

## II 音 部

### 目 次

1. 平成11年度研究課題および利用報告書 .....	1
1. 1 平成11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11年度利用報告書（実績4000点以上） .....	8
2. ユーザ発表論文 .....	282
2. 1 ユーザ論文一覧 .....	282
2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況 .....	322

# 1. 平成11年度研究課題および利用報告書

平成11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11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12年9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 V 6	Fe(CO) <sub>n</sub> の電子状態	北大院・理・化学	野呂武司 (1)	0/39600 ○
施設利用(B)				
C B 2	酵素及び受容体の動力学的研究	北里大・薬・製薬学	梅山秀明 (5)	0/22000 ○
C D 1	ガラスの分子動力学計算	東工大院・理工・物電子化学	巾崎潤子 (1)	121/4400 ○
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)	3424/16000 ○
C Z 8	星間分子の構造と反応に関する量子化学計算	お茶大・理・化学	平野恒夫 (2)	0/52400 ○
D E 9	強相関系の電子構造	東北大院・理・物理学	酒井治 (9)	0/39600 ○
D N 3	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)	0/2228000 ○
D S 5	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)	0/4000 ×
D X 2	小数多体系における量子カオス	九工大・情報工機システム工学	高橋公也 (3)	0/14000 ○
E B 2	多環状化合物に関する理論的研究	北大院・理・化学	辻孝 (2)	1698/10400 ○

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 C 2	異方的超伝導体のJosephson効果	名大院・工・応 用物理学	田 仲 由喜夫 (2)	2098/52800 ○
E C 6	イオン・分子反応の理論的研究	阪府大・先端科 学研	岡 田 聰 (1)	3497/5600 ○
E D 5	分子カオス	岡山大院・自然 科学	尾 崎 次 郎 (1)	0/16000 ×
E F 8	二成分クラスターの幾何構造と電子状態	慶大・理工・化 学	中 嶋 敦 (7)	0/93600 ○
E H 3	クラスターイオンの静的および動的性質	豊田工大・工 (5)	近 藤 保 (5)	0/8400 ○
E J 3	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	東工大・生命理 工・生体分子	菅 耕 作 (2)	0/39600 ○
E K 0	分子内回転のぬじれポテンシャルの計算	京大院・理・化 学	原 公 彦 (3)	0/27200 ○
E M 4	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	広大・総合化学 (19)	星 野 公 三 (19)	0/237600 ○
E P 6	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	東大・物性研 (1)	孫 国 良 (1)	0/8000 ○
E Q 3	水素結合錯体の電子構造と陽子移動反応の研究	広大・総合化学 (1)	富 宅 喜代一 (1)	0/39600 ○
E R 1	分子動力学シミュレーションに基づく自由エネルギー計算法による蛋白質と核酸の機能	弘前大・理工・ 電子情報システム工	斎 藤 稔 (1)	0/39600 ○
施設利用 (A)				
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 (2)	青 木 百合子 (2)	0/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
C S 1	密度汎関数法による表面反応，触媒作用の 理論的研究	倉敷芸科大・産 業科学技術	小林久芳 (1)	0/3600 ○
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 (1)	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)	1859/3600 ○
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・薬物学	橋本正人 (1)	1009/3600 ○
D H 3	外部駆動スピン-ボゾン系における量子カ オス	鈴鹿国際大・国 際・国際関係学	大野稔彦 (1)	125/3600 ○
D L 4	イオンビームと固体の相互作用	岡山理科大・理 応用物理学	中川幸子 (5)	0/3600 ○
D M 9	生体分子の量子化学的・情報化学的研究	九工大・情報工 生物化学システム工	柏木浩 (4)	0/3600 ○
D V 4	金属蛋白質における活性部位金属錯体の生 物無機化学的研究	名工大・工・応 用化学	増田秀樹 (1)	0/3600 ○
D Y 8	運動量分光のための電子状態の計算	東北大・科学計 測研	宇田川康夫 (4)	1926/3600 ○
D Z 0	気相化学反応におけるab initio計算	愛媛大・理・物 質理学	樋高義昭 (3)	3706/3600 ○
D Z 4	情報受容蛋白質の電子状態	愛知学院大・情 報社会政策	別府良孝 (1)	0/3600 ○
E F 2	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	瀬瀬銃吾 (1)	0/3600 ○
E F 7	[8]サキリン, [8]サキリンの異性体の分子科学 計算(その2)	湊川女子短大	岡本進 (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 ○

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 K 5	分子シミュレーションによる分子集合体の研究	名古屋文理大・ 情報文化	本 多 一 彦 (1)	1415/3600 ○
E K 8	プラズマおよび熱CVDの非経験的分子軌道法による研究	横浜国大・工・ 物質工学	佐 藤 浩 太 (5)	0/3600 ○
E M 7	回転対称性境界条件の開発と応用	北里大・理・物 理学	米 田 茂 隆 (1)	5/3600 ○
E M 8	開殻系有機化合物の構造と安定性に及ぼすヘテロ元素の効果に関する研究	阪市大・理・化 学	岡 田 恵 次 (1)	0/3600 ○
E P 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)	17/3600 ○
E P 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)	3084/3600 ○
E P 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 ○
E P 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 ○
E R 3	エキゾティック原子分子の電子状態	電通大・電気通 信	大 槻 一 雅 (1)	0/3600 ×
E R 4	マルチカノニカルモンテカルロ法による水と氷の構造相転移に関する理論的研究	中京大・教養	六 車 千 鶴 (1)	73/3600 ○
E R 6	Si、Ge中の不純物のDv-X $\alpha$ 計算	名工大院・工	鈴 木 敦 子 (1)	709/3600 ○
E R 7	H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup> とその重水素置換体のab initio計算	国立天文台	荒 木 光 典 (2)	1265/3600 ○
E R 9	分子のヒモの折り畳み—DNA分子とその数理モデル	愛知技術短大・ 電子工学	小 畑 繁 樹 (1)	2690/3600 ○
E S 0	ハロゲン化ベンゼンの三重項状態における非経験的分子軌道計算	群馬大院・工	田 中 茂 雄 (1)	3566/3600 ○

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 S 1	密度汎関数法による遷移金属表面の電子構造に関する研究	阪市大・工・応用物理学	小林 中 (1)	2/3600 ○
E S 3	ジェット冷却された不安定分子の回転分光	東大院・総合化学	唐 健 (1)	27/3600 ○

所 内

A H 3	化学反応のab initio計算による研究	極端紫外光科学	長岡 伸一 (1)	1807/7200 ○
A K 7	導電性有機物質の構造と物性の研究	分子集団	薬師 久彌 (6)	0/3600 ○
A L 8	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 ○
A T 8	有機物導体の電子状態に関する研究	理論	谷村 吉隆 (6)	0/108000 ○
A V 0	溶液内化学反応過程の理論的研究	理論	平田 文男 (7)	2398/180000 ○
A V 2	低次元強相関電子系の物性理論	理論	米満 賢治 (5)	0/3600 ○
A V 4	分子性伝導体の構造と電子状態	分子集団	小林 速男 (6)	2938/3600 ○
A W 3	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 ○
A W 5	内殻励起の量子化学計算	極端紫外光科学	小杉 信博 (3)	0/18000 ○
A W 6	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 ○
A W 7	計算機シミュレーションによる水、氷および包接水和物の研究	理論	田中 秀樹 (1)	0/720000 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
A W 8	中赤外波長変換技術の検討	分子制御レーザー開発研究センター	栗村直 (1)	0/3600 ○
A W 9	単核非ヘム鉄モデル錯体の構造と性質	分子物質開発研究センター	船橋靖博 (1)	0/3600 ○
A X 0	赤外非線形波長変換デバイスの研究と開発	分子制御レーザー開発研究センター	庄司一郎 (1)	0/3600 ○

<基礎生物学>

施設利用(A)

Q A 9	細胞社会の理解への構成論的アプローチ	東大院・総合文化	金子邦彦 (3)	317/3600 ○
-------	--------------------	----------	-------------	---------------



1. 2 平成11年度利用報告書（利用点数実績4,000 点以上）

利 用 報 告 書 目 次

（利用許可点数8,000 点未満）

金属錯体の経験的力場計算 .....	吉 川 雄 三・他	12
金属錯体に関する理論的研究 .....	関 山 秀 雄	13
アルケン類の励起状態のM C S C F の計算 .....	梅 本 公 子	14
カーボン・ナノチューブのS T M像の理論 .....	小 林 功 佳・他	15
海水資源採集のための吸着剤の構造、反応に関する理論的研究 .....	渡 邊 秀 和	16

（利用許可点数8,000 点以上）

金属カルボニル陽イオン錯体の触媒作用に関する理論的研究 .....	酒 井 嘉 子・他	18
原子の電子状態の精密計算 .....	長 内 有	20
プロテインGのベータシート構造に関する研究 .....	中 沢 隆・他	22
マルチカノニカル法による水-氷相転移の研究 .....	六 車 千 鶴	24
蛋白質立体構造の変化と運動 .....	郷 信 広・他	26
遷移金属錯体の構造と反応 .....	川 村 尚・他	30
固体メタンおよび水の物性 .....	片 岡 洋 右・他	32
分子内および分子間電荷移動の分子軌道法による研究 .....	田 仲 二 朗・他	34
ヘモグロビンの構造と機能の研究 .....	妹 尾 康 喜・他	36
分子軌道法による化学相互作用系の理論計算 .....	藤 本 博・他	38
光化学反応機構に関する量子化学的研究 .....	津 田 穰・他	40
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	44
遷移金属化合物の構造・電子状態・反応挙動に関する理論的研究 .....	榊 茂 好・他	52
原子・分子の励起状態 .....	田 中 皓・他	56
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	58
分子の電子状態と化学反応に関する研究 .....	平 尾 公 彦・他	62
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	66

遷移金属化合物および合金の電子構造 .....	森 永 正 彦・他	68
物質中のナノサイズ欠陥の安定構造と相互作用 .....	押 山 淳・他	72
有機反応の経路と微視的機構 .....	山 高 博	76
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	78
有機ラジカルの電子状態のab initio MO計算 .....	竹 内 孝 江・他	82
有機分子の構造・性質・反応に関する理論研究 .....	友 田 修 司・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	88
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	90
2-エトキシエタノールの熱力学的性質と液体構造 .....	大 路 浩 之	94
水溶液中におけるイオンの構造 .....	正 村 眞佐雄	96
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
分子、固体および表面の電子状態の理論的研究 .....	里 子 允 敏・他	110
気相反応の量子化学的・動力学的研究 .....	石 田 俊 正・他	112
化学反応機構と反応に関連する化合物の構造に関する理論的研究 .....	橋 本 健 朗・他	116
メゾスコピック系における量子干渉効果及び電子相関 .....	野々山 信 二・他	120
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	122
クロム系人工格子のスピン密度波 .....	平 井 國 友	126
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	128
表面・薄膜・クラスターの電子構造と反応過程 .....	島 信 幸・他	132
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	134
分子集合体の構造化学 .....	吉 田 弘・他	138
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	140
第一原理電子構造計算に基づく物質設計 .....	藤 原 毅 夫・他	144
不安定分子の電子構造と反応性 .....	長 村 吉 洋・他	148
量子ダイナミクスによる動的物性量の理論的研究 .....	山 口 兆・他	152
固体表面成長の計算機シミュレーション .....	金 子 豊	154
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	156

新機能低次元磁性体の電子構造、電子相関および伝導現象 .....	井上 順一郎・他	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
光受容タンパク質の励起状態ダイナミクスの分子動力学シミュレーション .....	倭 剛久	168
溶液内化学反応の理論研究 .....	大峰 巖・他	170
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	174
$\pi$ 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	178
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	180
励起状態とその緩和過程に関する理論的研究 .....	藪下 聡・他	182
触媒による小分子活性に関する分子軌道研究 .....	武蔵 泰雄	186
化学反応とその動的過程の理論的研究 .....	松原 世明・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
水酸基と相互作用する材料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	198
特異な分光学的性質をもつ大環状化合物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
第一原理電子論による新奇量子材料の計算物質探索 .....	武田 京三郎・他	208
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	210
ダブルポルフィリンの構造異性体に関する理論的研究 .....	リトルト 正美	214
アピニシオ分子軌道法によるホルナーエモンズ反応の反応機構の解明 とトリチルオキシメチル- $\gamma$ -ブチロラク톤の不斉アルキル化反応の 立体選択性に関する研究 .....	安藤 香織	216
DXNの発生機構に関する理論的研究 .....	齋藤 永宏	218
分子シミュレーションによる分子の溶液中での振動ダイナミクスの解析 .....	濱口 宏夫・他	220
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 .....	222
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 .....	224
液体およびアモルファスカルコゲンの電子-格子構造 .....	井 川 淳 志・他 .....	226
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 .....	吉 澤 一 成・他 .....	228
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 .....	232
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 .....	234
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 .....	中 川 節 子 .....	236
フラーレン、フラーレンポリマーの構造と電子状態についての第一原理 的研究 .....	岡 田 晋・他 .....	238
glucose-binding lectinの糖鎖結合性に関する研究 .....	日向寺 祥 子 .....	240
固液界面におけるラウンの存在化学状態解明 .....	津 島 悟 .....	242
シリレン錯体を經由した有機ケイ素化合物の変換反応に関する理論的研 究 .....	荻 野 博・他 .....	246
高振動励起状態の理論的研究 .....	青 柳 睦・他 .....	248
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 .....	252
分子の励起状態とその動的挙動の研究 .....	岩 田 末 廣・他 .....	254
分子の動的諸過程の理論的研究 .....	中 村 宏 樹・他 .....	256
ベンゼンを含むクラスターイオンの構造異性体の固有振動と解離ポテン シャルに関する研究 .....	西 信 之・他 .....	258
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 .....	森 田 紀 夫・他 .....	260
画像観測法による反応ダイナミクスの研究 .....	鈴 木 俊 法・他 .....	262
原子、分子およびクラスターの電子状態に対する理論的研究 .....	三 好 永 作・他 .....	264
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 .....	266
新規分子性磁性体の開発 .....	井 上 克 也・他 .....	270
反応活性溶媒和分子クラスターの構造決定 .....	藤 井 正 明・他 .....	274
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 .....	278

## 金属錯体の経験的力場計算

分	CD4	施
実	8,943	
許	7,200	

### Empirical Force Field Calculation for Metal Complexes

○吉川雄三（岡山大），黒田泰重（岡山大），森俊謙（岡山大），神嶋まゆみ（岡山大）

#### 1. 研究目的・内容

・配位化合物の性質の構造を理論的に研究することを目的としておりその一環として経験的分子力場計算やMO計算を行い、配位結合に対する理解を深め、配位化合物の構造、物性、および存在の可能性を探る研究を行った。

・銅イオン交換ゼオライト中の、銅イオンとCO分子との相互作用をab initio MO法を用いて解析し、赤外線吸収スペクトルのデータと対応させる。また、このデータと表面酸性度

との関連を調べる。

#### 2. 研究方法・計算方法

・錯体の異性体間の安定性を検討するため、MM2プログラムをもとに高配位の化合物、すなわち錯体を扱えるように改良したプログラムを用い、それぞれの異性体について総歪エネルギーを求め、比較した。

・新規錯体が存在する可能性を調べるため、主にSP2でGAUSSIAN94を用いて計算を行い、結果を検討した。

#### 3. 研究成果

・ $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ が、メタノール溶液中でtrans幾何構造を好むことを、分子力場計算で説明できた。これは、錯体の周りに溶媒としてメタノール20、または30分子を配置した系で、cis体、trans体それぞれについて構造最適化後にエネルギーを計算し、比較をすることで確認した。

・新規白金錯体である $[\text{Pt}(\text{phen})_3]^{4+}$ 、 $[\text{Pt}(\text{bpy})_3]^{4+}$ 、についてGAUSSIAN94で構造最適化、エネルギー計算を行い、これらの錯体が存在する可能性を確認できた。

#### 4. 発表・出版実績または予定

大森，吉川 錯体化学討論会、99年9月札幌

吉川 アメリカ化学会年会、00年3月サンフランシスコ

分	CG4 施
実	4,002
許	3,600

## 金属錯体に関する理論的研究

Theoretical Studies on Metal Complexes

○ 関山 秀雄 (静岡理工科大)

### 1. 研究目的

遷移金属錯体は、中心金属の種類、酸化状態、配位子の種類によりさまざまな構造をとる。このうち、第一遷移金属のアセチルアセトン錯体 ( $M(\text{acac})_2$ ;  $M=\text{Zn, Cu, Ni}$  等) は4配位の錯体として知られている。これまで、これらの錯体の構造および電子構造を系統的に調べるため、Hartree-Fock LevelおよびPost-HFレベルのいくつかの計算方法により、 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  および気相アセチルアセトン分子( $\text{acac}$ )について研究してきた。

平成11年度は $\text{Cu}(\text{acac})_2$ との関連から $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ について行った。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ については、気体電子線回折から、Cuのまわりの酸素の配位が平面形やゆがんだ正四面体構造等の報告があり、必ずしもあきらかとはいえない。今回、ab-initio計算で検討した。

### 2. 計算方法

計算は、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$  および $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ について行った。これまで $M(\text{acac})_2$ については、acacのメチル基を水素に置き換えた $M(\text{malon})_2$ で計算を行っていたが、今回は $M(\text{acac})_2$ について行った。構造最適化の計算をGaussin94および98を用い、Hartree-Fock Level, MP2 LevelさらにB3LYPによるDFT法で行った。basis setはAhlichらのSVPを用いた。

### 3. 研究成果

$\text{Cu}(\text{acac})_2$  については、以前行った $\text{Cu}(\text{malon})_2$  のものと比べると、UHF, MP2, DFTのどの場合についても、それぞれ原子間距離では0.01 Å, 結合角では1° の範囲で一致しており、acacをmalonに替えても構造パラメーターにはほとんど変化はないことがわかる。Cu-Oの距離は、UHF→MP2→DFTになるにつれて1.957 Å→1.933 Å→1.934 Åと実験値 (1.914 Å) にやや近づく傾向にある。

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  では、まずCuのまわりの酸素の配位構造について検討した。ゆがんだ正四面体構造では、平衡構造をみつけることはできず、平面型 ( $D_{2h}$  対称) が再安定であることが判明した。さらに振動計算により虚の振動数がないことも確認した。したがってのまわりの酸素の配位対称性は $\text{Cu}(\text{acac})_2$  の場合と同じであることが判明した。基底状態は ${}^2B_{3g}$  で面内のCu 3d<sub>yz</sub> 軌道にホールがあることに相当する。表1に得られた構造パラメーター

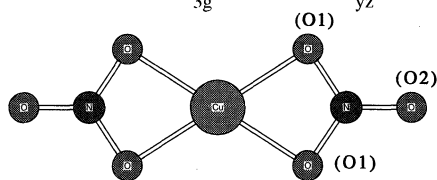


図  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  の最適化構造

表1 構造パラメーター

		$r(\text{Cu-O})$	$r(\text{O1-N})$	$r(\text{N-O2})$	$\angle\text{O1CuO1}$	$\angle\text{O1NO1}$
SVP	HF	2.000 Å	1.255 Å	1.153 Å	62.9°	112.6°
	MP2	1.990 Å	1.295 Å	1.209 Å	65.9°	113.3°
	B3LYP	1.998 Å	1.290 Å	1.189 Å	64.9°	112.4°
実験値 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )		1.946 Å	1.298 Å	1.205 Å	67.8°	113.5°

および気体電子回折の結果を示す。Cu-Oの距離はUHF, MP2およびDFTのそれぞれについてほとんど変化はないが、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$  の場合にくらべて0.04~0.07 Å程度長くなっている。また、 $\angle\text{O1CuO1}$ も $\text{Cu}(\text{acac})_2$  の場合にくらべると、約25° 程狭くなっている。

### 4. 発表・出版実績または予定

関山 他 J. Mol. Struct. 投稿予定

分	EA5 施
実	5,463
計	7,200

○梅本公子（国際基督教大学）

### 1. 研究目的・内容

分子軌道法に基づいてプロペン、2-ブテンの三重項励起状態のCIエネルギー準位を計算し、これらのアルケンの励起状態の化学的反応性を調べる。実験研究によると準安定アルゴン原子(以下 Ar\* と略称)とプロペン、*cis*-及び *trans*-2-ブテンとの反応挙動の相違(プロペンと *cis*-ブテンではメチル基とアルケニル基との間のC-C単結合の開裂が起こるのに反し、*trans*-2-ブテンは全く反応しない)の理論的解明を目指すものである。このような化学的挙動の相違はこれらのアルケン分子と Ar 原子との衝突断面積に相違があるためか、生成する励起三重項アルケン分子の電子状態に相違があるための何れかと考えられる。

### 2. 研究方法・計算方法

alchemy をプログラムとして使用し、BASIS SET は DZ にリードベリ軌道を加え、C(6s, 5p), H(2s), Ar(6s, 3p) を用いた Ar/プロペン 系の場合 Ar(3p)が基底状態から 11.5 eV 上にあることから、CI state は 20 までとった。

### 3. 研究成果

1) 既に 1998 年度の報告で一部述べたが、C-CH<sub>3</sub> 結合の距離を 1.5 Å から 8.0 Å まで変化した仮想分子についての CI 計算を行ない、各 state の CI エネルギープロット図を求めた。これらの計算で C-CH<sub>3</sub> 距離が 4.0 Å より大きくなるとメチルC原子の SCF 収斂が悪くなり、CI エネルギーが急激に増加することが明確になった。この原因が何によるか、現在検討中であるが、いわゆる size-consistency の問題があると思われる。alchemy のプログラムの中で解決出来るかどうか理論家の援助を待ちたい。

2) 上記の問題と関連があると思われるが、alchemy のプログラムに組込まれている MCSCF の計算を C-CH<sub>3</sub> 距離 5.0 Å の場合について行なったが、MCSCF 段階で state 1 のみ収斂して、計算が終了してしまった。おそらく SCF 段階で C3 の収斂が不十分のことと関係があると考えているが明年度に十分検討する予定である。

### 4. 発表

上記理論計算の研究成果については、size-consistency の問題が解決を待って行なうべく現在準備中である。実験結果については高橋詢が Bull. Chem. Soc. Jpn, 54, 678 (1981) および Chem. Lett., 1519 (1992) に行なっている。

分	EMφ施
実	6,775
許	7,200

## カーボン・ナノチューブのSTM像の理論

### Theory of STM images of carbon nanotubes

○小林功佳、金谷澄子（お茶の水大理）

#### 1. 研究目的・内容

走査トンネル顕微鏡（STM）を用いたカーボン・ナノチューブの研究では、ナノチューブの原子構造とその電子状態との対応を直接検証するなど、重要な成果が数多く得られている。一方、ナノチューブの端の部分には5員環が存在すると考えられるが、5員環付近には特徴的な状態が生ずることが理論的に予測されている。最近、安らによってグラファイト・ナノ粒子の突起部分のSTM像が得られたが、見えた像はグラファイトの蜂の巣格子の像ではなく、リング状のパターンからなる超構造であった。像はほぼ5回対称を示していることから、この超構造の原因は5員環によるものと思われる。本研究では、このSTMで見られている超構造の起源を明らかにするために5員環付近のSTM像のシミュレーションを行った。

#### 2. 研究方法・計算方法

平面構造のグラファイト・シートに5員環欠陥が1個入ると、円錐状の構造（グラファイト・コーン）になる。本研究では図1に示すような炭素550個からなるグラファイト・コーンについて計算を行った。グラファイト・コーンの原子配置は改良された Tersoff ポテンシャルを用いて決定した。電子状態を計算する際はグラファイト・コーンの端のダングリング・ボンドを水素で終端し、DV-Xα法を用いて計算した。STM像のシミュレーションは Tersoff・Hamann の理論を用いて、局所状態密度より求めた。また、定電流モードでのシミュレーションを行った。

#### 3. 研究成果

計算したSTM像を図2に示す。グラファイトの蜂の巣格子は見え、リング状のパターンが見える。これはグラファイト格子のおおよそ $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の超構造を形作っている。この結果は安らの実験で見られているSTM像の特徴を良く再現する。また、有効質量近似を用いた理論的な解析により、このリング状の超構造はグラファイトの欠陥付近で見られる超構造とは異なり、位相欠陥によるユニークな超構造であることが明らかになった。

#### 4. 発表・出版実績または予定

1. Kobayashi: Superstructure induced by a topological defect in graphitic cones, Physical Review B **61** (2000) 8496-8500.
2. 小林: グラファイト・シート中の5員環欠陥のSTM像, 日本物理学会, 盛岡, 99年9月
3. Kobayashi: Superstructure around a pentagon defect in graphitic cones, 7th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Shizuoka, 99.12.
4. 小林: グラファイト・コーンのSTM像, 第18回フラーレン総合シンポジウム, 岡崎, 2000年1月

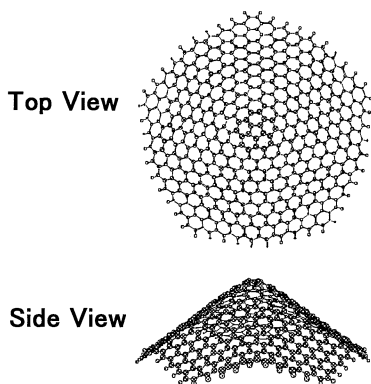


図1

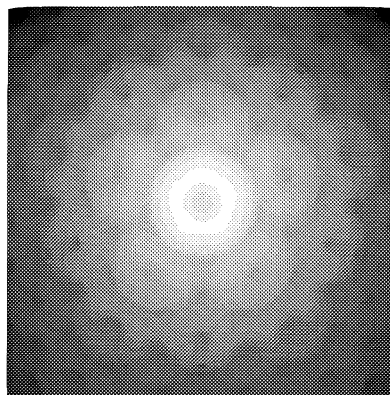


図2



分	ER5 施
実	4,106
許	3,600

Theoretical studies of structures and reactions of the absorption  
Substance for the extraction from ocean

(四工研) ○ 渡邊 秀和

### 1. 研究目的、内容

当研究室では、海水からリチウムイオンを選択的にくみ上げるスピネル型マンガン酸化物系吸着剤の開発を行なっている。その反応機構を理論的に解析するために、結晶の一部を切り取ったクラスターモデルを作り、ab initio 分子軌道法で構造を決定し、リチウム吸着反応のエネルギーを計算した。

### 2. 研究方法、計算方法

クラスターモデルの構造決定は酸素は ROHF/6-31G 基底, マンガンは ROHF/6-311G 基底で行なった。さらに状態平均化した CASSCF でエネルギーの 1 点計算をした。基底は酸素は 6-31G\*, マンガンは Hey と Watt の ECP(ネオン核)を用いた。Active 軌道はマンガンの d 軌道全部である。

### 3. 研究成果

モデルクラスターは  $Mn_2O_2$ 、 $Mn_2O_2$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $Mn_3O_6$ 、 $Mn_4O_{10}$ とした。構造は結晶の形を保つために、対称性を  $C_{2v}(Mn_2O_2)$ 、 $D_{2h}(Mn_2O_2以外)$  に固定して最適化した。クラスターを作るとマンガンの d 電子は酸素の空いた p 軌道に入り、残りが Active 軌道に残る。したがって  $Mn_4O_{10}$ の場合ちょうどマンガンの d 軌道が空になる。またマンガンのマリケン電荷を求めると、クラスターの外側にあるときは +1.1+1.2 程度であるが、Mn が 3 個以上のクラスターになって、内側に入ると +1.7+1.8 程度になる。またこのとき酸素は -0.8-0.9 程度である。これらは DV-X $\alpha$ 法などで求めた結晶中の値とすでにほぼ等しくなっている。

さらにクラスター  $Mn_2O_4Li^+$ を用いて、リチウムの結合エネルギーを求めた。 $C_{2v}$ 対称を保ったまま、 $Mn_2O_2$ と Li の距離を変えて 1 点計算により CASSCF でエネルギーを求め、調和振動子を仮定して振動数を求めた。 $C_{2v}$ の 4 準位はすべてほぼ同じ振動数になるが  $3201cm^{-1}$ 、また  $^7Li$  と  $^6Li$  の換算分配関数比は室温で 1.7 程度になり結合がかなり固く見積もられていることがわかる。

### 4. 発表・出版実績または予定

- スピネル型マンガン酸化物系リチウム吸着剤に関する理論的研究、○渡邊 秀和、加納 博文、大井 健太、分子構造総合討論会、Sep. 1999, 豊中
- クラスターモデルを用いたスピネル型マンガン酸化物吸着剤に関する理論的研究、○渡邊 秀和、加納 博文、大井 健太、日本物理学会 2000 年春の分科会、Mar. 2000 吹田



金属カルボニル陽イオン錯体の触媒作用に関する理論的研究

分 B×5 協前  
 実 171,944  
 許 162,000

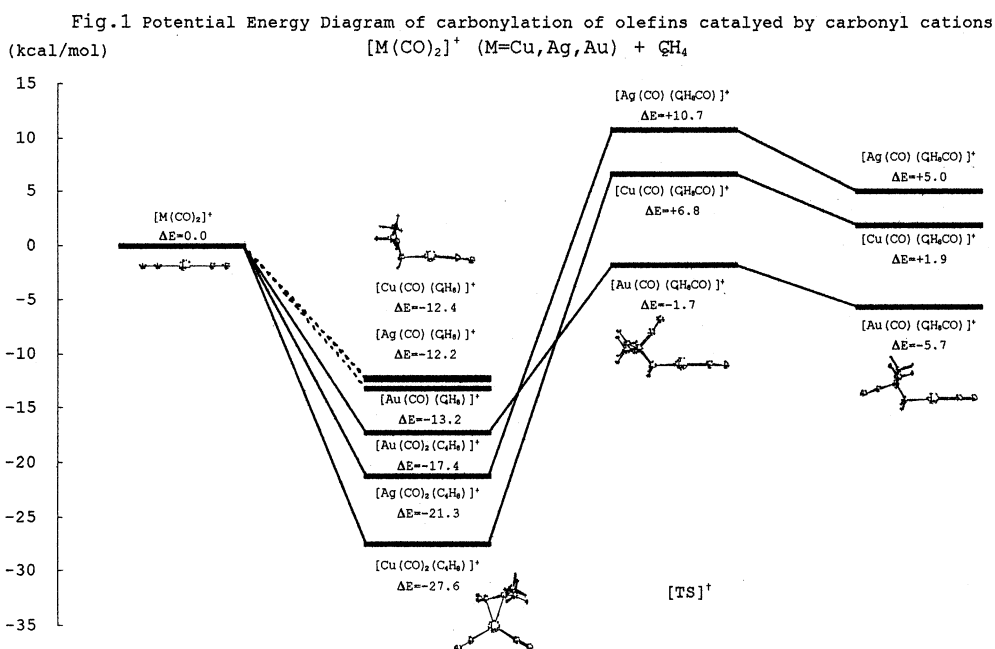
Theoretical study for catalysis of metal carbonyl cations

○酒井嘉子、茂木孝一 (九大総理工)

1. 研究目的 強酸系溶液中で単離・合成される、 $[M(CO)_n]^+$  ( $M = Cu, Ag, Au, n=1-4$ )などは、free CO より高い CO 伸縮振動数( $>2143\text{ cm}^{-1}$ )をもち、配位子の CO が $\sigma$ 結合のみで配位し $\pi$ 逆供与がみられないため、従来の金属カルボニル錯体と異なる電子状態で記述され、非古典的金属カルボニル錯体と呼ばれている。この非古典的金属カルボニルカチオン錯体はオレフィンのカルボニル化反応に対し、従来の古典的金属カルボニル錯体には見られない触媒的反応活性がある。この触媒反応の反応機構を、密度汎関数法(B3LYP)および分子軌道法により理論的に明らかにした。

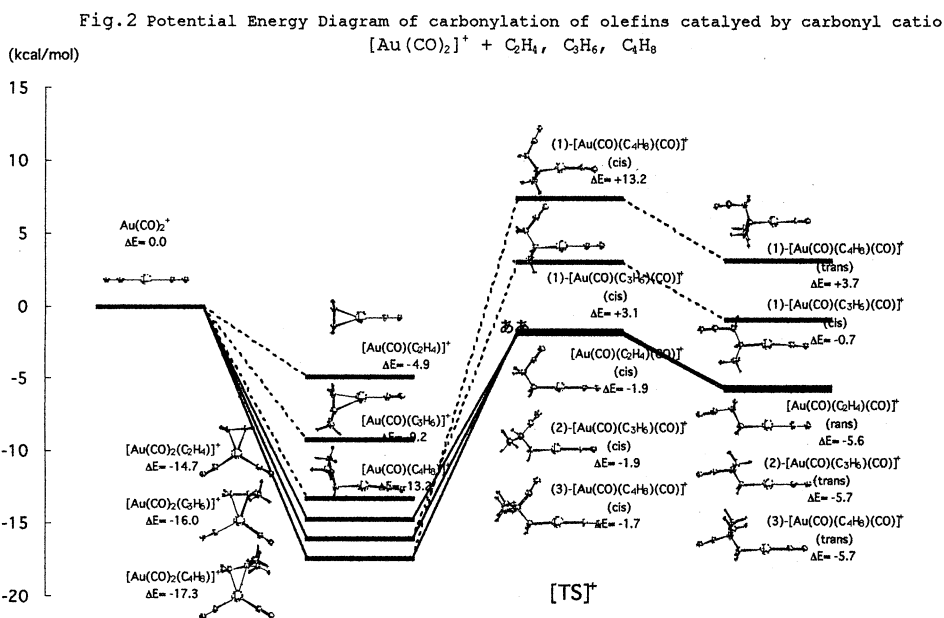
2. 計算方法  $M(CO)_n^+$ とオレフィン( $C_2H_4$ )の反応に着目し、B3LYP 法を用いて構造最適化を行い、安定構造および遷移状態構造を決定した。計算は、Gaussian98 を用いた。

3. 結果および考察 徐・相馬<sup>(1)</sup>らは IR などの測定から、この触媒反応では強酸中で生成される carbonyl cation と $[Au(CO)_2]^+$ が反応することにより、まず CO を脱離した $\pi$ -complex  $[Au(CO)(C_2H_4)]^+$  **1** が、再び CO と二分子反応する反応経路を提案した。図 1 に示すように、今回の理論計算では、 $M=Cu, Ag, Au$  それぞれの金属カルボニルカチオン錯体で、二つの $\pi$ -complex  $[M(CO)(C_2H_4)]^+$  **1**、 $[M(CO)_2(C_2H_4)]^+$  **2**、cis 型の遷移状態  $[M(CO)(C_2H_4 CO)]^+$  **3**、および trans 型の $\sigma$ -complex  $[M(CO)(C_2H_4 CO)]^+$  **4** が決定された。**3**の遷移状態構造で決定された遷移ベクトル、およびこの遷移状態からの IRC を決定することにより、分子内転移による **2** から **3** への反応経路が理論的に明らかになった。反応速度論的にも、徐・相馬が提案した $\pi$ -complex  $[M(CO)(C_2H_4)]^+$



1 を経由する二分子反応経路より、 $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  2 を経由する分子内転移による反応の経路の方が優位となった。それぞれの反応中間体の HOMO を比較すると、 $\pi$ -complex  $[\text{M}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  1 では  $\text{M}(\text{d}_{z^2})$  と  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{p}_\pi)$  の弱い配位結合であるが、 $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  2 では  $\text{M}(\text{d}_{x^2-y^2})$  と  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{p}_\pi)$  の立体的に優位な強い配位結合であるため、2 がより安定に存在する。 $\sigma$ -complex  $[\text{M}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO}))]^+$  4 では、再び  $\text{M}(\text{d}_{z^2})$  が  $\sigma$  結合する。 $[\text{M}(\text{CO})_n]^+$  ( $\text{M}=\text{Cu, Ag, Au}$ ) の反応を比較すると、 $[\text{Au}(\text{CO})_n]^+$  と  $\text{C}_2\text{H}_4$  の反応のみが、3 の遷移状態および  $\sigma$ -complex 4 でもエネルギー的に反応がスムーズに進行することが決定された。カルボン酸の脱離した  $[\text{Au}(\text{CO})]^+$  は再び CO と反応し、触媒的反応が繰り返される。

また  $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$  と  $\text{C}_4\text{H}_8$  の反応では、図 2 に示すように、やはり  $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_8)]^+$  を経由する分子内転移による反応の経路から、3 級カルボン酸を優先的に生成することが理論的に決定された。



4. 発表・出版実績 (1) Theoretical Study of Low-lying electronic states of  $\text{TiCl}$  and  $\text{ZrCl}$ , Y. Sakai, K. Mogi, E. Miyoshi, **1999**, 111, 3989; (2) Hexacarbonyldiplatinum(I). Synthesis, Spectroscopy, and Density Functional Calculation of the First Homooleptic, Dinuclear Platinum(I) Carbonyl Cation,  $[\{\text{Pt}(\text{CO})_3\}_2]^{2+}$ , Formed in Concentrated Sulfuric Acid, Q. Xu, B.T. Heaton, C. Jacob, K. Mogi, Y. Ichihashi, Y. Souma, K. Kanamori, T. Eguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6862; (3) Mechanism of the Methane  $\rightarrow$  Methanol Conversion Reaction Catalyzed by Methane Monooxygenase: A Density Functional Study, K. Mogi, H. Basch, D.G. Musaev, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 7249; (4) Conductivity and Solvation of  $\text{Li}^+$  Ions of  $\text{LiPF}_6$  in Propylene Carbonate Solutions, K. Kondo, M. Sano, A. Hiwara, T. Omi, M. Fujita, A. Kuwae, M. Iida, K. Mogi, H. Yokoyama, *J. Phys. Chem(B)*, **2000**, 104, 5040; (5) Studies Trapping and Detrapping-Transition States of Atomic Hydrogen in Octasilsesquioxane by Density Functional Theory B3LYP Method, M. Mattorri, K. Mogi, Y. Sakai, T. Isobe, *J. Phys. Chem (A)* in press; (6) Theoretical Studies of Trapping State and Detrapping Process of Atomic Hydrogen in Octasilsesquioxane, M. Mattorri, K. Mogi, Y. Sakai, T. Isobe, Engineering Sciences Reports, Kyushu University, **1999**, 21, 271

原子の電子状態の精密計算

分	B×8 協前
実	38.133
許	39.600

Theoretical Study of Electronic States of Atoms

○長内 有 (青森大)

1. 研究目的・内容

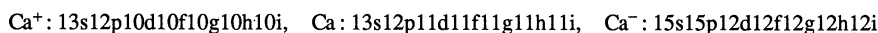
この20年間、遷移金属原子など第3周期の原子の励起エネルギー、イオン化ポテンシャル (IP)、電子親和力 (EA) 等を理論計算によって正確に求めようと多大な努力が払われてきた。原子の異なる電子状態間のエネルギー差を高い精度で求めるためには、それぞれの状態に対して、全エネルギー従って電子相関を同じ精度で求めなければならない。IP や EA の計算に必要とされる電子数の異なる状態を同じ精度で記述することは量子化学の最も困難な問題の1つである。特に、3d 電子は4s や4p 電子よりもはるかに強く内殻電子と相互作用するので、遷移金属原子などにおいて3d 電子の個数が異なる状態間のエネルギー差を求める際には、価電子のみならず内殻電子の相関をも考慮する必要がある。しかし、これまでになされた理論計算のほとんどは、内殻電子の相関については勿論、価電子の相関についてさえ信頼できる情報を与えていない。

この研究では、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 波動関数とエネルギーの収束に注意し、内殻の寄与も含めて電子相関エネルギーを精密に計算する。内殻電子の相関を含めると必然的に考慮しなければならない電子数が増加する。CI 法は“大きさに関する無矛盾性”に欠ける方法であるので、限られた少数の参照関数からの1、2 電子励起 CI (SDCI) では、価電子の相関が適切に記述されなくなる。この問題を解決するためには、多電子励起の効果を適切に考慮しなければならない。価電子に対する完全 CI (valence-full CI) の電子配置空間からの SDCI はそのための方法の1つと考えられる。しかし、このような計算は価電子数が2以上の系では実行不可能であるので、参照関数空間に価電子の相関を記述する電子配置関数を加えながら、CI 波動関数とエネルギーが収束するまで多参照関数 SDCI (MRSDCI) を繰り返さなければならない。

ここでは、価電子数が1、2および3であり、上記の計算手法が比較的容易に適用できる  $\text{Ca}^+ (4s^2S, 3d^2D, 4p^2P^o)$ 、 $\text{Ca} (4s^2^1S, 3d4s^1D)$  および  $\text{Ca}^- (4s^2p^2P^o)$  を取り上げる。この研究の目的は、Ca 原子の IP、励起エネルギーおよび EA を正確に求めるとともに、内殻電子の相関を考慮する際の電子配置関数基底に対する CI 波動関数とエネルギーの収束性について調べることである。

2. 研究方法・計算方法

本研究では、次のような  $l=0\sim6$  の Slater 型関数を基底関数とし、



以下の手順で電子相関を記述する。(1) まず、valence-full CI の極限を見積もり、価電子の相関エネルギーを評価する。(2) 次に3s および3p 電子の励起も許すことにより、内殻電子の相関を考慮する。 $\text{Ca}^+$  は価電子が1個であるので、Hartree-Fock configuration からの SDCI がそのまま valence-full CI からの SDCI である。 $\text{Ca}$  と  $\text{Ca}^-$  に対しては、CI 法が“大きさに関する無矛盾性”に欠けることによって引き起こされる問題を回避するために、参照関数空間に価電子の相関を記述する電子配置関数を加えながら MRSDCI 計算を繰り返し、valence-full CI からの SDCI の極限を求める。(1)、(2) のいずれにおいても、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。

CI 計算には ATOMCI プログラムを用いた。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 計算との比較によって相対論の効果を見積もった。

### 3. 研究成果

表 I に示すように今回の計算手法によって得られた Ca 原子の IP、励起エネルギー、EA は、実験値に極めて近い値であった。内殻電子の相関を考慮した CI 計算のエネルギーと波動関数の収束の様子を Ca の  $4s^2 1S$  の場合を例にとりて表 II に示す。この表に示されるように、内殻電子の相関を考慮する際、よく行われているような Hartree-Fock configuration や  $4s^2 \rightarrow 4p^2$  の励起によって生じる電子配置等の少数の参照関数からの SDCI のような計算では、価電子の相関が適切に記述されないこと、また同時に、参照関数空間をそれだけで価電子の相関をほぼ記述できるだけ充分大きくとるにより CI 法の欠点を補うことができることが明らかになった。

表 I. Ionization potentials, excitation energy, and electron affinity of Ca.

	Ionization potentials (eV)			Excitation	Electron
	$4s^2 S$	$3d^2 D$	$4p^2 P^o$	Energy (eV)	Affinity (meV)
HF (two-configuration)	5.8513	7.7985	8.7436	2.9614	-796.2
+ relativistic effect	5.8674	7.9305	8.7999	3.0509	-807.6
Valence correlation					
SDCI	5.9087	7.8559	8.8010	2.8629	75.8
+ contribution from $l \geq 7$	5.9090	7.8563	8.8013	2.8628	75.9
+ relativistic effect	5.9251	7.9883	8.8576	2.9523	64.5
Core and valence correlation					
SDCI	6.0632	7.6943	9.1237	2.6417	28.0
+ contribution from $l \geq 7$	6.0635	7.6881	9.1239	2.6375	27.9
+ relativistic effect	6.0796	7.8201	9.1802	2.7270	16.4
+ extrapolation					22
Observed	6.1132	7.8102	9.2550	2.7090	18.4 ± 2.5
					21.5 ± 2.5
					21.33 ± 0.1

表 II. CI energies and wavefunctions for  $4s^2 1S$  of Ca.

	Valence correlation		Core and valence effect				
	Number of reference configurations						
		1	2	3	4	5	10
No. of CSF	440	6183	14450	24313	29893	33410	71791
CI energy	-676.786945	-677.071496	-677.082518	-677.083213	-677.083495	-677.083753	-677.083903
Configuration	Weight of configuration <sup>a</sup>						
$4s^2$	0.919873	<u>0.923425</u>	<u>0.873477</u>	<u>0.875235</u>	<u>0.873832</u>	<u>0.873664</u>	<u>0.874337</u>
$4p^2$	0.075955	0.014277	<u>0.065255</u>	<u>0.060226</u>	<u>0.060015</u>	<u>0.059560</u>	<u>0.058714</u>
$3d^2$	0.002541	0.002261	0.000950	<u>0.004035</u>	<u>0.004150</u>	<u>0.004086</u>	<u>0.003969</u>
$5s^2$	0.001418	0.000684	0.000539	0.000530	0.000534	<u>0.001327</u>	<u>0.001290</u>
$5p^2$	0.000081	0.000100	0.000039	0.000037	0.000039	0.000032	<u>0.000067</u>
$4f^2$	0.000071	0.000206	0.000073	0.000050	0.000050	0.000050	<u>0.000084</u>
$5g^2$	0.000015	0.000045	0.000017	0.000012	0.000012	0.000012	<u>0.000017</u>
$6s^2$	0.000012	0.000012	0.000007	0.000007	0.000007	0.000007	0.000008
$4d^2$	0.000011	0.000037	0.000014	0.000011	0.000010	0.000009	0.000009
$4s5s$	0.000000	0.000659	0.000633	0.000684	<u>0.002010</u>	<u>0.001891</u>	<u>0.002031</u>
$4s6s$	0.000000	0.000163	0.000082	0.000084	0.000034	0.000044	<u>0.000038</u>
$4p5p$	0.000000	0.000151	0.000007	0.000007	0.000018	0.000018	<u>0.000051</u>

<sup>a</sup> Underlining indicates that the configuration is included in the reference space.

### 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

長内、野呂、三好

Phys. Rev. A 投稿中

分	B×9	協前
実	347,903	
許	718,800	

## プロテインGのベータシート構造に関する研究

A theoretical study about the beta-sheet structure of protein G

○中沢 隆（奈良女大）、奥田有香（奈良女大）

### 1. 研究目的・内容

ペプチド・タンパク質の天然の立体構造を完全かつ非経験的に予測するためには、溶媒や環境を考慮に入れた正確なエネルギー関数についてコンピューターシミュレーションを行わなくてはならない。本研究では、溶媒項を含む計算法によって得られた最小エネルギー構造を実験的に検証し、理論計算と実験構造の相互比較を可能にする新たなアルゴリズムの開発を目指す。

### 2. 研究方法・計算方法

研究対象としたペプチドは天然のプロテインGの $\beta$ -シート構造部分に相当する16残基（Gly-Glu-Trp-Thr-Tyr-Asp-Asp-Ala-Thr-Lys-Thr-Phe-Thr-Val-Thr-Glu）である。溶媒効果による静電相互作用の変化を正確に評価するためにこのペプチドに含まれる5つの解離性アミノ酸残基、すなわちGlu 2、Asp 6、Asp 7、Lys 10、Glu 16の電荷を適宜変化させてそれぞれの場合について最小エネルギー構造を求めた。徐冷モンテカルロ計算のプログラムはKONF90を用い、本来のECEPP/2のエネルギーパラメーターに大井・大島らの溶媒接触表面積に比例する溶媒和自由エネルギーの項を加えた。自由回転できる分子内のすべての結合角の更新を1ステップとして、初期温度1000Kから250Kまで指数関数的な温度降下とともに $10^5$ ステップにわたって徐冷を行った。電荷を変えた各構造についてそれぞれランダムに発生させた初期構造から、試行を10～20回繰り返して、各最小エネルギー構造とすべての試行の統計処理により計算結果を評価した。

### 3. 研究成果

#### (a) 最小エネルギー構造

計算の対象とした16残基からなるペプチドは天然のタンパク質中では $\beta$ -シート構造をとることが知られているが、今回の計算ではどのような電荷分布を想定してもタンパク質中の構造と一致する $\beta$ -シート構造は得られなかった。これはある意味では予想されたことであって、むしろこのペプチド単独の状態に関するNMRによる実験結果でも明確な構造が示されなかった事実（Blanco, F.J., et al., Nature Struct. Biol. 1, 584-590(1994)）と合わせて考えれば当然ともいえる。このペプチドで可能な $\beta$ -シート構造の特徴はNおよびC末端付近に各5残基ほどの短い $\beta$ -ストランドが分子の中央でそれらに挟まれた6残基ものターンによってつながっていることである。これまでに我々が $\beta$ -シート構造の再現に成功したウシ脾臓トリプシンインヒビター（21残基）の場合、長いストランドと短い（4残基）のターンからなる構成が幸いしたのと対称的である。この結果から $\beta$ -シートの再現には $\beta$ -ストランドを発生させるよりもむしろターン構造を作ることが決定的に重要であることが示唆される。

### (b)残基別立体構造形成傾向に関する計算結果の統計的比較

図1にすべての電荷を考慮した場合と一切の電荷を除外した場合のシミュレーションの結果について、各残基毎の $\alpha$ -ヘリックス出現頻度と $\beta$ -ストランド出現頻度を比較した。ここでそれぞれの構造の判定基準は、アミノ酸残基の二面角( $\phi, \psi$ )が $(-60\pm 45^\circ, -50\pm 45^\circ)$ の範囲にある時 $\alpha$ -ヘリックス、 $(-105\pm 50^\circ, 135\pm 45^\circ)$ の時 $\beta$ -ストランドとした。ここで全電荷を考慮するとGly-Glu-Trp-Thr-Tyr-Asp<sup>-</sup>-Asp<sup>-</sup>-Ala-Thr-Lys<sup>+</sup>-Thr-Phe-Thr-Val-Thr-Glu<sup>-</sup>の電荷分布となる。

図から明らかなことは、電荷を無視した場合、分子全体に $\alpha$ -ヘリックス構造をとる傾向性が生じるのに対し、すべての電荷を考慮するとペプチド鎖の両端に $\beta$ -ストランドへの傾向が優先することである。少なくとも今回の計算に関して、ペプチドを構成するすべてのアミノ酸残基のとりうる電荷を考慮する重要性がここで示されたといえよう。さらに興味深いことにタンパク質の中でターンの中心となるThr 9が $\alpha$ -ヘリックス、 $\beta$ -ストランドのいずれの傾向性も示さず、その二面角も全く一定しない。最小エネルギー構造に $\beta$ -シート構造が出現しなかった原因は安定したターン構造が生成しなかったためであると考えられる。また、電荷分布に着目すると $\beta$ -シートを構成すべきストランド部分に負電荷が集中しており、それらの静電的な反発が、例えストランドができたとしても期待通りにシート構造を完成させるに至らなかった原因となったのであろう。おそらくタンパク質中では他のドメインのアミノ酸残基との相互作用によって初めて $\beta$ -シートが安定に存在できるものと考えられる。

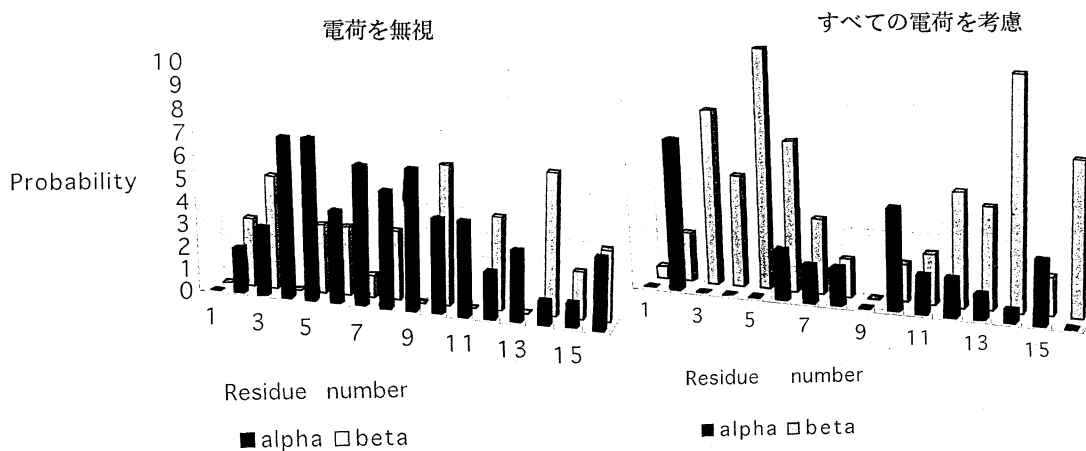


図1 残基別立体構造形成傾向性の比較

今回の計算ですべての電荷を考慮したと述べたが、正確にはさらにペプチドの両端のアミノ基とカルボキシル基の電荷は中性(無電荷)のままである。これらについても変化させられるように現在のプログラムを改良することが次の課題としてあげられる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

岡本、升屋、鍋島、中沢 Chem. Phys. Lett. 299, 17-24 (1999)

中沢、岡本 J. Peptide Res. 54, 230-236 (1999)

中沢、伴、奥田、光武、岡本 環太平洋化学会2000、2000年12月ハワイ 発表予定



分	B Y φ 協後
実	151,461
許	195,200

## マルチカノニカル法による水-氷相転移の研究

Multicanonical study of phase-transition between water and ice

○六車千鶴（中京大）

### 1. 研究目的・内容

水は複数の固体相を持つことが実験的に知られている。しかし、水のような莫大な自由度と複雑なポテンシャルエネルギー面をもつ配置空間の検索は非常に困難で、理論的研究により、バルクな水から氷を得たという報告はこれまでなかった。そこで本研究では、ポテンシャルエネルギーによらず確率分布が一定になるように配置空間をサンプルすることでポテンシャル曲面を効率よく検索することができる特長をもつマルチカノニカル法を、バルクな水に適用し、固体相や液体相の構造相転移を議論することを目的とする。

平成 11 年 3 月の時点では、水 216 個の系におけるマルチカノニカルモンテカルロ計算で、①内部エネルギーが低くなった時点で系がカノニカルアンサンブルをサンプルしてしまう、②最安定構造として得られた氷の構造において水分子のダイポールが z 方向に揃っている、という問題があった。今回は、①の原因としてマルチカノニカル重みの取り方に、②の原因としてポテンシャルエネルギーと扱う系の大きさに問題がある可能性が大きいと考え、それぞれについて検証した結果を報告する。

### 2. 研究方法・計算方法

マルチカノニカルモンテカルロ計算用プログラムは、既に自作しているものを用いた。水分子間の相互作用エネルギーには汎用の TIP4P ポテンシャルを用い、系の密度が  $1 \text{ g/cm}^3$  となるように周期的境界条件を課した立方体セルに水分子を配置した。

〈マルチカノニカルモンテカルロ法〉

温度  $T$  でのカノニカルアンサンブルでは、ポテンシャルエネルギー  $E$  は Boltzmann 重み  $w_B(E, T) = \exp(-\beta_0 E)$  を持っている。ここで、 $\beta_0$  は Boltzmann 定数  $k_B$  を使って  $\beta_0 = 1/k_B T$  で定義される。この重み因子と状態密度  $n(E)$  の積により、カノニカル確率分布が与えられる。

$$P_B(T, E) \propto n(E)w_B(E, T)$$

マルチカノニカルアンサンブルでは、確率分布が一定になるように定義されている。

$$P_{mu}(T, E) \propto n(E)w_{mu}(E) = \text{constant} \quad (1)$$

従って、マルチカノニカル重み  $w_{mu}(E)$  は、エントロピー  $S(E)$  を用いて次式であらわされる。

$$\begin{aligned} w_{mu}(E) &\equiv \exp(-B(E)) \\ &= \exp(-\beta_0(E) - S(E)) \end{aligned} \quad (2)$$

(2)式において、 $S(E)$  は一般に未知であるため、試行シミュレーションを繰り返して逐次的に求めることとなる。本研究では、試行シミュレーションで得られたヒストグラム  $H(E)$  を用いて、 $S_{new}(E) = S_{old}(E) + \ln H(E)$  により、エントロピーをアップデートした。

マルチカノニカルモンテカルロ法における遷移確率は、マルチカノニカル重みを用いて次式のようになる。

$$\begin{aligned} w(E \rightarrow E') &= 1 && \text{if } \Delta \equiv B(E) - B(E') \leq 0 \\ &= \exp(-\Delta) && \text{if } \Delta > 0 \end{aligned}$$

### 3. 研究成果

①内部エネルギーが低くなった時点で系がカノニカルアンサンブルをサンプルしてしまう問題に関して、マルチカノニカル重みの取り方に問題があるかどうかを検証するために、系の大きさを立方体セルのまま  $64(=4 \times 4 \times 4)$ 個にまで縮小し、アルゴン系でのマルチカノニカル重みの変化を調べた(詳細についてはプロジェクトコード `er4` を参照)。マルチカノニカル重みの取り方と変位ベクトルの最大幅を修正し、アルゴン系においてマルチカノニカルアンサンブルがサンプルできていることを確認した。水系に対して同様の修正を加えた結果、カノニカルアンサンブルがサンプルされる頻度が格段に減り、状況が改善された。

②氷の結晶構造において、水のダイポールが  $z$  方向に揃ってしまう原因として、周期的境界条件を考慮した系の場合には、系が小さいときには水分子の取りうる配向が一義的に決ってしまうのではないかと考えた。さらに大きな系の計算では時間がかかるため、 $216(=6 \times 6 \times 6)$ 個の水分子系から、 $64(=4 \times 4 \times 4)$ 個の水分子系の計算を行い、系が小さくなることで変化が現れるか調べた。その結果、 $216$ 個の水分子系と水分子1個あたりの内部エネルギーがほぼ等しくなったときに、系に含まれる全ての水分子のダイポールが揃った構造が得られた。この構造は、長距離力を Cut-off した場合には得られず、Ewald の方法で補正した場合にのみ現われた。これらの結果から、この一見不自然な氷の結晶構造は、 $216$ 個の水分子系で偶然現われたものではなく、ある程度までの大きさの水分子系では、Ewald の方法で長距離力を補正した場合に常に現われることが予想できる。

もう一つの原因として、ポテンシャルエネルギーの計算で  $z$  方向に不当な力がかかるようにプログラムされているのではないかと考えた。そこで、系の座標を入れ替えることでポテンシャルエネルギーが変化するかを調べた。座標の入れ替えによって、ポテンシャルエネルギーが変化することはなかった。また、ポテンシャルエネルギーを計算するサブルーチンを直接確認したが、エネルギーが異方的にはたらく部分はなかった。

ポテンシャルエネルギーに問題がある可能性を検証するもう一つの方法として、試行シミュレーションの途中でダイポールの変化を調べた。その結果、エネルギーが高い状態では  $x$  方向、 $y$  方向、 $z$  方向ともに同程度の振幅でダイポールが変動しており、エネルギーが低い状態では、 $x$  方向と  $y$  方向ではダイポールがゼロ付近を小刻みに変動していたのに対し、 $z$  方向でのダイポールの変化は  $x$  方向、 $y$  方向での最大振幅の3倍程度の振幅を持ち、プラスの値とマイナスの値をゆっくりと変動していた。シミュレーション途中で系のエネルギーは何度か高い状態と低い状態を行き来したが、水分子のダイポールは常に  $z$  方向に揃うように現われた。 $z$  方向のダイポールがプラスの値とマイナスの値を持つことから、水分子は  $z$  方向にダイポールが揃うが、交互に上向きと下向きが現れていることとなり、 $z$  方向に特別な力が働いているとは考えにくい。

上記の結果から、①系がカノニカルアンサンブルをサンプルする問題については、マルチカノニカル重みの取り方とモンテカルロステップ幅を修正することで状況が改善されたことが、②氷の結晶構造でダイポールが揃ってしまう問題については、少なくともポテンシャルエネルギーで特定の方向に力が働いている可能性は低いことがわかった。

### 4. 発表・出版実績または予定

○六車千鶴、岡本祐幸、三上益弘 “マルチカノニカルモンテカルロ法による水-氷の構造相転移の研究Ⅳ” 日本物理学会 2000年春の分科会(大阪) 2000年3月.

分 C A 4 施

実 144,281

許 220,000

タンパク質立体構造の変化と運動

Changes and dynamics of protein conformation

○郷信広、木寺詔紀、北尾彰朗、石田和博、宮下治、山下博史、城地保昌、定浪圭史、  
亀田倫史、小池亮太郎、森次圭、小久保裕功(京大・理)

## 1. 研究目的・内容

タンパク質が媒介する電子の移動は、光合成系やミトコンドリアの呼吸鎖で見られ、生体機能を実現するためのもっとも重要な物理過程の一つであり、それらの電子移動反応機構の理解を目的として様々な実験や理論的研究が行われている。生体内ではその特異的な機能に付随した様々な電子移動タンパク質が存在するが、それらの電子移動反応速度や反応自由エネルギーは、タンパク質の種類や電子供与受容基の種類で大きく異なる。例えば、光合成反応中心では電子移動が連鎖的に数段回起こるが、それぞれの過程の移動速度はピコ秒からマイクロ秒近くまでと非常に幅広い。そして、これらの移動速度の大小は、反応中心が効率的に励起電子を捉えそれを、電子運搬分子へ渡すのに大きな意味を持つと考えられる。つまり、これらの移動反応速度の大小は、分子が機能をより効率よく発揮する為に高度に調節されていると考えられる。そのような移動反応速度の大小はどこから決まり、また、どのように電子が移動するのかを明らかにすることを目的として多くの研究がなされている。

タンパク質内を電子が移動する際の速度は媒介するタンパク質の種類によって大きく異なり、また、温度や圧力などにも依存する。それらのパラメータ依存性を理解するための電子移動反応の基礎理論にマーカス理論がある。この理論では、まず、電子移動反応速度が2つの確率の積で表されると考える。一つは、原子核の位置が熱揺らぎで電子が移動できる活性化状態の構造、つまり、移動前と移動後でエネルギーが変化しない状態になる確率である。この確率は活性化因子と呼ばれ、原子核の配置がどのように熱平衡状態で揺らいでいるかによって決まり、古典的な統計力学により理解できる。より詳しくは、マーカスの関係式により再配向エネルギー $\lambda$ と反応自由エネルギー $\Delta G$ で表される。また、一方の確率は、活性化状態になったときに実際に電子が遷移移動する確率であり、電子の移動経路で決まる。この因子は量子力学的に理解することができ、結合定数と呼ばれる。

電子移動の機構を理解するための実験的な手法としては、環境温度の変化と反応速度との関係を調べる方法がある。これらの実験により、電子移動の過程でのエネルギー変化に関する情報を得ることができる。また、近年、さらに新しい情報を得るために、反応速度の圧力依存性を調べるが行われてきている。圧力依存性の実験により、移動反応過程について新しい情報、特にその反応過程の体積に関する情報を得ることができる。

本研究は、これらの電子移動反応の温度、圧力依存性について理解するための情報を計算機シミュレーションにより得る事が目的である。

## 2. 研究・計算方法と結果

移動反応速度の圧力依存性はタンパク質の種類や、電子受容体と供与体の種類や位置

に応じて様々に変化し複雑であった。そのため、これらの実験結果の解釈は場当たりのであり、圧力依存性の理解は十分なされていないといえなかった。上に述べたように、電子移動反応速度の大小を決める要素は二つある。つまり、活性化因子および、結合定数である。移動反応速度はこれら二つの確率因子の積で決まる。反応速度の圧力依存性が複雑な原因はこれらの因子が両方同時に変化しうることにある。

そこで、二つの確率因子それぞれへの圧力の影響を理論的に調べ、シミュレーションによる定量的な情報も加えて比較検討した。まず、結合定数は電子供与体、受容体間の移動経路の構造によって決まる、つまりタンパク質の構造によって決まる。圧力によって電子移動タンパク質の構造が変化すると、結合定数も変化することになる。Onuchic らによる移動経路モデルを用いてチトクロム *c* の解析をした結果、電子移動経路中の水素結合が圧力で縮むと、反応速度が上昇することがわかった。図 1 に計算により求められた圧力による構造変化と、構造変化の電子移動経路への影響を示す。さらに、このような効果が実際のタンパク質でどの程度起こるのかを見るために、倭らによる方法で、圧力による構造変化のシミュレーションを行った。シミュレーションは PRESTO、および研究室で開発したプログラムを用いた。その結果、実際に水素結合がある程度伸縮することが確かめられ、それに伴う反応速度の上昇を数量的に見積もることができた。結果として、このような圧力による影響は確かに存在する一方、かなり小さな効果であるという結論を得た。

また、活性化因子については、既存の理論を拡張し、圧力の効果を入れた電子移動反応の理論を作り上げた。結果として、活性化因子を決める、「再配向エネルギー」と「反応自由エネルギー」、これら二つのエネルギー量の圧力依存性は異なる次数の揺らぎで表されることを示し、それぞれは、圧力の運動への影響と平均構造への影響という、別々のものと関係があるという結論を得た。これらの結果から、再配向エネルギーの圧力変化は無視できるという結論を得た。再配向エネルギーの圧力依存性が無視できるという結論により、活性化因子の圧力依存性を簡潔な関係式により、電子移動反応体積であらわすことができるようになった。このことは、あまり考慮されてこなかった、反応体積が圧力依存性の理解のために必要不可欠である、という事実を意味している。

上述の、活性化因子と結合定数の圧力依存性に関する結果を踏まえて、いくつかの実験結果に関して総合的な見方で再解釈を行い、移動反応速度の圧力依存性に関する以下のような全体的な枠組みを得た。まず、結合定数の圧力依存性は小さいため、通常は活性化因子の依存性で全体の反応速度の依存性が決まる。そして、依存性の大きさは反応体積の大きさから予想することができる。一方、いくつかの状況（再配向エネルギーと反応自由エネルギーが一致するなど）では活性化因子の圧力依存性が小さくなり、そのような特殊な状況下では、通常小さい結合定数の圧力依存性が反応速度全体の圧力依存性にあらわれてくるのである。このような枠組みを踏まえ、反応体積のデータが圧力依存性の解釈には必要なことを指摘し、より統一的に現象を理解するための実験の提案をいくつか行った。

また、電子移動反応理論において重要な量である再配向エネルギーについても計算機シミュレーションを用いた研究を行った。上で述べたように、二因子のうちの一つ、統計力学的確率因子はマーカスの関係式により再配向エネルギー、 $\lambda$  と反応自由エネルギー、 $\Delta G$ 、で表される。反応自由エネルギーは電子の移動に伴う自由エネルギーの変化であり計測可能である。一方、再配向エネルギーは意味が明快ではなく、また実験から直接計測す

ることは難しい。計算機シミュレーションを用いた理論から、 $\lambda$  を求める方法として、基準振動解析による方法が開発されている。この理論からは  $\lambda$  について、実験からは得られない細かな情報を得ることができる。しかし、基準振動解析を基礎としているため、エネルギー極小近傍の情報のみを反映し、水の効果を誘電体による近似としてしか取り入れられない。

本研究では 再配向エネルギー  $\lambda$  についてのタンパク質の立体構造に基づいた情報を得るために、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{His33})\text{cytochrome-c}$  について、分子動力学シミュレーション (MD) を、PRESTO を基に我々のグループで発展・改良したプログラムで行った。MD により、エネルギー極小構造近辺だけでなく、より広い範囲の運動についての情報を得る事ができ、また、周囲の溶媒である水の影響を取り入れることができる。理論的な結果から、再配向エネルギー  $\lambda$  は  $\Delta e$  (product state と reactant state のエネルギー差) の揺らぎとして表され、MD の結果から  $\lambda$  を見積もることができる。また、どのような時間スケールの運動が、再配向エネルギーに大きく寄与するかを見るために、 $\Delta e$  のパワースペクトルを計算した。その結果、基準振動解析によって得られた結果と同じ傾向を示し、低振動からの寄与が大きかった。しかし、MD から得られた結果は、水とタンパク質の構造が規準振動の範囲を超えてより大きく揺らぐことを反映して、低振動からの寄与の割合がより大きかった。さらに、再配向エネルギーをタンパク質の構造に基づいて理解するために、エネルギー差  $\Delta e$  をタンパク質の全体的な動きと関係がある部分や、ヘムの周りの運動と関係のある部分、配位している金属の周りの運動に關係する部分、水の運動とに關係のある部分、等々に分ける。これらの各成分の分散共分散行列を求めることで、 $\lambda$  全体への各成分の寄与が分かる。表 1 にその分散共分散行列を示す。シミュレーションの結果からは、水からの寄与がタンパク質からの寄与に比べ二倍程度大きい事、電子受容基（この系では  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5$ ）からの寄与が大きいことがわかった。また、再配向エネルギー  $\lambda$  を水からの寄与とタンパク質からの寄与に分割する事は、それぞれからの寄与に強い相関があることから明確には定義できない事が明らかになった。さらにそれぞれの成分についてもパワースペクトルを求め、いくつかの特徴が明らかになった。

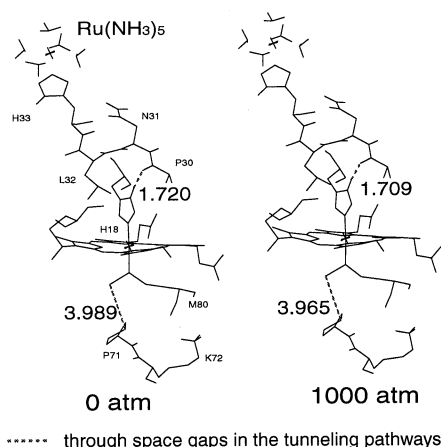


図 1 Cytochrome C の圧力による構造変化の電子移動経路への影響。点線が、移動経路中の水素結合であり、距離が変化している。

表1、エネルギー差の各成分の分散共分散行列：D、A、W、Pはそれぞれ電子供与体、受容体、水溶媒、タンパク質（電子供与受容体以外）を示し、例えば、 $\Delta e_{WA}$ は電子の移動に伴う、水と電子受容体と間の静電相互作用の変化を表す。斜体はそれぞれの間の相関係数。

	$\Delta e_{WA}$	$\Delta e_{PA}$	$\Delta e_{WD}$	$\Delta e_{PD}$
$\Delta e_{WA}$	71.72	-25.28	1.33	-1.17
$\Delta e_{PA}$	<i>-0.498</i>	35.96	-2.54	1.64
$\Delta e_{WD}$	<i>0.043</i>	<i>-0.117</i>	13.12	-5.84
$\Delta e_{PD}$	<i>-0.041</i>	<i>0.081</i>	<i>-0.476</i>	11.48

### 3. 発表・出版実績または予定

A. Matsumoto and N. Go

J. Chem. Phys. 110(22), 11070-11075 (1999)

A. Matsumoto, M. Tomimoto and N. Go

Eur. Biophys. J. 28, 369-379 (1999)

A. Kitao and N. Go

Curr. Opin. Struct. Biol. 9(2), 164-169 (1999)

K. Kinoshita, A. Kidera and N. Go

Protein Sci. 8, 1210-1217 (1999)

K. Kinoshita, K. Sananami, A. Kidera and N. Go

Protein Eng. 12(1), 11-14 (1999)

A. Kidera

J. Quant Chem. 75, 207-214 (1999)

O. Miyashita and N. Go

J. Phys. Chem. 投稿中

分	CA7 施
実	93,863
許	252,000

遷移金属錯体の構造と反応 (Rh<sub>2</sub><sup>5+</sup> 錯体一次元鎖の電子状態)

Structure and Reaction of Transition Metal Complexes

(Electronic Structure of 1-D Chain of some Rh<sub>2</sub><sup>5+</sup> Complexes)

○川村尚 (岐阜大・工)、海老原昌弘 (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は比較的柔軟であり、クラスター錯体のフロンティア軌道の多くは金属原子間結合に関わる軌道を含んでいる。いわゆる水車型のロジウム複核錯体カチオンラジカルの不對電子軌道はロジウム原子間軌道であり、その対称性 ( $\sigma$ ,  $\pi$ , あるいは  $\delta^*$ ) は配位子に依存して錯体毎に異なっている。

ロジウム複核錯体カチオンラジカルを構成要素とする、従来知られていなかったハライド架橋ジグザグ一次元鎖構造の錯体を合成することができた。

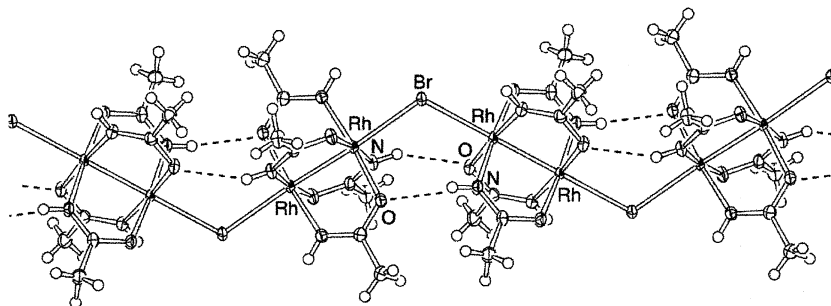
### 2. 研究方法・計算方法

一次元鎖幾何構造を持つハライド架橋ロジウム複核錯体カチオンラジカルのモデル錯体の電子状態について、Gaussian 98 を用いて、B3LYP ポテンシャルに基づく DFT 法により計算を進めた。用いた ECP ならびに基底関数は、遷移金属元素ならびにハロゲン元素に対しては Hay-Watt のもの (LANL2DZ)、酸素、窒素、炭素、水素に対しては 6-31G 基底関数を用いた。なお、ハロゲン元素には、このほかに、藤永の推奨する exponent をもつ single primitive d-type 分極関数を付け加えた。

また、全ての計算に Gaussian 98 組み込みの構造最適化法を適用した。

### 3. 研究成果

(1) 合成された [Rh<sub>2</sub>{NHC(O)CH<sub>3</sub>}<sub>4</sub>Br]<sub>n</sub> 一次元鎖結晶の幾何構造



**Figure 1.** Infinite zigzag chain structure of [Rh<sub>2</sub>{NHC(O)CH<sub>3</sub>}<sub>4</sub>Br]<sub>n</sub>: Rh-Rh = 2.4302(5), Rh-Br = 2.6838(3) Å, and Rr-Rh-Rh = 174.54(2), and Rh-Br-Rh = 113.81(2)°.

[Rh<sub>2</sub>{NHC(O)CH<sub>3</sub>}<sub>4</sub>Br]<sub>n</sub> の X線結晶構造解析の結果、同結晶は Figure 1 に示されるような、(-Rh-Rh-Br)<sub>n</sub> のジグザグ一次元鎖構造をもつことが示された。結合距離は、RhRh = 2.4302(5), RhBr = 2.6838(3) Å であり、結合角は RhRhBr = 174.54(2), RhBrRh = 113.81(2)° であった。この一次元鎖の構成単位である [Rh<sub>2</sub>{NHC(O)CH<sub>3</sub>}<sub>4</sub>]<sup>+</sup> は不對電子 1 個をもつカチオンラジカルである。また、原子間距離から判断して、隣接する [Rh<sub>2</sub>{NHC(O)CH<sub>3</sub>}<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ユニットのそれぞれ 2 つずつのアセトアミダート配位子間で N-H...O 水素結合が存在している。

(2) 構成単位のモデル、[Rh<sub>2</sub>{NHC(O)CH<sub>3</sub>}<sub>4</sub>X<sub>2</sub>]<sup>-</sup> の電子状態

一次元鎖内の  $\text{Rh}_2^{5+}$  ユニットの不对電子軌道を調べるために、最小単位のモデルとして、 $[\text{Rh}_2\{\text{NHC}(\text{O})\text{CH}\}_4\text{X}_2]^-$  の電子状態を計算した。 $\text{C}_{2h}$  幾何構造を仮定して構造最適化を行うと、イオンラジカルの各電子状態の相対エネルギーは、Table 1 に示されたようになった。

Table 1. Relative State Energies ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) for  $[\text{Rh}_2\{\text{NHC}(\text{O})\text{CH}\}_4\text{X}_2]^-$

Halogen	State (SOMO)		
	$^2\text{A}_g(\sigma)$	$^2\text{B}_g(\pi^*)$	$^2\text{B}_u(\delta^*)$
Cl	0.0	9.9	2.4
Br	0.0	9.3	0.8
I	0.2	9.0	0.0

これらの計算結果において  $^2\text{A}_g$  state と  $^2\text{B}_u$  state のエネルギー差はいずれのハライド錯体の場合も小さく、ハライド架橋ロジウムアセトアミデートカチオンラジカルの一次元鎖における各  $\text{Rh}_2^{5+}$  ユニットの不对電子軌道は、 $\sigma_{\text{RhRh}}$  または  $\delta_{\text{RhRh}^*}$  になり、配位子や結晶構造等の影響を受けて不对電子軌道がこの二者の間での入れ替わりの起こる可能性を示唆している。

また、最適化された幾何構造における結合距離は Table 2 に纏められたようになった。

Table 2. Calculated Rh-Rh and Rh-X Bond Distances ( $\text{\AA}$ ) of  $[\text{Rh}_2\{\text{NHC}(\text{O})\text{CH}\}_4\text{X}_2]^-$

Halogen	Rh-Rh Bond Distance			Rh-Br Bond Distance		
	$^2\text{A}_g(\sigma)$	$^2\text{B}_g(\pi^*)$	$^2\text{B}_u(\delta^*)$	$^2\text{A}_g(\sigma)$	$^2\text{B}_g(\pi^*)$	$^2\text{B}_u(\delta^*)$
Cl	2.5281	2.4753	2.5133	2.4837	2.5270	2.5133
Br	2.5354	2.4821	2.5180	2.6453	2.6961	2.7584
I	2.5423	2.4910	2.5248	2.8369	2.8983	2.9600

いずれのハライド錯体の場合も、Rh-Rh 結合距離は、 $^2\text{B}_g(\pi^*) < ^2\text{B}_u(\delta^*) < ^2\text{A}_g(\sigma)$  の順に長くなっている。また、同一の state では、ハロゲン原子が塩素 < 臭素 < ヨウ素 の順に長くなっている。後者の長さの順は、軸位に配位したハライドの  $\sigma$  供与による  $\sigma_{\text{RhRh}^*}$  軌道への電子非局在化の効果に依ると考えられ、軸配位したヨウ化物イオンが最も強い  $\sigma$  供与性をもつために、 $[\text{Rh}_2\{\text{NHC}(\text{O})\text{CH}\}_4\text{I}_2]^-$  の Rh-Rh 結合距離が長くなっていると考えられる。Rh-X 結合距離は、いずれのハライド錯体においても、 $^2\text{A}_g(\sigma)$  state において他の 2 つの states よりも結合距離が長くなっている。これは、 $^2\text{A}_g(\sigma)$  state におけるイオン化が  $\sigma_{\text{RhRh}}$  且つ  $\sigma_{\text{RhX}^*}$  の性格の軌道から起こっているためと考えられる。一般に、水車形ロジウム複核錯体において、軸位配位子と金属原子との結合が最も弱い。Table 2 の計算結果は、ハライド架橋ロジウム複核錯体カチオンラジカル一次元鎖結晶に高圧を掛けるなどによって Rh-X 結合距離を短くすると、 $^2\text{A}_g(\sigma)$  state が安定化される可能性を示唆している。

ハライド架橋ロジウム複核錯体カチオンラジカル一次元鎖モデルとして、 $\text{X}[\text{Rh}_2\{\text{NHC}(\text{O})\text{CH}\}_4\text{X}]_n^-$  ( $n = 3, 4$ ) について計算を行ったところ、いずれの場合も、各  $\text{Rh}_2^{5+}$  ユニットの  $\delta_{\text{RhRh}^*}$  不对電子軌道の一次結合が HOMO となり、また、鎖内の水素結合が再現された。今後、これらの計算結果をハライド架橋ロジウム複核錯体カチオンラジカル一次元鎖の磁性の解析に応用する計画である。

#### 4. 発表・出版実績または予定

川村、加知、藤井、寺嶋、川村、兼松、海老原、杉本、黒田、宗像、Bull. Chem. Soc. Jpn., 657 (2000)。

兼松、海老原、川村、J. Chem. Soc., Dalton Trans., 投稿中。

楊、海老原、川村、Chem. Lett., 投稿準備中。

秋田、川村、錯体化学討論会 1999年9月(札幌)。



分	CA8施
実	322,766
許	319,600

# 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、山田祐理、松本幸樹、田代泰章、三浦大朗（法政大工）、安田秀雄（名古屋市大教養）、尾崎芳明（名古屋大工）

## 1. 研究目的・内容

超臨界状態では密度の揺らぎに起因する各種の異常性が知られている。一方溶液においては濃度も激しく揺らぐと予想される。実験で臨界点に近い状態で拡散係数が小さな値をとるとの報告がある。異常性を示すのは濃度勾配に対応する相互拡散係数と考えると分子動力学シミュレーションで再現を試みる。

## 2. 研究方法・計算方法

分子動力学法では相互拡散係数は場所的な濃度揺らぎの大きさと、片方の種の分子の速度の相関関数の時間積分とによって計算される。質量がそれぞれ  $m_1, m_2$ 、数密度がそれぞれ  $c_1, c_2$  の2種の分子からなる  $N$  粒子系を考える。系の重心の速度はゼロである。相互拡散係数  $D$  は種1の重心の速度  $u$  の時間相関関数の積分  $L$  と熱力学因子  $Q$  を使って  $D=QL$  と書かれる。ここで  $Q$  は化学ポテンシャルの微分で書かれ、計算は動径分布関数の積分  $G_{ab}$  (Kirkwood-Buff のパラメータ) より行われる(図1)。時間相関関数の積分は重心の変位の2乗平均の長時間部分での時間  $t$  に対する傾きから計算できる。

運動学的因子  $L$  は自己相関部分  $L_0$  と同種分子間と異種分子間での相関の差との和としても書くことができる。 $L$  を無相関の場合  $L_0$  (自己拡散係数で書ける) と比較し、 $L$  の温度密度変化の特徴を速度相関関数から議論できる。

## 3. 研究成果

3次元レナード・ジョーンズ (LJ) 混合液体 (Ar-Kr) における超臨界流体の分子動力学シミュレーションを行った。計算方法は体積は一定で温度を指定した分子動力学法である。単位はArのLJ単位である。全粒子数は主として  $N=23328$ 、モル分率は  $x=0.50$  である。なお計算では  $m_1=m_2$  とした。状態を確かめるため  $N=864$  で、圧力  $P$  を計算し、その密度  $\rho$ ・温度  $T$  変化を確かめた。PVT 図から以下で調べる温度  $T=1.59$  密度  $\rho=0.25$  圧力  $p=0.15$  が臨界点に近い(図2)。密度依存性 図3に濃度揺らぎの逆数(熱力学因子  $Q$ ) を密度  $\rho$  に対してプロットした。臨界密度に近いときは濃度揺らぎが大きくなっている。図3には  $L_0$  で規格化された相互拡散係数  $D/L_0$  と規格化された運動学的因子  $L/L_0$  も示した。図4は相互拡散係数  $D$  と  $L_0$  の密度依存性である。相互拡散係数の異常な密度依存性が見える。これは臨界点近傍で濃度揺らぎが大きくなるからである。実験値ほど臨界点近傍で小さな値にはならないのは、粒子数が不足しているためと考えている。

このほか調べられた臨界温度近傍では、熱容量が臨界密度近傍で大きくなること(図5)や部分モル体積の密度依存性が異常であること(図7)が見いだされた。

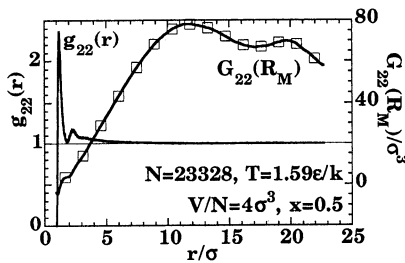


Fig. 1. Radial distribution function  $g_{22}(r)$  and its integral  $G_{22}(R_M)$ .

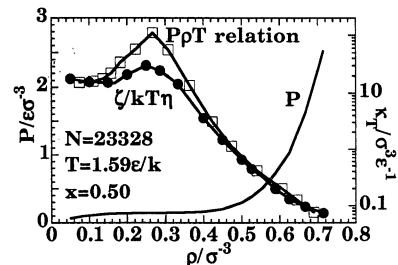


Fig. 2. Pressure  $P$  and isothermal compressibility  $\kappa_T$  vs. density  $\rho$ .

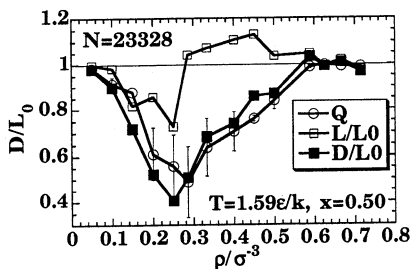


Fig. 3. Kinematic factor relative to self-diffusion coefficient  $L/L_0$ , thermodynamic factor  $Q$  and mutual diffusion coefficient relative to self- one  $D/L_0$ .

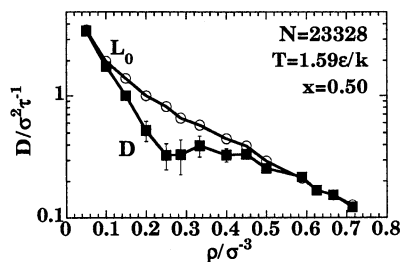


Fig. 4. Self-diffusion coefficient  $L_0$  and mutual diffusion coefficient  $D$  vs. density  $\rho$  plot.

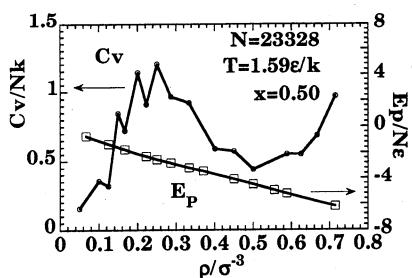


Fig. 5. Heat capacity  $C_v$  from potential energy fluctuation and potential energy  $E_P$  vs. density  $\rho$ .

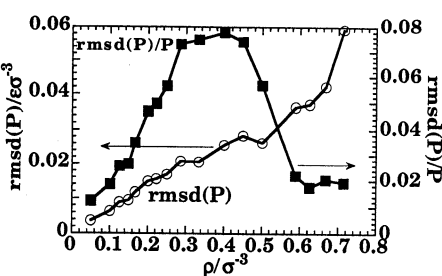


Fig. 6. Root mean square deviation (rmsd) of pressure  $P$  and its normalized value vs. density  $\rho$ .

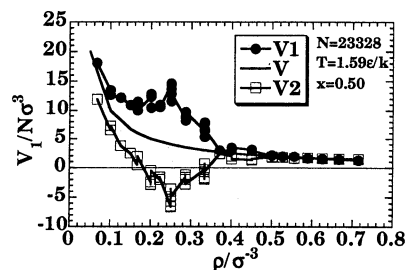


Fig. 7. Partial molar volume  $V_1, V_2$  vs. density  $\rho$  plot.

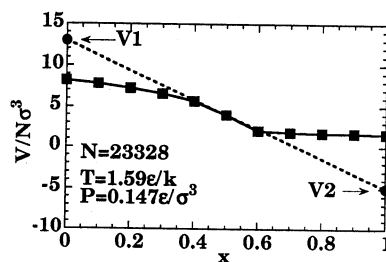


Fig. 8. Volume  $V$  obtained by the equation of state vs. density  $\rho$  plot.

#### 4. 発表・出版実績

Ken-ichi Ago, Hideo Nishiumi, and Yosuke Kataoka, JCPJ Journal, 11, 77-84 (1999); 近藤, 片岡 法政大学計算センター研究報告 13, 37 (2000); 山田, 片岡, 法政大学計算センター研究報告 13, 41 (2000); 片岡, 超精密, 9, 16 (2000); 片岡, 表面处理, 51, 128 (2000); 尾崎, 名古屋工業大学紀要, 51, 161 (1999); Ozaki, Prager, Asmussen, J. Phys. Chem. Solids, 60, 1523 (1999); 片岡, 26-th International Conference on Solution Chemistry, Fukuoka, Japan, July 26-31, 1999; 片岡, 山田, 1999計算化学討論会, 99年, 5月 東京; 真下, 山田, 片岡, 1999計算化学討論会, 99年 5月 東京; 真下, 山田, 片岡, 第13回分子シミュレーション討論会, 99年, 12月 京都; 片岡, 山田, 第13回分子シミュレーション討論会, 99年, 12月 京都; 片岡, 第13回分子シミュレーション討論会, 99年, 12月 京都; 片岡, 第22回溶液化学シンポジウム, 99年, 11月 東京;

分	C B I 施
実	43,767
許	44,000

分子内および分子間電荷移動の分子軌道法による研究  
Molecular Orbital Studies on Intra- and Inter-Molecular  
Charge Transfer Systems

○ 田仲二郎・ 田仲智津子 (神奈川大 理)

### 1. 目的

分子内電荷移動により、化学結合が切れて、その際分子が励起状態へ励起されて、発光を示す分子があることが知られている。蛍の発光のもとであるルシフェリンの発光もこの機構によるのでないかと考えられている。この発光メカニズムを有機物理化学では CIEEL (Chemically Induced Electron Exchange Luminescence) と呼んでいるが、詳しい機構はよく分かっていない。

我々は分子軌道計算により、この機構を明らかにする目標で、化学発光物質として、もっともよく研究されている dioxetane とその誘導体について、励起状態生成のメカニズムを研究した。

### 2. 方法

計算に用いたプログラムは Gaussian 94 と 98 で、基底関数は 6-31 + G(d) である。uB3LYP, uB3P86 法と IRC プログラムにより、反応の過程を追跡した。Becke の hybrid DFT 法で基底一重項状態と三重項状態の計算を行い、励起一重項状態の計算は、MCSCF 法を用いた。

### 3. 結果

1,2-dioxetane (A) と 3,4-tetramethyl-1,2-dioxetane (B) (図 1) の熱分解化学発光の実験で、もっとも顕著な事実は、B の三重項生成効率は 0.35 もあるのに、A は 0.0024 しかなくて、一重項の生成効率は、それぞれの分子で三重項の 1/100 以下であることである。図 2 に示す反応の各過程にそって、IRC 計算からえられた結果を、図 3, 4 に示す。はじめ O-O 結合の距離がのびて、遷移状態に達し、O-O 結合の開裂の後に、一重項から三重項への遷移がおこり、次は C-C 結合の伸長により A では二つの formaldehyde、B では二つの acetone 分子に分解して、一方の分子は三重項になり、発光がおこる。そのとき、A では約 9 kcal/mol の活性化エネルギーを必要とするのに対して、B では、全く必要としないことが明らかになった。これらの数値をもとにして、RRKM 理論により、反応速度を計算して、発光効率の大きな差が説明された。

熱分解反応の活性化エネルギーは、実験結果は 21.0 (A) と 25.3 (B) kcal/mol であるが、uB3LYP での計算値は 17.9 (A), 21.1 (B) kcal/mol, uB3P86 での計算値は 20.7 (A), 23.8 (B) kcal/mol である。CCSD では 19.5 kcal/mol (A) である。実験結果の値も、研究者により 10 % 程度のばらつきがあり、計算結果はほぼ近い値になっている。

反応の途中で分子軌道の変化について、詳細に解析して、O-O 結合の開裂にいたる電子構造の変化、一重項一三重項のエネルギーが接近し、遷移過程での変化、一重項の基底状態から、一重項励起状態へ変化する点の電子配置の変化を明らかにし、さらに複雑な分子を解析する基礎が得られた。

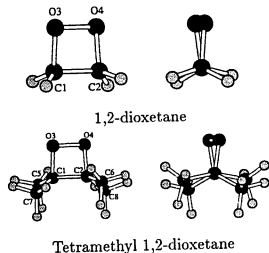


図 1 (A) 1,2-dioxetane

(B) 3,4-tetramethyl-1,2-dioxetane

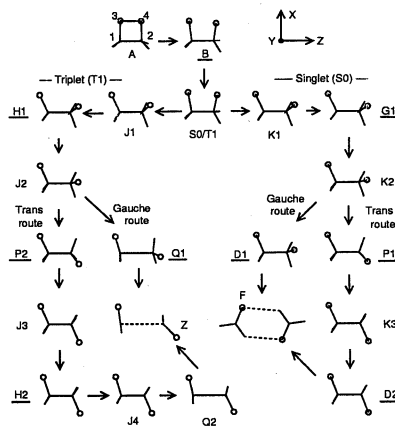


図 2 反応経路

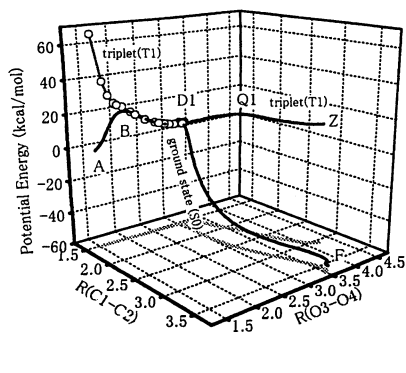


図 3 (A) について C-C および O-O 結合距離の変化にともなうポテンシャルエネルギーの変化

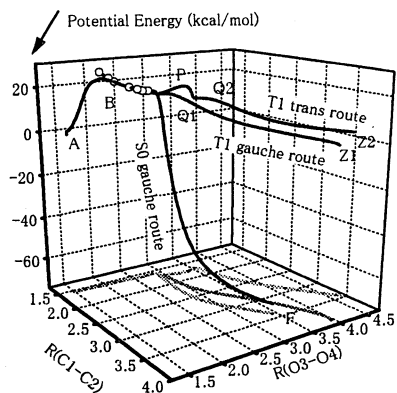


図 4 (B) の trans 型 および gauche 型について、C-C および O-O 結合距離の変化にともなうポテンシャルエネルギーの変化

#### 4. 発表出版実績

田仲・田仲, J. Phys. Chem. A 104, 2078 - 2090 (2000).

分	C4	施
実	21,588	
許	35,600	

○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。

### 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5つのエネルギー極小構造 ( $T_m^1$ ,  $T_m^2$ ,  $R_m^1$ ,  $R_m^2$ ,  $R_m^3$ ,  $R_m^4$ ,  $R_m^5$ ) について、酸素吸着シミュレーションのエネルギー変化  $\delta E$  (kcal/mol) は、 $\alpha$ 鎖2つに酸素が着く場合 ( $\alpha$ -oxy) それぞれ (5.665, 8.977, 4.890, 6.032, 1.923, 1.261, 0.587)、 $\beta$ 鎖2つに酸素が着く場合 ( $\beta$ -oxy) それぞれ (6.098, 4.342, -1.454, -2.457, 0.730, -1.859, -1.859)、4つのサブユニット全てに酸素が着く場合それぞれ (11.760, 13.388, 3.367, 3.699, 2.460, -0.882, -1.401) である。 $\delta E$ が高い程酸素親和性が低いので ( $T_m^1$ ,  $T_m^2$ ) 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。 $\alpha$ -oxyについては、 $\alpha$ 鎖の酸素親和性の高いR型構造ではHis89 $\alpha$ 、ALA88 $\alpha$ 、LYS139 $\alpha$ の3残基の側鎖が動きやすく、酸素化により互いに近づき引力エネルギーを大きく得るが、他のR型とT型ではこれらの側鎖が接近しすぎて動き難くなっていることが分かった。他方 $\beta$ -oxyに関しては、T型構造で、Leu96 $\beta$ とVal98 $\beta$ が強い反発力のためヘム ( $\beta$ ) 近づき難いこと (R型では引力)、 $\beta$ 鎖のFG領域とC末端との距離がR型で長く、T型で短いのが構造上の特徴であるが、酸素化に際してサブユニット間相互作用の影響がT型で強い。 $\beta$ -oxyの問題は広範囲に亘り複雑で、近接する原子或いは残基の間の相互作用の解析のみでは親和性の違いを理解するのが難しく思われる。1999年度は既存のエネルギー極小構造に水素結合、塩橋を切る或いは原子間距離を変える等の人為的な変化を加えた際の応答 (構造と性質の変化) をエネルギー極小化の方法で調べた。

#### (水素結合および塩橋の切断、原子間の距離拘束)

$\beta$ 鎖内の塩橋 (イオン対の強い水素結合) として、Glu7 $\beta$ -Lys<sup>+</sup>132 $\beta$ 、Lys<sup>+</sup>17 $\beta$ -Glu<sup>-</sup>121 $\beta$ 、Asp94 $\beta$ -His<sup>-</sup>146 $\beta$ がT型にあり、R型にはLys<sup>+</sup>17 $\beta$ -Glu<sup>-</sup>121 $\beta$ 、Glu26 $\beta$ -Arg30 $\beta$ がある。 $\alpha 1\beta 2$  ( $\alpha 2\beta 1$ ) 界

面に存在するT型特有の結合として、 $\beta$ 差C末端(COO<sup>-</sup>)-Lys40 $\alpha$ の塩橋とAsp99 $\beta$ -Tyr42 $\alpha$ の水素結合があり、 $\beta$ 差の3次構造に強い制約を加えると考えられる。 $\beta$ 鎖の近位領域内に働く応力からみてVal98 $\beta$ (HN)-His92 $\beta$ (O)の水素結合も酸素親和性に関係あるように思われるが、この水素結合はX線構造ではoxyHb(R)に存在しdeoxyHb(T)には見られない。エネルギー極小構造ではT型で存在するがR型ではやや弱くR<sub>m</sub><sup>4</sup>には存在しない。構造を強く制約すると思われるこれらの結合を切断するとどうなるか。酸素親和性が高くなるであろうか？ 計算上の手続きは簡単で、水素結合をしている水素原子の原子タイプ(パラメタ)を3から1(水素結合の出来ない原子、例えばメチル基の水素)に変える(不活性化)。さらに塩橋である場合は荷電型の残基対を中性の対にする。今回T<sub>m</sub><sup>1</sup>構造に水素結合および塩橋の切断を加えてエネルギー極小化を行い結果を表に示す。

(Case name)	$\delta E(\text{kcal/mol})$	切断および中性化
T	5.679	HH(TYR42 $\alpha$ )を不活性化、Asp99 $\beta$ との水素結合切断
V	2.993	HN(Val98 $\beta$ )を不活性化、His92 $\beta$ との水素結合切断
A	4.518	Asp94 $\beta$ をAsp94に、His146 $\beta$ をHis146に中性化
C	5.911	C末端COO $\beta$ をCOOH $\beta$ に、Lys40 $\alpha$ をLys40 $\alpha$ に中性化
TV	2.698	T + V (case Tとcase Vの変化を同時に加える)
AC	3.857	A + C
ATV	5.114	A + TV (A + T + V)
TAC	3.273	T + AC
VAC	4.954	V + AC
TVAC	4.409	T + VAC
-----		
dis A	2.225	A + distance constraint(around Asp94 $\beta$ )
dis AC	-4.636	AC + distance constraint(FG-HC)

#### (Distance constraint)

T型ではAsp94 $\beta$ とGlu90 $\beta$ の間に主鎖の水素結合があるがR型には無い。それに伴いAsp94 $\beta$ のNHとLeu91 $\beta$ のCoとの距離がT型で約2.8ÅであるがR型では4Å以上である。次にAsp94 $\beta$ とHis146 $\beta$ の最短距離がT型で約2.6Åで、R型では10Å以上である。上記の切断に加えて原子間距離を変えるエネルギーを行うために適当に選んだ原子対の間に距離拘束を加えて  $E = E_0 + \sum_{(a,b)} W_{ab} (r_{ab} - r_{ab}^0)^2$  を極小化する。E<sub>0</sub>は通常の立体構造エネルギー、r<sub>ab</sub>はエネルギー極小化の各段階での原子aとbとの距離、r<sub>ab</sub><sup>0</sup>は設定した距離(定数)、W<sub>ab</sub>は重み因子でエネルギー極小化の過程で、ある基準に従って、徐々に減少させて最終段階で零にする。上記のAの切断中性化にAsp94 $\beta$ のNHと(Glu90 $\beta$ 、Leu91 $\beta$ )のCoとの距離をR型での距離に設定してT<sub>m</sub><sup>1</sup>から出発するエネルギー極小化で得られる構造をdis Aとし、ACの切断中性化にAsp94 $\beta$ とHis146 $\beta$ の距離をR型の距離に設定するエネルギー極小化で得られる構造をdis ACとして、それぞれの $\delta E(\text{kcal/mol})$ を表の最後に追記する。表のTからTVACまでの切断中性化で $\beta$ 鎖の $\delta E$ が減少するが、R型に比べれば減少は不十分である。Val98 $\beta$ とHis92 $\beta$ の間の主鎖の水素結合を切断するとき(V)の $\delta E$ の減少がやや目立つがこれについては検討を続けたい。dis ACの結果は顕著で、T<sub>m</sub><sup>1</sup>から出発したにもかかわらずR型より $\beta$ 鎖の $\delta E$ がはッキリ低い。すなわち、 $\beta$ 鎖の親和性はAsp94 $\beta$ とHis146 $\beta$ の距離に強く依存すると思われる。近位領域とHC領域の間にはいまままで特別な力を検出できなかったが、さらに注意深く解析する必要がある。この新しいエネルギー極小構造dis ACは今後の比較検討の中心になるであろう。

#### 4. 発表・出版実績または予定

妹尾 日本生物物理学会第37年会、1999年10月 和光市

分 CCφ 施

実 12,600

許 114,400

MO Theoretical Studies of Chemically Interacting Systems

○ 藤本 博、大本清之、鈴木智裕、中村康一、坂田 健、今出昌宏、内田拓也、牧野 統平尾 一（京大・工）

### 1. 研究目的

われわれは、分子間相互作用や化学反応の選択性を制御する因子を直感的かつ定量的に把握できるよう電子論的見地から、考察することを目的とし、軌道相互作用の定量化に関する計算方法の開発をおこなっている。本年度は2配位ブレンステッド酸による基質の活性化、Diels-Alder 反応における面選択性についてこれらの手法を適用し電子的要因が化学反応に及ぼす影響について考察した。

### 2. 研究方法

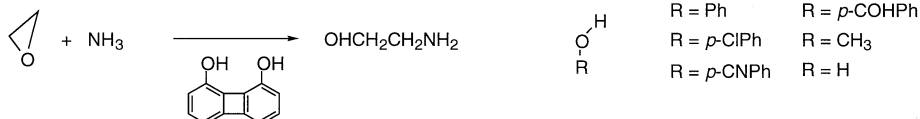
分子軌道計算には、Gaussian94, 98 を用い、得られた分子軌道を基にして軌道相互作用を評価した。

### 3. 研究成果

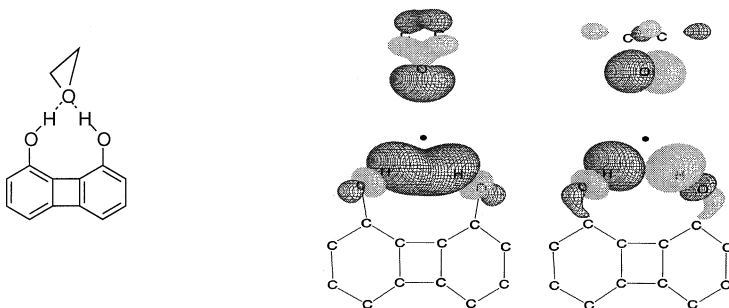
#### 3. 1 2配位ブレンステッド酸による基質の活性化について

分子内において複数の酸サイトを持つ多配位Lewis酸・ブレンステッド酸は、最近生化学あるいは有機合成の分野で、非常に注目を集めている。そしてそれらが有するさまざまな興味深い性質について多くのグループによる研究が行われている。先駆的な研究として、Hine とその共同研究者らは、1,8-biphenylenediol によって触媒された phenyl glycidyl ether と diethylamine の反応は、phenol による場合よりもかなり速く進行することを示している。われわれはこの反応を研究対象とし多くの研究者によって主張されているように2つの酸サイトは同時に一つの酸素原子に配位するか、そして本当に基質の反応性を高めるのか、この2点について非経験的分子軌道法を用いた研究を行った。

計算においては、高精度の計算を行うため下図に示すような実験のモデルを用意した。2配位酸として1,8-biphenylenediol を、1配位酸としてRの異なる6種の化合物を用意した。

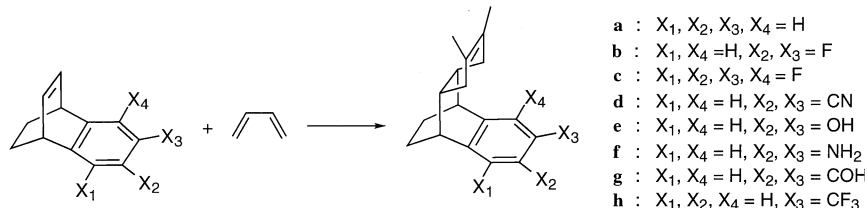


計算結果は、実験結果とほぼ一致した。1,8-biphenylenediol の2つの水素原子は oxirane の酸素原子に同時に配位することが示された。また反応の活性化エネルギーを求めたところ1配位酸の場合よりも圧倒的に小さいことが分かった。1配位酸の場合でも、より電子吸引的な基を持つものほど反応をより活性化している。ここでこの高反応性を調べるため基質と触媒の間における軌道相互作用を調べたところ、下に示すように1,8-biphenylenediol では2つの軌道相互作用対が見出された。この相互作用を通してのより大きな電荷移動が基質の高反応性をもたらしていると考えられる。

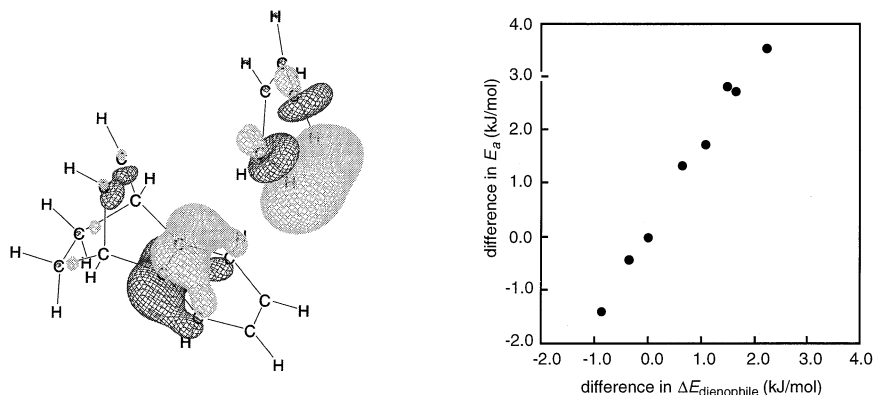


### 3. 2 ジベンゾピシクロ [2.2.2] オクタトリエンを骨格とするジエノフィルの Diels-Alder 反応における面選択性；簡略化モデルにおける理論的考察

ジベンゾピシクロ [2.2.2] オクタトリエンを骨格とするジエノフィルの Diels-Alder 反応において、一方のベンゼン環に電子供与基が導入されると *syn* 付加（そのベンゼン環の側からの付加）が有利になり、電子吸引基が導入されるとその逆になることが大和田らによって報告されている。反応の選択性は電子的効果によって合理的に説明される場合が多い。本研究においては、まずどのような軌道相互作用が選択性に関与しているのかを非経験的分子軌道法により特定し、反応性との比較を試み、そしてそれ以外の要因についても考察した。なお、より精密な計算を行うため、わずかではあるが実験で用いられたの化合物の簡略化を試みた。



上に示すように、ベンゼン環上の置換基が異なる 8 種類のジエノフィルを用意し、Diels-Alder 反応における活性化エネルギーを求めた。電子供与基をもつ **e**, **f** においては無置換の **a** に比べ活性化エネルギーが小さくなっており、他の電子吸引基をもつ系においては活性化エネルギーが増大している。この結果は、実験結果を再現しておりモデル化による影響は小さいことが分かる。遷移状態に対して相互作用フロンティア軌道解析を行ったところ、一般の Diels-Alder 反応中心における HOMO-LUMO 相互作用がまず観察された。この二つの相互作用による安定化エネルギーの和をとったところ、面選択性の大きさに影響を及ぼすほどの差は得られなかった。また、ベンゼン環状の  $\pi$  軌道とエチレンの水素原子との間に相互作用（下図に示す）が確認されたが、相互作用は非常に小さくほぼ無視できるほどであった。そこで、ジエノフィルが最初の構造から変形し遷移状態に達するまでに必要なエネルギーを求めたところ、活性化エネルギーとの相関が確認された（下図に示す）。より実験系に近いモデルを用いて再考する必要性はあるが、構造の変形エネルギーが反応性に影響を及ぼすという点で、非常に意義深い結果といえる。



#### 4. 発表実績

平尾・大本・藤本

今出・平尾・大本・藤本

藤本・鈴木

鈴木・藤本

大本・藤本

*J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5807.

*J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6697.

*Int. J. Quant. Chem.* **1999**, *74*, 735.

*Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1113.

*J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2464.



分	CC1 施
実	342,747
許	360,000

## 光化学反応機構に関する量子化学的研究

Quantum theoretical research on photochemical reaction mechanism

(千葉大学・薬学部) ○津田穰、畑晶之、星野忠次、大森紀人、  
平野秀典、上野純子、北山貴世、藤井康之

### 1. 及び 2. 研究目的と方法

本研究課題は、化学増幅レジストの光分解機構ならびに表面化学反応や生体分子内でおこる化学反応を、量子化学的手法で明らかにすることを目的としている。本報告書では、以下の3課題について報告する。計算には、ab initio MO 法、DFT 法、半経験的 MO 法を用い、分子研ライブラリープログラム Gaussian98、Mopac7.0 を使用した。

### 3. 研究成果

#### (1) 光化学反応メカニズムの解明

これまでの我々の研究では、化学増幅レジストフィルム中のスルフォニウム塩の光分解によって生成したラジカル生成物が、カウンターアニオン及び PMMA の主鎖メチレン基あるいはメチル基と反応してプロトンが生成する機構について詳細に調べてきた。この時の生成物はスルファイドであった。また、求められた活性化エネルギーが非常に高く、化学増幅レジストフィルムの感度は著しく低下することが予想された。一方、実験的研究では量子収率が 60 mol% で主生成物はスルフォキサイドであると報告されている。このことから今回、生成物がスルフォキサイドであるようなメカニズムを研究した。基底関数系として 3-21G\*\* を用い、Hartree-Fock(UHF) レベルで計算した。また、PMMA フィルム中に含まれる水分子を考慮して計算は行われた。

まず、スルフォニウム塩のモデルとして  $S(CH_3)_3$ 、カウンターアニオンとして  $CF_3SO_3^-$  を用い、スルフォニウム塩・カウンターアニオン・水分子による相互作用系を最適化計算を行なって求めた(図1)。すると、(A)に見られるような安定構造(ternary complex)が得られた。この構造をもとに、光照射後のラジカルが発生した状態の相互作用系を構築すると、(B)のような準安定構造(quaternary complex)が存在することが分かった。この構造で注目すべき点は、 $S(CH_3)_2$ +ラジカルの S 原子がプラスの電荷を帯びていることである。このプラスの電荷と水分子の O 原子の lone pair が相互作用をしていることから、共有結合を作り、スルフォキサイドが形成されると予想できる。そこで、この S-O 間に共有結合を作ったところ、(C)のような構造が得られた。(C)では、ラジカルが2つ存在している。この2つのラジカルからメタン分子が作られる(D)。ところで、(D)のスルフォキサイドは水素化されている。スルフォキサイドが生成するにはこの水素原子のカウンターアニオンへの移動(E)がおこる。(D)、(E)のポテンシャルエネルギー差はわずかで、両方とも安定に存在している。しかし、このメカニズムには様々なスピン状態を含むため、UHF 法では活性化エネルギーの評価は出来なかった。現在、CASSCF 法を使用して、この2つのラジカルを含む反応系の解析を進めている。

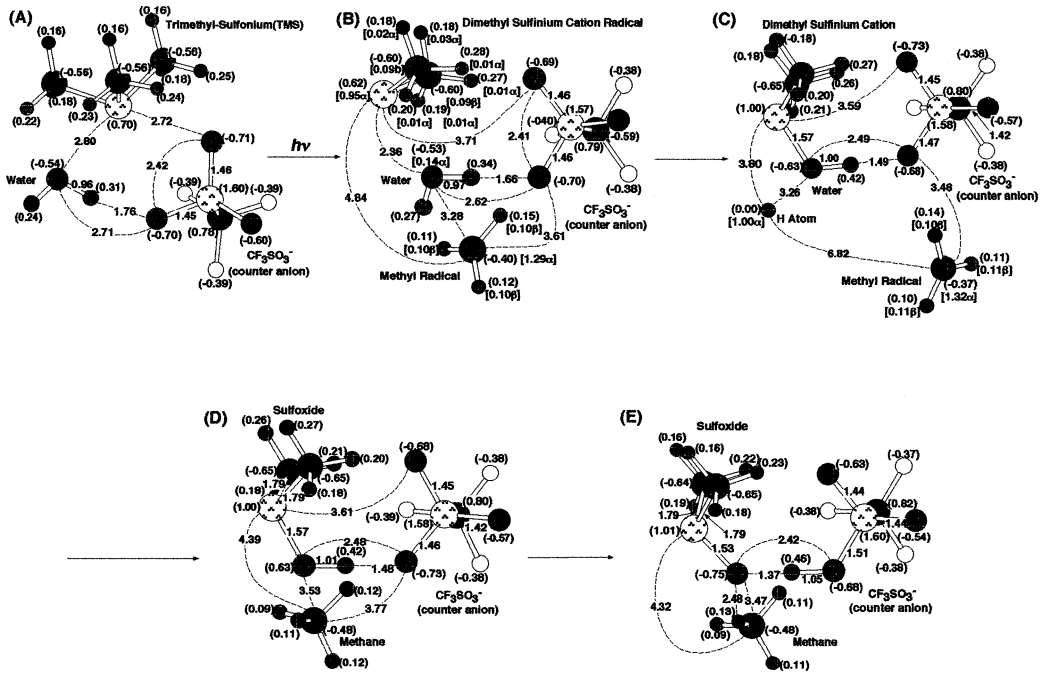


図1：スルフォニウム塩の光分解反応メカニズム

## (2) 金属量子ドットの電荷貯蔵

単電子トランジスタ(S E T)は、電子のトンネル現象を利用した量子効果デバイスである。S E Tの作成には、ナノスケールの量子ドットの形成が本質的な要素技術となり、その動作には量子ドットへの電子の閉じ込めが重要である。室温で動作可能なS E Tでは、量子ドットのスケールは数 nm 以下であることが望まれるが、このように小さな構造の量子ドットでは金属バルクの性質とは異なる巨大な分子としての性質が顕著化すると予想される。本研究では、金属原子から構成される1個の微小な量子ドットへ電子の出し入れがある場合に、エネルギーや電子分布がどのように変化するかを、半経験的分子軌道による理論計算の手法により求めた。

単結晶型を持つ Al<sub>14</sub> および Al<sub>63</sub> の2つのクラスターを、サイズの異なる量子ドットとして使用した。図2に量子ドットの荷電数を増減させた時の系のエネルギー変化を示す。Al<sub>14</sub> では荷電-1のときが、Al<sub>63</sub> では荷電-2のときがエネルギーが最低となる。また、Al<sub>63</sub> では電子が2個過剰な状態を中心として、±1までの荷電数の変化においては系のエネルギーは大きく変化しない。量子ドットのサイズが Al<sub>14</sub> へと小さくなると、変化しうる電荷量の許容範囲は狭まる。このことは作成される量子ドットのサイズに関連して、クーロンブロッケイドの大きさが変化することに他ならない。図3は、立体型 Al<sub>63</sub> の量子ドットにおいて、最も外側に位置する原子の持つ電荷の総和と量子ドットの内側に位置するそれ以外の原子の持つ電荷の総和の変化を、量子ドットの荷電変化の関数として示したものである。内側の電荷の和は荷電数の増減にも拘わらず、ほぼ一定であるのに対して、外側の電荷の和は荷電の増減に比例して変化をしている。すなわち、外側に位置する原子は、過剰または不足した電子を補償するように電荷量が変化する役割を持っており、量子ドット

トへの電荷の貯蔵には外側の原子が強く関わっていると推察される。

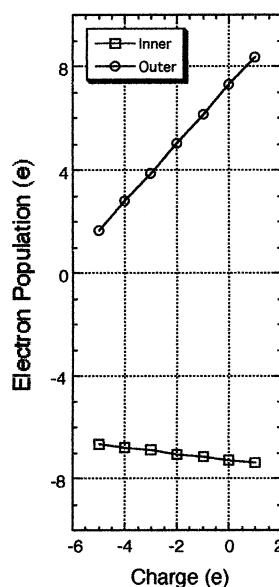
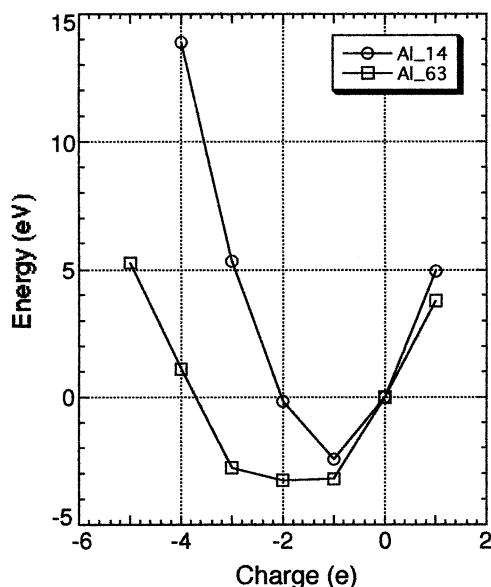


図2：量子ドットの荷電状態に応じたエネルギー変化 図3 量子ドットの内側と外側の電荷総量の変化

### (3) cAMP 依存性プロテインキナーゼによる基質 Ser リン酸化機構

cAMP 依存性プロテインキナーゼの活性触媒サブユニットは、標的蛋白質にある-Arg-Arg-X-Ser(Thr)-Hyd- (X は任意、Hyd は疎水性アミノ酸) 特異配列中の Ser (Thr)残基のリン酸化を行なうことにより、生体内情報伝達に参与する酵素である。通常は調節サブユニットが活性触媒サブユニットの活性中心を覆うようにして結合し、不活性四成分錯体として存在しているが、何らかの原因で cAMP がアデニル酸サイクラーゼによって ATP より作られ、cAMP 依存性プロテインキナーゼの調節サブユニットと結合すると、活性触媒サブユニットの放出が起こる。活性触媒サブユニットは、標的蛋白質から特異配列を認識して、配列中の Ser 残基のリン酸化を行ない、標的蛋白質の活性を調節する。この活性触媒サブユニットは X 線結晶解析によって既に三次元構造は決定されている。しかし、その構造の持つ触媒機能、即ち原子レベルでの Ser リン酸化反応メカニズムは未だに明確な答が出ていない。そこで、cAMP 依存性プロテインキナーゼによる基質 Ser リン酸化反応メカニズムを *ab initio* MO 法で解明することを目的とした。基底関数系には 3-21G\*\*を用い、DFT(B3LYP)レベルで計算を行なった。まず、酵素・阻害剤複合体の X 線結晶解析構造を基に、cAMP 依存性プロテインキナーゼによる基質 Ser リン酸化反応メカニズムに直接関与する Ser 残基を配位させて、分子力場計算によってエネルギー極小化計算を行なった。得られたエネルギー極小構造から量子化学計算を行なうにあたってのモデル反応系を構築した。このモデル反応系について、反応にともなう遷移状態構造と安定構造について構造最適化を行なった。得られた遷移状態構造が唯一の虚の振動数を持つことを確認するために、振動解析を行なった。また、虚の振動の方向に沿って固有反応座標計算 (IRC 計算) を行ない、得られた遷移状態構造が反応始原系と反応生成系とを結ぶ最低最短エネルギー経路上に存在することを確かめた。

結果を図4に示す。図4は、求めた遷移状態構造から IRC 計算を行なって求めた固有反応座標とそれに伴うポテンシャルエネルギー変化を表している。図4から cAMP 依存性プロテインキナーゼによる基質 Ser リン酸化反応は、(1) 酵素・ATP・基質複合体 (A) から TS1 を経て基質五配位中間体 (B) の生成反応、(2) 基質五配位中間体 (B) から TS2 を経由してリン酸化された Ser が系より抜けていく (C) 反応、という2つの素反応から成っていることが分かった。なお、この反応における活性化エネルギーは 29.04kcal/mol と求められた。

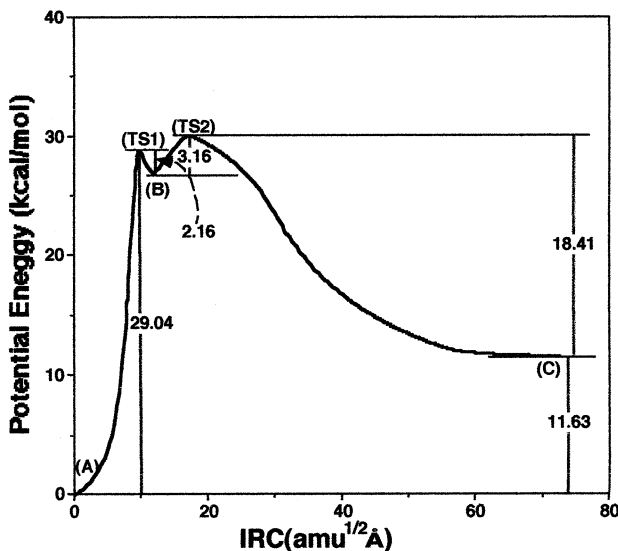


図4：基質 Ser リン酸化機構におけるポテンシャルエネルギー変化

#### 4. 研究発表

- [1]津田、星野、他：Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 487-490 (1999)
- [2]津田、星野、他：Surf. Sci., **423**, 117-126 (1999)
- [3]津田、平野、他：J. Photopolym. Sci. Technol., **12**, 637-640 (1999)
- [4]津田、星野、他：Phys. Rev. B, **60**, 4810-4815 (1999)
- [5]津田、沖本、他：J. Am. Chem. Soc., **121**, 7349-7354 (1999)
- [6]津田、二木、他：Biophys. J., **77**, 3287-3292 (1999)
- [7]津田、畑、他：Chem. Pharm. Bull. **48**, 447-453 (2000)
- [8]津田、畑、他：11th Int. Conference on Cytochrome P450, Sendai, Japan (1999); 39th Interscience Conference on Antimicrobial Agents and Chemotherapy, San Francisco, U.S.A. (1999); 日本薬学会第119年会 (1999); 1999 計算化学討論会 (1999); 第26回生体分子科学討論会 (1999);
- [9]津田、藤井、他：日本薬学会第119年会 (1999); 日本生物物理学会第37回年会 (1999)
- [10]津田、村田、他：日本生物物理学会第37回年会 (1999)
- [11]津田、上野、他：日本生物物理学会第37回年会 (1999)
- [12]津田、平野、他：Int. Symp. on the 16th Conf. of Photopolymer Science and Technology (1999)
- [13]津田、沖本、他：第26回生体分子科学討論会 (1999)
- [14]津田、二木、他：第26回生体分子科学討論会 (1999)

分 CC2 施  
実 181,477  
許 325,600

# 励起状態と表面-分子相互作用系の電子状態と化学反応

## Electronic Structure and Reactions of Excited Molecules and Surface-Molecule Interacting Systems

(京大工)<sup>〇</sup>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、中田真秀、伊藤寛之、大塚勇起、普川周平、黄豊羽、尾藤真郷、山口康隆

### 1. 研究目的・内容

本研究で行った研究の中から次の6テーマについてその結果を報告する。

- (1a) 5員環化合物の電子スペクトル
- (1b) P450-COの励起状態
- (1c) 光合成反応中心におけるbacteriopheophytinからubiquinoneへの電子移動
- (1d) Bicyclo[1,1,1]pentane derivatives,  $C_5X_6Y_2$  (X=F,H, Y=F,Cl,Br,I,At and CN)のイオン化状態
- (1e) NMR化学シフトにおける相対論効果

### 2. 研究方法・計算方法

- (2a,b,d) SAC-CI法 (SAC-CIプログラム)を用いた。
- (2c) HF波動関数(HONDOプログラム)を用いてtransfer integralを計算した。
- (2e) Dirac-Fock法による計算手法を開発し、これを計算に用いた。

### 3. 研究成果

#### (1a) 5員環化合物の電子スペクトルに関する研究

Cyclopentadiene, furan, pyrrole, thiopheneらの5員環化合物は、多くの生体内物質や機能性材料に含まれており、生化学的、工業的に重要な化合物である。一方で理論化学では励起状態理論の精度を確かめ

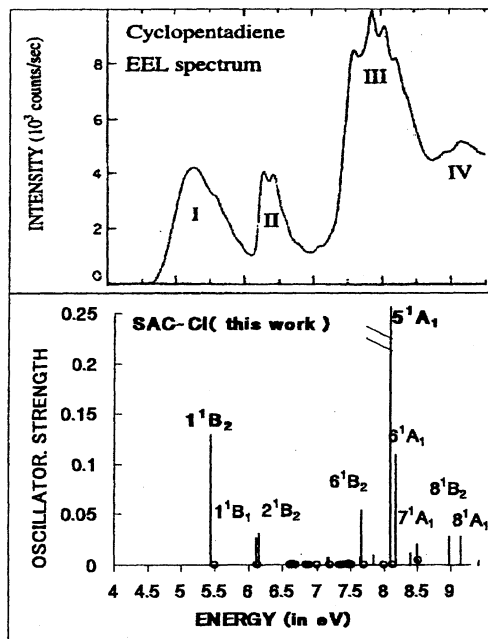


図1 Cyclopentadieneの電子スペクトル

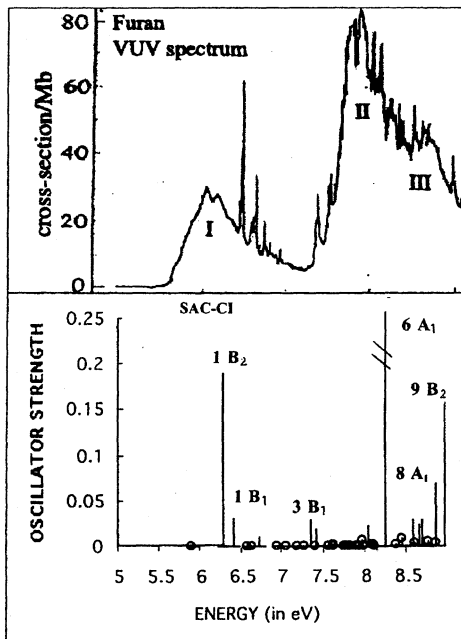


図2 Furanの電子スペクトル

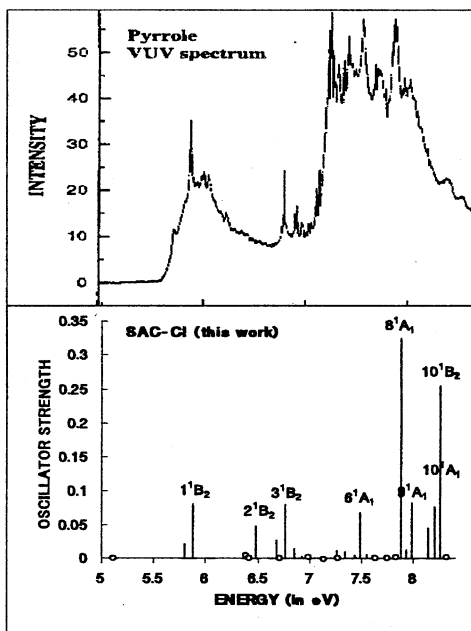


図3 Pyrroleの電子スペクトル

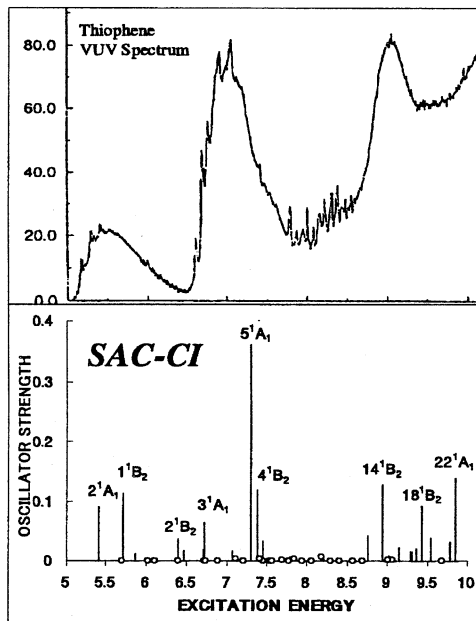


図4 Thiopheneの電子スペクトル

るbenchmarkテストを行う化合物でもある。本研究ではSAC/SAC-CI法を用いて、この5員環化合物の励起状態を求め、電子スペクトルの帰属を非常に高い精度で行うことに成功し、幾つかの新しい結果が得られた。

図1から4の順にcyclopentadiene, furan, pyrrole, thiopheneの実験スペクトルとSAC-CI法で計算されたスペクトルを示す。理論スペクトルは実験スペクトルの全領域に至るまで精度良く再現している。基底関数はaug-cc-pVDZ+Ryd(3s3p3d)を用いており励起エネルギーを再現できる基底関数系である。幾つかの分子では、更にaug-cc-pVTZ+Ryd(3s3p3d)を用いて基底関数への依存性を確認したところ、励起エネルギーには変化はなく、吸収強度は改善される傾向が得られた。

計算結果によるとバレンス励起状態とRydberg状態は相互作用し、互いの励起エネルギーに影響を与えることが分かった。また、スペクトルの微細構造については種々のRydberg状態として帰属された。

Furanにおいては、1997年にVUVスペクトルが再測定され、広いエネルギー領域に及ぶ詳細なスペクトルが得られた。その結果、図2の8.5eV付近にband IIIが新たな吸収として観測された。SAC-CI法の計算結果から、この状態は $\pi\text{-}\pi^*$ 励起状態であることが明かになった。また、本研究によりRydberg状態の幾つかに新たな帰属を行うことができた。

#### (1b)P450-COの励起状態に関する研究

当研究室ではこれまでSAC-CI法によるシトクロムP-450CO体の励起スペクトルの理論的帰属を行ってきた。以前の計算ではQ band, BI band, 及びBII bandのエネルギー位置はよく再現したが、BI bandの吸収強度が再現できなかった。様々な考察から、実際の構造を用いることでBI bandの強度を再現できると考えた。そこで、X線構造解析から得られる構造を用いてシトクロムP-450CO体の計算を行った。タンパク質の効果は、点電荷として考慮した。

得られた結果は図5(c)のようになっている。図をみるとQ band, BI band, BII bandのピークの位置、強度ともに良く再現されている。

Q bandは1Aに帰属した。この状態はHOMO-2, HOMO-1からLUMO, LUMO+1の軌道への励起である。これらの軌道はporphyrin環に振幅を持ち、Goutermanの4軌道モデルに準じて説明できる励起状態である。

BI bandは6A状態に帰属した。この主配置はHOMO-2軌道からLUMOへの励起とHOMO-3からLUMO+1

への励起である。従来この吸収はGoutermanの4軌道モデルに準じた説明が為されてきたが、実際は4軌道以外からの寄与が大きい状態である。軌道を解析するとHOMO-2の軌道は側鎖の二重結合に大きな係数を持ち、HOMO-3軌道は鉄とチオレートとのシグマ結合に係数を持つ。

BII bandは13A状態に帰属した。この主配置はHOMO-4軌道からLUMOとLUMO+1軌道への励起が主になっている。HOMO-4軌道は側鎖の二重結合とこの付近のポルフィリンに大きな係数を持っている。LUMO+1軌道も側鎖の二重結合に大きな係数を持っている。

タンパク質の効果を見るために、タンパク質の点電荷を除いた系と比較した。得られた結果からBI bandが10nmほどレッドシフトして実験スペクトルに近づいている。

BII bandは先に説明したようにポルフィリン環の側鎖の二重結合が大いに関係しているピークである。シトクロムCではこのピークに対応するピークがない。これはシトクロムCでは二重結合がタンパク質のシステイン由来のチオレート基とチオエーテル結合しているためだと考えられる。そこで、P-450 CO体の二重結合をチオエーテル結合に置き換えた計算を行うと、BII bandが消滅した。このことから、BII bandの存在はポルフィリン側鎖の二重結合が存在するかどうかの示唆になると考えられる。

以上からBII bandとBI bandのスペクトルを再現するためには実際の実験構造を用い、ポルフィリン環の側鎖の二重結合を正しく考慮することが重要であることがわかった。

#### (1c) 光合成反応中心における bacteriopheophytin から ubiquinone への電子移動

光合成反応中心は光のエネルギーを化学エネルギーに変換する過程において、光のエネルギーを利用した電荷分離とそれに続く電子移動という非常に重要な役割を果たしている。以前、我々は*Rps. Viridis*のSpecial Pair(P)からBacteriopheophytin(Bphe)までの電子移動のtransfer integralを計算し、これに基づいて電子移動のL鎖選択性を説明することができた。本研究ではBpheからUbiquinone(UQ)への電子移動を扱う。PからBpheへの電子移動とは異なり、色素の間には複数のアミノ酸残基が存在し、電子移動への関与していることが示唆されている。

Transfer integralは摂動論に基づいた表式を用いて計算した。ハミルトニアンとしてFock演算子を用いている。ドナー、アクセプターを各々孤立系として零次波動関数を求め、分子間の相互作用を摂動として、次式によって求めた。

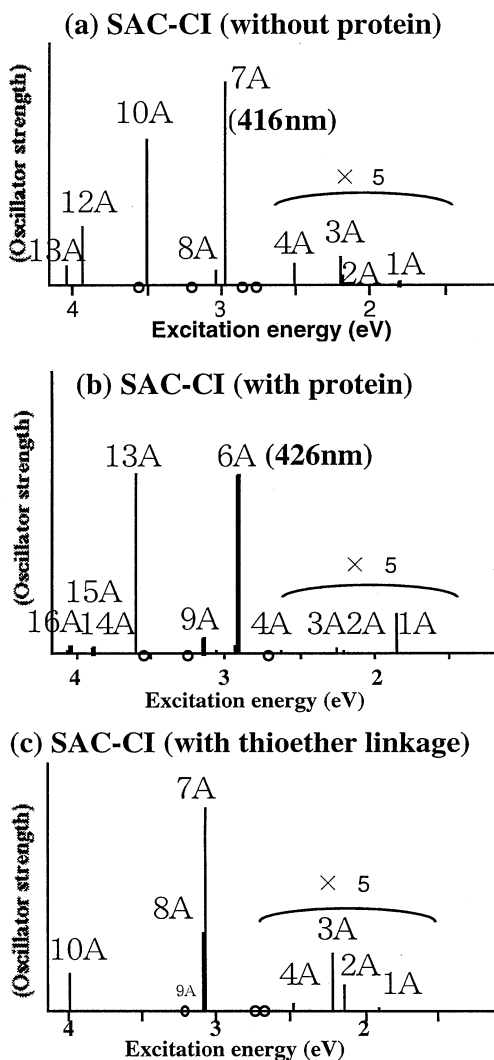


図5 P450COの実験スペクトルとSAC-CIスペクトル

$$H_{IF} = \langle I | \hat{H} | F \rangle + \sum_V^B \frac{\langle I | \hat{H} | V \rangle \langle V | \hat{H} | F \rangle}{E_I - E_V} + \sum_{V_1, V_2}^B \frac{\langle I | \hat{H} | V_1 \rangle \langle V_1 | \hat{H} | V_2 \rangle \langle V_2 | \hat{H} | F \rangle}{(E_I - E_{V_1})(E_I - E_{V_2})} + \dots$$

$|I\rangle, |F\rangle, |V\rangle$ は始状態, 終状態, bridge状態の波動関数である。第1, 2, 3項はそれぞれdirect, 1-bridge, 2-bridgeの電子移動に関する項である。1-bridge, 2-bridge, ...項は、ドナーとアクセプター間に位置する蛋白質の分子軌道を1,2,...個介して進行する機構に対応している。

図6にBPheからUQへの電子移動に関する解析結果を示す。矢印は移動経路、数字はtransfer integral ( $10^6$  a.u. unit)を示している。まず、BPheからQuinoneへの電子移動については、BpheL-MQ間、BpheM-UQ間の双方ともdirect項の寄与は小さく、それぞれTrpM250, LeuL189の1-bridgeを介したsuper-exchange mechanismによって進行することが明らかになった。また、この過程においても、L鎖側のtransfer integralがM鎖側のものよりも大きな値を持ち、その起源はbridgeとなるアミノ酸残基が異なっているためであることが分かった。

また、MQ-UQ間についても、下図に示したいくつかのbridgeを考慮に入れて計算を行った。MQとUQは隔たっているため、Direct項、1-Bridge項は無視出来るほど小さい。HisM217とHisL190の両方が関与する2-bridge項がtransfer integralの全体値に重要な役割を果たしていることが明らかになった。

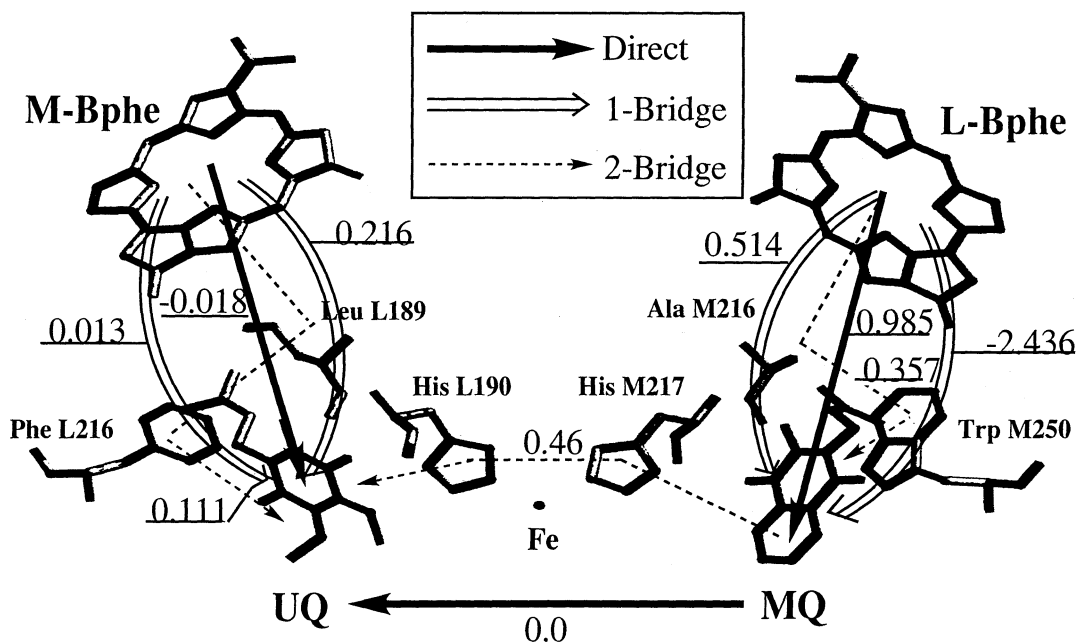


図6 BPheからUQへの電子移動に関する解析結果、矢印は移動経路、数字はtransfer integral ( $10^6$  a.u. unit)を示している。

(1d)Bicyclo[1,1,1]pentane derivatives,  $C_5X_6Y_2$  ( $X=F,H, Y=F,Cl,Br,I,At$  and  $CN$ )のイオン化状態に関する研究

Bicyclo[1,1,1]pentane誘導体は分子デバイスのブリッジとして応用されており、その電子状態は強固な分子構造とともに注目されている。特に、末端ハロゲン間の相互作用、ハロゲン置換による価電子状態への影響、および重原子のスピ軌道相互作用の観点から興味深い。これらの誘導体は最近全シリーズが合成され、He Iに

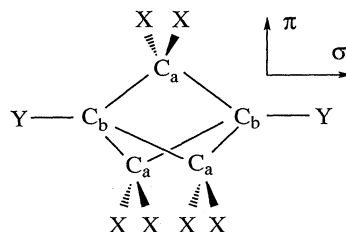


図7  $C_5X_6Y_2$ の分子構造



よる光電子スペクトルが観測された。本研究ではSAC-CI法を用いてこれらの誘導体の価電子イオン化状態を研究するとともに、分子デバイスとしての電子的性質について検討した。

図7にC<sub>5</sub>X<sub>6</sub>Y<sub>2</sub>の分子構造を示す。図8には一例としてC<sub>5</sub>H<sub>6</sub>I<sub>2</sub>のイオン化スペクトルを比較する。全ての誘導体について理論は実験スペクトルを良好に再現し、定量的な帰属を行うことに成功した。1E', 1E''状態はIに極在した軌道からイオン化した状態であり、Yが重ハロゲンに置換されるほどスピン軌道相互作用による分裂が顕著となる。図9にC<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Y<sub>2</sub>の価電子イオン化状態を比較する。主にC-H, C-C結合からなる軌道、ハロゲンの軌道からのイオン化状態に分類されることがわかる。また、1E''-1E'および1A<sub>2</sub>'-1A<sub>1</sub>'の分裂幅を検討することにより、末端ハロゲン間の相互作用の大きさがわかる。C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Y<sub>2</sub>とC<sub>5</sub>F<sub>6</sub>Y<sub>2</sub>を比較すると、C<sub>b</sub>-C<sub>b</sub>間の距離はC<sub>5</sub>F<sub>6</sub>Y<sub>2</sub>の方が大きいにもかかわらず、末端ハロゲン間の相互作用はC<sub>5</sub>F<sub>6</sub>Y<sub>2</sub>が大きいことが判明した。このことからビシクロ[1,1,1]ペンタン誘導体を分子デバイスのブリッジとして用いる場合、C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Y<sub>2</sub>よりもC<sub>5</sub>F<sub>6</sub>Y<sub>2</sub>の方がC<sub>b</sub>-C<sub>b</sub>軸方向の相互作用は大きいことが示唆された。

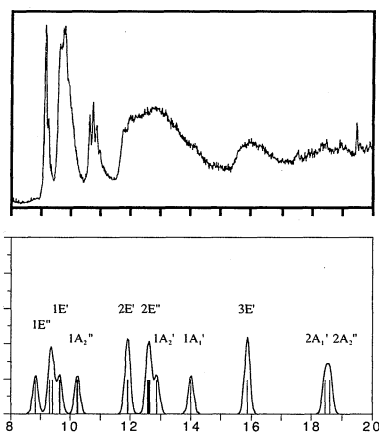


図8 C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>I<sub>2</sub>のイオン化スペクトル

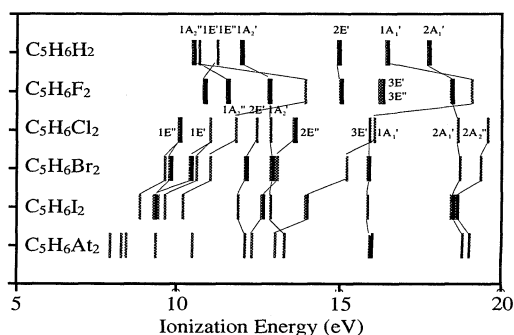


図9 C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Y<sub>2</sub>の価電子イオン化状態

### (1e)NMR化学シフトにおける相対論効果

重原子を共鳴核とするNMR化学シフトに対する相対論的效果について理論的研究を展開している。擬相対論的方法であるDouglas-Kroll法を磁場項を含めて改良し、共鳴核が極めて重い場合にも信頼性の高いNMR化学シフトの研究を可能にした。1、2節にPbとHg化合物の結果を示す。しかしながら、2-component波動関数を使う擬相対論的方法が、厳密な相対論的方法と比較して、どの程度有効であるかは検討されるべきである。我々は核磁気遮蔽定数をDirac-Fock法に基づいて計算し、Douglas-Kroll法の結果と比較検討した。その結果を3節に示す。

### 1e-1. Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X (X=Cl, Br, I, OMe), PbCl<sub>4</sub>のPb化学シフト

表1にPb核磁気遮蔽定数の解析結果を示す。フェルミ接触(FC)項は、周辺原子の種類に拘わらず大きな絶対値を持つが、<sup>1</sup>Hや<sup>13</sup>C化学シフトと同様に、重ハロゲン置換による高磁場シフトの要因となって

表1. 鉛化合物のPb核磁気遮蔽定数と化学シフト (ppm)

Molecule	$\sigma(\text{dia})$	$\sigma(\text{para})$	$\sigma(\text{SD})$	$\sigma(\text{FC})$	$\sigma(\text{total})$	$\delta(\text{calc.})$	$\delta(\text{exptl.})$
PbMe <sub>3</sub> Cl	9431.7	-4991.9	-288.3	9841.6	13975.4	0.0	0.0
PbMe <sub>3</sub> Br	9492.5	-4992.7	-303.4	9877.7	14074.2	-98.8	-65.0
PbMe <sub>3</sub> I	9539.7	-4992.0	-308.4	9929.1	14168.5	-193.4	-229.0
PbCl <sub>4</sub>	9531.1	-4860.8	-316.3	10756.8	15110.8	-1135.4	-1199.7
PbMe <sub>3</sub> (OMe)	9431.4	-4924.4	-312.6	9892.8	14087.1	-111.8	-98.7

いることがわかる。

### 1e-2. Hg(XH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X=C, Si, Ge) のHg化学シフト

表2に示すように、水銀核化学シフトはCH<sub>3</sub>を基準として、Hg(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>は高磁場側、Hg(GeH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>は低磁場側にシフトする。我々の方法は、Hgのような極めて重い原子について、このように微妙な実験の傾向を良好に再現した。図1にHg化学シフトの各項の変化を示す。FC項はC, Si, Geの順に重原子置換されると高磁場シフトし、para項がそれらの電気陰性度に応じて変化する。これら2項の和によって全体の傾向が記述されている。

表2. Hg化学シフトの実験値と理論値(ppm)

Molecule	Exptl.	Theory
Hg(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	0
Hg(SiH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	+196	+232
Hg(GeH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-147	-289

### 1e-3. XH<sub>2</sub> (X=O, S, Se, Te) における核磁気遮蔽

表3に核Xの核磁気遮蔽定数の計算値と実験値を示した。Dirac-Fock法はいずれの核の核磁気遮蔽定数の実験値も良好に再現していることがわかる。Se, Te核の核磁気遮蔽は非相対論の範囲で記述できず、また、Te核ではDouglas-Kroll法とDirac-Fock法の差も大きいことがわかる。表4にOとTe核についてLarge成分とSmall成分の寄与を示した。O核ではSmall成分の寄与はごく緩であるが、Te核では全量4737ppmの中で-1748ppmがSmall成分の寄与である。Teのような第5周期の核においてもSmall成分の寄与は決して小さいことがわかる。

表3 XH<sub>2</sub>のX核磁気遮蔽定数(ppm)

Molecule	Douglas-Kroll			Exptl.
	Non Relat.	Kroll	Dirac-Fock	
OH <sub>2</sub>	327.2	331.8	328.7	324
SH <sub>2</sub>	728.8	761.6	739.0	726
SeH <sub>2</sub>	2166.6	2542.2	2422.0	2401
TeH <sub>2</sub>	3722.8	5259.4	4769.4	4954

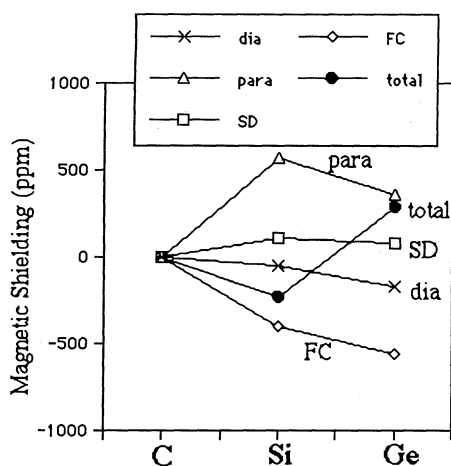


図10 HgR<sub>2</sub>のHg核磁気遮蔽定数(R=CH<sub>3</sub>, SiH<sub>3</sub>, GeH<sub>3</sub>)とその成分

表4 核Xの核磁気遮蔽定数におけるLarge-ComponentとSmall-Componentの寄与(ppm)

Mol.	$\sigma(\text{dia})$	$\sigma(\text{para})$	$\sigma(\text{FC})$	$\sigma(\text{SD})$	$\sigma(\text{GD})$	Exptl.
OH <sub>2</sub>						
Large	416.3	-89.3	4.2	0.0	331.2	
Small	-0.2	-0.9	0.1	-0.5	-1.5	
Total	416.1	-90.2	4.3	-0.5	329.7	324
TeH <sub>2</sub>						
Large	5533.6	-1853.7	2799.5	6.6	6486.0	
Small	-112.7	-946.3	70.9	-760.3	-1748.4	
Total	5420.9	-2800.0	2870.4	-753.7	4737.6	4954

## 4. 発表、出版実績

- (1) Z. Hu and H. Nakatsuji, "Adsorption and disproportionation reaction of OH on Ag surfaces: dipped adcluster model study", Surf. Sci. 425, 296-312, 1999.
- (2) M. Ehara, M. Nakata, H. Kou, K. Yasuda, and H. Nakatsuji, "Direct determination of the density matrix using the density equation: potential energy curves of HF, CH<sub>4</sub>, BH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O", Chem. Phys. Letters 305, 483-488, 1999
- (3) H. Nakatsuji, "Equation for the direct determination of the density matrix: Time-dependent density equation and

- perturbation theory", *Theor. Chem. Acc.* 102, 97-104, 1999
- (4) M. Ehara, P. Tomasello, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, "SAC-CI general-R study of the ionization spectrum of HCl", *Theor. Chem. Acc.* 102, 161-164, 1999
- (5) M. Lintuluoto, H. Nakatsuji, M. Hada, and H. Kanai, "Theoretical Study of the decomposition of HCOOH on an MgO(100) surface" *Surf. Sci.* 429, 133-142, 1999
- (6) X. Xu, H. Nakatsuji, X. Lu, M. Ehara, Y. Cai, N. Wang, Q. Zhang, "On the cluster modeling of metal oxides: case study of MgO and CO/MgO adsorption system", *Theor. Chem. Acc.* 102, 170-179, 1999
- (7) X. Xu, X. Lu, N. Wang, Q. Zhang, M. Ehara, and H. Nakatsuji, "CASSCF study of bonding in NiCO and FeCO", *Intern. J. Quantum Chem.* In press
- (8) M. Hada, Y. Ishikawa, J. Nakatani, and H. Nakatsuji, "Dirac-Fock calculations of magnetic shielding constants: hydrogen molecule and hydrogen halides", *Chem. Phys. Letters* 310, 342-346, 1999
- (9) Z. Hu and H. Nakatsuji, "Active sites for methanol synthesis on a Zn/Cu(100) catalyst", *Chem. Phys. Letters* 313, 14-18, 1999
- (10) K. Ohkawa, M. Hada, and H. Nakatsuji, "Excited states of Four Hemes in the c-type cytochrome subunit of the photosynthetic reaction center of *Rhodospseudomonas viridis*: SAC-CI calculations", *J. porphyrins and phthalocyanines*, in press
- (11) M. Nakata, M. Ehara, K. Yasuda, and H. Nakatsuji, "Direct determination of second-order density matrix using density equation: Open-shell system and excited states", *J. Chem. Phys.*, 112, 8772, 2000
- (12) Z-M. Hu, K. Takahashi, and H. Nakatsuji, "Mechanism of the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol on a Cu(100) surface: Dipped Adcluster Model study", *Surf. Sci.*, 442, 90, 1999
- (13) H. Nakatsuji and Z. Hu, "Mechanism of Methanol Synthesis on Cu(100) and Zn/Cu(100) Surfaces: Comparative Dipped Adcluster Model Study", *Intern. J. Quantum Chem.* 77, 341, 2000
- (14) M. Hada, R. Fukuda, and H. Nakatsuji, "Dirac-Fock Calculations of the magnetic shielding constants of protons and heavy nuclei in XH<sub>2</sub> (X=O, S, Se, and Te): A comparison with quasi-relativistic calculations", *Chem. Phys. Letters*, in press
- (15) T. Nakajima and H. Nakatsuji, "Second-order perturbative approximation to the SAC/SAC-CI method", *Chem. Phys. Letters*, 300, 1, 1999
- (16) M. Ehara and H. Nakatsuji, "Ionization spectrum of CO<sub>2</sub> studied by the SAC-CI general-R method", *Spectrochem. Acta A*, 55, 487, 1999
- (17) Z-M. Hu, H. Ito, S. Hara, H. Nakatsuji, "Mechanism of the oxidation of acetylene on a Ag surface: dipped adcluster model study", *Theochem*, 461, 29, 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, 1999
- (19) 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, 1999



分 CD2 施  
実 771,489  
許 799,600

## 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

Structure, Electronic State, and Reaction Behavior of Transition Metal Chemical Species. A Theoretical Study

○榑 茂好、杉本 学、濱田泰輔、Bishajit Biswas、坂上 恵、安西正治、隅本倫徳、高山辰剛、長友征久 (熊本大工)

### 1 研究目的・内容

電子状態理論に基づいた理論的研究は、単離はおろか観測さえ困難な不安定化学種や遷移状態について構造、結合性、電子状態、反応性に関する分子レベルの知見を与えてくれる。これらの知見は、複雑な化学反応系の深い理解、更には実験に先行して反応制御、反応予測を行うために不可欠である。一方、遷移金属化学種は、中心金属の酸化数、原子価状態、共存配位子により、様々な構造や結合性、反応性を示すと共に、生体中の金属酵素から実験室レベルの合成反応、更に工業反応まで広範な分野で多様な触媒作用を示すことから、その構造、結合性、反応性に関する分子レベルでの統一的な正しい理解が実験分野から求められている。分子科学的観点から見ても、sp 電子が主役を演じる第 1、第 2 周期元素あるいは典型元素化合物の化学と異なり、d 電子が主役を演じる遷移金属化合物の構造、結合性、反応性を明らかにすることは興味深い研究対象と言える。実際、中心金属の相違により、反応機構が変わったり、反応が進行しなくなったりする例は多く、それらには d 軌道のエネルギーと d 電子数が関連していると推察されるが、明確な理由付けはされていない。

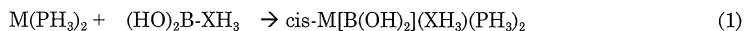
我々は、これまで電子状態理論を用いて、遷移金属錯体の構造、結合性、反応性に関する分子レベルでの理論的知見を明らかにし、さらに、実験に先行する理論主導の「反応系の設計と制御」の達成を目的に研究を進めてきた。これまでに、遷移金属錯体による小分子の活性化に関連して、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>などの白金(0)、ニッケル(0)、ロジウム(I)錯体、触媒反応の中間体のモデル錯体であるエチレン、シレン、ジシレン、πアリル錯体の構造と結合性を明らかにし、触媒反応の重要な鍵反応過程である C-H、Si-H、Si-C、Si-Si 結合のパラジウム(0)、白金(0)錯体による活性化反応、白金(II)、パラジウム(II)πアリル錯体の還元脱離反応、ルテニウム(II)錯体によるアリル-アルデヒドカップリング反応、ニッケル錯体による CO<sub>2</sub>の固定化反応機構、白金錯体によるエチレンのヒドロシリル化反応の反応機構について理論的研究を行ない、成果を上げて来た。

平成 11 年度は、ロジウム錯体によるエチレンのヒドロシリル化反応の反応機構に関する理論的研究、白金(0)、パラジウム(0)錯体による(HO)<sub>2</sub>B-XH<sub>3</sub> (X=C, Si, Ge, or Sn)の B-X σ結合活性化反応、パラジウム(II)πアリル錯体、Pd(XH<sub>3</sub>)(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(PH<sub>3</sub>) (X=C, Si, Ge, or Sn)の還元脱離反応(即ち、σ結合活性化の逆反応)、混合原子価錯体の電子状態に関する理論的研究を行った。ロジウム錯体によるエチレンのヒドロシリル化反応に関する研究は現在も継続中なので、来年度報告することとし、ここでは、平成 11 年度に終了したそれ以外の研究の結果を報告する。

### 2. 白金(0)、パラジウム(0)錯体による(HO)<sub>2</sub>B-XH<sub>3</sub> (X=C, Si, Ge, or Sn)の B-X σ結合活性化反応

#### 2.1 はじめに

アセチレン、エチレンなどの不飽和結合に官能基を導入する反応は多くの有機合成反応の素反応過程として重要である。代表的な例として白金、パラジウムを触媒とするアセチレン、エチレンのジホウ素化反応が上げられるが、最近、伊藤、杉野目らによりパラジウム(0)錯体を触媒とするアセチレンのシリルホウ素化反応が報告された。この反応では一分子にボリル基、シリル基が導入可能である。この反応の素反応過程としてパラジウム(0)錯体による B-Si σ結合の活性化が含まれていると考えられている。通常、パラジウム(0)錯体はσ結合活性化には適していないと言われていることから、実際に B-Si σ結合活性化が含まれているのか、興味が持たれる。そこで、本研究では白金(0)、パラジウム(0)錯体、M(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M=Pt or Pd)による B-X 結合 (X=C, Si, Ge, or Sn)の活性化過程(1式)に関する理論的研究を行った。



#### 2.2 研究方法

σ結合活性化では中間に dispersion 相互作用による弱い前駆錯体を経ると考えられることから、構造最適化は MP2 法で行った。エネルギー変化は MP2-MP4(SDQ)、CCSD(T)法で計算した。白金、パラジウムの内殻電子は Hay-Wadt の有効内

殻ポテンシャルで置き換え、それらの原子価電子及び配位子原子には split-valence 型基底関数を用いた。

### 2.3 研究成果

白金(0)錯体への $(\text{HO})_2\text{B-CH}_3$ 及び $(\text{HO})_2\text{B-SiH}_3$ の酸化的付加反応の構造変化を図1に示した。反応は、ポリル基が白金とゆるく相互作用した前駆錯体、遷移状態を経て、4配位錯体である cis-Pt[B(OH) $_2$ ](XH $_3$ )(PH $_3$ ) $_2$  PRO1a

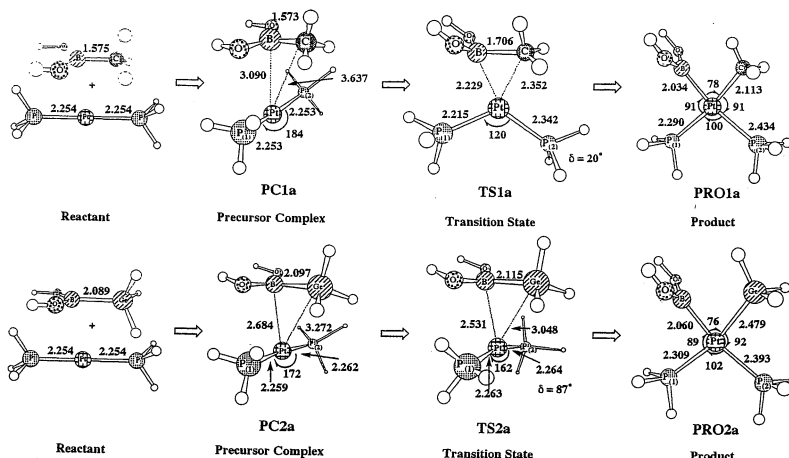


Fig.1 Geometry changes of  $(\text{HO})_2\text{B-CH}_3$  activation by  $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$

(X=C or Si)を与える。 $(\text{HO})_2\text{B-CH}_3$ の反応の遷移状態はほぼ平面構造であり、B-C結合とPtP2面の2面角は $20^\circ$ であった。PRO1aでは $\text{CH}_3$ のtrans位のPt-PH $_3$ 距離よりもB(OH) $_2$ のtrans位のそれの方が長いことから、B(OH) $_2$ のtrans-影響は $\text{CH}_3$ のそれよりも強いと言える。 $\text{CH}_3$ のtrans影響は強いことから、B(OH) $_2$ のtrans影響は非常に強いと言える。一方、 $(\text{HO})_2\text{B-SiH}_3$ の酸化的付加反応の遷移状態は図1に示したように、非平面構造である。既に、 $d^{10}$ 遷移金属錯体への酸化的付加反応の遷移状態構造は立体因子と電子的因子の兼ね合いで決定されていることを明らかにした(J. Phys. Chem. A, 102, 8027(1998))。B-C結合の酸化的付加反応では遷移状態が生成系寄りであり、そのため、平面に近いが、それ以外の基質では遷移状態は始原系寄りであり、立体因子の寄与が大きいと考えられる。B-C結合のパラジウム(0)錯体への酸化的付加反応は起きず、逆反応の還元脱離反応が活性障壁無しで進行する。それ以外のB-Si, B-Ge, B-Sn結合の活性化反応は白金(0),パラジウム(0)錯体いずれもほとんど活性障壁無しで進行する(表1参照)。C-C結合の活性化反応はB-C結合の活性化に比べて、非常に困難である。B-C結合はC-C結合に比べて非常に強い。これは、メチル基のC-H結合とポリル基の空の $p_\sigma$ 軌道との間のhyperconjugationが $\sigma$ 結合の外に存在し(図2)、B-C結合が部分的な2重結合性を帯びているためである。また、生成系においてもPt- $\text{CH}_3$ 結合に比べてPt-B(OH) $_2$ 結合は強い。これはPtの被占 $d\pi$ 軌道とポリルの空のp軌道との逆供与相互作用のためである。実際、ポリル基のpopulationはPt(II)錯体で増加している。B-C結合の活性化反応では強い結合が切断され、強い結合が形成されるが、遷移状態はC-C結合に比べてはるかに低い。これは、遷移状態においてPtの被占d軌道とB-C $\sigma^*$ 結合の外にポリルの空のp軌道も相互作用し、遷移状態を安定化させているためと考えられる。Si-C結合の活性化反応は相当大きい活性化エネルギーを必要とするのに比べてSi-B結合の活性化反応が活性障壁無しで進行するのも同じ理由である。パラジウムではこのためB-Si結合の活性化が容易に(ほぼ活性障壁無しで)進行できる。一方、パラジウムではB-C結合の還元脱離が活性障壁無しで進行することから、パラジウムは白金よりポリルシリル化反応の触媒に適していることが理解出来る。

Table 1. Activation Energy ( $E_a$ )<sup>a</sup> and Reaction Energy( $\Delta E$ )<sup>b</sup> of Oxidative Addition of  $(\text{HO})_2\text{B-XH}_3$  to  $\text{M}(\text{PH}_3)_2$  (M = Pd or Pt) (MP4SDQ/BS-II Method, kcal/mol unit)

(A) Oxidative Additions to $\text{Pd}(\text{PH}_3)_2$						
XH $_3$	CH $_3$	SiH $_3$	GeH $_3$	SnH $_3$		
$E_a$		1.2	1.1	no <sup>c</sup>		
$\Delta E$	25.7	-13.7	-14.1	-22.4		
(B) Oxidative Additions to $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$						
XH $_3$	CH $_3$	SiH $_3$	GeH $_3$	SnH $_3$	CH $_3$ -CH $_3$ <sup>d</sup>	SiH $_3$ -CH $_3$ <sup>d</sup>
$E_a$	21.5	no <sup>c</sup>	2.2	no <sup>c</sup>	57.4	19.5
$\Delta E$	3.0	-33.0	-33.9	-39.4	7.6	-7.1

<sup>a</sup> $E_a$  = energy difference between the TS and the precursor complex. <sup>b</sup> $\Delta E$  = energy difference between the product and the sum of reactants. <sup>c</sup>The reaction occurs with no barrier. <sup>d</sup>Ref 25.

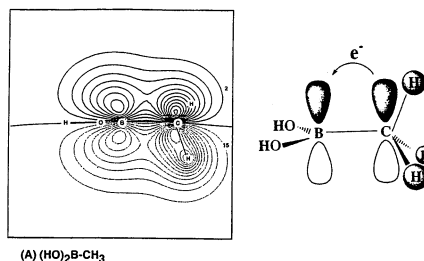


Fig.2. Hyperconjugation in  $(\text{HO})_2\text{B-CH}_3$

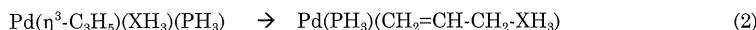
以上のように、ポリル基の関与する $\sigma$ 結合の特徴を明らかにすると共に、その金属錯体との反応の電子的過程を解明した。

### 3. パラジウム(II) $\pi$ アリル錯体、Pd(XH<sub>3</sub>)( $\eta^3$ -C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>)(PH<sub>3</sub>) (X=C, Si, Ge, or Sn)の還元脱離反応

#### 3.1 はじめに

パラジウム(II) $\pi$ アリル錯体は有機合成反応の中間体や活性種として重要な化学種である。しかし、その素反応過程に関する理論的知見はけて多くは無い。我々は $\pi$ アリル配位子への数核付加反応

や $\pi$ アリル-ヒドリド還元脱離反応、二核パラジウム(I) $\pi$ アリル錯体の構造に関する理論的研究を行って来た。 $\pi$ アリル配位子とメチル、シリルなどの還元脱離反応(2式)はC-C結合形成反応、ジエンのヒドロシリル化反応の重要な素反応過程であるが、分子レベルでの知見は全くない。本研究ではこの反応の電子的過程、メチルとそれ以外のシリル、ゲルミル、スタニル基の相違、この反応におけるhypervalencyの寄与の大切さを明らかにした。



3.2 計算方法 2.2 とほぼ同じ計算方法を採用した。

#### 3.3 研究成果

遷移状態構造の代表例を図3に示し、活性障壁と反応熱を表2に示した。 $\pi$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>とCH<sub>3</sub>の還元脱離反応は最も発熱性が高いが、活性障壁も最も高い。この結果は、切断される結合、生成する結合の強さで無く、それ以外の因子が活性障壁を左右していることを示唆している。図3に示す $\pi$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>とCH<sub>3</sub>の還元脱離反応のTSでは、Pd-CH<sub>3</sub>距離は非常に長くなっており、この結合がほとんど切断されようとしているが、アリルのC原子との距離は未だ長く、C-C結合は未だ形成されていない。一方、シリル、ゲルミル、スタニル基の場合は、メチル基の場合と大きく異なり、Pdとの結合距離はほとんど変化していないにもかかわらず、アリルのC原子との距離は共有結合距離に近くなっており、アリル基との結合は既に形成されている。この結果は、Si, Ge, Sn元素がhypervalencyを有しており、Pdとの結合を切断することなく、アリル基のC原子との結合を形成できるためと考えられる。実際、遷移状態でのSi, Ge, Sn周りの構造は5配位構造と見なすことが出来る(スキーム1参照)。この事実に対応して、この還元脱離反応の活性障壁(E<sub>a</sub>)は、メチル基の場合が非常に高く(24kcal/mol)、他のシリル、ゲルミル、スタニル基の場合はいずれも11-12kcal/mol程度と低い値になったものである。

これらの元素のhypervalencyの寄与が大きいことはPd(XH<sub>3</sub>)(PH<sub>3</sub>)部分の歪エネルギーがメチル基の場合に比べて小さいことから理解出来る。遷移状態における歪エネルギーはCH<sub>3</sub>の場合22kcal/molであるのに対して、SiH<sub>3</sub>, GeH<sub>3</sub>, SnH<sub>3</sub>では各々、13.8, 11.7, 11.7kcal/molである。この相違は活性障壁の相違に対応している。歪エネルギーが小さいことは、これらの元素ではXH<sub>3</sub>が方向を変えても結合が弱くならないことを意味し、sp<sup>3</sup>以外の方向での結合が形成できることを示すものである。

これらの元素のhypervalencyの寄与が大きいことはPd(XH<sub>3</sub>)(PH<sub>3</sub>)部分の歪エネルギーがメチル基の場合に比べて小さいことから理解出来る。遷移状態における歪エネルギーはCH<sub>3</sub>の場合22kcal/molであるのに対して、SiH<sub>3</sub>, GeH<sub>3</sub>, SnH<sub>3</sub>では各々、13.8, 11.7, 11.7kcal/molである。この相違は活性障壁の相違に対応している。歪エネルギーが小さいことは、これらの元素ではXH<sub>3</sub>が方向を変えても結合が弱くならないことを意味し、sp<sup>3</sup>以外の方向での結合が形成できることを示すものである。

この種の $\pi$ -アリル-アルキル還元脱離反応は $\pi$ -アリルから直接進行するのか、一旦、 $\sigma$ -アリルに変換してから還元脱離反応が進行するのか、実験分野で議論が重なっていた。我々も理論的検討を加えたが(Organometallics, 15, 1713, (1996))、最終的結論には到達していなかった

Table 2. Activation Barrier E<sub>a</sub><sup>a</sup> and Reaction Energy  $\Delta E^b$  of the C-X Reductive Elimination of Pd(XH<sub>3</sub>)( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(PH<sub>3</sub>) (X = C, Si, Ge, Sn)<sup>c</sup>

	CH <sub>3</sub>		SiH <sub>3</sub>		GeH <sub>3</sub>		SnH <sub>3</sub>	
	E <sub>a</sub>	$\Delta E$	E <sub>a</sub>	$\Delta E$	E <sub>a</sub>	$\Delta E$	E <sub>a</sub>	$\Delta E$
MP2	22.1	-26.1	13.0	-4.0	14.4	0.6	13.8	8.4
MP3	25.7	-30.6	11.6	-9.1	12.6	-4.6	10.5	2.8
MP4(DQ)	22.6	-31.6	11.5	-7.8	12.7	-3.2	11.5	4.7
MP4(SDQ)	18.9	-32.4	9.7	-8.2	11.0	-3.7	10.3	4.4
CCSD	24.3	-30.1	11.4	-8.2	12.6	-3.7	10.9	3.8
CCSD(T)	23.3	-27.7	11.6	-6.0	12.8	-1.6	11.5	5.9

<sup>a</sup> E<sub>a</sub> = E<sub>i</sub>(TS) - E<sub>i</sub>(reactant). <sup>b</sup>  $\Delta E$  = E<sub>i</sub>(product) - E<sub>i</sub>(reactant). <sup>c</sup> In kcal/mol. BS-II was used.

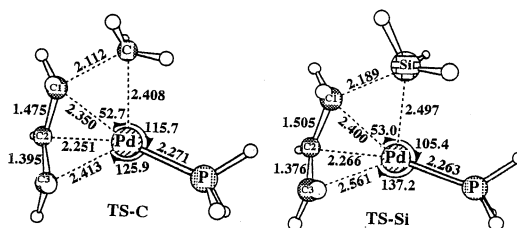
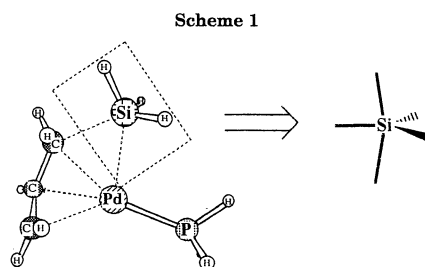


Fig.3 Transition states of reductive elimination of allyl-XH<sub>3</sub> in Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(XH<sub>3</sub>)(PH<sub>3</sub>) (X=C or Si).



た。この結論はIRC計算を行ない、反応初期に $\sigma$ -アリル構造が見られるかどうかを判断すれば良い。 $\pi$ -アリル-メチル還元脱離反応でIRC計算を行ったところ(図4)、反応初期で $\sigma$ -アリル構造は見られず、次第に $\pi$ -アリル構造から $\sigma$ -アリル的な遷移状態構造へと変化して行く描像が得られた。従って、 $\pi$ -アリルからのspontaneousな還元脱離反応と言うことが出来る。

以上、 $\pi$ -アリル錯体とメチル、シリル、ゲルミル、スタニルとの還元脱離反応の総合的な理論研究から、遷移状態の性質、活性障壁はhypervalencyの有無により大きく影響されること、還元脱離は $\pi$ -アリルからspontaneousに進行することなどを明らかに出来た。これらの知見はこの種の反応を組み込んだ触媒反応の開発に有用と期待される。

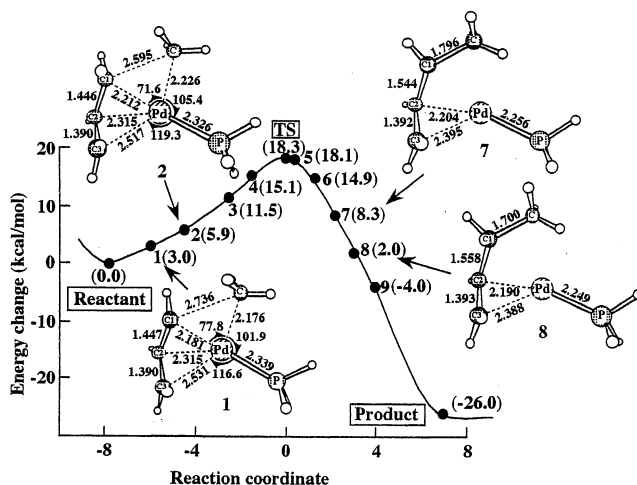


Fig.4 Energy change and geometry change calculated by IRC calculation of the C-C reductive elimination of  $\text{Pd}(\text{CH}_3)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)$ . The energy zero was taken for the reactant, and IRC calculation was carried out with the MP2/BS-I method.

#### 4. 発表・出版実績

榊茂好, *Organometallic News*, 7 (1999); S. Sakaki, N. Mozoe, Y. Musashi, and M. Sugimoto, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 461-462, 533 (1999); K. Sakanoue, M. Motoda, M. Sugimoto, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, 103, 5551 (1999); M. Sugimoto, I. Yamasaki, N. Mizoe, M. Anzai, and S. Sakaki, *Theor. Chem. Acc.*, 102, 377 (1999); B. Biswas, M. Sugimoto, and S. Sakaki, *Organometallics*, 18, 4015 (1999); S. Sakaki, S. Kai, and M. Sugimoto, *Organometallics*, 18, 4825 (1999); S. Sakaki, N. Mizoe, M. Sugimoto, and Y. Musashi, *Coord. Chem. Rev.*, 190-192, 933 (1999); H. Ihara, T. Sagawa, K. Nakashima, K. Mitsuishi, Y. Goto, J. Chowdhury, S. Sakaki, *Chem. Lett.*, 128 (2000); T. Kimura, M. Sumimoto, S. Sakaki, H. Fujimoto, Y. Hashimoto, and S. Matsuzaki, *Chem. Phys.*, 253, 125 (2000); Y. Musashi and S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 3867 (2000).

榊、日本化学会九州支部第一回講演会(水俣; 1999.2); 榊、第37回触媒研究懇談会(奈良; 1999.8); 杉本、榊、分子研計算センタースーパーワークショップ(岡崎; 1999.3); S. Sakaki, 12<sup>th</sup> International Symposium on Organosilicon Chemistry(仙台; 1999.5); S. Sakaki, N. Mizoe, Y. Musashi, M. Sugimoto, 12<sup>th</sup> International Symposium on Organosilicon Chemistry(仙台; 1999.5); B. Biswas, M. Sugimoto, S. Sakaki, 12<sup>th</sup> International Symposium on Organosilicon Chemistry(仙台; 1999.5); M. Sugimoto, I. Yamasaki, N. Mizoe, M. Anzai, S. Sakaki, Post Conference of 12<sup>th</sup> International Symposium on Organosilicon Chemistry(京都; 1999.5); 隅本、福原、杉本、有機金属化学討論会(大阪; 1999.9); 武蔵、榊、有機金属化学討論会(大阪; 1999.9); B. Biswas, 杉本、榊、有機金属化学討論会(大阪; 1999.9); 杉本、本田、安西、榊、第3回理論化学討論会(京都; 1999.6); 杉本、山崎、溝江、安西、榊、第3回理論化学討論会(京都; 1999.6); 榊、甲斐、杉本、第3回理論化学討論会(京都; 1999.6); 杉本、安西、榊、第3回理論化学討論会(京都; 1999.6); 武蔵、榊、第3回理論化学討論会(京都; 1999.6); 榊、高山、杉本、第3回理論化学討論会(京都; 1999.6); 坂上、杉本、榊、錯体化学討論会(札幌; 1999.9); 杉本、山崎、溝江、安西、榊、日本化学会秋季年会(札幌; 1999.9); 隅本、福原、杉本、榊、分子構造総合討論会(豊中; 1999.9); 隅本、木村、堤、榊、藤本、松崎、分子構造総合討論会(豊中; 1999.9); B. Biswas, 杉本、榊、分子構造総合討論会(豊中; 1999.9); 武蔵、榊、分子構造総合討論会(豊中; 1999.9); S. Sakaki, Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry(福岡; 1999.9), 外17件。



分	CD9 施
実	28,108
許	210,800

原子分子の励起状態

Electronic Excited states of atoms and molecules

○田中 皓（北大 院 理）、信定克幸（北大 院 理）、本田宏明（北大 院 理）

1. 研究目的・内容

A) O (<sup>1</sup>D) + HCl 反応に対する断熱ポテンシャル面の理論的研究；

大気上層部で起こる重要な反応素過程の一つとしてO (<sup>1</sup>D)とHClの反応がある。最低状態の断熱ポテンシャル面を求める。このポテンシャル面は精確な量子論に基づいて反応確率の計算に用いられる。

B) Ar + HCl\* 反応に対する断熱ポテンシャル面の理論的研究；

‘イオニックな電子励起状態にある分子に比較的分極率の高い希ガスArを衝突させて負イオンが生成できないか’という問題を取り上げ、今回はHCl分子の、H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>というイオニックな電子構造を持つ励起状態とArの反応に対する断熱ポテンシャル面を求める。

C) 遷移金属Mo、Reの6核錯体[(Mo<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>)Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>、[(Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>)Cl<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>の励起スペクトルと励起状態の電子構造の研究；

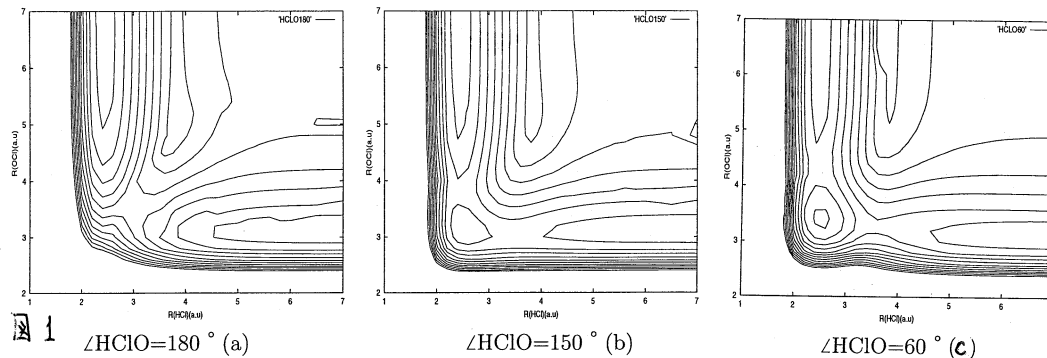
Mo、Reの6核錯体は発光することが知られる。このクラスター錯体の励起スペクトルの解釈、励起状態のキャラクターについての議論が行なわれている。本計算によって励起スペクトルの解釈と励起状態のキャラクターを明らかにする。

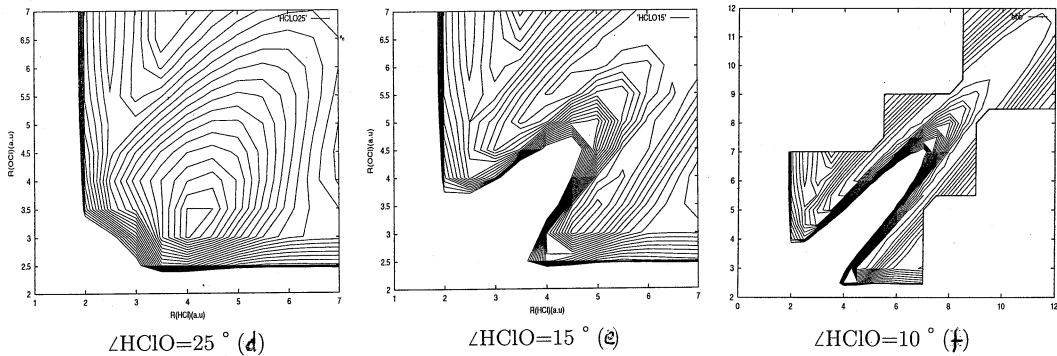
2. 研究方法・計算方法

A), B) CAS SCF法, CI法を用いて、三つの内部自由度について、広い範囲に対する断熱ポテンシャル面を計算する。C) においては結晶場を考慮に入れて、Darwin項、Massvelocity項を含むモデルポテンシャルを用い、SCF, CI、更にスピン軌道相互作用を半経験的手法により取り込んでCI計算を行ない、波動関数の解析、並びに遷移強度の計算を行なう。

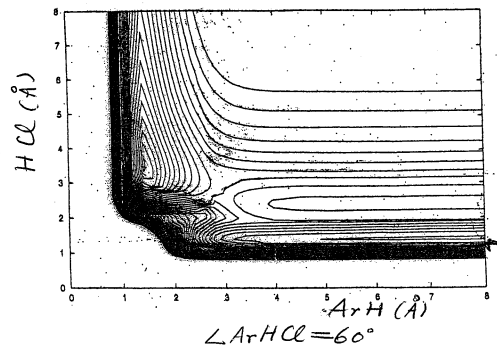
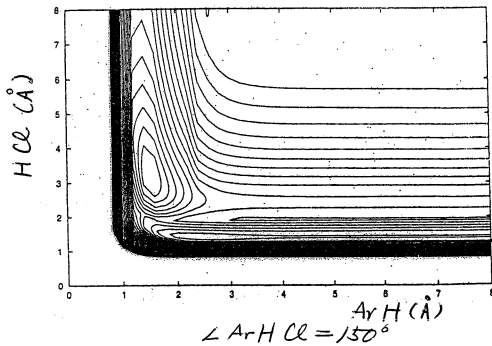
3. 研究成果

A) CAS SCFによる断熱ポテンシャル面の一部を図1に示す。縦軸がOClの長さ、横軸がHClの長さを表し、いくつかの<HClO>に対して図示した。直線形においてconical intersectionを含み、ポテンシャル面は複雑である。CIによるポテンシャル面の計算を続行中である。





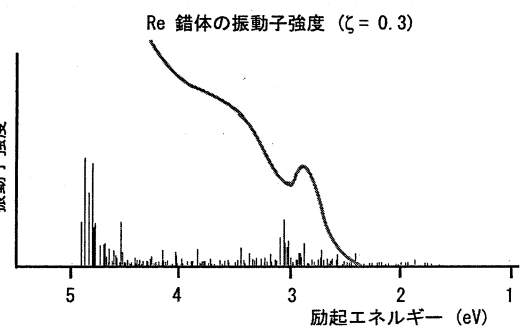
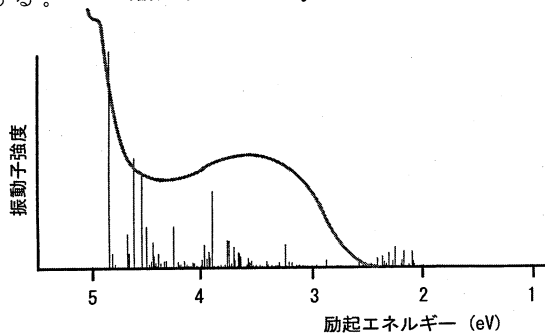
B) CASSCFによる断熱ポテンシャル面の一部を図2に示す。



Ar+HCl\*  
からArH<sup>+</sup>+  
Cl<sup>-</sup>の  
遷移が  
容易に起  
ることを  
示唆して  
いる。

C I によるポテンシャル面の計算を続行中である。

C) 励起スペクトルは未同定である。両錯体に対する実験の吸収スペクトルとTDAに基づくスピン軌道相互作用を取り込んだ計算結果(エネルギー位置と振動子強度)を図3に示す。図中に示した励起状態は配位子から金属への電荷移動と金属内励起混合した状態である。 **Mo 錯体の振動子強度 ( $\zeta = 0.09\text{eV}$ )**



#### 4. 発表・出版実績または予定

齊藤直哉、田中皓、大槻一雅、信定克幸 分子構造総合討論会、99年9月大阪； 田中皓、関谷雅弘 分子構造総合討論会、99年9月大阪； 信定克幸、田中皓 分子構造総合討論会、99年9月大阪； 友成六美、田中皓 分子構造総合討論会、99年9月大阪； 田中皓、阪井健男、望月祐志 Recent Advances in Computational Chemistry, **4**, 95-130 (1999). Ab initio Molecular Orbital Study of Fe(CO)<sub>n</sub> (n=1-3); 本田宏明、野呂武司、三好永作, Theoret. Chem. Acc., **104** 140-145 (2000) 他

# 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	89,636
許	79,600

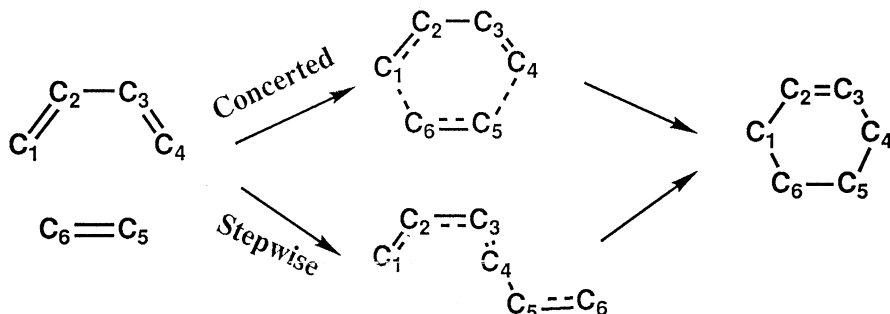
Theoretical Studies on the classification of chemical reactions and molecular design

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〕 化学反応のメカニズムを正確に規定することは正確な反応予測・反応設計にとって非常に重要な問題である。今年度はペリ環状反応、金属触媒反応について取り扱った。ペリ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り、代表的な Diels-Alder 反応、プタジェンの光励起環化反応について検討した。また金属触媒反応としては Ziegler-Natta 型の反応について取り扱った。これらの研究を遂行する上で今後重要となる仮想研究室についてもその構築を試みた。

## 1. Diels-Alder 反応機構

Diels-Alder 反応は有機反応として基本的な反応であり合成等によく使用される重要なペリ環状反応の一つである。この反応は反応が協奏的に起るか stepwise で起るかの議論があり、また協奏的に起る場合、その遷移状態は芳香族性を示すか等、これらは軌道対称性の問題とも深くかかわっている。



本研究では Diels-Alder 反応の代表的な反応系であるプタジェンとエチレンの環化について取り扱った。

〔計算方法〕 反応物、遷移状態、生成物の構造は CASSCF 法および反応の解析には CiLC-IRC 解析法を用いた。またエネルギーは求まった構造で 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〕 協奏的反應径路および Stepwise の反應径路に関するポテンシャルエネルギーを Fig.1 に示す。図から協奏反應と Stepwise の反應のエネルギー障壁の差は非常に小さい (数 Kcal/mol) であるが、協奏的反應径路の方が有利である。しかし置換基などの導入によりこれらの反應径路が変わりうる。Stepwise の反應に関しては二段反應でありバイラジカル中間体を経て反應が起る。バイラジカル中間体から環化に至る反應径路における遷移状態のエネルギー障壁はバイラジカル生成反應の場合より数 Kcal/mol 低いことが明らかとなった。

これらの反應機構の詳細を明らかにするためにこれらの反應径路に沿って CiLC-IRC 解析を行った。結果は Fig 2 から 3 に示す。また協奏反應の遷移状態における芳香族性を検討するために以下のようなケクレ構造と Aromatic 構造のベンゼンについて CiLC 解析を行いその特徴を調べた。その結果は非常に特徴ある電子配置で定義されることが明らかとなった。



(1) Kekule's Structure      (2) Aromatic Structure

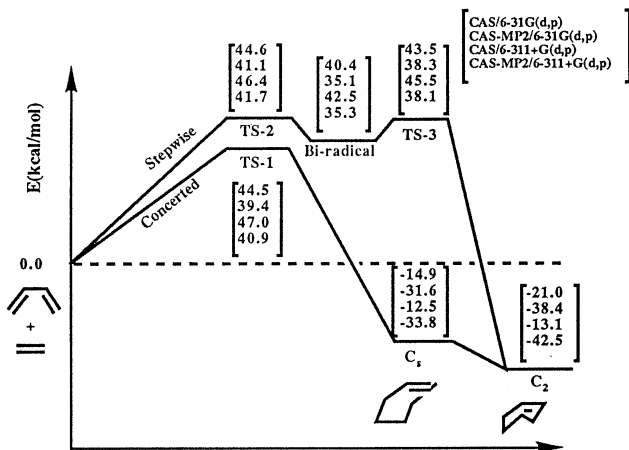


Figure 1 Potential energy profile along the minimal energy pathway for the concerted and the stepwise mechanisms of the Diels-Alder reaction of butadiene and ethylene.

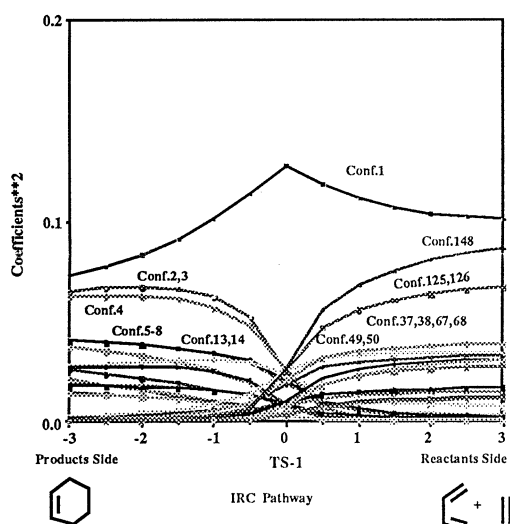


Fig 2 Square of CI coefficients of the CiLC-IRC along the concerted pathway.

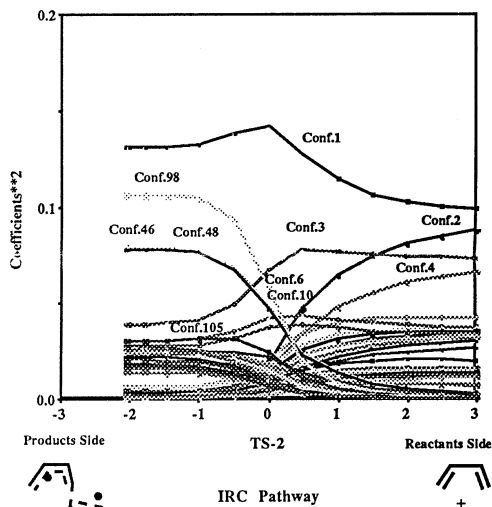


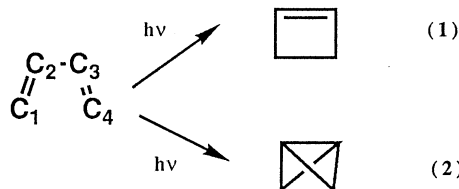
Fig 3 Square of CI coefficients of the CiLC-IRC along the stepwise pathway.

協奏反応のCiLC-IRC解析からこの反応は synchronicity であり、その遷移状態は芳香族性の特徴を示している。また Stepwise の反応機構の解析から第一段の反応は synchronicity であり、第二段目の反応は静電的な立体障害により起っていることが明らかになった。

## 2. ブタジエンの光励起反応

ブタジエンの光励起反応に関しシクロブテン、ビシクロブタンが生成物として生じることが知られている。また、その際、ビシクロブタンよりシクロブテンが主な生成物であることも多くの実験から示されている。しかし、これらの説明についてはビラジカル中間体を仮定した説明があるだけで未だ満足になされていない。今回この二つの生成物に至る反応経路および、シクロブテンが主生成物であることの説明を行った。

[計算方法] 反応物、遷移状態、生成物の構造はCASSCF法またエネルギーは求めた構造でCAS-MP2計算を行った。コニカルインターセクションの計算にはState Average CASSCF法を用いた。基底関数としては6-31G(d,p)型の関数を用いた。



【結果及び考察】 ブタジエンの励起状態および基底状態の反応ポテンシャルエネルギー面を Fig 4 に示す。

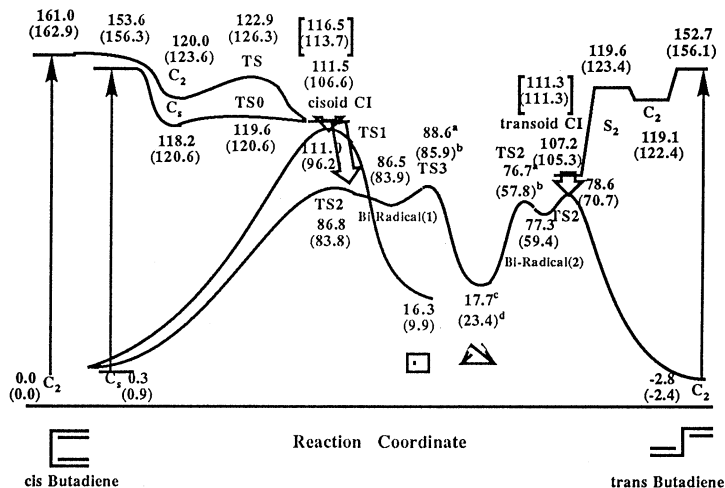


Fig 4 Potential energy profile along the minimal energy paths for the cyclic reactions of s-cis- and trans-butadiene.

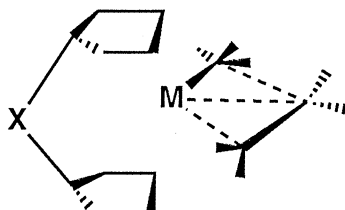
シスブタジエンからの励起反応はほとんどエネルギー障壁なしにコニカルインターセクションに到達する。このコニカルインターセクションで励起状態から基底状態に移り基底状態上で反応は進行する。コニカルインターセクション近傍の基底状態で二つの遷移状態を見いだした。一つはシクロブテンとブタジエンに至るものであり、もう一方はビシクロブタンとブタジエンに至るものであった。反応物がコニカルインターセクションの後この二つのどちらの反応径路に沿って進行するか、または他の反応径路に沿って進むかは励起状態の”Dynamical momentum”によって決定される仮定することにより実験結果を満足に説明することができた。またトランスブタジエンからの光励起に関してもこのコニカルインターセクション付近においてはビシクロブタンに至る遷移状態が存在し、この生成物のみを生成することを示した。この結果は実験による結果と一致した。

### 3. Ziegler-Natta 触媒反応機構

Ziegler-Natta 触媒反応は高分子重合反応として工業的にも重要な反応であり、その反応機構は不均一触媒モデルにより先に我々はPull-Push 機構を示した。また、このときの補助触媒の役割もこの反応機構を基にスイッチングメカニズムにより説明した。今回は均一型の触媒反応に関し配位子等の反応におよぼす影響について検討を行った。

【計算方法】 反応物、遷移状態、生成物の構造は DFT (B3LYP) 法で行い、基底関数は LanL2DZ を用いた。均一型 Ziegler-Natta 触媒反応モデルとしては下図のような金属触媒に配位する配位子の構造的制限に関する反応への影響について調べた。X は何もない場合、および  $\text{SiH}_2, \text{GeH}_2, \text{BH}, \text{AlH}, \text{GaH}$  について計算した。金属としてはチタン原子について検討した。

【結果及び考察】 始原系から錯体、遷移状態に反応が進むにつれチタン原子とシクロペンタジエニルの距離が離れている。またチタン原子からシクロペンタジエニルの距離において X が non (構造に制限を付けていない場合) とそれ以外においてシクロペンタジエニルの中心とチタン原子の距離は始原系ではほとんど変わらず、錯体と遷移状態では制限がない場合の方が長くなる。しかし最短距離の場合に



おいては逆に短くなっているのがわかる。これは反応の進行による活性位置における立体効果によりシクロペンタジエニルが変化することにより起こる場合と、シクロペンタジエニルの特定の原子位置が金属原子と相互作用して反応に影響を及ぼす場合が考えられる。しかし、前者の場合は先の立体規則性の計算結果からこの程度での配置では考えにくい。一方最小距離に関係するシクロペンタジエニルの原子の位置を調べてみると、始原系においてはメチル基の agostic 相互作用を行っている水素原子とチタン原子を挟んで反対側に位置する2つの炭素原子であり、遷移状態においてもエチレン分子の新しくチタンと結合する炭素とチタン原子を挟んで逆側にある炭素原子である。このことは先に不均一系で示したような挿入反応の pull-push 機構での pull 機構を促進させる働きをしているものと考えられる。

#### 4. MICS: Molecular Information Comunication System

仮想社会の一種である仮想研究室の構築を行った。このシステムは Java と VRML の技術を利用することにより化学者の研究室に特化した仮想社会、すなわち仮想研究室を実現するシステムである。仮想研究室の主要な機能としては次の四つが上げられる。

- (1) ネットワーク参加者との分子情報の交換
- (2) ネットワーク参加者とのチャット機能
- (3) 分子情報作成、変更のためのツール群
- (4) 仮想研究室そのものを表わす空間の表現

#### [発表、出版実績]

浅井、高根、酒井、1999 計算化学討論会、99年5月 東京  
 外村、植木、高根、酒井、1999 計算化学討論会、99年5月 東京  
 芝野、高根、酒井、1999 計算化学討論会、99年5月 東京  
 酒井、理論化学討論会、99年6月 京都  
 酒井、科研費特定領域研究会、99年6月 東京  
 酒井、5th World Congress of Theoretically Oriented Chemists, 99年8月 ロンドン  
 酒井、光化学討論会、99年9月 岡山  
 酒井、分子構造総合討論会、99年9月 大阪  
 外村、植木、高根、酒井、分子構造総合討論会、99年9月 大阪  
 芝野、高根、酒井、分子構造総合討論会、99年9月 大阪  
 浅井、高根、酒井、分子構造総合討論会、99年9月 大阪  
 高根、酒井、分子構造総合討論会、99年9月 大阪  
 酒井、有機反応化学討論会、99年10月 津  
 酒井、40th Sanibel Symposium 2000年2月 St. Augustine  
 高根、酒井、J.Mol. Strct (THEOCHEM) 488, 1 (1999)  
 酒井、Trends in Phys. Chem. 7, 47 (1999)  
 高根、浅井、芝野、酒井、JCPE J. 12, 57 (2000)  
 高根、酒井、大阪産業大学論集、107, 7 (2000)  
 酒井、Chem. Phys. Lett., 319, 687 (2000)  
 酒井、J. Phys. Chem. A, 104, 922 (2000)  
 酒井、Int. J. Quantum Chem. 印刷中

分	CE6 施
実	289,895
許	282,400

## 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、中嶋隆人、常田貴夫、田島暢夫、A.M.El-Nahas、R.K.Roy、山西正人、小林由佳、崔隆基、柳井毅、遠山文規、柴田昌彦、茂木亨介、Dmitri Fedorov (東大院工)

#### 1. 研究内容・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)新しい *ab initio* 電子状態理論の開発：(a) 高速積分プログラムパッケージ Spherica の開発、(b) EBS-MP2 法の開発、(c) 高速 MRMP 法の開発、(d) Quasi-Complete Active Space (QCAS) SCF 法と QCAS 参照の多配置擬縮退摂動法の開発、(2) 相対論的電子状態理論の開発：(a) 新しい相対論的電子状態理論の開発、(b) OsO<sub>4</sub> 分子のイオン化状態に対する相対論的効果、(3) 密度汎関数理論の開発 (a) 第一列遷移金属二量体の化学プロパティ計算による DFT の検証、(b) Spherica をもとにした DFT プログラムの開発、(4) 応用研究：(a) 遷移金属交換ゼオライトによる NO 直接分解反応に関する理論的研究、(b) エタノール合成反応の有効な触媒開発、(c) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 上での NH<sub>3</sub> による NO の分解反応、(d) Ce(IV)イオンによる DNA 切断反応機構に関する理論的研究、(e) 第 1 遷移金属イオンによるアンモニアの分解反応の理論的研究、(f) MRMP, DFT 法による化学反応プロファイル、(g) Complete Active Space Valence Bond (CASVB)法による化学反応の解析、他を行った。

#### 2. 研究方法・計算方法

計算プログラムには本プロジェクトで開発したものをを用いた。他に、HONDO、GAMESS、Gaussian98、MOLPRO96 を使用している。

#### 3. 研究成果

##### (1) 新しい *ab initio* 電子状態理論の開発

本研究は、新たな電子状態の手法、アルゴリズム、および、プログラムを開発することにより、メソスコピック系を取り扱う上での理論的諸問題を解決していくことを目的としている。長期的な展望として、メソスコピック系の電子状態を計算の最初から最後まで、外部の他のプログラムに依存することなく、一貫して行うことができるようなプログラム・ソフトウェアを開発することを視野に置いている。

##### (a) 高速積分プログラムパッケージ Spherica の開発

数千原子分子系の大規模 *ab initio* 分子軌道計算を困難にしている原因として、主に二電子反発積分 (ERI) を解析的に演算する過程が挙げられる。ERI の評価は複雑な解析をとともう上に、必要な ERI の数は計算に用いる基底関数の数の 4 乗に比例して増大し、大規模 *ab initio* 計算の実行時間の大半を占める。本研究は、大規模 *ab initio* 計算を実現するための先駆けとして ERI を高速計算するための新しい手法を開発することを目的とし、現在まで石田によって導かれた随伴座標展開公式を用いた一般短縮 Gauss 型基底関数系による ERI の高速計算アルゴリズムを考案し、プログラムパッケージ Spherica の開発を行ってきた。Spherica を用いた現実的な *ab initio* 計算を行うために、高速積分プログラムを取り入れた direct SCF プログラムを開発した。direct SCF プログラムには、計算結果に影響しない不必要な積分を予め見積もる prescreening 機構を備えた。計算の結果、今回開発したプログラムは、既存の汎用 *ab initio* パッケージと比較して非常に高速に ERI 計算ができることがわかった。

##### (b) EBS-MP2 法の開発

昨年度、EBS 法を提案し、CASSCF/MRMP 法に適用した。本年度、EBS 計算に空間対称性、球面調和型基底関数を組み込み、より計算を簡便にするとともに、実際の系に対する適用例として EBS-MP2 法を用いた (1) 相関エネルギーの見積もり、(2) 分子の平衡構造、(3) 解離エネルギー、(4) 単結合の回転障壁に対する調査を行なった。今回の調査は従来の大きな基底関数系を用いた HF/MP2 法による種々のエネルギーを、小さな基底関数による HF 波動関数を大きな基底関数で展開する EBS-MP2 法がどの程度再現できるかという形で行った。その結果、(1) EBS-MP2 法で精度良く MP2 エネルギーを見積もるには結合の分極を表す関数が必要であること、(2) EBS-MP2 法による分子の最安定分子の結合長は MP2 法のそれを誤差 0.005Å 以内で再現すること、(3) 解離エネルギーは最安定構造のエネルギーに依存するため、(1)と同様に結合の分極を表す関数が必要であること、(4) EBS-MP2 法による分子の回転障壁は MP2 法によるそれを誤差 0.002kcal/mol 以内で再現すること、が分かった。

### (c) 高速 MRMP 法の開発

本研究室で開発された MRMP 法の計算でネックとなっている部分の一つは、MRMP のエネルギー表現に含まれている分母の ket 依存性である。

本研究では、 $\Delta E_{B\alpha} = E_B^{(0)} - E_\alpha^{(0)}$  をその平均値に置き換えることにして分母の ket 依存性をなくした D-CASPT2 法を開発した。この方法によると従来の方法でやってきた  $B$  に依存するループの計算が必要なくなり、計算時間が短縮される。 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2$ 、 $\text{CO}$ 、formamide の各励起状態を計算した結果、実際に  $\Delta E_{B\alpha}$  をその平均値に置き換えても化学的精度はほとんど影響がなく、Full CI や実験結果に非常に近い (テストされた全ての系に対して  $0.12\text{eV}$  以下の平均誤差) 値を得ることができることが分かった。

### (d) Quasi-Complete Active Space (QCAS) SCF 法と QCAS 参照の多配置擬縮退摂動法の開発

QCASSCF 法は、complete active 空間 (CAS) の積空間として定義される quasi-CAS で、分子軌道係数・CI 係数を定める MCSCF 法の一つである。QCASSCF 法は、化学反応のポテンシャル・エネルギー曲面の記述に頻用される CASSCF 法の長所を出来るだけ残しつつ、一方でその短所である大次元 CI 空間の問題を回避することを意図している。QCASSCF 法では、CAS における active 電子と active 軌道を複数のグループへ分割することによって、多数の active 軌道と active 電子を取り扱うことを可能にする。これまで、QCASSCF 法が対応する CASSCF 法の結果と比較して、 $1\text{ kcal/mol}$  以下の誤差であり、大変良い一致を示してきた。現在、さらに動的な電子相関を取り入れるため、QCAS-SCF 関数を参照とする多配置擬縮退摂動論 (QCAS-MC-QDPT) の開発を進めている。フランの Rydberg 励起エネルギーを計算した結果、摂動論による動的な電子相関の取り込みによって、QCAS-SCF の値がよく改善されることが確かめられた。従って、多数の活性電子と活性軌道を扱える QCAS-SCF 法と多配置摂動論の組み合わせによって、大規模分子の精度良い記述が期待できる。

### (2) 相対論的電子状態理論の開発

重い原子を含む系の研究には、相対論的效果を考慮する必要があるため、非相対論的な Schrödinger 方程式を解くかわりに、Dirac 方程式が用いられる。しかし、Dirac 方程式は large 成分と small 成分からなる 4 成分 spinor を持つため計算コストが高く、大規模分子へ適用するには、ある種の近似を施す必要がある。本研究室では、この small 成分を理論的に消去する RESC 法とよぶ新しい相対論的電子状態理論を開発した。この方法を重原子分子系の電子状態計算に適用し、その理論的解明を試みる。

#### (a) 新しい相対論的電子状態理論の開発

Dirac 方程式から small 成分を消去すると、large 成分だけの式、

$$\left[ V + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \frac{c^2}{2mc^2 - (V - E)} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \right] \Psi^L = E \Psi^L$$

が得られる。しかし、式(1a)は分母にエネルギー  $E$  とポテンシャル  $V$  を持つので、この式を解くことは困難である。RESC 法では分母の  $E - V$  を古典的な相対論的運動エネルギー、

$$T = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} - mc^2$$

で置き換える。この方法は変分的に安定で、高次の相対論的效果を取り込むことができる。また、容易に既存の非相対論的電子状態プログラムに組み込むことができ、どんな電子状態理論に対しても相対論的效果を考慮することが可能である。この方法で相対論的效果を考慮するためにかかる時間は、対応する非相対論的計算とほとんどかわらない。そして、RESC 法を高度な電子相関理論と組み合わせることにより、基底状態に限らず、重い原子を含む系の励起状態の計算に対しても効率的で力強い方法となる。

#### (b) $\text{OsO}_4$ 分子のイオン化状態に対する相対論的效果

RESC 法の励起状態に対する応用として、 $\text{OsO}_4$  分子の基底・励起イオン化状態に対し、RESC 法を適用した。 $\text{OsO}_4$  は、古くから X 線構造解析や He I photoelectron spectroscopy (PES) によるイオン化スペクトルの実験及びその理論計算による同定が行われてきたが、5 番目までのイオン化スペクトルのピーク位置の順番は報告によって異なっている。理論計算におけるこれらの違いは電子相関効果と重い中心金属による相対論的效果に起因すると考えられる。これまでのこの分子に対する理論研究において、電子相関効果と相対論的效果を十分に考慮した研究は存在しない。本研究では  $\text{OsO}_4$  のイオン化スペクトルに対し、十分な相対論的效果と電子相関効果の両方を取り込んだ計算を行い、重原子分子のイオン化電子状態を相対論的立場から研究することを目的とする。相対論的效果は RESC 法により、また電子相関効果を考慮するために、高度な多参照配置電子相関理論である CASPT2 法を用いた。 $\text{OsO}_4$  のイオン化スペクトル計算の結果、本計算による各ピークに相当するイオン化エネルギーの実験との一致はすべて非常に良く、我々の RESC-CASPT2 法を用いて、ピークの同定を正確に行うことが可能であるこ



とが分かった。非相対論的な計算では実験のスペクトルを再現できなかった。近接した2つピークは、 $1^2T_2$ 状態が相対論的効果のひとつであるスピン-軌道相互作用による分裂であることがわかった。また、幅広い1つのピークは、多参照配置理論である CASPT2 法を用いることにより、今回の計算ではじめて、1電子イオン化過程に2電子過程、つまり、shake-up 状態が混じったピークであることが示された。

### (3) 密度汎関数理論の開発

#### (a) 第一列遷移金属二量体の化学プロパティ計算による DFT の検証

密度汎関数法 (DFT) の適用可能性を探るために、*ab initio* 分子軌道法での取り扱いが難しい第一列遷移金属二量体の化学プロパティを計算し、DFT が本質的に抱える問題点を明らかにした。第一列遷移金属二量体の平衡構造及び原子化エネルギーの各方法による計算を行なった。その結果、DFT の次の問題点が明らかになった。1. 純粋 (非混成) DFT である BOP と PW91 は、高角運動量軌道占有電子状態を過安定化すること、2. 混成 DFT の B3LYP は、スピン多重度の著しく異なる電子状態間のエネルギー差を全く再現できないこと、3. van der Waals 結合をしている  $Mn_2$  の構造は、高レベル *ab initio* 法同様、どの汎関数も与えることができないこと。1 の原因としては、従来の交換汎関数が2電子間中間距離領域の交換相互作用を与えないことに起因すると考えられる。

#### (b) Spherica をもとにした DFT プログラムの開発

DFT 計算の高速化を実現するため、積分計算に本研究室で開発された高速積分計算コード Spherica を用いた高速 SCF 計算コードに相関・交換エネルギー計算のための数値積分のルーチンを組み込んだ。Benchmark テストとして、benzene 分子のエネルギー1点計算を行い、1 iteration あたりの CPU 時間を測定した。今回高速 SCF 計算プログラムに組み込んだ数値積分の計算ルーチンは、GAMESS に組み込んだものと同じものであるから、全体の計算時間の短縮は積分の計算時間の短縮によるものである。ANO-S と ANO-L の比較から、基底関数の短縮長が長いほど計算時間が短縮されることがわかった。また、基底関数が多いほど計算時間が短縮されることもわかった。Benzene のような中規模分子の計算では、積分計算が計算時間のボトルネックになっており、高速積分計算コード Spherica を用いることにより効果的に計算時間を短縮することができた。

### (4) 応用研究

本研究では、分子理論計算の手法を用いて触媒反応、溶液内反応のメカニズムを明らかにし、触媒設計、反応設計の指針を提案することを一つの目的としている。

#### (a) 遷移金属交換ゼオライトによる NO 直接分解反応に関する理論的研究

昨年度まで、Cu 交換ゼオライト触媒による NO 直接分解反応に関して理論的考察を行ってきた。Cu ゼオライトは、窒素酸化物を効率よく除去できる触媒として注目されるようになったが、この触媒効果が Cu 交換ゼオライトのどのような化学的性質に由来するものなのか理解されていなかった。その結果、触媒効果は酸素原子安定化によることを明らかにした。本年度は、NO 直接分解反応に対して、より高活性の金属ゼオライト系の触媒を得る可能性を探った。その結果、金属ゼオライト系の触媒で NO 直接分解に対して高活性を得るためには(1)反応障壁を低下させる効果のある O 原子吸着エネルギーが大きいこと、(2)反応が最後まで進行するために2つ以上の部位では吸着が起こりにくいこと、が分かった。

#### (b) エタノール合成反応の有効な触媒開発

エタノールは触媒に固形化リン酸を用いたエチレンの直接水和反応によって主に合成されてきた。この合成法は転化率の低さ、触媒の流出などの問題を抱えているが、約 50 年前よりほとんど進歩していない。本研究では、理論計算の手法により種々の触媒候補物質での反応の機構と活性を調べ、有効な触媒の可能性を探った。1)オキソ酸(リン酸など) 2)金属イオン(金属塩、イオン交換体など) 3)混合酸化物に候補物質を分類し、DFT の BLYP 法により調べた。その結果、1)リン酸は副反応が少なく良好な触媒と言えること、2)副反応を抑え反応表面積が十分確保できれば金属イオン系触媒は有効な触媒となりうること、3)満足のいく活性の期待できる混合酸化物触媒を見つけられなかったが、ペロブスカイト型構造を持つ化合物は多数存在するため、よりよい触媒が存する可能性があること、が分かった。

#### (c) Ce(IV)イオンによる DNA 切断反応機構に関する理論的研究

水溶液中の Ce(IV)イオンは高い DNA リン酸ジエステル結合切断活性を持つことが知られており、人工 DNA 切断酵素の切断活性部位として利用できることが提唱されている。しかし、Ce(IV)イオンがどのような構造で DNA に配位し、どのような機構で DNA を切断反しているのかは十分に解明されておらず、人工 DNA 切断酵素の開発の実現には至っていない。密度汎関数法計算によりこれらを解明した結果、Ce(IV)イオンの関与しない系においては、無機リン酸は OH<sup>-</sup>イオンによる  $S_N2$  的な求核置換反応で切断されることが分かった。また、Ce(IV)イオンを人工 DNA 切断酵素に応用するためには、1つの

遷移状態構造を有機分子配位子等で固定し再現すべきであるという指針が得られた。

#### (d) 第1列遷移金属イオンによるアンモニアの分解反応の理論的研究

近年、気相中で第1遷移金属イオンを炭化水素化合物などの安定分子に衝突させて結合を分断する実験が試みられている。金属イオンと配位子の相互作用では異なる金属の電子配置 ( $d^{n+2}, s^1d^{n+1}$ ) に由来する近接電子状態のため、電子状態間のエネルギー差を反応経路に沿って定量的に見積もる必要があり、多参照波動関数による高精度な *ab initio* 計算が不可欠となる。本研究では、多参照 CI 法と共に多参照摂動法を適用して、 $M^+$  ( $M = \text{Sc, Ni, Cu}$ ) とアンモニアの反応過程を明らかにした。遷移金属イオンとアンモニアの反応では、前期イオンとの反応においてのみ  $\text{H}_2$  脱離が起こることが実験的に分かっていたが、理論的解析により、 $\text{H}_2$  脱離は前期イオンの1重項励起状態  $\text{Sc}^+(^1\text{D})$  に対して非常に活性が高く、基底状態  $\text{Sc}^+(^3\text{D})$  では低いことが分かった。また、前期イオンは配位子と共有結合をするために反応経路全体が非常に安定化されるが、後期イオンでは配位子とイオン-双極子相互作用で結合するために前期イオンほどの安定化がみられず、 $\text{H}_2$  脱離のみならず他の脱離に関しても反応障壁が高くなることも分かった。

#### (f) MRMP, DFT 法による化学反応プロファイル

本研究では、電子状態が多配置的となり、MPn 法や CC 法での取り扱いが困難な水素原子のラジカル解離を含む系の遷移状態への MRMP 法の適用を試みた。また、電子相関を取り込んだ計算負荷の低さから近年多くの化学計算に用いられている密度汎関数法についても比較検討を行った。汎関数には B3LYP を使用した。次の4種のラジカル解離反応の生成熱、反応障壁について検討した。(R1)  $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ , (R2)  $\text{OH} + \text{trans-N}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{H}$ , (R3)  $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$ , (R4)  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$ 。その結果、MRMP 法は、生成熱、反応障壁共に実験値をよく再現している。B3LYP 法は、生成熱は比較的良好な結果を与えるものの、反応障壁については全体的に過剰に低く見積もる傾向にあり、ラジカル解離を含む化学系には不向きであることが確認された。

#### (g) Complete Active Space Valence Bond (CASVB) 法による化学反応の解析

本研究では CASSCF 波動関数とその質を損なうことなく、化学的に親しみ深い Valence Bond 共鳴構造表記に変換する手法として CASVB 法を開発した。これまで、ポリエンやベンゼンなどの炭化水素分子を例に、CASVB 法が分子の電子状態の非常に明快な化学的解釈を与えること、化学反応の解析にも有用であることを明らかにしてきた。本研究では、電気陰性度の大きく異なる原子からなる分子の反応に対し、CASVB 法を応用し、その適用性を調べた。共線形反応  $\text{H}_2 + \text{X} \rightarrow \text{H} + \text{HX}$  ( $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$ ) における H-H 結合の寄与、H-X 結合の寄与の変化を CASVB 法を用いて解析した結果、発熱反応である  $\text{X} = \text{F}$  の場合 (前期遷移状態) には「結合の遷移状態」は、エネルギーの遷移状態に比べてより遅れて、逆に吸熱反応である  $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$  の場合 (後期遷移状態) には、結合の遷移状態は、エネルギーの遷移状態に比べて、より早く現れること、また、そのずれは、吸収される熱量が増大 ( $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ ) するに従って、大きくなることが分かった。この「結合の遷移状態」は、分子構造の変化と良く対応し、エネルギーの遷移状態とは異なるまた別の、反応を特徴づける状態 (構造) である。

## 4. 発表・出版実績

Y. Kawashima, T. Hashimoto, H. Nakano, K. Hirao, *Theor. Chem. Accounts (Fukui Memorial Issue)*, **102**, 49-64 (1999); A.M. El-Nahas and K. Hirao, *THEOCHEM*, **459**, 229-237 (1999); T. Tsuchiya, T. Taketsugu, H. Nakano, and K. Hirao, *THEOCHEM*, **461**, 203-222 (1999); H. Nakano, K. Nakayama, and K. Hirao, *THEOCHEM*, **462**, 55-69 (1999); T. Hashimoto, Y.-K. Choe, H. Nakano, and K. Hirao, *J. Phys. Chem.*, **103**, 1894 (1999); A.M. El-Nahas, N. Tajima, and K. Hirao, *THEOCHEM*, **469**, 201-213 (1999); N. Tajima, M. Hashimoto, F. Toyama, A.M. El-Nahas, and K. Hirao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3823-3830 (1999); H. Nakano, N. Otsuka, and K. Hirao, *Recent Advances in Computational Chemistry, Vol. 4, Recent Advances in Multireference Methods*, edited by K. Hirao (World Scientific, Singapore, 1999), pp.131-160; K. Nakayama, K. Hirao, and R. Lindh, *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 303-311 (1999); T. Nakajima, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 383-391 (1999); Y. Nakao, T. Taketsugu, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **110**, 10863-10873 (1999); R.K. Roy, S. Pal, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **110**, 8236-8245 (1999); T. Nakajima, T. Suzumura, and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, **304**, 271-277 (1999); T. Suzumura, T. Nakajima, and K. Hirao, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **75**, 757-766 (1999); T. Taketsugu, N. Watanabe, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **111**, 3410-3419 (1999); T. Tsuneda, T. Suzumura and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **110**, 10664-10678 (1999); T. Tsuneda, T. Suzumura, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **111**, 5656-5667 (1999); Y.-K. Choe, T. Nakajima, K. Hirao, and R. Lindh, *J. Chem. Phys.*, **111**, 3837-3845 (1999); Y. Tsurutani, S. Machida, K. Horie, Y. Kawashima, H. Nakano, and K. Hirao, *J. Photochem., Photobiol. A: Chem.*, **122**, 161-168 (1999); T. Yanai, K. Ishida, H. Nakano, and K. Hirao, *Int. J. Quantum Chem. (Klaus Ruedenberg Honorable Issue)*, **76**, 396-406 (2000). K. Hirao, K. Nakayama, T. Nakajima, and H. Nakano, *Computational Chemistry, Vol. 4*, edited by J. Leszczynski (World Scientific, Singapore, 1999), pp. 227-270; S. Yanagisawa, T. Tsuneda and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **112**, 545-553 (2000); A. M. El-Nahas and K. Hirao, *J. Phys. Chem.*, **104**, 138-144 (2000); H. Nakano and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 90-96 (2000).

分	CG9 施
実	376,129
許	400,000

○相田美砂子（広大院理）、斉藤 肇（姫路工大理）、中山 勉（静岡県立大）

### 1. 研究目的・内容

(A) 分子の構造変化等を表現するためには、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して分子動力学法計算を行うことが有効である。しかし、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* MO-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。さらに、溶液中における反応における溶媒分子の寄与を分子のレベルで明らかにするためにこの手法を用いる。

(B) 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。いろいろなピリミジン間で生ずる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立体構造および電子構造における特徴を明らかにし、これらのピリミジンダイマーの形成が DNA の高次構造へどのように影響するのか考察する。

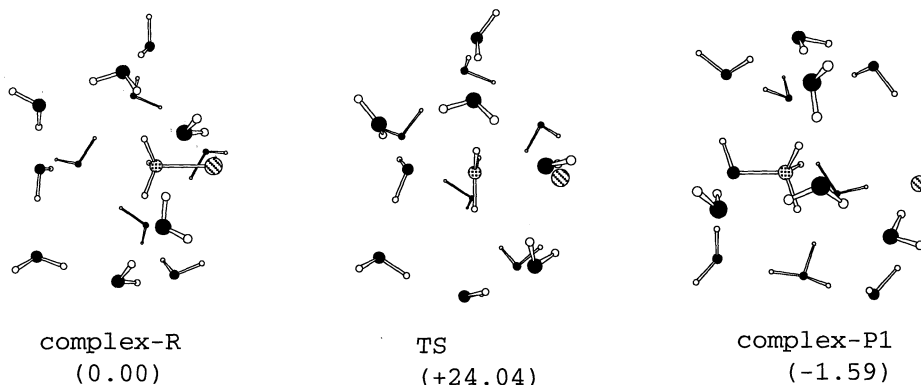
### 2. 計算方法

(A) *ab initio* MO 法は、HONDO および Gaussian 94 を用いて、HF/6-31+G\* のレベルで行った。MP2 法レベルの計算も一部おこなった。*ab initio* MO-MD 法は HF/6-31G のレベルでおこなった。*Ab initio* MO-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) 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) 塩化メチルの加水分解反応は、1 つの水分子が  $\text{CH}_3\text{Cl}$  の Cl の反対側から攻撃して進行する  $\text{S}_{\text{N}}2$  型の置換反応であることが知られている。反応が進行



するにつれて、攻撃した水分子の一つのプロトンが隣にある溶媒である水分子に移動していく。すなわち、溶媒としての水分子も反応に

あらわに関与している。水分子を 3 個から 13 個までの場合について、それらの水分子をあらわに考慮して、非経験的分子軌道法によって反応の原系、遷移状態、生成系の構造を得た。図は水分子が 13 個の場合の構造である。攻撃する水分子は、遷移状態においても水分子のままであることがわかる。塩化メチルのまわりを水分子がほぼ均等に分布しており、またエネルギー的にも、水溶液中において実験的に得られている反応熱と矛盾しない数値を示している。すなわち、水分子を 13 個まで含むことによって水溶液中における塩化メチルの第一水和圏をほぼ表現することができ、また、その第一水和圏を表現することによって水溶液中の反応の様子がほぼ再現できることがわかった。水分子のネットワークが加水分解反応の進行を容易にするために大きな役割を果たしている。水分子の数が 3 個の場合についても同様の計算をした結果、定性的には水分子数 13 個の場合と同じ結果が得られたので、水分子 3 個の場合について、ab initio MO-MD 法によるシミュレーションを実行した。シミュレーションは 298 K において、0.5 fs の time step を用いて、遷移状態の構造からスタートさせた。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。多くの場合は、IRC とほぼ似た経路をたどって反応が進むことが見いだされたが、IRC の経路と異なる経路で反応が進行するトラジェクトリーも得られた。

(B) 各種ピリミジンダイマーの断熱イオン化ポテンシャルは、8.25 (T<>T)、7.64 (C<>C)、7.93 (T<>C)、7.90 (C<>T) eV という値が得られた。構造上の特徴は、どのピリミジンダイマーでもほぼ同じであり、シトシンを含むことによる大きな影響はみられなかった。DFT 計算では、HF や CASSCF 計算の場合と異なり、ラジカルカチオンも中性ダイマーとほぼ同様の puckering 構造を示す。

#### 4. 発表・出版実績

- ・相田、山高、M. Dupuis
- ・相田、山高、M. Dupuis
- ・相田、金子
- ・相田、山高、M. Dupuis
- ・M.Aida & H.Yamataka
- ・M.Aida, H.Yamataka & M.Dupuis
- ・M.Aida, M.Kaneko & M.Dupuis

- 第 3 回理論化学討論会 1999 年 6 月 京都
- 分子構造総合討論会 1999 年 9 月 大阪
- 第 58 回日本癌学会総会 1999 年 9 月 広島
- 第 22 回情報化学討論会 1999 年 11 月 米沢

Journal of Molecular Structure (Theochem), 461-462, 417- 427 (1999).

Theoretical Chemistry Accounts, 102, 262-271 (1999).

Computational Molecular Biology, pp.211-243, Elsevier, Netherlands, 1999.

# 遷移金属化合物および合金の電子状態

分	CH8 施
実	90,406
許	192,000

## Electronic Structure of Transition Metal Compounds and Alloys

○森永正彦、村田純教、佐々木康俊、湯川宏、劉軼、鷹見恭平、青木典之、吉野正人、藤原豊樹、川口光晴、仲井正昭、手嶋明（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11年度の研究では、(1)水素吸蔵合金の電子状態の計算、(2)結晶構造の変化に伴うペロブスカイト型酸化物の電子状態の変化、(3)ペロブスカイト型プロトン伝導体中の水素の電子構造の計算、(4)2次電池用スピネル型マンガン酸リチウム(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)のリチウムの挿入による電子状態の変化、および(5)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、(2)および(3)の結果を中心に報告することにする。

ペロブスカイト型酸化物は、圧電性、強誘電性、超伝導、プロトン導伝性など多様な特性を示す興味ある酸化物である。また、これらは様々な構造相転移が起こることが知られている。本研究では、ペロブスカイト型酸化物の構造相転移およびプロトン伝導の機構を電子論の立場から明らかにすることを目的に、種々のペロブスカイト型酸化物の電子構造の計算を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

電子構造の計算には、分子軌道法一つであるDV-Xαクラスター法を用いた。計算に用いたクラスター模型の例を図1に示す。一連の計算より、イオン間の結合次数および各原子のイオン性を求め、構成イオン間の化学結合の様子を詳細に調べた。

### 3. 研究成果

#### 3. 1 結晶構造の変化に伴うペロブスカイト型酸化物の電子状態の変化

ペロブスカイト型酸化物の多くは、温度の変化あるいは機械的な応力や磁場を印加することにより、様々な構造相転移が起こることが知られている。例えば、CaTiO<sub>3</sub>やSrTiO<sub>3</sub>は図2(a)に示すような、TiO<sub>6</sub>八面体の回転

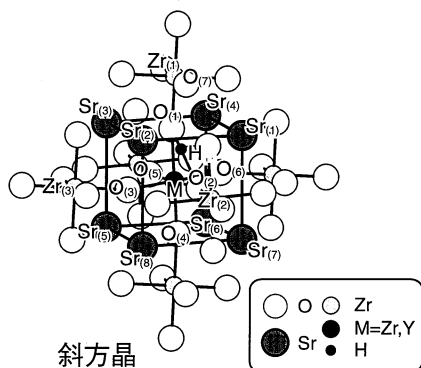


図1 (HSr<sub>8</sub>Zr<sub>7</sub>O<sub>36</sub>)<sup>28</sup> クラスター模型

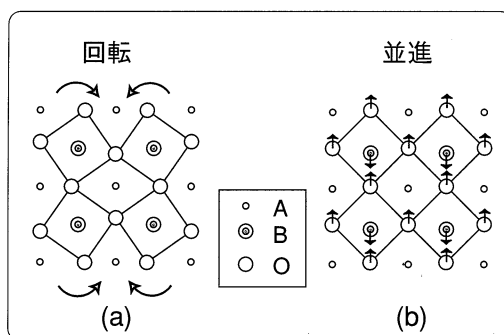


図2 ペロブスカイト型酸化物 ABO<sub>3</sub> の構造相転移の模式図

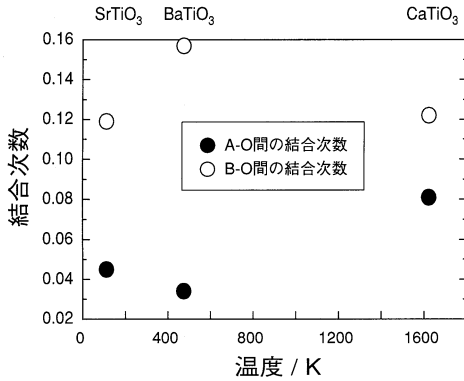


図3 イオン間の結合次数

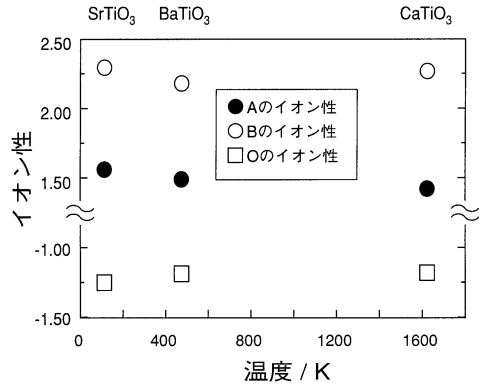


図4 各イオンのイオン性

によって構造相転移が起こる。一方、 $\text{BaTiO}_3$  は図2 (b)に示すように、OイオンとTiイオンの並進によって相転移が起こる。ここでは、ペロブスカイト型酸化物の構造相転移の機構を電子論の立場から明らかにすることを目的として、 $\text{ATiO}_3$  (A=Ca, Sr, Ba) および  $\text{SrBO}_3$  (B=Ti, Zr, Hf) の電子構造を計算した。

### (1) $\text{ATiO}_3$ (A=Ca, Sr, Ba) の電子状態と構造相転移

電子構造の計算より求めた、イオン間の結合次数および各イオンのイオン性を図3および図4に示す。いずれも、立方晶構造についての結果である。 $\text{BaTiO}_3$  では、Ba-Oイオン間の結合次数が小さく、イオン性もあまり大きくない。それにひきかえ、Ti-Oイオン間の結合次数は、 $\text{BaTiO}_3$  で大変大きい。このように、Ba-O間の結合が弱く、それに比べてTi-O間の結合が強いため、Baイオンとは独立にTi-O間の結合のみを一層回復させるような変態が生じる。すなわち、Ti-O間の距離を変化させ、できるだけTi-O間の結合を回復させるような変位が起こると考えられる。このため、OイオンとTiイオンの並進によって、短い距離のTi-Oと長い距離のTi-Oを作るような構造相転移が起こっている。一方、AがCa, Srの場合は、弱いながらA-O間の結合があるため、Ti-O間の結合とバランスをとりながら、 $\text{TiO}_6$  八面体の回転による構造相転移が起こっていると考えられる。

### (2) $\text{SrBO}_3$ (B=Ti, Zr, Hf) の電子状態と構造相転移

$\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{SrHfO}_3$  および  $\text{SrRuO}_3$  の構造相転移に伴うSr-O間およびB-O間の平均の距離の変化を図5に示す。比較のために、Sr-Oの距離は $1/\sqrt{2}$ 倍してある。図5に示すように、B-O間の平均距離は温度の上昇に伴って短くなるという特徴的な変化を示す。Sr-O間の平均距離は逆に温度とともに長くなっている。

各々の酸化物について、イオン間の平均の結合次数および各イオンの平均のイオン性を図6に示す。例えば、 $\text{SrZrO}_3$  では、Zr-O間およびSr-O間の平均の結合次数は温度によらずほぼ一定である。また、Zr, Sr, Oの平均のイオン性も温度によらずほぼ一定である。温度とともに $\text{ZrO}_6$  八面体の回転による構造相転移が起こり、Sr-O間の距離が多様に変わるが、その平均の結合の性質はあまり変わっていない。いわば、Sr-O間の結合がバツ

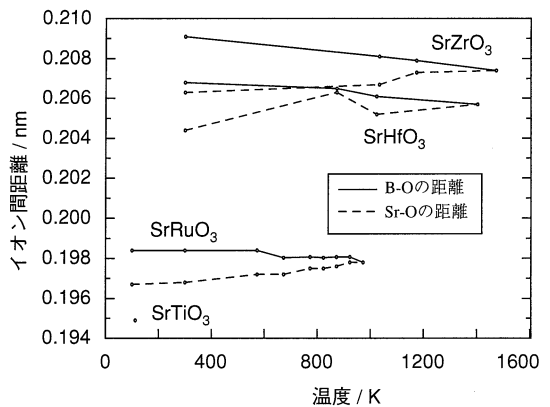


図5 Sr-OおよびB-O間の平均距離の変化

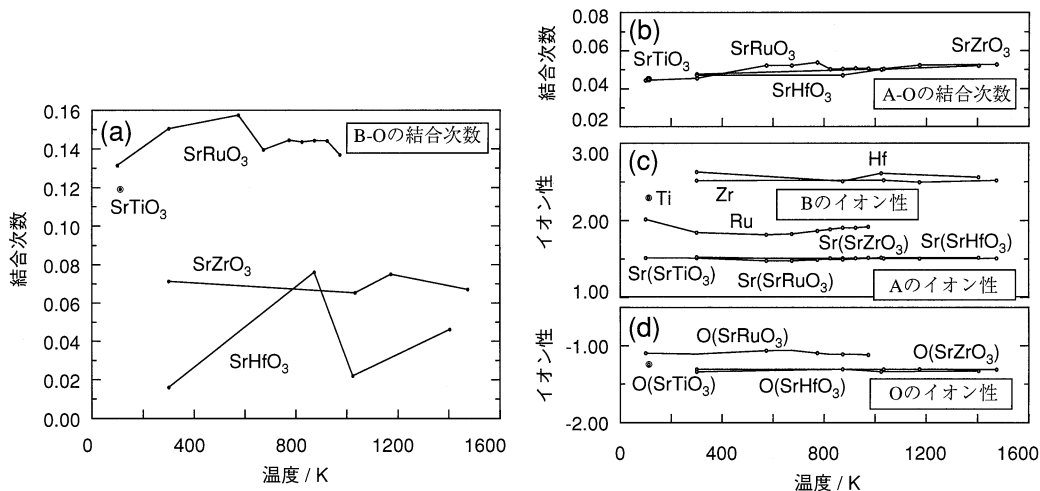


図6 イオン間の結合次数と各原子のイオン性の変化

ファ的に働き、電子状態をほぼ同じ状態に保つように作用している。他の酸化物でもほぼ同じことが起こっている。このように、これらの酸化物では、実に巧妙な構造相転移が起きていると言える。

### 3. 2 ペロブスカイト型プロトン伝導体中の水素の電子構造

SrZrO<sub>3</sub>などのペロブスカイト型酸化物にアクセプターイオンをドーブすると、高温でプロトン伝導体になることは良く知られている。しかしながらその伝導機構については未だ不明な点が多い。そこで、酸化物中での電荷の補償機構を明らかにするために、Yを添加したSrZrO<sub>3</sub>中の水素の電子状態を計算した。

図1のクラスターモデルを使って、SrZrO<sub>3</sub>にHおよびYを導入したときのバンド・ギャップ近傍のエネルギーレベル構造を求めた。その結果をを図7に示す。図中には酸素イオン空孔を導入したときの結果も併せて示してある。この図において、HOMO（図中の矢印）を占有している電子の数は○で示してある。

(a)の純SrZrO<sub>3</sub>の結果に比べて、特徴的な変化がレベル構造の中に現れている。例えば、図7(b)に示すように、Yの導入によってHOMOのレベルは純SrZrO<sub>3</sub>に比べてわずかに上昇し、O-2p価電子帯の上部にアクセプターレベルが現れる。このレベルはYの導入によって現れているものの、その主成分はO-2pであり、Yの寄与はほとんどない。一方、図7(c)に示すように、水素はドナードーパントとして働き、伝導帯の下部にドナーレベルが現れる。このレベルの主成分は、Zr-4d成分であるが、H-1s成分も約13.4%程度含まれている。

図7(d)は、YとHを同時に導入したときのレベル構造である。このとき、価電子帯であるO-2pバンドは、電子で完全に満たされている。また、このとき水素のイオン性は、Yの導入によって変化している。すなわち、水素を含むSrZrO<sub>3</sub>にYを導入すると、水素の有効イオン価が0.11程度正に大きくなり、プロトン伝導にとって好都合な状態になる。また、図7(c)に示すように、この値はドナーレベルにおけるH-1s電子の占有率とほぼ一致している。したがって、ドナーレベルからアクセプターレベルへ電荷が移行し、その結果として水素のイオン性が正に増加したものと考えられる。このときの水素の有効イオン価は+0.26である。この他、図7(e)に示すように、酸素イオン空孔(V<sub>O</sub><sup>••</sup>)があると、バンド・ギャップ中に欠陥レベルが現れ、ドナーレベルとして働く。実在の酸化物では、図7(f)のように、酸素イオン空孔、水素およびアクセプターイオンが共存しており、それらのドナーおよびアクセプターレベルの間で電荷の補償がおこってるものと考えられる。

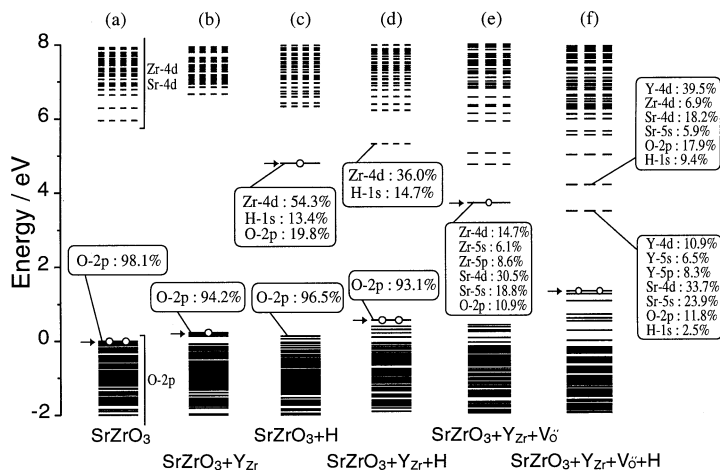


図7 SrZrO<sub>3</sub> のバンド・ギャップ近傍のエネルギーレベル構造の変化

また、添加するドーパントの種類によって、その近傍の局所的な電子構造が大きく変化する。例えば、ドーパントとその近傍の酸素イオンとの結合は、Scを添加した場合には強くなるのに対して、Yを添加した場合には弱くなる。そのため、Yの添加によって酸素イオンの熱振動の振幅が増大し、プロトンの伝導が容易になると考えられる。このことは、プロトン伝導の活性化エネルギーがY添加の場合に小さくなるという実験結果とも良く一致している。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- (1) 湯川、高木、森永：Bull. Materials Science, 22 (1999), 885.
- (2) 南部、江崎、湯川、森永：J. Alloys and Compounds, 293-295 (1999), 213.
- (3) 中塚、吉野、湯川、森永：J. Alloys and Compounds, 293-295 (1999), 222.
- (4) 湯川、松村、森永：J. Alloys and Compounds, 293-295 (1999), 227.
- (5) 劉、藤原、湯川、森永：Solid State Ionics, 126 (1999), 209.
- (6) 吉野、湯川、森永：Proc. of the Inter. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations '99(JIMIC-3), eds. M.Koiwa et al., The Japan Institute of Metals, (1999), 645.
- (7) 中塚、高木、仲井、湯川、森永：Proc. of the Inter. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations '99(JIMIC-3), eds. M.Koiwa et al., The Japan Institute of Metals, (1999), 681.
- (8) 松本、森永、古井：J. Phys.: Condens. Matter, 11 (1999), 767.
- (9) 吉野、湯川、森永：Solid State Ionics, 127 (2000), 109.
- (10) 湯川、中塚、森永：Solar Energy Materials & Solar Cells, 62 (2000), 75.
- (11) 劉、藤原、湯川、森永：Solar Energy Materials & Solar Cells, 62 (2000), 81.
- (12) 森永、湯川：Acta Metal. SINICA, 13 (2000), 593.
- (13) 湯川、森永：Advances in Quantum Chemistry, 印刷中
- (14) 森永、湯川、高木：Proc. of the 1st Inter. Symp. on New Protium Finction in Materials, Osaka, Japan Sept. 16-17 (1999), 印刷中
- (15) 森永、湯川、他：日本金属学会、1999年11月、秋期大会（金沢工業大学）で発表、および2000年3月、春期大会（横浜国立大学）で発表



## 物質中のナノサイズ欠陥の安定構造と相互作用

分	C19	施
実	852,057	
許	850,000	

### Structures and Interactions of Nano-Meter-Scale Defects in Materials

- 押山淳、郡司茂樹、Jeong Sukmin、北村直和、秋山亨、岡野真也、渡邊栄一、Jeong Ji-Wook (筑波大物理)

#### 1 研究目的・内容

物質中には必ず欠陥が存在する。格子間原子、原子空孔などの点欠陥はその典型である。こうした欠陥は濃度としては微小な量であるが、物質の電氣的・光学的性質を大きく左右する。本プロジェクトでは、半導体科学と工業において最も重要なシリコンを取り上げ、そこでの原子空孔の集合体(多原子空孔)のサイズと安定構造、電子状態を系統的に明らかにし、また空孔への不純物の捕獲の可能性を探索し、分光実験との定量的比較を行う。それにより多原子空孔の微視的同定を行う。空孔が負のナノ構造であるとするなら、フラレン、ナノチューブなどは正のナノ構造といえる。本プロジェクトでは、そうしたナノ構造の新奇物性の探索も重要なターゲットである。また物質表面は2次元の欠陥ともみなせ、そこでの原子反応は物質創成の基本的素過程である。シリコン表面を舞台としたエピタキシャル成長機構の解明、表面上のナノ構造の新奇物性の探索、も本プロジェクトのターゲットである。

#### 2 研究方法・計算方法

殆どの計算は、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)ないしは局所スピン密度近似(LSDA)、あるいは一般化(スピン)密度勾配近似(GGA)を用いた。今回のいくつかの計算で明らかになったことは、ふたつの近似は定性的には同等な結果を与えるが、定量的には無視できない相違を生じることである。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。欠陥を有する物質あるいは物質表面を扱うにはスーパーセル模型を用いた。すなわち問題にする原子群を切り出し、その原子群を周期的境界条件でならべた。実際のプログラムは、我々の独自開発プログラムである。

#### 3 研究成果

##### (1) Si中の原子空孔の安定構造と水素捕獲 [1-3]

空格子点の数 $n$ をもつ原子空孔 $V_n$ の生成エネルギーを $E(n)$ とすると、その安定性は、解離エネルギー $D(n) \equiv E(n-1) + E(1) - E(n)$ 、あるいは $\zeta(n) \equiv E(n+1) + E(n-1) - 2E(n)$ 、さらには結合エネルギー、 $\epsilon_b(n) \equiv E(1) - E(n)/n$ などで表される。図1はSi結晶中の多原子空孔に対する、それらのLDA、GGA計算結果である。どのエネルギー量を取っても、安定多原子空孔と結論付けられるのは、6原子空孔と10原子空孔である。計算では空格子点周囲の原子緩和は完全に取り入れられている。6, 10という魔法数の原因は空格子点が閉じたループを作り、その結果として、ダングリング・ボンドの数が相対的に少なくなるためである。6原子空孔の場合、周囲の原子が緩和しないとすると、12本のダングリング・ボンドが生じる。しかし実際は周囲原子のペアリング再構成により、12本のダングリング・ボンドは6本のリボンド(rebond)となって安定化する。このリボンドのボンド長は結晶中のボンドの長さより20%長いが充分強固なものである。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。その結果10原子空孔では深い準位が出現する。

図2は2原子空孔、6原子空孔、10原子空孔にどの程度水素が捕まるかを、生成エネルギー $\Omega = E_{total} - \mu_{HNH}$ (ここで $n_H$ 、 $\mu_H$ は水素の個数および化学ポテンシャルである)を計算することによって調べたものである。図での $\mu_H$ の原点は、結晶中格子間位置の水素分子の値にとってある。従って、水素分子は一旦結晶中に混入すると、すべからず原子空孔のダングリング・ボンドを終端し、さらに水素分子が空孔の空

間に捕らえられることが、図2のエンージェティクスからわかる。

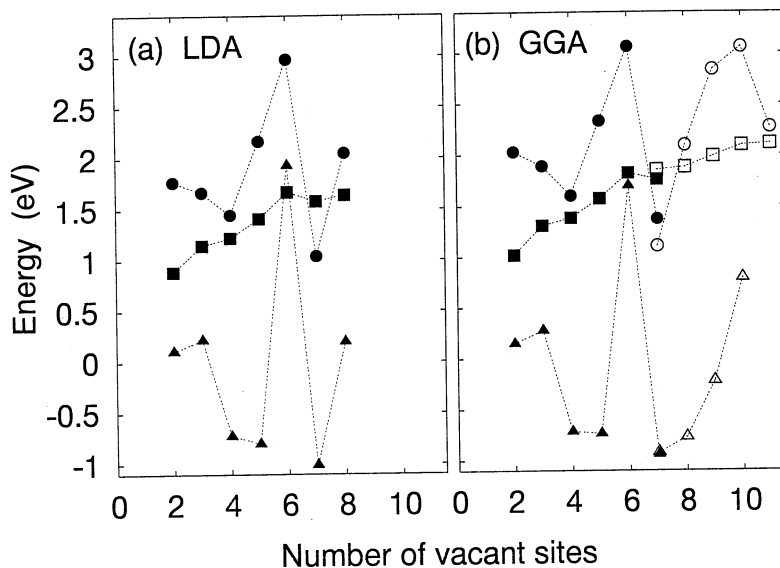


図1： Si 結晶中の多原子空孔  $V_n$  の安定性。空格子点の数  $n$  が横軸。縦軸は、 $D(n)$  (丸)、 $\zeta(n)$  (四角)、 $\epsilon_n(n)$  (三角) である。左がLDA、右がGGAによる結果。黒記号、白記号はそれぞれ64サイト、216サイトを用いたスーパーセル・モデルによる結果である。

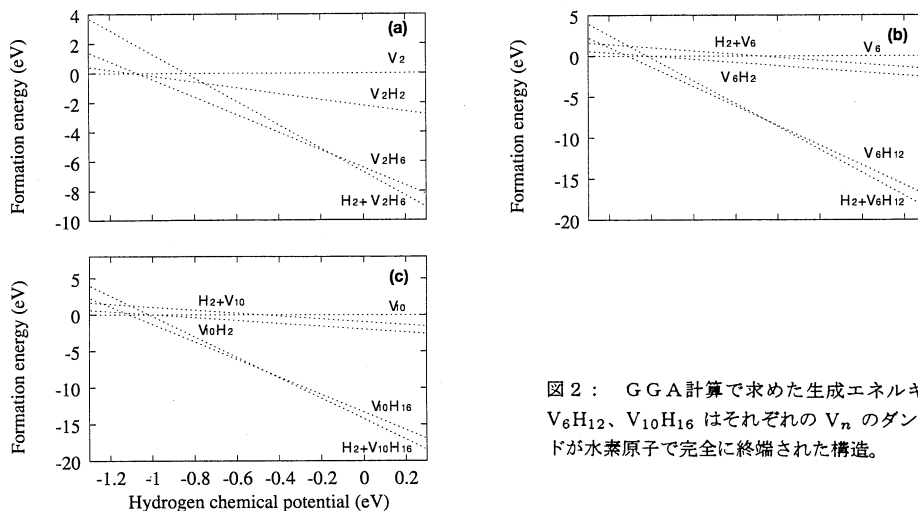


図2： GGA計算で求めた生成エネルギー  $\Omega$ 。  $V_2H_6$ 、 $V_6H_{12}$ 、 $V_{10}H_{16}$  はそれぞれの  $V_n$  のダングリング・ボンドが水素原子で完全に終端された構造。

以上の結果は、最近の Raman 散乱および赤外吸収の実験と関連付けられる。すなわち最近水素分子の伸縮振動とおぼしき信号が Si 結晶中から3種類観測された。それぞれ  $3618\text{ cm}^{-1}$ 、 $3822\text{ cm}^{-1}$ 、 $4158\text{ cm}^{-1}$  の周波数である。下表は、GGA計算で求めた空孔に捕らえられた水素分子の振動数である。明らかになったことのひとつは非調和性の効果の大きさである。いずれの振動数も、おおむね  $200\text{ cm}^{-1} \sim 300\text{ cm}^{-1}$  程度の非調和性による補正が見出された。近似のレベルによって計算された振動数に多少の違いはあるが、実験で観測された3つの振動数は低い順に、格子間位置、2原子空孔内、より大きな原子空孔内の水素原子によるものと同定できる。

表： GGA計算で求めた Si 中の水素の伸縮振動数。比較のために真空中の振動数も示す。値はそれぞれ Td 格子間位置、V<sub>1</sub>H<sub>4</sub> 内、V<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 内、V<sub>6</sub>H<sub>12</sub> 内、V<sub>10</sub>H<sub>16</sub> 内にある水素分子の振動数。2種類のGGA近似（PW91とBLYP）による値が示してある。またPW91では、水素に対してもノルム保存擬ポテンシャルを用いている。

	Vacuum	Td	V <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	V <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	V <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	V <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
PW91	4077	3475	3583	3834	4008	4042
BLYP	4011	3559	3695	3847	4018	3981

## (2) 圧力下のフラーレン固体 [4]

C<sub>60</sub> フラーレンは代表的なナノ構造物質、しかも構造的なヒエラルキーを有する物質であろう。しかしそのヒエラルキーを圧力を加えることによって壊したらどうなるだろうか？ 密度汎関数法計算により、20 GPaの圧力で、フラーレン固体は3次元のフラーレン・ポリマーとなること、このポリマーは一旦生成されると、常圧でも安定に存在すること、金属であること、が理論的に予言された。

## (3) ナノチューブにおける自由電子状態 [5]

物が無い空間での1電子の固有状態は自由電子状態（平面波状態）である。もし内部に空間を有する物質があったとしたら、その空間に主なる振幅を持つ、自由電子状態に近い状態が固有状態となり得るであろう。しかも原子核からの引力ポテンシャルをその裾で感じる事ができれば、自由電子状態に近い束縛状態が可能となる。炭素ナノチューブは正にそうした内部空間を持つ物質である。チューブのバンドル構造を考え、そこでの Nearly-Free-Electron（殆ど自由電子）状態の存在を密度汎関数法の局所密度近似計算で明らかにした。その殆ど自由電子状態の振幅は、原子層から約3 Å離れた地点に極大をもつこと、チューブの内側にも外側にも振幅をもつこと、などの知見が得られた。光励起などにより、このNFE状態に電子を注入することにより、光制御の電流が期待される。

## (4) グラファイト状ヘテロシートにおける境界状態の予言とその特異性 [6]

ジグザグ状の端をもつグラファイトでは、端に局在したエッジ状態がフェルミ準位に出現し、ブリルアン域の一部で平坦な分散をもつ特異な性質をもつことが、故藤田光孝氏らによって示されている。今回、他のヘキサゴナル対象性をもつシート、BN, BC, BNCx、などに対して、密度汎関数法の局所密度近似を実行し、このエッジ状態はすべてのヘキサゴナル対象性を持つシートに共通の特質であることを見出した。さらにこれは端にのみ起こることではなく、異種原子との境界（Border）でも、その境界がジグザグ状であれば、生じることを発見した。この結果は、異種原子とのジグザグ境界を形成することにより、そしてその異種原子種を選ぶことにより、特異な性質をもつ状態（Border State）を所望のエネルギー位置に出現させ得る可能性を示唆している。そうした可能性のひとつとして、チューブによるナノ・ソレノイドの作成を提唱した。

## (5) Si エピタキシャル成長の微視的機構 [7-12]

結晶成長現象は太古の昔から人々を魅了してきた。一方、現在の半導体テクノロジーでは、実験室あるいは生産現場で多層膜を形成する技術（エピタキシャル成長技術）が確立してきた。しかしその技術は、多分に経験と勘によっている。量子力学の第一原理からの理論計算によって、原子スケールでの成長現象の機構解明が望まれてきた。そうしたエピタキシャル成長のひとつの典型である、Si(100)面での成長機構の解明にチャレンジした。具体的には、Si及びGe飛来原子の拡散経路と活性化エネルギーを決定した。これは多次元空間での断熱ポテンシャル面の探索計算である。得られた知見のひとつの例として、水素で被覆されたSi(100)面上では、Si飛来原子の拡散は、水素の捕獲・放出を伴う複雑な原子反応であり、また単原子層ステップの下端に飛来原子の深い捕獲位置があることが判明した。この結果は、ステップ端が成長の核位置となることを示唆している。

#### (6) 表面ナノ構造での新物性の予測 [13, 14]

最近のSTMを用いた原子操作により、原子1個1個を表面に配置することも不可能ではなくなってきた。ひとつの例は、Si(100)面上のGaのワイヤーである。従来このワイヤーは、日立基礎研究所のグループにより作成され、興味深いことに、非常に平坦なバンド構造を有することが示されていた。今回、密度汎関数法の局所スピン密度近似および一般化スピン密度勾配近似により、このGaワイヤーの構造安定性とスピン秩序を調べた。その結果、3つの(準)構造を見出し、そのうちのひとつの構造は、電子的には強磁性状態であることを明らかにした。他の二つの構造との相対的安定性、構造間の転移の活性化エネルギー、他の秩序状態(電荷密度波状態、反強磁性状態)の可能性、キャリアー・ドーピングの効果も吟味した結果、この強磁性状態は充分ロバストであることが示された。

#### 4 出版実績

1. 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) *Physica B* **273-274**, (1999) 516-519.
2. 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) *Physica B* **273-274**, (1999) 196-199.
3. T. Akiyama, Y. Okamoto, M. Saito and A. Oshiyama, "Multivacancy and Its Hydrogen Decoration in Crystalline Si" *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L1363-L1365.
4. S. Okada, S. Saito, A. Oshiyama, "New Metallic Crystalline Carbon: Three-Dimensionally Polymerized C<sub>60</sub> Fullerite" *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 1986-1989.
5. S. Okada, A. Oshiyama and S. Saito, "Nearly-Free-electron States in Carbon-Nanotube Solids" *Phys. Rev. B* (1999) submitted.
6. S. Okada, M. Igami, K. Nakada, and A. Oshiyama, "Border States in Hetero-Sheets with Hexagonal Symmetry" *Phys. Rev. B* (2000) submitted.
7. S. Jeong, A. Oshiyama, "Complex Diffusion Mechanism of a Silicon Adatom on Hydrogenated Si(100) Surfaces: On terraces and near Steps" *Surf. Sci.* **433-435** (1999) 481-485.
8. S. Jeong and A. Oshiyama, "Energetics and Kinetics for Si-Ge Intermixing on Ge-adsorbed Hydrogenated Si(001) Surfaces" *Surface Sci.* **436** (1999) L666-L670.
9. S. Jeong and A. Oshiyama, "Chemical Difference in Surface Diffusion: Si and Ge Adsorption at the D<sub>B</sub> Step on the Hydrogenated Si(100) Surfaces" *Phys. Rev B* **60** (1999) R11269 - R11272.
10. S. Jeong and A. Oshiyama, "Behaviors of Si and Ge Adatoms on the H/Si(100) Surfaces with Single and Double Layer Steps" *Proc. 3rd Int Symposium on Control of Semiconductor Interfaces*, (Karuizawa, Japan 1999) *Appl. Surf. Sci.* in press.
11. A. Oshiyama and S. Jeong, "Step Structures and Group IV Adatom Diffusion on Hydrogenated Si(100) Surfaces" *表面科学会誌* **20** (1999) 690-695.
12. A. Oshiyama, "First-Principles Calculations for Semiconductor Epitaxial Growth" *日本物理学会誌* **54** (1999) 954-961.
13. S. Okada and A. Oshiyama, "Ferromagnetic Electronic Structures of Ga Wires on Si(001) Surfaces" *Proc. Int. Symposium on Surface Science for Micro- and Nano-Device Fabrication* (Tokyo, 1999) *Jpn. J. Appl. Phys.* in press.
14. S. Okada and A. Oshiyama, "Nanometer Scale Ferromagnets on Semiconductors: Ga Wires on Si(100) Surfaces" *Phys. Rev. Lett.* (2000) submitted.

分	シ	φ	施
実	80.029		
許	80.000		

## 有機反応の経路と微視的機構

### Reaction pathways and Mechanistic Details in Organic Chemistry

○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) Nitroalkane 類の異常酸-塩基反応の解析 (2) ビニルラジカル類の反応性における立体電子効果、(3) ビニルヨードニウム塩の反応挙動、(4) SN2/ET 境界領域の反応機構、および (5) 置換ベンゼン類の電子親和力の支配因子について検討した。

#### 2. 研究方法・計算方法

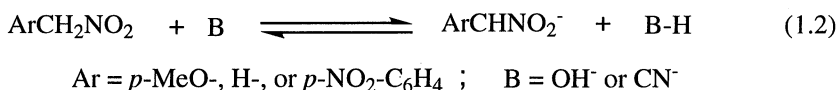
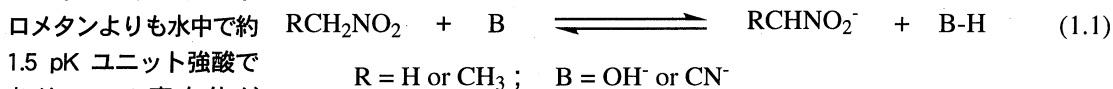
計算は Gaussian94 および 98 ならびに HONDO96 を用い、目的と系のサイズに応じて、HF/3-21G から MP2/6-311+G\*\*で行った。

#### 3. 研究成果

##### (1) Nitroalkane 類の異常酸-塩基反応の解析

水中においてニトロメタンがニトロエタンよりも弱酸であるのも関わらずそのプロトン移動反応の速度が速いこと、および置換フェニルニトロメタンの置換基効果がプロトン移動平衡よりも反応の方でより大きいことは速度-平衡関係則に反する現象として古くから知られており、nitroalkane anomaly と呼ばれている。その原因はニトロ基の大きな共鳴効果に由来すると考えられるが、その本質は明らかになっていない。この異常現象が気相でも起こるのか、またその原因が何であるのかを明らかにするために、ニトロメタン、ニトロエタンと塩基 (OH<sup>-</sup>および CN<sup>-</sup>) との気相での水素移動反応 (式 1) を HF/6-31+G\*, B3LYP/6-31+G\*, MP2/6-31+G\*および MP2/6-31++G\*\*レベルの計算を行って検討した。

ニトロエタンはニト

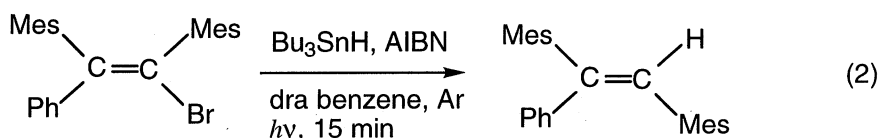


トン移動速度はニトロエタンの方が速いという結果が得られた。すなわち、気相では anomaly は存在しないことになる。これらの事実は nitroalkane anomaly に溶媒の影響が重要であることを示している。水中で nitroalkane anomaly を生じる要因として考えられているもののうち重要なものは、遷移状態での alkyl nitronate 上の負電荷の偏りである。すなわち、アニオン生成物では負電荷は NO<sub>2</sub> 基に局在しているが、遷移状態では α-炭素近傍に存在する陽電荷を帯びたプロトンとの相互作用のため α-炭素上に部分負電荷が生じ、その α-炭素上の負電荷を安定化する置換基が遷移状態を安定化するという考えである。このような遷移状態での電荷の偏りは、Bernasconi の "Non-perfect Synchronization" の概念と通じている。実際に計算で求めた遷移状態とアニオン生成物での電荷を見てみると、負電荷の α-炭素上にある割合 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>) は生成物で 0.09 であるのに対し遷移状態では 0.23 となり、imbalance がみられた。これまで有機化学者が nitroalkane anomaly の

原因としてきた要因は確かに気相でも存在する。しかし、気相では anomaly は存在しないことがわかった。nitroalkane anomaly の再考が必要である。

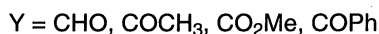
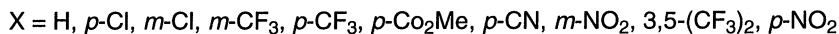
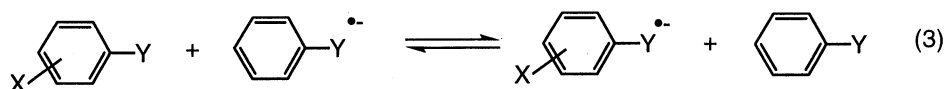
### (2) ビニルラジカルの反応挙動と立体電子効果

(*E*)-1,2-Dimesityl-2-phenylvinyl bromide の対応するエテンへの還元反応が立体的により高いメシチル側から立体特異的に起こることが実験で見出された (式 2)。その原因を明らかにするために、反応中間体である 1,2-dimesityl-2-phenylvinyl radical を BLYP/6-31G\*レベルで求めた。その結果、ラジカル中心炭素はほぼ sp 混成をしており、上下の対電子軌道に偏りがなかったことがわかった。C=C 二重結合とβ位 Ar 基とが共役するためには、二つの Ar 基が共に=C 二重結合面と共平面になることが有効であるが、Ar 基同士の立体反発のために不可能である。結果として、より立体的に小さい Ph 基 C=C 二重結合と平行に、高い Mes 基が直交する配座を取っていることがわかった。これによって、高い Mes 側の対電子軌道がより空間的に自由度が大きくなっている。実際にラジカル付加過程の遷移状態を計算すると、Mes 側から還元される遷移状態の方が 5.7 kcal/mol 安定であることがわかった。この結果は、実際の嵩高さや反応における立体障害の大きさが同じではないことを示しており、立体電子効果の典型例である。



### (3) 置換ベンゼン類の電子親和力の支配因子

気相での二置換ベンゼン類の電子移動平衡における置換基効果 (式 3) の傾向を分子軌道エネルギーの観点から理解するため、一連の置換ベンゼンの電子移動平衡を MP2/6-31+G\*//HF/6-31+G\*レベルで求めた。実験では、置換基 X の効果は第二の置換基 Y によって影響を受け、置換基 X の誘起効果と共鳴効果の割合が変化することが見出されたが、この結果は上記レベルの計算で定性的に完全に再現された。計算から、置換基 Y の振動の効果は Y 置換ベンゼンの LUMO のレベル、ならびに Y 上の電荷密度と関連することがわかった。



## 4. 発表・出版実績または予定

Chen, H. Yamataka, C. Galli and Z. Rappoport, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, (1999) 1369–1374.

T. Okuyama and H. Yamataka, *Can. J. Chem.*, 77(1999), 577–583.

C. Huh, C. H. Kang, H. W. Lee, H. Nakamura, M. Mishima, Y. Tsuno and H. Yamataka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72(1999), 1083–1091.

H. Yamataka, Mustanir and M. Mishima, *J. Am. Chem. Soc.*, 121(1999), 10223–10224.

H. Yamataka, M. Aida and M. Dupuis, 7th European Symposium on Organic Reactivity, July 23–27, Ulm, Germany.

H. Yamataka and M. Mishima, 8th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry, September, 1999, Fukuoka.

H. Yamataka, M. Aida and M. Dupuis, 26th International Conference on Solution Chemistry, July, 1999, Fukuoka.

山高、三島、有機反応化学討論会、1999年10月、津。

山高、相田、Dupuis、木村、有機反応化学討論会、1999年10月、津。

山高、三島、理論化学討論会、1999年6月、京都。

分	CKφ施
実	113,590
許	120,000

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、依田 真樹（東工大・生命理工）神谷 成敏（東工大・ベンチャービジネスラボラトリー生物情報解析室）

## 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、単一の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) 光受容蛋白質 Photoactive Yellow Protein (PYP) の発色団 (p-クマル酸チオールエステル) が光反応サイクル中に示す pKa シフトの原因を分子軌道計算より解明した。2) PYP 光反応中間体の一つである PB 状態に対する水溶液中の分子動力学シミュレーションを実行し、コンフォメーションに関する知見を得た。3) N オーダー (linear scale) 分子軌道計算法をいくつかの酵素に適用し、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) 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。5) 昨年開発した Brownian dynamics プログラムをアラニンオリゴマーに適用し水溶液中および仮想生体膜中でのコンフォメーション探索を試みた。紙面の関係で以下では、1)、2)および3)の研究成果のみを述べる。

## 2. 研究方法・計算方法

前述した PMM モデルの計算は、今のところ INDO/S レベルの当研究室で開発したプログラムを用いて行っている。蛋白質の全原子分子軌道計算には、MOPAC2000 プログラムを用いた。溶媒効果を含む ab initio 計算および化学シフト計算には、Gaussian94 もしくは 98 を用いた。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 2) で述べた蛋白質のシミュレーションは、生物分子工学研究所で開発されたプログラム presto を用いて行った。また、前項 5) で述べた Brownian Dynamics のプログラムは、Amber ver. 4.0 プログラム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 発色団の pKa シフトの解析

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 p-クマル酸を発色団として持っているが、その波長や OH 基の pKa は水溶液中と比べて異常値を示す。PYP の機能を分子レベルで理解するためには、これらの問題点を立体構造および電子構造の観点から解明する必要がある。昨年度は波長シフトの起源について調べたが、今年度は溶媒効果を考慮した分子軌道計算により pKa シフトの要因について考察した。p-クマル酸の OH 基の pKa は、水中で 8.8 であるが、PYP 中では約 3 である。一方、発色団の近傍に存在し、PYP の光反応の鍵を握るアミノ酸残基の一つである Glu46 の pKa は、蛋白質中で 7 以上の値を

示し、水溶液中に比べ3.7も高い。したがって、PYPの暗状態(PG)では、p-クマル酸が解離し、Glu46がプロトン化している。このような異常解離状態を安定化する要因の一つに蛋白質の誘電体的効果があると考え、本研究ではまず、これら2つの分子のプロトン解離自由エネルギーの誘電率依存性を評価した。次の反応



の自由エネルギー差は、

$$\Delta G_{\text{solution}} = \Delta G + \Delta \Delta G_s$$

と書ける。ここで、

$$\Delta \Delta G_s = \Delta G_s(A^-) - \Delta G_s(AH) + \Delta G_s(BH^+) - \Delta G_s(B)$$

である。上式の $\Delta G_s$ は各分子種の溶媒和エネルギーであり、以下に述べる連続体近似の溶媒効果計算を用いて評価できる。pKaは、 $\Delta G_{\text{solution}} = -RT \ln K = -2.303RT \text{ pKa}$ の関係から評価した。ただし、ここでは、発色団(以後pCAと略)のpKaとGluのそれとの差を問題にしているので、

$$\Delta \text{pKa} = \Delta G_{\text{solution}}(\text{Glu}) - \Delta G_{\text{solution}}(\text{pCA}) = \Delta \Delta G_{\text{gas}} - \Delta \Delta G_s$$

を評価した。ここで、第3式の1項目は、GluとpCAの真空中における脱プロトン化自由エネルギー差であり、振動解析と統計力学の表式より評価できる。第2項は、脱プロトン化自由エネルギー差に対する溶媒和の寄与を表しており、PCM(polarizable continuum model)法やCOSMO(conductor-like screening model)法より評価できる。

各エネルギーの評価は、HF法もしくはDFT(B3LYP)法を用いて行った。基底関数はいずれの場合も6-31+G\*\*である。HF法およびDFT法による $\Delta \Delta G_{\text{gas}}$ の値は、pKa単位でそれぞれ7.3、8.1であった。これらの値と $\Delta \Delta G_s$ より評価した $\Delta \text{pKa}$ の誘電率依存性を図1に示す。水溶液中の実験値を×で示した。これからわかるように、いずれの計算でも真空中から水中への移行に伴って、 $\Delta \text{pKa}$ は10~15程度低下する。また、HF/COSMO法およびB3LYP/SCIPCM法の結果は、水中の実験値をよく再現している。これらのデータから言える確かなことは、低誘電率媒質中では、pCAが解離しGluがプロトン化する状態が安定に存在し得るという点である。すなわち、PYPのPG状態における発色団およびGlu46のpKaの異常性は、蛋白質が低誘電率の場を提供していると仮定することにより説明される。

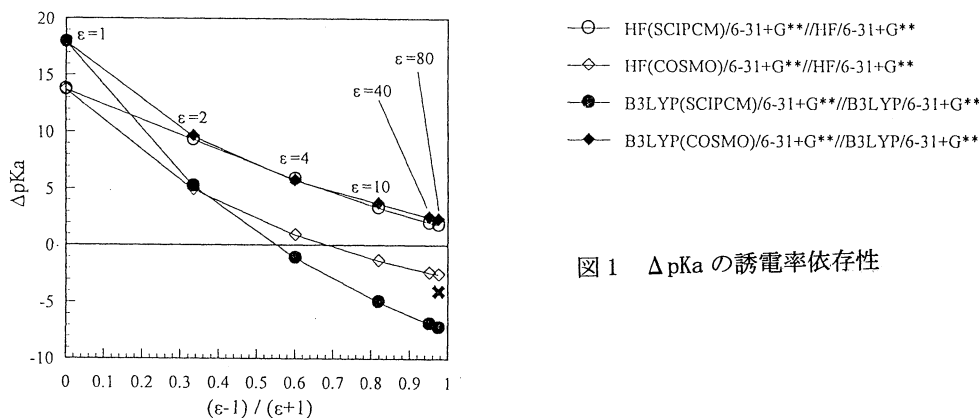


図1  $\Delta \text{pKa}$  の誘電率依存性



### 3.2 PYP の光反応中間体の分子動力学計算

PYP 光反応中間体の一つである PB 状態では、発色団がプロトン化、Glu46 が脱プロトン化することが実験的に確かめられている。図 1 に基づけば、そのような解離状態は Glu46 を含む発色団近傍が水に露出していると考えなければ説明できない。熱分析、FTIR および NMR などの実験に従えば、確かに PG→PB の移行に伴い大きなコンフォメーション変化が起こることが報告されているが、水溶液中の PB 状態は蛋白質の準変性状態に対応するため高分解能の構造解析が困難であり、原子レベルの構造情報は得られていない。PB 状態は、PYP の生理機能に直接関与する中間体である。本研究では、PB 状態に対する原子レベルの構造と分子運動に関する知見を得るため、分子動力学計算を実行した。

蛋白質部分に対する力場としては Amber94 を採用したが、発色団の結合回転ポテンシャルに関しては HF6-31G\*の結果を再現するようにパラメトリゼーションを行った。水は蛋白質の周りに球状に発生させた（水分子数 3010）。全原子数は 10965 である。アンサンブルは NVT、温度 300K、温度制御は Nose-Hoover 法、クーロン力は cell multipole 法によりカットせずに解いた。数値積分の時間刻みは 1fs とし、トラジェクトリーは 25fs ごとにサンプリングした。

2ns までのデータをまとめると次のとおりである。露出表面積 (ASA), RMSD (図 2)、RMSF (図 3) や特定の原子間距離を評価することにより、蛋白質全体または発色団近傍の構造変化を解析した。その結果、2ns まででは蛋白質全体の大きなコンフォメーション変化は起こっていないが、発色団付近の 2 つのループで大きな揺らぎが見出された。また、発色団周囲の水素結合ネットワーク（主に Arg52 側鎖と発色団フェノール残基）が切れ、水分子を含めた新しい水素結合を形成する様子を捉えることができた。このような運動モードの発生は、発色団のフェノール残基付近より水分子が蛋白質内部に侵入する可能性を示唆している。PB 状態の水溶液中での平衡構造を知るために、今後 simulated annealing などを行う予定である。

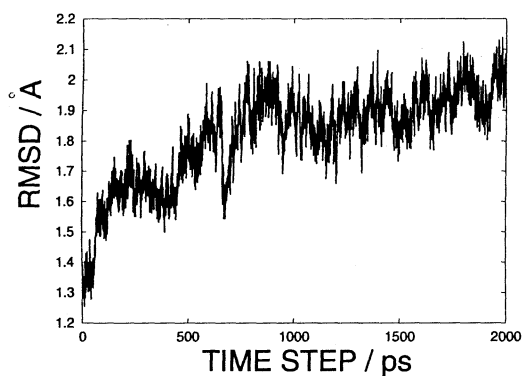


図 2 RMSD

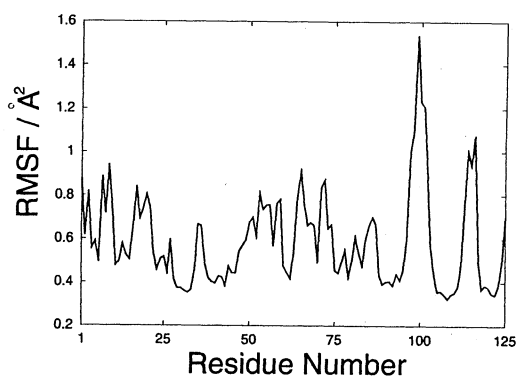


図 3 RMSF

### 3.3 蛋白質の全原子分子軌道計算

DNA の全配列情報が明らかになっても、含まれているすべての機能情報を実験的に解明することは、時間的にも経済的にも困難である。したがって、配列情報から理論的に機能を推定する技術が必要である。本研究では、“立体構造は知られているが機能が未知である蛋白質”の機能を理論的に推定す

る方法の確立を目指している。そのための理論的手法として全原子分子軌道計算が有効であると考えられるが、本年度は、構造も機能も既知である蛋白質 RNase T1 を例にとり、全原子計算の情報から機能を抽出する方法論の確立を目標とした。

PDB より入手した構造に基づいて、MOPAC2000 プログラムにより電子状態を評価し、分子軌道等を画像化した。なお、溶媒効果を COSMO 法により考慮した。

一般に、化学反応においては、反応分子のフロンティア軌道が本質的な役割を果たしている。これは酵素においても同様であると考えられ、フロンティア軌道の分布を調べることにより、構造から機能を予知できることが期待される。RNase T1 の全体構造とフロンティア軌道を図 4, 5 に示す。期待されたとおり、この酵素では活性中心と考えられる His40 と Glu58 の部位にフロンティア軌道が分布した。

この酵素の反応機構についてさらに詳細に調べるため、変異体や様々な pH での電子状態を計算し、実験による酵素活性と比較した。その結果、求核残基の被占軌道の軌道エネルギーが高く、求電子残基の空軌道の軌道エネルギーが低いほど、酵素の活性は高くなる傾向が見出された。また、His40 と Glu58 の pKa 値の比較、およびこれらの軌道エネルギーの大小関係より、新しい反応機構を提案するに至った。今後より多くの酵素について調べる必要があるが、以上の結果は、全原子分子軌道計算が機能未知の酵素・蛋白質の機能推定に有効であることが示された。

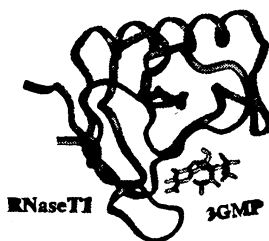


図 4 RNase T1 の立体構造

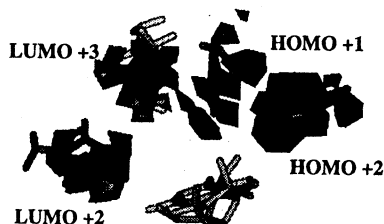


図 5 RNase T1 のフロンティア軌道

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 櫻井、和田、北條、浅川、井上、ACS Symposium series 732, Modeling NMR Chemical shifts, Chap 11, 1999.
- 2) 浅川、佐藤、櫻井、井上、J. Phys. Chem. A., 104, 2716-2723 (2000).
- 3) 神谷、井上、櫻井、Chem. Phys. Lett., 投稿中.
- 4) 北條、井上、櫻井、J. Phys. Chem. 投稿中.
- 5) 依田、北條、浅川、井上、J. Phys. Chem. 投稿予定.
- 6) 川村、浅川、北條、神谷、井上、櫻井、第 37 回生物物理学会、1999 年 10 月、和光.
- 7) 依田、北條、浅川、井上、櫻井、第 37 回生物物理学会、1999 年 10 月、和光.
- 8) 浅川、櫻井、井上、第 37 回生物物理学会、1999 年 10 月、和光.
- 9) 櫻井ら、蛋白合同年会、2000 年 6 月、東京、発表予定.

分	CL8 施
実	82,489
許	79,200

有機ラジカルの電子状態の *ab initio* MO 計算

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

○竹内 孝江 (奈良女大理)、岩井 薫 (奈良女大理)、石川 恵 (奈良女大理)

### 1. 研究目的・内容

ホウ素のイオン注入技術は、半導体産業に不可欠の技術であり、現在は、ホウ素の正イオンの注入が行われている。デバイスにおける線幅がサブミクロン領域になってくると、正イオンの注入により、デバイス表面がチャージアップを起し、絶縁破壊の可能性がある。この問題を回避するため、帯電防止のための負イオン注入技術の開発が精力的に行われている。

ホウ素の負イオンを発生させるにはいくつか方法があるが、現在では、金属ホウ素や  $\text{LaB}_6$  の固体ターゲットに Cs 蒸気を供給しながら Cs イオンでスパッターする方法がよく行われている。この方法では、 $\text{B}^-$  よりも  $\text{B}_2^-$  の方がイールドが高い[1]。これはおそらく B と  $\text{B}_2$  の電子親和力 (electron affinity; EA) の違いによるものと考えられる。 $\text{B}_2$  のイオン化エネルギー (ionization energy; IE) についての理論計算は今までに多く行われているが、EA についての知見が得られていない。そこで、本研究では、ホウ素クラスター、 $\text{B}_n$  ( $n=1, 2, 3$ ) の EA を、*ab initio* MO 法によって求め、スパッターイールドとの関係について考察した。

### 2. 研究方法・計算方法

ホウ素クラスターの計算には、Hartree-Fock 法を基本にした摂動計算を行う MP4(SDQ)を用いた。また、関数系は、CBSB5 を用いて Gaussian 98 プログラムを用いて計算した。この計算レベルにおいて、 $\text{B}_1$  の IE と EA はそれぞれ、8.238 eV, 0.214eV と計算され、実験値 (8.297 eV, 0.277eV) [2]と一致した。したがって、この計算レベルにおいてホウ素の計算を行った。

$\text{B}_2$  の2原子間距離を R として、 $\text{B}_2$  の安定構造は、 $R = 0.14726 \text{ nm}$  であった。IE と EA については、Franck-Condon 状態への遷移である vertical IE, vertical EA と、断熱遷移である adiabatic IE, adiabatic EA の両方がある。計算結果を Fig. 1 に示した。

$\text{B}_3$  の安定構造は正三角形構造であり、各原子間距離を R として、 $\text{B}_3$  の安定構造は、 $R = 0.1541 \text{ nm}$  であった。 $\text{B}_2$  と同様、vertical な遷移と adiabatic な遷移の両方について計算を行い、その結果を Fig. 2 に示した。

### 3. 研究成果

ホウ素クラスター負イオン、 $\text{B}_n^-$  ( $n=1, 2, 3$ ) のスパッターイールドは実験的に求められている。13.3 keV の  $\text{Cs}^+$  照射により、 $\text{B}_2^-$  が最も多く得られ、次に  $\text{B}^-$  であり、 $\text{B}_3^-$  は最も少ない。

クラスターの負イオンのスパッターイールド  $Y_n^-$  は(1)式で与えられることが知られている[3]。

$$Y_n^- \propto Y_n \cdot P_n^- \quad (1)$$

ここで、 $Y_n$  は n 個の原子から構成される中性クラスターのスパッターイールドであり、 $P_n^-$  はクラスターの負イオン化確率である。 $Y_n$  は、 $\delta$  をパラメーターとして、

$$Y_n \propto n^{-\delta} \quad (2)$$

と表される。ここで、 $\delta$  の値は、Ag, Al, Cu 等については求められている[3]が、ホウ素については不明である。k を Boltzmann 因子、T をスパッターされているターゲット表面の温度、 $\xi$  を減衰因子[4]とすると、 $P_n^-$  は

$$P_n^- \propto \exp(\text{EA} / kT / \xi) \quad (3)$$

と表される。したがって、 $Y_n^-$ は、

$$Y_n^- \propto n^{-\delta} \cdot \exp(EA / kT / \xi) \quad (4)$$

となる。(4)式より、本計算で得られた EA の値とホウ素クラスター負イオンのスパッターイールドの実験値[1]が定性的に一致することがわかる。定量的な議論にはパラメーター  $\delta$ 、およびターゲット表面の温度  $T$ 、減衰因子  $\xi$  について実験的あるいは理論的に検討する必要がある。

これまで明らかでなかったホウ素クラスターの電子親和力を、第一原理分子軌道法を用いて求めた。計算は MP4(SDQ)/CBSB5 レベルで実行した。 $B_n$  ( $n=1, 2, 3$ )の EA はそれぞれ、0.214 eV, 3.66 eV, 3.20 eV であった。この計算結果はホウ素クラスター負イオンのスパッターイールドの実験結果と定性的に一致した。

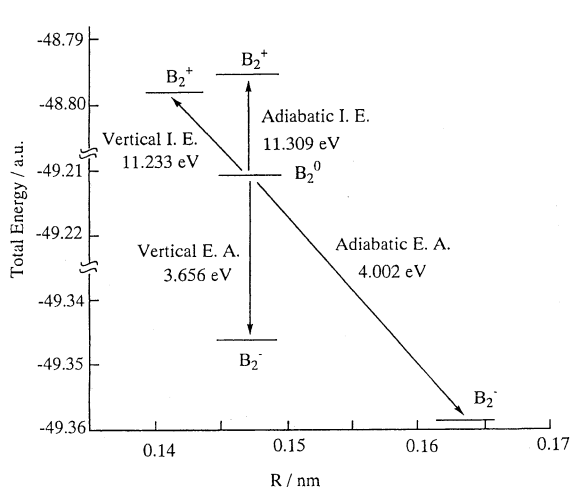


Fig. 1. Calculated energy levels of boron dimer.

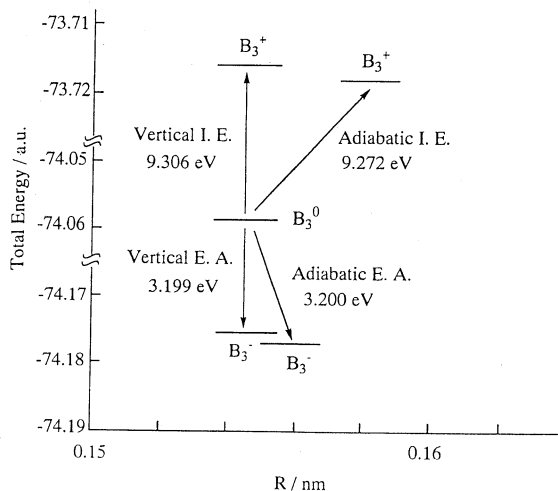


Fig. 2. Calculated energy levels of boron trimers.

- [1] J. Ishikawa, Y. Takeiri, H. Tsuji, T. Taya, and T. Takagi, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 232 (1984) 186.
- [2] J. Emsley, in The Elements, Oxford University Press, 1991.
- [3] A. Wucher, M. Wahl and H. Oechsner, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 83 (1993) 73.
- [4] B. Rasser, J.N.N. van Wunnik and J. Los, Surf. Sci. 118 (1982) 697.

#### 4. 発表・出版実績または予定

1. Takae Takeuchi, Masao Yamamoto, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B (1999) **148**, 132-136.
2. Takae Takeuchi, Masao Yamamoto, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B (1999) **153**, 298-301.
3. T. Matsutani, M. Kiuchi, T. Takeuchi, T. Matsumoto, Adv. Appl. Plasma Sci. (1999) **2**, 147-152.
4. T. Matsumoto, K. Mimoto, T. Takeuchi, and S. Goto, Rev. Sci. Instrum. (2000) **71**, 1157-1159.
5. M. Kiuchi, T. Matsutani, T. Takeuchi, T. Matsumoto, K. Mimoto, J. Vac. Sci. Jpn. (2000) **43**, 454.
6. 竹内, 高井, 山本, 第 46 回有機金属化学討論会, 東京, 1999 年 9 月.
7. 竹内, 第 31 回イオン反応研究会, 大阪, 1999 年 12 月.
8. 竹内, 田村, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, 第 48 回質量分析総合討論会, 名古屋, 2000 年 5 月.
9. 竹内, 加部, 安藤, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, 第 47 回有機金属化学討論会, 名古屋, 2000 年 10 月.
10. 竹内, 田村, R. H. Fokkens, J. W. H. Peeters, N. M. M. Nibbering, 第 15 回国際質量分析会議, 2000 年 8 月.

# 有機分子の構造・性質・反応に関する理論研究 — ジアステレオ面選択性予測への新しい試み —

分	C V 8 施
実	604,229
許	594,400

Theoretical Studies on the Structures, Properties, and Reactivity of Organic Molecules.  
— A New Approach to the Prediction of Facial Diastereoselection —

東大院総合文化研究科生命環境科学系

○友田修司（東大院総合文化生命環境科学系），江角直哉（東大院理学系化学）

## 1. 研究目的・内容

昨年度は面選択の予測理論構築に集中したのでその全容を示す。

ジアステレオ面選択性の予測は有機合成化学におけるchallengingな課題の一つである。π面選択性の起源の問題は1956年にDaubenがシクロヘキサノン還元立体化学について熱力学制御説を提唱して以来論争が続いている。現在の論争は「遷移状態における安定化効果が面選択の本質」であることを前提としてなされており、その議論の焦点は遷移状態における微視的相互作用機構（antiperiplanar効果など）に注がれており、原系における相互作用が重要であるとする福井のフロンティア軌道理論やSalem-Klopmanの反応推進力の概念とは異なる筋道で議論が展開されている。

最近、私達の研究室では、遷移状態に着目する現在の議論の矛盾点を、遷移状態の定量解析により明らかにし、基底状態における反応基質分子の形（立体効果）と表面分子軌道（フロンティア軌道）が面選択の支配因子であると仮定して新理論モデルを構築した。昨年度でこのモデルの構築が一段落したのでその概略とともに、環式ケトンへの昨年度の応用例を示す。

## 2. 研究方法・計算方法

遷移状態に至る過程での安定化効果が面選択の本質でないとすると何が面選択の起源であろうか？我々はπ面両側における反応速度（反応推進力）の差が面選択の起源であると考えた。反応推進力に関しては福井理論をもとにSalem-Klopmanの式が提出されている。この式では立体効果、静電相互作用、donor-acceptor相互作用の3項を反応推進力の支配因子であると考えている。有機化学反応では第2項はさほど重要でないと仮定すると、第1項と第3項が反応推進力に影響する項と考えられるので新しい理論ではこの2項を分子軌道計算で最適化した基底分子構造を用いて間接的に定量評価する。このモデルでは、化学反応は分子どうしの相互作用で始まり、フロンティア軌道理論と同様、反応の初期状態で決定されると仮定する。もしそうならば分子表面の外側（エクステリア領域）での相互作用の大きさが推進力の大きさを決めると考えてもよさそうである。新しい理論ではSalem-Klopmanの式の第1項（立体効果）と第3項（donor-acceptor相互作用）に対応して次のような2つの量を定義する。いずれも分子のエクステリア領域空間内で定義される（Exterior Frontier Orbital Extension Model; EFOE Model）。

### (a) π面分割試薬接近空間（PDAS）

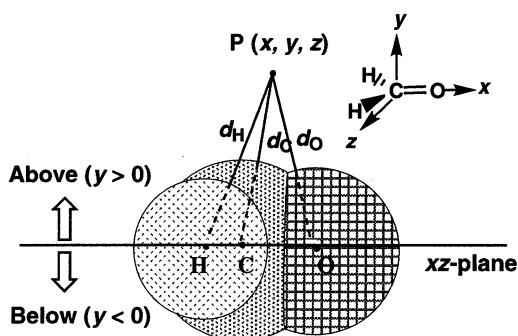
立体効果として試薬が基質の反応中心に接近可能な空間の大きさをエクステリア領域で定義

する (K. Ohno, S. Matsumoto, Y. Harada, *J. Chem. Phys.*, **81**, 4447 (1984)) . これを  $\pi$ 面の両側で別々に計算する (Figure 1にFormaldehydeの例で示す) . 反応中心 (カルボニル炭素) に最も近い空間点 (最近接空間点) をカルボニル炭素への試薬の接近可能空間と考えて分子表面から 5 au (2.645 Å) 以内の空間点を面の両側で別々に計算した量を  $\pi$ 面分割試薬接近空間 ( $\pi$ -Plane-Divided Accessible Space ; PDAS) と定義する.

### (b) $\pi$ 面分割フロンティア軌道電子密度 (EFOE Density)

この項は試薬と基質の donor-acceptor相互作用項であるが, 面選択過程では面の両側で試薬は同じなので基質の軌道の広がりだけで決まる. 従ってエネルギー的に高く空間的に張り出したフロンティア軌道 (FMO) が重要な役割を担うと考えられる. FMOの広がりを反応推進力のベクトルの方向を考慮して以下のような条件の下に, エクステリア領域におけるFMO ( $\Psi_{\text{FMO}}$ ) の確率密度としてその空間的広がりを特定の部分空間内 ( $d\Omega$ ) で積分する (Eq. 1) .

$$\text{EFOE density (\%)} = 100 \times \int \Psi_{\text{FMO}}^2 d\Omega \quad (1)$$



**Figure 1.** Definition of  $\pi$ -plane-divided accessible space (PDAS) for the case of formaldehyde.

特定の部分空間内 ( $d\Omega$ ) とは反応の推進力ベクトルの方向が最大限カルボニル炭素に向けた点の確率密度だけを考慮する. すなわち, カルボニル炭素の原子軌道の全寄与を合わせた値 (絶対値) が最大のエクステリア空間点における波動関数の確率密度だけを面分割して積分する. これが  $\pi$ 面分割フロンティア軌道電子密度 ( $\pi$ -Plane-Divided Exterior Frontier Orbital Electron Density; EFOE Density) である.

EFOE Densityが反応分子どうしのフロンティア軌道の重なり積分に比例すると仮定して, 拡張ヒュッケルレベルの2次摂動論に従い, 次のような反応の面間エンタルピー差 ( $\Delta\Delta H^\ddagger$ ) と  $\lambda = \text{EFOE}(a)^2 - \text{EFOE}(b)^2$  (a, bは2つの  $\pi$ 面を示す) の間に簡単な一次関係を導くことができる.  $\Delta\Delta H^\ddagger$ が実験的に決定されていない場合は生成物の自然対数比  $\ln(a/b)$  を代用する.

$$\Delta\Delta H^\ddagger = m\lambda + n \quad (m > 0; n : \text{a constant}) \quad (2)$$

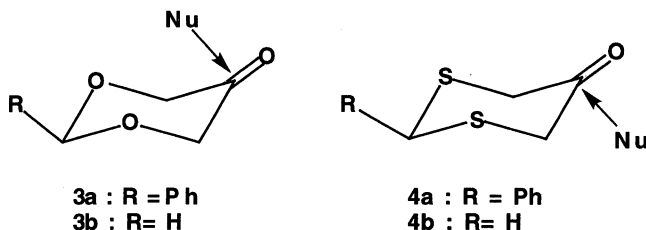
以上の仮定に基づき, 種々の環式ケトンに対し, PDASおよびEFOE densityの値を0.1 a.u.の3次元格子法によるプログラムを作成して計算した (RHF / 6-31G(d); Gaussian-94&98) .

### 3. 研究成果 (EFOE Modelの応用)

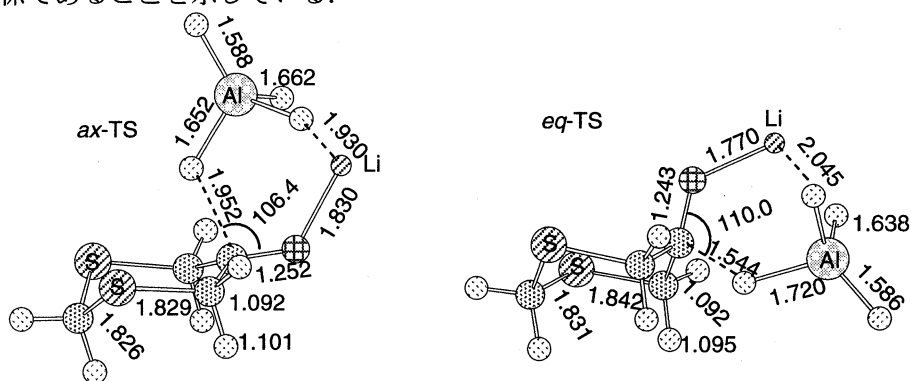
これまでCieplak Modelを中心にさまざまな説明がされ論争が続いている環式ケトンの面選択性についてEFOE Modelを適用したところ、ほとんど例外なく式(2) (EFOE plot)または立体効果(PDAS)で矛盾なく説明できた。ここでは昨年度解析した例を簡単に紹介する。

(a) ヘテロ元素を含む6員環：求核付加反応における1,3-Dioxan-5-one (**1**) (*ax*-attack優勢)と1,3-Dithian-5-one (**2**) (*eq*-attack優勢)の面選択性は互いに逆であることが知られている。

Cieplak Model, 静電相互作用などで説明されHoukとCieplakとの激しい論争があったが、EFOE Modelにより、基質ケトンの構造による立体効果とLUMOの歪みが原因であることがわかった。



これらの系では、遷移状態の解析により、意外にも、*antiperiplanar*効果などの遷移状態効果が観測される面選択と逆に作用することが示された(Figure 2)。これは現在議論されている遷移状態に着目する理論モデル (Felkin-Anh Model & Cieplak Model) が面選択の本質と無関係であることを示している。



**Figure 2.** Transition state structures of  $\text{LiAlH}_4$  reduction of 1,3-dithian-5-one (**4**) (B3LYP/6-31+G(d)). Bond lengths are in Å and angles are in degree.

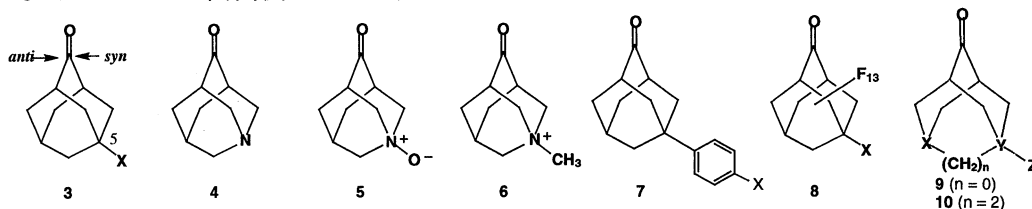
昨年度は他に含ヘテロ6員環ケトン (3- or 4-Heteranones; heteroatom =O, S, Se) の実験と理論による解析を学外研究室との共同研究で行った。EFOEモデルで予測したデータが実験の面選択性と一致した。

#### (b) Adamantanones

還元反応において2-adamantanoneはcyclohexanoneより反応速度が遅いことが実験的に知られている。Le Nobleらは80年代から5-置換 2-adamantanone系 (**3-8**) をπ面が立体的に対称である (sterically unbiased system) と仮定して多数の置換基の面選択性を実験的に決定し、Cieplak効果 (*antiperiplanar*効果) で説明できるとしており、この考え方が現在広く受け入れられている。しか

し我々がこの系のLAH還元遷移状態を解析（NBO解析を含む）したところ、意外にも、(1)遷移状態における antiperiplanar効果の大きさはcyclohexanone系より大きいことおよび(2) 種々の置換基で遷移状態のantiperiplanar効果は面選択とは逆に作用していることが判明した。この2つの事実はantiperiplanar効果がadamantanoneの反応性の支配因子でないことを明確に示している。

そこでEFOE Modelを適用したところ、これまで実験的に研究されているすべての系でπ面が立体的に非等価であり、これが面選択の主要因子であることがわかった。3-6の系では主として立体効果が面選択の支配因子となる。また、立体効果（PDASの面差）が一定な5-Aryl-2-adamantanone (7)系ではEFOE Plotで良好な相関を示した。従って、この系では基質の分子構造の変化によるLUMOのπ面両側における広がり之差で面選択が決まっている。



5-置換perfluoroadamantanone (8) (X = H, Cl)では逆にFelkin-Anh効果で説明されているが、この系もEFOE Modelで説明できた。9や10のようなadamantanone類似系(X, Y = C, N; Z = H, F)でもπ面は立体的に非等価であり、置換基による面選択性の変化はPDASとEFOE Densityの面差で明快に説明できた。現在、2-Adamantyl cationの面選択性について検討中である。

以上、これまでの計算結果を総合的に判断すると、環式ケトンのジアステレオ面選択はEFOE Modelで予測できることがわかった。化学反応の速度はもちろん遷移状態に至る効果にも支配される。しかし、ジアステレオ面選択性の場合、（反応も試薬も同じであるから）どちらの反応面でも遷移状態に至る効果はほとんど差がない。ジアステレオ選択の場合はこの考えで良いが、エナンチオ（不斉）選択の場合は別の考え方が必要である。今後の課題としたい。

#### 4. 出版実績

1. S. Tomoda, *Chem. Rev.* **99**(5), 1243-1263 (1999).
2. S. Tomoda, T. Senju, *Chem. Comm.*, **1999**, 423-424.
3. S. Tomoda, T. Senju, *Tetrahedron* **55**, 3871-3882 (1999).
4. S. Tomoda, T. Senju, *Chem. Comm.*, **1999**, 621-622.
5. S. Tomoda, T. Senju, *Tetrahedron* **55**, 5303-5318 (1999).
6. S. Tomoda, T. Senju, *Chem. Lett.*, **1999**, 353-354.
7. S. Tomoda, T. Senju, M. Kawamura, and T. Ikeda, *J. Org. Chem.* **64**, 5396-5400 (1999).
8. S. Tomoda, T. Senju, *Chem. Lett.*, **1999**, 625-626.
9. S. Tomoda, D. Kaneno, T. Senju, *Chem. Lett.* **1999**, 1115-1116.
10. H. Komatsu, M. Iwaoka, S. Tomoda, *Chem. Comm.*, **1999**, 205-206.
11. T. Ikeno, J. Harada, S. Tomoda, *Chem. Lett.*, **1999**, 409-410.
12. S. Tomoda, D. Kaneno, T. Senju, *Heterocycles*, **52**, 1435 (2000).
13. S. Tomoda, J. Zhang, D. Kaneno, M. Segi, and A. Zhou, *Tetrahedron Lett.*, in press.
14. S. Tomoda, J. Zhang, D. Kaneno, M. Segi, and A. Zhou, Submitted.
15. S. Tomoda, J. Zhang, D. Kaneno, M. Segi, and A. Zhou, Submitted.



分	DA2 施
実	38,104
許	54,400

## 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

○堀憲次、上村明男、堂伸充、福田昌平（山口大工）、山崎鈴子、谷誠治、藤井寛之（山口大理）

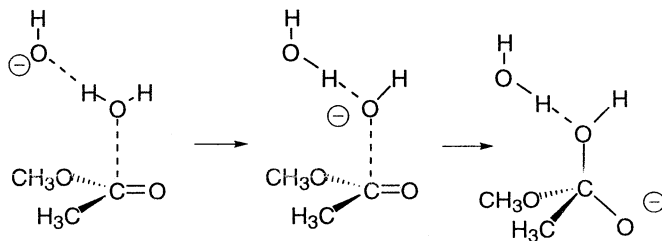
1. 研究目的・内容 本研究は、分子軌道(MO)計算や Monte Carlo シミュレーションを用いて、分子の構造・反応性を詳細に検討することを目的としている。更に、我々の行っている実験結果と計算結果を比較させることにより、複雑な化学反応機構の解析を行うとともに、新たな機能を有する有機分子の合成法の開発もその目的としている。本年は、(1) エステルのアルカリ加水分解反応に及ぼす溶媒効果に関する理論的研究、(2) 立体障害を持つ2級炭素上での  $S_N2$  反応に関する理論的研究について報告する。

2. 研究方法・計算方法 非経験 MO 計算は、分子研の GAUSSIAN98 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、極限的反応座標の計算により、反応機構の詳細についての検討も行った。

### 3. 研究成果

#### 3-1) エステルのアルカリ加水分解反応に及ぼす溶媒効果に関する理論的研究

エステルのアルカリ加水分解反応における反応障壁の由来は、必ずしも理論的に説明されていない。本研究では、エステルの十分近傍において水と水酸化物イオンとの間でプロトン移動が生じた後、生成した水酸化物イオンが、溶媒である水分子と相互作用しながらカルボニル炭素を求核付加攻撃し、四面体型(TD)中間体を生成する新たな加水分解反応機構を検討し、関与する水分子の数が活性化エネルギーに及ぼす影響について、B3LYP/6-31+G\*レベルの密度汎関数計算を用いて理論的考察を行った。



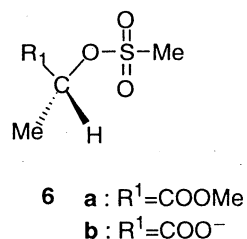
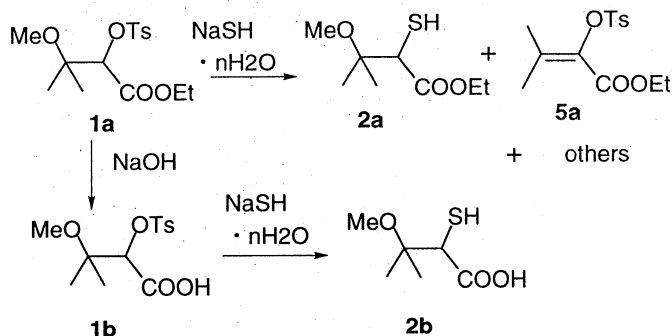
エステルと水酸化物イオンだけから成る系では、TD 中間体生成にはほとんどエネルギー障壁がないと計算された。水1分子が関与する機構では4.6 kcal mol<sup>-1</sup>の活性化エネルギーを持つと計算された。ただし、遷移状態(TS)は得られたものの、TD 中間体の方が反応物より5.1 kcal mol<sup>-1</sup>安定と評価され、この点については実験結果と異なる。水2分子を考慮した機構では、相互作用する水分子の位置の違いによって、活性化エネルギーが6.0及び4.6 kcal mol<sup>-1</sup>である異なる2つのTSが得られた。水3分子を関与させると、更に障壁は高くなる(6.4 kcal mol<sup>-1</sup>)と計算された。2つ以上水分子を考慮すると、反応物が中間体より安定になるという結果が得られるが、その差は実験値に比べて小さい。Monte Carlo シミュレーションにより、バルクとしての溶媒効果を考慮したところ、水2分子を考慮したモデルは、実験結果と良い一致する結果が得られた。

3-2) 立体障害を持つ2級炭素上での  $S_N2$  反応に関する理論的研究

大きい立体障害を有する2級炭素では、 $S_N2$  機構での置換反応の進行は困難であること

が知られている。しかしながら、適当な溶媒、求核種および脱離基を組み合わせると、この機構で反応が進行することが知られている。Stephenson や松田らの行った実験と類似の条件下で **1a** と SH との反応を行ったところ、主生成物は脱離生成物 **5a** で、チオール体 **2a** は得られなかった。これに対し、塩基性条件下でエステルを加水分解した後と同様な反応を試みたところ、良い収率でチオールが得られることを見出した(Scheme 1)。TsO 基は、大きい置換基を有する 2 級炭素に結合しているにもかかわらず、 $S_N2$  機構で置換されたと考えられる。本研究では、この反応機構の詳細と反応の基質依存性について非経験的 MO 計算により考察を行った。Scheme 1 に示した分子のモデルとして、**6** を採用した。

Scheme 1



**6a** 及び **6b** に対する活性化エネルギーは、MP2/6-31G\*\*/RHF/6-31G\* レベルの計算で、15.1 及び 74.8 kcal mol<sup>-1</sup> と計算された。**6b** の場合、反応種間の静電反発が大きいためにこのような高い活性化エネルギーが得られたと考えられる。この反応に対する溶媒の効果を評価するために、最適化された構造に対して SCRF-IPCM 法を適用した計算を行った。**6a**(TS) では、DMF 中では 5.1 kcal mol<sup>-1</sup> 程活性化エネルギーが上昇すると計算された。これに対し、**6b**(TS) に対する値は 30.8 kcal mol<sup>-1</sup>、真空中の値に比べて、40 kcal mol<sup>-1</sup> 以上も小さくなると計算された。この値は若干大きいものの、我々の用いた実験条件では十分に反応が進行することを示唆している。この計算結果を用いて、新たな合成経路の設計を行い、良好な結果を得た。

#### 4. 発表・出版実績または予定

K. Hori, S. Fukuda, J. Ichikawa *Tetrahedron*, **55**, 14915-14924 (1999).

K. Hori, S. Fukuda, Y. Kawano, J. Ichikawa. *JCPE Journal*, **11**, 23-28 (1999).

A. Nabeya, T. Endo, T. Nishiguchi and K. Hori, *J. Org. Chem.*, **64**, 5686-5690 (1999)

S. Yamazaki, K. Hori, *Cat. Lett.*, **59**, 191-194 (1999)

S. Fukuda, A. Akiyoshi, K. Hori, *J. Org. Chem.*, **102**, 4768-4774 (1999).

K. Hori, N. Saitoh, A. Kamimura, S. Kobayashi, T. Kitamura, *Theor. Chem. Account.*, **102**, 244-251 (1999).

堀憲次、福田昌平、第 49 回有機反応討論会、1999 年 11 月、津

福田昌平、堀憲次、第 49 回有機反応討論会、1999 年 11 月、津

堀憲次、日本化学会第 77 秋季年会、1999 年 10 月、札幌

K. Hori, T. Sumida, S. Fukuda, The 8th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry. 福岡、1999 年 10 月

分	DA8 施
実	383,573
許	400,000

# 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、藤野智久、奥村久士、末吉英範（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。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。今年度は Si 原子 64 個、平面波展開のカットオフエネルギーは 20Ry での構造相転移のシミュレーションと、Si 原子は 8 個だが逆格子空間での  $\mathbf{k}$  点サンプリング数を増やし、 $\mathbf{k}$  点の数と高圧相での結晶の歪みの関係を調べる研究とを行った。

まず、構造相転移のシミュレーションとの結果を報告する。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 20Ry とし、昨年度の計算で用いた 12Ry より精度を上げた計算を行った。逆格子空間でのサン

リングは $\Gamma$ 点のみとし、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。

常圧から加圧するシミュレーションを実行した。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26GPa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、相転移前後の構造の動径分布関数( $g(r)$ )を示す。

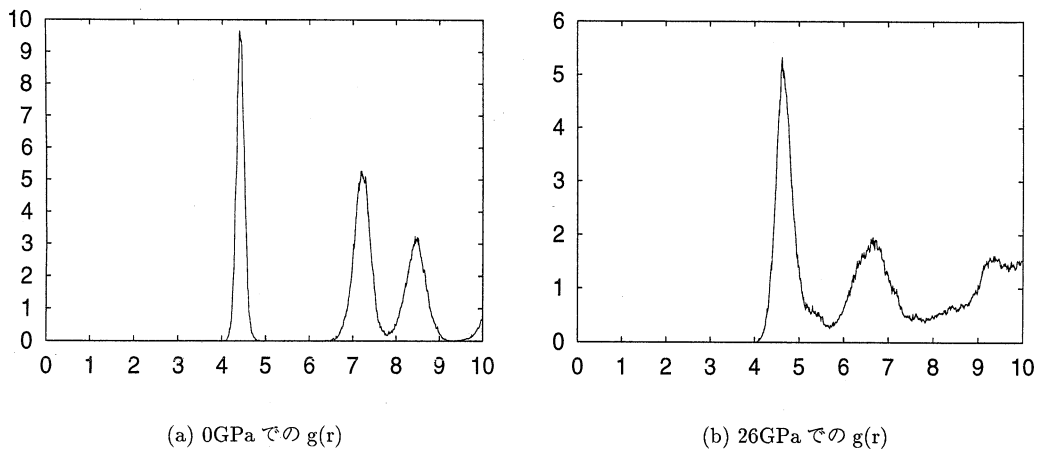


図 1: 相転移前後の  $g(r)$

最終的に落ち着いた構造を調べると、ほぼ単純六方格子構造であることがわかった。図2に転移後の構造を示す。64粒子では、単純六方格子構造を形成するには1つ余分で(図2の矢印の粒子)、三角格子層内の2つの粒子間に押し込められていた。この粒子を取り除いて構造を緩和させると、ほぼ完全な単純六方格子構造が得られた。

次に高圧相での結晶の歪みと $\mathbf{k}$ 点の数の関係を調べた結果を報告する。昨年までの計算では、高圧相で結晶が歪んでしまうという問題があった。例えば、 $\beta$ -スズ構造の場合、2つのセルベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ の長さは等しく、3辺のなす角度はすべて $90^\circ$ となるはずである。しかし、計算では角度が $90^\circ$ からずれるか、もしくは $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ 軸の長さが違ってしまい、少し歪んだ構造しか得ることが出来なかった。この問題を解決するために、まず初めに金属状態をより正確に扱えるように、各エネルギー準位に

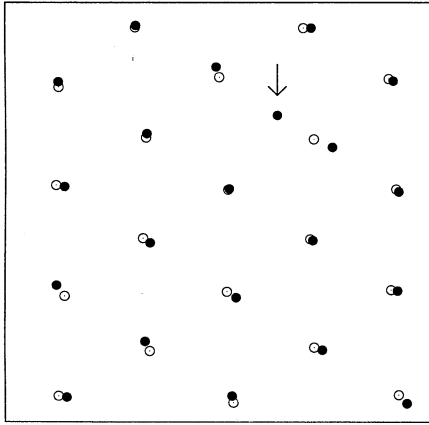


図 2:シミュレーションで得られた単純六方格子構造

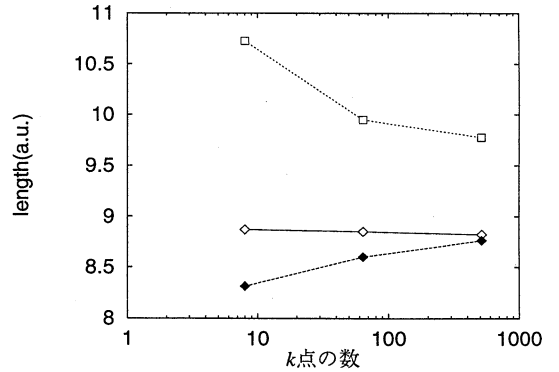


図 3:セルベクトルの  $k$  点依存性

部分占有率を導入した。しかし、これだけでは歪みを取ることは出来なかった。そこで、 $k$  点サンプリング数を増やし、電子状態計算の精度を上げることにした。計算は Si 原子 8 個で行い、初期構造は実験で得られた  $\beta$ -スズ構造とした。平面波展開のカットオフエネルギーは 12Ry とし、部分占有率も考慮した。 $k$  点は、結晶が変形する場合も考慮して等間隔のメッシュでサンプリングをした。 $k$  点の数を増やす際には、メッシュの間隔を 1/2 にし、前の  $k$  点をすべて含むようにした。始めに 300K 程度の温度を与えて、その後徐々に quench して構造緩和させ、最安定構造を求めた。 $k$  点 8,64,512 点に対し、それぞれ最安定構造を求め、結晶の歪みと  $k$  点サンプリング数の関係を調べた。

図 3 に、 $k$  点の数と quench 後のセルの長さの関係を示した。 $\beta$ -スズ構造の場合、本来  $a, b$  軸のセルの長さはそろうべきであるが、いずれの  $k$  点でも長さがずれ、結晶の歪みを完全には取り除くことができなかった。しかし、 $k$  点の数を増やしていくと、改善されていくことがわかった。また、 $c$  軸は  $a, b$  軸とは長さが異なるようにセルを取ったため、 $c$  軸の長さは問題にしている結晶の歪みとは関係がないが、 $k$  点を増やすことにより、実験値との差は著しく改善された。

今年度は、昨年度に比べ、電子状態計算の精度を上げ、計算を行った。その結果、ある程度実験と比較できる精度で、構造相転移のシミュレーションが可能になってきた。今後、さらに精度を上げると共に、Si結晶だけではなく、他の物質にも適用範囲を広げていきたい。

#### 4. 発表

- 森下, 能勢 Phys. Rev. B**59**, 15126(1999)  
 森下, 能勢 J. Phys. Soc. Jpn. 投稿中  
 森下, 能勢 J. Phys. Soc. Jpn. 投稿中  
 森下, 能勢 Prog. Theor. Phys. Suppl. **138**, 251(2000)  
 森下, 能勢 RIKEN Review **29**, (2000) 印刷中  
 大谷, 山口, 米沢 J. Non-Cryst. Solids,**250-252**, 428 (1999)  
 大谷, 山口, 米沢 Prog. Theor. Phys. Suppl. **138**, 247(2000)  
 奥村, 末吉, 米沢 Prog. Theor. Phys. Suppl. **138**, 253(2000)  
 末吉, 奥村, 米沢 Prog. Theor. Phys. Suppl. **138**, 255(2000)  
 森下, 能勢 5th International Conference on Computational Physics,  
 1999年10月, 金沢  
 大谷, 山口, 米沢 5th International Conference on Computational Physics,  
 1999年10月, 金沢  
 奥村, 末吉, 尾又, 米沢 5th International Conference on Computational Physics,  
 1999年10月, 金沢  
 末吉, 奥村, 米沢 5th International Conference on Computational Physics,  
 1999年10月, 金沢  
 森下, 能勢 日本物理学会 1999年9月 盛岡  
 大谷, 山口, 米沢 日本物理学会 1999年9月 盛岡  
 奥村, 末吉, 米沢 日本物理学会 1999年9月 盛岡  
 森下, 能勢 分子シミュレーション討論会 1999年12月 京都  
 田代, 森下, 能勢 分子シミュレーション討論会 1999年12月 京都  
 大谷, 山口, 米沢 分子シミュレーション討論会 1999年12月 京都  
 田代, 森下, 能勢 日本物理学会 2000年3月 大阪  
 大谷, 山口, 米沢 日本物理学会 2000年3月 大阪  
 奥村, 末吉, 米沢 日本物理学会 2000年3月 大阪

## 2-エトキシエタール<sub>2</sub>の熱力学的性質と液体構造

分	DC6 施
実	7,185
許	40,800

Thermodynamic properties and liquid structure of 2-ethoxyethanol

○大 路 浩 之 (東海大)

### 1. 研究目的

エーテル酸素と水酸基が同一分子上に存在する場合、熱力学量にどのような効果が現われるのか調べる為に2-エトキシエタールを含む2成分溶液系の過剰熱力学量を実験した。その結果2-エトキシエタール+ベンゼン系の過剰体積・過剰エンタルピーに興味深い濃度依存性が見られた。この挙動を溶液構造の観点から見る為に計算機シミュレーションによる解析を計画した。

### 2. 研究方法・計算方法

2-エトキシエタール純液体および2成分溶液中の会合体の割合、およびその濃度依存性をシミュレーションにより解析する。プログラムは自作する。モデル分子は2面角の自由度を持ち、結合長、結合角は固定する。分子間相互作用はサイト-サイト相互作用で近似し、ポテンシャルパラメータはOPLSを使用する。

### 3. 中止理由

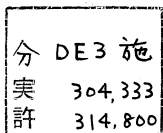
2-エトキシエタール2成分系の過剰体積・過剰エンタルピーの実測と解析に予想以上に時間がかかりプログラムの準備に致らなかった。(テスト計算の急、一部CPU時間を費した。)

### 4. 発表・出版実績または予定

なし







## 水溶液中におけるイオンの構造

The geometries of ions in aqueous solution: ab initio study

(岡大歯) ○正村眞佐雄

### 1. 研究目的・内容

(1)  $\text{OH}^-$  は、重要なイオンである。同じく、 $\text{SH}^-$  も生物学的に重要なイオンである。気相中における  $\text{OH}^-$  の水合は興味もたれている [1]。本研究の目的は、気相中における  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 0-5$ ) の異性体の相対的安定性と  $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 0-5$ ) の異性体の相対的安定性を調べることである。

(2) 我々は、いろいろなイオンに関して、非経験的分子軌道法で求めた気相クラスターの構造に基づいて、水溶液中のイオン (有機化合物) の幾何構造を予測してきた。今回、さらに、水溶液中における  $\text{CH}_3\text{PH}_3^+$  の幾何構造を予測した。

### 2. 研究方法・計算方法

プログラムは、Gaussian 94 と Gaussian 98 を使いました。

(1) 文献 [2] を参考にして、図 1 と図 2 に示した異性体を考慮した。 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  に対して、MP2/aug-cc-pVDZ で完全構造最適化を行い、さらに、MP4/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 計算を行い、各異性体の相対的エネルギーを求めた。ゼロポイントエネルギーを、MP2/aug-cc-pVDZ の結果を使って評価した。 $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  に対して、MP2/6-31++G(d,p) と MP2/6-31++G(2d,2p) で完全構造最適化を行い、さらに、MP4/6-311++G(2d,2p)//MP2/6-31++G(d,p) 及び MP4/6-311++G(2d,2p)//MP2/6-31++G(2d,2p) 計算を行い、各異性体の相対的エネルギーを求めた。ゼロポイントエネルギーを、MP2/6-31++G(d,p) 及び MP2/6-31++G(2d,2p) の結果を使って評価した。

(2)  $\text{CH}_3\text{PH}_3^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0-3$ ) に対して完全構造最適化を行った。

### 3. 研究成果

(1) 図 1 は、 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  に対する MP4/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ による各異性体の相対的エネルギーを示している (kcal/mol)。括弧内の数値は、ゼロポイントエネルギーを考慮した値である。正の値は、相対的に不安定であることを示している。負の値は、相対的に安定であることを示している。図 2 は、 $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  に対する各異性体の相対的エネルギーを示している。左側に、MP4/6-311++G(2d,2p)//MP2/6-31++G(d,p) による結果を示している。右側に、MP4/6-311++G(2d,2p)//MP2/6-31++G(2d,2p) による結果を示している。

これらの結果から、各異性体の安定性は次のようになっている。

$n=3$                      $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_3$                      $\text{C}_3 > 2-1(2)$   
                            $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{O})_3$                      $\text{C}_3 < 2-1(2)$

$\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_3$  と  $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{O})_3$  を比較すると、2つの異性体の相対的安定性は逆である。

$n=4$                      $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$                      $\text{C}_4 = 3-1(2) > 3-1(1)$   
                            $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$                      $\text{C}_4 > 3-1(1) > 3-1(2)$

$\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$  の場合、 $\text{C}_4$  と  $3-1(2)$  は同じ安定性を示している。しかし、 $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$  の場合、 $3-1(2)$  は3つの異性体の中で1番不安定である。これは、 $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{O})_3$  の場合、 $2-1(2)$  は、2つの異性体の中で1番安定であることと、逆の結果になっている。

$n=5$                      $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_5$                      $\text{C}_5 = 4-1(1) < 4-1(2)$   
                            $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{O})_5$                      $\text{C}_5 > 4-1(1) \doteq 4-1(2)$

$\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_5$  の場合、 $4-1(2)$  が1番安定な異性体である。それに対して、 $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{O})_5$  の場合、 $\text{C}_5$  が1番安定な異性体である。

これらの結果から、 $OH^-(H_2O)_n$  と  $SH^-(H_2O)_n$  では、各異性体の相対的安定性はかなり異なっていることが明らかになった。

(2)  $CH_3PH_3^+(H_2O)_n$  ( $n=0-3$ ) 中の  $CH_3PH_3^+$  の幾何構造は、水分子が増えてもほとんど変化しなかった。したがって、水溶液中における  $CH_3PH_3^+$  の幾何構造は、気相中における  $CH_3PH_3^+$  の幾何構造とほとんど同じと予測した。

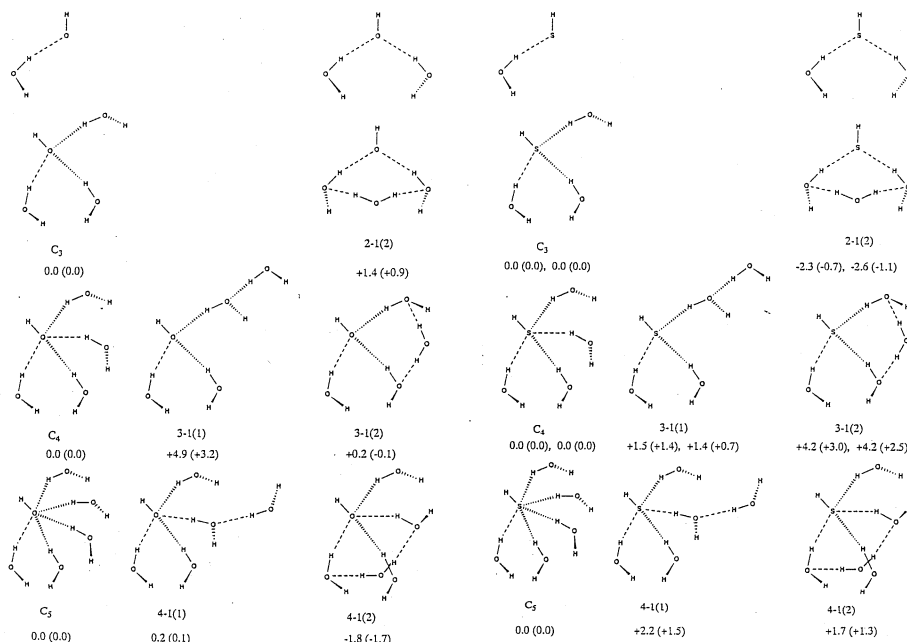


FIGURE 1.

FIGURE 2.

#### 【参考文献】

- [1] S.S. Xantheas, J.Am.Chem.Soc. 117(1995)10379.  
 [2] O.M.Cabarcos, C.J. Weinheimer, M.J.Lisy and S.S. Xantheas, J.Chem.Phys. 110(1999)5.

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 正村 THEOCHEM 466, 85(1999)  
 正村, 生田 J. Computational Chem. 20, 1138(1999)  
 正村 THEOCHEM 492, 269(1999)  
 正村 THEOCHEM 498, 87(2000)  
 正村 Struct. Chem. 印刷中  
 正村 J. Computational Chem. 投稿中  
 正村 J. Computational Chem. 投稿中  
 正村 J. Phys. Org. Chem. 投稿中  
 正村 投稿予定  
 正村 分子構造総合討論会, 99年9月大阪  
 正村 2000計算化学討論会, 2000年6月東京  
 正村 分子構造総合討論会, 2000年9月東京, 発表予定

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

分	DF6 施
実	102,149
許	119,200

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・稗田豊彦

本プロジェクトでは、導電性高分子・電荷移動錯体・タンパク質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・振動スペクトルとの対応関係を研究している。平成 11 年度には、共役 $\pi$ 電子系を持つ分子系に関して、主に以下に示す 3 つの研究を行った。

### (1) トランス-2-ブテン, トランス-1,3,5-ヘキサトリエン, 1,3-ブタジエンにおける CC 結合まわりのねじれにともなうラマン強度増加のメカニズム

平成 10 年度に、1,3-ブタジエン, トランス-2-ブテン, トランス-1,3,5-ヘキサトリエンに関して、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い、CH 面外変角振動モードと末端  $\text{CH}_2$  面外変角振動モードのラマン強度がねじれ角の増加に対して大きく増えることを明らかにした。平成 11 年度には、得られた結果をより詳細に解析するために分子内対称座標を導入し、これらの振動モードのラマン強度増加のメカニズムを明らかにした。

振動計算は、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, 及び Gaussian98 を用いて B3LYP/6-31G\*レベルで行い、振動解析は B3LYP/6-31G\*レベルで計算された基準振動に関して行った。

振動解析は、分子内対称座標を定義し、各分子内対称座標の基準振動に対する寄与を表す量  $\partial S_m / \partial Q_n$  と、各分子内対称座標についての分極率微分  $\partial \alpha_{ij} / \partial S_m$  の値をねじれ角が  $0^\circ$  から  $30^\circ$  において計算することによって行った。トランス-1,3,5-ヘキサトリエンにおいて中央 C=C 結合まわりのねじれ角に対してラマン強度の増加がもっとも大きかった CH 面外変角振動モード (同位相,  $\theta = 0^\circ$  での波数が  $1064 \text{ cm}^{-1}$ ) を例として結果を以下に述べる。分子内対称座標の面外振動成分 (CH 面外変角振動やねじれ振動など) の CH 面外変角振動モードに対する寄与  $\partial S_m / \partial Q_n$  はいずれのねじれ角においても 0 ではない。しかしながら、ねじれ角が  $0^\circ$  ではトランス-1,3,5-ヘキサトリエンは  $C_{2h}$  対称を持ち、これらの分子内対称座標 ( $a_u$  対称) についての分極率微分  $\partial \alpha_{ij} / \partial S_m$  は 0 であり、それらの積である  $\partial \alpha_{ij} / \partial S_m \times \partial S_m / \partial Q_n$  も 0 になりラマン不活性となる。しかし、ねじれ角が  $0^\circ$  でなくなると  $C_2$  対称になり、CH 面外変角振動やねじれ振動の分子内対称座標 (a 対称) についての分極率微分  $\partial \alpha_{ij} / \partial S_m$  は 0 でなくなり、ラマン強度に寄与する。一方、CC 伸縮振動のような分子内対称座標の面内振動成分は、分子内対称座標についての分極率微分  $\partial \alpha_{ij} / \partial S_m$  は、いずれのねじれ角においても大きな値を持っている。しかし、ねじれ角が  $0^\circ$  では、CH 面外変角振動モードは  $a_u$  対称であり、これらの分子内対称座標 ( $a_g$  対称) の寄与はなく、 $\partial S_m / \partial Q_n$  は 0 であり、それらの積である  $\partial \alpha_{ij} / \partial S_m \times \partial S_m / \partial Q_n$  も 0 になりラマン強度に寄与しない。しかし、ねじれ角が  $0^\circ$  でなくなると CH 面外変角振動モードとこれらの分子内対称座標は同じ a 対称になり、各分子内対称座標の基準振動への寄与を表す量  $\partial S_m / \partial Q_n$  は 0

ではなくなり、 $\partial \alpha_{ij} / \partial S_m \times \partial S_m / \partial Q_n$  が比較的大きな値を持つようになる。以上2つのメカニズムでラマン強度の増加が生じることが分かった。なお、その他の分子の CH 面外変角振動モードや末端 CH<sub>2</sub> 面外変角振動モードに関しても同様のメカニズムであることが分かった。

## (2) 1,3-ブタジエンの第2安定回転異性体の構造と振動スペクトル

1,3-ブタジエンの第2安定回転異性体には平面 s-シス形と非平面ゴーシュ形が考えられる。1,3-ブタジエンの内部回転角とエネルギーの関係を計算し、さらに実測赤外スペクトルを平面 s-シス形と非平面ゴーシュ形の計算スペクトルと比較することにより、1,3-ブタジエンの第2安定回転異性体の構造を明らかにした。

計算は、Gaussian98 を用いて HF/6-31G\*レベル、B3LYP/6-31G\*レベル、MP2/6-31G\*レベル、MP2/6-31G(2d,p)レベル、MP2/6-31+G\*レベル、MP2/6-31+G(2d,p)レベルで行った。

内部回転角とエネルギーとの関係は、いずれの計算レベルにおいても、トランス体からのねじれ角が140° から150° のゴーシュ体でエネルギー極小となり、平面 s-シス形は1次の鞍点の構造になっていることが分かった。

実測赤外スペクトル (図 1a) で 727, 983 cm<sup>-1</sup> に観測されるバンドは、平面 s-シス形の計算赤外スペクトル (図 1c) では赤外強度を持たないが、非平面ゴーシュ形の計算赤外スペクトル (図 1b) では赤外強度を持つことが分かった。よって、1,3-ブタジエンの第2安定回転異性体は、非平面ゴーシュ形と考えられる。

## (3) ラジカルイオン二量体の構造と振動スペクトル

2つの電子を2つの共役分子で共有するターチオフエンのラジカルイオン二量体の構造と振動スペクトルを、Gaussian98 を用いて B3LYP/6-31G\*レベルなどで計算した。電荷移動錯体などで観測されている電子-分子振動相互作用と同様に、電子の分子間での移動を反映するモードが赤外活性になっている。このラジカルイオン二量体は導電性高分子ポリチオフエン中に生成したポーラロン (ラジカルイオン) の鎖間での相互作用のモデルと考えられるので、計算結果とドーピングされた高分子の実測スペクトルとの比較を今後行う。

### 発表実績

鳥居, 上野, 坂本, 田隅, *J. Phys. Chem. A*, **103**(28), 5557-5566 (1999).

黒田, 野村, 坂本, 田隅, 日本化学会第76春季年会, 1999年3月, 横浜.

坂本, 黒田, 田隅, 12th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy, August 1999, Tokyo.

中村, 坂本, 田隅, 分子構造総合討論会, 1999年9月, 大阪.

岡本, 渡邊, 坂本, 田隅, 分子構造総合討論会, 1999年9月, 大阪.

稗田, 坂本, 田隅, 鳥居, 分子構造総合討論会, 1999年9月, 大阪.

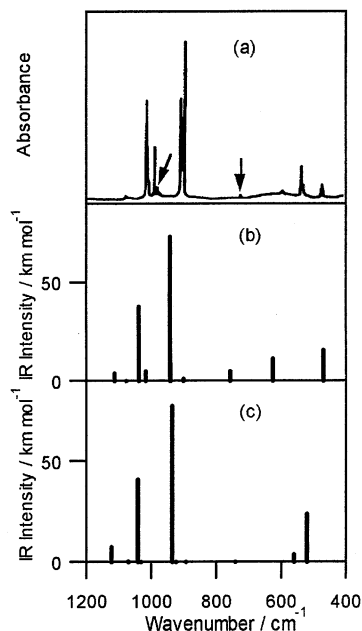


図 1 1,3-ブタジエンの実測赤外スペクトル(a)および非平面ゴーシュ形(b)、平面 s-シス形(c)の計算赤外スペクトル (MP2 / 6-31+G(2d,p)レベル)

分	DF8 施
実	14,118
許	35,600

反応中間体を含む化学反応に関する理論的研究

Theoretical Studies on the Chemical Reactions including Reactive intermediates

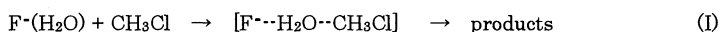
○田地川浩人（北大院工）、小笠原正明（北大・高教セ）・清水晃（北大院工）  
高田知哉（北大院工）

**[研究目的・内容]** 本プロジェクトでは、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により、諸現象の理論的解釈およびモデルの構築を得ることを目的としている。本年度の課題は、[A]  $S_N2$  反応チャンネルを支配している因子の解明、[B] 半導体中にトラップされた原子およびイオンの動的挙動、[C] van der Waals 錯体の光イオン化ダイナミクス、および[D] ポリシラン中のホールおよび過剰電子の存在状態の解明である。

**[研究方法]** 分子軌道計算に使用したプログラムは、GAUSSIAN98 および GAMESS である。また、反応ダイナミクスを取り扱うプログラムは自作した。

**[研究成果]** [A]  $S_N2$  反応チャンネルを支配している因子の解明

$F^-$ イオンによる気相  $S_N2$  反応、 $F^- + CH_3Cl \rightarrow FCH_3 + Cl^-$  は、基本的な有機化学反応であるがゆえに、 $S_N2$  反応のモデル系として、古くから多くの研究が行われている。理論面からの動力学的研究に関しては、RRKM 理論による統計的速度定数の計算、Hase らによる、特定モードを解析関数にフィットしたポテンシャル面上での古典的トラジェクトリー法による研究、また、最近の我々による、全自由度を考慮したダイレクト・ダイナミクス法による研究が行われており、その反応ダイナミクスに関する詳細な情報が蓄積されつつある。一方、この反応への溶媒の効果についての実験がいくつか行われるようになってきたが、そのメカニズムについてほとんどわかっていない。これは、古典的トラジェクトリー法による計算に必要なポテンシャル関数を、水分子を含んだ系として作るのが非常に困難であることに起因する。本研究では、反応のポテンシャル面を解析関数でフィッティングすることなしに、各時間ステップで非経験的分子軌道法によりエネルギーおよびその勾配を計算し、トラジェクトリーを時間発展させる方法 (Direct ab-initio dynamics 法) により、水 1 分子を含む  $S_N2$  反応



のダイナミクスを理論的に研究した。この反応には、いくつかの生成チャンネルが存在する（後述）が、本研究では、それらの反応チャンネルの分岐比衝突エネルギー依存性、およびチャンネルを支配している因子を解明した。

**[計算方法]** 計算は全て ab-initio HF レベルでのダイレクト・ダイナミクス計算により行った。まず、反応種  $F^-(H_2O)$  および  $CH_3Cl$  の構造を HF/3-21+G\*レベルで最適化し、C-F 間距離を 6.20-8.20Å の範囲で、および F-C-Cl 角を 70-180 度の範囲でランダムに発生させ、初期配置とした。次に、 $F^-(H_2O)$  および  $CH_3Cl$  の内部温度を 10K になるように、振動エネルギーを与え、2 体間の衝突エネルギーを 4.42 から 20kcal/mol まで変化させて、その後のダイナミクスを追尾した。

**[結果と考察]** 本ダイナミクス計算により、衝突エネルギーが 4.42kcal/mol の場合、反応(I)の生成チャンネルとして、3 体解離( $CH_3F + Cl^- + H_2O$ )、ハロゲンの水和 ( $Cl^{\cdots}H_2O + CH_3F$ )、および  $CH_3F$  の水和 ( $CH_3F \cdots H_2O + Cl^-$ )、の 3 つの反応チャンネルが開いていることが明らかになった。それぞれを、チャンネル I, II, および III とすると、低い衝突エネルギーでは、I と III が支配的であり、熱力学的にもっとも有利である  $Cl^-$  の水和チャンネル (II) は、マイナーな経路であった。これは、衝突前の  $F^-$  の位置に対する水分子の位置が、きわめて限定した配置の衝突でのみ、チャンネル II が開くためである。すなわち、衝突前の  $F^-(H_2O)$  の配向が反応ダイナミクスを支配するためである。反応チャンネルの分岐比、および、その衝突エネルギー依存性を解明した。

[B] 半導体中にトラップされた原子およびイオンの動的挙動

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、高出力の電界効果トランジスタへの応用が注目されている。ダイヤモンド中の格子欠陥は、炭素 2 p 軌道によって作られるダングリングボンドからなり、ダイヤモンドの電子的および光学的性質に大きな影響を及ぼす。ダイヤモンド格子中に挿入したプロトンは、ダングリングボンドを効率よく失活させる。そのためダイヤモンド格子中に存在するプロトンの動的挙動の解明は、機能性材料の開発と関連して重要な課題の一つとなっている。本研究では、全自由度を考慮したダイレクト MO ダイナミクス法により、ダイヤモンド格子中のプロトンの動的挙動、特にプロトンの拡散メカニズムについて理論的研究を行った。

【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  $C_{26}H_{32}$  クラスタを用い、半経験 MO (PM3) により構造および電子状態を求めた。その後、プロトンをクラスタの中に入れ、捕捉サイトを求めた。プロトンの捕捉サイトおよびプロトン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】 まずはじめに、クラスタモデルにプロトンを挿入し、安定なサイトを検討した。その結果、最も安定なサイトは、四面体位置 (T-サイト) であることが明らかとなった。次に、この最安定点に置かれたプロトンについて、温度 300, 400, 600 および 800K の各々一定の温度でのダイナミクス計算を行った。その結果、400K までは、プロトンの拡散は起こらず、T サイト周辺で振動しているのに対し、600K 以上では、拡散が始まることが明らかになった。600K の場合、T サイトから 8 面体サイト (H-サイト) を経由して、隣の T サイトへ移動する。これに対し、800K では、H サイトを経由した後、C-C 結合間の中間である BC サイトへ移動することが明らかになった。これらのことは、低温域 (600K) では、低電子密度間移動が優位であるのに対し、高温域 (800K) では、C-C 結合の中間に入るサイト (高電子密度サイト) へ移動することが優位になることを示している。

[出版業績]

- [1] 田地川 Chem. Phys. Lett., **1999**, 300, 577.
- [2] 田地川 J. Phys. B., **1999**, 32, 1451.
- [3] 田地川・五十嵐 Chem. Phys. Lett., **1999**, 303, 81.
- [4] 田地川 J. Phys. Chem. A. **1999**, 103, 2501.
- [5] 田地川 Chem. Phys. **1999**, 244, 263.
- [6] 田地川・清水 Bull. Chem. Soc. Jpn., **1999**, 72, 1491.
- [7] 田地川 Phys.Chem.Chem.Phys., **1999**, 1, 2675.
- [8] 山田・田地川 J. Photochem. Photobio. A, Chem. **1999**, 122, 145.
- [9] 田地川・井山・山田 Can. J. Chem. **1999**, 77, 1419
- [10] 田地川 J. Phys. Chem. A, **1999**, 103, 6873
- [11] 田地川 Phys. Chem. Chem. Phys. **1999**, 1, 4925.
- [12] 高柳・黒崎・田地川 Radiat. Phys. Chem., **1999**, 55, 365.
- [13] 清水・田地川 J. Phys. Chem. Solid, **1999**, 60, 1811.
- [14] Dixon・田地川 Molec. Phys., **1999**, 97, 195.
- [15] 五十嵐・田地川 Int.J.Mass Spectrom. **2000**, 181, 151.
- [16] 田地川 Phys.Chem.Chem.Phys., **2000**, 2, 839.
- [17] 田地川 J.Phys.Chem. A, **2000**, 104, 497.

[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, 1999年5月 (岡崎)
- 4) 清水・田地川, 化学反応討論会, 1999年、5月 (岡崎)
- 5) 田地川, 分子構造討論会, 1999年、9月 (豊中)
- 6) 清水・田地川, 分子構造討論会, 1999年、9月 (豊中) その他、数件。

## 強相関電子模型の動力的性質に関する数値的研究

分	DH9 施
実	216,620
許	214,800

## 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、須江信洋、高橋正弘、桑島寛直、山口司（千葉大・理）

### 1. 研究目的・内容

強く相互作用する多電子系の示す物性の理解という問題は、最近注目されている高温超伝導や重い電子系など観測される極めて多彩な現象に裏付けられた、分子科学あるいは物性物理学の基本問題である。そこでの中心的課題は、低エネルギー磁気あるいは電荷励起を記述する電子構造の理解およびそれに基づく電子輸送現象の解明である。この分野では、強相関効果を正しく取り扱う確立された解析的手法が存在しないため、大型計算機を用いた数値的手法による研究が極めて重要な役割をはたしてきている。本プロジェクトの目的は、こういった強相関電子系の電子状態を、量子化学的ないし計算物理学的方法、特に有限格子系の数値的厳密対角化の手法および密度行列繰り込み群の方法 (DMRG, density-matrix renormalization method) を用いて究明することである。

平成11年度は、特に以下の内容について研究を行った：(1)  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の電子状態、特に Na 欠損の効果の研究。(2)  $\beta$  相バナジウムブロンズの電荷整列と金属絶縁体転移。(3) セルフドーピング機構による金属絶縁体転移の研究。(4) 擬1次元有機導体 (TMTTF) $_2$ X を想定した1次元2量化ハバード模型の研究。なお1999年以降出版された、あるいは投稿中の、関係する我々の主な研究成果 [1]-[6] を、下記4にリストする。

### 2. 研究方法・計算方法

本研究では、次の計算方法を用いた：

(i) 数値的厳密対角化法：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的電子状態、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。

(ii) DMRG 法：S. R. White により提案された密度行列繰り込み群 (density-matrix renormalization group) の考えを用いた数値計算手法であり、種々の1次元量子系の研究に威力を発揮する。最近本グループでもプログラムの開発を進め、現在、有限系・無限系のアルゴリズム、周期境界条件を課した有限系のアルゴリズム、さらには有限温度のアルゴリズムが、幾つかの準1次元格子のハバード模型、 $t$ - $J$  模型に対し利用可能である。

### 3. 研究成果

平成11年度に行った上記1の研究のうち、ここでは特に、研究(3)、(4)について報告する。これらについては、現在詳しい内容を記述した論文を準備しているところである。研究(1)については、平成10年度に報告した以上の成果は特に得られていない。研究(2)については、今後の実験的研究の進展が期待されるので、それに応じて理論研究を進展させていきたいと考えている。

#### 3.1 セルフトーピング機構による金属絶縁体転移の研究

最近、バナジウムブロンズ  $\beta\text{-A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ) についての実験的研究が進展し、これらの系でも  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  と同様に、電荷の秩序化を伴う相転移が起こることが明らかになった。しかしながらこの相転移は、 $\alpha'$ 系とは異なり、金属絶縁体転移を伴っている。最近のNMRの実験では、 $\text{V}_2\text{O}_5$  フレームワークを作るサブシステム間の電荷の移動がこの系の相転移に本質的役割を果たしていることが示唆されている。また、奇土類化合物  $\text{Yb}_3\text{As}_4$  は、少数キャリアの重い電子系物質として知られているが、電荷の秩序化により1次元  $\text{Yb}^{3+}$  鎖が形成されることが明らかになっている。ここでも、1次元鎖への電荷の流れ込みが相転移に本質的役割を果たしている。本研究では、サブシステム間の電荷の流れ込み、すなわちセルフトーピングによって金属絶縁体転移が引き起こされる最も簡単な理論モデルを提案し、そのモデルの基底状態の相図を明らかにする [2, 5]。

考えるモデルは、右足 (R) と左足 (L) の1体のサイトポテンシャルに差がある、非対称梯子模型である。左足は、右足より  $\Delta$  だけ低い1体エネルギー準位を持つ。これにより、主システム (L) への副システム (R) からの電荷移動を可能とする。また、各サイトのハバード斥力相互作用を  $U$ 、梯子の足と横木のボンドのホッピングパラメータをそれぞれ  $t_{\parallel}$ 、 $t_{\perp}$  とする。フィリングは  $1/4$  である。

まずこの模型に平均場近似を適用して、基底状態の相図を得た (図1を見よ)。次の基底状態が可能である。(i)  $\Delta > U \gg t_{\parallel} > t_{\perp}$ : L がハーフフィリングの1次元鎖となる‘モットハバード (MH)’絶縁体領域。(ii)  $U > \Delta \gg t_{\parallel} > t_{\perp}$ : 最低エネルギーの非占有状態が R の性質を持つ‘電荷移動 (CT)’絶縁体領域。(iii)  $t_{\parallel} > t_{\perp} \gg \Delta, U$ : L がホールでドーピングされ電荷秩序が壊れたセルフトーピングによる金属状態。(iv)  $t_{\parallel} > t_{\perp}, U > 0$ : 各横木の結合軌道がハーフフィリングの有効的なハバード鎖となる絶縁体領域。またこの模型には、幾つか厳密に言える結果がある。まず、 $t_{\perp} = 0$  の場合、任意のフィリングでの1次元ハバード模型のベテ仮説による厳密解から、厳密な金属・絶縁体の相境界を評価することができる。その結果は、 $U$  が大きい領域を除き、平均場近似の結果と整合する。また  $U = \infty$  では、非常に小さな  $t_{\perp}$  ( $< 0.001t_{\parallel}$ ) があれば電荷ギャップが開くことが最近の数値的研究から分かっている。他方弱結合理論では、 $U \rightarrow 0$  の極限で相境界が  $t_{\parallel}^2 = t_{\perp}^2 + \Delta^2/4$  に位置していることが分かる。これは相互作用が無いバンドが4つの  $k$  点でフェルミ準位を横切り始める領域である。また、 $\Delta \rightarrow \infty, U \rightarrow \infty$  では、 $\Delta = U$  の線が絶縁体領域を MH 領域と CT 領域に分ける。

以上の幾つかの極限の場合以外では、種々のパラメータに対して電荷ギャップの大きさが DMRG 法により数値的に決定された。その結果、平均場近似での相図が基本的に正しいことを確認された。ただし  $\Delta$  が小さく  $U$  が大きい領域では平均場近似は SDW 相の安定性を過大評価する。この相図で興味深いのは、ある  $\Delta$  の値に対して、 $U$  ( $> 0$ ) を導入するとギャップが開くが、これは  $U$  の増加により閉じる場合があることである。直観的には、 $U$  の増加により電荷が L から R に押し出され L がセルフ



ドーブされたと理解できる。このギャップは、 $U$  を更に増加させれば閉じる。すなわちリエントラント型の相転移が（絶対零度の）パラメータ空間で起きている。

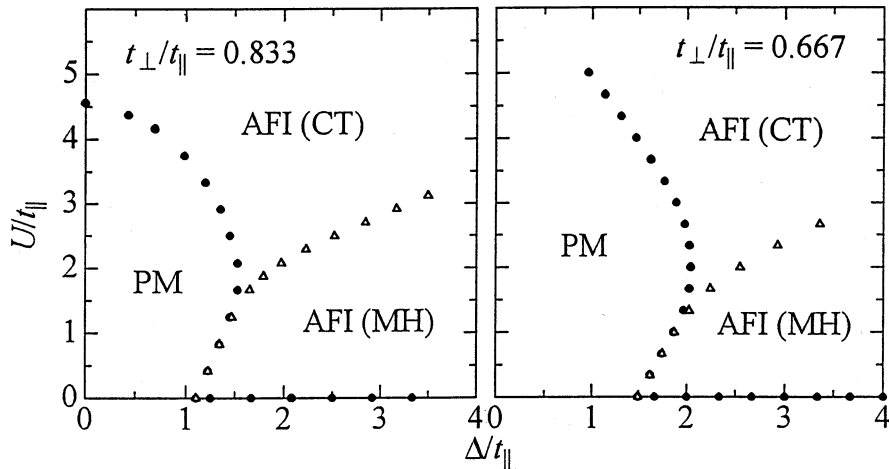


図 1. 非対称梯子模型の平均場近似での相図。

### 3. 2 擬 1 次元有機導体の金属絶縁体転移の研究

ベッチガード塩  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  や  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{PF}_6, \text{ClO}_4, \text{Br}, \text{etc.}$ ) は、低次元強相関電子系の代表的物質であり、SDW 相、CDW 相、常磁性金属相、超伝導相といった様々な電子相を持つことが知られている。この系を最も簡単にモデル化すれば、 $1/4$  フィリングの 2 量体化したハバード模型となる。この系の金属絶縁体転移には、弱い 2 次元性が本質的役割を果たしているという議論がある一方で、その電子状態は朝永ラッティンジャー (TL) 液体でよく記述されるという実験報告もある。また TL パラメータ  $K_\rho$  の大きさから、長距離クーロン斥力が大きい系であることが期待されている。

本研究では、DMRG の方法を用いてクォータフィリングの 2 量化ハバード模型の電荷ギャップの大きさを評価し、ハバード斥力  $U$  と 2 量化強度  $t_2/t_1$  の幅広いパラメータ空間に渡る精密な電荷ギャップの計算結果を与えた。またこれに対する最近接サイト間斥力  $V$  の効果を調べ、 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  と  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  に対し現実的な  $V$  の大きさを評価した [1, 3]。

図 2 に、電荷ギャップの計算結果の、 $(U/t_1, V/t_1)$  平面での等高線図を示す。光学実験の結果から電荷ギャップの大きさは、 $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  では 100 meV、 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  では 25 meV であることが知られているが、これを再現できるクーロン斥力  $V$  の大きさは、 $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  では 0.18 eV、 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  では 0.21 eV であることが分かった。この値は、これまで考えられていた値よりもかなり小さい。現実的な  $U$  の領域では、電荷ギャップの大きさが  $V$  に大変強く依存するので、非常に精密な電荷ギャップの評価が必要だったのである。

また、 $V$  の大きくなるとこの模型では CDW 秩序が期待されるが、この秩序の有無を、少数系の厳密対角化と平均場近似を組み合わせたいわゆるクラスター平均場近似の方法により調べた。これによ

り、これらの物質の電荷ギャップは、いわゆるモットギャップであり、CDW 秩序の結果生ずるギャップではあり得ないことが明らかとなった [6]。

本研究ではまた、この 2 量化ハバード模型を、有効模型としてのハーフフィリングのハバード模型にマッピングする場合の有効斥力  $U_{\text{eff}}$  の大きさの評価を行った。ここでは詳細は省略するが、同じ電荷ギャップを与える有効斥力の大きさは、現実的なパラメータ領域では、いわゆるダイマー模型のそれと大幅にずれてくることを明らかにした [1]。

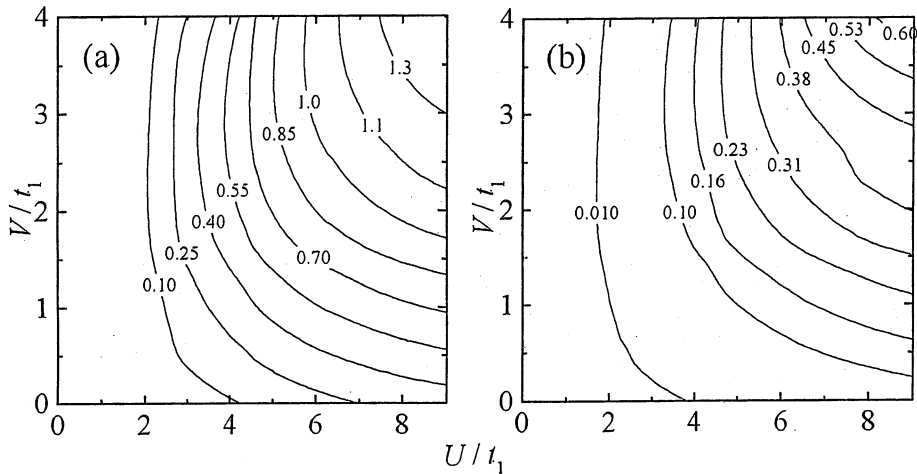


図 2. 1 次元 2 量化ハバード模型の電荷ギャップ  $\Delta_c/t_1$  の等高線表示。

(a)  $t_2/t_1 = 0.7$ , (b)  $t_2/t_1 = 0.9$ 。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- [1] 西本、高橋、太田: J. Phys. Soc. Jpn. **69**, No.6 (2000), in press.
- [2] 西本、太田: Physica B **281-282**, 646-647 (2000).
- [3] 西本、高橋、太田: Physica B **281-282**, 953-954 (2000).
- [4] 西本、山口、柴田、太田: J. Phys. Chem. Solids (2000), in press.
- [5] 西本、太田: J. Phys. Chem. Solids (2000), in press.
- [6] 柴田、西本、太田: J. Phys. Soc. Jpn., to be published.
- [7] 西本、高橋、太田: 日本物理学会 1999 年 9 月 (岩手大学)
- [8] 柴田、西本、太田: 日本物理学会 1999 年 9 月 (岩手大学)
- [9] 西本、太田: 科研費特定領域研究会報告書 2000 年 1 月 (仙台)
- [10] 太田: 日本物理学会 2000 年 3 月 (関西大学)
- [11] 柴田、西本、太田: 日本物理学会 2000 年 3 月 (関西大学)
- [12] 西本、太田: 日本物理学会 2000 年 3 月 (関西大学)
- [13] 山口、西本、柴田、太田: 日本物理学会 2000 年 3 月 (関西大学)

分	DI9	施
実	294,855	
許	320,000	

## 気相および液相における化学反応の理論的研究

### Theoretical Study of Chemical Reactions in Gas and Liquid Phase

○加藤 重樹、森田 明弘、桜井 英夫、中村 恒夫、大宮 和浩、山本 武志、山下 雄史、石田 豊和、吉田 紀生、井内 哲、早馬 昭太郎、米原 文博、石田 千城（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、HFCO分子の解離反応に対して、全自由度を考慮に入れた量子ダイナミクス計算を行った。また、 $N_2O$ 分子の前期解離反応については、昨年度に行った、golden ruleに基づく計算を更に発展させ、非摂動的な取り扱いを行うと共に、速度定数に対する回転の効果について調べた。更に、今後、ダイナミクス計算を予定している系として、NOClと $H_2CO$ に対して、ポテンシャル面の計算を行った。 $H_2CO$ に対しては、解離、異性化の両チャンネルを記述することができるポテンシャル関数の構築を行った。一方、溶液内の化学反応に対しては、これまでRISM-SCF法に基づいて研究を行ってきたが、新しい方法としてMOZ-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charge response kernelを用いた分子動力学法の開発を進めているが、水分子についての5点モデルを新たに開発し、水の赤外、ラマンスペクトルの計算を行い、従来の3点モデルとの比較をおこなった。更に、酵素反応の速度過程を記述することを最終的な目標としてQM/MM法の開発を行ってきたが、今年度はシクロデキトリンによるPCAAの解離反応に対して適用した。

#### 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、主として、HONDO、GAMESS、MOLPROを用いた。今年度は、MOZ-SCF法の開発を行ったが、MOZ方程式およびHNC関係式の計算はプログラムを自作し、それをHONDOに組み込んだ。また、QM/MM法についても自作のプログラムをHONDOをベースとして作成した。MP2法によるcharge response kernelの計算は、新たに作成したプログラムにより行った。分子動力学、モンテカルロ計算も自作のプログラムにより計算を行った。

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、基底関数の数が150,000,000となるため、新しくプログラムを作成し、計算を行った。また、 $N_2O$ 分子の反応では、DAF基底を採用し、時間に依存しないfilter diagonalization法およびチェビシェフ展開による波束の発展法を用いた。

#### 3. 研究成果

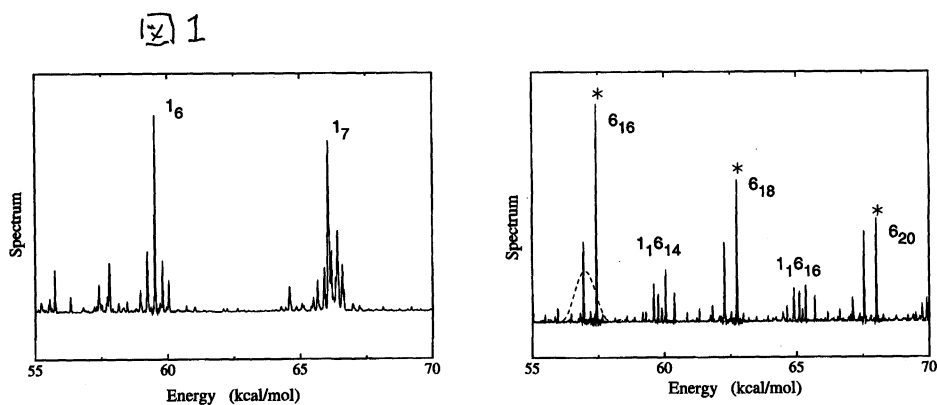
##### a) HFCO分子の解離反応の量子ダイナミクス

HFCO分子の解離反応  $HFCO \rightarrow HF + CO$  は  $H_2CO$  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、全ての振動自由度 (6 次元) を考慮に入れて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。このような理論計算を実行するためには、基底関数の数が膨大になるため、効率的な基底関数の作成法が重要となる。ここでは、ゼロ次のハミルトニアンを対角化することにより得られたPODVRを重心間距離を除く座標に対して用い、基底関数の数を  $1.5 \times 10^8$  とすることにより計算を実行可能とした。本研究では、初期状態として面外変角と CH 伸縮の高振動励起状態を考え、解離速度を比較することを目的としたが、従来の方法では、必要な計算量が調べたいエネルギー領域の数に比例して増加したため、解離速度の全エネルギー依存性を調べる事は困難である。そこで、フィルター演算子を時間発展演算子の半フーリエ変換の形に再定義し、一つの波束の時間発展から全エネルギー領域における解離速度の情報が得られるような方法を開発した。

まず、CH 面外振動と伸縮振動の高励起状態を生成するため source state を作り、それらを 3 ピコ秒 時間発展させて得られた自己相関関数のフーリエ変換によりパワースペクトルを求めた。CH 伸縮振動に対しては、図 1 に見られるように  $v = 6$  と 7 に対応する 2 つのピークの塊が得られた。また、面外変角振動に対しては、3 つの高いスペクトルの塊と 2 つの低いスペクトルの塊が得られた。これらのスペクトルは、3 次元の CH の振動運動を表すモデルハミルトニアンを作り、それを対角化することにより帰属を行った。実験により CH 面外振動のエネルギーが  $v = 16, 18, 20$  の準位に対して 54.7、62.7、68.0 kcal/mol と測定されているが、計算結果は 57.4、62.6、67.8 kcal/mol となり、実験結果を極めてよく再現している。

図 2 に今回の計算により得られた反応速度定数のエネルギー依存性を示した。明らかに、CH 面外振動に対する反応速度は、CH 伸縮に対するものより小さいことが分かる。特に、CH 面外振動のみが励起された 616、618、620 の状態の反応速度は同じエネルギーをもつ CH 伸縮振動の反応速度より 10 倍以上小さいことが分かる。また、CH 伸縮振動についての反応速度は反応の反応障壁以上のエネルギーでは、RRKM 理論によるものと良く一致している。これは、実験により知られている反応のモード依存性を再現する結果であると言える。CH 面外振動についての反応速度は、実験により測られており、 $v = 16, 18, 20$  に対して  $10^{5.7}, 10^{8.9}, 10^{9.8} \text{ s}^{-1}$  であるが、計算値は  $10^{7.9}, 10^{9.0}, 10^{9.8}$  であり、反応障壁よりかなりエネルギーが低い  $v = 16$  状態を除いて良く一致している。



## b) MOZ-SCF 法の開発

溶液内における溶質分子の電子状態を求める方法として、これまで溶媒を誘電連続体とみなす polarizable continuum model (PCM) や多原子分子液体に対する積分方程式理論に基づく RISM-SCF 法が開発され、溶液内過程に対して多くの理論的情報を与えてきた。しかし、PCM 法では溶質-溶媒間の水素結合などの局所的構造を記述することができず、結果が cavity を決めるパラメータに大きく依存することが知られている。また、RISM-SCF 法は溶媒の分子的側面を反映させることができるが、原子間の相互作用の角度依存性を平均化してしまうため誘電率に対して理想気体の値を与えるなどの問題点がある。ここでは、分子間の相互作用を rotational invariance により展開する分子 Ornstein-Zernike 積分方程式を用いて溶質分子のまわりの溶媒分子の分布を求め、それと溶質の電子状態を同時に決める MOZ-SCF 法の開発を行った。特に、溶質-溶媒間の短距離相互作用である交換および電荷移動相互作用を表すため溶媒分子の上にモデルポテンシャルを置き、それをエネルギー分割法による交換/電荷移動相互作用エネルギーを再現するように決めた。

今年度は、この新しい方法のパフォーマンスを調べるため、水中の水分子とフォルムアルデヒドの系について計算を行った。また、PCM および RISM-SCF 法による計算もを行い、MOZ-SCF 法により結果と比較を行った。結果は、(1) 水の 2 量体に対して決められたモデルポテンシャルが、フォルムアルデヒドなどの他の溶質分子との相互作用を記述する場合も有効であること、(2) 水分子の水に対する solvation free energy は下の表にあるように、4.2 kcal/mol と実測値に対して少し小さく見積もられた。これは、HNC 近似を用いたことによるものと考えられる。(3) フォルムアルデヒドの  $n\pi^*$  励起エネルギーに対する溶媒シフトは 1637  $\text{cm}^{-1}$  となり、他の計算や実験値と良く一致している。(3) 溶質に対する溶媒からのポテンシャルの強さは RISM-SCF > MOZ-SCF > PCM の順番になり、3つの方法の特徴が明らかになった。

図 2

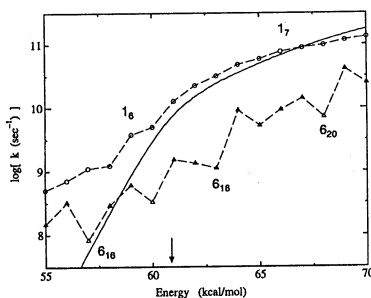


表 1

	MOZ-SCF		RISM-SCF	PCM <sup>b)</sup>
	TypeI	TypeII		
solvation free energy	4.48	4.24	5.13	1.39 (3.89)
reorganization energy	1.69	1.58	2.97	0.60 (0.61)
excess chemical potential	-6.17	-5.82	-8.10	-1.99 (-4.50)
solvent-solvent interaction energy	19.32	18.60	28.75	13.97 (17.94)
dipole moment <sup>c)</sup>	2.58	2.57	2.78	2.44 (2.44)

#### c) シクロデキストリンの触媒効果

シクロデキストリンはホスト-ゲスト化学で特異的な触媒作用を示す分子として注目を浴びてきた。ここでは、新たに開発したQM/MM法を用いて水溶液中でのシクロデキストリンのフェニルシアノアセテートアニオン (PCAA) の脱炭酸反応についてその機構を調べた。まず、気相中でのホスト-ゲスト系での脱炭酸反応について反応経路を求め、それに沿った構造の変化と電荷分布の変化を求めた。この際、PCAAに対してMO法を用い、シクロデキストリンに対してはMM法を用いた。結果、反応障壁の高さは19.3 kcal/molとなり、これはシクロデキストリンが存在しない場合より 1.5 kcal/mol 高くなっている。次に、気相における反応に対して決められた構造と電荷分布を用いて水溶液中での反応の自由エネルギー曲線を求めた。具体的には、930個の水分子を用いてモンテカルロ法により計算を行った。得られた反応障壁の高さは33.4 kcal/molとなり、ゼロ点エネルギー補正およびMP2法による電子相関の効果を考慮に入れると28.1 kcal/mol となり、実験値 (26.1 kcal/mol) とよく一致した。また、シクロデキストリンが存在しない水溶液中での脱炭酸反応の活性化エネルギーも求めたが計算値はゼロ点補正、電子相関を考慮に入れると32.4 kcal/mol となり、これも実験値 (31.3 kcal/mol) と良く一致した。以上の計算結果の解析により、シクロデキストリンの触媒効果は、反応進行に伴うシクロデキストリンの脱溶媒和であることが分かった。

#### 4. 発表、出版実績または予定

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

仲、佐藤、森田、平田、加藤 Theoret. Chem. Acc., 102, 165 (1999).

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. 110, 11987 (1999).

S. Yu. Grebenshikov, C. Beck, H. Flothman, R. Schinke, 加藤 J. Chem. Phys. 111, 619 (1999).

仲、森田、加藤 J. Chem. Phys. 111, 481 (1999)..

加藤 Theoret. Chem. Acc., 103, 219 (2000).

中村、加藤 J. Chem. Phys. 112, 1785 (2000).

山本、加藤 J. Chem. Phys. 112, 8006 (2000).

吉田、加藤 投稿中

石田、加藤 投稿中

分	DJ2 施
実	99,096
許	168,000

分子、固体および表面の電子状態の理論的研究

Theoretical Studies of Electronic  
Structures of Molecules, Solids  
and Surfaces

○里子允敏（日大文理）、久保康則（日大文理）、石田 浩（日大文理）

### 1. 研究目的・内容（9行）

密度汎関数法の第一原理計算により、種々の物質の電子状態が明らかにされてきた。しかし、多くの点において問題点がある。我々は、分子・クラスター、固体および固体表面について第一原理計算を実施し、各々における問題点を明らかにするとともに、その改良方法を探ることを目的とする。分子・クラスターについては、磁氣的、光学的、電氣的な一般的性質を系統的に探り、特に遷移金属クラスターの磁気状態について調べ、固体については固体金属のコンプトン散乱による固体内の運動量分布（MD）を計算し、固体表面についてはスラブ近似をこえた半無限系の電子状態を計算し、電気伝導、散乱問題、吸着子共鳴準位の幅などを議論し、密度汎関数法の妥当性を調べる。

### 2. 研究方法・計算方法（22行）

（1）遷移金属クラスターの磁性... 3d、4d遷移金属クラスターの磁性に関する計算報告はすでに多くある。しかしその物理・化学的な説明は必ずしも明らかでない。そこで、磁性の発生機構を調べるために、非制限非局在汎関数密度法により、全スピン角運動量のz成分 $M_s$ に対して種々のクラスターの結合エネルギーを求めた。

（2）遷移金属固体のコンプトンプロファイル計算... 3d-電子系にGWAを直接適用しコンプトン・プロファイル（ $J(p)$ ）を評価するのはかなり大がかりな計算が必要である。そこで、そのプロセスで必要となる誘電関数（ $E(q,w)$ ）のきちんとした計算を行い、それと直接結びつく物理量として動的構造因子（ $S(q,w)$ ）を求め、実験と比較する事で計算の有効性を吟味する。これらをp-電子の効果に伴うLiと3d-電子で特徴付けられるCrについて行った。

（3）半無限表面の電子状態計算方法... グリーン関数法の一つであるInglesfieldのエムベディング法を用いて半無限系を扱う。実際の計算は、ポテンシャルエネルギーがバルク結晶からずれる表面領域において一電子グリーン関数を扱う。それに続く半無限バルク下地の効果を、表面領域と下地領域との境界面上にはたらく複素擬ポテンシャル（エムベディングポテンシャル）として取り入れる。金属では遮蔽距離が短いため、最外2-3原子層を表面領域にとれば十分である。遷移金属や第2列元素を扱うため、表面領域のグリーン関数は、線形化補強平面波基底(LAPW)で展開する。

### 3. 研究成果（31行）

（1）3d、4d遷移金属クラスターの磁性... 3d、4d遷移金属の原子、分子、固体の原子あたりのスピン磁気モーメント $M_s$ を計算した。分子ですでに固体の磁気モーメントの様子に似ていることが分かる（クラスターサイズの大きさとともに、振動して、固体に近づくと）。遷移金属原子の電子配置（外殻全電子数を $N$ とする）は

$d^{n-1}s$ に近いが、 $M s$ 依存がある。 $M s$ の増とともに、more than half金属では  $d$ 電子数は減少、 $s$ 電子数は増加、less than half金属では必ずしも違う。3  $d$ 、4  $d$ 遷移金属分子と種々の3  $d$ 、4  $d$ 遷移金属原子の組み合わせた分子の結合エネルギーの  $M s$ 依存を計算した。一連の計算結果は、非磁性になる化合物が原子当たりの平均  $d$ 電子数が5個になるときである。これは、バンドの反結合側にスピンをそろえて占有されるよりも、バンドの結合軌道側にすべて占有されて安定化するためである。3  $d$ 遷移金属においてMn,Fe,Co,Ni金属は他の金属に比べバンド幅が小さいため、強磁性的になること、クラスターサイズが小さいほどバンド幅も小さいため、より強磁性的になることが理解できる。一方、4  $d$ 、5  $d$ 遷移金属固体は  $d$ バンド巾が大きく、非磁性である (Stonerの判定条件: Stonerの交換積分  $I$  とバンド幅  $W$  の比が大きいほど強磁性出現しやすい)。しかし、less than half金属では、 $s$ 電子のスクリーニング効果が異なるため、クラスターでのStoner条件を修正する必要があることを示している。

(2) 遷移金属固体のコンプトンプロファイル計算... Liについては従来の一電子近似の計算で得られていた報告とは異なり、 $S(q,w)$ の結果が実験結果を良く再現する。これは逆格子ベクトルにlocal-field-effect(LFE)を従来の計算がきちんと評価していなかったことに起因するものと思われる。Crに関しては、従来の計算と実験結果の比較の報告に較べ、 $E(0,w)$ ,  $S(0,w)$ のよりよい一致が見られた。Crの $N(E,p)$ は第一バンドとフェルミ面を形成するバンド、その上のバンドと  $d$ -電子の混成を反映して占有の度合いが変化し、それによって基底状態の  $d$ -電子の占有状態がフェルミエネルギーを境に再配分を行い、以前に見られたLDAでの $J(p)$ の実験との不一致が解消されることがわかった。

(3) 半無限表面の電子状態計算方法...平成12年度前半をかけて、研究方法で述べたエムベツディング法による半無限結晶表面の電子構造計算プログラムを作成した。ソースコードは、ベクトル化に留意しつつFortran90で記述したが、まだ並列化はされていない。LAPW基底の計算では、球面波部分の計算のベクトル化率が低く、全体として以前開発した平面波基底のコードに比べまだ計算効率が低い。平成12年度後半は、このコードを用いたテスト計算を行った。これまで計算した系は清浄Ag(001)、Ag (111)、Ag(110)、Cu(001)、Cu(110)、Al(001)、Al(111)、Pd(001)、Pd(111)、Rh(001)、Rh(111)結晶表面である。これらの系で、 $k$ -点数やLAPW基底のカットオフエネルギーに関する電子状態の収束を調べた。また、表面準位や仕事関数をこれまでの計算・実験と比較した。Ag(001)については、表面垂直方向に静電場を加えたときの電子状態を計算して、開発した計算コードが、表面の外場に対する線形・非線型応答を精度よく計算できることを確かめた。

#### 4. 発表・出版実績又は予定

久保：日本物理学会 1999年（秋）岩手大学&2000年（春）関西大学

H. Ishida : Surface-embedded Green function method: A new formulation using the linearized-augmented-plane-wave basis set, 投稿準備中.

H. Ishida : Phys. Rev. B60, 4532-4534 (1999).

里子：分子科学研研究会「遷移金属元素を含む超微粒子の化学と物理」3月8日



分	DJ7 施
実	121,850
許	119,600

## 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・水野 敏也（静岡大工）・相原 惇一・往住 貴頭・藤根 健司（静岡大理）

#### 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、(a) 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、(b) PAH 陽イオンを触媒とする水素分子生成反応について報告する。

(a). 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。われわれは、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が、この方法では内挿点において二次微分を評価する必要がある。最近、われわれは、その欠点を改善し、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 内挿法を併用する方法 (IMLS/Shepard) を提案した。本研究では、 $O(^1D) + H_2$  系において、Shepard 法と IMLS/Shepard 法の比較を行った。なお、0 次の IMLS 法が Shepard 法である。

(b). 高真空・極低温の星間空間では、2つの水素原子が出会っても容易に水素分子は生成せず、宇宙における水素分子の生成過程はまだ十分に解明されてはいない。我々は以前から、宇宙に広く分布する多環式芳香族炭化水素 (PAH) が触媒となって、水素原子から水素分子が生成する反応の機構を検討している。宇宙の PAH には、恒星からの紫外線照射を受けて、陽イオンラジカルになったものも含まれる。

これまでに取り扱った触媒分子は PAH 中性分子とベンゼン陽イオンである。中性分子の場合には活性化エネルギーが必要であり、極低温の宇宙では進行しにくいことがわかった。ベンゼン陽イオンが触媒となる場合は、ささやかな遷移状態が認められたが、零点エネルギー (ZPE) の補正により消滅したので、この種の反応が水素分子生成に関わっている可能性が考えられる。そこで今回は、最も簡単な PAH 分子であるナフタレンを触媒として選び、それを介した水素分子生成反応の可能性を、密度汎関数法を用いた計算により検討した。

#### 2. 研究方法・計算方法

(a). ポテンシャル面を表すのに Shepard 法および IMLS/Shepard 法を用いた。Shepard 法においては、ポテンシャルのサンプルを行う点 (内挿点) における 2 次微分を用いる。一方、IMLS/Shepard 法では、内挿点のエネルギーのみを用い、IMLS 法による内挿により、内挿点における 1 次、2 次微分を見積もり、それを Shepard 内挿法に用いる。したがって、量子化学計算と結合した場合、Shepard 法では、2 次微分までを量子化学計算で計算しなくてはならないのに

対し、IMLS/Shepard 法では、エネルギーのみを計算すればよいという大きな利点がある。

重み関数であり、求めたい点が内挿点に近いほど重みが大きくなるようにとる。重み  $w_i$  は

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

で表した。 $\mathbf{Z}$ として核間距離の逆数を取り、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。

$O(^1D) + H_2$  系に対する Ho ら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。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。

ポテンシャル面をある程度改善するたびに、古典トラジェクトリ計算を行い、断面積、生成物の振動・回転分布を調べた。動力学的量を評価するための計算のトラジェクトリ数は 1,000 とし、衝突エネルギーは 5kcal/mol とした。プログラムは自作した。

(b). ナフタレン陽イオンラジカルを介する水素分子生成反応について、密度汎関数法と ab initio 法の hybrid 法である B3LYP を用いた。B3LYP/3-21G および B3LYP/6-31G\*\* レベルの計算を行い、反応経路の解析を行った。また、ナフタレンより大きなアントラセン、フェナントレン、ピレンの陽イオンラジカルを介する反応については、B3LYP/3-21G を用いて反応中間体のエネルギーを推定した。これらの分子軌道計算には IBM ワークステーション SP2 および Gaussian 94/98 のプログラムを用いた。

### 3. 研究成果

(a). 図 1 にポテンシャルの改善による反応断面積の変化を示す。IMLS/Shepard 法、Shepard 法ともに、初期の内挿点 ( $n_{ini}$ ) が 24 点の場合と 116 点の場合を調べた。初期の点は主に、中間体である  $H_2O$  分子を形成する領域の近くからサンプルをした。図中の点線は、解析ポテンシャルから得られた断面積の  $\pm 1\sigma$  の誤差の範囲である。内挿点のサンプリングは内挿ポテンシャル上

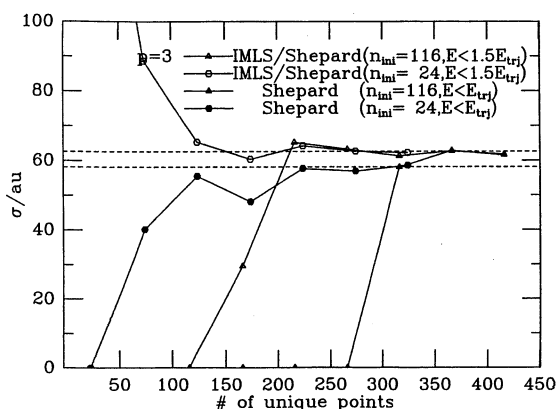


図 1 内挿点の増加に伴う反応断面積の変化

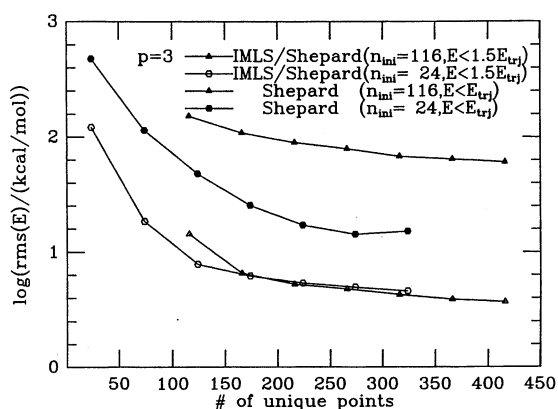


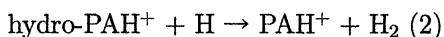
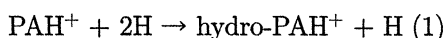
図 2 内挿点の増加に伴う最小二乗誤差の変化

であるエネルギー以下を与える点をランダムにサンプルした。Shepard 法では、衝突エネルギー以下、IMLS/Shepard 法では衝突エネルギーの 1.5 倍以下の点をサンプルした。横軸にはポテンシャル面からサンプルした点の数をとった。系に含まれる 2 個の水素原子に区別がないことから、ポテンシャル面の記述にはサンプル点の 2 倍の点を用いられている。

図 1 から IMLS/Shepard 法も Shepard 法も  $1\sigma$  の誤差の反応断面積を得るのに 250-300 点を要することがわかる。Shepard 法がポテンシャル面の 2 次微分までの情報を用いているのに対し、IMLS/Shepard がポテンシャル面の微分情報を全く用いていないことを考えると、IMLS/Shepard 法が優れていることがわかる。

図 2 にポテンシャルの改善によるエネルギーの最小二乗誤差の変化の様子を示す。参照解析ポテンシャル面上で  $\text{H}_2 + \text{O}(^1D)$  のエネルギーよりも低い領域からとっている。驚くべきことに微分情報を使わない IMLS/Shepard 法の方が誤差が小さいことがわかる。エネルギーの微分についての最小二乗誤差の結果も同様な結果となった。これは、Shepard 法が内挿点での局所的な情報を重視しがちなのに対し、IMLS/Shepard 法では IMLS 法により、近くの内挿点の情報が利用されるためにもう少し大局的な内挿になっているためであると考えている。

(b). 我々が想定する PAH 陽イオン ( $\text{PAH}^+$ ) を触媒とする水素分子生成反応は、下記のような 1 つの反応中間体を経る 2 段階の反応である。B3LYP/6-31G\*\* 計算では、この反応の反応熱は 105.3 kcal/mol (実験値は 104.2 kcal/mol) である。B3LYP/3-21G 計算で 104.0 kcal/mol であった。



$\text{PAH}^+$  がナフタレン陽イオンである場合、ナフタレン骨格の 1 位または 2 位の炭素に水素原子が付加し、それが反応中間体 (ナフタレニウムイオン) となる。反応 (1) の経路を探索したところ、どちらの炭素に付加するにしても遷移状態は存在せず、1 位への付加は 70.1 kcal/mol 程度の、また 2 位への付加は 66.9 kcal/mol 程度の発熱反応であった。2 位よりも 1 位に付加が起こる方が 3.2 kcal/mol 程度より安定となる。これは、ナフタレンの求電子置換反応が 1 位の炭素で優先的に起こることと関係している。この結果から水素原子は星間空間において、容易にナフタレン陽イオンに付加すると考えられる。

反応 (1) は、反応 (2) で生成したナフタレニウムイオン ( $\text{hydro-PAH}^+$ ) の 1 位または 2 位の  $\text{CH}_2$  基の一方の水素原子にもうひとつの水素原子が近づき、両者が水素分子を形成して脱離する反応である。まず、 $\text{hydro-PAH}^+$  の  $\text{CH}_2$  基に水素原子が近づくことにより、エネルギー極小が生じた。このときの安定化エネルギーは 1 位、2 位付加体のいずれでも 0.6 kcal/mol 程度であった。水素原子がさらに  $\text{CH}_2$  基に近づくと遷移状態が現れ、その活性化エネルギーは 1 位付加体では 1.1 kcal/mol、2 位付加体では 1.0 kcal/mol であった。その後、遷移状態から水素分子が脱離し、触媒は元のナフタレン陽イオンに戻って反応が完結する。

以上の計算結果に ZPE の補正をすると、反応全体のエネルギー変化は図 3,4 のようになる。反応 (1) は、1 位、2 位への付加に際して、それぞれ 63.0 kcal/mol、60.0 kcal/mol 程度の発熱反応となる。反応 (2) は、1 位、2 位付加体の両方で、ZPE の補正により活性化エネルギーは 1 位付加体では 0.3 kcal/mol、2 位付加体では 0.2 kcal/mol のようにほぼ消滅した。したがっ

て、ナフタレン陽イオンを触媒とした場合、その反応位置によらず、ほとんど活性化エネルギーなしに水素原子から水素分子が生成すると考えられる。これらの結果より、ナフタレンよりも大きな PAH 陽イオンでも、ベンゼン陽イオンやナフタレン陽イオンの場合と同様の水素分子生成メカニズムが期待できる。

ベンゼン、ナフタレンの中性分子を用いた場合、反応 (1) の活性化エネルギーは B3LYP/3-21G レベルで 3.2 kcal/mol (ベンゼン)、2.1 kcal/mol (ナフタレンの 1 位)、2.7 kcal/mol (ナフタレンの 2 位) となり、極低温 (10 K 前後) の宇宙では反応は進行しないと考えられる。

宇宙空間に PAH 陽イオンが存在すること、また、宇宙が極低温であることを考慮すると、ほとんど活性化エネルギーを必要としないベンゼンやナフタレンの陽イオンを介する反応は、宇宙における有力な水素分子生成機構の候補となる。

ナフタレン分子よりも大きなアントラセン、フェナントレン、ピレンの陽イオンを触媒としても、反応 (1) の反応熱はナフタレン陽イオンを用いた場合と同程度 (48 ~ 64 kcal/mol) であり、ナフタレン陽イオンの場合と同様に、反応 (1)、(2) において活性化エネルギーを必要としない可能性が大きい。

その他、ヘテロ単環生体分子の安定性をトポロジカル電荷安定性則から議論した。

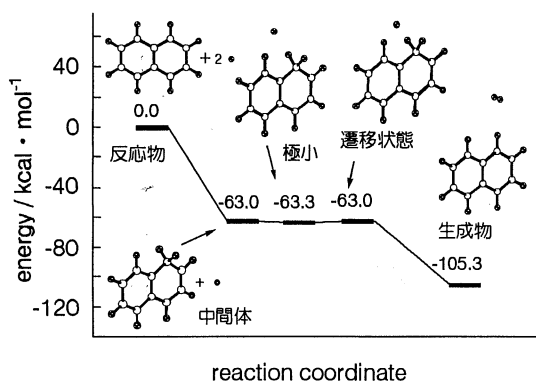


図3. ナフタレン陽イオンの1位を介する水素分子生成反応 (B3LYP/6-31G\*\*, ZPE 補正)

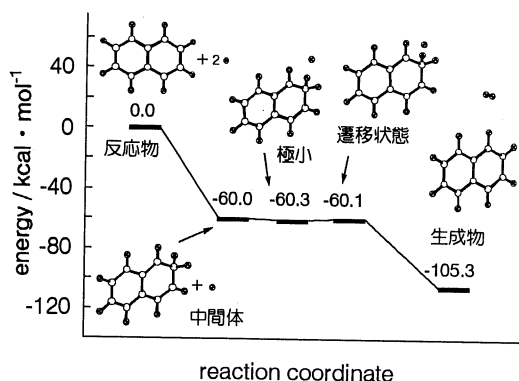


図4. ナフタレン陽イオンの2位を介する水素分子生成反応 (B3LYP/6-31G\*\*, ZPE 補正)

#### 4. 発表・出版実績または予定

石田・Schatz Chem. Phys. Lett, 314(3-4), 369-375(1999).

相原、石田 Bull. Chem. Soc. Jpn. 72(5), 937-941(1999).

相原、桜井 Int. J. Quantum Chem. 74(6), 753-760(1999).

石田・Schatz 第3回理論化学討論会 (P14) 京都 1999.6.16

石田・Schatz 1999年分子構造総合討論会 (2C01) 大阪 1999.9.28

往住、萩原、寺田、石田、相原、第22回情報化学討論会 (J16) 米沢 1999.11.11

往住、萩原、寺田、石田、相原、1999年星間物質ワークショップ、三鷹 1999.12.4

小森谷・川合・相原 日本化学会第78春期年会、船橋 1999.3

相原、石田 Bull. Chem. Soc. Jpn. in press.

分	DQI	施
実	156,619	
許	160,000	

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

(都立大大学院理学研究科) ○橋本 健朗、奥田 玲、竹内和子、大極光太

1 研究目的

溶媒和金属・分子クラスターについて、その構造、電子状態、反応性を分子軌道計算により研究している。本年度も引き続き溶媒和の微視的・分子論的モデルを得ることを目的として研究を行った。

2 研究内容

(1) [(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>クラスター負イオンとCH<sub>3</sub>Iの反応機構

[背景・目的] 電子移動を伴うハロゲン化アルキルのハロゲン置換反応が、生成物と脱離するハロゲン原子の電子親和力が近い場合に、通常のSN2機構で進行するかはわかっていない。最近東大永田グループは、このような反応系としてCH<sub>3</sub>I+[CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>→CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>+I<sup>-</sup> (EA(CH<sub>3</sub>CO)=3.07 eV, EA(I)=3.06 eV)を取りあげ分光学的実験とab initio MO計算により生成物がCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>とI<sup>-</sup>で余剰電子を共有する構造・電子状態をとることを示した。以前に我々は反応物を[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>でモデル化した場合のポテンシャル面を報告したが、反応中に大きく変化する自由度が多く遷移構造を見出すことができていなかった。また実験ではCO<sub>2</sub>クラスター負イオンのサイズ(n)を選別できていないため、得られた生成物が同数のCO<sub>2</sub>を含む反応物から得られているかは不明で状況は混沌としている。そこでまずSN2型の反応が可能かどうか焦点を絞り、その遷移構造とエネルギー関係をもとめn=1,2を比較して溶媒としてのCO<sub>2</sub>の効果は何かを解析した。

[方法] 基底関数として軽い原子には6-31+G(d)をIにはHay-WadtのECPとバレンス軌道にTZ(d)に展開したものをを用い、HF法及びMP2法で反応物、中間体、遷移状態、生成物の構造を求め、エネルギー関係を解析した。プログラムはGaussian94を使用した。

[結果と考察] (1) n=1: まずCO<sub>2</sub>は単量体には電子が付着しないが、あえてCH<sub>3</sub>Iとの錯体などを求め、Fig.1に示したダイアグラムを得た。曲がったCO<sub>2</sub>負イオンがOを向けてCH<sub>3</sub>に近付き約9 kcal/mol安定化する。また中間体から約5 kcal/molの障壁をもつSN2型の遷移構造がある。遷移構造ではC-C距離は2.536Å、C-I距離は2.349Åで後者は単体のCH<sub>3</sub>Iより約0.22Å伸びている。電荷的にはCO<sub>2</sub>に-0.88の余剰電子が分布している。また生成物はCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>とI<sup>-</sup>が余剰電子を共有し、垂直脱離エネルギーの計算値は実験値とわずか0.02 eVのずれだった。(2) n=2: 計算で得たエネルギーダイアグラムをFig.2に示した。CO<sub>2</sub>二量体負イオンはD<sub>2d</sub>対称構造が最も安定で電子親和力からも電子付着可能である。二量体負イオンがCH<sub>3</sub>側から近付くと約9 kcal/mol安定化した中間体が形成される。またSN2型の遷移構造が存在し、そのエネルギーは[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>+CH<sub>3</sub>Iと同程度だがCO<sub>2</sub>二量体負イオンの生成エネルギーで充分障壁を超えられる。遷移構造で新しくできるC-C距離は2.469 Å、C-I距離は2.480 Åと計算され構造的にはn=1より生成物側によっている。また[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>内のC-C距離は3.255 ÅでD<sub>2d</sub>対称の[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>内の値1.854Åよりずっと長く、事実上CO<sub>2</sub>二量体は壊れている。電荷的にもCH<sub>3</sub>に近いCO<sub>2</sub>が-0.81、遠いCO<sub>2</sub>が-0.02の負電荷を持っていることから余剰電子はCH<sub>3</sub>に近いCO<sub>2</sub>に局在化しているかつその大きさはn=1の場合よりやや少ない。すなわちわずかではあるがn=1の場合よりCH<sub>3</sub>I側へ電荷が移っている。生成物はn=1と同様CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>とI<sup>-</sup>が余剰電子を共有し、垂直脱離エネルギーは実験値と0.02 eVのずれで一致した。(3)以上からn=1,2

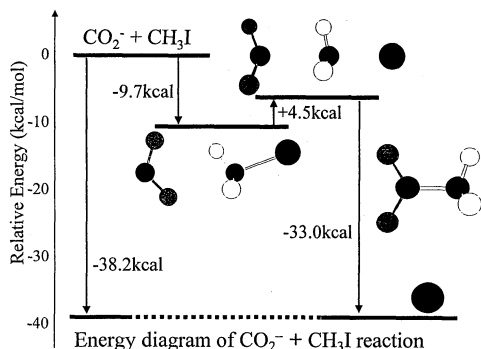


Fig.1. (Energies are at MP2 level.)

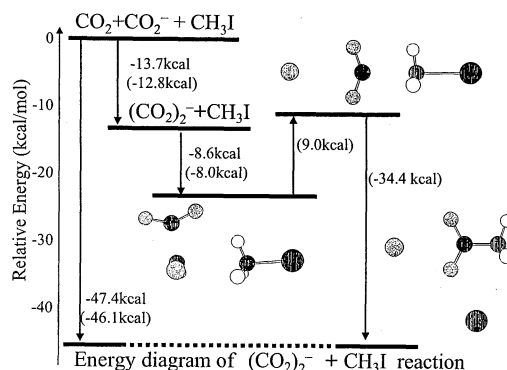


Fig.2. (Energies are at MP2 level and values in parentheses are at MP2/HF level.)

ともSN2型の反応機構が可能である。CO<sub>2</sub>がクラスターになることは反応物として余剰電子を保持するため、またCO<sub>2</sub>クラスター負イオンの生成熱でSN2の反応障壁を超えるために重要だが、反応で重要な役割をしているのはむしろCO<sub>2</sub>単量体負イオンであって、第二のCO<sub>2</sub>は遷移状態ではスペクテーター的である。一方、遷移状態以降IRCを追跡すると、C-Iの解離が進み、C-I距離が長いところでC-C-I角度に対するポテンシャル面は平滑になっていることが分かった。このことはn=2程度ではCH<sub>3</sub>の反転・C-Iの解離とC-C-Iの曲がり同時的でなく、C-C-Iが曲がって生成物に至るにはさらにCO<sub>2</sub>が必要なことを示唆しており、現在検討を進めている。

## (2) 水和Li原子 (Li(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n≥4)の振動スペクトルの系統的研究

[背景・目的] アルカリ金属原子の水和クラスターのイオン化ポテンシャル(IP)の特異なサイズ依存性、金属種非依存性の発見以来、クラスター構造と電子状態の研究が盛んに行われてきた。我々はLi(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>でn≥4で水和Li<sup>+</sup>と水和電子の2中心電子構造になることを見出し、局在化した電子の水和状態が水クラスター負イオンと非常に類似していることを指摘した。また鶴沢らがこれに電子-水素結合と名付け新しい結合様式として注目されている。しかしながら、水和により局在化した電子を持つ構造を実験で捕らえたという証拠はまだない。加えてNaやCsのサイズ依存性はn≥4で実験的にLiと同じだが、計算では2中心構造以外にもIPをよく再現する異性体にエネルギーが近いものがあり、計算のエネルギー関係のみに頼って実験で捕まえている構造を議論できる状況にない。そこで本研究では水和構造と振動スペクトルの関係を特徴的異性体毎に整理し、IR-Dip分光法などの異性体を選別できる振動分光で構造を同定するための指針を出すことを目的としている。現在まで水和Na、Liの中性・正負イオンの比較を系統的に行っているが、ここでは最も重要な2中心構造のうちLi(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>について述べる。

[方法] Gaussian94を用い、MP2/6-31++G(d,p)法により分子構造を最適化し振動解析を行った。

[結果と考察] Fig.3に計算によるLi(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(n=4, 6, 8)の振動

スペクトルと振動モード及びSOMOの様子を示した。Liから離れた局在化した電子雲に向いているOH結合の非対称な伸縮振動により非常に強度の強いバンドが現れる。これらは水和数の増加とともに低振動数側にシフトし、n=4と8では約330 cm<sup>-1</sup>も異なる。シフトの大きさは通常の水素結合同様OH結合長さの伸びとよい相関がある。IPはn=4-6で一定なので古典的な見方をすれば不對電子の分布の中心はLi+からこのサイズでおおよそ同じ距離にあるが、電子の局在化そのものはこのnの大きさでさらに進行していることを示していると考えられる。またこれらは水和電子によるバンドなので、第2水和層の形成が進んで中性と正イオンの構造が類似しているとしてもイオンではこの振動数領域に強いバンドはない。従って、光イオン化前後でこの領域の振動スペクトルを比較すれば中性で2中心状態が形成されているかが分ると期待され、実験研究が待たれる。

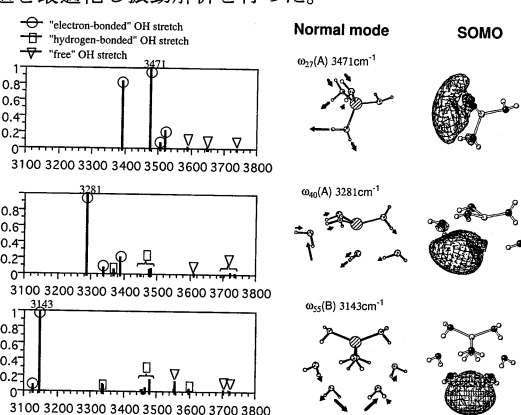


Fig.3. IR spectra of the most stable Li(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 4, 6, 8). Normal mode for the most intense band is also given. Shown in right are SOMO for each structure.

## (3) 水和Na原子負イオンの光電子スペクトルの解析のまとめと振動スペクトルの予測

アルカリ金属原子の溶解過程を分子論的に研究する目的でIPの測定に加えて、負イオンの光電子スペクトルの測定が神戸大・富宅グループにより進められてきた。[M(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>、[M(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup> (M=Li and Na)の一連の実験結果で[Na(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>だけが他に異なり、第一・第二バンドがその間隔をほぼ一定に保ったままnの増加とともに高いエネルギーシフトすることが分かっている。我々は、この原因がNa原子負イオンの水和構造が水クラスターが水をNaに向けた構造で、負イオンの安定構造では同じnの中性状態でも水和エネルギーを稼げず、電子状態として原子の性質を強く残した状態への光電子遷移になっていることになることを示した。これを実験的に確認するには水和Na原子負イオンの振動スペクトルの測定が効果的と考え、そのIRスペクトルを拡張基底関数を用いたMP2法で予測した。その結果、サイクリックな水クラスターが結合するn=3,4では水同士の水素結合に含まれるOHの伸縮バンドは水単量体より大きく低振動数シフトするのに対し、Naに向いているOHの振動バンドは通常の水素結合OHよりも強度が強くなるという特徴があり、振動数はFreeの水のν<sub>3</sub>から大きくはシフトしないのでいわゆるwindow領域があらわれることを見出した。

## (4) アンモニアで溶媒和したNa原子・クラスターの負イオンの電子状態の解析と光電子スペクトルの帰属

[背景・目的] (3)の課題とも関連し、Na(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>、Li(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>、Li(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>、Na<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>、Na<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>の負イオン光電子スペクトルの解析を進めてきた。これらでは溶媒分子がアルカリ金属にNやOに向けて結合し最大限Na-

N、Li-N、Li-O結合を持つ構造が各 $n$ の最安定溶媒和構造であり、その構造での垂直電子脱離エネルギーが実験をよく再現すること、終状態では金属の価電子が溶媒側に広がった電子状態になっていることなどを示してきた。しかし例えば $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^-$ では四面体構造ではNaの周囲の電子構造は古典的なオクテット則に反しており、なぜ4つの $\text{NH}_3$ がNa負イオンに結合できるかなどは説明出来ていなかった。そこで負イオンの電子構造の詳細な検討を目的に研究を進めた。

[方法] 価電子の動径分布関数を計算するプログラムを作成し、Na原子負イオン、Na二量体負イオンの最高被占軌道の電子に適用した。構造はこれまでに計算していたものを使い、拡張基底関数を用いたHF計算のMOについて解析した。

[結果と考察] Fig.4に $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]^-$  ( $n=1-4$ )の最安定構造( $n$ 本のNa-N結合を持つ)のHOMOの電子の動径分布関数を示した。比較のためNa原子の結果も示してある。 $n$ の増加とともにピーク位置はNaから離れていく。実際 $n \geq 2$ でピーク位置は最長のNa-H距離よりも長く、従って価電子はNa-NH3間ではなく価電子を放した $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]^+$ の外側に分布している。電子密度の位置依存性を解析したところ1:1では $\text{NH}_3$ の反対側に価電子が分布し分極が起こっているが、 $n \geq 2$ ではHの外側の価電子密度はほとんど位置によらず低密度で非局在化していることが分かった。すなわち $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]^+$ を核として分散した価電子が分布した1中心のイオン対構造となっており $\text{Na}^+$ を $\text{NH}_3$ が取り囲んでいるので4つ配位できる。

Fig.5は同様に $[\text{Na}_2(\text{NH}_3)_n]^-$  ( $n=1-4$ )の解析を行った結果だが、Na-Na軸を $z$ 軸にとり二つのNaの中点を原点においている。 $\text{NH}_3$ はもっぱら片方のNaに結合し $+z$ 方向に位置している。溶媒和されたNaの $z$ は $3.24(n=1)$ - $3.56(n=3)$  Bohrである。 $[\text{Na}_2(\text{NH}_3)]^-$ では原子負イオン同様 $\text{NH}_3$ の存在しない方向に分布が大きくなるが、 $n \geq 2$ ではNa-Naの間には余剰電子はほとんど分布せず、変わって $\text{NH}_3$ の外側、Naの存在しない方向に分布する。したがって光電子は $\text{Na}_2$ からではなく $\text{NH}_3$ 周囲から脱離していて溶媒和と電子の光脱離を観測していると考えられる。

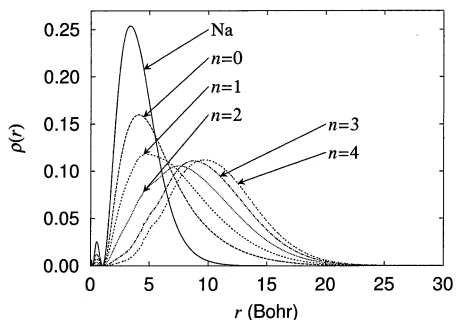


Fig.4. Radial distribution functions of valence electrons of  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]^-$  ( $n=0-4$ ).

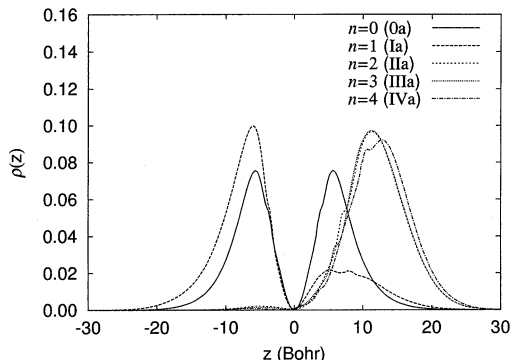


Fig.5. Excess electron distribution of  $[\text{Na}_2(\text{NH}_3)_n]^-$  ( $n=0-4$ ) as function of  $z$ .

(5)  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{M}(\text{NH}_3)_n$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{Li}, n=1-8$ )の $^2p \leftarrow ^2s$ 型遷移のエネルギー (吸収スペクトル) の $n$ 依存性

中性のアルカリ金属原子の溶解過程を実験で直接調べるため、 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ の吸収スペクトルの測定がMax-Born研究所のSchulzらにより始まった。前述したように $\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$ クラスターでは $n \geq 4$ でエネルギーの近接した異性体が多数存在するので、 $^2p \leftarrow ^2s$ 型遷移の遷移エネルギーのサイズ、構造、溶媒依存性を整理すること、それらの依存性の原因を解析することは重要である。我々のもつクラスター構造の研究を活かし、CIS法による励起エネルギーの研究を開始した。 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ では、Na、Liともに見つかっている2中心電子状態のinterior構造では、 $n \geq 4$ で励起エネルギーが金属にほとんど依らなくなる。一方、surface構造はinterior構造の励起エネルギーより少し高い。実験との一致は現在のレベルではsurface構造の方がややよい。 $\text{M}(\text{NH}_3)_n$ は $n \geq 4$ ではinterior構造をとるものの電子状態は1中心Rydberg型である。それでも励起エネルギーは $n \geq 4$ で金属に依存しなくなることを実験に先駆けて予言した。 $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ の励起エネルギーの計算値は実験と最大0.3 eV程度のずれだが、 $n$ に対してプロットするとほぼ実験と計算はほぼ平行になっている。

(6)  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})$  1:1 錯体の吸収スペクトルの精密解析

$\text{Li}-\text{水}$ クラスターの吸収スペクトルは現在まで1:1錯体でのみ測定されているが、神戸大・富宅グループにより極最近観測された結果では、それまで報告されている $\text{NaH}_2\text{O}$ のスペクトルに比べ振動構造がずっと複雑で解析が困難である。この原因が $\text{C}_{2v}$ 対称の $2^2A_1$ と $1^2B_2$ のミニマムが構造的にもエネルギー的にも非常に近接していることにあることを突き止め、ポテンシャル面の精密計算を行った。また振動準位と波動関数を得るため、有限要素法による振動解析プログラムを作成した。現在まで1次元に限られているが、2次元への拡張を進めて今後のスペクトル解析に活用していく。

(7)  $M(H_2O)_n$ ,  $M(NH_3)_n$  ( $M=Na, Li, n=1-2$ )の溶媒とダイナミックス

[背景・目的] アルカリ金属の溶解に伴い原子に近い電子状態から1中心のRydberg型電子状態や2中心状態に移行する際、どのような溶媒の運動が効いているかは分かっていない。これまでの研究の蓄積を活かし、溶媒和負イオンからの電子脱離後の中性のポテンシャル面でのダイナミックスを追跡することでこの問題にアプローチし、フェムト秒分光により何が観測されるかを予測する。ここでは $Na(H_2O)_n$  ( $n=1,2$ )についてまとめる。

[方法] 負イオンの安定構造を初期配置とし、MP2/6-31++G(d,p)法で中性でのエネルギー勾配を計算しながら古典MD法で軌跡を約2 ps (time stepは0.5 fs)追跡した。得られた軌跡上で代表的な構造を取り出し、MRSDCI法で励起エネルギーやイオン化ポテンシャルを計算し、それらの時間依存性を解析した。MDのプログラムは

Gaussian94を呼び出す形式で作成した。

[結果と考察]  $[NaH_2O]$ は水分子が水素をNaに向けて結合した構造が最安定で、安定化エネルギーは主に制電相互作用によっている。この構造では中性のエネルギーは解離極限より高く、電子脱離後はOHの対称伸縮に対応する約9fs間隔のポテンシャルエネルギーの振動をくり返しなが、水はNaから解離していく。電子状態的にも元々原子の性質を保持しているが、IPや励起エネルギーの時間依存性はわずかであり特段大きな変化は見られない。Fig.6に $n=2$ の負イオンの安定構造と、ポテンシャルエネルギーおよび幾つかの構造パラメータの時間変化を示した。水同士の水素結合のため初期配置においても中性のエネルギーは解離極限より低い。電子脱離後の系の運動やポテンシャルの変化は、約700 fsまでの領域(I)、700-1400fsの領域(II)、1400以降の領域(III)で異なっている。領域IではO(2)-H(5)の水素結合の伸縮とその水素結合を軸としたNaに近い水のbendingが主であり、それらに伴ってポテンシャルエネルギーも振動する。水素結合した第2の水は第1の水の解離を抑制している。約700 fsで第1の水が酸素をNaに向けてるように反転し、Na-O伸縮が始まる。この変化によりポテンシャルエネルギーは大きく低下する。この後、領域IIIでもNa-O振動は続き、元々の水素結合は壊れるものの、第2の水は解離するだけの運動エネルギーを持たないので、Na-O型の1:1錯体の周りでスペクテーターとして回っている。IPや励起エネルギーはNa-O結合の生成に伴い領域IIに入る700 fsで原子に近い値から急激に低下し、徐々にNa-O型1:1の値に近くなっていく。これに伴い価電子の動径分布も広がることから、1中心のRydberg型電子状態への移行が約700fsで急に起こったことを捕らえていると考えられる。

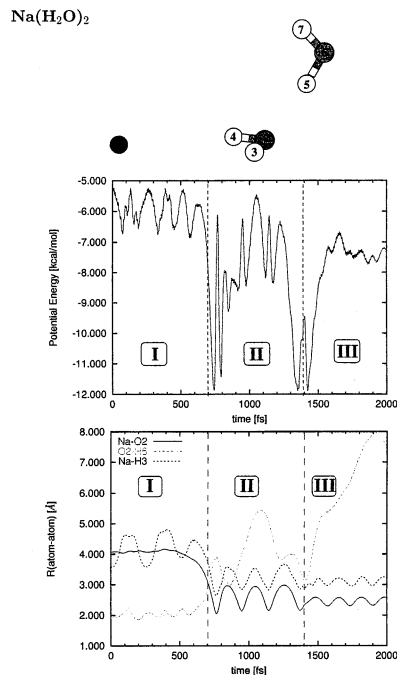


Fig.6. Time dependence of potential energy and some geometrical parameters of  $Na(H_2O)_2$  after photodetachment from its negative ion.

出版発表実績

- 学会
1. 奥田、紙本、橋本、分子構造総合討論会, 1999年9月、大阪
  2. 鈴木、三浦、橋本、日本化学会春期年会, 2000年3月、船橋
  3. K. Hashimoto, T. Kamimoto and R. Okuda,  
In the Frontiers of Quantum Chemistry and Chemical Reactions, May 21-22, Atlanta
  4. K. Hashimoto, T. Kamimoto, R. Okuda, K. Daigoku, S. Suzuki and N. Miura,  
Information Exchange Seminar on Photoconversion and Photosynthesis: Past, Present and Future Prospects  
(Under US-Japan Cooperative Project), Nov.15-17, 1999, Okazaki
  5. K. Hashimoto, Okazaki COE Conference, Dec. 20-22, 1999 Okazaki
  6. T. Shimizu, K. Hashimoto, and M. Fujii, Okazaki COE Conference, Dec. 20-22, 1999 Okazaki
  7. R. Okuda, T. Kamimoto, and K. Hashimoto, Okazaki COE Conference, Dec. 20-22, 1999 Okazaki
  8. K. Daigoku, T. Kamimoto, and K. Hashimoto, Okazaki COE Conference, Dec. 20-22, 1999 Okazaki

論文

1. R. Takasu, H. Ito, K. Nishikawa, K. Hashimoto, R. Okuda and K. Fuke,  
J. Electron. Spectros. Relat. Phenom., 106(2000), 127-139.
2. K. Hashimoto, T. Kamimoto and K. Daigoku, J. Phys. Chem. A, 104(2000), 3299-3307.
3. K. Hashimoto, T. Kamimoto, N. Miura, R. Okuda and K. Daigoku, to be submitted.

総説

1. K. Fuke, K. Hashimoto and S. Iwata, In I. Prigogine and S. A. Rice eds.,  
Advances in Chemical Physics Vol. 110, Chapter 7, pp.433-523, John Wiley and Sons, 1999, New York
2. K. Fuke and K. Hashimoto, In M. Duncun ed.,  
Advances in Metal and Semiconductor Clusters, Vol.5, JAI Press Inc.2000, Stanford. Submitted.



分	DR3 施
実	7,238
許	66,800

## メゾスコピック系における量子干渉効果及び電子相関

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

○野々山信二（山形大教育）、中村厚信（阿南高専）

### 1. 研究目的、内容

メゾスコピックスケールの金属細線や、原子スケールの試料（原子架橋）が作られ、様々な実験が行われている。特に磁性細線は、磁壁の研究には極めて興味深い対象である。実験では磁壁の発生により抵抗が減少するという現象が見られ、表面散乱の抑制効果や弱局在の消失効果などにより説明が試みられている。

我々は現在、FeやNiなどの強磁性金属の細線や原始架橋の一部に磁壁を持つ場合、磁壁近傍でのスピン揺らぎが電気伝導に対してどのような影響を与えているかを調べている。

### 2. 研究方法、計算方法

次のハミルトニアンで表される磁気異方性を含むモデルを考え、強磁性細線の磁壁近傍でのスピン揺らぎと、スピン波モードを乱雑位相近似(RPA)の範囲内で取り入れ、それらのスピン揺らぎによる伝導度変化を、スピン系と伝導電子系の相互作用の2次までで調べる。

$$\begin{aligned}
 H &= H_{\text{spin}} + H_{\text{cond}} - I \sum_{n=1}^N (C_{n,\uparrow}^\dagger C_{n,\downarrow} S_n^- + C_{n,\downarrow}^\dagger C_{n,\uparrow} S_n^+), \\
 H_{\text{spin}} &= H_L - 2JS_0 \cdot S_1 + H_w - 2JS_N \cdot S_{N+1} + H_R, \\
 H_w &= -2J \sum_{n=1}^{N-1} S_n \cdot S_{n+1} - (A/2) \sum_{n=1}^N (S_n^z)^2, \\
 H_L &= -2J \sum_{n \leq 0} S_{n-1} \cdot S_n - (A/2) \sum_{n \leq 0} (S_n^z)^2.
 \end{aligned}$$

ここで、 $N$ はサンプル領域のサイト数、 $A$ は磁気異方性エネルギー、 $H_L$ は左側の導線部分（半無限領域）のハミルトニアンであり、 $H_R$ は右側の導線部分（半無限領域）で $H_L$ と同型である。 $H_{\text{cond}}$ は伝導電子のハミルトニアン（tight binding modelで記述）で、スピン系とs-d型の相互作用をしているとする。

計算方法は、まずスピン系の遅延グリーン関数 $\chi_{nn'}^{R+-}(t) = \ll S_n^+(t); S_{n'}^-(0) \gg^R$ の運動方程式を、RPAを用いて次の $(N+2) \times (N+2)$ のダイソン型の方程式に書き直す。

$$\chi_{nn'}^{R+-}(\omega) = \chi_n^0(\omega) \delta_{nn'} + \sum_{n''=0}^{N+1} \chi_n^0(\omega) V_{nn''} \chi_{n''n'}^{R+-}(\omega).$$

ここで、 $\chi_n^0(\omega) = \chi_L^0(\omega)(n=0)$ 、 $= 2\langle S_n^z \rangle / (\omega - A\langle S_n^z \rangle)$  ( $1 \leq n \leq N$ )、 $= \chi_R^0(\omega)(n=N+1)$ 、 $V_{nn'} = -J(n=n' \pm 1)$ 、 $= J\langle S_1^z \rangle / \langle S_L^z \rangle$  ( $n=n'=0$ )、 $= J(\langle S_{n-1}^z \rangle + \langle S_{n+1}^z \rangle) / \langle S_n^z \rangle$  ( $n=n', 1 \leq n \leq N$ )、 $= J\langle S_N^z \rangle / \langle S_R^z \rangle$  ( $n=n'=N+1$ )、 $= 0$  (その他)である。また、 $\chi_L^0(\omega)$  ( $\chi_R^0(\omega)$ )は $H_L$  ( $H_R$ )における $n=0$  ( $n=N+1$ )サイトでのグリーン関数である。これを左側の導線部分はスピン上向き、

右側導線部分は下向きという境界条件で解く。次に久保公式により、コンダクタンスを  $I$  の 2 次までで定式化し、得られた  $\chi_{nn'}^{R+}(\omega)$  を用いて、温度依存性や異方性エネルギー依存性などを計算する。また、他に、導線部分が 2 次元になった場合（1 次元の磁性細線に 2 次元の導線が接続した場合）の計算も行った。このときの励起スペクトル等から、磁気抵抗の考察も行った。

### 3. 研究成果

スピン励起は、磁壁近傍のスピン揺らぎとスピン波によるものに分割される。図 1 は磁壁が中央に存在する場合の磁性細線のスピン波励起スペクトルをエネルギーに対してプロットしたものである。導線部分は 2 次元であり、磁気異方性エネルギーは、 $A/J=0.1$  である。スペクトルには、試料部分が有限であること、試料部および導線部の次元が異なることにより、非周期的なピークがサイト数個現れている。また、この場合、スペクトルは、 $0.05 < |E_{SW}|/J < 8.05$  に現れ、さらに、磁壁により生じる  $\delta$  関数が、 $E_{DW}/J=0.0031$  に現れた。磁壁が存在した場合、上記のような低エネルギー励起（磁壁の数だけ）が必ず現れ、スピン系と伝導電子の相互作用により、伝導電子がエネルギー散逸し、伝導度が下げられるものと考えられる。実際、1 次元導線の場合の久保公式による伝導度計算では、このような理由により、すべての温度領域で、磁壁が存在した場合の方が磁壁が存在しない場合よりも伝導度は小さくなった。純粋な磁性細線の磁気抵抗に対する磁壁の寄与は正であることが結論づけられた。

### 4. 発表、出版実績または予定

- 野々山、中村 日本物理学会 99年10月（盛岡）  
 中村、野々山 日本物理学会 00年4月（吹田）  
 S. Nonoyama and A. Nakamura, International Symposium on Nanoscale Magnetism and Transport (INMT2000) 2000. 3 (sendai)  
 S. Nonoyama, N. Kawai, and J. Inoue, Phys. Lett. A267, 439 (2000)  
 S. Nonoyama and A. Oguri, J. Phys. Soc. Jpn. 69, 1145 (2000)  
 S. Nonoyama and A. Oguri, Physica B284-8, 1874 (2000)  
 A. Nakamura, M. Brandbyge, L. B. Hansen, and K. W. Jacobsen, Phys. Rev. Lett., 82, 1538 (1999)  
 A. Nakamura and S. Nonoyama (投稿中)

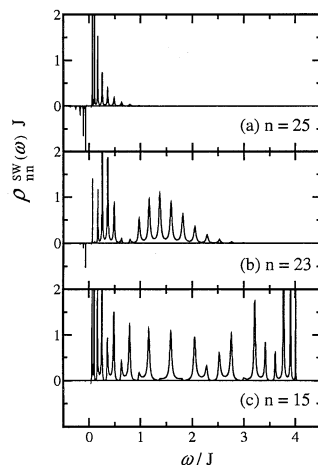


図 1. Excitation spectrum at the site  $n$ . The wire consists of 50 sites. The spectrum in  $\omega/J > 4.05$  is negligibly small for these sites.

分	DS3	施
実	51,384	
許	51,200	

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、辻武正、東南健二、古高誠也、武島嗣英、淵澤紀之、坂本実、村上力  
(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。

### 2. 研究方法・計算方法

プログラムGAUSSIAN94またはGAUSSIAN98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表1に示した。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。

さらに、基準振動計算で得られた2次の力の定数は、スケールリングを行なうことにより、実測振動数を再現するように修正した。得られた力の定数は、実験データを解析する際に必要となる平均振幅等の物理量の計算に用いた。これらの計算では、当研究室で作成したプログラムを用いた。

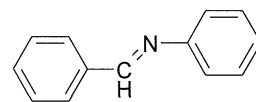
表1 対象分子と計算レベル

分子名	計算法	基底関数
N-ベンジリデンアニリン	RHF, BP86	6-31G**
メチル トリメチルアセテート	MP2, BP86	6-31G**
トリフルオロ酢酸メチル	RHF, MP2	6-31G**
ニコチン	MP2	6-31G*
ニコチンアミド	MP2	6-31G**
l-メントール	MP2	6-31G*
メチル 3-クロロベンゾエート	RCIS	6-31+G(D)
トラン	RHF, MP2, BP86	6-31G**
ジフェニルジスルフィド	BP86	6-31G*
カフェイン	RHF	6-31G**

### 3. 研究成果

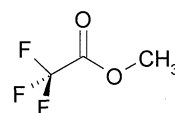
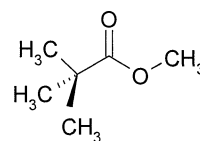
### (1) *N*-ベンジリデンアニリン

この分子は、2つのフェニル基のパラ位に適当な置換基を導入すると液晶相を示す。計算結果では、Cに結合したフェニル基は、CH=N基とほぼ同一平面上にある。しかし、Nに結合したフェニル基は、同一平面上になく、RHFとBP86計算によると、それぞれ45°と38°回転していることがわかった。



### (2) メチル トリメチルアセテート、トリフルオロ酢酸メチル

O=C-O部分の構造は、置換基の影響により大きく変化する。今回はメチル トリメチルアセテート (MTA) とトリフルオロ酢酸メチル (TMA) の分子構造に対する置換基の効果を検討した。MP2計算で得られた構造をメチルアセテート (MA) と比較すると (表2)、*t*-ブチル基による立体効果が∠OCOに顕著に現われることがわかった。また、トリフルオロ基の影響が、(O=C)-Cと(O=C)-O結合距離、および∠OCOに見られた。



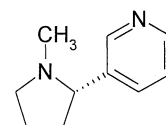
*t*-ブチル基の内部回転ポテンシャルをBP86計算により求めた。*t*-ブチル基の配向は図に示した配座が安定であり、回転障壁は0.4kcal/molとなった。また、トリフルオロ基の配向は、*t*-ブチル基と同様であり、内部回転障壁は、RHFとMP2計算で、それぞれ1.0、0.5 kcal/molとなった。

表2 MP2計算によるRCOOMeの分子構造 (r/Å、∠/°)

	MTA	TMA	MA
r((O=C)-C)	1.519	1.533	1.504
r(C=O)	1.221	1.214	1.219
r((O=C)-O)	1.361	1.338	1.358
r(O-C(Me))	1.439	1.445	1.440
∠OCC	126.0	109.1	110.5
∠OCO	122.8	127.0	123.5
∠COC	113.9	113.9	113.9

### (3) ニコチン

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。昨年度のRHF計算によると、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) とEq-Eq-180配座 (Eq-Eq配座でピリジン環が180°回転) が他の配座に比べ、3 kcal/mol以上安定であった。今年度は、この2つの配座についてMP2計算を行った。その結果、Eq-Eq配座はEq-Eq-180配座より0.5

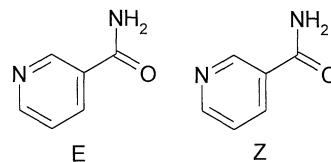


kcal/mol安定であった。また、各配座の2面角 $\phi$ ((N=)CCCN)の値は103°と-76°となった。

#### (4) ニコチンアミド

2面角 $\phi$ ((N=)CCC0)に関する内部回転ポテンシャルを計算した。

その結果、Z配座がE配座より0.7 kcal/mol安定であった。これらの配座において、ピリジン環とCON部分は同一平面上になく、 $\phi$ の値はそれぞれ26°と153°であった。また、この内部回転の障壁は約4 kcal/molであった。



#### (5) l-メントール

メチル基、イソプロピル基、OH基がシクロヘキサン環のエカトリアル位に結合した配座について計算した。(i-Pr-)CCOH部分がtransであり、イソプロピル基の2面角の値が異なる3つの配座異性体についてMP2レベルで構造最適化を実行した。その結果を昨年のRHF計算の結果とともに表3に示す。2種の計算による相対エネルギーの違いは、0.4 kcal/mol以内であった。



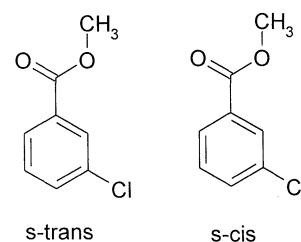
表3 l-メントールの安定配座の相対エネルギー $\Delta E$ (kcal/mol)

RHF		MP2	
$\phi$	$\Delta E$	$\phi$	$\Delta E$
52	0.0	66	0.0
200	0.76	208	0.43
-30	2.40	-28	2.28

$\phi$ : (HO-)CCCi-Pr

#### (6) メチル 3-クロロベンzoエート

本研究室で測定した蛍光励起スペクトルの帰属の補助として、 $S_1$ 状態について計算を実行した。その結果によると、s-transの方がs-cisよりも約240  $\text{cm}^{-1}$ 安定であった。 $S_0$ 状態では、そのエネルギー差は減少し、約40  $\text{cm}^{-1}$ であった。この結果を実測スペクトルと比較し、帰属を検討している。



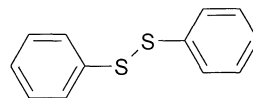
#### (7) トラン

フェニル基の内部回転ポテンシャルを計算した。2つのフェニル基が同一平面にある時が最も安定であり、互いに垂直となる時にエネルギーが最大となった。ポテンシャル障壁の値は、RHF、MP2、BP86計算で、それぞれ0.4、0.5、1.0 kcal/molとなった。



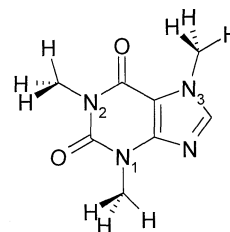
#### (8) ジフェニルジスルフィド

昨年度行った RHF 計算では、S-C 結合に関する二面角が  $-27^\circ$  と  $84^\circ$  の 2 つの配座が安定であった。また、後者の配座が  $3.3 \text{ kcal/mol}$  より安定であった。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。本年度は、両配座について、BP86 計算を行った。S-C 結合に関する二面角が  $-23^\circ$  と  $72^\circ$  となった。また、S-S 結合に関する二面角はそれぞれ  $92^\circ$  と  $81^\circ$  となった。前者の配座が  $0.1 \text{ kcal/mol}$  安定であり、RHF 計算とは異なる結果が得られた。



#### (9) カフェイン

メチル基の配向は図に示した配座が安定であった。N1、N2、N3 についたメチル基をそれぞれ  $180^\circ$  回転させた配座のエネルギーは、図の配座のエネルギーより  $0.2$ 、 $0.3$ 、 $0.7 \text{ kcal/mol}$  高くなった。また、N1 と N2 に結合したメチル基の回転により、 $\angle \text{CNC}(\text{Me})$  が約  $3^\circ$  変化した。しかし、N3 に結合したメチル基の回転による  $\angle \text{CNC}(\text{Me})$  の変化は  $1^\circ$  以下であった。



#### 4. 発表・出版実績または予定

辻、伊藤、竹内、小中 *J. Mol. Struct.* 475, 55 (1999)

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

竹内、佐藤、辻、高嶋、江川、小中 *J. Mol. Struct.* *J. Mol. Struct.* 485-486, 175 (1999)

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

江川、大坪、中川、久世、藤原、小中 *J. Phys. Chem. A* 104, 1311 (2000)

小林、増田、浜田、久世、酒泉、大橋、辻、江川、小中 分子構造総合討論会、1999年9月大阪

江川、小中 分子構造総合討論会、1999年9月大阪

淵澤、辻、竹内、江川、小中 分子構造総合討論会、1999年9月大阪

村上、辻、竹内、江川、小中 分子構造総合討論会、1999年9月大阪

坂本、辻、竹内、江川、小中 分子構造総合討論会、1999年9月大阪

藤井、辻、竹内、江川、小中 分子構造総合討論会、1999年9月大阪

武島、江川、小中 日本化学会第78春季年会、2000年3月船橋

分	DU1 施
実	57,609
許	58,400

## 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

本研究は層状のCr系人工格子の電子構造を第一原理から計算し、Cr層でのスピンドensity波 (Spin Density Wave = SDW) を議論することを主な目的とする。また、この議論を通じて、金属人工格子の電子構造に対する理解を深めることも目的の一つといえる。SDWがどのような条件で形成されるのか、また、どのようなSDWが形成されるのかが興味の焦点であり、Fe/Cr等の強磁性金属/Cr人工格子およびV/Cr等の常磁性金属/Cr人工格子について計算を進めて行く。これらの人工格子でのSDWの相違、また、純粋CrのSDWとの比較から、SDWの形成において電子構造がどのような役割を果たしているのかを調べ、金属人工格子の電子構造の特性を議論する。

#### 2. 研究方法・計算方法

KKR法を用いて第一原理から層状のCr系人工格子の電子構造の計算を行う。数原子層のFe層(あるいはV層)の上に最大50原子層程度のCr層を積んだ構造を単位胞とし、Fe層の磁化が平行である場合について計算を行う。また、必要に応じて、単位胞を2倍にし、Fe層の磁化が反平行である場合についても計算を行う。この計算をCr層の厚さや格子定数を変化させて行い、SDW形成の条件等を調べる。

#### 3. 研究成果

前年度までは、Fe/Cr人工格子を中心に計算を行い、Fe層間の磁気的結合、すなわち、隣合うFe層の磁化が平行あるいは反平行のいずれが安定であるのかを議論してきた。特に、層間磁気結合のCr層の厚さ $N_{Cr}$ (原子層の数)に対する変化に注目してきた。層間磁気結合はCr層の厚さに関して概ね2原子層の周期で振動し、ある厚さでその振動に位相のずれが生じることが実験で見いだされているが、計算の結果は2原子層の周期の振動および位相のずれを良く再現している。2原子層の周期の振動は磁気秩序のCr層内での整合性、すなわち、磁気秩序が $N_{Cr}$ の偶奇によって決まることに因っている。例えば、反強磁性秩序は層間磁気結合が平行で $N_{Cr}$ が奇数、あるいは、層間磁気結合が反平行で $N_{Cr}$ が偶数であればCr層内に整合し、これが層間磁気結合の2原子層の周期の振動として現われる。一方、位相のずれはCr層内の磁気秩序が、 $N_{Cr}$ が大きくなると、反強磁性からSDWに転移することによって起こる。反強磁性とSDWでは、Cr層内での整合性と層間磁気結合の対応が逆になっているからである。ただし、このSDWはその腹がCr層の端、節がCr層の中央になり、その半周期分がCr層に収まるものである(half-SDW)。Fe/Cr人工格子では、Fe層の強い磁化のために、Cr層の端、すなわち、Fe層との界面でCrの磁気モーメントが大きくなり、SDWの腹となる。このことがSDW秩序のCr層内での整合性を決めている。

今年度からは、V/Cr人工格子の計算を始めている。V/Crでは、Fe/Crとは異なり、Cr層の端はほぼSDWの節になる。V層は常磁性であり、V層との界面でCrの磁気モーメントが小さくなってしまふからである。このため、SDW秩序のCr層内での整合性と $N_{Cr}$ の偶奇との関係もFe/Crとは異なっている。図1に、Fe層あるいはV層の磁化が平行な場合の磁気モーメントの分布を示すが、half-SDWはFe/Crでは $N_{Cr}$ が偶数、V/Crでは $N_{Cr}$ が奇数の場合にCr層内に整合するのが分かる。一方、一周分分のSDWがCr層に収まるone-SDWはFe/Crでは $N_{Cr}$ が奇数、V/Crでは $N_{Cr}$ が偶数の場合にCr層内に整合する。ここで、重要な点は反強磁性とhalf-SDWのCr層内での整合性がFe/Crでは異なっていたのが、V/Crでは同じになることである(反強磁性でCr層の端の付近で磁気モーメントが減少して

いるのと half-SDW とでは整合性は本質的に変わらない). このため, Fe/Cr のように,  $N_{Cr}$  の変化による反強磁性から half-SDW への転移は見いだせない. しかし, 格子定数を変化させれば, 反強磁性から half-SDW への転移が起こる. 格子定数が大きいと, Cr の磁気モーメントが大きくて反強磁性が安定であるが, 格子定数が減少し, 磁気モーメントが小さくなれば, half-SDW の方が安定になるからである.

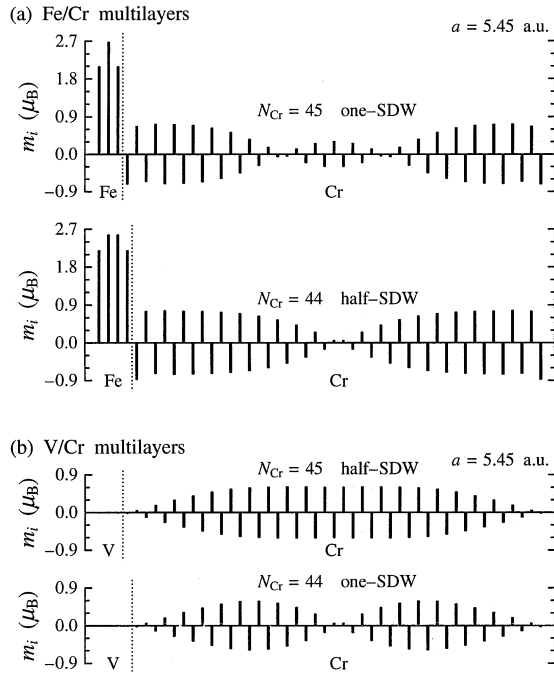


図 1: Fe/Cr および V/Cr 人工格子における磁気モーメントの分布

もう一つの重要な点は, V/Cr では,  $N_{Cr}$  がある程度大きくなると SDW が出現しないことである. 言い換えれば,  $N_{Cr}$  の変化による常磁性から SDW への転移がある. このような転移は Fe/Cr では見いだせなかった. Fe/Cr では, Fe 層の磁化のために Cr の磁気モーメントが増大してしまうからである (これは, 図 1 の one-SDW の磁気モーメントの分布からも推測される). また, SDW の振幅の  $N_{Cr}$  による変化も V/Cr と Fe/Cr とではかなり異なっている. これらの結果は, V/Cr ではより自発的な SDW, すなわち, 純粋 Cr の SDW の兆候が現われていることを示唆しているものと考えられる.  $N_{Cr}$  がさらに大きくなれば, 純粋 Cr の SDW が  $N_{Cr}$  という境界条件に関係なく形成されることも期待されるが, 未だ見いだせてはいない. 現在, この点を明確にするために,  $N_{Cr}$  をさらに大きくした計算を続行中である.

#### 4. 発表・出版実績および予定

- 1) 平井 J. Magn. & Magn. Mat. **198-199** (1999) 525.
- 2) 平井 International Conference on Computational Physics (ICCP5), 1999 年 10 月 Kanazawa; Prog. Theor. Phys. Supple. in press.
- 3) 平井 International Workshop on First-Principles Simulation of Advanced Magnetic Materials, 2000 年 3 月 Suwa
- 4) 平井 日本物理学会 2000 年春の分科会, 2000 年 3 月吹田



分 D U 5 施  
実 662,883  
許 662,800

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

本研究は複雑な有機反応, 特に異なる金属種を含む混合金属反応系について, 反応に関与する有機金属化学種の特性, 反応性の解明を目的としている. 有機銅-リチウムアート錯体は多元素有機金属クラスターの中でも有機化学的に最も重要な有機金属化合物である. 我々はこれまでの研究で, 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, それらの反応機構とともに有機銅-リチウムクラスター構造の役割を明らかにした.

今年度は, 有機銅化学の重要なトピックである混合型有機クプラート(R(X)CuLi•LiCl)の共役付加反応における求核性配位子選択性, 及び共役付加反応におけるルイス酸添加による反応促進効果について理論的検討を行った.

### 2. 研究方法・計算方法

計算は Gaussian 98 を用いて行った. 密度汎関数 (B3LYP) 法によって構造最適化を行い, 必要に応じて MP4SDQ によってエネルギー計算を行った. 基底関数は銅について Ahlrichs の全電子用 SVP 基底, 他の元素について 6-31G(d)基底を用いた(631A). これまでの有機銅-リチウムアート錯体に関する理論研究において, 以上の計算法によ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.

### 3. 研究成果

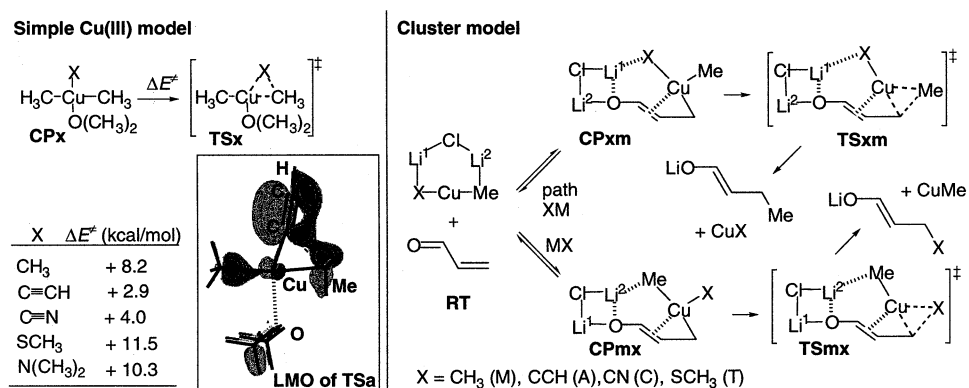
#### (1) 混合型有機クプラートの共役付加反応における求核性配位子選択性

二つの異なる有機基を有する混合型有機クプラート(RXCuLi•LiCl)において, 一方の求核性配位子(R)が他方の配位子(X)よりも選択的に反応することは, 有機銅化学の初期より注目を集めていたトピックである. これまでに数々の配位子(X)が考案されてきたが, その設計方針は「安定な Cu-X 結合がよいダミー配位子となる」というものであった. 我々はこの仮説を密度汎関数計算(B3LYP/631A)を用いて検証し, RXCuLi•LiCl の共役付加反応における求核性配位子選択性の統一的理解を試みた.

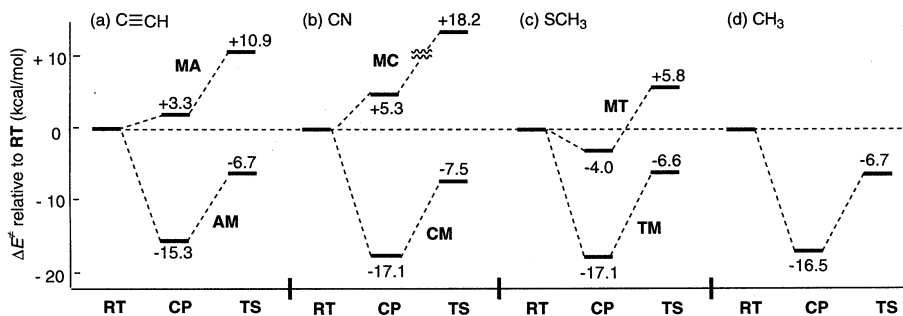
最近の反応機構研究によって共役付加反応の律速段階は, 四配位 Cu(III)中間体の還元的脱離による分解過程であることが明らかとなっている. そこでまず簡便な  $\text{Me}_2(\text{X})\text{Cu(III)}\cdot\text{Me}_2\text{O}$  を化学モデルとして  $\text{X} = \text{Me}, \text{ethynyl}, \text{CN}, \text{NMe}_2, \text{SMe}$  について検討を行った(Scheme 1 Simple Cu(III) model).

Me 基以外の官能基はすべて典型的かつ有用なダミー配位子として働くことが実験的に報告されている。Me<sub>2</sub>(X)Cu(III)•Me<sub>2</sub>O の還元的脱離の活性化エネルギーは、実験事実に対して X = Me の場合に比べて X = ethynyl, CN の場合の方が小さいことがわかった。これは X の転移能力が Cu-X の結合力に必ずしも一致しないことを示す結果である。遷移状態について局在化 Kohn-Sham 軌道解析を行ったところ、ethynyl, CN 基のπ軌道の寄与によって活性化エネルギーが低下していることが示唆された。

Scheme 1



次により現実に則した有機銅-リチウムクラスターモデル、Me(X)Cu•LiCl を用いた共役付加反応について理論的検討を行い、X = ethynyl (A), CN (C), SMe (T), の場合について X = Me (M)との比較検討を行った(Scheme 1 Cluster model).



**Figure 1.** Energetics of conjugate addition of Me(X)CuLi•LiCl for (a) X = CCH, (b) CN, (c) SCH<sub>3</sub>, and (d) CH<sub>3</sub> (B3LYP/631A//B3LYP/631A). The numbers are the energetics relative to RT. These energies are in kcal/mol.

Figure 1 より XM 反応経路 (Me 基転移) の方が MX 反応経路 (X 基転移) に比べて有利であることがわかる。これは実験事実と一致する。Cu(III)中間体である CPxm と CPmx を比較すると、いずれの場合も CPxm の方が CPmx に比べてひどく安定であった。これは Cu(III)-X-Li<sup>1</sup> の架橋部分に存在する X-Li<sup>1</sup> の静電相互作用が Me-Li<sup>1</sup> のそれよりも強いことに由来する (Figure 2)。一方、両反応経路の還元的脱離の活性化エネルギーの差は、数 kcal/mol 程度であり、求核性置換基の選択性には何ら影響を及ぼさない

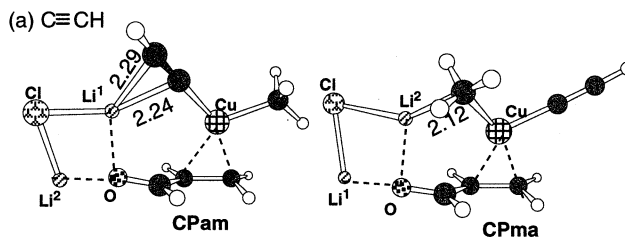


Figure 2. 3D structures of two isomeric open complexes (B3LYP/631A). Bond lengths are in Å

我々は本研究において、混合有機クラートの求核性配位子選択性が Li-X の静電相互作用による Cu(III)中間体の熱力学的安定化によって制御されていることを初めて明らかにした。

## (2) 有機銅の共役付加反応における BF<sub>3</sub> 添加効果

有機銅試薬を用いた共役付加反応は、BF<sub>3</sub> などのルイス酸によって促進されることが知られており、有機銅-ルイス酸複合反応剤として広く有機合成に用いられている。共役付加反応の律速段階は Cu(III)中間体からの還元的脱離であることから、我々は BF<sub>3</sub> などのルイス酸が Cu(III)中間体に作用して反応促進する可能性について理論的検討を行った。共役付加反応のモデルとしてすでに報告例のある Me<sub>3</sub>Cu(III)•OMe<sub>2</sub> を用いて密度汎関数計算(B3LYP/631A)を行い、配位子を種々検討した (Scheme 2)。

BF<sub>3</sub> はトリアルキル銅(III)錯体(RT)と錯体形成することで、RT を熱力学的に安定化させると同時に CP の還元的脱離の活性化エネルギーを低下させることを見出した(Figure 3)。これはルイス酸 MX(BF<sub>3</sub>; M=B, X=F)添加による反応加速効果が、ルイス塩基性部分 X による銅(III)錯体の安定化とルイス酸性部分 M による銅(III)錯体の反応性向上の二つの効果が協同的に作用した結果であることを示唆する。また加速効果の鍵となるルイス酸配位時の Cu(III)錯体の構造は、BF<sub>3</sub> 配位では完全に Cu-F 結合が形成され、メチル基が配位する特異的な構造であることを見出した(Figure 4)。

Scheme 2

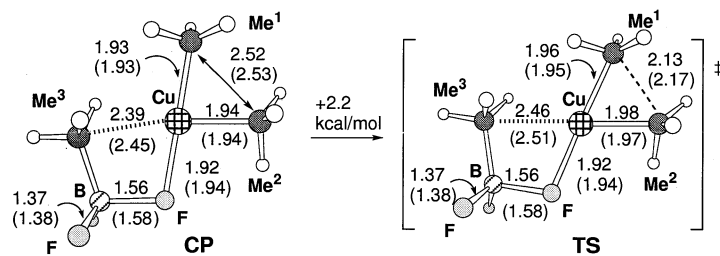
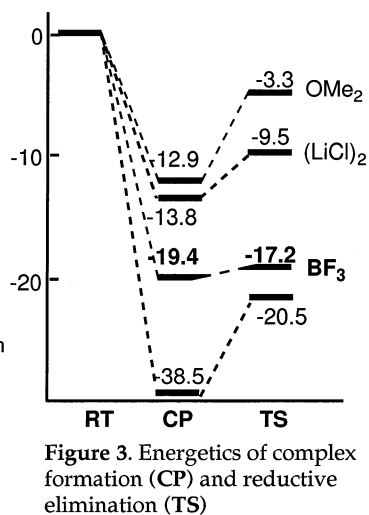
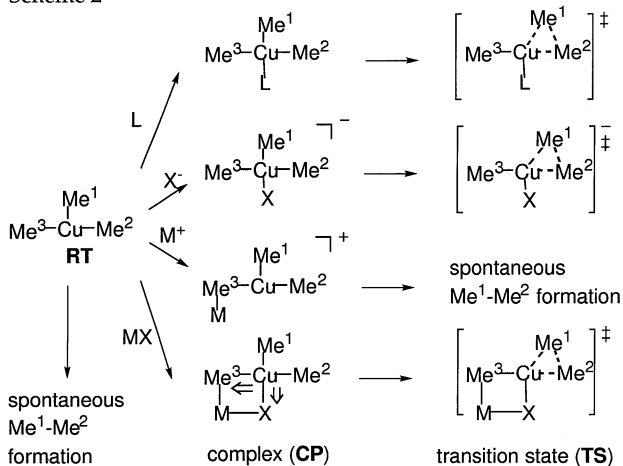


Figure 4. 3D structures of CP and TS of reductive elimination for Me<sub>3</sub>Cu·BF<sub>3</sub>. Bond lengths [Å] are at the B3LYP/631A level (those in parentheses are at the B3LYP/Ahlrichs-SVP for the Cu and 6-311G(d,p) for the rest.

#### 4. 発表・出版実績

1. 森, 中村, *Chem. Eur. J.* **5**, 1534-1543 (1999).
2. 森, 中村, *Tetrahedron Lett.* **40**, 5319-5322 (1999).
3. 平井, 中村, 中村, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8665-8666 (1999).
4. 中村, 山中, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8941-8942 (1999).
5. 于, 山中, 中村, *Org. Lett.* **1**, 407-410 (1999).
6. 山中, 森, 中村, 日本化学会第78回春季年会, 2000年3月, 習志野
7. 平井, 森, 中村, 日本化学会第78回春季年会, 2000年3月, 習志野

分 DU6 施  
 実 19,017  
 許 19,600

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、小林寛昌、中山 力、大和有志

1. 研究目的・内容

表面・クラスター等の構造や電子移動過程を理解する上で電子相関が重要であることは言うまでもないが、理論的に正確に電子相関を記述することは簡単ではない。時間発展演算子を用いた数値解法は系の時間発展を具体的に計算できるので、原理的には近似無しで任意の電場・磁場中での多体系のエネルギー及び波動関数を求めることが可能である。ただこの方法では電子数の増加に伴い急速に計算に必要な記憶容量及び計算時間が増加するため、多電子系に対する現実的な適用は従来困難であったが、昨今の急速な計算機事情の発展により、このような計算も可能となって来ている。我々はこの様な観点から表面・クラスターの電子状態を、2体相関以上の電子相関を正しく取り入れることを目指した新たな計算法により明らかにする事を試みている。

2. 研究方法・計算法

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た時間発展演算子法によってエネルギー固有値、波動関数を計算するための基本的なアルゴリズムは用意出来たので、さらにベクトル化・並列化処理により高速計算する事を試みる。空間対称性及び電子座標の入れ換えに対する対称性を用いると計算規模をかなり縮小する事が出来る。それを用いて数個の電子を含む原子・分子の多電子状態を計算し実験と比較する。また密度汎関数法による電子状態計算と比較する事により密度汎関数法の問題点の解析を試みる。

3. 研究成果

電子間クーロン斥力パラメタを  $g$  とし、 $+Z$  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。この時、系の全エネルギー  $E(Z, g)$  はスケールパラメタ  $a$  を用いると

$$E(aZ, g) = a^2 E(Z, g/a)$$

の関係を満たす。  $Z=2$  (ヘリウム型原子、電子数 = 2) について  $g$  を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、  $Be^{++}, Li^+, He, H^-$  の基底状態及び励起状態の系の全エネルギーの実験値と比較した物が図1である。

ヘリウム型原子中の電子の座標を  $r_1 = -x r_2$  と制限するとエネルギー固有値問題は解析的に解ける。2電子の相対角運動量が0の時の最低エネルギー状態は、

$$g < 2.34 \text{ の時} \quad E = -(2 - g/4)^2 \quad x = 1$$

$$2.34 < g \text{ の時} \quad E = -2 \quad x = 0 \quad \text{または} \quad \text{無限大}$$

となり (ハートリー単位)、図1中の  $g=2$  付近の基底状態エネルギーの振舞いに対応していると思われる。

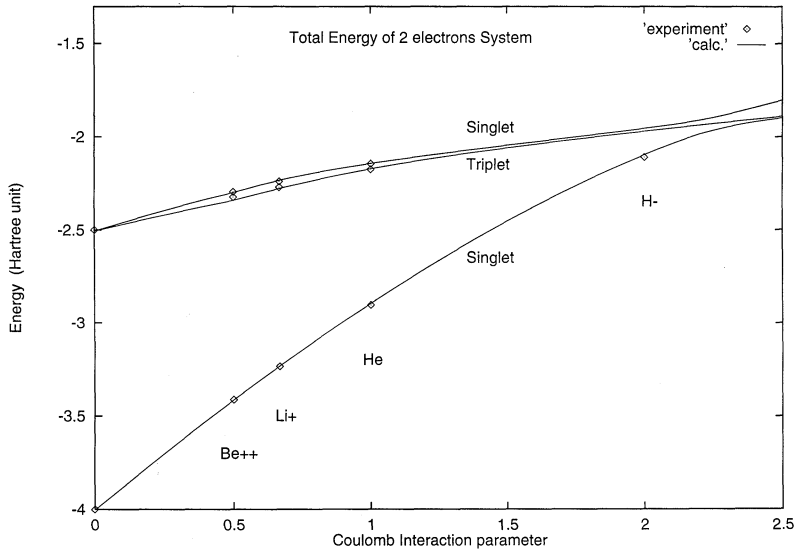


図 1

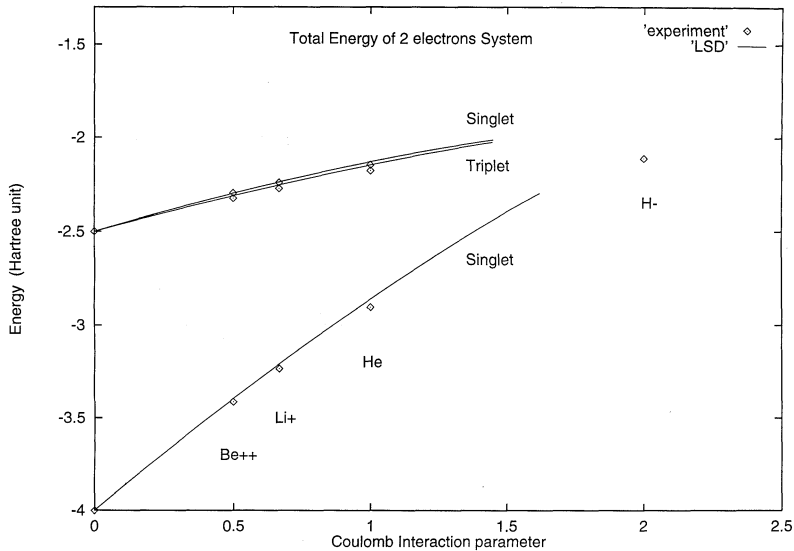


図 2

密度汎関数法（局所スピン密度近似）を用いてヘリウム型原子について計算をすると図 2 の様に励起状態の 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。

クーロン斥力相互作用の  $r_1 = r_2$  での特異性は通常波動関数のカusp条件として反映される。ここではカusp条件を課す代わりにクーロン斥力相互作用にカットオフパラメータを導入し、パラメータの値を微小量に外挿した時のエネルギー値の実空間格子点数依存性を見た。格子点数の増加に伴い外挿値の収束は急速に改善される。これは格子点数が充分で有ればカットオフパラメータを小さな値に固定しても構わないことを示唆していると思われる。

4. 発表・出版実績または予定  
島 日本物理学会、2000年3月大阪

分	DU7 施
実	155,222
許	143,600

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, 青山淳一, 伊東邦晴, 杉原隆司, 河野雄次, 萩尾晋介, 吉村敦, 三谷昌輝 (広大院理)

### 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) エネルギー物質 NTO の初期反応過程に関する研究
- (2) エネルギー物質硝酸尿素の初期反応過程に関する研究
- (3) 分子軌道法による Auger スペクトル計算
- (4) シアノケトン, シアノエステルの内殻励起反応に対する理論的研究
- (5) 紫外・真空紫外光領域におけるアセチルシアナイドの光励起状態

### 2. 研究方法・計算方法

- (1),(2) Gaussian94,98 を用い, 構造最適化, 振動解析を行った。
- (3),(4) Auger スペクトル計算に関して自作プログラムで解析を行った。
- (5) 構造最適化, TDDFT には Gaussian98 を用い, MRCI 計算には GAMESS を用いた。

### 3. 研究成果

#### (1) エネルギー物質 N T O 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 及び, HMX 等の様な通常使用されているニトロラミン系爆薬と同等な性能を有し, さらに著しく感度が低い特性を持つ高性能爆薬である。本研究では, NTO の初期反応過程における 2 分子分解反応に着目して, 衝撃波管を用いた実験による 2 分子分解反応機構の解明と, *ab initio* MO 法による NTO 2 分子が関与する遷移状態の検索を行なった。

衝撃波管を用いた実験からは, 反応開始直後から CO<sub>2</sub> が発生している可能性がある事及び, CO<sub>2</sub> の速度定数を衝撃波管による実験より明らかにした。更に *ab initio* MO 計算から, 反応初期に CO<sub>2</sub> を生成する NTO 2 分子で構成される TS が存在する事及び, TS 後に生成すると考えられる反応生成物についての計算を行い, ニトロ基の酸素原子が解離した, ニトロソ化合物と, その酸素原子が環の構成原子となった 6 員環化合物とであり, この 6 員環化合物が最終的に CO<sub>2</sub> を生成すると考えられる事等, NTO の初期反応過程における 2 分子分解反応について, HF/6-31G レベルでの *ab initio* MO 計算によって, 全ての反応経路を明らかにした。得られたポテンシャルエネルギーダイアグラムを図 1 に示す。NTO 2 分子からの活性化エネルギーは 54.0 kcal mol<sup>-1</sup> であり, 衝撃波管から得られた実験値(45.4 kcalmol<sup>-1</sup>)と良く対応している。現在密度汎関数法による電子相関を考慮した計算を継続中であり, IRC による検討も計画している。

#### (2) エネルギー物質硝酸尿素の初期反応過程に関する研究

硝酸尿素は古くから爆発性のあるエネルギー物質と知られているが, その分子構造と爆発性との関連等, 従来のニトロ化合物を主とする火薬類の常識とは異なる特性を有している。本研究では, 非経験的分子軌道計算による硝酸尿素の電子状態の解析及び振動解析の結果を硝酸尿素の構造の中で, 初期反応過程に関連すると思われる結合について考察し, 分子構造と爆発性の関連性について研究している。

現在, 特定の結合についての電子状態が爆発性に関わる可能性が示唆されており, 関連する実験値との対応を含めて検討している。

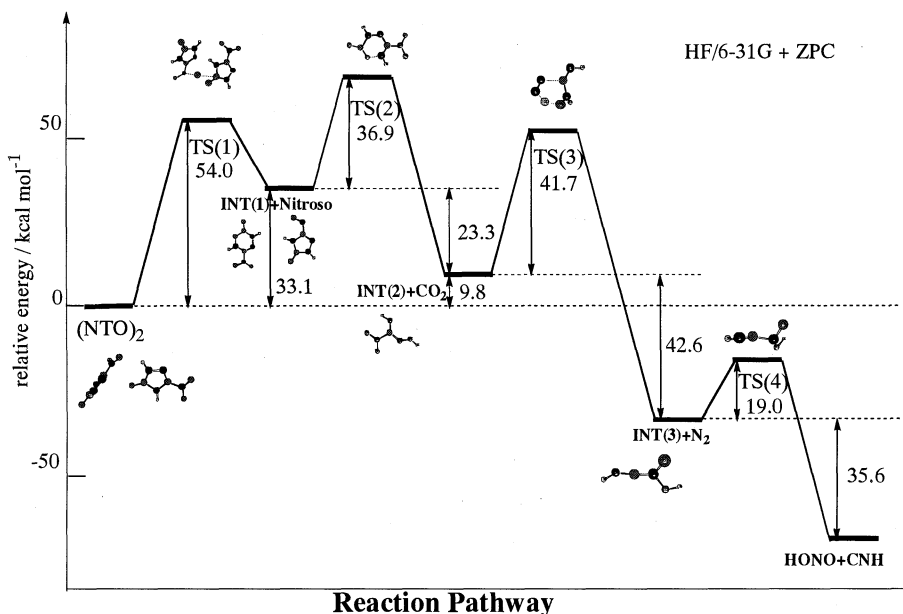


図1 NTOの分解反応のエネルギーダイアグラム

### (3) 分子軌道法による Auger スペクトル計算

近年、内殻電子の励起過程に固有の化学反応が実験的に見出されており、反応機構を理論的に解析することは意義深い。反応過程は、光励起から Auger 崩壊を経て、選択的結合解離へと進行するが、多原子分子の Auger 遷移確率を厳密計算から求めることは困難である。したがって実験的に興味ある大きな分子系へも適用可能な何らかの簡便法が望まれる。本研究では電子密度解析を用いて、分子軌道法による Auger スペクトルの評価を試みる。

正常 Auger 過程では、内殻ホールをもつ 1 価カチオンから原子価ホールをもつ 2 価カチオンが生成する。すなわち、内殻電子を光イオン化した始状態は、原子価電子の 1 つが内殻ホールを占有し 1 つが Auger 電子として放出された終状態へと Auger 崩壊する。内殻ホール(1s)をもつ始状態から原子価軌道(vw)へホールを持つ終状態への遷移確率は、次式で与えられる。

$$I_{vw} = 2\pi \langle \Psi_i(1s^2 v^1 w^1 k^1) | r_{12}^{-1} | \Psi_f(1s^1 v^2 w^2) \rangle^2$$

ここで、 $\Psi_i$  と  $\Psi_f$  は、始状態と終状態の(N-1)電子波動関数、 $k$  は Auger 電子に対する一電子軌道である。上式を軌道緩和の効果を見捨ててスピン対称性を考慮した 1 つの配置状態関数で近似すると、一重項と三重項の終状態に対して次式となる。

$${}^1I_{vw} = 2\pi |(1sv|kv)|^2 \quad (v = w)$$

$${}^1I_{vw} = \pi |(1sv|kw) + (kv|1sw)|^2 \quad (v \neq w)$$

$${}^3I_{vw} = 3\pi |(1sv|kw) - (kv|1sw)|^2 \quad (v \neq w)$$

ここで、 $(ab|cd)$  は、電子間反発積分である。

上式に含まれる自由電子の波動関数を一般の分子系に対して求めることは困難であり、そうした計算は二原子分子のみに限定されているようである。多原子分子には孤立原子に対する積分値を援用する手法が用いられているが、複雑な分子に対しては不十分な結果を与えることも報告されている。 $k$  の項を除いて考えると、スペクトル強度は 1s と  $v$  および  $w$  との重なりと相関があり、内殻軌道は特定の原子に局在しているので、その原子上の  $v, w$  の電子密度によって、近似的に評価できると期待される。これは始状態で生成した内殻ホールの近傍に大きい確率分布をもつ原子価軌道からの遷移が優先的であろう、と直感的にも考えられる。



終状態の波動関数を CI 展開で表すと、スペクトル強度は、各配置状態関数に対応する CI 係数の 2 乗を重みとして、上式を電子密度で近似した項の和をとった値となる。

現在、 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$  等の幾つかの簡単な分子に対して、試算を行っている。分子構造は B3LYP 近似で最適化し、基底関数は cc-pVDZ を用いた。分子軌道は中性分子の HF 計算で決定し、CI 空間は全ての可能な原子価 2 ホール配置である。電子密度解析は、Mulliken 近似で行った。

計算の具体例として、 $\text{H}_2\text{CO}$  の結果を図 2 に示す。電子密度近似を用いた計算スペクトルは、定性的に実測スペクトルの特徴的な構造をよく再現している。したがってこの手法は大きな分子のスペクトル解析に利用できるものと期待される。今後は Mulliken 以外の電子密度解析も検討する予定である。

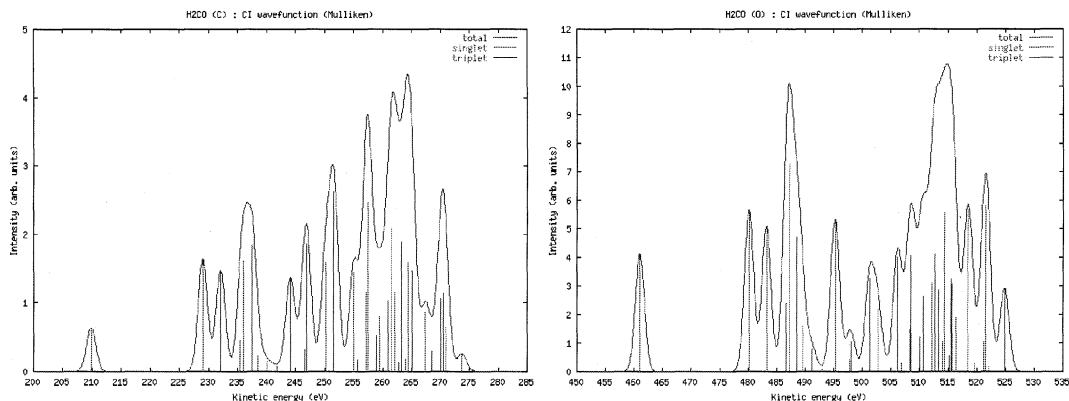


図 2  $\text{H}_2\text{CO}$  の C 端, O 端に対する正常オージェスペクトル

#### (4) シアノケトン, シアノエステルの内殻励起反応過程に対する理論的研究

分子内の特定原子の内殻電子を光励起すると、その原子の近傍における結合解離が期待される。近年シアノケトン  $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ , シアノエステル  $\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$  に対して、内殻励起後の解離イオンを観測した結果、分子サイズが小さい場合 ( $n=0$ ) 選択的結合解離は観測されなかったが、 $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$  の  $\text{N}(1\text{S}) \rightarrow \pi^*$  励起において、他と比べて  $\text{N}^+$  が多く生成した。この結果を受けて、(3) で開発した手法を用いこれらの反応過程を理論的かつ系統的に取り扱うことを試みた。

内殻励起吸収スペクトルを STEX 近似で求めたが、顕著な選択性はみられなかった。次に (3) の手法を用いて Auger スペクトルを得た。大きな線スペクトル強度を示す崩壊に強く寄与する分子軌道を調べた結果、それらが吸収端原子近傍に大きな分布をもつものであることが分かった。このことから吸収端近傍における結合解離が期待される。また得られた線スペクトル強度により、分子内の任意の結合 AB について次のような物理量  $D_{AB}$  を定義した。

$$D_{AB} = \sum_{vw} I_{vw} \{ \rho_{AB}(v) + \rho_{AB}(w) \}$$

ここで  $\rho_{AB}$  は Mulliken の結合密度である。上式は Auger 崩壊によって弱められる結合の尺度を表すと期待される。

例として、シアノケトンに対して  $\text{CH}_3\text{COCN}$  の  $D_{AB}$  を基準にとったものを表 1 に示す。励起原子 (N) 近傍の比は分子サイズが大きくなってもそんなに変化しないが、励起原子から遠い結合ではサイズが大きくなるにつれて劇的に減少する。本手法により分子サイズと選択的結合解離の関係を理論的に示すことができた。

表 1 窒素原子における内殻励起に対する相対的解離因子。N=0 の因子に対する比を示す。

解離位置	$\text{CH}_3\text{COCN}(n=0)$	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CN}(n=1)$	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CN}(n=2)$
CH <sub>3</sub> -CO	1.0	0.92	0.61
C=O	1.0	0.71	0.60
C-N	1.0	0.92	0.90

#### (5) 紫外・真空紫外光領域におけるアセチルシアナイドの光励起状態

カルボニル化合物の光解離過程に $\alpha$ 位の置換基効果が認められ、この選択的な光解離過程に至る励起状態相互作用や解離のダイナミクスが議論されている。アセチルシアナイドもカルボニル化合物の一つとして、各種レーザー光解離過程の実験が当研究室においても行われている。しかし、紫外・真空紫外光領域での分光学的情報が乏しく、具体的に存在する励起状態の観点から議論が必要になってきている。本研究では、放射光を用いた紫外・真空紫外光領域の吸収分光測定とMO計算に基づく励起状態の帰属を行った。

実験結果はすでに報告されているので、ここでは触れない。紫外光領域の電子励起状態は、主として時間依存密度汎関数法(TD-DFT)による計算をGAUSSIAN98で行い、励起エネルギーを求めた。基底関数にはaug-cc-pVDZを用い、中心的位置と考えられるC=OのC原子に3s,3p,4s,4pのRydberg用の基底を追加した。汎関数にはB3P86を用いた。また、真空紫外光領域にはGAMESSを用いてMRCIによる計算も試みた。基底関数はDZを用い、上と同様中心のC原子にRydberg用の基底を追加した。active spaceは占有軌道と非占有軌道の10軌道(各々5個の $a',a''$ 軌道)を採った。CIのInitial orbitalには状態平均MCSCFによって決定した軌道を用いた。測定値と計算結果を比較すると(表2)、TD-DFT法による原子価状態への励起エネルギーは良い一致がみられる。また、MRCI法におけるRydberg状態は全体にやや高いながらも実験結果と系統的な一致が得られ、先の吸収分光実験の帰属を支持するものと考えられる。

表2 Excitation energy(in eV) of CH<sub>3</sub>COCN

Assignment	Eexpt	Ecalc(TDDFT)	Ecalc(MRCI)
$\pi^*_{\text{COCN}} \leftarrow n_{\text{O}}$	4.2	3.90	4.86
$\pi^*_{\text{COCN}} \leftarrow \pi_{\text{CN}}$	5.9	5.77	6.89
$\pi^*_{\text{COCN}} \leftarrow \pi_{\text{COCN}}$	---	6.54	8.39
3s $\leftarrow n_{\text{O}}$	7.3	7.20	8.89
3s $\leftarrow \pi_{\text{COCN}}$	8.3	8.06	10.64

#### 4. 発表・出版実績または予定

河野, 大坪, 高橋, 岡田, 田林, 齊藤, 火薬学会春季研究発表会 1999年5月東京

河野, 久留島, 高橋, 齊藤, 第15回化学反応討論会, 1999年5月岡崎

久留島, 河野, 高橋, 齊藤, 第15回化学反応討論会, 1999年5月岡崎

伊東, 高橋, 齊藤, 第15回化学反応討論会, 1999年5月岡崎

山本, 岡田, 齊藤, 第15回化学反応討論会, 1999年5月岡崎

青山, 田林, 鈴木, 齊藤, 第15回化学反応討論会, 1999年5月岡崎

岡田, 伊吹, 下條, 齊藤, 第42回放射線化学討論会, 1999年9月東広島

高橋, 城敷, 三谷, 齊藤, 岩田, 第42回放射線化学討論会, 1999年9月東広島

三谷, 高橋, 齊藤, 岩田, 第42回放射線化学討論会, 1999年9月東広島

青山, 田林, 安永, 齊藤, 日本化学会第77秋季年会, 1999年9月札幌

河野, 山本, 大坪, 高橋, 岡田, 田林, 齊藤, 火薬学会秋季研究発表会 1999年小倉

永田, 田林, 高橋, 齊藤, 日本化学会第78春季年会, 2000年3月船橋

高橋, 三谷, 齊藤, 岩田, 日本化学会第78春季年会, 2000年3月船橋

K.Saito, O.Takahashi, K. Okada, K.Tabayashi, Y. Kohno, S. Ohtsubo: The 22<sup>nd</sup> International Symposium on Shock Waves, London(July,1999).

A.Kawano, O.Takahashi, and K.Saito: The 5<sup>th</sup> International Conference on Computational Physics, Kanazawa, Japan(Oct.,1999).

O.Takahashi, M.Mitani, K.Saito, and S.Iwata:第64回岡崎コンファレンス, 2000年1月岡崎

高橋, 齊藤, 藪下, Int. J. Quantum Chem. 74,515-530(1999).

河野, 高橋, 齊藤, Combust. & Flame to be submitted.

分	DV5 施
実	16,310
許	15,600

## 分子集合体の構造化学

### Structural Chemistry of Molecular Assemblies

○吉田 弘(広島大院理), 利根川昭充(広島大院理), 原田隆範(広島大院理),  
清水真人(広島大院理)

#### 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)が急速に浸透している。DFTは比較的短い計算時間で分子の構造的・分光学的性質を高い精度で与えることが知られている。我々の近年のプロジェクトにより、分子の配座エネルギーや分子振動を計算するうえで、Becke 3 タイプのDFTがもっとも良好な結果を与えることが明らかにされた。本年のプロジェクトでは、DFTのこのような高い計算精度が、あらゆる化合物において認められるものであるかどうかを検証することを目的として、約200種の化合物についてDFTによる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、島内によるデータ集("Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Consolidated Volume I", Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.) 39, 1972)に掲載されている223種の化合物のうち、第5周期以上の元素を含む化合物等を除く205種類の化合物を対象として行なった。具体的には、最大18個の原子を含み(*e.g.*,  $C_6H_{12}$ ), 第4周期元素までを含む化合物である(*e.g.*,  $GeBr_4$ )。さらに、数多くの同位体置換体も含まれている。DFTによる振動計算は、MOLDAをユーザーインターフェースとしてGAUSSIAN 98によりB3LYP/6-311+G\*\*レベルで行った。

#### 3. 研究成果

実測波数値と計算波数値との比(スケール因子)を、計算波数値に対してプロットしたグラフを図1に示す。実測波数値は、データ集の中で信頼性が高い(Rank A-C)とされている1729個のものだけを採用している。いくつかの化合物では、低波数領域において計算値が実測値に対して大きくずれる場合もあるが、一般的には実測値に対し5%程度の精度で一致した。特に $1000\text{cm}^{-1}$ 以上の領域では大きな

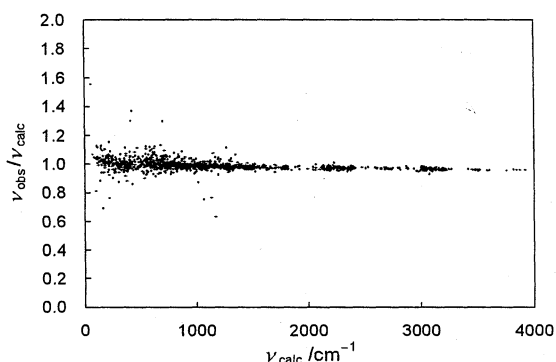


図1. スケール因子の計算値に対するプロット

分散はみられない。スケール因子は波数値が大きいモードほど小さな値となり、実測波数値との間に次のような直線関係がみられる。

$$\nu_{\text{obs}}/\nu_{\text{calc}} = 1.0087(9) - 0.0000163(6) \nu_{\text{calc}} \quad (1)$$

最小二乗法による式(1)の決定には、実測値と計算値との相違が10%を超えるものは取り除いたが、取り除かれた振動の数は1729個のうち、たかだか28個でしかなく、DFTの広範囲な化合物における高い計算精度が示された。また、相違が10%を超えるものの多くは、ハロゲンを含む6個もつものであり(*e.g.*, SF<sub>6</sub>, SeF<sub>6</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>, CBr<sub>3</sub>CBr<sub>3</sub>), DFTが分散力を正しく計算できないことと何らかの関係があるものと思われる。また、図1に見られるようにスケール因子が1.0からのずれを示すのは、水素原子のような軽い原子と関係した振動である。さらに、式(1)を波数 0.0 cm<sup>-1</sup>に外挿すると、スケール因子は1.0の値が得られる。これらのことから、B3LYP/6-311+G\*\*レベルでのDFTにより得られる計算波数値と実測波数値との差は、事実上、振動の非調和性に由来するものであるといえる。

計算波数値と実測波数値との違いは、ハロゲンを多数含む化合物に顕著に見られたが、他の原因としては、文献の1972年の時点での実測振動数の帰属に間違いがある可能性がある。とくに、シクロブタンのA<sub>1</sub>対称のCH<sub>2</sub> rocking (実測値:741 cm<sup>-1</sup>, 計算値:1161 cm<sup>-1</sup>)と、CD<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>のA''対称のNH<sub>2</sub> twisting (実測値:1416 cm<sup>-1</sup>, 計算値:1269 cm<sup>-1</sup>)の差異が極めて大きい。そこで、1972年以後のこれらの化合物の振動の帰属に関する論文を調査したところ、実測の振動の帰属の方に問題があることが明らかになった。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 大野, 野村, 吉田, 松浦, Spectrochimica Acta, Part A, 55(11), 2231 (1999)  
Tonge, Rzepa, 吉田, J. Chem. Inf. Comp. Sci., 39(3), 483 (1999)  
大野, 井上, 吉田, 松浦, J. Phys. Chem. A, 103(21), 4283 (1999)  
吉田, 三輪, 鍋坂, 御堂, 松浦, J. Mol. Struct., 499(1-3), 175 (2000)  
大野, 福田, 吉田, 玉置, 松浦, J. Mol. Struct., 印刷中  
吉田, 江原, 松浦, Chem. Phys. Lett., 投稿中  
吉田, 三輪, 松浦, 計算化学討論会, 1999年5月東京  
吉田, 原田, 松浦, WATOC'99, 1999年8月ロンドン  
大野, 井上, 松本, 吉田, 松浦, 第12回国際フーリエ変換分光学会議, 1999年8月東京  
原田, 吉田, 大野, 松浦, 張, 岩岡, 友田, 第12回国際フーリエ変換分光学会議, 1999年8月東京  
吉田, 清水, 大野, 松浦, 第29回構造有機化学討論会, 1999年9月浦和  
原田, 吉田, 大野, 松浦, 張, 岩岡, 友田, 第29回構造有機化学討論会, 1999年9月浦和  
清水, 吉田, 大野, 松浦, 分子構造総合討論会, 1999年9月豊中  
原田, 吉田, 大野, 松浦, 張, 岩岡, 友田, 分子構造総合討論会, 1999年9月豊中  
吉田, 江原, 松浦, 日本化学会第78春季年会, 2000年3月船橋  
福田, 吉田, 大野, 松浦, 日本化学会第78春季年会, 2000年3月船橋

分Dw5 施

実 183,554  
許 240,000

## 化学反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究

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

○山下晃一、中島 徹、大脇 創、中山 哲、北沢恵治、田中健夫、原 仁志

阿部孝俊、村井隆彦（東大院工）

#### 吸着金属原子による酸化アルミニウム表面の反応性回復に関する量子化学計算

##### 1. 研究目的・内容

Al-CVD で形成された Al 膜は気相中の水蒸気や酸素により非常に酸化されやすく、生じた酸化物の影響により Al 薄膜の均一な成長が阻害されると考えられている。それに対する処方箋として実験の見地から期待されている、金、銅、バナジウム、チタン等の金属原子もしくはクラスターを散布する方法による酸化 Al 表面の反応性回復の可能性について理論化学的手法から検討をおこなった。

##### 2. 研究方法・計算方法

Al(111)表面を表現するためにクラスターモデルを採用した。具体的には、表面層が 12 個、第二層が 6 個のアルミニウム原子からなるモデルクラスターを用いた。計算方法として密度汎関数法 (DFT) の一種である hybrid method (B3P86)を用いた。基底関数として Al、C、H、Au、Cu、Ti、V、O 原子に対しては LanL2DZ+polarization functions を、Ti、Cl 原子に対しては 6-311G+polarization functions、N、H 原子に対しては 6-31G+polarization functions を用いた。

##### 3. 研究成果

AlH<sub>3</sub> を Clean な Al 表面と酸化された Al 表面の fcc、hcp、on-top サイト、それぞれに吸着させたときの吸着エネルギーを計算した。酸化された Al 表面では、さらに酸素原子の真上にも吸着させた場合 (O-on-top サイトとする) も考えた。

Clean な Al 表面では、fcc、hcp サイトにおいて AlH<sub>3</sub> の 2 本の Al-H 結合が弱まり、H と Al 表面が相互作用しながら吸着することで 30kcal/mol 以上の吸着エネルギーが得られた。この吸着反応では、電荷分布の解析により Al 表面から AlH<sub>3</sub> への電荷移動が重要であると考えられる。

それに対し、酸化された Al 表面の場合、hcp、fcc、on-top サイトともに吸着エネルギーが小さくなった。特に fcc サイトへの吸着の場合、Clean な Al 表面では 2 本弱まった Al-H 結合が、1bond のみ弱まるという結果になった。これは、酸素原子吸着により Al 表面の電荷が酸素原子により引き付けられ、Al 表面から AlH<sub>3</sub> への電荷移動が阻害され、Al-H 結合を弱めることができなためと考えられる。

したがって、酸化された Al 表面の反応性を回復させるために散布する金属として、酸素原子が吸引する電荷を補うように、Al 表面に負電荷を供与するものがよいと考えられる。

金属原子吸着した酸化された Al 表面の fcc サイトに AlH<sub>3</sub> を吸着させたときの吸着エネルギーを計算した。ここでは、金属原子の吸着サイトについても最適化を行った。どの金属原子を吸着させた場合においても、酸化された Al 表面では弱まらなかったもう 1 本の Al-H 結合が弱まり、吸着エネルギーも大きくなった。これは吸着させた金属原子と AlH<sub>3</sub> の H が相互作用することで、Al-H 結合が弱まったためだと考えられる。また、Au、Cu は、酸素原子と反応することで、それから離れたサイトに吸着するのに対し、Ti、V、Al は酸素原子と結合を生成する。酸素-吸着金属結が形成される代わりに O-AL7 間の結合が弱くなり、AL7 の反応性が回復し、AlH<sub>3</sub> の吸着エネルギーが大きくなったと考えられる。

##### 4. 発表・出版実績または予定

田中健夫、中島 徹、山下晃一 分子構造総合討論会 (1999年9月27日、大阪大学豊中キャンパス)

T. Tanaka, T. Nakajima, K. Yamashita Advanced Metallization Conference 1999(1999年9月Orland(USA))

T. Tanaka, T. Nakajima, K. Yamashita Advanced Metallization Conference 1999(1999年10月東京大学)

T. Nakajima, K. Yamashita J. Mol. Struct.(THEOCHEM) 490 巻 155 頁(1999年)

T. Nakajima, T. Tanaka, K. Yamashita Surface Science 444 巻 99 頁(2000年)

# 電極表面における吸着構造および電子移動過程に関する理論的研究

## 1. 研究目的・内容

近年、ホウ素をドーブしたダイヤモンドは電気伝導性が高く、また広い電位窓を有し、残余電流が低いという特徴から優れた電極として注目されている。多くの研究者によってその応用が追求されているが、基本的特性の発現機構に関する理論的追求めの余地は残されているといえる。

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、電子移動過程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

本研究ではダイヤモンド電極表面と吸着子の相互作用について密度汎関数法 (B3LYP/6-31G) を用いて検討した。電極表面モデルとしてダイヤモンド表面(DS)をクラスター (Fig.1) で近似し、電場を作用させた際のダイヤモンド表面-吸着子 (モデルとして H<sup>+</sup>) 相互作用系の電子状態を決定した。更に電極表面-吸着子間における電子移動過程についてより詳細に検討するために、Anderson-Newns Hamiltonian を用いた解析を行なった。比較のためにグラファイト表面 (GS) モデル (Fig. 1) についても同様の解析を行なった。尚、吸着子の相互作用サイトは、DSでは C-H 結合の H-Top、GSでは 6-fold Hollowとした。電場の効果は Hamiltonian に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。

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

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 × 10<sup>9</sup> V/m)、その方向は電子が受ける力の方向とし、クラスターから吸着子の方向を正 (EF > 0) とした (Fig.1)。

この解析で用いた Anderson-Newns Hamiltonian では、溶媒分子の熱運動は調和振動子近似で表わされ、次式のようになる。

$$H = H_e(Q) + H_{solv} \quad (2)$$

$$H_{solv} = \sum_v \frac{1}{2} (p_v^2 + \omega_v^2 q_v^2) \quad (3) \text{ (溶媒項)}$$

$$Q = \sum C_v q_v \quad (4) \text{ (溶媒の一般座標)}$$

$$H_e(Q) = \epsilon_a n_a + Q n_a + \sum_k \{ \epsilon_k n_k + V_{ak} c_a^+ c_k + V_{ka} c_k^+ c_a \} \quad (5) \text{ (電子項)}$$

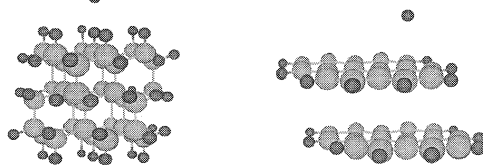


Fig.1 クラスターモデル (a) ダイヤモンド(111)表面、(b) グラファイト表面)

## 3. 研究成果

Green 関数を用いることによって、この Hamiltonian から溶媒の一般座標  $Q$  に依存する吸着子上の電子数  $\langle n_a(Q) \rangle$  が求められる。この解析によると、電場の変化に対する  $\langle n_a(Q) \rangle$  の応答性は DSの方がGSよりも小さい、すなわち DSの場合では電場の変化に対する吸着子上の電子数変化が小さいことがわかる (Fig. 2)。このことは、ダイヤモンド電極が広い電位窓 (高い過電圧) を持つことを説明できると考えられる。

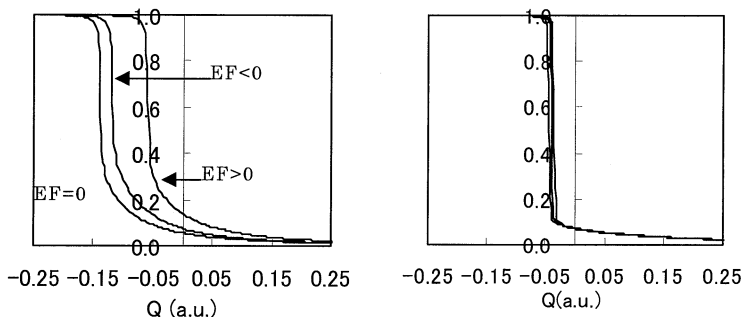


Fig. 2 プロトン上における電子数の  $Q$  依存性

(a) グラファイト表面、(b) ダイヤモンド表面)

## 4. 発表・出版実績または予定

大脇創、山下晃一 196th Meeting of The Electrochemical Society; The 1999 Joint International Meeting (1999年10月17-22日、ハワイ)

大脇創、山下晃一 Electrochimistry, 67, 1214 (1999)

村井隆彦、大脇創、山下晃一 分子構造総合討論会(1999年9月27-30日、大阪)

村井隆彦、大脇創、山下晃一 第67回電気化学会(2000年4月4-6日、名古屋)

宮腰穂、大脇創、山下晃一 第67回電気化学会(2000年4月4-6日、名古屋)

## チャープパルスによる光会合反応のレーザー制御

### 1. 研究目的・内容

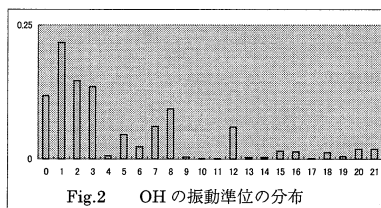
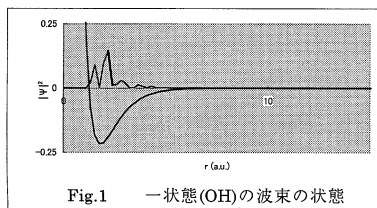
本研究では、低エネルギー原子同士の光会合反応における分子冷却に関する理論的解析を行った。低エネルギーの原子同士を会合させたとき、並進的には冷えた分子であっても形成された分子の振動準位が高ければエネルギー的には不安定な分子となる。また、振動準位のエネルギー間隔は一定ではないので遷移にはそれぞれに対応した振動数をもつレーザーが必要となる。そこでチャープパルス(位相変調パルス)を用いることで単発のレーザーにより結合と同時に生成分子を段階的に低振動状態へ遷移させ、振動的にも安定な分子を形成させることを考えた。

### 2. 研究方法・計算方法

本研究では、対象とする系の電子状態を一状態のときと二状態のときの二通りの場合を考えた。具体的には一状態の系として  $O + H \rightarrow OH$ 、二状態の系として  $Li + Li \rightarrow Li_2$  の2つの光会合反応について考えた。パルスレーザー下におけるそれらの反応過程についての波束計算を行い、時間発展後、形成された分子の振動準位の分布を調べた。さらに分子の振動状態がより低準位へ集まるように照射するチャープパルス(位相変調パルス)の最適化を試みた。

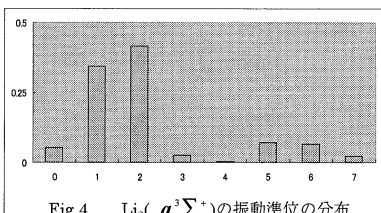
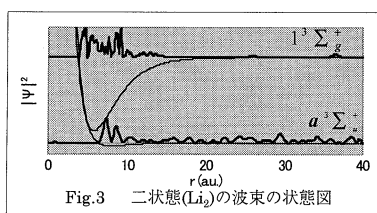
### 3. 研究成果

#### ○一状態 ( $O+H \rightarrow OH$ )



波束の入射後 0.1ps 後から、0.6ps 間チャープパルスを照射した。Fig.1 は波束の入射後 0.8ps 後の波束の状態図である。Fig.2 は同じ時間での振動状態の分布図である。波束の状態図をみると確かに分子が形成されており、また Fig.2 をみると振動状態  $v=0 \sim 3$  に 60%ほど遷移させることができた。

#### ○二状態 ( $Li+Li \rightarrow Li_2$ )



波束の入射と同時にチャープパルスを入射し 0.6ps 間照射した。Fig.3 は波束を入射後 1.2ps 後の波束の状態図である。Fig.4 は同じ時間での振動準位の分布図である。ポテンシャルの安定化エネルギーが小さいにもかかわらず基底状態に結合体を形成させることができた。

チャープパルスを使うことで複数のレーザーを使うことなく二つの原子から分子を形成し、段階的に低振動準位に遷移させることができ、つまりこれは分子冷却したことを意味する。また、二状態の場合においても複数のレーザーを入射するのではなく単一のチャープパルスを入射するだけで励起状態で形成された分子を基底状態に遷移させ、安定な分子として存在させることができた。

### 4. 発表・出版実績または予定

三嶋謙二、山下晃一 理研シンポジウム「フェムト秒レーザー分光」量子エレクトロニクス研究会(1997、理化学研究所)

Kenji Mishima & Koichi Yamashita レーザー光化学反応制御の理論(1998)

## 経路積分モンテカルロ法による量子ヘリウムクラスターに関する理論的研究

### 1. 研究目的・内容

最近の実験技術の進歩により、量子ヘリウムクラスターに原子や分子を付着させることが可能となり、超流動性と関連してその特異な性質に関心が集まっている。しかし、その微視的な性質に関する理論的研究は量子多体系を取り扱う困難さのために十分に行われていない。そこで、Bose凝縮系を取り扱うための経路積分モンテカルロ法(PIMC法)を開発し、主に原子をドーブした系を取り上げ、そのクラスターの構造に関して研究を行う。具体的には、まずナトリウムカチオンをドーブした系を扱い、微視的な溶媒和構造とその超流動性との関連、特にその有限サイズにおける発現性に着目した。

### 2. 研究方法・計算方法

経路積分モンテカルロ法はいわゆる「isomorphicネックレス」の考え方である。ヘリウム原子はBose統計に従うので、密度行列は原子の交換に対しての対称性を満たしている。全体のポテンシャルは2体ポテンシャルの和とし、He-He間にはAzizらのポテンシャルを用い、He-Na<sup>+</sup>間については*ab initio*計算を行う。配位積分と置換についての和はモンテカルロ法を用いるが、収束を速めるために通常のMetropolis法を拡張したMultilevel法で行う。

### 3. 研究成果

*ab initio*計算の結果であるが、CCSD(T)法により計算を行った。Counterpoise法によりBSSE補正を行い、相互作用エネルギーを求め、スプライン補間によりポテンシャル曲線を得た。結合エネルギーはHe-He間に比べて約40倍であった。

PIMC計算は $T=0.625\text{K}$ から $1.43\text{K}$ の範囲で、 $\text{Na}^+\cdot\text{He}_N$  ( $N=30,40,60,80,100$ )のクラスターに対して主に計算を行った。100以上のヘリウム原子数から構成されるクラスターはカチオンを中心とする3層構造をとり、第1層は約16個の原子から構成され、非常に強く束縛されておりsnowball状になっていることが分かった。第2層は約40個の原子から構成されている。しかし、第2層と第3層にははっきりとした境はなく、量子液体としての性質が見受けられる。クラスターのサイズを大きくしていくと、第3層のピーク以降は液体ヘリウムの密度に等しくなることが予想される。層ごとにヘリウムの対相関関数を求めたところ、第1層は非常に構造的で高圧下での固相状態に近く、第3層は液体ヘリウムの対相関関数に近かった。温度による密度分布の変化を調べたが、 $T=0.625\text{K}$ から $1.43\text{K}$ の範囲ではほとんど変化はみられなかった。

次に超流動性について考察する。Ceperleyらによると、置換サンプリングにより生じる「つながったネックレス」の生成する確率が超流動の発現性と関連があるとしている。まず、エネルギーの温度変化について調べた。置換サンプリングを行っていない系(すなわちBoltzmann統計)と比較することにより、急激に変化する温度範囲は液体ヘリウムで観測されている $\lambda$ 遷移に相当するものであることがわかる。次に超流動現象を定量的に議論するために超流動分数を求めた。これは液体ヘリウムの2流体モデルに基づいており、線形応答理論の下に定義される。温度の関数として表現すると、急激に変化する温度範囲はエネルギー曲線の変化する範囲と一致し、その温度範囲で常流体から超流体への転移が主に起こっていると考えられる。

密度分布を考慮すると、超流動分数が $T=0.8\text{K}$ で $\text{Na}^+\cdot\text{He}_{30}$ 以外が大きな値を示しているのは第2層目以降が超流動状態になっていることを示しており、 $T=1.43\text{K}$ で $\text{Na}^+\cdot\text{He}_{80}$ と $\text{Na}^+\cdot\text{He}_{100}$ がある程度の超流体の存在を示しているのは主に第3層目に存在していることを意味している。この第3層の性質は、液体の性質によってほぼ決定されていると言える。

さらに、超流動性の発現などサイズ依存性を調べるために全角運動量の確率分布を調べ、剛体回転のハミルトニアンを用い、常流体としてsnowballを構成しているヘリウムの個数を見積もった。超流体は全角運動量に寄与しないと考えている。つまりエネルギーや運動量の交換が内部のsnowball構造とないことを意味している。結果、 $T=1.0\text{K}$ では約30個、 $T=1.25\text{K}$ では約60個という漸近的な値を示した。これは、この大きさからなるsnowball状の複合体が外側の超流体の中を摩擦がなく自由回転していると考えられることができる。この結果、常流体から構成されsnowball状になっている複合体のmagic-numberに相当する数を求めることができた。

### 4. 発表・出版実績または予定

中山哲、山下晃一 Pitzer Memorial Symposium (2000年1月 University of California, Berkeley, California USA)  
A.Nakayama, K.Yamashita J.Chem.Phys. (印刷中)



分	DX6 施
実	291,790
許	359,200

## 第一原理電子構造計算に基づく物質設計

Material Design based on First Principle Electronic Structure Calculations

(東大・工学系・物理工学)° 藤原毅夫, 山元進, 星健夫, 宮田正靖, 山崎敦嗣

近年、銅酸化物高温超伝導体やマンガ化合物などの種々の遷移金属化合物が、基礎科学的立場および応用の両面から広く注目されている。電子間の相互作用が強い物質について今まで知られていない新しい物質・材料の物理的性質や機能を知り、あるいはそれらを制御しようというとき、第一原理電子構造計算が大変に重要かつ有用な役割をはたす。通常の物質の電子構造理論に対しては密度汎関数理論、特にその局所密度近似が大きな役割を果たす。しかし、電子相関の強い物質に対する研究が進み、実験と理論との詳しい対比が進むにしたがい、密度汎関数理論の不充分さが認識されるようになってきた。(以上に関する一般的なテキストとして[B-1]を著した。)

このような背景の元に、密度汎関数理論の枠を超える新しい方法論が研究・提案されるようになった。それらは例えば、自己相互作用補正, LDA+U, GW 近似, 量子モンテカルロ法, あるいは動的平均場近似といったものである。

我々の研究グループの研究は大別すると次の2つである。第1は、強い相関を持った系を対象に新しい第一原理電子状態計算法の開発を行なうとともにそれ等を用いて新物質の物性研究, 第2は現実的に重要な巨大かつ複雑な系の電子構造に関する技術開発と応用である。

具体的な研究内容は以下のとおりである。

- (1-1) LDA+U 法の研究と強相関電子系への適用。
- (1-2) GW 近似の定式化と計算プログラムのコード化。
- [2] 巨大かつ複雑な系の電子構造に関する研究。
  - (2-1) 第一原理電子構造計算のオーダー N 法の開発。
  - (2-2) 第一原理分子動力学シミュレーション法の開発と応用。

## 1 強い電子相関に関する方法論および物性の研究。

### 1.1 LDA+U 法の研究と強相関電子系への適用

われわれは本プロジェクト以前に、DFT 法あるいは DFT-LDA における自己相互作用補正 (LDA-SIC = LDA self-interaction correction) を開発し詳細に検討した。LSD-SIC に関してはレビュー [CR-1] において我々の仕事に加えて他グループの研究成果を含めた全般の解説を述べた。そこでは遷移金属酸化物の電子構造については固有状態の性質を光電子分光実験の結果と比較して議論した。

LDA-SIC や GW 近似は原理的な方法で大変魅力的である。しかし実験的にひろく興味を持たれている様々な系では単位胞に沢山の原子を含んでいたりあるいは複雑な局所歪が系の安定性に本質的であったりするために、それらの系に GW 近似や LDA-SIC を適用するのは困難であることが多い。

最近注目されている LDA+U (あるいは LSDA+U) では、密度汎関数理論の全エネルギー汎関数に加えて、電子間相互作用の揺らぎをハバード・ハミルトニアンで付け加える。これにより電子間に働くハバードタイプの強いクーロン相互作用は採り入れることができ、ハバードギャップを計算の中に取り込むことができる。LDA+U は GW 近似の静的極限として理解することができ、取り扱いが簡便で信頼性の高い方法である。

我々は M. Korotin (Russia) と共同で、タイトバインディング LMTO (TB-LMTO) 法およびフルポテンシャル LMTO (Full-potential LMTO) 法の枠内で回転不変な形式で LDA+U 法のコー

ドを作成した。現在、この方法をマンガン・ペロブスカイトその他に適用している。[CR-2][CR-3]特に [CR-3] では、 $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$  強磁性絶縁相において、実験的に見い出されていない軌道・電荷秩序状態を見出した。これにおいては主にマンガンイオンに乗ったホールが2次元平面上でストライプを形成している。

## 1.2 GW 近似の定式化と計算プログラムのコード化

多くの物質では、密度汎関数理論 (DFT) に基づいて広範な物質の第一原理電子構造計算が行なわれ大きな成功を収めていることは良く知られている。しかし既に説明したようにその欠点も明らかになった。例えば半導体のバンドギャップが正しく求められないことや、強相関電子系では正しい基底状態すら予測できないことがある等などである。

GW 近似は DFT のような基底状態の変分原理に基づいているのではなく、多電子の動的遮蔽効果を最低次の範囲で取り込む方法である。したがってバンドギャップが正しく得られるであろうと考えられるだけでなく、一般的に励起状態も取り扱うことができる。ただし、GW 近似をさらにおし進めるためにセルフコンシステント計算を実行するということは好ましくなく、多電子の摂動項を高次まで捨てるということが重要になり、そのような意味ではより進んだ計算を行なうことは難しくなる。

我々は多チャンネル LMTO 法のもとで GW 近似を定式化した。[CR-4] GW 近似では高次の励起状態まで摂動の形で取り込むため、多チャンネル LMTO 法で広いエネルギー範囲まで取り扱えるようにしておく必要がある。LDA + U 法も同じく強相関電子系に対して用いることを目的としているが、同種の取り扱いの中では GW 近似が最も形式的に満足のいく定式化の上に立っている。実際、本プロジェクト発足時に予想していたよりもはるかに多くの困難に遭遇した。またそのために現在までに十分な成果が得られているとは言い難い面もあるが、重要な方法でありまたわが国では殆んど行なわれていないが今後も継続していくつもりである。

## 2 「巨大かつ複雑な系を対象とした電子構造計算技術の開発および広い物質相の電子構造に対する応用

### 2.1 第一原理電子構造計算におけるオーダー N 法の開発

本研究プロジェクトの他の我々のグループの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。現在は第一原理擬ポテンシャルを用いた分子動力学手法のもとで、オーダー N 法の実現を目指している。

第一原理分子動力学計算で最も CPU 時間を消費しているのは、平面波で書かれた波動関数から電子密度を作りさらにそれから有効ポテンシャルをつくる部分である。平面波展開を用いる場合にはここに FFT が用いられている。「オーダー N 法」では、波動関数や電荷分布、ポテンシャルはすべて実座標の関数として与える。さらに系を空間的に分割し、各部分部分で局所的に計算を実行したのちそれらを集める。しかし一方では、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。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、逆行列の計算では  $N^3$  に比例する計算量が要求される。逆行列計算を避けるため、密度の汎関数である全エネルギーとあからさまに基底の直交化を要求しないいわゆる Unconstrained Minimization が用いられる。[ON-1][ON-2][ON-3]

### 2.2 第一原理分子動力学シミュレーション法の開発と応用

高温固体や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、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、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。

我々はアルゴリズムから検討し、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、これを用いて

Na-Sn において「液体系における強い電子-イオン相互作用のためにおこる金属-非金属転移」を議論した。この系は、高温固体相は Na 部分格子のみが融解した超イオン伝導体であるといわれているがそれも確証が与えられていない。高温固体相では電気伝導度は一定のバンドギャップとしては説明できず、はるかに早く温度増大に伴って電気伝導度が急激に増大する。さらに液体相では金属となる。[CP-1]

さらに半導体結晶における転位の運動についても同様な計算をおこなった。[CP-2]

## 2.3 その他

その他に従来からの研究として、準結晶の電子構造研究がある。[cq-3]~[cq-4] またこれらの最新の成果も含め、準結晶の電子構造に関するレビューを書いた。[cq-1][cq-2]

## 3 発表論文等

### 発表論文

[CR-1] *LSDA and Self-Interaction Correction*

T.Fujiwara, M.Arai and Y.Ishii

in *The strong Coulomb correlations and electronic structure calculations: beyond Local Density Approximation*, Ed. by V.I.Anisimov, (Gordon and Breach Science Publishers, 1999).

[CR-2] *Spin and Orbital Ordering of  $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  from LDA+U calculations*

T.Fujiwara and M.Korotin

Phys. Rev. B vol.59, no.15 pp.9903-9910 (1999).

[CR-3]  *$La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$ : long period order with hole stripes*

Michael Korotin, Takeo Fujiwara and Vladimir Anisimov

cond-mat/9912456

[CR-4] *GW-approximation for strongly correlated electron systems*

, A. Yamasaki, S. Kobayashi and T. Fujiwara

in preparation.

[M-1] *Effective implementations of multi-dimensional radix-2 FFT* S.Yamamoto

Computer Physics Communications vol. 125, pp.1-7 (2000).

[ON-1] *Theory of composite-band Wannier states and order-N electronic-structure calculations*

Takeo Hoshi and Takeo Fujiwara

cond-mat/9910424

[ON-2] *Investigation of quantum transport by means of  $O(N)$  real-space methods*

Stephan Roche

Phys. Rev. B vol.59, pp. 2284-2291 (1999).

[ON-3] *Effects of magnetic field and disorder on electronic properties of carbon nanotubes*

Stephan Roche and Riichiro Saito

Phys. Rev. B vol.59, pp. 5242-5246 (1999).

[qc-1] *Electronic structure, density of states and properties of quasicrystals*

T.Fujiwara

Current Opinions in Solid States & Materials Science, vol.4, pp.295-301 (1999)

- [qc-2] *Electronic Structure and Transport of Quasicrystals*  
T.Fujiwara  
in *Quasicrystals; The State of the Art*, Edited by D.P.DiVincenzo and P.J.Steinhardt  
(World Scientific,1999)
- [qc-3] *A new formalism for the computation of RKKY interaction in aperiodic systems*  
Stephan Roche and Didier Mayou  
Phys. Rev. B vol.60, pp.322-328 (1999).
- [qc-4] *Anomalous electronic conductance in quasicrystals*  
Stephan Roche and Kostas Moulopoulos  
accepted for publication in Physical Review B.
- [CP-1] *Dynamical electron-ion coupling in the ionic conductor  $\alpha$ -NaSn*  
Y.Miyata, T.Fujiwara, S.Yamamoto and T.Hoshi  
Phys. Rev. B vol.60, pp.R2135-R2138 (1999).
- [CP-2] *Ab initio calculation of Peierls stress in silicon*  
M. Miyata and T. Fujiwara  
to be submitted.

著書・編書

- [B-1] 固体電子構造 -物質設計の基礎-  
藤原毅夫  
(朝倉書店, 1999).

## 不安定分子の電子構造と反応性

分	DY4	施
実	108,126	
許	115,200	

### Electronic Structures and Chemical Reactivity of Unstable Molecules

○長村吉洋, 立川仁典, 福澤 薫, 李 秀栄 (立教大・理)

#### 1. 研究目的・内容

(A) 星間分子として代表的な炭素鎖分子、シアノポリイン分子  $\text{HC}_{2n+1}\text{N}$  は、これまでの我々の研究から、主に CN ラジカルとポリアセチレン  $\text{H}(\text{CC})_n\text{H}$  のような不飽和炭化水素との反応で生成していることが明らかとなってきた。しかし、 $\text{HC}_3\text{N}$  の異性体である  $\text{HCCNC}$  や  $\text{HNCCC}$  のような分子は、中性反応では生成せず、やはりイオン-分子反応で生成していると考えられる。本研究では、 $\text{HC}_3\text{N}$  およびその異性体分子が、イオン-分子反応の最終生成物である  $\text{HC}_3\text{NH}^+$  の電子との再結合反応によって生成することを確認、中性反応では生成しない異性体種の生成機構を分子軌道計算によるポテンシャルエネルギー面から明らかにした。

(B) 星間分子  $\text{HC}_3\text{N}$  の主たる生成反応であるアセチレンと CN ラジカルとの中性反応のポテンシャルエネルギー面を再検討し、その反応は、単純な CN ラジカルと水素原子との置換反応の機構の他に、異性化を伴る過程も含まれていることを検討した。そして得られた結果を、最近の分子線の実験により得られた生成物分布の解析とともに、RRKM 法による生成物比の計算にも用いた。

(C) 分子軌道計算における変分パラメーターとして、軌道指数、軌道中心をも含めた full variation MO 法を、Hartree-Fock および Full CI 波動関数に適用し、分子軌道係数、CI 係数、軌道指数、軌道中心、原子核座標、すべてを同時に最適化する方法を開発した。この手法を、まず、水素分子に対して適用し、ガウス基底関数の個数によるエネルギーの収束性や分極関数としての軌道量子数の依存性を検討し、少ない基底関数で最も精度の高い波動関数を得る指針を示すことを目的とした。

#### 2. 計算方法

星間分子の反応ポテンシャル計算については、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 6-311G(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。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 98 を主に用いた。FVMO 法の開発においては、McMurchie & Davidson による電子積分計算法を、軌道指数および軌道中心に関する微分値を求めるために適用し、最適化は一次微分による Fletcher-Powell 法によった。

#### 3. 研究成果

##### 【電子再結合反応 $\text{HCCCNH}^+ + e^-$ のポテンシャルエネルギー面】

星間空間、特に星形成の前段階である暗黒星雲において多く観測される  $\text{HC}_3\text{N}$  分子は、これまでイオン-分子反応で生成すると考えられてきたが、最近の研究から、次節に示すような、アセチレンと CN ラジカルとの中性反応によって生成することが明らかとなってきた。そして、 $\text{HC}_3\text{N}$  分子の異性体である  $\text{HCCNC}$  や  $\text{HNCCC}$  は、中性分子反応からは生成しないことも確かめられてきている。従って、存在量が少ない  $\text{HCCNC}$  や  $\text{HNCCC}$  は、主にイオン-分子反応から生成していると考えられるが、その前駆物質である  $\text{HCCCNH}^+$  からそのすべての異性体がはたして生成しうるのかについては、まだ分かっていない。HCN とその異性体である HNC は、それらの存

在比がほぼ 1:1 であることから、前駆物質としての  $\text{HC}_3\text{NH}^+$  が電子と再結合して生成することは間違いない。本研究では、 $\text{HCCCNH}^+$  が電子と再結合した後に、どのような過程を経て  $\text{HC}_3\text{N}$  の異性体が生じうるのかについて検討し、それらの存在比を反応モデルシミュレーションの基礎データとして提供することによって、観測されている  $\text{HC}_3\text{N}$  とその異性体種の存在比が再現できるかを試みた。

Fig. 1 は、中性化した  $\text{HCCCNH}$  から、水素を脱離する反応、および異性化を伴う反応のポテンシャルエネルギー面をまとめたものである。 $\text{HCCCNH}^+ + e^-$  の状態は、中性分子の状態よりも約 150 kcal/mol も不安定であるため、窒素側の水素を脱離する反応も、炭素側の水素を脱離する反応に対しても、十分なエネルギーを持っていることがわかる。それだけでなく、 $\text{CCCN}$  骨格から  $\text{CCNC}$  骨格への異性化反応のエネルギー障壁も充分越えることが示され、 $\text{HCCCN}$  と  $\text{HNCCC}$  の他に、 $\text{HCCNC}$  および  $\text{HCNCC}$  すべての異性体種を生成することができることを明らかにすることが出来た。このことは、イオン-分子反応によって、 $\text{HCCCNH}^+$  さえできれば、 $\text{HC}_3\text{N}$  の異性体である  $\text{HNCCC}$ ,  $\text{HCCNC}$ ,  $\text{HCNCC}$  が生成することを示しており、 $\text{HCCCNH}^+$  が  $\text{HCCNC}$  の前駆物質である必要はないことをも示している。

以上の結果を用いて、Ohio State University の Herbst 教授との共同研究により、 $\text{HC}_3\text{N}$  の異性体種の存在比をシミュレートしてみると、観測された異性体存在比、 $[\text{HC}_3\text{N}]:[\text{HCCNC}]:[\text{HCNCC}] = 1000:8:1$  をよく再現する  $240:8:1$  という結果を得た。

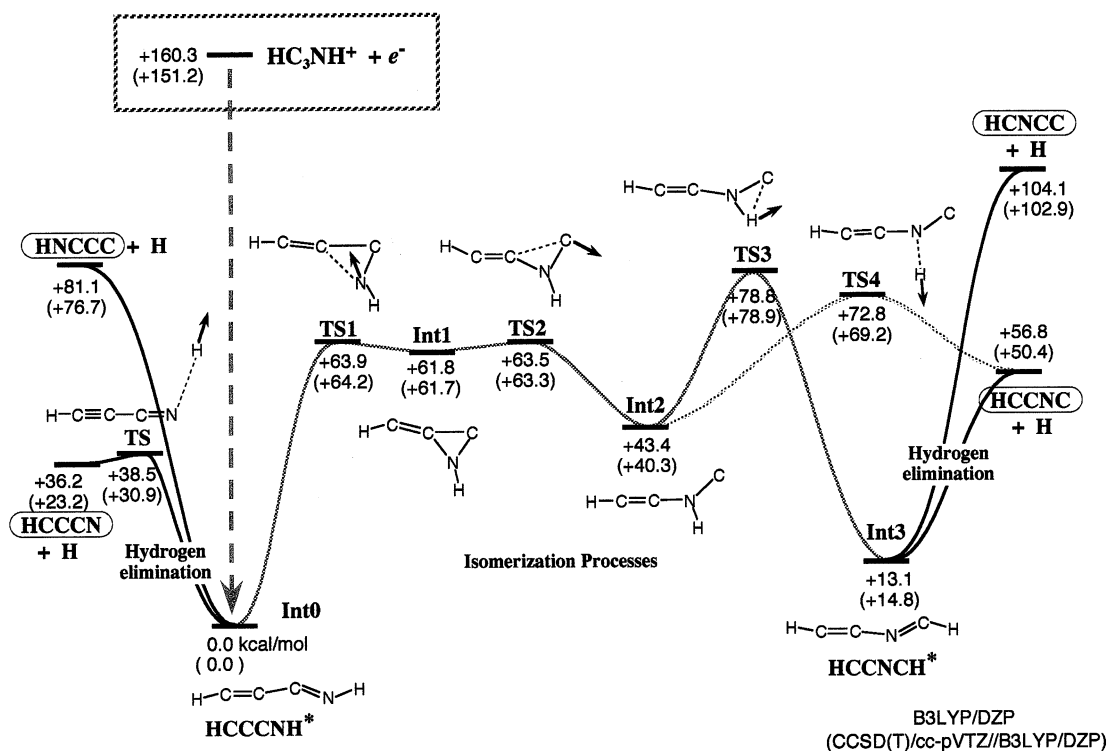


Fig. 1 Potential energy surface for the dissociative recombination reaction  $\text{HC}_3\text{NH}^+ + e^-$  calculated with the B3LYP/DZP method. The relative energies are shown in kcal/mol. The values in parentheses are obtained at the CCSD(T)/cc-pVTZ level using geometries calculated with the B3LYP method.

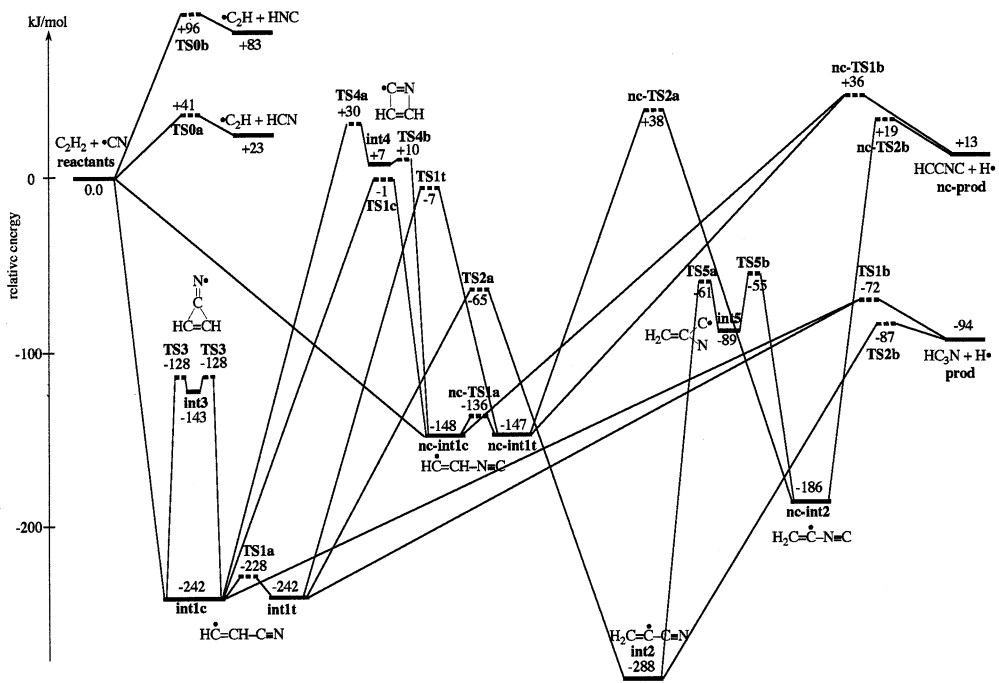


Fig.2 The potential energy surface of the reaction between acetylene and CN radical.

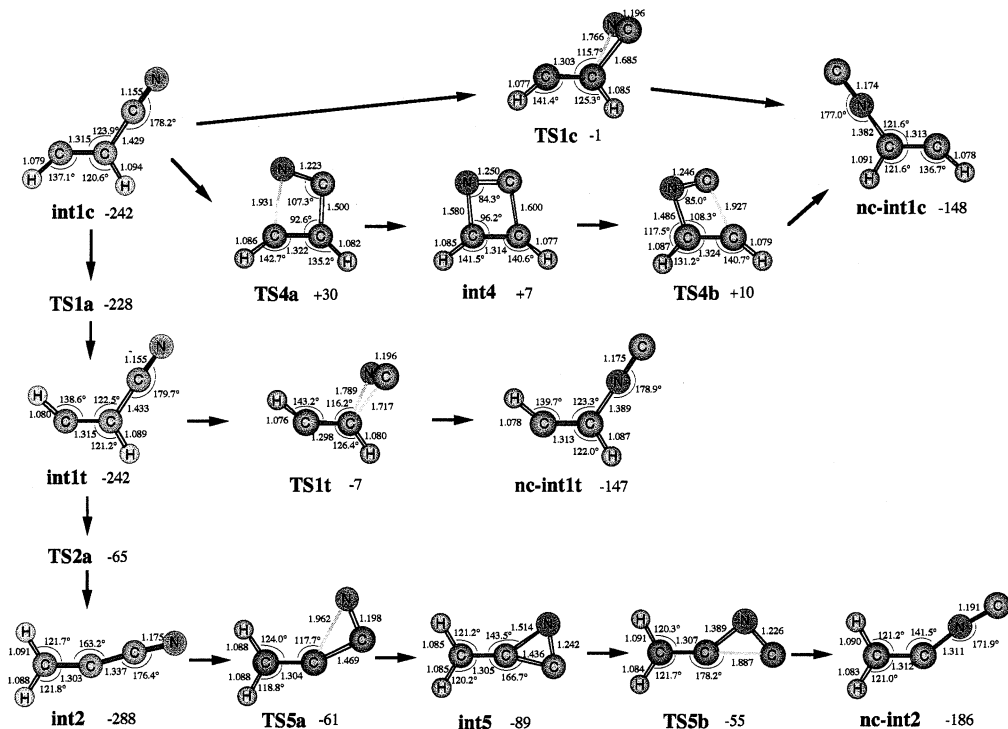


Fig.3 Molecular geometries of the intermediates and transition states in the  $C_2H_2CN - C_2H_2NC$  isomerization calculated with the B3LYP/6-311G(d,p) method. The bond lengths are in Å and the bond angles are in degrees. The energies relative to the reactants ( $C_2H_2 + CN$ ) are show in kJ/mol.

#### 【アセチレンと CN ラジカルとの反応のポテンシャルエネルギー面の再検討】

宇宙空間に存在する代表的な炭素鎖分子の1つである  $\text{HC}_3\text{N}$  の生成反応は、アセチレン  $\text{C}_2\text{H}_2$  と CN ラジカルとの中性反応であることが、これまでの理論的研究から明らかにしてきたが、最近、分子線の実験によって、その生成物は、 $\text{HC}_3\text{N}$  と水素原子のみであることが確かめられた。このことを証明するために、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}$  種のポテンシャルエネルギー面を詳細に検討し、CN ラジカルによる水素引き抜き反応や、CN ラジカルとアセチレンとによって生成する中間体  $\text{HCCHCN}$  からのさまざまな異性化過程について調べた。

Fig.2 は、 $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CN}$  に関わるすべての反応過程のポテンシャルエネルギー面をまとめたものである。この図より、反応物のエネルギーよりも安定な生成物としては、 $\text{HC}_3\text{N} + \text{H}$  のみが存在し、 $\text{HC}_3\text{N}$  の異性体である  $\text{HCCNC}$  の生成は吸熱であること、水素原子の引き抜き反応はいずれも途中でエネルギー障壁が存在する吸熱反応であること、反応中間体からの水素原子の脱離には2つの経路が存在し、ひとつは直接 CN ラジカルが攻撃した炭素原子からの水素原子の脱離であり、もうひとつは、中間体から水素原子の転位を伴い、最も安定な反応中間体である  $\text{H}_2\text{CCCN}$  からの水素原子の脱離が存在すること、また、cyanide 中間体から isocyanide 中間体への異性化過程がいくつか存在するが、いずれもエネルギー障壁は反応物のエネルギーよりも高いこと、などが明らかとなった。

反応中間体として、 $\text{HCCHCN}$  や  $\text{H}_2\text{CCCN}$  の他に、3員環および4員環をもつ環状化学種も存在しうが、 $\text{HC}_3\text{N}$  生成の反応経路には直接関与していないことが示される。Fig.3 には、cyanide 中間体から isocyanide 中間体への異性化過程について得られた遷移状態ならびに反応中間体の構造を示す。

以上のことから、アセチレンと CN ラジカルとの反応では、特に、反応障壁のない発熱反応のみが起こるといふ星間空間のような極低温条件下では、唯一  $\text{HC}_3\text{N}$  のみが生成するというを示すことが出来、このことは分子線の実験結果を裏図けるものである。また、水素の脱離には、2つの過程が存在し、RRKM 計算によれば、15%は水素の転位を伴ったより安定な中間体  $\text{H}_2\text{CCCN}$  からの水素の脱離が起こっていることも興味あることである。

#### 4. 発表・出版実績

- Y. Osamura, K. Terada, Y. Kobayashi, R. Okazaki, and Y. Ishiyama, *J. Mol. Structure (THEOCHEM)*, 461, 399 (1999)
- M. Tachikawa, K. Mori, and Y. Osamura, *Mol. Phys., Mol. Phys.*, 96, 1207 (1999)
- Y. Osamura, K. Fukuzawa, R. Terzieva, and E. Herbst, *Astrophys. J.*, 519, 697 (1999)
- N. Takagi, K. Fukuzawa, Y. Osamura, and H. F. Schaefer III, *Astrophys. J.*, 525, 791 (1999)
- L. C. Huang, N. Balucani, Y. T. Lee, R. I. Kaiser, and Y. Osamura, *J. Chem. Phys.*, 111, 2857 (1999)
- N. Balucani, O. Asvany, L. C. L. Huang, Y. T. Lee, R. I. Kaiser, and Y. Osamura, *Planetary and Space Science.*, in press.
- M. Tachikawa and Y. Osamura, *Theoret. Chem. Account*, in press.
- N. Balucani, O. Asvany, A. H. H. Chang, S. H. Lin, Y. T. Lee, R. I. Kaiser, and Y. Osamura, *J. Chem. Phys.*, submitted.
- L. C. L. Huang, O. Asvany, A. H. H. Chang, N. Balucani, S. H. Lin, Y. T. Lee, R. I. Kaiser, and Y. Osamura, *J. Chem. Phys.*, submitted.
- M. Tachikawa and Y. Osamura, *J. Chem. Phys.*, submitted.
- Y. Osamura, 5<sup>th</sup> WATOC, Aug., 1999, Imperial College, London.
- 長村吉洋, 李秀榮, 1999 分子構造総合討論会, 1999年9月, 大阪大学。
- 立川仁典, 長村吉洋 1999 分子構造総合討論会, 1999年9月, 大阪大学。



分 D Y 7 施  
実 49,039  
許 326,800

量子ダイナミクスによる動的物性量の  
理論的研究

Theoretical study on dynamical properties of materials by quantum dynamics

○山口兆(阪大), 吉岡泰規(阪大), 中野雅由(阪大), 長尾秀実(阪大), 山中秀介(阪大), 川上貴資(阪大), 山本大輔(阪大), 山田悟(阪大), 小田彰史(阪大), 西野正理(阪大), 桐林伸治(阪大), 重田育照(阪大), 磯部寛(阪大), 鷹野優(阪大), 尾高裕介(阪大), 曾田智久(阪大), 北河康隆(阪大), 大西拓(阪大), 松岡文丈(阪大), 山下佳史(阪大)

### 1. 研究目的・内容・結果

本年度は, (1) 強レーザー場下での分子集団系の量子ダイナミクス手法の開発, (2) 量子場と分子および分子集団系の相互作用の研究, (3) GIAOを用いた分子軌道法の開発と磁場応答の計算, (4) ヘリカルスピン状態なども扱える一般化密度汎関数法を構築, を目的とした。(1)に関しては, 3次非線形光学特性に関して, いくつかのモデル系を提案し, その基底関数および電子相関依存性を解析している段階である。次の段階として, 密度汎関数法により具体的な実在系の計算を行う予定である。(2)に関しては, 新しい量子場の生成のプログラム化の段階であり, まだセンターの計算機を使用する大規模計算の段階には至っていない。(3)もようやくプログラム化が完成しつつあり, 小さなモデル系での計算を通じて従来得られている高精度計算結果との比較を行っている。(4)もようやく定式化が終了し, プログラム化を行っている段階にある。以上のような経緯から, 本年度は, 大規模計算に至る前の予備段階としての研究が中心となり, センターの計算機を十分使用する機会がなかった。来年度は, センターの計算機も大幅に性能アップしたので, これらの計画が実際的な系を対象とする段階に入ると考えられる。

### 2. 発表・出版実績または予定

- 中野, 山田, 山口, Chem. Phys. Lett. **311** (1999) 221.  
中野, 山田, 山口, Chem. Phys. Lett. **306** (1999) 187.  
中野, 山口, Chem. Phys. Lett. **304** (1999) 241  
山本, 北河, 長尾, 中野, 吉岡, 山口, Int. J. Quant. Chem. **75** (1999) 645  
桐林, 小林, 中野, 山口, Int. J. Quant. Chem. **75** (1999) 637  
山田, 中野, 長尾, 山口, Int. J. Quant. Chem. **71**, (1998) 177.  
山田, 中野, 山口, Int. J. Quant. Chem. **70**, (1998) 329.  
中野, 山田, 長尾, 山口, Int. J. Quant. Chem. **71**, (1998) 295.  
山田, 中野, 山口, J. Phys. Chem. **103**, (1999) 7105.  
中野, 山口, J. Phys. Chem. **103**, (1999) 6036.  
中野, 山田, 山口, J. Phys. Chem. **103**, (1999) 3103.  
長尾, 中野, 重田, 山口, Optical Review **6** (1999) 227.  
中野, 山田, 山口, Optical Review **6** (1999) 232.



分	DZ8 施
実	34,553
許	38,800

Computer Simulation of Surface Growth

○ 金子 豊 (京大情報)

1. 研究目的

我々は、めっきを対象とした結晶成長過程における表面構造・皮膜内部の格子欠陥構造の解析、および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を目的としてモンテカルロシミュレーションによる研究を行っている。昨年は、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) が入るよう拡張し、表面構造と格子欠陥の生成過程について研究した。今年度も引き続き同じモデルを用いて、平坦でない基盤からの成長や粗い皮膜の平滑化法について調べた。

2. 研究方法・計算方法

Gilmer と Bennema<sup>1,2)</sup> の SOS モデルを空孔の生成を含むよう拡張する。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  $k_i^+$ 、 $k_i$  とし、表面拡散の頻度を  $k_{ij}$  とすると、以下の関係を仮定する。

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

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

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、 $E_d$  は表面拡散の活性化エネルギーである。関係式 (1) は平衡状態におけるキंक位置の詳細釣り合いから導かれたものである。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、昨年と同様に与えられた頻度  $k_i^+$ 、 $k_i$ 、 $k_{ij}$  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>3)</sup> プログラムは、我々が独自に開発したものを用いている。

3. 研究成果

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た。

図1は凹凸のある基盤から  $\mu/k_B T = 12.5$  で成長させた皮膜の構造である。成長が進むにつれて表面が平坦になっていく様子がわかるが、凹の部分の上方に欠陥が続けて生成されている様子が分かる。これらの空孔は凹の部分が埋まる過程で生成されたものである。図2は、 $\mu/k_B T = 15.0$  で得られた粗い皮膜上に、 $\mu/k_B T = 10.0$  で遅い成長をさせて表面を平滑化した結果である。比較的短い波長の

揺らぎがならされて表面が層状になっている様子がわかる。ただし、波長の長い揺らぎは長時間残る。また、表面の凹の部分埋まる時に欠陥が生成している様子が見られる。このように、基盤が粗い場合、または傷がある場合には、吸着によって表面が平坦になっても皮膜内部には欠陥が多く生成されることがわかる。

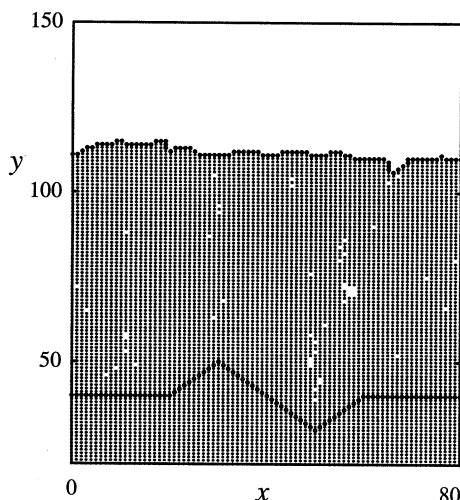


図1 平坦でない基盤からの成長

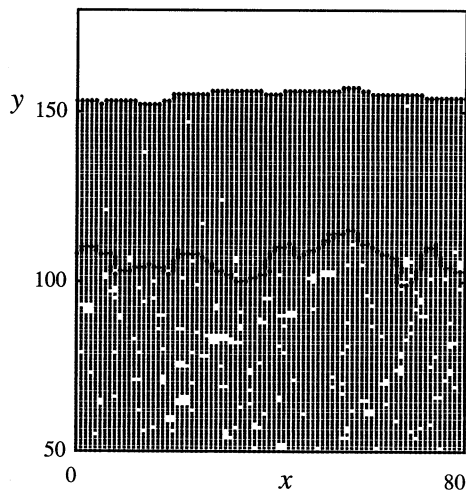


図2  $\mu/k_B T = 15.0$  で作成した粗い皮膜上に  $\mu/k_B T = 10.0$  で成長させて平滑化した場合。

#### 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) 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、村上透 | 日本物理学会、99年3月広島                                               |
| 金子豊、樋渡保秋、小原勝彦、村上透 | 計算化学討論会、99年5月東京                                              |
| 金子豊、樋渡保秋、小原勝彦、村上透 | 日本物理学会、99年9月岩手                                               |
| 金子豊、樋渡保秋、小原勝彦、村上透 | International Conference on Computational Physics 5、99年10月金沢 |
| 金子豊、樋渡保秋、小原勝彦、村上透 | Tohwa University Statistical Physics Meeting、99年福岡           |
| 金子豊、樋渡保秋、小原勝彦、村上透 | 第13回分子シミュレーション討論会、99年12月京都                                   |
| 金子豊、樋渡保秋、小原勝彦、村上透 | Prog. Theor. Phys. Suppl. in press.                          |
| 金子豊、樋渡保秋、小原勝彦、村上透 | J. Phys. Soc. Japan. 投稿中                                     |

分 ECφ 施  
 実 59,533  
 許 59,600

## 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

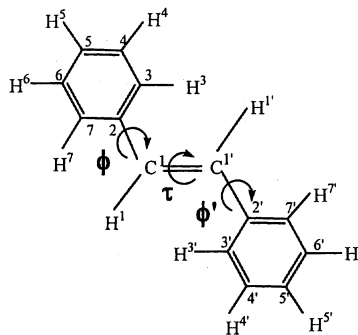
(Theoretical Studies on Photochemical Reactions  
 in Gas and Condensed Phases)

秋田大・工学資源学部 ○天辰 慎見

【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計算などにより、光化学反応系を実体的に取り扱い、理論的立場より検討するものである。本年度は、昨年度の成果を踏まえ、スチルベンおよびその関連化合物の電子励起状態とダイナミクスの関連性についてより詳細な検討を行った。

【スチルベンの光異性化】スチルベンのシス-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、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、昨年度の本報告では MCSCF および MRMP2 法により光異性化にとって重要な配座である、トランス体、シス体、スチルベンの中央の炭素-炭素 2 重結合の部分に 90° に振った配座 (下図で  $\tau=90^\circ$ ) の電子励起状態についてほぼ定量的な議論が可能であることを示したが、本年度は光異性化反応の最大の興味である無輻射緩和領域における幾何学的配座およびその電子構造の特徴についての検討を行った。

Table I には円錐交差の最適化構造 (以下 CIX と略) における MCSCF 計算の結果を示した。S<sub>0</sub> および S<sub>1</sub> はそれぞれ閉殻、HOMO-LUMO の一電子励起配置によってよく記述されていることが分かる。また、その双極子モーメントは S<sub>0</sub> が 4.247、S<sub>1</sub> が 0.721 Debye と計算され、CIX が電荷移動状態とジラジカル状態の交差領域に相当していることを示すものである。Table II には各原子上の Mulliken 電荷をまとめた。スチルベン



チルベンを 2 つのベンジリデン断片 (Ph-CH; Ph はフェニル基) よりなると考えた場合、電荷移動状態では一方のベンジリデン断片からもう一方のそれに電子が移動することによりこの状態が生成し

Table I Dipole moments and the main CSFs at the conical intersection

	dipole moment (in Debye)	main CSFs
<b>SA2-(10,12) CASSCF with Basis I</b>		
S <sub>0</sub>	4.247	0.863(closed shell)
S <sub>1</sub> <sup>a)</sup>	0.721	0.798(1-1') -0.279(1-6') -0.169(1-2') -0.141(2-1')

a) The energy difference between S<sub>0</sub> and S<sub>1</sub> is 0.077 eV.

ていることがわかる。より詳しく見るならば、 $S_0$  の電荷移動状態は  $C^1$  上の電子が部分的に  $C^{1'}$  上に移動した状態であるといえる。この CIX の幾何学および電子状態の特徴は Hamaguchi らの実験結果を合理的に解釈することを可能とするものであり、その成果は (4)、(5) の論文として公表および投稿中である。

この結果の妥当性を検証すべく、類似のポリエンであるスチレンについて円錐交差を求めたところ、同様にジラジカルと電荷移動状態の交差領域に対応していることが分かった。この結果とともに、スチレン

領域の電子励起状態の特徴についてもまとめ、現在投稿準備中 (6) である。

【スチルベン誘導体の電子励起状態】スチルベン誘導体の中で典型的な push-pull 型のスチルベノイドである 4-ジメチルアミノ、4'-シアノスチルベン (DCS) の電子励起状態について、極性溶媒中できわめて大きな双極子モーメントをもつジメチルアニリノ振れ型電荷移動状態を生成することを昨年度の本センターレポートにおいて報告したが、push 型の 4-ジメチルアミノスチルベン、pull 型の 4'-シアノスチルベンなど DCS 以外のスチルベノイドについても計算を行ったところ、同様に大きな双極子モーメントを持った振れ型分子内電荷移動状態が存在することが分かった。この成果について、論文 (7)、(8) として公表および投稿準備中である。

#### 【研究成果の発表】

- 1) 天辰、化学反応討論会、岡崎、1999 年 5 月。 2) 天辰、理論化学討論会、京都、1999 年 6 月。
- 3) 天辰、分子構造総合討論会、大阪、1999 年 9 月。 4) Y. Amatatsu, Chem. Phys. Lett. **314** 364-368 (1999).
- 5) Y. Amatatsu, submitted. 6) Y. Amatatsu, in preparation.
- 7) Y. Amatatsu, Theo. Chem. Acc. in press.

(On-line edition is available on <http://www.springer.de/link/service/journals/0214/first/tfirst.htm>.)

- 8) Y. Amatatsu, in preparation.

Table II Mulliken charges of  $S_0$  and  $S_1$  of SA2-(10,12) CASSCF wave function at the conical intersection

	$S_0$	$S_1$	$S_0$	$S_1$	
$C^1$	-0.135	-0.437	$C^{1'}$	-0.562	-0.183
$C^2$	0.487	0.514	$C^{2'}$	0.398	0.312
$C^3$	-0.271	-0.322	$C^{3'}$	-0.408	-0.275
$C^4$	-0.199	-0.204	$C^{4'}$	-0.152	-0.190
$C^5$	-0.176	-0.228	$C^{5'}$	-0.251	-0.174
$C^6$	-0.215	-0.212	$C^{6'}$	-0.133	-0.209
$C^7$	-0.306	-0.335	$C^{7'}$	-0.345	-0.326
$H^1$	0.219	0.224	$H^{1'}$	0.148	0.145
$H^3$	0.184	0.184	$H^{3'}$	0.223	0.222
$H^4$	0.186	0.186	$H^{4'}$	0.176	0.176
$H^5$	0.193	0.193	$H^{5'}$	0.192	0.192
$H^6$	0.190	0.190	$H^{6'}$	0.183	0.183
$H^7$	0.186	0.186	$H^{7'}$	0.188	0.188
	Benzylidene A		0.343	-0.061	
	Benzylidene B		-0.343	0.061	

分	EC7	施
実	4,144	
許	27,600	

新機能低次元磁性体の電子構造、電子相関および伝導現象  
Electronic Structures, Electron Correlation and Transport Phenomena  
in Advanced Magnetic Materials with Low Dimensions

○井上順一郎、伊藤博介、土浦宏紀、吉田亘克、浅井稔彦、大澤友克、河合紀昭、平野雅揮  
(名大工)

### 1) 研究目的・内容

近年の微細加工技術・測定技術の進歩により、Mn・Cu 酸化物の組成制御およびその物性の探索が可能になりつつある。これらの系においては、原子スケールでの幾何学的構造と電子相関効果とが複雑に絡み合い、新奇な現象が現われる。その例として、(i)強磁性トンネル接合系におけるトンネル型磁気抵抗効果 (TMR)、(ii)d 波超伝導体における不純物・界面近傍での量子位相干渉効果、(iii)フラストレートした磁性体における異常な伝導現象などが挙げられる。このプロジェクトでは、上記の現象の物性を理論的に解明し、新物質の設計指針の構築および伝導現象における新概念の確立に寄与することを目的とする。ここでは、上記3項目のうち(i)と(ii)について報告する。

### 2) 研究方法・計算方法

#### (i)強磁性トンネル接合における TMR

強磁性体／絶縁体／強磁性体接合系（強磁性トンネル接合系）における TMR の温度依存性を調べるために、二重交換模型を用いて系を記述する。界面近傍でのスピン揺らぎの効果をセルフコンシステント・ボルン近似で取り扱い、コンダクタンスは久保公式を用いて計算する。電流保存則を満たすようにバーテックス補正を行う。

#### (ii)d 波超伝導体中の不純物近傍における量子位相干渉効果

非磁性不純物ポテンシャルを含む 2 次元 t-J モデルに Gutzwiller 近似を施し、差分化された Bogoliubov-de Gennes 方程式を導出する。これを最大 5000×5000 行列の対角化を繰返すことによって自己無撞着に解く。この対角化には、SX シリーズの数値計算ライブラリーASLのルーチン 'zchraa' を用いた。

### 3) 研究成果

#### (i)強磁性トンネル接合における TMR

今回の計算の範囲では、以下のことが分かった。①低温においても磁気抵抗比の値は1より小さい。これはスピン揺らぎの効果である。②温度の上昇とともに強磁性体のスピン分極は減少する。完全分極でなくなるとともに磁気抵抗比は急激に減少し、 $T_c$  で0となる。③久保公式から求めた磁気抵抗比は、強磁性体界面での状態密度のスピン分極率から見積もったものとは一致しない。したがって、相互作用とコ

ンダクタンスを共に適切に取り扱う必要があることが分かる。

(ii)d 波超伝導体中の不純物近傍における量子位相干渉効果

高温超伝導体中の  $\text{CuO}_2$  面内にドーパされた Zn 原子は、非常に強い非磁性散乱体として振る舞うと考えられている。この状況をモデル化するために  $t$ - $J$  モデル中に非磁性ユニタリー散乱体を導入し、散乱体近傍の準粒子局所状態密度を求めた。その結果、不純物散乱による位相干渉によって、フェルミエネルギー近傍に非常に強い共鳴ピークが現われることがわかった。また、このピークに対応する共鳴状態は、不純物を中心に4回対称性をもって局在している。これらの結果は Zn 原子を混入した Bi 系高温超伝導体における高精度 STM/S 観察 [ Pan et al. Nature 403 (2000) 746. ] によって確認された。

4) 発表論文および発表予定論文

- [1] H. Itoh, T. Ohsawa and J. Inoue, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 2501-2504.
- [2] H. Itoh, A. Shibata, T. Kumazaki, J. Inoue and S. Maekawa,  
J Phys. Soc. Jpn. 68 (1999) 1632-1639.
- [3] J. Inoue and S. Maekawa, J. Magn. Magn. Mater. 198-199 (1999) 167-169.
- [4] H. Itoh, J. Inoue, S. Maekawa and P. Bruno,  
J. Magn. Magn. Mater. 198-199 (1999) 545-547.
- [5] S. Nonoyama, H. Itoh, A. Oguri, T. J. Inoue and P. Bruno,  
J. Magn. Magn. Mater. 198-199 (1999) 158-160.
- [6] H. Itoh, J. Inoue, S. Maekawa and P. Bruno,  
J. Magn. Soc. Japan, 23 (1999) 52-54.
- [7] S. Nonoyama, H. Itoh, A. Oguri, J. Inoue and P. Bruno,  
J. Magn. Soc. Japan, 23 (1999) 61-63.
- [8] J. Inoue, A. Brataas, Yu. V. Nazarov, G. E. W. Bauer,  
Surf. Sci., 438 (1999) 336-340.
- [9] J. Inoue, T. Ohsawa and N. Kurauchi, to appear in Physica B (Amsterdam).
- [10] T. Ohsawa, N. Kurauchi and J. Inoue, to appear in J. Phys. Chem. Solids.
- [11] K. Tsutsui, J. Inoue and S. Maekawa, Phys. Rev. B 59 (1999) 4549-4552.
- [12] H. Tsuchiura, Y. Tanaka, M. Ogata and S. Kashiwaya,  
J. Phys. Soc. Jpn. 68 (1999) 2510-2513.
- [13] H. Tsuchiura, Y. Tanuma, Y. Tanaka, M. Ogata, S. Kashiwaya and J. Inoue,  
Surf. Sci. 438 (1999) 347-352.
- [14] N. Kawai, H. Tsuchiura, Y. Tanaka and J. Inoue,  
J. Phys. Soc. Jpn. 68 (1999) 3166-3169.



分 ED7 施
実 138,243
許 159,600

## 分子および分子集合体の構造と物性の研究

### Theoretical Study of Structure and Properties of Molecules and Molecular Systems

○北浦和夫、麻田俊雄、安達知浩、池田徹、永吉奏、平尾和之、永田孝一、松田茂樹、原口治也、藤田浩士、中家利之、杉木真一郎（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、および分子クラスター、液体状態、結晶、蛋白質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。また、クラスター内反応を取ることができるように経路積分モンテカルロ法のアルゴリズムを含めた。

#### 3. 研究成果

##### 3-1. *Ab initio* ペアポテンシャルによる分子性結晶の構造計算

分子性結晶のパッキング構造を満足できる信頼度で理論計算できれば、興味ある物性を持つ物質の設計に対する重要な指針が得られると期待される。従来から、経験的ポテンシャル関数を用いた結晶構造の計算が行われてきたが、汎用性と信頼性の面で十分といえる段階には至っていない。我々は *ab initio* MO 法を用いた分子間ポテンシャルの計算法を提案し、いくつかの van der Waals 分子や水素結合性分子の結晶構造計算を行い満足できる結果を得た。Cl<sub>2</sub> 結晶の計算結果を表に示す。*Ab initio* MO 計算は MP2/6-31+G\* で行った。空間群は C<sub>mca</sub> と仮定した。相互作用のカットオフは 10Å とし、考慮した分子は全部で 64 個である。*Ab initio* MO 法で計算したペアの数は 30 で（残りのペアは静電近似）、そのうちユニークなペアの数は 8 である。我々の計算結果は実測の結晶構造をよく再現しているのが分か

る。また、格子エネルギーについても実験値とよくあっている。表中には、格子エネルギーのエネルギー分割の結果も示してある。電子相関エネルギー（分散力）、 $E_{\text{corr}}$ 、が非常に大きく寄与しているが、静電力、 $E_{\text{es}}$ 、もWilliamsらのポテンシャル関数で評価されているよりも大きな寄与をしていることが分かる。

他のvan der Waals分子（ $\text{CO}_2$ といくつかの炭化水素分子）、といくつかの水素結合性分子（ $\text{NH}_3$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ など）の結晶についても計算を行い満足できる結果を得ている。

表  $\text{Cl}_2$  結晶 ( $Cmca$ ) の格子定数と格子エネルギー

	expt <sup>a</sup>	This Work	exp-6 pot <sup>b</sup>
格子定数			
$a(\text{\AA})$	6.24	6.306	6.020
$b(\text{\AA})$	4.48	4.544	4.526
$c(\text{\AA})$	8.26	8.387	8.021
$\theta$ (deg)	57	58.0	56
体積( $\text{\AA}^3$ )	231	240.32	218.54
エネルギー			
$E_{\text{int}}$ (kcal/mol)	-7.63	-7.70	-6.03
$E_{\text{corr}}$	---	-9.55	---
$E_{\text{es}}$	---	-3.53	-1.23
$E_{\text{ex}}$	---	7.66	---

<sup>a</sup> J. Donohue, S. H. Goodman, *Acta Crystallogr.* 18, 568(1965)

<sup>b</sup> D. E. Williams, D. Gao, *J. Phys. Chem.*, 36, 782(1997)

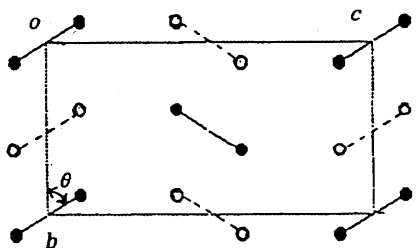


図  $\text{Cl}_2$  の結晶構造。○-○ は+1/2面の分子を示す。

### 3-2. 経路積分モンテカルロ法を用いたクラスター内プロトン移動反応の解析

クラスター内プロトン移動反応を取り扱うためには、プロトンの量子効果を見捨てることはできない。そこで、経路積分モンテカルロシミュレーションのプログラムを作成し、有限温度のもとで量子効果が古典的な振動とどのように相関するかを解析する目的で、 $T=100\text{K}$ で $\text{N}_2\text{H}_7^+$ クラスターに適用した。以前、絶対零度の極限で妥当と考えられるIRCポテンシャル曲線を用いた一次元モデルに基づいて、プロトンの量子効果を解析したところ、プロトンの基底状態が *ab initio* MO計算からは遷移状態として得られる $D_{3d}$ 対称の構造をとることを明らかにした。しかしながら、今回100Kのシミュレーションから得られた結果は、プロトン移動に関連したN-H伸縮振動以外に、変角運動を中心とした振動励起が見られ、プロトン移動に対するみかけの遷移エネルギーが高くなることから、ほとんどの配置で一方のアンモニア分子に局在化した $C_{3v}$ 構造をとることが分かった。現在、多自由度の振動モードカップリングがプロトン移動の量子効果に与える影響を解析しているところである。

### 4. 発表・出版実績または予定

麻田、原口 第13回分子シミュレーション討論会、1999年12月14日京都;

麻田 スーパーコンピュータワークショップ2000、2000年3月14日岡崎;

西本、東村、麻田、*Theo. Chem. Acc.*, 102, 355-365 (1999);

北浦、沢井、麻田、中野、上林、*Chem. Phys. Lett.*, 312, 319-324 (1999);

北浦、池尾、麻田、中野、上林、*Chem. Phys. Lett.*, 313, 701-706 (1999);

松田、麻田、北浦、*J. Electrochem. Soc.*, in press;

分 E D 8 施  
 実 199,563  
 許 200,000

## 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）、河内秀和（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 2 核錯体でのカルボニル挿入、2) (arene)Cr(CO)<sub>3</sub> の構造と電子状態、3) ホスフィニウムカチオンの電子状態、4) Ru 3 核錯体による含窒素芳香族化合物、オレフィン、カルボニルの三成分カップリング反応、などである。

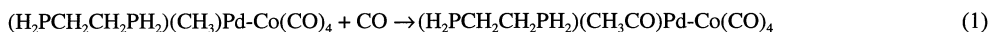
### 2. 研究方法・計算方法

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、電子相関を含めたより信頼度の高いエネルギー計算を行った。

### 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これまで行ってきた。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。モデル反応の機構は、昨年度すでに明らかにしてある (Scheme 1)。

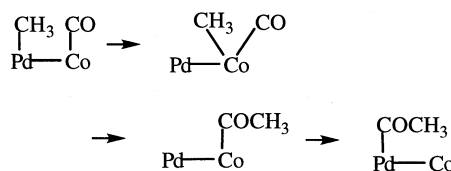


1

すなわち、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 が挿入し、CO 配位の後アセチル基が Pd へ移動して反応が終了する。したがって、鍵反応は Pd から Co へのメチル基転移であるといえることができる。また、メチル基転移の生成物である中間体や遷移状態は、橋かけカルボニル配位子の π\* 軌道への、Pd の d 電子の逆供与によって安定化さ

れていることを明らかにした。本年度は、このメチル基転移についての理解を深めるために次のような転移反応についても計算を行い、Pd-Co 系の場合と比較検討した。計算には B3LYP 法を用いた。基底関数は、LANL2DZ に P 上に分極関数を加えたもの (基底関数 1)、および、LANL2DZ に、水素以外のすべての原子に分極関数を

Scheme 1



加えたもの（基底関数 II）を用いた。

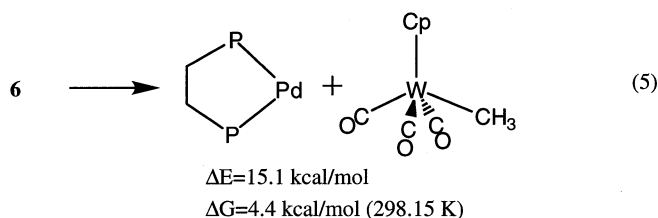
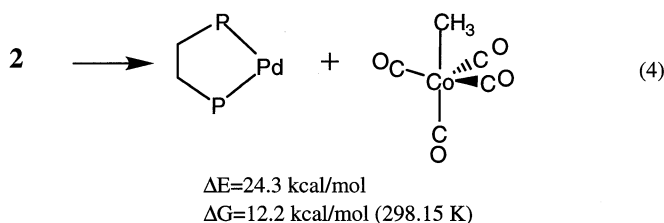


3 4



5 6

Pt-Co 系および Pd-W 系の結果を、反応 (1) のメチル基転移の結果とともに図 1 に示す。Pd-Co 系では、メチル基転移は 16.1(15.4) kcal/mol の活性化エネルギーを要する律速段階である。一方、反応 (2) では、その活性化エネルギーは 24.3 Kcal/mol と、8 kcal/mol 大きい。このことは、Pt-Co 系での反応が遅いという実験事実と一致した結果となっている。反応 (1) は見かけ上、挿入反応であるが、反応性をメチル基転移が決めていることになる。反応 (2) での大きな活性化エネルギーは、Pt-C 結合の方が Pd-C 結合よりも強いという、よく知られた結合エネルギーの違いから理解することができる。一方、反応 (3) の Pd-W 系では、活性化エネルギーは 18.0 kcal/mol であり、Pd-CO 系よりもわずかに大きいだけであるが、構造変化の様子は大きく異なる。すなわち、遷移状態と生成物で Pd-P 結合の一つが 3.783Å と 3.914Å と伸びており、このメチル基転移ではキレートホスフィンのリン原子の一つがかなり早い段階で解離することがわかる。このことは次のようにして理解することができる。W の方が Co よりも電子供与性が強く、Pd-W 系のカルボニル配位子の  $\pi^*$  軌道は W 原子から多くの電子を受け取っている。そのため、Pd-Co 系の場合と異なり Pd-W 系では、Pd からの逆供与は反応系を安定化できない。かわりにリン原子の一つが解離することによって反応系を安定化している。Pd からの逆供与は、反応 (1) のメチル基転移の生成物 (2) の Pd フラグメントと Co フラグメントの間の結合に寄与しているが、この逆供与の弱い Pd-W 系では、Pd フラグメントと W フラグメントの結合が弱く、解離する可能性がある。実際、6 からの Pd フラグメントと W フラグメントへの解離の自由エネルギー変化は 4.4 kcal/mol と計算され、Pd-W 系では、メチル基は転移するものの、二つのフラグメントに解離してしまう可能性が示唆された。このことは、反応 (1) では Pd と Co の組み合わせの効果により、カルボニル挿入反応が可能になったことを示している。



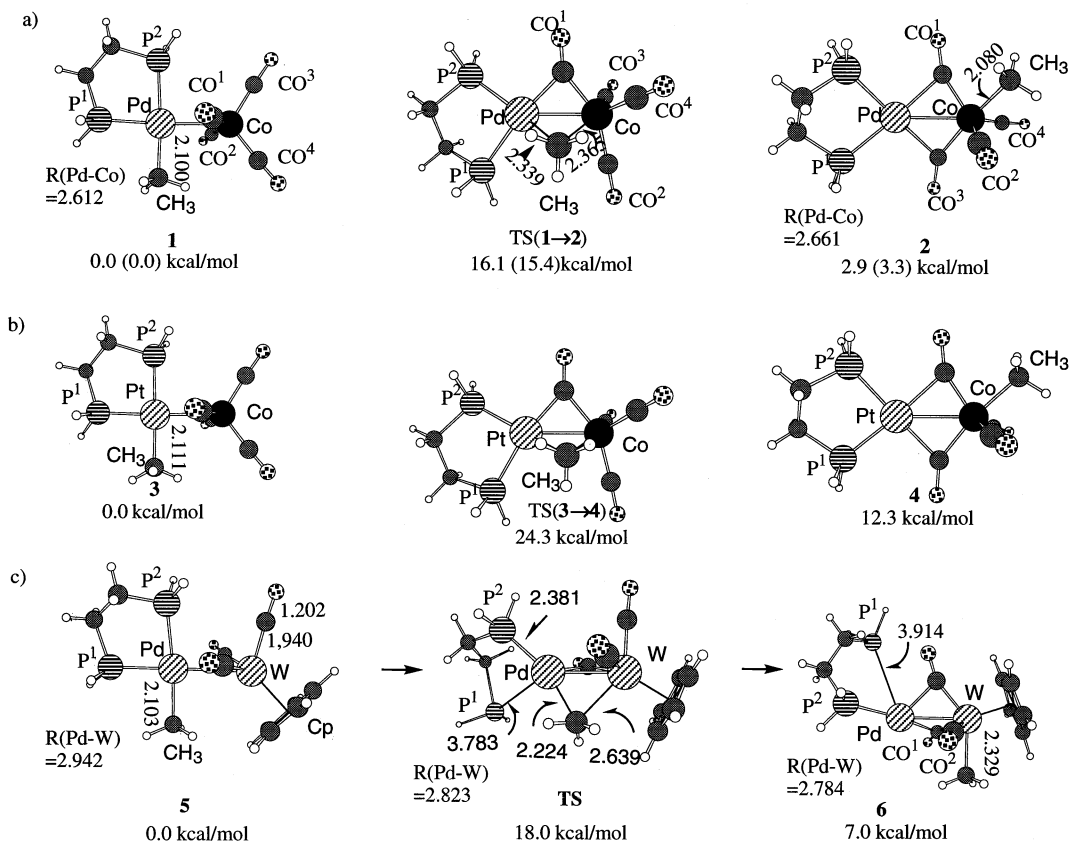


図1. a)  $(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{-Co}(\text{CO})_4$  (1), b)  $(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{-Co}(\text{CO})_4$  (3), c)  $(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{-W}(\text{Cp})(\text{CO})_3$  (5)からのメチル基転移の構造とエネルギー (B3LYP/Iレベル. a)のかっこ内のエネルギーはB3LYP/IIレベル)

## 2) (arene)Cr(CO)<sub>3</sub>の構造と電子状態

置換ベンゼンのようなアレーンが  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  に配位しているアレーンクロムカルボニル錯体の反応は有機合成上重要である。その芳香環は、配位していないベンゼンなどと異なり求核反応を受け、しかもその位置選択性も異なるという特徴がある。そこでこれらの特徴の要因を明らかにするために、(arene)Cr(CO)<sub>3</sub>の電子状態を電子密度および静電ポテンシャルのトポグラフィ解析によって検討した。計算で用いた arene は一置換ベンゼン、 $\text{XC}_6\text{H}_5$ (X=NH<sub>2</sub>, OH, CH<sub>3</sub>, F, H, CHO, CN, NO<sub>2</sub>)である。理論計算は、RHF/6-311G および B3LYP/6-311G レベルで行った。また、一部 MP2 法も用いた。

電子供与性置換基の場合、syn-eclipsed 構造を、電子吸引性置換基の場合、anti-eclipsed 構造をとる (図2)。図2に示したように、Cr とベンゼン環の間の結合を示唆する、電子密度から求めた critical point ((3,-1) bond critical point) は3個存在し、化学結合からみたCrの構造は正八面体型ではなく、プリズム型であることを示している。配位していないベンゼンの場合、静電ポテンシャルの極小値をとる点 ((3,+3) critical point) では、静電ポテンシャルは負の値をとる。しかしながら、Cr(CO)<sub>3</sub>に配位すると静電ポテンシャルの値は正の値に転じる。このことは、Cr(CO)<sub>3</sub>錯体の電子吸引性が非常に大きく、求核反応を受けやすくなったことを示している。

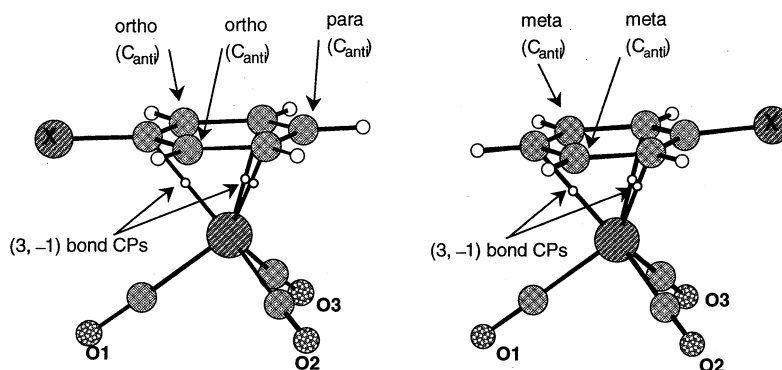


図2 置換アレーンクロムカルボニル錯体の syn-eclipsed および anti-eclipsed 構造と結合を表す電子密度の critical point(CP).

#### 4. 発表・出版実績または予定

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.*, 102, 285 (1999).

El-Sayed、畠中、六車、島田、田中、古賀、三上、*J. Am. Chem. Soc.*, 121, 5095 (1999).

蒔田、纈纈、二宮、古賀、*日本化学会誌*, 397 (1999).

六車、古賀、畠中、El-Sayed、三上、田中、*J. Phys. Chem. A*, 印刷中

松原、古賀、Musaev、諸熊、*Organometallics*, 印刷中

Suresh、古賀、Gadre、*Organometallics*, 印刷中

Suresh、古賀、*Inorg. Chem.*, 印刷中

福岡、深川、安田、平野、古賀、小宮、投稿中

古賀、International symposium, "In the frontiers of quantum chemistry and chemical reactions", Atlanta, 1999, 5月

古賀、日本化学会第77秋季年会、札幌、1999、9月

古賀、第46回有機金属化学討論会、東大阪、1999、9月

サヌーン、松原、古賀、山邊、第46回有機金属化学討論会、東大阪、1999、9月

サヌーン、松原、古賀、山邊、分子構造総合討論会、大阪、1999、9月

六車、古賀、三上、畠中、田中、分子構造総合討論会、大阪、1999、9月

大塩、山本、藤沢、古賀、International symposium "Molecular Design and Functionalities of Assembled Metal Complexes", 京都、1999、11月

分	ED9 施
実	40,681
許	36,400

## 分子の構造と電子状態に関する理論的研究

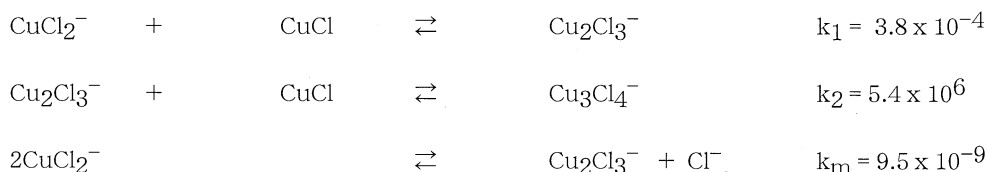
Theoretical Studies of Structure and Electronic States of Molecules

○松澤秀則（千葉工大）

### 「CuCl-1-butylpyridinium chloride (CuCl-BPC) 系常温型溶融塩の融体構造に関する研究」

#### 1. 研究目的・内容

純銅を得るための方法としては、硫酸銅(II)水溶液からの銅の電析が一般に行われている。この電析過程は、二電子過程であり、また水溶液中の酸素が若干銅の中に入ってしまうことから、純度としては99.99%が限度である。これに対して、CuCl-BPC系溶融塩を電析浴とする電析は、Cu<sup>+</sup>を用いるため、一電子過程となり、エネルギー効率がよいこと、および酸素を含まないため、無酸素銅を99.9999%の純度で得られるという利点がある。これまでの実験研究から、CuClとBPC（いずれも粉末）を混合すると、ただちに溶融し、次のような反応が起こることが知られている。



また、CuClの濃度変化にともなう浴中イオン種のモル分率変化のシミュレーションから、溶融塩中に存在するイオン種がCuClの濃度に応じて変化することが示唆されている。

浴組成が異なると電析物の表面状態や電析時の電流効率が変化することから、この浴組成、浴中イオン種が電析の過程に大きな影響を及ぼしていると考えられ、逆に浴組成をファクターとして、電析の制御が可能である。そこでまず、浴中のイオン種がどのような構造をし、どのような相互作用を生じているかを明らかにしようと考えた。44%CuCl浴および50%CuCl浴では、CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>が圧倒的に多く、また67%CuCl浴および71%CuCl浴では、CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>とCu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>が存在すると思われるが、確証がなく、また各イオン種の構造や相互作用についての知見が得られてはいない。実験研究としては、各組成の溶融塩について赤外吸収スペクトルやラマンスペクトルの測定を行い、溶融塩中に存在するイオン種の特定を試みており、理論研究では、溶融塩中のイオン種の構造やそれぞれのイオン種がどのような状態で存在するかを調べるため、非経験的分子軌道法により、いくつかのイオン種についてその構造を求め、さらにイオン間のクーロン相互作用を考慮したイオン対の構造について調べ、ラマンスペクトルなどの実験結果と比較した。

#### 2. 研究方法

44%CuCl浴および50%CuCl浴では、CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>が圧倒的に多く、また67%CuCl浴および71%CuCl浴では、CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>とCu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>が存在することが示唆されている。そこで、1-butylpyridinium ion (BP<sup>+</sup>)、CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>、Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>、BP-CuCl<sub>2</sub>およびBP-Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>について、基底関数を3-21G<sup>\*</sup>、6-31G<sup>\*</sup>および6-311G<sup>\*</sup>とし、Hartree-Fock (HF)法とsecond-order Møller-Plesset 摂動法 (MP2)を用いて構造最適化と振動解析を行った。特にイオン対に対しては、各イオンの構造が複雑なため、各イオン種の可能なあらゆる配置を初期構造として、それぞれの安定構造を求めた。

#### 3. 研究成果

##### 3-1 CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>およびCu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>の構造

CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>およびCu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>の安定構造を図1(a)~(c)に示す。CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>は直線型であり、Cu<sup>+</sup>に2つのCl<sup>-</sup>が配位する。このイオンは、CuClにBPCのCl<sup>-</sup>が反応して生じ、MP2/6-31G<sup>\*</sup>レベルでは、Cu-Cl間距離がCuClの2.058Åから、2.183Åに若干

長くなる。また、CuのMulliken Chargeは、+0.43から+0.40となる。Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>の安定構造としては、(b)と(c)の2種類が得られており、互いに構造は大きく異なる。(c)の方は、直鎖のジグザグ型の構造で、Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンにCuClが直接反応することで生成すると考えられる。Cu<sup>I</sup>に2つCl<sup>-</sup>が配位しており、(a)や(b)の構造が基本的な単位となっていることが示唆される。一方(c)では、中央のCu<sup>I</sup>に対してCl<sup>-</sup>が4つ配位する。この配位形態はCu<sup>I</sup>にハロゲンが配位する場合に一般的に見られ、特殊なものではない。中央のCuのMulliken Chargeは+0.62で、両端のCuが+0.45 (HF/6-31G\*)で、中央のCuがより陽性になる。また結合距離は中央のCuとClとの距離が2.695Åで、2配位の場合よりも長くなる。この(c)の構造の方が、(b)よりも18.9kJ/mol安定 (HF/6-31G\*)である。

熔融塩浴に対するEXAFS測定から、CuCl<sub>2</sub>が多く含まれる44%CuCl浴および50%CuCl浴では、Cuに対してClが2配位となること、およびCu-Cl距離が2.2Å程度という知見が得られており、計算結果はEXAFSの結果とよく一致する。また67%CuCl浴および71%CuCl浴のEXAFS測定では、Cuに対するClの配位数は2.2であり、またCu-Cl距離は2.3Å程度となる。この結果はClが2つ以上配位し、CuCl<sub>2</sub>よりもCu-Cl距離が長くなるという、図1(c)の4配位タイプの存在を支持する。しかしながら、浴中のカチオン種であるBP<sup>+</sup>との強いクーロン相互作用の影響によって、実際の浴中ではアニオン種の構造が変化していることも考えられることから、BP-CuCl<sub>2</sub>およびBP-Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>の構造についても調べることにした。

### 3-2 BP-CuCl<sub>2</sub>およびBP-Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>の構造

現在、HF/6-31G\*レベルでBP-CuCl<sub>2</sub>およびBP-Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>の構造最適化が終了している。図2(a)がBP-CuCl<sub>2</sub>の、(b)がBP-Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>の平衡構造である。BP-CuCl<sub>2</sub>では、BP<sup>+</sup>の側面にCuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>が位置する構造が最安定となった。Cl-Cu-Cl角が154°と直線型が崩れる。Cu-Cl距離は2.183Åが2.188Åとほとんど変化しない。CuのMulliken Chargeは+0.40から+0.49とわずかに増加する。またクーロン相互作用による安定化エネルギーは318kJ/molである。このイオン対の振動解析の結果と浴のラマンスペクトルを比較すると、290cm<sup>-1</sup>付近のピークがCu-Clの全対称伸縮振動と帰属できるが、このピークはCuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>単独の計算でも得られ、イオン対を形成している証拠は現在のところ得られていない。

一方、BP-Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>については、Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>の最安定構造である図1(c)とBP<sup>+</sup>とのイオン対についても最適構造を求めた。これはCu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>だけの振動解析の結果では、浴のラマンスペクトルとの一致が見られなかったため、クーロン相互作用の影響があると仮定したためである。イオン対を形成すると、Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>はBP<sup>+</sup>のピリジン環の下に位置し、環と相互作用する。その結果、Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>の中央のCuに対する2つの面(2つのClと1つのCuで作る平面)は大きく歪む。このイオン対の振動解析の結果、Cu-Clの伸縮振動が280cm<sup>-1</sup>付近に得られることになるが、浴中に同時に存在すると考えられるはCuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>のピークと重なるため、BP-Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>が存在するという明確な証拠が得られていない。

本研究は、平成11年度より研究をはじめたプロジェクトであり、まだ実験研究も十分ではない状態で、現段階では計算結果の妥当性を評価するには至っていないが、熔融塩という理論研究がこれまであまり扱ってこなかった状態をab initio MOによって調べるためのパイロットスタディーとして現在試行錯誤の段階である。

上記研究の他、平成11年度は、「Toluene-TCNBおよびp-xylene-TCNB錯体の励起状態の構造に関する理論研究」を行った。

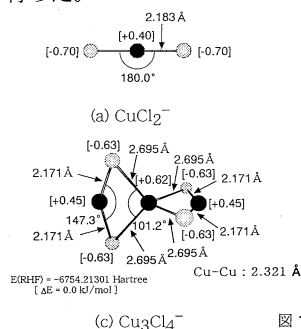


図1 CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>及びCu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>の最適構造

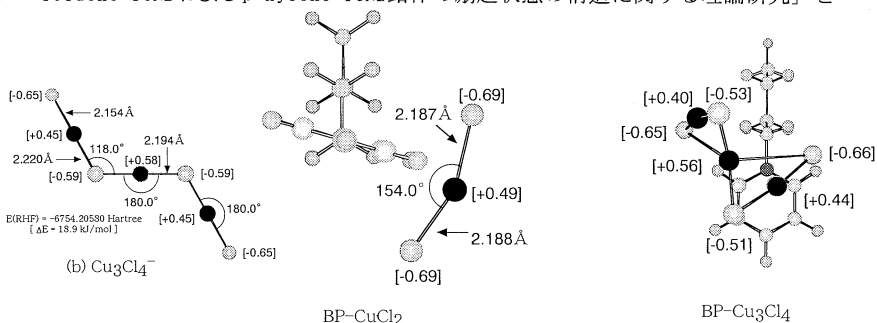


図2 BP-CuCl<sub>2</sub>およびBP-Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>の最安定構造

### 4. 発表・出版実績または予定

- (1) 松澤, 1998 千葉工業大学附属研究所研究報告, 1999年7月
- (2) 松澤, 岩田, 5th World Congress of Theoretically Oriented Chemists (WATOC '99), 1999年8月 London
- (3) 松澤, 岩田, 分子構造総合討論会, 1999年9月 大阪
- (4) 松澤, 松田, 鈴木, 松本, 小浦, 10th ICQC 2000年6月 France
- (5) 松澤, 岩田, 分子構造総合討論会, 2000年9月 東京 (予定)
- (6) 松田, 鈴木, 松澤, 松本, 小浦, 2000年電気化学秋季大会 2000年9月 千葉 (予定)



分	EE2 施
実	6,294
許	35,600

光受容タンパク質の励起状態ダイナミクスの分子動力学シミュレーション

Molecular dynamics simulation of the excited-state dynamics of photoreceptor protein

○ <sup>やまと</sup>倭 <sup>たかひさ</sup>剛久 (名大理)

### 1. 研究目的・内容

近年、光受容タンパク質の物性が興味を広く集めている。それは光受容タンパク質が光エネルギーを化学エネルギーに変換したり、シグナル伝達をしたりするからであり、その分子論的なメカニズムの解明は生命科学の重要な問題である。最近の構造生物学の進歩により、これらのタンパク質の立体構造が詳細に分かってきた。本研究課題では計算機実験を用いてこれらのタンパク質の励起状態ダイナミクスを調べることがねらいである。

### 2. 研究方法・計算方法

バクテリオロドプシンの発色団レチナールの部位特異的な超高速光異性化反応を分子動力学および励起状態動力学シミュレーションの手法で研究した。そのために PRESTO プログラムを改変して用いた。バクテリオロドプシンのモデルには、2BRD と 1C3W を用いた。タンパク質の力場には AMBER4.1、水分子には TIP3P モデルを用いた。バクテリオロドプシンの基底状態のシミュレーションは、Berendsen の方法または Langevin Dynamics (+ Stochastic Boundary Condition) を用いて  $T = 300\text{K}$  で実行した。時間刻みは 1.0 fs で長距離相互作用の計算には PPPC 法を用いた。これらの方法を用いて 2ns の長時間シミュレーションが実現することができた。レチナールの励起状態の力場を求めるため、Gaussian98, および GAMESS プログラムを用いて sa-CASSCF 計算を実行した。

### 3. 研究成果

分子内水分子 (潤滑水) の役割 発色団レチナールのシッフ塩基プロトンには分子内水分子が水素結合していることが、分光学、X 線結晶解析の結果わかっている。我々はこの水分子を配置した場合としない場合で構造最適化を実行し、分子動力学および励起状態動力学シミュレーションを実行した。その結果、水分子がある場合には異性化反応が起こったが、ない場合には異性化反応が起こらなかった。異性化のダイナミクスを詳細に調べると、*all-trans* 型から *13-cis* 型にかわるとき、常にシッフ塩基プロトンとこの水分子との水素結合が切断されていることが分かった。我々は、この水分子を「潤滑水」と呼ぶことにした。「潤滑水」は発色団レチナール近傍の水素結合ネットワークにより巧妙に配置されている。このネットワークを形成するアミノ酸を置換すると異性化反応が著しく変化することが知られている。潤滑水をとってしまうと、シッフ塩基プロトンは近傍のアミノ酸に直接強く引き寄せられ、異性化できないようである。また、潤滑水の存在は発色団レチナールの電子状態にも強い影響をもち、光異性化反応座標に沿った、断熱ポテンシャル面の形状は潤滑水のあるなしで異なっていた。

レチナールのボンド緩和の効果 バクテリオロドプシンの発色団レチナールの光異性化反

応はロドプシンの場合とならんで最も高速な化学反応のひとつであることが知られている。その反応速度は約 500 fs (1 fs =  $10^{-15}$  s) である。このような高速反応は透熱ポテンシャル面に沿っておこると期待される。Landau-Zener 則に従えば、非断熱遷移確率は反応座標の変化する速度と基底状態-励起状態間のエネルギーギャップに依存する。そこで我々は、バクテリオロドプシンの全原子を考慮した励起状態ダイナミクスシミュレーションの結果を利用して Landau-Zener の断熱パラメータを評価した。励起状態でレチナールのボンド長が緩和しないモデルでは、基底状態と励起状態の断熱ポテンシャル間のギャップが 1 eV の程度であった。このような大きな値では、反応座標は高速に変化するにもかかわらず、断熱パラメータは大きくならざるを得ない。一方、励起状態で CASSCF 計算を用いてボンド長を緩和させると、基底状態と励起状態の間のエネルギーギャップは 1/5 から 1/6 程度に減少した。断熱パラメータにはエネルギーギャップが 2 乗で効く。ボンド長の緩和により、反応は十分透熱的とみなせるようになった。ボンド長の緩和は高々 01 Å のオーダーであるため、構造的にはあまり反応に効いていないと考えられる。むしろ、この節でみたように、量子力学的に反応の透熱性に大きく効いていると考えられる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

T. Kawatsu, T. Kakitani, T. Yamato

A novel method for determining electron tunneling pathway in protein.

Inorganica Chimica Acta (in press)

A. Kimura, T. Kakitani, T. Yamato

Theory of excitation transfer in the intermediate coupling case

J. Luminescence 87-89 (2000) 815.

N. Goto, T. Kakitani, T. Yamato, Y. Hatano,

Monte Carlo simulation study on the structure and reaction at metal-electrolyte interface. II. Mechanism of nonlinear electrode reactions.

J. Phys. Soc. Jpn. 68 (1999) 3729.

M. Takano, T. Yamato, J. Higo, A. Suyama, K. Nagayama,

Molecular dynamics of a 15-residue poly(L-alanine) in water: the helix formation and its energetics.

J. Am. Chem. Soc. 121: 605-612, 1999.

Yamamoto, S., Wasada, H., Kakitani, T., Yamato, T.,

Ab initio MO study on the potential energy surfaces for twisting around C11=C12 bond of protonated Schiff base of retinal.

THEOCHEM 461-462: 463-471, 1999.

T. Yamato, T. Kakitani,

Molecular dynamics simulation of the excited-state dynamics of bacteriorhodopsin. in "Photosynthesis: Mechanisms and Effects",

Vol. III, pp 1771-1774, G. Garab, ed., Kluwer Academic

Publishers, Netherlands, 1999.

分 E E 7 施  
実 283,184  
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、林重彦、松本正和、道賀康祐、岩橋健輔、小林千草、馬場昭典、池田望、米倉祐志、中島文志、小笠原啓、小城左直（名大、理、化）

我々は溶液、溶液内化学反応ダイナミクスに関して次のような研究を行なった。

- 1) 水及び氷の中のプロトン移動の動的機構の解析
- 2) 水の pH と超臨界水の反応性の解析
- 3) バクテリオロドプシンのプロトンポンプ機構の解析
- 4) モデルタンパク質の配列空間構造の全数探索
- 5) セントロイド分子動力学法による水分子クラスターのダイナミクスの解析
- 6) 液体の高次非線形分光と振動緩和ダイナミクスの解析
- 7) 水の結晶化過程の解析と大域的ポテンシャルエネルギーの解析

以下では 1) ~ 6) の結果について紹介する。

#### 1. 水及び氷の中のプロトン移動の動的機構の解析

本研究では、水分子の水素結合ネットワークの揺らぎがどのように反応の動的な機構に影響するか注目し、解析を行い、その結果、以下の機構を明らかにした。

- (a) プロトンは 3 本の水素結合をもつ 3 配位の水分子上を移動し、水の配位数の変化が反応の律速である。
- (b) 一回の移動に複数のプロトンが運動する協奏的な移動である。

つまり、水中のプロトン移動の機構は 3 配位の水分子を生成、消滅させる水素結合ネットワークの揺らぎの影響を強く受けていることを明らかにした。

一方、氷は、(1) 全ての水分子が規則的な水素結合ネットワークを持ち 4 配位構造であり、(2) 周囲の構造の束縛が強く、大きな水素結合ネットワークの組替えは起らない。従ってプロトン移動は起こり難いと考えがちだが、実際にはプロトン移動は水中に比べて半分程度の速度で起こり、やはり相当に高速である。つまり水中とは全く異なるプロトン移動の機構が存在すると考えられる。そこで本研究では、何故水素結合ネットワークの組替えや揺らぎのない条件で速く移動できるのかという点に注目し、ポテンシャルエネルギー面、反応座標の解析を行った。

水分子、プロトンを記述するポテンシャル関数には電子状態計算と経験的なポテンシャル関数を組み合わせた QMMM 法を用いた。プロトンとその近傍の水分子は *ab initio* 法(基底関数は 6-31G)、残りの遠方の水分子は経験的なポテンシャル関数(FSPC)を用いて記述した。また、一部の解析では経験的なポテンシャルである分極モデルを用いた。ポテンシャルエネルギー面を解析するために構造最適化を行った。

その結果、周囲の水分子の拘束により、 $\text{H}_3\text{O}^+$  は水中の場合と異なり 4 配位構造をとる。(図 1) そのうちの一つの水分子とは反発しており、また最近接の水分子と安定な  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  構造を作ることができないことが明らかとなった。これらにより、氷中ではプロトンは常に安定に存在することなく、移動に適した状態にあることが明らかとなり、それが氷中でプロトンが高速で移動できる原因である。

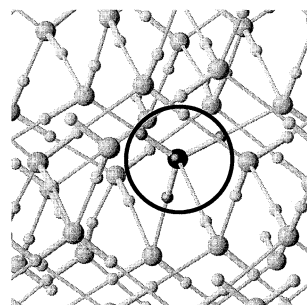


図 1 : 氷中での  $\text{H}_3\text{O}^+$

## 2. 水の pH と超臨界水の反応性の解析

溶質の分子の電荷が溶媒の配置によって平均的に変わらないものとして扱う QM/MM 法的な計算を行うことにより、常温常圧における水の pH がなぜ 7 であるのか、超臨界水がなぜ高い反応性を持つのか、などを決めている分子論的要因の解明を試みたことを昨年報告した。その時の結論では、水の pH が 7 よりも大きく、その原因が、電荷を持った分子と水分子との間のポテンシャルの悪さが原因であることを指摘した。そこで、汎用的な方法で、ポテンシャルの改善を行ない、水以外の分子に対しても適用できるように研究を進めている。

改善すべき点は 3 つあり、「溶質の電荷の改善」「Lennard Jones 関数形の改善」「高次の項の導入」である。

1. これまでの計算では溶質の電荷は、気相での ESP の電荷を用いていたが、溶液中における平均的な電荷を求めた。溶質の電荷の決定溶質の電荷を決める手順としては、(1) 気相での溶質の電荷の決定→(2) 得られた溶質の電荷を用いてモンテカルロ法で得られた溶媒の配置→(3) QM/MM 法を用いて溶質の電荷の決定→(2)へ戻る、で行なった。実際には(2)へ戻る必要がないことがわかり、(3)で打ち切り、溶質の電荷(H<sub>2</sub>O の時の O:-1.04, H:0.52, OH の時の O:-1.48, H:0.48, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> の時の O:-0.83, H:0.61)を得た。これとは別に、さらに溶媒として 4 つの水分子を加えて電子状態を解いて電荷を求めた。その結果、溶質が H<sub>2</sub>O、OH<sup>-</sup> の時は、ほぼ同じ電荷が得られたが、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> のときは溶質のイオン性が増す傾向 (O:-1.07, H:0.69)が得られた。

2. Lennard Jones 関数形の決定溶質分子(H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)と溶媒分子(H<sub>2</sub>O)と一緒に電子状態計算をし、得られたエネルギーから各分子のエネルギーと分子間のクーロンエネルギーを引くことにより、分子間のクーロン力以外の相互作用を見積もった。その結果、溶質分子が H<sub>2</sub>O のときには、非常によく Lennard Jones 関数形でパラメータを決定できたが、溶質分子の全電荷が 0 でない場合はよい近似が得られなかった。

3. イオン系におけるポテンシャルの補正そこで、イオン系におけるポテンシャル関数を近似的に得るために、点電荷-電気双極子、電気双極子-電気双極子などの高次の項で展開することにした。現在、この部分を計算中である。

## 3. バクテリオロドプシンのプロトンポンプ機構の解析

バクテリオロドプシンは光駆動プロトンポンプ蛋白質で、光吸収をする発色団としてレチナールシッフ塩基を持ち、レチナール分子の超高速光異性化過程がトリガーとなり、一つのプロトンを細胞の内から外へ汲み出す。しかしながら、そのプロトン輸送のメカニズムに対する明解な答えはまだ得られていない。本研究の目的は、ab initio QM/MM 法を用い、どのようにそれらの化学反応過程が蛋白質の構造緩和により制御されるのかを明らかにすることである。

計算には、非経験的分子軌道法と AMBER 分子力場を組み合わせた QM/MM 法を用いた。QM 分子としては、レチナールシッフ塩基、Asp85、Asp212 及びレチナール結合部位付近の 3 つの水分子を扱い、その他の蛋白質部分は MM 領域として扱い、QM-MM 間の静電的相互作用は RESP 法に基づく effective charge operator を用いた。基底関数は、DZV 基底 (3-21G 及び Dunning (9s,5p)/(3s,2p))に Asp85 のカルボン酸の O 原子上にアニオン基底を付加したものを用いた。また、励起エネルギー計算では、さらにレチナールのポリエン骨格の C 原子上に分極関数を加えた。

まず、X 線結晶構造 (PDB code:1BRX) の蛋白質構造中に 9 個の水分子を付加し全系の構造最適化を行なった結果、レチナールのシッフ塩基、Asp85、Asp212、Arg82 及び 3 つの水分子がレチナール結合部位付近で水素結合ネットワークを作り、水分子の一つ (WA) がレチナールのシッフ塩基と Asp85 に非常に強く水素結合していること(図 2)、また、その水素結合には電荷移動型の相互作用が大きく寄与していることがわかった。次に、CASSCF (12,9) 及び平尾らの MRMP 法を用いて、レチナールの励起エネルギーに対する蛋白質環境効果を調べた結果、シッフ塩基付近のアニオン残基である Asp85 と Asp212 が S0 状態をより強く安定化していることにより、気相中に比べ蛋白質環境中の S0-S1 励起エネルギーが 16 kcal/mol 大きくなることがわかった。

また、図 2 に示す シッフ塩基-Asp85 間のプロトン移動のポテンシャルエネルギーを計算した。その際、反応座標として、Asp85 と水分子(WA)の水素の距離 r1 をとり、極小エネルギー経路を計算した。その結果、蛋白質中では始状態が終状態よりおよそ 5 kcal/mol 安定となった (図 3、太い実線)。一方、その極小エネルギー経路上において、蛋白質環境を取り除いた場合、終状態のエネルギーがより低くなった (図 3、細い実線)。これは、プロトン移動過程において、始状態で双イオン性的であった電子状態が終状態では中性的に変化するためであり (図 2)、蛋白質環境中では始状態がより安定化されることによる。また、蛋白質環境中で、Asp85 に水素結合している水分子 (図 2、WB)を取り除いた場合、プロトン移動のポテンシャルエネルギーは図 3 の薄線のようになり、反応は発熱的になった。すなわち、シッフ塩基-Asp85 間のプロトン移動過程は、レチナール結

合部位付近の水素結合ネットワークに大きく左右される。光サイクルの初期段階におけるレチナルの光異性化過程はシッフ塩基の配向を大きく変化させると考えられるので、それが水素結合ネットワークの再配置を誘起し、プロトン移動を制御していると考えられる。

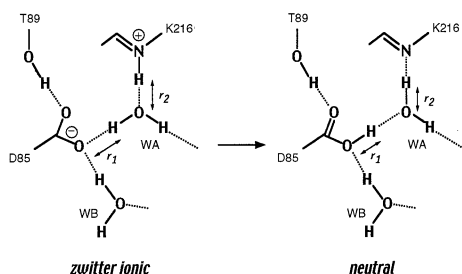


図 2

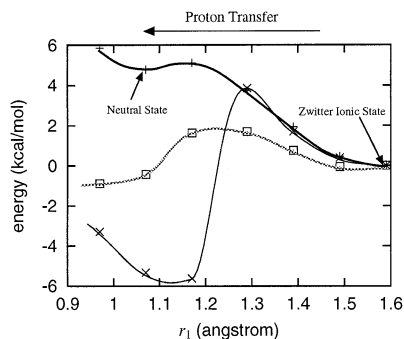


図 3

#### 4. モデルタンパク質の配列空間構造の全数探索

現在生物が利用しているタンパク質の配列は、可能なアミノ酸配列の全数に比べれば、ごく僅かである。一方で、非常に相同性の少ないアミノ酸配列が、よく似た形状におりたたまれることがあることも知られている。これらの実験的な知見から、以下の様々な疑問が湧いてくる。(i) 適当なコンパクトな形状におりたたまることができるアミノ酸配列の全数を、生体は何らかの形で利用しているのか、一部しか使っていないとしたら、それはどのくらいの割合であるのか。(ii) 一見全く異なるアミノ酸配列が、同一の形状におりたたまれるように見えることがあるが、これらは本当に「偶然」同じ形状をもつのか、それとも、これら2つの構造は、複数の mutation によって互いに「連結」な配列空間上の島を形成しているのか。また、アミノ酸鎖がとりうる数少ないモチーフが存在して、いずれのタンパク質もそのいずれかを採用しているのか。そして、アミノ酸配列の中に、高次構造の特徴が埋めこまれていないか？(iii) アミノ酸を持つ生物が最初に地球上に出現したころは、アミノ酸配列は現在に比べてランダムで、十分コンパクトな構造には到達できなかったかもしれない。いかにして、アミノ酸鎖は、コンパクトにたたまれる性質を備えるにいたったか？

これらの、タンパク質の進化プロセスにまつわる疑問を解くために、今回は、最もシンプルな2状態からなる3次元格子タンパク質モデル(HPモデル、鎖長27)の全配列について、コンパクトな単独の最低エネルギー構造を持つ配列を数えあげ、それらが配列空間上でどのように分布しているかを調べた。その結果、同一の構造をとる配列は、配列空間上で局在しており、少々の突然変異をうけても、誤った最低エネルギー構造におちいってしまわないような配置空間構造になっていることがわかってきた。また、コンパクトな構造のなかにも、最低エネルギー構造として頻繁に採用されるモチーフと、全く採用されないモチーフがあることもわかった。今回の解析は構造とエネルギーの静的な評価しか行っていないが、タンパク質の折畳みにおいては、ダイナミクスは非常に重要である。実際の折畳みシミュレーションを行った結果との比較も今後行いたい。

#### 5. セントロイド分子動力学法による水分子クラスターのダイナミクスの解析

本研究では、水分子クラスターの系でCMD計算をおこない、ダイナミクスの詳細を調べた。系は水20分子、ポテンシャル関数にはFSPCポテンシャルモデルを用いた。この系の古典系での融点よりやや高い約180Kで計算を行った。CMD法は、通常のCMD1ステップの間に10から5000ステップの経路積分モンテカルロ計算をおこなって経路積分粒子をサンプリングし、得られた力をCMD計算に用いた。

その結果、これまで一般にCMD計算で行われてきたような、10-20ステップ程度の経路積分粒子のサンプリングでは、系が熱平衡にはなっていないことが明かとなり、これまで行われてきた多くのCMD計算で平衡状態の量子効果を十分に見積もることができているのか疑問が生じる。これらの誤差を小さくするためには、今回の系では最低5000ステップのサンプリングを行ない、十分な平均をとることが必要であることも分かった。

## 6. 液体の高次非線形分光と振動緩和ダイナミクスの解析

液体の運動の緩和過程を知ることは、溶液内化学反応を理解するうえで不可欠である。水のような分子間相互作用が強い系では、分子間ダイナミクスが分子内振動にも反映されるため、分子内振動を調べることにより液体のダイナミクスを解析することが可能になると考えられる。このような分子内振動は、実験的には赤外スペクトルにより解析され、最近、多次元赤外分光法の研究が始まったところでもある。我々は、多次元赤外分光の解析、および、分子内振動の緩和の解析を進めている。

従来の振動緩和の研究は、Landau-Teller 法のように主として緩和時間を求めることに重点が置かれていたが、緩和のメカニズムをより明確に捕えるために、我々は、縮約された Liouville 方程式を直接解くことにより、重水中の HDO 分子の振動緩和および分光の解析を進めている。

HDO 分子については、QM/MM 法 (QM 部分の基底関数 6-311G\*\*, MM 部分は Ferguson の FSFC) を用いて溶媒中での分子内ポテンシャルを 4 次までの展開で見積もり、Watson の振動回転ハミルトニアンを対角化することにより波動関数と振動準位を求めた。また、振動緩和の起源となる周りの溶媒との相互作用は、MD 法を用いて求め、量子力学的補正をした相関関数を計算に用いている。本研究では、将来、多次元赤外分光の解析を行なうことを考え、Bloch 方程式や Redfield 方程式で用いられているような Markov 近似を用いていない。現在、Liouville 方程式の数値解法を進めている。これら一連の計算により、位相や振動準位のポピュレーションの減衰がどのように変化していくかという振動緩和ダイナミクスの詳細な解析が可能となる。また、赤外分光の解析のために、QM/MM 法による溶液中の HDO 分子の双極子モーメントの計算も行った。

また、最近、多次元赤外分光の実験研究が始まったが、今回の解析方法はこのような実験の解析にも用いることができる。また、今回は、溶液中の多原子分子の振動緩和への応用を行なっているが、この方法は振動緩和の解析だけでなく、電子状態緩和への応用も可能であり、電子状態緩和の研究も行う予定である。

### 出版、海外での発表

- ・ Water Dynamics; Fluctuation, Relaxation and Chemical Reactions, in Volume IV of Advances in Classical Trajectory Methods, Molecular Dynamics of Cluster, Surfaces, Liquids, and Interfaces JAI press., pp105-151 (1999), S. Saito, M. Matsumoto, and I. Ohmine
- ・ Water Dynamics; Fluctuation, Relaxation and Chemical Reaction in Hydrogen Bond Network Rearrangement, Acc. Chem. Res., 32, 741-749 (1999) (Invited), I. Ohmine and S. Saito
- ・ 水のダイナミクスとクラスター The Bulletin of the Cluster Science and Technology, Vol. 2, No.2, pp25-32 (1999) 齊藤真司、松本正和、大峰巖,
- ・ Mechanism of Fast Proton Transfer in Ice; Potential Energy Surface and Reaction Coordinate Analyses, J. Chem. Phys. (submitted), C. Kobayashi, S. Saito and I. Ohmine.
- ・ Proton Transfer in Bacteriorhodopsin; Structure, Excitation and IR Spectra, and Potential Energy Surface Analyses by an ab initio QM/MM method, J. Phys. Chem. (in press), S. Hayashi and I. Ohmine
- ・ In the Frontiers of Quantum Chemistry and Chemical Reactions, Atlanta, Georgia, USA, May 21-23, 1999 (Invited Talk)
- ・ Telluride International Workshop on 'Rugged Potential Energy Surfaces', Telluride, Colorado, USA, Jun 13-20, 1999 (Invited Talk and Discussant)
- ・ CECAM (Centre Europeen de Calcul Atomique et Moleculaire) on ' The Instantaneous Normal Mode Approach of Liquid Dynamics', Lyon, France, July 8-10, 1999 (Invited Talk).
- ・ ICSC (International Conference on Solution Chemistry), Fukuoka, Japan, July 26-31, 1999 (Invited Talk).
- ・ Gordon Research on 'Chemistry and Physics of Liquids', Holdness, New Hampshire, Aug.1- 6, 1999 (Invited Talk)
- ・ American Chemical Society, National Meeting, New Orleans, Louisiana, USA, Aug.22-26, 1999 (Invited Talk)
- ・ Golden Jubilee Symposium on "Small Particles in Space and Time", National Chemical Laboratory international conference, Pune, India, Nov. 3- 5, 1999 (Invited Talk).

分	EE8 施
実	391,404
許	671,200

## Chemical and Physical Properties of Fullerenes, Nanotubes, and their Solids

○齋藤 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・ナノチューブ系は、SiやBN化合物など、炭素以外の共有結合性元素からなる系も含め、ネットワークトポロジーが電子構造を支配する魅力的な新物質構築単位として、ますますその科学・工学上の重要性を増してきている。理論研究に期待される役割も、構造決定、性質解明、さらには物性予見まで、一層の広がりを見せている。本プロジェクトでは、各種フラーレンとその固体相の電子構造解明と物質設計、ナノチューブ結晶の電子構造と安定性の解明などを研究の柱に、フラーレン・ナノチューブ系の総合研究を展開している。

平成11年度は、昨年度までの炭素ネットワーク物質の研究に加え、Siネットワーク物質も研究対象に加え、その化合物相の電子構造解明を新たにスタートさせた。

### 2. 研究方法・計算方法

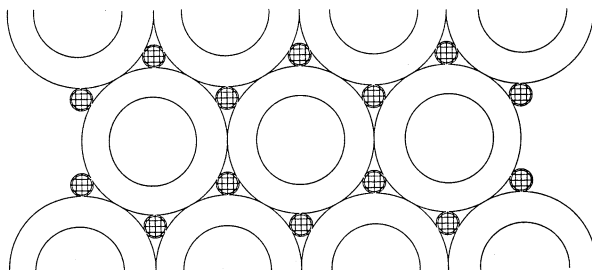
炭素のみからなるフラーレン・ナノチューブ系の場合は、その必要とされる信頼度、あるいは情報の種類に依存して、多様な手法を用いることが可能である。ネットワーク構造の概形と

安定性を知る場合には、古典的原子間モデルポテンシャルを用いることができる。また、その電子状態の概略を知るには、タイトバインディング法による2s、2p電子の非セルフコンシステントな計算を用いることができる。また、原子配置の高精度予言を主目的とするタイトバインディング法も併用している。他方、金属などの異種原子を含むフラーレン・ナノチューブ化合物系の研究には、主に密度汎関数法に基づくいわゆる第一原理計算を用いている。

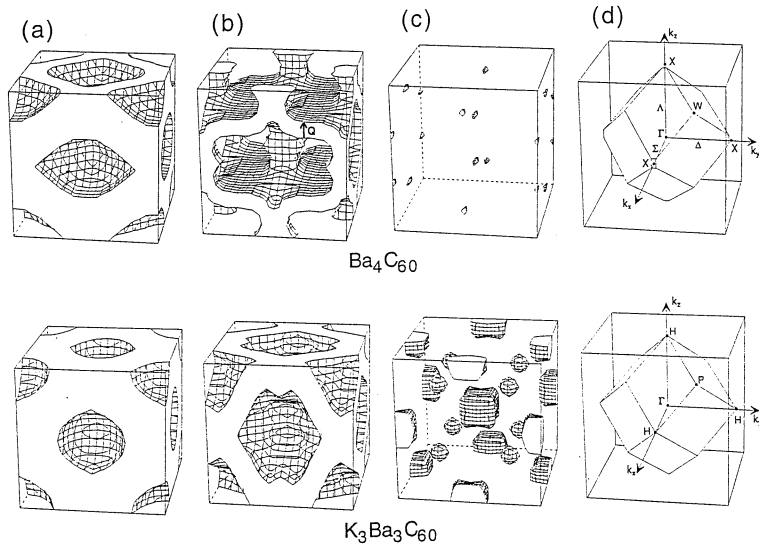
### 3. 研究成果

本年度の研究成果は、以下の通りである。

○アルカリ金属 (K) をドーピングしたナノチューブ系 (下図) では、KC40程度の組成までは、ほぼ電荷移動のみの起こる系である事を解明。トポロジーの揃ったチューブ固体ができた場合は、超伝導などの興味深い性質も期待できることを指摘。



○Ba4C60という、C60超伝導体では初の非立方晶超伝導体の電子構造を解明。フェルミ面（下図）に大きな異方性があり、伝導電子が特定の格子振動と強く相互作用していることを発見。



○Siネットワーク物質としては最高の超伝導転移温度を持つ系Ba8Si46の電子構造を、密度汎関数法により研究。その結果、Na2Ba6Si46と比較して、フェルミ準位付近の状態密度のピークがより幅広く成長していることが判明した。このことが、超伝導転移温度の上昇に繋がっているものと考えられる。

#### 4. 発表・出版

○口頭発表：

1. 「時間依存局所スピン密度汎関数法による原子・クラスターの励起スペクトル」  
 齋藤、京都大学基礎物理学研究所研究会（有限量子系の物理の新しい展開）1999.5.31-6.2
2. “Electronic Structure of Fullerene and Nanotube-Based Cross-Dimensionality Materials” (**Invited**)  
 S. Saito, International symposium on Fullerenes and Nanotubes, Yuya, Aichi (June 4-6, 1999)
3. 「超重元素の電子状態」  
 齋藤、重元素核科学ワークショップ、日本原子力研究所（東海）1999年7月21、22日
4. “Energetics and Electronic Properties of Doped Nanotubes” (**Invited**)  
 S. Saito, International Workshop on the Science and Application of Nanotubes (NT99), East Lansing, (July 24-27, 1999).



5. 「アルカリドーブカーボンナノチューブ結晶の電子状態」  
齋藤、第17回フラーレン研究会（岐阜市、1999年8月9、10日）
6. 「新しいフラーレンポリマーの可能性：C74,C78ポリマーの構造と電子状態」  
岡田、齋藤、第17回フラーレン研究会（岐阜市、1999年8月9、10日）
7. 「高圧下におけるカーボンナノチューブ固体の構造と電子状態」  
岡田、齋藤、押山、第17回フラーレン研究会（岐阜市、1999年8月9、10日）
8. 「新固体化合物設計の試み：Ba3Ba3C60の電子構造と安定性」  
梅本、齋藤、第17回フラーレン研究会（岐阜市、1999年8月9、10日）
9. 「フラーレンネットワーク物質の問題点と今後の展望」（シンポジウム講演）  
齋藤、日本物理学会秋の分科会（盛岡市、1999年9月24～27日）
10. 「カーボンナノチューブにおける配向の効果」  
岡田、齋藤、押山、日本物理学会秋の分科会（盛岡市、1999年9月24～27日）
11. 「Kドーブカーボンナノチューブ結晶の電子構造」  
齋藤、日本物理学会秋の分科会（盛岡市、1999年9月24～27日）
12. 「勾配補正を入れた時間依存密度汎関数法による金属クラスターの光吸収スペクトル」  
梅沢、齋藤、日本物理学会秋の分科会（盛岡市、1999年9月24～27日）
13. “Excitation Spectra in the Time-Dependent Density-Functional Theory with Gradient Correction”  
**(Invited)** N. Umezawa, S. Saito, Materials Research Society Fall Meeting (Boston, 11.29-12.3, 1999)
14. “Electronic Properties of Potassium-Doped Carbon Nanotube Lattice”  
S. Saito, Materials Research Society Fall Meeting (Boston, 11.29-12.3, 1999)
15. 「カーボンナノチューブ固体のエネルギー論と電子状態」  
岡田、押山、齋藤、第11回MRS-Jシンポジウム（川崎市、1999年12月17、18日）
16. 「Siネットワーク固体の電子構造」  
齋藤、第18回フラーレン総合シンポジウム（岡崎市、2000年1月13、14日）
17. 「ナノチューブ固体における電子状態の圧力依存性」  
岡田、押山、齋藤、第18回フラーレン総合シンポジウム（岡崎市、2000年1月13、14日）
18. 「超伝導体Ba4C60の電子構造」  
梅本、齋藤、第18回フラーレン総合シンポジウム（岡崎市、2000年1月13、14日）
19. “Electronic Structure of Metal-Doped Carbon Nanotube Lattice”  
S. Saito, Fourth Symposium on Atomic-Scale Surface and Interface Dynamics (Tsukuba, 3.2-3, 2000)
20. “Electronic Structure of Superconducting Ba-doped Fullerides”  
K. Umamoto, S. Saito, Fourth Symposium on Atomic-Scale Surface and Interface Dynamics  
(Tsukuba, 3.2-3, 2000)
21. “Geometric and Electronic Structures of Fullerene Superconductors” **(Invited)**  
S. Saito, International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (Kirchberg,  
Austria, March 4-11, 2000)
22. 「アルカリドーブ超伝導体A2A'C60におけるアルカリイオンの配置秩序」  
齋藤、日本物理学会春の分科会（吹田市、2000年3月22～25日）
23. 「Ba4C60超伝導体の電子構造」  
梅本、齋藤、日本物理学会春の分科会（吹田市、2000年3月22～25日）

○出版：

1. "Electronic structure of  $K_3Ba_3C_{60}$  and  $Rb_3Ba_3C_{60}$  superconductors"  
K. Umemoto, S. Saito, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **60**, 16186-16191(1999).
2. "Hybridization between K and  $C_{60}$  Electronic States in Superconducting  $K_3Ba_3C_{60}$ "  
K. Umemoto and S. Saito, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **340**, 605-610 (2000).
3. "New Metallic Crystalline Carbon: Three Dimensionally Polymerized  $C_{60}$  Fullerite"  
S. Okada, S. Saito, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1986-1989 (1999).
4. "Electronic Properties of Potassium-Doped Carbon Nanotube Lattice"  
S. Saito, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **593**, 161-166 (2000).
5. "Excitation Spectra in the Time-Dependent Density-Functional Theory with Gradient Correction"  
N. Umezawa and S. Saito, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (2000) (in press).
6. "Electronic structure of the  $Ba_4C_{60}$  superconductor"  
K. Umemoto and S. Saito, *Phys. Rev. B* **61**, 14204-14208 (2000).
7. "Electronic Structure of Metal-Doped Carbon Nanotube Lattice"  
S. Saito, *Proc. 4th Symp. Atomic-scale Surface and Interface Dynamics* (in press).
8. "Stable polymers of  $C_{74}$  and  $C_{78}$  fullerenes"  
S. Okada and S. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 156-162 (2000).

分	EF4	施
実	36,497	
許	38,400	

$\pi$  電子を有する化合物の反応性と物性に関する量子化学的研究

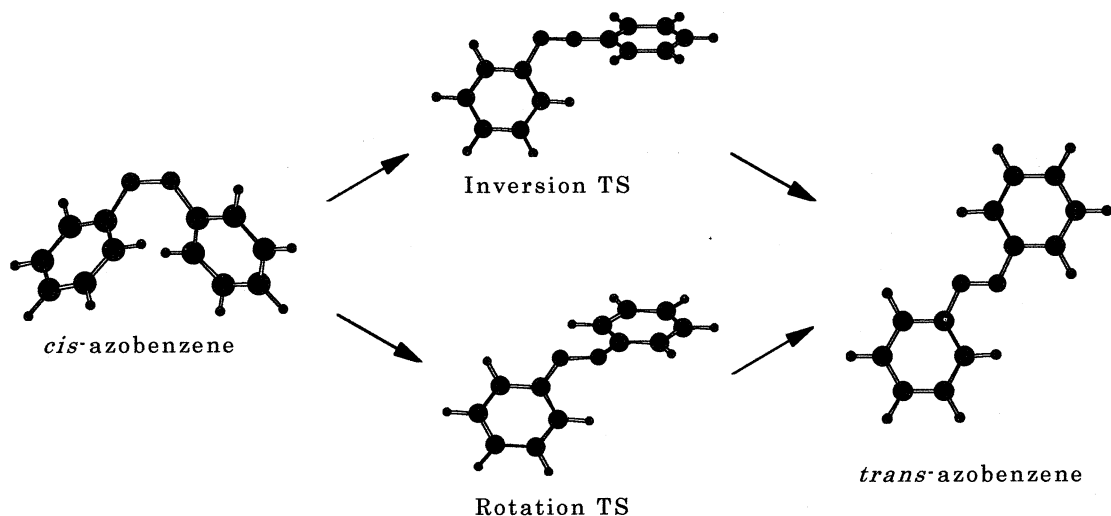
Quantum Chemical Study of the Reactivity and Physical Properties of  $\pi$ -Electron-containing Compounds

○川内 進、今瀬達也、牟田 元、坂尻浩一（東工大工）

1. 研究目的・内容

本研究は、 $\pi$  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、 dendrimers）、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、1の中からアゾベンゼンのシス→トランス異性化反応について行った研究結果を紹介する。アゾベンゼンは、紫外光照射により熱的に安定なトランス体からシス体へと異性化し、照射を止めると可逆的にトランス体へ戻ることが知られている。その際、トランス体はその対称性から双極子モーメントを持たないのに対し、シス体はアゾ基の2つの窒素原子のローンペアに由来した双極子モーメントを有する。つまり、異性化によって、アゾベンゼンは立体構造が大きく変わるだけでなく、極性も同時に変わるのである。この性質を利用して、光により様々な物性や反応環境を制御する研究がなされている。一方で、シス→トランスの熱的異性化反応の機構として Scheme 1 に示すようなアゾ基の反転 (*inversion*) と回転 (*rotation*) の二つの機構が提唱されている。反転機構では  $N=N-C$  が直線になるのが特徴である。無置換のアゾベンゼンでは反転機構が、各ベンゼン環のパラ位に *push-pull* 置換基を有する場合は回転機構が優勢に起きるとされている。



Scheme 1. Proposed mechanisms for *cis*-*trans* isomerization of azobenzene

そこで、これらを明らかにするためにアゾベンゼンと 4-アミノ・4'-ニトロアゾベンゼンを選び、シストランス熱異性化反応の反転機構について研究を行ったので報告する。

## 2. 研究方法・計算方法

分子構造の最適化は、基底関数として 6-31G\*を選び密度汎関数法(B3LYP/6-31G\*)で行った。計算はすべて Gaussian98 プログラムパッケージを用いた。

## 3. 研究成果

アゾベンゼンの反転機構の遷移状態(TS)として図 1 に示すようにベンゼン環の向きによって 4 つの構造(1a-1d)が考えられる。また、4-アミノ・4'-ニトロアゾベンゼンについては、8 つの構造(2a1-2d2)が可能である。そこで、これらについてそれぞれ構造最適化を行い、得られた構造が TS であるかどうか振動解析を行った。図 1 の中のかっこ内に虚の振動数を有する振動モードの個数を記した。虚のモードを一つだけ持つ構造は、アゾベンゼンでは構造 1a、4-アミノ・4'-ニトロアゾベンゼンでは 2a1 で、いずれも TS はただ一つであった。ここで、興味深い点はそれぞれの TS の双極子モーメントの値である。アゾベンゼンの TS は 3.2D でシス体の 3.2D と変わらないのに対し、4-アミノ・4'-ニトロアゾベンゼンの TS は 13.4D でシス体の 7.5D に比べ大きい値であった。これは、いわゆる push-pull-アゾベンゼンの異性化反応が極性溶媒中で加速されることと一致しており、反転機構だけでも説明が可能なことを示している。

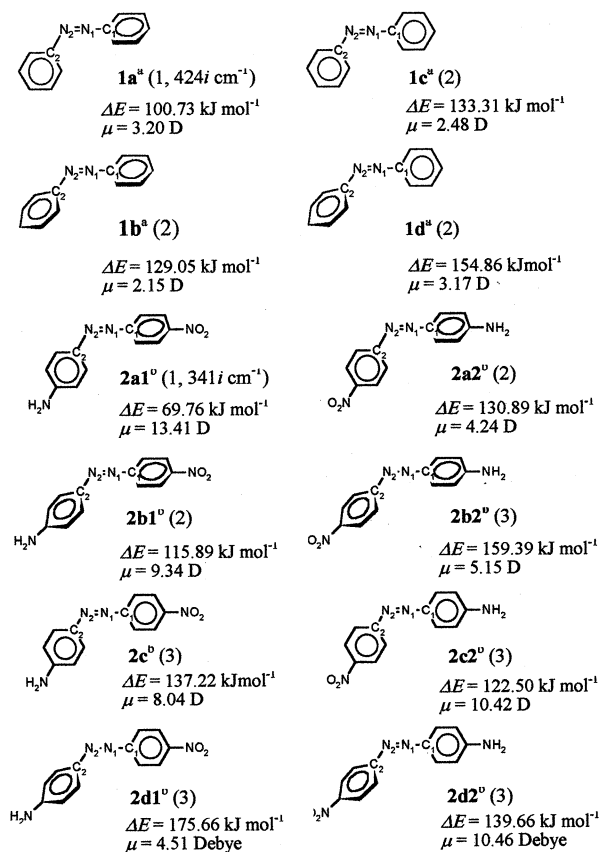


Figure 1. The relative energies ( $\Delta E$ ) and the dipole moments ( $\mu$ ) of the inversion transition states at the B3LYP/6-31G\* level. Numbers in parenthesis refer to Hessian index. Imaginary frequencies are shown for true TS (1a and 2a1). (°)  $E_T(cis) = -572.547073$  a.u., and  $E_T(trans) = -572.570726$  a.u. (°)  $E_T(cis) = -832.385996$  a.u., and  $E_T(trans) = -832.410510$  a.u.

## 4. 発表・出版実績または予定

・今瀬、川内、渡辺 液晶化学討論会 2000年6月横浜・Antonov、川内、佐藤、小見山 Dyes and Pigments, 40 (1999) 163-170・寺境、川内、今瀬、渡辺、柿本 Macromolecules, 32 (1999) 2061-2064・今瀬、川内、渡辺 Mol. Cryst. Liq. Cryst.印刷中 (2件)

分	EF9 施
実	372,694
許	359,200

## 半経験的ポテンシャルを用いた分子動力学法の開発

Development of a semiempirical potential molecular dynamics method.

°横井康平（慶大・理工・物理情報工学科）、米谷佳晃、唐原健、松原大、杉山肇、武元理矢（計測工学専攻）

### 1. 研究目的・内容

従来のモデルポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーション法の欠点は、シミュレーション中のポテンシャル関数が固定であることである。そのため分子運動に伴い逐次変化するはずの電子状態の変化に対応できない。そこで、分子間相互作用を表現するポテンシャル関数の総ての項を構成原子上の電荷の汎関数で表し、その電荷分布を然るべき方法（分子軌道法、電荷平衡法など）で逐次求めることでポテンシャル関数を更新する方法を以前考案した。今回はその電荷汎関数ポテンシャル関数の有効性を一連の分子結晶において精密に検討した。

### 2. 研究方法・計算方法

分子間ポテンシャル関数は原子間ポテンシャル関数の和で表わす表現法を用い、その原子間ポテンシャル関数はクーロン項だけでなく分散項と交換反発項のパラメータも電荷依存するような以下の関数形を用いた。

$$V_{ij} = f_{ij} \left[ -\frac{A_{ij}}{r_{ij}} + B_{ij} \exp(-C_{ij} r_{ij}) \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

ここで、 $r$  は原子間距離、 $A, B, C$  は原子に依存した最適パラメータ、 $q$  は原子上の正味点電荷であり、 $f$  は  $Z$  を原子番号として

$$f_{ij} = \frac{(Z_i - q_i)(Z_j - q_j)}{Z_i Z_j} \quad \text{で表され、交換項・分散項を電子電荷でスケールしている。}$$

これを従来のポテンシャル関数 ( $f_{ij}=1$  としたもの) と比較した場合、調整パラメータ数が増加せず、2体ポテンシャル関数形のままで交換項・分散項・静電項の全てに多体効果を暗に含むことになる。この関数型の評価は、剛体分子近似のもとでの数々の分子結晶での最適パラメータを用いたシミュレーションによる結晶構造の再現性で行った。対象とする分子は同一タイプの炭素原子と水素原子だけから構成される平面型の縮合環芳香族を用い、炭素原子のパラメータのみを最適化し、水素原子パラメータは固定した。また、原子上電荷はPM3半経験的分子軌道計算に基づくESP電荷（静電ポテンシャル場にフィットさせた電荷）を用いた。分子動力学シミュレーションは比較対象の実験条件での定温・定圧で、各々20000ステップ行った。

### 3. 研究結果

各々の分子結晶における最適パラメータの組 ( $A, B, C$ ) は、多くのパラメータの組合わせを用いたシミュレーションを行い、図1に代表として示されるような実験結晶構造からの炭素原子位置偏差の等高線図を描き、その最小となる組を用いた。（その図ではパラメータ ( $A, B, C$ ) の組ではなく、ポテンシャル関数  $V_{ij}$  の第1項の零となる距離  $r_0$ 、最小値をとる距離  $r_{min}$ 、最小値での値  $\epsilon_{min}$  を用いた組の前者2パラメータの平面上に等高線を描いている。また、図中のプロット点は計算ポイントである。）

その最適パラメータにおいて、実験結晶構造と計算結晶構造を比較した場合、表1に示されるようにポテンシャル関数の改良によりオバレンを除き総ての分子結晶で結晶構造の再現性が改善された。オバレンに関しては（コロネンも同様であるが）改良前からすでに再現性が極めて良いためその改善効果が現れにくいためと思われる。

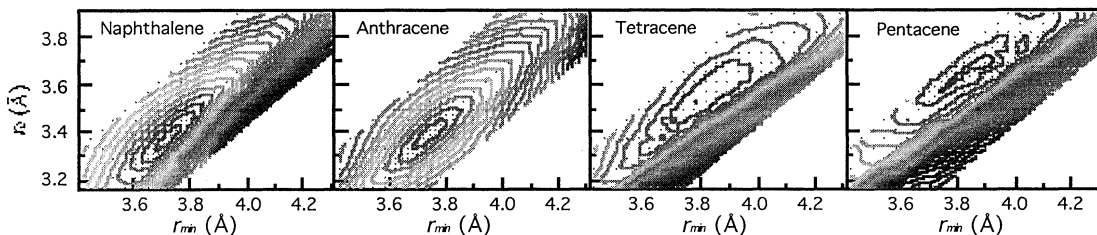


図1 計算結晶構造における炭素原子位置の実験結晶構造からの偏差の等高線  
(図の説明: 何れも中央部の偏差が小さく、等高線間隔は0.05 Å、室温、1気圧)

この改良型ポテンシャル関数の有効性は確認されたと考えて良いと思われるが、この詳細な計算結果より新たな問題点が明らかになった。それは、同じ原子タイプであると考えられてきた炭素でも分子(分子結晶)が異なると図2に示すように最適パラメータが大きく異なることである。例えば、同系列のナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセンを比べてみると、表1の位置偏差は分子の大きさを反映した結晶格子定数の大きさの順に大きくなっているが、その最適パラメータの組( $r_0, r_{min}$ )は前2者が(3.39 Å, 3.73 Å) 辺り、後2者が(3.64 Å, 3.89 Å) 辺りで大きく離れている。これは前2者の結晶構造が単斜晶で後2者が三斜晶で異なること、および結晶内での分子配向が前2者間と後2者間での類似度に比較して両者間では類似度が低いことが原因であると思われる。つまり多分、分子間相互作用(特に分散項)の異方性をポテンシャル関数に反映する必要のあることが分かる。

#### 4. 発表・出版実績および予定

米谷佳晃、横井康平 日本物理学 1999 年秋の分科会 27aP-11、平成 11 年 9 月 岩手

杉山肇、横井康平 第 13 回分子シミュレーション討論会 161S、平成 11 年 12 月 京都

米谷佳晃、横井康平 第 13 回分子シミュレーション討論会 167S、平成 11 年 12 月 京都

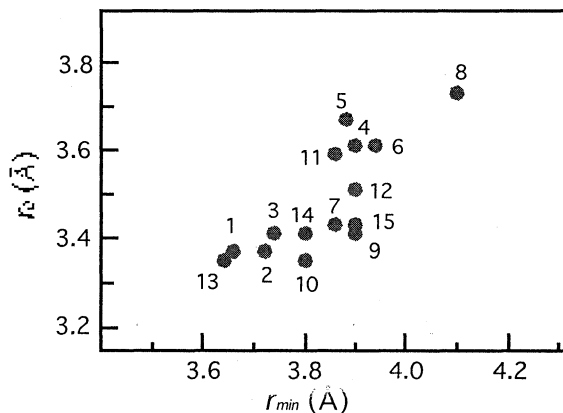


図2 最適パラメータ ( $r_0, r_{min}$ )  
(図中の番号は表1の番号に対応、 $\epsilon_{min}$  は昇華熱を再現するようにシミュレーション中に自動調整)

表1 結晶単位胞内での平均炭素原子位置偏差の比較

ポテンシャル関数	旧 (Å)	新 (Å)
1. benzene	0.183	0.166
2. naphthalene	0.111	0.072
3. anthracene	0.134	0.119
4. tetracene	0.326	0.301
5. pentacene	0.489	0.474
6. phenanthrene	0.339	0.256
7. chrysene	0.151	0.116
8. pyrene	0.888	0.787
9. triphenylene	0.150	0.126
10. 1,12-benzperylene	0.320	0.311
11. $\alpha$ -perylene	0.567	0.489
12. dibenzanthracene (立方晶)	0.583	0.445
13. dibenzanthracene (斜方晶)	0.219	0.200
14. coronene	0.091	0.066
15. ovalene	0.065	0.082

分	EG2 施
実	5,421
許	479,600

## 励起状態とその緩和過程に関する理論的研究 Theoretical Studies on Excited States and Their Relaxation Processes

○藪下聡、菅原道彦、安池智一、浅野由花子、森田将人、山本大輔、真山英二  
(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振動状態計算のプログラムは自作のものである。

### 3. 研究成果

#### 3.1 量子力学振動計算のための新たな基底系及び方法論の開発 (菅原)

定常、非定常の量子力学的振動状態計算に基底関数展開は必要不可欠である。しかし、通常の0次基底関数展開法やDVR法では励起状態の計算になるほど収束が著しく悪化するという問題を避けることができない。これは、基底関数として選ばれた関数が大域適に定義されているため、波動関数の局所的な情報を効果的に表現する能力に欠けているためであると言える。そこで、我々は階層的有限要素法を用いて、求めたい解に基底系の節点分布を適合させながら解く解適合有限要素基底を開発してきた。しかし、有限要素法に基づいた解適合基底は高励起状態に適用する際、不等間隔な節点分布に対する微分演算子の評価値の精度が不十分なため、節点分布の解適合によって得られた精度の向上分が相殺してしまい期待した程の全体としての精度向上が見られなかった。本研究では無限階の微分連続性が保証され微分演算子の精度が十分期待でき、かつその精度が節点分布の不等間隔性によって著しく悪化することがない移動型最小二乗法(Moving Least Square = MLS)を基にして解適合基底を構築することを目的とした。また、生物の進化をモデルにした最適化法である遺伝的アルゴリズムを用いて基底系の最適化及び固有値・固有関数を求める作業を非線形最適化問題として解くという試みも行った。

MLS近似の概念は任意の関数 $u(x)$ を大域基底系 $\mathbf{p}(x)=(1, x, \dots, x^m)^T$ を用いて

$$u(x) = \sum_{j=1}^m p_j(x) a_j(x) \equiv \mathbf{p}(x)^T \cdot \mathbf{a}(x) \quad (1)$$

の様展開することによって実現される。展開係数 $a_j(x)$ は空間座標に分布させた節点 $x_j$ 、及び節点値 $u_j$ とによって定義される離散 $L_2$ ノルム

$$J = \sum_{l=1}^N w_l(x) [\mathbf{p}(x)^T \cdot \mathbf{a}(x) - u_l]^2 \quad (2)$$

を最小化することによって決定される。 $J$ の停留値条件より $\mathbf{a}(x)$ は

$$\mathbf{A}(x) \cdot \mathbf{a}(x) = \mathbf{B}(x) \cdot \mathbf{u} \quad (3)$$

なる線形方程式を解くことによって得られる。但し、

$$\mathbf{A}(x) = \sum_{l=1}^N w_l(x) \mathbf{p}(x)^T \cdot \mathbf{p}(x) \quad (4)$$

$$\mathbf{B}(x) = [w_1(x)\mathbf{p}(x_1), w_2(x)\mathbf{p}(x_2), \dots, w_N(x)\mathbf{p}(x_N)] \quad (5)$$

$$\mathbf{u} = [u_1, u_2, \dots, u_N]^T \quad (6)$$

である。(3)式を $\mathbf{a}(x)$ について解き(1)式に代入すると $u(x)$ は以下のように定義される。

$$u(x) = \sum_{I=1} c_I \phi_I^{MLS}(x) \quad (7)$$

ここで節点Iに付随する新たな基底関数 (=MLS基底)  $\phi_I^{MLS}$ は

$$\phi_I^{MLS}(x) = \sum_j p_j(x) (\mathbf{A}^{-1}(x) \cdot \mathbf{B}(x))_{ji} \quad (8)$$

の様に与えられる。このMLS基底を用いて波動関数を基底関数展開し変分原理を適用することによってシュレディンガー方程式は一般固有値問題に帰着される。解適合性は適合させる波動関数の零点と定常点を節点にとり、近傍節点間で結合が十分であるように窓関数のパラメーターを設定することにより実現した。また、高励起振動状態の波動関数を

$$\Psi(x) = A(x) \sin(S(x) + \theta_0) \quad (9)$$

の様に表し、 $A(x)$ 、 $S(x)$ をMLS基底で展開しハミルトニアン $H$ 及び固有値 $E$ を含む

$$F = \frac{\int \Psi(x)(H - E)^2 dx}{\int |\Psi(x)|^2 dx} \quad (10)$$

で表される評価関数 $F$ を遺伝的アルゴリズムを用いて最小化することにより、固有関数、固有値、及び解に適合した基底系のパラメータを求めた。

【結果及び結論】解適合を行なった場合の1次元調和振動子について固有値計算の結果を図1に示す。■がMLS基底、▲が階層的有限要素法、×が差分法を基にしたグリッド基底による結果である。他の方法と比較して解適合MLS基底はすべての固有値の計算においてより少ない基底数で精度の良い結果を出している。図2に遺伝的アルゴリズムを用いて $n=13$ の励起状態波動関数を求めた場合の最適化の過程での評価関数 $F$ の収束状況を示している。この結果から、遺伝的アルゴリズムによる初期収束が非常に良いということが判明した。しかしながら、最終的な最適解に到達するまでの収束を改善するために何らかの決定論的方法との組み合わせが有用であろうと思われる。一方で、図2と一緒に示されている求められた波動関数をみると振動的な振舞いは良く表現されており固有値も0.2%の範囲で求まっている。

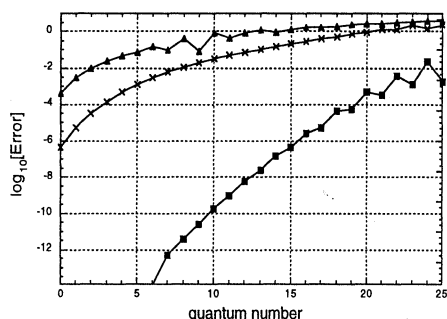


図1 解適合MLS基底で計算された調和振動子の固有値に含まれる誤差

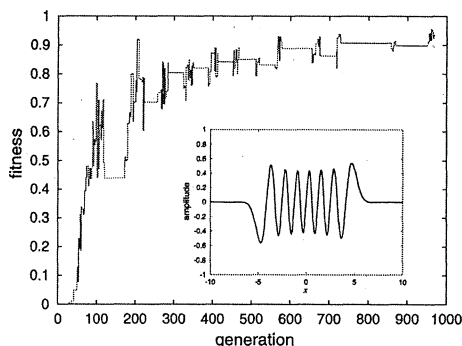


図2 遺伝的アルゴリズムで求められた波動関数( $n=13$ )と $F$ の収束過程

### 3.2 スピン軌道CI法による希土類元素のf-f遷移に関する理論的研究 (森田)

希土類元素は通常3価の正イオンとなり、価電子である4f電子の特異的な性質から、光学材料、磁性材料など様々な分野で用いられている。3価正イオンの電子配置は、 $[\text{core}] 4f^n 5s^2 5p^6$  ( $n=1: \text{Ce}^{3+} \sim n=14: \text{Lu}^{3+}$ )であり、4f電子は、空間的に外側に張り出した閉殻の5s、5p軌道により静電的に遮蔽され、外場の影響を受けにくくなっている。従って、f-f遷移のスペクトルは、f電子の原子的な性質により鋭いピークを持ち、遷移エネルギーは外場に依存せず、遷移強度はこの事実から、いわゆるJuddとOfeltの理論など、原子に対する摂動的取り扱いにより、f-f遷移或いは、hypersensitive transition に対する理論的説明が行われて来た。本研究では、3価の正イオンに対し相対論的有效内殻ポテンシャル(RECP)を用いてSOC1計算を行った。その結果、低励起状態の計算において閉殻の5s、5p軌道の分極効果を考慮する必要がある



事を見い出した。

今回、中性の原子を再現する様に作られたRossとErmlerら(R&E)、3価正イオンを再現するCundariとStevensら(C&S)の2種類のRECPを用いた。基底関数は彼等のものを用いた。CI計算を行う際には、(4f)<sup>n</sup>から作られる全ての配置を参照関数とし、そこからの励起配置を考慮にいれた計算を行った。また、SO相互作用ハミルトニアン(H<sup>SO</sup>)をもたないC&Sに対しては、H<sup>SO</sup>を以下の形の一体ポテンシャルの和、(αはSommerfeldtの微細構造定数)

$$H^{SO} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \frac{Z_{eff}}{r_i^3} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (1)$$

と仮定し、R&EのH<sup>SO</sup>の行列要素を再現する様に有効核電荷Z<sub>eff</sub>を決定した。

IのH<sup>SO</sup>についても3価正イオンの時と同様にZ<sub>eff</sub>を決めた。

【結果及び結論】Pmに対する2つのRECPのFOCIによる結果を図1に、C&Sの結果を図2に示す。これらが示すように閉殻5s,5pのsemi-coreとしての取扱いが低励起状態に対しては非常に重要であり、5s,5p軌道の分極効果を取り入れる必要があることが分かった。従って、5s,5p軌道をあらわに取り扱えるC&Sの方が、低励起状態を取り扱うさいには有効であると言える。

現在、遷移強度を計算する対象として、計算により求めた3価の正イオンのエネルギーが実験値とよく一致した事、hypersensitive transitionが比較的低い状態間であらわれる事から、PrI<sub>3</sub>についてC&Sを用いてその遷移モーメント及び振動子強度を求めることを行っている。

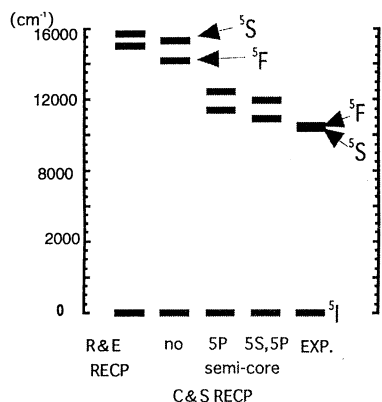


図1. Pm<sup>3+</sup>((4f)<sup>4</sup>)のFOCI

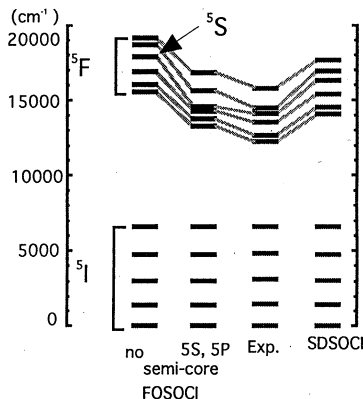


図2. Pm<sup>3+</sup>((4f)<sup>4</sup>) C&S

### 3.3 HgAr vdW 錯体の基底関数及びBSSEに関する理論的研究 (山本)

HgAr van der Waals (vdW) 錯体の分光学的研究は、1980年代から近年まで、pump laser、probe laserを用いた励起スペクトル、蛍光スペクトルの観測による実験的研究が数多く行われてきた。開殻の励起状態では、重原子系の分子であるため、スピン軌道(SO)相互作用が強く働き、一重項状態と三重項状態が、Hund case (c)に相当して強く混合するため、SO相互作用を考慮した量子化学計算が、電子状態の理論的解析には必要不可欠となる。

本研究では、高精度の電子状態解析を行う際に必要となる基底関数を得るために、Dunningらの手法を適用し、Hg原子、Ar原子の最適基底関数を決定した。また、得られた基底関数を用いてイオン化ポテンシャル(IP)を計算し、原子の電子状態に対する計算精度の評価と検討を試みた。さらに基底X状態(<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)を計算することにより、基底関数とBSSEの関係について考察を試みた。

Hgの価電子を(5d,6s,6p)、Arの価電子を(3s,3p)として、ChristiansenらのRECPを用いて価電子への相対論効果を考慮し、COLUMBUSによる2電子励起まで考慮したSDCI計算、Gaussian98によるMP2計算を行った。Hg原子はChristiansenらの基底関数3s3p4dを、Ar原子は基底関数4s4pを拡張する方向で、基底関数の最適化を試みた。得られた基底関数を用いて、Hg、Hg<sup>+</sup>、Ar、Ar<sup>+</sup>を計算することにより、IPを求めた。また、HgAr vdW 錯体の基底X状態(<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)を計算し、Re,Deの分光定数を求めるとともにBSSEを見積もった。基底関数の拡張を試みる際、関数を追加することによって生じるエネルギー減少量の値

( $\Delta E/\text{millihartree}$ ) から次の3種の基底関数の組み合わせを考慮することができる。  
 $\Delta E=1\sim 3$  (Hg:5s3p5d4f3g, Ar:5s5p4d3f2g)、 $\Delta E=4\sim 10$  (Hg:5s3p5d3f2g, Ar:5s5p3d2f1g)、  
 $\Delta E=31\sim 33$  (Hg:5s3p5d2f1g, Ar:5s5p2d1f)。IP計算のグラフより、Christiansen+diffuse basis set  
 に比べ、本研究で開発したOptimized basis setの方がIPが実験値に近くなったことから、Optimized basis  
 setは原子の電子状態の記述でも良好な基底関数と判断できる。また、BSSEのグラフより、  
 Hg/5s3p5d4f, Ar/5s5p4d3f 基底関数におけるHg原子のBSSEが小さくなったことから、非常に弱い結  
 合エネルギーであるHgAr vdW 錯体に用いるに値する良好な基底関数が開発できた。

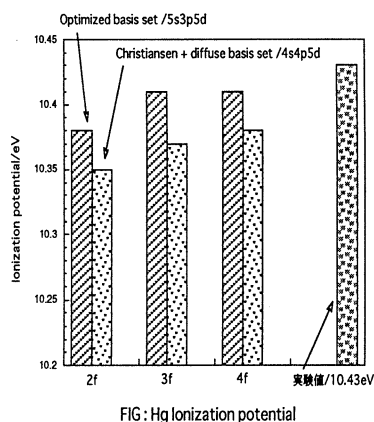
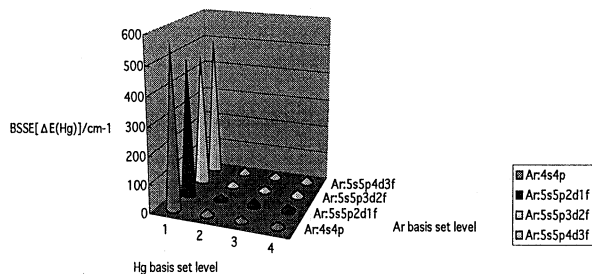


FIG:1 z+状態のBSSE[ $\Delta E(\text{Hg})$ ]/optimized basis set/Hg basis set  
 1:3s3p4d, 2:5s3p5d2f, 3:5s3p5d3f, 4:5s3p5d4f



	1	2	3	4
■ Ar:4s4p	563.9	22.29	20.94	21.02
■ Ar:5s5p2d1f	481.8	22.89	21.68	21.7
□ Ar:5s5p3d2f	463.8	23.09	21.92	21.86
□ Ar:5s5p4d3f	493.8	25.59	24.09	23.92

### 3.4 アセチレン分子の原子価殻光イオン化断面積に関する理論的研究 (安池)

アセチレンの光イオン化断面積に見られる 13.3eV の極大の原因は、過去 20 年以上の間未解決であった。光イオン化過程は、その最終状態が正イオンと散乱電子の連続状態であるため、通常の束縛状態用の手法では不十分である。そこで複素座標法と配置間相互作用法を組み合わせることにより、超励起状態のエネルギー、寿命、光イオン化断面積を求め、懸案となっていた極大の原因を明らかにした。この結果、13.3 eV の状態は、 $(3\sigma_g)^1(3\sigma_u)^1$  の Rydberg 的な自動イオン化状態であり、その電子寿命は 4.9 fs と求められ、最近分子研の見附らによって実験的に見積られた 7 fs と良く対応した。またこの状態は基底状態に比べ、長い CH 結合距離を持ち、これも彼等の実験結果を良く説明する。

## 4. 発表・出版実績または予定

藪下, "The Transition State - A Theoretical Approach", edited by T. Fueno, pp267-281, 1999, Gordon and Breach, Amsterdam; 高橋、斎藤、藪下, Int.J.Quant.Chem. 74, 515 (1999); 安池、藪下, J.Phys.Chem. A103, 4533 (1999); 藪下、Z. Zhang、R. M. Pitzer, J.Phys.Chem. A103, 5791 (1999); 菅原、Chem.Phys.Lett. 314, 522 (1999); 安池、藪下、Chem.Phys.Lett. 316, 257 (2000); 根岸、安池、早川、木沢、藪下、中嶋、茅, J.Chem.Phys., 印刷中; 浅野、藪下 化学反応討論会、1999年 5月 分子研; 安池、藪下 理論化学討論会、1999年 6月 京都; 山本、藪下 同学会; 森田、藪下 同学会; 木村、藪下 同学会; 藪下、浅野 同学会; 藪下、浅野 第21回原子衝突物理学国際会議、1999年 7月 仙台; 菅原 同学会; 木村、藪下 分子の光及び反応動力学に関する国際会議、1999年 7月 岡崎; 浅野、藪下 同学会; 安池、藪下 同学会; 藪下、浅野 日本化学会第 77 秋季年会、1999年 9月 札幌; 安池、藪下 分子構造総合討論会、1999年 9月 大阪; 山本、藪下 同学会; 森田、藪下 同学会; 浅野、藪下 同学会; 菅原 同学会; 藪下 第 2 回ヨウ素利用研究シンポジウム、1999年 10月 千葉; 藪下、浅野 "International Symposium on Interplay of Theories and Experiments in Structural Analyses of Molecular Clusters", 1999年 12月 岡崎; 安池、藪下 同学会; 藪下 岡崎コンファレンス、"Molecular Orbital Theory for the New Millennium", 2000年 1月 岡崎

分	E43	施
実	39,308	
許	38,800	

○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>) をギ酸に変換する触媒として知られている [1]。Tsai 及び Nicholas らは [RhH<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>(L-)]BF<sub>4</sub> (L = Solvent) 触媒による CO<sub>2</sub> の水素化過程の研究を行い、CO<sub>2</sub> が Rh-H 結合に挿入しフォーメートヒドリド錯体が生成し、ギ酸 (HCOOH) がフォーメート錯体から還元脱離によって脱離すると提案した [2]。一方で Hutska 及び Dedieu らは RhH(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> による CO<sub>2</sub> 水素化反応の理論研究を行い、CO<sub>2</sub> が Rh-H 結合に挿入し、HCOOH はフォーメート錯体と水素分子 (H<sub>2</sub>) との σ-結合メタセシスによって脱離すると提案した [3]。最近 Jessop、碓屋、野依らは超臨海 CO<sub>2</sub> 中の CO<sub>2</sub> の水素化触媒として *cis*-RuH<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> が非常に高い活性を持つことを見出している (式 1)[3]。

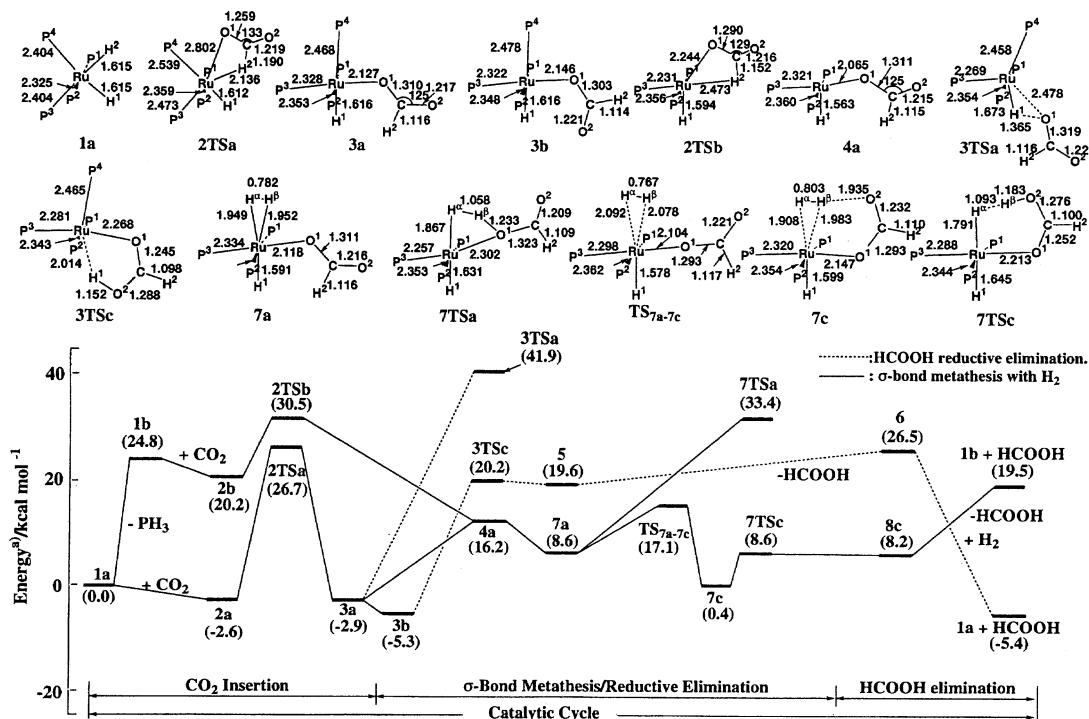
本研究では DFT 法を用いて、式 1 のモデル反応 (触媒モデルとして *cis*-RuH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> を採用) の全素反応過程 (式 2-5) の理論的研究を行い、律速段階が Ru(II)-H 結合への CO<sub>2</sub> 挿入過程であること、HCOOH は RuH(η<sup>1</sup>-OCOH)(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> から還元脱離せず、H<sub>2</sub> 分子との σ-結合メタセシスで生成することを見出した。

### 2. 研究方法・計算方法

計算は Gaussian 98 (Rev. A6) を使用し、構造最適化及びエネルギー計算は DFT(B3LYP) 法で行った。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計算と同じものを使用した。

### 3. 研究成果

Figure 1 に中間体の構造、遷移状態構造 (TS) 及び反応のエネルギー変化を示した。CO<sub>2</sub> は 1a に配位するとわずかに 2.5 kcal/mol 安定化し、前駆錯体 2a を与える。2a の Ru-H 結合に CO<sub>2</sub> は 4 中心の TS 2TSa を経て挿入し、3a を与えるが活性障壁 (E<sub>a</sub>) は 29.3 kcal/mol と大きい。1a から PH<sub>3</sub> が解離するには 24.8 kcal/mol 必要であるが、生成した 1b に CO<sub>2</sub> が配位すると 4.6 kcal/mol 安定化し前駆錯体 2b を与える。2b の Ru-H 結合に CO<sub>2</sub> は 2TSb を経て挿入し、4a を与え、その E<sub>a</sub> の値は 10.3 kcal/mol と小さい。3a からの HCOOH 還元脱離は 3 中心型 TS 3TSa 経て進行すればその E<sub>a</sub> は 44.8 kcal/mol と大きい。3a は容易に 3b に異性化する (E<sub>a</sub> = 6.6 kcal/mol)。3b から HCOOH 還元脱離は 5 中心型 TS 3TSc を経て 5 を与え、



**Figure 1.** Energy<sup>a)</sup> and geometry changes in the Ru-catalyzed hydrogenation of CO<sub>2</sub> into formic acid. Bond distance in Å. a) In parentheses are relative energies to the sum of reactants (kcal/mol unit, B3LYP/BS-II//B3LYP/BS-I calculation).

$E_a$  は 25.5 kcal/mol である。5 からの HCOOH 解離は 6.9 kcal/mol で必要であるが、この結果から CO<sub>2</sub> 水素化反応では (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N のような Lewis 塩基が必要であることが判る [1]。5 への H<sub>2</sub> 酸化付加反応は no barrier で進行する。H<sub>2</sub> 分子は 4a に配位して 7a を生じる。7a と H<sub>2</sub> の  $\sigma$ -結合メタセシスは 4 中心型 TS 7TSA を経て進行するが、その  $E_a$  は 24.8 kcal/mol と大きい。一方、7a は 8.5 kcal/mol の  $E_a$  で 7c に異性化し、6 中心型 TS 7TSc を経る  $\sigma$ -結合メタセシスが起こり生成物 8c を与える。その  $E_a$  は 8.2 kcal/mol であり、その値は 4 中心型の  $\sigma$ -結合メタセシス及び 5 中心型 H—OCOH 還元脱離のそれよりもはるかに小さい。8c からの HCOOH 解離は 11.3 kcal/mol 必要であるが、Lewis 塩基によって低くすることが可能である。以上の結果より、Ru 触媒による CO<sub>2</sub> の水素化反応は、Ru—H 結合への CO<sub>2</sub> 挿入反応及び  $\sigma$ -結合メタセシスで進行すること、律速段階は CO<sub>2</sub> 挿入であること、及び  $\sigma$ -結合メタセシスはこれまで Dedieu らの 4 中心型 TS 構造を経て進行するのではなく、6 中心型 TS 構造を経て進行することが新たに見出された。6 中心型 TS 構造は遷移金属錯体触媒による CO<sub>2</sub> の水素化触媒サイクルの理解を大きく変えるものであり大変重要である。

**参考文献:** [1] P. G. Jessop, T. Ikariya, and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 344 (1996) [2] J. -C. Tsai and K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5117 (1992). [3] 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. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3867-3877 (2000). 武蔵, 榊, 1999 分子構造討論会, 1999 年 9 月大阪, 武蔵, 榊, 第 46 回有機金属化学討論会, 1999 年 9 月大阪, 武蔵, 榊, 第 3 回理論化学討論会, 1999 年 6 月京都, 武蔵, 榊, 1998 分子構造討論会, 1998 年 9 月松山, 武蔵, 榊, 第 2 回理論化学討論会, 1998 年 6 月岡崎

## 化学反応とその動的過程の理論的研究

## Theoretical Study of Chemical Reactions and Dynamics

○松原世明、長岡正隆、高橋順子（基礎化研、名大人情、国立天文台）

## 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) 遷移金属錯体反応の特異的な反応に重要な役割を果たしている中心金属および配位子の理論的解析を行う。

(B) より高機能な新規触媒の理論的設計を目標とし、高選択的有機金属錯体触媒反応の機構および選択性の理論的解明を行う。

(C) 宇宙塵表面における水素分子生成過程と、それに伴う化学的脱着過程についての理論的研究を行う。

(D) 直鎖型星間分子  $C_nH$  ( $n=1-8$ ) の新しい異性体の宇宙での観測可能性についての予測を行う。

## 2. 研究成果

(A) スタノール合成反応における遷移金属錯体触媒の中心金属および配位子の効果

スタノールは、特異な物性を示すことから材料化学の分野で注目を集めている。スタニレン( $SnR_2$ )<sub>1</sub>分子およびアセチレン( $C_2H_2$ )<sub>2</sub>分子からのスタノール( $C_4H_4SnR_2$ )合成反において、遷移金属錯体触媒の中心金属および配位子の選択により反応活性が向上することが実験的に報告され、その原因は、律速過程が変わるためであると考えられている。本研究では、錯体触媒の中心金属および配位子がポテンシャルエネルギー面にどのように影響を与えるのかを、ONIOM法および *ab initio* MO 法により検討を行った。

計算には、スタニレンとして  $SnR_2$  ( $R=H, CH(SiMe_3)_2$ )、錯体触媒として  $M(PR'_3)_2$  ( $M=Ni, Pd, Pt; R'=H, Me, i-Pr, t-Bu$ ) を用いた。まず、置換基  $R, R'=H$  を用いて分子をモデル化し、*ab initio* MO法(B3LYP)により、触媒反応サイクルの考え得る反応経路に含まれる遷移状態および平衡構造を最適化し、それぞれの反応経路のポテンシャルエネルギー面を求めた。

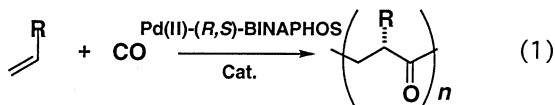
その結果、触媒反応は *metallastannete* 中間体を經由し、(1) $SnH_2$ の配位、(2) $C_2H_2$ の付加、(3) $C_2H_2$ のM-Sn結合への挿入、(4)C-C結合生成によるスタノールの脱離、の順で進行することが分かった。*metallastannete* 中間体が生成するまでは、反応は速く進行し、その後の過程が律速的であることが分かった。また、反応活性は  $Ni > Pd > Pt$  の順に大きいことが明らかとなった。

次に、モデル分子の置換基  $R, R'=H$  を置換基  $R=CH(SiMe_3)_2$  および  $R'=Me, i-Pr, t-Bu$  でそれぞれ置き換えることにより実際の反応系で用いられている分子を構築し、遷移状態および平衡構造を置換基  $R'=Me, i-Pr, t-Bu$  のそれぞれについて、MO+MM法により最適化しONIOM法によりエネルギーを計算して、ホスフィン置換基の影響を大きく受けると考えられる律速的なポテンシャルエネルギー面について検討を行った。その結果、ホスフィン置換基の立体的および電子的な両効果が効果的に作用する、*i-Pr*基がポテンシャルエ

ネルギー面を安定化し、反応の活性化エネルギーを最も低下させることが分かった。したがって反応活性は  $i\text{-Pr} > \text{Me} > t\text{-Bu}$  の序列で向上すると予測され、また、錯体触媒のホスフィン配位子の置換基によって律過程が異なることが示唆された。

(B) Pd-BINAPHOS錯体触媒によるオレフィン/CO交互共重合反応におけるレジオおよびエナンチオ高選択性の原因

キラルな(*R,S*)-BINAPHOS配位子を持つPd(II)錯体触媒によるプロピレン/COあるいはスチレン/CO交互共重合反応(式(1))は、ほぼ完全なレジオおよびエナンチオ選択性を示すことが、実験的に報告された。本研究では、実験的に見出されたこの交互共重合反応の高い選択性について、ONIOM法およびab initio MO法を用い検討した。



反応は、まずメチル錯体のPd-Me結合にCOが挿入したアシル錯体が生成し、次いでオレフィンのPd-Ac結合への挿入がおこる。このCOとオレフィンの挿入反応が交互に繰り返され、交互共重合反応が進行する。ほぼ完全なhead-to-tailかつイソタクチックのポリケトンが生成するプロピレン/CO交互共重合のその高いレジオおよびエナンチオ選択性は、オレフィン挿入過程の遷移状態でのプロピレンのMe基の4通りの配置の安定性が、BINAPHOS配位子の立体効果により決定されるため、発現することが分かった。一方、スチレン/CO交互共重合の場合も同様に、head-to-tailかつイソタクチックのポリケトンを生成しながら反応は進行するが、スチレン1分子目の挿入反応では、1,2-insertionでS体が生成し、重合が進むと1,2-insertionでR体が生成することが実験的に明らかにされた。スチレンの1-4分子目の挿入反応の遷移状態において、スチレンのPh基の配置から発現するレジオおよびエナンチオ選択性を、図1のように実際の分子を3層に分けたONIOM法により、Ph基の4通りの配置の安定性を比較することで検討した。表1に示すように、スチレン1分子目の挿入反応では、1,2-insertionでS体を生成する遷移状態が最も安定であり、2分子、3分子、4分子目の挿入になるに従い、1,2-insertionでR体を生成する遷移状態が最も安定になっていく様子がよく分かる。計算結果は実験結果をよく再現しており、実験で見出された高いレジオおよびエナンチオ選択性は、BINAPHOS配位子の立体効果により制御されていることが明らかとなった。

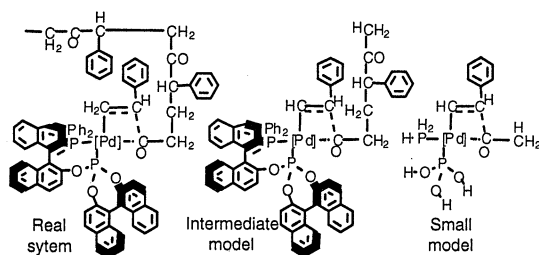


図1. ONIOM法におけるスチレン挿入過程の遷移状態のreal systemおよびmodel system

表1. レジオおよびエナンチオ選択性を発現するスチレン挿入過程の遷移状態の相対エネルギー(kcal/mol)

Regioselectivity	1,2		2,1	
	R	S	R	S
Enantioselectivity				
1st insertion	0.0	-2.1	2.5	1.8
2nd insertion	0.0	0.5	6.7	10.8
3rd insertion	0.0	5.6	10.9	21.3
4th insertion	0.0	5.2	12.3	22.9

(C) 宇宙塵表面における水素分子生成過程と凍結分子の化学的脱着過程

宇宙塵表面は、星間物質の化学進化過程に重要な役割を果たしている。宇宙で最も多量に存在する分子である水素分子は、超低温・超低压の宇宙空間中では気相反応によって生成することが困難であるため、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。さらに、水素分子が生成する際、その生成熱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な温度が上昇し、宇宙塵表面上に凍り付いていた一酸化炭素分子など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、これらの過程を古典的分子動力学 (MD) シミュレーションにより調べた。

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シミュレーションにより作成した。氷の温度は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速度が 10 K の 2 個のH原子を入射するMDシミュレーションを行った。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。

アモルファス氷表面上で生成した水素分子の生成熱 (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ところ、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 まで上昇することがわかった。ここで、Rは水素分子生成点からの距離を示す。暗黒星雲中でのCO分子の塵表面からの蒸発臨界温度を求め、CO分子の化学的脱着過程の効率を理論的に検討した結果、大きなサイズの塵では化学的脱着が起きないが、小さなサイズの塵では起こり得ることがわかった。

(D) 直鎖型星間分子 C<sub>n</sub>H (n=1-8) の新しい異性体の宇宙での観測可能性

直鎖型星間分子 C<sub>n</sub>H (n=1-8) は暗黒星雲で発見された代表的な星間分子であるが、それらの存在量や生成機構については未だ解明されていない点が多い。近年、C<sub>3</sub>Hには 3 員環を持つ構造異性体 (cyclic-C<sub>3</sub>H) のあることが発見され、直鎖状C<sub>3</sub>H分子 (linear-C<sub>3</sub>H) とエネルギー的に近く、存在量もかな

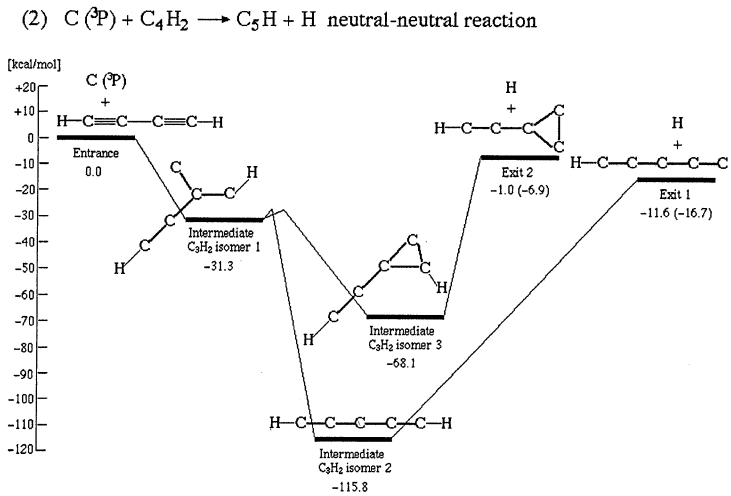


図 1. 中性分子反応  $C(^3P) + C_4H_2 \rightarrow C_5H + H$  の反応ポテンシャル面

り大きいことがわかった。しかも、両者はイオン-分子反応だけでなく、 $C + C_2H_2 \rightarrow C_3H + H$  という中性分子反応によって生成する可能性が示唆された。本研究では、 $n = 3$  以上の $C_nH$ のいろいろな構造異性体の安定性と生成機構を検討し、新しい異性体の宇宙での観測可能性について調べてみた。

B3LYP/6-31G\*\*及びQCISD/6-31G\*\*レベルの非経験的量子化学計算を行って、 $C_nH$  ( $n=3-8$ )のいろいろな異性体の相対エネルギーと双極子モーメントを求めた。また、中性分子反応系  $C + C_2H_2 \rightarrow C_3H + H$  及び  $C + C_4H_2 \rightarrow C_5H + H$  の反応ポテンシャル面をB3LYP/6-31G\*\*レベルで求めた。

その結果、 $C_nH$  ( $n=3,5,7$ ) では3員環を持つ異性体が直鎖状構造の次に安定で、そのエネルギー差は僅かで、双極子モーメントも大きいことがわかった。また、中性分子反応  $C(^3P) + C_2H_2 \rightarrow C_3H + H$  及び  $C(^3P) + C_4H_2 \rightarrow C_5H + H$  の反応ポテンシャル面には、途中に入口より高いエネルギー障壁が無く、出口としてlinear- $C_nH$ とcyclic- $C_nH$ へ分岐することがわかった(図1)。即ち、cyclic- $C_nH$ は超低温・超低压の星間空間でも起こり得るlinear- $C_nH$ と同じタイプの中性分子反応によって生成することがわかった。これらのことから、 $C_nH$  ( $n=5,7$ ) の3員環異性体は今後観測される可能性が高いことが示唆された。

### 3. 出版および発表実績

#### 出版

- (1) T. Matsubara, N. Koga, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics*, in press (2000).
- (2) M. Shimizu, T. Hiyama, T. Matsubara, T. Yamabe, *J. Organomet. Chem.*, in press (2000).
- (3) J. Takahashi, K. Masuda, M. Nagaoka, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 306, 22–30 (1999).
- (4) J. Takahashi, K. Masuda, M. Nagaoka, *Astrophys. J.*, 520, 724–731 (1999).
- (5) J. Takahashi, *Earth Planets Space*, 51, 1215–1222 (1999).
- (6) J. Takahashi, D. A. Williams, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, in press (2000).
- (7) J. Takahashi, *Publ. Astron. Soc. Japan*, 52, in press (2000).

#### 発表

- (1) R. Sahnoun, 松原、古賀、山邊、第46回有機金属化学討論会、1999年9月大阪
- (2) 松原、清水、稲益、檜山、山邊、分子構造総合討論会、1999年9月大阪
- (3) 永井、松原、長岡、山邊、分子構造総合討論会、1999年9月大阪
- (4) R. Sahnoun, 松原、古賀、山邊、分子構造総合討論会、1999年9月大阪
- (5) 松原、R. Sahnoun、山邊、岡崎コンファレンス、2000年1月岡崎
- (6) 松原、永井、長岡、山邊、岡崎コンファレンス、2000年1月岡崎
- (7) 松原、R. Sahnoun、山邊、日本化学会第78春季年会、2000年3月千葉
- (8) 松原、永井、長岡、山邊、日本化学会第78春季年会、2000年3月千葉
- (9) 永井、松原、長岡、山邊、日本物理学会2000年春の分科会、2000年3月大阪
- (10) 高橋、IAU Symposium 197 "Astrochemistry: from Molecular Clouds to Planetary Systems"、1999年8月韓国(招待講演)。
- (11) 高橋、分子研研究会「多体相互作用へのアプローチ --- プレインストーミング ---」、1999年5月岡崎。
- (12) 高橋、David A. Williams、第3回理論化学討論会、1999年6月京都。
- (13) 高橋、村上、分子構造総合討論会、1999年9月大阪。
- (14) 高橋、日本化学会第78春季年会、特別企画「分子凝集体表面の化学 --- 環境化学から宇宙化学まで ---」、2000年3月船橋(招待講演)。



○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），大下慶次郎（東北大），角山寛規（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) の一種であるアセン類のラマン強度を非経験的に計算した [2]。(ii) ジフルオロベンゼンとリチウムの錯体の赤外スペクトルの計算を行い、実測された赤外スペクトルとの比較から、錯体におけるベンゼン環のについて研究を行った [3]。(iii) アルカリ金属-アセトククラスター  $M(\text{CH}_3\text{CO})$  ( $M=\text{Li}, \text{Na}$ ) について、イオン化ポテンシャルの計算と構造最適化計算を実行し、1:1 の Li 錯体と Na 錯体とでの構造と電子移動の程度の違いを考察した [1]。(iv) n-アルキルベンゼンの構造最適化と基準振動計算およびラマン強度を非経験的に計算した [4]。

### 2. 研究方法・計算方法

Gaussian 94 により、主に B3LYP レベルにおいて計算を行った。上記の (i)~(iv) 各々について計算方法を記す。(i) ベンゼンからペンタセンまでのアセン類を対象とし、ラマン強度の合成を行った (B3LYP/4-31G)。各原子を最安定構造から基準座標方向へずらした際に生ずる分極率の変化を求め(B3LYP/4-31G)、ラマンスペクトルを算出した。(ii) リチウム-ジフルオロ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/6-311++G\*\*)。(iii) アルカリ金属-アセトククラスターの中性状態とイオン状態で構造最適化を行い、断熱イオン化ポテンシャル (AIP) の計算を行った (B3LYP/6-311++G\*\*)。計算されたクラスターとそのイオンのエネルギー差から計算する方法と、それぞれの結合エネルギーの計算値と金属の IP の実験値を組み合わせる方法とで計算を行った。(iv) トルエンから n-プロピルベンゼンまでのアルキルベンゼンを対象とし、その構造最適化と基準振動計算を行った (B3LYP/6-31G)。また、(i)と同様の手法によりラマンスペクトルを算出した (B3LYP/6-31G)。

### 3. 研究成果

(i) 図 1 にアセン類の実測および計算ラマンスペクトルを示す。1064 nm 励起の実測スペクトル中に現れている 1300-1600  $\text{cm}^{-1}$  付近の強いラマン線は、おもに「ケクレ型」と、分子の外郭 CC 結合が分子長軸に対し同位相および逆位相で伸縮する「結合伸縮型」および「結合交代型」の 3 種の振動に帰属される。「結合伸縮型」および「結合交代型」に帰属されるバンドは、ベンゼン環の数の増加に伴いその相対強度が著しく大きくなる。しかし、計算されたスペクトルにはそのような相対強度の変化は現れていない。このことから、実

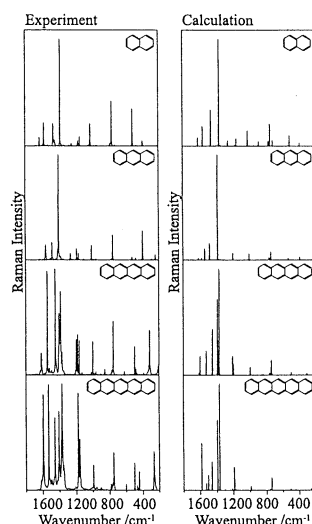


図1 ナフタレンからペンタセンの実測および計算ラマンスペクトル

測スペクトルでの強度パターンの変化は、ベンゼン環の増加に伴う共鳴効果および励起状態構造の寄与によるものであることが示唆された。

(ii) 図 2 にリチウム-ジフルオロベンゼン錯体  $[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2)]$  の実測および計算された赤外スペクトルを示す。計算では次の 4 つの異性体が次の順に安定に計算された。(a) Li がベンゼン環の面上に位置し、ベンゼン環は  $\text{C}_2$  対称に変形したもの、(b) 同様にして「逆キノイド型」に変形したもの、(c) Li が片側の F 原子に結合したもの、(d) 面上に Li が結合し、環がキノイド型に変形したもの、である。これらのうち、(b) の逆キノイド型の変形が、図 2 の実測スペクトルに最も対応する強い赤外バンドを示すことが分かった。逆キノイド型の変形が生じる理由は、F 原子によりベンゼンの HOMO の縮重が解け、相対する CC 結合が反結合性になる  $\pi^*$  軌道に、Li から電子移動が起こるためである。

(iii)  $\text{M}(\text{CH}_3\text{CO})$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ ) 錯体の断熱イオン化ポテンシャルの実測値は、実測の金属の IP と中性およびイオン状態での結合エネルギーとを用いた計算でより良好に再現された (Li: obs. 3.98, calc. 3.88 eV; Na: obs. 4.13, calc. 3.93 eV)。図 3 に示すように、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CO})$  錯体において、Li は  $\text{C}=\text{O}$  基に直線上に配位し Li から  $\text{CH}_3\text{CO}$  に電子移動が起こるが、 $\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO})$  錯体では、Na は  $\text{C}=\text{O}$  基の線外に配位し、電子移動は Li の場合より小さい。この違いは、金属原子の p 軌道と O 原子の 2p 軌道との軌道の重なり、および金属原子での sp 混成の違いによって説明された。

(iv) 計算したラマンスペクトルを図 4 に示す。500  $\text{cm}^{-1}$  以上の領域では、実測したラマンスペクトルを良く再現した。また、エチルベンゼンとプロピルベンゼンの 500  $\text{cm}^{-1}$  以下の領域にベンゼン環とアルキル基の回転および変角振動に対応する大きな強度を持った 2 種のピークが算出された。この 2 種のピークはこれまでに報告されていないアルキルベンゼン特有の振動であり、今後気相での測定を行う予定である。

#### 4. 発表・出版実績または予定

[1] H. Tsunoyama, K. Ohshimo, Y. Yamakita, F. Misaizu, and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 442 (2000). [2] 木村, 山北, 大野, 日本化学会第 76 春季年会, 1999 年 3 月. [3] 相澤, 山北, 大野, 分子構造総合討論会, 1999 年 9 月. [4] 木村, 塩川, 山北, 大野, 日本化学会第 78 春季年会, 2000 年 3 月.

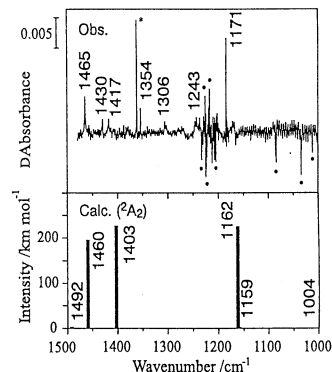


図 2 リチウム-ジフルオロベンゼン錯体の赤外スペクトル(20K)

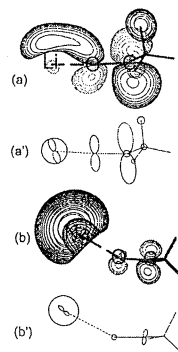


図 3  $\text{M}(\text{CH}_3\text{CO})$  の構造と半占軌道 (SOMO)。 (a),(a')  $\text{M}=\text{Li}$ ; (b),(b')  $\text{M}=\text{Na}$

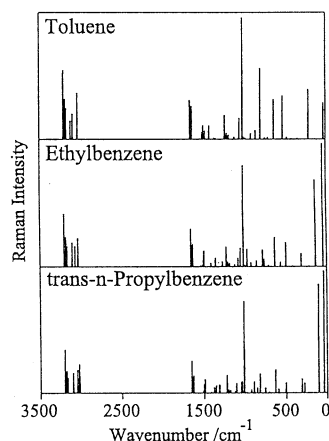


図 4 トルエンからn-プロピルベンゼンまでの計算ラマンスペクトル

分 E48 施  
 実 957,550  
 許 972,000

## 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、吉井範行、篠田恵子、田中純志、犬塚淳、寺嶋猛、石井智子、三上泰治  
 (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、また量子多体系のシミュレーション技法の開発も行っている。対象としているのは溶液中での振動エネルギー緩和、また極低温での化学反応を念頭においた液体ヘリウムである。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 11 年度は以下の内容の研究を行った。

- (A) 量子-古典混合系近似に基づく溶液内での振動エネルギー緩和の研究
- (B) 量子統計を考慮した経路積分分子動力学法の開発
- (C) 超臨界水の大規模分子動力学計算
- (D) 液晶相における脂質二重層膜の熱膨張率の異方性

である。以下に研究成果を内容別に報告する。

### 2. 研究成果

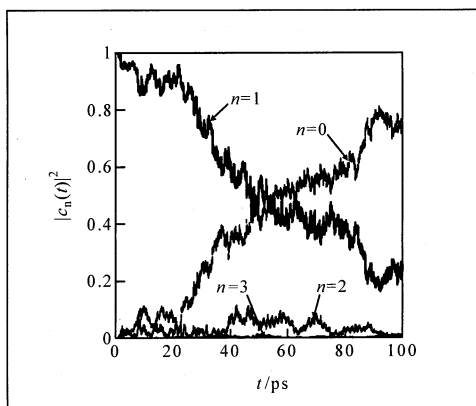
#### (A) 量子-古典混合系近似に基づく溶液内での振動エネルギー緩和の研究

溶質とそれを取り巻く溶媒との間のエネルギー交換速度は、凝集系における化学反応動力学と深い関わりを持ち、溶質分子のエネルギー緩和過程の解明は物理化学における主要な課題のひとつとなっている。その中でも特に、溶媒から溶質へ、そして溶質から溶媒へのエネルギー移動がどのような分子機構に基づいたものであるかを明らかにしていくことは重要である。このような見地から、我々はこれまでに経路積分影響汎関数理論を用いて溶液中の溶質分子振動緩和を解析する手法を提案してきた。しかしながら、この方法では時間に沿って動力学を直接追跡することはできない。そこで、本研究においては、量子-古典混合系近似に従い、強い静電相互作用系を構成している水中のシアン化物イオンの振動緩和について運動方程式に従って直接追跡することを試み、まずは方法論についての検討を行った。

シアン化物イオンの伸縮振動の自由度に関しては時間依存のシュレディンガー方程式を解き、それ以外の溶媒の自由度に対してはニュートンの第二法則に従うように力学系を構成した。なお、古典系に働く力は平均場を仮定し、Hellmann-Feynman の力を用いた。この時、全エネルギーは保存する。なお、

$$\Psi(x, t) = \sum_i c_i(t) \phi_i(x) \exp\left[-\frac{E_i t}{\hbar}\right]$$

運動方程式を解くにあたっては、振動子系の波動関数を真空中での固有関数で展開し、この時の展開係数  $c_i(t)$  について成り立つシュレディンガー方程式と同等の連立微分方程式の数値解を求めることによって時間発展を得た。なお、ポンプ・プローブ法による実験との対応をとるために、系は  $t = 0$  において第 1 励起状態にあるとし、古典系も含めて、予測子-修正子法を用いて NEV アンサンブルにおけるシミュレーションを実施した。図 1 に、振動子の  $n = 0, 1, 2, 3$  での存在確率の時間発展の結果の一例を示す。(図は水溶液中におけるある CN<sup>-</sup>イオンの振動



の存在確率の時間発展の結果の一例を示す。(図は水溶液中におけるある CN<sup>-</sup>イオンの振動

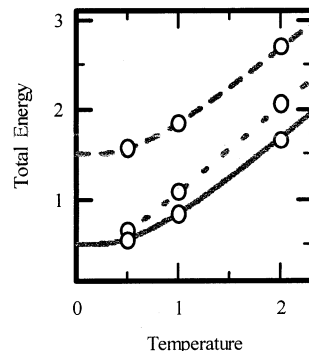
状態の存在確率の軌跡を示している。t = 0 において  $c_1 = 1$  とした。) 時間と共に、 $n = 1$  に見出される確率は小さくなり、逆に  $n = 0$  に見出される確率が大きくなってきている。このような軌跡の平均値として、緩和時間は概ね 110 ps であると見積られた。これは、全く同じ系に対してフェルミの黄金則に古典的な力の相関関数を用いて見積った値 130 ps とよい一致を示した。

### (B) 量子統計を考慮した経路積分分子動力学法の開発

極低温での凝縮体中で起こる化学的なプロセスに関心が集まってきている。現在、超流動液体ヘリウムおよびクラスターに代表されるような特異な媒体中での不純物に対する分光学的な測定が精力的に行われている。しかしながらその微視的な性質に関する理論的研究はまだ端緒についたところである。このような極低温では粒子系の統計を露わに考慮しなくてはならない。粒子はそのスピンのにより各々ボーズ統計 (整数スピン)、もしくはフェルミ統計 (半整数スピン) に従う。それに応じて分配関数は粒子の交換に対して対称化された状態 (ボーズ粒子系)、もしくは反対称化された状態 (フェルミ粒子系) を基に構成されている。そこで本研究ではこれらの量子統計をあらわに考慮した経路積分分子動力学法を提案した。またこの方法論を用いてモデル計算を行いその有効性を示した。

方法論は経路積分表示された分配関数を出発点とする。ボーズ (フェルミ) 統計は運動エネルギーに由来する作用をすべて対称化 (反対称化) することにより満たされている。本研究ではこの対称化 (反対称化) された作用の部分に擬ポテンシャルとして解釈し直すことにより有効相互作用を定義し、一つの古典系に射影することにより分子動力学法を構成する。

モデル計算として、まず三つの独立な粒子が一次元の調和ポテンシャルに束縛されている場合を考えた。この系の全エネルギー等は解析的に求めることができ、モデル計算を行うのに適している。ここで、ボルツマン統計を仮定した場合はこの3粒子は独立であるが、ボーズもしくはフェルミ統計を考慮した場合は射影された古典系では粒子間に有効相互作用が発生することに注意しておく。図2に計算結果を示す。これから明らかなように、計算した点においてはすべての統計に対して解析解と良い一致を示している。また計算結果は量子力学的なビリアル定理を満たしていた。また自明でない例として3原子クラスターの計算を行い、フーリエ経路積分モンテカルロ計算の結果と比較も行った。



図：Bose (実線)、Fermi (破線)、Boltzmann (点線) 統計に対する全エネルギーを解析解より求めたもの。白丸はシミュレーションの結果。

### (C) 超臨界水の大規模分子動力学計算

臨界点付近での超臨界流体では大きな密度ゆらぎが存在しており分子間に長距離の相関がある事が知られている。その動的構造を調べるため小角領域での動的構造因子  $S(k, \omega)$  が、 $\text{CO}_2$ , Xe,  $\text{SF}_6$  といった流体について実験的に求められてきた。しかしながら水に関しては、臨界点が高温にあるため実験的に困難であり、未だほとんど得られていない。一方、計算アルゴリズムの発達や計算機の高性能化から、大規模系の分子動力学(MD)計算が可能となり、小角領域の中間散乱関数  $F(k, t)$  や動的構造因子を MD 計算から直接求めることが現実的な問題となりつつある。そこで本研究では超臨界水の  $F(k, t)$  や  $S(k, \omega)$  を実験に先立ち大規模系の MD 計算から求めることを目的とした。一般に超臨界水はその密度ゆらぎのため、分子間相互作用が分子の場によって大きく変化することが予想される。従って分子間相互作用に状態点依存性を考慮した水モデルを用いるの必要があり、本研究ではそのようなモデルの一つとして Berne らによる TIP4P-FQ モデルを採用した。このモデルは各電荷の大きさがその点での電場の強さに応じて変化するよう電荷の大きさを運動変数として採用しており、分子の分極を露わに取り扱っている。また同様な分子分極を考慮した RPOL モデルと比較して、誘起双極子モーメントを求めるための繰り返し計算を行わずにすむため、計算時間を 4~5 倍短縮する事

が可能であり大規模系での計算に向いているといえる。

本研究では Berne らによって開発された TIP4P-FQ モデルを用いた。このモデルは TIP4P モデルと同一の分子幾何構造を持つポテンシャルモデルであり、酸素原子上に Lennard-Jones 相互作用サイト、水素原子上に正電荷、水分子  $C_2$  軸上に負電荷のクーロン相互作用サイトがある。各サイト上の部分電荷は外場に応答して動的に変化する。このモデルを用いて大規模計算を行った際、非常にまれではあるが、ある水素原子の電荷が負の値を示し、数値積分が発散するという現象を示した。そのためにシミュレーションは物性に変化を与えないような電荷の“壁”ポテンシャルを選んでやり元のポテンシャル関数に加えることにより行った。MD 計算は  $NVT$  アンサンブルを用い、大規模な密度ゆらぎを再現するため分子数は 10,648 個に、また計算は 250 ps 行った。状態点は、用いたモデルの臨界温度  $T_c$  の 1.07 倍の等温線に沿って、臨界密度  $\rho_c$  と  $1.5\rho_c$  の 2 点である。

各状態点での酸素-酸素静的構造因子を図 3 に示す。臨界密度近傍で小角領域に強い散乱が見て取れる。これは臨界点近傍流体の特徴である長距離密度相関に由来し、MD 計算により臨界点近傍の大きな密度ゆらぎが再現できたことが分かる。図 4 に臨界密度  $\rho_c$  での酸素-酸素中間散乱関数を示す。波数の減少に伴い、緩和はより遅くなる様子を見ることができる。

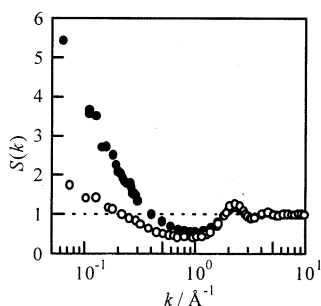


図 3 水の静的構造因子：  
 $1.07T_c$  : ● :  $\rho_c$  and ○ :  $1.5\rho_c$  .  
 $(T_c = 614\text{K}, \rho_c = 0.33\text{g/m}^3)$

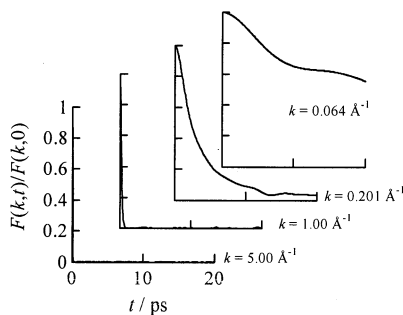


図 4 水の間散乱関数  
 $1.07T_c$  and  $\rho_c$  .  
 $(T_c = 614\text{K}, \rho_c = 0.33\text{g/m}^3)$

#### (D) 液晶相における脂質二重層膜の熱膨張率の異方性

輪ゴムにおもりをつけてゴムを適当に伸ばしたところに熱湯をかけると、温度が上昇するにもかかわらず、ゴムは伸張方向に伸びるのではなく、逆に縮む。一見不思議にも思えるこの現象は高校の教科書にも出てくるよく知られたゴムの性質の観察のひとつである。この現象に対しては、これまですでに、温度の上昇に伴ってエントロピー効果が大きくなり、アルキル鎖のコンホメーションがより乱雑になるために鎖の長さが短くなるという説明がなされ、多くの熱力学の教科書においてトピックスとして取り上げられてきている。一方、生体膜を構成する脂質二重層膜も、ある程度の長さを持った脂質分子のアルキル鎖を有し、さらに水中ではかなり広い温度範囲で液晶相を形成している。このことと上に述べたことを考え合わせると、生体膜系においても輪ゴムで観察されているのと同様に、脂質分子鎖方向、つまり膜平面に垂直な方向の熱膨張率（線膨張率）に特異なふるまいが期待される。しかしながら、膜特有の実験的困難さから、このような興味深い熱的挙動に関しては我々の知る限りでは全く報告はなされていない。そこで、本研究においては MD 法を用いることにより、脂質二重層膜液晶相の熱的なふるまいについて、熱膨張率といった巨視的な量とともに、その起源となる分子論的挙動について定量的な解析を行う。ここでは、DPPC(dipalmitoyl phosphatidylcholine)脂質二重層膜について、液晶相を形成する 3 つの異なる温度で長時間 MD 計算を行ったので、その結果について報告する。

系は DPPC32 分子、水 928 分子 (水 42wt%) からなり、圧力および温度は Parrinello-Rahman-能勢の方法を用いて制御した。脂質のポテンシャルには OPLS 及び AMBER を用いたが、特にアルキル鎖の部分には桑島らによるポテンシャルを、そして水には TIP4P を用いた。数値積分には Gear の方法を用い、また、Coulomb 相互作用は Ewald の方法により評価した。計算はまず 323K で行い、次にこの

計算における 1 ns 時点での配置を 353K、373K での初期配置とした。各温度について 4ns の MD 計算を行い、0.8ns 以降の軌跡について平均をとった。

まず、本研究の目的に照らして、系を脂質領域と水領域とを区別した。つまり、向かい合った DPPC 分子のリン原子間距離で膜厚を定義し、これに従って脂質の体積も（膜面積）×（膜厚）から求めた。ここで、膜面積は DPPC 分子 1 個が占める面積である。図 5 に脂質体積の温度依存性を、図 6 に膜面積の温度変化を、そして図 7 には膜厚の温度依存性を示した。脂質体積は当然の事ながら温度上昇に伴って増加しており、またこの濃度においては全系の体積膨張のうち、脂質からの寄与は 4 割程度であった。さらに最も興味深いこととして、温度の上昇に伴って膜面積は広がるが、その一方で膜厚はほとんど変化していない。つまり、生体膜系において線膨張率に大きな異方性が示されている。

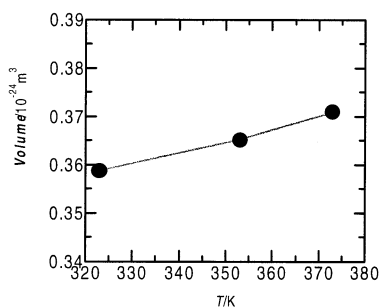
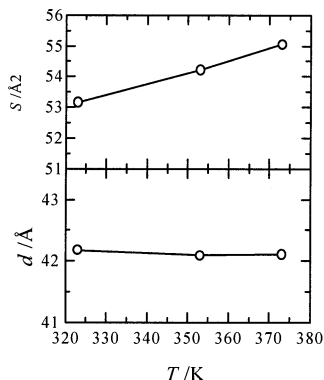


図5: 脂質の体積変化



上図： 膜面積の温度依存性  
下図： 膜厚の温度依存性

### 3. 発表・出版実績または予定

- 志賀、岡崎 J. Chem. Phys. **111**, 5390 (1999).
- 三浦、岡崎 Chem. Phys. Lett. **308**, 115 (1999).
- 吉井、宮内、三浦、岡崎 Chem. Phys. Lett. **317**, 414 (2000).
- 志賀、岡崎 Mol. Simul. **21**, 377 (1999).
- 三浦、岡崎 J. Chem. Phys. (印刷中).
- 三浦、岡崎 J. Mol. Liq. (印刷中).
- 篠田、岡崎 J. Mol. Liq. (印刷中).

岡崎、26th international conference on solution chemistry、1999年7月福岡;三浦、岡崎、衣川、同左;吉井、宮内、三浦、岡崎、同左。

三浦、岡崎、衣川、4th Liquid Matter Conference、1999年7月スペイン。

三浦、岡崎、分子構造総合討論会、1999年9月大阪;吉井、宮内、三浦、岡崎、同左;篠田、三浦、岡崎、同左;田中、三浦、岡崎、同左。

三浦、岡崎、第22回溶液化学シンポジウム、1999年11月東京;小松、吉井、三浦、岡崎、同左;三上、志賀、岡崎、同左。

三浦、岡崎、第13回分子シミュレーション討論会、1999年12月京都;吉井、宮内、三浦、岡崎、同左;篠田、三浦、岡崎、同左;田中、三浦、岡崎、同左;寺嶋、志賀、岡崎、同左;石井、岡崎、Haymet、同左。

分 EJ4 施  
 実 337,384  
 許 340,000

水酸基と相互作用する材料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 material surfaces  
 interacting with hydroxyl group**

○後藤英和（京工繊大）、土屋八郎（京工繊大）、上荷広之（京工繊大）

1. 研究目的・内容

超純水中の水酸基によって、材料表面（シリコン単結晶や各種金属）のエッチング現象が誘起されることが実験的に報告されている[1-4]。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・計算条件

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[5]、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[6]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[7]、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。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 とした。

これまでの研究では、水素終端化表面のステップ端に、水酸基 2 個を作用させると、シリコン原子のバックボンド強度が低下し、シリコン原子が  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{H}_2$  分子を形成して上昇し、加工されることが明らかになっている（図 1 参照）。そこで今回、水素終端化されたシリコン表面原子層が加工された後、水分子や水酸基によって、どのようにエッチングが進行するかを調べるために、図 2 および図 3 のようなモデルを作成し、分子動力学計算を行なった。図 2 のモデルは、水素終端化表面が加工された後、シリコン表面原子と水分子との反応を調べることを目的としたモデルである。図 3 のモデルは、水分子近傍に電離した水酸基が存在する場合を想定し、水分子、水酸基、シリコン表面原子の間で起こる反応を調べることを目的としている。ただし、水素終端化表面が加工された後のシリコン表面原子の構造は不明のため、理想表面状態からシミュレーションを行った。

本研究の計算モデルの条件としては、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 2 に示されたように、5 層の(001)原子層（原子 40 個）を設定し、下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。

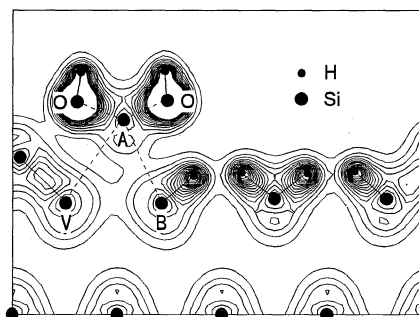


図 1 Si(001)表面における(-110)面の電荷密度分布

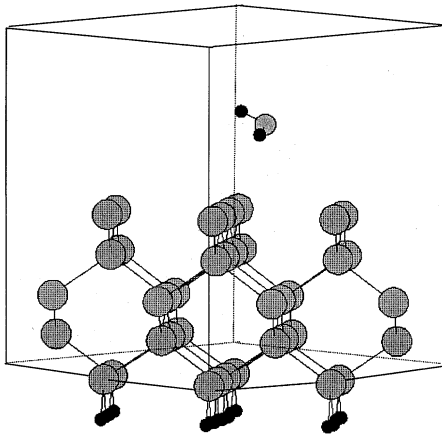


図 2 スーパーセル内の初期原子配置

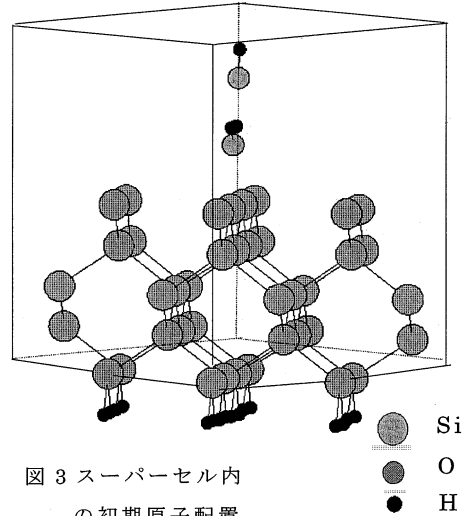


図 3 スーパーセル内の初期原子配置

### 3. 研究成果

まず、図 2 で示すモデルの分子動力学計算の結果を示す。図 4 はシミュレーション開始後 12.4ps のシリコン原子と水分子の配置を示す。この図より、シリコン表面原子は  $\text{Si}(001)2 \times 1$  構造となり、水分子は初期状態と比べ、ほとんど移動していないことが分かる。水素終端化面が加工された後のシリコン表面原子はダングリングボンドを有しているため反応性が高く、水分子の解離で生じた水素イオンによって、シリコン原子表面が水素終端化されながら、水酸基によるエッチングの進行などが予測されたが、そのような反応は見られなかった。

次に、水分子上方に水酸基を配置したモデル（図 3）の分子動力学計算の結果を示す。図 5、図 6 は分子動力学計算実行後の各時間における原子配置を表し、図 7 は分子動力学実行時間のトータルエネルギーの変化を表す。図 5、6 中の a、b、c、d、e、f は図中の各原子を示す。また、表 1 は初期状態と分子動力学実行後 (7.0ps) における図 5、図 6 中の各原子の原子間距離を示す。図 8、図 9 は初期状態、7.0ps 後における (-110) 断面の電荷密度分布を示す。

表 1 より、初期状態 (0.0ps) において 0.95 Å であった水分子の c-d 間 (O-H 間) の原子間距離は 7.0ps 後には 1.86 Å となり、c の水素原子に大きな変化があった。図 5、図 6 からみても分かるように、水分子と水酸基との間で c の水素原子の置換が生じ、水分子と水酸基とが入れ替わっているのが分かる。図 8、図 9 では、水酸基が水分子の水素原子を奪った様子が電荷密度分布の変化から分かる。この水素原子の置換によって生じたシリコン表面原子近傍の水酸基は、安定にシリコン表面原子に吸着することが分かった。これは d-f 間 (O-Si 間) の原子間距離が初期状態から 7.0ps の間で 0.43 Å ほど縮まっていること、また図 7 の分子動力学実行時間とトータルエネルギーの変化

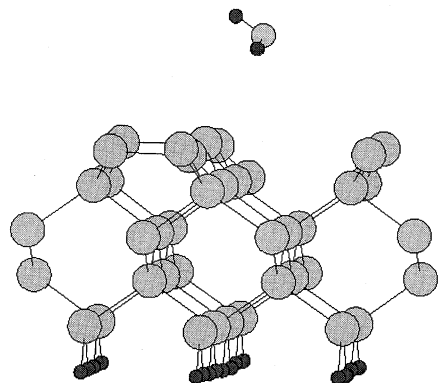


図 4 図 2 のシミュレーション結果(12.4ps 後)



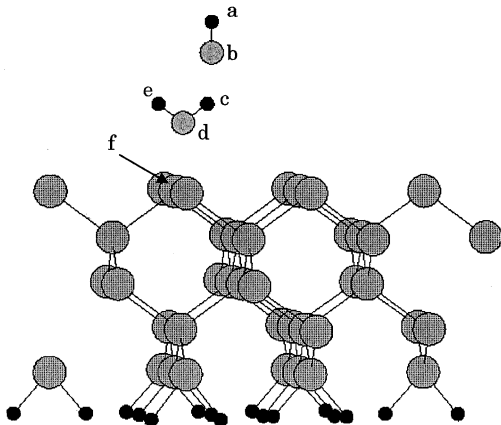


図5 0.0ps(初期状態)における原子配置

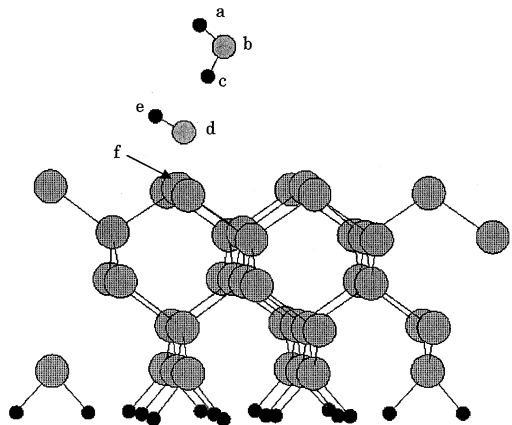


図6 7.0ps後における原子配置

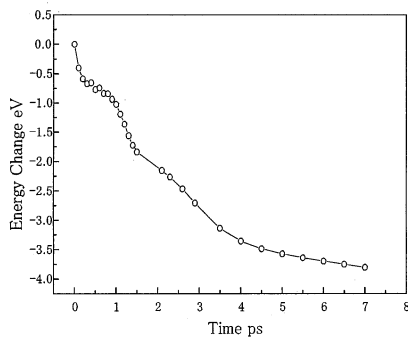


図7 分子動力学実行時間とトータルエネルギーの変化

表1 各時間の原子間距離 (Å)

時間	a-b	b-c	c-d	d-e	d-f
0.0ps	0.95	1.59	0.95	0.95	2.13
7.0ps	1.00	1.02	1.86	1.01	1.70

のグラフにおいて、トータルエネルギーが減少していることから分かる。さらに図9の状態における水酸基の電荷密度の変化は、水酸基がシリコン原子に化学吸着していることを表す。しかし、水酸基はシリコン表面原子に安定に吸着したものの、A-V間、A-B間のシリコン原子のバックボンド強度を低下させるまでにはいたらなかった。

このように、シリコン理想表面原子近傍に水分子のみが存在する場合、水分子が直接加工に影響を及ぼさな

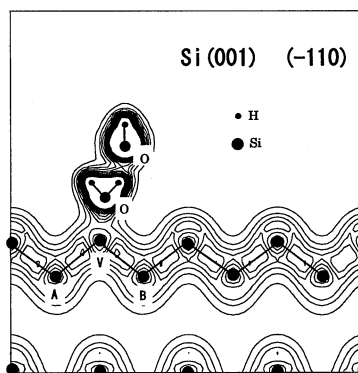


図8 初期状態における(-110)面の電荷密度分布

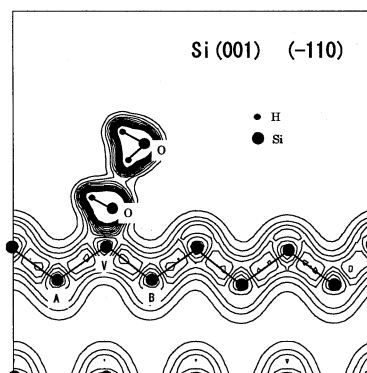


図9 7.0ps後における(-110)面の電荷密度分布

いことが分かった。しかし、シリコン表面近傍の水分子の上方に水酸基が存在する場合、水酸基と水分子の間で水素原子の置換が生じることによって、水分子は水酸基へと変化し、その水酸基がシリコン表面原子に作用することにより、エッチングが進行するものと予測される。今回は、水素原子の置換によって生じた水酸基が 1 個であったため、シリコン表面原子のバックボンド強度の低下が見られなかったと思われる。さらに水酸基の密度を増加させ、水酸基によってエッチングが進行するかを調べるのが今後の課題である。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- (1) Hidekazu GOTO, Kikuji HIROSE, Yuzo MORI, Kazuhisa SUGIYAMA, Koji INAGAKI, Itsuki KOBATA and Hiromichi TOYOTA: First-principles Molecular-Dynamics Simulations of Electro-Chemical Etching Process in Ultrapure Water, Precision Science and Technology for Perfect Surfaces (1999) pp.923-928.
- (2) Hidekazu GOTO, Kikuji HIROSE, Yuzo MORI, Kazuhisa SUGIYAMA, Koji INAGAKI, Itsuki KOBATA and Hiromichi TOYOTA : First-Principles Molecular-Dynamics Simulations of Etching Process by OH Molecules, Technology Reports of the Osaka University, 50,2370 (2000) pp.39-39.
- (3) Hidekazu Goto, Kikuji Hirose, Yuzo Mori, Kazuhisa Sugiyama, Koji Inagaki, Itsuki Kobata and Seigo Kawasumi: First-principles Molecular Dynamics Simulation of Metal Surfaces Interacting with OH Molecule, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.24,2(1999)pp.225-228.

#### 5. 参考文献

- [1] 森 勇藏, 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 勇藏, 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] 森 勇藏, 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及び超純水による加工への応用(第3報)、1999年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集(1999) pp.571-571.
- [4] Yuzo MORI, Hidekazu GOTO, Kikuji HIROSE, Itsuki KOBATA, Yasushi TOMA: Development of Ultra-Precision and Ultra-Clean Electro-Chemical Processing Method Using Hydroxyl Ion in Ultrapure Water, Precision Science and Technology for Perfect Surfaces (1999) pp.237-242.
- [5] N.Troullier and L.Martins: Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, Phy.Rev. B43, 3 (1991) 1993.
- [6] J.P.Perdew and A.Zunger :Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phy.Rev. B23, 10 (1981) 5048.
- [7] 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

分	EK3	施
実	19,405	
許	16,000	

特異な分光学的性質をもつ大環状化合物に関する理論的研究  
 Theoretical Studies on Macrocyclic Compounds with Specific Spectroscopic  
 Properties

○鷹野景子、古谷明子、糸野幸子、那須久仁子、古濱彩子（お茶大理）

### 1. 研究目的・内容

近年、多座配位のマクロサイクルとその分子認識に関する多くの研究がなされており、その分光学的性質にも興味を持たれている。本研究では分光学的に特異な性質を示すテトラアザマクロサイクルに注目した。2つのピピリジン骨格をもつジシアノジブチルテトラアザマクロサイクルには、シアノ基とブチル基の位置によってシス、トランス異性体が存在する。ハロゲン化リチウムとの反応により、両異性体共にリチウムカチオンと錯形成するが、その際トランス体において特に顕著な蛍光放射スペクトル強度の増大(1100倍以上)が観測される。<sup>1)</sup> この性質は生体内のリチウムイオンの存在を検出するセンサーとしての応用面からも興味深い。本研究では、前述の実験事実を解明するため、分子軌道計算を用いてマクロサイクルの幾何学構造と吸収スペクトルとの相関及び項間交差の可能性について検討した。

### 2. 研究方法・計算方法

構造最適化計算は、*ab initio* 分子軌道法(RHF/3-21G、RHF/STO-3G)および半経験的分子軌道法(MNDO法)で行った。得られた最適化構造に対して振動解析を行ない、エネルギー極小の構造であるかを確認した。更にエネルギー極小構造における遷移エネルギーと振動子強度をCNDO/S CI法により算出した。使用プログラムは、GAMESS およびパソコン用 winMOPAC である。

### 3. 研究結果

ジシアノジブチルテトラアザマクロサイクルの幾何学構造は、トランス体のみ X 線構造解析により明らかにされている。<sup>2)</sup> トランス体に対する RHF/3-21G 計算による構造最適化の結果(図 1) は、RHF/STO-3G や MNDO 法の結果に比べて X 線構造解析による構造パラメータとよく一致した。そこで、以下の議論では RHF/3-21G 計算によって得られた構造パラメータを用いて考察する。

トランス体(図 1)においてピピリジン部分の2つのピリジン環は互いに大きくねじれているが、そのリチウム錯体(図 2)では共平面を成している。トランス体ではピピリジン部分のねじれのために対角位置のピリジン環の窒素原子のローンペアが互いに逆方向を向いているのに対し、リチウム錯体では同一方向を向いており窒素のローンペアがリチウムカチオンとの錯形成に寄与していることがわかる。一方シス体では、錯形成の有無にかかわらずトランス体リチウム錯体(図 2)と類似のマクロサイクル骨格を持つ。

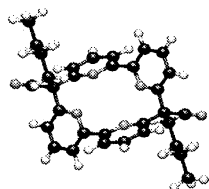


図 1 トランス体

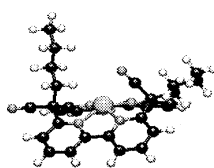


図 2 トランス体リチウム錯体



CNDO/S CI 計算により算出した遷移エネルギーと振動子強度について考察する。計算結果を図 3 に示す。振動子強度の一番大きな  $S_0$  から  $S_2$  への遷移(図 3 では  $S_2$  と表記)に注目する。トランス体では 257 nm に  $S_0 \rightarrow S_2$  遷移のピークがあり、実験による UV スペクトルの吸収ピーク(266 nm)に対応している。錯形成を行うことによりこのピークは 15 nm 長波長シフトし、強度が増大する(0.3 → 0.9)。シス体では 265 nm に  $S_0 \rightarrow S_2$  遷移のピークがあり、実験による UV スペクトルの吸収ピーク(281 nm)に対応している。錯形成すると、10 nm 長波長シフトし強度が増大する(0.6 → 0.9)。計算された遷移エネルギーと振動子強度の形状は、紫外吸収スペクトルの実験結果と半定量的に一致している。さらに、トランス体の錯形成による吸収スペクトルの変化が、ビピリジン部分のねじれに起因するフロンティア軌道の変化によって起こることを説明した。

一重項と同様に三重項に関する CNDO/S CI 計算により、トランス体において  $S_2$  の近くに三重項励起状態が存在することがわかった。励起状態において一重項と三重項がエネルギー的に近いところに存在するため、項間交差が起り蛍光強度が減少する可能性がある。一方トランス体リチウム錯体では  $S_2$  の近くに三重項は見られないため、項間交差は起こらない。このことが、トランス体の錯形成による蛍光強度の増大をもたらす要因になったと考えられる。

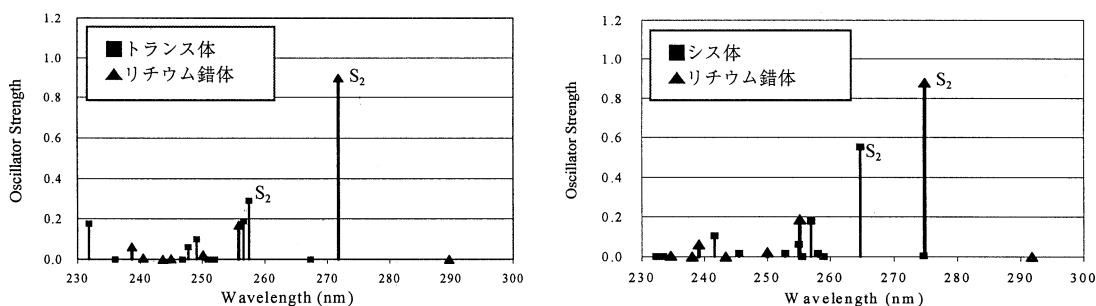


図 3 遷移エネルギーと振動子強度の関係 (CNDO/S CI 計算)

- 1) S.Ogawa and S.Tsuchiya, *Chem. Lett.*, 1996, 709.
- 2) S.Ogawa, T.Uchida, T.Uchiya, T.Hirano, M.Saburi, and Y.Uchida, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1990, 1647

#### 4. 発表・出版実績または予定

古濱・鷹野・小川・土屋 1999 計算化学討論会 1999 年 5 月東京

鷹野・古濱・小川・土屋 *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 1063-1068.

古濱・鷹野・小川・土屋 日本化学会第 76 春季年会 2000 年 3 月船橋

鷹野・津村・中沢・蔵方・平野 *Organometallics*, 印刷中

古濱・鷹野・小川・土屋 *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 投稿予定

鷹野・津村・中沢・蔵方・平野 有機金属化学討論会 2000 年 10 月名古屋、発表予定

分 Ek7 施  
 実 17,958  
 許 21,200

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

○大橋修、久世信彦、宇佐美豪、小林圭（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（ニトロロ化合物等）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 98 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(p) と 6-31G(d,p) を使用した。

### 3. 研究成果

#### Benzaldehyde oxime (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=NOH)

この分子の(E)および(Z)型異性体について C-C 結合と N-O 結合まわりの内部回転ポテンシャルを計算(MP2/6-31G(d,p))したところ、4 つの極小を見出した(Fig. 1)。構造最適化した各配座の相対エネルギー差と二面角を Fig.1 中に示す。これらの構造について normal species と重水素化物(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=NOD)の回転定数を求めた。マイクロ波分光法で得られた回転定数およびヒドロキシル基の水素原子の r<sub>s</sub> 座標の値と比較した結果、(E)-1 form の配座の計算値が実験値とよい一致を示した。

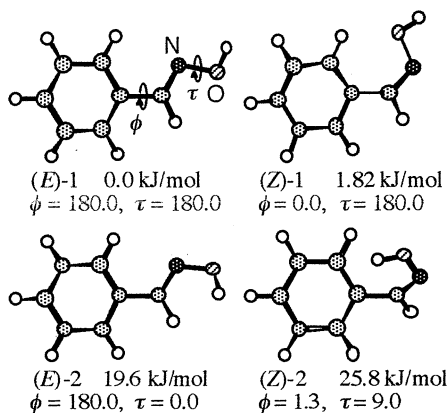


Fig.1 Benzaldehyde oxime

#### Chloropropanone oxime (ClCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)=NOH)

(E)および(Z)型異性体について 2 つの C-C 結合まわりの内部回転ポテンシャルを MP2/6-31G(d,p)レベルで計算し、Fig.2 に示す 4 つの安定配座 (E-sp (synperiplanar), E-ac (antichinal), Z-sc (synclinal), Z-ap (antiperiplanar)) が得られ、E-ac 配座が最も安定であることが分かった。

この分子の振動基底状態のマイクロ波スペクトル (<sup>35</sup>Cl 種と <sup>37</sup>Cl 種の a 型 R 枝) から求めた分子定数の値と、ab initio 計算で求められた回転定数の値を比較した結果、E-ac 配座の計算値が実験値と良い一致を示した。さらに E-ac 配座の <sup>35</sup>Cl 種に関して、2 種の振動励起状態の吸収線を観測し、吸収線の強度から振動数をそれぞれ 80(20) cm<sup>-1</sup> と 75(20) cm<sup>-1</sup> と見積もった。そこで ab initio 計算

での基準振動計算をもとに、これら振動の帰属を試みたところ、前者が  $\phi_1$ 、後者が  $\phi_2$  (Fig.2)に関する C-C 結合のねじれ振動と帰属できた。また ab initio 計算から E-ac 配座のメチル基の内部回転障壁が約 400 cal/mol と見積もられ、マイクロ波スペクトルの A-E 分裂を探してみたが、スペクトルが複

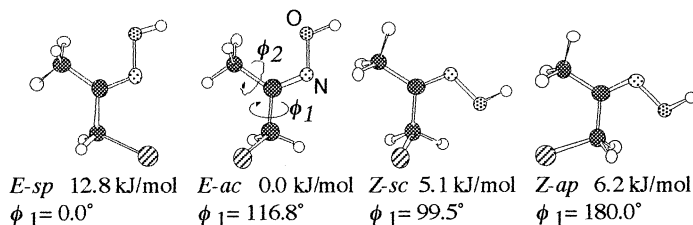
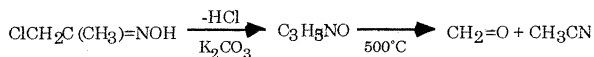


Fig.2 (E)-Chloropropanone oxime

雑なため、吸収線の帰属には至らなかった。

### Chloropropanone oxime のアルカリ分解反応生成物

Chloropropanone oxime と炭酸カリウムとの反応：



で生成する短寿命分子  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$  のマイクロ波スペクトルを観測し、分子定数、双極子モーメント、 $^{14}\text{N}$  の核四極子結合定数を求めた。この分子のマイクロ波スペクトルには A-E 分裂が観測された。また  $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=^{15}\text{NOH}$  の分解反応生成物として  $\text{C}_3\text{H}_5^{15}\text{NO}$  を同定し、その分子定数を決定することができた。以上より  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$  は分子骨格が平面である  $C_s$  対称の構造であり、メチル基を有すること

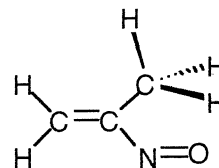


Fig.3 Molecular model of 2-nitrosopropene

がわかった。この分子の構造を決定するために *ab initio* 計算(MP2/6-31G\*\*)を行った。その結果  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$  は Fig. 3 に示す 2-nitrosopropene であると決定した。2-nitrosopropene の振動基底状態におけるメチル基の内部回転障壁の値は  $V_3 = 1750(50)$  cal/mol と求められ、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-X}$  の化合物に対して、 $V_3$  の値が表のような傾向にあることがわかった。さらに 2-nitrosopropene のマイクロ波スペクトルで 2 種の振動励起状態の吸収線が観測され、振動数が  $176(80)$   $\text{cm}^{-1}$  と  $183(60)$   $\text{cm}^{-1}$  と求められた。*ab initio* 法での基準振動計算結果を参考にすると、これらの振動は C-N および C-C ねじれ振動と考えられる。

### その他

2-methyl-2-propenal oxime ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}=\text{NOH}$ ) の(E)および(Z)型異性体についての内部回転ポテンシャル、構造最適化と振動計算を行い 8 つの安定配座を見出した(Fig. 4)。また acetone oxime ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$ ) のメチル基の内部回転ポテンシャルと振動計算を行い、その結果をマイクロ波分光法で得た実験データと比較検討している。他に気体電子線回折の実験データ解析の参考として、1, 3-dichloropropanone ( $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{C}=\text{O}$ ) の C-C 結合まわりの内部回転ポテンシャル、acetaldehyde oxime ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NOH}$ ) dimer の構造最適化と(E)-butyraldehyde oxime の振動計算(B3LYP/6-31G\*\*)を行った。

Table Comparison of  $V_3$  of *syn*- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-X}$  (X = H, NO and CHO) in cal/mol

	Obs.	Theo. e)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-H}$	1997(1) a)	1977
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-NO}$	1750(50) b)	1532
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CHO}$	1340(20) c)	1224
	1270(10) d)	

a) E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1984 (1966). b) This work  
c) M. Suzuki and K. Kozima, *J. Mol. Spectrosc.*, **38**, 314 (1971).  
d) J. R. Durig et al., *Spectrochim. Acta*, **42A**, 89 (1986).  
e) MP2/6-31G(d, p) level of theory.

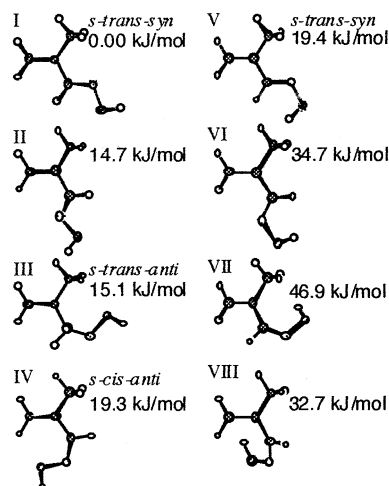


Fig.4 2-methyl-2-propenal oxime

### 4. 発表・出版実績

- N. Kuze, M. Sato, K. Maue, T. Usami, T. Sakaizumi, O. Ohashi and K. Iijima, *J. Mol. Spectrosc.*, **196**, 283 (1999).
- N. Kuze, H. Funahashi, M. Ogawa, H. Tajiri, Y. Ohta, T. Usami, T. Sakaizumi and O. Ohashi, *J. Mol. Spectrosc.*, **198**, 381 (1999).
- N. Kuze, T. Kitamoto, T. Usami, T. Sakaizumi, O. Ohashi and K. Iijima, *J. Mol. Struct.*, **485-486**, 183 (1999)
- N. Jayakumar, P. Kolandaivel, N. Kuze, T. Sakazumi and O. Ohashi, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **465**, 197 (1999).
- T. Sakaizumi, H. Imajo, T. Usami, N. Kuze, O. Ohashi and K. Iijima, *J. Mol. Struct.*, **522**, 243 (2000).
- 久世、高橋、酒泉、大橋、飯島 分子構造総合討論会 1999年9月大阪
- 小林、増田、浜田、久世、酒泉、大橋、辻、江川、小中 分子構造総合討論会 1999年9月大阪
- 宇佐美、富樫、山本、久世、酒泉、大橋 分子構造総合討論会 1999年9月大阪
- 酒泉、山崎、宇佐美、河路、久世、大橋 日本化学会第78春季年会 3H431、2000年3月船橋

分	ELI	施
実	41,313	
許	59,600	

シルセスキオキサンの *ab initio* 分子軌道法による研究

*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の一種であるシルセスキオキサン、 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  :  $n \geq 4$  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不明な点が多い。

そこで、本研究では昨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、前回にも報告した環状シロキサンの  $T_3$  および  $T_4$  の生成反応への水分子の関与と、環形成反応に対するメチル基の置換基効果について、初期加水分解、脱水縮合反応と比較しながら紹介する。

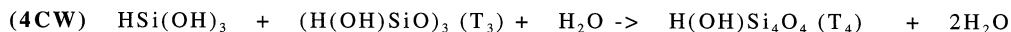
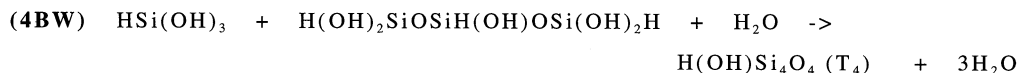
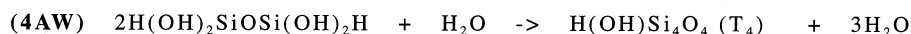
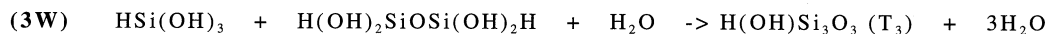
2. 研究方法・計算方法

構造は HF または B3LYP 法により、6-31G\*基底関数を用いて最適化した。B3LYP 法はこの系では HF と MP2 の中間から MP2 寄りの値を与える。また、最終的なポテンシャルエネルギー面は MP2//MP2 あるいは CCSD(T)//MP2 などのエネルギーを良く再現する MP2//B3LYP の値をゼロ点補正して求めた。尚、プログラムは GAUSSIAN98 と GAMESS を使用した。

3. 研究成果

(a)環状シロキサンの生成反応と水の影響

前回報告した  $T_3$  の環化付加反応(3W)、 $T_4$  の環化付加(4AW, 4BW)および環拡張反応機構(4CW)において一つ余分の水が関与する場合の反応はそれぞれ次式で表される。これらのポテンシャルエネルギー面を計算した。



これら全ての反応機構において段階的脱水縮合を仮定したため、遷移状態はそれぞれ2つ存在する。余分な水分子が加わって六員環構造をとる縮合部位は、ジシロキサンを形成する最初の脱水縮合の遷移状態構造を類似している(図1参照)。表1に全反応の直接的脱水縮合と余分な水が存在する場合の反応系に対する相対エネルギーの推移をまとめた。

生成熱からみて  $T_4$  の生成は  $T_3$  より有利であると予想される。また、 $T_4$  の生成機構としては(4C/W)の今回新たに求めた段階的環拡張反応がエネルギー的には最も有利であった。加えてこの反応が他の反応と明らかに違う点は最初の付加的脱水縮合の段階が律速段階であること

である。これらのことを総合すると、シルセスキオキサン生成の初期過程においては  $T_3$  は  $T_4$  と比べて観測しにくいと考えられる。しかし、水分子 1 個の存在（括弧中の値）によって、全ての反応のエネルギー障壁は消え、どの反応も極めて進行し易いことが明かとなった。これは、初期加水分解および脱水縮合反応と同様な傾向である。

表 1 環状シロキサンの生成反応の相対エネルギー (MP2//B3LYP/6-31G\*+ZPC, kcal/mol)

	第一中間体	第一遷移状態	第二中間体	第二遷移状態	生成系
(3/W)	-16.6	11.7 (-6.9)	-10.8	20.4 (2.4)	0.4
(4A/W)	-15.5	12.4 (-10.1)	-12.5	18.0 (-2.3)	-8.8
(4B/W)	-18.5	10.1 (-13.5)	-11.3	19.2 (-1.0)	-7.5
(4C/W)	-18.1	12.7 (-9.5)	-22.5	8.0 (-12.3)	-18.8

(b)環状シロキサンの生成反応に対するメチル基の置換基効果

$\text{H}(\text{OH})\text{Si}_3\text{O}_3$  ( $T_3$ )、 $\text{H}(\text{OH})\text{Si}_4\text{O}_4$  ( $T_4$ )、 $\text{H}(\text{OH})_2\text{SiOSi}(\text{OH})_2\text{H}$  等の下線を引いた水素をメチル基で置換した場合の環形成反応の計算も始め、(4A)と(4C)については HF のレベルではあるものの、第二遷移状態を求めたので、表 2 にその結果を示す。(4AH)が H 体、(4Ame)が Me 体の反応とする。電子相関の影響によってエネルギーの値は多少変化することは予想されるが、この段階でもメチル基のおそらく立体障害に起因すると思われる効果が表れている。加水分解においても同様な傾向が見られるが、興味深いことに初期の脱水縮合反応では電子相関を考慮してもメチル置換体の方が反応は容易となる。今後はこれらの相違の要因も含め、置換基の効果についての研究を進める予定である。

表 2 環状シロキサン  $T_4$  の生成反応に対するメチル基の置換基効果 (HF/6-31G\*, kcal/mol)

	第二遷移状態	生成系
(4AH)	34.6	-6.3
(4Ame)	37.8	-7.0
(4CH)	26.3	-14.8
(4Cme)	27.0	-17.8

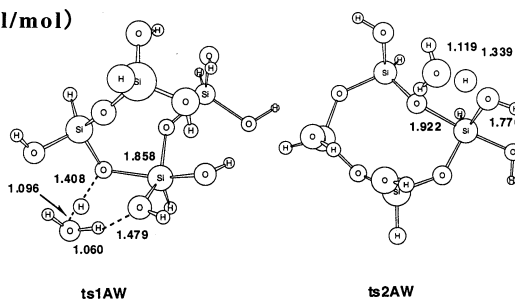


図1 反応 (4AW) の 2 つの遷移状態の構造 (B3LYP/6-31G\*)

4. 発表・出版実績

工藤、Gordon, 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry, 1999 年 5 月仙台。

工藤、多体相互作用系へのアプローチ -ブレインストーミング-, 1999 年 5 月岡崎。

工藤、近畿化学協会コンピュータ化学部会、1999 年 7 月大阪。

工藤、Gordon, "Molecular Orbital Theory for the New Millennium", 2000 年 1 月岡崎。

T. Kudo, M.S. Gordon, *J. P. C.*, in press.



分	EL7 施
実	270,296
許	298,400

## 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 Studies on the Novel Quantum Materials

○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）

#### 1. 研究目的・内容

##### 量子材料学分野

##### BC 員環類のスピ多重項状態の理論的解明：

炭素 $\pi$ ネットワーク系では非結合性分子軌道(NBMO)による高スピン状態の分子設計が注目されている。BC 員環クラスター類での特徴は炭素 $\pi$ ネットワーク系ではみられない擬縮重状態とC原子の不對電子の存在にある。この擬縮重状態における不對電子と NBMO との相違に着目し、BC 員環クラスター類のスピ多重項状態の発現可能性を理論的に考察する。特に不對電子と NBMO との対比により、3 配位ネットワーク類での擬縮重状態において不對電子が発現する高スピン状態の理論を体系化する。さらに、構成原子を第二周期まで拡張し、B, C, Al, Si からなる 4 種類の組み合わせからなる 3 員環構造群に対し ab initio 計算を行い、系の高スピン状態の可能性を系統的に明らかにすることを目的とする。

##### 量子生物学分野

##### タンパク質ナノチューブの電子構造：

本研究の目的は近年合成が報告されたナノスケールの人工タンパク質、ペプチドナノチューブ(PNT)の分子構造と電子構造の理論的解明である。PNT は L 体、D 体アミノ酸を交互に配列した偶数残基のポリペプチドリリング(PPR)を構成要素としており、PPR 同士の自己集合により PNT は内部に空洞を有する円筒構造をとることが知られている。この PNT は生体材料としてのみならず幅広い利用可能性を持つ人工タンパク質として期待を集めているが、PNT 及び PPR 単一状態における詳細な分子構造と電子構造は未だ明らかにされていない。そこで本研究では非経験的分子軌道法に基づく基準振動解析により PPR 及び PNT の安定分子構造と電子構造に関する考察を行った。また PNT の電子デバイスとしての利用可能性にも注目し、第 1 原理バンド計算によりチューブ軸方向への電気伝導の可能性についても検討した。

#### 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）と無限周期構造（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 Gaussian98、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

#### BC 員環類のスピン多重項状態の理論的説明：

構成原子を第二周期まで拡張し、B, C, Al, Si からなる 4 種類の組み合わせからなる 6 員環（ベンゼンおよびナフタレン類似）構造群に対し Hartree-Fock 並びに $\pi$ 電子系における配置間相互作用（ $\pi$ -Cl）計算を行い、系の高スピン状態の可能性を系統的に明らかにした。その結果 HF レベルでは、BC, AlC からなる系では高スピン安定性が強く現れるのに対し、BSi, AlSi では高スピン安定性が弱まっていた。これは C 原子内の $\pi$ 電子ドナーの局在性が Si 原子内の $\pi$ 電子ドナーの局在性より強いため、交換相互作用に基づく擬フント則が現れたためである。しかしながらこの局在性は同時に電子相関を強めるため、 $\pi$ -Cl レベルでは低スピン状態が安定となり、また同種の $\pi$ 電子アクセプター原子からなる系では低スピン状態の安定性は物質によらず同等となった。さらにこの交換相互作用と相関相互作用が $\pi$ 電子の局在性によることに注目し、構成原子を III-IV-V 族の三元系に拡張した。その結果、IV 族原子の不对 $\pi$ 電子はドナーとアクセプターの役割を同時に果たすため、 $\pi$ 電子の相関が働いても交換相互作用による安定化により、系は高スピン状態を呈する可能性が理論的に初めて示唆された。

#### タンパク質ナノチューブの電子構造：

PPR と PNT の安定分子構造及びその電子構造にはリング内とリング間の水素結合が重要な働きをしている。積層前の PPR 単一状態においてはリング内の N-H $\cdots$ O 水素結合の働きにより内部回転 $\omega = \pi$ のアミド平面を崩壊し、 $\psi = \pi$ とした新たな平面を持つ新規の 2 次構造を形成する。この新たな平面はリングの中心軸に対して傾きを持つが、リング同士の積層に必要なリング間水素結合を生み出す N-H ボンドは常に軸方向に向いた状態で残されている。このためリング同士の自己組織化が可能となり、積層した PNT ではリング間の N-H $\cdots$ O 水素結合の働きにより平面の傾きは戻され内部空洞を有する円筒構造をとる。またこのリング間水素結合はバンド端の電子状態にも大きな変化を生み出し、PNT においてはリング間水素結合を介し電子・正孔がチューブ軸方向へ広がり電気伝導を生じる可能性のあることが理論的に明らかとなった。

### 4. 発表

高橋、竹内、武田 Mol. Cryst. Liq. Cryst. 印刷中

竹内、高橋、武田 Phys. Rev. B, 60 17123 (1999)

高橋、武田 The 5th Symposium on the Physics and Application of Spin-Related Phenomena in Semiconductors, 147 (1999)

岡本、笠原、武田、白石 PEPTIDE SCIENCE, 67-70 (1999)

高橋、武田 10th International Symposium of Interrelated Compounds 1999 年 5 月 Okazaki

高橋、武田 日本化学会 第 77 秋季年会 1999 年 9 月 北海道大学 (札幌)

高橋、武田 The 5th Symposium on the Physics and Application of Spin-Related Phenomena in Semiconductors 1999 年 12 月 Sendai

高橋、武田 日本化学会 第 78 春季年会 1999 年 9 月 日本大学 (船橋)

岡本、笠原、武田、白石 第 36 回ペプチド討論会、1999 年 10 月京都

岡本、笠原、武田、白石 第 101 回アメリカ物理学会、2000 年 3 月ミネアポリス

笠原、岡本、武田、白石 第 219 回アメリカ化学学会、2000 年 3 月サンフランシスコ

分EMI施	
実	275,852
許	279,600

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π電子系分子とその集合体を重点的にとり上げている。平成11年度には、以下に示す研究を行った。

### (1) 液体ホルムアミドおよびN-メチルホルムアミドの低波数振動ダイナミクス

ホルムアミドなどのアミド化合物は、水素結合のドナーサイトとアクセプターサイトを持つため、凝縮相中で各化合物に特徴的な分子間水素結合ネットワークを形成する。液体中での分子間相互作用が振動スペクトルに及ぼす影響は、アミドIバンドに noncoincidence 効果として現れるほか [1], 分子間振動に由来する低波数領域の振動バンドの形にも現れる。これまでに、液体ホルムアミドでは 100 cm<sup>-1</sup> 付近と 200 cm<sup>-1</sup> 付近に強いラマンバンドが観測されるのに対し、液体N-メチルホルムアミドではこのうち 100 cm<sup>-1</sup> 付近のラマンバンドしか観測されないことが報告されている [2]。我々は以前、これらの分子数個から成るクラスターを対象とした分子軌道計算を行い、スペクトル形の違いを生ずるメカニズムを検討したが [3], 液体の特徴を十分には反映しない少数分子系を対象とした計算であり、液体特有の不規則性や分子間振動の非調和性の影響は十分に小さい、という仮定の下での解析であった。本研究では、これらの点を考慮するため、MD 及び INM (instantaneous normal mode) の方法を用いた解析を行った。

MD 計算は Jorgensen のポテンシャル関数を用い [4], 216 分子系を対象に 298 K で行った。ラマンスペクトルは、系全体の分極率テンソル ( $\Pi$ ) の非対角項についての時間相関関数

$$C(t) = \sum_{\substack{i,j=x,y,z \\ (i \neq j)}} \langle \Pi_{ij}(t) \Pi_{ij}(0) \rangle \quad (1)$$

をフーリエ変換したのから計算した。 $\Pi$ を計算するために必要な分子分極率テンソル ( $\alpha_p$ ) は、DID (dipole-induced dipole) メカニズムに基づいて、

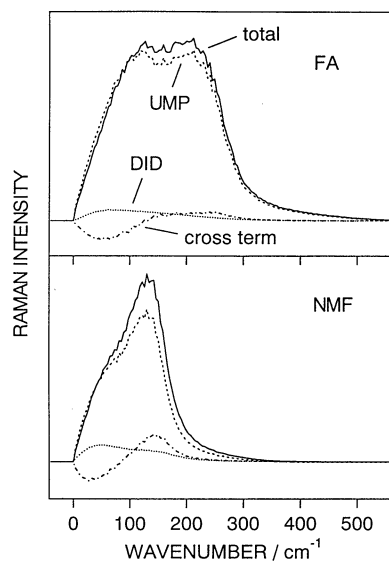


図1：液体ホルムアミド (FA) 及び N-メチルホルムアミド (NMF) の MD 計算によるラマンスペクトル (実線)。式 (4) に基づいて 3 項に分割した結果を破線、点線、一点鎖線で示している。

$$\alpha_p = \alpha_p^{(0)} + \alpha_p^{(0)} \sum_{\substack{q=1 \\ (q \neq p)}}^N T_{pq} \alpha_q \quad (2)$$

のように計算した。ここで第1項が UMP (unperturbed molecular polarizability) term, 第2項が DID term である。 $\Pi$ は $\alpha_p$ の和であるから, 同様に UMP と DID の項に分けられる。したがって, その時間相関関数である  $C(t)$ は,

$$C(t) = C^{\text{UMP}}(t) + C^{\text{DID}}(t) + C^{\text{U-D}}(t) \quad (3)$$

のように, 3項に分けられる。このフーリエ変換から求められるラマンスペクトルも同様に,

$$R(\nu) = R^{\text{UMP}}(\nu) + R^{\text{DID}}(\nu) + R^{\text{U-D}}(\nu) \quad (4)$$

のように, 3項に分けられる。

INM 解析は, MD 計算から 100 個の液体構造をサンプリングし, 分子間振動自由度のみをあらわに取り入れて行った。ここでラマン強度の計算に必要な分極率微分テンソルも, DID メカニズムに基づいて計算した。この方法で計算したラマンスペクトルは, 式 (4) のように 3項に分けられるほか, 関係する振動自由度の性格によって,

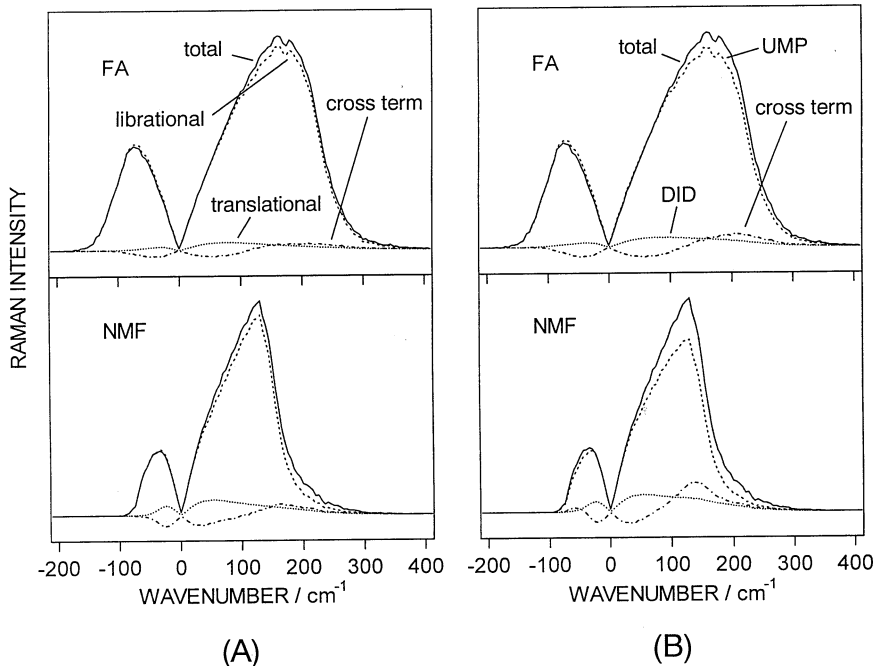


図2: 液体ホルムアミド (FA) 及び *N*-メチルホルムアミド (NMF) の INM 解析によるラマンスペクトル。(A) では式 (5), (B) では式 (4) に基づいて 3項に分割した結果を破線, 点線, 一点鎖線で示している。

$$R(\nu) = R^{\text{trans}}(\nu) + R^{\text{lib}}(\nu) + R^{\text{t-l}}(\nu) \quad (5)$$

のように、translational term, librational term, およびそれらの交差項の3項に分けられる。

MD 計算から得られたラマンスペクトルを図1に示す。上述した両液体の実測ラマンスペクトルの特徴が、良く再現されている。また、ラマン強度の大部分は、元々異方的な分子分極率テンソルの libration に由来し、DID メカニズムに基づく分子間相互作用に由来する強度は比較的小さいことがわかる。

INM 解析から得られたラマンスペクトルを図2に示す。ここでも、両液体の実測ラマンスペクトルの特徴が良く再現されている。式(5)にしたがって分割したスペクトルを(A)に、式(4)にしたがって分割したスペクトルを(B)に示す。ラマン強度の大部分は、元々異方的な分子分極率テンソルの librations に由来することがわかる。これは特に液体ホルムアミドにおいて顕著である。また、液体 *N*-メチルホルムアミドにおいては、librations に由来するラマン強度が DID メカニズムに基づく分子間相互作用によって若干増大していることがわかる。

[1] H. Torii and M. Tasumi, *J. Phys. Chem. B* **102**, 315 (1998). [2] O. Faurskov Nielsen et al., *J. Chem. Phys.* **77**, 3878 (1982); *J. Mol. Struct.* **242**, 273 (1991). [3] H. Torii and M. Tasumi, *Int. J. Quantum Chem.* **70**, 241 (1998). [4] W. L. Jorgensen and C. J. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 569 (1985).

## (2) 分子の分極率・超分極率に対する振動の寄与に重要な Intensity-Carrying Modes

近年、大きな分極率・超分極率を持つ分子には、分極率・超分極率に対する振動の寄与が無視できないものが多いことが、明らかにされつつある。光の振動数がゼロ或いは無限大の極限では、それらは分子振動に対する双極子微分、分極率微分、および超分極率微分で表される。分極率・超分極率に対する分子振動の寄与と分子の構造の関係を理解するためには、上記微量を生成する分子振動の特徴を明らかにする必要がある。我々は以前に、赤外強度式の線形代数的性質 [5] を利用して、双極子微分を生成する分子振動 (intensity-carrying modes, ICMs) を求める方法を導出し、多環芳香族炭化水素ラジカルイオンの場合を例として詳しい解析を行った [6]。本研究では、この理論を拡張して、分極率微分と第一超分極率微分から ICMs を導く方法論を示した。

この方法の応用例として、本研究では (1) 7-dimethylamino-2,4,6-heptatrienal [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(CH)<sub>6</sub>CHO], (2) *N*-[5-(dimethylamino)-2,4-pentadienylidene]-*N*-methylmethanaminium [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(CH)<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, (3) *trans,trans*-1,3,5,7-octatetraene [CH<sub>2</sub>(CH)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>] の場合をとりあげた。(1) は push-pull 型の共役ポリエン分子であり、大きな分極率・超分極率を持つ典型的な分子のひとつである。本研究の方法論では、双極子微分からは3つ、分極率微分からは6つ、第一超分極率微分からは10の ICMs が得られるが、最大の強度を生ずる ICM (primary ICM) をそれぞれのカテゴリーから選ぶと、(1) の分子ではそれらは互いに似た振動パターンを持つことがわかった。そこで、例えば双極子微分から得られる primary ICM を用いて1次元モデルをたてると、2000–500 cm<sup>-1</sup> 領域のノーマルモードの分極率・超分極率 (主軸成分) に対する寄与をかなり良い近似で表すことがわかった。一方、(2), (3) の分子 (ストレプトシアニン色素分

子および中性ポリエチレン分子) の場合には、分子構造の対称性が良いために、双極子微分から得られる primary ICM と分極率微分から得られる primary ICM の振動形は互いに異なる。しかし、これらの場合には、第一超分極率に対する分子振動の寄与は小さく、第二超分極率に対する 2000–500 cm<sup>-1</sup> 領域のノーマルモードの寄与は、 $[\mu\beta]$  成分と  $[\alpha^2]$  成分 (Ref. 7) のいずれかのみが大きな値をもつため、やはり 1 次元モデルが良い近似となることがわかった。

[5] H. Torii and M. Tasumi, *J. Chem. Phys.* **97**, 86 (1992). [6] H. Torii, Y. Ueno, A. Sakamoto, and M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A* **103**, 5557 (1999). [7] D. M. Bishop, *Adv. Chem. Phys.* **104**, 1 (1998).

## 発表実績 (平成 11 年度)

### 学会発表

鳥居, 田隅, 9th International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, May 1999, Tucson.

鳥居, 第 3 回理論化学討論会, 1999 年 6 月, 京都。

鳥居, 5th World Congress of Theoretically Oriented Chemists, August 1999, London.

鳥居, 12th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy, August 1999, Tokyo.

鳥居, 日本化学会第 77 秋季年会, 1999 年 9 月, 札幌。

鳥居, 分子構造総合討論会, 1999 年 9 月, 大阪。

鳥居, 第 22 回溶液化学シンポジウム, 1999 年 11 月, 東京。

鳥居, International Workshop on Molecular Design of Photonic Materials, December 1999, Takarazuka.

鳥居, 第 13 回分子シミュレーション討論会, 1999 年 12 月, 京都。

鳥居, Okazaki COE conference, December 1999, Okazaki.

### 原著論文

鳥居, *J. Phys. Chem. A* **103**, 2843–2850 (1999).

Musso, 鳥居, Giorgini, Döge, *J. Chem. Phys.* **110**, 10076–10085 (1999).

鳥居, *Chem. Phys. Lett.* **306**, 381–386 (1999).

鳥居, 上野, 坂本, 田隅, *J. Phys. Chem. A* **103**, 5557–5566 (1999).

鳥居, *J. Phys. Chem. A* **104**, 413–421 (2000).

秋山, 鳥居, *Spectrochim. Acta A* **56**, 137–144 (2000).

鳥居, 田隅, *J. Phys. Chem. A*, in press.

鳥居, 石川, 高島, 田隅, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, in press.

鳥居, *Vib. Spectrosc.*, in press.

鳥居, *Nonlinear Optics*, in press.

鳥居, *Chem. Phys. Lett.*, in press.

分	EM5 施
実	22,127
許	24,800

ダブルポルフィリンの構造異性体に関する理論的研究

Theoretical study on structure of double porphyrin

○リントウルオト正美 (京府大)

1. 研究目的・内容

エチル基で架橋された2つのポルフィリン環の相互作用について分子軌道計算を用いることにより、安定構造について検討を行った。

5,5'-ethylenebis

(octaethylporphyrin)(OEP)においては中心金属が銅、ニッケルなどの場合、安定構造は *anti-form* となる。しかし、亜鉛であると、*syn-form* が安定構造となる。

また、溶媒を変えることにより、2つの構造の間での変換が見られることが報告されている。

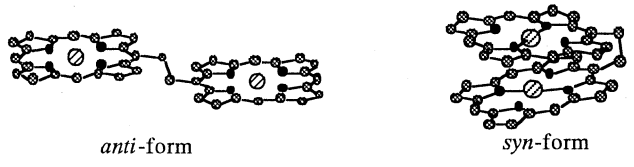


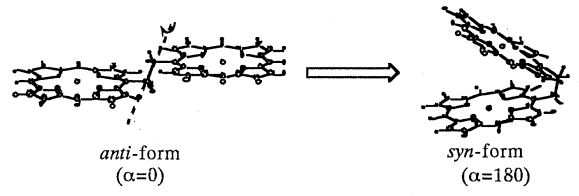
図1、*anti-form* と *syn-form*

2. 研究方法・計算方法

分子軌道計算は Gaussian 98 を用いた。

5,5'-ethylenebis(porphin) および 5,5'-ethylenebis(Zn-porphyrin) 、 5,5'-ethylenebis(Zn-OEP)に対して、HF、MP2 計算を行い安定構造を求めた。

基底関数は亜鉛には Hay, Wadt の [2s2p2d]+ECP を用い、その他の原子に対しては 4-31G を用いた。また、OEP に対してはポルフィリン環に結合している架橋部以外のエチル基には STO-3G を用いた。



3. 研究成果

5,5'-ethylenebis(Zn-porphyrin) と 5,5'-ethylenebis(porphin)の安定構造について調べた。*anti-form* の構造最適化を HF level で行った。続いて、架橋エチル基の C-C 結合を軸として回転させたところ、図2のような結果が得られた。この際、すべての構造は固定した。

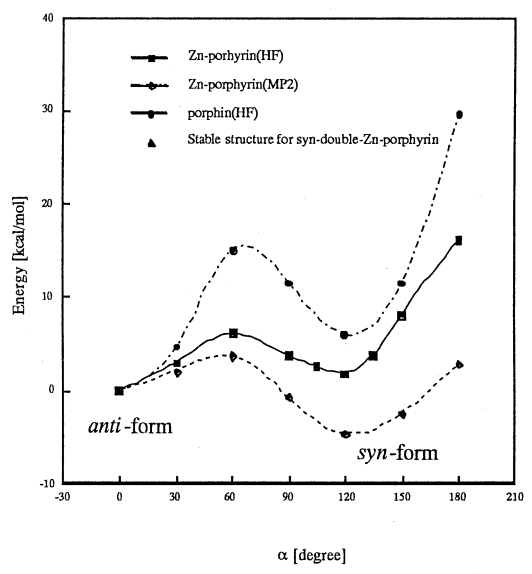


図2、*anti-form* の架橋エチル基の C-C 結合まわりの回転におけるエネルギー図

$\alpha=180^\circ$  においてはポルフィリン環が face-to-face となる構造であるが、porphin、Zn-porphyrin とともに *anti-form* より不安定となっている。また、 $\alpha=60^\circ$  付近ではともにエネルギー障壁が見られる。 $\alpha=120^\circ$  付近では  $\alpha=180^\circ$  よりも安定化しているが、*anti-form* よりも不安定である。同じ構造で Zn-porphyrin について MP2 計算を行ったところ、 $\alpha=60^\circ$  付近での *anti-form* からの回転のエネルギー障壁が小さくなり (3.76kcal/mol)、 $\alpha=120^\circ$  の構造は *anti-form* よりも 4.69kcal/mol 安定となった。 $\alpha=120^\circ$  の構造が NMR や UV、MCD によって、実験的に確認されている *synform* であると考え、構造最適化を HF level で行った (図 3)。2 枚のポルフィリン環が互いに遠く離れており、相互作用しているとは考えにくい。

次に 5,5'-ethylenebis(Zn-OEP) のポルフィリン環に結合しているエチル基の安定構造に対する影響について調べた (OEP model とする)。異性体構造の安定性にもっとも影響を与えられられる架橋エチル基に隣接する 4 つのエチル基だけを取り上げて考える。*syn-form*、*anti-form* の構造最適化を HF level で行った (図 4)。*syn-*、*anti-form* とともにポルフィリン環の架橋部 (5 位) が面内からずれ、その結果、2 枚のポルフィリン環はほぼ平行となって、*syn-form* においては 5,5'-ethylenebis(Zn-porphyrin) に比べて、ポルフィリン間の相互作用が容易になっている。また、*syn-form* の 2 枚のポルフィリン環は face-to-face ではなく、架橋エチル基の C-C 結合を軸として、 $72^\circ$  回転した状態となっている。これは実験結果と一致している。*syn-*、*anti-form* のエネルギー差は HF level でほぼ 0 となった。

この結果から、実験から報告されている *syn-5,5'*-ethylenebis(Zn-OEP) の安定構造については架橋部に隣接する 4 つのエチル基が重要な役割を果たしていると考えられる。

HF 計算のみではポルフィリン間の相互作用の解明は出来ないと考えられるので電子相関を含む計算を続ける予定である。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) リントゥルオト 日本化学会第 78 春季年会 (2000) (船橋)
- 2) M. Lintuluoto, in preparation.

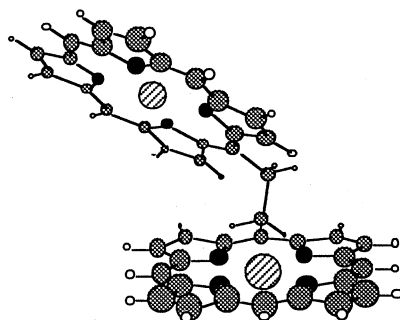


図 3、*syn-form* の最適化構造

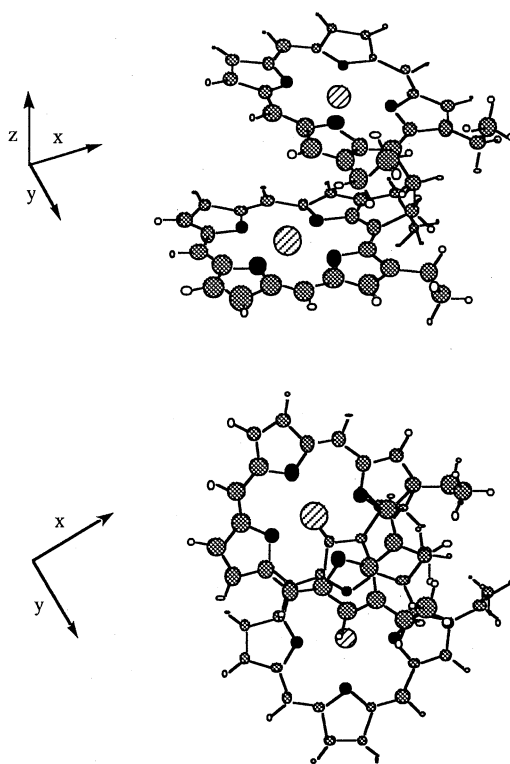


図 4、OEP model の *syn-form* の最適化構造



分 EM6 施

実 426,786

許 431,200

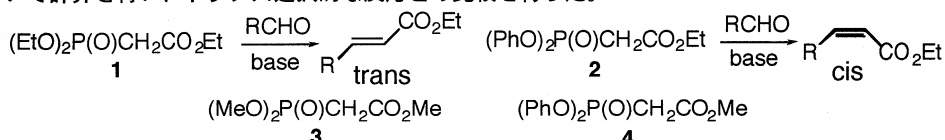
アブイニシオ分子軌道法によるホルナーエモンズ反応の反応機構の解明とトリチルオキシメチル- $\gamma$ -ブチロラクトンの不斉アルキル化反応の立体選択性に関する研究

Mechanistic study of Horner-Emmons reaction and the stereochemistry of asymmetric alkylation of trityloxymethyl  $\gamma$ -butyrolactone by ab initio molecular orbital theory

○安藤香織 (琉球大学教育学部)

#### A. ホルナーエモンズ反応の反応機構

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、私は 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。本研究ではアブイニシオ分子軌道法を用い、ホルナーエモンズ反応の反応経路の解明を行い、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。トランス選択的な反応については昨年報告し、今年度はシス選択的な反応について計算を行い、トランス選択的な反応との比較を行った。



2. 研究方法・計算方法： トランス選択的な試薬 1 のモデルとして 3 を、シス選択的な 2 のモデルとして 4 を考える。計算はガウシアン94および98プログラムを用いて行った。昨年、3 のLi塩とアセトアルデヒドとの反応経路をRHF/6-31+G\*を用いて求めた。ガス相だけでなくジメチルエーテルを1つあるいは2つリチウムに配位させた計算も行った。それによると、エリトロ、トレオ付加中間体が生成、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オキサホスフェタン中間体を生成、これがリンでのシュウドローテーションを起こし別のオキサホスフェタン中間体となり、次にリンと炭素との結合が伸びていきエノレートとなり、 $\beta$ 脱離によりそれぞれシス、トランス-オレフィンを与える。3ではトレオ付加中間体を経由してトランス-オレフィンを与える経路が有利であることが分かった。4についても同様の計算を行おうとしたが系が大きすぎて現実的でないため計算を全てRHF/3-21G\*で行うこととし、比較する3の計算も全てRHF/3-21G\*でやり直した。また、リチウムに配位させる溶媒についてもジメチルエーテル1分子とし、これにバルクの溶媒効果の計算を組み合わせることにした。

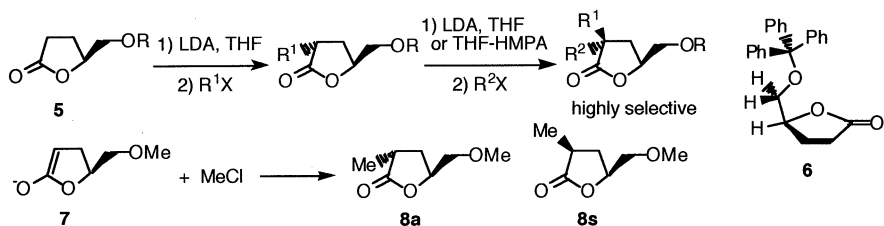
3. 研究成果： 今年度得られた3についての結果はRHF/6-31+G\*で得られたものとほぼ同等であった。そして、4のLi塩とアセトアルデヒドとの反応では確かにシス-オレフィンを与える方が有利な経路であることも明らかになった。現在、この違いをさらに詳しく検討している所である。

#### B. トリチルオキシメチル- $\gamma$ -ブチロラクトンの不斉アルキル化反応の立体選択性に関する研究

1. 研究目的・内容： キラル $\gamma$ -ラクトンは古くよりキラルビルディングブロックとして生理活性化合物などの合成に用いられてきた。この中で $\gamma$ -アルコキシメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン5 (R=Ph<sub>3</sub>C, TBDPS)はそのエノレートが高いアンチ選択性でアルキル化剤と反応することが知られ、全合成研究への応用例も多い。しかし、 $\gamma$ -位置換基は反応点から遠く、なぜこのように高い選択性が得られるのかは謎とされてきた。富岡、古賀らは $\gamma$ -トリチルオキシメチル- $\gamma$ -ブチロラクトンの溶液中での構造をNMRおよびMM2計算から解析し、 $\gamma$ -位置換基がアキシャルに立っていることを明らかにした(6)。彼等はそのエノレートも同様のコンフォメーションを取るために高いアンチ選択性が得られるのだらうと推測しているが、エノレートのコンフォメーションについては調べていない。本研究ではアブイニシオ分子軌道計算により、この反応の立体選択性をきめる因子の解明を行う。

2. 研究方法・計算方法： 5のモデルとしてRをメチル基に置き換えたエノレート7を用い、塩化メチルとの反応の遷移状態を計算する。計算は全てガウシアン98を用い、RHF/6-31+G\*により行った。

3. 研究成果： 7の配座解析では6 kcal/molの範囲内に9つの配座が存在していたが、配座6に対応するものはない。エノレートアニオンとの電子反発によると考えられる。9つの配座全てについて



てアンチ側、シン側からのアルキル化剤との反応の遷移状態を求めた。最も安定な2つのエノレートの配座8-1と8-2 ( $\Delta E=+0.2$  kcal/mol) からの遷移状態の構造を図1に示した。8-1のアンチ側からの反応の遷移状態8-1aはシン側からのものより1.3 kcal/mol 安定であった。8-1sでは立体障害はなく、図1の右のNewmann 投影式からわかるようにエネルギー差は torsional strain によるのみ説明可能である。8-2についても立体障害はほとんどなく、Newmann 投影式をみると8-2a に比べ8-2s では若干 torsional strain の点で不利でこの差がエネルギー差となっていると考えられる。なお、得られた18個の遷移状態の内、アンチ側からの反応で最も安定であったのは8-1a、シン側からの反応で最も安定であったのは8-2sであった。これらのエネルギー差 1.0 kcal/mol は実験で得られる選択性とよく一致している。以上、 $\gamma$ -ラク톤のアルキル化反応の立体選択性については遷移状態で torsional strain が重要な役割を果たすことが分かった。

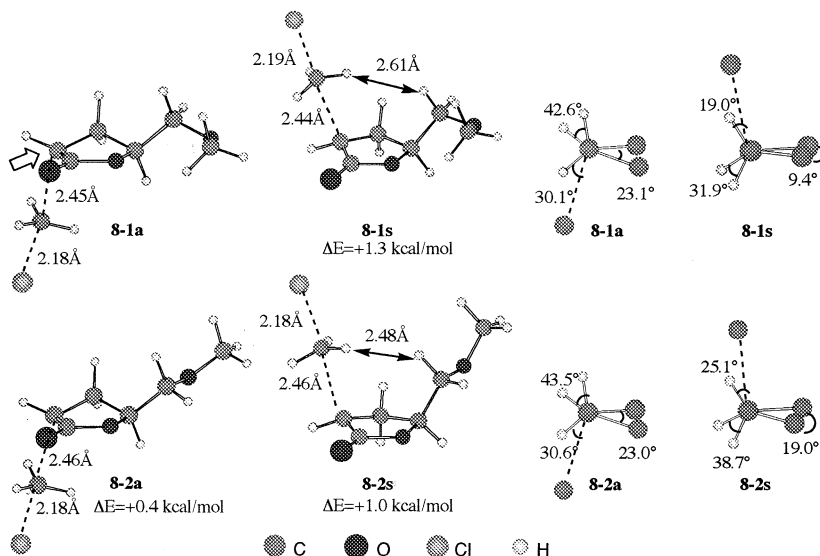


Figure 1 Transition structures for the anti- and syn-attack of methyl chloride on 8-1 and 8-2 (RHF/6-31+G\*). Newman projections are viewed from the direction indicated by the arrow in 8-1a.

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 安藤香織、有機合成化学協会九州山口支部講演会、1999年5月福岡(招待講演)
- 2) 安藤香織、第49回有機反応化学討論会、1999年10月三重
- 3) 安藤香織、K. N. Houk、第76回有機合成シンポジウム、1999年11月東京
- 4) Kaori Ando, Nora S. Green, Yi Li, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5334-5335 (1999).
- 5) Kaori Ando, *J. Org. Chem.*, **64**, 6815-6821 (1999).
- 6) Kaori Ando, *J. Org. Chem.*, **64**, 8406-8408 (1999).
- 7) Kaori Ando, Tohru Oishi, Masahiro Hirama, Hiroaki, Ohno, Toshiro Ibuka, *J. Org. Chem.*, in the press.
- 8) 安藤香織、有機合成化学協会誌(総説)、印刷中

分	EN4 施
実	23,316
許	27,600

## DXN の発生機構に関する理論的研究

### Theoretical study of synthesis for DXN

○齋藤永宏（早稲田大学理工学研究科）

#### 1.研究目的・内容

昨今、ダイオキシン類による汚染問題が、深刻な社会問題として取り上げられるようになり、特に一般および産業廃棄物の焼却炉からの排ガスに対する法規制を含めた検討はもちろんのこと、学術的には、早急なダイオキシン類生成に関する詳細なメカニズム解明が待ち望まれている。このことから、近年、これらを対象とした研究が盛んになってきている。ダイオキシン類の生成メカニズムには、ベンゼン環を持つベンゼン、フェノール及びそれらの塩素化物が重要な前駆物質とされ、これらの前駆物質と塩素、酸素の存在下で、ダイオキシン類が生成されるものと考えられている。主な発生過程としては、廃棄物焼却などの燃焼過程、紙パルプ漂白などの塩素を使用する製造過程及び有機塩素化合物の生産過程などがあげられる。なかでも燃焼過程での廃棄物の熱処理によるダイオキシン類発生は、特に顕著であり、全体の発生量の80%~90%を占めるという報告まである。

以上のことより本研究では、廃棄物の熱処理過程でのダイオキシン類生成に不可欠な塩素ガス( $\text{Cl}_2$ )の発生挙動に着目した。一般にこの過程における塩素ガス( $\text{Cl}_2$ )及びダイオキシン類生成に関しては、焼却炉内に取りつけられた電気集じん器内部での排ガス中の銅やコバルトなどの金属が、比較的低い温度域で触媒的に作用して、塩化水素( $\text{HCl}$ )を塩化反応に富む塩素ガスに変える。続いて、この塩素ガスが排ガス中の未燃物と反応し、より大量なダイオキシン類を生成する。この反応過程については過去に実験的な報告も少なく、塩化水素ガス( $\text{HCl}$ )と銅金属表面反応に関して詳細なメカニズムを解明する理論的な研究もほとんどなされていない。

本研究では、吸着分子である  $\text{HCl}(\text{g})$  と  $\text{Cu}$  金属表面の相互作用の局所性を考え、表面を吸着分子と相互作用している数個の金属で表すクラスターモデルを作る事で、固体金属表面を再現し、 $\text{HCl}(\text{g})$  が  $\text{Cu}$  に吸着のメカニズム及び吸着状態から  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{Cl}_2(\text{g})$  に脱離する過程について理論的研究を行った。また、 $\text{Cu}$  の触媒効果を確認するため、その効果を考慮しない反応系である  $\text{HCl}(\text{g})$  から  $\text{Cl}_2(\text{g})$  の生成反応についても同様な理論展開を試みた。具体的には、これら2つの反応過程での活性化エネルギーを比較することにより、銅の触媒効果を明らかにした。

#### 2.計算方法

本研究における分子軌道計算は、すべて非経験的分子軌道法プログラム Gaussian98 を用いて行った。計算レベルは UB3LYP とし、基底関数は H, Cl 原子に対して 6-31g(d), Cu 原子の内殻には Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャル(effective core potential)、外殻には valence double zeta(VDZ)を用いた。

### 3.計算成果

#### 3.1 均一相反応

$2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  に対して数種の素反応過程を提案し、各素反応過程の全エネルギープロファイルを作成した結果、**Figure1** に示す経路が最も妥当な経路であることがわかった。しかしながら、この過程のみかけの活性化エネルギーは  $97.5\text{kcal/mol}$  と非常に高く、均一相反応過程の反応性が低いことがわかった。この反応性の低さたる要因は、 $\text{HCl}(\text{g})$  分子がエネルギー的に極めて安定であり、 $\text{H-Cl}$  結合の開裂が困難なためである。

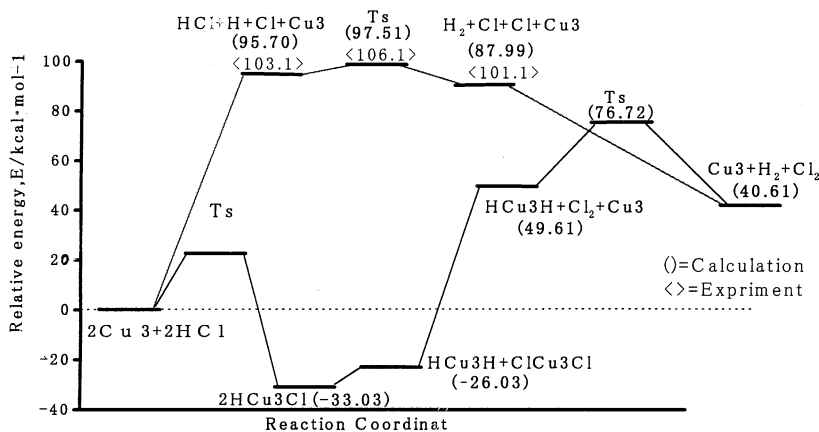


Fig1 Energy profile of thermal decomposition from  $2\text{HCl}$  to  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$

#### 3.2 不均一相反応

銅金属の触媒効果を考慮した不均一反応  $2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  に対して、3.1 節と同様に全エネルギープロファイルの作成を行った結果、**Figure1** に示すモデルが最も妥当であることがわかった。また、均一相における全エネルギープロファイルのみかけの活性化エネルギーを比較すると、不均一相の方が低くなっていた。つまり、銅金属の触媒効果により  $\text{Cl}_2(\text{g})$  の生成が容易に進行することになる。このことは、 $\text{HCl}(\text{g})$  の銅金属表面上への吸着反応を解析することにより説明可能である。まず、 $\text{HCl}(\text{g})$  の吸着反応により安定化エネルギーを得ること。このことは直接、活性化エネルギーの低減につながるものである。さらに、 $\text{HCl}(\text{g})$  は銅金属表面に解離吸着すること。これは、均一相反応における反応性の低さの要因となった  $\text{H-Cl}$  結合の開裂を容易に進行させたことを示している。以上の 2 点が、銅金属を考慮した不均一反応  $2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  における触媒効果であることがわかった。

#### 4.発表・出版実績または予定

齋藤 日本金属学会 2000 年 10 月 発表予定

齋藤 日本金属学会 投稿予定

分	EN8 施
実	37,164
許	170,000

分子シミュレーションによる  
分子の溶液中での振動ダイナミクスの解析  
A Simulation Approach to Vibrational Dynamics  
of Molecules in Solution

○濱口宏夫、林友将（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。理論値については、複数の振動数の計算法について比較し、モデルについて検討した。

## 2.研究方法・計算方法

スペクトルの計算値は、分子動力学計算によって発生した溶質溶媒配置から各時刻でのアセトン C=O str.の遷移振動数を計算し、久保の理論に従って基準振動の自己相関関数、回転相関関数の積の Fourier 変換により求めた。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 2 ns 程度とした。分子軌道計算には GAMESS を使い、計算レベルは RHF/6-31+G\*とした。LJ 相互作用によるアセトン C=O str.の振動数の真空中からのシフトについては、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した（半古典摂動法）。この方法では、振動ポテンシャルが真空中でのポテンシャルと分子間ポテンシャルの和となることを仮定している。クーロン相互作用によるシフトは、次に示す方法を用いた（Direct Field/RF 法）。①アセトン分子上の電場を、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（Direct Field）および、溶媒の電子分極による電場（Reaction Field）の和と考える。②Direct Field については、MD による溶質溶媒配置から直接計算する。③Reaction Field 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はその中の cavity 中の電気双極子上に作る反作用電場であるとみなす。④ SCRF 法と Finit Field 計算を組み合わせて Reaction Field および Direct Field 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 Direct Field 依存性をあらかじめ求めておく。⑤ ②③④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。なお、クーロン力によるシフトについては、半古典摂動法による計算および電子分極の寄与を無視した計算も併せて行い、結果を比較した。また、④の計算の際に双極子モーメントの電場依存性を同時に求めておき、MD 計算と併せて分極の時間発展を計算した。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

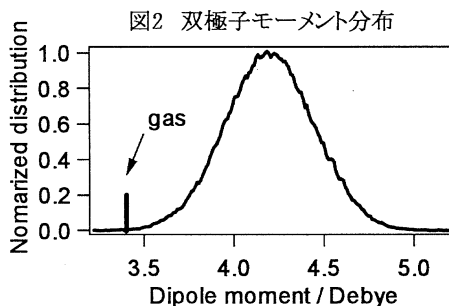
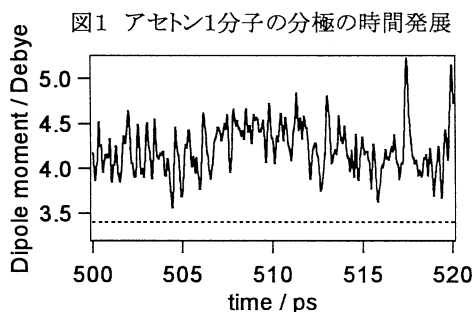
赤外吸収スペクトルの実験および Direct Field/RF 法を用いた計算結果を表 1 に示す。Obs、Calc はそれぞれ気相での値からの振動数変化、バンド幅の実験値、計算値を表す。Coulomb、LJ は振動位相緩和にそれらのみを考慮したときの振動数変化、バンド幅を、Rot は回転緩和によるバンド幅の計算値を表す。計算値は実験値とよく一致している。振動数変化、バンド幅とも Coulomb に比べて LJ の値は小さく、アセトニトリル溶液中での振動位相緩和は主にクーロン相互作用に支配されていることが分かる。このように、極性溶媒を用いた溶液中でのバンド形から溶質分子の動的な分極構造と溶液内の電場揺動についての情報が得られる事が分かった。次に、表 2 にクーロン力による気相からの振動数変化について、計算法による計算値の比較を示す。Semiclassical は半古典摂動法を用いた結果を、Direct Field、Direct Field + RF は、それぞれ本研究の方法で電子分極による反作用場を無視した結果および考慮した結果を表す。半古典摂動法を用いた結果は、ピークシフト、バンド幅ともに実験値を再現せず、溶液中における振動ポテンシャルが真空中でのポテンシャルと分子間静電ポテンシャルの和であらわされるという描像がよい近似でないことをあらわしている。また、Direct Field のみを考慮した振動数シフトは実験値に対して小さく見積もられている。溶液中における振動変化に対する Reaction Field の寄与は無視できず、溶液中のバンド形を解析する際に、電子分極の寄与を考慮することが必要であることが分かった。次に、アセトン 1 分子の分極の時間発展およびそのヒストグラムを図 1、2 に示す。アセトンは 0.5 ns に 1 回程度の割合で 5.3 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。

表1 アセトニトリル溶液中のアセトン C=O str. の真空中からの振動数変化およびバンド幅

	Calc				Obs
	Coulomb	LJ	Rot	Total	
Frequency shift (cm <sup>-1</sup> )	-25.6	1.5	-	-24.1	-24
Band width (cm <sup>-1</sup> )	5.4	0.2	4.1	9.3	9.6

表2 遷移振動数の計算法についての比較

	Semiclassical	Quantum		Obs
		Direct Field	Direct Field + RF	
Frequency shift (cm <sup>-1</sup> )	-3.9	-15.1	-24.1	-24
Band width (cm <sup>-1</sup> )	5.2	8.4	9.3	9.6



### 4.発表・出版実績または予定

林友将、濱口宏夫 理論化学討論会、99年6月 京都

林友将、濱口宏夫 Chem. Phys. Lett (Submitted)

分	Εφ	施
実	36,879	
許	126,800	

## 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

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 このエネルギー付近に2つの電子状態 ( $D_1 1^2A_2$  と  $D_2 2^2B_1$ ) が存在している、② ベンジルが奇交代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。計算の初期段階 ( 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、7つの分子軌道から成る  $\pi$  電子系に対する CASSCF 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つの負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。) この計算に引き続き、98年度、分子研・計算機センターにて、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、CASSCF 計算による構造最適化 および 振動数計算を行った。結果は、実験結果をほぼ裏付けるものの、相違点も多かった。この結果を、日本化学会第76回春季年会 ( 99年3月 ) で発表したところ、S-CI 計算を実施し、エネルギーの精度は犠牲にしても、多くの分子軌道の影響を調べ、注目している分子軌道の素性を知ることが重要ではないか、というご指摘を受けた。99年度は、この指摘に従い、2つのベンジルハロゲン置換体とチオフェノキシルの S-CI 計算を実施した。

### 2. 研究方法・計算方法

表題には Gaussian 94 とあるが、本研究では、これの最新改訂版である Gaussian 98 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。

これまでの計算は、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。

これに対して、今回の計算では、基底状態については HF レベルを、また、励起状態に関して

は S-CI レベルを採用した。基底関数には split valence の 6-31G(d,p) を使用し、分子構造の初期値には、これまでに CASSCF 計算で得られたものを用いた。非平面構造の計算は、まず、この計算に先立ち、平面構造の構造最適化 および 振動数計算を行い、得られた負の振動数の基準振動を基に非平面構造を仮定し、計算を進めた。

### 3. 研究成果

#### (1) 非平面構造計算に関する問題

本研究では、大きな問題が生じている。それは、Gaussian 98 が、2つのベンジル置換体 および チオフェノキシルの  $D_2 2^2 B_1$  状態の非平面の最適化構造へ到達不可能な点にある。前節で述べたように、まず、平面構造を仮定し、これら3つの芳香族ラジカルの3つの電子状態、基底状態 ( $D_0 1^2 B_1$ ) および 第1、2励起状態 ( $D_1 1^2 A_2, D_2 2^2 B_1$ ) の構造最適化と振動数の S-CI 計算を実施した。この結果、CASSCF 計算の場合と同様に  $D_0 1^2 B_1$  と  $D_1 1^2 A_2$  の2つの電子状態に関しては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が、 $D_2 2^2 B_1$  に対しては負の振動数が1つ発生した。そこで、この  $D_2 2^2 B_1$  に関し、発生した負の振動数をもつ基準振動を基に非平面構造を推定し、S-CI 計算を実施したが、この計算は、どのような設定値 および 初期値を課しても  $D_2 2^2 B_1$  状態に収束せず、 $D_1 1^2 A_2$  の電子状態に収束してしまう困難に陥っている。例えば、 $D_2 2^2 B_1$  状態に対して推定した非平面構造を初期値とし、収束させる電子状態を第2励起状態に指定しても、以下に示すように、エネルギー的には最低励起状態である  $D_1 1^2 A_2$  状態に収束してしまう。つまり、第2励起状態に指定したのにも関わらず、エネルギーの低い電子状態を第2励起状態とみなし、結局、第1励起状態に収束してしまっている。

```
Excited State 1: ?Spin -A1 6.0195 eV 205.97 nm f=0.0014
Excited State 2: ?Spin -B2 5.4967 eV 225.56 nm f=0.0371
```

もちろん、収束させる電子状態をこの第1励起状態に指定しても、最終的には、 $D_1 1^2 A_2$  状態に収束することになる。99年11月に、この件に関して help@gaussian.com の Joseph Ochterski および Douglas J. Fox に連絡し、現在、問題解決の情報待ちの状況にある。

#### (2) 平面構造の結果

HF 計算で得られた基底状態の分子構造は、CASSCF 計算で得られた構造にほぼ近い結果が得られた。しかし、当然の結果であるが、エネルギーに関してはほとんど整合性が見られていない。S-CI 計算での励起状態の結果に関しても、HF 計算の結果と同様に、分子構造に関してはほぼ満足できるが、エネルギーに関しては、満足できる結果ではない。

#### (3) 今後の方針

現在、上記の非平面構造計算の問題に関して、Gaussian 社からの連絡待ちの状況にあるが、今後、S-CI 計算が可能な他のプログラムパッケージの利用も検討したい。

### 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・山口真氏に感謝致します。

[1] M. Fukushima and K. Obi, J. Mol. Spectrosc. 180, 389 (1996). 他



分	E06 施
実	141,718
許	158,000

## 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, 横山大輔, 佐伯盛久, 佃 達哉 (東大院総合)

### 1. 研究の背景・目的・内容

我々はこれまで、負イオン光電子分光などの実験手法と *ab initio* 計算とを相補的に用いることによって、二酸化炭素クラスター負イオン  $(\text{CO}_2)_n^-$  の幾何構造・電子構造と反応性に関する研究を進めてきた。その結果、(i)  $(\text{CO}_2)_n^-$  には  $\text{CO}_2^-$  および  $\text{C}_2\text{O}_4^-$  をイオン芯とする二種類の電子構造異性体 (electronic isomers) が存在し、サイズに伴って異性体の存在比が変化すること、(ii)  $n = 6$  では異性化反応  $\text{CO}_2^-(\text{CO}_2)_5 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^-(\text{CO}_2)_5$  が起こり、二つの電子構造異性体間で平衡が成立していることなど、幾何・電子構造に関する  $(\text{CO}_2)_n^-$  の特性が明らかになった。さらに反応性に関して、(iii)  $(\text{CO}_2)_n^-$  が求核試剤としてヨウ化メチルを攻撃し、 $\text{S}_\text{N}2$  過程によって acetyloxy iodide anion  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{I}^-$  を生成することを見だした。このことは、 $(\text{CO}_2)_n^-$  が短寿命イオン種  $\text{CO}_2^-$  の「合成等価体 (synthetic equivalent)」と見做せることを示している。と同時に、二酸化炭素を直接に還元活性化しカルボキシル化反応試剤として利用する可能性を示唆するものである。そこで、 $(\text{CO}_2)_n^-$  の求核反応性をより広く調べるために、代表的な共役系オレフィンであるアクリロニトリル  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  (以下、AN と略す) との反応を調べた；質量分析、光電子スペクトル測定によって分子式  $[\text{CO}_2 \cdot (\text{AN})_n]^-$  で表されるイオン種の生成が確認された。また、 $[\text{CO}_2 \cdot \text{AN}]^-$  には三種類の異性体が存在することがわかった。本プロジェクトでは、生成した  $[\text{CO}_2 \cdot (\text{AN})_n]^-$  の化学種を同定するために、*ab initio* 計算を行なった。計算の結果、 $[\text{CO}_2 \cdot \text{AN}]^-$  に対して、イオン-分子会合体  $\text{CO}_2^- \cdot \text{AN}$  および分子負イオン  $^-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CN}$ 、 $^-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CHCN}$  に相当する三種類の安定構造が得られた。さらに、 $[\text{CO}_2 \cdot (\text{AN})_2]^-$  について構造最適化を行ない、クラスター内ラジカル重合の可能性を検討した。以下、第3節に結果の詳細を述べる。

尚、昨年度の当該プロジェクトに引き続き、 $(\text{CO}_2)_n^-$  の  $D_{2d} \rightleftharpoons C_{2v} \rightleftharpoons C_s$  異性化過程のポテンシャルエネルギー曲面の計算を行なった。結果については前回の利用報告書で報告した部分との重複が多いため、ここでは割愛する。

### 2. 研究方法・計算方法

$[\text{CO}_2 \cdot \text{AN}]^-$  について、イオン-分子会合体および分子負イオンに相当する5種類の初期構造を設定し、UHF/6-31G レベルで構造最適化を行なった。得られた3つの安定構造を初期構造として、MP2/6-31G および MP2/6-31+G\* レベルで再び最適化を行なった。各安定構造に対して振動数計算を行なった後、基底関数を 6-31+G\*\* として最適化し安定構造を決定した。負イオン種の多重度を考慮し、エネルギー算出には spin-projected MP (PMP) 法を用いた。

実験で得られた光電子バンドとの対応を明らかにするために、各構造に対して垂直電子脱離エネルギー (Vertical detachment energy: VDE) を計算した。計算精度を高めるために、各安定構造について CCSD/6-31+G\*\* レベルで負イオン種および中性種の一点計算を行い、各エネルギー値の差から VDE 値を算出した。 $[\text{CO}_2 \cdot (\text{AN})_2]^-$  の構造計算は MP2/6-31G レベルで行った。計算には GAUSSIAN98 を使用した。

### 3. 研究成果

#### 3.1. $[\text{CO}_2 \cdot \text{AN}]^-$ の安定構造とスペクトル帰属

MP2/6-31+G\*\* レベルでの構造最適化により、 $[\text{CO}_2 \cdot \text{AN}]^-$  について図1に示す3つの安定構造が得られた。構造Aは余剰電荷が  $\text{CO}_2$  部分に局在していることから、イオン-分子会合体  $\text{CO}_2^- \cdot \text{AN}$  に相当する。構造BではANの $\alpha$ 炭素と  $\text{CO}_2$  間に、構造Cでは $\beta$ 炭素と  $\text{CO}_2$  間に C-C 結合が形成され、それぞれ分子負イオン  $^-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CN}$ 、 $^-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CHCN}$  となっている。安定化エネルギーはどれも約 1 eV 程度であり、安定性は  $\text{C} > \text{B} > \text{A}$  となる。CCSD/6-31+G\*\* 計算で得られた VDE 値は、構造A, B, C についてそれぞれ 1.90, 3.86, 4.45 eV であった。これらは、実験で得られた VDE 値  $2.13 \pm 0.05$ ,  $3.91 \pm 0.05$ ,  $4.39 \pm 0.01$  eV をよく再現している (表1)。実験で得られた光電子バンドのピーク強度から構造Cが主生成物であると結論した。これにより、 $(\text{CO}_2)_n^-$  とアクリロニトリルとの反応では、 $\text{CO}_2$  がANの $\beta$ 炭素へ求核的に共役付加し、ANの直接カルボキシル化が起こることが明らかとなった。

#### 3.2. $[\text{CO}_2 \cdot (\text{AN})_2]^-$ の構造計算

生成物  $^-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CHCN}$  (構造C) は、ANの $\alpha$ 炭素のスピンドensityが高く、負電荷とラジカルとが分子内で分離した distonic radical anion である。このラジカル点が更にANの $\beta$ 炭素を攻撃すると仮定して初期構造を想定し、 $[\text{CO}_2 \cdot (\text{AN})_2]^-$  について構

造最適化計算を行った。得られた構造Dを図1に示す。この結果、 $^{-}\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CHCN}$ がANと反応することで、1.14 eVの安定化エネルギーを得ることがわかった。また、構造Dでは攻撃されたANの末端にラジカル点が移動しており、 $^{-}\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CHCN}$ がラジカル重合のプロパゲータとなる可能性を示唆している。中性クラスター $[(\text{CO}_2)_n(\text{AN})_m]$ への電子付着実験においても、 $\text{CO}_2$ を1分子のみ含む $[\text{CO}_2 \cdot (\text{AN})_n]^{-}$  ( $m = 1 - 20$ )が選択的に観測され、理論計算により示唆されたラジカル重合の可能性を支持している。

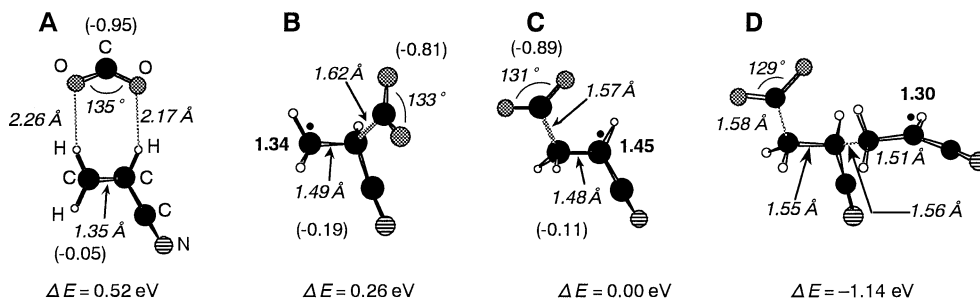


図1 MP2/6-31+G\*\*レベルで得られた $[\text{CO}_2 \cdot \text{AN}]^{-}$ の安定構造A, B, CおよびMP2/6-31+Gレベルで得られた $[\text{CO}_2 \cdot (\text{AN})_2]^{-}$ の安定構造D。括弧内の数次はMullikenの電荷分布、太字はラジカル点におけるスピン密度を表す。構造B, C, Dはそれぞれ末端の炭素上に局在化したスピン密度を持つ。構造Dの安定化エネルギーは解離限界 $^{-}\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CHCN} + \text{AN}$ を基準とする。

表1. MP2, CCSD計算で得られた安定構造のエネルギー値

計算レベル	構造	E (hartree)	$E_{\text{rel}}$ (eV) <sup>a</sup>	D (eV) <sup>b</sup>	VDE (eV) <sup>c</sup>
MP2/6-31+G*	A	-358.42153	0.51	0.71	1.56
	B	-358.43083	0.26	0.96	3.86
	C	-358.44034	0.00	1.22	4.63
MP2/6-31+G**	A	-358.44480	0.52	0.72	1.55
	B	-358.45457	0.26	0.98	3.89
	C	-358.46400	0.00	1.24	4.64
CCSD/6-31+G**	A	-358.46546	0.59	0.71	1.90 4.72 *
	B	-358.47357	0.37	0.93	3.86 4.42 *
	C	-358.48706	0.00	1.30	4.45 4.13 *

<sup>a</sup> 相対エネルギー, <sup>b</sup>  $\text{CO}_2^{-} + \text{AN}$ への解離エネルギー, <sup>c</sup> 各構造のイオン種が3重項の中性状態に移したときの値を\*で示す。

#### 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.* **111**, 6333 (1999).
- 佃, 永田 *Bull. Cluster Science and Technology*, **3**, 4 (2000).
- 佐伯, 佃, 岩田, 永田 *Chem. Phys. Lett.* 投稿予定.
- 横山, 佃, 永田 *Chem. Phys. Lett.* 投稿予定.
- 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.
- 佃, 佐伯, 永田 分子構造討論会, 99年9月大阪.
- 佃, 永田 岡崎COEコンファレンス, 99年12月岡崎.
- 永田 Austin Symposium, 00年3月Texas.

分 E07 施

実 22.473  
許 27.600

液体およびアモルファスカルコゲンの電子-格子構造

Electronic and Lattice Structure of liquid and amorphous chalcogen

○井川淳志、中村和磨、松井正冬（京大・理）

## 1. 研究目的、内容

アモルファス Se の構造と赤外吸収スペクトル。

ランダムな鎖状高分子からなるアモルファス Se の格子変形に伴う分極のメカニズムを理解するために、鎖状モデルを用いて格子構造および基準振動を得るとともに、近年発展した分極理論を CND0/RHF 型の半経験的電子状態計算に適用して赤外吸収スペクトルを計算した。

## 2. 研究方法、計算方法および研究成果

### a) 構造の作成

Se 分子やクラスターに対する CEP/MP2 レベルの ab-initio 計算をフィットするように決めた鎖状モデルポテンシャルを用いて、周期境界条件のもとで分子動力学計算を行い、アモルファス Se の原子配列に関する静的構造を得る。このモデルポテンシャルは結合伸縮、変角、2 面角の変化に対する価電子力場と鎖に沿った第 3 近接原子以上の間に働く非結合原子間ポテンシャルで記述される。後者は各原子上に存在する p 型孤立電子対の方向性を考慮した異方的なものになっている。鎖端の効果を減らすために 216 原子の 1 本鎖からなる系を計算した。このように長い鎖では一般に緩和時間が非常に長くなるため、アモルファス構造を得るために以下の手順を踏んだ。

- i) 2 面角に対する内部回転ポテンシャル、及び鎖間のポテンシャルを完全になくした理想鎖に対する分子動力学 (MD) 計算を行う。
  - ii) i) で平衡状態に達した後、内部回転ポテンシャルのみをいれた理想鎖で MD 計算を行う。
  - iii) その後、非結合原子間にレナードジョーンズ 型のポテンシャルを原子半径を 0 から徐々に大きくしながら入れてゆく。
  - iv) 非結合原子間ポテンシャルを異方性をいれたリアリスティックなポテンシャルに変える。
  - v) i) から iv) は高温 (約 1000 K) で行い、その徐冷してガラス状態にする。
  - vi) 得られた安定構造に対して基準振動解析を行い振動スペクトルを得る。
- iii) や v) の徐冷のプロセスにはあわせて 2nsec 程度の十分に長い時間をかける必要があった。この時間を数百 psec 程度に短くすると 2 面角の絶対値の乱れが大きくなってしまふことがわかった。

以上の手続きで得られた構造は、実験で得られている静的構造因子や振動状態密度 (VDOS) をよく再現している。

b) 電子状態計算

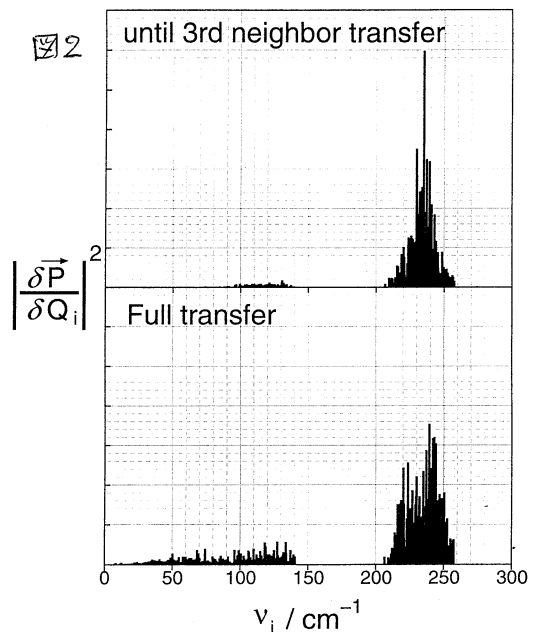
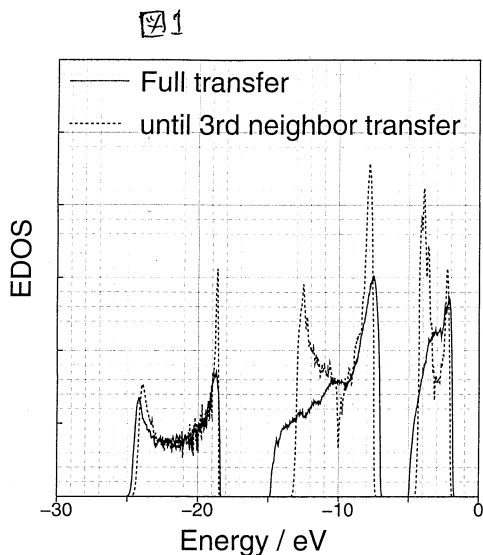
b-1) 正準軌道エネルギー状態密度

a) によって得られた構造にたいして CNDO/RHF 型の計算を行った。このとき through bond 及び through space の電子移動の効果をみるために、移動積分を鎖に沿って第 3 近接原子までに制限したものとすべての移動積分を考慮した計算(full transfer)とを比較した。図 1 に正準軌道エネルギーの状態密度を示す。Through Bond のみを考慮した結果は、1 次元的性格を強く反映して各バンドの端に強い van't Hov singularity がみられるが、full transfer の結果は  $\sigma$  及び  $\sigma^*$  バンドの底の singularity が強く抑えられている。これは、鎖中の原子が他の多くの原子と弱い through space 相互作用をしているために生じていると考えられる。

b-2) 赤外吸収スペクトル

90 年代に発展した周期境界条件における電子分極理論を CNDO/RHF モデルに適用して赤外吸収スペクトルを計算した。基準振動は a) で求めたものを用いた。実験にみられるように、結合伸縮モードのスペクトル強度がもっとも強く、変角モードの強度はそれよりも弱い。図 2 に through space transfer を切った計算と full transfer の計算の結果を比較する。実験の結合伸縮振動のスペクトル形状は Full transfer での結果に近い。また吸収強度のピーク位置は VDOS のピーク位置よりもバンドの中央よりにあることも注目される。

今後は局在軌道を用いた解析などによって、この系における Through bond、through space の電子移動のよりリアルな理解をしたい。



3. 発表、出版実績または予定

中村、井川 Prog. Theor. Phys. Supplement Vol 138, 266(2000)

中村、井川 日本物理学会秋の分科会(新潟)発表予定。

分	E08 施
実	262,811
許	262,000

## 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

### Quantum Chemical Study on Hydrocarbon Activation in Enzymatic Systems

○吉澤一成（京大院工）、塩田淑仁（京大院工）、鈴木昭也（京大院工）、康松潤（京大院工）、立花正満（京大院工）、湯村尚（京大院工）、江田昌隆（京大院工）

平成11年度は以下の研究課題に取り組んだ。

#### (1) メタンモノオキシゲナーゼの酵素機能に関する研究

このメタンを常温・常圧でメタノールへと変換する驚異的な酵素がメタンモノオキシゲナーゼ (MMO) である。MMOはメタンを唯一のエネルギー源あるいは炭素源とするメタン酸化細菌に含まれる金属酵素であり、地球環境中ではメタンから二酸化炭素へ至る一連の変換サイクルの第1段階で働いている。メタンは二酸化炭素の20倍の温室効果を持つといわれる気体であり、この酵素のおかげで地球温暖化が防止されているといっても過言ではない。現在までに、*Methylococcus capsulatus* (Bath) および *Methylosinus trichosporium* OB3b由来のMMOが単離され、さまざまな測定手段によりその性質が調べられている。MMOには、細胞質に存在し可溶性であるsMMOと細胞内膜に含まれる膜結合型のpMMOがこれまでに知られている。sMMOの酵素機能には鉄2核構造を有する活性中心が深く関与していることが、X線結晶構造解析、磁気測定、メスバウアー、EXAFS等の研究から明らかにされている。いっぽう、pMMOの活性中心には銅単核、銅2核あるいは銅3核の構造の存在が推定されているが、その構造や反応機構に関する研究はあまり進んでいない。

ふたつの異なった形態をもつMMOのなかで、鉄2核構造を活性中心に有するsMMOはこれまで比較的良好に研究されている。触媒サイクルの初期に形成されるPとよばれる中間体は、2価の酸化状態を持つ鉄2核活性中心と酸素分子が反応して生成したパーオキシ種で、ラマン分光により酸素分子は鉄2核構造に対して対称的に結合していることが分かっている。さまざまな中間体のうち、メタンと直接反応してメタノールに変換するのはQとよばれる中間体で、パーオキシ中間体Pから生じるといわれている。この重要な中間体に対してさまざまな鉄2核構造が提案されているが、いずれの構造も鉄4価オキシ種 (Fe(IV)=O) を含んでいる点が興味深い。Que とその共同研究者らは、EXAFS測定から中間体Qはカルボキシレートを架橋配位子として有する  $Fe_2(\mu-O)_2$  型のダイヤモンド構造をとっていると推定している。中間体Qに対してはX線結晶構造解析は成功しておらず、この構造を疑いのないものとして断定することはできないが、その提案には興味深い点がいくつか含まれている。そのうちのひとつは、この2核構造の鉄イオンが6配位に飽和していないという提案である。彼らのEXAFS測定を信じるならば、ひとつの鉄には平均して4.5個の酸素あるいは窒素が配位している。すなわち、この2核構造は4配位鉄と5配位鉄を含む勘定になる。また中間体Qのふたつの鉄イオンの間には反強磁性的相互作用が働いていることが明らかにされている。われわれは、中間体Qにこのダイヤモンド構造を仮定し、これによってメタンが如何に活性化されるかを考察した。密度汎関数法によるメタン-メタノール変換の反応機構を調べるために、5配位と4配位のふたつの鉄4価オキシ種を含むダイヤモンド構造にカルボキシレートを架橋させたモデルを考えた。計算は分子構造やポテンシャル障壁を妥当に見積もると定評のある Becke と Lee、Yang、Parr のハイブリッド型密度汎関数法 (B3LYP法) を、基底関数としては内殻電子を有効殻ポテンシャルで置き換えた LanL2DZ を用いて行った。またふたつの鉄イオン間には反強磁性

的相互作用が観測されていることから、計算には閉殻スピン1重項を仮定した。

まず一連の反応の初期段階で、メタンは4配位の鉄イオンに結合し、5配位炭素を含む興味深い反応物錯体を形成する。この段階で、メタンのC-H結合は上述の軌道相互作用によってかなりの程度活性化されているはずである。この後、メタンのひとつの水素原子が協奏的にオキソ種に引き抜かれヒドロキシ中間体が生成する。この反応機構で最も興味深い点は、メタンの水素原子が直接オキソ種に引き抜かれるのではなく、メタンが鉄イオンに配位した後に一種の分子内転位のような形で水素原子が引き抜かれることにある。この反応機構によれば、メタン錯体形成の結果としてメタンのC-H結合が十分に弱められた後に水素原子の引き抜きが起こる。さらに生成したヒドロキシ中間体はメチル基の転位を経て、メタノールを配位子としてもつ生成物錯体へと変化し、これからメタノールが遊離する。われわれは、この新しい反応機構を「2段階協奏機構」とよんでいる。この2段階協奏機構は、 $MnO^+$ 、 $FeO^+$ 、 $CoO^+$ などの金属酸化物イオンとメタンの反応からメタノールが生じる気相反応をうまく説明できる。この反応機構をシトクロームP450あるいはゼオライトにおける酸化反応にも応用する試みを行った。従来、生化学の分野では鉄オキソ種によるアルカンの水酸化は、「酸素リバウンド機構」と呼ばれる一種のラジカル機構で説明されてきた。しかしながら、最近この酸素リバウンド機構を見直すべきであるとの提案が、Newcombらによってなされている。2段階協奏機構は、酸素リバウンド機構に代わりうる有力な反応機構のひとつであると考えられる。従来、その反応の複雑性や計算機の性能不足から酵素反応の解析に量子化学的手法を用いることはあまり行われていなかったが、今後、量子化学的手法を用いた反応解析が生化学の分野でも重要になるであろうことは容易に予想されるところである。

## (2) メタンからメタノールへの化学反応経路に関する研究

メタンは気相中で $FeO^+$ と反応し、 $FeOH^+ + CH_3$  (57%)、 $Fe^+ + CH_3OH$  (41%)、 $FeCH_2^+ + H_2O$  (2%)なる組成で分解する。これらの反応の中で、特にメタンからメタノールへ至る反応は、極めて興味深い化学プロセスであり、またその転化率も高く、注目に値する。この反応は、一般の炭化水素-アルコール変換のモデル反応ともなりうることから、その反応機構の解明は極めて重要な課題であると考えられる。

我々は、 $FeO^+$ によるメタンからメタノールへ至る一連の反応経路の解析を行った。密度汎関数法を用いた理論的解析から、 $FeO^+$ による気相中のメタン-メタノール転位の一連の反応は、水素とメチル基の協奏的転位によって進行することが結論される。メタンからメタノールへと至る反応経路には6重項と4重項の両方のポテンシャルエネルギー面が関与しており、特にC-H結合の解離に伴う遷移状態において重要な役割を果たすことを示した。即ち、反応の初期段階では系は6重項状態にあるが、遷移状態近傍にポテンシャル面の交差があり、その近傍で系は4重項に反転する。遷移状態においては、4重項状態は低いエネルギーを持つため、このスピン反転により反応はエネルギー的に得をする。このように化学反応に伴うスピン反転は有機金属の関わる反応に特有のものと考えられ、触媒反応や酵素反応にはかなり一般的に起こることが推察される。

## (3) メタンの反転に関する研究

メタンの反転は通常C-H結合の解離エネルギーである105 kcal/molよりも高い活性化エネルギーを必要とするため、常識的には考えられない。ところが、メタンが配位不飽和な有機金属活性点に配位した場合、反転の活性化エネルギーは20 kcal/mol程度まで低下することを示した。触媒反応や酵素反応にはしばしば立体化学の反転が伴うが、このような場合、通常ラジカル中間体が関与するとされる。この研究では、アルカンなどの基質分子が金属活性中心に配位した場合に、その反転の活性化エネルギーが大幅に低下することを予言しています。これが事実であれば、触媒反応や酵素反応にお

いて提案されているラジカル機構への反証になるものと考えられる。

#### (4) 共役分子系における振電相互作用に関する研究

芳香族大環状ポリエンであるアニュレンやコロネンはベンゼンのような高い対称性を有する。本研究ではこれらのモノアニオンとトリアニオンにおける振電相互作用とヤーン・テラー効果に関する理論的研究を行った。ヤーン・テラー変形を引き起こすのに重要な振動モードの特徴がこれらの分子のサイズとどのように関わっているかに特に注目して解析した。またこのヤーン・テラー効果が[18]アニュレンモノアニオンに超伝導性を引き起こす可能性についても検討した。さらに、新規フラレンであるC36についても振電相互作用とヤーン・テラー変形についての考察を行い、分子性超伝導の可能性について考察した。

#### 発表論文

##### (1) "Reaction Pathway for the Direct Benzene Hydroxylation by Iron-Oxo Species"

K. Yoshizawa, Y. Shiota, and T. Yamabe, *Journal of the American Chemical Society*, **121**, 147-153 (1999).

##### (2) "Inversion of Methane on Transition Metal Complexes: A Possible Mechanism for Inversion of Stereochemistry"

K. Yoshizawa, A. Suzuki, and T. Yamabe, *Journal of the American Chemical Society*, **121**, 5266-5273 (1999).

##### (3) "Jahn-Teller Effects in the Coronene Anions and Cations"

T. Kato, K. Yoshizawa, and T. Yamabe, *Journal of Chemical Physics*, **110**, 249-255 (1999).

##### (4) "The B<sub>1u</sub> and B<sub>2u</sub> Vibrational Modes Causing a D<sub>6h</sub> to D<sub>3h</sub> Transition in Benzene and [18]- and [30]Annulenes"

K. Yoshizawa, M. Tachibana, and T. Yamabe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **72**, 697-700 (1999).

##### (5) "Orbital Interactions and Solvent Effects Determining the Stability of Condensed Cyclopentadienides in Solution"

K. Yoshizawa, K. Yahara, A. Taniguchi, T. Yamabe, T. Kinoshita, and K. Takeuchi, *Journal of Organic Chemistry*, **64**, 2821-2829 (1999).

##### (6) "A Second-Order Effect Causing the Layer Structure of Arsenic"

K. Yoshizawa, T. Yumura, and T. Yamabe, *Journal of Chemical Physics*, **110**, 11534-11541 (1999).

##### (7) "Intrinsic Reaction Coordinate Analysis of the Conversion of Methane to Methanol by an Iron-Oxo Species: A Study of Crossing Seams of Potential Energy Surfaces"

K. Yoshizawa, Y. Shiota, and T. Yamabe, *Journal of Chemical Physics*, **111**, 538-545 (1999).

##### (8) "Vibronic Coupling and Jahn-Teller Effects in Negatively Charged [30]Annulene"

T. Kato, K. Yoshizawa, and T. Yamabe, *Chemical Physics*, **247**, 375-386 (1999).

##### (9) "Lithium Ion Migration Pathways in LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Related Materials"

G. Nussli, T. Takeuchi, A. Weib, H. Kageyama, K. Yoshizawa, and T. Yamabe, *Journal of Applied Physics*, **86**, 5484-5491 (1999).

##### (10) "Direct Participation of Potassium Ion in the Catalysis of Coenzyme B<sub>12</sub>-Dependent Diol Dehydratase"

T. Toraya, K. Yoshizawa, M. Eda, and T. Yamabe, *Journal of Biochemistry*, **126**, 650-654 (1999).

##### (11) "Thermal Addition of Disilacyclobutenes and Acetylene: A Theoretical Study on the Diels-Alder Type Reactions"

- K. Yoshizawa, S.-Y. Kang, T. Yamabe, A. Naka, and M. Ishikawa, *Organometallics*, **18**, 4637-4645 (1999).
- (12) "Vibronic Interactions in the C36 Tri- and Tetraanions"  
K. Yoshizawa, M. Tachibana, and T. Yamabe, *Journal of Chemical Physics*, **111**, 10088-10092 (1999).
- (13) "Formation of an Iron–Oxo Species upon Decomposition of Dinitrogen Oxide on a Model of Fe-ZSM-5 Zeolite"  
K. Yoshizawa, T. Yumura, Y. Shiota, and T. Yamabe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **73**, 29-36 (2000).
- (14) "Vibronic Coupling and Jahn–Teller Effects in Negatively Charged Corannulene"  
T. Yamabe, K. Yahara, T. Kato, and K. Yoshizawa, *Journal of Physical Chemistry A*, **104**, 589-595 (2000).
- (15) "Two-Step Concerted Mechanism for the Hydrocarbon Hydroxylation by Cytochrome P450"  
K. Yoshizawa, T. Ohta, M. Eda, and T. Yamabe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **73**, 401-407 (2000).
- (16) "Direct Methane–Methanol and Benzene–Phenol Conversions on Fe-ZSM-5 Zeolite: Theoretical Predictions on the Reaction Pathways and Energetics"  
K. Yoshizawa, Y. Shiota, T. Yumura, and T. Yamabe, *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 734-740 (2000).
- (17) "Two-Step Concerted Mechanism for Methane Hydroxylation on the Diiron Active Site of Soluble Methane Monooxygenase"  
K. Yoshizawa, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **78**, 23-34 (2000).
- (18) "Femtosecond Dynamics of the Methane–Methanol and Benzene–Phenol Conversions by an Iron–Oxo Species"  
K. Yoshizawa, Y. Shiota, Y. Kagawa, and T. Yamabe, *Journal of Physical Chemistry A*, **104**, 2552-2561 (2000).
- (19) 「メタンモノオキシゲナーゼおよび金属酸化物イオンによるメタン–メタノール変換 –量子化学によるその反応機構の解明–」  
吉澤一成、化学工業、50 巻、552-561 (1999).
- (20) 「理論化学計算によるメタンモノオキシゲナーゼの反応機構へのアプローチ」  
吉澤一成、JCPE Journal、11 巻、3-14 (1999).



分	EP1	施
実	74,096	
許	94,000	

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

○中井浩巳、川原井康夫、河合正暁、馬場健（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計算により検討し、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た。以下にこの目的に従って行った研究のうち、(1)アンモニアクラスターイオンの構造と反応性、(2)励起分子のメチル基内部回転運動について報告する。

### 2. アンモニアクラスターイオンの構造と反応性

イオン核生成は通常の均一核生成と異なり、成長の初期過程に自由エネルギーの極小値が現れることが示唆されている。しかし、微視的な観点からこの現象を解明した研究はほとんどない。理研および豊田工大のグループは、サイズを選別したアンモニアクラスターイオンと重水素でラベルしたアンモニアモノマーの衝突において、Fusion(吸着)と Evaporation(分解)という二つの過程を観測した。両過程の断面積( $\sigma_F$ ,  $\sigma_E$ )は、衝突エネルギー( $E_T$ )の変化に対して全く異なる挙動を示すことが明らかとなり、衝突エネルギーは 0eV 近傍では Fusion が優先し Evaporation の割合が小さいこと、Fusion の断面積は幾何学的に予想されるものよりはるかに大きいことなど、興味深い現象が報告された。特に Fusion の断面積は、クラスターサイズ( $n$ )の増加に対して単調には増加せず、 $n=5$  で極小になるという結果も示された。

本研究では衝突断面積( $\sigma_C$ )を理論的に求め、これら二つの過程における違いの由来、クラスターサイズ( $n$ )や衝突エネルギー( $E_T$ )に対する依存性の由来などを理論的に検討した。衝突断面積の計算に必要な分子間ポテンシャルは *ab initio* MO 計算により各サイズ、各サイトごとに求めた。このポテンシャルを解析的に Fitting することにより、各  $E_T$  に対する遠心障壁の位置および衝突パラメータを決定した。衝突断面積 $\sigma_C$ は  $E_T$  の増加とともに指数関数的に減少し、実験における Fusion の挙動と一致した。さらに $\sigma_F$ と $\sigma_C$ の  $n$  依存性を調べたところ(図 1)、いずれも断面積が  $n=5$  で極小となった。クラスターサイズ  $n=5$  は、中心のアンモニウムイオンの周りをアンモニアモノマーがすべて取り囲んだ構造、つまり第 1 溶媒和圏が閉じた状態に相当する。そのため、 $n=5$  より大きなクラスターでは中心イオンの引力が遮蔽され、極端に結合エネルギーが減少する。この引力の減少と幾何学的なサイズの増加が、 $\sigma_C$  に極小点が現れる原因となっている。このマイクロクラスターにおける特異性は、均一核生成では存在せず、イオン核生成のダイナミクスを理解する上でも重要な知見となると考える。

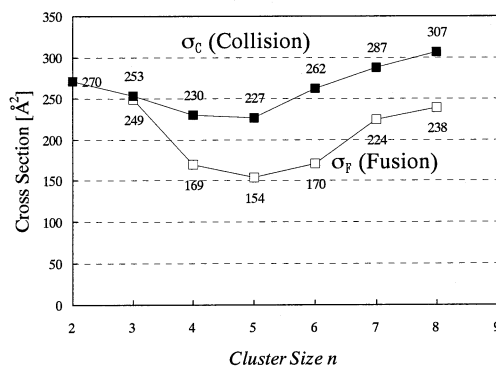


Fig. 1. Cluster size dependence of the collision cross section  $\sigma_C$  between  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$  ( $n = 2 \sim 8$ ) and  $\text{ND}_3$ , comparing with the experimental fusion cross sections  $\sigma_F$ .

### 3. 励起分子のメチル基内部回転運動

メチル基内部回転運動は多くの研究者によって実験、理論両面から研究されてきた。レーザー分光法の進

歩により、基底状態だけでなく励起状態、イオン化状態におけるメチル基の内部回転の測定も報告されている。伊藤教授らは、置換トルエンの回転障壁が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を報告したが、そのメカニズムは謎であった。一方、これまでの置換トルエンの回転障壁に関する理論研究は、中性およびカチオンの基底状態( $S_0, C_0$ )に限定されていた。

本研究では、 $S_0 \rightarrow S_1$  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。更に、そのメカニズムに基づいて、実験では観測されていない第二励起( $S_2$ )状態やアニオン化( $A_1, A_2$ )状態における回転障壁の理論的な予測を行った。 $S_0, S_1$  状態における置換トルエンの回転障壁を、表 1 に示す。HF/CIS 計算による回転障壁は実験値をほぼ再現した。まず、回転障壁変化を引き起こす要因として、立体効果及び静電分布の変化について検討し、それらが大きな効果を持っていないことを確認した。そこで我々は、 $S_0 \rightarrow S_1$  励起による回転障壁の変化に注目し、frozen-orbital 近似に基づいた解析を行った。これより HOMO-LUMO ギャップ、HOMO および LUMO の軌道エネルギー変化のグラフを作成し、回転角に対する励起エネルギーの変化が LUMO の軌道エネルギーの変化によるものであることがわかった。そして、我々は回転障壁の変化は LUMO にみられる新しいタイプの超共役によるものであることを発見した。従来の超共役は、メチル基とメチル基が付加した炭素間の相互作用であった。今回のそれはメチル基とそのオルト位の炭素間の相互作用で、我々はこの相互作用を $\pi^*-\sigma^*$ 超共役と名付けた。この $\pi^*-\sigma^*$ 超共役によって、励起による回転障壁の変化だけでなく安定配向の変化や置換基効果も説明される。更に(LUMO +1)においても $\pi^*-\sigma^*$ 超共役が起こり、その効果は LUMO の場合と逆であることもわかった。したがって、LUMO と(LUMO+1)のギャップの大小が  $S_0 \rightarrow S_1$  励起による回転障壁変化と相関があることが予想される。また、LUMO と(LUMO+1)のギャップは置換基の $\pi$ 電子供与性の度合いと相関があることから、ハメットの $\sigma$ と回転障壁変化の関係を調べた。その結果、図 2 のように直線関係が得られた。このメカニズムによると、 $S_1$  と  $S_2, A_1$  と  $A_2$  では逆の相関が予想され、実際各状態の回転障壁を計算したところ、この予想の正しいことが示された。

#### 4. 出版実績

- [1] H. Nakai, M. Kawai, Chem. Phys. Lett., **307**, 272-276 (1999).
- [2] H. Nakai, Y. Kawamura, Chem. Phys. Lett., **318**, 298-304 (2000).
- [3] H. Nakai, T. Goto, Y. Okada, T. Orii, K. Takeuchi, M. Ichihashi, T. Kondow, J. Chem. Phys., **112**, 7409-7415 (2000).
- [4] H. Nakai, M. Kawai, J. Chem. Phys., *in press* (2000).

Table1. Rotational barreirs of methyl group in *o*- and *m*-substituted toluenes in the  $S_0$  and  $S_1$  states. (in cm<sup>-1</sup>)

Substituent	Species	$S_0^a$		$S_1^a$		$S_0 \rightarrow S_1$	
		Calc. <sup>b</sup>	Exptl.	Calc. <sup>b</sup>	Exptl.	Calc.	Exptl.
<b>Ortho-system</b>							
NH <sub>2</sub>	<i>o</i> -toluidine	665 (-38)	703	72 (+32)	40	-593	-663
OH	<i>o</i> -cis-cresol	629 (+29)	600	126 (+36)	90	-503	-510
OH	<i>o</i> -trans-cresol	366 (+11)	355	-123 (-50)	-83	-489	-438
F	<i>o</i> -fluorotoluene	199 (-29)	228	-81 (-61)	-22	-280	-250
CN	<i>o</i> -tolunitrile	197		714		517	
<b>Meta-system</b>							
NH <sub>2</sub>	<i>m</i> -toluidine	9 (0)	9	359 (+42)	317	350	308
OH	<i>m</i> -trans-cresol	-12 (-23)	11	241 (+28)	213	253	202
OH	<i>m</i> -cis-cresol	37 (+11)	26	268 (+57)	211	231	185
F	<i>m</i> -fluotoluene	13 (-3)	16	176 (+32)	124	163	108
CN	<i>m</i> -tolunitrile	-17 (-31)	14	-465 (-426)	-39	-448	-53

<sup>a</sup> Computational values for the  $S_0$  and  $S_1$  states are computed by HF and CIS methods, respectively.

<sup>b</sup> Discrepancies from the experimental values are shown in parentheses.

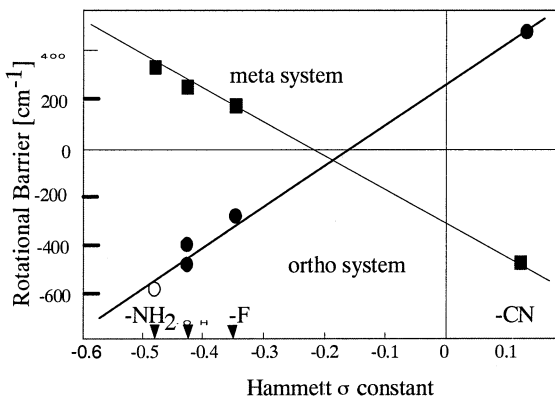


Fig. 2. Correlation between Hammett  $\sigma$  constant and the barrier variation by the  $S_0 \rightarrow S_1$  excitation in *o*- and *m*-substituted toluenes.

分	EP5 施
実	475,830
許	471,200

タンパク質構造の支配因子に関する理論研究

Theoretical Study on the Factors That Control the Structure of Proteins.

○岩岡道夫（東大院総合），岡田麻衣（東大院総合）

## 1. 研究目的・内容

タンパク質の立体構造を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ポテンシャル( $P_{total}$ )を、単一アミノ酸自身の性質( $P_{chain}$ )とアミノ酸間に働く弱い相互作用( $P_{inter}$ )に分割して考え（式1），それぞれの因子がタンパク質立体構造の形成にどのように重要であるかについて定量的に評価することを目的とした。

$$P_{total} = P_{chain} + P_{inter} \quad (\text{式1})$$

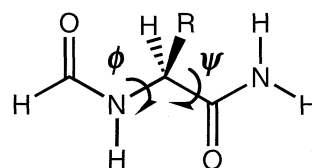
式1のような単純な定式化は、タンパク質の立体構造を考察する上で基本的なアイデアであるにも関わらず、これまで  $P_{chain}$  の具体的な中身（ポテンシャル面の形状）については、立体障害によるモデルや経験的なポテンシャルを用いた極めて定性的なものしか知られていなかった。一方  $P_{inter}$  としては、従来の水素結合、静電相互作用、ファンデルワールス力といった古典的な相互作用が多く研究者によって研究されてきたものの、フロンティア軌道理論に基づいた軌道相互作用についてはほとんど論じられることがなかった。このような HOMO-LUMO 型の相互作用は化学の分野では十分にその重要性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。このような状況下、本研究では以下の2つの研究テーマを設定した。

①分子軌道計算による Ramachandran プロットの評価 単一アミノ酸のポテンシャル曲面を非経験的分子軌道計算により求め、これを実際のタンパク質中のアミノ酸構造と比較する。

②タンパク質における S...X 相互作用の解析 タンパク質中でイオウ原子に近接する原子をデータベースから検索し、S...X (X=O, N, S)相互作用の存在を調査する。その相互作用機構を近接原子の空間分布や分子軌道計算などにより明らかにする。

## 2. 研究方法・計算方法

モデル分子(1-3, 図1)に対して、非経験的分子軌道計算により Ramachandran 型のエネルギー曲面を求めた。計算には SP2 または HPC 上の Gaussian98 プログラムを使用し、計算レベルとしては HF/6-311++G(2d,2p)//HF/3-21G 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。また、Tomasi らの PCM 法を用いて水溶液中のポテンシャル曲面も求めた。



1, R=H; 2, R=Me; 3, R=tBu

図1. アミノ酸モデル

タンパク質構造としては 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。このプログラムでは、イオウ原子に対してどの方向に近接原子が存在するかを解析できるように、工夫を凝らした。

### 3. 研究成果

アラニンモデル(2)について、非経験的分子軌道計算により得られた Ramachandran 型エネルギー曲面と、実際のタンパク質中のアラニンの Ramachandran プロットを図2に示す。これより、次のことが明らかになった。(1)水中の  $P_{\text{chain}}$  は真空中のものとは大きく異なる(溶媒効果が大)、(2)水中の  $P_{\text{chain}}$  はタンパク質中の統計的な構造( $P_{\text{total}}$ )と定量的に一致する(ポテンシャルが統計的に自己相似)、(3)タンパク質中におけるアミノ酸間の相互作用( $P_{\text{inter}}$ )は統計的に平均化されている(ランダムなフォールディング過程の重要性)。他のアミノ酸モデル分子についても同様な結果が得られた。これまでヘリックスやシート構造といった特徴的な2次構造の形成にはアミノ酸間の水素結合が重要であると考えられてきたが、今回得られた結果はアミノ酸自身の性質も生来そのような2次構造をとり易いことを示唆するものである。

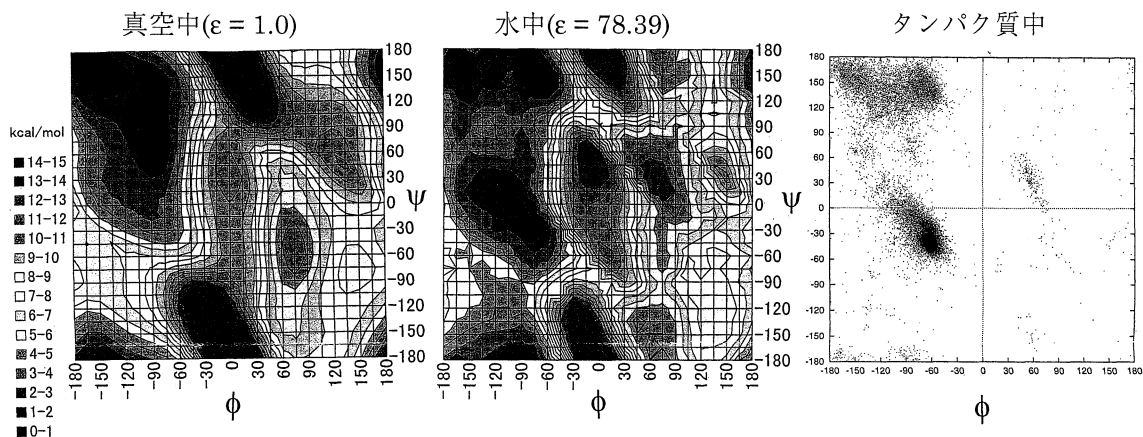


図2. アラニンモデル(2)の Ramachandran 型ポテンシャル

タンパク質における  $S \cdots X$  相互作用の解析では、イオウ原子に対する近接距離が短いほど全近接原子中の酸素原子、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。このことより、タンパク質立体構造の新規支配因子としての  $S \cdots X$  ( $X=O, N, S$ ) 相互作用の存在が明らかになった。 $S \cdots O$  相互作用における酸素原子の空間分布を解析したところ、酸素原子はイオウ原子上の LUMO の方向から接近する傾向があることがわかった。このことは、 $S \cdots O$  相互作用の支配機構が軌道相互作用であることを強く示唆している。今後、このようなアミノ酸間の弱い相互作用を丹念に定量化していくことにより  $P_{\text{inter}}$  の全容を明らかにし、タンパク質の立体構造予測のための新しい立場とアルゴリズムの開発を計画している。

### 4. 発表・出版実績または予定

[1] 岩岡, 岡田, 友田, 蛋白合同年会, 99年6月横浜, [2] 岩岡, 岡田, 友田, 第26回生体分子科学討論会, 99年7月横浜, [3] 岩岡, 岡田, 友田, 日本生物物理学会第37回年会, 99年10月和光, [4] Self-Similarity between Statistical Ramachandran Plots of Protein Structures and  $\phi$ - $\psi$  Potentials of the Isolated Amino Acids, M. Iwaoka, M. Okada, S. Tomoda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 投稿中, [5] Nonbonded  $S \cdots O$  Interactions in Proteins, M. Iwaoka, M. Okada, S. Tomoda, *J. Mol. Biol.*, 投稿中.

分	EP7 施
実	20.147
許	19.600

## 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

Theoretical Study of Biomolecules by Polarizable Model  
Potential Function

○中川節子(金城学院大学)

### 1. 研究目的・内容

液体や生体高分子の分子動力学シミュレーションでは、二体ポテンシャルが用いられることが多く、均質な液体の性質をよく再現することが知られている。しかし、生体高分子のようにイオンを含む不均一な相互作用系では、二体近似は不十分であると考えられ、多体相互作用を取り込む必要がある。多体効果の中で最も大きい影響をおよぼすのが誘起分極であり、この効果を取り込む方法論の開発が必要となってくる。本研究では、二体ポテンシャルに誘起分極項を加えた分極モデルポテンシャル (PMP) を用い、分子一般に応用可能なパラメータ最適化法の開発を行った。方法論の概略およびメタノールでの開発例について報告する。

### 2. 研究方法・計算方法

静電項と Lennard-Jones ポテンシャルから成る二体ポテンシャルに、多中心誘起分極率項を加えた PMP を採用した。分極項は次のような関数形をとり、誘起双極子  $\Delta \mu$  は、多中心分極率パラメータを含んでいる。

$$E_{pol} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta \mu_i \mathbf{F}_i^0$$

分子軌道法計算から求めた分子表面の静電ポテンシャルを再現するように、静電ポテンシャル(ESP)最適化法によって、静電項の点電荷パラメータを決定することが可能である。この方法を拡張して、多中心分極率パラメータを決定する分極一電子ポテンシャル(POP)最適化法を提案した。(Nakagawa & Kosugi, CPL, 210 (1993) 180; Nakagawa, CPL, 246 (1995) 256; Nakagawa, CPL, 278 (1997) 272) 分子表面の分極一電子ポテンシャルを最適化するように、分子の多中心分極率を決定する方法である。分子表面で点電荷フィールドをかけた場合とかけない場合の静電ポテンシャルの差から、分極一電子ポテンシャルを算出している。プログラム POPFIT の開発により、ルーチンワークで分子の多中心パラメータを決定することが可能となった。残る LJ パラメータは、二分子間の相互作用エネルギーを再現するように調節した。更に、PMP を用いた分子動力学シミュレーションを行い、蒸発熱等の実験値を再現するよう LJ パラメータに対し微調節を加えた。

### 3. 研究成果

メタノール分子は、HF/6-311++G(2d,2p)で構造最適化を行った。ESP および POP 最適化計算は、MP2/6-311++G(2d,2p)レベルで行った。このレベルの計算では、双極子モーメントおよび分子分極率の実験値が良く再現される。最終的に決定したメタノールのパラメータを表 1 にまとめた。双極子モーメントは、気相の実験値を良く再現している。

PMP を用いた液体メタノールの分子動力学計算は、周期境界条件下、NVT 一定で行った。(Torii & Tasumi, J.Phys. Chem. B 102(1998)315) 温度 298K で、20ps の平衡化の後、60ps のシミュレーションを実行した。セル当たり 216 分子が入っており、セルのサイズは液体の密

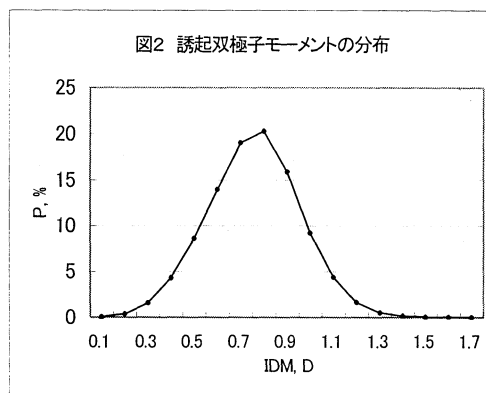
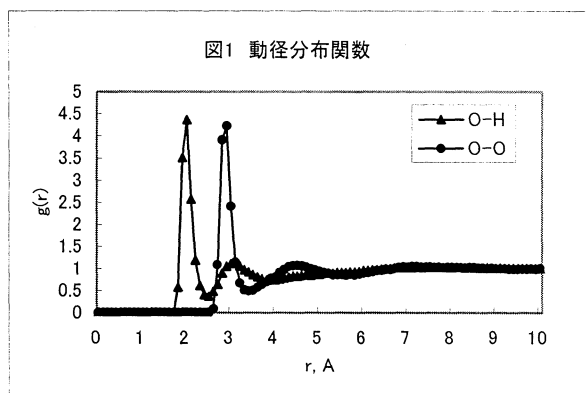
表1 メタノールの分極モデルポテンシャルパラメータと構造

	点電荷(e)	多中心分極率(a.u)	$2R^*$ (Å)	$\epsilon_i$ (kcal/mol)	最適化構造 (Å, degrees)	
H(O)	0.837	1.52	2.00	0.05	O-H	0.938
O	-0.202	5.02	3.12	0.15	O-C	1.401
C	-0.541	4.89	4.12	0.08	C-H <sup>1</sup>	1.079
H(C)	0.080	2.49	2.60	0.02	C-H <sup>2</sup>	1.085
M(O-H)	-0.995				C-O-H	110.11
M(O-C)	0.475				O-C-H <sup>1</sup>	107.24
双極子モーメント(D)					O-C-H <sup>2</sup>	111.80
PMP	1.75	実験値	1.69,1.77		H <sup>1</sup> -C-H <sup>2</sup>	108.46

度を再現する 24.45Å とした。メタノールの蒸発熱の実験値は、8.94kcal/mol であるが、MD シミュレーションの結果は、9.4kcal/mol で良い一致を示している。

図1には、O-O と O-H に関する動径分布関数を示した。O-O の第1ピークは 2.9Å で、第2ピークは、4.5 Å に存在している。O-H の第1ピークは 2.0 Å にある。液体中の双極子モーメントの平均は 2.40D で、実験値~2.9D に近い値を示している。液体ではメタノール相互の影響により、双極子モーメントが増加するが、PMP パラメータはこれをうまく再現していると言える。図2には、計算で得られた誘起双極子モーメントの分布を示した。誘起双極子モーメントの平均は 0.70D で、0.0D から 1.55D まで広い分布を示している。周囲の分子の作る静電場によって誘起双極子が大きく変化することがわかる。

二体ポテンシャルでは、小クラスターからバルク状態までを統一的なパラメータで表すことができなかったが、PMP は分極項を加えることによって、これを可能にしたと言える。パラメータ導出法は、分子一般に適用可能であり、生体高分子のパラメータを揃えることも不可能ではない。PMP は今後、生体高分子を含め局所的にイオンを含む不均一なシステムの熱力学的解析や動的構造の解析に、利用されるものと期待される。



#### 4. 発表・出版実績または予定

1. 中川 分子科学研究所研究会「多体相互作用系へのアプローチ」、1999年5月 岡崎。
2. 中川 理論化学討論会、1999年6月 京都。
3. 中川 理論化学討論会、2000年5月 東京。
4. 中川 J. Phys. Chem. A (2000) 印刷中。 <http://dx.doi.org/10.1021/jp993124a>

分	EQ9	施
実	760,174	
許	757,600	

フラーレン、フラーレンポリマーの構造と電子状態についての第一原理的研究

First principles calculation for the geometric and electronic structures of fullerenes and polymerized fullerenes

○ 岡田 晋 (筑波大), 中田恭子 (青学大), 若林克法 (筑波大), 伊神正貫 (筑波大), 高木祥光 (筑波大)

## 1 研究目的・内容

今日までに、多くのフラーレン結晶相, 化合物の合成がなされている。それらは、 $C_{60}$  を基本構成単位として形成される系のみならず、炭素数の大きなフラーレンを構成単位とした結晶相、化合物等も含まれている。さらに、これらの系が主としてフラーレン間の分子間力によって凝集しているのに対し、フラーレン間に新たな結合を持った、フラーレンポリマーと呼ばれる物質の合成もなされている。このフラーレンポリマーは、これまでの炭素結晶相が  $sp^2$  もしくは  $sp^3$  炭素原子だけから構成されているのに対し、 $sp^2$ 、 $sp^3$  結合の両者を含む新しい炭素結晶相 (無限の炭素ネットワーク) として注目を集めている。しかしながら、固体  $C_{60}$  化合物以外のフラーレン化合物系では、異性体数の増加や、良質の試料作成が実験的に困難な事から、それらの物性測定はまだあまりなされていない。従って、これらの化合物の物性解明、予測には電子状態計算等の理論的手法に頼る部分が多い。我々はこれまでに、2次元面内方向に  $C_{60}$  分子が結合した、2次元  $C_{60}$  ポリマー Rhombohedral 相、Tetragonal 相のエネルギー安定性と電子状態を第一原理計算である密度汎関数法を用いて計算してきた。その結果、これらの相がナローギャップの元素半導体になり、その電子状態は他の炭素結晶相と全く異なる新たな炭素結晶相である事を明らかにした。この結果は、フラーレンポリマーを用いる事によって、新たな機能、物性を持った炭素化合物合成の可能性を示唆している。

本研究の目的は、実験的に物性測定が困難なフラーレン、フラーレンポリマー化合物の物性を電子状態計算の手法を用いて明らかにする点にある。さらに、ポリマー相などの新しい炭素結晶相を用いた、未知の炭素化合物の設計を電子状態計算を用いて行い、今後、実験的に合成を目指すべき興味深い系の可能性の提案を行うことにある。

## 2 計算方法

主として、密度汎関数理論に基づく、第一原理電子状態を用いて計算を行った。その際、局所密度近似 (LDA)、局所スピン密度近似 (LSDA)、スピン分極一般化勾配近似 (Spin-GGA) を系の特性に合わせて適用した。また、原子核ポテンシャルの記述には、擬ポテンシャル法を用い、内核の電子の影響を間接的に取扱った。波動関数の基底展開には平面波を用い、エネルギー換算で、炭素系で 50Ry, Si+Ga 系で 12Ry までの平面波展開をおこなった。これらの近似の下で、系の全エネルギー計算を行い構造の安定性を解明し、その構造の下での電子構造の計算をおこなった。

さらに、第一原理計算の適用が困難な系に対しては、tight-binding モデル等のモデル計算を適用し、構造、並びに電子状態の解明を行う。

### 3 研究成果

2次元 C<sub>60</sub> ポリマー tetragonal 相を出発物質として、新たな炭素ネットワーク出現の可能性を第一原理電子状態計算の手法を用いて探索した。その結果、2次元 C<sub>60</sub> ポリマーに1軸性の圧力を20GPa加えると、同相はポリマー面間に新たな炭素結合を形成し3次的にC<sub>60</sub>分子が重合した3次元C<sub>60</sub>に転移する事が明らかになった。得られた相は、3次的にC<sub>60</sub>が重合していると思なす事ができる一方で、sp<sup>2</sup>、sp<sup>3</sup>炭素原子が混在する3次元炭素結晶としても見なす事ができる。したがって、この系はダイヤモンドに次ぐ新たな3次元炭素結晶である。一方、この系の電子状態は金属的な特徴を示しており、そのフェルミレベルでの状態密度はアルカリ金属ドーブ固体C<sub>60</sub>と同程度の値を示している。また、この金属的な電子状態の起源はC<sub>60</sub>ユニットの歪みによる3配位炭素サイトのダングリングボンドによる事が明らかになった。力学的特性としては、体積弾性率が47GPaとダイヤモンドに比較してかなり低い事から、近年実験的に報告されているフラーレンを基にした、super/ultra hard物質の候補とはなり得ない事を示した。

さらに、この結果を基にモデル計算を用いて、大きいフラーレン、C<sub>74</sub>、C<sub>78</sub>、から形成されるフラーレンポリマーの可能性と電子状態を調べた。その結果これらのポリマーはエネルギー的に非常に安定であり、電子状態的にもモノマーの時より安定である事がわかった。この結果はこれらのフラーレンが単離され難いと言う実験事実の説明となると考えられる。

また、次世代デバイスとして、原子サイズの強磁性の可能性としてSi(100)表面上に構築されたGa細線の電子状態とそのスピン状態を解明しその基底状態が、強磁性的である事を明らかにした。またその発生メカニズムが、原子の局在軌道による通常の磁性とは異なり、Ga原子細線に広がった波動関数の重なりによって生じている事を明らかにした。

### 4 発表・出版実績

1. Susumu Okada, Susumu Saito, and Atsushi Oshiyama: Phys. Rev. Lett., **83**, 1986 (1999).
2. Susumu Okada and Susumu Saito: Chem. Phys. Lett, **321**, 156 (2000).
3. Susumu Okada, Atsushi Oshiyama: Japanese J. Appl. Phys., in press.
4. Kyoko Nakada, Susumu Okada, and Masatsura Igami: Mol. Cryst. and Liq. Cryst., in press.
5. Shugo Suzuki, Susumu Okada, and Kenji Nakao: J. Phys. Soc. Japan, in press.
6. K. Wakabayashi and M. Sigrist: Phys. Rev. Lett., **84** 3390, (2000).
7. K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki and M. Sigrist: Physica B, in press.
8. K. Wakabayashi and M. Sigrist: Physica B, in press.
9. K. Wakabayashi: Mol. Cryst. Liq. Cryst., in press.
10. Y. Takagi, K. Kusakabe and K. Nakada: Trans. of Mat. Res. Soc. of Japan, in press.
11. Y. Takagi, K. Kusakabe and K. Nakada: Mol. Cryst. Liq. Cryst. in press.
12. M. Igami, T. Nakanishi and T. Ando: J. Phys. Soc. Jpn., **68** 3146, (1999)
13. M. Igami, T. Nakanishi and T. Ando: Mol. Cryst. Liq. Cryst. in press.
14. M. Igami, T. Nakanishi and T. Ando: Physica B, in press.



分	ERφ施
実	11,529
許	13,600

# glucose-binding lectin の糖鎖結合性に関する研究

## The study of selectivity of glucose-binding lectin

○日向寺 祥子（東海大電算セ）

### 1. 研究目的・内容

ウィルス性疾患の発現に糖鎖が関与することが発見され、糖鎖に結合するタンパク質（レクチン）の免疫作用が注目を集めている。レクチンの糖鎖結合性を解明し、アミノ酸置換などによって糖鎖選択性を持たせる技術の開発は医学の分野からの大きな期待がよせられている。本研究では、糖-レクチン間の結合性の仕組みを解明し、糖鎖選択性を持つレクチンの設計を行うことを目的とする。

mannose-binding protein (MBP) と glucose-binding lectin (GBL) は同じファミリーに属するレクチンで、似た構造を持つと考えられる。また、結合性や結合に介在する物質にも多くの共通点が見られる。ところが、MBP は mannose をはじめ多くの糖を結合するが、GBL は glucose のみを選択的に結合する。糖鎖選択性解明の重大な手がかりになる、この2つのレクチンの比較を行うこととした。

1999年度は mannose やその他の糖と結合する mannose-binding protein (MBP) について、各種糖との親和性の比較、結合の仕組みの解明を行った。

### 2. 計算方法

ProteinDataBank の 2MSB を元に mannose-MBP 結合体モデルを作成した。まずは、MBP からは結合に関与しているアミノ酸、結合しているオリゴ糖からは末端の mannose、そして結合に介在している  $Ca^{2+}$  イオンを取りだした。ProteinDataBank のデータには水素原子のデータがないため、水素原子を付加し、計算のモデルとした。他の糖との結合性を比較するため、mannose を glucose、N-acetylglucosamine、fucose、galactose、N-acetylgalactosamine に置き換え、同じく計算のモデルとした。

結合状態の詳細を解明するために、計算手法には非経験的分子軌道法を用いた。非経験的分子軌道パッケージ AMOSS を使用して RHF 計算を行い、基底関数には MIDI-4+分極関数を用いた。

計算によって求めたものは、6種類の単糖-レクチン間の相関エネルギー、4種類の単糖およびレクチンの静電ポテンシャルと分子軌道である。

### 3. 研究成果

6種類の糖と MBP の間の結合エネルギーを求めた結果、N-acetylglucosamine、glucose、mannose は強い親和性を示したが、galactose、fucose、N-acetylgalactosamine はほとんど親和性を示さなかった。この計算結果は結合実験の結果と全く一致する結果である。

次に、静電ポテンシャルの分布について述べる。N-acetylglucosamine、mannose は MBP と引き合う分布を持つが、galactose、fucose、N-acetylgalactosamine は MBP と反発しあう分布が得られた。4種類の糖と MBP の間の結合・非結合を分類する明らかな分布を得ることができた。

さらに、MBP では LUMO の1つ上に大きく局在化した空軌道が見つかり、糖のローンペアが近づいてきた場合に配位結合することができる状態であることがわかった。

これらの結果は、非経験的分子軌道計算により各種糖と MBP の結合性の仕組みが一部理解され、生物学的な現象をコンピュータ上に再現することができる一例を示している。

### 4. 発表

日向寺、井上、水落、高田、細矢 理論化学討論会、2000年5月 八王子

分	ER2 施
実	64,468
許	74,000

## 固液界面におけるウランの存在化学状態の解明

### — 1. ウランの水和数の評価 —

#### Speciation of Uranium at the Solid-Liquid Interface

### — 1. Hydration Numbers of Uranium —

○津島 悟 (東大)

#### 1. 研究目的・内容

本研究の最終的な目標は、固液界面におけるウラニルイオン( $\text{UO}_2^{2+}$ )の存在状態を明らかにすることにある。それにあたってはウランの配位数をまず知っておく必要がある。ここでは、通常の溶液の状態でのウラニルイオンおよび他のアクチニルイオンの水和数の評価を行った。

#### 2. 研究方法・計算方法

計算には Gaussian94 (Gaussian Inc.) を用いた。本研究では、1 点エネルギー計算は制限 Hartree Fock 理論に基づいて自己無撞着場(SCF)的に求め、構造最適化は Fletcher Powell 法(原子に働く力を解析的でなく、差分法により求める。計算時間を要するが、原子に働く力を解析的に求められない基底関数に対して有効)により行った。Gaussian94 では、入力はすべてフリーフォーマットである。本研究では、必要な基底関数などを文献から引用し、入力として使用した。また、原子 U、Np に対しては有効内殻ポテンシャル(ECP)法を用いることで、相対論の考慮と計算時間の短縮を実現した。使用した ECP と基底関数のセットは、U は 14 価電子 ECP とそれに対応する (6s5p2d2f)/[3s3p2d2f] 基底関数、Np は 15 価電子 ECP とそれに対応する (6s5p2d2f)/[3s3p2d2f] 基底関数を使用した。O は (11s5p1d)/[4s3p1d] の基底関数を、H は (5s1p)/[3s1p] の基底関数を使用した。Gaussian94 では、U や Np の計算を行うための拡張 Hückel 法のパラメータが存在しないため、原子 U、Np を入力として用いることができない。ところが、計算で実際に問題となるのは内殻の電子数のみである。そこで、U の代わりに Mo を使い、その代わりに内殻電子数を 28 とし (14 価電子、42-14=28) 計算を行った。Np についても同様に Tc を用いて計算を行った。計算は NEC スーパーコンピューター SX-5 上で行った。

#### 3. 計算対象

計算対象としたのは、水和数  $n = 4 - 6$  ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) および水和数  $n = 3 - 6$  ( $\text{NpO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^+$ ) のアクチニルイオンに第 2 水和圏まで加えたものである。アクチニルイオン (O-An-O) は直線構造を有するものとし、また第 1 水和圏の酸素はアクチニルイオンの赤道面 (equatorial plane) 上にあるものの、水和水自身は赤道面と垂直な面上にあるものとした。第 2 水和圏の構造は、まず第 1 水和圏まで構造最適化されたものに第 2 水和圏の水分子を 2 個ずつ配位し、分子力場法 (MM2) による構造最適化を行い、そこで得られた結合長や結合角を用いて、全体の構造最適化計算を Hartree Fock 法により行った。全体の構造最適化計算の際のパラメータは、アクチノイドとジオキソ酸素の結合長 (An-Oax)、アクチノイドと第 1 水和圏の水分子の酸素との結合長 (An-Oeq)、そして第一水和圏の水分子の水素と第 2 水和圏の水分子の酸素の結合長 (O-H) の 3 つである。アクチニルイオンのジオキソ酸素に水素結合した水分子の影響を調べる際には、それぞれのジオキソに水分子 2 個ずつ配位させて、計算を行った。

本研究では、アクチニルイオンの構造に対称性を持たせ、Hartree Fock 計算による構造最適化の際のパ

ラメータも 3 変数にしておこなったが、これは、原子数  $N$  からなる分子には  $3N-3$  個の内部自由度があり、本研究で扱ったような  $N=39-57$  の分子に対して、完全な構造最適化を行うのは事実上不可能であるからであり、それ以外の理由はない。

#### 4. 結果と考察

表 1 に、構造最適化された  $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{NpO}_2^{2+}$  および  $\text{NpO}_2^+$  の An-Oax、An-Oeq および O-H の結合長、およびその生成エネルギーを示す。ただし、ここでは水和数  $n$  の数の異なる水和アクチニルイオンの生成エネルギーを比較するために、 $n$  の数が少ないものには同じ基底関数(6-311G\*\*)を利用して計算した水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の生成エネルギーを加えて、全体の原子数が同じになるようにした。

第 1 水和圈のみを考慮した既往の計算では、 $\text{AnO}_2^{2+}$  (An = U, Np, Pu) に対しては  $n=5$  を、 $\text{AnO}_2^+$  (An = Np) に対しては  $n=4$  を得ている。しかし、第 2 水和圈も考慮した本研究の計算結果からは、 $\text{AnO}_2^{2+}$  では U、Np いずれに対しても  $n=5$ 、と既往の研究と同じ結果を得た。ところが、 $\text{AnO}_2^+$  (An = Np) に対しては  $n=5$  と、既往の研究とは異なる結果を得た。この結果はまず、系に第 2 水和圈の水分子までを加えた計算を行うことで、第 1 水和圈のみを考慮した計算とは異なる水和数を得たという点で重要である。また、Garnov らは数多くの実験データを元に、 $\text{AnO}_2^{2+}$ 、 $\text{AnO}_2^+$ 、(An = U, Np, Pu, Am) に対して  $n=5$  が最も安定であると結論づけているが、本研究の結果はこれと一致した点でも重要であると考えられる。

次に、第 1 水和圈および第 2 水和圈が、アクチニルイオンの電子的構造にどの程度の影響を与えているかを調べるために、水和していないウラニルおよび  $n=5$  の水和ウラニルの Mulliken 電子密度解析をおこなった。その結果を表 2 に示す。水和していないウラニルと第 1 水和圈のみを考慮した水和ウラニルでは、電子構造が大きく異なっている。ウラニルイオンにおける U と Oax(ジオキソ酸素)の結合は、O の p 軌道と、6 価の状態では本来空軌道である U の d 軌道、f 軌道との相互作用に基づくものである。水和水がない状態で計算をおこなうと、U-Oax の結合長は実際よりも短く計算されるため、Oax は U より近い位置に位置することになる。その結果 U と Oax の相互作用が強くなるため、アクチニドと酸素の分極がかなり弱く計算される。このことから、第 1 水和圈の水はアクチニルイオンの電子構造を理解する上で、かなり重要であることがわかる。さらに、最近の我々のグループの研究で、第 1 水和圈の水と U との結合(U-Oeq 結合)には、U の p 軌道の寄与が見られることがわかり、このことから水和ウラニルにおいては 7p 電子が 6p のホールをうち消す役割を果たしていることが明らかとされている。このことも、第 1 水和圈の水がアクチニルイオンの電子構造上、重要な役割を担っていることを示している。しかしながら、第 1 水和圈に加えて第 2 水和圈をも計算に加えることでも、中心カチオンの電子構造には大きな変化は見られなかった。これは、第 2 水和圈以遠の水は、水同士が水素結合で繋がっているだけで、中央の U にまでその影響が及んでいないことを示唆している。

以上の結果は、第 2 水和圈以遠の水は、水和アクチニルイオンの電子構造には影響が小さいものの、水和数を評価する上では極めて重要であることを示している。また、このような水を Onsager モデルなどにより再現することは事実上できないことを、本研究の結果は示している。

次に、アクチニルイオンのジオキソ酸素に水素結合している水和水の影響を調べるために、 $n=5$  のウラニルについて、赤道面(equatorial plane)には第 2 水和圈まで水和水を配位し、2 つのジオキソ酸素にはそれぞれ 2 つずつ水分子を配位させて (この水を以後「頂上水」と称す)、構造最適化をおこなった。頂上水の位置は、分子力場法による構造最適化で求めた結合距離や結合角度の値を用い、Hartree Fock

法による構造最適化の際の変数は U-Oax、U-Oeq および O-H(ジオキソ酸素と頂上水の水素の結合距離)のみとした。

表 2 に、頂上水まで加えて構造最適化された水和ウラニルの、Mulliken の電子密度解析結果を示す。この結果からは、系に頂上水も加えることで、ジオキソ酸素は頂上水との結合にも電子を一部奪われ、その結果 U とジオキソ酸素の相互作用が弱まっているのがわかる。また、その結果計算された U の実効電荷が高くなり( $q=2.83$ )、結果として Choppin らによる実効電荷  $q$  の実測値( $q=3.3$ ) に近づいているのがわかる。このことは、頂上水は、幾何学的にもそして電子構造上も水和ウラニルの構造を理解する上で極めて重要であることを示唆している。

本研究の結果から、水和アクチニルイオンの電子構造や水和数を評価する際には、第 1 水和圈のみを系に含めるだけでは不十分であることが明らかにされた。しかしながら、どこまでを系に含めれば「十分」と言えるかは現時点では明確でない。また、現時点では、構造最適化に際して対称性を持たせるために、系の自由度を相当制限して計算を行っているが、このことの妥当性も議論する必要がある。特に、第 2 水和圈は実際にはもっと乱れた構造を取っていると考えられるため、その点も併せて議論する必要があると考えられ、今後さらなる研究が求められると思われる。

## 5. 発表・出版業績

津島、楊、鈴木 日本原子力学会、2000年3月松山

楊、津島、鈴木 第1回放射線廃棄物処分・再処理に関する日中ワークショップ、2000年4月北京

津島、内田、鈴木 原子力バックエンド研究、Vol.6(1),121 (1999).

津島、鈴木 J.Mol.Struct.(THEOCHEM) 印刷中

表 1 水和ウラニルイオン・ネプツニルイオンの構造及び生成エネルギー

Actinyl	Hydration Number	Bond Length (Å)			$E_{tot}^*$ (hartree)
		Ac-Oax	Ac-Oeq	O-H	
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	n = 4	1.70	2.43	1.76	- 1569.1186
	n = 5	1.70	2.50	1.82	- 1569.1733
	n = 6	1.70	2.64	1.91	- 1569.1623
NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	n = 3	1.73	2.49	1.89	- 1578.4894
	n = 4	1.74	2.53	1.93	- 1578.5433
	n = 5	1.75	2.60	1.98	- 1578.5692
	n = 6	1.75	2.73	2.23	- 1578.4209

NpO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	n = 3	1.66	2.37	1.75	- 1578.1716
	n = 4	1.66	2.43	1.80	- 1578.2365
	n = 5	1.67	2.50	1.87	- 1578.3276
	n = 6	1.67	2.62	2.10	- 1578.1561

表2 ウラニルイオンの Mulliken 電子密度解析結果の水和による変化

		s	p	d	f	q
none	U	1.99	5.75	1.24	2.65	2.36
	Oax	4.01	4.14	---	---	-0.18
primary	U	2.06	5.93	1.28	2.21	2.53
	Oax	4.00	4.50	---	---	-0.52
	Oeq	3.73	4.87	---	---	-0.61
primary +secondary	U	2.06	5.86	1.24	2.37	2.48
	Oax	4.00	4.48	---	---	-0.50
	Oeq	3.76	4.92	---	---	-0.69
primary +secondary +apical	U	2.04	5.87	1.03	2.21	2.83
	Oax	4.00	4.68	---	---	-0.70
	Oeq	3.75	4.92	---	---	-0.67

分 ER8 施  
実 113,966  
許 768,400

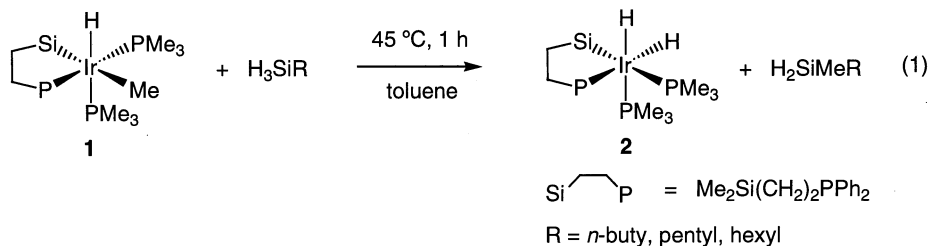
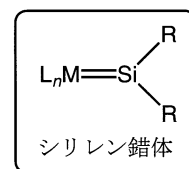
シリレン錯体を経由した有機ケイ素化合物の変換反応に関する理論的研究

Theoretical studies on the transformation of organic silicon compounds via silylene complexes

○荻野博（東北大院理）、飛田博実（東北大院理）、岡崎雅明（東北大院理）

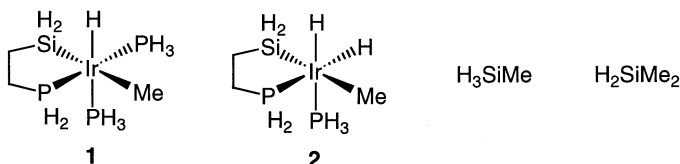
1. 研究目的・内容

ケイ素と金属の間に2重結合を有する“シリレン錯体”は、ヒドロシランの脱水素縮合反応、ケイ素上の置換基の再分配反応、あるいは不飽和有機ケイ素化合物へのシリレン移動反応などにおける中間体として考えられてきた。このため、シリレン錯体の合成単離に向けて、世界中で激しい競争となり、現在では、塩基で安定化されたシリレン錯体だけでなく、塩基で安定化を受けていない“真の”シリレン錯体の合成単離も報告されている。しかしながら、シリレン錯体が介在する触媒反応および化学量論反応において、古くから仮定されてきたシリレン錯体に特異的な反応性に関しては、未解明な部分が多い。一方、遷移金属錯体を用いたアルカンの官能基化は、有機合成および材料化学の分野における早急に解決すべき課題であり、近年、活発に研究されてきた。その第一段階である遷移金属錯体による炭素-水素結合開裂反応については盛んに検討され、ほとんどすべての遷移金属において活性化できることが明らかとなっている。しかしながら、その先の段階であり本来の目的であるアルカンの炭素-水素結合の官能基化については、ごく初歩的なものしか成功しておらず、手詰まりに近い状態が続いていた。我々はこれまでにシリレン錯体に特異的な高い反応性をアルカンの炭素-水素結合の官能基化に応用する試みとして、メタンの炭素-水素結合活性化のモデル錯体と考えられるヒドリド（メチル）錯体 **1** とトリヒドロシランとの反応を検討した（式1）。この反応では、ケイ素-炭素結合が生成して、ジヒドリド錯体 **2** とメチルシランが生成することがわかった。本年度は式1の反応の機構に関して、理論的検討を行った。



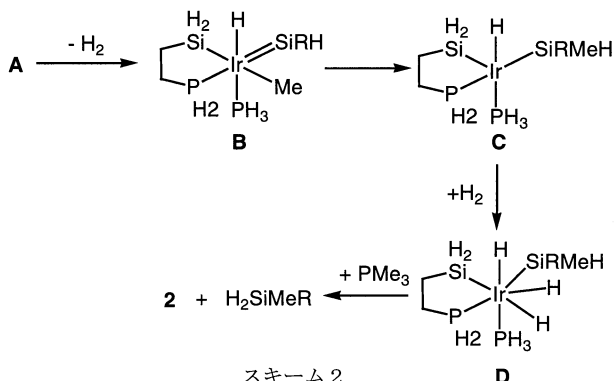
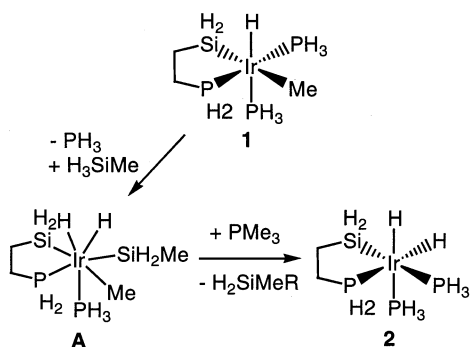
2. 研究方法・計算方法

式1の反応のモデル反応について、反応物、生成物、遷移状態の構造最適化を Gaussian94 および 98 を用いて、B3LYP 法により行った。式1の反応の反応物および生成物に関して、以下のようなモデル系を用いた。

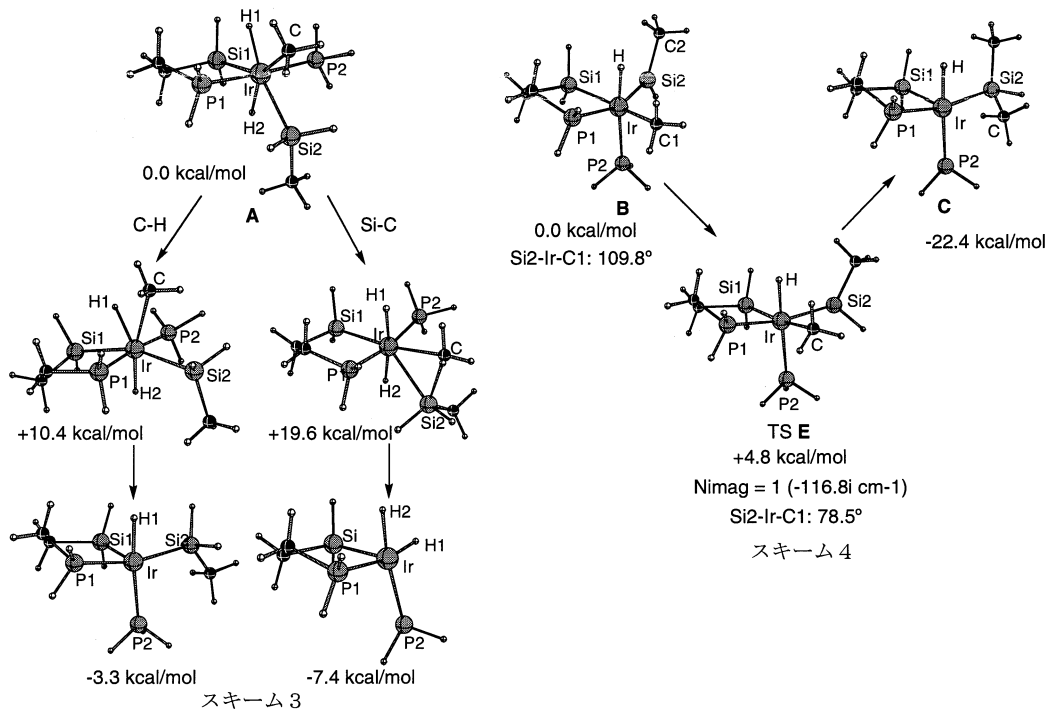


3. 研究成果

式1の反応の機構として、Si-H の酸化的付加および Si-C の還元的脱離による機構（スキーム1）とシリレン錯体の発生とメチル配位子のシリレン配位子への1,2 転位を含む機構（スキーム2）を取り上げた。スキーム1の機構では、5 価のイリジウム錯体 **A** から選択的に Si-C の還元的脱離が起こる必要がある。密度汎関数法により、中間体 **A** から C-H および Si-C の還元的脱離反応の遷移状態および生成物の最適化構造をスキーム3に示す通り計算した。中間体 **A** からの還元的脱離は C-H および Si-C 共に発熱的に進行することがわかる。



遷移状態を見てみると、Si-Cの活性化エネルギーは、C-Hのそれと比較して約10kcal/mol高いことが分かった。このことから、式1の反応は Si-H の酸化的付加および還元脱離（スキーム1）の機構では説明できないことが明らかとなった。シリレン錯体を経由する機構（スキーム2）の中間体 **B** および **C** の最適化構造およびその遷移状態 **E** をスキーム4に示す。この転位反応では、ケイ素-炭素結合の生成を伴うことから、大きく発熱的に進行する。また、遷移状態 **E** では、シリレンケイ素とメチル配位子の炭素は中間体 **B** からほとんど他の部位の構造を変化させることなく近づいており、活性化エネルギーは4.1 kcal/mol と非常に小さくなっている。これらのことは、いったんメチル（シリレン）錯体が生成すれば、すぐさまメチル配位子が1,2 転位して、ケイ素-炭素結合が生成することを示している。今後は、異性体の関係を含めて各ステップをより詳細に検討していく予定である。また、後周期遷移金属錯体ではほとんど例がないものの、 $\sigma$ -bond metathesis による機構も考えられることから、その可能性も検討していきたい。



#### 4. 発表・出版実績または予定

M. Iwata, M. Okazaki, and H. Ogino, The 49<sup>th</sup> Symposium on Coordination Chemistry of Japan, p. 510, 1999.



分	AA6 所内
実	517,767
許	648,000

## 高振動励起状態の理論的研究

### Theoretical studies of highly excited vibrational states

○ 青柳睦、南部伸孝、高見利也、南野智、伊藤正勝、木下朋子、S. K. Gray、鄭圭城

#### 1. 研究目的と内容

ある化学反応は一つ一つの素反応過程の組合せで記述することができます。そこで、それぞれの素反応過程の理解こそが化学の礎と考え、素反応過程の理論的解明を目標に研究を行って来ました。

#### 2. 研究成果

##### 2.1 HCP 分子の電子励起状態における前期解離過程の理論的研究 (南部、Gray、木下、青柳)

**【序】** HCP 分子の紫外領域における吸収スペクトルの実験は古く、1969 年の Johns らの論文 [Can. J. Phys., **47** 893 (1969)] までさかのぼる。この論文によると、明確な振動回転構造が観測されており、幾つかの振電バンドの帰属がなされた。その後、Karna らの理論計算[Can. J. Phys., **68** 499 (1990)] によりその帰属の一部が訂正され、Mason と Lehmann がその訂正を実験 [J. Chem. Phys., **98** 5184 (1993)] により確認している。しかしながらこの系では、5 eV 以下のエネルギー領域に 7 つの電子励起状態が存在するとされているため、電子状態の帰属が困難となり、結果に不明な点が多く残されてきている。一方、電子基底状態に関する振動回転準位の研究は、実験及び理論の双方からかなり行われ、明確な結果を得ている。[例えば、Beck et al., J. Chem. Phys., **107** 9818 (1997) や Ishikawa et al., J. Chem. Phys., **109** 492 (1998)] また、最近では東北大学の石川らが  $1^1\Sigma^+(1^1A'')$  あるいは  $1^1\Delta(2^1A', 2^1A'')$  状態へ光励起し、生成する CP ラジカルの状態分布を観測している。

本研究では、一重項及び三重項状態を含む電子励起状態の振動回転準位の理論的帰属と予測を行うとともに、この  $1^1\Delta(2^1A', 2^1A'')$  と  $1^1\Sigma^+(1^1A'')$  状態への光遷移による前期解離過程  $\text{HCP} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{CP}$  の機構を理論的に解明することを目的とする。

**【計算方法】** 基底関数には Schafer らの開発した DZP と、Woon と Dunning により開発された cc-pVDZ 及び aug-cc-pVDZ を用いた。最初に、19 個の励起状態を考慮した多配置 (SA-MC)SCF 計算を行い、求める電子励起状態を良く記述する分子軌道(MO)を求めた。得られた MO を基に多配置参照配置間相互作用計算(MRCI)を行い、基底状態  $1^1\Sigma^+$  及び励起状態  $1^1\Delta$ 、 $1^1\Sigma^+$ 、 $1^3\Sigma^+$ 、 $1^3\Delta$ 、 $1^3\Sigma^+$  のポテンシャルエネルギーを求めた。一重項状態については、このような計算をさまざまな分子構造について行い、そのポテンシャルエネルギーのデータを基にスプライン関数を用いたデータの補間を行うプログラムを開発し、ポテンシャル面を決定した。さらに、そのポテンシャル面を用い、核の運動に関するハミルトニアン行列をグリッド表現法により記述し、ランチョス反復法による対角化ルーチン ARPACK (<http://www.caam.rice.edu/software/ARPACK>) を用い、振動回転準位の計算を行った。

**【結果及び考察】** 表は、基底関数に aug-cc-pVDZ を用い、それぞれの電子状態で構造最適化

を行い、平衡核配置と項間エネルギー得た結果を示す。表からわかるように、分子が曲がることによって  $1^1\Sigma$  状態から生じる  $1^1A''$  状態には、結合角( $\angle HCP$ )が  $126.1^\circ$  である真のミニマムと、HCP が異性化した HPC 構造をもつローカルミニマム(LM)が存在する。また、このローカルミニマムは L 字形構造を示している。一方、同様に  $1^1\Delta$  状態から Renner-Teller 分裂により生じる  $2^1A'$  状態には L 字形構造をもつ真のミニマムと、三角形構造と異性化した HPC 構造の二つのローカルミニマム(LM "A"と LM "B")が存在する。また、Renner-Teller 分裂により生じたもう一つの状態である  $2^1A''$  状態は直線形構造で真のミニマムをもつことから、 $1^1\Delta$  状態と考えられる。さらに、得られたポテンシャル面を基に分子の振動回転準位の計算を行った結果は、特に  $1^1A''$  状態について、最大で  $150\text{cm}^{-1}$  程度の誤差を生じてはいるが、Johns らの振動回転準位に関するデータ、Mason の博士論文 [Mason, Ph.D. thesis, Princeton Univ., 1995] や最近報告された石川らの実験結果 [Ishikawa et al., J. Mol. Spectrosc., **194**, 52 (1999)] を再現することができた。さらに、実験では確認されていないが、ローカルミニマムにより生じた新しい振動回転準位も見出している。しかしながら、 $1^1\Delta$  状態から生じた二つの状態、 $2^1A'$  と  $2^1A''$  については実験データに矛盾があり、我々の結果 [Nanbu et al., J. Chem. Phys., **112**, 5866(2000)] を基に実験による帰属を望む。

次に、三重項状態については、我々の理論結果は実験値をほぼ再現していることから、Karna らの理論研究では明確ではなかった帰属を正確に行うことができた。今後、これらの電子励起状態上での振動回転準位の計算を行う予定である。一方、 $1^1\Delta$  ( $2^1A'$ 、 $2^1A''$ ) と  $1^1\Sigma$  ( $1^1A''$ ) 状態への光遷移による前期解離過程  $HCP + h\nu \rightarrow H + CP$  の機構を理論的に解明については、同対称性内における非断熱遷移結合項の計算とスピン軌道相互作用項の計算を行い、7 つの準位間をどのような過程を経て解離してくるか、解明する予定である。

表： 平衡核配置と項間エネルギー

電子状態	理論計算						実験 $T_0(\text{eV})$
	Te(eV)	RHC(+)	RCP(Å)	RHP(Å)	$\angle HCP(^\circ)$	$\angle HPC(^\circ)$	
$1^1\Sigma^+$	0.00	1.081	1.574		180.0		0.00
$1^1A''$ ( $1^1\Sigma$ )	4.43	1.108	1.731		126.1		4.31
LM <sup>a</sup>	5.04		1.893	1.472		94.9	4.45 <sup>b</sup>
$2^1A'$ ( $1^1\Delta$ )	4.81	1.155	1.742		86.4		
LM <sup>a</sup> "A"	5.40	2.593	1.630		69.3		
LM <sup>a</sup> "B"	5.36		1.705	1.547		105.8	
$1^1\Delta$ ( $2^1A''$ )	5.05	1.082	1.691		180.0		4.99
$1^3A'$ ( $1^3\Sigma^+$ )	2.81	1.096	1.730		135.5		3.30
$1^3A''$ ( $1^3\Delta$ )	3.68	1.104	1.740		127.2		3.77
$2^3A'$ ( $1^3\Delta$ )	3.85	1.084	1.717		159.7		3.85
$2^3A''$ ( $1^3\Sigma$ )	4.53	1.084	1.710		159.8		4.46

a ローカルミニマム、b  $1^1A''$  ( $1^1\Sigma$ ) 状態と  $2^3A''$  ( $1^3\Sigma$ ) 状態が振動相互作用を起こした状態

## 2.2 遷移状態波束計算による量子論的反応確率の決定 (南部、Gray、青柳)

二分子反応の研究において、この方法の開発に昨年からの取り組みはじめています。正確な量子論的扱いによる遷移状態理論は、1974年のW. H. Millerによる理論構築[J. Chem. Phys., 61 (1974) 1823]に始まります。それによるとある化学反応のミクロカノニカルな反応定数  $k(E)$  あるいは、温度依存性  $k(T)$  は反応確率 (Cumulative Reaction Probability)  $N(E)$  により求めることができます。そこで、この  $N(E)$  を求める方法として、現在までに主に二つの方法が提唱されています。一つは系を時間非依存に扱い、反応確率演算子の固有値の和として  $N(E)$  を求める方法であり、もう一つは時間依存による扱いとして波束計算を行い求める方法です。我々は後者の波束計算による方法に着目しさらに、遷移状態付近のみで波束計算を行うことにより決定する方法を開発しました。この方法の利点は、多原子分子の系への応用が計算化学の観点から容易であろうと考えられています。そこで、一番簡単な系ではありますが、三原子分子の系である二分子反応に応用してみました。結果  $O(^3P) + HCl$  反応に関する量子ダイナミクスと反応定数の理論的研究、Skokov et al., J. Chem. Phys., 113, 227 (2000) はかなり汎用性が高く、多原子系への応用が期待されるものとなっています。現在、四原子系である  $2OH(^2\Pi) \rightarrow H_2O(^1A_1) + O(^3P)$  のポテンシャルエネルギー曲面の決定を Shepard 内挿法により行い、四原子系への応用を準備しています。

## 2.3 多原子分子系におけるグローバルポテンシャルエネルギー曲面を決定するためのプログラム開発 (南部、青柳)

グローバルポテンシャルエネルギー曲面の決定は、反応ダイナミクスを研究する上で重要な屋台骨となる部分ではあります。しかしながらその計算の性質上、大変な計算労力を要するため一番苦勞する部分です。それは多原子分子を取り扱う場合、分子の配座に関し  $3N-6$  個 ( $N$  は原子数) の自由度が存在するためです。例えば、1 のプログラム開発において応用系として HCP 分子を取り上げ、約 4000 個の分子座標について求めています。一つの座標について分子軌道計算と配置間相互作用計算において、約 3 時間計算時間を要したとします、つまり 500 日必要となります。これでは、研究になりません。そこで、並列計算をここに持ち込みます。例えば、64 ノードからなるマシンを想定すると、約 8 日で終了することになります。かなり現実味を帯びて来ます。そこで、我々は Collions が提唱した Shepard 内挿法に静岡大の石田教授により提案されたポテンシャルエネルギー値に対する微分値を必要としない方法 [Ishida and Schatz, Chem. Phys. Lett., 314 (1999) 369] を基に分子軌道計算と配置間相互作用計算を様々な核配置について並列に行いながらポテンシャルエネルギー曲面の決定を行うプログラムの開発を行って来ました。現在、四原子系である  $2OH \rightarrow H_2O + O(^3P)$  反応と OCS 光解離過程に関与する電子励起状態のグローバルポテンシャルエネルギー面を決定しています。

## 2.4 $C+H_3^+ \rightarrow CH^+ + H_2$ に関する Direct MCSCF MD 計算 (木下、南部、青柳)

### [序]

ab-initio 法から解析的に求められた核座標に対するエネルギーの一次微分を直接的に用いた、分子動力学 (MD) シミュレーション (Direct ab-initio MD) では  $3N-6$  次元 (原子数  $N$ ) のポテンシャル超曲面を必要とすることなく反応を追跡することが可能である。本研究では最終的に、非断熱相互作用、スピン-軌道相互作用、共有結合性結合の解離など、単一行列式では表すことのできない化学反応を研究することを目標とするため、ab-initio 計算の部分に多配置 (MC) SCF 法に基づいた計算プログラムを開発し、現段階での応用例として、4 原子分子反応  $C+H_3^+ \rightarrow CH^+ + H_2$  に適用した。

### [方法]

#### (1) 非経験的分子軌道法 Multi-determinant SCF (MCSCF)

MCSCF では CI 部分と Fock 部分を別々に最適化する two-step 法を用いており、CI 部分ではメモリ、CPU 時間の節約のために Lanczos 法を、Fock 部分では高次の Chebyshev 展開を用いた方法を試している。

#### (2) 分子動力学法 ベルレの方法

#### (3) 非経験的分子軌道法 - 分子動力学法

ステップ毎の初期 MO は前のステップにおいて収束した MO を用いる。

求めるべき解の特徴を保存するよう、MO 係数、CI 係数を前のステップのものとの重なりが最も大きいものをモニタする。

### [計算]

Reactant  $C(^3P) + H_3^+(^1A')$  : triplet

Product (I)  $CH^+(^3II) + H_2(^1\Sigma)$  : triplet

(II)  $CH^+(^1\Sigma) + H_2(^1\Sigma)$  : singlet

(I) は反応物の基底状態のスピン多重度である triplet から予想される生成物であり、(II) は生成物の基底状態である。本研究では、singlet, triplet 両方の状態に関する初期エネルギー = 0 での Direct-MCSCF-MD 法による古典軌道計算を行い、双方ともに反応障壁がない発熱反応であり、ポテンシャル超曲面上に存在する様々なローカルミニマムにトラップされることがなく反応が進むこと及び、過剰エネルギーがどのように生成物の振動回転状態に分配されるかについて解析を行った。また、当日は Direct-MCSCF-MD 法及びプログラムの拡張性についても示す予定である。

## 3. 発表と出版

南部、Gray、木下、青柳、化学反応討論会 2000 年 6 月東広島；伊藤、青柳、化学反応討論会 2000 年 6 月東広島；伊藤、青柳、分子構造討論会 2000 年 9 月東京；木下、南部、青柳、分子構造討論会 2000 年 9 月東京；論文発表は、上記の研究成果内に記載。

分	ABI	所内
実	8,380	
計	36,000	

## 分子軌道法による分子及び分子集合体の電子構造の計算

Calculation of the Electronic Structure of Molecules and Molecular Assemblies with Molecular Orbital Method

○ 長谷川真史、今枝健一

### 1. 研究目的・内容

分子端にピロール置換基を有するアルカンチオールは、AgやAu等の金属表面上で自己組織化単分子膜(ピロリルSAMs)を形成する。その表面は高密度のピロールで覆われているため、単分子層の導電性高分子合成や電気化学センサー等への応用研究が行われている。しかし、その表面構造に関する研究はほとんど行われていない。有機薄膜は電子線やX線等によって容易にダメージを受けてしまい、金属や無機固体分野で確立された多くの表面計測手法の適用が困難であることが、その理由の一つである。

我々は、有機分子超薄膜の角度分解紫外光電子スペクトル(ARUPS)強度の角度依存性に着目し、実測値と計算値の比較から、その表面構造を定量的かつ非破壊的に調べる手法を研究している。今回は、(1)分子動力学計算によるピロリルSAMs表面構造の推定、(2)その表面構造における光電子強度角度分布計算を通して、ARUPSの角度分布が、置換基を有するSAMsの表面構造をどのように反映しうるのであるのか報告する。

### 2. 研究方法・計算方法

分子動力学計算は、市販プログラム(HyperChem R5, Hypercube, Inc.)を使用した。光電子強度角度分布計算は、分子研電子計算機センターのIBM SP2ワークステーション上で、我々のグループで独自に開発したプログラム(IAC31)を使用して行った。これは、有機分子薄膜結晶やランダム配向薄膜、高分子薄膜に特化した光電子強度計算プログラムであり、ARUPS強度の光電子放出角( $\theta, \phi$ )依存性や入射光エネルギー $h\nu$ 依存性を計算することができる。IAC31は、光電子放出に伴うホールポテンシャルによる光電子の散乱だけでなく、周辺原子ポテンシャルによる1回散乱(single-scattering)や固体中での非弾性散乱による脱出深さを考慮して有機分子薄膜のARUPS強度を計算する(センターレポートNo. 19, 275)。

### 3. 研究成果

ピロリルSAMsの光電子角度分布の計算例をFig. 1に示す。Fig. 1の下図は、分子動力学計算によって推定された表面構造の一例である。計算の概略を述べると、Ag(111)上のアルカンチオールSAMsについて行われた低速電子線回折(LEED)の実験結果を参考にして、ピロリルアルカンチオール2分子からなる単位格子(図中の四角形)を設定した。この単位格子と同じ分子配置を持つ8つの仮想格子を考え、計算に周期的境界条件を取り込んだ。計算使用した分子力学力場はMM+である。格子中の分子配置をアニーリングシミュレート法(シミュレーション温度:  $T_s = 373$  K,  $573$  K)によって求め、シミュレーション温度とSAMs表面構造の関係を調べた。Fig. 1の下図は $T_s = 573$  Kの条件で計算された構造である。この図は、サンプル基板を紙面に対して平行に置いてその真上から眺めたものであり、表面のピロール(灰色に着色してある)の分子面は基板に対してほぼ垂直になっている。また、隣接するピロールは綾織模様(herringbone配列)を示している。

Fig. 1の上図は、その構造における $\pi_N$ 軌道(下図中に、黒白のローブで示してある)からの光電子角度分布の計算値である。計算に用いた入射光の条件は、励起エネルギー $h\nu = 37$  eV, 入射角 $\alpha = 0^\circ$ である。また、Fig. 2に示したように、光電子の放射角 $\theta$ の原点は基板に対して垂直方向、基板のアジマス回転角 $\phi_s$ の原点は、ピロリルSAMsの格子ベクトル $\mathbf{a}$ 方向に定義する。これらの角度 $\theta$ と $\phi_s$ で張られる2次元面内に、それぞれの光電子強度を色の濃淡でプロットしてある。ここで、計算は隣接する分子の原子による1回散乱近似レベルで行っており、薄膜中での非弾性散乱による光電子波の減衰も取り込んである。この図で第一の特徴は、光電子の強い領域が2個

所存在することである。1つは $\phi_s = 233^\circ$ 付近、もう1つは $\phi_s = 307^\circ$ 付近を中心にして、共に $\theta = 60^\circ \sim 90^\circ$ の限られた領域で光電子の強いピークが現れている。このことは、表面にアジマス方向の異なる2種類の分子配向が存在することに対応する。また、ここでは詳細を述べないが、 $\theta = 60^\circ \sim 90^\circ$ の特徴的な強度パターンは、基板に対してほぼ垂直にピロール分子面が傾いていることに対応している。その他、強度は高くはないが、それら2個所の領域以外の領域でも特徴的なパターンを現しており、これらは周辺分子の配列に関する情報を含むものである。紙面の関係で、シミュレーション温度 $T_s = 373$  Kの場合に計算されたピロールの face-stacked 配列や、その光電子角度分布の計算については省略するが、2種類の異なる表面構造 (face-stacked 配列と herringbone 配列) では、その光電子角度分布の計算結果が大きく異なった。このことは、置換基を有する SAMs 一般について、ARUPS から置換基の配向や秩序が異なる構造の区別ができることを意味している。

#### 4. 発表・出版実績または予定

長谷川、奥平、森川、関、上野、豊田研究報告 53, 印刷中。

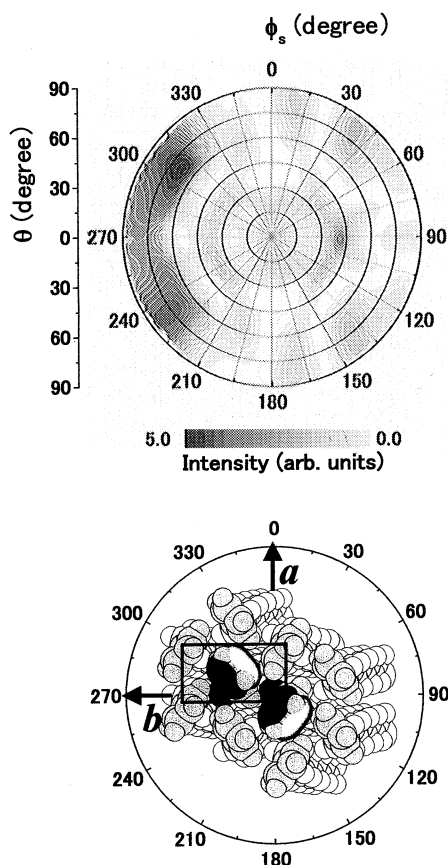


Fig.1 ピロールSAMsの計算した光電子角度分布。光電子角度分布(上図)は、放出角( $\theta$ ,  $\phi_s$ )における光電子強度が、色の濃淡で表わされている。分子動力学計算(シミュレーション温度 $T_s = 573$  K)で得られた表面構造(下図)において、ピロールはherringbone配列を取っている。

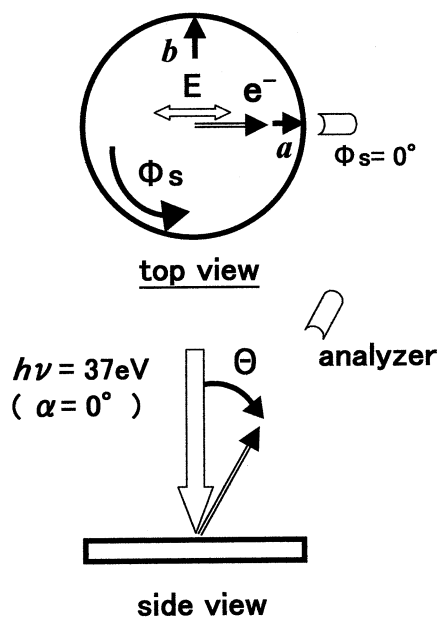


Fig.2 ARUPS測定実験の光学配置。サンプル基板(円盤)に対して垂直方向を基準として、光電子の放出角 $\theta$ と励起光の入射角 $\alpha$ を定義する。 $\phi_s$ はサンプル基板のアジマス回転角である。また、直線偏光の電場ベクトル内に電子アナライザーを置いている。

分 AB4 所内  
実 2,054,041  
許 2,529,000

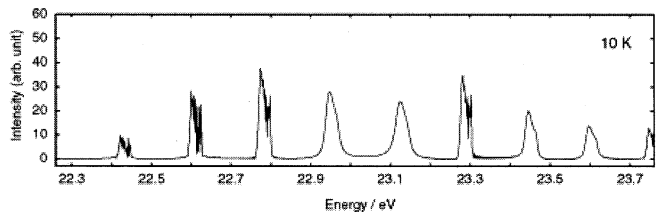
## 分子の励起状態とその動的挙動の研究

Theoretical Studies of Excited States and Their Dynamics of Molecules

○ 岩田末廣、池上努、天能精一郎、鶴沢武士、佐藤克彦、平田聡、橋本智裕、Fen-Wu Chen、岡田一俊、Jong Keun Park、Sang Yeon Lee、Jan Hrusak

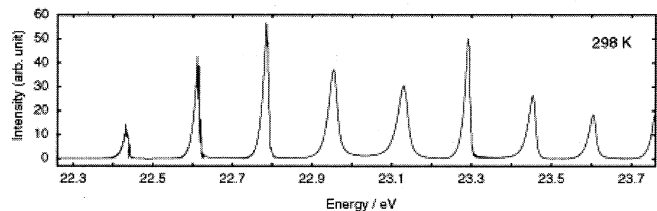
### 1. 一酸化炭素分子の PFI-PE(ZEKE)スペクトルの解析

最近、Ng らは一酸化炭素 CO の ZEKE を測定し、CO<sup>+</sup> の D<sup>2</sup>Π 状態の振動準位に収束するスペクトルを報告している。この振動プログレッションは v<sup>+</sup>=0 から 8 におよんでいる。一方、我々は、CO<sup>+</sup> の励起状態のポテンシャルエネルギー曲線と遷移双極子モーメントを精密に計算し、電子振動回転遷移確率を計算し報告している。この計算は放射寿命を含め実験とよく一致しており、信頼性が高いと判断できる。この計算によると、D<sup>2</sup>Π 状態の断熱ポテンシャル曲線は、1.4Å 近傍でポテンシャルの山を持っており、この山の下には、振動準位は v=2 までしか存在し得ない。ポテンシャルの山は、3<sup>2</sup>Π 状態との非交差によって生じているので、観測された振動プログレッションの正しい解析には、少なくとも2準位の断熱状態間の非断熱相互作用を考えなければならない。新しく開発したスペクトル密度計算法を用い、CO 基底状態の振動回転準位(v=0, J)の波動関数を初期状態として、相互作用する二つの透熱状態へのフランク・コンドン因子を計算した。図1では、回転温度を298Kと10Kに仮定してスペクトルを求め、実験スペクトルと比較した。298Kの計算スペクトルは観測スペクトルと線幅の変化も一致している。なお計算スペクトルのエネルギーメモリには、何の修正も加えていないので、中性 CO の v=0 とイオン CO<sup>+</sup> の D<sup>2</sup>Π 状態の振動準位 v<sup>+</sup>=0 のエネルギー差計算誤差が 0.05eV 程度であることも図は示している。



### 2. OH(e)HO 構造を持つ水クラスター負イオンの構造と赤外吸収スペクトル

水クラスターの負イオンには、分子クラスター全体が作る大きな双極子モーメントに束縛された余剰電子をもつ負イオンに加えて、二つないし三つの水分子のOH結合に囲まれた余剰電子をもつ負イオンも安定に存在することを見いだした。3量体、4量体、6量体の典型的な異性体の調和振動数を gaussian 98 を用いて計算し、負イオンの構造と、スペクトルのパターンとの相関を調べた。



### 3. 水クラスターと 1 族金属の錯体 M(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (M=Li, Na) で見いだされた電子-水素結合と OH 伸縮振動

中性錯体 M(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (M=Li, Na)は、n=3 以上でイオン対を M<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> を形成する。この負イオン部分では、水クラスター負イオンで見いだされた OH(e)HO 構造が核になっている。電子{e}を取り囲む HO 結合の伸縮振動変化と HO 結合距離の相関は、通常の水素結合で見いだされている相関と全く同じであることを見いだした。従って、電子{e}と HO の相互作用を電子-水素結合と呼ぶことができる。また、計算振動スペクトルのパターンと、錯体の構造とは強く関係しており、振動スペクトルの測定によって、錯体の構造についての重要な情報が得られることを明らかにした。

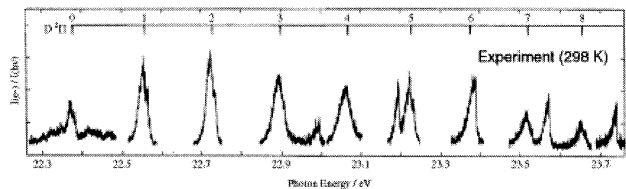


Figure 1 Calculated and experimental ZEKE spectra of CO

#### 4. 水クラスター負イオンの電子吸収スペクトル

水クラスター負イオンの電子脱離エネルギーは1eVより小さいので、近赤外から可視部にわたる光吸収スペクトルは連続状態への遷移(bound-free)遷移である。従って電子スペクトルの理論計算には連続状態への遷移を計算しなければならない。この研究では、 $L^2$ 可積分法を用いて計算した。この方法では特に基底関数についての収束性を調べなければならない。基底電子配置を参照とするPOL CIプログラムを作成し、モーメント法によってスペクトルを描いた。図2には三つの3量体負イオン異性体の計算スペクトルを示している。エネルギー $h\nu$ の原点は垂直脱離エネルギー $IE_{th}$ に取ってある。双極子束縛型(c)とOH{e}H構造をもつ(a)と(b)のスペクトル形には明らかな違いが見いだされる。1.5eV近傍に構造が見いだされるが、その起因については詳細な検討が必要である。

#### 5. 水クラスターと1族金属の錯体 $M(H_2O)_n$ ( $M=Li, Na$ )の電子吸収スペクトル

既述のように $M(H_2O)_n$ には多くの異性体が存在する。また、 $n$ によってSOMOの性格が変化する。これらは電子スペクトルにも反映すると期待される。 $6-311++G^*$ 基底関数をもちいたSCI法(Gaussian 98)によって励起エネルギーを計算した。 $n=1, 2$ (および一部の $n=3$ 異性体)では、低エネルギー側の強い三つの遷移は原子価内遷移と見なすことができるが、その他のクラスターでは、OH{e}HO構造から金属の原子価軌道への逆電荷移動であることが明らかになった。また、イオン化しきい値の手前に、遷移確率は小さいが一連のRydberg軌道への遷移も存在することを見いだした。電子スペクトルには $n$ 依存性が見いだされるが、異性体依存性は期待したほどではなかった。振動スペクトル同様実験的研究が待たれる。

#### 6. 一酸化炭素分子イオン $1, 2, 3^2\Pi$ 状態のポテンシャルエネルギー関数

$CO^+$ の基底 $X^2\Sigma^+$ 状態、励起 $A^2\Pi, B^2\Sigma^+, C^2\Delta, D^2\Pi$ 状態および $3^2\Pi$ 状態のポテンシャルエネルギー関数と電子遷移モーメント関数を計算し電子振動遷移確率を求め(MOLYX-MOLPRO)、 $A^2\Pi, B^2\Sigma^+$ の振動準位放射寿命を実験データと比較した。すべてについて実験誤差内で一致した。このことは、我々のポテンシャルエネルギー関数と電子遷移モーメント関数は高精度であり、未知の電子振動回転準位の放射寿命や吸収強度も高精度に計算でき、計測やシミュレーションに利用できることを意味している。また、この計算で得られた結果を利用して、上記1の研究を遂行した。

#### 7. 一酸化炭素分子の振動回転遷移確率計算と太陽大気中の一酸化炭素分子による吸収スペクトルのシミュレーション

中性COの双極子モーメント関数を解離極限近傍まで計算し、 $\Delta v=1, 2, 3$ 振動遷移に乗る回転遷移スペクトルの計算を行った。人工衛星上の干渉分光器で測定された太陽大気中の $\Delta v=2$ 遷移と計算スペクトルを比較して、太陽大気中のCO分子の回転温度と振動温度を見積もることができた。ともに、5000-5500Kに分布していることが分かり、COの分布には太陽表面からの高度分布が存在することを示唆する結果を得ることができた。

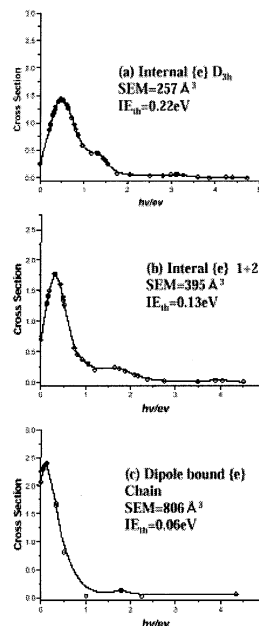
#### 8. OHラジカルと飽和炭化水素の反応の理論計算

#### 9. イソブレンとOHラジカルの反応とそれに引き続く化学過程の理論計算

[発表論文] T. TSURUSAWA AND S IWATA, *J. Chem. Phys.*, **315**, 433 (2000); T. TSURUSAWA and S IWATA, *Chem. Phys. Letters*, **315**, 433 (2000); K. OKADA and S. IWATA, *J.Chem.Phys.* **112**, 1804 (2000); K. SATOH and S. IWATA, *Chem.Phys.Letters*, **312**, 522 (1999); M. SAEKI, T. TSUKUDA, S. IWATA and T. NAGATA, *J.Chem.Phys.* **111**, 6333 (1999); W.-N. WANG, H.-R. TANG, K.-N. FAN and S. IWATA, *Chem.Phys.Letters*, **310**, 313 (1999); J. HRUSAK, Z. HERMAN AND S. IWATA, *Int.J.Mass Spectr.* **192**, 165 (1999); K. FUKU, K. HASHIMOTO, and S. IWATA, *Adv. Chem.Phys.*, **110**, 431. (1999).

[学会発表] 多数

Figure 2 Photoabsorption spectra of three isomers of water trimer anions





分 AD4 所内

実 56,399

許 360,000

## 分子の動的諸過程の理論的研究

Theoretical Studies of Molecular Dynamic Processes

○中村宏樹、朱超原、PICHL Lukas、神坂英幸、長屋州宣、理論秘書、Oleg I.Tolstikhin、寺西慶哲

### 1. 研究の目的

化学反応素過程の動力学、超励起分子の動的性質、分子過程の制御等化学動力学一般の理論的解明を進めると同時に、これら諸過程を決定付けている基本メカニズムの基礎理論を構築する事を目的とする。次世紀に向けて化学反応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系を導入して高効率の動力学計算法を開発し、反応機構の解明を進めると同時に新しい理論的手法の開発も行っている。電子的に断熱な反応だけでなく実際に重要な非断熱な反応への挑戦も開始している。超球半径を固定した所での固有値問題は DVR (discrete variable representation) 法を用いて解き、散乱行列を求める為の動力学計算には独自に開発した SVD (smooth variable discretization) 法を用いている。計算用コードの主要部分は全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”を一般多次元の電子的非断熱反応の動力学に有意義に適用出来る様な理論的枠組みを構築している。また、新しい時間依存非断熱遷移理論を構築し外場、特にレーザーによる分子過程の制御に応用している。さらに、非断熱遷移の統一理論の構築を目指して指数関数モデルでの解析理論をも展開している。計算用のコードは全て我々独自に開発したものである。

#### (3) 分子過程の外場による制御

レーザー、電場、磁場等の時間に依存する外場を用い、これら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しいアイデアを提唱している。我々の時間依存非断熱遷移理論とこのアイデアを合併させることによって新規制御理論を構築し応用を進めている。また、非断熱トンネル型の遷移に現われる完全反射現象を利用して分子過程を定常レーザー場によって制御する研究も行っている。プログラムは全て独自に開発している。

### 3. 研究成果

#### (1) 水素移行反応の量子動力学<sup>3, 5, 8)</sup>

超球楕円座標を用いて電子的断熱反応  $O(^3P) + HCl$  を新しい ab initio ポテンシャルエネルギー曲面を用いて研究し、以前の KSG 曲面の結果と比較した。依然としてエネルギー曲面の精度は不十分なものである事が分かった。HO<sub>2</sub> 系の計算も終了し、論文を執筆している所である。全反応確率を評価する新しい理論を作り  $O(^3P)HCl$  系に適用してその有効性を示した。動力学計算に用いている R-行列伝播法を改良する研究も行った。また、電子的に断熱な反応は振動非断熱遷移と見る事が出来るが、Zhu-Nakamura の非断熱遷移理論を用いて 3次元の  $O(^3P)HCl$  及び  $BrHCl$  反応を解析的に取り扱い、理論が全反応確率に対して有効に働く事を証明するとともに反応メカニズムを明確にする事が出来ることも分かった。

更に、電子的に非断熱な反応への挑戦を開始し、 $DH^{2+}$ 系については 3 次元の厳密な量子動力学計算を新しい *ab initio* ポテンシャルエネルギー曲面を用いて行った。 $J=0$  については計算を終了し論文を執筆中である。 $J \neq 0$  に対するプログラムも完成に近づいている。また、 $O(^1D)HCl$  系の計算を計画している。非断熱遷移に対する我々の完全解、即ち Zhu-Nakamura 理論を有効に多次元の電子的非断熱反応に適用出来る様にする為の手法の開発をも目指している。その第一段階として、TSH (trajectory surface hopping) 法を大幅に改良する研究を先ず行っている。Zhu-Nakamura 理論はポテンシャルエネルギー曲面の交差点の近傍やその下であっても適用可能であるので、簡便で正確な理論的枠組みを作り上げる事が出来る。 $DH^{2+}$ の共線系に適用した計算を現在進めている。

#### (2) 非断熱遷移理論<sup>4, 6, 9)</sup>

非断熱遷移の統一理論の構築を目指して指数関数モデルの解析解の研究を進めている。指数関数の指数部が透熱ポテンシャルと結合ポテンシャルで同じ場合で引力型のポテンシャルの時には解析解を以前求める事に成功したが、今回は斥力型の場合にも有効な半古典力学的解析解を得る事に成功した。斥力型の場合には転回点の効果を正しく取り入れなくてはならないのでかなり難しい。断熱ポテンシャルの複素交差点の実部に対応する低エネルギーまで精度良く成り立つ公式を得る事に成功した。数値計算との良い一致を示す事が出来た。また、非断熱トンネル型のポテンシャル交差が二つあるポテンシャル曲線系で完全反射及び完全透過現象が起りうる事を見出した。Zhu-Nakamura 理論で旨く解析出来る事を示した。透熱的擬似交差のモデルを始めて作り解析解を動出した。この場合にも完全反射が起りうる。さらに、ポテンシャル曲線が無限遠で縮重する場合に新しい型の非断熱遷移が起る事を見出した。この遷移は透熱ポテンシャルと透熱結合の無限遠での相対的な減衰具合に応じて現われたり現われなかったりする事が判り、その条件を明確にする事が出来た。また解析解をうる事にも成功した。

#### (3) 分子過程の外場による制御<sup>2)</sup>

我々が以前新しい理論を提唱した様に、外場によって誘起されるエネルギー準位の交差に於ける非断熱遷移を外場を積極的に操作する事によって制御し、従って分子の状態を制御することが出来る。動的過程の場合には、ポテンシャルエネルギー曲線間に誘起された交差を用いて同様な操作を行う事が出来る。ただ、後者の場合には波束が動くので交差点の所に留まっているタイミングを旨く利用する事が必要となる。分子の光分解等を例に研究を進めており、分解の場合には有効に制御出来る事が判った。

#### (4) その他<sup>1)</sup>

外場による制御の理論を NMR 等に応用する研究を進めている。例えば、3 準位以上の系に於ける cross polarization に我々の外場を掃引するという手法を適用する事によって存在確率の移行を効率良く行う事が出来る。また、以前から提唱している分子スイッチの可能性を 2 次元のモデルで示す研究も行った。

### 4. 出版実績

1. H.Nakamura, *J.Chem.Phys.* 110, 10253-10261 (1999).
2. Teranishi and H.Nakamura, *J.Chem.Phys.* 111, 1415-1426 (1999).
3. K.Nobusada and H.Nakamura, *J.Phys.Chem.* 103, 6715-6720 (1999).
4. L.Pichl, H.Nakamura, and J.Horacek, *Comp.Phys.Comm.* 124, 1-18 (2000).
5. C.Zhu, H.Nakamura, and K.Nobusada, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 2, 557-570 (2000).
6. M.Wojcik, H.Nakamura, S.Iwata, and W.Tatara, *J.Chem.Phys.* 112, 6322-6328 (2000).
7. L.Pichl, V.I.Osherov, and H.Nakamura. *J.Phys.A.* 33, 3361-3384 (2000).
8. KNobusada, H.Nakamura, Y.Lin, and B.Ramachandran, *J.Chem.Phys.* (in press).
9. L.Pichl, H.Nakamura, and J.Horacek, *J.Chem.Phys.* (in press).

分 A J φ 所内

実 12,748

許 10,400

## ベンゼンを含むクラスターイオンの構造異性体の固有振動と 解離ポテンシャルに関する研究

Theoretical Studies on Vibrations and Dissociation Potentials of  
Benzene Cluster Ions

(分子研・総研大) ○西信之・中林孝和・井口佳哉・小杉健太郎

### 1. 研究目的・内容

芳香族分子同士からなるヘテロダイマーカチオンにおいて、局所励起バンドに比べてブロードな形状の電荷移動バンドが観測されている。我々は光解離分光法を用いて酢酸・ベンゼンカチオンクラスターの電子吸収スペクトルを測定し、電荷移動バンドに帰属される吸収帯を観測することができた。この結果は、芳香族分子同士の場合と類似した軌道間の強い相互作用が、ベンゼン環とカルボキシル基の間においても起こっていることを示唆している。今回、酢酸・ベンゼンカチオンクラスターの構造最適化と振動数計算を行い、ベンゼン環とカルボキシル基との間の相互作用について理論的考察を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

ab initio 分子軌道計算には Gaussian98 を使用した。基底関数として 6-31G\*\*を用い、密度汎関数法 (B3LYP) 及び CASSCF 法 (7 電子 7 軌道) を使って構造最適化と振動数計算を行った。

### 3. 研究成果

$(\text{CH}_3\text{COOH})\cdot(\text{C}_6\text{H}_6)^+$  の構造最適化を行った結果、密度汎関数法と CASSCF 法の両方において、図 1 に示した 3 つの最適化構造を得ることができた。水平型クラスターの場合、酢酸をシス体として含む構造と、トランス体として含む構造の両方が得られたが、垂直型クラスターについては、シス体の酢酸を含む構造のみが最適化された。振動数計算の結果、各計算レベルにおけるこれらの最適化構造がポテンシャルの極小点であることが確認された。

両計算法において、最安定構造はベンゼンカチオンと酢酸のトランス体が T 字型に分子間結合をした垂直型トランス異性体であった (表 1)。酢酸単量体のトランス体がシス体に比べ  $2075 \text{ cm}^{-1}$  不安定であるのに対し、垂直型トランス異性体は、水平型シス異性体に比べ  $536 \text{ cm}^{-1}$  安定であることが判った (B3LYP/6-31G\*\*レベル)。表 2 に各ダイマー間での分子間結合エネルギーを示す。垂直型トランス異性体の分子間結合エネルギーは  $6836 \text{ cm}^{-1}$  と大きな値であり、ベンゼンカチオンとカルボキシル基との間の相互作用が非常に大きいことを示唆している。実際に表 3 に示すように、トランス体ではヒドロキシル基の水素がメチル基側に向くために分子間の反発が減少し、負電荷を帯びている酢酸の 2 つの酸素原子がカチオンにより接近している。このようにベンゼン環の面外方向にカルボニル基が接近している場合、カルボニル基の n 軌道からベンゼン環の  $\pi$  電子系への電荷移動バンドが観測されることが予想されるが、実際、実験でこの電荷移動バンドが赤色領域に観測されている。

O-H 伸縮振動の振動数と赤外強度を表 4 に示す。水平型シス異性体の O-H 伸縮振動の波数は、シス体のモノマーの波数とほぼ同じであった。また、クラスターカチオン中のトランス体の O-H 伸縮振動は、シス体のそれより  $20\text{-}30 \text{ cm}^{-1}$  高波数であった。光解離分光法により、赤外領域にシス体のモノマーの O-H 伸縮振動とほぼ同じ波数のバンドと、これより約  $30 \text{ cm}^{-1}$  高波数側のバンドが観測された。この計算結果は、これら 2 つのバンドがクラスターカチオンのシス体とトランス体の O-H 伸縮振動にそれぞれ帰属できることを示唆している。

図 1. 最適化構造

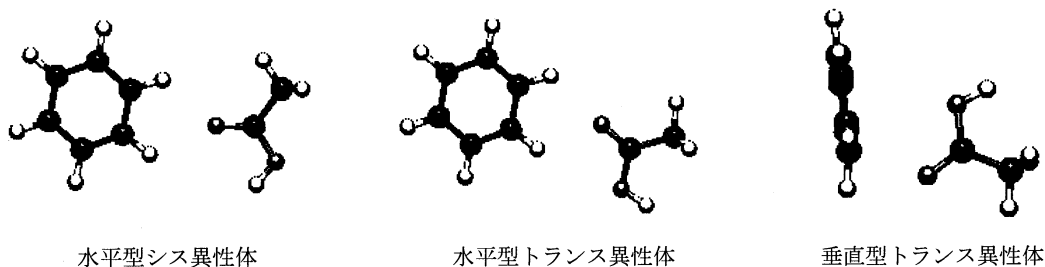


表 1. 最安定構造 (垂直型トランス異性体) とのエネルギー差 ( $\text{cm}^{-1}$ ) (ZPVE 補正後)

	水平型シス異性体	水平型トランス異性体	垂直型トランス異性体
B3LYP	536	1334	0
CASSCF	2621	3053	0

表 2. 分子間結合エネルギー ( $\text{cm}^{-1}$ ) (ZPVE 補正後)

	水平型シス異性体	水平型トランス異性体	垂直型トランス異性体
B3LYP	4225	5502	6836

表 3. カルボキシル基とベンゼン環との分子間距離 ( $\text{\AA}$ ) (B3LYP/6-31G\*\*レベル)

	水平型シス異性体	水平型トランス異性体	垂直型トランス異性体
R(H $\cdots$ O=C)	2.2557	2.2519	2.3513
R(C $\cdots$ O=C)	2.9897	2.9837	2.3754
R(H $\cdots$ O-C)	4.0674	3.0668	3.9918
R(C $\cdots$ O-C)	5.0099	4.1381	3.3983
R(H $\cdots$ H-O)	3.5703	4.0295	4.8404

表 4. O-H 伸縮振動の振動数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) と赤外強度

	水平型クラスター		垂直型クラスター	酢酸モノマー	
	シス体	トランス体	トランス体	シス体	トランス体
B3LYP	3758 (51.2)	3789 (88.9)	3780 (126.5)	3751 (43.8)	3802 (30.9)
CASSCF	4143	4169	4170	4142	4195

#### 4. 発表, 出版実績

- 小杉, 井口, 西 化学反応討論会, 2000年6月 広島  
 中林, 小杉, 西 溶液化学シンポジウム, 1999年11月 東京  
 小杉, 井口, 西 分子構造総合討論会, 1999年9月 大阪  
 中林, 佐藤, 小杉, 西, 平田 分子構造総合討論会, 1999年9月 大阪  
 西, 中林, 小杉 分子構造総合討論会, 1999年9月 大阪  
 中林, 佐藤, 井口, 渡辺, 酒井, 児玉, 藤井, 西 分子構造総合討論会, 1999年9月 大阪  
 井口, 西, Lisy 分子構造総合討論会, 1999年9月 大阪

# 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 AKφ 所内
実 23,389
許 40,000

Studies on highly excited states of atoms and molecules  
and on the control of translational motion of atoms

○森田紀夫 (分子研)、森脇喜紀 (分子研)、熊倉光孝 (分子研)

## 1. 研究目的・内容

液体ヘリウム中のイオンは、中性原子や電子などと同様なバブルあるいは分極力によって周りの He 原子を引き寄せ氷球を形成すると考えられている。ヘリウム・イオン間の相互作用は電子状態に強く依存しているため、電子状態の遷移を分光することにより、その構造やダイナミクスを明らかにして行くことが出来る。我々は液体ヘリウム中の Yb<sup>+</sup>イオンのスペクトルを実験的に測定している (Fig. 1)。これらのスペクトルには、(1)励起、発光スペクトルともに、幅が大きく広がっており、ピーク位置が真空中の共鳴波長に比べ短波長側にシフトしている、(2)  $4f^{14}6s^2S_{1/2} \rightarrow 4f^{14}6p^2P_{3/2}$  (D2)励起スペクトルは2本に分裂している、等の特徴がある。本研究の目的は、Yb<sup>+</sup>-He のポテンシャルを *ab initio* 計算により求め、バブル表面の振動を取り入れたモデル計算等により、実験スペクトルの特徴を説明することである。

## 2. 研究方法・計算方法

Yb<sup>+</sup>-He の基底状態  $4f^{14}6s^2\Sigma$ 、励起状態  $4f^{14}6p^2\Sigma$ ,  $^2\Pi$  のポテンシャルを、Molpro98 プログラムを使用し、He には aug-cc-pVQZ、Yb<sup>+</sup>には DHF+B+QED-adjusted pseudopotentials と uncontracted (9s9p8f2g) basis set [Y. Wang and M. Dolg, Theor. Chem. Acc. 100, 124 (1998)] を用いた CASSCF, MRCI 計算を行った。この計算ではスピン軌道相互作用は取り入れなかった。液体ヘリウムと Yb<sup>+</sup>の相互作用を、Yb<sup>+</sup>-He 2体ポテンシャルの和で近似し、標準的なバブルモデルにバブル表面の双極子、四重極子振動を取り入れた計算を行った。

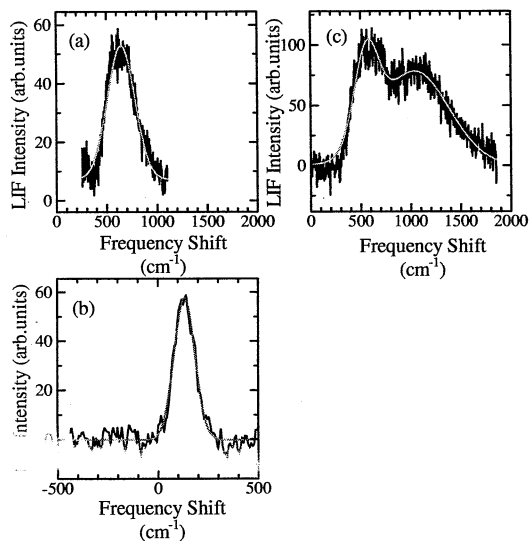
## 3. 研究成果

今回の計算により得られたポテンシャル曲線を Fig. 2 に示す。このポテンシャルを使って励起スペクトルの特徴 (1) は定性的に次のように説明できる。基底状態では球対称なバブルが安定であり、この半径はポテンシャルが急激に大きくなるコアの部分によって決まる。Yb<sup>+</sup> が励起される場合、このバブルは 6p 電子に対して大きな摂動となり 6p 電子は歪められ、エネルギーは高くなる。このため励起スペクトルは短波長側にシフトし、線幅は広がる。しかし球対称なバブルでは Fig. 1(c) の励起スペクトルの分裂は説明できない。球対称なバブルに双極子、四重極子振動を導入した場合の振動振幅に対するポテンシャルエネルギーを Fig. 3 に示す。振幅が増すに従って双極子振動では緩やかに (2次で)  $^2P_{3/2}$  状態の縮退が解けるが、四重極子振動では1次で縮退が解けている。これは、Yb<sup>+</sup> の 6p 電子と He との相互作用が最低次ではルジャンドル関数  $P_2(\cos \theta)$  の異方性を持つために、バブル表面が四重極子振動 (モード関数は球面調和関数  $Y_{2m}(\Omega)$  の実部) の場合に積分が有限となるためである。このような Jahn-Teller 効果を双極子、四重極子振動すべてのモードについて取り入れて計算した励起スペクトルが Fig. 4(a), (c) である。線幅、分裂の大きさともに実験結果をよく再現している。また同様な方法により計算した発光スペクトルを Fig. 4(b) に示す。定性的に実験結果を再現している。一方、励起スペクトルの計算結果はシフトが約  $500\text{cm}^{-1}$  大きい。この原因の一つは、*ab initio* 計算で得られた基底状態の Yb<sup>+</sup>-He ポテンシャルが深すぎることにありと考えられる。Yb<sup>+</sup>-He ポテンシャル計算の精度を向上させる点は今後の課題であると考えられる。

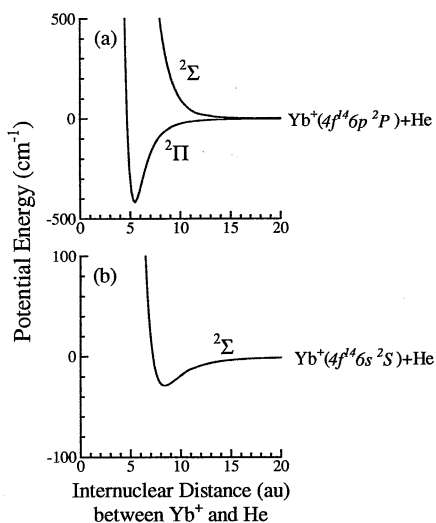
#### 4. 発表・出版実績または予定

森脇、森田 Eur. Phys. J. D 投稿中

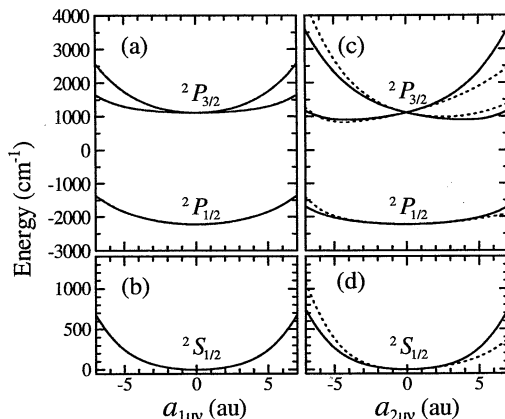
**Fig. 1.** 実験により得られた液体 He 中の Yb<sup>+</sup> のスペクトル; (a)  $4f^{14}6s^2S_{1/2} \rightarrow 4f^{14}6p^2P_{1/2}$  (D1) 励起スペクトル, (b)  $4f^{14}6s^2S_{1/2} \leftarrow 4f^{14}6p^2P_{1/2}$  (D1) 発光スペクトル, (c)  $4f^{14}6s^2S_{1/2} \rightarrow 4f^{14}6p^2P_{3/2}$  (D2) 励起スペクトル。原点は真空中での Yb<sup>+</sup> の共鳴周波数である。灰色の曲線は各スペクトルをガウシアンでフィットした結果である。



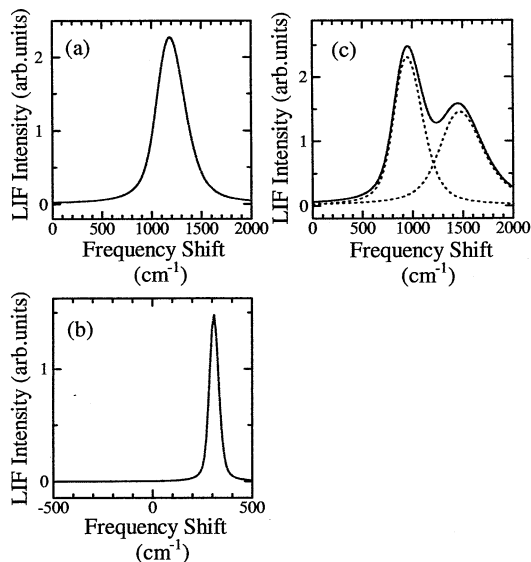
**Fig. 2.** Yb<sup>+</sup>-He ポテンシャル曲線; (a)  $4f^{14}6p^2\Pi, ^2\Sigma$  状態, (b)  $4f^{14}6s^2\Sigma$  状態。



**Fig. 3.** 双極子振動 ((a), (b)), 四重極子振動 ((c), (d)) におけるポテンシャル曲線。横軸はモード関数 ( $\mu \neq 0$  の時、 $Y'_{\lambda\mu+} = \sqrt{2}\text{Re}Y_{\lambda\mu}$ ,  $Y'_{\lambda\mu-} = \sqrt{2}\text{Im}Y_{\lambda\mu}$ ,  $\mu = 0$  の時、 $Y'_{\lambda 0+} = Y_{\lambda 0}$ ) についての振幅  $a_{\lambda\mu\nu}$  である。上の図 ((a), (c)) は Yb<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P<sub>J</sub>) ( $J = 1/2, 3/2$ ) バブル、下の図 ((b), (d)) は Yb<sup>+</sup>(<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>) バブルに対応している。(c), (d) (四重極子振動) では、点線は (20+) モードに、実線はその他のモードに対応している。(a), (b) (双極子振動) では、すべてのモードでポテンシャル曲線が一致している。



**Fig. 4.** モデル計算による液体 He 中の Yb<sup>+</sup> のスペクトル; (a)  $4f^{14}6s^2S_{1/2} \rightarrow 4f^{14}6p^2P_{1/2}$  (D1) 励起スペクトル, (b)  $4f^{14}6s^2S_{1/2} \leftarrow 4f^{14}6p^2P_{1/2}$  (D1) 発光スペクトル, (c)  $4f^{14}6s^2S_{1/2} \rightarrow 4f^{14}6p^2P_{3/2}$  (D2) 励起スペクトル。原点是真空中での Yb<sup>+</sup> の共鳴周波数である。



分 ATφ所内

実 63,869  
許 68,400

## 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

○ 鈴木俊法、片柳英樹、デルワールフセイン、高口博志、莫宇翔、利王（分子研・総研大）

光イオン化画像観測法は、単分子光解離反応、あるいは二分子衝突反応の生成物散乱分布を2次元射影画像として観測する手法であり、併用するレーザー分光法の状態選択性と偏光性を最大限に利用することで、内部状態（電子・振動・回転・スピン）とともに空間配向（ $M_J$ 分布）まで含めた散乱原子・分子の終状態を完全に分離して散乱分布を観測することができる。本研究の目的は、この手法で得た詳細な化学反応動力学によって、現在の高精度な反応ポテンシャル面(PES)計算の厳密な検証をするとともに、新たな反応理論の構築を促す現象を観測することである。

本研究では、半衝突と全衝突過程における状態選別微分散乱断面積観測として、(1) OCSの紫外光解離過程における解離生成物原子の軌道角運動量偏向観測、(2) NO+Ar 非弾性衝突の状態選別微分散乱断面積観測、に画像観測法を用いており、それらの画像解析（512×512 pixels）に必要な数値計算のために計算機センターを利用している。

#### (1)OCS 光解離生成物の軌道角運動量偏向

OCSの紫外光解離過程（ $\text{OCS} + h\nu(200\sim 250\text{nm}) \rightarrow \text{CO} + \text{S}$ ）では、S原子が角運動量ベクトル( $D_2$ ,  $J=2$ )の方向に偏り（偏向、配向）を持ちつつ散乱される。観測画像の検出光偏光依存性を利用することで、内部角運動量の空間的偏向が測定できる。

超音速噴流のOCSに紫外レーザー光を照射し、解離生成されたS原子を[2+1]共鳴多光子イオン化法を用いて、その散乱分布画像を観測した。右円偏光/左円偏光の検出光により異なる角度分布をもつ画像が得られ、解離S原子の角運動量の偏向が確認された。

観測画像から偏向度を得るためには、画像シミュレーションを用いる。3次元散乱角度分布について、検出レーザーの偏光条件に依存する二光子イオン化遷移行列要素（検出効率）に関する部分（geometrical factor,  $P_k$ ）と、解離S原子の密度行列をもとにした角運動量偏向に関する部分（multipole moment,  $\rho_q^{(k)}$ ）に分離した形の定式化を行った。

$$I(\theta_r, \phi_r) = c \sum_k P_k \sum_q \rho_q^{(k)}(\theta_r, \phi_r) C_{kq}(\theta_p)$$

上の表式で空間Z軸は解離光電界ベクトル方向であり、 $\rho_q^{(k)}$ は速度固定系（Z軸からの散乱方向 $(\theta_r, \phi_r)$ をz軸とした座標系）での角運動量の多重極モーメントである。 $\theta_p$ は円偏光の検出光の伝搬方向とZ軸とのなす角である。

現在は、上式の $P_k$ に含まれるラッカー代数演算と、2次元射影化の数値計算を伴う画像シミュレーションプログラムの改良を行っている。選択則と対称性から $\rho_q^{(k)}$ の実効的な項を選び出して、パラメーターとして変化させながら観測画像とシミュレーション画像を比較することで、S原子の偏向度を定量的に評価している。今後さらに解離光のエネルギーを変化させて画像観測を行い、連続（解離）状態への遷移としての光解離動力学の詳細を明らかにする。

## (2) NO+Ar 非弾性散乱の状態選別微分散乱断面積

非弾性衝突  $\text{NO}({}^2\Pi, J''=0.5, \Omega''=1/2) + \text{Ar} \rightarrow \text{NO}({}^2\Pi, J', \Omega'=1/2, 3/2) + \text{Ar}$  では、NO の縮重した電子状態( ${}^2\Pi$ )に Ar 原子が接近して縮重が解けることで、近接した 2 枚の分子間 PES が形成され、これらが衝突ダイナミクスを支配する。ポテンシャルミニマム近傍については、束縛状態が結合エネルギー  $88\text{cm}^{-1}$  をもつ T 字型の錯体構造であることが知られているが、本研究の交差分子線を用いた散乱実験では、2 枚の PES の分子周りの形状全体からの寄与が散乱分布に反映されて観測される。規定された衝突条件下での状態選別微分散乱断面積測定は、PES の最も厳密な探査法である。

NO および Ar がパルス超音速噴流として散乱チャンバー内で衝突する。超音速ジェット冷却により、NO の初期状態は ( $J=1/2, \Omega=1/2$ ) に規定され、衝突エネルギーは  $63\text{meV}$  である。衝突・散乱された NO は回転励起とともにスピン軌道準位も励起可能であり、光イオン化画像観測法で内部状態( $J, \Omega$ )を選別して、散乱分布を観測した。本衝突エネルギーで励起可能な全 20 状態の散乱画像が観測できたが、散乱角度分布は終状態ごとにそれぞれ特徴的であった。

観測された画像から、微分散乱断面積を得るには画像解析が必要である。2 つのパルス分子線の空間的・時間的重なり ( $n_1(t, \mathbf{R}) \cdot n_2(t, \mathbf{R})$ ) を考慮した密度-フラックス変換のために、散乱粒子検出効率  $F(\mathbf{v})$  を散乱速度ベクトル  $\mathbf{v}=(v_x, v_y, v_z)$  の関数として下記の表式により計算し、観測画像をこれでデコンボリューションすることで、微分散乱断面積を得た。

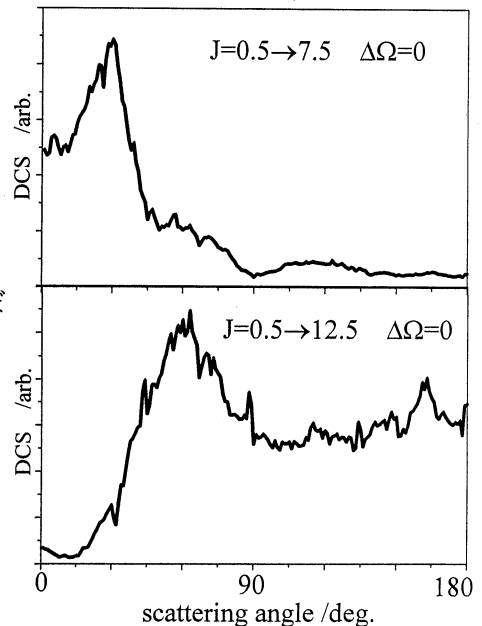
$$F(v_x, v_y, v_z) = \int_{-\infty}^{\text{laserfire}} dt \iiint_{\text{laser volume}} n_1(t, \mathbf{R} - t \cdot (\mathbf{v}_{\text{scat}} - \mathbf{v}_{\text{COM}})) n_2(t, \mathbf{R} - t \cdot (\mathbf{v}_{\text{scat}} - \mathbf{v}_{\text{COM}}))$$

パルス分子線の時間プロファイル (進行方向) は測定したもの (約  $150\mu\text{s}$  幅) を用いて、時間積分は  $0.1\mu\text{s}$  グリッドで行った。レーザー光体積中の空間積分は  $100\mu\text{m}$  グリッドで行い、単一散乱速度  $|\mathbf{v}| = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$  の  $F(\mathbf{v})$  に対して、数~十数時間の計算時間を必要とした。

このようにして得た状態選別微分散乱断面積の例を図に示す。各終状態に敏感な複雑なうねりの構造も抽出されており、高精度の *ab initio* 計算された PES 上での量子散乱計算の結果を厳密に検証できる。現在のところ CCSD(T) PES がほぼ正確に計算されていることが検証できたが、 $\Delta\Omega=1$  遷移の前方散乱に系統的な相違があることは、2 枚の計算 PES の差ポテンシャルの改善を示唆している。

### 【発表、出版】

高口、鈴木、物理学会 2000 年 3 月 大阪  
片柳、鈴木、J. Chem. Phys. 投稿予定  
高口、M.H.Alexander、鈴木、J. Chem. Phys.  
投稿予定





原子、分子および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

分 AU4 所内  
 実 460,539  
 許 720,000

○三好永作 (分子研, 現九大院) T.K. Tapas (分子研, 現慶応大) 本田宏明 (北大理)

### 1、研究目的・内容

全電子を対象とする *ab initio* 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簡単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(node)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。超臨界水銀に対する分子動力学計算も行った。

### 3、研究成果

#### 3-1) TiClとZrClの低い電子状態についての理論計算

Ram&Bernathは、ZrClの発光スペクトルを、基底状態が $^4\Phi$ 状態であるとして解析している。しかし、これには根拠がなく、ZrCl分子の基底状態が何であるかについて、理論的研究を行う必要がある。モデル内殻ポテンシャル(MCP)を使って、TiCl, ZrCl分子の低い電子状態を計算し基底状態を求めた。

TiCl分子では $^4\Phi$ 状態が基底状態であったが、ZrCl分子では $^2\Delta$ 状態が基底状態であった。TiCl分子の励起状態 $^4\Sigma^-$ と $^2\Delta$ は基底状態よりそれぞれ0.102, 0.458 eV高く、ZrCl分子の励起状態 $^4\Phi$ と $^4\Sigma^-$ は基底状態よりそれぞれ0.094, 0.110 eV高い。ZrCl分子の結果を下表に示す。ZrCl分子の $^2\Delta$ 基底状態は他の状態より平衡核間距離が約0.1Å短く、振動数が約 $40\text{cm}^{-1}$ 大きい。

	State	$^2\Delta$	$^4\Phi$	$^4\Sigma^-$
Property	Method \ Main config.	$3\sigma^2 1\delta^1$	$3\sigma^1 1\delta^1 2\pi^1$	$3\sigma^1 1\delta^2$
Term energy (in eV)	CASSCF	0.0	0.041	0.124
	MRSDCI+Q	0.0	0.088	0.104
	MRCPA	0.0	0.094	0.110
re (Å)	CASSCF	2.383	2.492	2.475
	MRSDCI+Q	2.351	2.450	2.422

$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	CARSCF	375	326	325
	MRSDCI+Q	383	336	342
$B_e$ (cm <sup>-1</sup> )	CASSCF	0.118	0.108	0.109
	MRSDCI+Q	0.121	0.115	0.114
$\alpha_e$ (cm <sup>-1</sup> )	CASSCF	0.00048	0.00047	0.00046
	MRSDCI+Q	0.00045	0.00040	0.00047

### 3-2) 液体水銀に対する分子動力学計算

流体の長距離構造と関係した密度揺らぎや相関距離は、超臨界領域において極大になることは良く知られている。森田等は小角X線散乱実験により、超臨界水、CO<sub>2</sub>、およびCH<sub>3</sub>Hの密度揺らぎと相関距離の解析を行い、それらの極大は臨界等密度線より低密度側にあり、高温高压になるに従いより低密度側に移っていくことを見出した。また、彼等は水銀の状態方程式を用いて密度揺らぎと相関距離を見積り、その極大は低密度側にあり、同様に低密度側に移っていくことを指摘している。

我々はこれまで、分子軌道計算により得られた水銀ダイマーのポテンシャル曲線を用いた2体加法近似の下で分子動力学(MD)計算を行ってきた。特に、金属-半導体転移を含む密度領域での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し、この2体加法近似の有効性を示した。本研究では一定圧力下でのMD計算を行い、超臨界水銀の長距離構造の揺らぎと微細構造変化との関連性について議論した。MD計算における超臨界領域の等圧線 $P=109\text{MPa}$ に沿った密度変化( $\rho=5.42\text{-}3.22\text{g/cm}^3$ )による、対分布関数 $g(r)$ の第一ピークの変化について次のことが明らかになった。密度が減少するに伴い、対分布関数の第一ピークが $r$ の長い方にシフトしながら高さが減少し、密度 $\rho=4.11\text{g/cm}^3$  (太い実線)においてピークの高さが極小となり、さらに密度が減少すると、長い方へシフトしながらピークが高くなる。これは液体的な最近接原子間距離の短い構造から気体的な長い構造へのクロスオーバーによる変化であり、ピークの高さが極小になる密度領域では微細構造の揺らぎが大きく成っていると考えられる。

### 4、発表・出版実績または予定

- 1) 三好、真木、野呂、田中、Theochem, Vol.461/462, 547-552 (1999).
- 2) 墨、三好、田中、Physical Review B, Vol.59, No.9, 6153-6158 (1999).
- 3) 三好、志田、Chemical Physics Letters, Vol.303, No.1/2, 50-56 (1999).
- 4) 酒井、茂木、三好、Journal of Chemical Physics, Vol.111, No.9, 3989-3994 (1999).
- 5) 本田、野呂、三好、Theoretical Chemistry Accounts, 印刷中.
- 6) 三好、Ghosh, Chemical Physics Letters, 印刷中.
- 7) Ghosh, 三好, Theoretical Chemistry Accounts, 印刷中.
- 8) 長内、野呂、三好, Physical Review A, 投稿中.
- 9) 墨、佐藤、平田、三好, Physical Review E, 投稿中.
- 10) 竹下、志田、三好, Journal of Chemical Physics, 投稿中.
- 11) 竹下、志田、三好, Theoretical Chemistry Accounts, 投稿中.
- 12) Ghosh, 三好, 分子構造総合討論会、1999年9月、大阪.
- 13) 茂木、墨、佐藤、酒井、三好、平田, 分子構造総合討論会、1999年9月、大阪.
- 14) 墨、三好, 分子構造総合討論会、1999年9月、大阪.
- 15) 酒井、茂木、三好, 分子構造総合討論会、1999年9月、大阪.
- 16) 長内、野呂、三好, 分子構造総合討論会、1999年9月、大阪.
- 17) 小柳、茂木、酒井、三好, 分子構造総合討論会、1999年9月、大阪.

## 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	AUS 所内
実	3,591,641
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新たに導入したりしている。

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（レベル1）から、溶媒接触表面積に比例する項を使うもの（レベル2）、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や水分子を陽に取り入れる方法（レベル3）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ることにある。

### 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、新しい拡張アンサンブル法である、レプリカ交換法 (replica-exchange method、multiple Markov chain methodやparallel temperingとも呼ばれる) の分子動力学法版の開発にも成功した (実績31)。また、この方法の多次元への一般化をして、それが自由エネルギー計算の有効な手法となることを示した (実績34)。更には、マルチカノニカル法とレプリカ交換法を合体させた、より有効なシミュレーション法の開発にも成功した (実績35)。この方法を使うとマルチカノニカル法における重み因子の計算が簡略化されるが、実際、アミノ酸数5個のペプチドであるMet-enkephalinと水分子526個を含む系において、2000 kcal/mol を越えるエネルギー幅のランダムウォークが実現されることを示した (図1参照)。また、NPT系のレプリカ交換法の開発も行っている。これらの新しい手法の開発によって、タンパク質系における「究極の拡張アンサンブル法」が完成されつつあるということができよう。

## Met-enkephalin in Water (Level 3)

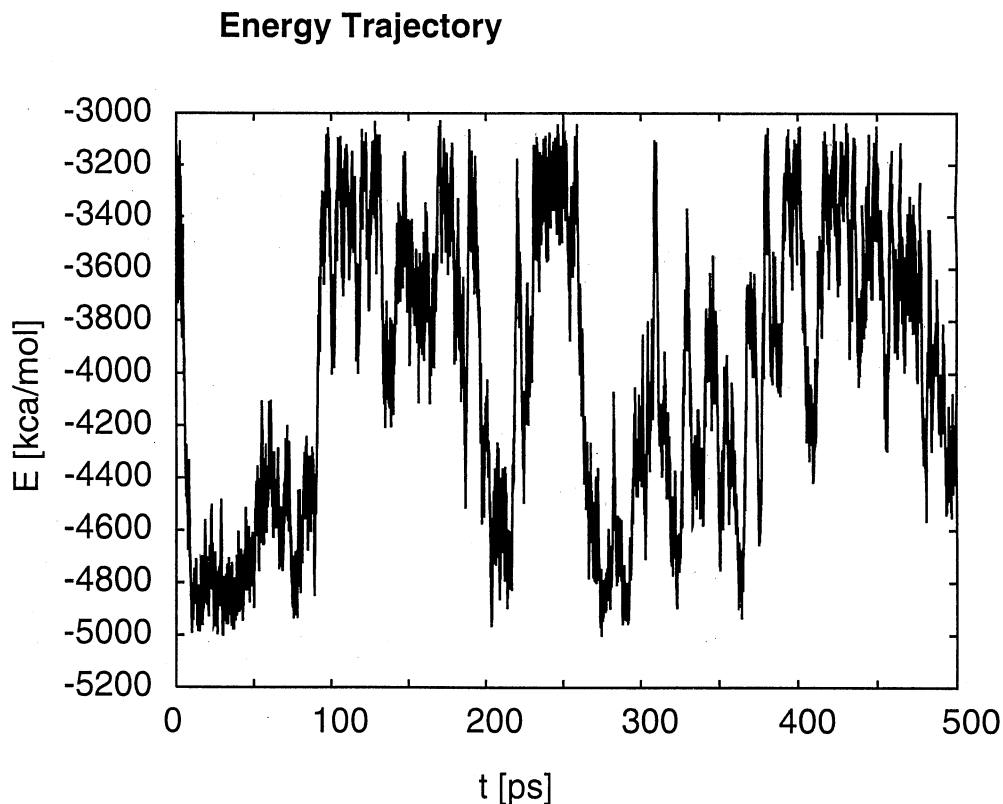


図 1

次に、RISM理論によってアルコール溶媒の効果を取り入れた計算によって、アルコールが $\alpha$ ヘリックスの形成を促進するのは、その両親媒性によることを、分子論的に説明することに成功した(実績32)。ここでは、水、メタノール、及びエタノールの小ペプチドの立体構造に及ぼす影響を詳しく調べた。また、RISM理論による溶媒効果を取り入れたマルチカノニカルシミュレーションにも初めて成功した(実績36)。

最後に、徐冷法やマルチカノニカルシミュレーションによる、ribonuclease AのC-peptide(アミノ酸数13個)の立体構造予測のこれまでの結果についてまとめる。気相中の計算以外には、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(レベル1)、及び溶媒接触表面積に比例する項を使うもの(レベル2)による結果について述べる。図2にX線実験で決められた構造のC-peptideの部分とこれらのシミュレーションで得られた最小エネルギー構造を比べる。 $\alpha$ -ヘリックスの位置は全ての溶媒項の場合で正しく予測されているが、側鎖の構造は溶媒の精度を上げていくと、X線実験の結果との一致がだんだん良くなっていくことが分かる。

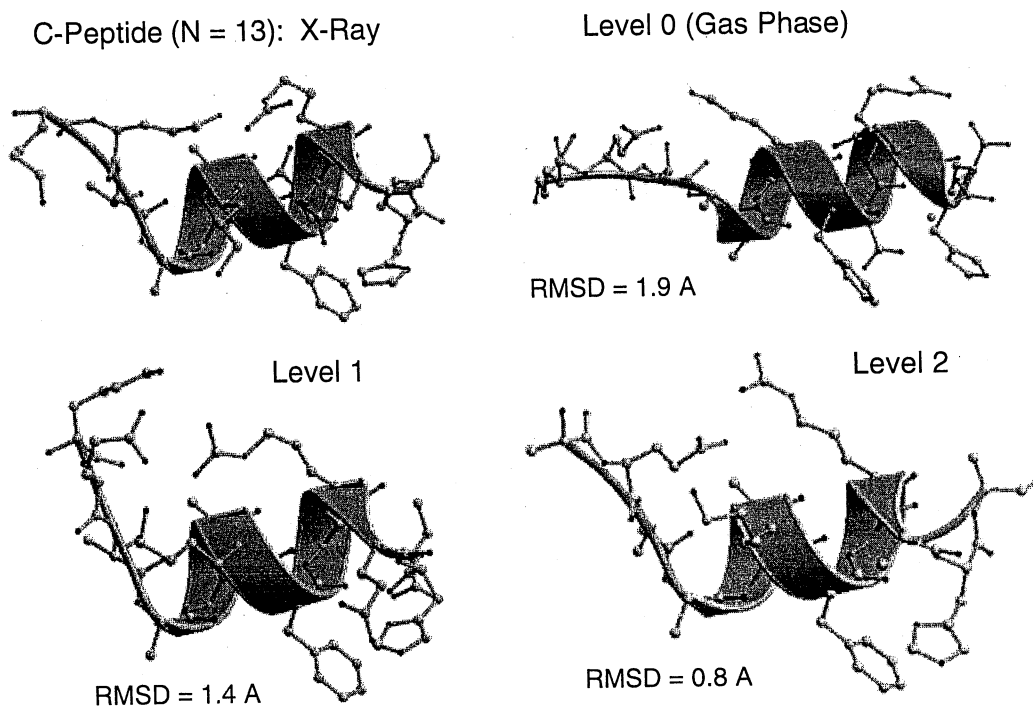


図2

#### 4. 発表・出版実績

##### 国内会議発表

1. 光武、岡本 蛋白質合同年会、99年6月横浜
2. 杉田、岡本 同上
3. 杉田、岡本 日本生物物理学会年会、99年10月和光市
4. 光武、岡本 同上
5. 西川 未来開拓研究会、2000年1月岡崎
6. 光武 同上
7. 杉田 同上
8. 岡本 第3回計算科学シンポジウム、2000年1月つくば
9. 光武、岡本 日本物理学会春の分科会、2000年3月神戸
10. 杉田、北尾、岡本 第4回理論化学討論会、2000年5月東京

##### 国際会議発表

11. 岡本 International Virtual Conference, Molecular Simulation '99
12. 岡本 "Optimization in Computational Chemistry and Molecular Biology"、99年5月Princeton, New Jersey
13. 岡本 US-Japan Bilateral Seminar "Understanding and Conquering Long Time Scales in Computer ..."、99年7月Maui, Hawaii
14. 岡本 CECAM Workshop "Overcoming Broken Ergodicity in Simulations of ..."、99年9月Lyon, France
15. 岡本 The 5th Intl. Conf. on Comput. Physics、99年10月金沢
16. 杉田、岡本 同上
17. 西川、大塚、杉田、三上、岡本 同上
18. 光武、岡本 RIKEN Intl. Symp.、99年11月和光市
19. 光武、岡本 The 5th Johns Hopkins Protein Folding Meeting、2000年3月Berkeley Springs, West Virginia

##### 会議録

20. 岡本 in: Proceedings of The 24th Taniguchi Intl. Symp.(1999)
21. 岡本 Int. J. Mod. Phys. C10, 1571 (1999)
22. 岡本 Prog. Theor. Phys. Suppl. 138, 301 (2000)
23. 杉田、岡本 Prog. Theor. Phys. Suppl. 138, 402 (2000)
24. 西川、大塚、杉田、三上、岡本 Prog. Theor. Phys. Suppl. 138, 270 (2000)
25. 岡本 Molecular Simulation、印刷中
26. 岡本 物性研究74, 159 (2000)

##### 原著論文

27. 中沢、岡本 J. Peptide Res. 54, 230 (1999)
28. 光武、入佐、岡本、平田 Bull. Chem. Soc. Jpn. 72, 1717 (1999)
29. 光武、Hansmann、岡本 J. Mol. Graphics & Modelling 16, 226 (1998)
30. 光武、岡本 Chem. Phys. Lett. 309, 95 (1999)
31. 杉田、岡本 Chem. Phys. Lett. 314, 141 (1999)
32. 木下、岡本、平田 J. Am.Chem. Soc. 122, 2773 (2000)
33. 光武、岡本 J. Chem. Phys. 112, 10638 (2000)
34. 杉田、北尾、岡本 J. Chem. Phys. 印刷中
35. 杉田、岡本 投稿中
36. 光武、木下、岡本、平田 投稿中

分 AV5 所内

実 70,052  
許 147,200

## 新規分子性磁性体の開発

### Approach to High $T_c$ Molecule-based Magnets

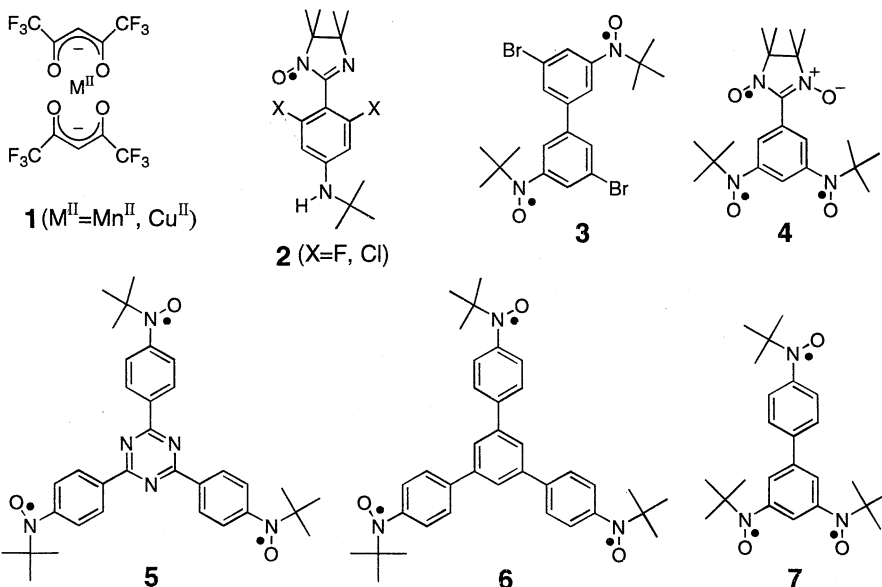
○井上克也、細越裕子、熊谷等、田中素子、岩堀史靖、鈴木健太郎、加藤恵一、Ashot S.Markosyan  
速水真也（分子研）

#### 1. 研究目的・内容

新規有機ラジカル結晶およびそれを含む金属錯体を合成し、新奇な物性を示す物質を作り出すことを目標に、新物質合成と結晶化、結晶構造解析および磁性測定を行っている。磁性解析から、これら結晶中における磁気構造の決定およびその磁性の特異性を明らかにする。また、体系的な実験から、結晶構造と磁性との相関関係を導き、次なるターゲット分子設計へフィードバックさせている。

#### 2. 研究方法・計算方法

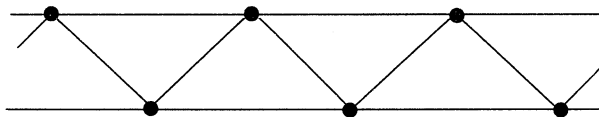
図に示す物質 **2-4** および、**5** と **1** の 2:3 錯体について、計算機センターのワークステーション、X線結晶構造解析プログラム **teXsan** を用いて結晶構造解析を行った。また、結晶構造に基づいて磁性を理解するために、磁化率のモデル解析計算を計算機センターを利用して行った。



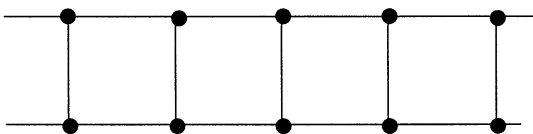
#### 3. 研究成果

化合物 **2**: 結晶構造解析により、化合物 **2**( $X=F$ )が  $S=1/2$  の railroad trestle 系(次近接相互作用のある一次元鎖)であることを明らかにした。この磁性モデルは基底状態に興味を持たれて

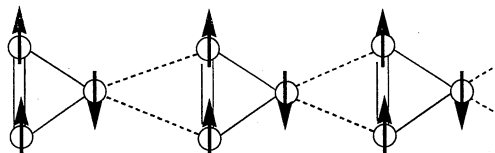
おり、精力的な理論計算が行われているにもかかわらず、これまで現実の化合物は Cu 錯体系で二例報告されているだけであった。化合物 **2**(X=F)は有機化合物として最初の例というばかりでなく、この磁性モデル系で初のエネルギーギャップを持ち、今後の展開が期待される。現在、磁性解析を進めている。



**化合物 3** : 結晶構造解析により、化合物 **3** が  $S=1/2$  の二本足梯子を形成していることを明らかにした。梯子化合物は酸化物高温超伝導体との絡みから近年特に注目されている系である。これは純有機ラジカル系としては最初の梯子化合物であるが、理想的な Heisenberg spin 系である純有機化合物で梯子系を合成できた意義は大きい。有限サイズの梯子格子(8,10,12 スピン系)に対する磁化率の温度依存性を計算し、実験値のフィッティングを行い、さらに無限系へ外挿する事により、磁気相互作用の大きさを見積もった。



**化合物 4** : 結晶構造解析により、この物質が一次元フェリ磁性鎖を形成していることを明らかにした。構造に対応したフェリ磁性的挙動が観測され、純有機化合物として初のフェリ磁性一次元物質となった。低温磁性を現在検討中であり、物性測定を合わせて解析を進めている。

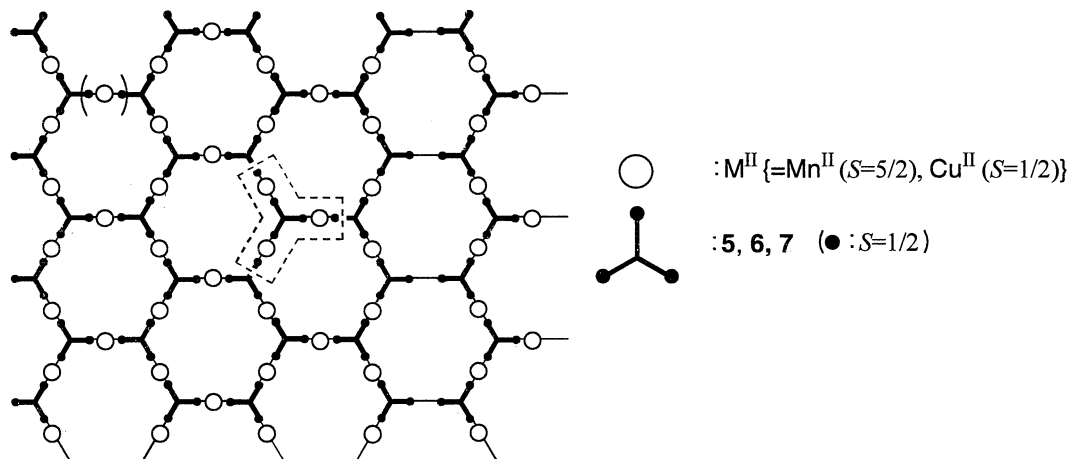


**錯体(5)<sub>3</sub>·(1)<sub>2</sub>** : 結晶構造解析により、有機トリラジカル **5** が **1**(M=Mn, Cu)と 3:2 錯体を形成し、蜂の巣格子状の二次元ネットワークを形成すること、2 価金属イオンとして Mn と Cu いずれを用いた場合も全く同型の結晶格子を形成することを明らかにした。類似のトリラジカル **6** が **1**(M=Mn, Cu)と 3 : 2 錯体を形成し、蜂の巣格子状の二次元ネットワークを形成することは既に明らかにしていたが、ラジカル骨格の違いにより二次元面間の分子積層様式が異なることが明らかになった。**(6)<sub>3</sub>·{1(M=Mn)}<sub>2</sub>** が面間強磁性相互作用により三次元的フェリ磁性磁気相転移を起こすのに対し、**(5)<sub>3</sub>·{1(M=Mn)}<sub>2</sub>** では面間反強磁性相互作用に起因する三次元的反強磁性磁気相転移が観測された。この違いは面間積層様式の違いに帰属され、このことから磁気相互作用伝達様式について考察することができた。

**二次元金属錯体(R)<sub>3</sub>·(1)<sub>2</sub>[R=5,6,7]**の磁性解析 : 有機トリラジカル **5, 6, 7** と **1**(M=Mn, Cu)の一連の 3 : 2 錯体について磁気相互作用と次元性の関係を考察するために、二次元無限格子系を有限サイズのクラスターで近似し、磁化率のシミュレーションおよびフィッティング計算を行い、トリラジカル分子内およびラジカル - 金属間の磁気相互作用の大きさを見積もった。蜂の巣状格子の模式図を図に示す。ラジカル内の分子内相互作用は強磁性的である



が、5, 6 では約 10K 程度と、ラジカル -  $\text{Mn}^{2+}$ 間の相互作用(-200K 程度)に比べ小さい。この場合、(1/2, 5/2, 1/2)の三量体による近似が実験を再現するのに良い近似であることが分かった。Cu 錯体の場合、ラジカル -  $\text{Cu}^{2+}$ 間の相互作用は強磁性的で数十 K 程度であり、磁気挙動を再現するには、三量体よりもむしろ九量体による近似(図中枠)が必要であった。ラジカル分子内相互作用が大きい 7 の Mn 錯体の場合には、九量体の正方格子として、その磁性を理解した。



#### 4. 発表・出版実績または予定

(口答発表)

1. 細越裕子・加藤恵一・井上克也・後藤恒昭、日本化学会第 77 秋季年会、1999 年 9 月、北海道、2A318、有機ラジカルを用いたフェリ磁性体の構築—強磁性・反強磁性相互作用競合系。
2. 熊谷 等、井上克也、第 49 回錯体化学討論会、1999 年 10 月北海道大学、1PX-G14、不斉分子磁石とそのラセミ体の合成、構造
3. 加藤恵一・細越裕子・井上克也・後藤恒昭、日本化学会第 78 春季年会、2000 年 4 月、船橋、2H615、有機梯子系の合成と磁性
4. 田中素子・細越裕子・Markoshyan Ashot S.・速水真也・井上克也、日本化学会第 78 春季年会、2000 年 4 月、船橋、4G415、トリアジン骨格を有する  $\pi$ -電子共役系トリラジカルの遷移金属錯体の構造と磁氣的性質
5. 鈴木健太郎・岩堀史靖・細越裕子・井上克也、日本化学会第 78 春季年会、2000 年 4 月、船橋、PA057、5-プロモ-1,3-ビスアミノキシルベンゼンの  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  との錯体の、構造転移と磁性

(論文)

1. Hitoshi Kumagai and Katsuya Inoue, A chiral molecular based metamagnet prepared from manganese ions and a chiral triplet organic radical as a bridging, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**,

1601-1603 (1999)

2. Fumiyasu Iwahori, Katsuya Inoue, and Hiizu Iwamura, Mn(II)-Induced formation and structural elucidation of a [3+3] benzene-dimer derivative from *m*-phenylenebis(*N*-*tert*-butylaminoxyl), *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7264-7265 (1999)
3. Shinya Hayami and Katsuya Inoue, Structure and magnetic property of the organic triradical with triazine skeleton; 2,4,6-tris{*p*-(*N*-oxy-*N*-*tert*-butylamino)phenyl}triazine, *Chem. Lett.*, 545-546 (1999)
4. Yuko Hosokoshi, Keiichi Katoh, Katsuya Inoue and Tsuneaki Goto, Construction of a quantum-spin system of  $S=1/2$  antiferromagnetic chain with the next-nearest-neighbor interactions, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68**, 2910-2913 (1999).
5. Yuko Hosokoshi, Yasuhiro Nakazawa, Katsuya Inoue, Kohichi Takizawa, Hiroki Nakano, Minoru Takahashi and Tsuneaki Goto, Magnetic properties of low dimensional quantum spin systems made of stable organic biradicals PNNNO, F<sub>2</sub>PNNNO and PIMNO, *Phys. Rev. B*, **60**, 12924-12932 (1999).
6. Ashot S. Markosyan, Yuko Hosokoshi and Katsuya Inoue, Influence of the thermal excitations of the ferrimagnetic (-1/2, 5/2, -1/2) linear trimer on the paramagnetic behavior of the layered metal-radical complex {Mn(hfac)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(R<sub>X</sub>)<sub>2</sub>·*n*-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, *Phys. Lett. A*, **261**, 212-216 (1999).
7. Keiichi Katoh, Yuko Hosokoshi, Katsuya Inoue and Tsuneaki Goto, Singlet ground states in an organic  $S=1/2$  spin ladder and a novel double spin chain of ferromagnetic dimers formed by an organic tetradical, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, 1008-1011 (2000).
8. Katsuya Inoue, Fumiyasu Iwahori, Ashot S. Markosyan and Hiizu Iwamura, One-dimensional ferro- and ferrimagnetic chains made up of an alternating array of 1,3-bis(*N*-*tert*-butyl-*N*-oxy-amino)benzene derivatives and Mn(II)(hfac)<sub>2</sub>, *Coordination Chemistry Reviews*, in press.
9. Hitoshi Kumagai, Yuko Hosokoshi, Ashot S. Markosyan and Katsuya Inoue, Synthesis and magnetic properties of a new complex made up of Mn(hfac)<sub>2</sub> and a radical with a triplet ground state, *New J. Chem.*, in press.
10. Yuko Hosokoshi, Keiichi Katoh, Katsuya Inoue and Tsuneaki Goto, First observation of the ferrimagnetic correlation in a genuine organic radical crystal: A single-component strategy, submitted to *J. Am. Chem. Soc.*
11. Motoko Tanaka, Yuko Hosokoshi, Ashot S. Markosyan, Hiizu Iwamura and Katsuya Inoue, Two-dimensional complexes [M(hfac)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·(R)<sub>2</sub>, M = Mn(II) and Cu(II), with trisnitroxide radicals having various metal-radical exchange interactions, to be submitted to *J. Phys. Chem. B*.

分	AW 2 所内
実	197,100
許	197,200

## 反応活性溶媒和分子クラスターの構造決定

### Structure of reactive solvated molecular cluster

○藤井正明（分子研）、石内俊一（総研大）、酒井 誠（分子研）

#### 1. 研究目的・内容

当グループでは、溶媒和分子クラスターの構造を調べるために、イオン化検出赤外 (IR Dip) 分光法やパルス電場イオン光電子 (PFI-ZEKE) 分光法を用いて、クラスターの中性および正イオンの振動スペクトルを測定している。この際、*ab initio* MO 計算によりクラスターの構造や振動スペクトルを求め、それらを実験結果と比較することにより、構造に関するより詳細な情報を得ることが可能になる。本年度は(1)1-ナフトール/アルコール溶媒和クラスター、(2)カルバゾール/水およびアセトニトリル溶媒和クラスター、(3)クレゾール/水溶媒和クラスターの系を対象として研究を行った。なお、これらの研究は橋本健朗（都立大）、Klaus Müller-Dethlefs（York 大学）との共同研究による。

#### 2. 研究方法・計算方法

HF または MP2 レベルにおいて構造最適化を行い、求められた安定構造に関して振動数を計算した。基底関数は 6-31G または 6-31G\*を用いた。計算により得られる振動スペクトルと測定したスペクトルとを比較することにより、それぞれのクラスターの構造を決定した。使用した計算プログラムは GAUSSIAN98 である。

#### 3. 研究成果

##### 3.1 1-ナフトール/アルコール溶媒和クラスターの構造

1-ナフトール (1-NpOH) を水溶液中で光励起すると溶媒へのプロトン移動反応が促進され、さらに、水およびアンモニアクラスター内でも同様の反応が起こることが知られている。今までに、1-NpOH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> および 1-NpOH(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> については様々な研究が行われており、その構造も調べられている。しかし、H<sub>2</sub>O と NH<sub>3</sub> ではプロトン親和力などが大きく異なり、これらの結果だけでは、1-ナフトール溶媒和クラスターに関する一般的な議論を行うことは難しい。本研究では、1-ナフトールが種々のアルコールで溶媒和されたクラスターの振動スペクトルを測定し、MP2/6-31G レベルで計算した安定構造の振動数と比較することにより、それらの構造を決定した。特に、1-ナフトール/メタノールクラスターの結果を図 1 に示す。

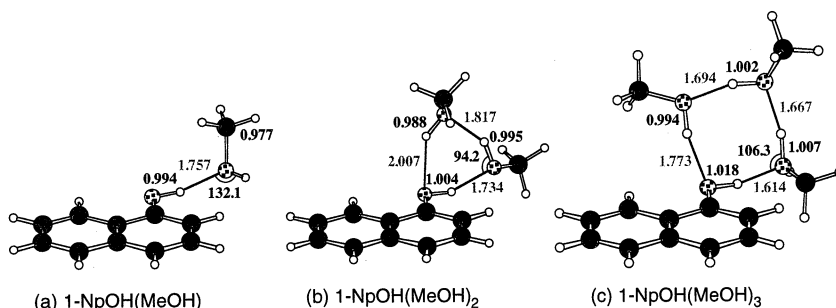


図1 1-NpOH(MeOH)<sub>n</sub> (n = 1-3) の構造

1-NpOH(MeOH)では1-ナフトールがプロトン供給体、メタノールがプロトン受容体となり、両者が水素結合した構造をしている。MP2/6-31G レベルで計算した O-H[1-NpOH] (1-ナフトールの O-H 間の結合距離) は 0.980 Å であり、水素結合を形成することにより、0.014 Å 伸びている。プロトン受容体となっている MeOH の OH と 1-NpOH の H でつくる角度∠H-O-H は 132.1° であり、この位置でメタノールが1-ナフトールに配位するのが最も安定であることがわかる。1-NpOH(MeOH)<sub>2</sub>は全ての分子の OH 基が水素結合でつながった、環状構造をしている。O-H[1-NpOH] は 1-NpOH(MeOH)の時と比較して 0.010 Å 伸びており、また、1-ナフトールとプロトン受容体となるメタノールとの分子間距離は 0.023 Å 接近している。このことは、1-NpOH-MeOH 間の水素結合が環状構造を形成することにより強くなっていることを示している。また、O-H[1-NpOH] が伸びていることより、1-ナフトールの OH の振動数が 1-NpOH(MeOH)の時よりも低下していることが予想されるが、実験結果はその予想と一致している。∠H-O-H は 94.2° と 1-NpOH(MeOH)の時よりも大きく減少していることから、

環状構造の形成により水素結合のネットワークが歪められていることがわかる。一方、1-NpOH(MeOH)<sub>3</sub>では1-NpOH(MeOH)<sub>2</sub>と同様に環状構造を形成しているが、∠H-O-Hは106.3°と増大していることより、より大きな環を形成して水素結合ネットワークの歪みが小さくなっていることがわかる。この結果、分子間の相互作用が大きくなり、分子間距離も1-NpOH(MeOH)<sub>2</sub>と比較して縮まっている。また、O-H[1-NpOH]は1-NpOH(MeOH)<sub>2</sub>の時よりもさらに0.014 Å伸びている。実験で測定した1-ナフトールのOH振動に対応する振動バンドも、1-NpOH(MeOH)<sub>2</sub>の時よりもさらに低波数側にシフトしており、この結果の妥当性を裏付けている。

### 3.2 カルバゾール/水およびアセトニトリル溶媒とクラスター

カルバゾール (Cz)は溶液中で紫外光を照射すると種々の反応を起こし、反応の種類は溶媒によって劇的に変化することが知られている。すなわち、極性溶媒中ではイオン化が主たる反応経路であるが、無極性溶媒中では水素原子解離反応のみが起き、イオン化は全く観測されない。溶液中でのカルバゾールのこのような光反応を理解するにはカルバゾールと溶媒との相互作用を明らかにすることが不可欠であると考えられる。本研究では、溶液の部分系であるカルバゾール溶媒とクラスター(水・アセトニトリル)の構造を調べてクラスター内の分子配向を検討し、反応機構の解明を試みた。HF/6-31G レベルで得られた Cz(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>の安定構造のうち、最も安定なものを図2に示す。

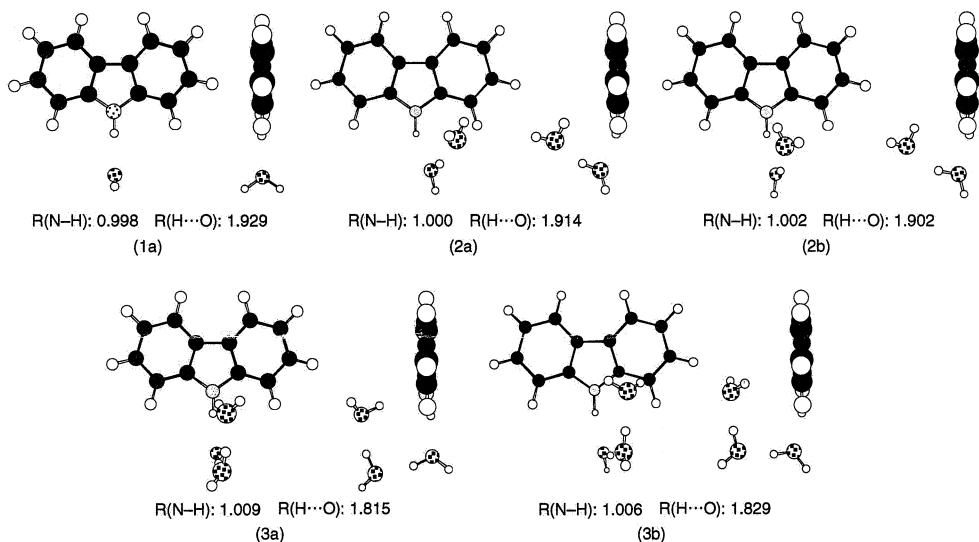


図2 Cz(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 1-3) の安定構造

R(N-H)はカルバゾールの N-H の結合距離、R(H...O)はカルバゾールのプロトンを受容している水分子との分子間距離を示している。Cz(H<sub>2</sub>O)では(1a)に示すように、カルバゾールの NH の先端に水分子が配位した安定構造が得られた。この構造を基にして計算した振動数は実験値をよく再現していた。Cz(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>では水素結合により環状構造を形成した(2a)および(2b)が安定であることが分かった。(2a)ではカルバゾールへのプロトン供給体である水分子の OH 基がベンゼン環と相互作用した構造(π-サイクリック構造)をしている。一方、(2b)ではプロトン供給体である水分子の OH 基が N 原子と相互作用した構造(N-サイクリック構造)をしている。(2a)よりも(2b)の方が0.463 kcal/mol 安定であるが、エネルギー差はそれ程大きくない。測定された振動スペクトルと計算値の比較により、実験では(2a)が存在することがわかった。Cz(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>でも Cz(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>の場合と同様に N-サイクリック構造(3a)とπ-サイクリック構造(3b)の2つの安定構造が得られた。Cz(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>では N-サイクリック構造(3a)の方がπ-サイクリック構造(3b)よりも0.477 kcal/mol 安定であり、Cz(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>の場合と安定性が逆転していることがわかった。この安定性の逆転は以下のように考えられる。窒素原子と水分子との水素結合は強くないため、水が2分子だと環が小さすぎて安定に結合できない。しかし、3分子で環状構造を形成する場合には、大きく環を巻くことによって、真上の位置に近いところに水分子がくることができると考えられる。測定された振動スペクトルと計算値の比較により、実験では(3a)が存在することがわかった。カルバゾールの N-H の結合距離 R(N-H)に着目すると、HF/6-31G レベルでの R(N-H)は0.989 Åと計算され、(1a)との比較から、水が1分子配位することにより0.009 Å結合長が伸びていることがわかる。さらに、(1a)→(2a)では0.002 Å、(2a)→(3a)では0.007 Å、R(N-H)が伸びており、これより、n = 0→1の時よりもn = 1→2の時の方が振動数のシフト量が小さく、n = 1→2よりはn = 2→3の時の方がシフト量が大きくなることが予想される。これは観測した N-H の振動数が、n = 0, 1, 2, 3 でそれぞれ 3517,

3426, 3390, 3305  $\text{cm}^{-1}$ であり、 $n = 0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3$  でそれぞれ 91, 36, 85  $\text{cm}^{-1}$  低波数側にシフトしていたことと一致している。

次に、HF/6-31G レベルで得られたカルバゾール/アセトニトリルクラスター  $\text{Cz}(\text{ACN})_n$  の安定構造のうち、最も安定なものを図 3 に示す。

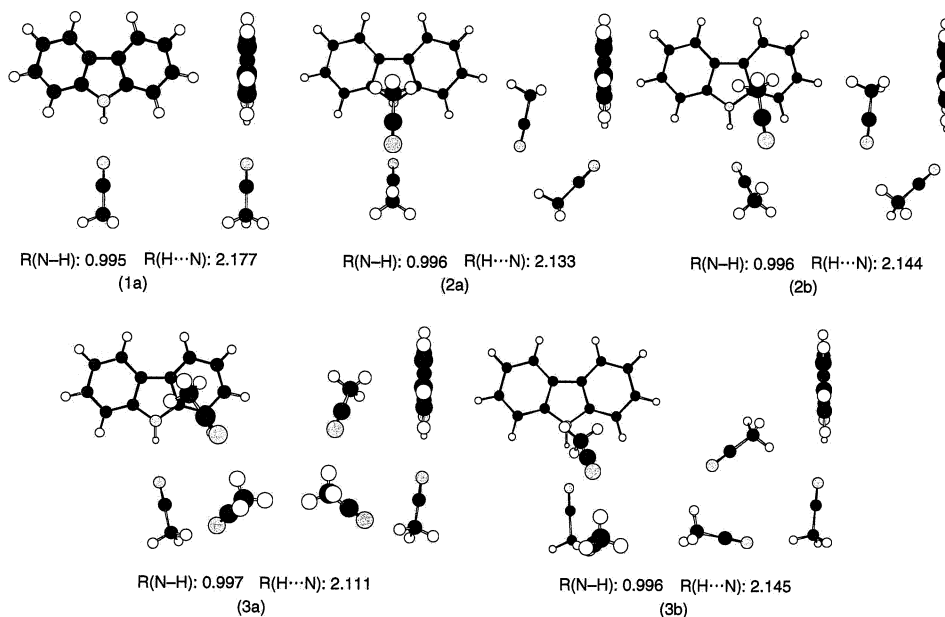


図3  $\text{Cz}(\text{ACN})_n$  ( $n = 1-3$ ) の安定構造

ここで、 $R(\text{N-H})$ はカルバゾールの  $\text{N-H}$  の結合距離、 $R(\text{H}\cdots\text{N})$ はカルバゾールのプロトンを受容しているアセトニトリルとの分子間距離を示している。 $\text{Cz}(\text{ACN})$ ではカルバゾールの  $\text{NH}$  の先端に  $\text{ACN}$  が配位し、 $\text{N-H}\cdots\text{N-C}$  間で水素結合を形成している。アセトニトリルの配位により  $R(\text{N-H})$ は 0.006 Å 伸びているが、その結合長は水が配位したときよりも短くなっている。これは、観測された  $\text{Cz}(\text{ACN})$ における  $\text{N-H}$  の振動数は 3481  $\text{cm}^{-1}$  であり、 $\text{Cz}(\text{H}_2\text{O})$ の時 (3426  $\text{cm}^{-1}$ )よりも単量体からのシフト量が少ないことと一致している。また、分子間距離は  $\text{Cz}(\text{H}_2\text{O})$ と比較して  $\text{Cz}(\text{ACN})$ の時の方が広がっている。このことより、 $\text{Cz-ACN}$  間の相互作用は  $\text{Cz-H}_2\text{O}$  間と比較して小さくなっており、アセトニトリルは水よりもプロトン親和力が小さいことが予想される。 $\text{Cz}(\text{ACN})_2$ では、(1a)においてアセトニトリルのメチル基側にもう 1 つのアセトニトリルが配位して  $\text{C-H}\cdots\text{N-C}$  間で相互作用し、環状構造を形成した 2 つの安定構造が得られた。1 つは、新たに付加したアセトニトリルのメチル基が窒素原子に向かった  $\text{N}$ -サイクリック構造(2a)であり、もう 1 つはメチル基がベンゼン環に向かった  $\pi$ -サイクリック構造(2b)である。この 2 つの構造のエネルギー差はなく、また、計算される振動スペクトルも類似している。そのため、 $\text{Cz}(\text{ACN})_2$  の構造決定は非常に困難である。 $\text{Cz}(\text{ACN})_3$ でも、 $\pi$ -サイクリック構造(3a)および  $\text{N}$ -サイクリック構造(3b)の 2 種類の安定構造が求められた。 $\text{Cz}(\text{ACN})_3$ では実験において 2 つの異性体に帰属できる振動スペクトルが測定されており、(3a)および(3b)がそれらに対応するものと思われる。

### 3.3 クレゾール/水溶媒とクラスター

当グループでは、PFI-ZEKE 分光法によりクレゾール正イオン、クレゾール/水クラスター正イオンの低振動モードのスペクトルを測定している。これらの実験結果から正イオンや中性のメチル基の内部回転のポテンシャルに関する情報を得ることができ、それらの結果を解釈するためには構造に関する情報を得ることが必要である。本研究ではオルトおよびメタ-クレゾール/水クラスターについて、それらの中性および正イオンの安定構造を調べた。オルトおよびメタ-クレゾールにはそれぞれ *trans*、*cis* の異性体が存在するが、それぞれに水分子が配位した構造のうち最も安定なものを図 4 に示す。N1-N4、C1-C4 はそれぞれ中性および正イオンの安定構造である。 $\Delta H$  は BSSE を考慮せずに計算した、クレゾールと水の結合エネルギーである。中性、正イオンともに、クレゾールの  $\text{OH}$  基と水分子の  $\text{O}$  原子が水素結合を形成した構造が安定であることがわかる。中性では N1; *trans*-*o*-cresol( $\text{H}_2\text{O}$ )が最も安定であり、N2; *cis*-*m*-cresol( $\text{H}_2\text{O}$ )と N3; *trans*-*m*-cresol( $\text{H}_2\text{O}$ )の安定性はほぼ等しく、N4; *cis*-*o*-cresol( $\text{H}_2\text{O}$ )が最も不安定である。一方、正イオンでは C1; [*trans*-*o*-cresol( $\text{H}_2\text{O}$ )]<sup>+</sup>および

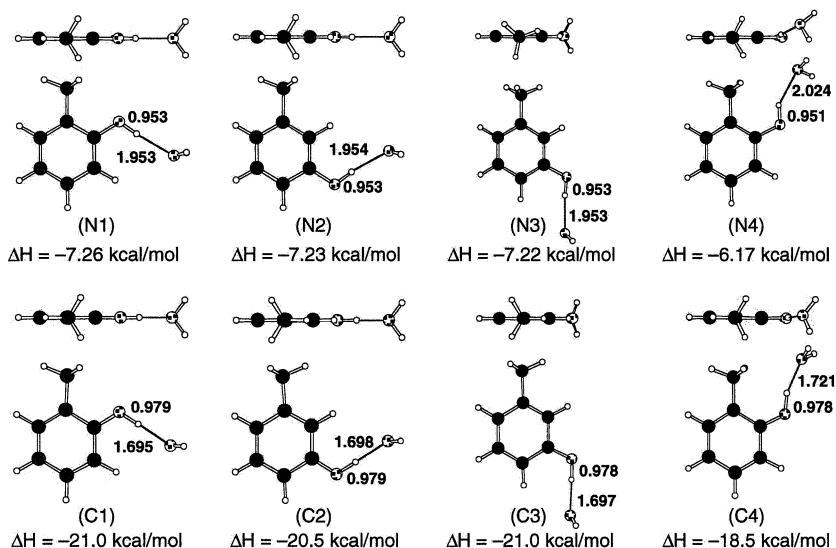


図4 cresol( $H_2O$ )および[cresol( $H_2O$ )]<sup>+</sup>の安定構造

C3; [trans-m-cresol( $H_2O$ )]<sup>+</sup>の安定性は等しく、C2; [cis-m-cresol( $H_2O$ )]<sup>+</sup>がやや不安定であり、中性の時と同じくC4; [cis-o-cresol( $H_2O$ )]<sup>+</sup>が最も不安定である。どの構造でも正イオンになることにより、クレゾールのOH基と水分子との距離が0.256–0.303 Å縮んでおり、また、クレゾールのO–Hの結合距離は0.025–0.027 Å伸びている。このことは、正イオンになると水素結合による相互作用が強まることを示唆している。中性と正イオンとの構造変化に着目してみると、N1→C1ではメチル基や水分子の配向はほとんど変化していないことがわかる。N2→C2の場合にはメチル基の向きが180°回転しているが、水分子の配向は変化していない。N3→C3では、中性の中で唯一、メチル基のC–Hがベンゼン環のつくる平面上になかったのに対し、正イオンではC–Hが平面上にのるような構造をしている。この場合も、水分子の配向は変化していない。cis-m-cresol( $H_2O$ )とtrans-m-cresol( $H_2O$ )でメチル基の配向が異なっていることより、メチル基の平衡位置は立体障害以外の因子でも変化することがわかる。一方、N4→C4ではメチル基の配向は変化していないが、平面よりも外れた場所に配位していた水分子が、正イオンでは平面上で配位するようになる。この場合には、水分子の配位の様式は、水分子とクレゾールのメチル基との相互作用により決まっているものと考えられる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- [1] 酒井、石内、佐伯、藤井 分子構造総合討論会、1999年大阪
- [2] 佐伯、石内、酒井、藤井 分子構造総合討論会、1999年大阪
- [3] 石内、佐伯、酒井、藤井 分子構造総合討論会、1999年大阪
- [4] 酒井、石内、佐伯、藤井 International Symposium on “Interplay of Theories and Experiments in Structural Analyses of Molecular Clusters”、岡崎、1999年12月
- [5] 佐伯、石内、酒井、藤井 International Symposium on “Interplay of Theories and Experiments in Structural Analyses of Molecular Clusters”、岡崎、1999年12月
- [6] 酒井、石内、佐伯、藤井 Gordon Research Conferences Molecular and Ionic Clusters (MIC2000)、Toulouse (France)、2000年4月
- [7] 佐伯、石内、酒井、藤井 Gordon Research Conferences Molecular and Ionic Clusters (MIC2000)、Toulouse (France)、2000年4月
- [8] 石内、佐伯、酒井、藤井 Gordon Research Conferences Molecular and Ionic Clusters (MIC2000)、Toulouse (France)、2000年4月
- [9] 石内、佐伯、酒井、藤井 Chem. Phys. Lett. 印刷中
- [10] 酒井、石内、佐伯、藤井 J. Phys. Chem. A 投稿予定
- [11] 佐伯、石内、酒井、藤井 J. Phys. Chem. A 投稿予定

生 IA4 所内

実 1,262,126

許 1,764,400

## 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 解明について

Investigation on protein-protein interactions in neuro cells and  
protein stability under various solution conditions

○永山国昭(生理研) ○高橋卓也(生理研) ○今野卓(生理研) ○佐野浩樹(生理研) 杉谷正三(東大)  
高野光則(東大) 市川智光(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、小さな蛋白質をモデルとしてその構造変化や周囲の溶媒との相互作用を調べることは有効である。生理的条件下の蛋白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が、例えば高温などの非生理的な極端な環境下にもっていくと、折り畳みとは逆に分子はほどけて広がってしまい、蛋白質分子は天然構造からこわれてしまう(変性)。計算機シミュレーションによって変性や構造形成を探索しようとする仕事<sup>1),2)</sup>は近年多くなされつつあるが、本研究では蛋白質の変性のダイナミクスや動的安定性における溶媒分子の効果を解明することを目的とし、分子動力学法(MD)を用いて、多数回の熱変性コンピュータシミュレーションを行い、その平均的様相を調べた。本年度は、蛋白質の周りに水分子をあらわに入れるシミュレーションを蓄積し、水をあらわにいれないものとの比較をさらに行った。それに加えて界面変性が観測されたので、それも報告する。

### 2. 研究方法・計算方法

前回と同様の手順で、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。水分子はSP2モデルを用い、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。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。また球状の拘束(CAP)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298Kで600psほどMDを行い、構造を緩和させ平衡化させる。その後、10ps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、400K、500K、600K、700K、800K、1000Kを用いて違いを調べた。特に700Kでは17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。

### 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、初期構造に用いるための常温での平衡シミュレーション600psでの重原子のRMSDの変化は最大2Å程度であった。2次構造もほぼ保たれ、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。700Kで17個の独立な変性シミュレーションを行った結果は、初期構造の違いは僅かでも、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、ヘリックス構造は途中で壊れたり、様々な部分で生成したりしたものの、真空中と同様、安定であることが確認された。

一方、分子の重心を溶媒球の中心に固定させなかったため、長期のシミュレーションの後、水の球殻から分子がはみ出してしまうことが生じた。真空中にはみ出した部分ではコンパクトに成りやすく、そのためには2次構

造が形成された。希に $\beta$ シートも再形成されたが、ほとんどの場合に局所的な相互作用で生じる $\alpha$ ヘリックスが再形成され易いことが再び確認できた。また本来ヘリックスで無い部分 ( $\beta$ シート、ループ) もヘリックスを形成した

図1-a),b) に水を露わに入れて、常温から700Kまで急激に昇温した17本のシミュレーションのRgとASAの時間変化を示す。Xマークは17本の試行のRgとASAの値を約20ps毎に表示したものが、ここからも各試行がかなりばらついていて、速く大きく壊れるものから、それほど壊れないものまで様々であることがわかる。

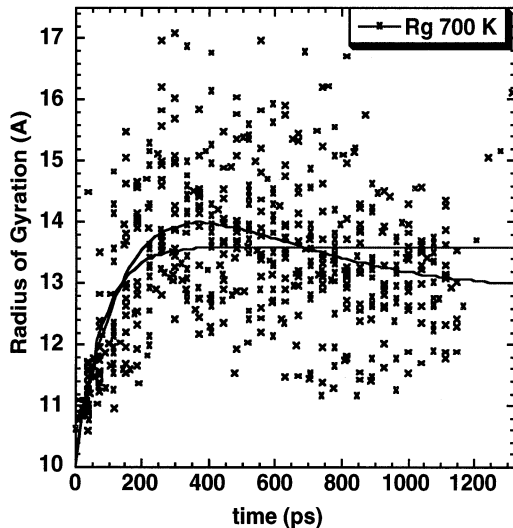


図1-a)

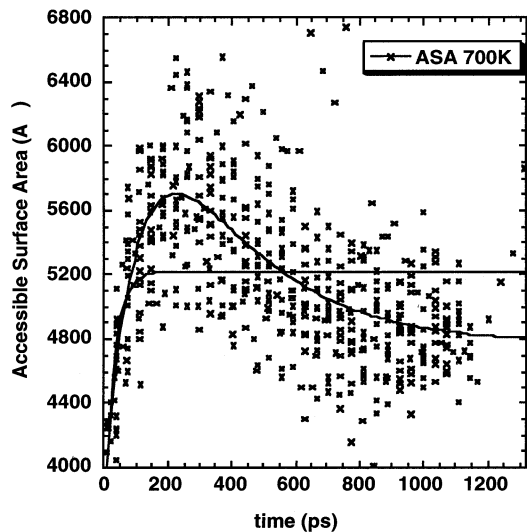


図1-b)

RgもASAも一度増加してから減少しており、これは変性過程と溶媒球の外部に飛び出していく過程の2つがあることを反映している。ASAでは特に明らかだが、一つの緩和過程としてフィットするよりも2つの緩和過程で表現した方が明らかに上手くフィットされている。緩和の時定数 ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ) はASAに対しては ( $121 \pm 45$  ps,  $270 \pm 129$  ps) であるがRgに対しては ( $190 \pm 240$  ps,  $330 \pm 670$  ps) とかなり誤差が大きい。500Kで水無し系の時は、変性過程自体に2つ以上の緩和時間があり、全体の膨張による10ps以内の緩和過程と、30ps程度の2面角の変化による緩和過程が見られたが、それ比べてこちらは700Kと高温であるにも関わらず時定数が大きく増大している。

次にエネルギーの変化を見てみる。図2-a)に示すように全エネルギーは、時定数320ps程度の緩和過程として記述でき、最終的に約900kcal増加した。その内訳は、クーロンエネルギー (図2-b)) が1000kcal増加し、van der Waalsエネルギー (図2-c)) が100kcalの減少であった。またボンド及びアングルのエネルギー (図2-d)) には、このような緩和過程は見いだせなかった。

以前報告したようにProtein Gの無水環境における変性のダイナミクスにおいて、75psまでに2つの過程が存在するということが確認している。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ともなって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。

今回の水を入れたシミュレーションの結果は、それに比べると、全く異なっている。またASAやRgなどの構



造指標からは、一度広がって後、コンパクトになる過程が見いだされたが、エネルギーを指標にした場合、現時点では、そのような過程を抽出することはできず、時定数はどれも320ps程度であった。そして最初の500ps程度の間には、溶媒球から飛び出す過程はほとんど見られなかったことから、この320psの時定数は、溶媒球から分子が飛び出す過程を示すとは考えにくい。複数の過程を反映した平均的なものを見ているのかもしれないが、より多くの試行を行って精度良く解析しない限り、現時点では結論は出せない。

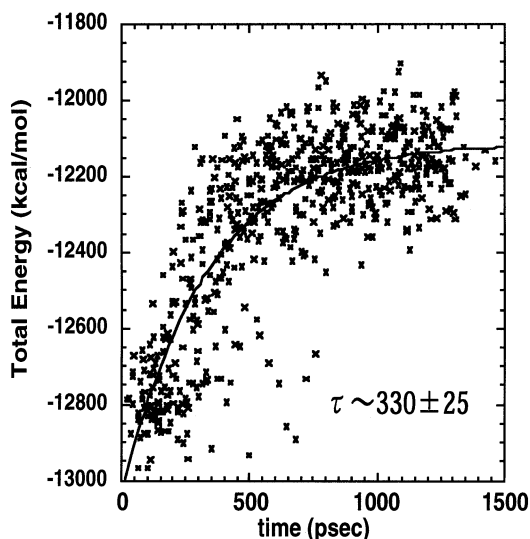


図2-a)

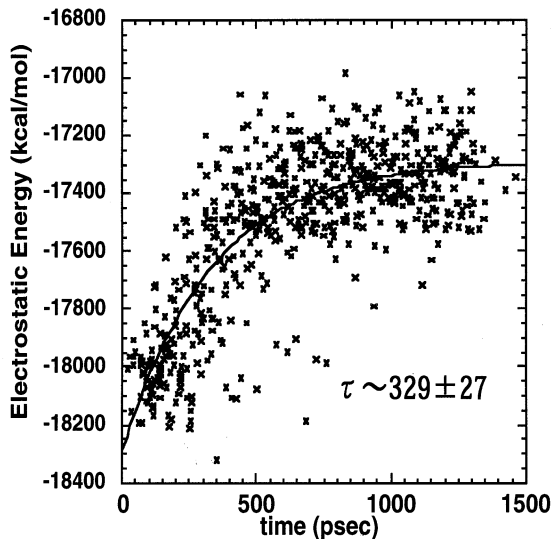


図2-b)

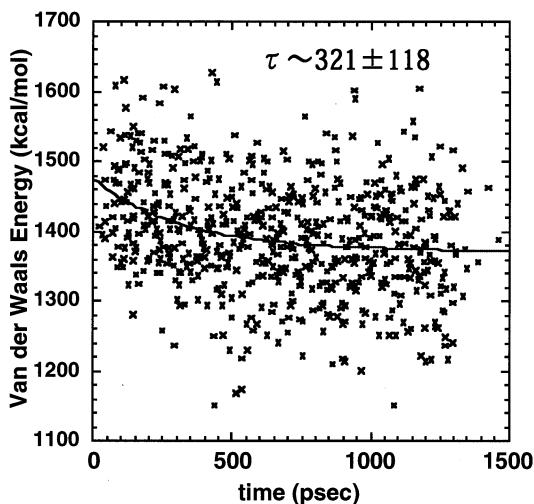


図2-c)

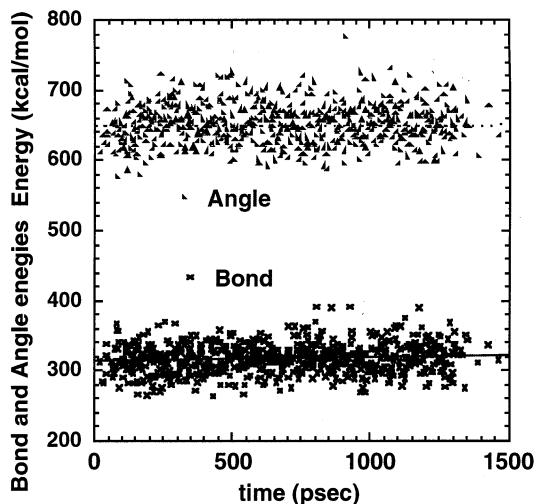


図2-d)

### <結論>

今回、タンパク質の変性のダイナミクスについて、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するため、初期条件を変えた多数回の分子動力学 (MD) シミュレーションを行い、水分子を直接入れないシミュ

レーションと、蛋白質の周りに水分子をあらわに入れたものを比較した。400k-1000Kまでの広い範囲で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、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。分子の広がりRgは、無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。また水分子との相互作用のため、変性過程が、10倍以上遅くなることが確認された。溶媒露出表面積ASAの増減(4000->6000->5000Å<sup>2</sup>)から、2つの緩和過程が存在し、それぞれの時定数が100ps、300ps程度であることが示され、Rgも、一度天然状態の10Åから15Å程度まで増加し、それから再び11Å程度まで縮小することが見いだされた。今回、シミュレーションの過程で分子が液滴から外部に飛び出すことが観測され、300psの過程はこれを反映していると思われる。これは蛋白質を含む液滴のサイズが十分ではなく、しかも分子の重心と水集団の重心が一致するような拘束をかけなかったために、疎水的な蛋白質が変性しながら排除され、外部でコンパクトになる過程(表面変性)を見ていることがわかった。また水の球から飛び出した部分がヘリックス構造やベータ構造を形成し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が容易に形成されることを示している。また水の球の内部領域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報告とも整合的である。現在、より大きな水の球を用いて検証を行っているところである。

#### <参考文献>

- 1) Ma B, Nussinov R. J Mol Biol. 2000 Mar 3;296(4):1091-104.
- 2) 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, J. Sugiura, K. Nagayama (1999.10) Electrostatic interaction in protein: Validity of dielectric approximation. 49th Forum for Protein Structure & 11th Annual Meeting of the Protein Society of Japan (Nagaoka)
- T. Takahashi, J. Sugiura, K. Nagayama (1999.10) Solvation effect on charge-charge interaction in protein. 36th Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan (Hakata)

##### Papers & Proceedings

- T. Takahashi, A. Tanaka, and K. Nagayama Statistical Analysis of Unfolding Process of Protein G B1 Domain with 50 Runs of Molecular Dynamics Simulations† Old and New Views of Protein Folding, Kunihiro (Eds. Kuwajima K & Arai M) Taniguchi symposium papers 99 (1999) Elsevier, Amsterdam, pp217-226

高橋、田中、永山 Chem. Phys. Lett. 投稿中

## 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2000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391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. Tunneling Effect in Antioxidant, Prooxidant, and Regeneration Reactions of Vitamin E  
Shin-ichi NAGAOKA, Masayo INOUE, Chiho NISHIOKA, Yoshinori NISHIOKU, Sayuri TSUNODA, Chikage OHGUCHI, Keishi OHARA and Kazuo MUKAI /  
J. Phys. Chem., B 104 (2000) 856-862
2. Site-Specific Phenomena in Si:2p Core-Level Photoionization of  $X_3Si(CH_2)_nSi(CH_3)_3$  ( $X=F$  or  $Cl$ ,  $n=0-2$ ) Condensed on a Si(111) Surface  
Shin-ichi NAGAOKA, Kazuhiko MASE, Mitsuru NAGASONO, Shin-ichiro TANAKA, Tsuneo URISU, Joji OHSHITA and Umpei NAGASHIMA /  
Chemical Physics 249 (1999) 15-27
3. Stereoelectronic Effect in the Capture Reaction of the 1,2-Dimesityl-2-Phenylvinyl Radical  
Xin CHEN, Hiroshi YAMATAKA, Carlo GALLI and Zvi RAPPOPORT /  
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1999) 1369-1373
4. A Theoretical Study on the Reactivity of Vinyl Iodonium Ions  
Tadashi OKUYAMA and Hiroshi YAMATAKA / Can. J. Chem., 77(1999) 577-583
5. Does Nitroalkane Anomaly Exist in the Gas Phase?  
Hiroshi YAMATAKA, Mustanir and Masaaki MISHIMA /  
J. Am Chem. Soc., 121 (1999) 10223-10224
6. Spin-Density-Wave Phase Transitions in Quasi-One-Dimensional Dimerized Quarter-Filled Organic Conductors

- Jun-ichiro KISHINE and Kenji YONEMITSU / J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 2790
7. Possible Magnetic Phases in Two-Band Systems with Different Dimensionality  
M. MORI, K. YONEMITSU and H. KINO / Synthetic Metals 103 (1999) 1883-1884
  8. Magnetic and Pairing Correlation Functions and Interchain Coherence in Quasi-One-Dimensional Dimerized Organic Conductors  
Kenji YONEMITSU / J. Low Temp. Phys., 117 (1999) 1765
  9. Kondo Effects in Quantum Dots Systems  
W. IZUMIDA, O. SAKAI and Y. SHIMIZU / Physica B 259-261 (1999) 215-216
  10. Non-Fermi-Liquid Behavior of Impurity Anderson Model with Non-Kramers Doublet Ground State  
Y. SHIMIZU, O. SAKAI and S. SUZUKI / Physica B 259-261 (1999) 366-367
  11. Antiferro-Polarization of Octupolar Moment in Phase III of CeB<sub>6</sub> - Analysis of NMR Spectra -  
Osamu SAKAI, Ryosuke SHIINA, Hiroyuki SHIBA and Peter THALMEIER / J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 1364-1370
  12. Kondo Effect in Electron Tunneling Through Quantum Dots - Study with Quantum Monte Carlo Method -  
Osamu SAKAI, Shunya SUZUKI, Wataru IZUMIDA and Akira OGURI / J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 1640-1650
  13. High Resolution  $4d-4f$  Resonance Photoemission Spectroscopy of CePdX(X=As,Sb)  
Takeshi IWASAKI, Shigemasa SUGA, Shin IMADA, Akira SEKIYAMA, Takayuki MURO, Shigenori UEDA, Masahiko SAEKI, Hideyuki HARADA, Tomohiro MATSUSHITA, Hiroyoshi ISHII, Osamu SAKAI, Ryu TAKAYAMA, Takashi SUZUKI, Motoki AKUURA, Tamio OGUCHI, Kenichi KATOH and Akira OCHIAI / J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 1716-1724
  14. Nature of Ce-Ce Interaction in CeB<sub>6</sub> and Its Consequences  
Hiroyuki SHIBA, Osamu SAKAI and Ryosuke SHIINA / J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 1988-1993
  15. Theory of Antiferro-Quadrupolar Ordering in TmTe  
Ryosuke SHIINA, Hiroyuki SHIBA and Osamu SAKAI / J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 2105-2117
  16. On the Stability of Quadrupolar Domains in TmTe  
Ryosuke SHIINA, Hiroyuki SHIBA and Osamu SAKAI / J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 2390-2394
  17. Specific Heat and Magnetisation of Impurity Anderson Model with Non-Kramers Doublet Lowest State Subject to the Tetragonal Crystalline Electric Field

- Yukihiro SHIMIZU, Alex HEWSON and Osamu SAKAI /  
J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 2994-2998
18. High Resolution Ce  $3d-4f$  Resonant Photoemission Study of CeNiSn and CePdSn  
A. SEKIYAMA, S. SUGA, Y. SAITOH, S. UEDA, H. HARADA, T. MATSUSHITA,  
T. NAKATANI, T. IWASAKI, K. MATSUDA, M. KOTSUGI, S. IMADA, T.  
TAKABATAKE, T. YOSHINO, D. T. ADROJA, R. TAKAYAMA, O. SAKAI, H.  
HARIMA and T. NANBA / Solid. State. Commun., 111 (1999) 373-378
19. Reaction Pathway for the Direct Benzene Hydroxylation by Iron-Oxo Species  
Kazunari YOSHIZAWA, Yoshihito SHIOTA and Tokio YAMABE /  
J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 147-153
20. Inversion of Methane on Transition-Metal Complexes: A Possible Mechanism for  
Inversion of Stereochemistry  
Kazunari YOSHIZAWA, Akiya SUZUKI and Tokio YAMABE /  
J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 5266-5273
21. Jahn-Teller Effects in the Coronene Anions and Cations  
Takashi KATO, Kazunari YOSHIZAWA and Tokio YAMABE /  
J. Chem. Phys., 110 (1999) 249-255
22. The  $B_{1u}$  and  $B_{2u}$  Vibrational Modes Causing a  $D_{6h}$  to  $D_{3h}$  Transition in Benzene and  
in [18]- and [30] Annulenes  
Kazunari YOSHIZAWA, Masamitsu TACHIBANA and Tokio YAMABE /  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 72 (1999) 697-700
23. Orbital Interactions and Solvent Effects Determining the Stability of Condensed  
Cyclopentadienides in Solution  
Kazunari YOSHIZAWA, Kazuyuki YAHARA, Aya TANIGUCHI, Tokio YAMABE,  
Tomomi KINOSHITA and Ken'ichi TAKEUCHI /  
J. Org. Chem., 64 (1999) 2821-2829
24. A Second-Order Effect Causing the Layer Structure of Arsenic  
Kazunari YOSHIZAWA, Takashi YUMURA and Tokio YAMABE /  
J. Chem. Phys., 110 (1999) 11534-11541
25. Intrinsic Reaction Coordinate Analysis of the Conversion of Methane to Methanol  
by an Iron-Oxo Species: A Study of Crossing Seams of Potential Energy Surfaces  
Kazunari YOSHIZAWA, Yoshihito SHIOTA and Tokio YAMABE /  
J. Chem. Phys., 111 (1999) 538-545
26. Vibronic Coupling and Jahn-Teller Effects in Negatively Charged [30] Annulene  
Takashi KATO, Kazunari YOSHIZAWA and Tokio YAMABE /  
Chem. Phys., 247 (1999) 375-386

27. Lithium Ion Migration Pathways in  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  and Related Materials  
Gerhard NUSPL, Tomonari TAKEUCHI, Armin WEIB, Hiroyuki KAGEYAMA,  
Kazunari YOSHIZAWA and Tokio YAMABE / *J. Appl. Phys.*, **86** (1999) 5484-5491
28. Direct Participation of Potassium Ion in the Catalysis of Coenzyme B<sub>12</sub>-Dependent  
Diol Dehydratase  
Tetsuo TORAYA, Kazunari YOSHIZAWA, Masataka EDA and Tokio YAMABE /  
*J. Biochem.*, **126** (1999) 650-654
29. Thermal Addition of Disilacyclobutenes and Acetylene: A Theoretical Study on  
Diels-Alder Type Reactions  
Kazunari YOSHIZAWA, Song-Yun KANG, Tokio YAMABE, Akinobu NAKA and  
Mitsuo ISHIKAWA /  
*Organometallics* **18** (1999) 4637-4645
30. Vibronic Interactions in the C<sub>36</sub> Tri- and Tetra-Anions  
Kazunari YOSHIZAWA, Masamitsu TACHIBANA and Tokio YAMABE /  
*J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 10088-10092
31. Formation of an Iron-Oxo Species upon Decomposition of Dinitrogen Oxide on a  
Model of Fe-ZSM-5 Zeolite  
Kazunari YOSHIZAWA, Takashi YUMURA, Yoshihito SHIOTA and Tokio YAMABE /  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73** (2000) 29-36
32. Vibronic Coupling and Jahn-Teller Effects in Negatively Charged Corannulene  
Tokio YAMABE, Kazuyuki YAHARA, Takashi KATO and Kazunari YOSHIZAWA /  
*J. Phys. Chem., A* **104** (2000) 589-595
33. Two-Step Concerted Mechanism for the Hydrocarbon Hydroxylation by Cytochrome  
P450  
Kazunari YOSHIZAWA, Takehiro OHTA, Masataka EDA and Tokio YAMABE /  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73** (2000) 401-407
34. Direct Methane-Methanol and Benzene-Phenol Conversions on Fe-ZSM-5 Zeolite:  
Theoretical Predictions on the Reaction Pathways and Energetics  
Kazunari YOSHIZAWA, Yoshihito SHIOTA, Takashi YUMURA and Tokio  
YAMABE / *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 734-740
35. Two-Step Concerted Mechanism for Methane Hydroxylation on the Diiron Active  
Site of Soluble Methane Monooxygenase  
Kazunari YOSHIZAWA / *Journal of Inorganic Biochemistry* **78** (2000) 23-34
36. Femtosecond Dynamics of the Methane-Methanol and Benzene-Phenol Conversions  
by an Iron-Oxo Species  
Kazunari YOSHIZAWA, Yoshihito SHIOTA, Yoshihisa KAGAWA and Tokio

- YAMABE / J. Phys. Chem., A 104 (2000) 2552-2561
37. Reaction of Aqueous 2-(*N*-Methylamino) Ethanol Solutions with Carbon Dioxide. Chemical Species and Their Conformations Studied by Vibrational Spectroscopy and *ab Initio* Theories  
Keiichi OHNO, Yutaka INOUE, Hiroshi YOSHIDA and Hiroatsu MATSUURA /  
The Phys. Chem., A 103 (1999) 4283-4292
38. Conformational Analysis of Alkylamino Chains Using Isolated C-D Stretching Vibrations  
Keiichi OHNO, Shin-ichiro NOMURA, Hiroshi YOSHIDA and Hiroatsu MATSUURA / Spectrochimica Acta Part A 55 (1999) 2231-2246
39. Density Functional Vibrational Analysis of *N*-Methylthiourea and Three Deuterated Analogues  
H. YOSHIDA, A. MIWA, K. NABESAKA, Y. MIDO and H. MATSUURA /  
J. Mol. Struct., (THEOCHEM) 499 (2000) 175-183
40. The Photo-Induced Structural Change in a Se Chain and a Se<sub>8</sub> Ring: an *ab initio* Molecular-Dynamics Simulation  
Kozo HOSHINO, Fuyuki SHIMOJO and Taiji NISHIDA /  
J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 1907-1911
41. 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) 153-158
42. 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 (1999) 3514-3520
43. The Origin of the First Sharp Diffraction Peak in Liquid Na-Pb Alloys: *ab initio* Molecular-Dynamics Simulations  
Y. SENDA, F. SHIMOJO and K. HOSHINO /  
J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999) 2199-2210
44. Composition Dependence of the Structure and the Electronic States of Liquid K-Pb Alloys: *ab initio* Molecular-Dynamics Simulations  
Y. SENDA, F. SHIMOJO and K. HOSHINO /  
J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999) 5387-5398
45. Anomalous Behavior of Diffusion Coefficients Near the Critical Point from Molecular Simulation

- Ken-ichi AGO, Hideo NISHIUMI and Yosuke KATAOKA /  
JCPE Journal **11** (1999) 77-84
46. Calculation of Rotational States of Methane Molecules in a Square Lattice  
Y. OZAKI, M. PRAGER and B. ASMUSSEN /  
J. Phys. Chem. Solids, **60** (1999) 1523-1526
47. Non-Adiabatic Transitions in a Two-State Exponential Potential Model  
Lukas PICHL, Vladimir I. OSHEROV and Hiroki NAKAMURA /  
J. Phys. A: Math. Gen. **33** (2000) 3361-3384
48. Complete Solutions of the Landau-Zener-Stueckelberg Curve Crossing Problems,  
and Their Generalizations and Applications  
Hiroki NAKAMURA / The Physics of Electronic and Atomic Collisions, edited by Y.  
ITIKAWA, et al. 495-509
49. New Way of Controlling Molecular Processes by Time-Dependent External Fields  
Yoshiaki TERANISHI and Hiroki NAKAMURA /  
J. Chem. Phys., **111** (1999) 1415-1426
50. Molecular Switching in a Two-Dimensional Constriction  
Hiroki NAKAMURA / J. Chem. Phys., **110** (1999) 10253-10261
51. On the  $J$ -Shift Approximation in Quantum Reaction Dynamics  
Katsuyuki NOBUSADA and Hiroki NAKAMURA /  
J. Phys. Chem., A **103** (1999) 6715-6720
52. Analytical Treatment of Singular Equations in Dissociative Recombination  
Lukas PICHL, Hiroki NAKAMURA and Jiri HORACEK /  
Computer Physics Commun., **124** (2000) 1-18
53. Theoretical Study of Multidimensional Proton Tunneling in the Excited State of  
Tropolone  
Marek J. WOJCIK, Hiroki NAKAMURA, Suehiro IWATA and Wiktor TATARA /  
J. Chem. Phys., **112** (2000) 6322-6328
54. Electronically Adiabatic Chemical Reactions Analyzed by the Semiclassical Theory  
of Nonadiabatic Transition  
Chaoyuan ZHU, Hiroki NAKAMURA and Katsuyuki NOBUSADA /  
Phys. Chem. Chem. Phys., **2** (2000) 557-570
55. Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules (SATELLITE OF ICPEAC  
XXI)  
Koichiro MITSUKE and Hiroki NAKAMURA /  
Comments At. Mol. Phys., **00** (2000) 1-7
56. The Formation Mechanism of Molecular Hydrogen on Icy Mantles of Interstellar



Dust

- Junko TAKAHASHI, Koichi MASUDA and Masataka NAGAOKA /  
Mon. Not. R. Astron. Soc., 306 (1999) 22-30
57. Product Energy Distribution of Molecular Hydrogen Formed on Icy Mantles of  
Interstellar Dust  
Junko TAKAHASHI, Koichi MASUDA and Masataka NAGAOKA /  
Astrophys. J., 520 (1999) 724-731
58. MD Simulation for H<sub>2</sub> Formation on Amorphous Ice  
Junko TAKAHASHI / Earth Planets Space 51 (1999) 1215-1222
59. Density Functional Studies on Conjugate Addition of (Me<sub>2</sub>CuLi)<sub>2</sub> to Cyclohexenone:  
Stereoselectivity and Rate-Determining Step  
Seiji MORI and Eiichi NAKAMURA / Chem. Eur. J. 5 (1999) 1534-1543
60. Correlation of Coordination Geometry of Copper Atom to Reactivities of  
Organocuprate. Molecular Orbital Analysis of Dimethylcuprate Anion  
Seiji MORI and Eiichi NAKAMURA / Tetrahedron Letters 40 (1999) 5319-5322
61. Macrocyclobutane Synthesis by Copper- and Silver-Mediated Cyclization of Tethered  
Cyclopropanone Acetals. Electronic Tuning of Metal Vinylcarbene Complex into  
Vinylmetallic Species  
Yong YU, Masahiro YAMANAKA and Eiichi NAKAMURA /  
Org. Lett., 1 (1999) 407-409
62. Synergetic Dimetallic Effects in Gaudemar/Normant Coupling between Allylzinc  
and Vinyl Grignard Reagents  
Atsushi HIRAI, Masaharu NAKAMURA and Eiichi NAKAMURA /  
J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 8665-8666
63. Complexation of Lewis Acid with Trialkylcopper(III): On the Origin of BF<sub>3</sub> -  
Acceleration of Cuprate Conjugate Addition  
Eiichi NAKAMURA, Masahiro YAMANAKA and Seiji MORI /  
J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 1826-1827
64. Characteristics of Slow and Fast Ion Dynamics in a Lithium Metasilicate Glass  
Junko HABASAKI and Yasuaki HIWATARI /  
Phys. Rev., E 59 (1999) 6962-6966
65. A Molecular Orbital Study of the HC<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> Dissociative Recombination and Its  
Role in the Production of Cyanoacetylene Isomers in Interstellar Clouds  
Yoshihiro OSAMURA, Kaori FUKUZAWA, R. TERZIEVA and Eric HERBST /  
The Astrophysical Journal 519 (1999) 697-704
66. Ion-Molecule Reactions Producing HC<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> in Interstellar Space: Forbiddenness of

- the Reaction Between Cyclic  $C_3H_3^+$  and the N Atom  
 Nozomi TAKAGI, Kaori FUKUZAWA, Yoshihiro OSAMURA and Henry  
 F.SCHAEFER III / *The Astrophysical Journal* **525** (1999) 791-798
67. 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) 487-490
68. Migration Process of an Al Adatom on the Si(111) Surface  
 T. HOSHINO, K. OKANO, N. ENOMOTO, M. HATA and M. TSUDA /  
*Surface Science* **423** (1999) 117-126
69. On the Origin of Photochemically Generated Protons in Polymethacrylate Films-  
 A New Structure of PAG  
 Yoshinori HIRANO, Norihito OHMORI, Masayuki HATA, Tyuji HOSHINO and  
 Minoru TSUDA / *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **12** (1999) 637-640
70. Migration of an Al Adatom on the Clean, H-Terminated, or Partly H-Terminated  
 Diamond (001) Surfaces  
 T. HOSHINO, K. YAMAZAKI, S. SAGIYAMA, M. HATA and M. TSUDA /  
*Phys. Rev., B* **60** (1999) 4810-4815
71. Hydrolysis Mechanism of the Phenylalanine-Proline Peptide Bond Specific to HIV  
 -1 Protease: Investigation by the Ab Initio Molecular Orbital Method  
 Noriaki OKIMOTO, Toshiyuki TSUKUI, Masayuki HATA, Tyuji HOSHINO and  
 Minoru TSUDA / *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 7349-7354
72. Ab Initio Study of the Role of Lysine 16 for the Molecular Switching Mechanism of  
 Ras Protein p21  
 Noriyuki FUTATSUGI, Masayuki HATA, Tyuji HOSHINO and Minoru TSUDA /  
*Biophysical Journal* **77** (1999) 3287-3292
73. Catalytic Mechanism of Class A  $\beta$ -Lactamase. I. The Role of Glu166 and Ser130  
 in the Deacylation Reaction  
 Masayuki HATA, Yasuyuki FUJII, Miho ISHII, Tyuji HOSHINO and Minoru  
 TSUDA / *Chem. Pharm. Bull.*, **48** (2000) 447-453
74. Analysis of Spatial Contribution to the Second Hyperpolarizabilities of  $\pi$ -  
 Conjugated Systems Involving Sulfur Atoms  
 Masayoshi NAKANO, Satoru YAMADA and Kizashi YAMAGUCHI /  
*J. Phys. Chem., A* **103** (1999) 3103-3109
75. Dynamics of Photon Phase and Information Entropy for a Two-State Molecular  
 System Interacting with Amplitude- and Phase-Squeezed Fields  
 Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Phys. Chem., A* **103**(1999)

76. Structure-Property Correlation on Second Hyperpolarizabilities of Symmetric One-Center and Three-Center Radicals  
Satoru YAMADA, Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI /  
J. Phys. Chem. A 103 (1999) 7105-7115
77. Numerical Coupled Liouville Approach: Application to Second Hyperpolarizability of Molecular Aggregate  
M. NAKANO, S. YAMADA, H. NAGAO and K. YAMAGUCHI /  
Int. J. Quant. Chem., 71 (1999) 295-306
78. CAS-SCF and Density Functional Calculations of Second Hyperpolarizabilities for a Nitronyl Nitroxide Radical  
S. YAMADA, M. NAKANO and K. YAMAGUCHI /Int. J. Quant. Chem., 71 (1999) 329
79. Electron Correlation and Structure Dependencies of the Second Hyperpolarizability of Ethylene  
S. YAMADA, M. NAKANO, H. NAGAO and K. YAMAGUCHI /  
Int. J. Quant. Chem., 71 (1999) 177-183
80. Self-Consistent-Field Calculations of Molecular Magnetic Properties Using Gauge-Invariant Atomic Orbitals  
Shinji KIRIBAYASHI, Takao KOBAYASHI, Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 75 (1999) 637-643
81. Visualization of Two-body Electron Densities and Wave Functions of Magnetic Molecules  
D. YAMAKI, Y. KITAGAWA, H. NAGAO, M. NAKANO, Y. YOSHIOKA and K. YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 75 (1999) 645-654
82. Quantum Phase Dynamics of an Initially One-Mode Amplitude-Squeezed Field Interacting with a Two-State Molecular System  
Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 304 (1999) 241
83. Second Hyperpolarizability Density Analyses for Trithiapentalene and Dioxathiapentalene: Visualization of Unique  $\pi$ -Electron Contributions  
Masayoshi NAKANO, Satoru YAMADA and Kizashi YAMAGUCHI /  
Chem. Phys. Lett., 306 (1999) 187-196
84. Theoretical Studies on Second Hyperpolarizabilities for Cation Radical States of Tetrathiafulvalene and Tetrathiapentalene  
Masayoshi NAKANO, Satoru YAMADA and Kizashi YAMAGUCHI /  
Chem. Phys. Lett., 311 (1999) 221-230

85. Theoretical Studies on the Second Hyperpolarizabilities of Trithiapentalene and Its Donor and Acceptor Disubstituted Species  
Masayoshi NAKANO, Satoru YAMADA and Kizashi YAMAGUCHI /  
Optical Review 6 (1999) 232-236
86. Theoretical Study on the Second Hyperpolarizabilities for Small Radical Systems  
Satoru YAMADA, Masayoshi NAKANO, Masamichi NISHINO and Kizashi  
YAMAGUCHI / Optical Review 6 (1999) 237-241
87. Quantum Phase Dynamics of Interaction between Photon Field and Magnetic System: Effects of Magnetic Quantum Tunnelling  
Hidemi NAGAO, Masayoshi NAKANO, Yasuteru SHIGETA and Kizashi  
YAMAGUCHI / Optical Review 6 (1999) 227-231
88. Visualization of Two-Body Electron-Densities and Wavefunctions for Several Molecules  
D. YAMAKI, H. NAGAO, M. NAKANO, Y. YOSHIOKA and K. YAMAGUCHI /  
Synthetic Metals 103 (1999) 2002-2003
89. Polarizabilities of Molecular Clusters: Linear Dimer Models Composed of H<sub>2</sub>NO  
M. NAKANO, S. YAMADA, S. KIRIBAYASHI and K. YAMAGUCHI /  
Synthetic Metals 102 (1999) 1542
90. Second Hyperpolarizability of Trithiapentalene  
M. NAKANO, S. YAMADA, S. KIRIBAYASHI and K. YAMAGUCHI /  
Synthetic Metals 102 (1999) 1543
91. Second Hyperpolarizabilities of 1-Center Radicals  
S. YAMADA, M. NAKANO, M. NISHINO and K. YAMAGUCHI /  
Synthetic Metals 102 (1999) 1554-1555
92. Theoretical Study on Second Hyperpolarizability of Copper Dimer  
I. SHIGEMOTO, M. NAKANO, S. YAMADA, M. NISHINO and K.  
YAMAGUCHI / Synthetic Metals 102 (1999) 1562
93. Quantum Phase Dynamics: Collapse and Revival Behavior in a Two- and a Three-State Molecule Systems Interacting with an Initially One-Mode Coherent Field  
M. NAKANO, S. YAMADA and K. YAMAGUCHI / Synthetic Metals 102 (1999) 1540
94. Theoretical Study on Polarizability of Ethylene by Path Integral Method  
Y. SHIGETA, S. YAMADA, H. NAGAO, M. NAKANO, K. OHTA and K.  
YAMAGUCHI / Synthetic Metals 101 (1999) 513
95. Third-Order Nonlinear Optical Properties of  $\pi$ -Conjugated Systems Involving Sulfur Atoms: A Proposal of Multi-Property Materials Combining Conductivity and Unique Third-Order Nonlinearity

- Masayoshi NAKANO, Satoru YAMADA and Kizashi YAMAGUCHI /  
Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 337 (1999) 369-372
96. Theoretical Study on the Second Hyperpolarizabilities for Small Radical Systems  
Satoru YAMADA, Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI /  
Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 337 (1999) 393-396
97. Theoretical Studies of Magnetization by Ab Initio Path Integral Method  
Y. SHIGETA, T. KAWAKAMI, H. NAGAO and K. YAMAGUCHI /  
Synthetic Metals 103 (1999) 1989-1990
98. A Theoretical Study of Spin Level Crossing Induced by an External Magnetic Field  
of Ring Molecule Magnet Models  
Y. SHIGETA, T. KAWAKAMI, H. NAGAO and K. YAMAGUCHI /  
Chem. Phys. Lett., 315 (1999) 441-445
99. "Magnetic Properties of Organic Materials" edited by Paul M. Lahti 20 MO-Theo-  
retical Elucidation of Spin Alignments in Organic Magnetic Crystals  
Kizashi YAMAGUCHI, Takashi KAWAKAMI, Akifumi ODA and Yasunori  
YOSHIOKA / Marcel Dekker, Inc. (New York) (1999) 403-425
100. Exchange Interactions in the Genuine Organic Ferromagnet Accompanying  
Pressure-Induced Ferro- to Antiferromagnetic Transition  
Kazuyoshi TAKEDA, Masaki MITO, Tatsuya KAWAE, Hiroyuki DEGUCHI,  
Seishi TAKAGI, Mitsutaka OKUMURA, Takashi KAWAKAMI, Kizashi  
YAMAGUCHI and Minoru KINOSHITA / Chem. Phys. Lett., 308 (1999) 181-186
101. Theoretical Studies on Anomalous Phases in Molecular Systems with External  
Field: Possibility of Photo-Induced Superconductivity  
Hidemi NAGAO, Masaki MITANI, Masamichi NISHINO, Yasuteru SHIGETA,  
Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI /  
Int. J. Quant. Chem., 75 (1999) 549-561
102. Density Functional Theory without the Born-Oppenheimer Approximation. II.  
Green Function Techniques  
Y. SHIGETA, H. NAGAO, K. NISHIKAWA and K. YAMAGUCHI /  
Int. J. Quant. Chem., 75 (1999) 875-883
103. Theoretical Studies of Intra- and Inter- Magnetic Interactions in TMAO(1,3,5,7-  
Tetramethyl-2, 6-Diazaadamantane N, N' -Dioxy)
- Takashi KAWAKAMI, Akifumi ODA, Sadamu TAKEDA, Wasuke MORI  
and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 335 (1999) 697-706
104. Theoretical Studies of Magnetic Interactions in 3', 5'-Dihydroxyphenyl Nitronyl  
Nitroxide Crystal

- Akifumi ODA, Takashi KAWAKAMI, Goro MARUTA, Sadamu TAKEDA, Wasuke MORI, Kizashi YAMAGUCHI, Michio M. MATSUSHITA, Akira IZUOKA and Takashi SUGAWARA / *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **335** (1999) 633-642
105. Theoretical Studies of the Pressure Effects for  $\beta$ -Phase of p-NPNN  
Mitsutaka OKUMURA, Takashi KAWAKAMI, Akifumi ODA, Kizashi YAMAGUCHI Masaki MITO and Kazuyoshi TAKEDA / *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **335** (1999) 623
106. *Ab Initio* Crystal Orbital Study of Ferromagnetic Interactions of Spins in Polymer Comprising Phenylenevinylene  
Masaki MITANI, Yu TAKANO, Daisuke YAMAKI, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **335** (1999) 613-622
107. Dynamics of Magnetization for a System (S=3) with Strong Uniaxial Magnetocrystalline Anisotropy  
Masamichi NISHINO, Hidemi NAGAO, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **335** (1999) 593-602
108. Local Magnetic Structure of Layered Compounds  $\text{Cu}_2(\text{OD})_3\text{X}$  with Exchangeable Acid Anion X Studied by Solid State High Resolution Deuterium NMR  
Sadamu TAKEDA, Goro MARUTA, Katsumasa TERASAWA, Nobuya FUKUDA and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **335** (1999) 11-21
109. Experimental and Theoretical Studies on the Selectivity of GGG Triplets toward One-Electron Oxidation in B-Form DNA  
Yasunori YOSHIOKA, Yasutaka KITAGAWA, Yu TAKANO, Kizashi YAMAGUCHI Takashi NAKAMURA and Isao SAITO / *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 8712-8719
110. A Formulation and Numerical Approach to Molecular Systems by the Green Function Method without the Born-Oppenheimer Approximation  
Yasuteru SHIGETA, Hidemi NAGAO, Kiyoshi NISHIKAWA and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 6171-6179
111. Theoretical Studies on Anomalous Phases in Model Plane Systems of  $\text{LiBeH}_3$   
H. NAGAO, H. KAWABE, M. NISHINO, Y. SHIGETA, M. MITANI and K. YAMAGUCHI / *Synthetic Metals* **103** (1999) 2651-2652
112. Density Functional Study of Intramolecular Ferromagnetic Interaction Through *m*-Phenylene Coupling Unit. III. Possibility of High-Spin Polymer  
Masaki MITANI, Yu TAKANO, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 1309-1324
113. Calculation of Frequency-Dependent First Hyperpolarizabilities Using the Second-Order Moller-Plesset Perturbation Theory

- Takao KOBAYASHI, Kotoku SASAGANE, Fumihiko AIGA and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 11720-11733
114. Calculation of Frequency-Dependent Second Hyperpolarizabilities for Electric Field Induced Second Harmonic Generation in the Second-Order Moller-Plesset Perturbation Theory  
Takao KOBAYASHI, Kotoku SASAGANE, Fumihiko AIGA and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 842-848
115. Symmetry and Broken Symmetries in MO Descriptions of Unstable Molecules II. Alignment, Frustration and Tunnelling of Spins in Molecular Magnets  
K. YAMAGUCHI, S. YAMANAKA, M. NISHINO, Y. TAKANO, Y. KITAGAWA, H. NAGAO and Y. YOSHIOKA / *Theoret. Chem. Acc.*, **102** (1999) 328-345
116. Theoretical Studies on the Magnetic Quantum Tunneling Rates in Mn Clusters by the Path Integral Method  
H. NAGAO, S. YAMANAKA, M. NISHINO, Y. YOSHIOKA and K. YAMAGUCHI / *Chem. Phys. Lett.*, **302** (1999) 418-424
117. Theoretical Studies of Decomposition Reactions of Dioxetane, Dioxetanone, and Related Species. CT Induced Luminescence Mechanism Revisited  
Yu TAKANO, Tsunaki TSUNESADA, Hiroshi ISOBE, Yasunori YOSHIOKA, Kizashi YAMAGUCHI and Isao SAITO / *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72** (1999) 213-225
118. Theoretical Studies of the Effective Exchange Interactions and Photoinduced Magnetism in Manganese and Copper di(4-Pyridyl) Carbene Complexes  
Yu TAKANO, Tomohisa SODA, Yasutaka KITAGAWA, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / *Chem. Phys. Lett.*, **301** (1999) 309-316
119. Solid-State High-Resolution  $^1\text{H}$  and  $^2\text{D}$  NMR Study of the Electron Spin Density Distribution of the Hydrogen-Bonded Organic Ferromagnetic Compound 4-Hydroxyimino-TEMPO  
Goro MARUTA, Sadamu TAKEDA, Ron IMACHI, Takayuki ISHIDA, Takashi NOGAMI and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 424-431
120. Density Functional Investigation on the Ferromagnetic Coupling of Spins in Phenylenevinylene-Bridged Nitroxide Radicals: Monomer and Polymer Cases  
Masaki MITANI, Daisuke YAMAKI, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 2283-2294
121. Electron Momentum Spectroscopy Study of Lone Pair Orbitals of Thiols and Dimethyl Sulfide  
Masahiko TAKAHASHI, Hikaru NAGASAKA and Yasuo UDAGAWA / *J. Phys. Chem., A* **101** (1999) 528-532

122. Electron Momentum Spectroscopy Study of Furan  
Masahiko TAKAHASHI, Keiji OTSUKA and Yasuo UDAGAWA /  
Chem. Phys., 227 (1999) 375-387
123. 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 (1999) 714-718
124. Outer Valence Electronic Structure of Pyrrole Studied by Electron Momentum Spectroscopy  
Masahiko TAKAHASHI, Ryuji OGINO and Yasuo UDAGAWA /  
Chem. Phys. Lett., 288 (1999) 821-827
125. An Electron Momentum Spectroscopy Study on Through-Space and Through-Bond Interactions in 1,4-Diazabicyclo [2.2.2] Octane  
Masahiko TAKAHASHI, Motoaki MATSUO and Yasuo UDAGAWA /  
Chem. Phys. Lett., 308 (1999) 195-198
126. Adsorption and Disproportionation Reaction of OH on Ag Surfaces: Dipped Adcluster Model Study  
Zhen-Ming HU and Hiroshi NAKATSUJI / Surf. Sci., 425 (1999) 296-312
127. Direct Determination of the Density Matrix Using the Density Equation: Potential Energy Curves of HF, CH<sub>4</sub>, BH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O  
M. EHARA, M. NAKATA, H. KOU, K. YASUDA and H. NAKATSUJI /  
Chem. Phys. Lett., 305 (1999) 483-488
128. Equation for the Direct Determination of the Density Matrix: Time-Dependent Density Equation and Perturbation Theory  
Hiroshi NAKATSUJI / Theo. Chem. Acc., 102 (1999) 97-104
129. SAC-CI General-*R* Study of the Ionization Spectrum of HCl  
M. EHARA, P. TOMASELLO, J. HASEGAWA and H. NAKATSUJI /  
Theo. Chem. Acc., 102 (1999) 161-164
130. Theoretical Study of the Decomposition of HCOOH on an MgO(100) Surface  
Masami LINTULUOTO, Hiroshi NAKATSUJI, Masahiko HADA and Hiroyoshi KANAI / Surf. Sci., 429 (1999) 133-142
131. Cluster Modeling of Metal Oxides: Case Study of MgO and the CO/MgO Adsorption System  
X. XU, H. NAKATSUJI, X. LU, M. EHARA, Y. CAI, N. Q. WANG and Q. E. ZHANG /  
Theor. Chem. Acc., 102 (1999) 170-179



132. Dirac-Fock Calculations of Magnetic Shielding Constants: Hydrogen Molecule and Hydrogen Halides  
Masahiko HADA, Yasuyuki ISHIKAWA, Junji NAKATANI and Hiroshi NAKATSUJI / Chem. Phys. Lett., 310 (1999) 342-346
133. Active Sites for Methanol Synthesis on a Zn/Cu(100) Catalyst  
Zhen-Ming HU and Hiroshi NAKATSUJI / Chem. Phys. Lett., 313 (1999) 14-18
134. Direct Determination of Second-Order Density Matrix Using Density Equation: Open-Shell System and Excited State  
Maho NAKATA, Masahiro EHARA, Koji YASUDA and Hiroshi NAKATSUJI / J. Chem. Phys., 112 (2000) 8772-8778
135. Mechanism of the Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol on a Cu(100) Surface: Dipped Adcluster Model Study  
Zhen-Ming HU, Kunio TAKAHASHI and Hiroshi NAKATSUJI / Surface Science 442 (1999) 90-106
136. Mechanism of Methanol Synthesis on Cu(100) and Zn/Cu(100) Surfaces: Comparative Dipped Adcluster Model Study  
Hiroshi NAKATSUJI and Zhen-Ming HU / Int. J. Quant. Chem., 77 (2000) 341-349
137. Second-Order Perturbative Approximation to the SAC/SAC-CI Method  
Takahito NAKAJIMA and Hiroshi NAKATSUJI / Chem. Phys. Lett., 300 (1999) 1-8
138. Ionization Spectrum of CO<sub>2</sub> Studied by the SAC-CI General-*R* Method  
Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI / Spectrochimica Acta Part A 55 (1999) 487
139. 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) 461-462 (1999) 29-40
140. Heterolytic Adsorption of H<sub>2</sub> on ZnO(1010) Surface: An ab initio SPC Cluster Model Study  
Xin LU, Xin XU, Nangin WANG, Quaner ZHANG, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI / J. Phys. Chem., B 103 (1999) 2689-2695
141. 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) 177-193

142. Liquid Structures and the Infrared and Isotropic/Anisotropic Raman Noncoincidence in Liquid Methanol, a Methanol-LiCl Solution, and a Solvated Electron in Methanol: Molecular Dynamics and *ab initio* Molecular Orbital Studies  
Hajime TORII / *J. Phys. Chem., A* **103** (1999) 2843-2850
143. Concentration Dependence of the Band Profile Parameters for the  $\nu_3(^{12}\text{C}=\text{O})$  Raman Band of Acetone in Acetone- $\text{CCl}_4$  Binary Mixtures: Experimental and Monte Carlo Simulation Results and their Interpretation  
M. MUSSO, H. TORII, M. G. GIORGINI and G. DOGE /  
*J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 10076-10085
144. A Model Hamiltonian for Examining the Infrared Intensities of Charged Conjugated  $\pi$ -Electron Systems: Application to the Triphenylene Radical Cation  
Hajime TORII / *Chem. Phys. Lett.*, **306** (1999) 381-386
145. Model Hamiltonian Approach to the Infrared Intensities of Charged Conjugated  $\pi$ -Electron Systems  
Hajime TORII / *J. Phys. Chem., A* **104** (2000) 413-421
146. Molecular Dynamics Study of Vibrational Energy Relaxation of  $\text{CN}^-$  in  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$  Solutions: An Application of Path Integral Influence Functional Theory to Multiphonon Processes  
Motoyuki SHIGA and Susumu OKAZAKI / *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 5390-5401
147. Path Integral Hybrid Monte Carlo for the Bosonic Many-Body Systems  
Shinichi MIURA and Susumu OKAZAKI / *Chem. Phys. Lett.*, **308** (1999) 115-122
148. A Molecular-Dynamics Study of the Equation of State of Water Using a Fluctuating-Charge Model  
Noriyuki YOSHII, Ryosuke MIYAUCHI, Shinichi MIURA and Susumu OKAZAKI /  
*Chem. Phys. Lett.*, **317** (2000) 414-420
149. Molecular Dynamics Study of the Solvation Structure of Aqueous NaCN Solution: Instantaneous and Quenched Solvation Structures  
Motoyuki SHIGA and Susumu OKAZAKI / *Mol. Simul.*, **21** (1999) 377-385
150. Electronic Isomers in  $[(\text{CO}_2)_n\text{ROH}]^-$  Cluster Anions. I. Photoelectron Spectroscopy  
Tatsuya TSUKUDA, Morihisa SAEKI, Ryoichi KIMURA and Takashi NAGATA /  
*J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 7846-7857
151. Electronic Isomers in  $[(\text{CO}_2)_n\text{ROH}]^-$  Cluster Anions. II. *Ab initio* Calculations  
Morihisa SAEKI, Tatsuya TSUKUDA, Suehiro IWATA and Takashi NAGATA /  
*J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 6333-6344
152. Numerical Study of Transport in Carbon Nanotubes with Lattice Vacancy  
Masatsura IGAMI, Takeshi NAKANISHI and Tsuneya ANDO /

- J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 3146-3149
153. New Metallic Crystalline Carbon: Three Dimensionally Polymerized C<sub>60</sub> Fullerite  
Susumu OKADA, Susumu SAITO and Atsushi OSHIYAMA /  
Phys. Rev. Lett., 83 (1999) 1986-1989
154. Magnetic and Transport Properties of Nanographites  
Katsunori WAKABAYASHI / Mol. Cryst. Liq. Cryst., in press.
155. Electronic Transport through Nanographite Ribbon Junctions  
Katsunori WAKABAYASHI and Manfred SIGRIST / Physica B in press.
156. Magnetic Properties of Nano-Graphites at Low Temperature  
Katsunori WAKABAYASHI, Mitsutaka FUJITA, Hiroshi AJIKI and Manfred  
SIGRIST / Physica B in press.
157. Zero-Conductance Resonances Due to Flux States in Nanographite Ribbon  
Junctions  
Katsunori WAKABAYASHI and Manfred SIGRIST / Phys. Rev. Lett., 84 (2000)  
3390
158. Stable Polymers of C<sub>74</sub> and C<sub>78</sub> Fullerenes  
Susumu OKADA and Susumu SAITO / Chem. Phys. Lett., 321 (2000) 156-162
159. The Exterior Frontier Orbital Extension Model  
Shuji TOMODA / Chem. Rev., 99 (1999) 1243-1263
160. Natural Bond Orbital Analysis of Hyperconjugative Stabilization Effects in the  
Transition States of Cyclohexanone Reduction with LiAlH<sub>4</sub>  
Shuji TOMODA and Takatoshi SENJU / Chem. Commun., (1999) 423-424
161. Origin of  $\pi$ -Facial Stereoselectivity of Nucleophilic Addition to Carbonyl  
Compounds. Application of the Exterior Frontier Orbital Extension Model to  
Cyclohexanones with Polar Substituent  
Shuji TOMODA and Takatoshi SENJU / Tetrahedron 55 (1999) 3871-3882
162. Quantitative Evaluation of Steric Effects for  $\pi$ -Facial Stereoselection:  $\pi$ -Plane-  
Divided Accessible Space  
Shuji TOMODA and Takatoshi SENJU / Chem. Commun., (1999) 621-622
163. Origin of  $\pi$ -Facial Stereoselection in Nucleophilic Additions of Adamantanones.  
A New Interpretation Based on the Exterior Frontier Orbital Extension Model  
Shuji TOMODA and Takatoshi SENJU / Tetrahedron 55 (1999) 5303-5318
164. Origin of  $\pi$ -Facial Stereoselectivity in Nucleophilic Addition. Application of the  
Exterior Frontier Orbital Extension Model to Substituted Bicyclo[2.2.1] Heptan-  
7-Ones  
Shuji TOMODA and Takatoshi SENJU / Chem. Lett., (1999) 353-354

165. Origin of  $\pi$ -Facial Stereoselectivity in Nucleophilic Additions. Application of the Exterior Frontier Orbital Extension Model to Imines and Iminium Ions  
Shuji TOMODA, Takatoshi SENJU, Mitsuhiro KAWAMURA and Takafumi IKEDA /  
J. Org. Chem., 64 (1999) 5396-5400
166. Origin of  $\pi$ -Facial Diastereoselection in Hydride Reduction of Piperidones. The Importance of Ground-State Effects  
Shuji TOMODA and Takatoshi SENJU / Chem. Lett., (1999) 625-626
167. Origin of  $\pi$ -Facial Diastereoselection in Nucleophilic Addition to 1,3-Diheteran-5-Ones (Heteroatom=O,S). Theoretical Evidence for the Importance of Ground-State Effects  
Shuji TOMODA, Daisuke KANENO and Takatoshi SENJU /  
Chem. Lett., (1999) 1161-1162
168. Intramolecular Non-Bonded Interaction between Selenium and Oxygen as Revealed by  $^{17}\text{O}$  and  $^{77}\text{Se}$  NMR Spectroscopy and Natural Bond Orbital Analysis  
Hiroto KOMATSU, Michio IWAOKA and Shuji TOMODA /  
Chem. Commun., (1999) 205-206
169. Structure and Natural Bond Orbital Analysis of Oxiranes Substituted with a Group 14 Element. A Comment of  $\text{S}_{\text{N}}2$  Regioselectivity  
Taketo IKENO, Jun HARADA and Shuji TOMODA / Chem. Lett., (1999) 409-410
170. Origin of  $\pi$ -Facial Diastereoselection in Carbonyl Addition. Application of the Exterior Frontier Orbital Extension Model to 1,3-Diheteran-5-Ones (Heteroatom=O, S)  
Shuji TOMODA, Daisuke KANENO and Takatoshi SENJU /  
Heterocycles 52 (2000) 1435-1449
171. Molecular and Electronic Structures of Trithiapentalene  
Shin-ya TAKANE and Shogo SAKAI / J. Mol. Struct.(THEOCHEM) 488 (1999) 1-10
172. The ab initio LMO Centroids Analysis for Chemical Reaction Mechanisms  
Shogo SAKAI / Trends in Phys. Chem., 7 (1999) 47-75
173. Ab Initio Study of the Reaction Mechanism of Atomic Cobalt with Methane  
Shin-ya TAKANE and Shogo SAKAI / 大阪産業大学論集 自然科学編 第 109 号  
(2000)
174. Theoretical Study on the Photochemical Reactions of Butadiene, Cyclobutene and Bicyclobutane  
Shogo SAKAI / Chem. Phys. Lett., 319 (2000) 687-694
175. Theoretical Analysis of Concerted and Stepwise Mechanisms of Diels-Alder

- Reaction between Butadiene and Ethylene  
Shogo SAKAI / J. Phys. Chem., A 104 (2000) 922-927
176. Ab initio Study of the Structure of  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  in Aqueous Solution  
M. MASAMURA / J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 466 (1999) 85-93
177. *Ab Initio* Molecular Orbital Study on Structures and Energetics of  $\text{CH}_3\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  and  $\text{CH}_3\text{S}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  in Gas Phase  
Masao MASAMURA and Shigeru IKUTA / J. Compu. Chem., 20 (1999) 1138-1144
178. The Structure of  $\text{FCOO}^-$  in Aqueous Solution: Density Functional Methodologies and Ab Initio Study  
M. MASAMURA / J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 492 (1999) 269-275
179. Ab Initio MO Study on the Structures of  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  in the Gas Phase  
M. MASAMURA / J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 498 (2000) 87-91
180. Microwave Spectrum, Conformer, and ab initio MO Calculation of (*E*)-Chloro-propanone Oxime  
T. SAKAIZUMI, H. IMAJO, T. USAMI, N. KUZE, O. OHASHI and K. IIJIMA / J. Mol. Struct., 522 (2000) 243-248
181. Molecular Structure of Dichloroacetaldehyde Oxime by Gas-Phase Electron Diffraction Combined with Microwave Spectroscopy  
N. KUZE, T. KITAMOTO, T. USAMI, T. SAKAIZUMI, O. OHASHI and K. IIJIMA / J. Mol. Struct., 485-486 (1999) 183-193
182. Microwave Spectrum and Molecular Conformation of  $\delta$ -Valerolactam  
Nobuhiko KUZE, Hitoshi FUNAHASHI, Mamoru OGAWA, Hiroko TAJIRI, Yasuhiro OHTA, Tsuyoshi USAMI, Takeshi SAKAIZUMI and Osamu OHASHI / J. Mol. Spectrosc., 198 (1999) 381-386
183. Microwave Spectrum and Molecular Conformation of (*E*)-Benzaldehyde Oxime  
Nobuhiko KUZE, Manabu SATO, Keiichi MAUE, Tsuyoshi USAMI, Takeshi SAKAIZUMI, Osamu OHASHI and Kinya IIJIMA / J. Mol. Spectrosc., 196 (1999) 283-289
184. Spin Current in Ferromagnet-Insulator-Superconductor Junctions  
S. KASHIWAYA, Y. TANAKA, N. YOSHIDA and M. R. BEASLEY / Phys. Rev. B 60 (1999) 3572-3580
185. Theory of Spin Polarized Tunneling in Superconducting  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$   
Nobukatsu YOSHIDA, Yukio TANAKA, Junichiro INOUE and Satoshi KASHIWAYA / J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 1071-1074
186. Tunneling Conductance and Spatial Dependences of Pair Potentials in Normal Metal-Triplet Superconductor Junctions

- Masashi YAMASHIRO, Yukio TANAKA, Nobukatsu YOSHIDA and Satoshi KASHIWAYA / J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 2019-2025
187. Quasiparticle States Near Surfaces of High- $T_c$  Superconductors Based on the Extended  $t$ - $J$  Model  
Y. TANUMA, Y. TANAKA, M. OGATA and S. KASHIWAYA / Phys. Rev. B 60 (1999) 9817-9826
188. Phase Dependent Energy Levels of Bound States and D.C. Josephson Current in Unconventional Superconductor / Ferromagnetic Insulator / Unconventional Super-conductor Junctions  
Yukio TANAKA and Satoshi KASHIWAYA / J. Phys. Soc. Jpn., 69 (2000) 1152-1161
189. Magnetoresistance of Ferromagnetic Tunnel Junctions in the Double-Exchange Model  
H. ITOH, T. OHSAWA and J. INOUE / Phys. Rev. Lett., 84 (2000) 2501-2504
190. Effects of Randomness on Tunnel Conductance and Magnetoresistance in Ferromagnetic Tunnel Junctions  
Hiroyoshi ITOH, Akinori SHIBATA, Takao KUMAZAKI, Jun-ichiro INOUE and Sadamichi MAEKAWA / J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 1632-1639
191. Effects of Spin-Flip and Magnon-Inelastic Scattering on Tunnel Magnetoresistance  
J. INOUE and S. MAEKAWA / J. Magn. Magn. Mat., 198-199 (1999) 167-169
192. Theory of Tunnel Conductance Through a Strongly Disordered Spacer  
H. ITOH, J. INOUE, S. MAEKAWA and P. BRUNO / J. Magn. Magn. Mat., 198-199 (1999) 545-547
193. Effect of Magnetic Impurities on TMR at Finite Bias Voltage  
S. NONOYAMA, H. ITOH, A. OGURI, J. INOUE and P. BRUNO / J. Magn. Magn. Mat., 198-199 (1999) 158-160
194. Tunnel Conductance in Strong Disordered Limit  
H. ITOH, J. INOUE, S. MAEKAWA and P. BRUNO / J. Magn. Soc. Jpn., 23 (1999) 52-54
195. 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. Jpn., 23 (1999) 61-63
196. Temperature Dependence of Tunnel Conductance in Ferromagnetic Double Barrier Junctions  
J. INOUE, A. BRATAAS, Yu. V. NAZAROV and G. E. W. BAUER / Surf. Sci., 438 (1999) 336-340

197. Charge-Ordered, Spin-Spiral State in Perovskite Manganites  
Jun-ichiro INOUE, Tomokatsu OHSAWA and Naoyuki KURAUCHI /  
Physica B (1999) 1-2
198. Charge and Spin Ordering in Perovskite Manganites  
T. OHSAWA, N. KURAUCHI and J. INOUE /  
J. Phys. Chem. Solids
199. Electronic and Magnetic States in Doped LaCoO<sub>3</sub>  
K. TSUTSUI, J. INOUE and S. MAEKAWA / Phys. Rev. B **59** (1999) 4549-4552
200. Quasiparticle Properties Around a Nonmagnetic Impurity in the Superconducting State of the Two-Dimensional *t-J* Model  
Hiroki TSUCHIURA, Yukio TANAKA, Masao OGATA and Satoshi KASHIWAYA /  
J. Phys. Soc. Jpn., **68** (1999) 2510-2513
201. Study of the Quasiparticle Spectra Near the Surface or Nonmagnetic Impurities in High-*T<sub>c</sub>* Superconductors  
H. TSUCHIURA, Y. TANUMA, Y. TANAKA, M. OGATA, S. KASHIWAYA and  
J. INOUE / Surface Science **438** (1999) 347-352
202. Intrinsic Josephson Effect in the Layered Two-Dimensional *t-J* Model  
Noriaki KAWAI, Hiroki TSUCHIURA, Yukio TANAKA and Jun-ichiro INOUE /  
J. Phys. Soc. Jpn., **68** (1999) 3166-3169
203. Spin and Orbital Ordering of Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> from LSDA+U Calculations  
Takeo FUJIWARA and Michael KOROTIN / Phys. Rev. B **59** (1999) 9903-9910
204. Electronic Structure, Density of States and Properties of Quasicrystals  
Takeo FUJIWARA / Current Opinion in Solid State and Materials Science  
**4** (1999) 295-301
205. Dynamical Electron-ion Coupling in the Ionic Conductor  $\alpha$ -NaSn  
Masayasu MIYATA, Takeo FUJIWARA, Susumu YAMAMOTO and Takeo  
HOSHI / Phys. Rev. B **60** (1999) 2135-2138
206. Effective Implementations of Multi-Dimensional Radix-2 FFT  
Susumu YAMAMOTO / Com. Phys. Commun., **125** (2000) 1-7
207. Theoretical Investigations on the Tautomerism of 1-Phenylazo-4-Naphthol and its Isomers  
L. ANTONOV, S. KAWAUCHI, M. SATOH and J. KOMIYAMA /  
Dyes and Pigments **38** (1998) 157-164
208. Ab Initio Modeling of the Solvent Influence on the Azo-Hydrazone Tautomerism  
L. ANTONOV, S. KAWAUCHI, M. SATOH and J. KOMIYAMA /  
Dyes and Pigments **40** (1999) 163-170

209. Synthesis of Hyperbranched Aromatic Polyamide from Aromatic Diamines and Trimesic Acid  
Mitsutoshi JIKEI, Sung-Hyun CHON, Masa-aki KAKIMOTO, Susumu KAWAUCHI, Tatsuya IMASE and Junji WATANABE / *Macromolecules* **32** (1999) 2061-2064
210. An ab initio MO Study on the Hydrolysis of Methyl Chloride  
Misako AIDA and Hirohi YAMATAKA / *J. Mol. Struct., (Theochem)* **461-462** (1999) 417
211. Ab Initio MD Simulations of a Prototype of Methyl Chloride Hydrolysis with Explicit Consideration of Three Water Molecules: A Comparison of MD Trajectories with the IRC Path  
Misako AIDA, Hiroshi YAMATAKA and Michel DUPUIS / *Theoretical Chemistry Accounts* **102** (1999) 262-271
212. Radiation-induced DNA Damage and Repair: An Approach from ab initio MO Method  
Misako AIDA, Motohisa KANEKO and Michel DUPUIS / *Computational Molecular Biology* (1999) 211-243  
ed. J. Leszczynski, Elsevier, Netherlands
213. Momentum Conservation Law in the Car-Parrinello Method  
Tetsuya MORISHITA and Shuichi NOSE / *Phys. Rev. B* **59** (1999) 15126-15132
214. *Ab initio* Molecular Dynamics Simulations of Structural Transformations in Silicon  
Tetsuya MORISHITA and Shuichi NOSE / *Prog. Theo. Phys. Suppl.*, **138** (2000) 251
215. Ab Initio Molecular Orbital Study of the Flavin-Catalyzed Dehydrogenation Reaction of Glycine-Proton Transport Channel Driving Hydride-Transfer Mechanism  
Kichisuke NISHIMOTO, Keiko HIGASHIMURA and Toshio ASADA / *Theo. Chem. Acc.*, **102** (1999) 355-365
216. Pair Interaction Molecular Orbital Method: An Approximate Computational Method for Molecular Interactions  
Kazuo KITaura, Takuya SAWAI, Toshio ASADA, Tatsuya NAKANO and Masami UEBAYASI / *Chem. Phys. Lett.*, **312** (1999) 319-324
217. Fragment Molecular Orbital Method: An Approximate Computational Method for Large Molecules  
Kazuo KITaura, Eiji IKEO, Toshio ASADA, Tatsuya NAKANO and Masami



- UEBAYASI / Chem. Phys. Lett., 313 (1999) 701-706
218. A Local Interpolation Scheme Using no Derivatives in Quantum-Chemical Calculations  
Toshimasa ISHIDA and George C. SCHATZ / Chem. Phys. Lett., 314 (1999) 369-375
219. Monocyclic Heterocyclic Biomolecules Conform to the Rule of Topological Charge Stabilization  
Jun-ichi AIHARA and Toshimasa ISHIDA /  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 72 (1999) 937-941
220. Kinetic Stability of C<sub>78</sub> Fullerene Isomers as Revealed by the Bond Resonance Energy Method  
Jun-ichi AIHARA and Atsushi SAKURAI /  
Int. J. Quant. Chem., 74 (1999) 753-760
221. Nature of the Change in the Rotational Barrier of the Methyl Group Due to S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> Excitation  
H. NAKAI and M. KAWAI / Chem. Phys. Lett., 307 (1999) 272-276
222. π\* - σ\* Hyperconjugation Mechanism on the Rotational Barrier of the Methyl Group (II): 1- and 2-Methylnaphthalenes in the S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, C<sub>0</sub>, and A<sub>1</sub> States  
H. NAKAI and Y. KAWAMURA / Chem. Phys. Lett., 318 (2000) 298-304
223. Theoretical Study on Ammonia Cluster Ions: Nature of Kinetic Magic Number  
Hiromi NAKAI, Touichirou GOTO, Yoshiki OKADA, Takaaki ORII, Kazuo TAKEUCHI, Masahiko ICHIHASHI and Tamotsu KONDOW /  
J. Chem. Phys., 112 (2000) 7409-7415
224. π\* - σ\* Hyperconjugation Mechanism on the Rotational Barrier of the Methyl Group (I): Substituted Toluenes in the Ground, Excited, and Anionic States  
H. NAKAI and M. KAWAI / J. Chem. Phys., in press (2000)
225. 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 (1999) 55-63
226. Structural and 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 (1999) 13-22
227. Molecular Structure of Benzamide as Studied by Gas-Phase Electron Diffraction  
H. TAKEUCHI, M. SATO, T. TSUJI, H. TAKASHIMA, T. EGAWA and S.

- KONAKA /  
J. Mol. Struct., 485-486 (1999) 175-181
228. 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, Shigehiro KONAKA and Geza FOGARASI / J. Phys. Chem. A 103 (1999) 3054-3061
229. Structural and Conformational Studies of *N,N*-Dichloroethanamine and *N,N*-Dichloro-2-Propanamine by Gas Electron Diffraction Combined with ab Initio Calculations  
Toru EGAWA, Masataka OHTSUBO, Hideki NAKAGAWA, Nobuhiko KUZE, Hideo FUJIWARA and Shigehiro KONAKA / J. Phys. Chem. A 104 (2000) 1311-1318
230. Design of Hydrogen Storage Alloys with the Aid of Molecular Orbital Method  
H. YUKAWA, M. TAKAGI and M. MORINAGA / Bull. Mater. Sci., 22 (1999) 885-890
231. Electronic Structure and Hydriding Property of Titanium Compounds with CsCl-Type Structure  
T. NAMBU, H. EZAKI, H. YUKAWA and M. MORINAGA / J. Alloys and Compounds 293-295 (1999) 213-216
232. Roles of the Hydride Forming and Non-Forming Elements in Hydrogen Storage Alloys  
K. NAKATSUKA, M. YOSHINO, H. YUKAWA and M. MORINAGA / J. Alloys and Compounds 293-295 (1999) 222-226
233. Chemical Bond State and Hydride Stability of Hydrogen Storage Alloys  
H. YUKAWA, T. MATSUMURA and M. MORINAGA / J. Alloys and Compounds 293-295 (1999) 227-230
234. Electronic Structures of Lithium Manganese Oxides for Rechargeable Lithium Battery Electrodes  
Yi LIU, T. FUJIWARA, H. YUKAWA and M. MORINAGA / Solid State Ionics 126 (1999) 209-218
235. Modification of Electronic Structure Due to Phase Transition in Perovskite-Type Oxide, SrZrO<sub>3</sub>  
M. YOSHINO, H. YUKAWA and M. MORINAGA / Proc. of the Inter. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations '99(JIMIC-3), eds. M. KOIWA et al., The Japan

- Institute of Metals (1999) 645
236. Metal-Hydrogen Interaction in Hydrogen Storage Compounds  
K. NAKATSUKA, M. TAKAGI, M. NAKAI, H. YUKAWA and M. MORINAGA /  
Proc. of the Inter. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations '99(JIMIC-3), eds.  
M. KOIWA et al., The Japan Institute of Metals (1999) 681
237. Modification of Electronic States of bcc Cr Due to Local Atomic Displacements  
Around Interstitial Atoms B, C and N  
Yoshihisa MATSUMOTO, Masahiko MORINAGA and Mitsuaki FURUI /  
J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999) 767-778
238. Local Electronic Structures Around Hydrogen and Acceptor Ions in Perovskite  
-Type Oxide, SrZrO<sub>3</sub>  
M. YOSHINO, K. NAKATSUKA, H. YUKAWA and M. MORINAGA /  
Solid State Ionics **127** (2000) 109-123
239. Design of Hydrogen Storage Alloys in View of Chemical Bond between Atoms  
H. YUKAWA, K. NAKATSUKA and M. MORINAGA /  
Solar Energy Materials & Solar Cells **62** (2000) 75-80
240. Lithium Intercalation and Alloying Effects on Electronic Structures of Spinel  
Lithium Manganese Oxides  
Yi LIU, Toyoki FUJIWARA, Hiroshi YUKAWA and Masahiko MORINAGA /  
Solar Energy Materials & Solar Cells **62** (2000) 81-87
241. Characteristics of Metal-Hydrogen Interaction in Hydrogen Storage Alloys  
M. MORINAGA and H. YUKAWA / Acta Metal. SINICA **13** (2000) 593-599
242. *Ab Initio* Molecular Orbital Study on Three Feasible Mechanisms for Substitution  
of the Vinylic Carbon in F<sub>2</sub>C=C(OMs)Bme<sub>3</sub><sup>-</sup>.  
Kenzi HORI, Shohei FUKUDA and Junji ICHIKAWA / Tetrahedron **55** (1999)  
14915
243. 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** (1999) 589-596
244. *Ab Initio* Molecular Orbital Study of Substitution on the Vinylic Carbon in F<sub>2</sub>C=  
C(OMs)BMe<sub>3</sub><sup>-</sup> under S<sub>N</sub> 1-like Mechanism  
Kenzi HORI, Shohei FUKUDA, Yuka KAWANO and Junji ICHIKAWA /  
JCPE Journal **11** (1999) 23-28
245. Study on the Isomerization of 1-Acylazetidene. A Comparative Study with the  
Case of 1-Acylaziridine

- Aiko NABEYA, Tadatoshi ENDO, Takeshi NISHIGUCHI and Kenzi HORI /  
*J. Org. Chem.*, 64 (1999) 5686-5690
246. Density Functional Study of the Primary Events on TiO<sub>2</sub> Photocatalyst  
 Suzuko YAMAZAKI and Kenzi HORI / *Catalysis Lett.*, 59 (1999) 191-194
247. Computer-Aided Reaction Design. Development of a New Facile Procedure  
 to Synthesize 2-Mercapto-3-Alkoxy-carboxylate on the Basis of ab Initio Molecular  
 Orbital Calculations  
 Shohei FUKUDA, Yuji AKIYOSHI and Kenzi HORI /  
*J. Org. Chem.*, 64 (1999) 4768-4774
248. Theoretical Study on Decomposition of  $\gamma$ -halo Allylalkoxide and  $\beta$ -halo Acrylate  
 Ions  
 Kenzi HORI, Nobuhisa SAITOH, Shinjiro KOBAYASHI and Tsugio KITAMURA /  
*Theor. Chem. Acc.*, 102 (1999) 244-251
249.  $\beta$ -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) 17-24
250. Electrostatic Effects on the  $\alpha$ -helix and  $\beta$ -strand Formation of BPTI(16-36)  
 Studied by Monte Carlo Simulated Annealing  
 T. NAKAZAWA and Y. OKAMOTO / *J. Peptide Res.*, 54 (1999) 230-236
251. Synthesis, Structure, and Physical Properties of 4,5-Ethylenedithio-4,5-Pentathio-  
 tetrathia-fulvalene and Its Perchlorate Salt  
 Emiko OJIMA, Hideki FUJIWARA and Hayao KOBAYASHI /  
*Adv. Mater.* 11 (1999) 758
252. Synthesis, Structure and Properties of an Unsymmetrical Tetraselenafulvalene  
 Donor Fused with a Pyrazino-Ring (PEDTTSeF), and its Cation Radical Salts  
 Emiko OJIMA, Hideki FUJIWARA and Hayao KOBAYASHI /  
*Adv. Mater.* 11 (1999) 459
253. New  $\pi$ -Extended Organic Donor Containing a Stable TEMPO Radical as a  
 Candidate for Conducting Magnetic Multifunctional Materials  
 Hideki FUJIWARA and Hayao KOBAYASHI / *Chem. Commun.*, (1999) 2417
254. Antiferromagnetic Organic Metal Exhibiting Superconducting Transition,  $\kappa$ -  
 -(BETS)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> [BETS=Bis(ethylenedithio) Tetraselenafulvalene]  
 Emiko OJIMA, Hideki FUJIWARA, Kiyonori KATO and Hayao KOBAYASHI /  
*J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 5581-5582
255. Synthesis, Structures, and Properties of New Organic Conductors Based on

- Telluro-cycle-Fused TTF Donor Molecules  
 Emiko OJIMA, Hideki FUJIWARA, Hayao KOBAYASHI and Akiko KOBAYASHI /  
 Adv. Mater. **11** (1999) 1527-1530
256. New Stable Metallic Salt Based on a Donor Molecule Containing *peri*-Ditellurium  
 Bridges, TMTTeN(SCN)<sub>0.88</sub>  
 Emiko OJIMA, Bakhyt Zh. NARYMBETOV, Hideki FUJIWARA, Hayao  
 KOBAYASHI and Akiko KOBAYASHI / Chem. Lett., (1999) 845
257. Structural, Electrical and Magnetic Properties of Low-Dimensional Conductors  
 Based on Unsymmetrical  $\pi$  Donor EDT-TTF and Analogous Selenium  
 -Substituted Molecules  
 Akane SATO, Emiko OJIMA, Hayao KOBAYASHI and Akiko KOBAYASHI /  
 J. Mater. Chem., **9** (1999) 2365-2371
258. Synthesis, Structure and Properties of Novel TTF Dimers Bridged by Two  
 Trisulfide Chains  
 H. FUJIWARA, E. ARAI and H. KOBAYASHI / Synthetic Metals **102** (1999) 1739
259. Synthesis and Properties of New Organic Donor Containing Organic Radical Part  
 H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI / Synthetic Metals **102** (1999) 1740
260. Electronic Spectra of the Electrogenerated 1,4-Benzoquinone  $\pi$ -Dianion and the  
 Strongly Hydrogen-Bonded Charge-Transfer Complex with Methanol  
 Noriko OKUMURA and Bunji UNO / Bull. Chem. Soc. Jpn., **72** (1999) 1213-1217
261. Bistable Charge-Transfer Complex Formation in the TCNE-Biphenylene System  
 Based on the Intermolecular HOMO-LUMO Interaction in the Neutral and Dia-  
 nionic Redox States of TCNE  
 Bunji UNO and Noriko OKUMURA / Chem. Lett., (1999) 983-984
262. The  $D_{2d}$  Structure and Easy Rotation Around the C=C Bond of the TCNE Dianion  
 Bunji UNO and Noriko OKUMURA / Chem. Lett., (1999) 1167-1168
263.  $n-\sigma$  Charge-Transfer Interaction and Molecular and Electronic Structural  
 Properties in the Hydrogen-Bonding Systems Consisting of *p*-Quinone Dianions  
 and Methyl Alcohol  
 Bunji UNO, Noriko OKUMURA, Masashi GOTO and Kenji KANO /  
 J. Org. Chem., **65** (2000) 1448-1455
264. Bistable Charge-Transfer Complex Formation of Redox-Active Organic Molecules  
 Based on Intermolecular HOMO-LUMO Interaction Controlled by the Redox  
 Reactions  
 Bunji UNO, Noriko OKUMURA and Kunimasa SETO /  
 J. Phys. Chem., A **104** (2000) 3064-3072

265. Structural and Spectral Characteristics of the Electrogenerated Tetracyanoethylene Dianion  
Noriko OKUMURA, Masashi GOTO and Bunji UNO /  
Chem. Pharm. Bull., 48 (2000) 537-541
266. Structures, Spectroscopies, and Reactions of Atomic Ions with Water Clusters  
Kiyokazu FUKE, Kenro HASHIMOTO and Suehiro IWATA /  
Adv. in Chem. Phys., Edited by I. PRIGOGINE and Stuart A. RICE  
110 (1999) 431-523
267. Solvation Process of  $\text{Na}_m^-$  in Small Ammonia Clusters: Photoelectron Spectroscopy of  $\text{Na}_m^- (\text{NH}_3)_n$  ( $m \leq 3$ )  
R. TAKASU, H. ITO, K. NISHIKAWA, K. HASHIMOTO, R. OKUDA and K. FUKE /  
J. Elect. Spectro. and Related Phenomena 106 (2000) 127-139
268. Theoretical Study of  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$  ( $n=1-4$ ) Clusters: Geometries, Vertical Detachment Energies, and IR Spectra  
Kenro HASHIMOTO, Tetsuya KAMIMOTO and Kota DAIGOKU /  
J. Phys. Chem. A 104 (2000) 3299-3307
269. Ab initio Mechanistic Investigation of Samarium(III)-Catalyzed Olefin Hydroboration Reaction  
Sudhir A. KULKARNI, Nobuaki KOGA / J. Mol. Struct.(Theochem) 461-462(1999)297
270. A Theoretical Study on Reaction Mechanism of Oxidative Coupling Reaction of *p*-Phenylenediamine with Phenol: A Proposal of the Route Via a [5,5]-Sigmatropic Rearrangement  
Seiji ICHIJIMA, Hiroo FUKUNAGA and Nobuaki KOGA /  
J. Mol. Struct. (Theochem) 461-462 (1999) 429-438
271. Ab initio MO Study of Ethylene Insertion into the Sm-C Bond of  $\text{H}_2\text{SiCp}_2\text{SmCH}_3$   
Nobuaki KOGA / Theor. Chem. Acc. 102 (1999) 285-292
272. Synthesis, X-ray Structure, and Electronic Properties of Oligosilanes Containing Pentacoordinate Silicon Moieties at Internal Positions  
Ibrahim EL-SAYED, Yasuo HATANAKA, Chizuru MUGURUMA, Shigeru SHIMADA, Masato TANAKA, Nobuaki KOGA and Masuhiro MIKAMI /  
J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 5095-5096
273. Charge Dynamics of the Coupled Anisotropic *t*-*J* Ladders: A Model for  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$   
S. NISHIMOTO and Y. OHTA / Physica B 281-282 (2000) 646-647
274. Electronic States of the Dimerized Hubbard and *t*-*J* Models for Low-Dimensional

Organic Superconductors

- S. NISHIMOTO, M. TAKAHASHI and Y. OHTA / *Physica B* **281-282** (2000) 953-954
275. First-Principles Molecular-Dynamics Simulations of Electro-Chemical Etching Process in Ultrapure Water  
Hidekazu GOTO, Kikuji HIROSE, Yuzo MORI, Kazuhisa SUGIYAMA, Koji INAGAKI, Itsuki KOBATA and Hiromichi TOYOTA / *Precision Science and Tech. for Perfect Surfaces* (1999) 923-928
276. First-Principles Molecular-Dynamics Simulations of Etching Process by OH Molecules  
Hidekazu GOTO, Kikuji HIROSE, Yuzo MORI, Kazuhisa SUGIYAMA, Koji INAGAKI, Itsuki KOBATA and Hiromichi TOYOTA / *Technology Reports of the Osaka University* **50** (2000) 33-39
277. First-Principles Molecular Dynamics Simulation of Metal Surfaces Interacting with OH Molecule  
Hidekazu GOTO, Kikuji HIROSE, Yuzo MORI, Kazuhisa SUGIYAMA, Koji INAGAKI, Itsuki KOBATA and Seigo KAWASUMI / *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **24** (1999) 225-228
278.  $^{13}\text{C}$  Chemical Shift - Conformation Relationship in the Chromophores of Rhodopsin and Bacteriorhodopsin  
Minoru SAKURAI, Mitsuhiro WADA, Hirohiko HOUJOU, Naoki ASAKAWA and Yoshio INOUE / *ACS Symposium Series* 732 (1999) 148-161
279. Local Structure of Phosphate / Amine Polyion Complexes in Phospholipid / Polypeptide Mixtures by Solid State NMR and ab Initio Chemical Shielding Calculation  
Naoki ASAKAWA, Daisuke SATO, Minoru SAKURAI and Yoshio INOUE / *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 2716-2723
280. Simple SCF Method with Spin-Orbit Interaction: SOSCF Method  
Osamu TAKAHASHI, Ko SAITO and Satoshi YABUSHITA / *Int. J. Quant. Chem.*, **74** (1999) 515-530
281. Ionization Energies and Bonding Scheme of Multiple-Decker Sandwich Clusters:  
 $M_n(\text{C}_6\text{H}_6)_{n+1}$   
Tomokazu YASUIKE and Satoshi YABUSHITA / *J. Phys. Chem., A* **103** (1999) 4533
282. Spin-Orbit Configuration Interaction Using the Graphical Unitary Group Approach and Relativistic Core Potential and Spin-Orbit Operators

- Satoshi YABUSHITA, Zhiyong ZHANG and Russell M. PITZER /  
 J. Phys. Chem., A 103 (1999) 5791-5800
283. Adaptive Basis Set for Quantum-Mechanical Calculation Based on Element-Free Galerkin Method  
 M. SUGAWARA / Chem. Phys. Lett., 314 (1999) 522-528
284. Valence Photoionization and Autoionizing States of Acetylene Studied by the Complex Basis Function Method in the Random Phase Approximation  
 Tomokazu YASUIKE and Satoshi YABUSHITA / Chem. Phys. Lett., 316 (2000) 257
285. Spatial Distribution of Nonequilibrium Current in a Magnetic Field  
 Shinji NONOYAMA and Akira OGURI / J. Phys. Soc. Jpn., 69 (2000) 1145-1151
286. Influence of Disorder on the Perpendicular Magnetoresistance of Magnetic Multilayers  
 P. BRUNO, H. ITOH, J. INOUE and S. NONOYAMA /  
 J. Magn. and Magn. Mater., 198-199 (1999) 46-48
287. Effect of Magnetic Impurities on TMR at Finite Bias Voltage  
 S. NONOYAMA, H. ITOH, A. OGURI, J. INOUE and P. BRUNO /  
 J. Magn. and Magn. Mater., 198-199 (1999) 158-160
288. Quantum Interference Effects on a Particle Conduction Through a Normal-Conductor-Superconductor Interface  
 Shinji NONOYAMA, Noriaki KAWAI and Jun-ichiro INOUE /  
 Phys. Lett., A 267 (2000) 439-447
289. Direct Calculation of Nonequilibrium Current in a Magnetic Field  
 Shinji NONOYAMA and Akira OGURI / Physica B 284-288 (2000) 1874-1875
290. 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
291. 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) 325-334
292. An All-Electron Calculation of an Antihypertensive Protein with the Gaussian-Based Density Functional Method  
 Fumitoshi SATO, Tamotsu YOSHIHIRO, Isao OKAZAKI and Hiroshi KASHIWAGI / Chem. Phys. Lett., 310 (1999) 523-529
293. Dynamics of Ionization Processes of Methanol Dimer: A Direct ab initio Dynamics



- Study  
 Hiroto TACHIKAWA / Chem. Phys., 244 (1999) 263-272
294. Classical Dynamics of the Hydrogen Atom and Muonium Trapped in Diamond Clusters: A Direct Ab-initio Dynamics Study  
 Hiroto TACHIKAWA and Akira SHIMIZU / Bull. Chem. Soc. Jpn., 72 (1999) 1491
295. Photodissociation Dynamics of Formyl Fluoride *via* the Triplet State Surface: A Direct *ab-initio* Dynamics Study  
 Hiroto TACHIKAWA / Phys. Chem. Chem. Phys., 1 (1999) 2675-2679
296. A Direct MO Dynamics Study on the Photoreaction of Permethylcyclopentasilane via a Triplet Energy Surface  $(\text{Me}_2\text{Si})_5(\text{T}_1) \rightarrow (\text{Me}_2\text{Si})_4 + \text{Me}_2\text{Si}$ :  
 Yoshihisa YAMADA and Hiroto TACHIKAWA /  
 J. Photochem. Photobio., A, Chem., 122 (1999) 145-149
297. Mechanism of Silylene Extrusion Reaction in Cyclic Polysilane via Triplet Energy Surface: A Direct MO Dynamics Study  
 Hiroto TACHIKAWA, Yoshihisa YAMADA and Tetsuji IYAMA /  
 Can. J. Chem., 77 (1999) 1419-1423
298. Ionization Dynamics of the Benzene-HF Complex: A Direct *ab Initio* Dynamics Study  
 Hiroto TACHIKAWA / J. Phys. Chem., A 103 (1999) 6873-6879
299. Reaction Mechanism of the Astrochemical Electron Capture Reaction  $\text{HCNH}^+ + e^- \rightarrow \text{HNC} + \text{H}$ : a Direct *ab-initio* Dynamics Study  
 Hiroto TACHIKAWA / Phys. Chem. Chem. Phys., 1 (1999) 4925-4930
300. Ab initio MO Calculations on Potential Energy Surfaces of  $\text{CCl}_4$ , is a  $\text{C}_{2v}$  Contact ion Pair an Isomer of  $\text{T}_d - \text{CCl}_4$ ?  
 Toshiyuki TAKAYANAGI, Yuzuru KUROSAKI and Hiroto TACHIKAWA /  
 Radiation Physics and Chemistry 55 (1999) 367-371
301. Temperature Effect on the Spin Density of Hydrogen Atom Trapped in the Interstitial Site of Diamond Crystal: A Direct Molecular Orbital Dynamics Approach  
 A. SHIMIZU, M. INAGAKI and H. TACHIKAWA /  
 J. Phys. and Chem. Solids 60 (1999) 1811-1815
302. The Photodetachment Spectrum of  $\text{OHF}^-$ : The Influence of Vibration at a Transition State  
 Richard N. DIXON and Hiroto TACHIKAWA / Mol. Phys., 97 (1999) 195-203
303. A Direct Molecular Orbital Dynamics Study on Proton Transfer in the Diamond Lattice

- Akira SHIMIZU and Hiroto TACHIKAWA / Chem. Phys. Lett., **314** (1999) 516-521
304. Electronic Structure of Lithium Phthalocyanine Studied by Ultraviolet Photoemission Spectroscopy  
Takafumi KIMURA, Michinori SUMIMOTO, Shigeyoshi SAKAKI, Hitoshi FUJIMOTO, Yukinobu HASHIMOTO and Susumu MATSUZAKI / Chem. Phys., **253** (2000) 125-131
305. Pt-Catalyzed Hydrosilylation of Ethylene. A Theoretical Study of the Reaction Mechanism  
Shigeyoshi SAKAKI, Nobuteru MIZOE, Manabu SUGIMOTO and Yasuo MUSASHI / Coordination Chemistry Reviews **190-192** (1999) 933-960
306. Theoretical Study of the Structure, Bonding Nature, and Reductive Elimination Reaction of  $\text{Pd}(\text{XH}_3)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PH}_3)$  ( $\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ). Hypervalent Behavior of Group 14 Elements  
Bishajit BISWAS, Manabu SUGIMOTO and Shigeyoshi SAKAKI / Organometallics **18** (1999) 4015-4026
307. Theoretical Study on  $\sigma$ -Bond Activation of  $(\text{HO})_2\text{B-XH}_3$  by  $\text{M}(\text{PH}_3)_2$  ( $\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{or Sn}; \text{M}=\text{Pd or Pt}$ ). Noteworthy Contribution of the Boryl  $p_\pi$  Orbital to M-Boryl Bonding and Activation of the B-X  $\sigma$ -Bond  
Shigeyoshi SAKAKI, Satoru KAI and Manabu SUGIMOTO / Organometallics **18** (1999) 4825-4837
308. Effect of Charge on Ion-Solid Interaction at the Surface of Two-Dimensional Materials  
T. TAKEUCHI, M. YAMAMOTO and M. KIUCHI / Nucl. Instr. and Meth. Phys. Reser. B **148** (1999) 132-136
309. An ab initio Molecular Orbital Study of the Electron Affinity of Boron Clusters  
T. TAKEUCHI, M. YAMAMOTO and M. KIUCHI / Nucl. Instr. and Meth. Phys. Reser. B **153** (1999) 298-301
310. Theoretical Study of Activation of Oxirane by Bidentate Acids  
Kiyoyuki OMOTO and Hiroshi FUJIMOTO / J. Org. Chem. **65** (2000) 2464-2471
311. Theoretical Study of *Endo* Selectivity in the Diels - Alder Reactions between Butadienes and Cyclopropene  
Masahiro IMADE, Hajime HIRAO, Kiyoyuki OMOTO and Hiroshi FUJIMOTO / J. Org. Chem. **64** (1999) 6697-6701
312. Theoretical Study of the Mechanisms of Palladation of Methylene cyclopropane and [3 + 2] Cycloadditions

- Tomohiro SUZUKI and Hiroshi FUJIMOTO / *Inorg. Chem.* **39** (2000) 1113-1119
313. Quantum Theory in Organic Chemistry: Electronic Structure and Chemical Reactivity of ( $\pi$ -Allyl) Palladium Complexes  
Hiroshi FUJIMOTO and Tomohiro SUZUKI / *Int. J. Quant. Chem.*, **74** (1999) 735-744
314. Lewis Acidity of Boron Trihalides  
Hajime HIRAO, Kiyoyuki OMOTO and Hiroshi FUJIMOTO / *J. Phys. Chem., A* **103** (1999) 5807-5811
315. Xe Bubble Formation in Xe-Implanted Fe as Observed by the Channelling Method  
Eiichi YAGI, Takafumi SASAHARA, Tetsuo JOH, Marcus HACKE, Teruo URAI, Tetsuji SASAMOTO, Norio TAJIMA, Tokuji WATANABE and Sachiko T. NAKAGAWA / *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 4037-4044
316. Theoretical Analysis of the Embedded Layer formed by High-Energy Au Implantation into Si(II)  
S. T. NAKAGAWA, S. NAKANO, H. OGISO, M. IWAKI, M. HASHIMOTO and W. ECKSTEIN / *Rev. of Sci. Instr.*, **71** (2000) 793-796
317. Crystalline Effect on the Lateral Spread of Implanted Ions  
S. T. NAKAGAWA, Y. HADA and L. THOME / *CSNSM, IN2P3-CNRS, F-91405* (1999) 767-770
318. Multi-Reference Coupled Pair Approximation (MRCPA) Calculations for the Ground State of the  $\text{ArI}_2$  Complex  
Eisaku MIYOSHI, Jun MAKI, Takeshi NORO and Kiyoshi TANAKA / *J. Mol. Struct. (Theochem)* **461-462** (1999) 547-552
319. An ab initio Study on the Structure of the Ground State of the  $\text{C}_3\text{O}_2$  Molecule  
Eisaku MIYOSHI and Norihiro SHIDA / *Chem. Phys. Lett.*, **303** (1999) 50-56
320. 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** (1999) 6153-6158
321. Multivacancy and Its Hydrogen Decoration in Crystalline Si  
Toru AKIYAMA, Yasuharu OKAMOTO, Mineo SAITO and Atsushi OSHIYAMA / *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 1363-1365
322. New Metallic Crystalline Carbon: Three Dimensionally Polymerized  $\text{C}_{60}$  Fullerite  
Susumu OKADA, Susumu SAITO and Atsushi OSHIYAMA / *Phys. Rev. Lett.*, **83** (1999) 1986-1989
323. Complex Diffusion Mechanisms of a Silicon Adatom on Hydrogenated Si(100)

- Surfaces: On Terraces and Near Steps  
 Sukmin JEONG and Atsushi OSHIYAMA / Surf. Sci., 433-435 (1999) 481-485
324. Energetics and Kinetics for Si-Ge Intermixing on Ge-Adsorbed Hydrogenated Si(100) Surfaces  
 S. JEONG and A. OSHIYAMA / Surf. Sci., 436 (1999) 666-670
325. Chemical Differences in Surface Diffusion: Si and Ge Adatoms at the D<sub>B</sub> Step on the Hydrogenated Si(100) Surface  
 Sukmin JEONG and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev. B 60 (1999) 11269-11272
326. Polymorphism of Phenylpyruvic Acid Studied by IR, Raman and Solid State <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy  
 Ho-HI LEE, Kouji KIMURA, Takatomo TAKAI, Hitoshi SENDA, Akio KUWAE and Kazuhiko HANAI / Spectrochimica Acta Part A 55 (1999) 2877-2882
327. Resolution of *TRANS*-1,2-Cyclohexanedicarboxylic Acid with (*R*)-1-Phenyl-Ethylamine  
 K. KIMURA, T. SUDA, Y. WATANABE, H. SENDA and K. K. KUNIMOTO / ACGC Chem. Reser. Commun., 9 (1999) 25-30
328. Crystal Structure of (1*R*, 2*R*)-*trans*-1, 2-Cyclohexanedicarboxylic Acid-(*R*)-1-Phenylethylamine Salt  
 Kouji KIMURA, Yoshito WATANABE, Tokiko SUDA, Hitoshi SENDA, Shinzo HOSOI, Tomihisa OHTA and Ko-Ki KUNIMOTO / Analytical Sciences 15 (1999) 609-610
329. Crystal Structure of Phenolphthalein  
 Hiromasa SUGIURA, Toshiyuki KATO, Hitoshi SENDA, Ko-Ki KUNIMOTO, Akio KUWAE and Kazuhiko HANAI / Analytical Science 15 (1999) 611-612
330. Theoretical Study of Low-Lying Electronic States of TiCl and ZrCl  
 Yoshiko SAKAI, Koichi MOGI and Eisaku MIYOSHI / J. Chem. Phys., 111 (1999) 3989-3994
331. Studies on Trapping and Detrapping-Transition States of Atomic Hydrogen in Octasilsesquioxane by Density Functional Theory B3LYP Method  
 Michiko MATTORI, Koichi MOGI, Yoshiko SAKAI and Toshiyuki ISOBE / J. Phys. Chem., in press
332. Hexacarbonyldiplatinum(I). Synthesis, Spectroscopy, and Density Functional Calculation of the First Homoleptic, Dinuclear Platinum(I) Carbonyl Cation, [ {Pt(CO)<sub>3</sub> }<sub>2</sub> ]<sup>2+</sup>, Formed in Concentrated Sulfuric Acid  
 Qiang XU, Brian T. HEATON, Chacko JACOB, Koichi MOGI, Yuichi ICHIHASHI, Yoshie SOUMA, Kan KANAMORI and Taro EGUCHI /

- J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 6862-6870
333. Mechanism of the Methane  $\rightarrow$  Methanol Conversion Reaction Catalyzed by Methane Monooxygenase: A Density Functional Study  
Harold BASCH, Koichi MOGI, Djameladdin G. MUSAEV and Keiji MOROKUMA /  
J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 7249-7256
334. Conductivity and Solvation of  $\text{Li}^+$  Ions of  $\text{LiPF}_6$  in Propylene Carbonate Solutions  
Kazutaka KONDO, Mitsuru SANO, Akio HIWARA, Takehiko OMI, Miho FUJITA, Akio KUWAE, Masayasu IIDA, Koichi MOGI and Haruhiko YOKOYAMA /  
J. Phys. Chem. B 104 (2000) 5040-5044
335. Tackling the Multiple-Minima Problem in Protein Folding by Monte Carlo Simulated Annealing and Generalized-Ensemble Algorithms  
Yuko OKAMOTO / Inter. J. Modern Phys., C 10 (1999) 1571-1582
336. Temperature Dependence of Distributions of Conformations of a Small Peptide  
Ayori MITSUTAKE, Ulrich H. E. HANSMANN and Yuko OKAMOTO /  
J. Mol. Graphics Mod., 16 (1998) 226-238
337. Electrostatic Effects on the  $\alpha$ -Helix and  $\beta$ -Strand Formation of BPTI(16-36) Studied by Monte Carlo Simulated Annealing  
T. NAKAZAWA and Y. OKAMOTO / J. Peptide Res., 54 (1999) 230-236
338. Classification of Low-Energy Conformations of Met-Enkephalin in the Gas Phase and in a Model Solvent Based on the Extended Scaled Particle Theory  
Ayori MITSUTAKE, Masayuki IRISA, Yuko OKAMOTO and Fumio HIRATA /  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 72 (1999) 1717-1729
339. 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 (1999) 1595
340. Replica-Exchange Molecular Dynamics Method for Protein Folding  
Yuji SUGITA and Yuko OKAMOTO / Chem. Phys. Lett., 314 (1999) 141-151
341. Peptide Conformations in Alcohol and Water: Analyses by the Reference Interaction Site Model Theory  
Masahiro KINOSHITA, Yuko OKAMOTO and Fumio HIRATA /  
J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 2773-2779
342. Superstructure Induced by a Topological Defect in Graphitic Cones  
Katsuyoshi KOBAYASHI / Phys. Rev. B 61 (2000) 8496-8500
343. Dynamical Structure of Transfer RNA Studied by Normal Mode Analysis

- Atsushi MATSUMOTO, Masaki TOMIMOTO and Nobuhiro GO /  
Eur. Biophys. J. 28 (1999) 369-379
344.  $\delta$ MM $^{\pi}$ L Odd Electron Delocalization Onto Aromatic Bridging Ligands in a Paramagnetic Dirhodium Complex and Intermolecular  $\pi$ -Stack Interaction in Crystal  
Takashi KAWAMURA, Hisanori KACHI, Hiroshi FUJII, Chihiro KACHI  
-TERAJIMA, Yuzuru KAWAMURA, Naohiro KANEMATSU, Masahiro EBIHARA,  
Kunihisa SUGIMOTO, Takayoshi KURODA-SOWA and Megumu MUNAKATA /  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 73 (2000) 657-668
345. A Mechanistic Study of the Horner - Wadsworth - Emmons Reaction:  
Computational Investigation on the Reaction Pass and the Stereochemistry in the  
Reaction of Lithium Enolate Derived from Trimethyl Phosphonoacetate with  
Acetaldehyde  
Kaori ANDO / J. Org. Chem. 64 (1999) 6815-6821
346. Path Integral Centroid Molecular Dynamics Method for Bose and Fermi Statistics:  
Formalism and Simulation  
Kenichi KINUGAWA, Hidemi NAGAO and Koji OHTA /  
Chem. Phys. Lett., 307 (1999) 187-197
347. Ab Initio Molecular Orbital Studies on the Chemiluminescence of 1,2-Dioxetanes  
Chizuko TANAKA and Jiro TANAKA / J. Phys. Chem. A 104 (2000) 2078-2090
348. Multicomponent Polyanions. 52. Crystal Structure of Hexacaesium Monohydrogen  
Decamolybdo (VI) Divanado (IV) Phosphate (7-) Dihydrate  
Masato HASHIMOTO, Anna SELLING, Mikael HAKANSSON and Lage  
PETTERSSON / Acta Chemica Scandinavica 53 (1999) 305-313
349. Simple SCF Method with Spin-Orbit Interaction: SOSCF Method  
Osamu TAKAHASHI, Ko SAITO and Satoshi YABUSHITA /  
Int. J. Quantum Chem., 74 (1999) 515-530
350. Ab Initio Study on the Electronic Structures of Stilbene at the Conical Intersection  
Yoshiaki AMATATSU / Chem. Phys. Lett., 314 (1999) 364-368
351. Color Tuning Mechanism of Human Red and Green Visual Pigments  
Toshiaki KAKITANI, Yoshitaka BEPPU and Atsushi YAMADA /  
Photochem. and Photobio., 70 (1999) 686-693
352. Theoretical Study of the Potential Energy Surfaces and Bound States of HCP  
Shinkoh NANBU, Stephen K. GRAY, Tomoko KINOSHITA and Mutsumi AOYAGI /  
J. Chem. Phys., 112 (2000) 5866-5876
353. Exchange Interaction of Some Thianthrene-Derived Dications  
Takeo NAKAI, Masatoshi KOZAKI, Kazunobu SATO, Daisuke SHIOMI, Takeji

- TAKUI, Koichi ITOH and Keiji OKADA / Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 334  
(1999)139
354. Plasma-Chemical Vapor Deposition of Wide Band Gap *a*-SiC: H Films: An *ab initio* Molecular-Orbital Study  
Shin-Hung CHENG, Kota SATO and Yukinobu KUMASHIRO /  
J. Appl. Phys., 87 (2000) 4031-4035
355. Infrared Intensity-Carrying Modes and Electron-Vibration Interactions in the Radical Cations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons  
Hajime TORII, Yuko UENO, Akira SAKAMOTO and Mitsuo TASUMI /  
J. Phys. Chem. A 103 (1999) 5557-5566
356. A Molecular Orbital Study on a Tetra-Aza Macrocycle Containing 2,2'-Bipyridines and Its Lithium Complex  
Keiko TAKANO, Ayako FURUHAMA, Shojiro OGAWA and Shinji TSUCHIYA /  
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1999) 1063-1068
357. Theoretical Study of Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide into Formic Acid. Reaction Mechanism Involving a New Type of  $\sigma$ -Bond Metathesis  
Yasuo MUSASHI and Shigeyoshi SAKAKI / J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 3867-3877
358. Photoionization and Density Functional Theory Study of Clusters of Acetone Containing an Alkali Metal Atom,  $M((CH_3)_2CO)_n$  ( $M=Li, Na$ ): Intracluster Electron Transfer from Metal to Acetone in 1:1 Complexes  
Hironori TSUNOYAMA, Keiji OHSHIMO, Yoshihiro YAMAKITA, Fuminori MISAIZU and Koichi OHNO / Chem. Phys. Lett., 316 (2000) 442-448
359. Generation, Spectroscopic Characterization, and Reactions of 3,4-Benzotropone. Distinctive Photochemical Behavior of 6,7-Benzobicyclo[3.2.0] Hepta-3,6-Dien-2-One in Rigid Glass at Low Temperature and in Fluid Solution  
Masakazu OHKITA, Shinya NISHIDA and Takashi TSUJI /  
J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 4589-4597
360. Theoretical Study of the Electronic and Molecular Structures of Boron and Carbon Penta-Hepta-Membered Ring Networks and SeBC Clusters  
Jo TAKEUCHI, Norihiko TAKAHASHI and Kyozauro TAKEDA /  
Phys. Rev. B 60 (1999) 17123-17135
361. Origin of Complexity in Multicellular Organisms  
Chikara FURUSAWA and Kunihiko KANEKO / Phys. Rev. Lett., 84 (2000) 6130
362. Potential Energy Surfaces for Liquid Ammonia: An Estimation of *ab initio* Calculations for Molecular Simulations

- Kazuhiko HONDA / Bull. Chem. Soc. Jpn., 73 (2000) 289-295
363. Spin-Spin Correlation Function and Magnetic Susceptibility of Quantum Ferrimagnetic Spin Chains as Models for Organic Molecule-Based Ferrimagnetic  
Daisuke SHIOMI, Kazunobu SATO and Takeji TAKUI /  
J. Phys. Chem. B 104 (2000) 1961-1965
364. Heat of Formation of the  $\text{SiF}_2^{++}$  Dication: A Theoretical Prediction  
Jan HRUSAK, Zdenek HERMAN and Suehiro IWATA /  
Int. J. of Mass Spectrometry 192 (1999) 165-171
365. Theoretical Studies of the Water-Cluster Anions Containing the  $\text{OH}^-$  HO  
Structure: Energies and Harmonic Frequencies  
Takeshi TSURUSAWA and Suehiro IWATA / Chem. Phys. Lett., 315 (2000) 433-440
366. Theoretical Study of Vibrational Spectra for  $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n$ : Temperature Dependence and the Influence of  $\text{Ar}_n$  ( $n=1-3$ )  
Katsuhiko SATOH and Suehiro IWATA / Chem. Phys. Lett., 312 (1999) 522-529
367. Theoretical Studies of  $[\text{Si}_4\text{NO}]^-$  Clusters with *ab initio* MO and DFT Methods  
Wen-Ning WANG, Hai-Rong TANG, Kang-Nian FAN and Suehiro IWATA /  
Chem. Phys. Lett., 310 (1999) 313-322
368. Accurate Potential Energy and Transition Dipole Moment Curves for Several Electronic States of  $\text{CO}^+$   
Kazutoshi OKADA and Suehiro IWATA / J. Chem. Phys., 112 (2000) 1804-1808
369. Electronic Isomers in  $[(\text{CO})_n\text{ROH}]^-$  Cluster Anions. II. *Ab initio* Calculations  
Morihsa SAEKI, Tatsuya TSUKUDA, Suehiro IWATA and Takashi NAGATA /  
J. Chem. Phys., 111 (6333-6344)
370. A Comparative Study of the Quantum Dynamics and Rate Constants of the  $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCl}$  Reaction Described by Two Potential Surfaces  
Sergei SKOKOV, Tomoki TSUCHIDA, Shinkoh NANBU, Joel M. BOWMAN and Stephen K. GRAY / J. Chem. Phys., 113 (2000) 227-236
371. *Ab initio* Hartree Fock 計算によるウラニルイオンおよびネプツニルイオンの水和構造評価  
津島 悟、内田幸宏、鈴木篤之  
原子力バックエンド研究 6 (1999) 121-125
372. オクタ（シルセスキオキサン）の水素原子包接および脱離過程の分子軌道法計算による研究  
待鳥理子、茂木孝一、酒井嘉子、磯部敏幸  
九州大学大学院総合理工学研究科報告 第 21 巻 (1999) 271-279



- 373.水素化 Si(100) 面上のステップ構造と IV 族アトムの拡散  
押山 淳、Sukmin JEONG / 表面科学 **20** (1999) 690-695
- 374.第一原理計算で探る半導体エピタキシャル成長  
押山 淳 / 日本物理学会誌 **54** (1999) 954-961
- 375.高エネルギーイオン注入による Au-Si 注入層(III)  
S. T. NAKAGAWA, S. NAKANO, H. OGISO, M. IWAKI, M. HASHIMOTO and  
W. ECKSTEIN / Proc. of ARTA (1999) 73-76
- 376.非経験的分子軌道法による硫黄原子を含む星間分子の新しい生成反応の研究  
松澤秀則 / 千葉工業大学付属研究所研究報告 (1999) 100-103
- 377.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
- 378.化学者のための仮想研究室の構築に関する研究  
高根慎也、浅井政男、芝野裕邦、酒井章吾  
JCPE Journal **12** (2000) 57-62
- 379.イミノホスホランとイミノアルソランの Stevens 転位の反応機構  
蒔田 桂、瀬瀬銃吾、二宮善彦、古賀伸明  
日本化学会誌 (1999) No.6 397-405
- 380.分子クラスター負イオンの電子・幾何構造と反応性  
佃 達哉、永田 敬 / Bull. Cluster Sci. Tech., **3** (2000) 3-7
- 381.アルカリケイ酸塩ガラスにおける速いダイナミクスと遅いダイナミクス  
巾崎潤子、樋渡保秋 / 高分子論文集 **56** (1999) 269-281
- 382.ラッピングテープによるチタン合金研磨用加工液の開発 (第 2 報)  
友田英幸、北嶋弘一、仲井正徳、山本修太郎、長岡伸一  
精密工学会誌 **65** (1999) 851
- 383.分子軌道法による化学反応の解析  
近藤淳史、片岡洋右  
法政大学計算科学研究センター研究報告 **13** (2000) 37-40
- 384.酢酸の二次元水素結合モデルのモンテカルロ法計算  
山田祐理、片岡洋右  
法政大学計算科学研究センター研究報告 **13** (2000) 41-44
- 385.水の基礎化学  
片岡洋右 / 表面技術 **51** (2000) 128-133
- 386.2次元格子中の正四面体型分子のもつ配向対称性と回転トンネル運動  
尾崎芳昭 / 名古屋工業大学紀要 第 51 巻 (1999) 161-165
- 387.量子ドット系における近藤効果  
泉田 渉、酒井 治 / 日本物理学会誌 **54** (1999) 888-893

- 388.メタンモノオキシゲナーゼおよび金属酸化物イオンによるメタン-メタノール変換  
—量子化学によるその反応機構の解明—  
吉澤一成 / 化学工業 (1999) 64-73
- 389.理論化学計算によるメタンモノオキシゲナーゼの反応機構へのアプローチ  
吉澤一成 / JCPE Journal **11** (1999) 3-14
- 390.マルチチャンネル運動量(e, 2e) 分光装置の試作  
高橋正彦、長坂 光、大塚啓示、宇田川康夫  
東北大学科学計測研究所報告 **43** (1995) 55-72
- 391.電子運動量分光—波動関数系の直接観測—  
高橋正彦、宇田川康夫 / 分光研究 第47巻 第4号 (1998) 169-179

## 2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況(平成12年8月31日現在)

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
aa6	青柳 睦	8	2	352, 370
ab1	長谷川 真史	2		
ab4	岩田 末廣	12	6	364, 365, 366, 367, 368, 369
ad4	中村 宏樹	8	9	47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55
ah3	長岡 伸一	1	3	1, 2, 382
aj0	西 信之	4		
ak0	森田 紀夫	3		
ak7	薬師 久弥	6		
al8	山下 敬郎	4		
at0	鈴木 俊法	6		
at8	谷村 吉隆	6		
au4	三好 永作	3	3	318, 319, 320
au5	岡本 祐幸	6	7	335, 336, 337, 338, 339, 340, 341
av0	平田 文男	7		
av2	米満 賢治	5	3	6, 7, 8
av4	小林 速男	6	9	251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259
av5	井上 克也	9		
aw2	藤井 正明	3		
aw3	平等 拓範	2		
aw5	小杉 信博	3		
aw6	青柳 将	1		
aw7	田中 秀樹	1		
aw8	栗村 直	1		
aw9	船橋 靖博	1		
ax0	庄司 一郎	1		
bv6	野呂 武司	1		
bx5	酒井 嘉子	2	6	330, 331, 332, 333, 334, 372
bx8	長内 有	1		
bx9	中沢 隆	2	2	249, 250
by0	六車 千鶴	1		
ca4	郷 信広	12	1	343
ca7	川村 尚	2	1	344
ca8	片岡 洋右	8	6	45, 46, 383, 384, 385, 386
cb1	田仲 二郎	2	1	347
cb2	梅山 秀明	5		
cb4	妹尾 康喜	3		
cc0	藤本 博	9	5	310, 311, 312, 313, 314,
cc1	津田 穰	8	7	67, 68, 69, 70, 71, 72, 73
cc2	中辻 博	15	16	126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141
cd1	巾崎 潤子	1	2	64, 381
cd2	榊 茂好	9	5	304, 305, 306, 307, 377
cd4	吉川 雄三	4		
cd9	田中 皓	3		
ce2	酒井 章吾	5	6	171, 172, 173, 174, 175, 378
ce6	平尾 公彦	16		
cg4	関山 秀雄	1		
cg9	相田 美砂子	3	3	210, 211, 212
ch8	森永 正彦	15	12	230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241
ci9	押山 淳	8	7	321, 322, 323, 324, 325, 373, 374
cj0	山高 博	1	3	3, 4, 5

[コード]	[名 前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
ck0	櫻井 実	5	2	278, 279
ck1	青木 百合子	2		
cl8	竹内 孝江	3	2	308, 309
col	後藤 良宣	4		
cs1	小林 久芳	1		
cv5	須藤 進	2		
cv8	友田 修司	2	12	159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170
cy6	宇野 文二	2	6	260, 261, 262, 263, 264, 265
cz8	平野 恒夫	2		
da2	堀 憲次	7	7	242, 243, 244, 245, 246, 247, 248
da8	能勢 修一	10	2	213, 214
dc6	大路 浩之	1		
de3	正村 眞佐雄	1	4	176, 177, 178, 179
de9	酒井 治	9	11	9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 387
df6	田隅 三生	4	1	355
df8	田地川 浩人	4	11	293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303
dg7	橋本 正人	1	1	348
dh3	大野 稔彦	1		
dh9	太田 幸則	8	2	273, 274
di9	加藤 重樹	13		
dj2	里子 允敏	3		
dj7	石田 俊正	5	3	218, 219, 220
dl4	中川 幸子	5	4	315, 316, 317, 375
dm9	柏木 浩	4	2	291, 292
dn3	衣川 健一	1	1	346
dq1	橋本 健朗	4	3	266, 267, 268
dr3	野々山 信二	2	6	285, 286, 287, 288, 289, 290
ds3	小中 重弘	14	5	225, 226, 227, 228, 229
ds5	加賀 裕之	3		
du1	平井 國友	1		
du5	中村 栄一	6	5	59, 60, 61, 62, 63
du6	島 信幸	11		
du7	斉藤 昊	12	1	349
dv4	増田 秀樹	1		
dv5	吉田 弘	4	3	37, 38, 39
dw5	山下 晃一	9		
dx2	高橋 公也	3		
dx6	藤原 毅夫	5	4	203, 204, 205, 206
dy4	長村 吉洋	4	2	65, 66
dy7	山口 兆	20	47	74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120
dy8	宇田川 康夫	4	7	121, 122, 123, 124, 125, 390, 391
dz0	樋高 義昭	3		
dz4	別府 良孝	1	1	351
dz8	金子 豊	1		
ea5	梅本 公子	1		
eb2	辻 孝	2	1	359

[コード]	[名 前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
ec0	天辰 禎晃	1	1	350
ec2	田仲 由喜夫	2		
ec6	岡田 聰	1		
ec7	井上 順一郎	8	19	184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202
ed5	尾崎 次郎	1		
ed7	北浦 和夫	12	3	215, 216, 217
ed8	古賀 伸明	2	5	269, 270, 271, 272, 379
ed9	松沢 秀則	1	1	376
ee2	倭 剛久	1		
ee7	大峰 巖	13		
ee8	斎藤 晋	3		
ef2	瀨瀨 銃吾	1		
ef4	川内 進	4	3	207, 208, 209
ef7	岡本 進	1		
ef8	中嶋 敦	7		
ef9	横井 康平	6		
eg2	藪下 聡	7	5	280, 281, 282, 283, 284
eg3	武蔵 泰雄	1	1	357
eh1	松原 世明	3	3	56, 57, 58
eh3	近藤 保	5		
eh5	大野 公一	6	1	358
eh8	岡崎 進	9	4	146, 147, 148, 149
ei1	李 浩喜	1	4	326, 327, 328, 329
ej3	菅 耕作	2		
ej4	後藤 英和	3	3	275, 276, 277
ek0	原 公彦	3		
ek3	鷹野 景子	5	1	356
ek5	本多 一彦	1	1	362
ek7	大橋 修	4	4	180, 181, 182, 183
ek8	佐藤 浩太	5	1	354
e11	工藤 貴子	1		
e17	武田 京三郎	3	1	360
em0	小林 功佳	2	1	342
em1	鳥居 肇	1	4	142, 143, 144, 145
em4	星野 公三	3	5	40, 41, 42, 43, 44
em5	リントウ 朴正美	1		
em6	安藤 香織	1	1	345
em7	米田 茂隆	1		
em8	岡田 恵次	1	1	353
en4	斎藤 永宏	1		
en8	濱口 宏夫	2		
eo0	福島 勝	1		
eo6	永田 敬	4	3	150, 151, 380
eo7	井川 淳志	3		
eo8	吉澤 一成	7	20	19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 388, 389
ep1	中井 浩巳	4	4	221, 222, 223, 224
ep2	溜瀨 継博	1		
ep3	塩見 大輔	1	1	363
ep4	竹田 邦雄	3		
ep5	岩岡 道夫	2		
ep6	孫 国良	1		

[コード]	[名 前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
ep7	中川 節子	1		
ep8	升屋 正人	1		
eq3	富宅 喜代一	1		
eq9	岡田 晋	5	7	152, 153, 154, 155, 156, 157, 158
er0	日向寺祥子	1		
er1	斎藤 稔	1		
er2	津島 悟	1	1	371
er3	大槻 一雅	1		
er4	六車 千鶴	1		
er5	渡邊 秀和	1		
er6	鈴木 敦子	1		
er8	荻野 博	3		
er9	小畑 繁樹	1		
es0	田中 茂雄	1		
es1	小林 中	1		
es3	唐 健	1		
ia4	永山 国昭	9		
qa9	金子 邦彦	3	1	361

岡崎国立共同研究機構

計算科学研究センター・センターレポート

No.21 (1999年4月～2000年3月)

2000年11月発行

編集・発行

岡崎国立共同研究機構計算科学研究センター

〒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