B、水溶液中における  $\text{FCOO}^-$  の構造を予測するために、次の水の効果を検討した。(A) 第1水和圏の影響、(B)  $\text{FCOO}^- (\text{H}_2\text{O})_6$  の  $\text{O}'$  のまわりの水の影響、(C)  $\text{FCOO}^- (\text{H}_2\text{O})_6$  の F のまわりの水の影響、(D)  $\text{FCOO}^- (\text{HOH})_6$  の  $\text{H}'$  のまわりの水の影響、(E) バルブの影響。そのため、  $\text{FCOO}^- (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ ) を B3LYP/6-31++G(2d, P) で構造最適化を行った。  $\text{FCOO}^- (\text{H}_2\text{O})_6 (\text{HOH})_m$  ( $m=1, 2$ ) と  $\text{HOH} \cdots \text{FCOO}^- (\text{H}_2\text{O})_6$  を RHF/6-31++G(d) で最適化した。さらに、SCRF計算(オンカガーモデル)を RHF/6-31++G(d) で、  $\text{HOH} \cdots \text{FCOO}^- (\text{H}_2\text{O})_6$  に対して行った。

C、RHF/6-31++G(d) を使用した。水溶液中における  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  の構造を予測するために、次の水の効果を検討した。(A) 第1水和圏の影響、(B)  $\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{H}_2\text{O})_6$  の  $\text{O}'$  のまわりの水の影響、(C)  $\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{H}_2\text{O})_6$  の  $\text{C}$  のまわりの水の影響、(D)  $\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{HOH})_6$  の  $\text{H}'$  のまわりの水の影響。そのため、  $\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ )、  $\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{H}_2\text{O})_6 (\text{HOH})_m$  ( $m=1, 2$ )、  $\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{H}_2\text{O})_6 (\text{OH}_2)_m$  ( $m=1, 2$ ) と  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{H}_2\text{O})_6$  に対して構造

最適化を行った。さらに、振動解析を  $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) に対して行った。

D、 $\text{CH}_3\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0, 1, 2, 3$ ) に対して、MP2/aug-cc-pVDZ で完全最適化を行った。さらに、 $\text{CH}_3\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=5, 6$ ) を MP2/6-31+G(d,p) で完全最適化した。 $\text{CH}_3\text{S}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0, 1, 2, 3$ ) を MP2/6-31++G(2d, 2p) で完全最適化を行った。振動解析を  $\text{CH}_3\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_6$  を除いたすべての構造に対して行った。

E、MP2/6-31+G(d,p) を使用した。 $\text{CH}_3\text{OH}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0, 1, 2, 3, 4, 5$ ) と  $\text{CH}_3\text{SH}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0, 1, 2, 3, 4$ ) を完全最適化した。さらに、振動解析を行った。

F、 $\text{CH}_3\text{NH}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 4$ ) を RHF/4-31G で最適化した。さらに、MP2/6-31G(d) で  $n=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$  を最適化した。その結果から、水溶液中における  $\text{CH}_3\text{NH}_2^+$  の構造を予測した。

### 3. 研究成果

A、気相中で、 $\text{OH}^-$  の  $\text{O}$  は、最大5つまで水と直接水素結合できる。 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  は、 $\text{C}_n$  の対称性をもつ構造。

B、カルボキシレートの酸素と直接最大6つまで水が結合できる。第1水和水の影響は大きい。FCOO $^-(\text{H}_2\text{O})_6$  の  $\text{O}'$  のまわりの水の影響は、極めて小さい。FCOO $^-(\text{H}_2\text{O})_6$  の  $\text{F}$  のまわりの水の影響は、有意である。FCOO $^-(\text{H}_2\text{O})_6$  の  $\text{H}'$  のまわりの水の影響は、極めて小さい。バルクの影響はたいてい小さい。これらの影響を考慮して、水溶液中におけるFCOO $^-$  の構造を予測した。水溶液中におけるFCOO $^-$  の C-F 結合距離は、気相中におけるよりも、0.9 Å 短く予測した。

C、第1水和水の影響は、有意である。その他の影響は、小さいと予測した。したがって、水溶液中における  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  の構造は、 $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{H}_2\text{O})_6$  の  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  の構造とほとんど同じと予測した。水溶液中における  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  の C-C 結合距離は、気相中におけるよりも、0.2 Å 短くと予測した。

D、 $\text{CH}_3\text{O}^-$  の  $\text{O}$  は、気相中で最大5つまで水が結合できると予測した。 $\text{CH}_3\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  の  $n$  が大きくなると、C-O 結合距離は長くなり、C-H 結合距離は短くなり、HCO 結合角は、小さくなり、 $\text{CH}_3$  の  $\text{H}$  の電荷は、より陰性になる。 $n$  が大きくなると、 $\text{CH}_3\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  の  $\text{C}-\text{O}$  の値は、 $\text{CH}_3\text{OH}$  の  $\text{C}-\text{O}$  の値に近づく。 $\text{CH}_3\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_3$  の C-O 結合距離は、 $\text{CH}_3\text{O}^-$  の気相中の C-O 結合距離よりも、0.044 Å 長くと予測した。 $\text{CH}_3\text{S}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  の  $\text{CH}_3\text{S}^-$  の構造は、 $n$  が大きくなっても変化しない。

E、 $\text{CH}_3\text{OH}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$  の  $n$  が大きくなると、C-O 結合距離は小さくなる。気相中で、 $\text{CH}_3\text{OH}_2^+(\text{H}_2\text{O})_5$  の C-O 結合距離は、 $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$  の  $\text{C}-\text{O}$  よりも、0.06 Å 短くと予測した。 $\text{CH}_3\text{SH}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$  の  $\text{CH}_3\text{S}^-$  の構造は変化しない。

F、水溶液中における  $\text{CH}_3\text{NH}_2^+$  の構造を予測した。

4. 発表、出版実績または予定: A、正刊 THEOCHEM 投稿中 B、正刊 THEOCHEM 印刷中 C、正刊 THEOCHEM 印刷中 D、正刊 J. Comp. Chem. 印刷中 E、正刊 J. Comp. Chem. 投稿予定 F、正刊 Chem. Phys. 投稿中

分 DE9 施

実 64,013

計 63,600

## 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)、西澤賢一 (東北大理)、石山文彦 (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) LaSb の高分解能角度分解光電効果 (HRARPES) のバンド計算に基づく解析を行った [1]。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を示した。

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模型 (TCKM) 型の非フェルミ流体状態の発生とそれに関する比熱と帯磁率の温度変化を調べた [2-5]。ある種のウラン希薄系の電子比熱係数と磁気帯磁率が温度降下にもない対数的発散を示すことが見いだされており、その起源が TCKM 型の非フェルミ流体状態にある可能性が指摘されている。前年度に  $f$  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が生じ得、またパラメータの変化にたいし局所フェルミ状態との間に転移の生じ得ることを示した。しかし、TCKM は絶対零度において  $0.5 \ln 2$  の残留エントロピーを残し、歪みによる結晶場性の低下や磁場印加のもとでこれが低温比熱として放出される。このような場合の比熱と帯磁率をアンダーソンモデルに基いて求め、現実の希薄系に於ける実験解析の指針を与えた。

B-2) CeB<sub>6</sub> 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 [6-8]。

B-3) 量子ドットを介したトンネル効果につき、低温で伝導度に近藤効果の影響のあらわれる可能性が以前より指摘されていた。しかし、実験の解析に必要とされる広い温度範囲での伝導率の計算をすることは従来は不可能であった。数値繰り込み群と量子モンテカルロ法を発展させ、伝導度を求め、本年度初頭にあらわれた実験の解析を行った [9-11]。

その他、ウラン系超伝導体中の磁気励起の研究を行った [12]。

### 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、量子モンテカルロ法のプログラムは独自に開発した。

### 3) 研究成果

B-1 二チャンネル近藤模型非フェルミ状態の残留エントロピー

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、TCKM 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・神原により  $U_x\text{Th}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Si}_2$  の帯磁率、比熱に各々  $-\ln T$ 、 $-T \ln T$  的な振舞いが生じ、TCKM と同じタイプの異常の現れることが指摘されている。しかし、TCKM 型異常には  $0.5 \ln 2$  の残留エントロピーを伴い、実際の実験においてこれが如何なる形で放出されるかが問題になる。磁場を加えることにより、基底状態はフェルミ流体状態となることが知られており、アンダーソン模型に基づく実際のモデルで如何なる磁場中比熱が得られるか、正しい計算が必要になる。図 1 は、基底状態が非フェルミ状態である場合のアンダーソン模型の磁場中比熱である [4]。磁場による Zeeman 分裂

の十分の一程度のエネルギーに対応する温度で比熱のピークがあらわれる。これは通常の TCKM においての計算の一致する。図 2 は、基底状態が非フェルミ状態である場合と局所フェルミ流体状態である場合の境界付近のパラメータ領域も含めて、比熱を計算したものである。境界近傍の場合でも、基底状態がどちらに落ち着くかに従って比熱の形状ははっきりと分かれる。非フェルミ異常にともなう残留エントロピーの大きさは必ず  $0.5 \ln 2$  であり、小さな残留エントロピーの状態は有り得ない。つまり TCKM 型異常であれば磁場中比熱の実験で必ず  $0.5 \ln 2$  分の低温比熱があらわれなければならぬことが示された。

最近、網塚等により磁場中比熱の実験が行われ、予備的結果では低温比熱は小さく、 $U_x \text{Th}_{1-x} \text{Ru}_2 \text{Si}_2$  にそのまま TCKM 型異常を適用することは出来ないことが予想される。現在我々は動的 Jahn-Teller 効果等の影響を検討している。

#### B-2 量子ドット系のトンネル効果

図 3 に数値繰り込み群法により求めた、様々な温度における、量子ドットを介した伝導度のゲート電圧依存性を示す [10]。横軸はゲート電圧に対応し、縦軸は伝導度である。温度が高い場合には  $\varepsilon_d = -U$  と  $\varepsilon_d = 0$  に伝導度がピークを示している。(U はドット上での電子の間のクーロン相互作用の大きさである。) これらは各々、ドット上での電子数が 1 個と 2 個の状態のエネルギーがほぼ等しくなる場合、0 個と 1 個の状態のエネルギーが等しくなる場合に対応し、クーロン振動と呼ばれる。温度が下がると、各々ピークは幅を余り増加させずにピークの高さのみ増し、鋭いピークとなる。その際に、ピーク位置は少し、対の内側にシフトする。更に温度が低下すると対の中間の谷の領域の伝導度も徐々に増加し、極低温では、ピーク対が合体し中間点をピークとする一つのブロードな構造となる。この中間領域での伝導度の増加はフェルミエネルギーでの近藤共鳴による共鳴トンネル効果による。つまり近藤共鳴の成長を反映する。図 4 には Goldhaber-Gordon 等 (Phys. Rev. Lett. 81 5225 (1998)) による実験結果を示した。温度降下にもなうクーロンピークの成長の様子は計算結果と良く対応しており、この系で近藤効果の影響があらわれはじめたことを示している。しかし、中間の谷の成長は見出されない。解析によると、この系の  $\varepsilon_d = -U/2$  の場合の、つまり対の中間点での近藤温度は  $0.1 \text{mK}$  程度と評価される。実験の温度  $100 \text{mK}$  はまだ高いというのが一つの解釈である。或は、別にメソスコピック系特有の効果があらわれているのかも知れない。何れにしろ、近藤効果の場合の標準的計算結果が図 3 に示されたものになる。他に、ドット上の軌道の数が複数である場合やドットに磁場を印加した場合などの伝導度を求めた [9]。

量子ドット系ではゲート電圧を自由に変させることや、また Aharonov-Bohm 効果により量子干渉性を直接調べることが出来るなど、固体系では不可能な側面からの近藤効果の研究が可能であり、今後の発展が期待される [11]。

#### 4) 出版実績

- 1) 組頭、H.-D. Kim、伊藤、芦原、高橋、鈴木、西村、酒井、金田、播磨、Phys. Rev. B **58** 7675 (1998)
- 2) 清水、酒井、鈴木、J. Phys. Jpn. **67** 2395 (1998)
- 3) 酒井、JJAP series 11, Physics of Strongly Correlated Electron Systems, eds. T. Komatsubara, H. Fujii, Y. Onuki, and H. Shiba, pages 141–144, 1999.
- 4) 酒井、清水、鈴木、JJAP series 11, Physics of Strongly Correlated Electron Systems, eds. T. Komatsubara, H. Fujii, Y. Onuki, and H. Shiba, pages 148–150, 1999.
- 5) 高山、酒井、J. Phys. Soc. Jpn. **67** 1844 (1998)
- 6) P. Thalmeier, 椎名、斯波、酒井、J. Phys. Soc. Jpn. **67** 2363 (1998)
- 7) 椎名、斯波、酒井、JJAP series 11, Physics of Strongly Correlated Electron Systems, eds. T. Komatsubara, H. Fujii, Y. Onuki, and H. Shiba, pages 176–178, 1999.
- 8) 椎名、酒井、固体物理, **33** 631 (1998)
- 9) 泉田、酒井、清水、J. Phys. Soc. Jpn. **67** 2444 (1998)
- 10) 酒井、鈴木、泉田、Proceedings of the 4th International Symposium on Advanced Physical Fields: Quantum Phenomena in Advanced Materials at High Magnetic Fields, March 9-11, 1999, Tsukuba, Japan ed. G. Kido, pages 143–146, 1999.

11] 酒井、泉田、パリテイ, **13** 80 (1998)

12] 佐藤、阿曾、B. Roessli、G. H. Lander、小松原、遠藤、酒井、J. Alloys and Compounds **271** 433 (1998)

図1. アンダーソン模型による非フェルミ状態での磁場中比熱。磁場の大きさは、実線 (磁場  $H_Z = 0$ )、破線 ( $H_Z = 1 \times 10^{-10}$ )、一点破線 ( $H_Z = 1 \times 10^{-9}$ )、二点破線 ( $H_Z = 5 \times 10^{-9}$ ) である。 $D$  はバンドの半幅。

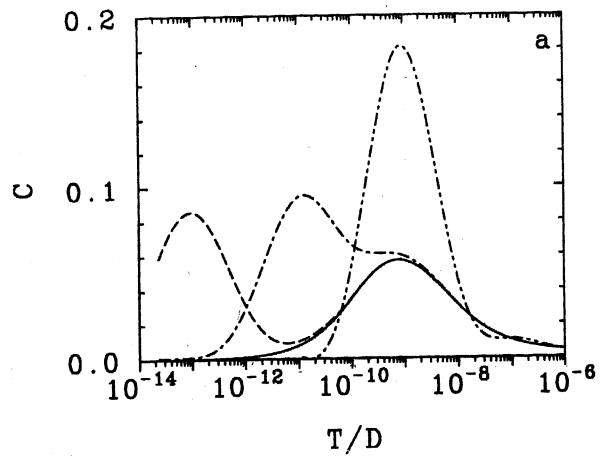


図2. パラメータが非フェルミおよび局所フェルミ流体状態の境界領域でのアンダーソン模型の比熱。混成強度を  $\Gamma = 0.164\pi$  (実線、非フェルミ流体、境界近傍)、 $\Gamma = 0.165\pi$  (破線、フェルミ流体、境界近傍)、 $\Gamma = 0.16\pi$  (一点破線、非フェルミ流体)、 $\Gamma = 0.17\pi$  (一点破線、フェルミ流体) と選んだ。

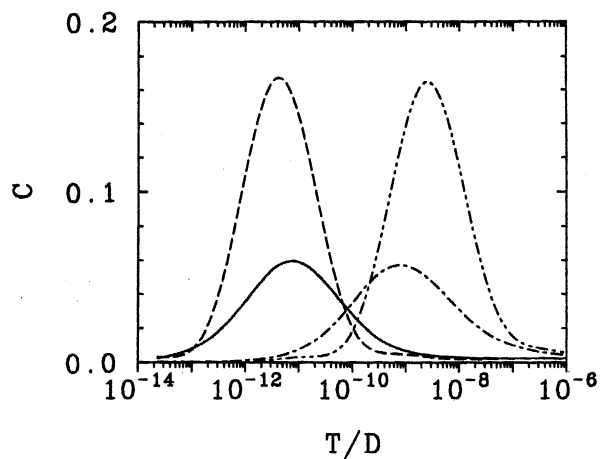




図3. 様々な温度におけるトンネル伝導度のゲート電圧依存性。混成による準位幅は $\Delta_L = \Delta_R = 0.5 \times 10^{-2} \pi U$ 。  $\varepsilon_d = -U/2$  の場合の近藤温度は  $T_K = 5 \times 10^{-7}$ 。

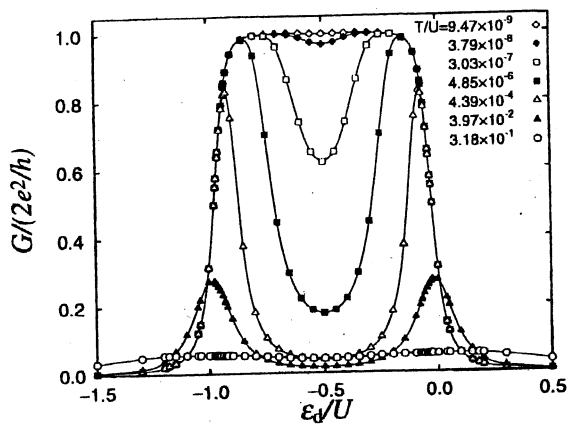
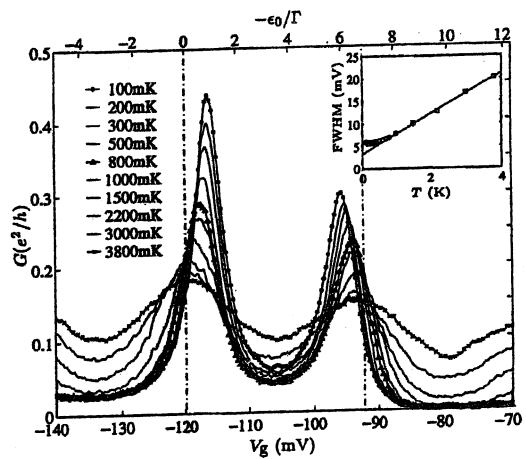


図4 Goldhaber-Gordon, et. al. による伝導度の実験。(Phys. Rev. Lett. 81 522 (1998))。



分 6 施  
 実 106,204  
 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・黒田雅仁

本プロジェクトでは、タンパク質・導電性高分子・電荷移動錯体などの巨大分子およびそれらのモデル化合物の構造と振動スペクトルについて、分子軌道法・分子動力学法など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研究している。平成 10 年度には、共役π電子系分子における CC 結合まわりのねじれとラマン強度に関して、以下に示す研究を行った。

1, 3-ブタジエン, トランス-2-ブテン, トランス-1, 3, 5-ヘキサトリエンにおける CC 結合まわりのねじれとラマン強度

1, 3-ブタジエン, トランス-2-ブテン, トランス-1, 3, 5-ヘキサトリエンを対象に、はじめに構造最適化を行い、次に特定の CC 結合まわりのねじれ角を  $0^\circ$  から  $30^\circ$  の範囲で変化させて、振動計算を行った。その際、他の構造パラメーター（結合長, 結合角, 二面角の大きさ）には、構造最適化で求めた値を用いた。

計算は、Gaussian94 を用いて HF/6-31G\* レベル, HF/6-31G(2df,p) レベル, 及び HF/6-31+G(2df,p) レベルで、及び Gaussian98 を用いて B3LYP/6-31G\* レベルで行った。

構造最適化と振動計算の結果、ラマン強度の大きさについて以下のことが分かった。ねじれ角が  $0^\circ$  でラマン強度を持たない  $a_u$  対称（面外振動）モードと  $b_u$  対称（面内振動）モードでは、すべての計算レベルにおいて、どの CC 結合まわりのねじれに対しても、ねじれ角の増加に対するラマン強度の増え方は、 $b_u$  対称の振動モードより  $a_u$  対称の振動モードの方が大きいことが分かった。トランス-1, 3, 5-ヘキサトリエンにおける中央の C=C 結合まわりのねじれ角に対するラマン強度の変化を図 1 に示す。

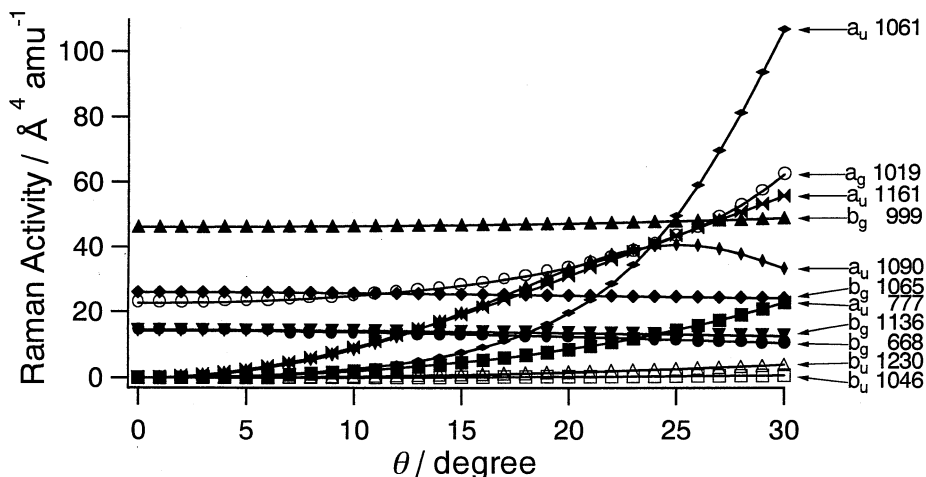


図1 HF/6-31G\*レベルで計算した、トランス-1, 3, 5-ヘキサトリエンにおける、中央の C=C 結合まわりのねじれ角に対するラマン強度の変化(ラベルは  $0^\circ$  での対称種と波数)

トランス-1, 3, 5-ヘキサトリエンにおいて, 中央の C=C 結合まわりのねじれ角の増加に対するラマン強度の増え方が大きい 3 つの振動モードは, HF/6-31G\* レベルの計算では, ねじれ角が  $0^\circ$  での波数が 1161, 1090, 1061  $\text{cm}^{-1}$  の  $a_u$  対称モードである. これら 3 つの振動モードを図 2 に示す (各原子に付された+と-は, 面外方向の変位方向を表わし, 丸の大きさは変位の相対的な大きさを表す). 図 2 より, ねじれ角が  $0^\circ$  での波数が 1161  $\text{cm}^{-1}$  の  $a_u$  対称モードは CH 面外変角振動モードで振動が同位相のもの, 1090  $\text{cm}^{-1}$  の  $a_u$  対称モードは CH 面外変角振動モードで振動が逆位相のもの, そして 1061  $\text{cm}^{-1}$  の  $a_u$  対称モードは末端の  $\text{CH}_2$  面外変角振動モードであることが分かった.

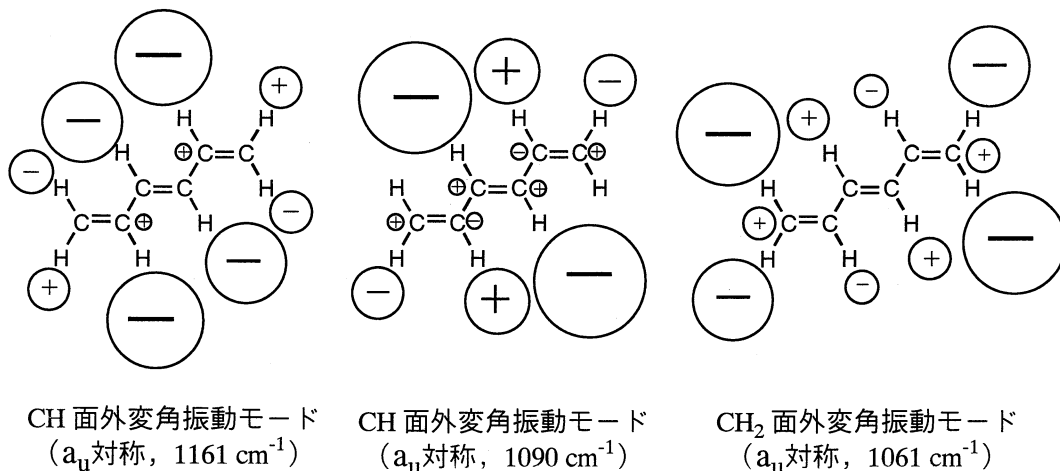


図2 ねじれ角の増加に対するラマン強度の増え方が大きい 3 つの振動モードの振動形

なお, HF レベルでは, 基底関数系が 6-31G\*, 6-31G(2df,p), 6-31+G(2df,p) のいずれにおいても, ほぼ同様の結果が得られた. しかし, B3LYP レベルでは, 末端の  $\text{CH}_2$  面外変角振動モードのラマン強度の増え方が, CH 面外変角振動モードに比べ, それほど大きくないことが分かった.

$\beta$ -カロテンを溶液中や生体中で測定したラマンスペクトルや, トランス-スチルベンを溶液中や熔融状態で測定したラマンスペクトルでは, 960  $\text{cm}^{-1}$  付近に固体状態では強度を持たないラマンバンドが観測され, これは定性的に C=C 結合まわりのねじれにより生じる CH 面外変角振動バンドといわれていた. 計算結果はこれを支持するものとなった.

#### 発表実績

- 平田, 鳥居, 田隅, *Phys. Rev. B* **57**, 11994–12001 (1998).
- 古屋, 稲垣, 鳥居, 古川, 田隅, *J. Phys. Chem. A* **102**, 8413–8421 (1998).
- 鳥居, 古屋, 田隅, *J. Phys. Chem. A* **102**, 8422–8425 (1998).
- 鳥居, 古屋, 田隅, 分子構造総合討論会, 1998年9月, 松山.
- 坂本, 黒田, 田隅, 分子構造総合討論会, 1998年9月, 松山.
- 黒田, 坂本, 田隅, 分子構造総合討論会, 1998年9月, 松山.
- 工藤, 高柳, 中田, 石橋, 田隅, 分子構造総合討論会, 1998年9月, 松山.

分 DF8 施  
実 4,980  
許 48,000

## 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・高教セ) ・清水 晃 (北大院・工)  
高田 知哉 (北大院・工) ・山田 義久 (北大院・工)

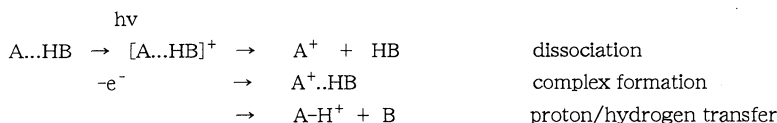
**[研究目的・内容]** 当プロジェクトは、放射線化学の分野における諸現象、特にラジカル等の不安定中間体の電子状態および反応ダイナミクスについて、分子軌道法をはじめとする理論的アプローチを用いて、モデルおよび理論的解釈を得ることを目的としている。本年度の課題は、[A] van der Waals 錯体の光イオン化ダイナミクス、[B]実時間・気相溶媒和ダイナミクス、[C]化学反応における振動回転状態選択制の理論的研究、[D]ダイヤモンド格子中にトラップされた原子およびイオンの電子状態、および[E]ポリシランおよびそのオリゴマー中のホール・電子の存在状態の理論的研究である。

**[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]van der Waals 錯体の光イオン化ダイナミクス

van der Waals 錯体の光イオンは単分子のそれと異なり、イオン化に伴い様々な反応チャンネルが存在する。たとえば、分子Aとプロトン供与分子HBからなる錯体では、つぎの3つの反応過程が考えられる。



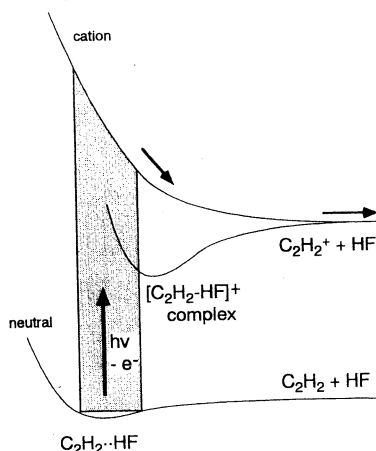
第一および第二のチャンネルは、それぞれ光イオン化後、直接HBがA<sup>+</sup>から脱離する過程およびイオン錯合体を形成するチャンネルである。第三は、プロトンまたは水素原子移動過程である。本研究では、これらの反応チャンネルを支配している因子を理論的に明らかにすることを目的としている。本要旨では、エチレンとHF分子からなる1:1錯体の光イオン化に伴うダイナミクスについて、direct ab-initio dynamics 計算を行った結果を報告する。

■方法■はじめに、エチレン-HF中性錯体の構造を10K、50Kおよび100Kの各温度について、ab-initioMDトラジェクトリー計算(2ps間)求めた。温度は、各原子の速度vを求めることにより、次の式で評価した。

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

ここで、mは質量、Nは構成原子数である。熱浴緩和時間を0.01psとした。各温度での中性錯体のトラジェクトリー計算後、この2ps間の配置から40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計算した。トラジェクトリー計算は、古典ハミルトン方程式を数値的に解くことにより行った。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。ダイナミクス計算はすべて、HF/6-311G\*\*レベルで行った。

■結果■ エチレン-HF錯体の最安定構造は、HF分子のH端をエチレンの2重結合の中心に向けて配向している構造(C<sub>2v</sub>)である。この中性錯体の10K、50Kおよび100Kにおけるトラジェクトリー計算の結果、エチレン分子に対するHFのダイポールの方向が温度の増加により大きく揺らぐ事が明らかになった。垂直イオン化後のトラジェクトリー計算の結果、10Kでの配置からのイオン化の場合、全てのトラジェクトリーが解離チャンネルであった。これに対し、50Kでの配置からの場合、解離チャンネルに加えて、カチオン錯体を生成するチャンネルが開けた。右図に、この系におけるポテンシャルカーブ(エチレン-HF間距離でプロット)の概念図を示す。中性の錯体は、浅いポテンシャルにバウンドしている。この配向を保ったままイオン化が起こると、状態は強く反発したポテンシャルに移る。強い反発は、イオン化したエチレンとHFとのプロトンとの反



発によるものである。低温でのイオン化の場合、殆どのHF分子はエチレンに配向しており、イオン化すると反発のため直ちにHFは解離する(解離チャンネル)。これに対し、高温になるとHFの配向が揺らぐため、反発を逃れたHFにより、カチオン錯体生成チャンネルが開く。このため、チャンネルの選択制が生じる。

#### [B]ダイヤモンド格子に捕捉された水素原子の熱振動挙動

ダイヤモンドは広いバンドギャップを持つ半導体として、最近高出力の電界効果トランジスターへの応用が注目されている。その製造行程では多量の水素が使われるため、捕捉水素原子とホストの炭素格子との相互作用の解明は材料の性能の見地から重要な課題である。本研究ではダイヤモンド中に捕捉された水素原子のスピンの密度および分光学における超微細構造の温度変化を理論的に予測した。

【計算方法】ダイヤモンド格子のモデルとして、水素終端したC<sub>26</sub>H<sub>32</sub>クラスターを用い、半経験MO(PM3)により構造および電子状態を求めた。その後、水素原子をクラスターの中に入れ、捕捉サイトを求めた。水素原子の捕捉サイトおよび水素原子の電子状態への温度効果は、direct MO dynamics計算により求めた。各原子は古典粒子としてポテンシャル面上を運動することを仮定した。

【結果と考察】水素原子はC<sub>26</sub>H<sub>32</sub>クラスターモデルの四面体位置へ捕捉された。クラスターモデルの構造最適化によるとC-C結合距離はX線のデータ(1.546Å)によく一致し、水素原子の捕捉により約2%増加した。クラスターモデルに捕捉された水素のスピンの密度は、捕捉により値が減少していた。(0.971)これは水素原子がダイヤモンド格子中で水素はスピンの電子のshallow donorであることを示している。捕捉水素の熱振動に伴うスピンの密度の温度依存性を100、300、600および900Kにおいて計算した。その結果、温度の上昇に伴い、スピンの密度が減少することが示された。さらに、質量が水素の1/9である同位元素のミュオニウムについての同様な計算も行った。その結果、ミュオニウムについても同様な温度依存性が見られた。これらの結果は、それぞれElectron Spin Resonance (ESR)とMuon Spin Rotation ( $\mu$ SR)のスペクトル法により、そのダイナミクスが測定可能であることを示している。

#### [出版業績]

- [1] 田地川 J. Chem. Phys. 1998, 108, 3966.
- [2] 田地川 J. Phys. Chem. A, 1998, 102, 7065.
- [3] 田地川、五十嵐 J. Phys. Chem. A, 1998, 102, 8648.
- [4] 田地川 J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 1998, 427, 191.
- [5] 田地川 J. Organomet. Chem., 1998, 555, 161.
- [6] 田地川 Inorg. Chim. Acta. 1998, 281, 85.
- [7] 田地川、五十嵐、駒口 Int. J. Mass Spectrom., 1998, 177, 17.
- [8] 田地川、五十嵐 Int. J. Mass Spectrom Ion Processes, 1998, 181, 151.
- [9] 田地川、濱林、五十嵐 J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 1998, 453, 191.
- [10] 高柳、黒崎、田地川 Int. J. Mass Spectrom., 1998, 176, 227.
- [11] 清水、田地川 J. Phys. Chem. Solid., 1998, 59, 929.
- [12] 稲垣、田地川 Carbon, 1998, 36, 1021.
- [13] 田地川 J. Phys. Chem. A. 1999, 103, 2501.
- [14] 田地川、五十嵐 Chem. Phys. Lett., 1999, 303, 81.
- [15] 田地川 J. Phys. B., 1999, 32, 1451.
- [16] 田地川 Chem. Phys. Lett., 1999, 300, 577.

#### [学会発表]

- 1) 田地川、Gordon Research Conferences, 1999, California
- 2) 清水・田地川、Gordon Research Conferences, 1999, California
- 3) 田地川、化学反応討論会、1998年5月(東京)
- 4) 五十嵐、田地川、化学反応討論会、1998年5月(東京)
- 5) 清水、田地川、化学反応討論会、1998年、5月(東京)
- 6) 田地川、分子構造討論会、1998年、9月(松山)
- 7) 五十嵐、田地川、分子構造討論会、1998年、9月(松山)
- 8) 清水、田地川、分子構造討論会、1998年、9月(松山)
- 9) 山田、田地川、分子構造討論会、1998年、9月(松山) その他、数件。

分	DH9 施
実	204,434
許	204,400

## 強相関電子模型の動力的性質に関する数値的研究

### 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<sup>†</sup>、高橋正弘、桑島寛直、須江信洋（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10年度は、特に、擬スピン・パイエルス化合物  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の有効模型と電荷の自由度の異常あるいは秩序化と、スピンギャップの起源に関する研究を集中的に行った。なお、これを含む1998年以降出版された我々の主な研究成果 [1-9] 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10年度は、平成9年度に着手した擬スピン・パイエルス化合物  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の電荷の自由度の異常あるいは秩序化とスピンギャップの起源に関する研究を集中的に行った。これは、平成9年度までに我々が行った低次元強相関有機導体の研究（例えば [1]、[5]）と、実は非常に緊密な関係があることが明らかになった。以下、その成果を報告する。なおこの研究は、その後の実験的研究の進展もあり、現在も継続中であるが、以下にはこれまで得られた研究成果を記す。

トリス格子構造を持つ混合原子価バナジウム酸化物  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  は、発見当初スピン・パイエルス系（転移温度  $T_c = 34$  K）と考えられていたが、実は電荷の秩序化を伴った相転移を示すスピン・

<sup>†</sup> 現: 東大物性研

ギャップ系物質であることが、最近の実験で明らかにされた。そしてその後、実験的・理論的研究が、特に日本を中心にして集中的に行われた。

まず我々は、この物質の高いエネルギーでの電子状態を考察し、系の低エネルギー電子状態を記述する基本模型として、「クォータ・フィリングの結合した異方的  $t$ - $J$  梯子模型」を提案した [2]。すなわち、この物質のバナジウムイオンの  $d$  軌道と酸素の  $p$  軌道からなる  $d$ - $p$  模型を考え、そのパラメータを実験事実やバンド計算の結果から推定した。そして、この  $d$ - $p$  模型の少数系の低エネルギー電子状態を、クォータ・フィリングの梯子型  $t$ - $J$  模型にマッピングし、この系の基本模型を求めた。その結果、梯子の足 (leg) とケタ (rung) に対するパラメータが極めて異方的であることが分かった。この異方的  $t$ - $J$  梯子模型を対角化法による数値計算で解析した結果、系はモット絶縁体状態にあり、その低エネルギー状態は、実験とコンシステントな有効交換相互作用  $J_{\text{eff}}$  を持つ反強磁性ハイゼンベルグ模型で記述できることが明らかになった。さらに、梯子間の相互作用を2次元トレリス格子模型として調べ、梯子間のジグザグ・チェーンの結合に最近接クーロン斥力の効果を導入すれば、それは梯子内の電荷の自由度に不安定性を導く可能性があることを指摘した。

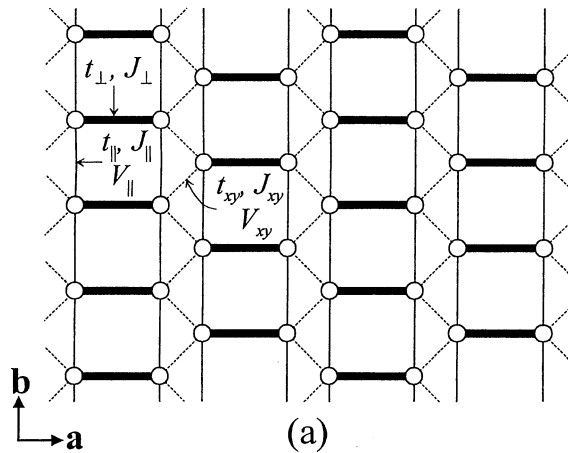


図1. トレリス格子  $t$ - $J$  模型の格子構造の概念図。梯子のケタ (rungs) が最も強い結合を持っていることを太線で強調した。

次に、この基本模型の光学伝導度スペクトルを計算し、バナジウムイオンのバレンス状態について考察した [3]。実験で観測される光学伝導度スペクトルの  $\sim 1$  eV 付近の特徴、すなわちピーク位置、ピークに肩があること、異方的なスペクトル強度、が理論計算において適当なパラメータを取れば、非常に良く再現されることが示された。すなわち、系の基底状態は電荷偏極していると仮定することによってのみ、この  $\sim 1$  eV ピークの特徴が説明できるのである。実験的には、転移温度以上では系は電荷偏極していないとされているが、これは測定の時間スケールの問題であり、光学測定のような速いスケールで見れば、系は  $T_c$  以上でもいわば「動的な電荷偏極状態」にあるとすることができよう。光学伝導度スペクトルの計算と実験事実の比較により、転移温度以上での特異な電荷ゆらぎの存在が明らかにさ

れたと言える。

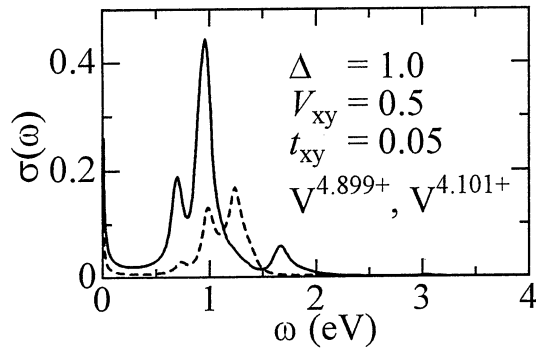


図2. トレリス格子  $t$ - $J$  模型の光学伝導度スペクトル  $\sigma(\omega)$  の計算結果。計算にはジグザグな電荷の秩序構造が仮定されている。実線、破線はそれぞれ、電場方向が結晶軸に関して  $\mathbf{a} \parallel \mathbf{E}$ 、 $\mathbf{b} \parallel \mathbf{E}$  の場合のスペクトルである。

2量体化  $t$ - $J$  模型や異方的  $t$ - $J$  梯子模型は、2サイトのペア (dimer あるいは rung) が弱いホッピングと交換相互作用で結合した、ペアのネットワークと見なしても良い。我々は、こういった「ペアのネットワーク」を持つ模型について、動的密度相関関数を計算した。そして、ペア間のクーロン斥力が、系の電荷励起に低エネルギーの集団励起を引き起こすことを示した。ここではペアの内部自由度が本質的役割を果たしている。この計算の、 $\alpha'$ - $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$  の電子状態に対する意味、すなわちバナジウムイオンの価数のゆらぎのエネルギースケールと電荷秩序化の相転移が議論された [4]。

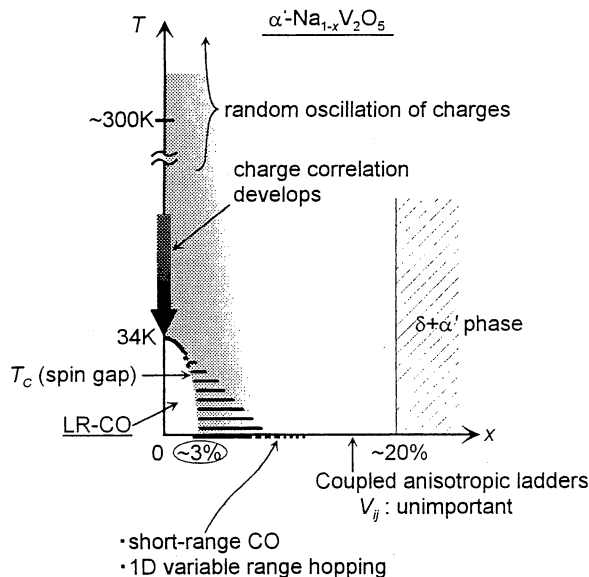


図3.  $\alpha'$ - $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$  の相図の概念図。



最後に、この物質の Na 欠損の効果調べた。すなわち、クォータ・フィリングより少ないフィリングのとき、「結合した異方的  $t$ - $J$  梯子模型」の電子状態がどのように変化するかが計算された [6]。そして、長距離電荷秩序の崩壊は系の強い量子ゆらぎに起因すること、ドーピングによるスペクトル重みの移行は、ちょうどモット絶縁体をドーピングしたときに大きなエネルギースケールに渡って電子状態が再編されるのに似た変化をすること、等が、1 粒子励起スペクトルや光学伝導度スペクトルの変化の計算によって示された。実験事実から想像される  $\alpha'$ - $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$  の相図を図 3 に示す。我々の基本模型「結合した異方的  $t$ - $J$  梯子模型」が、この相図を正しく再現するかどうか、今後の更なる研究が期待されるところである。

以上の研究が、 $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の相転移の起源の更なる実験的研究、さらには他のバナジウム酸化物において観測される電荷秩序化の起源の研究に、有効な動機付けを与えることを期待したい。なおこの系の研究は、依然として実験・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研究を推進していく予定である。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- [1] 西本、太田： J. Phys. Soc. Jpn **67**, 2598 (1998).
- [2] 西本、太田： J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 2996 (1998).
- [3] 西本、太田： J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3679 (1998).
- [4] 西本、太田： J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 4010 (1998).
- [5] 西本、太田： Phys. Rev. B **59**, 4738 (1999).
- [6] 西本、太田： J. Phys. Soc. Jpn. 投稿予定 (1998).
- [7] 西本、太田： 日本物理学会秋の分科会 1998 年 9 月 (琉球大学・沖縄国際大学)
- [8] 西本、太田： 日本物理学会秋の分科会 1998 年 9 月 (琉球大学・沖縄国際大学)
- [9] 西本、太田： 日本物理学会第 54 回年会 1999 年 3 月 (広島大学)

分	D19 施
実	358,009
許	360,000

## 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

○加藤 重樹、森田 明弘、仲 一成、桜井 英夫、中村 恒夫、石田 干城、大宮 和浩、山本 武志、山下 雄史、石田 豊和、吉田 紀生（京大理）

#### 1. 研究目的・内容

本研究では、分子の電子状態理論を基礎として、気相および液相における化学反応のダイナミクスを記述するモデルを構築し、反応の速度過程を理論的に調べることを目的としている。気相における化学反応では、近年、反応のダイナミクスを量子力学の第一原理から取り扱う方法が発展し、3～4原子の少数原子系の反応に対して、適用されるようになってきた。本研究課題では、代表的な4原子系単分子反応であるHFCO分子の解離反応について研究を行った。また、異なるスピン多重度を持った状態間の遷移を伴うN<sub>2</sub>O分子の前期解離反応についての研究も行った。一方、溶液内の化学反応に対しては、反応の自由エネルギー面の理論計算を行うためRISM-SCF法の開発を行っているが、今年度は溶質分子の電子状態に対する溶媒の熱揺らぎの効果を取り扱う方法、(2)溶媒分子の電子分極を考慮に入れたcharge polarizable RISM-SCF法および(3)溶質の電子状態の変化に伴う溶媒の緩和の影響を取り扱う時間依存RISM-SCF法の開発を行った。また、溶液のダイナミクスを記述するための方法として、溶媒の電子分極を表現する方法としてcharge response kernelを用いた分子動力学法の開発を進めているが、その基礎的な情報を得るために溶液内での溶質分子の分極率を求めるモデルを構築し、水およびアルゴン溶媒中での溶質分子の分極率の理論計算を行った。

#### 2. 研究方法・計算方法

本研究では、反応のポテンシャル面の計算にab initio分子軌道法を用いたが、N<sub>2</sub>Oのポテンシャル面を求めるため中野によるMCQDPT法を用いた。また、1重項-3重項間のスピン軌道相互作用行列要素の計算ではBreit-Pauliハミルトニアンを用い1電子、2電子項も露わに考慮に入れた方法を用いた。溶液内反応の課題では、自作のRISM-SCFプログラム(HONDOに組み込まれている)を用いたが、今年度は特にRISM部分の高速化を行った。また、charge response kernelの計算は、CPHF法により行った。溶液内での溶質の分極率を求める研究課題では、Gaussianを用いた。

気相反応の量子ダイナミクスの計算は、自作のプログラムを開発し、計算を行った。HFCO分子の解離反応は、波束を時間発展させることにより反応速度を考察したが、計算の規模が極めて大きくなるためCO伸縮を記述するためにPODVR基底を用いるなど、計算の効率化を図った。また、N<sub>2</sub>O分子の反応では、1700近くの振動固有状態を求めるため、DAF基底を採用し、時間に依存しないfilter diagonalizationを用いた。

#### 3. 研究成果

##### a) HFCO分子の解離反応の量子ダイナミクス

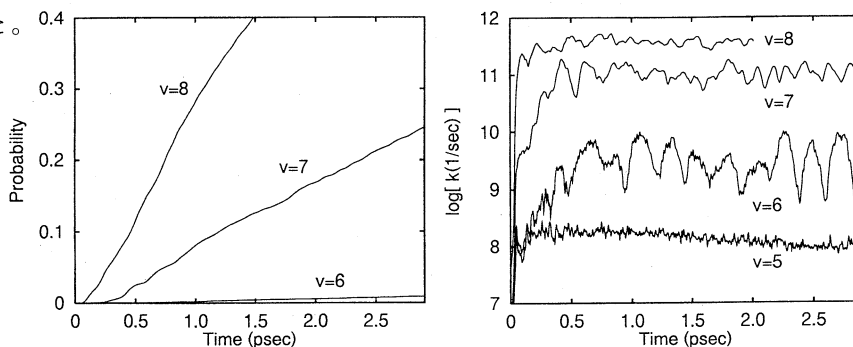
HFCO分子の解離反応  $\text{HFCO} \rightarrow \text{HF} + \text{CO}$  は  $\text{H}_2\text{CO}$  と比べ解離反応の遷移状態に近いエネルギー領域で異性化反応の影響がないため、反応のダイナミクスを調べる理想的な系

としてこれまで多くの実験的、理論的研究が行われてきた。本研究では、*ab initio* 電子状態計算に基づき構築したグローバルな解析的ポテンシャル関数(山本、加藤、*J. Chem. Phys.* 107, 6114 (1997))を用いて、4次元と5次元のモデルに対する分子内振動エネルギー移動と解離反応速度についての量子ダイナミクス計算を行った。5次元の反応モデルでは、4原子が全て同一面内にあるとし、4次元モデルでは更にCO伸縮振動を凍結した。ダイナミクスを記述するため、波束の時間発展を行ったが、これは *split-operator* 法により実行した。また、基底関数として5つの自由度に対してDVR基底を用い、全波動関数はこれらの積で構成した。特に、反応に強く関与しないCO伸縮の自由度についてはPODVR基底を採用した。その結果、計算に用いたgridの総数は約5000万となった。

波束を時間発展させる時の初期波束は、HFCO分子の5つの内部座標(CO、CH、CF伸縮、HCO、FCO変角)の和で与えられるゼロ次のlocal mode ハミルトニアンを定義し、*spectral filter* 法を用いて初期状態のエネルギーの分散を制御した。この方法により、強く相互作用している自由度からなる系に対しても狭いエネルギー幅をもつ初期状態をつくることができた。

4次元モデルに対しては、幾つかの分子内自由度が励起された初期状態を生成し、分子内の他の自由度へのエネルギー移動および解離反応速度を計算し、反応におけるmode specificityの可能性についての検討を行った。結果、FCO変角モードが励起した状態からの反応速度は他の自由度を励起した場合より遅いことが分かった。これは、FCO変角からCH変角へのエネルギー移動が遅いことに起因している。5次元の反応モデルでは、CH伸縮振動を $v = 5, 6, 7, 8$ に励起した初期状態を作り時間に依存する反応速度を定義する事により反応のダイナミクスを考察した。図1に反応確率の時間依存性を示したが、エネルギーの増加に伴い反応が速く進行していることが分かる。 $v = 5$ の状態は、遷移状態のエネルギーより10 kcal/molよりエネルギーが低いいため反応の進行が極めて遅い。図2に、時間に移動する反応速度を示した。全ての初期状態に対する速度定数が0.5 ps以内に一定値の周りに振動するようになる。平均反応速度を0.5 ~ 2.5 psの間の結果を用いて求めると、 $v = 5, 6, 7, 8$ に対して $10^{8.1}, 10^{9.5}, 10^{11.0}, 10^{11.6} \text{ s}^{-1}$ となった。古典的に許される $v = 7$ と8の状態に対してRRKM理論により速度を求めたが、 $10^{11.1}, 10^{11.7} \text{ s}^{-1}$ となり、量子ダイナミクスの計算結果と良く一致することが分かった。 $v = 6$ の状態の反応速度は図2に見られるように約200 fsの周期を持つ大きな揺らぎがある。この揺らぎはCH伸縮モードからCH変角モードへのエネルギー移動に強く関連していることが分かった。 $v = 6$ と7の各自由度のエネルギーを調べると $v = 7$ では統計的なエネルギー移動が見られるのに対して、 $v = 6$ の場合、CH伸縮、変角モードの間に共鳴的なエネルギー移動があり、その周期が反応速度の揺らぎの周期によく対応していることが分かった。少なくとも5次元モデルでは $v = 6$ のエネルギー領域では反応は統計的でないと結論を得た。

図1 (左)  
図2 (右)



## b) 媒質中での分子分極率

溶液内における様々な過程を考える上で溶質または溶媒分子の電荷の分極の重要性が指摘され、分極効果を取り入れた幾つかの分子モデルが提案されている。しかし、多くの場合、溶液内分子の分極を表現するため孤立状態における分極率などが用いられており、その妥当性について検証が十分になされていない。本研究では、水およびアルゴン溶媒中での Ne、Ar、CH<sub>4</sub>、Cl<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>O 溶質分子の分極率を *ab initio* 分子軌道計算により求め、溶質分子の分極率に対する媒質の影響について考察を行った。まず、モンテカルロ法により水およびアルゴン溶液における溶媒分子の分布を求め、そこから溶質分子を中心に持ち 28 ~ 38 個の溶媒分子を含むクラスターを切り出した。水のモデルとしては SPC/E を用いた。次に、それぞれの溶液に対して構造が異なる 10 個のクラスターに対して電子状態計算を行い、溶質分子の分極率を求めた。電子状態計算は Hartree-Fock 近似を用いて、クラスターのそれぞれの構造に対して、(1) 溶質と溶媒を含むクラスター、(2) 溶質分子を除外した溶媒クラスター及び(3) 溶媒分子を除外した溶質分子について行い、CPHF法により各系の分極率を求めた。ここで、(2)と(3)については溶質、溶媒の基底関数を除外せずに計算を行い、BSSEの効果を考慮にいった。計算に用いた基底関数は、溶質分子については d-aug-cc-pVDZ、溶媒については 3-21G 基底である。

溶液内の溶質分子の分極率は、上の(1)と(2)の計算により得られた分極率の差として定義することができるが、厳密に言えば溶媒による静電遮蔽効果や反応場の効果を考慮に入れる必要がある。ここでは、それらの誘電干渉効果を取り入れるため、溶媒クラスターに対して3層および4層モデルに基づく連続体近似を導入し、それらの影響を見積もった。

計算の結果は、(a) 水溶液中では、中性の溶質分子の分極率は孤立状態に比べて 13 ~ 18 % 減少し、Cl<sup>-</sup> の分極率は 37 % 減少する、(b) アルゴン溶媒中では減少の度合いは小さく、中性の溶質では 1 ~ 9 %、Cl<sup>-</sup> で 18 % の減少となる、(c) 溶媒による誘電干渉効果は小さいとなった。Cl<sup>-</sup> の水溶液中での分極率の大幅な減少は、NaCl 結晶中で分極率が 44 % 減少するという報告に良く一致している。

ここでは更に、上に用いたモデルの妥当性を検証するため、溶媒分子の基底関数、電子相関および反応場の非線形効果を取り上げ、Ne の水およびアルゴン溶液について、幾通りかの計算を行い、上の結果が少なくとも定性的には正しいことを確認した。また、水溶液中での分極率の減少の原因を明らかにするため、水溶液中での Ne と H<sub>2</sub>O の系についてエネルギー分割法により、溶質-溶媒間の交換相互作用の効果を調べた。これらの系の分極率の減少の約 50 % は溶質-溶媒間の交換相互作用に起因しているとの結果を得た。

## c) RISM-SCF法の拡張

RISM-SCF法は、多原子分子液体についての積分方程式理論であるRISM法と電子状態理論を組み合わせた方法であり、広く用いられている連続誘電体モデルに基づく方法に比べて溶媒の分子的側面を反映しているとともに、水素結合などの局所的相互作用を記述することができるなど、幾つかの利点を持っている。これまで、水溶液中でのメンシュトキン反応  $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3\text{CH}_3^+ + \text{Cl}^-$  について反応の自由エネルギー面の計算やアセチルアセトンのケト・エノール互変異性体に対して CCl<sub>4</sub>、DMSO および水溶媒中での安定構造を求め、互変異性体間の自由エネルギー差を計算し、各溶媒中で測定された実験値と良く一致している結果を得てきた。また、水やDMSO等の極性溶媒中では、ケト異性体が大きな構造変化を起こしていることを見だし、Yu-Karplusの方法を用いて溶媒和自由エネルギーをエンタルピーとエントロピー項に分割し、ケト異性体の水中での構造変化はエンタルピー項に

起因し、DMSO 中ではエントロピー項に起因することを見いだしてきた。

今年度は、溶媒の熱揺らぎ、電子分極および配向緩和が溶質の電子状態に及ぼす影響を取り上げ、これらの理論計算を可能にする方法論の開発を行った。

溶液内での溶質分子のダイナミクスには溶媒の揺らぎが重要な役割を果たすが、従来の溶液内分子の電子状態理論は、平均場近似に基づいており、このような効果を考慮に入れることはできない。ここでは、溶質-溶媒間の動径分布関数の溶質の電荷に対する微分として与えられる静電ポテンシャルの共分散行列を用いて、RISM-SCF法により溶媒の熱揺らぎの効果をとり入れる方法を考え、水溶液中でのフォルムアルデヒドの電子遷移エネルギーの不均一性の問題に適用した。

また、非平衡溶媒和を記述するうえで重要な溶媒の電子分極を charge response kernel を用いて求める Charge polarizable RISM-SCF 法を開発し、 $\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CS}_2$  の分極が重要な溶媒中でのアセトン、ピリジンの電子遷移に対する溶媒電子揺らぎの影響を調べた。結果は、吸収スペクトルの溶媒シフトの大きさは溶媒の双極子モーメントのより決められるが、溶媒の電子分極の影響は特に  $\text{CCl}_4$  や  $\text{CS}_2$  などの無極性溶媒に大きく現れることが分かった。

更には、dynamic Stokes shift のような溶媒のダイナミクスを反映した問題に用いるため溶質分子に作用する電場の時間依存性を線形応答の範囲で取り扱った時間依存 RISM-SCF 法を開発し、ベンズニトリルの水、メタノールおよび  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶媒中での dynamic Stokes shift の計算を行った。

#### 4. 発表、出版実績または予定

石田、平田、加藤 J. Phys. Chem. B. 102, 2045 (1998).

S. Yu. Grebenshchikov, H. Floethmann, R. Schinke, I. Bezel, C. Wittig, 加藤  
Chem. Phys. Lett. 285, 410 (1998).

森田、加藤 J. Chem. Phys. 108, 6809 (1998).

林、加藤 J. Phys. Chem. A. 102, 2878 (1998).

林、加藤 J. Phys. Chem. A. 102, 3333 (1998).

森田、加藤 J. Chem. Phys. 109, 5511 (1998).

中村、加藤 Chem. Phys. Lett. 297, 187 (1998).

山本、加藤 J. Chem. Phys. 109, 9783 (1998).

桜井、加藤 J. Mol. Struct. (Theo. Chem), 461, 145 (1999).

仲、佐藤、森田、平田、加藤 Theoret. Chem. Acc. 印刷中

仲、森田、加藤 J. Chem. Phys. 110, 3484 (1999).

石田、平田、加藤 J. Chem. Phys. 110, 3938 (1999).

中村、加藤 J. Chem. Phys. 110, 9937 (1999).

石田、平田、加藤 J. Chem. Phys. 110, 11423 (1999).

森田、加藤 J. Chem. Phys. 印刷中.

S. Yu. Grebenshchikov, C. Beck, H. Floethmann, R. Schinke, 加藤 J. Chem.  
Phys. 印刷中

仲、森田、加藤 J. Chem. Phys. 印刷中.

分	077	施
実	25,038	
許	48,000	

## 気相反応の量子化学的・動力学的研究

Quantum Chemical and Dynamical Studies  
on Gas Phase Reactions

○石田 俊正 (静岡大工)・片桐 秀樹 (電総研)

### 1. 研究目的・内容

気相反応について量子化学と反応動力学の双方を用いて計算を行っているが、1. 量子化学と反応動力学の両方に関わるポテンシャル面の問題、2. 励起状態のポテンシャル面、スピン軌道相互作用の関わる問題について報告する。

1. 計算機の発展に伴い、*ab initio* 動力学などの、ポテンシャル面の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ため、*ab initio* 計算の精度かトラジェクトリ計算の本数のどちらか (または両方) を犠牲にしなくてはならない。本研究では、直接動力学に代わりうる方法として、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の開発を目指してきた。

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]。また、ポテンシャル面のサンプリングに乱数の利用を提案し、非常に発熱的な  $O(^1D)+H_2$  系のポテンシャル生成において有効性を示した [3]。

本研究では、エネルギーに関する座標微分を全く使わない方法として、内挿移動最小二乗法 (interpolant moving least squares, IMLS) 法と Shepard 内挿法を併用した方法を試みた。

2. 励起状態のポテンシャル面、スピン軌道相互作用の関わる系として  $Ag-NH_3(1:1)$  complex を計算した。遷移金属と典型元素分子の錯体の分光研究の重要性は近年のクラスター化学の発展とともに高まっている。最近、Miyawaki らは  $Ag$  と  $NH_3(1:1)$  complex の REMPI スペクトルを測定しているが、我々は彼らのスペクトルの帰属を目的として  $Ag-NH_3$  の電子励起状態を MRCI 法によって求めた。

### 2. 研究方法・計算方法

1. IMLS 法では、 $n$  個の線形独立な基底を用いて、ある点  $\mathbf{X}$  での値を表す：

$$u(\mathbf{X}) = \sum_{j=1}^n a_j(\mathbf{X}) b_j(\mathbf{X}) \quad (1)$$

係数  $a_1(\mathbf{X}), a_2(\mathbf{X}), \dots, a_n(\mathbf{X})$  は座標に依存する展開係数である。基底としては、核間距離の逆数の 2 次までの多項式を用いた。

内挿に用いる点 (内挿点) の座標とエネルギー値をそれぞれ  $\mathbf{X}_i, f_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) とする。 $N$  は内挿点の数である。汎関数

$$E(u) = \sum_{i=1}^N w_i(\mathbf{X}) [u(\mathbf{X}) - f_i]^2 \quad (2)$$

を最小化する条件から、

$$BW(\mathbf{X})B^T \mathbf{a}(\mathbf{X}) = BW(\mathbf{X})\mathbf{f} \quad (3)$$

という形の一般化された正規方程式が得られるので、その方程式から展開係数  $a_j(\mathbf{X})$  を求めることにより、内挿関数が得られる。ここで、 $B$  は内挿点での  $b_j$  の値を並べた行列であり、 $W$  は対角行列である。 $W$  の各成分  $w_i(\mathbf{X})$  は重み関数であり、求めたい点の内挿点に近いほど重みが大きくなるようにとる。

$w_i$  は

$$w_i = \frac{1}{(\|\mathbf{X} - \mathbf{X}_i\|^2 + a^2)^p} \quad (4)$$

で表した。 $\mathbf{X}$  として上記と同じく、核間距離の逆数をとった。重み関数のパラメータとして  $p = 3, a = 0.03$  を用いた。ここで得られた多項式展開から内挿点における二次微分までを計算し、二次微分までを使う Collins らの Shepard 内挿法のスキームを適用する。微分を求める際には、式 (3) に類似した  $a$  の微分に関する式を用いる。

$H_2 + H$  系に対する Liu-Siegbahn-Truhlar-Horowitz (LSTH) による解析ポテンシャル面から内挿点をサンプルし、その内挿によるポテンシャル面もとの解析ポテンシャル面を、反応断面積などをトラジェクトリ計算により

Table 1: 内挿ポテンシャル面、LSTH ポテンシャル上での断面積、生成物の平均振動量子数、散乱角、エネルギーと勾配の根平均二乗誤差

$n_{\text{upd}}^a$	$n_{\text{uniq}}^b$	$n_{\text{data}}^c$	$\sigma/\text{au}^d$	$\langle v \rangle^e$	$\langle \theta \rangle/\text{degree}^f$	$\text{rms}(E)/\text{eV}^g$	$\text{rms}(g)/\text{au}^h$
0	50	291	5.49± 0.40	0.11	43.0	$8.49 \times 10^{-2}$	$2.85 \times 10^{-2}$
100	150	891	4.60± 0.38	0.12	44.6	$1.22 \times 10^{-2}$	$7.87 \times 10^{-3}$
200	250	1491	4.11± 0.36	0.15	47.1	$8.43 \times 10^{-3}$	$5.91 \times 10^{-3}$
300	350	2091	3.86± 0.35	0.15	45.1	$7.54 \times 10^{-3}$	$5.06 \times 10^{-3}$
LSTH	-	-	3.89± 0.35	0.15	44.0	-	-

<sup>a</sup> 更新回数 <sup>b</sup> 独立なデータ点の数 <sup>c</sup> 全データ点数 <sup>d</sup> 反応断面積。誤差は標準偏差 ( $1\sigma$ ) <sup>e</sup> 生成分子の振動量子数の平均 <sup>f</sup> 平均散乱角 <sup>g</sup> エネルギーの根平均二乗誤差 <sup>h</sup> 勾配の根平均二乗誤差

求めることにより比較した。ポテンシャルのサンプリングには乱数を用いた [3]。基底としては、各  $\mathbf{Z}(i)$  に対して二次までの多項式を用いた。

プログラムは自作した。

2. Ag-NH<sub>3</sub> の電子励起状態を MRCI 法によって求めた。プログラムは MOLPRO を使い、Ag は ECP 法で扱った。HONDO8.4, 95 をもとに、スピン軌道相互作用の計算部分を自作した。

### 3. 研究成果

1. 表に、内挿によって得られたポテンシャル面上での反応断面積、LSTH 解析ポテンシャルによる断面積を示した。断面積はトラジェクトリ 1000 本の計算から求めた。衝突エネルギーは 1eV であり、初期振動、回転量子数はそれぞれ 0,2 とした。

内挿点を増やしていくと、250 点で LSTH 解析ポテンシャルによる値と  $1\sigma$  の誤差内の断面積を求められることがわかった。このデータ点数は LSTH 面を決定されるために用いられた ab initio 点 (267) よりわずかながら少ない。生成分子の生成分子の振動量子数の平均  $\langle v \rangle$ 、平均散乱角  $\langle \theta \rangle$  もよく再現されていることがわかる。また、ポテンシャル面上の 10000 点についての LSTH 面からの根平均二乗誤差は  $8.43 \times 10^{-3}\text{eV}$  ( $0.194\text{kcal/mol}$ ) であり、断面積などの再現性と合致した結果である。

以上の結果から、最新の量子化学的手法と内挿法の結合による、ポテンシャル面の自動生成の可能性が開けたと考えている。

2. Ag-NH<sub>3</sub> の低い励起状態は Ag(<sup>2</sup>S → <sup>2</sup>P) 遷移に由来しているが、計算では E 状態が A 状態よりも低いことが示された。平衡核配置において基底状態と E 状態のエネルギー差は 2.59eV で実験で得られた 0-0 遷移 (2.65eV) とよく一致している。実験との比較をより正確なものとするために、スピン軌道相互作用を取り入れた計算を行い、解析を進めている。

その他、Hellmann-Feynman 力の軌道分割、1,4-ジチインの計算、宇宙空間における水素分子問題に対する提案としての多環式炭化水素陽イオンの計算などを行った。

#### [参考文献]

[1] J. Ischtwan and M. A. Collins, J. Chem. Phys. 100, 8080(1994) など. [2] T. Ishida and G. C. Schatz, J. Chem. Phys. 107, 3558(1997). [3] T. Ishida and G. C. Schatz, Chem. Phys. Lett. 298, 285(1998).

### 4. 発表・出版実績または予定

石田・Schatz Chem. Phys. Lett, 298, 285-292(1998).

石田・大野 Journal of Molecular Structure(Theochem) 461-462, 335-349(1999).

石田・相原 Journal of Molecular Structure(Theochem) 461-462, 553-559(1999).

石田・Schatz 第2回理論化学討論会 (P07) 1998.6.18 岡崎

石田 13th Canadian Symposium on Theoretical Chemistry(A37) 1998.8.3 Vancouver

石田 1998年分子構造総合討論会 (1A08) 1998.9.16 松山

石田・萩原・寺田・相原 日本化学会第76春季年会 (1G840) 1999.3.28 横浜

石田・Schatz Chem. Phys. Lett. 投稿中

片桐・石田 投稿予定

分 5 施  
実 11,463  
許 50,400

## 表面ポジトロニウム分光の第一原理分子動力学プログラム開発

Development of the first-principle molecular dynamical computational Program

Code for positronium formation Spectroscopy from surfaces

○石井昇 (鳥取大工)、逢坂豪 (鳥取大工)、制野かおり (鳥取大工)

常磐広明 (立教大理)、立川仁典 (立教大理)、石田真弓 (立教大理)

### 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・分子を考慮し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

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。

動的拡張分子軌道法は立川の開発したものをを用い、シリコン原子4個と水素原子9個、そして動的拡張分子軌道の原子1個のクラスターで計算を行った。

### 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。

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。

平面波基底を用い、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  $\beta$  (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。

そこで、立川仁典氏（立教大学）が提案している、2成分分子軌道法（動的拡張分子軌道法）という、化学でよく用いられる gaussian をベースとした分子軌道計算プログラムに「原子核」の分子軌道も導入し、これを陽電子と見なすことで表面上に陽電子がある場合の束縛状態の計算を行うことにした。実際の計算においては石田真弓さん（立教大学）にも助けていただいて、その動的拡張分子軌道法の計算をまず、Si (111) 表面に適用した。最初に Si (111) 表面上に吸着する水素、重水素、ミューオン、陽電子を同じサイトに吸着させて、核の量子効果による違いを見た。計算結果を見ると、陽電子はやはりずば抜けて量子効果が強いが、水素、重水素、ミューオンの間にもその質量の違いによる量子効果の差が認められる事がわかった。

実際の計算に於いては Gaussian では周期境界条件の設定が困難なので、クラスター計算で行った。Si (111) 表面に見立てたクラスターはシリコン原子 4 個とそれの各ボンドを水素終端したものを用い、そのうちの一つの水素原子を表面上の水素原子と見立て、その核を量子的に扱ったり、さらに重水素、ミューオン、陽電子に置き換えて計算していった。また、水素原子の場合について第一原理計算とも比較し、原子核を古典粒子と扱う従来型の分子軌道計算でほぼ同様の束縛エネルギー、水素-シリコン原子間距離を与えることが確認できた。

計算の結果、Si (111) 表面上のシリコン原子の真上の位置に陽電子が結合することがわかった。ほぼ同じ位置に電子 1 個分の波動関数の局在も見られることから、ポジトロニウムとして化学吸着している状態に対応していることが推察できる。ポジトロニウムの束縛エネルギーの計算値は実験値と近く、電子-核相関を正しく取り入れることでより実験値との一致が向上することが期待される。

分子研の計算機では、全計算時間が 130h だったので、第一原理計算では原子 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。動的拡張分子軌道法はあまり大きい系には不向きなので、どうしても第一原理計算が必要となるが、それには分子研で利用可能な数百時間の計算時間割り当てでは少なすぎるので、この研究のこれ以上の遂行は今のままでは難しい。

#### 4. 研究発表実績又は予定

- 1) A.Ishii and T.Kawamura, *Applied Surface Science* **130-132** (1998) 403-408
- 2) M.Ishida, M.Tachikawa, K.Mori, H.Tokiwa and A.Ishii, *Surface Science* 印刷中
- 3) K.Seino, A.Ishii and T.Aisaka, *Surface Science* 印刷中

分	DR3	施
実	15,175	
許	32,000	

メゾスコピック領域における電子相関及び干渉効果の研究

Study of the Effect of Electron Correlation and Interference on Electron Transport Phenomena in Mesoscopic Regime

○野々山信二（名大工）、中村厚信（阿南高専）

### 1. 研究目的、内容

最近の半導体微細加工技術の進歩に伴い、量子ドットを介した伝導現象や、超伝導体、又は、磁性体を含む半導体複合構造における伝導現象など、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、非線型電流分布を求める手法を確立し、この方法を磁場下の試料に適用し、AB構造や、二重量子ポイントコンタクト内部の非平衡電流分布を調べた。また、この方法を使い、強磁性トンネル接合において、非線型トンネル電流に対する絶縁体中の不純物効果を調べた。その他、構造を有する系に於いて、等方的な超伝導体と常伝導体の界面が準粒子の伝導に及ぼす影響を数値的に考察した。

### 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。
- (4) 転送行列法、又は mode-matching 法により、超伝導/常伝導体界面を含む系の伝導度を求める。

### 3. 研究成果

○非平衡系の電流分布（二重量子ポイントコンタクト）

通常の recursive Green 関数法を非平衡 Green 関数の計算のために拡張して、tight-binding model 上でモデル化した試料内部の電流分布を数値的に求める手法を確立した。この方法を磁場下の試料に適用し、二重量子ポイントコンタクト内部の非平衡電流分布を調べた。磁場

印可下で、試料両端に印可された電圧が小さいと、共鳴トンネルにより、両ポイントコンタクト間に大きな渦電流を生じるが、印可電圧が大きいと、多くの共鳴レベルからの局所電流の寄与により、複雑な電流分布が得られる。また、磁場が印可されていない場合でも、多くのレベルからの電流の寄与により、渦電流が発生した。

#### ○非平衡系の電流分布（AB構造）

半導体/絶縁体/半導体構造で、絶縁体を含む領域にアンチドットが存在する場合の非線型電流、及び電流分布を調べた。全電流の磁場依存性では、印可電圧が小さい場合、端電流間の共鳴反射により、トンネル電流にディップが生じるが、印可電圧の増加とともになめらかなものとなった。また、不純物のトンネル電流に対する効果は、印可電圧増加の効果とよく似たものとなった。また、トンネル電流の印可電圧依存性では、周期的な構造が得られた。この構造は、スペクトルを調べることにより、よく説明できることが解った。

#### ○強磁性体/絶縁体/強磁性体構造における不純物効果

強磁性トンネル接合における、非線型トンネル電流、および、磁気抵抗効果に対する絶縁体中の不純物の影響を調べた。トンネル電流の形状に対する不純物の効果は、一つのレベルに対する共鳴ピークが、幅を持ったテラス型に変形することの重なりであり、温度の効果とは異なる。しかし、不純物が多い場合、両方の効果によるピーク形状は、よく似たものとなり、なめらかなものとなる。

#### ○超伝導界面における量子干渉効果

狭構造常伝導体/広構造常伝導体/超伝導体接合系における干渉効果を転送行列法、または mode-matching 法により調べた。広領域の伝導方向の長さを変化させると界面による散乱のため共鳴が起き伝導度にピークが現れる。電場を印可すると電場により、遡及性が破れ、ディップ構造が現れる。ディップは、電子又は、ホールの共鳴によるものである。

#### 4. 発表、出版実績または予定

野々山、小栗 日本物理学会 98年4月（習志野）

野々山、伊藤、井上 日本物理学会 98年4月（習志野）

野々山、小栗 日本物理学会 98年9月（沖縄）

河合、野々山、井上 日本物理学会 98年9月（沖縄）

中村、野々山 日本物理学会 99年4月（東広島）

S. Nonoyama, H. Itoh, A. Oguri, J. Inoue, and P. Bruno, 3rd International Symposium on Metallic Multilayers, 1998. 7 (Vancouver, USA)

S. Nonoyama, H. Itoh, A. Oguri, J. Inoue, and P. Bruno, The 4th International Symposium on Physics of Magnetic Materials, 1998. 8 (Sendai)

S. Nonoyama and A. Oguri, 22nd International Conference on Low Temperature Physics, 1999. 8 (Helsinki) 予定

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).

S. Nonoyama, H. Itoh, A. Oguri, J. Inoue, and P. Bruno, J. Magn. Soc. Japan 23, 61 (1999).

S. Nonoyama, H. Itoh, A. Oguri, J. Inoue, and P. Bruno, J. Magn. & Mang. Mat. in press.

分 DS3 施

実 41,376  
許 52,000

分子の構造、力場と内部回転エネルギーの *ab initio* 計算

Ab initio calculations of the structures, force fields and conformational energies of molecules

○小中重弘、江川徹、竹内浩、井川駿一、圓見純一郎、井上香織、伊藤真幹、辻武正、東南健二、坂田幸司、古高誠也、石本文治、武島嗣英、佐藤公昭（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。

### 2. 研究方法・計算方法

プログラム GAUSSIAN94 を用い、構造最適化を実行した。計算の対象分子と計算レベルは以下の通りである。一部の分子については、密度汎関数法による計算を行った。

2-ブテンイミン; B3LYP/6-31G\*\* と MP2/6-31G\*\*, *N*-プロピリデン-メタナミン; B3LYP/6-31G\*\*, ニコチン; RHF/6-31G\*, 1-メントール; RHF/6-31G\*, ジフェニルジスルフィド; RHF/6-31G\* と BP86/6-31G\*, ベンズアミド; RHF/6-31G\*\*, ホルムアミド; RHF/6-31G\*\*, フェニルアセテート; RCIS/6-31+G(D)。

気体電子回折のデータ解析では、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ルリングを行った。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

#### 2-ブテンイミン (EtCMe=NH), *N*-プロピリデン-メタナミン (EtCH=NMe)

*N,N*-ジクロロ-2-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。生成物の同定を行なうために、上に示した分子について構造最適化と基準振動計算を行った。得られた計算スペクトルを実測データと比較して、2-ブテンイミンの生成を確認した。

#### ニコチン (図 1)

メチル基とピリジン環がピロリジン環にアキシアル位またはエカトリアル位に結合すること、さらにピリジン環の内部回転により、多くの安定配座が考えられる。本課題では、以下に示す配座について構造最適化を行った。

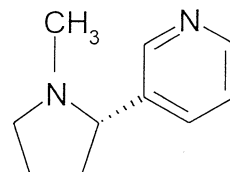


図 1 ニコチン

Eq-Eq 配座: メチル基とピリジン環がエカトリアル位に結合

Ax-Ax 配座: メチル基とピリジン環がアキシアル位に結合

- Ax-Eq配座：メチル基がアキシアル位、ピリジン環がエクワトリアル位に結合
- Eq-Ax配座：メチル基がエクワトリアル位、ピリジン環がアキシアル位に結合
- Eq-Eq-180配座：Eq-Eq配座でピリジン環が180°回転
- Eq-Ax-180配座：Eq-Ax配座でピリジン環が180°回転

計算によると、Ax-Ax配座はエネルギー極小にないことがわかった。それ以外の5つの配座に対して得られた相対エネルギーを表1に示した。最安定のEq-Eq配座については力の定数を計算した。計算結果を参考にして、気体電子回折のデータを解析した。

表1 ニコチンの安定配座の相対エネルギー $\Delta E$ (kcal/mol)

配座	$\Delta E$	配座	$\Delta E$
Eq-Eq	0.0	Eq-Eq-180	0.53
Ax-Eq	6.92	Eq-Ax-180	4.71
Eq-Ax	4.53		



図2 1-メントール

### 1-メントール (図2)

メチル基、イソプロピル基、OH基がシクロヘキサン環のエクワトリアル位に結合した配座について計算した。イソプロピル基の二面角とOH基の二面角の値が異なる5つの配座異性体について構造最適化を実行した。5つの配座に対して得られた相対エネルギーを表2に示した。最安定配座については力の定数を計算した。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。

表2 1-メントールの安定配座の相対エネルギー $\Delta E$ (kcal/mol)

$\phi 1$	$\phi 2$	$\Delta E$	$\phi 1$	$\phi 2$	$\Delta E$
52	179	0.0	-50	-65	0.11
-160	179	0.76	53	74	0.54
-30	177	2.40			

$\phi 1: (\text{HO-})\text{CCCH}_{i\text{-Pr}}$      $\phi 2: (i\text{-Pr-})\text{CCOH}$

### ジフェニルジスルフィド (図3)

RHF/6-31G\*計算では、S-C結合の関する二面角がそれぞれ $-27^\circ$ と $84^\circ$ である $C_2$ 対称の配座が安定であった。2つの配座異性体のエネルギー差は3.33 kcal/molで、後者の配座がより安定であった。また、S-S結合に関する二面角はそれぞれ $96^\circ$ と $81^\circ$ となった。最安定な配座については、

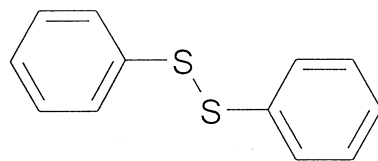


図3 ジフェニルジスルフィド

BP86/6-31G\*計算を行った。S-C結合の関する二面角が $-21^\circ$ で、S-S結合に

関する二面角は $92^\circ$  となった。この配座については力の定数も計算し、その結果を参考にして、気体電子回折のデータを解析している。

### 酢酸フェニル (図 4)

昨年度には電子基底状態におけるO-C(Ph)結合の内部回転ポテンシャルを計算した。今年度は、電子励起状態 $S_1$ での構造最適化、内部回転ポテンシャルの計算を行った。基底状態と励起状態の安定配座の二面角はそれぞれ $65^\circ$  と $45^\circ$  となった。さらに、基準振動数を計算し、蛍光励起スペクトルの解析の際に、参考とした。

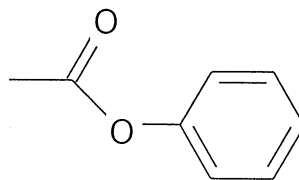


図 4 酢酸フェニル

### ホルムアミド、ベンズアミド

分子間水素結合の分子構造への影響を調べるために、ホルムアミドの4量体(4FA)とベンズアミドの2量体(2BA)について計算を行った。水素結合に関するパラメーターの値は図5に示した。また、水素結合による単量体から構造の変化を表3に示した。

ホルムアミドの結果から、水素結合の数が多いほど分子構造への影響が大きいことがわかった。また、ホルムアミドとベンズアミドの両方において、C=O結合は水素結合により短くなり、C-N結合は長くなる。このことは結晶中と気相の分子構造の変化を再現した。

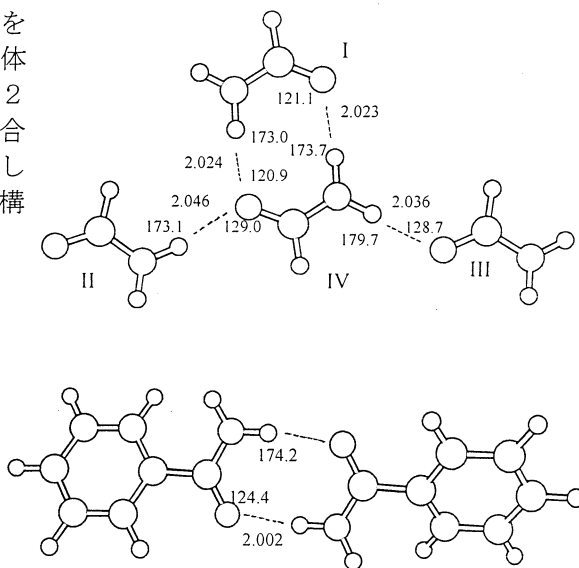


図5 ホルムアミドの4量体(上)とベンズアミドの2量体(下)

表3 水素結合による分子構造の変化 ( $\Delta r/\text{\AA}$ ,  $\Delta \angle/^\circ$ )

	4FA				2BA
	I	II	III	IV	
$\Delta r(\text{C=O})$	0.011	0.005	0.007	0.024	0.013
$\Delta r(\text{C-N})$	-0.015	-0.008	-0.009	-0.029	-0.021
$\Delta \angle \text{OCN}$	0.6	0.8	-0.4	0.8	0.7

4. 発表・出版実績または予定

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)

竹内、松岡、辻、高嶋、伊藤、小中 *J. Mol. Struct.* 471, 275(1998)

辻、伊藤、竹内、小中 *J. Mol. Struct.* 475, 55(1998)

高嶋、遠藤、伊藤、竹内、江川、辻、小中 *J. Mol. Struct.* 478,  
13(1999)

久世、藤原、竹内、江川、小中、G.Fogarasi *J. Phys. Chem.* 103,  
3054(1999)

竹内、佐藤、辻、高嶋、江川、小中 *J. Mol. Struct.* 印刷中

江川、伊藤、小中 分子構造総合討論会、1998年9月松山

辻、高嶋、竹内、江川、小中 分子構造総合討論会、1998年9月松山

佐藤、辻、藤井、竹内、江川、分子構造総合討論会、1998年9月松山

武島、江川、小中 日本化学会第76春季年会

竹内、浜田、渋谷、円見、小中 日本化学会第76春季年会

江川、山田、小中 日本化学会第76春季年会

分 DS4 施  
実 130,375  
許 180,800

固体内高速イオン伝導体の化学結合に関する理論的研究  
Theoretical study on electronic structure in superionic conductors

○下條冬樹、宗尻修治（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。

昨年度までに、ペロブスカイト型酸化物、具体的には、Sc をドーブした  $\text{SrTiO}_3$  及び、Y をドーブした  $\text{SrCeO}_3$  中のプロトン伝導現象に第一原理分子動力学法を適用し、プロトンが安定に存在し得るサイトの特定やプロトンの拡散経路、更には、プロトン拡散に対する酸素欠陥の影響などを明らかにしてきた。これらの研究においては、電子状態は、電子の交換相関エネルギーに対する局所密度近似(LDA)を用いた密度汎関数法により計算された。LDA は、電子の交換相関エネルギーは、局所的な電子密度のみにより決まるとする近似である。一方、電子密度の勾配まで考慮する近似として、一般化された密度勾配近似(GGA)がある。特に、酸化物や水素結合が存在する系に対しては、GGA が重要になることが報告されている。

本年度においては、Sc をドーブした  $\text{SrTiO}_3$  内のプロトン伝導現象に対する GGA の影響に注目した。(1)  $\text{SrTiO}_3$  内でのプロトンが安定に存在し得るサイト、(2) プロトンの拡散経路、(3) OH ストレッチング振動の振動数、(4) OH の平均距離などを計算し、これらの量に対する GGA の影響を LDA による結果と比較することにより調べた。

## 2. 研究方法・計算方法

計算は、ボルン・オッペンハイマーの断熱近似の範囲で行い、価電子とイオンのコア電子との相互作用には、擬ポテンシャルを用いる。電子状態は、局所密度近似(LDA)および一般化された密度勾配近似(GGA)を用いた密度汎関数法で扱う。計算法としては、分子動力学法の各ステップで、共役勾配法を用いて電子系を基底状態に収束させる型の第一原理分子動力学法を採用する。イオンの運動方程式の積分は、能勢の温度一定の方法で行う。ワークステーションにより、予備的な計算及び、計算結果の解析を行い、分子研計算機センターのベクトルスーパーコンピュータを用いて、第一原理分子動力学シミュレーションの本計算を行った。

一般に、ペロブスカイト型酸化物を構成する原子は、深い擬ポテンシャルを持つために、擬波動関数を展開するのに膨大な数の基底関数が必要になる。そこで、本研究では、比較的少ない基底関数で展開可能なファンデアビルトのノルム非保存型ウルトラソフト擬ポテンシャルを採用した。基底関数には平面波を用いた。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、 $\text{SrTiO}_3$  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 ( $8\text{Sr}+7\text{Ti}+\text{Sc}+24\text{O}+\text{H}$ ) であり、計算で取り扱った価電子は、 $\text{Sr}(4s^2 4p^6 4d^0 5s^2 5p^0)$ 、 $\text{Ti}(3s^2 3p^6 3d^2 4s^2)$ 、 $\text{O}(2s^2 2p^4)$ 、 $\text{Sc}(3s^2 3p^6 3d^1 4s^2)$ 、 $\text{H}(1s^1 2p^0)$  である。



### 3. 研究成果

#### 3.1 電子密度分布

交換相関エネルギーに対する近似の影響を調べるために、はじめに、プロトンを導入しない結晶に対して電子状態の計算を行った。特に、ドーパントである Sc が存在することによる電子密度分布の変化を明らかにするために、純粋な SrTiO<sub>3</sub> の結晶と Sc をドーブした結晶の電子密度分布を計算し、その間の差の空間分布を求めた。Fig.1 は、Ti、Sc および O を含む (100) 方向の線上での電子密度の差をプロットしたものである。図中、差が正の値を持つところは、Sc をドーブしない結晶に比べ、ドーブした結晶の方が電子密度が高いことを意味する。細線は LDA の結果であり、太線は GGA の結果である。どちらの近似においても、Sc をドーブした結晶では、Ti 近傍において、Ti-O 間へ電子がしみ出す傾向がある。しかし、Sc 近傍において、電子が O の傍へ局在する傾向は、GGA の方がより顕著であり、プロトン伝導機構へも影響があると予想される。

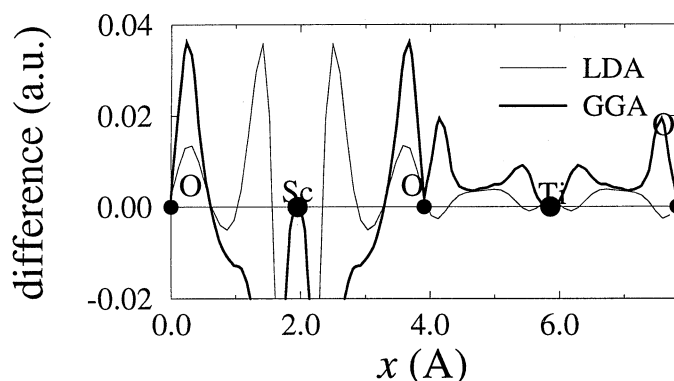


Fig.1 Difference between electron densities in Sc-doped and undoped SrTiO<sub>3</sub>.

#### 3.2 プロトンの位置

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 Ti 近傍と Sc 近傍に導入し、構造最適化計算を行なった。その結果、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、約 1 Å である。プロトンは、二つの O を結んだ線分に関して、Ti または Sc と反対側に位置している。これらの特徴は、交換相関エネルギーに対するどちらの近似においても同様であり、プロトンの安定位置に対する GGA の影響は小さい。

#### 3.3 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。前者においては、プロトンは、OH の距離をほとんど変えずに、OH ストレッチング振動しながら移動する。後者においては、プロトンは、10fs 以下の短時間で水素結合を切り替えて、一方の O から他方の O の側へ移動する。これらの特徴も、どちらの近似においても同様であり、プロトンの拡散経路は近似により変わらない。

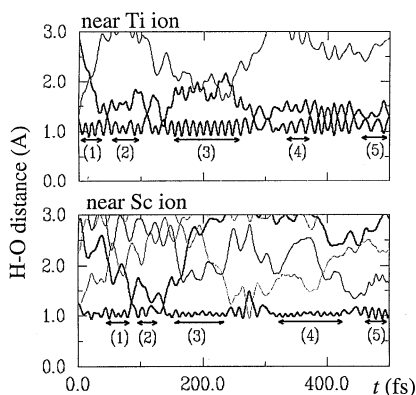


Fig.2 Time evolution of O-H distances in Sc-doped SrTiO<sub>3</sub> obtained with LDA.

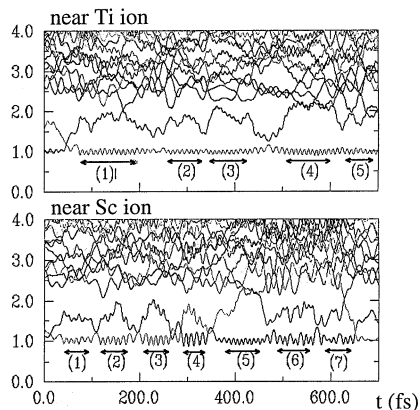


Fig.3 Time evolution of O-H distances in Sc-doped SrTiO<sub>3</sub> obtained with GGA.

Table 1 Frequency of the O-H stretching vibration  $\omega$  and average O-H distance  $R_{OH}$  in Sc-doped SrTiO<sub>3</sub> obtained with LDA. Time segment is shown by arrows in Fig.2.

time segment	near Ti ion		near Sc ion	
	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	$R_{OH}$ (Å)	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	$R_{OH}$ (Å)
(1)	2740	1.069	2920	1.037
(2)	2740	1.067	2400	1.066
(3)	2800	1.068	3100	1.028
(4)	2340	1.102	3310	1.020
(5)	1650	1.119	2990	1.030

Table 2 Frequency of the O-H stretching vibration  $\omega$  and average O-H distance  $R_{OH}$  in Sc-doped SrTiO<sub>3</sub> obtained with GGA. Time segment is shown by arrows in Fig.3.

time segment	near Ti ion		near Sc ion	
	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	$R_{OH}$ (Å)	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	$R_{OH}$ (Å)
(1)	3480	1.004	2950	1.035
(2)	3370	1.005	2940	1.027
(3)	3690	0.992	3160	1.038
(4)	3760	0.988	2740	1.064
(5)	3380	0.998	3870	0.991
(6)			3000	1.039
(7)			2560	1.042

### 3.4 OH ストレッチング振動と OH 間距離

Fig.2 と 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。どちらの図においても、Ti 近傍と Sc 近傍のプロトンに関する OH 間距離が図示されている。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.2 は LDA の結果であり、Fig.3 は GGA の結果である。1 Å 付近の細かな振動は、OH のストレッチング振動を表わし、距離が大きく変化しているところは、プロトンが拡散している様子を示す。Ti 近傍、Sc 近傍どちらにおいても、OH のストレッチング振動をはっきりと確認することができる。図中に矢印で示した時間内で、ストレッチング振動の振動数  $\omega$  と平均の OH 間距離  $R_{OH}$  を求め、Table 1 と Table 2 にまとめた。Table 1 は LDA の結果であり、Fig.2 に対応し、Table 2 は GGA の結果であり、Fig.3 に対応する。LDA の結果(Fig.2、Table 1)においては、平均 OH 間距離  $R_{OH}$  は、Ti 近傍の方が Sc 近傍よりも長く、振動数  $\omega$  は、Sc 近傍の方が Ti 近傍よりも高い。一方、GGA の結果(Fig.3、Table 2) は、LDA の結果と対照的である。つまり、平均 OH 間距離  $R_{OH}$  は、Sc 近傍の方が Ti 近傍よりも長く、振動数  $\omega$  は、Ti 近傍の方が Sc 近傍よりも高い。

OH ストレッチング振動の振動数分布は、赤外吸収の実験により求められており、 $3400\text{cm}^{-1}$  付近を中心とした振動数分布であることが知られている。LDA の結果では、振動数 $\omega$ は、ほとんど  $3000\text{cm}^{-1}$  以下であり、OH ストレッチング振動としては振動数が低すぎる。これに対し、GGA の結果では、 $3000\text{cm}^{-1}$  以上の振動数であり、明らかに改善が見られる。実験的には、OH のストレッチング振動は、広い振動数領域に分布を持つ。これは、Table 2 に示されているように Ti 近傍にあるプロトンと Sc 近傍にあるプロトンが異なった振動モードを持つことに対応すると考えられる。Sc 近傍の方が Ti 近傍よりも低い振動数を持つことは、Sc 近傍の酸素に局在した電子が水素結合を強めた結果であると解釈される。このことは、Sc 近傍にあるプロトンは、Ti 近傍にあるよりも拡散し易い状況にあることを示す。

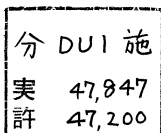
Table 1 に見られるように、LDA を用いた計算結果においても、Ti 近傍にあるプロトンと Sc 近傍にあるプロトンは、異なった振動モードを持つ。しかし、LDA は、Fig.1 に示されていたように、Sc 近傍の酸素の周りに電子が局在する傾向を過小評価する。このように、Sc 近傍の酸素の周りに中途半端に局在した電子は、プロトンが Ti 近傍にあるよりも OH 結合を強め（水素結合を弱め）、結果として、相対的に高い振動数を与えるものと考えられる。更に、Ti 近傍にあるプロトンのストレッチング振動の振動数が、実験値よりもかなり低い値であることから、LDA は、OH 結合の強さそのものも過小評価しているといえる。

### 3.5 まとめ

本研究では、Sc をドーピングした  $\text{SrTiO}_3$  中のプロトン伝導現象を第一原理分子動力学法による計算機シミュレーションを用いて再現し、そのミクロな機構を調べた。特に、電子状態を、LDA と GGA の二つの近似を用いて計算し、プロトン拡散機構に対する結果を比較検討した。プロトンの安定位置や、拡散経路に関しては、どの近似を用いても結果は変わらないが、OH ストレッチング振動の様子は、LDA と GGA とでは異なる結果を与える。これは、LDA では、OH 結合の強さやドーパントの影響が過小評価されるためであり、ペロプスカイト型酸化物中のプロトン拡散現象を調べる際、GGA を用いることは重要であるといえる。

## 4. 発表・出版実績または予定

下條、星野、岡崎 J.Phys.Soc.Jpn.67(1998)2008.  
下條、星野、岡崎 Solid State Ionics 113-115(1998)319.



## クロム系人工格子のスピンドensity波

### Spin Density Wave in Chromium Superlattices

○平井國友（奈良医大）

#### 1. 研究目的・内容

本研究は層状構造のCr系人工格子、特に、Fe/Cr人工格子の電子構造を第一原理から計算し、強磁性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人工格子では、Fe層内は強磁性的であるが、隣合うFe層の磁化はCr層の厚さによって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ドensity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人工格子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  $J_{Fe} = E_{ap} - E_p$  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

前年度は、主に、格子定数  $a$  を純粋Crの実験値である5.45 (a.u.)にして計算を行った。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  $J_{Fe}$  を調べた結果、 $N_{Cr}$  が奇数の場合には  $J_{Fe} > 0$  で強磁性的な結合、 $N_{Cr}$  が偶数の場合には  $J_{Fe} < 0$  で反強磁性的な結合が有利となることが分かった ( $N_{Cr}$  はCr層の厚さを原子層の数で表したもの)。このように、計算結果は  $J_{Fe}$  が  $N_{Cr}$  の偶奇によって決まること、すなわち、 $J_{Fe}$  の振動の周期が2原子層の厚さであることを示している。また、Cr層内の磁気秩序については、 $N_{Cr}$  に依らず(ただし、 $N_{Cr} \leq 21$ )、反強磁性である方がSDWになるよりも有利であることが分かった。このSDW秩序はその半周期分がCr層に収まるものであり(half SDW秩序)、 $N_{Cr}$  が20程度まで大きくなれば、ネスティング機構のエネルギー利得によって、このhalf SDW秩序の方が反強磁性秩序よりもエネルギー的に有利になると予想していた。しかし、 $a = 5.45$  (a.u.) の場合はその予想とは異なってしまった。

そこで、今年度は、格子定数を5.45 (a.u.) より小さくしながら計算を行い、全エネルギーが最小となる格子定数  $a_0$  を求めた。この  $a_0$  での安定な磁気秩序が最も信頼できる磁気秩序と通常考えられるからである。図1は  $N_{Cr} = 9$  および  $N_{Cr} = 19$  の場合の計算結果であり、全エネルギー  $E_p, E_{ap}$  と  $J_{Fe}$  の格子定数による変化を示している。図より、全エネルギーが5.32 (a.u.) 付近で最小になる、すなわち、 $a_0 \approx 5.32$  (a.u.) であることが分かる ( $E_p, E_{ap}$ , あるいは、 $N_{Cr}$  にあまり依らない)。この  $a_0$  の場合は、 $a = 5.45$  (a.u.) の場合とは異なり、 $N_{Cr} = 9$  で  $J_{Fe} > 0$ 、 $N_{Cr} = 19$  で  $J_{Fe} < 0$  となる。すなわち、Cr層では、 $N_{Cr} = 9$  で反強磁性秩序、 $N_{Cr} = 19$  では 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。  $a_0$  と  $a = 5.45$  (a.u.) の場合での安定な磁気秩序の違いは Cr 原子の局在モーメントの大きさにあると考えられる。  $a = 5.45$  (a.u.) の場合には、局在モーメントの大きさがかなり増大し、反強磁性が有利になってしまうのが原因である。

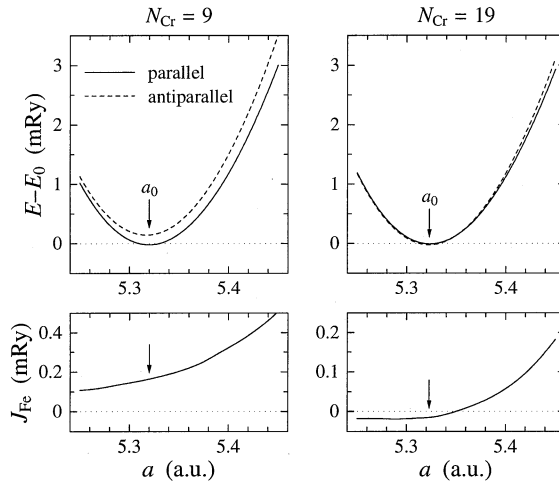


図 1: 全エネルギーの格子定数による変化 ( $E_0$  は  $a = 5.33$  (a.u.) での  $E_p$ ).

図 1 の結果は、 $N_{Cr}$  が 9 と 19 の間で、安定な磁気秩序が反強磁性秩序から half SDW 秩序に変化することを意味している (より詳しい計算によれば、 $N_{Cr}$  が 17 付近で変化する)。安定な磁気秩序が変化すると、 $J_{Fe}$  の 2 原子層の周期の振動に位相のずれが生じる。これは、反強磁性秩序と half SDW 秩序で、 $N_{Cr}$  の偶奇と  $J_{Fe}$  の正負の対応が逆であるからである。位相のずれは実験的にも観測されており、SDW 秩序の出現を示唆するものと考えられてきたが、計算結果はこれをより明確に説明している。

以上のように、KKR 法による第一原理計算によって、Fe/Cr 人工格子における Fe 層間の磁気的結合の振動およびその位相のずれを説明すること、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 J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 1776.
- 2) 平井 Phys. Rev. B **59** (1999) R6612.
- 3) 平井 3rd International Symposium on Metallic Multilayers (MML'98), 1998 年 6 月 Vancouver; J. Magn. & Magn. Mater. in press.
- 4) 平井 日本物理学会 1998 年秋の分科会, 1998 年 9 月那覇
- 5) 平井 日本物理学会第 54 回年会, 1999 年 3 月東広島

分	DU5 施
実	480,792
許	476,800

分子軌道法による反応予測を基盤とする新有機反応の開発

Development of New Reactions with the Aid of Molecular Orbital Calculations

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

### 1. 研究目的・内容

本年度の研究では複雑な有機反応, 特に異なる金属種を含む混合金属反応系について量子力学計算を駆使し, 反応に関与する有機金属化学種の特質の解明を中心課題として研究を行った. 有機銅-リチウム錯体は多元素有機金属クラスターの中で有機化学的に最も重要な化合物である. 前年度の研究では, 有機銅-リチウムアート錯体のアセチレンへの付加反応,  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトンへの共役付加反応を検討し, 有機銅-リチウムクラスター構造の役割を明確にした.

以上の成果を踏まえ, 今年度は, 有機銅化学の重要なトピックであり, これまで活発に議論が行われてきた higher order cyanocuprate に関して, アセチレン付加反応の機構解明とその特質について研究を展開した. その結果, これまで全く考えられていなかった, CN が Cu に結合した Cu(III)錯体が反応に関与するという新しい概念を見いだした. また, 他の混合金属反応系として, 最近当研究室で開発されたアリル金属試薬のビニル金属化合物への付加反応経路について検討を行った. その結果, 反応はルイス酸によって活性化された亜鉛上でのメタラクライゼン転位と呼びうるものであること, ジアステレオ選択性は, C-Zn-Cl-Mg の 4 中心構造に由来することを明らかにした.

### 2. 研究方法・計算方法

higher order cyanocuprate の四つの異性体のアセチレンへの付加反応, および allylzinc chloride の vinylmagnesium chloride への付加反応について, 密度汎関数法である B3LYP 法を用いて計算を行った. 銅, 亜鉛について Ahlrichs らの全電子用 SVP 基底, 他の元素について 6-31G(d)または 6-31+G(d)基底を用いた. 計算は Gaussian 94 を用いて行った. これは前年度の有機銅-リチウムアート錯体に関する研究および Simmons-Smith 反応の理論研究において用いた計算手法であり, 信頼性の高い計算結果が得られることをすでに確認している. なお, 遷移状態については振動解析を行い, 虚の振動数が 1 つあることを確認した.

### 3. 研究成果

#### (1) higher order cuprate (HOC)のアセチレンへの付加反応

二当量の RLi と一当量の CuCN により調製される, いわゆる higher order cyanocuprate(HOC)は, lower order cuprate(LOC)よりも安定であり, しばしばより高い収率 で生成物を与えるため, 長年

有機化学者の注目を集めてきた。本研究では密度汎関数法計算(B3LYP/6-31G\*, Ahlrichs SVP for Cu)を用い, HOC のアセチレンへの付加をモデル反応として, 機構解明と HOC の特質について理論的検討を行った。最近の NMR, EXAFS, ab initio 計算の結果を考慮し, 低次構造を有する4つの異性体を原系に選び, 錯体, 遷移状態をそれぞれ構造最適化した(Figure 1)。

CP-C, D が Cu(III)錯体(CP)において原系に比べて大きく安定化している。特に CP-C は4つの CP のなかで最も安定であり, その安定化のために還元的脱離の遷移状態(TS)では TS-A, B, C が近接している。

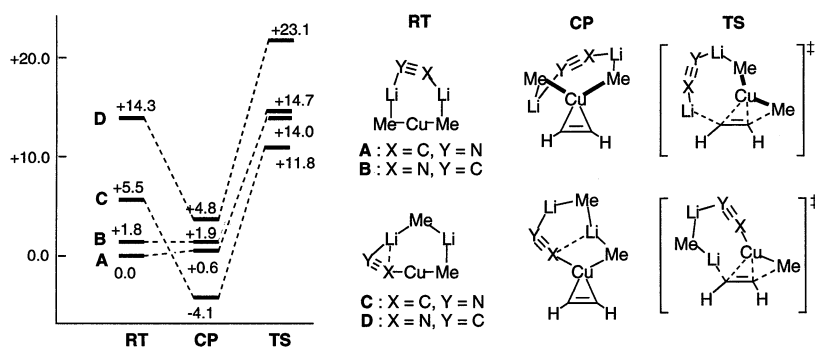


Figure 1. Energetics of addition of  $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCN}$  (A),  $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiNC}$  (B),  $\text{MeCuCN}\cdot\text{LiMe}$  (C) and  $\text{MeCuNC}\cdot\text{LiMe}$  (D) to acetylene (B3LYP/631A//B3LYP/631A).

さらに, 典型例である A, C について, 2つの Li にそれぞれ  $\text{Me}_2\text{O}$  を溶媒とさせたモデルを検討した。溶媒モデルでは A, C ともに CP•SS, TS•SS がほとんど同じエネルギーレベルとなったが, CP•SS-C が大きく安定化するという特徴は変化しなかった(Figure 2)。

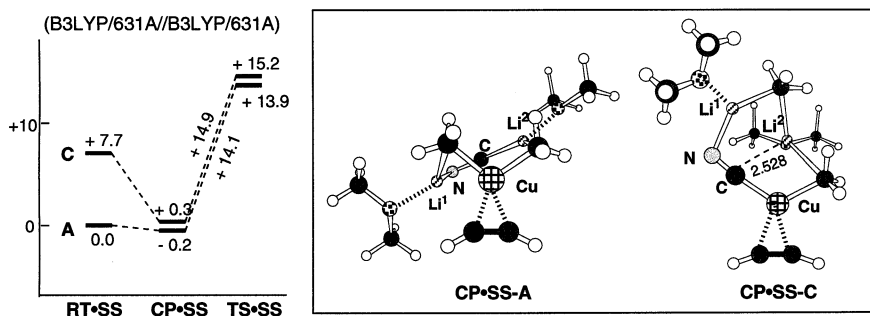


Figure 2. Energetics of solvation model of addition of  $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCN}$  (A) and  $\text{MeCuCN}\cdot\text{LiMe}$  (C) to acetylene (B3LYP/631A//B3LYP/631A).

一般に錯体を形成している分子対では  $BE$  (Stabilization energy) =  $DEF$  (deformation energy) +  $INT$  (interaction energy) が成立する。そこで  $CP(\bullet SS)\text{-A}$ ,  $C$  を cuprate 部位とアセチレン部位に分割し、それぞれについて  $DEF$ ,  $INT$  を検討したところ、気相モデル、溶媒和モデルのいずれの場合も、特に cuprate 部位における  $DEF$  の差が大きく、その差は 12 kcal/mol 以上であった。

ここで  $CP(\bullet SS)\text{-C}$  の構造に着目すると (Figure 1,3), 錯形成するために  $C\text{-Cu}\text{-C}$  が曲がる際に  $Li^2$  が  $CN$  と  $\pi$ -配位するためすべての原子が同一平面上に乗っていると考えられる。一方、 $Li$  が存在しない  $Me_2Cu$  と  $MeCuCN$  について同じ角度だけ曲げる際に要するエネルギーを比較すると (B3LYP/6311A, bending angle is  $116^\circ$ ), 両者の差はわずか 1.3 kcal/mol であった。以上の結果から  $CP(\bullet SS)\text{-C}$  に存在する  $Li^2$  の  $CN$  への  $\pi$ -配位が  $CP(\bullet SS)\text{-C}$  の安定化の根源であると考えられる。

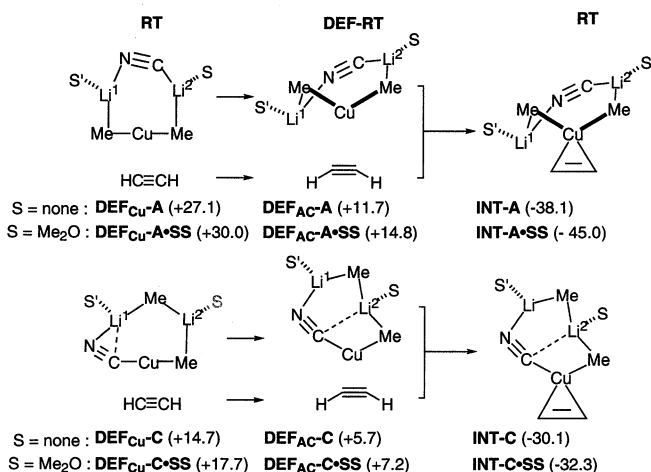


Figure 3. Deformation analysis of  $CP(\bullet SS)\text{-A}$  and  $CP(\bullet SS)\text{-C}$ .

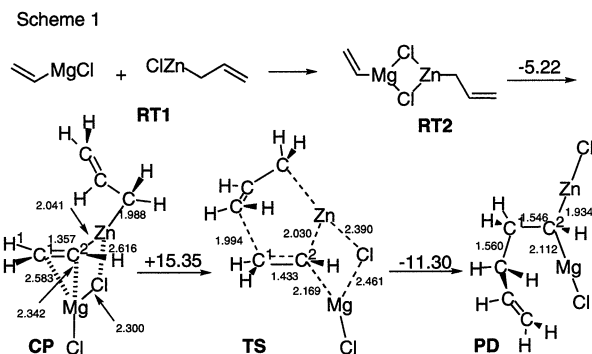
以上の結果は動力学的にもっとも高活性な化学種が熱力学的に最も安定な化学種とは必ずしも一致しないことを示唆しており、これまで全く考えられていなかった、 $CN$  が  $Cu$  に結合した  $Cu(III)$  錯体が反応に関与するという新しい概念を見いだした。

## (2) アリル亜鉛試薬のビニル金属種への付加反応

アリル亜鉛試薬のビニル金属種への付加反応は生成物として興味深い二核金属種を与える。本反応の反応機構的に興味深い点は、求核剤が求核剤に付加し、不安定であると思われるジアニオン種の生成が速やかに進行する点であるが、その詳細は全く不明である。本研究では密度汎関数法計算 (B3LYP/6-31+G\*, Ahlrichs SVP (for Zn)) を用いて本反応の反応経路の詳細を検討した。



本反応は6中心のメタラクライゼン転位を経て進行することが提案されている。そこで反応系中にて allylzinc chloride と vinylmagnesiumchloride からトランスメタル化を経て生成すると考えられる allylvinylzinc をモデルとしたところ非常に不利であった( $\Delta E^* = 50.7$  kcal/mol)。その理由はこの反応が亜鉛カルベン錯体を与える反応であるためと考えられる。



本反応条件下では、RMX 型の有機金属試薬は 2 量体以上のオリゴマーで存在することが予想される。出発物質 RT1 から錯体化・トランスメタル化を経てクラスター構造 CP を形成し、その構造を保持しつつ反応が進行する経路について検討を行った。その結果、TS はルイス酸によって活性化された亜鉛上でのメタラクライゼン転位と呼ぶものであり、その活性化エネルギーは大きく低下する( $\Delta E^* = 15.4$  kcal/mol)ことがわかった。また、ジアニオン生成物 PD はさらにトランスメタル化を経て 1,1-dizincio 化合物となって安定化することが示唆され、反応の進行には亜鉛の存在が必須であることが明らかとなった。

#### 4. 発表・出版実績または予定

1. 中村, 平井, 中村, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5844-5845 (1998).
2. 中村, 森, 諸熊, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8273-8274 (1998).
3. 平井, 中村, 中村, *Chem. Lett.* 927-928 (1998).
4. 久保田, 森, 中村, 中村, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 13334-13341 (1998).
5. 森, 中村, *J. Mol. Struct. (Theochem. Morokuma Special Issue)*. **461-462**, 167-175 (1999).
6. 鈴木, 平井, 澤村, 中村, 日本化学会第 76 回春季年会, 1999 年 3 月, 横浜
7. 山中, 中村, 日本化学会第 76 回春季年会, 1999 年 3 月, 横浜

分	DU6 施
実	21,856
許	20,000

Electronic structure 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、西本和子、野沢和生、小崎彰之、中山 力

## 1. 研究目的・内容

分子・表面・固体中における電子相関の定量的な近似法には様々な方法が提案され、実際に適用されているが、電子相関を理論的に正確に記述する事は未だに容易な事では無い。ここでは時間発展演算子を用いた数値解法により、表面・クラスター等の系の電子状態および動的過程に於ける電子相関を理論的に近似無しに記述することを目的とする。具体的にはリチウム原子、ヘリウム原子、水素分子、周期的境界条件を課したジェリウム等の、電子数は少ないがある程度現実的な系を対象とする。これらについて、基底エネルギー、励起エネルギー、及びそれぞれの状態に於ける構造等を近似無しに定量的に数値計算することを目的とする。

## 2. 研究方法・計算方法

時間発展演算子のチェビシェフ多項式展開法および実空間数値微分法を用いて、多電子系の基底及び任意の励起電子状態を、多電子系の対称性を考慮して効率的にベクトル・並列処理計算するアルゴリズムを開発する。また数値微分法の改良により、計算領域を局所化する事を試みる。これによりより大きな電子系についての計算が可能になる。以上の方法を先ず2電子系である、水素負イオン、ヘリウム原子、リチウムおよびベリリウム陽イオン、水素分子に適用し基底状態、励起状態のエネルギーおよび波動関数、安定構造などを計算し、実験と比較する。

## 3. 研究成果

H を多電子系のハミルトニアンとする時

$$|\Phi_\varepsilon(M, \tau)\rangle \equiv \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} dt \delta_\tau(t) \exp(-i(\widehat{H} - \varepsilon)t) \right]^M |\Psi(0)\rangle$$

を考える。ここで  $\varepsilon$  は定数、M は整数、 $|\Psi(0)\rangle$  は波動関数の初期状態、 $\delta_\tau(t)$  は  $t=0$  に  $\tau$  程度のピークを持つ任意の関数である。例えば

$$\delta_\tau(t) = \frac{e^{-t^2/\tau}}{2\sqrt{\pi\tau}}$$

取ると  $|\Phi_\varepsilon(M, \tau)\rangle$  は次のような形に変形する事が出来る。

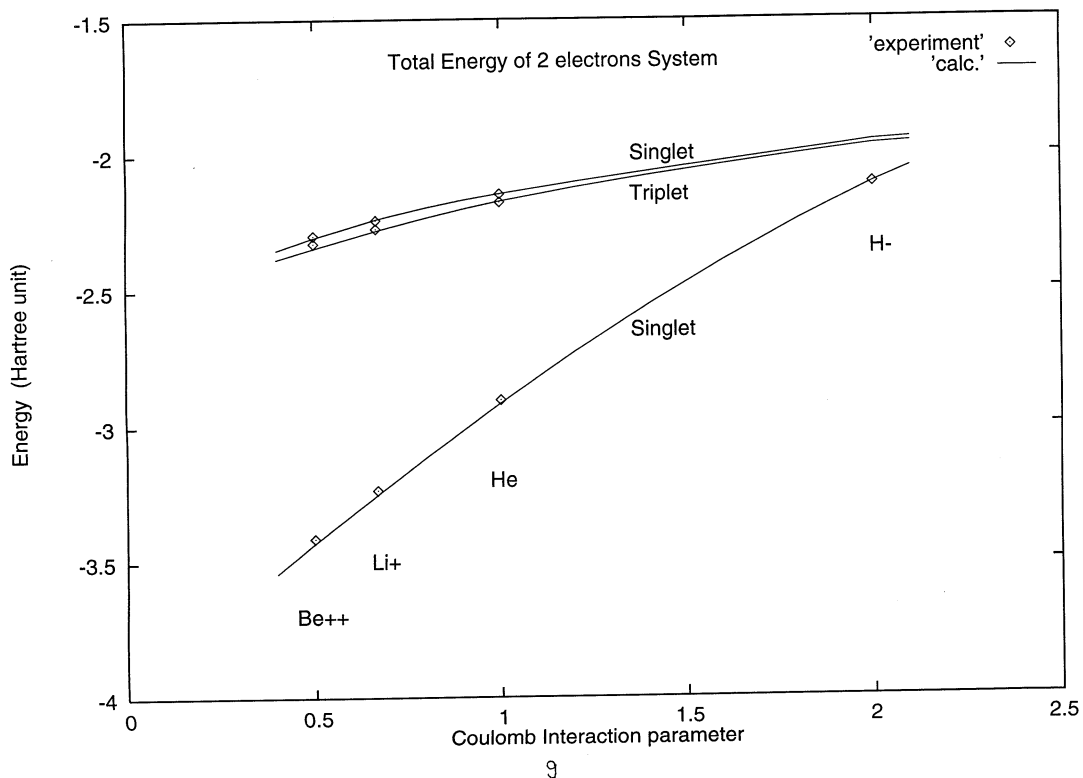
$$|\Phi_\varepsilon(M, \tau)\rangle = [\exp(-(\widehat{H} - \varepsilon)^2\tau)]^M |\Psi(0)\rangle$$

M を充分大きく取ると、H の固有値  $E_k$  に属する固有状態を  $|\phi_k\rangle$  とする時

$$\lim_{M \rightarrow \infty} |\Phi_\varepsilon(M, \tau)\rangle = |\phi_n\rangle \quad E_n = \min_k \{ |E_k - \varepsilon| \}$$

となり、 $\varepsilon$  に最も近いエネルギー固有値を持つ固有状態  $|\phi_n\rangle$  が得られる。

$|\Phi_\varepsilon(M, \tau)\rangle$  に現れる時間発展演算子は複素チェビシェフ多項式を用いて多項式近似する[1]。ハミルトニアンの演算に関しては座標表示を用い、運動エネルギー演算子は数値微分に置き換える。この方法により任意のエネルギーの近傍のエネルギー



ルギーを持つエネルギー固有状態成分を抽出する事が出来る。ヘリウム原子について電子間クーロン斥力パラメタ  $g$  を仮想的に変化させて基底状態及び励起状態の全エネルギーを計算した。 $+Z$  の正電荷の作るクーロン引力ポテンシャル中においてクーロン斥力で相互作用している多電子の系を考える時、系の全エネルギーは適当なスケールパラメタを用いると電子間クーロン斥力パラメタ  $g$  のヘリウム原子の全エネルギーと関係付けることが出来る。この関係を用いて先の計算値と  $Be^{++}$ ,  $Li^+$ ,  $He$ ,  $H^-$  の基底状態及び励起状態の系の全エネルギーの実験値を比較した所、良好な一致を見た。密度汎関数法(局所スピン密度近似)を用いて同様の計算をすると励起状態の1重項・3重項間のエネルギー間隔がかなり小さくなる他に、 $g > 1.5$  では束縛状態が得られなくなる。

[1] H. Tal-Ezer and R. Kosloff J. Chem. Phys. 81(1984) 3967

4. 発表・出版実績または予定

島 日本物理学会、1998年9月那覇

島 日本物理学会、1999年3月東広島

分 D U 7 施

実 58,052  
許 56,400

熱化学反応および光化学反応に関する理論的研究

Theoretical Studies on Thermal Chemical Reactions and Photochemical Reactions.

○齊藤昊、田林清彦、高橋修、岡田和正、河野明男、久留島尚武、山本剛、青山淳一、伊東邦晴、杉原隆司、河野雄次（広島大・理）

### 1. 研究目的・内容

本課題で行った研究の中から以下のテーマについてその結果を簡単に述べる。

- (1) プロピオン酸の単分子熱分解反応の研究
- (2) エネルギー物質 NTO の初期反応過程に関する研究
- (3)  $N_2O$  分解過程における磁場効果
- (4) 酢酸の分解過程におけるエネルギー移動
- (5) 非断熱遷移を含む単分子分解過程の統計的動力学と速度論

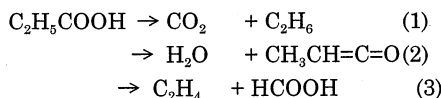
### 2. 研究方法・計算方法

- (1),(2) Gaussian94 を使い、構造最適化、振動解析を行った。
- (3),(5) 全て自作プログラムで解析を行った。
- (4) 初期サンプリングを行う部分は自作した。その他は主に GAMESS を使い、一部 DRC ルーチンを修正した。

### 3. 研究成果

#### (1) プロピオン酸の単分子熱分解反応の研究

本研究では、プロピオン酸の初期熱分解反応について衝撃波管を用いた実験と *ab initio* 分子軌道法による理論計算から調べ、カルボン酸の熱分解反応機構を解明することを目的とした。今回考察した反応経路を以下に示す。



各経路の反応物、生成物の平衡構造及び各遷移状態構造を *ab initio* 分子軌道計算により求めた。用いたプログラムは Gaussian94 で、HF/STO-3G、HF/3-21G、MP2/3-21G 基底を用い構造最適化した。得られた結果を遷移状態理論に適用させ、各経路の速度定数を求めた。実験には標準型衝撃波管を用いた。Ar で 0.1–0.2 mol% に希釈した試料を 1175–1720 K に衝撃波加熱し、分光学的方法により反応を追跡した。

結果として計算より見積もられる反応(1)のエネルギー障壁は 76.1 kcal mol<sup>-1</sup>、反応(2)のエネルギー障壁は 70.4 kcal mol<sup>-1</sup>となった。また、反応(3)の障壁は 122 kcal mol<sup>-1</sup>となった。反応(1)、(2)のエネルギー障壁の計算値は実験値よりも非常に高い。今後もさらに基底関数をあげ計算を行い、実験値と比較していく予定である。

#### (2) エネルギー物質 NTO の初期反応過程に関する研究

NTO(5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one)は RDX, HMX 等の通常使用されているニトラミン系爆薬と同等な性能を有し、さらに著しく感度の低い特性を持つ高性能爆薬である。本研究では NTO に低感度をもたらしている要因を主に熱分解反応による実験と分子軌道計算の両面から検討した。

実験は通常型衝撃波管を用い、赤外発光プロフィールにより反応初期段階で  $CO_2$  が発生する事が確認できた。そこで分子軌道法によって  $CO_2$  生成経路の探索を行った。計算レベルは HF/6-31G であるが、NTO 2 分子よりなるニトロ基の酸素原子が解離したニトロソ化合物ともう一方の NTO のカルボニル基にその酸素原子が付加したものを生成する遷移状態を捕らえることができた。活性化エネルギーは 45.4 kcal mol<sup>-1</sup> であった。このようなニトロソ化合物が必ず生成することが Garland らの実験からも確認されており、従ってこの遷移状態を経てニトロソ化合物と  $CO_2$  を生成する可能性を有する酸素原子付加中間体に移行する事が NTO の初期反応過

程においてきわめて重要である事が示唆される。今後実験では衝撃波管による他の化合物の追跡、速度定数の決定、また計算の方は酸素原子付加中間体を経た後の分解過程の追跡などを行っていく予定である。

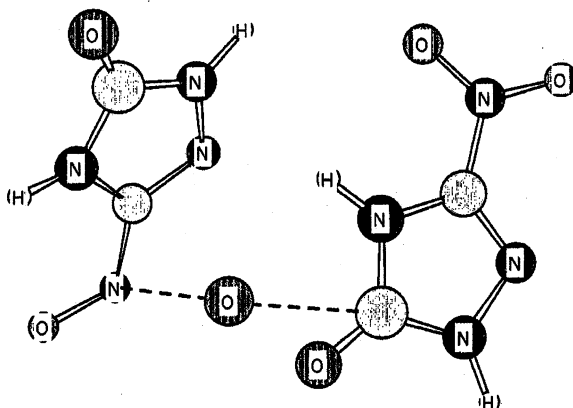


図1 NTO が分解する時の遷移状態

### (3) N<sub>2</sub>O 分解過程における磁場効果

最近当研究室において 2000G の磁場中での N<sub>2</sub>O スピン禁制熱分解過程において反応が外部磁場によって促進されると報告した。気相熱分解過程における外部磁場効果の観測例は少なく、未だ理論的な解明はなされていない。そこで我々は分子動力学シミュレーションを用いて外部磁場の反応のモデル化を行った。

初期座標は EMS 法でサンプリングし、Zahr らのポテンシャル関数を用いた。運動方程式は四次の Runge-Kutta 法で解き、時間ステップは 0.1fs とした。ポテンシャル面間の遷移確率は Landau-Zener の公式を使用し、2つのポテンシャル面間で遷移がおこった時に反応したとする。2状態間の相互作用項は異方性を考慮するため次式のような簡単な関数でモデル化した。(A,B:constant,  $\gamma$ :N-Nの軸とNNの重心とOの軸とのなす角)

$$V_{12} = A + B \cos(2\gamma)$$

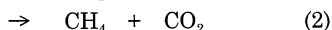
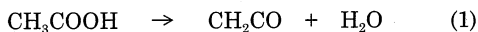
全エネルギー65-85kcal/mol の適当なエネルギーに対して各エネルギー500 本ずつの軌跡を計算した。反応速度定数 k(E)は解離寿命に関する一次式に対して最小二乗法を用いてフィッティングした。また実験結果と比較するため、ボルツマン因子をかけて k(T)に変換した。衝撃波管を用いた実験では 2000 K において 2000G の磁場下では約 19%反応速度が増加する。上式中の A,B を変化させることで得られる速度定数の増加率を表 1 に示す。A,B どちらを増加させても 19%の増加は説明できるが、A は物質固有の定数であり、磁場によって大きく変化することは考えにくい。磁場による反応速度の増加は異方性の増加によるのではないと思われる。

表 1 速度定数の比(A=80, B=50 の場合を k<sub>0</sub> とする)

A / cm <sup>-1</sup>	80	85	90	95	100	80	80	80	80	80	80
B / cm <sup>-1</sup>	50	50	50	50	50	55	60	65	70	75	80
k/k <sub>0</sub>	1	1.069	1.127	1.176	1.225	1.014	1.081	1.085	1.103	1.156	1.179

### (4) 酢酸の分解過程におけるエネルギー移動

酢酸の単分子熱分解反応において次に示す二つの反応経路の存在が知られている。



この二つの経路の速度定数間には大きな差は無い事が知られており、それは両経路のポテンシャルバリアの高さが似通っているためと推測できる。本研究では、化学反応は分子自由度中に分配されているエネルギーがある特定の振動モードに集中することによって起こるといふ単分子反応の一般的な理解に基き、それぞれの経路に寄与する振動モードの特定を行うことを目的とした。

まず酢酸分子の単分子分解反応を追跡するため、平衡構造を出発点とした DRC 計算を行った結果、反応し

たトラジェクトリは皆無であった。これは酢酸分子の自由度が大きくエネルギー緩和の速度がかなり速いためであると推定される。次に焦点を遷移状態構造付近における各振動モード間の運動エネルギー移動過程の追跡に移した。その結果反応したと判断したトラジェクトリについては、遷移状態構造に対する基準振動解析から得られた振動形のうち生成物の構造に近づく予想される振動モードにエネルギーの集中が見られた。また遷移状態構造からの IRC 計算を行い、その各点において IRC とのカップリングを含む基準振動解析計算を行った。現在は各振動モード間のカップリングについて考察中である。

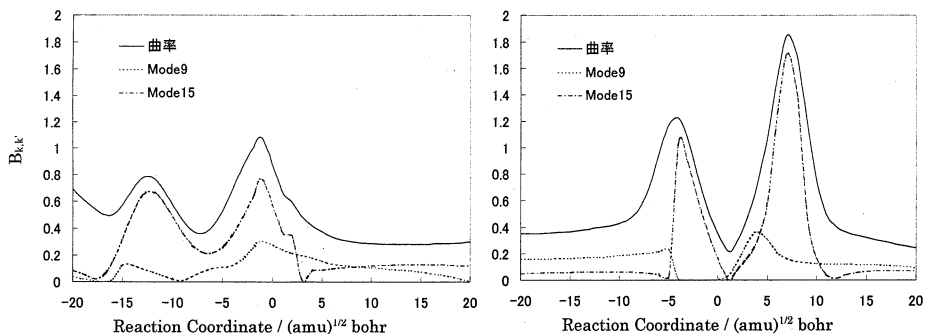


図2. IRC とのカップリング 左:TS1 右:TS2

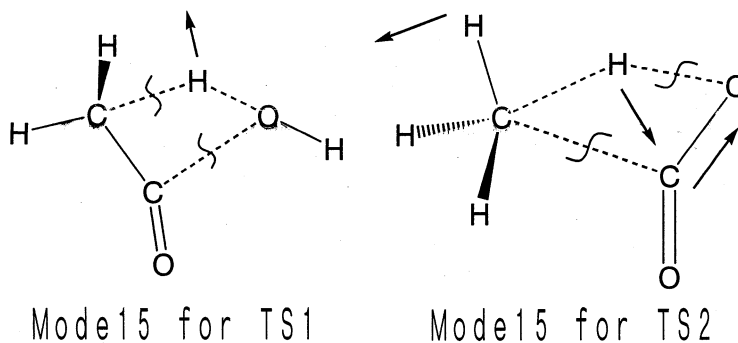


図3 IRC とカップリングの強い振動モード

#### (5) 非断熱遷移を含む単分子分解過程の統計的動力学と速度論

伝統的な反応の統計理論が実験やモデル計算の結果を十分に再現しない場合があることが最近よく知られるようになり、反応過程における動力学をより詳細に取り扱う精密な統計理論を構築しようとする試みが盛んに行われている。本研究では古典軌跡表面跳躍 (CTSH) モデルに対し引力型ポテンシャルから斥力型ポテンシャルへの遷移過程を計算する二つの速度論的解析法を開発し、それらを共線  $N_2O$  前期解離過程のモデル分子系に対して適用した。方法 1 は計算に用いる軌跡の長さが無限大の極限で CTSH モデルの時間発展と厳密に一致する。方法 2 は動力学に対して統計的な仮定を導入することによって効率よく時間発展を計算するものである。方法 1 と方法 2 から得られた速度定数  $k_1$  と  $k_2$  の比が図 4 である。 $N_{order}$  が 6 以上の場合に  $k_2$  がほぼ一定の値を取ることが分かる。この値は伝統的な統計理論よりも良い値となっている。

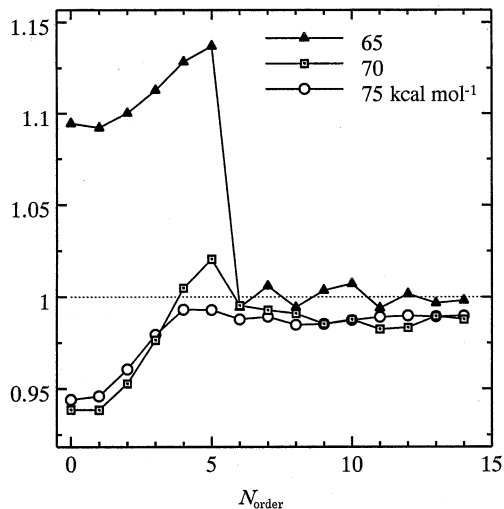


図4 2つの方法から得られた速度定数の比

#### 4. 発表・出版実績または予定

河野、高橋、齊藤、第14回化学反応討論会、98年5月東京  
 山本、秋月、岡田、齊藤、第14回化学反応討論会、98年5月東京  
 高橋、伊東、齊藤、第14回化学反応討論会、98年5月東京  
 松井、青山、田林、齊藤、第14回化学反応討論会、98年5月東京  
 岡田、森脇、時永、齊藤、第14回化学反応討論会、98年5月東京  
 杉原、田林、高橋、齊藤、伊吹、第14回化学反応討論会、98年5月東京  
 久留島、河野、高橋、齊藤、分子構造総合討論会、98年9月松山  
 高橋、齊藤、藪下、Int. J. Quantum Chem. 印刷中

分 DV5 施  
実 16,355  
許 16,000

## 分子集合体の構造化学

### Structural Chemistry of Molecular Assemblies

○吉田 弘(広島大理), 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、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。今年度は、DFTにより得られる非交差項を含めた非経験的分子力場の精度を比較検討するために、いくつかの種類の非経験的分子軌道法とDFTを用いた同位体置換有機化合物の基準振動解析を行った。

#### 2. 研究方法・計算方法

基準振動計算は、振動の帰属が明確なN-メチルチオ尿素(MMTU)の4種の同位体種である $\text{CH}_3\text{NHCSNH}_2$ (MMTU- $d_0$ ),  $\text{CH}_3\text{NDCSND}_2$ (MMTU- $\text{Nd}_3$ ),  $\text{CD}_3\text{NHCSNH}_2$ (MMTU- $\text{Cd}_3$ ),  $\text{CD}_3\text{NDCSND}_2$ (MMTU- $d_6$ )に対して行った。具体的な方法としてHF, MP2, BLYP, B3LYPおよびB3PW91法を用い(基底関数系は6-31G, 6-31G\*, 6-31G\*\*および6-311+G\*\*を使用)GAUSSIANプログラムにより振動計算を行った。

#### 3. 研究成果

##### (1) 計算手法ならびに基底関数系の違いによる計算精度

図1に、各種計算方法により得られた計算波数値の誤差を示す。この図より B3 タイプの交換ポテンシャルを用いたDFT法がHF法やMP2法などのab initio MO法よりも、より精度の高い計算波数値を与えていることがわかる。また、BLYP法では、6-311+G\*\*を用いた計算波数値が実測波数値よりも低波数に計算されていることから、より小さな基底関数系を用いた場合にみられるBLYP法の計算波数値と実測波数値とのよい一致は、偶然的なものが大きいと考えられる。

##### (2) 振動波数値の同位体シフト

非経験的に計算された分子の振動数が実測の振動数をよく再現していたとしても、そのことが必ずしも非経験的に得られる力場が正しいものであることを意味するものではない。な

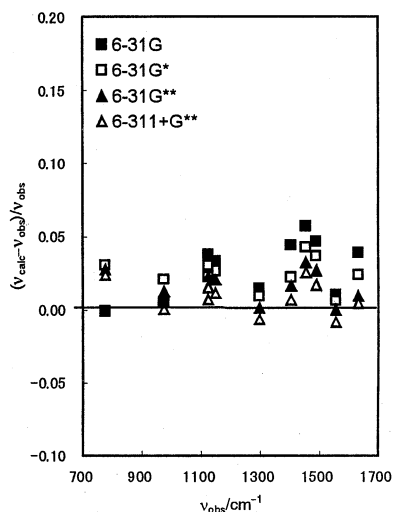


図1. 各種計算方法により得られた計算波数値の誤差(6-311+G\*\*)



げなら、振動数が一致しても振動形が正しく得られていない場合があるからである。このような、振動形(基準座標)を含めての基準振動解析の精度、すなわち、計算される力場の非対角項の精度を検討するうえで、振動波数値の同位体シフトの計算は極めて重要である。表1に4種の同位体種のC=S伸縮振動の実測値と、HF法およびB3LYP法に基づく計算結果を示す。 $\Delta\nu$ はノーマル種からの同位体シフトを示す。この表から、B3LYP法では2つのコンホマーに関して、計算波数値の絶対値と同位体シフトの様子がきわめてよく実測を再現している様子がわかる。

表1. 同位体置換によるcis形MMTUのC=S伸縮振動の波数シフト (cm<sup>-1</sup>)

	MMTU-d <sub>0</sub>	MMTU-Nd <sub>3</sub>	MMTU-Cd <sub>3</sub>	MMTU-d <sub>6</sub>
実測値	777	711	727	689
$\Delta\nu(d_n - d_0)$	0	-66	-50	-88
HF	841	768	789	747
$\Delta\nu(d_n - d_0)$	0	-73	-52	-94
B3LYP	795	731	740	709
$\Delta\nu(d_n - d_0)$	0	-64	-55	-86

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 吉田, 松浦, J. Chem. Software, 4 (3), 81(1998)  
 吉田, 松浦, J. Phys. Chem., A, 102 (16), 2691 (1998)  
 大野, 松本, 吉田, 松浦, 岩木, 須田, J. Phys. Chem., A, 102 (41), 8056 (1998)  
 竹内, 細谷, 吉田, 伊藤, Pure and Applied Chemistry, 印刷中  
 吉田, H. S. Rzepa, A. P. Tonge, J. Mol. Graph. Mol. Mod., 印刷中  
 大野, 井上, 吉田, 松浦, J. Phys. Chem., A, 印刷中  
 大野, 野村, 吉田, 松浦, Spectrochim. Acta, A, 印刷中  
 竹内, 細谷, 伊藤, 吉田, 15-ICCE, 98年9月Cairo  
 吉田, P. M. Murray-Rust, A. P. Tonge, ChemInt'98, 98年9月Irvine  
 吉田, 原田, 松浦, 計算化学討論会, 98年5月東京  
 鍋坂, 吉田, 松浦, 御堂, 分子構造総合討論会, 98年9月松山  
 原田, 吉田, 松浦, 分子構造総合討論会, 98年9月松山  
 Z. S. Nickolov, 今林, 吉田, 松浦, 第51回コロイドおよび界面化学討論会,  
 98年9月千葉  
 中野, 時田, 中田, 吉村, 吉田, 伊藤, 一色, 飯箸, 化学ソフトウェア学会,  
 98年10月新潟  
 吉田, H. S. Rzepa, A. P. Tonge, 日本化学会第76春季年会, 99年3月横浜  
 大野, 井上, 吉田, 松浦, 日本化学会第76春季年会, 99年3月横浜  
 竹内, 吉田, 伊藤, 日本化学会第76春季年会, 99年3月横浜  
 原田, 吉田, 松浦, 張, 岩岡, 友田, 日本化学会第76春季年会, 99年3月横浜

## 化学反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究

分	DW5 施
実	243,080
許	240,000

### Theoretical Study on the Quantum Dynamics of Chemical Reactions

○山下晃一、中島 徹、三嶋謙二、中山 哲、大脇 創、  
北沢恵治、田中健夫、原 仁志（東大工）

#### 化学気相成長（CVD）に関する理論的研究について

～ジメチルアルミニウムハイドライドと水素終端シリコン表面との反応～

#### 1. 研究目的・内容

近年、スパッタリング等の物理気相成長（PVD）に代わって化学気相成長（CVD）を用いた大規模集積（LSI）回路での集積度向上の試みが盛んにおこなわれるようになってきた。本研究ではジメチルアルミニウムハイドライド（DMAH）を材料ガスとするアルミニウム CVD 法に着目し、シリコン表面上におけるアルミニウム膜成長の初期過程について理論化学的な取り扱いをおこなった。特に、表面に吸着する水素原子と DMAH のメチル基からメタン分子が生成する反応が連鎖的に繰り返されることによってアルミニウム膜が作られるという実験研究から提唱されているモデルを基に研究をおこなった。

#### 2. 研究方法・計算方法

クラスターモデルによって水素終端 Si 表面を表現した。Si(100)面として 1 層目に 6 個、2 層目に 4 個、3 層目に 2 個の Si 原子からなるモデルクラスター、また、Si(111)面として 1 層目に 7 個、2 層目に 6 個の Si 原子からなるモデルクラスターを用いた。なお、表面の Si のダングリングボンドは水素原子で終端させた。各モデルクラスターは構造の最適化をおこなった。計算方法として密度汎関数法の一種 BLYP 法を、基底関数として LanL2DZ を用いた。そして DMAH が表面に近づく経路として 5 通りの経路を取り上げ、それぞれについて最適化構造とエネルギー変化の計算を行うことで反応の最適経路を特定し、吸着・反応のメカニズムを検討した。計算には量子化学計算プログラム Gaussian94 をもちいた。

#### 3. 研究成果

DMAH の表面への吸着に関して Si(100)面へはどの反応経路でも表面に接近しない。一方、Si(111)面へは DMAH 中の Al 原子が表面へ近づくような反応経路をとる場合に比較的接近しやすいことがわかった。さらに Si(111)面へ上記の反応経路で表面に近づいた後、DMAH と表面の Si 原子を終端している水素原子の相互作用によってメタン生成もしくは水素分子生成のいずれが起り易いかを調べるためにそれぞれの反応経路における遷移状態の構造及びそのエネルギーを計算した。その結果、メタンが生成する場合の活性化エネルギーは 33.4kcal/mol、また、水素分子が生成する場合の活性化エネルギーは 31.9 kcal/mol であり、2 つの反応経路の活性化エネルギーはほぼ等しいという結果を得た。

#### 4. 発表・出版実績または予定

松脇 崇晃、中島 徹、山下晃一、日本化学会第 76 春季年会、1999 年 3 月（横浜）

T. Nakajima, T. Tanaka and K. Yamashita, 98 ADMETA Conference proceeding, 印刷中

T. Nakajima and K. Yamashita, THEOCHEM, 印刷中

T. Nakajima, T. Tanaka and K. Yamashita, Surface Science, 投稿中

### 1. 研究目的・内容

電極表面と電解質水溶液の界面における現象は、従来の電気化学的手法では巨視的（熱力学的）物理量を通じて理解されてきた。最近では走査型トンネル顕微鏡（STM）や低速電子線回折（LEED）といった手法によって、電極表面での諸現象に対する原子・分子レベルのアプローチができるようになりつつあるが、吸着子の振動状態、電極表面と吸着子の相互作用エネルギー等、より微視的な情報を得る事は未だ困難が多いのが現状である。従って電気化学に対する分子レベルでの理解には、実験データと理論計算によって得られた情報を相補的に検討していくことが有効となる。

そこで我々は、電極表面上にある吸着子の吸着構造や電子状態、振動状態、相互作用エネルギー等を密度汎関数法を用いて第一原理から決定し、電気化学に対する分子レベルの理解を目指した。

### 2. 研究方法・計算方法

本研究では主に Pt(111)電極表面と吸着水分子の相互作用及び Pt(111)電極表面上での水分子間プロトン移動について密度汎関数法（B3LYP/LanL2DZ）を用いて検討した。電極表面モデルとして 10 原子からなる Pt クラスタ（図 1）で近似し、特に吸着構造を計算する際には 3 つの吸着サイト（Top, Bridge, Hollow；図 2）について検討した。電場の効果は Hamiltonian に一電子演算子を導入する事で考慮し、(式 1)、電場が吸着構造等に与える影響を調べた。

$$H(\vec{F}) = H(0) + e\vec{F} \cdot \sum_i \vec{r}_i - e\vec{F} \cdot \sum_i Q_i \vec{R}_i \quad (\text{式 1})$$

但し、右辺第一項は電場が無い場合の Hamiltonian、第二、三項はそれぞれ電場と電子、原子核の相互作用項である。電場の大きさは 0.01 a.u. ( $5.14 \times 10^{-9}$  V/M)、その方向は電子が受ける力の方向とし、クラスタから吸着子の方向を正 ( $EF > 0$ ) とした (図 1)。

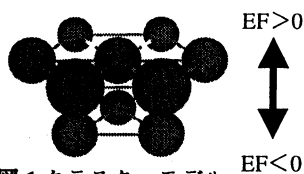


図 1. クラスタモデル及び電場の方向

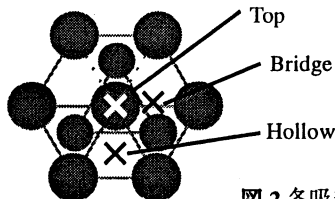


図 2. 各吸着サイト

### 3. 研究成果

①吸着構造: まず、水分子は (2 つのうち、HOH 平面に対して垂直方向に分布する) 非共有電子対 (以下 LP) を通じて Pt 表面側へ電子移動を起こして表面と強く相互作用し、その強さは Top > Bridge > Hollow の順である事が計算によってわかった。各電場下での水の吸着配向は図 3 のようになったが、これらの結果は、LP-表面間における方位性相互作用と水の双極子モーメント-電場間における相互作用の相克によるものと説明できる。

②吸着水分子の振動状態: 吸着水分子の振動解析を GF 行列法を用いて行った。その計算によると、吸着水分子の O-H 伸縮振動は気相系と比較して一般的に低シフトし、更に  $EF=0$  の場合と比べて  $EF > 0$  では高シフト、 $EF < 0$  では低シフトする事がわかった。

③プロトン移動: Pt(111)電極表面上での水分子間プロトン移動に電場が与える影響について、図 4 のようなモデルを使って検討した。それによると、ポテンシャル曲線は電場の影響を受けて変化し、プロトンは電場とは逆の方向に平衡が傾く事がわかった (図 5)。

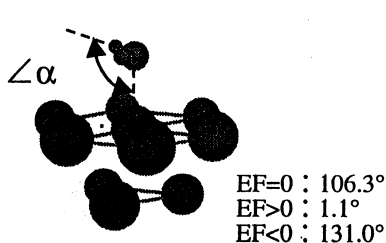


図 3. 水分子の吸着配向 ( $\angle \alpha$  は水分子平面と表面との角度)

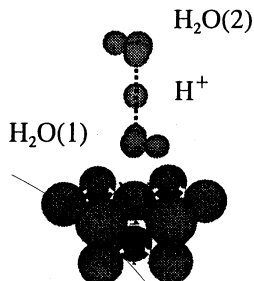


図 4. 水分子間プロトン移動のモデル

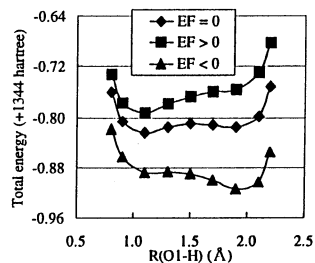


図 5. 水分子間プロトン移動のポテンシャル曲線

### 4. 発表・出版実績または予定

- 大脇 創、亀谷 和久、山下 晃一：分子構造討論会 (1998 年 9 月・松山)
- 大脇 創、亀谷 和久、山下 晃一：日本化学会春季年会 (1998 年 3 月・横浜)
- 大脇 創、山下 晃一：電気化学会 (1999 年 3 月・横浜)
- T. Ohwaki, K. Yamashita：Electrochemistry 投稿準備中

## 経路積分による量子クラスターの理論的研究

### 1. 研究・目的

原子および分子クラスターについての研究は、非常に興味を持たれている凝縮系の研究のうちの一つである。この分野では主にクラスターの物性は、クラスターのサイズによってどのように変化していくか、という研究が進められてきた。特にヘリウムクラスターについての研究は、理論的にも実験的にも精力的に行われている。その中でも、不純物がドーブされたヘリウムクラスターは、量子的な効果が大きい環境の中での分子や原子の溶解や動力学を研究する系として重要である。今回の研究では  $\text{He}_N\text{Cl}_2$  について計算を行なった。 $\text{He}_N\text{Cl}_2$  については  $N=2, 3$  については Bacic らが、 $N=1-8$  については Lewerenz が研究をすでに行っている。これらの研究はともに、 $\text{He}_N\text{Cl}_2$  について良い洞察を与えたが、どちらも経験的なポテンシャルではなく、単純な分子間力をもちいている。また、Whaley らによって、経験的に決定されたポテンシャルを用いて行われた研究も行われている。これらの研究は量子モンテカルロ法によって行われているが、この方法では有限温度におけるクラスターについての研究が行うことができない。そこで、今回の研究においては経路積分モンテカルロ法を用い、また、ドーブした塩素分子の解離過程とヘリウムの相互作用ポテンシャルを高精度 *ab initio* 計算により決定する。特に、 $\text{Cl}_2$  の高励起状態はイオン解離をしていくことが知られており、それらの状態についての計算を行ない、 $\text{He}_N\text{Cl}_2$  クラスターの  $\text{Cl}_2$  解離過程の He の分布を詳細に検討する。経路積分法の計算には、モンテカルロ法における収束が早い Fourier Path Integral をもちいた。

### 2. 研究方法・計算方法

ある物理量  $A$  の期待値は密度行列より求めることができる。この密度行列に対し、ファインマンの経路積分をフーリエ級数で展開した形を用いてあらわし、モンテカルロ法により、有限温度での計算を行う。これらの計算は自作したプログラムを用いた。また、ヘリウムと塩素の相互作用ポテンシャルについては、 $\text{Cl}_2$  の高励起状態の計算結果を得るために、MOLPRO96 の CAS-PT2 法を用い計算を行ない、その結果を利用した。具体的には  $\text{Cl}_2$  の  $X\Sigma_g^+$ ,  $1\Pi_u$ ,  $1\Pi_g$ ,  $\Delta_g$ ,  $\Sigma_u^-$ ,  $2\Pi_g$ ,  $2\Pi_u$  の一重項励起状態と He の相互作用ポテンシャルの結果を求めた。36 電子 22 軌道、基底には *vdz* に Rydberg の *s* と *p* (4*s* と 4*p* に相当)、陰イオン *p* 関数を加えて計算を行なった。また、分子の異方性を考慮するために He と  $\text{Cl}_2$  が直線状に並んでいる場合と、垂直な位置関係にある場合の両方向について計算を行なった結果を用いてポテンシャル面を求めた。

### 3. 研究成果

基底状態の場合、温度 1[K] においては、He 原子が 6 個程度の時が最も安定しており、30 個程度までのクラスターを形成することが分かった。また、クラスターの構造については、経路積分モンテカルロ法により、He 原子の密度分布が詳細に判明した。ポテンシャルの極小値は  $\text{Cl}_2$  の結合軸の水平方向と垂直方向にあり、その付近に He の密度分布が高いことが分かった。特に、水平方向の相互作用は比較的強いため、He 原子が各々一つずつ Cl 原子の隣に強く局在化していることが判明した。次に、イオン解離性の励起状態 ( $2\Pi_g$ ,  $2\Pi_u$ ) の場合について調べた。この場合、 $\text{Cl}_2$  は結合長が 3 Å 程度で安定となるのだが、同時に  $\text{Cl}_2$  に電荷の偏りが大きく生じるため、ヘリウムとの相互作用がカチオン側とアニオン側で違ってくる。最も低いポテンシャルはカチオン側にあり、このことより、ヘリウムクラスターは、全体的にカチオン側の Cl により多くの He が集まるクラスターが生じることが分かった。

### 4. 発表・出版実績または予定

北沢恵治・中山哲・山下晃一 日本化学会 (1998 年 3 月・京都)  
北沢恵治・中山哲・山下晃一 化学反応討論会 (1998 年 5 月・東京)  
北沢恵治・中山哲・山下晃一 分子構造総合討論会 (1998 年 9 月・松山)  
K.Kitazawa, A.Nakayama, K.Yamashita 投稿予定

## CO<sub>2</sub>光解離反応の波束ダイナミクス

### 1. 研究目的・内容

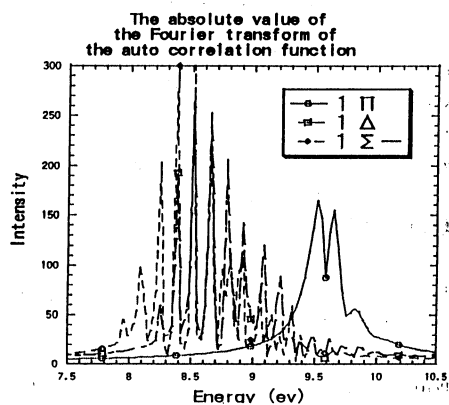
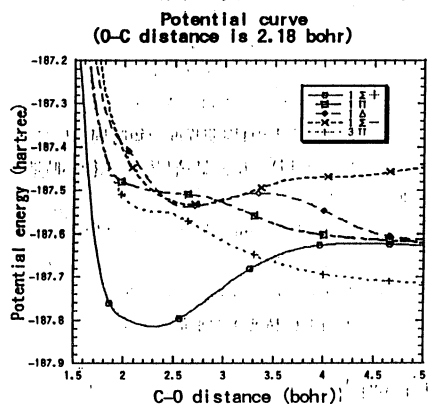
CO<sub>2</sub>は直線対称3原子分子として光解離ダイナミクスの理論的研究において以前から典型的なものである。比較的単純な構造とは裏腹にそのポテンシャル構造は複雑であり実測スペクトルを完全に再現する理論的考察は依然として存在せず、従ってスペクトルに対する明確な帰属もなされていない。本研究では時間に依存する波束法を用いてCO<sub>2</sub>の光解離ダイナミクスを研究した。

### 2. 研究方法・計算方法

<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>、<sup>1</sup>Π、<sup>3</sup>Π、<sup>1</sup>Δ、<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup>のポテンシャル面をMOLPRO96のCASSCF計算(12軌道16電子、基底関数はcc-pVTZ+diffse functions)により求めた。反応ダイナミクスの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のSchrodinger方程式を数値解法で解くことで実行した。プログラム言語はFortran77であるFFT(Fast Fourier Transformation)が主である。時間発展後に自己相関関数を計算しFourier変換してスペクトルを得た。最後に解離生成物COの振動状態を調べるために時間発展していく波束とCOの振動固有関数の内積を計算した。

### 3. 研究成果

ポテンシャル曲面についてP.KnowlesらのCI計算の結果と比較したところ、各電子状態におけるCO間平衡距離が大きめにでているが、それぞれの状態の位置関係については一致した。<sup>1</sup>Δ、<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup>のポテンシャル面は遷移状態領域に井戸をもち、<sup>1</sup>Π、<sup>3</sup>Πは解離性ポテンシャル面であった。自己相関関数はこのことを反映し、<sup>1</sup>Δ、<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup>では鋭い再帰が数回見られたが<sup>1</sup>Π、<sup>3</sup>Πでは鈍い再帰が1回見られただけであった。これをフーリエ変換して得られたスペクトルも<sup>1</sup>Δ、<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup>それぞれはシャープで規則的であったが、<sup>1</sup>Π、<sup>3</sup>Πはブロードであった。また<sup>1</sup>Δ、<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup>は低エネルギー側に寄与が大きく<sup>1</sup>Πは高エネルギー側に寄与が大きいことも確かめられた。結果としてこれらの重ね合わせは、一重項のみで考えれば、高エネルギー側では規則的で、低エネルギー側では不規則なものになる。全体として実測スペクトルの解釈と一致しているが、今回の結果では高エネルギー側が実測スペクトル程シャープで規則的にはならなかった。これは<sup>1</sup>Π状態では今回考慮していない変角の影響が大きいためかもしれない。解離生成物COの振動状態については、<sup>1</sup>Πで解離するものについてはν(CO)=0のものが最も多く、νが大きくなるにつれてその存在確立は小さくなった。しかし、同じ<sup>1</sup>Π面上の解離でも、対称伸縮振動が励起されたCO<sub>2</sub>の解離ではν=0,1の大きさが逆転した。これは振動励起によりCO<sub>2</sub>内部のCO間平衡距離が大きくなりその効果が表れたものである。



### 4. 発表・出版実績または予定

原仁志、山下晃一 日本化学会春季年会 (1998年3月、京都)

原仁志、山下晃一 第14回化学反応討論会 (1998年5月、東京)

分	DX6 施
実	289,672
許	292,000

(東大・工学系・物理工学)° 藤原毅夫, 山元進, 星健夫, 宮田正靖, 山崎敦嗣, 平田晋太郎, 山岸智愛

## 1. 本研究プロジェクトの目的

凝縮系の物理的性質を研究するための第一原理電子構造計算の重要性は近年ますます増している。我々の研究グループは、電子構造計算のための方法論の開発とそれらを用いた新しい物質系の研究を目的としている。

具体的な研究テーマは以下のとおりである。

- (i) LSDA + U 法の開発と現実のいわゆる強相関電子系の研究。
- (ii) 多チャンネル LMTO 法の開発とそれらを持ちいた GW 近似の開発。
- (iii) 現実の物質系特に強相関系への量子モンテカルロ法の応用。
- (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) 新しい第一原理分子動力学法の開発と有限温度の液体を含む凝縮系への応用。
- (vi) 準結晶における異常な電気伝導。

新たに発見された物質の電子物性を計算により議論するにはいくつかの方法を同時に使用することが本質的に重要である。我々のプロジェクトは上のような観点から、いわば物性シミュレーション工場を建設することである。

## 2. 研究の方法・計算方法

第一原理電子構造計算を行なうとき、一つの方法でありとあらゆる興味のある物質を対象とし得るということはない。我々は、密度汎関数によるもの (CP 動力学法)、密度汎関数理論の枠組を広げるもの (LSDA+U)、密度汎関数理論に全くよらないもの (GW 近似、量子モンテカルロ法)、の3つの理論的大枠の中で各々の研究領域を設定している。また電子波動関数に関しても、1電子波動関数を主として論ずるものその他、量子モンテカルロ法では直接に多電子波動関数を取り扱う。

## 3. 研究成果

### 3-1 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) 法を用いた LSDA+U 法

次に述べる GW 近似による取り扱いも進行中であるが、これは一般に大変計算負荷が大きい。一方、LSDA + U 法では原子内クーロン相互作用 (クーロン斥力, 交換相互作用) をハバード形ハミルトニアンとして取り込み、一般に大変良い結果を与える。LSDA+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。我々は M.Korotin および V.I.Anishimov (Ekaterinburg, 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、この方法をマンガン・ペロプスカイトその他に適用し、ホール濃度および構造変化に依存するスピンおよび軌道整列を議論した。

### 3-2 GW 近似

線形マフィンティン軌道 (Linear Muffin-Tin Orbital = LMTO) 法は大変強力な手法で現在広く用いられている。しかし厳密には1度の計算では10 eV 程度の狭いエネルギー範囲に限り十分な精度が保証され、より広いエネルギーについて結果を求めたいときには計算を繰り返さなくてはならない。LMTO 法をさらに一般化し広いエネルギー範囲で一度に計算することができるように散乱チャンネルを広げ「他チャンネル LMTO 法」(multiple LMTO) を開発した。さらにこれを用いて GW 近似によるエネルギースペクトルや励起エネルギーの計算ができるよう現在研究を進行させている。GW 近似は最も低次の範囲で動的スクリーニングを取り入れる近似で、密度汎

関数理論にもとづかない一般的方法である。したがって LDA の最大の問題点である絶縁体のバンドギャップが求められないなどの問題点にも正しく対応できるものと期待される。従来の問題であった大変計算時間がかかるという問題に対してアルゴリズムの変更などで対応することができ、プログラムはほぼコーディングが完成し Ni の計算ではほぼ期待できる結果が得られている。現在結果のチェックおよびより精度を向上させるためのアルゴリズムの検討を行なっている。

### 3-3 量子モンテカルロ法

現在、密度汎関数理論は多くの成果を挙げ広く用いられているが、未だ完成されたものとは言えず問題点も多い。そのような問題、特にいわゆる強相関系を議論するためには密度汎関数理論の枠を出る必要が指摘されている。そのため我々は直接に量子多体系を扱うことおよび密度汎関数理論における種々の関数形を比較検討することを目的に、現実的系を取り扱うため第一原理擬ポテンシャル法の枠内で量子モンテカルロ法を開発中である。水分子の相互作用はその多くが相関エネルギーによる。現在、水素結合について議論している。

### 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

我々のグループの主たる研究テーマの一つは「第一原理電子構造計算におけるオーダー 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）の開発」とその実際の応用である。現在、実空間のグリッド上での第一原理擬ポテンシャルをもちいたアルゴリズムを開発中である。

(1) 実空間グリッド上で運動エネルギー演算子および前処理演算子を導入。

(2) 実空間局在基底を導入するために「窓関数」を導入。

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。したがって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 を用いた。

(3) 繰り返し計算の手順として、基底関数の最適化と基底関数の線形結合の係数の最適化という 2 つの手続きを分離し、「オーダー N」のアルゴリズムを完成すると共に収束の速さを短縮することができ計算時間が大幅に短縮された。

### 3-5 液体系の第一原理分子動力学シミュレーション

液体系の分子ダイナミッ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（CG法でボルン・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。

これを用いて、高温で電気伝導度が半導体的振る舞いから金属的振る舞いにクロスオーバーする  $\alpha$ -NaSn を調べた。また有限温度での固体中の転移の振る舞いを議論することを目的として、固体の変形のシミュレーションを始めた。

### 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、世界に先駆けてフェルミ面近傍での状態密度の擬ギャップの存在や特異な電子状態の存在などを理論的に予測し、その一部は実験的にすでに検証されている。種々の近似結晶のフェルミ面を詳細に計算し、準結晶のフェルミ面には様々な小さな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、準結晶の電気伝導との関わりを議論した。

### 3-7 その他

その他にはカーボンナノチューブの電気伝導なども取り上げた。

#### 4. 研究成果の公表

##### (1) 雑誌

- T. Hoshi and T. Fujiwara, *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, 3710-3713 (1997).
- S.Roche and T.Fujiwara, *Fermi Surface and Temperature Dependence of Conductivity in Quasicrystals*, Phys. Rev. **B58**, no.13, 11338-11344 (1998).
- S.Roche, *Investigation of quantum transport by means of  $O(N)$  real space method*, Phys. Rev. **B59**, no.3, 2284-2291 (1998).
- M.Miyata, T.Fujiwara, S.Yamamoto and T.Hoshi, *Dynamical electron-ion coupling in the ionic conductor  $\alpha$ -NaSn*, submitted to Phys. Rev. Lett.
- T.Fujiwara and M.Korotin, *Spin and Orbital Ordering of  $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  from LDA+U calculations*, submitted to Phys. Rev. **B59**, no.15, 9903-9910 (1999).
- S.Roche and R.Saito, *Effects of magnetic field and disorder on electronic properties of carbon nanotubes*, submitted to Phys. Rev. **B59**, no.7, 5242-5246.
- S.Roche and D.Mayou, *A new formalism for the computation of RKKY-interaction in aperiodic systems* Phys. Rev. B to be published.

##### (2) レビュー論文

- T. Hoshi and T. Fujiwara, *Electronic Structure Calculations and Molecular Dynamics using Real-space Method and Optimized ultra-soft pseudopotential*, in *Frontiers in Materials Modelling and Design*, Edited by B. Raj and V. Kumar, (Springer-Verlag, 1998) pp.51-58.
- T.Fujiwara, M.Arai and Y.Ishii, *LSDA and Self-Interaction Correction*, in *The strong Coulomb correlations and electronic structure calculations: beyond Local Density Approximation*, Edited by V.I.Anisimov, (Gordon and Breach Science Publishers, to be published)
- T. Fujiwara, *Theory of Electronic Structure in Quasicrystals*, in *Physical Properties in Quasicrystals*, Edited by Z. M. Stadnik, (Springer Verlag, 1998) pp.169-207.
- T. Fujiwara, *Electronic Structure and Transport of Quasicrystals*, in *Quasicrystals; The State of the Art* (revised edition), Edited by D.P.DiVincenzo and P.J.Steinhardt, (World Scientific, to be published)
- 藤原毅夫, “密度汎関数理論とその拡張”, in 新しい配位子場の科学, (第4章) 菅野暁, 田辺行人 編集、講談社サイエンティフィック, 1999.

##### (3) 会議録

- U. Mizutani, W. Iwakami and T. Fujiwara, *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*, Edited by T.Fujiwara and S.Takeuchi, (World Scientific, 1998) pp.579-582.
- T. Fujiwara, *Electron Bands, Fermi Surface and Transport in Quasicrystals*, in *Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals*, Edited by T.Fujiwara and S.Takeuchi, (World Scientific, 1998) pp.591-594.



- S. Roche and T. Fujiwara, *Fermi Surface in Quasicrystals, Proceedings of Int. Conf. on Aperiodic Crystals "APERIODIC '97"*, Edited by M. de Boissieu, J.L. Verger-Gaugry and R. Currat, (World Scientific, 1998), pp.643-647.
- T.Hoshi and T.Fujiwara, *Towards large-scale fully-selfconsistent LDA-electronic structure calculations (Order-N Method) in Proceedings of International Symposium on Physics of Complex Liquids*, (World Scientific, 1998), pp.129-143.

(4) 編著

- *Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals*, as an editor with S. Takeuchi, (World Scientific, 1998).
- *Proceedings of International Symposium on Physics of Complex Liquids*, , as an editor with F. Yonezawa, K. Tsuji, K. Kaji, and M. Doi, (World Scientific, 1998)
- 藤原毅夫 “固体電子構造”, 朝倉書店, 1999.

分	DY4 施
実	81,621
許	108,400

## Electronic Structures and Chemical Reactivity of Unstable Molecules

○長村吉洋, 福澤 薫, 李 秀栄 (立教大・理)

## 1. 研究目的・内容

(A) 強酸の水和過程は、酸性雨の生成機構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、 $H_2SO_4(H_2O)_n$  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、プロトンの解離状態が水和構造とどのような関係にあり、それらのエネルギー関係について検討し、予想される IR スペクトルを比較した。

(B) 星間分子として代表的な炭素鎖分子、シアノポリリン  $HC_{2n+1}N$  の生成反応において寄与すると考えられるイオン分子反応： $C_3H_3^+ + N \rightarrow HC_3NH^+ + H$  が、星間空間において可能な反応なのかどうかについて、ポテンシャルエネルギー面を検討した。また、この反応が  $HC_3NH^+$  の異性体をも生成するのかについても検討した。

## 2. 計算方法

硫酸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

## 【硫酸水和クラスターの構造】

強酸としての硫酸は、二価のプロトン酸であるというだけでなく、4つの酸素原子を持つ為に、水分子との相互作用点が多く存在し、硫酸水和クラスターには様々な構造が存在する。硫酸自体の安定構造は、Fig.1 に示すように、2つの OH 基が trans 配置をとった構造と、1 kcal/mol 不安定な cis 配置が存在する為に、両配置に対して水和構造が存在する事が示される。水1分子が配位した2つの構造はエネルギー差が 2.5 kcal/mol 程度であり、水2分子が配位したクラスターでは cis 配置のクラスターは trans 配置に比べてエネルギー差が 1.6 kcal/mol となり、3水和体では両者のエネルギー差はほとんど無くなってしまふ事がわかった。Fig.1 には、さらに水3分子から5分子までのクラスター  $H_2SO_4(H_2O)_n$  における最安定構造のいくつかを示した。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が、 $H_2SO_4(H_2O)_3$  クラスターでは、中性構造とともに、(III-i-a) に示すイオン対構造も約 1 kcal/mol 以内に存在する事がわかった。 $H_2SO_4(H_2O)_4$  クラスターになると、イオン対型構造(IV-i-a)が最も安定となるが、trans 配置の水和クラスターとのエネルギー差は 0.6 kcal/mol しかない。cis 配置と水クラスターとの complex 構造は、水分子の数が増えるに従って、他の構造よりも不安定となっていくが、常に中性構造を保ちつづける事が示される。本研究で明らかになった事は、硫酸と水とのクラスターでは、多くの異性体構造がエネルギー的に近接して存在し、中性水素結合型構造とイオン対型構造、さらに cis 配置に対する中性水和構造の3つの型の間で、エネルギー差はほとんどなく、これらが混在して存在していることを示している。

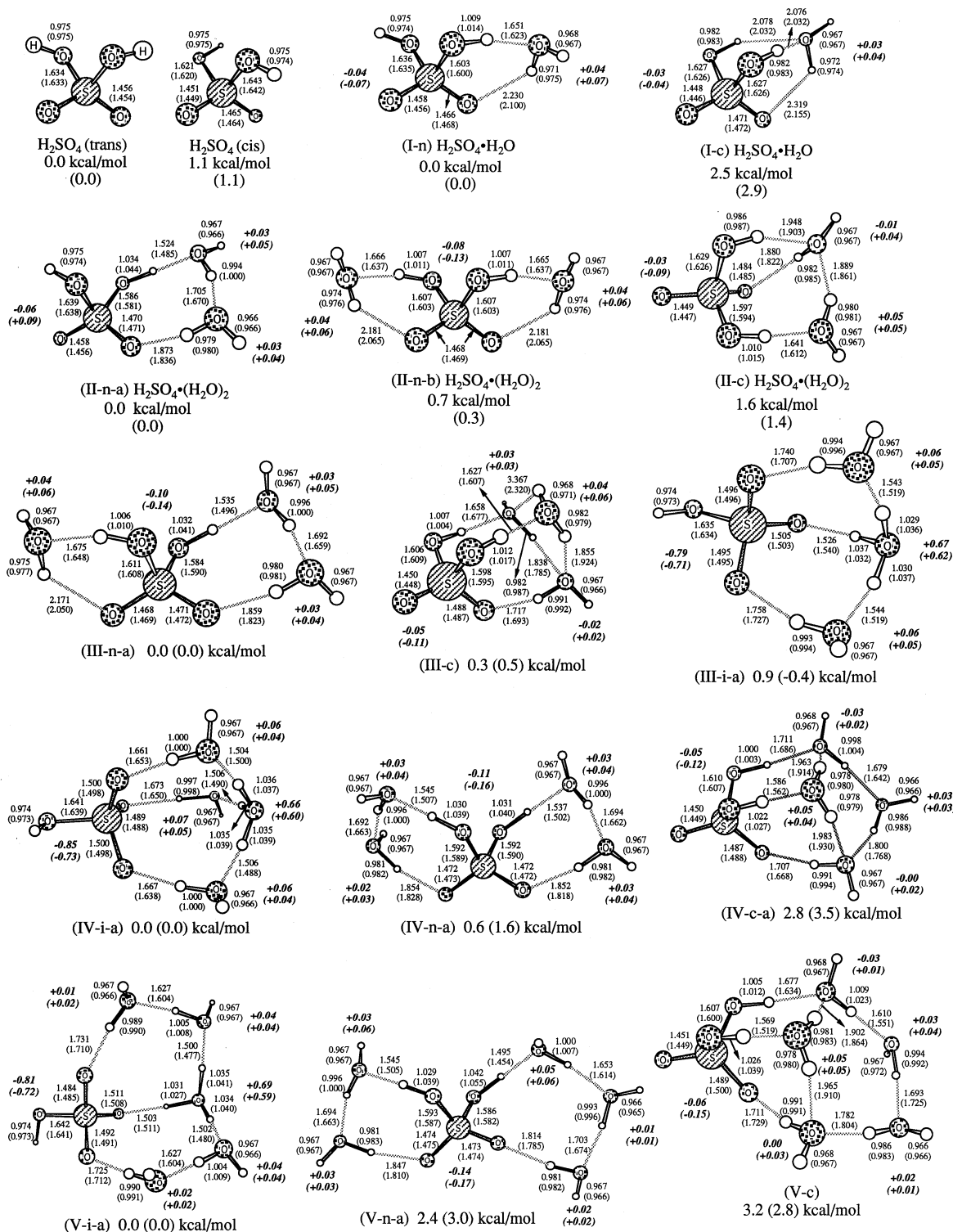


Figure 1. Optimized structures of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, and the most stable isomers of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=3,4) calculated with the B3LYP/D95++(d,p) (B3LYP/D95(d,p)) methods. Charge of each monomeric moiety is indicated as the value of bold italic.

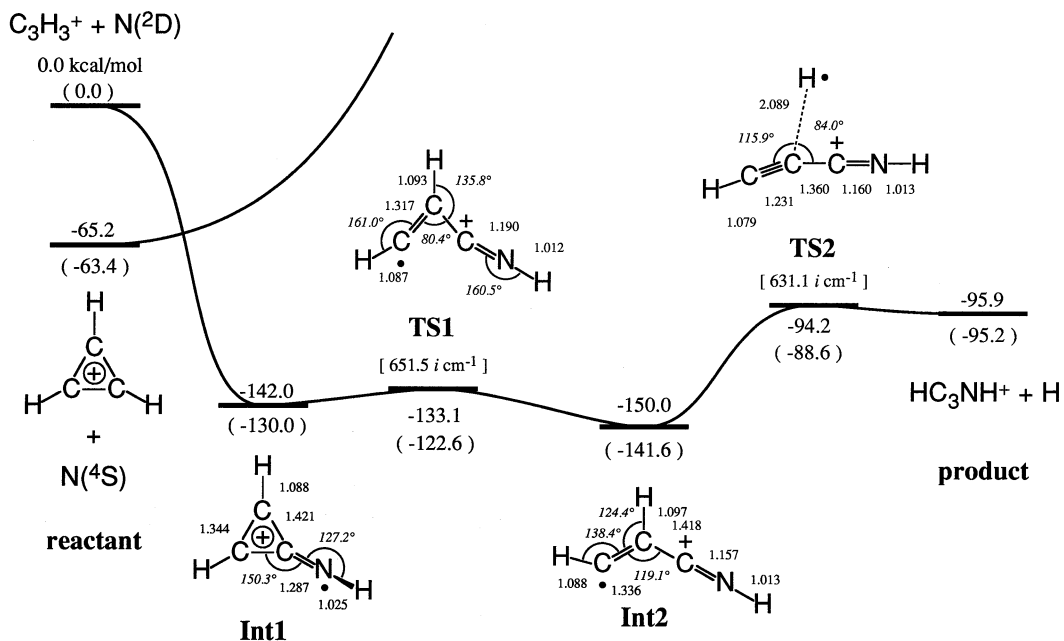


Figure 2. Potential energy surface for the ion-molecule reaction  $C_3H_3^+ + N$  calculated with B3LYP/DZ+P method. The relative energies shown in parentheses are obtained with CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/DZ+P method.

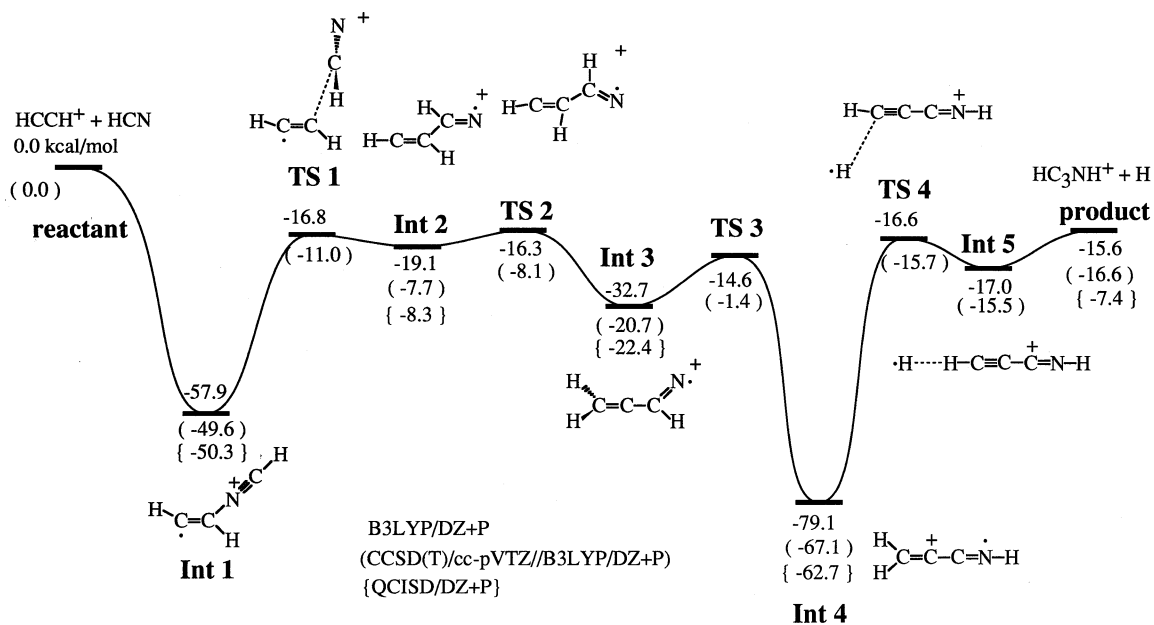


Figure 3. Potential energy surface for the ion-molecule reaction  $C_2H_2^+ + HCN$  calculated with B3LYP/DZ+P method. The relative energies shown in parentheses are obtained with CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/DZ+P method.

#### 【星間空間におけるイオン-分子反応による HC<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> およびその異性体の生成反応】

宇宙空間に存在する代表的な炭素鎖分子のうち、HC<sub>3</sub>N とその異性体の生成反応において、寄与すると考えられてきた窒素原子と C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> との反応は、窒素原子の基底状態が4重項であるために、スピン状態からは非常に不利な反応であることが予想される。通常のイオン-分子反応はその大きな誘起双極子の為に反応効率が非常に高いのであるが、上記の反応によって、安定な閉殻 HC<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> を生成する為には、スピン禁制となっていることから、C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> + N → HC<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> + H のポテンシャルエネルギー面を求め、星間空間において可能な反応であるのかどうかを検討した。

実際、閉殻分子 C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> に対して、基底状態の四重項窒素原子を近付けていくと、どの方向に対してもポテンシャルは反発的になっており、極低温、極低密度である星間空間ではエネルギーを必要とする反応は不可能であることから、基底状態における C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> と N (<sup>4</sup>S) との反応は起こり得ない事になる。Fig.2 には、励起した N(<sup>2</sup>D)原子との反応のポテンシャルをあわせて示した。

これまでの研究において、HC<sub>3</sub>N を代表とするシアノポリイン分子 HC<sub>2n+1</sub>N は、星間空間において主に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ている。しかし、HC<sub>3</sub>N の異性体である HNCCC や HCCNC は、HC<sub>3</sub>N に比べてその存在量がかなり少ないだけでなく、中性反応によっては生成されないことが示唆されるため、窒素原子と C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> との反応の他に、HNCCC や HCCNC を生成する可能性のあるイオン-分子反応についても検討した。Fig.3 は、HCN とアセチレンカチオンラジカルとの反応によって、HC<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> を生成するポテンシャルエネルギー面を示した。この反応は、多くの転移を繰り返す複雑な過程を含んでいるが、途中で反応物とほぼ同じエネルギーの遷移状態を通る必要がある為、星間空間における反応としては有利な反応ではない事が示される。その他の反応として、HCN の異性体である HNC とアセチレンカチオンラジカルとの反応についても検討した結果、唯一、HNC + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> のみが、HC<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> を与えるという事が示唆できた。

#### 4. 発表・出版実績

- S. Re and Y. Osamura, *J. Phys. Chem. A*, 102, 3798 (1998)  
S. Re, Y. Osamura, Y. Suzuki, and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 109, 973 (1998)  
K. Fukuzawa, Y. Osamura, and H. F. Schaefer III, *Astrophys. J.*, 505, 278 (1998)  
Y. Osamura, K. Terada, Y. Kobayashi, R. Okazaki, and Y. Ishiyama, *J. Mol. Structure (THEOCHEM)*, in press  
N. Takagi, K. Fukuzawa, Y. Osamura, and H. F. Schaefer III, *Astrophys. J.*, in press  
M. Tachikawa, K. Mori, and Y. Osamura, *Mol. Phys.*, in press  
S. Re, Y. Osamura, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem.*, 103, 3535 (1999)  
Y. Osamura, K. Fukuzawa, R. Terzieva, and E. Herbst, *Astrophys. J.*, in press  
K. Fukuzawa, Y. Osamura, and H. F. Schaefer III, 53rd OSU ISMS, June, 1998, Ohio, USA.  
S. Re, Y. Suzuki, Y. Osamura, and H. F. Schaefer III, 53rd OSU ISMS, June, 1998, Ohio, USA.  
立川仁典、森和英、長村吉洋、1998 分子構造総合討論会、1998年9月、愛媛大学。  
M. Tachikawa and Y. Osamura, Sanibel Symposium, Feb., 1999, Florida, USA.  
Y. Osamura, M. Tachikawa, S. Re, and K. Morokuma, Sanibel Symposium, Feb., 1999, Florida, USA.  
M. Tachikawa, S. Re, Y. Osamura, and K. Morokuma, APS Centennial meeting, Mar., 1999, Atlanta, USA.  
Y. Osamura, K. Fukuzawa, R. Terzieva, and E. Herbst, APS Centennial meeting, Mar., 1999, Atlanta, USA.

分	DZ8 施
実	24,563
許	28,000

## 固体表面成長の計算機シミュレーション

### Computer Simulation of Surface Growth

○ 金子 豊 (京大情報)

#### 1. 研究目的

金属表面に薄い膜をコーティングするめっきの技術は、電子部品や材料開発など理工学の諸分野において重要な問題である。我々は溶液成長を対象として、従来の結晶成長モデルの現実的なモデルへの拡張、シミュレーション法の開発、およびそれによる表面構造・皮膜内部の格子欠陥構造の解析を行なっている。また、めっきにおいて平滑剤や光沢剤として知られる添加物のマイクロな作用を調べることも本研究の目的である。今回は、結晶成長の基本モデルである Solid-on-Solid (SOS) モデルを格子欠陥 (空孔) の入るよう拡張し、表面構造と格子欠陥の生成過程について調べた。

#### 2. 研究方法・計算方法

原子の吸着、離脱、表面拡散の事象を取り入れた SOS モデルは、Gilmer と Bennema<sup>1,2)</sup> によって提案され、最近では Irisawa ら<sup>3)</sup> によって MBE 条件下でのシミュレーションに用いられている。本研究では、このモデルをもとにして格子欠陥の入るモデルに拡張する。2次元正方格子を考え、格子点  $(x, y)$  の取る状態  $S_{xy}$  として次の4つを仮定する。

$S_{xy} = 0$  (液体粒子)、 $-1$  (空孔)、 $1$  (表面原子)、 $2$  (固体内部原子)

原子の表面への吸着頻度、表面からの離脱頻度を格子点の最近接原子の数 (ボンドの数  $i$ ) に依存するとしてそれぞれ  $k_i^+$ 、 $k_i$  と表すと、平衡状態でのキंक位置の詳細つりあいの条件より以下の関係が導かれる。

$$\frac{k_i}{k_i^+} = \exp[(2-i)\psi/k_B T - \mu/k_B T] \quad (1)$$

ここに、 $\psi$  は原子間の結合エネルギー、 $\mu$  は液相と固相の化学ポテンシャルの差を表し、電析の場合には過電圧に対応する。また、表面原子の拡散の頻度は、

$$k_{ij} = \frac{k_i k_j^+}{k_1^+} \exp[(\psi - E_d)/k_B T] \quad (2)$$

で与えられるとする。ここに、 $E_d$  は表面拡散の活性化エネルギーである。SOS モデルにおいては、原子の吸着はすでに吸着している表面原子の上 (+y 方向の最近接位置) にのみ起こるが、我々のモデルではそれ以外の位置 (x 方向や -y 方向の最近接位置) にも吸着するものとする。これにより、空孔が入ることが可能となる。

シミュレーションは、与えられた頻度  $k_i^+$ 、 $k_i$ 、 $k_{ij}$  に従って状態を変化させていく動的モンテカルロ法のアルゴリズムで行なった。<sup>4)</sup> 吸着・離脱・拡散の起りうる原子の番号をあらかじめ調べて表にしておき、状態を変化させるごとにその表を更新した。プログラムは、我々が独自に開発したものを用了。

#### 3. 研究成果

銀の析出を想定し、パラメータを  $\psi = 0.3$  eV、 $T = 300$  K ( $\psi/k_B T = 11.6$ )、 $E_d = \psi/2$  とし、いくつかの  $\mu/k_B T$  について計算した。シミュレーションは、x 方向に 500 個の粒子を並べ、y 方向に成長させるものとする。x 方向には周期境界条件を用い、初期値は  $y = 0$  から  $y = 20$  まで基盤原子があるものとし、表面は平坦とした。

図 1 に、 $\mu/k_B T = 12.5$ 、15 の場合の膜の構造のスナップショットを示す。図では x 方向に 500 個のうち 80 個の領域がプロットされており、■が格子点、それ以外のところは空孔および液相である。

$\mu/k_B T = 12.5$ は層状成長の場合であり、表面は多層化している。空格子点も数多く見られ、そのほとんどが点欠陥である。 $\mu/k_B T = 15$ になると表面は層状ではなく、乱れた性質（ラフニング）を持つようになる。この場合、点欠陥だけでなくいくつかの原子がまとまって欠けた大きな空孔（void）が現れるのが注目される。つまり、表面が層状構造のときは点欠陥が出来やすく、乱れた構造を持つときは大きな空孔が出来やすい。また、図1 (a)では  $x \sim 20, 40$ のあたりに、欠陥が続いて現れている領域があり、その間に欠陥が存在しない領域が見られる。このことは、欠陥が表面が同じ構造（例えば、凹の部分）を持つところにできやすいことを示唆しており、成長表面の構造の履歴が欠陥の生成に反映されているものと考えられる。このように、表面構造と膜内部の欠陥の空間的構造とは強い相関をもっている。

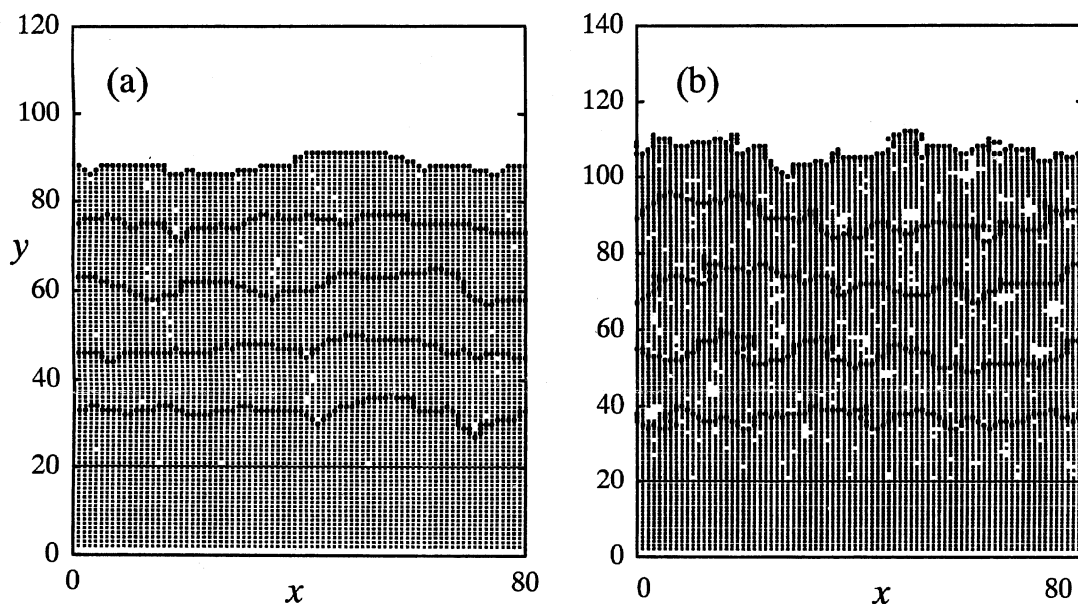


図1 膜構造のスナップショット (a)  $\mu/k_B T = 12.5$  (b)  $\mu/k_B T = 15.0$ .

#### 参考文献

- 1) G. H. Gilmer and P. Bennema ; J. Crystal Growth, **13/14**, 148 (1972).
- 2) G. H. Gilmer and P. Bennema ; J. Appl. Phys., **43**, 1347 (1972).
- 3) T. Irisawa, Y. Arima and T. Kuroda; J. Crystal Growth, **99**, 491 (1990).
- 4) 塚田 捷編 ; 表面における理論 I, p177 (丸善, 1995)

#### 4. 発表・出版実績または予定

金子豊、樋渡保秋、小原勝彦 日本物理学会分科会、98年9月沖縄  
 金子豊、樋渡保秋、小原勝彦 第12回分子シミュレーション討論会、98年12月筑波  
 金子豊、樋渡保秋、小原勝彦 日本物理学会年会、99年3月広島  
 金子豊、樋渡保秋、小原勝彦、村上透 表面技術 投稿中

分	ECφ施
実	269,175
許	286,800

気相および凝縮相における光化学反応に関する理論的研究  
 (Theoretical Studies on Photochemical Reactions  
 in Gas and Condensed Phases)

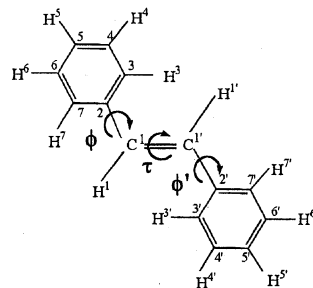
秋田大・工学資源学部      ○天辰 禎晃

【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、非経験的分子軌道計算に基づくスチルベン<sup>1</sup>の電子状態と光化学的挙動の関連性、また、4-ジメチルアミノ、4'-シアノスチルベン (DCS) をはじめとする種々のスチルベン誘導体の電子励起状態の特性と電荷移動状態の生成の関連性の検討を行った。

【スチルベン<sup>1</sup>の光異性化】スチルベン<sup>1</sup>のシストランス光異性化反応は光化学反応の基本的なものの一つとして、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。これらの問題を解決すべく、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、本年度は光異性化にとって重要な配座である、トランス体、シス体、スチルベン<sup>1</sup>の中央の炭素-炭素 2 重結合の部分 (下図の  $\tau$ ) を  $90^\circ$  に振った配座 (振れ型配座)、さらに、無輻射緩和領域における配座の 4 つについて、CASSCF 法による構造最適化や分子内力場の計算などを行い、それに基づいてこれらの配座における電子状態および幾何学的構造の特徴とダイナミクスとの関連性について検討した。なお、計算に用いた基底関数は昨年度と同様のものである。

スチルベン<sup>1</sup>には 7 つの  $\pi$  軌道があるため、14 電子 14 軌道の CASSCF 計算が望ましいが、実際的な計算規模ではないため、現実的な計算規模への縮小の可能性を検討した。CI 計算によって、エネルギー的に低い 2 つの  $\pi$  軌道からの励起の効果は小さいことが分かったので、残りの 5 つの  $\pi$  軌道から 7 つの  $\pi^*$  軌道への励起のみを考慮した 10 電子 12 軌道の CASSCF (以下 (10, 12)CASSCF と略記) を行った。Table I には、トランス体、シス体、振れ型配座のエネルギーおよび主要な CSF を記した。トランス体の第一励起状態圏は  $S_1$  から  $S_3$  の 3 つの状態からなり、それぞれ  $C_{2h}$  の対称性下で  $B_u$ 、 $A_g$ 、 $B_u$  対称性をもっている。 $S_1$  と  $S_2$  状態は 2 つのベンゼン環内の局所的な  $\pi\pi^*$  励起の反対称的、および対称的線型結合によるものに帰属される。また、 $S_3$  状態は HOMO-LUMO の一電子励起によって生じ、エチレンの  $\pi\pi^*$  励起による状態と類似したものである。また、 $S_4$  状態は、2 電子励起状態の特徴付けられ、第一励起状態圏からはエネルギー的に離れた高いところにある。しかし、振れ型配座においては、この状態が  $S_2$  状態になり、HOMO-LUMO の 1 電子励起によって生じる  $S_1$  状態、ベンゼン環内の局所的な  $\pi\pi^*$  励起に由来する  $S_3$ 、 $S_4$  状態とともに第一励起状態圏を構成している。シス体については、 $S_1$  から  $S_4$  状態に関する電子状態的な特徴はトランス体と同様の議論となる。

次に、トランス体およびシス体の  $S_0$ 、 $S_1$  状態の構造最適化を行





った。この際、前述の(10, 12)CASSCF 法の結果を検討したところ、(10, 10) CASSCF 法でも、励起エネルギーなどで定量的には若干悪くなるものの、そのほかの点では、前述のものとは比べ、ほぼ同様の結果が得られることが分かったので、この方法を用いた。S<sub>0</sub> 状態は C<sub>2h</sub> の対称性を有しているが、ベンゼン環の振れ振動に関するポテンシャル曲線はきわめてフラットであるため、S<sub>0</sub> 状態の安定構

Table I Excitation energies and the main CSFs of stilbene by state-averaged (10,12) CASCSCF calculations

	Excitation energy <sup>a)</sup>	main CSFs <sup>b)</sup>
<i>trans-form</i>		
S <sub>0</sub>	0.0	0.907(closed shell)
S <sub>1</sub>	5.194	-0.160(2-7)-0.240(3-7)+0.269(4-4)+0.518(1-3)-0.172(1-1)+0.438(2-1) -0.286(3-1)
S <sub>2</sub>	5.231	-0.249(2-7) +0.165(3-7) +0.516(1-4) +0.277(4-3) +0.293(2-1) +0.448(3-1)-0.124(4-6) -0.121(4-1) -0.120(2-3) -0.117(3-2)
S <sub>3</sub>	5.781	+0.110(1-6)+0.880(1-1) -0.113(5-1)-0.160(4-4) +0.157(3-5) -0.124(3-3) +0.116(4-5)
S <sub>4</sub>	6.271	-0.376(1-7) +0.132(5-7) -0.427(4-1)-0.209(4,1-1',7)-0.178(4,1-1',7)+0.538(1 <sup>2</sup> -1 <sup>2</sup> )+0.116(4-5)
<i>cis-form</i>		
S <sub>0</sub>	0.0 <sup>c)</sup>	0.906(closed shell) + 0.111(3,2-2',5)-0.107(5,1-1',7)
S <sub>1</sub>	5.686	+0.100(2-6) +0.175(3-5) -0.302(4-5)+0.143(3-4) -0.254(3-3)-0.151(4-3) +0.497(1-2)-0.160(5-2) -0.171(1-1) -0.434(2-1)
S <sub>2</sub>	5.807	-0.107(3-6) +0.441(1-5) +0.159(5-5)-0.156(2-4) +0.134(1-3) +0.327(2-3)+0.179(3-2) -0.361(4-2) +0.395(3-1)+0.130(4-1)
S <sub>3</sub>	6.813	-0.124(1-6) +0.108(4-3)+0.154(1-2) +0.876(1-1)
S <sub>4</sub>	7.077	0.142(4-7) +0.140(1-5)+0.224(1-4)-0.409(1-3) -0.150(5-3) +0.120(4,1-3',7)+0.120(5,4-3',7) -0.141(3-1) +0.347(4-1)+0.117(5,1-1',7) +0.109(1 <sup>2</sup> -1',7) +0.157(4,1-1',3) +0.107(5,4-1'3) +0.416(1 <sup>2</sup> -1 <sup>2</sup> ) -0.137(5 <sup>2</sup> -1 <sup>2</sup> )
<i>twisted form</i>		
S <sub>0</sub>	2.627 <sup>c)</sup>	0.648(closed shell) -0.177(1 <sup>2</sup> -1',7) -0.172(5,1-1',7) + 0.115(4,1-1',6)-0.563(1 <sup>2</sup> -1 <sup>2</sup> ) -0.140(5,1-1' <sup>2</sup> )
S <sub>1</sub>	5.857	+0.844(1-1) +0.228(5-1) +0.107(1 <sup>2</sup> -1',6) -0.160(4,1-1' <sup>2</sup> ) -0.138(5,4-1' <sup>2</sup> )
S <sub>2</sub>	5.903	0.630(1 <sup>2</sup> -1' <sup>2</sup> ) +0.179(1 <sup>2</sup> -1',7)-0.101(1 <sup>2</sup> -1',5) +0.597(1 <sup>2</sup> -1' <sup>2</sup> ) +0.155(5,1-1' <sup>2</sup> )
S <sub>3</sub>	6.093	0.337(1-7) -0.114(4,1-7' <sup>2</sup> )-0.118(1 <sup>2</sup> -6',7)-0.162(1-5) +0.116(1-3)+0.235(1-1')-0.347(5-1) -0.121(4,1-1',7) +0.132(5,1-1',6) -0.348(1 <sup>2</sup> -1',6) +0.101(5,1-1',6) +0.102(5 <sup>2</sup> -1',6) -0.169(1 <sup>2</sup> -1',4) +0.427(4,1-1' <sup>2</sup> )
S <sub>4</sub>	6.109	-0.129(1 <sup>2</sup> -7' <sup>2</sup> ) +0.313(1-6) -0.102(4,1-6',7) +0.150(1-4) +0.392(4-1) +0.129(5,1-1',7)-0.286(1 <sup>2</sup> -1',7) -0.157(4,1-1',6) -0.223(4,1-1',6) +0.138(1 <sup>2</sup> -1',5)-0.110(1 <sup>2</sup> -1',3) +0.200(1 <sup>2</sup> -1' <sup>2</sup> )-0.389(4,1-1' <sup>2</sup> ) -0.147(5 <sup>2</sup> -1' <sup>2</sup> )

a) Units are given in eV.

b) The CSFs of which absolute values of CI coefficients are greater than 0.1 are listed. Seven occupied  $\pi$ -orbitals and the lowest seven unoccupied  $\pi^*$ -ones in the order of energy are designated by 7,6,5,4,3,2,1(HOMO),1'(LUMO),2',3',4',5',6',7', respectively.

1-11' in the parenthesis, for instance, indicates the CSF of single excitation from orbital 1 to 1'.

c) The energy relative to that of *trans-form* in S<sub>0</sub> is 0.302 eV.

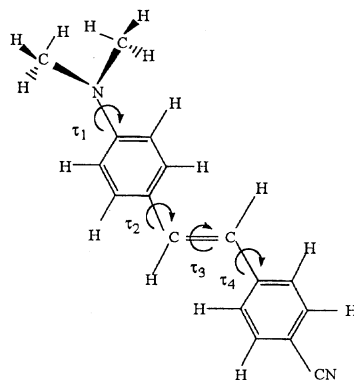
造が  $C_{2h}$ 、 $C_2$  あるいは  $C_1$  のどれであるかという特定よりも、この振れ振動がかなり非調和性の高い振動であるということに重点をおいて計算結果を解釈すべきであると考えられる。また、 $S_1$  状態は 2 つのベンゼン環の大きさが異なって最適化され、高々  $C_s$  の対称性しか有していないことが分かった。さらに実験結果との直接的な比較のため、 $S_0$ 、 $S_1$  状態の分子内力場の計算を行った。また、その同位体効果についても調べた。これらについては、赤外およびラマンスペクトルとのよい一致をみた。

シス体についても、同様の最適化を行ったが、 $S_0$  状態は RHF 法による結果と基本的に変わることはなかった。また、 $S_1$  状態に関しては、シス体のフランク-コンドン領域近傍での最適化構造は見つからず、これは実験的にシス体の  $S_1$  状態のスペクトルが観測されず、直ちに無輻射遷移を起こしてしまうことと関係していると考えられる。

Table I の振れ型配座における  $S_0$  と  $S_1$  状態のエネルギー差はかなり大きい。これは、単にエチレン的な 2 重結合が  $90^\circ$  だけ振れただけでは、シストランス光異性化における無輻射緩和は起こらず、これ以外の内部自由度も重要であることを示唆する。

以上の成果は(4)~(6)に論文として、公表および投稿中である。

【DCS の電荷移動状態】 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ゾニトリル (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。本年度は DCS およびその 4 つの振れ型配座 (右図参照) について 3 電子励起まで考慮に入れた CI 計算を行い、その結果を用いて、



Onsager の反応場モデルに基づく極性溶媒中における各状態の安定化度の見積もりを行った。Table II には、DCS の各配座におけるエネルギー、双極子モーメント、Onsager の反応場モデルによる水溶液中における安定化エネルギーを差し引いた後の (自由) エネルギーを示した。 $S_0$  平衡配置における  $S_1$  状態はかなり安定化されている。これは  $S_0$  と  $S_1$  状態の双極子モーメントの差を反映したものであるが、これは  $S_1$  状態からの蛍光がレッドシフトするという実験事実とよく対応している。また、ジメチルアニリノ基が振れた、すなわち  $\tau_2$  振れ型配座の DCS の  $S_4$  状態の双極子モーメントはかなり大きなものであるが、このため、水溶液中ではかなり安定化され、この見積もりでは、水溶液中における大域的な極小になっている。この見積もり結果もまた、極性溶媒中において DCS は前述のものよりもさらにレッドシフトした別タイプの蛍光が観測されるという実験事実と対応している。これらの議論の妥当性を示すため、溶媒効果を取り入れた電子状態計算を行ったところ同様の結論が得られた。孤立分子の電子状態計算の結果と Onsager の反応場モデルとを組み合わせ、極性溶媒中における自由エネルギーを見積もる方法は、溶媒効果を取り入れた電子状態計算が行われるようになった現在の状況では、一般には信頼性のある方法であるとはいえないが、DCS の  $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow \tau_2$  振れ型の  $S_1$  (極性溶媒中) の反応過程のように双極子モーメントの変化が顕著な場合には、DCS の孤立分子自体の計算規模の大きさから考えて、溶媒効果を取り入れた電子状態計算を行わなくても、有効な見積もり方法であるといえる。以上の成果は(7), (8)に論文として、公表および投稿準備中である。

【その他のスチルベン誘導体の電子励起状態】

前述の DCS は典型的な push-pull 型のスチルベンであるが、pull 型、push 型、pull-pull 型、push-push 型などのスチルベンについても同様に大きな双極子モーメントを持った電子励起状態が存在し、極性溶媒中で、大域的な極小エネルギー値は取らないものの、かなり安定化するという予備的な計算結果が得られた。このような状態はスチルベノイド系分子の  $\pi$  共役電子系の特性と密接に関連すると考えられ、今後の検討課題としたい。

【研究成果の発表】

- 1) 天辰、化学反応討論会、東京、1998年5月。
- 2) 天辰、理論化学討論会、岡崎、1998年6月。
- 3) 天辰、分子構造総合討論会、松山、1998年9月。
- 4) Y. Amatatsu, THEOCHEM 416 311-316 (1999).
- 5) Y. Amatatsu, submitted.
- 6) Y. Amatatsu, submitted.
- 7) Y. Amatatsu, Theo. Chem. Acc. in press.
- 8) Y. Amatatsu, in preparation.

Table II Energy differences (in eV) and dipole moments (in Debye) at *trans* and twisted conformations of DCS.

	<i>trans</i>	$\tau_1$ -twisted	$\tau_2$ -twisted	$\tau_3$ -twisted	$\tau_4$ -twisted	
S <sub>0</sub>	$\Delta E_1^{*aa}$	0.0	0.880	0.250	3.675	0.915
	$\Delta E_1^{*ab}$	0.0	0.935	0.278	3.740	0.927
	$ \mu_{\perp} $	7.243	5.914	6.617	5.636	6.975
S <sub>1</sub>	$\Delta E_1^{*aa}$	5.030	6.290	5.715	4.866	5.831
	$\Delta E_1^{*ab}$	4.527	6.106	5.739	4.242	5.770
	$ \mu_{\perp} $	14.575	10.532	6.696	15.832	8.478
S <sub>2</sub>	$\Delta E_1^{*aa}$	5.372	6.799	6.016	7.486	5.997
	$\Delta E_1^{*ab}$	5.294	6.795	5.920	7.582	6.005
	$ \mu_{\perp} $	8.779	7.316	9.107	4.678	7.065
S <sub>3</sub>	$\Delta E_1^{*aa}$	5.465	6.955	6.417	7.588	6.342
	$\Delta E_1^{*ab}$	5.395	6.983	6.340	7.721	6.060
	$ \mu_{\perp} $	8.645	6.588	8.785	3.195	11.934
S <sub>4</sub>	$\Delta E_1^{*aa}$	6.498	7.763	6.723	7.728	6.858
	$\Delta E_1^{*ab}$	6.198	7.771	4.138	7.779	4.792
	$ \mu_{\perp} $	12.161	7.054	29.569	6.015	26.632
S <sub>5</sub>	$\Delta E_1^{*aa}$	6.544	7.916	7.182	7.740	7.320
	$\Delta E_1^{*ab}$	6.398	7.931	6.973	7.829	6.007
	$ \mu_{\perp} $	9.944	6.918	10.961	4.922	21.682

a)  $\Delta E_1^{*aa}$  is estimated by the equation :  $\Delta E_1^{*aa} = E_1^{*aa} - E_0^{*aa}$

b)  $\Delta E_1^{*ab}$  is estimated by the equation :  $E_1^{*ab} = (E_1^{*aa} \cdot E_1^{*bb}) \cdot (E_0^{*aa} \cdot E_0^{*bb})$

and  $E_1^{*ab} = (\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1) \times |\mu_{\perp}|^2 / (4\pi \epsilon_0 \rho^3)$  where  $\epsilon = 78.5$  for water, and  $\rho = 4.6 \text{ \AA}$  for the radius of cavity of DCS taken from Ref.15. It is assumed that  $\rho$  is constant for all conformations.

分	EC2 施
実	55,480
許	55,200

## 異方的超伝導体の Josephson 効果

Josephson effect in anisotropic superconductors Title

○田仲由喜夫、田沼慶忠、山城昌志、吉田巨克（新潟大自然）

### 1) 研究目的

d 波の超伝導体の著しい特徴は、従来の BCS 超伝導体とは異なって、準粒子の励起がフェルミ面上いたるところで有限のエネルギーギャップを持つのではなくて、フェルミ面上で線状の零点をもち、さらに準粒子の感じるペアポテンシャルの位相（符号）が変化をするということである。こうした d 波超伝導体のもつもっとも重要な性質は、バルクの状態を終端させることにより現われる準粒子の干渉効果であり、トンネル効果やジョセフソン効果に顕著な影響を及ぼす。

### 2) 計算手法

おもにボゴリューボフ方程式という、超伝導状態におけるシュレーディンガー方程式にあたる方程式を、自由電子モデルと格子モデルを用いて計算した。数値計算においては、数値対角化法、グリーン関数法のプログラムを用いた。

### 3) 研究成果

#### (1) 高温超伝導における界面現象

現実のサンプルでは、界面には乱れの効果が必然的に存在する。ゼロバイアスコンダクタンスピークを実験の実験と比べるためには、さらに界面のラフネスも重要である。そこで私は大学院生の田沼氏らとともにタイトバインディングモデルを拡張して界面における原子尺度での乱れの効果がいかに局所状態密度などに影響を与えるのかを調べてきた。さらに田沼氏らと共同することで、 $t$ - $J$  モデルにおける表面の状態密度の計算を行った。高温超伝導体においては、キャリアのドーピングによって絶縁体の近傍の異常な金属状態から、フェルミ流体的な金属状態へクロスオーバーし、物性がかなり変化することが知られている。表面における状態密度、また表面で誘起される  $s$  波成分のペアポテンシャルがドーピング量によっていかに変化していくのが明確にされた。さらに最近では田沼氏は小形助教授（東京大）によって提案された新しいノードレスの超伝導状態（ $d+s$  状態）における表面の計算も行っている。この状態は、バルクの状態は大きなギャップを持つにも関わらず表面では低エネルギーに束縛状態をもつという新奇なものである。

#### (2) トリプレット超伝導体・非ユニタリー状態の界面現象の研究

重い電子系  $UPt_3$ 、あるいは  $Sr_2RuO_4$  においては、これまでの超伝導状態とは異なったトリプレットの対称性をもつ超伝導状態の可能性が有力視されている。こうした超伝導体のトンネル効果、ジョセフソン効果でどのような現象が予測されるのかを解明するのは重要な問題である。大学院生の山城氏とともに、トリプレッ

ト超伝導体／常伝導体接合系のトンネル効果の研究を行った。特に非ユニタリー状態で期待される残留状態密度がトンネル効果に深刻な影響を与えることも解明された。またゼロバイアスのピーク、ギャップ構造がいかに現われるのかを調べることが対称性解明の上で重要であることも明らかになってきた。特にペアポテンシャルの空間変化をセルフコンシステントに決定した点が重要な成果である。さらに強磁性／超伝導接合系における新しいコンダクタンス公式も研究して、アンドレーフ反射の持っている遡及性がいかに壊されていくのかを解明した。これらの成果を  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の入った接合系に適用して、クーパー対のユニタリー性がいかにコンダクタンスに影響するのかを解明した。

#### (3) 時間に依存したジョセフソン電流及び準粒子電流

これまでの私の研究は、平衡状態の d 波超伝導体／絶縁体／超伝導体接合系を対象にしてきた。これらの研究を発展させて、時間に依存した過程、すなわち A.C. ジョセフソン効果を研究した。また、2つの超伝導体の間を流れる準粒子電流も求めた。その結果、BCS 超伝導体 (s 波超伝導体) のジョセフソン接合では期待されない負性抵抗の可能性が理論的に予測された。さらに一般の条件でこのような奇妙な現象が生じるのかを明らかにしていきたい。この研究は大学院生の吉田氏が集中的に行っている。

#### 4) 発表論文

- [1] Y. Tanuma, Y. Tanaka, M. Yamashiro and S. Kashiwaya, *Phys. Rev.* **57** (1998) 7997-8008.
- [2] M. Yamashiro, Y. Tanaka, Y. Tanuma and S. Kashiwaya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 3224-3233.
- [3] M. Yamashiro, Y. Tanaka and S. Kashiwaya, *J. Phys. Chem. Solids*, **59** (1998) 2085-2087.
- [4] Y. Tanuma, Y. Tanaka, M. Ogata and S. Kashiwaya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 1118-1121.
- [5] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, *Phys. Rev. B, Rapid Communications*, **58** (1998) 2948-2951.
- [6] M. Yamashiro, Y. Tanaka and S. Kashiwaya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 3364-3367.
- [7] 田仲由喜夫、柏谷聡, *日本物理学会誌* **53** (1998) 911-917.

分 ED5 施
実 23,818
許 20,000

(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)

1. 研究目的・内容

(I) 分子型モデル Hénon-Heiles potential, ひし型 potential など) の古典、量子カオスの広範な研究を目指す。(1) 各モデル毎に多数の周期軌道を捜し出し、それらを分類する。(2) それらの Monodromy Matrix の Residue の振舞いをエネルギーの関数として求め、その振舞いからそれぞれの軌道の安定性について調べる。又可能な限り、多種の周期軌道の Bifurcations をも調べるつもりである。

(II) 強磁場下の  $H_2^+$  イオンの古典、量子カオス広範な研究を目指す。任意の磁気量子数  $m$  に対して、強磁場下では even  $z$ -parity states の場合、十分深い adiabatic potential を持つことになる。従って、強磁場下では極めて多数の振動状態が存在することになり、振動レベル統計など量子カオスの研究が初めて可能になる。しかし、強磁場下では  $H_2^+$  のカオスの研究は世界では、今の所、全く行われていないのが現状である。以下の目的で研究を行う。(1) 強磁場下の  $H_2^+$  古典カオスの研究 (イ) 磁場の強さに対する chaos の度合の変化を Poincaré surface of section を使って調べる。(ロ) いくつかの重要な古典軌道を見出し、エネルギーの関数として residue を計算して、その軌道の安定性を調べる。(ハ) 量子条件によるエネルギー計算をする。(2) 強磁場下の  $H_2^+$  の量子カオスの研究 (イ) 任意の  $m$  に対する (even  $z$ -parity states の場合) 多数の adiabatic potential を計算する。(ロ) 量子振動スペクトルの計算をする。(ハ) 振動レベル統計が磁場の強さによってどう変化するかを明らかにする。

2. 研究方法・計算方法

Hénon-Heiles model の Hamiltonian は

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

そして磁場中の  $H_2^+$  の Hamiltonian は

$$H = \frac{1}{2}(p_\rho^2 + p_z^2) + \frac{L_z^2}{2\rho^2} + \frac{1}{8}\rho^2 - (\rho^2 + (z + z_0)^2)^{-\frac{1}{2}} - (\rho^2 + (z - z_0)^2)^{-\frac{1}{2}} + \frac{1}{2z_0} (= E)$$

である。 $2z_0$ としては量子力学的に我々が詳細な数値計算で別に求めた磁場の強さに対する平衡核間距離を使う。これらのHamiltonianから得られる運動方程式を数値的に解いて、上に示した2つのこと(I)と(II)を明らかにしていく。実際の計算に際して、メインプログラムは新規作成したものを使うがその中に必要なRunge-Kutta-Gill法、行列計算等のサブルーチンは分子研ライブラリーの標準プログラムを使用する。

3. 研究成果

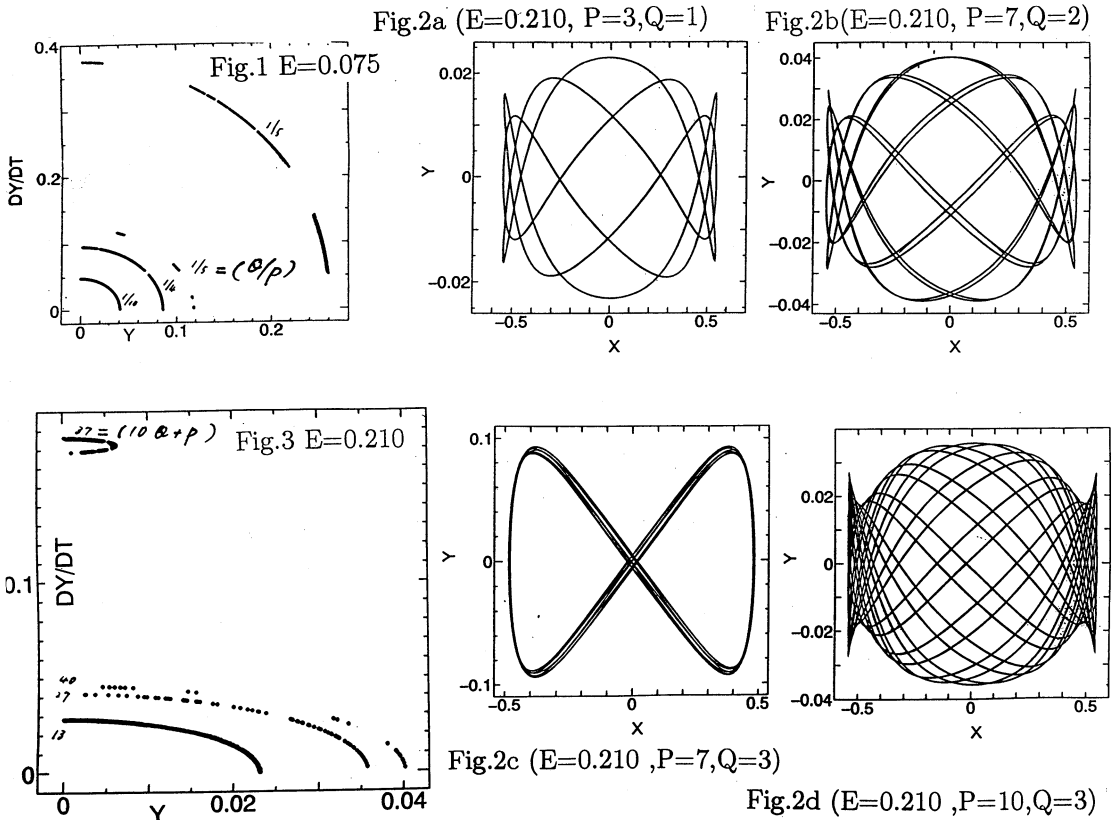
この計算を通じて、いくつかの重要な結論を得たが、限られた紙面のため、ここでは、図を使って、結果だけを簡単に説明します。(I)に関して:(1) Hénon-Heiles potentialに関する結果の一部をまず最初に以下に記述します。我々は特定の周期軌道をEnergy E と Winding number P/Q で指定する。我々の第一の目標は出来る限り多くの周期軌道を見付け出して、それを分類することである。そのためには、いくつかのエネルギーに対するポアンカレ断面を計算して、その断面を詳細に調べる必要がある、それらの結果を見つ本格的に数多くの周期軌道を計算した。そして、いくつかの特定の周期軌道の初期値の分布状態を求めた。しかし、こ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  $E=0.075$  に対する特定の3つの周期軌道の初期値の分布状態を示している。Fig.2a~Fig.2d は  $E=0.210$  のポアンカレ断面を基にして、計算された特定の4つの周期軌道を示している。Fig.3はそれらの4つの周期軌道の初期値の分布状態を示している。

(II) に関しては多数の結果の一部で、もっとも重要な結果のみを示す。磁場の強さと共に、 $H_2^+(\gamma_g \text{ state})$  が antibonding state から bonding state に変わっていく様子が明確に前と同様に、再確認されている。つまり、結論として、 $0.1 \leq \gamma \leq 0.2$  ( $\gamma=1$  は  $2.35 \times 10^9$  Gauss を意味する) で状態が変わっていることになる。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、日本物理学会 第53回年会 1998年3月31日 日本大学
- (2) 尾崎、日本物理学会・応用物理学会 中国四国支部例会 1998年8月1日 鳴門教育大学 "結晶中のカオス : Hénon-Heiles Potential"
- (3) 尾崎、日本物理学会・応用物理学会 中国四国支部例会 1998年8月1日 鳴門教育大学 "結晶中のカオス : Diamond Potential"
- (4) 尾崎、日本物理学会 1998年秋の分科会 1998年9月27日 琉球大学
- (5) J. Ozaki, " $\gamma_g$  state of  $H_2^+$  Ion in Strong Magnetic Field" Progress of Theoretical Physics 投稿予定



## 分子および分子集合体の構造と物性の研究

分	ED7	施
実	141,019	
許	160,000	

Theoretical Study of Structure and Properties of Molecules and  
Molecular Systems

○北浦和夫、麻田俊雄、池田徹、永吉奏、平尾和之、安達知浩、大澤篤史、真柴博文、永田孝一、松田茂樹（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なもので、全電子計算の精度を維持しつつ計算時間が極端に短くてすむという利点がある。また、MO-MC シミュレーションに用いるプログラムは、パラレル処理が可能なオリジナルのものを用いている。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. ポリペプチド中のアミノ酸残基間相互作用の理論的解析

すでに我々は、分子軌道法を用いて巨大分子の構造計算を行うためにフラグメント法を提案した。これを用いてタンパク質の構造及び反応の遷移状態を求め酵素反応の機構を解明するための研究を進めている。タンパク質の構造を量子論的に計算する方法のめどは立ったが、単なる構造計算だけではなくタンパク質がとりうる多数の配座のうちで、その安定性を解析するための方法が見つかれば、タンパク質の構造の理解に役立つものと思われる。本研究では、ポリペプチドのモデル分子について、分子内相互作用を解析するためにフラグメント法を用いアミノ酸2量体について主鎖と側鎖の相互作用を解析した。残念ながらコンフォメーションとエネルギーの関係を明確に対応付けるには至っていない。しかしながら、立体反発を量子論に基づいて定義できないかと考え、分子間相互作用エネルギーとファンデルワールス半径との対応を調べたところ、交換反発エネルギーが原子のサイズや硬さなどの特徴を反映していることを明らかにした。



### 3-2. 有機結晶構造の理論的研究

分子性結晶のパッキング構造を計算化学的に予測する方法は現在のところ見つかっていない。そこで任意性のあるパラメーターを一切含まない*ab initio* MO法による結晶計算を行った。MP2/6-31+g\*レベルで格子エネルギー最適化法を用いてCl<sub>2</sub>結晶(Cmca)の構造計算を行ったところ、格子定数がa:6.31 (6.24) Å, b:4.54 (4.48) Å, c:8.39 (8.26) Å, 分子配向θ:58(58.2)° となり実験値(括弧内)と非常によく一致した。これにより*ab initio* MO法を使った結晶構造計算が有望であることが示せた。また結晶中の分子がとるパッキングの要因を分子間相互作用エネルギーから考察し、dispersion energyの異方性がCl<sub>2</sub>分子の異常なパッキングの原因であることを明らかにした。

### 3-3. N<sub>2</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> クラスターのプロトン移動に関する理論的研究

N<sub>2</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> クラスターにおいてプロトンが一方のNH<sub>3</sub>に局在したC<sub>3</sub>対称をとるのか、もしくは水素結合の中心に存在するC<sub>3h</sub>対称をとるのかについては明らかにされていない。理論計算からはC<sub>3</sub>対称であることが、実験からはC<sub>3h</sub>対称であることが報告されている。構造最適化によって得られた2つの対称構造に0点エネルギーの補正を行ったところ遷移状態として得られるC<sub>3h</sub>対称構造のほうが安定である結果を得た。すなわち、この系ではプロトンの運動に量子論的取り扱いが必要不可欠であるということを示している。幸い結合に関するN-H伸縮の基準振動は他の振動とのcouplingが非常に小さいため、N-N結合に沿ってプロトンの1次元量子モデルを適用した。反応座標にそったポテンシャル曲線から、エネルギー固有値および固有状態を計算し、プロトンの存在確率を求めた。その結果基底状態で、C<sub>3h</sub>対称構造をとり第1励起状態でC<sub>3</sub>対称構造をとることを明らかにした。これは、実験的に支持されているC<sub>3h</sub>対称構造と一致する。さらに、本系に1次元量子ダイナミクスを適用し波束の時間発展を追った結果、プロトンの振動数はおよそ1080cm<sup>-1</sup>となり、C<sub>3</sub>対称構造に対して行った*ab initio*計算の振動数解析の結果2895cm<sup>-1</sup>よりもかなり低波数にシフトすることが分かった。

### 3-4. ホー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

CH<sub>3</sub>OH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1-7,9) クラスターにおいてメタノールのヒドロキシル基伸縮振動の振動数シフトに対する外部場の影響を解析した。その結果ヒドロキシル基のクリティカルポイントにおける誘導電荷が振動数シフトと1次の直線関係にあり、また大きく2つのグループに分けられることが分かった。一つはダブルサイクリック型の構造をもつグループであり、もう一方はそれ以外の構造である。さらにクリティカルポイントにおける電場と振動数シフトについても解析した。その結果ヒドロキシル基に平行な成分のみが振動数シフトと1次の直線関係があることが分かり、振動数シフトが外場特に電場による影響と密接に関係していることが分かった。

## 4. 発表・出版実績または予定

西本、麻田 1998 分子構造総合討論会、1998年9月16日松山;

北浦 1998 日本化学会秋季年会、1998年9月15日松山;

渡邊、麻田、Phys.Chem., **237**, 81-90 (1998);

麻田、加藤、北浦、J.Mol.Struct.(Theochem), **461-462**, 493-502 (1999).

分	ED8	施
実	118,897	
許	120,000	

## 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（名大人間情報）、C.H. Suresh（名大人間情報）、松原世明（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) Pd-Co 異核二核錯体でのカルボニル挿入、2) 多核遷移金属錯体での電子移動、3) 鉄ホスフェニウムカチオン錯体での 14 族元素配位子の転移反応挙動などである。

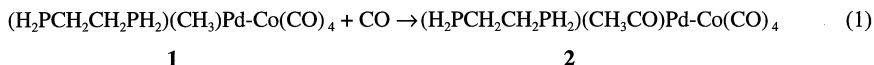
### 2. 研究方法・計算方法

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

#### 1) Pd-Co 異核二核錯体のカルボニル挿入反応

異なった遷移金属原子からなる異核多核錯体では、2種類の金属が配位子におよぼす異なった電子的因子が複合的に反応性に効果を与えると期待される。そのような反応の機構と電子的効果を調べるために、次の異核二核錯体でのカルボニル挿入による C-C 結合生成反応について密度汎関数法を用いた理論的検討を行った。この反応は、福岡、平野、小宮らによって (*Chem. Lett.* 377 (1997)) 実験的に検討されている系のモデルである。



実験事実を基に考えると、次の3つの反応経路を検討する必要がある。a) CH<sub>3</sub> が Pd から Co へ移動し、新たにできた Co-CH<sub>3</sub> 結合へ CO が挿入する、b) Co に配位した CO が Pd へ移動し、Pd 上で Pd-CH<sub>3</sub> 結合へ挿入する、c) Pd 上の CH<sub>3</sub> と Co 上の CO が直接 CC 結合を作るという3つである。計算の結果、経路 b も経路 c も経路 a より 6kcal/mol 以上大きな活性化エネルギーを必要とする。より起こりやすい経路 a の定常点の構造と相対エネルギーを図1に示す。反応経路 a では、まず、CH<sub>3</sub> 基の Co への移動が起きる。次に、中間体 3 において、架橋もしくは末端 CO が Co-CH<sub>3</sub> 結合へ挿入し CH<sub>3</sub>-CO 結合ができる。図1には架橋 CO の場合の構造のみを示してある。CH<sub>3</sub> 基転位は 15.4kcal/mol の活性化エネルギーを、挿入反応は架橋 CO、末端 CO ともに 13.8kcal/mol の活性化エネルギーを必要とする。最終生成物へは、Co 上の CH<sub>3</sub>CO 基が Pd へ転位する必要がある。配位不飽和な 4 に CO が配位した後、この転移が 6kcal/mol の活性化エネルギーで起きる。

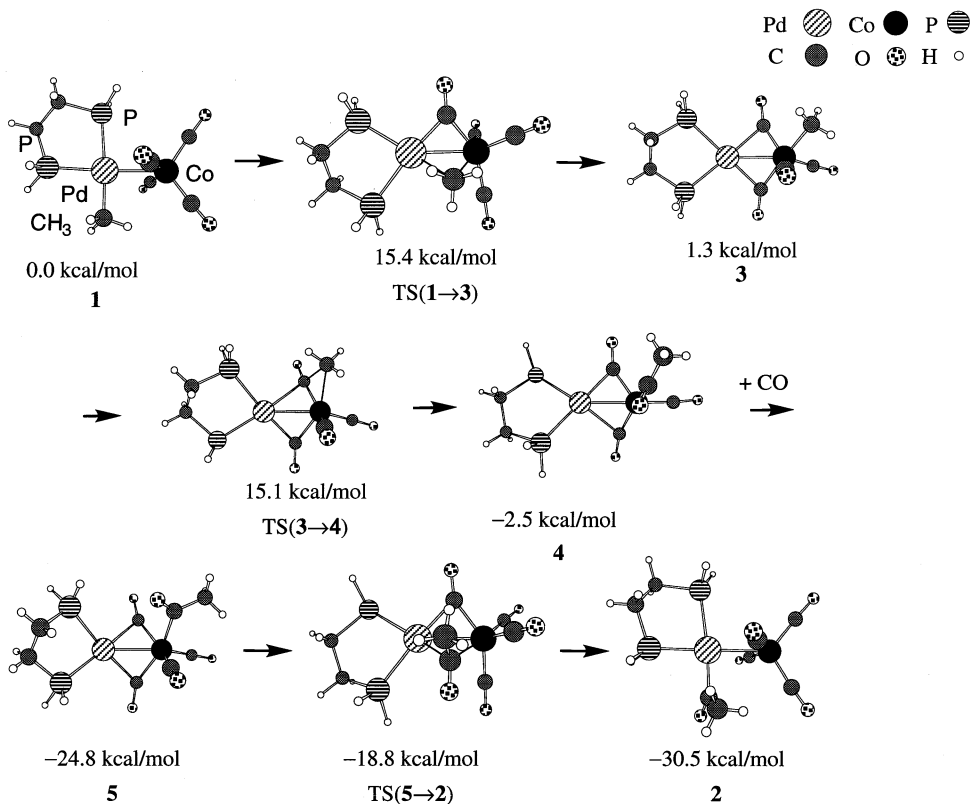
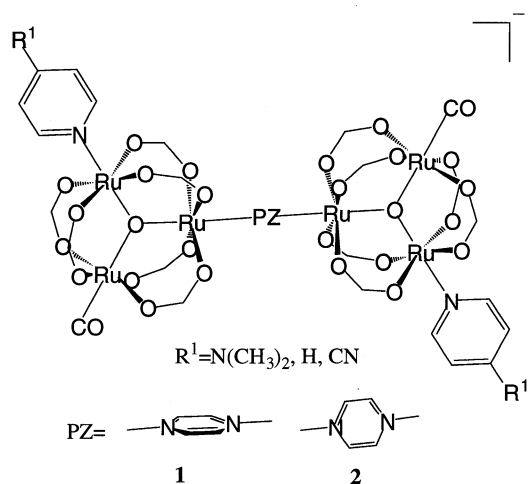


図1. 反応1で最も有利な反応経路の最適化構造と相対エネルギー (B3LYP)

このように、COの配位した5配位のPd錯体が存在せず、また、直接のC-C結合生成も起こりにくいので、Co上での挿入反応が最も有利である。構造から明らかなように、挿入するもの以外のカルボニル基は、配位不飽和な中間体や遷移状態でPdとCoを架橋することによって反応系を安定化させる役目を果たしている。

## 2) 多核遷移金属錯体での電子移動

電子移動反応は多核遷移金属錯体の重要な素反応の一つである。ここでは、伊藤らによって (Science, 277, 660 (1997)) 実験的に研究された、Ruの三核クラスターがピラジンで架橋された系  $\{[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-RCO}_2)_6(\text{CO})(\text{L})_2(\mu_2\text{-pz})]\}^-$  における三核クラスター間の電子移動反応を検討した。実験的には、electronic coupling matrix element ( $H_{AB}$ )が、 $\text{L}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ では大きく、 $\text{L}=\text{CN}$ では小さいことが報告されている。ここでは、この電子移動反応の機構と配位子の効果の理論的検討を試みた。計算では、右に示す二つのモデル1、2を用いて、二つのadiabatic stateのエネルギー差の1/2として $H_{AB}$ を求めた。架橋ピラジンがRu平面と同一平面にある2の結



果を表1に示す。架橋ピラジンがRuと同一平面にある構造1(中性クラスターのX線構造に対応)の場合(ROHF/Iレベルで $H_{AB}=33\text{cm}^{-1}$ )と比べて、2の $H_{AB}$ は10倍以上大きい。このことは、電子移動がピラジンの $\pi^*$ 軌道を通して起きていることを示している。しかしながら、 $H_{AB}$ に対する置換基効果は再現されておらず、計算・実験の両面において $H_{AB}$ に関する再検討が必要である。

表1 構造2での electronic coupling matrix element ( $H_{AB}$ ). 単位は  $\text{cm}^{-1}$

		R <sup>1</sup>		
		N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CN
calc.	ROHF/I	390	398	405
	ROHF/II		526	539
	ROHF/III		466	491
exp.		2180	2060	1310

Basis set I: LANL2MB. Basis set II: Ru LANL2DZ  
C,N,O,H 3-21G. Basis set III: Ru LANL2DZ +  
diffuse d, C 6-311G, N,O 6-311G(d), H 31G

### 3) 鉄-ホスフェニウムカチオン錯体での14族元素配位子の転移反応挙動

下のスキームに示した、鉄ホスフェニウム錯体での、Fe原子からホスフェニウム配位子のPへのメチル基(E=C, R=H)シリル基(E=Si, R=H)、スタニル基(E=Sn, R=H)の1,2転位、および、EからPへのメチル基の1,3転位(E=C, Si, or Sn, R=CH<sub>3</sub>)についてB3LYP法を用いて比較検討した。その結果を図2に示す。図3には、メチル基の1,2

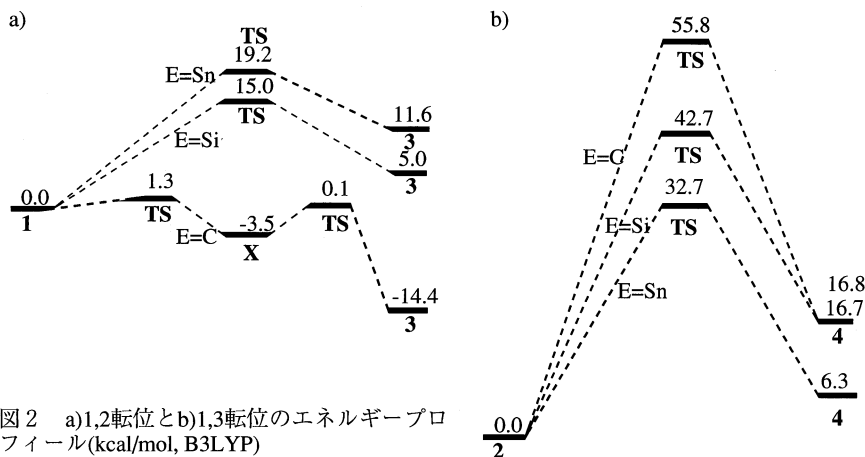
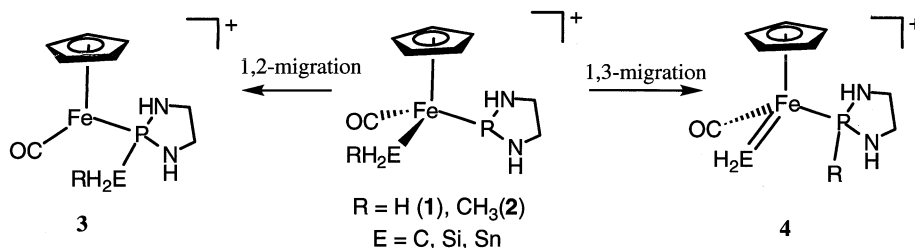


図2 a)1,2転位とb)1,3転位のエネルギープロフィール(kcal/mol, B3LYP)

転位の構造変化と  $\text{SnH}_2$  からのメチル基の 1,3 転位の遷移状態の構造を例として示す。メチル基の 1,2 転移は中間体を経由する 2 段階反応機構であり、メチル基と Fe との相互作用を残した中間体 (X) を通る。生成物では、窒素非共有電子対が Fe に配位している。一方、シリル基やスタニル基の 1,2 転移は 1 段階で進む反応であり、その遷移状態は X に似た 3 中心構造を持つ。メチル基転移ほどではないが、活性化エネルギー (15.0 kcal/mol と 19.2kcal/mol) は小さく、起こりうる反応である。ホスフェニウム配位子のリンには空軌道が拡がっており電子論的には妥当な結果である。一方、原子 E から P へのメチル基の 1,3 転移の活性化エネルギーは大きく、1,2 転移よりも困難な反応である。1,3 転移のうち  $\text{E}=\text{Sn}$  の反応が、熱力学的にも速度論的にも最も容易である。これらの傾向は、反応において生成する結合および切断される結合の強弱や  $\text{CH}_2$ 、 $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SnH}_2$  の安定性などによって理解することができる。

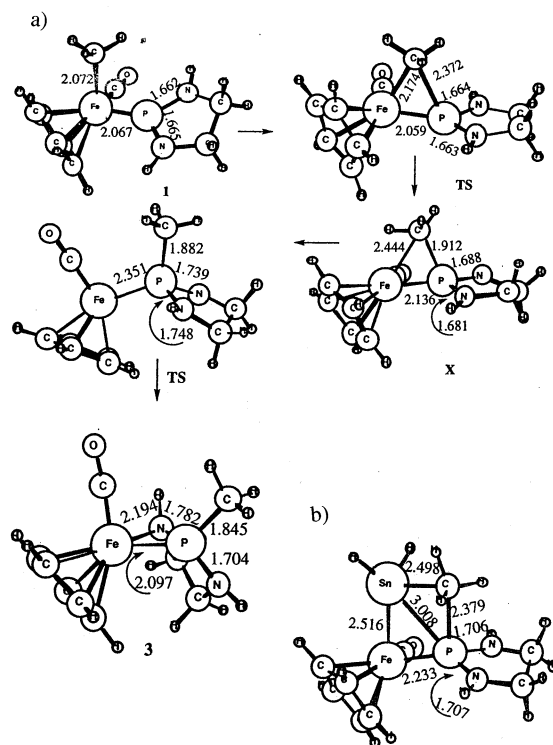


図3 メチル基の a)1,2 転位(R=H、E=C)の定常点の構造と b) $\text{SnH}_2$  から P への 1,3 転位(R=CH<sub>3</sub>、E=Sn) の遷移状態の構造 (単位はÅ)

#### 4. 発表・出版実績または予定

Kulkarni, 古賀, *J. Phys. Chem.*, 102, 5228 (1998).

蒔田、瀧瀬、安藤、二宮、古賀, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 5764 (1998).

松原、古賀、Musaev、諸熊, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 12692 (1998).

Kulkarni, 古賀, *J. Mol. Struct. (TheoChem)*, 461-462, 297 (1999).

市嶋、福永、古賀, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 461-462, 429 (1999).

古賀, *Theor. Chem. Acc.*, 印刷中

六車、古賀、畠中、三上、田中, *J. Am. Chem. Soc.*, 印刷中

蒔田、瀧瀬、二宮、古賀, 日本化学会誌、印刷中

Suresh, 古賀, *Inorg. Chem.*, 投稿中

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

Suresh, Gadre, 古賀, 分子構造総合討論会、松山、1998、9月

Suresh, 古賀, 有機金属化学討論会、東京、1998、9月

古賀, "In the frontiers of quantum chemistry and chemical reactions", Atlanta, 1999、5月

分 ED9 施  
実 37,687  
許 40,000

## 分子の構造と電子状態に関する理論的研究

Theoretical Studies of Structure and Electronic States of Molecules

○松澤秀則（千葉工大）

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、「Tetracyanobenzene(TCNB)錯体の励起状態に関する理論研究」について報告する。なお、他に「Perylene-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」、「硫黄原子を含む星間分子の生成過程に関する理論研究」を行った。

### 「Tetracyanobenzene(TCNB)錯体の励起状態に関する理論研究」

#### 1. 研究目的・内容

テトラシアノベンゼン(TCNB)を電子受容体とし、芳香族炭化水素を電子供与体とする電荷移動錯体は1960年代に岩田末廣らにより発光スペクトルの観測とその理論研究が行われ、最低励起三重項および三重項状態の挙動がある程度明らかにされた。ただし当時はまだコンピューターも現在に比べて未発達であり、励起状態に対しての分子軌道計算は半経験的方法に基づく1電子励起CI計算であり、また幾何構造は、X線結晶構造解析の結果をもとに仮定されたものであった。そこで近年の計算機能力飛躍的な進歩およびソフトウェアの改良を鑑み、30年間発展のなかったTCNB錯体の構造や電子状態の詳細な理論研究を非経験的分子軌道理論を用いて行い、特に励起状態における動的挙動(反応性など)に関する新しい知見を得ることを目的として研究を計画した。

平成10年度は、芳香族炭化水素のうちベンゼン(Bz)、トルエン(Tl)およびヘキサメチルベンゼン(HMB)を選び、それぞれのTCNB錯体の基底状態ならびに最低励起三重項状態の構造最適化を行い、幾何構造および電子状態に対する計算方法と基底関数の依存性について調べた。

#### 2. 研究方法・計算方法

Bz-TCNB, Tl-TCNB, HMB-TCNBの各錯体とその構成分子(Bz, Tl, HMBおよびTCNB)の基底状態および最低励起三重項状態における最安定構造を求め、構造と安定化エネルギーに対する計算方法と基底関数の依存性を調べた。基底関数として、錯体に対してはSTO-3G, STO-6G, 3-21G, 6-31G, 6-31G\*, Double-Zeta+Polarization(DZP)を選び、基底状態は制限Hartree-Fock(RHF)法で、三重項状態は非制限Hartree-Fock(UHF)法で、また密度汎関数(DFT)法の一部(具体的にはB3LYP法)も試験的に用いた。各構成分子に対しても同様の計算方法ならびに基底関数はもちろん、今後の研究をふまえてMP2法も用いた。計算は分子科学研究所計算機センターのIBM SP2およびNEC HSP上で、GAUSSIAN 94を用いて行った。

#### 3. 研究成果

##### 3-1 Bz-TCNB錯体の基底状態と励起三重項状態の安定構造

ベンゼン-TCNB錯体の基底状態ならびに最低励起三重項状態の安定構造を図1(a)~(c)に示す。この錯体の基底状態の安定構造として(a), (b)の2タイプが求められており、安定化エネルギーはBSSE補正後、約5.5kJ/mol(RHF/6-31G\*)で、両者のエネルギー差は0.04kJ/molしかなく、また両者の間のエネルギー障壁もほとんどない。また最低励起三重項状態は(c)の構造が安定となった。安定化エネルギーはBSSE補正後、 $C_6H_6(^1E_{1g})+TCNB(^3B_{1u})$ に対して約81kJ/mol安定となる。面間距離は基底関数によって若干変わるが、Hartree-Fock(HF)近似では基底状態で約4.2Å、三重項状態が約4.0Å、B3LYP/6-31G\*では基底状態で約3.5Åである。

##### 3-2 Tl-TCNB錯体の基底状態と励起三重項状態の安定構造

図1(d)~(f)がTl-TCNB錯体の基底状態ならびに最低励起三重項状態の安定構造である。この錯体の安定構造は、基底関数としてSTO-3GならびにSTO-6Gを用いた場合には、基底状態が(d)の構造を、最低励起三重項状態が(e)の構造を示す。ところがHF法で、基底関数を3-21G以上にすると、DZPクラスに至るまで、基底状態も三重項状態も(f)に示すようなトルエンのベンゼン環上にTCNBが立ち上がったような構造をとる。実際の構造はminimal系で示されたよう

にベンゼン環同士の重なりがあると考えられ、split-valence以上の基底関数では、電荷移動相互作用を正しく評価できない。そこで現在、計算方法をMP2法やDFT法に変えて構造最適化を試みている。

### 3-3 HMB-TCNB錯体の基底状態と励起三重項状態の安定構造

HMB-TCNB錯体の基底状態および最低励起三重項状態の安定構造として図1(g)のタイプが現在得られている。この構造はベンゼン環が重なるタイプを初期構造とするRHF/STO-3GレベルおよびRHF/6-31G\*レベルに共通して見られ、T1錯体のsplit-valence以上の基底関数を用いた場合と同じである。HMB-TCNB錯体はX線結晶構造解析の結果が報告されており、結晶内ではベンゼン錯体のようにベンゼン環同士の重なりを持つ。したがって、メチル基の立体障害は考えにくく、現在のところ、メチル置換によって電荷移動相互作用よりも双極子-双極子相互作用の方が過大評価されている可能性があると考えている。そこで現在、T1錯体と同様に他の計算方法を用いることを検討しているが、RHF/6-31G\*レベルの計算で約1ヶ月、ディスク容量17GBを要しており、SX-5の正式運用を待っている。

### 3-4 TCNB錯体の電子状態

TCNB錯体の基底状態はBz-TCNB、T1-TCNBそしてHMB-TCNBともに幾何構造に一部問題はあるものの、最高被占準位(HOMO)は電子供与体のHOMOと一致し、最低空準位(LUMO)は電子受容体(TCNB)のLUMOと一致する。これは一般的に電荷移動錯体に見られる性質であるが、最低励起三重項状態は、(1)電子供与体の局在励起型、(2)電子受容体の局在励起型、(3)電荷移動励起型の三通りに分類される。図2はBz-TCNB錯体のHOMO(a)とLUMO(b)およびベンゼンのHOMO(c)とTCNBのLUMO(d)を示している。Bz-TCNB錯体の最低励起三重項状態は(2)のタイプに属する。またT1-TCNB錯体も同様に(2)のタイプに分類され、これは錯体のリン光スペクトルがTCNBのそれに類似しているという実験結果と一致する。なおHMB-TCNB錯体は幾何構造上の問題はあるものの、最低励起三重項状態は(3)の電荷移動励起型となり、これも実験結果を支持している。

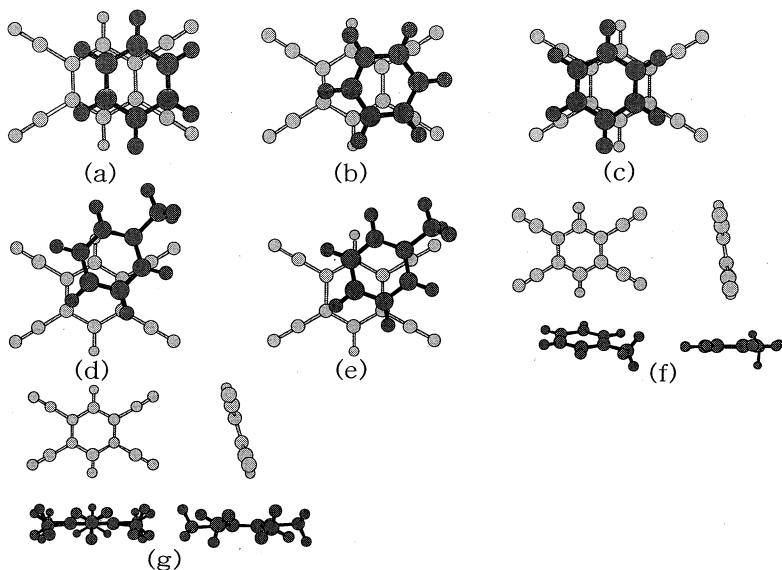


図1 構造最適化の結果

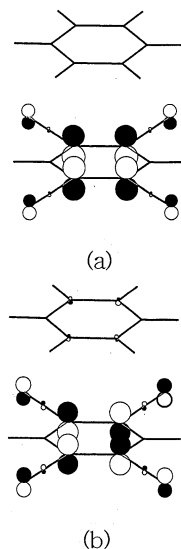


図2 Bz-TCNB錯体の三重項状態のSOMO

## 4. 発表・出版実績または予定

- (1) 松澤, 小澤, 内田, 13th Canadian Symposium on Theoretical Chemistry, 1998年8月 Vancouver
- (2) 松澤, 小澤, 内田, 分子構造総合討論会, 1998年9月 松山
- (3) 松澤, 1998 千葉工業大学附属研究所研究報告, 1999年7月 (発行予定)
- (3) 松澤, 岩田, 5th World Congress of Theoretically Orientaed Chemists (WATOC '99), 1999年8月 London (予定)
- (4) 松澤, 岩田, 分子構造総合討論会, 1999年9月 大阪 (予定)

分 EE7 施  
実 952,972  
許 1,000,000

## 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、林 重彦、道賀康祐、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）

我々は、溶液、溶液内化学反応ダイナミクスに関して、以下の研究を行った。

- 1) 水及び氷中のプロトン移動の動的機構の解析（小林）
- 2) 水の pH と超臨界水の反応性（岩橋）
- 3) 水クラスター及び水の大域的ポテンシャルエネルギー面の構造（馬場）
- 4) 水分子クラスターの異性化反応における量子効果（池田）
- 5) ビフェニル—ベンゾキノン間の分子内電子移動反応（林）
- 6) バクテリオロドプシンの光異性化過程（中島、林）
- 7) 水の結晶化（米倉、松本、齊藤）
- 8) 液体の高次非線形分光（齊藤）

ここでは、1)~5)について説明する。

#### 1) 水及び氷中のプロトン移動の動的機構の解析

規則正しい水素結合ネットワークを持つ氷におけるプロトン移動反応について分子動力学法をもちいてダイナミクスの解析を行い、またポテンシャルエネルギー面の計算も併せて行った。

水クラスターにおいては、プロトンは最近接の2つの水分子と( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ )構造を形成しており、プロトン移動は、3配位である2つの水分子間の前後運動であることがこれまでの研究によりわかっている。しかし、氷構造では、クラスターでの結果と異なり、プロトンが4配位の水分子へ付着していることが明らかとなった。しかし、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 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つの水分子との結合は非常に不安定なものであり、エネルギー的には配位を形成していないことがわかった。プロトンの移動に伴い、この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おり、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事が考えられる。これは、氷中の水分子は、周囲から拘束され、自由に動くことができないためである。このように、氷中のプロトンは液体の場合のような安定な( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ )構造を形成することができないために、氷中のプロトン移動は高速であると考えられる。

また、水素結合ネットワークの配向によりプロトンの安定性が異なることがわかった。このことは、氷中のプロトンの移動経路が水素結合ネットワークによって決定されることを示唆している。現在、水素結合ネットワークの配向やプロトンの付加による水素結合ネットワークの組み替えから起こる欠陥（図1）がプロトンの安定性に如何に寄与するのかを解析している。

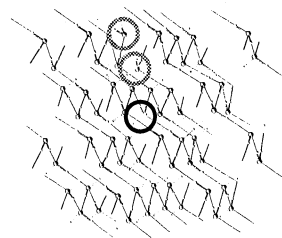


図1：氷中のプロトンと欠陥  
線  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、点線欠陥を持つ水分子

#### 2) 水の pH と超臨界水の反応性

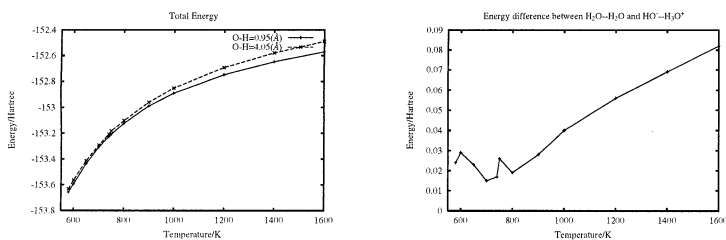
超臨界水は、非常に高い反応性を示すことが知られているが、その物理化学的原因は必ずしも明らかでない。本研究では水の pH は何故7であるか、また、超臨界水が非常に高い反応性を何故持つかを解析した。

まず、直線状の O—H—O の酸素原子間距離を 5 Å に固定し、中央の水素原子と左の酸素原子の距離をそれぞれ 0.95 Å お



よび 4.05 Å とする水 2 分子(HO-H---OH<sub>2</sub>)を RHF で構造最適化を行った。次に、CI 計算を行い、Mulliken 電荷により、各状態についてイオンチャンネルかラジカルチャンネルかの同定を行い、それぞれのチャンネルで最もエネルギーの低いものを選んで、electrostatic potential で電荷を決定した。その水 2 分子を点電荷として扱い、溶媒として TIP3P の水 214 分子との NTV-MC 計算を、さまざまな温度において密度 1.00g/cm<sup>3</sup> の水と密度 0.323g/cm<sup>3</sup> の超臨界水で行った。詳細なエネルギーを得る必要がある時には QM/MM 法を用いた。ここでは、密度 0.323g/cm<sup>3</sup>、580K から 1600K の範囲で NTV-MC 計算を行った超臨界状態の結果を示す。

図 2 に O-H 間距離が 0.95 および 4.05 Å における全ポテンシャルエネルギーを温度依存性を示す。それぞれ単調に増加しているが、温度が高くなるにつれ変化が小さくなっているのが分かる。図 3 に 2 状態間のエネルギー差を示す。密度が 1.00g/cm<sup>3</sup> の水では、2 状態のエネルギー差は 250-700K で 0.03-0.04au と温度依存性はほとんど見られないのに対し、臨界点付近では、イオンチャンネル (O-H 間距離 4.05 Å) が相対的に低いエネルギーにあることが分かる。このような、イオン状態の安定は、O-H 結合の解離前後の溶質-溶媒間の相互作用の差 (< 0) の大きさは小さくなるが、溶媒-溶媒間の相互作用の差 (> 0) の大きさはさらに小さいこと由来することが明らかになった。また、臨界点付近に極小値が存在するが、溶質-溶媒の水素結合が熱によって切れ、イオンの安定化によるエネルギーがなくなったためである。



また、水の pH は 14 であったが、さらに精度の良い QM/MM で計算を行うと 7 に近付くと期待される。また、超臨界水のイオンチャンネルは水よりも安定である温度領域が存在し、その分子論的要因についても明らかにした。

### 3) 水クラスター及び水の大域的ポテンシャルエネルギー面の構造

我々は、水の氷化の分子論的機構に関する研究を行った。水は乱れた水素結合ネットワークを持ち、そのポテンシャル面は起伏が激しくエネルギーの非常に低い構造が無数に含まれている。これらは、ただ1つの氷の結晶構造を除いてすべてアモルファス状の構造である。にもかかわらず、水を冷却すると常に氷の結晶構造になる。何故この選択性が生じるのかを明らかにするために、水の大域的ポテンシャルエネルギー面の様相と冷却過程における水素結合ネットワークの変化について理論的研究を行なった。この研究の第一歩として、詳しい解析が可能な水分子クラスター(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> および (H<sub>2</sub>O)<sub>64</sub> を使い、広い領域にわたるポテンシャル面の様相を、分子動力学法による長時間の annealing と、Eigenvector Following による反応座標探索を用いて調べた。その結果、ポテンシャル面は、大域的には最低エネルギーの構造に向け次第にポテンシャルエネルギーが減少する、いわゆる漏斗 (funnel) 型になっていることが明らかになった。従って比較的ゆっくりした冷却では最低エネルギーの構造に到達できる。しかし、この漏斗型は滑らかではなく、水分子の結合にフラストレーションが生ずるために凸凹しており、ある冷却速度以上では途中のアモルファス構造に捕らえられる。この、結晶化とアモルファス化の分岐点を詳しく調べ、選択的にアモルファス氷を作り得る条件を探る。ただし、これまでの研究は水分子クラスターに関するものであり、表面があるためクラスターの最低エネルギーの構造は結晶氷の構造からは大きくずれている。従って真に水の結晶化とアモルファス化の分岐の様相を明らかにするには、研究をさらに液体の水の氷化に拡張する必要がある。またその解析には、氷結の際に起こる体積の増加や、結晶格子が非等方であることなどを考慮する必要がある。現在、これらの効果を含めるために Parrinello-Rahman の方法を用いた変形可能な周期境界を持つ系についてのプログラムを開発中である。

#### 4) 水分子クラスターの異性化反応における量子効果

水中のプロトン移動や水の中の水素結合ネットワーク再構成の機構におけるプロトンのトンネル効果を調べる基礎として、水クラスターモデル系におけるトンネル効果、特に水分子 8 量体クラスター内の水素結合の組み換え反応における典型的な反応経路を探し、この経路上に古典的な原子の位置を固定した状態での量子力学的効果を、経路積分モンテカルロ (PIMC)シミュレーションで見積もり、古典系との比較をおこなった。

水のポテンシャル関数には FSPC ポテンシャルモデルを用い、水 8 分子からなる系を調べた。この系が液体的になる約 170K において、等エネルギーの分子動力学法計算で古典系のトラジェクトリを生成した。その中から、水素結合が交換する軌跡を取り出し、それに対応する 2 個の極小構造(LM)を求めた。この 2 点を反応経路の始点および終点として、反応座標法によりおよそその反応経路を求めた。この反応経路上の点から Mode following 法で遷移状態を見つけ、さらにこの遷移状態から 2 つの LM への経路を求めた。これを反応経路と定義した(図 4)。この反応経路に対し、古典系および PIMC でのエネルギー曲線を求めたところ、活性化エネルギーおよび生成物のエネルギーが量子系で減少した(図 5)。

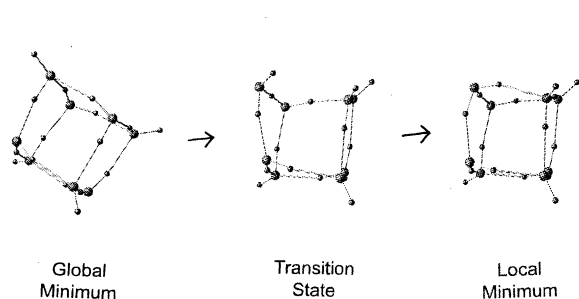


図 4 反応経路での構造変化。

左から、LM1、TS、LM2。

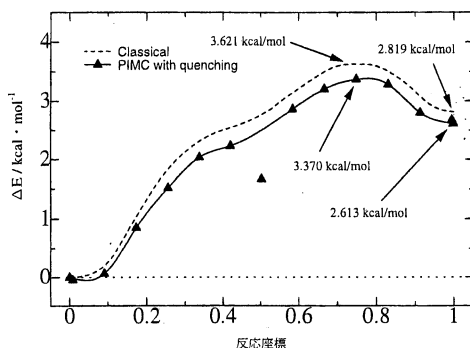


図 5 古典系および PIMC による反応エネルギー。

点線が古典、実線が PIMC の結果。

この反応経路の始点・終点および遷移状態における基準振動解析を行ない、これからゼロ点エネルギーを求めたところ、始点と終点、および始点と遷移状態とのゼロ点エネルギーの差は図 5 と同様の傾向を示したことから、これらのエネルギーの減少はゼロ点エネルギーの差によるものであることが定性的に示された。また、Centroid MD(CMD)法により得られた、クラスターが固体的な時のトラジェクトリーから、単分子の赤外スペクトルを求めたところ、ダングリングボンドを持つ水分子の赤外スペクトルで、古典系と CMD の結果に大きな差が現れた(図 6)。この 200  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークに相当する基準振動は主にダングリングボンドの水素の変移が大きく、このことから反応経路において水素結合が切れた状態などで量子効果が大きく作用することが示された。

本研究で調べた異性化反応にはトンネル効果の影響は見られなかったが、ゼロ点エネルギーによる反応エネルギーの減少がみられた。また、この効果は主として動きやすいダングリングボンドの水素原子に大きく影響していることが明らかになった。

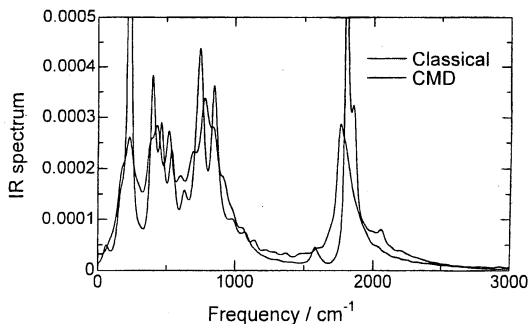


図 6 ダングリングボンドを持つ水分子の赤外スペクトル

### 5) ビフェニル—ベンゾキノン間の分子内電子移動反応

極性溶媒中におけるスパーサーを介したビフェニル—ベンゾキノン間の分子内電子移動反応の理論的研究を行なった。この反応は、Marcus の反転領域においておこり、分子内振動の量子効果が重要であると考えられている。このような電子移動反応に対して現在まで Marcus の理論を基に分子動力学計算による研究が多くなされており、溶質—溶媒 (あるいはタンパク質環境) の静電相互作用の揺らぎが反応過程に大きく関わっていることが明かにされている。しかしながら、本研究で注目する分子内振動の効果は、反応過程における化学結合の変化を考慮することが必要となる。そこで、本研究では、非経験的分子軌道法及び分子動力学法などを用いて実体的モデルに基づき反応機構に対して明確な知見を得ることを目的とした。

まず、非経験的分子軌道法を用いて電子供与基及び受容基の電子状態を求め、分子内振動構造を解析した。使用したプログラムパッケージは HONDO8 である。図 7 に、ビフェニルの内部回転角に対するニュートラル(終状態)及びアニオン(終状態)の相対エネルギーを示す。前者においては、ほぼ 45°付近に極小値をもつ。一方、後者では、valence 的な電子状態 (B<sub>3</sub>) を持った平面構造が最安定であることがわかった。また、基準振動計算により、ベンゾキノンに対しては 6 モード (500–3400 cm<sup>-1</sup>)、ビフェニルに対してはおよそ 14 モード (344–3430 cm<sup>-1</sup>)、大きな分子内再配向係数 (0.1–4 kcal/mol) をもった基準振動があることがわかった。得られた基準振動モードを用い、多振動モードに拡張した Bixon-Jortner 型の速度式における始—終状態間の Franck-Condon 重なりを求めた。それを用い、実験から推測されている溶媒和による再配向エネルギーλを仮定し、反応エネルギーΔG に対する反応速度の依存性を調べた。ここで、反応速度は次の Franck-Condon Weighted Density (FCWD)項に比例する。

$$k \sim \text{FCWD} = \sum_i \left| \langle \phi_{R0} | \phi_{Pi} \rangle \right|^2 \exp \left[ - \left( \lambda + \Delta G + \Delta E_i^{vib} \right)^2 / 4 \lambda k_B T \right]$$

ここで、 $\phi_{R0}$  は始状態の基底振動波動関数、 $\phi_{Pi}$  は終状態の振動波動関数を表す。また、 $E_i^{vib}$  は終状態の振動エネルギーである。図 8 に上式で与えられる FCWD を示す。得られた反応速度は、特にその Marcus の反転領域において、Marcus の式により与えられる放物線からずれ、Miller らの実験結果とよく対応されることがわかった。また、ベンゾキノンの最も大きな分子内再配向係数をもつ 1 振動モードのみを考慮した結果も図 8 に示す。この場合、すべてのモードを考慮した場合から非常にずれることがわかった。従ってこの系の場合、これまでの理論計算的手法ではあまり考慮されていない分子内振動が非常に大きな寄与を与えることがわかった。今後、得られた分子内振動パラメータを用い半古典的分子動力学計算を行なうことにより、分子内振動緩和過程の反応に及ぼす影響を調べる予定である。

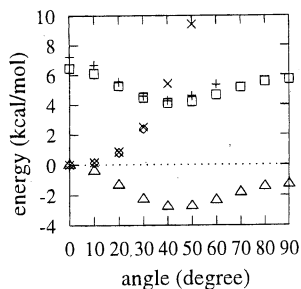


図 7: ビフェニル内の回転角の相対ポテンシャルエネルギー。  
 △ ニュートラル (RHF/DZP)、× アニオン B<sub>3</sub> (ROHF/DZP)、  
 ◇ アニオン B<sub>3</sub> (ROHF/DZP+diffuse)、□ アニオン B<sub>2</sub>  
 (ROHF/DZP+diffuse)、+ アニオン B<sub>1</sub> (ROHF/DZP+diffuse)。

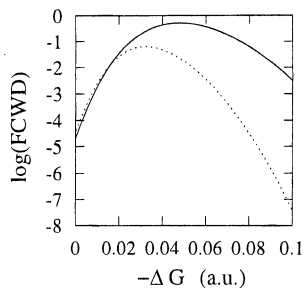


図 8: FCWD 項。全モードを考慮 (実線)、1 モードのみを考慮 (破線)。λ = 2.78 a.u.、T = 300 K。

出版、発表(1998-1999)

- S. Saito and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **108**, 240-251 (1998).
- A. Baba, J. Tanaka, S. Saito, M. Matsumoto, and I. Ohmine, *J. Mol. Liquids* **77**, 95-103 (1998).
- M. Matsumoto, S. Saito, and I. Ohmine, 'The Physics of Complex Liquids' edited by F. Yonezawa, et al., World Scientific, (1998).
- S. Saito, M. Matsumoto, and I. Ohmine, *Adv. Class. Traj. Methods* **4** (in press).
- I. Ohmine and S. Saito, *Acc. Chem. Res.* (in press). その他。

分 EE 8 施  
実 192,036  
許 400,000

## フラーレン・ナノチューブ系の分子物性と固体物性

# Chemical and Physical Properties of Fullerenes, Nanotubes, and their Solids

○斎藤 晋、岡田 晋、梅本幸一郎、梅澤直人（東工大理）

### 1. 研究目的・内容

フラーレン・ナノチューブ系の研究の進展により、炭素原子を主な構成元素とする種々の新ネットワーク分子・固体の発見・合成が続いている。これら複雑なユニットを持つ新炭素系物質では、構造決定への寄与も含め、理論研究の重要性がますます増大している。これまで、当研究室では、各種フラーレンの構造・電子状態の解明とそれに基づく成長過程の研究、フラーレンと金属の複合クラスターの電子構造と性質の解明、 $sp^2$ - $sp^3$ 複合系である  $C_{60}$  ポリマー相を含む固体相の物性解明を柱に、フラーレン系の総合的研究を展開し、最近では、単離可能フラーレン系に共通する電子状態と構造の特徴の発見、ポリマー相の新元素半導体としての電子構造の解明など、多くの成果をあげてきた。さらに、フラーレン・金属複合クラスター系及び  $K_3Ba_3C_{60}$  超伝導体でも、電子構造解明が大きく進展しつつある。平成 10 年度は、上記に加え、最近、その合成研究が急速に進展してきたナノチューブ系の電子状態研究を新たに開始し、フラーレン・ナノチューブ系における新物質設計を重点目標の一つとして、さらなる研究の展開を計った。

本年度に取り組んだ具体的研究課題は、以下の通りである。

- フラーレン-アルカリ金属複合クラスター系の表面・界面エネルギーとスーパーシェルの電子構造
- $C_{60}$  ポリマー結晶の電子構造とエネルギー論的安定性
- アルカリ・Ba 同時ドーピング  $C_{60}$  超伝導体の電子構造の解明
- ナノチューブへの金属ドーピングの理論的検討とナノチューブ-フラーレン複合系の研究

### 2. 研究方法・計算方法

フラーレン-アルカリ金属複合クラスター系の研究では、ジェリウム模型を用いて球対称系として取り扱い、電子間相互作用は、密度汎関数法により記述した。

他方、 $C_{60}$ 系（ポリマー系および化合物超伝導体）では、擬ポテンシャルと平面波展開を用いた密度汎関数法による電子構造計算を行なった。ナノチューブの安定性の研究、さらに金属ドーピングの検討でも、同じ手法を用いた。また、ナノチューブ-フラーレン複合系に対しては、タイトバインディング法を用いた。

### 3. 研究成果

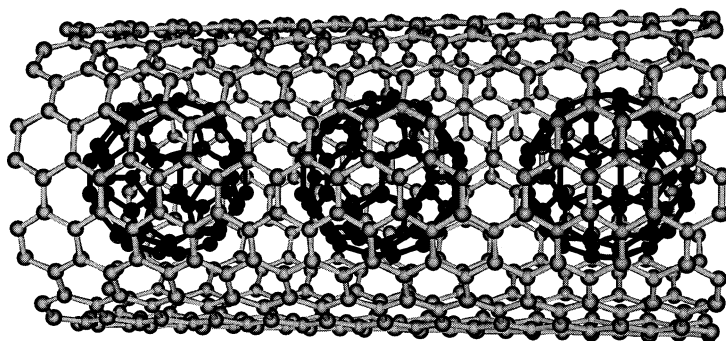
フラーレン-アルカリ金属複合クラスター系に関しては、外部を取り囲むアルカリ金属の表面エネルギーが、無限バルク結晶の表面エネルギーとほぼ一致すること、さらに、アルカリ原子数に比例する「体積エネルギー」も、同様にバルク結晶の値と良く一致することが判明した。他方、界面エネルギーについては、より高精度の算出・比較が必要と分かった。

$C_{60}$  ポリマー相に関しては、1次元ポリマー結晶相のエネルギーの詳細を計算した結果、系が安定となるポリマー鎖の向きが2種見つかった。興味深いことに、2種の向きにおける電子構造、特に伝導帯のバンド分散の様子に大き

な差があることを見い出した。電子ドープ系の物性におけるポリマー鎖の向きへの依存性が示唆される興味深い結果である。

$K_3Ba_3C_{60}$ および $Rb_3Ba_3C_{60}$ 超伝導体の電子構造についても、アルカリ金属の電子状態と $C_{60}$ の $\pi$ 状態との混成の存在を明らかにするという大きな成果を上げることができた。 $fcc A_3C_{60}$ 超伝導体では存在しなかったこの混成の原因として、 $bcc$ 構造というより「疎」な構造を取っていること、さらに、 $C_{60}$ 同士のコンタクトの様子、あるいは $C_{60}$ の5員環へのアルカリ金属の配位の相違など複合的理由の存在が考えられる。

また、ナノチューブ-フラーレン複合系、すなわち、 $C_{60}$ 列を内部に取り込んだナノチューブでは、両者の伝導帯の相互作用の存在を明らかにした。



$C_{60}$ 列を内部に取り込んだ(10,10)カーボンナノチューブ

#### 4. 発表・出版

○口頭発表：

1. “Electronic Structure and Stability of Fullerene-Alkali Metal Complex Clusters” (invited talk)  
S. Saito, The 193rd Meeting of the Electrochemical Society (May 3-8, 1998, San Diego).
2. “Design of Carbon Nanostructures toward New Microelectronics” (invited talk)  
S. Saito, European Materials Research Society Spring Meeting (June 16-19, 1998, Strasbourg).

3. “Electronic Structure Analysis of Novel Materials by Pressure Synthesis” (invited talk)  
S. Saito, Gordon Conference on “Research at High Pressure” (June 21-26, 1998, New Hampshire).
4. “Time-Dependent Density Functional Theory: TDLDA versus TDLSDA Applied to Clusters” (Invited talk)  
S. Saito, K. Yabana, and G. F. Bertsch, Japan-Korea Joint Meeting on First Principles Electronic Structure Calculations (November 2-4, 1998, Tsukuba).
5. “Electronic Structure of Fullerene and Nanotube Based Solids” (Invited talk)  
S. Saito, Materials Research Society Fall Meeting (November 30-December 4, 1998, Boston).
6. “Electronic Structure of Fullerene- and Nanotube-Based Solids: Superconducting  $A_3Ba_3C_{60}$ , doped Nanotube Lattice, and 3-Dimensional  $C_{60}$  Polymer” (Invited talk)  
S. Saito, 13th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (February 27-March 6, 1999, Austria).
7. “高硬度新炭素化合物の設計” (招待講演)  
斎藤、第39回高圧討論会 (1998年11月11日～13日、岐阜)
8. “Si クラスターの構造緩和と a-Si との関連” (招待講演)  
斎藤、応用物理学会薄膜・表面物理分科会第3回研究会 (1998年11月26日、東京)
9. “フラーレン・ナノチューブ固体凝集相の電子構造と安定性” (招待講演)  
斎藤、第16回フラーレン総合シンポジウム (1999年1月20-21日、岡崎)
10. “新しい高圧誘起ポリマーの設計：3次元  $C_{60}$  ポリマーの構造と電子状態”  
岡田、押山、斎藤、第16回フラーレン総合シンポジウム (1999年1月20-21日、岡崎)
11. “高圧合成1次元  $C_{60}$  ポリマーのバンド構造”  
斎藤、日本物理学会第54回年会 (1999年3月28-31日、東広島)
12. “新しい高圧誘起ポリマー相の合成可能性：3次元  $C_{60}$  ポリマーの構造と電子状態”  
岡田、斎藤、押山、日本物理学会第54回年会 (1999年3月28-31日、東広島)
13. “ $K_3Ba_3C_{60}$ 超伝導体における K-C 間の電子状態の混成”  
梅本、斎藤、日本物理学会第54回年会 (1999年3月28-31日、東広島)

○出版：

1. “Do carbon nanotubes spin when bundled?”  
Y.-K. Kwon, D. Tománek, Y. H. Lee, K. H. Lee, and S. Saito, J. Mat. Res. **13** (1998) pp.2363–2367.
2. “Effect of intertube coupling on the electronic structure of carbon nanotube ropes”  
Y.-K. Kwon, S. Saito, and D. Tománek, Phys. Rev. **58** (1998) pp.R13314–R13317
3. “Polymerized  $C_{60}$ : New Elemental Semiconductors”  
Proc. 2nd Symp. Atomic-Scale Surface and Interface Dynamics (1998) pp.119–124.

4. “Energetics of Two-Dimensionally Polymerized C<sub>60</sub> Materials”  
S. Saito and S. Okada, in *Electronic Properties of Novel Materials – Progress in Molecular Nanostructures*, edited by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, and S. Roth (American Institute of Physics, Woodbury, 1998), pp.198–202.
5. “Electronic Structure and Stabilities of Fullerene-Alkali Metal Complex Clusters”  
S. Saito and F. Yabe, in *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, edited by K. M. Kadish and R. S. Ruoff (The Electrochemical Society, Pennington, 1998) Vol.6 pp.8-20.
6. “Electronic structure and energetics of pressure-induced two-dimensional C<sub>60</sub> polymers”  
S. Okada and S. Saito, *Phys. Rev. B* **59** (1999) pp.1930–1936.
7. “Design of carbon-nanotube based materials”  
S. Saito and S. Okada, *Proc. 3rd Symp. Atomic-Scale Surface and Interface Dynamics* (1999) (in press).
8. “ストラテイクファイド素材の展望”  
斎藤 晋、*金属* **68** (1998) pp.475–482.
9. “クラスレート化合物およびアモルファスシリコンの電子状態と Si<sub>20</sub>正 1 2 面体クラスター”  
斎藤 晋、*あたりあ* **37** (1998) pp.601–605.

分 EF4 施  
実 40,886  
許 40,000

Quantum Chemical Study of the Reactivity and Physical Properties of  
π-Electron-containing Compounds

○川内 進、今瀬達也、牟田 元（東工大工）

1. 研究目的・内容

本研究は、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反応および分子設計へ活かすことを主な目的としている。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. 機能性分子の反応性、機能に関する研究（非線形光学材料、フォトクロミック化合物、液晶分子、 dendrogram）、2. ケイ素化合物の構造と反応性に関する研究、3. 水素結合など分子間相互作用へ及ぼす媒体効果の研究が主なテーマである。

本報告では、薬物の徐放性、光アンテナ効果などで注目を集めている dendrogram の新しい合成方法を最近提案している寺境、柿本（東工大工）らとの共同研究の成果について紹介する。 dendrogram とは、分枝構造を反応の繰り返しで分子に導入し、高分枝構造を持たせた構造の明確な、通常は球状の形態を有する巨大有機分子である。 dendrogram は、2 官能以上の反応性基を持った分子をモノマーとして用いることが多く、そのため、モノマーの選択が合成上の困難から制約されている。例えば、高分枝芳香族ポリアミドの場合、少なくともモノマーはアミノ基とカルボキシル基をそれぞれ一つ以上分子内に有している必要がある。寺境らの提案は、図1に示すように入手の容易な芳香族ジアミン（A<sub>2</sub>）とトリメシン酸（B<sub>3</sub>）の反応において一挙に重合が進行するのではなく、まず一つアミノ基と一つのカルボキシル基が反応した中間体が形成するのであれば、その中間体は高分枝芳香族ポリアミドの合成に利用できるだろうというものである。図1においてAはアミノ基、Bはカルボキシル基である。本研究の最終目的は、各種芳香族ジアミンの一つのアミノ基が反応した場合、残りのアミノ基の反応性が大きく落ちる分子の設計である。今回は、そのような反応性を見る尺度としてプロトンアフィニティが有効であることを見出したので報告する。

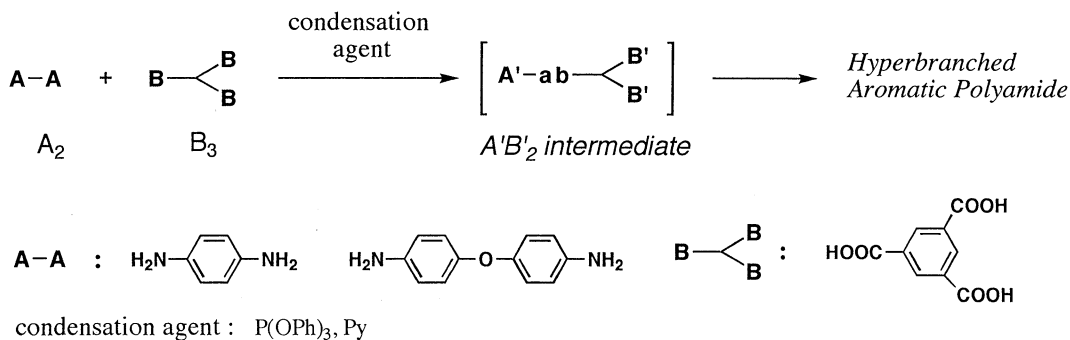


図1. 反応モデル



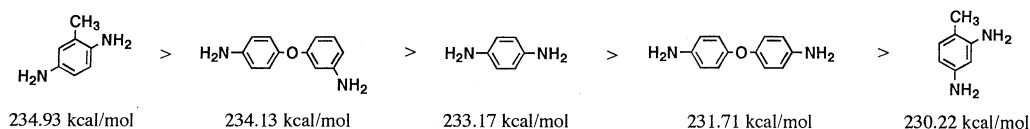
## 2. 研究方法・計算方法

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。今回は、系が比較的大きいこともあってプロトンアフィニティ (PA) も HF/6-31G\* レベルでの計算にとどめた。電子相関の効果など、将来調べていくことを考えている。なお、分子軌道計算はすべて Gaussian94 プログラムパッケージを用いた。

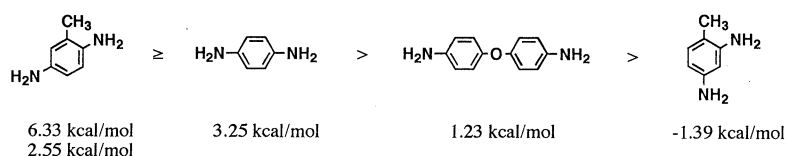
## 3. 研究成果

まず、いくつかの芳香族アミン類の pKa とアミドの生成速度定数の対数に線形関係があることが実験から既に知られているので、これらの分子の pKa と PA の関係を調べた。結果を、HOMO のエネルギーレベルとともに図 2 に示す。pKa と PA の間にも良好な線形関係があるため、PA を計算すれば、アミド形成の反応性の尺度になることが予想される。HOMO にも一点を除けば pKa と相関はあるものの PA の方が優れている。

次に、いくつかの芳香族ジアミンの PA を計算した。結果は、次のような順序となった。



さらに一つのアミノ基が安息香酸と反応しアミドを形成した場合、残ったアミノ基の PA がどうなるか計算した。反応前の PA と反応後の PA の差を以下に示す。



結果から、比較的安価な p-フェニレンジアミンが目的に適していることが示唆された。つまり、p-フェニレンジアミンの一つのアミノ基がアミドを形成することで、残りのアミノ基の反応性が落ちることが期待される。そして、これは実験からも確認された。

## 4. 発表・出版実績または予定

- ・今瀬、川内、渡辺、日英液晶会議 1999 年 5 月奈良
- ・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
- ・今瀬、川内、渡辺、*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 投稿中
- ・川内、今瀬、渡辺、*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 投稿中

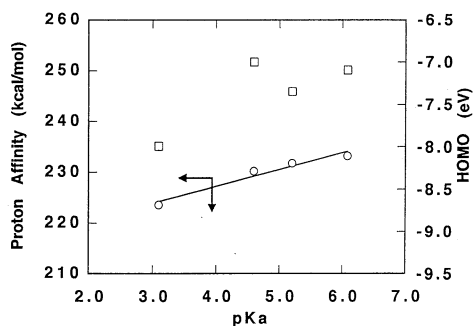


図 2. PA と pKa の関係

分	EF9 施
実	228,660
許	229,600

半経験的ポテンシャルを用いた分子動力学法の開発：  
ポテンシャルパラメータの最適化法

Development of a semiempirical potential molecular dynamics method.

°横井康平（慶大・理工・物理情報工学科）、田中友久、米谷佳晃、  
唐原健、松原大、杉山肇（計測工学専攻）

1. 研究目的・内容

コンピュータシミュレーションによる物質の設計や性質の研究の分野における重要な研究の柱は、シミュレーション方法と結果の信頼性を左右する分子間ポテンシャルである。その分子間（原子間）ポテンシャルパラメータを実用的な時間内で決定できる最適化法を以下のように検討した。

本最適化法は一般の分子（軟体分子）に拡張可能であるが、ここでは対象物質として剛体分子を考えた。また、最適化の対象として実験で観測される結晶構造を用いた。なお、分子間ポテンシャル関数は原子-原子法で表現したが、本最適化法は分子間ポテンシャル表現法に依存しない。また、原子間ポテンシャル関数にはファンデルワールス相互作用だけを考え、そのパラメータを最適化した。本最適化法はポテンシャル関数型にも依存しない。

2. 研究方法・計算方法

具体的な特徴として以下の ①～⑤ がある。① と ② の組み合わせは原理的には理想的であるが従来不可能であった。その問題点を ③～⑤ の独創的方法の考案によって解決可能とした。

① 分子の熱運動を考慮した

結晶構造を指定する変数が極めて多く、更にその時間変化を考慮しなくてはならないため、計算時間が非常に長くなるが、実用的な精度で結果を得るためにはこの方法で最適化する必要がある。

② 目標結晶構造において一般化力が零になるように最適化した

シミュレーションを行いながら最適化すると、パラメータ変更毎に平衡化と平衡状態でのデータ収集が必要になるため計算時間が非常に長くなる。一方、ポテンシャルパラメータのサンプル点での計算と内挿では精密さを欠くことになる。そこで、安定結晶構造では構造変化に対する一般化力が零となることを利用して、その一般化力を最小になるように最適化した。しかし、パラメータが最適化されていない最初の段階で、実験結晶構造に相当する目標結晶構造を分子動力学シミュレーション（MD）で実現し、その時系列データを得ることがまず必要になるため、この方法は本来は本末転倒で不可能である。この問題点は以下の ③～⑤ の方法によって解決された。

③ 分子平均配置拘束MDで目標結晶構造を求めた

安定配置周辺の分子運動のポテンシャルは近似的に調和的であると仮定した。その場合、分子に定常的並進力・定常的トルクを付加すると、その安定配置はシフトするが、その分子運動には影響を与えないため、分子配置（重心位置・配向）の平均を不正確なポテンシャルパラメータを用いた結果から実験観測値にシフトすることができる。そのようなMD法を考案し実行した。（図1、2）

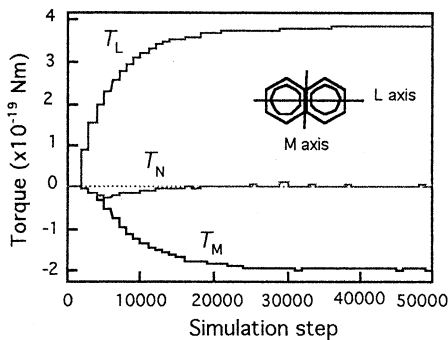


図1 分子に与えた定常トルク

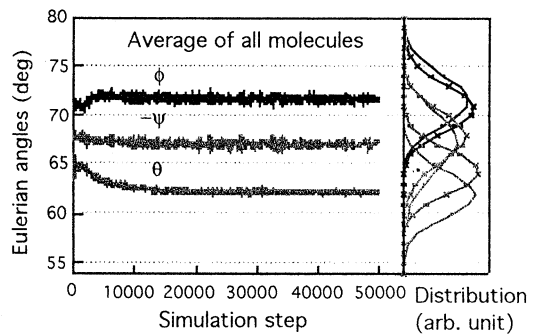


図2 分子配向変化とその分布 (x:定常トルク無、o:有)

④ 一般化力として内部圧力 ビリアルを用いた

分子ごとに配置が異なり、更に時間的に変化するため、一般化力として分子ごとに働く力を用いることは現実的にはできない。そこで、一般化力として圧力を用いるのであるが、圧力は粒子運動に依存する部分と粒子間相互作用に依存する部分（ビリアル項）がある。最適化する目的関数をそのビリアル項の行列要素で記述し、計算ビリアルと実験ビリアルの差を小さくするようにする。しかし、その差が最小の構造が結晶構造誤差最小の構造とは限らないため、両者を対応付けるため次の

⑤ の方法を用いた。

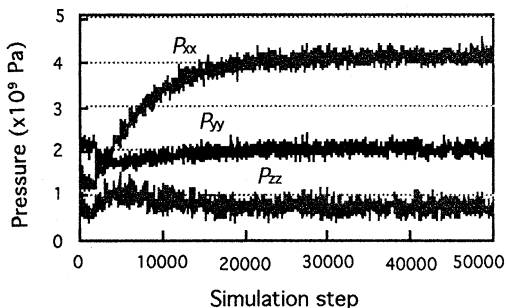


図3 定常トルク印加に伴う圧力変化

⑤ ビリアル誤差の結晶構造誤差への変換行列をシミュレーションで求めた

ビリアル誤差  $\Delta P_V$  を次のように2段階で構造誤差  $\Delta R$  に変換した。第1段階でビリアル誤差  $\Delta P_V$  を次式により結晶構造の変数誤差  $\Delta S$  に変換した。 $\Delta S = T \Delta P_V$  ( $T$ : 変換行列)。しかし、この変換行列  $T$  は解析的には容易に求められないため、MD結果を用いた多重回帰分析で求めた。第2段階で $\Delta S$ を次式により構造誤差  $\Delta R$  (原子位置偏差)に変換した。 $\Delta R = f(S_0, \Delta S)$  ( $f$ : 変換関数、 $S_0$ : 実験構造)。この場合の変換関数  $f$  は容易に求まる。

3. 研究結果

実際にこの方法でナフタレン結晶の場合の炭素原子のパラメータを最適化した結果は、従来の方法で得られた最適化ポテンシャルパラメータ (図4の左部:  $r_0=3.37, r_{min}=3.71$ , ここで  $r_0, r_{min}$ : 各々ポテンシャルが零と最小になる距離 (Å)) と本研究の結果 (図4の右部:  $r_0=3.36, r_{min}=3.66$ ) とがほぼ一致し、また、パラメータと結晶構造誤差の等高線図において全体的な特徴がよく似ている。最適化にかかる時間は約100分の1、正確さは多重回帰分析に用いるデータ量を増やせば実用的なレベルまで届くであろう。

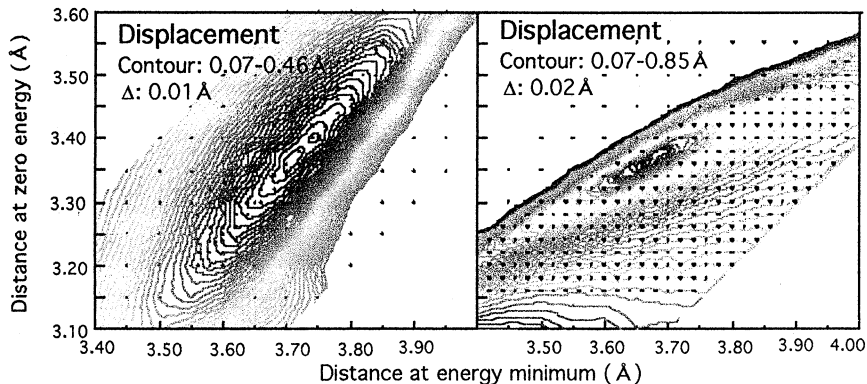


図4 炭素原子位置偏差のパラメータ依存性 (左: 従来法、右: 新しい方法、中心部が最適値)

4. 発表・出版実績および予定

横井康平、米谷佳晃 日本物理学会 1998年秋の分科会 27pS-1 平成10年9月 沖縄

## 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

分 EG2 施  
実 273,098  
許 352,000

○数下聡、菅原道彦、安池智一、城所敦、木村雅彦、真山英二、板東英樹、浅野由花子  
(慶應大理工)

#### 1. 研究目的・内容

我々は、重原子系の量子化学計算のために、スピン軌道 (SO) 相互作用を含む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解適合基底を開発してきた。

#### 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法などにより計算行なった。用いたプログラムはColumbusにSO相互作用項をスピン依存ユニタリー群の方法で含めたものである。その他に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 要素フリーガラーキン法を用いた解適合基底の開発 (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、一般の汎用基底を用いた場合、系の次元数が増加するにつれて基底数の爆発的な増大は免れず実際の数値計算を困難にしている。この問題を解消するために基底系として求められる性質が「解適合性」、すなわち解自体の振舞いに基底自体が適合するという性質である。これまで代表点である節点の分布を任意に調節可能である階層的有限要素法を用いて解適合基底の開発を行ってきた。しかしながら有限要素法は節点での値を解の関数値に束縛するため不等間隔な節点分布に対する解の精度の低下が顕著であるという解適合に必ずしも有利とは言えない側面も明らかになった。そこで本研究では移動最小二乗近似を基にした要素フリー・ガラーキン法を採用することにより階層的有限要素法の欠点を克服することに成功した。要素フリー・ガラーキン法は、

- ・ 不等間隔な節点に対して顕著な精度の低下が見られない。
- ・ 節点に関数値を無理に束縛することがないため波動関数の連続性を損なわない。

などの点で有利である。これらの性質は精度を低下させずに自由に節点分布を制御することが出来るという点で解適合基底を実現するための要求を満たしている。そこで、波動関数及びその一次微分の零点を節点にとることにより解適合性を導入することとした。図1に調和振動子の励起状態( $n=20$ )についての固有値計算を行った結果を示す。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。■が要素フリーガラーキン法基底、●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。要素フリーガラーキン法が他の二つの方法に比べて収束の面で優れていることが示された。また、節点分布を上記の方法で解適合させることによってさらに基底数が節約可能であることが明らかになった。

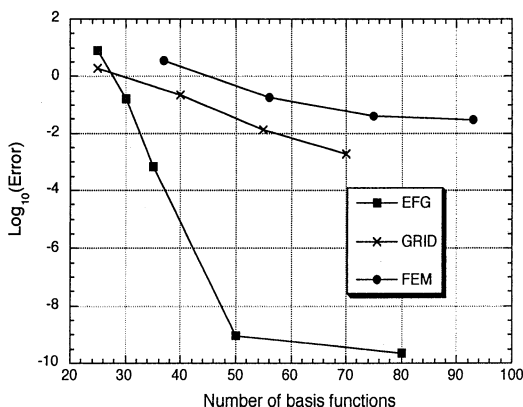


図1 励起状態 $n=20$ の固有値における誤差

##### 3.2 遷移金属-ベンゼンサンドイッチクラスターの量子化学計算 (安池)

茅・中嶋らによって、 $M_n(C_6H_6)_{n+1}$  ( $M = Ti, V, Cr$ ) で表わされるクラスターの生成が報告され、その構造はMと $C_6H_6$ が交互に積み重なった擬一次元構造 (多層サンドイッチ構造) であると推定された。

擬一次元物質はその低次元性に由来する特異な電気伝導性から多くの物性物理学者の興味をひいており、このクラスターの化学結合、電子的、磁氣的性質およびこのクラスターを構成単位としたバルク一次元物質の生成可能性について電子状態計算をもとに議論した。理論計算によって得られた分子軌道の非局在化の程度、Mayerの定義した結合次数等を解析した結果、このクラスターの結合は金属原子Mのdδ電子がC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>のLUMOを通して分子軸にそって非局在化することによって生じていることが明らかとなった。また、M=Ti,Vに対して実験的に観測されている、クラスターサイズの増加にともなったイオン化エネルギーの急激な減少の理由を次のように明らかにした。n=1に対してKoopmansの定理、ΔSCF、ΔMP2、ΔB3LYPによってイオン化エネルギーを評価した結果、各イオン化状態をバランスよく得るには電子相関を含んだ理論を用いなくてはならないが、その一方でKoopmansの定理もdδ軌道からのイオン化に対してはよい値を与えることがわかった。また、最低イオン化はdδ軌道からのものであったことから、n=1-3に対してKoopmansの定理によってイオン化エネルギーを求め、実験値と比較したところ(図2)、半定量的な一致をみた。この結果から、イオン化エネルギーの急激な減少もまた、dδ電子がC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>のLUMOを介して一次的に非局在化し、近似的にバンド構造を作ることにその起源があると言える。すなわち、クラスターサイズが大きくなるとエネルギーバンドの広がりも大きくなるため、そのバンドの上端からのイオン化(つまり最低イオン化)エネルギーはサイズとともに減少することとなる。とくに、この最低イオン化に関与するバンドがクラスターの結合を担うバンドでもあったため、その減少の度合は非常に大きなものとなった訳である。また、以上の議論はTight-Bindingモデルによってより明確になり、このモデルにもとづいてクラスターの光吸収スペクトルのクラスターサイズ依存性、このようなクラスターのn=∞の極限であるバルク擬一次元物質の熱力学的安定性についても議論を行った。

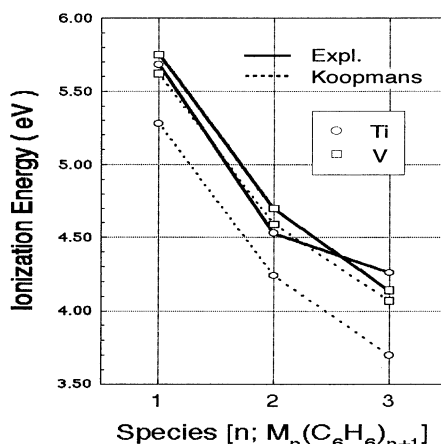


図2 イオン化エネルギーのサイズ依存性

### 3.3 Xe + I<sub>2</sub> 反応のスピン軌道CI法による計算(木村)

Zewailグループによって波長の異なる2つのフェムト秒レーザーを用いたI<sub>2</sub>+Xe→XeI+Iの反応制御が調べられた。(図3参照) 1つ目のレーザーパルス(λ<sub>1</sub>)によってI<sub>2</sub>を準安定なB状態へ励起して波束を生成し、適当な時間差をおいた後2つ目のレーザーパルス(λ<sub>2</sub>)を照射することによって、I<sub>2</sub>の高励起状態であるイオン対状態に励起させ反応を開始させるというものである。その時間差を変化させることにより反応の収率に大小が生じ、XeIとI<sub>2</sub>からの発光強度が同じ位相で周期的に変化することが確認された。この実験結果は、I<sub>2</sub>(B)ポテンシャル上における核振動波束の運動を考慮し時間差を調節することによって反応制御が可能であることを示している。彼らはこのイオン対(f)状態から、電荷移動によって生じるイオン結合的な遷移状態(Xe<sup>+</sup>I<sub>2</sub>)を経て、そのクーロン相互作用によりXeIを生成するという反応経路を考えた。本研究ではI<sub>2</sub>の高励起状態の分光定数、Xe + I<sub>2</sub>のポテンシャル面、I<sub>2</sub>⋯Xeのvan der Waals (vdW)錯体、遷移強度などの観点より、計算例の極めて少ないこれらの重原子系の反応を理論的に解明した。

XeとI<sub>2</sub>からなるvdW錯体の最適構造及び結合エネルギーを求めたところ直線構造が最も安定であり、反応初期構造はこの構造の錯体であると考えられる。I<sub>2</sub>分子の励起状態の分光定数を求め実験値と比較したところ、イオン対状態のf状態においてもポテンシャル極小値、平衡位置、振動数などで実験値と良い一致が見られた。(表1参照) また、B-f状態間の遷移モーメントを求めたところ、波束を制御できる領域においては遷移が十分起こり得ることが分かった。直線構造でXeI<sub>2</sub>の高励起状態のポテンシャル面を求めたところ、基底状態の極小値から約50000cm<sup>-1</sup>の領域でf状態とクーロンの状態が非断熱相互作用していることが分かった。この領域に波束を動かすことでf状態からクーロンの状態への電子移動が可能となる。錯体の構造、パルスの波長、照射するパルスの時間差などから、共線的な初期構造をもつ錯体にパルスを照射し、f状態上の(図3の外側でなく)内側の回帰点付近の領域に波束を動かすことでXe→I<sub>2</sub>間の電子移動を伴う非断熱遷移が効率良く起こり反応が進行しうることが分かった。本研究によりZewailらの考えをほぼ支持する理論的な結果を得たと言える。

表1 I<sub>2</sub>の分光定数 \* [ ] は実験値

	R <sub>e</sub> (Bohr)	T <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	ω <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )
<b>f (2242)</b>	6.75	47025	104.2	0.21
SOCI	6.82	45443	104.0	0.18
FOCI	6.89	43420	101.0	0.21
<b>B (2431)</b>	5.73	15769	125.7	0.77
SOCI	5.90	14852	106.9	0.76
FOCI	5.99	13412	104.3	0.84
<b>X (2440)</b>	5.05	0	214.6	0.61
SOCI	5.12	0	198.1	0.67
FOCI	5.23	0	183.3	0.70

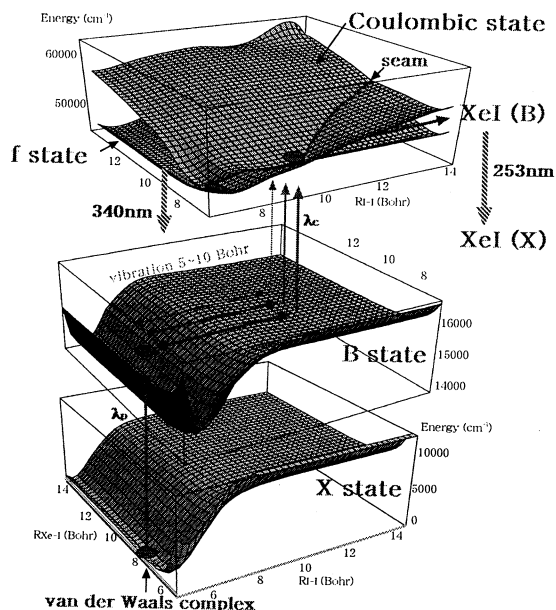


図3 共線の構造におけるXe+I<sub>2</sub>反応のポテンシャル曲面

### 3.4 Cl<sub>2</sub>, HClなどの光分解過程の非断熱性と生成物Clが示すorientation に関するスピン軌道CI法による理論計算 (浅野)

非断熱遷移の代表的モデルとして、Landau-Zener (LZ) 型と Rosen-Zener-Demkov (RZD) 型がある。透熱表現で、前者はH<sub>1</sub>とH<sub>2</sub>が直線的に交差しH<sub>1</sub>が一定、後者はH<sub>1</sub>-H<sub>2</sub>が一定でH<sub>2</sub>=Aexp(-λR)とするものである。Cl<sub>2</sub>の光分解は、大気化学との関連もあり、古くから研究され、最近でも Zare グループにより、生成物Cl(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)の全角運動量J=1/2の orientation が示す量子力学的干渉効果が詳しく調べられている。生成物のCl(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)とCl(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)の分岐比や異方性の波長依存性などの基礎データもかなり完備されてきたが、実験方法による違いや解析方法に疑問な点もある。第一吸収帯の、330nm付近に極大を持ち、主に<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>状態への遷移による。その断熱的な解離生成物は2×Clであるが、特に短波長側でわずかに(1%以下)Cl<sup>\*</sup>が生成することが松見・川崎らにより見い出された。さらに最近のKitsopoulosらにより、この非断熱遷移はLZ型と考えられた。しかしjj結合様式で解離領域を考えると、LZ型よりむしろRZD型に従うと予想できる。本研究は、SOCI法により、Cl<sub>2</sub>およびHClの励起状態を求め、解離領域における非断熱遷移過程を調べ、さらにCl<sup>\*</sup>の orientation が示す干渉効果を調べることを目的とする。Cl<sub>2</sub>の2nd Ω=1<sub>u</sub> (<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>)状態からの非断熱遷移過程について、そのCI係数から、g<sub>v</sub><sup>Cl</sup>=⟨Ψ<sub>v</sub><sup>Cl</sup>|d/dR|Ψ<sub>1</sub><sup>Cl</sup>⟩の非断熱結合要素を求め、また固有値よりH<sub>2</sub>=Aexp(-λR)のパラメータを決定し、両者の比較からRZDモデルに従っていることを確認した。さらに分岐比Cl<sup>\*</sup>/ClとCl<sup>\*</sup>の異方性パラメータβ(Cl<sup>\*</sup>)を見積もった。Cl<sub>2</sub>では2nd Ω=1<sub>u</sub>状態から3rd Ω=1<sub>u</sub>状態にRZD型の遷移をすることがわかった。各状態への吸収強度(図4)、分岐比Cl<sup>\*</sup>/Cl(図5)、β(Cl<sup>\*</sup>) (図6)の波長依存性を最近の実験値と比較した。全体的な振る舞いは次の様に理解できる。つまり長波長側では、Cl+Cl<sup>\*</sup>に相関する<sup>3</sup>Π<sub>0+u</sub>への平行遷移(ΔΩ=0)が支配的で、β(Cl<sup>\*</sup>)=2となる。λ>450nmでもCl<sup>\*</sup>/Cl<1なのは、<sup>3</sup>Π<sub>0+u</sub>の寄与が無視できないためである。一方短波長側では、2×Clに相関する<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>への垂直遷移(ΔΩ=1)が支配的となり、β(Cl<sup>\*</sup>)=-1に漸近する。β(Cl<sup>\*</sup>)=0となる波長は、ほぼλ=320~330nmであるが、この波長は<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>と<sup>3</sup>Π<sub>0+u</sub>への吸収強度比と、非断熱遷移確率のバランスで決り、これもよく再現されている。最近、Zare グループは、生成物Cl(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)の全角運動量J=1/2の orientation の干渉効果を示し、<sup>3</sup>Π<sub>0+u</sub>→Cl<sup>\*</sup>と<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>→(LZ遷移)→1st Ω=0<sub>u</sub>→Cl<sup>\*</sup>の二つの経路を考えた説明を行った。しかし本研究により、<sup>3</sup>Π<sub>0+u</sub>→Cl<sup>\*</sup>と<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>→(RZD遷移)→3rd Ω=1<sub>u</sub>→Cl<sup>\*</sup>の二つの経路を考える必要があることが分った。実際我々がRZD遷移用に求めたg<sub>v</sub><sup>Cl</sup>の振る舞いは、彼等がLZ遷移用に実験結果を再現する様に最適化したものと類似している。今後は、このg<sub>v</sub><sup>Cl</sup>を用いた orientation の波長依存性を調べる予定である。またHClでも波長依存性や同位体効果の傾向を再現できた。

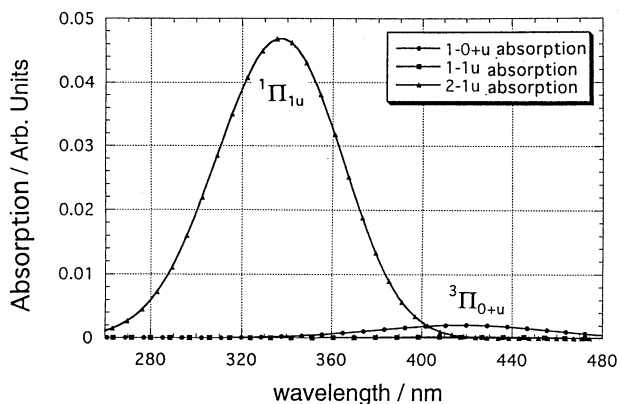


図4 Cl<sub>2</sub>の吸収強度の波長依存性

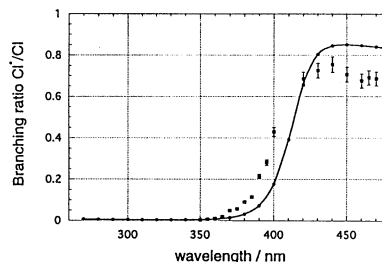


図5 分岐比Cl\*/Clの波長依存性

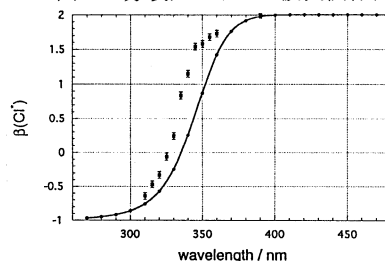


図6 異方性パラメータβ(Cl\*)

### 3.5 Au<sub>2</sub><sup>-</sup>の励起状態

Au<sub>2</sub>およびAu<sub>2</sub><sup>-</sup>の基底状態の結合距離、振動数等の分光定数は実験的には確立しているが、これまでの理論計算はかなり大きな誤差を含んでいる。まず、Au<sub>2</sub>、Au<sub>2</sub><sup>-</sup>の基底状態の平衡核間距離をSCF法で求めたところ、実験値に比べかなり長めになった。大きな基底関数を用い、電子相関効果をMP4法で取り入れた計算では、Au<sub>2</sub>の基底状態： $r_e=4.721$  (4.671)  $a_0$ 、 $\omega_e=199.4$  (190.9)  $\text{cm}^{-1}$ 、 $\omega_e x=0.42$   $\text{cm}^{-1}$ 、Au<sub>2</sub><sup>-</sup>の基底状態： $r_e=4.884$  (4.879)  $a_0$ 、 $\omega_e=160.9$  (149)  $\text{cm}^{-1}$ 、 $\omega_e x=0.04$   $\text{cm}^{-1}$ を得た。ここで括弧内は対応する実験値であり、以前のBauschlicherらの理論計算やその他のものより良好な値を得ることが出来た。またAu<sub>2</sub>の断熱電子親和力は1.69 (1.94) eVで、これもかなり良い一致を得た。Au<sub>2</sub><sup>-</sup>の励起状態に関してはまだ不明な点が多くある。例えばKaldorらは、Au<sub>2</sub><sup>-</sup>の光電子スペクトル中に、終状態がAu<sub>2</sub>のもの以外にいくつかの鋭いピークを観測した。これらは、振動数128  $\text{cm}^{-1}$ を持つ比較的長寿命の自動脱離状態と考えられているが、その詳しい電子構造は不明である。彼らは、その自動脱離状態として、(a) ... $(6s\sigma_g)^1(6s\sigma_u)^2$  (b)  $5d \rightarrow 6s\sigma_u$  (c)  $6s\sigma_u \rightarrow 6p\pi_u$ などの可能性を考えた。本研究の結果、(a)のポテンシャル曲線は反発的であり振動構造を持つことと矛盾すること。(c)はu対称性を持つので $X^2\Sigma^+$ から光励起不可能であること。また $6s\sigma_u \rightarrow 6p\pi_g$ の励起ではその振動数が206  $\text{cm}^{-1}$ と、負イオンの基底状態の振動数149  $\text{cm}^{-1}$ より大きくなること。(b)の中で $5d\pi_g(3/2) \rightarrow 6s\sigma_u$ は137  $\text{cm}^{-1}$ と実験値に近い振動数を持ち、その可能性が高いこと、 $X^1\Sigma_g^+$ への崩壊過程は2電子過程であり長寿命が期待できること、またその励起エネルギーは相対論効果により安定化していること、などがわかった。以上よりKaldorらが観測した、振動数128  $\text{cm}^{-1}$ を持つAu<sub>2</sub><sup>-</sup>の長寿命自動脱離状態を、 $^2\Pi_g(\Omega=3/2)(5d\pi_g)^1(6s\sigma_g)^2(6s\sigma_u)^2$ と帰属した。

### 4. 発表・出版実績または予定

真山、小林、藪下、J.Mol.Struc.(Theochem) **451**, 189 (1998); 菅原、Chem. Phys. Lett. **295** (1998) 423; 藪下、J.Mol.Struc.(Theochem) **461-462**, 523-532 (1999); 高橋、斎藤、藪下、Int.J.Quant.Chem., 印刷中; 安池、藪下、J.Phys.Chem.A, 印刷中; 藪下、Z. Zhang、R. M. Pitzer、J.Phys.Chem.A, 印刷中; 浅野、藪下、J.Phys.Chem.A, 投稿中; 安池、藪下 クラスタ懇談会、98年4月 吹田; 化学反応討論会、98年5月 東京 2件; 計算化学討論会、98年6月 東京 2件; 理論化学討論会、98年6月 岡崎 5件; 藪下 理論化学シンポジウム、98年8月 瀬戸; 原子衝突研究協会研究会、98年8月 横浜 2件; 分子構造総合討論会、98年9月 松山 7件; 日本化学会春季年会、99年3月 横浜 4件

分	EG3	施
実	18,414	
許	20,000	

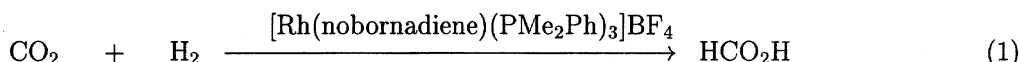
触媒による小分子活性化に関する分子軌道研究

An Activation of Small Molecule, Ab Initio MO Study

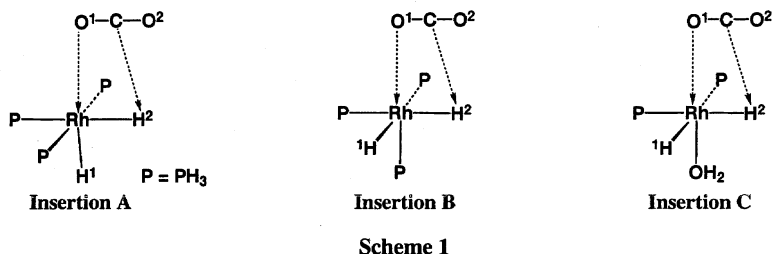
○武蔵 泰雄 (熊本大学総合情報処理センター)

### 1. 研究目的・内容

ロウジウム及びルテニウムジヒドリド錯体は二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) からギ酸に生成する触媒として知られている<sup>1</sup>。触媒サイクルにおいては、金属-ヒドリド結合に CO<sub>2</sub> が挿入し、金属フォル



メート錯体を生成する素反応過程が含まれている。CO<sub>2</sub>挿入過程ではヒドリド配位子が一つ消費されるが、もう一つのヒドリド配位子は錯体分子内に残る。一般に遷移金属錯体中においてヒドリド配位子は *trans* 位にある配位子に対して強い *trans*-influence を与えることが知られている。本研究では、挿入してゆく CO<sub>2</sub> の *trans* 位にホスフィンがある場合



(path A)、ヒドリドがある場合 (path B)、及び水分子がある場合 (path C) の挿入反応について分子軌道法を用いて理論的研究を行った。その結果、CO<sub>2</sub>挿入反応における中間体や遷移状態構造、エネルギー変化はヒドリド配位子の *trans*-influence を大きく受けることが判明した。

### 2. 研究方法・計算方法

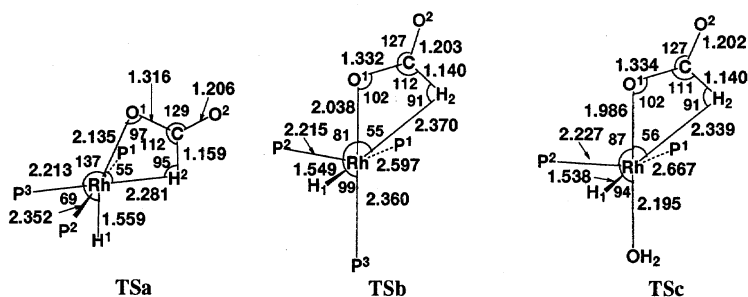
計算は *Gaussian 94* を使用して行った。構造最適化は MP2 法で行い、得られた構造について MP4SDQ 計算を行い、反応のエネルギー変化を求めた。構造最適化計算では、Rh 及び P の内殻電子を Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャル (ECP) で置き換え、原子価軌道には split-valence 型の (311/311/211) を、P には (21/21/1)、C 及び O には MIDI-4\*、H 原子には (31)、ヒドリド及びギ酸の H には (31/1) を使用した。エネルギー変化の計算には、Rh の原子価軌道に Couty-Hall の (541/541/211) を、P には MIDI-4\* を、又、C 及び O には (721/411/1) を、ヒドリド及びギ酸の H 原子には (3111/1) を使用したが、その他の原子には構造最適化で使ったものと同じものを使用した。

### 3. 研究成果

Figure 1 に Path A, B, 及び C のそれぞれ遷移状態構造 (TS) を示した。各 TS に共通することは、C-H 結合距離が通常のギ酸アニオンのそれに近いこと、又、Rh-O<sup>1</sup> 結合距離も一般的な M-O 結合距離に近いことである。これらの特徴は TS が生成系に近いことを示す。H<sup>2</sup> 原子の



*trans* 位の Ru—P<sup>4</sup> 結合は反応が進行すると短くなる。これは H<sup>2</sup> 原子がヒドリドが CO<sub>2</sub> 攻撃に直接使用され、ヒドリドとしての性質を失ったためである。一方 H<sup>1</sup> は CO<sub>2</sub> を直接攻撃しないので、ヒドリドとして *trans* 位の原子や原子団などに影響

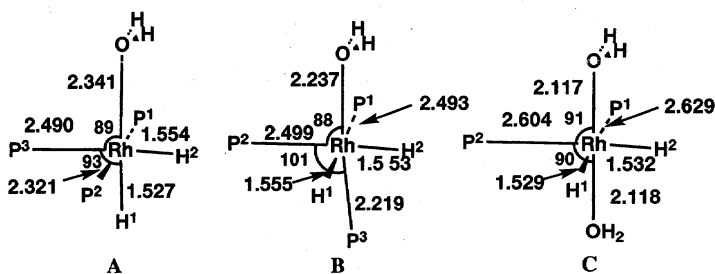


**Figure 1.** Geometries of transition states in the CO<sub>2</sub> insertion into the Rh(III)-H bond of *cis*-[RhH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (Paths A and B)<sup>a)</sup> and [RhH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (Path C).<sup>a)</sup> Bond distance in Å and bond angle in degree.

a) See Scheme 1 for the paths A, B and C.

を与える。TSa では Rh—O<sup>1</sup> 結合距離は TSb および TSc よりも長く、又、TSb および TSc の Ru—P<sup>1</sup> 結合は他の Ru—P 結合よりも長い。エネルギー変化から活性障壁 (*E<sub>a</sub>*) を求めたところ、Path A, B 及び C の順に、53.8 kcal/mol > 41.7 kcal/mol > 24.0 kcal/mol と小さくなることが判った。これは *trans*-influence の強さが H<sub>2</sub>O < PH<sub>3</sub> < H の順に大きくなることを示す。この *trans*-influence

の強さの順位を更に明らかにするために、[RhH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> A 及び B、そして [RhH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> C について H<sub>2</sub>O の配位結合エネルギー (*BE*) を求めた。その結果 *BE* の値は A, B、及び C の順に、16 kcal/mol > 22 kcal/mol > 35 kcal/mol であり、これは期待通りの結果である。以上の2つ例を挙げた。



**Figure 2.** Optimized geometries of [RhH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> and [RhH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Bond distance in Å and bond angle in degree.

遷移金属錯体触媒を用いた CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> をギ酸に変換する反応の全触媒サイクルを明らかにするにはヒドリド配位子の *trans*-influence を十分考慮して研究を展開して行く必要があることが本研究で示された。

#### 参考文献

- (1) J. -C. Tsai and K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5117 (1992). (2) F. Hutschka, A. Dedieu, M. Eichberger, R. Fornika and W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4432 (1997).

#### 発表・出版実績

- 武蔵, 榊, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 577-583 (1998).  
 武蔵, 榊, 日本化学会第 72 春季年会, 1997 年 3 月東京  
 武蔵, 榊, 第 9 国際量子化学会, 1997 年 6 月アトランタ

分 E H Ø 施	
実	229,801
許	229,600

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（九大院工）、東秀憲（九大院工）

## 1. 研究目的・概要

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、系が高压となり測定することも困難であるため、現在は十分に解明されていない。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。また、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、昨年度は溶質分子としてナフタレンを2サイトとして計算を行った。今年度は、溶質分子としてジメチルナフタレン異性体を対象とした4サイトモデルで MD シミュレーションを行い、拡散係数を算出し、計算結果を実測値と比較した。

## 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でのジメチルナフタレン (DMN) 異性体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(溶質分子(DMN)1個、溶媒分子(二酸化炭素)255個)を対象とし、速度スケーリング法によるNVTアンサンブル分子動力学法を用いた。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。ジメチルナフタレンはベンゼン環2個とメチル基2個から形成されている4サイトの剛体分子であると仮定した。ベンゼン環およびメチル基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およびメタ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。

$$\varepsilon_{ij} = (1 - k_{ij})(\varepsilon_{ii} \times \varepsilon_{jj})^{1/2} \quad (1)$$

$$\sigma_{ij} = (1 - l_{ij})(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2 \quad (2)$$

ここで、 $k_{ij}$ 、 $l_{ij}$ 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、二酸化炭素-ベンゼン環に対しては超臨界二酸化炭素に対するナフタレンの溶解度を、二酸化炭素-メチル基に対しては超臨界二酸化炭素に対する2,7-ジメチルナフタレンの溶解度を良好に再現するように決定した。計算に用いた異種サイト間相互作用パラメータの値をTable 2に、計算結果をFig.1に示す。Fig.1より2,7-ジメチルナフタレンの溶解度に最適化された1組の異種サイト間相互作用パラメータで、ジメチルナフタレン異性体間の溶解度の差異を表現することが可能であることがわかる。

MDシミュレーションでは、時間刻みは1fsとし、平衡化のための予備計算を $3.0 \times 10^3$ step以上行った後、本計算を $2.0 \times 10^6$ step行った。運動方程式を解く際に溶質分子の形状を拘束するため、SHAKEアルゴリズムを適用し

た。また、ポテンシャルのカットオフ距離をセル一辺の半分の距離とすることで、溶質分子間の相互作用を無視し、無限希釈状態と仮定した。無限希釈状態下では、系の相互拡散係数は溶質分子の自己拡散係数と等しくなる。溶質分子の自己拡散係数は、分子の重心の位置と速度のデータより、平均二乗変位と速度自己相関関数の両方から算出し、得られた値は3%以内で一致することを確認した。本研究では、計算プログラムはMD法、MC法ともに本研究室で独自に開発したものをを用いた。

Table 1 サイトのポテンシャルパラメータ

Site	$\sigma$ [nm]	$\epsilon/k$ [K]
CO <sub>2</sub>	0.372	236.1
Benzene ring	0.550	416.4
Methyl group	0.392	141.2

Table 2 異種サイト間相互作用パラメータ

Site-Site	$k_{ij}$	$l_{ij}$
CO <sub>2</sub> -Benzene ring	0.12	0.11
CO <sub>2</sub> -Methyl group	0.20	0.12

### 3. 計算成果

上記の方法により決定した拡散係数の計算結果をFig.2に示す。比較のため308.2 Kでの実測値も同時に示す。超臨界二酸化炭素に対する2,7-ジメチル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を用いることで、異性体間における溶解度の差異を表現することは可能であったが、拡散係数の計算結果は3つの異性体でほぼ同じ値を示した。これは、超臨界二酸化炭素中でのジメチルナフタレンの拡散係数には、異性体間におけるメチル基の位置の差異がおよぼす影響が微小であるため、その影響が計算結果に明確には現れなかったと考えられる。しかしながら、以前に計算を行った単サイトモデルでの計算結果が実測値と比較して特に高圧部で低い値であったのに対し、4サイトモデルでの結果は全体的により実測値に近い値となった。これは、分子をサイトの集合で表現することにより、分子形状を考慮することで実測値を良好に再現できることを示している。

### 4. 発表・出版実績または予定

1. Y. Iwai, H. Uchida, Y. Arai and Y. Mori, *Fluid Phase Equilibria*, **144**, 233 (1998)
2. H. Higashi, Y. Iwai, H. Uchida and Y. Arai, *J. Supercritical Fluids*, **13**, 93 (1998)

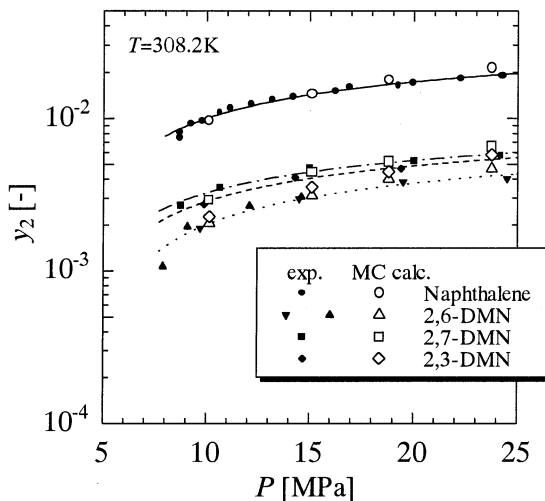


Fig.1 MCによる超臨界二酸化炭素に対する溶解度の計算結果

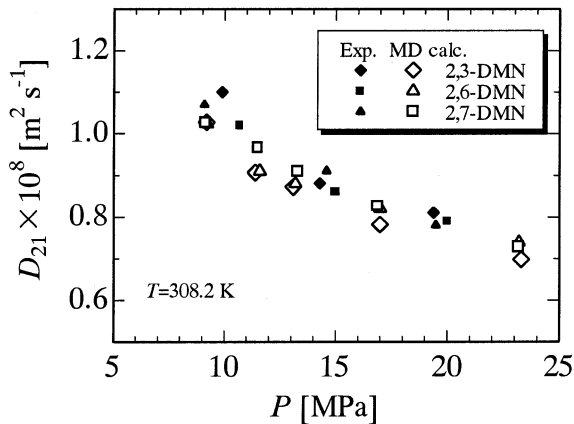


Fig.2 MDによる超臨界二酸化炭素中の拡散係数の計算結果

分	EHI	施
実	134,698	
許	224,000	

# 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、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11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) 固体表面上での化学反応の機構を解明するため、分子動力学法を用いた研究を行う。特に、星間化学との関連から、宇宙塵表面上での化学反応を調べる。

## 2. 研究成果

### (A) 溶液反応エルゴードグラフィ

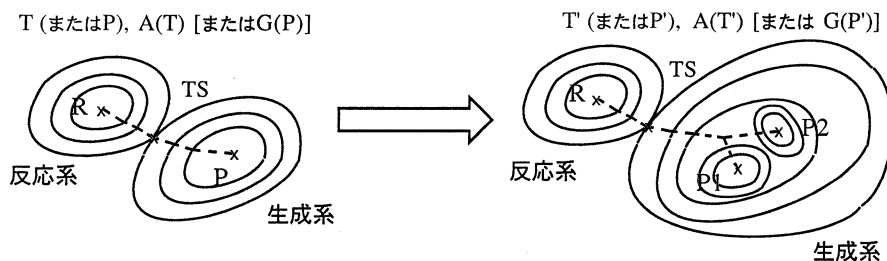


図1. 溶液内化学反応に対する自由エネルギー面の概念図、点線は自由エネルギー面上の極限的反応座標

溶液化学反応を理解するために平衡溶媒和効果を取り入れた自由エネルギー面上での真の遷移状態を求める必要がある。一般に自由エネルギー差は反応座標に沿って統計摂動法を用いて求めることが多い。本研究では、電子状態理論で得られる断熱ポテンシャル面上での反応エルゴードグラフィにも匹敵する、自由エネルギー面上でのエルゴードグラフィ（溶液反応エルゴードグラフィ(図1)）を展開した。具体的なモデル系としてはglycineの水溶液中での異性化反応を用いた。

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(zwitterion(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。こうした溶液中での反応を解析するため

には溶質分子の内部自由度の多自由度性を考慮しなければならない。自由エネルギー面上での定常状態を最適化する上で、電子状態理論における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  $\mathbf{q}$  に関する微分を次式のように統計平均することから計算できる。

$$\mathbf{F}^{FE}(\mathbf{q}) = -\frac{\partial G(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} = -\left\langle \frac{\partial V_{RS}}{\partial \mathbf{q}} \right\rangle \quad (1)$$

ここで、 $G(\mathbf{q})$  は自由エネルギー面、 $V_{RS}$  は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、 $\mathbf{q}$  は溶質の内部座標である。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定常状態を得る。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Langevin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反座標を決定することもできる。本研究では、水溶液中の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勾配法を用いて、自由エネルギー面上の力を計算し、その力を用いてそれぞれの原子を移動させ、平衡構造を求めた。

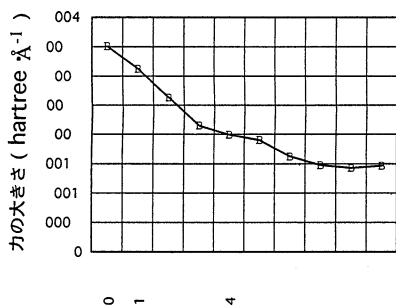


図2. 構造変形に伴った力の大きさの変化

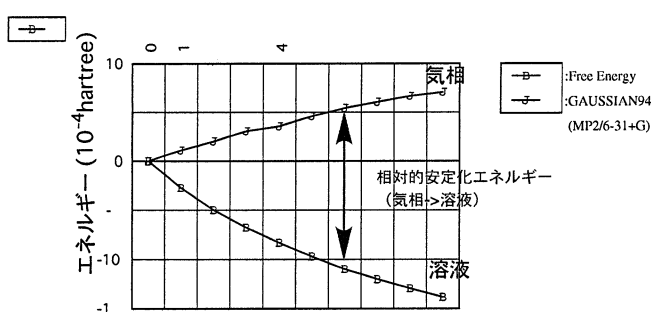


図3. 構造変形に伴ったエネルギーの変化

図2に、構造変形に伴った力の大きさの変化を示した。力の大きさ  $|\mathbf{F}^{FE}|$  はほぼ単調に減少することが分かり、安定溶媒和構造 ( $|\mathbf{F}^{FE}|=0$ ) に収束することを示唆している。また図3には、本研究の方法で計算したエネルギー曲線 (■) と、対応する構造に対してGAUSSIAN94で計算したグリシン1分子のエネルギー曲線 (●) を示した。ここで、STEP0での双方のエネルギー値が一致するようにグラフを作成し、各ステップに対しての相対的安定化エネルギーを示した。力の大きさ  $|\mathbf{F}^{FE}|$  と同様、自由エネルギーも単調減少していることがわかり、自由エネルギー勾配法の有効性を示している。

### (B) 宇宙塵表面上での化学反応機構

超低温・超低密度の条件下にある星間空間中に存在する水素分子は、気相反応によって生成することが困難であり、宇宙塵表面上での化学反応によって生成すると考えられている。宇宙塵自体の化学構造はまだ完全に明らかにされていないが、暗黒星雲内部のような星間空間では、 $\text{H}_2\text{O}$  を主成分としたアモルファ

ス氷のマントルに覆われていると考えられている。水素分子が生成する際、生成エネルギーの一部が吸収されることにより、宇宙塵マントルの局所的温度が上昇し、宇宙塵表面上に凍り付いていた一酸化炭素などの他の分子が蒸発する過程も同時に起こり得る。本研究では、宇宙塵表面上で2つの水素原子が反応して水素分子を生成する過程についての分子動力学（MD）シミュレーションを行うことにより、水素分子生成点付近での宇宙塵マントルの局所的な温度上昇を調べると共に、暗黒星雲内部での化学反応速度を算出し、CO分子の化学的蒸発過程の効率を理論的に検討した。

宇宙塵マントルのモデルとして、基本セル中のH<sub>2</sub>O分子の数が1000個で、体積が約40 Å × 40 Å × 20 Åのアモルファス氷型のH<sub>2</sub>Oの板を周期境界条件を用いたMDシミュレーションを行うことにより作成した。氷の温度は、温度スケールリングを行うことにより、典型的な暗黒星雲内部の温度である10 Kに設定した。次に、このアモルファス氷板の表面へ、初期温度が10 Kの2つのH原子を1個づつ入射するMDシミュレーションを行った。2つ目のH原子を入射した後、アモルファス氷の温度スケールリングを中止し、水素分子生成点付近での氷の局所的な温度を測定した。系のポテンシャル面は2体近似によって求め、H<sub>2</sub>O分子間のポテンシャル関数にはJorgensenによるTIPS2モデル関数、H原子とH<sub>2</sub>O分子の間のポテンシャル関数にはZhang-Sabelli-Buchのモデル関数、H原子間のポテンシャル関数には実測値に基づいたMorse型関数を用いた。

アモルファス氷板上へ入射させたほぼ全てのH原子はアモルファス氷へ付着し、表面上をしばらく拡散した後、ポテンシャル面の井戸に当たる氷表面上の安定点の1つに捕獲される。そのH原子に2つ目に入射されたH原子が会った時、H<sub>2</sub>分子が生成され、さらにそれが氷表面上から脱出する過程が観察された。水素分子生成エネルギー（110 kcal/mol）の大部分は、生成したH<sub>2</sub>分子の振動エネルギー（78.5%）、回転エネルギー（9.9%）、並進エネルギー（7.4%）へ分配され、残りの4.4 kcal/mol（4.0%）がアモルファス氷へ吸収されることがわかった。

水素分子生成点付近での氷の局所的な温度を測定した結果は図4のようになった。ここで、Rは水素分子生成点からの距離を示す。背景温度10 Kに対し、R < 4 Åで約30 K、4 Å < R < 6 Åで約20 Kまで氷の局所的な温度が上昇することがわかった。

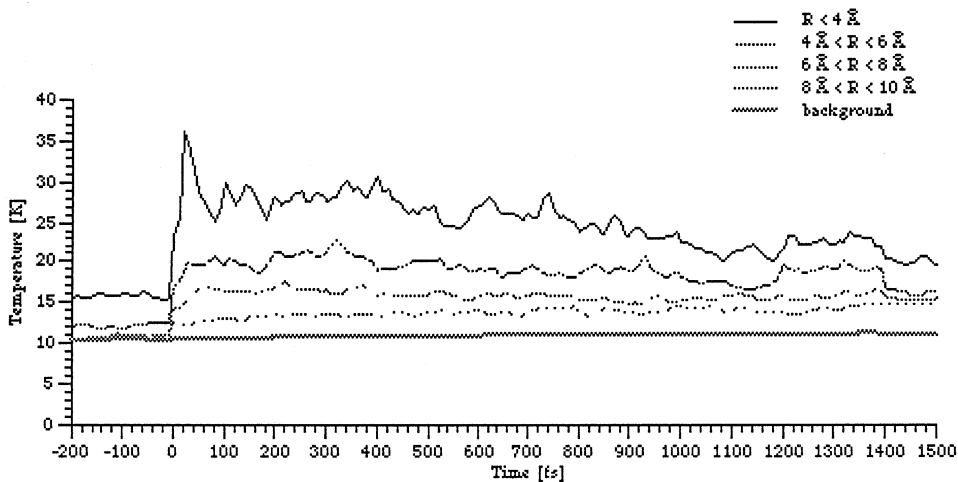


図4．水素分子生成点付近での氷の温度の空間・時間変化

暗黒星雲内部の温度（10 K）、H原子密度（ $1 \times 10^0 \text{ cm}^{-3}$ ）、CO分子密度（ $2 \times 10^0 \text{ cm}^{-3}$ ）、宇宙塵の密度（ $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-3}$ ）のから、宇宙塵へCO分子が積もる時間スケールは  $3.6 \times 10^6 \text{ years}$ と計算

される。一方、宇宙塵に凍結しているCO分子が蒸発する時間スケールは、塵の温度と、CO分子の吸着エネルギー (1200 ~ 1740 K) に依存する値として求められる。その結果、塵の温度が 20 K ~ 30 Kで、後者が前者の時間スケールより短くなり、従って、CO分子の化学的脱着が起こり得ることがわかった。また、宇宙塵に凍結しているCO分子の近傍で水素分子が生成する時間スケールの上限值は、宇宙塵へH原子が衝突する時間スケールであるから、 $7 \times 10^5$  yearsと計算される。宇宙塵には約 0.1  $\mu\text{m}$  くらいの大きなものから 100 Å 以下の小さなサイズのものがあると考えられている。

前章の結果は、大きな宇宙塵表面上での話に対応し、水素分子生成点付近の局所的な温度上昇がCO分子の化学的脱着に十分な温度に達することを示した。しかしながら、エネルギー散逸が起こるため、この局所的な温度上昇の持続時間は、CO分子が蒸発する時間スケールやCO分子の近傍で水素分子が生成する時間スケールよりもはるかに短くなるので、化学的脱着の実現は困難であると考えられる。一方、小さな宇宙塵、或いは、不規則な形の大きな宇宙塵の中の孤立した一部分では、温度上昇が充分長時間保持される。20 Å 以下のサイズのものだと、温度が 20 K 以上となり、化学的脱着が起こり得ることがわかった。

### 3. 出版および発表実績

#### 出版

- (1) N. Okuyama-Yoshida, M. Nagaoka, and T. Yamabe, *Int. J. Quantum Chem.*, **70**, 95 (1998).
- (2) M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 285 (1998).
- (3) M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 8202 (1998).
- (4) M. Nagaoka, Y. Okuno, and T. Yamabe, *Int. J. Quantum Chem.*, **70**, 133 (1998).
- (5) K. Suenobu, M. Nagaoka, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7505 (1998).
- (6) G. Nussple, M. Nagaoka, K. Yoshizawa, F. Mohri, and T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2259 (1998).
- (7) J. Takahashi, M. Nagaoka, and K. Masuda, *Int. J. Quantum Chem.*, **70**, 379 (1998).
- (8) J. Takahashi, K. Masuda, and M. Nagaoka, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, in press (1999).
- (9) J. Takahashi, K. Masuda, and M. Nagaoka, *Astrophys. J.*, **520**, in press (1999).
- (10) K. Suenobu, M. Nagaoka, and T. Yamabe, *Mole. Simm.*, **21**, 343 (1999).
- (11) K. Suenobu, M. Nagaoka, and T. Yamabe, *J. Mole. Struct.(Theochem)*, **461/462**, 581 (1999).

#### 発表

- (1) M. Nagaoka, K. Suenobu, and T. Yamabe, 8th Tohwa University International Symposium "Slow Dynamics in Complex Systems", 1998年11月福岡.
- (2) 長岡、理論化学討論会、1998年6月岡崎.
- (3) 末信、長岡、山邊、理論化学討論会、1998年6月岡崎.
- (4) 長岡、分子構造総合討論会、1998年9月松山.
- (5) 長岡、日本化学会第75秋季年会、1998年9月松山 (依頼講演).
- (6) 片岡、奥山、長岡、山邊、分子構造総合討論会、1998年9月松山.
- (7) 末信、長岡、山邊、分子構造総合討論会、1998年9月松山.
- (8) 片岡、奥山、長岡、山邊、日本化学会第76春季年会、1999年3月横浜.
- (9) J. Takahashi, Western Pacific Geophysics Meeting (WPGM), 1998年7月 Taipei, Taiwan (invited talk).
- (10) J. Takahashi, D. A. Williams, 3rd Cologne-Zermatt Symposium "The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium", 1998年9月 Zermatt, Switzerland (Selected poster contribution).
- (11) 村上、高橋、分子構造総合討論会、1998年9月松山.

分	EHS 施
実	112,141
許	180,000

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），相澤常滋（東北大），田中秀康（東北大），小川哲司（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) の一種であるポリアセンの振動力場モデルを構築し，赤外・ラマン強度を解析することにより，ポリアセンの振動スペクトルに関する系統的な知見を得た [5]。(ii) 赤外スペクトルの計算と実測との比較から，リチウム-置換ベンゼン錯体の電子移動によって起こるヤーン・テラー変形について研究を行った。ベンゼン環が横につぶれたキノイド (Q) 型と，縦に伸びた逆キノイド (AQ) 型の変形に関する知見を得た [6]。(iii) アルカリ金属 (Li, Na)-アセトニトリルクラスター  $[M(CH_3CN)_n, n=1-3]$  について，イオン化ポテンシャル野計算と構造最適化計算から，中性状態とイオン状態とでの極性分子の配向を議論した [1-4]。

### 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 を用い，分子軌道法と密度汎関数法 (HF, BLYP~B3PW91, CASSCF レベル) によって計算を行った。(i) ベンゼンからヘプタセンまでのアセン類を対象とし，振動力場計算と finite field 法 ( $0.01E_h/ea_0$ ) によるラマン強度の算出を行った (B3LYP/4-31G)。これらの振動力場を外挿し無限に長いポリアセンの振動数も算出した。(ii) リチウム-ベンゼン錯体の構造最適化を行い赤外スペクトルを算出した (B3LYP/6-31++G\*\*&5-21G)。また，ベンゼンに電子が移動したときのエネルギーと構造の変化を計算し，ヤーンテラー変形の安定性を調べた (CASSCF/6-31++G\*\*)。(iii) アルカリ金属-アセトニトリルクラスターの中性状態とイオン状態で構造最適化と結合エネルギーの計算を行った (B3LYP/3-21+G\*, 6-311++G\*\*)。

### 3. 研究成果

(i) アセン類を  $HC_4H$  からなる繰返し単位の集合と見なし，単位間における振動モードの位相差に基づいて，無限ポリアセンの振動分散関係を求めた (図 1)。分散関係の振動モードと，ナフタレンからペンタセンの振動形を比較することにより，実測の赤外・ラマンスペクトルに強く現れるバンドを系統的に理解することができた。赤外スペクトルには CH 面外変角度振動 (分枝  $\nu_3$ ) が  $600-900\text{ cm}^{-1}$  の領域に非常に強いバンドを示すことが分かった。ラマンスペクトル (図 2) においては，ケクレ型 (分枝  $\nu_{14}$ ) および結合交

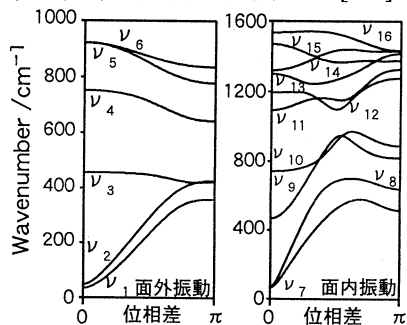


図 1 ポリアセンの分散関係

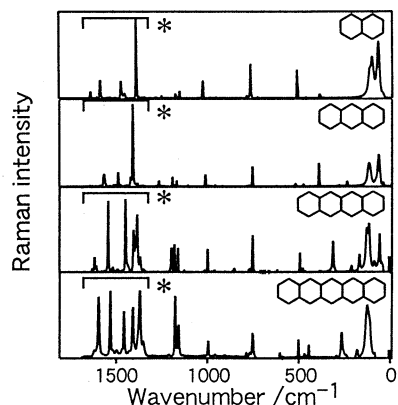


図 2 アセン類のラマンスペクトル



替型(分枝  $\nu_{16}$ )の環変形振動が  $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  の領域に強いバンド(図2の\*)を示すことが分かった。ラマンスペクトルの強度パターンの規則性は、分子が大きくなるほど共鳴効果により、励起状態の構造の寄与が大きくなったためと解釈された。

(ii) リチウム-ベンゼン錯体の赤外スペクトルを、最安定のキノイド(Q)型構造について計算したところ、実測のマトリックス単離赤外スペクトルを説明しなかったが、 $114\text{ meV}$  だけ不安定な逆キノイド(AQ)型構造で計算した結果は定性的に実験と類似した結果を与えた(表1)。これら2つの構造はエネルギーが非常に接近しており、容易に構造転換できることから興味を持たれた(図3、ここでAQ型は鞍点)。そこで、ベンゼンに電子が移動したときの構造変化を、電子相関を考慮して計算したところ、Q型とAQ型はほとんど同じエネルギー(エネルギー差  $5.2\text{ meV}$ )であることが分かった。

(iii) リチウム(ナトリウム)とアセトニトリルのクラスターのイオン化ポテンシャルは、配位数が増えるにつれて一旦減少し( $n < 3$ )、その後増大する( $n > 3$ )。これは、中性状態とイオン状態で配位による安定化エネルギーが、分子どうしの電荷-双極子あるいは双極子-双極子相互作用によりクラスターサイズにより異なるためであると解釈される。配位による安定化エネルギーを  $-\Delta E_n = E[M(\text{CH}_3\text{CN})_n] - E[M] - nE[\text{CH}_3\text{CN}]$  ( $M=\text{Li}, \text{Li}^+, \text{Na}, \text{and Na}^+$ ) で計算し、イオン状態で中性状態より大きく安定化されていることを示した(表2)。また、最適化構造から、電荷-双極子相互作用による安定化がイオン状態で大きいことが分かった。

イオン化ポテンシャル(IP)を中性状態とイオン状態のエネルギー差から計算し、IPの  $n$  に対する依存性( $n < 3$  で  $n$  と共に減少し  $n > 3$  で増大)について、双極子-双極子相互作用と構造異性体(図4)から考察を行った。

#### 4. 発表・出版実績または予定

[1] K. Ohshimo, H. Tsunoyama, Y. Yamakita, F. Misaizu, and K. Ohno, Chem. Phys. Lett., **301**, 356 (1999). [2] 大下, 角山, 山北, 美齊津, 大野, 化学反応討論会, 1998年5月. [3] 大下, 角山, 山北, 美齊津, 大野, 分子構造総合討論会, 1998年9月. [4] 角山, 大下, 山北, 美齊津, 大野, 日本化学会第75秋季年会, 1998年9月. [5] 木村, 山北, 大野, 日本化学会第76春季年会, 1999年3月. [6] 相澤, 山北, 大野, 分子構造総合討論会, 1999年9月.

表1 リチウム-ベンゼン錯体の赤外吸収

Obs $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Calc(AQ型)		Calc(Q型)	
	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	IR int. /km mol $^{-1}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	IR int. /km mol $^{-1}$
1458 m	1437	59.4	1553	1012.7
1325 m	1324	89.5	1163	164.8
924 s	895	59.1	915	743.2
607 s	644	231.4	627	135.8
451 s	470	54.2	333	9.2

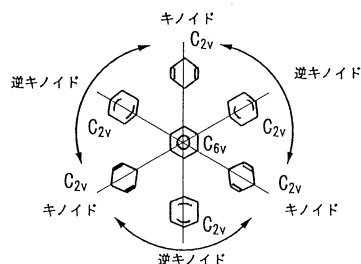


図3 ベンゼン環のヤーンテラー変形

表2  $M(\text{CH}_3\text{CN})_n$  クラスターの結合エネルギーとイオン化ポテンシャル( $M=\text{Li}, \text{Na}, n=1,2$ )

M	n	$\Delta E_n$ (kcal/mol)	$\Delta E_{n-1,n}$ (kcal/mol)	AIP <sub>calc</sub> (eV)	IP <sub>obs</sub> (eV)
Li	1	11.1	11.1	3.85	3.93
	2	22.6	11.5	2.78	3.20
Na	1	4.24	4.24	3.86	3.92
	2	7.67	3.44	2.82	3.32
Li <sup>+</sup>	1	46.6	46.6		
	2	80.7	34.1		
Na <sup>+</sup>	1	33.7	33.7		
	2	61.3	27.7		

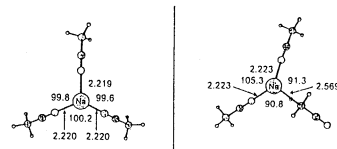


図4  $[\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$  の構造異性体

分 EH8 施  
実 241,057  
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、志賀基之、吉井範行、篠田恵子、川上智教、田中純志、  
宮内亮介、犬塚淳、神原忠明（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ヘリウム溶液である。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 10 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
- (B) ヘリウム-アルカリ金属溶液の微視的構造
- (C) 脂質二重層膜を透過する水分子の自由エネルギープロファイル
- (D) 超臨界水の大きな密度ゆらぎ-水素結合クラスターによる解析

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

凝縮系における化学反応や溶質-溶媒間のエネルギー移動など、大規模な量子系の動的性質を取り扱う方法の一つとして、影響汎関数理論が知られている。この方法では、全体系を注目する系と環境の二つに分け、環境変数に関して縮約された系の密度行列の時間発展を追う。その際、系の時間発展のありかたを決定するのに、系自身の変数の汎関数（影響汎関数）を導入（或いは、定義）する、という見方をする。そうすることによって、見かけ上は系の変数に関して閉じた方程式を得ることができ、形式的に環境の自由度の時間発展を直接求めなくてもよくなる。つまり、環境が系に対して及ぼす効果が繰り込まれるわけである。そのかわりに、環境を指定するパラメータや系と環境の間のカップリング係数などが系に対する方程式の中に生き残る。この場合、系と環境の時間発展が相互に影響しあう効果は影響汎関数が時間について非局所な形で与えられることで、組み込まれている。本研究では、環境変数が摂動の零次として調和振動子の集まりとして記述できる場合、すなわち非線形性を摂動的に取り扱える場合、近似的な影響汎関数が系の変数の汎関数として得られることを示した。

上記の定式化に基づいて、水溶液中で安定で最も簡単な二原子からなるイオンであるシアン化物イオンの振動エネルギーの緩和過程を例にとり、分子動力学法による計算を行った結果を示す。この場合、環境の調和振動ポテンシャル指定する周波数や系と環境の間のカップリング係数をどう求めるかが問題であるが、ここでは、環境変数をポテンシャルが極小になるクエンチされた分子配置での溶媒水分子の基準振動モードと CN<sup>-</sup>の振動モードの間に多フォノンの関与するカップリングがあるというモデルを採用している。CN<sup>-</sup>の振動励起状態の寿命の計算値（5 ps）は実験値（28 ps）とオーダー的に一致し、溶媒の同位体効果（D<sub>2</sub>O は H<sub>2</sub>O に比べて緩和が遅くなる）は実験を再現した。また詳細な解析により、溶媒水分子の二つの回転モードの和周波数が CN<sup>-</sup>伸縮振動の周波数と共鳴することで CN<sup>-</sup>の振動緩和が起こる割合が最も大きいことが分かった（図 1）。

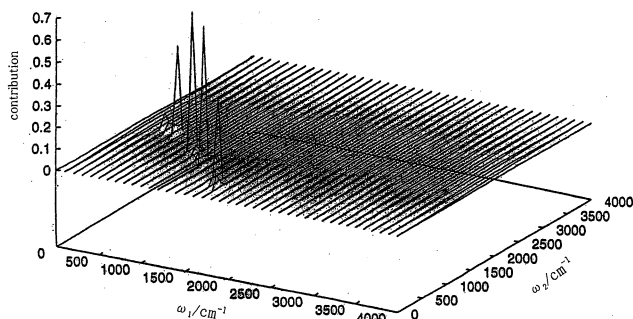


Fig.1 Normal modes which contribute vibrational relaxation of CN<sup>-</sup> ion by the two phonon process.  
(0-400cm<sup>-1</sup>:translation, 400-1200 cm<sup>-1</sup>:rotation, and 1500-1800cm<sup>-1</sup>: bending)

### (B) ヘリウム-アルカリ金属溶液の微視的構造

近年の実験技術の進歩により、液体ヘリウム中に原子や分子を閉じ込めることが可能となってきた。特に不純物としてアルカリ金属原子を導入した場合、その価電子とヘリウム原子の間にはパウリの禁制律による反発力が働き、液体ヘリウム中に“原子の泡”をつくり局在していると考えられている。この“原子の泡”に対して分光実験が行われてきているのであるが、そのスペクトルの解釈には連続体モデルが用いられているのが現状である。そこで本研究ではこの“泡”の微視的な構造を明らかにすることを目的として、液体ヘリウムにアルカリ金属原子を1原子加えた系について研究を行なった。

手法としては、圧力一定のアンサンブルを生成する経路積分分子動力学法を用いた。ヘリウム原子間の相互作用にはAzizが提案したものを、ヘリウム原子-アルカリ金属原子の相互作用にはPatilが提案したものをを用いた。また系の温度は4K、圧力は1atmとした。図2は、液体ヘリウムの純液体について、ヘリウム原子を古典的に取り扱った場合と、経路積分法を用いて量子力学的に取り扱った場合の体積の経時変化を示している。それぞれ実験から得られた体積を初期値としてシミュレーションを行った。古典的に取り扱った場合には体積は急激に減少し、実験値の約36%程度で平衡に達した。これは波束としてのヘリウム原子の空間的な広がりがポテンシャル関数があらわす原子のサイズよりも大きいことによる。実際ヘリウム原子を量子化した場合には実験値とよい一致をしており、このことは極低温での液体ヘリウムを記述する際の量子力学的な取り扱いの必要性を示している。図3は、アルカリ金属原子-液体ヘリウム間の動径分布関数である。上段はリチウムを、下段はセシウムを加えた場合のものである。関数形の起伏が小さいことから液体ヘリウムとアルカリ金属原子の間の相関が非常に弱いことがわかる。しかしながら、 $r = 6 \text{ \AA}$ あたりには連続体近似では記述できない振動構造が見られる。これは溶媒和殻に由来するものであり、スペクトルの定量的な理解には必要不可欠である。

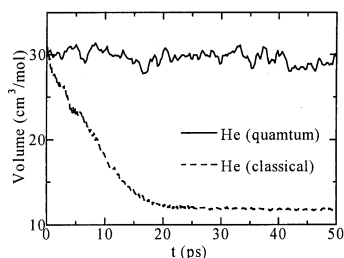


図2 ヘリウムの体積の経時変化。

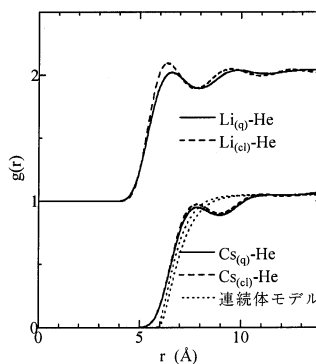


図3 アルカリ金属-ヘリウムの動径分布関数。上段はリチウム原子を、下段はセシウム原子を加えた場合のものである。下段の点線はヘリウムを連続体近似を用いて表したものである。

### (C) 脂質二重層膜を透過する水分子の自由エネルギープロファイル

生体膜には、細胞内で中間代謝反応が均一な化学環境で行われる必要がある為、選択的透過性がある。すなわち、膜の障壁としての働きによって、細胞内の必要な諸物質を保持し、異物質の進入を防いで、独立した代謝系を維持している。生体膜の化学組成は脂質とタンパク質が大部分であるが、脂質二分子層以外のほかの組成には関係なく分子またはイオンが脂質層の中を拡散していくことを単純拡散と呼ぶ。この単純拡散によって膜を透過する物質には次のようなものがある。一つは膜の脂質に溶解して拡散する脂溶性物質であり、もう一つは水分子のようなきわめて分子量の小さい物質である。しかしながら、このような単純拡散による膜透過のメカニズムに対して、原子レベルでの知見は未だ十分に得られていない。そこで、この透過機構を明らかにすることを目的として、生体膜のモデルとして DMPC 脂質二重層膜を用い、膜を透過する物質は水分子として、分子動力学シミュレーションを行い、水分子が脂質二重層膜を透過する際の自由エネルギー変化を計算した。

自由エネルギー変化は Nose-Parrinello-Rahman 法を用いて平衡化した DMPC の構造を初期配置として用い水分子の重心の座標をある位置 ( $Z_0$ ) に固定して MD 計算を行うことにより評価した。水分子が膜内のある位置 ( $Z_0$ ) から、微小な距離 ( $\Delta Z$ ) だけ透過したときの自由エネルギー差は thermodynamic integration (TI 法) を用いて計算した。さらに、水分子が膜を透過するときの自由エネルギー変化は、膜の構造にも依存していると推察されるため、計算の際には異なる DMPC の構造を初期配置として用い、複数本の MD 計算により自由エネルギー変化を求めた。

図 4 に MD 計算で得られた 2ns 後の DMPC のスナップショットを示した。本計算では膜に垂直な方向を Z 軸に一致させる様に施してあり、膜中心に原点を置いている。この図 4 から水分子は脂質のエステル基周辺 (15Å 付近) にまで浸透していることが分かる。また、図 5 には異なる初期配置を用いて計算した自由エネルギープロファイルを実線で、また、これらのプロファイルをすべて平均したものを点線で示した。これより、膜と水の界面 (10-15Å 付近) に大きな自由エネルギー障壁のあること、短時間平均においては水の経路によって障壁の高さが大きく異なることが明らかになった。

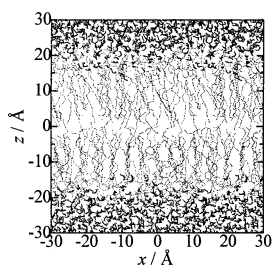


図 4 DMPC の 2ns 後の x-z 投影図

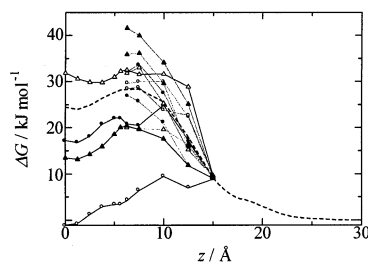


図 5 水が膜を透過する際の自由エネルギープロファイル

### (D) 超臨界水の大きな密度ゆらぎ-水素結合クラスターによる解析

水は種々の熱力学量が異常な振舞いを示すことが知られており、これは分子間の水素結合に微視的起源を持つと考えられている。今まで分子動力学計算により特に常温付近での水素結合、およびその結合からなる 3 次元網目の性質については多くの分子論的な知見が報告されている。しかしながら、臨界温度付近の高温高圧の水については、このような水素結合に注目した研究はほとんど行われていない。これはそもそも超臨界状態の水素結合の存在自体が、近年まで実験的に確かめられていなかったことによる。そこで本研究では超臨界水の分子レベルでの描像を得ることを目的として、流体構造や動的挙動を水素結合および水素結合クラスターの概念にしたがって解析した。さらに広範な密度領域についての系統的な密度変化についても考察を行った。

分子動力学計算は臨界点に比較的近い状態点での密度ゆらぎを再現するために、1,000 分子で計算を行った。計算を行った状態点是用いたモデル (RPOL モデル) の臨界温度の 1.07 倍の等温線に沿って、液体的な密度  $1\text{g/cm}^3$  から気体的な密度  $0.0367\text{g/cm}^3$  までの 7 点、および常温液体状態である  $300\text{K}$ 、 $1\text{g/cm}^3$

の計 8 点である。

本研究で用いた水素結合の定義は 2 体間相互作用エネルギーおよび酸素-水素間距離を閾値に用いたものである。この水素結合によってつながった水分子の集まりを水素結合クラスターとする。パーコレーションの解析から水素結合クラスターは気液臨界密度より高密度側に浸透閾値を持つことがわかった。図 6 に水素結合クラスターのサイズ分布の密度変化を図に示す。ここで縦軸はサイズ分布が気液臨界点近傍流体のモデルである Fisher の液滴モデルに従うときに直線となるようにしてある。図から水素結合クラスターがこのモデルと良く一致していることがわかる。

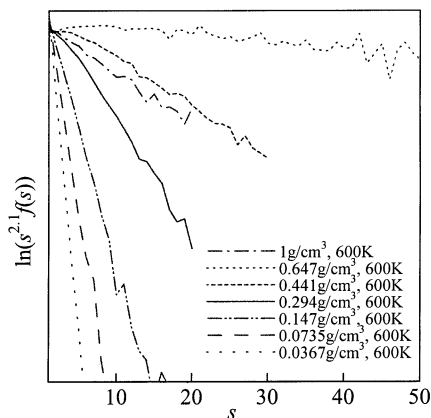


図 6 水素結合クラスターのサイズ分布

### 3. 発表・出版実績または予定

篠田、岡崎 J. Chem. Phys. **109**, 1517 (1998).

志賀、岡崎 J. Chem. Phys. **109**, 3542 (1998).

吉井、吉江、三浦、岡崎 J. Chem. Phys. **109**, 4873 (1998).

三浦、岡崎、衣川 J. Chem. Phys. **110**, 4523 (1998).

篠田、岡崎 J. Phys. Chem. **102**, 6647 (1998).

志賀、岡崎 Chem. Phys. Lett. **292**, 431 (1998).

石井、岡崎、岡田、古坂、渡辺、三沢、福永 Mol. Phys. **95**, 43 (1998).

吉井、三浦、岡崎 Bull. Chem. Soc. Jpn. **72**, 151 (1999).

吉井、岡崎 Fluid Phase Equilibria **144**, 225 (1998).

三浦、岡崎 Chem. Phys. Lett. 印刷中.

福岡、村田、山口、篠田、岡崎 日本化学会第 74 春季年会 1998 年 3 月田辺; 吉井、三浦、岡崎 同左;  
宮内、吉井、三浦、岡崎 同左.

宮内、吉井、三浦、岡崎 電気化学会第 65 回大会 1998 年 4 月大岡山; 志賀、岡崎 同左.

志賀、岡崎 第 2 回理論化学討論会 1998 年 6 月岡崎

岡崎 2<sup>nd</sup> Australian Conference on Physical Chemistry 1998 年 7 月 Brisbane.

篠田、岡崎 49<sup>th</sup> Annual Meeting of ISE 1998 年 9 月小倉

岡崎 日本化学会第 75 秋季年会 1998 年 9 月松山.

志賀、岡崎 分子構造総合討論会 1998 年 9 月松山; 山口、福岡、村田、篠田、岡崎、同上; 吉井、三浦、  
岡崎 同左; 三浦、岡崎、衣川 同左.

志賀、岡崎 第 21 回溶液化学シンポジウム 1998 年 10 月札幌; 篠田、三浦、岡崎 同左; 吉井、三浦、  
岡崎 同左; 篠田、三浦、岡崎、同左; 吉井、三浦、岡崎、同左; 三浦、岡崎、衣川、同左.

川上、篠田、岡崎、Haymet Faraday Division Discussion No. 111 1998 年 12 月 Bristol.

吉井、三浦、岡崎 分子シミュレーション討論会 1998 年 12 月筑波; 篠田、三浦、岡崎 同左; 川上、篠  
田、岡崎、Haymet 同左; 志賀、岡崎 同左.

分 E J 3 施  
実 25,547  
許 38,400

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、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<sup>1)</sup>。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する。これらの計算化学的に計算した生成熱と、電気化学的手法および溶液化学的手法を用いて実験値から評価したプロトンの水溶液中での生成自由エネルギー(いわゆる絶対電位による評価)を用いて計算した $pK_a$ 値を実験値と比較し、この系の特異的な酸解離挙動の起源を検討した。分子軌道計算は主にMOPAC93を用いた。その際水素結合構造をよく表現するPM3近似を用い、水溶液中での状態を見積もるため誘電率78.4としてCOSMO法を使用した。

## 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量体の一部について計算を行った。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比較した結果、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。

1998年度の研究では、1997年度の研究においてまだ計算が行われていなかった、メチル置換体、およびスルホン置換体について計算を行った。

Table 1 にこれまでに行ったカリックスアレーン(C[n]AR; n=4, 5, 6, 8; R=H, OH, CH<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>)についての計算結果と、実験結果をまとめて示した。この結果から、4, 5, 6, 8量体全般について、置換基の種類によらないそれぞれの特徴が認められた。実験結果における特徴は、4量体では1つの強酸性水酸基が存在し、5量体では1つの強酸性水酸基と、やや強い酸性を持つもう一つの水酸基が存在すること。6量体においては、2つの強酸性水酸基が存在し、8量体においては2つの強酸性水酸基ともう一つのやや強い酸性をもつ水酸基が存在することである。このような特徴は、計算結果においても置換基の違いに関わらず基本的に成立していることが確認された。これらの特徴は、Fig. 1に模式的に示したように、それぞれのカリックスアレーンにおいて、水酸基の解離に伴って生成するフェノキシアニオンが、隣り合った水酸基と分子内水素結合を形成して安定化すること。その際、2つの水酸基と分子内水素結合を形成するときは、その水酸基は非常に強い酸性を示し、一つの水酸基と水素結合するときは、やや強い酸性を示すものと考えられる。このような、分子内水素結合の生成は、計算によって得られた最適化構造において確認された。

ただ、計算結果においては、一部 $pK_a$ の値に逆転が見られた。このような結果は、特に5量体以上のカリックスアレーンの計算結果に比較的多く見られた。これは、5量体、6量体と分子内のフェノール部位の数が増大するにつれて、そのコンフォマー

シヨンの数が著しく増大することと関係していると考えられる。計算においては、4量体を除き、全てのコンフォメーションについて計算することは不可能なため、分子内水素結合を形成しやすいと考えられるコンフォメーションについてのみ計算を行っており、そのため一部に最適化が不十分などところがあるためと考えられる。この点については、分子動力学法などを用いた検討を行ってゆく予定である。さらに、本研究では、溶媒との相互作用については、連続誘電体モデルを使用しているが、この方法の限界についても、分子動力学法による検討を行ってゆく予定である。

Table 1. Calculated and experimentally obtained  $pK_a$  values for C[n]AR.(n = 4, 5, 6, 8)

compound	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	$pK_{a4}$	$pK_{a5}$
<b>Calculated</b>					
C[4]AH	2.17	8.49	13.28	10.61	
C[4]AOH	2.56	9.58	13.54	14.10	
C[4]ACH <sub>3</sub>	0.14	8.93	12.82	12.58	
C[4]ASO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.87	7.57	11.33	12.26	
C[5]AH	5.87	5.97	7.74		
C[5]AOH	7.90	5.63	11.56		
C[5]ACH <sub>3</sub>	7.13	5.58	11.07		
C[5]ASO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	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[6]ACH <sub>3</sub>	-1.17	1.69	19.88	17.15	
C[6]ASO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.15	-2.47	16.91	12.92	
C[8]AH	2.63	4.31	8.53	9.69	11.64
C[8]AOH	1.98	6.05	8.28	11.21	12.56
C[8]ACH <sub>3</sub>	1.53	5.06	9.90	10.69	11.80
C[8]ASO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.28	4.83	8.76	12.70	11.53
<b>Experimental</b>					
C[4]ASO <sub>3</sub> <sup>-a)</sup>	3.28	11.3	>12	>12	
C[4]ASO <sub>3</sub> <sup>-b)</sup>	3.26	11.8	12.8	14	
C[4]AOH <sup>c)</sup>	5.8	10.4	12.3	>13	
C[5]ASO <sub>3</sub> <sup>-d)</sup>	4.31	7.63	10.96		
C[6]ASO <sub>3</sub> <sup>-b)</sup>	3.29	4.91	12.5	>13	>13
C[8]ASO <sub>3</sub> <sup>-b)</sup>	3.44	4.26	7.78	10.29	12.70

a) K. Suga, T. Ohzono, M. Negishi, K. Deuchi, Y. Morita, *Supramolecular Science*, 5, 9-14 (1998).

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.

d) J. P. Scharff, M. Mahjoubi, *New J. Chem.* 1991, 15, 883.

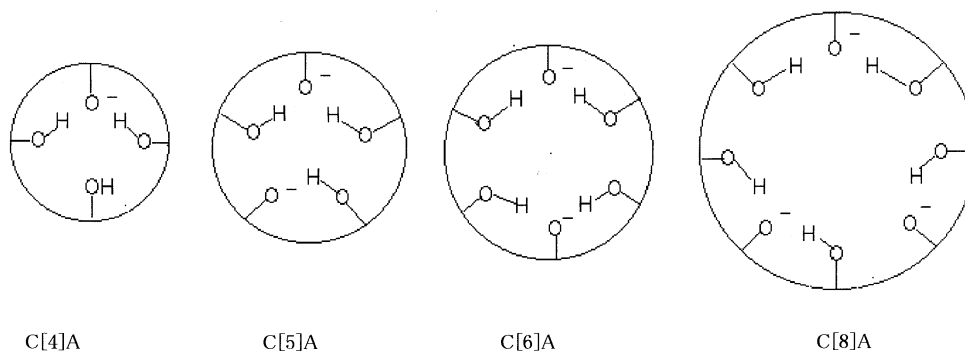


Fig. 1 Schematic illustration of intramolecular hydrogenbonding in C[n]A (n=4.5.6.8) as the origin of anomalous  $pK_a$  values.

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 菅、大園、根岸、出内、森田、*Supramolecular Science*, 5, 9-14 (1998).
- 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 115,579  
 許 120,000

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）、伊井修平（京工織大）

1. 研究目的・内容

超純水を材料表面（シリコン単結晶や各種金属）に供給すると、水酸基によって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[1,2]。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、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[3]、平面波基底（カットオフエネルギー：24.6Ry）を用い、交換・相関ポテンシャル項は参考文献[4]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[5]、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  $1.0 \times 10^{-2}$  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、表面に水酸基や水分子が化学吸着した場合の安定構造を求め、シリコン表面原子の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。

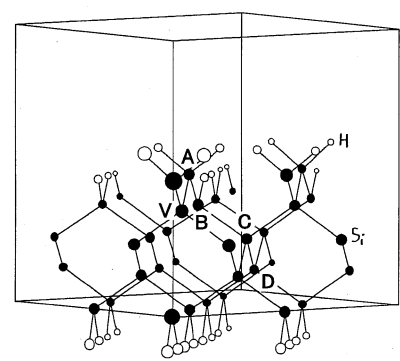


図 1 スーパーセル内の原子配置

これまでの研究では、図 1 中の B シリコン原子の上方が、水酸基が最も安定に吸着するサイトであり、この場合、水酸基が 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がわかった。さらに、2 個目の水酸基が V 原子上方に作用した場合、同様に水酸基は A 原子と化学結合し、A-B 原子間結合が切断されるとともに、A-V 原子間の結合も切断され、シリコン原子 A が  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{H}_2$  分子を形成して表面より上昇し、加工されることが明らかになった。しかし、これらのシミュレーションは、真空中の表面に 1 個または 2 個の水酸基が作用したモデルに対するものであり、本研究で目的としている超純水中における加工現



象のシミュレーションとは言えない。

そこで、今回は、図1のシリコン表面上に複数の水分子と水酸基を作用させたモデルに対するシミュレーションを行い、より現実に近い系でのシミュレーションを試みることにした。具体的には、4個の水酸基と7個の水分子を配置した。

### 3. 研究成果

2.6psの分子動力学計算の結果、これまでの研究結果と同様に、ステップ端原子Aの両側の原子、すなわちB、Vサイト上方に水酸基が作用し、原子Aのバックボンドが切断された。その後、原子Aは上方に移動し、 $\text{Si}(\text{OH})_2\text{H}_2$ 分子となって加工されることがわ

かった(図2)。しかし、切断されたバックボンドに、他の水酸基や水分子が進入する現象は観察されなかった。従って、今回のシミュレーションでは、原子Aが上昇した後における、加工現象の素過程を明らかにできなかった。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

広瀬、森、後藤、杉山、稲垣、小島、川住 The Materials Research Society of Japan,

第10回学術シンポジウム、98年12月川崎

後藤、広瀬、森、杉山、稲垣、小島 日本物理学会、99年3月広島

Goto, Hirose, Sakamoto, Sugiyama, Inagaki, Tsuchiya, Kobata and Mori

Computational Materials Science, Vol.14 (1999) 77-79.

#### [参考文献]

- [1] 森 勇蔵, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小島敏貴, 當間 康: 金属・半導体と水酸イオンの電気化学反応および超純水による加工への応用(第1報)、1998年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (1998) pp443-443.
- [2] 森 勇蔵, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小島敏貴, 當間 康: 金属・半導体と水酸イオンの電気化学反応および超純水による加工への応用(第2報)、1999年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (1999) pp421-421.
- [3] N. Troullier and L. Martins: Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phy. Rev.* B43, 3 (1991) 1993.
- [4] J.P. Perdew and A. Zunger : Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phy. Rev.* B23, 10 (1981) 5048.
- [5] 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.

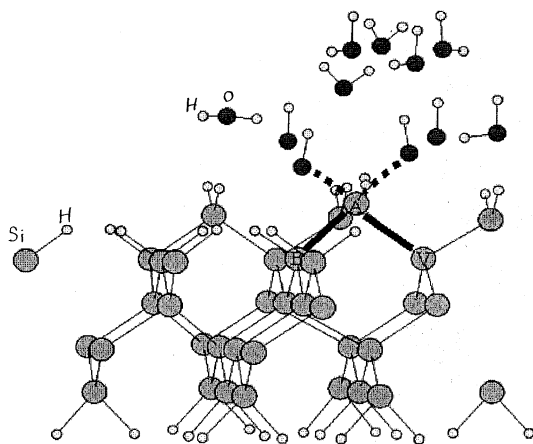


図2 シミュレーション結果(2.6ps後)

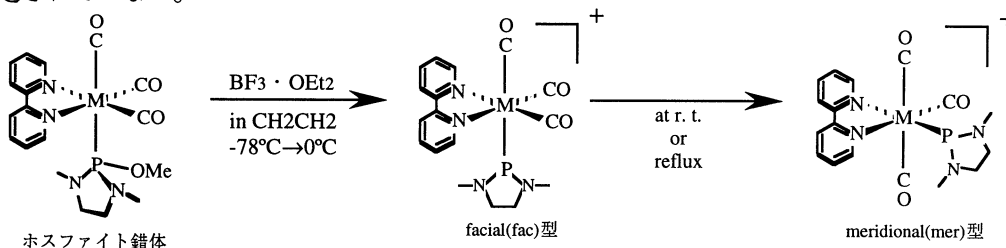
分 E K 3 施  
 実 11,789  
 許 16,000

遷移金属錯体の構造と反応機構に関する理論的研究  
 Theoretical Studies on Structures and Reaction Mechanisms  
 of Transition Metal Complexes

○鷹野景子、古谷明子、津村裕子、糸野幸子（お茶大理）

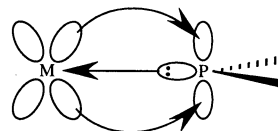
1. 研究目的・内容

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。<sup>1)</sup> 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 $\pi$ -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 $\pi$ -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。

2. 研究方法・計算方法

錯体の幾何学的構造は、SZ, DZ 基底系および有効内殻ポテンシャル(ECP, ここではSBK(d))を用い、RHF法に基づくエネルギー勾配法を用いて最適化した。 $C_s$ 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ところ、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。さらに幾何異性体間の相対的エネルギーおよびホスフェニウム基の回転による回転異性体のエネルギー変化について、金属依存性を含めて検討するためにECP (LANL2MB, LANL2DZ)、DZP 基底系を用い、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

昨年度はMo 錯体について報告したが、今年度は主として金属依存性の観点から報告する。

M-P間の $\pi$ -back donationについて

金属依存性も合わせて検討した。

各金属錯体の安定構造のHOMOは

$\pi$ -back donationを示す軌道であった。

ホスフェニウム基の回転エネルギー

障壁を各金属錯体の間で比べると、

Cr錯体の障壁が約 8 kcal/molと最も

大きい (Fig. 1)。立体障害による可

能性も考え、ホスフェニウム基の

2つのMe基を水素原子に変えて計算

を行ったがやはり同様の傾向が見ら

れた。これは、Cr-P二重結合性が

Mo-P, W-P結合よりも強いことを

示唆している。結合長の観点からも

考察を行った。M-P 結合長は中心金

属の原子半径に対応してCr錯体で短

く、Mo, W錯体で長くなっているた

め単純に相互作用の強さを論じるこ

とができない。そこで、ホスフェニウム基の

trans 位にあるカルボニル基との結合距離を比較

した (Table 1)。このM-C距離は、trans位にある配位子 (この場合ホスフェニウム基) と中心金

属の相互作用の強さに大きな影響を受けることが知られている。M-P相互作用が強いとM-C距

離は長く、M-P相互作用が弱いとM-C距離は短くなる。実際に計算値を比較すると、Crの原子

半径が最も短いにも関わらずCr-C距離が最も長くなっている。つまり、Cr 錯体における M-

P相互作用はMo, W錯体よりも強いと言える。さらに、原子上の電荷を比較することにより、

$\sigma$ -donation,  $\pi$ -back donationに関する金属依存性を検討したところ、Cr錯体において、 $\pi$ -back

donationの度合が最も大きいことがわかった。また、Mo, W錯体において安定構造を比較する

と、mer型の $\pi$ -back donationの度合がfac型よりも大きいこともわかった。

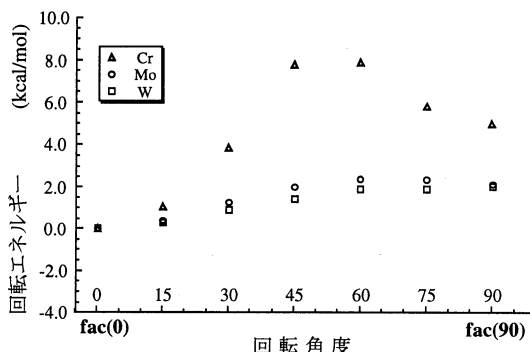


Fig.1 fac型 - ホスフェニウム基回転によるエネルギー一点計算

Table. 1 結合距離

fac(0)	Cr錯体	Mo錯体	W錯体
M—P	2.388	2.227	2.151(Å)
M—C	2.365	2.404	2.402(Å)
Metalの原子半径	1.25	1.36	1.37

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

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月バンクーバーカナダ

古濱・鷹野・小川・土屋 第21回情報化学討論会、98年11月東京

古濱・鷹野・小川・土屋 1999 計算化学討論会、99年5月東京

鷹野・古濱・小川・土屋 *J. Chem.Soc., Perkin Trans. 2*, in press.

鷹野・津村・中沢・蔵方・平野 *Organometallics* 投稿予定

分	EK7施
実	20,297
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  
*ab initio* determination of the molecular structures and internal rotation potential of oximes

○大橋修、久世信彦、宇佐美豪、浜田貴広（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\*, 6-31G\*\* を主に使用した。また BLYP, B3LYP 法による密度汎関数計算も実行した。

### 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 MP2/6-31G\*\* レベルで構造最適化したところ、それぞれ 2 つの極小を見出した (Fig. 1)。この結果を参考にして、気体電子回折のデータ解析を行ったところ、実験データは (*E*)-i, (*E*)-ii, (*Z*)-i 配座がそれぞれ 80(1)%, 10(1)%, 10(1)% 存在するというモデル ( ) 内は標準偏差の 3 倍) でよく再現された。*ab initio* 計算からは (*E*)-I 配座が最も安定である結果が得られ、実験結果と一致する。またこの配座について 6-31G, 6-31G\*, 6-31G\*\* 基底関数を用いて HF, MP2 レベルで構造最適化を行ったが実験結果の結合距離・結合角と良い一致を示したのは MP2/6-31G\*\* 計算結果であった。

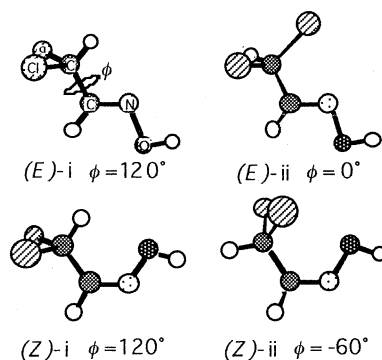


Fig.1 1,1-dichloropropanone oxime

#### 1,3-dichloropropanone ( $(CH_2Cl)_2C=O$ )

この分子の構造最適化を行ったところ 2 つの C-C 結合まわりの内部回転角,  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  (Fig.2) の角度の異なる 3 つのポテンシャル極小があった。また ( $\phi_1, \phi_2$ ) = (0°, 180°) の配座も安定であると考えたが、振動解析の結果、この配座は遷移状態にあることがわかった。最も安定な配座は II で、次に III であり、MP2/6-31G\*\* レベルでのエネルギー差は約 0.5 kcal/mol となった。また配座 II と I とのエネルギー

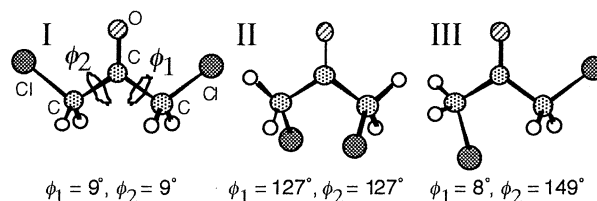


Fig.2 1,3-dichloropropanone

差は約 1.6 kcal/mol となった。マイクロ波スペクトルからは 2030 および 2001 MHz 間隔に吸収線の特徴的なパターンが観察され、前者を ( $^{35}Cl, ^{35}Cl$ )、後者を ( $^{37}Cl, ^{35}Cl$ ) 種によるものと帰属した。*ab initio* 計算による最適化構造から求めた回転定数の値と比較した結果、観測されたマイクロ波スペクトルは配座 III のも

のと考えられる。一方気体電子回折による、この分子のデータ解析が進行中であり、それによると配座 II のモデルが実験値を満足している。現在、他の配座が存在するかどうか、気体電子回折データを検討している。

### $\epsilon$ -Caprolactam

$\epsilon$ -Caprolactam の振動基底状態と振動励起状態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。構造最適化を行ったところ、Fig. 4 に示す 5 つの配座が安定であった。計算で得られた回転定数を実験値と比較検討した結果、 $\epsilon$ -caprolactam は *cis-chair form* をとっていることがわかった。現在は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、それをもとにして重水素化物のマイクロ波スペクトルの観測を試みている。

### 1,1-Dichloropropanone oxime のアルカリ分解反応生成物

1,1-Dichloropropanone oxime ( $\text{CHCl}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NOH}$ ) と炭酸カリウムとの反応生成物に関する知見を得るため、*ab initio* 計算 (MP2/6-31G\*\*) を行った。以前の類似分子の分解反応生成物を参考にして、1-chloro-2-nitroso-1-propene ( $\text{CHClC}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{N}=\text{O}$ ) の考えられる 4 つの異性体について構造最適化を行った。現在はこの結果を参考にしてマイクロ波スペクトルの観測と解析を進めている。

### その他

*n*-butyraldehyde oxime の (*Z*)-isomer の DFT 計算 (B3LYP/6-31G\*\*) による構造最適化と振動計算を行い、その結果をもとにして気体電子回折の実験データの解析を進めている。クロロイソシアネイト (CINCO) とチオシアン酸銀 ( $\text{AgSCN}$ ) の反応生成物として期待される  $\text{NCO}-\text{OCN}$ ,  $\text{OCN}-\text{NCO}$ ,  $\text{OCN}-\text{OCN}$  分子の構造最適化を HF/6-31G\* と MP2(FU)/6-31G\*\* で実行した。また acetaldehyde oxime の (*E*)- (*Z*)-isomers について QCISD/6-31G\*, MP2/6-31+G\*, MP2/6-31G\*\*, BLYP/6-31G\*, B3LYP/6-31G\* レベルによるメチル基の内部回転ポテンシャルを計算した。

## 4. 発表・出版実績

- N. Kuze, E. Suzuki, M. Siratani, T. Amako, T. Okuda, G. Kondo, T. Kuriyama, M. Matsubayashi, T. Sakaizumi, and O. Ohashi, *J.Mol. Spectrosc.*, **191**, 1 (1998).
- T. Sakaizumi, H. Tanaka, K. Hirano, N. Kuze and O. Ohashi, *J.Mol. Spectrosc.*, **194**, 79 (1999).
- T. Usami, N. Kuze, T. Sakaizumi, and O. Ohashi, *J.Mol. Struct.*, **479**, 103 (1999).
- N. Kuze, T. Kitamoto, T. Usami, T. Sakaizumi, O. Ohashi, K. Iijima, *J.Mol. Struct.*, to be published.
- 久世, 北本, 宇佐美, 酒泉, 大橋, 飯島 分子構造総合討論会 1998年9月松山
- 小林, 浜田, 久世, 酒泉, 大橋, 高嶋, 辻, 江川, 小中 分子構造総合討論会 1998年9月松山
- 浜田, 小林, 増田, 久世, 酒泉, 大橋 分子構造総合討論会 1998年9月松山
- 宇佐美, 久世, 酒泉, 大橋 分子構造総合討論会 1998年9月松山
- 久世, 相澤, 宇佐美, 酒泉, 大橋 日本化学会第76春季年会 1E325, 1999年3月横浜

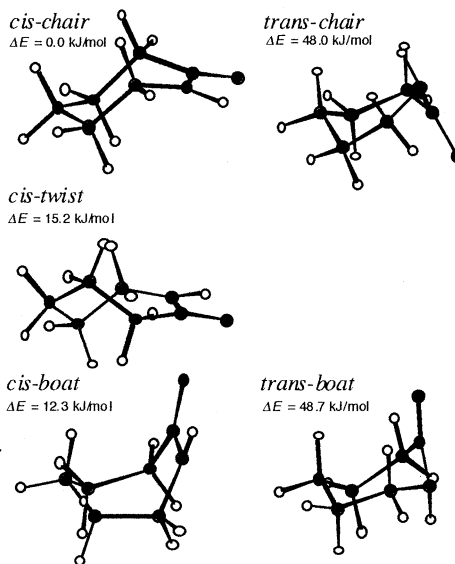


Fig.3 Optimized Geometries of  $\epsilon$ -Caprolactam

分	ELI	施
実	51,389	
許	48,000	

*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、トリハイドロキシラン

$(\text{HSi}(\text{OH})_3)$  や、その2分子間の脱水縮合生成物で最小のシロキサン結合化合物であるジシロキサン  $(\text{H}(\text{OH})_2\text{SiOSi}(\text{OH})_2\text{H})$  を出発物質とする、環状シロキサンの $T_3$ および $T_4$ の生成反応について報告する。これらの環状シロキサンは最終目標のかご型シロキサン生成反応機構における重要な中間体であるため、その生成機構に関する情報は全体の反応機構の解明に不可欠である。

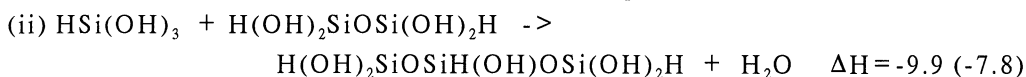
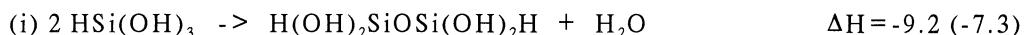
2. 研究方法・計算方法

これまでの研究から、このシロキサンの系では、電子相関の構造への影響はフリーのシロキサン結合では重要であるが、そのエネルギーへの影響は極めて小さい事、またMP2法はより高次のMP4のエネルギーの良い近似となることが分かっている。そこで今回は比較的小さい分子を除いてすべての構造はHF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MP2/6-31G\*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

(a) 線状および環状シロキサン

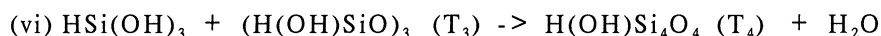
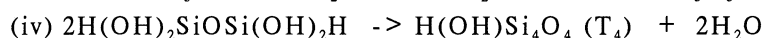
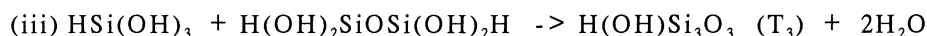
まず、反応物のうちのジシロキサンと生成物の $T_3$  ( $\text{H}(\text{OH})\text{Si}_3\text{O}_3$ )及び $T_4$  ( $\text{H}(\text{OH})\text{Si}_4\text{O}_4$ )のいくつかの構造異性体の安定性を検討した。ジシロキサンではエク립スド型とゴーシュ型の2つの構造異性体を得られ、前者が後者よりHFレベルで3.1, MP2レベルで5.7 kcal/mol安定である。トリシロキサンでは主鎖の延びる方向とOH基の向きの違いによる4つの異性体が見つかった。シロキサン結合角の変角やOH基の回転のポテンシャルエネルギー面は非常に平坦であるので、これら以外の異性体の存在の可能性は否定出来ないが以上の結果より、線状シロキサンでは主鎖はトランスよりシスに成長する傾向にあり、OH基どうしが水素結合をつくり易い構造が安定であることが予想される。また、これらの最安定異性体構造を用いて以下の反応熱 (kcal/mol; 数値はMP2、括弧内はHF) を計算した結果、両者には大きな差は無いものの僅かにトリシロキサンの生成が有利となった。



次に、環状トリシロキサンでは、環面に対するOHおよびH基の配位の仕方によっていくつかの異性体構造が考えられるが、T<sub>3</sub>およびT<sub>4</sub>共にOH基がすべて同じ向きに配位した構造が最も安定という結果になった。ちなみに、T<sub>4</sub>のすべての置換基がHである(H<sub>2</sub>SiO)<sub>4</sub>ではS<sub>4</sub>対称性構造が最も安定であるが、この対称性ではOH基が環面に対して交互に配位しなくてはならずオールシス構造よりMP2レベルで9.8kcal/molも不安定である。この結果は次のシロキサン結合の3次元的成長が同じ面側で起こるのに適していると言える。

(b) 環状シロキサンの生成反応

T<sub>3</sub>は(iii)で表わされる環化付加反応、T<sub>4</sub>は(iv)-(vi)の環化付加および環拡張反応機構を想定し、それぞれのポテンシャルエネルギー面を計算した。



(iii)-(v)の環化付加反応では、2つの縮合部位で同時に反応が進む競奏反応機構の遷移状態構造は見いだせなかったため、段階的反應機構を考えた。表1に反応(iv)のポテンシャルエネルギーの推移をまとめた。この反応に限らず、他のいずれの付加反応でも最後の環化の遷移状態(第二)が最もエネルギー的に高い状態にあり、これが律速段階となっている。しかし、室温での自由エネルギー補正により第一遷移状態もかなり不安定化することが分かった。

表1 T<sub>4</sub>の2+2環化付加反応のポテンシャルエネルギーの推移(kcal/mol)

	反応系	第一中間体	第一遷移状態	第二中間体	第二遷移状態	T <sub>4</sub>
RHF/6-31G*	0.0	-10.5	30.9	-9.0	34.6	-6.3
MP2/6-31G*	0.0	-17.7	7.8	-14.0	18.6	-8.7

4つの反応機構についてまとめると、T<sub>4</sub>の生成機構としては(iv)の2+2環化付加反応がエネルギー的には最も有利であった。またT<sub>4</sub>はT<sub>3</sub>より低い反応障壁で生成される。とは言え、最も有利な反応(iv)の場合でさえ律速段階の反応障壁は18.6kcal/mol(MP2)と高く室温では進行しない。しかし、前回に報告した水分子の関与によりこの値が数kcalにまで減少することを確認している。これまでに小さな系で明らかにした触媒や溶媒の効果によってこれらの環化反応が室温でも容易に進行することは十分に期待される。今後、これらの効果や更に別の反応機構についても調べると共に、最終生成物へ至るシロキサン結合の3次元的成長に取り組む予定である。

4. 発表・出版実績

工藤、Gordon 13th Canadian Symposium on Theoretical Chemistry, 1998年8月Vancouver

工藤、Gordon 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry, 1999年5月仙台

T. Kudo, M.S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 11432.

分	EL3 施
実	103,738
許	140,000

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）、Athanassios Nicolaidis（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）との関連につい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。

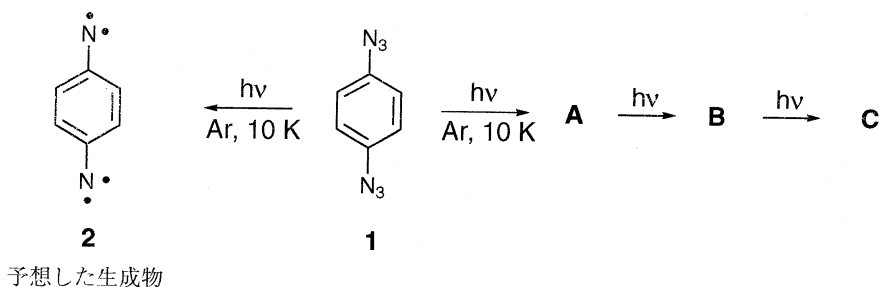
本研究ではカルベン、ナイトレンの一重項-三重項エネルギー差（ $\Delta G_{ST}$ ）、反応性等がその分子構造によってどのように変化するかを、高レベルの理論計算に極低温マトリックス分離分光法によって得られる実験結果を組み合わせることを目的とした。

2. 研究方法・計算方法

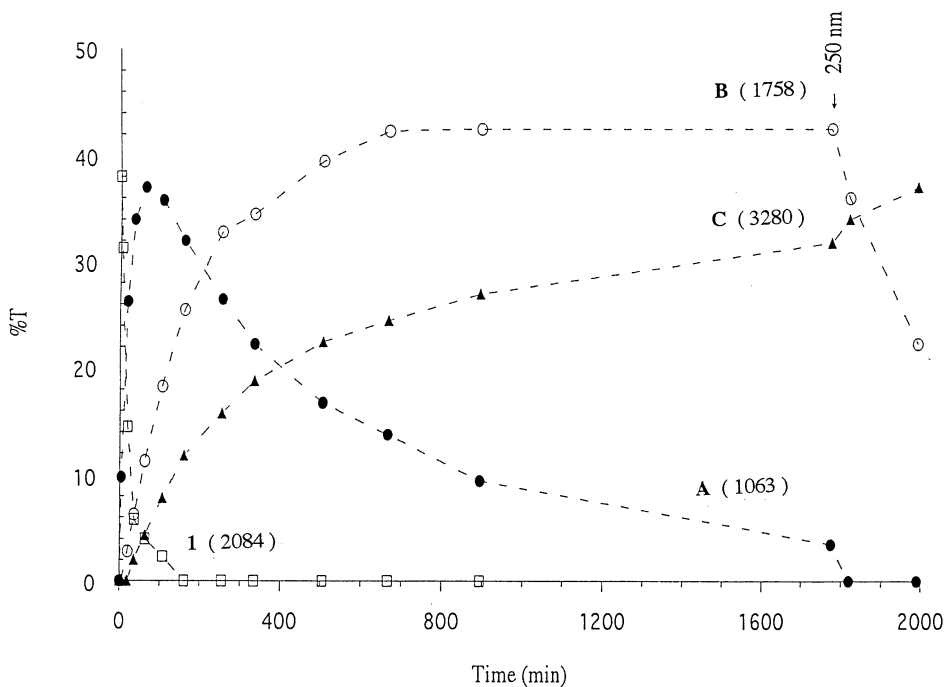
ベンゼン環に2個の活性中心を持つカルベン、ナイトレンを10 K、アルゴンマトリックス中前駆体の光分解によって発生させ、その生成物をIRスペクトルによって観測した。予想される生成物に関して GAUSSIAN 94 プログラムを用い HF/6-31G(d) B3-LYP/6-31G(d) レベルで構造最適化すると共に、振動解析を行い、実験的に生成した化合物を同定した。

3. 研究結果

1989年、パラジアジドベンゼン（1）をアルゴンマトリックス中10 Kで光照射して、その反応の変化をIRで丹念に追跡した。この反応は予想以上に複雑であった。即ち、反応のごく初期に生成物Aが生じるが、これはこの条件下でも素早く光分解を受け直ちに第2の生成物Bを与える。そしてBも又光照射を受けて最終生成物混合物（C）を与えた。生成物A～Cの生成割合の時間変化を下図に示す。



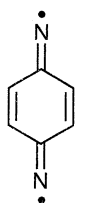




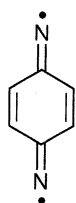
1 から生成が予想される最も可能性の高い中間体は 2 である。従って、もっと単純な反応経過を期待していたので、このような結果は全意外であった。A、B、C のいずれかが予想生成物 2 の一つとは考えられたが、当時はこれ以上のことに言及することは不可能であったので、そのままこのプロジェクトは“おくら入り”となった。

1993 年に 3 のアルゴンマトリックス中 10 K での光照射によって 4 が生成したという報告が Yabe らによってなされた。<sup>1)</sup> 発表された IR チャートを検討したところ、これは我々が観測した B と C の混合物の IR チャートと全く一致していることが分かった。当時はこれ以上の追求は依然として不可能であった。

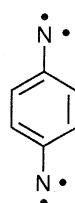
1997 年に、A. Nicolaidis が 2 の構造にも興味を持ち、理論計算 (UB3LYP/6-31G(d)) を行った。その結果 2 は一重項が基底状態で、三重項は約 2 kcal/mol、五重項は 34 kcal/mol 高いエネルギー状態にあること、そして五重項がベンゼン環を保持した構造を持つものに対して、一、三重項は非局在化したキノンジイミンジラジカル構造を持つことを明らかにした。



Singlet  
(0)



Triplet  
(2.2)

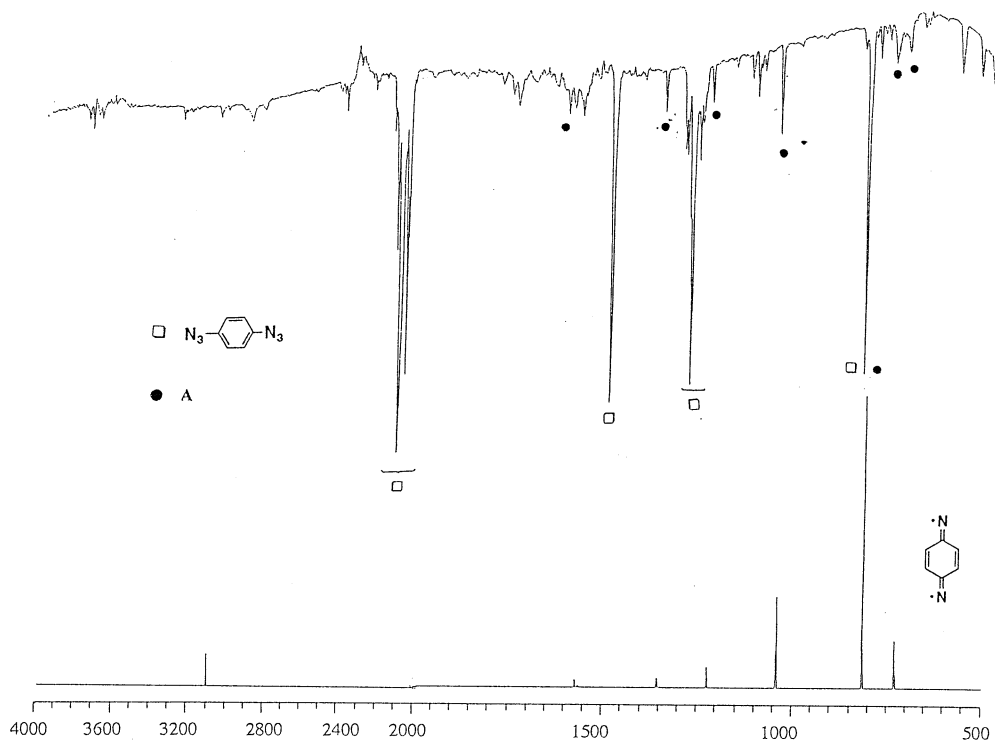
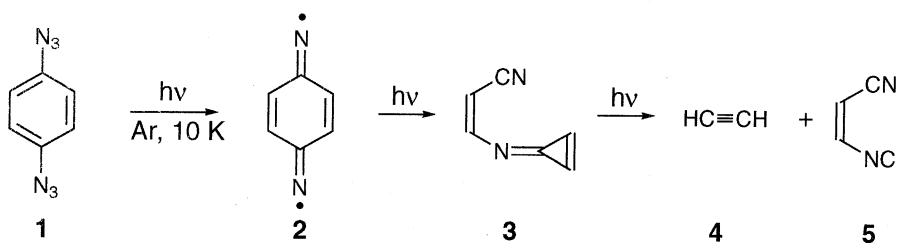


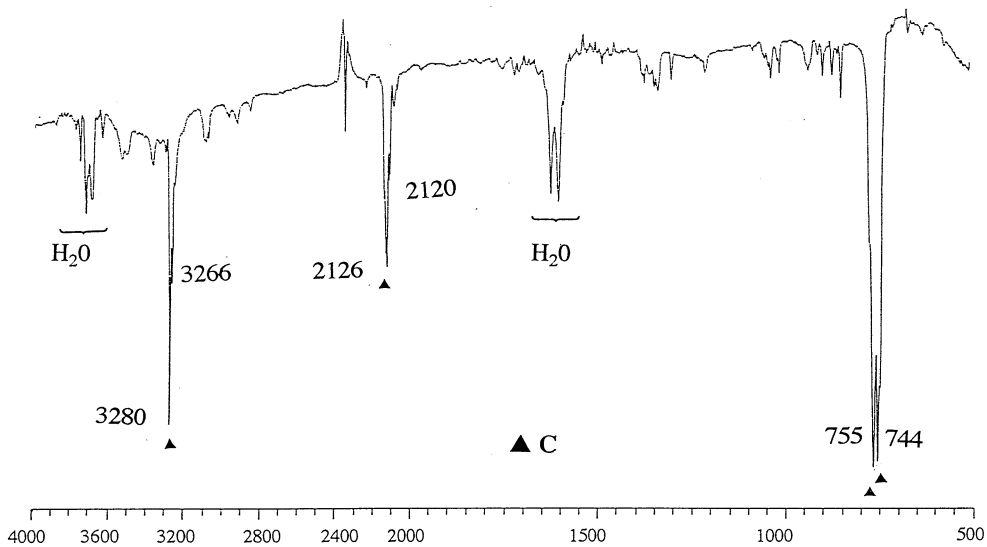
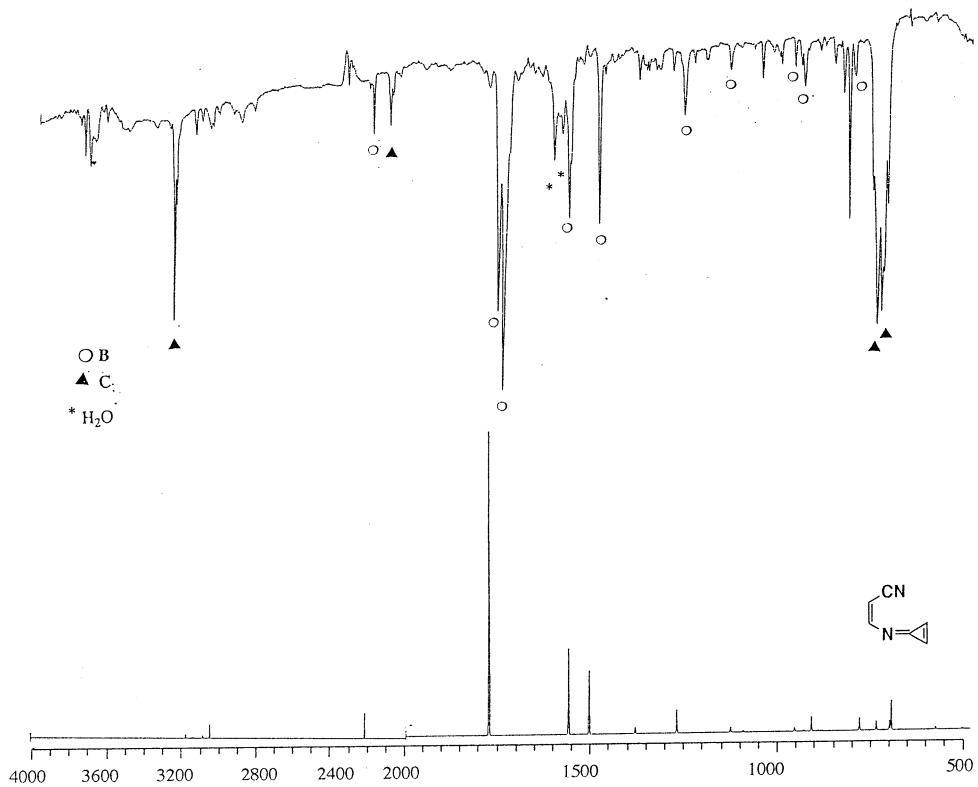
Quintet  
(33.8)

kcal/mol

Nicolaides は一重項状態の構造をもとに振動解析を行い、Yabe らによって報告されている IR チャートと比較した。しかし、両者は全くといっていい程一致しなかった。

Nicolaides 博士の計算した IR スペクトルを我々が観測した IR チャートを比較したところ、最初の生成物 A と驚く程一致した。ここで初めてビスナイトレン 2 が確かに生成しており、それが非局在化したキノイド型ピラジカル構造を持つことが明らかにされた。その後、やはり計算化学の力を借りて 1 の光分解生成物 B、C はそれぞれ 3 と 4 + 5 であることを確かめることができた。<sup>2)</sup>





文献

- 1) T. Ohana, A. Ouchi, H. Moriyama, A. Yabe, *J. Photochem. Photobiol.*, A, 72, 83 (1993)
- 2) A. Nicolaidis, H. Tomioka, S. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11530 (1998). See also *Chem. Eng. News*. Dec 7, 45 (1998).

分	EL7 施
実	153,140
許	152,000

## 第一原理電子論による新奇量子材料の計算物質探索

### First-principles Study of the Novel Quantum Materials Designing

○武田京三郎（早大理工）、高橋憲彦（早大理工）、浅利裕介（早大理工）、竹内浄（早大理工）、西康博（早大理工）

#### 1. 研究目的・内容

物理・化学・生物にまたがる複雑な物質群に対し、第一原理電子構造計算により、同物質群の電子状態を理論的に解明し、発現可能な新奇量子現象の理論予測を試みる。さらにそれぞれの物質群での電子構造理論の確立とその一般・体系化を踏まえながら、新物質群の『計算物質設計』の具現化を目的とする。本目的のため研究テーマを対象物質群により量子材料分野（非生体系）と量子生物分野（生体関連系）に大別し、各分野ごとに以下に示すサブテーマを計画・策定し実行した。

##### 量子材料学分野

BC層状化合物の計算物質探索：低次元系の物理現象への興味が増加とともに最近層状物質が注目されている。本研究で取り上げるBとCからなるBC層状物質はBCの員環構造を持つ層状部と層間金属原子Mにより構成され、Mの違いにより層状部が6、5-7、4-8員環等の組み合わせに変化することが報告されている。本研究ではこの様な多様な員環構造を持つ層間化合物の分子構造・電子構造の特徴を抽出・体系化することにより同物質群の新奇物性予測を含めた計算物質設計を目的とする。

結晶転位の第一原理電子論：結晶中の転位は実存結晶の電子・光物性に大きな影響を及ぼすにも関わらず、従来その解釈は連続媒質近似による古典力学モデルに基づくものが多かった。本研究では半導体ヘテロ界面に発生するミスフィット結晶転位に着目し、第一原理計算による量子論的立場まで逆戻り、その電子・原子構造を考察する事を目的とする。

##### 量子生物学分野

蛋白質ナノチューブの電子論：アミノ酸ポリペプチドが環状構造をとり、さらにそれらが積層構造を保った種々の蛋白質ナノチューブが合成され始めている。本研究ではこの蛋白質ナノチューブの電子構造を理論的に解明し、同物質群で発現可能な新奇電子・光物性を予測することを目的とする。これまで多くの生体物質ではその構造の巨大性と複雑性の為、物質科学で成功を収めた構造主義に基づく要素還元論の有効性を議論することが出来なかった。この命題を本物質群の電子構造論を介して考察したい。

#### 2. 研究方法・計算方法

有限クラスタ構造（BC員環、ペプチド員環単位、塩基対）と無限周期構造（ヘテロ界面、蛋白質ナノチューブ）における電子論的特徴の抽出を行うため、分子軌道法とバンド計算法を適宜用いた。分子軌道計算に対してはGaussian94および98、バンド計算に関しては自家製の局所密度汎関数法に基づくプログラムを用いた。

### 3. 研究成果

1) BC 層状化合物：荷電状態と平面安定性及びBC原子配列と電子状態の二点に着目して4-8, 6, 5-7員環の3系で研究をすすめた。5-7員環系：平面性は空のパイ結合性軌道が系外電子により占有（陰イオン化）されることにより増大するが、陰イオン化にともなう電子間反発により系のエネルギーは不安定化する。（図1）。さらに ScBC クラスタ計算を行うことにより、層間金属 Sc は BC 層への電荷注入だけでなく層との軌道混成（パイ-d、パイ-s）を通してBC層の平面安定性に重要な寄与をすることが判明した。4-8員環系：本系の構造平面性も空のパイ結合性軌道が系外電子により占有（陰イオン化）されることにより増大する。しかしながら5-7あるいは6（図2）員環系で見られるような最適陰イオン状態は存在しない（図3）。これは系が内在する対称性に起因した非結合分子軌道（NBMO）の存在による。6員環系：本系に関しては上記平面安定性と荷電状態の関係のほか、さらにスピン多重状態の可能性についても検討を行った。その結果、本BCグラファイト類似系でも Longest-Higgins 則が成立し、最大スピン多重状態はBC交互配列で可能となることが明らかとなった。

2) 転位の電子論：上記ヘテロ界面系を理論的に扱うため、第一原理ノルム保存型擬ポテンシャルと擬波動関数の作成から始め、まず各母結晶の電子構造とその表面電子状態の電子論的個性の抽出と体系化を行った。求めたポテンシャル及び波動関数は、各母結晶の結晶構造を2~3%のオーダーで再現でき、InAs/GaAs ヘテロ界面におけるミスフィット値（7%）を十分議論することが可能である。物理的本質を一電子描像から捉えるため、一電子強結合モデルでの解析を平行して行った。その結果、本計算で用いられた第一原理ノルム保存型擬ポテンシャルと擬波動関数はすでに報告されている GaAs, InAs, Si, Ge 表面再構成構造や表面準位等の電子状態をよく記述する事が確認できた（図4:GaAs表面準位と表面再構成）。これらの擬ポテンシャルと擬波動関数を用いてInAs/GaAs および Ge/Si ヘテロ界面におけるミスフィット転位の電子構造の理論計算を開始した。

3) 蛋白質ナノチューブの電子論：ペプチド骨格の一次構造多様性がペプチド多角員環を形成する可能性に見いだした。このためペプチド6および8員環類は、それぞれ平行、逆平行ベータシートでのペプチド主鎖と骨格構造ばかりでなく電子構造も対応する。さらにペプチド員環を積層させた蛋白質ナノチューブは基本的に鎖間相互作用を考慮したベータシートの電子構造に対応し、従って水素結合による電子・正孔のチューブ軸方向への広がりは望めないことが明らかとなった。しかしながら、伸張されたペプチド主鎖からなる円環状ペプチドリングでは C $\alpha$ 位の二つの水素原子が隣接リング間で酸素原子を挟むように配位する。このため、バンド端の酸素に局在した状態は隣接ペプチド円環でシグマ結合を生じさせ、軸方向に大きな分散を与える可能性が理論示唆された。

### 4. 発表（予定）

深作、武田、白石；J. Phys. Soc. Jpn., **67**, 3751(1998).

小山、太田、武田、山口、白石；J. Crys. Growth, **201/202** 256(1999).

岡本、笠原、武田、白石；米国物理学会、DP01 123, Atlanta (1999)

浅利、武田；米国物理学会、GP01-165, Atlanta (1999)

高橋、竹内、武田；第10回インターカレーション化合物国際会議、岡崎（1999）

竹内、北市、佐藤、高橋、武田；第10回インターカレーション化合物国際会議、岡崎（1999）

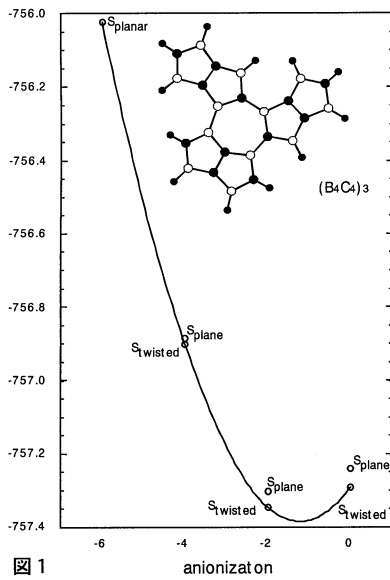


図 1

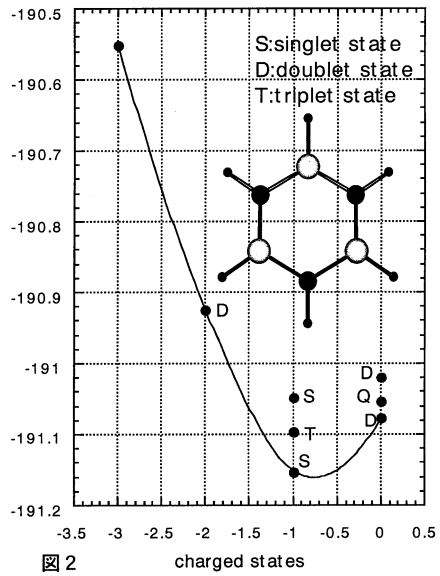


図 2

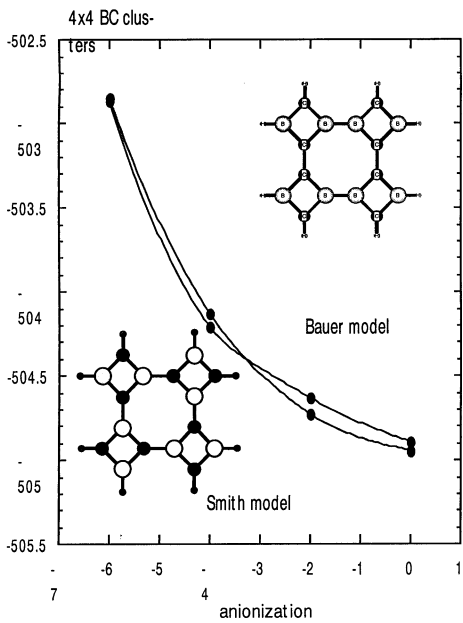
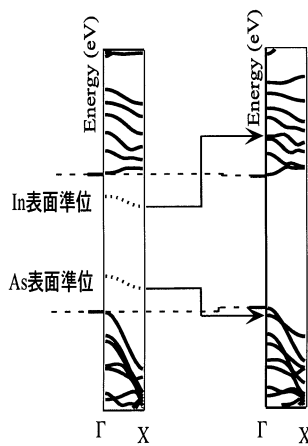
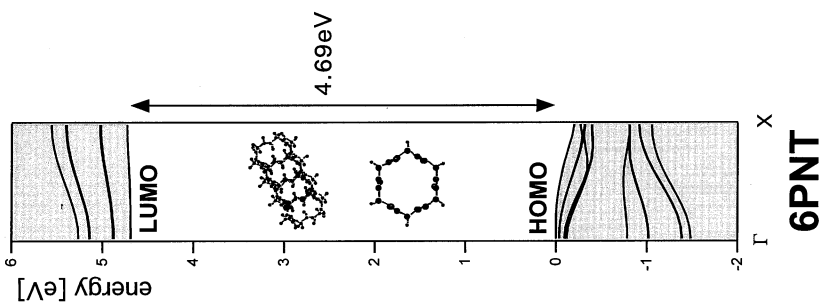
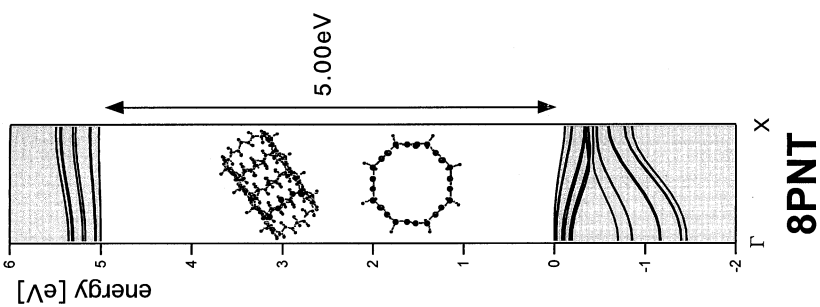
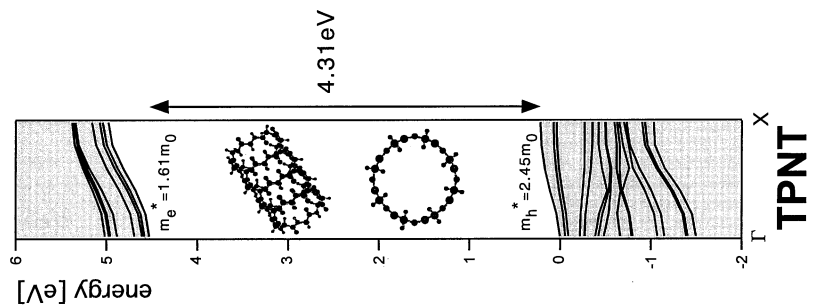


図 3



(a) 表面再構成前 (b) 表面再構成後

図4 表面再構成前後のInAs/GaAs(110)ヘテロ界面のバンド構造



分	EM1	施
実	267,004	
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

(東大院理) ○鳥居 肇

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 $\pi$ 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10年度には、以下に示す研究を行った。

### (1) アセトン-四塩化炭素2成分混合液体の構造、濃度揺らぎ、振動カップリングとラマンスペクトル

ラマン noncoincidence 効果とは、偏光ラマンスペクトルの等方性成分と異方性成分が、同一の分子振動に由来するものであっても異なる振動数に現れる現象を指す。この効果は、液体アセトンの C=O 伸縮振動バンドなどにおいて観測され、局所的な秩序をもって互いに配向した隣接分子の C=O 伸縮振動どうしの遷移双極子間相互作用 (transition dipole coupling, TDC) のために [1,2], 液体全体の基準モードが非局在化することによって起こると考えられている。したがって、別の分子種 (同位体置換種を含む) の液体との混合によって振動カップリングを小さくすると、ラマン noncoincidence が減少していくと考えられる。また、2種の液体の混合により、濃度揺らぎに由来するバンド幅の増大や、振動カップリングの減少に起因するバンド形の変化が起こることも期待される。本研究では、これらの点について、理論的に検討した。

スペクトルのシミュレーションは、アセトン純液体の場合 [1] と同様、モンテカルロ法と遷移双極子間相互作用メカニズムの組み合わせにより行った (MC/TDC 法)。その手順は以下の通りである。(1) モンテカルロ法により液体構造を計算する。(2) その液体構造を基に、分子振動 (C=O 伸縮振動) 間のカップリングを、遷移双極子間相互作用メカニズムにより計算する。これが F 行列の非対角項となる。(3) F 行列対角項は、各アセトン分子周囲の環境の関数として定める。(4) この F 行列を対角化し、液体全体の基準モードを得る。(5) C=O 伸縮振動について軸対称ラマンテンソルを仮定し、各基準モードに等方性・異方性ラマン強度の重率を掛け合わせ、スペクトルを得る。

その結果、次のことが明らかとなった。(1) ラマン noncoincidence の大きさのアセトン濃度依存性は、上に凸の緩やかなカーブを描く。この点について、カーブの程度を含め、実験と計算の一致は極めて良好である。また、双極子を持つ剛体球から成る液体についての解析的理論 [2] において、剛体球直径として  $\sigma = 4.185 \text{ \AA}$  [3] を用いることにより、実験と計算から得られる濃度依存性の結果を良く再現することができる (図1)。したがって、アセトン-四塩化炭素2成分混合液体中に形成される液体構造はかなり理想的なものに近く、同種分子どうしの局所的なクラスタリングなどは起こっていないと考えられる。(2) 等方性成分のバンド幅は、アセトンの体積分率  $\phi_A = 0.2$  付近で極大となる。この点について、実験と計算



は定性的に一致する。この $\Phi_A = 0.2$ 付近でのバンド幅増大は、主として濃度揺らぎに由来すると考えられる。(3) 等方性成分のバンドの非対称性は、 $\Phi_A = 0.1$ 付近で符号が逆転する。この点についても、実験と計算は一致する。したがって、バンドの非対称性は、主にアセトン分子どうしの振動カップリングと濃度揺らぎに起因すると考えられる。

[1] H. Torii and M. Tasumi, *J. Chem. Phys.* **99**, 8459 (1993). [2] D. E. Logan, *Chem. Phys.* **103**, 215 (1986); **131**, 199 (1989). [3] H. Torii, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **311**, 199–203 (1994).

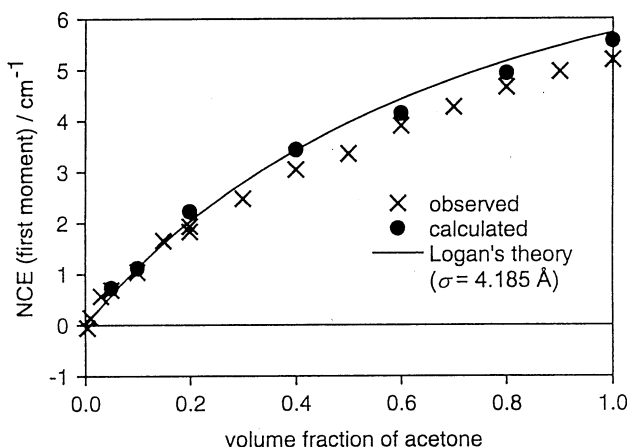


図1：アセトン–四塩化炭素 2 成分混合液体の C=O 伸縮バンドのラマン noncoincidence 効果の濃度依存性

## (2) 液体中に非局在化した赤外・ラマン励起波束の動力学と振動スペクトル： 液体アセトンの C=O 伸縮振動バンド

これまで行ってきた noncoincidence 効果の解析では、モンテカルロ法や分子動力学法によって得られる静的な液体構造を基に、赤外・ラマンバンドのシミュレーションを行い (MC/TDC 法及び MD/TDC 法)、スペクトルと液体構造および分子間相互作用の関係を検討してきた。しかし、この方法では、noncoincidence 効果自体は良く再現できるものの、等方性成分と異方性成分のバンド幅の違いを十分に説明することができなかった。一般に、ラマンの異方性成分のバンド形には、回転緩和など液体の動的要素が大きく影響することが知られている。しかし、TDC メカニズムによる振動相互作用は隣接分子どうしの配向に大きく依存するため、液体アセトンの C=O 伸縮振動バンドなど振動相互作用が強い場合には、ある分子が回転すると振動相互作用が変化して、液体の基準モード自体が変化してしまうという問題点があり、希薄溶液の場合のような簡単な取り扱いができない。本研究では、この問題点を解決するための方法を考案し、液体アセトンの C=O 伸縮振動バンドに適用した。

スペクトルの計算法としては、時刻  $t = 0$  において生成した赤外・ラマン励起波束を時間発展させ、フーリエ変換するという手法をとる。液体構造の時間変化は、分子動力学法によ

り計算する。分子動力学の時間1ステップ ( $\Delta t = 2$  fs)の間には液体構造がほとんど変化しないことを利用すると、各時刻での液体構造を用いて計算した C=O 伸縮振動領域の基準モードを基に、赤外・ラマン励起波束を  $\Delta t$  の時間だけ時間発展させることができる。これを十分な回数 (ここでは 32768 回) 繰り返すことにより、波束のトータルの時間発展を得ることになる。振動の純位相緩和の影響を考慮するため、適当な関数形を持った時間相関関数 (ここでは  $\text{FWHM} = 8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\kappa = 1$  の Kubo line shape function) を掛け合わせ、その後フーリエ変換を行ってスペクトルを得る。統計誤差を小さくするため、以上の操作を適当な回数 (ここでは 50 回) 繰り返す、その平均としてのスペクトルを求める。

計算の結果、バンドの幅 (FWHM) は、赤外が  $14.8 \text{ cm}^{-1}$ 、ラマン等方性成分が  $8.6 \text{ cm}^{-1}$ 、ラマン異方性成分が  $24.0 \text{ cm}^{-1}$  となった。これは、実験結果 (FWHM = 14.3, 8.7, 及び  $20.5 \text{ cm}^{-1}$ ) と良く一致しており、今回の方法によって赤外およびラマン等方性成分、異方性成分のバンド幅の違いを再現できることがわかる。

### (3) 共役 $\pi$ 電子系ラジカルイオンの赤外強度：モデルハミルトニアンによるアプローチ

多環芳香族炭化水素 (PAH) は、中性状態とラジカルカチオン状態で赤外強度パターンが全く異なり、 $1700\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$  の赤外強度が、中性状態で非常に弱いにも関わらず、ラジカルカチオン状態で著しく強くなることが知られている。これまでの解析により、(1) ラジカルカチオン状態での大きな赤外強度 (双極子微分の 2 乗に比例) は、主として CC 伸縮振動に由来すること、(2) 赤外強度が大きい振動モードの振動パターンと双極子微分の向きは、電子構造、特に半占軌道 (SOMO) の形に深く関係すること、を明らかにした。この結果は、 $\pi$  電子のみを考慮した簡単なモデルハミルトニアンによって、双極子微分が比較的良い精度で予測できる可能性を示唆する。そのようなモデルハミルトニアンを構築することにより、赤外強度の起源となる電子-振動相互作用に対する理解が深められると考えられる。

$m$  番目の CC 結合の伸縮振動についての双極子微分 ( $\partial\mu/\partial R_m$ ) は、この結合にかかる力の電場による微分 ( $-\partial^2 V/\partial E \partial R_m$ ) であるから [4]、結合次数の電場による微分 ( $\partial I_m/\partial E$ ) に関係すると考えられる。CC 伸縮振動の典型的な力の定数の値 ( $6 \text{ m dyn } \text{\AA}^{-1}$ ) などを考慮すると、 $\partial\mu/\partial R_m \cong -0.07 \partial I_m/\partial E$  (原子単位) という関係が導かれる。そこで本研究では、非対角項として Su-Schrieffer-Heeger (SSH) モデル [5] のハミルトニアンを用い、対角項 (各サイト上の電子のポテンシャルエネルギー) に電場依存性を取り入れて、モデルハミルトニアンを構築した。これを、naphthalene, chrysene など 13 種の芳香族化合物のラジカルカチオンに適用し、 $-0.07 \partial I_m/\partial E$  から見積られる双極子微分と、密度汎関数法 (B3LYP/6-311G\*) による計算から求められる双極子微分を比較した。

その結果、モデルハミルトニアンから得られる  $-0.07 \partial I_m/\partial E$  は、密度汎関数法により得られる  $\partial\mu/\partial R_m$  と良い相関を示し (図 2)、 $\partial\mu/\partial R_m \cong -0.07 \partial I_m/\partial E$  という関係がほぼ成り立つことがわかった。このことから、(1) PAH ラジカルカチオンの CC 伸縮振動に由来する大きな双極子微分は、各結合のローカルな性質 (bond moment 等) では説明し得ず、分子全体の電子状態と電子-振動相互作用に深く関係すること、(2) 特に  $\pi$  電子と振動の間の相互作用が、CC 伸縮振動の双極子微分の生成に重要な役割を果たすこと、がわかる。そこで、こ

のモデルハミルトニアンを用いて、双極子微分と電子構造の関係を更に詳しく解析することが可能であると考えられる。

[4] A. Komornicki and J. W. McIver, Jr., *J. Chem. Phys.* **70**, 2014 (1979).

[5] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **22**, 2099 (1980).

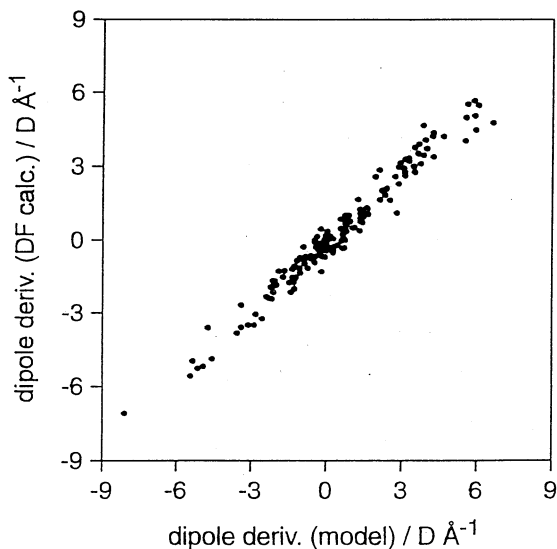


図 2 : CC 伸縮振動の双極子微分のモデル計算と DFT 計算 (B3LYP/6-311G\*) の比較

## 発表実績 (平成 10 年度)

### 学会発表

鳥居, Musso, Giorgini, Döge, 理論化学討論会, 1998 年 6 月, 岡崎。

鳥居, 7th International Conference on Laser Applications in Life Sciences, August 1998, Bratislava.

鳥居, 分子構造総合討論会, 1998 年 9 月, 松山。

鳥居, 古屋, 田隅, 分子構造総合討論会, 1998 年 9 月, 松山。

鳥居, 第 12 回分子シミュレーション討論会, 1998 年 12 月, つくば。

### 原著論文

鳥居, 辰巳, 田隅, *J. Raman Spectrosc.* **29**, 537–546 (1998).

鳥居, Musso, Giorgini, Döge, *Mol. Phys.* **94**, 821–828 (1998).

鳥居, 田隅, *Int. J. Quantum Chem.* **70**, 241–252 (1998).

鳥居, 古屋, 田隅, *J. Phys. Chem. A* **102**, 8422–8425 (1998).

鳥居, *J. Phys. Chem. A*, in press.

Musso, 鳥居, Giorgini, Döge, *J. Chem. Phys.*, in press.

分	EM4 施
案	126,776
許	258,400

## 八員環カルコゲンクラスターの開裂の第一原理シミュレーション Bond breaking in chalcogen eight-membered clusters by the first-principles simulation

○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、第一原理電子状態計算法を用いて、カルコゲンクラスター( $S_n$ ,  $Se_n$ ,  $Te_n$ )の構造と電子状態を調べ、その凝集機構を解明することである。

カルコゲンクラスターの最も安定な構造は八員環であることが知られている。しかし、イオウは八員環の分子性結晶を作るのに対して、セレンとテルルの結晶は八員環が開裂して重合した鎖状高分子からなっている。結晶におけるこれらの相違は、液体状態においても見られる。すなわち、融点直上の液体イオウは八員環分子からなる分子性液体であるが、液体セレンと液体テルルは鎖状高分子からなる液体である。最近、液体イオウと液体セレンにおける重合化の機構を解明するために、レーザー照射による電子励起にともなう構造変化を調べる実験がなされている。この実験結果を微視的立場で理論的に説明することが本研究の内容である。

### 2. 研究方法・計算方法

本研究では、密度汎関数理論と分子動力学法にもとづく第一原理分子動力学シミュレーション法をイオウ八員環クラスター、セレン八員環およびセレン無限鎖に適用して、以下の計算を行った。

- (1) カルコゲンクラスターの安定構造および電子状態を計算し、その基本的性質を理解するとともに、従来の計算および実験結果との比較を行う。
- (2) レーザー照射による八員環の開裂や鎖の切断の微視的機構を調べるために、HOMO から LUMO へ電子を励起させて、第一原理分子動力学シミュレーションを実行し、ボンドの切断にともなうクラスターの構造変化と波動関数の時間変化を追跡することにより、微視的機構を解明する。
- (3) イオウとセレンのクラスターにおいて、電子励起にともなうボンド切断の微視的機構の比較検討を行う。

本研究プロジェクトは、我々の研究グループが独自に開発した計算プログラムを用いて、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

#### 3. 1 イオウ八員環

融点直上の液体イオウはイオウ八員環クラスターからなるが、温度を上昇させ、重合化温度以上になると八員環の開裂が起こり、八員環と鎖の混合系となる。ところが、重合化温度以下でも、レーザーを照射すると八員環の開裂が起こり重合化が起こることが実験的に報告されている。これを理論的に検証するため、また、微視的開裂機構を調べるため、イオウ八員環において HOMO から LUMO へ電子を1個励起させて、第一原理分子動力学シミュレーションを実行したところ、電子を励起すると直ちに（約 80 fs 後）八員環が開裂することがわかった。開裂にともなうエネルギー固有値や波動関数などの変化を

解析することにより、電子励起によるボンドの切断は、励起された電子が反結合軌道である LUMO に入るため、ボンドが切断することによりエネルギー的に安定化するためであることが明らかになった。図 1 にイオウ八員環の LUMO の波動関数の時間変化を示す。時間の原点は電子を励起した瞬間としてある。

### 3. 2 セレン八員環およびセレン鎖

液体セレンは融点直上では半導体であるが温度・圧力の上昇にともない、臨界点近傍で金属化することが知られている。このとき、セレン鎖が鎖間相互作用により切断されて短くなるのが金属化の原因であることが、われわれの第一原理分子動力学シミュレーションにより明らかになっている。最近、融点直上でも、レーザー照射により半導体・金属転移が起こることが実験的に報告され、その微視的機構の解明が課題となっている。我々は、第一原理分子動力学シミュレーションを用いて、セレン八員環およびセレン鎖において電子励起にともなうボンド切断が起き、それが金属化の微視的機構であることを明らかにした。図 2 に、電子励起にともなうセレン鎖の切断の様子を波動関数を用いて示す。

以上のように、本研究では第一原理分子動力学シミュレーションにより、イオウ八員環クラスター、セレン八員環スラスタターおよびセレン鎖の電子励起にともなう構造と電子状態の変化を詳しく調べ、いくつかの新しい知見を得た。これらの成果は J. Phys. :Condens. Matter に論文として出版するとともに、第 10 回液体およびアモルファス金属国際会議（ドイツ、1998 年 8 月）などの 3 つの国際会議において発表した。また、セレンに関する論文が J. Phys. Soc. Jpn. に印刷中である。

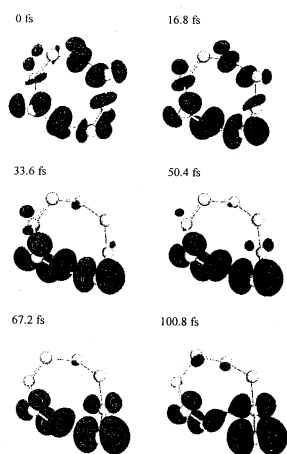


図 1 イオウ八員環の LUMO の波動関数の時間変化

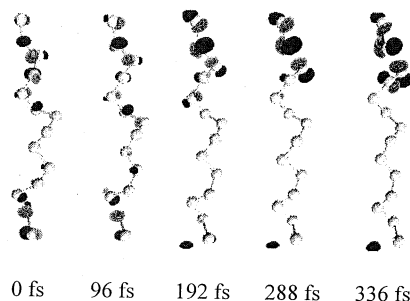


図 2 セレン鎖の LUMO の波動関数の時間変化

### 4. 発表・出版実績または予定

- 星野、下條、西田 J. Phys. Soc. Jpn. 68 No. 6 (1999)
- 下條、星野、善甫 J. Phys. :Condens. Matter 10 L177-L182 (1998)
- 下條、星野、善甫 日本物理学会 1998 年 9 月 那覇
- 下條、星野、善甫 日本物理学会 1999 年 3 月 東広島

分	EM6 施
実	292,342
許	291,200

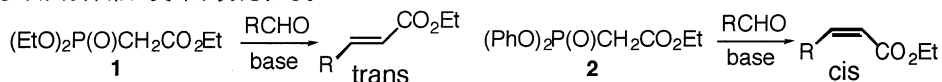
## アブイニシオ分子軌道法によるホルナーエモンズ反応の反応経路の解明

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  $\alpha$ ,  $\beta$  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。

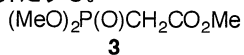


本研究ではアブイニシオ分子軌道法を駆使し、ホルナーエモンズ反応の反応経路に関する解析を行い、ホルナーエモンズ試薬 1 および 2 の選択性の違いの原因を明らかにすることを目的とする。最近、不斉ホルナーエモンズ反応が注目を集めており、反応機構の解明は新しい（不斉）合成法の開発につながる可能性もある。

### 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 を考える。3 の Li 塩に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を解析する。

計算は全てガウシアン 94 プログラムにより行ない、ハートリー・ホック法を用い基底関数としては 6-31+G\* を用いる。また、DFT 法 (B3LYP) を用いたシングルポイントの計算を行ないエネルギーを求め、HF 法での結果と比較する。ガス相での計算を初めに行なうが、リチウムカチオンを含む基質の溶媒中の反応ではリチウムカチオンへの溶媒の配位が反応に大きな影響をもっていることが知られている。そこで、本研究では配位溶媒としてジメチルエーテルを用いた、いわゆる『超分子法』を用いて溶媒効果を算定する。



### 3. 研究成果

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付加中間体の生成に至るまでの反応経路を探し、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。ガス相での反応の遷移状態および中間体を Figure 1 および 2 に示した。その結果シス中間体を与える遷移状態 cis-TS1 がトランス中間体を与えるもの trans-TS1 に比べ B3LYP/6-31+G\* レベルで 1.36 kcal/mol 安定であることがわかった。また、付加中間体 (Int1) の安定性についても同様に cis-Int1 の方が 2.03 kcal/mol 安定である。次に、これら

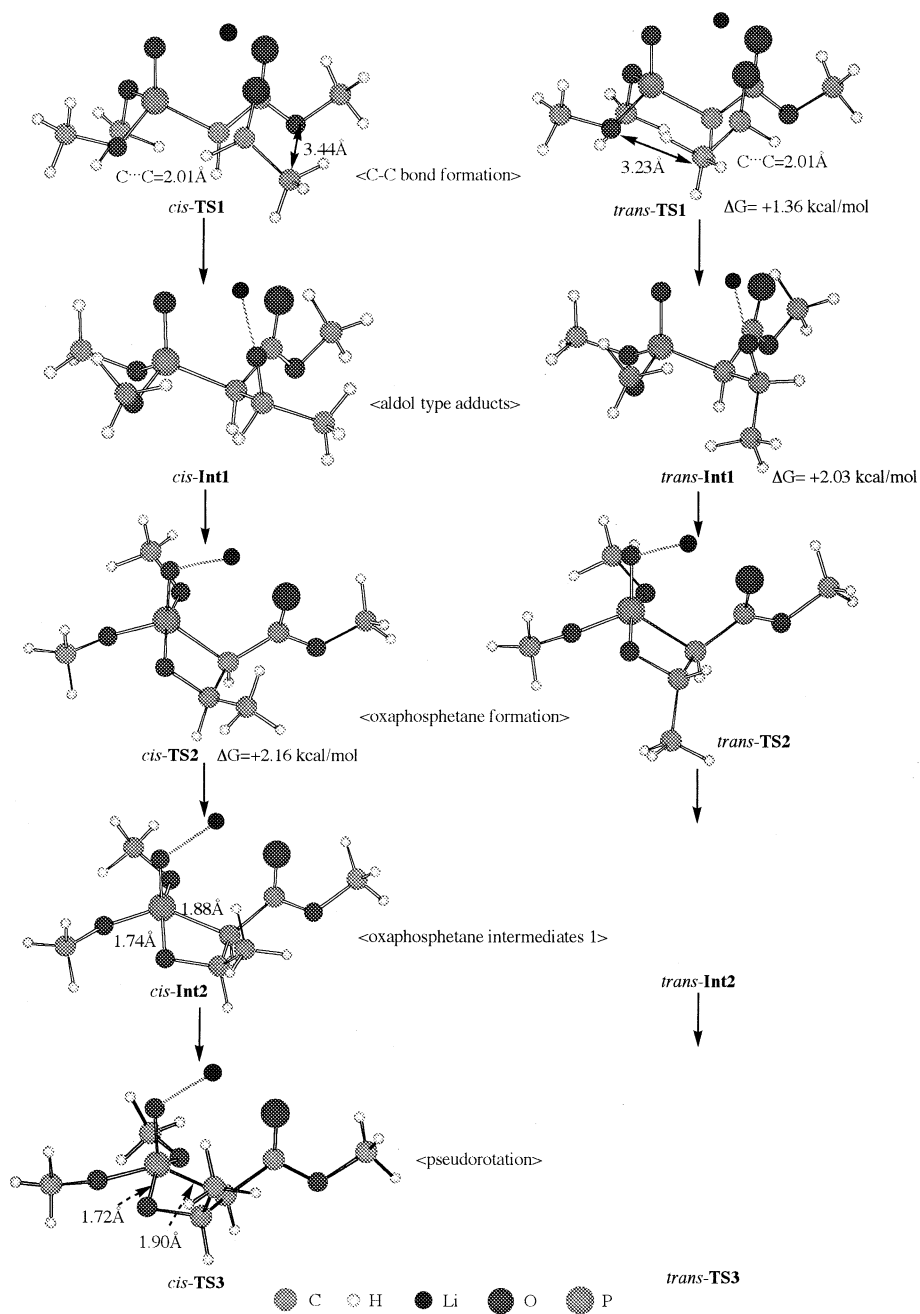
付加中間体の酸素アニオンがリン原子を求核攻撃していく過程の計算を行った。cis-Int1からのリン原子への求核攻撃の遷移状態(TS2)はtrans-Int1からのものに比べ2.16 kcal/mol不安定であった。なお、TS1とTS2の活性化エネルギーの差は、シスおよびトランス体でそれぞれ13.67 および10.15 kcal/mol後者が大きかった。つまり、TS2が反応の律速段階ということになる。これはその後オキサホスフェタン構造(Int2)、リン上でのシュウドローテーション(TS3)を経て別のオキサホスフェタン(Int3)となり、さらにP-C結合が伸びていきエノレート構造中間体(Int4)が得られることがわかった。この中間体の安定性はトランス体を与えるものがシス体を与えるものより4.47 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。この過程はTS2に比べ非常に低いエネルギー障壁で起こる過程であり(Gibbs Free Energyで考えると活性化エネルギーは-0.08 および-0.10 kcal/molとなり真の遷移状態とは言えない)、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、第一段階の付加はシス体を与える反応が有利であるものの第二段階の酸素アニオンのリン原子への求核攻撃ではトランス体を与える反応が有利となるため、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。

次にジメチルエーテルを一分子リチウムカチオンに配位させて反応経路をガス相と同様に追跡したところ、同じ反応機構で反応は進行し、かつ、ほぼ同様のReaction Energy Profileが得られた。つまり、TS1においてはシス体を与える反応が1.29kcal/mol 安定であり、TS2ではトランス体を与える反応が2.15 kcal/mol 安定であり、エネルギー差も含めて大きな違いはない。また、律速段階はTS2である。溶媒一分子の配位によりTS1とTS2のエネルギー差はシス、トランスでそれぞれ11.47 および8.03 kcal/molとなり、無溶媒下での値13.67 および10.15 kcal/molと比べTS2が溶媒の配位により安定化されていることがわかった。これは、TS2ではリチウムカチオンの配位数が3となっているのに対し、TS1では配位数は4(内一つの配位子が脱離しようとしている)となっているためである。そこで、もう一分子のジメチルエーテルをリチウムカチオンに配位させて、TS1とTS2の計算を行なうこととした。結果は、TS1においてはシス体を与える反応が1.91kcal/mol 安定であり、TS2ではトランス体を与える反応が1.50 kcal/mol 安定となった。また、律速段階はTS2である。TS1とTS2のエネルギー差はシス、トランスでそれぞれ7.47および4.06 kcal/molとなり、TS2がもう一分子の溶媒の配位によりさらに安定化されていることがわかった。

このように、通常のホルナーエモンズ反応の反応経路を求めることに成功し、シス、トランスの選択性も初めて計算により説明することができた。今後は我々の開発したシス選択的ホルナーエモンズ試薬2の反応の選択性と通常のトランス選択的試薬との違いを明らかにしていく予定である。

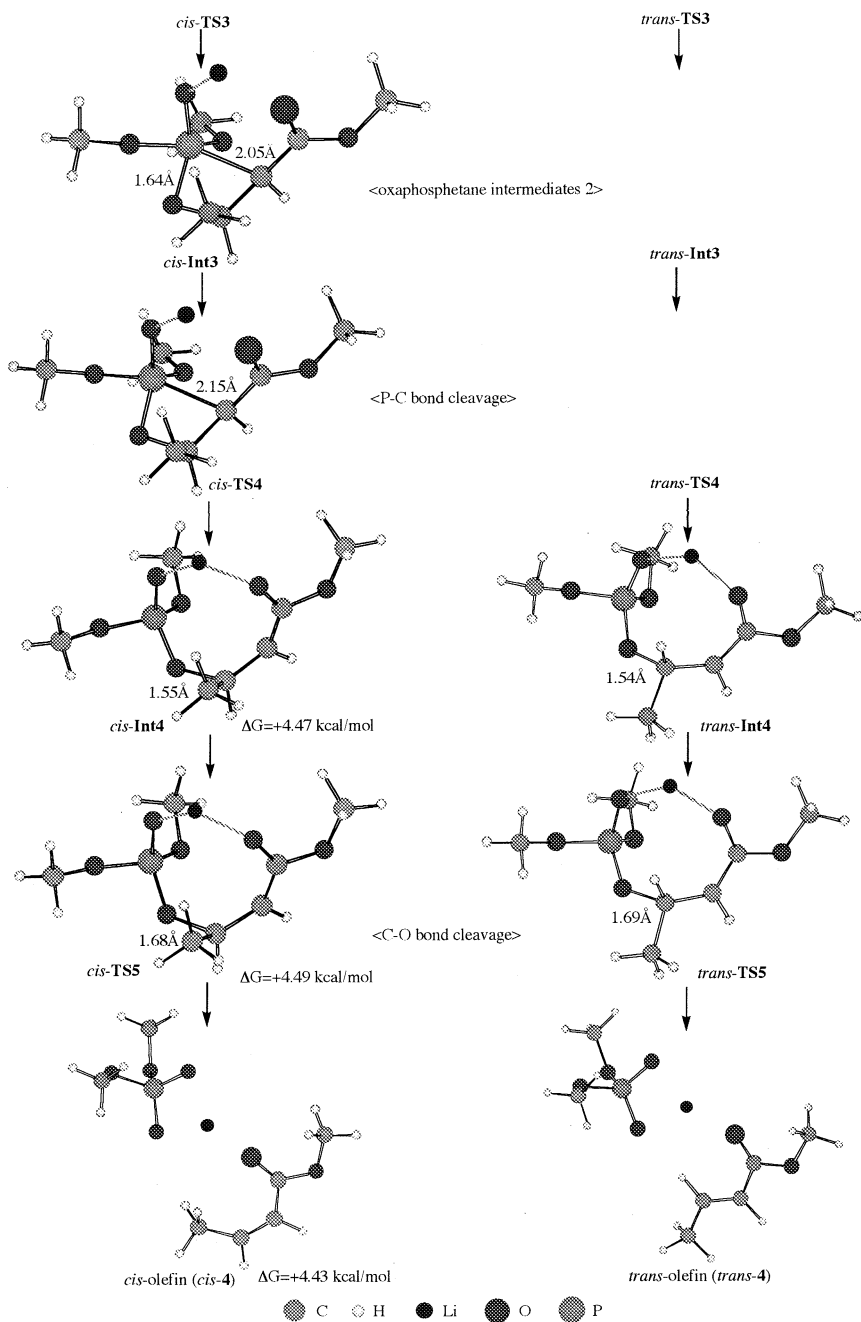
#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 安藤香織, 文部省科研費特定重点領域研究「実践的有機分子構築法の開発」第5回公開シンポジウム、1988年12月東京
- 2) 有機合成化協会九州山口支部講演会、1999年5月福岡
- 3) 安藤香織、投稿中



**Figure 1.** The reaction paths of Horner-Wadsworth-Emmons reaction between the lithium phosphonate enolate (**3**) with acetaldehyde (RHF/6-31+G\*): C-C bond formation, oxzphosphetane formation, and pseudorotaion processes.





**Figure 2.** The reaction paths of Horner-Wadsworth-Emmons reaction between the lithium phosphonate enolate (3) with acetaldehyde (RHF/6-31+G\*): P-C bond cleavage and C-O bond cleavage processes.

## 回転対称性境界条件の開発と応用

分	EM7 施
実	11,724
許	19,200

Development and Application of the Rotational Symmetry  
Boundary Conditions

○米田茂隆（北里大理）

### 1. 研究目的・内容

ウィルス外殻蛋白質や蛋白質結晶の単位格子は原子数 100 万個レベルの対称的巨分子集合体であり、通常の方法では分子動力学計算を行うのが困難である。しかし、その対称的集合体の構成要素（非対称単位）のみを取り出して計算を行う回転対称性境界条件の方法が使用できるなら、計算は実際的なものになる。これは、ちょうど、周期的境界条件を用いて無限に広がる物質材料の計算を行うのと同じアプローチである。しかし、周期的境界条件の基礎となっているミニマム・イメージ・ディスタンスの公式は、回転対称性によって集合している系には適用できない。その代わりとして、プロトマー番号の式を用いて隣の構成要素との相対的な位置関係を明確に把握する。回転対称性境界条件により、我々は、すでに、直径 300 Å のライノウィルス外殻蛋白質や、1 辺 100 Å のグリコーゲン・フォスフォリラーゼ蛋白質の  $P4_32_12$  対称性の結晶の 60~100 ピコ秒の分子動力学計算を行った。本研究では、ウィルスの外殻蛋白質とグリコーゲン・フォスフォリラーゼに関する分子科学的、生物科学的な発見を目的として、1 ナノ秒オーダーの分子動力学計算を行う準備を整えることを目的とした。

特にライノウィルス外殻蛋白質に関しては、風邪の予防薬や治療薬の開発という目的から、広く実験的、理論的研究が進められ、WIN 系統の薬物をライノウィルス外殻蛋白質に結合させた場合、圧縮率の増大などを含む蛋白質安定性の増加により、外殻蛋白質の分解、脱殻が阻害され、その結果、WIN 系統の薬物にウィルスの感染、増殖の阻害剤としての活性があることが分かっている。そこで、開発した回転対称性境界条件のプログラム APRICOT のスーパーコンピュータへの移植とさらなるチューニングを行うとともに、ライノウィルス外殻蛋白質と WIN 薬物に関して、精密なエネルギーパラメータを確立し、それを利用してライノウィルス外殻蛋白質全体構造のナノ秒オーダーの分子動力学計算を行なって、薬物結合によるライノウィルス外殻蛋白質の構造と運動の変化を解析することが本研究の目的と内容である。

### 2. 研究方法・計算方法

#### 2. 1 プログラムのチューニングと移植

プログラム APRICOT の並列機への移植も視野に入れて、スーパーコンピュータ向けのさらなるチューニングを行った。

#### 2. 2 WIN の電荷決定

SX5 上での Gaussian98 による HF-STO3G、HF6-31G(d) により、WIN52084(S) の極小化計算、および、ESP 計算を行った。その 1 過程であるフィッティング計算に際しては、

AMBER のホームページで公開されているプログラム RESP を利用した。

## 2. 3 WIN の伸縮、偏角、2 面角のパラメータ決定

同様に基準振動計算をおこない、他の文献を参考の上、伸縮、偏角、2 面角のパラメータを決定した。なお、レナードジョーンズ・ポテンシャルのパラメータは AMBER の C96 パラメータを用いた。

## 2. 4 ヒスチジンの残基型の簡易決定

水素結合のネットワークの解析と静電ポテンシャルの計算により、外殻蛋白質の 1 非対称単位中に 2 3 残基存在するヒスチジンの残基の型を決定した。この精密な設定と、全てのヒスチジンを 1 定の型に仮定した設定に関して、200 ピコ秒の分子動力学計算を行った。その原子運動の軌跡を比較、解析中する。

## 2. 5 ライノウィルス外殻蛋白質構造への薬物結合の影響

つぎの 3 つの分子動力学計算を行い、軌跡を比較して薬物の影響を調べる。

- 1) 薬物が結合していない X 線立体構造を初期座標とした計算
- 2) 薬物が結合している X 線立体構造を初期座標とした計算
- 3) 薬物が結合している X 線立体構造を初期座標とするが、薬物は削除した計算

## 3. 研究成果

プログラムのチューニングはほぼ終わり、並列機への移植は現在作業中である。チューニングや移植と、実際の計算を並行に作業したため、部分的に自分の研究室のコンピュータも使用した。

WIN52084 (S) のエネルギーパラメータは全て分子研の Gaussian98 を使用して得た。本研究のパラメータは、過去の文献のユナイテッドアトム近似のパラメータとは異なり、より精密なオールアトム近似のものである。また、過去の文献の 2 面角のパラメータに不適切な部分があることも発見した。実際の長時間シミュレーションにより、本研究のパラメータが優秀なものであることを確認していく予定である。

ヒスチジンの残基型を決定するための手順、および、そのために考案した静電ポテンシャルの指標 IP は下の発表実績欄に記載の学会で発表した。発表内容は、ヒスチジンの残基型を変えて行った 200 ピコ秒の分子動力学計算の軌跡の精密な比較と解析を加えて、論文にまとめる予定である。

2. 5 で述べたの 3 種の分子動力学計算は、2 の計算を除き、すでに長時間計算を行った段階である。現在、700 ピコ秒 (1 の計算) と 370 ピコ秒 (3 の計算) まで進行し、初期構造からのずれも、1.5 Å カットオフの計算としては妥当な 1.5 Å 程度の r.m.s.d. に収まっている。また、外殻蛋白質中での非対称単位を単位とする運動が観測されたが、現在、その意味を含め、詳細な解析の作業を行っている途中である。

## 4. 発表・出版実績または予定

米田茂隆、米田照代、梅山秀明 第 10 回日本蛋白工学会、98 年 9 月長岡市

分	EM9 施
実	102,224
許	108,400

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、分光に関する 理論的研究

Theoretical studies of structures, reactions, and spectroscopies for the clusters in gas phase and liquid helium.

(理研) ○ 高見道生、笠井康子、恵秦、渡辺秀和

### 1. 研究目的、内容

当研究室では非常に低温で高密度のヘリウム中で、一酸化炭素に数個のヘリウムが付着した  $\text{COHe}_n$  ドロップレットを生成させ、その赤外吸収スペクトルを測定している。そのスペクトルの中に  $\text{COHe}_n$  による回転構造と思われる系列が現われているのを見出した。そこで ab initio 分子軌道法、およびモンテカルロシミュレーション (MC) を用いて  $\text{COHe}_n$  クラスターの回転構造の解析を行なった。

### 2. 研究方法、計算方法

$\text{COHe}_n$  クラスターの構造を MP2/cc-pVTZ レベルで最適化した。回転定数を求めて実験結果 3.5GHz と比較して、サイズ  $n$  を見積もった。またモンテカルロシミュレーション (MC) を用いて温度の効果を調べ、ドロップレットの生成温度を見積もった。MC はカノニカルアンサンブルである。また従来の MC のようなポテンシャル関数を仮定せず、直接 ab initio 分子軌道法 (MP2/6-311+G\*\*) を用いて系のエネルギーを計算した。Ab initio 分子軌道法のプログラムは GAUSSIAN94 と molpro96 を用いた。

### 3. 研究成果

CO 分子の周りのヘリウム原子の感じるポテンシャルは酸素側のほうが深く、 $\text{COHe}_n$  クラスターはヘリウム原子が酸素側についた構造が安定である。反応  $\text{COHe}_{n-1} + \text{He} \rightarrow \text{COHe}_n$  結合エネルギーを求めると  $n = 3-8$  で値が大きくなり、このサイズ領域が特に安定と考えられる。最適化構造を用いて回転定数を算出すると  $n = 4-8$  程度で実験値 3.75GHz に近くなる。

また MC の結果、 $\text{COHe}_2$  は 5K 以上でヘリウムが蒸発する。4K 以下の結果は図 1 に示した。He-(CO の重心) の距離と He-(CO の重心)-O の角度のそれぞれを規格化したものの 2 次元分布の、第 1 主成分軸 (分散がもっとも大きい方向) 上の分布を示している。2K で O 寄りに分布のピークがあり、3K で C 寄りに広がり、4K では C と O の間の領域にも広がっている。つまり温度が上がるとともにポテンシャルの高い領域にもヘリウムが広がることがわかる。

さらに図 2(a) 統計平均化した  $\text{COHe}_2$  の回転定数の温度依存を示す。CO 結合と垂直な軸の周りの回転定数から、この場合も温度が高くなるとともにヘリウムはポテンシャルの高い C 側の領域にも広がっていくことがわかる。また、図 2(b) に、4K における統計平均化した  $\text{COHe}_n$  の回転定数 (サイズ依存) を示した。サイズ  $n = 3$  のときに値が実験値 3.75GHz に近くなっていることがわかる。したがってひとつの可能性として、実験で生成されたドロップレットはサイズが 3 で温度が 4K であると考えられる。しかし結合エネル

ギーのサイズ依存性から、生成したドロップレットはサイズが4-7程度で温度も4Kよりいくぶん高いという場合も考えられる。

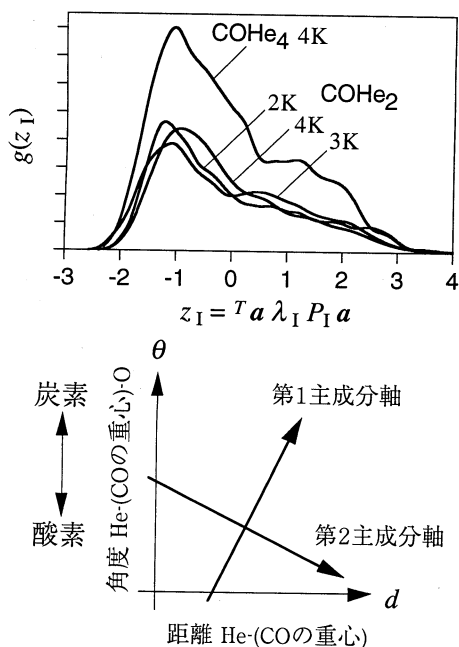


図1. COHe<sub>2</sub> (2-4 K) および COHe<sub>4</sub> (4K) における規格化された He-(CO の重心) の距離、He-(CO の重心)-O の角度の2次元分布の第1主成分軸上の分布。ステップ数は  $1.5-2.0 \times 10^4$

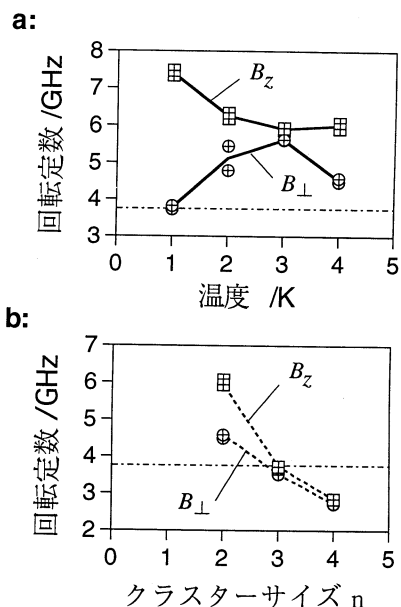


図2. a: 統計平均化された COHe<sub>2</sub> の回転定数の温度依存。b: 統計平均化された COHe<sub>n</sub>(4K) の回転定数。B<sub>z</sub> は CO 結合、B<sub>⊥</sub> は CO 結合と垂直な軸に対する回転。実験値 3.75GHz も破線で示す。ステップ数は  $1.5-2.5 \times 10^4$

#### 4. 発表・出版実績または予定

- Infrared Spectroscopy of CO in the super fluid helium I: CO in the cold and dense He gas, ○笠井 康子、渡邊 秀和、Gaël Rouille, Hui Qin, 高見 道生, 1998 日本分光学会春季講演会, May 1998, 東京
- Infrared Spectroscopy of CO in the super fluid helium II: Theoretical Studies in the Cluster COHe<sub>n</sub>, ○渡邊 秀和、笠井 康子, 1998 日本分光学会春季講演会, May 1998, 東京
- 超流動液体ヘリウム中の CO 分子に関する理論的研究, ○渡邊 秀和、高見 道生, 分子構造総合討論会, Sep. 1998, 松山
- H. Watanabe, Y. Kasai, G. Rouille, and M. Takami, J. Chem. Phys., 投稿予定

分	EN4 施
実	12,778
許	31,600

Hindered Rotor を考慮した  $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}$  の速度論的研究  
The Kinetic Study of the Reaction  $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}$  Included the effect  
Hindered Rotor

○ 齋藤永宏

早稲田大学理工学部物質開発工学科

## 1. 緒言及び目的

圧力依存性を伴った素反応速度定数は、シランの減圧熱 CVD における反応機構及び  $\text{SiH}_3, \text{H}$  等のラジカル気相種の影響を制御するための反応機構解析の基礎的データである。このような観点から、圧力依存性を伴った速度定数の算出は科学的にも工業的にも重要である。そこで、本研究では、シランを原料としたの減圧熱 CVD プロセスにおける一つの反応経路である  $\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_3(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$  について、RRKM 理論を用いて、圧力依存性を伴った反応速度定数を理論的に予測することを研究目的とした。

## 2. 分子軌道計算

[構造最適化及び基準振動解析] 分子軌道法計算はすべて ab-initio 計算プログラム Gaussian94 を用いて行なった。本研究で得られた構造及び反応の解離エネルギーは、過去のそれらとよい一致がみられた。基底状態での基準振動解析では、実験値との各モードの誤差は約 4(%)前後の誤差であり、計算結果は実験値を良く再現している。

[回転定数及び非調和振動数] 反応座標方向の振動解析の結果、 $150(\text{cm}^{-1})$ より小さい振動数が現れるが、これらは bending mode に対応し、水素解離に伴う非調和性を示すものである。そこで、本研究では、それらの振動を  $\text{SiH}_3$  基の障害回転として取り扱った。

## 3. RRKM 理論による速度定数の予測

[速度定数] 本研究の速度定数の計算条件は、温度  $600 \sim 1500(\text{K})$ 、

圧力  $133.32 \times 10^{10 \sim 4}$ 、 $101.32 \times 10^{3 \sim 3}$  (Pa)、第三体を Ar とした。

以下にその計算結果を示す。

$$k_{133.32 \times 10^{10}} = 1.94 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{45316}{T}\right) = k_{high}$$

$$k_{133.32 \times 10^8} = 1.93 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{45313}{T}\right), \quad k_{133.32 \times 10^6} = 1.22 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{44990}{T}\right),$$

$$k_{133.32 \times 10^4} = 9.25 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{43412}{T}\right), \quad k_{101.32 \times 10^3} = 9.27 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{42406}{T}\right),$$

$$k_{133.32 \times 10^2} = 1.28 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{41909}{T}\right), \quad k_{133.32 \times 10^1} = 1.31 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{41752}{T}\right),$$

$$k_{133.32 \times 10^0} = 1.29 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{41717}{T}\right), \quad k_{133.32 \times 10^{-1}} = 1.28 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{41708}{T}\right),$$

$$k_{133.32 \times 10^{-2}} = 1.27 \times 10^9 \exp\left(-\frac{41704}{T}\right), \quad k_{133.32 \times 10^{-3}} = 1.27 \times 10^8 \exp\left(-\frac{41704}{T}\right)$$

また、温度一定下での速度定数の圧力依存性を表した Fall-Off 曲線を作成し、高温になるにつれ CVTST 速度定数が過大評価されることが示された。このことは減圧熱 CVD 反応解析には圧力依存性を伴った速度定数が不可欠であることを示唆している。

以上より、シランを原料とした減圧熱 CVD 反応の一つの反応経路である  $\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_3(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$  について、圧力依存性を伴った速度定数の定量的予測を行なうことができた。これらの速度定数は、減圧下におけるシランを原料とした熱 CVD プロセスの素過程を解明するための一つの基礎的パラメータであり、反応経路の解明に重要な知見を与えると共に良好な反応操作に先験的な知見を与えるものである。

分	EN8施
実	63,858
許	102,000

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  
A Simulation Approach to Vibrational Dynamics  
of Carbonyl Compounds in Solution

○濱口宏夫、林友將（東大院理）

### 1. 研究目的・内容

一般に、多原子分子の溶液中における振動スペクトルは、気相中におけるものと比べてピーク位置の振動数変化、バンド幅の広がりなどの溶媒効果を示す。これらの現象は溶質分子の振動緩和と関連している。一方、溶液中での反応は溶質溶媒相互作用に支配されており、溶質溶媒相互作用の結果生じる溶質分子の動的分極とそれ由来する振動位相緩和を振動スペクトルをもとに研究する事は溶液反応の理解のために重要である。本研究では、アセトンの C=O 伸縮振動のアセトニトリル、四塩化炭素各溶液での赤外吸収スペクトルについて実験、理論の両面から総合的に検討した。

### 2. 研究方法・計算方法

スペクトルのシミュレーションは、分子動力学計算および分子軌道計算を用いた。分子動力学計算では、クーロン相互作用および Lennard-Jones (LJ) 相互作用の寄与を考慮し、自作のプログラムを使用して、粒子数 128、計算時間 800 ps 程度で計算を行った。分子軌道計算には GAMESS を使い、計算レベルは HF/6-31+G\*とした。計算手順は以下の通りである。① 分子動力学計算により、各時刻でのアセトン分子および溶媒分子の配置を求め、溶媒の各原子上の部分電荷がアセトン分子上に作る電場の大きさを計算する。また、溶媒の電子分極によりアセトン上にできる電場については、Onsager のモデルを用い、溶媒の光学的屈折率に対応する連続誘電体とその中の cavity 中の電気双極子上に作る反作用電場であるとみなす。② 溶媒の電子分極による反作用場が存在し、かつ外部電場が存在する条件でアセトンの構造最適化、基準振動計算を行い、C=O 伸縮振動の基準振動数の電場依存性をあらかじめ求めておく。③ ①②の結果から各時刻でのクーロン相互作用による遷移振動数変化を求める。④ 各時刻での溶質溶媒配置での、LJ 相互作用エネルギーの C=O 伸縮振動の基準座標による 1、2 回微分からその時刻での LJ 力による遷移振動数変化を計算する。⑤ 各時刻での遷移振動数変化の自己相関関数および回転相関関数から赤外吸収スペクトルのピーク位置およびバンド形を計算する。なお、赤外吸収スペクトルの測定は BOMEM MB-120 FTIR 分光計（分解能  $1\text{ cm}^{-1}$ ）を用いて行った。

### 3. 研究成果

アセトニトリル溶液中での各時刻におけるアセトンの C=O 伸縮振動の遷移振動数分布、双極子モーメント分布を図 1、2 に示す。遷移振動数は真空中での値から  $23\text{ cm}^{-1}$  低波数シフトした  $1714\text{ cm}^{-1}$  を中心に Gauss 分布をしており、それに対応して、双極子モーメントも真空中の値 3.6 Debye より



大きい 4.2 Debye を中心に半値全幅 0.7 Debye の Gauss 分布をしている。このことは、アセトン分子がアセトニトリル溶液中において溶質溶媒相互作用により分極し、かつその構造が揺らいでいる事を示している。また、0.5 ns に 1 回程度の割合で 5.5 Debye 程度まで大きく分極した構造をとっており、極性溶媒中でのアセトンへの求核反応にはこのような分極構造が関与している可能性がある。次に赤外吸収スペクトルの実験および計算結果を表 1、2 に示す。Obs、Calc はそれぞれ気相での値からの振動数変化、バンド幅の実験値、計算値を表す。さらに Coulomb、LJ は振動位相緩和にそれらのみを考慮したときの振動数変化、バンド幅を、Rot は回転緩和によるバンド幅の計算値を表す。アセトニトリル溶液についての計算値は実験値とよく一致している。四塩化炭素溶液では振動数変化の計算値が実験値よりも小さくなっており、これは振動数変化に対する無極性溶媒の分極による効果が正しく取り込まれていないためと考えられる。また、アセトニトリル溶液については、振動数変化、バンド幅とも Coulomb に比べて LJ の値は小さく、これらの系では振動位相緩和は主にクーロン相互作用に支配されていることが分かる。このように、極性溶媒を用いた溶液中でのバンド形から溶質分子の動的な分極構造と溶液内の電場揺動についての情報が得られる事が分かった。

図1 遷移振動数分布

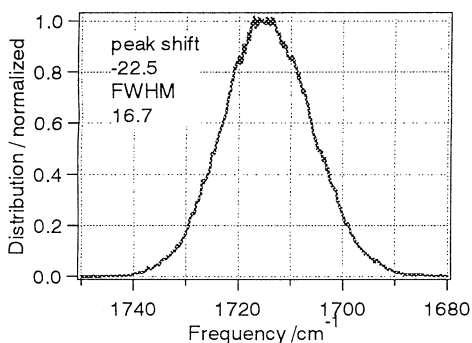


図2 双極子モーメント分布

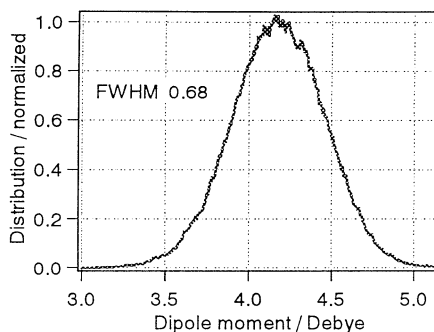


表1 アセトニトリル溶液中のアセトンのC=O伸縮振動数変化およびバンド幅

	Obs	Calc	Coulomb	LJ	Rot
振動数変化	-24	-22.7	-24.2	1.5	-
バンド幅 (FWHM)	9.6	8.6	4.7	0.3	3.9

表2 四塩化炭素溶液中のアセトンのC=O伸縮振動数変化およびバンド幅

	Obs	Calc	Coulomb	LJ	Rot
振動数変化	-20	-9.3	-8.6	-0.7	-
バンド幅 (FWHM)	9.0	5.7	0.0	0.7	5.2

#### 4.発表・出版実績または予定

林友将、濱口宏夫 分子構造総合討論会、98年10月 松山

林友将、濱口宏夫 理論化学討論会、99年6月 京都 (予定)

分	E00 施
実	140,626
許	175,600

CASSCF calculation of the excited states of aromatic free radicals by g94

○ 福島 勝 ( 広島市大・情報 )

## 1. 研究目的・内容

ベンジルは、基本的な芳香族ラジカルであり、可視部 ( 450nm 付近 ) に電子遷移をもつ。この電子遷移は対称許容でありながら極めて弱く、電子スペクトルの振動構造はとても複雑である。これは、主に ① この付近に2つの電子状態 ( $D_1 1^2A_2$ ,  $D_2 2^2B_1$ ) が存在している、② ベンジルが奇交互炭化水素であるために、これらの遷移が偶然禁制である、③ 2つの電子状態間エネルギーが小さく、両者が  $b_2$  の振動モードを通して振電相互作用している、という3つの理由による。我々は、上記の結論を確認すべく、ベンジルおよびそのパラ位置換体に関するジェット分光を主な研究手段とし、実験的アプローチを続けている[1]。その過程、特に振電構造の解析段階において、純粋な振動モードとは帰属できず、結合音としてしか帰属できないモードの存在を明らかとするとともに、観測不可能なものを含めた振動モードの全てを知る必要性を感じた。そこで、汎用 *ab initio* 分子軌道計算プログラムである Gaussian 94 を用いて、ベンジル類の基底および励起状態に関する最適化構造および振動数の計算を開始した。これまでの計算 ( 三菱重工業(株)・基盤技術研究所、および 東京工業大学・計算機センターの計算機にて実施 ) では、ベンジル、*p*-フルオロベンジル、*p*-クロロベンジル、チオフェノキシル (  $\phi\text{-S}\cdot$  ) の4種のベンジル類の基底状態 ( $D_0 1^2B_1$ ) および 最低励起状態付近に近接して存在する2つの電子状態 ( $D_1 1^2A_2$ ,  $D_2 2^2B_1$ ) に関して、 $C_{2v}$  平面構造を仮定した計算を行った。この結果、ベンジルでは3つの電子状態とも最適化構造が得られ、また、36個の基準振動モードに関し、全て実数の振動数が得られた。しかしながら、2つのベンジル置換体では励起状態の1つ  $D_2 2^2B_1$  が、また、チオフェノキシルでは2つの励起状態が、仮定した平面構造で最適化構造は得られたものの、1つ、もしくは、2つの虚数の振動数が計算された。( チオフェノキシルでは、上記2つの  $\pi\pi^*$  励起状態より低いエネルギー領域に  $n\pi^*$  状態、 $D_1 1^2B_2$ 、が存在するため、正確には  $\pi\pi^*$  励起状態は  $D_2 1^2A_2$  と  $D_3 2^2B_1$  である。なお、 $n\pi^*$  状態 ( $D_1 1^2B_2$ ) は、 $C_{2v}$  平面構造により最適化構造と実数の振動数が得られている。) そこで、本研究では、これら3つのベンジル類の励起状態を  $C_s$  非平面構造と仮定して、構造最適化、および、振動数を求めた。

## 2. 研究方法・計算方法

計算では、表題のように Gaussian 94 の汎用 *ab initio* 分子軌道計算プログラムパッケージを利用した。計算は、CASSCF レベルで行い、基底関数には split valence の 6-31G(d,p) および triple zeta の 6-311G(d,p) を使用した。active space には、ベンジルの7つの  $\pi$  軌道にハロゲンの面外の  $n$  軌道を1つ加えた8軌道 ( $6 \times b_1 + 2 \times a_2$ ) を採用した。 $C_s$  非平面構造は、 $C_{2v}$  平面構造を仮定して得られた虚数の振動モードの結果をもとに、分子軸を保存し、分子平面に対して面外に平面对称性を崩した分子構造を仮定した。実験結果との比較は、計算で求めた最適化構造のエネルギー差を、観測した 0-0 バンドの振電エネルギーと比べること、および、最適化構造と振動数から求めた各基準振動モードの Franck-Condon 因子の2乗を、振電バンドの振動構造と比べることの2つの観点から行った。

## 3. 研究成果

### (1) *p*-フルオロベンジル (*p*-F) および *p*-クロロベンジル (*p*-Cl)

計算結果は、実験結果をほぼ裏付けるものの、相違点も多い。

**相違点** *p*-F、*p*-Cl 共に、実験では、 $D_1 1^2A_2 < D_2 2^2B_1$  であったが、計算では逆の結果が得ら

れた。 $D_1 - D_2$  のエネルギー差についても、実験では  $p\text{-F} > p\text{-Cl}$  であったが、計算は逆であった。本研究とほぼ同じ計算方法によるベンジルの計算でも、実験とは逆の  $D_1 1^2A_2 > D_2 2^2B_1$  が報告されており[2]、これらの結果はベンジル類の計算の繊細さを示しているものと考えられる (なお、我々のベンジルの計算では、triple zeta 基底で  $D_1 1^2A_2 < D_2 2^2B_1$  との結果が得られている)。

**新たな結果**  $D_0 1^2B_1$  と  $D_1 1^2A_2$  状態では平面構造 ( $C_{2v}$ ) が最適化構造として計算されていたが、 $D_2 2^2B_1$  では非平面構造 ( $C_s$ ) で最適化構造と実数の振動数が得られた。計算された振動数にもとづく Franck-Condon 計算では、この構造の違いが顕著に反映された。 $p\text{-F}$  に関しては、実験で観測された振電バンドの帰属は、その妥当性をほぼ確認でき、実験で帰属できていなかった振電バンドについても、ある程度その帰属が可能であり、 $D_2 2^2B_1$  の非平面構造は妥当であると考えられる。しかしながら、この Franck-Condon 計算は、バンド強度を完全に再現できている訳ではなく、非平面構造に関して、最終結論を下すことはできていない。 $p\text{-Cl}$  に関しては、観測された振動構造は、平面構造の Franck-Condon パターンの重ね合せにより、良く理解できることから  $D_2 2^2B_1$  も平面に近いのではないかという結論であり、非平面構造を支持する計算結果とは矛盾しており、現時点での最大の検討課題となっている。

## (2) チオフェノキシル

$D_2 1^2A_2$  と  $D_3 2^2B_1$  の2つの励起状態に関し、非平面  $C_s$  構造を仮定して計算を行った結果、split valence 基底に関しては、最適化構造が得られ、また、全ての基準振動モードの振動数が実数で計算されたものの、triple zeta 基底では、最適化構造は得られたが、振動数計算は途中で収束エラーを起している段階である。

## (3) 今後の方針

2つのベンジル置換体に関して、学会にて計算の専門家によるご意見を伺ったところ、以下2つの指摘を受けた。① 今回の計算は、面外の  $\pi$  軌道にのみ注目した計算であるが、一度、S-CI 法を使用して面内軌道の影響を調べる必要もあるのではないか。② 今回の計算では、ハロゲンの面外の  $n$  軌道を含めた active space を使用しているが、これを除いた計算も試すべきではないか。

今年度、これらの指摘を鑑み本研究を継続させていく方針である。

## 4. 発表・出版実績または予定

福島、小尾 日本化学会第76春季年会、99年3月 横浜

**謝辞** 本研究に関して、有用なご指摘を頂いた物質研・長嶋雲兵氏、産業創造研・山口真氏に、また、Franck-Condon 因子の計算プログラムをご提供頂いた京大・百瀬孝昌氏に、感謝致します。

- [1] M. Fukushima and K. Obi, J. Mol. Spectroscop. 180, 389 (1996). 他
- [2] J. E. Rice, N. C. Handy, and P. J. Knowles, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 83, 1643 (1987).

分	E06施
実	81,958
許	80,000

## 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, 佃 達哉 (分子研・東大院総合)

### 1. 研究目的・内容

我々はこれまで、光電子分光・光解離分光を用いて、 $(\text{CO}_2)_n^-$ 、 $(\text{CS}_2)_n^-$ 、 $(\text{SO}_2)_n^-$ 、 $(\text{NO})_n^-$ などの分子クラスター負イオンの構造と反応性について研究を進めてきた。その結果、これらのクラスター負イオンでは、(1)二～三分子がイオン芯を形成することによって余剰電子を束縛していること、(2)電子構造がクラスターサイズに大きく依存し、特定のサイズでは異なるイオン芯を持つ構造異性体が共存していること、(3)イオン芯の構造に由来するクラスター反応や光解離反応が起こることなどが明らかになった。そこで、以下のような実験結果について、より詳細かつ相補的な情報を得るために *ab initio* 計算を行った。なお、これらの研究は岩田末廣分子研教授との共同研究による。

- ①  $(\text{CO}_2)_n^-$ には  $\text{C}_2\text{O}_4^-$ あるいは  $\text{CO}_2^-$ をイオン芯とする異性体が存在し、 $n = 6$ では  $\text{CO}_2^-(\text{CO}_2)_{n-1} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^- (\text{CO}_2)_{n-2}$ なる平衡が成り立っている。このような異性体の共存とクラスター内異性化の機構を明らかにするために、 $(\text{CO}_2)_n^-$ の構造と安定性を調べた。
- ②  $(\text{CO}_2)_n^-$ と acrylonitrile (AN)との衝突反応では付加生成物 $[\text{CO}_2(\text{AN})]^-$ が生成し、その光電子スペクトルから三つの反応経路があると予想される。そこで、 $(\text{CO}_2)_n^-$ と AN との反応の機構を明らかにするために $[\text{CO}_2(\text{AN})]^-$ の構造を推定した。
- ③  $(\text{CS}_2)_2^-$ には  $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ および  $\text{C}_2\text{S}_4^-$ の構造式で表される電子構造異性体が共存する。 $(\text{CS}_2)_2^-$ に可視～紫外光を照射すると、種々の光解離生成物が得られる。例えば 532nm では以下の光解離過程が観測される。  

$$(\text{CS}_2)_2^- + h\nu (532 \text{ nm}) \rightarrow \text{CS}_2^- + \text{CS}_2, \text{C}_2\text{S}_2^- + \text{S}_2$$
 $(\text{CS}_2)_2^-$ の構造と光解離過程の相関を明らかにするために、 $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ および  $\text{C}_2\text{S}_4^-$ の励起状態について計算を行った。

### 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構造最適化を行った。基底関数には 6-31G あるいは 6-31+G\*を用いた。安定化エネルギーは spin-projected MP (PMP)法により計算した。実験で得られた光電子スペクトルとの比較のために、垂直電子脱離エネルギー(Vertical Detachment Energy)を計算した。VDE 値は、最適化された幾何構造を持つ負イオンのエネルギーとその構造を保持した中性種のエネルギーとの差として求めた。 $(\text{CS}_2)_2^-$ の励起状態については multi-reference (MR) CI 法を用いてエネルギー計算を行った。使用したプログラムは GAUSSIAN94 および MOLPRO96 である。

### 3. 研究成果

#### 1. $(\text{CO}_2)_n^-$ の構造と異性化

$(\text{CO}_2)_2^-$ について MP2/6-31+G\*レベルで構造最適化を行った。その結果、図1に示すように  $D_{2d}$ 、 $C_{2v}$ 、 $C_s$ の対称性を持つ3種類の異性体構造が得られた。このうち、 $D_{2d}$ 構造は HF レベルの計算で Jordan らによって求められたものと同じであるが、 $C_{2v}$ 、 $C_s$ 構造は本研究によって初めて見いだされた。各構成分子上の電荷分布から、余剰電子が2分子の  $\text{CO}_2$ に均等に分布した分子負イオン  $\text{C}_2\text{O}_4^-$  ( $D_{2d}$ 構造)と、余剰電子が1つの  $\text{CO}_2$ 分子上に局在化したイオン-分子会合体  $\text{CO}_2^- \cdot \text{CO}_2$  ( $C_{2v}$ 、 $C_s$ 構造)の2種類の「電子構造異性体」に分類することができる。これらの幾何・電子構造は  $\text{CO}_2^-$ と  $\text{CO}_2$ のフロンティア軌道の重なりによって決定されている。すなわち、 $\text{CO}_2$ の LUMO ( $3\pi_u$ )が、 $\text{CO}_2^-$ の SOMO ( $6a_1$ )と C-C 結合を介して相互作用すると  $\text{C}_2\text{O}_4^-$ が得られ、HOMO ( $4b_2$ )と C-O 結合を介して相互作用すると  $\text{CO}_2^- \cdot \text{CO}_2$ が得られる(図2)。各異性体間のエネルギーを比較すると、 $D_{2d}$ 構造が最も安定であり、 $C_{2v}$ と  $C_s$ 構造は  $D_{2d}$ 構造と比べ約 0.3 eV だけ不安定であることがわかった。さらに、各異性体の VDE 値は 2.79, 1.22, 1.14 eV と予測された。これらの計算結果から、 $(\text{CO}_2)_2^-$ で観測された光電子バンド (VDE=2.79 eV)は  $D_{2d}$ 構造を持つ  $\text{C}_2\text{O}_4^-$ に起因するものと結論した。

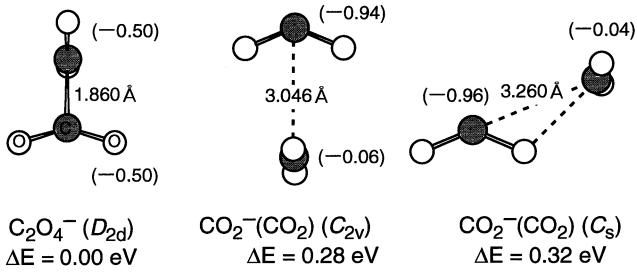


図1 MP2/6-31+G\* レベルで得られた $(CO_2)_2^-$ の安定構造。括弧内の数字はMullikenの電荷分布を表わす。

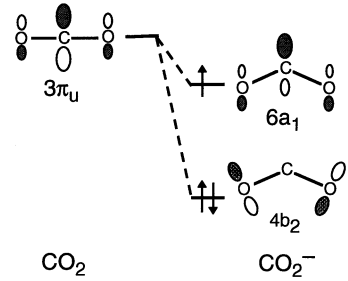


図2  $CO_2^-$ および $CO_2$ の分子軌道。

さらに、電子構造の変化を伴う異性化過程  $CO_2^- \cdot CO_2 \rightleftharpoons C_2O_4^-$  に関するポテンシャル曲面を計算した。 $CO_2^-$  と  $CO_2$  のなす角度を変化させながらその他の構造パラメーターを最適化し、 $(CO_2)_2^-$  のエネルギーを求めた。得られたポテンシャル曲面から、 $CO_2$  が  $CO_2^-$  の周囲をまわる経路が  $CO_2^- \cdot CO_2$  と  $C_2O_4^-$  との異性化経路のうちでエネルギー障壁が最も低いことがわかった(図3)。また、 $CO_2^- \cdot CO_2$  に属する2種類の構造異性体間のエネルギー障壁は比較的小さいが、 $C_2O_4^-$  から  $CO_2^- \cdot CO_2$  への異性化経路には大きなポテンシャル障壁が存在することが明らかになった。

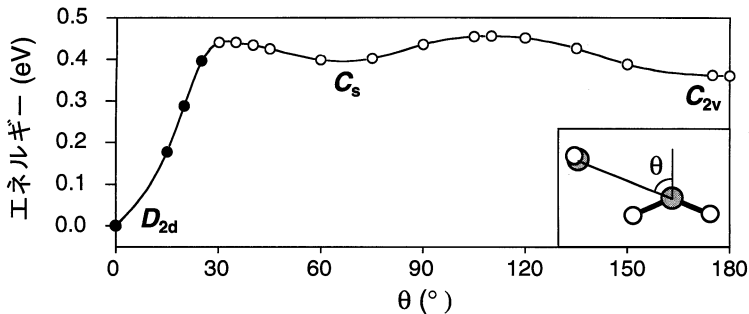


図3  $(CO_2)_2^-$  の異性化経路に沿ったポテンシャル曲線。

図中の黒点は $C_2O_4^-$ を、白点は $CO_2^-(CO_2)$ を表わす。

3量体以上についても、 $CO_2$  の LUMO ( $3\pi_u$ ) と  $CO_2^-$  の SOMO ( $6a_1$ ) あるいは HOMO ( $4b_2$ ) との相互作用を考慮して初期構造を構築し、MP2/6-31G レベルで構造最適化を行った。 $(CO_2)_5^-$  を除いた全てのサイズで電子構造異性体  $C_2O_4^-(CO_2)_{n-2}$  および  $CO_2^-(CO_2)_{n-1}$  に対応する安定構造が得られた。 $(CO_2)_n^-$  ( $3 \leq n \leq 6$ ) について、各電子構造異性体のうち最も安定な構造のみを図4に示す。 $(CO_2)_5^-$  では、考え得る全ての初期構造で、何れかの  $CO_2$  の LUMO が必ず  $CO_2^-$  の SOMO と C-C を介して相互作用するために、 $C_2O_4^-(CO_2)_3$  のみが得られるものと考えられる。 $(CO_2)_6^-$  では、1つの  $CO_2$  分子を平面外に配置して構造最適化を行うことによって、 $CO_2^-(CO_2)_5$  が安定構造として得られた。図4より、(1)すべてのサイズで、異性体  $C_2O_4^-(CO_2)_{n-2}$  の方が異性体  $CO_2^-(CO_2)_{n-1}$  よりも安定であること、(2) エネルギー差がクラスターサイズとともに小さくなる傾向があることが読み取れる。これらの結果は、 $(CO_2)_n^-$  ( $2 \leq n \leq 5$ ) で  $C_2O_4^-(CO_2)_{n-2}$  のみが観測されること、および  $(CO_2)_6^-$  において  $CO_2^-(CO_2)_5$  と  $C_2O_4^-(CO_2)_4$  が共存するという実験事実を再現している。

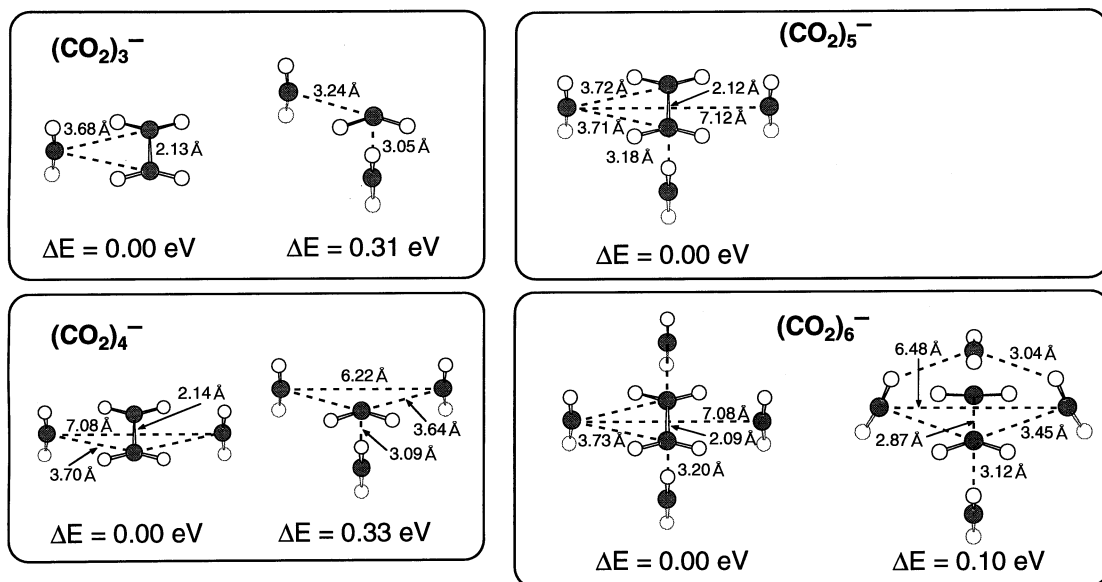


図4 MP2/6-31Gレベルで得られた  $(\text{CO}_2)_n^-$  ( $3 \leq n \leq 6$ )の安定構造。

## 2. $[\text{CO}_2(\text{AN})]^-$ の安定構造

$[\text{CO}_2(\text{AN})]^-$ の安定構造をMP2/6-31+G\*の計算レベルで求めた。その結果、3種類の異性体が安定構造として得られた(図5)。電荷分布および構造パラメーターから、**1**はイオン-分子会合体  $\text{CO}_2^- \cdot \text{AN}$ であるのに対して、**2**および**3**は  $\text{CO}_2^-$ がANの $\alpha$ 位あるいは $\beta$ 位の炭素原子との間にC-C結合を形成した分子負イオンとみなすことができる。各異性体のVDE値は1.56, 3.86, 4.98 eVと計算され、実験で得られた値(2.1, 3.9, 4.4 eV)を良く再現している。光電子バンドの強度比から**3**が主生成物であると結論した。このことから $(\text{CO}_2)_n^-$ とアクリロニトリルとの反応では、 $\text{CO}_2^-$ がC=Cの $\beta$ 位の炭素原子に対して求核的な付加反応を起こすことが明らかになった。また主生成物**3** ( $^-\text{O}_2\text{C})\text{CH}_2-\text{C}^-\cdot\text{HCN}$ は、不対電子と負電荷が分子内で空間的に離れて分布している distonic radical anion であり、ラジカルと負イオンに特徴的な反応性を兼ね備えているものと予想できる。

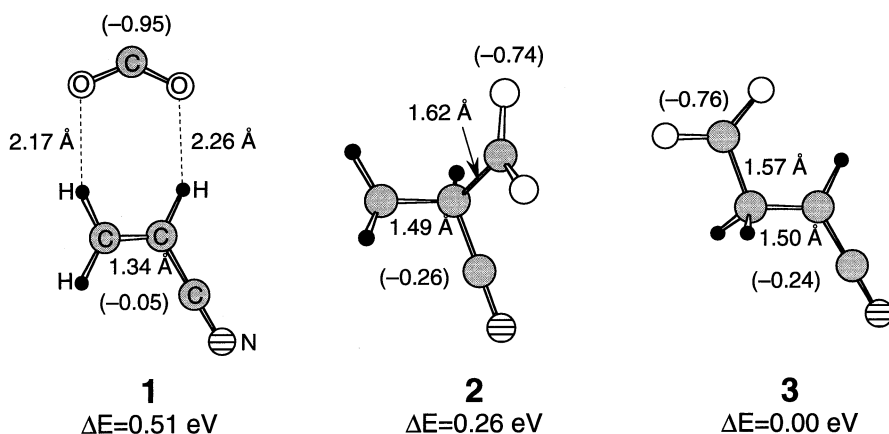


図5 MP2/6-31+G\*レベルでの $[\text{CO}_2(\text{AN})]^-$ の安定構造。括弧内の数字はMullikenの電荷分布を表す。

### 3. (CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>の光解離過程

(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>については、これまで平岡, 三上, Jordan, He らの理論的研究によって、イオン分子会合体 CS<sub>2</sub><sup>-</sup>・CS<sub>2</sub> 構造の他に種々の分子負イオン C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>-</sup>構造が存在する可能性が指摘されている。各電子構造異性体のうち、最も安定な構造を図6に示す。本研究では各異性体の電子励起エネルギーおよび遷移に対する振動子強度を計算した(図7)。その結果、CS<sub>2</sub><sup>-</sup>・CS<sub>2</sub>については、32a'←31a', 31a'←30a'および32a'←29a'などの分子軌道間の電子遷移が可能であることがわかった。これらの電子遷移の特徴は、CS<sub>2</sub><sup>-</sup>とCS<sub>2</sub>との軌道間の相互作用が小さいため、遷移に関与する分子軌道は主にCS<sub>2</sub><sup>-</sup>あるいはCS<sub>2</sub>どちらかのフロンティア軌道で構成されていることである。すなわち、上述の各遷移はCS<sub>2</sub><sup>-</sup>からCS<sub>2</sub>への電子移動、CS<sub>2</sub><sup>-</sup>の電子励起、およびCS<sub>2</sub>の電子励起とみなすことができる。これに対して、2種類のC<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>-</sup>はCS<sub>2</sub><sup>-</sup>・CS<sub>2</sub>とは大きく異なる吸収スペクトルを与えることが明らかになった。C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>-</sup>(<sup>2</sup>B<sub>2</sub>)では、15b<sub>2</sub>←14b<sub>2</sub>, 15b<sub>2</sub>←16a<sub>1</sub>および15b<sub>2</sub>←15a<sub>1</sub>による光吸収帯が2.5 eV 近傍のエネルギー領域に存在する。一方C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>-</sup>(<sup>2</sup>B<sub>1</sub>)では、2.3 eV 付近に5b<sub>1</sub>←16a<sub>1</sub>および5b<sub>1</sub>←4a<sub>2</sub>による光吸収帯が、3.8 - 3.9 eV に5b<sub>1</sub>←4b<sub>1</sub>, 5a<sub>2</sub>←5b<sub>1</sub>および5b<sub>1</sub>←3a<sub>2</sub>による吸収帯が存在する。今後(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>の光解離スペクトルを測定し、これらの計算による予測と照らし合わせることによって(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>の構造決定を試みる。

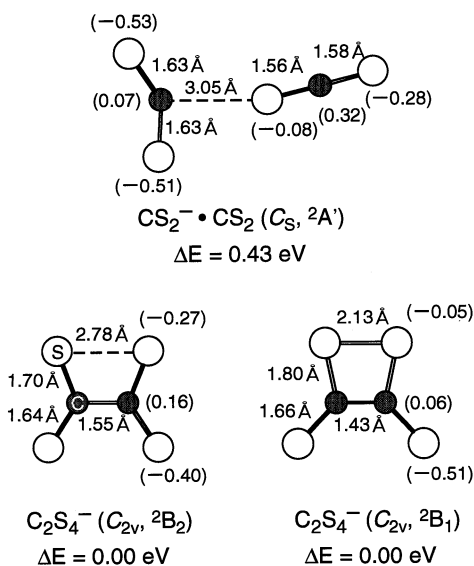


図6 MP2/6-31+G\*レベルでの(CS<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>の安定構造。括弧内の数字はMullikenの電荷分布を表す。

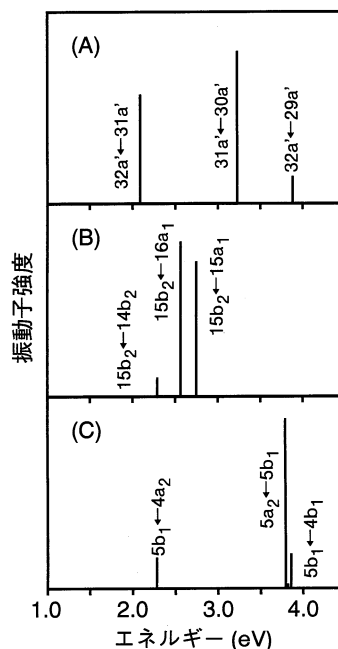


図7 (A) CS<sub>2</sub><sup>-</sup>(CS<sub>2</sub>) (<sup>2</sup>A'), (B) C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>-</sup>(<sup>2</sup>B<sub>2</sub>), (C) C<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>-</sup>(<sup>2</sup>B<sub>1</sub>)の励起スペクトル。

### 4. 発表・出版業績または予定

- 佃, 佐伯, 木村, 永田 J. Chem. Phys. 110, 7846 (1999)
- 佐伯, 佃, 岩田, 永田 J. Chem. Phys. 投稿中
- 佐伯, 佃, 岩田, 永田 Chem. Phys. Lett. 投稿予定
- 佐伯, 広瀬, 佃, 永田 分子構造総合討論会, 98年9月松山
- 佃, 佐伯, 永田 分子構造総合討論会, 98年9月松山
- 佃, 佐伯, 永田 日本化学会春季年会, 99年3月神奈川
- 横山, 佃, 佐伯, 永田 日本化学会春季年会, 99年3月神奈川
- 佐伯, 佃, 永田 日本化学会春季年会, 99年3月神奈川
- 佃, 佐伯, 永田 化学反応討論会, 99年5月岡崎
- 佃, 横山, 佐伯, 永田 化学反応討論会, 99年5月岡崎

分	EO7 旆
実	41,838
許	43,200

## カルコゲンクラスターの電子格子構造

(液体 Se の静的動的構造に対する分子間相互作用の異方性の効果)

### Electronic and Lattice Structures of Chalcogen Clusters

○井川淳志、中村和磨 (京大理)

#### 1. 研究目的

液体およびアモルファスセレンは2配位鎖上構造をとる半導体であり、融点近傍では鎖長が10万以上にもなる無機ポリマー融体とみなせる。高温高圧下では原子数が10以下の鎖長からなる金属状態に移る。この物質のバルクの物性を理解するためには鎖内および鎖間の相互作用という観点から見る事が重要であると考えられる。そこで本研究では、アモルファス Se や半導体領域の液体 Se の物性を議論するために必要な構造モデルを Se 鎖にたいする適当な力場と古典MDを用いて作成することを目的にした。

#### 2. 計算方法および結果

##### 2.1 セレン鎖のモデル

溶融 Se にたいしては、これまでにいくつかの古典 MD シミュレーションが行われているが、これらは、非結合原子間に単純なレナードジョーンズ (LJ) ポテンシャルまたはソフトコアポテンシャルを仮定しており、これで得られた構造を上記の問題の出発点にすることは不十分だと考える。カルコゲン鎖は各原子上に p 孤立電子対を持っており、原子間の相互作用に特にこの方向性を取り込むことが重要であると思われる。そこで我々は、モデルポテンシャルを HF または MP2 レベルの ab-initio 計算にフィットさせるように決める。フィティングデータには、十分長い孤立 Se 鎖の構造とエネルギーと、また鎖の一部分を切り出したモデル分子の間の相互作用を用いる。Ab-initio 計算は、HONDO パッケージで、Stevens らのきめた有効核ポテンシャルと擬軌道および分極 d 軌道を各原子上に1つずつ入れた基底関数 (CEP-31(d)) を用いて行った。セレン鎖の分子内力場は各結合の調和的な結合伸縮、変角、内部回転ポテンシャルの和として表す。鎖間、および鎖内の第3近接以降の原子間には異方性を  $(Z \cdot R)^2 \cdot [(Z_1 - (Z_1 \cdot R)R) \cdot (Z_2 - (Z_2 \cdot R)R)]^2 \cdot (X_1 \cdot R)^2 \cdot (Z_2 \cdot R)^2$  (ただし Z は p 孤立電子対の方向、X は結合角を2等分した方向) などの形で考慮したポテンシャルをいれる。この方向依存性は Se で s-p 混成が小さい事実と、2重摂動論の考えから導いた。フィッティングは以下の手順で行う。

1. セレン原子同士がさまざまな角度から接近してくる 2 個の HSe3H 分子の間のポテンシャルを Hartree-Fock 近似で計算しサイト間ポテンシャルパラメーターをフィットする。Hartree-Fock 計算ではすべての方向からの接近に対して斥力的であり、距離依存性は指数関数でよくフィットできた。分子内の構造緩和がポテンシャルに与える影響は無視できるほど小さかった。
2. 次に同じ構造の MP2 計算を行い、Hartree-Fock ポテンシャルからのずれの大きさを-6 乗に比例する等方的なポテンシャルでフィットした。このフィッティングは 0.4kcal 程度のずれが生じたが、斥力部分を加えた全ポテンシャルは MP2 で得られたさまざまな角度に対する分子間の極小距離を再現できた。
3. レギュラーな HSe10H 鎖の MP2 計算を行い、結合伸縮および変角ポテンシャルをきめる。ただし、このポテンシャルでは、中性子非弾性散乱による結合伸縮モードを 1.5 倍ほど大きくなったので、結合伸縮ポテンシャルだけは経験的に決めた。
4. Hartree-Fock 法で一つの結合周りの内部回転ポテンシャルを他の自由度はすべて最適化させて計算し、第3近接以降の原子間斥力および、結合伸縮、変角 によるポテンシャル変化を引いた関数を 内部回転ポテンシャルでフィットした。得られたポテンシャルのバリア (3 kcal) は以前に用いられているものに比べて3倍ほどになった。



## 2. 2 古典分子力学シミュレーション

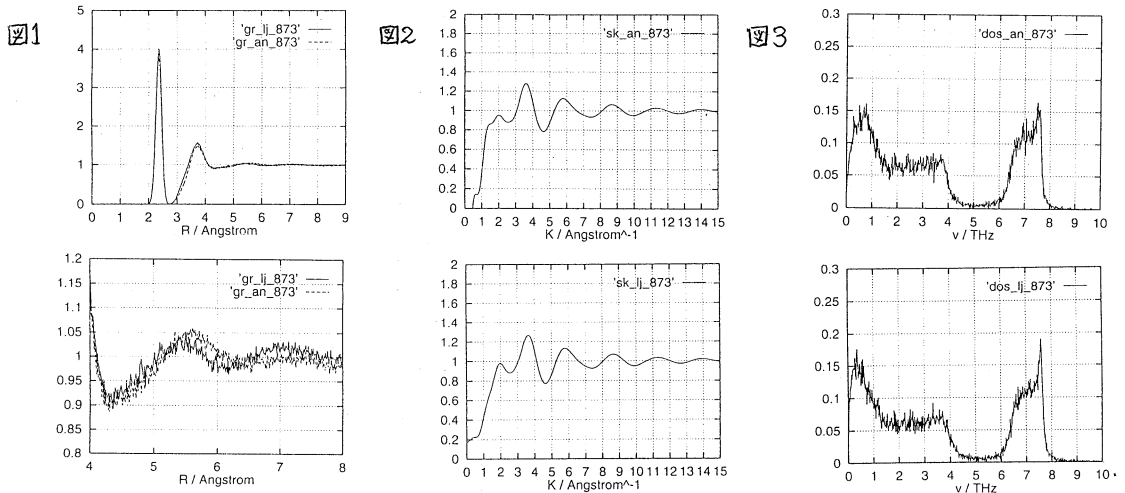
上記モデルの妥当性を評価するためには、半導体領域の液体およびアモルファスセレンに対する広い温度密度領域で構造に関する実験を再現しているかどうかを確認する必要があるが、今年度の段階では、プログラムの開発を同時に進めるという時間的制約もあったために、 $T=873\text{K}$ ,  $\rho=3570\text{Kg/m}^3$  の液体状態にたいする、全エネルギー一定のシミュレーションのみを行った。時間発展には Verlet 法 (タイムステップは 2fs) を用いた。22個の原子からなる鎖9本の系の計算を中心に行ったが、鎖長40、鎖数25の系も計算して、静的構造や短、中時間の動的構造に対するサイズ依存性が小さいことを確認した。これらすべてのシミュレーションにおいて、非結合原子間ポテンシャルに Almarza らの等方的な LJ ポテンシャルを用いた場合との比較を行った。

図1に、原子間の対相関関数  $g(r)$  を示す。第1ピークは鎖内の共有結合を表す。第2ピークは鎖内の第2近接原子の寄与と鎖間の第1殻内原子による寄与の和からなる。我々のモデルでは、原子間ポテンシャルの異方性を反映して第2ピークがの幅がややブロードになった。また第3ピークがより高く第4ピークがより低くなっている。第3ピークは第2ピークを与える原子に共有結合した原子が、第4ピークは第2ピークの原子に隣接したさらに別の鎖の原子がそれぞれ主な寄与をしていると考えられる。第2ピークのブロードニングの原因は、 $g(r)$  を孤立電子対の方向に依存する成分への分解

$$(//, //) \quad (R \cdot Z_1)^2 (R \cdot Z_2)^2 \quad (//, \perp) \quad (K \cdot Z_1)^2 [1 - (R \cdot Z_2)^2] + (R \cdot Z_2)^2 [1 - (R \cdot Z_1)^2] \quad (\perp, \perp) \quad [1 - (R \cdot Z_1)^2] [1 - (R \cdot Z_2)^2]$$

から確認できる。

図2に計算された静的構造因子  $S(k)$  をしめす。  $k \geq 5/\text{\AA}$  の構造は鎖内の第1、第2近接原子だけの効果でほぼ説明されており、2通りのポテンシャルによる差はほとんどない。第1ピークの構造に関しては、我々の用いたポテンシャルの結果に比較的大きな肩が現れており、以前の結果に比べて中性子非弾性散乱の結果をよりよく再現している。図3に原子の速度自己相関関数をフーリエ変換して得られる振動スペクトルの状態密度を示す。決項伸縮と変角振動の領域には2つのモデルにほとんど差が見られないが、内部回転と非結合原子間ポテンシャルが関与している 1.5THz 以下の構造に違いが見られた。異方性をいれたモデルでは 0.7 から 0.8THz にピークを持っており、中性子非弾性散乱の結果をより良く再現している。なお LJ ポテンシャルを用いた場合のピーク位置は 0.2 から 0.3THz だが、我々の内部回転ポテンシャルのバリアーの高さが彼らのものに比べて3倍程度に大きいのに関わらず、この位置は彼らの結果に比べてほとんど動かなかった。



## 5. 発表、出版実績または予定

中村、井川 物理学会秋の分科会 (99年10月) 発表予定

分 E09 施  
実 15,661  
許 10,800

フラーレン中性および負イオン分子の基底および励起状態におけるポテンシャルおよび基準振動モードの理論的研究

Theoretical study of the potential and normal vibrational modes for the ground and excited states of fullerene neutral and negatively charged molecules

○尾上 順 (理研)

## 1. 研究目的・内容

C<sub>60</sub>薄膜への可視・紫外光照射で生ずる2次元ポリマーは、C<sub>60</sub>を構成要素とする新しい炭素材料の候補として注目されている。その基本的な反応である二量化反応は、基底状態(S<sub>0</sub>)と三重項励起状態(T<sub>1</sub>)との間の相互作用、または光励起後に生じる電荷移動励起子により進行するモデルが提案されているがいまだ明らかにされていない。本研究では、光二量化反応のメカニズムを解明する目的で、これら前駆体の電子状態とポテンシャルを構造最適化および振動計算によって調べた。

## 2. 研究方法・計算方法

今回の計算では、S<sub>0</sub>とT<sub>1</sub>の構造最適化と振動計算を行った。T<sub>1</sub>状態の幾何構造の対称性には、I<sub>h</sub>群の部分群の中で高い対称性を持つD<sub>5d</sub>、D<sub>3d</sub>、およびD<sub>2h</sub>を仮定した。計算は密度汎関数法を用い、交換相関ポテンシャルにはLSDAを採用した。励起状態はHOMO→LUMO遷移の電子配置で表した。プログラムはGaussian94を使用した。まず、STO-3G基底関数による予備的な計算を行い、つづいて6-31G\*基底関数による計算を行った。励起状態の計算には多大なメモリーと計算時間を要するので、STO-3G基底関数による計算および6-31G\*基底関数による基底状態の計算を筆者が所有するワークステーションで行い、分子研計算機センターのCPU時間(27時間)は全て励起状態の計算にあてた。

## 3. 研究成果

STO-3G基底関数による計算は、S<sub>0</sub>およびT<sub>1</sub>(D<sub>5d</sub>)の構造最適化と振動計算が完了した。しかし、T<sub>1</sub>(D<sub>3d</sub>)およびT<sub>1</sub>(D<sub>2h</sub>)の最安定構造を見つけることはできなかった。一方、6-31G\*基底関数による計算は、S<sub>0</sub>の構造最適化と振動計算が完了したが、T<sub>1</sub>の計算はD<sub>5d</sub>対称の振動計算の途中でCPU時間を使い果たしてしまったため中断している。表1に、完了した構造最適化の結果を示す。S<sub>0</sub>からT<sub>1</sub>(D<sub>5d</sub>)の励起エネルギーは、6-31G\*基底関数による結果が実験値を良く再現している。表のd(C-C)、d(C=C)、およびR(C)は、それぞれ、C<sub>60</sub>のC=C結合の長さ、C-C結合の長さ、およびC<sub>60</sub>の重心からC原子までの長さ(半径)である。S<sub>0</sub>では、それらの値は一種類しかないが、T<sub>1</sub>になると何種類かの値を持つ。表1ではこのうち最小のものと最大のものを示した。

表1. 基底状態及び三重項励起状態の構造最適化の結果

Electronic State	Computational Method	State Energy (eV)	Excitation Energy (eV)	d <sub>min</sub> (C-C) (Å)	d <sub>min</sub> (C=C) (Å)	R <sub>min</sub> (Å)
				d <sub>max</sub> (C-C) (Å)	d <sub>max</sub> (C=C) (Å)	R <sub>max</sub> (Å)
S0(Ih)	LSDA/STO-3G	-61095	-	1.465	1.409	3.580
		-61853	-	1.442	1.392	3.529
				(1.455) <sup>a)</sup>	(1.391) <sup>a)</sup>	(3.548) <sup>a)</sup>
T1(D5d)	LSDA/STO-3G	-61093	1.777	1.419	1.387	3.515
				1.387	1.411	3.563
	LSDA/6-31G*	-61851	1.465	1.440	1.404	3.568
			(1.584) <sup>b)</sup>	1.473	1.430	3.611

<sup>a)</sup>Crystallography による実験値 [1], <sup>b)</sup>Phosphorescence による実験値 [2]

図1に、6-31G\*基底関数による構造最適化で得られた $S_0$ と $T_1(D_{5d})$ の最安定構造間の変位ベクトル（大きさは任意）を $C_{60}$ のフレームに示す。右の図は、左の図を見下ろす視線に垂直な方向から見たものである。図中の実線は $T_1$ のC原子間の結合距離が $S_0$ に比べて縮んでいることを、また、点線は延びていることを示している。図より、 $T_1$ の最安定構造は向かい合う一組の五員環の方向に延びることが分かった。

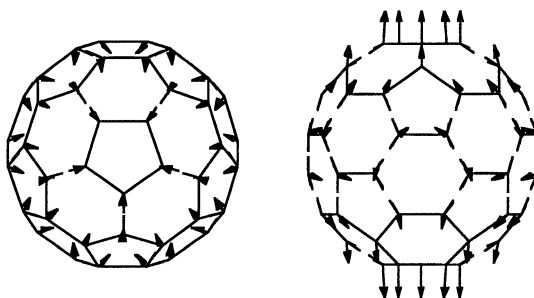


図1.  $C_{60}$ の $T_1(D_{5d})$ の最安定構造と基底状態からの変位ベクトル

図2に、振動計算で得られた赤外活性振動モードの吸収強度を振動波数に対して示す。 $S_0$ は高い対称性のため4本だけの吸収となるが、 $T_1$ では対称性が低下した結果26本の赤外活性モードが現れる。ただし、吸収強度が弱すぎて見えないものもある。STO-3G基底関数による $S_0$ の吸収強度分布を実験から得たものと比べてみると、吸収強度が全く一致していないことが分かる。従って、同じ基底関数で計算した $T_1(D_{5d})$ の吸収強度分布の信頼性は低いと考えられる。一方、6-31G\*基底関数による吸収強度分布は実験の強度分布をよく再現しているため、今後は中断した6-31G\*基底関数による $T_1(D_{5d})$ の振動計算を再開する予定である。

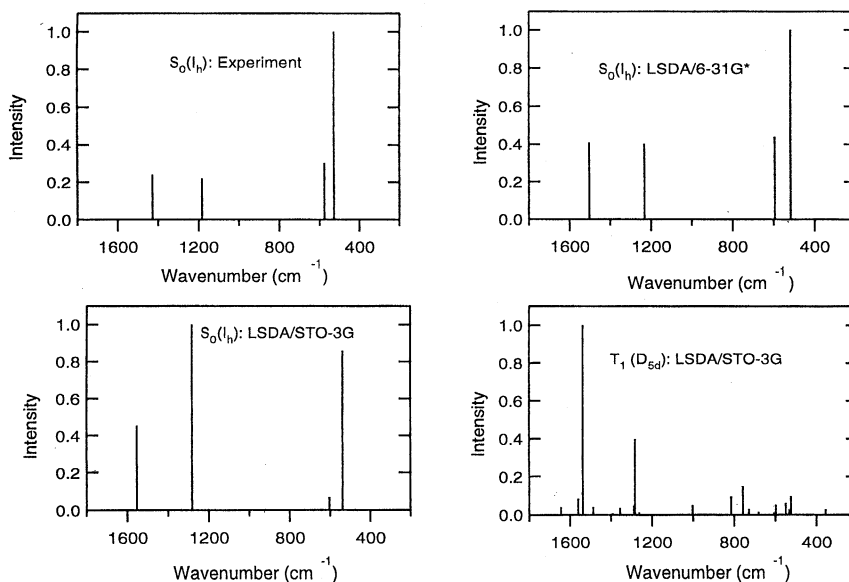


図2. 実験及び計算で得られた赤外吸収強度

## References

- [1] W. I. F. David et al., Nature 353 (1991) 147.
- [2] Hung et al., J. Phys. Chem. 100, (1996) 3297.

## 4. 発表・出版実績または予定

励起状態の振動計算の結果が得られた後、論文化する予定

分	EP5 施
実	71,225
許	80,000

## Theoretical Study on the Factors That Control the Structure of Proteins.

○岩岡道夫（東大），岡田麻衣（東大）

## 1. 研究目的・内容

タンパク質の立体構造をそのアミノ酸配列から予測しようという試みは多くの研究室でなされてきたが、未だにその原理の解明は達成されていない。本研究では、タンパク質の立体構造を支配する因子として、原子間または原子団間に働く電荷移動相互作用（軌道相互作用）と単一アミノ酸自身の性質に着目し、このような因子が立体構造の形成にどの程度重要であるかについて定量的に評価することを目的とする。

従来タンパク質の立体構造を支配する物理化学的因子としては、ファンデルワールス力、静電相互作用、水素結合、疎水相互作用が主として考えられてきた。しかし、分子内および分子間での電荷移動に基づく安定化エネルギー、いわゆる軌道相互作用についてはあらわに論じられることがなかった。このような HOMO-LUMO 型の相互作用は有機化学の分野では十分にその重要性が認識されているにも関わらず、生化学の分野では未だにその地位が確立されていないのが現状である。我々は生体分子の反応や構造においても軌道相互作用が重要な役割を果たしているのではないかとこの着想から、本研究を平成 10 年度より新たに開始した。ごく最近になって、水素結合の本質として軌道相互作用の効果も重要であることが実験的に証明されているが(*C&EN*, 1999, May 10, 36), このことは我々のアプローチの正しさを支持するものと考えている。

2つのテーマを設定した。第一は、分子軌道計算による Ramachandran Plot の評価であり、単一アミノ酸のポテンシャル曲面を *ab initio* 分子軌道計算により求め、これをタンパク質中の実際のアミノ酸の構造と比較することにより、軌道相互作用の観点からタンパク質の安定配座について考察するというものである。第二は、タンパク質における S...X 相互作用の解析であり、タンパク質中でイオウ原子に近接するヘテロ原子をデータベース解析により検索し、結果を統計処理することにより S...X (X=O, N, S) 相互作用の存在を確認するというものである。我々は最近、低分子有機セレン化合物における Se...X 相互作用(1~20 kcal/mol)については、軌道相互作用が支配的な引力因子であることを突き止めた (*J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 8077; *Chem. Lett.* 1998, 969; *Chem. Commun.* 1999, 205)。セレンと同族のイオウはタンパク質を構成する重要な元素であり、このような場合にも軌道相互作用が重要な因子となる可能性が考えられる。

## 2. 研究方法・計算方法

ジペプチド分子 (HCONH-CHR-CONH<sub>2</sub>; 1 R=H, 2 R=CH<sub>3</sub>, 3 R=C(CM<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) をモデル分子として用い、非経験的分子軌道計算により Ramachandran 型のエネルギー曲面 (アミノ酸の二面体角  $\phi, \psi$  をそれぞれ x 軸と y 軸にとったエネルギーマップ) を求めた。計算には Gaussian94 プログラムを使用し、計算レベルとしては HF/STO-3G, HF/3-21G, HF/6-31G\*\* や B3LYP/6-31G\*\* を用い、モデル分子の二面体角  $\phi, \psi$  を 15 度ずつ変えて連続計算を行った。1 はグリシン, 2 はアラニン, 3 はバリンやイソロイシンなどの嵩高いアミノ酸のモデルである。種々の計算条件を検討した結果、計算レベルとしては HF/3-21G が信頼性と計算コストの面で適当であることがわか

った。

タンパク質構造のデータベースとしては 1998 年 2 月版の Protein Data Bank (PDB) (登録数 7,157) の全ての構造について、独自に開発したプログラムを用いて解析を行った。

### 3. 研究成果

非経験的分子軌道計算により得られた Ramachandran 型のエネルギー曲面は、真空中におけるタンパク質のランダムコイル状態を表すものと考えられる。一方、PDB の統計解析を行うと、フォールドした状態でのエネルギー曲面を定性的に描くことができる。こうして得られた 2 つのエネルギー曲面は、溶媒効果（疎水相互作用）や水素結合などの遠距離相互作用の影響により大きく異なることが予想される。ところが、我々がこれまでに得た結果では、非経験的分子軌道計算により得られたポテンシャルマップの準安定領域と実際のタンパク質中のアミノ酸の構造とはよく一致することがわかった。非経験的分子軌道計算のマップでは、分子内水素結合の形成により約 5 kcal 程度の 3 つのエネルギー極小点が存在するが、水分子との相互作用が存在する溶液中ではこれらの極小点は相対的に不安定になると考えられる。このことは、遠距離水素結合がヘリックスやシート構造といった特徴的な 2 次構造の形成を支配する重要因子とする従来の説に対し、アミノ酸自身がそのような 2 次構造をとり易い性質を内在していることを示唆するものである。この点をより明確にするために、溶媒効果を取り入れた同様の計算を現在進めている。また、最近注目されている気相中でのタンパク質フォールディングを研究するために、MC 法や MD 法のポテンシャルとして今回得られたポテンシャルマップを組み込んだ独自のプログラムを現在開発している。

タンパク質における S...X 相互作用の解析では、大変興味ある結果が得られた。タンパク質中のイオウ原子に近接する原子の種類を調べたところ、近接距離が短いほど酸素原子、窒素原子、イオウ原子の割合が増加する傾向があることがわかった。このことは、タンパク質立体構造の支配因子として S...X (X=O, N, S) 相互作用の存在を強く示唆している。特に、シスチン型のイオウ原子における S...O 相互作用についてはその傾向が強く、しかもイオウ原子に対する酸素原子の空間的な位置には著しい偏りが見られた。即ち、近接酸素原子の多くは S-S 結合に対し直線的に接していた。このような構造的な特徴は、明らかに S-S 結合の反結合性軌道と酸素原子の非結合性軌道（ローンペア）との軌道相互作用の存在を示すものであり、タンパク質立体構造の支配因子としての軌道相互作用の重要性を示す一例と言える。S...N 相互作用や S...S 相互作用の場合にも近接原子の位置に空間的な偏りが見られ、これらの場合も軌道相互作用が重要な因子であることが予想される。現在 S...X 相互作用エネルギーを定量的に評価するために、高精度の非経験的分子軌道計算を実行している。

### 4. 発表・出版実績または予定

岡田, 岩岡, 友田, 第 5 回「タンパク質立体構造の構築原理」ワークショップ, 98 年 12 月東京

岡田, 岩岡, 友田, 日本化学会第 76 春季年会, 99 年 3 月横浜

岩岡, 岡田, 友田, 蛋白合同年会, 99 年 6 月横浜, 予定

岩岡, 岡田, 友田, 第 26 回生体分子科学討論会, 99 年 7 月横浜, 予定

分	AA6 所内
実	499,207
許	648,000

○青柳睦、南部伸孝、高見利也、南野智、伊藤正勝、木下朋子

## [1] HCP 分子の電子励起状態に関する理論的研究

HCP 分子の実験による研究は古く、1969 年の Johns らの論文にまで遡る。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、振電バンドまで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おおくあり、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、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きていないため、

HCP + hn  $\rightarrow$  H + CP あるいは CH + P の研究に対する指針が皆無に近い。このような状況のなか、東北大学の石川らは電子励起状態  $1^1\Delta$  における前期解離家庭の実験による研究をはじめ、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いだしている。そこで、この結果は HCP 分子の A 状態 (II 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おこっているのではないかと仮定し、その理論的検証を行った。

計算方法は、基底関数には Ahlrichs らの DZP 及び、Woon と Dunning の aug-cc-pVDZ を用いた。最初に 11 つの励起状態を考慮した SA-MCSCF 計算を行い、求める電子状態をよ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  $1^1\Sigma^+$ ,  $1^1\Delta$  のポテンシャルエネルギーを求めた。得られたポテンシャルデータを基に三次元スプライン補間を行い、電子状態 ( $1^1A'$ ,  $2^1A'$ ,  $1^1A''$ ,  $2^1A''$ ) のポテンシャルエネルギー面を決めた。さらに、それぞれのポテンシャル面を用いて振動計算を行い、約 100 準位程度の振動波動関数の帰属を行った。

上記の MRCI 計算によると、 $2^1A'$  状態においては分子構造が T 字型付近にエネルギー最小値 ( $T_e = 4.81$  eV) があり、 $1^1A''$  状態はやや曲がった形付近にエネルギー最小値 ( $T_e = 4.42$  eV) があり、 $1^1\Delta$  ( $2^1A''$ ) 状態は直線分子形付近にエネルギー最小値 ( $T_e = 5.05$  eV) があることが判明した。さらに、零点振動エネルギーを考慮すると励起エネルギーは、実験結果がある場合は、ほぼ実験結果を再現することができた。特に、 $1^1\Delta(2^1A'')$  状態における理論励起エネルギーは石川らの結果とほぼ一致したことが分かった。

## [2] アセチルラジカルの解離反応ダイナミクス

アセチルラジカルの解離反応速度定数は Non-RRKM(非統計的)振舞を示すことが実験により示され、反応速度定数は RRKM 理論からの予測よりも一桁以上小さいと示唆されている。

しかしながら、解離障壁の高さ、反応系と遷移状態での振動数といった情報だけから、速度定数の実験値、理論値を比較した議論では、数々の曖昧さが混入してしまう。まず、理論的には一様な初期状態、角運動量一定のマイクロカノニカルアンサンブルが仮定されるのに対し、実験的での初期状態、角運動量分布は不明である。次に、理論値の評価ではポテンシャル面が調和的であると仮定し、非調和性の補正を行って状態密度を評価しているのに対し、実際のポテンシャル面は多くの低振動モードは甚だしい非調和性を持ち、しかも複雑にカップルしているので、こうした評価が高エネルギー領域で意味を持つかは疑問である。

本研究では、こうした曖昧さを避けるために、モンテカルロ計算により状態密度、RRKM 理論の速度定数を求め、分子動力学シミュレーションによるラジカル分布の減衰と比較している。モンテカルロ、分子動力学シミュレーションで共通して用いるポテンシャル面は原子価結合法に基づくモデルを用いた。

(a)ポテンシャルエネルギー面と電子状態モデル

アセチルラジカルの動力学解析には 12 次元のポテンシャル面が必要であるが、解析的表現(内挿)は困難であるし、ab-initio dynamics は非現実的な程の CPU 時間 (Origin2000 で 760 cpu days / トrajekトリー(100ps))が必要である。そこで、Empirical Valence Bond(EVB)法による電子状態モデルを採用した。

これによって、生成されるポテンシャル面は全ての分子内自由度を含み、反応の進行に伴う化学結合の変化を反映することができる。パラメーターは ab-initio 計算を再現するように選ぶことにより、モデルの精度を上げることができた。また、数値計算の効率も高い(5 cpu min. / トrajekトリー)。モデル波動関数は、二重項での電子状態変化を表現するために、最も単純な 3 電子の Valence Bond 基底を用いた。つまり、3 電子のスピン関数から、二重項に対応する 2 つの直交化された基底を選び、これらの重ね合わせの変化が、ラジカルから解離生成物への変化に対応するとした。モデルハミルトニアンは反応に関与する結合を記述するスピンハミルトニアンとそれ以外の部分  $V$  に分け、スピンハミルトニアンは分子配座に応じて CC 結合、CO 結合に対応するスピнкаップリングを変化させ、 $V$  は反応に関与しない部分のポテンシャル関数として振舞う。これらの関数に含まれるパラメーターを決定するために、まず、5600 個の配座について、UHF/MP2/6-311G\*\*計算を行い、ポテンシャル面のデータを用意した。こうした最適化問題では、コスト関数のローカルミニマムにトラップされることにより、パラメーターの改善が阻害されがちである。そこで、こうしたローカルミニマムから抜け出し、十分に良い最適解を見つけるために、徐冷法を用いた。最終的には、非線形最小自乗法でパラメーターをさらに改善することで、モデルの ab-initio 計算に対する誤差は 4.3kcal/mol(解離障壁の 1/5)にまで減少した。

(b)モンテカルロ、分子動力学法による反応ダイナミクスの解析

RRKM の速度定数を適切に求めるには、全ての分子内自由度を含み、反応の進行に伴う化学結合の変化を反映したポテンシャル面を用いて、状態密度、累積反応確率を正確に評価する必要がある。ポテンシャル面を調和的と仮定した上で非調和補正を行うのは、安定構造近辺のエネルギーでは良い近似と言えるが、遷移状態よりも高いエネルギー領域では意味のある値が得られると期待できない。悪いことに、測定されているのはこの高エネルギー領域である。これに対し、Monte Carlo Transition State Theory Method(MC TST 法)では、調和近似に伴う問題の無い状態密度、累積反応確率が得られる。通常モンテカルロ計算ではエネルギーをもとに新しい配置の受容確率を計算し、温度一定の統計集団を得るのに対し、MC TST 法では、新しい配座の運動量密度をもとに受容確率を計算して、全エネルギー、角運動量ともに一定の統計集団を得ることができる。こうして、反応速度定数の位相空間積分による表式はモンテカルロ計算で置き換えられる。

本研究では、モデルハミルトニアンの情報を利用して、遷移状態を含む分割面と反応流速を容易に、しかも自然に定義できることを利用して、MC TST 法の改良を試みた。EVB 法で与えられるのは、分子配座にパラメーター的に依存する電子ハミルトニアンなので、モンテカルロ計算に必要なポテンシャルエネルギーはステップ毎に固有方程式を対角化することで得られる。モデルハミルトニアンの対角要素は反応系、生成系の透熱面とみなせるので、分割面の配座空間への射影は対角要素が等しくなるという条件で指定できる。実際、この分割面は avoided cross したポテンシャル面のつぎめに対応している。運動量空間への射影は、モデルハミルトニアンの勾配から求めることができる。

EVB 法による、分子動力学法のトrajekトリーは Hellman-Feynmann 力により駆動される。現在、トrajekトリー平均からのラジカル分布の時間発展と、RRKM から予想される分布の減衰の比較、解析が進行中である。RRKM 理論が仮定しているのは、(i) 遷移状態を含む分割面は再交差されない。(ii) すべての初期状態は累積反応確率に等しく寄与。(iii) すべての状態から同じ速度定数で反応は進む。といった条件である。

(i)の解析はトrajekトリーが EVB モデルで定義した分割面を交差する回数を数え上げて行っている。(iii)が破れることによる apparent non-RRKM でなく、(ii)の intrinsic non-RRKM の解析をするためには、初期状態には MC TST 法で発生させたミクロカノニカルアンサンブルを用いている。

分	ABI	所内
実	13,756	
許	43,200	

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)、上野信雄(千葉大工)

### 1. 研究目的・内容

紫外光電子スペクトル(UPS)は、一般的には価電子帯の電子状態測定に用いられるが、我々の研究が示すように、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。我々のグループでは、機能的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。

無機の薄膜の構造研究では、電子線やX線をプローブとした多くの測定方法がすでに確立されている。一方、有機分子超薄膜では、測定プローブによる有機分子のダメージ等の問題が大きく、それらの測定方法を単純に適用することはできない。また有機分子超薄膜では、多くの無機薄膜のように格子の配列だけで構造が記述されるのではなく、その格子点上における分子の配向方向の情報も必要になる。有機分子超薄膜における分子配向はその物性に大きな影響を与えるため、その定量的な測定は非常に重要である。有機分子超薄膜の表面1層の分子配向を低損傷かつ定量的に測定するのは、これまでの測定方法では容易でない。しかし、我々が開発した有機薄膜光電子強度計算プログラム(IAC31)を用いて、実測の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った。

平成10年度は千葉大学の研究者の協力を得て、計算に必要な原子因子(phase shift と radial matrix)を、コマンドラインで外部ファイルとして入力できるよう検討した。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、計算可能元素の拡充等について、さらに改良すべき点が残されている。

### 2. 研究方法・計算方法

本研究は、計算スペクトルを実際に測定したスペクトルと比較し、計算の実効性やその有効範囲を明らかにしつつ、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。現在のところ、以下の式で表わされるdynamical theoryにおいて、光電子の1回散乱(single-scattering)までを取り込んでdifferential photoionization cross section  $d\sigma_n(\mathbf{k}_n)/d\hat{\mathbf{r}}$ の強度計算を行っている(センターレポートNo. 19, 275)。

$$d\sigma_n(\mathbf{k}_n)/d\hat{\mathbf{r}} \propto k_n t_w |A_{tot}^n(\mathbf{k}_n)|^2 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} A_{tot}^n(\mathbf{k}_n) \propto & \sum_a \sum_{X_a} D_a C_{X_a}^n e^{-i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{R}_a} \sum_L Y_L^*(\hat{\mathbf{R}}) M_{LX_a} \\ & + \sum_a \sum_{b \neq a} \sum_{X_a} D_b C_{X_a}^n e^{-i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{R}_b} \sum_L \sum_{L'} Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{R}}) \\ & \times t_b^n(k_n) G_{L'L}(\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_a) M_{LX_a} \end{aligned} \quad (2)$$

### 3. 研究成果

ここでは、アルカリ金属のKでドーブしたpoly(1,10-phenanthroline-3,8-diyl)(PPhen)の光電子スペクトル研究について報告する。n型半導体的性質を示すπ共役系高分子については、ピリジンをユニットとするpoly(2,5-pyridinediyl)(PPy)やビピリジンをユニットとするpoly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl)(PBPy)等について、これまで



多くの光学的・電气的特性的研究が行われている。PPhenは、図1に示すようにphenanthrolineユニットで構成されている。これらn型のπ共役系高分子の特徴は、ユニット内にK等の金属に配位可能な窒素Nを有することであり、PPyやPBPpyのKドーピングともなう電子状態の変化が、光電子スペクトルによって実際に観測されている。今回はPPhenについて、光電子スペクトルの実測値とその強度計算値を比較することで、Kドーピングによって引き起こされる電子状態の同定を行った。

図2は、未ドーピングのPPhen(上段)と、phenanthrolineユニット2つに対してKが1つドーピングされたK-doped PPhen(下段)の光電子スペクトルである。図中の縦棒は、その位置がMO計算によって得られた軌道エネルギー、高さが計算された光電子放出強度を表わしている。ここで、実測されたスペクトルに明確な角度依存性が観測されなかったため、PPhen分子が薄膜中でランダムに配向していると仮定して強度計算を行った。点線は、計算された光電子放出強度をガウス関数で幅を持たせて得た、計算スペクトルである。従来は、状態密度を実測スペクトルと比較することが行われてきたが、正しくは今回のように計算スペクトルと比較すべきであり、実際に計算スペクトルの方が実測スペクトルをよく再現する。K-doped PPhenで、 $E_b =$  約5eV, 約7eV付近に新たに現れた2つのピークはバイポーラロン状態(図3)によるものである。

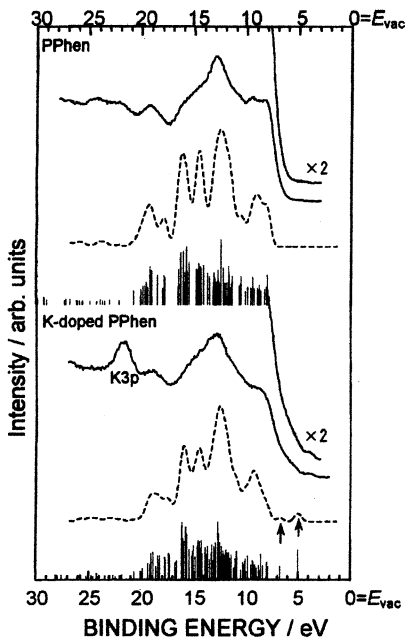


Fig.2 PPhenのUPSスペクトル  
実線は測定スペクトル、破線は計算スペクトルである。下段のK-doped PPhenでは、 $E_b =$  5eV, 7eV付近にバイポーラロンバンドが新たに現れている。

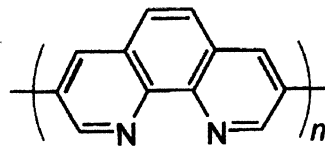


Fig.1 poly(1,10-phenanthroline-3,8-diyl)(PPhen).

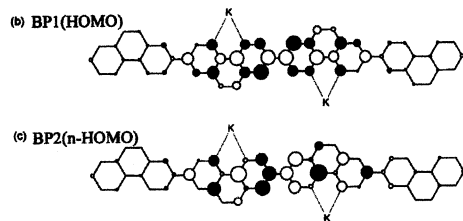


Fig.3 PPhenのバイポーラロン電子構造。

#### 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*, **58**, 4927 (1998).

宮前、上野、長谷川、斎藤、山本、関、*J. Chem. Phys.*, **110**, 2552 (1999)

分 AB4 所内  
実 1,457,945  
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、池上 努、天能 精一郎、鶴澤 武士、佐藤 克彦、平田 聡、  
岡田 一俊、鈴木 賢剛、湛 昌国、Jong Keun Park、Fernando Ornellas、  
Pradipta Bandyopadhyay、Jan Hrusak、Andreas Fiedler、Chen Feiwu

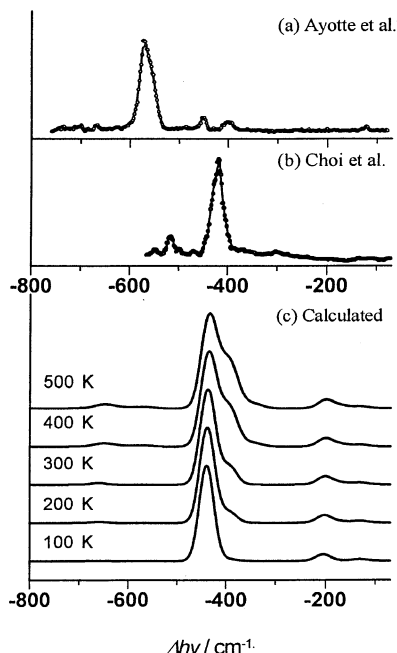
#### 水和ハロゲンクラスターの構造と振動分光に関する理論的研究

イオンと水のクラスターのエネルギーと構造に関する知見は、マイクロ溶媒和過程に関する有用な情報を与えてくれる。クラスターのサイズを選択した研究は、分子（原子）単位でのエネルギー変化に関する価値あるデータを与えている。これまでの高圧質量分析計や光電子分光法による実験研究は熱力学量の変化やそれらから構造の推定を行うことを可能にしている。また最近、幾つかのグループによってハロゲンアニオンと水数分子からなるクラスターの赤外スペクトルの測定が行われている。Johnson らによって測定されたアルゴンを第二溶媒原子として用いて測定された  $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$  のスペクトル<sup>1</sup> は Okumura らのグループが測定した赤外スペクトル<sup>2</sup> とはその形状が異なり、メインピーク (ionic OH stretch mode) の位置も異なっている。そこで本研究では、 $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$  の振動スペクトルの理論計算による帰属と2つの実験スペクトルの不一致の原因について考察した。

X (F, Cl) と O 原子間の距離  $r_{\text{O-X}}$  と X-H-O の角度に関する基底状態のポテンシャル表面を求めた後、調和振動子近似による OH 部分の振動エネルギーを加えた振動励起状態のポテンシャル曲面を作成した。さらにこの曲面における2次元のシュレーディンガー方程式を有限要素法を用いて解き、振動スペクトルを求めた。このスペクトルの温度依存性と第二溶媒原子であるアルゴン原子の影響について調べた。図には  $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$  の幾つかの温度における理論スペクトル (c) と2つの実験スペクトル (a), (b) を示してある。理論スペクトルでは、イオンと結合した OH 伸縮振動であるメインピークは温度の上昇とともに、変角振動モードからの遷移が混ざり肩が現れる。このピークの高振動数側には、イオンと結合した OH 伸縮振動と分子間振動モードとの結合音の弱いピークが現れる。また、定性的に見ると、400 K になるとメインピークの低振動数側に弱いホットバンドが見られる。これが実験スペクトル (b) の低振動数側の弱いピークに相当すると思われる。一方、 $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{Ar}_n$  中のイオンと結合した OH 伸縮振動は、 $n=1$  で  $22 \text{ cm}^{-1}$ 、 $n=2$  で  $39 \text{ cm}^{-1}$ 、 $n=3$  で  $45 \text{ cm}^{-1}$  だけ低波数シフトし、Johnson らのスペクトル (a) と Okumura らのスペクトル (b) の違いを定量的に説明する。また、構造パラメータに関しても、このスペクトルシフトとの相関が現れた。

#### 参考文献

- (1) P. Ayotte, G.H. Weddle, J. Kim and M.A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12361 (1998).
- (2) J.-H. Choi, K.T. Kuwata, Y.-B. Cao and M. Okumura, *J. Phys. Chem.*, **A102**, 503 (1998).



水分子クラスター陰イオン、アルカリ金属・水分子クラスターの構造、及び分光学に関する理論的研究<sup>1, 2, 3</sup>

水分子クラスター陰イオン  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ 、アルカリ金属・水分子クラスター  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{M}=\text{Li}$  and  $\text{Na}$ ) の構造、及び分光学について、ab initio MO 法を用いて研究を行った。構造最適化、振動計算共に MP2 法で行い、基底関数は  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$  に対しては 6-311++G(d,p)、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  にはさらに diffuse 関数を O 原子上に加えたものを用いている。その結果、Singly Occupied Molecular Orbital (SOMO) は  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ 、 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$  共に2個または3個の水分子の OH 結合によって挟まれるように捕えられている  $\text{OH}\{e\}\text{HO}$  構造(以下 SOMO 電子を  $\{e\}$  と書く)を含む異性体が安定に存在することを見出した。図1に電子が水分子3個によってクラスター内部に捕えられた構造を示す。

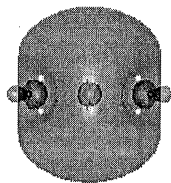


図1

既に  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  に関して報告した様に<sup>1</sup>  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$  においても  $\text{OH}\{e\}\text{HO}$  構造の SOMO 電子の拡がりには電子相関を考慮に入れることで、より局在化した状態が安定になっている。

図2

アルカリ金属・水分子クラスターに関しては、クラスター内の SOMO 電子の分布を特徴付けるため、次のような3つのパラメータを導入した。1) SOMO 電子の 50% を含む領域の体積 SOMO Extent Measure(SEM)、2) SOMO 電子の密度分布の重心 ( $\mathbf{R}_{\{e\}}$ ) と金属原子との距離  $R(\text{M}-\{e\})$ 、3)  $\mathbf{R}_{\{e\}}$  と相互作用している水素原子との距離  $R(\text{H}-\{e\})$ 。これらの3つのパラメータを用いて計算で得られた異性体を3つの型 (Surface(S)、Quasi-valence(V)、Semi-internal(I)) に分類することができた (図2)。図3に  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4$  の異性体の中から3つの型の代表的なものを示す。

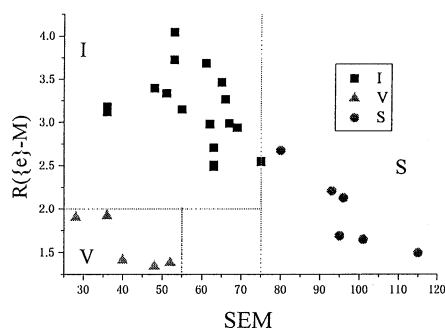
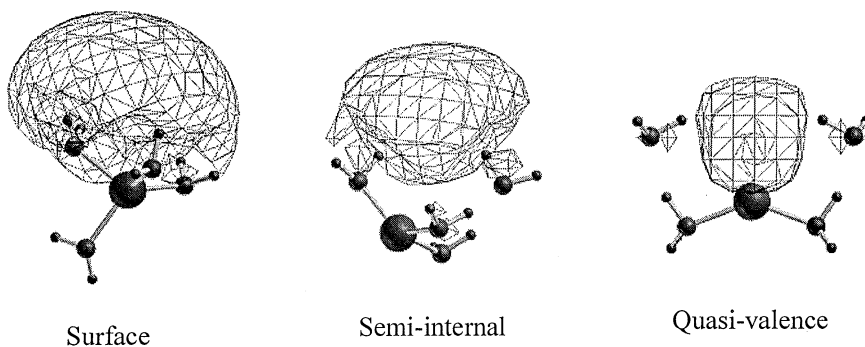
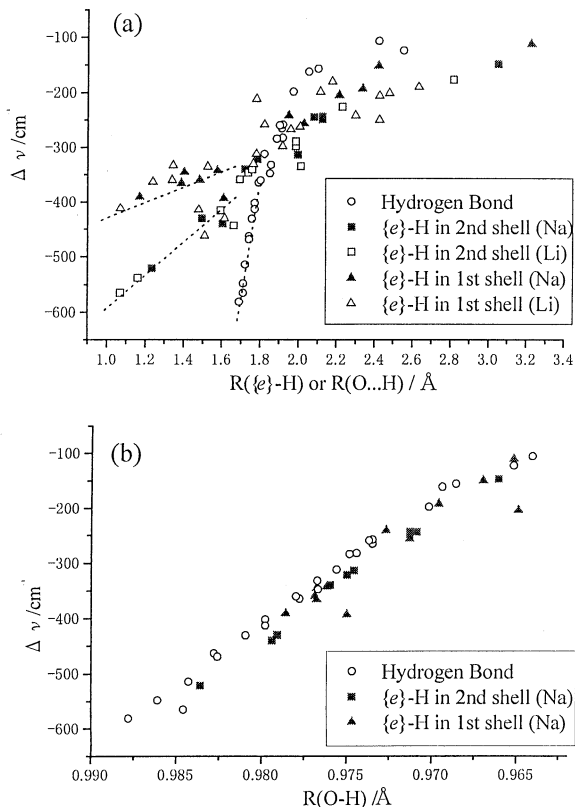


図3



Semi-internal 型は  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_i \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n-m-i}^-$  の様に3つの部分から成るとみなすことができ  $(\text{H}_2\text{O})_{n-m-i}$  に  $\text{OH}\{e\}\text{HO}$  構造を含んでいる。Semi-internal 型に含まれる  $\text{OH}\{e\}\text{HO}$  構造は水分子の数が増すに従い金属の種類及びクラスターに含まれる水分子の総数には依らずに SOMO 電子を取り囲んでいる水分子の数とその構造にのみ依存するようになることが明らかになった。このように Semi-internal 構造が実験で観測されていると仮定し、SOMO 電子の局所的な性質と金属イオンが及ぼす静電ポテンシャルがクラスターのイオン化エネルギーを決めていると考えることにより、イオン化閾値の実験結果が示す特異な振る舞いについて説明することができた。

図 4



振動計算の結果から真空中の孤立水分子の OH 伸縮振動に対する振動数シフトによって OH 結合と  $\{e\}$  との間の相互作用の強さを見積もることができる。図4は  $M(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $M=\text{Li}$  and  $\text{Na}$ ) の OH 伸縮振動シフトを OH が相互作用する相手の O (水素結合の場合) あるいは  $R_{\{e\}}$  ( $\text{OH}\{e\}$  の場合) との距離に対して(a)及び OH 自身の結合距離に対して (b)プロットしたグラフであるが、このグラフから次に挙げる事が判る (1) 振動数シフトの  $R(\text{e}-\text{H})$  依存性はクラスターに含まれる金属元素に依らない (2) 振動数シフトの  $R(\text{O}-\text{H})$  依存性は  $\text{OH}\{e\}$  結合と水素結合とで差異はない (3)  $\text{OH}\{e\}$  は水素結合よりも弱い相互作用である (4)  $\text{OH}\{e\}$  相互作用には2つの種類がある (5)  $\text{OH}\{e\}$  の振動数シフトは大きいもので約  $-550\text{cm}^{-1}$  であり、水素結合の OH 伸縮振動振動数シフトに匹敵する大きさを持ちうる。(5) についてはさらに、この様に大きな振動数シフトをもつのは  $\{e\}$  と相互作用をする double proton acceptor 水分子を含んだ Semi-internal 型異性体であることから、Semi-internal 型異性体は ejected electron とより強い

相互作用を持つことのできる型ということができる。図5に double proton acceptor 水分子を2つ含む  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6$  の Semi-internal 型異性体の構造を示す。このように  $M(\text{H}_2\text{O})_n$  においては double proton acceptor 水分子によって SOMO 電子  $\{e\}$  と強く相互作用することができる構造が安定に存在し得ることが明らかになった。 $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  に対しても double proton acceptor 水分子を2つ含む構造(図 6)が安定に存在し、この異性体は Kim ら<sup>4</sup>によって報告されている異性体とほぼ同程度の安定性を持っている。 $\text{OH}\{e\}$  の振動数シフトは約  $-400\text{cm}^{-1}$  であり、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  の光電子スペクトルに現れている振動数シフトにも相当して、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  の構造を決定する上で有効な情報となっている。

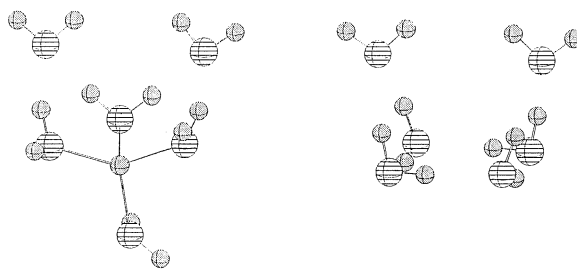


図 5 :  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6$

図 6 :  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$

参考文献

1. Tsurusawa,T.; Iwata, S.,*Chem.Phys.Lett.*,1998,**287**,553
2. Tsurusawa,T.; Iwata, S.,*J.Phys.Chem.*, to be published.
3. Tsurusawa,T.; Iwata, S., In preparation.
4. Lee, S.; Kim,J.;Lee,S.J.;Kim,K.S.,*Phys.Rev.Lett.*,1997,**79**,2038

## N<sub>2</sub><sup>+</sup>, CO<sup>+</sup>分子の電子振動回転状態の精密計算

基本的二原子分子である N<sub>2</sub>, CO やそのイオンは、実験的にも理論的にも多くの研究がある。実験では電子励起状態・イオン状態において解離極限近傍に至る振動回転状態が観測されている。しかしながら、高い振動回転状態の理論計算はまだ十分とはいえない。

本研究では N<sub>2</sub><sup>+</sup>, CO<sup>+</sup>分子の電子状態について従来の理論計算より精密に行い、断熱ポテンシャルエネルギー曲線を決定し、各電子状態において解離極限までの振動回転準位を求め、実験データとの比較をおこなった。

結果として N<sub>2</sub><sup>+</sup>, CO<sup>+</sup>分子のいくつかの電子状態における分光定数を実験データとともに表に示す。今回の詳細な理論計算によって得られた値は実験結果を定量的に再現している。また本研究において定量的な理論計算を行うことにより求められる振動回転準位や波動関数を用い、Franck-Condon 因子、振動スペクトルの強度を求め、実験で得られる振動回転スペクトルを説明することができる。また計算により、Δ 状態や四重項状態など実験で観測することのできない電子状態や、表で示した電子状態以外についても振動回転状態の予見を行うことができた。

表 N<sub>2</sub><sup>+</sup> と CO<sup>+</sup> の分光定数表

	R <sub>e</sub> (theo) /Å	R <sub>e</sub> (exp) /Å	ω <sub>e</sub> (theo) /cm <sup>-1</sup>	ω <sub>e</sub> (exp) /cm <sup>-1</sup>	ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub> (theo) /cm <sup>-1</sup>	ω <sub>e</sub> x <sub>e</sub> (exp) /cm <sup>-1</sup>	D <sub>0</sub> <sup>0</sup> (theo) /cm <sup>-1</sup>	D <sub>0</sub> <sup>0</sup> (exp) /cm <sup>-1</sup>
N <sub>2</sub> <sup>+</sup> X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1.119	1.11642	2212.3	2207.0	16.87	16.10	71747	70266
N <sub>2</sub> <sup>+</sup> A <sup>2</sup> Π <sub>u</sub>	1.178	1.1749	1896.0	1903.7	14.43	15.02	62863	
N <sub>2</sub> <sup>+</sup> B <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	1.077	1.074	2411.1	2419.8	28.31	23.17	46063	
N <sub>2</sub> <sup>+</sup> C <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	1.262	1.262	2101.5	2071.5	15.47	9.29	26576	
CO <sup>+</sup> X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	1.119	1.1151	2214.6	2216.8 <sup>a</sup>	14.75	15.42 <sup>a</sup>	66731	67185
CO <sup>+</sup> A <sup>2</sup> Π	1.246	1.2437	1569.9	1562.0	12.86	13.53	46473	
CO <sup>+</sup> B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	1.170	1.1687	1742.7	1734.1	25.99	27.92	37986	

### 出版物リスト

- A. Fiedler, S.Iwata, J.Phys.Chem., 102, 3618-3624 (1998).
- T.Tsurusawa, S.Iwata, Chem.Phys. Lett., 287, 553-562 (1998).
- S.Hirata, S.Iwata, J.Mol.Struct. (THEOCHEM), 451, 121-134 (1998).
- P.Bandyopadhyay, S.Ten-no, S.Iwata, Molec.Phys., 96,349-358 (1998).
- F.R.Ornellas, S.Iwata, Chem.Phys., 232, 95-110 (1998).
- S.Hirata, S.Iwata, J.Chem.Phys., 451,121-134 (1998).
- S.Hirata, S.Iwata, J.Phys.Chem., 102,8426-8436 (1998).
- M.V.Vener, S.Iwata, Chem.Phys.Letters, 292, 87-91 (1998).
- T.Suzuki, T.Ikegami, M.Fujii and S.Iwata, J.Molec.Struc.(THEOCHEM), 461-462, 79-90 (1999).
- A.Wada, H.Kanamori, S.Iwata, J.Chem.Phys., 109, 9434-9438(1998).
- J.Hrusak, O.Bludsky, S.Iwata, Chem. Phys. Letters, 303, 441-446 (1999).
- S.Ten-no, S.Iwata, S.Pal, D.Mukherjee, Theor.Chem.Accounts, in press. (1999)
- T.Ikegami, S.Iwata, Ed. by Fueno, "Transition State Theory", 115-127 Kodansha, Tokyo (1999).
- T.Ikegami and S.Iwata, J. Chem. Phys. 110, 8492-8500 (1999).
- K.K. Baeck, H.Choi and S.Iwata, J. Phys. Chem, in press. (1999)
- J.Hrusak and Z.Herman and S.Iwata, Int. J. Mass Spectroscopy, in press. (1999)
- N.Watanabe, S.Ten-no, S.Pal, S.Iwata and Y.Udagawa, J. Chem. Phys, in press. (1999)
- P.Bandyopadhyay, S.Ten-no and S.Iwata, J. Phys. Chem, in press. (1999)
- W.-N.Wang, H.-R.Tang, K.N.Fan, S.Iwata, Chem Phys. Lett., in press. (1999)
- T.Tsurusawa and S.Iwata, J.Phys.Chem., in press. (1999)

## 分子の動的諸過程の理論的研究

分	AD4 所内
実	250,804
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.、Mukhopadhyay S.、Wojcik M.、神坂英幸、長屋州宣、Pichl L.、河合里枝子

### 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。また、これらの理論を活用して分子過程の制御方法の開発をも目指す。

### 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。

電子的に断熱な反応だけでなく非断熱な反応にも挑戦している。計算用コードの主要部分はすべて我々独自に開発したものである。

#### (2) 非断熱遷移理論

我々が完成した Landau-Zener-Stueckelberg 型ポテンシャル交差問題に対する”完全解”を各種過程に応用するとともに、時間依存非断熱遷移の新理論をも構築し外場による非断熱過程の制御等に応用している。計算用コードは全て我々独自に開発している。

#### (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。プログラムはすべて独自に開発している。

#### (4) 分子過程の外場による制御

外場（電場、磁場、レーザー等何でもよい）によって誘起されるポテンシャルエネルギー曲線の交差による非断熱遷移を制御する新理論を提出し応用を進めている。更に、非断熱トンネル型遷移における完全反射という新奇な現象を用いて分子過程をレーザーによって制御する研究をも進めている。プログラムはすべて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<sup>1-4)</sup>

$O(^3P)+HCl$  (熱中性反応)、 $Cl+HCl$  (対称系)、 $Br+HCl$  (非対称発(吸)熱系) 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理解し、概念化することに成功した。 $HO_2$ 系の研究及び $H_2D^+$ 系における電子的非断熱反応の研究をも進めている。

#### (2) 非断熱遷移及び分子過程の制御<sup>5-10)</sup>

我々の解析的完全解を用いて上記の水素原子移行反応の解析的取扱いに挑戦している。 $O+HCl$ 、 $Br+HCl$  系を扱い全反応確率を解析的に再現出来ることを示した。

新たに完成した時間依存非断熱遷移の理論と外場による制御の新しいアイデアを各種過程に応用することを試みている。また、完全反射現象を利用してレーザーによって分子の光分解の経路を制御する研究も行っている。

図1に、トリメチルイミンのバックリング（準位  $|0\rangle$  から  $|1\rangle$  への遷移）を一次元モデルを用いてレーザーによる制御を行った数値例を示す。レーザー強度 ( $I$ ) と周波数 ( $\omega$ ) を旨く調整することによって振動遷移を経てポテンシャル障壁を超え理論的には完璧な制御が出来ることを示している。

(3) その他<sup>11,13)</sup>

我々の新理論に基づく化学反応全確率の評価、及び2次元系での分子スイッチ可能性の探索などの研究を行っている。

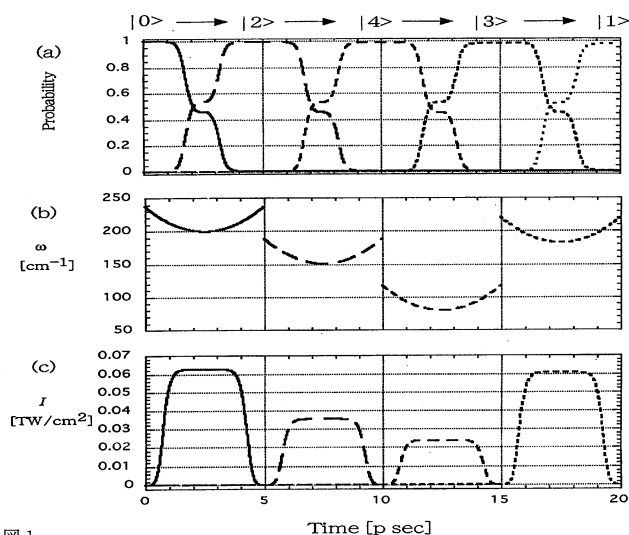


図 1.

4. 出版実績

1. K. Nobusada, O. I. Tolstikhin, and H. Nakamura, *J. Phys. Chem.* **102**, 9445-9453 (1998).
2. K. Nobusada, O. I. Tolstikhin, and H. Nakamura, *J. Mol. Str. (THEOCHEM)* **461-62**, 137-144 (1999).
3. H. Nakamura, *The Transition State. A Theoretical Approach*", edited by T. Fueno (Kohdansha and John Wiley & Sons, 1999) p.193-215.
4. G. V. Mil'nikov, O. I. Tolstikhin, K. Nobusada, and H. Nakamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1159-1163 (1999) .
5. G. V. Mil'nikov, C. Zhu, H. Nakamura and V. I. Osherov, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 448-454 (1998).
6. C. Zhu and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **109**, 4689 (1998).
7. V. N. Ostrovsky and H. Nakamura, *Phys. Rev. A* **58**, 4293-4299 (1998).
8. Y. Teranishi and H. Nakamura, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2032-2035 (1998).
9. Y. Teranishi and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **110**, (in press).
10. V. I. Osherov and H. Nakamura, *Phys. Rev. A* **59**, 2486-2489 (1999).
11. O. I. Tolstikhin, V. N. Ostrovsky, and H. Nakamura, *Phys. Rev. A* **58**, 2077-2096 (1998).
12. H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **110**, (in press).
13. M. Hiyama and H. Nakamura, "Structure and Dynamics of Electronic Excited States", edited by J. Laane, H. Takahashi, and A. Bandrauk (Springer-Verlag, 1999) p.296-315.

分 AT8 所内  
 実 164,805  
 許 540,000

有機物導体の電子状態に関する研究

—量子化学計算による BEDT-TTF 塩の電子状態の研究—

Structures and electronic phases of the BEDT-TTF clusters and  $\kappa$ -(BEDT-TTF) salts: a theoretical study based on ab initio molecular orbital methods

○谷村吉隆 (分子研)、今村穰 (総研大)、丸山豊 (総研大)、奥村剛 (分子研)、鈴木陽子 (分子研)、日野理 (総研大)、宮崎州正 (分子研)

$\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>[N(CN)<sub>2</sub>]X (X:ハロゲン) 塩は、ダイマーで一つのユニットを形成し、それが二次元性の高い結晶を形成する。(図1) そのため、低次元性からくる不安定性を受けず、超伝導転移温度(10K 以上)が高い有機導体である。この BEDT-TTF 分子の電子状態を量子化学計算で求め解析し、分子固有の性質を明らかにした。次に、それに基づいた有効ハミルトニアンを構築し、その基底状態を平均場近似や厳密対角化を用いて求め、スピン相関を議論した。

ab initio HF/DZP レベルで BEDT-TTF 分子の構造最適化を行い、曖昧さがある -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-以外の部分の X線構造と比較したところ、結合距離で、0.02Å、角度で0.5度の誤差であり、かなり良い一致を示した。X線構造を用いて、図1のようなダイマーを HF/VDZP+ECP レベルで計算を行い、ダイマー内の移動積分をさまざまなハロゲン(X=Cl, Br, I)の場合を求めた。(表1) ダイマー内の移動積分 ( $t_{ij}$ ) は、X=Cl に比べ X=Br の方が小さい。このことは、ダイマー化が弱いということを示唆している。これで得られた移動積分を用いた強結合近似によるフェルミ面は、実験で得られている結果と良い一致を示した。

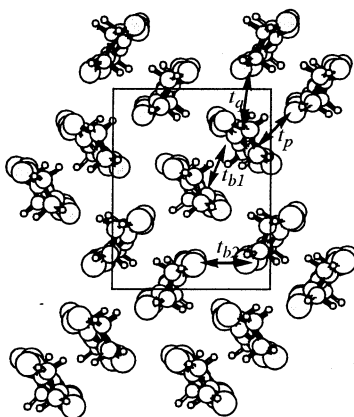


図1  $\kappa$ -BEDT-TTF 塩の結晶構造

表1 BEDT-TTF 塩の移動積分

	温度	$t_{ij}$ (eV)
(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Cl	127 K	0.2804
(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Br	127 K	0.2687
(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]I	127 K	0.2438
(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]I	295 K	0.2362
(ET) <sub>2</sub> Cu(NCS) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	RT <sup>b)</sup>	-0.257

a) Extend Hückel approximation    b) Room temperature

最近、妹尾、福山や小林ら

に  
 より低次元有機導体において  
 長距離クーロン相互作用の重要性  
 が指摘されている。今回はその効果  
 について考察するため  
 拡張ハバードモデルを、  
 平均場近似を用いて解いた。  
 ただし、HOMO 軌道だけを  
 考慮し、移動積分は上の量子化学計  
 算

で求められた値を用いた。まず、移動  
 積分およびオンサイト

クーロン相互作用 (U) だけを考慮したモデル (ハバード  
 モデル) で、計算を行った。U=1.0 eV では、ダイマーを  
 1 単位として見たときの反強磁性状態 (図2) が基底状態  
 となった。更に、ダイマー内クーロン相互作用 (V<sub>int</sub>)  
 を考慮したところ、反強磁性状態を有利にする働きが  
 あることがわかった。エネルギーを調べてみる  
 と、V<sub>int</sub> の FOCK 項が反強磁性状態を安定化させて  
 いた。つぎに、ダイマーを1つの

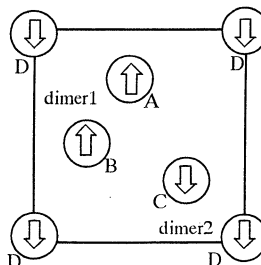


図2 反強磁性秩序  
 矢印は、スピンの方向を示す



ユニットとみなしたときの最近接クーロン相互作用 ( $V_{NN}$ )、次近接クーロン相互作用 ( $V_{NNN}$ ) で相図を書いた。(図3) その相互作用の大きさにより、電荷秩序状態、反強磁性状態、常磁性状態などが基底状態として得られた。ダイマーを1つのユニットとして見ると、AFI、COの状態は、図4のように近似できる。点線で囲ったユニットセルのエネルギーを以下のクーロン相互作用のみを考慮したハミルトニアンで評価する。

$$H = \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{i,j \in \text{NNsite}} V_1 n_i n_j + \sum_{i,j \in \text{NNNsite}} V_2 n_i n_j,$$

反強磁性状態、電荷密度状態は、それぞれ、 $4V_1+4V_2$ 、 $4U+8V_2$  となる。 $V_1 > V_2 + U/4$  の時、電荷秩序状態が安定化し、 $V_1 < V_2 + U/4$  の時、反強磁性状態が安定化する。この結果は、図3の結果とよく一致している。 $V_{NN}$ 、 $V_{NNN}$  が、大きい値の範囲で ( $0.3 < V_{NN}$ 、 $V_{NNN} < 0.4\text{eV}$ ) 常磁性状態となった。ユニットセルを小さくとったため、長周期の状態は記述できない。それが原因で基底状態となったのかもしれない。しかし、1次元鎖の拡張ハバードモデルを厳密対角化で解いた場合でも常磁性状態が基底状態として得られている。この状態に

関しては、更なる研究が必要と思われる。また、ダイマーを1ユニットとみなした周期境界条件下の有限クラスターダイマーの有効ハミルトニアンを構築し、その基底状態を厳密対角化で求めた。パラメータは、ab initio HF 計算の値を用いた。得られた状態のスピン相関関数を計算することで、スピン相関を評価した。最近接相互作用まで考慮した有効ハミルトニアンでは、電荷秩序状態が基底状態であったが、次近接相互作用まで考慮した場合は、反強磁性状態が基底状態となり、鹿野田らによる NMR 実験で提唱されている結果と一致した。これらの研究から、長距離クーロン相互作用が、基底状態に対して大きな影響を持つことがわかり、適切な範囲まで考慮する必要性を示した。今後更に、密度行列繰り込み群などを用いて、巨大なモデルの場合の計算を行う予定である。

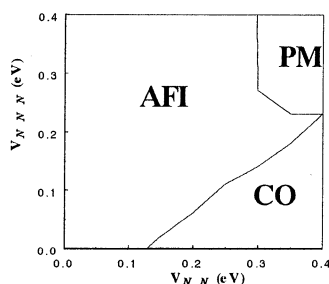


図3  $V_{NN}$  と  $V_{NNN}$  による相図  
AFI、CO、PM は、反強磁性絶縁体、電荷秩序状態、常磁性金属状態をそれぞれ表す。

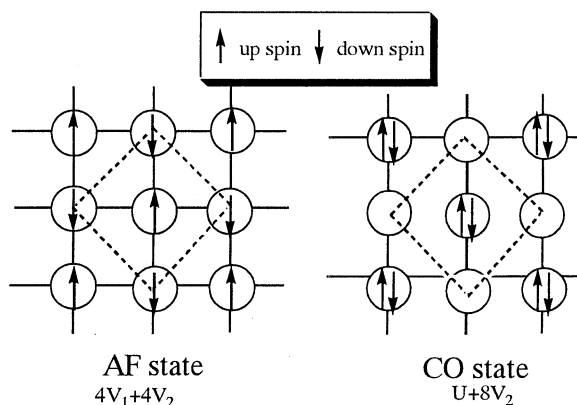


図4 反強磁性状態 (AF) と電荷秩序状態 (CO)

## 出版論文

- ・ Y. Imamura, S. Ten-no, K. Yonemitsu, and Y. Tanimura, Theoretical Study on correlation of 1-D(DCNQI)2M(M=Li,Ag) salts, Chem. Phys. Lett. 298, 15-20 (1998).
- ・ Y. Imamura, S. Ten-no, and Y. Tanimura, Ab initio MO studies on electronic states of DCNQI molecules, J. Phys. Chem. B 103, 266-270 (1999)

芳香族分子2量体カチオンの電子状態に対する理論的研究

分 AU4 所内  
実 179,029  
許 180,000

—原子、分子、クラスターの電子状態に対する理論的研究—  
Theoretical Study of the Electronic Structures of Atoms,  
Molecules, and Clusters

○三好永作（分子研）、T.K. Tapas（分子研）、本田宏明（北大理）

1、研究目的・内容

全電子を対象とする $abinitio$ 分子軌道法(MO)計算では内殻電子をもあらわに考慮して計算を行なうが、しかし、これらの電子は化学的に不活性で普通の化学反応中にはほとんど変化しない。これらの内殻電子の取り扱いを単純化するために有効内殻ポテンシャル法があるが、われわれのモデル内殻ポテンシャル法（MCP法）もその1つである。すべての元素に対して高精度のモデル内殻ポテンシャルを酒井グループ（九大総理工）とともに開発している。多くの有効内殻ポテンシャル法では、取り扱う原子価軌道は本来持つべき節(mode)を持たず、このことが電子反発積分を大きめに見積るなどの欠点の原因となる。しかし、われわれの方法では、内殻軌道空間に対するシフト演算子を用いることで原子価軌道は節を持つことができる。そのため高次の電子相関エネルギーまでを必要とするファンデルワールス分子のポテンシャル曲面の計算などで高精度の結果を得るものと期待される。

2、研究方法・計算方法

開発したMCPを使用して、分子軌道計算を行った。計算方法はおもにCASSCF, MRSDCIまたは田中等（北大理）の開発したMRCPA(Multi-Reference Coupled Pair Approximation)法を使った。計算はおもにMCP法、MRCPA法が使用できるALCHEMY2を使用してIBM RISK/6000 SP2ワークステーションクラスターの上で行った。

3、研究成果

3-1) 高精度のモデル内殻ポテンシャルの開発

MCPの開発については、今年度は、内殻に $(n-1)d$ 電子をもつ典型元素に対する高精度のモデルポテンシャル( $dsp$ -MCP)を開発するとともにランタニド元素に対してもモデルポテンシャル( $sp(d)fs$ -MCP)を開発した。

3-2) ファン・デル・ワールス分子のポテンシャル曲面

相対論的なモデル内殻ポテンシャル（MCP）を使い、電子相関を記述するために適した原子自然軌道を用いて多参照配置からの多電子励起の効果を含めた計算を行なうことで、 $Kr_2$ や $Xe_2$ 等の

表1、原子自然軌道[3s3p3d2f]を使った $Kr_2$ のスペクトル定数

Method	$R_e$ (Å)	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_e x_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$D_e$ (meV)
Exptl.	4.03	24.18	1.34	17.2
HF	6.424	0.52	1.48	0.003
SDCI (16elec.)	4.519	11.54	1.55	5.0
CPA (16elec.)	4.397	14.26	1.70	7.0
SDCI (36elec.)	4.234	18.83	2.06	12.1
CPA (36elec.)	4.077	24.82	1.73	18.7
MP2/AE <sup>a)</sup>	3.784			1.1
MP2/ECP (16 elec.) <sup>b)</sup>	4.037			17.8
CCSD(T)/ECP (16 elec.) <sup>b)</sup>	4.109			14.5

- a) With 6-31G(d).  
 b) With [6s6p6d6f] by Burda *et al.* (1996).

表2、原子自然軌道[3s3p3d2f]を使ったXe<sub>2</sub>のスペクトル定数

Method	R <sub>e</sub> (Å)	ω <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	ω <sub>e</sub> X <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	D <sub>e</sub> (meV)
Exptl.	4.361	21.12	0.65	24.3
	4.360			23.7
HF	7.042	0.44	1.10	0.004
SDCI (16elec.)	4.889	10.27	0.74	7.2
CPA (16elec.)	4.747	12.92	0.70	10.6
SDCI (36elec.)	4.669	14.57	0.85	11.7
CPA (36elec.)	4.478	20.62	0.94	20.9
DF <sup>a)</sup>	4.012	41.		
MP2/ECP (16 elec.) <sup>b)</sup>	4.405			25.3
CCSD(T)/ECP (16 elec.) <sup>b)</sup>	4.502			19.4

- a) With 6-31G(d).  
 b) With [6s6p6d6f] by Burda *et al.* (1996).

ファン・デル・ワールス分子のポテンシャル曲面を計算し、これらの分子のスペクトル定数が精度良く求めることを示した。また、ArI<sub>2</sub>分子についてのポテンシャル曲面が以上のような計算で精度良く求めることが出来ることを示した。

### 3-3) 液体水銀に対する分子動力学計算

二体ポテンシャルを高精度の分子軌道法から求め、二体加法近似のもとで分子動力学計算を行ない、液体水銀の動的性質や熱力学的性質を求めた。粘性率の実験データから決められたレナード・ジョーンズ型ポテンシャルを使った分子動力学計算では再現出来ない液体金属特有の集団減衰運動を、この計算で再現することを示した。また、同様の計算で、金属-非金属転移を含む密度領域でX線散乱実験から得られている構造因子や二体分布関数をよく説明する結果を得、さらに、実測の熱力学的物理量(熱圧力定数や内部圧力)の体積依存性を定性的に説明することが出来た。しかし、高密度の金属領域で、定量性にはこれらの熱力学的物理量を過小評価している。この結果は、三体力以上の多体力がこの領域で重要になっていることを示している。

### 4、発表・出版実績または予定

- 1) 三好、三宅、酒井、甲木、J. Mol. Struct. (Theochem), Vol.451, No.1/2, 81-88 (1998).
- 2) 三好、酒井、田中、正村、J. Mol. Struct. (Theochem), Vol.451, No.1/2, 73-79 (1998).
- 3) 三好、真木、野呂、田中、J. Mol. Struct. (Theochem), Vol.461/462, 547-552 (1999).
- 4) 墨、三好、田中、Physical Review B, Vol.59, No.9, 6153-6158 (1999).
- 5) 三好、志田、Chemical Physics Letters, Vol.303, No.1/2, 50-56 (1999).
- 6) 酒井、茂木、三好、J. Chem. Phys.、投稿中
- 7) T. K. Ghosh, 三好、田中、J. Chem. Phys.、投稿中
- 8) 三好、真木、野呂、分子構造総合討論会、1998年9月、松山
- 9) 酒井、茂木、園田、三好、分子構造総合討論会、1998年9月、松山
- 10) 本田、野呂、三好、分子構造総合討論会、1998年9月、松山
- 11) T. K. Ghosh, 三好、田中、分子構造総合討論会、1998年9月、松山
- 12) 三好、第8回韓日合同会議、1999年1月、韓国太田市

## 拡張アンサンブル法による蛋白質分子の折り畳みシミュレーション

分 AU5 所内
実 3,637,920
許 3,780,000

### Protein folding simulations by generalized-ensemble algorithms

- 岡本祐幸、杉田有治、西川武志、光武亜代理、大塚博史（分子研・総研大）、  
HANSMANN, Ulrich（ミシガン工大）

#### 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、タンパク質の折り畳みに関する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。我々は更にTsallis統計による拡張アンサンブル法を開発したり、レプリカ交換法という拡張アンサンブル法を蛋白質の折り畳み問題に適用したりしている。

エネルギー関数としては、ECEPP/2及びAMBER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（KONF90）及びPRESTOを改良したものを使用した。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、溶媒接触面積に比例する項を使うもの、更にはスケール粒子理論やRISM理論など液体の統計力学に基づくものなど、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。

### 3. 研究成果

本年度の主な結果を以下にまとめよう。方法論に関しては、まず、Tsallis 統計に基づく拡張アンサンブル法の分子動力学法版を開発した(実績29)。また、レプリカ交換法の分子動力学法版の開発にも成功した(実績40)。これらは、マルチカノニカル法の困難点である重み因子の決定が、比較的容易であるという点において、有望な手法である。溶媒の寄与については、スケール粒子理論と徐冷法の合体に成功した(実績37)。また、RISM理論によって、塩の効果を取り入れたり(実績28)、特異点の性質を調べる(実績30)ばかりでなく、徐冷法との合体によって、C-peptide の立体構造予測も行った(実績34)。

小ペプチドのシミュレーションに関しては、まず、アミノ酸のホモポリマーのヘリックス・コイル転移の性質を気相中のマルチカノニカルシミュレーションで詳しく調べた(実績32)。また、溶媒接触表面積に比例する項を導入したマルチカノニカルシミュレーションでは、ヘリックス・コイル転移温度が気相中の場合よりも低くなり、より現実的な値を取ることを示した(実績39)。

次に、アミノ酸数5個のenkephalinの気相中の立体構造を温度の関数として詳しく調べた。まず、マルチカノニカルシミュレーションによって、このペプチドは4つのエネルギー極小状態を持つことを確認し、それらの構造の存在確率を温度の関数として求めた(実績38)。更には、Tsallis 統計に基づく拡張アンサンブルシミュレーションによって、このペプチドの折り畳みに関する自由エネルギー曲面を幾つかの温度において求めた(実績31)。図1にこのペプチドの(溶媒排除)体積と最小エネルギー構造にどれだけ似ているかを表すオーダーパラメータ(OA)の2つの軸へ射影したものを示す。ここで、OAの値はペプチドの構造が最小エネルギー構造のときに1をとり、ランダムコイルに近づくにつれて、小さくなる。この図から分かることは、温度が1000 Kでは体積の値が大きく、OAの値が小さいので、ペプチドがランダムコイル状態にあるが、温度が低くなるにつれて、OAの値が1に近くなり、エネルギー最小構造が実現していることである。

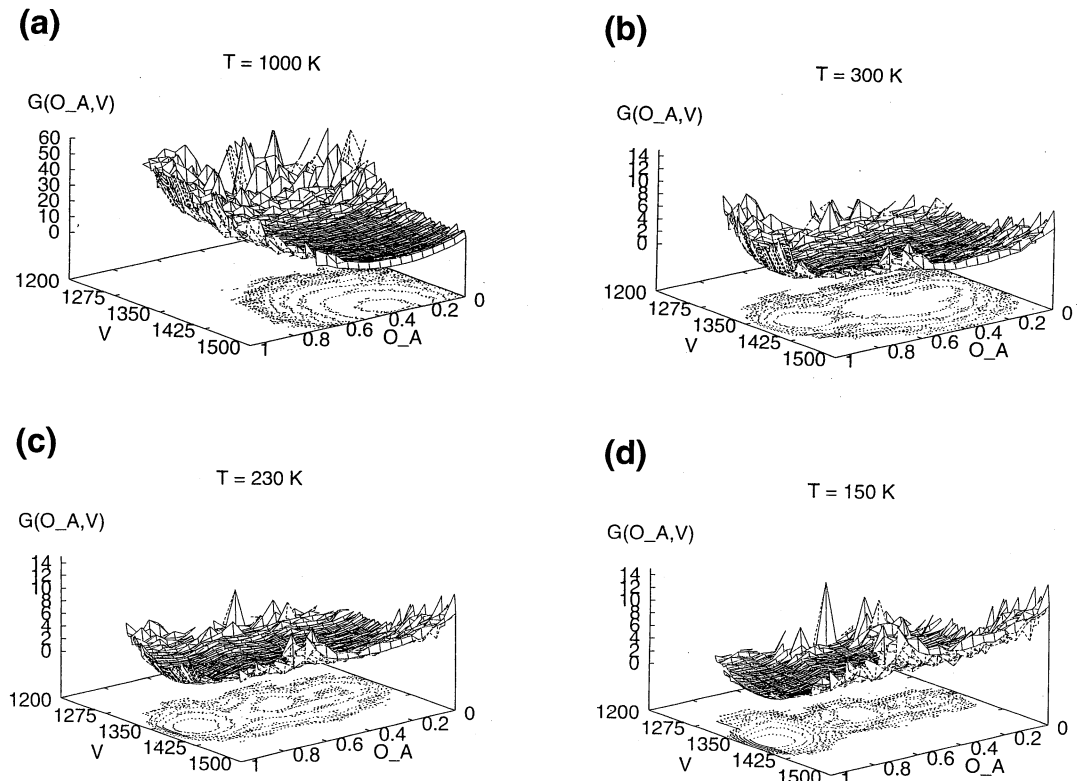


図1

我々は更に、マルチカノニカルシミュレーションによって、ribonuclease AのC-peptide (アミノ酸数13個) の立体構造予測も行った (実績35)。溶媒の寄与としては、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をとるものを用いた。図2にX線実験で決められた構造のC-peptideの部分(a)とこのシミュレーションで得られた最小エネルギー構造(b)を比べる。 $\alpha$ -ヘリックスの位置ばかりでなく、両者が非常に似ていることは自明であろう。

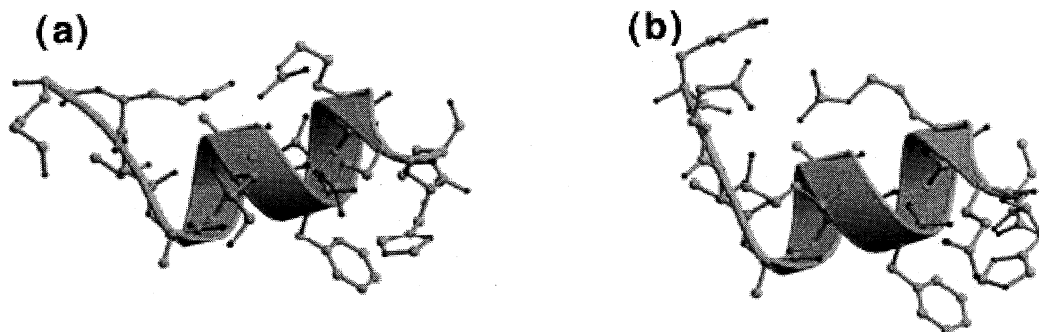


図2

最後に、ウシ膵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の結果を紹介しよう (実績33)。この部分は全蛋白質のX線実験から得られた構造では、 $\beta$ -シート構造をしている。溶媒の寄与としては、溶媒接触表面積に比例する項を用いた。得られた最小エネルギー構造は $\beta$ -シート構造をしていることが判明した。図3にX線構造(a)とこのシミュレーションから得られた最小エネルギー構造(b)を比較する。一見、両者は上のC-peptideの例ほど似ていないように思われる。しかし、実は、このフラグメントのNMR実験の結果は図3(a)のBPTI全体のX線実験よりも、図3(b)の計算結果の方に、より似ていることが分かった。

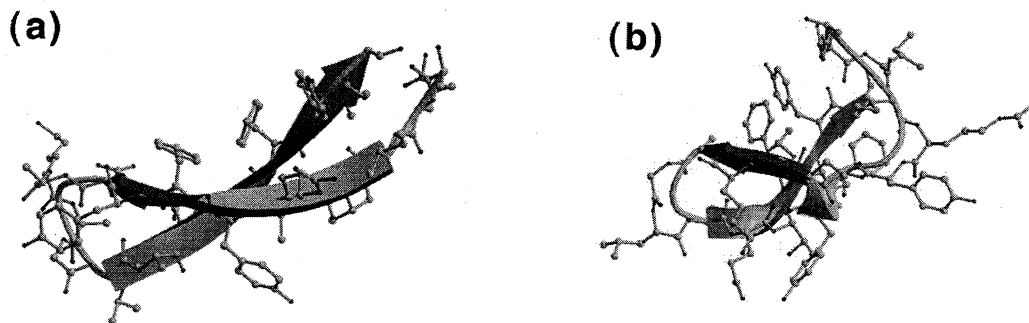


図3

#### 4. 発表・出版実績

- 1.岡本 第2回理論化学討論会、98年6月岡崎
- 2.光武、入佐、岡本、平田 同上
- 3.岡本 Intl. Symp. "Protein Structure, Stability and Folding"、  
98年6月Moscow
- 4.岡本 12th Symposium of the Protein Society、98年7月  
San Diego
- 5.木下、岡本、平田 13th Canadian Symp. on Theoretical Chemistry、98年8月  
Vancouver
- 6.光武、Hansmann、岡本 第9回理論化学シンポジウム、98年8月瀬戸
- 7.岡本 Keihanna International Workshop "Pressure Effects  
on Protein Dynamics and Folding"、98年8月京阪奈
- 8.中沢、岡本 ICMRBS (生体系磁気共鳴国際会議)、98年8月東京
- 9.大塚、三上、岡本 分子構造総合討論会、98年9月松山
- 10.光武、Hansmann、岡本 日本物理学会秋の分科会、98年9月那覇
- 11.岡本、升屋、鍋島、中沢 日本生物物理学会年会、98年10月福岡
- 12.光武、入佐、岡本、平田 同上
- 13.岡本、木下、平田 「タンパク質立体構造の構築原理」ワークショップ、  
98年12月早稲田
- 14.岡本 IMS Intl. Workshop on Protein Stability and Folding、  
99年1月岡崎
- 15.岡本 第2回計算科学シンポジウム、99年2月京都
- 16.岡本 IMS Winter School on Statistical Mechanics、99年2月岡崎
- 17.岡本 24th Taniguchi International Symposium "Old and New  
Views of Protein Folding"、99年3月木更津
- 18.岡本 SCRI Workshop "Monte Carlo and Structure Optimization  
Methods for Biology, Chemistry and Physics"、99年3月  
Tallahassee, Florida
- 19.光武、Hansmann、岡本 同上
- 20.大塚、三上、岡本 同上
- 21.岡本 物性研究 **70**, 719 (1998)
- 22.岡本 化学 **53**, 66 (1998)
- 23.岡本 生物物理 **38**, 203 (1998)
- 24.岡本 物性研究 **71**, 335 (1998)
- 25.Hansmann、岡本 in: Annual Reviews of Computational Physics VI,  
Stauffer ed. (World Scientific, 1999), p. 129
- 26.Hansmann、岡本 Brazil. J. Phys. **29**, 187 (1999)
- 27.Hansmann、岡本 Curr. Opin. Struct. Biol. **9**, 177 (1999)
- 28.木下、岡本、平田 J. Comp. Chem. **19**, 1724 (1998)
- 29.Hansmann、Eisenmenger、岡本 Chem. Phys. Lett. **297**, 374 (1998)
- 30.木下、岡本、平田 Chem. Phys. Lett. **297**, 433 (1998)
- 31.Hansmann、岡本、Onuchic Proteins **34**, 472 (1999)
- 32.Hansmann、岡本 J. Chem. Phys. **110**, 1267 (1999)
- 33.岡本、升屋、鍋島、中沢 Chem. Phys. Lett. **299**, 17 (1999)
- 34.木下、岡本、平田 J. Chem. Phys. **110**, 4090 (1999)
- 35.Hansmann、岡本 J. Phys. Chem.B **103**, 1595 (1999)
- 36.中沢、岡本 J. Peptide Res. 印刷中
- 37.光武、入佐、岡本、平田 Bull. Chem. Soc. Jpn. 印刷中
- 38.光武、Hansmann、岡本 J. Mol. Graphics & Modelling 印刷中
- 39.光武、岡本 Chem. Phys. Lett. 印刷中
- 40.杉田、岡本 投稿中

分 AVφ 所内

実 56,665  
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、今井隆志(分子研)、  
原野雄一(神戸大)

【1：研究目的・内容】溶液内化学過程では溶媒が重要な役割を演じている。本プロジェクトでは、様々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課題について報告する。

(1) 電子移動をはじめとした化学反応を考える上で重要な因子である溶質の周りの水の誘電的な揺らぎを計算する。(秋山・平田)

(2) タンパク質の立体構造の安定性やフォールディングの問題に対して、イオンの存在は、本質的重要性をもっている。イオンは水の構造に対する効果を通じてタンパク質の安定性に影響を及ぼすと考えられており、この効果のイオンの種類による違いは

Hofmeister 順列としてよく知られている。それは、 $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 、 $\text{K}^+, \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ で、左のものほどタンパク質のネイティブ構造を安定化し、また、タンパク質の溶解度を減少させる。しかしながら、この現象に対して、分子論的に説明を与えた報告はまだなされていない。この問題に対して、統計力学に基づいた液体のRISM積分方程式理論により分子論的描像を与えることが可能である。そこで、本研究では、様々な種類の電解質溶液中のペプチドの溶媒和自由エネルギーを計算し、上記の現象を考察した。(今井・平田)

(3) 溶媒和電子の実験で観測されているスペクトルなどの物理量を知るために、古典的に記述されている溶媒中での電子の固有状態の計算を行う。(Sethia・平田)

(4 a) RISM理論の三次元空間への一般化手法の開発。(Kovalenko・平田)

(4 b) 金属-分子性液体の界面における古典的・量子論的を調べるために、銅-水の系について計算を行った。(Kovalenko・平田)

(5) RISM-SCF法に基づき、様々な溶液内分子の電子状態・安定性および反応性について調べる(原野・佐藤・平田)

【2：研究方法・計算方法】(1) - (5) 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。

(1) 及び(2) RISM方程式とHNC方程式を連立して解く。特に誘電率に矛盾しない解を得られるDRISMの方法を用いる。プログラムは、木下によるピカード法とニュートン-ラプソン法を結合させた方法で解を収束させているものである。

(3) 本質的には固有値問題であり、2000x2000程度の行列対角化プログラムを自作した。

(4) 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。

(5) 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。



### 【3：結果】

(1) イオンの周りの揺らぎは小さいものの周り程大きく、また正電荷を帯びている時よりも、負の電荷をおびている時の方が大きい。また誘電飽和は起きない。平板と反応体の間の電子移動を考えた時には、反応体のキャラクターが主にあらわれる事等がわかった。これらの結果は、Frank-Wenの水和モデルの視点から議論できる。

(2) 溶媒和自由エネルギーを水の疎水効果からの寄与、イオンの疎水効果からの寄与、水の静電効果から寄与、イオンの静電効果から寄与とに分けると、水の疎水効果からの寄与の順列が溶媒和自由エネルギーの順列に優位に寄与しており、しかもHofmeister順列と一致していることがわかった。これはHofmeister順列はイオンの添加による水の再配向による疎水的な効果の順列と関係していることを示している。イオンの添加によるペプチドのまわりの水和構造の変化は、イオンと水が置き換わる効果（イオン交換効果）、正水和イオンが水を伴って移動する効果（正水和効果）、負水和イオンがまわりの水を密にする効果（負水和効果）を考慮することにより理解できる。

(3) 経路積分の手法を用いて水素原子様(1/r)及びその他の三次元的ポテンシャルについての固有状態を求めた。

(4 a) 液体の積分方程式における収束を高速化・改善するためにDIIS法を改良した手法を提案した。DIISの基底ベクトルは各繰り返システップに於てDIIS外挿の近似的残余を用いて改善をしていく。この手法を、HNC近似の下で三次元に拡張したRISM方程式および従来の一次元RISM方程式の計算に適用し、水の三次元空間内の分布をSPCモデルを用いて計算した。

(4 b) 三次元RISMの手法とKohn-ShamのDFTを組み合わせた手法を開発して、金属-分子性液体間の相互作用を調べた。電子とその他の古典論的に記述される部分は平均場近似に基づいてカップルしており、液体の金属-液体間の相互作用への多体効果の影響は、液体の擬ポテンシャルを古典的の分布に基づいて平均化することで考慮している。この手法は、積分方程式を用いることでCar-Parrinello型の計算に比べて圧倒的に計算時間を短縮することができる。銅をモデルとした(100)FCC表面と水との系を選んで計算を行った結果、同じ系についてCar-Parrinello型の計算から得られた結果とよい一致をした。水によるフェルミレベルのシフトも実験結果と一致している。

(5) 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。

(5 a)  $pK_w$  値の温度・密度依存性

水の自己解離平衡を特徴付ける物理量としてイオン積 ( $pK_w$  値) がある。



この解離平衡を特徴づける定数である  $pK_w$  は常温、常圧では良く知られているように14という値を示す。しかしながら、これは常温、常圧という限られた熱力学条件においてだけであって、その値は温度や圧力によって著しく変化する。(0℃で14.89、100℃で12.13) このように化学平衡が熱力学的状態に依存する要因のひとつはその電子状態の変化にある。それでは何故、分子の電子状態がそれほど敏感に温度や圧力に依存するのか？この疑問に対する答えは孤立した分子の量子化学的解析からは得られない。溶液内にある個々の分子は周りの分子(溶媒)からの強い場(反作用場)を受けており、その場の大きさや方向は分子の集合状態によって決定され、その集合状態は温度や圧力によって大

きく変化する。分子の電子状態は周りの分子からのこの反作用場によって歪められる。反作用場の大きさや方向が温度や圧力とともに変化するため、分子の電子状態がそれらの熱力学状態に依存するのである。

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。一方、密度変化は液体の構造に本質的な変化をもたらし、高密度領域では単純液体的な液体構造になり、低密度領域では短い距離相関のみしか無い液体構造に変化している。得られた計算結果は実験的知見と極めてよく一致した。

#### (5 b) 極端条件下におけるDiels-Alder反応

シクロペンタジエンとメチルビニルケトンの[4+2]付加環化反応に関して、水中では溶媒和自由エネルギーの寄与ため活性化自由エネルギーは気相に比べは6.90 kcal/mol減少した。さらに超臨界水中では2.71 kcal/mol減少した。それらの変化からそれぞれの条件下での速度定数を見積もると、超臨界水中での速度定数は通常の水に比べ $1.27 \times 10^{13}$ 倍大きくなる。溶媒和自由エネルギーの寄与が超臨界水中では小さいので、反応速度が加速されるのは単なる溶媒効果ではなく、熱励起による効果が支配的であることが分かった。

#### 【4：発表・出版実績】

- 平田・今井・入佐正幸  
鄭誠虎・平田  
木下正弘・岡本祐幸・平田  
木下正弘・岡本祐幸・平田  
木下正弘・岡本祐幸・平田  
鄭誠虎・平田  
鄭誠虎・平田  
鄭誠虎・平田  
鄭誠虎・平田  
石田干城・平田・加藤重樹  
Sethia・B. Bagchi  
R. H. Gee・D. Henderson・Kovalenko  
佐藤・平田  
佐藤・平田  
平田・佐藤・天能精一郎・加藤重樹  
秋山・木下正弘・平田  
Sethia・平田・Y. Singh  
Kovalenko・天能精一郎・平田  
Kovalenko・平田  
佐藤・平田  
鄭誠虎・平田
- Rev. High Press. Sci. and Tech. 8 96 (1998)  
J. Mol. Liquid, 77 105(1998)  
J. Comp. Chem. 19 1724 (1998)  
Chem. Phys. Letters, 297 433 (1998)  
J. Chem. Phys., 110 4090 (1999)  
Chem. Phys. Lett. 293 119 (1998)  
Phys. Rev. E., 58 6188 (1998)  
Phys. Rev. E, 58 7296 (1998)  
J. Chem. Phys. 110 1835 (1999)  
J. Phys. Chem. 110 3938 (1999)  
J. Phy. Soc. of Jpn. 68. 303 (1999)  
J. Chem. Phys. 110 8189 (1999)  
J. Mol. Struct.(Theochem) 461-462 113 (1999)  
J. Am. Chem. Soc. 121 3460 (1999)  
ACS Symposium Series 712 188 (1998)  
Chem. Phys. Lett. 印刷中  
J. Chem. Phys. 印刷中  
J. Comput. Chem. 20 (1999) 印刷中  
J. Chem. Phys. 110 (1999).印刷中  
J. Phys. Chem. A 印刷中  
J. Chem. Phys. 印刷中

鄭誠虎・平田	J. Chem. Phys. 印刷中
鄭誠虎・平田	J. Chem. Phys. 印刷中
仲一成・佐藤・森田明弘・平田・加藤重樹	Theor. Chem. Acc. 印刷中
今井・木下正弘・平田	投稿中
Sethia・平田・谷村吉隆・Y. Singh	投稿中
Sethia・平田	投稿中
Kovalenko・平田	投稿中
佐藤・平田	投稿中
原野・佐藤・平田	投稿中

【発表リスト・学会】

秋山・平田・F.O.Rainer・H.L.Friedman	理論化学討論会、98年6月（岡崎）
今井・木下正弘・平田	理論化学討論会、98年6月（岡崎）
佐藤・平田	理論化学討論会、98年6月（岡崎）
佐藤・平田	分子構造総合討論会、98年9月（松山）
原野・佐藤・平田	分子構造総合討論会、98年9月（松山）
秋山・木下正弘・平田	日本物理学会、98年9月（那覇）
今井・木下正弘・平田	日本物理学会、98年9月（沖縄）
今井・木下正弘・平田	溶液化学シンポジウム、98年10月（札幌）
秋山・平田・F.O.Raineri・H.L.Friedman	溶液化学シンポジウム、98年10月（札幌）
佐藤・平田	溶液化学シンポジウム、98年10月（札幌）
原野・佐藤・平田	溶液化学シンポジウム、98年10月（札幌）
秋山・木下正弘・平田	日本物理学会、99年3月（東広島）
秋山・木下正弘・平田	電気化学会、99年4月（横浜）
秋山・木下正弘・平田	STATPHYS 20 (20th IUPAP Intl. Conference on Statistical Physics)、98年7月 (Paris)
今井・木下正弘・平田	Keihanna Intl. Workshop: Pressure Effects on Protein Dynamics and Folding、98年8月（京都）
秋山・木下正弘・平田	Intl. Symposium on Electrochemistry of Ordered Interface、98年9月 (札幌)
秋山・F.O.Raineri・H.L.Friedman・平田	8th Tohwa Univ. Intl. Symposium on "Slow Dynamics in Complex Systems"、98年11月(福岡)
Kovalenko・平田	8th Tohwa Univ. Intl. Symposium on "Slow Dynamics in Complex Systems"、98年11月(福岡)
Kovalenko・O. Pizio	8th Tohwa Univ Intl. Symposium on "Slow Dynamics in Complex Systems"、98年11月(福岡)
Kovalenko・平田	Symposium on Theory of Surface Reactions 98年12月(岡崎)
秋山・平田・F.O.Rainer・H.L.Friedman	IMS Intl. WORKSHOP ON PROTEIN STABILITY AND FOLDING、99年1月(岡崎)
Kovalenko・平田	IMS Intl. WORKSHOP ON PROTEIN STABILITY AND FOLDING、99年1月(岡崎)
佐藤・平田	IMS Intl. WORKSHOP ON PROTEIN STABILITY AND FOLDING、99年1月(岡崎)

分	AWI 所内
実	28,491
許	28,800

## 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BASE・分子研）

### 1. 研究目的・内容

本研究は、種々の分光法を用いて、分子あるいは分子クラスターの構造やダイナミクスおよびそれらの分子間相互作用との関係を調べることを目的としている。平成10年度には、以下のテーマで研究を行った。

(1) 大きな溶媒効果を示すスチルバゾリウムベタイン（図1(a)）について、種々の溶媒中や低温希ガスマトリックス単離された状態で振動スペクトルや電子吸収スペクトル、発光スペクトルを測定し、溶媒効果の原因を考察した。計算機は、共鳴ラマンスペクトルに観測されたバンドの帰属を行う際に用いた。

(2) 二重発光 [local excited (LE) 発光および charge transfer (CT) 発光] を示す 4-ジメチルアミノピリジンおよびその 3-位、5-位にメチル基を導入した誘導体（図2）について、分子の構造と発光挙動の関係を検討し、二重発光の機構を考察した。この分子の CT 発光は、TICT (twisted intramolecular charge transfer) 機構、すなわち電子励起状態でジメチルアミノ基とピリジン環がねじれ構造をとることにより生成する CT 状態からの発光といわれている。そこで、3-位および 3-位と 5-位にメチル基を導入した誘導体を合成し、その発光挙動を調べた。3-位や 5-位にメチル基を導入することによりジメチルアミノ基をピリジン環に対して強制的にねじることができるので、発光挙動とこれらの基のねじれ角の関係を検討することができる。計算機は、3,5-ジメチル-4-ジメチルアミノピリジンにおけるジメチルアミノ基とピリジン環の平衡ねじれ角を求めるために用いた。

### 2. 研究方法・研究成果

(1) スチルバゾリウムベタインの電子吸収スペクトルには、大きな溶媒効果が現われることが知られている。ところが共鳴ラマンスペクトルを測定してみると、溶媒を変えてもスペクトルにほとんど変化が見られないことがわかった。そこで、共鳴ラマンスペクトルに観測されたバンドがどのような振動によるものであるのかを調べるために、Gaussian 94 により振動数およびラマンバンドの強度を計算し、実験結果と比較した。計算は HF により、基底は 6-31G\* を用いた。その結果、共鳴ラマンスペクトルに観測されているバンドは、共役系および環の C-C 伸縮振動や C=C 伸縮振動によるものであることがわかった。

スチルバゾリウムベタインの電子吸収スペクトルに観測される溶媒効果は、溶媒の極性により図3(b)に示したように共役系が変化する（分極の程度が変化する）ことが原因であると言われてき

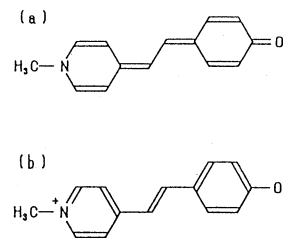


図1 スチルバゾリウムベタイン

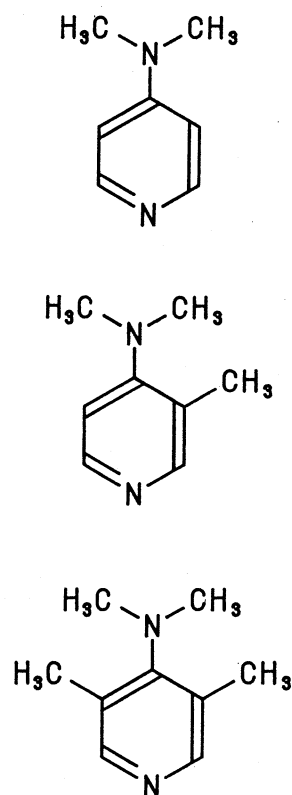


図2 4-ジメチルアミノピリジンとそのメチル誘導体

た。ところが、共鳴ラマンスペクトルに観測されている C-C 伸縮振動や C=C 伸縮振動には溶媒効果がほとんど観測されていない。このことは、少なくとも電子基底状態においては図 1(b) に示したような変化が起きていないことを示唆している。蛍光スペクトルやストークスシフト（吸収極大と発光極大のエネルギー差）には、電子吸収スペクトルと同様に大きな溶媒効果が観測されることが見出されている。これらの実験結果は、電子励起状態のスチルバゾリウムベタインが溶媒の効果を大きく受け、そのエネルギーや構造を変化させていると考えるとうまく説明することができる。

(2) 4-ジメチルアミノピリジンは、シクロヘキサンのような無極性溶媒中では弱い LE 発光しか示さないが極性溶媒中では強い CT 発光を示す。ところが、合成した 3-メチル誘導体や 3,5-ジメチル誘導体は無極性溶媒中でも CT 発光を示すことが実験によりわかった。すなわち、ジメチルアミノ基とピリジン環を強制的にねじると、CT 状態の生成が大きく促進されることが見出された。詳細な議論をするためには、これらの誘導体におけるジメチルアミノ基とピリジン環のねじれ角を求める必要がある。ところが、そのねじれ角を実験的に決定することは容易ではない。そこで、3,5-ジメチル-4-ジメチルアミノピリジンの電子基底状態における構造を Gaussian 94 により計算した。計算は B3LYP により、基底は 6-31G を用いた。計算の結果、3,5-ジメチル-4-ジメチルアミノピリジンにおけるジメチルアミノ基とピリジン環のねじれ角は約 55° であることがわかった。

ジメチルアミノ基をもち二重発光を示すこの種の芳香族分子について、CT 発光の発生機構は以前から活発に議論されてきた。そして、種々提案されているモデルの中で TICT モデルが最も妥当なものと考えられてきたが、最近になって CT 発光はねじれ運動に起因するものではなくて、窒素原子の軌道の混成が  $sp^2$  から  $sp^3$  に変化し、窒素原子周辺の構造が平面形からピラミッド型になることに起因するというモデルが有力視されるようになってきた。そこで、3,5-ジメチル-4-ジメチルアミノピリジンについて、電子基底状態でジメチルアミノ基がピラミッド型を取りうるかについても上記と同じ方法により計算してみた。その結果、ピラミッド型を初期構造として設定し計算を行っても、計算値は最終的にはねじれ型へと収束することがわかった。

以上の実験および計算結果を見る限り、4-ジメチルアミノピリジンおよびそのメチル基誘導体については、従来の TICT モデルが CT 発光機構として適当であると考えられる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

工藤, 小野田, <u>高柳</u> , 中田	化学反応討論会	1998年5月	東京
三科, 工藤, <u>高柳</u> , 中田, 大月, 荒木	化学反応討論会	1998年5月	東京
工藤, <u>高柳</u> , 中田, 石橋, 田隅	分子構造総合討論会	1998年9月	松山
工藤, <u>高柳</u> , 中田	分子構造総合討論会	1998年9月	松山
原, 工藤, <u>高柳</u> , 中田	分子構造総合討論会	1998年9月	松山
工藤, <u>高柳</u> , 中田	光化学討論会	1998年9月	東京
田中, 藤田, 佐野, 藤井, <u>高柳</u>	光化学討論会	1998年9月	東京
菅原, 高橋, 鵜沢, 樋口, <u>高柳</u> , 中田, 箕浦, 竹尾	日本化学会第76春季年会	1998年3月	横浜
中田, 工藤, <u>高柳</u> , 青木, 福山, 内山, 中川	日本化学会第76春季年会	1998年3月	横浜
工藤, <u>高柳</u> , 中田	日本化学会第76春季年会	1998年3月	横浜

分	AWS 所内
実	39,254
許	144,400

○小杉信博 (分子研)、Lars G.M. Pettersson (分子研)、Hans Ågren (分子研)

## 1. 研究内容

The main project is connected with the understanding of charge-transfer states observed in core-level spectroscopies on coordinated metals where Kosugi together with his group members, Takata and Hatsui, had performed the experiments. The character of these states is confirmed and an important connection to the ground state electronic structure is also established. This part is almost completed by comparing between the DFT (deMon) and *ab initio* (GSCF3) results.

A second interest is concerned with the mixing of Rydberg and valence character in excited molecular states. Kosugi with Adachi and Takata had taken high-resolution photoabsorption and photofragment yield data on a series of molecules. By freezing the molecules in a rare gas matrix it should be possible to use the enclosing cage to selectively shift the Rydberg components to higher energy since these have a larger spatial extent and should feel more repulsion against the "cage". This idea is tested in a series of theoretical model studies and, based on this, new experiments will be set up to make use of this approach. This part is still under way based on the DFT (deMon) and *ab initio* (Dalton and GSCF3) approaches.

## 2. 研究方法・計算方法

We have computed the Ni 2p photoabsorption spectra for the minimum cluster units of planar Ni<sup>II</sup> complexes, K<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub> and Ni(Hdmg)<sub>2</sub>, where the crystal water molecule was ignored for K<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. The geometry optimizations at the DFT level were performed using gradient corrected functionals (PD86) and double- $\zeta$  plus polarization type basis sets.

The spectra were generated using the transition potential method, as implemented within the DFT program deMon. Similarly to the static exchange (STEX) formalism, all interactions between the molecular ion core and the excited electron are taken into account, but within the potential generated by the frozen ion core all additional screening effects due to the excited electron are neglected. A double basis set technique was used; this allows to use a normal molecular basis set description in the ground state and transition potential calculations while adding a large, diffuse basis for the spectrum calculation. The transition probabilities are computed within the dipole approximation for a common set of orbitals. The discrete levels are generated by broadening using a Gaussian function of either 0.2 or 0.7 eV full width at half maximum (FWHM), while for the continuum the discrete representation is converted to a continuous spectrum using Stieltjes imaging techniques. The theoretical spectrum was shifted so that the first intense 2p-3d $\sigma^*$  peak matched with the experimental position. All calculations were done without considering spin-orbit interactions; all comparisons were made for the 2p<sub>3/2</sub> peak only since for the low-spin Ni d<sup>8</sup> system the 2p<sub>1/2</sub> contributions are nearly the same as the 2p<sub>3/2</sub> spectrum. For comparison the spectra were also generated using the HF-STEX approximation as implemented within the *ab initio* quantum chemical program GSCF3.

### 3. 研究成果

The X-ray absorption spectra of nickel compounds with molecular ligands show strong  $\pi$ -type MLCT (metal 2p to ligand  $\pi^*$  charge transfer) satellites in addition to the main atomic 2p-3d $\sigma^*$  transition. Spectra computed at the DFT level reproduce the observed spectral features semi-quantitatively both for energy positions and for intensities as shown Fig.1. The creation of the core-hole on the central Ni atom results in a screening of the core hole. This involves the  $\sigma$  donation from the ligand to the 3d and 4s manifolds in addition to simple polarization effects on the ligand orbitals. In the unoccupied orbital space the complementary changes occur, resulting in suppression of the  $\pi$  backdonation. In the Ni 2p photoabsorption spectra we will thus find a decrease in the intensity in the MLCT bands due to the reduction of the metal 3d character in the ligand unoccupied orbitals. In the DFT calculations the intensity reductions are substantially smaller than at the Hartree-Fock level, something that we associate with the necessity to compromise between the metal-ligand bonding through donation/backdonation and the screening of the core hole by polarization towards the metal. In fact, the spectra computed at the DFT level with full or half-occupied core hole are very similar and also show rather good agreement with the experimentally determined spectra.

Since the DFT intensities computed from the ground state are very close to the results for the relaxed core hole state, we may conclude that the intensity of the experimental MLCT band provides a rather good estimate of the charge transfer (donation/backdonation) interaction in the ground state. In the present systems the relaxation effects are found to be of minor importance compared with the strong metal-ligand bonding. Thus, a reliable picture of the  $\pi$ -backdonation is obtainable directly from the  $\pi$ -type MLCT satellite in the 2p photoabsorption.

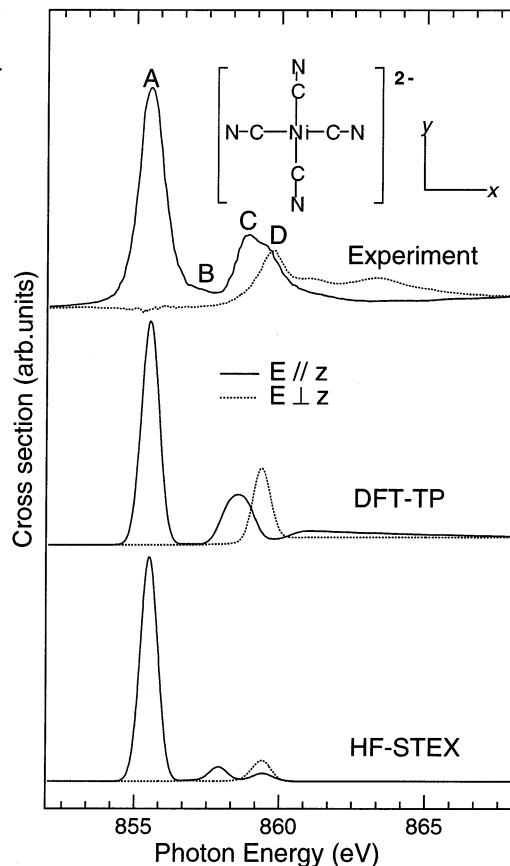


Fig.1. Experimental (single crystal data) and computed (DFT-TP and HF-STEX) Ni 2p photoabsorption spectra of  $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ .

### 4. 発表・出版実績または予定

Lars G.M. Pettersson, Takaki Hatsui, and Nobuhiro Kosugi, "Ni 2p-3d photoabsorption and strong charge transfer satellites in divalent Ni complexes with molecular ligands. Evaluation of  $\pi$  backdonation based on the DFT approach," submitted to Chemical Physics Letters.

生 I A 4 所内  
実 260,147  
許 1,312,400

神経細胞における蛋白質間相互作用及び各種溶液環境中の蛋白質安定性の  
説明について  
Investigation on protein-protein interactions in neuro cells and protein  
stability under various solution conditions

○永山国昭（生理研） 高野光則（東大） 市川智光（東大） 田中全（東大） 杉浦淳之介（東大）

## 1. 研究目的・内容

脳の神経細胞では、それぞれの細胞において異なった多くの蛋白質が発現する。その機能を物理化学的に理解するには、その蛋白質の構造安定性や動的性質を理解し、蛋白質間相互作用を記述することが最終的には重要な課題となる。そうした計算を行うための基礎として、蛋白質と溶媒の厳密かつ効率的な取り扱いを考慮し、巨大分子系にも応用可能な計算技術の開発が必要である。そのためには蛋白質と溶媒との非結合相互作用、特に長距離の静電相互作用を、上手く近似して扱うことが重要だと考えられている。そして蛋白質溶媒系の静電相互作用は、ガス相とは全く異なる振る舞いをするため、それを正しく高速に評価することは構造形成問題（folding）や分子認識問題、それに触媒反応計算問題などを解決するためには非常に重要である。

この蛋白質溶媒系を高速に計算する方法に電荷間の実効誘電率を簡単な関数で表現する方法があるが、こうした近似法が物理的に正しい保証は無い。一方、単純ではあるが物理的に妥当なモデルとして、蛋白質と溶媒の系を複数の異なる誘電率を持つ誘電体の層に分割してMaxwell方程式を数値的に解く方法がある。さらに厳密な方法として、溶媒分子をあらわに扱って分子動力学（MD）またはモンテカルロ（MC）でシミュレートして平均量として求める方法がある。これらの方法の間の整合性はまだ完全に明らかにされていない。

電荷間の遮蔽については表面の残基置換の実験などから電荷間の距離  $r$  が離れるに従って実効誘電率が增加する傾向がわかっている、その平均の傾きは4.5であると報告されている。また真空中の誘電率を  $\epsilon_0$  とすると、水をあらわに取れないMDシミュレーションでも、経験的に、電荷間の距離  $r$  に比例するような  $\epsilon = \alpha r \epsilon_0$  ( $\alpha = 1 \sim 6$ ) の形の実効誘電率関数が蛋白質の構造を安定に保つのに良いことがわかっており、その傾き  $\alpha$  は1から2程度、DNAでは4などが用いられている。物質としての蛋白質の誘電率に関しては、近年、Cyt-cに対してMDシミュレーションを用いて蛋白質-水系の電気的性質を明らかにする試みがなされ、Simonson<sup>1)</sup>らがカットオフした計算で蛋白質/水系を球殻で分割し各領域の平均の誘電率を求めている。これらにより蛋白質の誘電的性質や時間応答が明らかになりつつある。さらに連続体として蛋白質を低い比誘電率（2~8）、水溶液を高い比誘電率（~80）とする誘電体モデルを用いても、実験で得られた蛋白質内部の電位を再現することも知られている。

今回は水をあらわに取り込んだ分子動力学シミュレーションと、誘電体モデルでprotein G B1 domain の Asp53残基が解離状態の違いに応じて蛋白質分子内の原子につくる電位や電場がどう変化するかを計算した。そして蛋白質分子における実効誘電率関数を求め、蛋白質水系における電荷間の遮蔽の有様を明らかにした。

## 2. 研究方法・計算方法

### MDシミュレーション

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。今回は残基置換の実験データとの比較が可能のように、蛋白質のアミノ酸配列を変更した。具体的には、53番目に残基置換を入れるため、周りの4残基を短くして立体障害を無くした（V6A, T44A, T51S, T55S）。今回は、53番をAsp<sup>-</sup>、As<sup>+</sup>とAsnの3種類に関して行い、電荷の大きさなども変化させて網羅的に様々な条件で計算を行った。水分子はSP2モデルを用い、密度が1になるように分子を中心として直径50Åの球状に配置した。蛋白質の力場パラメータはWeinerらによるAMBERを用いた。そして計算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。積分はVerleアルゴリズム、温度制御はBerendsenの方法を用いた。また水素原子の運動に関してはShakeで拘束し、時間刻み1fsを用いた。またCAP拘束をかけることで分子が四散しないように制限した。

次に53番の残基をAsp及びAsnに置換した場合のMDを行い、蛋白質内部における電位の平均値を各々計算した。そしてその差電位を求めることで、溶媒遮蔽効果を実効誘電率という形で表現した。現在多くのMDやMC計算で原子間相互作用を短い距離でカットオフすることが行われているが、その効果や溶媒層の効果を知るために8、12Åのカットオフ計算とno-cutで全電荷間相互作用を考慮した計算を行い、遮蔽効果を調べた。最終的に差電位から実効誘電率を求めるためには、シミュレーションする系が有限であることを補正する必要がある。そのために解析的な静電気学の理論を用い、Born補正とKirkwood補正の両方を用いてみた。

誘電体モデルは、KirkwoodとTanfordらによって初めて生体高分子に応用され、Warwickerによる数値的アルゴリズムの開発により、任意の形状の生体高分子にまで拡張可能となった。我々が用いたアルゴリズムも基本的には彼らのものと同じだが、中村らによって開発された境界条件を厳密に計算するアルゴリズムをベースにして高速化したものを用いている（Takahashi, 2）。



図0に、計算に用いた系を示す。protein G B1 domain分子の構造が4枚の反平行ベータシートと裏側に見える1本のヘリックスから成ることを模式的に示している。CPKモデルで前面に黒く表示されている残基が着目する53番残基であり、ここをAsp-、Asn、As+にした時のシミュレーションを行った。それ以外は水分子。

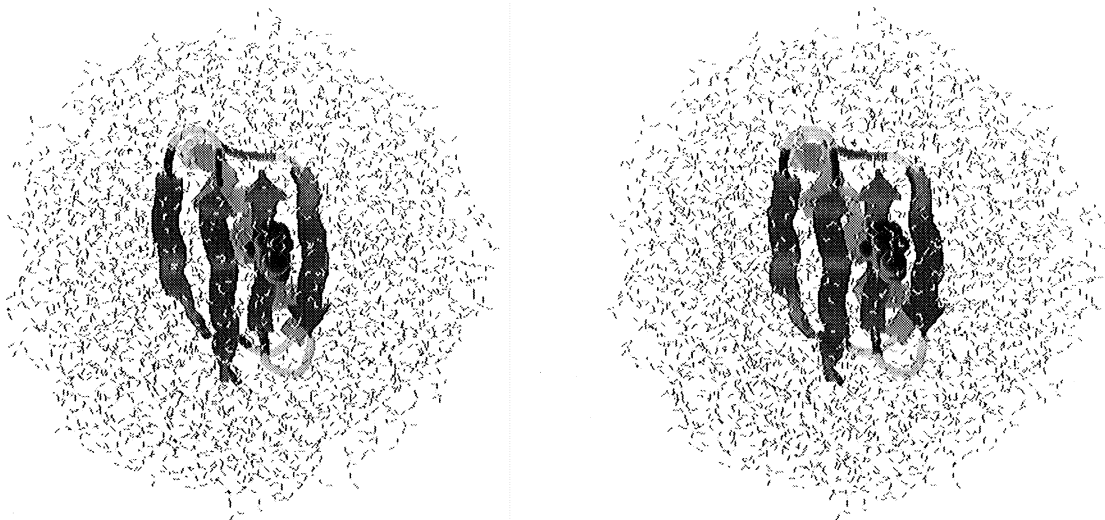


図0 protein G B1 domain と水分子のシステムの立体図。

### 3. 研究結果

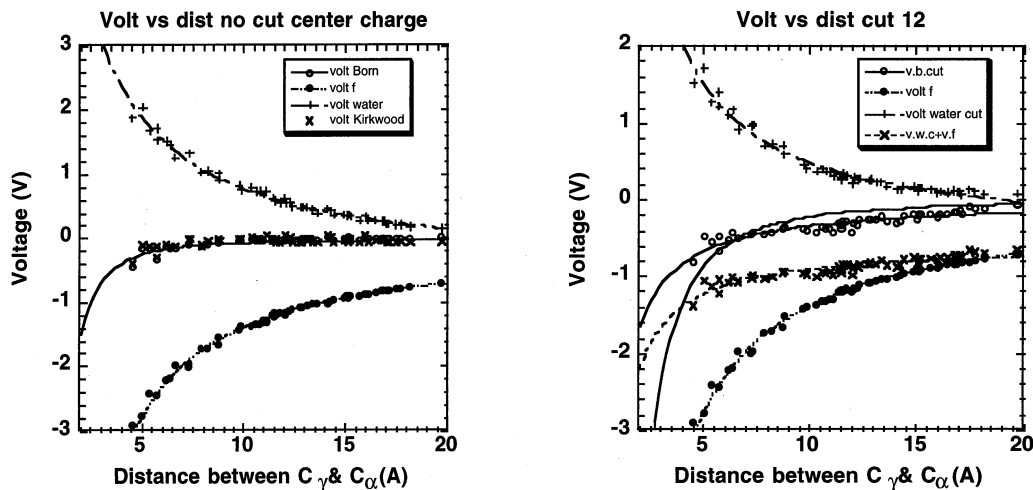


図1 a) 全相互作用を計算した時の差電位

b) 12 Å以上離れた相互作用をカットオフした場合

図1にMDから得られたAspとAsnの差電位の様子を示す。図1 a)でopen circleはBorn補正した結果の差電位、XはKirkwood補正した結果の差電位、filled circleは溶媒分子が無い場合のAspとAsn自体が作る差電位、+は溶媒水分子の差電位への寄与である。当然のことながら、AspとAsn自体が作る差電位と溶媒水分子の寄与+は距離に逆比例する形になっている。相互作用をカットオフせず全て計算した場合は補正された差電位は距離の2乗に逆比例する関数で良く再現することができた。Born補正とKirkwood補正では有意な差は見いだせず、本質的な影響は結果には出なかった。これは着目した53番残基の電荷が大体水分子の球殻の中心に位置していたことを意味している。図1 b)で、open circleはBorn補正した結果の差電位を示し、カットオフした場合は、溶媒水分子の差電位への寄与が小さくなり、Asp残基が作る負の電位が十分遮蔽されなくなることがわかる。X

そして補正された差電位はカット無しと異なり単に距離に逆比例する関数でより良くフィットすることができた。8 Åでカットした場合も12 Åの場合とほぼ同じ結果であった。距離に逆比例するクーロン式で上手く近似できたということは、Asp残基の近傍の僅かの水分子だけが遮蔽に寄与しており、遠方からは実効的にAsp電荷のサイズが1/5程度になっているように見えることを示している。つまり遠方の溶媒による遮蔽効果が正しい誘電応答を再現するためには重要であることが明らかになった。

図2に実効誘電率をプロットしたものを示す。filled circleはMDから得られた実効誘電率の分布で、各点は蛋白質分子の主鎖のC $\alpha$ 原子の位置における値である。open circleは誘電体モデルから得られた実効誘電率の分布で、各点は蛋白質分子の全重原子の位置における値である。MDと比較して直線に良く乗っていただつきが少ないことがわかる。MDから得られた平均の傾きは3.7であり、誘電体モデルから得られた平均の傾きは5.4の値が得られた。誘電体モデルは内部誘電率を1にしてMDの計算条件に合わせているが、原子分極の効果を入れて2にしても結果にはほとんど影響は無い。残基置換の実験が示唆する傾きは4.5であるので、どちらの計算も大体正しい範囲にいたることがわかる。カットオフした場合には実効誘電率は非常に小さく、4-5の辺りであり全く遠方の遮蔽効果は再現できないことがわかる。次に値のばらつきについて考察する。MDで求めた実効誘電率は非常にばらついた結果が得られた。特に遠方になるほどばらつきが大きかったが、これは遠くになると電位の値が小さくなって揺らぎによる誤差が増加することを示している。近くでもばらついているのは、分子の形状の効果や、局所的な水の配向の効果を反映していることを意味している。後者の水の強い配向に関してはナノ秒程度のシミュレーションでは十分、サンプリングされていない可能性もあり、かなり長時間のシミュレーションを行わない限り、このばらつきを小さくすることは難しいであろう。

図3に53番残基の電荷周囲の微視的な水分子の電気双極子ベクトルの配向分布を規格化して示す。着目する53番残基の電荷から5Å以内、8Å以内、10Å以内の3つの層(図中の0-5、5-8、8-10)に分けて、その中に存在する水分子の電気双極子ベクトルの配向をそれぞれ規格化して別の線で表示してある。計算にはトラジェクトリから1psごとに取り出した水分子の構造を用い、その向きを平均して配向分布を求めた。横軸の値は、配向ベクトルの向きを示しており、0は53番残基に対して電気双極子ベクトルが平行であることを示す。+1は酸素原子が残基の方を向き水素原子が遠ざかるような電気双極子ベクトルの配置を示す。-1の時は逆に酸素原子が最も遠ざかるような配置となっている。容易に理解できるように、マイナスの残基であるAspに対しては酸素原子が遠ざかり水素原子が近づく横軸-1の辺りの水分子の分布が多くなっている。残基がAsnの時は電荷が無いのでいずれの層でも配向がほとんど見られず、分布が均一である。またAspの場合、0-5の層で特に顕著であるが、遠ざかるにつれて配向が弱くなるが見いだせる。53番残基としてAspとAsnだけでなく電荷を+にした仮想残基の時のシミュレーションも行い、各々の分布も計算して、その違いも見いだした。As+がそれであり、Aspに比較して、残基近傍でシャープな配向を示していることがわかる。これは水分子の形状の異方性由来と考えられる。プラス電荷の場合、最も近接した水分子は酸素原子を密着させ電気双極子ベクトルの向きが一意的に定まるが、マイナス電荷の場合、水素原子が2つあるので2種類の配向が可能になり、分布の鋭さが損なわれることで理解できる。

また電荷のサイズを変えたシミュレーションでは、小さな電荷の場合、ノイズに隠れて有意な差電位が求まらなかった。電荷を大きくすると配向が飽和するために実効誘電率は小さくなってしまいうことも確認した(誘電飽和現象)。

Effective Dielectric Constant of protein G from Asp53 unit charge,  $\epsilon=0$ ,  $\epsilon_b=\epsilon_s=78$  by Dielectric model and MD simulation.

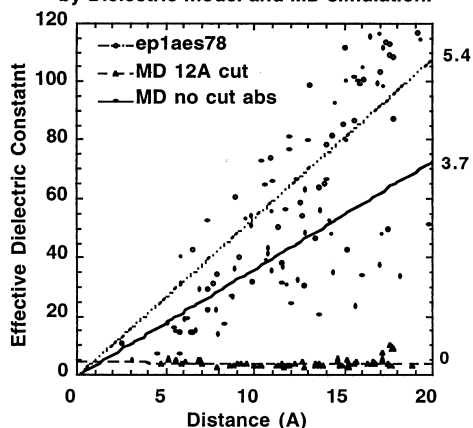


図2 53番残基周囲の実効誘電率比較

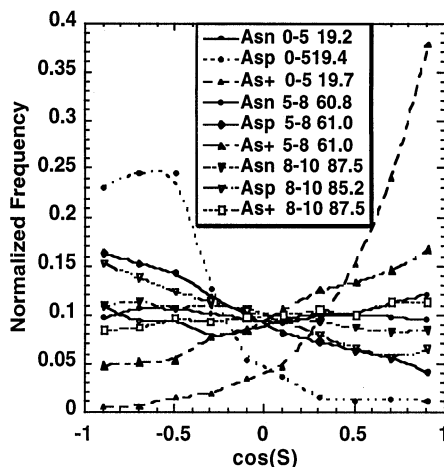


図3 水分子の配向

## <結論>

MDでカットオフしないで計算すると実効誘電率は電荷間の距離に応じて増加する傾向を示し、傾きは2.5程度であった。これは誘電体モデルから得られた実効誘電率の振る舞いと良く一致し、これまでの残基置換実験や水を入れないで天然状態の構造を保つことができたMDでの実効誘電率関数の有効性を裏付けるものだった。8及び12Åでカットオフすると全く、このような振る舞いが再現できず、あたかも5-3番残基の電荷の近傍の水だけが遮蔽に参加しているかのように振る舞った。そして正しい誘電率を再現する理由は遠方の水分子の電氣的双極子の平均的な配向に由来していることも明らかにした。

## <参考文献>

- 1) T. Simonson and D. Perahia, (1995) J. Amer. Chem. Soc. 117, 7987-7991
- 2) T. Takahashi, S. Endo, and K. Nagayama, J. Mol. Biol. (1993) 234, 421-432

この研究は 生理研の高橋卓也博士との共同研究である。

## 4. 発表・出版実績または予定

### 学会発表

T. Takahashi, J. Sugiura, K. Nagayama (1998.10) Electrostatic interaction in protein: Validity of dielectric approximation. 49th Forum for Protein Structure & 10th Annual Meeting of the Protein Society of Japan (Nagaoka)

T. Takahashi, J. Sugiura, K. Nagayama (1998.10) Solvation effect on charge-charge interaction in protein. 36th Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan (Hakata)

### Papers & Proceedings

T. Takahashi, J. Sugiura, K. Nagayama (1998) Electrostatic interaction in protein: Validity of dielectric approximation. 49th Forum for Protein Structure & 10th Annual Meeting of the Protein Society of Japan: 206-206

T. Takahashi, J. Sugiura, K. Nagayama (1998) Solvation effect on charge-charge interaction in protein. Biophysics 38 Supplement 2 : s16

T. Takahashi, T. Kouyama, and K. Nagayama "Construction of crystallized ultra-thin film of proteoliposomes" Molecular Superstructure -Design and Creation- The Ministry of Education, Science and Culture Grant-in Aid for Scientific Research on Priority Area, (1998) 448-452

高橋、杉浦、永山 Chem. Phys. Lett. 投稿 予定

生 1A6 所内  
実 169,813  
許 648,000

## MDによるプロテイン G B1 ドメインの変性過程の研究

### MD simulations of unfolding pathway of B1 domain of protein G

○高橋卓也 (生理研) 岩下潤 (東大) 魚住拓也 (東大) 小田原成優 (東大) 杉谷正三 (東大)

#### 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もっている物質である。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ぐれて広がってしまい、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解明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<sup>1),2)</sup>、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、多数本の試行に関しての平均操作を行っていなかった。例えば<sup>1,4)</sup>では単一の試行で得られたRMSDの時間変化のみにより、モルテングロビ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なのだから、当然タンパク質の変性の問題に関しても平均的量について考えるべきである。そこで昨年は多数の変性の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、各々変性構造どうしがどのように”離れて”いくのか調べた。本年度は、それに加えて蛋白質の周りに水分子をあらわに入れることで、溶媒分子が変性過程に及ぼす影響をより詳しく明らかにしようと試みた。また残基置換が及ぼす変性過程への影響も調べようとした。

#### 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。今回は残基置換の実験データとの比較が可能ないように、蛋白質のアミノ酸配列を変更した。具体的には、53番目に残基置換を入れるため、周りの4残基を短くして立体障害を無くした（I6A T44A T51S T55S）。今回は、53番をAspとAsnの2種類に関して行い、特に53Aspに関して網羅的に様々な条件で計算を行った。水分子はS P 2モデルを用い、分子を中心として直径5.0Åの球状に配置した。蛋白質の力場パラメータはWeinerらによるAMBERを用いた。

計算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。積分はVerleアルゴリズム、温度制御はBerendsenの方法を用いた。また水素原子の運動に関してはShakeで拘束し、時間刻み1 fsを用いた。またC A P拘束をかけることで水分子が四散しないように制限した。

計算手順として、まずモデル構造の蛋白質を共役勾配法を用いて真空中でミニマイズし、次に水分子を加えて同様にミニマイズする。そして298 Kで600 psほどMDを行い、構造を緩和させ平衡化させる。その後、10 ps毎に構造を選び、それらを初期構造として昇温させ高温シミュレーションを行った。変性過程を加速して見るため、温度は、400 K、500 K、600 K、700 K、800 K、1000 Kを用いて違いを調べた。特に700 Kでは現時点で15個の独立な変性シミュレーションを行っており、それぞれで異なる変性過程が見いだされるかどうかを調べた。

一方、残基置換体に対しても昨年同様、水分子はあらわに加えないシミュレーションを行った。電荷の影響を小さくするため前年同様、誘電率 $\epsilon = 4r$ を採用した。

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300 Kでの600 ps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300 Kから500 Kに昇温する75 ps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)

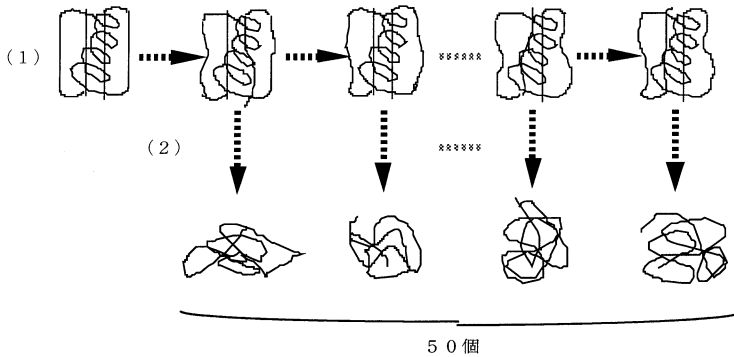
(1) 300 Kにおけるシミュレーション (600 ps)

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)

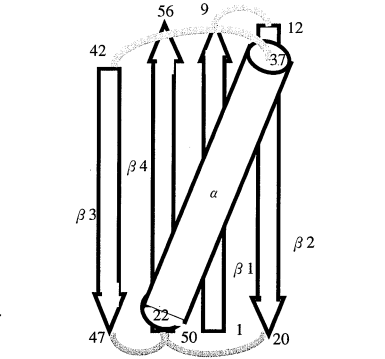
(2) 500 Kにおける50本のシミュレーション (各75 ps)

初期構造： (1) で得られた構造のうち300～375psまでのものを1.5ps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：1.2 Å (ただし残基ごと)  
 また(1)、(2)について 時間刻み幅：0.75 fs



シミュレーションのイメージ

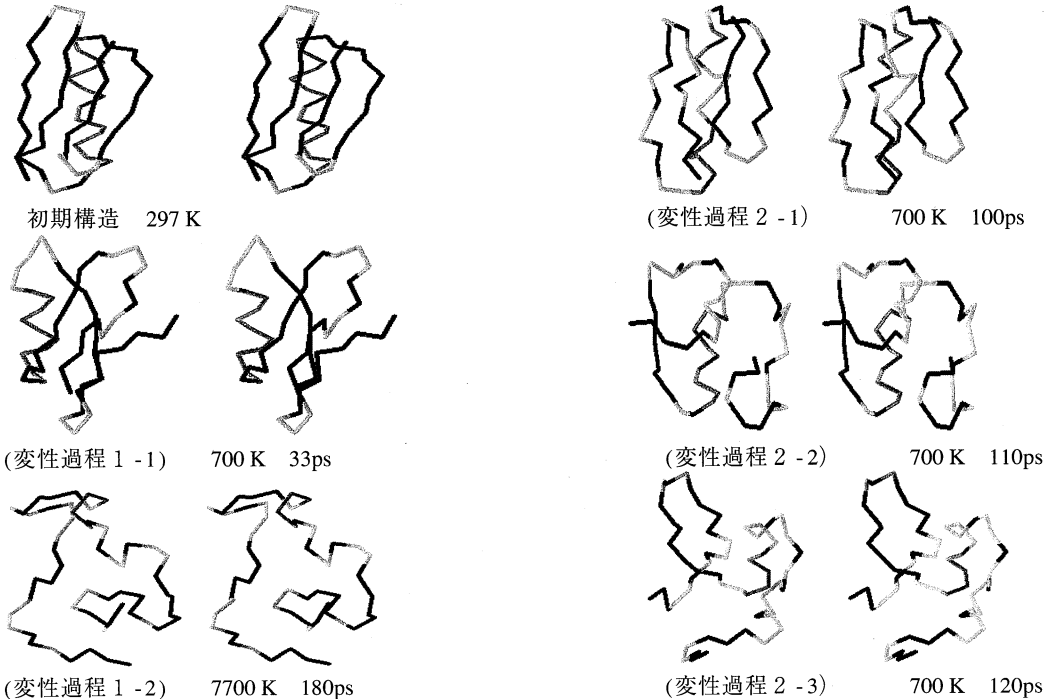


Protein G (のB1ドメイン) の模式図

### 3. 研究結果

#### ○ 水分子中のシミュレーション

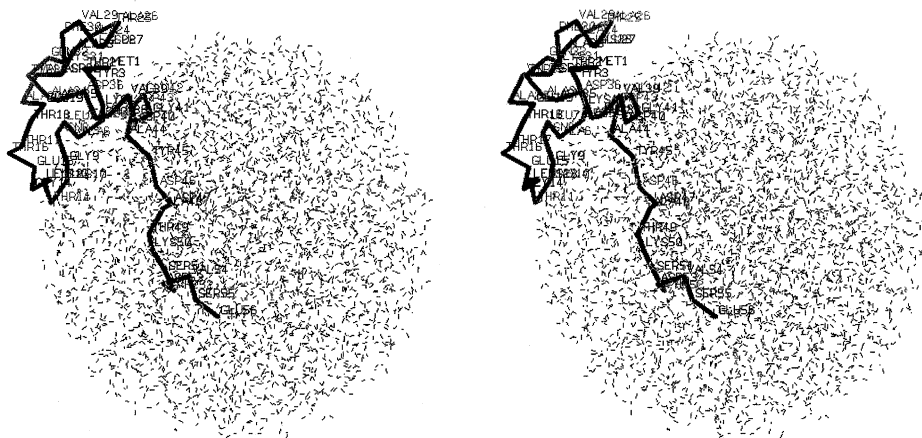
相互作用のカットオフをしない場合、常温での平衡シミュレーション過程での主鎖のRMSDの変化は2Å程度であり、2次構造もほぼ保たれていた。主鎖を重ね合わせて表示するとほとんど重なることも確認した。700 Kで15個の独立な変性シミュレーションを行った結果は、それぞれで異なる変性過程が見いだされた。ただ壊れ方には共通性も見られ、ヘリックス構造は真空中と同様、安定であった。



上に壊れ方の例を立体図で示す。初期構造の違いは僅かでも個々の壊れ方は異なる。例えば変性過程1は33psで既にかかなり構造が失われ大きく広がっているが、変性過程2はかなりコンパクトな構造を長時間保っており、

変性過程の多様性が確認できた。上に示すように比較的短い時間範囲に集中して壊れて行くのはDaggettらの報告と同じだが、平均化すると緩和的な過程を示した。現在もシミュレーションの途中であり統計的な解析は実行中であるが、複数の緩和過程が存在していることは真空中と同じであることを確認した。いずれの場合もヘリックス構造は最後までかなり安定に保たれており、N末端とC末端が近くに来やすい傾向が見えるが、これは他の変性シミュレーションでも共通の傾向であった。どれも下がN上がC末端になるように表示してある。

また少数の例外的な場合には下の図のように水の球殻から分子がはみ出してしまうこともあったが、その場合には本来ヘリックスで無い部分がヘリックスになり、真空中ではコンパクトに成りやすく、そのためには2次構造、特に局所的な相互作用で生じるヘリックスが再形成され易いことが再び確認できた。



溶媒球殻から飛び出した部分におけるヘリックス形成の例、主鎖の濃い部分がヘリックス構造。

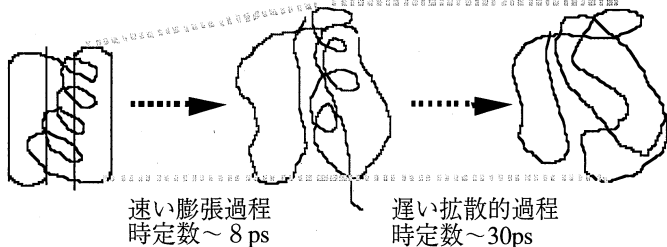
○ Protein Gの非水環境における変性における2つの緩和過程

Protein Gの変性の構造のダイナミクスについて、今回も75psまでに2つの過程が存在するということが確認できた。1つめの過程は、0psから20~30ps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500K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8ps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30ps程度で増加していく。この増加は、広がりか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。

<2つの過程>

速い緩和過程：Rg、ASAは500K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。1



○ 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0ps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、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。

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>

今回、水分子をあわらに入れて多くの変性シミュレーションを行ったところ、やはり初期条件の僅かな違いでその後の変性過程が大きく異なることが確認できた。また分子の広がり、非水環境よりも大きくなることから水分子による分散力的な相互作用によって変性状態を安定化されることが支持された。そして様々な壊れ方をするにも関わらず、壊れやすい部分とそうでない部分が存在し、ヘリックス部分は安定であることも再び確かめられた。さらに興味深いことに変性過程の途中で水の球から一部分飛び出した少数の例があり、その部分が偶然ヘリックス構造に巻いて再び壊れる過程も見いだされた。元々はベータシート構造が安定な領域であっても、局所的な相互作用で安定化されているヘリックス構造は容易に形成されることを示している。水の球の内部でも同じように部分的なヘリックス構造の形成が見いだされた。このように変性過程でベータ構造が崩壊しヘリックス構造が形成されることは構造形成の中間体としてコンパクトな2次構造の形成が見られるというGotoらの報告と整合的である。現在、シミュレーションのトラジェクトリから、変性中間体が同定でき、そこから残基置換実験と相補的なS値を計算できるか試しているところである。さらなるトラジェクトリの集積によってより普遍的な現象が見いだせることを期待している。

今回、残基置換体に対しても非水環境で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。残基置換によって結果が変わらないことは、この現象の普遍性を支持するものであり、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。残基置換の影響に関してははまだ有意な差であるかどうか明確でないので更に検討中である。

#### <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)
- 3)V.Daggett and M.Levitt J.Mol.Biol 232,600(1993)
- 4)A.Li,and V.Daggett J.Mol.Biol 275, 677(1998)

#### 4. 発表・出版実績または予定

##### 学会発表

T. Takahashi, A. Tanaka, J. Sugiura, K. Nagayama (1998.3) Study of unfolding process of a protein. through 50 MD simulations. 53rd Annual Meeting of the Physical Society of Japan (Narashino)

T. Takahashi, K. Nagayama (1998.12) Unfolding MD simulations of protein. G B1 domain. 5th Workshop "Principles of Protein Architecture" (Tokoyo)

##### Papers & Proceedings

N. Takano, T. Takahashi, and K. Nagayama, "Helix-coil transition and 1/f fluctuation in a polypeptide", *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 5691-5694.

T. Takahashi, A. Tanaka, J. Sugiura and K. Nagayama, (1998) Study of unfolding process of a protein through 50 molecular dynamics simulations. Abstracts of the Physical Society of Japan 53 (1) 739-739

T. Takahashi, K. Nagayama (1998) Unfolding MD simulations of protein. G B1 domain. Abstracts of 5th Workshop Principles of Protein Architecture: 75-75

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1999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347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. Comparison between Calculated and Measured Photoemission Spectra of  $C_{60}$  Thin Films  
S. HASEGAWA, T. MIYAMAE, K. YAKUSHI, H. INOKUCHI, K. SEKI and N. UENO /  
J. of Elect. Spectro. and Relat. Phenom. 88-91(1998)891-895
2. Origin of the Photoemission Intensity Oscillation of  $C_{60}$   
Shinji HASEGAWA, Takayuki MIYAMAE, Kyuya YAKUSHI, Hiroo INOKUCHI, Kazuhiko SEKI and Nobuo UENO /  
Phys. Rev. B 58 (1998) 4927-4933
3. Geometrical Difference and Electron Configuration of Lantern-Type  $Rh_2^{4+}$  and  $Rh_2^{5+}$  Complexes: X-ray Structural and DFT Study  
Takashi KAWAMURA, Minobu MAEDA, Makoto MIYAMOTO, Hiroshi USAMI, Kaori IMAEDA and Masahiro EBIHARA /  
J. Am. Chem. Soc., 120 No.32 (1998) 8136-8142
4. A Quantum Chemical Study on the Model Clusters of the Cuprate Superconductors  
Jiro TANAKA and Chizuko TANAKA /  
J. Phys. Chem. Solids. 59 (1998) 1861-1863



5. Structural Studies of Hydrogen-bonded Peptides and Polypeptides by Solid-state NMR  
N. ASAKAWA, T. KAMEDA, S. KUROKI, H. KUROSU, S. ANDO, I. ANDO and A. SHOJI /  
Annual Reports on NMR Spectroscopy 35 (1998)55-137
6. A New Simulated Annealing Method Combined with a Polarizable Continuum Model Based on the Boundary Element Method  
Tutomu YAMANE, Yoshio INOUE and Minoru SAKURAI /  
Chem. Phys. Lett., 291 (1998) 137-142
7. Physical Origin of the Opsin Shift of Bacteriorhodopsin. Comprehensive Analysis Based on Medium Effect Theory of Absorption Spectra  
Hirohiko HOUJOU, Yoshio INOUE and Minoru SAKURAI /  
J. Am. Chem. Soc., 120 No.18 (1998) 4459-4470
8. Effects of the Protein Electrostatic Environment on the Absorption Maximum of Bacteriorhodopsin  
H. HOUJOU, K. KOYAMA, M. WADA, K. SAMESHIMA, Y. INOUE and M. SAKURAI / Chem. Phys. Lett., 294 (1998) 162-166
9. Molecular Dynamics Simulation of Water between Hydrophobic Surfaces. Implication for the Long-Range Hydrophobic Force  
M. SAKURAI, H. TAMAGAWA, K. ARIGA, T. KUNITAKE and Y. INOUE /  
Chem. Phys. Lett., 289 (1998) 567-571
10. Structural Study of Acidic Phospholipid-Basic Homopolypeptide Complexes by <sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C Solid-State NMR Chemical Shifts  
Daisuke SATO, Naoki ASAKAWA, Minoru SAKURAI and Yoshio INOUE /  
J. Phys. Chem., B 102 (1998) 3073-3076
11. Extensive Studies on  $\pi$ -Stacking of Poly(3-alkylthiophene-2,5-diyl)s and Poly(4-alkylthiazole-2,5-diyl)s by Optical Spectroscopy, NMR Analysis, Light Scattering Analysis, and X-ray Crystallography  
Takakazu YAMAMOTO, Dharma KOMARUDIN, Minoru ARAI, Bang-Lin Lee, Hajime SUGANUMA, Naoki ASAKAWA, Yoshio INOUE, Kenji

- KUBOTA, Shintaro SASAKI, Takashi FUKUDA and Hiro MATSUDA /  
J. Am. Chem. Soc., 120 (1998) 2047-2058
12. 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. Jp., 66 No.12 (1997) 3710-3713
13. Optimized Ultrasoft Pseudopotentials  
Takeo Fujiwara and Takeo HOSHI / J. Phys. Soc. Jpn., 66 No.6 (1997) 1723
14. Multiple LMTO Method and Down Folding  
Shoji KOBAYASHI and Takeo FUJIWARA /  
Phys. Rev., B 55 No.12 (1997) 7445-7453
15. Fermi Surfaces and Anomalous Transport in Quasicrystals  
S. ROCHE and T. FUJIWARA /  
Phys. Rev., B 58 No.17 (1998) 11338-11344
16. Towards Selfconsistent LDA Order-N Method Using Real-Space Scheme and  
Ultrasoft Pseudopotential  
Takeo FUJIWARA and Takeo HOSHI /  
Proceedings of the Second Symposium on Atomic-scale Surface and  
Interface Dynamics (1998) Feb.26-27
17. Spin and Orbital Ordering of  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  from LSDA + U Calculations  
Takeo FUJIWARA and Michael KOROTIN /  
Phys. Rev. B (1998)
18. Towards Large-Scale Fully-Selfconsistent LDA-Electronic Structure  
Calculations (Order-N Method)  
T. HOSHI and T. FUJIWARA / International Symposium on Physics of  
Complex Liquids
19. Photocyclization Paths of Butadiene, An ab Initio MO Study

- Shogo SAKAI / Chem. Phys. Lett., 287 (1998) 263-269
20. Ab Initio Molecular Orbital Studies of Reaction Mechanisms and Role of Cocatalysis of Ziegler-Natta Polymerization  
Shogo SAKAI / Phys. Chem., 6 (1997) 235-252
21. Theoretical Model for the Reaction Mechanisms of Singlet Carbene Analogs Into Unsaturated Hydrocarbon and the Origin of the Activation Barrier  
Shogo SAKAI / Int. J. Quant. Chem., 70 (1998) 291-302
22. Ab Initio Molecular Dynamics Simulations on the Hydrolysis of Methyl Chloride with Explicit Consideration of Three Water Molecules  
Misako AIDA, Hiroshi YAMATAKA and Michel DUPUIS /  
Chem. Phys. Lett., 292 (1998) 474-480
23. Theoretical Study on Carbocation Formation Reactions. Resonance Demands and Transition Structures  
Masaki MISHIMA and Hiroshi YAMATAKA /  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 71 (1998) 2427-2432
24. Electron-Phonon Coupling in the One-Dimensional Crystals of Negatively Charged [18] Annulene  
Kazunari YOSHIZAWA and Takashi KATO /  
J. Chem. Phys., 109 No.19 (1998) 8514-8520
25. Jahn-Teller Effects in the Coronene Anions and Cations  
Takashi KATO Kazunari YOSHIZAWA and Tokio YAMABE /  
J. Chem. Phys., 110 No.1 (1999) 249-255
26. Vibronic Interactions in Silicon Polyhedra of the Si<sub>46</sub> Clathrate Compound  
Kazunari YOSHIZAWA, Takashi KATO, Masamitsu TACHIBANA and Tokio YAMABE / J. Phys. Chem. A 102 No.49 (1998) 10112-10119
27. Reaction Pathway for the Direct Benzene Hydroxylation by Iron-Oxo Species  
Kazunari YOSHIZAWA, Yoshihito SHIOTA and Tokio YAMABE /

J. Am. Chem. Soc., 121 No.1 (1999) 147-153

28. Photo-Induced Bond Breaking in the S<sub>8</sub> Ring: and *ab initio* Molecular-Dynamics Simulation  
Fuyuki SHIMOJO, Kozo HOSHINO and Y. ZEMPO /  
J. Phys. Condens Matter 10 No.11 (1998) L177-L182
29. The Photo-Induced Structural Change in a Se Chain and a Se<sub>8</sub> Ring:  
An *ab initio* Molecular-Dynamics Simulation  
Hoshino K. Shimojo F. and Nishida T. / J. Phys. Soc. Jpn., 68 No.6 (1999)
30. The semiconductor-Metal Transition in Fluid Selenium: and an *ab initio* Molecular-Dynamics Simulation  
Fuyuki SHIMOJO, Kozo HOSHINO, Mitsuo WATABE and Y. ZEMPO /  
J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 1199-1210
31. The Semiconductor-Metal Transition in Fluid Selenium Studied by First-Principles Molecular-Dynamics Simulation  
Kozo HOSHINO and Fuyuki SHIMOJO /  
J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 11429-11438
32. Atomic Structure and Charge Transfer in Liquid Rb-Te Mixtures:  
An *ab initio* Molecular-Dynamics Simulation  
Fuyuki SHIMOJO, Kozo HOSHINO and Y. ZEMPO /  
Phys. Rev., B 59 No.5 (1999) 3514-3520
33. The Microscopic Mechanism of the Semiconductor-Metal Transition in Liquid Arsenic Triselenide  
Fuyuki SHIMOJO, Shuji MUNEJIRI, Kozo HOSHINO and Y. ZEMPO /  
J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999) L153-L158
34. Quantum Reaction Dynamics of Heavy-Light-Heavy Systems: Reduction of the Number of Potential Curves and Transition at Avoided Crossings  
Katsuyuki NOBUSADA, Oleg I. TOLSTIKHIN and Hiroki NAKMURA /  
J. Phys. Chem. A 102 (1998) 9445-9453

35. Quantum Reaction Dynamics of  $\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$ : Vibrationally Non-Adiabatic Reactions  
Katsuyuki NOBUSADA, Oleg I. TOLSTIKHIN and Hiroki NAKAMURA /  
J. Mol. Struct., (THEOCHEM) 461-462 (1999) 137-144
36. Chemical Reaction Dynamics and Potential Ridge: Beyond the Transition State  
H. NAKAMURA / The Transition State - A Theoretical Approach; edited by  
T. FUENO Kohdansha and John Wiley & Sons, (1999) 193-215
37. Quantum Reaction Dynamics of an Asymmetric Exoergic Heavy-Light-Heavy System:  $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{HCl} + \text{Br}$   
Gennady V. Mil'nikov, Oleg I. Tolstikhin, Katsuyuki NOBUSADA and  
Hiroki NAKAMURA / Phys. Chem. Chem. Phys., (1999) 1 1159-1163
38. Semiclassical Treatment of Resonances in the Collinear  $\text{O} + \text{HO}$  Exchange Reaction  
Gennady V. MIL'NIKOV, Chaoyuan ZHU, Hiroki NAKAMURA and  
Vladimir I. OSHEROV / Chem. Phys. Lett., 293 (1998) 448-454
39. Improvement of the Adiabatic Phase Integral for the Landau-Zener-Type Curve Crossing  
Chaoyuan ZHU and Hiroki NAKAMURA /  
J. Chem. Phys., 109 No.11 (1998) 4689-4690
40. Patterns of Time Propagation on the Grid of Potential Curves  
Valentin N. OSTROVSKY and Hiroki NAKAMURA /  
Phys. Rev., A 58 No.6 (1998) 4293-4299
41. Control of Time-Dependent Nonadiabatic Processes by an External Field  
Yoshiaki TERANISHI and Hiroki NAKAMURA /  
Phys. Rev. Lett., 81 No.10 (1998) 2032-2035
42. Siegert Pseudostate Formulation of scattering Theory: One-Channel Case  
Oleg I. TOLSTIKHIN, Valentin N. OSTROVSKY and Hiroki NAKAMURA /  
Phys. Rev., A 58 No.3 (1998) 2077-2096

- 43.Characteristics and Dynamics of Superexcited States of Diatomic Molecules  
Miyabi HIYAMA and Hiroki NAKAMURA / Structure and Dynamics of  
Electronic Excited States edited by J. Laane, H. TAKAHASHI and A.  
BANDRAUK Springer-Verlag (1999) 296-315
- 44.Ion Dynamics in Pure and Mixed Alkali Glasses-Separation of the Spatial  
and Temporal Aspects-  
Junko HABASAKI, Isao OKADA and Yasuaki HIWATARI /  
J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.6 (1998) 2012-2017
- 45.Loosening of the Structure in a Mixed Alkali Glass  
Junko HABASAKI, Yasuaki HIWATARI / Phys. Rev., E 58 No.4(1998) 5111
- 46.Slow and Fast (Levy Flight) Dynamics in Alkali Metasilicate Glasses  
J. HABASAKI and Y. HIWATARI / Tohwa International Symposium  
"Slow Dynamics in Complex Systems", preceedingd, AIP, p563-564(1999)
- 47.Theoretical Studies on  $\pi$ -Complex Formation of Organocopper Compounds  
with Acetylene. The Origin of Nucleophilicity of Organocuprates  
Seiji MORI and Eiichi NAKAMURA /  
J. Mol. Struct.(Theochem) 461-462 (1999) 167-175
- 48.Theoretical Studies on Cyclopropanation Reaction with Lithium and Zinc  
Carbenoids  
Atsushi HIRAI, Masaharu NAKAMURA and Eiichi NAKAMURA /  
Chemistry Letters (1998) 927-928
- 49.Theoretical Studies on Lewis Acid Acceleration in Simmons-Smith Reaction  
Eiichi NAKAMURA, Atsushi HIRAI and Masaharu NAKAMURA /  
J. Am. Chem. Soc., 120 No.23 (1998) 5844-5845
- 50.Theoretical Studies on  $S_N2$ -Reaction of MeBr with  $Me_2CuLi-LiCl$ . Solvent  
and Cluster Effects on Oxidative Addition/Reductive Elimination Pathway  
Eiichi NAKAMURA, Seiji MORI and Keiji MOROKUMA /  
J. Am. Chem. Soc., 120 No.32 (1998) 8273-8274

51. Olefin Carbometalation with (Alkoxy) Allylic Lithium and Zinc Reagents. Four-Centered vs Six-Centered Mechanism of Allylmetalation Reaction  
Katsumi KUBOTA, Seiji MORI, Masaharu NAKAMURA and Eiichi NAKAMURA / J. Am. Chem. Soc., 120 No.51 (1998) 13334-13341
52. Single Impurity Anderson Model with Coulomb Repulsion between Conduction Electrons on the Nearest-Neighbour Ligand Orbital  
Ryu TAKAYAMA and Osamu SAKAI /  
J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.6 (1998) 1844-1847
53. Theory of Multipolar Excitations in CeB<sub>6</sub>  
Peter THALMEIER, Ryousuke SHIINA, Hiroyuki SHIBA and Osamu SAKAI / J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.7 (1998) 2363-2371
54. Numerical Renormalization Group Study of Non-Fermi-Liquid State on Dilute Uranium Systems  
Yukihoro SHIMIZU, Osamu SAKAI and Shunya SUZUKI /  
J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.7 (1998) 2395-2407
55. Kondo Effect in Single Quantum Dot Systems - Study with Numerical Renormalization Group Method -  
Wataru IZUMIDA, Osamu SAKAI and Yukihiro SHIMIZU /  
J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.7 (1998) 2444-2454
56. Observation of Two Low-Energy Responses in Upd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> -Interaction of Magnetism and Superconductivity?  
N. SATO, N. ASO, B. ROESSLI, G. H. LANDER, T. KOMATSUBARA, Y. ENDOH and O. SAKAI / J. Allo. Comp., 271-273 (1998) 433-436
57. High-Resolution Angle-Resolved Photoemission Study of LaSb  
H. KUMIGASHIRA, Hyeong-Do KIM, T. ITO, A. ASHIHARA, T. TAKAHASHI, T. SUZUKI, M. NISHIMURA, O. SAKAI, Y. KANETA and H. HARIMA / Phys. Rev., B 58 No.12 (1998) 7675-7680
58. Study on Non-Fermi-Liquid Properties  
Osamu SAKAI / Physics of Strongly Correlated Electron Systems JJAP

Series 11 pp.141-144

59. Numerical Renormalization Group Study on the Non-Fermi-Liquid Behavior of Impurity Anderson Model with Non-Kramers Doublet State  
Osamu SAKAI, Yukihiro SHIMIZU and Shunya SUZUKI /  
Phys. Str. Corr. Elect. Syst., JJAP Series 11 pp.148-150
60. Antiferro-Quadrupolar Ordering and Field-Induced Multipoles in  $f$ -Electron Systems: CeB<sub>6</sub> and TmTe  
Ryousuke SHIINA, Hiroyuki SHIBA and Osamu SAKAI /  
Physics of Strongly Correlated Electron Systems JJAP Series 11 pp176-178
61. Kondo Effect in Electron Tunneling Through Quantum Dots  
Osamu SAKAI, Wataru IZUMIDA and Shunya SUZUKI /  
Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Physical Fields: Quantum Phenomena in Advanced Materials at High Magnetic Fields, March 9-11, 1999, Tsukuba, Japan ed. 143-146
62. Importance of Substituent Intramolecular Charge-Transfer Effect on the Molecular Conformation of Diphenyl Ethers  
Bunji UNO, Takuya IWAMOTO and Noriko OKUMURA /  
J. Org. Chem. 63 (1998) 9794-9800
63. Molecular Scientific Approach in Electroorganic Chemistry  
Bunji UNO and Noriko OKUMURA /  
Recent Res. Devel. in Pure & Applied Chem., 2 (1998) 83-99
64. Effects of Hydration on the Structure, Vibrational Wavenumbers, Vibrational Force Field and Resonance Raman Intensities of *N*-Methylacetamide  
Hajime TORII, Tomoaki TATSUMI and Mitsuo TASUMI /  
J. Raman Spectrosc. 29 (1998) 537-546
65. The Non-Coincidence Effect in Highly Diluted Acetone-CCl<sub>4</sub> Binary Mixtures II. Experimental, Theoretical and Monte Carlo Simulation Results  
H. TORII, M. MUSSO, M. G. GIORGINI and G. DOGE /



Mol. Phys., 94 No.5 (1998) 821-828

66. Intermolecular Hydrogen Bonding and Low-Wave-Number Vibrational Spectra of Formamide. *N*-Methylformamide, and *N*-Methylacetamide in the Liquid State  
Hajime TORII and Mitsuo TASUMI / Int. J. Quant. Chem., 70 (1998) 241
67. Raman Intensities Induced by Electrostatic Intermolecular Interaction and Related Nonlinear Optical Properties of a Conjugated  $\pi$ -Electron System: A Theoretical Study  
Hajime TORII, Kazuhiko FURUYA and Mitsuo TASUMI / J. Phys. Chem., A 102 No.43 (1998) 8422-8425
68. Alloying Effects on the Electronic Structure of ZrMn<sub>2</sub> Intermetallic Hydride  
T. MATSUMURA, H. YUKAWA and M. MORINAGA / J. Alloys and Compounds, 279 (1998) 192-200
69. Alloying Effects on the Electronic Structures of VH<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>H  
T. MATSUMURA, H. YUKAWA and M. MORINAGA / J. Alloys and Compounds, 284 (1999) 82-88
70. Electronic Structures of Hydrogen Storage Compound, TiFe  
Hiroshi YUKAWA, Yoshihiro TAKAHASHI and Masahiko MORINAGA / Computational Materials Science 14 (1999) 291-294
71. Electronic Structures of Hydrogen in Perovskite-Type Oxide, SrTiO<sub>3</sub>  
H. YUKAWA, K. NAKATSUKA and M. MORINAGA / Solid State Ionics 116 (1999) 89-98
72. Synthesis, Structure, and Physical Properties of Tetraalkylammonium Bis (5,6-dihydro-1,4-dithiin-2,3-diselenolato) Nickelate, (R<sub>4</sub>N)[Ni(ddd<sub>s</sub>)<sub>2</sub>] (R=Me, Et, and *n*Bu), and Neutral Complex [Ni(ddd<sub>s</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>  
Hideki FUJIWARA, Emiko OJIMA, Hayao KOBAYASHI, Thierry COURCET, Isabelle MALFANT and Patrik CASSOUX / Eur. J. Inorg. Chem., (1998) 1631-1639

73. Temperature-Composition Phase Diagram of the Organic Alloys,  $\lambda$ -BETS<sub>2</sub> (Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)Cl<sub>4</sub>, with Mixed Magnetic and Non-Magnetic Anions  
Akane SATO, Emiko OJIMA, Hiroki AKUTSU, Hayao KOBAYASHI, Akiko KOBAYASHI and Patrick CASSOUX / Chem. Lett., (1998) 673-674
74. The High-Fluence Effect on the Lateral Spread of Ions within a Masked Target  
S. T. NAKAGAWA / Mat. Chem. Phys., 54 (1998) 28-32
75. The Microwave Spectrum of *n*-Butyraldehyde Oxime  
Nobuhiko KUZE, Emiko SUZUKI, Michiru SIRATANI, Takeshi AMAKO, Tatsuhiro OKUDA, Gouta KONDO, Toshiaki KURIYAMA, Midori MATSUBAYASHI, Takeshi SAKAIZUMI and Osamu OHASHI / J. Mol. Spectrosc., 191 1 (1998)
76. Generation, Microwave Spectrum, and *Ab Initio* MO Calculation of *trans*-1-Nitrosopropene, CH<sub>3</sub>CH=CH-NO(*syn* form)  
Takeshi SAKAIZUMI, Hideki TANAKA, Kouji HIRANO, Nobuhiko KUZE and Osamu OHASHI / J. Mol. Spectrosc., 194 (1999) 79-86
77. Microwave Spectrum of Dichloroacetaldehyde Oxime  
Tsuyoshi USAMI, Nobuhiko KUZE, Takeshi SAKAIZUMI and Osamu OHASHI / J. Mol. Struct., 479 (1999) 103-110
78. Reaction Mechanism of Water Exchange on di- and Trivalent Cations of the First Transition Series and Structural Stability of Seven-Coordinate Species  
Yuko TSUTSUI, Hiroaki WASADA and Shigenobu FUNAHASHI / J. Mol. Struct., (Theochem) 461-462 (1999) 379-390
79. The Structural Stability of Seven-Coordinate Divalent Cations in the First Transition Series Relevant to the Water-Exchange Reaction Mechanism  
Yuko TSUTSUI, Hiroaki WASADA and Shigenobu FUNAHASHI / Bull. Chem. Soc. Jpn., 71 (1998) 1771-1779
80. Monte Carlo Simulation of Solubilities of Naphthalene, Phenanthrene, and

Anthracene in Supercritical Fluids

Yoshio IWAI, Hirohisa UCHIDA, Yasuhiko ARAI and Yasuhiko MORI /  
Fluid Phase Equilibria 144 (1998) 233-244

81. Diffusion Coefficients of Aromatic Compounds in Supercritical Carbon Dioxide Using Molecular Dynamics Simulation

Hidenori HIGASHI, Yoshio IWAI, Hirohisa UCHIDA and Yasuhiko ARAI /  
Journal of Supercritical Fluids 13 (1998) 93-97

82. First-Principles Molecular-Dynamics Simulation of Proton Diffusion in Perovskite Oxides

F. SHIMOJO, K. HOSHINO and H. OKAZAKI /  
Solid State Ionics 113-115 (1998) 319-323

83. Stable Positions and Probable Migration Paths of a Proton in Y-Doped SrCeO<sub>3</sub>: an ab initio Molecular-Dynamics Simulation

Fuyuki SHIMOJO, Kozo HOSHINO and Hideo OKAZAKI /  
J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.6 (1998) 2008-2011

84. An Electron Momentum Spectroscopy Study of  $\pi$  Orbitals of Norbornadiene and 1,4-Cyclohexadiene: Evidence for Through-Space and Through-Bond Interactions

Masahiko TAKAHASHI, Ryuji OGINO and Yasuo UDAGAWA /  
Chem. Phys. Lett., 288 (1998) 714-718

85. Outer Valence Electronic Structure of Pyrrole Studied by Electron Momentum Spectroscopy

Masahiko TAKAHASHI, Ryuji OGINO and Yasuo UDAGAWA /  
Chem. Phys. Lett., 288 (1998) 821-827

86. Structural Study of Methyl Acrylate in a Nematic Liquid Crystal by <sup>1</sup>H NMR with <sup>13</sup>C Satellites

Hiroshi TAKEUCHI, Ryosuke WATANABE, Jun-ichiro ENMI, Toru EGAWA and Shigehiro KONAKA / Struct. Chem., 9 No.1 (1998) 33

87. 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
- 88.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
- 89.Inductive and Steric Effects on the Gas-Phase Structure of *tert*-butyl  
Formate. Electron Diffraction and Theoretical Investigations  
Hiroshi TAKEUCHI, Tomohiro MATSUOKA, Takemasa TSUJI, Hiroyuki  
TAKASHIMA, Masaki ITO and Shigehiro KONAKA /  
J. Mol. Struct., 471 (1998) 275-281
- 90.Molecular Structure and Conformation of Methyl Methacrylate Determined  
by Gas Electron Diffraction  
Takemasa TSUJI, Harumasa ITO, Hiroshi TAKEUCHI and Shigehiro  
KONAKA / J. Mol. Struct., 475 (1998) 55-63
- 91.Structural Conformational Study of Methyl 3-Chlorobenzoate by Gas Phase  
Electron Diffraction Combined with ab initio Calculations  
Hiroyuki TAKASHIMA, Kazumori ENDO, Masaki ITO, Hiroshi  
TAKEUCHI, Toru EGAWA and Shigehiro KONAKA /  
J. Mol. Struct., 478 (1998) 13-22
- 92.Gas-Phase Molecular Structure of MBBA (4-Methoxybenzylidene-4' -*n*-  
Butylaniline), a Mesogen, by Electron Diffraction Combined with ab initio  
Calculations  
Nobuhiko KUZE, Hideo FUJIWARA, Hiroshi TAKEUCHI, Toru Egawa  
and Shigehiro KONAKA / J. Phys. Chem., A 103 No.16 (1999) 3054-3061
- 93.Photoabsorption and Photofragmentation Studies of Acetyloxy Iodide  
Anion CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>I

- Morihisa SAEKI, Lei ZHU, Tatsuya TSUKUDA, Suehiro IWATA and Takashi NAGATA / Chem. Phys. Lett., 280 (1997) 348-352
- 94..Formation of  $N_3O_3^-$  Anion in  $(NO)_n^-$ : Photoelectron Spectroscopy and ab initio Calculations  
Tatsuya TSUKUDA, Morihisa SAEKI, Lei ZHU and Takashi NAGATA / Chem. Phys. Lett., 295 (1998) 416-422
- 95.Reaction of Negatively-Charged Clusters of Carbon Dioxide with  $CH_3I$ : Formation of Novel Molecular Anion  $CH_3CO_2^-$   
Tatsuya TSUKUDA, Morihisa SAEKI, Suehiro IWATA and Takashi NAGATA / J. Phys. Chem., A 101 No.28 (1997) 5103-5110
- 96.Density Functional Study of the Conformations and Vibrations of 1,2-Dimethoxyethane  
Hiroshi YOSHIDA and Hiroatsu MATSUURA / J. Phys. Chem., A 102 (1998) 2691-2699
- 97.MOLDA for Java - A Platform-Independent Molecular Modeling and Molecular Graphics Program Written in the Java Language  
Hiroshi YOSHIDA and Hiroatsu MATSUURA / J. Chem. Software, 4 No.3 (1998) 81-88
- 98.Vibrational Spectroscopic and ab initio Studies on Conformations of the Chemical Species in a Reaction of Aqueous 2-(*N,N*-Dimethylamino) Ethanol Solutions with Carbon Dioxide. Importance of Strong  $NH^+ \cdots O$  Hydrogen Bonding  
Keiichi OHNO, Hisashi MATSUMOTO, Hiroshi YOSHIDA, Hiroatsu MATSUURA, Toru IWAKI and Taiichiro SUDA / J. Phys. Chem., A 102 No.41 (1998) 8056-8062
- 99.Protein Electron Transfer Reorganization Energy Spectrum from Normal Mode Analysis. 1. Theory  
Gautam BASU, Akio KITAO, Atsuo KUKI and Nobuhiro GO / J. Phys. Chem., B 102 No.11 (1998) 2076-2084

100. Protein Electron Transfer Reorganization Energy Spectrum from Normal Mode Analysis. 2. Application to Ru-Modified Cytochrome *c*  
Gautum BASU, Akio KITAO, Atsuo KUKI and Nobuhiro GO /  
J. Phys. Chem., B 102 No.11 (1998) 2085-2094
101. Computational Analysis of Thermal Stability: Effect of Ile → Val Mutations in Human Lysozyme  
Yuji SUGITA, Akio KITAO and Nobuhiro GO /  
Folding & Design 3 No.3 (1998) 173-181
102. Energy Landscape of a Native Protein: Jumping-Among-Minima Model  
Akio KITAO, Steven HAYWARD and Nobuhiro GO /  
PROTEINS: Structure, Function, and Genetics 33 (1998) 496-517
103. Structural Motif of Phosphate-Binding Site Common to Various Protein Superfamilies: All-Against-All Structural Comparison of Protein-Mononucleotide Complexes  
Kengo KINOSHITA, Keishi SADANAMI, Akinori KIDERA and Nobuhiro GO / Protein Engineering 12 No.1 (1999) 11-14
104. Pressure Dependence of Protein Electron Transfer Reactions: Theory and Simulation  
Osamu MIYASHITA and Nobuhiro GO /  
J. Phys. Chem., B 103 No.3 (1999) 562-571
105. Symplectic Integrator for Molecular Dynamics of a Protein in Water  
Hisashi ISHIDA, Yoshinori NAGAI and Akinori KIDERA /  
Chem. Phys. Lett., 282 (1998) 115-120
106. Conformational Sampling of CDR-H3 in Antibodies by Multicanonical Molecular Dynamics Simulation  
Hiroki SHIRAI, Nobuyuki NAKAJIMA, Junichi HIGO, Akinori KIDERA and Haruki NAKAMURA / J. Mol. Biol., 278 (1998) 481-496
107. Structural and Functional Effect of Trp-62 → Gly and Asp-101 → Gly Substitutions on Substrate-Binding Modes of Mutant Hen Egg-White

Lysozymes

Katsumi MAENAKA, Masaki MATSUSHIMA, Gota KAWAI, Akinori KIDERA, Kimitsuna WATANABE, Ryota KUROKI and Izumi KUMAGAI / Biochem. J. 333 (1998) 71-75

108. Dynamic Structure of Subtilisin-Eglin c Complex Studied by Normal Mode Analysis

Hisashi ISHIDA, Yasumasa JOCHI and Akinori KIDERA / PROTEINS: Structure, Function, and Genetics 32 (1998) 324-333

109. Constant Temperature Molecular Dynamics of a Protein in Water by High-Order Decomposition of the Liouville Operator

Hisashi ISHIDA and Akinori KIDERA / J. Chem. Phys., 109 No.8 (1998) 3276-3284

110. The Structure of Bacteriorhodopsin at 3.0 Å Resolution Based on Electron Crystallography: Implication of the Charge Distribution

Kaoru MITSUOKA, Teruhisa HIRAI, Kazuyoshi MURATA, Atsuo MIYAZAWA, Akinori KIDERA, Yoshiaki KIMURA and Yoshinori FUJIYOSHI / J. Mol. Biol., 286 (1999) 861-882

111. Raison D'etre of Apparently Antiaromatic 1,2-Dithiin Derivatives in Nature

T. ISHIDA and S. Oe, J. AIHARA / J. Mol. Struct., (Theochem) 461-462 (1999) 553-559

112. Force Analysis by Molecular Orbitals --- Partition of the Hellmann-Feynman Force into One-Electron Orbital Contributions

Toshimasa ISHIDA and Koichi OHNO / J. Mol. Struct., (Theochem) 461-462 (1999) 335-349

113. Monte Carlo Sampling Methods for Determining Potential Energy Surfaces Using Shepard Interpolation. The O(<sup>1</sup>D) + H<sub>2</sub> System

Toshimasa ISHIDA and George C. SCHATZ / Chem. Phys. Lett., 298 (1998) 285-292

114. Local Density of States on Rough Surfaces of d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-Wave Superconductors

- Y. TANUMA, Y. TANAKA, M. YAMASHIRO and S. KASHIWAYA /  
Phys. Rev., B 57 No.13 (1998) 7997-8008
- 115.Theory of Tunneling Conductance for Normal Metal/Insulator/Triplet  
Superconductor Junction  
Masashi YAMASHIRO, Yukio TANAKA, Yasunari TANUMA and Satoshi  
KASHIWAYA / J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.9 (1998) 3224-3233
- 116.Tunneling Conductance of a Normal Metal/Insulator/Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> Junction  
Masashi YAMASHIRO, Yukio TANAKA and Satoshi KASHIWAYA /  
J. Phys. Chem. Solids., 59 No.10-12 (1998) 2085-2087
- 117.Theory of Local Density of States of d<sub>x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub></sub>-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
- 118.Influences of Broken Time-Reversal Symmetry on the dc Josephson Effects  
in d-Wave Superconductors  
Yukio TANAKA and Satoshi KASHIWAYA / Phys. Rev., B58 No.6(1998)2948
- 119.Theory of the d.c. Josephson Effect in *s*-Wave/*p*-Wave/*s*-Wave Super-  
conductor Junction  
Masashi YAMASHIRO, Yukio TANAKA and Satoshi KASHIWAYA /  
J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.10 (1998) 3364-3367
- 120.Magnetic and Transport Properties of Mn Oxides Films  
J. INOUE / J. Phys. D:Appl. Phys., 31 (1998) 643-648
- 121.Perovskite Manganites as Spin-Charge-Orbital Coupled Systems  
J. INOUE / Phil. Trans. R. Soc.Lond. A 356 (1998) 1481-1491
- 122.Numerical Study of Magnetoresistance in Ferromagnetic Tunnel Junctions  
Hiroyoshi ITOH, Takao KUMAZAKI, Jun-ichiro INOUE and Sadamichi  
MAEKAWA / Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) 5554-5559



123. Tunnel Conductance in Strong Disordered Limit  
H. ITOH, J. INOUE, S. MAEKAWA and P. BRUNO /  
J. Magn. Soc. Japan 23 (1999) 52-54
124. Effect of Impurities on Tunnel Conductance in Finite Voltage and Temperature  
S. NONOYAMA, H. ITOH, A. OGURI, J. INOUE and P. BRUNO /  
J. Magn. Soc. Japan 23 (1999) 61-63
125. Effect of Randomness on Tunnel Conductance and Magnetoresistance in Ferromagnetic Tunnel Junctions  
Hiroyoshi ITOH, Akinori SHIBATA, Takao KUMAZAKI, Jun-ichiro INOUE and Sadamichi MAEKAWA / To be published in J. Phys. Soc. Jpn., 68 No.5
126. Electronic and Magnetic States in Doped LaCoO<sub>3</sub>  
K. TSUTSUI and J. INOUE / Phys. Rev., B 59 No.7 (1999) 4549-4552
127. A Voronoi Analysis of Lipid Area Fluctuation in a Bilayer  
Wataru SHINODA and Susumu OKAZAKI /  
J. Chem. Phys., 109 (1998) 1517
128. An Influence Functional Theory of Multiphonon Processes in Molecular Vibrational Energy Relaxation  
Motoyuki SHIGA and Susumu OKAZAKI /  
J. Chem. Phys., 109 No.9 (1998) 3542
129. A Molecular Dynamics Study of Sub- and Supercritical Water Using a Polarizable Potential Model  
Noriyuki YOSHI, Hiromi YOSHIE, Shinichi MIURA and Susumu OKAZAKI / J. Chem. Phys., 109 No.12 (1998) 4873
130. A Path Integral Centroid Molecular Dynamics Study of Nonsuperfluid Liquid Helium-4  
Shinichi MIURA, Susumu OKAZAKI and Kenichi KINUGAWA /  
J. Chem. Phys., 110 No.9 (1999) 4523

131. Molecular Dynamics Study on Electrostatic Properties of a Lipid Bilayer: Polarization, Electrostatic Potential, and the Effects on Structure and Dynamics of Water Near the Interface  
Wataru SHINODA, Masanori SHIMIZU and Susumu OKAZAKI /  
J. Phys. Chem., B 102 No.34 (1998) 6647
132. A Molecular Dynamics Study of the Vibrational Energy Relaxation of the Cyanide Ion in Aqueous Solution  
Motoyuki SHIGA and Susumu OKAZAKI / Chem. Phys. Lett., 292 (1998) 431
133. A Structural Study of Supercritical Xe, CO<sub>2</sub>, and CF<sub>3</sub>Cl by Neutron Scattering Measurements  
Ryo ISHII, Susumu OKAZAKI, Isao OKADA, Michihiro FURUSAKA, Noboru WATANABE, Masakatsu MISAWA and Toshiharu FUJUNAGA /  
Mol. Phys., 95 No.1 (1998) 43
134. Density Fluctuation and Hydrogen-Bonded Clusters in Supercritical Water  
A Molecular Dynamics Analysis Using a Polarizable Potential Model  
Noriyuki YOSHI, Shinichi MIURA and Susumu OKAZAKI /  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 72 (1999) 151
135. Molecular Dynamics Study of Structure of Clusters in Supercritical Lennard Jones Fluid  
Noriyuki YOSHII and Susumu OKAZAKI /  
Fluid Phase Equilibria 144 (1998) 225
136. Theoretical Study on Oxygen Exchange Accompanying Alkaline Hydrolysis of Esters and Amides. The Role of Water for the Exchange Reaction  
Kenzi HORI, Yuji HASHITANI, Yuji KAKU and Katsutoshi OHKUBO /  
J. Mol. Struct., (Theochem) 461-462 (1998) 589
137. Strategy for Designing New Li<sup>+</sup> ion Specific Receptors. A Combination of Theoretical Calculations and Experimental Techniques  
Kenzi HORI and Hiroshi TSUKUBE / J. Incl. Phenomena 32 (1998) 311
138. 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 No.10 (1997) 3081
139. Electronic Structure Near the Fermi Level and STM Images of Pd(110)c(4x2)-Benzene  
J. YOSHINOBU, M. KAWAI, I. IMAMURA, F. MARUMO, R. SUZUKI, H. OZAKI, M. AOKI, S. MASUDA, S. TANAKA, M. KAMADA and M. AIDA /  
J. Elect. Spectro. Relat. Phenomn., 88-91 (1998) 997
140. Ab Initio Molecular Dynamics Simulations on the Hydrolysis of Methyl Chloride with Explicit Consideration of Three Water Molecules  
Misako AIDA, Hiroshi YAMATAKA and Michel DUPUIS /  
Chem. Phys. Lett., 292 (1998) 474
141. Photochemical Proton Generation Mechanism in Poly-Methacrylate Resist Films  
Norihito OHMORI, Masayuki HATA, Tyuji HOSHINO and Minoru TSUDA /  
J. Photopolym. Sci., & Technol., 11 (1998) 395
142.  $S_B$  Step Growth Mechanism on the Reconstructed(001) Surfaces of Diamond Structure Crystals  
Masayuki HATA, Yukie MURAYAMA, Tadatsugu HOSHINO, Minoru TSUDA / Appl. Surf. Sci., 130-132 (1998) 689
143. Al Adatom Migration from the H-Terminated to the Bare Area on Si(111) Surfaces  
N. ENOMOTO, T. HOSHINO, M. HATA and M. TSUDA /  
Appl. Surf. Sci., 130-132 (1998) 237
144. Migration Process of an Al Adatom on the Si(111) Surface  
T. HOSHINO, K. OKANO, N. ENOMOTO, M. HATA and M. TSUDA /  
Surf. Sci., 423 (1999) 117
145. Al Adatom Migration on the Partly H-Terminated Si(111) Surface  
Tadatsugu HOSHINO, Nobuyuki ENOMOTO, Masayuki HATA and

- Minoru TSUDA / Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) 487
146. Critical Dimerization Strength of the Quarter-Filled  $t$ - $J$  Model  
Satoshi NISHIMOTO and Yukinori OHTA /  
J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.8 (1998) 2598
147.  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  as an Anisotropic  $t$ - $J$  Ladder at Quarter Filling  
Satoshi NISHIMOTO and Yukinori OHTA /  
J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.9 (1998) 2996
148. Optical Conductivity of the Trellis-Lattice  $t$ - $J$  Model: Charge Fluctuations in  $\text{NaV}_2\text{O}_5$   
Satoshi NISHIMOTO and Yukinori OHTA /  
J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.11 (1998) 3679
149. A Model Study of the Low-Energy Charge Dynamics of  $\text{NaV}_2\text{O}_5$   
Satoshi NISHIMOTO and Yukinori OHTA /  
J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.12 (1998) 4010
150. Ground-State Phase Diagram of the One-Dimensional Dimerized  $t$ - $J$  Model at Quarter Filling  
S. NISHIMOTO and Y. OHTA / Phys. Rev., B59 (1999) 4738
151. Excited States and Electron Transfer Mechanism in the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodospseudomonas viridis*: SAC-Cl Study  
H. NAKATSUJI, J. HASEGAWA and K. OHKAWA /  
Chem. Phys. Lett., 296 (1998) 499
152. Excited States of the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodospseudomonas viridis*: SAC-Cl Study  
J. HASEGAWA, K. OHKAWA and H. NAKATSUJI /  
J. Phys. Chem., B 102 No.50 (1998) 10410
153. Mechanism and Unidirectionality of the Electron Transfer in the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodospseudomonas viridis*: SAC-Cl Theoretical Study

- J. HASAGAWA and H. NAKATSUJI /  
J. Phys. Chem.,B 102No.50 (1998) 10420
- 154.Theoretical Study on the Ionized States of Ethylene by the SAC-CI (general-  
*R*) Method  
J. HASAGAWA, M. EHARA and H. NAKATSUJI /  
Chem. Phys., 230 (1998) 23
- 155.First-Principles Molecular Dynamics Study of CO Adsorption on the Si(001)  
Surface  
Y. IMAMURA, N. MATSUI, Y. MORIKAWA, M. HADA, T. KUBO, M.  
NISHIJIMA and H. NAKATSUJI / Chem. Phys. Lett., 287 (1998) 131
- 156.Force Concept for Predicting the Geometries of Molecules in an External  
Electric Field  
Yasushi HONDA and Hiroshi NAKATSUJI /  
Chem. Phys. Lett., 293 (1998) 230
- 157.Oxidation Mechanism of Propylene on an Ag Surface: Dipped Adcluster  
Model Study  
Zhen-Ming HU, Hiromi NAKAI and Hiroshi NAKATSUJI /  
Surf. Sci., 401 (1998) 371
- 158.Cluster Modeling of Metal Oxides: How to Cut out a Cluster?  
Xin LII, Xin XU, Nanqin WANG, Qianer ZHANG, Masahiro EHARA and  
Hiroshi NAKATSUJI / Chem. Phys. Lett., 291 (1998) 445
- 159.Cluster Modeling of Metal Oxides: the Influence of the Surrounding Point  
Charges on the Embedded Cluster  
X. XU, H. NAKATSUJI, M. EHARA, X. LII, N. Q. WANG and Q.E.ZHANG/  
Chem. Phys. Lett., 292 (1998) 282
- 160.A Theoretical Study of the Photochemical Reductive Elimination and  
Thermal Oxidative Addition of Molecular Hydrogen from and to the Ir-  
Complex  
Y. HAYASHI, H. NAKAI, Y. TOKITA and H. NAKATSUJI /

- Theo. Chem. Acc., 99 (1998) 210
161. Self-Condensation Reaction of Lithium (Alkoxy) Silylenoid: A Model Study by ab initio Calculation  
Yoko TANAKA, Masahiko HADA, Atsushi KAWACHI, Kohei TAMAO and Hiroshi NAKATSUJI / Organometallics 17 No.21 (1998) 4573
162. Electronic Structures of MoF<sub>6</sub> and MoOF<sub>4</sub> in the Ground and Excited States: A SAC-CI and Frozen-Orbital-Analysis Study  
Hiromi NAKAI, Hiroshi MORITA, Pasquale TOMASELLO and Hiroshi NAKATSUJI / J. Phys. Chem., A 102 (1998) 2033
163. Theoretical Study on the Ionized States of Ethylene by the SAC-CI (general-*R*) Method  
J. HASEGAWA, M. EHARA and H. NAKATSUJI / Chem. Phys., 230 (1998) 23
164. Ionization Spectrum of CO<sub>2</sub> Studied by the SAC-CI General-*R* Method  
Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI / Spectrochem. Acta A 55 (1998) 487
165. Mechanism of the Oxidation of Acetylene on a Ag Surface: Dipped Adcluster Model Study  
Zhen-Ming HU, Hiroyuki ITO, Seiichi HARA and Hiroshi NAKATSUJI / J. Mol. Struct.(Theochem) 29 (1999) 461
166. Second-Order Perturbative Approximation to the SAC/SAC-CI Method  
Takahito NAKAJIMA and Hiroshi NAKATSUJI / Chem. Phys. Lett., 300 (1999) 1
167. Energy Gradient Method for the Ground, Excited, Ionized, and Electron-Attached States Calculated by the SAC(Symmetry-Adapted Cluster) / SAC-CI (Configuration Interaction) Method  
Takahito NAKAJIMA and Hiroshi NAKATSUJI / Chem. Phys., 242 (1999) 177

168. Heterolytic Adsorption of H<sub>2</sub> on ZnO(1010) Surface: An ab initio SPC Cluster Model Study  
Xin LII, Xin XU, Nanqin WANG, Qianer ZHANG, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI / J. Phys. Chem., B 103 No.14 (1999) 2689
169. Electronic Structures of MoF<sub>6</sub> and MoOF<sub>4</sub> in the Ground and Excited States: A SAC-Cl and Frozen-Orbital-Analysis Study  
Hiromi NAKAI, Hiroshi MORITA, Pasquale TOMASELLO and Hiroshi NAKATSUJI / J. Phys. Chem. A 102 No.11 (1998) 2033
170. An Extension of ab initio Molecular Orbital Theory to Nuclear Motion  
Masanori TACHIKAWA, Kazuhide MORI, Hiromi NAKAI and Kaoru IGUCHI / Chem. Phys. Lett., 290 (1998) 437
171. Oxidation Mechanism of Propylene on an Ag Surface: Dipped Adcluster Model Study  
Zhen-Ming HU, Hiromi NAKAI and Hiroshi NAKATSUJI / Surf. Sci., 401 (1998) 371
172. A Theoretical Study of the Photochemical Reductive Elimination and Thermal Oxidative Addition of Molecular Hydrogen from and to the Ir-Complex  
Y. HAYASHI, H. NAKAI, Y. TOKITA and H. NAKATSUJI / Theo. Chem. Acc., 99 (1998) 210
173. Ab Initio Molecular Orbital Study on the Oxidation Mechanism for Dimethylamine Borane as a Reductant for an Electroless Deposition Process  
Takayuki HOMMA, Hiromi NAKAI, Masaki ONISHI and Tetsuya OSAKA / J. Phys. Chem., B 103 No.10 (1999) 1774
174. Changing Nature of Rotational Barrier of Methyl Group in o- and p-Fluorotoluene by the S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> Excitation  
H. NAKAI and M. KAWAI / Chem. Phys. Lett., in press.
175. Origin of the Transition State on the Free Energy Surface: Intramolecular

- Proton Transfer Reaction of Glycine in Aqueous Solution  
Masataka NAGAOKA, Naoto OKUYAMA-YOSHIDA and Tokio YAMABE /  
J. Phys. Chem., A 102 No.42 (1998) 8202
- 176."Statistical-Mechanical" Understanding of Chemical Reaction Mechanism in Solution: Energy Fluctuations and Heat Capacities for Isomerization of Formamidine in Aqueous Solution  
Masataka NAGAOKA, Yoshishige OKUNO and Tokio YAMABE /  
Int. J. Quantum. Chem.,70 (1998) 133
- 177.Quantum Mechanical Treatment for the Diffusion Process of a Hydrogen Atom on the Amorphous Water Ice Surface  
Junko TAKAHASHI, Masataka NAGAOKA and Koichi MASUDA /  
Int. J. Quantum. Chem., 70 (1998) 379
- 178.Kinetic Lattice Model for Long-Time Chemical Phenomena: Introduction of Time-Scale into Monte Carlo Simulation  
Masataka NAGAOKA, Katsuhiko SUENOBU and Tokio YAMABE /  
Mole. Simm., 21 (1999) 343
- 179.The Faster Conversion of Ethene Thiol than Vinyl Alcohol in Tautomerization Reactions in Aqueous Solution --- Theoretical Prediction  
Katsuhiko SUENOBU, Masataka NAGAOKA and Tokio YAMABE /  
J. Mol. Struct. (Theochem) 461-462 (1999) 581
- 180.Theoretical Study of the Effects of Structure and Substituents on Reactivity in Allylboration  
Kiyoyuki OMOTO and Hiroshi FUJIMOTO /  
J. Org. Chem., 63 No.23 (1998) 8331
- 181.Mechanisms of the Nucleophilic Substitution of the Allyl Carbons of ( $\pi$ -Allyl) Platinum and ( $\pi$ -Allyl) Palladium Complexes  
Tomohiro SUZUKI and Hiroshi FUJIMOTO /  
Inorg. Chem., 38 No.2 (1999) 370
- 182.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 No.7 (1998) 1278

- 183.Theoretical Study of Platinum(0)-Catalyzed Hydrosilylation of Ethylene.  
Chalk-Harrod Mechanism or Modified Chalk-Harrod Mechanism  
Shigeyoshi SAKAKI, Nobuteru MIZOE and Manabu SUGIMOTO /  
Organometallics 17 No.12 (1998)2510
- 184.Insertion of Carbon Dioxide into a Rhodium(III)-Hydride Bond: a Theoretical  
Study  
Yasuo MUSASHI and Shigeyoshi SAKAKI /  
J. Chem. Soc., Dulton Trans., (1998) 577
- 185.Remarkably Wide Range of Bond Distance Adjustment of  $d^9$ - $d^9$  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
- 186.Is a Transition State Planar or Nonplanar in Oxidative Additions of C-H, Si-  
H, C-C, and Si-C  $\sigma$ -Bonds to  $Pt(PH_3)_2$ ? A Theoretical Study  
Shigeyoshi SAKAKI, Nobuteru MIZOE, Yasuo MUSASHI, Bishajit BISWAS  
and Manabu SUGIMOTO / J. Phys. Chem., A 102 No.41 (1998) 8027
- 187.Platinum-Catalyzed Hydrosilylation of Ethylene. A Theoretical Study on the  
Reaction Mechanism Involving *cis-trans* Isomerization of  $PtH(SiH_3)(PH_3)_2$   
Shigeyoshi SAKAKI, Nobuteru MIZOE, Yasuo MUSASHI and Manabu  
SUGIMOTO / J. Mol. Struct.(Theochem) 461-462 (1999) 533
- 188.Density-Functional Crystal Orbital Study on the Structures and Energetics  
of Polyacetylene Isomers  
So HIRATA, Hajime TORII and Mitsuo TASUMI /  
Phys. Rev., B 57 No.19 (1998) 11994
- 189.Vibrational Analysis of a Strongly Correlated System, Pentamethine Strepto-

cyanine Dye, Based on Observed Infrared and Raman Spectra and Density Functional Calculations

Kazuhiko FURUYA, Yoshio INAGAKI, Hajime TORII, Yukio FURUKAWA and Mitsuo TASUMI / J. Phys. Chem.,A 102 No.43 (1998) 8413

190. Another Look at the Mechanism of the Concerted 1,3-Dipolar Cycloaddition of Fulminic Acid to Acetylene

Minh Tho NGUYEN, Asit K. CHANDRA, Shogo SAKAI and Keiji MOROKUMA / J. Org. Chem., 64 (1998) 65

191. Theoretical Studies on the Electrocyclic Reaction Mechanisms for *s-cis* Butadiene and Disilylbutadiene

Shogo SAKAI / J. Mol. Struct.(Theochem) 461-462 (1999) 283

192. Theoretical Studies of the Electrocyclic Reaction Mechanisms of Hexatriene to Cyclohexadiene

Shogo SAKAI and Shin-ya TAKANE / J. Phys. Chem.,A 103 (1999) 2878

193. An Ab Initio MO Study on the Hydrolysis of Methyl Chloride with Explicit Consideration of 13 Water Molecules

H. YAMATAKA and M. AIDA / Chem. Phys. Lett., 289 (1998) 105

194. One Transition State Leading to Two Product States: ab initio Molecular Dynamics Simulations of the Reaction of Formaldehyde Radical Anion and Methyl Chloride

H. YAMATAKA, M. AIDA and M. DUPUIS / Chem. Phys. Lett., 300 (1999) 583

195. An ab initio Study on the Structure of the Ground State of the C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> Molecule

Eisaku MIYOSHI and Norihiro SHIDA / Chem. Phys. Lett., 303 (1999) 50

196. Theoretical Study on the Electronic Structures of Various F Centers in MgO Crystals

Eisaku MIYOSHI, Yoshiki MIYAKE, Shinichi KATSUKI and Yoshiko SAKAI /

J. Mol. Struct.(Theochem) 451 (1998) 81

197. Relativistic *dsp*-model Core Potentials for Main Group Elements in the Fourth Fifth and Sixth Row and Their Applications  
Eisaku MIYOSHI, Yoshiko SAKAI, Kiyoshi TANAKA and Masao MASAMURA / J. Mol. Struct.(Theochem) 451 (1998) 73
198. Multi-Reference Coupled Pair Approximation (MRCPA) Calculations for the Ground State of the ArI<sub>2</sub> Complex  
Eisaku MIYOSHI, Jun Maki, Takeshi NORO and Kiyoshi TANAKA / J. Mol. Struct.(Theochem) 461-462 (1999) 547
199. Molecular-Dynamics Study of Liquid Mercury in the Density Region Between Metal and Nonmetal  
Tomonari SUMI, Eisaku MIYOSHI and Kiyoshi TANAKA / Phys. Rev., B 59 No.9 (1999) 6153
200. A Novel Monomer Candidate for Intrinsically Conductive Organic Polymers. Based on Nonclassical Thiophene  
S. TANAKA and Y. YAMASHITA / Synth. Met., 84 (1997) 229
201. Novel Organic Metals Based on Nonplanar Bis(1,3-Dithiole) Donors  
Y. YAMASHITA, M. TOMURA, S. TANAKA and K. IMAEDA / Synth. Met., 86 (1997) 1795
202. Synthesis, Structure, and Physical Properties of Novel Component Molecules with Fused Heterocycles for Organic Conductor  
M. TOMURA and Y. YAMASHITA / Synth. Met., 86 (1997) 1871
203. New Electron Acceptors Containing Thieno[3,4-*b*] Pyrazine Units  
Kazuharu SUZUKI, Masaki TOMURA and Yoshiro YAMASHITA / J. Mater. Chem., 8 (1998) 1117
204. Synthesis and Properties of Novel Tetrathiafulvalene Vinylogues  
Yoshiro YAMASHITA, Masaki TOMURA, M. Badruz ZAMAN and Kenichi IMAEDA / Chem. Commun., (1998) 1657
205. Electronic Structure of Poly (1,10-Phenanthroline-3,8-Diyl) and Its *K*-doped

- State Studied by Photoelectron Spectroscopy  
Takayuki MIYAMAE, Nobuo UENO, Shinji HASEGAWA, Yutaka SAITO,  
Takakazu YAMAMOTO and Kazuhiko SEKI /  
J. Chem. Phys., 110 No.5 (1999) 2552
206. Development of a Restricted Open Shell Kohn - Sham Program and Its Application to a Model Heme Complex  
Isao OKAZAKI, Fumitoshi SATO, Tamotsu YOSHIHIRO, Tetsuya UENO  
and Hiroshi KASHIWAGI / J. Mol. Struct.(Theochem) 451 (1998) 109
207. A Theoretical Evaluation of the Ionization Potentials for One-Electron Oxidized States of Cytochrome  $c_3$   
Isao OKAZAKI, Fumitoshi SATO and Hiroshi KASHIWAGI /  
J. Mol. Struct.(Theochem) 461-462 (1999) 325
208. Spin-orbit CI Study on Multiplet Terms of Trivalent Lanthanide Cations  
E. SANAYAMA, H. KOBAYASHI and S. YABUSHITA /  
J. Mol. Struct.(Theochem) 451 (1998) 189
209. Adaptive Basis Set for quantum Mechanical Calculation Based on Hierarchical Finite Element Method  
M. SUGAWARA / Chem. Phys. Lett., 295 (1998) 423
210. Potential Energy Curves of ICl and Non-Adiabatic Interactions Studied by the Spin-Orbit CI Method  
Satoshi YABUSHITA / J Mol. Struct.(Theochem) 461-462 (1999) 423
211. Relativistic Effects on Transition State Structures and Properties: Transition State Spectroscopy on IHI and BrHI  
YABUSHITA Satoshi / "The Transition State-A Theoretical Approach",  
edited by T. FUENO (1999) 267 Gordon and Breach, Amsterdam
212. Magic Numbers of Multivacancy in Crystalline Si: Tight-Binding Studies for the Stability of the Multivacancy  
Toru AKIYAMA, Atsushi OSHIYAMA and Osamu SUGINO /  
J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.12 (1998) 4110

213. Hybrid Density-Functional Study of the Vibrational Frequency of a H<sub>2</sub> Molecule at the Tetrahedral Site of Silicon  
Yasuharu OKAMOTO, Mineo SAITO and Atushi OSHIYAMA /  
Phys. Rev., B 58 No.12 (1998) 7701
214. Atomic and Electronic Structures of Deformed Graphite Sheets  
Naokazu KITAMURA, Atsushi OSHIYAMA and Osamu SUGINO /  
J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.11 (1998) 3976
215. Global Potential Energy Surfaces of Water Clusters; Reaction Coordinate and Annealing Analyses  
Akinori BABA, Junji TANAKA, Shinji SAITO, Masakazu MATSUMOTO  
and Iwao OHMINE / J. Mol. Liquids 77 (1998) 95
216. A Theoretical Study on Interactions Between Metal Embedded/Impregnated Silica Gel and Adsorbed Molecules by Using ab initio MO Method  
Tetsuo SUZUKI, Hajime TAMON and Morio OKAZAKI /  
Fundamentals of Adsorption, F. Meunier (Ed.), pp885-890 (Elsevier, Paris, 1998)
217. Water Dynamics: Fluctuation, Relaxation, and Chemical Reactions in Hydrogen Bond Network Rearrangement  
Iwao OHMINE and Shinji SAITO / Accounts of Chemical Research
218. Off-Resonant Fifth-Order Nonlinear Response of Water and CS<sub>2</sub>: Analysis Based on Normal Modes  
Shinji SAITO and Iwao OHMINE / J. Chem. Phys., 108 No.1 (1998) 240
219. A Direct Ab Initio Dynamics Study on the Finite Temperature Effects on the Hyperfine Coupling Constant of a Weakly Bonded Complex  
Hiroyo TACHIKAWA / J. Phys. Chem., A 102 No.35 (1998) 7065
220. Dynamics of the Ionization Processes of Benzene-H<sub>2</sub>O Clusters: A Direct ab Initio Dynamics Study  
Hiroyo TACHIKAWA and Manabu IGARASHI /  
J. Phys. Chem., A 102 No.45 (1998) 8648
221. Formation Mechanism of CCl<sub>4</sub><sup>-</sup> Anion in Condensed Phase: a Direct ab initio

- Dynamics Study  
 Hiroto TACHIKAWA, Manabu IGARASHI and Kenji KOMAGUCHI /  
 Int. J. of Mass Spectrometry 177 (1998) 17
222. Collision Energy- and Spin-Orbit Coupling-Dependence of quenching  
 Probability in the Electronic Energy Transfer Reaction  $S(^1D) + CO \rightarrow$   
 $S(^3P) + CO(v,J)$   
 Hiroto TACHIKAWA, Takayuki HAMABAYASHI and Manabu IGARASHI /  
 J. Mol. Struct.(Theochem) 453 (1998) 191
223. Structures and Electronic States of the Electron Donor-Acceptor(EDA)  
 Complexes: Trimethylamine-Halogen Complex  $(CH_3)_3N \cdots F_2$   
 Hiroto TACHIKAWA and Emiko KOMATSU / Inorg.Chim.Acta 281 (1998) 85
224. Ab Initio Molecular Orbital Study on the Gas Phase  $S_N2$  Reaction  $F^- + CH_3Cl$   
 $\rightarrow CH_3F + Cl^-$   
 Manabu IGARASHI and Hiroto TACHIKAWA /  
 Int. J. Mass Spectrom., 181 (1998) 151
225. Application of Ab Initio Direct Dynamics Calculations on the Ionization and  
 Electron Attachment Processes for the  $CCl_3F$  Molecule  
 Toshiyuki TAKAYANAGI, Yuzuru KUROSAKI and Hiroto TACHIKAWA /  
 Int. J. Mass Spectrom., 176 (1998) 227
226. A Direct Molecular Orbital Dynamics Study on the Hydrogen Atom Trapped  
 in Crystalline Silicon  
 Hiroto TACHIKAWA / Chem. Phys. Lett., 300 (1999) 577
227. A Direct ab-initio Dynamics Study on a Gas Phase  $S_N2$  Reaction  $F^- + CH_3Cl \rightarrow$   
 $CH_3F + Cl^-$  : Dynamics of Near-Collinear Collision  
 Hiroto TACHIKAWA and Manabu IGARASHI / Chem. Phys. Lett., 303  
 (1999) 81
228. Electron Localization in Polysilane Radical Ions  
 Hiroto TACHIKAWA / J. Phys. Chem., A 103 No.15 (1999) 2501
229. Relativistic *dsp*-Model Core Potentials for Main Group Elements in the

Fourth Fifth and Sixth Row and Their Applications

Eisaku MIYOSHI, Yoshiko SAKAI, Kiyoshi TANAKA and Masao MASAMURA / J. Mol. Struct.(Theochem) 451 (1998) 73

230. Model Core Potentials for the Lanthanides<sup>1</sup>

Yoshiko SAKAI, Eisaku MIYOSHI and Hiroshi TATEWAKI /  
J. Mol. Struct.(Theochem) 451 (1998) 143

231. Effect of Charge on Ion-Solid Interaction at the Surface of Two-Dimensional Materials

T. TAKEUCHI, M. YAMAMOTO and M. KIUCHI /  
Nucl. Instru. and Methods in Physics Research B 148 (1999) 132

232. Cavity Distribution in Liquid Water and Hydrophobic Hydration

Hideki TANAKA / Chem. Phys. Lett., 282 (1998) 133

233. Effects of Confinement on the Phase Behavior of Supercooled Water

Kenichiro KOGA, X.C.ZENG and Hideki TANAKA /  
Chem. Phys. Lett., 285 (1998) 278

234. Structure and Potential Surface of Liquid Methanol in Low Temperature: Comparison of the Hydrogen Bond Network in Methanol with Water

Takenori KABEYA, Yoshinori TAMAI and Hideki TANAKA /  
J. Phys. Chem., B 102 No.5 (1998) 899

235. Thermodynamic Stability and Negative Thermal Expansion of Hexagonal and Cubic Ices

Hideki TANAKA / J. Chem. Phys., 108 No.12 (1998) 4887

236. Penning Ionization of Cobaltocene by Collision with He\*(2<sup>3</sup>S) Metastable Atoms

H. TANAKA, H. YAMAKADO and K. OHNO /  
J. Elect. Spectr. and Rel. Phenom., 88-91 (1998) 149

237. Photoionization and Density Functional Study of Clusters of Alkali Metal Atoms Solvated with Acetonitrile Molecules, M(CH<sub>3</sub>CN)<sub>n</sub> (M=Li and Na)

Keijiro OHSHIMO, Hironori TSUNOYAMA, Yoshihiro YAMAKITA,  
Fuminori MISAIZU and Koichi OHNO / Chem. Phys. Lett., 301 (1999) 356

238. Theoretical Investigation of Stevens Rearrangement of P and As Ylides.  
Migration of H, CH<sub>3</sub>, CH=CH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>, and GeH<sub>3</sub> Groups on P and As Atoms  
Kei MAKITA, Jugo KOKETSU, Fumio ANDO, Yoshihiko NINOMIYA and  
Nobuaki KOGA / J. Am. Chem. Soc., 120 No.23 (1998) 5764
239. Ab Initio and Density Functional Investigation of Reactions of NO with XCO  
(X=H, F, Cl)  
Sudhir A. KULKARNI and Nobuaki KOGA /  
J. Phys. Chem., A 102 No.27 (1998) 5228
240. Density Functional Study on Activation of *ortho*-CH Bond in Aromatic Ketone  
by Ru Complex. Role of Unusual Five-Coordinated d<sup>6</sup> Metallacycle Inter-  
mediate with Agostic Interaction  
Toshiaki MATSUBARA, Nobuaki KOGA, Djameladdin G. MUSAEV and  
Keiji MOROKUMA / J. Am. Chem. Soc., 120 No.48 (1998) 12692
241. Hybrid Procedure of the Ab Initio Molecular Orbital (MO) Method and the  
Monte Carlo Samplings; Application to Cluster B<sup>+</sup> (H<sub>2</sub>O)  
Hidekazu WATANABE and Toshio ASADA / Chem. Phys., 237 (1998) 81
242. Structures of Cl-CH<sub>3</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=0,1,2) Cluster at Room Temperature from  
Monte Carlo Samplings Using the Ab Initio MO Method  
T. ASADA, N. KATO and K. KITaura /  
J. Mol. Struct.(Theochem) 461-462 (1999) 493
243. Model Calculation of the Intrinsic Reaction Coordinate for the Ion Permeation  
of Sodium Channels  
Akira IMAMURA, Hirotada OHTANI and Yuriko AOKI /  
"Progress in Cell Research: Towards Molecular Biophysics of Ion Channels"  
ed by M. SOKABE and A. AUERBACH, Elsevier, Amsterdam (1997) 253
244. Geometry Optimization of Polymers by the Elongation Method  
Masaki MITANI, Yuriko AOKI and Akira IMAMURA /



- Int. J. Quantum Chem., 64 (1997) 301
245. 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. Quantum Chem., 64 (1997) 325
246. Calculations of the Excitation energies of All-Trans and 11,12s-dicis Retinals Using Localized Molecular Orbitals Obtained by the Elongation Method  
Yuji KURIHARA, Yuriko AOKI and Akira IMAMURA /  
J. Chem. Phys., 107 No.9 (1997) 3569
247. 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
248. Calculations of Phase Transition of Polydiacetylenes Using Localized Molecular Orbitals by Elongation Method  
Yuji KURIHARA, Yuriko AOKI and Akira IMAMURA /  
J. Chem. Phys., 108 No.24 (1998) 10303
249. The Contributions of Chalcogen to the Peierls Instability in Model Crystals of Charge-Transfer Complexes  
Tomofumi TADA, Yuriko AOKI and Akira IMAMURA /  
Synthetic Metals 95 (1998) 169
250. A Method for Calculating Electric Dipole Transition Moments Using Small Configuration Interaction Spaces Based on the Concept of Interaction Frontier Orbitals  
Takeshi YAMAZAKI, Yuriko AOKI and Akira IMAMURA /  
Chem. Phys. Lett., 295 (1998) 431
251. Molecular and Electronic Structures of Bipolaron in Poly-Para-Phenylene in terms of Molecular Orbital Symmetry  
Akira IMAMURA, Yuuichi ORIMOTO and Yuriko AOKI /

- Theor. Chem. Acc., 102 (1999) 180
252. Effect of Heavy Atom on the Second Hyperpolarizability of Tetrahydrofuran Homologs Investigated by Ab Initio Molecular Orbital Method  
Kenji KAMADA, Minoru UEDA, Hidemi NAGAO, Keiko TAWA, Takushi SUGINO, Yo SHIMIZU and Koji OHTA /  
Int. J. Quant. Chem., 70 (1998) 737
253. Molecular Dynamics of Thiophene Homologues Investigated by Femtosecond Optical Kerr Effect and Low Frequency Raman Scattering Spectroscopies  
Kenji KAMADA, Minoru UEDA and Koji OHTA /  
J. Chem. Phys., 109 No.24 (1998) 10948
254. Femtosecond Optical Kerr Study of Heavy-Atom Effects on the Third-Order Optical Non-Linearity of Thiophene Homologues: Electronic Hyperpolarizability of Tellurophene  
Kenji KAMADA, Takushi SUGINO, Minoru UEDA, Keiko TAWA, Yo shimizu and Koji OHTA / Chem. Phys. Lett., 302 (1999) 615
255. Magnetic Properties of 3-(4-R-Phenyl)-1,5-Diphenyl-6-Oxo- and -Thioxoverdazyl Radical Crystals (R=OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, CN, and NO<sub>2</sub>)  
Kazuo MUKAI, Masaki NUWA, Kentaro SUZUKI, Shin-ichi NAGAOKA, Norio ACHIWA and Javad B. JAMALI /  
J. Phys. Chem., B 102 (1998) 782
256. Ab Initio Study on Magnetic Properties of 1,1', 5, 5'-Tetramethyl-6,6'-Dithioxo-3,3'-Biverdazyl Homo-Biradical and 3-(2',6'-di-t-Butyl-4'-Phenoxy)-1,5-Di-methyl-6-Thioxoverdazyl Hetero-Biradical  
Shin-ichi NAGAOKA, Kazuo MUKAI and Umpei NAGASHIMA /  
J. Mol. Struct., (THEOCHEM) 455 (1998) 199
257. A Molecular Orbital Study of the Mechanism of Chlorination Reaction of Benzene Catalyzed by Lewis Acid  
Yoshihiro OSAMURA, Katsuyuki TERADA, Yuka KOBAYASHI, Rei OKAZAKI and Yasunori ISHIYAMA /  
J. Mol. Struct.(Theochem) 461-462 (1999) 399
258. Isotope Effect of Hydrated Clusters of Hydrogen Chloride, HCl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> and

- DCI(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=0-4): Application of Dynamic Extended Molecular Orbital Method  
 Masanori TACHIKAWA, Kazuhide MORI and Yoshihiro OSAMURA /  
 Mol. Phys., 96 No.8 (1999) 1207
259. Tight-Binding Formalism for Ionic Fullerides and Its Application to Alkali-C<sub>60</sub> Polymers  
 Susumu SAITO, Steven G. LOUIE and M. L. COHEN /  
 Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 491 (1998) 395
260. Do Carbon Nanotubes Spin when Bundled ?  
 Young-Kyun KWON, David TOMANEK, Young Hee LEE, Kee Hag LEE,  
 and Susumu SAITO / J. Mat. Res., 13 No.9 (1998) 2363
261. Effect of Intertube Coupling on the Electronic Structure of Carbon Nanotube Ropes  
 Young Kyun KWON, Susumu SAITO and David TOMANEK /  
 Phys. Rev., B 58 No.20 (1998) 13314
262. Polymerized C<sub>60</sub>: New Elemental Semiconductors  
 Susumu SAITO and Susumu OKADA /  
 Proc. 2<sup>nd</sup> Symp. Atomic-Scale Surface and Interface Dynamics (1998) 119
263. Energetics of Two-Dimensionally Polymerized C<sub>60</sub> Materials  
 Susumu SAITO and Susumu OKADA / in Electronic Properties of Novel Materials: -Progress in Molecular Nanostructures, edited by H. KUZMANY J. FINK, M. MEHRING and S. ROTH (American Institute of Physics, Woodbury,, 1998) 198
264. Electronic Structure and Stabilities of Fullerene-Alkali Metal Complex Clusters  
 Susumu SAITO and Fumihiko YABE / in Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials, edited by K. M. KADISH and R. S. RUOFF (The Electrochemical Society, Pennington, 1998) Vol.6, 8
265. Electronic Structure and Energetics of Pressure-Induced Two-Dimensional

C<sub>60</sub> Polymers

Susumu OKADA and Susumu SAITO / Phys. Rev., B 59 No.3 (1999) 1930

266. Dipole-Bound and Interior Electrons in Water Dimer and Trimer Anions:  
Ab Initio MO Studies

Takeshi TSURUSAWA and Suehiro IWATA /

Chem. Phys. Lett., 287 (1998) 553

267. Model Study of H-Bonded ROH ... (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> Clusters: A Search for Possible  
Ground-State Proton Transfer Species

M. V. VENER and S. IWATA / Chem. Phys. Lett., 292 (1998) 87

268. Analytical Second Derivatives in Ab Initio Hartree - Fock Crystal Orbital  
Theory of Polymers

So HIRATA and Suehiro IWATA / J. Mol. Struct. (Theochem) 451 (1998) 121

269. Theoretical Studies of Internal Methyl Rotations in *m*-xylene: Comparison of  
Franck - Condon Factors with the Experimental Spectra

Tadayoshi SUZUKI, Tsutomu IKEGAMI, Masaaki FUJII and Suehiro

IWATA / J. Mol. Struct. (Theochem) 461-462 (1999) 79

270. Investigation of the Potential Energy Surfaces for the Ground X <sup>1</sup>A<sub>1</sub> and  
Excited C <sup>1</sup>B<sub>2</sub> Electronic States of SO<sub>2</sub>

Peter NACHTIGALL, Jan HRUSAK, Ota BLUDSKY and Suehiro IWATA /

Chem. Phys. Lett., 303 (1999) 441

271. *Ab Initio* Monte Carlo Simulation Using Multicanonical Algorithm: Temper-  
ature Dependence of the Average Structure of Water Dimer

Pradipta BANDYOPADHYAY, Seiichiro TEN-NO and Suehiro IWATA /

Mol. Phys., 96 No.3 (1999) 349

272. A Theoretical Study of the Electronic Structure and Spectroscopic Properties  
of the Low-Lying Electronic States of the Molecule SiB

Fernando R. OMELLAS and Suehiro IWATA /

J. Chem. Phys., 107 (17) (1997) 6782

273. Variety of [Fe,N,O] Isomers, A Theoretical Study  
Andreas FIEDLER and Suehiro IWATA /  
J. Phys. Chem. A 102 No.20 (1998) 3618
274. *Ab Initio* Hartree --Fock and Density Functional Studies on the Structures and Vibrations of an Infinite Hydrogen Fluoride Polymer  
So HIRATA and Suehiro IWATA / J. Phys.Chem.A 102 No.43 (1998) 8426
275. Analytical Energy Gradients in Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory for Extended Systems  
So HIRATA and Suehiro IWATA / J. Chem.Phys., 109 No.11 (1998) 4147
276. *Ab Initio* MO Studies of Van Waals Molecule (N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: Potential Energy Surface and Internal Motion  
Akira WADA, Hideto KANAMORI and Suehiro IWATA /  
J. Chem. Phys., 109 No.21 (1998) 9434
277. Photodissociation Dynamics of Argon Cluster Ions  
Tsutomu IKEGAMI and Suehiro IWATA / J. Chem. Phys., 110  
No.17(1999)8492
278. Structural and Electronic Properties of Expanded Selenium in the Liquid-Vapor Supercritical Region  
Hiroaki OHTANI, Toshio YAMAGUCHI and Fumiko YONEZAWA /  
J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.8 (1998) 2807
279. Relativistic *dsp*-Model Core Potentials for Main Group Elements in the Fourth Fifth and Sixth Row and Their Applications  
Eisaku MIYOSHI, Yoshiko SAKAI, Kiyoshi TANAKA and Masao MASAMURA / J. Mol. Struct. (Theochem) 451 (1998) 73
280. Calculation of Mutual Diffusion Coefficients Near the Critical Region from the Peng-Robinson Equation of State  
Ken-ichi AGO and Hideo NISHIUMI /  
Ind. Eng. Chem. Res., 37 No.5 (1998) 1692

281. Path Integral Centroid Molecular Dynamics Study of the Dynamic Structure Factors of Liquid Para-Hydrogen  
Kenichi KINUGAWA / Chem. Phys. Lett., 292 (1998) 454
282. Are Neutral-Neutral Reactions Effective for the Carbon-Chain Growth of Cyanopolyynes and Polyacetylenes in Interstellar Space?  
Kaori FUKUZAWA, Yoshihiro OSAMURA and Henry F. SCHAEFER III / The Astrophysical Journal 505 (1998) 278
283. Antiferromagnetic Phase Transition and Crossover to Fermi Liquid Phase in a Weakly Coupled Half-Filled Chain System  
Jun-ichiro Kishine and Kenji YONEMITSU / J. Phys. Soc. Jpn., 67 No.8 (1998) 2590
284. Tribenzo-1,4,5,8,9,12-Hexathiatriphenylene Dication and Dibenzo-1,4,5,8-Tetrathiaphenanthrene Dication  
Takeo NAKAI, Masatoshi KOZAKI, Kazunobu SATO, Daifuku SHIOMI, Takiji TAKUI, Koichi ITOH and Keiji OKADA / Chem. Lett., (1998) 933
285. Ab Initio CI Study on Electronically Excited Stilbene  
Yoshiaki AMATATSU / J. Mol. Struct.(Theochem) 461-462 (1999) 311
286. Theoretical Studies of the Mechanism for the Synthesis of Silsesquioxanes.  
1. Hydrolysis and Initial Condensation  
Takako KUDO and Mark S. GORDON / J. Am. Chem. Soc., 120 No.44 (1998) 11432
287. *Ab Initio* MO Studies of Van der Waals Molecule (N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: Potential Energy Surface and Internal Motion  
Akira WADA, Hideto KANAMORI and Suehiro IWATA / J. Chem. Phys., 109 No.21 (1998) 9434
288. Infrared Photodissociation Spectra of Acrylonitrile Cluster Ions  
Masahiko ICHIHASHI, Yasuhiro SADANAGA and Tamotsu KONDOW / J. Phys. Chem., A 102 No.43 (1998) 8287

289. Structural Studies of the Interactions of Normal and Abnormal Human Plasmins with Bovine Basic Pancreatic Trypsin Inhibitor  
Mayuko TAKEDA-SHITAKA, Kenshu KAMIYA, Toshiyuki MIYATA, Naoki OHKURA, Seiji MADOIWA, Yoichi SAKATA and Hideaki UMEYAMA /  
Chem. Pharm. Bull., 47 3 (1999) 322
290. Spin-Density Wave in Fe/Cr Superlattices: A First-Principles Study  
Kunitomo HIRAI / Phys. Rev., B 59 No.10 (1999) 6612
291. <sup>13</sup>C Chemical Shift Tensors and Secondary Structure of Poly-L-Alanine by Solid-State Two-Dimensional Spin-Echo NMR and *ab initio* Chemical Shielding Calculation  
Naoki ASAKAWA, Masatoshi TAKENOIRI, Daisuke SATO, Minoru SAKURAI and Yoshio INOUE / Magn. Reson. Chem., 37 (1999) 303
292. Chemisorption of OH on the H-Terminated Si(0 0 1) Surface  
Hidekazu GOTO, Kikuji HIROSE, Masao SAKAMOTO, Kazuhisa SUGIYAMA, Koji INAGAKI, Hachiro TSUCHIYA, Itsuki KOBATA, Tomoya ONO and Yuzo MORI / Computational Materials Science 14 (1999) 77
293. Coexistence of Neutral and Ion-Pair Clusters of Hydrated Sulfuric Acid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1-5) - A Molecular Orbital Study  
Suyong RE, Yoshihiro OSAMURA and Keiji MOROKUMA /  
J. Phys. Chem., A 103 No.18 (1999) 3535
294. Insertion of Carbon Dioxide into a Rhodium(III)-Hydride Bond: A Theoretical Study  
Yasuo MUSASHI and Shigeyoshi SAKAKI /  
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3 (1998) 577
295. Raison D'etre of Apparently Antiaromatic 1, 2-Dithiin Derivatives in Nature  
T. ISHIDA, S. OE and J. AIHARA /  
J. Mol. Struct., (Theochem) 461-462 (1999) 553
296. Stochastic Dynamics Simulations in a New Generalized Ensemble  
Ulrich H.E. HANSMANN, Frank EISENMENGER and Yuko OKAMOTO /

- Chem. Phys. Lett., 297 (1998) 374
297. Singular Behavior of the Reference Interaction Site Model Theory Observed for Peptide in Salt Solution  
Masahiro KINOSHITA, Yuko OKAMOTO and Fumio HIRATA /  
Chem. Phys. Lett., 297 (1998) 433
298.  $\beta$ -Sheet Formation in BPTI(16-36) by Monte Carlo Simulated Annealing  
Yuko OKAMOTO, Masato MASUYA, Miho NABESHIMA and Takashi NAKAZAWA / Chem. Phys. Lett., 299 (1999) 17
299. Calculation of Solvation Free Energy Using RISM Theory for Peptide in Salt Solution  
Masahiro KINOSHITA, Yuko OKAMOTO and Fumio HIRATA /  
Journal of Computational Chemistry 19 No.15 (1998) 1724
300. Finite-Size of Helix - Coil Transitions in Poly-Alanine Studied by Multicanonical Simulations  
Ulrich H. E. HANSMANN and Yuko OKAMOTO /  
J. Chem. Phys., 110 No.2 (1999) 1267
301. Analysis on Conformational Stability of C-Peptide of Ribonuclease A in Water Using the Reference Interaction Site Model theory and Monte Carlo Simulated Annealing  
Masahiro KINOSHITA, Yuko OKAMOTO and Fumio HIRATA /  
J. Chem. Phys., 110 No.8 (1999) 4090
302. Effects of Side-Chain Charges on  $\alpha$ -Helix Stability in C-Peptide of Ribonuclease A Studied by Multicanonical Algorithm  
Ulrich H. E. HANSMANN and Yuko OKAMOTO /  
J. Phys. Chem., B 103 No.9 (1999) 1595
303. The Folding Funnel Landscape for the Peptide Met-Enkephalin  
Ulrich H. E. HANSMANN, Yuko OKAMOTO and Jose N. ONUCHIC /  
PROTEINS: Structure, Function, and Genetics 34 (1999) 472
304. Density Functional Theory Without the Born-Oppenheimer Approximation



and its Application

Y. SHIGETA, H. TAKAHASHI, S. YAMANAKA, M. MITANI, H. NAGAO and  
K. YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 70 (1998) 659

305. Mapping of the Hot Spots for DNA Damage by One-Electron Oxidation:  
Efficacy of GG Doublets and GGG Triplets as Trap in Long-Range Hole  
Migration

I. SAITO, T. NAKAMURA, K. NAKATANI, Y. YOSHIOKA, K. YAMAGUCHI  
and H. SUGIYAMA / *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 12686

306. Possibility of Charge-mediated Superconductors in the Intermediated Region  
of Metal-Insulator Transitions

H. NAGAO, M. MITANI, M. NISHINO, Y. SHIGETA, Y. YOSHIOKA and  
K. YAMAGUCHI / *Int. J. Quantum. Chem.*, 70 (1998) 1075

307. Electronic Structures of Organometallic Conjugated Systems. Possibilities  
of Molecular Magnets, Magnetic Conductor and Spin-Mediated Super-  
conductors Composed of Metallocene Units

T. A. OKAMURA, Y. TAKANO, Y. YOSHIOKA, N. UEYAMA,  
A. NAKAMURA and K. YAMAGUCHI / *J. Organomet. Chem.*, 569 (1998) 177

308. Effective Exchange Interactions and Magnetic Phase Transition  
Temperatures in Prussian Blue Analogs: A Study by Density Functional  
Theory

M. NISHINO, Y. YOSHIOKA and K. YAMAGUCHI /  
*Chem. Phys. Lett.*, 297 (1998) 51

309. Electron-Photon Field Dynamics: A Molecular Aggregate Interacting with  
an Initially One-Mode Coherent Photon Field

M. NAKANO and K. YAMAGUCHI / *Chem. Phys. Lett.*, 295 (1998) 328

310. Quasiprobability Distribution Dynamics of an Initially One-Mode Coherent  
Photon Field Interacting with Two- and Three- State Molecule Systems

M. NAKANO and K. YAMAGUCHI / *Chem. Phys Lett.*, 295 (1998) 317

311. Switching Dynamics Between the Metastable Ordered Magnetic State and a

- Nonmagnetic Ground State: A Possible Mechanism for Photoinduced Ferromagnetism  
M. NISHINO, K. YAMAGUCHI and S. MIYASHITA /  
Phys. Rev. B 58 (1998) 9303
312. Theoretical Study of Electronic Structures of One-Dimensional Magnetic Clusters Composed of Doublet Lithium and Copper Atoms  
T. KAWAKAMI, S. YAMANAKA, Y. TAKANO, Y. YOSHIOKA and K. YAMAGUCHI / J. Mol. Struct.(Theochem) 451 (1998) 89
313. The Gas-Occlusion Properties of Dicarboxylate(Fumarate, Trans-Trans-Muconate and Terephthalate) Ruthenium (II,III) Dinuclear Complexes  
S. TAKAMIZAWA, K. YAMAGUCHI and W. MORI /  
Inorg. Chem. Commn., 1 (1998) 177
314. An Ab initio Molecular Orbital Study of a Binuclear Dioxygen complex as a Model of the Binuclear Active Site in Cytochrome *c* Oxidase  
Y. YOSHIOKA, S. KUBO, K. YAMAGUCHI and I. SAITO /  
Chem. Phys. Lett., 294 (1998) 459
315. Ab Initio Size-Consistent Calculations of Effective Exchange Interactions in Mesoscopic Magnetic Clusters Composed of Triplet Methylenes and Quartet Nitrogen Atoms  
T. KAWAKAMI, S. YAMANAKA, Y. TAKANO, Y. YOSHIOKA and K. YAMAGUCHI / Bull. Chem. Soc. Jpn., 71 (1998) 2097
316. Hubbard and Heisenberg Models of Four-Site Four-Electron Systems. Group Theoretical Interrelationships and Applications to Multicenter Transition Metal Clusters  
Y. YOSHIOKA, S. KUBO, S. KIRIBAYASHI, Y. TAKANO and K. YAMAGUCHI / Bull. Chem. Soc. Jpn., 71 (1998) 573
317. Theoretical Studies of Multiple Metal-Metal Bonds between Divalent Molybdenum Ions in Dimers, Tetramers and Clusters  
M. NISHINO, Y. YOSHIOKA, K. YAMAGUCHI, K. MASHIMA, K. TANI and A. NAKAMURA / Bull. Chem. Soc. Jpn., 71 (1998) 99

318. Third-Order Nonlinear Optical Properties of a Stable Radical Species with Nitronyl Nitroxide Group  
Kenji KAMADA, Koji OHTA, Jun NAKAMURA, Satoru YAMADA, Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 315 (1998) 117
319. Numerical Coupled Liouville Approach: Dependence of a Polarizability on Field Intensity and the Size of Linear Molecular Aggregates  
M. NAKANO and K. YAMAGUCHI / *J. Phys. Chem.*, 102 (1998) 6807
320. Numerical Coupled Liouville Approach: the Dependence of the Second Hyperpolarizability on Field Intensity and the Size of Linear Molecular Aggregates  
M. NAKANO and K. YAMAGUCHI / *Chem. Phys. Lett.*, 290 (1998) 216
321. Numerical Coupled Liouville Approach: Quantum Dynamics of Linear Molecular Aggregates Under Intense Electronic Fields  
M. NAKANO and K. YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 70 (1998) 77
322. Hyperpolarizabilities of One-Dimensional Hn Systems: Second Hyperpolarizability Density Analyses for Regular and Charged Solitonlike Linear Chains  
M. NAKANO, S. YAMADA, S. KIRIBAYASHI and K. YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 70 (1998) 269
323. Numerical Coupled Liouville Approach: Application to Nonperturbative Second Hyperpolarizability of a Molecular Aggregate  
M. NAKANO and K. YAMAGUCHI / *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 1315
324. Numerical Coupled Liouville Approach: Dependence of Population Differences Between Excited and Ground States on Field Intensity and Size of Molecular Aggregates  
M. NAKANO and K. YAMAGUCHI / *Chem. Phys. Lett.*, 288 (1998) 25
325. Negative Second Hyperpolarizability of Nitronyl Nitroxide Radical  
M. NAKANO, S. YAMADA and K. YAMAGUCHI / *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 845

326. Nonadiabatic Molecular Theory and Its Application. II. Water Molecule  
Y. SHIGETA, Y. OZEKI, K. KODAMA, H. NAGAO, H. KAWABE and K.  
NISHIKAWA / Int. J. Quant. Chem., 69 (1998) 629
327. Electrons in Specific Molecular Systems  
K. YAMAGUCHI / in Functionality of Molecular Systems 1. (S. Nagakura Ed.,  
Springer Verlag, Tokyo, (1998) 67
328. Three Dimensional Wavepacket Simulation on the H Atom Scattering for the  
Full Reaction of  $\text{CF}_3\text{H} + \text{Ar}(3\text{P}) \rightarrow \text{CF}_3^* + \text{H} + \text{Ar}$   
H. TAKAHASHI, T. KASAI, K. YAMAGUCHI, H. J. LOESCH /  
Israel J. Chem., 37; 4 (1998) 359
329. A Novel Property of Reduced Benzodipteridine Toward Molecular Oxygen  
H. OHSHIRO, N. TAMURA, A. ARAI, K. YAMAGUCHI, M. TAKANOBU,  
T. TOMINAMI, S. KONDO, T. NABESHIMA, Y. YANO, J. TOYODA, K.  
NAKASUJI and P. F. HEELIS / Heterocycles., 48 (1998) 627
330. 有機金属化学反応の理論的研究—最近の進展と展望  
榊 茂好  
Organometallic News (1999) 7-12
331. 重照射下での飛程分布  
中川幸子  
第 14 回 イオン注入表層処理シンポジウム  
O-3 (1998) 15-20
332. 表面堆積の重照射効果  
嘉数智之、中川幸子  
Proc. BEAMS (1998) 139-142
333. 結晶へ注入されたイオンの横方向の関数表現  
波田恭宏、中川幸子  
Proc. BEAMS (1998) 155-158
334. DV-X $\alpha$ 法による材料設計  
湯川 宏、森永正彦

Materia Japan 第 37 卷 第 7 号 (1998) 578-582

ミニ特集 第一原理計算手法による材料物性研究

335.金属 - 酸化物系酸素イオン濃度傾斜材料の電子構造

湯川 宏、岸本正俊、森永正彦

日本金属学会誌 第 62 卷 第 11 号 (1998) 1044-1050

特集「傾斜機能材料の最近の展開」

336.蛋白質の理論研究

郷 信広

学術月報 51 No.11 (1998) 27-30

337.量子モンテカルロ法の現実的な系への適用

山元 進、藤原毅夫

筑波大学計算物理学研究センター研究報告

「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」

338.磁場中の  $CeB_6$  にみる多重極秩序の物理

椎名亮輔、酒井 治

固体物理 33 No.7 (1998) 57-69

339.量子ドットにおける近藤効果

酒井 治、泉田 渉

パリティ 13 No.12 (1998) 80-82

340.熱物性研究における分子シミュレーション

松本充弘、長坂雄次

熱物性 13 No.2 (1999) 73

341.水の構造とその動的性質

片岡洋右

ウォーターサイエンス研究会 (1999) 19-25

342.水の気液界面の分子動力学による解析

片岡洋右、真下忠彰

法政大学計算科学研究センター研究報告 12 (1999) 21-24

- 343.電子運動量分光 ー波動関数形の直接観測ー  
高橋正彦、宇田川康夫  
分光研究 第 47 卷 第 4 号 (1998) 169-179
- 344.異方的超伝導体のトンネル現象 ー高温超伝導体でみられる量子干渉効果ー  
田仲由喜夫、柏谷 聡  
日本物理学会誌 53 No.12 (1998) 911-917
- 345.クラスレート化合物およびアモルファスシリコンの電子状態と  $\text{Si}_{20}$  正 12 面体  
クラスター  
斎藤 晋  
Materia Japan 第 37 卷 第 7 号 (1998) 601-605  
ミニ特集 固体の機能発現単位としてのクラスター
- 346.EI マススペクトルにおける気相イオンからの単分子分解反応の研究  
竹内孝江  
J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 46 No.6 (1998) 477-482
- 347.水のダイナミックスとクラスター  
斉藤真司、松本正和、大峰 巖  
Bull. Cluster Sci. Tech., 2 No.2 (1999) 25-31

2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況 (平成11年7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 睦	6		
ab1	長谷川 真史	4	3	1, 2, 205
ab4	岩田 末廣	16	12	266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277
ad4	中村 宏樹	11	10	34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43
ak0	森田 紀夫	3		
ak7	葉師 久弥	4		
a18	山下 敬郎	4	5	200, 201, 202, 203, 204
aq9	加藤 立久	3		
ar2	斉藤 修二	6		
at0	鈴木 俊法	5		
at8	谷村 吉隆	7		
au4	三好 永作	3	5	195, 196, 197, 198, 199
au5	岡本 祐幸	6	8	296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303
av0	平田 文男	6		
av2	米満 賢治	4	1	283
av3	渡辺 芳人	10		
av4	小林 速男	6	2	72, 73
av5	井上 克也	8		
aw1	高柳 正夫	1		
aw2	藤井 正明	4		
aw3	平等 拓範	2		
aw4	田中 桂一	4		
aw5	小杉 信博	3		
aw6	青柳 将	1		
bw6	近藤 重雄	1		
bx1	渡辺 昇	2		
bx2	片山 詔久	1		
bx3	石川 春樹	1		
bx5	酒井 嘉子	1	2	229, 230
bx6	墨 智成	1	1	
bx7	升屋 正人	1		
bx8	長内 有	1		
ca4	郷 信広	15	13	99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 336
ca7	川村 尚	3	1	3
ca8	片岡 洋右	9	4	280, 314, 315, 316
cb1	田仲 二郎	2	1	4
cb2	梅山 秀明	5	1	289
cb4	妹尾 康喜	3		
cc0	藤本 博	11	2	180, 181
cc1	津田 穰	13	5	141, 142, 143, 144, 145
cc2	中辻 博	17	18	151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168
cd0	田中 秀樹	2	4	232, 233, 234, 235
cd1	中崎 潤子	1	3	44, 45, 46
cd2	榭 茂好	9	7	182, 183, 184, 185, 186, 187, 330
cd4	吉川 雄三	5		
cd9	田中 皓	3		
ce2	酒井 章吾	5	6	19, 20, 21, 190, 191, 192
ce6	平尾 公彦	23		
cg4	関山 秀雄	1		
cg9	相田 美砂子	3	2	139, 140
ch8	森永 正彦	14	6	68, 69, 70, 71, 334, 335

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
ci9	押山 淳	4	3	212, 213, 214
cj0	山高 博	1	4	22, 23, 193, 194
ck0	櫻井 実	5	7	5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 291
ck1	青木 百合子	2	9	243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251
cl8	山本 正夫	5	2	231, 346
col	後藤 良宣	4		
cq4	長谷川 勘一	1		
cv5	須藤 進	2		
cy6	宇野 文二	2	2	62, 63
da2	堀 憲次	5	3	136, 137, 138
da8	能勢 修一	9	1	278
dc6	大路 浩之	1		
de3	正村 眞佐雄	1	1	279
de9	酒井 治	10	12	52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 338, 339
df6	田隅 三生	3	2	188, 189
df8	田地川 浩人	5	10	219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228
dg7	橋本 正人	1		
dh3	大野 稔彦	1		
dh9	太田 幸則	7	5	146, 147, 148, 149, 150
di9	加藤 重樹	10		
dj2	里子 允敏	3		
dj7	石田 俊正	2	3	111, 112, 113
dk8	斎藤 俊和	1		
dl4	中川 幸子	4	4	74, 331, 332, 333
dm8	神戸 宣明	2		
dm9	柏木 浩	5	2	206, 207
dn3	衣川 健一	1	1	281
dn5	石井 晃	6		
dp6	長岡 伸一	4	2	255, 256
dq1	橋本 健朗	2		
dr3	野々山 信二	2		
ds3	小中 重弘	14	7	86, 87, 88, 89, 90, 91, 92
ds4	下條 冬樹	2	2	82, 83
ds5	加賀 裕之	3		
ds6	太田 浩二	3	3	252, 253, 254
ds9	沢辺 恭一	1		
dt0	斉藤 理一郎	2		
du1	平井 國友	1	1	290
du5	中村 栄一	6	5	47, 48, 49, 50, 51
du6	島 信幸	10		
du7	斉藤 昊	11		
dv4	増田 秀樹	1		
dv5	吉田 弘	4	3	96, 97, 98
dw5	山下 晃一	8		
dx2	高橋 公也	3		
dx6	藤原 毅夫	7	8	12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 337
dy4	長村 吉洋	3	4	257, 258, 282, 293
dy7	山口 兆	19	26	304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329
dy8	宇田川 康夫	4	3	84, 85, 343
dz0	樋高 義昭	3		
dz4	別府 良孝	1		
dz8	金子 豊	1		
ea5	梅本 公子	1		



[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
ea7	鈴木 哲夫	1	1	216
eb2	辻 孝	2		
ec0	天辰 禎晃	1	1	285
ec2	田仲 由喜夫	4	7	114, 115, 116, 117, 118, 119, 344
ec6	岡田 聰	1		
ec7	井上 順一郎	6	7	120, 121, 122, 123, 124, 125, 126
ed5	尾崎 次郎	1		
ed7	北浦 和夫	10	2	241, 242
ed8	古賀 伸明則	3	3	238, 239, 240
ed9	松沢 秀則	1		
ee7	大峰 巖	11	4	215, 217, 218, 347
ee8	斎藤 晋	4	8	259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 345
ef0	塚本 民雄	1		
ef2	瀨瀬 銃吾	1		
ef4	川内 進	3		
ef7	岡本 進	1		
ef8	茅 幸二	6		
ef9	横井 康平	6		
eg2	藪下 聡	8	4	208, 209, 210, 211
eg3	武藤 泰雄	1	1	294
eh0	岩井 芳夫	2	2	80, 81
eh1	長岡 正隆	3	5	175, 176, 177, 178, 179
eh3	近藤 保	7	1	288
eh5	大野 公一	5	2	236, 237
eh7	和佐田 裕昭	1	2	78, 79
eh8	岡崎 進	10	9	127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135
ei1	李 浩喜	1		
ei6	相原 惇一	2	1	295
ej3	菅 耕作	2		
ej4	後藤 英和	3	1	292
ej6	松本 正茂	1		
ek3	鷹野 景子	4		
ek5	本多 一彦	1		
ek7	大橋 修	4	3	75, 76, 77
ek8	佐藤 浩太	5		
el1	工藤 貴子	1	1	286
el2	岡島 俊哉	1		
el3	富岡 秀雄	3		
el7	武田 京三郎	4		
em0	小林 功佳	2		
em1	鳥居 肇	1	4	64, 65, 66, 67
em4	星野 公三	2	6	28, 29, 30, 31, 32, 33
em6	安藤 香織	1		
em7	米田 茂隆	1		
em8	岡田 恵次	1	1	284
em9	高見 道生	4		
en4	斎藤 永宏	1		
en8	濱口 宏夫	2		
eo0	福島 勝	1		
eo4	中田 和秀	1		
eo5	金森 英人	3	1	287
eo6	永田 敬	3	3	93, 94, 95
eo7	井川 淳志	2		
eo8	吉澤 一成	8	4	24, 25, 26, 27
eo9	尾上 順	1		

[コード]	[名 前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
ep0	米沢 洋和	1		
ep1	中井 浩巳	4	6	169, 170, 171, 172, 173, 174
ep2	溜瀨 継博	1		
ep3	塩見 大輔	1		
ep4	竹田 邦雄	3		
ep5	岩岡 道夫	2		
ep6	孫 国良	1		
ep7	中川 節子	1		
ep8	升屋 正人	0		
eq1	奥平 幸司	3		
eq2	若松 寛	1		
ia4	永山 国昭	5		
ia6	高橋 卓也	5		

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.20 (1998年4月～1999年3月)

1999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