



岡崎国立共同研究機構

分子科学研究所電子計算機センター

センターレポート

No. 5

昭和58年 4 月～昭和59年 3 月

I 部

目 次

寄 語	阪大基礎工学部教授 笹野 高之	1
1. 電子計算機センターの経緯と現状		2
2. スーパーコンピュータの導入のための調査とワークショップの活動		4
2.1 次期システム検討委員会について		4
2.2 大規模科学計算の推進をめぐる最近のアメリカの動き		5
2.3 スーパーコンピュータの性能		6
2.4 スーパーコンピュータ・ワークショップ公開講演会とレポート 3 の発刊について		10
3. 計算機システムと運用について		14
3.1 計算機システムの特徴		14
3.2 ジョブクラスの構成		15
3.3 運用時間		15
3.4 利用点数		15
3.5 センターの主なサービス		16
4. 研究開発レポート		17
4.1 電算機センターの省電力化について	係 長 伊奈 諭.....	17
	助教授 柏木 浩	
	ファコム・ハ イタック(株) 村井 一郎	
	日立製 作所(株) 頭士鎮夫・国谷 剛	
4.2 ライブラリ管理システム (FLIB) の機能拡充	技 官 山本 茂義 ...	22
— 「READ」はできるが「COPY」は できない公開方式 —	ファコム・ハ イタック(株) 瀬瀬 裕志	
4.3 カラーグラフィックスの応用その後	係 長 伊奈 諭 ...	27
	助教授 柏木 浩	
4.4 パソコンを使ったカラーグラフィックスの応用について ...	係 長 伊奈 諭 ...	28

5. 一般報告	34
5.1 分子研ライブラリ・プログラムの収集と開発	34
5.2 データベース開発状況	41
5.3 プログラム相談	41
5.4 研究会・学会報告	42
6. 昭和58年度稼動状況および利用者数	44
6.1 利用申請プロジェクトおよび延べ利用者数	44
6.2 システム稼動状況	44
6.3 ジョブ処理件数	45
6.4 CPU時間	45
7. 速報抜粋 —— 速報 (No. 26～No. 31) から抜粋 ——	46
8. 資 料	68
8.1 センター関連組織	68
8.2 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所電子計算機センター規則	64
8.3 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所電子計算機センター運営委員会規則	65
8.4 電子計算機センター運営委員会委員	66
8.5 電子計算機センター職員 (昭和59年6月現在)	66
8.6 建 物 図	67
8.7 応用プログラム相談員一覧	68
8.8 端末設置状況 (昭和59年5月現在)	68
8.9 マニュアルの紹介と購入方法	68

寄 語

計算機センターに託する夢

大阪大学教授 笛野 高之

当所計算機センターの利用は年とともに盛んになり、これにともなって、わが国の理論化学における大規模計算活動も実質的な国際競争力を身につけてきたようである。まことに喜ばしいことである。その点で、センターは尽大な国家的役割を果たしているといつてよい。センターレポートはその具体的な証でもある。センター長をはじめとするセンターの職員の皆様に、心からなる敬意と謝意とを申し述べたい。

ここ2、3年の間、私個人も当センターを大いに利用させていただいた。その間、好奇心のままにときどき思い切った大ジョブを走らせてもらった。今になって振り返ってみると、そのようなとき、ややもすると計算機のほうのペースに巻きこまれて、あまりものを考えない羽目に陥りがちであったように思う。さほど創意工夫をこらさなくても、好奇心はかなりの程度にまで満たされていた。それ自体は結構なことであるが、これが習性になると、単なる労働に明け暮れて、あまりものを考えなくなるのではないかと気がかりであった。創造の喜びを味わうことなく、労働の結果だけが高能率に蓄積されてしまうのがぞろ恐ろしくさえあった。これにまひしてしまうと、将来スーパー・コンピュータが導入されたとき、大変なことになりそうである。

そこで自ら戒めたいことは、センターの利用が単なる知的労働に終始してしまつてはいけないということである。高邁な目標意識のもとに、能動的にこの優れた道具の機能を利用するべきである。いまや、腕力を誇示して自己満足するかのごとき開拓時代ではない。分子科学のロマンを育てること、ひいては人類の文化を創造していく努力のほうに計算化学を踏み出させるべき時機であると思う。センターは、そのような夢を語り合う場としても機能してほしい。自らの反省をこめて、このことを願うや切である。

1. 電子計算機センターの経緯と現状

助教授 柏 木 浩

ワークショップ・レポートへの海外からの寄稿文の中で、次のような話が引用されている。ある国際シンポジウムでの発言で、「1960年代には量子力学計算の重心は北アメリカにあったが、70年代にはヨーロッパの方へ（大西洋のまん中へ）移動した。そして、80年代には日本の方向へ移動しつつある。」こういう発言は割引いて評価しなければならないが、分子研電子計算機センターの設立は分子科学、特に計算化学の分野で国際的に強いインパクトを与えたことはまちがいない。少し前に設立されたアメリカの国立化学計算施設（NRCC）が閉鎖された時だけに、分子研センターの成果は注目に値するものであったろう。

しかし、分子研センターの現状は楽観を許さない厳しい現実に直面している。現在の主力計算機M-200Hの約100倍の最高速度を持つスーパーコンピュータの導入を計画し、57～58年度に概算要求を行ったが、大蔵省の認めるところとはならなかった。表1.1.1に見られるように、使用されたCPU時間の総計は57年度から頭打ちとなり、59年度もほぼ同じようなわくで利用を制限しなければならない状況である。ユーザの利用申請に対する平均許可率は、57年度81%、58年度71%、59年度62%と年々低下して深刻な事態となっている。これはシステムの変更がなく、電力料金の問題で配分可能なCPU時間が前年度並に押さえられたことによる。現在年間約3,200万円の光熱水料が文部省から配当されているが、毎年約数百万円の赤字になっている。4.に示されているようなセンターの節電の努力にもかかわらず問題は解消されていない。このために、速報No.30（1984.3.10）に公開したように各研究プロジェクトの申請に対して、電子計算機センター運営委員会による厳しい査定が下されている。

センターの創設当初、主な利用目的は分子科学、生物科学の大規模科学計算におかれ、全国の関連分野の研究者が利用者として設定された。数少ないセンター職員で、このような大きな目標に答えるために、運転開始後8ヶ月の昭和54年9月から全国初の夜間、休祭日の完全無人運転を実施した。この運転方式では、ジョブ数が一定数以下になるとシステムは自動的にジョブを凍結し、電源を止め停止することによって効率のよい運転を実現できる。しかし反面では、多数のジョブが混み合ってCPUを取り合うという状況が頻発するので、ジョブの結果を取り出すまでの時間が長くなり、遠隔地からわざわざ来所した利用者が十分な結果を得ることなしに帰るといったような事態も発生している。

分子科学計算特有の大量の中間データを処理するために、センター発足当時、最高速のディスク記憶装置を多数設置しユーザに開放した。このために他センターではできないような大規模な分子軌道

計算も実行できるようになり、当センターのきわだった特徴の一つとなっている。発足以来、何回かのレベルアップによりディスクの増設を行って来たが、これもユーザ数の増加、計算規模の拡大のために、ほとんど一杯になるという状態がしばしば発生し、計算の実行が妨げられることも起きている。もう一つの大きな問題点はディスクの入出力速度が、この6年間向上していないために計算実行上の隘路になりつつあることである。これを解決するためには最新の高速ディスクと高速チャネルの導入、複数のディスクボリュームとの並行入出力（パラレル I/O）ができるシステムの設置、半導体外部記憶装置の導入などをはからねばならない。このように当センターの現状は、CPU能力の限界、ディスク容量と入出力速度の不足、光熱水料からの制限などによって頭打ちの状態にたちいたっている。

分子科学は人間生活のあらゆる面に密接した基礎科学であり、近い将来の科学技術は分子科学の基礎なくしては発展し得ない。分子研センターは分子科学のための世界で唯一の大規模センターである。アメリカ、カナダ、西ドイツ、ポーランド、韓国などの研究者が岡崎に滞在して、電子計算機を使用し高度な研究を展開している。当センターは国際的な研究施設として、ますますその機能を高め海外の研究者により多くの大規模計算の機会を与えられるようになることが求められている。今年度も、再度、スーパーコンピュータの導入を軸として、約40%の予算の増額を求める概算要求を提出している。各方面の理解と支持が切に望まれる。

表 1.1.1 利用者数とCPU時間の推移

	53年度	54年度	55年度	56年度	57年度	58年度
計算機システム	M-180	M-180	M-200 H	M-200 H	M-200 H	
運 転 方 式	2 台 3ヶ月 有 人	2 台 9月から 無 人	M-180 200 H無人 180 有 人	M-180 疎 結 合 無 人	M-180 2 台 疎 結 合 無 人	同 左
利 用 者 数						
所 内 ^a	48	84	101	128	146	155
所 外	107	254	325	330	375	426
合 計	155	338	426	458	521	581
稼 動 時 間	1,087	6,071	6,558	6,721	6,305	6,170
利 用 申 請 時 間						
(200 H基準)						
申 請 可 用	929	4,666	11,033	10,230	11,938	13,059 ^b
請 用 使	816	3,171	7,427	8,306	10,141	10,091
請 間	485	2,253	4,583	5,929	7,742	8,050
総使用CPU時間 ^c	509	2,405	5,405	6,320	8,205	8,489
ジョブ処理件数 ^c	41,521	155,980	183,840	214,847	239,771	236,519
ライブラリプログラム 新 規 登 録 数	0	20	43	20	699	10
デ ー タ ベ ー ス 新 規 登 録 数	0	2	0	0	3	3
セ ン タ ー 使 用 論 文 数 ^d	0	24	93	118	190	185

a：所内利用者数はアイドル課題のための重複を含むのべ人数

b：申請および使用の詳細については6-1項を参照

c：ここでの値はCPU時間、件数ともにライブラリ開発、センター業務使用分などのすべてを含む。

d：センターを使用した計算に基づく論文としてセンターに提出されたもの。

2. スーパーコンピュータの導入のための調査と ワークショップの活動

2.1 次期システム検討委員会について

分子研電子計算機センターは昭和58年度に、59年度スーパーコンピュータ導入計画をたて、概算要求を行った。衆知のように、これは大蔵省の認めるところとはならなかったが、準備の必要上次期システム検討委員会を58年10月に発足させた。この委員会の目的は次期システムの目標の設定、ベンチマークテストの実施、もし予算が付けば機種を検討を行うことになっていた。この委員会は電子計算機センター運営委員会の下部組織で次の5名の運営委員により構成された。

岩田末廣（慶大理工）、大野公男（北大理、分子研究員）、正島宏祐（分子研）、
諸熊奎治（分子研センター）、柏木 浩（分子研センター）

委員会は10月8日、11月19日、12月17日の3回開かれ、センター職員と共同してベンチマークテストの準備・実施・分析と次期システムの青写真の立案までを行った。ベンチマークテストは次の三つの部分から構成された。

- 1) 分子研センターで現在使用されている代表的プログラムについてのコンパイラによる自動ベクトル化による性能テスト
- 2) 小型のサンプルプログラムについてのソース書き換えをともなう最適ベクトル化による性能テスト
- 3) ディスクおよび拡張記憶装置の入出力性能テスト

数社によってベンチマークテストが実施されたが、概算要求の回答の出る前の時期であること、またある種のハードウェア、ソフトウェアが未完成のため、報告された結果は会社によってはかなり限定されたものであった。しかし、スーパーコンピュータの性能の高さを知るには十分であった。ベンチマークテストの実施と並行して、次の3点を目標として次期システムの構成が検討された。

- 1) 総合処理能力の増強
- 2) 超高速演算による研究者の“夢”の実現
- 3) 使い易さの追求

要求が認められなかったため、検討委員会は休止状態にあるが、来年度もひきつづき活動を行うことになっている。これまでの検討の結果得た内容は大変基礎的なものであり、これが再開後の審議の出発点になるであろう。

2.2 大規模科学計算の推進をめぐる最近のアメリカの動き

センター長 諸 熊 奎 治

よく知られているように、アメリカは大規模科学計算のメッカであり、従来からこの方面の研究で世界のリーダーを自任してきた。しかし、この十年ほどの動きをみると、CRAYやCYBERなどのいわゆるスーパーコンピュータはLos Alamos, Lawrence Livermore, NASAなどの特殊な研究所に限られ、純粋の科学研究のために使用される機会は極めて少かった。一方、大学の計算センターが老朽化しコストパフォーマンスが低下したので、研究者はVAXやFPSアタッチドプロセッサとといったいわゆるスーパーミニコンを自分の教室や研究室に設置して、計算研究を進めて来た。スーパーミニコン対スーパーコンの長短が多くの機会に論じられ、一時は“スーパーミニで出来ない計算はない”という人も出るほどであった。

ところが、1980年になって、日本製をはじめとするより強力な新世代スーパーコンピュータの開発が伝えられると、今までの大規模計算の10倍から100倍の計算を基礎とし、実験・理論と並ぶ第3の方法論として計算科学の可能性が論じられるようになった。たとえば、1981年3月にはアメリカ科学財団(NSF)物理学助言委員会(ノーベル物理学受賞のケン・ウィルソン教授や固体物理学のアート・フリーマン教授を含む)が「計算物理学の可能性」という報告書を作成、原子・分子や固体物理学を含む物理学で、スーパーコンピュータの利用により、計算物理学が大変重要な研究方法になりうることを指摘した。さらに、1982年12月には、NSFの科学・工学における大規模計算に関するパネルは、科学や工学の広い分野からの研究者の意見を統合して、今後大規模計算の重要性が激増すること、国家的プロジェクトとしてスーパーコンピュータの開発ならびに普及をはかるべきことを提唱している(通称Laxレポート)。

これを受けて、NSFでは具体化の方法を検討し、1983年7月には「学術研究のための計算機ワーキンググループ」が「学術研究のための国家的計算環境」と題する報告書(通称Bardonレポート)を提出、今後3年間に、10台のスーパーコンピュータを含んで、学術研究のための計算環境の樹立を提案した。NSFではこれに対応するため、1984年早々に財団内の高等科学計算事務局を発足させ、局長に量子化学者ジョン・コナリー博士を任命、また各学界の権威からなる高等科学計算資源のための助言委員会を発足させた。Bardonレポートの実現へのNSFの動きはきわめて迅速かつ有効である。まず、スーパーコンピュータ購入までには時間がかかるので、それまでのつなぎとして、1984会計年度(1983.10～1984.9)には、NSFが自己の予算6百万ドル(約14億円)で、スーパーコンピュータの計算時間8,000時間(1台1年分に相当する)をLos Alamos, NASAなどの国立研究所などから購入することに決定し、これをNSF科学研究費を受けている研究者に申請により無料で使わせることになった。すでに配分がはじまっていると聞く。さらに、1985会計年度のNSF予算要求の中に

4,700 万ドル (約 113 億円) を計上, スーパーコンピュータセンター設置を予定している。この予算要求に対する最終的な結論はまだ出ていないが, Physics Today 5月号に面白い話が出ている。これによると, 上記 4,700 万ドルの要求は, 予算局によって 2,000 万ドルに削減させられて国会に提出されたが, 国会での審議の結果 4,000 万ドルが上積みされ, 当初要求を上回る予算が付きそうな情勢だという。

これらの米国での大規模科学計算の推進をめぐる動きには, 上述の通り日本での新世代スーパーコンピュータの開発が一つの引金となっている。スーパーコンピュータの持つ新しい可能性をいち早く察知し, 計算分子科学を提唱した分子研電子計算機センターの概算要求はまだ認められていない。スーパーミニコン万能であった米国よりむしろわれわれの方がこのような可能性をみとめたのは早かったと思われるのに, 最近の迅速・有効な米国の対応には全く目をみはるものがあるといえよう。

2.3 スーパーコンピュータの性能

助手 長嶋雲兵

昨年暮から今年の初めにかけて東大大型計算機センターの HITAC S810/20 及び名大プラズマ研計算機センターの FACOM VP100 を用いていくつかのテストを行ったが, そのうち NISHIMOTO LOOP と SEKIWA LOOP の 2 つの測定について報告する。

1. NISHIMOTO LOOP

当センターの西本史雄技官作成のプログラム "NISHIMOTO LOOP" は, Table 1 に示すように 29 の式からなる。測定機種は, HITAC S810/20 (東大大型計算機センター), FACOM VP100 (名大プラズマ研電子計算機センター) 及び HITAC M200H (当センター) の三種類である。HITAC S810/20 については, HAP (PP), HAP (NOHAP), NOHAP の三つのモードで測定を行った。(HAP というのは, High speed Array Processor の略でベクトル化されたオブジェクトを作るか否かを示すオプションである。PP というのは Pair Processing の略で 1 つのベクトルを奇数番目及び偶数番目の要素からなる二つのベクトルと見なして演算するというモードである。) HITAC M200H については, IAP, NOIAP の二つのモードで測定した。(IAP というのは Integrated Array Processor の略で, M200H が内蔵するアレイプロセッサを用いるか否かを示すオプションである。) FACOM VP100 については, ベクトルプロセッシングモードのみの測定を行った。各々の式に対するループ長は一万であり, それを百回繰返すことにより総計百万回の実行時間を測定した。

結果を Table 2 に示した。単位は MFLOPS である。1 MFLOPS というのは 1 秒間に百万回の演算を行なうということの意味している。ただしこの Table では「=」, すなわち代入も演算の中に含めてあることに注意されたい。平均値を最後に示してあるが, HITAC S810/20 (PP) (以後

S 810 (PP) と略記), HITAC S 810/20 (NOPP) (以後 S 810 (NOPP) と略記), FACOM VP100 (以後 VP100 と略記) の三つとも 100 MFLOPS を越えており, HITAC M200H(NOIAP) (以後 M 200 H (SP) と略記) の約 30 ~ 60 倍の速度を持っていることが判る。最高は S 810 (PP) のループ 22 の 480 MFLOPS であり, これは驚くべき数値である。スカラー性能を見てみよう。HITAC S 810/20 (NOHAP) (以後 S 810 (SP) と略記) と M 200 H (SP) を比較すると平均で 1.8 倍ほど S 810 (SP) が M 200 H (SP) よりも速い。個々の式についても 1.5 倍から 2 倍程度速くなっている。ループ 29 はベクトル化されないため, S 810 (PP), S 810 (NOPP) 及び S 810 (SP) で同じ値を示さなければならぬと思われるが S 810 (SP) のほうが速くなっている。この件については目下詳細を調査しているところである。FACOM VP100 についてはスカラーの値を測定していないため議論できない。ベクトル性能に目を移すと, 各々の計算機の特徴が見えて来る。まず HITAC S 810/20 の特徴であるが, S 810 (PP) と S 810 (NOPP) の性能が約 2 倍違うのは PP モードにより演算に用いられる演算パイプラインの数が 2 倍であることに対応している。ループ 9, 12, 13, 22, 25, 26 に見られるように多項の演算が速いというのが HITAC S 810/20 の特徴である。これは演算パイプラインの多さを反映している。またループ 5, 8 に見られるように, 割算が M 200 H (SP) に比べ非常に速くなっている。S 810 (PP) の場合, 単精度で M 200 H (SP) の約 80 倍, 倍精度で約 100 倍である。また単精度演算よりも倍精度演算のほうがわずかに速くなっており, 倍精度演算の多い科学技術計算に適していると言えよう。FACOM VP100 は平均するとほぼ S 810 (NOPP) に等しい性能を示している。VP100 の特徴はループ 20, 21, 23, 24 に見られるように, 倍精度の内積型演算が早いということである。単精度演算に比べて倍精度演算が速いというのは S 810 と同じであるが, S 810 (NOPP) に比較すると単精度の多項の演算が遅い様である。VP100 のもう一つの特徴は, ループ 27, 28 に見られるように, 単精度から倍精度に, またはその逆といった変数の型の変換が速いことである。以上が NISHIMOTO LOOP による測定結果であるが, この測定はループ長が一万でありベクトル化の能率がほぼ極限に達している場合の結果であるということに注意しておきたい。

TABLE 1 NISHIMOTO 29 LOOPS

LOOP SIZE=10000

NO.	KIND OF DO-LOOP	S=SINGLE, D=DOUBLE
1	SZ(I)=SX(I)	
2	SZ(I)=SX(I)+SY(I)	
3	SZ(I)=SX(I)-SY(I)	
4	SZ(I)=SX(I)*SY(I)	
5	SZ(I)=SX(I)/SY(I)	
6	SZ(I)=-SX(I)	
7	SF=SF+SX(I)	
8	SF=SF+SX(I)*SY(I)	
9	SZ(I)=SX(I)+SY(I)+SZ(I)-1	
10	SF=SF-SX(I)	
11	SF=SF-SX(I)*SY(I)	
12	SZ(I)=SZ(I)+SX(I)*SY(I)	
13	SZ(I)=SZ(I)-SX(I)*SY(I)	
14	DZ(I)=DX(I)	
15	DZ(I)=DX(I)+DY(I)	
16	DZ(I)=DX(I)-DY(I)	
17	DZ(I)=DX(I)*DY(I)	
18	DZ(I)=DX(I)/DY(I)	
19	DZ(I)=-DX(I)	
20	DF=DF+DX(I)	
21	DF=DF+DX(I)*DY(I)	
22	DZ(I)=DX(I)+DY(I)+DZ(I)-1	
23	DF=DF-DX(I)	
24	DF=DF-DX(I)*DY(I)	
25	DZ(I)=DZ(I)+DX(I)*DY(I)	
26	DZ(I)=DZ(I)-DX(I)*DY(I)	
27	D(I)=S(I)	
28	S(I)=D(I)	
29	CONTINUE	

TABLE 2 NISHIMOTO 29 LOOP (MFLOPS)

LOOP SIZE=10000

NO.	NOP.	S810(PP)	S810(NOPP)	VP100(VP)	M200H(IAP)	S810(SP)	M200H(SP)	EQUATION
1	1	117.	53.3	60.8	22.4	5.07	2.58	SZ(I)=SX(I)
2	2	191.	121.	86.0	45.0	7.89	4.39	SZ(I)=SX(I)+SY(I)
3	2	184.	121.	86.1	31.8	7.90	4.39	SZ(I)=SX(I)-SY(I)
4	2	191.	119.	122.	45.2	7.88	4.02	SZ(I)=SX(I)*SY(I)
5	2	123.	61.9	32.6	2.1	2.54	1.54	SZ(I)=SX(I)/SY(I)
6	2	228.	123.	83.7	45.2	7.84	4.62	SZ(I)=-SX(I)
7	2	240.	121.	116.	23.6	10.1	6.66	SF=SF+SX(I)
8	3	351.	184.	119.	35.3	10.7	5.70	SF=SF+SX(I)*SY(I)
9	4	314.	243.	84.6	26.6	10.1	5.77	SZ(I)=SX(I)+SY(I)+SZ(I)-1
10	2	234.	123.	115.	23.5	10.1	6.65	SF=SF-SX(I)
11	3	360.	182.	119.	35.2	10.7	5.70	SF=SF-SX(I)*SY(I)
12	3	261.	175.	75.7	33.0	9.01	4.93	SZ(I)=SZ(I)+SX(I)*SY(I)
13	3	257.	175.	75.4	33.8	8.21	4.63	SZ(I)=SZ(I)-SX(I)*SY(I)
14	1	123.	55.8	48.0	11.0	5.06	2.32	DZ(I)=DX(I)
15	2	240.	123.	111.	22.2	7.88	3.88	DZ(I)=DX(I)+DY(I)
16	2	218.	123.	134.	22.5	7.90	3.87	DZ(I)=DX(I)-DY(I)
17	2	246.	121.	134.	21.2	6.46	3.33	DZ(I)=DX(I)*DY(I)
18	2	123.	61.9	31.5	7.75	2.09	1.23	DZ(I)=DX(I)/DY(I)
19	2	246.	123.	147.	22.1	8.88	4.11	DZ(I)=-DX(I)
20	2	246.	124.	195.	23.5	10.1	5.62	DF=DF+DX(I)
21	3	360.	182.	278.	34.9	9.73	4.74	DF=DF+DX(I)*DY(I)
22	4	480.	225.	211.	14.5	9.43	4.86	DZ(I)=DX(I)+DY(I)+DZ(I)-1
23	2	246.	121.	196.	23.5	10.19	5.60	DF=DF-DX(I)
24	3	360.	184.	282.	34.8	9.73	4.73	DF=DF-DX(I)*DY(I)
25	3	334.	182.	162.	14.3	8.17	4.08	DZ(I)=DZ(I)+DX(I)*DY(I)
26	3	313.	184.	161.	14.3	7.06	3.88	DZ(I)=DZ(I)-DX(I)*DY(I)
27	1	48.0	45.2	55.1	16.9	5.05	2.59	D(I)=S(I)
28	1	92.3	44.8	81.3	13.5	3.95	2.58	S(I)=D(I)
29	1	5.94	5.94	7.40	4.73	7.13	4.73	CONTINUE
AVER.		232.4	128.1	117.8	24.1	7.83	4.27	

M200H(S) AT IMS C.C.
M200H(IAP) AT IMS C.C.
VP-100 AT IPP C.C. NAGOYA UNIV.
S810/20 AT TOKYO UNIV. C.C. (PP,NOPP,SP)

2. SEKIWA LOOP

SEKIWA LOOPというのは $A(I) = A(I) + S * V(I)$ という式をループ長 100 で実行した時の速度を測定したものであり、アメリカ製の計算機についてのデータと国産の計算機についてのデータを比較した。Table 3 で、計算機名の前に * の付いたものは国産の計算機で、今回新たに測定し加えたものである。Table 3 には計算機名の他、単精度演算 (S) か倍精度演算 (D) かを示す Type とコンパイラ及び速度が示してある。速度はMFLOPSで示してあり、上からMFLOPSの大きい順に並べてあるが、このTableで10 MFLOPS以上のものをスーパーコンピュータと呼ぶことができよう。国産のスーパーコンピュータ FACOM VP100 と HITAC S810/20 はどれもループ長 100 程度で 100 MFLOPS を越えるかまたはそれに近い値を示している。先の NISHIMOTO LOOP のループ長が一万という条件では S810 (PP) が VP100 より平均約 2 倍程度速かったが、ループ長 100 の場合は逆に VP100 のほうが速い。これは VP100 のループ長に対するベクトル性能の立上りの速さを示しているものであろう。S810/20 の PP と PP の無いもので約 2 倍の差があるのは、先の NISHIMOTO LOOP の所で説明したように PP モードの時に用いられる演算パイプラインの数が NOPP モードで用いられるその 2 倍であることに対応している。注目したいのは CRAY や CYBER 等のアメリカ製の計算機の性能が、コンパイラにより大きく変化するということである。具体的には CRAY 1 S の CFT (INLINE) (INLINE というのは、ループのインライン展開を行うモードである。) と CFT で約 4 倍の差があり、CYBER 205 に至っては FTN (BLAS) (BLAS というのは、ベクトル化サブルーチンコールのモードであるが詳細は不明である。) と FTN (INLINE) で約 8 倍の差がある。CRAY や CYBER のコンパイラの内容は詳しく判らないが、この差は大きいといえよう。HITAC M280H 及び M200H の IAP が単精度演算で 24 ~ 23 MFLOPS を出しており、これを上手に使うならば非常に有効である。しかしながら IAP はベクトル化の範囲がかなり狭いために実際のプログラムでは特殊なものを除いてあまり有効に働かない。このことは良く知られている所である。聞く所によるとアメリカ製の計算機も国産の FACOM VP100 や HITAC S810/20 等に比べてベクトル化の範囲が狭く、特別に速いプログラムを手にするためには、アセンブラを駆使しなければならない。これを考慮すると実際に我々が用いている FORTRAN で書かれたプログラムを国産のスーパーコンピュータにかけた場合と CRAY 等アメリカ製のスーパーコンピュータにかけた場合の差は、この Table で示されるものより大きなものになるであろう。

最後にスーパーコンピュータの利用について便宜をはかってくださった東大大型計算機センター及び名大プラズマ研電子計算機センターの皆様へ厚く御礼申し上げます。

```

*****
TABLE 3 SEKIWA LOOP
*****
COMPUTER      TYPE  COMPILER      MFLOPS
* FACOM VP100  S    FORTRAN77/VP  123.1
* FACOM VP100  D    FORTRAN77/VP  123.0
* HITAC S810/20 D    FORT77/HAP PP 104.4
* HITAC S810/20 S    FORT77/HAP PP  92.3
  CRAY X-MP     S    CFT(INLINE)   82.1
  CRAY X-MP     S    CFT(BLAS)    74.8
* HITAC S810/20 D    FORT77/HAP    62.7
* HITAC S810/20 S    FORT77/HAP    59.6
  CYBER 205     S    FTN(BLAS)    25.4
* HITAC M280H  S    FORT77/IAP   24.2
* HITAC M200H  S    FORT77/IAP   23.2
  CRAY 1S       S    CFT(INLINE)  19.1
  CRAY 1S       S    CFT(BLAS)   18.1
* HITAC M200H  D    FORT77/IAP   15.7
* HITAC M280H  D    FORT77/IAP   14.7
  CRAY 1S       S    CFT          12.3
  CYBER 205     S    FTN          8.37
* FACOM M382   S    FORT77/(OPT 3) 7.32
* FACOM M382   D    FORT77/(OPT 3) 6.52
* FACOM M382   S    FORT77/(OPT 1) 6.54
* FACOM M382   D    FORT77/(OPT 1) 6.16
* HITAC S810/20 S    FORT77/(OPT 3) 5.87
* HITAC M280H  S    FORT77/(OPT 3) 5.44
* HITAC S810/20 D    FORT77/(OPT 3) 5.43
* HITAC M280H  D    FORT77/(OPT 3) 5.02
  CYBER 205     S    FTN(UNROLLED) 5.28
  CRAY 1S       S    CFT(UNROLLED) 5.12
  CDC 7600      S    FTN(BLAS)    4.64
* ACOS 1000    S    FORT77/(OPT 3) 4.54
* HITAC M200H  S    FORT77/(OPT 3) 3.90
* ACOS 1000    D    FORT77/(OPT 3) 3.90
* HITAC M200H  D    FORT77/(OPT 3) 3.62
  CYBER 205     S    FTN(INLINE)  3.27
  CDC 7600      S    FTN          3.27
  FPS-164       S    (BLAS)       2.33
*****
EQUATION      A(I)=A(I)+S*V(I)
LOOP SIZE= 100
*****

```

2.4 スーパーコンピュータ・ワークショップ公開講演会とレポート3の発刊について

57年度に発足したワークショップも2年目を迎え、下記のように2回の公開講演会を開催した。

1) 第2回公開講演会

9月19日(月)午後

- 次期システムの構想 分子研センター 柏木 浩
 - スーパーコンピュータVPの紹介 富士通 本体事業部 内田啓一郎
 - スーパーコンピュータSXの紹介 日電 情報処理企画室 岩屋 暁宏
 - スーパーコンピュータと新しい科学計算用言語DEQSOL 日立 中研 梅谷 征雄
- 懇親会

ワークショップ・セミナー

9月20日(火)午前

- スーパーコンピュータHITAC S-810のためのプログラミング 日立ソフトウェア工場 後 保範
- スーパーコンピュータ向け積分変換のアルゴリズム 分子研センター 長嶋 雲兵
- パラレルプロセッサ開発の動向 日立 中研 梅谷 征雄

ワークショップ・打ち合わせ会

9月20日(火) 午後

話 題

- 分子研次期システムへの要望
- ベンチマーク・プログラムについての希望
- 東大センターの利用について
- 今後のアルゴリズムとプログラムの開発について

2) 第3回公開講演会

3月26日 13:00～17:20

- | | | |
|------------------------------|-----------|-------|
| ○ワークショップのはじめに | 分子研センター | 柏木 浩 |
| ○第5世代コンピュータシステムのアーキテクチャ | 東大工 | 田中 英彦 |
| ○並列計算機PAXとモレキュラーダイナミックスへの応用例 | 慶大理工 | 川合 敏雄 |
| ○核融合研究用コードのVPによる性能 | プラズマ研センター | 武本 行正 |
| ○S-810の効果的な使い方 | 日立製作所 | 後 保範 |

3月27日 9:30～17:10

- | | | |
|--------------------------------------|---------|-------|
| ○HITAC S-810の特色について | 東大センター | 唐木幸比古 |
| ○次期システムによせる実験科学者の期待 | 分子研 | 遠藤 泰樹 |
| ○二次元水模型のMonte Carlo計算 | 京大理 | 片岡 洋右 |
| ○三次元水模型のMD Simulation用プログラムのベクトル化の試み | 京大理 | 岡田 謙吉 |
| ○結晶の溶解の分子動力学シミュレーションに使用した場合について | 東工大総合理工 | 岡田 勲 |
| ○蛋白質の構造転移現象のスーパーコンピュータによる計算機実験 | 九大センター | 武富 敬 |
| ○蛋白質の分子構造エネルギーの計算 | 早大理工 | 輪湖 博 |
| ○固体物性論におけるスーパーコンピュータ利用の2, 3の例 | 東大物性研 | 寺倉 清之 |
| ○スーパーコンピュータ性能比較 | 分子研センター | 長嶋 雲兵 |
| ○名大数学ライブラリーにおけるベクトル化率 | 名大センター | 泰野 甯世 |
| ○S-810を使ってCoupled equationを解いて | 北里大医 | 小池 文博 |
| ○Gaussian 80のグラジエント部分のベクトル化の試み | 分子研 | 古賀 伸明 |
| ○Gaussian 80のCI部分のベクトル化の試み | 分子研 | 太田 勝久 |

- Gaussian 80 のCI 部分の IAP によるベクトル化 京 大 工 寺前 裕之
- 北大におけるスーパーコンピュータの利用の可能性と問題点について 北 大 理 志田 典弘
- 対角化プログラムの高速化 北 大 理 寺嶋 秀美・野呂 武司
- 英国におけるスーパーコンピュータの利用と GSCF 2 のベクトル化 東 大 理 小杉 信博
- S-810 についてのパネルディスカッション ハードウェア：日立製作所 河辺 峻
コンパイラ：日立製作所 高貫 隆二
システム：FHL 村井 一郎

§ ワークショップ・打ち合わせ会

上記の二つの講演会の内容を中心にして、SUPERCOMPUTER・WORKSHOP Report 3 が発刊された。内容は次の通りである。

【SUPERCOMPUTER WORKSHOP REPORT 3】 目 次

- はじめに — 米国での計算科学の推進に後れをとらないように — 諸熊奎治 (分子研センター)
- § 1 スーパーコンピュータをめぐる内外の動向
 - 1983—1984 サニベル・シンポジウム “Impact of Computers on the Quantum Theory of Matter” に出席して 中辻 博 (京大工)
 - 和製スーパーコンピュータと ab initio 分子軌道法 — Daresbury Laboratory から帰って来て — 小杉信博 (東大理)
 - スーパーコンピュータの必要性 梅山秀明 (北里大薬)
 - 実験科学者の新システムへの期待 遠藤泰樹 (分子研)
- § 2 スーパーコンピュータの性能と効果的な利用法
 - スーパーコンピュータの性能 長嶋雲兵 (分子研センター)
 - スーパーコンピュータ S-810 の特徴 唐木幸比右 (東大大型センター)
 - VP による核融合研究用コードの適合性 武本行正、阿部芳彦 (プラズマ研センター)
 - NEC スーパーコンピュータ SX システム 岩屋暁宏 (日電情報処理企画室)
 - HITAC S-810 の効果的な使い方 後 保範 (日立ソフトウェア工場)

§ 3 スーパーコンピュータ試用報告

- 分子軌道計算におけるスーパーコンピュータの有効利用
柏木 浩 (分子研センター)
- GAUSSIAN80 の高速化について — IAP を用いた MP・CI 部分のベクトル化 —
寺前裕之 (京大工)
- 対角化プログラムにおけるベクタプロセッサの効果
寺嶋秀美、野呂武司 (北大理)
- 時間に依存する半古典シュレディンガー方程式と S-810/20
小池文博 (北里大医)
- 固体物理における大型計算の 2, 3 の例
寺倉清之 (東大物性研)
- 二次元水模型の Monte Carlo 計算
片岡洋右 (京大理)
- 三次元水模型の MD Simulation 用プログラムのベクトル化の試み
岡田謙吉 (京大理)
- 結晶の溶解の分子動力学シミュレーションに使用した場合について
岡田 勲 (東工大総合理工)
- 蛋白質分子の構造エネルギー計算
輪湖 博 (早大理工)
- 蛋白質の構造転移現象のスーパーコンピュータによる計算機実験
武富 敬 (九大大型センター)
- 名大数学ライブラリ NUMPAC に於けるベクトル化率
泰野甯也 (名大大型センター)

§ 4 次世代コンピュータの可能性

- 並列計算機 PAX と科学計算への応用
川合敏雄 (慶大理工)
星野 力 (筑波大構造工学系)
- 第 5 世代コンピュータのアーキテクチャ
田中英彦 (東大工)
- スーパーコンピュータ用言語 DEQSOL について
梅谷征雄 (日立中研)

§ 5 ワークショップ記事

- 次期システムの導入準備について
- 第 2 回公開講演会プログラム
- 第 3 回公開講演会プログラム
- 電子計算機センター運営委員会議事報告抜粋

3. 計算機システムと運用について

3.1 計算機システムの特徴

当センターのシステム（昭和58年4月～59年3月）は図3.1.1に示すようにHITAC M-200 H 2台からなるLCMP（疎結合マルチプロセッサ）システムである。主記憶容量はそれぞれ16MBで合計32MBである。グローバルプロセッサ側にはベクトル演算高速化のための内蔵アレイプロセッサ（IAP）を所有している。グローバルプロセッサではジョブの入出力の管理，TSSサービスを中心に行い，かつバッチ処理も行う。一方ローカルプロセッサでは大型ジョブを中心にバッチ処理のみを行う。ディスク容量はシステムディスクが1,600MB，共用ディスクが12,700MBである。周辺機器としてはカードリーダー（1台），ラインプリンタ（2台），レーザビームプリンタ（1台），グラフィックディスプレイ（1台），カラーグラフィックディスプレイ（2台），XYプロッタ（1台），TSS端末（館内用18台），フロッピー入出力装置（1台）などがある。また所内の各研究室，実験室に設置される個人用端末の増大に対応するためにポートセレクター（1種の通信回線自動交換機）が1台ある。

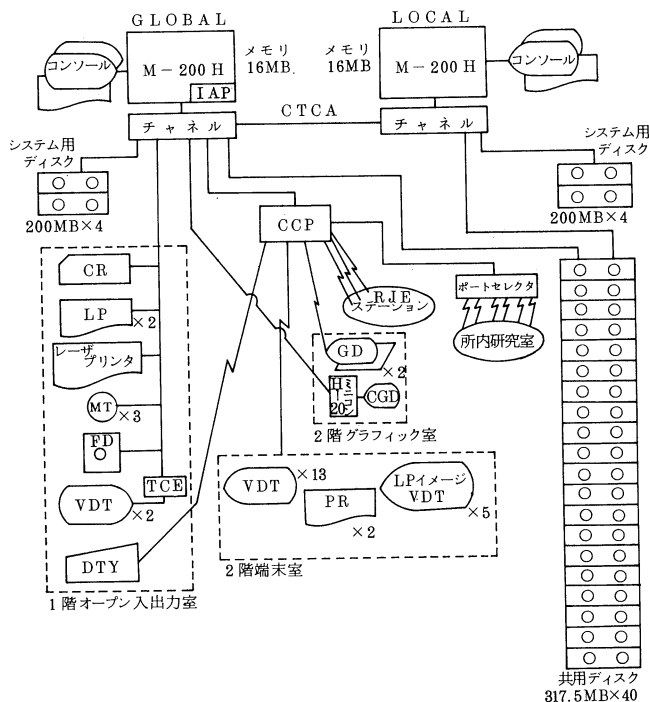


図 3.1.1 機器構成（昭和58年度）

3.2 ジョブクラスの構成

ジョブクラスの構成はセンター設立当初からの方針で長時間ジョブを主体としたものとなっている。

表 3.2.1 にジョブクラスの構成を示す。

表 3.2.1 ジョブクラスの構成

ジョブクラス	C P U タイム (分)		R E G I O N (KB)	
	標 準	上 限	標 準	上 限
A	1	1	512	7,000
B	5	5	1,024	7,000
C	30	30	1,024	7,000
D	30	60	2,048	7,000
E	30	120	2,048	7,000
I	30	30	2,048	7,000
J	30	120	2,048	7,000
S	30	1,430	2,048	7,000
T S S	2	2	1,024	2,048

ここで I, J クラスはアイドルジョブ用のクラスで所内プロジェクトのみ利用できる。

3.3 運用時間

運用時間は昭和 54 年 9 月以来次の通りである。

- | | | |
|---|-----|--------------------------------|
| } | 月曜日 | 13:30 ~ 22:00 (午前中は保守, センター業務) |
| | 平日 | 9:00 ~ 22:00 |
| | 土曜日 | 9:00 ~ 17:00 |
- ・オープン利用時間帯
- ・無人運転時間帯 深夜・休祭日

3.4 利用点数

利用点数 P は次の式に従ってジョブごとに算出される。

$$P = a \times (\text{CPU時間}) + b \times (\text{LP用紙枚数}) + c \times (\text{恒久的データセット使用量})$$

$$a = 0.1 \text{ 点/秒} \quad b = 0.1 \text{ 点/頁} \quad c = 0.000006 \text{ 点/KB} \cdot \text{時}$$

3.5 センターの主なサービス

- オープンバッチサービス

ジョブの入出力はユーザ自身で行うオープン方式である。カードリーダー、各種TSS端末、ラインプリンタ、オープン磁気テープ装置、オープンフロッピー入出力装置などが自由に利用できる。ジョブの入力、実行、出力状況は専用のディスプレイによって逐次表示される。

- TSS・RJEサービス

センター2階のTSS端末室および分子研所内の研究室にある各種TSS端末からの専用回線によるTSS利用、および公衆回線（300ボー／1,200ボー）による所外のTSS端末からの利用が行われる。さらに所内および生理研、基生研のリモートステーションに対するRJE（Remote Job Entry）サービスも行っている。

- 量子化学文献データベース（QCLDB）

QCLDBは非経験的分子軌道法に関する文献データベースである。データの収集作業は全国10ヶ所の理論化学研究室の大学院生、教官によって行われ、データの再チェック、データベースへの登録を当センターが担当している。一般利用者へのサービスは昭和54年6月から開始しており既に1977年～1983年の文献約5,000件を収容している。

- プログラムライブラリ

分子科学および生物科学のための高度のプログラムライブラリの開発・整備・提供を行っている。プログラムの検索はライブラリ管理システムを利用することによりTSS端末から容易に行うことができ、ただちに実行することもできる。

登録されたプログラムは大きく分けて次の2種類である。

- (1) 国内の研究者、他計算センターなどにより提供または開発されたもの。
- (2) アメリカのQCPE（Quantum Chemistry Program Exchange）から購入したもの。

4. 研究開発レポート

4.1 電算機センターの省電力化について

係 長 伊 奈 諭
助 教 授 柏 木 浩
ファコム・村 井 一 郎
ハイタック(株)
日立製作所(株) 頭 士 鎮 夫
" 国 谷 剛

当センターでは限られた計算機資源をより有効に使うために昭和54年9月以来24時間連続運転を前提とした完全無人運転を完成・実施し、計算サービス時間の延長に成功している。しかし稼働時間の増加に伴って電力料金の問題が無視できなくなり、特に昭和55年6月の電力料大幅値上げ以来大きなダメージを受けてきた。一方システムはM-180×2からM-200H×2へと順次レベルアップしてきており、計算機能力は向上させてきたが、それに伴って消費電力量が大きくなった。また利用者数は年々増加の一途をたどり、大型計算の増加が目立って、申請されるCPU時間はうなぎ昇りである。そのために電力料金の制約から許可するCPU時間を逆に抑えるという苦肉の策を取らざるを得ないようになってきている。こうした状況を少しでも緩和し、利用者により多くのCPU時間を割り当てられるように各種の節電対策を行ってきたので以下に簡単に紹介する。

4.1.1 無人運転とフリーズ停止

無人運転といってもむやみに電源を入れっ放しにするのではなく、節電をはかるため無人運転時間帯（平日22:00以降）は絶えずプロセッサの稼働状況を監視して、一定時間一定本数以上のジョブが流れていなければ実行を中止（フリーズ）し、電算機と空調機の電源を切断する。実行中止されたジョブは翌朝から再実行されることになる。現在はM-200H×2システムで長時間ジョブ（C, D, E, I, Jクラス）の合計が4本以下でフリーズ停止する条件にしている。また個人の専有になるのを防ぐために一利用者がジョブ名を変えての多重投入を禁止している。このフリーズ条件の変更は節電を考える上での最後の切り札であるが、あくまでも利用者の利益を優先的に考慮した上で稼働率が極端に悪くならない線で設定している。

4.1.2 可変計画停止

通常最も稼働率が落ちるのは日曜日から月曜日にかけてである。これは月曜日午前中にはハードウェア保守またはセンタ業務が必ず入るため、それまでにすべてのジョブを一本残らず消化させようとするためである（フリーズ停止モードでは支障がある）。これを計画停止と呼んでいるが、このモードは低い多重度でずると長時間運転することが多いため、フリーズ停止と同様にジョブ本数の監視を行い、一定時間一定本数以下になったらすぐに全ジョブクラスのイニシエータを一斉にホールドして以後の投入を受付けないようにした。以降は実行中の全ジョブが終了するのを待ってシステム停止、電源断となる。これを可変計画停止と呼んでいる。これによって土曜日～月曜日朝にかけての無駄使い（稼働率が低い状態）をかなり防ぐことができています。

4.1.3 オープン入出力装置および居室用空調パッケージの電源断

無人運転時には居室照明、室内通常電源による端末類の電源を切断するのは勿論であるがC V C F（定電圧定周波電源）装置から電源を取っている装置のうち、ラインプリンタ、カードリーダー、XYプロッタ、磁気テープ装置、フロッピー入出力装置等オープン入出力室にあつて使用されない機器の電源もコンソール入力によって切断するようにしている。またセンター1階の居室用空調パッケージも手動により切断している。これらによる節電量は約30KW/hであり、全体の約1割にあたる。

4.1.4 空調方式の見直し

空調機はすべてパッケージ型であり、10トン5台、15トン1台が計算機冷却のために使用されている。この他に一階居室冷房用のパッケージが1台ある。従来から空調系の消費電力は、計算機系のそれよりもかなり大きいと推測されていたため、空調系と計算機系の正確な消費電力の把握と空調系の節電対策を検討し実施した。以下にその概要を示す。

(1) 調査項目

- ① パッケージの床下、入気 温湿度設定値
- ② 室内、床下の温湿度分布（49ヶ所）
- ③ 区別消費電力量の計測（パッケージ他の計15ヶ所に積算メータを取付）
- ④ パッケージの稼働状況（メータ、ランプ類）

(2) 対 策

- ① パッケージの床下、入気 温湿度設定値の変更
設定値を次のように変更した。

	旧		新	
	温 度	湿 度	温 度	湿 度
床 下	18 °C	75 %	16 °C	70 %
入 気	16~25.5 °C	—	28 °C	—

ここでは特に温度設定の意味が重要である。床下の設定を18°C→16°Cとしたのはパッケージのヒータを無意味にするためである。ヒータはコンプレッサによって過冷却された空気を再熱するためにはかなり大きな電力（最高 26 KW）を消費する。このヒータを働かなくさせるためには設定温度を下げる方がよいわけである。次に入気の温度設定であるが、これはコンプレッサを働かせるか否かの境界温度となっているため、できるだけ高い方がコンプレッサを回さなくて済むわけである。

② 低負荷地帯のパッケージコンプレッサの部分切断

パッケージには2台のコンプレッサが内蔵されている。調査の②により明らかとなった低負荷地帯のパッケージは強制的に1台のコンプレッサを断にした。現状では6台のうちの1台についてのみこの操作が可能であった。

③ 加湿器の部分切断

パッケージは加湿器を2段階でコントロールできる。同じく調査②の結果から3台のパッケージについては加湿器を半分にすることができた。

以上の対策①～③のネライは計算機室の温湿度のコントロールをパッケージの不十分な自動制御（主にヒータのON/OFF、コンプレッサのON/OFF）に頼っていた部分を完全に不要とするような定常状態を作り出すことにより、ヒータとコンプレッサの無駄な電力消費を完全に抑えるという点にある。ちなみに現在の温度は平均して床上 27～29 °C、床下 20 °Cで定常状態にあるため、ヒータは完全に死んでいるわけである。

(3) 成 果

結論から言うと表 4.1.1 の電力日誌のメータが示すように 30～40 KW/hの電力消費の減少が現われた。これは全体の電力消費量の約 10 %であり、空調パッケージ系だけの比では 23 %の節電となっている。この結果電算機系と空調系の電力消費比率は、1 : 1.07 → 1 : 0.84 となり、ついにその割合が逆転してしまったのである。（注 空調パッケージ系には居室用パッケージも含む。）ちなみに対策前後の電算機系とパッケージ系の消費電力を次に示す。

	電 算 機 系	パ ッ ケ ー ジ 系
対 策 前	142 KW/h	153 KW/h
対 策 後		119 KW/h

表 4.1.1 電力日誌のメータ表示

時刻	4月2日(月)対策前		時刻	5月8日(火)対策後	
	管 理 棟			管 理 棟	
	管理棟・ 図書 電力	電 算 機 セ ン タ 電 力 量		管理棟・ 図書 電力	電 算 機 セ ン タ 電 力 量
時 分	KWH	KWH	時 分	KWH	KWH
09 01	40	230	09 00	30	140
10 00	60	340	10 00	70	300
11 00	50	350	11 00	60	300
12 00	60	330	12 00	70	310
13 00	60	340	13 00	70	300
14 00	50	330	14 00	60	310
15 00	50	340	15 00	70	300
16 00	60	340	16 00	60	310
17 00	60	330	17 01	70	310
18 00	50	340	18 00	60	310
19 00	50	330	19 00	60	300
20 00	40	330	20 00	50	300
21 00	30	330	21 00	40	300
22 00	40	320	22 00	20	300
23 00	30	300	23 00	20	270
00 00	20	300	00 00	20	270
01 00	20	310	01 00	10	270
02 00	10	300	02 00	10	270
03 00	20	20	03 00	10	140
04 00	10	20	04 00	10	20
05 00	20	10	05 00	10	20
06 00	20	20	06 00	0	10
07 00	10	20	07 00	10	20
08 02	20	10	08 02	10	20

4.1.5 節電対策の実施時期とシステムの推移

先に述べた各節電対策の実施開始年度および消費電力，システム構成，CPU使用状況の一覧表を表 4.1.2 に示す

4.1.6 今後の省電力化について

省電力化に貢献する項目としては上記の事柄以外にも数多くある。処理しなければならないジョブの量は大体において一定であるから，いかに効率よく資源を利用してシステムのスループットを向上させるかによってその稼動時間は影響を受けるはずである。したがってジョブ管理，資源管理の面から，イニシエータ構成，多重度の設定，サービス率の調整，システムディスク，ワークファイルの構成等を考慮していく必要があり，いくつかは試みている。こうした適性化は今後も続けていかなければならない。

次に再び空調パッケージであるが，最近販売されているものは冷媒レヒート方式といってヒータを必要としないばかりでなく，冷却能力が向上したうえにコンプレッサ，加湿器の消費電力が大幅に低下しているため，こうしたものに置き替えるだけでも，さらに 16 KW/h の省電力化をできることが計算できる。

計算機の能力とともに，いままではとかく見逃されがちであった消費電力や効率のよい空調方式，安全対策に対する考慮などはもっともっとメーカーに本腰を入れて考えていただきたい事柄である。

表 4.1.2 節電対策の実施年度

年 度	使用電力	電力単位	システム 構 成	総CPU時間 (M-200H基準) 伸 び 率	システムの運転形態と節電対策
53 (3ヶ月)	KWH 305, 120	円 11. 22	M-180×2 TCMP	509 ^H 1	<ul style="list-style-type: none"> ・ 有人運転 (22:00 まで) ・ 週 2 日終夜運転
54	1, 405, 933	11. 22	M-180×2 TCMP	2, 405 4. 7	<ul style="list-style-type: none"> ・ 週 5 日終夜運転 (8 月まで) ・ 無人運転 (9 月～) ・ フリーズ・計画停止方式の導入 ・ 空調パッケージと電算機との同期電源切断の採用
55	1, 753, 790	11. 22 ↓ 6 月 値上り 22	M- 200 H + M- 180 独立システム	5, 405 10. 6	<ul style="list-style-type: none"> ・ M-180 は 22:00 まで有人運転 ・ M-200Hのみ無人運転 (22:00～) ・ 22:00 以降 居室空調 } 切断を開始 オープン I/O 室機器 }
56	1, 963, 809	22	M- 200 H + M- 180 LCMP	6, 320 12. 4	<ul style="list-style-type: none"> ・ 無人運転での両系 (M- 200 H + M- 180) の同時フリーズ, 計画停止方式
57	1, 914, 150	22	M-200H×2 LCMP	8, 205 16. 1	<ul style="list-style-type: none"> ・ 曜日別制御 (火～金) …両系同時フリーズ停止 (月) …LOCAL プロセサ強制停止 (土, 日) …可変計画停止
58	1, 946, 977	22	M-200H×2 LCMP	8, 489 16. 7	<ul style="list-style-type: none"> ・ 曜日別制御 (月～金) …両系同時フリーズ停止 (土, 日) …可変計画停止
59	?	?	同 上	?	<ul style="list-style-type: none"> ・ 同上 ・ 空調系の見直し

4.2 ライブラリ管理システム（FLIB）の機能拡充

— 「READ」はできるが「COPY」はできない公開方式 —

技 官 山 本 茂 義
ファコム・(株) 額 額 裕 志
ハイタック

4.2.1 はじめに

分子科学研究所電子計算機センターは、ライブラリ管理システム（FLIB）を昭和59年1月30日付で改訂を行った。これは主としてソフトウェアの保護、特にプログラムソースの保護を目的としたものである。

4.2.2 ライブラリ・プログラムの公開についての問題点

昨今、コンピュータ・プログラムの無断複写に起因する法的問題がクローズアップされている（文献1）。この問題はキャッシュカードの偽造による犯罪などとも関連させて、広くコンピュータ犯罪ということでもとめることもできようが（文献2）、当センターは純粋学術研究を目的に運用されている機関であり、もっぱら、ソフトウェア製作、提供者の権利保護及びソフトウェア公開による学术交流という点に議論を制限することができると考える。

そもそも、プログラム保護の理由であるが、中山氏（文献1）は以下の3点に要約している。

- ① 先行投資者の保護
- ② 重複投資の防止
- ③ 流通の促進

現代科学において、コンピュータによる数値計算または計算機実験の果たす役割が絶大であることは言うまでもないが、この数値計算の実現までには、以下の図式に見られる如く各段階毎に研究者の創意・工夫が必要となる。

- (1) 第一原理の発見 （例 Schrodinger 方程式）
↓
- (2) 解法パラダイムの確立 （例 CI法, LCAO）
↓
- (3) アルゴリズムの導出 （例 Davidson 対角化法）
↓

(4) コーディング

↓

(5) 数値計算

↓

(6) 新しい科学的発見

この図式の(1), (2), (6)においては, 物理学, 化学の専門的知識・素養が必要であり, (3)の段階では数学・数値解法の知識が, また(4)においてはコンピュータのハードウェア・ソフトウェアについての知識が必要である。これらの各段階で研究者の心血が活かれるわけである。この例として, 量子化学の分野で非常によく使われる *ab initio* 分子軌道法プログラム, 「GAUSSIAN 80」を挙げることができる。このプログラムの作製には, J.A. Pople のグループ数10名による, 10数年の歳月がかかっている。

しかしながら, 現在の学会の流れにあっては, (1), (2), (3), (6)は業績として名誉を付されるが, (4)または(5)がそれ自身において評価されることは少ない。コーディングの結果はプログラムという形で結実するわけであるが, これはその創作には多大の困難と費用を伴うのにもかかわらず, その複写は極めて容易に行うことができる。この点に, 学術分野におけるソフトウェアの保護の根拠が存在する。先行投資者, つまりプログラマー, 広くはプログラムを他のハードウェアへ移植するためのコンバージョン作業に従事した人たちの権利を守る必要がある。

ところで, 一旦プログラムが完成し, その汎用性が高い場合には, それをライブラリとして登録し第三者の使用に供することは, 学術交流の促進・重複投資の防止という点で非常に有益なことである。同じようなプログラムを複数のグループで別個に製作するという無駄を防ぐというだけでなく, 既に出上がったプログラムを別のグループが, 製作者とは異なった新しい立場で利用し新しい科学的発見を導いたり, また新しいさらに高度のプログラム作製へと飛躍させる刺激を与えることになる。

とどの詰まり, プログラムは無断複写はされない形で一般に公開し, 使用されることが望まれる。すなわち, 「READ」「EXECUTE」は許すが, 「COPY」は許さないということになるだろうか。が, ここに二律背反が存在することに, 読者は気づかれていることだろう。「COPY」を防止する。最も簡単な方法はプログラムを非公開にしておくことである。が, これでは当然プログラムを見ること, 「READ」(「EXECUTE」)は不可能だからである。

ソフトウェアの保護について, 法的根拠あるいはコンセンサスが確立されていれば, 事態はまだ容易であろうが, 残念ながら現在のところ, 法的根拠はまだ確立されていない。ソフトウェアの法的保護のための要綱案が, 1984年2月14日文化庁と通産省で別個にまとまったが, 文化庁が現行著作権法の枠内での法的保護を重点を置いているのに対し, 通産省は産業政策の立場から新立法による保護をねらっている等, 両者の立場には食い違いが多く, 今後の調整が待たれるところである。識者の間

でも議論が分かれている（文献1）。

しかし我々センター運営者としては、両者の結論を待って、ただ手をこまねているわけにもいかない。想定しうるようなトラブルの発生は未然に防いでおくことが望ましい。我々はソフトウェアの保護、特にソースプログラムの無断複写の防止を目的として、ライブラリ管理システムの機能拡充を行った。

4.2.3 改訂にあたっての考え方

ライブラリ管理システムの改訂にあたって、我々が選んだ基本的立場は、結局「ユーザーの学者的良心を信頼する」という極めて単純な考えに帰着する。

無断複写を防止するため、考えられ得るあらゆる手口に対して万全を期して、複雑怪奇なシステムを構築することは可能かもしれない。しかし、それは我々が本来望むものではないし、またそのようなシステムを作ったとしても、それをしのぐ悪知恵を働かす人が現われ、またその手口に対し防御策を構ずるといようなイタチごっこに陥ってしまうだろう。

我々は、新システムが満たす最少限の条件として、以下の3条件に限定した。

- (1) プログラムの無断複写はプログラム製作・提供者の権利を犯すものであるという認識をユーザーにもってもらふこと。
- (2) ソースプログラムについて閲覧はできるが、複写はできないという公開方式を設ける。
- (3) ライブラリプログラム（特にソース）へのアクセス情報をセンターが管理できるシステムであること。

4.2.4 新システムの内容

旧版のライブラリ管理システムではソースプログラムの公開は「公開」「非公開」の二者択一となっていた。「公開」の場合、ソースプログラムの存在するデータセット名がFLIBコマンドによって知ることができ、ユーザはセルフサービスで、自由に閲覧・複写ができた。「非公開」の場合、無断複写は不可能なわけだが、コーディングの詳細を知りたい場合など不便であった。

新システムではこの2段階から、以下に示すように5段階に細分化した。

- (1) ソースの閲覧に関するレベル
 - ① 全く自由にソースの中身を見ることができる。
 - ② 新システムに新しく設ける Look サブコマンドを用いれば、またその場合に限りソースを閲覧できる。
 - ③ 閲覧不可

(2) ソースプログラムをユーザデータセットに複写することに関するレベル

- ① 自由に複写可能
- ② 通常は複写不可。ただしユーザが複写の申請をすれば、センターが「認可」して、ソースをユーザデータセットに複写する。その際、ユーザ名・日付・プログラム名等の情報を自動的に記録に残す。プログラム提供者は必要に応じて、この記録を見ることができる。
- ③ 複写不可

以上(1), (2)の組合せにより表 4.2.1 のように公開レベルを 5 段階に設定する。

表 4.2.1

公開レベル	閲 覧	複 写	備 考
1	可 能	可 能	旧版の「公開」と同じ
2	Look サブコマンドのみ可	認可時のみ可	
3	同 上	不 可	
4	不 可	認可時のみ可	
5	不 可	不 可	旧版の「非公開」と同じ

公開レベル 2～4 のソースプログラムは暗号化して管理。これはソースを無断で複写されるのを防止するためである。

公開レベル 2～3 のソースプログラムの検索はライブラリ管理システム下の特定のコマンド(Look サブコマンド) を介してのみ可能とする。Look サブコマンドには、

LIST, FIND, SFIND, TOP
BOTTOM, DOWN, UP, HELP, END

といった EDIT と同様のサブコマンドを設ける。ソースの画面表示は LIST サブコマンドにより可能とするが、1 画面 20 行表示とし、無断複写禁止のメッセージを付加する。これは先に述べたように、ユーザに無断複写がプログラム提供者の権利を犯すものであるという認識を持ってもらうためである。次画面の表示は送信キーの押下で行う。また Look サブコマンド実行中は TSLOG 機能を抑止する。

以上が新システムの概要である。ソフトウェア保護のための機能拡充のほか、FLIB コマンド を使 い易く する ため、HELP サブコマンドの充実を行った。また、FLIB コマンドモードにおいて、一般の T S S コマンドを投入できるようにした。

4.2.5 終わりに

新システムについて不備な点，改良すべき点等，お気づきになりましたらセンターまでご意見を寄せてほしい。

センターではさらに今後のソフトウェア保護についての社会的状況の変化に対応しつつ，さらにライブラリ管理システムの充実に務めたい。

参 考 文 献

1. 「ジュリスト」№ 784，1983年2月15日号
特にP 14 中山信弘「コンピュータ・プログラムの法的保護」
2. 「情報処理」vol. 25，1984，№ 6

4.3 カラーグラフィックスの応用その後

係 長 伊 奈 諭
助 教 授 柏 木 浩

以前 (No.2) 原子軌道の電子密度分布の立体表示および分子軌道の電子密度分布の断面表示を紹介した。次ステップとしては分子軌道の立体表示へと発展したい所であるが、大規模分子の計算には膨大な計算時間が必要なうえに、立体表示するためには何層もの断面情報が必要となるため現計算機の計算能力ではまだ実施段階ではない。しかし分子内の電子分布の立体像を把握したいという願望は捨てがたいため、次のような方法を考案した。すなわち数少ない電子分布断面図からその立体的変化を推測させるような表示方法を採用した。

(1) 垂直二断面の交差表示

X-Y平面の断面図およびZ-X (またはY)平面の断面図の二枚を、垂直に交差する二平面にそれぞれマッピングした上で隠面消去を考慮して画素全体を透視投影変換することによって図 4.3.1のような表示が得られる。複雑な立体構造を推測するにはまだ情報量が足りないが、従来別々に見ていた2断面を1画面に結合表示するだけでかなり分かり易くなる。

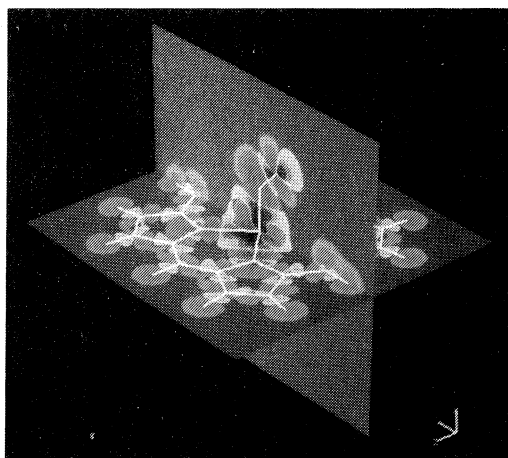


図 4.3.1 垂直二断面の交差表示

(2) 平行断面の並列表示

次にポイントとなる断面のうち数枚 (3~4枚) を平行に配列した平面 (たとえば X-Y面) の上にそれぞれマッピングし、(1)と同様に透視投影変換することによって図 4.3.2のような表示が得られる。面と面の間隔は現実の断面間距離比率とはまったく異なりあくまでも模式的な表示であるが、分子面および分子面から離れるに従ってどのような変化が起こっているかが1画面から把握できる点で意味がある。

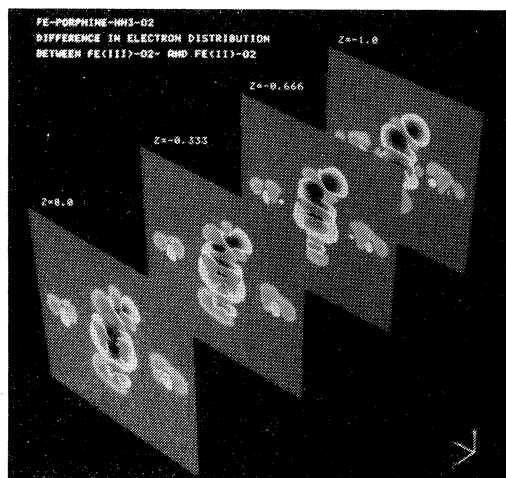


図 4.3.2 平行断面の並列表示

4.4 パソコンを使ったカラーグラフィックスの応用について

係 長 伊 奈 諭

当センターでは従来から高級型カラーグラフィックシステムを使った応用例をいくつか作成してこれまでもいくつか発表してきた。このシステムは利用者の方々にも公開して使っていただけるようになっているが、普通の端末と使い勝手が違うためしきいが高いのか有効に利用されていない。気軽に使うにはやはり重いシステムであるかなという気がしているので、今回は非常に軽いパソコンを使ってほぼ同様の応用を行ってみた。高級型カラーグラフィックシステムと比べるとやはり画質は落ちるけれども使い方によってはかなりいけるとの感触を得たので以下に報告する。パソコンのいい所はおしきせでなく、自分の手作りの味を楽しむことができる点が大いなので興味のある方は自分のパソコンで試みてはいかがだろうか。

4.4.1 システム構成

使用したパソコンのシステム構成を参考までに図 4.4.1 に示す。

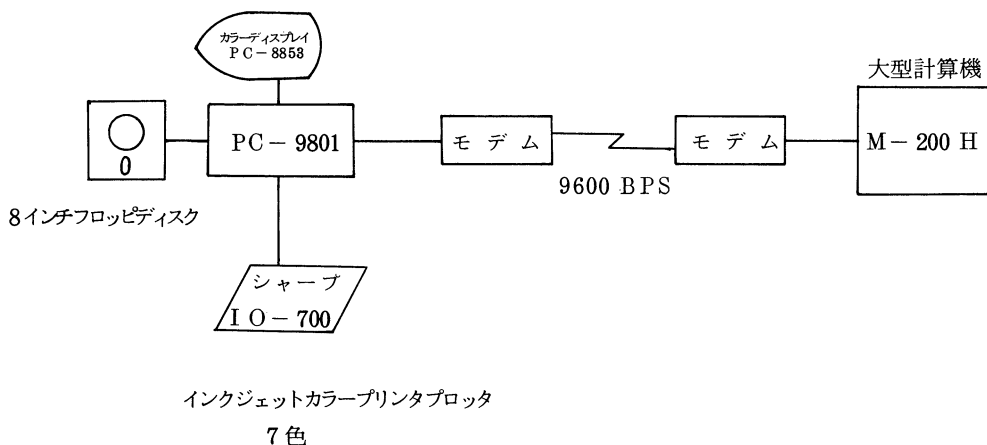


図 4.4.1 パソコンシステムの構成

4.4.2 ソフトウェア

N 88 - DISK - BASIC

IO - 700 (シャープ) 用ハードコピーソフト

ファイルトランスレータ (N88-DISK-BASIC ↔ IBM形式)

} これらは市販品である。

自作のソフトウェアについてはあとで説明する。

4.4.3 グラフィックスの能力

使用したパソコンのグラフィックス能力と既設の高級カラーグラフィックスとの比較を表 4.4.1 に示す。性能上では圧倒的に劣るが後で述べる方法を用いればかなり迫ることができる。

表 4.4.1 グラフィックスの能力

	パソコングラフィックス	高級カラーグラフィックス
画面サイズ	14 インチ	20 インチ
精 度	640 × 400 ピクセル	512 × 512 ピクセル
階 調	2 (R, G, B)	64 (R, G, B)
色 数	$2^3 - 1$	$64^3 - 1$
インタフェース	R S - 232 C	チャンネル, DMA インタフェース
伝 送 速 度	9,600 B P S 以下	50 K B Y T E / S 程度

4.4.4 パソコンカラーグラフィックスの適用表示例

(1) 分子内電子密度分布断面画像の表示

図 4.4.2 にカラーハードコピーで示す。

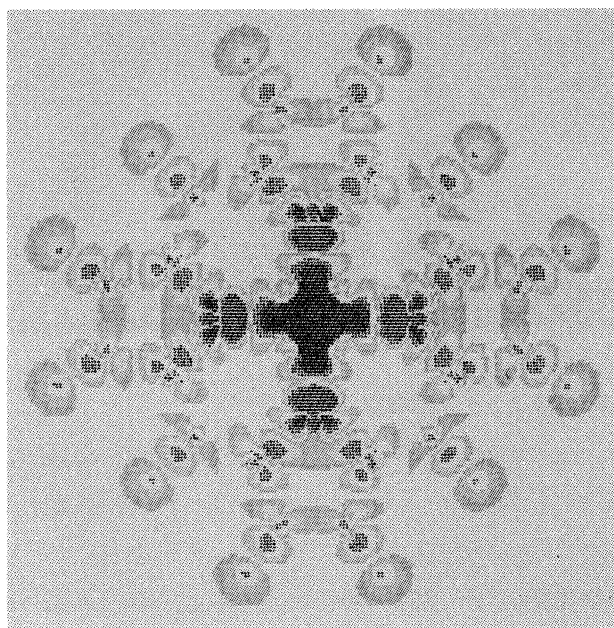


図 4.4.2

(2) 原子内電子密度分布の立体表示

S, P_x , D_{xz} , D_{z^2} 軌道の例を図 4.4.3, 図 4.4.4, 図 4.4.5, 図 4.4.6 にカラーハードコピーで示す。

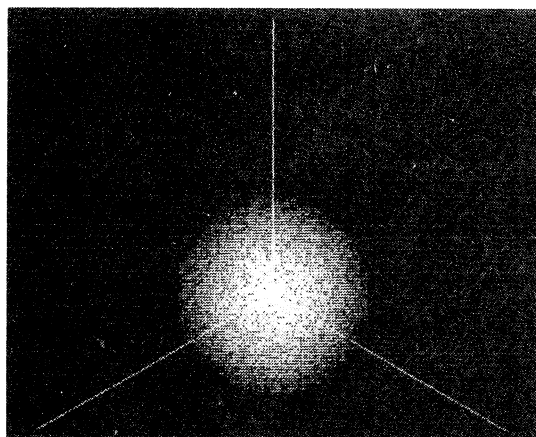


図 4.4.3

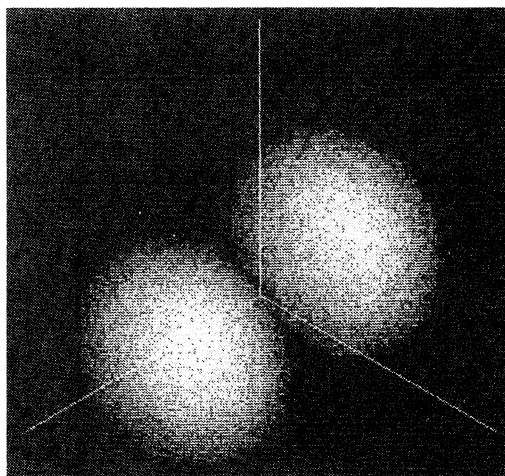


図 4.4.4

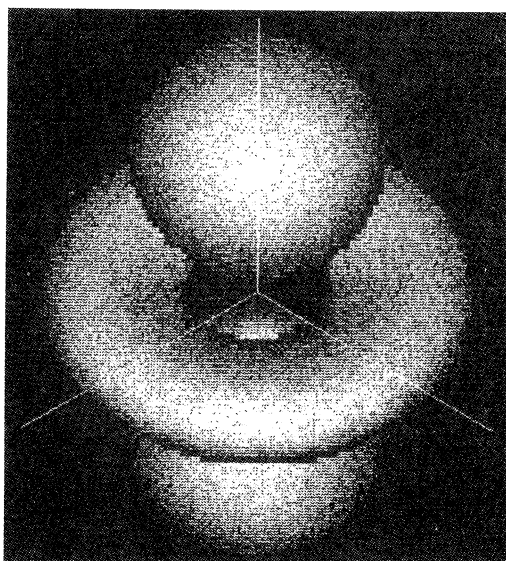


図 4.4.5

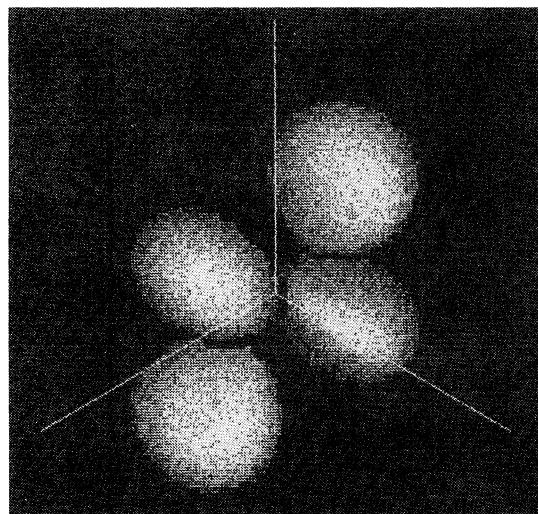


図 4.4.6

4.4.5 使用したパソコングラフィックスの手法

パソコンは主流が16ビットとなり高性能化し科学技術分野, ビジネス分野へ急速に普及しているがパソコン単体でできる仕事はまだまだ限られている。また逆にパソコンが高性能化すればする程他計算機との係わりは増大するはずである。今回のパソコングラフィックスの応用においても計算量, 効率の面から主要な計算は大型計算機で行い, 画像・図形データを通信回線経由あるいはフロッピーディスク渡してパソコン側で受け取って加工表示する形をとった。使った主な手法は次の通りである。

(1) 画像の濃淡表示

高級カラーグラフィックスであれば三原色それぞれに対して 64 階調以上の濃淡値をもち合計で $64^3 - 1$ 色以上の表現ができ、1 ピクセルごとに微妙な色合いの変化をつけられる。ところが現状のパソコンでは高精細カラーモードにしたとき三原色それぞれ 2 階調 (0, 1) で $2^3 - 1 = 7$ 色の表現しかできない。したがってこのままでは微妙な色合い (中間色) は使えない。そこでここでは

図 4.4.7 のように 4 ピクセルを 1 ドットとして三原色それぞれ 5 階調 (0~4) をもたせることにした。これにより 1 ドット当り $5^3 - 1 = 124$ 色まで擬似的に出せる。これを使って表示した画像が図 4.4.8 である。

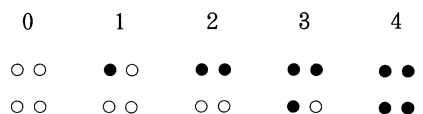


図 4.4.7 パソコングラフィックスのドットの階調

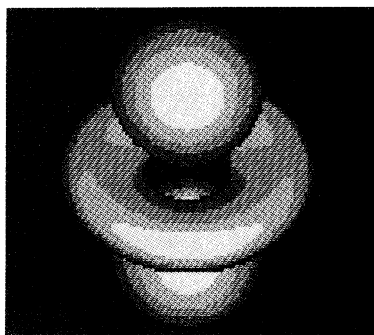


図 4.4.8

(2) ランダムディザ法

(1)で述べたような不連続な濃度値をもつ各ドット値に対して一定幅の乱数 (ノイズ) を加え濃度値を分散させると濃度値の不連続による不自然さをとり除くことができる。図 4.4.3~図 4.4.6はこれを用いた例である。

(3) T S Sモードでのファイル転送

N 88 - BASIC標準装備のTERMコマンドを使えば簡単にT S Sモードにすることができ大型計算機の無手順端末とすることができる。さらにN 88 - DISK - BASICのリモートBASICプロトコル (エスケープシーケンス) を使ってファイル転送を行うことができる。まず大型計算機側では 400×400 ピクセル (200×200 ドット) の画像データを三原色別々に生成する。次に画像データを図 4.4.9 のように左から 4 ビットずつ取り出して 16 進数 (0~F) で表し、これを文字 (1 バイト) に変換して 1 行を 100 バイト (文字) の文字列として表現しておく。これを 1 レコードとして三原色それぞれ 400 レコードの文字列データとして一画像が構成できる。データ量は (100 バイ

(5) ハードコピーについて

カラーハードコピーとしては低価格のシャープ IO-700 を使用した。インクジェットタイプで7色まで表示できる。インクジェットタイプの難点は作画時間が長いことと OHP 用紙にコピーできない点である。OHP へ作画するには現状ではやはり熱転写方式の方がよいようである。

4.4.6 おわりに

パソコンはもともと単体として十分使用できるような能力をもっているが、実務規模が大きくなってくるとパソコン単独の仕事では済まず、他計算機や他ソフトとのインタフェースを意識せざるを得なくなる。それは通信であったりフロッピー互換であったりする。大型計算機をジェット旅客機にたとえればパソコンは近距離に便利な自家用車である。ジェット旅客機に自家用車の手軽さを求めるのは無理である。両者は共存共栄してより大きな価値をもつ。今後も両者の最適な役割分担を念頭において大型計算機に足りない部分を補助する意味でパソコンを有効利用する必要性を感じている。

5. 一般報告

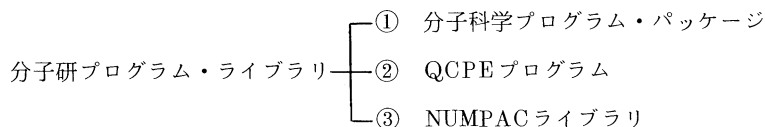
5.1 分子研ライブラリ・プログラムの収集と開発

当センターは開設以来、ライブラリ・プログラムの収集・開発に務めており、83年度においても表5.1.1にあるようにライブラリ開発計画を組み、その成果は新規登録プログラムあるいは、既存プログラムの改良・発展という形で結実している。

表 5.1.1 昭和58年度 分子研ライブラリプログラム開発作業一覧

1	小 杉 信 博	東大理 助手	ab initio SCFプログラムGSCF3及びアレイドプロセッサのためのアルゴリズムの開発
2	中 辻 博 牛 尾 二郎 諫 田 克哉 波 田 雅彦	京大工 助手 " 大学院学生 " " " "	クラスター展開法によるSACプログラムの開発整備
3	岩 田 末 廣 青 柳 睦 佐 藤 信 行	慶大理工 助教授 " 大学院学生	CI計算のプログラムEFCIのレベルアップ及び振動波動関数計算のプログラムDIAVIBの開発整備
4	二 宮 市 三 秦 野 甯 世	名工大 教授 名大大型計算機センター 助手	汎用数値計算プログラムの整備・提供
5	三 好 永 作	福岡歯科大 助教授	原子核のまわりの電子数計算プログラムの開発
6	大 沢 映 二 藤 吉 照 代 P. Ivanov A. Buda	北大理 助教授 " 大学院学生 " 研究生 " "	分子力場計算プログラムBGSTN3, NMR結合定数計算プログラム3JHHの開発・整備
7	長 村 吉 洋	慶大理工 助手	MCSCF計算のプログラムGAMESSのレベルアップ
8	鈴 木 令 子 野 村 令 子 生 田 興 雄 須 藤 茂 進	筑波大物理学系 大学院学生 理研 研究員 都立大理 助手 弘前大理 講師	衝突断面積計算のプログラムの開発 分子軌道計算のプログラムECPHONDOの開発整備
10	鈴 木 博 子 大 石 雅 寿	東大野辺山宇宙電波観測所 研究員 東大理 大学院学生	星間分子の分子線検索システムISLINEの開発整備
11	安 藤 勲 甲 本 忠 山 延 健	東工大 助教授 " 助手 " 大学院学生	NMR化学シフト計算のプログラムFPTCHTの開発整備

現在、分子研プログラム・ライブラリの構成は以下に示すように、3本柱から成り立っている。



①の分子科学プログラム・パッケージには、国内及び国外の研究者から提供されたプログラム、②のQCPEプログラムからHITAC Mシリーズにコンバートされたプログラムなど約100本が収まっている。これらのプログラムのソースはデータセットとしてライブラリ用磁気ディスク上にカタログされ、その大部分は実行可能ロードモジュールとしてもカタログされているので、ユーザーは即時使用することができ、その使用回数は昭和58年度が総計14,737回にも達している。

昭和58年度に新規登録プログラムとして、新たに追加されたプログラム10件を以下に示す。

```
KURVLR PROGRAM FOR ANALYSING X-RAY DIFFRACTION DATA OF LIQUID
CMQCA  CARNEGIE-MELLON QUANTUM CHEMISTRY ARCHIVE
MNDOM  MNDIFIED VERSION OF MNDO SCF MO CALCULATION PROGRAM
COUNT FORMAT TRANSFORMER FOR FORTRAN77 EXECUTION MAP
ATOMCI CONFIGURATION INTERACTION PROGRAM FOR ATOMS
CA'SSCF A PROGRAM FOR COMPLETE ACTIVE SPACE SCF CALCULATIONS
FPTNMR CALCULATION OF NMR CHEMICAL SHIFT BY FPT-INDO/CNDO
WIGNER MAGNITUDES OF 3-J AND 6-J SYMBOLS
PSHOND PSEUDOPOTENTIAL VERSION OF MO PROGRAM HONDO
TSS517 PROGRAM FOR TELECOMMUNICATION BY NEC PC-8801 COMPUTER
```

②のQCPEプログラムは米国インディアナ大学に登録されているQCPE (Quantum Chemistry Program Exchange) プログラムを購入しているものであり、現在約400本ある。量子化学の分野でよく使われる有名なプログラムのみならず、広く数学・物理・化学の分野のプログラムも含まれており、非常に有益なものである。ほとんどはFORTRANで書かれたプログラムで、ユーザーには磁気テープによりソースプログラムの貸出しサービスを行っている。

昭和57年には以下に示す12件のプログラムを新規登録した。(昭和57年12月21日付)

```
QC0443 VESCF:VARIABLE ELECTRONEGATIVITY SELF-CONSISTENT FIELD
QC0444 MATH:MATH PROCESSING FACILITY
QC0445 RISMIX:RISM EQUATION FOR MULTICOMPONENT MOLECULAR FLUIDS
QC0448 MM2:MINICOMPUTER PERKIN-ELMER VERSION OF MM2
QC0450 DNMR3H:MODIFIED DNMR3 FOR NMR LINE SHAPES
QC0451 HOTATOM:STOCHASTIC PROGRAM FOR SIMULATED COLLISION EVENTS
QC0452 EUCLID:INTERACTIVE SYSTEM FOR GEOMETRY CALCULATIONS
QC0453 MERCURY:A GENERAL MONTE CARLO CLASSICAL TRAJECTORY PROGRAM
QC0454 ECPEP:EMPIRICAL CONFORMATION ENERGY PROGRAM FOR PEPTIDES
QC0456 NMR:INTERACTIVE SIMULATION OF NMR SPECTRA OF I-1/2 SYSTEMS
QC0457 FERMI:FERMI CONTACT NUCLEAR SPIN COUPLING CONSTANTS
QC0458 LAOCN-5:ANALYSIS OF NMR SPECTRA OF SPIN-1/2 SYSTEMS
```

③のNUMPACライブラリは、二宮市三教授その他の方々の製作による名古屋大学大型計算機センターの数値計算ライブラリプログラムを移植したもので、現在 603 件である。固有値問題・連立一次方程式等の線形代数、数値微積分、フーリエ解析、常微分方程式、特殊関数、最適化問題等を扱うことができる。今後も改良・追加を行っていく予定である。

以下表 5.1.2 に現在（昭和 59 年 6 月 16 日）登録されている分子科学プログラム・パッケージの一覧表を示す。

表 5.1.2 分子科学プログラム・パッケージ一覧

```

=====  IMS PROGRAM LIBRARY  =====

*****  LIST OF PROGRAMS IN THE GIVEN FIELD  *****
FIELD CODE   : NM10
FIELD TITLE  : MATRIX,ALGEBRAIC AND ARITHMETIC UTILITY.

NO. PROGRAM ID      PROGRAM TITLE
001  SALS           STATISTICAL ANALYSIS WITH LEAST SQUARES FITTIG
002  REDUCE        REDUCE-2 SYMBOLIC AND ALGEBRAIC PROGRAMMING SYSTEM
003  NICER         NAGOYA ITERATIVE COMPUTATION EIGEN ROUTINES
004  NLPLSQ       LEAST-SQUARES PROGRAM FOR REFINING LIQUID STRUCTURE MODELS
005  KURVLR       PROGRAM FOR ANALYSING X-RAY DIFFRACTION DATA OF LIQUID

FIELD CODE   : NM40
FIELD TITLE  : SYMMETRY ANALYSIS.

NO. PROGRAM ID      PROGRAM TITLE
001  WIGNER       MAGNITUDES OF 3-J AND 6-J SYMBOLS

FIELD CODE   : MI10
FIELD TITLE  : MOLECULAR INTEGRALS.

NO. PROGRAM ID      PROGRAM TITLE
001  CGTORL       MOLECULAR INTEGRALS FOR THE RELATIVISTIC INTERACTIONS
002  CGTOFD       FIELD AND FIELD GRADIENT INTEGRALS OF CGTO
003  PA300        EVALUATE ONE- AND TWO-ELECTRON INTEGRALS
004  PA600        ONE-ELECTRON PROPERTIES PACKAGE

FIELD CODE   : WF10
FIELD TITLE  : WAVEFUNCTIONS BY AB INITIO METHODS.

NO. PROGRAM ID      PROGRAM TITLE
001  QCLDB        QUANTUM CHEMISTRY LITERATURE DATA BASE SYSTEM
002  JAMOL3       AB INITIO LCAO MO SCF CALCULATION
003  ATOMHF       AB INITIO LCAO SCF OF ATOMS. GAUSSIAN ORBITALS ARE USED.
004  HONDOG       AB INITIO LCAO-SCF-MO METHOD AND GRADIENT METHOD
005  SCEP         SELF-CONSISTENT ELECTRON PAIRS METHOD
006  IMSPAC       AB INITIO SCF MO CALCULATIONS
007  RKNGAU       RIKEN GAUSSIAN70
008  IMSPAK       GEOMETRY OPTIMIZATION BY AB INITIO SCF-MO CALCULATIONS
009  COMICA       A PROGRAM SYSTEM FOR CONFIGURATION MIXING CALCULATION(CI)
010  IPCREF       EFFECTIVE HAMILTONIAN MATRIX CONFIGURATION INTERACTION(EFCI)
011  PA200        LIST OF ONE- AND TWO-ELECTRON INTEGRAL LABELLS
012  PA300        EVALUATE ONE- AND TWO-ELECTRON INTEGRALS
013  PA409        CLOSED-SHELL SCF AND POPULATION ANALYSIS PACKAGE

```


014 PA600 ONE-ELECTRON PROPERTIES PACKAGE
 015 INTCPY INTEGRAL COPY ROUTINE OF POLYATOM SYSTEM
 016 GAUS76 AB INITIO MO CALCULATION. GAUSSIAN 76 M-VERSION.
 017 ALIS AB INITIO MCSCF PROGRAM FOR ATOMS AND MOLECULES
 018 JAPIC1 PLOTTER WRITING OF MO AND DENSITY BY AB INITIO METHODS
 019 JAPIC2 PLOTTER AND GRAPHIC DISPLAY WRITING OF MO AND DENSITY
 020 GUGACI GRAPHICAL UNITARY GROUP APPROACH CI BY ISAIAH SHAVITT
 021 DRAWDG DIAGRAM:GENERATION OF GOLDSTONE AND BLOCH-BRANDOW DIAGRAMS
 022 GSCF2 PROGRAM GSCF2 WITH ONE-HAMILTONIAN AND PARTIAL SCF METHOD
 023 GAMESS GENERAL ATOMIC AND MOLECULAR ELECTRONIC STRUCTURE SYSTEM
 024 GAUS80 GAUSSIAN 80 : AB INITIO MO CALCULATION (HITAC VERSION)
 025 ALCHEM ALCHEMY:AB INITIO ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATION PACKAGE
 026 CMQCA CARNEGIE-MELLON QUANTUM CHEMISTRY ARCHIVE
 027 ATOMCI CONFIGURATION INTERACTION PROGRAM FOR ATOMS
 028 CASSCF A PROGRAM FOR COMPLETE ACTIVE SPACE SCF CALCULATIONS
 029 PSHOND PSEUDOPOTENTIAL VERSION OF MO PROGRAM HONDO
 030 MELD PROGRAM FOR MANY ELECTRON DESCRIPTION
 031 JANIE1 NUMERICAL INTEGRATION OF ELECTRON DENSITY

FIELD CODE : WF20
 FIELD TITLE : WAVEFUNCTIONS BY CNDO,INDO,AND MINDO METHOD.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	MNDO	MNDO SCF CALCULATIONS
002	MINDO3	MO CALCULATIONS BY MINDO/3 METHOD
003	CNINDO	MO CALCULATION BY CNDO AND INDO METHODS
004	MNDOM	MNDIFIED VERSION OF MNDO SCF MO CALCULATION PROGRAM
005	FPTNMR	CALCULATION OF NMR CHEMICAL SHIFT BY FPT-INDO/CNDO

FIELD CODE : WF30
 FIELD TITLE : WAVEFUNCTIONS BY HUECKEL,EXTENDED HUECKEL,PPP METHOD.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	HMO	HUECKEL MOLECULAR ORBITAL CALCULATION
002	DVSCAT	NUMERICAL-BASIS-SCC-DV-XALPHA MO AND CLUSTER CALCULATION
003	GPQDD	GRAPHIC PROGRAM FOR QUANTITATIVE DRUG DESIGN
004	PPP	SCF-CI-PI-MO PROGRAM WITH PPP APPROXIMATION
005	EHTB	EXTENDED HUCKEL METHOD FOR TWO DIMENSIONAL PERIODIC SYSTEMS

FIELD CODE : SC10
 FIELD TITLE : SCATTERING AND TRAJECTORY.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	MOLSCAT	MOLSCAT: MOLECULAR SCATTERING PROGRAM
002	CSACST	CROSS SECTIONS OF ATOMIC COLLISIONS BY SEMICLASSICAL THEORY

FIELD CODE : SC20
 FIELD TITLE : CRYSTALLOGRAPHY.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	NASH	SEARCH FOR NEAR ATOMS IN A PROTEIN
002	STEREO	STEREO DRAWING OF SKELETAL MODEL OF PROTEINS.
003	CONVRT	CONVERSION OF BNL DATA FORMATS TO PSPCS FORMAT
004	DISMAT	TRIANGULAR DISTANCE MAP OF A PROTEIN
005	ASA	ACCESSIBLE SURFACE AREA OF A PROTEIN
006	BENDER	PARAMETER CALCULATION FOR BYRON'S BENDER MODEL
007	SUPPOS	SUPERPOSITION OF TWO SIMILAR CONFORMATION OF PROTEIN(S)
008	PGCCMB	CONFORMATIONAL ANALYSIS BY BOYD'S METHOD.
009	UNICS3	UNIVERSAL CRYSTALLOGRAPHIC COMPUTATION PROGRAM SYSTEM
010	ORTEP	ORTEP DRAWING OF MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE

011 BSIP BASIC STRUCTURAL INFORMATION ON PROTEIN FROM PDB DATA
012 TASP ANALYSIS OF PRIMARY AND SECONDARY STRUCTURES OF PROTEIN
013 MULTAN AUTOMATIC SOLUTION OF CRYSTAL STRUCTURES BY DIRECT METHOD
014 PDB THE PROTEIN DATA BANK
015 PRTXYZ XYZ COORDINATES OF MODEL STRUCTURE OF PROTEIN
016 NLPLSQ LEAST-SQUARES PROGRAM FOR REFINING LIQUID STRUCTURE MODELS
017 KURVLR PROGRAM FOR ANALYSING X-RAY DIFFRACTION DATA OF LIQUID

FIELD CODE : SS30
FIELD TITLE : NMR SPECTROSCOPY.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE
001 DNMR3 SIMULATION OF EXCHANGE BROADENED NMR SPECTRA
002 LAOCN3 ANALYSIS OF HIGH RESOLUTION NMR SPECTRA
003 CHEMIC CHEMICS :AUTOMATED ORGANIC CHEMICAL STRUCTURE ELUCIDATION

FIELD CODE : SS50
FIELD TITLE : VIBRATIONAL AND ROTATIONAL SPECTROSCOPY.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE
001 NCTB NORMAL COORDINATE TREATMENT OF MOLECULAR VIBRATIONS
002 CVOA NORMAL COORDINATE TREATMENT OF CRYSTAL VIBRATIONS
003 LSVR3 LEAST-SQUARES ANALYSIS OF VIB-ROT SPECTRA OF AN ASYM. TOP
004 LSRES3 L.S. ANALYSIS OF VIB-ROT SPECTRA OF ASYM. TOP IN RESONANCE
005 BC3 CALCULATION OF VIB-ROT SPECTRA OF ASYMMETRIC TOP
006 BCRES3 CALC. OF VIB-ROT SPECTRA IN RESONANCE FOR AN ASYMM. TOP
007 ENVLOP CALCULATION OF BAND ENVELOPES OF VIB-ROT SPECTRA
008 DISPL3 DISPLAY OF THEORETICAL VIB-ROT SPECTRA
009 ASSIGN ASSIGN DIAGRAM FOR THE ASSIGNMENT OF VIB-ROT SPECTRA
010 ISLINE ATOMIC AND MOLECULAR SPECTRAL LINE DATA RETRIEVAL SYSTEM
011 CHEMIC CHEMICS :AUTOMATED ORGANIC CHEMICAL STRUCTURE ELUCIDATION
012 IR2 INFRARED SPECTRAL RETRIEVAL SYSTEM

FIELD CODE : CR30
FIELD TITLE : MOLECULAR MECHANICS AND FORCE FIELD CALCULATIONS.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE
001 MM2 MOLECULAR MECHANICS CALCULATION BY MM2 FORCE FIELD MODEL
002 MMIPI1 MOLECULAR MECHANICS CALCULATION OF UP TO 100-ATOM MOLECULES
003 MMIPI3 MOLECULAR MECHANICS CALCULATION OF UP TO 300-ATOM MOLECULES
004 MMIY3 MOLECULAR MECHANICS CALCULATION FOR 6-COORDINATED COMPOUNDS
005 MDANO3 MOLECULAR DYNAMICS FOR ALKALI NITRATE
006 CLAMPS CLAMPS: CLASSICAL MANY PARTICLE SIMULATOR

FIELD CODE : AS10
FIELD TITLE : SOLID STATE AND SURFACE.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE
001 MDANO3 MOLECULAR DYNAMICS FOR ALKALI NITRATE
002 DVSCAT NUMERICAL-BASIS-SCC-DV-XALPHA MO AND CLUSTER CALCULATION
003 EHTB EXTENDED HUCKEL METHOD FOR TWO DIMENSIONAL PERIODIC SYSTEMS

FIELD CODE : AS30
FIELD TITLE : LIQUID AND SOLUTION.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE
001 MDANO3 MOLECULAR DYNAMICS FOR ALKALI NITRATE
002 MDSALT MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION FOR MOLTEN SALT
003 CLAMPS CLAMPS: CLASSICAL MANY PARTICLE SIMULATOR
004 NLPLSQ LEAST-SQUARES PROGRAM FOR REFINING LIQUID STRUCTURE MODELS

005 KURVLR PROGRAM FOR ANALYSING X-RAY DIFFRACTION DATA OF LIQUID

FIELD CODE : BI10
FIELD TITLE : BIOMOLECULES.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	NASH	SEARCH FOR NEAR ATOMS IN A PROTEIN
002	STERED	STERED DRAWING OF SKELETAL MODEL OF PROTEINS.
003	CONVRT	CONVERSION OF BNL DATA FORMATS TO PSPCS FORMAT
004	DISMAP	TRIANGULAR DISTANCE MAP OF A PROTEIN
005	ASA	ACCESSIBLE SURFACE AREA OF A PROTEIN
006	BENDER	PARAMETER CALCULATION FOR BYRON'S BENDER MODEL
007	SUPPOS	SUPERPOSITION OF TWO SIMILAR CONFORMATION OF PROTEIN(S)
008	BSIP	BASIC STRUCTURAL INFORMATION ON PROTEIN FROM PDB DATA
009	TASP	ANALYSIS OF PRIMARY AND SECONDARY STRUCTURES OF PROTEIN
010	PDB	THE PROTEIN DATA BANK
011	PRTXYZ	XYZ COORDINATES OF MODEL STRUCTURE OF PROTEIN
012	GPQDD	GRAPHIC PROGRAM FOR QUANTITATIVE DRUG DESIGN

FIELD CODE : EG10
FIELD TITLE : EDUCATIONAL TOOLS.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	OTHELLO	*** OTHELLO GAME FOR TSS EDUCATION ***

FIELD CODE : EG20
FIELD TITLE : GENERAL UTILITIES.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	LIBE	SOURCE PROGRAM MAINTENANCE UTILITY
002	FCBSD	FILE ACCESS ROUTINES WHICH CAN BE USED IN FORTRAN PROGRAM
003	PSTOPO	CONVERT FORTRAN SOURCE DATA FROM PS-DSN. TO PO-DSN(MEM).
004	POTOPS	CONVERT FORTRAN SOURCE DATA FROM PO-DSN(MEM). TO PO-DSN.
005	REPORT	DISPLAY MODULE-REFERENCE RELATION IN TABLES AND CHARTS.
006	PFORTV	PFORT VERIFIER:CHECK OF FORTRAN PROGRAM FOR PORTABILITY
007	FCMP	FILE COMPARE
008	FLOW	FORTFLOW
009	FORDAP	FORDAP (FORTRAN PROGRAM DYNAMIC ANALYSIS PACKAGE)
010	STINGY	STINGY PRINTER
011	PROFIL	PROFILE
012	SFORT	FORMAT TRANSFORMER FOR FORTRAN COMPILE LIST
013	PSPART	EXTRACT SPECIFIED ROUTINES FROM A FORTRAN PROGRAM PACKAGE
014	DRAWDG	DIAGRAM:GENERATION OF GOLDSTONE AND BLOCH-BRANDOW DIAGRAMS
015	OUTFIT	UTILITY PROGRAM PACKAGE WRITTEN IN PL/I TO HANDLE DATASET
016	PKIT	PROGRAMMER'S KIT : TSS COMMAND PROCEDURES FOR CODING AID
017	COUNTF	FORMAT TRANSFORMER FOR FORTRAN77 EXECUTION MAP
018	TSS517	PROGRAM FOR TELECOMMUNICATION BY NEC PC-8801 COMPUTER

FIELD CODE : GP10
FIELD TITLE : GRAPHIC PROCESSING.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	JAPIC1	PLOTTER WRITING OF MO AND DENSITY BY AB INITIO METHODS
002	JAPIC2	PLOTTER AND GRAPHIC DISPLAY WRITING OF MO AND DENSITY
003	ORTEP	ORTEP DRAWING OF MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE
004	GPQDD	GRAPHIC PROGRAM FOR QUANTITATIVE DRUG DESIGN
005	MDP	MOLECULAR DISPLAY PROGRAM

FIELD CODE : DB10

FIELD TITLE : DATA BASES.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	QCLDB	QUANTUM CHEMISTRY LITERATURE DATA BASE SYSTEM
002	QCHECK	CHECK ROUTINE OF QUANTUM CHEMISTRY LITERATURE DATA BASE
003	ISLINE	ATOMIC AND MOLECULAR SPECTRAL LINE DATA RETRIEVAL SYSTEM
004	CHEMIC	CHEMICS :AUTOMATED ORGANIC CHEMICAL STRUCTURE ELUCIDATION
005	IR2	INFRARED SPECTRAL RETRIEVAL SYSTEM
006	CMQCA	CARNEGIE-MELLON QUANTUM CHEMISTRY ARCHIVE
007	STERIC	STEREOCHEMISTRY BY INPUT OF CHEMO

FIELD CODE : SL10
FIELD TITLE : SPECIAL LANGUAGES.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	HLISP	HLISP PROGRAMMING SYSTEM
002	REDUCE	REDUCE-2 SYMBOLIC AND ALGEBRAIC PROGRAMMING SYSTEM

**** TOTAL NUMBER OF UNIQUE PROGRAMS ****
109

**** SORTED UNIQUE PROGRAMS ****

ALCHEM	ALIS	ASA	ASSIGN	ATOMCI	ATOMHF	BCRES3
BC3	BENDER	BSIP	CASSCF	CGTOFD	CGTORL	CHEMIC
CLAMPS	CMQCA	CNINDO	COMICA	CONVRT	COUNTF	CSACST
CVOA	DISMAP	DISPL3	DNMR3	DRAWDG	DVSCAT	EHTB
ENVLOP	FCBSD	FCMP	FLOW	FORDAP	FPTNMR	GAMESS
GAUS76	GAUS80	GPQDD	GSCF2	GUGACI	HLISP	HMO
HONDOG	IMSPAC	IMSPAK	INTCPY	IPCREF	IR2	ISLINE
JAMOL3	JANIE1	JAPIC1	JAPIC2	KURVLR	LAOCN3	LIBE
LSRES3	LSVR3	MDANO3	MDP	MDSALT	MELD	MINDO3
MMIPI1	MMIPI3	MMIY3	MM2	MNDO	MNDOM	MOLSCT
MULTAN	NASH	NCTB	NICER	NLPLSQ	ORTEP	OTHELO
OUTFIT	PA200	PA300	PA409	PA600	PDB	PFORTV
PGCCMB	PKIT	POTOPS	PPP	PROFIL	PRTXYZ	PSHOND
PSPART	PSTOPO	QCHECK	QCLDB	REDUCE	REPORT	RKNGAU
SALS	SCEP	SFORT	STEREO	STERIC	STINGY	SUPPOS
TASP	TSS517	UNICS3	WIGNER			

IMS COMPUTER CENTER: LAST UPDATE = 84-06-15

5.2 データベース開発状況

データベースは以下の4件が一般公開されている。(2)を除く4件のデータベースについては、データの増補、データベース管理プログラムの機能拡張等が行われた。

- (1) QCLDB (量子化学分献データベース)
- (2) CMQCA (Carnegie - Mellon 量子化学アーカイブ)
- (3) CHEMICS (有機化合物自動構造解析システム)
- (4) I R 2 (IRDC スペクトルデータベース)

なお、昭和59年4月より、データベース STERIC が公開された。このデータベースは、東海大学開発技術研究所、米田幸夫教授作製によるもので、有機化合物の構造を推定するシステムである。

5.3 プログラム相談

5.3.1 プログラム相談

プログラム相談は、一般プログラム相談と応用プログラム相談の2本立てで行っている。

(1) 一般プログラム相談

時間帯は昼休みを除いた計算機オープンサービス時間内にプログラム相談室で行っている。相談内容は FORTRAN 言語 (コンパイラ)、オープンバッチの利用方法、データセットについて、T S S コマンド及び操作、M T M について、シスアウト編集、カタログドプロシジャ、運用についての問い合わせなどである。

一般利用を行う上での相談を受けている。

(2) 応用プログラム相談

相談員は所内外の研究者 (主に理論系受託大学院学生) に委嘱している。相談内容は、ライブラリ・プログラム、その中でも特に GAUSSIAN 80, IMSPACK, JAMOL 3 といった大型 *ab initio* 計算プログラムの使い方等である。所外から共同研究者・施設利用者が多く利用している。一般プログラム相談に比べ、個々のプログラムの内容にまで立ち入った、より高度な問題を扱うことを主眼としており、研究者の便宜に供している。この意味で、応用プログラム相談員は所外からの共同利用者と施設利用者にとって、貴重な人的資源であるということができ、またセンターの円滑的、効率的運営においても欠くことのできない存在である。

5.4 研究会・学会報告

5.4.1 情報処理学会

昭和58年10月18～20日 名古屋大学工学部

○スーパーコンピュータへの期待（パネル討論）

- 発表者 柏木 浩

（内容） 分子科学におけるスーパーコンピュータの利用について、現状についての問題点と将来における可能性を紹介した。

5.4.2 東大大型計算機センター・ユーザ研究会

昭和58年10月27～28日 東大大型計算機センター

○スーパーコンピュータ・ワークショップ報告

- 発表者 柏木 浩

（内容） 分子研センターのスーパーコンピュータ・ワークショップの活動状況を報告した。

5.4.3 第5回全国共同利用大型計算機センター研究開発連合発表講演会

昭和58年12月1日 大阪大学大型計算機センター

○MTMの機能拡充

- 発表者 西本史雄, 柏木 浩, 近藤久人*, 相浦勝市* (*ファコム・ハイタック㈱)

（内容） MTMの機能について概要を報告し、特に今回強化した機能について使用例を述べた。

5.4.4 情報化学討論会

昭和58年12月6～7日 京都大学薬学部

○アレイプロセッサのための分子積分変換のアルゴリズム

- 発表者 柏木 浩, 長嶋雲兵, 加藤 充* (*ファコム・ハイタック㈱)

（内容） アレイプロセッサ向きのアルゴリズムを採用した分子積分変換のプログラムとS-810/20によるテストランの結果を報告した。

5.4.5 第12回分子研技術研究会

昭和59年3月2～3日 分子科学研究所

- 電子計算機部門オーガナイザ 伊 奈 諭

(内容) 電子計算機部門としては全国から30名の参加を得て9件の発表・討論が行われた。次年度は名大プラズマ研究所で開催される予定である。

5.4.6 東大大型計算機センター・ユーザ研究会

昭和59年3月5～6日 東大大型計算機センター

○分子積分変換のアルゴリズムとベクトル化

- 発表者 長嶋雲兵, 柏木 浩

(内容) アレイプロセッサ向きのアルゴリズムを採用した分子積分変換のプログラムとS-810/20によるテストランの結果を報告した。

6. 昭和58年度稼働状況および利用者数

6.1 利用申請プロジェクトおよび延べ利用者数

利用分野	利用区分	プロジェクト数	ユーザ数	時間			点数	
				申請	許可	実績	許可	実績
分子科学	施設利用	139	383	8,215	5,525	4,660	2,099,500	1,770,708
	共同研究	1	5	30	26	26	9,880	9,744
	協力研究	28	28	1,106	843	411	320,340	156,107
	所内		27	102	1,269	1,269	910	482,220
アイドル ^(注)		14	53	2,400	2,400	2,030	912,000	771,471
生理学	施設利用	2	6	18	18	7	6,840	2,554
基礎	施設利用	1	3	10	7	6	2,660	2,354
生物学	協力研究	1	1	5	3	0	1,140	0
合計		213	581	13,053	10,091	8,050	3,834,580	3,058,833

(注) ① アイドルとはコンピュータの空き時間を利用して実行されるバックグラウンドジョブ専用の利用区分であり、コンピュータの有効利用のために所内でのみ利用可能とした。

② ここでのCPU時間実績は点数管理の方から(点数/380)を行って逆算したものであるため、LP用紙使用量、ディスク使用量等の要素による点数も反映されている。したがって純粋のCPU使用時間とはなっていないことに注意。

6.2 システム稼働状況

表 6.2.1 M-200H×2 システム稼働状況

年 月	稼働時間		保守時間	システム障害
	グローバル	ローカル		
58/ 4	594 : 00	566 : 00	18 : 00	0 : 00
5	553 : 00	504 : 00	18 : 00	0 : 30
6	567 : 00	565 : 00	18 : 00	0 : 00
7	559 : 00	524 : 00	20 : 00	0 : 12
8	555 : 00	543 : 00	22 : 00	0 : 00
9	387 : 30	373 : 00	24 : 00	0 : 00
10	443 : 30	418 : 30	18 : 30	11 : 00
11	396 : 00	363 : 00	22 : 00	0 : 00
12	444 : 00	428 : 00	20 : 00	0 : 00
59/ 1	456 : 00	454 : 00	9 : 00	0 : 00
2	435 : 00	411 : 00	31 : 00	2 : 24
3	525 : 00	517 : 00	21 : 00	0 : 00

6.3 ジョブ処理件数

M-200H2台のトータルジョブ処理件数の月別、クラス別内訳を表6.3.1、図6.3.1に示す。

6.4 CPU時間

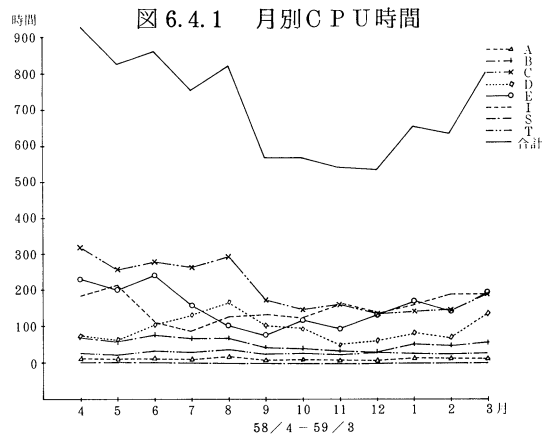
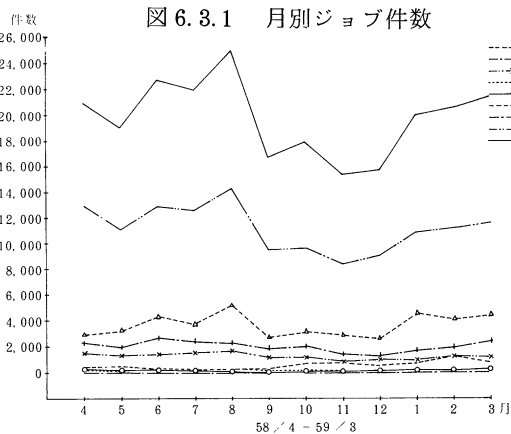
M-200H2台のトータルCPU使用時間の月別、クラス別内訳を表6.4.1、図6.4.1に示す。

表 6.3.1 月別ジョブ件数

***** ショボノ クラス *****												
< ショボノクラス >												
(月)	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(I)	(S)	(T)	(X)	(Y)	(Z)	(TOTAL)
04	2,896	2,312	1,528	175	244	439	0	12,962	58	272	0	20,886
05	3,230	1,970	1,371	140	227	506	0	11,093	33	428	1	18,999
06	4,368	2,692	1,460	270	236	362	0	12,914	73	267	0	22,642
07	3,777	2,435	1,587	254	199	310	0	12,603	131	551	0	21,847
08	5,226	2,319	1,719	360	117	317	0	14,286	104	417	0	24,865
09	2,728	1,897	1,219	215	74	357	0	9,512	88	576	0	16,666
10	3,156	2,046	1,235	261	136	716	0	9,603	117	586	4	17,858
11	2,878	1,441	917	119	110	769	0	8,401	202	466	15	15,318
12	2,615	1,317	1,055	134	188	594	0	9,037	73	634	6	15,653
01	4,529	1,718	997	211	214	756	0	10,858	59	568	7	19,917
02	4,088	1,917	1,254	184	200	1,214	0	11,183	48	345	58	20,491
03	4,415	2,395	1,172	320	241	792	0	11,614	21	368	39	21,377
(TOTAL)	43,906	24,459	15,512	2,643	2,186	7,132	0	134,066	1,007	5,478	130	236,519

表 6.4.1 月別CPU時間

***** CPU シカク *****												
< ショボノクラス >												
(月)	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(I)	(S)	(T)	(X)	(Y)	(Z)	(TOTAL)
04	11:17:14	70:26:57	318:33:52	73:03:27	229:50:35	183:11:25	00:00:00	25:53:24	10:49:10	05:02:19	00:00:00	928:08:23
05	09:50:54	57:46:06	257:35:41	61:31:25	200:51:07	213:45:31	00:00:00	21:56:21	00:02:21	02:50:52	00:08:21	826:18:39
06	11:31:19	76:10:12	278:34:20	103:47:51	241:43:07	112:40:51	00:00:00	32:58:17	01:31:26	00:35:20	00:00:00	859:32:43
07	10:03:11	67:52:18	264:10:00	131:05:24	158:43:41	88:46:54	00:00:00	29:19:36	01:17:33	01:30:20	00:00:00	752:48:57
08	18:02:15	68:43:16	292:58:37	165:12:15	102:47:01	127:23:31	00:00:00	37:24:57	04:31:14	01:56:18	00:00:00	818:59:24
09	08:18:20	42:59:58	175:12:38	102:58:51	76:09:35	133:01:37	00:00:00	25:29:49	02:29:37	02:57:06	00:00:00	567:17:31
10	10:06:07	40:38:51	146:31:07	95:04:59	116:22:48	124:09:41	00:00:00	27:11:36	00:40:43	06:38:42	00:00:00	567:24:34
11	08:46:20	34:00:38	162:13:13	50:18:45	93:50:17	159:04:12	00:00:00	24:01:51	02:10:23	05:35:02	00:06:56	540:07:37
12	07:34:39	31:13:07	133:41:50	61:01:36	131:03:23	137:53:33	00:00:00	29:28:02	00:08:31	02:41:55	00:02:12	534:48:48
01	14:09:22	52:28:06	142:06:40	81:16:46	170:40:15	160:08:28	00:00:00	27:25:12	03:04:22	02:58:10	00:00:07	654:17:28
02	13:33:18	46:54:27	146:43:00	69:12:35	141:40:39	189:52:11	00:00:00	25:20:37	00:10:19	01:35:02	00:07:09	635:09:17
03	11:42:17	55:43:36	188:23:30	134:36:20	194:22:28	190:12:55	00:00:00	27:31:36	00:00:16	01:53:23	00:00:11	804:26:32
(TOTAL)	134:55:16	644:57:32	2504:44:28	1128:50:14	1658:04:56	1820:10:49	00:00:00	334:01:18	26:55:55	36:14:29	00:24:56	8489:19:53



7. 速報抜粋 —— 速報 (No. 26 ~ No. 31) からの抜粋 ——

7.1 TSS 電話回線の構成変更について (No. 25)

5月末から TSS 電話回線の構成を次のように変更してサービスします。

速 度	従 来	5 月 末 に
300 BPS	3 回線	2 回線
1200 BPS	4	5

電話番号は次の通りです。

1200 BPS 53-6114 (代) (6115, 6116, 6117, 6118)

300 BPS 53-6111 (代) (6112)

これは 1200 BPS の需要増, 300 BPS の需要減に伴う変更です。

7.2 JOB 投入に関する注意事項 (No. 25)

3月, 4月と大変混雑していますが, システムを効率よく利用する上で次の点に留意されるようにお願いします。

(1) プロセサの選択 (IAP, NOIAP の指定)

通常のジョブ (どちらのプロセサで実行してもよいジョブ) はシステムがそれぞれの空き状態に応じて理想的にバランスよくジョブを振り分けます。プロセサ指定 (JCLの// * MAIN 文) が必要なのは普通 IAP (アレイプロセサ) を使用する場合に限られます。したがってそれ以外のジョブではプロセサ指定をしない (JCLの// * MAIN 文を抜く) ようにしてください。(ただし 3 で述べるワーキングセットサイズの大きなジョブに関してはこの例にもれます。)

(2) REGION サイズの指定

JOB 文または EXEC 文での REGION サイズ指定は必要以上に大きくしないこと。それぞれのジョブの実質的な大きさに合った指定をするようにしてください。それは次の二つの理由によります。

① 同時に実行できるジョブの合計 REGION サイズは 32MB まで。

プロセサごとに同時に実行しているジョブの REGION サイズ合計が 32MB を超えると以後のジョブはジョブクラスに空きがあっても実行に入れません。すべてのジョブで 7MB の REGION サイズが指定されると 4 本しか同時に流れないこととなります。A ジョブが長時間実行されないことがあります, この理由によるものがよくあります。

- ② 小さいREGIONサイズのジョブほど取り出されやすく、大きいREGIONサイズのジョブほど取り出されにくい。

①で述べたようにREGIONサイズ合計が32MBの上限で押えられているが、続いて実行に入るジョブの選択は残りREGIONサイズの空きと見比べて選択されるため、小さいものはジョブの投入が後でも先にどんどん追い越して実行されることとなります。

(3) 実質ジョブサイズ（ワーキングセットサイズ）の大きなジョブの制限

REGIONサイズではなく実メモリ上で実際に占める領域（ワーキングセットサイズ）の大きなジョブは他のジョブやTSSのターンアラウンドタイムに大きな悪影響を及ぼします。特にIAP側で流れると、TSSとバッチジョブの両方の負荷があるため、TSSの応答が非常に悪くなります。したがってできるだけジョブのワーキングセットサイズを小さくしてください。

このためには次の方法が考えられます。

- ① 最適なオーバレイ構造をとる。
- ② DIMENSION宣言などで過大なデータ領域をとらないようにする。
- ③ 配列の参照・書き込みは効率のよい方法で行う。

詳細は速報No.21を参照してください。

また止むを得ず大きなワーキングセットサイズのジョブを実行する場合には次のことに留意してください。

- ① 夜間、休日などの閑散時間帯に投入実行する。
- ② NOIAP側で実行するように指定する。（TSSの負荷がないので少しは効率がよい。）

7.3 MTMのすすめ（No.25）

MTMの機能が強化され使いやすくなりました。

MTMは磁気テープも含めた利用者のデータセットを総合的に管理できるシステムで次の機能を持っています。

- ① ディスク上のデータセットを一括して磁気テープにコピーする。
コピーしたデータセットの情報はMTM情報として利用者のデータセットに保存、蓄積される。
- ② 磁気テープ上のデータセットをディスクに一括してリストアする。
リストアするときの磁気テープのデータセットの情報は、MTM情報からラベルより得る。
- ③ MTM情報を常に最新の状態に保つために再編集、再構成する。
- ④ MTM情報を効率良く検索して必要な部分を抽出する。
- ⑤ 利用者が持っているデータセット名リストをデータセットに作成する。（この情報は(1)、(2)で対象とするデータセットを選択するのに使用できる。）

⑥ TSS コマンドを実行する。

③, ④, ⑤の機能も実行できる。

ほとんどメニュー化されているので、操作方法は画面からの指示を見ながら進めて行くことができます。

詳細は、利用の手引「TSS コマンド編」を参照

7.4 新規登録 TSS コマンドプロシジャ (No. 25)

以下の TSS コマンドプロシジャが利用できます。

(1) NUMPACLP

機能 : 名古屋大学大型計算機センターより移植した数値計算プログラムライブラリ NUMPAC のプログラム一覧表の印刷, 印刷出力先の標準値は D (デマンド, センター 1 階ライプリンター) です。D 以外を指定したい場合は MSGCLASS オペランドを用いて下さい。

使用例 : (i) NUMPACLP
(ii) NUMPACLP MSGCLASS (1)

(2) IR2

機能 : 赤外線スペクトルデータベース検索システム IR2 の起動

使用例 : IR2

使用方法の詳細は IR2 のガイドをご参照ください。

以上のコマンドは CHELP コマンドで説明を得ることができます。

7.5 IMS データベースの紹介 (No. 25)

現在分子研センターで一般公開されているデータベースは以下の 4 件がある。

- ① QCLDB (量子化学データベース)
- ② CMQCA (Carnegie-Mellon 量子化学アーカイブ)
- ③ CHEMICS (有機化合物自動構造解析システム)
- ④ IR2 (IRDC スペクトルデータベース)

このうち(3), (4)は今年度 4 月よりサービスを開始したもので, それらについて紹介する。

(1) CHEMICS (有機化合物自動構造解析システム)

- ・作成者代表 : 佐々木慎一 (豊橋技科大)
- ・内容 : ある未知物の物性値 ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS, IR など) を入力すれば, それらが部分構造に変換され, さらに得られた部分構造から全構造が創出される

プログラム・データベース・システム。

- ・使用方法 : マニュアルがセンターにある。TSS コマンド **▼ CHEMICS ▼** によって本システムが起動される。

(2) IR2 (IRDC スペクトルデータベース)

- ・作成者代表 : 鈴木 功 (筑波大)
- ・内容 : IRDC (日本赤外データ委員会) から赤外スペクトルデータカード (IRDC カード) が刊行されているが、本システムはこれをコンピュータシステムとしてデータベース化したもので、現在 6200 種の化合物のデータが含まれている。
- ・使用方法 : ガイドを FLIB コマンドで検索できる。TSS コマンド **▼ IR2 ▼** によって本システムが起動される。

7.6 システム新機能紹介 (No. 26)

7 月下旬のオペレーティングシステム (VOS 3) のレベルアップ (08-02 から 08-03 へ) で新たに次の機能が追加または変更されます。

(1) TSS コマンド

① CONDENSE コマンド

CONDENSE コマンドは、区分データセットの各メンバーの内容の変更をくりかえすことで生じる無効領域を再使用できるようにするコマンドです。いままでの CONDENSE コマンドは、バックアップデータセット (処理が正常に終われば消去される) に保存データセットの CONDENSE . BACKUP1 が割り当てられていたので少し大きめのデータセットや短期のデータセットのコンデンスは利用者の保存データセットの上限を超えてしまうため使いにくい面がありました。今回、センターの標準値として **@@ BACKUP . CONDENSE** をバックアップデータセットとして設定しましたので、これからは CONDENSE コマンドを気軽に使うことができます。なお、複数の順データセットを 1 つの区分データセットにまとめると、ディスク 1 台に収容できるデータセットの個数を増すことができ、スペース効率もよくなりますので、区分データセットの活用をおすすめします。

CONDENSE コマンドの使い方

CONDENSE 区分データセット名 [, SAVE (@@ BACKUP . CONDENSE)]

② RUN コマンド

RUN コマンドは、FORTRAN プログラムなどをコンパイルして実行させるコマンドです。従来 RUN コマンドを使うとオブジェクトモジュールが短期または保存データセットに作られ実行後も残っていましたが、今回センターの標準値として一時的データセットにオブジェクトモジュールが作られるようにしました。

なお、FORTRAN 77プログラムの実行に限ってはRUNコマンドよりGOFORT 77コマンド(省略形GOF7)をおすすめします。

(2) FORTRAN 77での指数アンダーフローエラーの抑止

これまではFORTRANではプログラムの実行において

浮動小数点演算の結果の絶対値が 16^{-63} より小さくなると指数アンダーフロー割込が発生し、エラーメッセージが出力されました。指数アンダーフロー割込が頻繁に起きるとM-200Hの処理能力が大幅に低下します。今回よりFORTRAN 77では指数アンダーフロー割込の抑止をセンターの標準としますので、指数アンダーフローの発生を知りたい場合には、IMSUFL(サブ)ルーチンをコールし、指数アンダーフロー割込の解除を指定します。

IMSUFL(サブ)ルーチンの使い方

CALL IMSUFL(0)またはIMSUFL — アンダーフロー割込を抑止する。

CALL IMSUFL(1) — アンダーフロー割込を抑止しない。

最適化および拡張FORTRANについては従来どおり指数アンダーフロー割込の抑止はしません
が、IMSUFL(サブ)ルーチンを用いて抑止ができるようになります。

7.7 システム新機能(No.27)

(1) 新しいリンケージエディタ/ローダについて

従来のリンケージエディタ/ローダと比較して、より高速で性能を向上させた新しいリンケージエディタ/ローダが使用可能になりました。従来のリンケージエディタ/ローダもそのまま残しますので、利用者が必要な場合に新しいリンケージエディタ/ローダを選択して使用することになります。新しいローダの場合にローダ自身で96KBのメモリー(従来のローダより48KB増加)を占有しますので、指定してあるリージョンいっぱいプログラムで使っている場合にはJOB文及びEXEC文でリージョンの大きさを変更する必要があります。

バッチジョブでの使用方法

```
//AB1CD2X3 JOB PSWD, CLASS=A
```

```
//JOB LIB DD DSN=SYS1.XLINKLIB, DISP=SHR
```

```
//EXEC FORT7CG
```

}

① JCLを展開形で書いている場合に指定するリンケージエディタ/ローダのプログラム名称
リンケージエディタ(LNKEDT-XLNKEDT)、ローダ(LOADER-XLOADER)

② TSSでの使用方法

```
LIB ▼ SYS1. XLINKLIB ▼ (新しいリンケージエディタ/ローダを使えるようにする)
```

```
}
```

```
RUN A.FORT FORT77 又は GOFORT77 A
```

```
}
```

```
LIB (元のリンケージエディタ/ローダを使えるようにする)
```

- (2) コマンドプロシジャの中でのXコマンドのサポートについて

サブコマンドのモードで、コマンドを実行するためにXコマンドがありますが、コマンドプロシジャの中でもXコマンドが使えるようになりました。

- (3) SOMでのジョブ取り出しの表示選択化について

SOMにSELECT (S) サブコマンドを追加しました。SELECTサブコマンドは下図のように画面にジョブ名リストを表示させ、その中から取り出したいジョブを番号で選ぶことができ、ジョブ名サブコマンドのようにジョブ名、ジョブ通し番号を入力しなくてもよくなっています。

(同一ジョブ名がない場合はジョブ名サブコマンドの方が早く取り出すことができます)

SOM

S/S @2SYSOUT (データセット名を省略すると@@SYSOUTが仮定される)

```
1 JOB AB1CD2X3 (J123456) IN OUTPUT QUEUE
```

```
2 JOB AB1CD2X4 (J234567) IN OUTPUT QUEUE
```

```
3 JOB AB1CD2X4 (J345678) IN OUTPUT QUEUE
```

```
SELECT JOB?
```

2

```
JOB:AB1CD2X4 (J234567) SELECTED
```

```
|
```

完了情報の表示

```
|
```

S/

この機能は利用者がコマンドプロファイルのデータセットを持っていないと使うことができません。コマンドプロファイルのデータセット (SYSPROF) はReady モードでSYSPROF1のコマンドを入力することにより作られ、次のTSSセッションから有効となります。

- (4) SOEDITの機能追加について

SOEDIT (スプール上の出力結果の検索・編集を行うコマンド) はすべての端末で使用可能になっていますが、操作の能率を上げるために次の3つのサブコマンドが追加されました。

DJ : ジョブ選択画面で指定した(範囲の)ジョブを削除する。

(例) DJ 1 □ 5

ジョブ選択画面に表示されているジョブの1～5番目までのジョブを削除する。

DD : データセット選択画面で指定した(範囲)のデータセットを削除する。

(例) DD 1 □ 3

データセット選択画面に表示されているデータセットの1～3番目までのデータセットを削除する。

データセット 1 - JCLリスト

データセット 2 - ジョブ・ジョブステップ情報・システムメッセージ

データセット 3 - コンパイルリスト

データセット 4 - 実行結果

EE : SOEDITを終了し、READYモードに戻る

(5) ジョブの実行順序についての注意

バッチジョブの処理において、ジョブ名が同じ場合通常投入した順に実行されますが、次のような場合に順序が入れかわります。

ジョブの投入

Aジョブ(1), Cジョブ(1), Cジョブ(2), Aジョブ(2)

実行順序

Aジョブ(1), Aジョブ(2), Cジョブ(1), Cジョブ(2), 最後に投入したAジョブ(2)がCジョブ(1)より先に実行されるのはAジョブの方がCジョブよりジョブの取り出しのプライオリティが高いためです。ジョブの取り出しのプライオリティは次のようになっています。

A>B>C>D>E (アイドルプロジェクトはA>I>J)

7.8 分子研プログラムライブラリの利用にあたっての注意 (No. 27)

(1) 名 称

今後、分子科学研究所電子計算機センター所有のプログラムライブラリを分子研プログラム・ライブラリと総称します。国内の研究者等によって開発あるいは提供されたプログラム及び海外のプログラムを移植したもの(QCPEとNUMPACを除く)を分子科学プログラムパッケージと称することにします。現在、分子研プログラム・ライブラリは分子科学プログラムパッケージ、QCPEプログラム及びNUMPACパッケージから構成されることとなります。

(2) 利用における遵守義務

分子研ライブラリプログラムの利用者は以下の事項を守って下さい。これはソフトウェア作成者・

提供者の権利を守ることを目的としています。

- ① 分子研プログラムライブラリの利用は、原則として、分子研電子計算機センター（以後『分子研センター』と略す）の利用有資格者に限る。従ってプログラムライブラリを第三者に利用させることは禁止する。
- ② プログラムライブラリを分子研センター以外の場所で利用するのは、たとえば大学附属の計算機センターで、学術研究を目的として、分子研センターのユーザーが個人的に利用する場合に限る。
ソースプログラムを公開しているプログラムといえども、これ以外の目的で、プログラムを分子研センター以外の場所へ持ち出してはならない。
- ③ 引用義務のあるライブラリプログラムに対しては、そのプログラムを利用して得られた成果を発表する際は、必ずプログラム名を記す。
- ④ ライブラリプログラム中に誤りを発見した場合は分子研センターへ報告する。
- ⑤ ライブラリプログラムを利用した結果については利用者が責任を持つ、分子研センター及びプログラム作成者・提供者は責任を負わない。

7.9 電子計算機センター運営委員会議事報告（No.28）

第5回運営委員会が昭和58年8月17日（水）に開かれました。この席での報告、議事内容、決定事項のうち利用者に関わりの深い項目についてお知らせします。

- ① 計算機使用電力料が昭和56年度より恒常的に900万円程度赤字となっているため、対策を検討することになった。ユーザ負担金収集についても実状を調査することとなった。
- ② 昭和58年度の計算機利用時間割当では、8月16日現在でプロジェクト数187件（531名）、CPU時間で申請10,546時間のうち8,499時間を割り当て済みで前年度比約20%増である。
- ③ ソフトウェア保護のため、ライブラリ管理システムを機能拡張して、5段階の公開レベルを設ける。新システムの特徴はソースコードの暗号化により見ることはできるが、コピーはできないというLOOK属性を活用することにある。
- ④ データベースの開発計画について、量子化学文献データベース（QCLDB）、カーネギーメロン量子化学アーカイブ（CMQCA）、有機化合物自動構造解析システム（CHEMICS）、赤外線スペクトルデータベース（IRDC）の4件のデータベースがすでに登録公開されているが、今年度はQCLDB、CHEMICS、IRDCは引き続きデータの追加登録を行う予定である。また新規データベースとしては種々の候補の中から最も実用的と考えられるケモグラム（STERIC等）を対象としてその導入、サービスの可否について検討中である。
- ⑤ スーパーコンピュータ導入に向けての昭和59年度概算要求の詳細と導入のスケジュール概要が提示、討論された。

- ⑥ 遠隔地からのセンター利用について利用者負担の少ないDDXパケット網のサポートを検討していくことになった。
- ⑦ 昭和58年度後期計算機利用申請の審査については電力料金とのからみで、昨年度CPU時間使用実績の10%増で見積ることになった。

7.10 ライブラリ管理システムのレベルアップについて (No. 28)

ソフトウェアの保護を主要な目的として、昭和59年初めよりライブラリ管理システムをレベルアップします。

これに伴いライブラリ関連のデータセットは現行のSYS1よりSYS2に変更します。従ってライブラリ実行用のJCL, コマンド等をプライベートに持っておられるユーザは、データセット名を直していただく必要が生じますのでよろしくお願いします。

ソースプログラムの公開に関するレベルは現在、「公開」か「非公開」かの二者択一となっています。新システムでは下記の表のように、これを5段階とし、よりきめの細かいソースプログラムの管理を可能とします。

公開レベル	閲 覧	複 写	備 考
1	可能	可能	従来の「公開」と同じ
2	検索コマンドのみ可能	認可時のみ可能	
3	同上	不可	
4	不可	認可時のみ可能	
5	不可	不可	従来の「非公開」と同じ

上記公開レベル2及び3のソースプログラムの検索はライブラリ管理システムに新しく設ける特定のコマンドを使用するときのみ可能とします。

また、上記公開レベル2及び4のソースの複写についてはユーザから複写の申請があれば、センターが認可し、ユーザデータセットに複写します。同時にユーザ名、日付、プログラム名等の情報を記録に残します。

これにより、センターの管理の及ばないところでソースが無断に複写されるのを防止します。新しい公開レベルの再指定については、プログラム登録者の御意見を反映させて行う方針です。

7.11 昭和59年度利用申請の審査結果について (No. 30)

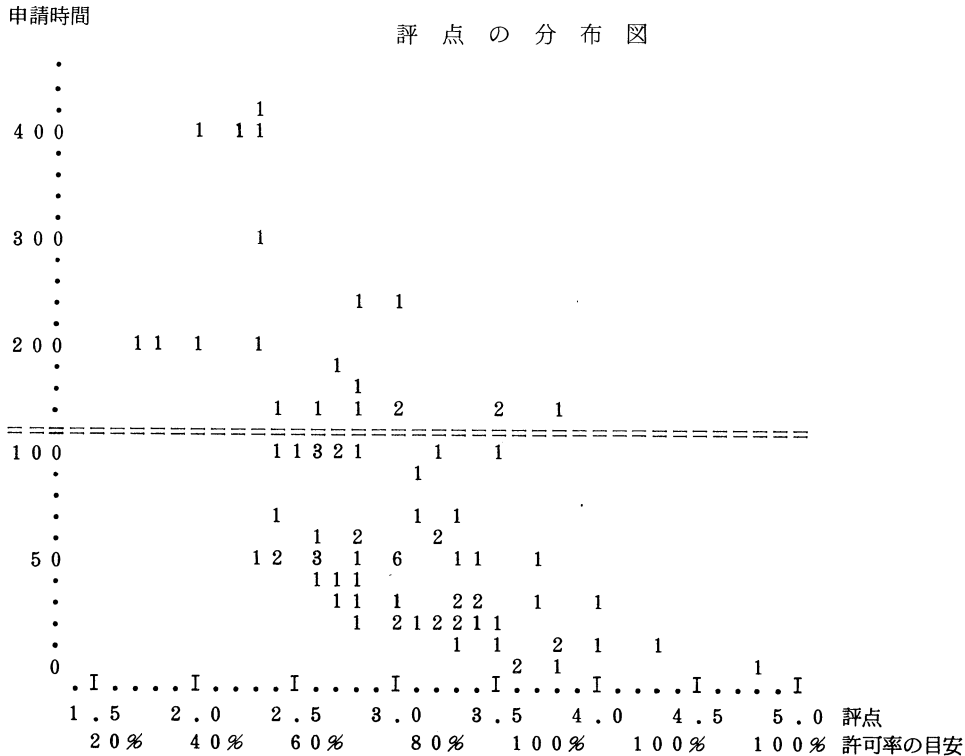
第6回電子計算機センター運営委員会における審査の結果、各プロジェクトの評価及び許可時間が決りました。各プロジェクトへの通知は8月下旬に郵送されます。評点は運営委員の個別の採点(0

～5点)の平均値に基づいています。許可率は、各所外利用者に配分可能な全CPU時間に依存する簡単な関係式を用いて評点および前年度使用率から算出されます。許可時間は申請時間に許可率をかけたものです。

今年度の平均許可率は62%になりました。58年度の71%、57年度の81%に比べて低下しています。これは4月から利用申請が前年度に比べ14%増加したにもかかわらず、システムの変更がなく、電力料金(現在年間約4800万円で文部省から出る光熱水料と比べて約1000万円の赤字になっている)の問題で配分可能なCPU時間が前年度並に押さえられたことによります。

各申請の評価は申請書に記述された研究内容、研究計画、継続の場合は利用報告や発表論文などにあらわれた過去の実績、また関連分野の場合分子科学への波及効果の期待などが考慮され、委員の採点と委員会における討議によって決められます。また評価には申請時間が研究内容や共同研究者数に対して適切かどうかの判断ももちろん含まれます。研究内容が高く、計画のしっかりした、申請時間の妥当な提案をするよう努めてください。

各プロジェクトの評価が他のプロジェクトと比べてどのような位置にあるかを示す評点の分布図を添付しました。図に見られるように評点は1.78から4.88まできわめて幅広く分布しており、これによって許可率も28%から100%にわたっています。



7.12 電子計算機センター運営委員会議事報告 (No. 30)

第6回運営委員会が昭和59年2月20日(月)に開かれました。この席での報告、議事内容、決定事項のうち利用者に関わりのある事項を中心にお知らせします。

(1) 昭和58年度概算要求を行っていたスーパーコンピュータ導入計画は認められなかった旨報告があった。

(2) 計算機稼動および利用状況報告

M-200H×2システムの稼動状況・障害状況、ジョブ件数・CPU時間、分野区分別使用状況、電話回線によるTSS利用状況、端末設置状況が報告された。電話回線については1200BPSの利用率が圧倒的に高く1ヶ月平均1500件であるが現在の5回線で今の所充分であろうとの判断がなされた。また電力使用については、昭和58年度は前年度とほぼ同じ消費量に抑えられそうである。

(3) 計算機時間配当、追加状況報告

昭和58年度の計算機利用割当て状況が資料に基いて報告された。2月16日現在でプロジェクト数223件(602名)、CPU時間は申請13,180時間、許可10,319時間となっている。続いて前回委員会後の申請および追加申請の書面による評価およびそれに基づく許可状況が資料に基いて報告され討議の後了承された。特に分子科学あるいはその関連分野に入るかということで分野の面で疑問のあった申請1件に関しては可3名、否7名の結果となって申請不承認の通知を出したが、この件についても了承された。

また前回警告文を出すことになっていたプロジェクトに対する個別の警告文面が示された。

これら警告文に対する回答が1件あり各委員に回覧された。

(4) 昭和58年度校費の使途報告

(5) 昭和58年度施設利用旅費割当状況報告

(6) 昭和58年度ライブラリ開発状況報告

(7) ライブラリ管理システムの機能拡張報告

ライブラリプログラムの権利保護のため行ったライブラリ管理システムの機能拡張の概要が資料に基いて説明された。また本システムの実施に当りプログラムの公開レベルの提供者による再指定が行われており、その詳細が一覧表として示された。

(8) データベース開発状況報告

QCLDB(量子化学文献データベース)、CMQCA(カーネギーメロン量子化学アーカイブ)、CHEMICS(有機化合物自動構造解析システム)、IR2(赤外線スペクトルデータベース)、STERIC(ケモグラム)の5件のデータベースについて開発、公開状況が報告された。

(9) 昭和58年度分子研プログラムライブラリ開発計画およびセンター補佐謝金割当状況報告

分子研プログラムライブラリの開発状況（計13件）と個々の旅費，謝金の割当状況が資料に基いて報告された。

(10) スーパーコンピュータの導入について

スーパーコンピュータの導入計画についての経過報告，次期システム検討委員会の設立と活動状況に関する報告がなされた。次期システム検討委員会は運営委員会の下部組織として昨年9月教授会議の承認を得て発足した。委員は大野，岩田，正島，柏木，諸熊の5名である。検討委員会の目的は次期システムに対する資料収集と提案作成要領の作成と提案の評価の作業であり，その結果は運営委員会で審議される。

検討委員会はこれまでベンチマークテストの実施結果，独自の収集データ，提案作成要領の作成を行った。

センター側より来年度も引き続き概算要求を行いスーパーコンピュータの導入の努力を続けたいとの意志表示がなされ了承された。

続いてスーパーコンピュータの性能の調査結果についての報告がなされた。

(11) 昭和59年度予算について

(12) 昭和59年度センター運用方針について

昭和59年度は大規模なシステム変更はなく，利用者の使い勝手の向上と電力消費量の低減化を促進することを目標とする旨が述べられた。具体的な実施予定事項として新型CCPと関連通信ソフトウェアの導入によるDDXパケット網経由のTSSサポート（電話網との網間接続を含む）がある。

(13) 昭和59年度利用申請審査について

昭和59年度前期のCPU時間配分案が資料に基いて提案，議論された。4月分からの利用申請は10,961時間で前年同期比で14%増であった。光熱水料の制限をふまえて本年度の配当可能CPU時間を設定することにより，平均許可率は57年度は81%，58年度71%であったが，59年度に関しては62.5%～65%の間とすることでセンター側に一任された。平均許可率が年々低くなっていることに対する懸念が委員から表明された。

続いて利用申請に対して委員によって予め評価採点された結果をまとめた原案をもとに個別の申請について議論が交わされた。この結果，課題研究1件，協力研究14件は評価通り行うことで了承された。次に施設利用74件については，特に委員の評価点数の開きが大きい（4点以上）ものや全体的に低い平均点数（2点以下）となったプロジェクトに対して入念に検証が行われた。この結果評点は各委員の採点通り承認された。また申請の仕方に問題のあるものいくつか含まれているため，今後申請者に審査の実態を知ってもらうために次の2点を実施することになった。

① 評価のされ方，審査の方法などについての一般的な現状を速報などの広報を通じて利用者に公表する。

- ② 各プロジェクトごとに許可通知に添付して、評価内容、平均点数全体での位置付などを送付する。また分子科学か否かの境界領域の申請が問題となった。従来は境界領域をできるだけ広く解釈してきたが、平均許可率が低下している現状ではある程度の見直しもやむを得ないと了解が得られた。今回は4プロジェクトが問題ありとされ、警告文を発送することになった。

7.13 ライブラリプログラムの開発公募について (No.30)

分子科学・基礎生物学及び生理学研究のために重要で汎用性の高いライブラリプログラムの公募を行います。センターが採択したプログラムの整備または開発をされる方に対してある程度の謝金、旅費、CPU時間を配分します。単独では開発できないが協力者がいれば共同開発する意志のある方、ご自分で開発する意志はないが有用なプログラムについて情報もしくは希望を持っている方もご遠慮なくお知らせください。

今年度もデータベースのデータチェックと管理、アレイプロセッサのためのアルゴリズムの開発についてセンターを援助してくださる人を求めています。応募または情報提供される方は、下記の事項を記入して郵送して下さい。

- ① 所属、身分、氏名、連絡先、電話番号
- ② 整備、開発、情報提供の別
- ③ プログラム、機能、規模、使用言語、機種など
- ④ プログラムの作成者、管理者など
- ⑤ 謝金、旅費、CPU時間の希望
- ⑥ その他ご希望

あて先 ☎ 444

愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38番地

分子科学研究所電子計算機センター

7.14 DDXパケット交換網、網間接続サービスによるTSS利用の見通し (No.31)

高信頼、低価格利用を目的としてDDXパケット交換網のサービスが開始されて以来久しいが、種々の事情から必ずしも広く普及しているとは言えない。しかし、今年5～6月頃には新たに既存の電話公衆網とDDX網との網間接続サービスが開始される予定であり、利用者にとってはより使い易い環境が提供されることとなります。しかし、DDX網でTSSサービスを行うにはセンター側に新たなハードウェアとソフトウェアが必要であり、現在秋(10月)頃サービス開始を目標に準備を進めていますのでもうしばらくお待ちください。

利用者からみた上記サービスの利点、必要となる準備等について簡単に説明します。詳細はセンタ

一侧のハードウェアとソフトウェアがそろってサービスが間近になった時点で再度お知らせします。

(1) 特 徴

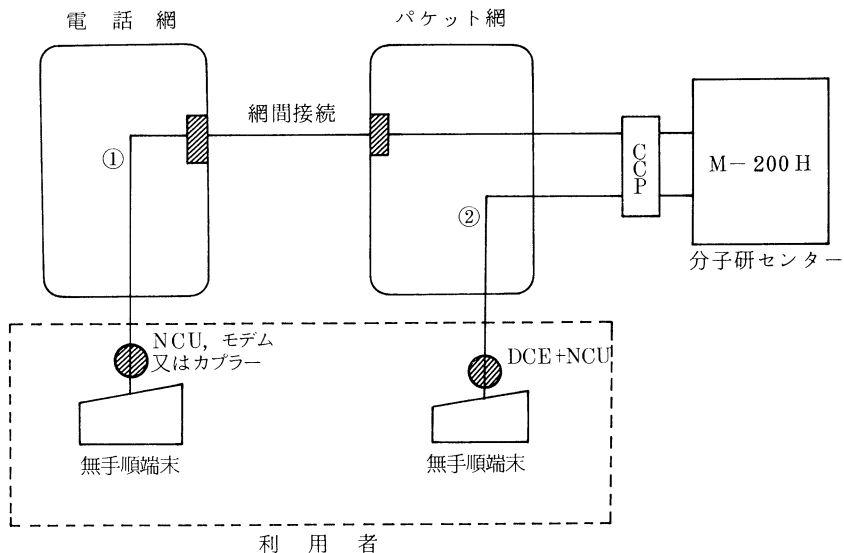
- ① 従来の電話公衆網に比べて回線品質が格段によく、信頼性が高い。
- ② 料金体系は従量制となっているため、原則として接続時間には関係がなく、やりとりしたデータ量に比例して課金される。

ただし、網間接続利用の場合には網間接続料として3分ごとに20円の課金が付加される。

- ③ 従来の電話のように距離依存性がほとんどなく、東京でも北海道でも、九州でも全国からほとんど同じ料金で利用できる。

(2) 利用形態

DDXパケット網を利用するには、本来は専用のパケット端末が必要であるが、当センターでは従来からよく使用されている無手順端末でもそのままDDXパケット網および網間接続で利用できる方法をとる。また回線スピードは、従来の電話網と同じく300BPSと1200BPSとする。



パケット網の利用形態には、上図のように二通りの方法がある。

- ① 網間接続を使って既存の電話網経由で利用する。
- ② パケット網に直接加入して利用する。

(3) 利用者の準備

(2)項の①、②の分類に従って利用者が準備する必要のある事柄について述べる。

- ① 網間接続で利用する場合

(i) 無手順端末装置

(ii) 音響カプラーまたはNCU（網制御装置）＋モデム

300 BPSでは従来電話網で使われていた音響カプラーの多くがそのまま使用できる。しかし、1200 BPS用に使われていたカプラー（VADIC 3412J）はここでは使えない。このため、新たにNCU＋モデム（CCITT V.22準拠）を購入設置する必要がある。価格は18万円前後で市販されているようである。

(iii) 会社への申請

既設黒電話のある人は網間接続利用申請を会社に提出するだけでよい。手数料は800円程度で約3週間程度で許可が降りる見込みである。

② パケット網直接加入で利用の場合

(i) 無手順端末装置

(ii) DCE（回線終端装置）とNCU（網制御装置）

これらは(iii)の会社への申請によって設置あるいは借用できる。NCUの借料は7000^円/月で、初期の工事費は12,000円である。

(iii) 会社への申請

パケット交換サービス加入申込書（NPT用^{*}）に必要事項を記入、および必要書類を添付して会社に提出する。記入要領等は会社に用意されている。特にPAD（パケット組立分解機能）を必要とする旨を明記しておくこと。許可が降りるまでの日数は地域によって格差はあるが、3ヶ月程度はかかりそうである。

* NPTとは非パケット端末の意味

(4) 費用

① 網間接続の場合（既設黒電話を使用）

(i) 初期費用

- ・800円（申請手数料）
- ・NCU、モデム購入設置料（300 BPSでカプラーが使える場合は不要）

(ii) 毎月の費用

- ・電話基本料
- ・市内通話料＋パケット交換網通信料＋網間接続料（3分ごとに20円）

パケット交換通信料は②パケット網直接加入の通信料に同じ。

② パケット網直接加入の場合

	300BPS	1200BPS
加入料	300 円	
設備料	110,000 円	140,000 円
基本料 / 月	16,000 円	22,000 円
通信料 (128 バイトごとに)	~100 km	0.4 円
	~500 km	0.5 円
	500 km以上	0.6 円

} 初期費用

NCUの借料は別途 7,000円/月で初期の工事費は12,000円

(5) 網間接続のサービス区域と今後の予定

前項の①, ②のどちらの利用形態にしても利用者は自分の地域にパケット交換網が来ているのか、また網間接続のサービス区域に入っているのかどうかを確認しなければならない。昭和59年度中に網間接続サービスが開始されるのは以下の21区域であるが、今後一年間でその数は286区域にまで増加する予定である。

札幌, 仙台, 東京, 横浜, 日吉, 川崎, 登戸, 千葉, 新潟, 金沢, 名古屋, 静岡, 大阪, 豊中, 千里, 京都, 神戸, 広島, 松山, 福岡, 北九州

7.15 FORTRANプログラムでの効率的なファイル入出力の方法について (No. 31)

大容量のデータファイル(中間ファイルを含む)の入出力を行う場合、FORTRANのプログラムでは書式なしのREAD文、WRITEを用いますが、ファイルをブロッキングすることにより効率を大幅に向上させることができます。

ブロッキングをしない場合とした場合の比較を次に示します。1回のREAD/WRITE文で入出力するデータ量(レコードサイズ)に関係なく、ブロッキングを行いブロックサイズを1トラック内で最大にすることで効率が良くなります。

データ量 10MB

RECFM	BLKSIZE	READ/ WRITE	経過時間	CPU時間	I/O回数	占有スペース
VBS	19000 バイト	WRITE READ	18.2 秒 28.4 秒	0.35 秒 0.37 秒	525 526	525トラック
VS	800 バイト	WRITE READ	275.3 秒 257.6 秒	2.86 秒 2.69 秒	12630 12631	665トラック

この表は10MBのデータを読み書きするテストジョブを実行させて作成したものです。経過時間については十数倍もの差があります。又、CPU時間や占有スペースにも注目してください。

ブロッキングをするためにはDD文のDCBパラメータを次のように指定します。

DCB = (RECFM = VBS, BLKSIZE = 19000*)

(*ブロックサイズは19069まで指定できる)

レコードサイズは書式なし入出力では指定しないこと。レコードサイズはそれぞれのWRITE文での出力並びで可変となります。

最近、経過時間が十数時間にわたるI/O効率の悪いジョブをみかけます。FORTRANの書式なし入出力を行う場合、必ずRECFM = VBS, BLKSIZE = 19069をDD文のDCBパラメータで指定してください。

7.16 利用者用パーソナルコンピュータの増設について (No. 31)

日本電気の16ビットパーソナルコンピュータ(PC-9801)を端末室に設置します。(6月1日予定)

周辺装置は従来のPC-8801と共用しており大型コンピュータと1200BPSおよび9600BPSで接続されています。

フロッピーは8インチおよび5インチ(倍トラック型を除く)が使用できます。なお、パーソナルコンピュータを使用するためのソフトウェアは各利用者が忘れないよう持参してください。

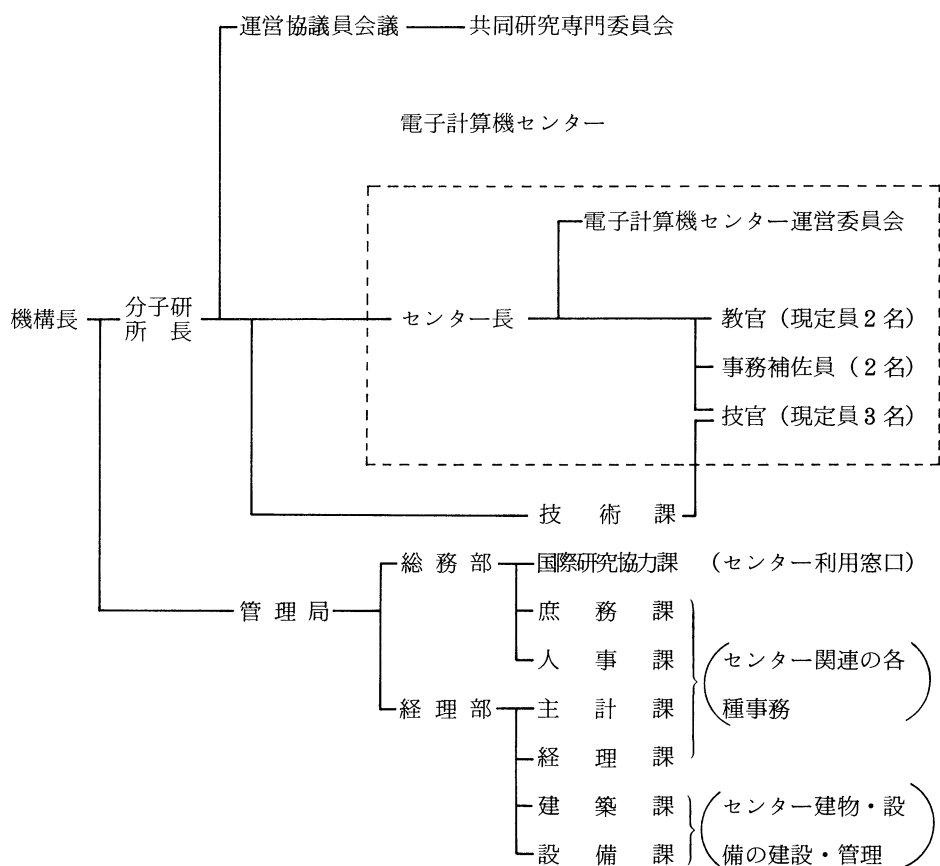
8. 資 料

8.1 センター関連組織

センター関連組織は図に示す通りである。

共同・協力研究の運営は運営協議員会議及びその共同研究専門委員会で行われる。

電子計算機センター運営委員会の規則と委員については資料 8.2, 8.3, 8.4 を参照されたい。



8.2 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所電子計算機センター規則

分子研規則第4号

昭和56年4月14日制定

(目的)

第1条 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所電子計算機センター（以下「センター」という。）は、センターの大型電子計算機システムを分子科学の大型計算等のために分子科学研究所内外の研究者の利用に供するとともに、これに必要な研究開発を行い、かつ、岡崎国立共同研究機構に置かれる研究所の研究に関する計算を処理することを目的とする。

(職員)

第2条 センターに、次の職員を置く。

- 一 センター長
- 二 助教授
- 三 助手
- 四 その他必要な職員

(センター長)

第3条 センター長は、分子科学研究所の教授又は助教授をもって充てる。

2 センター長は、センターの業務を掌理する。

(運営委員会)

第4条 センターに、センターの管理運営に関する重要事項を審議し、センター長に助言するため、分子科学研究所電子計算機センター運営委員会（以下「運営委員会」という。）を置く。

2 運営委員会の組織及び運営に関し必要な事項は、分子科学研究所長が定める。

附 則

この規則は、昭和56年4月14日から施行する。

8.3 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所電子計算機センター運営委員会規則

分子研規則第9号

昭和56年4月14日制定

(目的)

第1条 この規則は、岡崎国立共同研究機構分子科学研究所電子計算機センター規則(昭和56年分子研規則第4号)第4条第1項の規定に基づき、分子科学研究所電子計算機センター(以下「センター」という。)の運営委員会の組織及び運営に関し必要な事項を定めることを目的とする。

(組織)

第2条 運営委員会は、次の各号に掲げる委員をもって組織する。

1. センター長
 2. センターの助教授
 3. 分子科学研究所の教授又は助教授2名
 4. 基礎生物学研究所及び生理学研究所の教授又は助教授各1名
 5. 岡崎国立共同研究機構の職員以外の分子科学に関する学識経験者4名
- 2 前項第3号から第5号に掲げる委員は、分子科学研究所長が委嘱する。

(任期)

第3条 前条第3号から第5号に掲げる委員の任期は2年とし、再任を妨げない。ただし、補欠の委員の任期は、前任者の残任期間とする。

(委員長)

第4条 運営委員会に委員長を置き、委員の互選による。

- 2 委員長は運営委員会を招集し、その議長となる。
- 3 委員長に事故あるときは、あらかじめ委員長が指名する委員がその職務を代行する。

(議事)

第5条 運営委員会は、委員の三分の二以上の出席がなければ、議事を開き、議決することができない。

(委員以外の者の出席)

第6条 運営委員会は、必要に応じて委員以外の者に出席を求め、意見を聴取することができる。

(庶務)

第7条 運営委員会の庶務は、総務部国際研究協力課において処理する。

附 則

この規則は、昭和56年4月14日から施行する。

8.4 電子計算機センター運営委員会委員

(昭和58～59年度)

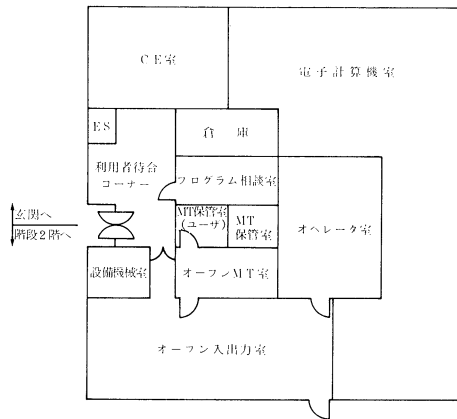
諸熊奎治	分子研教授, センター長	センター委員
柏木浩	分子研電子計算機センター助教授	〃
大野公男	北大理教授, 分子研客員教授	分子研所内委員
正畠宏祐	分子研助教授	〃
土方克法	電通大教授	分子研所外委員
細矢治夫	お茶大理助教授	〃
岩田末広	慶大理工助教授	〃
平尾公彦	名大教養講師	〃
亘弘	生理研教授	生理研委員
中研一	基生研教授	基生研委員

8.5 電子計算機センター職員(昭和59年6月現在)

諸熊奎治	センター長(併任)
柏木浩	助教授
長嶋雲兵	助手(昭和58年9月着任)
伊奈諭	技官(係長)
西本史雄	技官
山本茂義	技官
中根三恵	事務補佐員(昭和59年3月退職)
中島裕紀	事務補佐員
加藤景子	事務補佐員(昭和59年4月着任)

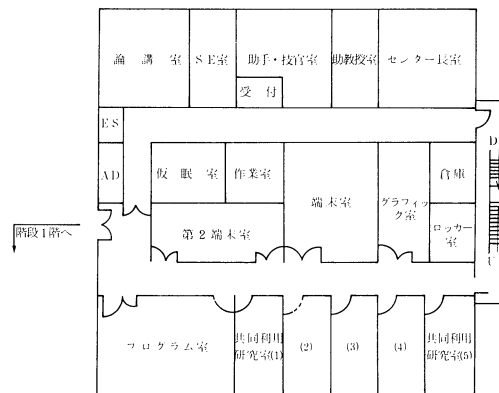
8.6 建 物 図

1 階



- (1) 利用者待合コーナー
計算結果の出力待ちなどのためのコーナー
- (2) プログラム相談室
プログラムとシステムに関する相談指導を行う。
- (3) オープン入出力室
カードの入出力, ラインプリンタ出力, XYプロッタ出力, ジョブ状態表示のためのオープン利用室。
- (4) オープンM T室
オープンM Tシステムの利用を行う。
- (5) ユーザ用M T保管室
ユーザ用M Tを置くが, センターは保管の責任を負わない。

2 階



8.7 応用プログラム相談員一覧

齋藤 稔	名大理, 分子研受託大学院生	昭和58年4月～昭和59年3月
神谷 健秀	東大工, 分子研受託大学院生	〃
酒井 章吾	関西大工, 研究生	〃

8.8 端末設置状況(昭和59年5月現在)

(1) RJEステーション

(分子研) 所内	実験棟	HT 540/30
	研究棟	〃
生理学研究所		HITAC M-150
		HITAC 20
機構総合図書館		HITAC L-330

(2) 電話回線

300 ボー	2 回線	設置端末数	67 回線
1200 ボー	5 回線	〃	27 回線

(3) 構内回線(専用線)……………ポートセレクター経由

1200 ボー	59
---------	----

8.9 マニュアルの紹介と購入方法

よく利用されているマニュアルには以下のようなものがある。センターではプログラム室に常設しているが、個人で購入を希望するときの申し込み先は次の通り。

☎113 東京都文京区本郷7-3-1

東大構内財団法人 好仁会内

アカデミービジネスサービス株式会社 TEL 03-811-7786

FORTRAN77 関係	最適化 FORTRAN77 言語 ……………	8080-3-257
	〃 〃 使用の手引 ……………	8080-3-258
	最適化 FORTRAN77 端末使用の手引 ……………	8090-3-222
	〃 〃 ソース解析機能 ……………	8080-3-272
HQED	HQED 文法 ……………	8090-3-309
	〃 使用の手引(基礎編) ……………	8090-3-008
	〃 〃 (応用編) ……………	8090-3-009

	TSS入門 (HQED編)	8090-3-011
TSS	TSSコマンド	8090-3-120
	TSS操作	8090-9-105
	TSSメッセージ	8090-9-106
	TSS解説	8090-3-136
	TMP 4	8090-3-148
	TSDUT	8090-3-313
	TSL OG	8090-3-135
データベース	ORION利用の手引	8090-6-502
メッセージ	システムメッセージコード	8090-9-703
	サービスプログラムメッセージ	8080-9-301
MSL II	MSL II 機能編第1分冊	8080-7-120
	" " 第2分冊	8080-7-121
	" " 第3分冊	8080-7-141
ジョブ管理	ジョブ制御言語	8090-3-102
	ジョブ管理解説	8090-3-101
	リンケージエディタ/ローダ	8080-3-301
	リンケージエディタ/ローダ LNK/LD2	8090-3-317
データ管理	データ管理解説	8080-3-105
ユーティリティ	ユーティリティ第2分冊 (データセットユーティリティ)	
	8080-3-303
DESP	構造化プログラミング用画面エディタDESP操作...	8090-3-308
	" DESP	8090-3-307
	TSS入門 (DESP編)	8090-3-012
GPSL	汎用図形出力ルーチン集GPSL機能編	
	第1分冊 基本・機能ルーチン	8080-7-096
	第2分冊 幾何形状・製図ルーチン	8080-7-097
	第3分冊 ビジネスルーチン	8080-7-098
FORTRAN関係	FORTRAN言語	8080-3-205
	最適化FORTRAN使用の手引	8080-3-208
	" " 端末使用の手引	8090-3-215
数学関数	数学関数	8080-3-218

SAFE	SAFE使用の手引	8090-3-127
RUNOFF	RUNOFF	8090-3-312
PREVIEW	PREVIEW	8080-7-130
LINEPLOT	LINEPLOT	8080-7-129

Ⅱ 部

目 次

1. 昭和58年度研究課題および利用報告書	1
1.1 昭和58年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（利用点数実績3800点未満）	2
1.2 昭和58年度利用報告書（利用点数実績3800点以上）	11
2. ユーザ発表論文	210
2.1 ユーザ論文一覧	210
2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況	236

1. 昭和58年度研究課題および利用報告書

昭和58年度の研究課題のうち利用実績が3,800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3,800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……………基礎生理学

2. プロジェクトコードの第1字目

分子科学関係	所内	A, H (Hはアイドル時間利用プロジェクト)
	共同・協力研究	B
	施設利用	C～G
生理学関係	所内	I
	共同・協力研究	J
	施設利用	K～N
基礎生物学関係	所内	O
	共同・協力研究	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
共……………共同研究
協前……………協力研究前期
協後……………協力研究後期
施……………施設利用 A, B
アイドル……………所内利用でのアイドル時間利用プロジェクト

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 昭和58年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（利用点数実績3,800点未満）
（昭和59年6月末現在）

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可)	利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
〈分子科学〉					
協力研究・前期					
BA1	大きな分子の電子構造理論とその応用	北大・理・化学 第2	佐々木 不可止 (1)	86/1,140	×
BB4	ヘム錯体による酸素の活性化：分子軌道法のアプローチ	東北大・非水研	野 沢 庸 則 (1)	0/19,000	○
BB5	イオン-分子反応による星間雲分子生成のシミュレーション	東工大・理・化学	山 崎 秀 郎 (1)	442/2,660	×
BD0	レーザー誘起蛍光，磁場効果を用いた分子構造，反応衝突過程に関する研究	神戸大・理・化学	加 藤 肇 (1)	0/7,600	○
BE7	フラビン酵素の構造と機能についての理論的な研究	阪市大・理・化学	渡 辺 義 孝 (1)	758/15,200	○
BI2	原子衝突過程における非断熱回転結合誘起遷移の研究	高千穂商大・一般教育	並 木 雅 俊 (1)	0/1,520	×
BI4	$H_2^+ + e$ 系に於る動的過程の研究	北里大・医・医	高 木 秀 一 (1)	462/3,800	○
BJ1	物理，化学反応を伴う面分子干渉	三重大・工・機械工学	藤 本 哲 夫 (1)	3,050/3,040	○
BJ9	基底七重項及び九重項分子の安定性と分子構造の研究	阪市大・理・化学	工 位 武 治 (1)	618/3,420	○
BK1	ポリエンの異性化及び緩和過程の理論的研究	東工大・資源化学研	藤 井 尚 志 (1)	372/3,800	○
協力研究・後期					
BB4	ヘム錯体による酸素の活性化：分子軌道法のアプローチ	東北大・非水研	野 沢 庸 則 (1)	0/7,600	○

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
BB5	イオン-分子反応による星間雲分子生成のシミュレーション	東工大・理・化学	山崎秀郎 (1)	266/3,040 ×
BD0	レーザー誘起蛍光、磁場効果を用いた分子構造, 反応衝突過程に関する研究	神戸大・理・化学	加藤肇 (1)	2/6,840 ○
BE7	フラビン酵素の構造と機能についての理論的研究	茨城大・理・化学	渡辺義孝 (1)	256/14,060 ○
BK1	ポリエンの異性化及び緩和過程の理論的研究	東工大・資源化学研	藤井尚志 (1)	0/3,800 ○
BK4	Off-Center 不純物イオンの動的な研究	東北大・理・物理2	山田寛 (1)	0/6,080 ○
BK5	グラファイト・セシウム吸着系の理論的研究	東大・理・物理	大野隆央 (1)	235/25,080 ○
BK6	金属ポルフィリンの基準振動と分子内ポテンシャル	松蔭女子大	安部雅子 (1)	40/3,800 ○
施設利用 (B)				
CB0	たん白質のX線結晶構造解析と精密化	名大・理・化学	坂部知平 (5)	240/28,500 ○
CD3	金属錯体の非経験的分子軌道計算	名大・理・化学	山寺秀雄 (6)	1,401/18,620 ○
CH9	分子の動的構造と電子相関	京大・理・化学	雑賀亜幌 (6)	2,335/18,620 ○
CK7	配置間相互作用法を使ったイオン化状態の研究	東大・理・化学	小杉信博 (3)	2,600/18,240 ○
CM2	金属錯体の結晶構造	東大・工・合成化学	矢野重信 (4)	0/6,840 ○
CO6	分子力場およびAb-initio 計算による有機化合物の立体配座の研究	横浜国大・工・応用化学	広田穰 (2)	2,559/6,840 ○
CV5	GeH ₄ 及び SiH ₄ の陽子親和力	弘前大・理・化学	須藤進 (1)	3,705/5,320 ○

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
CV9	多環芳香族ビオラントレン同構体の電子(状態間)遷移	明星大・理工・化学	上田豊甫 (1)	3,866/4,940 ○
施設利用(A)				
CA0	原子分子の動力学的計算	九大・教養・物理	大旗淳 (2)	2,145/2,660 ○
CB1	電導性分子結晶の構造	名大・理・化学	田伸二郎 (3)	1,519/2,660 ○
CB3	原子分子相互作用系に関する理論的研究	京大・工・石油化学	立花明知 (2)	1,746/2,660 ○
CB8	イオンの溶媒和過程の理論計算	都立大・理・化学	生田茂 (1)	3,496/3,800 ○
CE2	化学反応に関する理論的研究	関西大・工・応用化学	酒井章吾 (1)	2,611/2,660 ○
CE5	光合成初期過程の理論的研究	静大・教育・化学	広田文彦 (1)	63/2,660 ○
CF2	金属化合物の電子状態	兵庫教育大・学校教育	足立裕彦 (1)	2,646/2,660 ○
CF7	ポリペプチドの物理化学的研究	阪市大・工・応用物理	谷本脩 (2)	615/2,660 ○
CG1	有機分子の電子状態の Configuration Analysis	信州大・工・工業化学	鈴木哲 (1)	13/760 ○
CG4	電子散乱による分子の電子分布の研究	静大・理・化学	柴田周三 (2)	2,554/2,660 ○
CH2	固体表面における低速イオンの中性化過程の理論的研究	奈良教育大・教育・技術	六田嘉明 (1)	0/2,660 ○
CH5	金属-金属結合の研究	名工大・工・化学	尾中証 (1)	246/2,660 ○
CH6	励起金属原子の分子による消光過程に対する非経験的MCSCF計算	青山学院大・理工・化学	松本志郎 (3)	2,635/2,660 ○

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
CJ1	マイクロ液分光法による分子構造の研究	静大・教養・化学	尾形 照彦 (1)	152/2,660 ○
CK0	視物質ロドプシン及びその類似化合物のNMR化学シフトと電子構造	東工大・理工・高分子工学	桜井 実 (1)	3,064/3,040 ○
CK8	多原子分子の非調和分子内力場	京大・薬・薬	町田 勝之輔 (2)	1,460/2,660 ○
CL4	蛍光減衰曲線の解析による蛋白質構造とそのダイナミクスについての研究	三重県立看護短大	田中文夫 (1)	2,447/2,660 ○
CL7	有機化合物のラジカルイオンに関する研究	京大・理・化学	志田 忠正 (2)	2,562/2,660 ○
CL9	Molecular mechanics 計算による分子構造の解析	名大・農・農芸化学	加藤 夏樹 (2)	1,095/1,900 ○
CM4	分子軌道法による表面反応の研究	東工大・理・化学	宮崎 栄三 (3)	99/2,660 ○
CM8	光合成における水分解ならびに酸素発生反応の分子軌道法的研究	明治大・工・物理	楠 正美 (1)	1,855/2,660 ○
CN1	蛋白質-核酸相互作用の構造化学的研究	東工大・理・天然物化学	竹中 章郎 (2)	969/2,660 ○
CN6	無機材料の結晶構造解析	名工大・無機材料工学	大里 齋 (1)	0/2,280 ○
CO0	QCLDBによる量子化学文献の検索	電通大・共通・応用化学	山崎 昶 (1)	0/760 ○
CO1	ピリジン, ピリミジン誘導体の活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討	福岡大・薬・製薬化学	後藤 良宣 (2)	2,657/2,660 ○
CP4	気体分子中での電子スオームの振舞い	名工大・工・計測工学	林 真 (2)	1,100/2,660 ○
CP5	生体異物の電子構造	徳島大・教養	吉川 研一 (1)	1,595/2,660 ○

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
CP7	置換チオフェンの電子密度の計算	名工大・工・工業化学	高橋 憲助 (1)	74/2,660 ○
CP9	効率の良い化学反応方程式数値解法の開発	豊技大・工・エネルギー工学	吉川 典彦 (9)	1,428/2,660 ○
CQ1	生理活性物質のX線結晶構造解析	慶応大・理工・化学	斉藤 喜彦 (3)	1,382/2,660 ○
CQ3	生体分子系の電子状態の研究	名大・理・物理	垣谷 俊昭 (2)	1,005/2,660 ○
CQ4	複素環化合物の構造解析	名芸大・一般教育	長谷川 勘一 (2)	1,654/2,660 ○
CQ6	分子軌道法による有機化合物の立体配座解析	名城大・薬・分析センター	寺田 幸正 (1)	2,601/2,660 ○
CQ9	遷移金属クラスターのDV-X α クラスター計算	阪大・基礎工・物性物理	那須 三郎 (1)	2,645/2,660 ○
CR2	一次元伝導体の電子状態の計算	東大・理・化学	森 健彦 (2)	587/2,280 ○
CR7	S-S結合を持つ分子の電子状態の計算とその化学反応の機構	東洋大・工・物理	本多 満男 (1)	3,690/3,800 ○
CR9	遷移金属表面の電子構造と磁性	阪府立大・総合科学部	寺岡 義博 (1)	57/2,660 ○
CS5	モデルポテンシャル法による分子計算	九大・教養・物理	酒井 嘉子 (2)	3,776/3,800 ○
CS6	アンダーソンモデルの厳密解とその応用	阪大・工・応用物理	興地 斐男 (2)	1,673/2,660 ○
CS7	外場を伴った化学反応のカオスの振舞いの計算機実験	静大・教養・物理	長島 弘幸 (1)	733/2,660 ×
CT2	ポリペプチド等の ^{13}C - ^{14}N 双極子相互作用について	徳島大工業短大 一般教育	多木 敏彦 (1)	0/2,660 ○
CT4	半導体中の遷移金属不純物の電子構造	東北大・理・物理	吉田 博 (4)	2,522/2,660 ○

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
CT5	核酸塩基間の相互作用に関する分子軌道法による研究	阪工大・工・一般教育	影本彰弘 (3)	2,648/2,660 ○
CU6	データベースの検索	阪大・理・化学	千原秀昭 (1)	0/380 ×
CV7	触媒の電子構造のモデルポテンシャル法による計算	九大・教養・物理	甲木伸一 (3)	2,839/3,800 ○
CV8	有機分子の電子状態	東大・教養・化学	友田修司 (1)	0/2,660 ○
CW0	重合反応の反応規制や立体規制に関する研究	阪大・理・高分子	蒲池幹治 (1)	3,642/3,800 ○
CW2	共役ジェンおよび共役カルバニオンのLi, Mg, K錯体の電子状態	阪大・理・高分子	巽和行 (1)	2,577/2,660 ○
CW4	液晶性分子の計算	東理大・理・化学	三田茂 (1)	196/2,660 ×
CW5	グラファイト・セシウム吸着系の理論的研究	東大・理・物理	大野隆央 (2)	428/2,660 ○
CW6	柔軟な架橋基をもつ二核金属錯体のX線結晶解析	熊本大・工・工業化学	松本尚英 (1)	428/380 ○
CW7	A1/FeS ₂ 型溶融塩二次電池の電解液に関する研究—イオン種ならびにその活量	東理大・理工・工業化学	小浦延幸 (2)	3,093/3,800 ○
CW8	計算機を用いたドラッグデザインの研究	京大・農・農芸化学	藤田稔夫 (2)	0/1,520 ○
CW9	励起子—格子系の共鳴二次発光	阪市大・理・物理	飯田武 (3)	2,575/2,660 ○
CX0	Padé近似とCoupled摂動論	茨城大・理・化学	浜野英一 (4)	1,658/2,660 ○
CX1	固体における分子・イオンの回転運動と配向無秩序	名工大・化学教室	尾崎芳昭 (1)	544/2,660 ○
CX2	像縮小装置における極小像幅の配置の探索	茨城大・理・物理	佐々木 恵 (1)	1,008/2,660 ○

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
CX3	分子エネルギー緩和を伴う超音速ノズルジェット構造の構造	京大・工・航空工学	手島光司 (2)	2,572/2,660 ○
CX4	生理活性有機化合物の構造解析	慶応大・医・薬化学研	稲山誠一 (1)	0/2,660 ×
CX5	電極酸化反応の機構と反応速度因子に関する研究	阪大・理・化学	渡辺巖 (2)	2,609/3,800 ○
CX6	金属錯体の構造と化学特性	愛教大	伊藤晴子 (1)	1,625/2,660 ○
CX7	棒状高分子濃厚溶液系の計算機シミュレーション	東京都立大・理物理	土井正男 (3)	2,605/2,660 ○
CX8	化学相互作用系における電子、振動状態と分子分光学的性質	福井大・工・附属繊維・機能性材料研究施設	赤木和夫 (1)	1,024/2,660 ○
CX9	W(001)表面再構成と水素吸着の効果	阪大・基礎工・物性物理工学	吉森昭夫 (3)	618/2,660 ○
CY0	遷移金属錯体のd電子励起状態におけるコンホメーション解析	立教大・理	漆山秋雄 (1)	5/1,520 ○
CY1	ニトロベンゼン類における開裂機構とその置換基効果に関する理論的研究	名女大・家政・児童	佐々木千枝 (1)	2,544/2,660 ○
CY2	有機化合物及び金属錯体の結晶構造	茨城大・理・化学	仲野義晴 (1)	460/2,660 ○
CY3	電導性高分子の電子、格子状態の研究	京大・理・物理第一	福留秀雄 (3)	2,123/2,660 ○
CY4	一次元伝導体における多体効果及び不純物効果の量子モンテカルロシミュレーション	東北大・理・物理第二	佐宗哲郎 (1)	260/2,660 ○
CY6	芳香族キノロン類の非水系ボルタンメトリと還元電位の挙動	岐阜薬大・薬・製造薬学	宇野文二 (1)	309/2,660 ○
CY7	高分解能赤外スペクトルの解析による分子の振動、回転エネルギー準位の研究	富山大・理・物理	中川邦明 (1)	400/2,660 ○
CY8	ピシクロ[3,2,1]オクタジエンルアニオンの立体選択性の理論的研究	東北大・理・化学2	高橋かず子 (1)	0/2,660 ○

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
CY9	1,4-エピペルオキシド類および2- アルコキシテトラヒドロピラン類の立 体配座解析	名大・理・化学	鈴木 正 昭 (2)	792/1,520 ○
所内				
AA3	有機金属錯体の構造解析	化学試料室	高 谷 秀 正 (3)	1,294/3,800 ○
AA4	MO法による有機化合物の物性, 反応 性の解明およびX線解析とDNMR法 による有機分子構造の検討	相関	岩 村 秀 (4)	1,595/3,040 ○
AB0	低温湿度計の目盛付け	機器センター	木 村 啓 作 (2)	60/380 ○
AB1	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	分子集団	関 一 彦 (3)	345/3,800 ○
AB7	光電子分光研究のためのイオン化状態 の ab initio 計算	分子集団・基礎 光化学	木 村 克 美 (5)	3,755/7,600 ○
AB8	反応散乱過程における生成物状態分布 の解析	分子集団	正 畠 宏 祐 (2)	766/1,900 ○
AC7	気相における化学反応素過程の研究	電子構造	花 崎 一 郎 (8)	3,274/3,800 ○
AD8	分子集合体および生体系における光化 学	機器センター	山 崎 巖 (3)	2,446/7,600 ○
〈生 理 学〉				
施設利用 (A)				
KA2	ペプチッドホルモンの構造解析	岐大・医・第2 生理学	上 田 基 二 (2)	2,554/3,800 ○
KA4	生理的活性物質の電子状態	日本医科大・第 1生理	品 川 嘉 也 (4)	0/3,040 ○

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
---------------	-------	----	------------------	--------------------------------

<基礎生物学>

協力研究

PA0	視覚神経系の時空間情報処理機能に関するシステム論的解析	玉川大・工・情報通信工学	塚田 稔 (1)	0/1,140 ○
-----	-----------------------------	--------------	-------------	--------------

施設利用 (A)

QA3	蛋白質の構造と疎水結合	早稲田・理工・応用物理	斉藤 信彦 (3)	2,354/2,660 ○
-----	-------------	-------------	--------------	------------------

1.2 昭和58年度利用報告書（利用点数実績3,800点以上）

利用報告書目次

（見開きページとする都合上順不同）

（利用許可点数7,600点未満）

面・分子干渉におけるエネルギー交換	加藤 征三	15
電子相関を考慮した分子の形の研究	野村 興雄	16
イオン分子衝突の素過程	楠 勲	17
分子集合体の分子軌道法及びNMRによる考察	佐々木 喜男・他	18
分子ガス中における電子挙動の研究	生田 信皓・他	19
固体表面の原子構造と吸着した固定化触媒の電子構造	山口 豪・他	20
遷移金属クラスターの電子状態の研究	館 脇 洋・他	21
DV-X α 法による遷移金属錯体の電子構造の研究	小林 宏・他	22
Cope 反応機構の理論的研究	W. T. Borden	23

（利用許可点数7,600点以上）

分子のSCF-CI計算	大野 公男・他	24
新しい有機不安定分子種の分子設計および構築	岩村 秀・他	28
化学反応に関する理論的研究	酒井 章吾	30
液体および溶液の構造に関する統計力学的研究	小島 一光	32
Ab Initio MO法による有機ケイ素化合物の電子状態と反応性に関する研究	花村 光泰	34
モデルポテンシャルを用いた分子計算	酒井 嘉子	36
分子軌道計算による分子間ポテンシャルの決定と水溶液の計算機実験	田中 秀樹	38
水素結合会合体のAb Initio計算	M. J. Wójcik	40
分子軌道計算による尿素間ポテンシャルの決定と水溶液の計算機実験	田中 秀樹	42
分子集合体に関する理論的研究	寺前 裕之	44
化学相互作用の理論的研究	藤本 博・他	46
光化学反応機構に関する量子化学的研究	津田 稔・他	48
遷移金属中の不純物の電子状態	浅田 寿生・他	50
分子動力学シミュレーションによる溶融塩の輸送現象および構造の研究	岡田 勲・他	52

反応中間体および遷移状態の電子状態の分子軌道法による計算	小西英之・他	54
不安定なイオン，金属クラスターの安定性と構造に関する理論的研究	加藤博史・他	56
高分子固体の巨視的変形に原因する分子運動の光学的ならびに力学的解析	前田松夫・他	58
有機化合物の自動構造解析	佐々木慎一・他	60
生物機能に関する分子軌道法的研究	永田親義・他	62
ヘムタンパク質系における電子伝達機構および生体膜中のタンパク質の運動のメカニズム	権平健一郎・他	64
遷移金属化合物および合金の電子構造	森永正彦	66
分子の励起状態の電子構造と反応性に関する理論的研究	中島威・他	68
反応性-選択性関係則への分子軌道法によるアプローチ	山高博	70
4～7原子系のポテンシャルエネルギー曲面の計算	松為宏幸・他	72
生体高分子の電子状態の研究	今村詮・他	74
電子密度解析による原子の酸化状態の研究	細矢治夫・他	76
位相幾何学的ゴム弾性理論の研究	岩田一良	78
励起状態のポテンシャル面およびエネルギー移動に関する理論的研究	伊藤礼吉・他	80
固体表面と遷移金属の電子状態	寺倉清之・他	82
ラジカルの電子状態のMO計算	山本正夫・他	84
高分子鎖の立体化学構造と電子構造	安部明廣・他	86
溶液中の錯体の構造解析	大滝仁志・他	88
化学反応の <i>ab initio</i> 計算	鷲田伸明	90
非経験的分子軌道法計算による分子内力場の研究	坪井正道・他	92
非平衡分子動力学法による2次元、3次元剛体球流体の輸送係数	内藤豊昭	94
鎖状および粒子状分子集合体における密度相関と相安定性の研究	岡本宏・他	96
芳香族分子のZFS定数	樋口治郎	98
金属および金属酸化物クラスターの電子状態と反応性に関する量子化学的研究	山口克・他	100
分子軌道法によるX線スペクトルの解析	合志陽一・他	102
<i>ab initio</i> 計算と実験値の併用による核四極子結合テンソルの決定	山内薫・他	104
アルカリ・アルカリ土類化合物表面と小型単分子の相互作用	藤村亮一郎・他	106

非環式 π 共役炭化水素の多価イオンとビスチオアシルポリスル

フィドの分子構造	加藤 晋二・他	108
ガラス転移の分子動力学シミュレーションと解析	木村 昌史・他	110
H-(C≡C) _n -C≡N型分子の双極子モーメント関数の非経験的		
計算	植村 充勝	112
表面電子系の動的応答	島 信幸	114
触媒反応の均質化モデルにおける緩和過程のコンピュータシミュ		
レーション	荻野 一善・他	116
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	118
マイクロ波分光およびレーザー分光による分子構造の研究	広田 栄治・他	120
金属錯体の構造化学	伊藤 翼・他	122
量子化学プログラムの開発と金属錯体の電子構造の研究	柏木 浩・他	124
イオン分子反応におけるポテンシャル面とトラジェクトリ計算	小谷野 猪之助・他	126
UVSOR用分光器の光線追跡	渡辺 誠・他	128
ニッケルカーバイドの水素添加に関する分子軌道法による研究	I. G. Csizmadia・他	130
液相中の分子構造の研究	宇田川 康夫・他	132
分子の動的諸過程の理論的研究	中村 宏樹・他	134
光化学反応と光電気化学反応の研究	吉原 経太郎・他	136
化学吸着の動的機構	塚田 捷	138
有効フラグメントポテンシャル法による分子の電子状態の理論		
的研究	太田 勝久	140
励起分子の電子状態とエネルギー緩和	大峰 巖	142
鉄ポルフィリン誘導体の共鳴ラマン散乱と電子状態	北川 禎三・他	144
遷移金属によるオレフィンのメタセシスとその有機化学的類似		
反応	O. Eisenstein	146
分子の電子状態の理論的研究	E. R. Davidson	148
遷移金属錯体の電子状態、反応性、触媒作用に関するMO研究	榊 茂好	150
生体高分子系の動的立体構造	郷 信広・他	154
固体メタンおよび水の物性の研究	山本 常信・他	158
酵素反応及び薬物受容体の量子力学的及び動力学的研究	梅山 秀明・他	162
素反応過程の経路と動力学機構の研究	笛野 高之・他	166
分子の電子状態の理論的研究	中辻 博・他	170

非電解質水溶液の計算機実験	中西 浩一郎・他	174
分子の電子状態に関する理論的研究	西本 吉助・他	178
有機立体化学諸問題にたいする計算機化学の適用および経験的—		
般分子力場計算法の開発	大沢 映二・他	182
4員環化合物の分解経路	山辺 信一	186
有機反応機構及び不安定分子種の理論的研究	永瀬 茂・他	190
分子の励起状態に関する理論研究	岩田 末廣・他	194
化学反応の動的過程に関する理論的研究	山邊 時雄・他	198
分子の電子状態及び化学反応機構に関する理論的研究	諸熊 奎治・他	202
金属の相転移に関する理論的研究	那須 奎一郎・他	206

分	Bkφ	協前
実	4938	
計	4940	

加藤征三 (三重大工)

1. 研究目的・内容

燃焼などの化学的反応及び凝縮・蒸発などの物理的反応を伴う面における素過程の機構を分子的見地から解明するためには、面-分子干渉によるエネルギー移動の詳細を知り、内部自由度への移動を明らかにする必要がある。分子線実験装置を用いたアルゴン分子線による面-分子干渉から得られた測定値に対し、これを計算機によりシミュレーションするために、まず分子線の流体工学的挙動の解明を試みた。

2. 研究方法・計算方法

計算機シミュレーションの手法としては、G.A. Birdによるモンテカルロ直接法を基礎とした。物理空間は、セルと呼ばれる微小空間に分割され、その中に存在する分子は、初期座標と初期速度成分とを与えられる。分子の物理空間内での移動(固定壁との干渉及び境界での流入流出を含む)の計算と、分子間衝突の計算は、それぞれ、微小時間 Δt_m ごとに独立して計算され、定常問題の解法にあたっては、定常状態達成後の時間平均が計算される。このモンテカルロ法を実行する上で問題となるのは、計算機容量と計算時間が膨大なものになることである。これに対処するため、シミュレーション空間を小さく取っても得られる結果に誤差を生じないように、平衡状態の速度分布に修正を加えた分子速度成分を、分子線発生源の上流境界から流入する分子に与えて計算を行なうことを試みた。また、衝突分子ペア選択の計算過程において、Birdの手法に改良を加えた。

3. 研究成果

分子線発生源からスリットを通過して流出する分子数に関して、実験結果との比較により、満足できる一致が得られた。これにより、分子線発生源上流境界での分子速度分布補正が有効であることが判明した。また、スリットの厚みが増加すると分子線の流出方向分布に変化を生ずるが、スリット孔側壁での分子衝突における運動量適応係数の僅かな違いにより、分子線の性質に変化の生ずることが判明した。実験結果との比較では、スリットが黄銅で作製されていた場合、その反射分子は鏡面反射的性質を約0.5%程度その速度成分に含むことが認められた。分子線発生源における分子密度とスリット幅によって、流れは分子流、中間流、連続流に分類されるが、このスリット厚みの影響は、分子流状態よりも中間流から連続流に至る状態において顕著となる傾向にある。また、分子線発生源上流境界の大きさの取り方に関しては、スリット幅の2倍以上にとれば有効に計算でき、さらに、対象領域をどの程度のサブ空間(セル)に分割するのが良いかに関しては、セル一辺が上流平均自由行程の2倍以下ならば有効にシミュレートできることが判明した。今回は、剛体球分子モデルにより計算を行なったが、これを、可変直径剛体球モデルを応用した分子で行なえば、内部エネルギーの適応状態等も詳しく調査可能であると考えられる。

4. 発表・出版実績及び予定一なし

分	CEI	施
実	5,496	
許	7,220	

電子相関を考慮した分子の形の研究

Theoretical Prediction of Molecular Shapes Taking into Account of Electron Correlation

野村 興雄 (理研・触媒)

1. 研究目的・内容 分子の形は単一スレーター行列式を使ったSCF計算で大體予測できる。大抵の場合にはダブルゼータ基底を使えば半定量的に計算ができる。しかし、或種の分子は、SCF計算では不充分である。例えば次のような例があげられる。

(i) Si, Ge を含んだ化合物では、化学結合論が未だ完成していない。同じNa族のCとは大きく異なる点である。特に、前二者の非古典的結合(例えば、 SiH_5^+ , GeH_5^+ , GeH_6^+)の分子の形はどうなっているかわからない。方法論はSCF法で充分なのか、MCSCF法にする必要のあるのか、更にCI法を考慮しなければならないのかである。基底関数を最小基底でよいのか、ダブルゼータにする必要のあるのか、又、分極関数を入れるなければならないか分かっていない。特に、 GeH_5^+ の分子の形に関しては、Hartmannらが予測した、 D_{3h} しかない。彼らは一中心展開を使ったが、我々の多中心積分を使うGTO基底では C_s となる。この違いはつきりするに付電子相関を考慮する事と考へた。

(ii) 金属の錯体は正しい分子の形にならない。昨年行ったシロペルジエニルコバルト ($\eta^5-C_5H_5Co$) は GeH_2 と GeH_4 の二重化・三重化のよい触媒である。SCF法では実験から予想される結合距離が得られない。フェロセンは電子相関を入れても実験と定性的に一致する結合距離が計算では得られない。

2. 研究方法・計算方法 最初の意図は次のようであった。

(i) GAUSSIAN 80のdouble CIを使って、Si, Ge, P, H, Fの化合物の形を、理論的考察を加えて確認する。

(ii) GUGACIを使って形が定まらない GeH_5^+ , SiH_5^+ の形の決定版を出す。

実際には上記意図は全く実行できなかった。行ったことは、MONSTER GAUSS(MG81)で、 GeH_5^+ の分子の形をSCF計算できめたことである。基底はTZ+Pで90軌道関数とする。

3. 結果

GeH_5^+ の分子の形はHartmannらという D_{3h} ではなく、 C_s なることは理論的にも、又計算上からも確認できた。 C_s の形を仮定すると、プロトン親和力が実験とよく一致する。この解析は更に進めて、分子振動・電子相関まで考慮して正確な形を求めた。又、 GeH_5^+ の形は、 $GeH_5^+ + H_2$ の弱い錯体であることと分子、実験的に存在を検知するのやむを得ない理由がわかった。この知見より、 GeH_5^+ が壊れて GeH_3^+ になる経路と、 GeH_4 から GeH_5^+ になって GeH_5^+ になる経路はわかったが、 GeH_4 から H^+ がとれて GeH_5^+ になる経路は否定された。

GeH_5^+ の電子相関を入れた計算は、その分子の形はTZ+PとMIDIで大きく異なり、SCFの信頼性を確認するに手間がかかった。今回は行えなかった。次回に再度行う予定である。

4. 発表実績・予定⁽ⁱ⁾ S.Kohda-Sudoh, S. Ikuta & O.Nomura, *J. Phys. B* **16** (83) L529-L531

(ii) 須藤・生田・野村他 理研報告 **59** (83) 65, 71, 127 (iii) 日誌投稿中

イオン-分子衝突の集過程

分	CE3 施
実	5,439
許	5,700

Elementary Process in Ion-Molecule Collisions

楠 勲 (東北大科研)

1. 研究目的・内容

イオンビーム法による化学反応の研究では、反応生成物の状態について詳しい情報を与えてくれる。我々は以前から、イオンと分子との衝突の際に励起される分子からの発光を観測して反応生成物の状態を調べてきた。反応生成物の中には未知の発光スペクトルを与えるものもあり、その同定に *ab initio* 法によるポテンシャル計算が非常に有用である。また、ポテンシャル計算は反応動力学を研究する上にも欠かすことができない。本研究では、 $B^+ + H_2 \rightarrow BH^+ + H$ または $BH + H^+$ の反応生成物を調べるために BH^+ の計算を行った。本年度は、 $C^+ + H_2 \rightarrow CH^+ + H$ のポテンシャル超曲面を使って軌道計算も試みたが、以前の結果では計算点が不足しているため、それを補足する計算も行った。

2. 研究方法・計算

BH^+ の計算には岩田未広氏が開発した RIKENGAUSS と EFCI を用いた。 BH^+ の場合、基底の AO は藤永-Dunning の Gaussian タイプで、B に対しては $(10s6p1d)/[5s3p1d]$ 、H に対しては $(5s1p)/[3s1p]$ を使用した。MO は MCSCF 法で $A^2\Pi$ 状態に対して決定した。この状態では $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi$, $1\sigma^2 3\sigma^2 1\pi$, $1\sigma^2 4\sigma^2 1\pi$, $1\sigma^2 1\pi^2$ の 4 個の配位が含まれている。ポテンシャルエネルギーの計算には CI 法を用いた。この計算に用いた配位数は $2\Sigma^+$ 状態に対して 900, 2Π 状態に対して 620, $4\Sigma^-$ 状態に対して 390, 4Π 状態に対して 290, $4\Sigma^-(4\Delta)$ 状態に対して 180 である。計算は核間距離 R が 0.9 から 10.0 Å の範囲の 15 点で行なった。状態間の電子遷移モーメント $\langle i|r|f \rangle$ は AO の遷移モーメントの結合によって表わされるが、この計算も岩田氏のプログラムによって実行した。

CH_2^+ のポテンシャル計算には分子研で開発された IMSPAC と CI のプログラムを使用した。

3. 研究成果

BH^+ のポテンシャル曲線は、 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B'^2\Sigma^+$, $3^2\Sigma^+$, $2^2\Pi$, $3^2\Pi$, $a^4\Pi$, $b^4\Sigma^-$, $1^4\Sigma^+$, $2^4\Pi$ の 10 個の状態について得られた。二重項状態のポテンシャル曲線は Guest-Hirst の計算値および Klein-Roosma-Werner の計算値とよく一致している。四重項状態の計算は今回始めてなされたものである。これらの曲線から分子定数が求められ、Ottinger-Reichmuth の実験結果とも関連して議論ができる。詳しい結果は Chem. Phys. Lett. に掲載した。

CH_2^+ の A' 状態のポテンシャルは、 $R(H-H) = 2.0 \text{ \AA}$ の断面上において、C-H の距離と角度 φ を変化させたから、34 点の点で計算を行なった等高線図を作成した。これと軌道計算に使用したポテンシャルとの比較をしたところよく一致がみられた。

4. 出版実績

楠 Chem. Phys. Lett. 105 (1984) 175.

分子集合体の分子軌道法及びNMRによる考察

分 施	CK6
実	5,321
許	5,320

MO and NMR Studies on the Molecular Clusters

○佐々木喜男・藤原英明・高木達也・田中明人 (阪大・薬)

1. 研究目的・内容 本プロジェクトは、以下の2つのサブプロジェクトに大別される。

①分子間相互作用シミュレーターの開発 MNDO法に、分子間パラメーターを導入することにより、短いCPU time で、*ab initio* MO法で得られる分子間ポテンシャルを再現できるような、分子間相互作用シミュレーター、SIMPの開発を試みた。

②分子間相互作用の多体効果について 前年度に引き続き、より強い相互作用を有する系である、 $F+nH_2O$ 系について、*nonadditive interaction energy* (NAIE)を算出した。

2. 計算方法 SIMPのプログラムは、QCPE#353, MNDOに、QCPE#409, NICERを付加し、*dimension*の拡大、高速化等の改良を行なったものを用いた。*ab initio*計算は、分子科学プログラムパッケージ、IMSPACKを用いた(一部、阪大版を用いた)。

3. 研究成果 ① H_2O, NH_3, HF を含む、水素結合系の相互作用エネルギーを、MNDO法で計算した結果、MNDO法は、水素結合エネルギーを過小評価することが示された。北浦-諸熊の方法でエネルギー分割を行なったところ、ES項(EX項を含むと考えられる)が、遠い分子間距離から、大きく不安定化することが示され、核間反発エネルギーを補正することにより、結果の改善が期待された。今回、我々は、分子間パラメーターを導入することにより、SIMPを開発した。SIMPにおける核間反発エネルギーは、(1)式の様

$$E_{CCR}^{SIMP}(i,j) = E_{CCR}^{MNDO}(i,j) - (A_i + A_j) \left\{ e^{-B_i(R_{ij} + \alpha)} + e^{-B_j(R_{ij} + \alpha)} \right\} \dots (1)$$

になる。ここで、 A_k, B_k, α は分子間パラメーターで、 i と j が異なる分子に属する時、原子種の変数となり、同じ分子に属する時、 $A_i + A_j = 0$ となる。パラメーターは、4-31G基座による*ab initio*計算の結果を再現できるように定めた。その結果、20~30%の誤差で、最安定化距離、結合エネルギーが再現され、現在、更に改良を行なっている。パラメーターは、C, N, O, Hについて得られている。

② $F+nH_2O$ 系についても、既報の $(HF)_2$ 系等と同様、最安定化距離付近では、10%程度のNAIEが見られたが、スペースの関係で、詳細は要旨集に譲る。

③その他、*ab initio* MO法により、CH/ π 相互作用の存在を確認し、その性質は、弱いOH/π型水素結合であることを示した。

4. 謝辞 プログラムMNDOの改良に際し、種々御教示頂き、便宜を計って頂いた、名古屋大学理学部、別府良孝博士、及び、分子科学研究所、山本茂義博士に深謝致します。又、IMSPACK阪大版の利用を許可して頂き、種々御教示頂いた、大阪大学基礎工学部、山口兆博士に深謝致します。

5. 発表出版予定 ①分子構造総合討論会、名古屋(1984)発表予定; J. Phys. Chem., 投稿予定; 第11回構造活性相関シンポジウム、大阪(1984)発表予定。②分子構造総合討論会、2P32, 仙台(1983); J. Comp. Chem., 投稿予定。③日本化学会第49春季年会、3E04, 東京(1984); Tetrahedron, 投稿予定; Bull. Chem. Soc. Jpn., 55(5), *in press*。

分子ガス中における電子挙動の研究

分 CL3 施

実 5,600

許 5,700

A Study of Electron Behavior in Molecular Gas

○生田信皓(徳島大工短) 伊藤秀範(徳島大工短)

1. 研究目的

電界下、分子ガス中の電子の挙動をモンテカルロシミュレーション(MCS)によって計算し、得られる電子の速度分布関数、輸送係数と、実験値あるいはボルツマン方程式を解いて得られる値と比較し、分子ガスの正しい衝突断面積を定めることを主目的とする。しかし、MCS計算の高精度化の方法、輸送係数の解析表示式の不完全性、確率過程に対する評価法など解決を要する問題も多く残されており、これらの検討も併せ行う。

2. 研究方法

定めた法を用いたMCSにおいて、time serial samplingおよびcollision sequential sampling¹⁾²⁾を併用して、モデル衝突断面積を用いて速度(エネルギー)分布関数、輸送係数を実空間速度空間における定義に従って求めた。

3. 研究成果

主として本年度に得られた成果を項目別に列記する。

- i. 衝突断面積は速度分布関数によって正しく表現できる。⁴⁾ しかし飛行時間、飛行距離は速度分布関数によって正しく記述され得ない。したがってボルツマン方程式も衝突レートおよび種々のモーメントの変化レートの平衡式としてのみ解くべきである。³⁾
- ii. 速度空間で定義される輸送係数の解析表現は、拡散係数のみならず移動速度も、実空間における輸送を常に正しく表示することはできない。^{1,2,3,4,5)}
- iii. 種々の輸送係数が定常値に達するまでの緩和時間は、エネルギー平衡に達する時間のみには依存するのではなく、固有の緩和時間が存在する。³⁾
- iv. エネルギー分布の密度勾配依存性に関する初期検討結果は、これを肯定するものが得られるのみならず、特に横方向密度勾配依存性については、否定的な結果も得られている。⁶⁾

これらの中、iii.の固有の緩和時間は、輸送係数の統計的な収束に関する基本的な特性であり、今後検討を続ける必要がある。i, ii, iv.については、これまで正しいと考えられてきた基本的な前提の再検討を迫るものであり、より厳密な理論の展開が期待される。

4. 発表 出版実績などは予定

- 1) N. Ikuta, H. Itoh, N. Okano and K. Yamamoto: J. Jpn. Phys. Soc.
- 2) N. Ikuta: 3rd Intern. Swarm Seminar (Innsbruck) 61, (1983)
- 3) N. Ikuta: 7th European Sectional Conf. on Atomic Molecular Phys. in Ionized Gas
- 4) N. Ikuta, H. Itoh and K. Toyota: J. J. A. P. 22, 117(1983)
- 5) H. Itoh, N. Ikuta and K. Toyota: J. Phys. D, Appl. Phys., 16, 293(1983)
- 6) 生田、山本: 電気学会論文研究会 (1984. 8. 嵩山) 投稿予定
- 7) 生田: 物理学会年会 (1984 春 3F 8A-2)
- 8) 山本、伊藤、生田: 電気学会全国大会 (1984 年春 2-104)

固体表面の原子構造と吸着した固定化触媒の電子構造

分	CNS 施
実	3,816
許	3,800

Atomic Structure of Solid Surface and Electronic Structure of Adsorbed Anchored Catalyst.

山口豪, 竹内康博 (静大工)

1. 研究目的・内容

配位子が正電荷をもった固体表面の金属イオンに配位したとき、いくつかある効果の中で、反応作用に中心的な役割を果たすものは、配位子の電荷分布が金属イオンの方向に歪む分極効果である。すなわち、正電荷と結合し易い求核試薬によって配位子は分極・分解し易くなり、負電荷と結合し易い求電子試薬によっては、逆に、分極・分解し難くなる。これらの作用をもつものの中には、遷移金属イオン（パラジウム Pd）の錯体である固定化触媒もある。

2. 研究方法・計算方法

以上のような固体表面の反応作用を取扱う、なるべく普遍的な理論を得るために、それに至る一里塚として、次のようなモデルを考察する。すなわち、固体表面に吸着した吸着子の及ぼす、半無限固体媒質の歪みを求める。次に、この歪みによって生じる、吸着子に働く奇パリティの結晶場を求める。そして、この奇パリティの結晶場によって惹き起こされる、吸着子の電荷分極を求める。歪みが、吸着子を中心としたある領域に局在化していれば、固体表面と吸着子というわれわれの対象とする系は、歪みが比較的大きな吸着子近傍の固体表面のクラスターと吸着子という比較的少数系に還元できる。

3. 研究成果

無限媒質である一般には異方的な弾性体のグリーン函数はすでに良く知られていて、これを用いて積分することによって、歪みその他種々の物理量が求められている。われわれはこれを発展させて、吸着子の役割を、半無限媒質の表面に半球を削り抜き、ここに半径の異なる(半)球を詰め込む、という力学的モデルで置き換える。すなわち、半球を削り抜いた半無限媒質の表面上で変位を与えて（ディリクレ問題）、任意の点での歪みを求める。そのために、まず、この系のグリーン函数を得た。これを積分して得た歪みの大きさは、表面に平行方向には $1/r^3$ 、垂直方向には $1/r^2$ のように小さくなるのが分かった。従って、この場合には、実際には、表面に縦長の回転楕円体を削り抜いて、この回転楕円体と吸着子の系で問題を取り扱うことができる。

ここでの計算は、次の段階の計算である吸着子の電荷分極の計算を見通し良く実行するためにも、特殊函数の積分などは解析的に行うたが、その補助計算、とくにグラフィック・ディスプレイを用いた作図その他は電算機を用いた。その他、 $S_2(111)$ 面の *adatom* による歪みの計算においても電算機を使用している。

4. 発表・出版実績または予定

山口, 菅野 日本物理学会, 58年10月 岡山

山口 " " " 58年10月 岡山

山口 Phys. Rev. B30 (1984) 印刷中

遷移金属クラスターの電子状態の研究

分 CU8 施
実 6445
許 6460

The Studies on the transition metal clusters

○ 館 脇 洋, 友 成 文 美 (北大触媒研究所)

1) 研究目的, 内容 近年, 実験技術の進歩により, 遷移金属クラスターの分光学的データが数多く集積されてきている。又計算機, 計算技術の進歩により, 従来は無理とされてきた遷移金属クラスターの非経験的計算も少なからず見受けられるようになった。この分野での大きな問題の一つは, 小さな金属クラスターが果して, 固体金属と類似した電子構造を持つのかという事である。これはどの程度の金属微粒子が触媒作用をもちえるのか等の応用的分野の問題とも関連している。金属クラスターの性質は a) Fermi-level の位置, b) d band の Fermi-level に対する相対位置, c) s band, d band の中 d) electron affinity により議論される。

2) 計算方法. Roothaan-Bagus による LCAO-SCF 法を使用。プログラムは Kashiwagi 他による 'JAMOL-3'。基底関数には, Tatewaki-Huzinaga の方法による split-valence 型, (43321/43/5) + P(s₁, s₂), または, (43321/421/311) + P(s₁) + P(s₂) を使用。

3) 研究結果 ここでは Zn クラスターについてのみ示す。Cu クラスターに際しては 4) を参照。仮定されたクラスターの構造は Zn₂ は線型, Zn₃ は正三角形, Zn₄ は正四面体, 菱形, 正方形の 3 種類, Zn₅ は四角錐, Zn₆ は正八面体を仮定。核間距離は HCP 垂直の短い方の格子定数 2.6649 Å を採用した。結果を Table I に示す。

Table I Zn クラスターの電子構造

	d band			s band			Top of d band
	LO	HO	width	LO	HO	width	
Koopmans' theorem (-ε)							
Zn ₁	-20.39 eV	-20.89	0.00	-7.82	-7.82	0.0	-13.1
Zn ₂	-21.50	-21.09	0.41	-10.01	-6.28	3.73	-14.8
Zn ₃	-22.03	-21.42	0.61	-11.86	-6.75	5.11	-14.7
Zn ₄ ^a	-22.50	-21.76	0.74	-13.49	-7.14	6.35	-14.6
Zn ₄ ^b	-22.55	-21.45	1.10	-13.00	-5.27	7.73	-16.2
Zn ₄ ^c	-21.98	-21.37	0.61	-12.33	-4.78	7.55	-16.6
Zn ₅	-22.80	-21.82	0.98	-14.31	-4.88	9.43	-15.9
Zn ₆	-22.83	-22.06	0.77	-15.67	-5.16	10.51	-16.9
ΔSCF (Shifted) ^d							
Zn ₁	-15.39	-15.39	0.0	-7.55	-7.55	0.0	-7.8
Zn ₂	-15.10	-14.69	0.41	-9.55	-6.03	3.52	-8.7
Zn ₃	-15.13	-14.52	0.61	-11.26	-6.46	4.80	-8.1
Zn ₄ ^a	-15.20	-14.46	0.74	-12.78	-6.79	5.99	-7.7
Zn ₄ ^b	-15.25	-14.15	1.10	~12.3 ^e	-5.01	~7.0	~9.1
Zn ₄ ^c	-14.68	-14.07	0.61	-11.74	-4.58	7.16 ^e	-9.5
Zn ₅	-15.50	-14.52	0.98	~13.5 ^e	-4.65	~8.9	~9.9
Zn ₆	-15.53	-14.76	0.77	~14.8 ^e	-4.93	~9.9	~9.8
Zn _∞	-14.95	-13.93	1.02	---	-4.33	210.9	-9.6

a) tetrahedral. b) parallelogram. c) square planar. d) For the (s)⁻¹ states, the results of ΔSCF. For the (d)⁻¹ states, the energy shifts are 5.5, 6.4, 6.9 and 7.3 eV for Zn₁, Zn₂, Zn₃ and Zn_n (n ≥ 4). e) We have failed to get the SCF solutions for these ionized states, since they are the second lowest states of the corresponding symmetry. REs for the states are estimated by using REs of LO of the other clusters.

Table I の最初の部分に, Koopmans の定理から得られるバンド構造を示す。条件 a) 及び c) は Zn₅, Zn₆ で満足されるが, 条件 b) d band の Fermi-level に対する相対位置は -16.9 eV と固体の値 -9.6 eV と大きく隔てる。Koopmans の定理を使用し得る Zn クラスターのバンド構造は固体のそれとは大きく異なる。しかし d 電子の電離に伴う角配列のエネルギーは 7eV に達し, それを考慮に入れると表に示される様には, クラスターの電子構造は固体のそれに極めて近い。4) 飛越 Cu clusters J. Chem. Phys. 76, 5073 (1982), ibid 78, 815 (1983) Zn " " J. Chem Phys. 80, 344 (1984)

DV-X α 法による遷移金属錯体の電子構造の研究

分	cw1	施
実	6,022	
許	6,080	

A Study on the Electronic Structures of Transition Metal Complexes by the Method of DV-X α Cluster Calculations

°小林 宏(東工大・理), 辻 勝久(東工大・理), 松沢英世(東工大・理), 石田雅也(東工大・理)

1. 研究目的・内容

三原子分子である SCN⁻, SeCN⁻, TeCN⁻ は紫外部に吸収をもち, 磁気円二色性も観測される。これら三原子分子の遷移状態を解明することを目的とした。

2. 研究方法・計算方法

電荷をもった分子の *ab-initio* 計算を行なうため, DV-X α 法を用いた。Sampling point 数, Extra orbital の取りかたにより, 分子軌道エネルギー, 電子分布, および遷移状態などのように変るかを検討した。使用したプログラムは兵庫教育大学足立裕彦らの開発したものである。

3. 研究成果

電荷をもった SCN⁻, SeCN⁻, TeCN⁻ の基底状態について, 計算は収束し, 分子軌道エネルギーを得ることかできた。

Sampling point 数を 1000 点, 2000 点, 5000 点とかえて SCN⁻ の基底状態について計算を行なった。結果を表に示す。この結果 2000 点取れば充分であることかわかる。また軌道エネルギーは, XPS の実測をよく再現している。

表 SCN⁻ 分子軌道エネルギー

MO	対称性	電子数	1000点(eV)	2000点(eV)	5000点(eV)	2000点(eV) (含Extra Orbital)
10	Σ^+	2	-5.895	-6.166	-6.105	-5.666
11	Π	4	-3.984	-3.975	-3.971	-4.055
13	Σ^+	2	-3.431	-3.815	-3.727	-3.920
14	Π	4	-0.906	-0.964	-0.950	-0.316
16	Π	0	5.163	5.256	5.213	5.115
18	Σ^+	0	7.036	7.519	7.443	5.378

Extra orbital として S 原子に 3d, 4s, 4p, C および N 原子に 3s, 3p 軌道を加えた結果を表に合せて示す。18番目の分子軌道の安定化が著るしい。これはイオウ原子上の 3p 軌道と 3d 軌道の混合により安定化されたものであり, 原子番号の大きな原子を含む分子の遷移状態について, Extra orbital が重要な役割りをすることを示している。

SCN⁻ についての結果は, π - π^* および π - σ^* 遷移状態がほぼ等しいエネルギー位置に存在することかわかった。SeCN⁻, TeCN⁻ では, π - σ^* 遷移が低エネルギーになる。

4. 発表・出版実績または予定

木村, 海津, 小林: 分子構造総合討論会, 昭和 58 年 8 月 仙台。

Cope 反応機構の理論的研究

命	AD6	所内
実	9,912	
許	19,000	

Theoretical Studies of Mechanisms of Cope Rearrangement

Weston Thatcher Borden (Department of Chemistry, University of Washington,
Seattle, WA 98195, U. S. A.)

1. The object of this research was to locate and define the nature of the lowest energy C_{2h} species on the potential surface for the Cope rearrangement, thus establishing whether this reaction proceeds via a metastable diradical intermediate or by a concerted pericyclic transition state.

2. In the portion of this research that was carried out at IMS a series of constrained geometry optimizations was performed with a two-configuration (TC) SCF wavefunction. The analytical gradient TCSCF program written by Kato and Morokuma in IMSPAC was used.

3. Subsequent MCSCF calculations at the optimized geometries showed that a TCSCF wavefunction is biased toward finding a diradical intermediate. The MCSCF wavefunction in which all six "active" electrons are correlated predicts that the Cope rearrangement proceeds via a concerted pericyclic transition state.

4. A manuscript describing this work has been accepted for publication as a Communication: Y. Osamura, S. Kato, K. Morokuma, D. Feller, E. R. Davidson, and W. T. Borden, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, in press..

分子のSCF-CI計算

分	CEP	施
実	44870	
計	45600	

SCF-CI calculation of molecules

大野公男 (北大理), 佐々木不可止 (北大理), 田中皓 (北大理), 野呂武司 (北大理), 野村力 (北大理), 竹下幸一 (北大理), 長嶋駿兵 (北大理), 村上明德 (北大理), 志田典弘 (北大理), 大森康雄 (北大理), 山本和典 (北大理), 岩城宏明 (北大理), Johansen Helge (学振招へい研究員)

1. 研究目的・内容

本プロジェクトでは、小さな分子から大きな分子の電子状態の研究をSCF-CI法により行っている。以下各計算の目的を列挙する。

- i) H_2O^- のポテンシャル面: CI法により解離性付着の過程の研究を行う。特に実験的に観測されている3つのピークの中の次の番目のピークの同定と解離過程を調べる。
- ii) H_3O^+ のポテンシャル面の計算と振動レベルの解析: 異間分子 H_3O^+ のポテンシャル面の計算と振動準位を求める。
- iii) MRCEPAの応用: *multireference* CEPAを水の励起状態に適用する。
- iv) ハロメタンラジカルの構造決定: CH_2Cl などの構造決定をSCF forceにより行う。
- v) C_4 : CIによる構造決定。
- vi) C_4H_5CHO : s, 4ペンタジエナールの励起状態をCIにより調べる。アルデヒド基のシッフ塩基化及びその水素化も調べてみる。

2. 研究方法・計算方法

すべての計算はSCF, CI法に基づく計算であり, JAMOL3, COMICAL2を使用している。ii)の H_3O^+ の振動解析では新たに開発したプログラムにより核の方程式を数値的に解いている。iii)のMRCEPAでは現在のところCOMICAL2を改造したプログラムを使用している。iv)の構造決定にはgradient法に基づくGRAMDLを使用した。

3. 研究成果

3.1 H_2O^- : 本年度は、三番目のピーク(約12 eV)の由来をCI計算により調べた。基底関数としてはdouble zetaにs, p, d各34個のdiffuseな軌道を加えCIを行った。CIとしては内殻(9個の電子からなる)を固定したものと及び、内殻と外側2個の電子の相互作用を考慮したものを行った。その結果三番目のピークの起源となる電子状態として従来考えられていた $1b_2^{-1}3S^2$ と同時に、 $3a_1^{-1}3p^2$ という状態も考慮する必要があると思われる。 $3a_1^{-1}3p^2$ は親状態 $3a_1^{-1}3p$ という中性の励起状態よりもわずかに高いエネルギーを持つものであるが、安定化法により解の安定性を調べた結果、分子共鳴状態であると考えられた。

3.2 H_2O^+ : Duijneneldt の (9S5p) set を [5S3p] に contract して得た CGTO を酸素に用い、更に24の d (orbital exponents 1.472, 0.491) を加え、水素には [3S1p] の基底関数を用いた SCF CI (次元数 5757) を行った。全対称伸縮変角振動に対するポテンシャル面を求め、そのポテンシャル面に対する伸縮変角振動のエネルギー準位を求めた。 ($0,1^-$) ← ($0,0^+$) 遷移に対してのみ岡らによる観測値があるが、その観測値 954.417 cm^{-1} と計算値 985 cm^{-1} は良く一致している。論文を一報印刷した。

3.3 多参照関数によるクラスター展開理論

CIプログラム COMICAL2 を改造してテスト計算を引き続き行い、水の励起エネルギーについて良い実験値との一致を得ている。論文を一報印刷中である。一般的プログラムの開発を始めつつある。

3.4 ハロメチルラジカルの分子構造: MID1-4+P の基底関数を用いて分子構造を調べた。計算は SCF による。この一連の分子に対しては実験による解析がないので計算の側から調べ予想をすることを目的としている。いずれも平面形に比べて三角錐形が安定となり、CF や Cl 距離はハロメタンに比べて短くなる。これら分子の回転定数も求めた。(化学工学学科構造化学研究室との共同研究)

1,1,ジシクロプロピルエチレンの分子構造: この分子について 4-21G basis による構造決定を行った。電子線回折による構造の予測とは必ずしもよい一致が得られず、現在実験データの再解析を行っている。(化学工学学科構造化学研究室との共同研究)

ジメチルエーテルとジメチルスルフィドの分子構造: 電子線回折による構造決定において、同分子が C_{2v} の対称性を持っているかどうか決まらなかったため、MID1-4+P の基底関数を用いた SCF 計算を行い、計算からは安定構造が C_{2v} 対称性を示すという結果を得た。(化学工学学科構造化学研究室との共同研究)

3.5 C_4 の平衡核配置: C_4 について基底関数として MID1-4 を用いて分子構造を求めた。核間距離の値は一般の炭素-炭素二重結合に近いことがわかる。さらに C_4 の励起状態を CI に用いる軌道を制限して計算した。実験で観測されている 2.34 eV の吸収は $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$ への遷移と思われる。

	$r(\text{outer})$	$r(\text{inner})$
SCF	1.304	1.272
SDCI	1.332	1.296

3.6 C_4H_5CHO : 基底関数として split valence の MID1-4 を用いて 1 電子励起 CI, 1, 2 電子励起 π -CI (multi reference), 1, 2 電子 σ, π -CI (multi references) を基底状態及び $\pi \rightarrow \pi^*$ の一重項の励起状態について行った。その結果エチレン、ブタジエン等の計算でも知られているように、 σ と π との間の相互作用は重要であり、 π CI では励起状態を十分には記述できないことが明らかにな

た。また CHD を NH 及び NH_2 ④ に置換して励起状態の変化を $\sigma\pi\text{CI}$ で調べたところ、最低励起状態が NH_2 ④ に置換して約 1 eV 遷移エネルギーが低下することがわかった。これはレナールについての鈴木の計算結果を支持するものとして興味深い。

3.7 CAS SCF プログラム: Helge Johansen が HITAC 用に書き換えて、分子研計算センターに提供した。

4. 発表・出版、または予定

4.1 学会発表

志田典弘、田中皓、大野公男	分子構造討論会、	58年9月仙台
田中皓、寺嶋秀英	同上、	同上
竹下幸一、友成久美	同上、	同上
村上明徳、大野公男	同上、	同上
野呂武司、庄田孝行、野村力	同上、	同上
志田典弘、田中皓、大野公男	日本物理学会、	59年4月福岡
庄田孝行、野呂武司、野村力、大野公男	同上、	同上
坪山明、竹下幸一、小中重弘、木村雅男	日本化学会、	59年4月東京

4.2 志田、田中、大野	<i>Chem. Phys. Letters</i> <u>104</u> , 575 (1984)
田中、寺嶋	<i>Chem. Phys. Letters</i> (in press)
竹下、	<i>Bull. Chem. Soc. Japan</i> 投稿予定
村上、大野	<i>Chem. Phys. Letters</i> 投稿予定
庄田、野呂、野村、大野	<i>Chem. Phys. Letters</i> 投稿予定

新しい有機不安定分子種の分子設計および構築

分BK7 共
実 9,744
許 9,880

Molecular Design and Construction of Novel Organic Intermediates

○岩村 秀(分子研), 伊藤公一, 阪本博一, 寺本芳男(阪市大・理).

1. 研究目的・内容

新しい多重項分子の設計をはじめ多重項分子の化学を総合的に進めるためには、剛体溶液(無秩序配向状態)中での安定分子構造・構造ゆらぎ及びそれらと密接に結びついた磁気的パラメータを決定する必要がある。特に液相における有機多重項分子の特異な反応性を明らかにしたり、全く未知の多重項分子について単結晶ESRが使えないときにはこれが不可欠となる。しかし本研究で扱うような高スピン多重度をもち同時に磁気的異方性の大きな分子の無秩序配向ESRスペクトルはほとんど未知であり、したがって解析方法も十分に確立されたとはいえないのが現状である。そこで本研究では無秩序配向状態の多重項分子のESRスペクトルの解析法の確立を最終目的として、磁気的パラメータが既知である七重項分子($S=3$)の励起状態(無秩序配向状態)でのXバンドESRスペクトルを実験的に観測し、そのシミュレーションのためのプログラムを作成した。

2. 研究方法・計算方法

多重項分子のESRは以下のような特徴を持つ。即ち(i)スピン多重度が大きい($S \geq 2$), (ii)遷移金属イオンに比べて、微細構造定数D, Eが極端に大きくない, (iii)3回以上の対称軸を持つ系はまれで、分子の対称性、したがってスピンハミルトニアン($\mathcal{H} = \beta_e H \cdot g \cdot S + S \cdot D \cdot S$; 第1項は電子ゼーマン項, 第2項は微細構造項)の対称性は低い, (iv)1つのESR遷移の線幅は小さい(~ 1 mT)。これらの特徴のために多重項分子の無秩序配向状態のスペクトルシミュレーションのために計算せねばならない最低限の遷移数は極端に多くなるので、energy level crossingの難点を持つが計算時間を短縮できる間接法を採用した。間接法のうち、(1)スピンハミルトニアンの対称性, (2)スピンハミルトニアンの各項の相対的大きさ, (3)共鳴磁場と遷移確率の精度、以上3点に関して何らの制限も受けない計算方法及び既存のプログラムとして“FIELDS”(IMS計算センター所蔵, QCPE#192)を選択した。“FIELDS”はスピンハミルトニアン行列の直接の対角化法に基づいて共鳴磁場と遷移確率を計算するいわば単結晶ESR用プログラムであるが、実際の計算には“FIELDS”のNew versionである“FIELDS(revised)”を用いたシミュレーションプログラムを開発した。

Fig. 1には、“FIELDS(revised)”をサブルーチンとして組み込んだ、無秩序配向状態の多重項ESRスペクトルシミュレーション用プログラムのフローチャートを示した。プログラムの内容について以下に簡単に述べる。(i)無秩序配向状態のシミュレーションには、分子が空間的にあらゆる向きに分布しているので任意の配向での共鳴磁場と遷移確率の計算が必要である。そこでまず主軸座標系での g, D テンソルをオイラー角(θ, ϕ, ψ)を用いて実験座標系へ変換し、その方向での共鳴磁場の近似値を3次の摂動論によって計算する, (ii)この近似値を H_{start} として“FIELDS(revised)”によって厳密な共鳴磁場と遷移確率の値を(θ, ϕ, ψ)方向について計算する, (iii)厳密な共鳴磁場と遷移確率の値を連続的な(θ, ϕ, ψ)について求め、 ψ について統計した結果をデータセットに出力する, (iv)このデータセ

ットを誤り込み θ, ϕ について 0.25° (または 0.125°) ステップで補外してヒストグラムを作成し、それに線幅(ガウス型)を持たせてシミュレーションスペクトルを描く、(V)実測のスペクトルとシミュレーションスペクトルを比較し、共鳴磁場・線形が不十分であれば異なる g, D (あるいは S) について (I) からやり直す。(V)のプロセスは現在まだ自動化されていない。

3. 研究成果

多重項分子の無秩序配向状態の ESR スペクトルが、実験条件としては通常最もよく用いられる X バンド (9GHz マイクロ波) 領域においてシミュレーションされた例はないので、ここではまず、単結晶 ESR 法によって g 因子及び D, E が既知である七重項分子 ($S=3$), $3,3'$ -diphenylmethylenecis (phenylmethylene) の粉末状態での X バンド ESR スペクトルのシミュレーションを行った。

Fig. 2(a) はその実測スペクトル, (b) はシミュレーションスペクトルである。空間配向数は θ は 1° ステップ,

ϕ は 2° ステップ, ψ は 10° ステップ/毎に計 79,534 であり、許容遷移のみから構成されるスペクトルの全線形を再現するには $79,534 \times 6 = 477,204$ 遷移数を必要とした。1つの遷移に要する計算時間は ~ 0.03 秒なので、この系では ~ 4 時間の総計算時間を要した。実測とシミュレーションスペクトルの一致は極めて良く ($RMS \sim 1.0\text{mT}$), 共鳴磁場が極端に低い領域を除けば、本プログラムが X バンド領域の ESR スペクトルシミュレーションにも有効であると結論できる。現在、任意の多重度 (但し $S \leq 9/2$) に適用できるようにプログラムの拡張・一般化を行っている。

4. 発表・出版実績または予定

牛木, 八木, 工位, 伊藤, 岩村, 第 22 回 ESR 討論会, 昭和 58 年 11 月, 松山

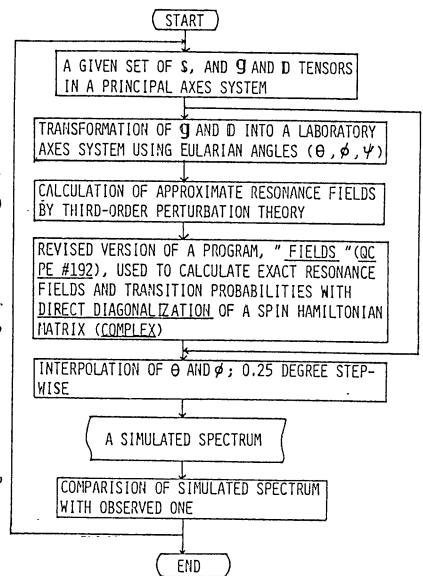


Fig. 1.

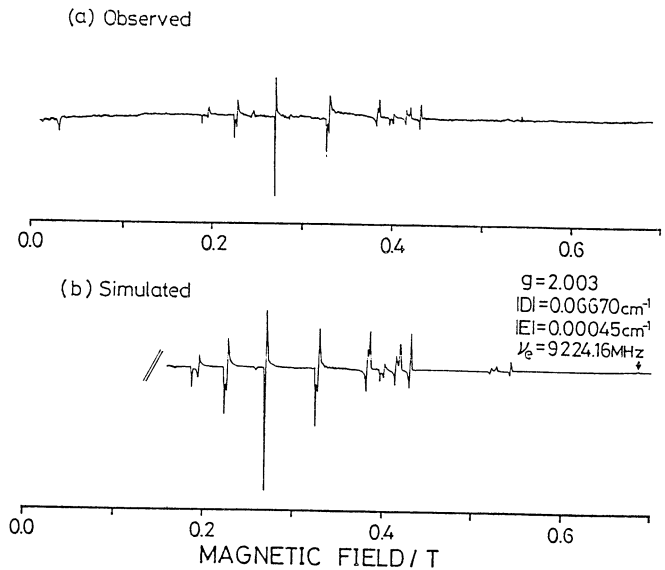


Fig. 2.

化学反応に関する理論的研究

分 BA4 協前
実 32,471
許 39,520

Theoretical Studies on the Chemical Reactions

○酒井章吾 (関大工)

1) 研究目的: 近年金属触媒を用いる化学反応機構の解明は実験および理論の両面から注目されている。特に有機金属化学の分野として、遷移金属錯体の研究が多くなされている。しかし金属触媒の機構に関し、必ずしも遷移金属(d orbital)の効果が本質的なものとはわがらない。そこで有機化学的な立場からの金属触媒の効果、特に典型金属の触媒作用について理論的に取り扱った。最近種々の金属原子を含むアセチレンおよびエチレン・アルゴンマトリックス中で Photoirradiation による研究が行なわれている。特に Al または Na とアセチレンの系中での実験により $HALC = CH_2$ および $Na:C = CH_2$ の生成物が得られることが示された。すなわち Al ではアセチレン-Al の σ -Complex を生成し、Na ではアセチレンからの 1,2-水素転移による Na・ビニリデンを生成している。Na の系においては Na からの電荷移動による電荷移動錯体 ($Na^{\oplus} + HCCH^{\ominus}$) を通しての反応機構が提案されている。そこでこれらの反応機構および第2周期の典型金属との類似性をも調べた。

2) 計算方法: 計算には ab initio HF MO 法を用いた。反応系のエネルギー極小値および遷移状態の構造は 3-21G basis set によるエネルギー gradient 法を用いた。またエネルギー計算には 6-31G** basis set を用い、電子相関の効果を含めるために Møller-Plesset 擾動計算を行なった。また LMO analysis をも行なった。プログラムは本研究所のライブラリプログラム GAUSSIAN 80 および IMSPACK を用いた。

3) 研究結果: $HC \equiv CH \rightarrow C = CH_2$, $HC \equiv CH \rightarrow \ominus C = CH_2$ 転位反応: 金属触媒中での水素転位反応が電荷移動錯体 ($M^{\oplus} + HCCH^{\ominus}$) を通して起るかどうかを調べるため、中性およびアニオンのアセチレン 1,2-水素転位反応機構について調べる。HC≡CH および HC≡CH[⊖] からの水素転位反応のポテンシャル曲線を図1に示した。中性のビニリデンからアセチレンへの反応は非常に小さな barrier の後、大きく安定化する。一方、アニオンの場合、反応物と生成物のエネルギーはほぼ同じで、遷移状態におけるエネルギーは非常に高い。両方の遷移状態での Localized MO (LMO) analysis を行なう。図2に LMO による Charge Centroids を示した。

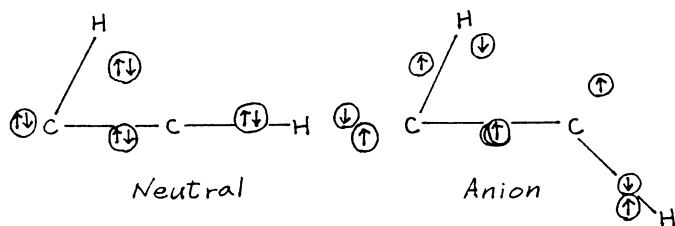


図2. Evolution of charge centroids of localized orbital for the transition state of C_2H_2 and $C_2H_2^{\ominus}$

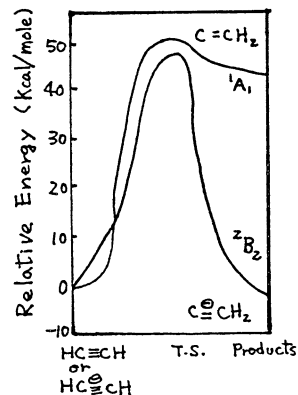


図1. Energy Profile for C_2H_2 and $C_2H_2^{\ominus}$

図2より、中性の場合転位する水素は H^\ominus として転位するのに対し、アニオンの場合はラジカルとして転位することがわかる。以上のように中性およびアニオンの水素転位反応機構は大きく異なっていることがわかる。

Li-C₂H₂ and Na-C₂H₂ System: 図3にLi-C₂H₂とNa-C₂H₂の水素転位反応に対するエネルギー曲線を示した。図中の点線はLi⁺およびC₂H₂[⊖]の電荷移動錯体を生じている場合である。Liの系に対して水素転位反応の遷移状態のエネルギーbarrierは電荷移動錯体を經由した場合、電荷移動していない場合にくらべ12.0 kcal/mol 高くなることわかる。またNaの系においても同様であるが、エネルギー差はさらに大きい。LiおよびNaは、

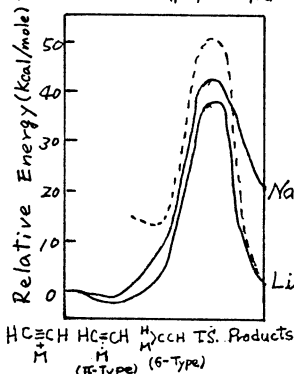


図3. Energy Profile for Li- and Na-C₂H₂

アセチレンと最初弱いπ型Complexを生成する。その後水素転位を起す。遷移状態を越えた後電荷移動の型をとりM[⊖]...C≡C⁺H₂のビニリデン型Complexとなる。電荷移動の前までは中性金属との弱いcomplexであり、遷移状態でのC₂H₂部分の構造はアセチレンの場合とほとんど同じである。これらの金属はπ-Complexおよび遷移状態において弱いelectron acceptorとして働き、ビニリデンでは強いelectron donorとして働く。

Be⁻, B⁻, Mg⁻, and Al-C₂H₂ Systems: 図4にB-C₂H₂, Al-C₂H₂およびtriplet stateのBe⁻,

Mg-C₂H₂のポテンシャル曲線を示した。BおよびAl原子とアセチレンとのπ-Complexは²B₂ stateのcomplexのみ安定にboundする。この安定化エネルギーはLiやNaのπ型Complexよりも大きい。このComplexはC_{2v}対称性からC₂対称性への変化に対して、より安定なσ-Complexに変化する。このσ-ComplexにおいてM-Cの結合は強く、ほぼ一重結合(M-CH₃)と同様である。次に水素原子の1,2-転位反応において転位する水素原子はラジカル的な反応を起す。すなわち、アセチレンアニオンの反応に類似の反応機構で起す。またBe, Mg原子のTriplet state、すなわちs¹p¹状態はアセチレンの反応もB, Alと同様の反応機構である。これらの金属原子は、反応すべてを通して、electron donorとして働きほとんど電荷移動錯体に近い状態を示した。以上のような金属原子の違いによる1,2水素転位反応機構の違いは金属原子のhalf occupied orbital (s orbital and p orbital)の違いによること明らかになった。また、水素転位反応に関して2種類の反応機構、(ラジカル的、アニオンの)に区別できることを示した。

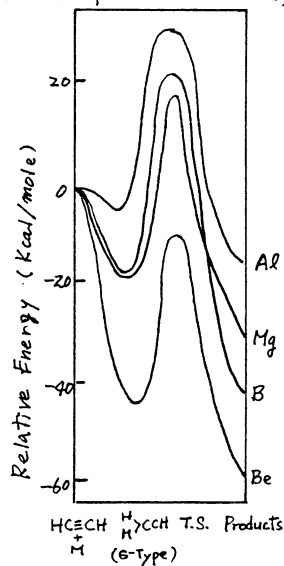


図4. Energy Profile for Be⁻, B⁻, Mg⁻, and Al-C₂H₂

4) 総表予定

分子構造総合討論会 1983年8月

American Conference on Theoretical Chemistry 1984年6月

J. Am. Chem. Soc. 投稿予定

分 BJ3 協前
実 7,762
許 10,640

液体および溶液の構造に関する統計力学的研究

Statistical Mechanical Study of the Structure of
Liquids and Solutions.

小島 一光 (名大・工)

1. 研究目的・内容

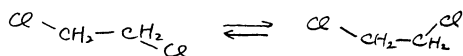
(1) 次式で定義される量 Q_{ij}

$$Q_{ij} = \int_0^{\infty} [g_{ij}(r) - 1] 4\pi r^2 dr \dots$$

(ここで $g_{ij}(r)$ は分子種 i と j の二体相関関数) は i 種分子と j 種分子間の相関の強さをあらわし、特に、溶液の濃度ゆらぎと関連しており、溶液の局所構造を研究するうえで重要な量である。この Q_{ij} の成分混合比による変化が求められると、各混合比による溶液の局所構造の変化に関する知見が得られる。現実の二成分液体混合系、たとえば、メタノール-四酸化炭素、エタノール-四酸化炭素、1-プロパノール-四酸化炭素の各系に対して、実際 Q_{ij} が実験的に決定され、興味ある結果が得られている。

一方、混合系に関する Percus-Yevick 方程式を用いると、分子間相互作用を仮定することにより、 $g_{ij}(r)$ を直接計算することができる。そこで、二成分液体混合系において各成分混合比による Q_{ij} の変化と分子間相互作用の変化との関連を明らかにするため、混合系に関する Percus-Yevick 方程式を種々の相互作用の場合に対して、その数値解を求め、実験値との比較検討を行った。

(2) 1,2-ジフロロエタンは、液体中で、次のようなゴーシュとトランスの平衡状態にある。



この異性化反応によって、系の体積変化が生じる。この体積変化は、平衡定数の圧力変化を測定することにより求めることができる。一方、このゴーシュ-トランスの異性化に伴う体積変化は、液体内部における充填構造の変化によると考えられる。この変化をとりあつかうために、1,2-ジフロロエタンの分子内の原子の分布関数の気相と液相との相違を計算したい。まず、気相におけるトランス-ゴーシュの回転のポテンシャルを求め、つぎに、液相における分子内の原子の分布関数を計算する。この計算は、最も近い近似として、剛体球からなる液体中に、ジフロロエタンの分子中のフロロ原子の位置に空孔をつくる必要な自由エネルギー変化が、この空孔に関する二体相関関数と関係づけられることを用いて行なわれる。空孔の二体相関関数は、Reference Interaction Site Model (RISM) 積分方程式により計算できる。

2. 計算方法

(1) 二成分混合系に対する Percus-Yevick (PY) 方程式の解法

全相関関数 $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$, Mayer の f 関数 $f_{ij}(r) = \exp[-u_{ij}(r)/kT] - 1$
 $g_{ij}(r) = g_{ij}(r) \exp[u_{ij}(r)/kT]$, ここで $u_{ij}(r)$ は分子間ポテンシャルである。

これらを用いて PY 方程式は次のようにあらわされる。

Orstein-Zernike 方程式

$$h_{ij}(r_{12}) = c_{ij}(r_{12}) + \rho \sum_{k=1}^2 \alpha_k \int h_{ik}(r_{12}) c_{kj}(r_{12}) dV_2$$

PY 近似 $c_{ij}(r) = f_{ij}(r) y_{ij}(r)$

この方程式は、次の漸化式を用いて解くことが出来る

$$f_{m+1}(r_{12}) = A_m(r_{12}) f(r_{12}), \quad A_m(r_{12}) = c_m(r_{12}) - f_m(r_{12})$$

$$V_{m+1}(r_{12}) = \rho \delta(1,2) + \rho^2 \sum_{m=0}^m c_m(1,2) \quad \tilde{c}_m = \rho^{-2} \tilde{V}_m \cdot \tilde{f}_m \cdot \tilde{V}_m [1 - \tilde{V}_m \cdot \tilde{f}_m]$$

ここで V_m は行列式を表し、 $\tilde{V}_m(k) = \int d^3r e^{ik \cdot (r_1 - r_2)} V_m(m-1/2)$ である。

(2) RISM 方程式の解法

剛体球ポラニシャルを以て RISM 方程式は次のようにあらわされる。

$$\tilde{h}(k) = \tilde{w}(k) \tilde{c}(k) [1 - \rho \tilde{w}(k) \tilde{c}(k)]^{-1} \tilde{w}(k)$$

$$\tilde{w}_{\alpha\beta}(k) = \langle \exp[ik \cdot (r_1^{(\alpha)} - r_1^{(\beta)})] \rangle$$

$$c_{\alpha\beta}(r) = 0, \quad r > \sigma_{\alpha\beta}$$

$$c_{\alpha\beta}(r) = -1, \quad r < \sigma_{\alpha\beta}$$

ここで $\sigma_{\alpha\beta}$ は剛体球の直径である。この方程式は

$$c_{\alpha\beta}(r) = 2(\sigma_{\alpha\beta} - r) \sum_{i=1}^{\infty} A_i^{(\alpha\beta)} [(r - \sigma_{\alpha\beta})/\sigma_{\alpha\beta}]^{i-1} \quad \text{と仮定し}$$

変分関数

$$I_{RISM} = \rho \sum_{\alpha\beta} \int dr [c_{\alpha\beta}(r) + \frac{1}{2} c_{\alpha\beta}^2(r)]$$

$$- \frac{1}{(2\pi)^3 \rho} \int dk \left\{ \text{Tr} [\rho \tilde{w}(k) \tilde{c}(k)] + \frac{1}{2} \rho \tilde{c}^2(k) \right\} + \ln \det [1 - \rho \tilde{w}(k) \tilde{c}(k)]$$

を極小にする係数 $A_i^{(\alpha\beta)}$ を求めることにより、この解くことが出来る。

3. 研究成果

(1) 二成分混合系に関する PY 方程式は Lennard-Jones ポラニシャル

$$u_{ij}(r) = 4 \epsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right\} \quad \text{について } kT/\epsilon_{ij}, \quad \sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2,$$

$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}}$ のハロム - ター の値の各種組み合わせについて、計算を行なう。また ϵ_{ii} に、 $\epsilon_{ii}/\epsilon_{jj}$, σ_{ii}/σ_{jj} の値が大きく異なると、するやろ 相互作用が異なるると G_{ij} の挙動に特徴があらわれた、また、これらのハロム - ター の変化と G_{ij} の変化の間には一定の相関性があることがわかった。

(2) 剛体球ポラニシャルを RISM 方程式は、分子の形状を決定するハロム - ター と与えれば、純液体の $g_{\alpha\beta}(r)$ が計算出来る。この $g_{\alpha\beta}(r)$ から空孔の二体相関関数を計算する方法を模索中である。

4. 出版予定

小島・加藤・野村 J. Soln. Chem (1984) in press.

ab initio MO法による有機ケイ素化合物の電子状態と反応性に関する研究

分 BJ4 協前
実 9,738
許 15,580

Ab Initio MO Studies for Electronic Structure and Reactivity of Organosilicon Compounds

花村 光泰 (東北大理)

1. 研究目的・内容

最近、有機ケイ素化学の分野は、化学者の大きな注目を集めている。特に、長い間単離できなかったケイ素-ケイ素およびケイ素-炭素二重結合を含む化合物が、昨年単離された。我々は、以前よりこれらの化合物に注目して、*ab initio MO*法を用いて、電子状態および反応性を明らかにした。本研究では、この研究を更に深め、特に、ケイ素-炭素二重結合を含む化合物の反応性(主に、二量化反応や、極性分子との反応)について理論的研究を遂行した。モデル化合物として、シラエチレンおよびその置換体を取り上げて、二量化反応・極性溶媒との反応のポテンシャル面を計算し、これらの反応機構を解明した。

2. 計算方法

計算方法は、RHF法およびRHF法で得られた電子配置を参照配置として、一電子・二電子励起を含めたCI法である。基底関数は、6-31G+分極関数(6-31G**)である。分子の構造の最適化は、6-31G基底RHF計算で実行し、また全エネルギーE, 6-31G**を用いたCI法計算で評価する。計算に用いるプログラムは、分子研電子計算機センター登録のIMSPACKプログラムおよび分子研理論研究系所有のCI法プログラム(DRCI)である。

3. 研究成果

(A) シラエチレンと水の付加反応。

シラエチレンと水の付加反応を研究した。図1に、6-31G**基底RHF法を用いた反応のポテンシャルエネルギー図を示す。シラエチレンと水の反応では、反応系より数kcal/mol安定な中間体を通り、そこから14 kcal/mol高いエネルギーを持つ遷移状態を経て生成系に至る。エネルギー障壁は約12 kcal/molである。一方、1,1ジフルオロシラエチレンと水の反応では、中間体が反応系より約16 kcal/mol安定で、また、遷移状態も約7 kcal/mol安定でありエネルギー障壁は存在しない。従って、フッ素置換体は、熱化学的には安定であるが、水等の極性溶媒に対して極めて不安定である。

図2に、6-31G基底RHF法で最適化した構造を示す。中間体は、水の酸素原子とケイ素の静電相互作用により安定化する。遷移状態は、4中心型をしており、図中の矢印は、虚数の振動数を持つ基準振動を示している。

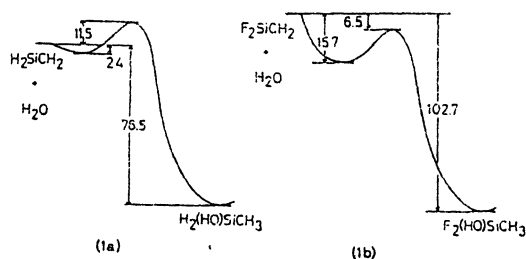


図1. ポテンシャルエネルギー図(kcal/mol)

(a) $\text{H}_2\text{SiCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{F}_2\text{SiCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (RHF, 6-31G**)

(B) 二量化反応.

次に、シラエチレンの二量化反応を研究した。図3に、6-31G**基底RHF法を用いた反応のポテンシャルエネルギー図を示す。この計算では、反応がC_s対称性を保持することを仮定した。この反応では、反応系より僅かに低いエネルギーの中間体を経て、それより数kcal/mol高いエネルギーを持つ遷移状態を通過し、生成系に至る。この反応のエネルギー障壁は約3kcal/molである。

一方、フッ素置換体では、エネルギー障壁は存在しない。従って、フッ素置換体は、極性溶媒との反応同様、二量化反応に對しても極めて不安定である。図4に、この反応に關係する分子の6-31G基底RHF法で最適化した構造を示す。中間体の構造では、二分子間の距離は相当大きい。遷移状態の構造に示した矢印は、虚数の振動数を持つ基準振動を示す。これより二分子が平行して接近する運動が反応座標であることがわかる。

結論として、シラエチレンを合成・単離する為には、置換基として電気陰性度の高い、さらに嵩高い置換基を選択することであると考える。

4. 出版予定

花村光泰・須藤幸治 Bull. Chem. Soc., 投稿予定

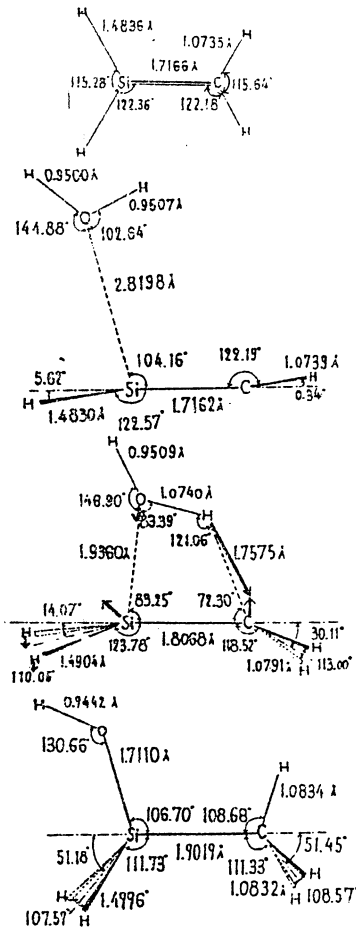


図2. $\text{H}_2\text{SiCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 反応の最適化構造。上からシラエチレン, 中間体, 遷移状態, 生成物。

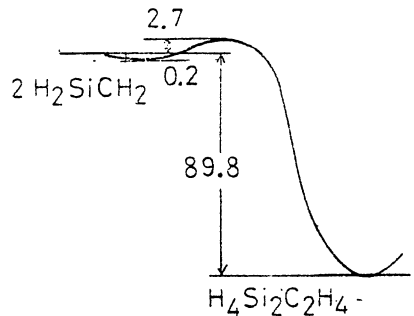


図3. ポテンシャルエネルギー図 (kcal/mol). (RHF, 6-31G**).

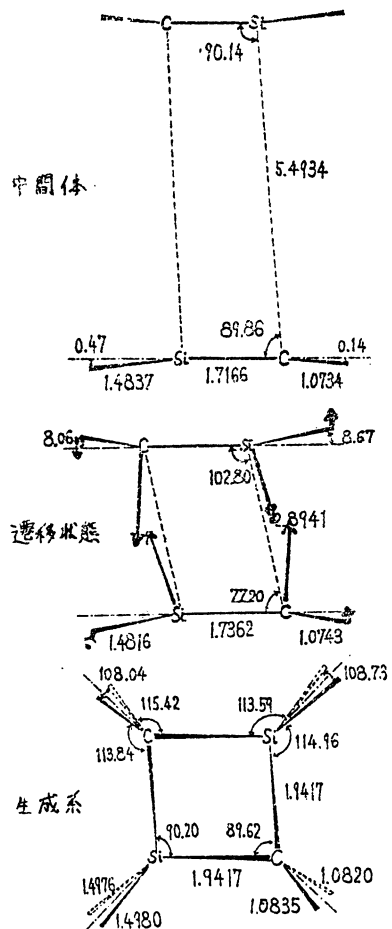


図4. シラエチレンの二量化反応の最適化構造 (RHF法, 6-31G) 単位. Å, 度

分	B77 橋前
実	13,022
許	15,200

モデルポテンシャルを用いた分子計算

The Use of the Model Potentials in Molecular Calculation.

酒井嘉子 (九大教養)

1. 研究目的・内容 Bonifacic-Huzinagaによりて提出され、酒井によりてハローメータの決定に改良が試みられたモデルポテンシャル法は、Hartree-Fock-Roothaan (HFR)法の Economical 版ともいふべきもので、全電子を考慮する HFR 法による計算を忠実に再現することを目標とする。本研究では、周期表の各原子についてモデルポテンシャルハローメータを決定し、すでにこの方法が組込まれている IMSPACK 及び JAMOL で利用出来るようにすることがその目的である。さらに得られたポテンシャルハローメータを用いて、クラスター計算を行い、W表面への CO 及び N₂ の吸着現象、及び Ni, Pd, Pt クラスターの電子状態の研究に應用する。

2. 計算方法 モデルポテンシャル法における原子のハミルトニアンを次式のように表す。

$$\hat{H}_{mp} = \sum_i^{mv} \left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z - m_c}{r} \left(1 + \sum_{l=1}^3 A_l e^{-\alpha_l r^2} + \sum_{l=4}^{l=6} A_l r e^{-\alpha_l r^2} \right) \right] + \sum_c B_c [4c \times 4c] + \sum_{i,j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

m_v, m_c は価電子及び内殻電子の数、前三項は内殻電子のエネルギー準位と価電子の準位の上方へ上りたりの shift operator である。モデルポテンシャルハローメータ (A_l, α_l 及び B_c) は、原子の numerical Hartree-Fock (相対論的効果が重要な原子については relativistic HF) で与えられる価電子の波動関数及び軌道エネルギーを再現するように決める。分子計算についてハローメータの再調整の必要はない。本研究のクラスター計算はモデルポテンシャル法を組込んだ JAMOL の modified version を使用した。Ni, Pd, Pt, W には ms と $(m-1)d$ 電子のみを考慮し、用いた基底関数 (Gauss 型) の大きさは、Ni (5s/4d) → (41/31), Pd (6s/5d) → (51/311), Pt (7s/5d) → (61/311), W (7s/5d) → (61/41). p-type の polarization function を加えた。C, O 及び N 原子には、全電子を考慮し (421/31) を用いた。

3. 研究成果 遷移金属について (Cr ~ Zn), (Mo ~ Ca), (W ~ H₂) のモデルポテンシャルハローメータを系統的に決めた。基底関数の大きさは、それぞれ (5s/4d), (6s/5d), (7s/5d) である。4d 及び 5d 遷移金属については相対論的効果もとり入れた。

(I). W表面への CO 及び N₂ の吸着現象について。

W(100)面上に on-top の位置に CO 及び N₂ が吸着したモデルとして W-CO 及び W-N₂ クラスターの計算を行った。CO 及び N₂ の金属表面への吸着は、吸着子から金属への電子の供与 (σ donation) と金属から吸着子の 2π 空軌道への逆供与 (π back donation) により吸着子-金属間に化学結合がつかると理解されている。本研究では、マリケンの population analysis によりて得られた σ donation は、CO, N₂ について 0.41, 0.28 電子、π back donation は 0.34, 0.37 電子となり、overlap population は W-C では 0.49, W-N では 0.37 となり、CO が N₂ よりも W と強く結合している。この結果は実験と一致する。また CO では 5σ と 2π* 軌道とが結合に寄与しているのに対して、N₂ では、4σ (≡ 2σ_u) も結合に寄与しており、5σ (≡ 3σ_g) よりもその結合が強い。このことにより、W-CO 中の軌道エネルギーの (5σ - 4σ) の間隔が free の CO での間隔に比べて

広がるのに対して, W_5N_2 ではその間隔が free の N_2 のものより縮められる(図1下)。これらは UPS スペクトルによるイオン化ポテンシヤル(IP)の(50-40)の間隔にみられる傾向(図1上)とよく一致する。吸着系での IP (仕事関数 $\sim 5.5 eV$ を加えた値) は軌道エネルギーの絶対値より約 5 eV 小さい。計算によれば, 価電子のイオン化に伴い約 1 4 の電子が W から吸着子の 2π 空軌道へ移り hole を screening することがわかった。 ΔSCF IP は実測値とよく一致する。また内殻電子(1s)がイオン化した場合の基底状態を計算した。これは XPS スペクトルの 2 つのピークのうちの main ピークに相当し, 価電子のイオン化にみられたと同様, W から 2π 空軌道へ 1 4 余りの電子が移り core hole は screening される。 ΔSCF IP は XPS の実測値とよく一致した。

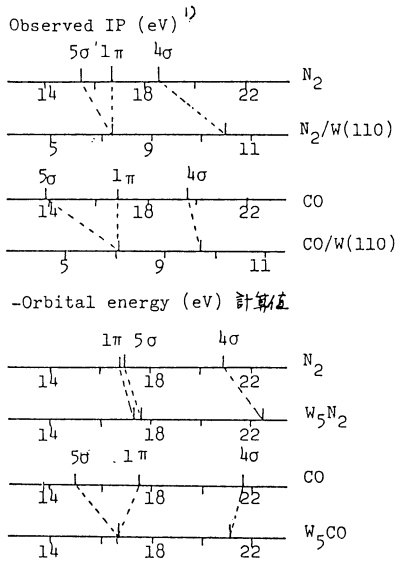
(II). Ni_4, Pd_4, Pt_4 クラスターの電子状態について。

Td の対称性をもつ上記のクラスターを計算し, 原子間距離 (R_e) の最適化も行った。計算上利用した対称性は A_1 の部分群 D_{2d} である。 Ni_4 と Pt_4 の最在エネルギー状態は 7B_2 で, 各原子は sd^9 に近い。 Pd_4 の最在エネルギー状態は 1A_1 (d^{10}) であるが, この状態は dissociative である。 7B_2 は Pd_4 の場合も sd^9 に近い。 3B_2 は s 電子が約 0.25 4 の状態で, D_{2d} の対称性で計算したため d-hole が delocalize しているが, 三好等の Cu_4 の計算では, d-hole を localize させることによりエネルギーが 4.6 ~ 6.2 eV 低下することが知られているので, Pd_4 の最在エネルギー状態は 3B_2 であると予想される。最適化により得られた R_e を表 I に示した。計算値は bulk の値より 0.3 ~ 0.4 Å 長い。Shim 等の all electron 計算 (Int. Journ. Quantum Chem. XV, 311 (1979)) によれば, Ni_2 の R_e は CI 計算により, 0.4 Å 短くなるので, 電子相関をとり入れることにより, 実測に近い値が得られると思われる。Koopmans の定理から得られた ns 電子のイオン化エネルギーは約 5 eV で, それぞれの金属で実測された仕事関数によく一致する。また d 電子の状態密度は, それぞれの金属について, ESCA で得られたスペクトルの傾向をよく再現する。

4. 発表、出版実績又は予定

- 酒井, 三好 日本物理学会, 59年 4月 福岡.
- 三好, 酒井 同上.
- 酒井, 三好, 諸熊 投稿原稿準備中.
- 三好, 酒井 投稿原稿準備中.

図1 吸着によるエネルギー準位の変化



1) 吸着系の IP はフェルミ準位 (E_F) からの値である。 W との結合に寄与しない IP 準位を挿入した。

表 I. 金属-金属間距離 Å

	state	R_e (cal.)	R_e (obs.)
Ni_4	7B_2	2.85	2.492
	3B_2	3.06	2.751
Pd_4	3A_1	3.08	
	7B_2	3.30	
	3B_2	2.97	2.774
Pt_4	3A_1	3.00	
	7B_2	3.12	
	7B_2		

1) R_e (obs) は bulk の値。

分子軌道計算による分子間ポテンシャルの決定と水溶液の計算機実験

分	BJ8 協前
実	13.855
許	14.060

Determination of Intermolecular Potential by MO calculations
and Computer Simulation for Aqueous Solution

田中香樹 (京大工)

1. 研究内容 目的

非電解質、特に疎水性溶質の水溶液における混合時の熱力学量の異状性を説明するため多くのモデルが提案されてきたが、そのような溶質の水和は疎水性水和としてよく知られ、その特徴はかなり大きな発熱とそれに上回るエントロピー減少にある。この水和の際の不利な自由エネルギーは高濃度では溶質の会合により一部は解消され、この現象は疎水性相互作用と呼ばれアルコール・アミンをはじめ生体内の巨大分子など多くの非電解質水溶液で観測される。しかしこのような現象、特に疎水性相互作用に関しては、微視的見地からのモデルの評価は、ほとんどなされておらず。スーパテリアルコール (TBA) は全組成範囲で水と混合し大きな疎水基を有するアルコールであり、熱力学量の異状性は非常に顕著である。このTBA水溶液の分子動力学計算により、上記の現象を微視的立場から系の時間依存性を含めて包括的に明らかにすることを目的とした。

2. 研究方法・計算手法

分子動力学計算に先だって、未知であったTBA-TBAの分子間ポテンシャルを決定した。そのためのSTO-3G basis setを用いたSCF計算を数百のTBA-TBAの相対配置について行ない、その結果を最小二乗最適化によりポテンシャル関数を得た。分子間ポテンシャルは各原子または仮想的な lone pair間の相互作用としてあらわし、各メチル基は炭素と同様の扱いとした。それ故、最適化の際の標準偏差は 2.6 kJ mol^{-1} とかなり大きい。しかし、それは大部分メチル基間の近距離の斥力によるものであり、この程度のエネルギー差は 0.1 \AA 以下の距離に相当するので、以下の分子動力学計算に重大な影響を及ぼすことはなからず。尚、SCF計算は Gaussian 80 プログラムを用い、このポテンシャル決定の大部分はプロジェクト CDOにより行なわれた。分子動力学計算は温度一定の方法を用いて、 298.15 K で、 3 mol\% の濃度、密度は実験値を採用した。

3. 研究成果

分子動力学計算はTBA分子間の分布関数を正しく求めるために 8×10^6 time stepまで行ない、その中で平衡後の $60,000$ time step の配置から積算を計算した。Table I に熱力学量を示す。等分配則による温度は設定値に十分近く、純水と直接の比較が可能である。水のエネルギーは 0.8 kJ mol^{-1} 程度下してあり、メタノール5%溶液の場合より大きい。TBAのエネルギーはメタノールより低いが、これはメタノールとTBAでは水和構造が多少異なっているためであり、特に水酸基の lone pair 方向での水の配位の差が顕著である。Fig. 1 の水水の動径分布関数は何れも水の構造化をあらわしてあり、これは Fig. 2 の対相互作用分布関数から支持される。しかし、TBA間には 20 kJ mol^{-1} 以上の強い相互作用を有する可能性があるにもかかわらず、実際には斥力が支配的である。一方、Fig. 3 に示した

TBAのH-OとC-Cの動径分布関数はTBA同士が会合していることを示唆しているが、この会合がTBA間の水素結合によるものであることは、そのピークの位置から明らかである。炭素-炭素の動径分布関数からはTBA同士のメチル基の接触と、水一層を含む間接的な会合が存在していることがわかる。結合エネルギー分布関数をFig. 4に示す。TBA-水の対相互作用分布関数の負の相互作用部分の割合を考慮すれば、

TABLE I. Thermodynamic properties of aqueous solution of TBA. T , U_t , U_w and U_a are temperature, total, water, TBA potential energy, respectively. T is in Kelvin and others are in kJ mol^{-1} .

System	T	U_t	U_w	U_a
TBA soln.	298.36	-36.06	-36.53	-22.04
Pure water	298.88	-35.75	-35.75	

水の低エネルギー側へのシフトは水の構造変化に対応している。またTBAのそれはメタノールよりも低い位置にピークが存在しているが、それではなお一部には正のエネルギー

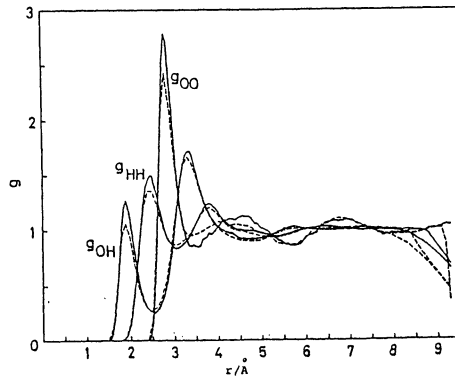


Fig. 1 Radial distribution functions for water in aqueous solution of TBA at 298.15 K, solid line; water in solution, dashed line; pure water, dotted line; TBA-TBA, chain dotted line.

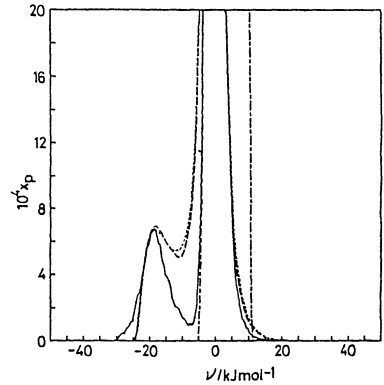


Fig. 2 Pair interaction distribution functions solid line; TBA-water, dashed line; water-water in solution, chain dotted line; TBA-TBA, dotted line, pure water.

を持つTBAが存在する。各分子の平均二乗動径距離をFig. 5に示す。大きな質量とrigidな水和構造のため、TBAの並進は極めて遅いが、水の拡散も構造化により、かなり大きな影響を受けている。系全体としてはTBA導入による水構造の飛躍的熱力学量を支配しているが、一部には溶質の会合を認められ、疎水性水和・相互作用が微視的に確認された。

4 発表予定

田中, 中西, 東原,
J. Chem. Phys.
投稿中

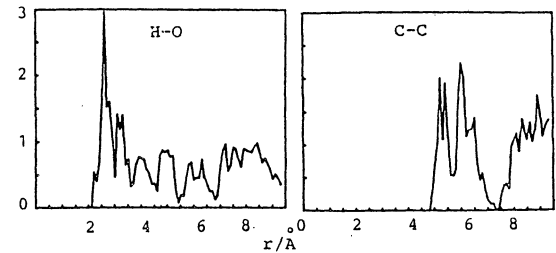


Fig. 3 Radial distribution functions for TBA.

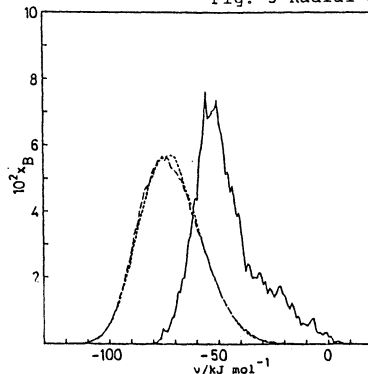


Fig. 4 Binding energy distribution functions, solid line; TBA, dashed line; water in solution, dotted line; pure water.

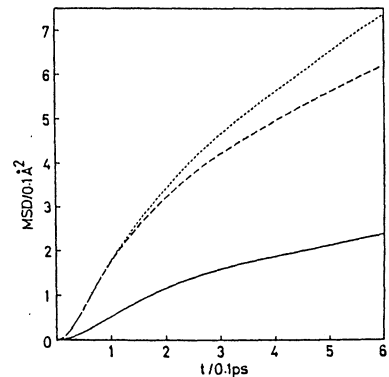


Fig. 5 Mean square displacements, solid line; TBA, dashed line; water, dotted line; pure water.

水素結合会合体の ab initio 計算

分	BK2	協前
実	9,604	
許	18,240	

Ab Initio Study of Hydrogen-Bonded Complexes

Marek J. Woźcik /Tokyo Univ./

1. Research Objectives

Presented results concern formamide which is one of the simplest molecules of biological interest. Its force field and dipole-moment derivatives have recently been studied in our laboratory by the method of ab initio SCF MO calculations. In the present study we have extended the ab initio calculations to the cyclic dimer of formamide. This dimer is the simplest model of the system of hydrogen bonds found in nucleic-acid bases /like self-associated uracil, thymine and their derivatives/. Our current study of the vibrational spectra of the crystals of these bases shows that some of the low-frequency modes can be assigned to nearly isolated hydrogen-bonded dimers.

2. Research Methods and Programs Used

In the present study the ab initio SCF MO method with the 4-31G split-valence basis set with standart parameters was used. The nergy gradient technique was employed for geometry optimization and calculation of force constants. We used the IMSPACK program containing GAUSSIAN 70, HONDO and our own derivative and optimization routines. Force constants and dipole derivatives were obtained by numerical differentiation of analytically calculated energy gradients and dipole moments, respectively, in the cartesian coordinate system. We used a standart shift of 0.01 au for each cartesian coordinate of each atom. Normal coordinates were calculated using Shimanouchi's programs and also independently by direct diagonalization of mass-weighted force-constant matrices.

3. Research Results

The calculated structural parameters for the dimer are listed in table 1 together with the calculated results for the monomer and the X-ray data for the crystal. As expected changes in the monomer geometry brought about by the hydrogen bonding are largest for atoms participating in the bonds. The calculated hydrogen-bond length is 2.878 Å which is close to the values found in uracil and 1-methylthymine. The hydrogen bond is not linear, the HN..O angle being 7.1°.

Table 1

	Monom.	Dimer	Cryst.
$r_{\text{CN}}/\text{\AA}/$	1.347	1.328	1.30
$r_{\text{CO}}/\text{\AA}/$	1.216	1.230	1.255
$r_{\text{CH}}/\text{\AA}/$	1.081	1.080	
$r_{\text{NHn}}/\text{\AA}/$	0.990	0.990	
$r_{\text{NHb}}/\text{\AA}/$	0.993	1.007	
$\angle\text{NCO}/\text{deg}/$	124.9	125.1	121.5
$\angle\text{NCH}/\text{deg}/$	113.8	115.1	
$\angle\text{HCO}/\text{deg}/$	121.3	119.8	
$\angle\text{CNHn}/\text{deg}/$	121.8	121.0	
$\angle\text{CNHb}/\text{deg}/$	119.6	120.3	
$\angle\text{HNH}/\text{deg}/$	118.6	118.7	
$r_{\text{NO}}/\text{\AA}/$		2.878	2.935
$\angle\text{CNO}/\text{deg}/$		113.2	118.5
$\angle\text{CON}/\text{deg}/$		121.6	120
$\angle\text{HbNO}/\text{deg}/$		7.1	

Hn=nonbonded hydrogen

Hb=bonded hydrogen

Table 2 cont.

Wavenumb.	Intens.	Assignment
231	0.64	b_u
195	R	a_g
145	R	a_g
248	R	b_g
175	0.26	a_u
82	0.30	a_u

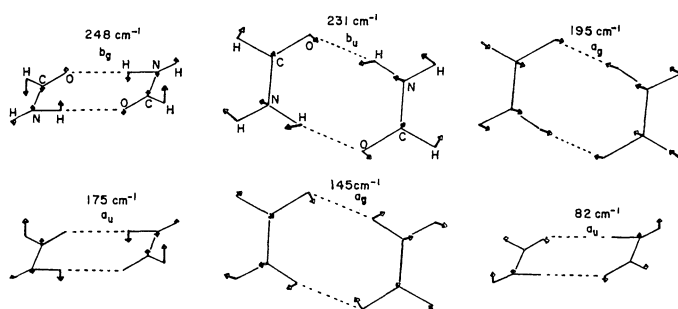


Figure 1

and three out-of-plane. They are shown in fig. 1.

4. Publication

M.J. Wójcik, A.Y. Hirakawa, M. Tsuboi, S. Kato and K. Morokuma, Chem. Phys. Lett.

1983, 100, 523.

Table 2

Wavenumb.	Intens.	Assignment
3922	R	νNHn
3922	1.46	
3631	6.28	νNHb
3591	R	
3257	R	νCH
3253	1.41	
1912	R	NH_2 sc. +
1895	6.09	$\nu\text{CO} + \nu\text{CN}$
1845	0.68	+ δCH
1804	R	
1553	R	δCH
1552	0.75	
1471	R	NH_2 ro. +
1459	1.97	$\nu\text{CN} + \delta\text{NCO}$
1229	R	+ δCH
1222	0.004	
682	0.21	$\delta\text{NCO} +$
662	R	NH_2 ro.
1205	0.005	CH o.p. +
1201	R	twist.
1085	5.14	
1027	R	NH_2 wagg. +
665	1.42	twist.
660	R	

R=Raman active, Intens.= $(\partial\mu/\partial a)^2 [D/R_{\text{amu}}]^{1/2}$

The calculated normal frequencies of the dimer are listed in table 2 along with the calculated relative intensities of the infrared transitions and assignments of the vibrations. There are six intermolecular vibrations, three in-plane

分子軌道計算による尿素間ポテンシャルの決定と水溶液の計算機実験

分	BJS	協後
実	6,327	
許	16,720	

Determination of Urea-urea pair Potential by MO calculations and Computer Simulation for Aqueous Solution

田中秀樹 (京大工)

1. 研究内容, 目的

尿素水溶液の熱力学量は他の非電解質水溶液とは全く異なる。尿素及びそのアルキル誘導体は分類上独特のクラスターを形成する。その特徴は、水との混合の際の大きなエンタルピー変化と、それにほぼ匹敵する位のエンタルピーの増大である。そのような熱力学量の変化は特に水構造への影響、さらにそれに関連してたん白質変性に關して多くの関心が寄せられている。既に尿素の水和に対しては計算機実験が行なわれ、尿素分子を周囲の水構造に何らの特異な作用を及ぼしていること外明らかにされている。しかし、たん白質変性を引き起こすような高濃度では、その熱力学量と微視的構造は疎水性水和と疎水性相互作用のよう単に逆の過程として記述されるのではなく、それらは尿素-尿素と尿素-水の強い相互作用を反映して複雑であることが予想される。さらに、たん白質変性が尿素の水構造破壊とそれに伴う疎水性相互作用の減少が、たん白質と尿素との直接の相互作用によるものであるかは現在よく明らかではない。それらを平衡量と時間依存の量の両面から解明する目的で分子動力学計算を行なった。

2. 研究方法, 計算方法

計算機実験に必要とされるポテンシャル関数は水-水, 尿素-水, 尿素-尿素であるが、水-水はMCYポテンシャルを、尿素-水については無限希釈水溶液の計算に決定されたものを利用した。尿素-尿素有るは GAUSSIAN 80 プログラムを用いた SCF 計算と各原子を相互作用点とする関数への最適化により決定した。密度は実験値を用い、濃度はたん白質変性の始まる約 8% とした。尚、このポテンシャル関数決定は大部分プロジェクトコード CDO により行なわれた。分子動力学計算のプログラムは、定温、尿素の有限濃度用に作成した。

3. 研究結果

分子動力学計算は 76,000 time step まで行なり、最後の 48,000 time step の配置から平衡量及び時間依存の量を求めた。Table I に示すように系の温度は設定値には等一致している。また水のポテンシャルエネルギーは約 12 kcal/mol 程度純水より低下し、さらに尿素のそれは -52 kJ/mol と極めて低い。Fig. 1 に示した水-水の各原子対の動径分布関数から、 5 \AA 以内では構造の相関は純水のよりも高くなっている。しかし、 6 \AA 以上では逆の結果が得られた。三種の対相互作用分布関数を Fig. 2 に示す。水-水のエネルギー分布は -20 kJ/mol 前後の相互作用を有するものの割合が増加し、これはアルコール水溶液の場合と同様の傾向である。尿素-水では無限希釈時よりも相互作用対が減少しているが、尿素-尿素ではそれとは対照的である。これらから尿素は自己会合し、その結果として水も会合する傾向にある。水との距離での相関は見掛かたてであり、特に尿素 dimer の存在は

Fig. 3の尿素原子間の動径分布関数から明白である。Fig. 4の結合エネルギー分布関数は尿素-水、尿素-尿素的の強い相互作用をあらわしているが、尿素の場合には、二つのGauss型のピークに分けられ、これは単に水和された尿素と二量体を形成している尿素の分布に相当している。各分子の平均二乗動径距離から、水の並進運動は幾分制約され、また尿素も自己会合のため無限希釈状態と較べ拡散は遅くなっているが、これは実験事実と一致する。分子動力学計算からは、尿素はかなりの高濃度でも水構造を破壊している形跡は見られず、むしろすべての熱力学量は尿素間の強い相互作用とそれによる自己会合により説明され得ることが明らかにされた。

4. 発表予定

田中, 中西, 東原, J Chem Phys 投稿予定

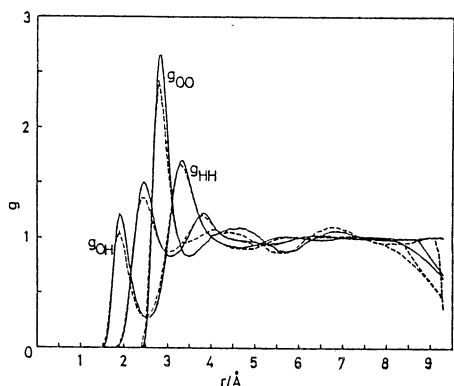


Fig. 1 Radial distribution functions for water in aqueous solution of urea at 298.15 K, solid line; water in solution, dashed line; pure water.

TABLE I. Thermodynamic properties of aqueous solution of urea. T , U_t , U_w , and U_u are temperature, total, water, urea potential energy, respectively. T is in Kelvin and others are in kJ mol^{-1} .

System	T	U_t	U_w	U_u
Urea soln.	298.03	-38.21	-37.02	-52.16
Pure water	298.88	-35.75	-35.75	

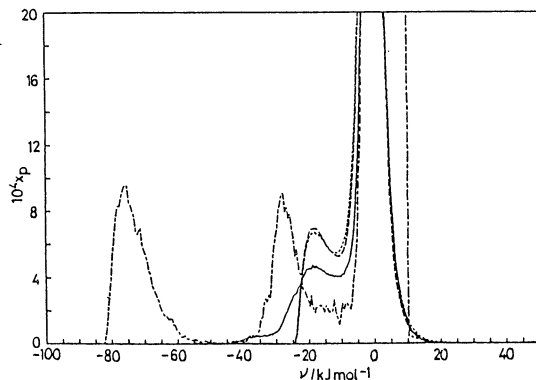


Fig. 2 Pair interaction distribution functions, solid line; urea-water, dashed line; water-water in solution, chain dotted line; urea-urea, dotted line; pure water.

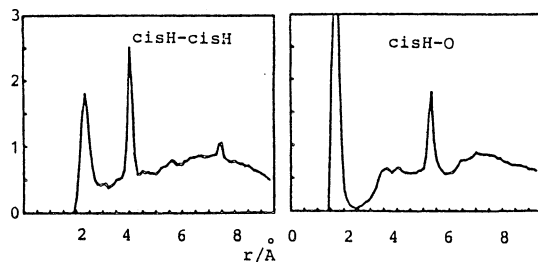


Fig. 3 Radial distribution functions for urea.

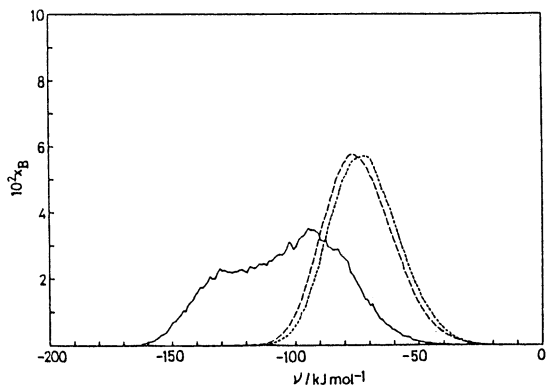


Fig. 4 Binding energy distribution functions, solid line; urea, dashed line; water in solution, dotted line; pure water.

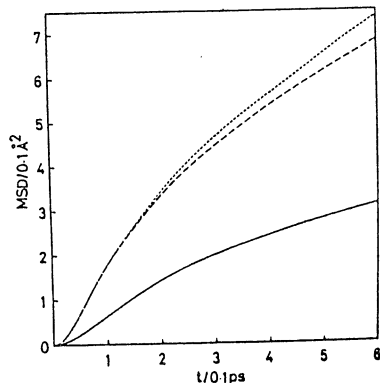


Fig. 5 Mean square displacements, solid line; urea, dashed line; water, dotted line; pure water.

分子集合体に関する理論的研究

分 BK3 協後
実 16,815
許 19,000

Theoretical Study on Molecular Aggregates

○寺前裕之(京大 工)

1. 研究目的・内容

結晶軌道法は分子軌道法を完全な並進対称性を有する系に拡張したものであり、周期的な構造を有する系に対して特に有効な方法である。本研究では結晶軌道法に対して、通常分子軌道法では一般的になっているエネルギー勾配法を導入し、一次元ポリマーの安定構造および振動状態を解析することを目的とした。

2. 研究方法・計算方法

結晶軌道法では全エネルギーは次式で与えられる。

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_\alpha \sum_\beta (H_{\alpha\beta}^{0i} + F_{\alpha\beta}^{0i}) P_{\alpha\beta}^{0i} + E(\text{NR}), \quad (1)$$

(1)式をユニット・セル内の原子の核座標 Q_p で微分することにより(2)式を得る。

$$\frac{\partial E}{\partial Q_p} = \sum_i \sum_\alpha \sum_\beta \left[\frac{\partial H_{\alpha\beta}^{0i}}{\partial Q_p} P_{\alpha\beta}^{0i} - \frac{\partial S_{\alpha\beta}^{0i}}{\partial Q_p} P_{\alpha\beta}^{0i} + \sum_h \sum_l \sum_\gamma \sum_\delta \frac{1}{2} (P_{\alpha\beta}^{0i} P_{\gamma\delta}^{hl} - \frac{1}{2} P_{\alpha\delta}^{0i} P_{\gamma\beta}^{hl}) \frac{\partial}{\partial Q_p} \langle \alpha\beta | \gamma\delta \rangle \right] + \frac{\partial E(\text{NR})}{\partial Q_p}, \quad (2)$$

ここで $P_{\alpha\beta}^{0i}$ は energy-weighted density matrix element であり、(3)式で表わされる。

$$P_{\alpha\beta}^{0i} = \sum_k \sum_n^{\text{BZ occ}} 2 \exp(ikja) C_{\alpha n}^k C_{\beta n}^k \epsilon_n(k). \quad (3)$$

通常分子では(2)式に相当する式のみで全ての自由度を取り扱うことができるが、無限系の場合に特に問題となるのは、Born-von Karman の周期境界条件から生じる自由度を、どのように取り扱うかという点である。本研究においては周期系における並進ベクトルに関する微分を導出することにより、この困難な点を解決した。

$$\frac{\partial E}{\partial a} = \sum_{j=0} \sum_\alpha \sum_\beta \left[\frac{\partial H_{\alpha\beta}^{0j}}{\partial a} P_{\alpha\beta}^{0j} - \frac{\partial S_{\alpha\beta}^{0j}}{\partial a} P_{\alpha\beta}^{0j} + \sum_h \sum_l \sum_\gamma \sum_\delta \frac{1}{2} (P_{\alpha\beta}^{0j} P_{\gamma\delta}^{hl} - \frac{1}{2} P_{\alpha\delta}^{0j} P_{\gamma\beta}^{hl}) \frac{\partial}{\partial a} \langle \alpha\beta | \gamma\delta \rangle \right] + \frac{\partial E(\text{NR})}{\partial a}, \quad (4)$$

実際に(2),(4)式を計算するために、分子研公開プログラムの EMSPACK 中の積分ルーチンを使用して、プログラムを作製した。

3. 研究成果

STO-3G 基底を用いた、ポリエチレン $(\text{CH}_2)_x$ の振動数を Table 1 に示す。一般に最小基底を用いたハートリー・フォック近似では力の定数を 20~30% 過大評価することが知られており、この範囲内において実験値との一致は良好であると言える。また安定構造は $r_{\text{C-C}} = 1.565 \text{ \AA}$, $r_{\text{C-H}} = 1.102 \text{ \AA}$, $\angle \text{CCC} = 115.3^\circ$, $\angle \text{HCH} = 104.7^\circ$ とはり、実験値の $r_{\text{C-C}} = 1.53 \text{ \AA}$, $r_{\text{C-H}} = 1.07 \text{ \AA}$, $\angle \text{CCC} = 112^\circ$, $\angle \text{HCH} = 107^\circ$ と良く一致している。

次に同様の計算をトランス形ポリアセチレン $(\text{CH})_x$ について行った。安定構造を Table 2

に示した。以前に計算された結果 (Table 2 中の c) と比較すると, 4-31G 基底の場合 8s4p/4s 基底よりも二重結合の長さが短くなっており, また結合交替の度合 ($r_{C-C} - r_{C=C}$) も少し大きいことがわかる。STO-3G 基底の場合, 構造が異っているのは興味深い, おそらく 2 電子積分のカットオフ条件の違いが影響しているものと考えられる。Table 3 に振動数を示した。C=C str. モードを除いて, 実験値との一致は良好である。C=C str. モードがかなり過大評価されてしまっているのは C=C 長さが上で述べた様に短く出過ぎているのと同様であるとされる。

Table 1
Vibrational frequencies of all-trans polyethylene and all-trans polyethylene-d₄

Symmetry	Assignment	Experimental (cm ⁻¹)	Calculated (cm ⁻¹)
A _g	CH ₂ s-stretch	2848	3446
	CH ₂ scis	1440	1738
	CC stretch	1131	1292
A _u	CH ₂ twist	1050	1253
	CH ₂ wag	1370	1715
B _{1g}	CC stretch	1061	1229
	CH ₂ a-stretch	2919	3559
B _{1u}	CH ₂ rock	725	814
	CH ₂ twist	1295	1526
B _{2g}	CH ₂ s-stretch	2851	3459
	CH ₂ scis	1468	1772
B _{2u}	CH ₂ a-stretch	2883	3540
	CH ₂ rock	1168	1376
B _{3u}	CH ₂ wag	1176	1382
	CD ₂ s-stretch	2102	2537
A _g	CD ₂ scis	1146	1351
	CC stretch	966	1129
	CD ₂ twist	743	886
A _u	CD ₂ wag	1249	1570
	CC stretch	820	949
B _{1u}	CD ₂ a-stretch	2192	2632
	CD ₂ rock	526	588
B _{2g}	CD ₂ twist	916	1079
	CD ₂ s-stretch	2088	2522
B _{2u}	CD ₂ scis	1090	1299
	CD ₂ a-stretch	2197	2640
B _{3g}	CD ₂ rock	991	1186
	CD ₂ wag	889	1045

Table 2. The optimized geometry of all-trans-polyacetylene^a.

Basis set	r _{C-C}	r _{C=C}	r _{C-H}	<CCC	<HC=C
STO-3G ^b	1.495	1.322	1.099	125.7	119.3
4-31G ^b	1.450	1.324	1.080	125.3	118.7
STO-3G ^c	1.477	1.327	1.085	124.2	119.5
8s4p/4s ^c	1.466	1.346	1.080	125.3	-

Table 3. The vibrational frequencies of all-trans-polyacetylene^a

symmetry	exp. ^b		STO-3G			4-31G			assignment	
	(CH) _x	(CD) _x	isotope effect	(CH) _x	(CD) _x	isotope effect	(CH) _x	(CD) _x		isotope effect
A _g	1060	840	1.26	1331	1030	1.29	1310	980	1.34	C-C str.
	1285	1200	1.07	1528	1335	1.18	1460	1344	1.09	C-C str. with C-H def.
	1450	1340	1.08	2006	1954	1.03	1911	1869	1.02	C=C str.
	2990	2230	1.34	3609	2692	1.34	3264	2422	1.35	C-H str.
A _u	1015	752	1.35	1236	908	1.36	1149	843	1.36	C-H def. out of plane
B _g	1008	745	1.35	1088	980	1.11	1123	1014	1.11	C-H def. out of plane
B _u	1292	916	1.41	1365	1002	1.36	1336	981	1.36	C-H def. in plane
	3013	2231	1.35	3568	2626	1.36	3305	2423	1.36	C-H str.

^aAll units are in cm⁻¹

^bFrom references 13 and 16.

4. 発表・出版実績または予定

寺前, 山辺, 里子, 今村 Chem. Phys. Lett., 101, 2 (1983).

寺前, 山辺, 今村 J. Chem. Phys., 印刷中.

分	ccφ 施
実	37,961
許	38,000

○藤本 博（京大工）、古賀伸明（分子研）、畑上 到（京大工）、水谷浩隆（京大工）、山崎輝昌（京大工）

1. 研究目的、内容

分子と分子の間に生じる化学相互作用の微細な機構を知ることが、新しい分子や化合物の合成とならんで化学の大きなテーマである。経験的事実の集積に頼ることなく、理論の力によってこれを解きあかそうとする試みは、近年ますます盛んになりつつある。大型計算機の高性能化と優秀なプログラムの開発によって、計算の精度は著るしく向上し、データの信頼性は増した。その一方で、計算結果を化学の経験あるいは直感に照らして理解することが、だんだん困難になってきていると思われる一面もあり、本研究では、分子間相互作用に関する理論計算の結果を少しでも見やすくすることを目的として、いくつかの系について非経験的分子軌道計算を行なったので報告する。

2. 研究方法、計算方法

基本的な考え方については以前に報告したが、さらに計算を容易にするために、細部にわたる改良を加えている。いま、2個の分子AとBを考える。Aを電子供与分子、Bを電子受容分子と仮定すると、前者から後者への電荷の移動は、前者の被占軌道と後者の空軌道の組合せによって表現されることになる。両者の対称性のために軌道が重なりをもたないような場合を除けば、あらゆる被占軌道と空軌道の組合せが大かれ少なかれ電荷の移動に関わりあいを持ってくることになり、相互作用の表現は面倒なものとなる。とくに、大きな分子の相互作用では、その本質の理解が難しいものとなる。

そこで、Aの被占軌道とBの空軌道を同時にそれぞれの中でユニタリー変換し、Aの軌道とBの軌道の間で対をつくらせることによって、電荷移動相互作用の表現を簡潔にしたのが本方法である。なお、分子軌道計算にはIMSプログラムライブラリーNo. 372を使用した。

3. 研究成果

まず最初の例は、孤立電子対の軌道である。この場合、一方の系をプロトンにとると相互作用を表わすに必要な軌道対の個数はプロトンの軌道の個数によってきまる。たとえば、STO-3G基底を採用すると電子供与体とプロトンとの間におこる電荷移動は、1組の軌道対によって表現できることになる。このうちの一方は、言うまでもなくプロトンの1s軌道である。このようにして求まるホルムアデヒド、フランの軌道を図1に示す。両方ともほぼ完全に酸素原子上に局在化して、いわゆる、孤立電子対軌道を与える。これを従来からの局在化軌道と比較してみると、p性が高くなっており、分子を安定化させ、その構造を定めている孤立電子対の軌道は、再混成しながら電子受容分子との相互作用に入っていくことが判る。基底関数を6-31G**に拡張すると、プロトンとの相互作用は5組の軌道対によって表わされることになる。STO-3G基底で得られる軌道対に対応する1組の軌道対が求まり、分極関数のせいで少し中心がずれる程度で、本質的な差異は認められない。他の1組は内殻電子の軌道でプロトンの外側に広がった軌道と重なる。残る3組は、分極関数によるパイ型の共役を表わしていて、系の安定化にわずかながら寄与する。全体としては、ホルムアデヒドあるいはフランとプロトンとの間の電荷移動を表わす軌道は、いわゆる孤立分子の局在化軌道とシグマ型最高被占軌道の丁度中間の性質を有する。

同じような軌道は窒素を含む化合物にも求まる。表 1 には、ヒドラジンとピラジンにプロトン付加させたときに、電荷移動に関わってくる孤立電子対の軌道を、フロンティア軌道および局在化軌道と比較してある。実際の電荷移動にあずかる軌道は、p 性と軌道エネルギーという点においては、丁度両者の中間に位置するが、プロトンとの非局在化エネルギーという点に関しては、当然のことながら三者の中で最大の値を示す。s 軌道を占める電子数と p 軌道を占める電子数の比率は、ヒドラジンの場合には 0.145 でおよそ 1 : 7、また、ピラジンではその値が 0.251 となって 1 : 4 に近い。つまり、実際に電子供与にあずかる軌道は通常の混成軌道よりも p 性がはるかに高いが、相互作用にあずかる軌道も、反応中心における分子構造の影響をかなり受けることが判る。

同様の計算をエチレンとヘキサトリエンの (2+4) 型環式付加について行なうと、この時求まるヘキサトリエンの軌道は、図 2 に示すように、ほとんどアタジエンの最高被占軌道および最低空軌道と同じになり、ヘキサトリエン共役の中でジエン骨格のみが、実際に相互作用に関与することを明らかにしている。いいかえれば、ある一つの反応をおこさせるに必要な構造単位が計算によって明確に定義されることになり、官能基などの経験的概念の理論づけもできることになる。

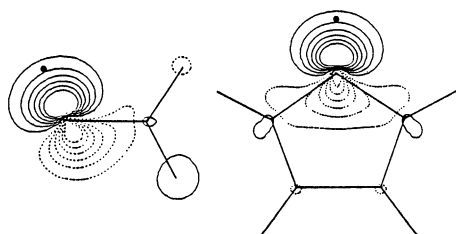


図 1. ホルムアルデヒドとフランの孤立電子対軌道

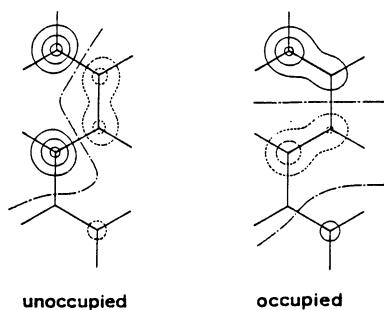


図 2. (4+2) 付加におけるヘキサトリエンの軌道

表 1. 相互作用にあずかる軌道とフロンティア軌道、局在化軌道との比較

	p 性	軌道 エネルギー	非局在化 エネルギー
ヒドラジン			
相互作用軌道	87.4	-0.328	-0.128
σ HOMO	91.2	-0.277	-0.085
LMO	62.5	-0.568	-0.113
ピラジン			
相互作用軌道	79.9	-0.371	-0.114
σ HOMO	85.4	-0.321	-0.061
LMO	55.2	-0.627	-0.100

エネルギーの単位は a u .

p 性は %

4. 発表、出版実績または予定

藤本、古賀、畑上、日本化学会第 48 秋季年会、58 年 8 月 札幌

藤本、古賀、畑上、J. Phys. Chem. 印刷中

藤本、古賀、水谷、投稿予定

分 CC1 施
 実 43,335
 許 43,320

光化学反応機構に関する量子化学的研究

Quantum Theoretical Research on Photochemical Reaction Mechanism

(千葉大薬) ○津田 穰、笈川 節子、長山 清

1. 研究目的 内容

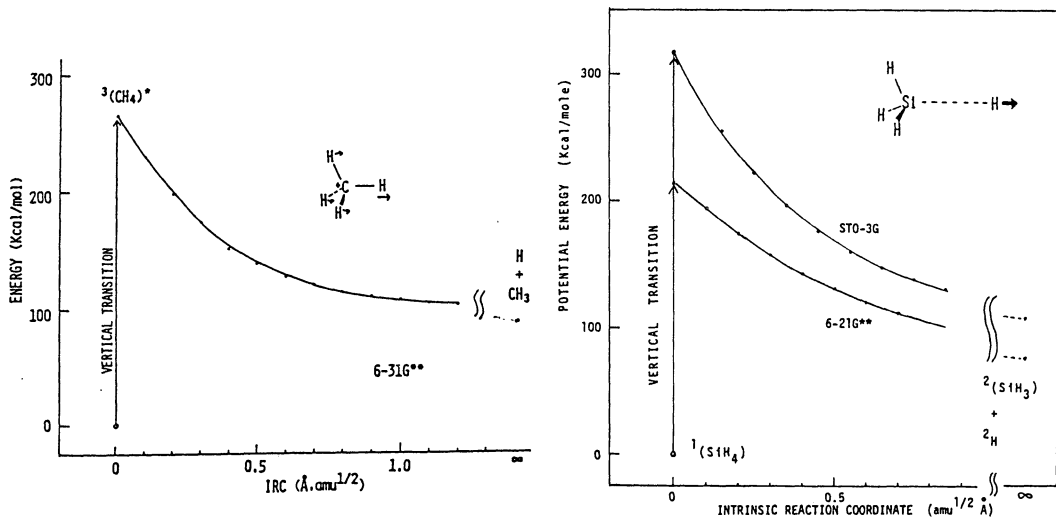
本課題では、有機化合物の光化学反応機構を *ab initio* MO 計算により明らかにすることをめざして研究を行っているが、近年、新しい反応相として低温非平衡プラズマが注目されている。これは、高周波放電により発生する光電子線と有機分子との相互作用による反応であり、従来の化学反応では容易に得られなかった不安定中間体（中性ラジカル、カチオン、アニオンなど）による興味ある反応が進行する。特に、CH₄ プラズマによるダイヤモンド状薄膜、および SiH₄ プラズマによるアモロファスシリコン (a-Si:H) 薄膜の形成は、その応用面からも大きな注目を集めている。プラズマ中では、通常の化学反応の場合に見られる溶媒分子による影響がほとんどないので、真空中の分子の状態を記述する *ab initio* MO 計算の結果を用いれば、プラズマ中の化学反応の起りやすさ、反応機構をかなり正確に議論できることになる。CH₄ および SiH₄ プラズマによる薄膜形成は (1) CH₄ および SiH₄ 分子と電子との非弾性衝突による励起状態への遷移、(2) CH₄* および SiH₄* 励起状態の分解過程、(3) 生成した中性ラジカル、カチオン、アニオン分子のいずれかまたはその組合せによる膜成長過程 (C-C および Si-Si 結合形成過程)、により進行するが、本年度はこのうち (1) および (2) の分解素過程のポテンシャルエネルギー曲面について研究を行った。

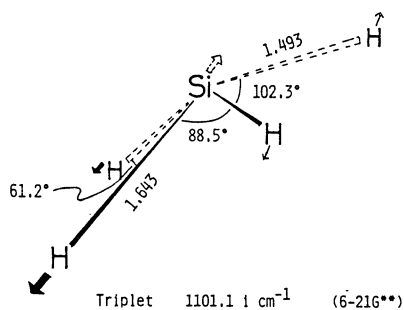
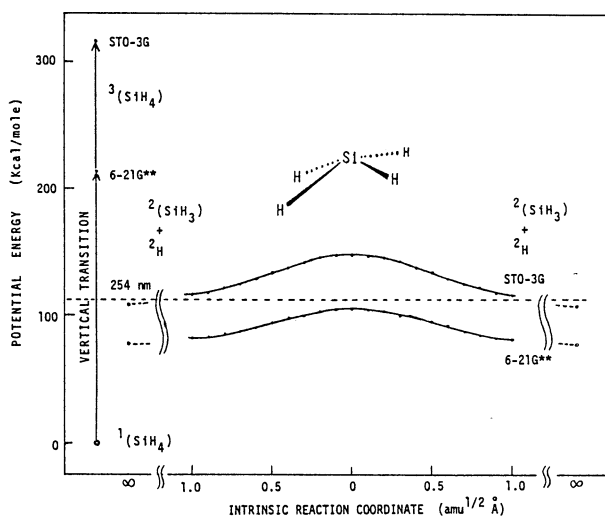
2. 計算方法

計算には、IRC 径路を計算できるように修正した GAUSSIAN 80 プログラムを用い、基準振動解析には GAMESS プログラムを用いた。basis set は、ポテンシャル面のあらましを見るために STO-3G で前計算を行い、次いで 6-31G** (Si は 6-21G**) を用いて定量的な計算を行った。

3. 研究成果

a. 励起三重項状態からの CH₄ 分解: 最近、精密に測定された低温 CH₄ プラズマ中の電子エネルギーは平均 5 eV で低エネルギー側に大きく分布している。このように低いエネルギーを持つ電子との衝突によって生じる励起状態には最低三重項状態の寄与が大きいと考えられる。図 1 は、基底状態 (一重項) の平衡核配置にある CH₄ 分子が、垂直励起





によりフランク・コンドン状態の最低三重項状態に遷移したと考えた時の、そこから始まる最低エネルギー径路 (meta-IRC) である。活性化エネルギー零で、直ちに CH_3 ラジカルと H 原子に解離することがわかる。この時、 CH_3-H の系は常に C_2v の対称性を保っている。

b. 励起三重項状態からの SiH_4 分解：図2は、 CH_4 分解の時と同様に、基底状態の SiH_4 分子が垂直励起により最低三重項状態に遷移したと考えた時の、最低エネルギー径路 (meta-IRC) である。垂直遷移付近では三重項状態のポテンシャル曲面の傾きが大きいので、基底状態の SiH_4 分子がどの基準振動状態にあったとしても三重項状態に遷移すれば、活性化エネルギー零で直ちに SiH_3 ラジカルと H 原子に解離する。

低温プラズマ中では、このように垂直遷移により生じた三重項状態 SiH_4 による分解反応を考えればよいが、水銀増感光CVDによる $\alpha\text{-Si:H}$ 形成では用いている 253.7 nm の光 (110 Kcal/mol) では垂直励起は起りえないので、別の機構を考えねばならない。そこで、最低三重項状態のポテンシャル超曲面上での鞍点を求め、この点を通るIRC径路を求めた。(図3)

鞍点に相当する SiH_4 の構造は図4に示すように四角錐形で、点群 C_s に属する。振動解析を行なうと唯一の虚の振動 (1101 i cm^{-1}) が得られた。鞍点におけるエネルギーは 105.2 Kcal/mol であり、垂直励起エネルギー (213.8 Kcal/mol) の約半分である。(数字はいずれも $6-21\text{G}^{**}$ の値) この値は図3に示すように 253.7 nm の光のエネルギーより低い。従って、三重項状態の水銀が SiH_4 とエキシプレックスを形成して鞍点に近い構造をとることにより、励起エネルギー移動が起ると考えられる。鞍点においては2個の $\text{Si}-\text{H}$ 結合は長く、他の2個は短い。この長い結合のうちの1個が切れると同時にもう一方の結合が短くなり、ピラミッド形の SiH_3 ラジカルが生成する。長い結合は2個あり、どちらも等しい確率で開裂しうるので、鞍点を通るIRCに沿ってポテンシャル超曲面の断面を示すと図3のように左右対称になる。

4. 発表、出版実績

- 津田 笈川 長山 他：分子構造総合討論会 1983年9月 仙台、1D13, 2P28, 2P42
 津田 笈川 長山 他：光化学討論会 1983年10月 筑波、111A202
 長山 津田 笈川 他：プラズマプロセス研究会 1984年1月 名古屋
 笈川 津田 長山 他：第31回応用物理春季年会 1983年4月 東京 1a-R-7
 津田 笈川 長山 他：Phot. Sci. Eng., 27, 118 (1983)
 笈川 津田 他：Phot. Sci. Eng., 27, 123 (1983)
 笈川 津田 長山 他：Theor. Chim. Acta., 64, 403 (1984)
 笈川 津田 長山 他：J. Am. Chem. Soc. 投稿中

遷移金属中の不純物の電子状態

分 CC7 施

実 35,600

許 36,860

Electronic structure of impurities in transition metals

◎ 浅田寿臣, 星野敏春, 中島伸治 (静岡大学工業短期大学部)

A. 局在軌道法による非周期系の電子状態の計算 (星野, 浅田)

1. 研究目的, 内容

格子欠陥, 表面, 非晶質など, 非周期系の電子構造の研究に LCAO 法は有効であるが, 格子歪による化学結合の変化を正確に取り扱うには多数の AO が必要となり, 計算も膨大となり, 実行不可能となる. この様な場合, 近接原子の影響をあらかじめ取り込んで局在した最小基底組 (LO 基底) をあらかじめ用意出来れば, 計算も楽になり, 結果の解析も見通しの良いものとなる. 本研究において我々は, Adams-Gilbert 方程式に基づいて AO から LO を構成する有効な方法を提案する. 各格子点の LO は, その格子点の AO の n 次展開する single-site-approximation (SSA) を用いる. この束缚による懸念は, Adams-Gilbert 方程式の任意のパラメータ γ を, SSA の懸念を可能に限り小さくするという条件から決定する事によりおこなう取組である. 本研究の目的は, LO 決定方法の定式化およびこれを実際に解く際の問題点を明示せしめ, 実際の解決方法を確立し, これを, 不純物系, 非晶質系に適用していく事にある.

2. 研究方法, 計算方法

AO は, これまでに確立しているガウス型解析関数を用いて展開する. γ -ローレンツ積分は, n 中心の複素積分を実行して求める. 交換相互作用積分は Gauss-Hermite で正確な積分値の数値的に扱う. 実際の非周期系は recursion 法を用いて計算するが, その際, LO の局在性は, 主要な長所となり, 第一原理からの recursion パラメータ γ の導出を可能とし, 計算を上記信頼性あるものとする.

3. 研究成果

簡単な分子 (H_2^+ , C_2 , C_2H_2) 等について, 無限系を扱う際の問題点を明らかに解決する目的で, 種々検討した. LO 最少基底組による LCLO-MO の計算は, T 分子軌道の AO を用いた LCAO-MO の計算結果をおよそよく再現する事, および, C_2 について, LO 法が recursion パラメータ γ を第一原理から導出するのに非常に実用的である事を示した.

4. 発表, 出版実績等は予定

- (1) 星野, 浅田, 寿臣 日本物理学会, 1983年10月
- (2) 星野, 浅田, 寿臣 日本物理学会, 1983年10月
- (3) 星野, 浅田, 寿臣 日本物理学会, 1984年4月
- (4) Hoshino, Asada and Terakura Phys. Rev. 投稿予定

B. V-Ru のバンド構造と構造相転移 (浅田, 星野)

1. 研究目的, 内容

Martensite 変態を経験する物質において, その相変態の機構は多様であり, その起源

は何れの物質の詳細な電子状態についてこの知識を基に論じられねばならない。本研究では、構造相変態金属間化合物U-Ru系について、電子論的側面から相変態のメカニズムを明らかにする事を目的とする。詳細なバンド計算に基づき、種々の起源を模索する事を主たる目的とする。

2. 研究方法、計算方法.

電子状態の計算は、LMT0法に基づき、atomic sphere approximation (ASA), self-consistent による R. partial density of states の計算には、linear-tetrahedron法を用いた。core electronには半 filled Dirac, valence electron には LDA, spin-orbit interaction を含んだ semi-relativistic scheme を用いた。高温相 (cubic) および低温相 (tetragonal) について計算を行った。

3. 研究成果.

高温相 (cubic) のバンド構造は、これまでに発表されているもの (Switendick 1976) と Fermi 面近傍では少しの違いを認め、大抵一致しているが、 k 空間の形状は一致しない。本結果は他の方法 (LAPW) と比較して同一の得られたもの。即ち発表のものに少しの違いを認め、理解される。低温相 (tetragonal) では Fermi energy での DOS は cubic に比べて少し増大する。この事は比熱、帯電率等の温度変化の実験結果とよく符合している。この大抵一致は、低温相は、これまでに発表されている tetragonal のままで、 c 軸に CDW の出現を、詳しい実験によって、その構造も実験的に確認されている事が期待される。現在において、低温相の固定エネルギーでの、構造相変態のメカニズムは、導くべき材料高温相における実験的事実をバンド計算の結果から推論される。

4. 発表、出版実績、学位予定

- (1) 浅田、星野、佐田 日本物理学会 1984 年 4 月
- (2) Asada, Hoshino, Kataoka J. Phys. F 投稿予定

C. 物体構造解析における位相回復問題 (中島)

1. 研究目的、内容

X線照射し、固体の結晶構造解析を行う場合、散乱場の強度分布を観測して、正確な物体構造の解析に対して不可欠である位相分布の情報も取得する必要がある。本研究は、逆Fourier変換による散乱場の強度分布から位相分布を回復する計算方法の確立と目的とし、計算機シミュレーションによる最適プログラムの開発とその内容とする。

2. 研究方法、計算方法

二次元物体構造と散乱体の関係を考察し、その far-field での散乱場の強度分布を逆Fourier変換で得る。強度分布の逆Fourier変換から位相分布を回復し、散乱場の複素振幅を計算する。その再五次元空間での逆Fourier変換から物体を再生するという手順で行う。

3. 研究成果

この方法における、サンプル実験や、物体の形状の位相回復の効果を調べた。その結果、正確な位相回復を得るには、最低3回の強度分布測定を行う事が必要である事、物体の構造(形状)が最適でなければならず、大きく劣る事は及ぼす事が確認された。

4. 発表、出版実績、学位予定

- (1) Nakajima and Asakura Optik 投稿予定

分子動力学シミュレーションによる熔融塩の輸送現象および構造の研究

分CDI施
実 17,789
許 20,900

Transport Phenomena and Structures of Molten Salts Studied by
Molecular Dynamics Simulation

○岡田 勲(東工大統合理工), 高木隆三(東工大原子炉研), 山口敏男(東工大統合理工)

1. 研究目的、内容

液体の構造を測定する最も有力な実験手段は現在のところX線及び中性子回折であるがこれらの方法で求められるのは、系に存在する原子間の組について重ね合わせた1次元的な動径分布関数であり、最近傍原子間の距離は分っても中距離、長距離にわたる3次元の構造は求めることがほとんど不可能である。この一解決法として分子動力学シミュレーションをX線、中性子回折の結果と組合せて解析することを提案し、今回は比較的構造の複雑なLiNO₃-RbNO₃ (1:1) 融体について実際に解析を行なった。

2. 研究方法、計算方法

中性子回折実験は高エネルギー物理研究所の陽子ライナツ7(20MeV)を用いて行なった。X線回折実験は我々の研究室の装置を用いて行なった。分子動力学法(MD法)は478Kで密度の実験値2.30g/cm³より基本セルの稜の一边の長さを20.358Åとして、Li, Rb, N, O原子をそれぞれ54, 54, 108, 324個配し、系が平衡に達してから約6000スラップ進めた。1ステップの長さは2fsとした。この間の系の圧力は-60.2MPaとなった。2体ポテンシャルは7-ロン項と反発項から成り、パラメーターは単一塩すなわちLiNO₃, RbNO₃と同じものを用いた。N, Oの電荷は量子力学計算に基づいて、それぞれ+0.66, -0.5533とした。Li及びRbの電荷は+1とした。7-ロンカの計算にはEwaldの方法を用いた。NO₃イオンは平面3角形の剛体とし、N-Oの距離は中性子回折の結果から1.25Åとした。従ってO-Oの距離は2.165Åとなる。

3. 研究成果

構造 中性子回折の結果得られる(1)式に定義した干渉関数は図1に示すとおりである。

$$i(k) = \{ I(k) - \sum \chi_i b_i^2 \} / (\sum \chi_i b_i)^2 \quad (1)$$

ここでI(k)は干渉性散乱強度、 χ_i は原子分率、 b_i は散乱長で $b_{Li} = -0.203$, $b_{Rb} = 0.708$, $b_N = 0.930$, $b_O = 0.58 \times 10^{-12} \text{cm}$ である。図1の定線部分は(2)式で示すようなNO₃の“イオン内構造”の7の寄りを示している。

$$k \cdot i(k) = \frac{6\chi_N^2 b_N b_O}{(\sum \chi_i b_i)^2} \exp\left(-\frac{\langle \Delta_{N-O}^2 \rangle k^2}{2}\right) \frac{\sin(k r_{N-O})}{r_{N-O}} + \frac{6\chi_N^2 b_O^2}{(\sum \chi_i b_i)^2} \exp\left(-\frac{\langle \Delta_{O-O}^2 \rangle k^2}{2}\right) \frac{\sin(k r_{O-O})}{r_{O-O}} \quad (2)$$

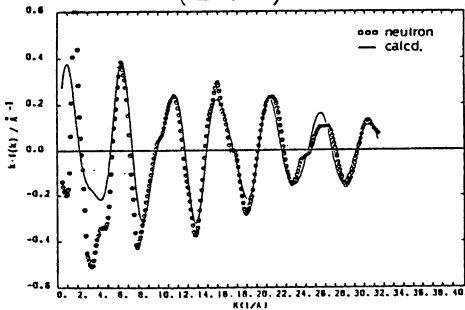


Fig. 1 The k-l(k) function obtained from neutron diffraction

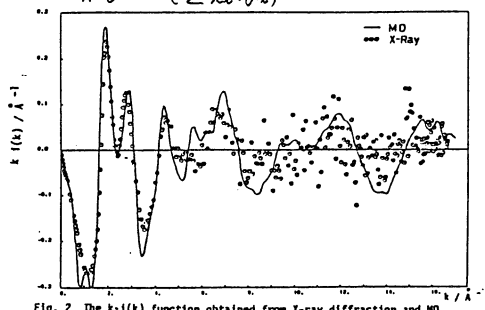


Fig. 2 The k-l(k) function obtained from X-ray diffraction and MD

ここで $\langle \Delta_{N-O}^2 \rangle / Z = 0.0011 \text{ \AA}^2$, $\langle \Delta_{O-O}^2 \rangle / Z = 0.0028 \text{ \AA}^2$ とした。図1から分子ように中性子回折の結果から得られるのは主として NO_3 内の構造である。この結果から NO_3 は平面三角形をしていて $N-O$ の距離は 1.25 \AA であることが分子。X線回折の結果から得られた干渉関数を MD の結果と比較して図2に示す。危の大きな領域での測定点のばらつきは、反射光が弱いことに基づくが、この領域は近距離すなわちイオン内の構造に基づいており、その情報は中性子回折の結果から得られているので必要ない。全領域、特に低角度側でも MD の結果と満足すべき一致が得られているので MD で得られた構造は現実を良く再現しているものと推察される。

2体相関関数の $g(r)$ のうち Li-N , Rb-N 及び Li-O , Rb-O の組について積算配位数とともにそれぞれ図3, 図4に示す。単一塩の場合より Li-N , Li-O のオノピーフの高さは高くなり、 Rb-N , Rb-O については低くなる傾向がある。

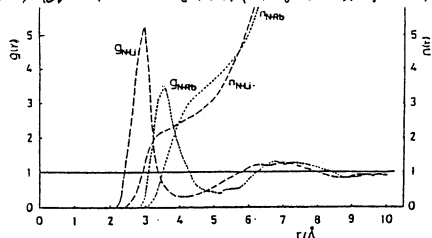


Fig. 3 Pair correlation function and running coordination number for N-Li and N-Rb

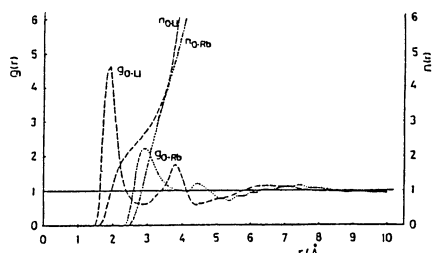


Fig. 4 Pair correlation function and running coordination number for O-Li and O-Rb

NO_3 の周囲に Li , Rb などのように配置しているかを知るために、図5に定義した θ , ϕ についての分布を計算した。ただし θ については $1/\sin\theta$ を乗じ r もの、 ϕ については図7に示す。

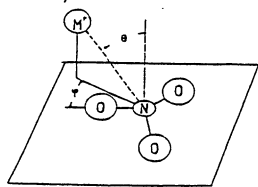


Fig. 5 The definition of θ and ϕ

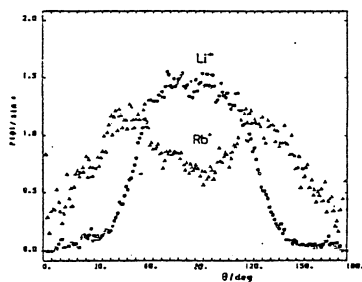


Fig. 6 Angular distribution of Li^+ and Rb^+

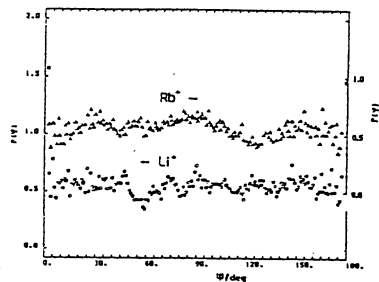


Fig. 7 Angular distribution of Li^+ and Rb^+

図6,7から分子ように Li は NO_3 の周りのほぼ平面内に O の方向とは無関係に均一に分布しており、 Rb は NO_3 の3回軸方向より約 50° 方向に均一に分布する確率が大きい。このように MD によって、実験では得られない3次元構造が実験で得られる情報と矛盾なく得られる。

4. 発表・出版実績まには予定

- 1) 岡田, 橋野, 李, 大瀧, "Ions and Molecules in Solution" Ed. N. Tanaka et al. Elsevier, Amsterdam, p. 81, 1983
- 2) 岡田, 岡野, 大瀧, 高木, Chem. Phys. Lett., 100, 436 (1983)
- 3) 岡田, submitted to Z. Naturforsch
- 4) 高木, 岡田, 河村, 才 94 回 日本金属学会年会 1984 年 4 月 千葉
- 5) 岡田, 山口, 大瀧, Euchem Conf. on Molten Salts 1984 年 8 月 Helsinki (フィンランド) 発表予定

反応中間体および遷移状態の電子状態の分子軌道法による計算

分	CD7 施
実	16699
許	17100

A Calculation on the Electronic Structures of Reaction Intermediates and Transition States by Molecular Orbital Methods

○小西英之, 尾嶋平次郎, 中田尚男 (愛知教育大), 梅井寛, 武田直仁 (名城大薬)

1. 研究目的・内容

種々の化学反応における中間体や遷移状態の電子状態を分子軌道法を用いて計算し、反応の機構および構造・性質の特徴の検討を行なうことを目的としている。本年度は主に、有機マススペクトロメトリーにおけるフラグメンテーション則の理論的検討の一環として、以下のテーマについて研究した。

- i) EIMSにおける転位反応の機構
- ii) CIMSにおけるフラグメンテーション則とイオン構造
- iii) 準安定イオンの構造推定

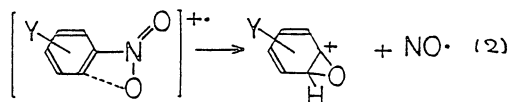
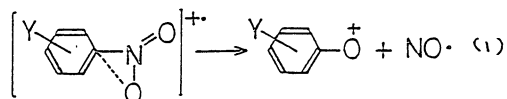
2. 研究方法・計算方法

種々のイオンや遷移状態の推定構造、ポテンシャルエネルギー曲線および状態相関図等をもとに開裂機構を検討する。上記 i, ii) には MINDO/3 法 (名大加藤重樹氏作成, 小西改訂のプログラム) を、iii) には分子研ライブラリの HONDO/G および Gaussian 80 プログラムを用いた。

3. 研究成果

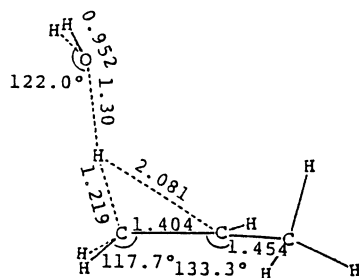
i) ニトロベンゼンからの NO 脱離の機構 (名古屋女子大佐々木氏と共同)¹⁾

ニトロベンゼンからの NO 脱離機構には 2 通りの経路があることが、運動エネルギー放出 (KER) の測定より結論されている。KER の大きい経路が (1) の機構であることは、反応熱の観点から妥当であるが、KER の小さい経路は提案されている機構 (2) ではなく、4 員環形成後水素転位を伴ない、(1) の生成イオンの異性体を生じる機構である可能性を示唆した。さらに、種々の *p*-および *m*-置換体における置換基効果の観点から 2 つの機構の寄与の大きさを論じた。



ii) 化学イオン化におけるアミンおよびアルコールの開裂機構²⁾

H₂ を試薬ガスとして用いる CIMS では、フラグメントイオンのプリカーサーとしてプロトン付加体が考えられ、かつ、プリカーサーがかなりの過剰エネルギーをもつため多くのフラグメントイオンを生成する。C₁~C₃ の脂肪族アミンおよびアルコールについて検討した。特に、*n*-および *iso*-C₃H₇NH₂⁺ から H₃O⁺ を生成する際、右図のような中間体構造をとることが推定された。これは、プロペンと水がプロトンを介して結合した Complex 構造をし



てあり、 H_3O^+ 生成
と脱水の両経路の
プリカーサーとな
るに考えられる。
この構造は、D.H.
Williamsが提唱し
た機構モデルを支
持するものである
が、アミンの場合
には類似の中間体
の存在は考えられ
ない。先に示した
筆者らの考察(質
量分析³⁾, 275(1983
)を裏付けるもの
と思われる。ポテ
ンシャルエネルギー

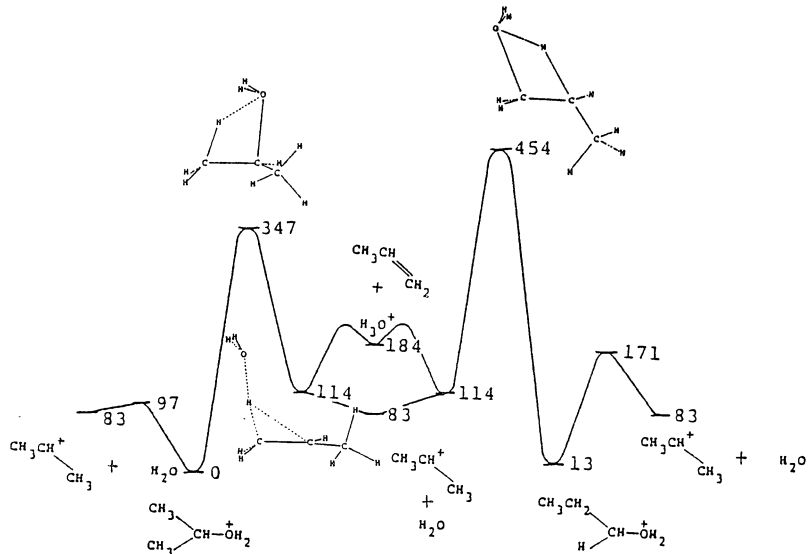


Fig. 1. Energy profile for n- and iso-propyl alcohols(in kJ/mol)

一図を用いると、スペクトルにおけるフラグメントイオンの強度以上の関係がほぼ説明でき、また、アミンとアルコールとの差についても、機構の面からそれぞれの特徴を説明することができ。

iii-1) $NH_4^+(NH_3)_n$ の構造と安定性(多大平尾氏と共同)³⁾

3-21G, 3-21G**および6-31G**基底を用いて、 $NH_4^+(NH_3)_n$ の $n=0\sim5$ までのクラスターイオンの構造推定と安定性の検討を行なった。 $n=4$ が第1 shellを完成するが、 $n=5$ の場合にもクラスターイオンとして存在しうる安定化が計算結果からも示される等、 n の変化に伴う安定化エネルギーの計算値の変動は、実験値における傾向とよい一致を示した。また、アンモニアポリマーとの比較から、安定化は主に右極による静電力的に起因すること等が示された。

iii-2) アルカリ金属イオン-溶媒分子 Complexの構造と安定性(多大平尾氏と共同)⁴⁾

MIDI-1基底を用いた。まず溶媒分子の構造最適化を行ない、その構造を固定し、アルカリ金属イオンとの結合距離のみ最適化してComplexの構造を推定した。結合力が主に静電力的によることを反映して、proton affinityよりも双極子能率の大きいものの方がComplex生成による安定化が大きいこと、さらに、非共有電子対あるいは π 電子との結合によっても大きな安定化が示された。安定構造は、非共有電子対との結合に静電力的による効果を加えて考えられる構造が、あるいは、 π 電子系では非古典的構造をとる等の推定がなされた。また、右極効果が静電力的を主とする結合力を強めていることが示された。

4. 発表・出版実績

- 1) 佐々木, 小西, 中田, 質量分析連合討論会(1984年5月)
- 2) 中田, 小西, 中田, 質量分析連合討論会(1984年5月)
- 3) 平尾, 藤川, 小西, 山辺, Chem. Phys. Letters, 104, 184(1984)
- 4) 平尾, 藤川, 小西, 質量分析連合討論会(1984年5月)

分	CE6	施
実	30,263	
許	30020	

不安定なイオン・金属クラスターの安定性と構造に関する理論的研究

Theoretical Study of Structure and Stability of Unstable Ion and Metal Clusters

○加藤博史・平尾公考（名大教養）

1. 研究目的・内容

本課題では次の二つのテーマについて理論計算を行なう。

1. 波動関数のクラスター展開法を利用し、分子の基底状態、励起状態の電子相関効果の研究。
2. イオンクラスター：金属クラスターの電子状態、構造と安定性に関する理論的研究。

2. 研究方法と計算方法

電子相関効果については、平尾が開発した *Direct Cluster's Expansion* 法及びそのプログラムによって計算した。又 SCF MO は IMSPEC, HONDO プログラムを用いて計算した。

3. 研究成果

1. 分子の電子相関効果の研究

Direct Cluster's Expansion 法の近似の有効性を確かめるため、full CI 計算（厳密解）との比較を行なった。本理論では極めて少ない変数で、ほぼ4電子励起配置を考慮した CI 法に匹敵する精度をもち、又 CI 法では記述困難な非平衡後配置についても精度を落とすことなく記述できることわかった。例えばエチレン分子の場合、100万次元の CI 計算よりも相関効果が、クラスター展開法ではわずか5000次元で済み、計算時間も約1/20に短縮される。何よりも魅力的なのは、この方法は本質的に SCF 法のイメージを保ちながら、複雑な物理的、化学的諸現象を高精度で切り込むところにある。その他、この理論を CH_4^+ , C_2H_3^+ , C_2H_5^+ , C_2H_7^+ イオンの安定性と構造の問題にも適用した。電子相関効果を考慮することにより、 C_2H_3^+ , C_2H_5^+ では classical 構造よりも nonclassical 構造が安定になること、又 C_2H_7^+ では $\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$ の古典的構造よりも C-C 間のプロトンがそう入った橋かけ構造の方が 4 kcal/mol 安定である事が明らかになった。又、最近 Herzberg によって同定された NH_4 ラジカルのスペクトルの帰属を本理論を用いて理論的に検討した。Herzberg の同定と理論計算の間には深刻な矛盾があること、Schuler band は Herzberg の $^2E(3d) \rightarrow ^2T_2(3p)$ ではなく、 $^2T_2(3p) \rightarrow ^3A_2(3d)$ であること、又 Schuster band は少しくとも Herzberg の同定した $^2T_2(3d) \rightarrow ^3A_1(3s)$ ではない事が明らかになった。

2. イオンクラスター、金属クラスターの理論的研究

H_n^+ と H_n^- , $(\text{NH}_3)_n$ と $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$ のイオンクラスターを計算し、アニオンとカチオン、中性とカチオンの場合でのイオンクラスター生成機構の違いを理論的に明らかにし、構造と安定性の問題を議論した。又 $(\text{LiF})_n$ クラスターとその分解生成物及びそのイオンを計算し、LiF の各イオンの出現電圧を求め、理論と実測との対比を行なった。又、Be 結晶の最小ユニットに近い $\text{Be}_{20}(D_{3h})$, $\text{Be}_{18}(D_{3d})$ クラスターの最安定構造を計算し、結合の本質、及び体効果、安定性を論じた。又クラスターの重心に He 原子を置き、侵入型不純物のモデル

としてその影響を論じらる。

4. 出版実績

1. K.Hirao and Y.Hatano, Chem.Phys.Lett., 100, 519 (1983).
2. K.Hirao and S.Yamabe, Chem.Phys., in press.
3. K.Hirao, J.Amer.Chem.Soc., submitted for publication.
4. K.Hirao and S.Yamabe, Chem.Phys., 80, 237 (1983).
5. K.Hirao, T.Fujikawa, H.Konishi and S.Yamabe, Chem.Phys.Lett., 104, 184 (1984).
6. H.Kato, K.Hirao and H.Teramae, Chem.Phys., in press.
7. H.Kato, J.Niwa and K.Hirao, 日化誌, 印刷中

Table 1
SAC results with the CI calculations of Harrison and Handy [4], on H₂O with double-zeta basis, three OH bond lengths. Energies in hartree

Geometry	Type	Number of parameters	Correlation energy	%
R _e	SD CI	361	-0.14018 ^{a)}	94.7
	SDT CI	3203	-0.14132	95.5
	SDTQ CI	17678	-0.14777	99.9
	full CI	256473	-0.14803	100.0
	SAC-A	361	-0.14642	98.9
SAC-B	361	-0.14634	98.6	
1.5 R _e	SD CI	361	-0.18858 ^{b)}	89.4
	SDT CI	3203	-0.19231	91.1
	SDTQ CI	17678	-0.20989	99.5
	full CI	256473	-0.21099	100.0
	SAC-A	361	-0.20511	97.2
SAC-B	361	-0.20580	97.5	
2.0 R _e	SD CI	361	-0.24967 ^{c)}	80.5
	SDT CI	3203	-0.26035	84.0
	SDTQ CI	17678	-0.30572	98.6
	full CI	256473	-0.31007	100.0
	SAC-A	361	-0.29524	95.2
SAC-B	361	-0.30628	98.8	

- a) Energies are relative to the SCF energy, -76.00984 hartree.
b) Energies are relative to the SCF energy, -75.80353 hartree.
c) Energies are relative to the SCF energy, -75.59519 hartree.

Rydberg state energies for NH₄

State	HK ^{a)}	Koopmans ^{b)}	SAC-CI (A)	SAC-CI (B)	Δn _s ^{d)}
1A ₁ (3s)	-0.1465798	-0.1464083	-0.1615248	-0.1615655	1.2408
1T ₂ (3p)	-0.0934270	-0.0933672	-0.0986930	-0.0987262	0.7496
2A ₁ (4s)	-0.0611298	-0.0610438	-0.0645708	-0.0645931	1.2178
2T ₂ (3d)	-0.0597962	-0.0591816	-0.0624500	-0.0624938	0.1714
1E (3d)	-0.0563497	-0.0552163	-0.0557361	-0.0557050	0.0040
3T ₂ (4p)	-0.0448937	-0.0448684	-0.0465706	-0.0465911	0.7241
4T ₂ (4d)	-0.0337667	-0.0332738	-0.0350668	-0.0350978	0.2256
2E (4d)	-0.0317281	-0.0309826	-0.0311828	-0.0311827	0.0043
3A ₁ (5s)	-0.0334979	-0.0276228	-0.0303075	-0.0303250	0.9395
4T ₂ (5p)	-0.0217141	-0.0237762	-0.0238060	-0.0238060	0.4170
5T ₂ (5d)	-0.0197486	-0.0206059	-0.0206361	-0.0206361	0.0777

- a) S.Havriliak and H.F.Ring, J.Amer.Chem.Soc., 105, 4 (1983). Relative to -56.565547 au.
b) Relative to the SCF energy, -56.551275 au.
c) Relative to the SAC energy, -56.669149 au.
d) The quantum defect in SAC-CI (B) approximation.

Table 5
Ethylene results with the CI calculation of Saxe et al. [5] and the CCSD calculation of Laidig et al. [6], using double-zeta plus polarization basis. Energies in hartree

Type	Number of parameters	Correlation energy ^{a)}	%
SD CI	5057	-0.27758	91.3
SDT CI	109473	-0.28448	93.6
SDTQ CI	1046758	-0.30398	100.0
CCSD	5057	-0.30116	99.1
SAC-A	5057	-0.30102	99.0
SAC-B	5057	-0.30122	99.1

- a) All energies are relative to the SCF energy, -78.05053 hartree.

Table 3.
Frequencies and transition moments for NH₄⁺

upper state	lower state				
	1A ₁ (3s)	1T ₂ (3p)	2A ₁ (4s)	2T ₂ (3d)	1E (3d)
5T ₂ (5d)	30940	17144	9650	9189	7699
	30937	17143	9652	9186	7713
	0.241	0.006	0.739	0.440	0.275
4T ₂ (5p)	30243	16448	8954	8494	7003
	30241	16447	8956	8490	7016
	0.236	0.166	0.722	0.137	0.274
3A ₁ (5s)	28813	15017	7523	7062	5572
	28806	15013	7522	7056	5583
	0.001	0.806	0.000	0.266	0.000
2E (4d)	28624	14829	7315	6874	5384
	28615	14821	7330	6864	5390
	0.000	0.345	0.000	0.198	0.000
4T ₂ (4d)	27765	13969	6476	6014	4525
	27763	13969	6477	6012	4538
	0.082	0.027	0.542	0.605	0.107
3T ₂ (4p)	25241	11446	3952	3491	2001
	25237	11443	3952	3486	2012
	0.262	0.374	6.423	2.228	3.687
1E (3d)	23241	9445	1951	1490	1474
	23225	9431	1940	1474	1474
	0.000	2.925	0.000	0.679	0.000
2T ₂ (3d)	21750	7955	461	466	466
	21751	7957	466	466	466
	0.206	3.091	1.112		
2A ₁ (4s)	21289	7494			
	21285	7491			
	0.001	2.915			
1T ₂ (3p)	13796				
	13794				
	2.259				

- a) For each entry the top number is the frequency in cm⁻¹ in SAC-CI (A) approximation. The next entry is the frequency in SAC-CI (B) approximation. The third entry is the transition moments in SAC-CI (A) approximation in units of bohr.

高分子固体の巨視的変形に原因する分子運動の光学的ならびに
力学的解析

分 CE9 施
実 9,890
許 12,160

Optical and Mechanical Analysis of Molecular Movements caused by
Macroscopic Deformation in Solid Polymers.

○前田松夫(名工大) 日比貞雄(同) 藤田健一(同) 片山裕之(同) 山川浩(同)
横山明宏(同) 梅田庄裕(同) 鳥居隆司(同) 水谷良信(同)

1. 研究目的, 内容

高分子フィルムの変形と分子運動(分子配向)との関連をモデル的に追本するとともに、力学的異方性に対する分子配向効果の対応と定量的に評価する方法を確立する点にある。結晶性高分子を延伸すれば、変形とともに、結晶及非結晶鎖が配向し、光学的異方性(例えば、複屈折性、赤外、可視二色性、偏光蛍光強度及びラマン散乱強度等)を生ずる。この光学的異方性を定量的に評価、解析し、力学的性質との対応すけを明確にすべく、現在、光学的異方性の定量的評価の方法として、偏光蛍光法(高分子非結晶鎖の配向に関する知見)、レーザラマン散乱強度と分子配向(結晶鎖)、及び高角ならびに小角X線回折法を使用して、結晶とその高次組織の変形機構と結晶各面の配向との対応すけを解析し、一方、フィルムの延伸方法と試料の形状により内部に発生する応力分布の相関に対し、有限要素法の解析も適用しているが、ここで報告するのは、これらのうちから、偏光蛍光強度の新しい評価方法と擬アフィン変形に基づく直交結晶主軸の配向評価法について報告する。

2. 研究方法, 計算方法

2. 1 2階テンソルのスカラー-2重積法を用いた偏光蛍光強度の解析

これ迄、偏光蛍光強度の評価は、ポラライザー、アナライザーの振動方向と吸収基及び発光基の各軸から成る4種のベクトルの積の形で作られる4階テンソルで表現されていたが、この方法では、強度分布のうちで、ポラライザーとアナライザーが直交する場合の強度分布の試料回転角に対する非対称性を記述することが困難である。この点を改めるべく、吸収系に対する2階テンソルと発光系に対する2階テンソルのスカラー-2重積として記述する次の式をみちびいた。

$$I_{AF} = K \sum_m \sum_n \sum_{m'} \sum_{n'} (P_i \cdot E_m) L_{C_i} \{C\}^* (P_j \cdot E_n) (P_k \cdot E_{m'}) L_{C'_j} \{C'\}^* (P_l \cdot E_{n'}) \times \left\{ \sum_{i,j,k,l} \sum_{m,n,m',n'} \left[\sum_s \sum_t \sum_u \sum_v \sum_p \sum_r E_{mi} E_{nj} E_{m'k} E_{n'l} \langle T_{is} T_{jt} T_{ku} T_{lv} \rangle M_{sp} M_{tp} M'_{ur} M'_{vr} \times A_{pp} F_{rr} \right] \right\} \quad (1)$$

ここで、 $\langle \rangle$ の部分が蛍光分子の配向分布関数にほぼ平均値であり、 M_{ij}, M'_{ij} は蛍光分子と吸収基、発光基との幾何関係を記述する方向余弦成分であり、 E_{ij}, E'_{ij} は高分子内を伝播する異常光線振動ベクトルの座標軸方向成分であり、 $\{C\}, \{C'\}$ は異常光線に対する2の位相の遅れ(複屈折性)をあらわし、*は複素共役系をあらわす。

2. 2 アフィン変形に基づいた結晶分子鎖軸まわりの選択性の記述を可能にする
配向分布関数の誘導

ポリエチレン結晶を例にとり、分子鎖軸方向に直交する2ベクトル及び2ベクトルを用いて、2ベクトルまわりの回転角 θ の変化を記述する方法を提示する。ロール延伸の場合、ロール方向 \hat{z} 、厚さ方向 \hat{y} が顕著に選択配向するので、これ迄のアフィン変形

モデルに上述のεまわりのλの動きを導入した次式をみちびいた。

$$w'(\cos \theta', \phi', \eta') = w(\cos \theta, \phi, \eta) \cdot \lambda_2^2 \lambda_3^4 / C_3 A_1 \quad (2)$$

$$\text{ここで, } C_3 = \lambda_2^2 \lambda_3^2 \left[\sin^2 \theta' \cos^2 \phi' / \lambda_1^2 + \sin^2 \theta' \sin^2 \phi' / \lambda_2^2 + \cos^2 \theta' / \lambda_3^2 \right] \quad (3)$$

$$A_1 = \lambda_3^2 \left[(\cos \phi' \cos \theta' \cos \eta' - \sin \phi' \sin \eta')^2 / \lambda_3^2 + (\sin \phi' \cos \theta' \cos \eta' + \cos \phi' \sin \eta')^2 + (\sin^2 \theta' \cos^2 \eta') \lambda_3^2 \right] \quad (4)$$

であり、θ', φ', η'はEuler角の極角、方位角及び回転角であり、λ_iは各方向の変形率である。またw(cos θ, φ, η)は変形前の配向分布関数である。

計算で求めた配向分布関数w(cos θ', φ', η')が級数展開できるとすれば、同じように面法線ベクトルの配向分布関数q⁺(cos θ_j, φ_j)も級数展開でき、両分布関数の展開係数は、Legendreの加法定理で右辺の係数から左辺の係数A_{lm}, B_{lm}を求め(6)式を用いてX線回折法からの極点図形と比較検討して、分布関数の妥当性を評価した。

$$w'(\cos \theta', \phi', \eta') = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l-1} \sum_{n=-l}^{l-1} [A_{lm} \cos(m\phi' + n\eta') + B_{lm} \sin(m\phi' + n\eta')] Z_{lmn}(\cos \theta') \quad (5)$$

$$q^+(\cos \theta_j, \phi_j) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l-1} [A_{lm}^+ \cos m\phi_j + B_{lm}^+ \sin m\phi_j] \Pi_l^m(\cos \theta_j) \quad (6)$$

$$\left. \begin{matrix} A_{lm}^+ \\ B_{lm}^+ \end{matrix} \right\} = 2\pi \left\{ \frac{2}{2l+1} \right\}^{\frac{1}{2}} \sum_{n=-l}^l \left\{ \begin{matrix} A_{lmn} \cos n\Phi_j - B_{lmn} \sin n\Phi_j \\ A_{lmn} \sin n\Phi_j + B_{lmn} \cos n\Phi_j \end{matrix} \right\} \times \Pi_l^n(\cos \Theta_j) \quad (7)$$

3. 研究成果

偏光蛍光強度パターンの計算に2階テンソルのスカラー2重積法を、一軸延伸PETフィルムにスチルベン系Kayahor-OLN染料を用いた例をFig 1に示す。実線が測定曲線であるのに対し、破線は計算曲線であり、L₁曲線の非対称性を評価することが可能になった。一方、結晶面法線ベクトルの計算結果(ロール延伸倍率2.4倍)をFig 2に示したが、実測の結果(Fig 3)に非常に近い極図の評価が可能になった点は、工業的並びに学問的にも簡単な方法である点が各種高分子結晶の配向分布解析に有効な手段として大いに期待できる。

4. 発表・出版実績または予定

日比, 前田, 平田, 林, 山名, 高分子論文集, 40, 457 (1983)

日比, 前田, 勝野, 横山, 名工大学報, 35, 113 (1983)

日比, 前田, 横山, 藤田, 倉田, 高分子論文集投稿中

日比, 前田, 横山, 伊藤, 河村, J. Polym. Sci, 投稿準備中.

日比, 前田, 勝野, 横山, 伊藤, J. Polym. Sci. 投稿準備中.

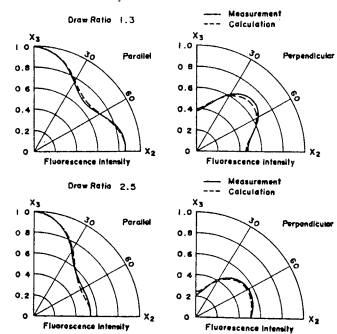


Fig.1 Fluorescent intensity

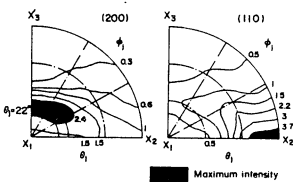
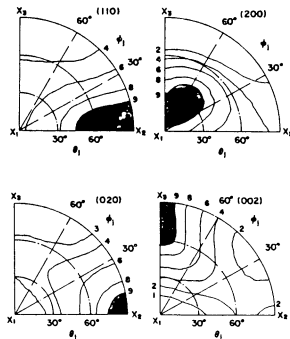


Fig.3

Fig.2 Calculated pole figures



有機化合物の自動構造解析

分CF8 施

実 7,606

許 14,820

Automated Chemical Structure Analysis of Organic Compounds

○佐々木慎一、所部英次、宮下芳雄、藤原毅、高橋由雅、赤塚及美、今城春生、奥田治和、鈴木一、中塚和也、早坂浩（豊橋技科大 工）

1. 研究目的

構造未知の有機化合物のスペクトルデータ（IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ）からその構造を推定するコンピュータプログラムの開発を行う。すでに前年度までに対象とする化合物の元素種の範囲をC, H, N, O, S, ハロゲンとしたシステムCHEMICS（図1）の基本的な部分の作成をほぼ終了しており、今年度は引き続き細部の改良及び附属プログラムの作成を行う。作成する附属プログラムは具体的にはIRスペクトルの対話形解析プログラムである。

2. 研究方法

有機化合物のIRスペクトルはその構造に関する豊富な情報を得る為の経験則もまた数多く知られており、熟練した化学者はこの経験則を駆使して構造解析を行っている。CHEMICSシステムにおいてこの過程を受け持つのが図1に示したデータ解析部である。ここで中心的役割を果たすのが部分スペクトル——部分構造相関表である。

CHEMICSでは630種の部分構造（コンポーネントと呼ぶ）を予め設定しており、それぞれについて ^{13}C -および $^1\text{H-NMR}$ 、IRの特性吸収帯を相関表に収録してある。与えられた未知化合物のスペクトルデータ中に対応するピークがあればそのコンポーネントは存在可能なものとする。この部分が役割である。2種のNMRスペクトルについてはシグナルと部分構造の一対一対応が成り立つのでこの手法が効果的であるが、IRスペクトルは必ずしもこれが言えない。したがって豊富な情報を含んでいるにもかかわらず、それを十分に活用することが出来ていなかった。これを改善する方策として対話形式の解析ルーチンを計画した。すなわち、可能性のある部分構造とその存在確率と共に使用者に提示し、その取捨選択は使用者に委ねる。使用者は多くの場合その試料についてスペクトルデータ以外にも情報を持っているで、それらに基づき、また提示された存在確率なども考慮して、部分構造を選択する。このようにして選ばれた部分構造は、次の段階である構造組立部に送られ、それを合んだ候補構造式のみが組み立てられ出されることになる。これにより、これまであまり活用出来ていなかった、IRスペクトルからの情報が生かされ、より精選された候補構造式が出力されることになる。

対話形式のIRスペクトル解析プログラムとしては、Woodruffらにより開発されたPAIRSがある。これは知識ベースを持つ優れたプログラムであるので、これをCHEMICSのスペクトル解析部の一部として活用することをした。PAIRSで推定される官能基は169種あり、それぞれについて入カスペクトル、分子式に基づいて存在確率が計算される。CHEMICSの一部としてこのPAIRSを取り入れる為に行わなければならない変更点としては

(1) 169種の官能基をCHEMICSで用いているコンポーネントの形で記述する：

と。

(2) CHEMICS の IR データ入力フォーマットを PAIRS に合わせること。などの挙げられる。また、新たに CHEMICS と PAIRS のインターフェイスの為のプログラム、すなわち PAIRS の出力を使用者に提示してその判断を求め、使用者が選択した官能基を自動的に構造組立部へ送る機能を持つ、プログラムの作成を必要とする。

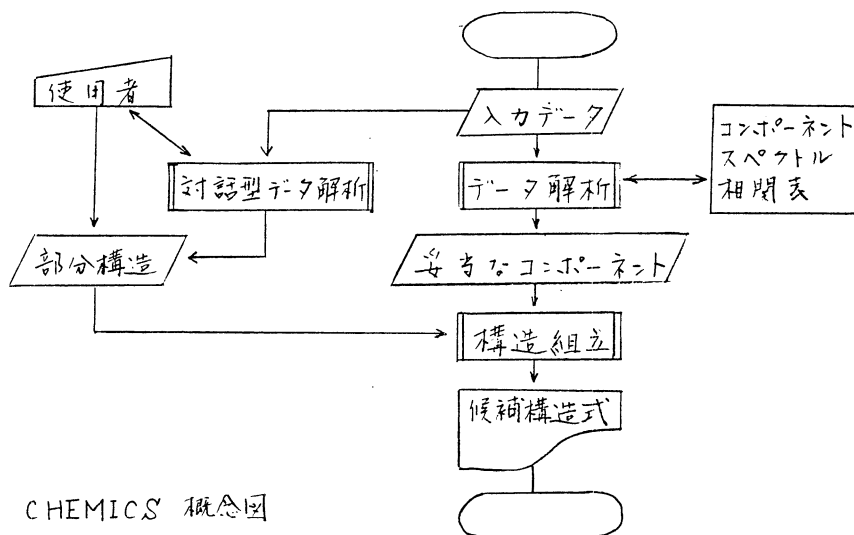


図1 CHEMICS 概念図

3. 研究成果

PAIRS プログラムの HITAC への移植、CHEMICS システムとのインターフェイスプログラムの作成は終了した。

PAIRS から得られる 169 種の官能基を CHEMICS の 630 種の部分構造で記述する作業もほぼ完了し、現在テストを続行中である。

対話形式で使用者の判断を求めずシステムが自動で、この改良により、性能やコストの程度向上のために定量的に求めるのは難しいが、官能基の存在を限定することにより CPU 時間やメモリ以上減らせることがこれまでの試験の結果明らかになった。

4. 発表 出版実績

H. Abe, I. Fujiwara, T. Nishimura, T. Okuyama, T. Kida and S. Sasaki, Comput. Enhanced Spectroscopy, 1, 55 (1983)

S. Sasaki and H. Abe in 'Computer applications in Chemistry', S. R. Heller and R. Potenzzone, Jr, ed. 1983, Elsevier (Amsterdam).

分 97 施
 実 27,977
 許 28,120

生物機能に関する分子軌道法的研究
 MO STUDY ON THE BIOLOGICAL FUNCTIONS

○永田 親義・五百城 義和・相田 美砂子・中山 勉
 (国立がんセンター研究所・生物物理部)

1. 研究目的・内容

Ⓐ NaおよびKチャンネルの選択的膜透過性について¹⁾

神経の興奮伝達に關与するNaおよびKチャンネルについては古くから膨大な実験がなされ、現象論的にはほぼ満足なモデルが提示されている。しかし、チャンネルの構成分子、形、大きさなど、分子レベルの知見は乏しく、そのため著名な生理学者 B. Hillie もいうように、この点に関して理論的立場からのアプローチが強く求められている。本研究では、チャンネルの大きさ、形、構成分子などについて、分子軌道法的立場から考察を試みる。

Ⓑ タンパク質におけるジスルフィド結合の特異性^{2,3)}

ジスルフィド結合は、多くの機能性タンパク質において、安定な架橋として、タンパク質の高次構造の維持に重要な役割を果たすと共に、一方では、常温の穏やかな条件下で、いろいろな反応に關与するという二面性を備えている。ここでは、ジスルフィド結合の持つ特徴的な構造を明らかにし、また、それが、巨大なタンパク質分子の中で、どのように機能しているのかを調べる。

2. 研究方法・計算方法

IMSPACK, GAUS80のプログラムを用いて *ab initio* MO計算をおこなった。使用した *basis set* は、Ⓐ MINI3、Ⓑ 6-31G* である。Ⓑにおいては、分子の構造は、エネルギー勾配法を用いて最適化をおこなった。

3. 研究成果

Ⓐ チャンネル構成分子として $\text{O}-\underset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$, $\text{O}=\text{C}-\underset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$, NH_3 , $\text{HO}=\text{CH}$, $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}=\text{CH}$ を考慮し、チャンネルの形は、四角形、五角形、六角形モデルについて計算した。その結果、以下の知見が得られた。

1) イオンと構成分子との相互作用エネルギー (I.E.) の大きさは、 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ の順序であった。I.E. が大きいほど脱水和しやすく、透過性も高くなるので、透過しやすさもこの順序になる。

2) チャンネルの形からみた I.E. の大きさは、五角形 > 六角形 > 四角形 の順序であり、透過能からみた最適の形は、五角形である。

3) 実験によると、チャンネル構成分子として、少なくともカルボニルイオンが1~2個

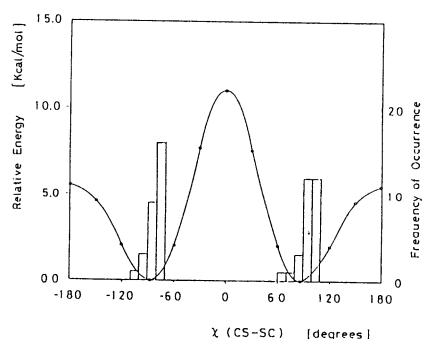
存在し、これが、イオン透過を容易にすると考えられるが、実際、カルボニルイオンが存在すると、I.E.は急激に増大する。

4) I.E.に最も大きく寄与する力が静電力であることはいうまでもないが、電荷移動力もかなり大きく寄与しており、したがって、イオンとチャンネル構成分子の軌道の重なりも透過の重要な因子になっている。

5) イオン透過に際して水和しているか否かについて実験的にも結論が得られていないが I.E.からみた場合、透過に及ぼす水和の影響は1~2個まではほとんどみられないが、3個以上の水和はチャンネルの大きさからみて極めて難しい。

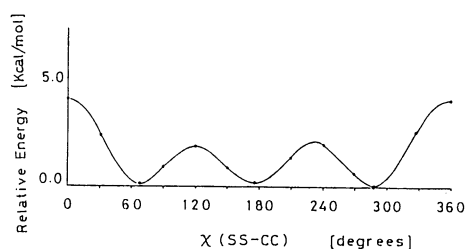
㊦ タンパク質分子中におけるジスルフィド結合の特徴を CH_3SSCH_3 , $\text{HSSCH}_2\text{CH}_3$ を用いて明らかにした。

1) C-S-C結合の回転によって CH_3SSCH_3 の全エネルギーは大きく変化し、二面体角が 87.3度のときに最も安定で、cis-barrier は 11.3 Kcal/mol, trans-barrier は 5.7 Kcal/mol である。右図のヒストグラムは、高分解能 X線解析がなされている12種のタンパク質中における S-S結合の二面体角の分布である。大きなタンパク質中においても S-S結合はその独特の二面体角を保持している。



また、C-S-Cの回転によって S-S結合の長さは大きく変化しており、これは S-S伸縮振動の振動数が S-S結合の二面体角によって異なることの原因と考えられる。

2) S-S-C結合の回転によって、 $\text{HSSCH}_2\text{CH}_3$ の全エネルギーは、わずかに変化し、三種の回転異性体が存在する(右図参照)。タンパク質の laser-Raman スペクトルの解釈から、S-S-C C二面体角が 30度程度の回転異性体が存在するという示唆がなされていたが、そのようなものは存在しないことがわかった。



4. 発表・出版予定

- 1) 永田、相田 J. theor. Biol., in press.
- 2) 相田、永田 第21回生物物理学会 1983年10月 岐阜
- 3) 相田、永田 submitted for publication.

分 CH1 施
 実 18,308
 許 18,620

ヘムタンパク質系における電子伝達機構および生体膜中のタンパク質の運動のメカニズム

Electron transfer mechanism in biological systems including hemoproteins and the motions of protein molecules in biomembranes

権平健一郎 (電通大), 神原武志 (電通大), 河野弘昌 (電通大), 寺崎三智夫 (電通大), 吉原明彦 (電通大), 高橋徹 (電通大)

1 研究目的・内容

a) ヘムタンパク質系における電子伝達機構——鉄イオンを含む蛋白質チトクロム C₃ が示す電気伝導率の劇的な温度変化など特徴的な物性や生化学反応において最重要な役割を担う電子伝達の機構は、この物質中で Fe²⁺ と Fe³⁺ の間の転移が協力的に起こることによるとして理解できる可能性が強い。このことを確かめるために、簡単化したモデルに基いて計算を行う。

鉄イオンは、ポルフィリン環や蛋白質分子の二次構造によってほぼ正八面体的に囲まれているので、その d 電子の状態は低スピン状態・高スピン状態のいずれについても、電子数によって空間的対称性が全く異なっている。このために、鉄イオン周辺の振動の自由度とカップルして、温度や周囲の状況の微妙な変化に鋭く反応して協力的な相転移を惹き起こし得るのである。

b) 生体膜中のタンパク質の運動のメカニズム——生体膜を形成している脂質分子が膜面内と拡散・移動する易動度やその相転移前後にある急激な定性的・定量的な変化、更に、脂質膜中に介入する蛋白質分子が脂質膜の流動性と相転移に与える影響、蛋白質分子自体の拡散の速さなど生体膜の機能を理解するための基礎として必要な情報はまだ正確には分かっていないものが多く、理論的には未だ何と理解が進んでいない。

脂質膜および脂質膜と蛋白質分子との相互作用に対して簡単化したモデルに基いて考察を行い、生体膜の機能をより基本的に理解するための足がかりを得るが、今回のプロジェクトの目的である。

2 研究方法・計算方法

a) ヘムタンパク質系における電子伝達機構——鉄イオンは低スピン状態にあるとして計算する。Fe²⁺ または Fe³⁺ の d 電子はすべて $e_g(d_{eg})$ 軌道に入る。この e_g 軌道に入っている電子およびこれと近接する t_2g 軌道にある電子は π 軌道にある電子は σ 軌道にあり、他の電子はこれらに対する静電ポテンシャルとしてのみ計算に取り入れる。電子状態として t_2g^5 , $t_2g^5\pi$, t_2g^6 , $t_2g^5\pi^2$, $t_2g^6\pi$ かつ σ ととり、これらが分子内振動、分子間の振動を通じてカップルする。分子の並進の自由度はセルフコンシステント・アインシュタイン・モデルによって取り扱っている。すなわち、この自由度を未定の振動数を持った調和振動子の集団とシミュレートし、これらの調和振動子の振動数は自由エネルギーを最小にする条件から決定する。軌道エネルギー、電子の感じるポテンシャル、電子状態と振動モードとのカップリング定数その他のパラメータは、一部は実験データから無理のない値に決め、一部はある範囲で変化させる。最も重要な外部パラメータは温度 T、平均の電子数 \bar{n} である。標準的な方法が Fe²⁺ (t_2g^5 , $t_2g^5\pi$, $t_2g^5\pi^2$) と Fe³⁺ (t_2g^6 , $t_2g^6\pi$) の出現の割合と決定すること、コヒーレント媒質近似によって電子のジャンプをシミュレートして決定

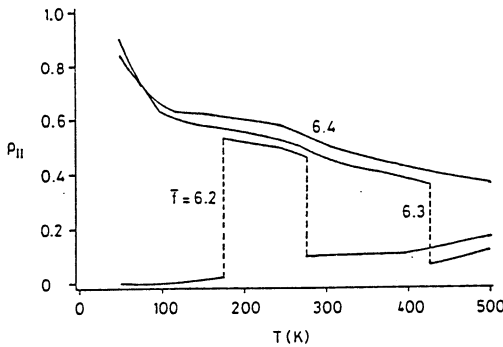
が計算の具体的内容である。

b) 生体膜中のタンパク質の運動のメカニズム — 二本のアルキル鎖は円筒形のコアに近似する。二本のアルキル鎖はかなり容易に回転しているという実験的根拠に基づく。必要に応じてコアの周囲に膜の状態によって変化し得ることを与ける方が現実とよく再現する。コア同志の間には木原ポテンシャルを仮定する。C-Cボンドの回転エネルギー(トランス状態とゴーレウ状態との差), ポテンシャルの巾や深さ等のパラメータは実験から決定する。計算の方法は a) とほとんど同じで, 分子の集団を相転移粒子と置き換え, 振動子の振動数は自由エネルギーを最小にすることで決定される。温度と密度の値の値に対し, 拡散係数を決定する。

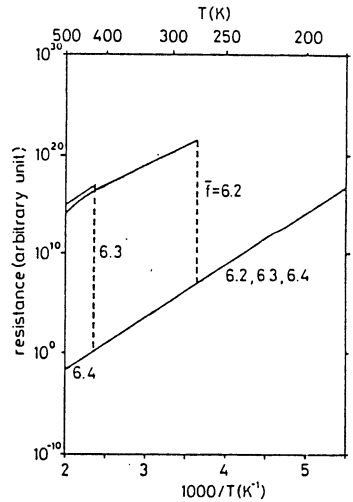
なお, 本研究は脂質膜中に介在する蛋白質の運動を主要なテーマとする予定であったが, 計画と若干の齟齬を来し, 脂質膜の相転移, 脂質分子自体の拡散, 脂質分子と蛋白質の相互作用の及ぶ範囲等を考察するに留まった。

3. 研究成果

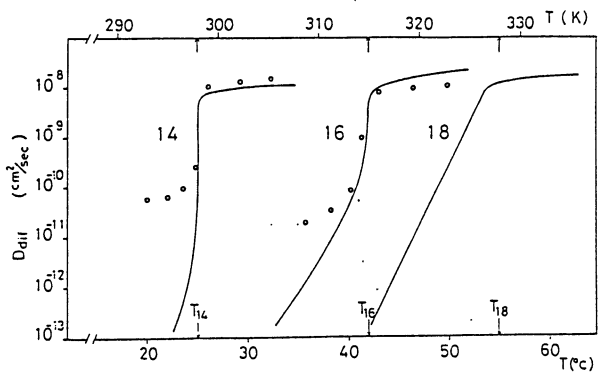
a) ヘムタンパク質系における電子伝達機構 — 電子の軌道エネルギー, カップリング定数と無理のない範囲で変化させることにより, F_{22} と F_{21} の割合は多分に温度依存性を示すことが分かった。下の図はその一例である。



F_{22} と F_{21} の割合はある温度で急激に変化することによって, 電気抵抗の急峻な変化となっており, 実験を説明できる。



b) 生体膜中のタンパク質の運動のメカニズム — 脂質膜の相転移に伴って拡散率は顕著に変化し, 実験と比較的よく一致する結果が得られる。右の図は実験値は計算値, ○は実験値である。図中の数字はアルキル鎖のCの数である。



4. 発表

神原, 河野, 佐々木, 権平 58年度
生物物理学会年会, 日本物理学会
1983年秋の分科会

吉原, 佐々木, 神原, 権平, 公上

吉原, 神原, 権平, 佐々木 J. Phys C 投稿中 (掲載未決定)

河野, 神原, 権平, 佐々木 Biophys Journ 投稿中 (掲載未決定)

遷移金属化合物および合金の電子構造

分 CH8 施
実 17,000
許 17,100

Electronic Structures of Transition Metal Compounds and Several Alloys.

森永正彦 (豊橋技術科学大学)

1. 研究目的・内容

種々の合金クラスターについて DV-X α 法による電子構造の計算を行なった結果、クラスター計算から得られる価電子レベルや結合次数などは、合金の性質を決める重要な因子となることが分かった。本研究では、最近注目されている高温材料である Ni 基超耐熱合金の強化析出相である Ni₃Al について、その電子構造に及ぼす合金元素の影響をクラスター計算により調べた。合金効果を表わすパラメーターを導出し、それを用いてこれまで未解決の問題である fcc 遷移金属合金の固溶限の予測が可能となった。本研究により合金の物性理解のみならず、実用材料の「合金設計」のための新しい指針が得られた。

2. 研究方法・計算方法

図1の Ni₃Al (L1₂型構造) と基とする [MNi₁₂Al₆] フラスタを用い、DV-X α 法により電子構造の計算を行なった。中心の M 原子として 3d, 4d および 5d 遷移金属 15 種について計算を行なった。兵庫教育大学の足立氏開発によるプログラムを用いた。

3. 研究成果

(a) 電子構造 Ni₃Al と M が 3d 金属のエネルギーレベル構造の結果を図2に示す。点線のレベルは中心の M 原子の d 軌道レベル (e_g と t_{2g}) である (以下 Md とよぶ)。この Md レベルは、周期律表の原子の順序に従って単調に変化している。Md は M 原子の電気陰性度と金属半径の両方と相関があり、後述のように合金の相安定性を評価できるパラメーターである。図3に、各原子のイオン価と原子間の電子の共有結合度を表わす結合次数 (Bond Order) の結果を示す。Al のイオン価は M にほとんど依存しないが、

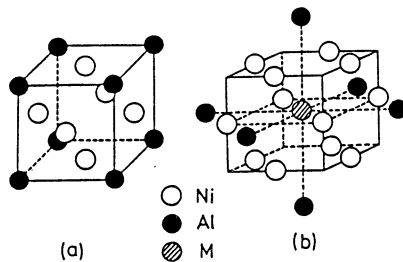


図1. Ni₃Al の結晶構造 (a) とフラスタモデル (b).

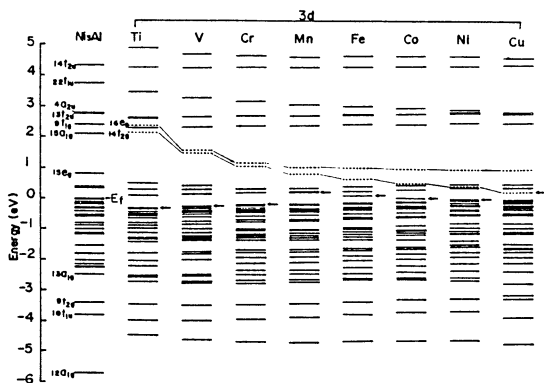


図2. 種々の 3d 遷移金属を含む Ni₃Al のエネルギーレベル構造。

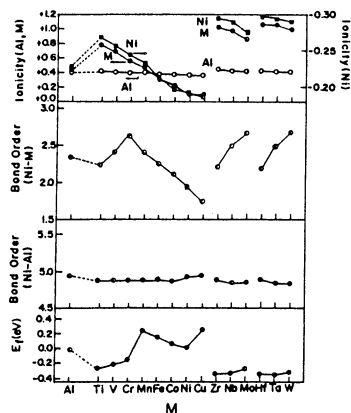


図3. 原子のイオン価と結合次数

Niのイオン価は負でMに強く依存して変化している。すべてのMはNiに比べ電気陰性度が小さいので、正のイオン価をもつ。一方結合次数はNi-Al間ではほとんどMに依存せず一定の値をとる。しかしNi-M間のそれは、Mとともに著しく変化している。VIIa族のCr, Mo, Wが大きな結合次数をとる。この結合次数も合金特性を知るうえで重要なパラメーターである。図4にe_g対称軌道の電子の波動関数の空間分布を示す。(a)はM=Al、(b)はM=Tiの結果である。(a)において、中心のAlから最近接のNiへ伸びた波動関数が見られる。(b)の場合、(a)よりさらに顕著にTiとNiの間に波動関数が広がり、Ti置換によりd-d間の結合が強まっている。

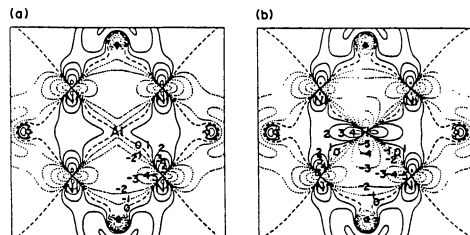


図4. 12e_g軌道の電子の波動関数の等価線プロット。

(b) fcc遷移金属合金の固溶限の予測

この問題に関する理論がないため、現在、dバンドの電子空孔数 $N_V = (10.66 - \rho_a)$ を用いた経験的な方法が使われているが、種々の矛盾点がある。MdはHume-Rothery以来のこの問題を解決できる新しいパラメーターである。合金においてMdの組成平均値を \bar{M}_d として定義する。図5に種々の3元系等温状態図を示す。(a~c)では $\gamma/\delta + \sigma$ 、(d)では $\gamma/\delta + \mu$ 、(e)では $\gamma/\delta + \gamma(Ni_3Al)$ および(f)では $\gamma/\delta + \gamma(Ni_3Ti)$ の各相境界が等Md線によって良く表わせる。3元系のみならず、10元素以上を含む実用合金でも、 \bar{M}_d により脆化相(σ 相)の生成が予測できる。図6に(a, b) Ni基、(c, d) Co基合金の結果を示す。 \bar{M}_d により従来の N_V に比べはるかに優れた予測が可能である。従って \bar{M}_d 法は合金設計にも応用できる。

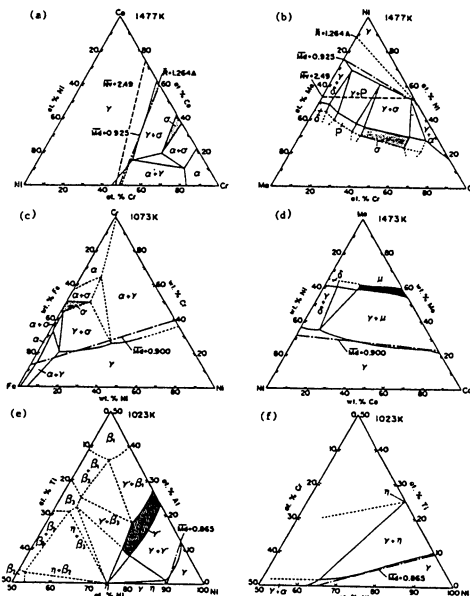


図5. 3元系状態図。(a) Ni-Co-Cr, (b) Ni-Cr-Mo, (c) Fe-Ni-Cr, (d) Co-Ni-Mo, (e) Ni-Al-Ti, (f) Ni-Cr-Ti。

4. 発表・出版実績または予定

- (1) 森永・湯川・足立 J. Phys. Soc. Jpn. 53, 653 (1984).
- (2) 森永・湯川・足立 江崎 Phil. Mag. B EP 印刷中.
- (3) 森永・湯川・足立 Int. Conf. on Phase Transformations in Solids, Crete, Greece, 1983年6月発表.
- (4) 森永・湯川・足立 日本物理学会 58年10月岡山発表.
- (5) 森永・湯川・江崎・足立 日本金属学会 58年10月秋田発表.
- (6) 森永・湯川・足立・江崎 The Fifth Int. Conf. on Superalloys Seven Springs, 1984年7月発表予定.
- (7) 森永・湯川・足立 J. Phys. F 投稿予定.

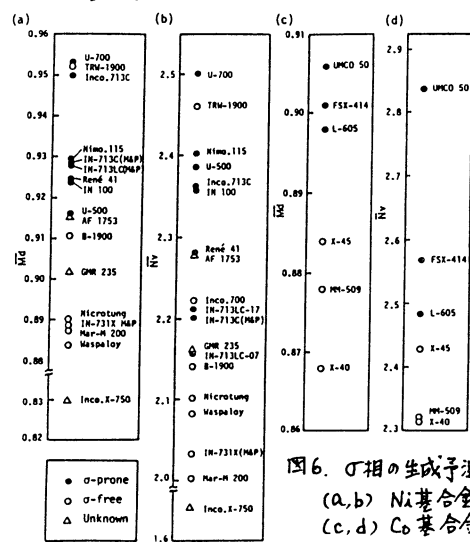


図6. σ 相の生成予測。(a, b) Ni基合金, (c, d) Co基合金。

分子の励起状態の電子構造と反応性に関する理論的研究

分 C14 施
実 29482
許 33820

Theoretical study on the structures and reactions
in the electronically excited states of molecules.

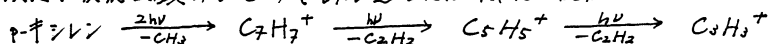
小関 史朗, 花村 光泰, 藤村 勇一, 三上 泰, 〇中島 威
(東北大理).

1. 研究目的・内容.

最近、可視紫外領域の波長を有する強力なレーザーを用いて、大きな分子をイオン化解離させ、その生成物のマススペクトルを解析した実験が多数報告された。これらの共鳴多光子吸収イオン化解離(RMPID)反応では、通常の一光子解離反応や電子衝撃による解離反応の場合とは異なり、より小さなイオン分子を生成する確率が高いという特色を有する。Silberstein と Levine¹⁾は、maximum entropy formalismを用いてベンゼンの解離パターンの解釈を行った。又、Rebentrost と Ben-Shaul²⁾及び Dietz³⁾らは、統計論によりベンゼンの解析を試みた。これらの統計的な方法では、次の3つの仮定がなされている。

- (i). 光吸収後、速い無輻射遷移が起こる。
 - (ii). 分子イオンの基底電子状態の高振動励起状態から解離が起こる。
 - (iii). 解離反応の遷移状態は、生成領域にあるとして、product phase space理論を適用する。
- これらの3つの仮定が、ベンゼン以外の大きな分子のRMPID反応についても成立する一般的な仮定であるかどうかは、明らかではない。

本研究では、竹之下ら⁴⁾の行った193nm及び248nmのレーザーによるp-チシレンのRMPID反応の結果の理論的解釈を試みる。その第一階として、上述の理論を適用してみる。次に、反応主鎖のひとつである逆Diels-Alder反応



の最終過程について、反応のポテンシャルエネルギー面を評価し、この反応に対する上述の仮定の妥当性を調べた。

2. 計算方法.

各フラグメントの基底状態の最適化構造は、6-31G基底を用いたab initio MO法により求めた(IMSPACK)。一重項状態には、RHF近似、二重項状態には、UHF近似を用いた計算を行い、解離エネルギーを求めた。又、基底状態及び励起状態のポテンシャルエネルギー面は、EF CIプログラムを用いて評価した。

3. 研究成果.

(i). フラグメントの最適化構造と解離エネルギー.

C_8H_{10} , C_7H_7^+ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$, C_6H_7^+ , C_6H_5^+ , C_5H_5^+ (2種類), C_4H_3^+ (5種類), C_3H_3^+ , C_4H_4 , C_3H_4 , C_3H_2 , C_2H_5 , C_2H_3 , CH_3 , H_2 の最適化構造と全エネルギーを求めた。

(ii). 統計論的な方法による解離パターンの計算

上述の3つの仮定が成立しているとして、Rebentrost と Ben-Shaul の理論を用いて、解離生成物の収量をレーザー光子数の関数として評価した。連鎖的な逆Diels-Alder反応に対する計算結果は、実験によるレーザー強度依存性から見積られる光子数依存性の傾向とは、大きく異なる事が見い出された。

(iii). $C_5H_5^+$ (Cyclopentadienyl cation) の解離機構.

Davidson ら⁵⁾ の計算によれば、 $C_5H_5^+$ の最安定状態は、 D_{5h} 対称構造における ${}^3A_2'$ 状態である。しかしながら、 $C_7H_7^+$ からの連鎖反応過程の中では、スピンの重複が一重項に保存されるので、最安定一重項状態である C_{2v} 対称構造の基底状態を考えた。

反応物 $C_5H_5^+$ の初期構造として、キノイド型とアンチキノイド型の2種類の構造が考えられるが、これらの2つの構造の間の異性化反応は、 C_s 対称性を有する平面構造を経由して容易に起こると予想される。すなわち、 D_{5h} 対称構造を中心とし、 E_2 振動の2つの方向に全エネルギーを座標軸としたメキシカンハット型の3次元ポテンシャルエネルギー面を形成する。従って、ここでは、協奏過程により解離反応を起こすアンチキノイド型を初期構造と仮定した。

193 nm のレーザー光と共鳴する $C_5H_5^+$ の電子状態としては、中三励起状態 1B_1 (6.33 eV) と中四励起状態 1B_2 (6.81 eV) が考えられる。しかしながら、 1B_2 状態は、 b_2 振動により生成物の基底状態 1A_1 と相関するところから、Stepwise process が示唆される。すなわち、ここでは、中三励起状態が解離反応の共鳴中間状態であると考えられる。

反応機構を議論するために必要とされる多次元のポテンシャルエネルギー面を *ab initio* MO法により求めるのは、あまりに高価である。すなわち、我々は、適切な関数により、協奏過程に沿ったポテンシャルエネルギー面を表わすことにした。すなわち、 $C_5H_5^+$ のアンチキノイド型の平衡構造を初期構造、十分に距離をとって $C_3H_3^+$ と C_2H_2 の基底状態の平衡構造を C_{2v} 対称に配置した構造を生成物の構造とし、その間を linear path R により表わす。さらに、 b_2 振動に対応する面外変位を θ により表わす。これらの R, θ を変数とする関数により、ポテンシャルエネルギー面を評価した。ただし、断熱ポテンシャルエネルギー面は、非交叉則により複雑な形状となるため、透熱ポテンシャルエネルギー面に対し、解析関数を用いた。この場合、透熱ポテンシャルエネルギー面間の相互作用は交叉点近傍でのみ大きいと仮定し、*ab initio* MO法により見積ることが出来る。

このようにして求めたポテンシャルエネルギー面に対する考察から、次のような結論が得られる。反応物 $C_5H_5^+$ が内部エネルギーを有すると考えれば、光吸収により励起された状態 1B_1 から、基底状態を経由せず、直接、解離状態へ非断熱的な遷移を起こす可能性を有する。又、 1B_1 状態から基底状態に速い無輻射遷移を起こすとした場合には、エネルギー的に高い遷移状態を経由する。従って、前述の3つの仮定に基づく product phase space 理論をこの反応系に適用することの妥当性には、疑問がある。

本研究では、大きな分子の RMPID 反応機構を解明するためには、基底状態の分子および分子イオンのパラメータのみに依存する RRKM 理論では不十分であり、動力学的立場に立脚した理論が要求される事を p キシレンの RMPID 反応を例にとり調べた。

(iv). 参考文献. 1). Silberstein, J. Levine, R.D. Chem. Phys. Lett. 6, 74 ('80). 2). Rebenrost, F. Ben-Shaul, A. J. Chem. Phys. 74, 3255 ('81). 3). Dietz, W. Neusser, H.J. Boesl, U. Schlag, E.W. Lin, S.H. Chem. Phys. 66, 105 ('82). 4). Takenoshita, Y. Shinohara, H. Umemoto, M. Nishi, N. Chem. Phys. Lett. 87, 566 ('82). 5). Borden, W.T. Davidson, E.R. J. Am. Chem. Soc. 101, 3771 ('79).

4. 発表予定.

荒井, 小関, 藤村, 中島
小関, 荒井, 藤村, 中島

第1回化学反応討論会 59年11月(国立公害研究所).
Bull. Chem. Soc. Jpn. 投稿予定.

分CJの施
実 12,214
許 12,920

反応性-選択性関係則への分子軌道法によるアプローチ

Ab Initio MO Approach to the Reactivity-Selectivity Principle

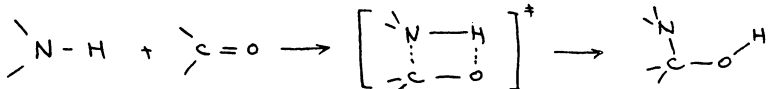
○山高 博・藤村直哉 (P&A-屋研)

1. 研究目的

反応性-選択性関係則 (RSP) は有機化学の基本概念の一つであり、近年その存在が物理有機化学の論争の的になる。こゝろが、この問題は置換基の導入による反応性の変化と遷移状態 (TS) 構造の変化の問題に集約することが出来る。この問題に対する実験からのアプローチは数多いが、実験上の制約やデータ解釈の複雑さのために明確な結論を得るに難い。そこで本プロジェクトではアミン類のカルボニル化合物への付加反応を取り上げ、分子軌道法による反応種の構造変化と反応熱、活性化熱およびTS構造の変化との関連を調べる。同時に、TS構造研究の最良の実験手段である同位体効果 (IE) も計算し、TS構造とIEとの関連についても考察する。

2. 3. 研究方法、成果

Tミン類 (NH₃, CH₃NH₂, NHF₂) とカルボニル化合物 (CH₂O, CH₃CHO, CF₂O) との反応の出發物、TS および生成物の構造並びに反応熱を MOPACK, 3-21G 基底関数で決定した。エネルギーについては 6-31G* を、また NH₃-CH₂O 系に關しては 6-31G*/MP3 を計算を行った。Relaxed force constant は Williams の手法に従って計算した。表1にも種の反応の活性化および反応エネルギー、TSの主要な構造パラメータを、また表2には主要な平衡および速度同位体効果の値をまとめた。表1のTSの Pauling の結合次数 π の値からわかるように、No. 1-5 の反応のTS構造はよく似ていることがわかる。これらの反応では CN 結合生成が OH 結合生成に先行した中心TSを経ている。これに対し、No. 6 の反応では OH 結合生成が CN 結合生成より先



行している。E_a と ΔE との関係は No. 1-5 の反応について良好である。図1に示したように、反応が発熱的である程、活性化エネルギーは小さい。また E_a と ΔE とから求めたTSの位置を表のパラメータ、P (Symmetry Principle による) は反応5→1の

表1. 置換 NH₃ と置換 CH₂O の反応の活性化および反応エネルギーと遷移状態構造

Reaction No.	E _a ^a	ΔE ^a	R _{C-N} ^b	R _{C-O} ^b	R _{N-H} ^b	R _{O-H} ^b	n _{C-N}	n _{C-O}	n _{N-H}	n _{O-H}
1. NH ₃ + CF ₂ O	23.8	-24.9	1.557	1.305	1.247	1.349	0.58	1.23	0.44	0.28
2. CH ₃ NH ₂ + CH ₂ O	29.2	-19.7	1.603	1.378	1.180	1.411	0.60	1.19	0.56	0.23
3. CH ₃ NH ₂ + CH ₂ O	31.9	-17.8	1.624	1.371	1.180	1.416	0.57	1.28	0.61	0.22
4. NH ₃ + CH ₂ O	34.7	-14.4	1.603	1.373	1.181	1.406	0.55	1.23	0.55	0.23
5. NH ₃ + HOCHO ^c	40.8	- 3.7	1.606	1.356	1.216	1.362	0.55	1.23	0.49	(0.27)
6. NHF ₂ + CH ₂ O	45.2	-23.5	1.959	1.304	1.314	1.259	0.21	1.38	0.37	0.38

^a kcal/mol. ^b Å. ^c 文献値

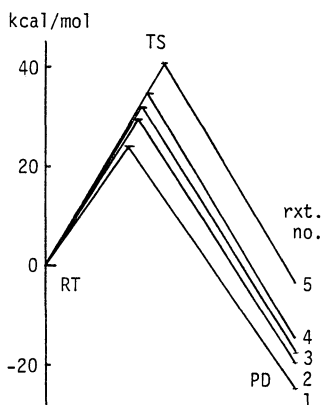
表2. 置換NH₃と置換CH₂Oの反応における速度並びに平衡の同位体効果^a

Reaction No.	IE at ¹⁴ C	IE at ¹⁸ O	IE at ¹⁵ N	IE at ND ₁
1. NH ₃ + CF ₂ O	1.031(1.002)	1.015(1.009)	0.966(0.966)	3.402(0.946)
2. CH ₃ NH ₂ + CH ₂ O	1.030(0.985)	1.022(1.002)	0.976(0.980)	3.556(1.036)
3. NH ₃ + CH ₂ O	1.035(0.991)	1.023(1.010)	0.974(0.980)	3.485(0.992)
4. NH ₃ + CH ₃ CHO	1.036(0.985)	1.020(1.007)	0.970(0.976)	3.305(0.933)
6. NHF ₂ + CH ₂ O	1.045(0.979)	1.013(1.000)	1.005(0.989)	6.568(1.498)

^a 同位体効果は全て25°Cでの値。()内は平衡の同位体効果を示す。

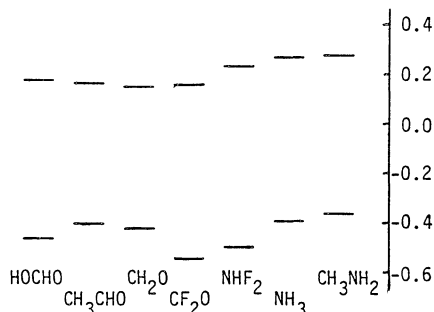
図1. E_a-4E 相関図

変化に対して0.48 → 0.33と単調に減少している。これは振盪Hammond仮説の成立がTS構造変化を必ずしも意味しないことを示しており、重要な点である。E_aと置換NH₃のHOMOとの相関は良好である。E_aと置換CH₂O LUMOとの相関はCF₂Oの場合を除いて成立している。NH₃-CF₂Oの場合は軌道エネルギーよりもC上の大きな陽電荷密度が反応性を支配しているものと思われる。Population Anal. によればN上の電子密度はH > CH₃ >> F₂, C上ではH > CH₃ > OH >> F₂であり、HはCH₃より電子供与性である。また、分子軌道からTSへの電荷の変化を見れば



と、反応1-5ではNR₂基は陽性である。これらの反応は反応物側の陰性である。前者がCN結合を先行型、後者がH移行先行型のTSであることを示している。このTS構造の相違はNHF₂の2個のFがπ-π安定化していることと無理なく理解できる。同位体効果に関しては、反応物側の値が他の反応物側の値と異なっていることが目につく。特に¹⁵N KIEが正であること、ND₁ KIEが大きいことは、この反応がH移行先行型のTSを経ることと対応している。反応1-5の間では同位体効果の変化はほとんどないと言える。これは、これらの反応間でTS構造が変化していることと対応しており、TS構造の尺度としてのKIEの有用性と直接関係している。Relaxed FCの値はTSのNH、HO伸縮モードに対してはほとんどの場合値があり、この反応ではHの移動が重要な反応座標であることを示している。NCやCの伸縮モードの値は反応1-5の間ではよく類似しており、FCとTS構造とが密接に関係していることを示している。以上、この反応ではエネルギー的にはRSPを満足するが、TSの構造変化はRSPを満足しない、よってFCやKIEはTS構造変化とよく対応があるということが明らかになった。

図2. フロントリジ軌道エネルギー (EV)



4. 発表、出版実績

山崎、宇藤、永瀬、花村、諸熊, J. Org. Chem., 49, 631 (1984).

分 CJS 施
実 6,374
許 14,820

4~7原子系のポテンシャル・エネルギー曲面の計算
(Br₂のエネルギー移動過程及び解離過程)

Calculation of Potential Energy Surfaces of 4-7 Atomic Systems
(Energy Transfer and Dissociation Processes of Br₂)

○松為 宏幸(東大工) 越 光男(東大工) 手崎 衆(東大工)
神谷 健秀(東大工)

1. 研究目的、内容

本課題では燃焼系において重要な素反応過程(NH₂-O₂系, CH₃-O₂系)のポテンシャルエネルギー曲面の計算を行なってきたが、本年度は二原子分子の解離-再結合過程についてポテンシャルエネルギー曲面の計算とその曲面上での動力学的計算(Quasi Classical Monte-Carlo Trajectory計算)を行なった。主な目的は以下の3点である。

- i) 燃焼系で再結合, 解離が起る場合, 多くのラジカル, 原子が共存するが, 二原子分子とラジカルの間の反応性衝突におけるエネルギー移動効率, 解離-再結合速度を定量的に求める。
- ii) 非平衡解離-再結合過程を考えた場合に重要な高振動励起状態間のT-Vエネルギー移動速度の振動単位依存性を求める。
- iii) Trajectory計算により全ての振動単位周の遷移確率及び全ての振動単位からの解離確率を求め, これを用いて master equation の定常解から二原子分子の解離における非平衡性を検討する。

反応系としては振動エネルギー単位の間隔が小さく, 多量子遷移確率が大きい事及び非平衡性の大きい事が予想される Br₂-Ar 系及び Br₂-Br 系を取り上げられた。

2. 計算方法

Br₂-Ar 系のポテンシャル曲面は Additive type を用いた。Br₂系についてはVB-DIM法により400点の核配置についてポテンシャルを計算し, RMCS(Rotating Morse Curve Spline)関数にフィットさせた。これらの曲面を用いて Quasi Classical Monte Carlo Trajectory計算を行なった。回転-並進自由度は同一の温度Tの Boltzmann 分布からサンプリングした。T=2000, 2500, 3000, 3500 K について初期振動単位 $v = 1, 10, 22, 36, 54, 67, 80$ ($E_v/D_e = 0.03, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 0.96$; E_v は単位 v のエネルギー, D_e は解離エネルギー)のもとで各々 800~2000 回の軌道を計算し, 振動遷移確率 $P(v \rightarrow v')$ 及び解離確率 $P_d(v)$ を求めた。Momentum analysis (後述)により Full transition matrix を評価し, これを用いて master equation の定常解を求め, Br₂-Ar, Br₂-Br 系の非平衡解離速度及び振動の非平衡分布

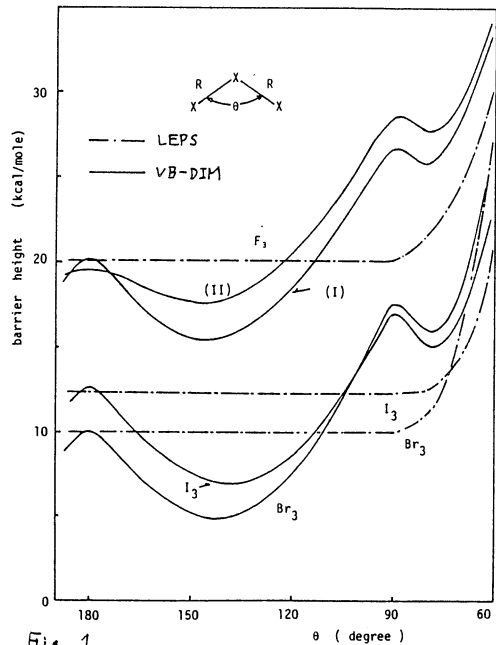


Fig. 1

を求めた。

3. 研究成果

<Trihalogen のポテンシャルエネルギー-曲面>¹⁾

ハロゲンを含む系の軌道計算のためのポテンシャルとして LEPS 及びその変形のポテンシャルが良く用いられるが、 I_2 以外の原子を含む系に LEPS 法を適用する事の妥当性は明らかでない。この点を検討する為、VB-DIM法により Fr_3 , Br_3 , I_3 系のポテンシャル曲面を計算した。LEPS法とは異なり、 $X_2+X \rightarrow X+X_2$ の交換反応には energy barrier が存在し、遷移状態は非直線型である事等がわかった。Fig. 1 に barrier height の bending angle に対する依存を示す。

< Br_2-Ar , Br_2-Br の T-V エネルギー-移動過程>²⁾

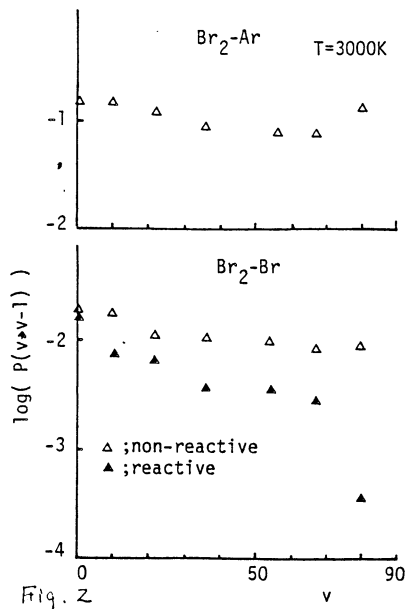
Fig. 2 に $v \rightarrow v-1$ の遷移確率の振動準位依存を示す。 H_2 , O_2 等の二原子分子とは異なり、確率は高振動準位になる程低下する。これは高準位程エネルギー準位密度が高く、多量子遷移の確率が高くなるためである。平均の振動エネルギー-移動量は準位と共に増大するが、解離限界付近では逆に減少し、エネルギー-移動効率が低下する事が見出された。 Br_2 のような重い二原子分子では $v=1 \rightarrow 0$ の遷移に対しては DW 法、二状態近似による振動法に基づく遷移確率は適用できない。 Br_2-Br 系において反応性衝突によるエネルギー-移動の加速を評価したが、著しい加速は見出されなかった。ただし多量子遷移確率は反応性衝突の方が、特に高準位において大きくなる。

< Br_2-Ar , Br_2-Br の非平衡解離速度>³⁾

軌道計算の結果に基づき、 Br_2-Ar , Br_2-Br の Full Transition Matrix と Momentum Analysis により求めた。準位 v の r 次のモーメントは $\langle v^r \rangle = \sum_{v'} v^r (v-v') P(v \rightarrow v')$ と定義し、Spline 補間により全ての v についてのモーメントを求めた。 $(r=1, 2, 3$ について)。これを束縛条件としてエントロピー $S(v) = \sum_{v'} P(v \rightarrow v') \ln P(v \rightarrow v')$ を最大にする $P(v \rightarrow v')$ と決定した。結果はヒストグラム法で軌道計算により求めた値と良く一致した。これを用いて master equation の定常解を得た。解離における振動分布は Br_2-Ar , Br_2-Br 系共に $E_0/D_0 > 0.6$ が大きく depopulate している。これは高準位におけるエネルギー-移動効率の低下が原因である。この大きな非平衡性にもかかわらず、解離速度定数の平衡速度に対する減少は少ない。若くは Br の時の解離速度は Ar のそれの 2 倍程度であり、実験的に見出されている Br 原子による解離の大きな加速は振動非平衡のみでは説明されない。再結合による高振動準位の over populate が必要であると思われる。

4. 発表, 出版実績 又は予定

- 1) 越中, 伊藤, 松為 Chem. Phys. Lett., 103 180 (1983)
- 2) 越中, 伊藤, 松為 投稿準備中
- 3) 越中, 伊藤, 松為 投稿準備中



生体高分子の電子状態の研究

分 施
実 19,150
計 20,140

A Study on the Electronic Studies of Biopolymers

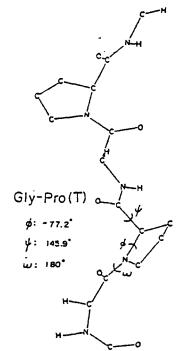
・ 今井 詮 (広島大理), 大伴 勝 (広島大理), 大石 光久 (広島大理)

1. 研究目的・内容

コラーゲン(動物生体組織内)の非常に重要な役割を演じている。コラーゲンは一般的に $(Gly-X-Y)_n$ のユニットより成り、糖アミノ酸配列より成る。糖アミノ酸は本鎖に結合する本鎖より、全体として右巻き螺旋を形成している。ここに、コラーゲンの構造的特異性についての情報を得るために $(Gly-Pro)_n$, $(Gly-Hyp)_n$, $(Ala-Pro)_n$, $(Ala-Hyp)_n$, $(Gly-Pro-Gly)_n$, $(Gly-Hyp-Gly)_n$, $(Gly-Pro-Pro)_n$, $(Gly-Pro-Hyp)_n$ のようなモデル化合物をとり、このモデル高分子の電子構造についての情報を得、この結果をもとにして生体内のコラーゲンの機能の究明とその電子構造との関係が明確に示すことを報告する。



(図1)



2. 研究方法・計算方法

計算は既報の方法 (A. Imamura *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **61**, 115 (1974), M. Ohsaka *et al.*, *Macromolecules*, **11**, 970 (1978)) に基づく。モデルの Geometry は既述した部分の poly(L-proline) を用い、 ω に関してはトランス形式とガウシアン形式を仮定した。(図1)。Gly-, Ala-, Hyp-部分は合理的に仮定。

3. 研究成果

得られた結果の一部を Tables 1, 2, 5, 6 に示す。全エネルギーから、いずれの場合にもシス形式のほうがトランス形式に比して安定であることが示される。これはいずれの場合にもシス形式の場合に比べてセグメント間エネルギーが不利であるがセグメント内エネルギーが不利な補償を余りあるからである。セグメント間エネルギーについては詳しく見てみると、エネルギー差は大部分 0-1 および 0-2 セグメント間のエネルギー差から起因していることが解る。さらにシス形式とトランス形式のエネルギー差はたゞ之が Gly-Pro の場合、Ala-Pro に比して大きく、この結果より

Table 1. Total energy (eV/segment) of $(Gly-Pro)_n$ and $(Ala-Pro)_n$

Energy	$(Gly-Pro)_n$		$(Ala-Pro)_n$	
	cis	trans	cis	trans
Total	-3203.32	-3203.23	-3440.36	-3440.24
Total intrasegment	-3174.47	-3174.97	-3411.47	-3411.98
One center	-2628.01	-2628.00	-2796.02	-2795.97
Two center	-546.46	-546.97	-615.45	-616.01
Total intersegment	-28.85	-28.26	-28.89	-28.26
0-1 ^b Total	-14.34	-14.12	-14.35	-14.12
0-2 Total	-0.06	—	-0.07	—
0-3 Total	-0.01	—	-0.02	—
0-4 Total	-0.01	—	-0.01	—

Table 2. Total energy (eV/segment) of $(Gly-Hyp)_n$ and $(Ala-Hyp)_n$

Energy	$(Gly-Hyp)_n$		$(Ala-Hyp)_n$	
	cis	trans	cis	trans
Total	-3704.98	-3704.89	-3942.02	-3941.90
Total intrasegment	-3676.14	-3676.64	-3913.15	-3913.65
One center	-3103.63	-3103.62	-3271.64	-3271.59
Two center	-572.52	-573.02	-641.51	-642.06
Total intersegment	-28.84	-28.25	-28.88	-28.25
0-1 ^b Total	-14.33	-14.11	-14.34	-14.11
0-2 Total	-0.06	—	-0.07	-0.01
0-3 Total	-0.02	—	-0.02	—
0-4 Total	-0.01	—	-0.01	—

1), シス形とトランス形のエネルギー差は Pro, Hyp の種類には依存せず, Ala, Gly の種類には依存している事が判る。Table 7 には シス形とトランス形の間のエネルギー差が与えられている。 (Pro)_n, (Hyp)_n 及び シス形のトランス形の間のエネルギー差はあまり大きくなく, Gly-, Ala- 結合が最も大きいエネルギー差を持つことを利用した。

Gly-Pro, または Gly-Hyp の系は シス形とトランス形に比して約 6 kcal/segment 程度より安定であるという事は 1 本鎖だけを考える時は密に構造が与えられより安定であるという事である。この事は Gly-Pro-Pro, Gly-Pro-Hyp の系においても成立する。これは 3 本鎖入り、つまり Gly-Pro-Hyp の単位はトランス形とトランス形という説明は正しくない。しかしながら, Gly-Pro-Hyp の場合, シス形とトランス形のエネルギー差は Gly-Pro, Gly-Hyp, Gly-Pro-Gly, Gly-Hyp-Gly の場合に比してセグメントあたりで相対的に小さくする。また 113 の実験事実より, 3 本鎖入り、つまり 1 本鎖トランス型コイルの転移エネルギーは約 1 kcal/segment 程度と推定されている。これは Hyp の OH group がたとえは C=O group と鎖間の水素結合を形成するような場合, 5~7 kcal/(segment) の安定化につながるはずである。この点の脚注は下図に与えられている。

以上より, コラーゲン分子の構造の安定は決定しているのは Pro, Hyp の部分ではなく, Gly の部分である事が理解出来た。この事は コラーゲンの構造と関係しているのは明らかと推測出来る。

ここに報告したコラーゲンモデル化合物の分子構造および電子構造の研究に及ぼす, ホリアミノ酸中における鎖間相互作用についても現在研究を進めている。この点の研究は分子生物学研究所の計算センターで実施されている。

4 発表・出版実績については別途

- (1) 今村, 大作他, 分子構造討論会, 9月, 1983, 京都, 2-D07
- (2) 今村, 大作他, Int. J. Biol. Macromol. (受理済)

Table 5. Total energy (ev/segment) of (Gly-Pro-Gly)_n and (Gly-Hyp-Gly)_n

Energy	(Gly-Pro-Gly) _n		(Gly-Hyp-Gly) _n	
	cis	trans	cis	trans
Total	-4469.61	-4469.44	-4971.28	-4971.10
Total intrasegment	-4440.73	-4441.01	-4942.38	-4942.65
One center	-3702.61	-3702.61	-4178.23	-4178.25
Two center	-738.11	-738.40	-764.16	-764.40
Total intersegment	-28.89	-28.43	-28.89	-28.44
0-1 ^b Total	-14.38	-14.20	-14.38	-14.21
0-2 Total	-0.04	-0.01	-0.04	-0.01
0-3 Total	-0.02	—	-0.02	—
0-4 Total	-0.01	—	-0.01	—

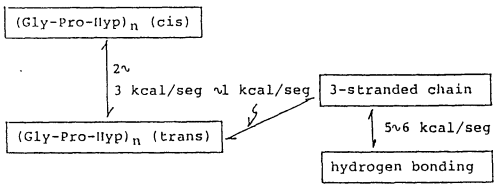
Table 6. Total energy (ev/segment) of (Gly-Pro-Pro)_n and (Gly-Pro-Hyp)_n

Energy	(Gly-Pro-Pro) _n		(Gly-Pro-Hyp) _n	
	cis	trans	cis	trans
Total	-5140.44	-5140.31	-5642.11	-5641.97
Total intrasegment	-5111.41	-5111.99	-5613.08	-5613.66
One center	-4181.21	-4181.17	-4656.86	-4656.81
Two center	-930.20	-930.82	-956.23	-956.85
Total intersegment	-29.03	-28.32	-29.03	-28.31
0-1 ^b Total	-14.45	-14.14	-14.44	-14.14
0-2 Total	-0.05	-0.01	-0.05	-0.01
0-3 Total	-0.02	-0.01	-0.02	-0.01

Table 7. Energy difference (ev/segment) between the cis and trans forms

	Δ ^a		Δ
(Gly-Pro) _n	0.09	(Gly-Hyp) _n	0.09
(Gly-Pro-Gly) _n	0.17	(Gly-Hyp-Gly) _n	0.18
(Gly-Pro-Pro) _n	0.13	(Gly-Pro-Hyp) _n	0.14
(Pro) _n	0.00	(Hyp) _n	0.01

a Energy difference (trans minus cis).



分	CK2	施
実	7088	
許	7600	

電子密度解析による原子の酸化状態の研究

Studies on the Oxidation States of Atoms
by the Electron Density Analysis

○細矢治夫, 鷹野景子 (お茶大・理)

1. 研究目的・内容

原子の電子状態の尺度として便利な使用法をしている酸化状態・酸化数という古典的な概念を、量子化学的に見直す試みは、これまで行われていなかった。我々は、岩田の方法¹⁾により、電子の波動関数から電子密度の三次元的な分布を解析的に計算し、球平均電子密度の分子形成による増分、 $\Delta\rho_0(R)$ 、と、酸化数との間に定量的な関係があることを見出した。いくつかの系に対する適用結果について既に発表したように、この方法が酸化数概念の意味づけを行なうのに有効であることが明らかになったので、さらに多くの系にこの方法を適用して方法論の確立を図ること、及び酸化数、酸化状態を現代的な量子化学的観点から詳細に検討することを目的とした。

今回は、一連の窒素化合物についての結果を、電子相関の影響と共に報告する。また、従来の電子密度解析に加え、二次元的な電子密度図を描き、電子密度分布の方向性を含んだ情報を得た。

2. 研究方法・計算方法

SCF計算及び電子密度解析の計算には、RKNGAUSS(岩田氏による。)を用いた。後者の計算については、プログラムの改良をした。CI計算には、IPCREP(同上)を使用した。基底関数として、PopleらのSTO-6G、藤永らのMIDI-4、MIDI-4**²⁾を選び、HNO、HNO₂(cis及びtrans)、HNO₃について、SCF計算及びSD-CI計算を行なった。²⁾求めた波動関数を使って、電子密度解析の計算を行ない、またマイコン(NEC PC 8801)を用いて、電子密度分布の等高線図を描いた。電子数数え上げの中心として、原子の他に結合の中心をとり、結合次数についても検討した。

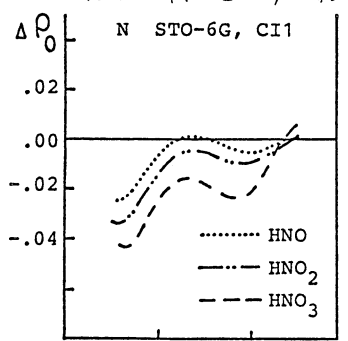


図1a

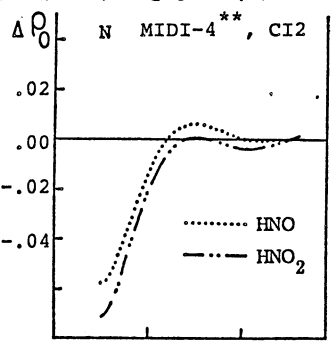


図1b

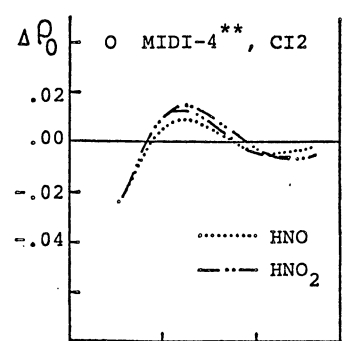


図1c

1) S. Iwata, Chem. Phys. Lett., 69, 305 (1980)

2) S. Iwata, Chem. Phys. Lett., 83, 134 (1981)

3) K. Takano, H. Hosoya, and S. Iwata, J. Am. Chem. Soc., 106, XXXX (1984)

4) R. J. Elliott and W. G. Richards, J. Mol. Struct., 87, 211 (1982)

3. 研究成果

HNO , HNO_2 , HNO_3 に対し、形式的に古典的な酸化数を割りふると、窒素原子に対しては、それぞれ +1, +3, +5 となる。図1に、球平均電子密度の分子形成による増分, $\Delta\rho_o(R)$, を、球の半径 R に対してプロットしたものを示す。図1-a, b は窒素原子のまわり、図1-c は、酸素原子のまわりでの結果である。これまでに行なっていたいくつかの無機化合物や有機化合物の場合と同様に酸素原子についてはどの分子中でも酸化状態がほぼ一定であるのに対して、窒素原子では、それぞれ、前述の酸化数に応じた段階的な変化が起きていることや、これまでに扱った化合物の場合と比べて、結合領域において酸素原子のまわりの $\Delta\rho_o(R)$ の値が、少し小さい(約 $1/2 \sim 2/3$) ことなどがわかった。

結合の中点での解析の結果を図2に示す。数値は、単位体積当たりの電子数, $N(R)/\frac{4}{3}\pi R^3$, $R = r_{\text{HNO}}/2$, である。Richards らの炭化水素化合物の場合⁴⁾と同様に、結合上の球内の単位体積当たりの電子数と結合次数との間に、比例関係のあることがわかった。単結合に対して $3 \sim 3.3$, 二重結合に対して $4.5 \sim 5$ とははっきり区別される。

電子密度分布の等高線図を、図3に示す。差電子密度の図3-b, c から、不対電子対や結合の中心付近での電子密度の増加の様子がよくわかる。ここで、 $\Delta\rho = \rho_{\text{Molecule}}(\text{SCF}) - \sum \rho_{\text{Free Atom}}$ である。

CI計算の結果からは、 $\pi-\pi^*$ の2電子励起の効果の大きいことがわかった。電子密度変化については、窒素原子のまわりで隣接原子との結合の中心よりやや内側(0.5Å付近)に増加が、対する酸素原子のまわりでは減少が見られた。(したがって、電子相関を取り入れたことにより、局在化している窒素原子上の孤立電子対の拉がりが改良されたことがわかった。

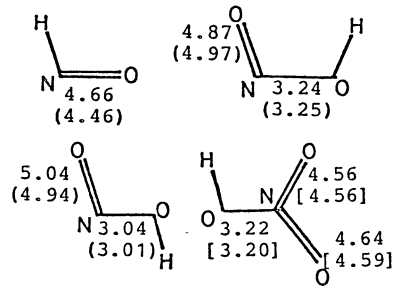


図2 (CI1), [CI2] with MIDI-4** except for HNO_3 with STO-6G

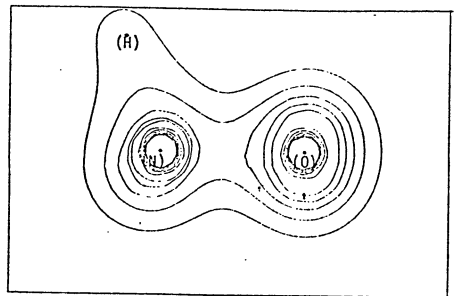


図3a ρ_{SCF} (the HNO plane)

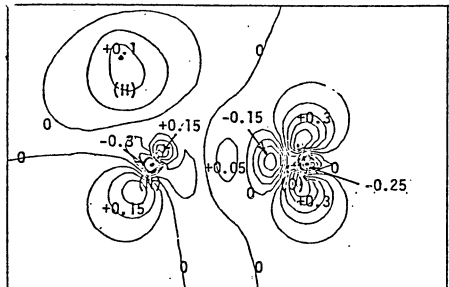


図3b $\Delta\rho$ (the HNO plane)

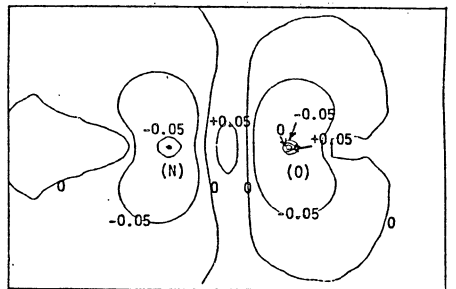


図3c $\Delta\rho$ (the vertical plane)

4. 発表・出版実績または予定

鷹野, 細矢, 島田, 岩田 分子構造総合討論会, 1983年9月 仙台

鷹野, 細矢, 岩田 J. Am. Chem. Soc. 106, xxxx (1984)

鷹野, 細矢, 岩田 PAC CHEM '84, Hawaii, U.S.A., 1984 発表予定

分 0K3 施
 実 16,805
 許 26,600

位相幾何学的ゴム弾性理論の研究

Study of Topological Rubber Elasticity Theory

岩田 一 良 (福井大・工)

1. 研究目的・内容

これまで50年に渡って信じられてきた、いわゆる幻網目モデルに基づくゴム弾性理論が、最近に到り、精密な網目の力学測定が行なわれるにつれて実験と大きくずれていることが明らかとなり、幻網目モデルが根本的に誤っているのではないかと考えられるに到っている。本研究は、ループの位相幾何学を高分子網目系の統計力学に取入れて、従来のものとは全く異なる新しいゴム弾性の分子像を作り上げるための研究の一部を成すものである。ここでは、平衡および一次近似の水準で網目の平衡剛性率などを数値計算し、実測値と比較することにより用いられた近似法の妥当性を検討する。

表1 理論で用いられるモデルおよび近似

	Part I ^{a)} , II ^{b)}	Part III ^{c)}	Part IV ^{c)}
(A) θ の分布関数のパラメータ	架橋長の座標 r	週期単位細胞の重心座標 L	Part III に同じ
(B) 網目の結合様式	単純立方格子型 $f=6$ ^{d)}	ダイヤモンド格子型 $f=4$ ^{d)}	Part III に同じ
(C) θ の直接相関	無視 ^{e)}	無視 ^{e)}	考慮する
(D) θ のゆらぎ	$(\delta\theta)^2$ のオーダーまで (実質的には無視)	無視	無視
(E) τ に関する総和	積分近似	積分近似	積分近似

[脚註] a, b) 文献1参照. c) 本研究. d) f は架橋長の価数.
 e) 重ね合わせ近似を用いる: $\Psi(\theta_p, \theta_{p'}, \theta_{p''}, \dots) \approx \prod_p \phi(\theta_p)$.

2. 研究方法・計算方法

この一連の研究で用いられるモデル・近似法・条件などをまとめて表1に示した。ここで $\theta \equiv (\theta_p, \theta_{p'}, \dots)$ は網目中のストランド対 p, p', p'', \dots に関するガウスのまわり数、 τ は網目中のループ対に関するガウスのまわり数の組である。本研究では次の二段階の近似水準で数値計算を行う。

1) 平衡近似 (Part III). ここでは θ の直接相関も θ のゆらぎも無視しさらに τ に関する総和を τ についての積分で近似する。Part I, II と異っているのは、1) θ の分布関数のパラメータを架橋長の座標 r から週期単位細胞の重心座標 L に変えたこと、および網目のモデルとして実験で広く用いられているものに近いモデルを採用したことである。1) の改良により、この理論が大巾に単純化された利便はあるが、Part III の近似水準はほぼ Part I, II のままであって今後の近似の改良を行う際の基準(平衡近似)を確立するためのものである。数値計算の方法は、① 128本のストランドを含む7単位についての網目は

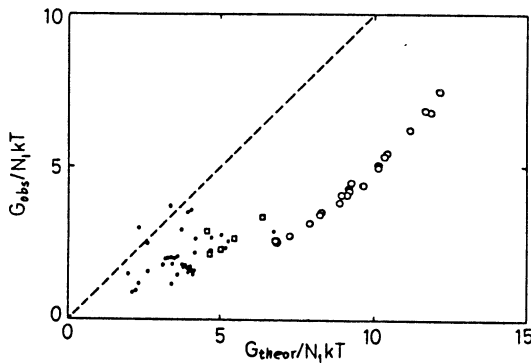


図1. 網目の剛性率の理論値 (G_{theor}) と実験値 (G_{obs}) の比較

N_1 は弾性的に有効なストランドの数.

○ は end-linking 法により作成された polydimethylsiloxane 網目 (7, の論文から集めた).

○ と □ は random-crosslinking 法によって作成された polybutadiene 網目 (Dossin と Graessley の論文より).

週期的であると仮定し, ② この網目中の有効な位相幾何学的相互作用している全てのストランドに対して part I で導出した応力の式 (本研究ではこの式を部分的に改良した) に従って応力・変形曲線や剛性率を計算する.

2) θ の直接相関を取入れた計算 (part IV). Part I の理論に $\theta_p, \theta_{ps}, \theta_{ps}, \dots$ の向の相関を取入れた新しい応力の表示式を導く. その具体的内容は大変複雑であるのでここでは省略するが, その本質的部分は多数のストランドに渡り submolecules 対の接触 $O_{ij}, O_{ij}, O_{ij}, \dots$ が生ずる確率 $P(O_{ij}, O_{ij}, O_{ij}, \dots)$ について Part I, II で用いたように重ね合わせの近似を用いるのではなく, モンテカルロ法によって多重接触状態のランダムサンプリングを行い $P(O_{ij}, O_{ij}, \dots)$ を explicit に数値計算するところにある. 網目モデルは 1) で用いたものと同じものを採用する.

表2. Part III, IV で計算された剛性率 G/N_1kT

3. 研究結果

1) 平衡近似 (Part III). 剛性率の計算結果を表2に示す. ここで α はからみ合いの程度を表わすパラメータであり, 架橋反応時に半径 R_g (=自由状態のストランドの回転半径) の球内に存在するストランドの重心の数に等しい. α は網目の体積膨張率であり, 架橋反応時の体積を基準 ($\alpha=1$) にして膨張又は収縮を行ってから一軸伸長を行う場合の剛性率が与えてある.

$\alpha=1$ の場合の剛性率の実験値と計算値の比較を図1に示した. 平衡近似の範囲で計算値は2倍程度大きくなっている.

2) θ の相関を取入れた場合 (Part IV). 結果は表2に示した. 網目中のからみ合いが小さい場合 (α が小, α が大の場合) は III と IV の結果は大きく異なっているが, からみ合いが大きい場合 (α が大, α が小) は差は 20% 程度である. 典型的なゴムでは普通 $\alpha > 6$ であるから, これらに対しては θ の相関の効果は小さいことが分かる.

4. 発表・出版実績および予定

1) K. Iwata, J. Chem. Phys. 76, 6363 (1982) (Part I); ibid., 6375 (1982) (Part II).

2) part III. 岩田, 第32回高分子討論会, 1983年10月, 金沢

3) part IV. 岩田, 高分子の分子運動と相形成に関する理論的研究会, 1984年1月, 箱根

} 論文作成中

分ck9 施

実 13,101

許 13,300

励起状態のポテンシャル面及びエネルギー移動に関する理論的研究

Theoretical Study on the Potential Surfaces of Excited States and Energy Transfer

○伊藤 礼吉(早大理工), 森 和英(早大理工), 笹金 光徳(早大理工),

西本 隆(早大理工), 岩田 久道(早大理工)

1. 研究目的. 内容

$>C=C<$, $>C=N-$, $>N=N<$ などの二重結合を含む分子種の光照射による構造異性化は, 光化学の代表的な反応例として知られ, 近年, 実験, 理論の分野でその機構にともなうフォトクロミズムの研究が取り上げられている。

本研究は大別して次の二つに分けられる。

a) 上記で示した3種の二重結合を含む分子種の各々の シストランス異性化の機構の相違 を半経験的分子軌道法によって計算した励起状態のポテンシャルを用いて推定する。

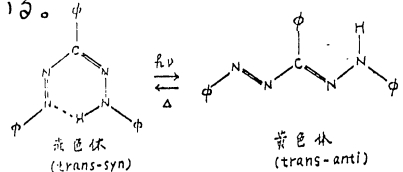


図1: トリフェニルホルマザンの構造変化

b) 光照射による溶液中での可逆的色変化で知られる フォルマザン類 (図1. 参照), $R-N=N-CR'-N-NH-R''$ 及びベンザンスロンの二分子還元縮合体ピオラントレン類のうちフォトクロミズムを示すTBPAの酸素付加の機構 を推定する。

以上二つの研究について行なったわけであるが前者については 励起状態の初期構造依存性, 及び反応における二つ以上の構造自由度の coupling の影響に重点を置き話しを進める。

2. 研究方法. 計算方法

a) 二重結合を含む簡単な分子のシストランス異性化: エネルギー計算は, 半経験的分子軌道法MINDO/3を基底として, 励起状態は一電子CI (SECI)を採用, ここでCIの波動関数は次のように定義した。

$$\Psi_{CI} = C_{SCF} \Phi_{SCF} + C_D \Phi_D + \sum_{i \rightarrow a} C_{i \rightarrow a} \Phi_{i \rightarrow a}$$

C: 変分パラメータ, Φ_{SCF} : MINDO/3法による基底電子配置関数, Φ_D : 有効二電子励起配置関数, $\Phi_{i \rightarrow a}$: 一電子励起配置関数。 Φ_D の選択として次式の値が最大となる二電子励起 $i \rightarrow aa$ を採用

$$Q = (1 - \sqrt{1 + 4K_{ai}^2 / \Delta E^2}) \times \Delta E / 2$$

ここで $\Delta E = 2(\epsilon_a - \epsilon_i) - 4J_{ai} + 2K_{ai} + J_{aa} + J_{ii}$

構造最適化はFletcher-Powell法を用い, CH_2NH 分子の場合, 構造パラメータは図2のように定義した。ここで結合角, H-C-H角は基底状態で最適化した値を用いた。

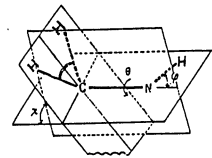
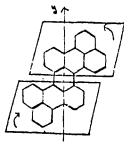


図2 構造パラメータの定義

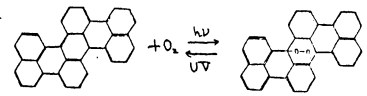
b) その1モデル分子を用いたフォルマザンのフォトクロミズム: 図1に示される分子のモデル骨格として $H-N=N-CH=N-NH-H$ 分子を取り上げ, ab-initio + CI法 (STO-3G) により種々の反応座標に対するポテンシャル面を求めた。CIはsinglet tripletの励起状態について, 内殻を除くすべての一電子CIを基底singlet状態には部分的 ($\pi, \pi \rightarrow \pi^*$) 一電子励起CI (SDCI)を用いた。

その2. 半経験的分子軌道法を用いたピオラントレンの構造推定: 図3に示すようにTBPAはy軸を軸として回転してできるプロペラ構造をとっている。このときできる二平



面の成す θ を推定した。またTBPAに波

長 λ の光を照射すると図4に示される反応



が起こることが知られている。この時二つの酸素原子かどのように結合しているかを調べた。計算は半経験的分子軌道法CNDO/Sを用い、光照射によける吸

図4 TBPAのフォトクロスラム

図3 ビオラントレン(TBPA C₄₄H₂₈)

収スペクトル変化の実測値と比較した。

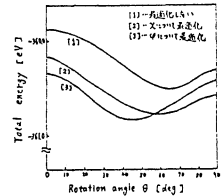


図5 ポテンシャル曲線(91kcal)

3. 研究結果

a) 二重結合を含む簡単な分子のシストランス異性化: CH₂NH分子についての結果のみを示す。図5に以下の三種類の手法を用いて得られたポテンシャル曲線を示す。(尚、回転角 θ は図2で定義した値。)

Case 1) 基底状態の構造保持の反応ポテンシャル。

Case 2) ピラミッド角 α の最適化を各 θ の値で行なう。

Case 3) 反転角 φ の最適化を各 θ の値で行なう。

図2より構造最適化によるエネルギーの安定化が見られる。特にCase 3では安定点の位置に大きな移動が見られ、Case 2と較べた場合、最適化の効果が55°附近を中心に逆転しているのも注目される。表1に三種類の構造パラメータの同時最適化(Case 4)を加えて得られた構造パラメータと全エネルギーを示す。以上より、 θ, φ, α はS1状態ではかなりcoupleが大きいと思われる。

表1 安定構造と全エネルギー(91kcal)

各種方法による最適化パラメータの値				
	α	θ	φ	Total Energy
CASE1	0°	64°*	64.2°	-360.52 eV
CASE2	45.0°*	60°*	64.2°	-360.78 eV
CASE3	0°	45°*	0.2°*	-360.81 eV
CASE4	51.5°*	46.6°*	18.9°*	-361.21 eV

*は最適化した値

b) その1. モデル分子を用いたフォルマゲンのフォトクロスラム:

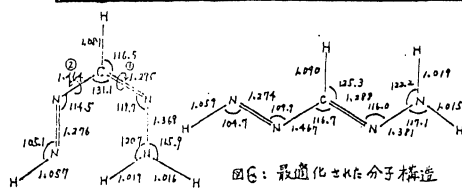


図6: 最適化された分子構造

構造を平面形と仮定し、基底状態で最適化を行なった結果が図6である。trans-syn体に着目し、図6の①および②の結合回りの同軸的回転に対す

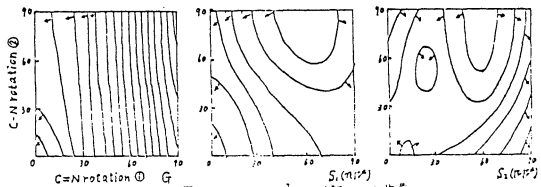


図7: ①② couple via 同軸回転

るポテンシャル面を図7に示す。これよりC=N回りの異性化はS₂のポテンシャル面に依存していると思われる。

その2. 半経験的分子軌道法を用いたビオラントレンの構造推定:

表2. 表3にCNDO/Sによって計った計算値と実測値の比較をのせた。このことからビオラントレンは、全く平面でなく、二つの平面がねじれた構造をとっていると考えられる。(表2) TBPA酸化物もC-O結合はsp²混成によって構成されていると考えられる。(表3)

表2 ビオラントレンの吸収波長 λ_{max} における計算値と実測値との比較

2平面のなす角 θ (deg)	計算値		実測値	
	λ_{max} (nm)	強度比 R _i	λ_{max} (nm)	R _i
0	255.3	1.48	608.5	1.51
5	268.1	0.96	638.9	1.40
10	271.7	0.80	655.7	1.39

表3 TBPA酸化物の吸収波長における計算値と実測値との比較

TBPAが平面系 sp ³ 性を考慮 *	計算値		実測値	
	λ_{max} (nm)	R _i	λ_{max} (nm)	R _i
	453.5	0.78	348.4	1.28
	344.8	1.47	348.4	1.28

* 酸素に結合している炭素は sp³ 混成軌道を形成するために、共役平面系から酸素が付いている側に突きあがった位置にある。

4. 発表・出版実績または予定

発表実績: 岩田久道, 西本隆 森和英, 伊藤礼吉 第46回日本化学会秋季年会 1983北海道

固体表面と遷移金属の電子状態

分 CL6 施

実 26,313

許 26,980

The Electronic Structures of Solid Surfaces and Transition Metals

○寺倉清之(東大物性研), 浜田典昭(東大物性研)

1. 研究目的・内容

局所密度汎関数法を用いて、遷移金属固体の界面の電子状態を調べる。また、内部磁場分布の解析をこなして、界面付近の原子配列を明らかにする。

最近の真空蒸着の技術は数原子層を制御するまでになっている。京大化研の新庄らのグループでは2種類の元素の交互蒸着により周期数 $\times \text{\AA}$ の人工格子を作製し、界面などの諸性質を測定している。私たちはこのおこなった人工格子の一つであるFe-V系について、界面付近の電子状態、特に磁気モーメント分布をバンド計算により調べた。Fe及びV金属は共にbcc構造の結晶である。格子定数は互いに約5.5%異なるが蒸着はbcc構造の同じ方向にエピタキシャルに成長すると仮定する。セルフコンシステントなバンド計算を次の三つの場合について行った。

Case 1: bcc (001)方向にFe 5原子層, V 3原子層を交互に無限に重ねたもの。

Case 2: bcc (110)方向にFe 3原子層, V 3原子層を交互に無限に重ねたもの。

Case 3: bcc (110)方向にFe 1原子層, V 5原子層を交互に無限に重ねたもの。

これらの計算は、理想的に平らな界面の電子状態を知る目的で行なわれた。しかし、これらの計算結果は、実験で得られるようなプロードに広げられた内部磁場分布を説明しない。そこで、これらの計算結果を基に、原子磁気モーメントについての簡単なモデルを立て、内部磁場分布は界面一層程度の配列の乱れによっても作られることが明らかとなった。

2. 研究方法・計算方法

計算はマフィンティンポテンシャル近似で、LAPW法を用いて行った。200個から300個程度の平面波を基底関数として取り、局所化軌道を用いることにより、 100×100 程度の固有値問題を解くことはでき、行なわれた。単位胞に多数の原子を含むため、セルフコンシステントな解に到達するまでに50回以上のくり返し計算を必要とした。くり返し計算は原子磁気モーメントを0.02 Mb以上の精度で求めるまでを行った。

3. 研究成果

得られた結果を原子磁気モーメントの値で表1に示した。原子Fe, Vの右に付けたI, II, IIIはそれぞれ界面より1層, 2層, 3層の原子であることを示す。表1からわかるように、原子磁気モーメントはFe, V共に界面が1層でバルクと大きく異なるが、その他はバルクの値に近い。このおこなった磁気モーメント分布は、内部磁場分布と比較的シャープな二本のラインを与えるだけで、実験で得られるような幅の広い分布を与えない。したがって、実験で得られるサンプルは、計算したような理想的に平らな界面を持っているのではなく、界面付近でもう少し複雑な原子配列を持っていることがわかる。

	(001)	(110)	(110)	
	case 1	case 2	case 3	
V(III)			0.01	
V(II)	-0.07	-0.06	-0.01	
V(I)	-0.24	-0.18	-0.12	
Fe(I)	1.62	1.90	1.33	
Fe(II)	2.39	2.20		
Fe(III)	2.21			
(マフィンティン球1個あたり)				
Interstitial:	-0.13	-0.07	-0.07	(単位は μ_B)
(単位は μ_B)				

表 1. マフィンティン球中の磁気モーメント及び
マフィンティン球外の磁気モーメント.

表 1, & びこれらでの Fe-V ランダム合金の研究結果より, 原子磁気モーメントについて, 次のような簡単なモデルを立てることできる.

① Fe の原子磁気モーメントは, 最隣接殻の濃度 \bar{x} , α_2 最隣接殻の濃度 \bar{z} によって決まる: $\mu^{\text{Fe}} = \mu^{\text{Fe}}(\bar{x}, \bar{z})$

② V の原子磁気モーメントは, 最隣接殻の磁気モーメント $\bar{\mu}$ によって誘起されたもので, これに比例する: $\mu^{\text{V}} = K \bar{\mu}$

これに内部磁場分布に対して, ある原子の内部磁場は, その原子の磁気モーメントと, 隣接した原子の磁気モーメントに比例するという仮定で, 解析を行うと次のような結果を得る.

真空蒸着によって作られる Fe-V 人工格子のうち, 比較的よくできた (内部磁場分布がシャープ) ものは, 50% の合金層一層とその両側の 8 層程度の合金層からなる界面五層, である.

4. 出版予定

渡田, 寺倉, 柳瀬. to be published in J. Phys. F.

渡田, 寺倉 to be submitted to J. Phys. F.

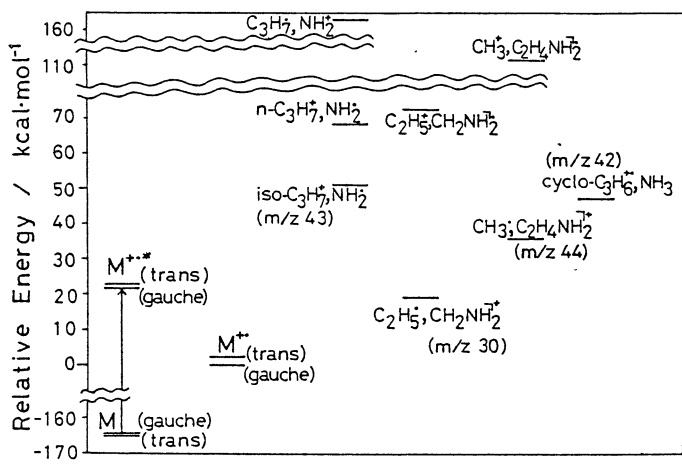


Fig.1 Relative Energies of Molecular Ion and Fragments.

最も安定である。CH₂NH₂⁺ イオンの C-N 結合は 2 重結合に近くプロトン化メチレンイミンの形をとり安定化していることが構造最適化の計算からわかった。また gauche 形分子イオンの場合、窒素も δ 位炭素も共に負の電荷をもち $\angle C_{\alpha}C_{\beta}C_{\gamma}$ は 113.7 度で通常の sp³ 構造より開いている。n-プロピルアルコールは δ 位炭素と酸素の間に静電引力が働き δ 位炭素と酸素原子が近

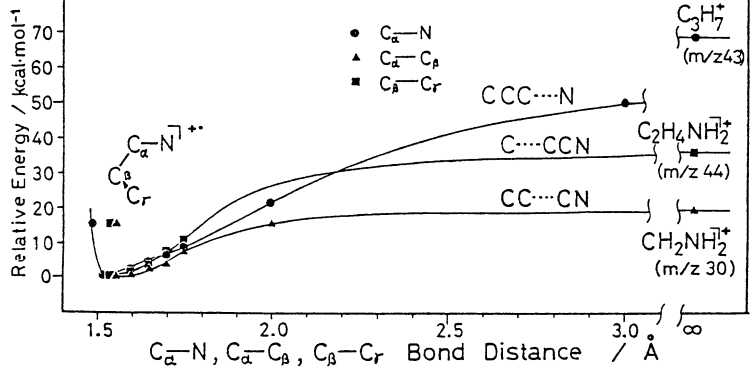


Fig.2 Potential curves for simple cleavage from gauche form (4-31 G).

ついて H₂O 脱離するプロセスの推進力になっていたが、プロピルアミンの場合逆に遠ざかりプロピルアルコールの H₂O 脱離に相当する NH₃ 脱離は生じにくいと予想される。これはスペクトル結果と一致する。計算したポテンシャル曲線の結果を Fig.2 Fig.3 に示した。横軸は各々のプロセスで切れていく結合の距離を示す。

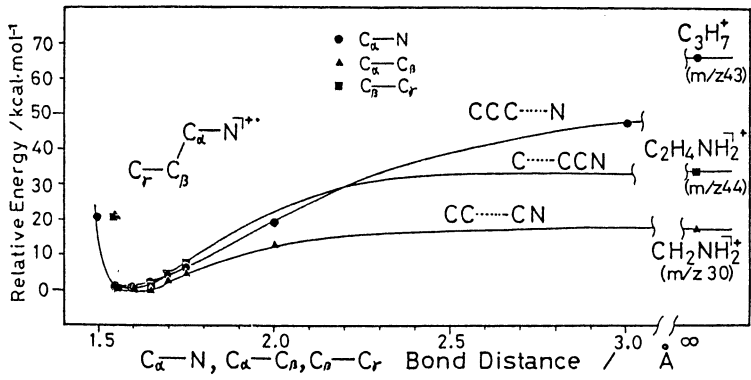


Fig.3 Potential curves for simple cleavage from trans form (4-31 G).

この結果から、trans 形, gauche 形共に、 δ 位 C-C 結合が開裂し最も安定な CH₂NH₂⁺ を生成するプロセスが、エネルギー的に有利であることがわかる。左端の 3 点は Franck-Condon 状態分子イオンを示すが C _{α} -C _{β} , C _{β} -C _{γ} 結合は平衡構造に再配列してもほとんど距離は変化せ

ず C-N 結合のみが伸び安定化している。以上より低エネルギー衝突を与えた時は安定なプロトン化メチレンイミンイオンを生成し、分子イオンにおける C _{γ} と N 原子の静電反発のため NH₃ 脱離は生じないことが予想できた。

4. 発表・出版実績または予定

竹内・山本・西本 日本化学会第 9 春季年会, 59 年 4 月 東京; 竹内・西本・山本 J. Phys. Chem. 投稿予定。

分	CM5 施
実	15,506
許	15,960

高分子鎖の立体化学構造と電子構造

Stereochemical Structures and Electronic Structures of Polymer Chains

○安部 明廣(東工大), 安藤 勲(東工大)

1. 固体における高分子鎖は結晶化の条件によつてしばしば異つた安定コンポメーションをとる。本研究で取扱フポリプロチンのポリグリシンは form I (β-シート) と form II (γ-ヘリックス), ポリ(L-アラニン)は右巻きα-ヘリックス(α_R-ヘリックス)とβ-シート, 及びポリ(β-ベンジル-L-アスパルテート)はα_R-ヘリックス, 左巻きα-ヘリックス(α_L-ヘリックス), ω-ヘリックスとβ-シートのコンポメーションをとるこゝが知られている。最近, 固体高分解能NMRの発展により, 固体における高分子鎖の各炭素核の炭素核のNMR化学シフトが測定できるようになり, これを通してコンポメーションの情報が得られるようになった。本研究では固体ポリプロチンのポリグリシン, ポリ(L-アラニン)及びポリ(β-ベンジル-L-アスパルテート)の各炭素核のNMR化学シフトを測定し, Tight-binding 拡張ヒュッケルMO法と化学シフトの理論と組み合せて計算した化学シフト値と比較し, NMR化学シフト, 電子構造及びコンポメーションの関連性を議論する。

2. 注目しているアミノ酸残基とN-1個のアミノ酸残基と相互作用しているポリプロチンの波動関数ψを Tight-binding 近似に基き次式で表わす。

$$\psi_n(k, r) = \frac{1}{N} \sum_{\nu} \sum_j^N \exp(ikj) C_{\nu n}(k) \phi_{\nu}(r-ja) \quad (1)$$

ここで, nは band index, φ_νはj番目のアミノ酸残基の原子軌道, lはアミノ酸残基中の原子軌道の数, aは隣近対称ベクトル, kは波数, Cは展開係数である。jとkはオブリグリンフンズン内 $-\frac{a}{2}$ から $\frac{a}{2}$ までの値をとる。これらの波動関数を用いてNMR化学シフト(σ)を計算する。σは反散性項σ^dと常散性項σ^pの和として評価する。

$$\sigma_A^d(k) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2e^2}{3m^2} \sum_{\nu}^A \sum_{\nu'}^A P_{\nu\nu'}(k) \langle \phi_{\nu}(r) | r^{-1} | \phi_{\nu'}(r) \rangle \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \sigma_A^p(k) = & -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hbar^2 e^2}{m^2} \sum_m^{\text{occ}} \sum_n^{\text{uocc}} \sum_j^A \langle r^{-3} \rangle_{2p} (E_0^n - E_0) \\ & \times \sum_{\beta, \gamma}^B \sum_{\alpha, \delta}^B (X(j, m, n, \beta, \gamma) X(l, n, m, \alpha, \delta) - Y(j, m, n, \beta, \gamma) Y(l, n, m, \alpha, \delta) \\ & + X(j, m, n, \gamma, \alpha) X(l, n, m, \beta, \delta) - Y(j, m, n, \gamma, \alpha) Y(l, n, m, \beta, \delta)) \end{aligned} \quad (3)$$

また,

$$P_{\nu\nu'}(k) = \sum_m^{\text{occ}} C_{\nu n}^*(k) C_{\nu' m}(k) \quad (4)$$

$$X(j, m, n, \beta, \gamma) = C_{jm}^{RB} C_{jn}^{I\gamma} + C_{jn}^{RB} C_{jm}^{I\gamma} - C_{jn}^{RY} C_{jm}^{I\beta} - C_{jm}^{RY} C_{jn}^{I\beta} \quad (5)$$

$$Y(j, m, n, \beta, \gamma) = C_{jm}^{R\beta} C_{jn}^{R\gamma} - C_{jm}^{R\gamma} C_{jn}^{R\beta} + C_{jm}^{I\beta} C_{jn}^{I\gamma} - C_{jm}^{I\gamma} C_{jn}^{I\beta} \quad (6)$$

ここで $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$, R 及び I は $C_{jm}(k)$ の実数部及び虚数部である。
 $E_m^n - E_0$ は一重項一重項励起エネルギーである。式(2)と(3)で計算した化学シフトは
 k の関数となっているために、測定値と比較するためには状態密度 $D(k)$ で平均しなけ
 ればならない。

$$\sigma = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} D(k) \alpha(k) dk \quad (7)$$

計算の際、結合長及び結合角は X 線回折データを用いた。

3. 種々のコンホメーションをとった固体ポリグリシン, ポリ(L-アラニン)及びポリ(β -ベンジル-L-アスパルテート)の NMR 化学シフトの測定値とこの方法による計算値と比
 較して Table I, II, III に示した。測定値は TMS を基準とした化学シフトで正の符号は
 低磁場を意味する。一方、計算値は α の正負の符号は低磁場を意味しているの
 で、測定値と比較すると正負の差をとって行う。Table I はポリグリシンの結果で、測定
 は $C\alpha$ 炭素は CO 炭素より高磁場に現れることを示しており、計算値と一致している。
 また、 CO 炭素は form I と II で化学シフトが異なることを測定で示められており、この
 ことを計算はよく再現している。一方、ポリ(L-アラニン)における α_R -ヘリックス, α_L -
 ヘリックス及び β -シートでの化学シフトの測定と計算の傾向はよく一致している。この
 ことはポリ(β -ベンジル-L-アスパルテート)についても云える。以上の二点から
 4/9 三/酸の化学シフトがコンホメーション依存化学シフトであることが理論面から明か
 された。

Table I ポリグリシンの ^{13}C NMR 化学シフト

	δ_{obs} (PPM)		σ_{calc} (PPM)	
	form I	form II	form I	form II
$C\alpha$	43.5	43.5	-127.2	-124.4
CO	168.4	172.3	-236.7	-248.1

Table II ポリ(L-アラニン)の ^{13}C NMR 化学シフト

	δ_{obs} (PPM)			σ_{calc} (PPM)		
	α_R	α_L	β	α_R	α_L	β
$C\beta$	14.9	14.9	19.9	-94.8	-96.1	-98.3
$C\alpha$	52.4	49.1	48.2	-151.5	-144.8	-143.0
CO	176.4	172.9	171.8	-278.1	-267.8	-265.8

Table III ポリ(β -ベンジル-L-アスパルテート)の ^{13}C NMR 化学シフト

	δ_{obs} (PPM)			σ_{calc} (PPM)		
	α_R	α_L	ω	α_R	α_L	ω
$C\alpha$	53.4	50.9	50.5	-215.6	-199.5	-215.0
$C\beta$	33.8	33.8	32.9	-134.3	-122.4	-121.2
CO	174.9	171.1	171.3	-292.0	-283.3	-284.1

4.

安藤, 山越, 庄司, 尾崎, 斎藤, 多田, 高分子討論会, 58年10月全訳
 山越, 安藤, 庄司, 尾崎, 斎藤, 多田, Macromolecules, 投稿中

溶液中の錯体の構造解析

分CN3 施

実 21,381

許 31,920

Structural Analysis of Complexes in Solution

○大瀧仁志(東工大総合理工)、石黒慎一(東工大総合理工)、李孝光(東工大総合理工)
田村祐介(東工大総合理工)、小提和彦(東工大総合理工)、早川英(東工大総合理工)

1. 研究内容・目的 本プロジェクトは、X線および中性子回折法、EXAFS法により、純粋媒質溶液中の錯体や分子の構造ならびに系全体の時間的および空間的平均構造を決定し、さらに、これらを実験値に基いて、若原原子間に作用する二体ポテンシャルを改良し、これを用いて分子動力学法により溶液の三次元的動的(瞬間的)構造やいりる運動的性質を解明することを目的としてきた。具体的には、(1)溶液中の金属錯体のX線構造解析、(2)純液体のX線構造解析、(3)電解質水溶液のX線構造解析と分子動力学研究、(4)EXAFS法による溶液中の錯体の構造解析などである。

2. 計算手法 X線構造解析の研究には、我々が分子用に登録した KURVLR と NLPLSQ のプログラムを用いた。分子動力学法の研究には、中心力モデル、剛体モデルのもとで二体ポテンシャルを用いるもので(角度相関、自己拡散、自己速度相関、軌径分布関数、立体図などを計算する)、我々が開発したものである。EXAFS法の研究には、分子研の宇田川研究室のプログラムを我々が改良したものを用いた。

3. 研究成果

A. 溶液中の金属錯体の構造 ^{1, 2, 4, 6-8, 11}

イ) 水溶液中のビスおよびトリスエタレンジアミン銅(II)、モノおよびトリスグリシナト銅錯体の構造: ビスエタレンジアミン銅(II)錯体は、平面上に2個のエタレンジアミン分子が、軸上に2個の水分子が結合している。平面上の Cu-N 結合距離は 1.93 Å であるが、軸上の Cu-O 距離は 2.92 Å とかなり長く、ビス錯体は平面四角形ともみなせる。トリス錯体は、3個のエタレンジアミン分子が結合した歪んだ八面体構造をしており、平面上、および軸上の Cu-N 結合距離はそれぞれ 1.92 Å、2.22 Å である。モノグリシナト銅(II)錯体は、4個の水分子と1個のグリシン分子が結合した歪んだ八面体構造をとる。4個の水分子は平面上に2個 (Cu-O = 1.98 Å) と軸上に2個 (Cu-O = 2.27 Å)、グリシン分子は平面上に Cu-O、Cu-N 共に 1.99 Å の距離にそれぞれ水銅イオンに結合している。3個のグリシン分子が結合したトリス錯体は、正八面体構造をとり、Cu-O、Cu-N 結合距離は 2.02 Å である。

ロ) 水溶液中のモノおよびトリスグリシナト亜鉛(II)錯体の構造: モノグリシナト亜鉛錯体は、4個の水分子と1個のグリシン分子が結合しており、Zn-O (460)、Zn-O、Zn-N 結合距離はすべて実験誤差内で 2.12 Å である。トリス錯体は、3個のグリシン分子が 2.12 Å (Zn-O、Zn-N) に結合した正八面体構造をとる。

ハ) 酢酸ナトリウム濃厚水溶液の構造: 酢酸ナトリウムは水に非常によく溶け、飽和溶液では、[H₂O]/[Tl] ~ 2.6 に達する。この溶液は高エネルギー粒子を良く吸収し、透明であるので液体シンチレータとしての応用に心がかけられている。この溶液の構造を調べた結果、ナトリウムイオンは四量体として存在し、Tl-Tl 間距離は 3.7 ~ 4.8 Å で、Tl-O は 2.8 Å であることがわかった。希釈した溶液 ([H₂O]/[Tl] ~ 14) の構造も

調べた結果、この四量体は希釈するにつれて壊れていくことが確認された。

(B) 純液体の構造^{3,5}

液体状態のアミド類(ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N'-ジメチルホルムアミドなど)の構造と物性を研究するプロジェクトの一つとして、ジメチルホルムアミドの構造を調べた。ジメチルホルムアミド分子は、液体中ではほぼ平面構造をとる。分子構造パラメータは、C=O結合距離以外は気体分子のものと同程度差内で変化しない。分子間水素結合はホルムアミドに比べて弱く、分子はかなり無秩序に並んでいる。二量体の存在は否定された。

(C) EXAF法による溶液中の錯体の構造¹²

プロジェクト(A)と関連して、錯体の溶解度が極めて小さくX線回折法では測定が不可能な溶液中の錯体の構造を決定するものである。ビスグリシナト銅(II)、ビスグリシナト亜鉛(II)錯体の水溶液中の構造が決定された。金属イオン濃度は0.1~0.3Mである。溶液のEXAFデータの信頼性のある解析法、プログラムが確立された。トリスグリシナト銅、亜鉛錯体(約1M)水溶液についても測定を行った結果、(A)で得られたX線回折の結果と良好一致を示し、解析法が充分合理的であることが実証された。

(D) 電解質水溶液の分子動力学的研究^{2,9,10}

塩化ナトリウムの水への溶解機構を解明するため、 Na^+ と Cl^- それぞれを2個の微結晶を216個の水分子がとり囲む系について分子動力学計算を行った。=体ポテンシャルにはMCY(Matsuoka-Clementi-Yoshimine)モデルを使用した。結晶と水との界面における水分子の状態と結晶が壊れ、水和イオンが生じる現象がシミュレートされた。また、水分子とイオンの相互作用は、 Na^+ イオンの方が Cl^- イオンよりも強いことが明瞭に示された。しかしながら、結晶から水中へ脱離する場合は Cl^- イオンの方がはやく、このことは Cl^- イオンのまわりに集合した数多くの水分子と、 Na^+ イオンのまわりに配位した水分子との相互作用による協同効果によることが示唆された。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) 李、松本、山口、大瀧 Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 443 (1983).
- 2) 岡田、橋野、李、大瀧 "Ions and Molecules in Solution", N. Tanaka, H. Ohtaki and R. Tamamushi, Ed., p. 81, Elsevier, (1983).
- 3) 大瀧、舟木、Rode, Reibnegger Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 2116 (1983).
- 4) 藤田、大瀧 Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 3276 (1983).
- 5) 大瀧、伊藤、山口、石黒、Rode Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 3276 (1983).
- 6) 小提、大瀧 Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 3635 (1983).
- 7) 大瀧、小提、久寿米木 Abstracts of 23rd ICCS, Colorado (1984).
- 8) 大瀧 Abstracts of 23rd ICCS, Colorado (1984).
- 9) 大瀧 Abstracts of 9th Int. Conf. on Non-Aqueous Solution, Pennsylvania (1984).
- 10) 大瀧、早川、岡田 Abstracts of 1st Int. Symp. Solubility Phenomena, Canada (1984).
- 11) 小提、大瀧 Bull. Chem. Soc. Jpn. 投稿中
- 12) 小提、山口、大瀧、田路、宇田川 Abstracts of 3rd Int. EXAFS Conf., Stanford (1984).

化学反応の ab-initio 計算

分 C08 施
実 20,259
許 26,600

Ab-initio Studies of Chemical Reactions

鷲田伸明 (国立公害研)

1. 研究目的・内容

前に我々は CF_3 ラジカルの新しい発光を見出し、その励起状態のポテンシャルエネルギーを 1 電子励起 CI 法により計算した。本年度は CH_3 および SiH_3 ラジカルの励起状態を MR-CI 法により計算し、これらのラジカルの励起状態の特徴を明らかにする事を目的とした。

2. 研究方法・計算方法

a) CH_3 ラジカル

用いた基底関数は 1). $DZ+d+3s+2p$ を用いた。Huzinaga-Dunning の DZ 基底関数に d 型分極関数 (exponent=0.75) と diffuse 関数 $3s$ (exponent=0.023) と $3p$ (exponent=0.021) を加えた。2). $DZ+d+3s+3p+4s+4p$ を用いて行った。すなわち 1) の基底関数にさらに $4s$ (exponent = 0.0055) と $4p$ (exponent=0.0049) を加えた。MR-CI 法においては $C-H=1.0\sim 1.4\text{\AA}$ において CI の係数値が 0.005 より大である電子配置を reference とし、計算は C_{2v} 対称で実行し、 $A_1(D_{3h}$ では A_1', E') 対称では 13 個、 $B_1(D_{3h}$ では A_1'') では 6 個の reference 配置を用い、reference からの 1 電子と 2 電子励起の電子配置選択のための threshold 値 (T_{min}) として 2.5×10^{-5} hartree を採用した。外挿法により $T=0$ におけるエネルギーを得、最後に Davidson の補正を用いて "full CI" 値を得た。

b) SiH_3 ラジカル

基底関数として $DZ+d+4s+4p$ を用い、これに d 型の分極関数 (exponent=0.06) と、diffuse 関数 $4s$ (exponent=0.017) と $4p$ (exponent=0.014) を加えた。MR-CI 法においては $Si-H=1.40\sim 1.75\text{\AA}$ において、CI 係数の値 ≥ 0.005 である電子配置を reference とし、reference 配置の数は A_1 対称が 15 個、 B_1 対称が 4 個を用いた。

3. 研究成果

a) CH_3 ラジカル

図-1 に D_{3h} 平面構造の CH_3 ラジカルの各励起状態のポテンシャルエネルギーを $C-H$ 結合距離の関数として求めたものを示す。最低励起状態は $1^2A_1'$ ($2p \rightarrow 3s$) のリドベルグ遷移である。 $1^2E'$ と $2^2A_2''$ は各々 ($2p_{\pi} \rightarrow 3p_{\sigma}$) と ($2p_{\pi} \rightarrow 3p_{\pi}$) の混合状態のリドベルグ

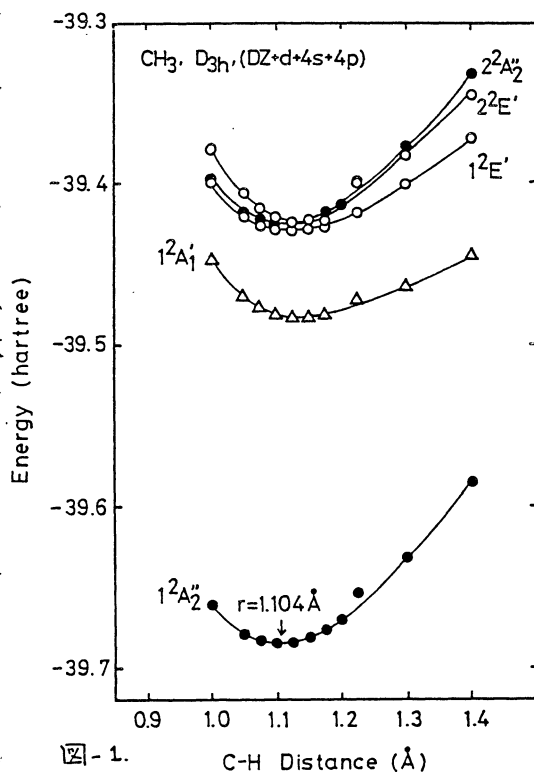


図-1.

Table I. CH₃(R=1.100Å) vertical excitation energies (eV)

状態	主要な電子配置	対称性	記述	DZ+d+3s+3p		DZ+d+3s+3p+4s+4p		Exp.
				T=0 ^a	full CI ^b	T=0 ^a	full CI ^b	
1	(1a ₁) ² (2a ₁) ² (1e') ⁴ (1a ₂)	1 ² A ₂ ^{''}		0	0	0	0	0
2	(1a ₁) ² (2a ₁) ² (1e') ⁴ (3d ₂)	1 ² A ₁ [']	2p _π +3s(Ryd)	5.72	5.58	5.94	5.82	5.74
3	(1a ₁) ² (2a ₁) ² (1e') ⁴ (2e')	1 ² E'	2p _π +3p _σ (Ryd)	7.00	7.00	7.11	6.98	7.44
4	(1a ₁) ² (2a ₁) ² (1e') ⁴ (2a ₂)	2 ² A ₂ ^{''}	2p _π +3p _π (Ryd)	7.13	7.10	7.25	7.20	7.80
5	(1a ₁) ² (2a ₁) ² (1e') ³ (1a ₂) ²	2 ² E'	2p _σ +2p _π (valance)	7.28	7.18	--	--	--

experimental values 1) G. Harzberg, Electronic spectra and Electronic Structure of Polyatomic molecules, Van Nostrand, Princeton, 1966.

2) T.G. DiGuiseppe, J.W. Hudgens, and M.C. Lin, JCP., 26, 3337 (1982), JCP., 86, 36 (1982), CPL., 82, 267

a) T_{min} = 2.5 uhartree 例外挿入 b) Davidson 補正

が遷移である。2²E'は(2p_σ → 2p_π)の valance 状態への遷移である。CH₃ ラジカルは基底状態が D_{3h} の平面構造を有する事が分っているので、基底状態からの vertical な遷移のエネルギーが求まる。求めた結果は表-1に示してある。表-1から明らかのように、1²A₁' 状態の励起エネルギーは Herzberg の実験値と極めてよい一致をみた。1²E' と 2²A₂' の実験値は M.C. Lin らの MPI の実験の結果であるが、現在彼らの実験におけるスペクトルの assignment が正しいかどうか検討中である。

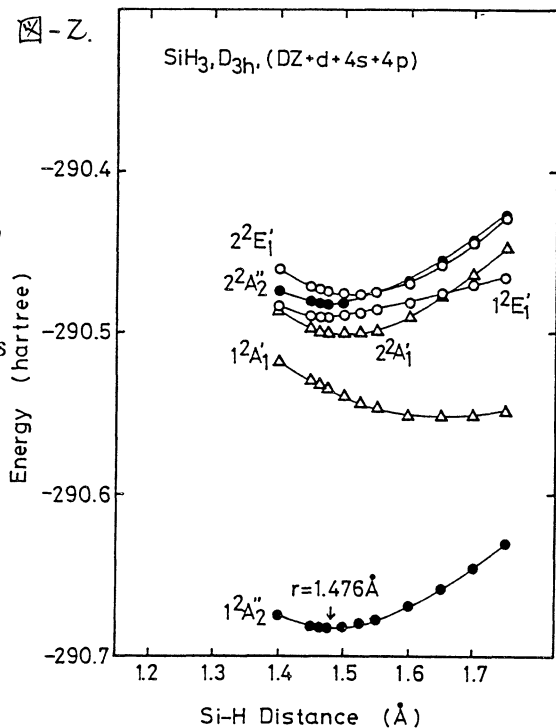
b) SiH₃

D_{3h} 平面構造での SiH₃ ラジカル のポテンシャルエネルギーを図-2に示す。図で 1²A₁' は (3p_π → 4s) の Rydberg に (3p_π → 3s) の valance が 2²A₁' は (3p_π → 3s) の valance に (3p_π → 4s) の Rydberg が、1²E₁' は (3p_π → 4p_σ) に (3p_π → 3p_σ) が、2²E₁' は (3p_π → 3p_σ) の valance に (3p_π → 4p_σ) が混合した励起であり、2²A₂' は (3p_π → 4p_π) の励起である。CH₃ と異なる点は 2²A₁' 状態、即ち 3p_π → 3s の valance 遷移が低いエネルギーに現われている事、2²E₁' 状態の中味が CH₃ と SiH₃ で異なる点である。現在ラジカル の対称性と C_{2v} まで下げた時のポテンシャルエネルギーを検討中である。

向使用したプログラムは 笛野高之先生 の許可を得て Buenker によるものであり、計算は 永瀬茂氏の大きな協力で行われた。

1). 鷲田、須藤、永瀬、長嶋、諸熊
J. Chem. Phys., 78, 1025 (1983)

図-乙.



非経験的分子軌道計算による分子内力場の研究

分CPD 施
実 51,673
許 53,580

Studies on the Intra-Molecular Force Field by an ab initio MO method

○坪井正道, 平川暁子, 浜田嘉昭, 西村善文,

(東大薬)

1. 研究目的・内容

比較的小さな分子から、生体分子の一部を形成する比較的大きな分子に至るまでの、分子内力場を非経験的分子軌道法により計算し、それを基礎として実際の分子の振動数を再現する力場のセットを作成することを目指す。これらに基づいて未確定の振動の帰属をしたり、予測を行なう。分子内振動による振動型は反応性機能に密接に結びついている面があるが、この振動型を正しく計算するためには、分子内力場の正確な知識を必要とする。ところが、実験的手法のみではすべてのパラメータを決定できない。従ってそれらは、ab initio MO法に基づく値に適當な補正をほどこして得るのが現在のところ最も信頼性があると思われる。対象とした分子はアミン、アミド、核酸塩基などであるが、これらの分子の間の対応する力の定数の共通性と変異は、化学結合の統一性と多様性と反映するもので、我々の得た結果は他の分子の分子内力場を組み合わせる際に重要な知見となる。個々の分子についての結果は4.の発表文獻を参照していただきたい。本年度はアミン類分子の熱分解で生じた寿命の短い分子種を赤外線分光法により、その振動スペクトルを得たが、これらの分子種と振動型の帰属に分子軌道法の結果を応用し役立てた。

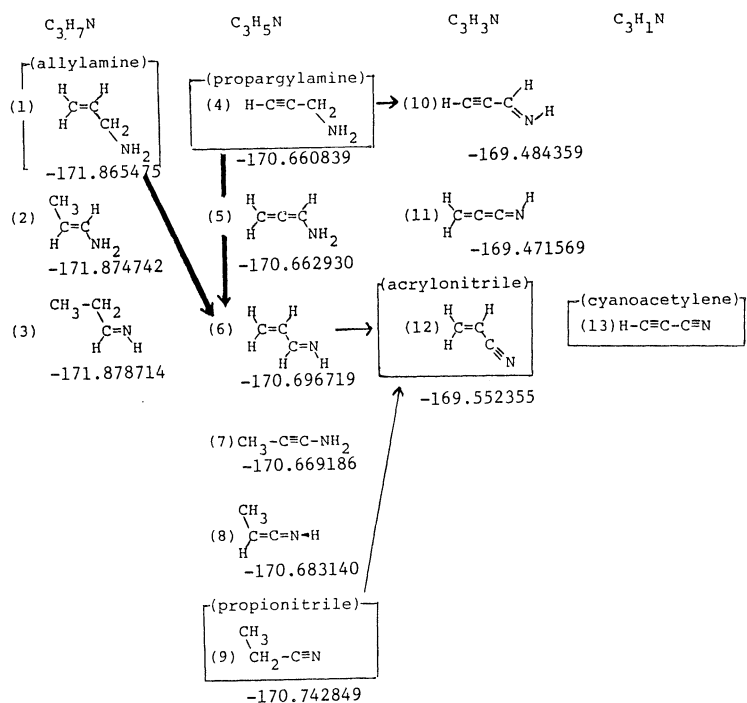
2. 研究方法・計算方法

ab initio MO法計算には主にHONDOを使用した。basis setは主に4-31 Gで、窒素のみに分極関数を更に加えた4-31 G(N*)はアミン、イミン類の分子に適用した。構造は常にすべての座標を最適化し、その平衡構造に対する力の定数をgradient法によって計算した。ab initioプログラムから直接出て来る空間固定座標系に対する力の定数は加々のプログラムを用いて分子内座標系の力場に変換した。実測値を再現する力の定数のセットは適當なscalingを行う方法で、主に対角項のみを最小自乗法的に調整するなどの手法を得た。このようにして得た力の定数の良否は、同位体置換体の実測スペクトルなどの程度に再現するかで検討した。

3. 研究成果

次頁に示したのはアリルアミンを加熱する事により生じる分子種のうち、水素以外の骨格を保持したものが書かれてある。縦軸方向には分子内水素転位による変化を、横軸は水素分子脱離によって生じる分子が関係づけられている。各分子の下の数値はHartree単位での全エネルギーである。太線は主に起った変化、細線は副次的なものは遅い反応である。赤外分光的には未知の(6)の分子と、有機化学的にも全く未知だった(10)の分子が検出されたが、これらの振動スペクトルはab initio MO法による予測と一致していた。またこれらの分子はC=N軸まわりの回転異性体が存在しうが、その比率もab initio MO法によるエネルギー差を良く反映していた。全エネルギーデータの比較では反応の詳細は説明できないが、C₆H₅Nの系列では(6)の分子の所にかなり深いポテンシャルの谷があること、これらの系での最終産物が(12)のアクリロニトリルになることは説明できているように思

られる。tert-ブチルアミン, iso-プロピルアミンなどの熱分解も、比較的寿命の短い分子が得られることがわかったが、これも、MO法の振動スペクトルパターンを参考にすることにより、2-プロピルアミンとしてあることが確定した。シクロプロピルアミンの熱分解によっても活性中間体が生ずることがわかったがそれは2-アミノプロペンか1-アミノプロペンのおそらくの可能性があり、現在、それらの分子のMO法計算が進行中である。



4. 発表・出版実績または予定

- Y. Sugawara, Y. Hamada, A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi, S. Kato, and K. Morokuma, Chem. Phys. 50 105-111 (1980).
- Y. Nishimura, M. Tsuboi, S. Kato, and K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc. 103 1354-1358 (1981).
- Y. Sugawara, A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi, S. Kato, and K. Morokuma, Chem. Phys. 62 339-351 (1981).
- K. Ichikawa, Y. Hamada, Y. Sugawara, M. Tsuboi, S. Kato, and K. Morokuma, Chem. Phys. 72 301-312 (1982).
- Y. Hamada, N. Tanaka, Y. Sugawara, A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi, S. Kato, and K. Morokuma, J. Mol. Spectrosc. 96 313-330 (1982).
- N. Tanaka, Y. Hamada, Y. Sugawara, M. Tsuboi, S. Kato, and K. Morokuma, J. Mol. Spectrosc. 99 245-262 (1983).
- Y. Hamada, K. Hashiguchi, A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi, M. Nakata, M. Tasumi, S. Kato, and K. Morokuma, J. Mol. Spectrosc. 102 123-147 (1983).
- M. J. Wójcik, A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi, S. Kato, and K. Morokuma, Chem. Phys. 100 523-528 (1983).

非平衡分子動力学法による2次元、3次元剛体球流体の輸送係数

分 CP2 施
実 9,805
許 9,880

Transport Coefficients of Hard-Disk and Hard-Sphere Fluids
via Non-Equilibrium Molecular Dynamics.

内藤 豊昭 (専修大・経営)

1. 研究目的・内容

昭和56年度から始めた本研究では、適当な境界条件を課することにより、速度や温度の物理量に定常的な勾配が存在する非平衡定常状態をシミュレートするという非平衡分子動力学法を用いて、原理的には線型応答理論の適用できない非線型輸送現象を解明する場合の「実験データ」を得ることを目的としている。

流体を構成する分子間の相互作用としては、非常に簡単ではあるが、流体の最も基本的なモデルであり、古くから理論的研究においても、分子動力学法による研究においても、最も良く調べられている剛体球相互作用をとった。簡単な相互作用を採用したことにより、複雑な相互作用を持つ系を取り扱う場合と比較して、より長い時間間隔、より大きいシステムを取り扱うことが、現実的に可能となる。これは非線型輸送現象のような相関距離が大きく、相関時間の長い問題を取り扱う場合には極めて重要なことと思われる。またこの相互作用をする系で得られたデータは、将来、高分子等の複雑な相互作用系と扱う場合の参照データともなり得る。

本研究の当分の目的は、具体的には非線型輸送係数をその現象論的な定義式から求め、対応する物理量の勾配に対する依存性を調べることを第一の目的とし、更に他の方法では求めることが困難である空間的および時間的な各種相関関数を求めたり、非平衡状態に特有な集団運動を見つけたりすることを第二の目的としている。58年度には、57年度から継続して2次元剛体球振系の非線型粘性係数を求め、この系がNon-Newtonianな振舞を示すか否かについて重点を置いて調べた。

2. 研究方法・計算方法

x方向に定常的な速度勾配(後述のように、系全体は温度が上昇するため定常的ではない) $w = \partial v_x / \partial y$ を保持できるようにするため、通常の周期的境界条件を次のように一般化した境界条件を課する。すなわち、x方向には通常の周期的境界条件を課すのに対し、位置座標が (x_i, y_i) 、速度が (u_i, v_i) の分子 i の y 方向のイメージ i' を作るのに際しては i' の座標 $(x_{i'}, y_{i'})$ および速度 $(u_{i'}, v_{i'})$ を t をその時の時間、 L を分子を入れたおく箱の y 方向の辺の長さとして、箱の上側に i' を置く時は

$$x_{i'} = x_i + wL t, \quad y_{i'} = y_i; \quad u_{i'} = u_i + w, \quad v_{i'} = v_i$$

ととり、下側に作る時には+の符号を-に変えたものとする。また分子間相互作用は通常の周期的境界条件と同様に言及の分子-分子間、分子-イメージ間のものを考える。また分子が箱から出て行った時には、対応するイメージが向かい合う辺から入って来るのでこれを新たに分子と考えて追跡する。計算する量は圧力テンソル $P = (P_{ij})$ ($i, j = x, y$) と系の温度、系を m 個の層 ($m = 10 \sim 40$) に分割し、各層内での粒子数密度、温度、および x 方向の速度成分である。粘性係数 η は Newton の関係式 $P_{xy} = -\eta w$ および系が開放系であることから温度が上昇するがその温度上昇率から $C_V \frac{dT}{dt} = \eta w^2$ より求める。

ただし、 C_0 は定積比熱である。また分子の平均2乗変位を、 x, y 各々の方向にフイテ求め、自己拡散係数 D を y 方向(定常的な速度場の存在しない方向)の平均2乗変位から求めた。更に系の圧力, Normal stress を $P = \frac{1}{2}(P_{xx} + P_{yy})$, $\tau = \frac{1}{\omega}(P_{xx} - P_{yy})$ から評価した。

使用したプログラムは筆者の開発したもので、使用メモリー、コンパイル時間には目を拂ひ、高速化を目的としたものである。また Hitac M-200H の IAP 機能を有効に利用できるようにしてあり、IAP なしの場合に比して3倍程度の高速化が得られている。このプログラムを基にして、現在は Hitac S810 用にバクトル化率を上げるよう努力中である。

3. 研究成果

剛体円板の直径 σ , 質量 m と任意の温度を T_0 とし、時間の単位として $t_0 = \sigma / (m/k_B T_0)^{1/2}$ を用いて無次元の温度 θ , 速度勾配 w , 有効速度勾配 w_0 , 粘性係数 η_0 を $\theta = T/T_0$, $w_0 = \tau w_+ \theta^{-2} = \sigma (\frac{\partial u_x}{\partial y}) / (mk_B T)^{1/2}$, $\eta_0(w_0, \rho_r) = \eta(T, \frac{\partial u_x}{\partial y}, \rho_r) \cdot \sigma^2 / (mk_B T)^{1/2}$ と定義する。 ρ_r は換算密度で $\rho_r = \rho/\rho_c$; ρ_c : closed packed density である。

計算の対象とした所は $\rho_r = 0.1, 0.4, 0.735$ ($\rho_r = 0.736$ が Aldrich 転写点) である。システムの大さき N は $N = 110, 224, 504, 896, 2016$

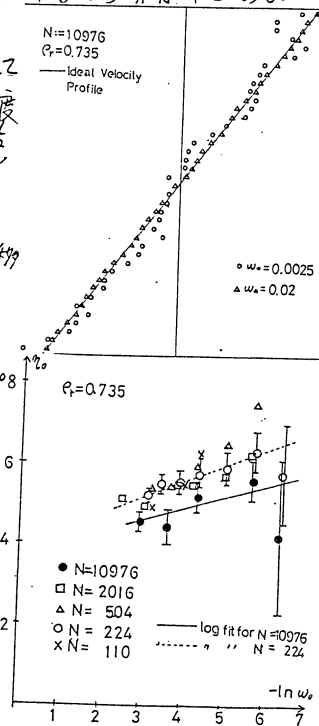
および 10976 の6種類のものを取り、外部から与えた速度勾配 w_+ は 0.00125, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08 である。本年度は特に速度勾配の小さい所で初期条件を取り直して計算も行った。なお、 w_+ の2の場合に初期条件は $\theta = 0.5$ 近くの流体相にとっている。図1に実現した速度分布の例を示す。両方の場合とも、密度分布、温度分布は $\pm 2\%$ の範囲内では様である。

衝突回数は $w_+ = 2.5 \times 10^{-3}$ ($w_0 = 3.54 \times 10^{-3}$) の場合、150万回; $w_+ = 2.0 \times 10^{-2}$ ($w_0 = 2.8 \times 10^{-2}$) の場合は90万回、温度 θ の変動範囲はそれぞれ、 $\theta = 0.499 \sim 0.5004$, $\theta = 0.4995 \sim 0.5177$ である。

圧力テンソルから求めた η_p , 温度上昇から求めた η_T は ($w_+ = 0.00125$ $w_+ = 0.08$ の場合を除いて) $\pm 5\%$ の範囲で一一致する。 $\rho_r = 0.735$ の場合の得られた非線形粘性係数の w_0 -依存性, N -依存性を図2に示す。各々のデータは異なる初期条件から出発した計算から得られた値を平均してある。 $w_+ = 7.25 \times 10^{-3}$ の場合は、実現した速度勾配の揺れが大きくなり得られた値の誤差が非常に大きい。現状ではこの w_+ の値が、現実的に計算可能な速度勾配の最小値となっている。図2からわかるように、各々の粒子数 N の値に対して、 η は $\eta_0(w_0) = A \eta \ln |w_0| + B$ の形に当てはめることが可能であるが、誤差および計算された速度勾配の範囲が限られていることから、当然のことながら他の関数形を排除するものではない。 η_0 の粒子数依存性については、全体として N が大きくなると η_0 の値および $\ln |w_0|$ の比例係数 $A \eta$ とも減少する傾向にあるが、 $N = 504$ の場合が、この傾向に反するような振舞をしており、現在これについて検討中である。

$\rho_r = 0.1$ の場合には、 η_0 は、はるより認められる程度に N 及び w_0 に依存することはない。 $\rho_r = 0.4$ の場合は、定性的には $\rho_r = 0.735$ の場合と同様の振舞を示すが、 N -依存性, w_0 -依存性とも $\rho_r = 0.735$ の場合より弱くなっている。圧力, 拡散係数 D の w_0 -依存性および N -依存性についても調べている。

4. 発表予定 J. Phys. Soc. Jpn. に投稿準備中



鎖状および粒子状分子集合体における密度相関と相安定性の研究

分	C02	施
実	12,240	
許	13,300	

Study of density correlations and phase stability of the assemblies of chain and/or particle like molecules.

○岡本 宏 (名工大) 杉山 勝 (名工大)

1 研究目的 内容

鎖状分子(岡本)や粒子状分子(杉山)の集合体の統計・熱力学的性質, 相安定性と応力との関係等をシミュレーション(岡本)や理論的(杉山)方法で追求する。

S. 58年度、鎖状分子集合体については、面心立方格子(FCC)空間での無熱系や立方格子(SC)空間での非無熱系についてシミュレーションを行ない、系の統計力学的性質を記述する普遍的なスケール関係について検討すること。粒子状分子集合体については Self Consistent Einstein Model (SCEM) による基礎方程式から、力学的不安定現象を分類し、また与えられた粒子間ポテンシャルからこの方程式を解析する計算機プログラムを整備すること。を内容とする。

2 研究方法 計算方法

2.1 鎖状分子集合体 シミュレーションを用いた。3次元格子で周期的境界条件を与え一辺の長さとするセル上にNヶのn mer をランダムに配列したものを作成する。計算機プログラムはこのような配列(サンプル)をそのボルツマン重率に比例した出現頻度で次々に作成しこれを短期ファイル上に蓄積する。別のプログラムはこのファイルからサンプルを読み出して、密度分布、分子の広がり、自由エネルギー等を算出する。S. 58年度はFCC系のプログラムを開発した。

2.2 粒子状分子集合体 熱振動の振中、或は変形と応力との間の応答関係を記述する非線型基礎方程式が SCEM 近似で得られている。これによれば応答はある変形と温度で特異性を示し相の不安定化と関連づけられる。それを具体的に表現するために計算機による数値処理、解の図示等、特異性の自動解析ができるよう準備をすすめた。現在、プログラムの作成、整備中である。

3 研究成果

3.1 鎖状分子集合体 a) 無熱系 重合度n, 濃度φにおける鎖状分子両端間距離2乗平均 $\langle R(n, \phi)^2 \rangle$ と孤立分子でのそれ $\langle R(n, 0)^2 \rangle$ との比を縦軸にとり、横軸には de Gennes その他の人々によって予測されたスケール変数 $X = n^{3\nu-1} \phi$ をとってプロットしたものを Fig. 1 に示す。こゝでνは関係 $\langle R(n, 0)^2 \rangle \sim n^{2\nu}$ における指数であり、この場合 0.6 である。n, φの値の如何にかかわらず $\langle R(n, \phi)^2 \rangle / \langle R(n, 0)^2 \rangle \sim X$ は一つの曲線を描くがその曲線はSC系とFCC系とでややずれて見せている。しかし $X = C n^{3\nu-1} \phi$ とXを再定義しSCに對しC=1, FCCに對しC=1.2 とすると両曲線はほぼ一致する。すなわち

$$\langle R(n, \phi)^2 \rangle / \langle R(n, 0)^2 \rangle = f_R(X), \quad X = C n^{3\nu-1} \phi$$

とすると、 $f_R(X)$ は格子系による普遍的関数である。

Nヶのn mer からなる面配列上へ更に1ヶのn mer を配列する。追加分子の可能な配列

総数の平均値を $\langle \omega(n, \phi) \rangle$ で表わせば、系の状態和 $\Omega(N, n, L)$ は

$$\Omega(N, n, L) = \frac{1}{N!} \frac{1}{2^N} L^3 \prod_{i=1}^N \langle \omega(n, \phi_i) \rangle$$

$$\phi_i = i n / L^3$$

である。SC格子系で $\ln[\langle \omega(n, \phi) \rangle / \langle \omega(n, 0) \rangle]$ が、 n, ϕ から変数 $y (= n^{3\nu-1-\delta} \phi, \delta = 0.078)$ により記述されることになっている。(昨年版) FCC系での同様のプロットをSC系の場合とあわせて Fig. 2 に示した。FCC系でも y で記述できることがわかるが、SC系とはややずれた曲線を描く。しかし $y = c n^{3\nu-1-\delta} \phi$ と y を再定義し SC に対し $c=1$, FCC に対し $c=1.2$ とおくと両曲線は一致する。

$$\ln[\langle \omega(n, \phi) \rangle / \langle \omega(n, 0) \rangle] = f_w(y), \quad y = c n^{3\nu-1-\delta} \phi$$

とすると $f_w(y)$ は格子に よる 普遍的関数である。

b) 非無熱系 スケール理論は $\ln[\langle \omega(n, \phi) \rangle / \langle \omega(n, 0) \rangle]$ もまた x で記述できることを主張しており、上の結果と一致しない。しかし非無熱系でのシミュレーションでは x と y との差が減少するところがあった。おそらくある溶媒条件では y と x は一致するものと思われる。但し指数 ν は未だの溶媒条件での値を用いる。

3.2 粒子状分子集合体 結晶中の応力の微小な変化に対して、構成粒子の熱振動の振巾の変化は不安定の発生源において一意的な応答を示さず、複数の変化の様態が可能になり分岐をもつことが見出された。この現象において構成粒子の微視的な特性、粒子間ポテンシャルは応答を表現する係数の中に表現される。

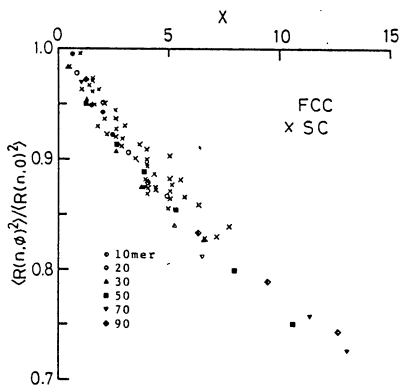


Fig. 1

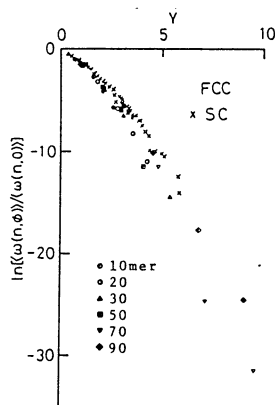


Fig. 2

4 発表実績または予定

岡本 高分子学会講演 S.58, 5月京都
 H.Okamoto J.Chem. Phys. 29, 3976, 1983
 H.Okamoto J.Chem. Phys. 投稿中
 岡本 物理学会シンポジウム講演予定
 S.59, 4月福岡
 H.Okamoto J.Chem. Phys. 投稿予定

M.Sugiyama, H.Okamoto Theo. Appl. Mech. 32, 311, 1984

M.Sugiyama J. Phys. Soc. Jpn. 53, 1984
 印刷中

杉山 物理学会講演予定 S.59, 4月福岡
 岡本 科研費(総合A)報告書(S8350053), S.59

分 CQ8 施
実 21,578
許 22,420

芳香族分子の ZFS 定数
(分子構造)
ZFS Parameters of Aromatic Compounds
(Molecular Structure)

樋口 治郎 (横浜国大工)

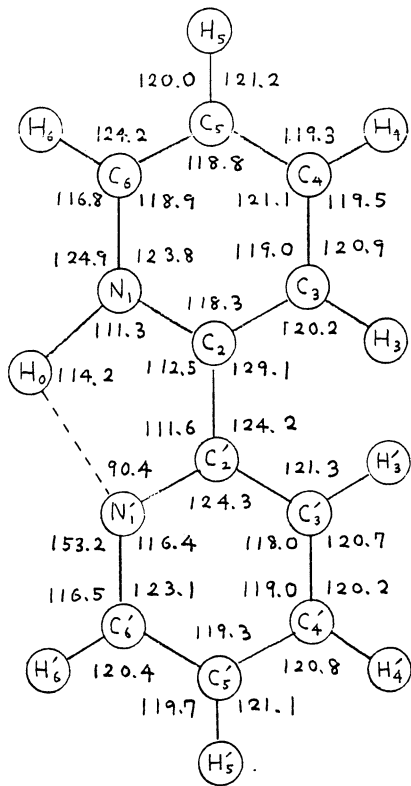
1. 研究目的・内容

芳香族分子の最低励起三重項状態のゼロ磁場分離定数 (ZFS 定数) に関係ある問題を現在比較的容易に使用可能なプログラムを用いた計算により検討し、実験のみからでは求めることが困難な知見を得ることを本来の目的としている。

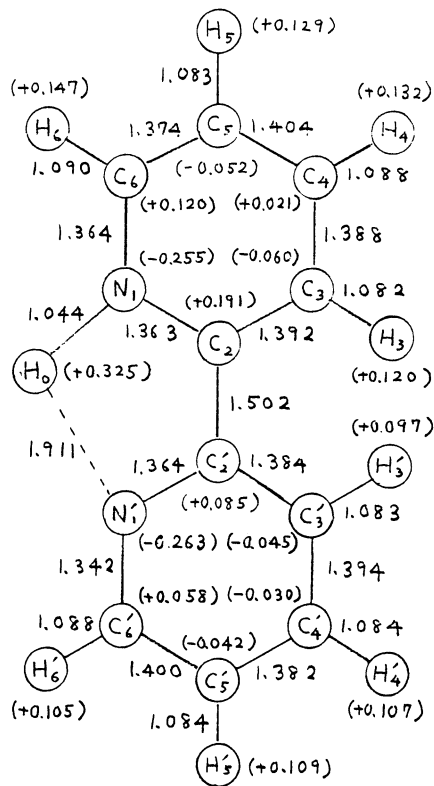
本報告では、我々の研究室で行っている最低励起三重項状態 (T_1) の ESR 並びにラシカ光スペクトルの実験との関連にあり、(E)-および (Z)-2, 2'-ビピリジルのプロトン付加イオンの基底状態 (S_0) における最適化された分子構造について行った計算結果を報告する。

2. 研究方法・計算方法

(E)-および (Z)-2, 2'-ビピリジルのプロトン付加イオンについて、平面構造を



結合角 (度)



結合距離 (Å) と電荷密度 (e.u.)

仮定し、STO-3G minimal basis で IMS PAK を用い、RHF 法による S_0 状態の分子構造の最適化の計算を行った。なお、同様計算は UHF 法により T_1 状態についても行っている。

図 1. (Z)-2, 2'-ビピリジルのプロトン付加イオン (S_0) の分子構造

3. 研究成果

従来金属イオンの2,2'-ビピリジル錯体については、金属イオンは一般にZ配座の両N原子から等距離に位置すると考えられてきた。これに対し、2,2'-ビピリジルのプロトン付加イオンについて本研究で得られた最適化した構造では、図1に示すように、付加プロトンがあるZ配座のビピリジルの一方のN原子と通常のN-H結合をしている程度の距離に位置している。この構造は、予想された C_{2v} 構造(プロトンが両N原子から等距離に位置する平面構造)より0.181 eV安定に得られたが、用いた基底関数から、これが必ずしも最終結果とは異なり。しかし、これらの構造の間のエネルギー差がこのように小さいことは、この種のプロトン付加イオンを考察するうえで興味深い。この結果は、恐らく種々の金属イオンと異なり、プロトンには内殻電子が存在しないためと考えられるが、これを確かめるために同種の計算を金属イオンの付加した2,2'-ビピリジルについて行うことが必要である。他方、E配座のプロトン付加イオンについては、図1に示す構造に比較して0.334 eVエネルギーが高い図2に示す構造が得られた。いずれの場合でも、付加プロトン上の電子密度はかなり大きく(約0.7)、またプロトンが付加することにより、特にプロトンが付加した側のピリジン核の構造並びに電荷密度に顕著な変化が起きている(例えば、 $\angle C_2N_1C_6$ は約7°増加するのに対し、 $\angle N_1C_2C_3$ と $\angle C_5C_6N_1$ は約4°前後減少する)。

またこれらの結果は、プロトン付加イオンのZFS定数を調べるうえでも、構造依存性の面を考慮する必要がある。4. 発表予定 現在一部投稿準備中。

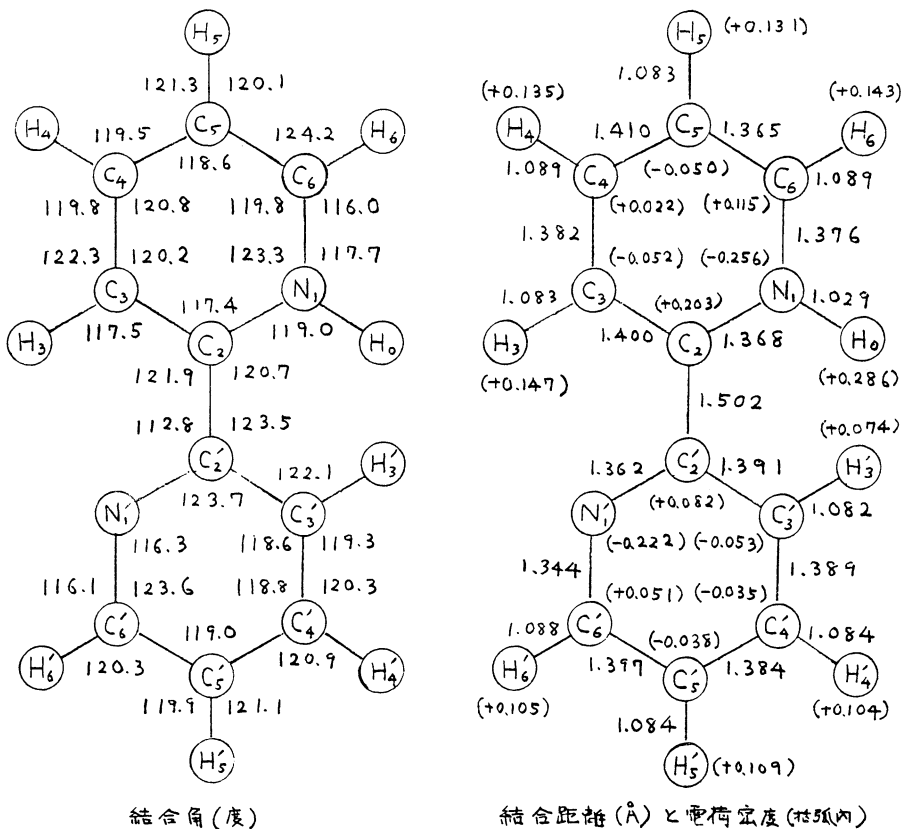


図2. (E)-2,2'-ビピリジルのプロトン付加イオン(S_0)の分子構造

分CSI施
実 22,727
評 23,560

金属および金属酸化物クラスターの電子状態と反応性に関する量子化学的研究

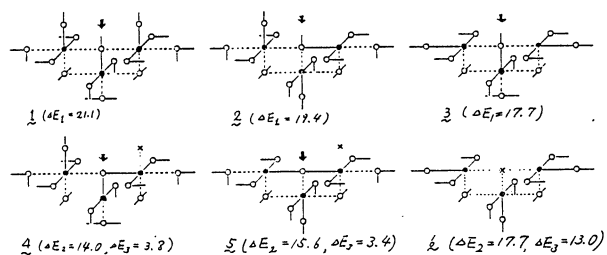
A Quantum Chemical Study on the Electronic States and Reactivity of Metal and Metal Oxide Clusters

○山口 克(京府大), 小林久芳(京府大), 吉田郷弘(京大工), 川上博史(京大工)

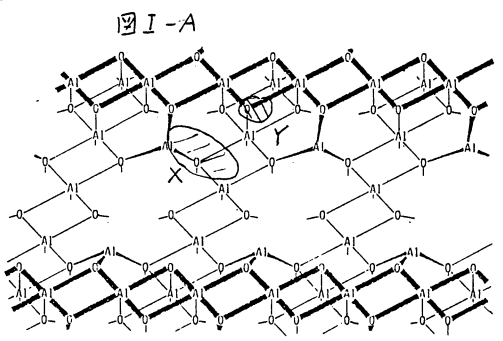
[I]~[IV]の小テーマが、比較的独立した内容なので、4部に分けて報告する。

[I]-1. 研究目的、内容 ---- アルミナの表面構造と酸、塩基性の強さとの関連を調べ、活性点の構造について考察する。

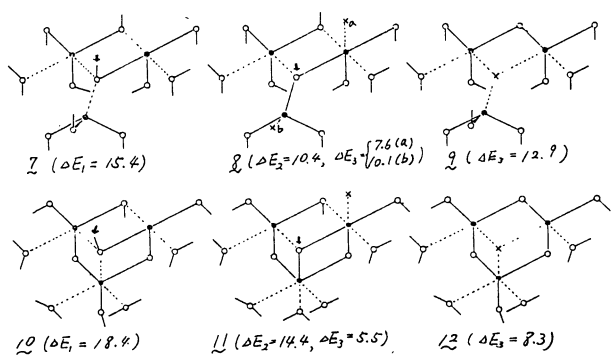
[I]-2. 研究方法、計算方法 ---- 図I-A, C に示したようなクラスターモデルについて、GAUSSIAN-80, STO-3G を用いて、RHF 計算を行った。ただし図の●は Al, ○は O 原子を表わし、各実線の端には H 原子があるものとする。モデルは、H, Al, O それぞれ配位数 1, 2, 3 (通常の原子価) をもった HOH, Al(OH)₃, Al₂O(OH)₃, ... 等のユニットを組み合わせて構成されている。



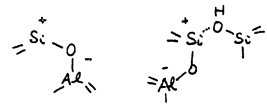
[I]-3. 研究成果 ---- 図I-A のモデルはα-アルミナ表面に対応している。ΔE₁ は、中心のOH (矢印) からプロトンが脱離するのに必要なエネルギー、ΔE₂ は中心 O (矢印) へのプロトン吸着エネルギー (eV) で、それぞれ B 酸性、塩基性の指標となる。ΔE₃ は X 位置への OH⁻ 吸着エネルギーで、L 酸性の1つの指標にできる。以前の計算値を参考にすることにより、1~5 における B 酸性、塩基性、L 酸性とも弱く、とか結論できる。これはα-アルミナの不活性に対応している。しかし、3 において、HOH ユニートを減らすと、強い B 酸性が得られ、4, 5 において、Al(OH)₃ ユニートを除くと、塩基性は、非常に強いものとなる。またα-アルミナ表面中では数少ないであろうが、6 のように2個以上の Al に囲まれた O 欠陥は、非常に強い L 酸点となる。



以上の結果を参考にして、さらに活性アルミナにおける活性点の構造を考察しよう。例えば、γ-アルミナのようなスピネル構造の(100)面の方向の凹凸を含めた一層の断面は図I-B のようなものになる。この表面構造に対応した図I-C その他の多くのモデルに対する計算から、図I-B中のXのような site が強い L 酸点であり、塩基点はYのような site であることが示唆される。

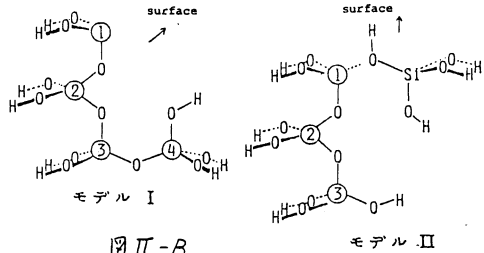


[I]-4. 発表・出版実績または予定 …… 川上, 吉田, 小討論会「触媒作用の電子論」, 58年7月(前者), J. C. S., Faraday 2, J. Catal. 投稿予定



[II]-1. 研究目的・内容 …… シリカ・アルミナ系の強いA酸点, B酸点として, 図II-Aのようなものが考えられる。これらの表面の生成の可能性と酸強度について調べる。

[II]-2. 研究方法・計算方法 …… GAUSSIAN-80, STO-3G, MINI4 を用いて, 図II-Bのモデルについて, RHF計算を行った。ただし①~④の原子は1つがAl, 他がSiとする。

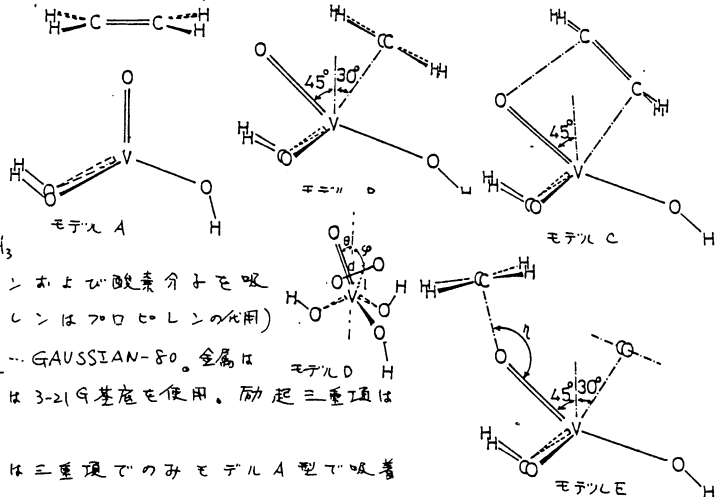


[II]-3. 研究成果 …… モデルIの②がAlのもの, モデルIIの②がAlのものは, それぞれのモデルで①がAlのものに比べて, 少し(I: 3.7 eV, II: 2.6 eV)不安定であるが, 生成され得る。しかもこれらは非常に強いA酸性, B酸性を示す。(詳しい計算結果は省略)

[II]-4. 発表・出版実績または予定 …… 川上, 吉田, 日本化学会第49春期年会 3Q05, 54年4月(東京) J. Catal., 投稿予定

[III]-1 研究目的・内容 ……

酸化バナジウム触媒の光触媒反応によるアセチレンの酸化反応の機構を調べるため右図のように触媒をVO₄H₃クラスターで表わし, エチレンおよび酸素分子を吸着させた計算を行った。(エチレンはアセチレンの代用)



[III]-2 研究方法・計算方法 …… GAUSSIAN-80. 金属はRoozのsplit valence型, C, O, Hは3-21G基底を使用。励起三重項はRHF計算。

[III]-3 研究成果 …… エチレンは三重項でのみモデルA型で吸着する。モデルB, C型は不安定。O₂分子は一重項, 三重項とも安定には吸着しない。(モデルDを使用) しかし, エチレンとO₂をモデルE型で共吸着させると, 再び三重項で安定に吸着する。これらの結果は既に得られている実験結果と一致する。

[III]-4 発表・出版実績または予定 …… J. Chem. Soc., に投稿中

[IV]-1 研究目的・内容 …… 前年度から継続のM₄クラスター上のアセチレン吸着について, クラスター-分子間での相互作用を解析し, 図。

[IV]-2 研究方法・計算方法 …… テーマ [III]に同じ。

[IV]-3 研究成果 …… 吸着アセチレンの構造や吸着エネルギーに対して, 実験値とよく一致が得られた。吸着相互作用を対応軌道を用いて解析した結果, エチレンπ → M₄s_p軌道のπ donation と M₄d軌道 → エチレンσ* のπ back donation により説明されるが, クラスター部分での分極が著しいことが分かった。

[IV]-4 発表・出版実績または予定 …… Surface Sci., 印刷中

分子軌道法によるX線スペクトルの解析

分 CS4 施
実 24010
許 25080

Analysis of X-ray Spectra by Molecular Orbital Method

合志 陽一, 飯田 厚夫, 福島 整 (東大工)

(1. 目的) 蛍光X線スペクトルが、X線を発している原子の状態に応じてシフトあるいは形状の変化を示すことは良く知られている。この現象に対し、分子軌道法により解析を試みた例は、主に価電子の遷移遷移によるスペクトルの解析が多い。これに対して、本研究では内殻間の電子遷移によるスペクトルの化学状態による変化を扱い、内殻電子まで含めた系内すべての電子を扱う分子軌道計算により検討を行った。

(2. 計算方法) 用いたプログラムは、IMSライブラリにあるものと本質的には同じものであるDP(Discrete Variational)- χ_n 法である。本研究で用いたものは、足立(史庫教育大)、藤間(理研)らによる作成のものである。また、本法のパラメータである α 値については、同じプログラムでの他の結果(Adachi et al. (1980)等)と対応させることなどを考慮し、 $\alpha=0.7$ とした。

(3. 結果)

[1. 配位数によるAl K α のシフト] Al K α がAlの配位数(4配位と6配位)によって異なるエネルギー領域に出現することは古くから知られ、経験的な手法として実際の化合物の分析にも広く応用されてきた。このK α のシフトで4配位と6配位のAlも完全に区別しようということが、報告者らの以前の分子軌道法による理論計算により示された。これに対し、Alの5配位も構造解析によりAndalusite中にその存在が確認され、このAlから放出されるK α がどの様なエネルギー領域を占めるかが問題になっていた。我々は、図1に示す様なAndalusite中の5配位状態をクラスターモデルに用いてAl K α のエネルギーを計算した。その結果を図2に示す。この結果から、Andalusite中の5配位のAlによるK α は4配位と6配位の領域のちょうど中間に出現することがわかった。Andalusiteは5配位と6配位の混合配位状態をとっているが、実際のAl K α からは遷移5配位成分の知見は得られないが、ビーグ分離法によるスペクトルの解析結果はこの計算結果と良い一致を示した。さらにAndalusite中の5配位の結果が特別な場合ではないことを確かめる為に、

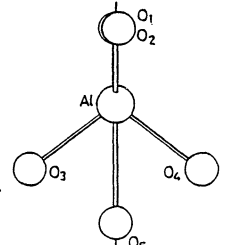


図1. AlO₅のモデル

図1の5番目のOもAlから離していった場合に対するAl K α のエネルギーを計算した。結果を図3に示すが、R(Al-O)が長くなるにつれてK α は低エネルギー側へシフトし、むしろ2倍を超えると4配位領域に入ってしまう。これから、Alの配位数により、K α が占めるエネルギー領域は特定の範囲になるが、それはAlから一定の距離にいくつ原子があるかで決まることがわかった。したがって、単一成分あるいはビーグ分離の結果の成分が4配位と6配位の中間領域に出現するならば、そのAl K α は5配位起因であるといえることがわかった。*

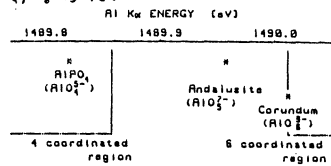


図2 配位数によるAl K α の変化

[2. AlPO₄のP K α , K β の他のリン酸塩に対するシフト] Na₃PO₄, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄, Na₄P₂O₇のP K α のエネルギーは0.01eVのオーダーで

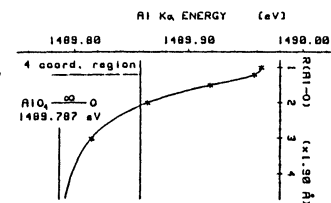


図3. R(Al-O)の変化によるAlO₅のAl K α の変化

致する。これに対し、 $AlPO_4$ (L-cristobalite型)の $P K_{\alpha}$ は約0.1eV程度他のリン酸塩より高エネルギー側へシフトすることが見出された。また Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 と $AlPO_4$ の K_{β} を比較すると K_{β} - K_{β}' の間隔が $AlPO_4$ のほうが0.8eV狭いこともわかった(図4)。

これらの変化の起因をまず PO_4^{3-} のモデルで検討した。構造解析の結果によれば、 $AlPO_4$ の $R(P-O)$ は他のリン酸塩に比べて約0.1Å長い。これに基づいた計算では K_{α} は $AlPO_4$ のほうが0.01eV低エネルギー側へシフトし、 K_{β} - K_{β}' の間隔は0.1eV程度狭くなるもの。 K_{β} は0.14eV程度高エネルギー側へシフトすることが示された。この結果は図4の変化に比べて大変小さく、 $R(P-O)$ の変化による寄与はほとんど無いことがわかった。また、 $AlPO_4$ の PO_4 ラスタは正四面体からわずかに歪んでいるが、この効果はさらに少ないことがわかった。

Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 では PO_4^{3-} は周囲の酸化物等のOHによる水素結合を介して存在している。一方 $AlPO_4$ では総てのOがPとAlの橋かけになっている。これらを考慮し、 $AlPO_4$ に対しては PO_4Al^{3+} のモデルを用い、 PO_4^{3-} での計算結果と比較した。その結果、 PO_4Al^{3+} の $P K_{\alpha}$ は PO_4^{3-} に対し0.16eVほど高エネルギー側へシフトすることがわかった。また、 K_{β} のエネルギーはほとんど変化しないが、 K_{β} は PO_4Al^{3+} のモデルのほうが、 PO_4^{3-} よりほぼ1eV程度低エネルギー側へシフトし、図4をよく再現できることがわかった。

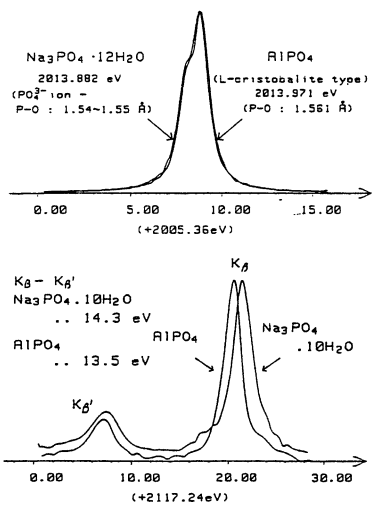


図4. $P K_{\alpha}$, K_{β} の変化

計算結果の詳しい検討から、 K_{α} のシフトは結合がP-OからP-O-Alに変化することで結合電子がAlに流出しPの有効電荷を相対的に増加させる為であることがわかった。これは、自由原子モデルで、Pの価数に対する K_{α} のシフトの計算から確認できた。

K_{β} はP-Oの σ 結合からP 1sへの遷移であるが、P-OからP-O-Alの変化により準位が深くなった為低エネルギー側へシフトした。また、 K_{β}' はほとんど0 2s軌道より形成された準位から1sへの遷移である為、Pの有効電荷にはほとんど影響されないことがわかった。*

(3. 配位数によるGe K_{α} のシフト) GeO_2 を含むガラスは光ファイバーへの応用などその光学的性質が注目されているが、その光反射率等の物性はガラス中のGeの配位状態と良く対応していることが実験で示されている。ガラス等の回析法が応用困難な物質に対しては蛍光X線が構造解析においても有効な手段であるが、Ge K_{α} についてはGeの配位数によるシフトがどのような様子のか定説がなかった。自ら(Bai et al., to be published)による高分解能測定から6配位のGe K_{α} が4配位より高エネルギー側へシフトすることがわかった(図5)。この結果を GeO_4^{4-} 及び GeO_6^{4-} のモデルを用いてGe K_{α} のエネルギーを計算することで、6配位のGe K_{α} のエネルギーが4配位より高いことを確認した。また、この変化は配位数が増すとGeの有効電荷が増す為であることが、計算結果の詳しい検討と自由原子モデルによる計算より示された。***

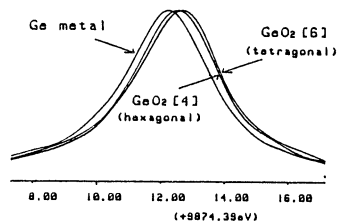


図5. 配位数によるGe K_{α} のシフト

*, **, *** : 投稿準備中

ab initio 計算と実験値の併用による核四極子結合テンソルの決定

分 CT9 施
実 19,011
許 20,140

Determination of the nuclear quadrupole coupling tensors by combination of the abinitio calculation with experimental values

○ 山内 薫 (東大理), 伊藤 治彦 (東大理)

研究目的・内容 本プロジェクトでは、ab-initio 計算を行なうことによって次の二つの項目について研究した。

▷ **核四極子結合テンソル(χテンソル)の決定**: 孤立分子系での四重極モーメントを持つ核におけるχテンソルを決定する実験方法には、マイクロ波分光法による回転遷移の超微細構造(hfs)の測定がある。しかし、この場合、分子の慣性主軸系で表わしたχテンソルの対角項を決定するのが通常で、核での局所的環境と直接決定することはできない。一方、ab-initio 計算によっても種々の分子について、χテンソルの研究が報告されているが、対称性の低い分子における¹⁴N核での結合定数およびその基底関数依存性についてはよく知られていなかった。我々は、ヒドラジン類についてab-initio 計算を行ない、窒素原子におけるχテンソルについて研究した。ヒドラジン類で回転異性体を持つ分子については、実験からも、内部回転軸の両端の¹⁴Nでのχテンソルの情報が得られるため、回転異性とχテンソルの関連を調べるのに適している。分子としては、メチルヒドラジン(CH₃NH NH₂)、1,2ジメチルヒドラジン(CH₃NH NHCH₃)などの他に、多重結合を有する窒素原子を持つ1ピロリン(CH₂CH₂CH₂CH=N)などの分子について計算を行なった。また、実験から得られた慣性主軸系でのχテンソルの対角項の値を利用することによって、χテンソルの主軸系での値を推定する方法について研究した。

▷ **高励起リドベルグ原子の無極性分子による衝突イオン化機構の研究**: 希ガス原子(A)の高励起リドベルグ状態(A**)が無極性分子(M)によりイオン化される機構、
 $A^{**} + M \rightarrow A^{+} + M + e,$

は、分子Mの振動エネルギーによって、リドベルグ電子が散乱されることとして説明できることを見出した。特に、テトラメチルシラン(TMS)とネオペンタンでは、2以上の分子構造が似ているにもかかわらず、イオン化の断面積はTMSの方が2ケタ以上大きいことがわかった。この結果を理論的に説明するために、基準振動に於いた双極子モーメントの変化と分子軌道計算によって求め、実験値との対応について考察した。

研究方法・計算方法 分子軌道計算プログラム HONDOG を用いて計算を行なった。χテンソルの計算は、電場勾配テンソルをRys多項式を利用して評価することによって行なった。ヒドラジン類については、4-31G(N*)基底における最適化座標においてχテンソルを計算した。1,2ジメチルヒドラジンについては、気体電子回折法とマイクロ波分光法を併用して決定した座標についても計算を行ない、基底関数依存性を調べた。また、実験で求められたχ_{aa}, χ_{bb}, χ_{cc} および計算から求められた非対角項χ_{ab}^c, χ_{bc}^c, χ_{ca}^cを用いた場合、対角化して求められたχテンソルの主値に伴う誤差εは、

$$\epsilon = 2 [(\chi_{aa} - \chi_{aa}^c)^2 + (\chi_{bb} - \chi_{bb}^c)^2 + (\chi_{cc} - \chi_{cc}^c)^2]^{1/2}$$

で見積った。窒素原子核(¹⁴N)の四重極モーメントは、1.93 ± 0.08 (×10⁻²⁶ cm²)を用いた。一方、振動脱励起によるイオン化の断面積の計算にあたっては、TMSとネオペンタンの

赤外活性のバンド ν_{18} , ν_{19} について ($\partial\mu/\partial Q_s$) を STO-3G 基底で計算し、断面積 σ は、式、

$$\sigma = A_s \sum_s (\partial\mu/\partial Q_s)^2 \langle I_{ds} \rangle / \tilde{\nu}_s (\exp(2\pi c \tilde{\nu}_s / RT) - 1),$$
 を用いて評価した。ここで $\langle I_{ds} \rangle$ は、運動量移行について積分した形状因子と、主量子数分布で平均したものである。

研究成果

▷ 結合定数の実験値および計算値の比較 (1,2-エチルヒドラジンの場合) : 実験によって決定した構造において、STO-3G, 4-31G(N*), DZP [4S2PD/2S] 基底を用いて計算した結合定数および 4-31G(N*) で最適化した構造における結合定数と実験値と比較し、表1(a)に示した。実験値は、inner-outer 異性体については、110-000, 321-313, outer-outer 異性体については 211-101, 414-322 の hfs を解析することによって得たものである。DZP, 4-31G(N*) による結果は、実験値とほぼ説明することができるが 5~10% 程度過大評価することが見出された。また、実験で決定した幾何学的構造を用いた場合でも、4-31G(N*) 基底で最適化した構造を用いた場合でも結合定数の値のちがいは大きくない。また、 χ テンソルの主値について予想したところ、 ν_{18} と ν_{19} の異性体について表1(b)の様な結果を得た。inner-outer 異性体の outer の位置の結合定数は、inner の位置の結合定数と outer-outer 異性体の結合定数の中間であることがわかる。

▷ メチルヒドラジン, 1-ピロリンの結合定数 : メチルヒドラジンについては、Harmony らが、inner 異性体について、 $(\chi_{aa}, \chi_{bb}, \chi_{cc}) = (4.09, 0.69, -4.78)$ MHz という結果を報告している。我々の計算値は、メチル基が結合している窒素について (3.92, 0.86, -4.79), アミノ基の窒素について (-0.50, 0.13, 0.63) となり、こちら 2組の値を用いて実験の hfs を再現することがわかった。1-ピロリンにおいては、計算値は (-4.78, 1.12, 3.36) となり、実験値 (-4.37, 1.03, 3.34) とよい一致を示すことがわかった。

▷ イオン化断面積の計算結果 : TMS およびネオペンタンについて、($\partial\mu/\partial Q_s$) を ν_{18}, ν_{19} について求めたところ、表2に示す様になった。遠赤外スペクトル(FIR)の測定によって求めた ($\partial\mu/\partial Q_s$) と比較すると ν_{19} については約2倍大きい、TMSの方がネオペンタンより1ヶタ以上大きい ($\partial\mu/\partial Q_s$) を与えることは説明できた。FIRの測定に基づいた値を用い、実験値の断面積 σ をよく再現することがわかった。

(表1) 1,2-エチルヒドラジンの結合定数(MHz)

a) 慣性主軸系での値	実験値の構造(2)						最適化構造	b) χ テンソルの主値	
	実験値	STO-3G	4-31G(N*)	DZP	4-31G(N*)	4-31G(N*)			
inner-outer 異性体	χ_{aa}	2.38(33)	2.35	2.40	2.54	2.38	χ_{xx}	3.78(32)	
	χ_{bb}	-4.69(35)	-6.19	-5.00	-5.20	-4.86	χ_{yy}	2.00(32)	
	(inner)	χ_{aa}	2.92(30)	3.54	3.27	3.44	3.25	χ_{zz}	4.09(10)
		χ_{bb}	1.35(32)	2.81	1.39	1.35	1.29	χ_{yy}	1.97(10)
outer-outer 異性体	χ_{aa}	2.84(30)	3.37	2.97	2.97	2.97	χ_{xx}	3.94(5)	
	χ_{bb}	0.32(43)	-0.17	0.15	0.20	0.27	χ_{yy}	1.98(5)	

(表2) ($\partial\mu/\partial Q_s$)

[D/Å·u ^{1/2}]	
TMS	
ν_{18}	0.41
ν_{19}	0.73
ネオペンタン	
ν_{18}	0.062
ν_{19}	0.092

発表及び出版予定

- 1) 山内, 朽津, 杉江, 竹尾, 松村, 加藤, 齋藤, 分子構造総合討論会, '83, 仙台.
- 2) K. Yamanouchi, K. Kuchitsu, M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, S. Kato, and K. Morokuma, to be published.
- 3) G. B. Edwards, K. Yamanouchi, K. Kuchitsu, M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, K. Ogawa, and Y. Takeuchi, to be published.
- 4) K. Yamanouchi, M. Uematsu, T. Kondow and K. Kuchitsu, Int. J. Quant. Chem., in press.

分	cu2	施
実	8,298	
許	8,360	

アルカリ・アルカリ土類化合物表面と小型単分子の相互作用

Interaction of small molecules with surfaces of alkali and alkali-earth compounds.

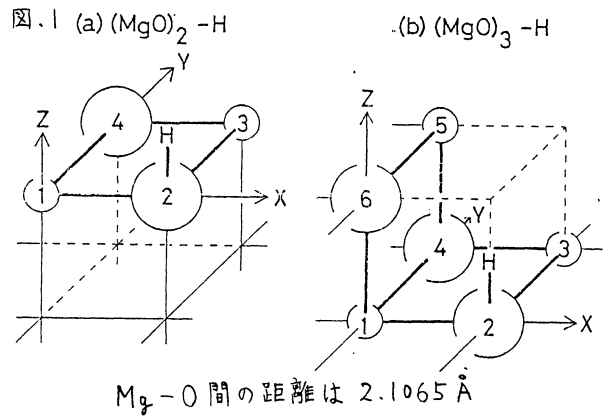
○ 藤村 亮一郎 (奈良教育大), 藤岡 宏朗 (奈良教育大)

1. 研究目的・内容

金属化合物表面と小型単分子の相互作用は触媒反応, プラズマ容器壁等の腐食等の基礎的過程として, 現在解明のいそがれている課題のひとつである. 本プロジェクトは, アルカリハロゲン化物, アルカリ土類酸化物及び硫化物と H_2, O_2, CO, CO_2 等の相互作用をクラスターモデルを用いた分子軌道計算によって解明することを目指している. 本年度は, 代表的なアルカリ土類酸化物で触媒として使用もされている酸化マグネシウム (MgO) と水素との相互作用をとりあげ, とくに H_2-D_2 交換反応の可能性を研究した.

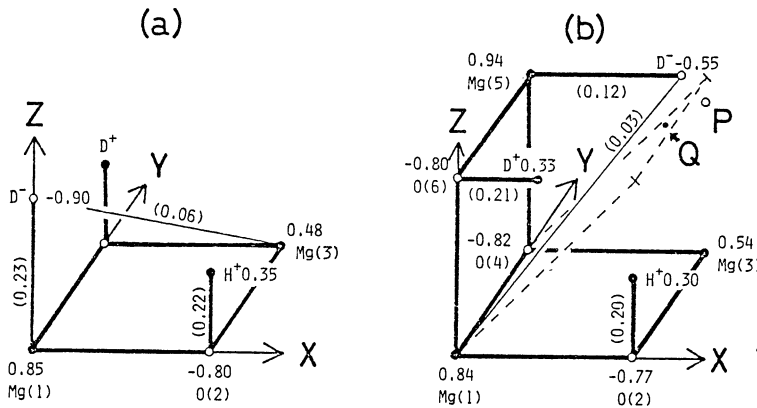
2. 研究方法・計算方法

図. 1 にクラスターモデルを示す. (a) は $(MgO)_2$ の正方形サイトであって (001) 面上の小キックを模している. (b) は $(MgO)_3$ の座椅子型サイトであってステップのような高不規則サイトを表わす. $H-D$ 交換の可能性を検討するため, $O(2)$ 上に H を 1 個置いたクラスターを準備し, そこへ D_2 を近づけた (ただし, 計算上は H_2 を近づけ, クラスター自身は固定した). これらの系の電子状態を求めるため, 3-21G 基底関数による非経験的分子軌道計算を行なった. 計算には, 改良を加えた QCPE バージョンの GAUSSIAN 76 プログラムを使用した.



3. 研究成果

$(MgO)_2$ 及び $(MgO)_3$ クラスターの HOMO 及びその近傍の MO は O の 2p 成分から成り, LUMO 及び近傍の MO は Mg の 3s, 3p 成分から成っていた. HOMO-LUMO ギャップは, モデル (a) で 6.86 eV, (b) で 6.09 eV となった. これらの値は, バルクのバンドギャップの実験値 7.7 eV とパウダーの実験値 5.5 eV の中間に位置しており, クラスター計算はほぼ妥当な結果を与えるといえよう. $(MgO)_2/H$ 及び $(MgO)_3/H$ の系では, SOMO 及びその近傍の MO は, Mg の 3s, 3p 成分から成っていて, 大きなひろがりを持っていた. 図. 2 に $(MgO)_2/H \cdots D_2$ 及び $(MgO)_3/H \cdots D_2$ 系の安定構造及びそのときの電荷分布を示す. (a), (b) どちらの系も, $O-H$ 及び $O-D$ の距離は 0.99 Å, $Mg-D$ の距離は 1.81 Å となった. また, D_2 の吸着エネルギー (ΔE_a) は (a) で 1.39 eV, (b) では



OPTIMIZED DISTANCES; Mg - D: 1.81 Å
 O - D > 0.99 Å
 O - H > 0.99 Å

図. 2 電荷分布と結合パラメータ

1.12 eV となり、いずれの場合にも D_2 は解離吸着した状態になる。これは Coluccia 他によって最近提唱されている MgO 表面上の H_2 の不均等解離吸着を支持する結果と考えられる。さらに (b) では、交換反応の中間体と考えられる安定構造も得られ、そのときの ΔE_a として 0.79 eV を得た (図. 2 中の Q 点に D^- が位置する構造... 図. 3 参照)。

図. 3 に、以上の結果から考えられる模式的な交換反応のポテンシャルカーブを示す。すなわち、この研究ではモデル (b)、つまり、ステップ型のサイトでは、 D_2 が $\Delta E_a = 1.12$ eV の吸着構造から活性化エネルギー 0.33 eV によって中間体構造を経て DH の吸着構造に移ることによって H-D 交換が可能であることをみいだした。

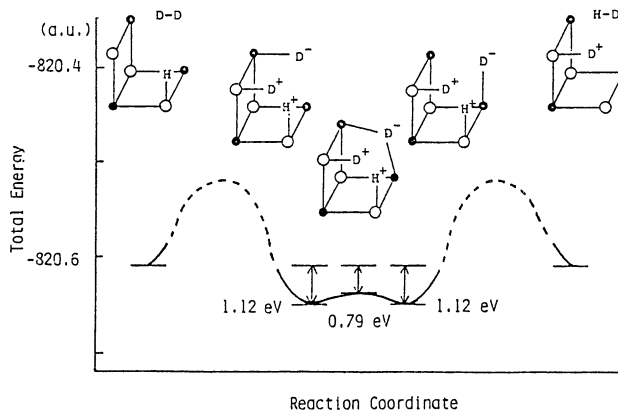


図. 3 モデル (b) のポテンシャルカーブ

4. 発表 出版実績または予定

- ・ 藤村, 山辺, 柳沢, 藤岡, 松村 表面処理研究 Vol. 2 No. 2 (1984) 11
- ・ 藤岡, 山辺, 藤村 日本物理学会年会 1984年 福岡
- ・ 藤岡, 山辺, 柳沢, 松村, 藤村 Surface Science Letters 投稿中

分. CUS 施
実 22,631
許 30,400

非環式π共役炭化水素の多価イオンとビスチオアシルポリスルフィドの分子構造

Molecular Structure of Acyclic π-Conjugated Hydrocarbon Polyions and Bisthioacyl Polysulfides

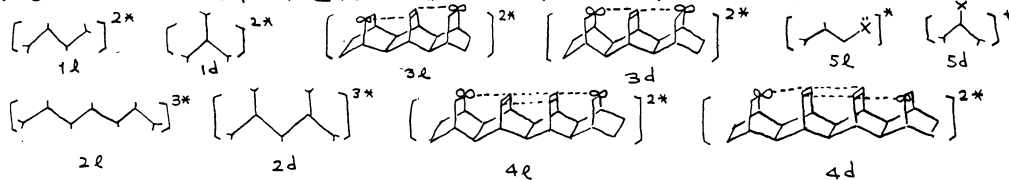
加藤晋二、稲垣都士、石田勝、河田博文、岩瀬寿司、小野嘉隆、加賀浩一、甲博之 (坂大工)

1-A. 研究目的. 先に提案した「非環式共役における環式軌道相互作用」の概念にたつて軌道位相の連続条件を適用すると、これまで相対的安定性の検証されて、ない種々のπ共役多価イオンの電子局在化系(添字l)と非局在化系(d)の対、例えば1~6が考えられる。本研究の目的は、理論および実験によって予測を検証することにある。

2-A. 研究方法・計算方法. すべて未知の化学種であるので、IMSPACKプログラムを用いて、STO-3G基底のab initio分子軌道計算によって構造最適化を行なった。最適化構造における電子構造を多体間電子配置解析法によって解析して、相対的安定性に関する定性的理論の妥当性を検討した(名大計算機使用、詳細省略)。

3-A. 研究成果. 電子局在化系と非局在化系のエネルギー差は、 $C_6H_6 = \text{価アニオン}(1^{2-})$ 22.6 kcal/mol; $C_6H_6 = \text{価カチオン}(1^{2+})$ 18.1 kcal/mol, $C_7H_9 = \text{価アニオン}(2^{2-})$ 7.6 kcal/mol で定性的理論の予測と一致する。局在化系 $C_6H_6 = \text{価アニオン} 6l$ は環式π電子系の反芳香族分子であるので、 $6d$ の比較対象として $6a$ を用いた。 $6d$ は $6a$ より 29.2 kcal/mol 安定である。分子構造に関して、電子局在化系と非局在化系の間に顕著な差が認められ、電子局在化系には共通して結合交替がある。また、アリルイオン構造をとろうとする傾向が強く、構造上アリルイオンをとらう化学種ほど安定である。

1 の二価アニオンの窒素原子類似体 ($S, X = NH_2$) に関して はコンフォメーションをも含めて検討した。Nの非共有電子対がπ共役に参加する構造では、3 kcal/mole 程度 $5d$ が安定である。これは、1-モルフォリ-1-シクロセキセンおよび1-シクロヘキセルメチルエーテル ($X = O$) の脱プロトン化の実験によって証明した(詳細省略)。計算結果から示唆されることは、π共役が禁止されると、 $5l$ と $5d$ の安定性が逆転して、エグジンのアニオンを經由してカルボニルのβ位に置換基を導入する簡便な合成経路の可能性である(実験中)。



4-A. 発表、出版実績または予定

稲垣、河田、平林, J. Org. Chem., 48, 2928 (1983)

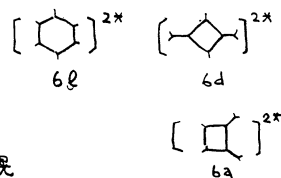
稲垣、岩瀬、後藤, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 印刷中

稲垣、岩瀬、河田, Bull. Chem. Soc. Jpn., 投稿中

河田、稲垣、平林, 日本化学会第48回秋季年会, 58年8月札幌

岩瀬、稲垣、平林, 第14回中部化学関係学協会支部連合協議会, 58年9月名古屋

稲垣、岩瀬、河田, 日本化学会第49年春季年会, 59年4月東京



1-B 研究目的, 内容

ジチオカルボン酸はカルボン酸の硫黄同族体であり, その特異な反応性からきわめて興味深い化合物である。我々は, この特異な反応性を体系的に理解し, 理論づけする目的で本研究に着手した。既に, ビス(チオアミル)ポリスルフィド類 (RCS_xCR) の内, ビス(チオアミル)モノ ($x=1$) 及びジスルフィドについて検討を加え興味深い結果を得ている。今回さらにビス(チオアミル)トリ ($x=3$) 及びテトラスルフィドについて検討を加え, また類似の部分構造を有するジチオカルボン酸ビニルエステル ($RCSCH=CH_2$) についても検討を加えた。

2-B 研究方法, 計算方法

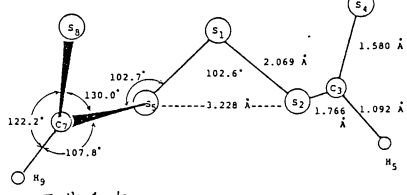
計算は IMS-PACK によって行なった。基底関数は STO-3G である。実際に当研究室で合成し報告したジチオカルボン酸誘導体はすべて置換基 R が芳香族のものであるが本研究では計算の簡略化のため $R=H$ のビス(チオホルミル)トリ, ビス(チオホルミル)テトラスルフィド及びジチオ酢酸ビニルについて検討を加えた。また構造の最適化には Gradient 法を用いた。

3-B 研究成果

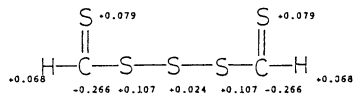
得られた研究結果の一部を下に示す。ビス(チオホルミル)トリスルフィドについて最適化構造を計算した。

電荷分布については正電荷をチオカルボニル硫黄に, 負電荷をチオカルボニル炭素に有することが明らかとなった。この結果は通常のカルボニル基とは逆となっている。

● ビス(チオホルミル)トリスルフィド 最適化構造



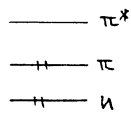
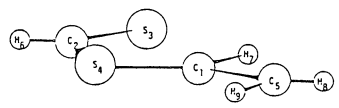
◎ 電荷分布



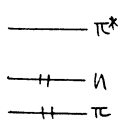
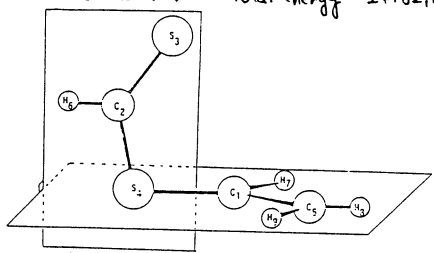
またジチオ酢酸ビニルについて平面型(I), 直交型(II)の最適化構造を計算したところ, (I)が(II)より安定な配座であることを見出した。また計算結果から(I)の場合 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移エネルギーが $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移エネルギーよりも大きくなることを見出した。また(II)の場合は逆であった。しかし実験結果(U.V, Vis測定)は, $\pi \rightarrow \pi^*$ を 500 nm 付近に, $\pi \rightarrow \pi^*$ を 350 nm 付近に示している(置換基は芳香族)。以上の様に実験結果は計算結果とは逆に(II)型の構造を支持するという興味深い結果を得た。

◎ ジチオ酢酸ビニル

平面型 (I) Total energy -24493.020 eV



直交型 (II) Total energy -24482.886 eV



4-B 発表 または 予定

加藤晋二, 西脇正隆, 石田勝
石田勝, 加賀浩一, 加藤晋二
58年10月 口頭発表

Liebig, Ann, Chem 投稿予定
第14回中部化学関係学協会支部連合秋季大会

ガラス転移の分子動力学シミュレーションと解析

分 CV3 施
実 19,797
許 23,180

Molecular Dynamics Simulation and Analysis of Glass Transition

°木村昌史, 伊藤輝(東工大・理)

1. 研究目的・内容

アモルファス物質の形成, および過冷却液体との間に介在するガラス転移の存在は, 化学や物理学の広い分野で認められている古くて新しい問題である。本研究では近年進歩が著しいランダム系の物理学の立場からこの問題にアプローチすることを目的とする。

現実のアモルファス半導体, 金属合金などは単純な結晶格子構造を有しないために, 構造記述が容易ではない。そこで問題を単純化, 理想化して, まず単一成分で並進自由度しか持たない球対称ポテンシャル系のガラス状態を実現する。液体の急冷という熱力学的に現実的条件を反映させるために分子動力学法を用いる。とりあえず電子の効果は考えない系(Lennard-Jonesポテンシャル)を扱うが, これはシミュレーション的には液体状態が良く調べられているためガラス状態との比較を多角的にできることや, このような系でも金属ガラスのプロトタイプモデルになりうると思われるためである。こうして実現された系の構造の特徴がいかに記述されるか, ガラス転移, 動的性質との相関を系統的に解析してゆく。

2. 研究方法・計算方法

粒子数864個のLJ系に対して大別して以下の計算を行なった。

- (1)液体状態, 結晶のシミュレーション
- (2)液体急冷過程のシミュレーション
- (3)急冷された系のアニーリングのシミュレーション
- (4)解析計算(構造解析, 熱力学量, 各種相関関数)

シミュレーション, 解析計算ともに, 使用プログラムはプロジェクト開発のものである。

3. 研究成果

本報告ではガラス状態の構造解析の結果から得られた知見を中心に述べる。

圧力がほぼ一定($P \approx 0$)の条件で, 融点($T_m = 0.7$ (ϵ/k_B), $\epsilon/k_B = 120^\circ K$)以下に急冷および圧縮された系について体積-温度の関係(Fig. 1, 2)をみると, 同じ温度, 圧力下で安定なfcc(\square)に比較して明らかな体積過剰を認めることができる。やや散漫ではあるが, 過冷却液体側とさらに低温側で, 直線的な温度依存性が, $T = 0.5$ 前後で変化しており, 典型的なガラス転移の様相を呈している。したがってこの温度前後で様々な物理量の変化が期待される。温度変化に沿って, 実験的にオブザーバブルな2体分布関数 $g(r)$, および構造因子 $S(q)$ を見たものがFig. 2, 3である。ガラス状態では液体状態に比較して各ピークが鋭突になり, かつ結晶で存在すべきピークは消失

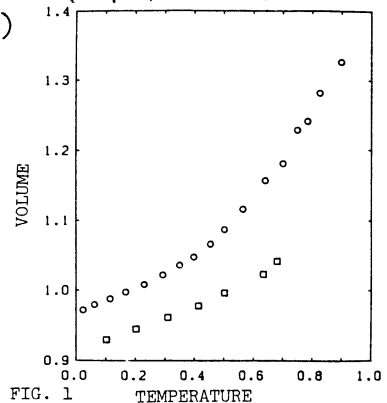


FIG. 1

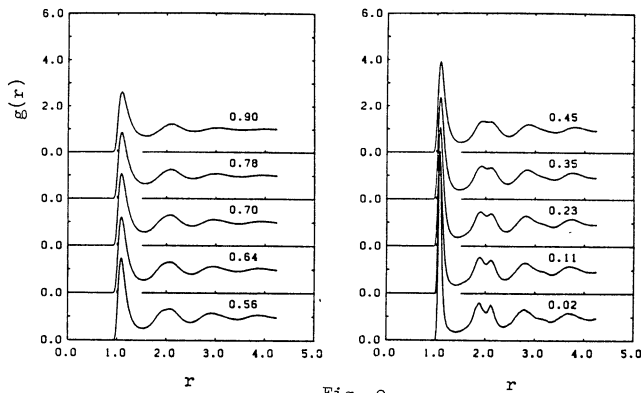


Fig. 2

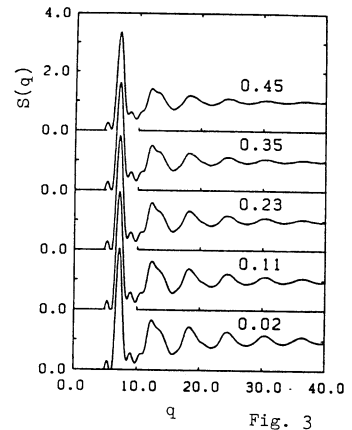


Fig. 3

している。特に2番目のピークがともに明確に分裂することは、アモルファス金属合金などの回折実験の結果と定性的に一致する事実である。

計算機実験の立場としては、原子レベルの配置が完全に知っている長所を生かして、回折実験等では解析不可能なミクロな構造まで立入ることができる。その1つの手段が Voronoi 多面体 (Wigner-Seitzセル) 解析である。特に結晶化を同定するのに有効な方法が多面体に含まれる角形の数による統計的分類法である。Fig.4に示される数字は順に面の数, 3角形, 4角形...の数である。たとえば完全なfccは12面体でインデックス(0,12,0,0)であるが、実際には熱振動のためやや散逸した分布になる。液体状態では原子の運動が自由なことに対応して多様な多面体が現われ、際立ったインデックスはない。ところが低温のガラス状態に適用してみると、(0,2,8,4), (0,1,10,2)などの5角形の面をもつ多面体が増加している。これはいわゆる“アモルフォン”クラスターといわれるインデックス(0,0,12,0)をもつicosahedron (Fig.5)が歪んだものと考えられる。5回対称の構造は結晶的長距離秩序を壊しかつ短距離秩序を生ぜしむる。実際このクラスター形成はエネルギー的にLJのようなソフトポテンシャル系に特有なことであって、剛体球系では充填率と両立しないという理由からtrivialな構造のようである。ガラス状態ではこのクラスターの“島”が成長するならば、ガラス転移、動的性質とどのような相関として現れるか、さらに解析している。

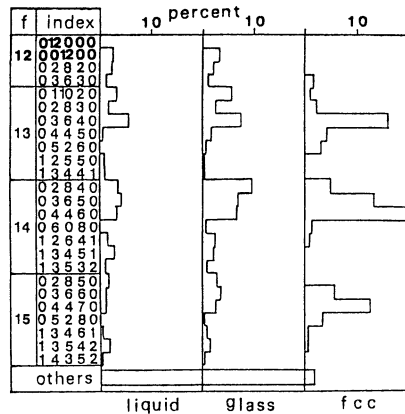
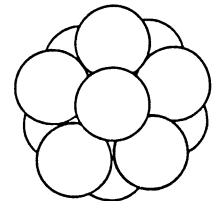


Fig. 4



ICOSAHEDRON

Fig. 5

4. 発表・出版実績

1. F.Yonezawa & M.Kimura, J.of Non-Cryst. Sol., 61.62 II,761 (1984)
2. M.Kimura & F.Yonezawa, J.of Non-Cryst. Sol., 61.62 I,535 (1984)
3. M.Kimura & F.Yonezawa, in "Topological Disorder in Condensed Matter", Springer (1983)

分 CV4 施	
実許	4.680
	8.740

H-C≡C-C≡N 型分子の双極子モーメント関数の非経験的計算

Ab initio calculations of the dipole moment functions
of H-(C≡C)_n-C≡N type molecules.

植村 允勝 (東京工科大学・工)

1. 研究目的・内容

H-C≡C-C≡N 型分子は $n=0 \sim 5$ までは星間分子として観測されているが、振動スペクトルのデータが得られてくるのは $n=0 \sim 1$ だけである。そこで、 $n \geq 2$ の分子の変角振動の分子内カ場と Atomic Polar Tensor ($\partial\mu/\partial x$) を非経験的分子軌道法によって計算し、基本振動数 ν_i と赤外吸収強度 A_i とを予測することも目的とした。

2. 研究方法・計算方法

目的とする $n=0 \sim 2$ の他に、計算値の誤差を見積る為に、H-C≡C-H, N≡C-C≡N に就くも計算を行った。分子軌道計算は分子研電算機センター・ライブラリープログラムの IMSPACK と HONDO を使い、ハートレー・フォック近似で行った。また使用した基底関数系は 4-31G** (α : H 1.0, C 0.75, N 0.80) である。変角カ場は、Gradient 法とカの数値微分により求め、APT は分子をデカルト座標に沿って 0.01 a.u. 変形させて双極子モーメントを計算し、その数値微分により求めた。

3. 研究成果

カ場(対角項) HF 近似 MO によるカ場は一般に実験値より過大となることが知られているが、ここで取り上げた分子の変角振動でもこの傾向は極めて著しい。そして、カの実数の計算値の実験値に対する比の値は、カの実数が定義される分子内の局所的構造によって変化する。たとえばこの比は H-C≡C 変角で 1.52, C-C≡N 変角で 1.66 である。

カ場(非対角項) ここでは隣接する座標間の交叉項のみを考慮した。C≡C を中心とする交叉項のカの実数 (Type 1) の計算値は 0.0833 (HC₅N) \sim 0.1081 (HCCH) となるが、HCCH の計算値は実験値の 1.05 倍である。また、C-C を中心とする交叉項のカの実数 (Type 2) は -0.0408 (NC₃N) \sim -0.0549 (HC₅N) となるが、NC₃N の計算値は実験値の 3.07 倍である。

APT (表 1) 符号が実験的に決められていない HCCH と NC₃N と、実験値の符号が計算値と一致すると仮定すれば、HC₃N と NC₃N の C≡N 以外の計算値は e を単位として実験値の $\pm 0.01 \sim \pm 0.02$ の範囲に入る。一方、HC₃N と NC₃N の C≡N では計算値と実験値の差が他の場合よりひと桁大きく、 $\pm 0.10 \sim \pm 0.12$ である。HCN の C≡N ではこのような大きな差が見られず、これは C≡N の共役の違いによるものと考えられる。

[HC₃N と HC₅N の変角振動数 ν_i の計算]

カの実数の計算値に含まれる誤差を経験的に補正する為に、HCCH, NC₃N, HCN の実験値をもとにして各々のカの実数の計算値と実験値との比を求めて、HC₃N と HC₅N の計算値をこの補正係数(対角項 HCC 1.52, CCC 1.67, CCN 1.66, 非対角項 Type 1 1.05, Type 2 3.07)で割った。このカ場をもとにして計算した HC₃N, HC₅N の振動数は

実験値の 1.06 ~ 0.96 倍となる。(表 2) 同様の方法によってカ場を推定した HC₃N の振動数も HC₃N と同程度の誤差を言わむまのと考えられる。

[HC₃N と HC₅N の APT と赤外強度 A_i]
HC₃N と HC₅N の C≡N の APT は互の値が極めて近いから、HC₃N の計算値と実験値との差を

求め、これをもとにして HC₃N, HC₅N の両方で C≡N を修正 (C≡N - 0.113, N≡C + 0.113) した APT を使い、前に述べたカ場による行列によって赤外吸収強度 A_i を求めた。(表 2) HC₃N と DC₃N の赤外強度 A の計算値は、極端に弱い ν₇ を除くと、いずれも実験値の 1.56 ~ 0.69 倍の範囲に入っている。C≡N の APT を修正しているにも拘わらず、計算値と実験値の一致が良くないのは、これらの分子のカ場の推定値が、まだかなりの誤差を持っているからである。HC₅N の赤外強度の計算値も、HC₃N, DC₃N と同程度の誤差が含まれていると考えられる。HC₅N の変角振動は、HCC 変角が主なる奇号する ν₇ 以外では、両端が解放された鎖の振動に対応しており、ν₁₁ → ν₈ となるに従って振動の節の数がひとつずつ増加し、これに伴って分極が打ち消し合ったり、強め合ったりする為 ν₁₁ (弱) → ν₁₀ (強) → ν₉ (弱) → ν₈ と交互に強弱がくり返される。

4. 発表・出版実績などは予定

植村, 分子構造総合討論会, 1983年9月 仙台
出口, 植村, Astrophys J, (1984), 印刷中.

Table 1 APT ($\partial\mu_x/\partial x_i$) for HCCCN and HCCCCN (in e)

	H	C	C	C	N	
$\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$						
exp.	0.200	-0.117	0.033	0.150	-0.246	
4-31G**	0.210	-0.137	0.024	0.267	-0.355	
				(0.154	-0.242)*	
$\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$						
4-31G**	0.214	-0.149	-0.034	0.090	-0.026	0.248 -0.343
						(0.135 -0.230)*

* Corrected values.

Table 2
Calc. and exp. ν_i and A_i

	ν _i	A _i
HCCCN		
ν ₅	687 (663)	85.1 (68.4)
ν ₆	508 (499)	6.8 (8.0)
ν ₇	218 (223)	0.02 (0.18)
DCCCN		
ν ₅	548 (523)	32.8 (21.0)
ν ₆	494 (495)	17.0 (24.5)
ν ₇	209 (213)	0.02 (0.22)
HCCCCN		
ν ₇	685	79.9
ν ₈	566	13.3
ν ₉	463	0.05
ν ₁₀	251	10.2
ν ₁₁	104	0.11
	cm ⁻¹	km mol ⁻¹

Exp. values in parantheses

表面電子系の動的応答

Dynamical response of electron system on surface

島 信幸 (東大理)

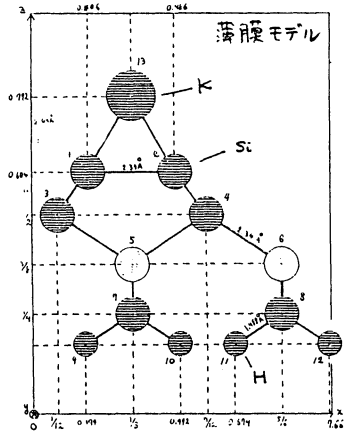
分 CV6 施
実 11,225
許 15,200

1 研究目的.

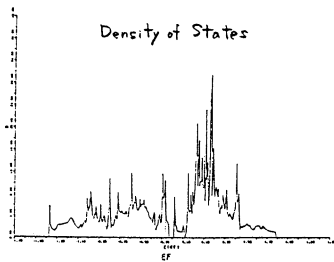
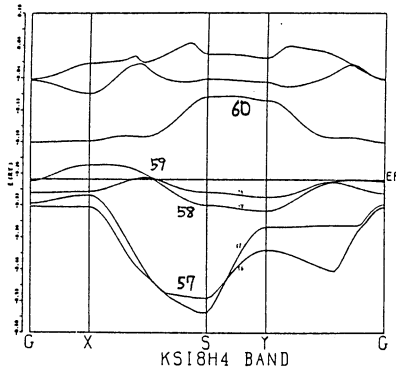
固体表面の電子系は、表面に吸着・脱離する荷電粒子とクーロン相互作用を介してエネルギーのやりとりをする。その様な時に、表面に誘起される重要な励起状態として、プラズモン集団励起がある。プラズモン励起は、電子系の波動函数や相互作用の特徴を反映するので、表面吸着系の様子を探る上で有効な手段である。ここでは表面電子系の動的応答として、表面吸着層電子系オーバーレイヤープラズモンによる、電子線エネルギー損失過程について研究する。オーバーレイヤープラズモンが観測される系のうちで、最近 Si-(100) 面上のアルカリ吸着層が注目されている。この系のアルカリ原子は Si(100) 表面の構造を反映して 1 次元的な鎖の列を作っている。その為にはアルカリ原子の電子は 1 次元的な金属状態を作ると予想される。実験でも系の 1 次元性を反映した特徴が 113 113 観測されている (損失スペクトラムの異方性、波数ゼロ附近の分散、depolarization shift 等)。この研究では、まず Si(100) 面上のカリウム原子吸着系の電子状態を薄膜モデルで計算し、簡単なモデルで計算したプラズモンの分散の結果を実験と比較して、この系のオーバーレイヤープラズモンの特徴を明らかにする。

2 研究方法・計算方法

オーバーレイヤープラズモンのエネルギー分散と、入射電子線との結合の強さ、即ち損失強度を決めているのは、金属内電子の有効質量とバント間隔、それに結晶内での波動函数の広がりである。これらを決定する為に、Si(100) 面カリウム吸着系の電子状態を、2 次元バンド計算により求める。半無限系である Si(100) 表面は、4 層から成る Si 薄膜系で近似する。カリウム吸着側と反対側に生じたシリコンのダングリングボンドは、H を Si-H 間が 1.49 Å の位置につける事により処理する。Si(100) 表面は、1 層に 2x1 構造を仮定し、Si 原子によって囲まれた穴の真上に Si-K 間隔が 3.52 Å になる様に配置する。これは



色々な実験から推測されている構造である。尚、カリウムは吸着可能な全ての場所にあるとして計算する。すると、単位胞には、カリウム 1 個、シリコン 8 個、水素 4 個計 13 個の原子がある。左図は薄膜を (011) 方向から見たもので、紙面に垂直方向にカリウム原子が連なっている。この系の電子状態を、LCAO-X α 法でバンド計算する。即ち、変分函数としては、K(1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 4p) を、 \pm Si(1s, 2s, 2p, 3s, 3p), H(1s) の原子軌道を基底にとり、交換・相関相互作用は X- α 局所ポテンシャルで近似する。基底は数値的に局所的な原子軌道を求めたものを使い、ハミルトニアン行列要素等の多中心積分は、ランダムサンプリング法で数値計算する。結晶内電荷はマリケン分布近

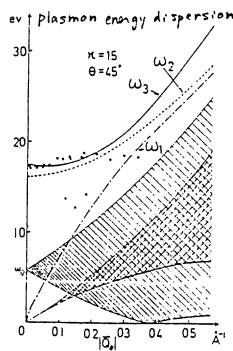
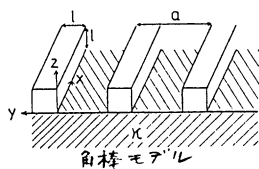


似の範囲でセルフコンシステントに定める。ブリルアンゾーン積分は、ブリルアンゾーンを100程度の格子に分割する事により、4面体分割法を用いて線形近似で行なう。(Si(100)表面のみの計算も行なう。)

3. 研究成果

バンド計算は十数回で収束した。左に1電子バンド構造(フェルミ面附近のもの)とエネルギー状態密度を示す。カリウムはおよそ+0.12にイオン化し、わずかに電子がSi側に移る。フェルミ面は、表面準位に相当する58番目(ほとんども満たしている)と59番目のバンドをよまっている。Si(100)面はSi原子が2つずつダイマーを作る事により安定化し、2x1構造を作っている。ダイマーから生ずる軌道はσバンド1つとπ、π'軌道であり、π, π'軌道が表面準位に対応する。カリウムを吸着させるとカリウムのs, p軌道との、π, π'との間に混成が生ずる。バンド計算によるとσ-4s(52thバンド), (σ-4s)* (58th), π-py(59th) [カリウムの鎖方向をxとす], π-pz(60th), π'-pzである。π, π'バンドはX点附近でよく混成の効果が強いが大体の形はSi(100)面での形を保っている。

つまりカリウム-Si(100)吸着系では広くひろがったカリウムのs, pバンドと表面準位が相互作用していると考えられる。フェルミ面附近(X点附近)では58番目のバンドはKの軌、59番目はKの4py, 60番目はKのp軌道から出来ていると考えてもよしかえなない。結局Si(100)面上のカリウム吸着系には、ほとんども満たした一部4sの性格を持つバンド(58th), 半分満たした一部4pの性格を持つバンド(59th), 空の一部4pzの性格を持つバンド(60th)



の3つのバンドがエネルギー順に並んでいる事がわかる。この様な時考えられるプラズモン励起としては、(1) 4pyバンド内セインによるもの、(2) 4s→4pyバンド間セインによるもの、(3) 4p→4pzバンド間セインによるもの、(4) 4s→4pzバンド間セインによるものが考えられるが、エネルギー的に(1), (2), (3)が起こるとおもわれる。

プラズモンの分散を求める為、カリウムSi(100)吸着系を、誘電率 ϵ の誘電体上に乗った、1次元の角棒に閉じ込められたジェリウムモデルで近似し、x, y方向に節のなり軌道をs, ある軌道をそれ以外、zバンドと考えて、RPA近似で誘電関数の実部の極をさがす。計算の結果、(2)のモードは1次元系に特有のものであり、系の構造からデポラリゼーションが大きくなり、2次元系のサーベレイブプラズモン[(3)に対応する]とは異なり、 $Q \rightarrow 0$ で正の分散を示す為実験(左図の黒丸)を説明出来る。(尚このモデル計算ではバンドギャップ ω_0 はバラバラになっている。)

4. 発表・出版実績予定 なし

分	CW3 施
実	8,953
評	9,500

触媒反応の均質化モデルにおける緩和過程のコンピュータ・シミュレーション
 Computer Simulation of Relaxation Processes in Homogeneous Models of Auto-catalytic Chemical Reactions

・荻野一善(東大釜), Marek Frankowicz(栗大釜), 波田野彰(東大釜), 田尻敏之(東大釜)

1 研究目的・内容

- (a) 非線形の場合における酔歩の, 最短到達時間 (first passage time) の統計力学
 - (b) 自己触媒作用のある化学反応における枝生成過程の二次元モデルによる解析
 - (c) Van der Pol 振動系と連続している系のシンクロナイゼーションの動力学
- についてのコンピュータ・シミュレーション, とくに吸着・脱着過程を含む系の解析を行なうことを目的とする。

2 研究方法・計算方法

化学反応における Schlägl モデル [Z. Physik, 248, 446 (1971)] に基づき, 本研究では, bistable な化学反応系を two-box モデルにより確率過程として取りよせようとするものがある。

具体的には, Gibbs 自由エネルギー G に対し, $(\partial^2 G / \partial x^2)_p > 0$, $(\partial^2 G / \partial p^2)_T > 0$ の不安定領域は, x を濃度としてみる,

$$\dot{x} = -x^3 + ax^2 - bx + c \equiv f(x)$$

を定義した $f(x)$ の, $f(x)=0$ の三つの実解 $x_1 < x_2 < x_3$ の x_2 を考えよう。

この系は, 濃度, 反応率, および他の物質の濃度に依存して変化する正のパラメータ a, b, c に対し, Monte-Carlo 法により記述する。

3 研究成果

二つの, 同じ性質をもつ容器が拡散によって連絡している場合, この箱の中の反応が上述の $f(x)=0$ で記述されるように決定する。するとこの系の挙動は

$$\dot{x}_A = -x_A^3 + ax_A^2 - bx_A + c + D(x_B - x_A)$$

$$\dot{x}_B = -x_B^3 + ax_B^2 - bx_B + c + D(x_A - x_B)$$

とあり, 二つの連絡した非線形微分方程式で記述される。ここで D は拡散定数, A, B は二つの箱を示す。

さらに粒子数の時間経過が次の遷移確率をもつ random-walk と記述される。

$$\omega u(n_i) = \omega(n_i \rightarrow n_i + 1; n_j) = aV(n_i(n_i - 1)/V^2 + c/a)$$

$$\omega d(n_i) = \omega(n_i \rightarrow n_i - 1; n_j) = n_i(n_i - 1)(n_i - 2)/V^2 + b$$

$$\omega t(n_i) = \omega(n_i \rightarrow n_i - 1; n_j \rightarrow n_j + 1) = Dn_i$$

ここで $i, j = A, B$ である。(V は箱の体積)

シミュレーションでは

$$a = 1.55, \quad b = 0.595, \quad c = 0.0604965, \quad V = 100, \quad D: 0.0 \sim 1.5 \text{ まで} \text{ 間} \text{ の 値}$$

を用いた。また最短到達時間に与える D の影響をとくにコンピュータで求め、上記の D の値の範囲で、二つの箱の中の粒子数 $(15, 15)$ と $(100, 100)$ の間に二つの平均の最短到達時間を計算した。

用いた Monte-Carlo 法は, D. T. Gillespie [J. Comp. Phys., 22, 403 (1976) ; J. Phys. Chem., 81, 2340 (1977)] および J. S. Turner [J. Phys. Chem., 81, 2379 (1977)] による。

以上の bistable 反応系の two-box モデルに対する確率分布の解析から、拡散定数が小さい場合には過渡的に不均一な状態が表われることが判った。この不均一な状態は、系が二つの一定な状態間の遷移を容易にさせる。このことは平均最短到達時間を拡散定数の関数として計算するよりもより確かである。このことは、不均一化を及ぼすならば、枝生成過程より先に (スピノーダル分解に代る) 遷移不均一構造が生じ、枝生成過程は、この pretransition 現象のおかげでよりやすくなることを示している。

とここで Reaction-Diffusion 系における自由エネルギーとして Cahn-Hilliard 型 [J. Chem. Phys., 28, 258 (1958)] を用い、この系における濃度ゆらぎ $\delta c(x)$ を

$$\delta c(x) = h \exp(-x^2/\theta)$$

(h, θ はパラメータ) とし、任意のゆらぎ δc 、この重畳合せとして表現すると、自由エネルギーのゆらぎは、 $\psi(m)$ を Schlägl モデルにおける同一の関数とすると、

$$-h(\pi\theta)^{1/2} \psi(m_0) - (h^2/2)(\pi\theta/2)^{1/2} \psi'(m_0) + (Dh^2/2)(\pi/2\theta)^{1/2}$$

と表わされる。このゆらぎに極値を与える h, θ を h_c, θ_c とすると、数値計算の結果によれば、 θ_c が十分に大きいと、大規模なゆらぎが発生することを判った。 θ_c の値は大きくする条件は、(i) 拡散定数が大きくなることに対応する。(ii) しかし同時に、ゆらぎのゆらぎ確率は、大きく減少することを示している。

4. 参考文献

M. Frankowicz et al ; Acta Phys. Polonica, A58 (1984) 投稿予定

AAI 所内
分 HA4 研員
実 78,99
計 68,275
32,000
174,000

分子, 固体 および 表面の電子状態の理論的研究

Theoretical Studies on Electronic Structures
of Molecules, Solids and Surfaces.

○ 里子允敏 (分子研), 三谷忠興 (分子研), 堀米利夫 (分子研)
榎敏明 (分子研)

1. 研究目的・内容

本研究は, 固体, 固体表面・界面 および 微粒子 などの諸物性を そのSの電子状態にもとづき, 調べることである. 具体的には (1) 金属微粒子・クラスターの諸物性と表面効果 (2) 金属表面での酸化過程 (3) LCAO-X α 法のためのSTO基底計算 (4) 半導体と金属のインターフェイス (5) グラファイト・アルカリ金属化合物の水素解離 (6) S₂表面構造 7 \times 7. 等が含まれる.

2. 計算方法

分子軌道計算は LCAO-X α -力場法により計算した. その他 必要に応じて 適当なモデルにより, 有限温度の諸物性を計算した. また, 従来 X α -法は 数値基底で解かれていたため, 他の物理量を計算するには不便であった. そこで STO基底により X α -法を解いた.

3. 研究成果

(i) 金属微粒子・クラスターの諸物性と表面効果

前年度において, 微粒子の粒子数Nによる諸物性の変化を, LCAO-X α 法により調べた. しかし LCAO-X α 法のみでは, クラスターサイズに限界があり, また結果が複雑となり系統的に調べにくい. そこで Hückel 近似による電子状態計算を併用し, 種々のクラスターの 安定構造, 表面張力, 局所ストレス, 電子状態などのクラスターサイズ依存性を調べた. 簡単なため, 2次元自由度を仮定し, クラスターの安定構造を求めた. その結果, 原子当りの電子数 $n=0$ のときには, 最密構造が安定で, 2体分布関数に周期的なピークが見られる. n の増加とともに, $n=1$ 程度まで, 原子間距離は短くなるが, $n=1$ を越えると, 2体分布関数の各ピーク中は増し, 全体の中も広がる. 局所ストレスで見ると, n が小さいとき, 表面原子に compressive なストレス, n が増すと, tensile なストレスが働いていることがわかる. これは n が小さいとき, 球状のクラスターが安定であり, n の増加とともに, 球状が潰れることを意味する. 温度を有限にした場合, Self-Consistent Einstein Model により計算を行い, 微粒子融解の過程を調べた.

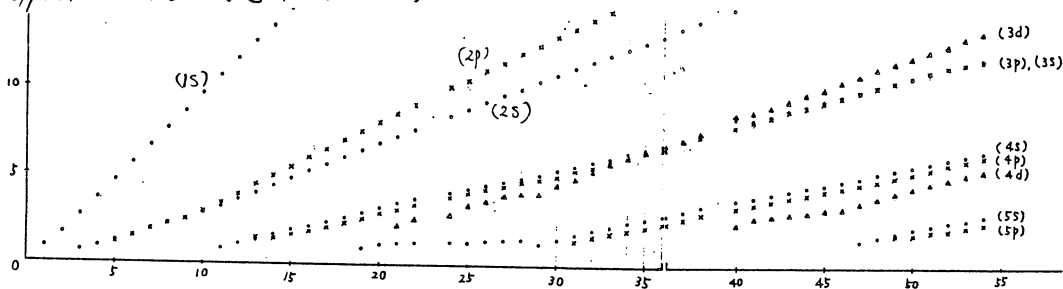
(ii) 金属表面での酸素吸着の力およびビリアル解析.

金属表面の酸化過程を調べる目的で クラスターモデルにより, 各原子に働く力および圧力を計算した. LCAO近似によるヘルマン・フイマン力は, 用いた基底依存が大きいためよく知られている. しかし, ビリアルによる等方的圧力の計算結果は

力ほど基底に依存しないことがわかった。その理由は、原子のまわりで平均化することによる。酸素吸着により、Mg表面では、圧力がかかるとはならないのに対し、Al表面では圧力がかかる。これは、酸素の侵入型とそうでない吸着に対応している。これらの違いは金属間の相互作用の型によることがわかった。

(iii) LCAO-X α 法の良の STO 基底計算

Local-Density-Functional 法を用いた分子軌道計算の大部分は、数値基底が用いられてきた。それは、exchange-correlation ポテンシャルでは、数値的に解いた方が速いからである。しかし、数値基底は、物性計算の良のには不便である。HF-SCF 法で求めた Clementi などの基底を X α 法に用いるのは必ずしも適していない。そこで種々の原子について、single-zeta, double-zeta 基底を求めた。single-zeta の exponent の原子番号を下図に示す。



(iv) 半導体 Si と金属とのインターフェイス

Si 表面上の金属吸着は、金属-半導体界面、シリサイドの形成と表面安定性など種々の問題に関連して興味深い。LCAO-X α -C 法によりシリコニククラスター Si_nH₉ 上の金属吸着の電子状態および力を計算した。その結果金属の d_{xy} 軌道が Si と σ -bond を作り、Ti, Cr では Si に電荷移動を生ずるが Ni ではない。この結果 Ti, Cr では Si-Si の結合は吸着により弱くなり、表面の構造不安定性を引き起こし易い。それに反し、Ni では起こらない。これらのことは実験事実とよく説明する。

(v) グラファイト・アルカリ金属化合物の水素解離

グラファイト アルカリ金属層間化合物の水素の吸蔵を行う。侵入水素との化合物の電子的・格子的性質を調べる良の、比熱測定を行い、デバイモデルにより、デバイ温度、音響型・光学型フォノン、状態密度を求めた。

(vi) Si 表面構造 7x7

直衝突イオン散光分光法による 7x7 の青野モデルの構造安定性を LCAO-C 法により、調べた。

4. 発表, 出版実績またはその予定

- Satake & Tsubokawa Surf. Sci. 134 (1983) 1, • Satake Phys. Rev. B 28 4611 (1983) • Tsubokawa, Adachi & Satake Progress in Surf. Sci. 14 (1983)
- 里子 日本物理学会 57 年春 • 大西, 里子 同
- 坂田, 里子 同 • 尾谷, 寺前, 里子, 品田 同 • 櫻, 佐野, 村上, 金沢, 栗原, 萩井, 井口 同

マイクロ波分光およびレーザー分光による分子構造の研究

分	AA2 所内
分	HB4 付録
実	14,008
許	15,526
	15,200
	23,800

Study of Molecular Structure by Microwave and Laser Spectroscopy

○ 広田栄治 (分子研), 斎藤修二 (分子研), 山田千穂 (分子研), 遠藤春樹 (分子研), 川口建太郎 (分子研), 鈴木哲雄 (分子研), 金森英人 (分子研), 箕輪達哉 (分子研), J. E. Butler (分子研, NRL), R. J. Butcher (分子研, Univ. of Cambridge), 秋山満 (分子研, 東海大), 田浦祐子 (分子研)

1. 研究目的, 内容

高分解能分光法による分子の構造およびこれに関連するその他の諸性質を明らかにすることと目的とする。対象としてとりあげた分子は、主として放電や化学反応等によって生成する短寿命のもの、とくに不対電子をもつフリーラジカルや分子イオンに注目する。これらの分子の高分解能スペクトルは一般に微細および超微細構造を示し、その解析を通じて電子構造に関する貴重な情報がえられる。短寿命分子は化学反応論、環境科学、天文学から半導体工業に至る多くの関連分野において重要な役割を演じており、その高分解能スペクトルはこれらの分子種を追跡する手がかりとなろう。以上の主要テーマの他に、分子科学上重要と判断された分子についての精密分光、新しい分光学的手法の開発等を行う。

2. 研究方法・計算方法

実験手段は、マイクロ波およびラジオ波、固定波長赤外レーザー (CO₂, N₂O, CO), CO₂ 励起赤外レーザー、可変波長赤外半導体レーザー、高分解能cw色素レーザーと光源とした分子分光法、あるいはこれらの光源を2つ以上用いた多重共鳴分光法である。短寿命分子は主として放電により連続的に生成したが、エキシマレーザーによる高分解能を導入した。後者は反応生成物の非平衡分布を観測した。測定した高分解能スペクトルを解析は次のように行う。電子、振動、回転、微細および超微細構造相互作用をとりあげ分子のハミルトニアンを作り、適当な基底関数系を用いてエネルギー行列をとり、その固有値を計算する。このプロセスは遷移の始状態と終状態について個別に行い、遷移周波数をとり、実験と開始する前に適当な分子定数をもちいてスペクトルを予想し、これに従って実測と行い順次分子定数を改善して行くのが一般的な方法である。充てん数の実測値がえられれば、最小二乗法 (線型および非線型) によって分子定数を決定する。電場および磁場によるスペクトルの変化 (シュタルクおよびゼーマン効果) の解析も全く同様である。分解能が不十分でスペクトルが完全に分解観測できないときはシミュレーションによる解析を行うこともある。実験データは分光器付属のミニコンピュータによって一度フロッピーディスクに蓄積された後、計算センターに転送され、格納、処理される。

3. 研究成果

(1) 2原子フリーラジカル、高分解能分光 $X^3\Sigma^-$ の2原子ラジカル: NCl (半導体レーザーおよびマイクロ波分光), PF (マイクロ波分光), PCl (マイクロ波および半導体レーザー分光) として、() 内に示した分光法による分子定数 (回転定数, 遠心力定数, 微細および超微細構造定数など) を精密に決定した。同じく $X^3\Sigma^-$ の

AsH₂と透赤外レーザー-磁気共鳴による研究し、超微細構造定数をはじめに決定した。またX²Π_gのSO₂と赤外半導体レーザーによる検出し、気相におよびその存在をはじめて明らかにした。一方向イオン化によるN₂⁺イオンを生成し、レーザー誘起ケイ光法によるA²Π-X²Σ⁺の詳細な観測、とくにA状態の分子定数の精度を従来報告されていよりもより画期的に改善した。

(2) 赤外半導体レーザー分光によるFO₂ラジカルの分子構造 V₂ (F-O伸縮振動)バンドを観測し、そのスペクトルの解析から、この分子は異常に長いF-O結合、O₂分子と同程度の短いO-O結合をもつことと確かめた。

(3) 透赤外レーザー-磁気共鳴およびマイクロ波分光によるPO₂ラジカルの分子構造 等原子価電子をもつNO₂はよく知られており、今回PO₂の気相での存在をはじめて明らかにした。マイクロ波分光による詳細な研究から分子構造を精密に決定した。P核の超微細構造から電子状態について知見を得た。さらに遠心歪定数から分子内回転の振動数を推定した。

(4) マイクロ波分光によるメチル誘導体、CH₂ClとCH₂CHO(ビノキレ)の分子構造 同様の分子も非常に互いに近い構造をもつことと確かめた。Clの超微細構造の解析から、CH₂ClのC-Cl結合は2重結合性が大いなること、そのσ結合はCH₃ClのC-Cl結合と似ていることを示した。ビノキレはCH₂基の2個のプロトンが超微細相互作用を示し、電子基底状態では主として・CH₂-CH=Oの共鳴構造をもつことと確かめた。

(5) エキシマレーザーによるSO₂の光分解 生成するSUの振動回転スペクトルから解離機構を論じた。

(6) CH₂D₂振動回転スペクトルの解析 1800~2420 cm⁻¹の領域におよび7個のバンドの同時解析を行った。

4. 発表および出版実績

鈴木、斎藤、広田、分子構造総合討論会、1983年8~9月、仙台。松村、川口、広田、田中、同上。遠藤、山田、斎藤、広田、同上。山田、遠藤、広田、同上。広田、川口、石渡、田中、同上。谷本、斎藤、遠藤、広田、同上。川口、大橋、広田、同上。Butler、川口、広田、同上。広田、レーザー学会、1984年2月、東京。遠藤、斎藤、広田、日化才49春季年会、1984年4月、東京。斎藤、遠藤、広田、同上。山田、広田、同上。川口、Butler、山田、金森、英輪、Bauer、広田、同上。秋山、同上。金森、Butler、川口、山田、広田、同上。Miller、鈴木、広田、同上。遠藤、同上。

柿本、斎藤、広田、J. Mol. Spectrosc. 97, 194 (1983)。遠藤、斎藤、広田、J. Mol. Spectrosc. 97, 204 (1983)。遠藤、永井、山田、広田、J. Mol. Spectrosc. 97, 213 (1983)。山田、広田、J. Chem. Phys. 78, 1703 (1983)。McKellar、山田、広田、J. Mol. Spectrosc. 97, 425 (1983)。山田、遠藤、広田、J. Chem. Phys. 78, 4379 (1983)。斎藤、遠藤、広田、J. Mol. Spectrosc. 98, 138 (1983)。森野、谷本、斎藤、広田、栗田、田中、J. Mol. Spectrosc. 98, 331 (1983)。斎藤、遠藤、広田、J. Chem. Phys. 78, 6447 (1983)。川口、斎藤、広田、J. Chem. Phys. 79, 629 (1983)。遠藤、水島、Jpn. J. Appl. Phys. 22, L534 (1983)。川口、斎藤、広田、Mol. Phys. 49, 663 (1983)。McKellar、山田、広田、J. Chem. Phys. 79, 1220 (1983)。

金属錯体の構造化学

AA5 研内
分 HA7 研内
実 14,075
許 9,229
15,200
22,800

Structural Study on Coordination Compounds

○伊藤 翼・鳥海幸四郎・加藤昌子・伊藤晴子(愛教大)

(分子研相関分子科学第一部門)

1. 研究目的・内容

主として、種々の金属錯体の化学特性を、分子構造、結晶構造との関連において研究することを目的とする。本年度は、非晶質試料、溶存状態における金属イオンまわりの構造をEXAFS法により調べるためのプログラム類の開発、整備、基礎的実験を行った。また、金属イオンの囲りに活性な反応場を構築し、例えば、炭酸ガスの取り込み機能など特異な化学特性をもつ金属錯体を分子設計することを目的として、環状有機配位子テトラアザシクロアルカン類を含むNi(II)、Zn(II)錯体を合成し、その反応性、構造を調べた。

2. 研究方法・計算方法

目的に適した試料(新化合物を含む)を合成し、諸物性、反応性を調べ、これと単結晶X線解析、EXAFS解析、NMRなどにより決定した分子構造、結晶構造との関連を研究する。EXAFS法を用いた構造化学研究では、ルーチン化の確立をめざし、グラフィックスを用いた会話型プログラムを開発し、高速フーリエ変換、最小二乗法を用いたCurve-fittingなどの解析を図形処理することにより、解析を効率的に行うことをめざした。また、下記の化学特性をもつ新化合物を合成し、その構造的要因をさぐる目的で、X線構造解析を行った。構造解析の計算には、主としてUNICSIIIを用いた。

3. 研究成果

(c) NiX_2N_4 型 Ni(II)、Ni(III) 錯体、および Ni(II)-Ni(IV) ハロゲン架橋一次元混合原子価錯体の構造と物性

適当な hole size をもつ環状四座配位子-テトラアザシクロアルカン類-をニッケルイオンに配位させることによって、種々の酸化状態(Ni(II)、Ni(III)、Ni(II)-Ni(IV))、およびスピン状態の異なる Ni(II) 錯体を合成した。この中で、Ni(II)-Ni(IV) 混合原子価錯体は、電気伝導度、固体反射スペクトル、ESCAなどの測定から、Pt(II)-Pt(IV) ハロゲン架橋一次元混合原子価錯体と類似の構造を持つことが予想された。Ni(II)-Ni(IV) の結晶構造を、Pt、および Pd 系の構造と比較し、固体物性を構造化学的に明らかにする目的で、Ni錯体についてEXAFS解析を行った。EXAFS法を用いた理由は、単結晶が得られないこと、一次元方向の構造パラメータ、Ni(IV)-X と Ni(II)⋯X のみを決定すればよいことなどによる。EXAFS解析法の確立、精度の評価などの目的で、構造既知の NiX_2N_4 型の Ni(II)、Ni(III) 錯体を標準試料として、EXAFS解析を行った。

種々のNi錯体のEXAFS解析の結果(表)、Ni-N結合では、酸化状態の変化やスピン状態の変化に伴う結合距離の伸縮が、明瞭に現われており、単結晶X線解析の値と比較すると、 $\pm 0.02 \text{ \AA}$ (1%) の実験誤差で結合距離が決定されている。Ni(II)-Ni(IV) 混合原子価錯体の一次元方向の構造パラメータとして、Ni(IV)-Cl 2.46 Å、が得られた。この値は、Ni(III)-Clの結合距離よりわずかに長くなっており、一次元方向のNi(II)⋯Clの相互作用に対応していると考えられる。Ni吸収端でのEXAFS解析では、Ni(II)⋯Xの距離は決定できな

か、 T_{max} 、 Br 吸収端での EXAFS 解析によって決定できると思われる。

(ii) Pd(II)-Pd(IV) ハロゲン架橋一次元混合原子価錯体および Pd(II)Pd(IV) 錯体の構造

環状四座配位子の高原子価状態を安定化する性質を利用して、同一面内配位子-1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカン(L)-を含む Pd(II)-Pd(IV) 混合原子価錯体および Pd(II) と Pd(IV) 錯体を合成、単離した。

X線結晶解析法により、それらの構造を決定し、一次元鎖状化合物の生成に伴う構造変化をはじめて詳細にすることに成功した。この結果、Pd(IV)-Cl の結合距離の変化は、0.017(3) Å と予想外に小さいが、一次元方向の相互作用に伴って伸びていることが明らかとなった。また、PdL の構造については、すべての錯体についてほとんど変化がなく、ハロゲン架橋混合原子価錯体の結晶に一般に見られる構造上のずれが、このような事情から生ずることがわかった。

(iii) Zn(II)、および Ni(II)-テトラアザシクロアルカン錯体による CO_2 の容易な取り込み種々の大環状四座配位子を含む錯体、 $[\text{M}(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $\text{L} = \text{DajaneNa}$ 、 EjaneNa 、 HexClajaneNa etc.) が、アルコール中で、 CO_2 を $\text{R}(\text{CO}_2)^-$ として容易に取り込み、 $[\text{M}(\text{L})(\text{O}_2\text{COR})(\text{ClO}_4)]$ 型錯体 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Et}, n\text{-Bu}$) を生成することを見出した。同様に、二級アミン存在下では、 R_2NCO_2^- 錯体、水溶液からは $\text{H}(\text{O}_2\text{C})^-$ 錯体が生成する。この系における CO_2 の取り込みには、金属イオンと大環状四座配位子で形成される配位構造が重要な要因であると考えられる。X線構造解析の結果、金属イオンのまわりに平面配位する配位子においては、 $\text{R}(\text{CO}_2)^-$ が架橋配位した鎖状構造(図)、折れ曲がりやすい環状配位子を含む錯体では、単核構造が見出された。いずれの型においても、環状配位子により4つの配位座が固定される為、活性な空いた配位座が形成される。この為、効果的な CO_2 の取り込みが行われると考えられる。その他、 $[\text{M}(\text{L})(\text{O}_2\text{COR})(\text{ClO}_4)]$ 型錯体は、有機溶媒中で、可逆的な CO_2 吸脱着を行うなどの諸性質も調べられた。

(iv) その他

このほか、金属-金属間に相互作用をもつ複核銅錯体など、新しいタイプ、新しい化学特性をもつ化合物の構造解析が行われた。

4. 発表・出版実績(昨年度からの継続を含む)

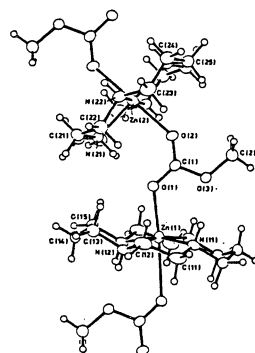
山下・伊藤・鳥海・伊藤, *Inorg. Chem.*, **22**, 1566 (1983). 山下・伊藤・伊藤, *Inorg. Chem.*, **22**, 2101 (1983). 大石・藤田・伊藤ら, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1511 (1983). 望月・鳥海・伊藤, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 881 (1984). 岩村・伊藤・鳥海ら, *J. Am. Chem. Soc.*, 印刷中. 伊藤・加藤・伊藤, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (3報) 印刷中. 山下・伊藤, *Inorg. Chim. Acta*, **82**, L5 (1984). 加藤・伊藤, *Inorg. Chem.*, (2報) 投稿中.

Ni-N Distance (Å)

Compound	r(EXAFS)	r(X-ray)	Δr
$[\text{Ni}(\text{en})_2]\text{SO}_4$	2.14	2.124(6)	0.016
$[\text{Ni}([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)_2$	1.94	1.945(8)	-0.005
$[\text{NiCl}_2([\text{14}] \text{aneN}_4)]$	2.09	2.067(1)	0.023
$[\text{NiBr}_2([\text{14}] \text{aneN}_4)]$	2.08	2.064(3)	0.016
$[\text{NiCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$	1.96		
$[\text{NiCl}_2([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)_2$	1.96	1.970(7)	-0.010
$[\text{NiBr}_2([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)_2$	1.98		
$\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}-(\text{ClO}_4)_2$	1.92		
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Cl}-\text{Cl}_2$	1.94		
$\text{Ni}([\text{14}] \text{aneN}_4)\text{Br}-(\text{ClO}_4)_2$	1.96		

Ni-X Distance (Å)

Compound	r(EXAFS)	r(X-ray)	Δr
$[\text{NiCl}_2([\text{14}] \text{aneN}_4)]$	2.50	2.510(1)	-0.010
$[\text{NiCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$	2.43		
$[\text{NiCl}_2([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)_2$	2.46	2.452(4)	0.008
$\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}-(\text{ClO}_4)_2$	2.46	Ni IV-Cl Ni II-Cl	
$\text{Ni}(\text{pn})_2\text{Cl}-\text{Cl}_2$	2.46	Ni IV-Cl Ni II-Cl	
$[\text{NiBr}_2([\text{14}] \text{aneN}_4)]$	-	2.695(1)	
$[\text{NiBr}_2([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)_2$	2.59		
$\text{Ni}([\text{14}] \text{aneN}_4)\text{Br}-(\text{ClO}_4)_2$	2.55	Ni IV-Br Ni II-Br	



AA6 研内
分 HAI 研内
50457
106,705
実 64600
許 14000

量子化学プログラムの開発と金属錯体の電子構造の研究

Development of Programs for Quantum Chemistry and Investigations of Electronic Structures of Metal Complexes

○ 柏木 浩、長嶋雲兵、山本茂義、齋藤 稔* (分子研、* 受託大学院生・名大理)

このプロジェクトはa. 量子化学プログラムの開発とb. 金属ポルフィリンを中心とする金属錯体の電子構造の理論的研究から成り立っているため、各節でaとbを併記する。

1. 研究目的・内容

1 a. 分子軌道計算のプログラムJAMOL、MCSCF計算のプログラムJASON、図形処理のプログラムJAPICの改良と開発を継続して行っている。58年度の重点は次の3点であった。

- (イ) 内殻の軌道をコアポテンシャルに置きかえて重原子の計算労力を削減する、藤永等のモデルポテンシャル法をJAMOL3プログラムで利用できるようにした。コーディングは、田中 皓、中易裕一(北大理)、三好永作(福岡歯科大)、柏木 浩により行われた。
- (ロ) JAMOL3へMössbauerスペクトルの同位体シフトと核四重極分裂の計算をするステップ、>>>>QUADRUPLE-SPLITTINGと>>>>ISOMER-SHIFTを追加した。これらの計算は従来も可能であったが、これらのステップの追加により大変容易になった。
- (ハ) MCSCF計算のプログラムJASONは数百軌道の大きな系の計算を目標としている。ようやく初版が完成の域に近づきつつあり、計算時間の律速ステップである積分変換とスーパーCIの収束性のチューニングに力点がおかれた。

1 b. 鉄ポルフィンを中心として数グループの金属錯体について、JAMOL3を用いたab initio SCF MO計算による研究を行っている。Table 1に最近計算した鉄ポルフィン錯体の一覧表を掲げた。58年度では特にFeP(py)L型の錯体のMössbauerスペクトルの解析とFeP(py)O錯体のポテンシャルカーブの計算に重点をおいた。FeP(py)Oはペルオキシターゼ、カタラーゼなどのヘム蛋白質の高酸化状態の反応中心と考えられている。電子状態とヘムの構造とも未確定であり、これらを明らかにするために研究を行った。

2. 研究方法・計算方法

1. および3. を参照。

3. 研究成果

3 a. 1 aの(イ)および(ロ)のレベルアップを行ったJAMOL3のヴァージョンは分子研センター、東大大型計算機センター、北大大型計算機センターのライブラリプログラムとして公開されている。(ハ)のJASONプログラムについては、その性能とそれを用いた研究成果について近く学会発表を行う予定である。積分変換の部分についてはベクトル化による高速化を特に検討した。

3 b. Mössbauer スペクトルからは同位体シフト、核四重極分裂、非対称パラメータなどの諸量が得られる。これらはそれぞれ、鉄の原子核の位置における電子密度、電場勾

Table 1. Ab initio MO calculations on Fe-porphine complexes.

Complex	Oxidation number	Spin	Symmetry	Atom	Electron	Basis set ^a	Orbital
FeP	II	1	D _{4h}	37	186	DZ	300
FeP	II	1	D _{4h} , C _{4v}	37	186	PD	184
FeP(py)	II	2	C _{2v}	48	228	PD	223
FeP(py)CO	II	0	C _{2v}	50	242	PD	241
FeP(py) ₂	II	0	D _{2h}	59	270	PD	262
FeP(py)F ⁻	III	5/2	C _{2v}	49	232	PD	232
FeP(py)CN ⁻	III	1/2	C _{2v}	50	241	PD	241
FeP(py)O ²⁻		1	C _{2v}	49	232	PD	232
FeP(NH ₃)O ₂		0	C _s	43	212	M	169

^aDZ:Double zeta basis set. PD:Partial double-zeta basis set.

M:Minimal basis set (3d split).

配、電場勾配の異方性に対応していて、鉄イオンの酸化状態、d電子配置、配位結合の状況を反映しており、同位体シフトと核四重極分裂を2次元平面にプロットすると、特定の酸化数とスピンを持つ錯体は一定の領域に集中する。このことから鉄錯体の電子状態を同定する強力な手段になっている。しかし、複数の電子配置の混合で表現されるような電子状態については単純な同定は不可能であり、強力な理論的方法を必要とする。

同位体シフトと核四重極分裂の計算には原子核の半径の励起による変化など不確定の要素が含まれているので、波動関数から諸量を計算するためには不確定な要素を経験的パラメータとして決めおく必要がある。Table 1のFeP(py)からFeP(py)CN⁻までの錯体の基底状態は酸化状態、スピン状態ともよく知られていて、波動関数も単一の電子配置で表現できる。これらの錯体はTable 1に示すように2価または3価の典型的なロウスピンのまたはハイ-spin錯体である。これらの錯体の計算値と実験値から経験的パラメータの決定を行った。今後の研究のために強力な計算式を得たことになる。

FeP(py)の錯体はペルオキシターゼ中の反応中間体と考えられているが、分子構造、電子状態とも未知である。Fe-O結合距離を変化させて、ポテンシャルカーブと同位体シフトと核四重極分裂の変化を計算した。これまではd⁴配置の鉄イオンを持っていると考えられていたが、計算結果はd⁵配置の混合状態であることを示している。Fe-O結合距離は約1.8 Åである。類似の方法を他の鉄錯体にも適用しつつある。

4. 発表・出版

多数。論文については巻末のリストを参照されたい。

イオン-分子反応におけるポテンシャル面とトラジェクトリ計算

分	AB2	所内
実	18,156	
許	19,000	

Calculation of the Potential Surface and the Trajectory for Ion-Molecule Reactions.

○小谷野 緒之助 (分子研), 田中 健一郎 (分子研), 加藤 立久 (分子研)

1. 研究目的・内容.

電荷移動反応 $A^+ + B \rightarrow A + B^+$ は、二つのポテンシャル面下の非断熱遷移によってひきおこされる。低エネルギー衝突下の非対称電荷移動反応は、直接機構と複合体機構に大別されているが、それぞれの機構をポテンシャル間の非断熱遷移と関連付けて本質的に説明した研究は少ない。一斉、分子を含んだ系の電荷移動反応を、反応系と生成系の状態間のエネルギー準位差 (ΔE) と Frank-Condon 因子 (FC 因子) の二つの物理量で説明する研究は多くあるが、反応物同士が無限に離れた始点と終点の間を性格付けるこれらの物理量が低エネルギー衝突によるポテンシャル間の非断熱遷移を説明し得ることは不思議である。今回、しきい電子2次イオン同時計測法 (TESICO) を用いて、2原子分子 BC と Ar との間の電荷移動反応 ($BC^+ + Ar \rightleftharpoons A^+ + BC$) を調べた。2原子分子 BC として、 H_2, O_2, NO を用い、電荷移動反応断面積の選別状態依存性を比較した。その結果、 $(BC + Ar)^+$ 系の低エネルギー衝突による電荷移動反応の二つの直接機構と複合体機構の本質的説明ができた。

2. 研究方法・計算手法.

特異的な実験結果を与えた、 $(NO + Ar)^+$ 系の三重項状態ポテンシャルを非経験的分子軌道計算で求める。この計算により、電荷移動反応の直接機構と複合体機構に特有なポテンシャル平面の概略を知ることができると思われる。計算は、IMS-PACK の GAUSSIAN プログラムを用い、OPEN-SHELL-SCF 法を行った。用いた Basis Set は、藤永らの MIDI-4 である。

一斉直接機構による電荷移動反応に対して次の様な簡単なモデル計算を行い実験値と比較した。電荷移動後の生成系の終状態のそれぞれと選別した反応系の始状態とは、対応する二準位として独立に扱えると仮定する。その二準位間 $BC^+(v) + Ar \rightarrow BC(v) + Ar^+(^2P_{3/2})$ または $Ar^+(^2P_{3/2}) + BC(v=0) \rightarrow Ar + BC^+(v)$ の電荷移動反応断面積を R_{app} や Francis の提案した二準位モデルの式に基づいて ΔE の関数として扱う。対応する始、終状態間の FC 因子を重みとして掛け合わせながら実験に用いた衝突エネルギーで到達可能な終状態にわたってし合わせ、注目する選別状態からの電荷移動反応断面積とした。 R_{app} や Francis の提案した式は簡単な衝突径数法であり、2原子分子の Frank-Condon 因子は Morse 関数型のポテンシャルを用いて、各振動状態の波動関数を Laguerre の項式で展開し数値積分することにより得た。この FC 因子は、倍精度計算を行なって Nicholls の発表している数値と、高振動準位 ($v=20$) まで、有効桁数桁数 4 桁まで一致した結果を得た。

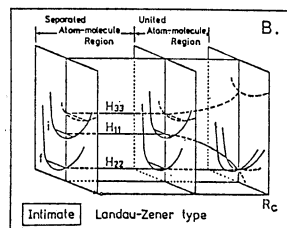
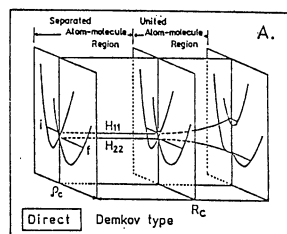
3. 研究成果.

電荷移動反応 $BC^+ + Ar \rightarrow Ar^+ + BC$ の反応断面積の選別状態依存性を、エネルギー準位差 (ΔE) と FC 因子を用いたモデル計算と比較した結果、それぞれの電荷移動反応を直接機構と複合体機構によるものに分類できた。

また、 $(NO+Ar)^+$ 系のポテンシャル面の計算によって得られた、二つの機構によるポテンシャルの概略的なちがいにから類推される特徴を考へに入れ、 $(H_2+Ar)^+$ 、 $(O_2+Ar)^+$ 、 $(NO+Ar)^+$ それぞれの系の反応物が無限遠にある時のポテンシャル面との比較と、対称性に基づく複合体状態と漸近状態との相関図的な議論より、直接機構と複合体機構をそれぞれ次の様に性格付けできた。

直接機構を図 A に、Ar と BC の接近 (座標 R) に従って三枚の BC 核間距離方向 (座標 r) 下の断面図として模式的に示す。電荷移動反応の始状態 (H_{11}) と終状態 (H_{22}) のエネルギー準位が接近する場合、一般に二原子分子 BC の核間距離 (r) はイオン化した BC^+ のそれと異なるため、Ar と BC が無限遠 ($R=\infty$) にあっても H_{11} と H_{22} は r 方向に交差を持つ。R が大きい時には、相互作用は小さくエネルギー準位は平行のまま接近してくるが、相互作用領域 ($R=R_c$) に達すると r 方向での交差を通して大きな相互作用が急激に生じて二つのポテンシャルは分離する。R = R_c での急激な相互作用で電荷移動が生ずるため、この機構による電荷移動反応は $R=\infty$ での ΔE や FC 因子に支配される。一方図 B

に示す様に始状態 (H_{11}) と終状態 (H_{22}) がエネルギー的に離れているが、 $R=\infty$ で r 方向に交差がない場合は、第三の状態 (H_{33}) が存在して、まず H_{11} と H_{33} 間の相互作用が大きくなり H_{11} に漸近する状態が安定化して H_{22} と r 方向で交差を持つ。この交差を通して電荷移動をおこすならば、 $R=\infty$ での ΔE や FC 因子と反応断面積は無関係となる。この様に複合体機構による電荷移動反応を説明できる。



4. 発表・出版

- ・小谷野田中, 加藤 分子構造総合討論会: 58年10月 仙台。
- ・加藤, Journal of Chemical Physics, Vol. 80, No. 12 (1984), 掲載予定。

UVSOR用分光器の光線追跡

分 AC1 所内
実 4868
許 15200

Ray Trace for UVSOR Monochromators

○渡辺 誠 (分子研), 内田 章 (分子研), 松戸 修 (分子研), 蓮作正美 (分子研), 山本弘典 (分子研, 福井大工), 春日俊夫 (分子研), 村田隆紀 (分子研, 京都教育大)

1. 研究目的・内容

分子研では58年11月にシンクロトロン放射を用いた極端紫外光源(UVSOR)の点灯に成功した。本研究では59年度に光源に接続する回折格子を用いた分光器(1m類骨型分光器 3台, 平面回折格子分光器 2台, 3m直入射分光器 1台)の必要性能の実現のため, 光源—ゼー—4ライン—分光器—試料—までの光線追跡を行った。

2. 研究方法・計算手法

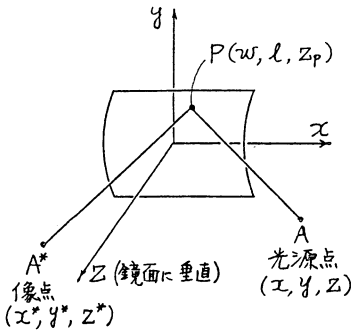


図1. 座標軸の定義

図1に鏡又は回折格子の面に基づいて座標を定義する。Aを出た光は鏡又は回折格子の面上の点P(w, l, zp)で反射又は回折して、像点A*に達する。その時の光路関数Fは、光学素子が回折格子の場合、

$$F = \overline{AP} + \overline{PA^*} + \frac{2\pi m l}{\lambda}$$

である。ここでλは波長、mは回折格子定数、nは回折の次数である。鏡の場合は第3項が0となる。光はFermatの原理により

$$\delta F = 0$$

となる光路を通過する。光学素子は

1つの定義された曲面をもつており、w, l, zpのうちの1つは従属変数である。従ってδF=0という条件は、例えば∂F/∂l=0, ∂F/∂w=0に置き換えられる。この条件で計算を行い像の形状を得る。計算のプログラムは石黒英治氏(大阪市大工)の開発したものを利用した。

3. 研究成果

ここでは1例として、すでに設計・製作した平面回折格子分光器(PGM)¹⁾の光線追跡の最終結果を示す。図2はPGMの光学素子の配置図である。シンクロトロン放射(SR)を前置鏡M₀で水平面内へ偏向し、かつ水平面内に関して平行光にする。

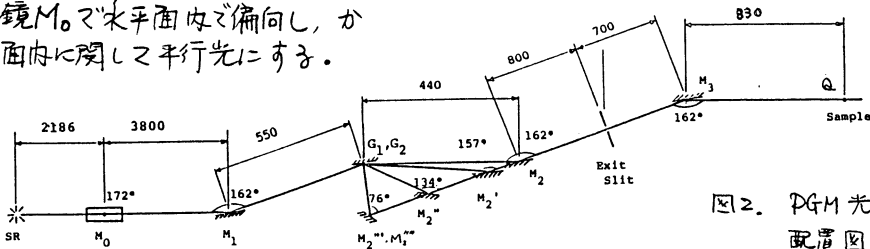


図2. PGM光学素子配置図

更に前置鏡 M_1 で垂直方向も平行光にし, 平面回折格子(G_1 又は G_2)を照射する。回折された光は波長領域に応じて, 縮像鏡 $M_2 \sim M_2'''$ により, 2出射スリット上に収束される。出射スリットを出入った光は後置鏡 M_3 により, 2試料上に収束される。利用する光は水平

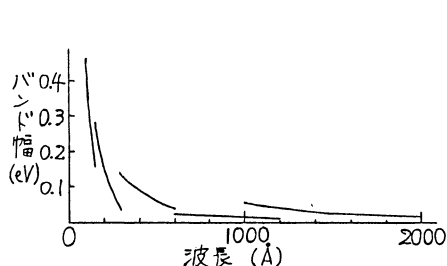


図3. バンド幅の波長依存性

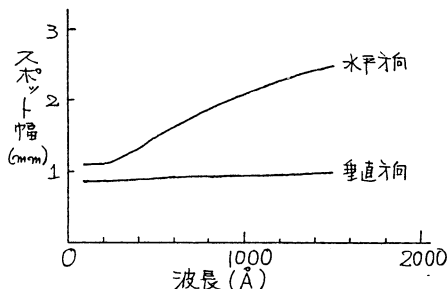


図4. スポットサイズの波長依存性

方向が $\pm 5 \text{ mrad}$ であり, 垂直方向はSRの広がりに応じて, $1000-2000 \text{ \AA}$ では $\pm 3.5 \text{ mrad}$, $600-1200 \text{ \AA}$ では $\pm 3 \text{ mrad}$, $300-600 \text{ \AA}$ では $\pm 2.3 \text{ mrad}$, $150-300 \text{ \AA}$ では $\pm 1.7 \text{ mrad}$, $100-150 \text{ \AA}$ では $\pm 1.3 \text{ mrad}$ である。要請される性能を挙げる。単色光のバンド幅は 1000 \AA 以上で 0.1 eV 以下, $100-1000 \text{ \AA}$ で 0.2 eV 以下であり, 試料面でのスポットサイズは 1 mm 以下である。図3にバンド幅の計算結果を示す。 $150 \text{ \AA}-2000 \text{ \AA}$ ではバンド幅に対する要請は満たされている。図4に試料上でのスポットサイズの計算結果を示す。垂直方向は 1 mm 以下の幅に収まっているが, 水平方向の幅は 2 mm 以上となっており, 要請を完全には満たしていない。小さい試料を扱う場合は試料の前にダイヤフラムを入れてスポットサイズを絞る必要がある。ただしこの場合には強度が犠牲となる。

図5に実際に製作したPGMの側面図を示す。59年度には全系統の性能チェックを行った後, 実験に供する予定である。

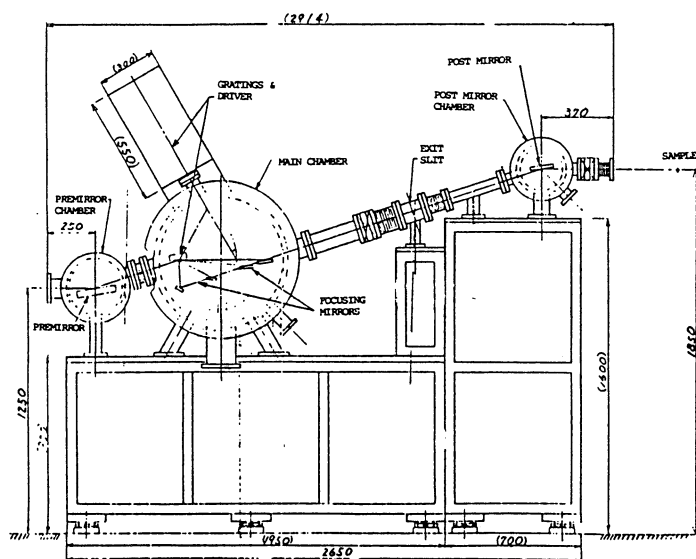


図5. 平面回折格子分光器側面図

文献
1) K. Seki et al., IMS Ann. Rev. (1982) 118.

	AC4 所内
分	HCD FILE
	11,748
実	1,918
許	11,400
	11,400

ニッケルカーバイドの水素添加に関する分子軌道法による研究

An ab initio Molecular Orbital Study on the Hydrogenation of
Nickel Carbides

I. G. Csizmadia (University of Toronto)

AC6 所内	
分 HBP 研	4700
突	2567
許	15200
	22800

液相中の分子構造の研究

"EXAFSによる液相および非晶質の局所構造"

A Study of Local Structure of Liquid

宇田川康夫, 加藤直, 加茂川恵司, 田路和幸, 田辺孝 = (分子研)

1. 研究目的, 内容

液体および非晶質は結晶と異り, 規則正しい空間配列をしていないわけではなく, ミクロには"局所構造", "部分構造"等と呼ばれる構造を作っており, 物性にはその局所構造が大きく反映する。本プロジェクトは光散乱, X線散乱, ラマン散乱, X線吸収等を利用して液体や非晶質の局所構造の研究を行おうとするものである。本年度の報告では"EXAFSによる触媒調製素過程"について述べる。

アルミナやシリカなどの表面積の大きな担体に金属を分散させた金属担持触媒は工業的に広く応用されている。しかし同一の組成の触媒であってもその触媒活性, 選択性は触媒調製法により大きく異なることが知られており, それは触媒の微視的構造の違いに起因すると思われる。だが金属担持触媒は非晶質であるのでX線結晶構造解析の手段は使えず, 原子・分子レベルでの構造を議論することは難しかった。

EXAFS (Extended X-ray Absorption, Fine Structure) はそうした非晶質・液体の局所構造解析の手段として開発された手法であり, 不均一触媒の構造研究には最適な手段として近年注目を浴びている。EXAFSとはX線領域での原子固有の特性吸収端の高エネルギー側数 \times 数百eVの領域に現れる振動構造のことであり, 散乱理論を応用した解析から吸収原子の種類, 数, 距離, それに平均位置からのゆがみの程度等についての情報を得ることができる。EXAFSの最大の欠点はその解析が一義的ではないことにあり, 実験結果の解析にはいくつかの仮定とある程度の計算を必要とする。

2. 計算方法, 研究方法

EXAFSの測定装置のブロックダイアグラムを図1に示す。測定には長時間(2~24時間)を要するのですべてマイコンペーサー(SORD-M223)によって制御される。プログラム言語としては最近BASICからFORTRAN/80におき換え, 高速化を計った。測定結果はいったん8"フロッピーディスクに落とし, 端末(SORD-M243)から大型計算機に送られる。転送速度が本年度に1200ボートから9600ボートスピードアップされ, 能率が大中に向上した。

大型計算機では測定データ(X線強度)の吸収強度への変換, バックグラウンドのさしひき, 振動構造の抽出, フーリエ変換(FFT), 逆変換, 最小自乗法によるシミュレ

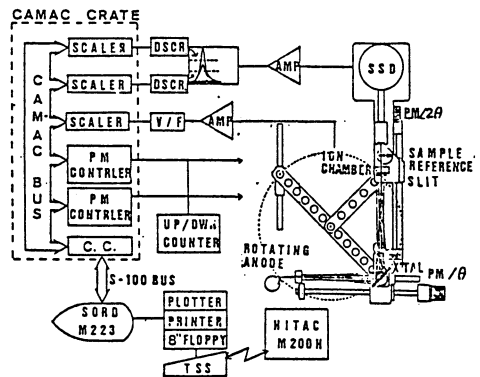


図1. EXAFS測定装置のブロックダイアグラム

ション等を行い、必要に応じて端部に転送し、フロッタコプリントする。

3. 研究成果

これまでに、コハルト、ニッケル等の遷移金属をシリカ、アルミナ、チタニア等に担持した触媒の触媒調製法の違いによる構造変化をEXAFSにより研究してきた。図2にはNi/Sc₂O₃触媒調製過程でアルコキッド法と呼ばれる触媒調製法によった場合(a)と合浸法によった場合(b)の乾燥段階でのNiのEXAFSスペクトルのフーリエ変換の図を示す。両者ともに二つのピークが見える。最近接のピークはNi-Oに対応することは類似化合物との対比などから明らかであるが、次のピークに対してはNi-Ni, Ni-Siの二つの可能性がある。このピークのフーリエ変換とNi-Niを仮定してシミュレーションを行ったものを比較したのが図3。両者は一致するがNi-Niを仮定したものは一致しない。このことから次のピークはNi-Siによるものと帰属している。

図2のようなフーリエ変換のピークの高さは原子数に比例する。従って(b)では(a)に比べて配位する酸素原子数は同じだから、原子数は約半分という結果が得られる。これから想像できる両者のモデルを図2中に示した。

こうした解析を触媒調製の各ステップに対して行い、調製法の違いによる触媒構造の相異とその理由を明らかにした。詳細は下記文献を参照されたい。

発表業績

- 田路、宇田川、分子構造総合討論会 50年9月、
- 田路、宇田川、同上 (仙台)
- 田路、上野、田路、宇田川、同上
- 田路、田辺、上野、宇田川、日本物理学会、55年10月、岡山
- 田辺、伊田、上野、小寺、田路、宇田川、日本化学会、59年4月、東京
- 田路、宇田川、Jpn. J. Appl. Phys. 22, 882 (1983)
- 田路、上野、田路、宇田川、Chem. Lett. 1983, 1069
- 田路、宇田川、川崎、増田、Rev. Sci. Instrum. 54, 1482 (1983)
- 田路、宇田川、田辺、上野、J. Am. Chem. Soc. 106, 612 (1984).

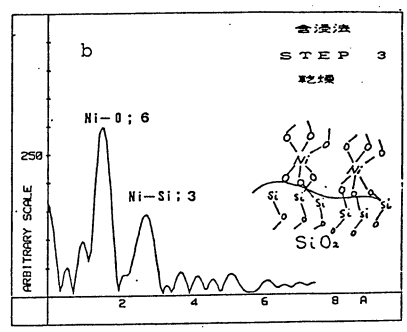
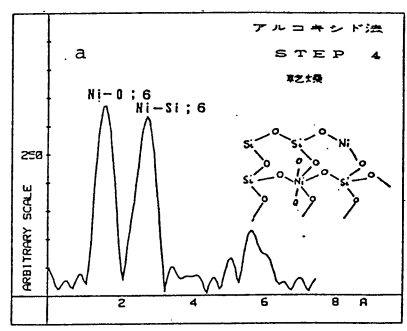


図2. a: アルコキッド法, b: 合浸法によるNi/Sc₂O₃触媒調製の乾燥段階でのEXAFSスペクトルのフーリエ変換

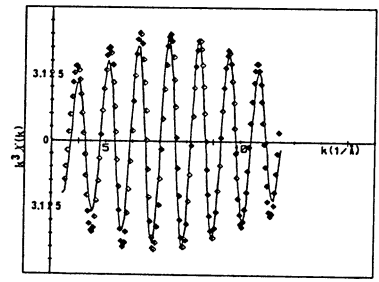


図3. 図2 aの2ピークのフーリエ逆変換とシミュレーションカーブ

分子の動的過程の理論的研究

AD4 所内
分HB5 貸出
実 14080
許 15932
15200
13800

Theoretical Studies of Molecular Dynamic Processes

○中村宏樹, 高塚和夫 (分子研)

1. 研究目的・内容

励起分子の関与する動的過程, 原子分子過程における非断熱遷移, 化学反応過程の衝突論的研究等の分子の動的過程の理論的研究を行い各種過程のメカニズムの解明と遷移確率や断面積等の諸量の評価を行うことを目的とする。

2. 研究方法・計算方法

(1) 原子過程における非断熱遷移の研究

動径結合と回転結合(フリオリ相互作用)の両者を含む一般の多準位散乱系に適用する事の出発点理論で、我々が提唱した動的状態表現の理論を用いる。この表現での Landau-Zener-Stückelbergあるいは Rosen-Zener 公式を用いて半古典的散乱行列の評価される。使用したプログラムはすべて我々自身で作成した。

(2) 高励起分子の動的過程の研究

電子励起状態や内部状態の励起したリードベリ-状態などのいわゆる超励起状態の分子の関与する過程を多チャンネル量子干渉理論を用いて研究する。重要な物理量は電子相関に基づく電子結合とリードベリ-状態の遷移を支配する断熱的量子干渉である。H₂分子については、これらの情報がすでに求まっているので、これを用いて解離性再結合過程の研究と先ず進めている。プログラムは我々自身で作成したものである。

(3) 高励起リードベリ-原子のイオン化衝突過程

励起原子あるいは回転励起した分子との衝突によるリードベリ-原子のイオン化過程をインプリス近似で研究する。重要な物理量はリードベリ-電子の運動量分布と電子と相手原子(あるいは分子)との微分断面積である。後者には、グラウバー近似に基づく解析的表式を用いる。プログラムはすべて我々自身で作成したものである。

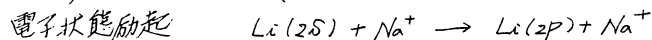
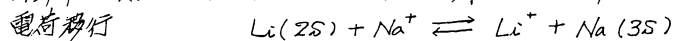
(4) 化学反応過程及び分子内過程の研究

超球座標系の応用による反応過程の研究を計画している。ポテンシャルエネルギー超曲面のトポロジーと反応の起り易さの関係を探る。また、ウィグナー分布関数に類似した特性関数を用いて、座標あるいは運動量空間で定義されている量子力学的状態と位相空間に写像し、そこで古典軌道を走らせるという新しい半古典的手法を開発した。これを用いて反応過程の研究を行う。古典軌道の計算には Burklich-Stoer の積分システムを用いている。他のプログラムはすべて我々自身で作成した。また、この半古典的手法は分子内過程の研究にも適用出来る。

3. 研究成果

(1) $(LiNa)^+$ 系散乱問題の研究¹⁾

動的状態表現に基づく半古典的散乱理論の応用として、下気過程の全断面積と微分断面積を計算し、実験との比較等により手法の有効性を示した。



(2) 多チャンネル量子欠損理論による H_2^+ の解離性再結合過程の研究²⁾

H_2^+ の振動状態 $v=0, 2$ について解離性再結合過程 $H_2^+ + e \rightarrow H^+ + H$ の断面積を計算したが、実験との一致はあまり良くなかった。その後、Gruati-Jungenによる多チャンネル量子欠損理論にユニタリー性の破れがある事が判り、現在この理論の改良と上記過程の再計算を進めている。

(3) 励起原子同士の衝突によるイオン化³⁾

インパルス近似での断面積公式を数値計算可能な形に改良した。これにより、グラフィック近似を用いた評価が可能となった。励起水素原子同士の衝突に応用した。脱励起を伴うイオン化の断面積に興味ある衝突エネルギー依存性を示すことが判った。

(4) 化学反応素過程と分子内過程の研究^{4,5)}

超球座標系を用いることにより、共線形の非対称水素原子移行反応過程を Rosen-Zener 形の解析的公式で精度よく扱う事を示した。ポテンシャルエネルギー超範囲のトポロジーと反応系の原子質量の反応の起り易さへの効果を調べることを進めている。また分布関数に基づく半古典論を、共線形の原子・分子衝突過程に適用し理論の有効性を調べている。モースポテンシャルの内部状態記述に本理論を幾時的に適用した所では有効であることが判った。

4. 発表・出版要録または予定

1) R. Suzuki, H. Nakamura, and E. Ishiguro; *Phys. Rev. A29* No.6 (印刷中) (1984)

2) 高木 秀一, 中村 宏樹; 日本物理学会 59年4月 福岡

3) T. Shirai, Y. Nakai, and H. Nakamura; *Phys. Rev. A29* (印刷中) (1984)

4) H. Nakamura; *J. Phys. Chem.* (印刷中) (1984)

5) 高塚 和夫, 中村 宏樹; 分子構造討論会 58年9月

分	AD7 所内
	H C 3 7414
実	7019
計	0
	11400
	11400

○吉原經太郎 中島信昭, 住谷實 (分子研)

A. ベンゼンの第三チャンネルの機構.

1. 最も基本的な有機分子の一つであるベンゼンの光化学・光物理過程を理解する上で第三チャンネルの問題は重要である。孤立ベンゼン分子の低い振動状態に光励起されると蛍光を發する(第一チャンネル)とともに項間交差(第二チャンネル)によって三重項状態に移行する。そしてこの二つの過程の量子収量の和はほぼ1である。ところが過剰エネルギーが約 2800 cm^{-1} (0.35 eV) より高い振動状態に励起すると蛍光をほとんど發しなくなり、新たな無輻射失活過程の経路が開かれる。これを第三チャンネルと呼んでいる。この機構は未だ不明であり、アザベンゼン、ナフタレン等の芳香族分子一般にみられる現象で、孤立分子の光化学・光物理過程を理解する上で極めて重要である。我々はこの第三チャンネルの機構を明らかにするために、実験・理論両面から検討を加えている。

2. 実験的にはピコ秒紫外波長連続可変レーザーを開発し、孤立ベンゼンの各振動状態からの蛍光寿命、蛍光収量、蛍光励起スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した。その結果、反応中間体Xの関与が明確になった。この実験結果に基づいて、励起ベンゼンからの反応として重要な役割を果たすと考えられるアレフルゲンの構造とエネルギー関係、およびXとの関係を理論的にしらべ、励起ベンゼンからアレフルゲンへの変化に沿ったポテンシャル面(Correlation Diagram 的なもの)を得る。これらに基づきポテンシャル面の大規模計算を行なう予定である。

3. 図1に測定された蛍光収量 ϕ_f 、蛍光寿命 τ_f およびそれらから求められる無輻射失活速度 k_{nr} とベンゼンの吸収スペクトルとともに示してある。過剰エネルギーが 2800 cm^{-1} 付近より内、 τ_f とともに急激に減少し、それとともに k_{nr} は急激に増大している。この k_{nr} の急激な増大が第三チャンネルに帰因するものである。実験的に得られた結果を列挙すると次のようになる。

1). $4E \sim 2800\text{ cm}^{-1}$ より ϕ_f の急激な減少が観測され、それとともに蛍光寿命は約 40 ns から 30 ps まで急激に変化する。2). k_{nr} の増大に明確な振動モード依存性は見られない。3). 第三チャンネルのしきい値付近では蛍光減衰曲線は二重指数関数で表わされる。4). 第三チャンネル領域では蛍光スペクトルはブロードなスペクトルの上に鋭い振動構造をもつ光励起された状態からの発光スペクトルが重なっている。またしきい値付近の長・短寿命成分の蛍光スペクトルは同一である。5). 1)~4)の結果は室温気体および低温気体($\sim 160\text{ K}$)において変化しない。6). C_6H_6 と C_6D_6 で同一のしきい値を与える。以上の実験結果を矛盾なく説明する

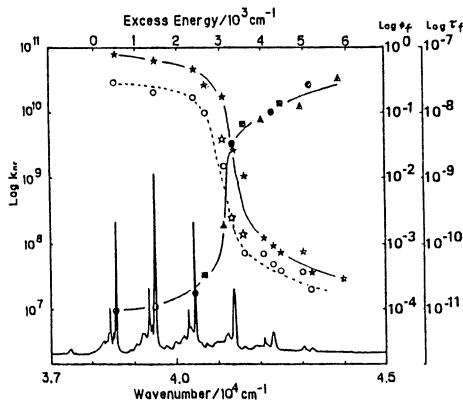


図1. 蛍光収量(○), 蛍光寿命(★), および無輻射失活速度 k_{nr} (○; 6210^3 系列, ▲; 7110^3 系列, ■; 6210^3 系列)の過剰エネルギー依存性.

ため反応中間体Xとの相互作用を考えるのが最も合理的である。第三チャンネルのモデルを図2に示す。Xの同定を行なうべく、現在種々の実験を継続して行なうとともに、ポテンシャル面の大規模計算を行なっている。まず $3A''$ および $4A'$ アプレフルベンの構造の最適化を行なった。波動関数はRestricted Hartree Fock波動関数を用い、基底関数としてSTO-3G基底を用いた。図3に $4A'$ 状態における主な結合距離を示した。図から明らかのように、結合 C_1-C_2 、 C_1-C_3 は二重結合、他のC-C結合は単結合としての性質を持っている。

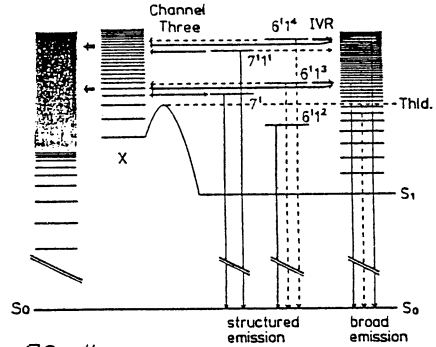


図2. 第三チャンネルのモデル

これはSingly Occupiedの軌道が図4の位置に局在化していることから明らかである。 $3A'$ 状態については、最適化された構造は $4A'$ のエネルギーに非常に近く、

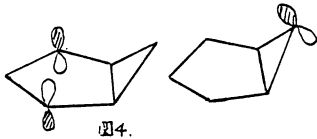
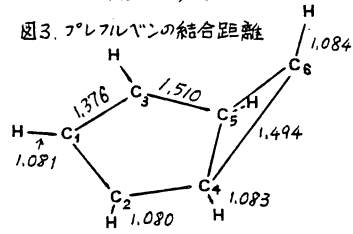


図4.

$4A'$ がわずか4 kcal/mol高いだけであった。このことは上の軌道の図からも容易に推測することができる。また $4A'$ についても二配置のMC-SCFで構造の最適化を試みたが、安定な構造が $4A'$ の安定構造の周辺には存在しない。これはclosed shell型の $3A'$ が $4A'$ の安定構造で70 kcal/mol近くもエネルギーが高いことに関係している。アプレフルベンの一重項での基底状態が $4A'$ であることからベンゼンからアプレフルベンへの移行する間で A' と A'' の対称性のポテンシャル面が交差することが予想され、現在検討中である。

図3. アプレフルベンの結合距離



B. 吸着分子から固体への光誘起電子移動

1. 電子移動は化学や生物の非常に多くの局面に表われる重要な過程である。我々は吸着分子/固体の系で、吸着分子を光励起し、その蛍光の電子移動反応による消光過程とピコ秒蛍光減衰から調べた。

2. シンクロナス励起モード同期色素レーザーにより吸着分子を励起し、その蛍光減衰をピコ秒光子計数法で測定する。得られた減衰曲線を三つの指数関数の和としてfittingを行ない、電子移動速度を求めた。

3. 図5に示すように各種の色素/固体系での電子移動速度が求められた。

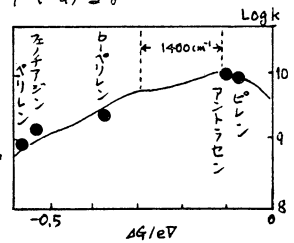


図5. 0-92nmBから各種品の電子移動速度

C. 半導体を用いた光エネルギー変換

1. 半導体粉末を色素を光触媒として用い、水からの水素発生反応、水中での有機物の酸化反応を調べた。

2と3. 電気化学的手法や閃光分解法を用い、半導体粉末上に RuO_2 を担持した触媒あるいは有機色素を用いた水素発生反応の機構を明らかにした。特にフルオレセインのハロゲン誘導体はアルカリ性水溶液中で効率良い水素発生光触媒であることが分った。また有機物が光触媒により水と反応して水素と二酸化炭素に分解する機構を明らかにした。

D. 以上の結果はRunoffにより報文にした。 1. M. Sumitani, D.V. O'Connor, Y. Takagi, K. Yoshihara, Chem. Phys. Lett. in press. 2. M. Sumitani, D.V. O'Connor, Y. Takagi, N. Nakashima, K. Yoshihara, Chem. Phys. 投稿中, 3. 加藤, 住谷, 吉原, 化学反応討論会(1984), 発表予定, 4. ケムツツ, 中島, 玉井, 山崎, 山崎, 吉原, 分子構造総合討論会(1984), 発表予定. 5. T. Sakata, K. Hashimoto, T. Kawai, J. Phys. Chem., in press, 6. K. Hashimoto, T. Kawai, T. Sakata, J. Phys. Chem., in press.

分 AD9 前内
実 13,727
計 19,000

化学吸着の動的機構

Dynamical mechanism of chemisorption

塚田 捷 (分子研, 東大理)

1. 研究目的・内容 本課題では (1) 動的 Newns-Anderson 模型の数值シミュレーション および (2) $Si(111) 7 \times 7$ 面の pyramidal cluster 模型の電子論的検討の二つのテーマについて研究を行った。イオン中和散乱, 電子線 (光) 刺激脱離, 電場蒸発, 吸着発光, 電極反応など, 電子移動が重要な素過程である表面の現象は多い。しかしその基礎理論はほとんど明らかにされていない。テーマ (1) では, このような動的現象の基礎となる電子移動のメカニズム, 特に媒質や熱浴などの効果を明らかにすることを目指した。 $Si(111) 7 \times 7$ 面のミクロな構造が何であるかについては, 多くの実験情報の集積にもかかわらず, ますます混迷が深まっているのが現状である。その中で, 最近無機材研の青野氏によって提出された pyramidal cluster 模型は, イオン散乱分光, 走査トンネル顕微鏡など実空間での直接的な実験法による結果を説明できる点, 注目される。テーマ (2) ではこの pyramidal cluster 模型に特有なダングリングボンドの性質を明らかにし, また構造の安定性についても検討することを目指した。

2. 研究方法・計算方法

テーマ (1) では 次のモデル系電子状態の動的挙動を数値的に調べた:

$$H = \varepsilon_0(t) a_0^\dagger a_0 + (V(t) a_0^\dagger a_1 + h.c.) + \sum_{i,j=1} \varepsilon_{ij} a_i^\dagger a_j + \sum_{\lambda} \eta_{\lambda} a_0^\dagger a_0 (b_{\lambda}^\dagger + b_{\lambda}) + \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} b_{\lambda}^\dagger b_{\lambda}$$

才5項は熱浴ボゾン系, 才4項はこれと電子系との結合をあらわしている。波動関数の展開係数の運動方程式をストキマスティック・トラジエクトリー法で数値積分すると, 適当な初期条件について, 脱離または散乱後の吸着種に電子数 $\langle a_0^\dagger a_0 \rangle |_{t \rightarrow \infty}$ を計算できる。ただし, 熱浴の効果はTDH近似でとり入れる。また, 一般的な密度行列 $\langle a_i^\dagger a_j \rangle |_{t}$ やエネルギー散逸量なども計算し, その特徴を明らかにする。

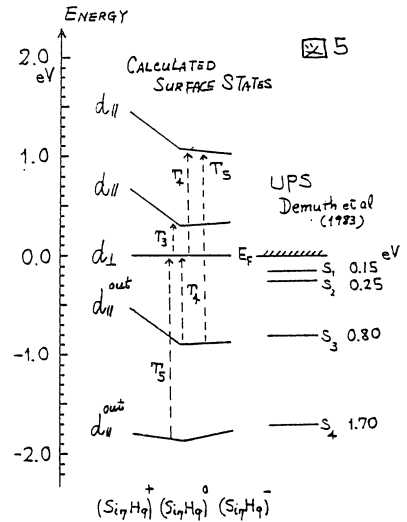
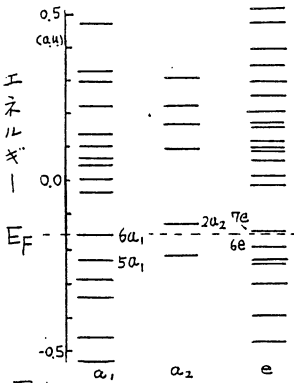
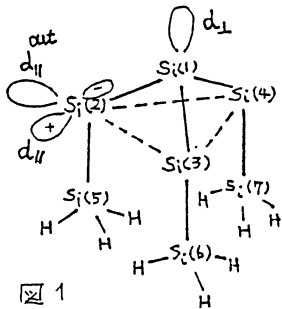
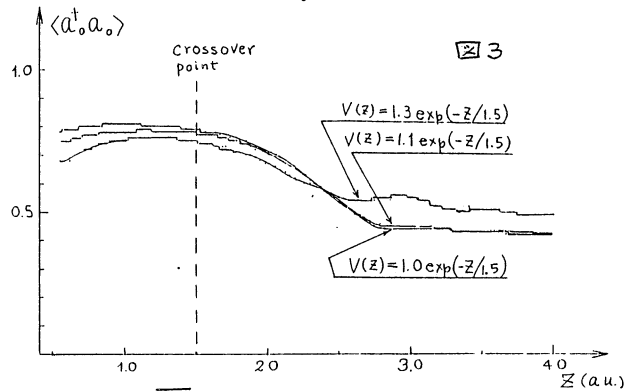
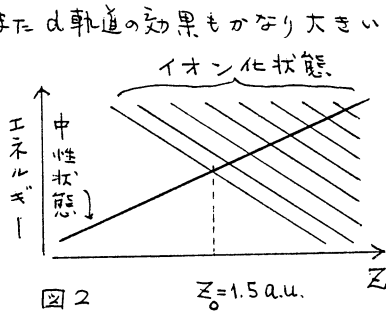
テーマ (2) では分子研の里子氏の開発した LCAO-X α -カ場法によって, 図1のクラスター Si_7H_9 の電子状態と, 各原子に働く力を計算する。ボンド長, ボンド角はバルクと同じ場合, およびこれに種々の変形を加えた場合について計算した。

3. 研究成果

テーマ (1) で得られた結果の例として, 電場蒸発における中性状態とイオン状態の交差域 (図2) における遷移確率の例を, 図3に示す。但し電場の傾を1 a.u., 熱浴のスケール中 5 a.u., バンド巾 $(4|e_{ij}|) 8$ a.u. 吸着種速度 0.2 a.u. とし, 78個の原子よりなる二次元結晶について, $\langle a_0^\dagger a_0 \rangle |_{Z(t)}$ が描かれている。表面からの距離 Z が小さいとき, $\langle a_0^\dagger a_0 \rangle$ が Z と共に増す傾向がみられるが, これは吸着種と表面との共有結合が減少する効果である。現在, $\langle a_i^\dagger a_j \rangle |_{Z(t)}$ の運動方程式の数値解, および解析的な方法によって, さらに詳しい検討をしている。熱浴の効果は遷移遷移確率

と著しく増加させることがわかった。

テーマ (2) について, Si_7H_9 のボンド長, ボンド角をバルクと等しく仮定したときのレベル構造を図4に示す。 $6a_1$ 準位は電子が1個だけ収容されるSOMOで, フェルミ準位に相当する。これは主に $Si(1)$ の $s + p_z$ ($z \perp$ 表面) 型ダングリングボンド d_{\perp} からなる。 $Si(2) - Si(3) - Si(4)$ 面上に乗った純 p 軌道ダングリングボンド d_{\parallel} から構成される表面状態 $2a_2, 7e$ はいずれも空であるが, そのエネルギー位置は E_F に近い。 $5a_1, 6e$ は底面の三つの Si 原子から pyramid の外側につきだしたダングリングボンド d_{\parallel}^{out} ($0.5s + 0.5p$) に対応する。底面の三つの Si から頂点 $Si(1)$ の, 電子の部分的な流入がみられる。SOMO $6a_1$ を基準にした各表面準位と, Demuthらによる低温 (20K) での UPS から得られる表面準位の比較を図5に示す。pyramidal cluster の表面準位のレベル構造は, 実験とよく対応する。ELS の実験との対応もよい。力の計算結果では, 底面の三つの三角形は中心に向かって縮む力を受ける。これは底面 Si の二つのダングリングボンドのエネルギーが分裂し, 高エネルギー状態から低エネルギー状態へ, また頂点の $Si(1)$ と電子が移ることから一つの原因である。また d 軌道の効果もかなり大きい。



4. 発表・出版予定

塚田・里子, 日本物理学会 (1984. 4月)

塚田・島 in "Dynamical Processes and Ordering on Solid Surfaces" (Springer, 1984)

塚田・里子, to be published in Surf. Sci.

M. Tsukada, H. Ishida and N. Shima Phys Rev. Lett submitted.

AEφ 所内
分 HB6 アイドル
14.658
97.526
15.200
98.800

有効フラグメントポテンシャル法による分子の電子状態の理論的研究

Theoretical study of the electronic structures of molecules
by the effective fragment potential method

太田 勝久 (分子研)

(1) 序言

Effective Fragment Potential (EFP)法は分子および分子系中の化学的に不活性な電子軌道を、有効なポテンシャルで置換する近似法であり、その形はHuzinagaのEffective Core Potential (ECP)法の分子への拡張となっている。また、その考え方は、Localized Molecular Orbitalの"transferability"に基づいており、Frozen LMO近似程度の信頼性が期待される。我々は先の報告¹⁾において既にNH₃の150°および3つのNH₃の組合軌道に対するフラグメントポテンシャルを提出し、そのテスト計算例を示した。本研究ではさらに複雑な系への適用例としてNi錯体のNH₃配位子としてEFPを用いた。また、その中で、NH₃ EFPとNiのECPの相互作用形、あるいはNH₃ EFP-EFP間の相互作用形についても検討を行った。

(2) 計算方法

フラグメントAのEFP, $V^A(r)$ は次式の様なクーロン項 V_C^A と交換項 V_P^A の和として表現する。

$$V^A(r) = \left[-\frac{A}{r} \sum_i \frac{Z_i}{r_{iA}} \right] + \left[-\frac{A}{r} \sum_i \sum_j A_{IJK} (X_i - X_J)^{IJK} (Y_i - Y_J)^{IJK} (Z_i - Z_J)^{IJK} \exp(-\alpha_{IJK} r_{iA}^2) / r_{iA}^3 \right]$$

$$= \left[-\frac{A}{r} \sum_i \frac{Z_i}{r_{iA}} \right] + G^A(r) ; \quad V_P^A(r) = \sum_i B_i^A |0^A \langle X | 0^A \rangle|$$

またEFP(A)-ECP(B)相互作用形としては、次式を用い、EFP-EFP相互作用形に因る $\frac{A}{r} \sum_i \frac{Z_i}{r_{iA}} \sum_j \frac{Z_j}{r_{jB}} + \sum_i G^A(r_{iB})$,

では、有効核荷電 Z_i 向のクーロン反発項に両フラグメント間の交換相互作用に相当する項も入れた形で計算を行った。

(3) 計算結果

本研究で用いたNH₃ EFPパラメータは既に報告したものと¹⁾同じである。まず、このEFPを用いて計算した種々のdimer, trimerの結果をfullのab initio計算と比較して表1に示した。各々の計算でEFP NH₃は6-31G基底の31部分のみを計算の中にあらかじめ取り入れ、Lone pair orbitalを振っている。種々のelectron acceptorで良好な結果が得られている。また(NH₃)-(NH₃)₂では、末端のNH₃のみをEFPで置換した計算であり、EFPは固定された"spectator ligand"として取り入れられている。これは、後述するNi錯体の計算例でも示す様に、少なくともspectator ligandの範囲内では、EFPとab initioは極めて良い定量的な一致を得ることが出来ることを示している。

上記のEFP NH₃をNi(NH₃)₂Cl₂のSCF計算へ適用した。用いた構造は平面型四配位で、各配位子と中心のNiとの距離は 2.05 Å, 2個の塩素は互にtrans位に置いた。図1には一つのNH₃を動かした時の種々のポテンシャル曲線を示した。計算はab initio(曲線1)一個のNH₃をEFP(nh₃)で置換したもの(曲線2,3), さらにNiについてもSakai-HuzinagaのECPを用いたもの(曲線4,5)など5種類の計算を行った。ab initio計算では、Ni上にminimal basisを用い、Cl上には、6631G基底を用いている。図1の中でab initio(1)とEFP nh₃のtrans位にあるab initio NH₃を動かした曲線(2)

とは、図の中で全く一致している。ここで中心のNiをECP niに置換しても(曲線4) 2.0 Åより遠い所では ab initio (1)に良く一致する結果が得られている。また、EFPnh₃, ECPniに両者を用い、かつEFPnh₃を動かした最も粗い近似曲線(5)においても、ほぼ満足すべき結果が得られている。

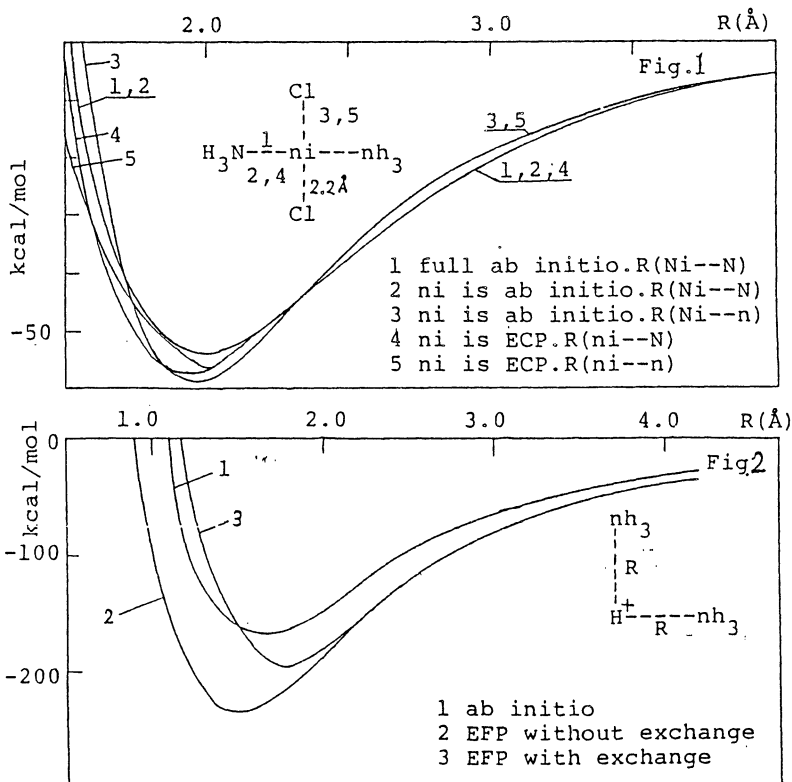
図2にはEFP-EFP相互作用のテスト計算として、一個のアロトVに配位する二個のEFPnh₃のポテンシャルエネルギーを示した。ab initioの結果は曲線1である。有効核荷電周のクーロン反発項のみを考慮した曲線2は、近距離において大きくab initioの結果からずれている。しかし、これにEFP-EFP間の交換反発相互作用に相当する項を導入すると近距離において大きく曲線は改善され(曲線3)、2.0 Åより遠方では、再び曲線2に漸近する結果が得られている。

Table 1.

		EFP		Ab initio	
		R(Å)	E(kcal/mol)	R(Å)	E(kcal/mol)
(NH ₃) ₂	6-31 G	2.29	3.86	2.28	3.79
	Frozen	2.31	3.66	----	----
BH ₃ -NH ₃		1.70	41.2	1.80	41.8
H ₂ O-NH ₃		1.98	8.55	1.99	9.41
Li ⁺ -NH ₃		1.98	49.4	1.95	55.1
H ⁺ -NH ₃		1.01	222.	0.93	218.
(NH ₃) ₂ -(NH ₃) ₂		2.23	4.86	2.24	4.82

(4)発表出版実績

- a) 太田,吉風,諸熊,北村,
Chem. Phys. Lett. 101 (1983)
- b) 太田,北村,諸熊,
分子構造報告討論会(83) 仙台



分	15503
実	100146
許	34200
	108300

励起分子の電子状態とエネルギー緩和

Electronic Structures and Energy Relaxation of Excited Molecules

水嶋 徹 (分子科学研究所)

このプロジェクトの下に行われた研究は以下の三つに分けられる。

- (1) オレフィンの励起状態のポテンシャル面と、幾つかのポテンシャル面の間の非断熱遷移の計算,
- (2) エネルギー・ポテンシャル面(複数個とその間の非断熱遷移を含めた)上での波束 (wave packet) の運動を扱うための finite-difference 法による反転動力学プログラムの開発,
- (3) 溶液内に於ける励起オレフィンのエネルギー散逸機構の研究, である。以下それぞれについて説明する。

(1) オレフィンのポテンシャル・エネルギー面と、非断熱遷移

エチレンに対して Dunning の Basis (36 AO と 60 AO ; diffuse + polarization) を用いた CMC-SCF (Complete Multi-reference Configuration SCF) 法により, Valence-MO を求め, その Reference 空間より選択した Multi-Reference に対し CI 計算を行った。最大限 $\sim 10^6 \times 10^6$ CI より数千を perturbation selection した。又, 状態間の遷移に肉する非断熱項は finite-difference を Numerical に行う。有収率は約3割である。又, Geometry Optimization を CMC-SCF を用いて行う。

我々は以下に述べる結論を得た;

(1-a); "Bu" state は C=C の回転に伴い約 60 kcal/mole エネルギーを下げます。

C=C が 90° の近くで "Ag" と縮退し 90° では "Ag" が "Bu" よりエネルギーが低い。これは, σ -electron の Correlation によるものである。"Ag", "Bu" 共に Ionic 状態である。

(1-b): Symmetry Breaking (例 CH₂ の flapping) を動きにより, Sudden polarization が起るが, これは "Ag" と "Bu" の混り合いによるものであり, この時のこの二つの状態間の非断熱項は, 非常に大きい。しかし, エチレンでは Sudden polarization は, それほど(言わぬまでも)急には起るわけではない。Sudden Polarization により, 且, 且この二つの Zwitter Ionic States が出来るが, 低いエネルギーの Z1 state は CH₂ の flapping に対して約 15 kcal/mole エネルギーを低ける。Z2 はそれに対して急激にエネルギーを上げる。

(1-c): 非断熱項 (Non-Adiabatic-Coupling-Term) は "Ag" \rightarrow ground (gn) の向では有限であり, 中くりに C=C 90° 近くで最大となる。しかし絶対値は小さい。これに対して "Bu" と gn の間は Symmetry による回転に対しては零であり, Sudden Polarization による "Ag" との混り合いにより, 90° 近くで急に Non-Zeno となる。しかし, 絶対値自身はやはり小さい。

(1-d): 以上の結果に基づき, 90° 近くでの励起状態より基底状態の遷移にかかわる時間

を計算してみた所、非断熱項とその Sudden を用いた遷移確率を最大限に見積りても、約 5000 psec (5 m sec) 以上かかることになる。これは実験で知られている、6 ~ 20 psec 以下 (retinal と stilbene に対して) より遙かに長く、実験事実を説明できない。

(1-e); 励起状態 (ψ^{α}) と基底状態 (ψ^{β}) の核の運動 X_i に対する非断熱項;

$$\langle \psi^{\alpha} | \frac{\partial}{\partial X_i} | \psi^{\beta} \rangle$$

が小さいのはこの項が $\langle \psi^{\alpha} | \frac{\partial H}{\partial X} | \psi^{\beta} \rangle / (E^{\alpha} - E^{\beta})$ と書けることよりエネルギー差 ($E^{\alpha} - E^{\beta}$) が大きいのが原因であることが分る。実際、エチレンの 90° 捻れた所では、これは約 80 kcal/mole となっている。(Stilbene では、20 kcal/mole 位はあると予想されている)。よって 1-d に述べた実験事実を説明するためには、このエネルギー差が小さく (又は零) になる Channel をみつけてなくてはならない。これには、回転する C=C についている水素の "pseudo" migration が寄っていることを見つけ。2 状態をつなぐ。この Channel の geometry 変化、非断熱項の計算を行った。実際は Crossing 点のみつけておき、この Crossing の seam の大きさを現在、計算中である。2 面土では水素の "pseudo" migration に沿った動きは、なめらかであり、エネルギー的にもほぼ単調減少であることを見つけた。また低エネルギー差を小さくするには protonated Schiff basis に置換するか、polar な溶媒に入れればよいことを計算上確かめている。

(2) finite-difference 法による wave packet の数値シミュレーション上の運動。

Waytt 氏により開発された finite difference method を非断熱項を含めた数値シミュレーションの問題に対して適用できる様に拡張した。これを回転に伴う A_g^+ , B_u , g_u の間の遷移確率の計算に用いた Landau-Zener の適用範囲を逆の limit として取り扱った。この方法を多次元に拡張するプログラムを開発中である。

(3) 溶液中に於ける励起オレフィンのエネルギー分散機構の解明

前年度に引き続き、溶液中での励起分子のエネルギー緩和の機構について分子動力学法を用いて解析を行った。主に溶媒同志の相互作用がエネルギー緩和に重要な働きをしていることを見つけ、現在までに提唱されている Isolated Binary Collision (IBC) では無いこと、gas, liquid, solid と変化に伴って、その緩和の機構がどう変化してゆくかについて調べた。又、長距離力である π - π 結合が保たれる時、エネルギー緩和が急激に増大する。これはオレフィンの周りにつくられる Solvation Shell の為であり、特に C=C の回転が強い緩和を起すこともみつけた。現在この現象と(1)で示した Sudden polarization との関係を探っている。

発表, 出版

- (1) 大山 伸, J. Chem. Phys. (To be submitted)
- (2) " " (In preparation)

分 AFO 研
 実 19,126
 許 22,800

鉄ポルフィリン誘導体の共鳴ラマン散乱と電子状態
 —ヘム電子状態と共鳴ラマンスペクトルの理論的研究—

Re sonance Raman Spectra and Electronic States of Iron-Porphyrin Derivatives

○北川禎三 寺岡淳二 橋本慎二 小倉尚志 (分子研・分子動力学)

1 研究目的

鉄ポルフィリン錯体は、ヘム蛋白の活性部位として多様な役割を演じている。それは鉄のオク配位子やヘム周辺のアミノ酸残基などによってヘムの電子状態が微妙に変化し、ヘム鉄の触媒活性が変わることに基づいていると思われるが、その要因は具体的にはわかってない。この様なヘム蛋白復の1つとして西洋フタバペルオキシダーゼ(HRP)の鉄ポルフィリン錯体を取りあげる。その理由は、この蛋白中ではヘム鉄の形式荷電がFe(II)からFe(IV)まで変化し、さらにポルフィリン環も元カケオンラジカルになるなど多様性に富んでいるからである。Fe(IV)の状態では酸素原子がFe(IV)に結合した構造が考えられている。この反応中間体の電子状態を明らかにし、その時のFe(IV)-O伸縮振動数やメスバウアーパラメータを求めて実験との対応をみることを研究目的とする。

2 研究方法, 計算方法

native酵素から1当量酸化された状態として、図1に模式的に示す様なモデルを用い鉄と酸素の結合距離を変えながら(1.6, 1.8, 2.0, 2.4 Å) Ab initio MO計算を行なった。酸素以外の座標は、すでに知られている他の状態のX線結晶解析の結果からの推定値に固定した。ピリジン面は、xz平面上にある。計算に用いたプログラムはJAMOL3で、基底関数としてpartial doubleを用いた。1英あたりのCPU時間は約4時間を要した。

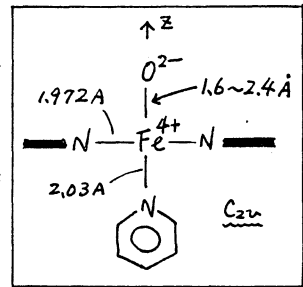


図1 計算に用いたモデル
 ヘム(x,y軸はポルフィリンのメソ位方向)

3 研究成果

表1には、鉄と酸素の距離が1.8Åの時の³A₂の代表的な4つの状態の、3d軌道と酸素の電子配置、エネルギーなどを示してある。エネルギーは予想と異なり形式荷電Fe³⁺-O⁻で最も低い値を示した。図2にはこれらの状態のエネルギーを、Fe-Oの距離を横軸にとり、³A₂X状態の1.8Åでの値を0eVにとって表わした。Fe⁴⁺-O²⁻は浅い極小値をもつが(1.74Åの時)、エネルギー

表1 代表的な³A₂状態の電子配置と全エネルギー(Fe-Oの距離が1.80 Å)

	d _{x²-y²}	z ²	y ²	z ²	x ²	O _{2p_z}	x	y	E/a.u.	
³ A ₂	2	1	1	0	0	2	2	2	-2562.383	Fe ⁴⁺ -O ²⁻
³ A ₂ Y	2	1	2	0	0	2	2	1	.489	Fe ³⁺ -O ⁻
³ A ₂ X	2	2	1	0	0	2	1	2	.491	"
³ A ₂ O	2	2	2	0	0	1	1	2	.461	Fe ²⁺ -O

ギーが高い。 $Fe^{2+}-O$ はエネルギーは低い、極小値をもたない解離型のポテンシャル曲線である。それらに対して、 $Fe^{3+}-O^-$ の2つの状態は共に極小値をもち(1.83 Åの時)、エネルギーも低い最もよいポテンシャル曲線を与えた。この極小値での曲率から力の定数を計算すると、4.4 mdyne/Åが得られ、それを鉄と酸素の2原子分子からなる調和振動子に適用すると、 780 cm^{-1} となった。この状態のHRPや日本ダイコンペルオキシダーゼ(JRP)の共鳴ラマンスペクトルでは、このラマン線は今のところ観測されていないが、今後適当な励起波長を送って探す際の1つの目安として使えろと思われる。

図3にはメスバウアーパラメータの計算結果を示している。横軸に核の位置での電子密度を表わす Isomer shift, 縦軸に電場傾配 Quadrupole splitting をとってある。⊙印がJRPとミオグロビンの triplet の実験値で、計算値はそれぞれ左から鉄と酸素の距離を1.6 ~ 2.4 Åとしたものである。いずれの状態も共に実験値と大きく異なる。しかし、互いに2電子励起の関係にある 3A_2X と 3A_2Y の50%, 50% Mixture (⊙印)の平衡位置1.83 Åではかなりよい値となる。

最後に 3A_2X のHOMOから電子を抜いたπカチオンラジカルについては、"ピロール窒素やメタン炭素でスピン密度は濃い"という、ENDORやNMRや共鳴ラマンの実験結果を支持するAzuπカチオンラジカル型の電子配置が得られた。

以上ペルオキシダーゼ高酸化状態モデルのAb initio計算では、鉄ポルフィリンの電子状態として、従来言われてきた $Fe^{4+}-O^{2-}$ より $Fe^{3+}-O^-$ をとっていると考えた方がよいことが明らかになった。

4 発表

- 柏木, 寺岡, 山本, 斎藤 分子構造討論会 昭58年9月仙台
- 寺岡, 柏木 生物物理学会 同10月岐阜

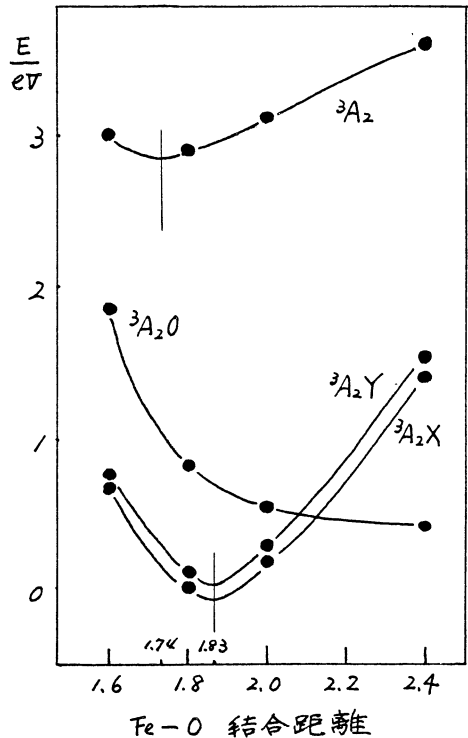


図2 Fe-O距離を変えた時の4つの状態の全エネルギー(●計算値)

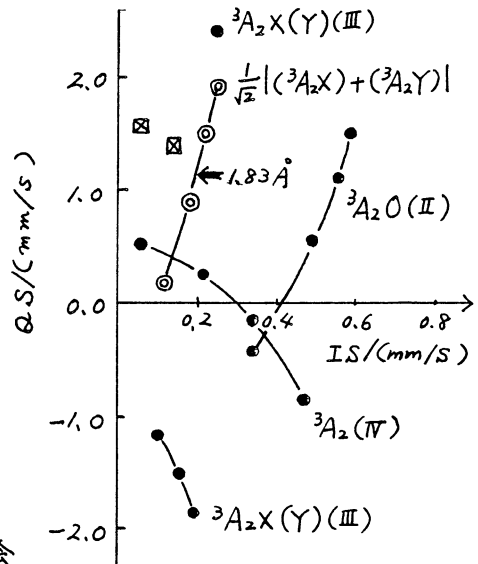


図3 Fe-O距離を変えた時のメスバウアーパラメータの計算値

分	AFI 所内
実	HCl 7代目
許	9,719
	13,710
	13,300
	13,300

遷移金属によるオレフィンのメタセシスとその有機化学的類似反応

Transition metal catalyzed olefin metathesis and organic analogues

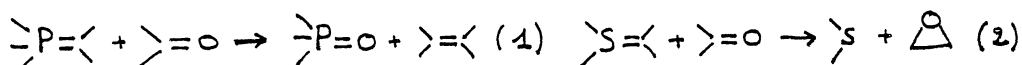
(A Theoretical Study of the Reactivity of Phosphonium and Sulfonium Ylides with Carbonyl Groups)

O. Eisenstein^a

Addresses see references

Abstract : *Ab initio* SCF (STO-3G* and 4-31G*) calculations have been performed on the addition of model ylides, $H_3P = CH_2$ and $H_2S = CH_2$, to formaldehyde in order to understand why olefin is a product in the first case and not in the second. Transition states and intermediates have been located using an analytical gradient method. A rationale for the different behaviour of the two ylides is presented.

While in the Wittig reaction an olefin and a phosphine oxide are the products of the reaction¹ (eq. 1), oxirane is exclusively formed in the reaction of sulfur ylides, as shown primarily by Corey and Chaykovsky² (eq. 2)



We present a determination of the fully optimized transition structures and intermediates in the model Wittig reaction ($H_3P = CH_2 + H_2CO \rightarrow H_3PO + H_2C = CH_2$) as well as in the hypothetical analogous reaction ($H_2S = CH_2 + H_2CO \rightarrow H_2SO + H_2C = CH_2$). We also present preliminary results for the model Corey-Chaykovsky reaction ($H_2S = CH_2 + H_2CO \rightarrow H_2S + \overline{CH_2-O-CH_2}$) as well as in the hypothetical analogous reaction ($H_3P = CH_2 + H_2CO \rightarrow H_3P + \overline{CH_2-O-CH_2}$). All stationary points were located with an analytical gradient³. Full optimization was done for all minima and most of the transition structures at the 4-31G* level. Preliminary results (4-31G*/STO3G*) are presented for three transition structures. The results are summarized in figure 1.

Wittig type reaction

For the phosphorus ylide, the activation energy to form the first intermediate P_1 is 6.6 kcal/mole. This oxaphosphetane P_1 in which the oxygen atom occupies an axial position of the trigonal bipyramidal phosphorus, is 32.2 kcal/mole more stable than the reactants. After an easy pseudorotation which brings the carbon into the axial position (P_2), P_2 decomposes with an activation energy of 29.4 kcal/mole, markedly lower than the activation energy (38.8 kcal/mole) for the return to the reactants (ylide + formaldehyde). The structures of the transition states indicate that the formation and decomposition of the oxaphosphetane are concerted in a supra-suprafashion. Our overall pathway agrees with the results of Höllner and Lischka⁴ and these of Bestman, Schleyer and coworkers⁵.

The pathway for the sulfur ylide reactant is quite different from the previous one. The activation energy to form the cyclic intermediate oxathietane is extremely low (3.5 kcal/mole). (Note that this transition state was especially difficult to locate and only a 4-31G*/STO-3G* point has been obtained so far).

In contrast to the oxaphosphetane case only one oxathietane with an axial oxygen atom (S_1) has been found to be a real minimum. A non fully optimized oxathietane with an axial carbon bond has been found to be approximately 30 kcal/mole higher in energy. The consequence on the case of decomposition of S_1 is important. The cleave of an equatorial S-C bond is costly in energy (39.1 kcal/mole) and the reverse reaction (return to the ylide + formaldehyde) is much more easy (15.7 kcal/mole)

The above results explain why sulfur ylid cannot be a Wittig reagent.

Corey-Chaykovsky reaction

Preliminary calculations (4-31G /STO-3G) on the reaction path of the reaction have shown that the formation of oxirane is easier for the sulfur ylide than the phosphonium ylide. The transition states that have been localized for these reactions resemble the one of an internal SN_2 reaction in which an oxygen center displaces a phosphine or a sulfide. The relative ease of these reactions correlates well with the larger leaving group ability of a sulfide.

After a preliminary exploration of the potential energy surface at University of Michigan and at Orsay the search for the transition structures of the Wittig reaction was done at the I M S. The Corey-Chaykovsky reaction path has been studied at Orsay.

References

- a) Department of Chemistry, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, 48109
Institute of Molecular Science, Okazaki, Japan 444
permanent address :
Laboratoire de Chimie Théorique, Batiment 490, Université de Paris-Sud,
91405 Orsay Cédex, France
- 1 Wittig G., Pure Appl. Chem. 1964, 9, 255.
- 2 Trost B. M. ; Melvin L. S. Jr., Sulfur Ylides, Academic Press, New York, 1975, p. 51.
Corey E. J. ; Chaykovsky M., J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 1353. Johnson C. R. ; Schroeck C. W. ; Shanklin J. R., ibid. 1973, 95, 7424.
- 3 In Orsay we used Monstergauss (version 1976), Peterson M. ; Poirier R., Department of Chemistry, University of Toronto ; in Michigan and in Japan we used Gaussian 80, Binkley J. S. ; Whitehead R. A. ; Hariharan P. C. ; Seeger R. ; Defrees D. J. ; Schlegel H. B. ; Topiol S. ; Khan L. R. ; Pople J. A.
- 4 Höllner R. ; Lischka H. J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 4632.
- 5 Bestmann H. J. ; Vostrowsky O. , Topics in Current Chemistry, 1983, 109, 85.
Bestmann H. J. ; Chandrasekar Jr. ; Downey W. J. ; Schleyer P. Von R. , J. C. S. Chem. Comm. 1980, 978.

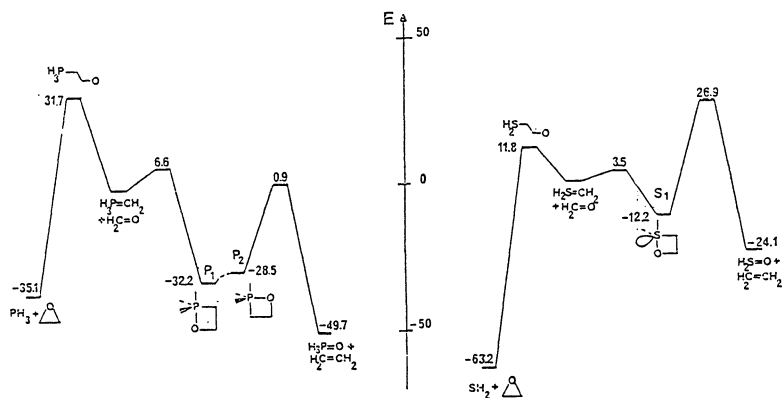


Figure 1 : Energy profiles (in kcal/mole) for the reaction of formaldehyde with $H_2S=CH_2$ (right hand side) and $H_2P=CH_2$ (left hand side).

	AF2 所内
分	H C 2 アイドル
	14,609
実	14,363
	15,200
計	22,800

分子の電子状態の理論的研究

Theoretical study of the electronic structure of molecules

E. R. Davidson (I.M.S. and University of Washington)

1. Research Objectives

The primary objective is to understand the electronic structure of molecules and how that structure affect the geometrical structure, reactivity, spectra and energetics.

2. Research Methods and Program Used

Most calculation are done by ab initio quantum chemistry including configuration interaction. The primary program used the MCSCF section of GAMESS and the SCF/CI program MELD. The latter program was converted during this research from a VAX/CYBER Fortran'77 version obtained for the University of Washington to a HITAC Fortran'77. It consists of about 60000 lines of code in 9 modules.

3. Research Results

All results are preliminary and all projects are continuing into the next fiscal year.

3B_1 methylenes were found to react to give ground state ethylene even also the Hoffmann path proposed for 1A_1 . Along this path 1A_1 methylenes lead to an excited state of ethylene and are repulsive at large distance. Research is continuing to investigate silenes and methylene silene mixtures.

Some nitrogen containing aromatic ring systems show enhanced emission for the $^1n\pi^*$ when complexed with Ar. In a simple attempt to understand this phenomenon, the pyridine-argon complex was studied. Unfortunately, the $^1n\pi^*$ transition for pyridine is larger than for larger ring systems, and the argon produced negligible change when simply placed at a reasonable distance from pyridine in its ground state equilibrium geometry. A further study starting with the equilibrium geometry of the $^1n\pi^*$ pyridine-argon complex is needed. Also Prof.E.Lim will measure this effect for pyridine to see if there is any effect in this system.

The spin density at the proton in methoxy has been computed with UHF optimized geometries by GAMESS and with RHF/CI using a large basis set and

the experimental C_{3v} average geometry. Both calculation give spin densities larger than previously reported by experiment or theory. The new results are still only 45% of the unpublished experimental result of Dr.Endo.

Calculation of the field gradient in ice were studied by accurately evaluating the charge density of H_2O monomer at the ice geometry and then approximately correcting for the effect of other H_2O molecules. So far the results are significantly different from experiment.

Table.1 Proton hyperfine splitting of methoxy radical

Method	State	Hfs	Total energy
6-31G* UHF	2A"	a=27.86G	E=-114.42062a.u. (opt.)
	2A'	27.87	-114.42075 (opt.)
	2A"	27.01	-114.42007 (C3v)
	2A'	26.94	-114.42006 (C3v)

[8s,6p,2d/6s2p] and Dr.Endo's geometry(CO=1.376A,ch=1.094A, HH=1.799A, and C3v)

RHF	2E	12.61	-114.46608
	2A'	11.93	-114.46740
	2A"	11.93	-114.46740

Without s-components of d-basis

RHF	2E	12.64	-114.46607
CI	2A'		
1. SE		24.21	-114.47967
2. SE + symmetry extension		26.23	-114.48674
3. SDT in 8a',3a" space		27.69	-114.53752
4. SD		23.32	-114.76349
5. SD with 2-state selec		27.65	-114.75555

* Anisotropy by the CI.5 calculation (Gauss)

H1:

a=56.11 T=(-1.83,-3.20,+5.03) : (xx,yy,zz)

H2=H3:

a=13.42 T=(-2.78,-2.08,+4.85)

T0=(-1.6,-1.3,+2.9) : (xx,yy,zz)

T+/-=(0.9,-0.9,0.0:+1.57) : (xx,yy,zz:xy)

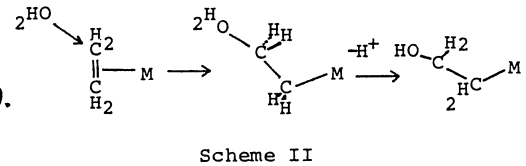
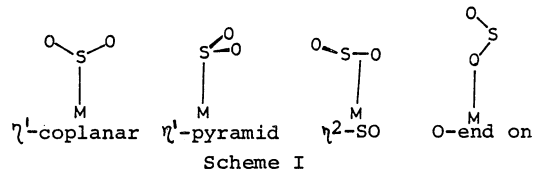
遷移金属錯体の電子状態，反応性，触媒作用に関するMO研究

BA5 協前
分CD2 施
実 34,988
許 14,401
34,969
14,440

An MO Study of Electronic Structure, Reactivity, and Catalytic ability of Transition Metal Complexes

○ 柳 茂博，大久保 操敏，緒方 春美 (熊本大工)

1. 研究目的・内容：この20年間，極めて多数の遷移金属錯体，とりわけ非ウエルナー型錯体が合成されて来たが，それらは多様性に富む構造，反応性，あるいは工業的，有機合成化学上有用な触媒作用を示すため，電子状態，配位結合性，反応機構，触媒作用機構に関する分子レベルでの検討が待たれている。そのような分子レベルでの理解は，新しい錯体の合成，反応の開発，触媒設計に必要不可欠と考えられる。本研究課題では遷移金属錯体のMO研究を行ない，構造，反応，触媒作用機構を明らかにする事を目的としており，すでに，ニ，三のNi(II)，Ru(II)錯体の構造と結合性，並びに，錯体触媒反応の重要な素反応過程であるCO挿入反応のMO研究を行ない，成果をあげつつある。本年度は，(I) SO₂配位錯体について非金属電荷移動錯体と非ウエルナー型遷移金属錯体の比較，(II) 金属に配位したオレフィンへの求核攻撃反応，の二点について検討を加える。(III)については，非金属電荷移動錯体と非ウエルナー型遷移金属錯体は，互いによく似た配位結合を持つているが，構造，反応性は大きく相違する場合が多い。(しかし，それらを分子レベルで比較し，互いに，ほとんど等しい。そこで，両者を共通に与えるSO₂錯体についてMO研究を行ない，非金属電荷移動錯体に比べて，非ウエルナー型遷移金属錯体はどのように特徴づけられるかを検討した。SO₂錯体は，Scheme Iに示すように4種類の配位構造が知られている。これらの配位構造と結合性を両者で比較し，遷移金属錯体の特徴づけを試みた。(III)については遷移金属錯体触媒反応の重要な素反応過程の一つであり，中心金属としてHg(II)，Li(II)を並び，配位エチレンへのH₂Oの求核攻撃過程のMO研究を行ない，何故，Hg(II)では求核攻撃が促進されるかを比較検討した(Scheme II参照)。



2. 研究方法・計算方法：(I) SO₂配位構造と配位結合に関するMO研究では，ab-initio MO法(Gaus 80，IMSPACKプログラム)を用いた。(NH₃)(SO₂)，(NC⁻)(SO₂) (Coordinating to S)，

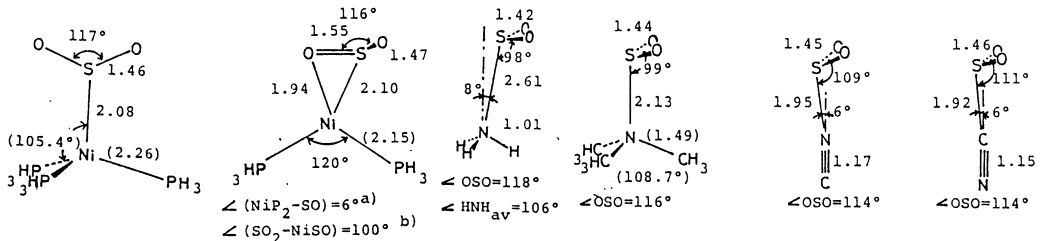


Figure 1 Optimized structures of examined complexes. () ; experimental value.

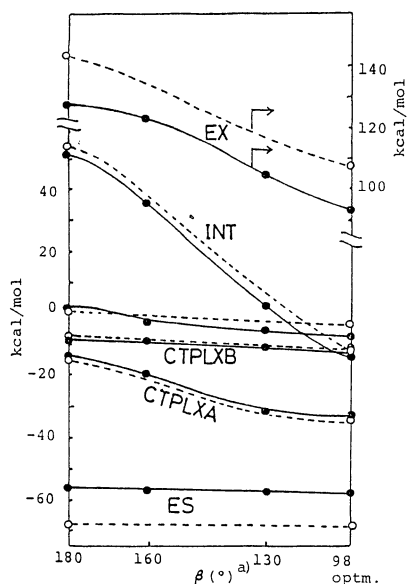


Figure 2 BE and Energy components vs. the β angle. Solid lines; 3-21G*, dashed lines; 6-31G*

安定であり。Ni-S, S-O距離, \angle OSO 11が実験結果と一致している。Ni(PH₃)₂(η^2 -SO₂)は、 η^2 -SO配位のモデル錯体であるが、Ni-S距離は、Ni-O_c (希字"c"は coordinating を意味する) より長く、SO₂面とNiSO面のなす角 (β と略す) は 100°で、 η^2 -SO配位構造の特徴をよく表わしている。(NH₃)(SO₂)のN-S距離は、2.6 Åとなり、N(CH₃)₃(SO₂)のX線構造解析結果 (N-S=2.06 Å) より、非常に長くなっている。N(CH₃)₃(SO₂)の最適S-N距離は、2.13 Åとなり、実験値を多少過大評価しているが、Kollman が 4-31G basis set で得た最適結合距離よりも実験値との一致は高い。Binding energy (BE), 及び此際、諸然によるエネルギー分割の結果を表1に示した。BEは (NC⁻)(SO₂) > (CN⁻)(SO₂) > N(CH₃)₃(SO₂) > (NH₃)(SO₂)の順に減少しており、SO₂への電荷移動量の大小と一致している。交換反撥 EX が同一の値となる配位結合距離、即ち、Lewis base (NC⁻, NH₃, N(CH₃)₃) と SO₂の被占電子雲が同程度重なり合う結合距離で、各々のSO₂錯体と比較すると、ESの差よりもCTPLXAの差、即ち、Lewis base からSO₂への電荷移動とSO₂部分のpolarizationが、SO₂配位結合の相対的安定性を支配している事が明らかになった。次に

(CN⁻)(SO₂) (N coordinating to S) の最適構造は、3-21G* (d-polarization は NH₃の N と S へのみ考慮) を用いて、Energy gradient 法に依り求めた。N(CH₃)₃(SO₂) には >117 は同一 3-21G* basis set を用いて、N-S, S-O 距離, \angle OSO, SO₂面とSN結合のなす角 (β と以下略称) のみで最適化した。結合性、電子状態の比較には 6-31G* を用いた。Ni(PH₃)₃(η^2 -SO₂), Ni(PH₃)₂(η^2 -SO₂) の最適構造は、配位子原子に STO-3G* (d-polarization function は S へのみ考慮), Ni には, Roos, Veillard, Vinas, 並びに Hay の [4S 3P 2d] basis set を求めて求めた。結合性、電子状態の議論に際しては、配位子原子には 3-21G* (S へのみ d polarization function), Ni には Krystin の [5S 4P 2d] basis set を用いた。(II) 配位イオンへの求核攻撃反応の場合、Hg には Topol の pseudo-potential, Li, 配位子原子には 3-21G basis set を用いた。

3. 研究成果 (I) SO₂錯体について

図1に得られた最適構造を示した。Ni(PH₃)₃(SO₂)では Coplanar 構造が最適構造である。Ni-S距離は、Ni-O_c (希字"c"は coordinating を意味する) より長く、SO₂面とNiSO面のなす角 (β と略す) は 100°で、 η^2 -SO配位構造の特徴をよく表わしている。(NH₃)(SO₂)のN-S距離は、2.6 Åとなり、N(CH₃)₃(SO₂)のX線構造解析結果 (N-S=2.06 Å) より、非常に長くなっている。N(CH₃)₃(SO₂)の最適S-N距離は、2.13 Åとなり、実験値を多少過大評価しているが、Kollman が 4-31G basis set で得た最適結合距離よりも実験値との一致は高い。Binding energy (BE), 及び此際、諸然によるエネルギー分割の結果を表1に示した。BEは (NC⁻)(SO₂) > (CN⁻)(SO₂) > N(CH₃)₃(SO₂) > (NH₃)(SO₂)の順に減少しており、SO₂への電荷移動量の大小と一致している。交換反撥 EX が同一の値となる配位結合距離、即ち、Lewis base (NC⁻, NH₃, N(CH₃)₃) と SO₂の被

Table 1 BE and Energy components of non-metal SO₂ complexes

	(NC ⁻)(SO ₂)	(CN ⁻)(SO ₂)	N(CH ₃) ₃ (SO ₂)	(NH ₃)(SO ₂)
BE	-39	-33	-11	-8
DEF	4	2	1	0
INT	-43	-35	-12	-8
ES	-151 (-79)	-112 (-79)	-70	-20 (-70)
EX	240 (109)	165 (109)	109	21 (109)
CTPLXA	-110 (-57)	-71 (-48)	-35	-7 (-31)
CTPLXB	-17 (-9)	-18 (-12)	-13	-2 (-8)
R	-5 (-3)	1 (1)	-3	0 (-1)

6-31G* calculations. BE=E_t(B:SO₂)-E_t(B) eq-E_t(SO₂) eq. DEF=E_t(B) comp-E_t(B) eq+E_t(SO₂). INT=E_t(B:SO₂)-E_t(B) comp-E_t(SO₂) comp. ES=electrostatic interaction. EX=exchange repulsion. CTPLXA=CT to SO₂+polarization of SO₂. CTPLXB=CT to B+polarization of B. R=remaining term INT=ES+EX+CTPLXA+CTPLXB. (kcal/mol)

β角を変化させ Pyramid 構造から Coplanar 構造へ変形させた場合の INT と結合エネルギー成分の変化を図 2 に示した。Pyramid 構造から Coplanar 構造になるほど不安定となっているが、これは、EX 反撥の増大、CTPLXA による安定化の減少によるものである事が示された。図 3 に模式的に示したように、Lewis base の孤立電子対は、Pyramid 構造では SO₂ の孤立電子対を避け、SO₂ の LUMO と重なり合っているが、Coplanar 構造では SO₂ の孤立電子対と重なり合い、SO₂ の LUMO とは直交するため、Coplanar 構造では EX 反撥が大々となり、SO₂ への電荷移動が困難になり、この構造が不安定になるものと思われる。表 2 に示すように、Ni(CPH₃)₃(SO₂) では η¹-Coplanar 構造と η¹-Pyramid 構造がほぼ同程度の BE を示す。

これは、Ni(CP₃)(SO₂) (P₃:キレート性3放木スフィン) では Pyramid 構造で、Ni(PPH₃)₃(SO₂) では η¹-pyramid に近い構造をとる事が知られ、Ni(0)錯体は、Coplanar-pyramid の境界領域の錯体と云われてい

る事実に対応している。両構造を比較すると、Coplanar 構造では、ES, EX 相互作用有利、Pyramid 構造は CTPLXA, R 相互作用有利である。非金属 SO₂ 錯体との相違は EX, CTPLXA に見られる。Ni(0)錯体では d_{z²}, d_π 双方共被占軌道であり、かつエネルギー準位が近い。又、bulky な PH₃ 配位子をもち、以上の点から、Coplanar 構造では、SO₂ の孤立電子対は Ni の被占 d_{z²} と重なり、交換反撥を生じるが、Pyramid 構造では、Ni の被占 d_π と重なり、bulky な PH₃ 配位子との

Steric な反撥を生じる。この結果、Coplanar 構造に比べ Pyramid 構造の方が EX 反撥大となる。SO₂ の静電ポテンシャルは、SO₂ の面に垂直

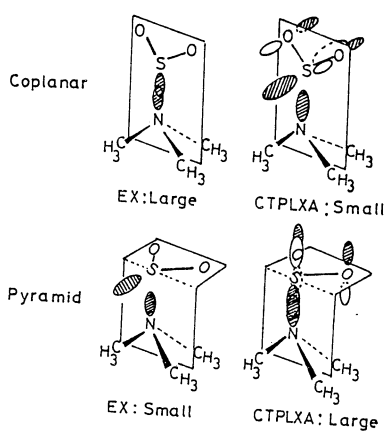
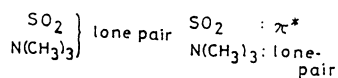


Figure 3 Schematic picture for EX and CTPLXA interaction of non-metal SO₂ complexes.

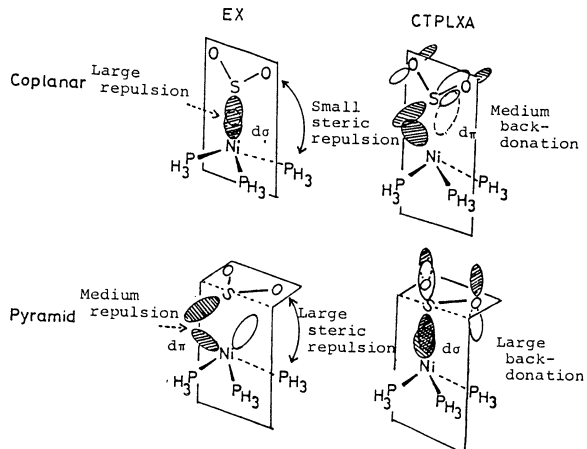


Figure 4 Schematic pictures of EX and CTPLXA interactions of Ni(PH₃)₃(SO₂)

Table 2 BE and various energy components of Ni(0)-SO₂ complexes

	n ¹ -S coordination						n ² -SO coordination	
	Ni(PH ₃) ₃ (SO ₂)			N(CH ₃) ₃ (SO ₂) ^{a)}			Ni(PH ₃) ₂ (SO ₂)	N(CH ₃) ₃ (SO ₂) ^{a)}
	180°	90°	99°					
BE	-19	-17	-16	-42	36			
DEF	3	3	1	16	0			
INT	-22	-20	-17	-57	36			
ES	-83	-69	-58	-91	-75			
EX	118	123	93	160	160			
CTPLXA	-28	-34	-31	-67	-28			
CTPLXB	-21	-20	-14	-27	-17			
R	-8	-21	-7	-32	-4			

a) 3-21G* calculations. Kcal/mol

方向に正であったとしても、孤立電子対の広がる方向とは正であるが小さい。Ni は形式的には 0価であるが、 δ^+ に帯電しており、その結果 π -Coplanar 構造ではES相互作用の安定化が大である。SO₂への電荷移動相互作用を検討すると、図4に示したように、Pyramid 構造ではNiの被占 d_{z^2} がSO₂のLUMOと重なるが、Coplanar 構造ではNiの被占 d_{xy} がSO₂のLUMOと重なる。従って、適当な π -供与性の軌道の存在は非金属 Lewis baseとは異なり、Coplanar 構造でもSO₂への電荷移動相互作用が可能となり、CTPLXAもCoplanar 構造で相当程度の寄与を示す。結局、これらの結果、Ni(0)錯体では、非金属SO₂錯体と異なり、Coplanar 構造とPyramid 構造の差が小さくなる。 η^2 -SO 配位構造をNi(PH₃)₂とN(CH₃)₃で比較すると、Ni(PH₃)₂(η^2 -SO₂)は安定であるが、N(CH₃)₃(η^2 -SO₂)は不安定であり、no-barrierで η^2 -S配位へ異性化してしまう。そこで、仮想的な η^2 -SO配位のN(CH₃)₃(η^2 -SO₂)をまたに示し、Niと比べるとCTPLXAに大きな差が見られ、N(CH₃)₃(η^2 -SO₂)はCTPLXAの安定化が小さいため不安定であると言える。この場合も、Niの被占 d_{xy} 軌道の存在がNi(0)では η^2 -SO配位を可能にしている。要約すると、非金属SO₂錯体とNi(0)-SO₂錯体の相違は、Niの被占 d_{xy} , d_{xz} 軌道、bulkyなPH₃配位子の存在によるものと考えられる。

(II)配位オレフィンへの求核攻撃反応。この反応については、Hoffmann, Fujimotoが既に考察を加えている。本研究では、realな触媒系と求核剤を選択し、反応経路を求め、遷移金属イオンの触媒作用機構を明らかにする事を試みた。図5に、エチレンのC原子に2.0ÅまでH₂Oが接近させた場合の最適構造を示した。全エネルギー変化は、フリーエチレンの場合+23.4 kcal/mol, Li(C₂H₄)⁺の場合-0.7 kcal/mol, HgH(C₂H₄)⁺の場合-10.3 kcal/molであり、Hg²⁺に配位したエチレンへの

求核攻撃が最も容易である事を示している。又、この順にC-C結合が長くなりCH₂部分がsp³性を帯びている事も注目される。表3に、Mulliken populationの変化を示した。OH₂の接近に伴い、Li⁺, HgH⁺部分の電荷が増加していること、 α はむしろ電荷が減少しているがC ^{β} は増加していること、その変化は π -軌道の変化によるものである

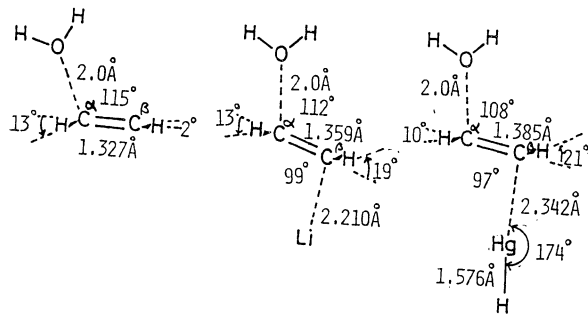


Figure 5 Optimized structures of the H₂O approaching systems at O-C=2.0Å

ることが明らかとなり、現在、反応経路の決定、Hg²⁺によるoxymercuration触媒作用のdriving forceを明らかにする為、研究継続中である。

Table 3 Changes in Mulliken populations caused by OH₂ attack

	ML _n	C ₂ H ₄	C ^{α}	C ^{β}	C ^{α} p _{π}	C ^{β} p _{π}
C ₂ H ₄ +OH ₂		+0.059	-0.150	+0.098	-0.160	+0.219
Li(C ₂ H ₄) ⁺ +OH ₂	+0.055	+0.055	-0.284	+0.225	-0.505	+0.073
HgH(C ₂ H ₄) ⁺ +OH ₂	+0.100	+0.032	-0.320	+0.261	-0.611	+0.017

C ^{α} =near to OH₂. C ^{α} -O=2.0Å

4. 成果、辨、佐藤、諸熊、大久保、触媒小討論会 1983年7月(京都); 錯体討論会、1983年10月(大阪)。辨、北浦、諸熊、大久保、J. Am. Chem. Soc., 105, 2280 (1983); Inorg. Chem., 22, 104 (1983)。辨、諸熊、大久保、J. Am. Chem. Soc. 投稿中、Inorg. Chem., 投稿準備中、

生体高分子系の動的立体構造

分 CA4 施
実 38,029
許 49,780

Dynamical structure of biopolymer systems

- 郷 信広 (九大理), 武富 敬 (九大計セ), 水野 裕重 (九大理),
- 加納 文晶 (昭和大教養), 野口 俊之 (九大理), 阿南 洋一郎 (九大理)
- 西川 哲夫 (九大理), 吉神 周三 (八代高専)

1. 研究目的・内容

蛋白質の折れたくみ過程と生状態における立体構造のダイナミックスを大きなテーマとしている。今回は、アミノ酸置換による蛋白質の立体構造変化の計算を報告する。

蛋白質は進化の過程に於てつくられた複雑な分子機械である。生命体を構成する基本物質である蛋白質の動作原理を知る事は生命の本質を理解する上でも重要な事だと思われる。一般に、ある複雑な系の仕組みを調べようとする時、系に摂動を加えその応答として生じる機能変化を観察するというのが有効な手段である。蛋白質の構造・機能を保つ場合に於ける摂動の具体的な例としては“アミノ酸置換”がある。これは蛋白質を構成するアミノ酸残基のうち特定の残基を別種の残基で置き換えるという操作である。

近身置換子操作技術が飛躍的に進歩して、実験的に任意のアミノ酸置換を行ない蛋白質を生産することが可能になってきている。一方、計算機によって蛋白質の立体構造の動きを数値的にシミュレートするという方法を用いると、実験では得難い様な原子レベルの分解能をもった情報を引き出す事ができる。それ故計算機シミュレーションは実験的手法と相補いあって、蛋白質の仕組みを解明するにあたり大きな武器となるであろう。

以下に於ては、球状蛋白質 BPTI に対してアミノ酸置換を行ない、その置換前後の構造をエネルギー極小化によって決定した。そして両者の構造を、三角 Map・アミノ酸残基の骨格図・断面図を用いて比較した。さらに規準振動を用いて構造変化に寄与しているモードについて調べてみた。

2. 研究方法・計算方法

① 系の取り扱い

ここで用いた BPTI (bovine pancreatic trypsin inhibitor) アミノ酸残基 58 個からなる一本のポリペプチド鎖が折りたたまってできた小型の球状蛋白質である。

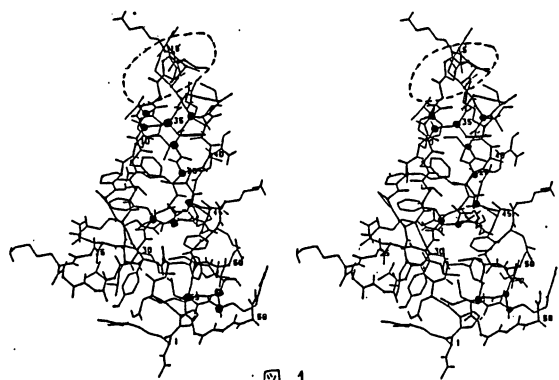


図 1

臓腑でつくられる蛋白質分解酵素トリプシンの活性部位に固く結合し、その働きを阻害する。図 1 にそのアミノ酸骨格の立体図を示す。点線で囲んだ部分がトリプシンとの結合部位、黒丸が置換箇所である。

分子を経験的ポテンシャルにより相互作用する原子から成る多体系として以下の様に扱った。

i) 変数の数を減らす為に結合長・結合角は各残基ごとに一定の値に固定しておき、独立変数としては306個の二面角のみを考慮した。

ii) この系は真空中にあるものとする。但し誘電率を2として水の影響を若干考慮した。

iii) 水素結合をしていない水素原子は、それが結合している原子に含ませる。即ち CH_3 , CH_2 、及び芳香族や脂肪族の CH 基はひと固まりの原子団と見なす。

iv) 立体構造エネルギーとしては、静電ポテンシャルエネルギー、Lennard-Jonesポテンシャルエネルギー、水素結合エネルギー、化学結合の回転エネルギー、S-S結合によるエネルギーの5つを考える。

② エネルギー極小構造

アミノ酸置換前のBPTI (intact BPTI) 及び置換後のBPTIの立体構造は、それぞれの系に於るエネルギー極小構造であると考えられる。そこで以下の2つの手順を用いて、intact BPTIのエネルギー極小構造を決定する。

i) regularization 前述の系の取り扱いに従って組み立てた蛋白質構造が、X線結晶解析によって得られた構造にできるだけ近くなる様に二面角の組を決定する。

ii) エネルギー極小化 X線データそのものに誤差がある等の理由でi)によって求められた構造のもつエネルギーは必ずしも極小とはなっていない。

そこでこれを初期立体構造としてNewton法を用いてよりエネルギーの低い構造を探していく。Newton法はある点に於るエネルギーの一次微分、二次微分を計算し、その値を使って極小点までの距離を知るという方法である。

置換残基番号	置換残基名	残基番号					
		10	20	30	40	50	58
1.	11 Thr → Ser						
2.	18 Ile → Val						
3.	19 Ile → Val						
4.	20 Arg → Ser						
5.	22 Phe → Leu						
6.	33 Phe → Leu						
7.	34 Val → Ala						
8.	34 Val → Ile						
9.	34 Val → Leu						
10.	35 Tyr → Ser						
11.	48 Asn → Ser						
12.	44 Asn → Ser						
13.	52 Met → Ala						
14.	53 Met → Ala						
15.	54 Arg → Ala						
	54 Thr → Ala						

③ アミノ酸置換

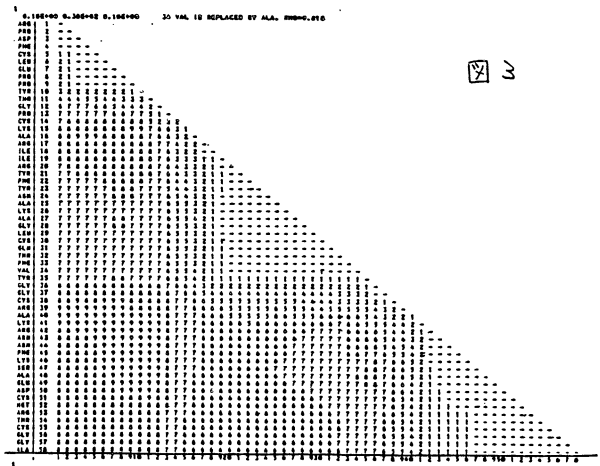
図2に示す15通りの置換

を行なった。intact構造に於て置換箇所の残基の原子のみ新しい残基の原子で置き換え、他はその儘しておく。この構造を初期立体構造としてエネルギー極小化を行ない、置換後の蛋白質構造を決定した。

3. 研究成果

① 置換前後の構造の違い

i) 部分構造の比較 図3にはオキ残基のValをAlaに置換した場合の三角Mapが載せてある。ここで用いた三角Mapは、分子中の任意の連続したポリペプチド鎖につい



て、その部分が構造変化を起し
やすいか否かを見る目的でつくら
れている。まず *intact* 構造と置
換後の構造とを鎖に沿って連続し
た幾つかの残基ごとを重ね合わせ
る。この時、重ね合わせた部分に
含まれる原子間の平均二乗変位の
和が最小になるようにする。とし
て、その部分に含まれる原子1個
あたりの平均二乗変位を計算し、
0.1Å以下なら、0.1Å~0.2
Åなら1といった様に記号化して
Mapに記入する。このMapには一
のみでできた特徴的な三角形の部
分が所々にある。図3のMapでは
才47 から58 残基までの部分に
一の三角形が見られるが、これは
47~58 の連続した一まとまり
の残基部分の構造変化が小さい(固
い)という事を表わしている。

15通りの置換について、この三
角Mapを元に固い部分を示したの
が図2のグラフである。例外はあ
らなくても、アミノ酸置換によ
って構造変化を起しにくい部分に、
ある傾向が認められる。

ii) 分子全体の構造の比較

次に *intact* 構造と置換後の構造のアミノ酸骨格
図を重ねて見る。この時、i)の情報をもとに固い部
分のみを、その部分に含まれる主鎖原子間の平均二
乗変位が最小になるように重ね合わせる。図4に34
番目のValをAlaで置換した場合の骨格図を示す。
これをもとにして変位ベクトルを画いたのが、図5
である。これらを見るとBPTIの下部は変位が少
なく、上部は変位が大きい事が判る。

iii) 原子の空間的配置の様子

構造変化の様子を原子レベルの動きとして捉える
為に分子の断面図を書いてみた。図6は、34番目
のValをAlaで置換した場合について、置換前の構
造を実線で、置換後の構造を点線で表わしたもので
ある。矢印で示したのが置換箇所である。固い部分

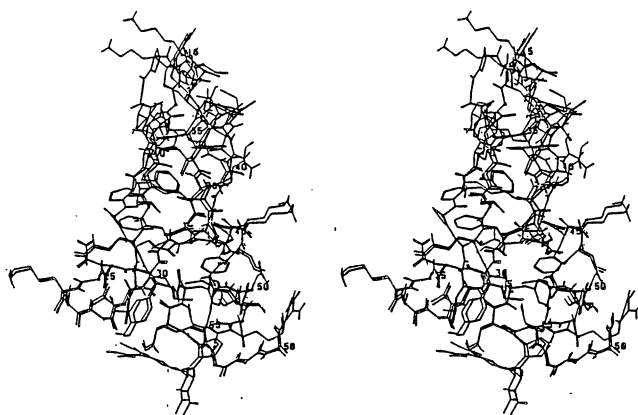


図 4

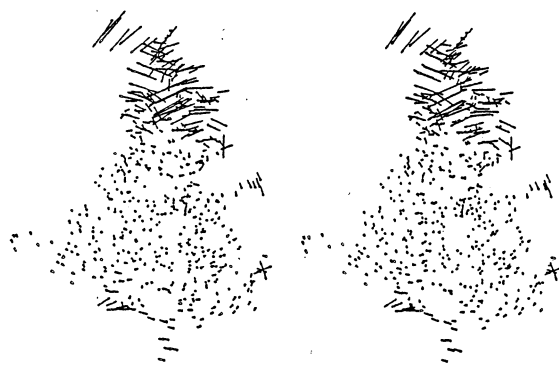


図 5

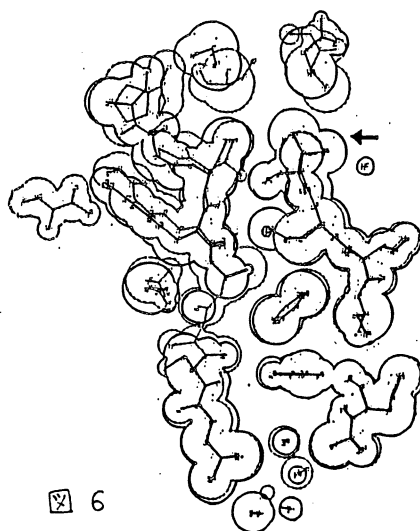


図 6

の原子どうしが良く合う様に置換前後の構造を重ねてある。置換によって生じたすき間を埋める様に置換箇所付近の原子が動き、その結果BPTIの上部が大きく構造変化を起こしているのが判る。

② 規準振動展開

調和近似の仮定の下では、エネルギー極小構造の周りの構造の揺らぎを規準振動の重ね合わせとして記述できる。BPTIの規準振動解析は既に為されている、その結果以下の事が判っている。

① 高振動モードは分子の局在運動に関係している。

② 低振動モードは分子の全体運動に関係している。

③ 構造の揺らぎの大きさは少数の低振動モードに支配されている。

アミノ酸置換による構造変化は、系に加わった擾動に対する応答である。系の揺らぎと応答は密接に関係している。揺らぎを支配する低振動モードと系の応答、既ち構造変化との関わりを調べてみた。

① 構造変化による二面角のずれの規準振動展開
アミノ酸置換に於ても構造変化に果たす低振動モードの役割が大きいかな否かを見るために、置換によって生じた二面角のずれを規準振動で展開してみた。図7はこの展開係数を縦軸に、306個の規準振動数の高い順に横軸にとって書いたものである。これを見ると明らかに低振動モードが優勢であることが認められる。

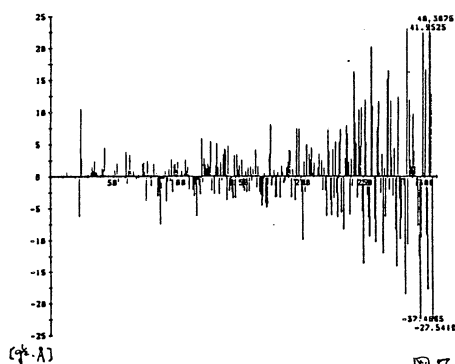


図7 3番目の Val → Ala の置換にかつたグラフ

以上の結果により次の二つの事が判った。

(1) アミノ酸置換によって、BPTIの上部は構造変化を起こしやすく下部は起こしにくい。

(2) 低振動モードは、化学構造に与えられた、アミノ酸置換という擾動に対する応答をも支配している。

以上の報告は、主として吉沖周三、勝山マリ子(九大理)、および郷信広の共同研究の結果に基づいている。

以上の報告以外に、本年度に次の課題についての研究においても本センターの計算機を利用した。

- (i). 球状蛋白質の折れたくみ過程の、2次元および3次元格子模型によるシミュレーション
- (ii). 球状蛋白質分子中の距離情報から分子の立体構造を生成するアルゴリズムの開発
- (iii). 球状蛋白質分子の生状態における立体構造のダイナミックスの規準振動解析およびモンテカルロ・シミュレーション法による解析。(iv). 生理活性オリゴペプチドの立体構造解析

4. 発表・出版実績

1. 吉沖, 安部, 野口, 郷, 永山 J. Mol. Biol. 170, 1031 ~ 1036 (1983)
3. 郷, 加納 Int. J. Pept. Prot. Res. 22, 633 ~ 640 (1983)
2. 郷, 安部 Int. J. Pept. Prot. Res. 22, 622 ~ 632 (1983)
4. 野口, 郷 投稿中
5. 中村, 郷 投稿中

固体メタンおよび水の物性の研究

分	CA8 施
実	48,155
許	93,100

Study of the Properties of Solid Methane and Water

山本常信(京大理), 岡田謙吉(京大理), 片岡洋右(京大理), 上原浩史(京大理)
 槇和男(京大理), 古田好史(京大理), 藤田博子(京大理), 大志万洋人(京大理)

1. 研究目的・内容

固体メタンおよび水の物性と分子運動を, 具体的分子間相互作用から出発して, 統計力学的にまた計算機実験の方法により研究して, 巨視的物理量とミクロスコピックなレベルでの分子運動の関係を明らかにすることを目的とする。以下では今年度の主なテーマである水溶液のシミュレーションについて述べる。

水についての研究では, その物性, 構造, 分子運動の温度・密度依存性を系統的に研究することが重要である。我々は, 簡単な二次元および三次元モデルを作り, Monte Carlo(MC) および Molecular Dynamics Simulation により, 高密度および低密度の固相の存在すること, およびその中間の密度領域で液相が現われることなど, 水の相図の主な特徴が再現されることを確認した。また低温・低密度領域において, 水の熱力学量が異常性を持つことを示し, 水の構造の温度・密度変化との関係を明らかにした。

これをらまえ, 上部および下部臨界溶液温度を持つ水溶液の研究を行う。

2. 研究方法・計算方法

[モンテ・カルロ法] 上部および下部臨界温度をもつ水溶液の計算機実験により, 分子間相互作用と臨界温度・各種熱力学量および構造の温度・濃度依存性との関係を明らかにするために, 下記のモデルを作った。W は二次元水¹⁾, S は二次元溶質であり, 角度の自由度 φ を持つ。二分子間相互作用エネルギーを次のように書く。(U_{LJ} は Lennard-Jones Potential)

$$U_{ww} = U_{LJ}^{ww}(R) + U_{ANISO}^{ww}, \quad U_{ANISO}^{ww} \text{ は Ref. 1) を参照}$$

$$U_{ws} = U_{LJ}^{ws}(R) + U_{ANISO}^{ws}, \quad U_{ANISO}^{ws} = \epsilon_{HB}^{ws} \cdot S(R) \cdot (1 - \cos 4\varphi_s)(1 - \cos 4\varphi_w) / 4$$

$$U_{ss} = U_{LJ}^{ss}(R)$$

Lennard-Jones parameter は, $\sigma_{ww} = 2.12$, $\sigma_{ss} = 2.28$, $\sigma_{sw} = 2.2$ (Å), $\epsilon_{ww}^{LJ} = 0.721$, $\epsilon_{sw}^{LJ} = 0.5$, $\epsilon_{ww}^{LJ} = 2.5$ (kcal·mol⁻¹) であり, L-J part のみでは相分離する。非等方的部分は水が氷的構造をとると溶質がその中に最大で 4 kcal·mol⁻¹ の U_{ws} を入るように選んだ。576 個から成る溶液の MC 法を行い, 濃度ゆらぎ $N \langle (4x)^2 \rangle$, Kirkwood-Buff の Parameter $G_{ww} \cdot G_{ws} \cdot G_{ss}$ を求めた。さらにこれに独立に, Widom の方法により, 溶液におけるそれぞれの化学ポテンシャル $\mu_w \cdot \mu_s$ を求めた。これにより, 自由エネルギー・ヘルムホルツの自由エネルギー・エネルギー・エントロピーを求めた。

なお, 良くまざった Sample から出発して標準的 MC 計算を行い, 平衡に達した後の 3 万ステップ (1 ステップは 576 moves) について統計平均をとったところ, 濃度ゆらぎの温度・濃度依存性が定性的に上部および下部臨界温度をもつ溶液のそれと一致していることは, 前年度報告した通りである。

そこで, 下部臨界温度より低温での熱力学量の異常性と構造の温度・濃度依存性を調べてみた。

〔分子動力学法〕 上記のMC法は、温度・密度・分子数を固定した通常の方法である。簡単に計算時間が比較的短くてすむが、溶液においては濃度を変数とした時、圧力が一定であることが望ましい。また分子運動を研究するには、分子動力学法が適している。

一方、分子動力学法は通常、ミクロカノニカルな分布を与え、温度や圧力は指定したものになるには限らない。そこで、最近発展しつつある定温・定圧分子動力学法をこの系に適用することを試みている。これは温度および圧力の平均値 (T, P_{ex}) を指定した値として持つ系を simulate する方法である。

〔運動方程式〕 N 個の2次元水分子を考える。 i 分子の位置を q_i^0 , それに conjugate な運動量を p_i^0 とする。また i 分子の角度を α_i^0 , それに conjugate な運動量を $p_{\alpha_i}^0$, 系の面積を A , 定温とするために新しく導入する時間の scale の変数を s , それに conjugate な運動量を P_s とする。real time t^0 と virtual time の関係は、

$$t^0 = \int \frac{dt}{s} \quad (1)$$

定圧とするため、位置ベクトル q_i^0 は A で規格化し、 A も変数とする。それに conjugate な運動量は P_s と記す。このとき

$$q_i^0 = A^{1/2} q_i, \quad p_i^0 = p_i / A^{1/2} s, \quad \alpha_i^0 = \alpha_i, \quad p_{\alpha_i}^0 = p_{\alpha_i} / s \quad (2)$$

次の形の Hamiltonian を考える。

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{p_i^2}{2m_i A s^2} + \frac{p_{\alpha_i}^2}{2I_i s^2} \right\} + \phi(\{A^{1/2} q_i, \alpha_i\}) + \frac{P_s^2}{2Q} + g k T \ln s + \frac{P_A}{2W} + P_{ex} A \quad (3)$$

ここで m_i, I_i はそれぞれ分子の質量と慣性能率であり、 ϕ は分子間相互作用エネルギーの和、また Q および W は s と A に対する慣性の大きさを決めるパラメタで適当に与える必要がある。さらに g = 本来の自由度の数 + 1 = $3N + 1$ (2次元水の場合) である。

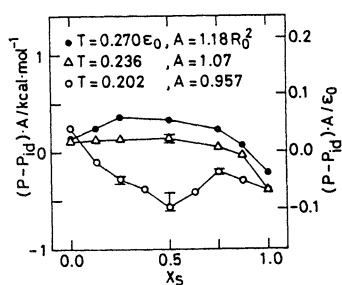
この Hamiltonian を使って、virtual variable で運動方程式を導くことができる。さらにそれによる静的物理量の時間平均は、(T, P_{ex}) が指定された系での熱平均であることが証明できる。動的物理量についての証明はまだなされていないが、一体の物理量 (たとえば自己拡散定数など) は上記の Q の大きさによらずミクロカノニカル MD ($Q \rightarrow \infty$ に相当) での計算値とよい一致を示している。

3. 研究成果

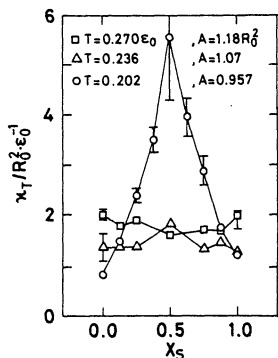
- ① 温度および圧力を指定したときの1分子あたりの面積の濃度変化 (α_s は solute のモル分率) を、圧力 (図1) と等温圧縮率 (図2) から求めた (図3, 図4)。低温 ($T = 0.202 \epsilon_0$, ϵ_0 は水分子どうしの水素結合の強さ = $6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) では、溶液の面積は縮むことがわかる。水-アルコール系でも同じ傾向を持つことが知られている。
- ② 部分モル面積 (\bar{A}_s, \bar{A}_w , ただし S は solute, W は water の意味) の濃度依存性を、Kirkwood - Buff の parameter G_{ww}, G_{ws}, G_{ss} (図5および図6を参照) より求め、図7に示した。図7は低温での値であり、図8に示した水-アルコール系の場合とよく比較できる。
- ③ エネルギーの濃度および温度変化 (図9) は実験値 (図10) とよく似た傾向をもつ。
- ④ ポテンシャルエネルギーのゆらぎから求めた定積熱容量 (kinetic energy からの寄与 $\frac{1}{2} R$ を含まない) は、低温で、 $\alpha_s \lesssim 0.5$ で大きいことがわかる。これも定性的には実験値

と合っている。(図11)

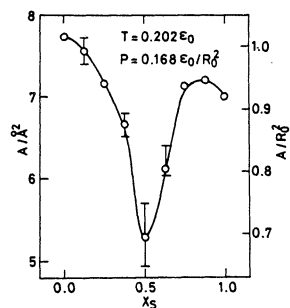
- ⑤ 水-水間の動径分布関数 $g_{ww}(R)$ の $x_s = 0.50$ における温度変化を図12に示した。低温では低密度氷的構造が発達していることがわかる。図13は $g_{ss}(R)$ である。
- ⑥ $x_s = 0.50$ における溶液の構造の温度変化の一例を図14に示した。大きい方の円が solute であり、小さい方はカギ形も示してあって水分子をあらわす。また分子間相互作用エネルギーが $3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以上強い場合は実線で結んである。これを見ると、低温では clathrate hydrate type の, solute のまわりに水分子が4個配位した構造が発達しているのに対して、中間の温度ではこの構造がこわれて solute は solute 同士であつまる傾向を示しており、さらに高温では混り合っていることがわかる。



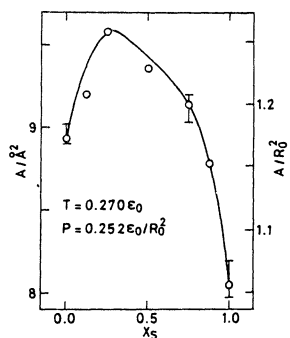
↑ 図1



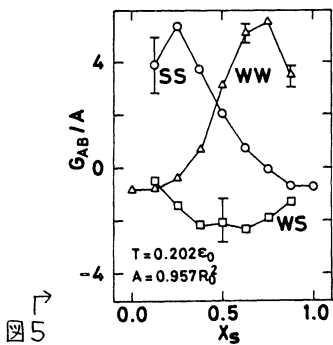
↑ 図2



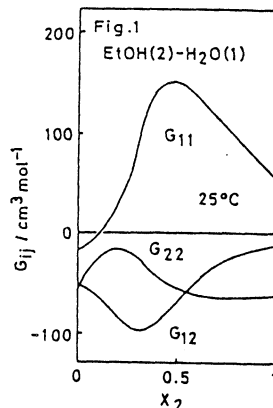
↑ 図3



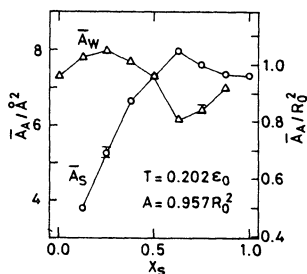
↑ 図4



↑ 図5



↑ 図6: T. Katoによる



↑ 図7

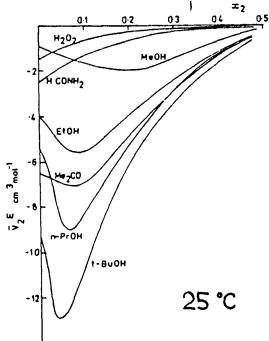
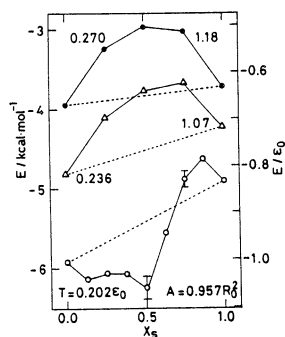
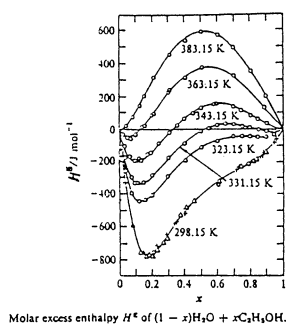


Fig. 8 $V_2^E(x_1)$ isotherms (25°) for aqueous solutions of mixed (MeOH, EtOH, PrOH, t-BuOH, Me₂CO) and hydrophilic (H₂O₂, HCONH₂) solutes

← 図8: F. Franks and D.S. Reidによる

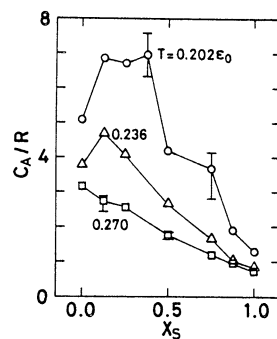


↑ 図 9

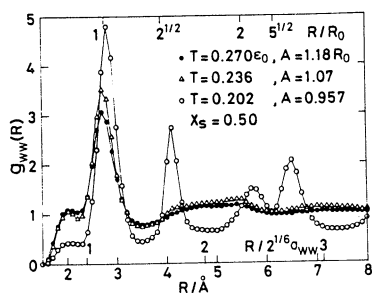


Molar excess enthalpy H^e of $(1-x)\text{H}_2\text{O} + x\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

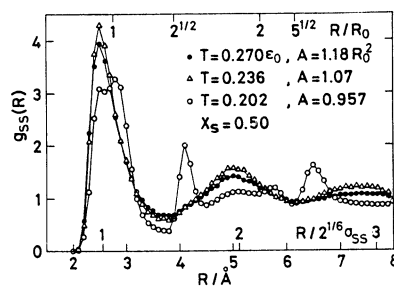
↑ 図 10 : J.A. Larkin による



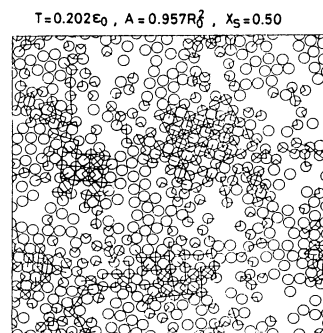
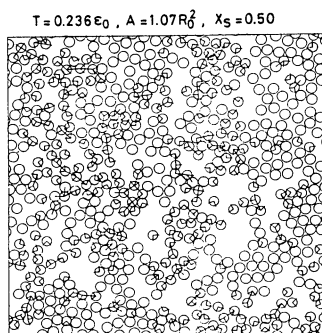
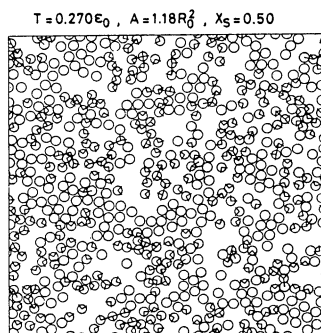
↑ 図 11



↑ 図 12



↑ 図 13



↑ 図 14

4. 発表, 出版実績または予定

Kataoka, J. Chem. Phys., 80, in press (1984)

Kataoka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 1522 (1984)

片岡, 山本, 分子構造総合討論会, 1983年8月 仙台

片岡, 山本, 溶液化学シンポジウム, 1983年12月 大阪

片岡, 日本化学会第49春季年会, 1984年4月 東京

岡田, 日本化学会第49春季年会, 1984年4月 東京

Kataoka, Yamamoto, Ions and Molecules in Solution, N. Tanaka et al. (eds)

5. Reference

└(Elsevier, 1983) p1

1) 山本他, センターレポート 1, 71 (1980)

酵素反応および薬物受容体の量子力学的及び動力学的研究

分CB2 施
実 54,538
評 74,860

A Quantum Mechanical and Dynamical Study of the Enzymatic and Drug-receptor Reactions

○梅山 秀明, 中川 節子, 小松 克一郎, 久保寺 英夫, 森口 郁生, 志野 修一

1. 研究目的・内容

酵素は生物において重要な機能を営んでおり、多くの研究者がその機能の解明とめざしてきた。しかし、分子レベルで物理化学的に完全に解明された酵素はまだ存在していない。このプロジェクトの最終目的は、現代の量子力学及び動力学的の技術と同時に採用し、酵素反応を分子レベルで解明することにある。研究対象としては、数多くのX線解析及び溶液実験がなされているアロテラセ[®]類を選んだ。この研究の動力学的部分は、他のグループとの共同研究を計画している。

常温におけるタンパクの揺ぎの動力学的研究が行われており、揺ぎが全体系に重要な役割を担っていることが示されている。ここから、アミノ酸残基の揺ぎが酵素反応の活性化エネルギーを効果的に下げる重要な役割を果たすことが予測される。梅山らはこれまで、量子力学的立場から数多くの酵素反応機構の研究を行い、分子軌道(MO)法が酵素反応と捕えるのに有用であることと示して来た。反応のポテンシャル面を量子力学的に求め、これを用いて動力学的研究を行うことにより、酵素反応機構解明に対して貴重な情報が得られると考えられる。今年度は、動力学的研究を取込む初期段階として、次の二点を量子力学的見地から検討した。(1) X線解析から得られた座標に沿ったMO計算を行い、アロテラセ[®]の一種であるトリアジンのアシル化反応過程におけるアミノ酸残基の影響と研究する。(2) トリアジンの活性部位を小形分子に置き換え、遷移状態の構造を決定する。

薬物受容体の研究は極めて重要な課題であるが、その単離精製が困難なことから、酵素分子の研究に比べ大幅に遅れている。しかし、受容体の薬物結合部位は、酵素の基質結合部位に類似していると考えられるので、酵素と受容体モデルと考えることが出来る。トリアジンの研究は薬物受容体の研究の一環ともみなすことが出来るが、ここでは、ジヒドロ葉酸還元酵素(DHFR)とその強力な阻害物質メトトレキサート(MTX)の結合様式を静電ポテンシャルを用いてカラーグラフィック表示したので報告する。

尚、新たに小松、久保寺が研究に参加し、志野は当初予定していたような参加がなかったため降った。(1)及び(2)は、中川、梅山、久保寺が担当した。(3)は、小松、中川、梅山が担当し、中村春木博士(東大・工)との共同研究である。以下、(1)〜(3)の項目別に述べる。

2. 研究方法・計算方法

(1) トリアジンの反応初期のミカエリス複合体モデルは、トリアジンと膀胱トリアジン阻害物質の複合体のX線解析構造を使用した。又、反応中間体(又は、遷移状態)モデルとしては、モノイソプロピルホスホリル-トリアジンのX線解析構造を使用した。活性部位のアミノ酸残基及び基質は適当な小形分子にモデル化し、それ以外のアミノ酸残基はすべて点電荷として取込んだ。MO計算には、IMSPACKの拡張改良版を用い、基底関数は、6-31Gを用いた。

(2) トリアジンの触媒基であるHis57及びSer195は、イミダゾール及びH₂Oにそれぞれモデル化した。

基質の π 軌道及びエステル結合はそれぞれホルムアルド及び π 酸にモデル化した。MO計算には、Gaussian 80を使用し、基底関数はSTO-3Gを用いた。

(3) MTX 及び補酵素NADPHはそれぞれ適当な小形分子に分割し、拡張版のIMSPACKを用いてSTO-3GでMO計算を行った。この時求めた Mulliken Net Charge 及び Sheridan & Allen のアミノ酸のラウアラーを用い、van der Waals 分子表面における静電ポテンシャルをカラーグラフィック表示した。使用したプログラムはTERASである。MO計算には、EHSの計算機センターで行い、表示は東大のセンターを利用した。

3. 研究成果

トリプシンはタンパクを加水分解する酵素であり、図1に示すようなアシル化過程を経て反応が進行する。触媒に関与する残基は、Asp102-His57-Ser195 の水素結合系及びオキシアニオンホールと呼ばれる主鎖の二つの π 軌道結合である。Ser195のO⁻位のプロトンがHis57に移行し、生じたO⁻が基質のカルボニル炭素を攻撃して四面体型の中間体を形成され反応が進行する。この中間体が安定に存在するのか、遷移状態であるのかは実験的にはまだ結論が未だであるが、図1に示すような過程をたどることは確実である。

(1) アシル化反応に及ぼすアミノ酸残基の影響を目的で、図2に示す系の計算を行った。基質 π 軌道、His57, Ser195, オキシアニオンホールは、小形分子にモデル化し、量子力学領域(QM)として取扱った。又、それ以外の残基はすべて古典力学領域(CM)として取扱った。ここでは、CMは単に点電荷群として記述されている。QMとCMの全エネルギーをE_{ac}、QM及びCM

のみの全エネルギーとそれぞれE_{QM}及びE_{CM}とする。初期(I)から四面体(T)への変化に及ぼすCM内のアミノ酸残基の影響(ΔEは、ΔE = (E_{ac}^I - E_{ac}^T) - (E_{QM}^I - E_{QM}^T) - (E_{CM}^I - E_{CM}^T)と表わされる。表1に示すように、

図2. 初期及び四面体型の計算に使用したモデル構造

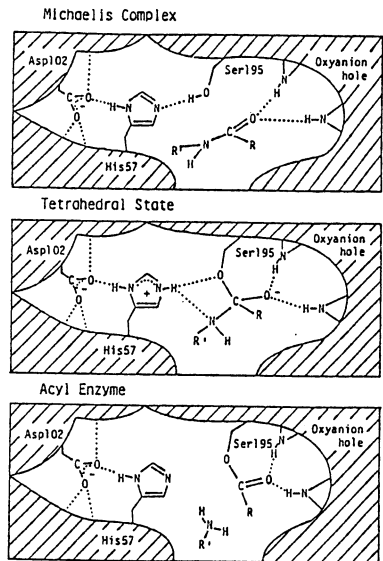
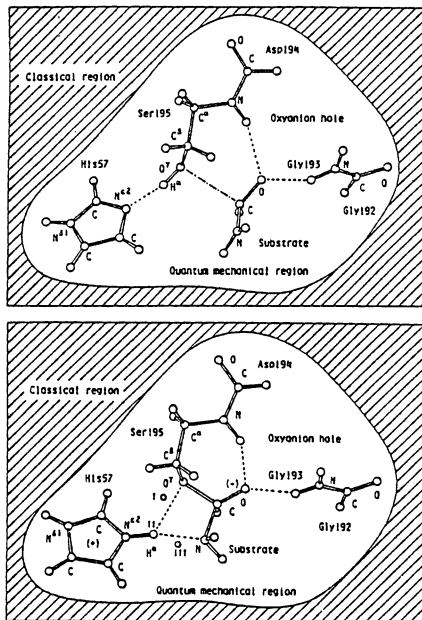


図1. トリプシンの反応機構

表1. アミノ酸残基の影響

Amino acid residue	Non reduced charge	Reduced charge
All [†]	-12.6	-7.5
Asp102	-18.8	-12.6
Asp194	6.5	4.6
Ile16	-3.9	-2.2
Lys60	-0.2	..
Asp189	1.5	..
Lys224	0.6	..
Lys230	0.6	..
It [‡]	0.2	..
(kcal/mol)		

[†] All amino acid residues in β -trypsin outside the quantum mechanical region, plus the Ca ion.

[‡] The Ca ion and amino acid residues without Asp102, Asp194, Ile16, Lys60, Asp189, Lys224, and Lys230.

アミ) 酸残基はT状態を12.6 kcal/mol安定化する。図には更に、His57から7Å以内に存在する、イオン化している残基の効果について示した。His57と水素結合を形成している Asp102(-)の静電的影響が非常に大きいことかわかる。不活性なトリアミンから活性なトリアミンに変化する時、1~15番目の残基が切り離され、Asp194(-)とIle16のN-末端(4)間にイオン対が形成される。Asp194は、T状態を不安定化させるのに対して、Ile16の存在はそれをキャンセルするように働いており、イオン対の形成がアシル化反応に影響を与えようことかわかる。Asp189(-)は、基質の特異性決定基であり、基質のArg又はLysの側鎖を認識する。ここでも、イオン対形成によりAspの負の効果はキャンセルされる可能性が存在する。

表1の第三列目には、CMに誘電率の効果を取込んだ場合のデータを示した。Northrupの方法を用い、CM内の点電荷を減少させてMO計算を行った。アミ)酸残基の静電的效果は、約40%減少する。Asp102, Asp194, Ile16は、イオン基にしては比較的タンパク内部に埋れており、溶媒分子による遮蔽効果を受けにくいといえる。特にAsp102は、誘電率の効果も考慮しても明らかに反応に影響することを確認される。

(2) トリアミンのアシル化過程のモデル計算として図3中に示す分子の最適化構造を求めた。ラトハトラル型の構造では、イダツルリ2ヶ及 H^+ , C^+ , O^+ , N^+ (又は O^+)が同一平面上に存在するように固定されている。この構造では、イダツル以外の部分は、モノマーの遷移状態構造に近いため近いので、得られた構造は、一部自由度の固定があるが、遷移状態に近いものと考えられる。図3では、反応のポテンシャルを、アミ)エステルは実線、エステルは破線を示した。活性化エネルギーはそれぞれ、47.9と49.0 kcal/molである。これは、真空中のモデル計算であるが、Asp102やトリアミンホールにより、遷移状態が大幅に安定化されるものと、(1)の結果からも予想される。使用した基底関数はSTO-3Gなので、ここで得られた構造及び活性化エネルギーがどの程度評価できるかは十分検討する必要はあるが、より精度を上げた計算に向けての基礎データを提供するという意味では十分価値があると考えられる。

(3) DHFRは、NADPHと結合して、ジヒドロ葉酸を還元する。MTXはこの酵素の極めて強力な阻害剤で、抗癌剤として使用されている。DHFR, NADPH, MTXからなる三体系のメー線解析が高分解能で行われている。図4には、この複合体の全体像を示した。結合時MTXは、ほぼL字型を取り、アメリジニリンカの1位のNがプロトン化する。

図5には、MTXの van der Waals 分子表面での静電ポテンシャルを示した。aは、MTX自身の点電荷群による生じたポテンシャルを示したものである。bは、DHFRとNADPHから生じたポテンシャルと、MTX表面に表示したものである。cは、DHFRのみから生じたポテンシャルを示したものである。ここで、DHFR-NADPH複

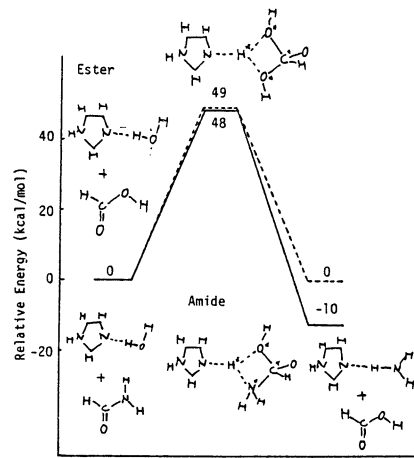
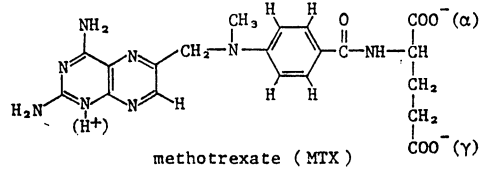


図3. アシル化過程のモデル計算



合体とMTX間に、静電的な相補性が存在するならば、aとbは全く逆のポテンシャル像を示さう。図からもわかるように、明らかに相補性が認められる。一方、aとcの間の相補性は弱まっており、結局には、NADPHの存在が必要であることがわかる。この様に、薬物表面の静電ポテンシャル表示は、薬物受容体の結合部位の電荷分布を反映している訳で、薬物をデザインする上で重要な知見を提供する。

結論として、

- (1) 酵素反応の活性化エネルギーの低下に、タンパク場の静電力が大切であることがわかった。
- (2) 酵素反応の遷移状態構造決定に有用な情報が得られた。
- (3) 薬物受容体の薬物結合モデルの表示法と開発した。

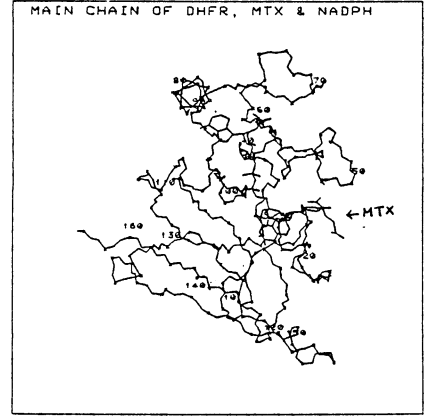


図4. DHFR, NADPH, MTXの構造

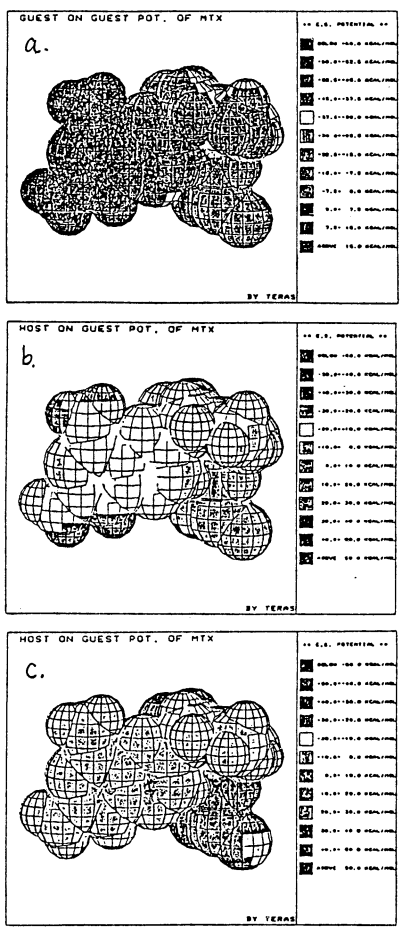


図5. MTX分子表面上の静電ポテンシャル

4. 発表・出版実績または予定

1. 中川, 梅山 日本生物物理学会, 58年10月, 岐阜.
2. 中川, 梅山, 久保寺 日本薬学会年会, 59年3月, 仙台.
3. 梅山, 中川 日本薬学会年会, " , " .
4. 小松, 中川, 梅山, 中村, 日本薬学会年会, 59年3月, 仙台.
5. 久保寺, 中川, 梅山 日本薬学会年会, 59年3月, 仙台.
6. 中川, 梅山 J. Mol. Biol. 投稿中.
7. 小松, 中村, 中川, 梅山 Chem. Pharm. Bull. 投稿予定.
8. 中村, 小松, 中川, 梅山 J. Mol. Graph. 投稿予定.
9. 中川, 梅山, 久保寺 FEBS Let. 投稿予定.

素反応過程の経路と動力学機構の研究

分 CB7 施
 実 90061
 許 90060

Paths and Dynamical Mechanisms of Elementary Reactions

○ 菅野高之, 山口 光, 池田勇三, 恒川哲也 (阪大基礎工)

1. 研究目的・内容

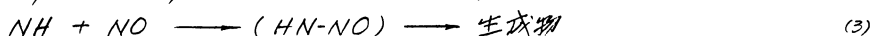
ニトレン系の化学反応性についてこの系統的な研究を行うことを目的とし、まずに NH ($X^3\Sigma^-$) のエチレンへの付加反応経路と付加体ジラジカルの構造¹⁾、さらに NH ($a^1\Delta$) による炭化水素からの H 原子引抜き反応の経路²⁾ について報告した。この経路として、当年度は、アジ化水素 HN_3 からの励起 NH の発生源



のポテンシャルエネルギー曲面の解析、エチレンへの付加体における 1,3-H 原子移動



の可能性の検討、NH ($X^3\Sigma^-, a^1\Delta$) の NO ($X^2\Pi$) との反応



の動力学経路の追跡を行った。

2. 研究方法

最適構造の決定には 4-31G UHF SCF 計算によることをとも、基本とした。使用したプログラムは主として Gaussian 80 である。決定した構造のすべてについて、MRD-CI 計算を実施した。必要に応じて Rydberg AO と分極関数を使用した (これらは計算結果に定量化を求めるとは不可欠であることが多い)。いずれにせよ、常法として、CI 計算のための最低 threshold T 値は、CI 空間の次数が 6000-8000 に収まるように選び、T 値を増した計算から $T \rightarrow 0$ の外挿値 $E_{CI, T \rightarrow 0}$ を求め、さらに摂動補正による full CI の推定値をもつて CI エネルギー E_{CI} とした。

3. 研究成果

3.1 $\text{HN}_3 \rightarrow (\text{NH} + \text{N}_2)$ 系の状態相関

4-31G 基底を用いる予備的な CI 計算によると、 $'A'$ および $'A''$ とともに、最低励起エネルギー以外に於ては、NH 基の N 原子 (N') の Rydberg 軌道の寄与が大きい。分極関数 $d(N), p(H)$ の効果は僅かであった。

励起エネルギー 10 eV 以下の領域で、4-31G + Rydberg 35 (N') 基底によつて計算した状態相関を図 1 に示す。 $'X^1A'$ の解離エネルギーは 2.55 eV であった。 $'\tilde{a}^3\Sigma_u^-$ は $3^1A''$ (7.6 eV) から生成しうる。

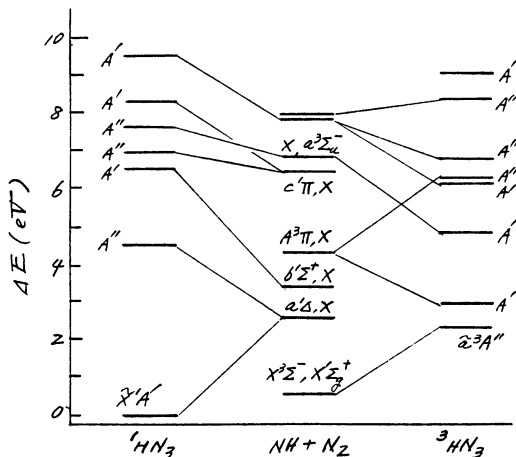


図 1. $\text{HN}_3 \rightarrow (\text{NH} + \text{N}_2)$ 状態相関図。

1重項状態に Γ_1 は、さらに、 $[4s2p/d]+Ryd.35(N')$ 基底関数を用いた、重直励起エネルギーを計算した。 $'A''$ の計算にあたっては、open-shell RHF SCF 計算によって得られるMOを使用した。結果は表1に示すとくである。実験データとの対応は良好である。

表1 $\text{HN}_3 ('A', 'A'')$ の重直励起エネルギー (eV)

状態 (N_3^-)	MRD-CI				実験	
	$4-31G+Ryd.35(N')$		$[4s2p/d]+Ryd.35(N')$		A'	A''
	$A' (a)$	A''	$A' (b)$	A''	A'	A''
1 ($'\Sigma_u^-$)	—	4.56	—	4.98	—	4.70
2 ($'\Delta_u$)	6.44	6.99	6.51	6.90	6.55	6.20
3 ($'\Pi_g$)	8.15	7.61	8.54	7.91	7.93	7.29
4 ($'\Sigma_u^+$)	9.50	—	8.88	—	8.82	—
5 ($'\Pi_u$)	—	10.62	—	11.36	—	—

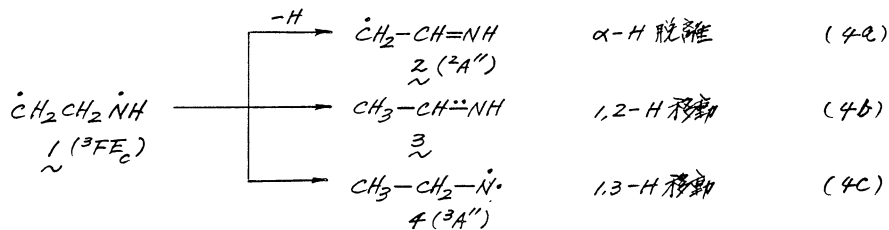
a) $X'A' (''\Sigma_g^+)$; $E_{SCF} = -163.55869$, $E_{CI} = -163.88513$.

b) $X'A' (''\Sigma_g^+)$; $E_{SCF} = -163.87110$, $E_{CI} = -164.36125$.

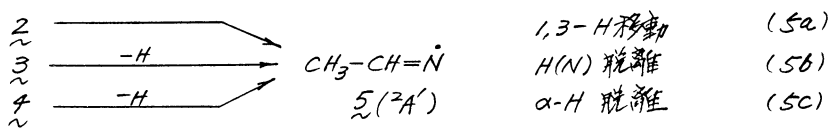
3.2 3重項ジラジカル $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{H}$ の異性化と分解

$\text{NH} (''\Sigma^-)$ がエチレンに付加して生成する3重項ジラジカル $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{H}$ には4種のイソメーションが可能であるが、そのうちの最安定のものは ${}^3F_{E_c}$ 体である。 ${}^3F_{E_c}$ 体は、1重項状態 $'FF$ (${}^3F_{E_c}$ に対し $\Delta E_{CI} = -1.2 \text{ kcal/mol}$) への衝突失活が能率よく起こらないときには、分子内でのH原子移動とH原子脱離を経る分解していく。

3重項ポテンシャル曲面上での可能な単分子過程として、次の3種の素反応が考えられる。



生成中間体 2 — 4 は、さらにH移動あるいはH脱離して $\text{CH}_3\text{CH}\dot{\text{N}} (5)$ となり、



最終的には 5 が結合切断して CH_3CN または HCN に分解していくものと思われる。生成物は確認されている。

上述の3種の反応経路 (reaction route) [(a), (b), (c)] に対する反応経路 (SCF エネルギー極小経路) を追跡し、中間体 2 — 4 ならびに遷移状態に対してCI計算を行った。エネルギー変化は図2に示すとくであった。反応(4a)–(4c)のうちでは(4a)が最も進行しやすいが、後続の単分子過程として(5a)は比較的高エネルギー障壁の素反応である。共通の生成物 $5 ({}^2A')$ にまでいたるには、3重項ニトロゲン $4 ({}^3A'')$ を経る行程(c)が最も有利である。ただし、 $4 ({}^3A'')$ は、先の生成後に自発的に分解して $5 ({}^2A')$ になるため、気相反応系中での直接検出は困難であろう。

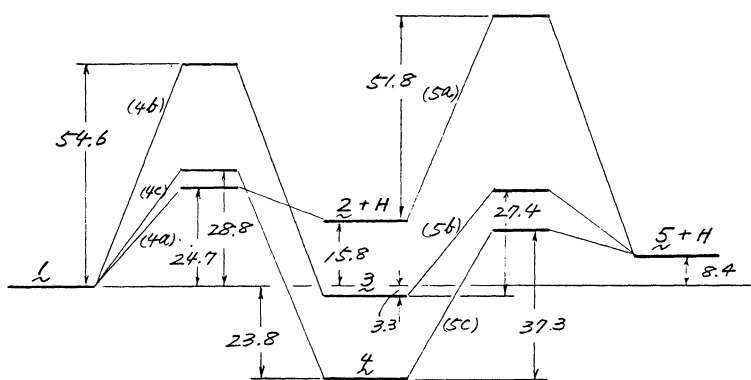


図2 $\dot{C}H_2CH_2\dot{N}H(3FE_2)$ の単分子異性化・分解のポテンシャルエネルギー図 (4-31G MRD-CI). エネルギー差は kcal/mol 単位.

この 1,3-H 移動 (4c) の遷移状態構造を図3に示す。エネルギー障壁は $\Delta E_{SCF}^* = 35.6$ kcal/mol, $\Delta E_{CI}^* = 28.8$ kcal/mol であるが、振動ゼロ点エネルギー補正により $E_0^* = 26.7$ kcal/mol にまで低下した。

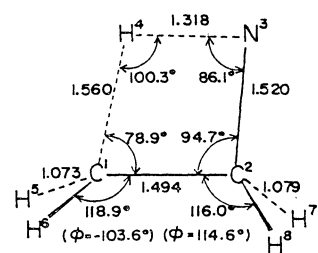


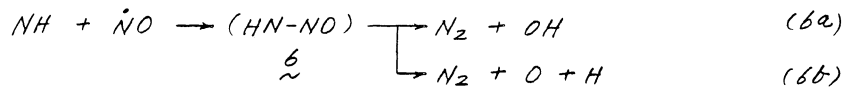
図3 1,3-H 移動 $\dot{C}H_2(3FE_2) \rightarrow \dot{C}H_2(3A'')$ の遷移状態 (3A'') 構造。結合距離は Å 単位。phi は二面体角。

なお、 \dot{C} が C-C 結合切断した $CH_2(3B_1)$ と $CH_2=NH(A_1)$ になる過程は、 $\Delta E_{CI}^* = 31.4$ kcal/mol となるので、重視しなくてよい。

3.3 $NH(3\Sigma^-, \Delta)$ と $NO(2\Pi)$ との反応

NH, O などの一中心ラジカル種は、一般に、 $3\Sigma(3P)$ 状態では付加もしくは原子引抜き反応し、 $\Delta(D)$ 状態では主として挿入、副次的に引抜き反応をする。これらに加え、ラジカルとの反応も重要な反応形式の一つをなしているように思われる。

今回は、 $NH(3\Sigma^-, \Delta)$ の $NO(2\Pi)$ との反応をとり上げた。形式的には、ラジカル会合を第一段階とする連続反応であると考えられる。



付加体の最適構造を図4に示す。 $NH(3\Sigma^-)$ からは $\dot{\sigma}_{3c}(2A'')$ [シス形の 3π 電子系]、 $NH(\Delta)$ からは $\dot{\sigma}_{4T}(2A')$ [トランス形の 4π 電子系] が生じやすい。

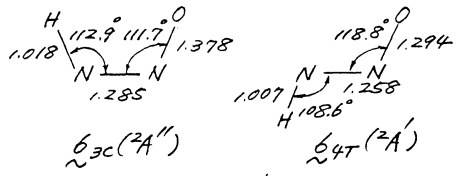


図4 $HN-NO$ の最適構造 (4-31G SCF)

Σ_{3C} および Σ_{4T} の分解過程を SCF 計算によって追跡し、中間体・遷移状態・生成系にフリーズ CI 計算を行った。ポテンシャルエネルギーの変化を図5のように示す。CI 計算による生成系のエネルギー（反応熱に相当するもの）は、4-31G 基底に分極関数を含めることにより大いに改良される。図5に見られるごとく、エネルギー変化 ΔE の計算値と反応熱の測定値 ΔH° （熱化学データから計算した値で、図中には [] 内に示した）との間の一致は良好であるといえる。

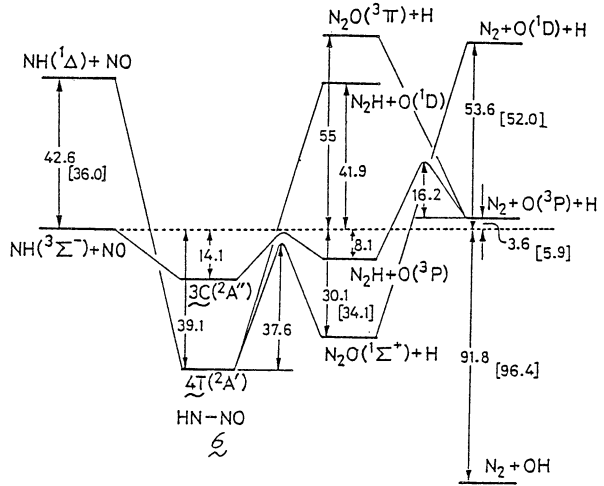
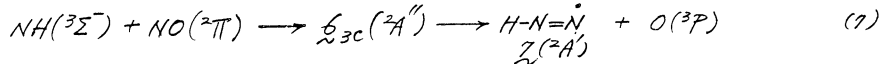


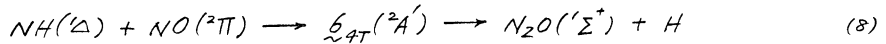
図5 反応(6)のポテンシャルエネルギー変化 (4-31G** MRD-CI).
エネルギー差は kcal/mol 単位。

結果として、 $NH(3\Sigma^-)$ と $NO(2\Pi)$ の反応は、次式のように進行すると結論される。



付加段階はほぼ 14 kcal/mol の発熱反応であり、 $N_2 + O(3P)$ の分解段階のエネルギー障壁はほぼ 10 kcal/mol にすぎない。したがって、反応(7)はほぼ完全に衝突律速で進行するものと思われる。このことば、衝撃波中 ($T = 2000 - 3500\text{ K}$) での NO との反応による $NH(3\Sigma^-)$ の消失の二次速度定数が $k_2 \approx 10^{12.4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($E_a \approx 0 \text{ kcal/mol}$) であることと矛盾しない。この温度領域では、 N_2 はさらに分解して $N_2 + H$ にいたる可能性があるが、実際には反応(6b)を主要反応とみてもよいかも知れない。いずれにせよ、付加体から直接 $N_2 + OH$ が生成する可能性はきわめて小さい。

$NH(1\Delta)$ の場合、反応の主体は次のようであると思われる。



実験による確認が望まれる。

4. 発表および発表計画

- 1) T. Fueno, V. Bonačić-Koutecký and J. Koutecký, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5547 (1983).
- 2) T. Fueno, O. Kajimoto and V. Bonačić-Koutecký, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 0000 (1984).
- 3) 苗野, *Theoret. Chim. Acta*, 投稿予定.
- 4) 苗野, 山口, 近藤 *J. Am. Chem. Soc.*, 投稿予定.
- 5) 苗野, 萩下, 坂根 第1回化学反応討論会, 59年11月筑波 発表予定.

分子の電子状態の理論的研究

Theoretical Studies on Molecular Electronic Structure

分 CC2 施
実 159,328
許 159,600

(京大工) ○ 中辻 博, 米澤貞次郎, 川村 尚, 諫田亮哉, 牛尾二郎
波田雅彦, 曾和孝義, 岡崎 均, 北尾 修

1. 研究目的と内容

本課題では、次の3つの研究テーマについて、理論計算を行なった。

- 1a. 波動関数のクラスター展開法による種々の励起状態の電子相関に関する研究
- 1b. 遷移金属錯体の電子構造と反応性、その磁気的性質
- 1c. 化学結合の電子的過程 - force theoretic approach

2. 研究方法と計算方法

- 2a. SAC theory, SAC-CI theory により計算した。プログラムは中辻が作成したもので、基底状態、励起状態、イオン化状態、電子付加状態が精度よく、容易に計算できる。
- 2b. King, Dupuis, Rys による HÖNDÖG プログラムをもととし、Finite perturbation 法のプログラムを諫田が作成し、金属核の化学ソフトの計算を行なった。
- 2c. Effective-core potential 法により SCF 波動関数を求め、(r,r') basis 法を用いて Hellmann-Feynman Theorem を成立させ、Force の解析を行なった。

3. 研究成果

3a. エチレン, NO ラジカル, ピロール・フラン・ツクロペンタジエン等の五員環化合物の励起状態やイオン化状態, 二原子分子の基底状態や種々の励起状態のポテンシャル曲線の研究などを行なった。ここでは、NO ラジカルのイオン化スペクトルの研究を例にとり報告する。

図1の上部に示したイオン化スペクトルは、カナダの Brion によるものである。NO⁺の基底状態と種々の励起状態によるものである。このうち矢印で示された3つのピークは、分子軌道理論によらずに説明不可能なピークであり、より高度な理論による研究が望まれていた。(Brion, Tan, J. Electron. Spectry, 23, 1 (1981).)

図1の下部は SAC-CI theory による研究を行なったもので、outer valence region のみならず、inner valence region にも実験スペクトルの特徴をよく再現している。矢印のピークが理論による同定で、(1π, 3σ → 2π), (1π, 2σ → 2π), (1π, 2σ → 2π) によるものと考えられる。これらは次の重3にあたる。

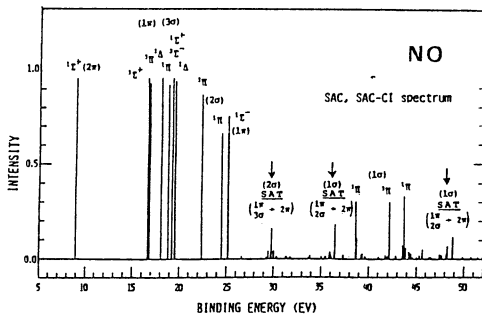
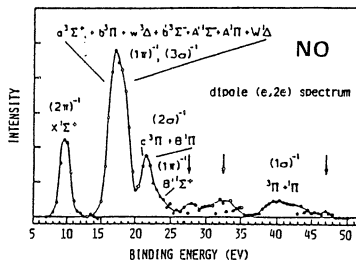
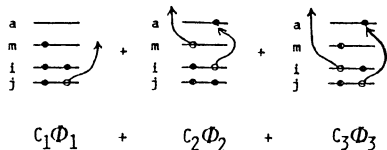


Fig. 1 Dipole (e,2e) spectrum by Brion and Tan (upper) and theoretical SAC, SAC-CI spectrum

子とH₂分子の相互作用による電子のre-organizationを表わしている。この図からPd(1s)-H₂ではPd原子の両側でH原子との結合が形成されていることかうかえる。一方、Pd(3d)-H₂では、H₂分子が近づいても、Pd原子の近傍は球状のままであり、結合の形成は見られない。H₂分子に働く力を詳細に解析するために、H原子上のHellmann-Feynman Forceを以下の3つの項に分解した。ここでPはbasis Y, Sのbond-order density matrixである。

$$F = \sum_r \sum_s \frac{\partial P_{rs}}{\partial r} \langle r | f_{H1} | s \rangle - Z_H Z_{Pd} R_{H-Pd} / R_{H-Pd}^2 \quad ; F(Pd)$$

$$+ \sum_r \sum_s \frac{\partial P_{rs}}{\partial r} \langle r | f_{H2} | s \rangle - Z_H Z_{H2} R_{H-H} / R_{H-H}^2 \quad ; F(H_2)$$

$$+ 2 \sum_r \sum_s \frac{\partial P_{rs}}{\partial r} \langle r | f_{H1} | s \rangle \quad ; F(H_2-Pd)$$

F(Pd)はPd原子からH原子が受ける力、F(H₂)はH₂分子内の電子のre-organizationによってH原子が受ける力、F(H₂-Pd)はPdとH₂のoverlap regionの電子からH原子が受ける力である。Fig.6にこれらのForceをplotして示した。Pd(1s), Pd(3d)共にF(H₂-Pd)がattractiveに寄与しており、F(Pd)がrepulsiveに寄与する。F(H₂-Pd)は遠方ではattractiveである。このことはFig.5でH₂分子近傍で電子が偏極していることと対応している。Pd(3d)-H₂

の場合F(H₂-Pd)はPd(1s)-H₂と比べて同程度であるのに対してF(Pd)の値が大きくなっている。つまり3dのPd原子はH₂分子に対して、よりrepulsiveな性格をもちているといえる。

4. 発表・出版実績

- (1) 中辻, 大西, 牛尾, 米沢, *Inorg. Chem.*, **22**, 1623 (1983).
- (2) 中辻, *Chem. Phys.*, **76**, 283 (1983).
- (3) 中辻, 太田, 米沢, *J. Phys. Chem.*, **87**, 3068 (1983).
- (4) 中辻, 牛尾, 米沢, *J. Organometal. Chem.*, **258**, C1-C4 (1983).
- (5) 中辻, *Intern. J. Quantum Chem. Symposium Issue 12*, 241 (1983).
- (6) 中辻, 諺田, in "Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics", pp 771-784.
- (7) 中辻, *J. Chem. Phys.*, *J. Chem. Phys.*, in press
- (8) 中辻, 諺田, 遠藤, 米沢, *J. Am. Chem. Soc.*, in press
- (9) 中辻, 波田, *Croatica Chemica Acta*, Special issue

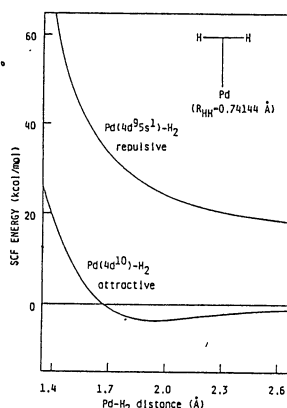


Fig.4 Potential Curve of Pd-H₂ systems

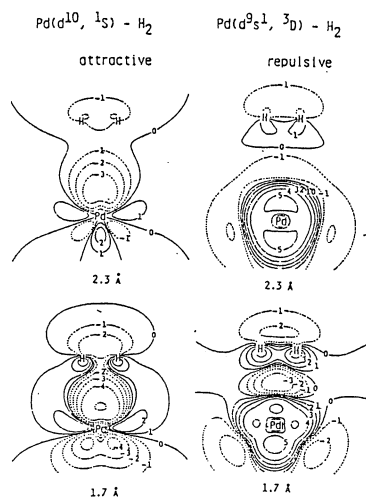


Fig.5 Density Difference map of Pd-H₂ systems

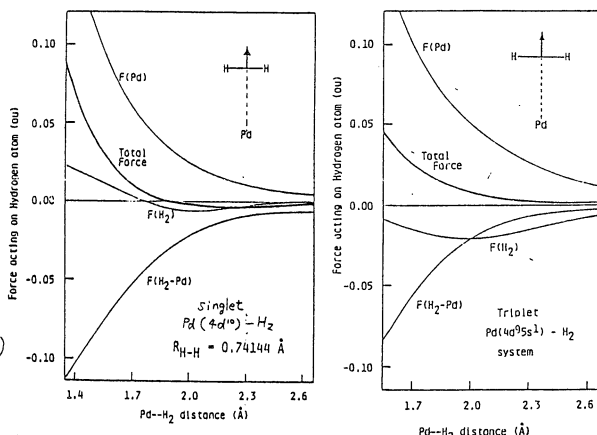


Fig.6 The Analysis of Force acting on H atom of Pd-H₂ systems

寄与に違いがみられ、Scheme 1 のようにまとめるとかができる。次に反磁性項について述べる。この項は core orbital の寄与が大きく、配位子を変えても metal AO からの寄与に変化が小さい。(Cu 2380 ppm, Zn 2490 ppm, Ag 4650 ppm, Cd 4780 ppm, 各±5 ppm 程度)

Scheme 1. Summary for the Mechanisms of the Paramagnetic Terms Which Give the Major Contributions to the Metal Chemical Shifts.

Metal complexes	Mechanism in the metal AO contribution	Role of ligand
Cu	holes in (n-1)d shell	electron-acceptor
	electrons in np AO	electron-donor
Cd, Zn	electrons in np AO	electron-donor
	holes in (n-1)d shell	electron-acceptor (shift may be large)
Ag	electrons in np AO	electron-donor
	holes in (n-1)d shell	electron-acceptor

さらに配位子からの寄与は表2のように一配位子当りの値が求められ、次の Pascal 則に似た式が成立している。(m: 配位数)

$$\sigma_{dia} = \sigma_{dia}(\text{Metal}) + m \cdot \sigma_{dia}(L) \quad (1)$$

次に Mn の錯体について述べる。

実験のある Cl, CH₃, H の錯体について実験値とよい対応がみら

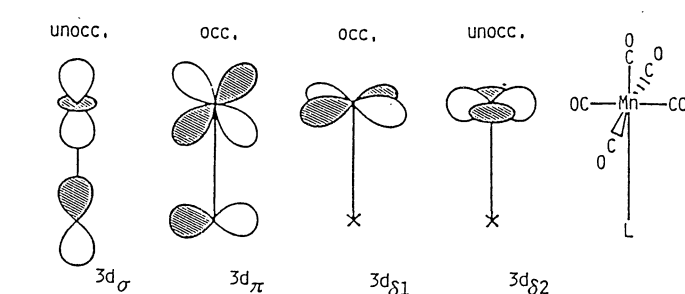


Fig. 3. Illustration of the manganese 3d orbitals which interact the axial ligand.

Table 3. Mn 3d Contributions to the Paramagnetic Shifts, $\Delta\sigma_{PM}^{para}$. (In ppm.)

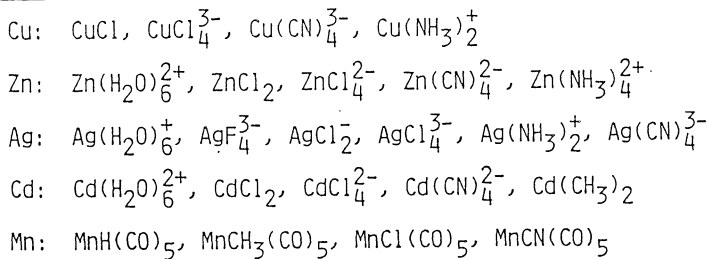
Molecules	$\Delta\sigma_{PM}^{para}(3d)$									
	3d _σ		3d _π		3d _{δ1}		3d _{δ2}		Total	
	Value	Shift	Value	Shift	Value	Shift	Value	Shift	Value	Shift
Mn(CO) ₅ H	-2669	0	-5313	0	-2453	0	-2548	0	-12983	0
Mn(CO) ₅ CN	-3009	-340	-5272	41	-2262	191	-2595	-47	-13138	-155
Mn(CO) ₅ CH ₃	-3295	-626	-5988	-675	-2460	-7	-2641	-93	-14384	-1401
Mn(CO) ₅ Cl	-4361	-1692	-6865	-1552	-2318	135	-2732	-184	-16276	-3293

れた。また反磁性項については、先の(1)式が成立している。常磁性項については 3d 軌道が閉殻ではないため d-d 遷移が重要であると考えられる。表3には、d 軌道からの寄与を図3に示した対称性に従って分解したものを示した。配位子によるシフトとしては 3d_π → 3d_σ 遷移が支配的であることがわかる。

[3c] 金属表面上への化学吸着のモデルとして、Pd 原子 (1s と 3d state) と H₂ 分子との相互作用に関する研究を行った。reactant である H₂ 分子に働く正確な Hellmann-Feynman Force を得るために H 原子上の basis set にはその微分形の basis を加えて用いた。Fig4 に H-H 間距離を固定して (0.74144 Å) H₂ 分子を近づけた場合の Pd-H₂ の potential curve を示した。H₂ 分子は side-on 構造に固定した。Pd(1s) + H₂ が ground state であり 3.6 kcal/mol の安定化 energy を得た。Pd(3d) では Pd 原子と H₂ 分子は反発的であり、安定化しなかった。Fig5 にこの2つの state の density difference ($\Delta\rho$) map を示した。ここで $\Delta\rho = \rho(\text{Pd-H}_2) - \rho(\text{Pd原子}) - \rho(\text{H}_2\text{分子})$ であり Pd 原

3b. 金属原子を含む Molecules

錯体や分子の磁場下での性質(磁化率, NMR, EPR)は、金属原子を含む化学結合に対する重要な情報を与えるものと期待される。本研究ではIB族(Cu, Ag), IIB族(Zn, Cd) VIIA族(Mn)の遷移金属を含む錯体



について *ab initio*法を用いてその金属核のNMRケミカルシフトを求め、解析を行った。対象とした化合物を上に表示。

NMRのケミカルシフトは種々の化学的環境における電子による磁気遮蔽定数の差から生じる。摂動論によればこの定数は反磁性項と常磁性項の和として表わされる。本研究では常磁性項に含まれる磁場下での波動関数を求めるために *Finite Perturbation*法を用いた。 *basis set* は金属原子に対しては *MIDI-1 set* に2個の1G型p軌道を加えたものを用いた。配位子に対しては Cu, Zn, Ag, Cd の錯体では *MIDI-1 set* と、Mnの錯体では *MINI-1 set* を用いた。

まず、 $d^{10}s^1p^0$ の電子配置を持つ Cu, Zn, Ag, Cd の錯体について述べる。図2に Ag の錯体について計算値と実験値の対応を示したが、比較的良好な対応が得られている。表1は常磁性項のうち、metal AO からの寄与を p, d 軌道に分けてまとめたものである。配位子 AO からの直接の寄与はいずれの錯体でも小さい値であった。これらの金属の形式荷電は $d^10s^0p^0$ であることから p 軌道の寄与は配位子からの *donation* と、d 軌道の寄与は配位子への *back-donation* を表わしていると考えられる。例えば CO への π^* 軌道に電子を受け入れやすい CN^- ではどの金属に対しても d 軌道の寄与が大きくなっている。また金属によって p, d 軌道の

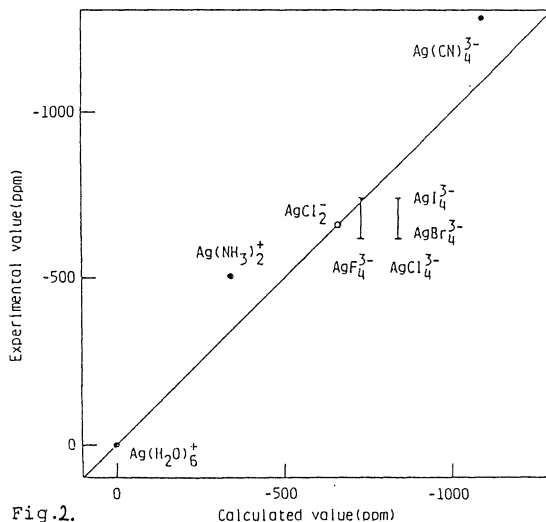


Fig.2. Comparison between experimental and calculated values for magnetic shieldings in silver complexes.

Table 1. Contributions to σ^{para} from the metal p, d AO's.

Ligand	Cu		Zn		Ag		Cd	
	p	d	p	d	p	d	p	d
(H ₂ O) ₆	---	---	-195	-54	-240	-171	-291	-124
F ₄	---	---	---	---	-633	-489	---	---
Cl	-210	-4486	---	---	---	---	---	---
Cl ₂	---	---	-316	-128	-494	-540	-604	-52
Cl ₄	-305	-553	-373	-101	-851	-491	-723	-166
(CN) ₄	-290	-1360	-343	-335	-538	-925	-864	-687
(NH ₃) ₂	-165	-2475	---	---	-248	-390	---	---
(NH ₃) ₄	---	---	-420	-309	---	---	---	---
(CH ₃) ₂	---	---	---	---	---	---	-816	-81

Table 2. Contributions to σ^{dia} from the single ligand.

Ligand	σ^{dia} (L)
H	7
CH ₃	37
CN	50
CO	57
NH ₃	43
H ₂ O	40
F	46
Cl	71

非電解質水溶液の計算機実験

分 CDB 施

実 91,592

許 91,960

COMPUTER EXPERIMENTS ON AQUEOUS SOLUTIONS OF NONELECTROLYTES

°中西若一郎(京大工), 田中秀樹*(京大工), 東原秀和(京大工), Pawel Grieycz** (京大工), 石川矯(都立大工), 飯田雅康(奈良女大理)

1. 研究目的・内容

本研究の目的は計算機実験の手法を用い、実験室での測定では得られない微視的な情報を直接計算することによって、水溶液中の疎水性水和および疎水性相互作用の本質を分子レベルで解明することにある。これまでに無極性分子の無限希釈水溶液、メタノール水溶液(無限希釈水溶液と5モル%水溶液)、セブタノール(TBA)および尿素の無限希釈水溶液に関するモンテ・カルロ計算又は定温MD法計算を行なった。本年度はこれらの成果を基礎としてTBA, 尿素それぞれのdimerおよびプリン-水の分子対ポテンシャルのMO計算による決定と定温MD法によるTBA, 尿素の希薄水溶液の計算を行なった他、関連した計算としてLennard-Jones(LJ)ポテンシャルで相互作用する分子の混合液体についての若干の計算を行なった。

2. 研究方法・計算方法

この研究はLJモデルを除き、複雑な異方性の分子間相互作用を有する分子を取扱うので、計算方法は大別して次の三つとなる。

- (1) 分子の geometry のエネルギー勾配法による決定、水素結合性二量体のエネルギーのMO計算, MOデータの非線形最小自乗法による分子対ポテンシャル化。
- (2) 非球対称ポテンシャル系のモンテ・カルロ計算 (Metropolis scheme)。
- (3) 球対称及び非球対称ポテンシャル系の定温 molecular dynamics 法計算。

これらの諸計算のうち、エネルギー勾配法, ab initio MD計算は分子研 GAUSS 70, IMPSPAKなどのプログラムを用い、それ以外の計算はすべて自作のものである。

なお、計算時間の大半は(3)の部分の計算に使われ、(2)の計算は今年度は行なわなかった。

3. 研究成果

(I) 無限希釈における尿素周囲の動的水和構造¹⁾

尿素の無限希釈水溶液の定温MD法計算とそれによるstaticな性質と水和構造についてはすでに昨年度の報告で述べた。動的構造について検討するため並進および回転に関する速度自己相関関数(VAF)や時空相関関数を計算した。これらの結果から、尿

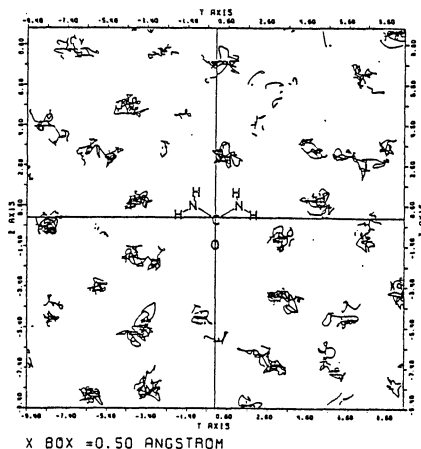


Fig. 1

* 現在 分子研. ** JSPS post-doctoral fellow. Present address: Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland

素近傍の水の一部は強く拘束されていることがわかる。例えば時空相関関数で尿素-水の相関は水-水の相関がほとんど消失する0.4 ps 以上でもかなり明確に保持されている。図1は尿素が時間0での位置と配向に固定したカメラで撮影した周囲の水の軌跡で、やや不明確乍ら、尿素周囲の水の軌跡は小さく固定していることがわかる。一方、図2は尿素的運動に相対的な周囲の水運動の軌跡を示したものであって、明らかに尿素に水素結合した水は尿素と共に動き、他の水とは異なっている。このような結果から、尿素はそのすぐ近傍の水に影響を与えるのみで、残りの水構造を安定化も、不安定化もしないこと、換言すると、この濃度で尿素の作用は水構造に影響するほど強くはないと結論できる。これは先に研究したTBA²⁾の場合とは対照的である。

(II) TBA及び尿素的の dimer ポテンシャル^{3,4)}

表記のポテンシャルは次項に述べる有限濃度のTBA又はUrea水溶液の計算機実験のため必要であるので、STO-3GレベルでのMO計算により決定した。すなわち、それぞれ516(TBA)又は768(Urea)の異なるdimer configurationについてポテンシャルエネルギーの値を計算し、これを非線型最適化の手法により次の形のポテンシャル関数として解析的にあらわすことに成功した。

$$V(r, r') = \sum_{i,j} (a_{ij} r_{ij}^{-12} + b_{ij} r_{ij}^{-6} + c_{ij} r_{ij}^{-3}) + \sum_{i,j'} g_i g_j r_{ij'}^{-1}$$

ここで g, a, b, c はパラメーターで次の束縛条件に従う。 $\sum_i g_i = 0, \sum_{i,j} c_{ij} = 0, a_{ij} > 0$ 。

図3はTBAの分子軸C-C-O-Hを含む平面、図4はureaの分子平面上におけるポテンシャルの等高線を与えている。両分子とも配向によって全ポテンシャルエネルギーは著しく変化するので、これらの図は両ポテンシャルの一端を示したにすぎないが、相互作用の特長をよく捉えていると考えられる。

(III) TBA 3 mol% と尿素 8 mol% 水溶液の動的構造^{3,4)}

前項で得たポテンシャルと水-水に対するMCY-

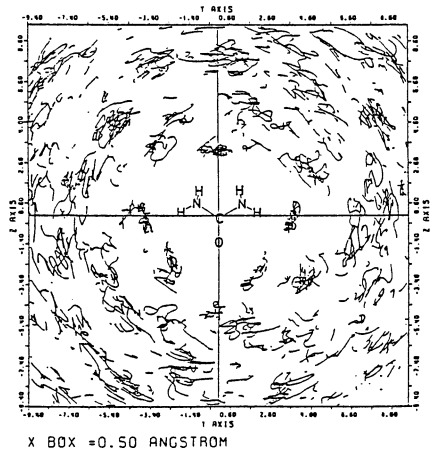


Fig. 2

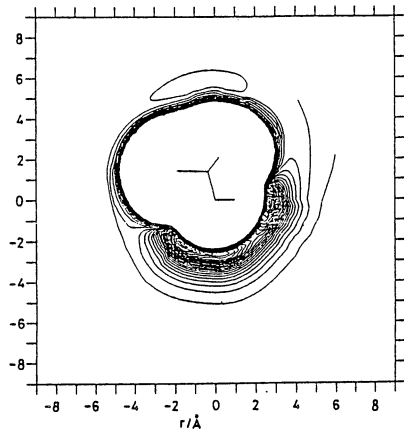


Fig. 3

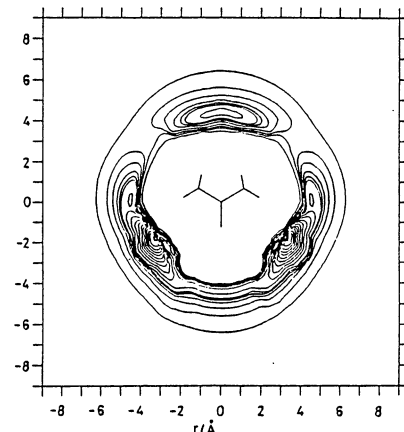


Fig. 4

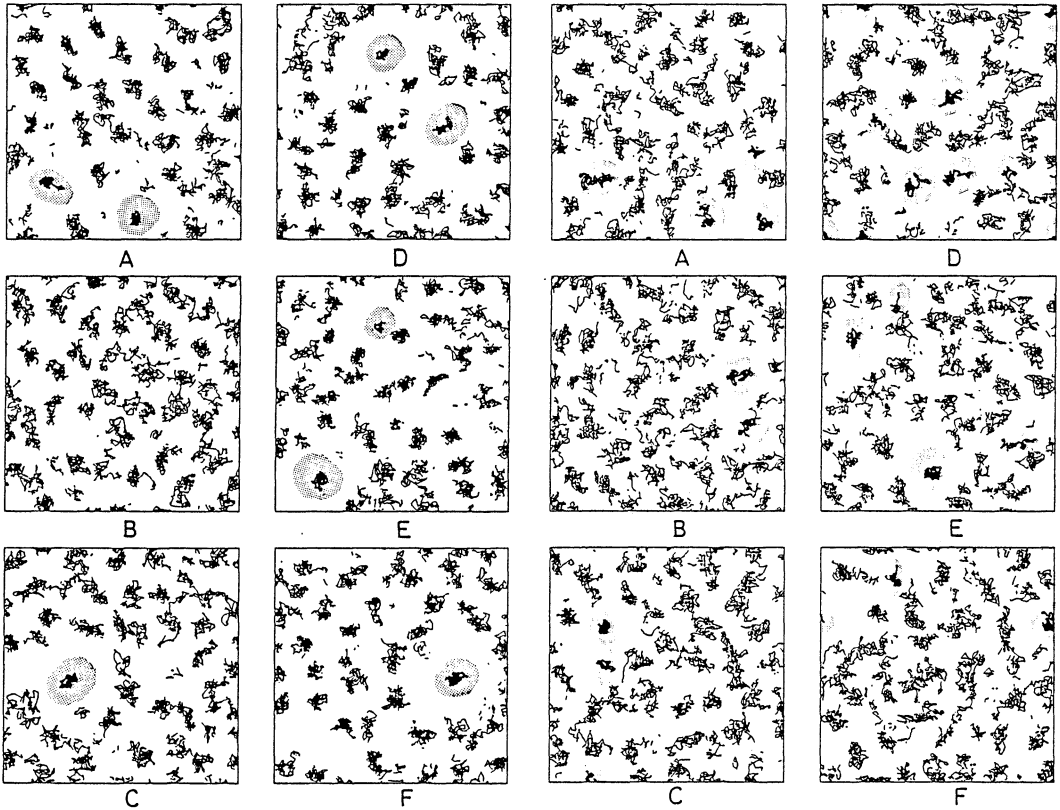


Fig. 5

Fig. 6

ポテンシャルおよび既報のTBA-水，尿素-水ポテンシャルを用い，既報のMeOH水溶液⁵⁾につづいて表記の水溶液の計算機実験を行なった。この計算の主要部分は協力研究(田中一大)として行なわれ，その詳細は別に与えられているので，ここでは，計算の結果得られた 溶液の動的構造のみを示すにとどめる。図5と6はTBA 3 mol%水溶液(TBA 7個を含む)と尿素 8 mol%水溶液(尿素 17個を含む)の各分子の10psの軌跡を示す。両図よりTBA，尿素(図中でハッチで示した)とも着しい会合を示すこと，水の構造化はTBA水溶液において著しいことがわかる。

(IV) プリン-水分子対ポテンシャルエネルギー関数

尿素に引続いて，生化学的に興味があり，水中でstacking会合を示すとされるプリン水溶液について研究を進めるため，まず表題のポテンシャルの決定を行なうこととしたが，図7はプリン分子平面上のポテンシャル等高線についての予備的な結果である。この問題は59年度で継続検討の予定である。(なお，この計算では石橋達男(京大工)の協力を得た)

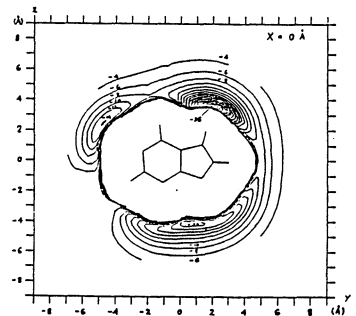


Fig. 7

(V) Lennard-Jones 二成分系の混合エネルギーと局所組成^{6,7)}

LJ二成分系についてはすでに局所組成と自由エネルギーの計算を広範に行なったが⁸⁾, これまではすべて分子径が同一の場合(σ -定)のみであった。実在の溶液系では σ はエネルギーパラメーター ϵ と平行関係にあるので, 次のような三つの系についてMD計算を行なった。

(1) LB-2-1, (2) LB-2- $\sqrt{2}$, (3) LB-3- $\sqrt{3}$

ここではLBは異種分子間相互作用が Lorentz-Berthelot 則に従うこと, 二つの数字はそれぞれ両成分の ϵ , σ 値の比 $\epsilon_{22}/\epsilon_{11}$ と σ_{22}/σ_{11} を示す。

同時に各成分純液体についても計算を行なったので結果より混合の内部エネルギー変化 ΔU^E が求められた。その結果を図8に示す。これより ϵ と σ の差は系を大きく吸熱に変えるが σ の効果は著しいことが示唆される。また σ の差があると ΔU^E の x_2 に関する対称性が失われることもわかる。一方, 局所組成についてみると, 全組成からのずれは ϵ と σ 比の割合にアンバランスがあると大きくなることを示され, これまでに得られたすべての局所組成データをほぼ満足に説明する経験式を確立することができた。

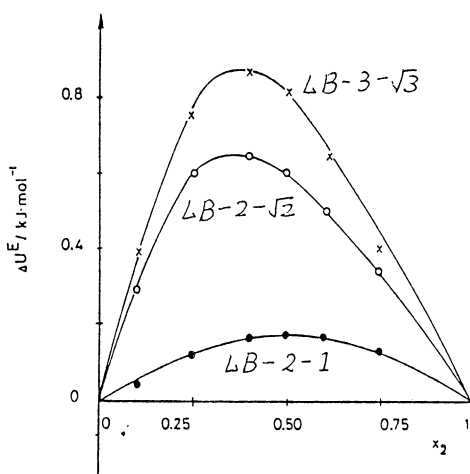


Fig. 8

(VI) Lennard-Jones 二成分系の無限希釈溶液中の溶質の拡散係数

表記の系において, 溶質の拡散係数がLJポテンシャルパラメーターの若干の組合せにおいて, どのような温度依存性を示すかを系統的に調べることは, 実在の希薄溶液中の溶質の挙動(拡散機構)を知る上で重要であり, かつ Verlet や最近の Heyes の一成分LJ流体についての同様の計算との対比において興味がある。そこで, 予備的な計算として, 分子径 σ が溶媒より大きい小さい溶質の運動をMD法によって調べた。用いたのは溶質と溶媒が1+107又は2+106の系で温度を90~230Kにわたって20°毎に溶質と溶媒の主として自己拡散係数の変化を検討した。この種の系の性質上, 溶質の拡散係数を正確に求めるには大きい困難が付きまとうが, 一応 Arrhenius プロットによって拡散の活性化エネルギー(定容での)を評価した。その結果活性化エネルギーは σ が大きく, 重い溶質ほど大きいことがわかった。この計算も次年度にさらに継続し詳細に検討する予定である。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) 田中, 東原, 中西, 渡辺, J. Chem. Phys. 81, (1984).
- 2) 中西, 碓, 岡崎, 東原, J. Chem. Phys. 80, 1656 (1984).
- 3) 田中, 中西, 東原, J. Chem. Phys. 投稿中
- 4) 田中, 中西, 東原, J. Chem. Phys. 投稿準備中
- 5) 岡崎, 東原, 中西, J. Chem. Phys. 81, (1984).
- 6) Gierycz, 田中, 中西, Fluid Phase Equilibria 印刷中
- 7) Gierycz, 中西, Fluid Phase Equilibria. 印刷中
- 8) 中西, 田中, Fluid Phase Equilibria, 13, 371 (1983).

分	CDS 施
完	71,348
計	72,960

分子の電子状態に関する理論的研究

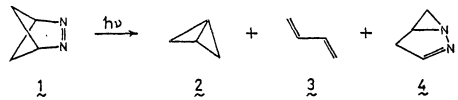
Theoretical Studies on the Electronic Structure of Molecules

○西本吉助(阪市大理)、甲斐栄子(同左)、北浦和夫(同左)、松下叔夫(同左)、田中英火(同右)、榎森与志喜(同左)、荒川運(同左)、桜井克典(同左)

1. 研究目的・内容 本プロジェクトは、a) 励起分子の構造と反応、b) 生体関連分子の電子状態と反応性、c) 遷移金属錯体の構造と反応、d) 新しい分子軌道法の開発、の各テーマで電子状態理論に基づいた理論的研究を行う。本年度は各テーマで以下に述べる研究を行った。

a) 2,3-diazabicyclo[2,1,1]hex-ene (1) の光反応
 N_2 脱離反応を起こすが、1 はこれと異なり N 原子を含む生成物を与える点で興味深い。本研究では 1 → 2, および 1 の N_2 脱離の反応機構について研究を行った。

azaalkane は通常、熱または光反応



b) チオフラビンの電子状態と酸化還元反応性

フラビン醜素の生体での機能を明らかに

にするためには、さまざまなモデル化合物が合成され、研究されている。本研究では、最近注目されているチオフラビンの電子状態を *ab initio* MO 法で計算し、反応性を検討した。

c) マラチナシクロプタンとその異性体の構造・相対安定性
 マラサイクル化合物はオレフィンマタセシスの中間体と考えられ、その反応機構を解明する上で重要な化合物である。本研究ではマラサイクル化合物の重性化反応機構の理論的研究の第一歩として、*ab initio* MO 法による電子状態計算を行い、構造と結合について考察した。

d) 新しい有効ポテンシャル法
 有効内殻ポテンシャル法は *ab initio* 法の信頼性を保ちつつ、計算労力を大巾に節約する方法であり、特に重原子を含む分子の電子状態計算に有用である。本研究では、従来用いられてきた方法とは異なり、内殻電子から原子価電子への交換ポテンシャルを非局所ポテンシャルとして考慮する方法を開発した。又、この方法を分子の有効ポテンシャルに拡張し、大きな分子や分子集団の電子状態計算に有用な方法もあゆませる開発した。

2. 研究方法・計算方法 *ab initio* MO 計算は全て、IMSPACK を行った。a) では、構造最適化は STO-3G でを行い、エネルギーは 4-31G で再計算した。反応のポテンシャル面は、当研究室で開発した *qSDTCI* プログラムを用い、基底状態は 2 体励起まで、励起状態は 3 体励起配置まで考慮した CI 計算により求めた。b) では、基底状態について STO-3G による RHF 計算を行った。c) では、 P_0 は Topical 5 の相対論的有効内殻ポテンシャルを用い、原子価軌道は [252p2d] 基底を、配位子原子には 3-21G を用いて RHF 計算を行った。d) では、 $11<>$ の原子・分子について有効ポテンシャルを決め、この方法による分子の電子状態計算のための新しいプログラムを開発した。

3. 研究成果 各テーマ a) ~ d) について以下に述べる成果を得た。

a) 図 1 に反応 1 → 4 のポテンシャル曲線を示す。この結果より、最低3重項状態を安定な中間体として存在することがわかる。1 → 2 の 18 kcal/mol のエネルギー障壁が存在するが、1 の構造的歪みと C-C 結合切断に有用な軌道相互作用があるため、この反応は比較的

容易に進行すると考えられる。このメチレン基の回転障壁は小さく (4 kcal/mol) ほぼ自由回転すると考えられ、生成物の架橋炭素原子の立体化学は保持されることを示している。この結果は実験事実と一致している。

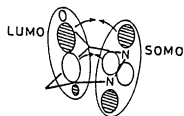


図2は1のN₂脱離のbent-in-plane経路のポテンシャル曲線である。1^{A'}状態では15 kcal/molのエネルギー障壁が存在し、R ~ 2.0 Åで極小値があるが、この状態は生成物の高い励起状態につながるため、Rが大きくなるにつれて不安定化していく。一方、3^{A'}状態は、R ~ 1.8 Åでより高い2^{A'}状態とavoided crossingして25 kcal/molのエネルギー障壁が生じるが、高い3^{A'}状態はC-N結合のπ特性を持つのであるためR > 1.8 Åで安定化していき生成物につながる。一方、1 → 2の異性化は基底状態で容易に起こることがわかる。これらの結果により、R ~ 2.0 Åで1^{A'} → 2^{A'}のintersystem crossingが効率よくおこれば、容易にN₂脱離の生成物が得られると考えられる。

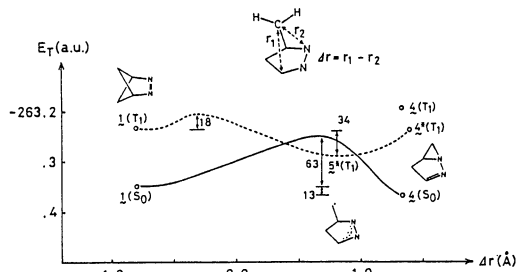


図1 1 → 2のポテンシャルエネルギー曲線

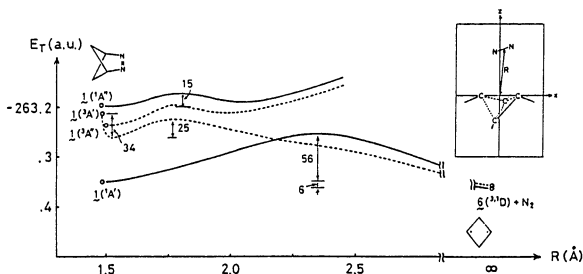


図2 1のN₂脱離のポテンシャルエネルギー曲線 (G₀経路)

β)フラビンの2,4位の酸素原子を→又はニイオウで置換した計三つのチオフラビンについて、酸化型と還元型の電子状態計算を行った。図3は酸化型チオフラビンのLUMOの模式図を、図4はHOMOとLUMOのエネルギーレベルを示している。比較のため、先に報告したフラビンの結果を合わせて示す。酸化型フラビンはN₅でヒドリドイオンの求核攻撃を受け還元型になることが知られている。各チオフラビンに於いても、LUMOの捕りかき考え、フラビン同様、N5位に求核攻撃を受けると考えられる。LUMOの

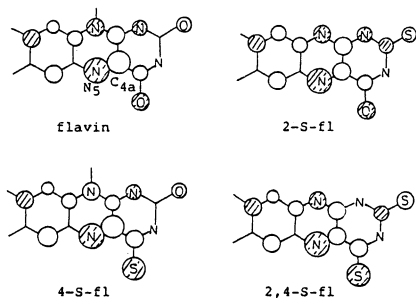


図3 酸化型フラビン、チオフラビンのLUMO

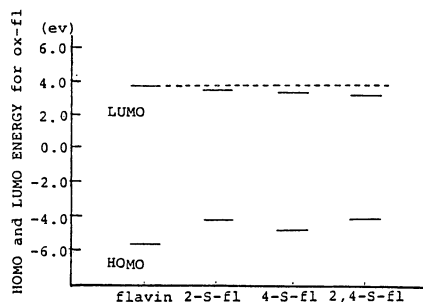


図4 酸化型フラビン、チオフラビンのHOMOとLUMOのエネルギーレベル

エネルギーレベルを比較すると、フラゼンよりチオフラゼンの方が低くなったことがあり、チオフラゼンの方が電子受容性が高いと考えられる。還元型フラゼンは C_{4a} または C_{10a} で O_2 の親電子付加を受け、ヒドロキシルオキシ化化合物中間体を経て酸化型になると思われる。計算によると(図は省略)、フラゼン、チオフラゼンともに C_{4a} で HOMO の係数が大きく、この位置で親電子反応が起こると予想される。これは、Messey 3 のチオフラゼンの実験結果から必要である。HOMO のエネルギーレベルから、酸化型と同様、フラゼンよりもチオフラゼンの方が電子受容性は大きくなると考えられる。以上得られた定性的な結果に基づいて、今後より詳細な反応機構の研究を行う予定である。

c) 計算から得られた Pt-アチナ X タロサイクルとその異性体の構造を図5に示す。図中に示す構造パラメータについて最適化を行い、それ以外は類似錯体の実験値を用いた。

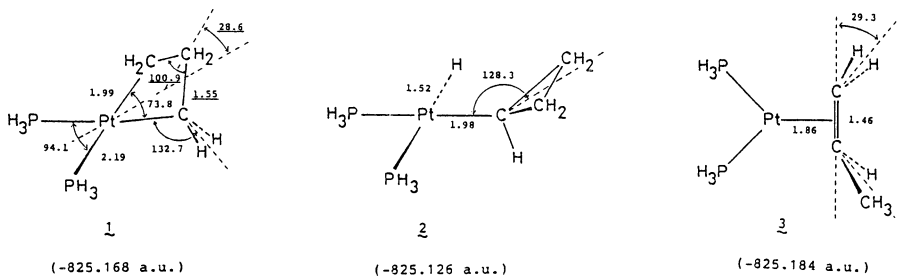


図5 計算から得られた各錯体の構造パラメータ(単位はÅと度)と全エネルギー

1 の Pt-C 結合と CH_2 面の反方向は 133° で sp^3 混成の場合より弱くなったことがわかる。Pt-C 結合は strain を受けていることがわかる。表1に示すように 1 の Pt-C overlap population は 2 のもの(配位場はほぼ sp^3 混成に近しい)に比べて小さくなったこと、1 の Pt-C 結合は 2 のものより結合が弱くなったことがわかる。2 の C-C overlap population は C_2-C_3 の単結合の値より小さくなったこと、Pt が π -backdonation が大きいことを示している。各錯体の全エネルギーは $3 > 1 > 2$ の順に不安定化し、1 と 2 の差は約 26 kcal/mol である。X タロサイクルの strain energy は 28 kcal/mol と評価される。この値と Pt-H と Pt-CH₃ の結合エネルギー差を 5 kcal/mol (文献での実験結合エネルギー差) と仮定すると、X タロサイクルの strain energy は約 7 kcal/mol と算出できる。我々の計算結果は X タロサイクルの strain energy は非常に小さいことを示唆しており、Whiteside 3 の超データーからの結論と一致している。

表1 Mulliken population. Pt は π の原子軌道電子のみを示す。

	Electron population	Overlap population
	Pt 10.19	Pt-C ₁ 0.2976
	C ₃ H ₆ ²⁻ 24.37	Pt-P ₁ 0.2309
	PH ₃ 17.72	C ₁ -C ₂ 0.2566
	Pt 10.41	Pt-C ₁ 0.3202
	C ₃ H ₆ ²⁻ 23.24	Pt-H 0.3939
	H ⁻ 0.97	Pt-P ₁ 0.2644
	PH ₃ 17.69	Pt-P ₂ 0.2554
		C ₁ -C ₂ 0.1069
		C ₁ -C ₃ 0.1346
		C ₂ -C ₃ 0.0773
	Pt 10.16	Pt-C ₁ 0.1706
	C ₃ H ₆ 35.60	Pt-C ₂ 0.1562
	PH ₃ 24.23	Pt-P ₁ 0.2677
		Pt-P ₂ 0.2729
		C ₁ -C ₂ 0.2403
		C ₂ -C ₃ 0.2583

d) 新しい有効内殻ポテンシャル V (Effective Core Electron Potential) を使って、原子価電子のモデルハミルトニアンとしては次のものを用いる。

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2} \left\{ -\frac{1}{2} V_i^2 - \frac{Z}{r_i} + V_i^{\text{ECP}} + \sum_k^{\text{core}} B_k |\theta_k\rangle \langle \theta_k| \right\} + \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

$$V_i^{\text{ECP}} = \sum_{\mu} 2J_{\mu}(f_{\mu}) - K_{\mu}(f_{\mu}) \quad (2)$$

(1) 内殻4項は内殻軌道 θ_k からなるシフト演算子部分で B_k はパラメータである。本方法では B_k は全て *ab initio* 計算による内殻軌道エネルギー ϵ_k を使って $B_k = |2\epsilon_k|$ とした。 V_i^{ECP} が内殻電子からのクーロンと交換ポテンシャル V の有効ポテンシャル V であるが、式(2)より明らかのように、 f_{μ} とし正しい内殻軌道を用いると正しい HF 内殻ポテンシャルになる。ここでは、 f_{μ} としては spherical gaussian 関数のみを使う、

$$f_{\mu} = A_{\mu} N_{\mu} e^{-\alpha_{\mu} r^2} \quad (N_{\mu}: \text{gaussian の規格化因子})$$

とする。パラメータ A_{μ} と α_{μ} は原子価軌道エネルギーが *ab initio* の結果をできるだけ良く再現するように最小二乗法で決めた

表2はCl原子の例を示す。又、 Cl_2 分子の解離曲線を図6に示す。ECP は *ab initio* の結果を非常に良く再現していることがわかる。

表2 Cl原子のECPパラメータと原子価軌道エネルギー

ECP parameters for Cl: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^5$ • Valence-orbital energy (a.u.)

f functions	A		
	α	A	A^2
f_1	41.2512	1.87083	3.5
f_2	2.69056	2.56905	6.6

method/basis set	ϵ_{3s}	ϵ_{3p}
All-elec / [4321/421]	-1.06471	-0.495996
ECP / [4321/421]	-1.06643	-0.496773
ECP / [1221/221]	-1.06634	-0.496592

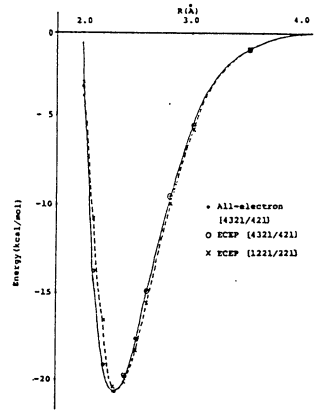


図6 Cl_2 分子のGVB解離曲線

この有効ポテンシャル V を分子有効ポテンシャル V に拡張するには θ_k とし内殻軌道とともに結合軌道 (局在化軌道にしておく) も含め、 f_{μ} とし p 型関数を加えて、原子上で混成軌道用の関数を作る。(Effective Bond electron Potential) NH_3 の lone pair 電子を除いて他の全ての電子の有効ポテンシャル V を決め、 $\text{H}^+ \cdots \text{NH}_3$ 系に適用した結果が図7に示してある。この計算は lone pair 電子のみ量子論的に扱ってやり、計算労力が大に節約できる上は、 *ab initio* 法の結果を非常に良く再現している。EBEP をもっと大分子系につくるとも容易であることが、この方法は大分子系や分子集団の電子状態計算で有用性を発揮するところが期待できる。

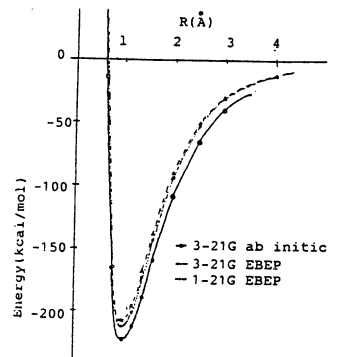


図7 $\text{H}^+ \cdots \text{NH}_3$ のRHF解離曲線

4 発表・出版実績または予定

- 田中, 西本 J. Phys. Chem. 88, 1052 (1984), 田中 Chem. Phys. 投稿中
- 大田, 田中, 馬場, 豊本, 西本 Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn 甲刷中
- 大田, 田中, 馬場, 豊本, 西本 日本化学会年会 59年4月 東京
- 榎井, 福永, 西本 日本化学会年会 59年4月 東京
- 松田, 北條, 西本 日本化学会年会 59年4月 東京
- 大田, 北條, 吉岡, 藤原 Chem. Phys. Letters 101, 12 (1983)

分 C76 施
 実 59,657
 許 60,040

有機立体化学諸問題にたいする計算機化学の適用および経験的一般分子力場計算法の開発

Application of Computational Technique to Experimental Problems of Organic Stereochemistry, and Development of General Transferable Force Field

○ 大沢映二, C. Jaime, P. Ivanov, A. Buda, 藤吉照代 (北大理)

1. 研究目的・内容

本プロジェクトは応用研究および基礎研究に大別される。前者は主として実験有機化学とくに立体配座解析を欠く立体化学の問題にたいして計算機化学的手法を適用して実験では得ることのできない情報を提供し、新しい解釈を与えるとともに実験の指針と与えようとする指導を行うことと目的としている。この種の方法は非常に有用であることが認識されつつあるため、実験化学者側からの協力要請が多く対応に多忙を極め、大半の要請に応じることができず遺憾である。しなかに、成果はかなりの数量に達している。

一方後者は一口に言って現状の分子力場計算法に広く用いられつつある力場の欠点を修正することと目的とするものである。今年度は主として分子軌道法の考え方を導入して新規な力場の構築するなどの準備作業を行った。

2. 研究方法・計算方法

プログラムとしては MM2*, QCFF, BIGSTRN3*, MNDOM* および Gaussian 80* を主として利用した。このうち QCFF を除いてすべて分子研究プログラムライブラリーに登録済みである。とくに MM2, MNDOM, Gaussian 80 については本年度内に大改正を加えた。¹⁾

3. 研究成果

セスキテルペン、ステロイドおよび炭化水素系天然物にたいしては現行の力場計算の精度が高いものに適用が容易である。Dilophol⁹⁷⁾, β -homocholest-5-en-7a-ol⁹³⁾ Furano-cyclonane 型ジテルペン⁸⁷⁾ [Z,E,E] humulene⁸⁴⁾, humulatriendiol 類⁸²⁾ に関して以前より北大理学部白浜晴久先生の提唱による立体配座選択反応論の裏付けとして MM 計算を頻用した。サントニンのように極親官能基を含む分子の優勢配座の計算に際しては始めは MO 法を用いたが⁸⁶⁾ あるいは炭化水素に近いモデルを用いていかに力場計算を行う、それが得られる情報は有用なものが多いことが明らかになった。¹⁰³⁾ 力場計算の普及につれて誤用が跟いつくことが多くなったこと、¹⁾ 8-Trimethylbicyclo[3.2.1]octan-3-one にたいしてエネルギー種小と 45 種の舟型配座を寿命を持つ chemical species として論じた例があり、¹⁰²⁾ したがってこれを正した。

非天然物としては物理有機化学的に興味深い分子構造としてその主として対象とした。珍らしい静的ギア分である Bis(9-triptycyl) Ether,¹⁰⁰⁾ norbornadiene とその活性の高い Homo-Diels-Alder 反応のジエン成分である Tricyclo[5.3.1.0^{4,5}]-undeca-2,5-diene,⁹⁸⁾ 1,3-ビスホモキュubin への CO 挿入反応⁹⁹⁾ 2 置換ボルネオール⁹⁶⁾ CH... π 相互作用⁹¹⁾ 太陽エネルギー貯蔵系としての高い量子クロプロ

パン誘導体⁹⁰⁾ 2,4-Dimethoxy bicyclo[3.3.1]nonan-9-one および関連化合物⁸¹⁾等について計算を行った。

数年前からヒズムの高い結合を介して through-bond 相互作用が効率よく行われる場合に C-C 結合長の異常伸長が行われる現象を見出して研究を続けているが、今年度は遷移効果の種々の化合物の型について広範に計算を行い、⁸⁰⁾⁸⁹⁾ 遂にメトキシ置換基とカルボニル基との geminal にあるいは vicinal について push-pull 系よる captodative 系を形成する場合に顕著な結合伸長が行われると同時に開裂反応が非常に速くなることを見出した。⁸⁸⁾ これは太陽エネルギー貯蔵系として実用化される化合物とすること期待された。

また計算機化学としては甚だ体系的立体化学上の小さな発見を行なった。幸運に恵かれた。これは 2,2'-ジ置換-1,1'-ジピペリジルにおいて dnmr によって見出された N-N 結合の回転障壁がこの結合に因って stagger を配座に起因することと計算により確認したこと⁸⁷⁾ に端を発し、⁹⁴⁾ ビシクロヘキシルおよびピフェニルシクロヘキサン系⁹²⁾ において見出された。この新しい分子内回転障壁は分子内に生じる一対の gauche¹-gauche^M 連続系が分子の幾何学的理由のため緩和できる条件におかれるために生じたもので一般には二つの環系が一重結合で連結され、そのオルトにあるいは 2,2' 位に置換基がある場合のみ生じる。しかし本発見の意義はむしろこれまであまり顧みられていなかった 1,5 以上の長距離相互作用の立体化学への役割を再認識させることにある。従来内部回転研究は gauche¹ となつた 1,4-相互作用に限定されていたといふことができた。

応用研究の途上で新しい構造に基づく不足パラメーターを補った。⁹⁰⁾ また従来の文献を整理して新しいパラメーターデータベースの役割を果たす文献リストを作成した。²⁾ またとくに有名な力場 MM2 に因って欠点を整理し、その改良版 MM2' を作成した。本年度のプロジェクトにおいて用いた計算にはほとんどこの改良力場を使用した。⁸⁵⁾

力場計算で多用する定量的立体配座解析が発達を遂げるにつれて、従来の MM2 型力場を用いて行われてきた方法、となつた安定または強制配座のポテンシャルエネルギーの比較のみで行なうだけでは不十分な場合が多く認識されつつある。となつた観測された、あるいは自然現象に起因するデータを理解するものには自由エネルギー変化を以て詳細に行なうことが必要であつて、その為には種々の分配函数成分、とくに振動に基くエントロピーおよびエンタルピー値への算出を見積ることが必要である。このように手法の一つとして BIGSTRM3 プログラムを用いて振動解析をとり入れてシクロヘプタンおよびシクロオクタンにわづらエネルギー表面に関する詳細な計算を行った。⁹⁵⁾ これがおよそ 8 炭の基本炭化水素環に関する最も包括的かつ精密な情報とすることである。同時に結合後利回転によるエネルギー表面極小法が欠点に満ちたことを見出した。

振動解析法導入による精密立体配座解析の裨益と考へられたが、遂に終了したドデカメチルシクロヘキサンの計算である。¹⁰⁴⁾ ここにおいては振動解析の主目的としてつくられた Ermer の CFF を用いると同時に MM2, MM2' 計算も併用した。CFF の利便が直ちに明らかとなった。シクロヘキサンと比較することにより、非常に興味深い知見が得られた。となつたドデカメチル体において母体のシクロヘキサンと同じくイスおよび D₂ および配座の唯一つのエネルギー極小であるが、前者においてはメチル基間の非結合相互作用の効果が（変遷のヤ、扁平な形）と、¹⁰⁵⁾ 前者は舟型において 1,4-旗竿相

相互作用のエネルギーが高くなる、つまり、その flexibility が失われる。そのエネルギー相互変換(環反転)の活性化エネルギーの母体シクロヘキサンに比べて小さい値となる、というのに対して、真の値となる。

基礎的研究として本年度内に結果がまとまるのは分子軌道法との比較論のみである。¹⁰¹⁾ MM法の旧々のポテンシャル項とMO法において得られる性質と対応づけることを試みた。伸縮、変角および静電相互作用ポテンシャルを分子軌道法の諸量と関連づけることはとくに問題がなかった。現行のMM法がthrough-bond機構による、と生じた非結合原子間の相互作用を無視しているという事実は明らかとなった。とくに1,4-型ポテンシャルはMNDO計算による(かた)明確な符号を与えられなかった。現行のMM法はこれとわずれポテンシャルおよびVan der Waalsポテンシャルに無差別に含ませているものと解釈される。この問題に関しては引き続き検討を続行中である。

References

104. "Conformational Properties of Permethylcyclohexane as Compared to Cyclohexane: A Force Field Study", Ermer, O.; Ivanov, P. M.; Osawa, E. submitted for publication in J. Am. Chem. Soc.

103. "Conformational Analysis of 2-Chloro- and 1,2-Dichloro-1,2-dihydrosantoinins by X-ray Analysis and Molecular Mechanics", Inayama, S.; Iitaka, Y.; Osawa, E.; Ohta, Y.; Jaime, C. manuscript in preparation.

102. "Does the Boat-like Conformer Exist for 1,8,8-Trimethylbicyclo[3.2.1]octan-3-one?", Jaime, C.; Buda, A. B.; Osawa, E. submitted for publication in Tetrahedron Lett.

101. "Complementary Roles of Molecular Orbital and Molecular Mechanics Methods in Theoretical Organic Chemistry. Survey and Perspectives", Hirano, T.; Osawa, E. submitted for publication in Croatica Chem. Acta.

100. "Crystal and Molecular Structure of Bis(9-triptycyl) Ether", Iwamura, H.; Ito, T.; Ito, H.; Toriumi, K.; Kawada, Y.; Osawa, E.; Fujiyoshi, T.; Jaime, C. J. Am. Chem. Soc. in press.

99. "Carbonylation and Valence Isomerization of 1,3-Bishomocubane Derivatives by Chlorodicarbonylrhodium Dimer", Zlotogorski, C.; Blum, J.; Osawa, E.; Schwarz, H.; Hühne, G. submitted for publication in J. Org. Chem.

98. "Tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undeca-2,5-diene: a Molecule with Unusually Strong Through-Space Interaction in a 1,4-Cyclooctadiene System", Yamaguchi, R.; Ban, M.; Kawanishi, M.; Osawa, E.; Jaime, C.; Buda, A.; Katsumata, S. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 1512-1514.

97. "Absolute Configuration and Conformational Mobility of Dilophol and 3-Acetoxyacetyldilophol", Enoki, N.; Shirahama, H.; Furusaki, A.; Suehiro, K.; Osawa, E.; Ishida, R.; Matsumoto, T. Chem. Lett. 1984, 459-462.

96. "Stereochemistry of Some Diastereoisomeric 2-Substituted Borneols", Blagoev, B.; Berova, N.; Ivanov, P.; Vassilev, V.; Osawa, E. J. Mol. Struct. in press.

95. "Remarks on Analysis of Torsional Energy Surfaces of Cycloheptane and Cyclooctane by Molecular Mechanics", Ivanov, P. M.; Osawa, E. J. Comput. Chem. in press.

94. "Application of Empirical Potential Energy Calculations to Organic Chemistry. Part 22. Restricted Internal Rotation in Substituted 1,1'-Bipiperidines, 1-

Cyclohexylpiperidines and Related Molecules due to 1,5-Interactions across the Pivot Bond", Jaime, C.; Osawa, E. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II in press.

93. "Photo-induced Transformations. Part 69. The Formation of Bridged Oxabicyclic Compounds by Intramolecular Radical Addition of Oxyl Radicals Generated from B-Homocholest-5-en-7a-ol Hypoiodites", Sugimoto, H.; Ohtsuka, T.; Orioto, K.; Jaime, C.; Osawa, E. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1984, 575-581.

92. "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance and Empirical Force Field Studies of Cannabidiol", Kane, V. V.; Martin, A. R.; Jaime, C.; Osawa, E. Tetrahedron in press.

91. "Theoretical Description of the Preference of Vicinal Alkyl/Phenyl Gauche Conformation by Molecular Mechanics. An Alternative Interpretation for the CH^{δ+}...π^{δ-} Attractive Interaction", Hirota, M.; Sekiya, T.; Abe, K.; Tashiro, H.; Karatsu, M.; Nishio, M.; Osawa, E. Tetrahedron, 1983 39, 3091-3099.

90. "Calculations of Highly Strained Cyclopropane Derivatives. Evaluation of Several Solar Energy Storage Systems Involving Valence Isomerization of Cyclopropane Rings", Osawa, E.; Szalontai, G.; Tsurumoto, A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1983, 1209-1216.

89. "The Role of Through-Bond Interaction in Thermal Behavior of Cage Molecules", Okamoto, Y.; Harano, K.; Yasuda, M.; Osawa, E.; Kanematsu, K. Chem. Pharm. Bull. 1983, 31, 2526-2529.

88. "Remarkably Fast [2+2] Cycloreversion in Methoxy Substituted Cookson's Cage Ketones Assisted by the Capto-Dative Substituent Effect and by the Through-Bond Interaction", Okamoto, Y.; Kanematsu, K.; Fujiyoshi, T.; Osawa, E. Tetrahedron Lett. 1983, 24, 5645-5648.

87. "Structure and Conformation of Furano-cyclononene Diterpenoids from the Seaweed *Dictyota Dichotoma*", Enoki, N.; Shirahama, H.; Osawa, E.; Urano, S.; Ishida, R.; Matsumoto, T. Chem. Lett. 1983, 1399-1402.

86. "Equilibration of 2-Chloro-1,2-dihydrosantonin Conformers--A Theoretical Approach Using X-Ray Diffraction and MO Calculations", Inayama, S.; Shimizu, N.; Nishihara, S.; Ohsaka, T.; Hori, H.; Shibata, T.; Iitaka, Y.; Buda, A. B.; Osawa, E. Chem. Pharm. Bull. 1983, 31, 4582-4585.

85. "A Reparameterization of Empirical Hydrocarbon Force Field MM2 for Improved Performance in Torsional Energy Surface Calculations", Jaime, C.; Osawa, E. Tetrahedron, 1983, 39, 2769-2778.

84. "[Z,E,E]-Humulene. Conformational Analysis and Transannular Cyclization", Shirahama, H.; Arora, G. S.; Osawa, E.; Matsumoto, T. Tetrahedron Lett. 1983, 24, 2869-2872.

83. "Recognition of Paired Gauche^P-Gauche^M Sequences as the Source of the Rotational Barrier in 2,2'-Dimethyl-1,1'-bipiperidines", Jaime, C.; Osawa, E. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 708-709.

82. "Lead Tetraacetate Oxidation of Humulene and Conformational Analysis of the Produced Humulatriendiols", Shirahama, H.; Hayano, K.; Arora, G. S.; Osawa, E.; Matsumoto, T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1983, 56, 2069-2072.

81. "Conformational Preference in 2,4-Dimethoxybicyclo[3.3.1]nonan-9-one and Related Molecules. Analysis of Vicinal NMR Coupling Constants in Multiple Rotor System by Combined Molecular Mechanics and Generalized Karplus Equation", Jaime, C.; Osawa, E.; Takeuchi, Y.; Camps, P. J. Org. Chem. 1983, 48, 4514-4519.

80. "Further Examples of Enhanced Lengthening of Strained Carbon-Carbon Bonds by Orbital Interactions", Osawa, E.; Ivanov, P. M.; Jaime, C. J. Org. Chem. 1983, 48, 3990-3993.

2. "Remarks to the Users of the Gaussian 80 Program (QCPE 437)", Buda, A. B.; Osawa, E. QCPE Bull. 1983, 3, 83-86.

1. "Published ad hoc Parameters for Empirical Force Field Calculations", Osawa, E. QCPE Bull. 1983, 3, 87-89.

分C05 施
実 39,233
許 39,520

4員環化合物の分解経路

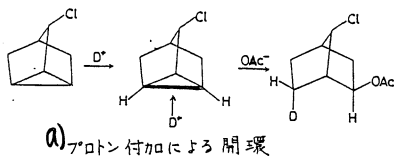
The Dissociation Path of Four-membered Ring Compounds

山 辺 信 一 (奈良教育大学・教育学部)

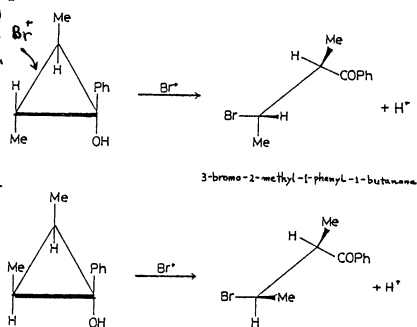
1-A 研究目的, 内容

シクロプロパン環が親電子試薬を開始剤として開環する場合, 後者のちかひによつてその生成物の立体配置に相違が生じる。 H^+ と Cl^+ による開環経路の差が, どのような立体化学的区別を与えるかを調べた。

図1 a)に 3-クロロルトリ サイクリンの開環様式を示す。太いC-C水平線が切れるが, D^+ は立体保持でOAcは反転で付加している。他方図1 b)で臭素陽イオンが付加する時は反転生成物を与える。塩素陽イオンも反転生成物を与える。反応を起す。よつて, H^+ が立体保持, Cl^+ が反転の生成物につながらる原因をMO計算で調べた。



a) プロトン付加による開環



3-bromo-2-methyl-1-phenyl-1-butane

1-B 研究方法, 計算方法

シクロプロパンや付加生成物の構造, あらひ付加反応の遷移状態等は分子研公開プログラムのGAUSSIAN 80を用いた。基底は3-21G。

b) 臭素カチオン付加による開環
図1 シクロプロパン環の2つの開環様式

1-C 研究結果

図2のシクロプロパン環に H^+ や Cl^+ が C_{2v} 対称性で配位したモデルでエネルギー微分ゼロ。振動解析をすると, プロトンでは遷移状態。他方 Cl^+ では安定中間体。 H^+ が付加する時は右左どちらかのメチレン基を攻撃し(保持), 初後お核試薬(N^- と書いて)が立体的に空いている後側(中対太矢印反転)を攻撃する。一方, Cl^+ の C_{2v} 中間体の4員環構造のまきでは, N^- が Cl^+ に近づくだけである。 N^- 接近前に C_{2v} 中間体の異性化が起る可能性がある。これが反転生成物につながる。図3に比較して機構を示す。

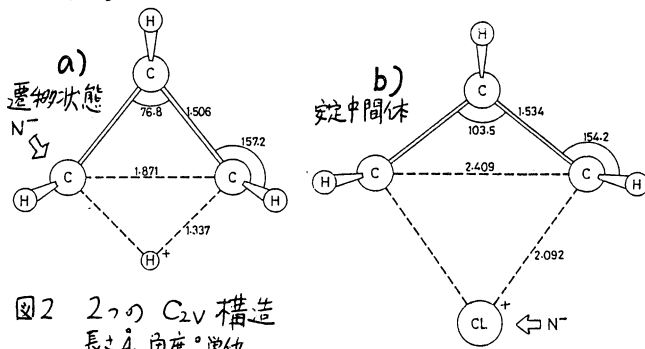


図2 2つの C_{2v} 構造
長さ, 角度単位。

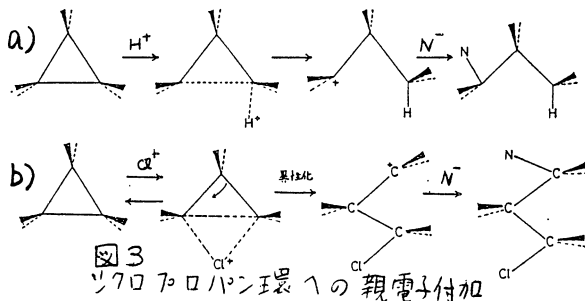


図3 シクロプロパン環への親電子付加

2-A 研究目的, 内容

高圧質量分析計を用いて H_3O^+ の生成時の熱力学データ $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ が報告されている。これが理論的にどのような精度で再現されるかを吟味した。用いた系は $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{O}_2^+$ の平衡反応。

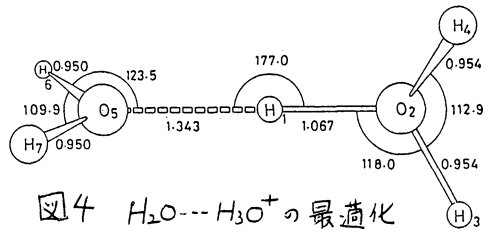


図4 $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+$ の最適化構造。長さ, 角度, 単位。DZ+p 基底による。

特に MO 計算の基底依存性と電子相関の効果に注意した。

2-B 研究方法, 計算方法

$\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_5\text{O}_2^+$ 3つの分子の構造, 電子エネルギー, 振動数は GAUSSIAN 80 プログラムで求めた。表1に示すような7通りの基底を用いた。

Basis set or exptl. (Kcal/mole)	ΔH° (eu)	ΔS° (eu)
STO-3G	-56.9	-31.6
3-21G	-51.3	-31.6
4-31G	-43.6	-31.7
6-31G	-42.4	-31.8
DZ	-40.1	-29.8
6-31G**	-33.8	-28.7
DZ+p	-32.4	-28.8

exptl. (a)	-31.6	-24.3
(b)	-36.0	-33.3
(c)	-33.0	-33.6

2-C 研究結果

図4が最適化された構造。3-21G, 4-31G, 6-31G および DZ は H_3O^+ を平面分子と算出し, タメ。これは C_{2v} の H_5O_2^+ を与えてしまう。表1に $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ の実験値と今回の計算値を併記した。STO-3G が $-\Delta H^\circ, -\Delta S^\circ$ を過大評価しているのは $\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$ の共有結合性を大きく見積り過ぎているため。3-21G, 4-31G, 6-31G, DZ は分子の分極度が大き過ぎることにより, 同様の傾向を示す。6-31G** と DZ+p でやっと実験値と同程度の値が得られた。表2には, 表1の $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ の中味と電子相関(SAC)の効果を示す。SACにより安定化エネルギー 3 Kcal/mole が得られた。これは ΔH° の約10%にも達し, 分子間力での分散力の重要性を物語っている。 $\Delta H^\circ \approx \Delta E_{el}$ (電子エネルギー差) もわかる。 ΔS° では ΔS_{vib}° の大きな値が注目される。 $\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$ の弱い結合生成時の振動エンロピーの意外な程の大きさには注意すべき点がある。今回は, エンロピー変化への電子相関効果は調べられなかった。

表1 $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{O}_2^+$ の反応の熱力学データ。(MO計算)

しかし, Schaefer III の H_m^+ での CI-振動解析の結果を吟味すると, 1-2 e.u. の ΔS° の差が

表2 $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{O}_2^+$ での熱力学データ (DZ+p, MO計算) の中味。

ΔE_{el} (SCF)	ΔE_{total}	(Kcal/mole)			SAC correc.	ΔS°	(eu)		
		ΔE_{trans}	ΔE_{rot}	ΔE_{vib}			ΔS_{trans}°	ΔS_{rot}°	ΔS_{vib}°
-32.58	0.73	-0.89	-0.89	2.51	-3.11	-28.81	-32.62	-2.98	6.79

MO と CI 計算の間で生じる。

ΔE_{el} : binding energy of SCF level without the zero-point vibration and temperature corrections.

$\Delta E_{total} = \Delta E_{trans} + \Delta E_{rot} + \Delta E_{vib}$ and $\Delta S^\circ = \Delta S_{trans}^\circ + \Delta S_{rot}^\circ + \Delta S_{vib}^\circ$

$\Delta H^\circ = U^\circ(\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}) - U^\circ(\text{H}_2\text{O}) - U^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + \text{correlation(SAC) correction} - RT$ (U° : SCF level)

$= \Delta E_{el}(\text{SCF}) + \Delta E_{total} + \text{SAC correction} - RT$

$= -35.5 \text{ Kcal/mole}$

3-A 研究内容, 目的

アセトンと DMSO (dimethylsulfoxide) のプロトンまわりの気相クラスターの構造と安定性を調べ、特に極性非プロトン性溶媒 DMSO は有機合成上重要な溶媒であり、その電子状態を調べておくことは意味がある。DMSO のイタリ原子上の d 軌道がクラスターリングでどのような影響を持つのかも吟味した。

3-B 研究方法, 計算方法

分子研公開プログラム GAUSSIAN80 と IMSPAK を使った。STO-4G, 4-31G, 4-31G(*), 3-21G(*), DZ+P 基底を用いた。

3-C 研究結果

図5に求めたクラスターの構造を示す。n=2 まではアセトン, DMSO とも同様の構造を持つ。n=2 で I, II, III と黒矢印を付けてある場所は 3 つ目の溶媒分子の可能な接近方向である。n=3 では、アセトンで I の方向, DMSO で III の方向と異なった結果が得られた。DMSO のメチル水素が想像以上に酸性であるため、 ΔH° の再現は H^+ (アセトン) で良いが、 H^+ (DMSO) では少し悪い。もちろん d 軌道加味で少しましになるが、3-21(*) や 4-31G(*) のかつこ付き*は改良の余地がありそう。なお、 H^+ (DMSO)_n での ΔH° の実測値にも問題があることが指摘された。

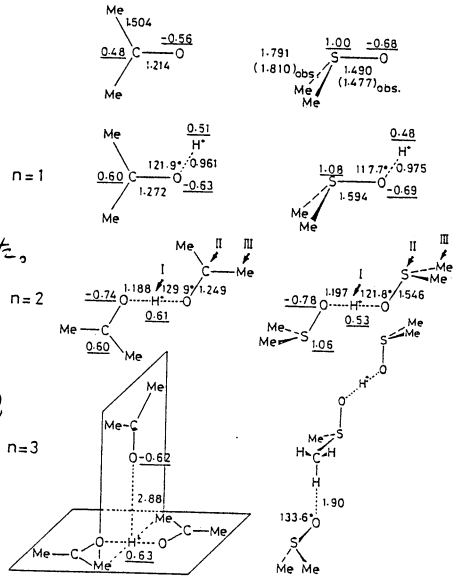


図5 H^+ (アセトン)_n と H^+ (DMSO)_n の最適化構造。下線を引いた数値は net charge。

4-A 研究内容, 目的

溶液中では、求核置換 (S_N2) 反応と脱離 ($E2$) 反応が競争的に起る。しかし、気相中では、例えば F^- とフッ化エチル CH_3-CH_2F の組み合わせでは $E2$ が起る。この反応について S_N2 , $E2$ の経路とエチルル-変換を調べ、気相液相反応の差を考察した。

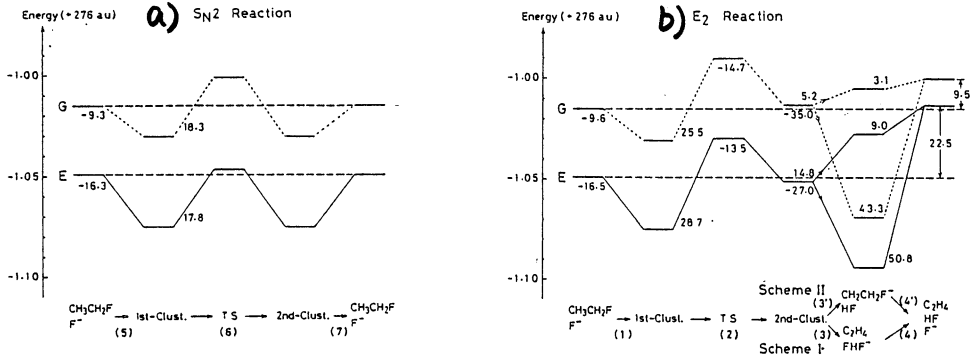
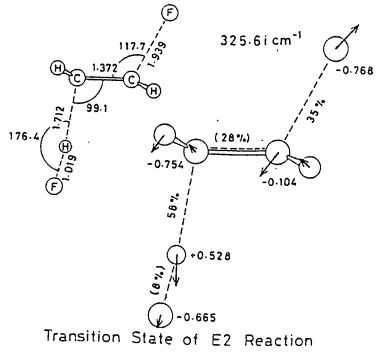


図6 $F^- + CH_3-CH_2F$ 気相反応のエネルギー変化。図中の数値は Kcal/mole 単位で、右の準位からのエネルギー差。安定化正, 不安定化負にとった。

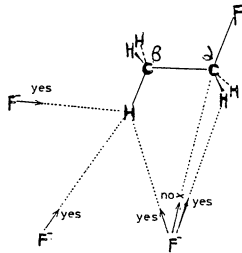
4-B 研究方法, 計算方法

反応物質, $F-CH_2-CH_2F$ のクラスター (図6で "clust" と書かれている) および遷移状態の構造を GAUSSIAN 80 プログラムを用いて決定した。炭素水素上は 3-21G, フッ素原子は 3-21G に p 型 GTO (exponent = 0.014) を加えた基底をそれぞれ使った。



4-C 研究結果

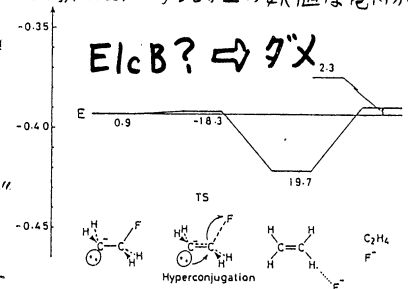
図6に a) S_N2 , b) $E2$ 反応のエネルギー変化を描いた。いずれもクラスター生成で、1つは安定化する。その中間体からの活性化エネルギーは E (電子エネルギー), G (ギブスの自由エネルギー, $T=298.15^\circ K$, 1気圧) いかれでも $E2$ の方が大きい。つまりエネルギー的には S_N2 の方が起り易く見える。しかし実際では S_N2 は起らず、 $E2$ のみ、



このシミュレーションは左図のような第1クラスター (1st-clust) 生成し易さを考えればよい。実際、そこで振動解析は S_N2 の 1st-clust まで $E2$ のそれに転移することを示している。つまり、攻撃試薬 F^- にとって、 S_N2 経路は "pin-point"

であって、確率が小さい。他方 β 水素は立体角的に大きく F^- の接近を受け入れ易いことができる。この差が選択的に $E2$ 反応を起させていると考えられる。図7の遷移状態の構造は $C\alpha-H$ と $C-F$ が協奏的に脱離する $E2$ 機構を示している。確認のため、わざと図8のような $E1cB$ 型でエネルギー変化を求めたが容易に第2クラスターへ転化してしまう。

図7 $F^- + CH_3-CH_2F$ $E2$ 反応の遷移状態。左肩の構造は μ_B 単位。矢印は反応座標を示す振動モード。%は結合の伸縮具合、かつ内は生成物の比。土の数値は電荷分布。



④ 発表 出版 実績 または 予定

- 1 湊, 関, 山辺 投稿準備中
- 2 山辺, 湊, 千尾, J. Chem. Phys., 80, 1576 (1984).
- 3 山辺, 湊, 千尾, Can. J. Chem., 61, 2827 (1984)
- 4 湊, 山辺, J. Amer. Chem. Soc., 投稿中
- 5 「2-oxetanoneの熱分解, 湊, 山辺, J. Org. Chem., 48, 1479 (1983).
- 6 「電子密度と薬理作用, 折田, 宇藤, 山辺ほか3名, Arzneimittel-Forschung, 32, 688 (1983).
- 7 「 H_m^+ , H_n^+ クラスター, 千尾, 山辺, Chem. Phys., 80, 237 (1983)
- 8 「塩化エチル上の求核置換反応, 山辺, 湊, J. Org. Chem., 48, 2972 (1983).
- 9 「 S_N1 と S_N2 反応の比較, 山辺, 山辺, 湊, J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 1881 (1983).
- 10 「不飽和化合物の求核置換反応における $\sigma^*-\pi^*$ mixing, 山辺, 湊, 川端, Canad. J. Chem., 62, 235 (1984).
- 11 「5-π電子クラスター, 千尾, 藤川, 小西, 山辺, Chem. Phys. Letters, 104, 184 (1984).

上記 1~4

有機反応機構及び不安定分子種の理論的研究

分 C07 施
実 62,333
許 62,320

Theoretical Study on Organic Reaction Mechanism and Unstable Species

・永瀬茂(横国大教育)、工藤貴子(横国大教育)

1. 研究目的・内容

不安定分子種の構造と反応機構を理論的に解明することを目的とする。本年度は、前年度に引き続く、ケイ素を含む二重結合化合物の熱力学的安定性と速度論的安定性を明らかにすることを中心課題とした。又、リンを含む二重結合化合物も検討した。

2. 研究方法・計算方法

分子軌道法計算は、HF法、CI法、MP法を用いて実行した。使用した基底関数は、double zeta(DZ)あるいはDZ+polarizationである。ポテンシャルエネルギー面上の定常点の構造と振動解析はエネルギー勾配法による計算した。使用したプログラムは、IMS PAK、GAUSSIAN 80である。

Scheme I

3. 研究成果

(a) シラニンの単分子反応及び水との反応

スキームIに示したH₂Si=Oの単分子分解反応のポテンシャルエネルギー断面図を図1に示す。水のH₂Si=Oへの付加反応のポテンシャルエネルギー変化は図2に示す。また反応途中に形成される錯合体、遷移状態、及び生成物の構造を図3に示す。比較のため、スキームIに示したH₂Si=Oと類似のH₂C=Oの単分子分解反応過程と、H₂C=O+H₂O反応を同一計算レベルで計算した。2からの結果は、図1と図2中に点線で示してある。

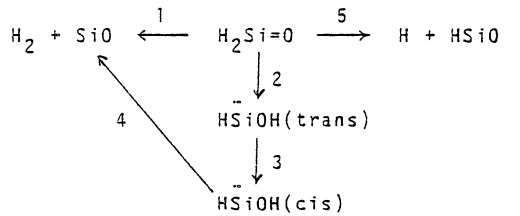


図1に示す。比較のため、スキームIに示したH₂Si=Oと類似のH₂C=Oの単分子分解反応過程と、H₂C=O+H₂O反応を同一計算レベルで計算した。2からの結果は、図1と図2中に点線で示してある。

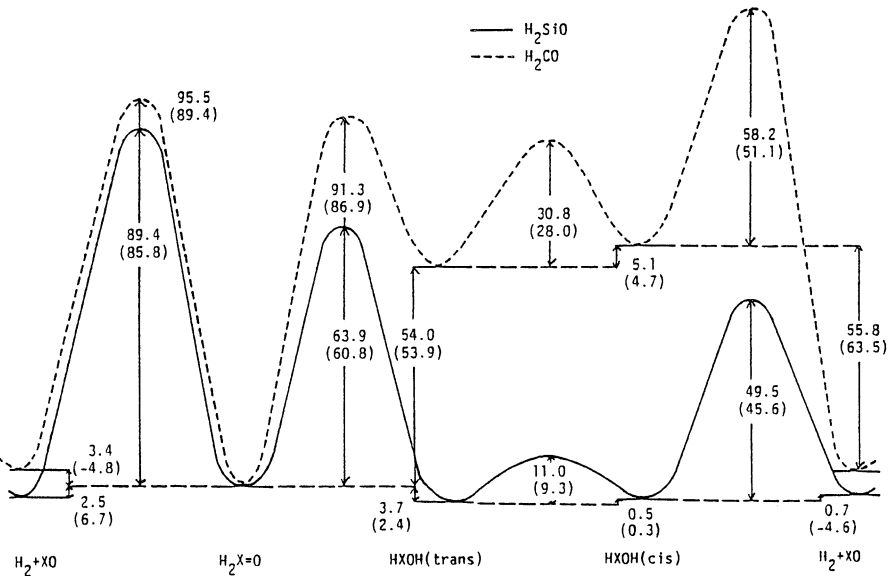


図1 CI(S+D+QC)/6-31G**/6-31G*によるH₂Si=OとH₂C=Oのポテンシャルエネルギー断面図(kcal/mol). ()内はHF/6-31G*によるゼロ点補正值

図2 MP3/6-31G*/6-31G*による $H_2O + H_2Si=O$ 反応と $H_2O + H_2CO$ 反応のポテンシャルエネルギー図 (kcal/mol)

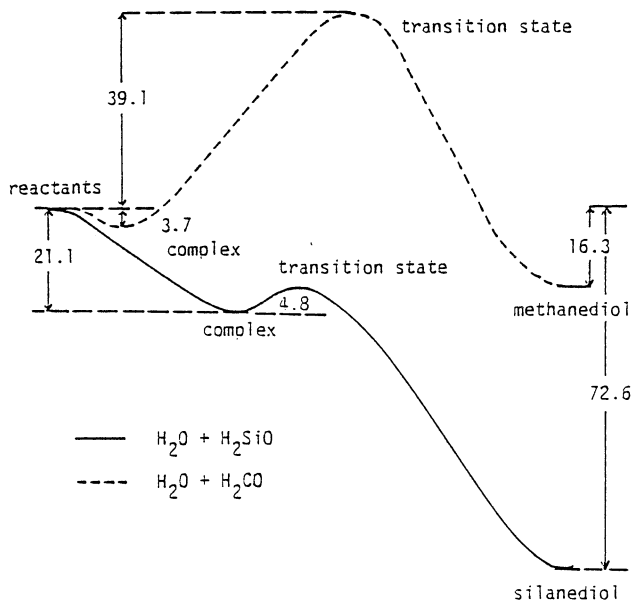
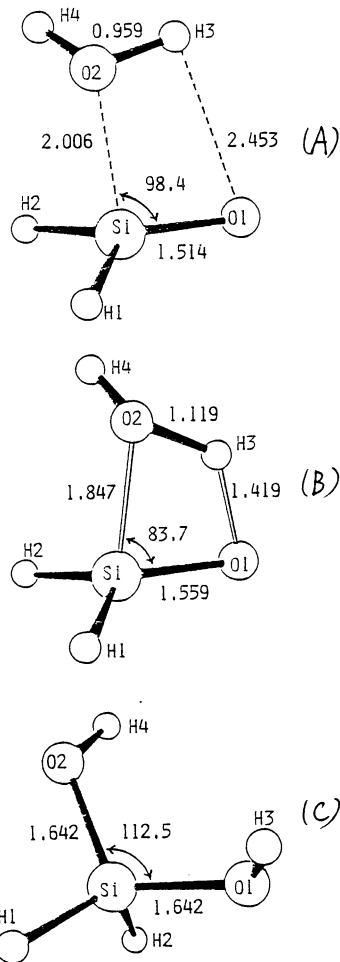


図3 水の $H_2Si=O$ への付加反応における錯合体(A)、遷移状態(B)、生成物(C)の最適構造 (Å & degree)



得られた結論は、(i) $H_2Si=O$ のポテンシャルエネルギー面の極小点にあり、存在可能な分子種である。(ii) $H_2Si=O$ の $Si=O$ 伸縮モードは、 1200 cm^{-1} 付近にあり、その固有振動数は比較的小さい。(iii) 二重結合構造 ($H_2Si=O$) は二価構造 ($HSiOH$) より約 1 kcal/mol 程不安定である。このことより、ケイ素は酸素とは異なり二重結合を形成しにくいことを示している。(iv) $HSiOH$ はミス型とトランス型の構造をとるが、トランス異性体の方が 0.3 kcal/mol 安定である。トランス \rightarrow ミス異性化反応の障壁は、 $HCOH$ の場合と比較すると小さく、 9 kcal/mol である。(v) ケイ素-酸素結合は、確かに $2\text{ 次}-1\text{ 次}$ 二重結合を持つが、炭素-酸素二重結合と比較すると、熱力学的に相当不安定である。(vi) $H_2Si=O$ の単分子分解過程として、分子解離、ラジカル解離及び $1,2$ -水素転位が考えられるが、いずれも 60 kcal/mol 以上のエネルギー障壁があり、この意味で $H_2Si=O$ は速度論的に非常に安定である。(vii) $H_2Si=O$ への水の付加反応は、 21 kcal/mol の結合エネルギーを持つ錯合体を形成し、これより約 5 kcal/mol 不安定な中心型の遷移状態を経由する 72 kcal/mol の発熱反応である。反応全体として、エネルギー障壁は 16.3 である。このことより、ケイ素-酸素二重結合の極性分子としての異常高い反応性を示すものである。一方、水の H_2CO への付加反応は、弱く錯合体と中心型の遷移状態を経由して反応が進行するが、全エネルギー障壁は 39 kcal/mol と大きく、極性分子としての反応に関して安定である。

(b) シレンヒシリレンの相互変換のエネルギー障壁の大きさ

ケイ素-炭素二重結合を持つシレン類の化学は飛躍的な進歩を遂げつつあるが、二重結合構造の二価構造への異性化反応のエネルギー障壁と反応熱について、実験と理論の間には、大きな食い違いが残されている。

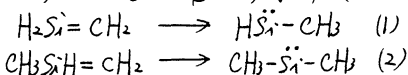


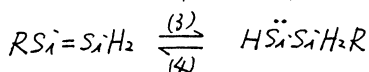
表1 反応(1)と(2)のエネルギー障壁と反応熱(kcal/mol)

理論的に、反応(1)の1,2-水素移動のエネルギー障壁は約40 kcal/molもあり、反応熱は~0 kcal/molと予測されたが、(2)の反応は容易に起こり、28 kcal/molの吸熱反応であることが実験的に示された。メチル基の存在が理論と実験の食い違いの原因であるのかを明らかにするために、反応(1)と(2)を様々な計算レベルで比較したが、表1に示すようにほとんど差異は見出せない。このことは、シレンは高温条件下でのみシリレンに異性化できることを示している。メチル基及びシリル基の1,2-移動反応も検討したが、同様の結論を得た。

Levels of theory	barrier height		heat of reaction	
	(1)	(2)	(1)	(2)
HF/3-21G	42.9	45.5	-14.9	-15.7
HF/6-31G	43.4	46.0	-14.1	-14.8
HF/6-31G*	43.5	47.4	-5.8	-5.1
MP3/6-31G*	42.2	43.5	-0.8	-1.9
CISD/6-31G*	41.6	44.9	-3.8	-2.7
CISDQ/6-31G*	39.3	41.4	-3.4	-2.0

(c) シシレンヒシリレンの相互変換の可能性

シシレンヒシリレンの可能な相互変換は、最近のケイ素化学の興味ある話題の一つである。本研究では、次の1,2-移動反応の遷移状態、反応経路、エネルギー障壁を計算した。



ここで、 $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{SiH}_3$ である。 $R = \text{SiH}_3$ の時、最適構造を図4に示す。エネルギー障壁は $R = \text{H} > R = \text{CH}_3 > R = \text{SiH}_3$ の順に減少する。 $R = \text{SiH}_3$ の時、反応(3)と(4)のエネルギー障壁は、それぞれ8.2と8.5 kcal/molである。この時室温での活性化エンタルピー変化と活性化エントロピー変化は、反応(3)では16.8 kcal/molと-3.6 e.u.であり、反応(4)では7.8 kcal/molと-5.1 e.u.である。従って、シリレンのシシレンへの1,2-SiH₃移動反応は室温で非常に容易に起こる。この結論は最近の実験結果とも一致している。従来、シシレン骨格はトランスに屈曲しているとされてきたが、 $R = \text{CH}_3, \text{SiH}_3$ ではシシレン骨格は平面構造であることを見出した。

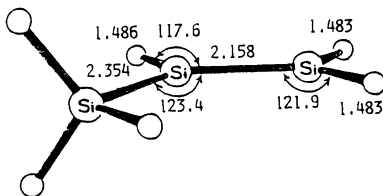
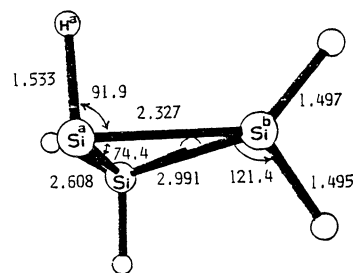
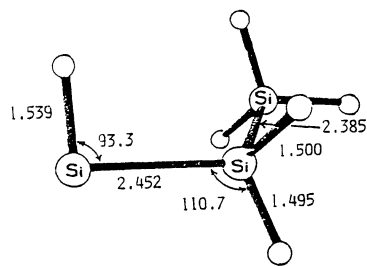


図4 シリレン(上)、シシレン(下)及び相互変換の遷移状態(中央)の最適構造(Aとdegree)

(d) ショースフェンの構造と反応性

リン-リン二重結合を持つ化合物の合成と単離はリン化学における大きな興味の的となつてゐる。本研究ではHP=PHを取りあげ、HP=NHとHN=NHの構造と性質と比較検討することにより、P=P二重結合の本性を明らかにすることを試みた。HP=PHはミス形とトランス形で存在するが、トランス形の方が3.7 kcal/mol安定で、トランス→ミスへの異性化の障壁は5.7 kcal/molである。H₂P=P:はHP=PH(トランス)より2.8 kcal/mol不安定でH₂P=P:→HP=PH(トランス)反応の障壁は2.7 kcal/molである。P=P二重結合距離は2.005 Åで、P-P1重結合距離より0.209 Å短い。又P=P伸縮振動数は700 cm⁻¹である。HP=PHの3重項状態

のP-P距離は2.204 Åで、1重項状態より0.199 Å長い。表2に、水素化熱、Proton affinity, 解離エネルギー、1重項状態と3重項状態とのエネルギー差などの計算値を示す。興味ある結果は、HP=PHの熱力学的安定性はHN=NHと大きく異なる点と、極性分子に對しても反応性は低く、速度論的にも相当に安定である。すなわち、H₂C=CH₂の炭素をケイ素で置換すると、熱力学的安定性と速度論的安定性がともに低下するのと対照的結論である。

表2 HN=NH, HP=NH, HP=PHの比較*(kcal/mol)

	HN=NH	HP=NH	HP=PH
水素化熱	30.9	40.1	24.5
Proton affinity	109.7	88.9	67.4
解離エネルギー	197.7	223.3	188.5
S-Tエネルギー差	45.0	38.0	29.9

* MP3/6-31G**/6-31G* 計算値

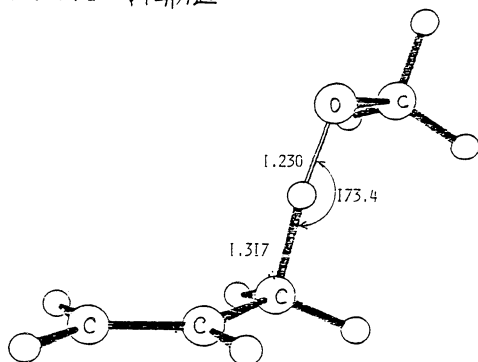


図5 引き抜き反応の遷移状態構造

(e) オキシラジカルの反応性

OCH₃ラジカルのプロピレンとの間の引き抜き反応(図5)と付加(図6)の反応性の違いを明らかにした。

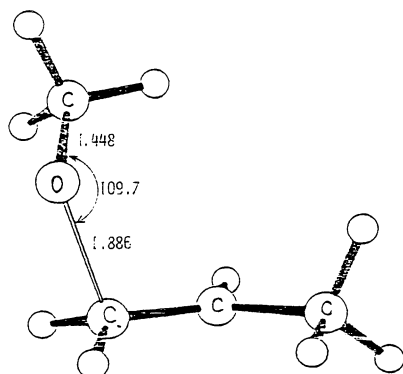


図6 付加反応の遷移状態構造

4. 発表・出版実績より予定

- 工藤・永瀬 分子構造総合討論会, 58年5月 仙台
- 工藤・永瀬 高速反応討論会, 58年11月 東京
- 永瀬・工藤 J. C. S., Chem. Commun., 363 (1983)
- 工藤・永瀬 J. Organomet. Chem., 253, C23 (1983)
- 三浦・永瀬 野島・川林 J. Org. Chem., 48, 2366 (1983)
- 永瀬・工藤 Organometallics, 3, 324 (1984)
- 永瀬・工藤 J. C. S., Chem. Commun., 141 (1984)
- 工藤・永瀬 J. Phys. Chem. 印刷中
- 永瀬・工藤 Organometallics 印刷中
- 工藤・永瀬 投稿予定
- 永瀬・伊藤・工藤 投稿予定
- 吉藤・橋田・柴山・箱本・伊藤・永瀬 J. Am. Chem. Soc., 印刷中

分子の励起状態に関する理論研究

分 CR4 施
実 59,256
許 59,280

A Theoretical Study of Excited States of Molecules

○岩田末廣 (慶大理工), 富宅喜代 (同左), 長村吉洋 (同左), 佐藤信行 (同左)
青柳睦 (同左), 高田俊行 (同左) .

I. MCSCF法による trans-butadiene の励起状態のポテンシャルエネルギー面

不安定な分子種や電子的に励起した分子の構造及び物性を理論的に調べるためには、電子相関の問題を無視することはできない。ab initio MO法によってポテンシャルエネルギー面を決定する上でも、分子の電子状態を正しく記述する SCF法での CI法を用いるなければならない。分子構造や反応経路を求めるために、MCSCF gradient法がたいへん有効であることが示されてきているが、これからも大きな分子やより詳しい計算に用いられていくだろう。

しかしながら、方法論的に MCSCFは Quadratic Convergence が保証されているとは言え、まだまだ計算にかかり時間がかかる。現在使用しているプログラム "GAMESS" をベクトル化することはかなり難しかったため、多くの基底関数を用いるような場合には、根本的にアルゴリズムの検討を必要とするだろう。

I-1. 研究目的・内容

本研究では、MCSCF gradient法を用いて、ポリエン系炭化水素の一つである trans-butadiene について、励起状態における構造および C-C 二重結合のまわりの異性化反応に関与すると思われる状態について調べた。

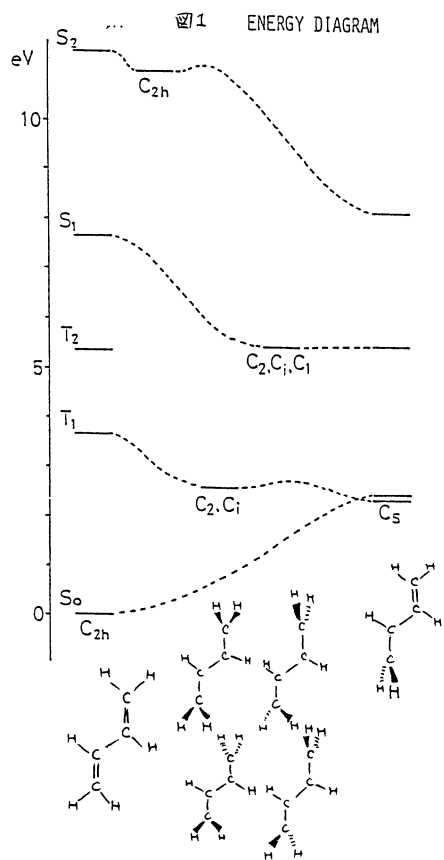
I-2. 研究方法・計算方法

用いたプログラムは NRCC で M. Dupuis らによって開発された GAMESS を IMS で modify したものである。すべての構造は STO-3G full π space MCSCF により optimize した。

I-3. 研究成果

C_{2h} 対称を持つ平面構造で、基底状態 S_0 (1^1A_g)、最低三重項状態 T_1 ($3B_u$)、励起一重項状態 S_1 (2^1A_g) 及び S_2 (1^2B_u) に対応した状態について、平面構造と末端 CH_2 が 90° ねじれた構造でまず geometry を最適化し、さらに normal mode analysis を行った。各状態は、 π 軌道における電子の詰まり方の違いによって決まっているので、MCSCF 計算は、4つの π 軌道に4つの電子が占めるすべての可能な電子配置を考慮することによって、すべての状態のエネルギーを同じレベルで計算することができる。

S_0 や T_1 , S_2 状態は、ほぼ一つの電子配置で記述されるが、 2^1A_g である S_1 は二電子励起配置が多く混じり multi-configuration にしるのと記述できない状態である。基底関数によって、相対的エネルギー差や分子構造が変わる可能性があるが、我々は STO-3G basis だけでなく DZに近い MIDI4を用いても計算を行ない、計算結果はほとんど変化しないことを確かめた。また 1^2B_u である S_2 状態は平面形では Rydberg 状態であるため、diffuse orbital も考慮した計算を行った。

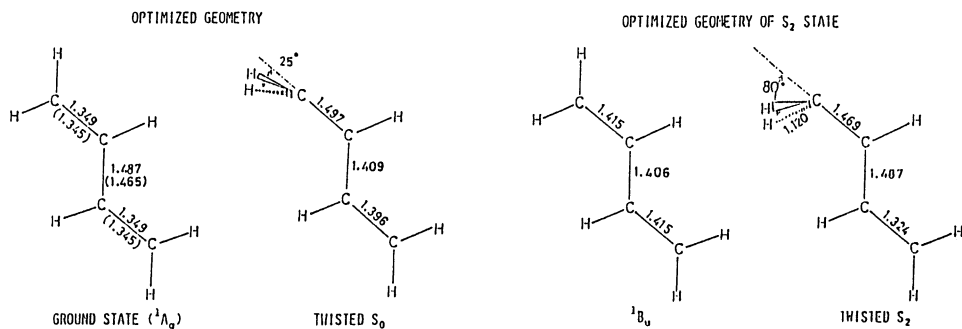


計算結果としての energy diagram をまとめたのが図1である。左側は vertical excitation energy であり、右側は C=C 結合に関し 90° ねじれた構造で最適化した時のエネルギーである。

各状態について平面構造を保って optimize した後、vibrational analysis を行うと、 S_2 状態のみがエネルギー的に minimum であることを示すが、 T_2 及び S_1 については、 CH_2 の flapping と C=C bond の回転に関して imaginary frequency を与えた。最終的に求めた minimum の geometry は、 T_1 については、C=C bond がねじれずに CH_2 が flap した構造と、 90° ねじれた CH_2 group が flap した構造の両方が minimum として存在し、 90° ねじれた構造は電子状態においても S_0 と非常によく似ている。 2^1A_g である S_1 状態は、平面でも 90° ねじれた構造でも4つの imaginary frequency を示し、結局、2つの C=C 結合のねじれと、2つの CH_2 group の flap とが mix した4つの local minimum が存在することがわかった。しかし、これら4つの geometry と 90° ねじれたところのエネルギー差はきわめて小さく、 2^1A_g については、C=C 結合は自由回転しているとみなしてよさそう。

valence excitation では記述できない S_2 状態については、basis set を増やして、diffuse orbital を2つの C=C bond の中点において計算した結果、gradient が非常に小さい値を示したことから、geometry は STO-3G で求めたものにかなり近く、エネルギーは 2^1A_g に非常に近い値を与えた。

これらの結果は、実験事実をよく説明することができるとともに、C=C 結合の回転に伴うポテンシャルエネルギー面が各状態でかなり違っているため、今まで考えられていた単純なものではなるとのことも示している。



II. NeB⁺ の理論発光スペクトル

II-1 研究目的

ab initio 計算 (センターレポート No.4) によって得られたポテンシャルエネルギー曲線と遷移確率に基づいて、理論発光スペクトルを計算する。

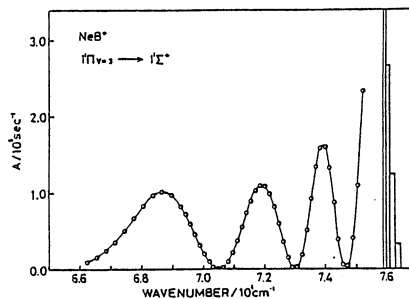
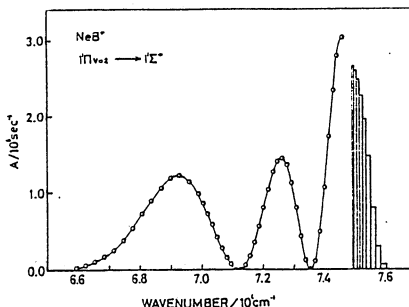
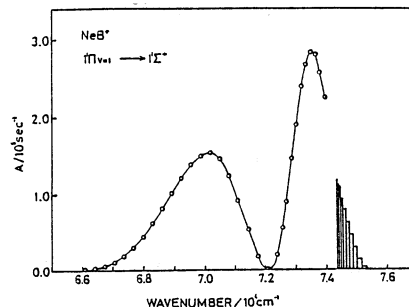
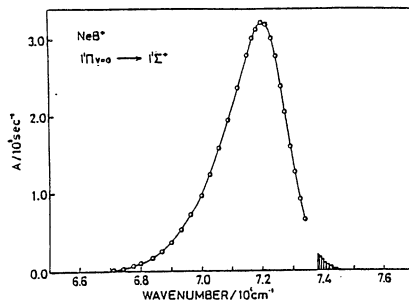
II-2 研究方法・計算方法

Cooley の方法により、2 原子分子の核の運動 (束縛; 解離形共) に波動関数を数値的に求めるプログラムを作製した。振動準位間の遷移確率, フランク・コンドン因子が高速で計算できる。

II-3 研究成果

第一励起一重項の各振動準位からの理論発光スペクトルを右図に示す。縦軸はアインシュタインの A 係数である。スペクトルを積分すると自然寿命が得られる。v=0 の寿命は 1 nsec と見積られた。ポテンシャルエネルギー曲線から予想されたように、発光スペクトルは、主に、束縛 → 解離形遷移からなっている。v=1, 2, 3 になるにつれて、束縛 → 束縛形遷移の強度が増してくる。図より明かなように、発光スペクトルに "斑点" が表われる。v=1 では、1 個、v=2 では 2、v=3 では 3 となることから判るように、これは、主に初期振動準位の波動関数の形 (節の数) と関連している。

これらの計算結果より、NeB⁺ の第一励起一重項状態を何らかの方法で生成することができたならば、強い発光スペクトルが真空紫外部の中広い領域に観測できるとであろうと予言できる。



III. 窒素分子の光学的性質の理論計算

III-1 研究目的

周波数依存分極率を高エネルギー領域まで計算し、実験では実測しにくいエネルギー域の屈折率やレイリー散乱強度の絶対値を求める。

III-2 研究方法・計算方法

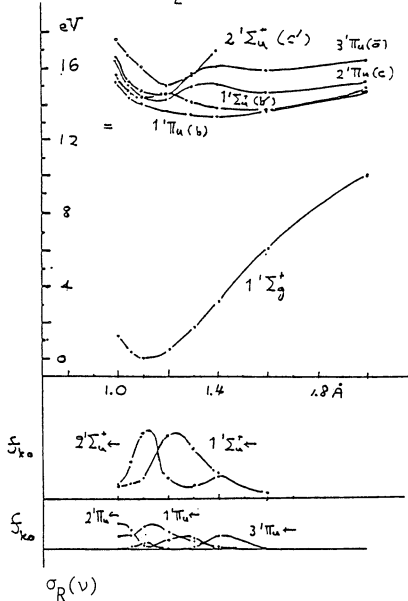
周波数依存分極率は、C 行列から直接計算する。この方法では、次元 C 行列の全固有状態からの寄与を、固有状態のベクトルを明らかに求めることなく、取りこむことができる。

III-3 研究成果

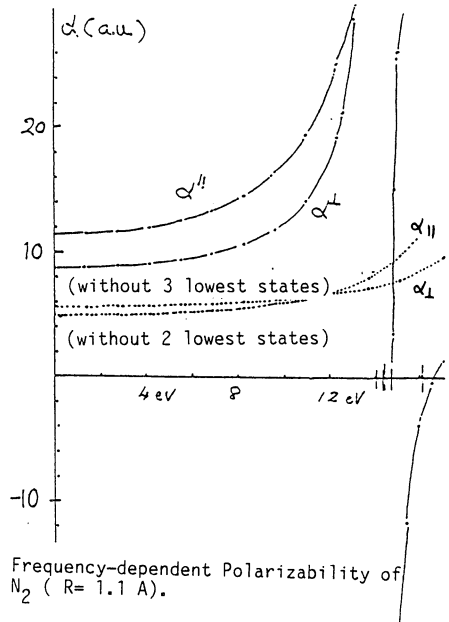
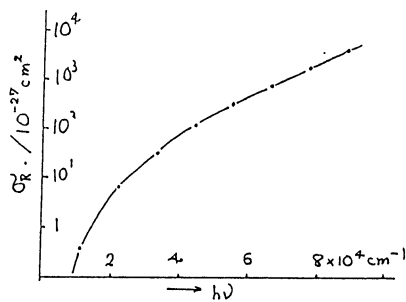
周波数依存分極率の計算には、低い許容電荷に関連する励起状態の正確な知識が必要である。窒素分子の許容状態 $1\Pi_u$ と $1\Sigma_g^+$ は高エネルギー域にあり、意外と ab initio 計算

が少ない。図にポテンシャルエネルギー曲線と振動子強度の結合距離依存性を示す。原子価型と Rydberg 型が交叉している。分極率 $\alpha(\omega)$ は、本方法では、発散する近傍まで計算できる。実験値との比較は度接率(可視光) 図に示した。現在の CI の規模と一電子基底関数の大きさ $(7s4p3d/3s3p3d)$ を考えに入れると、不足できる結果であろう。

The Potential Energy Curves of the Ground and Optically-allowed States of N_2 .



Rayleigh Scattering Cross Section



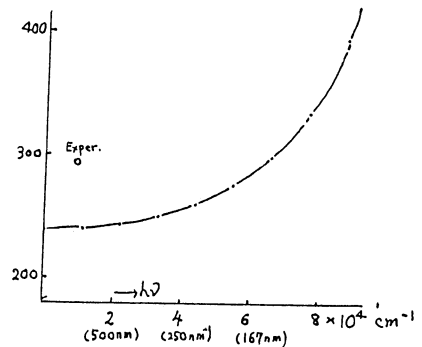
Frequency-dependent Polarizability of N_2 ($R = 1.1 \text{ \AA}$).

$\eta(\nu)$: Index of Refraction.

$$\eta(\nu) = 1 + 2\pi N \alpha(\nu)$$

$$\alpha = 1/3 \alpha_{||} + 2/3 \alpha_{\perp}$$

$$(\eta(\nu) - 1) \times 10^6$$



4. 発表・出版実績

- a) 佐藤信行, 岩田末廣 日本物理学会分科会 (1983)
- b) 青柳睦, 長村吉洋, 大塚敏, 岩田末廣 日本化学会春季年会 (1984)
- c) 青柳睦, 長村吉洋, 岩田末廣, *The fifth Amer. Conf. Theor. Chem.* (1984)
- 1) T. Ibuki, N. Sato and S. Iwata, *J. Chem. Phys.* **79** 4805 (1983).
- 2) S. Iwata *Chem. Phys. Letters* **102** 544 (1983).
- 3) H. Kasahara, N. Mikami, M. Ito, S. Iwata and I. Suzuki, *Chem. Phys.* **86** 173 (1983)
- 4) K. Takano, H. Hosoya and S. Iwata, *J. Amer. Chem. Soc.* (1984) in press.
- 5) H. Kanamori, S. Iwata, A. Mikuni, and T. Sasaki, *J. Phys. B*, (1984) in press.

化学反応の動的過程に関する理論的研究

分 CS3 施
実 80909
許 89300

A Theoretical Study on the Dynamic Aspects of Chemical Reaction

○山邊時雄, 田中一義, 寺前裕之, 小泉雅考, 浅井美博, 長岡正隆, 岡崎巖 (京大工)

1. 研究目的・内容

本研究グループは主に *ab initio* 分子軌道法を使用して, 化学反応の動的過程及び種々の分子種の電子状態に関する理論的研究を行ってきた。本研究を大別すると以下の3つのテーマに分けられる。

- (1) 有機化学反応素過程に関する極限的反応座標 (iRC) を用いる反応路解析
- (2) 化学反応における振電相互作用の役割の理論的研究
- (3) 反応分子種の構造と電子状態に関する研究

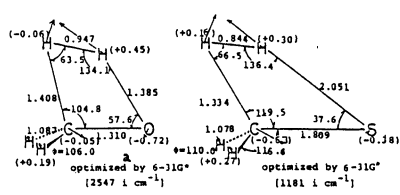
2. 研究方法・計算方法

分子軌道及びポテンシャル面の *ab initio* 計算には Gaussian 80 プログラムを使用した。さらに基準振動数の計算, iRC の追跡に必要なエネルギー勾配の計算には Gaussian 80 の他に, 分子研公開プログラムの HONDOG を用いた。核振動を考慮した分子の電子状態の計算は, Gaussian 80 プログラムに, 必要なサブルーチンを付け加える事により行った。

3. 研究成果

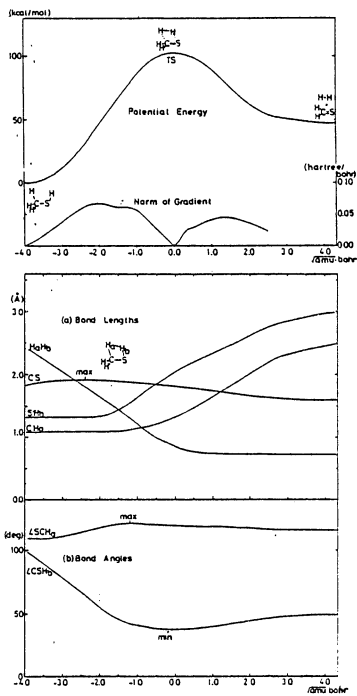
(1) 有機化学反応素過程に関する極限的反応座標 (iRC) を用いる反応路解析

最近, 有機化学反応の素過程の動的な解析が理論的になされてきているが, 反応の進行に伴う反応分子の構造変化の本質をとらえる反応座標の選択が重要な鍵となる。従来から本研究グループでは, 1970年に福井により提唱された極限的反応座標 (iRC) を用いて, 種々の多原子分子の素反応過程の動的な側面を解析してきた。含硫黄有機化合物は, 生化学的に興味深く, その動的素過程にも大きな関心が寄せられている。そこで本研究では含硫黄有機化合物として基本的なメタンチオール脱水素反応 $\text{CH}_3\text{SH} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{S} + \text{H}_2$ について iRC を用いる詳細な反応路解析を行った。更にこの反応の電子的過程を解明するため, 相互作用混成分子軌道 (iHMO) を用いて, iRC に沿った分子内部系間の電子的相互作用を解析した。反応物・遷移状態・生成物の平衡核配置は 6-31G* 基底により最適化し, そのうち遷移状態の核配置を右図に示す。比較対照のため以下メタンチオールの同様の脱水素反応についての計算結果を示した。S-H 結合は O-H 結合と比べ非常に長くなっており, 結合が弱いことを反映している。同時に LCSH は LCOH より小さく両者の核配置は大きく異なっていることがわかる。反応の活性化エネルギーと反応熱の電子相関をも配慮した各種レベルでの計算値を, 右表に示した。活性化エネルギーの値は, メタンチオールの

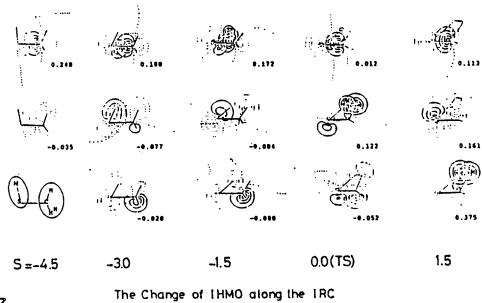


		(kcal/mol)					
Geometry [RHF/]	M-31G]	6 - 3 1 G *					
Method	RHF	[RMP2]	[RMP3]	[RMP4]	[RMP4 (SDQ)]		
Basis Set	M-31G]	6 - 3 1 G **					
Ea(CH ₃ SH → TS)	100.1	103.7	99.2	96.8	98.2	98.5	-
ΔE(→ CH ₂ S + H ₂)	40.3	42.0	42.5	37.3	39.5	38.5	-
Ea(CH ₃ OH → TS)	126.4	115.4 ^a	111.4 ^a	101.2 ^a	105.2 ^a	104.8	103.6 ^a
ΔE(→ CH ₂ O + H ₂)	32.7	26.5 ^a	28.7 ^a	26.7 ^a	29.6 ^a	28.0	26.9 ^a

^aResults from L.B.Hending, H.B.Schlegel, R. Krishnan, and J.A.Pople, J. Phys. Chem., 84, 3394 (1980).



方がメタノールよりいずれも小さく、逆に反応熱は大きくなっている。このことは生成物メタノールアルデヒドが、ホルムアルデヒドと比べると化学的に不安定であることを示している。また電子相関の影響は、反応物・遷移状態・生成物のいずれにおいてもメタノールの方で大きく現われた。IRCに沿ったポテンシャルエネルギー、エネルギー勾配のノルム、結合長及び結合角の各変化を左図に示した。興味深いことは、勾配のノルムが遷移状態(0.0)に到達する以前に2箇所の極大を持っている点であり、これに呼応して、第一の極大点(-2.2)付近にはC-S結合長の極大が、第二の極大点(-1.2)付近には結合角 \angle SCHaの極大がある。従って遷移状態に到達するまでに、C-Sが伸びつつS-Hが短くなる段階と、S-Hが伸びていく段階の2段階があると考えられる。メタノール



の場合、そのような2段階過程は見出さなかつた。IRCに沿ったIHMOの変化を右図に示した。分子を2つの部分系CH₃とSHとに分割し、これらの間のoverlap populationを対角化(図の数値)するようなIHMOを描いた。反応初期ではC-S σ 結合が相互作用を代表し、遷移状態では既に生成水素分子に近いH-H σ 結合が、生成物領域ではこれに加え、C-S π 結合が大きな相互作用として現われている。

(2) 化学反応における振電相互作用の理論的研究

分子振動と結合した電子密度の動的挙動は半体系において重要な反応過程である。電子切離反応、電気伝導機構、化学反応動力学等の種々の問題において興味のある電子事柄である。そこで本研究では、分子振動や化学反応過程に伴う電子密度の動的挙動を解析した。ここでは、紙面の都合上分子振動に伴う電子密度の動的挙動を報告する。分子振動と結合した電子の軌道 ψ_i は分子の振動波動関数 ψ_{nuc} とすると

$$\langle \psi_{nuc} | \psi_i | \psi_{nuc} \rangle = \delta_{ij}, \quad \langle \psi_{nuc} | \psi_{nuc} \rangle = 1 \quad (1)$$

を条件とし、系の全エネルギー

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2)$$

を変化する系により求める事が出来る。規格直交化した基底{ ϕ_i }を用いて ψ_i は次のように展開可能

$$\psi_i = \sum_r \phi_r c_{ri} \quad (3)$$

分子振動と結合した電子の軌道は次のFock方程式を解いて得る。

$$f c_i = \epsilon_i c_i; \quad f = \langle \psi_{nuc} | F + \Delta | \psi_{nuc} \rangle \quad (4)$$

但し F は通常のFock operator \hat{F} 、 Δ は

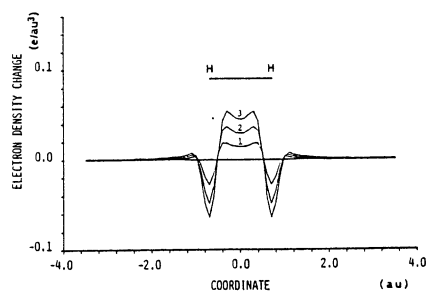


図 1

$$\Delta_{rs} = \frac{1}{2} \langle \partial \phi_r / \partial Q | \partial \phi_s / \partial Q \rangle + \frac{1}{2} \sum_r' \sum_u' \sum_v' c_{ij}^r c_{ij}^u \langle \partial \phi_r / \partial Q | \phi_s \rangle \langle \phi_r | \partial \phi_u / \partial Q \rangle + \langle \partial \phi_r / \partial Q | \phi_u \rangle \langle \phi_r | \partial \phi_s / \partial Q \rangle - \langle \partial \phi_r / \partial Q | \phi_u \rangle \langle \phi_r | \partial \phi_s / \partial Q \rangle - \langle \partial \phi_r / \partial Q | \phi_u \rangle \langle \phi_r | \partial \phi_s / \partial Q \rangle \quad (5)$$

この新しいFOCK方程式の0次近似解は、通常のMOに一致する。

振動と結合したV第目の振動励起状態に於ける分子の電子密度分布関数は、

$$\langle \rho \rangle_v = \langle \psi_v | \rho | \psi_v \rangle \quad (6)$$

と与えられる。但しVは核座標に依りて電子密度分布関数、即ちV第目の励起状態に於ける調和振動波関数である。電子密度分布基準座標Q-空間での2次項までのTaylor展開を施すと近似的に

$$\langle \rho \rangle_{v+1} \approx \langle \rho \rangle_v + \Delta \langle \rho \rangle \quad (7-1)$$

$$\Delta \langle \rho \rangle = (1/2\omega) \partial^2 \rho(0) / \partial Q^2 \quad (7-2)$$

を得る。(6)式は分子の振動励起による電子密度分布関数は振動量子数に依りて加法的に変化していく事となる。(4)式の0次近似解を用い(6)式を数値的に積分する事によりH₂分子の振動と結合した電子密度を計算するとこの事は数値的にも確かである。この結果を図1に示す。但し図中1,2,3は零角振動状態から1,2,3振動状態に励起した時の電子密度変化を示し各々のH原子の位置は、図中1に記入してある。

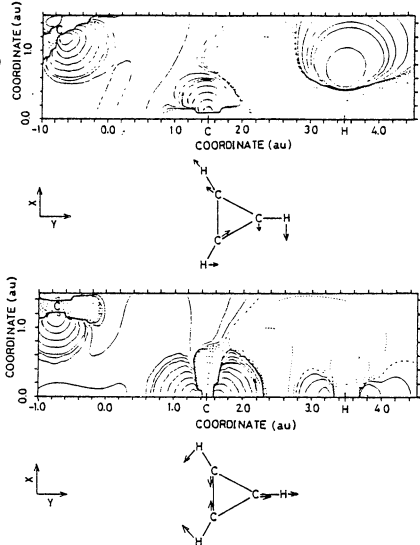
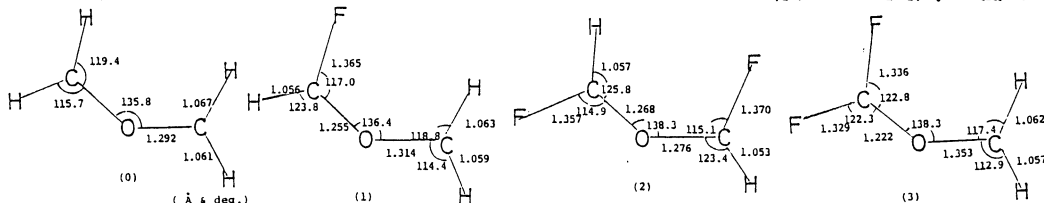


図 1

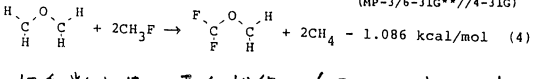
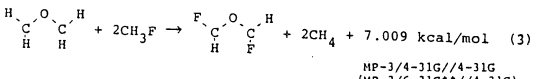
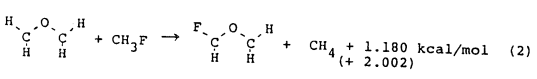
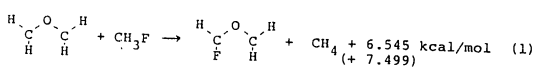
シロプロゲルカチオンは、 1038 cm^{-1} に図2に示した2つの縮退した振動モードを持つ。各々の振動モードは零角振動状態から1角振動励起状態に励起した時の分子上の電子密度分布の変化と図2に示した。尚、矢線は密度の減少を示し、実線は増加を示す。この行に各々の振動モードに励起すると各々x軸、y軸方向に約 $2.0 \times 10^{-3} \text{ e/bohr}^3$ の電子密度の局在が生ずる事が判かる。此等2つの振動モードは縮退して居る。此等のモードを位相をずらして励起すると環電流が生ずるのである事が予想される。この様に分子振動と結合した電子密度の挙動の解析は、電子励起、電気伝導機構等の理解に於て有用である。更に化学反応過程において本解析は重要な知見を与えており、今後核の運動状態を考慮した電子状態の解析を行う事は重要であると考えられる。

(3) 反応分子種の構造と電子状態に関する研究

フッ化カルボニルイリドについて、また、そのエチレンオキシドからの生成に関するいくつかの理論的研究がなされてきたが、本研究では種々のフッ素置換カルボニルイリドについて、その電子状態を解析し、熱力学的及び反応動力学的見地からの検討を加えた。計算方法は非経験的分子軌道法を用いた。カルボニルイリドの平衡構造は4-31G基底を用いCs対称を仮定してエネルギー勾配法により最適化し、またその振動解析も行なった。より正確なエネルギー値を得るため、求めた構造で4-31Gまたは6-31G**基底を用いた2次及び3次Möller-Plesset摂動計算も行なった。カルボニルイリドとフロロメタンからフッ化カルボニルイリドとメタンの生じる反応(1)は、 6.54 kcal/mol の発熱反応であり、熱的に



はフッ化化合物の方が安定であるといえる。しかしフッ素2置換反応については反応式(3)では7.009kcal/mol発熱するが(4)は逆に1.086kcal/molの吸熱反応である。振動解析の結果、フッ素のないイリド(0)は安定構造であり、また1フッ化イリド(1)も安定な構造であることが示された。しかし2置換フッ化イリド(3)は基準振動モードに2つの虚の振動数を持つ不安定な構造であり、またその異性体(2)は唯一虚の振動数を持つ遷移状態であることが示された。このことからフッ化カルボニルイリド生成の安定化エネルギーと振動解析によって得られたその構造の安定性に対応が見られる。さて、構造(0)~(3)についてnet chargesの変化を検討してみると、O1に関してのそれはあまり変化していないがC2についてはσ電子が少し減少し、逆にπ電子は増加してC2全体では少し増加している。C3に関しての変化は顕著であり、構造(0)→(1)→(3)の順にσ電子は4.83→4.31→3.79e、π電子は1.26→1.20→1.09e、C3全体としては6.09→5.51→4.88eである。さらに詳しく検討するためにカルボニルイリドをホルムアルデヒドとカルベンの部分系に分けて考察した。フッ素に置換することによってC3からσ電子が引き寄せられ(σ-donation)それを緩和するためにC2へ(π)電子が移動する(π-back donation)ことがわかる。特に(3)の構造では電子の偏りが大きい。Bader流の振動論的な取扱いから、分子の平衡点からの最も好ましい核変位はフロンティア軌道の位相と極めて密接な関係にあることが示されており、カルボニルイリドの最も弱い振動モードがフッ素がつくことにより虚のモードとなることがフロンティア軌道から理解できることが示された。



ATOMIC & ORBITAL CHARGES.

H6 H7C3	H4 O1-C2 H5	F6 H7C3	H4 O1-C2 H5	F6 F7C3	H4 O1-C2 H5
O1	8.52	O1	8.54	O1	8.54
σ	7.04	σ	7.02	σ	7.00
π	1.48	π	1.52	π	1.54
C2	6.09	C2	6.15	C2	6.23
σ	4.83	σ	4.81	σ	4.74
π	1.26	π	1.34	π	1.49
C3	6.09	C3	5.51	C3	4.88
σ	4.83	σ	4.31	σ	3.79
π	1.26	π	1.20	π	1.09
H4	0.84	H4	0.81	H4	0.82
H5	0.81	H5	0.81	H5	0.80
H6	0.84	F6	9.42	F6	9.37
		σ	7.48	σ	7.43
		π	1.94	π	1.94
H7	0.81	H7	0.76	F7	9.36
				σ	7.42
				π	1.94

4. 発表・出版実績または予定

- (1) 小泉・立花・山辺, 分子構造総合討論会, 58年9月仙台
- (2) 小泉・趙・立花・山辺, 日本化学会春季年会, 59年4月東京
- (3) 山辺・小泉・山下・立花, J. Am. Chem. Soc., 106, 2255 (84).
- (4) 岡崎・立花・奇前・小泉・山辺, 日本化学会春季年会, 59年4月東京
- (5) 山下・山辺, Int. J. Quantum Chem., S17, 177 (83).
- (6) 立花・堀・浅井・山辺, 日本化学会春季年会, 58年4月京都
- (7) 浅井・堀・立花・山辺, 日本化学会秋季年会, 58年9月札幌
- (8) 浅井・堀・立花・山辺, 分子構造総合討論会, 58年9月仙台
- (9) 浅井・立花・堀・河野・山辺, 日本化学会春季年会, 59年4月東京
- (10) 立花・山辺・堀・浅井, Chem. Phys. Lett., 106, 36 (84).
- (11) 立花・堀・浅井・山辺, J. Chem. Phys., in press.
- (12) 田中・長岡・山辺, Phys. Rev. B, 28, 7068 (83).

分子の電子状態および化学反応機構に関する理論的研究

AA0	前内
分	HA0
実	73,560
許	30,3657
	76,000
	304,000

Theoretical Studies on the Electronic Structure of Molecules and the Mechanism of Chemical Reactions

○ 諸熊登右, 加藤重樹, 小原繁, 古賀伸明, Zbislaw Litajka, 神谷健彦

(分子理論研究系分子基礎理論第一部門)

1. 研究目的・内容

本研究グループは主に *ab initio* 分子軌道を用い、分子の電子状態、化学反応機構について理論的研究を行ってきた。具体的研究テーマは、1) 多原子分子の光解離反応のポテンシャルエネルギー面、2) 赤外多光子解離反応のモード依存性、3) 遷移金属錯体における分子内 CH 結合活性化、4) 遷移金属化合物の反応のポテンシャル面、5) *van der Waals* 分子の構造とその起源、6) 含ケイ素有機化合物の構造と反応性などである。

2. 計算手法

ab initio SCF, エネルギー勾配法, CI, *Moller-Plesset* (MP) 摂動法などの計算手法を用いた。使ったプログラムは主に、IMPACT, GAUSSIAN80, ならびに HELD である。HELD は分子研外国人客員教授 (米国ワシントン大学教授) E.R. Davidson らによって開発されたプログラムで、原子積分、ハートリーフォック法、一般的な電子配置関数相互作用計算、および電子相関期待値の計算を行う汎用プログラムで、分子研への *implementation* に協力した。

3. 研究成果

A. SO_2 の光解離反応のポテンシャル・エネルギー面 (神谷)

SO_2 の光解離反応は、 \tilde{C}^1B_2 状態が関与すると考えられている。近年、ArF レーザーを用いた研究がマサチューセッツに集中しており、三重項状態を経由する前期解離とされているが、詳細についてはまだわかっていない。本研究では、 SO_2 分子の励起状態の電子状態、ポテンシャルエネルギー面を調べ、さらにスピン-軌道相互作用の効果を考慮して実験事実に対する解釈を与えること、1 重項状態と 3 重項状態の交差領域でのポテンシャル面の形状、反応産物の検討によって内部エネルギー分布などを議論することを目的としている。計算は現在続行中であるが、*preliminary* *ab initio* CI 計算によると、 \tilde{C}^1A' と $2^3A'$ 間に交差が見られ、この交差領域が反応過程において重要な役割を果たすと考えられる。

B. CS_2 の光解離反応のポテンシャル・エネルギー面 (加藤)

最近のレーザー技術の発展に伴い、光解離反応の詳細な機構が明らかになりつつある。 CS_2 分子の 2^1B_2 状態からの光解離反応については、幾つもの実験的研究が行われているが、解離の機構については、意見のく、違いがある。本研究では、 CS_2 分子の励起状態の電子状態、ポテンシャル・エネルギー面を調べ、光解離の機構、とりわけ反応生成物 CS の振動分子等々の物理的性質を知ることを目的とした。ポテンシャル面の計算は、Bunker により開発された MRD-CI 法により行った。CI 計算に必要な MO は 9 配位の MRCI 法を用いて求めた。更に、幾つもの重要なポテンシャル面は、計算により求められたエネルギー値を用いて解析関数の形に表わした。結果は、(1) 2^1B_2 状態からの光解離は、前期解離であること、(2) 解離生成物 CS + S(D) へのチャンネルは、ポテン

シヤル面間の遷移が出口近くで起こり、CSの振動は余り励起されないこと (3) CS + S(³P)へのチャンネルではCSの振動がCS+S(D)の場合よりも励起されること等がわかった。

C. CH₂Cl₂の光解離のポテンシャル・エネルギー面 (加藤)

ハロゲン化メケルの光解離反応は、直接解離反応の代表的なもので、幾つもの理論的研究がおこなわれている。しかし、これらの研究では、ポテンシャル面に対する情報が不正確であるため実験事実を十分説明していない。本研究では、CI法により励起状態のポテンシャル面の計算をおこなった。計算はまだ preliminary 段階であり、現在能率よく計算をおこなっている。注目している点は、(1)直接解離におけるCH₂の面外振動へのエネルギー移動の励起エネルギー依存性及び(2)Belberg状態からの解離反応の機構についてである。

D. 赤外多光子解離反応のモード保存性——CS₂の赤外多光子解離 (加藤)

多原子分子の赤外多光子解離の機構を論ずる上で、その分子の位相空間の構造を知ることは不可欠である。本研究では、CS₂分子の基底状態について、古典力学的方法により位相空間の構造の諸特徴を調べ、赤外多光子吸収のモード選択性について論じた。ポテンシャル・エネルギー面は、CI法により求めた値を使って解析関数に表わした。また、分子のハミルトニアンを解離反応を記述することのできる振動・回転ハミルトニアンに表わし、計算を行った。結果、(1)CS₂分子では、解離エネルギーより上で、

quasiperiodic な trajectory が存在すること、(2)この trajectory は trapped trajectory の考えで説明することのできることを等わかった。

E. 遷移金属錯体におけるCH結合活性化 (古賀・小池)

化学的に不活性なCH結合の遷移金属による活性化が近年注目をあびている。最近、X線や中性子線を用いた構造解析によって、配位子のCH結合が中心金属によって活性化されていると考えられる例が幾つか見出されている。このような系の構造的特徴はCH...M間の距離が短く、CH結合距離が長いということである。

Ti(CH₃)₂(dmpe)(Cl)₂ (dmpe = dimethylphosphinoethane) については、∠TiCC = 85.9° という値がX線構造解析によって得られており、これは通常の sp³ 形成の角度 (109.5°) よりも小さく、Ti...H^α間の距離も短い。このTi錯体のモデル錯体 Ti(CH₃)₂(PtCl₂)(X)₂(Y) の平衡構造を求めると、X = Cl, Y = H の場合 ∠TiCC = 88.8° の角度が得られた。H...M間の距離は 2.23 Å と短く、CH間の距離は 1.11 Å で、これは他のCH結合の距離 1.08 Å よりも 0.03 Å 長く、実験で得られた特徴を良く再現する値が得られた。X = H, Y = H の時の平衡構造は ∠TiCC = 113.7°, Ti-H間の距離 3.01 Å, CH結合距離 1.08 Å であって、通常のイタル錯体の構造が得られた。この場合、CH...M相互作用が弱く考えられる。YをClに固定し、X = H, F, Cl, CF₃ のそれぞれの場合について、イタル基の変形した場合、変形していない場合のエネルギーを比較することによってXの電子求引性が増えれば変形した構造がより安定になることがわかった。これは、Xの電子求引性が増えることによって、Tiの空いたd軌道のエネルギーが低下し、CH結合からTiのd軌道への電子供与が増えることによるものと考えられる。

X線構造解析によれば Ti(CH₃)₂(dmpe)(Cl)₂ の場合も CH...Ti相互作用が起きており ∠TiCH = 70° であるといわれている。Ti(CH₃)₂(PtCl₂)(X)₂(Y) において、X = H, Cl, Y = H, Cl,

$\angle \text{PTiP} = 75^\circ$ (dmpe に相当する角度)に固定した場合; しない場合とこのように条件を変化させて構造の最適化を行った。その結果、 X と Y は H よりも Cl の方がよりメゲル基が変形し、さらに $\angle \text{PTiP}$ を 75° に固定した時の方がより変形することがわかった。なかでも、 X を Cl に置きかえることの影響が最も大きい。 $X=Y=Cl$, $\angle \text{PTiP} = 75^\circ$ の時、最もメゲル基は変形し、 $\angle \text{TiCH} = 99.6^\circ$ という値が得られた。メゲル基でも $\text{Ti} \cdots \text{HC}$ 相互作用が起りうることは明らかになったが、変角を示す前 $\angle \text{TiCH}$ は X 構造解析の値とは大きく異なっている。その後、中性子線解析による実験によって $\angle \text{TiCH} = 94^\circ$ が見出され、理論の予言が正しいことが証明された。

F. 遷移金属化合物の反応のポテンシャル値 (小原・古賀)

昨年におき続々、 $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pt}(\text{H})_2(\text{PH}_3)_2$ および $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Pt}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2$ の両反応のポテンシャル面に関して、遷移状態や平衡構造における基準振動解析と反応速度への同位元素効果の計算を行った。計算で得られた同位元素効果は実験とよく一致する。これらの研究をまとめた論文を完成し投稿した。

上記Eでのべた分子内 CH 活性化に関連して3配位 $\text{Pd}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2$ においても、いれいれのこれまでの研究でエケル基が下鉄座と同様に変形して活性化が生じていることがわかってきている。そこでこの系に対し β 脱離反応の遷移状態と生成物であるエケレン鉄座 $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{H})_2(\text{PH}_3)_2$ の構造を最適化した。活性化エネルギーは、 β 脱離反応、及びその逆反応である挿入反応に対しそれぞれ SCF で 11.0 , 8.0 kcal/mol , MP2 を用いて電子相関を考慮すると 2.1 , 5.1 kcal/mol の値が得られた。これらの低い値は、これらの反応の可逆性を示しており、 β 脱離反応の低い活性化エネルギーは、 CH 結合活性化に基づくものと考えられる。 β 脱離反応ではまずエケル基の隣に、配位子脱離によって空の配位座が生じた状態になる場合が多いが、このような時には、 $\text{Pd}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2$ のように CH 結合の活性化の生じたアルキル基を持った中間体 H が存在する可能性があると考えられる。

E, Fの分子内 CH 活性化に関する研究は小原繁が行なっていたが、7月に京都大学に転出するため、その後プロジェクトに加わった古賀伸明が9月から引き継いで行なった。

G. 分子間相互作用に関する理論的研究 (Latajka)

稀ガス原子と分子からなるファンデルワールス化合物にみられる弱相互作用から、水素結合系のような強い相互作用に至る種々の相互作用を持つ系に対して、 DZP 基底を用いて SCF レベルで構造の最適化を行い、さらに TZP 基底を用いて、Moller-Plesset摂動法による電子相関を考慮した計算を行っている。この計算によって、分子間化合物における構造の相違点を説明し、さらに分子間化合物の構造と安定性を統一的に説明する新しい理論を提出することを目標としている。この研究は、3月から常務振替外国人研究員として本プロジェクトに参加した Latajka が行なっている。

H. 含ケイ素有機化合物の構造と反応性 (齋藤)

先ず、3,4,7,8-テトラシテシクシロクタ-1,5-ジエン(1)および3,6,7-トリシテシクシロクタ-1,4-ジエン(2)の Si-Si シグマ結合と $\text{C}\equiv\text{C}$ パイ結合間の共役についての研究を行った。最近(1), (2)の化合物が合成され、NMRその他の実験によって Si-Si シグマ結合と $\text{C}\equiv\text{C}$ パイ結合間の混合によって HCHC が非常に高くなっているという混雑がな

れている。(1), (2)の平衡構造をSCF法で最適化し、得られた(1)の構造がX線解析の結果とよく一致することと示すと共に、(2)の構造を予言し、C≡C結合の歪みが大きいことを示唆した。このような相互作用の起源についても論じた。

シラエケレンは容易に二量化して、1,3-ジシラシクロブタンを生成する。シラエケレンとして実験的に単離されたものは、いずれ二量化を防止するために大きな置換基が添っている。SiHX=CHYの二量化の反応障壁に対する置換基X, Yの効果をX又はY=H, CH₃, NH₂, OH, SH, F, CN, CHO, SiH₃, NO₂について計算した。単置換シラエケレンのうち、障壁はY=NH₂の場合が最も高く、Y=OH, Y=F, Y=CH₃, X=SiH₃の順に低くなる。炭素原子上のパイ供与性置換基およびケイ素原子上のシグマ供与性置換基は障壁を高くする。これに基づいて、電子的に二量化を防止する方法を提案するとともに、この置換基効果の理論的起源について論じた。

4. 共同研究

本研究グループは、市内外の研究者と共同研究を行なっているが、ここでは、その幾つかについて題目のみ述す。

- A. ヒドラジンの分子力場の計算 — 田中, 坂田, 菅原, 坪井, 加藤, 諸熊.
- B. フォルムアミド二量体の力場と双極子矩分の計算 — Ujicite, 平川, 坪井, 加藤, 諸熊.
- C. 有効フラグメントポテンシャル表 — 大田, 北瀬, 吉岡, 諸熊.
- D. Cope転位の間接体 — 長村, 諸熊, Borden, Davidson, Felber
- E. (H₂CCH)₂の構造と水素交換反応 — 林, 加藤, 諸熊.

5. 論文

1. Y. Nishimura, T. Mizuguchi, M. Tsuji, S. Obara and K. Morokuma, Theoretical Studies on Low-lying Electronic States of the CCl⁺, SiCl⁺, and GeCl⁺ Ions, J. Chem. Phys. 78, 7260 (1983).
2. N. Tanaka, Y. Hamada, Y. Sugawara, M. Tsuboi, S. Kato and K. Morokuma, Force Field in the Hydrazine Molecule from Ab Initio MO Calculation, J. Mol. Spectr. 99, 245 (1983).
3. M.J. Wojcik, A.Y. Hirakawa, M. Tsuboi, S. Kato and K. Morokuma, Ab Initio MO Calculation of Force Constants and Dipole Derivatives for the Formamide Dimer. An Estimation of Hydrogen-bond Force Constants, Chem. Phys. Lett. 100, 523 (1983).
4. K. Ohta, K. Kitaura, Y. Yoshioka and K. Morokuma, The Effective Fragment Potential Method — An Approximate Ab Initio MO Method for Large Molecules, Chem. Phys. Lett. 101, 12 (1983).
5. L.L. Lohr, Jr., M. Hanamura and K. Morokuma, The 1,2 Hydrogen Shift as an Accompaniment to Ring Closure and Opening: Ab Initio MO Study of Thermal Rearrangements on the C₂H₃N Potential Energy Hypersurface, J. Am. Chem. Soc. 105, 5541 (1983).
6. Y. Hamada, K. Hashiguchi, A.Y. Hirakawa, M. Tsuboi, M. Nakata, M. Tasumi, S. Kato and K. Morokuma, Vibrational Analysis of Ethylamines: Trans and Gauche Forms, J. Mol. Spectr. 102, 123 (1983).
7. H. Yamataka, T. Ando, S. Nagase, M. Hanamura and K. Morokuma, Ab Initio MO Calculations of Isotope Effects in Model Processes of Neopentyl Ester Solvolysis, J. Org. Chem. 49, 631 (1984).
8. S. Hayashi, J. Umemura, S. Kato and K. Morokuma, Ab Initio Molecular Orbital Study on the Formic Acid Dimer, J. Phys. Chem. 88, 1330 (1984).

金属の相転移に関する理論的研究

AE6 所内
分 H88 7414
14446
実 22,917
許 15,200
22,200

Theoretical Study of Phase Transitions in Metal

○ 柳原 彦一郎 (分子物理理論研究系・分子基礎理論第二部門) 林 秀光 (同)

その (I)

1. 研究目的・内容

最近、有機合成化学の進歩によって種々な一次元鎖状結晶が合成されるようになってきた。遷移金属を主体にした一次元遷移金属混合原子価錯体、有機π電子の授受によってイオン電荷移動型錯体、共役π電子系であるポリエタレン、ポリパラフェニレン、ポリピロール等々がそのよい例である。これらの鎖状物質の構成要素である原子や分子が最外殻に不対電子（又は正孔）を持つ場合、合成された結果で異なる物質は金属であると予想されるが、実際は一次元金属の不安定を反映して、あるものは強磁性体や反強磁性体となり、又あるものは超伝導体やパイエルス絶縁体となる。合成の結果得られたこれらの物質はこれまでにない特異な興味ある性質を示すものが多いので、多くの研究者がこの種の問題に関心をもちてきている。しかし、実際の合成に際しては、分子・原子レベルでの微視的構造が如何にして巨視的物性の発現へ結びつくかという、合成の指導原理が定性的なものすら存在していない。従って、例えば「金属をつくるには分子間結合を強くすればよい」という風に、局所的な化学的性質が巨視的物性の発現に短絡して考えられている。

この研究の目的はこのような現状を打破するために、きわめて一般的な立場から合成の指導原理を導き出す事である。上記の如くに一次元金属の不安定性とは、結晶中の電子と格子振動 (Fermion と Boson とに一般化してもよい) の四つの基本的性質 (電子の適性性、電子相関、電子・格子相互作用、格子振動の量子性) の対立と協調の結果として起るのであるから、これらの性質の種々な組合せに関して起りうる相 (基底状態) とそこから素起源の性質を解明すれば指導原理が導かれると考えられる。特に最近注目されている励起子型超伝導体もその現実性はずもかく、存在するとすれば上記の理論の一つの特殊な場合として包括される。

2. 研究方法・計算方法

相転移によってもたらされる種々な秩序をもつ基底状態の性質を、平均場、RPA, CPA 等の方法を使ってとくので、自己無撞着方程式の数値解を求めるのが一般的な計算方法であるが、時によっては量子的経路積分の要求されるときもある。

3. 研究成果

1) 一次元パイエルズ・ハバード・モデルに関して

電子の遍歴性(分子間(又は原子間)共鳴積分)を T , 分子間斥力エネルギーを V , 分子内斥力エネルギーを U , 分子内電子・格子相互作用エネルギーを S とする

$T-U-V-S$ モデルで断熱近似の枠内で相図を計算すると次のようになる。(→図1)つまり, 相図は以下のように言える

$S+2V=U$ の面を境にしてCDWとSDWに分かれ, 中間相は分子内電子・格子相互作用が働く場合は存在しない。この相図に基づき, CDW中の電荷移動型励起子とその格子緩和状態等の性質も理論的に説明され, 実験とよく一致する。

2) 断熱近似の枠をはずし, ポーラロン理論による一般化を行うと超伝導相もあらわれる。

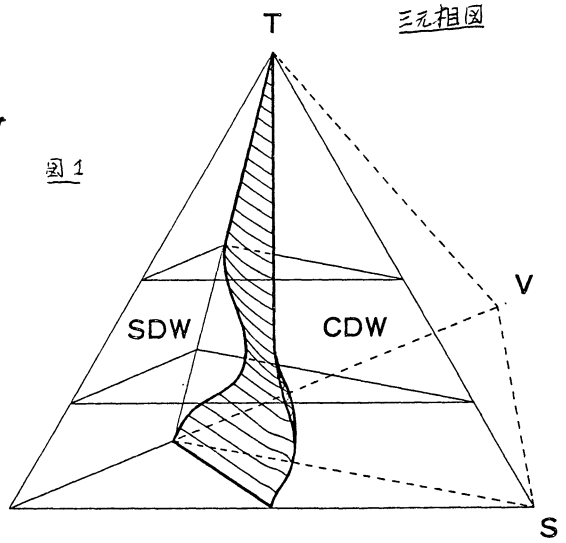


図1

4. 発表

- K. Nasu J. Phys. Soc. Jpn. 52, 3865 (1983).
 K. Nasu J. Phys. Soc. Jpn. 53, 302 (1984).
 K. Nasu J. Phys. Soc. Jpn. 53, 427 (1984).

その(II)

1. 研究目的・内容

一次元強結合電子・格子系において、系の物理的特徴を定める基本的パラメーターとして次の三つが考えられる。すなわち、分子間電子移動エネルギー、電子・格子相互作用エネルギー及び電子間相互作用エネルギーである。これらパラメーターの値の全領域における系の物理的性質を明らかにする事は、種々の物性を有する物質合成の為の指針として重要である。ところで、電子・格子相互作用には、サイト対角型とサイト非対角型の二種類が考えられる。本課題のその(I)では、主として前者に関する研究を行い、その(II)では後者について調べた。

2. 研究方法・計算方法

研究の基礎となるハミルトニアンは以下の様に書ける。ただし、簡潔の為、格子振動の量子性は無視し、断熱近似を用いた。

$$\begin{aligned}
H = & -T \sum_{\alpha\sigma} (a_{\alpha\sigma}^{\dagger} a_{\alpha+1\sigma} + a_{\alpha+1\sigma}^{\dagger} a_{\alpha\sigma}) + \frac{\sqrt{S_{cd}}}{2} \sum_{\alpha\sigma} (Q_{\alpha+1} - Q_{\alpha}) (a_{\alpha\sigma}^{\dagger} a_{\alpha+1\sigma} + a_{\alpha+1\sigma}^{\dagger} a_{\alpha\sigma}) \\
& + U \sum_{\alpha} n_{\alpha\uparrow} n_{\alpha\downarrow} + V \sum_{\alpha\sigma\sigma'} n_{\alpha\sigma} n_{\alpha+1\sigma'} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (Q_{\alpha+1} - Q_{\alpha})^2 \quad \dots \quad (1)
\end{aligned}$$

ここに、 $a_{\alpha\sigma}^{\dagger}$ は、サイト α にスピン σ を持つ電子を生成する演算子であり、 Q_{α} はサイト α における格子変形の大きさである。又、 T は分子間電子移動エネルギー、 S_{cd} はサイト非対角型電子・格子相互作用エネルギー、 U は分子内電子間相互作用エネルギー、 V は最近接サイト間における電子間相互作用エネルギーである。

(1) のハミルトニアンにおいて、電子間相互作用に対し平均場近似を用い、基底状態としては、高々二倍周期のものしか存在しないとする。

$$\langle n_{\alpha\sigma} \rangle = \langle a_{\alpha\sigma}^{\dagger} a_{\alpha\sigma} \rangle = \frac{1}{2} + (-1)^{\alpha} \delta n_{\sigma} \quad \dots \quad (2)$$

$$Q_{\alpha+1} - Q_{\alpha} = (-1)^{\alpha} \delta \quad \dots \quad (3)$$

とする事ができる。 δn_{σ} , δ はそれぞれ電子と格子に対するオーダーパラメーターである。

基底状態は、(1) のハミルトニアンの期待値を最小にするオーダーパラメーターの値を求める事に依り決定される。種々の T , U , S_{cd} , V の値に対し、ニュートン・ラプソン法に依り微分方程式を解いた。

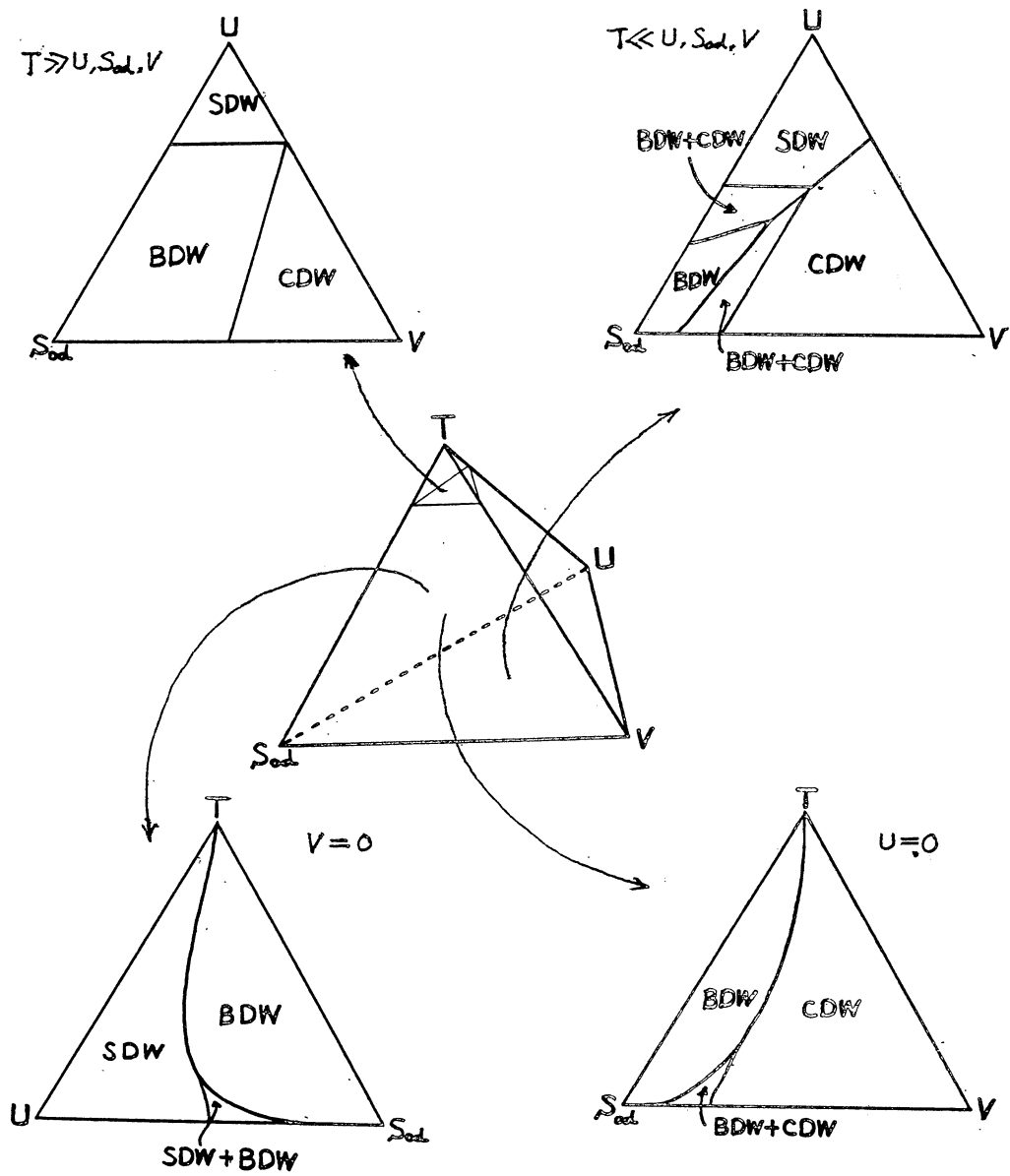
3. 研究成果

ハミルトニアン(1)の基底状態を上記の方法で調べた結果、次の五種類の状態が出現する事が判明した。

- (i) $\delta \neq 0, \delta n_{\sigma} = 0$: BDW 状態
- (ii) $\delta = 0, \delta n_{\uparrow} = \delta n_{\downarrow} \neq 0$: CDW 状態
- (iii) $\delta = 0, \delta n_{\uparrow} = -\delta n_{\downarrow} \neq 0$: SDW 状態
- (iv) $\delta \neq 0, \delta n_{\uparrow} = \delta n_{\downarrow} \neq 0$: CDW と BDW の共存状態
- (v) $\delta \neq 0, \delta n_{\uparrow} = -\delta n_{\downarrow} \neq 0$: SDW と BDW の共存状態

ここで、(ii)のCDW状態は、サイト対角型電子・格子相互作用の場合に出現するCDW状態とは異なり、格子変形を伴ったCDW状態である。

(i)~(iv)の状態が、 T, U, S, V の値のビュ領域で最安定になるかを示したが、以下の四面体相図である。



4. 発表、出版実績まとめ予定

林, 那須: 日本物理学会, 59年10月, 富山 発表予定

2. ユーザ発表論文

当センターの利用に基づいて発表された論文のうち当センターに別刷が提出されたものを2.1項に掲載した。発表年度は必ずしも1983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

今年度提出された論文別刷数は計185件である。以下にその標題、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: **Ab Initio Electronic Structures and Reactivities of Metal Carbene Complexes; Fischer-Type Compounds $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CH}(\text{OH})$ and $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{CH}(\text{OH})$**
H.NAKATSUJI, J.USHIO, S.HAN and T.YONEZAWA / J.Am.Chem.Soc.,
105(1983)426
- 2: **Cluster Expansion of the Wavefunction. Valence and Rydberg Excitations, Ionizations, and Inner-Valence Ionizations of CO_2 and N_2O Studied by the SAC and SAC CI Theories**
Hiroshi NAKATSUJI / Chem.Phys., 75(1983)425
- 3: **Cluster Expansion of the Wavefunction. Outer- and Inner-Valence Ionization Spectra of CS_2 and COS**
Hiroshi NAKATSUJI / Chem.Phys., 76(1983)283
- 4: **Experimental and Theoretical Study on Cation Radicals of Cyclopropane, Cyclobutane and Cyclopentane**
K.OHTA, H.NAKATSUJI, H.KUBODERA and T.SHIDA / Chem.Phys.,
76(1983)271

- 5: Force in SCF Theories. Combination with the Effective-Core Potential Method
H.NAKATSUJI, M.HADA and T.YONEZAWA / Chem.Phys.Lett., 95(1983)573
- 6: Force in SCF Theories. First and Second Derivatives of the Potential Energy Hypersurface of Chemical Reaction Systems
H.NAKATSUJI, M.HADA, K.KANDA and T.YONEZAWA / Int.J.Quant.Chem., 23(1983)387
- 7: Ab Initio Electronic Structure of the Rh-Rh Bond in Dirhodium Tetracarboxylate Complexes and Their Cations
H.NAKATSUJI, Y.ONISHI, J.USHIO and T.YONEZAWA / Inorg.Chem., 22(1983)1623
- 8: Finite-Temperature Theory of Local Environment Effect in FeNi Alloy
Yoshiro KAKEHASHI / J.Magn.Magn.Mat., 37(1983)189
- 9: Electronic States of Dioxygen Heme Complex Revealed from Ab Initio LCAO-SCF-MO Calculations
Tsunenori NOZAWA, Masahiro HATANNO, Unpei NAGASHIMA, Shigeru OBARA and Hiroshi KASHIWAGI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 56(1983)1721
- 10: Theoretical Studies on Low-Lying Electronic States of the CCl^+ , SiCl^+ , and GeCl^+ Ions
Y.NISHIMURA, T.MIZUGUCHI, M.TSUJI, S.OBARA and K.MOROKUMA / J.Chem.Phys., 78(1983)7260
- 11: Strain Dependence of the Amplitude of Lattice Vibration in a Cubic Crystal
Masaru SUGIYAMA / J.Phys.Soc.Jpn., 52(1983)2428
- 12: Theoretical Study of Oxygen Chemisorption on Zinc Surface by Cluster Models
Eizo MIYAZAKI, Masaru TSUKADA and Hirohiko ADACHI / Surf.Sci.,

- 131(1983)L390
- 13: A Theoretical Study on the Photochemical Transposition Reaction of Oxazole
Hidetsugu TANAKA, Toshio MATSUSHITA and Kichisuke NISHIMOTO /
J.Am.Chem.Soc., 105(1983)1753
- 14: Electronic Structure of Transition Metal Complexes. IV. d-d* Transitions
E.KAI, T.ARAKAWA and K.NISHIMOTO / Inorg.Chim.Acta, 76(1983)L287
- 15: Isolation of Some Sterically Protected Unsymmetrical Diposphenes: Nature of the Phosphorus-Phosphorus Double Bond
Masaaki YOSHIFUJI, Katsuhiko SHIBAYAMA, Naoki INAMOTO, Toshio MATSUSHITA and Kichisuke NISHIMOTO / J.Am.Chem.Soc.,
105(1983)2495
- 16: A Theoretical Study on the Photoisomerization of Thiophene
Toshio MATSUSHITA, Hidetsugu TANAKA, Kichisuke NISHIMOTO and Yoshihiro OSAMURA / Theoret.Chim.Acta, 63(1983)55
- 17: Ab Initio MO Calculations of Benzene + TCNE and Naphthalene + TCNE Complexes with STO-3G π -Split Basis Set
Yoshitaka WATANABE and Hiroshi KASHIWAGI / Int.J.Quant.Chem.,
23(1983)1739
- 18: Theoretical Study of Equilibrium Co-F Bond Distance of CoF_6^{n-} Complexes (n=4,3, and 2) in Crystals
Eisaku MIYOSHI and Hiroshi KASHIWAGI / Int.J.Quant.Chem.,
24(1983)85
- 19: Finite Deformation Behavior in Re-Drawing Rolled High Density Polyethylene Films
Sadao HIBI, Matsuo MAEDA, Shinji HIRATA, Takumi HAYASHI and Takahiro YAMANA / Kobunshi Ronbunshu, 40(1983)457

- 20: A Molecular Orbital Treatment on the Reactivity of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Diol-Epoxides
Akira IMAMURA and Masaru OHSAKU / J.Theor.Biol., 102(1983)511
- 21: Collective Variable Description of Small-Amplitude Conformational Fluctuations in a Globular Protein
Tosiyuki NOGUTI and Nobuhiro GO / Nature, 296(1982)776
- 22: Dynamics of a Small Globular Protein in Terms of Low-Frequency Vibrational Modes
Nobuhiro GO, Tosiyuki NOGUTI and Tetsuo NISHIKAWA / Proc.Natl.Acad.Sci., 80(1983)3696
- 23: Local Structures in the Process of Protein Folding
Nobuhiro GO, Haruo ABE, Hiroshige MIZUNO and Hiroshi TAKETOMI / "Protein Folding", R.Jaenicke ed., Elsevier, (1980)167
- 24: Dynamics of Folding and Unfolding Transition in a Globular Protein Studied by Time Correlation Functions from Computer Simulation
Fumiaki KANO and Nobuhiro GO / Biopolymers, 21(1982)565
- 25: Monte Carlo Simulation Study of Thermal Fluctuations and Conformational Energy Surface of a Small Protein, Basic Pancreatic Trypsin Inhibitor
Tosiyuki NOGUTI, Nobuhiro GO, Tatsuo OOI and Ken NISHIKAWA / Biochim.Biophys.Acta, 671(1981)93
- 26: A Reparameterization of Empirical Hydrocarbon Force Field MM2 for Improved Performance in Torsional Energy Surface Calculations
Carlos JAIME and Eiji OSAWA / Tetrahedron, 39(1983)2769
- 27: Applications of Potential Energy Calculations to Organic Chemistry. Part 17.¹ Calculations of Highly Strained Cyclopropane Derivatives. Evaluation of Several Solar Energy Storage Systems involving Valence Isomerization of Cyclopropane Rings

- Eiji OSAWA, Gabor SZALONTAI and Akira TSURUMOTO / J.C.S. Perkin Trans., 2(1983)1209
- 28: Charge-Density Distribution around Fe-Fe Dimer in Copper
Saburo NASU, Hirohiko ADACHI and Francisco Eiichi FUJITA / J.Phys.Soc.Jpn., 52(1983)3300
- 29: Electronic Properties of Disulfide Bond IV
Mitsuo HONDA and Masahiro TAJIMA / Rep.Prog.Polym.Phys.Jpn., 26(1983)717
- 30: Electronic Structures of the LaBO_3 (B=Co,Fe,Al) Perovskite Oxides Related to their Catalysis
I.KOJIMA, H.ADACHI and I.YASUMORI / Surf.Sci., 130(1983)50
- 31: On the Initial Stage of Photodecomposition of Benzene Diazonium Cation
Setsuko OIKAWA, Minoru TSUDA, Asako NOGAMI, Yoko KONNO and Yoichi FUJIMOTO / Photogr.Sci.Eng., 27(1983)123
- 32: Theoretical Investigations of Photochemical Reactions of Aromatic Azides
Minoru TSUDA, Setsuko OIKAWA and Kiyoshi NAGAYAMA / Photogr.Sci.Eng., 27(1983)118
- 33: Quantum-Chemical and Physico-Chemical Properties of Hydrochlorothiazide
Y.ORITA, A.ANDO, S.YAMABE, T.NAKANISHI, Y.ARAKAWA and H.ABE / Arzneim.-Forsch., 33(1983)688
- 34: Theoretical Study on the Structure and Stability of Hydrogen-Ion Clusters H_n^+ and H_n^- (n=3,5,7,9,11,13)
K.HIRAO and S.YAMABE / Chem.Phys., 80(1983)237
- 35: Theoretical Study on the Mechanism of the Thermal Decarboxylation of 2-Oxetanones

- Tsutomu MINATO and Shinichi YAMABE / J.Org.Chem., 48(1983)1479
- 36: Acidolysis of Ozonides. An Ab Initio Study
Masahiro MIURA, Shigeru NAGASE, Masatomo NOJIMA and Shigekazu
KUSABAYASHI / J.Org.Chem., 48(1983)2366
- 37: Ab Initio Mechanistic Comparison of Addition of Hydrogen Chloride
to Silaethene and Ethene
Shigeru NAGASE and Takako KUDO / J.Chem.Soc., Chem.Comm.,
(1983)363
- 38: Features of the H₂SiO Potential Energy Surface. Stabilization of
a Silicon-Oxygen Double Bond
Takako KUDO and Shigeru NAGASE / J.Organomet.Chem., 253(1983)C23
- 39: An Ab Initio Study of a Germanium-Germanium Double Bond in Di-
germene
S.NAGASE and T.KUDO / J.Mol.Struct., THEOCHEM, 103(1983)35
- 40: Chemical State Analysis by High Resolution X-Ray Spectroscopy
Yohichi GOHSHI, Atsuo IIDA, Naoki SAITOU and Sei FUKUSHIMA /
Rep.Asahi Glass Found.Ind.Technol., 43(1983)65
- 41: Ab Initio SCF-SDCI Prediction of Type II Spectra and Geometry of
(ClHCl)⁻ Hydrogen Bond Complex. I. One Dimensional Vibrational
Analysis
Toshikazu SAITOH, Kazuhide MORI, Kotoku SASAGANE and Reikichi
ITOH / Bull.Chem.Soc.Jpn., 56(1983)2877
- 42: Fluorescence Cross Sections and Electronic Transition Moments for
the A² Σ^+ -X² Π Transition in HCl⁺ by Photoionization. Com-
parison with the Ab Initio Calculations
Toshio IBUKI, Nobuyuki SATO and Suehiro IWATA / J.Chem.Phys.,
79(1983)4805
- 43: Direct Calculation of the Frequency-Dependent Polarizability from

a CI Matrix

- Suehiro IWATA / Chem.Phys.Lett., 102(1983)544
- 44: Reaction Paths of CO Insertion into the Pt^{II}-CH₃ Bond. An MO Study
Shigeyoshi SAKAKI, Kazuo KITaura, Keiji MOROKUMA and Katsutoshi OHKUBO / J.Am.Chem.Soc., 105(1983)2280
- 45: Conformational Preference in 2,4-Dimethoxybicyclo[3.3.1]nonan-9-one and Related Molecules. Analysis of Vicinal NMR Coupling Constants in Multiple Rotor System by Combined Molecular Mechanics and Generalized Karplus Equation
Carlos JAIME, Eiji OSAWA, Yoshito TAKEUCHI and Pelayo CAMPS / J.Org.Chem., 48(1983)4514
- 46: Further Examples of Enhanced Lengthening of Strained Carbon-Carbon Bonds by Orbital Interactions
Eiji OSAWA, Petko M.IVANOV and Carlos JAIME / J.Org.Chem., 48(1983)3990
- 47: Relative Stability of Poly(β -Hydroxy-L-Proline)
Masaru OHSAKU and Akira IMAMURA / Int.J.Biol.Macromol., 5(1983)322
- 48: The Electronic Structure of Small Zinc Clusters. Resemblance of the Clusters to Bulk Zn
Mutsumi TOMONARI, Hiroshi TATEWAKI and Takashi NAKAMURA / J.Chem.Phys., 80(1984)344
- 49: An Ab Initio Calculation of Symmetric Bending and Stretching Vibrational States of the H₃O⁺ and D₃O⁺ Ions
Norihiro SHIDA, Kiyoshi TANAKA and Kimio OHNO / Chem.Phys.Lett., 104(1984)575
- 50: Stereochemistry of Ptaquiloside, a Novel Norsesquiterpene

- Glucoside from Bracken, Pteridium Aquilinum Var. Latiusculum
Haruki NIWA, Makoto OJIKA, Kazumasa WAKAMATSU, Kiyoyuki YAMADA,
Shigeru OHBA, Yoshihiko SAITO, Iwao HIRONO and Kazuhiro MAT-
SUSHITA / Tetrahedron Lett., 24(1983)5371
- 51: Structure of Helioscopinolide A, $C_{20}H_{28}O_3$, a Novel Diterpene
S.OHBA, M.ITO, Y.SAITO, Y.SHIZURI, S.KOSEMURA and S.YAMAMURA /
Acta Cryst., C39(1983)1139
- 52: Thermodynamic Properties of the Asymmetric Anderson Model: Specific Heat
Norio KAWAKAMI and Ayao OKIJI / Phys.Rev.Lett., 51(1983)2011
- 53: Correlation between the Symmetry Factor of the Electrode Reaction
and the Band Shape of the Photoelectron Spectrum for Alkylamine
Masao TAKAHASHI, Iwao WATANABE and Shigero IKEDA / J.Phys.Chem.,
87(1983)5059
- 54: Finite-Size Scaling Approach to the Kinetic Ising Model
Hiroshi TAKANO / Prog.Theor.Phys., 68(1982)493
- 55: Relaxation Phenomena in the Kinetic Ising Model below the Critical
Temperature
S.MIYASHITA and H.TAKANO / Phys.Lett., 98A(1983)426
- 56: Crystal Structure of Adenine-1-(2-Carboxyethyl)uracil (1:1) Complex. A Model for Interactions of Amino Acid Side Chains with Nucleic Acid Base Pair
Shigeo FUJITA, Akio TAKENAKA and Yoshio SASADA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 56(1983)2234
- 57: Ab Initio Calculations of the Doublet and Quartet States of BH^+
Isao KUSUNOKI / Chem.Phys.Lett., 105(1984)175
- 58: Development of a Laboratory EXAFS Facility
Kazuyuki TOHJI and Yasuo UDAGAWA / Jpn.J.Appl.Phys., 22(1983)882

- 59: Catalyst Preparation Procedure Probed by EXAFS Spectroscopy. 1.
Nickel on Silica
Kazuyuki TOHJI, Yasuo UDAGAWA, Shuji TANABE and Akifumi UENO /
J.Am.Chem.Soc., 106(1984)612
- 60: Molecular Orbital Study on the Gas-Phase Nucleophilic Displacement
on Acyl Chlorides
Shinichi YAMABE and Tsutomu MINATO / J.Org.Chem., 48(1983)2972
- 61: A Theoretical Comparison of S_N1 and S_N2 Reactions of Saturated
Alkyl Chlorides
Shinichi YAMABE, Eiko YAMABE and Tsutomu MINATO / J.C.S.Perkin
Trans., 2(1983)1881
- 62: The Importance of the $\sigma^*-\pi^*$ Orbital Mixing for the Nucleophi-
lic Displacement on the Unsaturated Carbon
S.YAMABE, T.MINATO and Y.KAWABATA / Can.J.Chem., 62(1984)235
- 63: A Theoretical Study of Ammonia Polymers and Cluster Ions
K.HIRAO, T.FUJIKAWA, H.KONISHI and S.YAMABE / Chem.Phys.Lett.,
104(1984)184
- 64: Theoretical Study on the Gas-Phase Solvation of Acetone and Di-
methylsulfoxide toward the Proton
S.YAMABE, T.MINATO and K.HIRAO / Can.J.Chem., 61(1983)2827
- 65: Ab Initio Calculation of the Thermochemical Data on the $H_3O^+ + H_2O$
 $= H_5O_2^+$ Gas-Phase Clustering
Shinichi YAMABE, Tsutomu MINATO and Kimihiko HIRAO / J.Chem.Ph-
ys., 80(1984)1576
- 66: The Carbon-13 NMR Spectra and Electronic Structure of 3H-
Phenothiazin-3-one and Its Methyl Derivatives
Kan-ichi HASEGAWA and Yoshio UENO / Bull.Chem.Soc.Jpn.,
57(1984)510

- 67: Alloying Effect on the Electronic Structure of Ni₃Al (γ')
Masahiko MORINAGA, Natsuo YUKAWA and Hirohiko ADACHI / J.Phys.Soc.Jpn., 53(1984)653
- 68: Extended Peierls-Hubbard Model for One-Dimensional N-Sites N-Electrons System. I. Phase Diagram by Mean Field Theory
Keiichiro NASU / J.Phys.Soc.Jpn., 52(1983)3865
- 69: Extended Peierls-Hubbard Model for One-Dimensional N-Sites N-Electrons System. II. Effect of Fluctuation, Optical and Magnetic Excitations
Keiichiro NASU / J.Phys.Soc.Jpn., 53(1984)302
- 70: Extended Peierls-Hubbard Model for One-Dimensional N-Sites N-Electrons System. III. Lattice Relaxation after Optical Excitation in CDW
Keiichiro NASU / J.Phys.Soc.Jpn., 53(1984)427
- 71: An Ab Initio Theoretical Research on Perfluorochemicals as Oxygen Carriers
Setsuko OIKAWA, Minoru TSUDA and Kiyoshi NAGAYAMA / Theoret.Chim.Acta, 64(1984)403
- 72: Ab Initio MO Calculations of Isotope Effects in Model Processes of Neopentyl Ester Solvolysis
Hiroshi YAMATAKA, Takashi ANDO, Shigeru NAGASE, Mitsuyasu HANAMURA and Keiji MOROKUMA / J.Org.Chem., 49(1984)631
- 73: Theory of Elasticity Incorporating Lattice Vibration
Masaru SUGIYAMA and Hiroshi OKAMOTO / Theor.Appl.Mecha., 32(1982)311
- 74: Reexamination of Scaling Relations of Athermal Multichain Lattice Systems by Computer Experiments
Hiroshi OKAMOTO / J.Chem.Phys., 79(1983)3976

- 75: Ab Initio MO Calculation of Force Constants and Dipole Derivatives for the Formamide Dimer. An Estimation of Hydrogen-Bond Force Constants
Marek J.WOJCIK, Akiko Y.HIRAKAWA, Masamichi TSUBOI, Shigeki KATO and Keiji MOROKUMA / Chem.Phys.Lett., 100(1983)523
- 76: The Intermolecular Interaction of Tetrathiafulvalene and Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene in Organic Metals. Calculation of Orbital Overlaps and Models of Energy-Band Structures
Takehiko MORI, Akiko KOBAYASHI, Yukiyoishi SASAKI, Hayao KOBAYASHI, Gunzi SAITO and Hiroo INOKUCHI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 57(1984)627
- 77: Infrared Diode Laser Spectroscopy of the $CF_3 \nu_3$ Band
Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 78(1983)1703
- 78: Difference Frequency Laser Spectroscopy of the ν_1 Band of the HO_2 Radical
Chikashi YAMADA, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / J.Chem Phys., 78(1983)4379
- 79: The Microwave Spectrum of the $SiN(^2\Sigma^+)$ Radical
Shuji SAITO, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 78(1983)6447
- 80: Far-Infrared Laser Magnetic Resonance Detection and Microwave Spectroscopy of the PO Radical
Kentarou KAWAGUCHI, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 79(1983)629
- 81: Detection of the ν_2 Bands of CD_2 and CH_2 by Infrared Diode Laser Spectroscopy
A.R.W.MCKELLAR, Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 79(1983)1220

- 82: Microwave Absorption Lines of $^{18}\text{O}_2$ in its Electronic Ground State
($X^3\Sigma_g^-$)
Yasuki ENDO and Masataka MIZUSHIMA / Jpn.J.Appl.Phys.,
22(1983)L534
- 83: Microwave Spectroscopy of the NCO Radical in the $v_2=1$ $^2\Sigma$
State Contributions of the Renner Effect to the Vibration-Rotation
Constant
Kentarou KAWAGUCHI, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / Molec.Phys.,
49(1983)663
- 84: Doppler-Limited Dye Laser Excitation Spectroscopy of HCCl
Masao KAKIMOTO, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc.,
97(1983)194
- 85: The Microwave Spectrum of the PH_2 Radical
Yasuki ENDO, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc.,
97(1983)204
- 86: Diode Laser Spectroscopy of the SF Radical
Yasuki ENDO, Keiichi NAGAI, Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA /
J.Mol.Spectrosc., 97(1983)213
- 87: Infrared Diode Laser Spectroscopy of the FO Radical ($^2\Pi_{3/2}$)
A.R.W.MCKELLAR, Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA /
J.Mol.Spectrosc., 97(1983)425
- 88: The Microwave Spectrum of the DO_2 Radical
Shuji SAITO, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc.,
98(1983)138
- 89: Microwave Spectrum of Nitrogen Dioxide in Excited Vibrational
States - Equilibrium Structure
Yonezo MORINO, Mitsutoshi TANIMOTO, Shuji SAITO, Eizi HIROTA,
Ryoichi AWATA and Takehiko TANAKA / J.Mol.Spectrosc., 98(1983)331

- 90: Electron Correlation Effects on Magnetic Properties of BH
Masahiro IWAI and A.SAIKA / Int.J.Quant.Chem., 24(1983)623
- 91: Ab Initio Calculations of the Antisymmetric Components of the
Nuclear Magnetic Shielding Tensor
M.IWAI and A.SAIKA / Chem.Phys.Lett., 95(1983)596
- 92: Calculations of the Ground-State Correlation Energy of the Be Atom
Using Multiconfigurational Perturbation Theory
Naoto IIJIMA, Masahiro IWAI and A.SAIKA / Chem.Phys.Lett.,
102(1983)213
- 93: Finite-Field Many-Body Perturbation Theory of the Fermi Contact
Nuclear-Spin Coupling
Masahiro IWAI and A.SAIKA / Phys.Rev.A, 28(1983)1924
- 94: NMR Study of Molecular Motions in Perisubstituted Naphthalenes
Fumio IMASHIRO, Kiyonori TAKEGOSHI, Sachiko OKAZAWA, Jun
FURUKAWA, Takehiko TERA0, A.SAIKA and Asako KAWAMORI / J.Chem.Ph-
ys., 78(1983)1104
- 95: Molecular Dynamics Studies on the Local Composition in Lennard-
Jones Liquid Mixtures and Mixtures of Nonspherical Molecules
Koichiro NAKANISHI and Hideki TANAKA / Fluid Phase Equilibria,
13(1983)371
- 96: Computer Experiments on Aqueous Solutions. III. Monte Carlo Cal-
culation on the Hydration of Tertiary Butyl Alcohol in an Infinite-
ly Dilute Aqueous Solution with a New Water-Butanol Pair Potential
Koichiro NAKANISHI, Kenji IKARI, Susumu OKAZAKI and Hidekazu
Touhara / J.Chem.Phys., 80(1984)1656
- 97: Prediction of Rotameric Preferences in 9-(1-Methoxyethyl) Tri-
ptycene Derivatives by Molecular Force Field Calculations
Kazuhisa ABE, Minoru HIROTA, Gaku YAMAMOTO and Michnori OKI /

- Chem.Lett., (1984)665
- 98: Anharmonic Potential Functions and Intrinsic Reaction Coordinates of Polyatomic Molecules
Katsunosuke MACHIDA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 56(1983)3561
- 99: A Study of Liquid Water by Computer Simulations
Yosuke KATAOKA and Tsunenobu YAMAMOTO / "Ions and Molecules in Solution", N.TANAKA, H.OHTAKI and R.TAMAMUSHI eds., Elsevier, 27(1982)1
- 100: Absolute Stereochemistries and Conformations of Clerodin and Caryoptin. Why Conflicting Results in Absolute Stereochemistry Based on CD and ORD Spectra?
Masaya MORITA, Yasuhiro KOJIMA, Natsuki KATO, Kanji MIWA, Isao TANAKA, Takashi YAMANE and Tamaichi ASHIDA / Tetrahedron Lett., 24(1983)5631
- 101: Hyperfine Interaction of Light Interstitial Impurity Nuclei in Silicon
H.KATAYAMA, H.YOSHIDA and K.SHINDO / Hyp.Int., 15/16(1983)539
- 102: Calculation of the Electronic Structure of Positive Muon and Boron at the Tetrahedral Interstitial Site in Silicon
Hiroshi KATAYAMA, Hiroshi YOSHIDA and Koichi SHINDO / J.Phys.Soc.Jpn., 53(1984)1114
- 103: Hyperfine Coupling Constant of Positive Muon in Silicon
H.KATAYAMA, H.YOSHIDA and K.SHINDO / Phys.Rev.Lett., 51(1983)207
- 104: Visualization for a Free Jet by a Laser Induced Fluorescence Method and its Structure
Koji TESHIMA / "Proceedings of the Symposium on Mechanics for Space Flight", Rep.S.P.No.2, (1984)51
- 105: Ab Initio MO Study of the Jahn-Teller Distortion of the Borazine

and Benzene Cations

Hiroshi KATO, Kimihiko HIRAO and Mitsuru SAN0 / J.Mol.Struct.,
THEOCHEM, 104(1983)489

106: Cluster Expansion of the Wavefunction. Ionization Potentials of
Benzene

K.HIRAO and H.KATO / Chem.Phys.Lett., 98(1983)340

107: Direct Cluster Expansion Method. Application to Glyoxal

K.HIRAO / J.Chem.Phys., 79(1983)5000

108: Statistical Mechanical Treatment of α -Helices and Extended
Structures in Proteins with Inclusion of Short- and Medium-Range
Interactions

Hiroshi WAKO, Nobuhiko SAITO and Harold A.SCHERAGA / J.Protein
Chem., 2(1983)221

109: The S_1 , $^1A_2(n, \pi^*)$ State of Acetone in a Supersonic Nozzle Beam.
Methyl Internal Rotation

Masaaki BABA and Ichiro HANAZAKI / Chem.Phys.Lett., 103(1983)93

110: Low Temperature Thermodynamics of the Degenerate Anderson Model
with a Strong Correlation

Norio KAWAKAMI, Shinya TOKUONO and Ayao OKIJI / J.Phys.Soc.Jpn.,
53(1984)51

111: Thermodynamic Properties of the Anderson Model (Invited)

Ayao OKIJI and Norio KAWAKAMI / J.Appl.Phys., 55(1984)1931

112: Molecular Geometries and Relative Stabilities of Acyclic π -
Conjugated C_6H_8 Dianions. A Simple Prediction and Ab Initio
Molecular Orbital Study

Satoshi INAGAKI, Hirofumi KAWATA and Yoshio HIRABAYASHI /
J.Org.Chem., 48(1983)2928

113: The Reaction of $[Ni(tn)_3]^{2+}$ (tn = trimethylenediamine) with Car-

bohydrates: X-Ray Crystal Structure of Bis{1-[(3-aminopropyl)-amino]-1,6-dideoxy-L-mannose}nickel(II) Dibromide Dihydrate Methanol Solvate: {[Ni(L-rham-tn)₂]Br₂·2H₂O·CH₃OH (rham = rhamnose)}

Hideki SHIOI, Shigenobu YANO, Koshiro TORIUMI, Tasuku ITO and Sadao YOSHIKAWA / J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1983)201

114: Structural Determination of a Molten (Li-K)Cl Mixture of the Eutectic Composition by X-Ray Diffraction and Molecular Dynamics Simulation

Isao OKADA, Hiroaki OKANO, Hitoshi OHTAKI and Ryuzo TAKAGI / Chem.Phys.Lett., 100(1983)436

115: Application of Molecular Dynamics Simulation to the Structural Analysis of X-Ray Diffraction Data on a Concentrated LiCl Aqueous Solution

Isao OKADA, Yuh KITSUNO, Hyo-Gwang LEE and Hitoshi OHTAKI / "Ions and Molecules in Solution", N.TANAKA, H.OHTAKI and R.TAMAMUSHI eds., Elsevier, 27(1982)81

116: Dynamic Coupling of Electronic Motion and Molecular Vibration Akitomo TACHIBANA, Tokio YAMABE, Kenzi HORI and Yoshihiro ASAI / Chem.Phys.Lett., 106(1984)36

117: Energy Gradient in the Ab Initio Hartree-Fock Crystal-Orbital Formalism of One-Dimensional Infinite Polymers

Hiroyuki TERAMAE, Tokio YAMABE, Chikatoshi SATOKO and Akira IMAMURA / Chem.Phys.Lett., 101(1983)149

118: Ab Initio Effective Core Potential Studies on Polymers

Hiroyuki TERAMAE, Tokio YAMABE and Akira IMAMURA / Theo-ret.Chim.Acta, 64(1983)1

119: The Electronic Structures of Polyacene and Polyphenanthrene

- Kazuyoshi TANAKA, Katsuhisa OHZEKI, Shiro NANKAI, Tokio YAMABE
and Hideki SHIRAKAWA / J.Phys.Chem.Solids, 44(1983)1069
- 120: Stable Geometry and Rotation of the Dinitrogen Ligand in a Nickel
Complex, $Ni(O_2)(N_2)$
Kenzi HORI, Yoshihiro ASAI and Tokio YAMABE / Inorg.Chem.,
22(1983)3218
- 121: Binding Energy of the Impurity Level in the $Ga_{1-x}Al_xAs-GaAs-Ga_{1-y}Al_yAs$ Superlattice
Kazuyoshi TANAKA, Masataka NAGAOKA and Tokio YAMABE / Phys.Rev.B,
28(1983)7068
- 122: Self-Association of Oxime: Electronic and Vibrational Structures
of Formaldoxime Monomer, Dimer, and Trimer
Kazuo AKAGI, Yukitoshi TANABE and Tokio YAMABE / J.Mol.Struct.,
102(1983)103
- 123: MO Study of Counter Anions of TMTSF: Electronic Structure of NO_3^- ,
 BF_4^- , ClO_4^- and FSO_3^-
H.TERAMAE, K.TANAKA, K.SHOTANI and T.YAMABE / Solid State Com-
mun., 46(1983)633
- 124: Electron Localization in a Finite One-Dimensional Chain
Kazuyoshi TANAKA, Masataka NAGAOKA and Tokio YAMABE / In-
t.J.Quant.Chem., 23(1983)1101
- 125: Expansion Coefficient in Averaging Fourth-Rank Tensors in Terms of
Jacobi's Polynomials
Sadao HIBI, Matsuo MAEDA, Toshiyasu KATSUNO, Akihiro YOKOYAMA and
Motohiro SUZUKI / Bull.Nagoya Institute of Technology,
35(1983)113
- 126: Proton Affinity of GeH_4 and the Shape of GeH_5^+
Susumu KOHDA, Susumu SUDOH, Shigeru IKUTA, Okio NOMURA, Shige-

- yoshi KATAGIRI and Masashi IMAMURA / J.Phys.B:At.Mol.Phys.,
16(1983)L529
- 127: Theoretical Study of Degree of Covalency in Some $\text{CoF}_6(n-)$ Complexes ($n=4, 3,$ and 2)
Eisaku MIYOSHI, Shigeru OBARA, Toshikazu TAKADA, Hiroshi KASHIWAGI and Kimio OHNO / Int.J.Quant.Chem., 23(1983)1753
- 128: Nature of Amorphous and Liquid Structures - Computer Simulations and Statistical Geometry
Masashi KIMURA and Fumiko YONEZAWA / J.Non-Crystalline Solids, 61&62(1984)535
- 129: Computer Glass Transition
Fumiko YONEZAWA and Masashi KIMURA / J.Non-Crystalline Solids, 61&62(1984)761
- 130: Electronic Structure of Small Copper Clusters. I
Hiroshi TATEWAKI, Eisaku MIYOSHI and Takashi NAKAMURA / J.Chem.Phys., 76(1982)5073
- 131: Electronic Structure of Small Copper Clusters. II. Localized d Hole in Excited States and Ionized States of Cu_2 and Cu_3
Eisaku MIYOSHI, Hiroshi TATEWAKI and Takashi NAKAMURA / J.Chem.Phys., 78(1983)815
- 132: Cluster Expansion of the Wave Function. Ionization and Excitation Spectra of NO Radical Studied by the SAC and SAC-CI Theory
Hiroshi NAKATSUJI / Int.J.Quant.Chem., Quant.Chem.Symposium, 17(1983)241
- 133: Does a Silylene-Metal Complex Exist?
Hiroshi NAKATSUJI, Jiro USHIO and Tejiro YONEZAWA / J.Organomet.Chem., 258(1983)C1
- 134: Cluster Expansion of the Wave Function. Spin and Electron Co-

rrelations in Doublet Radicals Studied by the Symmetry Adapted Cluster and Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction Theories

H.NAKATSUJI, K.OHTA and T.YONEZAWA / J.Phys.Chem., 87(1983)3068

- 135: The Effective Fragment Potential Method. An Approximate Ab Initio MO Method for Large Molecules

Katsuhisa OHTA, Yasunori YOSHIOKA, Keiji MOROKUMA and Kazuo KITAURA / Chem.Phys.Lett., 101(1983)12

- 136: The Structure of Liquid Formamide Studied by Means of X-Ray Diffraction and Ab Initio LCGO-MO-SCF Calculations

Hitoshi OHTAKI, Atsushi FUNAKI, Bernd M.RODE and Gilbert J.REIB-NEGGER / Bull.Chem.Soc.Jpn., 56(1983)2116

- 137: X-Ray Diffraction Studies on the Structures of Hydrated Oxonium Ion, and the Chlorocobalt(II) and Tetrachlorocobaltate(II) Complexes in Aqueous Solutions

Hyo-Gwang LEE, Yukiei MATSUMOTO, Toshio YAMAGUCHI and Hitoshi OHTAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 56(1983)443

- 138: An X-Ray Diffraction Study on the Structures of Bis- and Tris(ethylenediamine)copper(II) Complexes in Solution

Tadao FUJITA and Hitoshi OHTAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 56(1983)3276

- 139: Structure of Liquid N,N-Dimethylformamide Studied by Means of X-Ray Diffraction

Hitoshi OHTAKI, Sumiko ITOH, Toshio YAMAGUCHI, Shin-ichi ISHIGURO and B.M.RODE / Bull.Chem.Soc.Jpn., 56(1983)3406

- 140: An X-Ray Diffraction Study on the Structures of Mono(glycinato)nickel(II) and Tris(glycinato)nickelate(II) Complexes in Aqueous Solution

- Kazuhiko OZUTSUMI and Hitoshi OHTAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn.,
56(1983)3635
- 141: A Connection between Classical Chaos and the Quantized Energy Spectrum: Level-Spacing Distributions in a Kinetically Coupled Quantum Morse System with Two Degrees of Freedom
 Toshiki MATSUSHITA and Toshitaka TERASAKA / Chem.Phys.Lett.,
105(1984)511
- 142: Conformational Change of a Globular Protein Elucidated at Atomic Resolution. Theoretical and Nuclear Magnetic Resonance Study
 Shuzo YOSHIOKI, Haruo ABE, Toshiyuki NOGUTI, Nobuhiro GO and Kuniaki NAGAYAMA / J.Mol.Biol., 170(1983)1031
- 143: Randomness of the Process of Protein Folding
 Nobuhiro GO and Haruo ABE / Int.J.Peptide Protein Res.,
22(1983)622
- 144: Markoffian Description of the Process of Protein Folding
 Nobuhiro GO and Fumiaki KANO / Int.J.Peptide Protein Res.,
22(1983)633
- 145: Tetraaza Macrocyclic Metal Complexes Containing a Medium-Sized Chelate Ring. 2. X-Ray Structural Studies of trans-Dichloro(1,4,7,10-tetraazacyclotetradecane)nickel(II) Hydrate, (1,4,7,10-Tetraazacyclopentadecane)nickel(II) Perchlorate, and trans-Dichloro(1,4,7,10-tetraazacyclohexadecane)nickel(II)
 Masako SUGIMOTO, Junnosuke FUJITA, Haruko ITO, Koshiro TORIUMI and Tasuku ITO / Inorg.Chem., 22(1983)955
- 146: Syntheses and Structures of a One-Dimensional Palladium(II)-Palladium(IV) Mixed-Valence Complex and its Parent Palladium(II) and Palladium(IV) Complexes with 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane
 Masahiro YAMASHITA, Haruko ITO, Koshiro TORIUMI and Tasuku ITO /

- Inorg.Chem., 22(1983)1566
- 147: A Binuclear Copper(II) Complex with Both Metal Ions Bound within a 22-Membered Homologue of Curtis-Type Tetraaza Macrocyclic Ligands
Masahiro YAMASHITA, Haruko ITO and Tasuku ITO / Inorg.Chem., 22(1983)2101
- 148: Preparation and Molecular Structure of cis- β ,trans(sec-N,P)-{(2-Aminoethyl)dimethylphosphine} (3,7-diazanonane-1,9-diamine)cobalt(III) Bromide Dihydrate
Tomoji OHISHI, Kazuo KASHIWABARA, Haruko ITO, Tasuku ITO and Junnosuke FUJITA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 56(1983)1551
- 149: Efficient Synthesis and Structure of Bis[acetonitrile(11,13-dimethyl-1,4,7,10-tetraaza-10,13-cyclotridecadien-12-ylidene)nickel(II)] Perchlorate
Katsura MOCHIZUKI, Koshiro TORIUMI and Tasuku ITO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 57(1984)881
- 150: The Structure of the Linear Chain Tetraammineplatinum(II)-tetraamminedibromoplatinum(IV) Hydrogensulfate, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_4](\text{HSO}_4)_4$
Masako TANAKA, Ikuji TSUJIKAWA, Koshiro TORIUMI and Tasuku ITO / Acta Cryst., B38(1982)2793
- 151: Germaethene. Barrier Heights for the 1,2-Hydrogen Shift and the Reaction with Water
Shigeru NAGASE and Takako KUDO / Organometallics, 3(1984)324
- 152: Controversial Effects of Methyl Substitution on the Silaethene to Silanediyl Isomerization. A Theoretical Study
Shigeru NAGASE and Takako KUDO / J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1984)141
- 153: Collision for Li^+He System. I. Potential Curves and Non-

Adiabatic Coupling Matrix Elements

- Junichi YOSHIDA and Kiyosi O-OHATA / J.Phys.Soc.Jpn., 53(1984)554
- 154: Ab Initio MO Study of the Stacking Complexes, Flavin-Tyrosine, Flavin-Tryptophan, and Flavin-NADH
Yoshitaka WATANABE, Kichisuke NISHIMOTO and Hiroshi KASHIWAGI / "Flavins and Flavoproteins", Chap.88, Elsevier, (1982)537
- 155: A Dim Calculation of Three-Dimensional Potential-Energy Surfaces for X₃ Systems (X=F,Br,I)
M.KOSHI, H.ITO and H.MATSUI / Chem.Phys.Lett., 103(1983)180
- 156: Force Field in the Hydrazine Molecule from Ab Initio MO Calculation
Naoki TANAKA, Yoshiaki HAMADA, Yoko SUGAWARA, Masamichi TSUBOI, Shigeki KATO and Keiji MOROKUMA / J.Mol.Spectrosc., 99(1983)245
- 157: Vibrational Analysis of Ethylamines: Trans and Gauche Forms
Yoshiaki HAMADA, Kazuko HASHIGUCHI, Akiko Y.HIRAKAWA, Masamichi TSUBOI, Munetaka NAKATA, Mitsuo TASUMI, Shigeki KATO and Keiji MOROKUMA / J.Mol.Spectrosc., 102(1983)123
- 158: Force Constants of Trans and Cis N-Methylformamide from Ab Initio SCF MO Calculations
Yoko SUGAWARA, Akiko Y.HIRAKAWA, Masamichi TSUBOI, Shigeki KATO and Keiji MOROKUMA / Chem.Phys., 62(1981)339
- 159: Ab Initio MO Calculation of Force Constants and Dipole Derivatives for Formamide
Yoko SUGAWARA, Yoshiaki HAMADA, Akiko Y.HIRAKAWA, Masamichi TSUBOI, Shigeki KATO and Keiji MOROKUMA / Chem.Phys., 50(1980)105
- 160: In-Plane Vibrational Modes in the Uracil Molecule from an Ab Initio MO Calculation
Yoshifumi NISHIMURA, Masamichi TSUBOI, Shigeki KATO and Keiji

- MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 103(1981)1354
- 161: Association between Polar Molecules. III. ^1H and ^{13}C NMR Studies on the Dipole Association of Acetonitrile Derivatives with Tetramethylurea and Dibutyl Sulfoxide in Nonpolar Solvents
Tatsuya TAKAGI, Hideaki FUJIWARA and Yoshio SASAKI /
Bull.Chem.Soc.Jpn., 57(1984)1299
- 162: NMR Study of Protonated Halothiophenes. II. An Ab Initio Self-Consistent Field Calculation of the Protonation of Chlorothiophenes
Yukihide YAMASHITA, Hiroyuki KOBAYASHI, Akihiro YOSHINO, Kensuke TAKAHASHI and Tyo SONE / Bull.Chem.Soc.Jpn., 57(1984)1312
- 163: Ab Initio CI Study of Chemical Reactions of Singlet and Triplet NH Radicals
Takayuki FUENO, Vlasta Bonacic-KOUTECKY and Jaroslav KOUTECKY /
J.Am.Chem.Soc., 105(1983)5547
- 164: Calculation of Electron Swarm Parameters in Fluorine
M.HAYASHI and T.NIMURA / J.Appl.Phys., 54(1983)4879
- 165: Calculation of Electron Attachment Rate Coefficient in Fluorine
Makoto HAYASHI / Jpn.J.Appl.Phys., 22(1983)L565
- 166: Molecular Orbital Study on the Role of Manganese in Photosynthetic Water Oxidation: A Model for the Molecular Mechanism
Masami KUSUNOKI / "The Oxygen Evolving System of Photosynthesis",
Academic Press Japan, (1983)165
- 167: A Probable Model of Catalytic Binuclear Manganese Complex for Photosynthetic Water Splitting and Oxygen Evolving Reaction
Masami KUSUNOKI / Adv.Photosynthesis, 1(1983)275
- 168: Cobalt Metallacycles. II. On the Transformation of Bis(acetylene)cobalt to Cobaltacyclopentadiene
Yasuo WAKATSUKI, Okio NOMURA, Kazuo KITaura, Keiji MOROKUMA and

- Hiroshi YAMAZAKI / J.Am.Chem.Soc., 105(1983)1907
- 169: The 1,2 Hydrogen Shift as an Accompaniment to Ring Closure and Opening: Ab Initio MO Study of Thermal Rearrangements on the C₂H₃N Potential Energy Hypersurface
L.L.LOHR, Jr., M.HANAMURA and K.MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 105(1983)5541
- 170: Ab Initio Molecular Orbital Study on the Formic Acid Dimer
Soichi HAYASHI, Junzo UMEMURA, Shigeki KATO and Keiji MOROKUMA / J.Phys.Chem., 88(1984)1330
- 171: The Role of d Orbitals in Dissociative Chemisorption of Hydrogen Molecules on Metal Surfaces
Chikatoshi SATOKO and Masaru TSUKADA / Surf.Sci., 134(1983)1
- 172: The UVSOR Facility at IMS
I.KOYANO, Y.ACHIBA, H.INOKUCHI, E.ISHIGURO, R.KATO, K.KIMURA, K.SEKI, K.SHOBATAKE, K.TABAYASHI, Y.TAKAGI, K.TANAKA, A.UCHIDA and M.WATANABE / Nuclear Instruments and Methods, 195(1982)273
- 173: Design of UVSOR Light Source at IMS
M.WATANABE, A.UCHIDA, O.MATSUDO, K.SAKAI, K.TAKAMI, T.KATAYAMA, K.YOSHIDA and M.KIHARA / IEEE Trans., NS-28(1981)3175
- 174: Excitation Energy Transfer in the Light Harvesting Antenna System of the Red Alga Porphyridium cruentum and the Blue-Green Alga Anacystis nidulans: Analysis of Time-Resolved Fluorescence Spectra
I.YAMAZAKI, M.MIMURO, T.MURAO, T.YAMAZAKI, K.YOSHIHARA and Y.FUJITA / Photochem.Photobiol., 39(1984)233
- 175: Picosecond Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy of Excitation Energy Transfer—Photoexcitation Transport in Light-Harvesting Antenna System in Algae—
Iwao YAMAZAKI, Mamoru MIMURO, Toshiro MURAO, Tomoko YAMAZAKI,

- Keitaro YOSHIHARA and Yoshihiko FUJITA / J.Chem.Soc.Jpn.,
Chem.Industrial Chem., (1984)75
- 176: Electronic and Molecular Structure of the Water Dimer Cation. A
Theoretical Study
Kenji SATO, Shinji TOMODA, Katsumi KIMURA and Suehiro IWATA /
Chem.Phys.Lett., 95(1983)579
- 177: Ionization Energies and Hydrogen-Bond Strength of the Water
Clusters
Shinji TOMODA and Katsumi KIMURA / Chem.Phys.Lett., 102(1983)560
- 178: Photoelectron Spectroscopic Study of Simple Hydrogen-Bonded Di-
mers. I. Supersonic Nozzle Beam Photoelectron Spectrometer and the
Formic-Acid Dimer
Shinji TOMODA, Yohji ACHIBA, Katsunori NOMOTO, Kenji SATO and
Katsumi KIMURA / Chem.Phys., 74(1983)113
- 179: Photoelectron Spectroscopic Study of Simple Hydrogen-Bonded Di-
mers. II. The Methanol Dimer
Shinji TOMODA and Katsumi KIMURA / Chem.Phys., 74(1983)121
- 180: Proton-Transfer Potential-Energy Surfaces of the Water Dimer
Cation $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ in the $1^2\text{A}''$ and $1^2\text{A}'$ States
Shinji TOMODA and Katsumi KIMURA / Chem.Phys., 82(1983)215
- 181: Ionization Energies of the Water Dimer and Clusters
S.TOMODA and K.KIMURA / "Ions and Molecules in Solution",
N.TANAKA, H.OHTAKI and R.TAMAMUSHI eds., Elsevier, 27(1982)13
- 182: Unified Treatment of Nonadiabatic Transitions in the Rotating
Frame of the Complex
H.NAKAMURA / "Electronic and Atomic Collisions", Elsevier,
(1984)661
- 183: Semiclassical Theory of Predissociation Induced by Rotational

(Coriolis) Coupling

Hiroki NAKAMURA / Chem.Phys., 78(1983)235

184: Semiclassical Scattering Theory Based on the Dynamical-State

Representation: Application to the Li^+Na and $\text{Li}+\text{Na}^+$ Collisions

Reiko SUZUKI, Hiroki NAKAMURA and Eiichi ISHIGURO / Phys.Rev.A,
29(1984)3060

185: Synthesis and Characterization of 2-[Di(cyclopentadienyl)zircona]-

1-oxacyclopentanes. X-Ray Crystal Structure of [$(\eta$ -

C_5H_5)₂ $\overline{\text{ZrOCH}_2\text{CH}_2\text{CHMe}}$]₂

Hidemasa TAKAYA, Masashi YAMAKAWA and Kazushi MASHIMA /

J.Chem.Soc., Chem.Comm., (1983)1283

2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況（昭和59年6月30日現在）

〈コード〉	〈名前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
AA0(HA0)	諸熊奎治	(7)	10	10 44 72 75 135 156 157 168 169 170
AA1(HA4)	里子允敏	(4)	1	171
AA2(HB4)	広田栄治	(12)	13	77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89
AA3	高谷秀正	(2)	1	185
AA4	岩村秀	(4)	0	
AA5(HA7)	伊藤翼	(6)	6	145 146 147 148 149 150
AA6(HA1)	柏木浩	(4)	5	9 17 18 127 154
AB0	木村啓作	(2)	0	
AB1	関一彦	(3)	0	
AB2	小谷野猪之助	(3)	0	
AB7	木村克美	(5)	6	176 177 178 179 180 181
AB8	正畠宏祐	(2)	0	
AC1	渡辺誠	(9)	2	172 173
AC4(HC0)	I.G.CSIZMADIA	(2)	0	
AC6(HB0)	宇田川康夫	(5)	2	58 59
AC7	花崎一郎	(8)	1	109
AD4(HB5)	中村宏樹	(2)	3	182 183 184
AD6	W.BORDEN	(1)	0	
AD7(HC3)	吉原稔太郎	(5)	0	
AD8	山崎巖	(3)	2	174 175
AD9	塚田捷	(1)	1	12
AE0(HB6)	太田勝久	(1)	1	135
AE6(HB8)	那須奎一郎	(2)	3	68 69 70
AE8(HB9)	大峰巖	(1)	0	
AF0	北川禎三	(4)	0	
AF1(HC1)	O.EISENSTEIN	(1)	0	
AF2(HC2)	E.R.DAVIDSON	(1)	0	
BA1	佐々木不可止	(1)	0	
BA4	酒井章吾	(1)	0	
BA5	榊茂好	(1)	1	44
BB4	野沢庸則	(1)	1	9
BB5	山崎秀郎	(1)	0	
BD0	加藤肇	(1)	0	
BD2	高田俊和	(1)	0	
BE7	渡辺義孝	(1)	2	17 154
BI2	並木雅俊	(1)	0	
BI4	高木秀一	(1)	0	
BJ1	藤本哲夫	(1)	0	
BJ3	小島一光	(1)	0	
BJ4	花村光泰	(1)	0	
BJ7	酒井嘉子	(1)	0	
BJ8	田中秀樹	(1)	0	
BJ9	工位武治	(1)	0	

〈コード〉	〈名 前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
BK0	加藤征三	(1)	0	
BK1	藤井尚志	(1)	0	
BK2	M.J.WOJCIK	(1)	1	75
BK3	寺前裕之	(1)	1	117
BK4	山田寛	(1)	0	
BK5	大野隆央	(1)	0	
BK6	安部雅子	(1)	0	
BK7	岩村秀	(1)	0	
BK7	伊藤公一	(1)	0	
BK7	坂本博一	(1)	0	
BK7	手木芳男	(1)	0	
BK7	工位武治	(1)	0	
CA0	大旗淳	(2)	1	153
CA4	郷信広	(8)	8	21 22 23 24 25 142 143 144
CA8	山本常信	(8)	1	99
CB0	坂部知平	(5)	0	
CB1	田中二郎	(3)	0	
CB2	梅山秀明	(6)	0	
CB3	立花明知	(3)	1	116
CB7	笛野高之	(4)	1	163
CB8	生田茂	(1)	0	
CC0	藤本博	(5)	0	
CC1	津田穰	(3)	3	31 32 71
CC2	中辻博	(9)	10	1 2 3 4 5 6 7 132 133 134
CC7	浅田寿生	(3)	0	
CD0	中西浩一郎	(6)	2	95 96
CD1	岡田勲	(3)	2	114 115
CD2	榊茂好	(3)	1	44
CD3	山寺秀雄	(6)	0	
CD5	西本吉助	(8)	5	13 14 15 16 135
CD7	小西英之	(5)	1	63
CE0	大野公男	(14)	1	49
CE1	野村興雄	(1)	0	
CE2	酒井章吾	(1)	0	
CE3	楠勲	(1)	1	57
CE5	広田文彦	(1)	0	
CE6	加藤博史	(2)	5	34 63 105 106 107
CE9	前田松夫	(9)	2	19 125
CF2	足立裕彦	(1)	1	67
CF7	谷本修	(2)	0	
CF8	佐々木慎一	(11)	0	
CG1	鈴木哲	(1)	0	
CG4	柴田周三	(2)	0	
CG9	永田親義	(4)	0	
CH1	権平健一郎	(6)	0	
CH2	六田嘉明	(1)	0	
CH5	尾中証	(1)	0	

〈コード〉	〈名 前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
CH6	松本志郎	(3)	0	
CH8	森永正彦	(1)	1	67
CH9	雑賀亜幌	(6)	5	90 91 92 93 94
CI4	中島威	(5)	0	
CJ0	山高博	(2)	1	72
CJ1	尾形照彦	(1)	0	
CJ5	松為宏幸	(3)	1	155
CJ6	大沢映二	(5)	4	26 27 45 46
CK0	桜井実	(1)	0	
CK1	今村詮	(3)	2	20 47
CK2	細矢治夫	(2)	0	
CK3	岩田一良	(1)	0	
CK6	佐々木喜男	(4)	1	161
CK7	小杉信博	(3)	0	
CK8	町田勝之助	(2)	1	98
CK9	伊藤礼吉	(5)	1	41
CL3	生田信皓	(2)	0	
CL4	田中文夫	(1)	0	
CL6	寺倉清之	(2)	0	
CL7	志田忠正	(2)	0	
CL8	山本正夫	(3)	0	
CL9	加藤夏樹	(2)	1	100
CM2	矢野重信	(4)	1	113
CM4	宮崎栄三	(3)	1	12
CM5	安部明広	(2)	0	
CM8	楠正美	(1)	2	166 167
CN1	竹中章郎	(2)	1	56
CN3	大滝仁志	(6)	6	115 136 137 138 139 140
CN5	山口豪	(2)	0	
CN6	大里斉	(1)	0	
C00	山崎昶	(1)	0	
C01	後藤良宣	(2)	0	
C05	山辺信一	(1)	9	33 34 35 60 61 62 63 64 65
C06	広田穰	(2)	1	97
C07	永瀬茂	(2)	7	36 37 38 39 72 151 152
C08	鷺田伸明	(1)	0	
CP0	坪井正道	(4)	6	75 156 157 158 159 160
CP2	内藤豊昭	(1)	0	
CP4	林真	(2)	2	164 165
CP5	吉川研一	(1)	0	
CP7	高橋憲助	(1)	1	162
CP9	吉川典彦	(9)	0	
CQ1	斎藤喜彦	(3)	2	50 51
CQ2	岡本宏	(2)	3	11 73 74
CQ3	垣谷俊昭	(2)	0	
CQ4	長谷川勘一	(2)	1	66
CQ6	寺田幸正	(1)	0	

〈コード〉	〈名 前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
CQ8	樋口治郎	(1)	0	
CQ9	那須三郎	(1)	1	28
CR2	森健彦	(2)	1	76
CR4	岩田末広	(6)	1	43
CR7	本田満男	(1)	1	29
CR9	寺岡義博	(1)	0	
CS1	山口克	(4)	0	
CS3	山辺時雄	(7)	8	117 118 119 120 121 122 123 124
CS4	合志陽一	(3)	1	40
CS5	酒井嘉子	(2)	0	
CS6	興地斐男	(2)	3	52 110 111
CS7	長島弘幸	(1)	0	
CT2	多木敏彦	(1)	0	
CT4	吉田博	(4)	3	101 102 103
CT5	影本彰弘	(3)	0	
CT9	山内薫	(2)	0	
CU2	藤村亮一郎	(2)	0	
CU5	加藤晋二	(8)	1	112
CU6	千原秀昭	(1)	0	
CU8	館脇洋	(2)	3	48 130 131
CV3	木村昌史	(2)	2	128 129
CV4	植村允勝	(1)	0	
CV5	須藤進	(1)	1	126
CV6	島信幸	(1)	0	
CV7	甲木伸一	(3)	0	
CV8	友田修司	(1)	0	
CV9	上田豊甫	(1)	0	
CW0	蒲池幹治	(1)	0	
CW1	小林宏	(4)	0	
CW2	巽和行	(1)	0	
CW3	波田野彰	(4)	0	
CW4	三田茂	(1)	0	
CW5	大野隆央	(2)	0	
CW6	松本尚英	(1)	0	
CW7	小浦延幸	(2)	0	
CW8	藤田稔夫	(2)	0	
CW9	飯田武	(3)	0	
CX0	浜野英一	(4)	1	141
CX1	尾崎芳昭	(1)	0	
CX2	佐々木とく	(1)	0	
CX3	手島光司	(2)	1	104
CX4	稲山誠一	(1)	0	
CX5	渡辺巖	(2)	1	53
CX6	伊藤晴子	(1)	0	
CX7	土井正男	(3)	0	
CX8	赤木和夫	(1)	0	
CX9	吉森昭夫	(3)	0	

〈コード〉	〈名 前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
CY0	漆山秋雄	(1)	0	
CY1	佐々木千枝	(1)	0	
CY2	仲野義晴	(1)	0	
CY3	福留秀雄	(3)	0	
CY4	佐宗哲郎	(1)	0	
CY6	宇野文二	(1)	0	
CY7	中川邦明	(1)	0	
CY8	高橋かず子	(1)	0	
CY9	鈴木正昭	(2)	0	
KA2	上田基二	(2)	0	
KA4	品川嘉也	(4)	0	
PA0	塚田稔	(1)	0	
QA3	斎藤信彦	(3)	1	108

編 集 後 記

先日といっても5月の終りにビジネスショーとマイコンショーというものを見物した。秋のデータショーにはこれまでも2〜3回顔を出したことがあったが、この二つのショーは今回が初めてである。過去には別々の期間に開催された二つのショーが今回は同時期開催なので一回の出張で二つを見られるというメリットがあったからである。この世界では新しいことはいいことだという通念が一般的であって、いきおい新製品の展示に目移りする。実際新製品のないショーはつまらない。通常は目にするできない製品以前の試作品の展示が行われることも技術動向を知る上で有益である。“……と畳とコンピューターは新しい程よい。”ということか。しかし半日以上も食事もとらず足に血マメを作って歩き回ったあげく、ずしりと重くなった資料袋をいくつか持ちながら強雨の中いつ果てるともなく続く列のはるか後方で海上バスを待っているときに後悔の念が襲ってくる。「たかがショーのために東京までなんで出てきたんだろう。」と。家に戻ってから思い浮んだことは「まあアメリカのNCCやSIGGRAPHを始めとしてヨーロッパのこうしたショーヘッサーを組んで見物する人々もたくさんいるくらいだから東京でこれだけのものを見られるなら十分参加した価値がある。」という変な納得の仕方であった。

さてセンターレポートであるが、No.1〜No.4を並べるとよく分るがセンターレポートも年々分厚くなってきた。この原因は利用者の皆様に書いていただいている利用報告書の部分が増えていることによる。このことは総プロジェクト数の伸びもさることながら、個々のプロジェクトの規模が実質的に大きくなり、使用CPU時間が年々大きく伸びて、掲載対象プロジェクト（10時間以上）の数が急増したことを表している。センターレポートをこれ以上分厚くさせないために、第I部の若干の縮少と、第II部の掲載標準の変更を行った。具体的には利用報告書枚数を減らすためにCPU使用実績が10時間〜20時間プロジェクトは1枚（従来は2枚）とすることにした。これにより本号（No.5）は殆ど前号（No.4）と同程度の厚みとなることを期待しているのだが……。

最後に本センターレポートのページ中多くを占める利用報告書の整理とまとめ、および提出論文別刷のコンピューターへの打込みとチェックをそれぞれ行ってくれた事務補佐員の中島裕紀さんと加藤景子さんにこの場を借りて感謝の意を表します。

（6月初旬 記） 伊 奈 諭

岡崎国立共同研究機構

分子科学研究所電子計算機センター・センターレポート 1984年8月発行

No.5 (1983年4月～1984年3月)

編集・発行 分子科学研究所電子計算機センター
〒444 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38番地
電話 <0564> 54-1111 (代表)

印刷 株式会社 刈谷高速印刷
〒466 愛知県刈谷市幸町2丁目2番地
電話 <0566> 21-3278