



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.8

昭和61年4月～昭和62年3月



# I 部

## 目 次

寄 語	慶応義塾大学理工学部教授 岩田 末廣	1
1. 電子計算機センターの経緯と計算環境の変化		
	分子研電子計算機センター 柏木 浩	3
1.1 7年で7倍		3
1.2 超高速計算機の動向		3
1.3 32ビットパソコンとマイクロフレームリンク		4
1.4 通信と智能化		6
2. スーパーコンピュータワークショップの活動		7
3. 計算機システムの運用と使い方		9
4. 一般報告		29
4.1 分子研ライブラリプログラムの収集と開発		29
4.2 データベース開発状況		38
4.3 BITNETへの加入と試用		38
4.4 プログラム相談		39
4.5 研究会, 学会報告		39
5. 昭和61年度稼働状況および利用状況		42
5.1 利用申請プロジェクトおよび延べ利用者数		42
5.2 システム稼働状況		42
5.3 CPU時間		43
5.4 ジョブ件数		43
6. 速報抜粋 — 速報 (No. 43 ~ 49) —		44
7. 資 料		64
7.1 センター関連組織		64
7.2 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		65
7.3 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		66
7.4 電子計算機センター運営委員会委員		67
7.5 電子計算機センター職員 (昭和62年7月現在)		67
7.6 建物図		68
7.7 応用プログラム相談員一覧		69
7.8 端末設置状況 (昭和62年6月現在)		69
7.9 マニュアルの紹介と購入方法		70





## 寄 語

慶応義塾大学理工学部教授 岩 田 末 廣

ソフトウェア危機という言葉を目にして久しい。一方、この数年のハードウェアの進歩と低価格化は目ざましい。8ビットのパーソナルコンピュータの時代は、2、3年で過ぎ去り、研究室や自宅のコンピュータは16ビットに置き換わっている。更に、最近発売されたある16ビット用のソフトウェアの説明書の前書きには32ビットパーソナルコンピュータ時代の幕開けが唱われている。実際、32ビットコンピュータの低価格化はこの一年間のうちに進んだ。個人用としてはまだ高価だが、一層の低価格化は確実に実現されるであろう。これらパーソナルコンピュータの市販されているソフトウェアの多くは高い性能を持っている。少しほめ過ぎになるかも知れないが、ソフトウェア危機という言葉をお忘れさせる様なものもある。私は、いま16ビットコンピュータでは、3種のエディター（ワードプロセッサ）を、32ビットミニコンピュータでは一つのエディターを使っているが、それらの操作性の良さとヘルプ機能の利便さにはかなり満足している。これらを使っていると、どうしても、分子研の計算機センターで使うDESPやASPENと比較することになる。ソフトウェアの貧困は、特に大型計算機と大型計算機センターに顕著になっているように思える。これは、プログラム開発用の道具だてについても言える。数個以上の単位からできているプログラムを開発するのに今の私には make とよばれるプログラム開発支援ソフトが不可欠になっているが、これは16ビットコンピュータでも今では使えるのに、もちろん分子研のような大型計算機（センター）にはそんなものはまだない。分子研にあらたに導入された新FORTRAN compiler は、従来の3倍以上時間を必要とすると報告されているが、このことなどは、大型機をめぐるソフトウェアの貧困を最も顕著に表していることの一つであろう。

ところで、分子研の計算機の全cpu時間のほとんどを外国から輸入したプログラムを使った化学計算が占めているという。この背景にはいくつかの問題があるが、そのうちの一つは分子研におけるプログラム開発環境である。実際、外からの利用者にとって、分子研でプログラムを開発するのは困難を極めている。私の場合、テープで持ち込んだプログラムを半日で計算できるようにできたならば、大変幸せと思わなければならない。ところが、最近私は、ある32ビットミニコンピュータへ、私達が開発しているMOLYX-SCF-CIの全プログラムを転送することから始めて、応用計算を開始するまで、3時間で済ませることが出来た。

分子研計算機センターの利用も最近では電話回線を利用することが進んでいるが、これも、計

算ジョブを投入したり、出力を見たりすることには使えても、プログラム開発には事実上使えない。手元のミニコンピュータで開発したプログラムを確実に送るには、受け側の分子研計算機が対応してくれない。手元のパーソナルコンピュータにはよいソフトがあるし、また自分達でそのプログラムを書くことは出来るのだが、大型機はそのどちらも許されない。

分子科学研究所の計算機センターの最大の目的は、ほかでは実行できない大計算をすることにあつたし、今でもそれは変わっていないと思う。しかし、計算機センターが出来てほぼ10年たち、身の回りの計算機事情も大きく変わった。ここらで新しい優先権の検討が必要と思う。その第一は新しい考え方による大規模計算のプログラム開発の環境をよくする努力をすることである。細かい運営方法から始まり、日立側への強い要求までいろいろやれることがあると思う。8ビットや16ビットのコンピュータのソフトウェアがよくなったのは、いろいろなソフトウェアハウスが競争で開発したことにある。従来の compiler より3倍時間のかかるものを何の対策もなく納入できるメーカーの神経を疑ってしまう。親方日の丸という昔懐かしいレッテルを貼りたくもなる。第二は、全国のおよび世界的なネットワークの中での位置づけである。手元の計算機と分子研の計算機とを目的に応じて使い分けることが研究の能率を上げるのにも、広い意味のコストパフォーマンスの点でも大切となる。電子郵便も不可欠になろう。このためには、電話回線を効率よく利用するソフトを整備させなければならない。

プログラム開発も、目的があつてのものである。計算によって明らかにしたいこと、試してみたい理論が最も大切なのは言うまでもない。幸いにも現在では、一たびこれらをもてば、環境はかなり整っている。研究の主要部分を最も大切な方に注げるはずである。スーパーコンピュータの進歩や専用並列計算機の出現にももちろん期待したい。と同時に、現存しているハードウェアもまだ十分に使いこなしていないという感がする。特に、ハードウェアが高価なものになればなるほど、その持てる性能を生かしきっていない。

# 1. 電子計算機センターの経緯と計算環境の変化

分子研電子計算機センター 柏木 浩

## 1.1 7年で7倍

例年のように掲載している次頁の表もだんだん大きくなってきて一頁には入りきれなくなりそうである。3ヶ月運転の53年度を除き、稼動時間は毎年6千時間台を記録している。これは盆も正月も入れて、1日平均17~18時間稼動していることになる。稼動時間が毎年ほぼ一定であり、CPU時間は200H規準に換算してあるので、総使用CPU時間の増加が演算量の伸びを示している。ただしベクトルプロセッサによるユーザジョブの実際の加速率は数えられていない。これを考慮に入れると61年度の200H相当のCPU時間は3~4万時間になるだろう。これは57~59年度のM-200Hの時代に比べると4~5倍、54年度のM-180の時代に比べると十数倍演算量が増えたことになる。54年度からのユーザ数の増加は約2倍であるから、個々のユーザは7年前より7倍前後多い演算を行ったことになる。

7年で7倍、これを実感としてはどのように感じられているだろうか。それぞれの研究目標から見るとこれで満足と思っている人は少ないだろう。粒子の数や格子点の数の3乗、4乗に比例する計算にとって7倍位ではものたりないというのが実感のはずである。ベクトル化や拡張記憶の利用で高い加速率を達成したグループのみが上昇感を持つことができたかもしれない。ユーザとしての感覚はともかくとして、表のような急成長は物事の変化としては稀なことである。世界でも日本とアメリカでしか起きていない事態である。今後の先行きを支配しそうでないいくつかの要因について考えてみよう。

## 1.2 超高速計算機の動向

昨年9月と今年3月の2回アメリカに行く機会があった。この半年の間にアメリカにおける並列計算にかなり顕著な変化が見られた。一つは、CRAY-XMPなどでこれまで複数のプロセッサを別ジョブでしか使えなかったのが、オペレーティングシステムが発展して一つのジョブで最大4CPUまで使うことができるようになったことである。オーバーヘッドは小さくてほぼ4倍の性能がでるそうである。2~3年先には16並列のベクトルプロセッサが出てくる見込みである。もう一つは、フローティングポイントシステムズ社のFPS-Tのようなパラレルプロセッサが何種類か発表されているが、この上で走る科学計算用のプログラムが開発され、分子積分とか固体の計算などの成果が出てきたことである。アメリカの研究者は新しい計算機が出てくると、

すぐに大きなプログラムを開発して計算する。このような開拓者精神が日本では稀なのはどうか。うわけだろうか。

日本では昭和64年度に通産省のスーパーコンピュータに関する大型プロジェクトが最終年を迎え、何らかの形の並列計算機が発表されるだろう。そのあたりから日本も並列計算機の時代に入って行くだろう。さらには最近話題になっている高温超電導がある。実用化が進めば数年先にはジョセフソンコンピュータが出てくる可能性もある。技術的な観点から見ると将来の展望は大変明るく、10年後にはS-810クラスの100~1000倍高速なコンピュータが使えるようになるだろう。

### 1.3 32ビットパソコンとマイクロフレームリンク

今年には国産の32ビットパソコンがでさろう年である。8MB程度のメモリがあり、M-180の数分の一の計算速度があるので *ab initio* MO 計算もできる。この計算機を手に入れて一番喜々としているのが40代の先生達である。若い人達は、それほどのことでもないという顔をしている。大学の大型計算機センターの発足の頃から苦労しながら計算機を使い続けてきた世代が、人生の前半にしてようやく手に入れたマイコンコンピュータに恋心に似た気持を抱く。アメリカでは研究室ごとにVAXのような計算機を専有して使うというのが主流であって、むしろ最近になって大型計算機センターの建設と充実に力を入れ出している。日本では大型計算機センターにしか計算機がなかったので、大きな計算も小さな計算も皆なそれを使ってきた。パーソナルコンピュータの普及とともにこの傾向は緩和されてきたが、16ビットパソコンではまだ計算能力が不足であった。32ビットパソコンの登場で初めて研究室の中で自分の計算機で計算ができるようになったわけである。

32ビットパソコンの登場と関連してマイクロフレームリンクが本格的に取り上げられるようになった。これまでのIBM型の計算機とパソコンとは使い勝手がまるで違い、データの互換性はほとんどない。これではそれぞれの特徴を生かした分散処理をしようとしてもうまくいかない。そこでパソコン(マイクロ)と大型計算機(フレーム)を統一した手続きで使えるようにしようというのがマイクロフレームリンクである。今年の4月にIBMがそのような統合のためのソフトウェアを発表し、日立や富士通もこれに追随しつつある。

このような動向は日本の科学計算の環境を急速に改善することになるだろう。ユーザは大部分のデータ処理を使い勝手のよいパソコンの上で行い、それではできないような大型計算や大型のデータベースなどをセンターに求めることになる。超電導の技術が成功してジョセフソンパソコンが登場するようにでもなれば研究者の受ける福音は計り知れない。

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	
計 算 機 シ ス テ ム 運 転 方 式	M-180 2台 3ヶ月有人	M-180 2台 9月から無人	M-200H M-180 200H無入 180 有人	M-200H M-180 疎結合 無 人	M-200H 2台 疎結合 無 人	
プ ロ ジ ェ ク ト 数	63	176	192	183	198	
利 用 者 数						
機 構 内 <sup>a</sup>	48	70	69	91	94	
機 構 外	107	254	325	330	375	
合 計	155	334	394	421	469	
稼 動 時 間	1,087	6,071	6,553	6,721	6,305	
利 用 申 請 時 間 (200H基準)	申請	929	4,666	11,033	10,230	11,938
	許可	816	3,171	7,427	8,306	10,141
総 使 用 C P U 時 間 <sup>c</sup>	509	2,405	5,405	6,320	8,205	
ジ ョ ブ 処 理 件 数 <sup>c</sup>	41,521	155,980	183,840	214,847	239,771	
ライブラリプログラム新規登録数	0	20	43	20	699	
データベース新規登録数	0	2	0	0	3	
センター使用論文数 <sup>d</sup>	0	24	93	118	190	

	58年度	59年度	60年度	61年度	
計 算 機 シ ス テ ム 運 転 方 式	同57年度	同57年度	(~11月)同57年度 (1月~)M-680H S-810/10	M-680H S-810/10 疎結合 無 人	
プ ロ ジ ェ ク ト 数	199	207	226	234	
利 用 者 数					
機 構 内 <sup>a</sup>	102	110	130	141	
機 構 外	426	446	464	496	
合 計	528	556	594	637	
稼 動 時 間	6,170	6,316	6,016	6,368	
利 用 申 請 時 間 (200H基準)	申請	13,053	14,799	15,536	33,832/ 8,458*
	許可	10,091	10,768	12,080	28,184/ 7,046*
総 使 用 C P U 時 間 <sup>c</sup>	8,489	8,508	12,770	20,092/ 5,023 <sup>e</sup> *	
ジ ョ ブ 処 理 件 数 <sup>c</sup>	236,519	226,727	274,431	289,915	
ライブラリプログラム新規登録数	10	118	160	39	
データベース新規登録数	3	0	1	0	
センター使用論文数 <sup>d</sup>	185	202	206	237	

a : 機構内利用者にはアイドル課題のための重複を含まない。

b : 申請および使用の詳細については5.1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。

e : S-810についてはSPUとVPUのCPU時間の単純な和である。

\* : 下段はM-680H基準

#### 1.4 通信と知能化

分子研の中では光ファイバーとイーサネットの組み合わせによるネットワークができて、実験装置と大型計算機がつながるようになった。BITNETもつながってアメリカやヨーロッパと情報のやりとりができるようになった。そうしてみると、国内の大学との間でデータ通信ができないのが何とも奇妙に見えてくる。最近のパソコンゲームからもわかるように計算機の方も知的能力を拡張しつつある。これからは人間と計算機が入り混って通信し合い、思考し合う、そういうことが今まで以上に一般化しそうである。

これまで述べてきたような状況の中で研究者はどのように行動すべきだろうか。パソコンやスーパーコンピュータの科学研究における位置付けを再検討することも必要だろう。人間と計算機との役割分担も考えなければならないだろう。計算する科学における独創性とは何か。我々が考えていかなければならないことが沢山ありそうである。

## 2. スーパーコンピュータ・ワークショップの活動

シミュレーションムービーと新開発の大型プログラムパッケージと題して第7回講演会を開催した。最近我が国でも数万行の分子科学のための大型プログラムが開発されたので、4人の開発者に来ていただいて講演をお願いした。外国製の輸入でなく独自のプログラムが次々に開発されるようになったことは研究の独創性のためにも大変喜ばしいことである。

計算の規模が大きくなり、量的質的に複雑なデータが得られるようになるに従い、計算結果を画像化することがますます重要になりつつある。特に物質系の時間的変化を追跡するシミュレーション計算の場合にはムービーとして表現することが研究の過程においても得られた知識の普及のためにも重要になっている。この会では5組の16mmやビデオの上映があり、カラフルでダイナミックな映像を楽しませてもらった。講演の内容は以下のようなものであった。これらはスーパーコンピュータ・ワークショップ レポート5にまとめられ、近く出版される予定である。

### 第7回公開講演会

(昭和62年2月19日午後)

☆ はじめに

分子研センター 柏木 浩

☆ CASSCFプログラムJASONの機能と高速化について

分子研センター 山本 茂義, 長嶋 雲兵  
柏木 浩

☆ 分子軌道グラフィックスと化学反応のシミュレーション (ビデオ)

日本アイ・ビー・エム基礎研  
小出 昭夫

☆ MOLYX ab initio program system

および一次元と二次元シュレジンガー方程式の数値解

慶大理工 岩田 末廣

☆ スーパーコンピュータによる流れのシミュレーション (16 mm)

宇宙科学研究所 桑原 邦郎

(昭和62年2月20日午前)

☆ 分子のCI計算プログラムKAMUYの特徴と機能

北大理 佐々木不可止, 田中 皓  
野呂 武司, 野村 力  
富樫 雅文, 関谷 雅弘

☆ 蛋白質内外における静電場・電位の数値計算

東大工 中村 春木

☆ 水の構造とエネルギーのゆらぎ (ビデオ)

分子研 田中 秀樹

(昭和62年2月20日午後)

☆ 分子軌道計算における大規模ソートについて

京大工 北尾 修

☆ SAC 85 について

京大工 中辻 博

☆ CGMSによるモレキュラダイナミックスのシミュレーション (ビデオ)

富士通 松浦 幸男

☆ 発熱反応をともなう多粒子系の計算機実験

京大工 川勝 年洋

☆ 蛋白質の立体構造のダイナミックス (16 mm)

九大理 郷 信広



### 3. 計算機システムの運用と使い方

#### 3.1 システムの特徴

当センターのシステムは昭和61年1月より図3.1.1に示すようにHITAC M-680HとS-810/10との疎結合マルチプロセサ（LCMP）システムに置き替わっている。

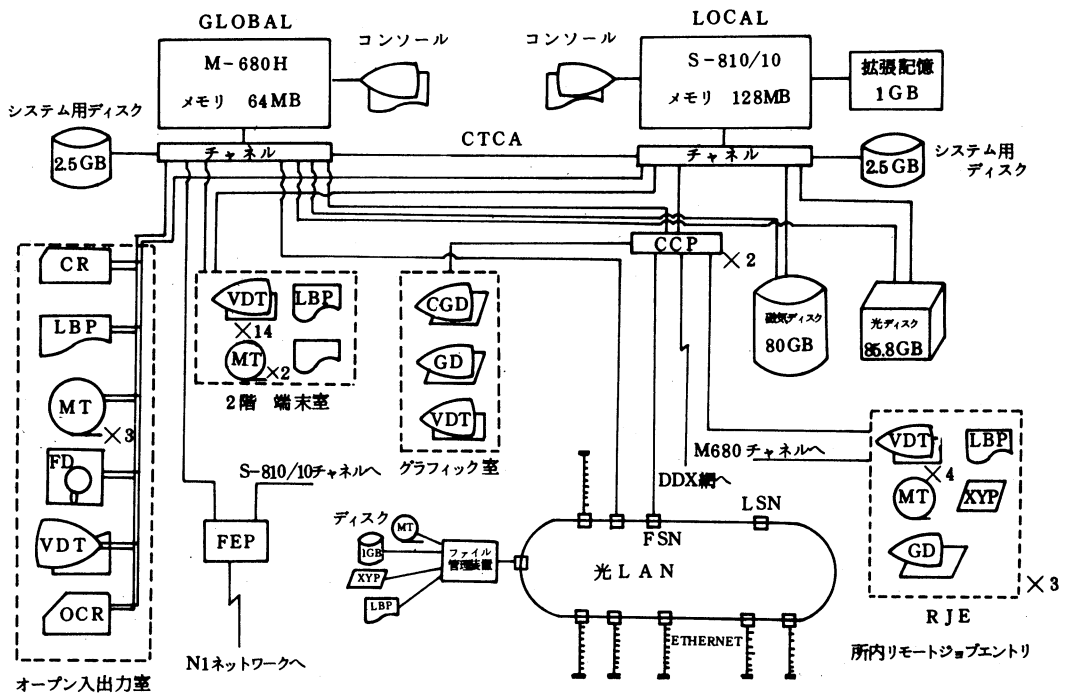


図 3.1.1 新システム 構成概念図

主記憶容量はM-680Hが64MB、S-810/10が128MBである。S-810/10には1GBの拡張記憶装置が付加されており、超高速のファイル入出力を行うことができる。

磁気ディスク容量は合計で85GBであり、そのうち5GBはシステム用、40GBは一般共用入出力用、残り40GBはパラレル入出力用に使われている。光ディスクは合計容量83.2GBを実装できる光ディスクライブラリが利用できる。

また所内には光ループネットワークとEthernetが張りめぐらされており、両者はゲートウェイを介して接続されている。またネットワーク内には24時間連続運転のサブホスト計算機としてフ

ファイル管理装置が設置され、実験データの収集・解析に利用されている。

### 3.2 ジョブクラスの構成とジョブ制御

#### M-680Hのクラス構成

クラス	CPUtime		基本REGION		拡張REGION		P I O	GRAPHIC
	(min.)		(MB)		(MB)			
	MAX,	STAN.	MAX,	STAN.	MAX,	STAN.		
A	1,	1	7,	2	28,	4	○	×
B	5,	5	7,	2	28,	4	○	×
C	30,	30	7,	2	28,	4	○	×
D	120,	30	7,	2	28,	4	○	×
G	30,	30	7,	2	28,	4	○	○
S	600,	30	max,	0.5	max,	4	○	×
TSS		1	2,	2	2,		(○)	○

#### S-810/10のクラス構成

クラス	CPUtime		基本REGION		拡張REGION		ES	P I O	GRAPHIC	
	(min)		(MB)		(MB)					
	MAX,	STAN.	MAX,	STAN.	MAX,	STAN.				
A	1,	1	2.0,	0.5	64,	4	768,	0	○	×
B	5,	5	2.0,	0.5	64,	4	768,	0	○	×
C	30,	30	2.0,	0.5	64,	4	768,	0	○	×
D	120,	30	2.0,	0.5	64,	4	768,	0	○	×
G	30,	30	4.0,	2.0	64,	4	768,	0	○	○
S	600,	30	max,	0.5	max,	4	max,	0	○	×

ジョブ制御の主な点は次の通り。

① 資源管理（メモリ，パラレルI/O，拡張記憶等）の充実

各クラス共通にメモリ量，パラレルI/Oファイル数，拡張記憶容量といった利用可能資源が大きくなっているため，こうした大規模JOBを効率よく流すために柔軟な資源管理がな

される。

例えば、先のジョブクラス表のようにS-810では実装メモリの半分の実メモリを一個のジョブで要求できるとか拡張記憶の75%を要求できるなど。これは分子研固有のジョブスケジュール方式である。

## ② 遠隔地からの来所ユーザのJOB優先取り出し

遠隔地より分子研電子計算機センターへ来られた利用者には限られた期間に効率よく研究を行っていただけるように、分子研所内端末（LAN系を除く）よりJOBを投入した場合は他利用者（分子研所内、電話回線）のJOBよりも優先して取り出す。優先JOB数の保証枠は全体の30%である。これを越えた分は他の利用者と同等に扱われる。

## ③ 同一課題JOBの実行制御

従来は同一課題JOBの実行がジョブクラス、イニシエータを占有して多重に流れることがあり、利用者の皆様にそういうJOB投入のないよう勧告していたが、今回システムが自動的に監視、制御を行うようになった。また全体多重度が低い場合には同一課題JOBであっても多重に実行する機能がある。

### 3.3 S-810の利用点数の改訂

S-810の利用率が高まり、M-680Hの利用率とのバランスを取るためにS-810の利用点数を改訂した。従来はベクトル化率が5%程度以上あるジョブはS-810で実行したほうが少ない点数で処理されるという設定であったが、今回の改訂ではベクトル化率が20%程度以上あるジョブでないと少なくなる。

具体的にはGAUSSIAN82を使う計算の場合、d軌道を含むHartree-Fock計算及びMP2などのPost-Hartree-Fock計算以外はM-680Hで実行したほうが少ない点数で処理されることになる。従来どおりベクトル化率が高ければ高いほどS-810で実行したほうが少ない点数で処理されるという設定はかわらない。

新しい利用点数の算出式は以下の通り。

$$P = \text{CPU}_m * a + (\text{CPU}_s - \text{VPU}_s) * b + \text{VPU}_s * c + \text{LP} * d + \text{DISK} * e$$

CPU<sub>m</sub> : 全CPU時間 (M-680H)

CPU<sub>s</sub> : 全CPU時間 (S-810)

VPU<sub>s</sub> : ベクトル演算器のCPU時間 (S-810)

LP : 出力枚数

DISK : DISK使用総量 (MB)

パラメータの値は、以下の通り。

- a : 0.10/sec. (変更なし)
- b : 0.055/sec. (旧: 0.045)
- c : 0.055/sec. (旧: 0.045)
- d : 0.045/ページ (変更なし)
- e : 0.00067/MB \* hr (変更なし)

各々の計算機におけるCPU 1時間当りの点数は、以下のようになる。

M-680H	360点
S-810	198点

ただし、許可された計算機1時間に対し400点が割り当てられた。

### 3.4 主記憶領域(基本領域, 拡張領域), 拡張記憶装置(ES)及びパラレルI/Oの使い方

#### 3.4.1 主記憶領域(基本領域, 拡張領域)の使い方

基本領域, 拡張領域の使い方として, MAIN文のREGIONパラメータの書き方をM-680HのJOB, S-810のJOBについてそれぞれ説明する。FORTRANで書かれたプログラムを使うことを念頭に置いて説明する。

##### (1) M-680HのJOB

###### a) 必要な主記憶領域が7MB以下のとき

基本領域のみで使える。M-680Hでは、基本領域の量はJOBスケジュール制御の対象にならない。必要最小限を確保するように、例のようにMAIN文のREGIONパラメータを指定する。(xxxxは実際に必要な量)

```
例 // * MAIN SYSTEM = M 6 8 0 ,  
    //           REGION = (xxxxK)
```

###### b) 必要な主記憶領域が7MB以上のとき

拡張領域を使う。基本領域も使われるがシステムのデフォルト値で十分である。拡張領域の量はJOBスケジュール制御の対象になるので、必要以上に指定するとJOBの実行が後回しにされる。例のようにMAIN文のREGIONパラメータを指定する。

(xxは実際に必要な量)

```
例 // * MAIN SYSTEM = M 6 8 0 ,
```

／／ REGION=(, xxM)

なお、拡張領域を使うためにはリンクエディタ、ローダへのパラメータとして“EX=EA, LD=ANY”を指定する必要がある。

## (2) S-810のJOB

全て拡張領域を使う。基本領域もOSによって使われるが、その量はシステムのデフォルト値(0.5MB)で十分である。M-810では、基本領域の量、拡張領域の量ともJOBスケジューリング制御の対象になるので、必要以上に指定するとJOBの実行が後回しにされる。例のようにMAIN文のREGIONパラメータを指定する。(xxは実際に必要な量)

例 例／／\*MAIN SYSTEM=S810,

／／ REGION=(, , , xxM)

### 3.4.2 拡張記憶装置(ES)及びパラレルI/Oの使い方

拡張記憶装置の量は、JOBスケジューリング制御の対象になるので、必要以上に指定するとJOBの実行が後回しにされる。またパラレルI/OもJOBスケジューリング制御の対象になる。こちらはパラレルI/Oを使うJOBの多重度に対する制御が行われる。パラレルI/Oを使うJOBの多重度は、M-680H, S-810とも3から5である。したがって全体では6から10多重となる。M-680Hでは、JOBの多重度がほぼ7から9なのでI/O時間とCPU時間の比が7から9以下のJOBは実質上I/Oバウンドにはならないので、パラレルI/Oを使う必要はない。S-810のJOBは、拡張記憶装置(ES)及びパラレルI/Oを積極的に利用すること。拡張記憶装置の利用は、例1のようにMAIN文のESTORAGEパラメータで全使用量を指定し、個々のDD文でそれぞれのデータセットの容量を指定する。パラレルI/Oの指定は例2のようにMAIN文とDD文にPRLパラメータを指定する。

(MAIN文には、PRL=YES, DD文には、PRL=\*を指定する。)

例1 拡張記憶装置(ES)の指定の方法(xx, yyy, zzは実際に必要な量)

／／\*MAIN SYSTEM=S810,

／／ REGION=(, , , xxM),

／／ ESTORAGE=yyyM

.....

／／ FT10F001 DD DSN=&&WK1,

／／ UNIT=ES, SPACE=(MB, (zz))

／／ FT11F001 DD DSN=&&WK2,

```
// UNIT=ES, SPACE=(MB, (z z))
```

例2 パラレル I/O の指定の方法

```
//* MAIN SYSTEM=S810,  
// REGION=(, , , x x M),  
// PRL=YES  
.....  
// FT10F001 DD DSN=.....,  
// PRL=*
```

拡張記憶 (ES) は従来の磁気ディスクと同じような JCL を書いて使えるが、磁気ディスクと異なり領域を増やす際に最大 16 回までの増分という制限がない。しかも ES は非常に I/O 速度が高速であり、この領域拡大に要する実時間はわずかである。また、DCB パラメータも指定する必要がない。従って例えば以下のように JCL を書くだけで充分である。

```
// FT99F001 DD UNIT=ES, SPACE=(MB, (1, 1))
```

### 3.5 プロジェクト管理, データセット保護機能 (TRUST) の使い方

5月6日より「データセット保護とプロジェクト管理」の方式がSAFEからTRUSTへの変更になった。データセットの保護を強化するために、これから作成するデータセットは他の利用者から参照できないようにしてある (NONE)。ただしプロジェクト内の利用者はお互いに参照ができるように設定してある (READ)。既存のデータセットの属性は従来 (SAFE) の設定のままとなっている。これらも含めてすべて属性変更するには以下の TRCHANGE コマンドのデータセット名のところで \*, \* のようなワイルドカードを使用すれば一括して変更できる。

アクセス権限は次のように多様になった。またアクセス権限のおよび範囲を4通りのレベルで指定できるようになった。権限の変更や許可を行うコマンドも変わったのでSAFEとTRUSTのコマンドの簡単な対応表を示す。

(アクセス権限の種類)

MASTER	データセットの作成ができる
EXTEND	データセットスペースの拡張ができる
WRITE	データセットへの書き込みができる
MEMBER	区分データセットのメンバーを作成できる
READ	データセットからの読み出しができる

- USE                   ロードモジュールの場合実行できる
  - NONE                 全くアクセスできない
- (アクセス権限のおよぶ範囲を特定する種類)
- ALLSAA               すべての利用者
  - GRPSAA              プロジェクト内の利用者
  - LOCK                 利用者自身
  - RIGHT                個別 (1つ又は複数のプロジェクト及び利用者)

(SAFE/TRUST コマンド対応表)

<u>SAFE</u>		<u>TRUST</u>		
コマンド	パラメータ	コマンド	オブジェクト	パラメータ
DSLIST	DATASET ( )	TRLIST	DATASET	NAME ( )
PERMIT	データセット名 ID ( ) ACCESS	TRPERMIT	DATASET	データセット名 TO ( ) RIGHT ( )
INHIBIT	データセット名 ID ( )	TRINHIBT	DATASET	データセット名 TO ( )
DSALTER	データセット名 DAA ( ) — LOCK UNLOCK	TRCHANGE	DATASET	データセット名 ALLSAA ( ) GRPSAA ( ) LOCK UNLOCK
ACCOUNT		TRMANAGE		
CHANGE	(ユーザ登録名) BGT ( ) NT1 ( ) NT2 ( )	CHANGE	USER	(ユーザ登録名) BGT ( ) NT1 ( ) NT2 ( )
CHGBGT	(ユーザ登録名) UF (00)	CHANGE	USERRESULT	ユーザ登録名 UF (00)
LIST	(ユーザ登録名)	LIST	USER	ユーザ登録名
LISTGRP		LIST	GROUP	

以下にはSAFEに比べて新しく加わった機能を中心として、ユーザの権限情報や属性情報を変更する方法を示す。

- (1) 全ユーザに対する標準アクセス権限をNONEからUSEに変更する。

```
TRCHANGE UATTR DSALLSAA (USE)
```

- (2) グループ内ユーザに対する標準アクセス権限をREADからUSEに変更する。

```
TRCHANGE UATTR DSGRPSAA (USE)
```

- (3) 標準アクセス権限を指定したモデルデータセットに対して与えられているアクセス権限とする。

```
TRCHANGE UATTR MODEL (M. DATA)
```

たとえばM. DATAのデータセットに与えられているアクセス権限が全ユーザに対してNONE、グループ内ユーザに対してREAD、AB1CD2のユーザに対してMEMBERになっているとすると今後新たに作成されるデータセットには同じアクセス権限が付与される。

※この機能を使うことによってほかのユーザやグループに対する指定が容易にできる。データセットに対して特定のユーザやグループの許可および禁止の情報を与えるにはTRPERMIT, TRINHIBTコマンドを使う。

- (4) パスワードをABCDに変更する。

```
TRCHANGE PASSWORD ABCD
```

- (5) ユーザの属性、予実算、データセット保護の情報を表示する。

```
TRLIST UATTR
```

```
TRLIST URSLT
```

```
TRLIST DS
```

- (6) プロジェクトの代表者がメンバの属性、予算の情報を変更する。(TRMANAGEのサブコマンド)

- A. メンバAB1CD3に1時間を与える。

```
CH U, (AB1CD3), BGT (400)
```

- B. メンバAB1CD3に保存データセット容量1MBを与える。

```
CH U, (AB1CD3), NT1 (1000)
```

- C. メンバAB1CD3の実算超過フラグをクリアする。

```
CH URSLT, AB1CD3, UFLAG (00)
```



### 3.6 ASPENの機能強化

10月よりASPENエディタは機能強化されて02-00バージョンになった。主な変更点は以下の通り。

#### (1) HELP情報のプリンタへの出力

ASPDOCコマンドによりASPENの使い方のマニュアル（HELP情報）をレーザープリンタに出力できる。

```
ASPDOC  NATIVE (NまたはE)  SYSOUT (D)
```

N：日本語      E：英語

#### (2) SYSOUT編集機能の追加

機能選択メニューで8または@SLISTを指定すると、SYSOUT編集を行うことができる。

ジョブを選択するとスクラッチ上での編集となり、データセットに出力させる場合には、Wコマンドを使用する。

```
W  @@SYSOUT.  OUTLIST
```

@EDITのように複数のスクラッチをもっていないので、SYSOUT編集は1ジョブずつしか処理できない。スクラッチをプリンタに出力する場合はWPコマンドを使用できる。ただし、現在のところすべてベタ出力（改ページ制御は行われぬ）になる。

```
WP  CLASS (C)
```

#### (3) RETURN, BACKコマンドは削除, HOMEコマンドを追加

RETURN, BACKコマンドは削除された。現在行っている機能を終了させて、元の画面に戻す場合にはQUITコマンドを使う。QUITコマンドにRETURNコマンドの機能が追加されている。

コマンド投入領域にカーソルをもどすHOMEコマンドが追加された。いままでは、復改（送信）でいつもコマンド投入領域にカーソルがもどっていたが、今回HOMEコマンドによってカーソルをもどすように変更し、復改（送信）ではカーソルはそのままとなっている。HOMEコマンドはPFキーの12番（PF12）に定義されている。

#### (4) RPコマンドでの複数行指定の複製

いままで単一行指定の複製しかできなかったのを、行範囲指定で複数行の複製ができるようにした。

#### (5) 行モードでの機能追加

シリアウト編集、TSSコマンド実行機能が使用できる。編集の時、EDITと同じように

疑似スクリーン編集（行単位）ができる。（行番号指定のテキスト入力）

10 > TEXT…………でも

10 < TEXT…………でもどちらでもよくなった）

行モードでの起動方法

ASPEN データセット名 LINE

ASPEN + JOB（ジョブ名）LINE

(6) パソコン端末での機能追加

シスアウト編集，TSS コマンド実行機能可以使用。

ASPENの画面制御に対応できるパソコン用通信プログラムがパソコン側に必要である。このプログラムがない場合には，行モードで使用のこと。

この機能を使う場合には，TSSセッション開設時のターミナルタイプに必ずTERMDを指定する。

（起動方法）

ASPEN データセット名 PSCM

ASPEN + JOB PSCM

(7) 画面コマンドをリセットするRSコマンドのサポート

固定表示行，一時消去行，16進表示行，スケール行，Lコマンドによる表示行などの表示を解除し，通常の表示にもどす。

(8) Lコマンドのサポート

指定または検索した行のみを表示する。

Lコマンドで表示されたデータに対して，DDコマンドなどの行範囲を指定するコマンドを使用する場合には，表示されていない行でも行範囲に入っていれば対象になることに注意。

例 ABCDを含む行を全て画面に表示する。

G / ABCD / L

(9) A，Fコマンドでのくりかえし指定のサポート

AおよびFコマンドをオペランドなしで投入すると前回の動作を繰り返すことができる。

（AコマンドはRF13に，FコマンドはPF14に定義済み）

### 3.7 新FORTRANの公開

昭和62年4月より新FORTRANを公開した。

新FORTRANの主な特徴は、最適化機能（ベクトル機能も含む）の強化、ステートメント数等の量的制限の撤廃にある。今までの調査では、新FORTRANでコンパイルしたプログラムの実行速度は、多くの場合以前のものに比べ1.0～1.3倍ほど速くなる。ただしこの比率はプログラムやデータによって変化する。

使用方法は従来とほとんど同じで、バッチジョブの場合、FORTECLG, FORTECL, FORTECGのようにFORTの後にEのつくカタプロを使用する。展開形を使用する場合は、'SYS1. FORTELIB'をJOB LIBやSTEPLIBに定義する。TSSではLIBコマンドやリンケージのLIBオペランドで'SYS1. FORTELIB'を指定する。

M680で走らせるプログラムの場合は、コンパイルオプションにSOPTを指定するとかなり最適化される。ただし結果のチェックを忘れないように。

・注意事項としては、

- 1) コンパイル時に必要なメモリサイズがプログラムに依って変わるということである。拡張領域がメモリとして主に使用されるが、サブルーチン等のプログラムモジュールのソース枚数が500枚の時、コンパイルオプションOPT(3), NOHAP指定時で1.2MB程度、HAP指定時だと1.4MB程度必要である。1,000枚になると、NOHAPで2.0MB程度、HAPで2.3MB程度必要となる。ただしモジュール内のCOMMON変数や引用するサブルーチンの数が多い場合は、更にメモリを必要とする。
- 2) コンパイルにかかるCPU時間が4倍程度長くなる。63/3末に改善される見込み。
- 3) 新旧オブジェクトモジュールの混在は、I/Oをしているモジュールとアセンブラルーチンと呼んでいるもの以外は可能である。混在させる場合は実行時ルーチンの取り込みに際し、以前のものを先に取り込むようにすること。具体的にはLINKの際にSYSLIBを以下のように指定する。

・バッチJOBの場合

```
/// SYSLIB DD DSN='SYS1.FORT7LIB', DISP=SHR
                                     .....以前の実行時ルーチンライブラリ
/// DD DSN='SYS1.FORTELIB', DISP=SHR
                                     .....新しい実行時ルーチンライブラリ
```

・TSSJOBの場合

RUN.....LIB (#SYS1. FORT7LIB, #SYS1. FORTELIB)

または

LIB (#SYS1. FORT7LIB, #SYS1. FORTELIB)

### 3.8 新ベクタイザの公開

62/4月より新FORTRANコンパイラの公開にともない、ベクタイザの新FORTRAN対応版を公開した。従来より当センターで開発し、公開していたVREPOとほぼ同じ機能を含んでいる。ただし以前のベクタイザに比べ、実行回数等の精度が若干悪くなっている。(現在改造中)

使用法は以前と変わらない。以下のカタプロを使用できる。

VELOOP.....以前のVECDOSOに対応

VECMODU.....以前のVECTMAPに対応

### 3.9 PL/1の31ビットアドレスサポート

従来からの御要望のあったPL/1の31ビットアドレス化が61/10月よりできるようになった。ただし入出力機能、ビット操作機能に一部制限がある。次のものは31ビットモードでは使用できない。

- (1) マルチタスク機能
- (2) COBOLとの言語間連絡機能
- (3) DELAY文及びEXIT文
- (4) 共同ライブラリ機能
- (5) ライブラリ呼び出しとなるビット列操作及びライブラリ呼び出しになるビット列のデータ変換

但し、ライブラリ呼び出しとなるビット列の代入と比較については演算項にSUBSTR組み込み関数、SUBSTR擬変数、DEFIND変数が出現しない範囲でサポートする。

- (6) GET STRING文及びPUT STRING文でのビット列操作
- (7) ビット列変数に対するCHECK条件の標準システム動作
- (8) レコード入出力機能(但し、TOTALオプションのないCONSECUTIVE BUFFEREDファイルのみ使用可能)

PL/1は2つの入出力機能を提供している。

① 流れ入出力 (GET文, PUT文)

② レコード入出力 (READ文, WRITE文等)

レコード入出力はデータセット編成により, 下表のように分類される。31ビットサポート範囲及び代替手段との関係を表に示す。

ファイル種別	31ビットサポート範囲	制限機能の代替手段
CONSECUTIVE	TOTALオプションのない BUFFEREDファイルのみサポート	1. TOTALオプションの指定を削除する。 2. EVENTオプションによる非同期入出力は, EVENTオプションと対応するWAIT文を削除し,同期入出力にする。
VSAM	BUFFEREDファイルのみサポート (EXCLUSIVE属性はサポートしない)	1. EXCLUSIVE属性による入出力排他制御は代替手段なし。 2. CONSECUTIVEファイルの2項と同様に同期入出力を使用する。
REGIONAL (1) REGIONAL (2) REGIONAL (3)	サポートしない	1. REGIONAL (1)はVSAMのRRDSへ移行する。 2. REGIONAL (2), REGIONAL (3)は代替手段なし。
INDEXED	サポートしない	VSAMのKSDSへ移行する。

(9) チェックポイント/リスタート機能

(10) 漢字機能のうち, PLIKCNV, PLIFORM, PLIFCBL組み込みサブルーチン

(11) コンパイラ組み込み時のOPLIOPT1及びOPLIOPT2マクロ呼び出し文のTSTAMPオプション

### 3.10 KGRAF, BGRAF

日立製作所提供の図形処理ソフトウェアKGRAF, BGRAFが利用できる。従来のGPSLとの相異点は,

(1) グラフィックスの国際標準 GKS (Graphical Kernel System) に準拠したユーザーインターフェース。

(2) T-560/20, カット紙型レーザプリンタに出力できる。T-560/20に対しては色の指定

も可能。

(3) MODE/FNTと連携し、高品質図形文字を表示できる。アルファベットに関してはさまざまな字体が用意されている。

KGRAFは線、マーカー、円、領域の塗りつぶしなどのプリミティブな作画を行うためのサブルーチン群で、BGRAFはこれらを用いて事務処理でより使われる折れ線グラフ、棒グラフ、円グラフ等の作画を行うためのサブルーチン群である。

KGRAF、BGRAFコマンドを投入することにより、KGRAF、BGRAFのサンプルプログラムを起動し、T-560/20のディスプレイ上に図を表示させることができる。また、マニュアルは下記のものでセンター端末室に設置されている。

「汎用グラフ作成プログラム KGRAF 解説」 8090-3-339

「ビジネスグラフ作成プログラム BGRAF 解説」 8090-3-338

### 3.11 光ディスクシステムの利用

利用申請が許可されている各プロジェクトは、50MB（標準）分の光ディスクをいつでも使用することができる。これは共用光ディスクと呼ばれており、普通のディスクと同じように1つのボリュームに多数の利用者のファイルが混在する。また、希望すれば自分のプロジェクトだけで私有の1枚すべて（2.6GB）を使用することができる。これは専用光ディスクと呼ばれており、大量のデータを扱うプロジェクトに許可される。光ディスクは1枚79,000円であり、ビットあたりのコストは磁気テープと大差がない。現在のところ光ディスクは書き直しがきかないが、大容量であることを考えると実用上あまり支障はないと思われる。

これらの光ディスクに対してプログラムやデータを読み書きするために光ディスク管理システム（ODM）が用意されており、操作についてはMTMとほぼ同じになっている。MTMと違うのは光ディスクのマウント/ディスマウントが自動で行われるために、遠隔地の端末からの使用ができることである。従来、ディスクデータセットのMTへのバックアップのため来所する人も多かったようだが、MTの代わりに光ディスクを使えば、バックアップおよびリカバリのための来所の必要もなくなるとと思われる。

### 3.12 DBM（Data Base Manager）

DBMは、日立提供のリレーショナルデータベース管理システムRDB1を用いて個人用のリレーショナルデータベースを使用できるようにするために、センターが開発したシステムである。

RDB1を用いて個人データベースを構築する場合や後述するDSM(Data Set Manager)を使用する場合に、データベースの利用申請をこのシステムを用いて行う。利用申請した次の週の月曜日からデータベースを利用できるようになる。

データベースの更新、検索などの作業は日立提供のソフトウェアACE3(スクリーンモード)やEQL(ラインモード)によって行う。データベースが格納されるデータセット名は固定でRDB.DATAというユーザデータセット(VSAM編成)になる。このデータセットの中に複数のデータベース(テーブル)が作られる。

### 3.13 DSM(Data Set Manager)

ユーザデータセット情報を管理するためのシステム、DSM(Data Set Manager)をセンターとFHLで開発した。計算機の性能向上にともないユーザデータセットの数は増大する一方であるが、このシステムはデータセット情報の管理を支援するためのソフトウェアである。これには日立提供のリレーショナルデータベース管理システムRDB1が使われている。

ユーザデータセット情報を以下の4個のテーブル(データベース)に格納する。これらのデータベースをDSDB(Data Set Data Base)と総称する。データセット作成日付、削除日付、DCB情報などが自動的に蓄積されていく。

- ① ユーザの全データセットの情報
- ② ロードモジュール以外の区分編成データセットのメンバー情報
- ③ ロードモジュールデータセットのメンバー情報
- ④ ユーザジョブの情報

上記の④のテーブルにはバッチジョブを流した場合に、ロードモジュールを核にしたデータセットの参照関係が自動的に格納される。ジョブの通し番号、JCL中のコメント、CPU時間、リターンコード、ステップ名などの情報も格納されるので、ジョブの管理にも役立つ。

このシステムの利用を希望する方はまず、コマンド「DBM」を投入する。このコマンドによってこのシステムの利用申請を行う。申請をすると次の月曜日から自動的にこのシステムが使えるようになる。DSDBの中のデータセット情報(テーブル①-③)は毎朝システム立ち上げ時に最新のものに更新される。その後に情報を更新したい場合は、新設のコマンド「DSM」を使って更新できる。テーブル④はジョブの終了後にデータが更新される。

### 3.14 DDX-TP PADパラメータの自動設定

DDX-TP（第2種DDXパケット網）では申し込み時にPADパラメータの設定として標準プロフィールの14を指定しているが実際のところ、これでは端末の属性を十分にいかすためには不十分であった。従って今迄は端末側から毎回設定の変更が必要であった。そこで此の度このパラメータの属性をホスト計算機（M-680H）側から最適なものに自動修正する機能ができたのでより使いやすくなった。

パラメータの修正は以下のように行われる。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
標準プロフィール14	1	0	2	0	1	1	1	0	130	80	2,3,8	1	0	6
修正後	1	0	2	0	1	1	21	0	0	0	2,3,8	1	0	0

### 3.15 新端末の導入予定

現在センターとRJEステーションに設置してあるT-560/20 端末をワークステーション 2020 Eに置き換える。これは2020の上位機種であり、導入時期は62年度秋ごろの予定。ハードウェア構成、ソフトウェア構成については現在詳細を検討中で、T-560/20の機能はすべて備えているだけでなく、以下のような新しい機能が使えるようになる。

- 1) 漢字、英小文字、カナが扱える。
- 2) フロッピーディスクを内蔵しており、MS-DOSが使用できる。
- 3) ホストとの高速なファイル転送機能を持っている。

### 3.16 Ethernet 端末の設置

分子研究所内のEthernetが本格稼働を始めた。これに伴いセンター2階の端末室にも1台Ethernet 端末（PC9800E）を設置した。これは主にファイル転送（IFIT-TSS）に利用すると便利である。利用できる媒体は5インチ2HD、2DD、3.5インチFDである。転送速度はレコード長に依存するが、1280BYTE長るとき24KBPS程度となっている。最高1.5KBまでのレコード長が許される。

### 3.17 各種コマンドの追加

#### 3.17.1 SOMへのPRINT2（PR2）サブコマンドの追加

SOMのサブコマンドとしてPRINT2を登録した。PRINT2は、カット紙型レーザープリ



ンタに出力する場合に、n, n-1, ---, 3, 2, 1 ページの順に出力することにより、全ページ終了後ページの並びかえをしないでよいようになっている。あわせて左上ページにページ番号、ユーザ登録名、出力日時が印刷される。PRINT 2 は出力クラス C で A 4 横のみをサポートしている。なお、200 ページをこえて出力することはできない。

### 3.17.2 ジョブの動作状況の表示コマンド

ジョブの動作状況を表示する JOBUS コマンドを作成した。

ジョブの CPU, VPU, I/O, 拡張リジョン, ES の使用状況がわかる。情報収集はコマンド投入時ではなく、数分間隔でシステムが自動的に収集したものを表示している。従って、その時点で実行していないジョブの情報は表示されない。次に示す表示例には他のユーザのジョブも表示されているが、実際のコマンドでは自分のジョブだけが表示される。

* M680 : CPU *	CPU	CPU	I/O						
	USE	WAIT	WAIT						
AD4DZ7AL DTHU1	46%	54%	0%						
CD1EJ6BR EX1	38%	62%	0%						
AI3FG6BB EX	4%	1%	95%	} I/O のためになかなか CPU がもらえない					
AI3FG6ST EX	3%	0%	97%						
ZA1AM7N1 NCP01	0%	3%	97%						
TOTAL	98%								
* M680 : I/O *	DDNAME	BUSY							
AI3FG6ST EX	FT03F001	100%	} I/O の割合が高い場合は、単位時間あたりの I/O をへらす工夫をしたりパラレル I/O を使うようにするとよい						
ZA1AM7N1 NCP01	SYSPUNCH	100%							
AI3FG6BB EX	FT03F001	100%							
* S810 : CPU *	VPU	CPU	CPU	I/O					
	USE	USE	WAIT	WAIT					
AA6BF9V4 JASON2	54%	69%	31%	0%	} --- ES を使っているため I/O 時間がなく CPU をたくさんもらえている				
BLOAC1EE MARINA1	24%	31%	31%	38%					
TOTAL	77%	100%							
* S810 : I/O *	DDNAME	BUSY							
BLOAC1EE MARINA1	FT56F001	35%							
* S810 : EX-REGION *	UNUSE	USE	RESERVE	FREE					
AA6BF9V4 JASON2	10092K	6292K	16M	} システム全体で空いている量					
BLOAC1EE MARINA1	5764K	2428K	8M						
TOTAL			24M	88M					
* S810 : ES *	FILE	DDNAME	UNUSE	USE	RESERVE	UNUSE	USE	RESERVE	FREE
AA6BF9V4 JASON2	FT46F001	20M	OK	20M		37M	43M	80M	} DD文で指定した量
	FT93F001	136K	13M	13M					
	FT99F001	1012K	12K	1M					
	FT95F001	1024K	OK	1M					
	FT94F001	980K	44K	1M					
	FT92F001	1000K	24K	1M					
	FT91F001	988K	36K	1M					
	FT65F001	1012K	12K	1M					
	FT62F001	988K	36K	1M					
	FT49F001	874K	148K	1M					
	FT48F001	992K	32K	1M					
	FT61F001	984K	40K	1M					
TOTAL						80M	944M		

### 3.17.3 ジョブ実行待ちの理由の表示

ジョブの実行状況や待ちジョブの状況はJOBSCコマンドでみることができる。

実行待ちジョブの待ち理由がわかるように、JOBSCコマンドで表示される情報に理由のマークを付けた。

ジョブが待たされる理由には次のようなことがあげられる。それぞれの場合@や&マークの位置は次のようになる。理由がいくつも重なっている場合でも1個のマークしか付かない。

- (1) 最大多重度に達している。プロセッサ名の横に&で表示。

(所外の利用者がセンターに来てジョブを実行させる場合、優先処理をするために最大多重度は若干変動する。)

- (2) そのクラスのイニシエータがみんな使われている。

ジョブクラスの横に@で表示。

- (3) メモリと拡張記憶の資源がみんな使われている。

資源の要求量の横に&で表示。

- (4) メモリと拡張記憶の枠がみんな使われている。

資源の要求量の横に@で表示。

(枠は多くの資源を使うジョブと少ししか使わないジョブがバランスよく流れるように設けられている。)

- (5) 一定以上混雑している場合は、同一ユーザのジョブは1本ずつ処理される。ジョブ名の横に@で表示。

- (6) ジョブ名が7文字まで同じジョブは順番に処理される。

後続のジョブは待たされる。

ジョブ名の横に@で表示。

表示例

JOBSC		M680		S810		ES		PIO	
#	DATE=86-10-31 TIME=15:54	BASIC	EXTEND	BASIC	EXTEND				
* EXECUTING JOB		KB	MB	KB	MB				
B	CH2BE100(60594)	M680	2000	4	0	0	0	0	0
C	CE3EY3C5(59471)	M680	3000	4	0	0	0	0	0
D	CE6EV8BB(60412)	M680	7168	4	0	0	0	0	0
D	AC7BY3Z1(60512)	M680	7000	4	0	0	0	0	0
D	AD4DZ7T0(60525)	M680	7000	20	0	0	0	0	0
B	AI4FG8H2(60436)	S810	0	0	1000	2	0	0	0
B	BO1AJ4D2(60558)	S810	0	0	1000	11	240	0	0
C	CC7BG2C3(60406)	S810	0	0	2000	5	0	0	0
C	CZ0DQ5PH(60410)	S810	0	0	1000	28	128	0	0
D	AI5FI6MI(60264)	S810	0	0	1000	15	450	0	0
D	CC1AL7CI(60505)	S810	0	0	1000	27	0	0	0
* AWAITING JOB									
A	AI5FI6TM(60506)	S810	0	0	1000	15	450	0	0
B	BO1AJ4S2(60601)	S810	0	0	1000	11	0	0	0

### 3.17.4 文字列検索のためのFINDPコマンドの新設

東京大学大型計算機センターに登録されているFINDPコマンドを当センターに移植した。このコマンドは、区分編成ファイルの全メンバー（メンバーを選択することもできる）、順編成ファイルの中の文字列を検索するものである。簡単な使用方法を以下に示す。

```
FINDP DSN [, MEMBER (      )]
```

MEMBERパラメータはデータセットが区分の場合で、特定のメンバーを選択したいときに使う。

以下に実際の使用例を示す。abc.fort という区分編成ファイルの中の文字列“SUBROUTINE”を捜す場合である。

```
READY
findp abc.fort
Findp V-2.2 ( 27 SEP 85): 1 MAY 87 - 12.55.43
Enter search pattern after '@'-prompt. C/R to END.
@SUBROUTINE
VHKH01 : _____メンバー名
  1: SUBROUTINE VHKH01(V,W,NSTAT,NL,NFT,NRX,AA,HH,JJ)
VHKH02 :
  1: SUBROUTINE VHKH02(V,W,NSTAT,NL,NFT,NRX,HH,JJ)
VHKOR3 :
  1: SUBROUTINE VHKOR3(NFT,NWKS,H,NRX,HBUF,JJ,JORD,NS)
  20: + '**** SUBROUTINE VHKOR3 START'
  42: + '**** SUBROUTINE VHKOR3 ENDED'
VHKRV4 :
  1: SUBROUTINE VHKRV4(C)
@
End time: 12.55.56. CPU time:133-Ms
READY
```

### 3.17.5 ABACUSコマンドの新設

上田和紀さん（東大・工・計数）が作成され、東京大学大型計算機センターに登録されているABACUSコマンドを移植した。ABACUSは、TSSコマンドのレベルで簡単な算術式の計算を行う。変数、関数も扱えるので大型計算機上で関数電卓と同等のことができる。ちょっとした計算をする時に便利である。簡単な使い方の例を以下に示す。

下線はユーザの入力

```
READY
ABACUS
1000 * 40.0 / 199.11
200.893978203
10**2
100.000000000
A=3.333
A=3.33300000000
```

```

SQRT(A)
. 1.82565056898
A**2
11.1088890000
A = 1E-02 * (3.0 + 5.3)
A=8.300000000000E-02
SQRT(A**3)
2.39120680829E-02

READY

```

関数としては以下のものができる。

EXP .....	指数関数 (底はe)	SQRT .....	平方根
LN, LOG, LOGE .....	自然対数	CBRT .....	立方根
LOG 10 .....	常用対数		
SIN .....	正弦関数	ARCSIN, ASIN .....	逆正弦関数
COS .....	余弦関数	ARCCOS, ACOS .....	逆余弦関数
TAN .....	正接関数	ARCTAN, ATAN .....	逆正接関数
COT, COTAN .....	余接関数		

注) 三角関数, 逆三角関数は弧度法による。

また定数には以下のものがある。

```

PI .....
```

円周率

```

RAD .....
```

180 / PI

```

WIDTH .....
```

12

WIDTHは、数値を印字するときの有効数字のけた数。ユーザが変更することもできる。

## 4. 一 般 報 告

### 4.1 分子研ライブラリプログラムの収集と開発

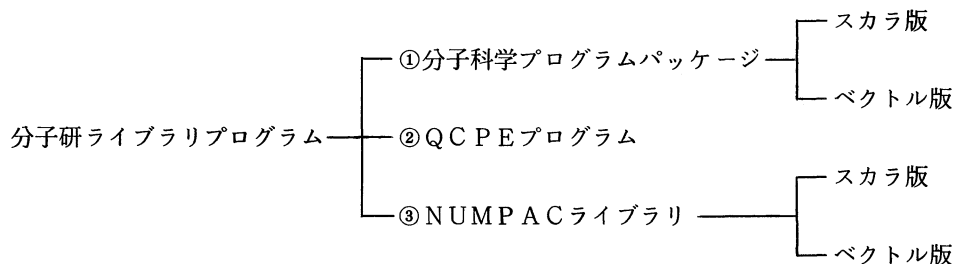
昭和61年度のライブラリ開発計画を表4.1.1に示す。開発されたライブラリは新規プログラムの登録あるいは既存プログラムの改良・発展というかたちでライブラリ管理システムを介してユーザに公開されている。

表 4.1.1 昭和61年度 分子研ライブラリプログラム開発作業一覧

1	安藤 勲 山延 健 安藤 慎治 黒子 弘道	東工大 助教授 研究生 大学院生 大学院生	NMRカップリング計算プログラムの開発
2	小杉 信博	東大 助手	分子軌道計算プログラム群のベクトル化
3	寺倉 清之 柳瀬 章 石田 浩	東大 助教授 大阪府大 教授 東大 助手	固体バンド計算のプログラムFLAPWの開発
4	片岡 洋右	京大 助手	CCP5のプログラムパッケージの整備登録
5	佐々木 不可止 田中 皓 岩城 宏明	北大 助教授 講師 大学院生	新CIプログラムKAMUYのレベルアップ
6	田中英次 荒川 透	阪工大 非常勤講師 阪市大 研究生	CI計算プログラムGSDTCIの開発
7	二宮 市三 秦野 甯世	中部大 教授 中京大 助教授	汎用数学計算プログラムNUMPACのベクトル化
8	小浦 延幸 高見 則雄	東理大 助教授 大学院生	分子動力学シミュレーションのプログラムMDANO3のベクトル化
9	岩田 末廣 依田 信幸 森山 誠司 橋本 健朗	慶応大 教授 大学院生 大学院生 大学院生	分子軌道計算のプログラム群MOLYXの開発

10	武藤良弘	慶応大 大学院生	有限要素法によるシュレディンガー方程式計算プログラムの開発
11	野村興雄	理研 研究員	MCSCFプログラムGAMESSのCADP AC版の整備
12	酒井嘉子 三好永作 富樫雅文	九大 助手 福岡歯大 助手 北大 研究生	モデルポテンシャルの関数データの整備
13	井川明 福留秀雄	東京電気大 助教授 京大 助教授	General Spin Orbital Hartree-Fock 計算のプログラムの開発
14	富樫雅文 イエジ・ルビンスキー	北大 研究生 大学院生	半経験的分子軌道計算プログラムMOPACの開発整備

分子研ライブラリプログラムの構成は以下の様に3部構成になっている。



①の分子科学プログラムパッケージには、国内および国外の研究者から提供されたプログラム、②のQCPEプログラムを現行システムにコンバートしたものなど約100件が収まっている。①のソースプログラムはデータセットとして磁気ディスク上にカタログされている。汎用機（M-680H）で実行させるためのスカラ版とスーパーコンピュータ（S-810）で実行させるためのベクトル版の2種を用意している。ライブラリプログラムの大部分については実行可能ロードモジュールも登録されているので、ユーザは即座にプログラムを実行することができる。

昭和61年度に新規登録した分子科学プログラムパッケージは以下の6本である。

MPXALP MODEL POTENTIAL X-ALPHA METHOD  
 QCBDB QUANTUM CHEMISTRY BASIS SET DATA BASE  
 MOPAC A GENERAL MOLECULAR ORBITAL PACKAGE  
 JASON2 CASSCF CALCULATION WITH LARGE BASIS SET  
 SCMOLX MOLYX-SCF  
 CIMOLX MOLYX-CI

プログラム COMICA は MICA 3 で代替可能であるためライブラリより削除した。総件数は 135 件である。

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、現在総件数 467 本である。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、数学・物理・化学一般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、ユーザには磁気テープによるソースプログラムの貸出サービスを行っている。

昭和 61 年度に新規登録した QCPE プログラムは以下の 12 件である。

```
QC0501  MM2: MOLECULAR MECHANICS II (VAX-READY VERSION OF QCPE 395)
QC0502  BILD: MULTICOLORED PLOTS OF 2-DIM. MANIFOLDS IN 3-DIM. SPACE
QC0503  IDS: ATOMIC INITIAL DENSITY FOR AB-INITIO SCF CALCULATION
QC0504  NBO: NATURAL BOND-ORBITAL WAVEFUNCTION ANALYSIS PROGRAM
QC0505  SURVIB: SURFACE FITTING AND VIBRATIONAL ANALYSIS PROGRAM
QC0506  AMPAC: SEMI-EMPIRICAL MO PACKAGE FOR CHEMICAL REACTIONS (VAX)
QC0507  DISGEO: DISTANCE GEOMETRY PROGRAM (VAX)
QC0508  POAV2: PI-ORBITAL AXIS VECTOR ANALYSIS
QC0509  CALCULATION OF MOLECULAR VOLUME AND SURFACE AREA
QC0510  RNGCFM: EXPLORATION OF MEDIUM SIZED RING CONFORMATIONS
QC0511  CYCPEP: SEQUENCE DETERMINATION OF CYCLIC PEPTIDES
QC0512  STRUCTURE: RAPID INTERACTIVE STRUCTURE INPUT AND GEOM.OPT.
```

③の NUMPAC プログラムは二宮市三教授 (中部大)、秦野甯世助教授 (中京大) らにより製作された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ある。

昭和 61 年度、新たに以下の 21 本のプログラムを追加登録し、総件数は 826 本となった。

AGFBS	AGFBD	AGFB2S	AGFB2D	AICGAM	DICGAM	BESKNC
BESKNB	BESYNC	BESYNB	BYF	DYF	BKF	DKF
BESJFC	BESJFB	BESIFC	BESIFB	BROYDV	BROYDW	

以下、表 4.1.2 に現在登録されている分子科学プログラムパッケージの一覧を掲げる。

表 4.1.2 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 : 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 : AS20  
FIELD TITLE : POLYMER AND LIQUID CRISTAL.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
-----	------------	---------------

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	STEREO	STEREO 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 : CR20  
FIELD TITLE : CARTESIAN COODINATES OF ATOMS IN MOLECULES.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	ORTEP	ORTEP DRAWING OF MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE
002	BSIP	BASIC STRUCTURAL INFORMATION ON PROTEIN FROM PDB DATA
003	TASP	ANALYSIS OF PRIMARY AND SECONDARY STRUCTURES OF PROTEIN
004	PDB	THE PROTEIN DATA BANK
005	PRTXYZ	XYZ COORDINATES OF MODEL STRUCTURE OF PROTEIN
006	GPQDD	GRAPHIC PROGRAM FOR QUANTITATIVE DRUG DESIGN
007	MDP	MOLECULAR DISPLAY PROGRAM
008	STERIC	STEREOCHEMISTRY BY INPUT OF CHEMO

FIELD CODE : CR3V  
FIELD TITLE : MOLECULAR MECHANICS AND FORCE FIELD CALCULATIONS.



NO. PROGRAM ID                    PROGRAM TITLE  
001    MM2            MOLECULAR MECHANICS CALCULATION BY MM2 FORCE FIELD MODEL

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  
007    BGSTR3        BIGSTRN3: A GENERAL PURPOSE EMPIRICAL FORCE FIELD 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  
008    QCBDB        QUANTUM CHEMISTRY BASIS SET DATA BASE

FIELD CODE    : EG10  
FIELD TITLE   : EDUCATIONAL TOOLS.

NO. PROGRAM ID                    PROGRAM TITLE  
001    OTHELO        \*\*\* OHELLO 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  
019    VREPT        FORTRAN PROGRAM ANALYZER FOR A VECTOR PROCESSOR.

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
006	CRYSTA	PROGRAM SYSTEM FOR CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS
007	EXAFS	GRAPHIC PROGRAM SYSTEM FOR EXAFS ANALYSIS

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 : NM10  
 FIELD TITLE : MATRIX,ALGEBRAIC AND ARITHMETIC UTILITY.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	SALS	STATISTICAL ANALYSIS WITH LEAST SQUARES FITTING
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
006	EMOR1	EXTENDED METHOD OF OPTIMAL RELAXATION FOR EIGENPROBLEMS

FIELD CODE : NM40  
 FIELD TITLE : SYMMETRY ANALYSIS.

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

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
003	GORDON	COUPLED CHANNEL SCATTERING MATRICES

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	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	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  
018 CRYSTA PROGRAM SYSTEM FOR CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS  
019 EXAFS GRAPHIC PROGRAM SYSTEM FOR EXAFS ANALYSIS

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

FIELD CODE : SS10  
FIELD TITLE : SPECTROSCOPY AND INSTRUMENTAL ANALYSIS.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE  
001 DIAVIB CALC. OF NUMERICAL VIBRATIONAL WAVEFUNCTION FOR DIATOMICS  
002 DIAINT CALC. OF FCF AND ELECTRONIC SPECTRA OF DIATOMIC MOLECULES

FIELD CODE : SS30  
FIELD TITLE : NMR SPECTROSCOPY.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE  
001 DNMR3 SIMULATION OF EXCHNGE BROADENED NMR SPECTRA  
002 LAOCN3 ANALISIS OF HIGH RESOLUTION NMR SPECTRA  
003 CHEMIC CHEMICS :AUTOMATED ORGANIC CHEMICAL STRUCTURE ELUCIDATION  
004 JHH 3JHH: NMR VICINAL COUPLING CONSTANTS  
005 FPTSPN NMR SPIN-SPIN COUPLIN CONSTANT CALCULATION BY FPT INDO  
006 FPTNMR CALCULATION OF NMR CHEMICAL SHIFT BY FPT-INDO/CNDO

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  
013 SERIES LOOMIS-WOOD DIAGRAM FOR FINDING LINE SERIES  
014 DIAVIB CALC. OF NUMERICAL VIBRATIONAL WAVEFUNCTION FOR DIATOMICS  
015 DIAINT CALC. OF FCF AND ELECTRONIC SPECTRA OF DIATOMIC MOLECULES

FIELD CODE : WF1V  
FIELD TITLE : WAVEFUNCTIONS BY AB INITIO METHODS.

NO. PROGRAM ID PROGRAM TITLE  
001 GAUS82 GAUSSIAN 82:AB INITIO MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS  
002 JAMOL3 AB INITIO LCAO MO SCF CALCULATION  
003 GAUS80 GAUSSIAN 80 : AB INITIO MO CALCULATION (HITAC VERSION)  
004 GAMESS GENERAL ATOMIC AND MOLECULAR ELECTRONIC STRUCTURE SYSTEM  
005 MICA3 A PROGRAM SYSTEM FOR CONFIGURATION MIXING CALCULATION(CI)

006 MELD PROGRAM FOR MANY ELECTRON DESCRIPTION  
007 GSCF3 PROGRAM GSCF3 FOR SCF AND CI CALCULATION

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	IPCREF	EFFECTIVE HAMILTONIAN MATRIX CONFIGURATION INTERACTION(EFCI)
010	PA200	LIST OF ONE- AND TWO-ELECTRON INTEGRAL LABELLS
011	PA300	EVALUATE ONE- AND TWO-ELECTRON INTEGRALS
012	PA409	CLOSED-SHELL SCF AND POPULATION ANALYSIS PACKAGE
013	PA600	ONE-ELECTRON PROPERTIES PACKAGE
014	INTCPY	INTEGRAL COPY ROUTINE OF POLYATOM SYSTEM
015	GAUS76	AB INITIO MO CALCULATION. GAUSSIAN 76 M-VERSION.
016	ALIS	AB INITIO MCSCF PROGRAM FOR ATOMS AND MOLECULES
017	JAPIC1	PLOTTER WRITING OF MO AND DENSITY BY AB INITIO METHODS
018	JAPIC2	PLOTTER AND GRAPHIC DISPLAY WRITING OF MO AND DENSITY
019	GUGACI	GRAPHICAL UNITARY GROUP APPROACH CI BY ISAAH SHAVITT
020	DRAWDG	DIAGRAM:GENERATION OF GOLDSTONE AND BLOCH-BRANDOW DIAGRAMS
021	GSCF2	PROGRAM GSCF2 WITH ONE-HAMILTONIAN AND PARTIAL SCF METHOD
022	GAMESS	GENERAL ATOMIC AND MOLECULAR ELECTRONIC STRUCTURE SYSTEM
023	GAUS80	GAUSSIAN 80 : AB INITIO MO CALCULATION (HITAC VERSION)
024	ALCHEM	ALCHEMY:AB INITIO ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATION PACKAGE
025	CMQCA	CARNEGIE-MELLON QUANTUM CHEMISTRY ARCHIVE
026	ATOMCI	CONFIGURATION INTERACTION PROGRAM FOR ATOMS
027	CASSCF	A PROGRAM FOR COMPLETE ACTIVE SPACE SCF CALCULATIONS
028	PSHOND	PSEUDOPOTENTIAL VERSION OF MO PROGRAM HONDO
029	MELD	PROGRAM FOR MANY ELECTRON DESCRIPTION
030	JANIE1	NUMERICAL INTEGRATION OF ELECTRON DENSITY
031	GRAMOL	GRADIENT METHOD PROGRAM
032	COLMBS	COLUMBUS: A PROGRAM SYSTEM FOR SCF,MCSCF AND MR-SDCI CALC.
033	ATOMST	SCF PROGRAM FOR ATOMIC CONTRACTED STO CALCULATIONS
034	GAUS82	GAUSSIAN 82:AB INITIO MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS
035	MICA3	A PROGRAM SYSTEM FOR CONFIGURATION MIXING CALCULATION(CI)
036	SAC85	SAC/SACCI PROGRAM FOR GROUND,EXCITED,IONIZED AND ANION STATE
037	GSCF3	PROGRAM GSCF3 FOR SCF AND CI CALCULATION
038	QCBDB	QUANTUM CHEMISTRY BASIS SET DATA BASE
039	JASON2	CASSCF CALCULATION WITH LARGE BASIS SET
040	SCMOLX	MOLYX-SCF
041	CIMOLX	MOLYX-CI

FIELD CODE : WF2V  
FIELD TITLE : WAVEFUNCTIONS BY CNDO,INDO,AND MINDO METHOD.

NO.	PROGRAM ID	PROGRAM TITLE
001	MNDOM	MNDIFIED VERSION OF MNDO SCF MO CALCULATION PROGRAM

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

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

005 CNDOS CNDO/S-CI: MODIFIED CNDO AND CI METHOD  
 006 MNDOC CORRELATED SEMIEMPIRICAL CALCULATIONS WITH GEOM.OPT.  
 007 FPTSPN NMR SPIN-SPIN COUPLIN CONSTANT CALCULATION BY FPT INDO  
 008 MOPAC A GENERAL MOLECULAR ORBITAL PACKAGE

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	HTB	EXTENDED HUCKEL METHOD FOR TWO DIMENSIONAL PERIODIC SYSTEMS
006	ICON	EXTENDED HUCKEL CALCULATIONS FOR MOLECULES
007	HUCKEL	HUCKEL CALCULATIONS FOR MOLECULES
008	MPXALP	MODEL POTENTIAL X-ALPHA METHOD

\*\*\*\* TOTAL NUMBER OF UNIQUE PROGRAMS \*\*\*\*  
 135

\*\*\*\* SORTED UNIQUE PROGRAMS \*\*\*\*

ALCHEM	ALIS	ASA	ASSIGN	ATOMCI	ATOMHF	ATOMST
BCRES3	BC3	BENDER	BGSTR3	BSIP	CASSCF	CGTOFD
CGTORL	CHEMIC	CIMOLX	CLAMPS	CMQCA	CNDOS	CNINDO
COLMBS	CONVRT	COUNTF	CRYSTA	CSACST	CVOA	DIAINT
DIABIB	DISMAP	DISPL3	DNMR3	DRAWDG	DVSCAT	EHTB
EMOR1	ENVLOP	EXAFS	FCBSD	FCMP	FLOW	FORDAP
FPTNMR	FPTSPN	GAMESS	GAUS76	GAUS80	GAUS82	GORDON
GPQDD	GRAMOL	GSCF2	GSCF3	GUGACI	HLISP	HMO
HONDOG	HUCKEL	ICON	IMSPAC	IMSPAK	INTCPY	IPCREF
IR2	ISLINE	JAMOL3	JANIE1	JAPIC1	JAPIC2	JASON2
JHH	KURVLR	LAOCN3	LIBE	LSRES3	LSVR3	MDANO3
MDP	MDSALT	MELD	MICA3	MINDO3	MMIPI1	MMIPI3
NMIY3	MM2	MNDOC	MNDOM	MOLSCF	MOPAC	MPXALP
MULTAN	NASH	NCTB	NICER	NLPLSQ	ORTEP	OTHELO
OUTFIT	PA200	PA300	PA409	PA600	PDB	PFORTV
PGCCMB	PKIT	POTOPS	PPP	PROFIL	PRTXYZ	PSHOND
PSPART	PSTOPO	QCBDB	QCHECK	QCLDB	REDUCE	REPORT
RKNGAU	SAC85	SALS	SCEP	SCMOLX	SERIES	SFORT
STEREO	STERIC	STINGY	SUPPOS	TASP	TSS517	UNICS3
VREPR	WIGNER					

IMS COMPUTER CENTER: , LAST UPDATE = 87-06-16

## 4.2 データベース開発状況

分子研データベースとして以下の6件が登録されており、ユーザに公開している。

- (1) QCLDB (電子化学文献データベース)
- (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) IR2 (赤外線スペクトルデータベース)
- (5) STERIC (立体化学計算プログラム基礎団データベース)
- (6) QCBDB (量子化学基底関数データベース)

## 4.3 BITNETへの加入と試用

BITNETは世界21か国以上で利用されている最大規模の国際ネットワークである。これに含まれるノード数は毎月50ノードほど増え続けているので正確には把握できないが現在約2000ノードと推定できる。ニューヨーク市立大学(CUNY)が全体の世話役をしている。BITNETの機能は、IBM社のOSであるVM(Virtual Machine)の一つの通信機能であるRSCS(Remote Spooling Communication Subsystem)のプロトコルを使用して作られている。ノード間の接続は9600BPSの専用線を使用してストア&フォワード方式で情報転送が行われる。

使用目的は次の通り。

- (1) 電子メール
- (2) ファイル転送
- (3) 対話式メッセージ交換(おしゃべり)
- (4) データベースの検索(BITSERVE)

欧米の研究者の間ではプログラムも、実験データも、手紙も、論文下書きも全てBITNETで送るという状況になりつつある。送り出されたメールは各地のノードを経由して1時間から1日程度で先方へ到着するのが普通である。

岡崎国立研究機構内でも、分子研、基生研、生理研等から設置の希望が出ており、また欧米の研究者からも早く設置して欲しいとの声がよく聞かれた。日本でのキーノード(CUNYに専用線で繋がっている)は東京理科大で、そこにIBM機を持っている金沢工大、大阪工大、名商大等が接続されている。機構がこれに参加するには現状ではIBM機かDEC機のVAXを持ついることが必要であったため、基礎生物研のVAX-11/780をノード機とすることにした。接続先としては最も機構に近い名商大に接続することにした。こうした1年近くの準備ののち、6月1

日より1年間試験的に加入し、試用することが可能となった。今回の試用はあくまで機構内利用者に限って試験的ということになっている。

なお、BITNETによるメールの送・受信についてのエンドユーザの費用負担はない。

なお、機構内一般公開に先立ち6月1日13:30より職員会館2階でBITNET説明会を開催し同時に手引きの配布を行った。これには60名を超える参加者があった。

#### 4.4 プログラム相談

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二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コーナーで行っている。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、TSSコマンドおよび操作、ASPENなどのエディタ、MTM、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（主に理論系および電算機センターの受託大学院学生）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GAUSSIAN80, IMSPACK, JAMOL3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。

#### 4.5 研究会・学会報告

##### 4.5.1 Gordon Research Conference on Computational Chemistry

昭和61年8月18～22日 Colby Sawyer College, New Hampshire, U.S.A.

- New Supercomputer System, Quantum Chemistry Databases and Some Calculations on Metal Complexes

- 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システムの特徴、量子化学文献および基底関数データベース、金属錯体の分子軌道計算とコンピュータグラフィックスについて紹介した。

#### 4.5.2 情報化学討論会

昭和61年10月17～19日

- 分子軌道大規模計算の現状

- 発表者 柏木 浩, 長嶋雲兵, 山本茂義, 斎藤 稔

(内容) 分子研のスーパーコンピュータシステムを用いて行った大規模なSCFおよびCAS SCF計算について紹介した。

- 分子軌道, 電子密度の図形表示システム

- 発表者 秦野甯世, 秦野和郎, 柏木 浩

(内容) 分子軌道, 電子密度の図形表示のための会話型ソフトウェアJAPIC3を開発したので, それについて報告した。

#### 4.5.3 第8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61年11月27日 名古屋大学大型計算機センター

- 新システムの特徴とジョブスケジュールの新方式

- 発表者 西本史雄, 長嶋雲兵, 伊奈 諭, 柏木 浩, 伊藤洋志, 木村伊九夫, 豊本英文

#### 4.5.4 CBI研究会「分子軌道法講習会」

昭和61年12月11日 リクルートコスモスビル(東京)

- スーパーコンピュータと分子軌道計算 — その現状と将来 —

- 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システムの特徴, 分子軌道計算の現在と将来の可能性について講演した。

#### 4.5.5 北海道大学大型計算機センター研究会「超大型計算とスーパーコンピュータ」

昭和62年1月20日 北海道大学大型計算機センター

- 分子科学計算と分子研スーパーコンピュータシステムの特徴

- 発表者 柏木 浩



(内容) 分子軌道計算の最近の成果，分子研のスーパーコンピュータシステムの特徴について紹介した。

#### 4.5.6 技術研究会

昭和62年3月19～20日 分子科学研究所

◦新システムの特徴とジョブスケジュールの新方式

•発表者 西本史雄，長嶋雲兵，伊奈 諭，柏木 浩，伊藤洋志，木村伊九夫，豊本英文

## 5. 昭和61年度稼動状況および利用状況

### 5.1 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	153	458	4,389	3,406	3,019	1,362,400	1,086,826
	課題研究	2	4	91	69	66	27,600	23,910
	協力研究	33	34	761	669	425	267,600	152,877
	所内	42	133	3,186	2,876	2,149	1,150,400	773,677
生理学	施設利用	2	4	17	12	1	4,800	185
基礎生物学	施設利用	2	4	14	14	4	5,600	1,508
合計		234	637	8,458	7,046	5,664	2,818,400	2,038,983

(注) ここでのCPU時間実績は点数管理の方から(点数/360)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使用時間となっていないことに注意。

### 5.2 システム稼動状況

表 4.2.1 システム稼動状況

年月	稼動時間		保守時間
	グローバル	ローカル	
61 / 4	5 6 8 : 0 0	5 6 8 : 0 0	4 : 0 0
5	5 4 8 : 0 0	5 4 5 : 0 0	7 : 0 0
6	4 5 8 : 0 0	4 5 9 : 0 0	1 3 : 0 0
7	5 5 2 : 3 0	5 4 8 : 3 0	2 3 : 3 0
8	5 5 3 : 0 0	5 5 2 : 0 0	1 8 : 0 0
9	5 2 3 : 3 0	5 2 0 : 3 0	1 4 : 3 0
10	5 7 1 : 3 0	5 6 8 : 3 0	1 3 : 3 0
11	4 2 1 : 0 0	4 1 2 : 0 0	2 9 : 0 0
12	4 6 6 : 3 0	4 6 3 : 3 0	9 : 3 0
62 / 1	4 6 6 : 1 5	4 6 5 : 1 5	1 6 : 4 5
2	4 7 2 : 3 0	4 7 0 : 3 0	1 6 : 3 0
3	5 8 8 : 3 0	5 8 0 : 3 0	1 3 : 3 0
計	6 1 8 9 : 1 5	6 1 5 3 : 1 0	1 7 8 : 4 5

### 5.3 CPU時間

(M-680H CPU 時間)

(月)	(A)	(B)	(C)	(D)	(G)	(S)	(T)	(X)	(Y)	(Z)	(TOTAL)
04	7:06:28	30:38:25	88:56:29	138:51:13	0:00:00	0:00:00	10:57:38	1:42:50	1:46:17	0:46:50	280:46:10
05	4:43:56	19:27:16	49:31:34	70:29:09	0:21:58	0:00:00	2:50:14	1:02:45	2:56:43	1:06:05	172:29:40
06	8:02:11	27:51:07	66:45:10	121:27:13	0:33:07	0:00:00	13:45:50	0:59:53	1:02:22	0:20:16	240:47:09
07	13:14:29	49:38:57	104:20:08	135:34:43	5:51:32	0:00:00	18:58:27	0:33:51	1:04:50	1:13:16	330:30:13
08	13:29:45	50:30:46	139:38:24	177:31:40	0:33:55	0:00:00	16:26:11	2:39:09	1:14:51	1:14:33	403:19:14
09	11:45:52	45:02:36	135:17:13	103:51:42	1:24:44	0:00:00	16:31:10	2:18:04	1:48:15	1:31:58	319:31:34
10	12:14:27	40:56:28	125:26:49	119:01:15	1:24:27	0:00:00	18:01:33	2:55:19	4:08:36	2:43:27	326:50:21
11	8:43:58	23:22:21	101:27:08	05:11:12	3:01:03	0:00:00	16:32:54	2:54:45	1:46:59	2:06:19	245:06:39
12	7:50:46	25:58:27	75:22:38	54:59:08	5:42:42	0:00:00	12:16:07	1:04:30	0:37:33	0:41:36	184:33:27
01	8:38:52	23:12:52	95:09:49	76:18:28	6:45:54	0:00:00	13:14:22	2:31:04	6:57:30	1:39:40	234:28:31
02	7:11:44	20:02:58	92:49:52	120:35:41	4:52:46	0:00:00	13:20:28	7:33:48	0:30:49	0:33:50	267:31:56
03	11:05:33	34:47:22	127:27:43	175:32:09	5:37:18	0:00:00	16:55:23	6:09:53	2:04:48	16:32:19	396:12:28
(TOTAL)	114:08:01	391:27:35	122:12:57	1399:23:33	36:09:26	0:00:00	169:49:17	32:25:51	25:59:33	30:30:09	3422:07:22

(S-810/10 CPU 時間)

(月)	(A)	(B)	(C)	(D)	(G)	(S)	(T)	(X)	(Y)	(Z)	(TOTAL)
04	1:06:12	7:10:47	43:32:54	207:03:33	0:00:00	0:00:00	0:00:00	1:00:55	0:03:20	0:03:55	270:01:36
05	0:32:07	11:27:15	45:53:17	145:55:10	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:44:32	0:12:23	0:07:58	224:52:42
06	1:43:04	13:04:46	65:37:43	128:06:50	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:05:05	0:51:17	0:00:16	209:29:01
07	4:17:14	17:04:07	109:04:47	208:46:41	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:39:18	1:09:15	1:23:22	342:24:44
08	1:56:16	19:04:57	153:42:56	228:01:52	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:26:13	0:26:22	0:48:34	404:27:10
09	2:25:48	21:46:18	147:45:26	232:41:28	0:00:00	0:00:00	0:00:00	1:07:31	1:51:35	0:09:58	407:48:04
10	1:44:13	23:16:45	106:58:33	252:37:56	0:00:02	0:00:00	0:00:00	6:23:02	0:40:09	0:50:13	394:30:53
11	1:09:12	12:12:41	107:38:49	192:56:16	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:49:28	1:14:41	0:43:24	316:44:31
12	1:00:56	9:32:03	80:46:09	139:20:55	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:06:38	0:00:00	230:46:41
01	1:53:38	12:50:41	89:53:39	210:59:41	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:02:30	3:51:31	0:00:42	319:32:22
02	1:29:48	13:55:54	114:17:12	295:19:24	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:01:10	0:00:00	425:03:28
03	1:46:11	30:40:44	128:03:00	293:24:18	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:02:14	2:14:05	0:00:46	456:11:18
(TOTAL)	21:04:39	196:06:58	1193:14:25	2555:14:04	0:00:02	0:00:00	0:00:00	11:20:48	12:42:26	4:04:08	4001:52:30

(S-810/10 VPU 時間)

(月)	(A)	(B)	(C)	(D)	(G)	(S)	(T)	(X)	(Y)	(Z)	(TOTAL)
04	0:12:48	1:54:35	9:42:13	137:42:05	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:03:23	0:00:00	0:00:00	149:35:04
05	0:03:12	4:49:59	18:27:41	61:57:48	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:15:55	0:03:32	0:06:22	85:44:29
06	0:12:02	3:24:02	14:07:04	37:13:00	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:00:04	0:36:05	0:00:00	55:32:17
07	0:58:00	4:57:14	24:21:44	45:43:36	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:30:18	0:35:19	0:41:35	97:47:46
08	0:32:14	4:47:14	37:55:59	67:14:41	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:02:40	1:18:30	1:08:29	111:59:47
09	0:38:58	6:49:48	35:11:15	59:46:07	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:02:31	0:31:00	0:03:09	103:02:48
10	0:10:26	10:29:49	18:26:23	46:32:14	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:15:40	0:09:15	0:00:28	76:04:15
11	0:09:38	2:32:47	20:05:32	47:50:15	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:03:19	0:03:43	0:08:46	70:54:00
12	0:04:20	11:19:52	13:17:53	27:24:47	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:00:05	0:00:00	42:08:57
01	0:22:11	5:02:26	20:39:05	61:29:31	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:00:39	0:35:02	0:00:00	88:08:54
02	0:22:03	2:58:44	24:43:21	121:25:03	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:00:40	0:00:00	149:29:51
03	0:18:13	12:56:57	44:48:29	117:12:24	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:01:22	0:26:14	0:00:06	175:43:45
(TOTAL)	4:04:05	62:03:27	281:46:39	851:33:31	0:00:00	0:00:00	0:00:00	1:15:51	3:19:25	2:08:55	1206:11:53

### 5.4 ジョブ件数

(M-680H ジョブ件数)

(月)	(A)	(B)	(C)	(D)	(G)	(S)	(T)	(X)	(Y)	(Z)	(TOTAL)
04	2,734	1,452	846	204	0	0	8,845	371	620	184	15,256
05	2,674	1,061	899	204	276	0	2,207	538	802	617	9,278
06	3,464	1,527	1,100	242	184	0	11,209	665	712	688	19,993
07	5,662	2,194	1,386	397	505	0	16,227	491	708	668	28,238
08	5,104	2,072	1,168	441	173	3	14,234	236	370	164	23,965
09	4,627	1,874	1,054	251	140	0	13,404	549	593	425	22,917
10	5,712	1,819	1,191	312	263	0	14,838	1,181	908	1,090	27,314
11	5,765	1,572	924	262	354	0	13,060	1,232	1,244	1,529	25,942
12	4,203	1,428	902	179	244	3	9,699	238	548	399	17,863
01	5,158	1,588	1,286	333	484	0	11,275	420	604	445	21,593
02	4,422	1,351	944	378	282	0	12,129	893	475	689	21,583
03	6,029	2,204	1,069	350	229	0	14,066	759	678	242	25,626
(TOTAL)	55,754	20,142	12,789	3,553	3,156	6	141,193	7,573	8,262	7,140	259,568

(S-810/10 ジョブ件数)

(月)	(A)	(B)	(C)	(D)	(G)	(S)	(T)	(X)	(Y)	(Z)	(TOTAL)
04	369	281	439	264	0	0	0	9	14	25	1,401
05	220	447	573	229	0	0	0	90	80	77	1,736
06	431	640	532	240	0	0	0	64	128	57	2,292
07	1,146	949	865	439	5	0	0	135	164	133	3,836
08	621	846	952	516	0	0	0	64	64	82	3,145
09	631	723	857	408	0	0	0	83	61	70	2,833
10	579	821	856	524	2	0	0	78	68	127	3,055
11	316	588	803	403	0	0	0	21	53	42	2,226
12	386	485	609	270	1	0	0	0	66	0	1,817
01	600	584	820	430	6	0	0	8	243	42	2,733
02	605	704	728	364	0	0	0	3	53	0	2,457
03	591	964	765	367	0	0	0	7	117	5	2,816
(TOTAL)	6,695	8,052	8,799	4,454	14	0	0	562	1,111	660	30,347

## 6. 速報抜粋——速報 (No.43~No.49)

### 6.1 分子研ライブラリプログラムの紹介 (No. 43)

#### (1) G S C F 3

- 分野コード：WF10, WF1V
- 作 製 者：小杉信博（東大理）

ad initio 分子軌道法により Hartree-Fock-SCF 計算及び C I（配置間相互作用）計算を行うためのプログラム。G S C F 2 をスーパーコンピュータ向けに書き換えたものですが、2 電子積分ファイルの構造は異なりますので、互換性はありません。

SCF 部分は東京大学大型計算機センターのライブラリプログラムとして登録されているものと同じで、同センターニュース Vol.17No.9・10（1985年10月号）P.90 を参照してください。

SiF<sub>4</sub> 分子での計算の結果を以下に示しますが、非常にベクトル化が効いていることがわかります。

SiF<sub>4</sub>：基底状態 SCF-CI 計算

SCF 基底：S：[ 5321/ 521/ 1]

F：[ 621/ 57/ 1]

79軌道

CI 基底：28軌道，1802 次元

ステップ	S-810 / 10	M-680 H	コメント
AO積分	92.9	107.7	d 軌道はベクトル化が効く
閉殻 SCF (8 回)	3.4	8.6	最大5倍程度 (NOHAP と比べて)
積分変換	42.1	285.5	最大10倍程度
CSF 生成	37.0	20.9	
ハミルトニアン行列要素	10.0	7.4	
対角化 (3 根, 5 回)	1.9	7.1	最大10倍程度

表中の値は CPU 時間 (秒)

参考文献

- (1) N. Kosugi and H. Kuroda, Chem, Phys, Lett. 74(1980)490
- (2) N. Kosugi, J. Comput. Phys. 55(1984)426
- (3) N. Kosugi, Supercomputer Workshop Report. 4(1985)109

(2) GAUS82, GAUS80におけるランダムアクセスファイルの使用について

GAUS82, GAUS80ではFock行列, MOの格納用にランダムアクセスファイルを使用しています。SCF計算や構造最適化計算だけならば, このファイルは小さくて済みますが, post-HF計算つまりMP (Möller-Plessett摂動)計算やCI計算を行う場合はこのファイルを積分の格納としても用いますので大きな容量が必要になります。このファイルの大きさはOPEN文のMAXRECパラメータの値で決まりますが, この値が大きいと最初の初期書き込みの際に実時間(経過時間)が長くなってしまいます。

post-HF計算ではベクトル化が非常に効きますので, post-HF計算はS-810を用いた方が有利ですし, S-810のES(拡張記憶)をこのファイルに割り当てれば経過時間を大巾に短縮することができます。

以上の点を考慮し, ライブラリでは以下の表のようにMAXRECの標準値を設定してあります。この値はFT99のファイルから入力して変更することもできます。(FORTRANのfree format入力)。

```
例 //FT99F001 DD *
      4000
    /*
```

レコード長は19040バイトですので, MAXREC=4000の場合, ファイル容量は80MB (19040 × 4000 バイト) となります。

プログラム名	ランダムアクセス ファイル論理番号	バージョン	MAXREC	ファイル容量 (MB)	カタログド プロシジャ名
GAUS82	FT01	スカラー	500	10	GAUS82SC
		ベクトル	4000	80	GAUS82VC
GAUS80	FT18	スカラー	550	3	GAUS8000
		ベクトル	4000	80	GAUS80VC

カタログドプロシジャはGAUS82, GAUS80の実行用のもので, スカラーバージョン,

ベクトルバージョンはそれぞれ、M-680 H, S-810 上で走らせるためのものです。ベクトルバージョンでは S-810 の拡張記憶 (ES) をランダムアクセスファイルに割当てています。他のファイル (2 電子積分等) は、全て通常の磁気ディスクデータセットを割当てています。もちろん、全てのファイルを ES に割当てることも可能ですが、分子の大きさ、基底関数の大きさによって 2 電子積分ファイルの大きさも変わりますので、カタログドプロシジャでは 2 電子積分ファイルは磁気ディスクを割当てています。

S-810 でカタログドプロシジャを実行するには JCL 中の MAIN 文で ESTORAGE を指定する必要があります。JCL の例を以下に示します。

```
// * MAIN □ SYSTEM=S810, ESTORAGE=80M, REGION=(,, 11M)
```

```
// CAUS82EX □ EXEC □ GAUS82VC
```

```
// SYSIN □ DD □ *
```

(入力データ)

## 6.2 大型計算成果発表会について (No.44)

当センターでは大学計算センターでは実行できないような分子科学の大型計算を一つの特徴にしております。

大型計算課題の研究成果を公表し、今後のプログラム開発、センター運営、利用申請審査の参考とするため、下記のように「分子研電子計算機センター大型計算成果発表会」を開催します。

この研究会への出席は自由ですから奮って御参加ください。

「大型計算成果発表会 —— 使用プログラムの特徴と研究成果の報告」プログラム

日 時 昭和 61 年 8 月 7 日 (木) 9:30~12:30

場 所 分子研研究棟 101 号室

9:30 挨拶 センター長

9:35 能勢修一, 米沢富美子, 中西 秀, 坂本昇一, 佐藤文俊, 森 弘之, 青木圭子, 石田慶子, 鈴木哲広, 富谷茂隆 (慶応大 理工)

金属およびその混合物のガラス状態のシミュレーション

10:05 山邊時雄, 川村 尚, 田中一義, 立花明知, 小泉雅彦, 浅井美博, 長岡正隆, 小池恒明, 井上貴之, 笹野博之, 池内省五, 鈴木哲夫 (京大 工)

化学反応の動的過程に関する理論的研究

10:35 山口 克, 小林久芳 (京府大 生活科学), 吉田郷弘, 川上博史, 田中庸裕 (京大 工)

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

11:05 岡本 宏, 杉山 勝, 白田成男 (名工大 工)

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

—多数の格子ポリマーよりなる系の統計とくりこみ群の文脈との整合性—

11:35 蒲池幹治 (阪大 理)

重合反応の反応規制や立体規制に関する研究

12:05 今村 詮, 大作 勝, 諫田克哉, 角本輝充, 谷 誠治, 岡島俊哉, 是本敏宏, 渡辺栄次郎, 青木百合子 (広島大 理)

気相, 液相, 固相における分子の電子状態の研究

### 6.3 分子研電算センター利用の手引き (英語版) の公開について (No.44)

◦ 分子研センターの利用の方法について簡単に説明した利用の手引き英語版 (10頁) を作成しました。これは主に, 分子研を利用する外国人研究者の便宜のために作ったものですが, データセットに収められているのでオンラインでみることができ, 日本人ユーザにとっても便利かと思います。

◦ テキストは

```
▽ SYS7. IMSGUIDE. TEXT ▽
```

というデータセットにカタログされています。

◦ レーザプリンタに印刷したい場合は,

```
ROFF7 ▽ SYS7. IMSGUIDE. LOAD ▽
```

とタイプインするか, あるいは

```
NPRINT ▽ SYS7. IMSGUIDE. TEXT ▽ ▽ C ▽ Y ▽ A4T1
```

とタイプインして下さい。

### 6.4 ユーザからの要望と回答 (No. 45)

2月17日のスーパーコンピュータワークショップ第6回講演会の席上および4月以降 `▽ SYS7. LETTER. DATA ▽` ファイルへ投書をいただいた新システムに対する要望, 意見とそれに対する回答を掲載します。なお, 新しい要望, ご意見がございましたら今後ともお寄せください。

## 1. TSS関係

- (1) JCL, FORTRAN, FILENAME等で, EBCDICとEBCDIKを区別しないで使用できるようにしてほしい。

回答……メーカ側でサポートを検討中ですが, 近くサポート内容が明らかにされる予定です。

- (2) WILD CARDを統一的にかつ広い範囲で使えるようにしてほしい。

回答……メーカ側でサポートを検討中です。重要なものから順次公開される予定です。

- (3) メッセージヘルプが一般の無手順端末でも使えるようにしてほしい。

回答……62年1月以降にサポートされる予定です。

- (4) PADがTSSで使えるようにしてほしい。さらにFORTRANプログラムをPAD図に変換する機能を持たせてほしい。

回答……メーカよりPADエディタ, PADからFORTRANへの変換(62/上期末) FORTRANからPADへの変換(63/上期末)の予定でサポートする方針が示されました。

- (5) 4800BPS以上でフルスクリーン端末(EDIT)を公衆回線でサポートしてほしい。パソコン上でのエミュレータでもよい。

回答……NTTのサービス状況, 通信機器の普及度, 価格等を反映して安価なハード構成, 手軽な通信ソフト, 安い回線料で広範囲の人々が共通に利用できる所外回線サービスとして現在の公衆回線, 第2種パケット網回線による無手順300BPS, 1200BPSサービスが普及しています。従って現状では4800BPS以上の回線を利用するには専用線を引くか, 第1種パケット網へ加入するのが一般的です。このうち専用線はセンターの通信資源に限界があり一般ユーザにオープンすることは問題があります。残るは第1種パケット交換サービスに同期式端末またはX.25端末として加入する方法です。一般パソコン用通信ソフトは無手順非同期式用ですから, これをハイレベル(HDLC)手順の同期端末として作り直すか, X.25非同期無手順変換装置を介して接続する方法が考えられます。いずれにしても現状では高価な装置が必要となったり, 初期費用や通信基本料が必要であるうえ, まだ実績のない使い方ですので実行に移す場合はセンターにご相談ください。

また無手順ASPENを利用して無手順フルスクリーン端末として使用することが可能です。

- (6) いくつかまたはすべてのFILE中の任意の文字列を搜したり変更したりできる(例えば, VAXのGREPコマンドのような)コマンドがほしい。また, VAXのTAILのような



コマンドがほしい。

回答……当面メーカー側から提供される予定がありません。

(7) ATTRIBUTE と ALLOCATE を結合したコマンドがほしい。

回答……当面メーカー側から提供される予定がありません。

(8) SAVE FILE NAME だけをLISTできるとか、より細かに CATALOG LIST ができるコマンドがほしい。

回答……当面メーカー側から提供される予定がありません。

(9) ASPENで小文字の正規表現を用いたコマンドを登録できるようにしてほしい。

回答……メーカー側でサポートを検討中です。

(10) ASPENのEDITでメンバーを選択する画面でメンバー名のワイルドカードを許すとか FINDでメンバー名を捜すことができるようにしてほしい。数百のメンバーがある場合にはこういった機能なしで自分の目で目的のものを捜さなければならないのではEDITに入れない。

回答……10月から新版でサポートされます。

## 2. FORTRAN関係

(1) OPEN文によるFILEの定義(特にダイナミックアロケーション時に)がより細かに行えるようにしてほしい。SPACE, DCBの定義がOSにとって必要不可欠のものならば、それがDD文だけでしか定義できないのは不便です。

回答……62年下期よりサポートされます。

(2) DCOM(+ : . . . . .), COMARYというのは大変煩わしいのでコンパイラかリンケージエディタが自動的に判断するようにしてほしい。

回答……メーカー側で62年下期よりサポートする予定でコンパイラおよびリンケージエディタの双方について検討を進めています。

(3) プログラムが走ってからはじめて「COMMON BLOCKの大きさが前の時より大きい」という理由で止まるのはこまる。せめて最大のSIZEをリンケージエディタが自動的に調べてそれだけの領域を確保してほしい。

回答……62年下期よりサポートされます。

(4) ベクタライザをせめて他社の会話型ベクトライザ並にしてください。

回答……62年1月以降に公開されるFORT/PSEでサポートされます。

(5) コンパイラからのメッセージを減らせるようなオプションを作って欲しい。TSSの際に…… cut by half や…… expanded や…… is not used が多数行出て来て大変

煩わしいので。

回答……FORTANのFLAGオプション可能です。RUNコマンドを利用される場合は、オプションがセンターで決められていますのでFLAGオプションは使用できません。そのためソースプログラムの先頭に、PROCESS文を置いてオプションの指定を行ってください。

### 3. その他

(1) 各社のソフトが相互乗入れできるように入口、出口を標準化してください。現在の大型機のソフトはその会社のOSやソフト開発能力に縛られて、ユーザと計算機とのインターフェイスのところがパソコンと較べて遅れているように見えます。欠けている所を容易に補えるようにするために是非やっていただきたい。

回答……メーカ側で仕様を検討中です。

(2) MTMおよびOPENMTに、ANSI-FORMATのMT、特にVAXの標準MTを読むようにオプションを追加してほしい。

回答……メーカ側でサポートを検討中で、実際の作業に入っています。

(3) 図形データをレーザプリンタに出力するためのグラフィックルーチンをサポートしてほしい。現在公開されているFOGINT2は使いにくく、またGPSLで作成した図形データをすべて表示できないことがある。できればGPSL等の中で直接呼べる形にしてほしい。

回答……KGRAF等の新しいプログラムプロダクトが用意されています。GPSLで作成した図形データをレーザプリンタに出力するためには今の所FOGINT2しかありません。

## 6.5 第12回電子計算機センター運営委員会議事報告 (No. 45)

### 1. センターからの報告

(1) 61年度 計算機稼働および利用状況、電力使用状況

M-680H, S-810/10システムの電力使用状況、稼働状況、ジョブ件数、CPU時間が資料に基づいて報告された。

電力使用量は当初の予想通り約400kwであったこと、4～6月のCPU稼働率は昨年などに比べて低いが、これはレベルアップに伴って計算機に現在やや余裕があることを示すものでもあるとの説明があった。

障害状況については一覧表が示され、新システムになって以来、ハード/ソフト障害が多く発生していることに関して状況の説明が行なわれた。次に、分野区分別の使用状況、電話

回線による TSS の利用状況が示された。

(2) 61 年度 予算の使途予定 ; 62 年度 概算要求

借料, 光熱水料, 運営費, 附属施設経費の予算額, それから共通経費を差し引いた電算経費, 附属施設経費の配当額とその使途予定が資料に基づいて説明された。この他, 所内有償負担金が本年度後期にはじめて移管される予定である。

また62年度の概算要求については, 借料, 運営費, 附属施設経費とも前年(61年度)と同額であるとの説明があった。

(3) 61 年度前期 計算機時間配当状況, 追加状況

CPU 時間の月別, 利用区分別割り当て状況が一覧表によって示された。8 月 1 日現在で, 192 プロジェクト, 565 名, 申請時間合計 6,679 時間に対して許可 5,514 時間となっている。

続いて, 前回(第 11 回)委員会の問題となり警告を発することになっていたプロジェクトおよび協力研究と施設利用の重複で配当削減することになっていたプロジェクトに対する文面が資料として示され, 説明があった。

また前回委員会審査当時 CPU 時間申請基準確認書の添付がなかった二プロジェクトに対して, 確認書の提出を求めたところ, 当初申請に比べ CPU 時間を減少したので, 郵送による再審査を行なった旨の報告があり, 再審査の結果が示された。

次に追加申請の状況が表として示され, 7 月の時点での 6 件のプロジェクトが問題になり, 前回委員会の判断に準じてセンターから送付した警告の文面が示された。

続いて, このような早期, 大規模な追加申請に対する委員会としての対応が問題になり議論が行なわれた。結論としては警告を発したことで委員会の意向は通じると考えられるので, その後は様子を見ることとし, 再度このような追加申請が行なわれた場合には改めて対策を考えることになった。

また, 前回委員会後にまとまった資料として, 60 年度の CPU 時間追加状況一覧表が示された。

(4) 61 年度前期 施設利用旅費割り当て状況

施設利用旅費の割り当ては例年通り比較的遠隔地で小規模プロジェクトを中心に行なわれた。214,340 円を 6 プロジェクトに割り当てた旨が資料に基づいて報告された。

(5) ライブラリプログラム開発状況

分子科学プログラムパッケージ, QCPE プログラム, NUMPAC ライブラリの登録, サービス状況が報告された。

(6) データベース開発・サービス状況

登録，サービスを行っている6件のデータベース（QCLDB，CMQCA，CHEMICS，IR2，STERIC，QCBDB）について現状の報告があった。また，今年度外注分（QCLDB，IR2，STERIC，QCBDB）について説明があった。

(7) 61年度 ライブラリプログラム開発計画およびセンター業務補佐謝金割り当て状況

分子研ライブラリプログラム開発計画（計9件）と個々の旅費，謝金の割り当て状況が資料に基づいて報告された。

次に，応用プログラム相談員およびセンター業務補佐に対する謝金の支払い状況が資料に基づいて示された。

## 2. 61年度後期および62年度 計算機運用方針案

61年度後期の運用方針案として今後予定されている主な作業項目（ソフト，ハード）の一覧が示され，次のような説明があった。

ニューワークステーション2050の導入は，TSS操作性にまだ問題があり，改善要求を出すとともに機種，時期を再検討している。従って61年10月末の導入は悲観的である。

Ethernetの導入は，所内ケーブル工事費の目途が立っていないため，本格稼働は工事期間を考慮すれば62年になりそうである。

FORTRAN77／HAP（20-00）の導入は，メーカ側の都合で61年10月末から61年12月末に変更となった。この延期は速度面，大規模プログラムのコンパイルなどの点で問題を含んでいる。

62年度の運用方針案としては，S-810／10の後継機の導入に関して説明があった。メーカ側は現在論理テスト中であり，速度，構成についての説明はまだない。センター側としては秋頃より具体的検討を始める予定である。

続いて，新しいジョブスケジュールの考え方の説明，現状報告があった。

最後に，ASPENエディタのレベルアップ予定が示された。

討論の後，これらの運用の基本方針が了承された。

## 3. 61年度後期 計算機時間配分案

61年度後期CPU時間配分案が資料に基づいて説明された。その結果，後期（10月～3月）配当目標は合計1118時間。

## 4. 61年度後期 利用申請審査

各委員によってあらかじめ評価，採点された施設利用(B)2件，協力研究（後期）16件の審査が資料に基づいて行なわれた。審査は主に各委員間の評点の巾の大きなもの，評価の低いもの，

重複申請の可能性のあるものに重点をおいて議論された。

(協力研究後期) 一プロジェクトの60年度利用報告書が未提出のため、提出があるまで使用を許可しないという旨の手紙をセンター長名で出すことになった。

討論の結果、各課題とも採点通りの許可が認められた。

## 5. その他

(1) 大型計算成果発表会に対する意見、感想が述べられ議論された。次のような意見があった。

- ・ 計算機を使った部分の話が殆どされていない発表があった。発表者に会の主旨をもっと徹底するなど会の目的の明確化を行なった方がよい。その際、代表者でなく講演者に直接手紙を出すようにした方がよい。
- ・ 講演のフォーマットを決めて、それに沿って話をしてもらったらどうか。  
センター側から、主だったユーザは大体一通り発表してもらっているのだから、今後は大規模ユーザに2度目の発表を行なってもらうことになることが述べられた。

## 6.6 ジョブの実行についてお願い (No. 46)

ジョブを実行させる場合、MAINで指定する資源の大きさは実際に使用する分だけを指定するようにしてください。使わない分まで多めに指定すると他のジョブが流れにくくなり、他のジョブの実行をさまたげ、システムの処理能力が低下します。メモリの必要量はジョブの実行結果のシステムメッセージのジョブステップ終了メッセージ行で見ることができます。(HAP リージョンで実行されたジョブについては、現時点では値がセットされていません。)

システムメッセージの出力例

```
ESの情報
JDJ795I STEP(GO ) START 86.10.30(303) 17.20
JDJ796I STEP(GO ) STOP 86.10.30(303) 17.20 CPU TIME=( 0MIN.00.10SEC) REAL STORAGE= 1340KB
JDJ962I EXTENDED STORAGE ALLOCATED= 60MB USED= 78KB
JDJ797I JOB (AB1CD2T8) START 86.10.30(303) 17.20
JDJ798I JOB (AB1CD2T8) STOP 86.10.30(303) 17.20 CPU TIME=( 0MIN.06.24SEC)
*8610 CPU TIME= 0MIN. 6SEC VPU TIME= 0MIN. 3SEC ACCOUNT/THIS JOB= 1
使用したメモリ
VPUの情報
```

JCLの最後に

// EXEC JOBUS

を入れると、ジョブのCPU (VPU), I/O の使用状況, メモリやESの使用状況が出力されます。この情報はシステムが数分間隔で収集しているものなので、その時点でジョブが実行されていなかった場合何も出力されません。出力内容についてはJOBUSコマンドと同じです。

## 6.7 分子研ライブラリプログラムの紹介 (SAC85) (No. 47)

### ◦ SAC85

- 分野コード：WF 10
- 作成者：中辻 博
- 登録：中辻 博, 北尾 修 (京大工)
- タイトル：SAC/SACCI PROGRAM FOR GROUND EXCITED  
IONIZED AND ANION STATE
- 使用目的：SAC (Symmetry Adapted Cluster 展開法) 及び SAC-CI 理論により電子  
相関をとりいれた基底状態, 一重項, 三重項励起状態, イオン状態を計算。

プログラムシステム“SAC85”が分子研の計算機センターに登録されてから1年近く経ち、しだいに使われ成果を上げている様に聞いております。本プログラムでは singlet の閉殻系を SAC 法<sup>1)</sup>によって計算し、その励起状態 (一重項と三重項) とイオン化状態, アニオン状態 (ともに二重項状態) を SAC-CI 法<sup>2)</sup>によって計算しています。理論的な理由によって、普通の CI 法に比べ計算の次元が格段に小さくなること, 上記のようないろいろの状態を一度に同程度の精度で計算できること, などが主な利点です。プログラムの理論的背景, 応用例の詳細については文献3を見ていただくことにし、本稿では主に計算機時間についてまとめます。具体例として最近計算を行った Benzene を取り上げました。この研究内容は発表済み<sup>4)</sup>ですが、その時の次元数, 計算結果, 計算機時間を表1~3にまとめました。 $\pi$ -space のみの小次元の計算については、参考のため、Hay と Shavitt による MR-CI の結果<sup>5)</sup>と比較しました。SAC と SAC-CI を使えば彼らと同程度か、少し良い結果を彼らの  $4/5 \sim 1/4$  の次元で求められる事がわかります。一般にこの差は、計算の規模が大きくなればなる程大きくなります。各 step の詳細は文献3か、SAC85 のメンバーの1つとして用意した manual を読んで下さい。2電子励起までの linked operator の生成を PRES で行い、その perturbation selection を CIMX で行います。CIMX, ULINT1, ULINT2 は主に行列要素の計算, CID と SCIV は行列の対角比, SAC では連立一次方程式を反復法により解いています。DENS で natural orbital を計算し, PROP ではそれを用いて one electron operator の期待値を求めています。小次元の問題の場合、直接法 (DAS, DSAC) を用いれば、ベクトル計算機による加速がとくに有利になります。35 $\pi$  + 45 $\sigma$  の SCIV は計算途中のリストを保存しなかったため具体的な時間の記録はありませんが、同様な場合で、約1800秒 (30分) でした。

[参考文献]

- (1) 中辻, 平尾, J. Chem. Phys. 68, 2053(1978).

- (2) 中辻, Chem. Phys. Lett. 59, 362 (1978); 67, 329, 334 (1979).  
 (3) 中辻, 京都大学大型計算機センター広報, 19, 290 とその参考文献 (1986).  
 (4) 北尾, 中辻, 米沢, 分子構造総合討論会講演要旨集, p. 900 (1986).  
 (5) P. J. Hay and I. Shavitt, J. Chem. Phys. 60, 2865 (1974).

TABLE 1 . Dimensions of the SAC and SAC-CI calculations for the valence excitations of benzene.

State		SDT-CI (HS <sup>a</sup> )		SAC and SAC-CI	
D <sub>6h</sub>	D <sub>2h</sub>	23π [SD], 18π [T]		35π	35π+45σ
Ground <sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	<sup>1</sup> A <sub>g</sub>	903		400	1089
Excited					
<sup>1</sup> E <sub>2g</sub>	<sup>1</sup> A <sub>g</sub>	1766		610	2592
<sup>1</sup> B <sub>1u</sub> , <sup>1</sup> E <sub>1u</sub>	<sup>1</sup> B <sub>2u</sub>	889, 1758		645	2965
<sup>1</sup> B <sub>2u</sub>	<sup>1</sup> B <sub>3u</sub>	872		691	3054
<sup>3</sup> E <sub>2g</sub>	<sup>3</sup> A <sub>g</sub>	2628		828	3813
<sup>3</sup> B <sub>1u</sub> , <sup>3</sup> E <sub>1u</sub>	<sup>3</sup> B <sub>2u</sub>	1316, 2636		633	2567
<sup>3</sup> B <sub>2u</sub>	<sup>3</sup> B <sub>3u</sub>	1323		574	2289

<sup>a</sup> Reference 5 .

TABLE 2 . The valence π<sub>2</sub>-π<sub>3</sub> excitation energy of benzene.

State	Excitation Energy (eV)				Exptl.	Oscillator		
	SDT-CI (HS <sup>a</sup> )		SAC-CI			Strength		
	23π [SD], 18π [T] (Δ <sup>b</sup> )	35π (Δ)	35π+45σ (Δ)			35π	35π+45σ	Exptl.
<sup>1</sup> B <sub>2u</sub> (S <sub>1</sub> )	5.00 (0.10)	5.25 (0.35)	5.25 (0.35)	4.90	0.0	0.0		
<sup>1</sup> B <sub>1u</sub> (S <sub>2</sub> )	7.64 (1.44)	7.31 (1.11)	6.60 (0.40)	6.20	0.0	0.0		
<sup>1</sup> E <sub>1u</sub> (S <sub>3</sub> )	8.34 (1.39)	8.25 (1.30)	7.47 (0.52)	6.95	0.61	1.03	0.60~1.25 (y, z)	
<sup>3</sup> B <sub>1u</sub> (T <sub>1</sub> )	3.83 (-0.12)	3.80 (-0.15)	4.06 (0.11)	3.95				
<sup>3</sup> E <sub>1u</sub> (T <sub>2</sub> )	4.98 (0.23)	5.05 (0.30)	5.02 (0.27)	4.75				
<sup>3</sup> B <sub>2u</sub> (T <sub>3</sub> )	7.00 (1.40)	6.65 (1.05)	6.02 (0.42)	5.60				

<sup>a</sup> Reference 5 .

<sup>b</sup> Δ shows the difference from the experimental value.

TABLE 3. CPU time in sec. elapsed for SAC and SAC-CI calculations of the singlet ground ( $S_0$ ) and excited states ( $S_1, S_2, S_3$ ) of benzene.†

step		$35\pi$ <sup>a)</sup>	$35\pi + 45\sigma$ <sup>b)</sup>
SAC ( $S_0$ state)	PRES	0.3	25
	CIMX	19	347
	CID	4	27
	ULINT1	4	106
	SAC	24	68
SAC-CI ( $S_1, S_2, S_3$ states)	ULINT2	35	391
	SCIV	134	* <sup>c)</sup>
	DENS	67	351
	PROP	31	35

- a. HITAC M680H computer at IMS is used.  
 b. HITAC S810/10 computer at IMS is used.  
 c. Timing data is not available, but approximately 1800 sec.

† CPU time for SCF and integral transformation is not given.

## 6.8 分子研データベースについて (No. 47)

### (1) QCLDB (量子化学文献データベース)

北大富樫雅文氏作製の簡易検索システム第2版が使えるようになりました。使い方はORIONと同様ですが、ORIONよりも豊富な検索機能を持っています。(中間一致、ワイルドカード等)。

コマンドQCLDBを投入した後、復改キーを押せばORION版、▼P▼キーを押せば簡易検索版が起動します。

## 6.9 第13回電子計算機センター運営委員会議事報告 (No. 49)

第13回電子計算機センター運営委員会が、昭和62年2月21日(土)に開催されました。以下にその議事の要約をお知らせします。



## 1. センターからの報告

### (1) 61年度 計算機稼働および利用状況, 電力使用状況

M-680H, S-810 の稼働状況, ジョブ件数, CPU 時間が資料に基づいて報告された。S-810 のジョブの平均ベクトル化率が約30%以下であること, M-680H, S-810 のCPU 使用時間がそれぞれ 2760, 3120 時間であり, M-680H に比べ S-810 の使用時間が多くアンバランスであることが指摘された。

また, 分野区分別使用状況, 電話回線による TSS 利用状況の報告があった。300 BPS の利用がまだ多いこと, 1200BPS では Vadic から V.22 への乗り移りが61/11ごろから顕著であることなどの報告があった。

次に, 電力使用状況の説明がなされた。61年4月から62年1月までの稼働時間は 5278 時間であった。398 kw/H の消費電力となっているとの報告があった。

### (2) 61年度 予算の使途

電算経費, 附属施設経費の割り当て額内訳が示され, その使途の実績が説明された。特に Ethernet 導入のための経費の内訳と出所について詳しい説明があった。またデータベースのなかで使用頻度が高い QCLDB は収集データ量が増えたので, 今回作製費を増額したとの報告があった。

また, 基礎生物学研究所電子計算機室と協力して, BITNET に1年間実験的に加入するとの報告があった。ただし, 利用は当面所内に限られる。

### (3) 60年度 計算機時間配当状況, 追加状況

CPU 時間の月別, 利用区分別割り当て状況が示された。2月16日現在で 233 プロジェクト, 636 名, 申請時間総計 8363 時間に対して許可 6964 時間となっている。

次に各プロジェクトの CPU 時間の月別, 分野別追加状況が一覧表として示された。その後, 前回委員会後郵便審査の結果配当を行なった追加申請の各々に対して, 各委員の評価結果をもとに作成した評価集計表に基づいた議論が行なわれた。この議論は特に各委員の評点に大きな開きの出たプロジェクトを中心として進められた。この中で問題となったこと, 議論されたこと, 結論の出たことは以下の点である。

昭和61年9月付の一つの申請に対し, 分子科学に属するか否かについて意見が分かれたが, 今回はとりあえず承認することとした。ただし, 今後利用を断わる可能性がある旨を当人に手紙で伝えるという処理をとったことが了承された。

昭和60年度の利用報告書が未提出であった5名には警告書を送ったが, そのうちの2名からは, いまだ提出がないので, 62年度の申請があった場合, 利用許可を保留することが確認

された。

(4) 61年度 施設利用旅費割り当て状況

施設利用旅費の割り当ては従来の方針通り小規模プロジェクトを中心に行なわれた。前期は209,360円を6プロジェクトに、後期は162,340円を5プロジェクトに割り当てたことが報告された。

この割り当て方針に対して、旅費割当の希望を利用者から聞いた方がよいという意見が出され、旅費の申請書を新たに追加し、旅費希望の理由を明記して提出してもらうこととなった。その用紙には、施設利用旅費が半年に約15万円程度しかないことも説明することとなった。

(5) ライブラリプログラム開発状況

分子科学プログラムパッケージのベクトル化状況、新規登録状況、削除状況、QCPEプログラム・NUMPACライブラリのサービス状況が報告された。

(6) データベース開発・サービス状況

6件のデータベース（QCLDB, CMQCA, CHEMICS, IR2, STERIC, QCBDB）の現状が報告された。また、分子研センターが昭和61年度開発援助しているデータベースはQCLDB, IR2, STERIC, QCBDBの4件であるとの報告があった。

(7) 61年度 分子研ライブラリプログラム開発計画およびセンター業務補佐謝金割り当て状況

分子研ライブラリプログラム開発計画（計18件）と個々の旅費、謝金の割り当て状況が報告された。

また、応用プログラム相談員およびセンター業務補佐に対する謝金の支払い状況が示された。応用プログラム相談員の不足が問題になっていることが説明された。

(8) 62年度 予算内示について

62年度の予算内示額について説明が行なわれた。基本的に昨年度と同じである。電気料金の値下げを反映し、光熱水料が216万円減額となっている。

## 2. 62年度 計算機運用方針

(1) 利用課金点数について

現在、S-810のCPU使用時間がM-680Hに比べ多く、システム運用上バランスがとれていない。特に深夜S-810のみジョブが流れる傾向にあり、運用効率上問題である。これはベクトル化があまり効いていないジョブでもS-810の方が利用点数で有利なためであることが資料を用いて説明された。対策として利用課金点数の変更案が示された。検討の結果、課金点数を以下のように改訂することになった。これは使用料の値上げに相当するので、

バランスをとるため一時的措置であった1時間400点という設定を据え置くことにした。

	(改訂)	(現行)
M-680 HのCPU時間	$a = 0.10$ 点/秒	← 0.10
S-810 のSPU時間	$b = 0.055$ 点/秒	← 0.045
S-810 のVPU時間	$c = 0.055$ 点/秒	← 0.045
出力枚数	$d = 0.045$ 点/枚	← 0.045
ディスク使用量	$e = 0.00067$ 点/MB・時間	← 0.00067

(2) 新FORTRANコンパイラの公開

新FORTRANコンパイラの運用について資料に基づく説明があった。昭和62年4月にFORTRAN77/HAP(20-00)の公開を行なう。高速化、機能強化が期待できるが、バグも多いと予想されるため、当面従来のFORTRANコンパイラと並行運用することが了承された。

(3) 新ワークステーションの導入について

新ワークステーションの導入について、メーカー側から出されている2つの案について説明があり、議論された。

(4) S-810後継機について

62年度第2四半期に予定されていたS-810後継機の導入は、メーカー側の開発の遅れにより10月に延期されていたが、さらに遅れて冬期になる見通しである旨、報告があった。後継機の性能や運用について議論が行なわれたが、センター側で引き続き検討することになった。

### 3. 62年度 計算機時間配分方針

62年度CPU時間配分方針が説明され、所内許可率は一律に90%(昨年通り)、所外平均許可率75%(昨年80%)とすることとなった。これは今年度は所外の申請が昨年比34%増しになっている状況を反映している。許可所内外比は37:63となる。これにより62年度の推定許可総CPU時間は8455時間となる見込みである。

### 4. 62年度 利用申請審査

各委員によってあらかじめ評価、採点された施設利用(B)65件(分子科学64件、基礎生物学1件)、協力研究(前期)9件、課題研究2件の審査が資料に基づいて行なわれた。議論は主に各委員間の評点の中の大きなもの、特に評価の低いものや重複申請の可能性のあるものに重点をおいて行なわれた。

(施設利用B)の一プロジェクトに対して申請CPU時間(120時間)はひとりとしては多すぎる、発表論文が少ないとの意見があった。審査の評価が低かったこと、成果

を論文に発表することの2点を明記し、警告の手紙を出すことになった。

(協力研究前期)の二プロジェクトに対してひとつは申請 CPU 時間 (100 時間) がひとりで半年分としては多すぎることを、施設利用課題と研究が完全に独立とは認めがたいことの2点の理由で点数を削減した旨、手紙を出すことになった。過去の例にならい、3割減とした。もうひとつは身分の変更による研究環境の変化を考慮し、CPU時間を3割減にすることになった。

### 6.10 ライブラリプログラム GAUS 82 について (No. 49)

(1) QCPE BULLETIN Vol.7, No.1, P23 (1987) に D. Peeters, M. Sana, B. Lavoisier が Gaussian82 (IBM版)をCRAY XMP, IBM 3090 等のコンピュータで走らせた場合のCPU時間、ファイル容量を報告しています。他機種との比較、計算規模を知るのに便利かと思えます。同じテストデータを用いて当センターのライブラリプログラム GAUS 82 を M-680 H 及び S-810/10 で実行してみましたので報告します。当センターのライブラリプログラム "GAUS 82" は、post-HF 計算の部分が、強制ベクトル化その他によりベクトル化が効くよう書き直されています。各機種の性能とCPU時間を以下に示します。

XMP : CRAY X-MP 22

2 プロセッサ

クロックタイム 9.5 ns

400 MFLOPS (最高)

3090 : IBM 3090 / 400

4 \* 4 プロセッサ

クロックタイム 18ns

M-680H : HITAC M-680H

S-810 / 10 : HITAC S-810 / 10

1 プロセッサ

315 MFLOPS (最高)

なお MIPS, MFLOPS の値は測定条件によりバラツキがあり、比較する場合は注意が必要です。post-HF 計算では、ベクトルが効きスーパーコンピュータが有利になることがわかります。表中の値はすべて単位は秒です。CPU時間の斜線より後の値は XMP を 1.0 として比較し、CPU時間がその何倍になるかを示しています。

TEST 1: NO2-CHF-CH3  
 HF/6-31G FORCE  
 62 CGTOs / 10 atoms / 24 internal coordinate

Link	XMP	3090	M-680H	S-810/10
311 2e- integrals	49.8/1.	64.0/1.3	38.4/.77	74.5/1.5
501 RHF	165.0/1.	81.1/.49	61.8/.37	85.3/.52
702 Gradient	59.7/1.	93.2/1.6	44.1/.74	105.3/1.8
Total CPU	284.0/1.	247.8/.87	151.3/.53	276.2/.97

TEST 2: CH3-CF3  
 HF/6-31G FREQ SCFCYC=150  
 51 CGTOs / 8 atoms / 18 internal coordinates

Link	XMP	3090	M-680H	S-810/10
311 2e- sp integrals	23.0/1.	30.1/1.9	18.0/.78	35.2/1.5
307 1e- derivatives	2.4/1.	2.4/1.0	1.4/.58	2.8/1.2
316 2e- derivatives	164.6/1.	258.8/1.6	152.1/.92	279.2/1.7
501 RHF	67.4/1.	65.5/1.0	41.5/.62	86.1/1.3
802 Molecular Int.	61.8/1.	123.4/2.0	72.4/1.2	101.4/1.6
901 UMP2	4.3/1.	12.6/2.9	13.3/3.1	4.1/.95
1002 D2E SCF	71.9/1.	190.9/2.7	153.8/2.2	95.8/1.3
707 1e- contribution	10.4/1.	7.5/1.0	4.5/.43	11.5/1.1
708 2e- contribution	735.5/1.	730.9/1.0	333.8/.45	578.0/1.1
716 Frequencies	6.3/1.	7.4/1.2	6.9/1.1	10.6/1.7
Total CPU	1151.7/1.	1433.6/1.2	797.8/.69	1207.9/1.0

TEST 3: NH2F  
 RMP4=SDTQ/6-31G\*\* NOPOP  
 40 CGTOs / 4 atoms / 6 internal coordinates

Link	XMP	3090	M-680H	S-810/10
311 2e- sp integral	2.0/1.	3.2/1.6	2.0/1.0	3.8/1.9
314 2e- spdf int.	9.9/1.	11.3/1.1	7.8/.79	10.0/1.0
501 RHF	27.2/1.	24.6/0.9	16.4/.60	33.1/1.2
802 Molecular Int.	9.1/1.	16.4/1.8	11.8/1.3	12.6/1.4
901 UMP2	0.96/1.	2.4/2.5	2.9/3.0	0.94/.98
911 CI iter.	15.9/1.	28.1/1.8	12.5/.79	12.5/.79
912 CI iter.	0.76/1.	6.3/8.4	5.2/6.8	0.99/1.3
913 E(MP4)	27.8/1.	190.6/6.9	107.0/3.8	32.0/1.2
Total CPU	95.3/1.	285.0/3.0	167.0/1.8	107.6/1.1

TEST 4: NO2-CH2-NO2  
 RHF/6-31G FREQ SCFCYC=150  
 67 CGTOs / 9 atoms / 21 internal coordinates

Link	XMP	3090	M-680H	S-810/10
311 2e- sp integrals	55.8/1.	-----	42.7/.77	82.9/1.5
307 1e- derivatives	4.7/1.	-----	2.7/.57	5.3/1.1
316 2e- derivatives	381.6/1.	-----	352.3/.92	621.1/1.6
501 RHF	388.3/1.	-----	310.8/.80	663.5/1.7
802 Molecular Int.	216.6/1.	-----	323.8/1.5	358.5/1.7
901 UMP2	15.4/1.	-----	37.5/2.4	15.3/1.0
1002 D2E SCF	232.1/1.	-----	809.0/3.5	332.3/1.4
707 1e- contribution	19.7/1.	-----	8.4/.43	22.0/1.1
708 2e- contribution	1772.6/1.	-----	766.8/.43	1331.7/.75
716 Frequencies	16.2/1.	-----	18.2/1.1	27.8/1.7
Total CPU	3099.5/1.	-----	2669.7/.86	3461.0/1.1

(2) 引用義務

ライブラリプログラム GAUS82 を用いて得られた結果を論文等に投稿する場合は分子研ライブラリプログラム GAUS82 を用いた旨、並びに製作者 Pople グループを必ず引用するようにお願いします。

(3) S-810上で GAUS82 を走らせる場合の注意

S-810 上で GAUS82 を走らせる場合、データセットに ES (拡張記憶) やパラレル I/O を用いて I/O 時間を減らすようにしてください。(ただし、パラレル I/O はランダムアクセスファイル、GAUS82 の場合 FT01 及び FT02 には使えません。)

JCL の例を以下に示します。

```
//AB1CD2G8 JOB PASSWORD,CLASS=B,NOTIFY=AB1CD2,TIME=5
//*MAIN SYSTEM=S810,REGION=(,500K,11M),ESTORAGE=86M,PRL=YES
//*
//GAUS82 EXEC PGM=GAUS82
//STEPLIB DD DSN='SYS3.#PROG',DISP=SHR
//FT02F001 DD SPACE=(MB,(1,1),RLSE),UNIT=ES,
// DISP=(NEW,DELETE),DCB=(RECFM=F,BLKSIZE=19040)
//FT20F001 DD UNIT=WORK,SPACE=(CYL,(5,5),RLSE),
// DISP=(NEW,DELETE),
// DCB=(RECFM=VBS,BLKSIZE=23476,OPTCD=C),PRL=*
//FT19F001 DD UNIT=WORK,SPACE=(CYL,(20,20),RLSE),
// DISP=(NEW,DELETE),
// DCB=(RECFM=VBS,BLKSIZE=23476,OPTCD=C),PRL=*
//FT01F001 DD UNIT=ES,SPACE=(MB,(80)),
// DISP=(NEW,DELETE)
//FT06F001 DD SYSOUT=*
//FT07F001 DD SYSOUT=*
//FT05F001 DD *
```

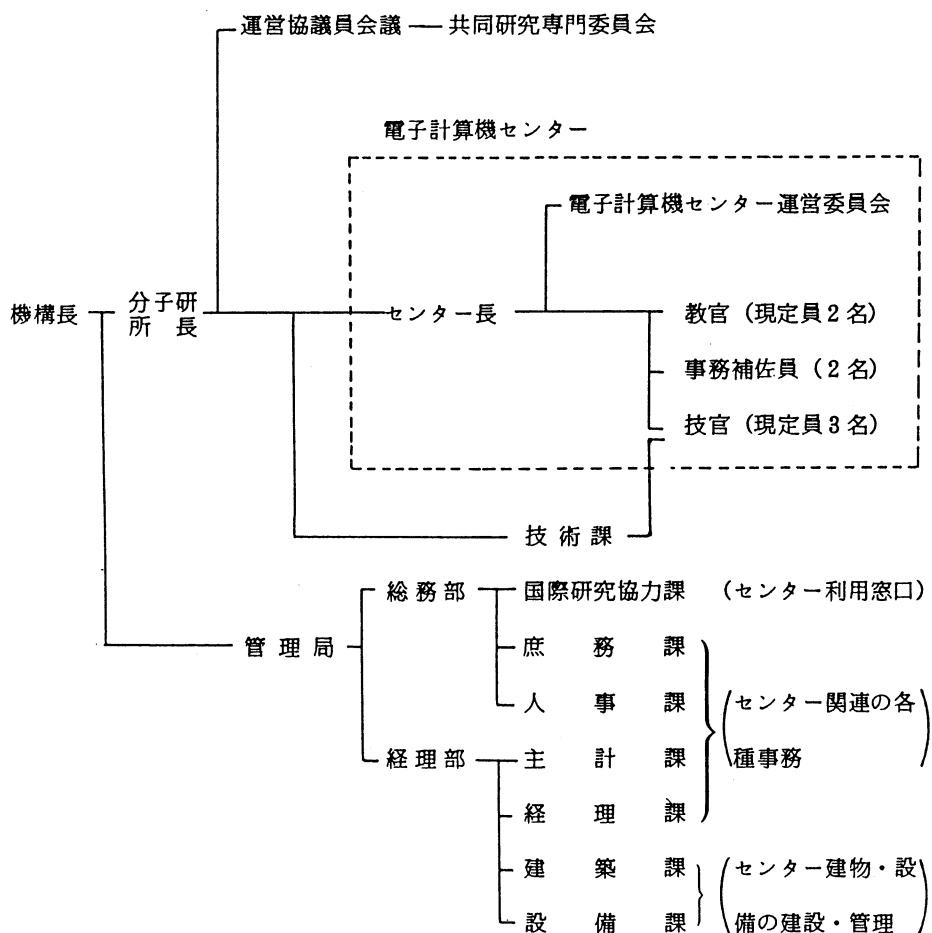
## 7. 資 料

### 7.1 センター関連組織

センター関連組織は下図に示す通りである。

課題・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ている。

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7.2, 7.3, 7.4を参照されたい。





## 7.2 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研算機センター（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。

### 7.3 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。

#### 7.4 電子計算機センター運営委員会委員

(昭和60～61年度)

諸熊奎治	分子研理論第一部門教授，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	〃
中村宏樹	分子研理論第二部門教授	分子研所内委員
北川禎三	分子研分子動力学部門教授	〃
大野公男	北大理教授	分子研所外委員
郷信広	九大理助教授	〃
塚田捷	東大理助教授	〃
寺倉清之	東大物性研助教授	〃
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

(昭和62～63年度)

諸熊奎治	分子研理論第一部門教授，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	〃
中村宏樹	分子研理論第二部門教授	分子研所内委員
西信之	分子研電子状態動力学部門助教授	〃
今村詮	広大理教授	分子研所外委員
中西浩一郎	京大工教授	〃
岩田末廣	慶大理工教授	〃
塚田捷	東大理助教授	〃
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

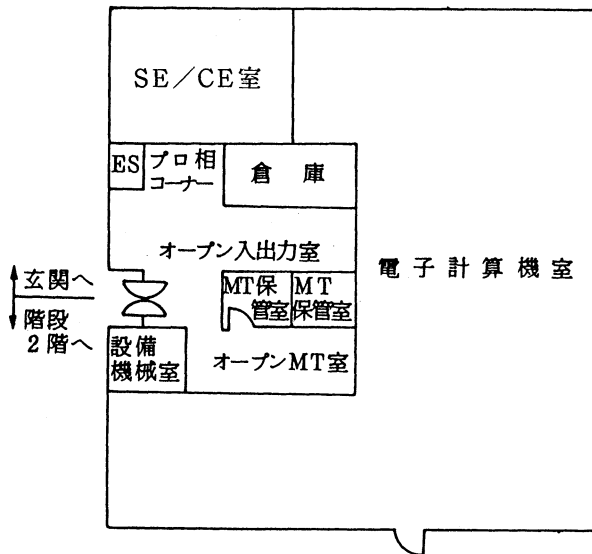
#### 7.5 電子計算機センター職員 (昭和62年7月現在)

諸熊奎治	センター長 (併任)
柏木浩	助教授
長嶋雲兵	助手
伊奈諭	技官 (係長)
西本史雄	技官
山本茂義	技官

加藤 景子 事務補佐員  
 桐山 久美子 事務補佐員（昭和61年9月採用，昭和62年2月退職）  
 安達 奈美 事務補佐員（昭和62年4月採用）

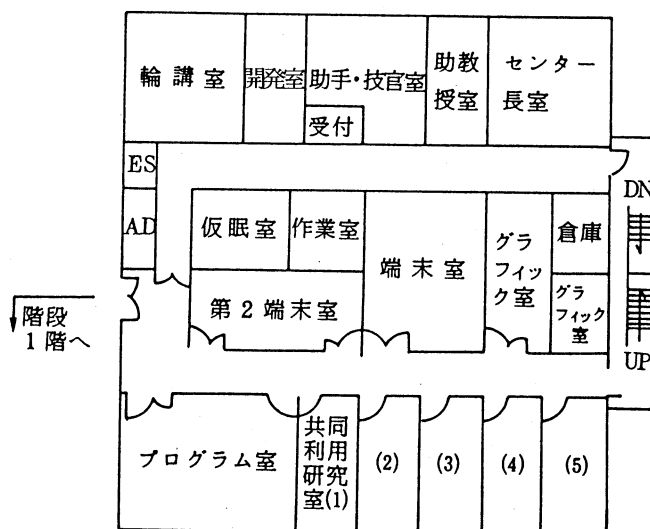
## 7.6 建物図

1階



- (1) プログラム相談コーナー  
 プログラムとシステムに関する相談指導を行う。
- (2) オープン入出力室  
 カードの入出力，レーザープリンタ出力，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。
- (3) オープンMT室  
 オープンMTシステムの利用を行う。
- (4) ユーザ用MT保管室  
 ユーザ用MTを置くが，センターは保管の責任を負わない。

## 2階



### 1) プログラム室

ユーザの卓上作業のための室，ジョブ状態表示ディスプレイ，ロッカーなどが置かれる。

### 2) 共同利用研究室

遠隔地ユーザの居室。センターの許可を受けて利用する。

### 3) 端末室，第2 端末室

ディスプレイ型の各種T S S 端末が置かれ，自由に利用できる。

### 4) グラフィック室

カラーグラフィックディスプレイやモノクロの蓄積型グラフィックディスプレイが置かれ，自由に利用できる。

## 7.7 応用プログラム相談員一覧

神谷 健秀 東大工，大学院生 昭和61年4月—昭和62年1月

関谷 雅弘 北大理，大学院生 昭和61年5月—昭和62年3月

## 7.8 端末設置状況（昭和62年6月現在）

### (1) リモートステーション

(分子研) 所内 実験棟 MT 1台，LBP 1台，TSS端末 5台，XYプロッタ 2台，  
グラフィック端末 2台，ファイル管理装置

研究棟 MT 1 台, LBP 1 台, TSS 端末 4 台  
 UVSOR MT 1 台, LBP 1 台, TSS 端末 5 台, XYプロッタ 1 台,  
 グラフィック端末 1 台

(生理研) HITAC M-150

(機構情報図書館) HITAC L-330

(2) 構内回線 (ポートセレクト経由)

1200 BPS 2 4 ポート

9600 BPS 8 ポート

接続端末数 7 4 端末

(3) 電話回線

300 BPS 2 回線

1200 BPS (V.22) 2 回線

1200 BPS (VADIC) 3 回線

設置端局数 7 8 端末

(4) DDXバケット網

9600 BPS 1 回線 (論理多重度 15 回線)

設置端局数 5 4 端末

## 7.9 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。

センターでは端末室などに置いてあるが、個人で購入を希望する時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)

電話 03-811-7786

FORTRAN 77 関係 (HAPを含む)

最適化FORTRAN 77 言語 . . . . . 8090-3-761

最適化FORTRAN 77 使用の手引 . . . . . 8090-3-765

TSS

TSS コマンド . . . . . 8091-3-037

TSS操作	8091-9-034
TSSメッセージ	8091-9-035
TSS解説	8091-3-032
TMP4 E2	8091-3-074
TSDUT	8090-3-313
TSLOG	8090-3-135
ASPEN, MODE	
ASPEN使用の手引	8090-3-330
MODE1解説	8090-3-333
KGRAF解説	8090-3-359
BGRAF解説	8090-3-360
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	8091-9-010
サービスプログラムメッセージ	8091-9-063
MSL2, MATRIX/HAP	
MSL2機能編第1分冊	8080-7-120
MSL2機能編第2分冊	8080-7-121
MSL2機能編第3分冊	8080-7-141
MSL2操作編	8080-7-122
MATRIX/HAP	8090-7-035
ジョブ管理	
ジョブ制御言語	8091-3-017
ジョブ管理解説	8091-3-016
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	8091-3-042
ユーティリティ	
ユーティリティ第2分冊	8080-3-303

数学関係

数学関数・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 8080-3-218

TRUST

TRUST利用者エンドユーザー向け使用の手引・・・・ 8090-3-352

GPSL, PREVIEW

GPSL機能編第1分冊基本・機能ルーチン・・・・・・ 8080-7-096

プレビュープログラムPREVIEW・・・・・・・・・・・・ 8080-7-130

文書処理

日本語文書エディタDEDIT・・・・・・・・・・・・・・・・ 8090-7-020

日本語清書プログラム・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 8090-7-027

RUNOFF・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 8090-3-312



## Ⅱ 部

### 目 次

#### 1. 昭和61年度研究課題および利用報告書

- 1.1 昭和61年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（実績 4000点未満）…………… 2
- 1.2 昭和61年度利用報告書（実績 4000点以上）…………… 13

#### 2. ユーザ発表論文

- 2.1 ユーザ論文一覧 ……………185
- 2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況……………214

## 1. 昭和61年度研究課題および利用報告書

昭和61年度の研究課題のうち利用実績が4,000点（CPU 10時間）未満のプロジェクトに関しては、1.1 項に研究課題名の一覧として記載した。また利用実績が4,000点（10時間）以上のプロジェクトに関しては提出された利用報告書の全文を1.2 項に掲載した。

《略号の説明》

1. 利用分野 分……………分子科学  
生……………生理学  
基……………基礎生物学

2. プロジェクトコードの第1字目

分子科学関係	所内	A
	課題・協力研究	B
	施設利用	C～G
生理学関係	所内	I
	共同研究	J
	施設利用	K～N
基礎生物学関係	所内	O
	共同研究	P
	施設利用	Q～T

3. 利用区分

所内……………分子研，生理研あるいは基生研の所内利用  
課 ………………課題研究  
協前……………協力研究前期  
協後……………協力研究後期  
施 ………………施設利用 A， B  
共 ………………生理研あるいは基生研の共同研究

4. 利用点数の実績／許可

実 ………………利用点数実績  
許 ………………利用許可点数

1.1 昭和61年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（利用点数実績 4,000点未満）

（昭和62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〉				
課題研究				
BM8	励起化学種の動的挙動に対する磁場効果の研究	理化学研究所・ 理論有機化学	林 久 治 (2)	3066/3600 ○
協力研究・前期				
BA1	ATOMCIプログラムの機能拡充・改良	北大・理・化学 第二	佐々木 不可止 (1)	0/8000 ○
BA4	オレフィンに対するラジカル反応機構の理論的研究	大阪学院大	酒 井 章 吾 (1)	126/11200 ○
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)	280/2000 ○
BL8	非弾性衝突の準古典近似	東工大・理・応 用物理	北 原 和 夫 (1)	0/3600 ○
BN3	硫黄・セレン単体を配位子とするコバルトホスフィン錯体のキャラクタリゼーション	名大・理・化学	喜 多 雅 一 (1)	272/2400 ○
BN4	励起状態におけるプロトン移動に関する理論的研究	阪工大・工・一 般教育	田 中 英 次 (1)	3972/4000 ○
BN7	気相クラスター分子における電荷移動反応の理論的研究	室蘭工大・工・ 工業化学	太 田 勝 久 (1)	246/6000 ○
BN8	Mo <sub>6</sub> 骨格をもつ混合配位子クラスター錯体の合成と構造決定	東北大・理・化学 第二	海老原 昌 弘 (1)	609/4000 ○
BN9	三元金属錯体における分子内芳香環スタッキングの研究	金沢大・薬・薬 学	山 内 脩 (1)	311/4000 ○
BO0	有機分子イオンの分解機構の研究	奈良女子大・理・ 化学	竹 内 孝 江 (1)	2140/3200 ○

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)
協力研究・後期				
BA7	ポリキノン類の光電子スペクトル	茨城大工短・工業化学	山口 裕之 (2)	854/4000 ○
BI4	励起原子の衝突イオン化	北里大・医・物理	高木 秀一 (1)	73/1200 ○
BL8	非断熱過程の準古典的理論	東工大・理・応用物理	北原 和夫 (1)	18/2000 ○
BN8	シェブレル型類似構造をもつヘキサモリブデン混合原子価クラスター錯体の構造	東北大・理・化学第二	海老原 昌弘 (1)	732/4000 ○
BO2	強い電子受容体を成分とする電荷移動錯体の合成と物性	東大・物理研究所	浦山 初果 (1)	56/800 ○
BO4	分子のポテンシャル曲面と電子密度曲面の計算科学	中京大・教養・情報科学	秦野 甯世 (1)	2/7200 ○
BO5	一次元型高スピン有機分子のESRによる研究	阪市大・理・化学	手木 芳男 (1)	1536/4000 ○
BO6	金属錯体の溶液内物性に関する多核NMRによる研究	愛知県立大	田浦 俊明 (1)	0/2800 ○
施設利用 (B)				
CB0	蛋白質のX線結晶構造解析と精密化	名大医短	佐々木 教祐 (4)	1861/12000 ○
CE1	シクロペンタジェニルコバルトとその構成分子の電子状態	理化学研究所・触媒研究室	野村 興雄 (1)	2349/2800 ○
CE9	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	名工大・工・材料工学	前田 松夫 (9)	1292/2400 ○
CJ5	複雑な化学反応系における反応動力学的研究	東大・工・反応化学	松為 宏幸 (2)	0/8800 ×
CQ8	芳香族分子のZFS定数	横国大・工・物質工学	樋口 治郎 (1)	3761/4800 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
C U 2	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	奈良教育大・教 育・物理	藤 村 亮一郎 (2)	3430/4400 ○
C W 7	Al/FeS <sub>2</sub> 型溶融塩二次電池の電解液に 関する研究—溶液構造と動的性質	東理大・理工・ 工業化学	小 浦 延 幸 (2)	2705/5600 ○
C Z 1	分子の配向相転移のモンテカルロシミ ュレーション	阪大・教養・物 理	川 村 光 (1)	0/4800 ○
C Z 2	面・分子干渉におけるエネルギー交換	三重大・工・機 械工学	加 藤 征 三 (3)	3597/3600 ○
D B 7	低配位の状態にあるリン化合物の ab initio 計算	東大・理・化学	吉 藤 正 明 (1)	2254/4800 ○
D B 9	生体高分子と異物分子の分子間相互作 用モデルの研究	東京都臨床研・ 医療工学研究室	神 沼 二 真 (4)	2025/5200 ○
D F 3	親電子試薬による核酸塩基対の水素結 合の安定化及び不安定化のメカニズム について	東京農工大・工・ 資源応用化学	加 藤 守 松 (1)	2108/2400 ○
D F 7	有機硫黄化合物の電子状態の研究	東大・理・化学	岡 崎 廉 治 (2)	0/6800 ○
D F 9	Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体上におけるHCl 脱離過程の理論解析	東京農工大・工・ 工業化学	関 寿 (2)	0/5600 ○
D H 9	遷移金属の化学結合と局所原子構造の 量子論	名大・工・応用 物理	太 田 幸 則 (2)	3808/6000 ○
施設利用 (A)				
C B 8	イオンの溶媒和過程の理論計算	都立大・教養	生 田 茂 (1)	2880/3200 ○
C E 5	光合成初期過程の理論的研究	静大・教育・化 学	広 田 文 彦 (2)	2400/2400 ○
C F 2	金属化合物の電子状態	兵庫教育大・学 校教育	足 立 裕 彦 (1)	2930/3200 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
C F 8	有機化合物の自動構造解析	豊橋技科大	佐々木 慎一 (9)	2103/2800 ○
C G 1	$\sigma$ -電子系の構造解析	信州大・工・工業化学	鈴木 哲 (2)	5/400 ○
C G 4	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 (3)	1536/1600 ○
C H 2	固体表面原子による低速運動原子のイオン化機構の理論的研究	奈良教育大・教育・技術	六田 嘉明 (1)	1743/2800 ○
C H 5	金属-金属結合の研究	名工大・工・化学	尾中 証 (1)	43/800 ○
C H 6	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 (6)	774/3200 ○
C J 0	反応性-選択性関係則への分子軌道法によるアプローチ	阪大・産業科学研究	山高 博 (2)	2833/3200 ○
C J 1	マイクロ波分光法による分子構造の研究	静大・教養・化学	尾形 照彦 (1)	1994/2000 ○
C K 0	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・工・高分子工学	桜井 実 (2)	1988/3200 ○
C K 2	電子密度解析による原子の酸化状態の研究	茶女大・理・化学	細矢 治夫 (2)	300/3200 ○
C K 6	分子集合体の理論的研究	阪大・薬・製薬化学	佐々木 喜男 (5)	371/2000 ○
C K 7	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 (1)	941/3200 ○
C K 9	MCSCF法を用いたいくつかの分子に対する理論的考察	早大・理工・化学	伊藤 礼吉 (5)	2145/2800 ○
C L 4	蛍光解析による蛋白質構造の研究	三重県立看護短大	田中文夫 (1)	2398/2400 ○
C L 8	ラジカル電子状態のMO計算	奈良女子大・理・化学	山本 正夫 (1)	351/1200 ○

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)
CL9	分子動力学計算による分子構造の解析	中京女子大短大	加藤夏樹 (1)	0/400 ○
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)	20/3200 ○
CN1	蛋白質-核酸相互作用の構造化学的研究	東工大・理・生命理学	竹中章郎 (3)	179/3200 ○
CN3	電解質溶液の微視的構造と動的性質に関する研究	東工大・総合理工・電子化学	大瀧仁志 (5)	2905/6400 ○
CO1	ピリジン, ピリミジン誘導体の活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討	福岡大・薬・製薬化学	後藤良宣 (4)	2882/3200 ○
CO6	分子力場及び ab initio 計算による有機化合物の立体配座の研究	横国大・工・応用化学	広田穰 (2)	0/2400 ○
CP5	生体異物の電子構造	徳島大・教養	吉川研一 (1)	1155/1200 ○
CP7	磁気吸収スペクトル解析	名工大・工・応用化学	高橋憲助 (3)	26/2400 ○
CP9	燃焼計測のためのラマン散乱スペクトルシミュレーション	豊橋技科大・技術開発センター	吉川典彦 (3)	2762/5200 ○
CQ4	複素環化合物の構造解析	名芸大・一般教育・化学	長谷川勘一 (2)	323/3200 ○
CQ5	遷移金属錯体中の電子密度分布	東工大・工業材料研究所	田中清明 (2)	995/2400 ○
CQ6	分子軌道法による有機化合物の立体配座解析	名城大・薬・製薬学	寺田幸正 (1)	765/800 ○
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・教養	本多満男 (1)	1242/1200 ○
CR9	遷移金属合金表面での規則・不規則転移	阪府大・総合科学・総合科学	寺岡義博 (1)	8/1600 ○

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)
CT8	Recursion 法による非周期系の研究	東北大・理・化学第二	三上 泰 (1)	52/1600 ○
CU9	テトラシアノ (X <sub>2</sub> ) 金属錯体の分子軌道計算	名市大・薬・製薬学	後藤 正文 (2)	626/800 ○
CV4	分子の赤外強度の ab initio 計算	東京工芸大・工・工業化学	植村 允勝 (1)	15/800 ○
CV6	表面電子系の電子状態と反応過程	東大・理・物理	島 信幸 (1)	1913/2000 ○
CV9	多環芳香族化合物の電子状態と単分子イオン開裂機構	明星大・理工・化学	上田 豊甫 (3)	0/2000 ○
CW6	イミダゾレート架橋二核金属錯体の X 線回折	熊本大・工・応用化学	松本 尚英 (2)	0/800 ○
CX0	電場および磁場における分子の ab initio MO 計算	茨城大・理・化学	浜野 英一 (2)	1183/1200 ×
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・工・化学	尾崎 芳昭 (2)	20/1600 ○
CX2	像縮小装置	茨城大・理・物理	佐々木 恵	1094/3200 ○
CY2	X線回折法による未知物質の構造決定	茨城大・理・化学	仲野 義晴 (1)	506/800 ○
CY6	分子の電子状態と分子スペクトル	岐阜薬科大・薬・製造薬学	宇野 文二 (2)	1631/2000 ○
CZ0	光分解によって生成するラジカルの MO 計算による研究	新潟大・理・化学	徳江 郁雄 (3)	2354/2400 ○
CZ6	ジチオカルボン酸及びチオカルボン酸誘導体の立体配座解析	岐阜大・工・工業化学	加藤 晋二 (6)	227/3200 ○
DA5	分子クラスターのイオン化研究のための ab initio 計算	阪大・理・化学	友田 真二 (1)	8/800 ○
DB0	非線形 Coupled Oscillatorにおけるカオスの解析	茨城大・理・化学	寺阪 利孝 (1)	2265/3200 ○



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)
DB1	高ひずみ化合物と遷移金属錯体の相互作用について分子軌道論的研究	金城学院大・家政	山川 仁 (1)	3278/3200 ○
DB3	多電子系の量子モンテカルロ計算	早大・理工・化学	井口 馨 (4)	1922/2000 ○
DB4	中・大員環状化合物の立体配座	広島大・理・化学	深沢 義正 (2)	795/3200 ○
DB5	巨大分子の基準振動とコンホメーションに関する研究	広島大・理・化学	松浦 博厚 (4)	3816/6400 ○
DB6	不斉励起子相互作用の研究	東北大・非水溶液化学研究所	原田 宣之 (1)	214/800 ○
DC6	極性溶液内における分子間相互作用の研究	阪市大・理・化学	村上 幸夫 (3)	791/800 ○
DD3	蛋白質分子の構造エネルギー解析	早大・社会科学	輪湖 博 (1)	795/2000 ○
DD6	カルコゲンを配位子として含むコバルトホスフィン錯体の構造	名大・理・化学	喜多 雅一 (1)	955/2800 ○
DD8	脱離反応に関する理論的研究	弓削商船高等専門学校	湊 敏 (1)	3183/3200 ○
DE3	非経験的分子軌道法によるアミノ酸両性イオン型の平衡構造について	岡山大・歯・予防歯科学	正村 眞佐雄 (1)	1552/2800 ○
DE6	ウレアーゼ活性と阻害剤の研究	富山医薬大・薬・薬科学	篠田 裕之 (1)	3889/4000 ○
DE8	配位化合物の構造と化学特性	東北大・理・化学第二	伊藤 翼 (2)	0/2400 ○
DF1	低次元物性の数値的方法による研究	筑波大・物理学系	久保 健 (3)	2473/3600 ○
DF2	典型元素における超原子価化合物の反応性	広島大・理・化学	山本 陽介 (1)	2083/3200 ○
DF5	マスマスペクトロメトリーによる遷移金属錯体の開裂機構の研究	福井大・教育・化学	伊佐 公男 (1)	1467/2000 ○

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)
D G 1	メスバウアー分光法とMO法によるアンチモン(V)化合物の電子状態の研究	都立大・理・化学	矢 永 誠 人 (2)	640/3200 ○
D G 3	熔融金属-塩系中の伝導電子の運動量分布	東工大・原子炉工学研究所	高 木 隆 三 (4)	573/3200 ○
D G 4	H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -As(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> を含むCo(III)錯体の合成と性質	名大・理・化学	根 本 和 宏 (1)	1206/1200 ○
D G 5	固体の電子状態の研究	阪府大・総合科学・総合科学	柳 瀬 章 (1)	518/3200 ×
D G 6	蛋白質の静電場・静電ポテンシャルの計算	東大・工・物理工学	中 村 春 木 (2)	2670/3200 ○
D G 7	ヘテロおよびイソポリ酸塩の結晶構造	東大・理・化学	佐佐木 行 美 (2)	102/3200 ○
D G 8	ベンゾフェノンアニオンラジカルの溶媒和とプロトン化の量子化学的計算	北大・工・共通化学系	小笠原 正 明 (2)	2541/3200 ○
D G 9	N <sub>2</sub> OによるSi(111)の酸化機構, XPS法	豊橋技科大・工・電気電子工学系	並 木 章 (2)	1639/3200 ○
D H 0	反応性中間体のMO計算	名大・工・応用化学	沢 木 泰 彦 (2)	2962/3200 ○
D H 1	脂肪族ケトン化合物の神経毒性と原子構造特性との関連性に関する分子軌道研究	大分医大・医・公衆衛生医学	三 角 順 一 (3)	869/3200 ○
D H 2	機能性色素の分子軌道計算と構造相関性	阪府大・工・応用化学	中 澄 博 行 (2)	1598/1600 ○
D H 3	多原子協同共鳴蛍光における非線形現象	福山大・工・電子電気工学	大 野 稔 彦 (1)	2293/2800 ○
D H 4	希ガス準安定原子の衝突による分子の解離励起過程の動力学に関する理論的研究	東大・理・化学	染 田 清 彦 (1)	1438/3200 ○
D H 5	フラビン酵素の理論的研究	名女大	菊 地 武 司 (1)	1568/1600 ×

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)
DH6	混合配位子錯体生成の熱力学と立体構造	新潟大・理・物質科学	佐藤 敬一 (1)	693/2800 ○
DH7	ツクサの花色素であるコンメリニンの結晶構造の研究	茶女大・理・化学	今野 美智子 (1)	2/3200 ○
DH8	上層大気分子の理論的研究	名大・理・宇宙物理	水島 正喬 (1)	0/2800 ○
DI0	分子イオンラジカルの電子状態	北大・工・合成化学工学	塩谷 優 (3)	117/1600 ○
DI1	ヘテロ原子を含む有機化合物の分子軌道および分子力場計算	山口大・工・工業化学	西田 晶子 (2)	3118/4400 ○
DI2	飽和炭化水素のラジカルカチオンの構造と反応	工業技術院・名古屋工業技術試験所	鳥山 和美 (2)	844/3200 ○
DI3	鉄ポルフィリン錯体の電子状態及び分子構造に関する理論的研究	椋山女学園大・家政	斎藤 稔 (1)	71/3200 ○
DI4	拡散により制御された凝集パターンについて	中部大・工・工業物理	宮島 佐介 (4)	3795/3200 ○
DI5	重合反応メカニズムに関する研究	関西大・工・応用化学	井本 稔 (2)	1814/3200 ○
DI6	1,3-オキサチアン 3,3-ジオキシドアニオンの安定性	京大・薬・生物有機化学	宇佐美 吉英 (1)	252/3200 ○
DI7	純粋流体と混合流体の分子熱力学	金沢大・工・物質化学工学	G. CIOCCA (1)	1778/3200 ○
DI8	分子動力学法による過冷却液体の構造変化	明治大・工・精密工学	円谷 和雄 (3)	1367/1600 ○
所 内				
AA3	遷移金属錯体による触媒反応に関する研究	化学試料室	高谷 秀正 (3)	3476/3600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
A A 4	MO法による有機化合物の物性反応性の解明, およびX線解析法とDNMR法による有機分子構造の検討	関連領域	岩村 秀	795/800 ○
A A 5	金属錯体の構造化学	関連領域	鳥海 幸四郎 (2)	3089/7200 ○
A B 0	低温温度計の目盛付け	機器センター	木村 啓作 (2)	20/400 ○
A B 1	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	森 健彦 (2)	975/1600 ○
A B 2	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ー計算	分子集団	小谷野 猪之助 (3)	536/9200 ○
A C 1	UVSOR用分光器の波長校正	極端紫外光実験施設	福井 一俊 (6)	116/3600 ○
A D 7	光化学反応および光電気化学反応の研究	電子構造	吉原 経太郎 (5)	537/5600 ○
A D 8	分子集合体および生体系における光化学初期過程の研究	機器センター	山崎 巖 (4)	2081/2400 ○
A E 6	金属の相転移に関する理論的研究	理論	那須 奎一郎 (3)	968/9200 ○
A F 0	生体色素の共鳴ラマン散乱とその振動解析	分子構造	北川 禎三 (3)	0/400 ○
A F 6	常磁性化合物の電子構造	錯体化学実験施設	手老 省三 (1)	7/3600 ○
A G 1	貯蔵リング内におけるビーム運動の解析及び新光源のシミュレーション	極端紫外光実験施設	米原 博人 (4)	0/1200 ○
A G 5	ブロンズ系化合物における新型超伝導探究	分子集団	佐藤 正俊 (4)	2714/3600 ○
A H O	様々な状態での分子集合体の物理及び化学的性質	分子集団	丸山 有成 (3)	393/1200 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
A H 3	サリチルアルデヒドのプロトン移動の ab initio 計算	分子集団	長岡 伸一 (1)	1718/10800 ○
A H 5	分子軌道法の分子設計への応用	理論	諸熊 奎治 (2)	1050/4000 ○
A H 7	固体表面・界面及び金属錯体の電子状 態と物性	電子計算機セン ター	柏木 浩 (4)	146/3600 ○
A I 0	遷移金属錯塩の構造と性質	錯体化学実験施 設	御厨 正博 (3)	3829/9200 ○
A I 6	表面電子移動反応	電子構造	K. KEMNITZ (1)	1175/2000 ○
A I 7	ポルフィリン系化合物の時間分解蛍光 分光	機器センター	S. COSTA	1877/2800 ○

<生理学>

施設利用 (A)

K A 2	ペプチドホルモンの構造解析	岐阜大・医・第 二生理学	上田 基二 (1)	0/2800 ○
K A 4	生理的活性物質の電子状態	京大・医・医学	品川 泰子 (3)	185/2000 ○

<基礎生物学>

施設利用 (A)

Q A 4	感覚情報処理過程の非線形シミュレ ーションと解析	名工大・工・電 気情報工学	石井 直宏 (3)	0/4000 ×
Q A 5	数理生態モデルにおける拡散の影響Ⅱ	静大・工・共通	竹内 康博 (1)	1508/1600 ○

## 1.2 昭和61年度利用報告書 (利用点数実績 4,000点以上)

### 利 用 報 告 書 目 次

(利用許可点数 8,000未満)

ヘモグロビンの動的立体構造	妹尾 康 喜	17
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	18
イオン分子反応の素過程	楠 勲・他	19
半導体表面及び超微粒子の電子状態	山口 豪・他	20
吸着分子の分子振動解析	伊藤 正 時・他	21
視物質発色団レチナルとそのアナログの種々の分子環境に		
おける構造と光吸収スペクトル	垣谷 俊 昭・他	22
モデルポテンシャル法による分子計算	酒井 嘉 子・他	23
水溶性高分子, 生体高分子あるいはそのモデル物質の相互作用		
に関する分子軌道法による研究	影本 彰 弘・他	24
多体間電子非局在化機構と分子および反応の設計	稲垣 都 士・他	25
重合反応の反応規制や立体規制に関する研究	蒲池 幹 治	26
金属超微粒子の光分解過程	杉野 修・他	27
消化酵素—消化酵素阻害蛋白質複合体の結晶構造解析	山根 隆・他	28
ベンゼンフッ素置換体のイオン化エネルギーの理論計算	勝又 春 次・他	29
ポリエチン化合物の分子構造と分子振動	田隅 三 生・他	30
L-アスコルビン酸の酸化反応機構の研究	阿部 康 夫・他	31
液体と非晶体の構造	宇田川 康 夫・他	32
機器センター共同利用実験装置におけるデータ処理	山崎 巖・他	33
非水溶媒中における金属錯体の溶存状態に関する熱力学的構造		
化学的研究	石黒 慎 一・他	34

(利用許可点数 8,000点以上)

近赤外部におけるラマン効果によるポリアセチレンの構造の研究	田 仲 二 朗・他	35
ATOMCI プログラムの機能拡充・改良	佐々木 不可止	37
オレフィンに対するラジカル反応機構の理論的研究	酒井 章 吾	39
単分子反応の ab initio MO CI 計算	長村 吉 洋	43
繰り込み摂動法の非経験的分子軌道計算への応用	今村 詮	45

擬縮退電子系を有する分子および分子集団の理論的研究	山口 兆	47
強電界中の表面と超微粒子の挙動	塚田 捷	49
ポテンシャルエネルギー面と反応動力学に関する理論的研究	神谷 健秀	51
鉄ポルフィリン錯体の電子状態および分子構造に関する理論的 研究	斎藤 稔	53
液相における電子移動反応に関する理論的研究	加藤 重樹	55
分子振動の旋光強度の理論計算	菅田 宏	57
NOの多光子イオン化機構のMQDT解析	中島 慶治	59
蛋白質立体構造の変化と運動	郷 信広・他	61
固体メタンおよび水の物性の研究	片岡 洋右・他	63
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	67
素反応過程の経路と動力学機構の研究	笛野 高之・他	69
化学相互作用と溶媒和の理論的研究	G. G. HALL ・他	73
光化学反応機構に関する量子化学的研究	津田 穰・他	75
励起分子と無機化合物の電子状態と化学反応	中辻 博・他	79
表面および不純物系の電子状態	浅田 寿生・他	83
非電解質水溶液の計算機実験	東原 秀和・他	85
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	岡田 勲・他	87
遷移金属錯体の構造, 電子状態, 触媒作用に関する分子軌道研究	榊 茂好・他	89
分子の電子状態に関する理論的研究	北浦 和夫・他	93
分子のSCF-CI計算	大野 公男・他	95
分子の電子状態と化学反応に関する研究	加藤 博史・他	99
生物機能に関する分子軌道法的研究	相田 美砂子・他	103
遷移金属化合物および合金の電子構造	森 永正彦・他	105
有機化学に対する計算機化学的手段の適用	大沢 映二・他	107
気相・液相・固相における分子の電子状態の研究	今村 詮・他	109
固体表面と遷移金属の電子状態	寺倉 清之・他	111
有機化合物のラジカルイオンの電子状態に関する研究	志田 忠正・他	113
気相クラスター分子の熱力学データの理論計算	山辺 信一	115
興味ある性質を持つ分子種の理論的研究	永瀬 茂・他	117
分子振動状態に関する理論計算プログラムの改良とその応用	平川 暁子・他	119

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	121
分子の励起状態に関する理論的研究	岩田 末廣・他	123
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	127
化学反応の動的過程に関する理論的研究	山邊 時雄・他	129
D V - X $\alpha$ 法による遷移金属錯体の電子状態	小林 宏・他	131
高分子鎖の電子構造とNMR化学シフト	安藤 勲・他	133
金属およびその混合物のガラス状態のシミュレーション	能勢 修一・他	135
フッ化物ガラスの構造研究	井上 博之	137
1,3-環状付加反応の分子軌道論的研究	阿知波 一雄・他	139
BaPb <sub>1-x</sub> BixO <sub>3</sub> の電子構造	竹ヶ原 克彦・他	141
金属酸化物上での光誘起酸素同位体( <sup>16</sup> O <sub>2</sub> - <sup>18</sup> O <sub>2</sub> )交換反応の		
量子化学的研究	市川 恒樹・他	143
層状遷移金属ダイカルコゲナイド及び層間化合物の電子状態	望月 和子・他	145
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	147
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	151
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	廣田 榮治・他	153
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	155
光化学反応及び分子線反応実験のデータ解析	正 昌宏祐・他	157
気相における化学反応素過程の研究	花崎 一郎・他	159
分子の動的諸過程の理論的研究	中村 宏樹・他	161
溶液内化学反応の理論	大峰 巖・他	163
光化学反応機構の理論的研究	西本 吉助	165
化学反応動力学の理論的研究	M. BAER	167
分子シミュレーション	中西 浩一郎	169
クラスター中の化学反応の理論研究	J. M. LEE	171
LCAO-X $\alpha$ クラスター法とバンド計算によるシリサイド		
形式機構の研究	Z. J. TIAN	173
遷移金属錯体の反応機構に関する理論的研究	C. DANIEL	175
ポリアセチレンの振動及び電子状態の研究	X. SUN ・他	177
ビシクロ〔2.1.0〕ペンター2-エンの熱的異性化過程の理論的 研究	P. N. SKANCKE	179



分子間相互作用における新しい近似方法の応用.....	I. RøEGGEN	.....181
遷移金属錯体の反応機構に関する理論的研究.....	S. Q. JIN	.....183

## ヘモグロビンの動的立体構造

分	CB4 施
実	6,321
計	6,800

## Dynamic aspect of hemoglobin

妹尾 康喜 (名大理)

### 1. 研究目的・内容

蛋白質研究における代表的な分子であるヘモグロビンを主たる研究対象とし、リガンド吸着によるヘムの構造変化、サブユニット内の3次構造変化、および4つのサブユニットの間の相対的位位置関係の変化(4次構造変化)について、立体構造エネルギー関数に基づく総合的研究を行う。研究は段階的に行い、まず単量体としてのミオグロビンについてX線構造から出発するエネルギー極小化を行い、極小点での熱ゆらぎの計算および基準振動解析によって動的性質を調べ、モンテカルロシミュレーション等の方法によって、広領域にわたるエネルギー曲面の探索、反応経路の追跡を行う。次にヘモグロビンの $\alpha$   $\beta$ の2量体についての計算を行い、最後に4量体としてのヘモグロビンの研究を目指す。

尚、開発されるプログラムは広く他の蛋白質複合体にも適用出来るので、酵素と基質および阻害剤との複合体、カルシウム結合蛋白質等についての研究も含めさせる。

### 2. 研究方法・計算方法

蛋白質複合体の立体構造エネルギー関数、その1次および2次微分係数をスーパーコンピュータにより高速計算するプログラムを用いる(名称はFEDERHS, FEDER2S)。まず、X線構造を最もよく再現する2面角とregularizationのプログラムで計算し、そこから出発するエネルギー極小化をニュートン法で行う。次いで、2次微分係数行列および運動エネルギー行列を用いて、熱ゆらぎの大きさと相関を計算し、基準振動解析を行う。さらに計算時間があれば、エネルギーを数万回計算しながらエネルギー曲面の性質を調べるモンテカルロシミュレーションも行う。

### 3. 研究成果

- i) 特殊なヘラロ分子であるヘムを含む蛋白質複合体を扱うプログラムを作成した。
- ii) デオキシミオグロビンのX線構造から出発するエネルギー極小構造を求めた。
- iii) その極小構造で、グロビンがヘムに及ぼす並進力・回転力を求め、また、2次微分係数を用いた熱ゆらぎの計算と基準振動解析により分子全体の動的特性を調べた。
- iv) 酵素の例として、ジヒドロ葉酸還元酵素、それと阻害剤(methotrexate)および基質(dihydrofolate)との複合体の3つの場合についてエネルギー極小構造を求め、この酵素の特徴である大きなinduced fittingを調べる基礎を築いた。
- v) 以上の過程を通じ、多変数関数極小化およびregularizationのプログラムの開発・改良を行った。

### 4. 発表・出版または予定

妹尾、輪洲、中村、郷 生物物理学会 1986年 筑波大学

妹尾、郷 蛋白質・核酸・酵素 増刊号 血色素の分子生理と分子病理 印刷中

妹尾、郷 J. Mol. Biol. 投稿予定(準備中)

分	CD7 施
実	4.546
許	4.800

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

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

○小西英之、中田尚男、藪崎竜三(愛知教育大)、桜井寛、武田直仁(名城大薬)  
藤川千枝(名古屋女子大)

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、これらの構造・性質の検討を通して、反応解析の理論的アプローチを行うことを目的としている。本年度は主に、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) EI MSにおける二価陽イオンの構造推定
- ii) FAB MSにおけるクラスターイオンの構造と安定性の検討
- iii) FAB MSにおける遷移金属イオンのフラグメンテーション機構の検討

2. 研究方法・計算方法

種々のイオンや遷移状態の構造推定を行うとともに、反応のポテンシャルエネルギー曲線やMO計算で得られる諸量等を用いてフラグメンテーション機構を検討する。今回の報告者の範囲では、計算方法としてMINDO/3法と筆者らの開発した金属錯体用のINDO型方法とを用いた。

3. 研究成果

- i) ベンズアルデヒドから生成する二価陽イオンの構造推定

種々のフラグメント二価イオンの構造推定を行うとともに、二価イオンとして準安定に存在するための構造上および電子状態からの要請を整理した。

- ii) グリセロールのクラスター擬分子イオンの構造と安定性

高速中性原子衝撃(FAB)イオン化のマトリックスとして用いられるグリセロール(G)のクラスター擬分子イオンは $[nG+H]^+$ と表わされる。種々のタイプの構造を検討するとともに、特に $n=2$ のときに安定となる理由を考察した。

- iii) Ni edta錯体のイオン構造とフラグメンテーション(伊佐公男氏との共同研究)

擬分子イオンとしての $H^+$ あるいは $Na^+$ の付加体の付加位置の推定とともに、その電子状態を基にして、第一段階における種々のフラグメントイオン生成機構を検討した。

4. 発表実績

小西、末川、中田、桜井、立松、藤川 日化 1986, 1650

橋田、小西 木材学会誌 33, 199 (1987)

松本、池見、小西、内田、朝日 日化才54春季年会、62年4月東京

松本、内田、青山、加藤、西川、小西 同上

田中、小西、中田、桜井 質量分析連合討論会、62年5月京都

藤川、小西、中田、伊佐 同上

橋田、小西、伊佐 同上

小西、藪崎、石、中田、藤川 第2回日中連合質量分析討論会、62年9月宝塚(予定)

イオン分子反応の素過程

分	CE3 地
実	5,954
許	6,000

Elementary Processes in Ion-Molecule Reactions

○ 榎 勲 (東北大科研), 白石 靖 (東北大科研)

1. 研究目的・内容

イオンビーム法では、イオン分子反応の素過程に対して反応断面の衝突エネルギー依存性や生成物の内部状態を知る事ができる。我々は化学発光法で生成物の内部状態を研究しているが、 $F^+ + CO \rightarrow F + CO^+(A)$  および  $O^+ + HCl \rightarrow O + HCl^+(A)$  の電荷移行反応で、共鳴準位と関係する興味ある振動状態分布を観測したのでその機構の解明を行っている。そのためには、これらの系のポテンシャル超曲面について知見をもつことが重要であるから、この研究では *ab initio* 計算によって  $[F-CO]^+$  系のポテンシャル面を計算して共鳴的電荷移行反応の機構を理論的に解明することに目的とした。

2. 研究方法・計算方法

分子研のプログラム MELD を使って  $[FCO]^+$  系のポテンシャル曲面の計算を行った。基底関数としては DZP contracted Gaussian を採用し、F, C, O 原子のそれぞれに Fujiwaga-Dunning の  $(9s5p1d)/[4s2p1d]$  の 27 個の基底を用いた。ポテンシャルエネルギーの計算は Multi-reference SD-CI 法により行った。我々が観測した反応は始状態が  $F^+(^2P) + CO(X^1\Sigma)$ 、終状態が  $F(^2P) + CO^+(A^2\Pi)$  であるから、スピンは三重項状態を保ったまま反応が進むとした。また、各原子の 1s 軌道は凍結し、16 電子 20 軌道と考えた。すでに 60 年度において共線配置ならびに O 原子の方向から  $F^+$  が接近する  $A'$  状態の一部についてポテンシャル曲面の計算を終えていたが、全体像を得るにはまだ不十分であったので、61 年度はその不足分を補って全体像の完成をめざした。

3. 研究成果

60 年度の計算結果では、 $F^+$  イオンが CO から無限遠離れたところでは、CO が振動運動により、2.1 a.u. まで収縮すると、始状態と終状態のポテンシャル曲線が交差する。 $F^+$  が CO に接近すると、この交差点は対称性のため *avoided crossing* になり、1 つの *seam* を作る。この反応は reactants の軌道がこの *seam* と交差するとき、*surface hopping* して起ると考えられる。共線配置ではすでにこのような描像が得られていたが、一般的配置でもこの描像が保たれるか否かが問題であった。61 年度は前年度の計算を補足して 3 次元空間でのポテンシャル超曲面を完成することに目標としたが、残された  $F$  が  $C$  側半空間から接近する場合について計算を行い、ほぼ初期の目的を達した。その結果は  $F$  が CO の重心から 6 a.u. 以上離れた所では、ポテンシャルの異方性が少なく、一次元の描像ではほぼ電荷移動反応の機構を理解することが出来る。しかし、6 a.u. 以下ではポテンシャル曲面の様子はかなり複雑になり、反応機構も多様化することが考えられる。これらの曲面を使って、将来は軌道計算が行なえるようにしたい。

4. 発表・出版実績または予定

白石, 榎, 山下, 諸熊 第 3 回化学反応討論会, 62 年 6 月 東京

## 半 導 体 表 面 及 び 超 微 粒 子 の 電 子 状 態

分	CN5	施
実	5,504	
許	5,600	

Electronic States of Semiconductor Surfaces and Fine Particles

° 山口 豪、森田 省吾、藤間 信久、原田 和彦( 静岡大エ )

### 1. 研究目的・内容

我々のグループの研究目的・内容は、次の3つである。まず第一に、半導体表面の原子構造および電子構造を求める。第二に、遷移金属合金の超微粒子の電子状態を求める。第三に、準結晶の原子構造を求め、さらには、電子構造を求めることである。

### 2. 研究方法・計算方法

第一の課題については、Si(111)2×1再構成表面について、いわゆるPandeyモデルに基づき、LEEDスポット強度への格子振動の影響を調べた。計算にあたっては、表面11層までの原子振動を考慮し、ダイナミカル・マトリックスを対角化する。

この課題についてのもう一つの話は、局在軌道を用いた分子軌道計算プログラムを作成し、Si(111)2×1再構成表面の不对電子の光励起スペクトルを求めることである。

第二の課題については、 $Al_{13}$ 、 $MnAl_{12}$ 、 $Mn_{12}Al_{42}$ 、 $Mn_{13}Al_{42}$ 超微粒子の電子状態を、それぞれ、立方対称性を有する場合と、正二十面体対称性を有する場合について、求める。計算にあたっては、既存のDV-X $\alpha$ 法のプログラムを5回対称の群に拡張して、行う。

第三の課題については、現在、いろいろなモデルが提案されている準結晶の原子構造について、新たなモデルを提案する。

### 3. 研究成果

第一の課題については、格子振動による熱散漫散乱スポットが現れるであろうことを予言した。このスポットはPandeyモデルに特有なので、実験で観測されれば、Pandeyモデルがより確かになる。(実績3、6、7、9、12参照)

第二の課題については、正二十面体対称の上記の超微粒子は、中心に原子が無いほうが、エネルギー的に安定であることが分かった。(実績11参照)

第三の課題については、新たなモデルを提案した。(実績2、8、10参照)

### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 山口 Phys. Rev. B34, 1085(1986)
- 2) 山口、藤間 Phys. Rev. 印刷中
- 3) 山口、原田 Phys. Rev. 投稿中
- 4) 山口 日本物理学会 61年 3月
- 5) 森田、山口 同上 同上
- 6) 原田、山口 同上 同上
- 7) 原田、山口 同上 61年 9月
- 8) 山口、藤間 科研費 クエサイ・クリスタルの物性 研究会 61年12月
- 9) 山口 応用物理学会特別講習会 62年 2月
- 10) 山口、藤間 日本物理学会 62年 3月
- 11) 藤間、山口 同上 同上
- 12) 原田、山口 同上 同上

## 吸着分子の分子振動解析

分 配 施	
実 許	5,159
	7,200

## Molecular Vibrational Analysis of Adsorbates

○伊藤正時(慶大理工), 高橋真知子(慶大理工), 古川裕高(慶大理工), 北村秀男(慶大理工), 松田誠司(慶大理工), 後藤正敏(慶大理工)

### 1. 研究目的・内容

銀電極表面に吸着したピリジン(Py)は強度増大したラマン散乱を示すことが知られ、スペクトルの波数シフトから吸着状態を推定することが行われている。また、種々の触媒に吸着したPyの赤外スペクトルの波数シフトから各種酸点に関する考察を行っている。このように、分子が表面に吸着した場合、分子は種々の要因によって自由分子と異なった状況におかれる。しかし、吸着分子の分子振動に対して振動数変化を正しく評価できる理論的な説明は未だ存在していない。赤外・ラマン分光法で得られた吸着分子振動の正確な解釈を求めむために、比較的簡単な分子の吸着状態をモデル化し、その分子に対する非経験的分子振動計算を行うことを目的とした。

### 2. 研究方法・計算方法

Py, Py-H<sup>+</sup>, Py-H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, Py-H<sub>2</sub>O の4分子について、ab-initio計算を行った。このために、直交座標系での力の定数行列Fから、任意の内部座標系(Urey-Bradley Force Field)での力の定数行列fを計算し、行列の固有値・固有ベクトルから分子の振動数と振動型を求めるプログラムTABDIXを開発した。構造の最適化はGAMESSで行ない、GAUSSIAN 82によってF行列を出力した。基底関数にはSTO-3Gまたは4-31Gを用いた。振動計算(TABDIX)は慶応大学FACOM M-300R上で行った。Py-H<sup>+</sup>, Py-H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, Py-H<sub>2</sub>O に対するスケール因子はPyのものを転用して求めた。

### 3. 研究成果

ピリジンの振動数に対するスケール因子は各振動型に基づくすべての対角項についての評価を行ない、実測値と一致するまでtrial計算により正確な因子を求めた。(非対角項については単一のparameter)。Py-H<sup>+</sup>の最適化構造はX線による固体の実測値に較べC-N結合距離が比較的長くPyの実測値より0.02Å程度伸びている。しかし、Py-H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>の計算結果では逆にPyの実測値よりも0.011Å短くなり、実測Py-H<sup>+</sup>との良好な一致を示した。Pyで得られたスケール因子を用いて計算した振動数の値は、Py-H<sup>+</sup>ではΔrcnの奇数の大きい振動で実測値との不一致が大きいこと、Py-H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>の計算によれば、定性的ではあるが、実験で求めた波数シフトを説明し得ることが示された。孤立分子による実測データが得られていないので正確ではないが、モデル分子としてPy-H<sup>+</sup>の様に帯電している分子よりもPy-H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>の様な中性分子の方が良好な計算結果を示すことが知れた。

### 4. 発表・出版実績または予定

中川, 高橋, 伊藤, 長村, Chem. Phys. Lett (投稿予定), 分子構造総合討論会, 62年10月  
金沢(予定)

分 003 施	
実 4.181	
許 7.600	

視物質発色団レチナールとそのアナログの種々の分子環境における構造と光吸収スペクトル

*Conformation and Optical Absorption Spectra of Visual Pigment Retinal and Its Analogues in Various Molecular Environment*

○ 垣谷 俊昭 (名大・理)、 羽 府 良 寿 (名大・理\*)

\* = 現・愛知技術短期大学

### 1. 研究目的

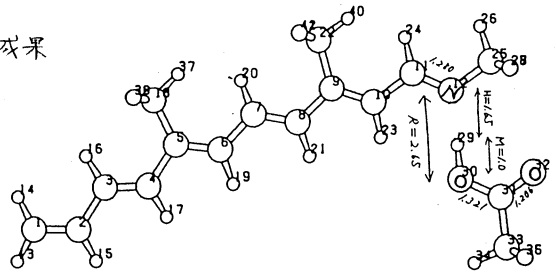
視物質の内部では、レチナールのアルデヒド基とオプシンのリジン残基のエアミノ基がプロトン化シッフ塩基結合をしているが、そのプロトンHの解離状態を理論的に明らかにすることは、視物質の吸収特性の理解に重要である。視物質と同じくレチナールを含む様々なバクテリアロドプシンの場合、イオン環は6S-トランスの配向をしているが、イオン環の配向の変化が光吸収スペクトルにおよぼす効果についても考察する。

### 2. 計算方法

レチナール分子の構造最適化はCNDO/2法で、プロトン移動に伴う断熱ポテンシャルの計算は最小基底の*ab initio*法で、吸収極大波長 $\lambda_{max}$ はCNDO/S法で計算した。その際、VICER、FLZEP、GSCF3、NAMODなどのプログラムを使用した。

### 3. プロトンHの解離状態についての研究成果

右図は、レチナールとエアミノ基と水素受容基Aspのモデル系である。H=1.65Åの時が脱プロトン化状態、H=1.0Åの時がプロトン化状態であるが、両状態間のエネルギー差 $\Delta E = E(\text{プロトン化}) - E(\text{脱プロトン化})$ は2.23eVに達した。



$\Delta E$ の値は、水分子1個をAspのまわりに配置すると1.57eVに、2個を配置すると1.24eVに減少するが、水素結合がめたり、二重指数基底を用いても値にはならなかった。それゆえ、視物質の内部でプロトン化状態が実現していることは、レチナールの周囲の分子環境が特異的に働いていることを示唆している。

### 4. イオン環の配向についての研究成果

レチナールの断熱ポテンシャル曲線は、6-7単結合のまわりのねじれ角 $\theta_{6-7}$ の関数として構造最適化を行いながら計算したところ、 $\theta_{6-7} = -40^\circ$ に平衡角が得られた。結晶状態では $-60^\circ$ が平衡値であるが、その差 $20^\circ$ は結晶場の効果として理解した。Matthewsは、6S-トランス( $\theta_{6-7} = 180^\circ$ )の配向のレチナールアナログを合成し、 $5100\text{ cm}^{-1}$ のオプシシフトの内 $1200\text{ cm}^{-1}$ を、ねじれた6S-シス( $\theta_{6-7} = -40^\circ$ )のレチナールがタンパクと結合後6S-トランスの配向をとることに帰属させた。彼らの帰属に疑問をいだいた我々は、 $\theta_{6-7} = -40^\circ$ と $180^\circ$ の時の構造を用いてCNDO/S法で $\lambda_{max}$ を計算したところ、 $24\text{ cm}^{-1}$ のシフトしか得られないことが判明した。

### 5. 発表実績

Y. BEPPU and T. Kakitani : ICER Satellite Sympo. (1986) Kyoto

Y. BEPPU and T. Kakitani : Chem. Phys. (投稿中)

分	CS5 施
実	5.115
許	7.200

モデルポテンシャル法による分子計算

The Use of the Model Potentials in Molecular Calculation

○酒井嘉子（九大教養）      三好永作（福岡歯大）

1. 研究目的

モデルポテンシャル法は、最近、ab initio のHartree-Fock 計算と比較しうる信頼度を持ってきた。本研究では、遷移金属元素や典型元素のに対してモデルポテンシャルのパラメーターと原子軌道のセットを系統的に決め、得られたモデルポテンシャルのパラメーターと原子軌道のセットを使用して、金属クラスターや金属錯体に適用し分子軌道計算を行う。

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は次のように表される。

$$H = \sum_i^{n_v} [(-1/2)\Delta_i + V_m(r_i)] + \sum_k^{n_b} B_k^c |\psi_k(r_i)\rangle \langle \psi_k(r_i)| + \sum_{i>j} (1/r_{ij})$$

$n_v$  は原子価電子数、 $n_b$  は内殻の数、 $\psi_k$  は内殻軌道を示す。第2項はシフト演算子であり、第1項中の $V_m$  は次式で表されるモデルポテンシャルである。

$$V_m(r) = [(Z-n_c)/r] \left( 1 + \sum_{I=1}^3 A_I \exp(-\alpha_I r^2) + \sum_{I=4}^6 A_I r \exp(-\alpha_I r^2) \right)$$

$n_c$  は内殻電子数である。 $A_I$ 、 $\alpha_I$ 、および $B_k^c$ は決めるべきモデルポテンシャルのパラメーターである。これらのパラメーターは、numerical Hartree-Fock で与えられる原子価軌道の軌道エネルギーと軌道の形をよく再現するように決定される。また、これらのセットを使い、遷移金属を含む分子の分子軌道計算を、JAMOL3, MICA3 を使用して行った。

3. 計算結果

遷移金属元素に対して、(n-1)d, ns 電子のみを陽に考慮したとき(sd-MP セット)と、(n-1)p, (n-1)d, ns 電子を陽に考慮したとき(sp-d-MP セット)のモデルポテンシャルのパラメーターと原子軌道のセットを系統的に決めた。さらに、現在、典型元素に対するモデルポテンシャルのセットを系統的に決めている。これらのモデルポテンシャルが、遷移金属を含む分子の結合距離、励起エネルギー、イオン化エネルギーや電子親和力について質の高いab initio 計算の結果を再現することを確かめた。

4. 発表・出版実績または予定

- 酒井, 三好: 分子構造総合討論会, 61年10月 大阪
- 三好, 酒井: 分子構造総合討論会, 61年10月 大阪
- Y.Sakai, E.Miyoshi, M.Klobukowski, and S.Huzinaga, J. Comput. Chem. 8,226(1987).
- Y.Sakai, E.Miyoshi, M.Klobukowski, and S.Huzinaga, J. Comput. Chem. 8,256(1987).
- Y. Sakai and E. Miyoshi, J. Chem. Phys. 印刷中
- E. Miyoshi and Y. Sakai, J. Chem. Phys. 投稿中
- E. Miyoshi et al. J. Chem. Phys. 投稿予定



分 施  
実 4.658  
許 4.800

水溶性高分子、生体高分子あるいはそのモデル物質の相互作用に関する分子軌道法による研究  
Ab initio MO studies on the interactions of water soluble- and bio-polymers and/or the model materials.

○ 影本 彰弘、馬場 義博、田中 英次、大田 芳久、吉川 米治

1. 研究目的、内容  
塩基対-アミノ酸残基、ポリアクリル酸-水分子、ポリアクリル酸-アルコール系間の相互作用について総合的に検討することを目的とする。本年度は、以下について検討した。  
i) DNAとして蛋白質(histone)間の相互作用は、遺伝情報の認識、複製、転写などに重要な役割を果している。そこで、histoneとの相互作用による塩基対間水素結合の安定性に対する影響をみるために、アミノ酸残基(リシン残基、グルタミン酸残基)のモデル分子と水和したadenine-uracil(Ade-Ura)塩基対およびguanine-cytosine(Gua-Cyt)塩基対との相互作用による、塩基間水素結合の安定性について考察した。  
ii) 水溶性高分子であるポリアクリル酸の希釈熱は、ポリアクリル酸-水系では吸熱、アルコール系では、発熱を示した。この結果は、溶質-溶媒間の相互作用の相違に基づくものと考えられ、ab initio MO法により微視的に、これら相互作用について検討した。  
2. 計算方法、研究方法  
Ab initio MO計算は、分子研ライブラリプログラム、IMSPACKとGAUSSIAN 80を用いて行った。基底関数は、STO-3Gを用いた。水素結合系の構造は、分子間の構造パラメーターのみを最適化した前報の結果を用いた。  
i) において、リシン残基及びグルタミン酸残基のモデル分子としてメチルアミンにH<sup>+</sup>が結合したCH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub> (以下Lysと略称)と、酢酸のH<sup>+</sup>が脱離したCH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (以下Gluと略称)をそれぞれユニットに着目し、プロピオン酸を用い最適化計算を行った。  
3. 研究成果  
i) Lys及びGluの塩基対系配位については、major grooveから配位した。その結果を、Fig. 1に示した。また、得られた各系の塩基間の水素結合エネルギーを実験結果(DSC測定)と併せて、Table 1に示した。Table 1に見られるようにGua-Cyt系において、Gluが相互作用した場合塩基間水素結合エネルギーは減少し、Lysが相互作用した場合系間の結合エネルギーはほとんど変化しない結果を得た。この傾向は、実験結果における各系のDNAの転移熱量とよい一致を示している。一方、Ade-Ura系においてはLys系は、Gua-Cyt系と同様な傾向を示しているがGlu系において逆にそのエネルギーは増加傾向にある。しかしながら、この値には、C-O...Hの結合エネルギーが含まれており、これを分離することができないため、Gluの相互作用による塩基間水素結合に対する正味の効果については、はっきり言えない。  
ii) ポリアクリル酸とエタノール分子の相互作用における分子間構造パラメーターを最適化し、分子間相互作用エネルギーを算出した結果、-12 kJ mol<sup>-1</sup>であり、実験結果(発熱)と同様な傾向を示した。水系については、現在検討中である。

本プロジェクトはab initio MO計算により、水和状態における相互作用について考察し、さらに熱測定で得られたデータと併せて、これらの系の相互作用について総合的に検討することを目的とする。本年度は、以下について検討した。遺伝情報の認識、複製、転写などに重要な役割を果している。そこで、histoneとの相互作用による塩基対間水素結合の安定性に対する影響をみるために、アミノ酸残基(リシン残基、グルタミン酸残基)のモデル分子と水和したadenine-uracil(Ade-Ura)塩基対およびguanine-cytosine(Gua-Cyt)塩基対との相互作用による、塩基間水素結合の安定性について考察した。  
ii) 水溶性高分子であるポリアクリル酸の希釈熱は、ポリアクリル酸-水系では吸熱、アルコール系では、発熱を示した。この結果は、溶質-溶媒間の相互作用の相違に基づくものと考えられ、ab initio MO法により微視的に、これら相互作用について検討した。  
2. 計算方法、研究方法  
Ab initio MO計算は、分子研ライブラリプログラム、IMSPACKとGAUSSIAN 80を用いて行った。基底関数は、STO-3Gを用いた。水素結合系の構造は、分子間の構造パラメーターのみを最適化した前報の結果を用いた。  
i) において、リシン残基及びグルタミン酸残基のモデル分子としてメチルアミンにH<sup>+</sup>が結合したCH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub> (以下Lysと略称)と、酢酸のH<sup>+</sup>が脱離したCH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (以下Gluと略称)をそれぞれユニットに着目し、プロピオン酸を用い最適化計算を行った。

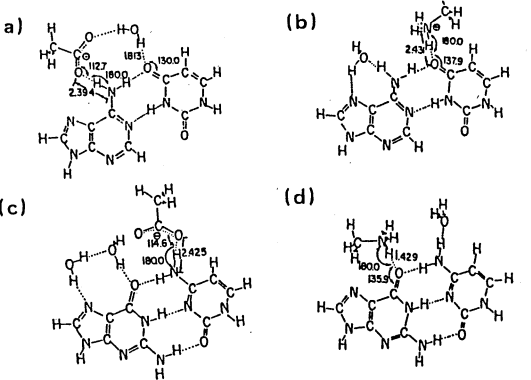


Fig. 1 The optimized structure intermolecular geometric parameters for (a) (Ade-Ura)-Glu, (b) (Ade-Ura)-Lys, (c) (Gua-Cyt)-Glu, (d) (Gua-Cyt)-Lys. Units are angstrom and degrees.

Table 1 Hydrogen-bonding energies,  $\Delta E$ , obtained by ab initio MO calculation and  $\Delta H$ , heat of helix-coil transition estimated from DSC measurement.

System	$\Delta H$ kJ mol <sup>-1</sup>	System	$\Delta E$ kJ mol <sup>-1</sup>
DNA	38	Gua-Cyt	-116
		Ade-Ura	-52
DNA-PLLys	37	(Gua-Cyt)-Lys	-109
		(Ade-Ura)-Lys	-61
DNA-PLGlu	26	(Gua-Cyt)-Glu	-89
		(Ade-Ura)-Glu	-84

4. 発表、出版実績または予定  
吉川、馬場、影本;  
日本化学会 61年10月 名古屋  
高分子討論会 61年11月 大阪  
Repts. Progs. Polymer Phys. Japan,  
(1986) in press  
J. Phys. Chem., 投稿準備中  
東、花田、吉川、馬場、影本;  
J. Thermochemica Acta, submitted.

多体間電子非局在化機構と分子および反応の設計

分	CU5 施
実	5.111
許	6.800

Mechanism of Electron Delocalization among Many Systems and Design of Molecules and Reactions

○ 楢垣 郁士 (岐大工), 岡島 武彦 (岐大工), 森 嘉男 (岐大工)

1. 研究目的・内容

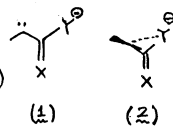
化学結合間の電子の授受という観点から電子の非局在化機構を研究し、新しい分子、とくに反応設計上重要な中間体を設計するため、(1) 近い将来合成反応中間体として注目されると予想される、複合活性中心(ここでは、カルベン中心とアニオン中心)をもつ化学種、(2) 炭化水素ジアニオンラジカル、(3) ア) マー効果, ゴーシュ効果の基本にあるアンケパリプラナー効果に関する研究を行なった。

2. 研究方法・計算方法

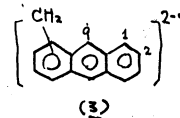
本研究は、(a) 定性的理論の構築とそれにもとづく予測、(b) GAUSS 80, MNDO プログラムを用いての分子軌道計算、(c) 多体間相互作用系としての電子配置、およびそれらの組み合わせから成る。

3. 研究成果

(1) カルベン中心とヘテロ原子上にアニオン中心をもつ反応中間体 (1) の最適化構造は、計算した全ての場合 (X=Y=O; X=H<sub>2</sub>, Y=O; X=CH<sub>2</sub>, Y=O) カルベン中心とアニオン中心に強い相互作用が認められ、三員環構造 (2) に近い。このことは、単にカルベンあるいはアニオンとしての反応でなく、従来にはない新しい反応が期待できる。



(2) ジアニオンラジカルの化学は、モノアニオンラジカル、トリアニオンラジカルに比べて極めて乏しい。そこで、アントラセンを母格にもつジアニオンラジカルの相対的安定性を計算したところ、2 ≥ 1 ≫ 9-置換体の順となり、モノアニオンとは全く逆であることが示唆された。このことは、芳香族メチルの選別的官能基化において、モノアニオン中間体と相補的な役割をジアニオンラジカルがもつことを意味し、後者の発光法の開発が強く望まれる。



(3) アンケパリプラナー効果の原因は従来いわれていた電子供与性結合と受容性結合との直接の相互作用 (4) のみならず、介在する結合が受容性軌道へのジエニナル非局在化が重要であることを明らかにしつつある。



4. 発表・出版実績または予定

富岡, 杉浦, 柳本, 伊沢, 楢垣, 岩瀬, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1986, 693.

楢垣, 後藤, J. Am. Chem. Soc.; 印刷中.

楢垣, 片岡, 清水, 今井, 楢垣, 後藤, 木戸, 田中, 木村, 橋本, JCS, Perkin 1, 印刷中

岡島, 田中, 楢垣, 日本化学会秋季年会, 1986年10月名古屋

森, 今井, 楢垣, 日本化学会秋季年会, 1986年10月名古屋

楢垣, 後藤, 第1回ヘテロ原子国際会議, 1987年7月神戸, 予定

山村, 三宅, 楢垣, 岡島, 中筋, 村田, 基礎有機化学連合討論会, 1987年10月仙台 予定

今、CVの施	
実	5.574
許	5.600

重合反応の反応規制や立体規制に関する研究

Studies on Reaction Control and Stereocontrol in Polymerization

蒲池幹治（阪大理）

### 1. 研究目的

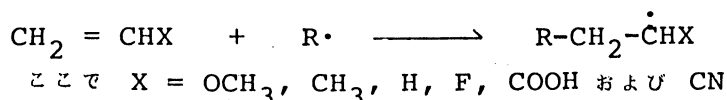
過去におけるラジカル重合の膨大な研究の蓄積にもかかわらず、成長活性種の性質については曖昧な推測が多く、いくつかの未解決問題を抱えている。成長活性種にかんする知見を得ることは重合反応規制を行う意味で大変重要であり、実験的にはESR法が利用できる。ESR法で得られる結果の解析に有力な手がかりを与える点で分子軌道法は必要な研究手段である。一昨年度、ビニルエーテルの成長ラジカルのESRスペクトルを測定し、UHFSCF計算によって成長末端のは構造は $sp^2$ から大幅にずれていることを明らかにした。昨年度は、オレフィンへのラジカルの付加反応の経路や速度がUHFSCF計算によってかなりの精度で再現できることに注目し、成長反応のモデル反応に応用し、ラジカル重合付加過程に新たな知見を得ることを目的とする。

### 2. 計算方法

3-21G基底関数を用いるUHFSCF計算によった。反応経路の追跡および付加体と遷移状態の決定にはエネルギー勾配法を使用した。計算は総て分子科学研究所計算センターのHITAC M-200HRにより、IMS-PAK Gaussian 70 プログラムを使用して行った。

### 3. 結果

幾つかの代表的な極性置換エチレン（ビニルモノマー）のβ炭素に対する成長末端モデルラジカル（ $R\cdot$ ）の付加反応を取り上げた。



$R\cdot$  がメチルラジカルである場合の活性化エネルギー（ $\Delta E^\ddagger$ ）と遷移状態におけるラジカルとオレフィンとの距離（ $R^\ddagger$ ）の間に図1のような関係があることが明らかになった。さらに他のラジカルに拡張中である。

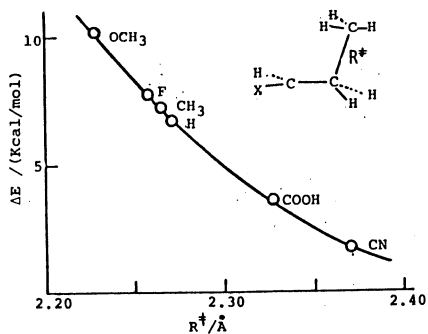


図1 遷移状態における $\Delta E^\ddagger$  対  $R^\ddagger$

### 4. 発表・出版実績または予定

蒲池、田中、桑江、J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 24, 925(1986).

笛野、蒲池 Macromolecules 投稿予定

金属超微粒子の光分解過程

分	DE5 施
実	5.966
許	6.000

Photo dissociation of Metal particles

°杉野修(東大理), 森藤理一郎(同), 白石貴二(同), 渡辺聡(同)

1. 研究目的・内容

金属超微粒子系の基底状態及び励起状態の電子状態を計算し、それをもとにして金属超微粒子系の光分解反応を議論するのが本課題のテーマである。

2. 研究方法と計算方法

金属超微粒子の光分解の径路をいくつか想定し、それに沿って各レベルの全エネルギーを求め、その反応が起こりやすいかどうかを調べるという方法をとった。全エネルギー及び電子状態は多体波動関数をガウス型軌道からなるスレーター行列式で展開するいわゆるCI法を用いて求めた。計算手順はセンターライブラリーのGSCF3, IMSPECを用い、MCSCF法で電子状態を求め、その後大きなCI計算をするというやり方をした。

3. 研究成果

昨年を引き続き、金属超微粒子系としてLi<sub>4</sub>を選ば、それについて詳しく研究した。

1) 電子状態の特徴

基底状態及び第1～第3励起状態まで(これらは一電子励起である)は、波動関数の定性的な記述として、ポテンシャル井戸に現われる一電子軌道に独立に電子を詰めてできるスレーター行列式が有効であることが確かめられた。これは原子核理論で用いられるShell Modelが金属超微粒子系でも成り立つことを示唆する。特に原子核ではShell Modelは基底状態にのみ有効であるのに対し(閉殻の多粒子系では、第一励起状態は2粒子励起状態である)、ここではいくつかの励起状態にも有効である。

2) 光分解反応

Li<sub>4</sub> → Li<sub>3</sub> + Liの光分解径路に沿ってのポテンシャル面の性質は、分解前後のエネルギー差がきわめて小さい状態がいくつか存在するという事である。それに対しLi<sub>4</sub> → Li<sub>2</sub>の径路に沿ってすべての状態が急激に上昇する状態しか存在しない。Fig.1。これによりLi<sub>4</sub>の光分解はもっぱらLi<sub>3</sub> + Liの径路に沿って起こることがわかる。

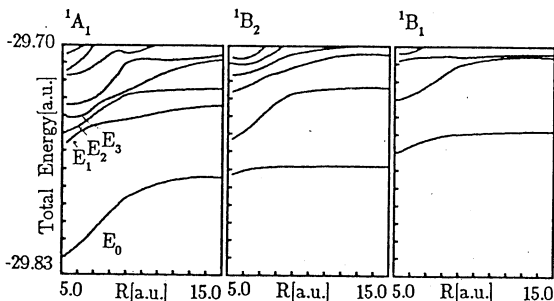


Fig.4 Adiabatic potentials for Li<sub>4</sub> → Li<sub>3</sub> + Li dissociation path

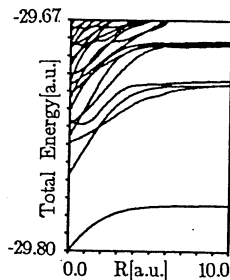


Fig.6 Adiabatic potentials for Li<sub>4</sub> → 2Li<sub>2</sub> dissociation

4. 発表 杉野上村

NEC Symposium on Microcluster  
日本物理学会

86年10月 箱根  
87年3月 名古屋

消化酵素－消化酵素阻害蛋白質複合体の結晶構造解析

分	DE7	施
実	4.578	
許	5.600	

Crystal Structure Analysis of Protease-Inhibitor Complexes

○山根隆（名大工）、角替靖男（名大工）、鈴木淳巨（名大工）、小弘正直（名大工）、庄司晃（名大工）、田中勲（北大理）

1. 研究目的・内容

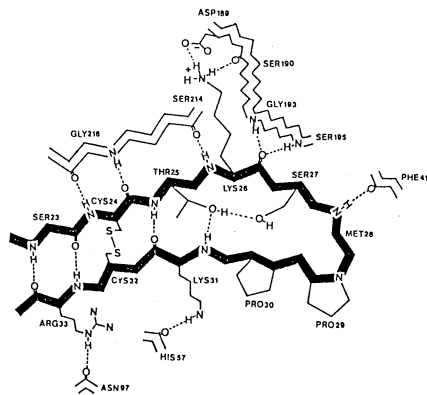
酵素反応の制御、調節の機能を有する阻害蛋白質（インヒビター）の構造と機能の解明を目的として、ボーマン・パーク型プロテアーゼインヒビター（BBI）、および BBI とプロテアーゼとの複合体の構造解析を進めている。今回、アズキからの BBI の一種、AB-1 とトリプシンの複合体の 2.3Å 分解能での構造の精密化を行ない、BBI の阻害機構について検討した。本研究において、構造化学的にも、分子進化的にも興味深い特徴を数多く有している BBI の原子レベルでの立体構造が初めて決定された。

2. 研究方法、計算方法

3Å 分解能で決定した複合体の分子モデルを Hendrickson-Konnert の restrained least-squares refinement program を用いて精密化した。精密化に含めたデータは、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設で写真法により収集した 6~2.3Å 分解能の 7188 反射である。5 段階、66 サイクルの精密化の後、R 値は最初の 0.429 から 0.200 へと改良され、分子の立体構造についての詳細な検討が可能となった。

3. 研究成果

右図にトリプシン-AB-1 接触領域の水素結合の模式図を示す。AB-1 分子の外に突き出したトリプシン阻害ループが、トリプシンの活性中心に入り込むことにより、安定な複合体が形成されている。AB-1 の構造についてみると、その主鎖が阻害活性部位である Lys26 も含めて、トリプシンと互いに水素結合している領域（以後 front side と呼ぶ）が存在している。この front side の conformation は、BBI でも他のトリプシンインヒビターでも非常に良く一致している。BBI ではこの front side を安定化させる役割を後に続く Met28-Cys32 の領域（back side と呼ぶ）が受け持ち、front side の conformation 変化を抑制している。BBI の構造を基に他のインヒビターについて検討した結果、やはり back side に対応する領域の存在が示され、この領域がインヒビターの機能発現に重要な役割を担っていることが分かった。



トリプシン-AB-1 接触領域の水素結合の模式図（黒塗りの主鎖が AB-1、白抜き的主鎖がトリプシン）

4. 発表、出版予定

角替、田中、山根、芦田、坂部	P F シンポジウム 61年11月 筑波
角替、田中、山根、芦田、坂部	化学会 62年4月 東京
角替、田中、山根、芦田、坂部	J. Mol. Biol. 投稿準備中

ベンゼンフッ素置換体のイオン化エネルギーの理論計算

分	DF4 施
実	6.335
許	6.400

Ab initio calculation of ionization energies for fluorobenzenes

○勝又 春次 ( 北大 応電研 ) \* 岩城 宏明 ( 北大 理 )

1. 研究目的・内容

ベンゼンフッ素置換体 ( $C_6H_6$ ,  $C_6H_5F$ ,  $p-C_6H_4F_2$ ,  $1,3,5-C_6H_3F_3$ ,  $1,2,4,5-C_6H_2F_4$ ,  $C_6HF_5$ ,  $C_6F_6$ ) について CI 計算でイオン化エネルギーを計算し、これらの化合物の He I 光電子スペクトルをすべての  $\pi$ ,  $\sigma$  軌道について帰属することを目的とする。これまで、 $p-C_6H_4F_2$  と  $C_6H_6$  については、電子相関を考慮した計算報告があるが、他の分子の報告はない。さらに、置換したフッ素が  $\pi$  軌道や  $\sigma$  軌道に与える影響(perfluoro effect)についても考察したい。

2. 研究方法・計算方法

中性分子の基底状態及び He I 光電子バンドに許容となるイオン化状態について、SCF-CI 計算を行ない、イオン化エネルギーを求めた。SCF 計算には、基底関数に MIDI-4 を使い、プログラムは、JAMOL3 を使用した。軌道数は、73 軌道 ( $C_6H_5F$ ) から 108 軌道 ( $C_6F_6$ ) であった。CI 計算は、SD-CI 法で、摂動選択法 ( $B_k$  法) を併用した。CI 計算のプログラムは、摂動選択ができ、百数十軌道が容易に扱える MICA3 を使用した。摂動選択では、各々数千の CSF を選んだ (threshold 100  $\mu$  Hartree)。また、4 電子励起の寄与の補正も行なった。

3. 研究成果

どの分子についても SD-CI 計算によるイオン化エネルギーと He I 光電子バンドとは良く対応している。4 電子励起の寄与を取り込むとさらに良い一致が得られるので、この結果に基づいて帰属を行なった。図は  $C_6F_6$  の計算結果と光電子スペクトルの比較の一例である。一連のフッ素置換体による分子軌道の変化を調べて、perfluoro-effect としてスペクトルにあらわれる傾向について詳細な考察を行なった。今回の計算では、軌道数よりも次元数の大きさが問題となった。次元数に依存する formula tape を作製するステップが CPU 時間のほとんどを占めた。次元数は  $p-C_6H_4F_2$  で約 20 万次元であるが、 $C_6HF_5$  は  $C_{2v}$  対称性で解いているので次元数が最も多く、200 万次元であった。なお、図中の SD-CI の計算結果は、選択外の CSF からの寄与を見積り、補正してある ( $B_k$  法)。今回の計算を実行するにあたり、村上氏にご協力頂いた。

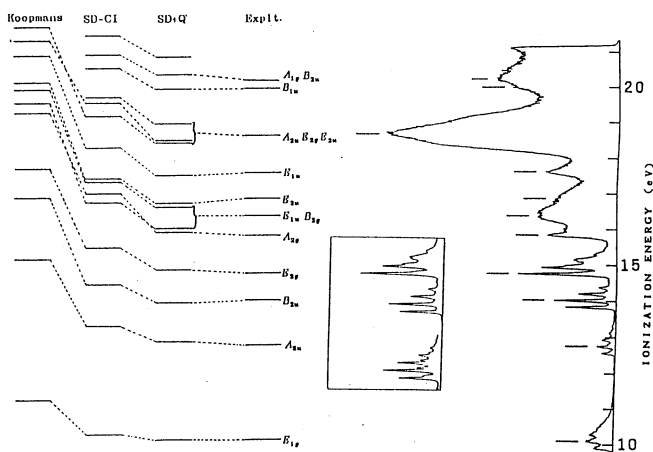


Fig. Calculation results and Photo electron spectrum of  $C_6F_6$ .

4. 発表・出版予定

岩城、村上、勝又、大野 分子構造討論会、61年  
 岩城、村上、勝又 大野 投稿予定

\* 現在、いわき明星大学  
 理工学部基礎理学科

分	DF6	施
実	5,983	
許	7,600	

ポリエン化合物の分子構造と分子振動

Molecular Vibrations and Structures of Polyene Compounds

◦田隅三生（東大理）、中田宗隆（東大理、現在広大理）、浦野妙子（東大理）  
吉田 弘（東大理）

1. 研究目的・内容

ポリエン化合物には、生体色素や一次元導電性物質として興味深い分子が存在する。これらの分子の構造や分子力場に関する一般的な知見を得るうえで、振動スペクトルの解析は重要である。しかし、ポリエン化合物は非局在化した $\pi$ 電子のために、実験的には定めにくい力の定数の非対角項が基準振動解析において重要な寄与をなす。また、ポリエン化合物には種々の異性体が存在するが、不安定な異性体の構造は実験的には定めにくい。

今年度の研究では、基本的なポリエン分子であるヘキサトリエンについて、Ab initio MO法を用いて6種の異性体の構造と力の定数を決定し、基準振動解析を行い、実測値との比較を行った。

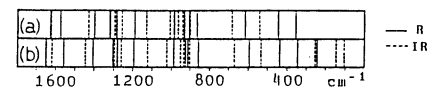
2. 研究方法・計算方法

ヘキサトリエンには、6種の異性体が考えられる。振動計算に使用した構造パラメータ及び直交座標表現による力の定数は、6-31Gの基底関数を用いてGaussian82により計算し求めた。続いて独自に開発したプログラムを用いて直交座標表現の力の定数をグループ座標表現に変換し、ブタジエンについて得られているスケール因子を初期値として用い6種の異性体の振動数を計算した。

3. 研究成果

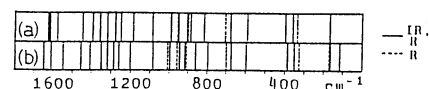
スケール因子を用いた安定な2種の異性体の振動計算の結果と実測値を図1および図2に示す。計算値は実測値をよく再現し、ポリエン間のスケール因子の転用性のよさが見られる。また、不安定な異性体の振動計算の結果と低温マトリックス単離法により得られた実測値を図3に示す。計算値は実測値の帰属に重要な情報を与えており、不安定な異性体の構造解析にab initio MO法を用いた振動解析が有用であると考えられる。

図1. t T t 形 (~~~~) のヘキサトリエンに関する基準振動計算



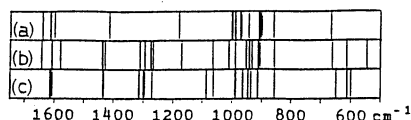
(a) 実測値  
(b) MO法による t T t 形の分子振動

図2. t C t 形 (~~~~) のヘキサトリエンに関する基準振動計算

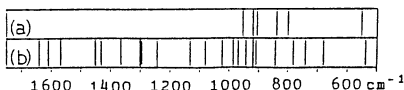


(a) 実測値  
(b) MO法による t C t 形の分子振動

図3. マトリックス単離された不安定異性体の分子振動の帰属



(a) t T t 形から得られた不安定異性体の赤外吸収スペクトル  
(b) MO法により計算された t T c 形 (~~~~) のヘキサトリエンの分子振動  
(c) MO法により計算された t C c 形 (~~~~) のヘキサトリエンの分子振動



(a) t C t 形から得られた不安定異性体の赤外吸収スペクトル  
(b) MO法により計算された t C c 形 (~~~~) のヘキサトリエンの分子振動

4. 発表・出版実績または予定

吉田、中田、田隅 日本化学会第54春季年会、1ⅢR33、62年4月東京

分	762	施
実	4,720	
許	4,800	

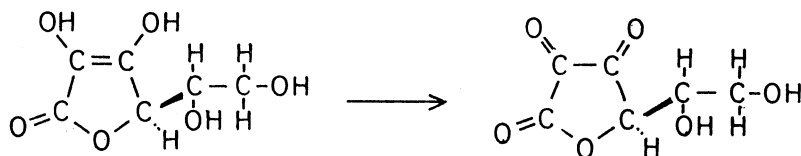
## L-アスコルビン酸の酸化反応機構の研究

### A Study on the Oxidation Mechanism of L-Ascorbic Acid

阿部康夫、岡田 聡（阪府放中研）

#### 1. 研究目的・内容

アスコルビン酸の生理活性とその酸化還元反応の間には密接な関係があると考えられて、アスコルビン酸の酸化過程は詳しく研究されてきた。例えば水溶液中での酸化機構は酸解離平衡したあと、一電子酸化を受け、ラジカル中間体を経て、デヒドロアスコルビン酸に酸化されると報告されている。しかしながら、その電子状態にまで言及した報告例はない。我々はアスコルビン酸の酸化に伴う電子状態の変化を非経験的分子軌道計算を用いて理論的に解明する。



#### 2. 研究方法・計算方法

アスコルビン酸については第一にモデル化合物としてトリオースレダクトンの酸化を取り上げ、出発物質をはじめ解離平衡および二度の一電子酸化で得られる中間体や生成物として考えられる8種の物についてGaussian 80により構造最適化を行った。第二にアスコルビン酸を5員環部分と側鎖部分の二つに分け、5員環部分については7種の状態についてGaussian 82により構造最適化を行い、別に構造最適化したエチレンジアミンと結合させ、部分OPT法を用いてアスコルビン酸の計算をした。

#### 3. 研究成果

計算結果からトリオースレダクトンラジカルは $\pi$ ラジカルである事が明らかになった。ラジカル中心はESRの測定結果と一致した。また解離度が大きい程酸化され易いことも全エネルギーの差で説明できた。

L-アスコルビン酸はどのような酸化状態でも5員環の原子及び環に直接結合している酸素原子は全て同一平面上にあることが解り、その安定性の証明が出来た。ラジカルの性質はトリオースレダクトンと同じであることが解った。L-アスコルビン酸の酸化還元的性質はトリオースレダクトンと殆ど同じであるのでモデル化合物による実験の正しさが証明された。

#### 4. 発表・出版実績

阿部、堀井、谷口、山辺、湊 Can. J. Chem. 64, 360(1986)

阿部、岡田、谷口、山辺 日本化学会 1986年4月 京都

阿部、岡田、谷口、山辺 日本化学会 1986年10月 名古屋

岡田、阿部、谷口、山辺 日本化学会 1986年10月 名古屋

岡田、阿部、谷口、山辺 J. Am. Chem. Soc. 109, 295(1987)

阿部、岡田、堀井、谷口、山辺 J. Chem. Soc. Perkin 2 印刷中



分 ACb 所内  
実 6,024  
許 7,200

## 液体と非晶体の構造

### The Structure of Liquid and Amorphous Solid

\* 宇田川康夫, 田路和幸, 角田範義, 水嶋生智 (分子研 分子動力学)  
原田 彦

#### 1. 研究目的, 内容

液体や非晶質は結晶と異なり規則的な空間配列をとっているわけではないが, ミクロには “局所構造”, “部分構造” 等と呼ばれる構造をとっており, その局所構造が物性に大きく反映する。本プロジェクトは EXAFS, X線散乱, ラマン散乱 などの手段を利用して, 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。

ここでは特に担持金属触媒の EXAFS による構造研究をとりあげる。金属や金属酸化物をシリカやアルミナ, チタニアのような表面積の大きな担体に高分散に担持させた金属担持触媒は工業的に広く利用されている。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大きく依存することは良く知られており, それは非晶質である金属担持触媒の微視的構造の違いに起因する。本研究は触媒調製法と触媒構造との関連を明らかにし, ひいては触媒調製法に指針を与えることを目的としている。

#### 2. 研究方法, 計算方法

EXAFS (EXTENDED X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE) は各元素の特性吸収端の高エネルギー側数十 - 数百 eV の領域に見られる振動構造であり, その解析により周期構造を持たない非晶質の構造を決定することができる。そのスペクトルの解析には マイコンによるデータ収集の後 平均化操作, フーリエ変換, フーリエ逆変換, 最小自乗法によるカーブフィッティング等が必要であり, そのために大型計算機を必要とする。

#### 3. 研究成果

本年度は Fe/SiO<sub>2</sub>, Rh/SiO<sub>2</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の微粒子触媒及び Fe-Ni/SiO<sub>2</sub> 等の合金触媒について研究を行った。詳細については文献を参照されたい。

#### 4. 発表文献

1. D. M. Hanson, K. Tohji and Y. Udagawa, J. Am. Chem. Soc. 108, 3884 (1986).
2. K. Tohji and Y. Udagawa, Bunko Kenkyu 35, 10 (1986).
3. T. Osuka, H. Morikawa, F. Marumo, K. Tohji and Y. Udagawa, J. Noncryst. Solid 82, 154 (1986).
4. M. Harada, K. Ono, A. Ueno, K. Tohji and Y. Udagawa, Chem. Lett. 1986, 1569.
5. K. Tohji, Y. Udagawa, M. Harada and A. Ueno, J. Chem. Soc. Jpn 1986, 1553.

## 機器センター共同利用実験装置におけるデータ処理

分 AHB 所内

実 4,804

許 4,800

Data Processing for the Experimental Equipment in the  
Instrument Center

○山崎 巖, 玉井尚登, 山中孝弥, 山崎トモ子 (分子研機器センター)

### 1. 研究目的・内容

機器センターでは現在、計算機センターとの間に2本のオンライン回線もち、レーザー分光分析装置、ナノ秒時間分解蛍光分光装置などの利用において、各種データ処理のために計算機センターを利用している。これらの設備およびソフトウェアは計算機センター施設利用者に公開されている。また設備およびソフトウェアの充実に伴い、さらに利用者が増加している。そこで、機器センター独自の課題プロジェクトとは区別し、施設利用者のためのプロジェクトで申請し、その中でデータ処理を行なうことを目的とする。

### 2. 研究方法・計算方法

不特定多数の施設利用者が、個々のプロジェクトにもとづいてレーザー分光分析装置やナノ秒時間分解蛍光分光装置を用い、データを得ている。これらの観測データから真のデータを得るためにはシステムの応答関数を用いて、デコンボリューション処理が必要である。施設利用者自身のプログラムを組む事も可能であるが、ここでは主に機器センター職員が開発したMarquardt アルゴリズムにもとづく非線形最小二乗法を用い、データ解析を行なっている。

### 3. 研究成果

不特定多数の施設利用者によるものであるが研究成果は分散している。

- (1) アゾベンゼン系二分子膜の会合体形成と電光特性に関する時間分解分光による研究
- (2) 芳香族オレフィンの回転異性体の光牽動に関する研究
- (3) 有機半導体におけるフレニケル起子の格子状態に関する研究
- (4) ホリビニルカルバゾールの溶媒中および固体フィルム中におけるエキシマ生成の時間分解分光による研究
- (5) アルカリ金属の発光に対する外部磁場効果に関する研究
- (6) CS<sub>2</sub> の発光に対する外部磁場効果に関する時間分解分光による研究

### 7. 発表・出版実績予定

下村他, 光化学討論会, 1986年10月(大阪)

新井他, 日本化学会春季年会, 1987年4月(東京)

松井他, Chem. Phys., 113, 111 (1987)

板谷他, Chem. Phys. Lett., in press

加藤他, J. Chem. Phys., in press

今村他, Chem. Phys. Lett., 135, 208 (1987)

非水溶媒中における金属錯体の溶存状態に関する熱力学的構造化学的研究

分	AH9 所内
実	4,334
許	6,000

Thermodynamic and Structural Studies of Metal Complexes in  
Nonaqueous Solvents

○石黒慎一・小堤和彦・鈴木炭 (分子研)

1. 研究目的・内容

非水溶媒、特に非プロトン性溶媒中における遷移金属イオンの溶媒和のエネルギーやその構造は反応性を支配する重要な基本的要因の一つであるが、これまではほとんど解明されていない。本研究では金属イオンの溶媒和エネルギーや金属錯体の錯形成反応をカロリメトリーにより、また溶媒和イオンをはじめ金属錯体の構造をX線回折法により研究し、いくつかの配位子の金属錯体の生成および溶存状態が金属イオンの溶媒和および溶媒分子間相互作用とどのように関係しているのかを解明することを目的としている。

2. 研究方法・計算方法

カロリメトリーおよびX線回折のデータから最小二乗法により、それぞれ錯体生成の熱力学的パラメータ(生成定数・生成エンタルピー)と錯体の構造パラメータ(原子間距離・配位数等)を決定した。使用したプログラムは我々が開発したものである。

3. 研究成果

- ① N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中における  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  イオンと  $Cl^-$  イオンの錯形成をカロリメトリーにより研究し、いずれの金属イオンも4種類の単核錯体  $[MCl_n]^{(2-n)+}$  ( $n=1\sim 4$ ) の生成することが明らかとなった。また  $[MCl_4]^{2-}$  錯体の安定度には大きくエンタルピーの寄与していることが明らかとなった。
- ② DMFおよびDMF-アセトニトリル(AN)混合溶媒中における  $Cu^{2+}$  イオンの溶媒和構造をX線回折法により決定した。 $Cu^{2+}$  イオンはDMF中では6個のDMF分子に配位された歪んだ八面体構造であるが、混合溶媒中では4配位平面構造をとっていることが解した。平面内における  $Cu-O$ (eq) 結合距離には顕著な相違は見られなかった。
- ③ DMF中における  $[CuCl]^{+}$ ,  $[CuCl_2]^{-}$ ,  $[CuCl_4]^{2-}$  各錯体の構造をX線回折法により決定した結果、 $[CuCl]^{+}$  錯体は6配位の歪んだ八面体構造、 $[CuCl_2]^{-}$  と  $[CuCl_4]^{2-}$  錯体は4配位の歪んだ四面体構造であることが解した。
- ④ ジメチルスルホキシド(DMSO)-AN混合溶媒中における  $Cu^{2+}$  イオンのDMSOによる選択的溶媒和の様子をカロリメトリーにより研究し、混合溶媒中における  $[CuCl_n]^{(2-n)+}$  ( $n=1\sim 4$ ) 錯体生成に及ぼす溶媒効果について明らかにした。
- ⑤ DMSO-2,2,2-トリフロロエタール(TFE)混合溶媒中における  $[CuCl_n]^{(2-n)+}$  ( $n=1\sim 4$ ) 錯体の錯形成をカロリメトリーにより研究し、混合溶媒中における各錯体の生成に及ぼす溶媒効果がバルク相におけるDMSO-TFEアダクツの生成に帰因することを明らかにした。

4. 発表・出版実績または予定

石黒, 小堤, 大瀧, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 531 (1987). 小堤, 石黒, 大瀧, Bull. Chem. Soc. Jpn. 投稿予定. 鈴木, 石黒, 大瀧, 錯塩化学討論会, 61年10月名古屋.  
鈴木, 石黒, 大瀧, 溶液化学シンポジウム, 61年12月名古屋.

近赤外部におけるラマン効果によるポリアセチレンの構造の研究

分	B01 課
実	20,844
許	24,000

田 仲 = 朗 (名大理), 平 尾 公 彦 (名大教養)

1. 研究目的. 内容

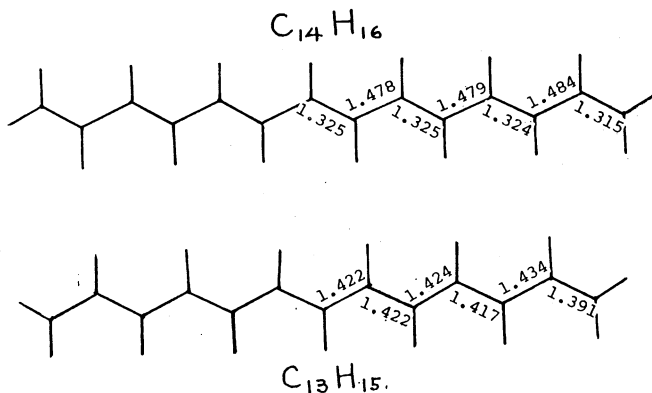
ポリアセチレンの構造が、ドーピングによって著しく変化することが、いろいろの実験で研究されてきた。ドーピングしていないポリアセチレンは、典型的な共役ポリエンから成る高分子である。ドーピングにより生じる金属的な性質が、分子構造のどのような変化に対応しているのかについて、理論的計算を併せて行うことにより、明らかにし、電子構造の変化について、より深い理解を求めようとした。そのために短い共役鎖を持つ共役ポリエンをモデル分子とし、これにLi原子をドーピングした形について計算を行い、ドーピングによる構造変化の機構をしらべた。

2. 研究方法・計算方法.

ポリエン、およびポリエンラジカルのモデル分子として、 $C_nH_{n+2}$  にあり、 $n$  (偶数) = 2~16,  $n$  (奇数) = 3~13 の各分子をとりあげた。またこれらにLi原子を1個または、2個配位させた場合について計算した。計算は、Ab initio SCF MO法により、最適化した分子構造を求め、配位間相互作用を計算して、全エネルギーを求め、また各分子軌道のエネルギーについて考察した。分子内の Gauss 82 を主に用い、基底関数としては、STO-3G および 321-G を用いた。

3. 研究成果 (1) ポリエン および ポリエンラジカル

偶数個の炭素原子から成るポリエン分子の安定構造は、下図のように、はつきりと結合交替を示す。これに対し奇数個の炭素原子から成るポリエンラジカルは、結合交替がほとんどない。 $-(CH=CH)_n$  の単位が増す毎に、エネルギーが増えるが、その増分は、偶数鎖の時と、奇数鎖の時と、異なる。Hartree-Fock レベルでは奇数鎖の方が大だが、CIを入れると偶数鎖の方が大となる。最適化した分子構造は、3-21Gの方が実験値に近い。



計算した各ポリエン分子の軌道エネルギー準位の値から、長いポリエンの軌道エネルギーの分散を計算することが出きるが、 $\pi$ 軌道のエネルギー中は、Karpfen<sup>1)</sup>のトランス・ポリアセチレンの結果と同じく、7.6 eV (STO-3G) となる。ラジカル分子のエネルギー値からは、この値は、せいよ小さくなる。

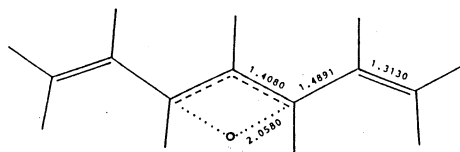
1) A. Karpfen & J. Petru, *Sof. St. Gma* 29, 25 (1979).

ラジカル鎖の計算では、結合交替はほとんどなく、鎖長が長くなっても、HOMOとLUMOの間隔は大きく開いており、鎖長が長くなったとしても、エネルギー・バンド・ギャップが閉じるようなことは無い。簡単な tight binding の近似では、結合交替がなくなれば、バンドが閉じると考えられしたが、ポリエンラジカルでは、電子相関が大きく、そのようなことは無い。

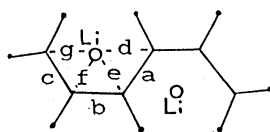
(2) ドープしたポリアセチレンのモデル分子

ドープしたポリアセチレンに、特有の分子構造を見出すために、Li原子をドープしたポリエン分子をモデル分子とする計算を行った。実際の実験では、p-ドーパントとして、ヨウ素、 $AsF_5$ 、 $FeCl_3$ などが用いられているが、これは実際には計算できるほど簡単な分子ではない。また、幸い  $cis-C_6H_8$  に  $Li_2$  の配位した化合物に於いて、結晶構造解析もなされている。そこで、荷電ソリトン構造のモデルとして、 $C_7H_9Li$  分子に於いて計算した。また上述の  $cis-C_6H_8Li_2$  に於いても計算し、X線結晶解析の結果と比較した。計算結果は、実測値とよく再現しており、この計算方式によって、未知の構造を、十分よく予想できることを示している。 $C_7H_9Li$  に於いての結果を見ると、Li原子は中心の3つの炭素原子の両端に配位し、この3つの炭素原子の結合距離は、二重結合と、一重結合の中間の値になっている。すなわちラジカル分子の時と同じく、一重半の結合である。と云うが、その隣は一重結合のように長くなる、その次は二重結合のように短かい。

$C_7H_9Li$



$cis-C_6H_8Li_2$



X-ray	STO-3G	3-21G
a 1.464 Å	1.504 Å	1.491 Å
b 1.378	1.408	1.399
c 1.383	1.419	1.391
d 2.404	2.119	2.194
e 2.283	1.988	2.102
f 2.210	2.028	2.151
g 2.269	2.099	2.255

同じような最適化構造の計算を、113個の形の電子状態に於いて計算してみると、常に、Li原子が、ポリエン鎖に配位した時には、ほとんど同じ形の安定構造が、計算によって見出された。これは、荷電ソリトンの安定構造が、基本的に、2の形をしておりを示す。

一重項状態と三重項状態で、興味深い変化が見出されたが、次回に於いて詳しくのべる。

4. 学会発表・出版

田仲，日本物理学会 年会，62年 4月 名古屋。

田仲智津子，田仲二郎，平尾公孝，Synth Metals, 17, 19 (1987)。

田仲二郎，斎藤康善，清水正昭，田仲智津子，田中政志，Bull. Chem. Soc. Jpn. 60, 1595 (1987)

田仲，月刊フィジクス，62年 5月号

分	BAI 協後
実	5,759
許	8,000

ATOMCI プログラムの機能拡充・改良

Extensions and Improvements of the Functions of  
ATOMCI Program System

佐々木不可止 (北大理)

1. 研究目的・内容

原子の外殻電子の相関エネルギーについての定量的な計算は、炭素や酸素等の軽い原子についての計算は行なわれているが、鉄やマンガン等の遷移金属原子についてはあまり行なわれていない。現プログラム ATOMCI は任意の電子配置について CI 計算を行なうことができるが、遷移金属原子のように d 軌道や f 軌道に多数の電子が占有している複雑な殻構造を持つ原子に付いてはハミルトニアン行列の生成速度が遅いことにより計算規模が限定されている。

本研究では計算手法の見直しを計り、遷移金属原子に関する大規模計算を可能にした。またさらに各電子配置からのエネルギー低下への寄与を見積るプログラムを付加し、重要な電子配置や重要な空軌道の解析を可能にした。

2. 研究方法・計算方法

プログラム ATOMCI では、 $O(3) \times SU(2)$  の対称性を有効に用いており、アーベル群を使用している他のプログラムに比べ CI の次元数を大幅に減らすことができるが、その反面ハミルトニアン行列の評価は複雑になっている。ATOMCI では、ハミルトニアン行列の評価に著者の提案したリカップリング法(参考文献(8)式)

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{g} \widetilde{g} \rangle \circ (h' h'')^h (f' f'')^f &= (-1)^{n(h'') n(f')} \\ &\times ([g] [h] [f])^{1/2} \begin{pmatrix} h' h'' h \\ f' f'' f \\ g' g'' g \end{pmatrix} \langle \widetilde{g}' h' f' \rangle \langle \widetilde{g}'' h'' f'' \rangle \end{aligned} \quad (1)$$

および、ハミルトニアン演算子の中間に恒等演算子  $(\sum_k (-1)^{2k} [k])^{1/2} |k\rangle \langle \widetilde{k}|$  を挿入した式(参考文献(9)式)

$$\begin{aligned} \langle g (h_1 h_2)^h f \rangle &= [h]^{1/2} \sum_k (-1)^{h_1 + h_2 + f + g} \\ &\times \begin{Bmatrix} h_1 h_2 h \\ f g k \end{Bmatrix} \langle g h_1 k \rangle \langle \widetilde{k} h_2 f \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

を併用していた。ここで式中の f、g、h、k、 $\widetilde{k}$  等はテンソル演算子で表現され

ており、肩字 f 等はテンソル演算子のカップリングを示している。また [ f ] 等は表現の数：即ち軌道角運動量多重度とスピン角運動量多重度の積、 $n(h)$  は演算子 h 中の生成演算子の数と消滅演算子の数の差であり、 $( )$  は  $9j$  シンボル、 $( )$  は  $6j$  シンボルである。(2) 式に現れる恒等演算子は s 軌道や p 軌道では数項の和で表現されるが d 軌道や f 軌道では多数の項の和になるために、旧プログラムでは d 軌道や f 軌道に多数の電子が占有するとハミルトニアン行列の評価に非常に多くの時間を要していた。本研究では (2) 式の使用を止め、(1) 式のみを用いてプログラムを書き直した。その結果プログラム自体は複雑になったが、ハミルトニアン行列は非常に少数の項の和で表現できるようになり、ハミルトニアン行列の計算時間が大幅に短縮された。

また電子配置 s のエネルギー低下への寄与は

$$\Delta E_s = (E - H_{ss}) |C_s|^2 / (\langle \Psi | \Psi \rangle - |C_s|^2)$$

を用いて計算した。ここで E は CI のエネルギー、 $H_{ss}$  はハミルトニアン行列の SS 要素、 $C_s$  は電子配置 s の CI の係数である。

参考文献 F. Sasaki, IJQC, 8, 605 (1974)

### 3. 研究成果

プログラム改良の成果

テスト計算として鉄原子 ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^1 : ^5F$ ) について外殻 8 電子の 1-2 電子励起 CI を行った。HATOMCI では約 180 分 (HITAC M-280H) の CPU 時間がかかっていたが、今回の改良により CPU 時間が約 3 分 (M-280H に換算) とおよそ 50 倍程度加速した。他のアーベル群を用いたプログラムとハミルトニアン行列生成の CPU 時間は同程度と考えられるが、CI の次元数 (10 分の 1 から数 10 分の 1) や対角化の CPU 時間等を考えると遷移金属原子に関する大規模計算を実現するにはプログラム HATOMCI が有利であると考えられる。

### 4. 発表・出版予定

J. Comp. Phys. 投稿予定

分	BA4 協賛
実	9,021
許	15,600

## オレフィンに対するラジカル反応機構の理論的研究

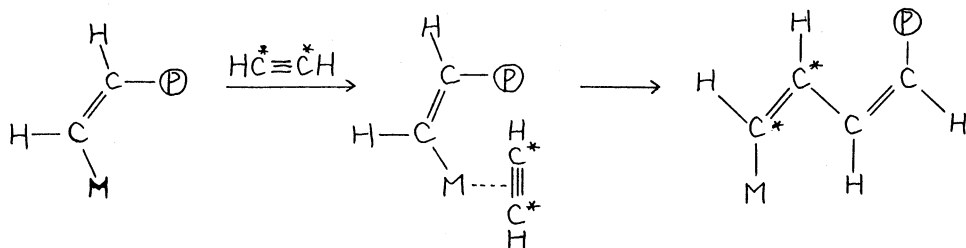
Theoretical Studies on the Radical Reaction Mechanisms for the Olefine

酒井 肇 吾 (大阪学院大)

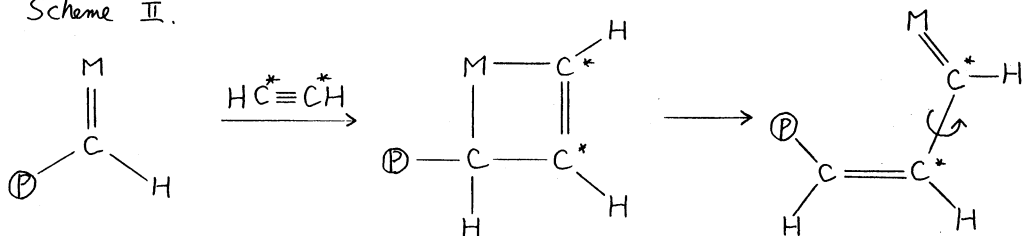
### 1. 研究目的

A) Ziegler-Natta 型の重合反応は、古くからポリマー生成反応として工業的に重要な反応の1つとして知られている。またこれらの触媒反応に関して、非常に多くの研究が報告されている。しかし、これらの反応メカニズムに関しては、まだほとんど明らかになっていない。今までに提唱されている反応メカニズムとしては、次の2種類に大別することができる。

Scheme I.



Scheme II.



この2種類の反応メカニズムについて検討した。

B) 高分子の開始反応として重要である二重結合へのラジカル付加反応機構について *ab initio* 分子軌道法を用いて研究を行った。具体的には、一部-昨年度において計算した。続きであり、エチレンの二重結合への  $\cdot OR$  ( $R=H, CH_3$ ) および  $HCO\cdot$  の反応について検討した。

### 2. 研究方法

A) の反応のモデルとして、 $H_2Al-H$  (and  $-CH_3$ ) および  $HAL=CH_2$  とエチレンの反応について調べた。これらの反応系の反応物、遷移状態、生成物の構造に関して、*ab initio* MO 法 (*basis set* 3-21G) を用いて計算した。また、これらのエネルギー



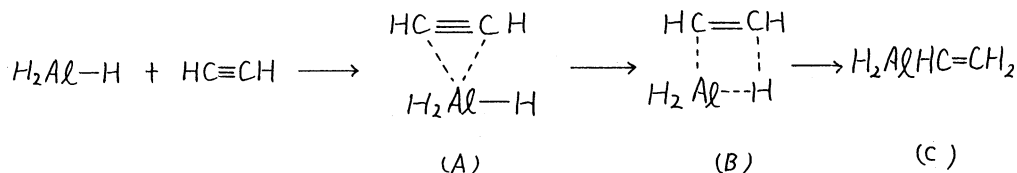
値は、MP3 法 (Millar-Plesset), *basis set* 6-31G\* を用いて求めた。電子移動のメカニズムを調べるために LMO-centroids analysis を行った。

B) のエチレンの二重結合へのラジカル付加反応に関して、計算方法、はすべて A) の場合と同様のもを用いた。分子軌道法の計算は GAUSS 82 および EMSPACK Program を用いた。

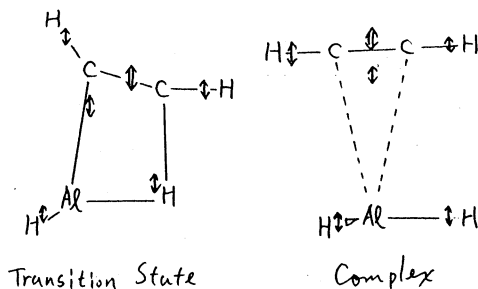
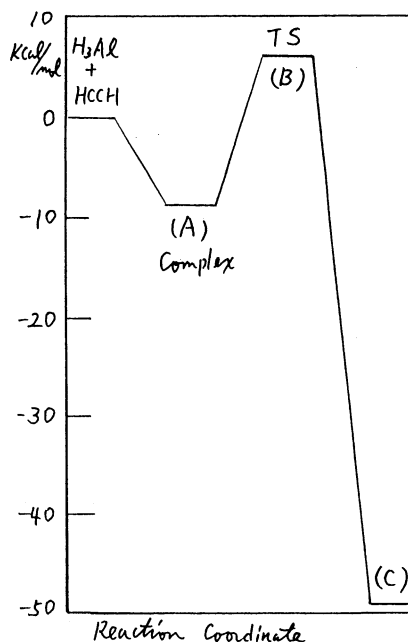
### 3. 研究成果

#### A) Ziegler-Natta 型重合反応

Scheme I : Scheme I の反応として、次のような反応経路を検討した。



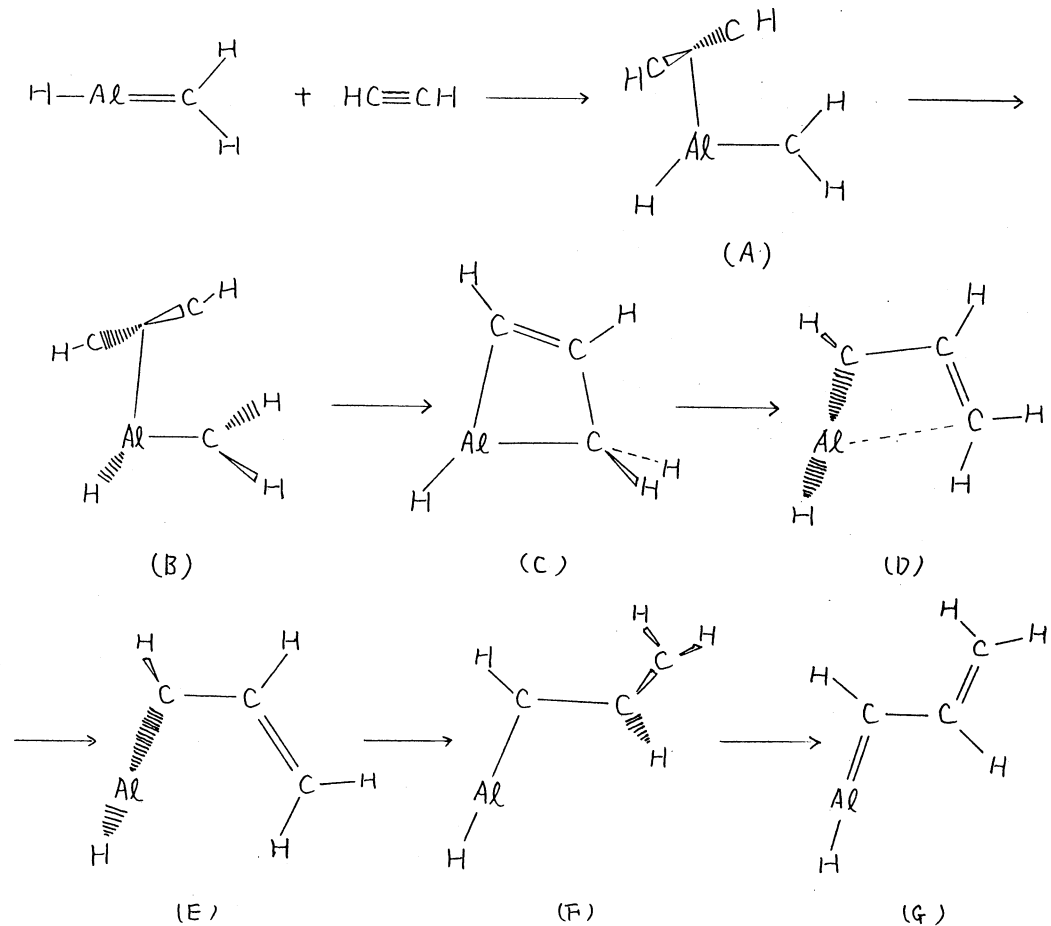
上式のポテンシャル図を右に示す。この反応は、Boron hydration の場合と同様、まず Complex (A) を形成し、その後、四中心型の遷移状態 (B) を通り、生成物 (C) を形成する。(A) は HCCH と Al-H が同一平面上にある  $C_s$  対称性であり、アセチレンの  $\pi$  軌道と Al 原子の空の p 軌道の相互作用による安定な (約 9 kcal/mol) complex である。遷移状態 (B) において、complex での  $C_s$  対称性を保持した、四中心型を示し、reactants から約 6 kcal/mol の barrier を持つ。反応がこの  $C_s$  対称性を保持して Products に進行した場合、Products は Al の空の p 軌道が products の  $\pi$  軌道と直交型になる。しかしこれは Al-C を軸とした回転の遷移状態となり、安定な products は Al の空の p 軌道と  $\pi$  軌道が共鳴した型となる。(全原子が同一平面にある)



次にこの反応の電子論的メカニズムを調べるために、Complex および遷移状態での局在化 MO (LMO) の centroids を示す。Complex においては、アセチレンの  $\pi$  軌道と Al との相互作用が見られる。遷移状態において C-Al 結合が、ほぼ形成されているが、新しい

C-H結合は、遷移状態以後に形成されていくことがわかる。すなわち、この反応は、電子論的に push-pull メカニズムで反応が起きている。

Scheme II: Scheme II の反応として、次のような反応経路を検討した。



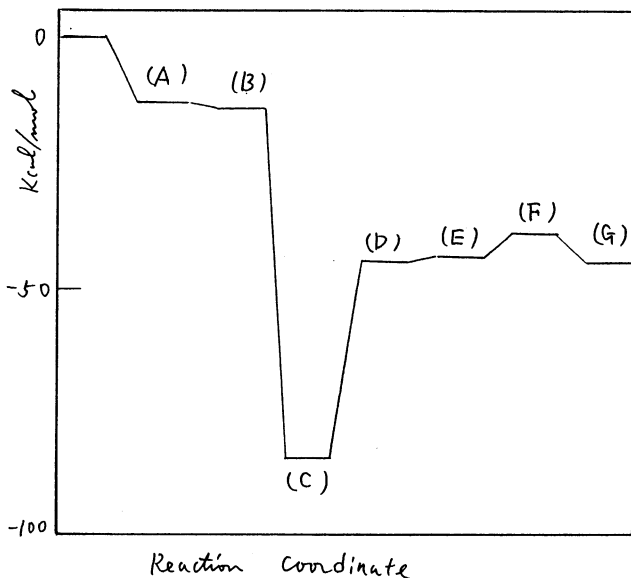
この反応は、Scheme Iと同様、まず Complex (A) が生成する。この Complex は  $\pi$  軌道と Al の空の P 軌道の相互作用から生じる、安定化のエネルギーは  $-13 \text{ kcal/mol}$  である、次に遷移状態 (B) を通って、cyclic products (C) を生じる。MP3 計算では、遷移状態 (B) は complex (A) よりも約  $1 \text{ kcal/mol}$  安定となり、反応物から、cyclic products (C) までの反応は、ほとんど down hill の反応だと考えられる。この cyclic products (C) の安定化エネルギーは、約  $-84 \text{ kcal/mol}$  である。次に cyclic products (C) から、Al-C 結合の切断により cis 型のジエンを生成する反応について、遷移状態 (D) を通って cis 型ジエン (E) が生じる。MP3 計算によって遷移状態 (D) は (E) より約  $1 \text{ kcal/mol}$  安定となり、barrier をしり cis 型ジエンになる。この cis 型ジエンから trans 型ジエン (G) に対しては、遷移状態 (F) を通る。この遷移状態 (F)

は Cyclic products から約 45 kcal/mol の barrier である。この大きなエネルギー barrier のゆえに、Cyclic products (C) の生成のわき、反応は、容易に (G) が生成されると考えられる。

以上の結果から、重合の生長反応は、Scheme II ではよく、

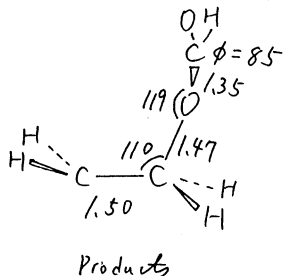
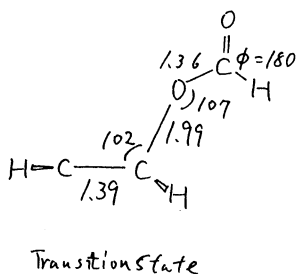
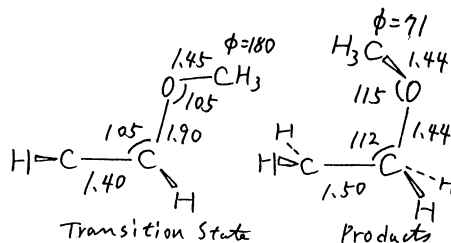
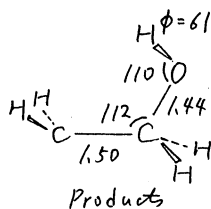
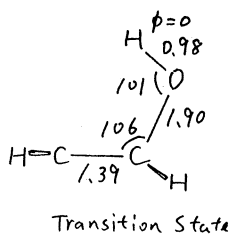
Scheme I で進行するのでは、ないかと考えた。

Scheme II のポテンシャルエネルギー図を右に示した。



#### B) 二重結合へのラジカル付加反応

この3つの付加反応として OH, OCH<sub>3</sub>, OCOH ラジカルのエチレンへ反応について、遷移状態、生成物の構造およびエネルギーを *ab initio* MO 法で求めた。それぞれの遷移状態および生成物の構造を以下に示す。



Geometry においては、この3つの反応は、遷移状態においては、すべて、C<sub>s</sub> 対称性を保っている。一方 Products においては、C<sub>i</sub> 対称性(2 通り)、OH, OCH<sub>3</sub> に対しては、dihedral angle がそれぞれ 60~70° 以下とあり、一方 OCOH においては dihedral angle が約 90° と大きく変化している。

#### 4. 発表・出版実績または予定

酒井 分子構造総合討論会、61年11月大阪

酒井・諸熊 J. Phys. Chem. 印刷中

酒井 J. Polymer. Soc. 投稿予定

酒井 J. Phys. Chem. 投稿予定

分	BCI 協賛
実	5,137
許	12,000

## 単分子反応の *ab initio* MO CI 計算

*ab initio* MO CI calculation of unimolecular reaction

長村 吉洋 (慶大理工)

### 1. 研究目的・内容

分子をイオン化させて生じる分解生成種の質量から、もとの分子の構造を決定するための有効な手段としてマススペクトルがあるが、特に飽和炭化水素についてのマススペクトルは非常に複雑で、分子としては C-C と C-H 結合しかないという単純さに反して、その分解反応素過程については充分な検討がなされておらずのが現状である。そこで本研究ではイオン化に伴う単分子分解反応の機構を知る上で、基本的な有機化合物であるエタン、プロパン、ブタン等について *ab initio* 計算を行ない、それらのポテンシャルエネルギー面を考察した。その際に、イオン化によって生成するカチオンラジカルの分子構造ならびにエネルギー、さらに分解生成物として可能と思われるいろいろな分子についてもそれらのエネルギーを求め、特に低エネルギー領域におけるカチオンラジカルのフラグメンテーションの過程を詳しく検討した。

### 2. 研究方法・計算方法

カチオンラジカルの分子構造ならびに反応に関係すると考えられる中間体や遷移状態の構造は、STO-3G および 6-31G 基底関数を用いた UHF 法により求めた。そして求めた構造が安定構造であるか遷移状態であるかを確かめるため振動解析を行なった。一部エタンについては MCSCF 計算も行ない、みた。用いたプログラムは "GAMESS" および "GAUSSIAN 82" である。

本研究は分子科学研究所の西本吉助客員教授ならびに奈良女子大学理学部の竹内孝江博士との共同研究として実行された。

### 3. 研究成果

n-ブタンやプロパンの電子衝撃および光イオン化によるマススペクトルによると、高エネルギー領域では、単純に C-C 結合が開裂したカチオンが生成してくるが、低エネルギー領域では H<sub>2</sub> や CH<sub>4</sub> が脱離したり、異性化反応が起きるなど、かなり複雑な分解過程を経ていることが予想される。

電子衝撃によるエタンのマススペクトルによると、エネルギー的に H<sub>2</sub> の脱離が H<sup>•</sup> の脱離よりわずかに先行している。エタンのフラグメンテーションによる生成種として考えられるエチレンカチオンラジカルとエチルカチオンのエネルギーを計算してみると、たしかにエチレンカチオンラジカルの方が安定ではあるが、H<sub>2</sub> が脱離する場合、1,2 脱離は Woodward-Hoffmann 則によるところの symmetry forbidden reaction であるため、高いエネルギー障壁をもつことが予想される。また、H<sub>2</sub> 脱離のもう一つの可能性として 1,1 脱離も考えられ、生成するメチルカルベンカチオンラジカルのエネルギーを求めてみるとエチルカチオンより 14 kcal/mol 不安定な位置にあり、1,1 脱離も充分可能であることを示唆してい

る。また生成したメチルカルベンカチオンラジカルは約 11 kcal/mol のエネルギー障壁を経て安定なエチレンカチオンラジカルに至ることもわかった。これらの結果は、エタンカチオンラジカル の H 脱離と H<sub>2</sub> 脱離がともに同程度のエネルギーでおこるということを支持するものであるが、さらに興味あることとして、H 脱離したエチルカチオンに生成した H<sup>•</sup> がすぐメチル基の水素をひきぬく反応経路を求めると、エネルギー的にバリアなしでエチレンカチオンラジカルに至ることもわかった。このことから、H<sup>•</sup> 脱離と H<sub>2</sub> 脱離は同じエネルギーで起こってもよいということを示唆している。さらに 2+2 型 H<sub>2</sub> 脱離反応も H<sup>•</sup> 脱離と同程度のエネルギーで可能と思われるが、これらの反応経路は、C-C 結合の開裂をひきおこすポテンシャル面と非常に近いところにあるため、定量的な結果を得るためには、大きな MCSCF 計算を必要とする。

プロパンのカチオンラジカル分解反応に関しては、エタンの場合よりさらに複雑となり、 $\cdot\text{CH}_3$  脱離、 $\text{CH}_4$  脱離、H<sup>•</sup> 脱離、H<sub>2</sub> 脱離等が複合しておこってしまう。しかも CH<sub>4</sub> および H<sub>2</sub> 脱離の場合には、エタンの時と同様に、1,1 脱離と 1,2 脱離の場合の二通りが考えられ、実際にエネルギーを比較してみると、各々の生成物は 1 eV 以内に位置している。これらの反応のエネルギー関係をまとめて図 1 および図 2 に示す。

飽和炭化水素の場合、なぜこのようにさまざまな分解経路が同程度のエネルギーで可能になるかという点、炭化水素自身の CH 結合と CC 結合の軌道エネルギーがお互いに大変近く、またそれらの軌道も大きく混りあっているためである。従って、たとえ CC 結合からイオン化がおこったとしても、容易に CH 結合も切断されうろし、またその逆も可能なのである。飽和炭化水素のカチオンラジカルにおいては、以上の様な状況が、中性分子の場合とまったく異なる様相を与えている。

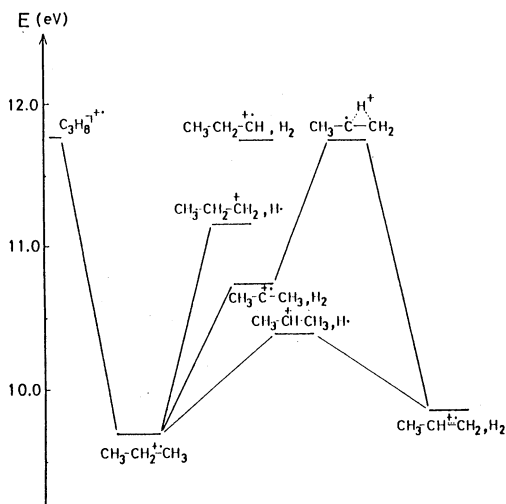


図1. プロパンのイオン化による H<sup>•</sup> および H<sub>2</sub> 脱離に関するフラグメントのエネルギー関係

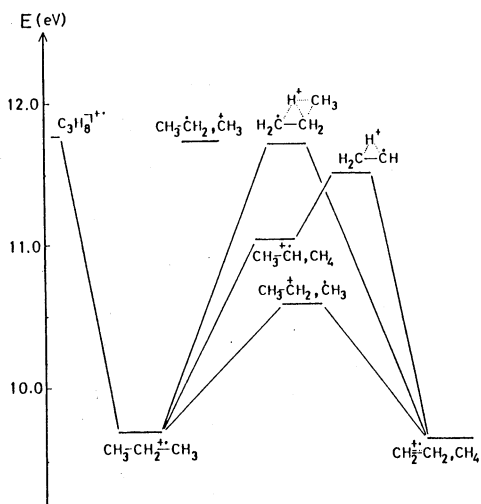


図2. プロパンのイオン化による CH<sub>3</sub> および CH<sub>4</sub> 脱離に関するフラグメントのエネルギー関係

#### 4. 発表・出版予定

- 長村, 竹内, 西本 日本化学会秋季年会, 1986年10月 名古屋
- Y. Osamura, T. Takeuchi, K. Nishimoto, Int. J. Mass Spectry. Ion Phys. to be submitted

分	BFI	協前
実	4,204	
許	8,000	

繰り込み摂動法 の非経験的分子軌道計算への応用  
 Applications of Iterative Transfer Perturbation Method to Ab Initio  
 Molecular Orbital Calculations

○今村 詮 (広島大理)

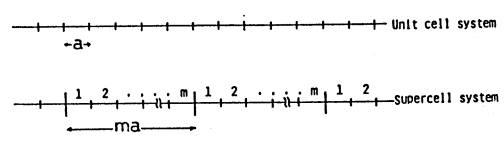
1. 研究目的・内容

近年、非経験的分子軌道法を用いた周期性高分子のバンド計算が可能になり、その膨大な計算時間を短縮するための種々の工夫がなされている。一方、周期性高分子にドーパントや欠陥等の非周期性が加わった系に対して、その局所的電子状態の変化を求める方法は十分確立されているとはいえない。そこで我々はそのアプローチのひとつとして簡単な分子に適用して成功した繰り込み摂動法を高分子系に適用した。ここでは方法論の概略とポリアセチレンの鎖間相互作用への応用について述べる。

2. 研究方法・計算方法

高分子に摂動法を適用するにあたって、図1に示すように  $m$  個のユニットセルをひとまとめにしたスーパーセルを作成する。すなわち並進ベクトル  $m\alpha$  に対応した電子状態が得られるように、エネルギー-波動関数、行列要素の変換を行なう。これは並進ベクトル  $\alpha$  に対するバンド計算において、 $m$  の大きさに応じた波数ベクトルを選択することによって変換できる。 $\alpha$  に対する波数ベクトルを  $k$ 、スーパーセルに対する波数ベクトルを  $k_p$  とすると、対応関係は (1) 式で表わされる。

$$k_p = m k - 2j\pi \quad (j: \text{整数}) \quad (1)$$



$k_p$  が第一ブリルアン領域におさまるように  $j$  を調整すればよい。この変換によって得られたスーパーセルに対する電子状態は、摂動計算における零次の解となり、波数ベクトル  $k_p$  各々において Hartree-Fock の方程式 (2) 式と規格直交化条件 (3) 式を満す。

$$F(k_p) C(k_p) = S(k_p) C(k_p) E(k_p) \quad (2)$$

$$C(k_p)^T S(k_p) C(k_p) = 1 \quad (3)$$

一方、孤立高分子が何らかの相互作用している状態も、その解は (2)(3) 式の関係を満しているので個々の項は以下のように展開できる。

$$F(k_p) = F^{(0)}(k_p) + F^{(1)}(k_p) + \dots, \quad (4)$$

$$S(k_p) = S^{(0)}(k_p) + S^{(1)}(k_p), \quad (5)$$

$$C(k_p) = C^{(0)}(k_p) + C^{(1)}(k_p) + C^{(2)}(k_p) + \dots, \quad (6)$$

$$E(k_p) = E^{(0)}(k_p) + E^{(1)}(k_p) + E^{(2)}(k_p) + \dots, \quad (7)$$

ここで  $F^{(0)}, S^{(0)}, C^{(0)}, E^{(0)}$  は孤立系に対する解に対応し、 $F^{(1)}, S^{(1)}$  は最初の摂動  $C^{(1)}, E^{(1)}, C^{(2)}, E^{(2)}$  は摂動計算によって得られた一次、二次の項である。しかし通常の摂動計算で誘導される  $E^{(n)}$  と  $C^{(n)}$  の高次の項は非常に複雑になるために膨大な計算となってしまふ。そこで我々は低次の項を次々と零次の項にくり込んでしまふ(無限項まで)、繰り込み摂動法を適用した。

そのために(8),(9)式のように零次の項と一次の項との和を新しい零次の解とする。

$$C^{(0,1)}(k_p) = C^{(0)}(k_p) + C^{(1)}(k_p) \quad (8)$$

$$E^{(0,1)}(k_p) = E^{(0)}(k_p) + E^{(1)}(k_p) \quad (9)$$

次にこの新しい零次の解に対応する行列要素  $S^{(0,1)}$  と  $F^{(0,1)}$  を(10),(11)式を用いて(2),(3)式を直したように、再定義する。

$$S^{(0,1)}(k_p) = [C^{(0,1)\dagger}(k_p) C^{(0,1)}(k_p)]^{-1} \quad (10)$$

$$F^{(0,1)}(k_p) = [C^{(0,1)\dagger}(k_p) C^{(0,1)}(k_p) / E^{(0,1)}(k_p)]^{-1} \quad (11)$$

これらの項を零次として次の摂動計算をくり返すために、次の摂動項を(12)(13)式で定義する。

$$F^{(1,1)}(k_p) = (F^{(0)}(k_p) + F^{(1)}(k_p)) - F^{(0,1)}(k_p) \quad (12)$$

$$S^{(1,1)}(k_p) = (S^{(0)}(k_p) + S^{(1)}(k_p)) - S^{(0,1)}(k_p) \quad (13)$$

この摂動項が零になるまでくり返し、収斂したときには相互作用を全て評価したことになる。

### 3. 研究成果

この方法を拡張ヒュッケル法のレベルで種々の非周期性ポリアセチレンに適用し、良好な結果を得ることができた。ここでは図2に示すように角度  $\theta$  で交わっている二本のポリアセチレン鎖間相互作用に適用した結果を変分法による結果との比較を表1,2に示す。全エネルギー、全電子密度ともに完全に一致を示している。なお表1に示すように、摂動が大きいときには  $F^{(1,1)}$  の収斂の早さに問題が出てくるので現在改良中である。それと共に *ab-initio* 法のレベルでの計算を進めている段階である。

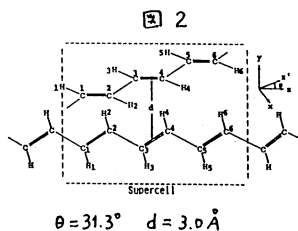


表1 Total energies for the system shown in Fig.4. (in eV)

k	0	$\pi/4$	$\pi/2$	$3\pi/4$	$\pi$	Ave.	Interaction energy
Isolated	-1080.908	-1080.280	-1059.974	-1058.821	-1057.914	-1059.622	
Ext.Hüc.	-1080.568	-1080.341	-1059.649	-1058.519	-1057.641	-1059.403	0.219
Pert.	-1080.568	-1080.341	-1059.649	-1058.519	-1057.641	-1059.403	0.219

表2 Total electron density on each atom by Mulliken's population analysis.

Atom <sup>a)</sup>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>
Isolated	4.0562	4.0562	4.0562	4.0562	4.0562	4.0562
Ext. Hüc.	4.0570	4.0568	4.0548	4.0548	4.0568	4.0570
Pert.	4.0570	4.0568	4.0548	4.0548	4.0568	4.0570

Atom	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>6</sub>
Isolated	0.9438	0.9438	0.9438	0.9438	0.9438	0.9438
Ext. Hüc.	0.9429	0.9448	0.9440	0.9440	0.9448	0.9429
Pert.	0.9429	0.9448	0.9440	0.9440	0.9448	0.9429

a) The number of the atoms is shown in Fig.4.

表3

Convergence for perturbation term in Fock matrix for  $k=0$  and  $\pi$ . (1.eV)

Iteration	k=0	k= $\pi$
0	229.662	229.662
1	1083.943	440.141
2	43.828	200.569
3	4.141	62.973
4	0.056	2.488
5	0.000	0.013
6		0.000

### 4. 発表・出版実績

- 1) A. Imanura, Sanibel symposia, March 1987, Florida.
- 2) A. Imanura and Y. Aoki, Int. J. Quantum Chem., in press.

分	BG5	編前
		編後
実	7.955	
許	20.691	
	16.400	
	23.200	

擬縮退電子系を有する分子および分子集団の理論的研究

Theoretical studies of molecules and molecular clusters with quasi-degenerated electronic states

山口 兆 (阪大基礎工)

1. 研究目的

本研究は擬縮退電子系を有する分子および分子クラスターの構造, 物性, 機能等を理論的に研究し, そのメカニズムを解明し, 機能性物質の分子設計のための電子的過程を考察することを目的とする。具体的には, スピン間の有効交換積分 ( $J_{ab}$ ) を *ab initio* 分子軌道法を用いて計算し, 有機分子の磁気的性質および酸化物の超伝導機構について考察する。

2. 研究方法・計算方法

図1に幾々の使用しているモデルハミルトニアンとその相互関係を示した。

各モデルは擬縮退電子系の記述に有効であり, 系の特徴を理解して必要なものが選択される。今回は図1のGHFおよびQHBMモデルが使用された。特にQHBM

モデルで必要となる  $J_{ab}$  は GAUSSIAN 82 プログラムにより, 低および高スピン状態の全エネルギーを用いて次式で計算された。<sup>1,2)</sup>

$$J_{ab} = [ \langle \psi^L | E - H | \psi^L \rangle - \langle \psi^S | E - H | \psi^S \rangle ] / [ \langle \psi^S | S_x^2 | \psi^S \rangle - \langle \psi^L | S_x^2 | \psi^L \rangle ] \quad (1)$$

ここで,  $\langle S_x^2 \rangle$  は スピン状態  $X$  の全スピン角運動量である。

3. 研究成果

(a) 三重項不安定性解析

図2にラジカル置換基  $X$ ,  $Y$  を有する  $\pi$  電子化合物を示した。これは有機強磁性物質の合成に有用であると考えられる単量体である。これらの化合物の基底状態を求めため三重項不安定性解析を行うと閉殻HF (RHF) 解よりも開殻HF (UHF) 解の方が安定であることが判明した。表1にその結果の一部をまとめた。この事より G82 プログラムにより (mix, stable 使用), 最安定HF解が容易に求められることがわかる。

(b)  $J_{ab}$  の *ab initio* 計算

最安定のHF解が求められたので, (1) 式により  $J_{ab}$  を計算することが可能である。

表2に  $J_{ab}$  の計算値を求めた。  $J_{ab}$  の絶対値は実験と比較して大きすぎることが多いが実験とよく一致している。さらに, スピン

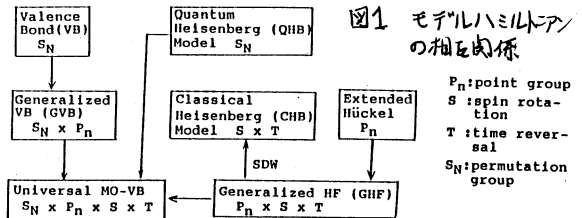


図1 モデルハミルトニアン  
の相互関係

表1 閉殻および開殻HF解の相対安定性

System	E(RHF)	E(UHF)	$\Delta E$
1	-151.6756	-151.8226	92.2
2 (3,3')	-605.0621	-605.3071	153
(2,3')	-605.0312	-605.2381	130
3 (1,5)	-453.1673	-453.3843	136
(1,6)	-453.1658	-453.3410	110

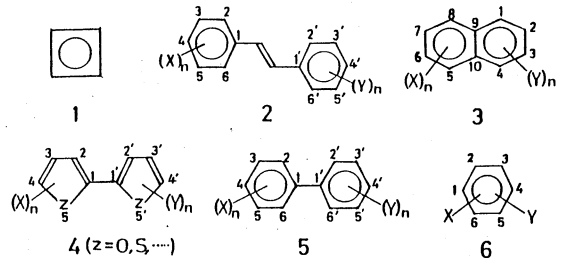


図2 ラジカル置換基  $X, Y$  を持つ  $\pi$ -電子化合物



表2 Jab の計算値

System	Position	Jab <sup>b</sup>
2a	(3,3')	-8.09 (2.64)
2b	(2,3')	7.74 (6.06)
3a	(1,5)	-12.1 (7.15)
3b	(1,6)	6.67 (-1.62)
4a	(3,3')	-4.13 (1.54)
4b	(2,3')	5.19 (0.96)
5a	(3,3')	-3.60 (0.96)
5b	(3,4')	3.29 (-2.13)
5c	(4,4')	-3.75
6a	(1,4)	-12.3
6b	(1,3)	6.51

a eq. 1, b The Jab-values for the mono-cations are given in parentheses.

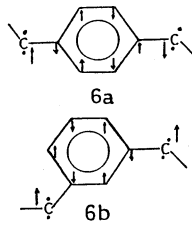


図3 スピン分極機構によるスピン整列

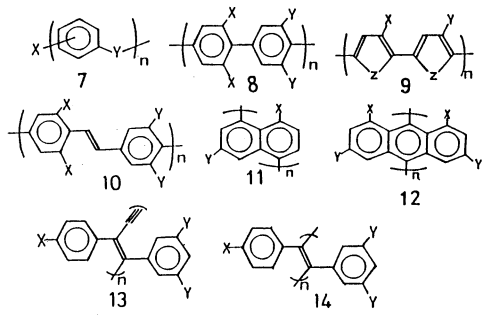


図4 有機強磁性性ポリマー

密度の分布の解析より, Jab の符号がスピン分極機構で決定されていることが判明した。図3にその一例を示した。<sup>1)</sup>

(c) 有機強磁性性ポリマーの分子設計

スピン分極機構が支配的であることより, 図4に示す有機強磁性性ポリマーが分子設計された。<sup>2)</sup> 1986年にこの骨格をもつ強磁性性ポリマーが合成されている。

(d) 磁気的相互作用と高温超伝導

Anderson のもとでスピンのゆらぎが最近発見された高温超伝導酸化物の転移温度  $T_c$  を決めている可能性がある。そこで  $M-O-M$  ユニットの Jab 値より  $T_c$  を推算した。

$$T_c = -c J_{ab} \quad (c = 1/30 \sim 1/50) \quad (2)$$

ここで  $c$  は定数。表3に計算値をまとめた。表3より, もしスピンのゆらぎ機構が正しいとすると  $R-Ba-Cu-O$  系の酸化物の  $T_c$  は  $100\text{K}$  を超えることが予想される。一方,  $Cu^{2+}$  を  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  で置換すると  $T_c$  は低下するが, 転位導状態が反強磁性状態に転移すると予想される。

表3. Anderson モデルに基づく  $T_c$  の推算値

System	R <sup>a</sup>	J <sub>ab</sub>	T <sub>c</sub> <sup>b</sup>
Cu <sup>2+</sup> O <sup>-2</sup> Cu <sup>+2</sup>	3.2	-4620	154(92)
	3.4	-4750	158(95)
	3.6	-5430	186(109)
Cu <sup>2+</sup> O <sup>-2</sup> Cu <sup>+3</sup>	3.2	-8150	272(204)
	3.4	-6210	207(124)
	3.6	-4860	162(97)
Cu <sup>3+</sup> O <sup>-2</sup> Cu <sup>+3</sup>	4.0	-3330	111(67)
	3.2	-5670	189(113)
	3.4	-5700	190(114)
Ni <sup>2+</sup> O <sup>-2</sup> Ni <sup>+2</sup>	3.6	-5690	190(114)
	4.0	-5620	187(112)
	3.0	-830	28(17)
Cr <sup>3+</sup> O <sup>-2</sup> Cr <sup>+3</sup>	4.0	-530	18(11)
	3.5	-377	13(8)
Fe <sup>3+</sup> O <sup>-2</sup> Fe <sup>+3</sup>	3.2	-71	2(1)

a) R=metal-metal distance (Å), b) estimated values by  $c=1/30$  in eq. 2 (values in parentheses by  $c=1/50$ ) (see text)

(e) エキシトンモデルの可能性

$CuO$   $Cu$  は (a) の解析ではほぼその出現領域の境界にある。即ち, バンド理論で言う金属-非金属転移の境界にある。ここで,  $YBa_2Cu_3O_{x+2}$  が  $T_c=155\text{K}$  より,  $Y$  を入れると  $T_c$  が上昇する。  $CuO$   $Cu$  の  $J_{ab}$  が小さいことを考えると, (2) 式より予想される傾向と逆である。この予想は  $Cu^{2+}Cu^{3+}Cu^{2+}$  と三层を分解した場合,  $Cu^{2+}$  層が全層状態を  $Cu$  層が半導体的と行った場合で実現するエキシトン機構の可能性を示唆する。

4. 発表・出版

- 1, 2) *Synthetic Metals* 19, 81, 87 (1987);
- 分子構造討論会 (1986. 11月);
- 化学畑 (1986); 機能材料誌 (1986);
- CPL, in press (1987); 化学工学 (1987).

分 BLの協前  
 実 10.067  
 許 10.000

強電界中の表面と超微粒子の挙動

Dynamical Behavior of Surface and Cluster under Strong Electric Field

○塚田捷(東大理)

1. 研究目的・内容

[1] クラスタへの遅い電子の付着

Van der Waals 分子クラスタへの数 10 meV 領域の遅い電子付着現象は、最近実験的に発見された興味深い現象である。本研究では強結合電子-格子模型に基づき、 $(CO_2)_N$  クラスタに関して、①付着の起るしきい値クラスタサイズ  $N$  の存在、②入射電子エネルギーの増加に伴う付着断面積の急激な減少、③付着断面積とクラスタサイズ、構造との関係、などの問題を明らかにすることを目指した。

[2] Ar クラスタの“擬似”相転移

数個～数10個程度のクラスタの内部エネルギーを増しこゆくとき、固体的状態→液体的状態の移り変わりがあるのか？バルク系での相転移のような挙動は少数多体系でどのように現れるか？このような問題を分子動力学的なシミュレーションによって調べることが、本研究の目的である。

2. 研究方法・計算方法

[1] については、まず、中性  $(CO_2)_N$  クラスタの構造を、原子対ごとのレナード・ジョーンズ+クーロンポテンシャルを総和した全ポテンシャルエネルギーの最小化法で決定した。計算は  $N=2, 4, 7, 10, 13$  について行った。次にこれらの構造に対して、DV-X $\alpha$ -遷移状態法によって、垂直アフィニティ準位を決定した。この他に、強結合電子-格子模型が必要とされる種々の相互作用エネルギーを見積り、付着断面積の評価を行った。

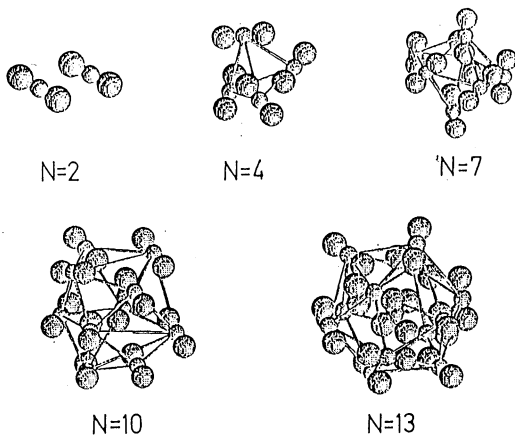


図1  $(CO_2)_N$  クラスタの構造

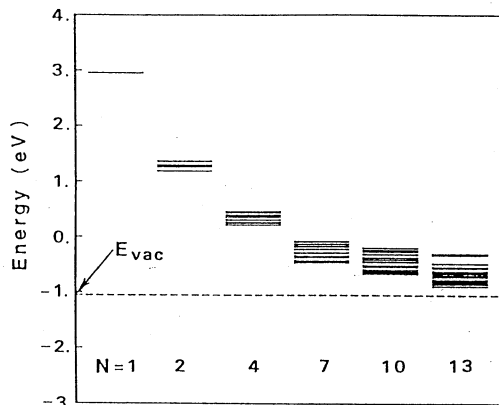


図2  $(CO_2)_N$  の垂直アフィニティ準位

[2]については、Ar<sub>7</sub>クラスターを選びレナードジョーンズ型原子間ポテンシャルを仮定して、Beemanのアルゴリズムを用いた分子動力学シミュレーションを行った。エネルギーを少しずつ増加させながら、各エネルギーで定常になったときの、一自由度あたり平均運動エネルギー、及びその揺動の様子、過渡的準安定構造、動径分布関数、全エネルギーの増加のさせ方によるヒステリシス、全角運動量の効果などを調べた。

### 3. 研究成果

[1]の(CO<sub>2</sub>)<sub>N</sub>クラスターは、非常に多くの準安定構造をもつことがわかった。中でも特に安定な構造を図1に示す。図2はそれらの構造に対応する垂直アフィニティー準位の分布である。これらの各種クラスターのアフィニティー準位間の相対位置は、精度のある結果であるが、これらと相対的な真空準位E<sub>vac</sub>の位置は基底の選び方によって依存する。そこで文献のab-initio CI計算と合うように、CO<sub>2</sub>モノマーについてのE<sub>vac</sub>を決め、他のクラスターも共通であると仮定した。このようなレベル分布を用いて計算した付着断面積を図3に示す。しきい値サイズがN=7<sup>\*\*\*</sup>あることは、実験とよく対応している。

[2]みかけ温度のゆらぎは、エネルギーが低いとき細かく均一であるが、それがあふしきい値をこえると、図4 b), c) のように局所温度が異なる状態をクラスターはゆつくりとさまよって歩くことになる。全エネルギーがより大きくなると、再び均一な挙動に戻るがこのときのゆらぎはずっと大きく、構成原子はクラスター全体をめぐり歩いている。図4 b), c) のような状態は、“擬似”相転移的な現象と反映するものである。

### 4. 発表・出版実績

塚田・島・常行・影島: "Microclusters" (Springer, 1987) p. 174, 塚田・島・常行・影島, J. Phys. Chem. 投稿中  
 島・塚田: Surface Sci., 投稿中, 塚田: パリイ  
 (1987) 7月号印刷中, 塚田・石田・島・寺倉:  
 第18回半導体物理国際会議, 常行・塚田:  
 Phys. Rev. B34 (1986) 5758, 田仲・塚田:  
 Solid State Commun. 61 (1987) 445.

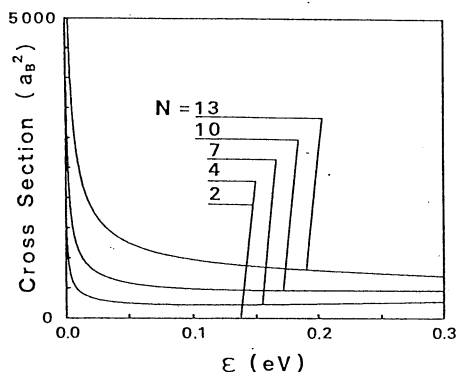


図3 (CO<sub>2</sub>)<sub>N</sub>クラスターの電子付着断面積

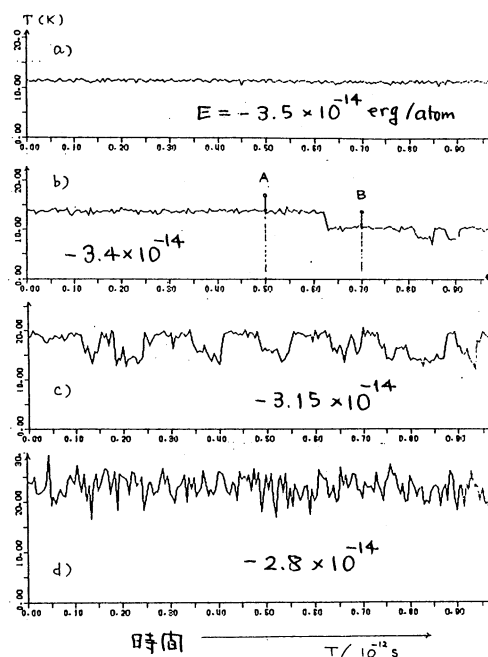


図4 Ar<sub>7</sub>クラスターのシミュレーション

分	B12	協前 協後
実	7,934	
許	4,911	
	9,200	
	15,200	

ポテンシャルエネルギー面と反応動力学に関する理論的研究

Theoretical Studies on the Potential Energy Surfaces  
and Reaction Dynamics

○ 神谷健秀 (東大工\*)

(\* 2月より 北里大薬)

1. 研究目的・内容

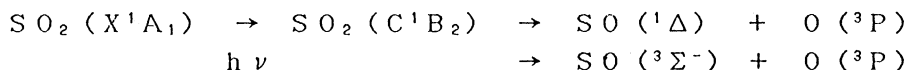
本研究は、主に比較的小さな分子の気相素反応過程に注目し、そのポテンシャルエネルギー面と波動関数の性質から、その反応系にみられる動力学的特性や反応機構を理解することを目的としている。具体的には次のような反応を研究対象とした。

(1)  $\text{SO}_2$  の光解離反応

(2)  $\text{HFCO}$  の単分子分解反応

1)  $\text{SO}_2$  の光解離反応のポテンシャル面

1) - 1.  $\text{SO}_2$  は、219 nm より短波長の光によって、 $\text{C}^1\text{B}_2$  状態が関与すると考えられる解離反応を起こす。近年の ArF レーザー (193 nm) を光源とした実験によれば、可能な反応経路は、



であるが、基底状態 ( $\text{SO} (^3\Sigma^-)$ ) のみが生成し、また、 $\text{SO}$  の振動・回転の非平衡分布が観測された。本研究は、反応に関与する励起状態のポテンシャル面を求め、反応経路を議論することを目的としたが、前年度の予備的な計算により、三重項状態を経由する経路を示唆する結果を得た。本年度は、より広範なポテンシャル面を計算し、反応機構に関する重要な知見を得た。

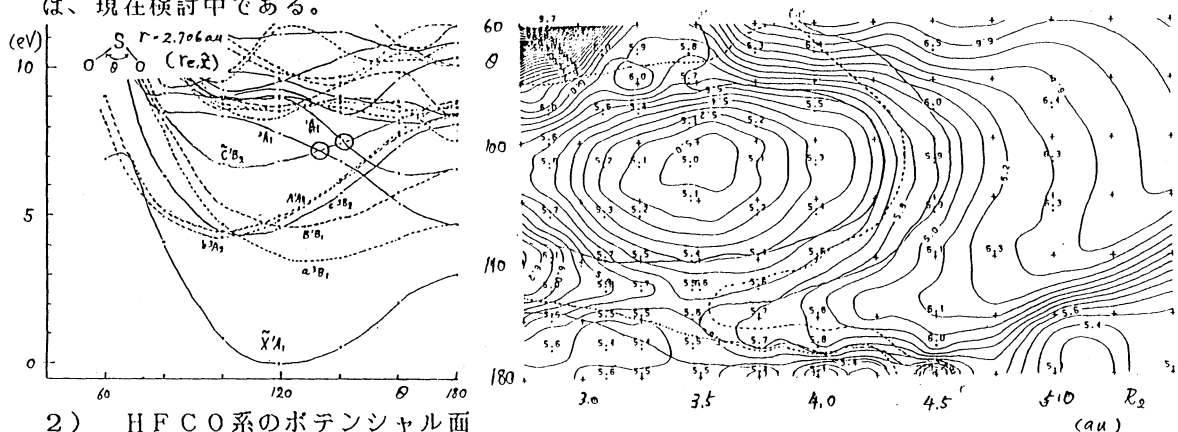
1) - 2. 研究方法

ポテンシャル面は CI 法によって計算した。基底関数は Huzinaga-Dunning の DZ + d ( $\text{S}[6s4p1d]$ ,  $\text{O}[4s2p1d]$ ) を用いた。分子軌道は、基底状態の RHF + IVO (Improved Virtual Orbital) によって定め、CI は、主に valence (SDTQ) CI を使った。主に使用したプログラムは、MELD である。

1) - 3. 研究成果

基底状態平衡構造近傍における各電子状態のポテンシャル面の結合角依存性を図に示す。C 状態は、非対称的な平衡構造をとり、基底状態よりやや長い結合距離を持つ ( $(R_1, R_2, \theta) = (2.869 \text{ au}, 3.467 \text{ au}, 108.3^\circ)$ )、V (SDTQ) CI /DZP) ため、多くの他の電子状態と接近・交差している。C 状態のポテンシャル面を2次元の図で示す ( $R_1 = 2.869 \text{ au}$  のみ固定)。破線、および実線は三重項状態との交差線を表す。光源のエネルギーで到達可能な領域に多くの状態との交差がみられる ( $2^3\text{A}'$ 、 $3^3\text{A}'$ 、 $3^3\text{A}''$ 、 $2^3\text{A}''$ )。最もエネルギーの低い交差点は、 $2^3\text{A}'$  状態とのもので、平衡点より結合角の大きなところ ( $\theta \approx 140^\circ$ ) にある。更に大きなところ ( $\theta \approx 155^\circ$ ) には  $3^1\text{A}'$  状態との avoided crossing、また直線構造 ( $\theta = 180^\circ$ 、 $R_2 \approx 4.2 \text{ au}$ ) には基底状態との conical crossing があり、基底状態の生成物しか観測されないという事実、回転の非平衡分布などを考察するとき、解離初期における変角振動の動きが重要であることが予想され

る。また、この様なポテンシャル面の複雑な構造は、微小ながら複数の機構の存在を示唆する実験結果と対応するものである。一重項・三重項状態間のスピン軌道相互作用の評価は、現在検討中である。



## 2) HFCO系のポテンシャル面

2) - 1. ホルムアルデヒド ( $H_2CO$ ) は、簡単な分子でありながら、光・熱分解反応に興味ある特徴を持ち、多くの実験的・理論的研究の対象とされて来た。その非素置換体である HFCO もまた同様の興味を持たれるが、解離生成物 HF が赤外活性であることなど、動力学的に更に興味深い点を持っている。理論的研究もなされているが、単分子分解反応の反応障壁が従来計算されたものより低いという実験報告がある。本研究では、*ab initio* 分子軌道法を用いて特に以下の2点について研究を行った。

① 3中心型遷移状態を経由する分解反応：



② HFCO系のポテンシャル面の広範囲の計算、競合する反応経路の検討

### 2) - 2. 研究方法

ポテンシャル面の計算は、主に 3-21G 基底関数を用い、RHF・UHF 法によっておこなった。特に①については、6-31G\*, 6-311G\*\* を用いて、Moller-Plessetの摂動法 (MP2~MP4) により電子相関の効果を検討し、ゼロ点エネルギーの補正を行った。全ての構造はエネルギー勾配法によって最適化した。使用したプログラムは主に Gaussian 82, Gaussian 80 である。

### 2) - 3. 研究成果

3中心型分解反応の反応障壁は、高精度の計算の結果、より実験と良い一致が得られた。このレベルの計算でも、H転移反応に対する優位は変わらない。広範なポテンシャル面の探索によって多くの停留点の構造を得た。F転移型カルベンは、非常に不安定でH転移に対するF転移反応の遷移状態は、存在しない。また、競合するF脱離によるHCOラジカル生成が十分に起こる実験条件では、FのH引き抜きによるHF生成の可能性も生じる。

## 4. 発表・出版実績

投稿準備中

分	BMB 協研
実	17.337
許	17.600

鉄ポルフィリン錯体の電子状態および分子構造に関する理論的研究

Theoretical studies on the electronic state and molecular structure of Fe-porphyrin complexes.

斎藤 稔 (名大、理)

#### 1、研究目的、内容

鉄ポルフィリン錯体は、生体内で重要な働きをする一連のヘムタンパク質に共通した反応中心である。ヘムタンパク質の反応過程において、鉄ポルフィリン錯体は鉄の電子状態と鉄近傍の分子構造とを小さなエネルギー差で柔軟に変化させることによって重要な役割を演じている。

近年、Scheidtらは、チトクロームC3の反応中心のモデルであるビス3クロル鉄ポルフィリン錯体  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OEP})(3\text{-Clpy})_2$  について、3クロルピリジン分子面の結合軸の回りの向き(図1の  $\phi$  で表す)に依存して鉄のスピン状態が異なることを報告した。すなわち、 $\phi = 41^\circ$  では低スピンと高スピンとのスピン平行状態に  $\phi \sim 10^\circ$  では中間スピンと高スピンとの量子混合状態にあるとした。この実験事実はチトクロームC3の機能との関連において興味を持たれているが、その原因は、未だに理論的に明らかにされていない。

筆者は、分子研計算機センターの柏木浩助教授と協力して、ビスピリジン鉄ポルフィリン錯体  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{P}(\text{py})_2$  (図1) に対して Ab initio 分子軌道計算を行うことによって鉄の電子状態と軸配位子の向きとの関係について理論的研究を開始した。(60年度協力研究) その後の61年度協力研究(前期)と施設利用によって以下に示すような成果を挙げた。

#### 2、研究方法、計算方法

ビスピリジン鉄ポルフィリンはC<sub>2h</sub>対称性を持つ。対称性はピリジンの回転に対して保たれる。鉄とピリジンとの結合距離として、スピン状態に特徴的な値2.1 Å(低スピン)と2.3 Å(中間スピン、高スピン)を選びそれぞれについてピリジンの向きを変えて( $\phi = 0^\circ$  と  $45^\circ$ ) 計算を行った。

#### 3、研究成果

ピリジンの回転( $\phi = 45^\circ \rightarrow 0^\circ$ )に伴うエネルギーの変化を様々な鉄の電子状態について計算した。得られた結果を表1に示す。この表から次のようなことが分かる。(1) 低スピン状態(最低エネルギー状態は2B<sub>3g</sub>と2B<sub>2g</sub>、鉄とピリジンとの平行結合距離は2.1 Å近傍)では、 $\phi = 0^\circ$ の向きは $\phi = 45^\circ$ に比べてエネルギーが約6 kcal/mol高い。したがって、ピリジンは $\phi = 0^\circ$ の向きをとりえない。この結論はScheidtらの実験結果と一致する。

(2) 中間スピン状態(最低エネルギー状態4B<sub>1g</sub>および高スピン状態6A<sub>g</sub>)では、鉄とピリジンとの平行結合距離は2.3 Å近傍であるためにピリジンはどちらの向きもとらう。(3) ピリジンの向きが $\phi = 0^\circ$ での低スピン状態の不安定化は、鉄-ピリジン平行結合距離が2.3 Å(ピリジン-ポルフィリン間の立体反発は小さいと考えられる)においても見られる。この不安定化の原因は、ピリジンの回転に伴って鉄のd $\pi$ 軌道(d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>)の向きが図2に示すように変化するためであることを次のようにして明らかにした。

即ち、上下のピリジンを取り去った四配位鉄ポルフィリン FeP について、鉄のd $\pi$ 軌道の向きを図2のように変えて計算を行った(ピリジンがなくともD<sub>2h</sub>対称性を仮定することによって可能である)。その結果、表1に示すようにピリジンの回転によるのと同様のエネルギー変化が再現された。これらのことは、いずれも今回の計算で初めて明らかになったことである。現在、更に組織的な計算と詳細な分析を行っている。

#### 4、発表、出版実績または予定

斎藤、柏木 分子構造総合討論会、61年11月2日、大阪

表 1 ビスピリジン鉄ポルフィリン FeP(py)2 におけるピリジンの回転  
 ( $\phi = 45^\circ \rightarrow 0^\circ$ ) に伴うエネルギーの変化(kcal/mol)  
 および四配位鉄ポルフィリン FeP における d  $\pi$  軌道 (dxz, dyz)  
 の回転に伴うエネルギー変化。(kcal/mol)

状態	3 d 電子配置 (x y, x z, y z, z 2, x 2-y 2)	FeP (py) 2		FeP
		2. 1 A	2. 3 A	
2B3g	(2, 2, 1, 0, 0)	6. 4	5. 4	9. 2
2B2g	(2, 1, 2, 0, 0)	6. 9	5. 8	9. 2
2Ag	(1, 2, 2, 0, 0)	2. 9	0. 8	-0. 1
4B1g	(2, 1, 1, 1, 0)	2. 5	0. 6	-0. 3
4B2g	(1, 2, 1, 1, 0)	-5. 0	-2. 8	-1. 6
4B3g	(1, 1, 2, 1, 0)	-6. 4	-3. 4	-1. 6
6Ag	(1, 1, 1, 1, 1)	8. 5	0. 4	0. 0

図 1 ビスピリジン鉄ポルフィリン  
 FeP(py)2 の分子構造。  
 上下のピリジンは結合軸の  
 回りに回転する。この回転角を、  
 ピリジンを含む平面と  
 Fe- (ポルフィリン窒素) 結合  
 との成す角  $\phi$  で表す。

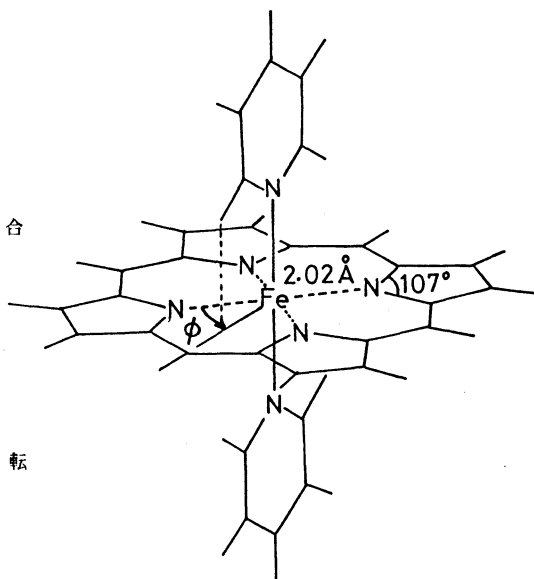
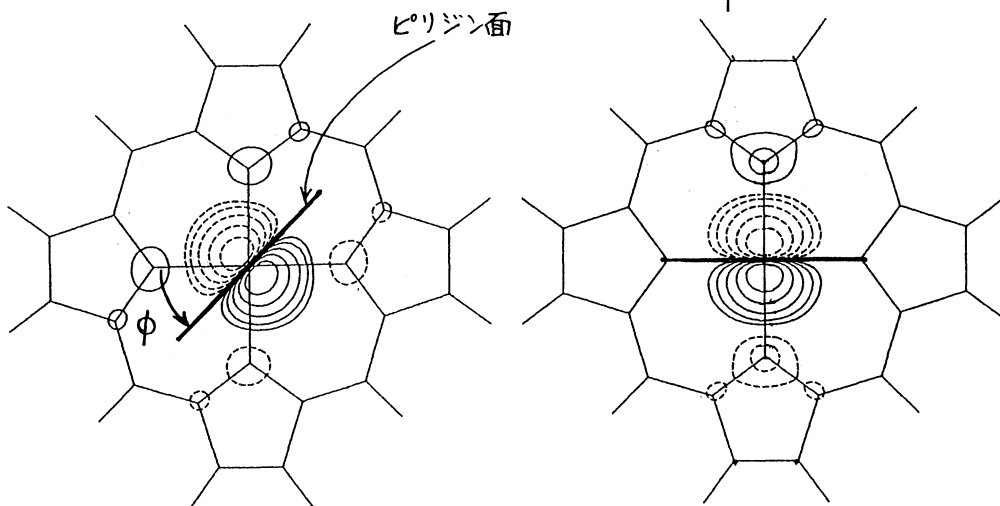


図 2 ビスピリジン鉄ポルフィリン  
 FeP(py)2 におけるピリジンの回転  
 ( $\phi = 45^\circ \rightarrow 0^\circ$ ) に伴う  
 鉄の d  $\pi$  軌道の向きの変化。



分	BM9	海前協定
実許	9.869	
	10.507	
	10.800	
	16.000	

液相における電子移動反応に関する理論的研究

Theoretical Study on the Electron Transfer Reaction in Liquid Phase

加藤 重樹 (専任教養)

(A) 溶媒和電子の構造に関する研究

1. 研究内容

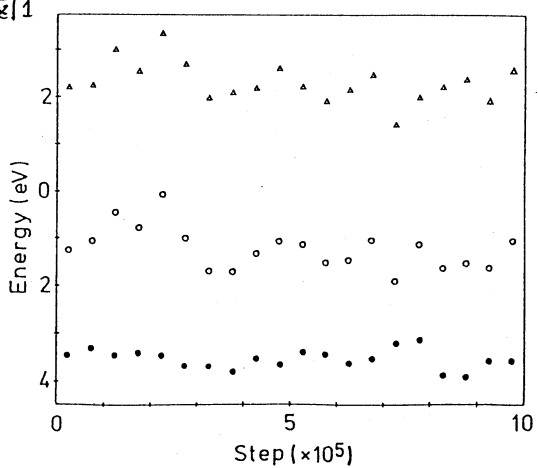
溶媒和電子の生成・消滅過程に関する研究は、溶液内における電子移動反応の機構を知る上での基礎的な情報を与えます。水和電子については、これまで多くの実験的・理論的研究がなされてきたが、その構造を初めとして、今後の解明を待たれていゝ点も多くある。本研究では、分子軌道法を用いて、水-電子間有効ポテンシャルを求め、それを用いて水和電子の構造に関するモンテカルロ計算を行なった。

2. 研究方法

UH方法を用いて、水+電子系のエネルギーと、電子を表わす基底関数の座標の関数として計算し、水-電子間有効ポテンシャルを求めた。これは、最小二乗法により、多くの計算によるエネルギーと良く再現する様にして求めた。種々の有効ポテンシャルの型を仮定した。結果的には、点電荷モデルが非常に良いことが分かった。モンテカルロ計算は、電子の周りに216個の水分子を配置し、約200万ステップについて行ない、後半の約100万ステップを用いて解析をおこなった。また、水和のエネルギーの計算をするため、水分子216個に関する計算をおこなった。

3. 研究成果

図1に、解析に用いた約100万ステップにおける電子のエネルギー準位、水分子間の相互  
相互作用エネルギー、水和エネルギーの変  
化を示した。図から明らか様な様に、電  
子のエネルギー準位は、約3.5 eVとな  
り、そのゆらぎは小さかった。一方、  
水分子間の相互作用エネルギーのゆらぎ  
は非常に大きく、従って、水和エネル  
ギのゆらぎも非常に大きいことが分  
かった。水和エネルギーは、1.21 eVとな  
り、実験値1.72 eVより週小に評価され  
ている。これは、水-電子の有効ポテ  
ンシャルを求めた際、水分子1個からの  
寄与のみを考慮し、水-電子の相互作用  
が加法的であるとした点及び、相互作用  
の領域をtruncateしたことによると思  
われる。水和電子の吸収スペクトルは  
非常に幅広く、知波長方向に尾を引  
くこと知られているが、今回の計



○ 水和エネルギー  
● 電子エネルギー準位  
△ 溶媒相互作用エネルギー



算では、励起エネルギーの絶対値は、適度に評価されているが、定性的には、実験的に知られている傾向が得られた。これは、従来考えられていたより水和水電子近くの水の配向が flexible であることに起因している。

### 〔B〕 ベンゼンの無輻射遷移に関する理論的研究

ベンゼンを初めとする芳香族化合物の無輻射遷移の機構については、これまで数多くの研究がなされてきた。理論的には、多くの場合、FermiのGolden rule に基づく擾動的取り扱いが大部分であった。しかし、ベンゼンの内部変換の様相に励起状態と基底状態のエネルギー差が5 eV 近くもある系では、上述の取り扱いは不十分であり、ポテンシャル面の交叉領域についての詳細な検討が不可欠である。本研究では、MCSCF法及びMCSCF-CI法により、基底及び励起状態のポテンシャル面を求め、さらに基グリマ複数ポテンシャル面間の遷移を取り扱う反応座標モデルを用いて、ベンゼンのS<sub>1</sub>状態からの内部変換の速度を計算した。更に、近年、問題となつてくるオオチャネルの起源について新しい機構を提案した。

#### ・研究方法

ベンゼンのS<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>状態のポテンシャル面を6軌道6電子のMCSCF (CASSCF) 法により計算し、ベンゼン-アプレフルベン反応経路及びその近傍を解析関数を用いて表わした。

ベンゼン、アプレフルベンの変定構造及びそれと結ぶ反応経路は、STO-3G基底を用いたMCSCF法により求めた。また、反応経路に沿った力の定数も同様の方法により計算した。更に、MIDI4基底を用いたMCSCF-CI計算により、反応経路沿いのエネルギーを求めた。内部変換の速度は、反応座標モデルにより、統計的仮定を導入して計算した。

#### ・研究成果

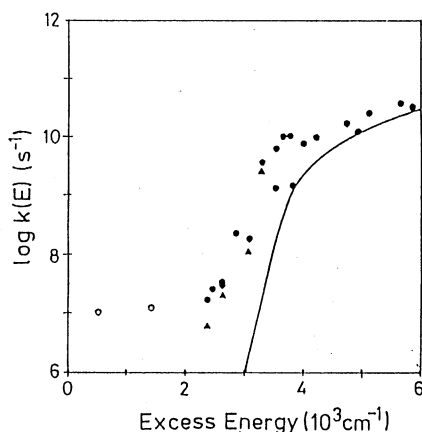
図2に、S<sub>1</sub>状態における過剰振動エネルギーの関数として求めた内部変換速度を、計算値、実験値に示した。計算値は、実験値に比べ若干、小さな内部変換速度となつてゐるが、これは、ポテンシャル面交叉のエネルギーが500 cm<sup>-1</sup> 程高くなつてゐることに起因すると考えられる。この点を考慮

すると、計算値は、実験値をよく再現している。図から明らかな様に、内部変換速度は、3800 cm<sup>-1</sup> より低エネルギーでは、急激に減少してゐるが、これは、このエネルギー値以下では、励起状態から基底状態への遷移が、ゲート効果によるのみ進行することによつてゐる。従つて、オオチャネル領域での無輻射遷移速度の急激な増加は、三重項への系間交叉から内部変換への無輻射遷移機構の変化によるものと考えられる。

#### ・発表予定

〔A〕 投稿準備中

〔B〕 投稿中



分子振動の旋光強度の理論計算

分	803	協栄
実	7,969	
計	8,000	

Theoretical Calculation of Vibrational Optical Activity

○菅田 宏 (阪大蛋白質研)

1. 研究目的・内容

可視・紫外領域における電子状態の遷移に対する円偏光二色性 (CD) は、溶液中における光学活性分子の構造研究に古くから用いられてきた。電子遷移に対する CD は、その対象が発色団を持つ分子に限られ、観測される吸収帯も数少なく得られる情報には限りがある。一方赤外領域には、分子の振動状態の遷移に由来する吸収が、振動原子変位が分子の特定部位に局在化した特性吸収帯から分子全体が変位するような振動型まで、多種多様な吸収帯として観測される。そのため赤外領域における分子振動に対する円偏光二色性 (IRCD, VCD) では、対象となる分子は限定されず、分子の局所的な絶対配置および分子のコンホメーションに関するキラティについての情報が同時に得られる等、電子遷移に対する CD にはない特徴がある。この 10 年間の測定技術の開発により、VCD の測定がルーチンに行えるようになり、光学活性分子の新しい研究手段として、その有用性が示され注目されている。VCD の理論的取扱に関しては、通常の Born-Oppenheimer 近似の範囲では、分子振動の遷移磁気双極子能率に対する電子からの寄与がゼロになることから、VCD の正確な理論計算は全く行われていなかった。そのため fixed partial charge model、bond dipole model あるいは dynamic polarization model のような経験的モデルによって、VCD スペクトルの解釈がなされてきた。しかし、これからのモデルでは遷移磁気双極子能率の見積りに限界があった。1985 年 P. J. Stephens により、基底電子状態の波動関数  $\Psi_0$  の核変位  $\Delta R$  に対する依存性 ( $\partial \Psi_0 / \partial R$ ) および外部静磁場 (H) の振動に対する基底電子状態の変化 ( $\partial \Psi_0 / \partial H$ ) より VCD の旋光強度が計算できることが示された。本研究では、GAUSSIAN 82 を修正して、VCD の理論計算のためのプログラムを開発し、分子内水素結合系の VCD の理論計算を行った。

2. 研究方法・計算方法

平衡核配置  $R^\circ$  における電子基底状態の波動関数を  $\Psi_0(R^\circ)$  とすれば、核配置 (R) における電子基底状態の波動関数  $\Psi_0(R)$  は

$$\Psi_0(R) = \Psi_0(R^\circ) + (\partial \Psi_0 / \partial R)_0 (R - R^\circ)$$

静磁場 (H) における電子基底状態の波動関数  $\Psi_0(R, H)$  は

$$\Psi_0(R^\circ, H) = \Psi_0(R^\circ, 0) + (\partial \Psi_0 / \partial H)_0 H$$

と表される。ここで  $R^\circ$  は平衡核配置、核変位 ( $R - R^\circ$ ) は基準座標  $Q_i$  を用いて

$$R_\lambda - R_\lambda^\circ = \sum L_{\lambda i} Q_i$$

$$L_{\lambda i} = \partial R_\lambda / \partial Q_i$$

基準振動  $i$  の  $0 \rightarrow 1$  遷移に対する電気および磁気遷移双極子能率は、Stephens の理論によれば次のように与えられる。

$$\langle 1 | \mu | 0 \rangle_i = (\partial \mu / \partial Q_i)_0 \langle 1 | Q_i | 0 \rangle$$

$$\langle 1 | m | 0 \rangle_i = (\partial m / \partial P_i)_0 \langle 1 | P_i | 0 \rangle$$

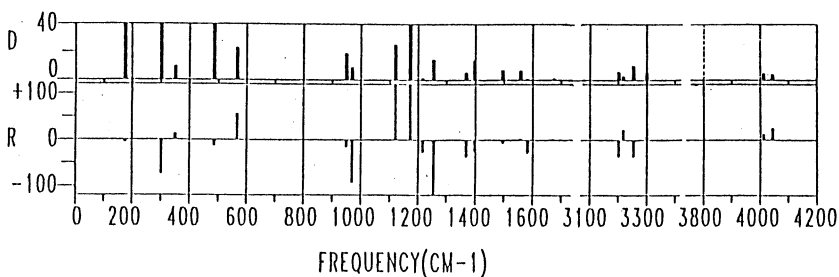
ここで、 $P_i$ は基準座標 $Q_i$ に共役な運動量演算子、 $-i\hbar(\partial/\partial Q_i)$ 、である。閉殻分子のHF法を用いて

$$\begin{aligned} (\partial \mu_\alpha / \partial Q_i)_{\psi_0} &= \sum (\partial \langle \psi_0 | \mu_\alpha | \psi_0 \rangle / \partial R_{\lambda\beta})_{\psi_0} L_{\lambda\beta, i} \\ (\partial \langle \psi_0 | \mu_\alpha | \psi_0 \rangle / \partial R_{\lambda\beta})_{\psi_0} &= Z_\lambda \delta_{\alpha\beta} - 2 \text{trace} \{ C^* (\partial \mu_\alpha / \partial R_{\lambda\beta}) C + 2 (\partial C^* / \partial R_{\lambda\beta}) \mu_\alpha C \} \\ (\partial m_\alpha / \partial P_i)_{\psi_0} &= \sum \{ (e Z_\lambda / 2) \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} R_{\lambda\beta}^2 \\ &\quad - 2 i \hbar \langle (\partial \psi_0 / \partial R_{\lambda\beta})_{\psi_0} | (\partial \psi_0 / \partial H_\alpha)_{\psi_0} \rangle \} L_{\lambda\beta, i} \\ &\quad \langle (\partial \psi_0 / \partial R_{\lambda\beta})_{\psi_0} | (\partial \psi_0 / \partial H_\alpha)_{\psi_0} \rangle \\ &= 2 \text{trace} \{ [ (\partial C^* / \partial R_{\lambda\beta}) S + C^* (\partial S / \partial R_{\lambda\beta}) ] (\partial C / \partial H_\alpha) \} \end{aligned}$$

ここで、 $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ は3階の逆対称単位テンソル、 $C$ はMO係数行列(AO数 $\times$ 被占MO数)、 $S$ は重なり積分、 $\mu$ は電気双極子能率積分である。上式の計算で必要な量の多くは、GAUSSIAN82から得られるので、それを取り出すようプログラムを改造し、さらに $(\partial \mu / \partial R_{\lambda\beta})$ を計算するプログラムを追加した。 $(\partial C / \partial H_\alpha)$ についてはCPHF法で解析的に計算できるが、原子数 $\times 3$ 成分の $(\partial C / \partial R_{\lambda\beta})$ と異なり、 $\alpha = x, y, z$ の3成分のみでよいので、finite perturbation法による数値積分で計算した。この計算には京大工・中辻・諫田・北尾による磁場存在下のHF計算プログラム(MPROP)を改造して用いた。プログラムの整備は、分子研諸熊教授の協力を得て行った。

### 3. 研究成果

1, 2-ジオールの分子内水素結合系のVCDを解析するために、最も単純な1, 2-エタンジオールについて計算を行った。基底関数として3-21G、6-31G、6-31G\*系を用いて、平衡構造の最適化を行い、基準振動、吸収強度および旋光強度を計算し、これらの量の基底関数依存性を検討した。その結果6-31Gおよび6-31G\*系から得られた結果は類似しているが、3-21Gの結果はかなり異なっており、3-21Gの基底では不十分であることがわかった。6-31Gでの計算結果、最も安定なコンホメーションは、H-O-C-C-O-Hに関しG<sup>-</sup>G<sup>+</sup>T、次いでG<sup>-</sup>G<sup>-</sup>G(1.1 kcal/mole)で、いずれも分子内水素結合した構造であった。両者に対して分子内水素結合したO-H伸縮振動の旋光強度は正符号と計算され、実験から推定された結果と一致しており、VCDの理論計算が実測スペクトルの解析に有用であることを示している。G<sup>-</sup>G<sup>-</sup>T構造に対する計算結果を図に示す。更に複雑な系についての計算を進めている。



### 4. 発表。出版実績

諸熊、菅田 分子構造総合討論会、61年11月 大阪

諸熊、菅田 Chem. Phys. Lett.、134、23 (1987).

# NOの多光子イオン化機構のMQDT解析

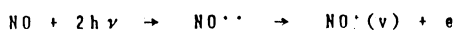
分	B07 物理
実	5,160
許	8,000

## MQDT Analysis of Multiphoton Ionization of NO

○ 中島 慶治 (九大総理工)

### 1. 研究目的・内容

本研究は、NO分子の多光子励起によるRydberg状態を経由した自動イオン化機構、



を多チャンネル量子欠損理論(MQDT)に基づいて解析し、高励起分子の動的過程についての知見を得ることを目的とする。特に、電子的超励起状態とRydberg状態との結合による自動イオン化機構に着目して計算を行う。なお、本研究は中村宏樹教授(分子研)との協力研究である。

### 2. 研究方法・計算方法

超励起分子の動的挙動を多チャンネル量子欠損理論を用いて計算する際に必要な物理量としては、図1に示すように①Rydberg状態とイオン状態の結合を支配する量子欠損の核間距離依存性 $\mu(R)$ 、②解離性超励起状態とイオン状態・Rydberg状態との間の結合 $V_{ij}(R)$ 、③解離性超励起状態のポテンシャルカーブ、である。本研究では、ab initio法により計算した $\mu$ を用いて、実際のNOのRydberg状態の自動イオン化スペクトルをシミュレートし、②及び③を推定することを目的とする。②・③は非経験的計算が困難な量であり、実験結果からこれらの物理量を得ることは極めて有効である。

#### a) 量子欠損の核間距離依存性の計算

NOのRydberg状態の量子欠損は主にSCF法を用いて計算した。また、SCF法が妥当か、否かを確認するために一部CI計算も行った。

SCF法では、NO<sup>+</sup>についてのRHF計算を行い、その空軌道の軌道エネルギー $\epsilon$ を対応するRydberg軌道のエネルギーとし、これから量子欠損 $\mu$ を

$$\mu = (2\epsilon)^{1/2} - n$$

により計算した。用いた基底関数系は、NO<sup>+</sup>コアとしてDZ+Pを、またRydberg軌道を記述するため、s, p, d軌道に各7~9個(Rydberg軌道の主量子数ではn=1.5~5.5に対応する)の原

図1 高励起分子の動的挙動

始ガウス関数系を用いた。Rydberg軌道用の原始ガウス関数の位置は、事前にDZ+Pのみの基底系による計算を行って計算したNO<sup>+</sup>の電荷中心に置いた。CI法では、同様の基底関数系を用いてNO<sup>+</sup>、NO<sup>+</sup>について計算して $\mu$ を決定した。

使用したプログラムは、SCF法・CI法共に分子研ライブラリのMELDである。

#### b) MQDT計算

上記の方法により得た $\mu(R)$ の核間距離依存性を用い、解離性超励起状態とイオン状態・Rydberg状態との結合を取り入れたMQDT計算を行う。この際、上記の②、③の物理量は実験結果を再現するように最適化する。この操作により、解離性超励起状態のポテンシャルカーブ、およびイオン状態・Rydberg状態との結合強度を推定する。MQDT計算は自作のプログラムにより行う。

### 3. 研究成果

Rydberg状態の量子欠損の核間距離依存性は、 $ns\sigma$ 、 $np\sigma$ 、 $np\pi$ 、 $nd\sigma$ 、 $nd\pi$ 、 $nd\delta$ の各Rydberg系列について行った。

Table 1 に、SCF法により計算した $4d\delta$ 状態の量子欠損を示す。 $NO^+$ についてはSD-CI、 $4d\delta$ 状態については1電子をRydberg軌道に固定し $NO^+$ に相当する軌道内でSD-CIとしたCI計算を行ったところ、量子欠損の絶対値は0.02程度大きくなり実測値 ( $R=2$  a.u.で0.07) に近くなるが、核間距離依存性は殆ど変化しなかった。従って、 $NO$ においては電子相関、及びRydberg電子による $NO^+$ コアの分極等は量子欠損の核間距離依存性に影響しないことが分かった。

Table 1 に示したように、 $nd\delta$ 系列では量子欠損の核間距離依存性は小さく、 $d\mu/dR \sim 0.02$ であった。これに対して、 $np\pi$ 系列では $d\mu/dR \sim 0.1$ と核間距離依存性が大きかった。 $d\mu/dR$ は、Rydberg状態とイオン状態との原動結合を支配する。従って、 $nd\delta$ 系列では振動自動イオン化の寄与は小さく、解離性超励起状態を経由する電子的自動イオン化が重要になると推定される。

阿知波等による $nd\delta$ 系列の自動イオン化による $NO^+$ の振動分布の測定結果において、 $B^2\Delta$ 状態を経由する機構が支配的であると結論している。それに対して、 $p\sigma$ 系列の実験結果からは、振動による自動イオン化と解離性超励起状態を経由する自動イオン化の競合が起こっていることが報告されている。このことは、上述の計算結果と一致する。

### 4. 発表、出版実績または予定

- 1) 阿知波、木村、中島、中村, 分子構造討論会, 1986年11月 大阪.
- 2) 中島、中村、阿知波、木村, 化学反応討論会, 1987年6月 東京, 予定.
- 3) 中島、中村、阿知波、木村, J. Chem. Phys., 投稿予定.

Table 1.  $4d\delta$ 状態の量子欠損の核間距離依存性.

R(a.u.)	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4
$\mu_{SCF}(R)$	0.035	0.032	0.028	0.023	0.018

分	CA4 施
実	26,606
許	28,000

蛋白質立体構造の変化と運動

Changes and dynamics of protein conformation

° 郷信広（九大理）、野口俊之（九大工）、水野裕重（九大理）、吉沖周三（八代高専）、勝山マリコ（九大理）、安部晴男（西日本工大）、入佐正幸（九大理）、松隈純滋（九大理）、肥後順一（九大理）

1、研究目的・内容

蛋白質の折れたたみ過程と生状態における立体構造のダイナミックスのシミュレーションを大きな研究テーマとしている。折れたたみ過程は物理学の立場からは、情報を持った有限系における一次相転移類似現象の運動論と位置づけることができる。生物学の立場からは、生体を構成している最小単位である蛋白質分子の自立的形態形成過程と位置づけられる。この過程の詳細の解明は、アミノ酸配列に基づく蛋白質の特異的立体構造決定の分子的仕組みの解明につらなるものであり、生物学的に極めて重大な意味を持つ立体構造予測法の基礎となるべきものである。一方、生状態における立体構造のダイナミックスの解明は蛋白質分子が持つ生理的機能の発現の分子的仕組みの解明に不可欠の前提である。

2、研究方法・計算方法

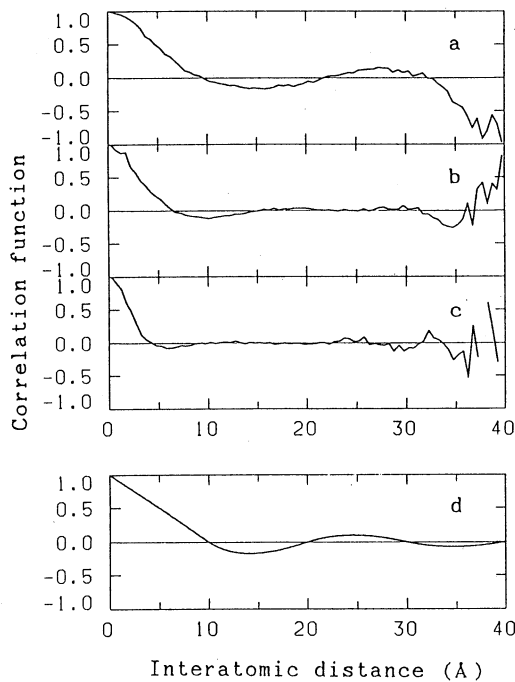
我々は、二段階のステップを踏んで、生状態における立体構造のダイナミックスのシミュレーションを行っている。第一のステップは、生状態における蛋白質の持つ立体構造エネルギー関数の極小点をもとめ、そのごく近傍での振動的ゆらぎを、基準振動解析によって求めるものである。この解析により、蛋白質分子中の共同的動きを表す変数としての、基準振動変数を定義することができる。第二のステップは、第一のステップで得られた基準振動変数を独立変数として、立体構造のゆらぎをモンテカルロ・シミュレーションを行うことである。今回は、この研究の第一ステップを、58残基からなる小さい球状蛋白質BPTIに適宜してえられた動的構造に関する新しい描像を報告する。

3、研究成果

図1は、計算によって得られた3つの基準振動における原子の変位の様子を立体図で示している。3つの基準



振動の振動数は上から  $11.7 \text{ cm}^{-1}$ 、 $37.2 \text{ cm}^{-1}$ 、および  $92.0 \text{ cm}^{-1}$  である。振動数の低い振動モードにおいては、原子変位ベクトルが空間的に滑らかに変化しているのに対して、振動数の高いモードにおいては、原子変ベクトルはより乱雑に変化している。この様相をより定量的に調べるために、それぞれのモードにおける変位ベクトルの向きの相関関数を計算した。結果が図2である。図中のdは、 $20 \text{ \AA}$ の波長を持つ平面波に対して、同様に変位ベクトルの相関関数を計算したものである。この相関関数は、波長の半分、すなわち節面間の距離のところまで0となる。



このことから蛋白質の基準振動について計算した相関関数が最初に0になる距離  $d_1$  を、このモードにおける節面間距離の平均と理解することができよう。この解釈に基づき基準振動を構成している主要な弾性波の波長をみつめる。この波長と既にわかっている振動数から、弾性波の音波の波長が、従ってそれからヤング率が求められる。表1には、このようにして各基準振動モードからもとめられた蛋白質分子のヤング率が示してある。波数の  $120 \text{ cm}^{-1}$  モードのヤング率は、ポリペプチド鎖について実験的にも測定されている常識的な値である。これに対して、波数が  $4.4 \text{ cm}^{-1}$  のモードにおいては、ヤング率がそれより2桁柔らかい。球状蛋白質中の振動数の低い基準振動モードは、蛋白質の種々の物性や生理活性に大きな影響を持つ大きな自由度対応しているが、これらのモードにおいて蛋白質分子は柔らかく振舞うという興味ある

結果がえられた。

Table 1. Effective mechanical properties of BPTI in very low frequency normal modes.

	normal mode			
	4.4	30	60	120
frequency of normal mode in wave number $k$ of corresponding light in $\text{cm}^{-1}$ .	4.4	30	60	120
inter-nodal-plane distance $d_1$ in $\text{\AA}$ .	10.6	6.8	4.5	3.3
velocity $v (=2ckd_1)^*$ of equivalent plane wave in $10^2 \text{ m s}^{-1}$	2.8	12	16	24
Young's modulus $E$ in $10^{11} \text{ dyn cm}^{-2}$	0.008	0.14	0.27	0.6

\*  $c$  is the light velocity, i.e.,  $c=3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ .

#### 4、発表・出版実績

大久保、小林、下西、京極、Braun、郷、Biopolymers 25, s123 (1986)

水野、李、中村、小寺、加藤、郷、泉屋、Biophys, chem, 25, 73 (1986)

## 固体メタンおよび水の物性の研究

分	CA8 施
実	41,514
許	41,600

Study of the properties of solid methane and water

○片岡洋右(京大理), 岡田謙吉(岐阜大教養), 辰巳 武(京大理), 岡本博文(京大理), 松本充弘(京大理)

### 1. 研究目的・内容

ab initio Molecular Orbital (MO) 計算から求められた水-水2体ポテンシャル関数を使い, 流動相における水の非経験的状态方程式を, 分子動力学計算(Molecular Dynamics)から決定する. それから得られた熱力学量を実験値と比較する. 良い比較ができれば, 今後の水及び水溶液の計算機実験の基礎となる.

### 2. 研究方法・計算方法

MDの方法は通常の micro canonical MD であり, 一つのMDのランの中では, 分子数 $N$ , 体積 $V$ , 全エネルギー $E$ は一定である.

基本セルの中の分子数を  $N = 216$  とし, 立方体的な周期境界条件を仮定した. 並進運動と回転運動を共に Verlet のアルゴリズムにもとずき, 時間刻みを  $dt=0.5$  fs として解き, 6000 ステップ経過後の6000 ステップを使い統計を取った. 低温では, 必要に応じ12000ステップの計算を3回程度繰り返した. 低温の液体のサンプルは, 高温でのランダムな配向のサンプルをじょじょに温度を下げて作った.

相互作用エネルギーの和は, exp で表される短距離部分は, いわゆる minimum image convention に従った. 長距離部分(クーロン項)は Ewald の方法に拠った.

プログラムは CCP5 プログラム・ライブラリの中の "MDMPOL" を元にして作った. このプログラムMDMPOLはスーパー・コンピュータCRAY-1用に書かれており, 分子科学研究所のスーパー・コンピュータでも高いベクトル性能が得られる. S810/10を使って, 12000ステップの計算に要するCPU時間は約94分である.

### 3. 研究成果

先ず, MO計算から得られた Matsuoka, Clementi and Yoshimine; Yoon, Morokuma and Davidson; Clementi and P. Habitz; Carravetta and E. Clementi の4種類のポテンシャル関数を仮定し, 通常密度での圧力 $P$ を温度 $T$ の関数として求めた. 実験値との比較から, 温度変化が最も良く実験と合う Carravetta and Clementiポテンシャル(以下でCCと略す)を選んだ(第1図). ポテンシャル関数の代表的断面を第2図に示す. 第1図に現れた低温度での圧力の違いは, 高密度氷と低密度氷の0Kでのエネルギーの差で理解できる. CC では, 高密度氷の方が低密度氷よりエネルギーが高く, その差の大きさも妥当なものである. 第3図に示したように接線を引いて,  $T=0$  Kにおける転移圧 $P_{TR}$ を求めた. CCでは,  $P_{TR} = 5.7 \times 10^2$  MPa と妥当な値が得られた.

なお CC に付いては, Clementi らの通常密度・室温でのモンテカルロ計算から, 液体の構造は, X線及び中性子散乱の実験と良く合う事が確かめられている.



次に、CCポテンシャルを仮定して、密度-温度平面内の広汎な領域についてMDシミュレーションを実行し(第4図参照)、圧力 $P$ とポテンシャル・エネルギーの平均値 $U^{\circ}$ を計算した。 $^{\circ}$ は過剰量を意味する。過剰量とは水分子と同じ大きさの質量と慣性モーメントを持ち自由な並進回転運動をする理想気体での値を原点と選んだ時の熱力学量を意味する。

この圧力 $P$ と $U^{\circ}$ との計算値を、最小自乗法により、ヘルムホルツの自由エネルギーを温度 $T$ と密度 $\rho$ の関数として表現し、状態方程式として整理した。

展開係数の個数は32である。

最小自乗法による一定体積のもとでの、圧力 $P$ の温度変化の平滑化の例を第5図に示した。第6図に等圧力線を体積 $V$ と温度 $T$ を独立変数と選び、 $P = P(V, T)$ の形で示した。実験値と比較して概ね対応している事が分かる。等エネルギー線及び等エントロピー線も同様に得られた。これらに置いては、実験値と更に良い一致が得られた。図の中の実線が気液全体のデータにより定められた状態方程式であり、鎖線は液相のデータから定められた状態方程式で、特に過冷却状態ではこの方が良くあう。

計算による圧力状態方程式を使い、等温線上での圧力の体積微分から、臨界温度を定めた。表1に於て、この様にして得られた気液臨界点の計算値を実験値と比較した。良く一致している。

第7図に熱膨張係数 $\alpha$ の温度変化を圧力 $P = 0.1 \text{ MPa}$ と $P = 100 \text{ MPa}$ とで巨視的実験の結果と比較した。常圧( $P = 0.1 \text{ MPa}$ )では、温度 $T$ が $100^{\circ}\text{C}$ 以上と $0^{\circ}\text{C}$ 以下の準安定状態をも含めて載せてある。常圧での値が少し大きいと全体として良く実験値を再現している。ここで、今回の計算には adjustable parameter は一つもない事を強調しておきたい。

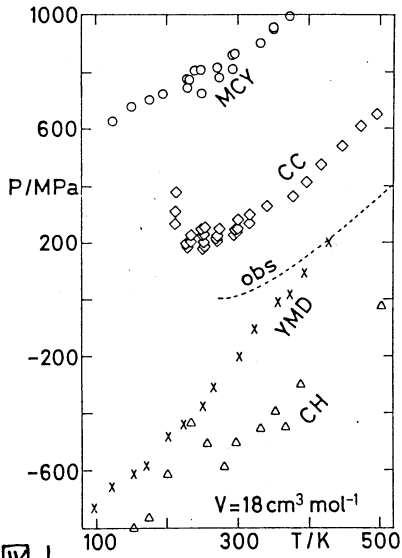
等温圧縮率 $\kappa_T$ の計算値の温度変化を第8図に示した。ここでも、全体として良く実験値を再現している。常圧での値が少し大きい。この理由は、圧力を実験値と共通に選んだ為、体積が実験値より大きくなっている為である。水における大きな熱容量も再現された。(第9図)

室温で、通常の密度でのエントロピーなどの熱力学量の数値を表2で比較した。この様に同じ密度で実験値と比較すると、圧力以外の熱力学量は大変良く一致する。

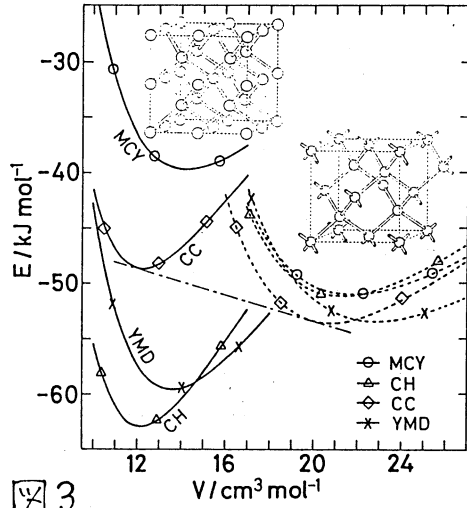
次に氷での計算値と実験値の比較を行う。常圧の氷として簡単の為、立方氷を仮定して、 $T=273\text{K}$ での体積を求めた。氷の体積と液体の水の体積との比較を表3に挙げた。半定量的な一致が得られ水の方が氷より密度が高い事が示された。

#### 4. 発表・出版実績又は予定

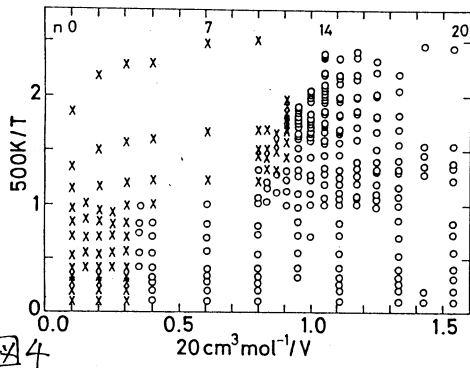
- 1) 片岡 熱測定の進歩, 4, 41 (1986).
- 2) 片岡 Bull. Chem. Soc. Jpn 59, 1425 (1986), 59, 3341(1986).
- 5) 片岡 J. Chem. Phys. 印刷中 (1987).
- 6) 岡田, 片岡 溶液化学シンポジウム 61年 12月 名古屋
- 7) 片岡, 松本 日本化学会春季年会 62年 4月 東京
- 8) 片岡 分子構造総合討論会 61年 11月 大阪
- 9) 松本, 片岡 計算機実験研究会 62年 3月 京都



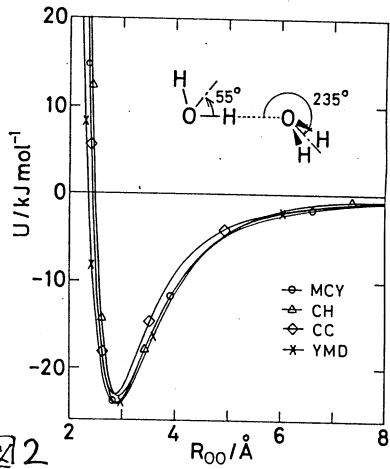
☒ 1



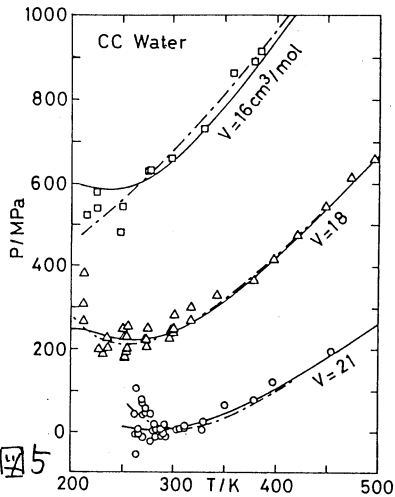
☒ 3



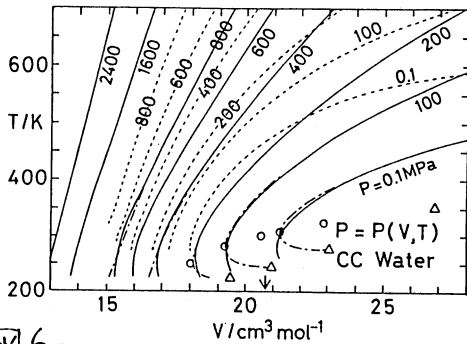
☒ 4



☒ 2



☒ 5



☒ 6

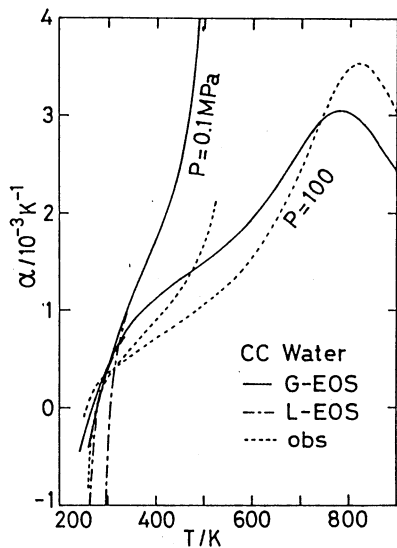


图 7

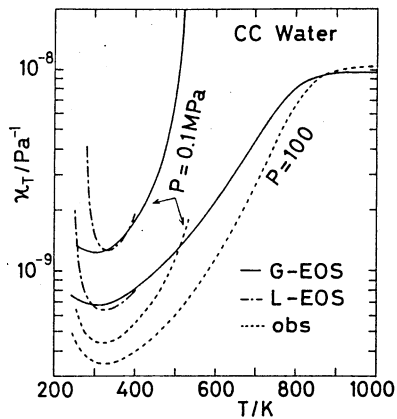


图 8

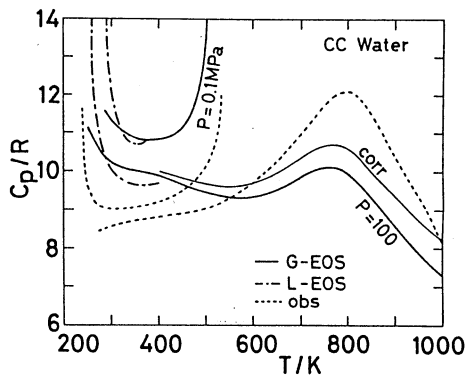


图 9

表 1 Critical Point

	calc.	obs.
$T_c / K$	603	647
$V_c / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	62	59
$P_c / \text{MPa}$	28	22

表 2  $T = 298.16 K, V = 18.068 \text{ cm}^3/\text{mol}$

	calc.	obs.
$\alpha / 10^{-3} K^{-1}$	4.2	2.6
$K_T / 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$	4.3	4.5
$C_p / R$	9.3	9.1
$P / \text{MPa}$	$2 \times 10^2$	0.1
$U^e / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-39	-41
$S^e / R$	-7.6	-7.0

表 3 ice,  $T = 273 K, P = 0.1 \text{ MPa}$

	calc.	obs.
$V / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	21.7	19.6
$r_{00} / \text{\AA}$	2.85	2.76
liq. $T = 273 K, P = 0.1 \text{ MPa}$		
	calc.	obs.
$V / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	21.17	18.02

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

分 CBS 施  
 実 7.377  
 許 15.200

A quantum mechanical and dynamical study on the enzymatic reaction and the drug receptor

○梅山秀明, 中川節子, 小松克一郎, 久保寺英夫, 赤羽健司, 梅沢洋二 (北里大薬)

1. 研究目的・内容

我々のように薬学を専攻している者の使命は, いかに副作用の少ない効く薬を創るかである。薬物は多くの場合, 受容体と呼ばれる蛋白質と結合しそれと相互作用をして, はじめて薬効が発揮される。薬物と受容体の3次元構造が解明され, さらに薬物が受容体との様に相互作用しているかを評価できれば, よりすぐれた薬を理論的にデザインすることが可能となる。そこで薬物受容体の3次元構造が多く解析されている広義の受容体, 酵素の反応機構や薬物との相互作用を量子力学的及び動力学的手法を用いての解明を試みている。

今年度は2分子の電子の移動を伴う場合の電荷移動相互作用エネルギーを評価するために生物反応のような大きい系を対称とした分子軌道の広がりを考慮した相関パラメータを提案し, Diels-Alder反応系とジヒドロ葉酸還元酵素(DHFR)系への適用を試みた。

2. 研究方法・計算方法

相互作用系を構成する2分子を適当な分子 molecule 1, molecule 2 にモデル化して通常の分子軌道計算をGaussian Generalプログラムで行なう。STO-3G基底に基づくRHF-LCAO ab initio 計算を行ない, ファンデルワール分子表面(VDS)上の点*i*での molecule 1 の*n*番目のMO値( $P^1_{i,n}$ )と同じ位置での molecule 2 の*m*番目のMO値( $P^2_{i,m}$ )を評価して, それらMOのエネルギー準位( $e_{1,n}, e_{2,m}$ )に関するスケール因子を考慮し, 分子表面または特定原子表面にわたる平均の絶対値を次式によって求める。この値を分子軌道分布相関パラメータ(MO相関パラメータ)と呼ぶ。ただし,  $S_i$ は点*i*に割りふられた面積である。

$$C = \sum_i \{ |P^1_{i,n} \cdot P^2_{i,m}| / \sqrt{|e_{1,n} - e_{2,m}|} \} \cdot S_i / \sum_i S_i$$

この中でfrontier electron theoryにおいて重要といわれているHOMO, LUMOのみを取り上げ, それらの組合せのうち, エネルギー準位の近い方のみを考察の対象とした。このパラメータを小さなモデル系(1-methoxy-1,3-butadiene(MTBE)-acrolein(ACL)とcyclopentadiene(CPD)-maleic acid anhydride(MLAH)のDiels-Alder反応系)と生体系であるDHFR系(dihydrofolate(DHFA)-NADPH系とMTX-NADPH系)に適用した。Diels-Alder反応系の各分子は実験値をもとにジオメトリを決定した。生体系はPDBの3DFRをもとにし, DHFAとMTXは反応中心のフタリシオン環部分の, NADPHも同様にコリンアミド環のみのモデルとした。DHFAは5位がプロトン化されたものとされないものをMNDOで構造を最適化し, Bolinらの報告にしたがって最小2乗フィットした。

3. 研究成果

Diels-Alder反応の代表例であるMTBE-ACL系のジオメトリを図1に示す。ACLのアルデヒド基の位置によって2種類の配向が想定できる。2つの分子は平面構造を保ち, 両分子がファンデルワール接触している状態 $R=3.4 \text{ \AA}$ の, ethylene-1,3-butadiene系の遷位状態に相当する $\theta=76^\circ$ におけるACLのLUMO, MTBEのHOMOのMO相関パラメータを表

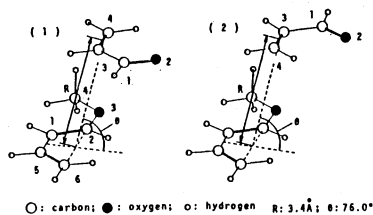


図1 MTBE-ACL系のジオメトリ

Iに示した。図1モデルのいずれの場合も反応中心である炭素(図1の3,4の原子)の上でMO相

関パラメータが大きな値をもっており、この値から反応中心が予測できることがわかる。この場合のMO相関パラメータをADL上に表示してMTBE側から見ると図2のようになる。反応の起こる部位だけが大きな値をもっていることがわかる。図1(2)のモデルについても同様であった。4-31G基底関数のab initio計算も行なってみたが、反応中心の再現に関する結論に変化はなかった。次に図1の2つの

配向性のうち、実験的には(2)の方が反応が起こりやすいことがわかっている。しかし、この傾向は表IのMO相関パラメータには反映されていない。そこで、遷位状態のシメトリ変化とそれに伴って軌道が変化し、反応の中心での軌道の広がりや強調が反応初期の系において考慮できるように、各カウス型関数 $\{exp(-A^2 r^2)\}$ のAにスケールファクタを掛ける方法を提案した。スケールファクタ2.0のときの結果を表IIに示す。反応中心ばかりでなく置換基の配向性についても実験の予測が可能であるということがわかった。

CPD-MLAHのDiels-Alder反応系についても反応中心と置換基効果に関する予測がこのパラメータにより可能であることを確認した。

生体系の例として、DHFA-NADPHとMTX-NADPH系でのMO相関パラメータを評価してみる(表III)。DHFAの6位がNADPHからヒドロリドイオンを受け取る反応であるので、前者のLUMOと後者のHOMO軌道を考える。確かにこの原子上のパラメータ値が群をぬいて大きい。ただしプロトン化していない場合は、している場合に比べて約半分程度である。このことは、先に5位がプロトン化されて反応するという報告と一致する。またMTXの場合は基質DHFAに比べて値が著しく小さく、反応が起こりにくいという意味で阻害剤であるということが説明できた。

受容体の構造がわからない場合の薬物設計の方法を確立するために、受容体に結合する構造が推定できるrigidな薬物群のvdw表面の外側に一定幅(2.8Å)の共通格子点を取り、各格子点における静電、疎水、ファンデルワールス、水素結合等の相互作用やHOMO、LUMOなどの相関情報を利用した薬物設計法についてもトリプシンと(Arg15変換)BPT1の系を用いて検討している。

#### 4. 発表・出版実績または予定

(1) 赤羽, 梅山 Chem.Pharm.Bull., 34, 3492 (1986) (2) 赤羽, 梅山 Enzyme, 36, 141 (1986) (3) 久保寺, 梅山 Chem.Pharm.Bull., 35, 1673 (1987) (4) 小松, 中川, 梅山, 中村 Chem.Pharm.Bull., 35, 1880 (1987) (5) 久保寺, 梅山 Chem.Pharm.Bull., 35(7) (1987) 予定 (7) 久保寺, 梅山 Chem.Pharm.Bull., 35(11) (1987) 予定 (8) 梅沢, 小松, 久保寺, 梅山 第14回構造活性相関シンポジウム 1986年10月 名古屋

TABLE I AVERAGED MODIC PARAMETERS FOR 1-METHOXY-1,3-BUTADIENE AND ACROLEIN

ATOM	-3 Bohr Hartree	
	76 degrees	-1/2
	MTBE-ACLI	MTBE-ACL2
	3.4 angstroms	
	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-5}$
1	0.537	0.480
2	0.0000878	-0.0000433
3	2.98	2.83
4	2.94	2.99
TOTAL	1.02	1.00

MTBE: 1-methoxy-1,3-butadiene(HOMO)  
ACLI,ACL2:acrolein from (1) and (2) in Fig. 1, respectively (LUMO).  
TOTAL: including hydrogens.  
Evaluation was done on the van der Waals surface of acrolein with STO-3G basis set.

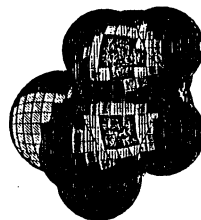


図2 ACL表面におけるMTBEのHOMOとACLのLUMOのMO相関パラメータのグラフィック表示

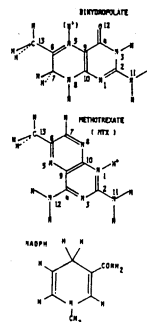
TABLE II EFFECT OF SCALING FACTOR ON AVERAGED MODIC PARAMETERS FOR 1-METHOXY-1,3-BUTADIENE AND ACROLEIN (3.4 angstroms distant, 76 degrees)

ATOM	-3 Bohr Hartree	
	SCALING FACTOR 2.0x	2.0x
	$\times 10^{-10}$	$\times 10^{-10}$
1	0.00387	0.00321
2	0.0	0.0
3	1.24	1.09
4	1.16	1.32
TOTAL	0.350	0.359

TABLE III AVERAGED MODIC PARAMETERS FOR DIHYDROFOLATE REDUCTASE SYSTEMS

ATOM	-3 Bohr Hartree		
	NADPH - DHFA(+)	NADPH - DHFA(n)	NADPH - MTX (-)
	$\times 10^{-8}$	$\times 10^{-8}$	$\times 10^{-8}$
1	-0.0226	-0.0262	-0.0018
2	-0.0223	0.0424	-0.0024
3	-0.0223	-0.0224	-0.0186
4	-0.218	0.223	17.0
5	-1.10	2.20	24.0
6	-2.85	-1.10	-0.422
7	-0.2	-0.2	-0.0077
8	-2.92	-1.88	-0.00464
9	-0.75	-1.10	2.27
10	-15.6	-7.23	-0.284
11	0.00000433	0.0000148	-0.00000938
12	0.00250	0.00121	-2.46
13	-2.11	-2.14	-0.232
TOTAL	-24.9	-12.6	-1.10

DHFA(+): dihydrofolate ( protonated, LUMO ).  
DHFA(n): dihydrofolate ( not protonated, LUMO ).  
MTX: methotrexate ( protonated ).  
TOTAL: including hydrogens.  
Evaluation was done on the van der Waals surface of DHFA(+), or DHFA(n) with STO-3G basis set.



分 CB7 施  
実 45,575  
許 45,600

阪大基礎工 ○ 笹野高之・山口兆・高原洋一・豊田泰之・福田雅之・横田幹夫・  
ヤ野雅由

1. 研究目的

酸素原子を含む中間体の構造と反応性の問題には、興味深いものが多い。本研究では、とくに  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  ジラジカルならびに  $\text{HNO}_2(\text{C}_{2v})$  の構造と単分子反応について、配置換相互作用 (configuration interaction, CI) 計算に基いた理論的検討を行い、実験結果の解釈と実験的研究への指針を与えることに役立てる。

2. 計算方法

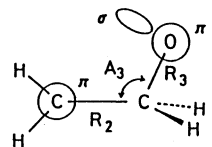
構造最適化と反応経路の追跡は、IMSPAK GAUSSIAN 70 および 80 を用いる SCF 計算によった。経路上の主要点においては、MRD-CI計算を行なった。使用した基底関数は4-31 G\*である。CI 計算にあたっては、電子配置の選択のための最小 threshold は、CI 次数が 6000 - 9000 に納まるように選び ( $T_{\text{min}}=10\sim 20 \mu\text{hartree}$ )、外挿によって、 $T\rightarrow 0$  におけるエネルギー  $E_{\text{CI}, T\rightarrow 0}$  を得た。さらに、triple以上のexcitationの摂動補正 (Davidson補正) を施した "full" CI 推定値をもって CI エネルギー  $E_{\text{CI}}$  とした。

3. 研究成果

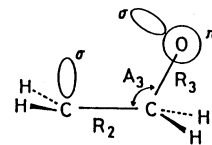
3.1  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  ジラジカル

(A) 構造

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  ジラジカル (図 1) には、1 重項および 3 重項のおおのに対して 4 種類の構造が考えられる。表 1 に、それぞれの最適構造の主要データおよび  $\text{C}_2\text{H}_4+\text{O}(^3\text{P})$  からのエネルギー差  $\Delta E$  をまとめた。最も安定なのは  $^1\sigma\sigma$  タイプ構造であり、閉殻構造の寄与が顕著に大きい ( $|C_1|^2=0.78$ )。結合角  $A_3$  が他のタイプに比べて小さく容易に閉環してエチレンオキシドを生成する。次いで安定なのは  $^1\pi\pi$  タイプでありやはりジラジ



II. Edge- $\text{CH}_2$



I. Face- $\text{CH}_2$

図 1.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  ジラジカル

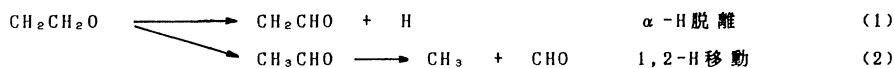
表 1.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  ジラジカルの最適構造と相対エネルギー  $\Delta E$  (kcal/mol)

	$\text{C}_2\text{H}_4$ $+^3\text{O}$	Singlet				Triplet			
		Face- $\text{CH}_2$		Edge- $\text{CH}_2$		Face- $\text{CH}_2$		Edge- $\text{CH}_2$	
		$^1\sigma\sigma$	$^1\sigma\pi$	$^1\pi\sigma$	$^1\pi\pi$	$^3\sigma\sigma$	$^3\sigma\pi$	$^3\pi\sigma$	$^3\pi\pi$
最適構造 $^a)$ $R_2$ (A)	-	1.496	1.499	1.496	1.495	1.501	1.492	1.502	1.493
$R_3$ (A)	-	1.384	1.390	1.394	1.385	1.398	1.397	1.384	1.384
$A_3$ (deg)	-	99.5	114.4	108.2	114.2	110.9	113.8	108.0	113.2
$\Delta E$ UHFSCF	$0^b)$	-8.40	-6.42	-4.84	-7.27	-6.07	-7.99	-6.67	-7.86
CI	$0^c)$	-24.06	-10.81	-12.29	-17.72	-7.69	-8.56	-7.74	-7.06

a)  $R_2, R_3, A_3$  は図 1 による。 b)  $E_{\text{SCF}}=-152.66712$  (a. u.) c)  $E_{\text{CI}}=-153.02669$  (a. u.)

(B) 反応

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Oの単分子反応として、α-H脱離と1,2-H原子移動が可能である。



<sup>3</sup>σπは、図2に示す遷移状態<sup>3</sup>TS1(ΔE<sup>\*</sup>=20.7 kcal/mol)を経てα-H脱離し、ホルミルメチルラジカルCH<sub>2</sub>CHO(<sup>2</sup>A<sup>\*</sup>)を生成する。1,2-H移動のエネルギー障壁(遷移状態<sup>3</sup>TS2)は比較的高い(ΔE<sup>\*</sup>=40 kcal/mol)。<sup>1</sup>σσの場合は、逆に、α-H脱離してビニルオキシラジカルCH<sub>2</sub>=CHO(<sup>2</sup>A<sup>\*</sup>)に至る経路(遷移状態<sup>1</sup>TS1)の障壁が高く(ΔE<sup>\*</sup>=48.4 kcal/mol)、1,2-H移動によってアセトアルデヒドに至る経路の遷移状態<sup>1</sup>TS2が著しく低い(ΔE<sup>\*</sup>=6.4 kcal/mol)。生成したアセトアルデヒドは自発的にCH<sub>3</sub>とCHO(X<sup>2</sup>A<sup>\*</sup>)に分解しうる。これら単分子過程のポテンシャルエネルギー変化を図3に示す。<sup>1</sup>σσの1,2-H移動(反応2)はエネルギー的に有利な単分子反応過程であると結論される。

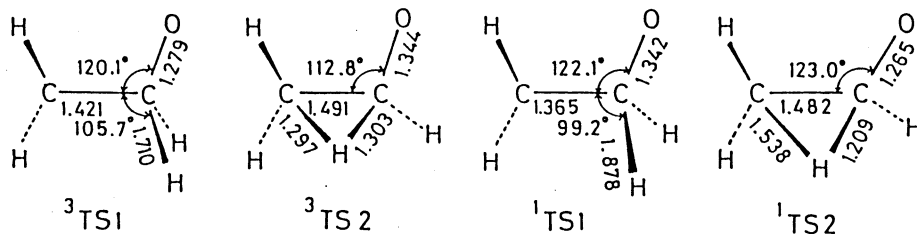


図2. 遷移状態の最適構造

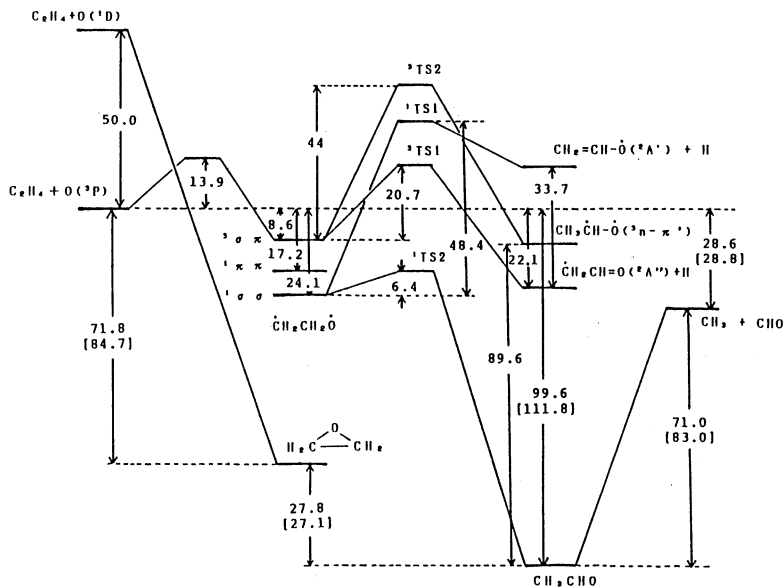


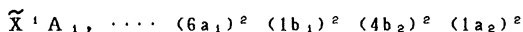
図3. 単分子反応経路のポテンシャル図。

数値は kcal/mol 単位、[ ] は実験値 ΔH<sup>0</sup><sub>300</sub>。

### 3. 2 HNO<sub>2</sub>

#### (A) 構造

HNO<sub>2</sub> 基底状態の最適構造を求めた。r<sub>HN</sub> = 1.011Å, r<sub>NO</sub> = 1.214Å, θ<sub>HNO</sub> = 116.1° の平面構造であり、O<sub>2</sub> と等電子的な 4π 電子系をなしている。



振動解析によると、基準振動の波数は 827.4 (ONO 変角)、1196 (面外変角)、1463, 1582, 1799, 3596 (NH 伸縮) cm<sup>-1</sup> である。

#### (B) HONO への異性化

異性化過程 HNO<sub>2</sub> → HONO の遷移状態構造は図 4 に示す如くである。

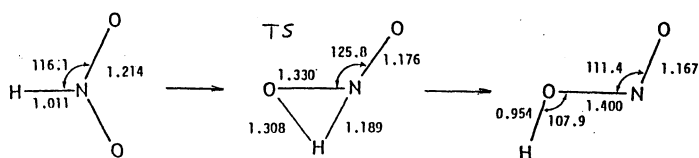


図 4. HNO<sub>2</sub>(<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) → HONO(<sup>1</sup>A') のエネルギー極小構造。

ポテンシャルエネルギー変化の CI 計算結果は図 5 に示す如くであり、反応エネルギーは ΔE = -0.8 kcal/mol、エネルギー障壁高さは ΔE\* = 61.8 kcal/mol である。H-N 結合および N-O 結合の切断に要するエネルギーは、それぞれ 68.2, 62.8 kcal/mol であり、異性化の ΔE\* 値よりも僅かに高いようである。いずれにせよ HNO<sub>2</sub> は、一旦生成すれば比較的安定に存在しうる”普通の”一重項分子であり、NO<sub>2</sub> よりもさらに基本的な安定分子であると考えられる。実験による確認が望まれる。

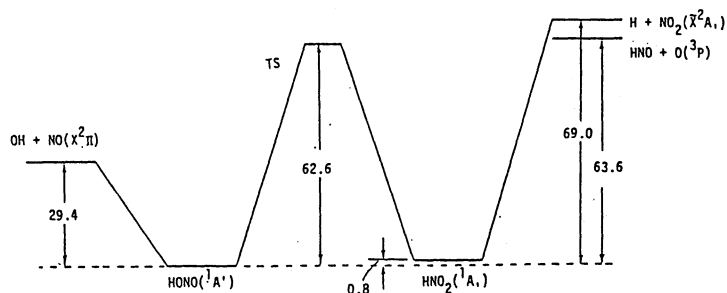


図 5. HONO - HNO<sub>2</sub> 系のポテンシャルエネルギー側面図。

#### (C) 1 重項励起状態

HNO<sub>2</sub> を分光学的に確認するための予備知識を得るべく、励起 1 重項状態の理論的検討を行った。まず、垂直励起エネルギーの CI 計算を行った。次いで、<sup>1</sup>B<sub>1</sub>, <sup>1</sup>B<sub>2</sub>, <sup>1</sup>A<sub>2</sub> の各最低エネルギー状態の構造を UHF SCF 法で最適化した上で、各最適構造について CI 計算を行い、断熱励起エネルギーを求めた。結果を表 2 にまとめる。1 重項断熱励起状態のうちで、<sup>1</sup>A<sub>2</sub> 状態が最安定である (ΔE = 2.63 eV)。



表 2. 対称 HNO<sub>2</sub> (C<sub>2v</sub>) の励起状態

状態	垂直励起	断熱励起			主電子配置	
	ΔE (eV)	ΔE (eV)	r <sub>HN</sub> (Å)	r <sub>NO</sub> (Å)		θ <sub>HNO</sub> (°)
<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	(0)	(0)	1.011	1.214	116.1	..... <sup>a)</sup>
<sup>1</sup> B <sub>1</sub>	4.29	2.97	1.020	1.308	113.5	6a <sub>1</sub> → 2b <sub>1</sub>
<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	7.02	5.51	1.000	1.338	122.5	1a <sub>2</sub> → 2b <sub>1</sub>
<sup>1</sup> A <sub>2</sub>	4.27	2.63	0.997	1.323	125.3	4b <sub>2</sub> → 2b <sub>1</sub>
2 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	8.43 <sup>b)</sup>					6a <sub>1</sub> → 7a <sub>1</sub>
2 <sup>1</sup> B <sub>1</sub>	10.85					5a <sub>1</sub> → 2b <sub>1</sub>
2 <sup>1</sup> B <sub>2</sub>	8.31 <sup>b)</sup>					4b <sub>2</sub> → 7a <sub>1</sub>
2 <sup>1</sup> A <sub>2</sub>	8.43 <sup>b)</sup>					1a <sub>2</sub> → 7a <sub>1</sub>

a) ... (6a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(1b<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(4b<sub>2</sub>)<sup>2</sup>(1a<sub>2</sub>)<sup>2</sup>, E<sub>C1</sub> = -204.64004 hartree .

b) Rydberg 状態 .

#### 4. 発表論文及び計画

- 1) T.Fueno, in Applied Quant.Chem., Reidel, dortrecht (1986), pp.33-41 .
- 2) K.Yamaguchi, Y.Takahara and T.Fueno, in Applied Quant.Chem., Reidel, Dortrecht (1986), pp.155-184 .
- 3) K.Yamaguchi, H.Fukui and T.Fueno, Chem.Lett. 1986, 625.
- 4) K.Yamaguchi, T.Fueno, K.Nakasuji and I.Murata, Chem.Lett., 1986, 629.
- 5) K.Yamaguchi, Y.Toyota and T.Fueno, Synthetic Metals, 19, 81(1987).
- 6) K.Yamaguchi, Y.Toyota, M.Nakano and T.Fueno, Synthetic Metals, 19, 87(1987).
- 7) T.Fueno and R.J.Buenker, Theoret.Chem.Acta, in press
- 8) T.Fueno and M.Kamachi, Makromol., in press .
- 9) T.Fueno and S.Yokota, Chem.Lett., in press .
- 10) T.Fueno, J.Molec.Str.Theochem, in preparation .
- 11) T.Fueno, K.Yamaguchi and O.Kondo, in preparation .
- 12) 笛野、高原、山口、分子構造討論会、大阪 (1986)
- 13) 笛野、福田、横山、化学反応討論会、東京 (1987)

## 化学相互作用と溶媒和の理論的研究

分	CCØ	施
実	11.195	
許	16.000	

### A Theoretical Study of Chemical Interactions and Solvation

°G.G.Hall(京大工), 藤本 博(京大工), 岩瀬 孝司(京大工), 川村 浩(京大工), 信時 英治(京大工), 水上 善博(京大工), 水谷 禎隆(京大工), 遠藤 潤(京大工), 浜田 智之(京大工)

#### 1. 研究目的・内容

本研究は、非経験的分子軌道計算を用いて化学相互作用系の局所的な特性の解析と、溶媒など外的環境が相互作用におよぼす影響に対して理解を深めることを目的としている。

#### 2. 研究方法・計算方法

化学相互作用系の幾何構造および電子構造の計算には、GAUSS80S (No.0482), IMSPAC (No.0356), IMSPAK (No.0372), EHTB (No.1103) を用いた。化学相互作用に対する溶媒和を単純化して理論的に取り扱うための点電荷近似を発展させた。化学的な相互作用は一般に局所的な現象であり、通常分子軌道計算で求まる軌道をそのまま使ったのでは、その特徴がかならずしも適切に表現できない。本研究では化学相互作用に関与する2個の分子の正準分子軌道に、同時に別々のユニタリー変換を施すことによって2個の分子間で軌道が対をつくり、その軌道対で相互作用を表現する手法を提案しその応用をはかってきた。本年度は、分子の構造あるいは置換基が分子の化学反応性におよぼす効果などを従来とは異なった観点から考察し、実験結果と良好に対応する新しい反応性の尺度を提唱するとともに、さらに同じ立場から、固体表面の局所的な活性の表現について検討した。

#### 3. 研究成果

溶媒和に関する理論的計算 — 溶媒効果は化学反応を理解するうえで大きな意味をもつ因子の一つである。溶媒和のエネルギーは通常の化学結合に対するエネルギーに比較して小さく、そのポテンシャル面を決定するには多大の計算時間が必要になる。本研究では、溶媒の効果を数値評価することを目的として、溶媒分子の電子密度を非経験的分子軌道計算により求め、その密度分布をガウス型の関数で近似的に表現する方法を提唱した。溶液内での分子の安定性、溶媒分子あるいは溶媒和層がもつ効果を簡便に近似できる。

官能基の表現と置換基効果の評価 — 有機分子の化学反応性を簡便に議論する方法として提唱されたフロンティア軌道の考えは、有機反応ばかりでなく、遷移金属錯体の構造と反応、表面への吸着などの問題へと拡張されてきた。一方、経験的な反応論では、反応中心、官能基など分子の一部を表わす局所的な概念との関連において反応機構の理解が行われている。そこで、経験的な反応論と非局在化した軌道概念を用いる反応性理論との関連について考察した。2個の分子の反応で電子の非局在化に関与する軌道を数値的に求めると、それらは分子全体に広がらず、特定の領域に局在化することが示される。その軌道の形は反応の種類によってほとんど決まるが、ある程度は分子の構造の影響を受ける。同一の分子が反応の様式に応じて異なる軌道を準備し、逆に、大きさや構造の異なる分子が同種の反応に対して、互いに識別できない程よく似た軌道を形成しうる。これは有機分子が反応で見せる多様性と、それを整理する官能基概念に対する簡潔な表現を与える。通常、それらの軌道は、その反応過程を記述するに必要な最小分子の最高被占軌道と最低空軌道と同型である。各種の置換基を有するフェニルアセチレンについて、その被占軌道にアセ

チレンの最高被占軌道を，空軌道にアセチレンの最低空軌道を射影して得られる軌道は，反応中心の炭素上に局在化し，上記の相互作用を表わす軌道の孤立反応体近似における最良の表現である．これらの軌道はそれぞれ被占軌道，空軌道の線型結合で与えられ，成分軌道のエネルギーに重みを掛けて加え合わせたものは，その軌道が電子を供与する能力，受容する能力の尺度となる．無置換であるときを基準〔H〕で示す)にして縦軸にとり，横軸にディールス・アルダー反応の速度比の対数をとると図1が得られる．実験との対応は良好であり，アセチレンは電子受容体として働く．フェニルブタジエンについても同様に

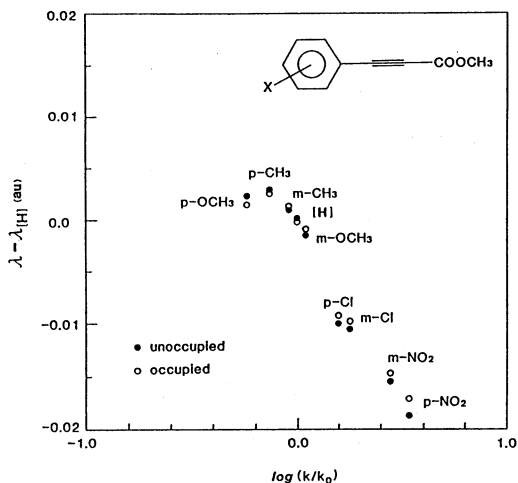
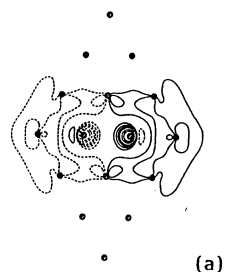


Fig. 1

して，その被占軌道，空軌道にブタジエンの最高被占軌道と最低空軌道を射影すると，ジエン骨格に局在化した軌道が得られる．この軌道が電子を供与する能力，受容する能力とディールス・アルダー反応の速度との対応は良好である．同様の結果は他の反応でも見られ，フロンティア軌道と官能基概念を結び，実験結果とより良好な一致を示す反応性の尺度が簡単な操作で得られる．

表面と分子の相互作用 - 表面における化学吸着と分子の活性化は触媒作用などとも関連して重要な課題であり，これもまた局所的な現象であると考えるのが自然である．相互作用に直接的に関与する表面の領域は，有機分子の反応について活性構造単位を定義したのと同様に，表面の単位セルと吸着分子の間の相互作用を軌道対で表現することにより定められる．図2aは，16個のニッケル原子で表わされた(111)面の垂直方向からbridge siteに吸着したCO分子の $\pi^*$ 軌道の一つに電子を供与する表面の軌道であり，表面の限られた領域に広がりを示す．つぎに，16個のニッケル上に1個のCOが吸着した系を単位セルとする無限周期系の電子構造を計算し，この軌道の状態密度への寄与を求めたのが図2bである．主たる寄与は二つのバンドに示され，この型の相互作用ではフェルミ準位(↓で示す)よりもかなり低いことが判る．



(a)

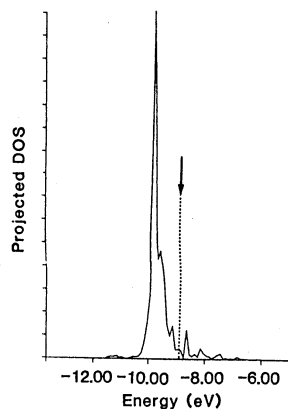


Fig. 2

(b)

有機分子の中に反応に活性な構造単位を定義し，また表面など巨大な系には相互作用に活性な領域を定義することにより，相互作用の本性を視覚的に捉え，実験結果ともより確実な一致を得ることが可能である．

#### 4. 発表・出版実績または予定

藤本，水谷，岩瀬，J. Phys. Chem., 90, 2768 (1986).

藤本，川村，J. Phys. Chem., 印刷中 (1987).

藤本，水谷，遠藤，投稿中

分 施	
実 許	44.741 45.600

光化学反応機構に関する量子化学的研究

Quantum Theoretical Researches on Photochemical Reaction Mechanism

(千葉大業) ○津田 穰、笈川節子、中島充雄

1. 研究目的・内容

本課題では、ab initio MO法を用いて、光及び電子線等の照射により生起する分子の励起状態の反応性を解明することを目的として研究を行っている。本年度は、a)  $\text{SiH}_4$ プラズマ中での一電子衝突による発光種  $\text{SiH}^*$  生成の励起波長依存性の機構、b) MOCVD法によるアルキルガリウムの気相熱分解機構、c) 薬物代謝酵素P-450の基質酸化の機構、についての研究を行い、以下のような結果を得たので報告する。

2、3. 研究方法・研究成果

a)  $\text{SiH}_4$ プラズマ中での一電子衝突による発光種  $\text{SiH}^*$  生成の励起波長依存性の機構

モノシランガス( $\text{SiH}_4$ )に電子線あるいは光照射を行うと、 $\text{SiH}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{H}_2$ および $\text{H}$ からの輝線スペクトルが観測される。この際、 $\text{H}_2^*$ および $\text{H}^*$ の発光は二電子衝突過程によるが、 $\text{SiH}^*$ および $\text{Si}^*$ の発光は一電子衝突過程によって行われることがSchmitt、Kampas、Matsudaらの実験から明らかにされている。さらに最近、鷲田・豊田によるレーザー光を用いた選択励起の実験により、Xe共鳴線(9.57, 8.44eV)では $\text{SiH}_4$ 分解による $\text{a-Si:H}$ 膜生成は起こるが $\text{SiH}^*$ 発光がないこと、一方、Kr(10.64, 10.03eV)・Ar(11.83, 11.62eV)光では膜生成と発光が共に起こることが見いだされ、 $\text{SiH}^*$ 発光が起こる励起エネルギーしきい値が10.03~9.57eVにあることが示された。これは、 $\text{SiH}^*$ 発光は最低励起一重項状態の高い振動状態からか、または高い電子的励起状態から起こることを意味している。著者らは前年度の報告で、 $\text{SiH}^*$ が一回の電子衝突により生成する機構が存在することを、3-21G基底関数系を用いたab initio MO CI法により示した。今回、 $\text{Si}$ にRydberg関数(4s+4p)を加え、 $\text{SiH}_4$ の低い励起状態の電子状態の計算の精度を上げることにより、 $\text{SiH}^*$ 発光の励起エネルギー依存性を明らかにする研究を行った。

用いた基底関数系は3-21G、及び $\text{Si}$ にRydberg関数(4s+4p;  $\alpha=0.017$ )を加えた3-21G+で、初めにab initio RHF MO法により分子軌道(MO)を求め、ついで、基底状態、及び下から8ヶの励起一重項状態の電子状態関数とそのエネルギーをCI法により計算した。ただし計算機容量の制限から、3-21Gではvalence MO間のすべての電子励起配置を考慮するfull valence CI計算(1764配置)を行ったが、3-21G

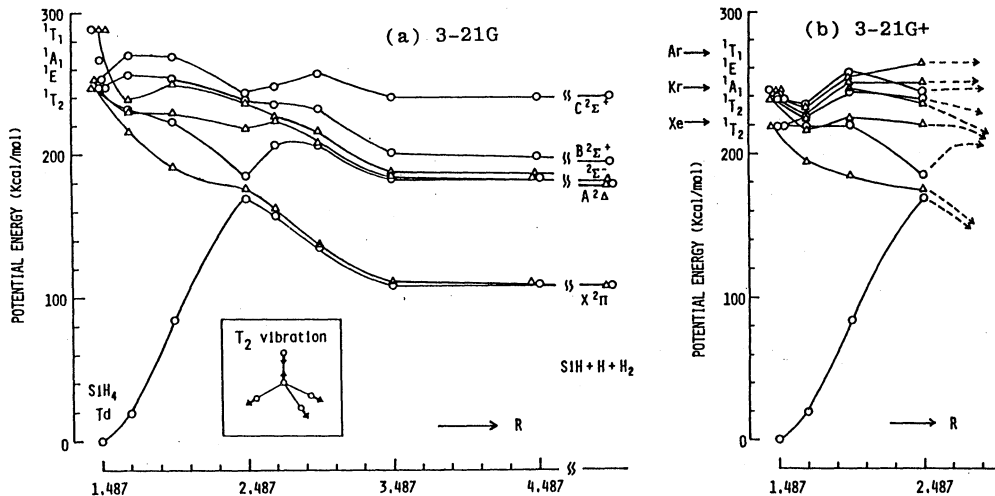


図1.  $\text{SiH}_4 \rightarrow {}^2\text{SiH} + 2\text{H} + \text{H}_2$ 生成機構のポテンシャルエネルギー超曲面

+ではvalence MOにRydberg MOを加え、一～四電子励起配置まで考慮したSDTQ CI計算(16605配置)を行った。プログラムは分子研ライブラリGAMESSを用いた。仮定した反応経路はSiH<sub>4</sub>の基準振動T<sub>2</sub>を修飾したものでありSiH<sub>4</sub>からSiH、H、H<sub>2</sub>が同時に生成する(Cs対称経路)。

図1に反応SiH<sub>4</sub>→SiH+H+H<sub>2</sub>に伴うポテンシャルエネルギー変化を示す。(a)は3-21G full valence CIの結果であり、(b)は3-21G+ valence Rydberg SDTQ CIの結果である。はじめに図1(a)を見ると、valence MOで表したSiH<sub>4</sub>(Td対称)の低い励起状態は、主としてHOMO(2t<sub>2</sub>)→LUMO(3t<sub>2</sub>)遷移による4ヶの励起状態(t<sub>2</sub>×t<sub>2</sub>=T<sub>2</sub>+E+A<sub>1</sub>+T<sub>1</sub>)であり、このうち最低励起一重項状態<sup>1</sup>T<sub>2</sub>と第2励起一重項状態<sup>1</sup>Eから一段階でSiH\*が生成する経路が存在し、それらが二重に縮重したSiH\*(A<sup>2</sup>Δ)の形成に収れんすることがわかる。この結果、一電子過程でSiH\*発光種が生成する経路が存在することは明らかとなったが、3-21G full valence CI計算では<sup>1</sup>T<sub>2</sub>と<sup>1</sup>Eとがほぼ等しい励起エネルギー値を持つので、SiH\*生成の励起エネルギー依存性を説明できない。

そこでRydberg MOを考慮した図1(b)を検討する。ここでは、HOMOは同じくvalenceの2t<sub>2</sub>であるが、LUMOがRydberg型の4a<sub>1</sub>(R)、二番目のLUMOもRydberg型の3t<sub>2</sub>(R)であり、三番目がvalence LUMOに相当する4t<sub>2</sub>となる。従って、最低励起一重項状態は2t<sub>2</sub>→4a<sub>1</sub>(R)の<sup>1</sup>T<sub>2</sub>であり、その上に2t<sub>2</sub>→3t<sub>2</sub>(R)遷移と2t<sub>2</sub>→4t<sub>2</sub>遷移が強く相互作用した<sup>1</sup>T<sub>2</sub>、<sup>1</sup>A<sub>1</sub>、<sup>1</sup>E、<sup>1</sup>T<sub>1</sub>が現われる。各状態のRydberg characterの寄与は、平衡距離R=1.487Åでは大きいのが、反応進行と共にその寄与は小さくなり、R=2.487Å以後は3-21G full valence CIとエネルギー的にも全く変わらない結果を与える。

そこで、図1(b)と(a)の後半を重ねて見ると、発光種SiH\*(A<sup>2</sup>Δ)を与える反応経路は最低励起一重項状態の<sup>1</sup>T<sub>2</sub>と第2励起一重項状態の<sup>2</sup>T<sub>2</sub>であることがわかる。このうち、<sup>1</sup>T<sub>2</sub>はR=2.487Å付近で基底状態とavoid crossingを起こしているので、実際にSiH\*(A<sup>2</sup>Δ)を与えるのは第2励起一重項状態<sup>2</sup>T<sub>2</sub>であることがわかる。<sup>2</sup>T<sub>2</sub>状態は反応進行と共にポテンシャルエネルギーが常に安定化していくので、反応は自発的に起こる。最低励起一重項状態<sup>1</sup>T<sub>2</sub>からは非発光種SiH(X<sup>2</sup>Π)が生成する経路も同時に存在している。

これらの結果は、先に示したレーザー光によるSiH\*の選択励起の実験結果をよく説明する。即ち、図1(b)に示すように、Xe光は最低励起一重項状態<sup>1</sup>T<sub>2</sub>までしかSiH<sub>4</sub>を励起できないが、Kr、Ar光は、SiH\*発光の起源である第2励起一重項状態<sup>2</sup>T<sub>2</sub>以上にまでSiH<sub>4</sub>を励起できるので、Xe光励起ではSiHの発光は見られないが、Kr、Ar光励起では発光が観測される。一方、Xe光励起により生成した最低励起状態<sup>1</sup>T<sub>2</sub>からは、非発光種SiH\*(X<sup>2</sup>Π)が生成し、別経路からSiH<sub>2</sub>、SiH<sub>3</sub>の生成も起こるからa-Si:H膜の堆積は可能である。

#### b) MOCVD法によるアルキルガリウムの気相熱分解反応機構<sup>2)</sup>

GaAlAs系混晶をMOCVD法で成長させる際に用いられるトリメチルガリウム(TMG)とトリエチルガリウム(TEG)の熱分解反応について、MIDI基底関数系を用いたab initio HF分子軌道

表1 TMGおよびTEG分解の活性化エネルギーΔE<sup>0</sup>と分解温度

	ΔE <sup>0</sup> (Kcal/mol)		分解温度(℃)	
	計算値 <sup>a)</sup>	実験値 <sup>b)</sup>	計算値 <sup>c)</sup>	実験値 <sup>d)</sup>
ラジカル機構				
TMG	60.17	58.02	(489)	489
TEG	57.42	52.51	455	
分子機構				
TEG	43.48		282	326
		(分解温度差)	207	163)

a) 零点エネルギー補正済 b) 平均結合解離エネルギー c) TMGの分解温度を実験値489℃に等しいとおいた時のTEGの分解温度 d) 圧力2.5KPaでの分解温度

計算により、反応過程のポテンシャルエネルギー変化を計算した。

表1に、反応の活性化エネルギー $\Delta E$ とこれを基にEyringの絶対反応速度論から算出したTMGとTEGの分解速度定数から得られる50%熱分解温度を示した。表より、両者が共にラジカル機構で分解しているとする、その活性化エネルギーは計算値・実験値共にTEGが若干小さいだけであり、両者の分解温度もほとんど変化せず、TEGの分解温度が著しく低いという実験事実を再現しない。一方、TEGはTMGと異なって分子機構で分解しているとする、その活性化エネルギーは低く、分解温度は282.0℃であり、TEG分解温度がTMGに比べて150℃以上も低下するという実験結果が定性的に正しく再現されることがわかった。この結果、TMG及びTEGの熱分解過程はそれぞれ全く異なる機構、即ち前者はラジカル機構、後者は分子機構で起こることが明らかとなった。

c) 薬物代謝酵素P-450の基質酸化の機構

c-1) C-H結合へのO(<sup>1</sup>D)原子の挿入反応<sup>34)</sup>

薬物代謝酵素P-450による酸化反応の特徴は原子状の酸素が薬物に挿入するという点であり、P-450が行う炭化水素化合物の代謝には、大きく分けて二つのタイプがある。一つはC-H結合にOを挿入してアルコールを生成する反応であり、もう一つはC=C結合にOを挿入してエポキシドを生成する反応である。酸素原子が挿入反応を起こす際にどのような電子状態にあるのか、又、どのような機構で挿入反応を起こすのかを解明することは、量子化学的に興味深いだけでなく、P-450による薬物の酸化機構を解明する上で非常に重要な問題である。さて、量子化学的にこのような反応を見る場合、酸素原子は一重項状態(<sup>1</sup>O)と三重項状態(<sup>3</sup>O)をとりうるので、C-H結合と一重項酸素、C-H結合と三重項酸素、二重結合と一重項酸素、及び二重結合と三重項酸素の四つのタイプの反応を考えればよいことになる。これまで、モデル反応系としてメタン及びエチレン分子と酸素原子との系が選ばれ、これらの系についてab initio MO法による計算が行われているが、C-H結合と<sup>1</sup>Oの反応については、ab initio MO法による報告はない。そこで、この反応について ab initio 計算を行った。

計算は、はじめRHF法により反応の最小エネルギー経路(IRC)を決定し、ついで、IRCに沿って1~4電子励起配置まで考慮したCI計算を行った。基底関数系にはSTO-3Gを用いた。遷移状態及び最安定構造はエネルギー勾配法により最適化し、遷移状態では振動解析を行なった。計算

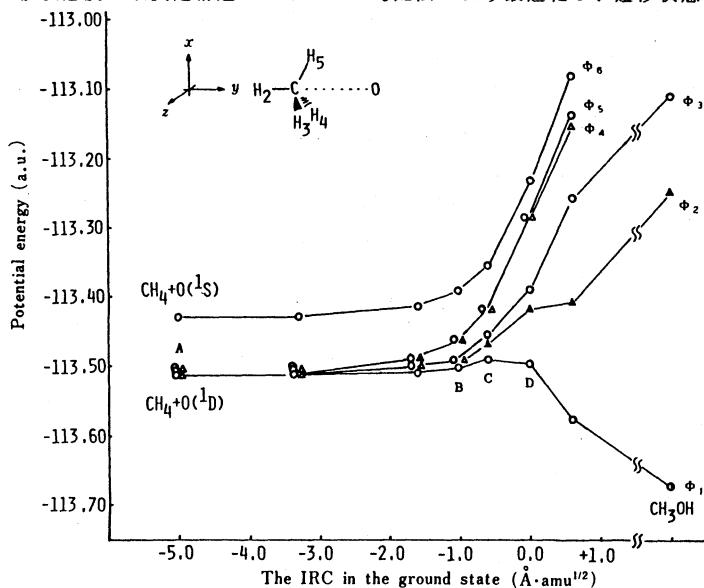


図2. メタンのC-H結合への一重項酸素原子挿入反応のポテンシャルエネルギー変化

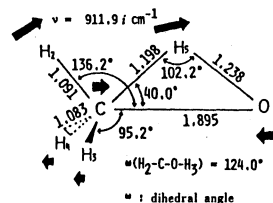


図3. 図2の反応の遷移状態の構造

は、IRC用に改良したGAUSSIAN80、及びGAMESSを用いた。

図2に、メタンのC-H結合に一重項酸素原子が挿入する反応のIRCに沿ったCI計算のポテンシャルエネルギーの変化を示す。一重項酸素原子の最低エネルギーを持つ電子状態は、五重縮重した<sup>1</sup>D状態であり、4電子励起配置まで考慮したCI計算を行わないと、正確に表わすことができない

計算結果を見てみると、この反応は、まず酸素が挿入するC-H結合に接近し、水素と酸素が互いに位置を交換するように反応が進行し、CH<sub>3</sub>-O-Hが生成する反応であることがわかった。反応の活性化エネルギーは、CI計算で13Kcal/mol程度であり、反応は容易に起こるものと考えられる。図3は遷移状態の構造で、図中の矢印は反応経路方向を表わす虚の振動モードであり、矢印の向きに反応が進むとメタノールが生成する。

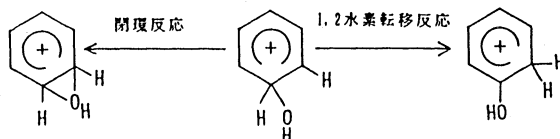
### c-2) 基質酸素化反応の第一段階生成物<sup>3b)</sup>

Burkaら(Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **80**, 6680 ('83))は、P-450によるハロベンゼンの水酸化反応において、最初、3-位の炭素にオキセン酸素が結合し、ついで、2,3-あるいは3,4-エポキシ体を形成し、この開環によって、2-OH体、4-OH体が生成するという機構を提出した。この機構によれば、エポキシ体は二次生成物ということになるが、Bushら(J. Med. Chem., **28**, 992 ('85))もこれを支持している。一方、著者らが、アニリン、アニソール等のベンゼン置換体の水酸化反応の最低エネルギー経路をMINDO/3法により計算した結果(Chem. Pharm. Bull., **34**, 4457 ('86))は、Meisenheimer型反応中間体からはエポキシ体は生成しないこと、即ち、エポキシ体は二次生成物ではないことを示した。そこで、理論的にエポキシ体が二次生成物でありうるかどうかを調べるため精度の高いab initio MO計算を行ない、その評価を行った。計算は、基底関数系にSTO-3G、3-21G、6-31G\*\*を用い、安定構造、遷移状態構造の構造最適化を行った。ただし、6-31G\*\*については最適化を行わず、3-21Gの最適構造を用いてエネルギー計算を行った。

結果を表2に示す。3-21Gおよび6-31G\*\*基底関数系を用いた場合、水素転移反応の活性化エネルギーは開環反応の値よりかなり低く、事実上、開環反応は起こらず水素転移反応のみ起こることがわかった。すなわち、エポキシ体は二次生成物ではないことが示された。これはMINDO/3法の結果と一致している。ところが、STO-3Gでは、逆の結果が得られた。このことは、この反応系の計算にはSTO-3G ab initio 計算よりMINDO/3法を用いた半経験的計算の方が、定性的に正しい結果を与えることを示している。

表2. ベンゼン水酸化テトラヘドラル中間体からの開環反応、及び1,2水素転移反応の活性化エネルギーと生成エネルギー

Energy Method \ (Kcal/mol)	閉環反応		1,2水素転移反応	
	$\Delta E^{0*}$	$\Delta E^0$	$\Delta E^{0*}$	$\Delta E^0$
MINDO/3	11.30	-1.20	0.80	-29.70
CID(s. c. c.)/STO-3G	3.00	-15.99	7.02	-36.61
CID(s. c. c.)/3-21G	8.57	7.12	5.44	-31.11
RHF/6-31G**	23.62	23.38	7.68	-27.56



#### 4. 発表、出版実績

- 1) 笈川、津田他：分子構造総合討論会 1986年11月 大阪、4C15；J. Chem. Phys., **85**, 2808(1986)
- 2) 笈川、津田他：第35回応用物理春期年会 1987年3月 東京、28a Z4；Jpn. J. Appl. Phys. (1987) May, in press.
- 3) a) 中島、津田、笈川：第106回日本薬学会年会 1986年4月、千葉、2P 2-2；Chem. Pharm. Bull., **35**, 941 (1987)；b) 津田、中島、笈川：第107回日本薬学会年会 1987年4月、京都、2Am1-3

分子シス施  
 実 79,256  
 許 82,000

励起分子と無機化合物の電子状態と化学反応

Electronic Structure and Chemical Reaction of Excited Molecules and Inorganic Compounds

(京大工) ○中辻 博、米沢 貞次郎、北尾 修、松崎 洋市、井上 隆、中尾 武寿、小森 正敏

1. 研究目的と内容

本課題では、主に、次の3つの研究テーマについて、理論計算を行った。

- (1a) 水素分子とプラチナ・クラスターの相互作用の研究
- (1b) Benzene, Pyridineの励起状態とイオン化状態に関する研究
- (1c) Cd錯体とSn錯体の金属のchemical shiftに関する研究

2. 研究方法と計算法

(2a) Ptの内殻電子をECPで置き換えた。H<sub>2</sub>にはfamily basis setを用いてHellmann-Feynman定理を成立させてforceの計算を行った。構造最適化はHFSCF法で行い、energyの計算はSAC/SAC-CI法またはMC-SCF法で行った。

(2b) SAC/SAC-CI法を用いた。

(2c) HONDOGプログラムを基とし、有限摂動法によった。

3. 研究成果

(3a) プラチナ表面での水素分子の化学吸着のモデルとして、また小さな金属クラスターと水素分子の反応そのものについて興味から プラチナ・クラスターPt<sub>n</sub> (n=1,2,3) と水素分子の反応を理論的に研究した。

1個のPt原子とH<sub>2</sub>の反応：SAC, SAC-CI法による計算の結果H<sub>2</sub>の吸着はend-onでは起こらず、図1 (Pt<sub>1</sub>のみ) に示したようなside-onの場合に起こることがわかった。この場合の最安定構造はH-H間距離がfreeの水素分子の値の約3倍近くまで伸びており水素分子は完全に解離する。

Pt<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の反応：上の結果から水素分子は本質的に1個のPtによって解離することがわかったので次にPtを2個に増やして同じアプローチについて計算し、さらに解離吸着した水素原子の表面移動についても検討した。ここで考慮するPt原子は図1のPt<sub>a</sub>とPt<sub>b</sub>である。#1から#6までは1個のPt (Pt<sub>a</sub>)

による水素分子の解離吸着過程であり、#6から#12までは右側の水素原子のmigration processに相当するが、migrationのあいだ左側の水素原子は#6の位置に固定されているものと仮定した。MC-SCF法により求めたsinglet stateのポテンシャル曲線を図2に示す。吸着の過程で15kcal/mol程度の、migrationの過程で10kcal/mol程度のバリアーを越えなければならない。このように小さなクラスターを表面のモデルとして考える場合、特にmigrationの過程でPt-Pt結合が切れてしまったり弱くなったりしていないか確かめておかなければならない。それをみるために#12でPt-Pt間距離を2倍の5.492Åまでのばしてみたが(#13)エネルギーは0.2kcal/molしか高くならなかった。別の計算によるとPt-Ptの結合エネルギーは約25kcal/molだったのでこれはmigrationのあいだにPt-Pt結合が切れてしまっ

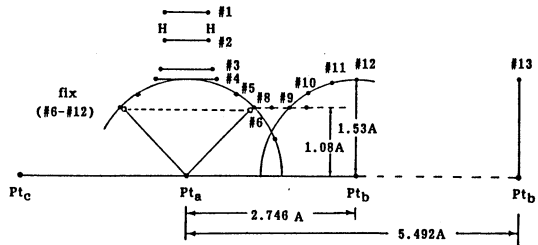


Fig 1. Reaction path for Pt<sub>n</sub>-H<sub>2</sub> (n = 1,2,3) system

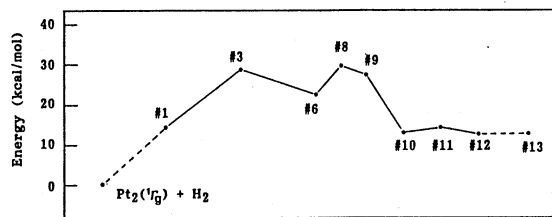


Figure 2. Potential energy curve of the singlet state of the Pt<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> system calculated by the CAS-MC-SCF method.



ていることを示しており、Ptが2個のクラスターでは表面のモデルとして十分ではないといえる。我々はさらにbridge-site型のアプローチも検討してみたがH-H間距離を自由な水素分子の値に固定して近づけた場合すべてのsingletおよびtriplet stateがrepulsiveであった。 $^1A_1$  stateについてさらに詳しい計算を行ったところ約30kcal/mol以上のバリアーを越えなければならないことがわかった。

Pt<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>の反応: 次に図1の3個のPtを全て考慮して水素の吸着およびmigration processを調べた。水素

の座標はPtが2個の場合と同じである。MC-SCF法によって計算したポテンシャル曲線を図3に示した。初期に物理吸着と見られる6kcal/mol程の谷が見られ、次の化学吸着に伴うバリアーは約6kcal/molで、migrationのバリアーは無く、むしろ隣のPt上へ移ってしまったほうが系は安定化している。つまり1個のPtが2個の水素原子を吸着(#6)しているより、各Pt原子がそれぞれ1個の水素原子を吸着(#10,#11,#12)している方が現実的である。Ptが2個の場合のように水素原子のmigrationによるPt-Pt結合の開裂が起こっていないかを調べるためPt<sub>a</sub>とPt<sub>b</sub>の間の距離を5.492Åまで伸ばした構造についてエネルギーを計算してみると#11より約25kcal/mol不安定化し、migrationの後でもPt-Pt間には強い結合が存在することを示している。またこのモデルでの吸着エネルギーはfreeな状態と#11の比較から約32kcal/molである(実験値は24kcal/mol)。両端のPt原子付近の電子密度はほとんど変化せず、中央のPtと水素の付近の電子密度の変化の様子はPtが1個の場合のものと非常に似ている。このことはPtが3個のクラスターを用いても水素の吸着はほとんど1個のPtによって起こることを意味している。

Pt<sub>n</sub>クラスター (n=1,2,3) のH<sub>2</sub>との反応: 上の結果よりPtクラスターはn=1,3のときH<sub>2</sub>と反応しH-H結合を解離するが、n=2のとき、H<sub>2</sub>との反応はおこらないことが予言される。

(3b) Benzene, Pyridineは環状共役系、ヘテロ環状共役系分子の代表例であるにもかかわらず、その励起状態のab initioによる理論的研究は充分には行われていなかった。BenzeneではHayとShavitt(JCP, **60**, 2865(1974))による $\pi$ -CIがbest resultsであり、PyridineではTakekiyo(Mol. Phys, **35**, 1705(1978))によるVB法によるものが1例在るだけであった。それらの取り扱いでは $\pi$ 空間の電子相関しか考慮されておらず、basis setも充分とは言えない。今回の計算ではbasis setはdouble  $\zeta$ 級のものにdiffuse p $\pi$ , polarization d関数(炭素についてはd $\pi$ )を加えたものを用いた。Rydberg励起状態の計算では分子の真中にRydberg spd setをdouble  $\zeta$ で加えた。active spaceは殆ど全てのvalence及びRydberg MOから構成し、80 (Benzene)、85 (Pyridine)である。

#### Benzeneの励起状態

valence励起: T1( $^3B_{1u}$ ), T2( $^3E_{1u}$ ), S1( $^1B_{2u}$ )は $\pi$ -CIで説明できていた。しかしよりpolarなstateであるT3( $^3B_{2u}$ ), S2( $^1B_{1u}$ ), S3( $^1E_{1u}$ )は実験値と $\sim 1.4$ eVくらいがっていた(HayとShavitt)。図4に実験値と共に示した様に、polarization d $\pi$ 関数の使用と $\sigma$ -reorganizationの十分な取り込みにより、これら3つのstateを $\sim 1$ eVずつ実験値に近づけることができた。又、典型的なV-state S3において、分子面外の電子雲が $\sigma$ -reorganizationと共に、 $\langle x^2 \rangle = 62(\pi$ -SAC-Cl)から41( $\pi$ + $\sigma$ -SAC-Cl)とshrinkし、valence likeとなることを確認した。

Rydberg励起:  $\pi \rightarrow R \pi$ はもちろん $\pi \rightarrow R \sigma$ を含めて、初めて系統的な同定を行なった。その結果を実験値と並べて図5にまとめる。取り上げた状態について0.3eV以内で再現できている。

イオン化ポテンシャル: outer valence 領域について実験値からの隔たりは0.6eV以内である。inner valence領域ではESCA spectrum(U.Gellius, JES, **5**, 985(1974))の様子を概ね再現している。

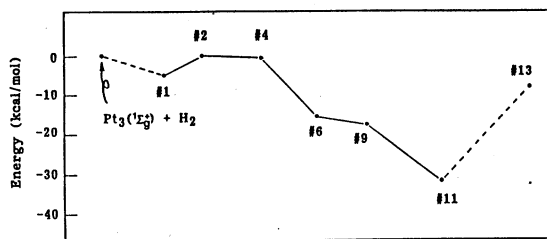


Fig 3. Potential energy curve for Pt<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> system calculated by MC-SCF method

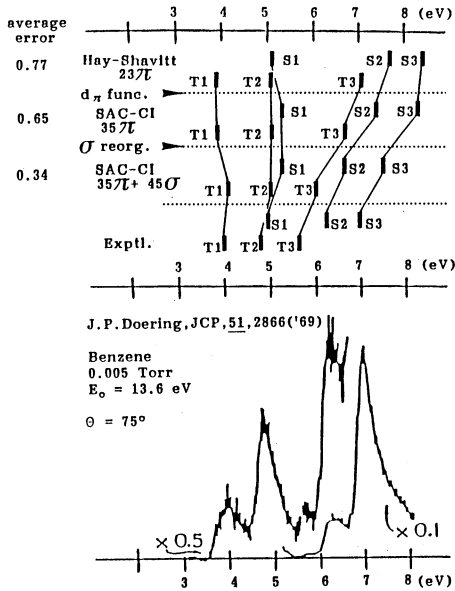


Fig. 1. Experimental and Theoretical Valence Excited States of Benzene.

### Pyridineの励起状態

valence励起：図6に実験値とSAC-CIの結果をまとめた。S1( $1^1B_2$ ), S2( $1^1A_1$ ), S3( $2^1B_2$ ), S4( $2^1A_1$ ), 及びT1( $1^3A_1$ ), T2( $1^3B_2$ ), T3( $2^3A_1$ ), そしてT4 ( $2^3B_2$ )は $\pi \rightarrow \pi^*$ 型一重項, 三重項励起状態内での順番を示す。Sn( $1^1B_1$ ), Sn'( $1^1A_2$ ), Tn( $1^3B_1$ ), そしてTn' ( $1^3A_2$ )は $n \rightarrow \pi^*$ 型を意味する。BenzeneのS3, T2はPyridineのS3とS4, 及びT2とT3に相当する。BenzeneのT3はPyridineのT4に当たる。実験で同定されているstateに関して, 平均誤差は0.56eVである。 $\sigma$ -reorganizationの効果はS2~S4, T4について著しく(0.43~0.79eV),これはBenzeneの場合と同様である。Pyridineでは, $n \rightarrow \pi^*$ 状態と $\pi \rightarrow \pi^*$ 状態の相対位置が問題になる。我々の結果では最低励起一重項は $1^1(n \rightarrow \pi^*)$ , 最低三重項は $3^3(\pi \rightarrow \pi^*)$ であり, そのすぐ上に $3^3(n \rightarrow \pi^*)$ である。この結果と一致する実験結果が報告されている(例えば, Sushida, Fujita, Takemura, and Baba, Chem. Phys. 88, 221(1984))。

イオン化ポテンシャル：実験的には浅い方から1, 2番目が $n$ 又は $\pi$ 性で, 3番目が $\pi$ 性のMOにもとずくとされている。我々の計算は十分に精度の良いものであり, それによると第1~3 IPは $n, \pi, \pi$ の順である。SAC-CI法は4番目から10番目のピークについて, 0.4eVの範囲内で実験値を再現している。

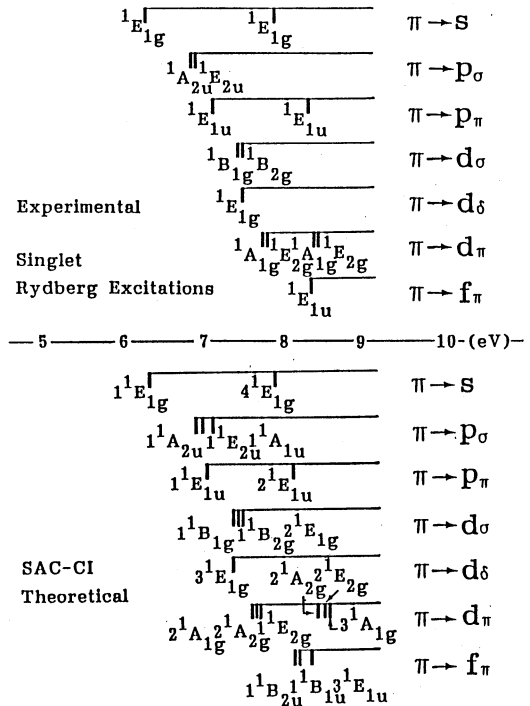


Fig. 2. Experimental and Theoretical Rydberg Excited States of Benzene.

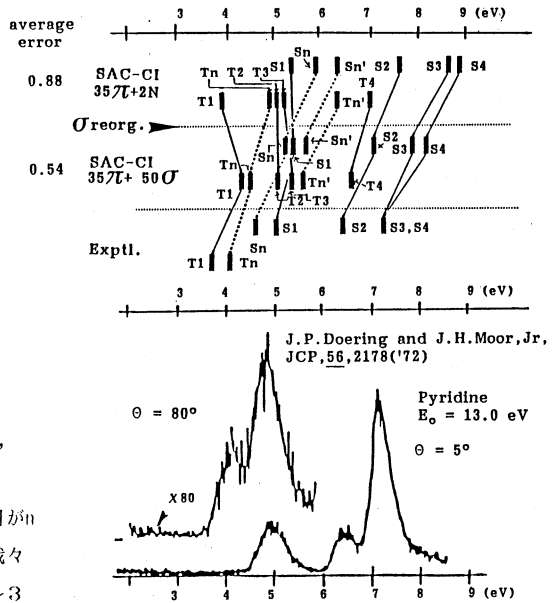


Fig. 3. Experimental and Theoretical Valence Excited States of Pyridine.

(3c) 本研究では、Cd錯体であるCdMe<sub>2</sub>、CdMeEt、CdEt<sub>2</sub>、CdMe(OMe)、Cd(OMe)<sub>2</sub>、CdMe(SMe)、Cd(SMe)<sub>2</sub>について、その<sup>113</sup>Cd化学シフトを理論的に解析した。その結果、まず図7に示されているように、<sup>113</sup>Cd化学シフトの理論値はその実験値と非常に良好な対応を示した。これより、本研究で採用したbasis set及び有限摂動法を用いた非経験的理論は、<sup>113</sup>Cd化学シフトを研究する上で定量的にも信頼できる方法であることが示された。次に、<sup>113</sup>Cd化学シフトのメカニズムは、既報の通りvalence electronの寄与が重要で、p-mechanismが支配的であり、d-mechanismは小さい。従って、主にligandからの電子のdonationが重要であり、back-donationの寄与は小さいことが確認された。従って、<sup>113</sup>Cd化学シフトは電子供与性のligandがつくほど大きくなり、図7の結果はこれを支持している。Ligandの電子供与性はOMe>SMe>Et>Meの順になる。次に、ligandのメチル基をエチル基に順次置換すると、それにつれてシフトが大きくなっている。これは<sup>113</sup>Cd化学シフトにおける両基の違いが、金属-配位子間距離に依存する構造的因子(diamagnetic term)及び電子状態に依存する電子的因子(paramagnetic term)により生じているためであり、その両因子の寄与する比率は45:55である。特に後者については、エチル基はメチル基より電子を供与する能力が強いので、p-mechanismがより大きく誘起されていると考えられる。最後に、硫黄など空のd軌道を持つ原子を配位させたとき、その化学シフトに対する影響について検討を行った。計算の結果、硫黄上に空のd軌道を加えたものと、そうでないものとは大差はなく、シフトの差は4-36ppmであり、d軌道の寄与は4-18%程度であった。これにより、SMe配位子の硫黄の外殻のd軌道は重要ではないことが明かとなった。

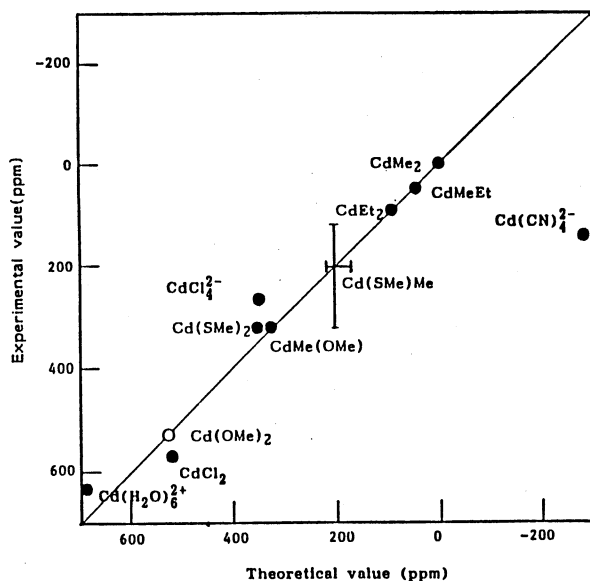


Figure 1. Comparison between experimental and calculated values for the <sup>113</sup>Cd chemical shifts of the cadmium complexes. For Cd(OMe)<sub>2</sub> complex, the experimental data is not available. The circles show only the calculated values.

#### 4. 発表・出版実績

1. 中辻、波田、J. Am. Chem. Soc. **107**, 8264 (1985).
2. 北尾、中辻、Proc. Indian Acad. Sci. **96**, 155 (1986).
3. 中辻、波田、in "Applied Quantum Chemistry", ed. K. Morokuma et al., p. 93 (1986).
4. 中辻、波田、NATO-ASI series, "Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordinate Chemistry" ed. A. Veillard p. 477 (1986).
5. 寺嶋、山内、広田、北尾、中辻、Chem. Phys. **107**, 81 (1986).
6. 中辻、Theoret. Chim. Acta, in press.
7. 中辻、波田、米沢、J. Am. Chem. Soc. **109**, 1902 (1987).
8. 中辻、波田、米沢、Surface Sci. in press.
9. 北尾、中辻、J. Chem. Phys. in press.
10. 中辻:中辻、松崎、米沢、錯塩化学討論会、1986年10月 名古屋.
11. 中辻:中辻、松崎、米沢:北尾、中辻、米沢:中辻、中尾、米沢:中辻、井上、米沢、分子構造討論会、1986年11月 大阪.

分	007	施
実	35,506	
許	51,200	

表面および不純物系の電子状態

Electronic structure of surfaces and impurity systems

° 浅田寿生, 星野敏春, 中島伸治, 瀬野忠愛, 桑原弘 (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研究 (星野, 浅田)

分子や、不純物系、表面などの非周期系の電子構造の計算には、各原子に中心をもち原子様波動関数を基底として用いる LCAO 法が有効である事はよく知られている。その際、最小基底組を用いる場合、各基底関数は対応する自由原子波動関数より幾分収縮したものをを用いる方が良い事は経験的に知られている。我々はこれまで、Adams-Gilbert-Anderson の手法に従って、あらかじめ近接原子の影響を取り込んで収縮した局在軌道を求める筈の実際的に有効な手法を提案し、これを簡単な分子に適用し、その有効性を示して来た。本研究は、これを、分子系、半導体中不純物等に適用し、これらの電子状態を解明する事を目的とする。

A-1. C, Si などの超微粒子の原子構造安定化機構の研究

1. 研究目的、内容

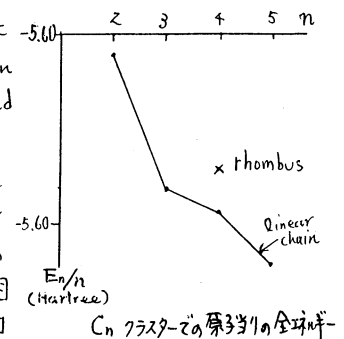
半導体超微粒子(数十原子以下)の原子構造安定化機構、特に magic number の存在の機構を数値的計算の結果の解析から明らかにする事を目的とする。

2. 研究方法、計算方法

局在化軌道はからス型解析関数を用いて展開する。内殻の効果は Norm-conserving-pseudo-potential (NCP) で用いることにより取り入れた。Coulomb potential は、まず結果する電荷分布を原子様電荷の重ねあわせに最小二乗法によって fit し、その誤差を FFT によって平面波に展開した。exchange-correlation-potential は局所密度近似(LDF)によった。構成原子が 10 個を超えると、オ-架理からの計算は、實際上、不可能なため、その場合、計算可能な個数の系を求め数値を外挿して得られた相互作用定数を用いて、信頼性のあるモデルハミルトニアンを構築し、比較的大きな超微粒子に対しても、信頼性の高い結果が得られる事を目的とする。このモデルハミルトニアンを構築において、最小基底組を構成する局在軌道の適用は、各相互作用定数をオ-架理的に求める事が可能とする点が必要である。

3. 研究成果

$C_n$  ( $n=1 \sim 5$ ) について、原子 1 個当りの total energy の変化を右図に示す。ここで示した標準的な粒子では、linear chain は rhombus に比して安定である。linear chain の場合の bond 長は、最外 bond と内側の bond とでは違いますが、内側 bond は皆ほぼ同じで、かつ、最外 bond と内側 bond 長は chain の長さ  $n$  にほとんどよらないと言えようである。モデルハミルトニアンによる大きな粒子の扱いはまだ中途段階にあるが、原子配置の安定化に重要な役割を演ずるのは、 $\pi$  軌道と  $\sigma$  軌道の準位の相対的位置関係、および、最外原子の結合に与らぬ軌道の個



$C_n$  クラスターの第331の全球解

数値であることがわかった。

#### 4. 発表, 出版実績又は予定

- (1) 星野, 浅田, 寺倉: 日本物理学会(昭和61年秋) 27ac8.
- (2) Terakura, Hoshino, Asada: to be published in "Microclusters" (Springer-Verlag).
- (3) Hoshino, Asada, Terakura: Phys. Rev. B34 (12) 8933, (1986).

### A-2. 半導体中深い不純物の電子状態の研究

#### 1. 研究目的, 内容

半導体中深い準位をもつ不純物は、その波動関数が不純物のまわりの狭い空間に局在している故に、その狭い空間で母体の原子配置や電子状態に大きな変化を惹起する。本研究は、局在軌道の利点を生かして、C, Si中の $\mu^+$ , GaAs中のvacancy, antisite等の不純物の振舞いを、まずは局所格子歪みを取り入れて、出来る限り精度の高い計算を行い、その電子状態を明らかにすることを目的とする。

#### 2. 研究方法, 計算方法

局在軌道をから型解析関数で展開して、最も最近接原子からなるclusterの中で、その展開係数を求めよ。この局在軌道を最小基底組として、母体の電子状態を求める。(self-consistent & band計算)。この際、伝導帯と記述する必要がある場合は、最小数のや、充ちた軌道を基底に入れておく。内殻電子の影響はNCPF採用して取り込む。

exchange-correlation-potentialの取り扱いはLDFによった。self-consistencyの為に各iterationで、電荷およびexchange-correlation-potentialを対称化した平面波(SPW)で展開する事によって、次の段階の為にpotentialを得た。band計算の結果を用いて、母体のGreen関数を計算する。不純物系のGreen関数はDyson方程式より求めらるが、この際A.R. Williams等のadd-space-ideaを用いて不純物近傍の波動関数の記述を容易にする。格子歪みのある場合、局在軌道はその歪みに応じて求め直す必要はないであろうが、その為の労力は比較的少ない。

#### 3. 研究成果

d-軌道まで扱えるself-consistent band計算プログラムと母体Green関数計算用プログラムの開発は終ったが、不純物系のGreen関数計算の為にプログラムは開発中であるので具体的な成果はまたこれからである。

#### 4. 発表, 出版実績又は予定

なし

### B. 光学による位相回復問題(中島)

X線回折, 電子線回折によって得られる強度分布から位相情報と回復する手法を又述べ、3次元の場合に発展させていく事を目的とする。一次対数ヒルベルト変換が二次元の位相回復にも用いる事の是非を述べた。

#### 発表, 出版実績

- (1) N. Nakajima, T. Asakura: J Phys. D: Appl. Phys. 19 (1986) 319.
- (2) N. Nakajima: Optics letters: 11 (1986) 600.

分	CDØ 施
実	30,793
許	30,800

非電解質水溶液の計算機実験

COMPUTER EXPERIMENTS ON AQUEOUS SOLUTIONS OF NONELECTROLYTES

東原秀和, J. A. Abusleme・衣川健一(京大工), 飯田雅康(奈良女子大), 足達義則(名工大情報処理教育センター), 藤原一朗(大阪産業大教養)

### 1. 研究目的・内容

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。これまでに, 無極性分子の無限希釈水溶液, 脂肪酸アルコール, 尿素およびプリンの希薄水溶液に関するモンテ・カルロ(MC)計算又は定温分子動力学(MD)計算を行った。61年度には, イソプロピルアルコールとそのフッ素置換体2種について水との分子対ポテンシャルのMO計算にもとづく決定とこれら三種の無限希釈水溶液のMD計算を行った。尚, 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流体についての若干の計算などを行った。

### 2. 研究方法・計算方法

- (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supermolecule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の決定。
- (2) 非球対称ポテンシャル系のMC計算(Metropolis scheme)
- (3) 球対称および非球対称ポテンシャル系の定温MD法計算

### 3. 研究成果

- (1) イソプロピルアルコール+水, フルオロアルコール+水の分子対ポテンシャル

この問題については, 60年度に行ったab initio MO計算(GAUSSIAN82, STO-3G, HF近似)を若干補足し, 1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノール(TFIPA), 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP)および, それらの母体となる脂肪族アルコールである2-プロパノール(IPA)と水とのポテンシャルエネルギー曲面を確定した。従来と同様の方法で12-6-3-1の逆べき型関数に最適化した係数を用いたときの標準偏差は, IPA, TFIPA, HFIPに対し, それぞれ2.80, 2.52, 2.27 kJ mol<sup>-1</sup>であった。COH3原子のなす平面上, およびその平面に直交しO原子を含む平面上での最小の相互作用エネルギーの等高線図をTFIPAとHFIPの場合について図1.2に示す(IPAの場合は既報)。

アルコール-水の分子対ポテンシャルの特徴は以下の通りである。

- i) いずれのアルコール分子も, 周囲に3つのポテンシャル極小点を持っている。
- ii) 疎水基と水の相互作用は, IPAで-4~-5 kJ mol<sup>-1</sup>, TFIPAで-6~-7 kJ mol<sup>-1</sup>, HFIPで-4 kJ mol<sup>-1</sup>程度である。従ってフッ素-水の水素結合は存在しないと考えられる。

- (2) イソプロピルアルコールおよびフルオロアルコールの無限希釈水溶液の分子動力学計算

アルコール-水の相互作用には(1)で定めたポテンシャルを, 水-水の相互作用には, MCYポテンシャルを使った。粒子数216個(うち水分子215個, アルコール分子1個)設定温度298.15 K, 積分の時間間隔4×10<sup>-15</sup>秒にてAndersenの定温法による分子動力学計算を行った。密度は実験値を用いた。計算時間は各水溶液系に対し, それぞれ42000ステップ(16.8ピコ秒相当), 56000ステップ(22.4ピコ秒), 64000ステップ(25.6ピコ秒)

であった。アルコール分子の各置換基周囲の溶媒水の空間的、エネルギー的分布特性に着目した。さらに動的諸量も求めた。

MO計算の結果の詳細は膨大なので、ここではその一部のみを示す。

#### A. 対相互作用エネルギー分布

I P A 水溶液では、水-水の対相互作用エネルギー分布は、 $-10 \text{ kJ mol}^{-1}$  付近の分布が減少するかわりに  $-15 \sim -25 \text{ kJ mol}^{-1}$  の水素結合領域で純水よりも増加し、水のポテンシャルエネルギーの低下がこの領域の頻度の増加によることがわかる。I P A-水の相互作用はとりうる最低のエネルギーである  $-25.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  から分布し、 $-16 \text{ kJ mol}^{-1}$  の相互作用エネルギーにピークを形成している。

2つのフルオロアルコール水溶液の場合、意外なことに  $-7 \sim -22 \text{ kJ mol}^{-1}$  の広い範囲で純水よりも分布が減少している。これはアルキルアルコール水溶液には見られなかった新しい傾向である。H F I P A-水の分布は、とりうる最低エネルギー  $-36.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  から分布し、 $-32 \text{ kJ mol}^{-1}$  付近にピークを形成しているのに対し、T F I P A-水の分布は、とりうる最小値  $-34.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  付近の分布は殆どなく、 $-32 \text{ kJ mol}^{-1}$  以上のエネルギーで分布していることが特徴的である。

#### B. 水分子のトラジェクトリー

アルコール分子上の観測者から見た水分子のトラジェクトリー (I P Aでは4 ps, フルオロアルコールでは4.8 ps) を調べた。特にI P Aでアルコール分子の重心を中心としてトラジェクトリーが同心円状になっているが、これはアルコール分子と水分子の相関がないことを意味する。フルオロアルコールの場合、同心円状でない局在化したトラジェクトリーがI P Aの場合より遠方に及んでおり、両者の間に運動の相関があることを示している。

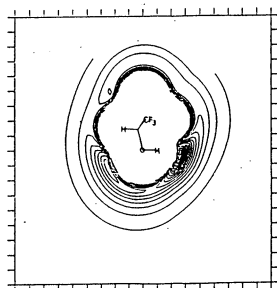
#### (3) その他の計算

上記の他に、次のような諸計算を行った。

- A. LJ-成分および二成分流体のP V T関係
- B. LJ二成分および二成分系における構造と局所組成
- C. LJ液体中の微量溶質の拡散挙動
- D. ベンゼン二量体およびベンゼン+メタノール擬二量体の分子間ポテンシャルエネルギーのMO計算による決定

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 衣川健一, 中西浩一郎, 溶液化学シンポジウム, 1986. 12, 名古屋;  
日本化学会 年会, 1987. 4, 東京.



フルオロアルコール-水のポテンシャルエネルギー等高線図 (1目盛の間隔は1 Å; 等高線の間隔は2 kJ mol<sup>-1</sup>)

← 図1 TFI PA-水

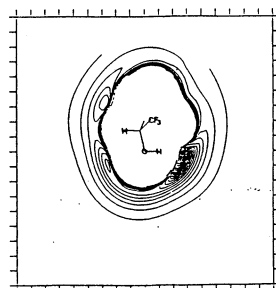


図2 HFIPA-水→

分	CDI 施
実	5,858
許	8,000

## 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

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

○岡田 勲(東工大総理工), 中崎 潤子(東工大総理工),  
遠藤 聡(東工大総理工), 福永 靖一(東工大総理工), Shipra Baluja (東工大総理工)

1. 研究目的, 内容: 熔融炭酸塩は熔融炭酸塩燃料電池の電解質として注目されている重要な系であるが、その構造や輸送特性などの物性についてはまだ不明な点が多い。本研究では、熔融  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  について分子動力学シミュレーション (MD) を行い、その三次元構造や物性についての知見を得ることを目的とした。我々の研究室では、以前に熔融  $\text{LiNO}_3$  についての MD を行なっている<sup>1)</sup>が、本研究で得られた結果をこれと比較した。

2. 研究方法, 計算方法: 分子動力学シミュレーションの結果の良否はどのような二体ポテンシャルを用いるかにかかっている。従来この二体ポテンシャルは、結晶の圧縮率の実験から求めた Tosi-Fumi のパラメータや X 線回折の実験と合わせるように求めた経験的なパラメータが多く用いられてきたが、本研究では GAUSSIAN 80 プログラムを使った *ab initio* の分子軌道計算に基づいて二体ポテンシャルを決定した。基底関数としては、3-21G を主として用いた。この基底関数で、まず炭酸イオンの構造最適化を行った。この結果、C-O 間距離としては  $1.305 \text{ \AA}$  が得られた。この最適化構造をもつ炭酸イオンの周囲に、リチウムイオンを種々の配置に置き S C F 計算を行った。各配置での全エネルギーと、孤立した陽イオンと陰イオンとのエネルギーの差を、陽イオン - 陰イオン間相互作用エネルギーとした。得られた 136 点の配置に対する計算結果を用いて、SALS プログラムを用いた最小二乗法により、陽イオン、陰イオン間のポテンシャルを Li-C, Li-O の原子間距離のべき乗の逆数の関数として (12-9-6-3-2-1)型に整理した。陽イオン同士間、陰イオン同士間のポテンシャルについても S C F 計算の点数は少ないが同様にして (12-6-3-1)型のポテンシャルとして係数を決めた。こうして得た二体ポテンシャルを用いて定温 (1004 K) で MD を行った。基本セル内の粒子数は、リチウム 216 個、炭素 108 個、酸素 324 個とし、セルの一辺の長さは密度の実験値<sup>2)</sup>に基づいて  $19.36 \text{ \AA}$  とした。炭酸イオンは  $D_{3h}$  の対称性をもつと仮定して剛体として扱い、C-O 間距離は X 線構造解析の結果<sup>3)</sup>に基づいて  $1.25 \text{ \AA}$  に固定した。炭酸イオンの配向については *quaternion* を用いて記述した。クーロン力の計算には Ewald の方法を用いた。シミュレーションは 1 time step を  $0.5 \text{ fs}$  で行い平衡状態での構造や物性について解析した。

3. 研究成果: 非経験的分子軌道計算に基づいて決定した陽イオン陰イオン間の相互作用についての二体ポテンシャルの係数を表 1 に示す。C, O の電荷はそれぞれ  $0.9151 e$ ,  $-0.9717 e$  とした。

表 1  
Optimized parameters of  $\text{Li}^+-\text{CO}_3^{2-}$  potential function

	C-Li	Li-O	
Q	$1.269 \times 10^3$	$-1.352 \times 10^3$	(fixed)
A	$6.048 \times 10^2$	$4.114 \times 10^1$	
B	$-7.746 \times 10^2$	$-4.448 \times 10^2$	
C	$6.069 \times 10^2$	$1.206 \times 10^3$	
D	$5.785 \times 10^2$	$2.382 \times 10^3$	
E	$1.836 \times 10^2$	$-1.658 \times 10^3$	

Q, A, B, C, D and E are in  $\text{kJ mol}^{-1}\text{\AA}^{-1}$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}\text{\AA}^{12}$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}\text{\AA}^9$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}\text{\AA}^6$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}\text{\AA}^3$ , and  $\text{kJ mol}^{-1}\text{\AA}^2$ , respectively.



これらの二体ポテンシャルを用いて行なったMDの結果得られた干渉関数  $s_i(s)$  を、X線回折の実験結果<sup>3)</sup>と比較した。陰イオン内のC-O及びO-O原子間の相互作用に関する成分については、Debyeの式を用いて最小二乗法により求めた。MDの結果にイオン内の項を加えて得た  $s_i(s)$  はX線構造解析の結果得られたものとほぼ良い一致を示した。MDの結果得られた三次元の構造は実際の構造をよく反映しているものと考えられ、また用いた二体ポテンシャルも有効なものといえよう。

MDにより各イオン間の二体相関関数が容易に得られるが、表2に各原子対の  $g(r)$  の特性値を以前に行なった  $\text{LiNO}_3$  のMDの結果とともに示した。

表2

Characteristic values of the pair correlation functions  $g_{ij}(r)$  for  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{LiNO}_3$  melts.

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (1004 K)			$\text{LiNO}_3$ (550 K)				
$R_{\max}/\text{\AA}$	$R_2/\text{\AA}$	$R_{\min}/\text{\AA}$	$R_{\max}/\text{\AA}$	$R_2/\text{\AA}$	$R_{\min}/\text{\AA}$		
Li-Li	3.08	3.78	4.28	Li-Li	3.51	5.67	6.42
C-C	4.65	5.48	6.04	N-N	4.44	5.26	6.22
O-O	3.37	3.99	4.42	O-O	3.0	3.1	3.8
	5.06	5.40	5.86		4.74	4.94	5.76
Li-C	2.81	3.37	3.80	Li-N	2.90	3.33	3.94
Li-O	1.97	2.47	2.94	Li-O	1.86	2.29	2.80
C-O	3.98	4.62	5.08	N-O	3.86	4.49	5.10

炭酸塩の  $g(r)$  のピーク位置を硝酸塩と比較すると、Li-Li と Li-C の原子間距離は炭酸塩の方が短く、他は炭酸塩の方が長いことがわかる。多くの場合炭酸塩の方が原子間距離が長いのは二価陰イオン同士のクーロン反発によると考えられる。Li-Li の距離が炭酸塩で短いのは、陰イオンに対する陽イオンの数が2倍であることによると思われる。Li-C については以下に示すように、陰イオンの周りの Li の位置が両者では異なっていることと対応して炭酸塩での距離が短くなっていることがわかった。炭酸イオン周囲の  $g(r)_{\text{LiC}}$  の  $R_{\min}$  内にある Li の分布を、回転軸から  $\text{CO}_3$  面までの角  $\theta$  及び回転角  $\phi$  について任意単位でプロットしたところ、Li は  $\phi$  についてはほぼ一様に分布しているのに対して、 $\theta$  については、約  $60^\circ$  度及び約  $120^\circ$  度の所に多く分布していることがわかった。一方、硝酸塩では Li は  $\phi$  についてはほぼ一様に分布しているが  $\theta$  については約  $90^\circ$  度つまり  $\text{NO}_3$  平面に多く分布しており、このような構造の違いが先の原子間距離の違いにも表われているものと考えられる。  $\text{LiNO}_3$  の MD は経験的なパラメータに基づいているため、電荷分布をどう置かかによって Li の位置等が異なってくる可能性もあり、今後この系についても MO 計算に基づいた MD を行ない検討を加えたい。

リチウムイオンと炭酸イオンの速度自己相関関数を求めたところ軽いリチウムイオンの方が炭酸イオンよりも早く変化していることがわかった。また、その値の減衰はリチウムイオン、炭酸イオン共に硝酸塩の場合よりもいくらか早い、これは陽イオン陰イオン間の相互作用が炭酸塩の場合の方が強いためと考えられる。炭酸イオンの速度自己相関関数を  $\text{CO}_3$  面に平行な成分と垂直な成分に分けて調べると、垂直方向の成分の方が早く減衰すること、つまり炭酸イオンが垂直方向に動きにくいことがわかった。これは硝酸塩とは逆の傾向であり、周囲のリチウムの位置の違いによるものと考えられる。さらに、熔融塩中での陽イオンの内部移動度と関連がある self exchange velocity 等についても検討を加えた。

#### 参考文献

- 1) T. Yamaguchi, I. Okada, H. Ohtaki, M. Mikami and K. Kawamura, Mol. Phys. **58**, 349 (1986).
- 2) G. J. Janz and M. R. Lorenz, J. Electrochem. Soc., **108**, 1052 (1961).
- 3) 大野、五十嵐、岩館、持永 第18回熔融塩化学討論会 要旨集 p.24  
岡本、五十嵐、持永、大野 第19回熔融塩化学討論会 要旨集 p.55

#### 4. 出版実績 :

1. 古橋、巾崎、岡田, Mol. Phys. **59**, 1320 (1986).
2. 遠藤、山口、岡田、大瀧、日化誌, **1986**, 1492.
3. 岡田, Z. Naturforsch., **42a**, 21 (1987).

分	CDZ 施
	BA5 協定
実	13,942
許	15,129
	14,000
	15,200

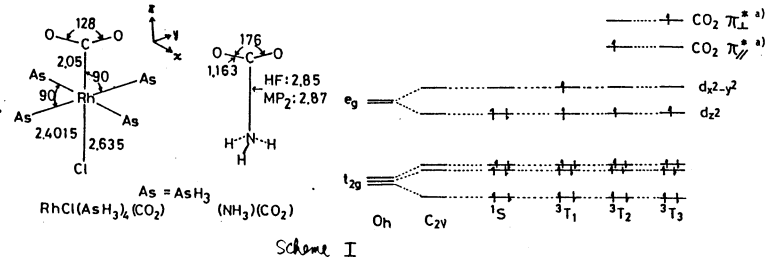
遷移金属錯体の構造, 電子状態, 触媒作用に関する分子軌道研究

An ab-initio MO Study of Stereochemistry, Electronic Structure, and Catalytic ability of Transition metal Complexes

榊 茂好(熊大工), 大久保捷敏(熊大工)

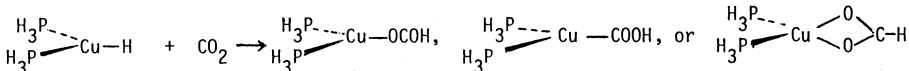
1. 研究目的・内容: 遷移金属錯体は多様な構造, 反応性, 工業的に有用な有機合成化学的に有用である様々な触媒作用を示すことから, 有機金属化学, 錯塩化学, 触媒化学, 有機合成化学などの各分野が興味を有している。とりわけ, 遷移金属錯体は,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  など比較的 inert な小分子を配位により活性化し, それらの固定化触媒反応への展開が期待される。近年,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  錯体の電子状態, 結合性, 反応性などの解明が, 行われてきている。このような遷移金属錯体の示す興味深い性質は, 分子科学分野で関心を集め, 理論的検討が展開されてきている。理論研究が得られる分子レベルでの知見は, 従来, ヤマヤミと多様性に目を奪われがちな遷移金属錯体化学を統一的に整理するためののみならず, より効果的な錯体触媒の開発にも必要不可欠と考えられる。

本研究では, 以上の観点から遷移金属錯体の構造, 結合性, 錯体触媒反応の素反応過程に関する分子軌道研究を展開してきているが, 今年度は, 遷移金属- $CO_2$  錯体の電子状態と反応性を中心に ab-initio MO 研究を行った。具体的には,  $RRCl(diams)_2(CO_2)$  (diams = bis(diphenylarsino)ethane) のモデル錯体として,  $RRCl(AsH_3)_4(CO_2)$  の MO 研究を行った。この錯体は, 中心金属の RR が  $4d^8$  電子配置をもつ擬八面体構造であるにもかかわらず,  $d-d$  triplet ではなく Singlet である (Scheme I 参照) とする電子状態上の興味。他,  $\eta^1-C$  配位した  $CO_2$  への電子攻撃が起こり易いことを  $CO_2$  固定化の観点からの興味が大い。



Scheme I

ここでは, 類似錯体  $RRCl(AsH_3)_4(NH_3)$ , isolobal 錯体  $(NH_3)_4(CO_2)$ , の MO 研究も行った。この錯体と比較した。次に, 別の型の  $CO_2$  固定化反応として, M-H 結合への  $CO_2$  挿入反応を取り上げた。この場合, 中心金属の電子状態の明解と, 並に古くからの  $CO_2$  挿入反応が知られている点から,  $CuH(PH_3)_2$  への  $CO_2$  挿入反応を検討し, 可能な生成物の相対安定性, 反応の energetics, activation barrier などと検討した。



2. 計算方法: (1)  $RRCl-CO_2$  錯体の電子状態・反応性; RR の内殻軌道は Hay 3 による Effective Core Potential (ECP) に置き換え, 原子価軌道は (3s 3p 4d) primitives を contract して [2s 2p 2d] set で表わした。As, Cl 原子については, 内殻軌道は Hay 3 による ECP に置き換え原子価軌道は (3s 3p) primitives から得た [2s 2p] set を用いた。C, N, O 原子には MIDI 4 set を用いた。配位子内 H 原子には MINI-1 set を用いた。但し,  $NH_3$  内の H 原子には (4s / 2s) set を用いた。d-polarization function は  $(NH_3)(CO_2)$  内の  $NH_3$  のみに用いた。  $RRCl(AsH_3)_4-$

(CO<sub>2</sub>)の構造は実験結果からとり、(NH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>)は最適化した。(2) CuH(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>へのCO<sub>2</sub>挿入反応: Cuの内殻軌道はHayのECPF置き換え、原子価軌道は(3s 2p 5d / 2s 2p 2d)で表わした。PH<sub>3</sub>はSTO-2G<sub>v</sub>, CO<sub>2</sub>, H配位子はMIDI-3, (4S/2S)を各々用いた。CuH(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(COOH)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(OCOH)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(<sup>9</sup>>CH)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の構造は、Cu-P, P-Cu-P角, PH<sub>3</sub>部の構造は実験値と同じと仮定し、最適化した。

3. 研究結果 3.1 Rh(II)-CO<sub>2</sub>錯体の電子状態と配位CO<sub>2</sub>の反応性: 表1に示したように, Rh(II)-CO<sub>2</sub>錯体では, d<sub>z<sup>2</sup></sub>が被占軌道となる<sup>1</sup>Sが最も安定で基底状態となるが, Rh(II)-NH<sub>3</sub>錯体では, d-d tripletの<sup>3</sup>T<sub>1</sub>(d<sub>z<sup>2</sup></sub><sup>4</sup>d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub><sup>4</sup>)が基底状態となる。この相違は, CO<sub>2</sub>とNH<sub>3</sub>の配位子との対称的な性質を表わすものとして興味深い。図2に<sup>3</sup>T<sub>1</sub>, <sup>1</sup>Sの相対安定性に関する深いd<sub>z<sup>2</sup></sub>, d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>軌道エネルギーを示した(virtual orbital energyでの比較は困難なので、<sup>3</sup>T<sub>1</sub>状態を11と比較した)。CO<sub>2</sub>錯体ではCO<sub>2</sub>の配位によりd<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道が安定化し、d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>

Table 1 Comparison of several spin state of RhCl(As)<sub>4</sub>(L) (As=AsH<sub>3</sub>, L=CO<sub>2</sub> or NH<sub>3</sub>) (kcal/mol)

	RhCl(As) <sub>4</sub> (CO <sub>2</sub> )			RhCl(As) <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> )	
	<sup>1</sup> S	<sup>3</sup> T <sub>1</sub>	<sup>3</sup> T <sub>2</sub>	<sup>1</sup> S	<sup>3</sup> T <sub>1</sub>
ΔE(HF)	0	31	46	0	-48
ΔE(MP2)	0	53	-	0	-33

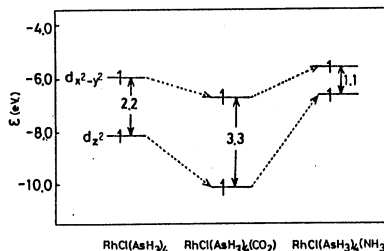


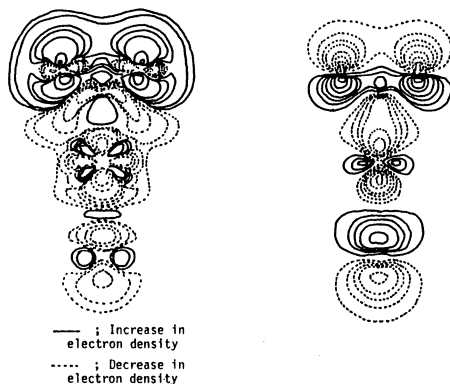
Fig.1 d-orbital energy level of several Rh(I) complexes examined

このエネルギー差が増大するのに対して、NH<sub>3</sub>錯体ではd<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道が不安定化しd<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>とのエネルギー差が著しく減少している。表2に示したMulliken populationから、CO<sub>2</sub>配位によりd<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道のpopulationは減少し、CO<sub>2</sub>のelectron populationが増大している。これは、CO<sub>2</sub>の面内π軌道がd<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道と電荷移動相互作用を形成しているためで、この結果d<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道はCO<sub>2</sub>配位により安定化し、<sup>1</sup>Sが基底状態になる。NH<sub>3</sub>錯体の場合、d<sub>z<sup>2</sup></sub>, NH<sub>3</sub>のelectron populationはほとんど変化せず、有効な電荷移動相互作用は形成しない。NH<sub>3</sub>のlone pair軌道との交換反発相互作用によりd<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道は不安定となりd<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>との差が減少し、<sup>3</sup>T<sub>1</sub>が基底状態となる。

RhからCO<sub>2</sub>への電荷移動はMulliken Population (Table 2) と同時にdifference density map (Fig 2-A)からも明らかに表示される。興味深い事、Rhから電荷移動した電子は、π\*軌道への奇占りの大きなCのp<sub>π</sub>軌道ではなく、π\*軌道への奇占りの小

Table 2 Changes in Mulliken population upon coordination of L (=CO<sub>2</sub> or NH<sub>3</sub>)

	RhCl(As) <sub>4</sub> (CO <sub>2</sub> )		RhCl(As) <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> )		(NH <sub>3</sub> )(CO <sub>2</sub> )
	<sup>1</sup> S	<sup>3</sup> T <sub>1</sub>	<sup>1</sup> S	<sup>3</sup> T <sub>1</sub>	
Rh s	0.03	0.01	-0.14	-0.10	s 0
p	0.39	0.30	-0.12	-0.09	p 0.02
d <sub>z<sup>2</sup></sub>	-0.50	-0.22	-0.06	0.07	d 0
d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	0.26	0.13	0.05	-0.04	
L	0.53	0.33	-0.04	-0.09	0.02



(A) Difference density map (B) Contour map of HOMO Fig.2 Difference density map before and after CO<sub>2</sub> coordination and contour map of HOMO of RhCl(AsH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)

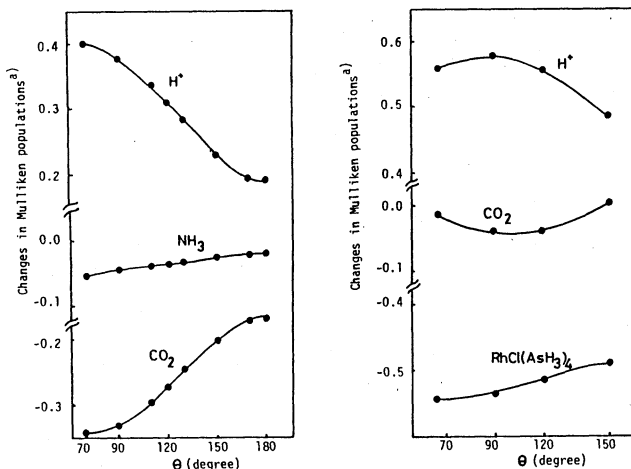
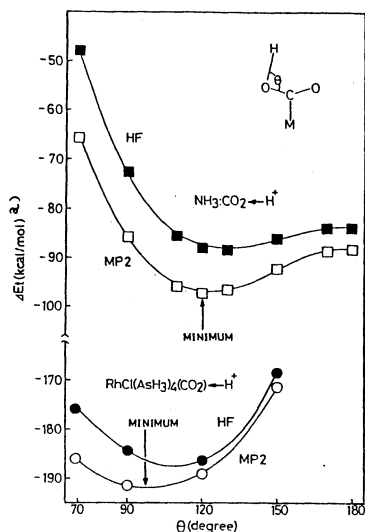


Fig.4 Changes in Mulliken population caused by H<sup>+</sup> attack

Fig.3 Energy change caused by H<sup>+</sup> attack to coordinated CO<sub>2</sub>

a) Sign of "-" = stabilization in energy

と、Oのp<sub>z</sub>軌道に蓄積している。RRCl(AsH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)

のHOMOをFig. 2-Bに示したが、この軌道はRh d<sub>z<sup>2</sup></sub>

の寄与が大きい。O原子のp<sub>z</sub>軌道の寄与も大きい。これは、RR d<sub>z<sup>2</sup></sub>

とCO<sub>2</sub> π\*がbonding, CO<sub>2</sub> πがanti bonding mixingしたもので(Scheme II), その結果、Oのp<sub>z</sub>軌道の寄与が大きくなり、O原子上に電荷が蓄積したと考えられる。一方

RRCl(AsH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)とisoobalであるvan der Waals錯体(NH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>)では、NH<sub>3</sub>からCO<sub>2</sub>への電荷移

はほとんど起こさず、又HOMOであるNH<sub>3</sub>のlone pair軌道へのC, O原子p<sub>z</sub>軌道のmixingもほとんど見

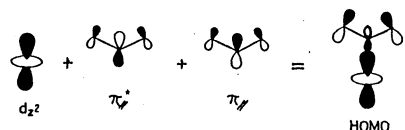
られない。従って、RRCl(AsH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)錯体では、O原子への電荷の蓄積、HOMOのO原子

p<sub>z</sub>軌道の寄与、双方から、配位CO<sub>2</sub>への求電子攻撃の促進が予想される。

実際、H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>と配位CO<sub>2</sub>分子へ接近させ、反応性の相違を(NH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>)とRRCl(AsH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)

とで比較した。図3の結果で明らかのように、(NH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>)へH<sup>+</sup>系でのエネルギー安定化に比

べ、RRCl(AsH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)系での安定化は約2倍程度であり、CO<sub>2</sub>はRRCl(AsH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>への配位により著しく



Scheme II

者に比べ、はるかに大きい。この事実は、 $RhCl(CO)_2$ 系では、 $CO_2$ から、 $H^+$ 、 $CH_3^+$ への電荷移動が起こるが、同時に、 $CO_2$ へのRhからの電荷移動、 $AsH_3$ 、 $Cl$ 配位子からRhへの電荷移動も誘起され、 $CO_2$ 、Rhの電子密度の減少が補なわれている事を示しており、 $RhCl(AsH_3)_4$ 部分がelectron poolとして作用している事を示唆している。

以上要約すると、(1) $CO_2$ 配位子は、電子供与性 $NH_3$ 配位子と対称的に、電子受容性であり、Rhの $d_{z^2}$ 軌道を安定化させ、 $S$ を基底状態とする。(2)配位 $CO_2$ 分子は、Frontier Control, Charge-Control 双方の面で活性化される。(3)活性化は van-der Waals 錯体ではほとんど得られない。

3.2  $Cu-H$ 結合への $CO_2$ 挿入反応。 $CO_2$ 挿入反応の Exothermicity を表4に示した。表4中、A、Bは各々、H原子がCu側にある場合、Cuと反対側にある場合を示す。挿入反応直後は従って構造Aと考えられる、3種類の可能な生成物いすれも、かなりの exothermicity を示す。bis phosphine 錯体では、 $Cu(O_2CH)(PH_3)_2$ が最も安定と考えられている。 $Cu(O_2CH)(PH_3)_2$ とのエネルギー差はほとんどない。 $CO_2$ 挿入反応が直接 $Cu(O_2CH)(PH_3)_2$ を生成するとは考えられないので、 $Cu(O_2CH)(PH_3)_2$ を生成する $CO_2$ 挿入反応過程を検討した。結果を図5に示す。Activation barrierは約12 Kcal/molである。この遷移状態付近では、 $CO_2$ は約147° bond しており、exothermicityの大きにも関わらず、その後 early transition 状態では無い。今後、activation barrierのorigin、挿入反応における電子的過程を検討してゆく予定である。

4. 研究成果：榊, 'Quantum Chemistry. The Challenge of Transition Metal and Coordination Chemistry', ed. by. A. Veillard D. Reidel Publ. Dordrecht (1986).  
 榊, 丸田, 大久保, 触媒討論会 (1986) (名古屋).  
 榊, 丸田, 大久保, 触媒, 28, 445 (1986).  
 榊, 丸田, 大久保, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 361 (1987)  
 榊, A. Dodius, J. Organometall. Chem., 314, 63 (1986),  
 榊, 丸田, 大久保, Inorg. Chem., in press.  
 榊, 合沢, 古賀, 諸熊, 大久保, Inorg. Chem., 投稿準備中

Table 3  $CH_3^+$  attack to coordinated  $CO_2$

$\theta$	$RhCl(AsH_3)_4(CO_2)$		$(NH_3)(CO_2)$	
	90°	120°	90°	120°
$\Delta E(kcal/mol)^a)$	-64.7	-81.5	+5.7	-9.6
Changes in Mulliken populations <sup>b)</sup>				
Rh or N	0.004	0.004	0.041	0.039
$CO_2$	-0.031	-0.008	-0.254	-0.189
$AsH_3$	-0.098	-0.093		
Cl	-0.117	-0.113		
$CH_3^+$	0.498	0.453	0.28°	0.212

a) Sign of "-" means stabilization in energy upon  $CH_3^+$ -attack. (Hartree-Fock level).  
 b) Sign of "+" means an increase in population upon  $CH_3^+$ -attack.

Table 4 Exothermicity of  $CO_2$  insertion into the Cu-H bond (kcal/mol)

		SB		LB	
		HF	MP2	HF	MP2
$CuH(PH_3)_2 + CO_2$		0	0	0	0
$Cu(COOH)(PH_3)_2$	A	-6.2	-16.5	-13.9	
	B	-15.5	-22.8	-19.8	
$Cu(OCOH)(PH_3)_2$	A	-24.8	-26.4	-16.7	
	B	-39.0	-40.2	-29.0	
$Cu(O_2CH)(PH_3)_2$		-38.9	-37.5	-29.1	

SB=small basis set. LB=large basis set.  
 HF=Hartree-Fock. MP2=Flouzen-core MP2.

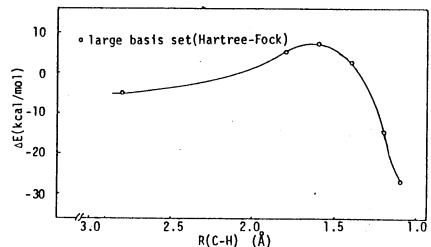


Fig.5 Energy change along reaction coordinate ( $R_{C-H}$ ) in the  $CO_2$  insertion reaction to  $Cu(OCOH)(PH_3)_2$

分	CD5 施
実	21,983
許	24,000

分子の電子状態に関する理論的研究

Theoretical Study on the Electronic Structures of Molecules

○北浦和史 (阪大大理)、甲斐節子 (同左)、櫻森与志喜 (同左)、荒川運 (同左)、  
梅井克典 (同左)、鎌橋椿 (同左)、吉内昌弘 (同左)、本多一彦 (同左)、  
大田芳久 (同左)

1. 研究目的・内容

①分子内水素移動によらば電子励起が溶媒効果に励起分子における分子内水素移動 (互変異性) はプロトン移動レーザと関連して多くの研究が行われてきた。互変異性反応は溶媒効果が強く及ぼすことが知られており、分子内水素移動に溶媒がどのような影響を与えるかといふことに関心を持たれる。本研究ではπ共役系を持つ 2-hydroxypyridine と 2-pyridone の溶媒効果について調べた。

②水素結合系のプロトン移動: 主伝導を介したプロトン移動は代謝エネルギー貯蔵において重要な機能を果たす。そのメカニズムについてはさまざまな仮説がありはつきりしていない。本研究ではα-ハリックスやβ-シート構造における水素結合によるプロトン移動のメカニズムについて検討する。formamide dimer をモデルとしてプロトン移動と生成するイオン対の安定性について調べた。

③分子間ポテンシャル関数と液体のモンテカルロシミュレーション: 各種シミュレーションに用いることができる新しい分子間ポテンシャル関数を提出した。このポテンシャル関数は分子間、電荷り種で表現され、一定の精度で容易に作り出すことができる特徴がある。H<sub>2</sub>O...H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>...NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O...NH<sub>3</sub> と HF...HF のポテンシャル関数を述べた。又液体フッ化水素のモンテカルロシミュレーションを行った。

2. 研究方法、計算方法

Ab initio MO 計算は Gaussian 98 を用いた。励起状態の計算には当研究所で開発した QSPICE プログラムを用いた。

①構造は STO-3G 基底を用いて最適化した。励起状態は、Franck-Condon 状態に対して、Valence 内 SEC 計算を行った。

②反応物・生成物の構造は 4-31G 基底で最適化した。プロトン移動のポテンシャルエネルギー曲線は N<sub>i</sub>-H<sub>6</sub> (図2) 経路を反応座標として minimum energy path として計算した。

③分子間ポテンシャルは ab initio STO-3G エネルギーにフィットした。液体フッ化水素のモンテカルロシミュレーションは、ユニットセル (25分子、速度 273.15K、密度 1.015g/cm<sup>3</sup>)、平衡に達するまで約 25万 moves、後の 12万 moves を統計平均を行った。

3. 研究結果

①図1に 2-hydroxypyridine と 2-pyridone の分子内水素移動のポテンシャルエネルギー曲線 (PEC) の模式図 (幾種) を示した。幾種は水分子が関与した協奏的な水素移動の PEC である。また、励起状態 (Int\*, 基底状態) に対しては Franck-Condon 状態の PEC を示した。基底の PEC は 2-hydroxypyridine の基底状態を基準として描いた。2つの結果は、

すでに報告した formamide ⇌ C-hydroxylamine などと異なり、溶媒効果は基底状態、励起状態ともにエネルギー障壁の高さを減少させる。又、 $n\pi^*$  と  $\pi\pi^*$  状態の差は今回実験ではほとんど存在しないことは大きな  $\pi$  共役系の影響によるものと推定される。

③ 図2(a)は N1-H1のみ固定、(b)は N1-O7 と < N1-O7-C8 を固定して構造最適化した PECZ (c)は両端に H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> と OH<sup>-</sup> を配置した平の PECZ である。(a),(b)はともに single well であり、プロトン移動による、2 生成したイオン対は不安定である。一方、(c)では double well になり、互い方向の静電場は生成するイオン対を安定化する、プロトン移動を容易にすることを示唆している。この静電場の  $\pi$  電子への影響をみよために O<sub>2</sub> 上の全電子と  $\pi$  電子の差分電子密度を示す。(図3(a)) 図3(b)は H<sub>1</sub> の全電子・差分電子密度であり、O<sub>2</sub> 上の全電子と  $\pi$  電子は同じ傾向を示している。この静電場による安定化は主に  $\pi$  電子の分子内分極による O<sub>2</sub> 上の局在化によるものと推定される。又、図3(c)より、H<sub>1</sub> はプロトンの移動に伴いより cationic になるため OH<sup>-</sup> との静電相互作用による安定化も有利になり、生成するイオン対の安定化を助ける。

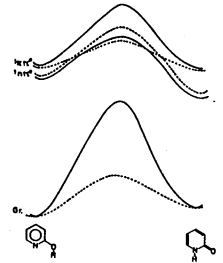


図 1

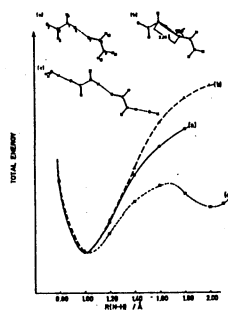


図 2

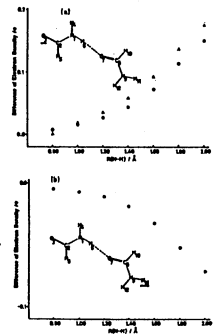


図 3

④ 図4は F-F, F-H, H-H の軌道分布関数を示す。Jorgensen 3 の結果と比較、F-F の第二ピークの位置が少し長く、ピーク高が低くなる。すなわち、第二配位圏がぼやけている。図5は結合エネルギー分布であり、-60、-40、-20 kJ/mol 付近にピークがあり、少くとも HF 分子の 3 個の異なる環境があることを示している。これは各々、水素結合 1 本、2 本、3 本、を持つ水による配位場と対応していると考えられる。

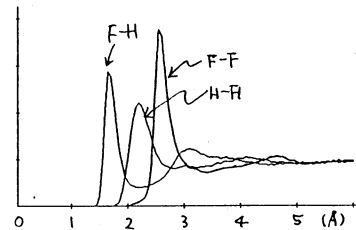


図 4

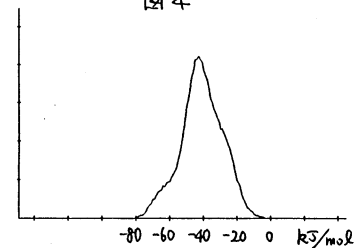
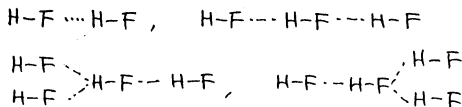


図 5



4. 発表・出版履歴または予定

- 大田、田中、馬場、影本、西本, J. Phys. Chem. 90, 4438 (1986)
- 大田、田中、馬場、影本、西本, Repts. Prog. Polymers Phys. Japan 29, 817 (1986)
- 大田、西本、田中、馬場、影本 J. Phys. Chem. 投稿中
- 大田、福富、土橋、西本, 分子構造総合討論会 61年11月(大阪), 本多、土橋、西本、田中、錢、櫻井、西本 同左、菅井、西本、同左

分	CEB	施
実	78,775	
計	80,000	

## 分子の SCF - CI 計算

## SCF - CI calculation of Molecules

。大野公男(北大理), 佐々木不可止(同), 田中皓(同), 野呂武司(同), 野村力(同), 竹下幸一(同), 長内有(同), 村上明德(同), 志田典弘(同), 村上弘(同), 寺黒秀美(同), 庄田孝行(同), 山本裕一(同), 竹内浩(同), 望月祐志(同), 坂井健男(同)

### 1. 研究目的, 内容

本プロジェクトでは原子分子の電子状態の研究を主に 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)  $C_6$ ,  $C_7$  の計算: MICA3 を用いて垂直励起エネルギーを  $\sigma\pi$  CI によって求める。
- ii)  $Cu_nCO$  系の計算: CO 分子の励起状態の Cu クラスタ吸着による変化を調べる。
- iii) ピロールの計算: ホルソンの CI 計算の準備として, ピロール分子に関して  $DZ + P$  程度の基底関数によって, 基底状態に対する  $SD\sigma\pi$  CI を行ない, NO を求め  $\pi$  双極子のチェックを行う。
- iv) ホリエンの計算: エチレン, ブタジエンに対して, 電子相関を種々のレベルで取り込みながら,  $A-B$  gap に対する計算精度の影響を調べる。
- v)  $C_2S$ ,  $C_3S$  の構造: 星間分子として発見された  $C_2S$ ,  $C_3S$  の存在量を調べるため双極子モーメントを求める。
- vi)  $BO_2$  の低い励起状態: ニュートン過程により観測し得る, 実験的観測が行われていない  $\sigma\pi$  励起状態を中心に計算を行う。
- vii) 電子-原子小角散乱汎用プログラムの応用: 一周期原子の高速電子による散乱因子を高精度 CI 波動関数によって計算する。

### 2. 計算方法

大部分の計算は ATOM SCF, ATOM CI, JAMOL3, MICA3 及び KAMUY を用いて波動関数とエネルギーを求める。

### 3. 研究成果

研究目的の項順にまとめる。

i)  $C_6$ ,  $C_7$  の計算: 前年度において報告した基底状態の幾何学的構造を用いて,  $C_6$ ,  $C_7$  の垂直励起エネルギーを MRSD CI によって求めた。結果は次の通りである。

$$C_6: \begin{array}{l} {}^3\Pi_u \leftarrow {}^3\Sigma_g^- \quad 2.3 \text{ eV} \\ {}^3\Sigma_u^- \leftarrow {}^3\Sigma_g^- \quad 0.7 \text{ eV} \end{array} \quad C_7: \begin{array}{l} {}^1\Pi_u \leftarrow {}^1\Sigma_g^+ \quad 3.1 \text{ eV} \\ {}^1\Sigma_u^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+ \quad 2.2 \text{ eV} \end{array}$$

星間空間にあるとされる  $C_n$  が紫外より波長の長い可視光域に吸収帯を持つと予測されているが,  $C_6$  も  $C_7$  もその領域に吸収帯を持つことをこの結果は示している。



ii)  $Cu_nCO$  系の計算: 金属表面に吸着したCO分子の低い励起状態に対する電子線スペクトルについての解説にはいくつかの異なる説があり定説はない。励起状態の電子構造を明らかにするためCuクラスターとCO分子からなる系をモデルとして, split valence 基底関数を用い, SCF + Tanabe Darkov CIによって計算を行っている。

今回は右に示すような二つの  $Cu_4CO$  系の計算結果を報告する。

次式によって得た基底状態の安定化エネルギー  $E_{st}$  は

$$E_{st} = E_{SCF}(Cu_n) + E_{SCF}(CO:free) - E_{SCF}(Cu_nCO)$$

モデルA, モデルBにそれぞれ  $0.58eV$ ,  $0.35eV$  となり, CO/Cu金属の安定化エネルギー  $0.5eV$  と良い一致を見た。これらの系のCO内垂直励起エネルギーをモデルAではCO/Cu金属(111)面のEELS, モデルBはCu/CO金属(110)面のEELSと下図に比較する。斜線部分がCO吸着によって新たに表れ出るバンドがある。これらのバンドには金属からCOへのCT遷移による強度も含まれている。

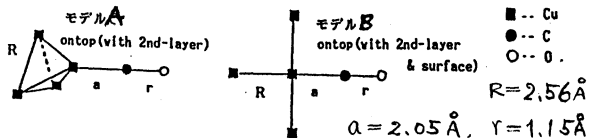
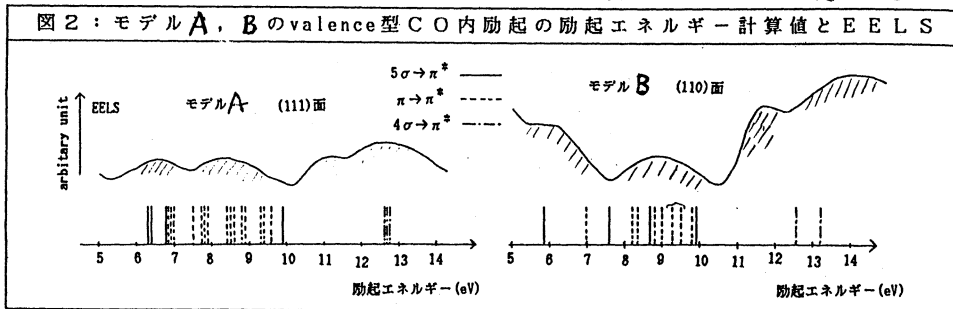


図2: モデルA, Bのvalence型CO内励起の励起エネルギー計算値とEELS



いずれの場合にも,  $5\sigma \rightarrow \pi^*$  と  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移は低い方の二つのバンドに寄与し,  $4\sigma \rightarrow \pi^*$  は高い方の二つのバンドのいずれかに寄与すると考えられる。

### iii) ヒロールの計算

ヒロールやポリエンの波動関数を高精度で求める必要性から第一段階として CI 用の basis-set を考察した。

炭素について以下に記す。まずはじめに、十分に稠密なガウス型関数(以下 extended GBS と略記)により炭素原子の以下の3つの状態について SCF-CI 計算を行なった。

- 基底状態 :  $3p$  状態 ( $2s^2 2p^2$ )
- valence型励起状態 :  $5s$  状態 ( $2s 2p^3$ )
- 陽イオン状態 :  $2p$  状態 ( $2s^2 2p$ )

その結果、炭素原子の電子状態を計算するには、L shell correlation 用の correlating orbital として1番目と2番目の s type の NO、1番目と2番目の p type の NO、1番目と2番目の d type の NO、の合計6個の NO が重要であることがわかった。

つぎに、標準的な次の primitive gaussian の set

- Duijneveldt 10s5p, 12s6p, 13s7p, 13s8p
- Hujinaga 14s9p

を用い、効率的に電子相関を記述できるような縮約法の検討をおこなった。電子相関の記述性を比較する指標として、3つの電子状態に対して extended GBS の重要な6個の NO と前述の primitive GTO を用いて作った CGTO との overlap を計算した。この指標を用い、できるだけ overlap が大きく、できるだけ上の3つの電子状態の SCF エネルギーを損なわない、縮約法を選んだ結果、数種類の CGTO set ができた。

我々は、cost performance を考えて、つぎのような triple zeta type の CGTO を分子の計算に使うことを決めた。

(10s5p) --> [ 73111/311 ] + 2d

s関数に関して、はじめの7項は1sのmain regionであり1sのSCF計算の係数を使う。つぎの3項は2sの1sに対する直行成分として2sのSCF計算の係数を使う。ただし、1番目のCGTOと2番目のCGTOと外側の3つのprimitive GTOの線形結合により2sのSCF MOが表せるようしておく。外側の3項は各状態において2sのmain regionと2つのcorrelating orbitalを表せるように縮約しなかった。p関数に関して、各状態において2pと2つのcorrelating orbitalを表せるように縮約した結果、内側3項をSCF計算の係数を使って縮約し、外側3項はfreeにしておくという結果になった。また、d関数に関しては、2項のprimitive gaussianのorbital exponentを先のoverlapが最大になるように決定した。この5s3p2dによる、炭素原子のききの3つの電子状態のCI計算を、標準的な5s3p2dのset (Dunning 5s3p+2d) によるCI計算と比較した結果、絶対エネルギー、相対エネルギーともに改善が見られた。これは、我々がCGTO setを作る際に、電子相関を効果的に取り入れられるように工夫した結果であると思われる。

iv) ポリエンの電子状態

先の、炭素原子の5s3p2dのCGTO set と水素原子の3s1pのCGTO set を用い、我々はエチレン分子の電子状態を計算した。対象とした状態は基底状態(N)と $\pi-\pi^*$ の最低一重項(V)、三重項(T)である。この3つの状態に対し、より少ない次元数でより効果的に電子相関を記述できるCI計算のタイプを検討してみた。計算の第一段階として、各状態のSCF計算を行ない、次にN stateについてsingle referenceからのSD CIを行なった。occupied orbitalは各状態のSCF MO また virtual MOはN stateのSR SD CIによるNOを使うことにより我々は以下のCI計算に用いるinput MOを得た。

- i) full  $\pi$  CI
- ii) MR SD CI (  $\sigma$ 電子間の電子相関なし )
- iii) MR SD CI

i)-iii)のCI計算を行なった結果、相対エネルギーはどれもほとんど同じ結果になった。しかし、V stateの空間的広がり各計算で違ったものになった。このことより我々は、i), ii)の計算がiii)の計算の代用に成らないという結果を得た。次に、我々はMR SD CIに対して、occupation numberによりvirtual orbitalに励起の制限を加えたCI計算を、数種類行なった。結果は、絶対エネルギー、相対エネルギー、空間的広がりなどの物理量を損なうことなしに、CIの次元数を1/4程度に、制限できた。この手法を応用し、より長いlinear polyene に対し効果的に精度の高いCI計算の実行が可能であると思われる。

v)  $C_2S$ ,  $C_3S$ の構造: 東京天文台で観測された未同定ピークが斎藤修二, 山本智(各大理), 川口健太郎(分子研)氏等により $C_2S$ ,  $C_3S$ のマイクロ波スペクトルと同定された。星間空間中の $C_2S$ ,  $C_3S$ のふたつをその存在量を予測するため双極子モーメントの値が必要

となり、 $6-31G^*$  SCF-MP3により構造を決定、より大きな基底関数によるSD CI波動関数を用いて双極子モーメントを決めた。

Molecule	$B_e(B_0)$ [MHz]	S - C - C - C 核間距離 [Å]	$\mu_e$ [debye]	Energy [a.u.]	$\Delta E$ [kcal/mol]
CS	24690	1.532 (1.535)	1.86 (1.96)	-435.5519	-149
$C_2S$	6438.39 (6477.7)	1.570 1.318	2.9	-473.4456	-92
$C_3S$	2887.97 (2890.38)	1.536 1.296 1.278	3.6	-511.4431	-158

回転定数は大抵よい一致

(実験値),  $\Delta E = C_n S - C_{n-1} S - C$

を得ている。双極子モーメントもCSが実験値と大抵よい一致を得たので、 $C_2S$ ,  $C_3S$ も二桁は信頼出来るものと期待出来る。

vi)  $BO_2$ の低い励起状態: 次頁の表に示すように3番目の励起状態として観測が期待される ${}^2\Sigma_g^+$ 状態は双極子禁制遷移であることもあって未観測であり、二光子過程で観測されると期待される。 $DZ+P$ 程度の基底関数によって、KAMUYによって9参照関数によるSDCIを行なった。結果を次頁の表に示す。

BO <sub>2</sub> : Te, Re, ωs の値 ( )内。数値は実験値 <sup>1)</sup>			
	Te (eV)	Re (Å)	ωs (cm <sup>-1</sup> )
X <sup>2</sup> Π <sub>g</sub>	0.0	1.262 (1.265)	1120 (1070)
A <sup>2</sup> Π <sub>u</sub>	2.44 (2.27)	1.295 (1.302)	1040 (994)
B <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	3.30 (3.05)	1.274 (1.273)	1100
C <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	4.20	1.245	1130

Te: 断熱的励起エネルギー, Re: 平衡 OB 核間距離  
ωs: 全対称調和振動数(伸縮振動)

低い三つの状態の実験値との大変よい一致から判断して,  $\Sigma_g^+$  状態 A の断熱励起エネルギーは約 4 eV, BO の平衡核間距離 1.24 Å 対称伸縮振動数 1100 cm<sup>-1</sup> 程度と予想される。

### 3. 発表, 出版実績又は予定

#### i) 学会発表

- 佐々木不可止, 田中皓, 野呂武司, 富樫雅文, 野村力, 関谷雅弘, 五井敏行, 大野公男;  
Symposium on Computational Quantum Chemistry and Parallel Processors  
1986年7月
- 野呂武司, 関谷雅弘, 佐々木不可止; 同上
- 田中皓, 望月祐志, 河口貴司, 大野公男, 館脇洋; The 1st NEC Symposium on  
Fundamental Approach to New Material Phases; 1986年10月
- 野呂武司, 関谷雅弘, 佐々木不可止; 分子構造総合討論会. 1986年11月
- 望月祐志, 河口貴司, 田中皓, 大野公男; 同上
- 田中皓, 佐々木不可止, 野呂武司, 富樫雅文, 野村力, 関谷雅弘, 大野公男; 同上
- 竹下幸一; 同上
- 村上明德; 日本天文学会, 1987年5月

#### ii) 論文発表

- 庄田孝行, 野呂武司, 野村力, 大野公男; Intern. J. Quantum Chem. 30, 289 (1986)
- 竹内宗孝, 永島誠, 田中皓, 小中重弘, 木村雅男; *ibid* 30, 821 (1986)
- 志田典弘, 田中皓, 大野公男; Applied Quantum Chemistry 421 (1986)
- 竹下幸一. J. chem. Phys. 86, 329 (1987)
- 田中皓, 望月祐志, 河口貴司, 大野公男, 館脇洋; Micro Cluster, Springer in press
- 佐々木不可止, 田中皓, 野呂武司, 富樫雅文, 野村力, 関谷雅弘, 五井敏行,  
大野公男; Theoret. chim. Acta, in Press

分	CE6 施
実	25.778
許	32.000

## 分子の電子状態と化学反応に関する研究

Study of the Electronic Structure of Molecules and the Chemical Reactions

○加藤博史・丹羽 考・平尾公考・青柳 睦・和佐田裕昭  
(名大 教授)

### 1. 研究目的・内容

本課題では、次の2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. 化学反応の機構、動力学に関する理論的研究

### 2. 研究方法と計算方法

分子の電子状態の計算については、SCF MO は、IMSPAC, GAUSSIAN80, MONSTER-GAUSS プログラムを使用し、電子相関エネルギーは GAMESS や 当ケループで開発した SAC, SAC-CI 法のプログラムで評価した。

### 3. 研究成果

#### (1) 分子の電子相関効果の研究

電子相関問題における CI 法やクラスター展開法においては、展開の基底となる配置関数の数が問題となる。特に計算の精度を上げたいと、配置関数の数は増大し、配置関数の選別が重要となる。提動論では波動関数の1次の補正項がわかれば、エネルギーは3次までわかる。これを利用し、計算精度を落とさず配置関数の数を大中小の減少させようとするのが *Integral Dependent Spin Coupling* 法であり、本研究ではこの近似の有効性と実証した。1つの例を下表に示す。 K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, 135, 537 (1987)

Comparison of correlation energies and spin couplings<sup>a)</sup>

	Ne			F <sup>-</sup>			NH <sub>3</sub>		
	hartree	% <sup>b)</sup>	% <sup>c)</sup>	hartree	% <sup>b)</sup>	% <sup>c)</sup>	hartree	% <sup>b)</sup>	% <sup>c)</sup>
SD CI	-0.17413		(96.7) <sup>c)</sup>	-0.19782		(94.0)	-0.11963		(94.4)
interact	-0.17350	99.6	(96.3)	-0.19390	98.0	(92.1)	-0.11758	98.3	(92.8)
SAC-A	-0.17831		(99.0)	-0.20664		(98.2)	-0.12503		(98.7)
interact	-0.17708	99.3	(98.3)	-0.20025	96.9	(95.1)	-0.12166	97.3	(96.0)
SAC-B	-0.17812		(98.9)	-0.20648		(98.1)	-0.12498		(98.7)
interact	-0.17700	99.4	(98.3)	-0.20018	96.9	(95.1)	-0.12164	97.3	(96.0)
full CI	-0.18011		(100.0)	-0.21049		(100.0)	-0.12668		(100.0)

<sup>a)</sup> SCF energies are Ne = -128.522354 hartree, F<sup>-</sup> = -99.442848 hartree and NH<sub>3</sub> = -56.16599 hartree.

<sup>b)</sup> Correlation energies (in %) relative to those obtained by using all spin couplings.

<sup>c)</sup> Correlation energies in percent relative to full CI.

また、Bauschlicher, Taylor らの full CI 計算結果を参照し、クラスター展開法の精度をあらためて検証するとともに、基底状態でのクラスター展開法の改良を行なった。この non-dynamical な相関効果をいかにしてクラスター展開法の中へ有効に組み込めるかが現在の焦点の一つであり、いくつかの方法論を開発し、同時に数値的検証を行っている。 K. Hirao, *Theoret. Chem. Acta in press.*

[ 2 ] OH + CO → CO<sub>2</sub> + H 系の反応機構(II)

今まで我々は、OH + CO → CO<sub>2</sub> + H ---- (1) 系の反応機構をそのポテンシャル面を基礎に、考察してきた。(前回報告書) 今回 HOCO → CO<sub>2</sub> + H 過程におけるトンネル効果を考慮した反応速度定数  $k(T)$  の計算を行い、 $k(T)$  の温度依存性が直線的にならないこと、300K 付近での活性化エネルギーが変化する事など、実験結果を良く再現する結果を得、反応(1)の反応機構の理解を一步深めた。

HOCOからのH解離過程のトンネル確率  $\theta(E)$  は、まず RCOH, (O-C-O) を LAM (Large-Amplitude-Motion) に選んだ。ポテンシャル面上で IRC を計算し(図-1)、半古典近似により決定した。反応(1)のメカニズムは

$$\text{OH} + \text{CO} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{trans-Complex} \xrightleftharpoons{K_c} \text{cis-Complex} \xrightarrow{k_3} \text{CO}_2 + \text{H} \quad \text{---- (2)}$$

であることがわかり、中間体を steady state と仮定すると、全反応速度は  $k(E) = \frac{k_1(E) k_3(E)}{K_c(E) k_{-1}(E) + k_3(E)}$  となる。ここで  $k_1(E), k_{-1}(E)$  は

$$\text{---- (3)}$$

$r(\text{OH} \cdots \text{CO})$  間距離を変化させ変分的に求めた。 $k_1(E), k_{-1}(E), k_3(E)$  の計算は RRKM 法による。

(3)式から  $k(T)$  を求め Arrhenius plot をとった。(図-2) 図からわかるようにトンネル効果を考慮し、CI計算から求めた障壁の高さを 1~2 kcal/mol 補正することにより実験値を良く再現している。また  $k_{-1}(E)$  を考慮しない計算との比較からは、原系 ← 中間体の逆反応が低温での  $k(T)$  曲線の振舞いに大きく関与することもわかってる。

図-1  
HOCO系の  
ポテンシャルマップ  
[....]はIRC

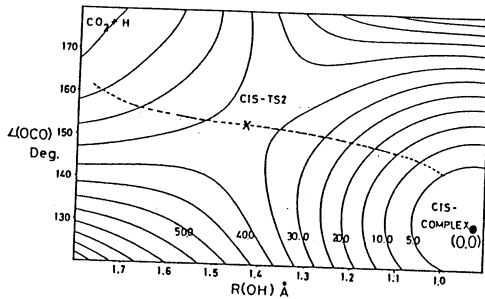
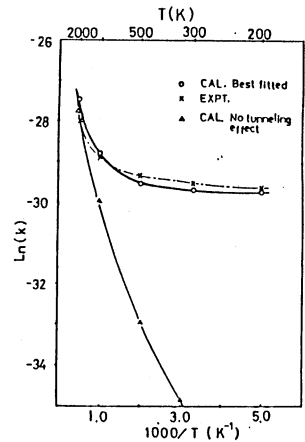


図-2  
OH+CO→CO<sub>2</sub>+H  
系のアレキウスプロット



[ 3 ] 電荷移動反応 N<sup>+</sup> + CO → N + CO<sup>+</sup> 系の反応機構

反応に伴う赤外化学発光の測定、また flowing afterglow 中の LIF による反応生成物の初期振動分布の測定など、近年イオン-分子反応の動的な面に興味を寄せられている。

本研究では、電荷移動反応 N<sup>+</sup> + CO → N + CO<sup>+</sup> を例に挙げて ① [N<sup>+</sup> + CO] 系と [N + CO<sup>+</sup>] 系のポテンシャル曲面の交差位置 ② 基底状態 [N + CO<sup>+</sup>] のポテンシャル面の特徴 などのように生成物 CO<sup>+</sup> の振動状態分布に関係しているかを研究する第一ステップとしてまず、反応に関与すると思われる状態のポテンシャル面を collinear 系で決定した。

ポテンシャル面の計算は 4 pair 2open shell の GVB 軌道を電子関数に用いた MRSDCI 法による。基底関数は DZP を使った。R(CO) = 1.3 Å におけるポテンシャルの断面図を図-3に示す。原系側 [N<sup>+</sup> + CO] 1<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 状態には 0.5 eV 程度の障壁があり R(NC) = 1.53, R(CO) = 1.21 Å に極小がある。1<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> との交差領域は R(NC) = 0.9 ~ 1.0, R(CO) = 1.2

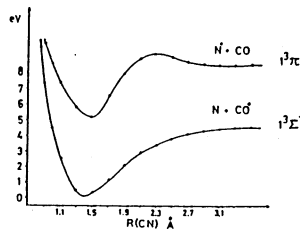


図-3  
NCO<sup>+</sup> 系の  
ポテンシャル  
カーブ

$\sim 1.3 \text{ \AA}$  付近である。生成系例  $[N+CO^+]$   $1^3\Sigma_g^-$  状態には、  
 $R(NC) = 1.44$ ,  $R(CO) = 1.28 \text{ \AA}$  に極小があり 解離エネルギーは、  
 $4.3 \text{ eV}$  である。遷移点での  $R(CO)$  が比較的長いこと、  
 $1^3\Sigma_g^-$  状態にタイトな中間体  $NCO^+$  が存在すること、さらにそれは 解離生成物  $N+CO^+$  から  $2.6 \text{ eV}$  はビエネルが  
 リッチなことから、 $CO$  の振動状態分布は  $1^3\Sigma_g^-$  面の特徴を広く反映することが予想される。  
 (注) 現在  $1^3\Sigma_g^-$  間の遷移確率を Landau-Zener model で近似し、古典軌道計算を行っているが、  
 これらの動的な問題は 62年度協力研究の課題で研究を行っている。

#### [ 4 ] HCO の電子親和力

燃焼反応や光化学反応における中間体として知られている HCO, 及びアルコールの陰イ  
 オンマスマスペクトルにおいて観測される HCO の構造最適化, HCO の電子親和力を波動関数  
 のクラスター展開理論に基づいて計算した。Basis Set には、藤永-Dunning の double-zeta (DZP) に diffuse 関数を加えたものを用いた。結果を下表に示す。

Table 1. Optimized geometries of HCO and HCO<sup>-</sup>

		R(H-C) Å	R(C-O) Å	Ang.(H-C-O) deg.
HCO	SCF	1.195	1.161	126.6
	SAC-CI(A)	1.170	1.194	121.7
	exptl. (a)	1.125 ± 0.005	1.175 ± 0.001	124.95 ± 0.25
HCO <sup>-</sup>	SCF	1.189	1.225	109.7
	SAC	1.203	1.254	109.4
	exptl. (a)	1.27 ± 0.02	1.21 ± 0.02	109 ± 2

(a) D.G.Lineberger et al., J.Chem.Phys., 84, 2520 (1986)

Table 2 Electron affinity of HCO (eV)

	Vertical	Adiabatic
Calculation based on SAC(A)		
DZP Functions		
SAC-CI(A)	-0.500	-0.289
SAC-CI(B)	-0.061	-0.641
DZP+2 diffuse Functions		
Koopmans	-1.200	-1.384
ΔSCF	-1.005	-0.769
SAC-CI(A)	+0.430	+0.465
SAC-CI(B)	-0.016	+0.011
DZP+3 diffuse Functions		
SAC-CI(A)	+0.463	+0.499
SAC-CI(B)	-0.014	+0.023
Calculation based on SAC(B)		
DZP+3 diffuse Functions		
SAC-CI(A)	+0.494	+0.470
SAC-CI(B)	+0.029	+0.005
experiment 1 (a)	+0.313 ± 0.005	

(a) D.G.Lineberger et al., J.Chem.Phys., 84, 2520 (1986)

HCO から HCO<sup>-</sup> になると共に C-O 結合と C-H 結合の伸張  
 が起る。これは HCO の  $\sigma$  軌道の反結合性によるものである。  
 HCO<sup>-</sup> では  $\sigma$  軌道電子の炭素原子に対する引力が HCO  
 におけるより大きく、力のバランスをとるために HCO 結  
 合角が小さくなる。HCO の電子親和力は、HCO<sup>-</sup> と HCO  
 の全エネルギーの差として計算し、Lineberger らの実験値と比較した。Koopmans の定理と ΔSCF  
 のレベルでは、実験値と大きな隔たりが見られる。クラスター理論に基づき電子相関を考  
 慮すると実験値と符号を含めて近い値が得られた。電子親和力の計算においては HCO と、  
 HCO<sup>-</sup> のエネルギーをバランス良く計算することが難しく、本研究においても SAC-CI(B) によ  
 る計算は、電子相関効果を大きく見つもらざる傾向があった。

#### [ 5 ] アセトニトリル 2 体ポテンシャル

Gaussian 80 プログラムで、4-31 G Basis Set を用いてアセトニトリル二量体の配向、距離  
 を様々に変化させ、ab initio 計算を行った。このデータを用い、アセトニトリルの 2 体ポ  
 テンシャルを決めることを目的とした。2 体ポテンシャルは引き続きの研究で、モンテ  
 カルロ法により、液体アセトニトリル中での化学反応のシミュレーションに用いる予定で  
 ある。



分	CG9	施
実	13,596	
許	14,000	

## 生物機能に関する分子軌道法的研究

MO studies on biological functions

○相田 美砂子・齊藤 肇・五百城 義和・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

#### A DNAの高次構造を決定する要因についての考察<sup>1)</sup>

DNA二重らせんは構成塩基の種類や組み合わせによって、主として、A型とB型という異なる高次構造をとることが知られている。昨年度に得た同一鎖内の塩基間スタッキングエネルギーに加えて、今年度新たに異鎖間の最隣接塩基間スタッキングエネルギーを得て、その和として得られる塩基対間スタッキングエネルギーから、その塩基配列のとりやすい高次構造を予測できることを明らかにする。

#### B ジスルフィド結合(S-S結合)の特異性について<sup>2)</sup>

多くの蛋白質の活性発現にS-S結合のコンホメーションは重要な役割を果たしている。ここでは、O-O結合と比較しながら、S-S結合の独特の二面体角(約90度)がどのような因子によって生じているのかを明らかにする。

### 2. 研究方法・計算方法

IMSPACK、GAUSS80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、A 4-31G、B 6-31G\*である。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

A 塩基対間スタッキングエネルギーの、B型の配置での値からA型の配置での値をひいたものを $\delta$  (kcal/mol)とする。あるオリゴヌクレオチドにおいて、すべての構成塩基間の $\delta$ の和を $\Delta$  (kcal/mol)とする。すなわち、 $\Delta < 0$ の場合は、B型をとった方が安定で、 $\Delta > 0$ の場合は、A型をとった方が安定であることを示す。単結晶のX線解析が得られているオリゴヌクレオチドの $\Delta$ をTable 1に示す。 $\Delta$ から予測される高次構造を、実際にそのオリゴヌクレオチドはとっていることがわかる。

B HSSHとHOOHの二面体角の変化に伴ういろいろな性質の変化をFig.1に示す。Fig.1は、Scheme 1のような、S-H結合と隣のS原子との間の超共役が生じていることを示している。この超共役は、Fig.2に示すようにS-Hの $\sigma^*$ 軌道と隣のS原子の孤立電子対との間の相互作用による安定化である。

### 4. 発表・出版予定

- 1) 相田 submitted for publication.
- 2) 相田、永田 *Theoretica Chimica Acta*, 70, 73-80 (1986).



Deoxyribonucleotide	$\Delta$	predicted form	experimental form
$\begin{array}{c} \overrightarrow{\text{GGTATACC}} \\ \overleftarrow{\text{CCATATGG}} \end{array}$	5.07	A	A
$\begin{array}{c} \overrightarrow{\text{GGCCGGCC}} \\ \overleftarrow{\text{CCGGCCGG}} \end{array}$	3.54	A	A
$\begin{array}{c} \overrightarrow{\text{CCCCGGGG}} \\ \overleftarrow{\text{GGGGCCCC}} \end{array}$	0.66	A	A
$\begin{array}{c} \overrightarrow{\text{GGGGCCCC}} \\ \overleftarrow{\text{CCCCGGGG}} \end{array}$	5.22	A	A
$\begin{array}{c} \overrightarrow{\text{CGCGAATTCGCG}} \\ \overleftarrow{\text{GCGCTTAAGCGC}} \end{array}$	-3.67	B	B
$\begin{array}{c} \overrightarrow{\text{CGTACG}} \\ \overleftarrow{\text{GCATGC}} \end{array}$	-2.90	B	B

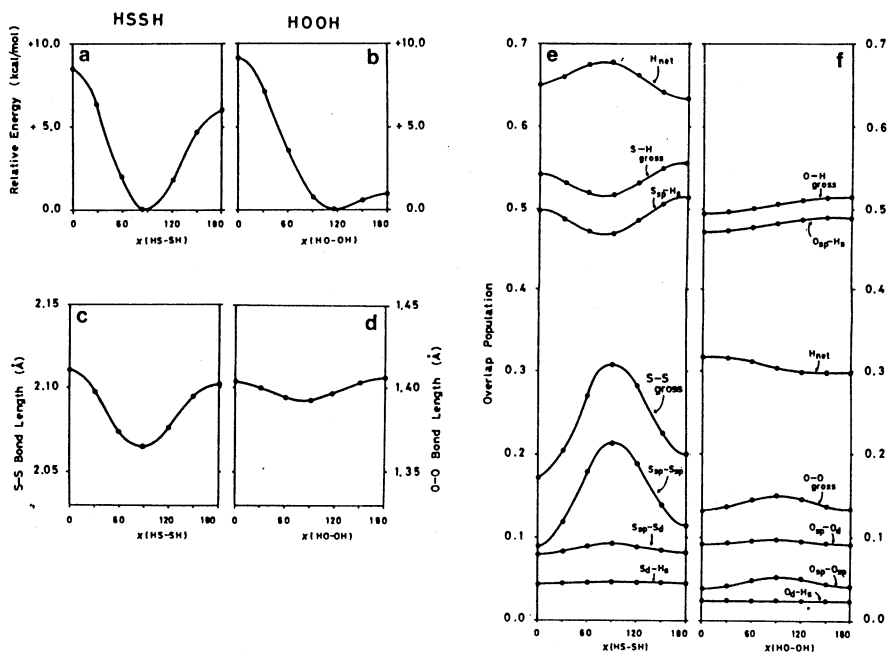


Fig. 1. The calculated relative energies (a and b), the S-S and O-O bond lengths (c and d) and various overlap populations (e and f) as functions of the S-S and the O-O dihedral angles for HSSH and HOOH, respectively

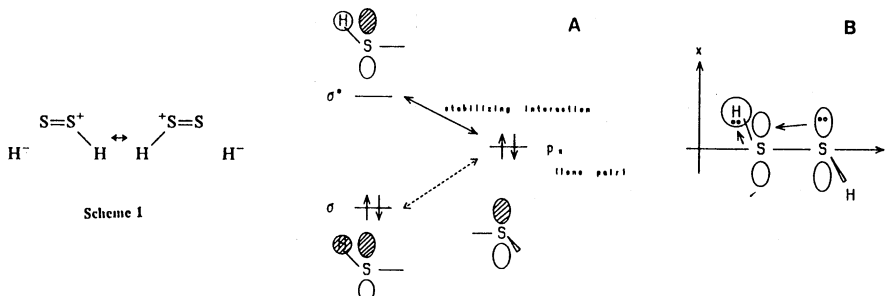


Fig. 2. A Schematic representation of the interaction between the  $\sigma$ -type orbitals of a S-H bond and the p orbital corresponding to the lone pair of the other S atom. B Schematic representation of the resultant change of electron density

遷移金属化合物および合金の電子構造

分	CH8 施
実	13,590
許	13,600

Electronic Structures of Transition Metal Compounds and Alloys

○ 森永正彦、曾根浩二 (豊橋技術科学大学)

1. 研究目的・内容

これまで、種々の合金クラスターを用いて、金属中の置換型元素の電子状態を調べてきた。侵入型元素の電子状態も同様に重要であるため、本研究では、bcc Fe 中の侵入型元素 C と N の電子構造を計算した。これらの元素は、Fe 中でマルテンサイト相を形成する。原子の変位のみによっておこるマルテンサイト変態は、無拡散変態の代表として古くから研究されてきたが、電子論的なアプローチはほとんどない。そこで本研究では、C や N のまわりの Fe 原子の変位と電子構造との関係について特に考察した。

2. 研究方法・計算方法

鉄マルテンサイトは、図1(a)のような6個のFe原子を頂点とする平たい八面体の中心に、C や N が入ってできる。このとき Jack の研究によれば、図1(b)のように、格子はC 方向に約35%伸び、a 方向には約4%縮む。この格子歪みにより、八面体は正八面体となる。そこで本研究では、図2のクラスターを用いて、DV-X $\alpha$ 法により電子構造を計算した。主にC 方向の変位、つまり図中の黒丸で示す C や N から第一近接位置にある Fe<sup>(1)</sup>-Fe<sup>(1)</sup>原子間の距離  $l$  を変化させ、その電子構造の変化を調べた。図中の Fe<sup>(2)</sup>、Fe<sup>(3)</sup> は、それぞれ C (又は N) から第二および第三近接位置にある鉄原子を示す。計算には、兵庫教育大学の足立氏の開発したプログラムを用

いた。

3. 研究成果

(a) 結合次数と電子密度分布 歪みのないときの Fe<sup>(1)</sup>-Fe<sup>(1)</sup>原子間の距離を  $l_0$  とし、 $l/l_0$  を変えて計算した。C 原子を入れたときの結合次数の変化を図3に示す。(b) 図中、C-Fe<sup>(3)</sup>間の結合次数は、 $l/l_0$  に対しほとんど変化しない。C-Fe<sup>(1)</sup>、C-Fe<sup>(2)</sup>間の結合次数は、

これに反し、 $l/l_0$  とともに単調に減少および増加している。そしてこれら3つを合わせた C-Fe (Total) は、 $l/l_0$  が 1.4 近傍で最大となる。一方、図(a)の Fe-Fe (Total) の結合次数は、 $l/l_0$  とともに増加し、約 1.4 近傍で C 原子がないときの Fe-Fe 間の結合次数に回復し、その後は、 $l/l_0$  が増えても結合次数はほぼ一定である。この結果、(a) の Fe-Fe 間、(b) の C-Fe 間の和のクラスター全体の結合次数は、 $l/l_0$  が約 1.4 のとき最大となる。つまり約 40% 格子が C 方向に伸びたとき、原子間の結合が最も強くなる。この伸びの量は、Jack の実験値に極めて近い。このとき正八面体モデルに近いので、(b) 図中の点線で示すように C-Fe 間の結合の異方性は、

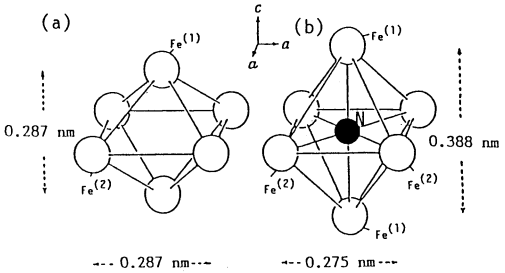


図1 鉄マルテンサイトの格子歪み (Jack)

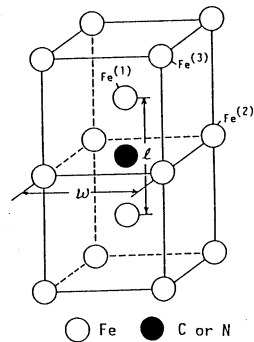


図2 クラスター模型

ほぼなくなる。図4は、(110)原子面の差電子密度  $\Delta\rho = \rho(CFe_{14}) - \rho(Fe_{14})$  である。ただし(a)は  $l/l_0 = 1.0$  のとき、(b)は  $l/l_0 = 1.4$  のときの結果である。(a)の歪みがないときは、X印のC位置とFe<sup>(1)</sup>の間に高い電子密度の領域があるが、(b)のように約40%歪むとC位置の周りの電子密度は球対称になっており、図3の結果と合っている。

(b) C(又はN) - Fe間の結合 図5に、電子のC-Fe間のOverlap populations,  $n(C-Fe)$ のエネルギー分布を、レベル構造の結果とともに示す。実線がC-s, pとFe-3d間の $n_1(C-Fe)$ 、点線はC-s, pとFe-4s, 4p間の $n_2(C-Fe)$ である。フェルミレベル(E<sub>f</sub>)までのこれらの変化をみると、 $n_1(C-Fe)$ はE<sub>f</sub>まではすべて正で結合的だが、 $n_2(C-Fe)$ は正負が混ざっている。

またE<sub>f</sub>以上では、 $n_1(C-Fe)$ は負だが、 $n_2(C-Fe)$ は正になっている。これらのことは、C-Fe間の結合には、C-s, pとFe-d間の共有結合が最も重要であり、C-s, pとFe-s, p間はお互に反結合的になっていることを意味している。同様な計算結果がN原子についても得られている。ただしN-Fe間の共有結合の大きさは、C原子の場合よりも小さい。

CやN原子がbcc格子の侵入位置に入り、かつ格子を歪ませることによってC-s, pとFe-d間に強い結合を形成しているのが、マルチサイトである。本研究により、弾性論で専ら議論されてきた歪みの問題が電子論の立場からも取り扱えることがわかった。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- (1) 江崎, 森永, 湯川, 足立 Phil. Mag. A53, 709 (1986)
- (2) 森永, 太嶋, 原田, 大谷 J. Appl. Cryst. 19, 417 (1986)
- (3) 湯川, 森永, 江崎, 村田 High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications 1986, Part II p. 935
- (4) 森永, 湯川, 足立, 村田 J. Phys. F 印刷中
- (5) 森永, 湯川, 足立, 鎌土 J. Less-Common Metals に投稿中
- (6) 湯川, 森永, 村田, 江崎, 足立 IUPAC CHEMRAWN 国際会議 (1987年5月(東京)) 発表
- (7) 森永, 湯川, 足立 日本物理学会61年9月(兵庫) 日本金属学会61年10月(名古屋) 発表
- (8) 曾根, 森永 日本金属学会61年10月(名古屋) 発表

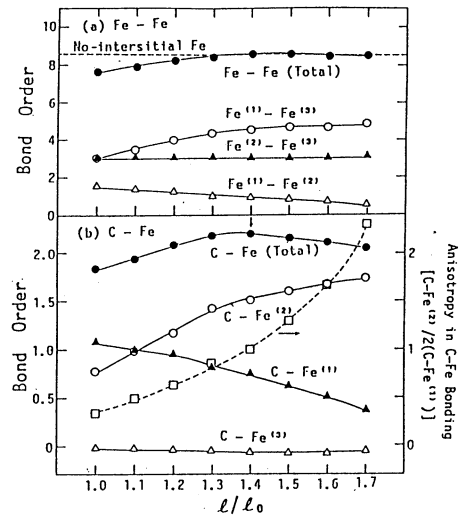


図3 結合次数の格子歪み ( $l/l_0$ ) 依存性

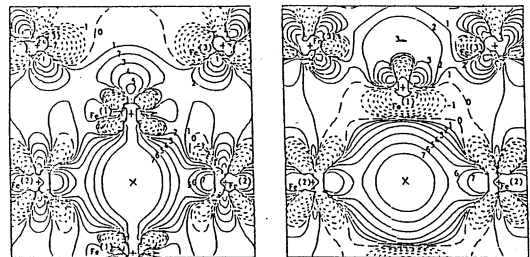


図4 差電子密度分布, (110)原子面

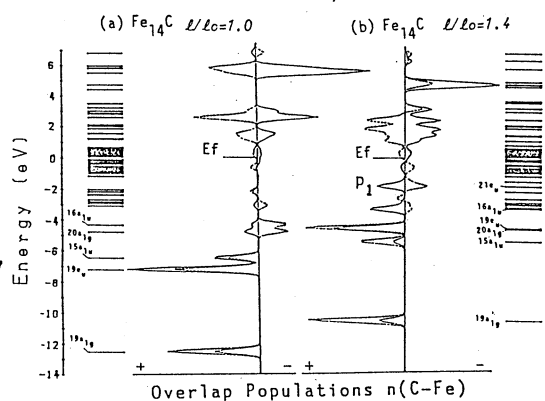


図5 Overlap populations のエネルギー分布

分 施  
実 36.610  
許 39.200

有機化学に対する計算機化学的手段の適用

Application of Computational Chemical Techniques to Organic Stereochemistry

○ 大沢 映二、Z. Slanina、J. M. Rudzinski、D. Barbiric (北大理)

### 1. 研究目的、内容

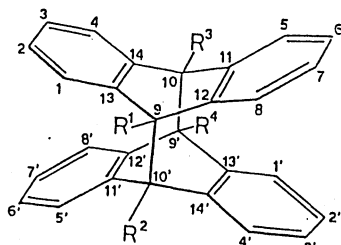
本プロジェクトの目的は実験有機化学、特に立体配座解析を中心とする立体化学の諸問題に対して計算機化学の手法を適用して、応用理論化学的解釈を与える事にある。

### 2. 研究方法、計算方法

プログラムとしてはMM2', QCFF, BIGSTRN3, MNDOM, MOPACおよびGAUSSIAN82を主として用いた。

### 3. 研究成果

分子内 through-bond 相互作用に基づく歪んだC-C結合の異常伸長現象とそれによる反応性の変化に関して以前から注目して研究を行っていたが、今回これまでの成果を纏めた[2]。Butterfly型の分子構造を持つanthracene光二量体誘導体1-7の中央結合の異常伸長に及ぼす置換基効果に関して最終報告を行った[19]。



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
1	H	H	H	H
2	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
3	CHO	H	H	CHO
4	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	H
5	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	
6	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	
7	F	F	F	F

最近注目をあびているC<sub>60</sub>炭素クラスターに関して詳細なAMI計算を行った。結果は解析中であるが、差し当たって速報を出した[4, 5]。

昭和61年度には分子力学パラメータの整備にかなりの努力を払った。文献値を集めて表を作り[11]、biphenyl型分子に対するMM2'パラメータを定めた[6, 12]。

高い歪みをもつ多環式化合物の閉環及び開環反応性は立体エネルギー支配であることが多いのでその予言には分子力学計算が有効である。〔6〕-プリズマン合成計画に於ける最適経路の予言[8]、deltacyclane, homocubane, およびcubaneのPd触媒存在下の水素添加による選択的C-C結合断裂位置の予測[13, 14, 17]が満足すべき成果を収めた。

Flexibilityの高い分子の溶液配座[10]に関する大規模な分子力学計算[18]および基本的な炭化水素に関して極めて大きな基底関数と電子相関効果をとり入れたab initio計算とそれに基づくUniversal molecular mechanics force fieldの構築計画と予備的計算[16]については昨年度の報告書で述べた。

以上の説明において触れることの出来なかつた報告を含めて、昭和61年度中に印刷された論文及び印刷予定の論文のうちで本研究に関係するものを下に示した。

## References

1. "How Strong is the Gauche<sup>P</sup>-Gauche<sup>M</sup> Interaction?", Ōsawa, E. in 'Mathematics and Computational Concepts in Chemistry', Trinajstić, N., Ed., Ellis Horwood: Chichester, England, 1986, Chapter 21, p. 252-261.
2. "Generation of Long Carbon-Carbon Single Bonds in Strained Molecules by Through-Bond Interaction", Ōsawa, E.; Kanematsu, K. in the Series "Molecular Structures and Energetics", Greenberg, A.; Liebman, J. F. (Eds.), Verlag Chemie International, Inc.: Deerfield Beach, Fl. 1986, Vol. 3, Chapt. 7, p. 329-369.
3. "Periselective Intramolecular Cycloaddition of Allene-1,3-dicarboxylates. Unusual Structural Features of [2+2] Cycloadducts", Yoshida, M.; Hidaka, Y.; Nawata, Y.; Rudzinski, J. M.; Ōsawa, E.; Kanematsu, K. submitted for publication in J. Am. Chem. Soc.
4. "C<sub>60</sub>(g) and C<sub>70</sub>(g): A Computational Study of Pressure and Temperature Dependence of Their Populations", Slanina, Z.; Rudzinski, J. M.; Ōsawa, E. Carbon in press.
5. "C<sub>60</sub>(g), C<sub>70</sub>(g) Saturated Carbon Vapour and Increase of Cluster Populations with Temperature: A Combined AM1 Quantum-Chemical and Statistical-Mechanic Study", Slanina, Z.; Rudzinski, J. M.; Ōsawa, E. Coll. Czech. Chem. Commun. in press.
6. "Revised Molecular Mechanics Parameters for Biphenyl", Tsuzuki, S.; Tanabe, K.; Ōsawa, E.; Nagawa, Y.; Nakanishi, H. submitted for publication in Tetrahedron.
7. "Tentative Molecular Mechanics Parameters for Amide Group", Tanabe, K.; Tsuzuki, S.; Ōsawa, E. Chem. Express. in press.
8. "Strain Energy Considerations in the Photochemical [π<sup>2</sup>+π<sup>2</sup>] Cage Cyclisations. A Case Study Enroute to [6]-Prismane", Mehta, G.; Padma, S.; Ōsawa, E.; Barbiric, D. A.; Mochizuki, Y. Tetrahedron Lett. 1987, 28, 1295-1298.
9. "Towards a Generally Applicable Program MOPAC Fortran Source", Togashi, A.; Rudzinski, J. M.; Slanina, Z.; Ōsawa, E.; Hirano, T. QCPE Bull. 1987, 7, [1], 8-10.
10. "A Method to Deal with Flexible Molecules in Computational Molecular Modeling", Ōsawa, E. Chem. Design Automation News 1986, 1, [7], 1, 12-14.
11. "Ad hoc Parameters of Molecular Mechanics Programs, 1983-1986", Ōsawa, E. QCPE Bull. 1986, 6, [3], 76-79.
12. "Refinement of Molecular Mechanics Parameters for Biphenyl and Naphthalene", Tsuzuki, S.; Tanabe, K.; Nagawa, Y.; Nakanishi, H.; Ōsawa, E. J. Chem. Soc. Japan: Chem. & Ind. Chem. 1986, 1607-1612.
13. "Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, XIV. Die Hydrierung des Deltacyclans", Musso, H.; Ōsawa, E.; Schneider, I. Chem. Ber. 1986, 119, 2362-2366.
14. "Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, XIII. Über die Hydrierung von Homocubanderivaten", Ōsawa, E.; Schneider, I.; Toyne, K. J.; Musso, H. Chem. Ber. 1986, 119, 2350-2361.
15. "Conformational Energy Analysis of Substituted Diphenylethanes. Part XI. Molecular Mechanics of Diastereoisomeric 1,4-Disubstituted 2,3-Diphenylbutanes", Ivanov, P. M.; Ōsawa, E.; Pojarlieff, I. G. J. Mol. Struct. 1986, 114, 101-108.
16. "A Simple Procedure for Quantitative Predictions of the C-C Framework Bond Distances and Angles in n-Hydrocarbons", Schäfer, L.; Siam, K.; Ewbank, J. D.; Ōsawa, E. J. Mol. Struct. 1986, 139, 125-144.
17. "Hydrogenolysis of Cubane", Stober, R.; Musso, H.; Ōsawa, E. Tetrahedron 1986, 42, 1757-1761.
18. "Computation of Vicinal Coupling Constants in Tetra- and Hexaalditol Peracetates Using Molecular Mechanics. A Rational Approach to Conformational Analysis in Solution", Masamune, S.; Moore, R. E.; Fujiyoshi, T.; Jaime, C.; Ōsawa, E. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 261-263.
19. "Effects of Substituents on the Length of Central C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) Bond in Anthracene Photodimers and Related Molecules", Dougherty, D. A.; Choi, C. S.; Kaupp, G.; Buda, A. B.; Rudzinski, J.; Ōsawa, E. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II 1986, 1063-1070.

分	CKI	施
実	33,762	
許	35,200	

気相・液相・固相における分子の電子状態の研究

A Study on the Electronic Structures of Molecules  
in Vapor, Liquid and Solid Phases.

○今村 詮, 大竹 勝, 鎌田 克哉, 角本 輝充, 谷 誠治, 岡島 俊哉, 是本 敏宏, 青木 百合子, 渡辺 栄次郎 (広島大・理)

1. 研究目的・内容

神経膜中に含まれているナトリウムチャンネルは主にナトリウムイオンの能動輸送に携わっている。このチャンネルに対する各種の金属イオンの透過性に関して、1970年代にかなり詳細に調べられており、その細孔部におけるモデルが提案されており、さらに、1985年にはNaチャンネル蛋白質の全アミノ酸配列が決定された。今後さらに分子レベルにおけるNaチャンネルの研究が盛んになると考えられる。従って、イオンチャンネルの選択的なイオンの透過性をつかまどる細孔部の各イオンの挙動について考察することは、今後の分子レベルにおける生物学的機能の理解のために重要な情報を提供する点において有意義であると思われる。

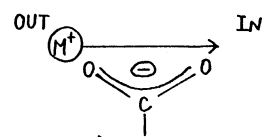


図1. 細孔部におけるイオン輸送のモデル

2. 研究方法・計算方法

分子軌道計算はRHF法により行い、構造最適化にはエネルギー勾配法を用いた。basis setは藤永らのMINI-3を使用した。熱化学的パラメータを算出するために、各最適化構造の振動解析を行った。なお、計算に使用したプログラムは、Gaussian82である。Naチャンネル細孔部の分子モデルは、Hilleの提案したfour-barrierモデルをさらに簡略化した有機酸イオン（細孔部の負の電荷を持つアミノ酸残基の側鎖に相当する）と金属イオン(Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, およびK<sup>+</sup>)から成る系、その系に水一分子を含む系、および水二分子を含む系についての金属イオンの移動に関して計算を行った。(図2)

3. 研究成果

a) 構造 CH<sub>2</sub>M (M=Li, Na, およびK) 系においては、いずれもC<sub>2v</sub>対称の平衡構造しか得られなかった。このモデルは細孔部に達した金属イオンがその場所で補足されることを示唆していると思われる。従って、この系においては金属イオンと細孔部に存在する負の電荷を持つ残基との静電相互作用に関する情報は得られないことになり、目的とするイオンの細孔部における挙動に関する情報は得られない。CH<sub>2</sub>M-H<sub>2</sub>O系についての最適化構造を図2に示す。実験的に求められているチャンネルの最小断面積は3×5Åであり、各最適化構造に各原子のファン・デル・ワールズ半径を考慮した計算結

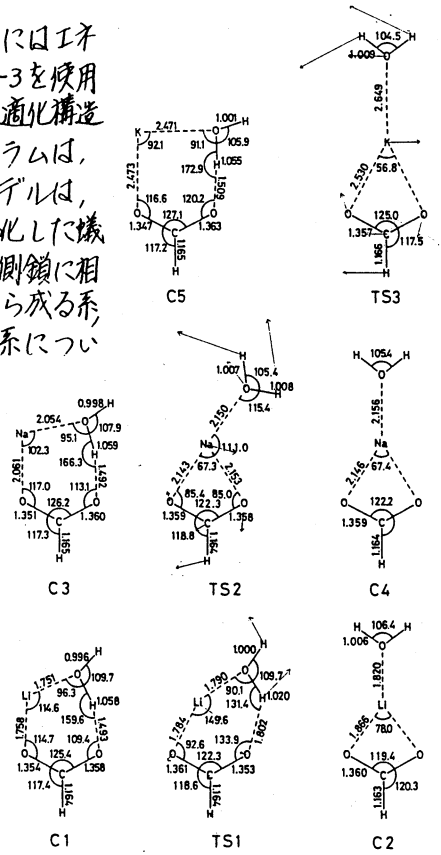


Figure 2. Optimized geometries (bond lengths are in angstroms and angles in degrees).

果は、いずれの系もこの空間内にある。従って、イオンの選択的な透過への細孔部の最小断面積の奇号は小さいと思われる。また、最適化構造において各金属イオンの相違が見られており大変興味深い結果であると思われる。 $\text{CHO}_2\text{Li}-(\text{H}_2\text{O})_2$ 系においては、3種類の金属イオンの中で最もイオン半径の小さいリチウムイオンを含んでいるにもかかわらず、イオンの透過の際に上記の細孔部の最小断面積よりむかなり広い空間が必要であることが示唆されている。従って、ナトリウムイオンやカリウムイオンの系では、さらに広い空間が必要であると思われる。なお、この系においては平衡構造と遷移状態はともに2つずつ得られた。

b) *Energetics*  $\text{CHO}_2\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ 系のポテンシャルエネルギー面を図3に示す。リチウム、ナトリウムイオンのチャンネルの透過における活性化エネルギーは奇しいが、カリウムイオンの透過に対する活性化エネルギーはナトリウムのそれに比べて約3倍である。Hilleらによって実験的に得られたナトリウムチャンネルのイオン透過性の比率はほぼ $\text{Li}:\text{Na}:\text{K}=1:1:1/2$ であると報告されており、この計算結果は定性的に一致していると思われる。また、これらの最適化構造の振動解析によって得られた熱化学的パラメータを表1に示す。各イオンの活性化エントロピーはイオン半径に比例すると思われるため、 $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ の順になると予想されるが、ナトリウムの系が大きくなっている。そのために $\text{Na}$ イオンの選択的な透過性における活性化自由エネルギーが他のイオンと比較してかなり小さくなっている。このモデルにおいては細孔部の他の環境は全く無視したものであるが周囲の環境による効果はそれほど大きくはないであろう。 $\text{CHO}_2\text{Li}-(\text{H}_2\text{O})_2$ 系におけるポテンシャルエネルギー面は $\text{CHO}_2\text{Li}-(\text{H}_2\text{O})$ 系よりも高くなっており、活性化エントロピーは2倍強になっている。ナトリウムやカリウムの系においてもこの傾向があると思われる。

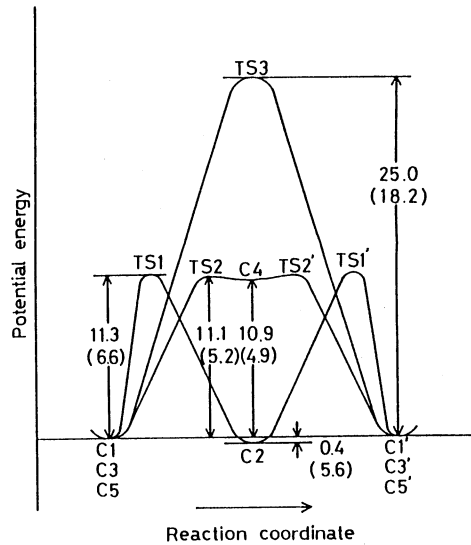


Figure 3. Potential energy diagram (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) for  $\text{CHO}_2\text{M}-\text{H}_2\text{O}$  systems (M=Li, Na, and K). Relative energies indicated in parentheses are corrected for zero-point energies.

Table 1. Thermochemical parameters at  $T=298.15$  K for  $\text{CHO}_2\text{M}-\text{H}_2\text{O}$  systems (M=Li, Na, and K).

M	$\Delta H^\ddagger$ kJ/mol	$\Delta S^\ddagger$ J/K·mol	$\Delta G^\ddagger$ kJ/mol
Li	7.0	11.9	10.6
Na	6.4	16.3	1.5
K	23.4	14.9	19.0

以上の結果より、イオンチャンネルの細孔部におけるフィルターの断面積が $3 \times 5 \text{ \AA}$ であることは、わずか水一分子の関与が金属イオンの輸送において有効的であることに起因していると考えられる。また、イオンの選択的な透過はフィルターの断面積によるのではなく、本質的には速度論的差異によるものであることがわかった。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) 谷, 諫田, 今村, 日本生物物理学会第24回年会, 1F1445, 筑波(1986, 10).
- 2) 谷, 諫田, 今村, 分子構造総合討論会, 61年11月大阪.
- 3) 谷, 諫田, 今村, *Biophys. J.*, 投稿予定.

固体表面と遷移金属の電子状態

分	CL6	施
実	21,026	
許	22,000	

The Electronic Structure of Solid Surfaces and Transition Metals

寺倉清之(東大物性研)、石田浩(東大物性研)、朴琦宅(東大物性研)、滝沢聡(東大物性研)

1. 研究目的・内容

密度汎関数法における局所密度近似を基礎として、固体のバルクの物性、表面および界面での物性を電子論的に調べる。61年度は、その間に開発してきたプログラムパッケージ(FLAPW)を具体的な問題に適用すること为目标であった。このプログラムパッケージを用いると、対称性の低い固体の電子状態も精度よく求められる。大規模な計算に在るので、プログラムのベクトル化を進めることも目標の一つであったが、この点に関しては大阪府大の柳藤氏が強かに進めて下さったので具体的なプロジェクト遂行が楽に在った。一方、固体表面の電子状態の計算にFLAPWを適用することは計算時間および労力の両面から考えればや困難であると思われる。そこで、擬ポテンシャル法のプログラムを開発し、金属表面でのアルカリ元素吸着による仕事関数の変化の詳しい解析を行うことにした。この問題については、Newns-Andersonモデルに基づく理論計算がよく行われてきたが、仕事関数のように電荷の空間分布が直接に反映される物理量に関してはそのようなモデル計算には限界があると思われる。最後に、新しいプロジェクトとして、合金の相図の第一原理計算をスタートさせた。固体の凝集的性質がかなりの精度で計算できることがわかってきたのでこのプロジェクトを進めるのに機は熟していると思われる。この方向での第一段階として、Cu, Ag, Auからなる貴金属合金の相安定性を調べることにした。

2. 研究方法・計算方法

上に述べたように、我々の計算の共通の基礎に在っているのは、密度汎関数法における局所密度近似である。この基礎の上で、問題に応じて具体的な計算の手法を選ぶことになる。まず、上述のFLAPW法は窒化硼表(BN)の3種類の結晶構造およびその電子構造の計算に適用した。BNはグラフアイトに似た六方晶、閃亜鉛型、ウルツァン型の3種類の構造をとる。同一の計算方法でこれらの種類の構造を取ったのは我々が最初である。その合金表面のアルカリ元素吸着による仕事関数の変化の解析については、母体の金属はジェリウムで近似した。これは吸着の被覆率を任意にコントロールする事ができ、現象の本質を理解するにこの近似は有用であると思われる。その3の問題においては、Cu, Ag, Auのうち2種類の元素からなる合金を考える。面心立方格子の上は、1127かの秩序相互想定12分の全エネルギーを求め、そこから有効原子間ポテンシャルを求め、この場合はかなり多くの原子配列について計算を行う必要があるためFLAPWではあまりにも大規模な計算になってしまう。幸い、基本格子が面心立方であるような金属に對してはより簡単な計算方法の一つであるASW(Augmented Spherical Wave)法が十分に精度のよい結果を与えてくれることが知られている。

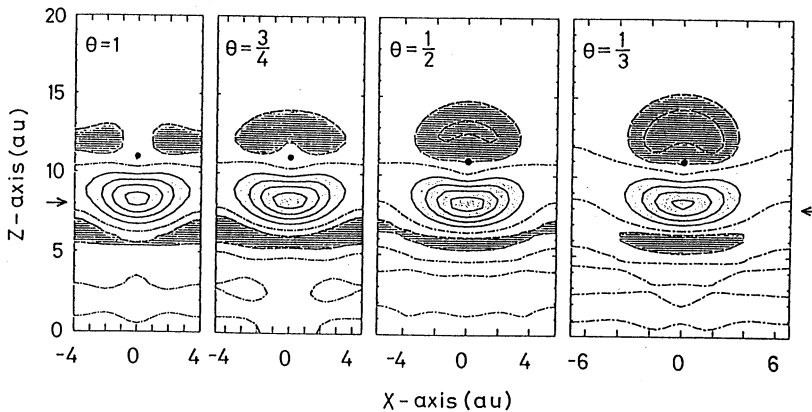


### 3. 研究成果

#### 3-1 BNの電子状態

立方晶BNについては、層間状態については議論した。この構造はグラファイトに似た層状物質であり、層間状態とは波動関数の振巾が原子面上にほぼ均等に分布し、主として層間で大きく広がっているような状態のことである。グラファイトにおいても同様の状態が存在することが知られており、インター・カレーションの問題が重要な働きを担っていると考えられている。閉鎖殻型とウルツ型については平衡原子間距離や体積弾性率の計算も行っているが、実験値と非常によく再現できることがわかった。

#### 3-2 アルカリ原子吸着による仕事関数の変化



下地金属を  $r_s = 2.1$  のジエリウム (Al と想定) に近似し、その上には Na 原子を正六角格子に組み立てて吸着させた。上図で、 $z = 8 \text{ a.u.}$  ( $1 \text{ a.u.} \approx 0.53 \text{ \AA}$ ) のところにジエリウムの端がある。Na 原子は  $z \approx 11 \text{ a.u.}$  の  $\bullet$  印が示されているが、その位置はエネルギー極小になるように、そのおおよその被覆率によって決められているものである。上図において、ハッキリ入った領域では、Na 原子層と下地とが相互作用することによって電荷が減少しており、 $z = 7 \sim 10 \text{ a.u.}$  における長円形状の島の領域では化学結合による電荷の増加が見られる。注目すべきことは、Na 原子層と下地のジエリウムの間の結合電荷の様子は被覆率  $\theta$  に殆んど依存しないが、電荷の欠乏する領域の様子は  $\theta$  に大きく依存している。これらの物理的内容を詳しく述べるスペースが無いが、上図の電荷再分配の様子を正しく考慮することにより、仕事関数の  $\theta$  依存性、特に  $\theta \approx 0.5$  での極小が正しく得られることを示した。

#### 3-3 貴金属合金の相安定性

Cu, Ag, Au からなる 3 種類の 2 元合金が全く異なった相図を示すことが、計算で正しく再現され、その原因が明らかになった。

### 4. 発表・出版実績等は予定

朴、寺倉、浜田 J. Phys. C 20 (1987) 1241. 寺倉、小口、毛利、渡辺 Phys. Rev B 35 (1987) 2169. 石田、寺倉 Phys. Rev. Lett. 12 投稿済み

分 C17 施  
 実 12,912  
 許 16,000

有機化合物のラジカルイオンの電子状態に関する研究

Studies on Radical-Ions of Organic Compounds

○志田忠正（京大理），加藤立久（京大理），丑田公規（京大理），百瀬孝昌（京大理）

1. 研究目的・内容

我々の研究室では、通常不安定なラジカルイオンを低温マトリックス法を用いることにより安定に生成することができ、その分光学的及び磁気的情報を得ることができる。本研究の目的は、1) 実験で得られた新しい事実を分子軌道法の立場から正しく理解すること、及び 2) 多原子分子のラジカルイオンについての計算が現在のどの程度実験結果と一致し、未知の化学種についての計算による予測がどの程度信頼できるか、といった ab-initio 計算の適用限界を調べることにある。今年度は特にラジカルスピンの計算に重点をおいた。

2. 研究方法・計算方法

使用した ab-initio 法のプログラムは、IMSPACK（東大、加藤重樹氏所有）、Gaussian 80, Gaussian 82, SAC 85, COLMBS（以上、分子研公開）である。これら以外のプログラム（HSF-identity の積分、EOM, PPP full CI etc.）は自作である。

3. 研究成果

1) エーテル類等のラジカルカチオンのスピン密度の SAC-CI 法による計算

スピン密度の計算は、Davidson らの努力にもかかわらず、現在でもあまり良い値が得られていない。例えば、エーテル類のラジカルカチオンの  $\beta$  プロトンは非常に大きなスピン密度を与えることが実験から示されているが、計算ではその 50% 前後の値しか得られていない。今回我々は、SAC-CI 法を用いてスピン密度の計算を試みた。スピン密度の計算をする上で注意すべき点は、1) CI における Configuration selection の方法、2) basis sets の選択、及び 3) 分子構造 である。SAC-CI の特徴は、CI 次元が非常に小さく、ある程度の大きさの分子までは configuration selection の必要がないことにある。表 1 に methoxy radical についての selection の threshold の値とスピン密度の計算値の関係を示す。

表 1. Configuration selection のスピン密度への影響

threshold	$10^{-5}$ a.u.	$10^{-6}$ a.u.	$10^{-7}$ a.u.	0.0 a.u.
O	-35.73	-12.88	-16.66	-11.64
C	-14.39	-13.13	-12.81	-13.78
H	34.93	35.90	35.96	35.90
CI の配置の数	191	298	418	808

のように、threshold の値をどんなに小さくしても、スピン密度の値が十分収束しているとは言えない。これは全エネルギーにきいてこない配置でもスピン密度には大切な配置があるためである。この点で、selection をしなくても計算が可能な SAC-CI 法は他の方法に比べて優っており、スピン密度の計算に適していると言える。2) の basis set については、種々の set を検討した結果、Dunning の DZ 基底が一番良い値を与えることがわかった。また、分極関数の影響はほとんどないこともわかった。表 2 に、いくつかの分子の  $\beta$  プロトンについて得られた計算値と実測値を示す。

表 2.  $\beta$  プロトンのスピン密度の計算値と実測値（単位 Gauss）

	O-CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CO
Calc.	36.11	23.85	117.11
Exp.	42.5	26.9	132.7
Error(%)	85	89	88

SAC-CI 法を用いるとかなり良い値が得られることがわかる。

さらに興味ある例としてジメチルエーテルのラジカルカチオンの計算も試みた。この分子の構造は、実測値がないので計算で決定しなければならないが、表3に示すようにそのC-O結合長は分極関数のみならず電子相関の影響を非常にうける。

表3. ジメチルエーテルのラジカルカチオンのC-O長

計算方法	UHF	UHF	MP2
基底	MIDI4	6-31G	6-31G
C-O長 (Å)	1.512	1.457	1.412

この原因としては、使っている基底関数が中性分子用に作られているため、ラジカルカチオンには適していないことがあげられる。MP2により決定された構造によるβプロトンのスピン密度は39.4G (実測は43G)であり、この場合もかなり良い値が得られていることがわかる。

(本研究は京大工学部、中辻博士との協同研究である。)

## 2) Hiller-Sucher-Feinberg-identity を用いたスピン密度の計算の試み

分子軌道法によるスピン密度の計算の困難は、波動関数を全エネルギーの変分原理によって決定していること、及びGTO基底を使っていることから生じている。従って、関数を含むような演算子の期待値は一般に正しい値を得にくく、また basis set 依存性が非常に大きくなる。この困難を解消するために関数をそれと同等でかつ空間にひろがった演算子におきかえる方法が、Hiller, Sucher, Feinberg によって提案されている (Phys. Rev. A13, 839 (1980)、以下 HSF-identity と略)。この HSF-identity はその有用性が原子の場合に示されているにもかかわらず、その積分の複雑さから多原子分子にはほとんど応用されていない。そこで、今回我々はこの積分が実用的な速さで計算できるような式の導出とプログラムの開発を行った。積分は、京大理学部の小原氏らによって二電子積分に応用されている漸化式の方法を用いることによって、任意の角運動量の関数まで高速に計算でき、また数値積分には高橋、森氏のDE公式が最も適していることがわかった。これらを用いることにより、HSF-identity の積分自体はある程度の大きさの分子に適用できるまでに高速化された。現在、スピン密度の計算ができるようにプログラムを整備中である。

## 3) 1,3-dioxo 及び 1,3-dithia cyclopentane のラジカルカチオンの電子状態の研究

ESRの測定によると、1,3-dioxo cyclopentane の2位の炭素上の水素が非常に大きなスピン密度を示すのに対して、1,3-dithia ではそのスピン密度は0に近い。このことからラジカルカチオンの SOMO の対称性は 1,3-dioxo では  $a'$  であり、1,3-dithia では  $a''$  である (分子構造は共にC<sub>2</sub> 対称である) と考えられる。これらの分子についての Through bond / space 相互作用の解析をおこなったところ、上記の予測が確かめられ、さらにその原因はヘテロ原子上の面外 p 軌道と2位の水素との超共役の大きさの違いによることがわかった。

## 4) 直鎖型ポリエンのラジカルカチオン及びアニオンの電子励起における pairing theorem のくずれの研究

PPP 近似の範囲内では、pairing theorem が成り立つために、ポリエンのラジカルカチオンとアニオンの電子励起スペクトルは全くおなじになることが予測されている。しかしながら、実測のスペクトルは鎖の長さが長くなるほど、正負イオンのずれは大きくなり、しかも第1吸収帯よりも第2吸収帯の方がずれが大きい。この pairing theorem のくずれの原因を探るために分子軌道法計算をおこなった。その結果、次のことがわかった。

- 1) ab-initio 計算でのこの事実を定性的に再現するためには、DZ 基底による MCSCF 計算まで行う必要がある。
- 2) EOM 法を用いると、DZ 基底による 1p-1h 近似で十分定性的に再現する。
- 3) EOM の解析及び PPP full-CI の計算から、このずれの原因は本質的にはπ電子の静的効果に内在するものであり、π電子とσ電子の動的効果はほとんど関係ないと考えられる。

## 4. 発表、出版実績または予定

百瀬、志田; J. Chem. Phys. 印刷中

百瀬、谷村、丑田、志田; J. Phys. Chem. 印刷中

百瀬、志田、中辻; J. Chem. Phys. 投稿準備中

百瀬、藤坂、谷村、丑田、志田; 分子構造総合討論会、61年11月 大阪

谷村、百瀬、志田; 同上

百瀬、志田; 同上

百瀬、志田; ESR 討論会 61年12月 札幌

谷村、丑田、百瀬、志田; 日本化学会第53春期年会 62年4月 東京

分 C05 施  
実 13.150  
許 13.200

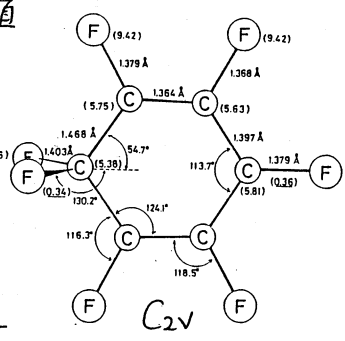
# 気相クラスター分子の熱化学データの理論計算 A theoretical calculation on the thermochemical data of the gas-phase clustering

○山辺 信一 (奈良教育大)

## 1. 研究目的・内容

生の電子状態を反映する気相データは分子軌道計算結果と対応しにくい。ところが水溶液反応の反応性はそれらから得られる情報とかけ離れていることが多い。溶媒効果ということであるが、溶液状態と気相クラスターの物性的臨界点を定めたことが現在、理論、物理化学の研究者の重要な課題である。測定された熱化学データを参照しながら、気相クラスターの構造を求め、イオンと溶媒分子の相互作用を調べる。この知見を基に、凝縮相の様相を模式化することを目的とする。特に、ハロゲン化物イオンの溶媒物は興味がある。フッ素イオンのクラスター反応における特異性を調べた。

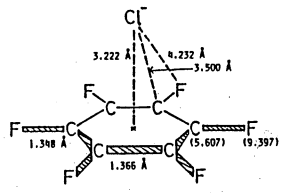
図1 C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>...X<sup>-</sup>の安定構造



## 2. 研究方法・計算方法

halide ion と溶媒分子の系には 3-21G+P

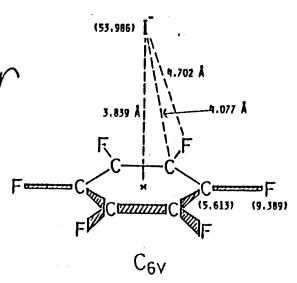
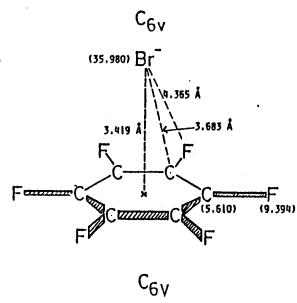
又は 4-31G+P 基底を用いた。Pは diffuse GTO 軌道で陰イオンの BSS にを簡便に減らせる。図3の付加生成物の構造最適化は STO-3G 基底によった。GAUSSIAN 82 プログラムを使った。



## 3. 研究成果

(3-1) C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>...X<sup>-</sup> 通常、ハロゲン陰イオン

と言うと、水素結合となってしまう。C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>...X<sup>-</sup> は水素原子が含まれていないので、X<sup>-</sup> の相違で構造がどのように変化するか興味ある。図1を見ると F<sup>-</sup> とそれ以外の3つのイオンでは相互作用様式が全く異なることがわかる。F<sup>-</sup> は一中心的にπ-セクション環に攻撃し、C<sub>2v</sub> の Meisenheimer 型錯体を形成する。C-F 共有結合を作った、結合エネルギー (-ΔH°) もエンタルピー減少 (-ΔS°) も大。



	exptl	theory
ΔH° (kcal/mole)	-27.5	-28.6
ΔS° (cal/mole.K)	-23.7	-23.2

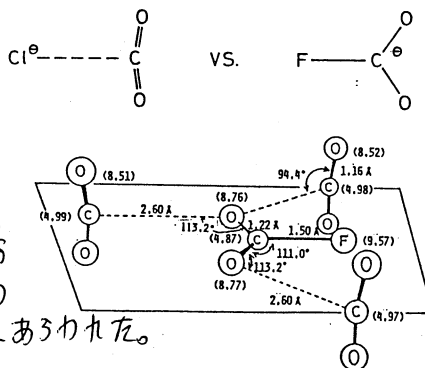
平衡時。 C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> + F<sup>-</sup> ⇌ C<sub>6</sub>F<sub>7</sub><sup>-</sup>

$\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ , 実験値(exptl), 計算値(theory) よく合致している。 $X^- (= Cl^-, Br^-, I^-)$  と  $C_6F_6$  では  $X^-$  が主軸上に弱く配位した形。"硬い酸" の  $C_6F_6$  と "軟かい塩基"  $X^-$  は共有結合を作ることができない。ほとんど静電引力で安定化している。

	$X^-$		
$C_6F_6 \cdots X^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$
$\Delta H^\circ$ (exptl)	-15.5	-13.9	-11.0
(Kcal/mole)			
$\Delta E$ (theory)	-17.6	-13.9	-11.9

結合エネルギーもほぼ良好に計算で再現されている。水素結合系では見分けられなかった  $F^-$  の特異性が鮮明にあらわれた。

図2  $F^-(CO_2)_n$  クラスタ



(3-2)  $(CO_2)_n X^-$

$X^-$  まわりには炭酸ガス分子が配位する場合も、 $F^-$  の特異性が見られる。図2上に  $Cl^-CO_2$  と  $F^-CO_2$  の構造の違いを示した。 $F^-$  は  $CO_2$  に附着すると、フッ化炭酸の共役塩基と存在し得る。つまり、陰イオン中心が入れ替わる。このため、 $F^-(CO_2)_n$  クラスタでは  $F^-CO_2$  を核とし、 $CO_2$  が核の酸素原子に配位する。図2下に  $F^-(CO_2)_4$  の形が描かれている。フッ素はもはやイオンではなく、 $CO_2$  配位場所としては最も不利と存する。 $X^- = Cl^-, Br^-, I^-$  では  $CO_2$  相手に静電引力のみ(殆んど)でつながるから、 $X^-$  を中心とした球対称配位構造を持つ。 $F^-$  の強烈な共有結合力がわかる。実際、 $F^- \cdots CO_2$  の結合エネルギーは  $\Delta H^\circ = -32.3$  Kcal/mole に対し、 $X^- (= Cl^-, Br^-, I^-) \cdots CO_2$  のそれは  $-8$  Kcal/mole 以下。

(3-3) フランとプロトン化フランの反応

プロトン化フランとフランを気相中で混合させると単純なクラスタ形成立と考えられる。図3上の反応分子のフロンティア軌道の形を見る。ちょうど Diels-Alder 反応に都合の良い位相のMO である。図3下の付加物の形が予想通り得られ、気相毎出版実績、予定の付加環化反応という珍しい例。

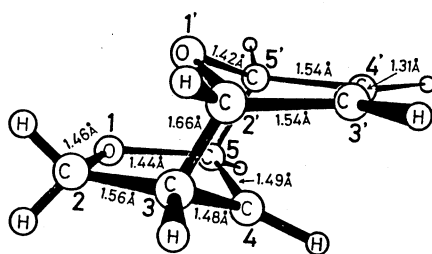
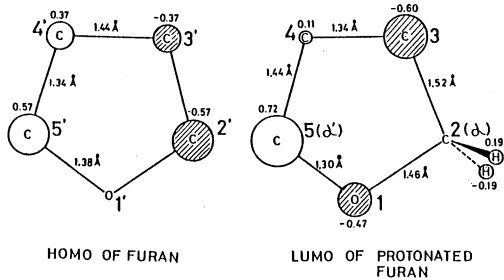


図3 フランとプロトン化フランの気相 Diels-Alder 反応の付加生成物

- 1 山辺, 古宮, 平岡, 森瀬, Chem. Phys. Letters, 131, 261 (1986)
- 2 山辺, 田中, 日化誌, 1986, #11, 1368
- 3 岡田, 阿部, 谷口, 山辺, J. Amer. Chem. Soc., 109, 295 (1987)
- 4 阿部, 岡田, 堀井, 谷口, 山辺, J. Chem. Soc., Perkin II, 印刷中
- 5 平岡, 三巻本, 山辺, Bull. Chem. Soc. Japan, 印刷中
- 6 平岡, 水瀬, 山辺, J. Chem. Phys. 印刷中 (F の反応性)
- 7 平岡, 水瀬, 山辺, J. Chem. Phys. 投稿中 ( $F^-(CO_2)_n$ )
- 8 平岡, 水瀬, 山辺, J. Phys. Chem., 投稿中 ( $X^- \cdots C_6F_6$  大きなクラスタ)
- 9 平岡, 三巻本, 山辺, J. Amer. Chem. Soc., 投稿中 (複素環化合物の 7:2:1 反応)

興味ある性質を持つ分子種の理論的研究

分 07 施  
実 28,496  
許 32,400

Theoretical Study of Compounds with Interesting Properties

・永瀬茂, 工藤貴子, 中野真理(横浜国大教育)

1. 研究目的・内容

炭素化合物にはみられない新規な性質と機能を持つケイ素化合物の分子設計と反応制御を分子軌道法の立場より明らかにし、従来の炭素化学にはない応用価値の高い新しい領域を開くことを目的とする。特に注目して研究を行ったことは、ケイ素不飽和化合物に関しては芳香族性、飽和化合物に関してはひずみの特性である。

2. 計算方法

ab initio分子軌道計算は、6-31G\*及び6-31G\*\*基底関数を主に用いて実行した。必要に応じて、さらに大きな基底関数を用いた。電子相関の効果はMP法により計算した。使用したプログラムは主にGAUSSIAN80とGAUSSIAN82である。

3. 研究成果

(a) ヘキサシラベンゼン(Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)の構造、電子状態及び芳香族性

ベンゼンの炭素骨格を全てケイ素で置換したヘキサシラベンゼンは、6π電子を持つことからベンゼンと同様のD<sub>6h</sub>対称の平面構造をとると予想されてきた。しかし、図1に示すように平面構造は遷移状態であり、幾分ねじれたイス型の非平面D<sub>3d</sub>構造をとることを見出された。ヘキサシラベンゼンの6員環骨格にはラジカル性があり、その芳香族性は6個の電子の環状非局在化によるよりも、各々のケイ素原子上に反強磁性的に局在化したπ電子のスピン結合によっている。このπ電子の局在化傾向が非平面構造と高反応性の原因になっている。

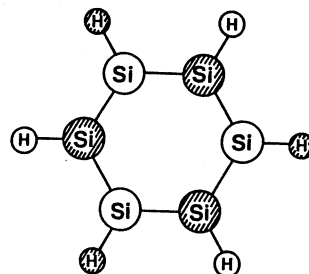


図1. Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(D<sub>3d</sub>)の歪の振動モード

(b) ケイ素を含む多面体化合物の構造とひずみエネルギー

ケイ素及び炭素骨格を持つ三角形(1)、四角形(2)、正四面体(3)、三角柱(4)、立方体(5)の平衡構造を図2に示す。ケイ素骨格の結合距離は、3(2.314 Å) < 1(2.341 Å) < 4(2.359 Å, 2.375 Å) < 2(2.373 Å) < 5(2.396 Å)の順に長くなる。典型的なケイ素-ケイ素結合距離(~2.35 Å)との比較より明らかのように、結合距離は3員環を構成する部分では短く、4員環を構成する部分では長くなる。表1に示すように、炭素化合物の1と2は同程度のひずみを持つが、ケイ素化合物の2は1より約20 kcal/molも小さい。また、ケイ素化合物の2は炭素骨格より約10 kcal/mol小さい。これらの性質は表1に示すように多面体構造においても見られ、4員環を数多く含む程、ケイ素化合物は

Table 1. Strain Energies

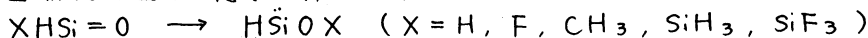
	Si	C
1 (D <sub>3h</sub> )	38.9	28.7
2 (D <sub>2d</sub> )	16.7	26.7
3 (T <sub>d</sub> )	140.9	141.4
4 (D <sub>3h</sub> )	113.8	145.8
5 (O <sub>h</sub> )	93.5	158.6

(Kcal/mol)

炭素化合物より低ひずみになる。これは、炭素化合物では非常に合成困難な多面体化合物をケイ素の導入により安定化できるという意味で、分子設計上非常に興味ある結果である。

(C) シラノンのシリレンへの異性化反応

含ケイ素二重結合化合物の1,2-転位による2価ケイ素種への可能な異性化は合成化学上大きな注目を集めている。本研究ではシラノン(XHSi=O)のシリレン(HSiOX)への1重項及び3重項状態での1,2-X転位



の反応機構を取り上げ、温和な条件下で反応を制御するための基礎的因子を明らかにした。

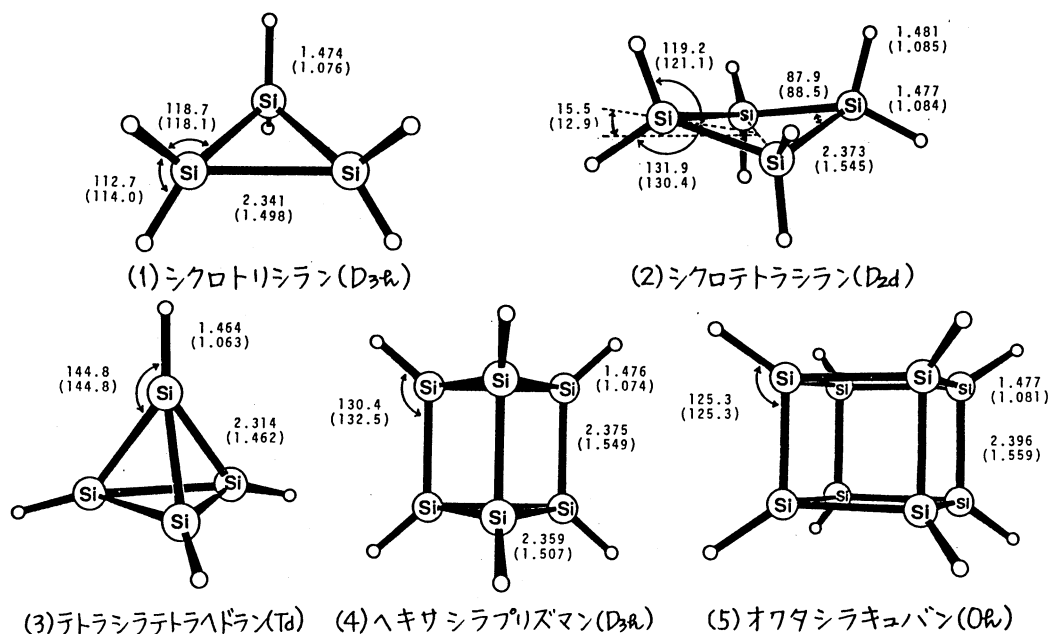


図2. HF/6-31G\*平衡構造(Å, 度) ( )内は対応する炭素化合物の値

4. 発表・出版集積

- 中野, 永瀬 分子構造総合討論会, 1986年11月大阪
- 工藤, 永瀬 分子構造総合討論会, 1986年11月大阪
- 伊藤, 永瀬 Chem. Phys. Lett., 126, 531 (1986)
- 工藤, 永瀬 Chem. Phys. Lett., 128, 507 (1986)
- 田代, 海野, 永瀬, 寺前 日本化学会誌 1404 (1986)
- 永瀬, 中野, 工藤 J. Chem. Soc., Chem. Commun., 60 (1987)
- 永瀬, 寺前, 工藤 J. Chem. Phys., 86, 4513 (1987)
- 永瀬, 橋本, 秋元, J. Phys. Chem., 投稿中
- 工藤, 永瀬 Organometallics, 印刷中
- 永瀬, 工藤 Organometallics, 投稿中
- 工藤, 永瀬 J. Chem. Phys., 投稿準備中

## 分子振動状態に関する理論計算プログラムの改良とその応用

分 CPD 施
実 7,813
許 18,000

Improvement of ab initio MO program for the study on molecular vibration and its applications

(東大・薬) ○平川暁子, 板井昭子, 浜田嘉昭, 西村善文

### 1. 研究目的・内容

近年、振動分光法により得られる諸量 $\epsilon$ 、非経験的分子軌道法(主に HF SCF 法)により求め、実験値と比較する研究が数多くなされている。その結果、①実験結果の帰属や解釈に付する確認や修正、②未検出スバトルの予測と再実験による検出、および新物質の同定、などの成果を得ると同時に、③分子の種類、測定量の種類の各々に対する各種理論計算法、基底関数の適用限界や補正法などが具体的に明らかになりつつある。上記①、②の成果に示すように、分子振動研究への非経験的分子軌道法計算の活用はますます盛んになると思われるが、その一般化のためには、周辺プログラムの開発や応用側の積み重ねにより経験の獲得が必要であると思われる。本プロジェクトでは、振動分光研究者に使いやすい計算機プログラム(分子軌道法計算の直接結果 $\epsilon$ を更に根 $\epsilon$ に処理する)を作成することを目的としている。

### 2. 進捗状況

#### 2-1) Gaussian 80 への入力データの作成

三次元コンピュータ・グラフィクス・ディスプレイ装置を用いて、分子構造(ジオメトリ、コンホメーション)を画面で確認した後、自動的に Gaussian 80 入力用の内部座標に変換し、ファイルに出力するプログラムを作成した。座標入力にはケンブリッジ結晶データベースの検索データファイル、ユーザ・フォーマット・ファイルの他、グミ-原子を含む内部座標形式のファイルが可能である。入力後、ジオメトリとコンホメーションは会話的に変えられる。内部座標の作成法としては

- ①全自動生成(定義された原子順はコンピュータ任せ)
- ②指定した原子順に定義
- ③内部座標で入力したときは、その順序が保存されて出力に利用することができる。

#### 2-2) 分子軌道図の表示

Jorgenson の作成した PSI/77 プログラムの Part I を修正し Gaussian 80 の出力する Archive ファイルを読み、指定した準位の軌道の振りがりを示すマップ・ファイルを作成させる。次に、この出力ファイルを読み、分子軌道図を三次元コンピュータ・グラフィクス・ディスプレイ画面上に表示するプログラムを作成した。

#### 2-3) 基準振動解析プログラム

分子軌道計算の直接結果である  $Lx$  マトリックスを入力データとして基準振動計算を行うプログラムを作成した。内部座標系に変換した  $Fs$  マトリックスをスクリーニングを行い、実測値を再現できる力の定数を導くことができる。このスクリーニングは最小自乗法的に行なうが、この時、振動モードの識別は PED (ポランシヤル・エネルギー・ディストリビューション) 解析の結果を用い、PED 値が一義的に決定できる階層関係を保つようにプログラム内で判断できるようにした。



#### 2-4) 基準振動形の図形表示

上記プログラムの出力である  $Lx$  をもとにして、各基準振動の原子の動きを適当な大きさで図形表示できるプログラムを作った。

#### 2-5) 高次ポテンシャル定数の計算及び高振動エネルギーレベルの計算

振動励起状態が多くの研究の対象となりつつある。分子の結合方向に沿った変位角結合角のみを交差する座標……曲線座標に沿った調和あるいは高次の非調和定数は分子軌道計算プログラムで容易に計算できる。これらの定数とテンソル変換し、基準座標系(直線座標)の定数に変換し、実験に対処する基本振動より高い結合音、倍音レベルを計算できるプログラムを作成した。但し振動非調和定数は二次摂動理論に基づく方式で計算している。

#### 3. 今後の方針

上記プログラムは主な単体としてあり、適当な結合を有する事、分子軌道計算で出力される情報を更に有効に利用するプログラムを結合する必要がある。例えば、赤外線吸収強度、ラマン効果の大きさを定量的に計算するとともに、その内容を理解できるように、MOE適宜に図形処理できることが望ましい。振動励起状態を更に定量的に計算するプログラムは今後この方面の研究が盛んになる状況にかんがみ重要になると思われる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- Y. Toriumi, Y. Itaka, A. Itai, and K. Shudo "ベンツアエソドのN-Xケル化によるアミド結合のトランス-ミス変換 投稿準備中
- T. Ohwada, A. Itai, T. Ohta, and K. Shudo "Nitroethylene yields N,N-Dihydroxyiminium - Methyl Dication in Trifluoromethane sulfonic Acid. Dications stabilized by  $\gamma$ -Aromaticity 投稿準備中
- Y. Hamada, M. Tsuboi, T. Nakanaga, H. Takeo, and C. Matsumura, J. Mol. Spectrosc. 117, 308- (1986).
- Y. Hamada, M. Tsuboi, K. Yamanouchi, and K. Kuchitsu, J. Mol. Struct. 146, 253- (1986).
- 浜田嘉昭 「非経験的分子軌道法の振動分光学への応用」 分光研究 35, 269- (1986).

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 施	
実	5,207
許	8,000

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), 白田 成男(名工大)

1. 研究目的, 内容

鎖状分子や粒子状分子の集合体の統計熱力学的性質, 相安定性と応力の関係をシミュレーション(岡本, 白田)や理論的方法(杉山)で追求すること。

昭、61年度、鎖状分子集合体については最近接対相互作用のみを有する系に対する補完的データを算出してくりこみ群適用の可能性を明確にすると同時に、それが不可能であった④領域において、3体相互作用を導入した系を考え、そのシミュレーションを開始した。この新しいモデルにおけるくりこみ群の適用性について研究する。

粒子状分子集合体については剪断応力による相不安定化、流動状態間転移等を研究する。

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ている。SC格子で周期的境界条件をみたす一辺の長さLなるセル上にNヶのm-merをランダムに配列したもの(サンプル)を多数作成する。分子要素対間には最近接2体相互作用と、最近接3体相互作用を仮定する。(後者は7ヶの要素が同時に2ヶの最近接要素をもつときに作用するとした。)計算機はサンプルをその配列のもつボルツマン重率に比例した確率で徐々に作成し、之れら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要素密度分布, 鎖状分子回転半径, 自由エネルギー等を算出する。

2.2 粒子状分子集合体 Nヶの粒子が連続空間で周期的境界条件をみたす一辺の長さLなるセル内に存在するとする。粒子間にはL-Jポテンシャルが作用し、力学の法則に従って運動している。Noséの方程式を用いカノニカル集合に相当する解を直接的に求める。

3. 研究成果

3.1 鎖状分子集合体

Freed, Duplantier<sup>2</sup>らの用いている1ヶの線状分子に対する表式は

$$P(\sigma) = \exp\left[-\frac{1}{2} \int_0^S ds \left(\frac{d\mathbb{R}}{ds}\right)^2 - \frac{\sigma}{2} \int_0^S ds \int_0^S ds' \delta(\mathbb{R}(s) - \mathbb{R}(s')) - \frac{g}{6} \int_0^S ds \int_0^S ds' \int_0^S ds'' \delta(\mathbb{R}(s) - \mathbb{R}(s')) \delta(\mathbb{R}(s') - \mathbb{R}(s''))\right] \quad (1)$$

ここで S: 分子の長さ。

彼等によれば、くりこみ群変換を(1)に適用した場合、その固定点は

$$\sigma = \sigma^* = 0, \quad g = g^* = 0 \quad (2)$$

で与えられる。またこの固定点においてはオ2 ヴィリアル系数A<sub>2</sub>が分子長Sによらず

$$A_2(\sigma^*, g^*, S) = 0 \quad (3)$$

があるという。

われわれのモデルにおいては、要素間の重なりありがないという事と

$$\text{最近接2体相互作用} \quad \eta \equiv \exp[-\epsilon_2/kT];$$

$$\text{最近接3体相互作用} \quad \zeta \equiv \exp[-\epsilon_3/kT]$$

とが要素間の相互作用を支配している。

若し Freedらの考えが充分普偏性をもつものであれば、重合度  $n$  によらず

$$A_2(n) = 0 \quad (4)$$

を与え  $\eta^*$ ,  $S^*$  が存在し、それがわれわれのモデルがくりこみ群変換適用可能であるとき、その固定点になるであろう。

一般に  $A_2$  は  $\eta$ ,  $S$ ,  $n$  の関数であり  $A_2 = 0$  を与える  $S^*$  は  $\eta$ ,  $n$  の関数である。

$$S^* = S^*(\eta, n) \quad (5)$$

従来  $n$  のみで考えたモデルにおける自由エネルギーの計算法をそのまま拡張して  $A_2$  を  $\eta$ ,  $S$ ,  $n$  の関数として求めた。さらに内挿法によつて、式(5)の関係と数値として求めた。結果をプロットしたものを下図に示す。

$n$  をパラメータとしての3本の  $S^* \sim \eta$  曲線は  $\eta \approx 1.24$ ,  $S \approx 1.035$  の近傍で一点で交わり、式(3)に相当する関係の存在することを暗示している。

今年度はより大きな  $n$  の値による関係(3)のチェック、およびこの固定点の近傍でくりこみ変換の要請が満足されているかを等々検討する。

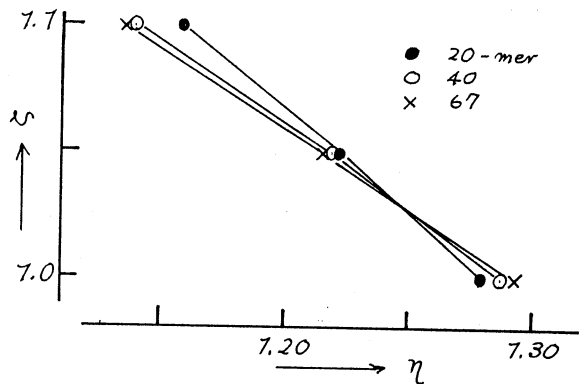
### 3.2 粒子状分子集合体

現在プログラム作成中である。

### 4. 発表

岡本 日本物理学会 1986 秋  
分科会、

H. OKAMOTO J. Chem. Phys  
投稿中。



1. e.g. A. L. Kholodancko, K. F. Freed; J. Chem. Phys. **78**, 7390 1983

2. e.g. B. Duplantier; J. Chem. Phys. **86**, 4233 1987

分 CR4 施  
実 103,480  
許 110,000

岩田末廣、長村吉洋、佐藤信行、井上敏宏、橋本健朗、武藤良弘、宇佐見義之、  
寺石和夫、中田和人、依田信幸、森山誠司、富宅喜代一 (慶応大理工)

1 ベリリウム化合物の構造、安定性及び反応性の研究

1. 1 研究目的・内容 Beはアルカリ土類金属の中で最も軽く、極めて特徴的な性質を持つ元素であり、その化合物は、取扱の難しさや有毒性などのため、最近では実験的な研究は数少ない。一方、理論的研究においては、電子数が少ないことからもっぱら試験計算の材料として扱われることのみが多かった。そこで、Be化合物の持つ化学結合性、構造、安定性、両性元素としての性質、反応性等をab-initio計算によって、理論的立場から探った。研究内容は、大別して (a)架橋Be化合物の構造と安定化エネルギー (b)Be原子及びBe<sup>2+</sup>イオンの水和物の構造と水和エネルギー の2つに分類される。

1. 2 研究方法・計算方法 分子軌道計算は、“GAMESS”, “GAUSSIAN-80”, “GAUSSIAN-82” 及び本研究室で開発中の “MOLYX” を用いた。分子構造は閉殻系SCF gradient法によって最適化し、振動解析を行った。基底関数は、STO-3G, 3-21G 及び 3-21G\* を用いた。電子相関の効果はSCF法で求めた構造において、SD-CI法及び MP3法によって見積った。

1. 3 研究成果 (a) 図1には、HBeX (X = H, BH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, OH, F, Cl) 及びその X-brid

Fig. 1

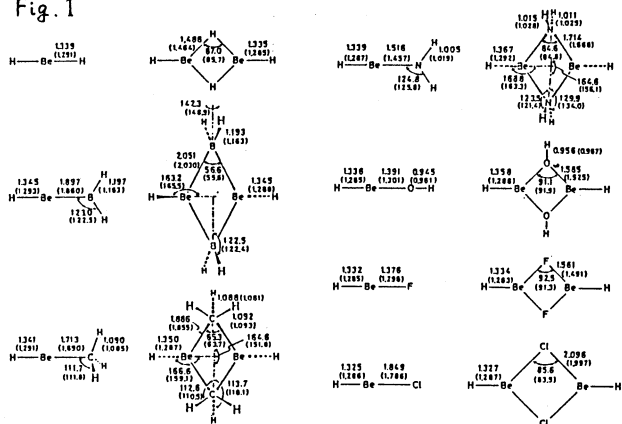


Table 1

Dimerization energies ( $E_d$ ) of Be compounds ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )

	SCF			SDCI			MP3		
	STO-3G	3-21G	3-21G*	STO-3G	3-21G	3-21G*	STO-3G	3-21G	3-21G*
BeH <sub>2</sub>	-19.6	-19.1	-21.2	-22.5	-23.9	-24.7	-28.0		
HBeBH <sub>2</sub>	-8.3	-3.9	-5.0	-	-	-16.7	-19.8		
HBeCH <sub>3</sub>	-3.3	-5.1	-5.9	-5.8	-13.2	-13.3	-17.9		
HBeNH <sub>2</sub>	-88.4	-59.6	-56.1	-	-	-61.9	-61.4		
HBeOH	-99.8	-74.6	-66.7	-115.7	-95.3	-74.7	-70.0		
HBeF	-86.6	-52.8	-47.9	-72.5	-78.4	-52.0	-51.8		
HBeCl	-41.0	-10.4	-11.0	-38.0	-40.2	-12.4	-17.5		
Be(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-3.1	-0.6							
BeF <sub>2</sub>	-101.7	-72.4							
BeCl <sub>2</sub>	-42.5	-13.5							

Fig. 2

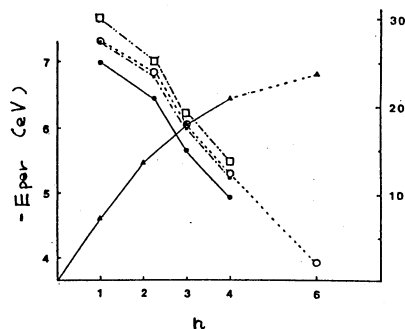


Fig. 1 The optimized geometries of beryllium hydride and various monosubstituted beryllium hydride HBeX (X = BH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, OH, F and Cl) and their heavy atom (X) bridged dimers with 3-21G and STO-3G basis sets. The geometrical parameters are shown in Å and degrees. The values in parentheses are from the STO-3G basis set.

Fig. 2 -E per (eV) v.s. hydration number  
○ --- SCF/3-21G ● — SCF/3-21G\*  
□ ····· MP3/3-21G ■ ····· MP3/3-21G\*

ged-dimer の構造を示してある。これらの二量体の構造は、架橋 X 上の軌道の空間的な形に支配され、球形の 1s 軌道 (H) 及び 2 つの孤立電子対を等価に用いる架橋では、結合角  $\text{BeXBe}$  が  $90^\circ$  に近づいているが、 $\text{sp}^2(\text{B}), \text{sp}^3(\text{C})$  混成軌道を用いる場合はこの角がずっと小さくなる。表 1 からわかるように、これら二重化エネルギーは一般的に孤立電子対を持つ場合に大きく、電子相関の効果は、電子不足型 (H, B, C) 及び Cl による架橋の場合に大きいことがわかった。

(b) Be 原子は水が一つつくごとに約  $10 \text{ kcal/mol}$  の安定化を示しながら 3 つまで水和する。この時 HOMO の軌道エネルギーはほとんどゼロとなり、 $\text{Be}^{2+}$  イオンが水和に伴う電荷移動によって非常に安定化されることを示唆していた。 $\text{Be}^{2+}$  イオンの水和数は、実験的には 4、分子動力学では 6 となることが報告されていた。[1] 図 2 には、本研究による水和エネルギーを示した。

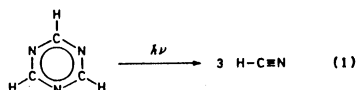
$$-E_{\text{hydr}}(n) = \{ E([\text{Be}(\text{OH}_2)_n]^{2+}) - E(\text{Be}^{2+}) - n \cdot E(\text{H}_2\text{O}) \} / n$$

この結果、水和エネルギーに加成性が成立しないことが示され、分子動力学の失敗の原因を明らかにした。また、6 つの水が直接  $\text{Be}^{2+}$  イオンに配位する構造と 4 つの水が水和した第一層の外側に 2 つの水が水和する構造では、後者が  $0.9 \text{ eV}$  以上安定化が大きく、実験による水和数 4 を支持している。[1] T. Yamaguchi, et. al., *Z. Naturforsch.*, 41a, 1175 (1986)

## 2 トリアジンの光分解反応

### 2. 1 研究目的・内容

s-Triazine はベンゼンと同様に芳香族性を持つ対称性の高い化合物であるが、光照射によって容易に分解し、HCN 3 分子を生成するという非常に興味ある反応がおこる。



この反応は一見簡単に見えるが、はたして用いた光のエネルギー ( $115 - 148 \text{ kcal/mol}$ ) で  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$  から HCN 3 分子が一段階で生成するのだろうか、あるいは段階的に分解が起こって行くのだろうか。本研究では、この s-Triazine の光分解反応のメカニズムについて ab-initio MO 計算によって理論的に調べることにした。

### 2. 2 計算方法

基底状態については ab-initio RHF 法によりいくつかの基底関数を用いて analytical energy gradient 法により安定構造ならびに遷移状態を決定した。励起状態のエネルギーについては、一電子励起配置のみを考慮した SECI 法によって大ざっぱに見積るとともに、n および  $\pi$  軌道における全ての電子配置を考慮した MCSCF 法によっても評価した。使用したプログラムは GAMESS である。

### 2. 3 研究成果

s-Triazine の分解反応経路として最も高い対称性  $\text{C}_{3h}$  を保って 3 つの HCN に同時に分解するという経路は、軌道対称性保存則から許容になっており、基底状態に於て協奏的な経路が可能であることを示唆してくれる。遷移状態の構造において振動解析を行うと、確かにただ 1 つの imaginary frequency が存在し、3 つの HCN に協奏的に分解する遷移状態になっていることが確かめられた。しかし、この反応のエネルギー障壁

は約 100 kcal/mol 前後であると計算され、熱的には反応は起こらず、光による励起を通して分解が可能になっていることを示している。

s-Triazine の励起状態は  $n \rightarrow \pi^*$  と  $\pi \rightarrow \pi^*$  状態が入り乱れて存在しており、MCSCF 計算の結果、最低励起一重項状態は  $n \rightarrow \pi^*$  状態 (5.23 eV) であり、最も低い  $\pi \rightarrow \pi^*$  状態 (5.80 eV) とかなり近接している。励起状態に於て、分解に伴いポテンシャルエネルギー曲面がどのように変化するかを調べてみると、平面六角形で安定であり、反応進行に伴いいずれの状態もエネルギーが上昇していく。最終的には、HCN の励起状態に相関するため、実際の分解反応は、励起状態から基底状態への内部転換によって進行すると結論できる (図 1)。

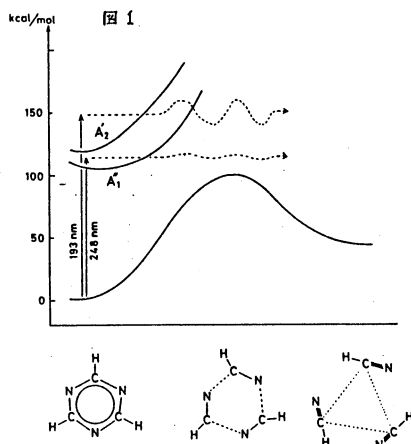


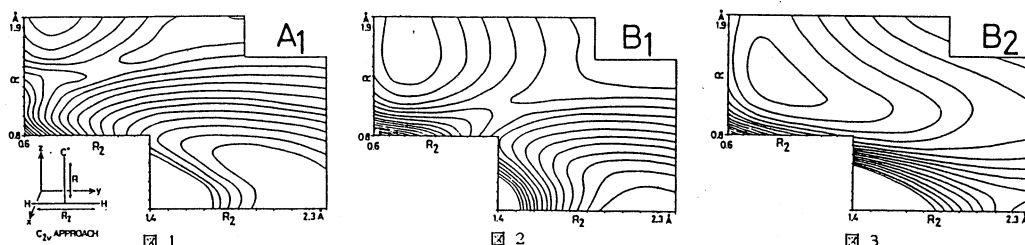
図 1. Speculative potential energy surfaces of the photodissociation of s-triazine.

### 3 C<sup>+</sup>+H<sub>2</sub>→CH<sub>2</sub><sup>+</sup>+hν の理論的研究

3.1 研究目的・内容 C<sup>+</sup>+H<sub>2</sub>→CH<sub>2</sub><sup>+</sup>+hν という発光遷移を伴った反応は、炭素を含んだ星間分子雲の中で起きていると提唱されている連鎖反応の中でも初期過程として特に重要な役割を演じるとされている。また、C<sup>+</sup>+H<sub>2</sub>系は、実験的な面からも理論的な計算の面からも多くの検討がなされてきた。本研究においては、C<sup>+</sup>+H<sub>2</sub>系をC<sub>2v</sub>の対称性に保って状態間の遷移確率と密接に関係する1<sup>2</sup>B<sub>1</sub>↔1<sup>2</sup>A<sub>1</sub>、1<sup>2</sup>B<sub>2</sub>↔1<sup>2</sup>A<sub>1</sub>遷移における双極子遷移モーメントを求めることを目的とした。

3.2 研究方法・計算方法 分子軌道計算は、当研究室で開発中の ab-initio プログラム・パッケージ MOLYX を分子科学研究所計算センターの M680H 及び当研究室の VAX11/750 上で実行することにより行なった。計算にあたっては、MID14\*を基底関数系として使用し、まず閉殻系(6電子もしくは8電子系)のSCF-MOを求め、このMOを使用して開殻系のSCF-MOを求めた。次に、このMOを使用して岩田の方法により原子価型空軌道を決定し、原子価型軌道の上位6個に電子5個をつめた完全空間を参照CSFにして、それからの一電子励起を含めたCI計算をC<sub>2v</sub>の対称性を保って約90組の原子核配置について行い、各状態のポテンシャルエネルギー及び、状態間の双極子遷移モーメントを求めた。

### 3.3 研究成果 図1、図2、及び、図3に1<sup>2</sup>A<sub>1</sub>、1<sup>2</sup>B<sub>1</sub>、1<sup>2</sup>B<sub>2</sub>のポテンシャル・



エネルギー曲面 (PES) をそれぞれ示す。各PESの相対関係は、酒井等 (J.Chem.Phys. 75, 5398 (1981)) の計算結果と良く対応している。図4は、 $1^2B_2$ 状態の最低エネルギー経路に沿ってプロットした $1^2B_2$ 状態、及び $1^2A_1$ 状態のポテンシャル・エネルギーと、 $1^2B_2 \leftrightarrow 1^2A_1$ 遷移における双極子遷移モーメントを示すものである。同様に図5は、 $1^2B_1$ 状態の最低エネルギー経路に沿ってプロットした $1^2B_1$ 状態、及び $1^2A_1$ 状態のポテンシャル・エネルギーと、 $1^2B_1 \leftrightarrow 1^2A_1$ 遷移における双極子遷移モーメントを示すものである。

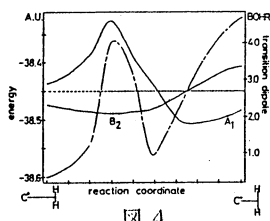


図 4

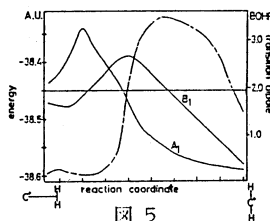


図 5

図4に注目すると、 $^2B_2$ 状態と $^2A_1$ 状態のエネルギー曲線が交差してその安定状態が反転する点は、この系が $C^+$ と $H_2$ に解離した時のエネルギーよりも約10Kcal下に位置しており、また、この点を境にして双極子遷移モーメントが急激に増加していることがわかる。従って、 $^2B_2$ 状態から $^2A_1$ 状態に発光を伴って遷移し $CH_2^+$ 分子イオンが生成する可能性は十分にある。一方、図5では $^2B_1$ 状態に沿って $^2A_1$ 状態の方が安定となる点に到達するためには比較的高いポテンシャル・エネルギーの山を越えねばならず、星間分子雲中のように反応種間の相対並進速度が非常に小さい環境下ではこのような反応が起きる可能性は小さい。

#### 4. その他の研究課題.

紙面の都合で、以上3課題について詳述したが、他の課題についてはタイトルだけ記す。

- Li2H系の基底状態と励起状態のポテンシャル曲面.
- Beクラスターの構造、およびBe2の励起・イオン状態のポテンシャル曲線.
- SiOの電子構造と光学的性質.
- O2とH2OおよびNH3の錯体の励起状態の光化学.
- 有限要素法による2次元シュレジンガー方程式の解法.

#### 5. 出版・発表

[1] Mutsumi Aoyagi, Yoshihiro Osamura and Suehiro Iwata, An MCSCF study of the low-lying states of trans-butadiene. J.Chem.Phys. 83, 1140-1148 (1986). [2] To shihiro Inoue, Shinzi Matsushima and Suehiro Iwata, The CI calculation of the frequency-dependent polarizability and some optical properties for N2 and O2. Molec.Phys. 56, 1097-1115 (1986). [3] Keiko Takano, Haruo Hosoya and Suehiro Iwata, Quantum Chemical Interpretation of Oxidation Number with ab initio Molecular Orbital Wavefunctions, "Applied Quantum Chemistry", Ed. by V.H.Smith, 375-393, Reidel Pub. (1986). [4] 鷹野景子, 細矢治夫, 岩田末廣, 非経験的分子軌道法による原子の酸化状態の研究, 日本化学会誌, 1395-1404 (1986). [5] 橋本健朗, 長村吉洋, 岩田末廣, 水素で橋かけしたベリリウム化合物の構造に関する理論的研究, 日本化学会誌, 1377-1382 (1986). [6] Tomoaki Kikkawa, Shigeru Ohba, Yoshihiko Saito, Shinichi Kamata and Suehiro Iwata, Basis-Set Dependence of Theoretical Deformation Density in NO2-, Acta Cryst. B43, 83-86 (1987). [7] Y.Osamura, M.Unno and K.Hashimoto, Theoretical Study of the Photodecomposition of s-Triazine, J.Amer. Chem. 109, 1370-1372 (1987). [8] Kenro Hashimoto, Yoshihiro Osamura, and Suehiro Iwata, Ab initio Study of Structure and Stability of Beryllium Compounds, THE OCHEM, in press (1987). [9] Nobuyuki Sato and Suehiro Iwata, Application of Finite Element Method to the Two-Dimensional Schrodinger Equation, J.Comput.Chem. in press. (1987). [10] Kenro Hashimoto, Nobuyuki Yoda and Suehiro Iwata, Theoretical Studies of the Hydrated Be2+ ion, Chem.Phys. to be published. (1987).  
他に講演発表がおよそ10件。

金	CS1	施
実	7,263	
許	8,000	

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)、  
田中庸裕(京大工)

〔1〕研究目的・内容 - 酸化物担体上に分散した遷移金属酸化物触媒の構造は理論的にも、  
また触媒調製等の応用面からも興味を持たれているが、分子レベルでの議論はまだ少ない。

酸化バナジウムを担体に高分散した場合、五酸化バナジウム結晶と異なり、 $VO_4$ をユ  
ニットとする孤立したクラスターになることが実験的  
に知られている。酸化ニオブについても同様に考えら  
れる。この $MO_4$ (MはVまたはNb原子)ユニットも  
活性な二重結合性 $M=O$ 結合を持つが、これが一個で  
あるモノオキソ型が第五族元素の酸化物では普通である。  
しかし、担体によっては第六族の酸化物のように  
二つの $M=O$ 結合を持つジオキソ型も存在することが  
提案されている。

本報告では酸化バナジウムおよび酸化ニオブ触媒を  
シリカおよびアルミナに担持した場合の触媒の構造を  
調べるため、MO計算を行った結果を報告する。

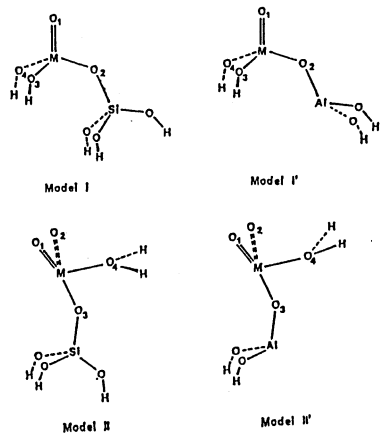
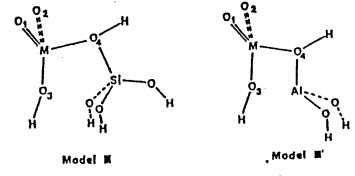


図 1 →

〔2〕研究方法・計算方法 - 計算で用いたクラスター  
モデルを図 1、2 に示す。Model I、I'はモノオキソ  
型に、Model II、III、II'、III'はジオキソ型に対応す  
る。担体がシリカの場合はI、II、IIIで、アルミナの  
場合はI'、II'、III'で区別する。構成原子の総数は



各モデル間で等しくとってある。これらの構造をエネルギー勾配法で  
最適化する場合、担体部分のみのクラスターとして図 2 のような別の  
モデルを考えた。シリカに対応するModel I0は $Si(OH)_4$ であるが、アル  
ミナに対応するModel I0'ではアルミナ結晶中の環境を部分的に再現す  
るために $Al(OH)_3$ に $H_2O$ を配位させ、 $O-Al-O$ 角を四面体角(109.47  
度)に固定した。計算ではまず、Model I0とModel I0'に対して最適化  
を行い、Model I~Model III'の計算では、担体部分をModel I0とModel  
I0'の構造に固定して、残りの触媒部分についてのみ最適化を行った。

計算は GAUSSIAN 80/82により、すべて SPLIT VALENCE型の基底を  
用いて行なった。計算の精度はHartree-Fockレベルである。

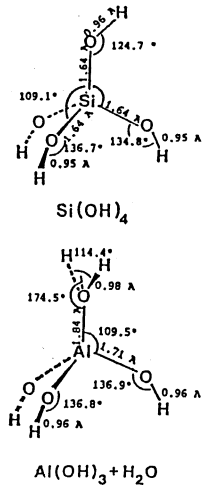


図 2 →

〔3〕研究成果 - ①担体クラスターについての最適化構造パラメータ  
を図 2 に示す。Model I0クラスターでのSi-O結合長はいずれも1.64Å



程度であり、O-Si-O角は106~109度の範囲にある。Model 0'でのAl-O結合長は1.71~1.84Åである。Si-O結合よりもAl-O結合の方が長く、この傾向はModel I~Model III'の計算でも同様に現れる。② Model I~Model III'の各クラスターの最適化された主な構造と全エネルギーを表1に示す。V=O二重結合長はModel Iでは1.56Åであり、Model II、IIIでは1.59Åとなる。Model Iでの三個のV-O単結合はほぼ等しく1.75~1.76Åであるが、Model II、IIIではV-O単結合の一つは2.01~2.02Åと長く、相対的に弱い配位型の結合であることがわかる。

ニオブクラスターのNb=O、Nb-O結合についても結合長が、対応するV=O、V-O結合より0.15~0.16Å長いことを考慮すれば、各モデル間で同様の傾向を読み取ることができる。従って、クラスターの構造に関する限りバナジウム原子とニオブ原子の違いは、その原子半径の違いによって説明できる。

Model IとModel I'の対応する結合角は、ほぼ等しい。しかし、Model IIとModel II'では数度~10度(最大18度)の変化が起こる。さらに、Model IIIとModel III'では25度以上の結合角の変化が起こり、構造が大きく変わることがわかる。この構造の変化は図1からも読み取れる。

③各モデルクラスターの相対的安定性を調べるため、Model IおよびModel I'の全エネルギーを基準とした他のクラスターの相対的全エネルギー値(単位kcal/mol)を表1に示してある。顕著な違いはModel IIIとModel III'で起こっており、バナジウムとニオブ原子による差ではなく、担体のシリカとアルミナによる差であることがわかる。すなわち、シリカ担持では酸化バナジウム、酸化ニオブ触媒ともモノオキソ型が安定であり、アルミナ担持ではともにジオキソ型が安定となる結果が得られた。

Model III'クラスターの特異的な安定性は、図1の構造から予想されるようにO<sub>3</sub>原子とAl原子との間で新しい結合が形成されることに起因している。従ってModel III'クラスターのこの位置にあるアルミニウム原子は三配位であることが必要である。しかし、他のアルミニウム原子は四配位以上でよいのであるからこの条件は決して非現実的なものではない。

[4] 発表・出版実績または予定-小林、山口、田中、西村、川上、吉田 第6回表面科学講演大会 1986年12月(東京)。

小林、山口、田中、西村、川上、吉田 第59回触媒討論会 1987年3月(東京)。

小林、山口、田中、西村、川上、吉田 表面科学 Vol.8, No.3, 1987年 印刷中。

H.Kobayashi, M.Yamaguchi, T.Tanaka, Y.Nishimura, H.Kawakami and S.Yoshida, J.Phys.Chem. 投稿中。

表 1

	V/Si	Nb/Si	V/Al	Nb/Al
Model I, I'				
M-O <sub>1</sub>	1.56	1.72	1.56	1.72
M-O <sub>2</sub>	1.77	1.92	1.74	1.90
M-O <sub>3</sub>	1.75	1.90	1.77	1.92
O <sub>2</sub> -X	1.64	1.64	1.73	1.73
∠O <sub>1</sub> MO <sub>2</sub>	113.5	114.6	111.2	112.9
∠O <sub>1</sub> MO <sub>3</sub>	109.3	109.8	109.7	110.7
E	0.0	0.0	0.0	0.0
Model II, II'				
M-O <sub>1</sub>	1.59	1.75	1.60	1.75
M-O <sub>2</sub>	1.77	1.95	1.76	1.91
M-O <sub>3</sub>	2.01	2.17	2.03	2.19
O <sub>2</sub> -X	1.62	1.63	1.70	1.70
∠O <sub>1</sub> MO <sub>3</sub>	116.4	120.6	117.3	118.5
∠MO <sub>3</sub> X	166.7	173.6	161.0	161.7
∠O <sub>2</sub> MO <sub>4</sub>	105.4	100.1	106.7	107.2
∠MO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	160.7	156.7	142.8	148.5
(∠XO <sub>3</sub> MO <sub>1</sub> )	69.0	77.0	71.2	71.2) <sup>c)</sup>
E	+16.8	+28.6	+12.4	+23.7
Model III, III'				
M-O <sub>1</sub>	1.59	1.74	1.58	1.73
M-O <sub>2</sub>	1.76	1.91	1.95	2.11
M-O <sub>3</sub>	2.02	2.19	1.93	2.09
∠O <sub>1</sub> MO <sub>3</sub>	118.4	120.1	118.3	120.4
∠O <sub>2</sub> MO <sub>4</sub>	98.8	97.5	77.0	72.2
∠MO <sub>4</sub> X	125.9	126.5	99.8	100.9
(∠HO <sub>3</sub> MO <sub>1</sub> )	70.6	72.1	71.9	71.9) <sup>d)</sup>
E	+24.7	+37.5	-58.4	-46.4

化学反応の動的過程に関する理論的研究

分	CS3 施
実	26,524
許	30,800

A Theoretical Study on the Dynamic Aspects of Chemical Reaction

山邊時雄, 立花明知, 川村尚, 田中一義, 小泉雅彦, 浅井美博, 長岡正隆, 井上貴之, 留野博之, 池内省吾, 鈴木哲夫, 小池恒明(京大工)

1. 研究目的

本研究グループは主に *ab initio* 分子軌道法を用い、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なうことを主目的としている。具体的テーマとして以下のものを取り上げた。

- (1) 有機化学反応素過程に関する、極限的反応座標(IRC)を用いた反応路解析
- (2) 分子集合体のダイナミクス
- (3) 化学反応に伴う動的電子輸送の解析

2. 研究方法、計算内容

分子軌道及びポテンシャル面の計算には Gaussian 80 及び Gaussian 82 プログラムを用いた。IRC の追跡に必要なエネルギー勾配の計算には、これらの他に HONDO9 プログラムを用いた。非断熱的な電子状態の解析は、Gaussian 80 及び Gaussian 82 に必要なサブルーチンを付加することにより行なった。

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)を用いた反応路解析

溶液反応や触媒反応といった凝縮系の反応を記述する方法として反応経路(IRC)への媒質関与機構を解析する振動論的手法を提出した。*N* 原子反応分子系のポテンシャルエネルギーは無媒質系において IRC *S* の任意の各点に対し内部座標  $\xi_i$  ( $i = 1, 2, \dots, f(=3N-7)$ ) に沿う振動エネルギー  $U_i^{(0)}$  とし、その力の定数  $\alpha_i$  を使い、次のように定義される。

$$U_i^{(0)}(S) = \frac{1}{2} \alpha_i(S) \xi_i(S)^2$$

この反応系に外部から媒質が加った時、各  $\xi_i$  について次の 1 次の振動エネルギーが付加される。

$$U_i^{(1)}(S) = -F_i(S) \xi_i(S)$$

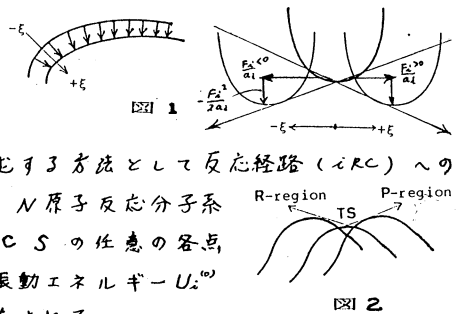
ここで、 $F_i$  は外部媒質が  $\xi_i$  方向へ及ぼす力の大きさを表す。すると  $\xi_i$  に沿ったポテンシャルエネルギーは以下のようになる。

$$U_i(S) = U_i^{(0)}(S) + U_i^{(1)}(S) = \frac{1}{2} \alpha_i(S) \xi_i(S)^2 - F_i(S) \xi_i(S) \\ = \frac{1}{2} \alpha_i(S) \left\{ \xi_i(S) - \frac{F_i(S)}{\alpha_i(S)} \right\}^2 - \frac{F_i(S)^2}{2\alpha_i(S)}$$

つまり外部媒質の影響は  $U_i^{(0)}$  を横軸  $\xi_i$  方向に  $F_i/\alpha_i$  ずらし、縦軸  $U$  方向に  $-F_i^2/2\alpha_i$  だけ変化させることになる(図1)。IRC 方向の影響についても同様の考察ができる(図2)。具体的には、 $H_2C=O$  水素移動反応、炭酸形成に対する水溶液の媒質の影響について解析した。

(2) 分子集合体のダイナミクス

分子集合体としての van der Waals(vdW)分子を取り扱う理論的手法として、全角運動量を保存する内部座標ハミルトニアンを導出し、振動論を展開した。量子力学的には三体vdW分子系及び四体vdW分子系における振動前期解離過程を取り扱った。三体vdW分子系にお



いては振動前期解離の線中の初期内部回転量子数に対する特徴的な依存性と内部回転励起と脱励起に対する propensity rules が得られた。四体vdW分子系においては二次摂動論と適用することに依り、vdW結合方向への各分子の磁気量子数に対する新しい選択則が得られた。その際各行列表素の計算に大型計算機も利用した。一方、古典力学的には、三体vdW分子に対する古典力学的ハミルトニアンを用いて各内部座標に対して、Bohr-Sommerfeldの量子化条件を満たすように決められた初期値を用いて classical trajectory 計算を実行し振動前期解離の線中を見積った。その際、初期値の統計的 ensemble を構成するのに多量の乱数を必要とし計算機に依りて準備した。また、trajectory 計算そのものには内部運動に対する正準方程式系を各々 Runge-Kutta-Gill 法を用いて数値積分した。こうして得られた線中の値は対応する量子力学的な計算によって得られた線中の値と非常によく一致する事が確かめられた。

### (3) 化学反応に伴う動的電子輸送の解析

いくつかの化学反応系において、分子振動に伴う電子密度の変化及び dipole moment の変化を動的電子密度の加減則を用いて解析した。分子振動の量子効果を反映した電子密度分布関数  $\langle P \rangle$  及び dipole moment  $\langle \vec{\mu} \rangle$  は、次の様に定義される。

$$\langle P \rangle \equiv \int P \Psi_{\text{elec}}^* \Psi_{\text{nuc}} dQ ; \quad P = \rho \text{ or } \vec{\mu}, \quad (1)$$

ここで  $\Psi_{\text{nuc}}$  と  $Q$  は核の波動関数と基準振動座標である。調和近似の下で、更に  $\Psi_{\text{nuc}}$  として調和振動波動関数を用いると (1) は、振動量子数  $n$  に対して次に示す加減則を満たす。

$$\langle P \rangle_n \sim P(0) + (1/\omega)(\partial/\partial Q) P(0) (n \pm 1), \quad (2)$$

ここで  $\omega$  は振動数である。 $\Psi_{\text{nuc}}$  として coherent な波束を用い、複数の振動モードの場合に拡張すると、(1) は次の様になる。

$$\langle P \rangle_{\text{coherent}} \sim P(0) + \sum_i (\partial/\partial Q_i) P(0) Q_{0i} \cos \omega_i t + \frac{1}{2} \sum_i (\partial^2/\partial Q_i^2) P(0) \{ \frac{1}{2} \omega_i + (Q_{0i} \cos \omega_i t)^2 \} + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\partial^2/\partial Q_i \partial Q_j) P(0) Q_{0i} Q_{0j} \cos \omega_i t \cos \omega_j t \quad (3)$$

(3) より、 $Q_i$  と  $Q_j$  の振動モードの協力により誘起される電子の流れ  $(\partial/\partial Q_i \partial Q_j) P(0)$  は分子振動の coherent state において現れる事が判る。振動モード間の協力により誘起される電子の流れは非断絶効果の小工の系での電子移動過程に於て重要な役割を果たすと考えられる。

### 4. 発表・出版実績

立花・小泉・寺前・山邊, J. Am. Chem. Soc., 109, 1383 (1987). 立花・小泉・岡崎・寺前・山邊, Theor. Chim. Acta, 21, 7 (1987). 立花・長岡・山邊, Int. J. Quantum Chem., 29, 1457 (1986). 立花・井上・山邊・堀, Int. J. Quantum Chem., 32, 575 (1986). 堀・立花, Theor. Chim. Acta, 20, 153 (1986). 立花・笛野・山邊, J. Am. Chem. Soc., 108, 4346 (1986). 山邊・浅井, Phys. Rev. A, 投稿中.

立花, ICSM(合成金属の科学と技術に関する国際会議) 1986年6月京都. 立花・井上・笛野・山邊, ICSM 1986年6月京都. 立花・浅井・池内・山邊, ICSM 1986年6月京都. 木下・寺前・長岡・立花・山邊, ICSM 1986年6月京都. 立花・小泉・笛野・村島・山邊, 分子構造総合討論会 1986年11月大阪. 浅井・立花・池内・山邊, 分子構造総合討論会 1986年11月大阪. 立花・長岡・鈴木・山邊, 分子構造総合討論会 1986年11月大阪. 立花・井上・高田・笛野・山邊, 分子構造総合討論会 1986年11月大阪. 立花・笛野・黒崎・山邊, 分子構造総合討論会 1986年11月大阪.

分	CW	施
実	10,000	
許	10,000	

## DV-X $\alpha$ 法による遷移金属錯体の電子状態

A Study on the Electronic Structure of Transition Metal Complexes  
Using by the Method of the DV-X $\alpha$  Cluster Calculation

○小林 宏(東工大・理)、木村仁史(東工大・理)、宮川浩二(東工大・理)、  
松沢英世(東工大・理)

### 1. 研究目的・内容

我々はこれまで比較的小さな分子から大きな錯体までを対象とし、DV-X $\alpha$ 法により、電子励起及びイオン化による電子の再配列が、分子軌道エネルギー、電子分布及び遷移エネルギーにどのような影響を与えるかについて計算機実験を行ってきた。その結果錯体の電荷移動励起について実測と比較しうる結果を得た。

遷移エネルギーばかりでなく、遷移確率についても検討を加えるため、Cr(bpy)(CO)<sub>4</sub> (bpy: 2,2'-ビピリジン) について計算機実験を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

DV-X $\alpha$ 法のプログラムは兵庫教育大足立裕彦らの開発したものを用了。遷移確率の計算は、電子の励起に伴う電荷の再配列を組み込むことのできる、遷移状態法で得られる波動関数を用いて電子双極子  $er$  の期待値を各サンプル点で重み付きの和とする方法により求めた。

### 3. 研究成果

Cr(bpy)(CO)<sub>4</sub>は可視部に吸収帯を示す。この錯体の一電子還元で生成する[Cr(bpy)(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>は配位ビピリジンに電子を捕獲しており、またCr(bpy)(CO)<sub>4</sub>の発光スペクトルはクロムからbpyへの電荷移動状態が最低励起状態であることを示している。

Cr(bpy)(CO)<sub>4</sub>の基底状態及び最低励起状態、および[Cr(bpy)(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>の基底状態について

計算を行った。さらに錯体形成にともなう電荷密度の変化を考察するためにcis-bpyについても同様の計算を行った。軌道は、C、Oについて1s、2s、2p軌道、Crについては4s、4p軌道まで考慮した。

#### Cr(bpy)(CO)<sub>4</sub> 錯体

基底状態の外殻軌道を

表1に示す。最高占有軌道は中心金属のd $\pi$ 軌道であり、最低空軌道はbpyの $\pi^*$ 軌道である。d $\sigma$ 軌道は

Table 1

MO	energy /eV	o.n.	Cr		carbonyls				bipyridine					
			3d	2p	C(1) 2p	O(1) 2p	C(2) 2p	O(2) 2p	N 2p	C(2) 2p	C(3) 2p	C(4) 2p	C(5) 2p	C(6) 2p
12b <sub>2</sub>	-8.77	2	1	2	3		1	25		26	22	1	15	
4a <sub>2</sub>	-8.72	2	1		1			28		24	29	3	13	
5a <sub>2</sub>	-7.76	2					8	21	20	3	34	13		
13b <sub>2</sub>	-5.51	2	58	6	13	3	8		3		4	4		
6a <sub>2</sub>	-5.33	2	61	7	13	4	9		2		2	2		
36a <sub>1</sub>	-4.90	2	68			9	21							
14b <sub>2</sub>	-3.31	0	1	1		1	1	19	27	15	5	27	1	
15b <sub>2</sub>	-2.74	0	2	1		2	1	16	1	24	20	2	31	
7a <sub>2</sub>	-2.60	0				1	1	24		20	24		28	
⋮														
38a <sub>1</sub>	-0.51	0	26	3	1	44	24						1	
17b <sub>2</sub>	-0.29	0	25	52	22									
10a <sub>2</sub>	-0.26	0	23	54	23									
29b <sub>1</sub>	-0.07	0	56	2	1	11	6	5	1					
39a <sub>1</sub>	0.46	0	62	4	3	1	1	2						

非常に高い。

錯体形成による中心金属および各配位子の電荷分布の変化を表2に示す。COは中心金属に $\sigma$ -供与しているが、金属からの $\pi$ -逆供与が大きいので負電荷を持つ。bpyは窒素原子が $\sigma$ 供与し、金属からの $\pi$ -逆供与は小さい。中心金属およびbpyは正電荷を帯びている。

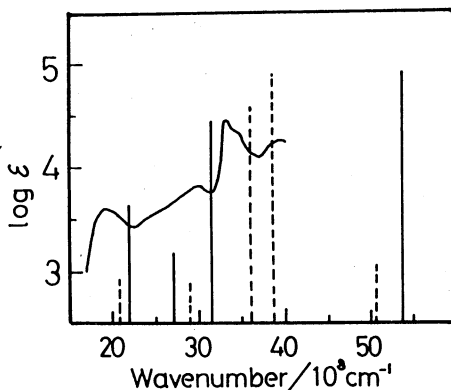
Table 2

	$\sigma$	$\pi$	total
Cr	+1.74	-1.98	-0.24
CO(z)	-0.37	+0.44	+0.07
CO(x,y)	-0.41	+0.53	+0.13
bpy	-0.40	+0.25	-0.15

$d\pi(13b_2) \rightarrow bpy\pi^*(14b_2)$ の遷移状態の電荷分布と基底状態の電荷分布の変化を表3に示す。

Figure 1

bpy $\pi^*$ への電荷移動(CT)により、 $\pi$ 電子密度が増加し、また窒素原子からの $\sigma$ 供与も増している。中心金属の電荷分布は、bpyへのCTにより、 $d\pi$ 電子の減少にもかかわらず、CT前後でほとんど変化しない。電子の再配列の効果がよく組み込まれていることがわかる。金属からCOへの $\pi$ -逆供与は減少している。



$d\pi \rightarrow bpy\pi^*$ へのCT遷移状態の遷移モーメントは、大部分bpy( $\pi, \pi^*$ )状態から借りて来たものである。さらに励起状態間の配置間相互作用も考慮した。CI行列の対角項は本計算で得られた遷移エネルギーを、非対角項は基底状態におけるLCAO係数を用い、CONDON-SHORTLEYのパラメータは軌径波動関数を数値積分して求め、2中心

クーロン積分はこの値から求めた。結果を図1に示す。実測をよく再現している。

### [Cr(bpy)(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 錯体

最高占有軌道は、bpy $\pi$ 軌道であり、Cr(bpy)(CO)<sub>4</sub>に加えられた一つの電子は、bpy $\pi^*$ 軌道(14b<sub>2</sub>)に入ることがわかる。0価錯体と比較して全体的に軌道エネルギーは高くなるが、特にbpyに局在する軌道が不安定化する。

各配位子上の $\sigma$ 、 $\pi$ 電荷密度を0価錯体と比較すると、中心金属への $\sigma$ 供与及び中心金属からの各配位子への $\pi$ -逆供与ともに減少する。特に $\sigma$ 供与が大きく減少している。

Table 3

MO	energy		Cr					bipyridine					
	/eV	o.n.	carbonyls					N					
			C(1)	O(1)	C(2)	O(2)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)		
13b <sub>2</sub>	-3.28	2	62	6	10	3	8	2	1	4		4	
6a <sub>2</sub>	-3.16	2	62	6	10	4	8	2	3		3	1	1
36a <sub>2</sub>	-2.94	2	70				8	20					
14b <sub>2</sub>	-0.18	1				4	2	22	28	8	9	25	
27b <sub>1</sub>	0.23	0	6	47	24	8	5	3	1				
15b <sub>2</sub>	0.24	0				3	2	11	3	29	16	4	31
7a <sub>2</sub>	0.41	0				4	2	24		20	23		26

### 4. 発表・出版実績または予定

小林、岡田、海津、浜田、足立 Mol. Phys., 60, 561 (1987)

関野、小林 J. Chem. Phys., 86, 4月号 (1987)

石田、海津、足立、小林 Inorg. Chem., 投稿予定

木村、海津、小林 化学会春季年会, 1987年4月(東京)

# 高分子鎖の電子構造とNMR化学シフト

Electronic Structure and NMR Chemical Shift of Polymer Chains

分 冊 4 冊	
実 許	5,766
	9,600

○ 安藤 勲, 山延 健, 安藤 慎治, 星子 弘道

## 1. 研究目的, 内容

固体高分解能NMRの研究により, 固相状態における高分子鎖のNMR化学シフトが測定できるようになった。このNMR化学シフトを調べることにより固相状態における立体構造, 結晶構造などの情報を得ることが出来る。これらの情報をNMR化学シフトを通してより深く理解するに役立つ物理化学からのアプローチが必要となってくる。我々は無限高分子鎖の電子構造を評価できるtight-binding MO理論を用いてNMR化学シフトを評価する理論を開発し, いくつかの高分子鎖のNMR化学シフトと立体構造, 結晶構造の関係を研究してきた。本研究ではこのようなアプローチにより固相状態におけるポリオキシメチレンの<sup>13</sup>C NMR化学シフトと結晶構造の関係を議論する。

## 2. 研究方法, 計算方法

高分子鎖の電子構造を直接評価する方法として固体物理でよく用いられているバンド理論を応用したtight-binding MO近似の理論がある。この方法は直接高分子の電子構造を求めろ方法である。高分子鎖中の電子の波動関数はBlochの定理により原子軌道の線形結合で次のように表わせる。

$$\Psi_n(k) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\nu} \sum_j^N \exp(ikj) C_{\nu n}(k) \phi_{\nu}(\nu - ja) \quad (1)$$

ここでkは電子の波数, jはユニットセル内の原子軌道の数, Nはユニットセルの数, C<sub>νn</sub>はj番目のバンドのν番目の原子軌道の係数である。(1)式から得られる電子構造, すなわち, 波動関数の係数を用いて<sup>13</sup>C NMR化学シフトをSum-over-State法により評価する。MO法としてCNDO/2法を用いた。幾何パラメータはX線回折で得られた値を用いた。

<sup>13</sup>C NMR化学シフトは<sup>13</sup>C交差一分極マジック角回転ユニットを用いたJEOL GX-270 NMR(270MHz)を用いて測定した。

## 3. 研究成果

ポリオキシメチレン[-CH<sub>2</sub>-O-]<sub>n</sub>は六方晶系と斜方晶系の結晶構造をとる。六方晶系では2/5ヘリックス, 斜方晶系では2/1ヘリックスのコンボリューションをとっている。計算に用いた5本鎖のモデルを図1に示した。長軸方向から見たときの構造を示してある。化学シフトの計算は中央の鎖について行った。鎖間距離はX線回折より約4.5Åと求められているので, 計算にはこの値を用いた。

六方晶系及び斜方晶系の試料について固体高分解能NMRにより測定した<sup>13</sup>C化学シフト値を表1に示した。このことから六方晶系のCH<sub>2</sub>炭素の方が斜方晶系のCH<sub>2</sub>炭素より低

磁場に現われていることとわかる。計算値は実験値と比較するにためにより示してある。計算した化学シフトはほぼ一定数であるため、負の値となっている。したがって、負の値が大きいほど低磁場に現われていることを意味している。一方、実験値はTMS基準の値で正の値が大きいほど低磁場であることを意味している。このため、実験値と計算値と比較するためには、相対的差と比較しなければならない。計算結果は六方晶系のCH<sub>2</sub>炭素の方が斜方晶系のCH<sub>2</sub>より3 ppm低磁場に現われることを予測している。したがって、計算結果は実験結果(3.8 ppm低磁場)とよく一致

図1

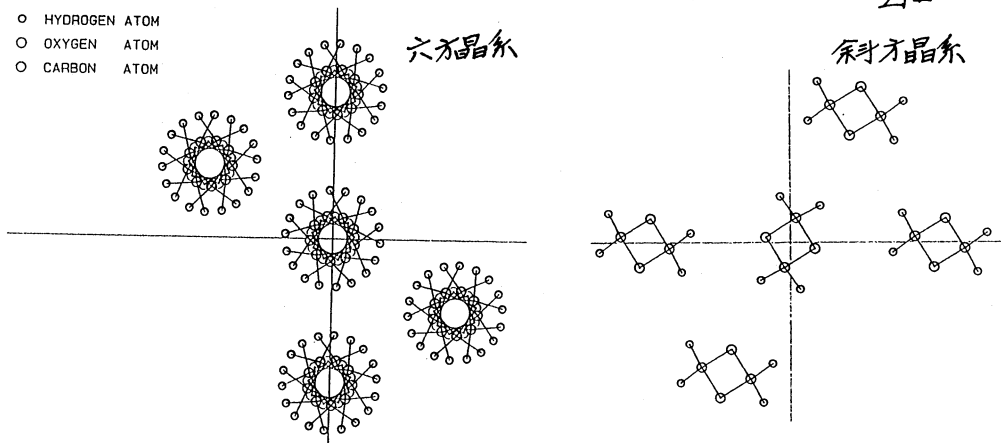


表1 <sup>13</sup>C NMR化学シフトの実験値及び計算値

実験値 $\delta$ / ppm		計算値 $\delta$ / ppm	
六方晶系	斜方晶系	六方晶系	斜方晶系
88.4	84.6	-57.97	-50.98

れていることとわかる。このことからポリオキシメチレンの化学シフトの挙動を説明するのには分子鎖の相互作用が重要であることが明らかとなった。

#### 4. 発表、投稿実績及び予定

山延 健, 安藤 彰, G.A. Webb, J. Mol. Structure, in press  
 黒子 弘道, 山延 健, 甲本 忠史, 安藤 彰, Chem. Phys. in press

## 金属およびその混合物のガラス状態のシミュレーション

分	DA8	施
実	11,136	
許	17,200	

Computer simulation of vitreous states of metals  
and their mixtures.

〇能勢修一、米沢富美子、中西秀、坂本昇一、佐藤文俊、森弘之、  
青木圭子、石田慶子、鈴木哲広、富谷茂隆（慶大理工）

### 1. 研究目的・内容

多くの物質で液体を急冷するとガラス状態を得ることができる。ガラス状態では粒子の拡散、巨視的な変形がほとんど起こらない点で固体的であるが、その構造は、結晶のようなはっきりとした規則性を持たず、むしろ多くの点で、液体と共通した性質を示す。

このような不規則系を理論的に取り扱うのは、規則性がないために困難なことが多い。このプロジェクトでは、シミュレーションによりガラス状態をつくり出し、そのデータを用いて、ガラス状態の特徴を見い出して行くことを目的とする。

### 2. 研究方法・計算方法

シミュレーションには、温度一定・圧力一定の条件で行う分子動力学法を用いる。この条件により、実験とシミュレーションの結果の比較が容易になる。ガラス状態の性質には、密度の変化が大きな影響をおよぼすことが知られており、従来の体積一定の条件でのシミュレーションでは、これをうまく取り入れて計算することが難しかった。又、ガラス状態は冷却する速さにも依存するから、冷却速度を調節したり、等温に保つのに便利な、温度一定の方法を用いた。

今年度は、以前から行っている希ガス粒子系をより大きな4000個の系で計算を行うと共に、新たに、相互作用と、ガラス構造の関係を調べるために、単純金属の相互作用の特徴を取り入れたポテンシャルを用いてシミュレーションを行った。

### 3. 研究成果

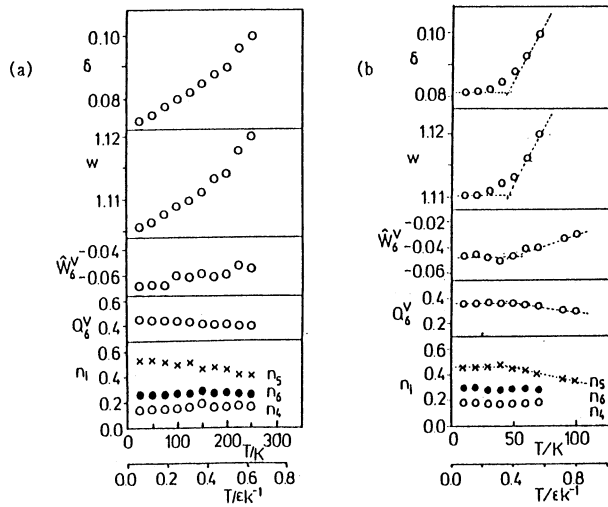
単純金属の構造を再現し、取り扱いに便利な短距離力のポテンシャル（SWポテンシャル）をStillingerとWeberが提案した形に選んだ。現実の金属では、温度・圧力と共にポテンシャルの関数形が変わるが、ここではRbの常温のポテンシャルによく似るように定め、温度・圧力依存性は無視した。SWポテンシャルを希ガスの場合に用いたLJポテンシャルと比べると、SWポテンシャルでは、谷の部分の曲がり具合がゆるくなっており、反発力の立ち上がりも弱くなっている。

このSWポテンシャルの場合の安定な構造はbcc構造である事を、結晶の形の変化を許した圧力一定のシミュレーションの方法により確認した。初期配置にbcc構造をとると、この構造は安定であった。一方、初期配置としてfcc構造をとると、結晶は自発的にbcc構造に変わった。

SWポテンシャルで相互作用する864個の系で300Kより25Kずつ階段状に温度を下げて行った。体積変化などからみると170K付近でガラス転移が起こっている。



図1 構造パラメータの  
温度変化  
(a) S Wポテンシャル  
(b) L Jポテンシャル



ガラス状態の特徴を表すために、次のような構造パラメータを用いた。全空間を、デローニー4面体及びボロノイ多面体を用いて分割した。ボロノイ多面体は、隣り合う粒子を結ぶ線分の垂直二等分面で囲まれた領域で、各粒子の固有の領域と成っている。デローニー4面体は、ボロノイ多面体に対し、裏格子となる分割法である。

分割された多面体の歪みの程度を表すパラメータが $\delta$ （デローニー4面体）、及び $w$ （ボロノイ多面体の表面積と体積の無次元化した比）である。又、ボロノイ多面体の形の情報として多面体の表面に現れる多角形の割合 $n_i$ を調べる。結晶では偶数角形が多く、液体及びガラス状態では5角形が多い。局所的な粒子の並び方を調べるために配向秩序パラメータ $Q_6^V$ 及び $W_6^V$ を用いた。特に、 $W_6^V$ は、ガラス状態において多く見られる正20面体配置を特徴づける量である。（ $W_6^V = -0.17$ ）

SWポテンシャルとLJポテンシャルを用いたシミュレーションでの構造パラメータの変化を図1に示す。LJポテンシャルでは、ガラス転移温度（約50K）以下では、構造パラメータはほぼ一定値となり、ガラス状態では構造が凍結している事をよく示している。一方、SWポテンシャルの場合、ガラス転移点以下でも、構造パラメータが変化している。これは、SWポテンシャルの場合、ガラス状態になっても、相当の程度の配置の変化が起こっていることを示唆している。

#### 4. 発表

米沢・坂本・能勢 6th International Conference on amorphous and liquid metals  
61年8月 Garmisch-Partenkirchen 西ドイツ

能勢・米沢 6th International Conference on amorphous and liquid metals  
61年8月 Garmisch-Partenkirchen 西ドイツ

能勢・坂本・米沢 日本物理学会 61年9月 西宮

坂本・能勢・米沢 日本物理学会 62年3月 名古屋

能勢 フィジックス 7, (no. 6) 393 (1986)

分	DC4 施
実	8,769
許	8,800

フッ化物ガラスの構造研究

Structural Study of Fluoride Glasses

井上 博之

(東京大学生産技術研究所)

## 1. 目的

ZrF<sub>4</sub>系フッ化物ガラスは、その近紫外から中赤外にわたる広い波長域での透過性からSiO<sub>2</sub>ガラスよりも低損失の赤外線光通信用ファイバーやガラスレーザ用母材ガラスとして注目され、また比較的高いフッ素イオン伝導度を示し、フッ素イオン伝導性固体電解質材料としても研究が行われている。これまでに当研究室においてZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>系ガラスの構造研究を行い、これまで報告された酸化物系のガラスの構造とは異なり陽イオンの配位数も高く、その配位多面体の結合様式においても稜を共有している等、Zachariasen則からも大きくはずれている構造的にも興味ガラスであることを報告してきた。

本研究では、①「ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-RF<sub>3</sub> (R=Al,La)系ガラスの構造研究」として、このガラスの熱的安定性に効果のあるAlとLa原子の周囲の構造についてX線動径分布関数と分子動力学法を用いて考察した。②「ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-RF (R=Na,Cs)系ガラスの電気伝導機構に関する研究」として、分子動力学法によって作成した構造モデルに簡単なモデルを用いて求めたフッ素イオンの移動の活性化エネルギーと実測との比較を行った。

## 2. 研究方法

ここでは計算機シミュレーション以外の実験については省略する。シミュレーションは、イオン近似のBorn-Mayer型の二体ポテンシャルを用いた分子動力学法で行った。初期位置を乱数で与え、熔融温度から273Kまで冷却してガラスの構造モデルとした。基本セルの大きさはガラスの密度から求め、セル内の原子数は80~150個とした。

## 3. 研究成果

### 1. 「ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-RF<sub>3</sub> (R=Al,La)系ガラスの構造研究」

分子動力学法によって作成した58.8ZrF<sub>4</sub>・34.2BaF<sub>2</sub>・7.0AlF<sub>3</sub>(Al<sub>2</sub>Ba<sub>12</sub>Zr<sub>20</sub>F<sub>110</sub>)ガラスの構造モデルを図1に示す。ZrやBa原子の周囲の構造はAlあるいはLa原子の添加によってほとんど変化は認められなかった。このモデルから求めたAl-Fの積算配位数を図2に示した。Al-Fの第一配位の分離からAl原子は明確に6配位を示し、その配位形状は正八面体に近いことがわかった。このことからAl-Fは網目構造を形成すると考えられる。これに対してLa原子の配位数は9~10と高く、分離も悪くなっていた。図3にモデルから求めた動径分布関数と実測とを示した。この図に示したように実測との一致からもこのモデルの妥当性が十分に評価出来ると考えた。

### 2. 「ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-RF (R=Na,Cs)系ガラスの電気伝導機構に関する研究」

構造モデルは、分子動力学法によって作成した。この構造モデルに対して簡単な拡散モデルを考えた。構造モデル中の原子位置を固定し一つのF原子位置を空孔と考え、周囲のF原子が空孔位置に移動するときのポテンシャルの変化を算出しこれを移動の活性化エネルギーとした。構造中には架橋と非架橋の二種のF原子が存在し、非架橋のF原子の移動の活性化エネルギーは低く実測とよく一致した。図4にF原子の移動距離に対する活性化エネルギー

ギーを示した。図に示した様にその活性化エネルギーはアルカリ金属の種類と量により変化し、実測とも対応することがわかった。また、この活性化エネルギーは、非架橋F原子の周囲の陽イオンとの結合エネルギーと相関があると考えられる。

4. 発表・出版実績または予定

長島、井上、安井 窯業協会年会、昭和61年5月 東京

井上、安井 第27回ガラス討論会、昭和61年10月 名古屋

Inoue and Yasui 4th international symposium on halide glasses. January 26, 1987 Monterey, U.S.A.

井上、安井 窯業協会年会、昭和62年5月 名古屋

Inoue and Yasui Vllth international conference on the physics of non-crystalline solids. July 6, 1987 Kyoto.

図1

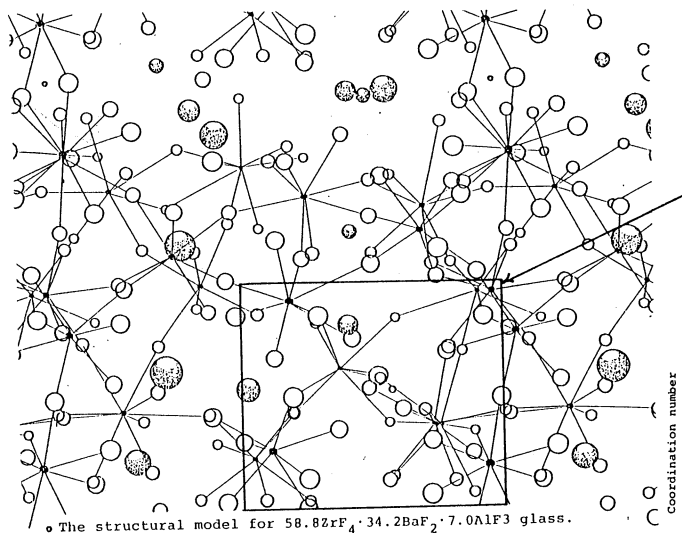
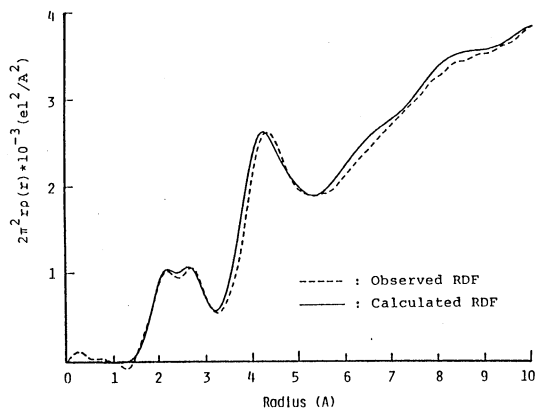


図3



Observed radial distribution function of  $58.8\text{ZrF}_4 \cdot 34.2\text{BaF}_2 \cdot 7.0\text{AlF}_3$  glass and calculated one.

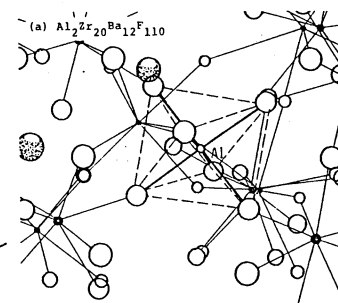


図2

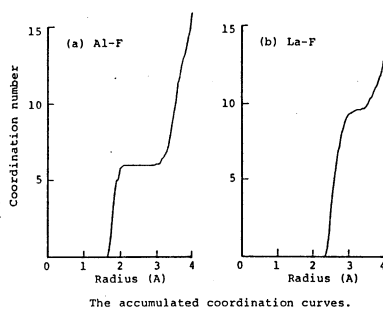
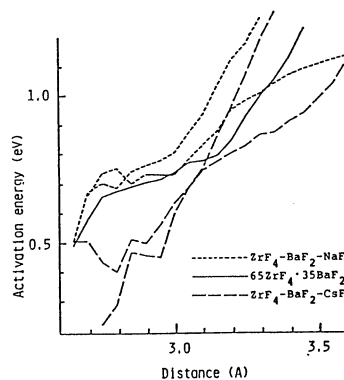


図4



分 配 施	
実 5.102	
許 8.000	

# 1, 3-環状付加反応の分子軌道論的研究

Theoretical Studies on 1,3-Cycloaddition using MO Theory

(静岡薬大)

阿知波一雄, 今井信行, 常盤広明

## [研究目的・内容]

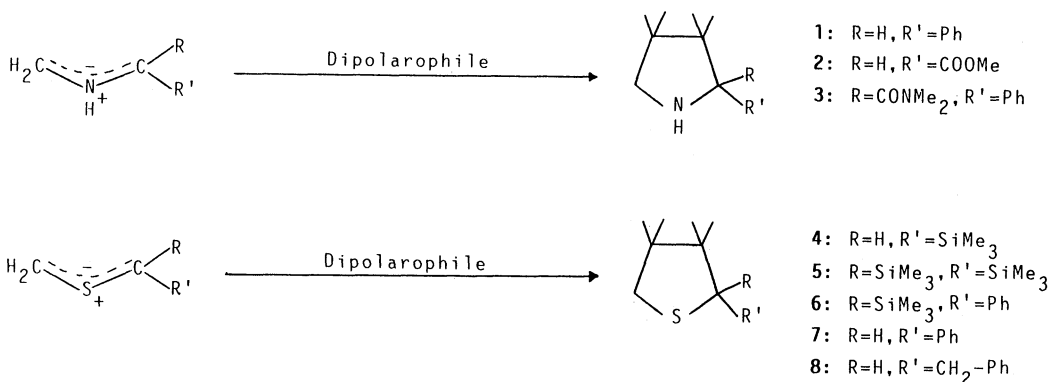
1, 3-双極子環状付加反応はヘテロ環合成の有効な手段として現在定着しつつある方法であり、その位置及び立体選択性はフロンティア分子軌道理論によりうまく説明できることが知られている。しかし、1, 3-双極子付加反応におけるこれらの選択性の解析について従来行われた分子軌道計算のほとんどは、モデル化された簡単な系に限ったものであって、実際の合成戦略に直接利用できるとは言い難いものであった。そこで本研究では、実際の反応分子であるアゾメチンイリド及びチオカルボニルイリドを経由する1, 3-双極子付加反応の選択性について分子軌道計算による理論的解析を行い、合成反応の予測等に対する分子軌道計算の有効性を立証することを目的とした。

## [研究方法・計算方法]

無置換のDipole及びDipolarophileについてはSTO-3G (Minimal base), 3-21G, 4-31G (Double zeta base), 6-31G\* (Double zeta+polarization), 6-31+G\*\* (Double zeta+polarization+diffusion)等の基底関数を用いてSCF法(開殻系はUHF法)により平衡核配置を決定した。実際の反応分子に対するフロンティア軌道計算は、Minimal baseであるSTO-3Gを用いて実行し、置換基の回転を含むGeometry変化のHOMO, LUMOに対する影響を考察した。

## [研究成果]

(i) 反応中間体である下記のチオカルボニルイリド及びアゾメチンイリドを経由する1, 3-双極子環状付加反応における位置及び立体選択性は、ab-initio法(RHF/4-31G, 6-31+G\*\*)によって求められた平衡核配置に対してフロンティア軌道理論を用いて旨く説明することができた。



(ii) 回転自由度のある置換基を有するチオカルボニルイリド(6, 7, 8)について、置換基の内部回転に伴う幾何構造の変化がそのチオカルボニルイリドのフロンティア分子軌道の対称性に与える影響を解析したところ、幾何構造の変化にフロンティア分子軌道の対称性が大きく依存することが判った。このことから、環状遷移状態付近ではこれら置換基が有効的に共役置換基として働く幾何構造をとり、反応が進行するものと考えられた。

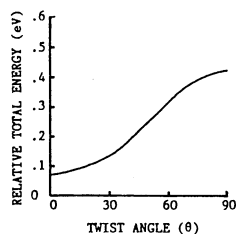


Fig. 1

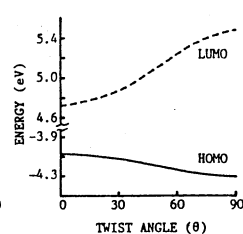


Fig. 2

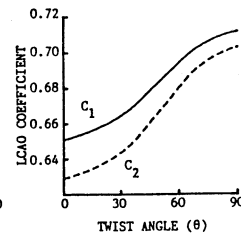


Fig. 3

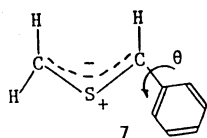


Fig. 1. Total Energy of the Ground State of 7 as a Function of Twist Angle.  
 Fig. 2. Energies of the FMOs of 7 as a Function of Twist Angle. The solid and dotted lines indicate HOMO and LUMO energies, respectively.  
 Fig. 3. LCAO Coefficients of HOMO of 7 as a Function of Twist Angle. The solid and dotted lines indicate the absolute values in the  $C_1$  and  $C_2$  termini, respectively.

(iii) F<sup>-</sup>アニオン触媒存在下、N-[ $\alpha$ -(piperidinocarbonyl)benzylidene]trimethylsilylmethylamineから生成するカルバニオン中間体の1, 3-環状付加反応は、2段階のMichael付加反応として進行するものであり、環状遷移状態を経由する協奏反応ではないことが、カルバニオン中間体のab-initio分子軌道計算(RHF/3-21G+Diffusion)により判った。

(iv) 1, 3-双極子環状付加反応は、zwitterion構造を経由して進行するのか、singlet diradical構造を経由して進行するのか、まだ統一的な見解は得られていない。そこで本研究では、アゾメチン、チオカルボニル、及びカルボニルの三種のイリドについて、zwitterion構造(RHF/6-31+G\*)及びdiradical構造(UHF/6-31+G\*)のどちらが安定であるかをHFレベルで比較してみたところ、アゾメチンイリドとカルボニルイリドはdiradical構造が、チオカルボニルイリドはzwitterion構造がそれぞれ安定であるという結果を得た。更に、この問題については電子相関を含む詳しい解析を行う予定である。

(v) 以上の他、反応の遷移状態を含む反応経路解析によって、位置及び立体選択性の理論的考察を実行中である。

[発表・出版実績または予定]

H.Tokiwa, M.Kamiya, J.Org.Chem., to be submitted

H.Tokiwa, M.Kamiya, Tetrahedron, in preparation

常盤, 神谷, 日本薬学会第107年会, 1987年4月京都

N.Imai, H.Tokiwa, Y.Akahori, K.Achiwa, Chem.Lett., 1986, 1113

N.Imai, H.Tokiwa, H.Aono, Y.Terao, Y.Akahori, K.Achiwa, Heterocycles, 24, 2423(1986)

N.Imai, H.Tokiwa, H.Aono, Y.Terao, Y.Akahori, K.Achiwa, Chem.Lett., to be submitted

N.Imai, H.Tokiwa, Y.Akahori, K.Achiwa, Chem.Lett., in preparation

今井, 常盤, 赤堀, 阿知波, 日本薬学会東海支部例会, 1986年11月名古屋

分	DE9	施
実	12.690	
許	16.800	

## BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub>の電子構造

### Electronic Structure of BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

○444 原克彦(東北大理), 播磨尚朝(東北大理)

#### 1. 研究目的・内容

ペロブスカイト型酸化物BaPbO<sub>3</sub>は半金属的, BaBiO<sub>3</sub>は半導体である。これらの固溶体系BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub>(BPBO)は0.05 ≤ x ≤ 0.3 の狭い組成範囲で最大13KのT<sub>c</sub>をもつ超伝導体になり, x ≈ 0.35で金属-半導体転移をおこす。Mattheiss と Hamann (M-H) のLAPW法バンド計算によると, 理想型ペロブスカイト構造をもつBaPbO<sub>3</sub>は単位格子に偶数個の電子が存在し半金属となるが, BaBiO<sub>3</sub>では電子数が更に一個増え金属となる。よってこの系の最大の問題点はこの金属-半導体転移であり, これを説明するために次の様な模型が提唱されていた。従来の中性子回折によるBaBiO<sub>3</sub>の結晶構造解析によると, Biの周囲の酸素八面体が収縮・膨張モードに対応する歪もち(ブリージング・モードの凍結), これによりBiは2つの非等価な位置に分かれる。これに伴ないBiはBi<sup>2+</sup>とBi<sup>3+</sup>と電荷不均化(電荷密度波の形成)を生じ, 系は半導体となる。一方, 最近の単結晶試料を用いた中性子回折の実験では, 上記模型の基礎となっている酸素八面体の歪は従来報告されていた値の約1/10程度であり, 更にEXAFSの実験では酸素位置の変位は系の酸素欠陥量に敏感なことが示された。またXPS-UPSによるBiの内殻準位の解析ではBi電荷の不均化は観測されない。これらの実験事実, BaBiO<sub>3</sub>の半導体的性質は上記模型で説明不可能ということを示している。我々はこの系の金属-半導体転移の原因を探るためx=0, 0.5, 1の場合の電子構造をAPW法で調べた。

一方昨年, T<sub>c</sub> = 40K級の超伝導を示す酸化物(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>が発見され, 続いて本年にはT<sub>c</sub> = 90K級のBa<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>が発見された。我々はこれらの高温超伝導発現機構の解明, かつBPBOとの関連を探索するためLa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の電子構造も調べた。

#### 2. 研究方法・計算方法

BPBOについては, 物理的解釈の最も明確な端物質x=0 (BaPbO<sub>3</sub>)とx=1 (BaBiO<sub>3</sub>)について理想型ペロブスカイト構造を仮定し自己無撞着APW法によるバンド計算を行った(昨年度よりの継続)。次に電荷密度波模型の妥当性を調べる目的で, NaCl型構造を仮定してBaPb<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>(x=0.5)についても計算を行った。(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>については参照系として, 正方晶系K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型構造をもつLa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>と, BPBOとの関連を見るため理想型ペロブスカイト構造をもつLaCuO<sub>3</sub>について計算を行った。使用したプログラムは長谷川彰(新潟大)和瀬章(阪府大)両氏により開発され, 播磨により改良されたものである。

#### 3. 研究成果

上記の物質系については既にそれぞれの結果が次項(4, 5, 6)として出版されているので詳細はそれぞれを参照された。本稿ではBPBOとLa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の電子構造の類似性についてLaCuO<sub>3</sub>も含めて述べる。

BPBOの例としてBaBiO<sub>3</sub>の電子構造を図1に示す。Bi-6s軌道(Γ<sub>1</sub>)と周囲のO-2p<sub>π</sub>軌道との混成により結合・反結合軌道に分れた約15eVの幅をもつs-p<sub>π</sub>バンド(2つのR<sub>1</sub>状態)が

できる。これらのほぼ中央に非結合  $2p_{\parallel}$  軌道及び混成の小さい  $0-2p_{\parallel}$  軌道より成る幅の狭い8枚のバンドが存在する。この8枚のバンドの内、 $R_{12}$  と  $R_{15}$  状態間のエネルギー差は、 $0-2p_{\parallel}$  軌道と  $Bi$  内殻  $5d_{\parallel}$  軌道との混成による反結合軌道 ( $R_{12}$ ) を形成したことによるもので、M-H の LAPW 法による計算では正しく扱われていない。 $BaBiO_3$  のフェルミ準位は、 $s-p_{\parallel}$  バンドの反結合軌道に電子が丁度半分詰まった所に位置し、糸は金属となる。 $NaCl$  型構造の  $BaPb_{0.5}Bi_{0.5}O_3$  及び現在計算中のグリーング・モードの凍結した  $BaBiO_3$  では格子定数が倍になり、この反結合バンドが折り返されて2枚のバンドに分離するが、ギャップはできない。

図2に  $LaCuO_3$  の電子構造を示す。 $Cu-4s$  軌道は、 $1.2R_y$  ( $T_1$ ) に位置し、 $Cu-4s$  と  $0-2p_{\parallel}$  軌道の結合軌道が  $R_1$  状態である。 $0-2p$  軌道とほぼ同準位に位置するのが  $Cu-3d$  軌道であり、混成の最も大きい  $Cu-3d_{\parallel}$  軌道と  $0-2p_{\parallel}$  軌道の結合・反結合軌道が約  $0.55R_y$  ( $7.5eV$ ) の幅をもつ (2つの  $R_{12}$  状態)。

$La_2CuO_4$  では、 $Cu$  の周囲の酸素八面体が  $c$  軸方向に伸びることから  $Cu-3d_{\parallel}$  軌道は  $dx^2-y^2$  と  $d_{3z^2-r^2}$  軌道に分裂する。 $z$  軸方向に比べ  $xy$  面内で  $Cu$  の周囲の酸素の近接距離が短いことと近接酸素数が4個と多いこと、また  $dx^2-y^2$  が  $xy$  面内に大きな電荷分布をもつことから、 $Cu-3d_{dx^2-y^2}$  と  $0-2p_{\parallel}$  軌道との混成が大きくなり、これによる結合・反結合軌道が約  $0.58R_y$  ( $7.9eV$ ) の幅をもつ (図3の2つの  $X_4$  状態)。フェルミ準位は、この反結合軌道に電子が丁度半分詰まった所に位置し、糸は金属となる。この状況は  $BaBiO_3$  と酷似している。このバンドは2次元性が強く、フェルミ面はほぼ正方形となり、これのネスタングにより反強磁性スピン密度波を形成し、糸は半導体になると考えられる。図3の底にある  $X_1$  状態は  $LaCuO_3$  の場合と同様、 $Cu-4s$  軌道 ( $T_1, 0.82R_y$ ) と  $0-2p_{\parallel}$  軌道との結合軌道であり、Matthies (P.R.L. 58, 1028 (1987)) の状態の指定は間違っている。

#### 4. 発表・出版実績

(1) 477原, 糖谷 日本物理学会, 61年9月西宮 (2) 477原, 糖谷 日本物理学会 62年3月名古屋 (3) 477原, 播磨, 柳瀬 日本物理学会 62年3月名古屋 (4) 477原, 糖谷 J. Phys. Soc. Jpn. 56, 1478 (1987) (5) 477原, 播磨, 柳瀬 Jpn. J. Appl. Phys. 26, L352 (1987) (6) 477原 Jpn. J. Appl. Phys. 26, L437 (1987)

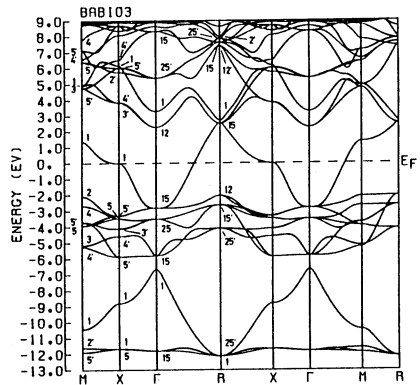


図1.  $BaBiO_3$  の電子構造

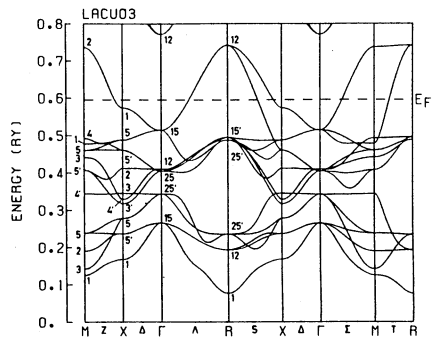


図2.  $LaCuO_3$  の電子構造

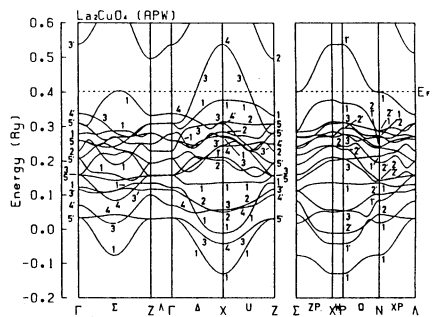


図3.  $La_2CuO_4$  の電子構造

金属酸化物上での光誘起酸素同位体( $^{16}\text{O}_2$ - $^{18}\text{O}_2$ )

交換反応の量子化学的研究

Quantum Chemical Studies of photo-induced  $^{16}\text{O}_2$ - $^{18}\text{O}_2$  isotopic exchange reaction on metal oxides.

分	DF8	施
実	6,442	
計	9,600	

(北大・工) 田地川 浩人 ・ °市川 恒樹

1.はじめに

ほとんどの化学反応は、なんらかのかたちで、触媒過程(溶媒和も含めて)が、そのプロセスに入っており、触媒作用の本質的理解が、これからの化学の発展のキーポイントとなるであろうとまで言われている。触媒作用を分子、電子論レベルで解明する事は、触媒設計、分子設計および反応の非経験化を目指す上で非常に重要な意義を持っている。本研究は、以上の事を目的として、大きく次の2つに分かれている。1)  $d^1$  遷移金属錯体である  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  錯体の電子状態の理論的解明。2) 酸素同位体交換反応(酸素分子の活性化メカニズム)の理論的解明。

2.1  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  の構造および電子状態に関する研究

我々は、先にESR法およびESE法により、チタン(III)水和錯体  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  が4K-ガラス・マトリックス中で Oh からわずかに J-T スプリットした  $D_{3d}$  を有していることを示した。さらに、核四重極相互作用を含む核変調効果の理論式を導出し、詳細な検討を行ったところ、iso-tropic-term ( $a_{\text{iso}}$ )は 0.45MHz および 1.00MHz の2種類あり、他の遷移金属水和錯体の  $a_{\text{iso}}$  よりもかなり大きい値であることを明らかにした。本研究では、ab-initio-CI法により、 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  の構造 ( $D_{3d}$  への対称性低下の理由)および、g-tensor 異方性、 $a_{\text{iso}}$  などの電子状態に関する理論的検討を行った。

計算方法 基底関数は、Tiについて館脇、藤永らの MINI-1 および (43321/43/31)、配位子  $\text{H}_2\text{O}$  には STO-3G を使用した。構造最適化は、対称性  $D_{2h}, D_{3d}$  について、プログラム "GAMESS" を用いて、UHF-エネルギー勾配法にて行った。最適化構造における各エネルギー状態を ROHF- $\Delta$ SCF法およびMR-SD-CI法にて計算した。(JAMOL3, MICA3使用) g-テンソルはスピン軌道相互作用をSCF-MOへの摂動として2次の摂動法にて計算した。

研究成果 構造最適化の結果、 $D_{2h}$  対称性では、結晶場理論から予想されている構造に反し、Z軸方向にやや伸びた構造をとっている。これは、はじめに Oh とすると Ti の  $d \pi$  軌道は  $\text{H}_2\text{O}$  の  $\pi_{\text{OH}_2}$ ,  $n(\pi)$  軌道と相互作用し、 $(d \pi - n(\pi))^*$  の強い反発を避けるために、 $\text{H}_2\text{O}$  が回転し Oh(Th)  $\rightarrow$   $D_{2h}$  へ低下するためである。 $\Delta$ SCF法で得られた

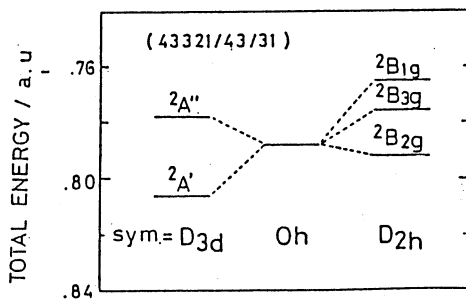


Fig.1 Potential energy and Jahn-Teller splitting energy for  $D_{3d}$  and  $D_{2h}$  point group.

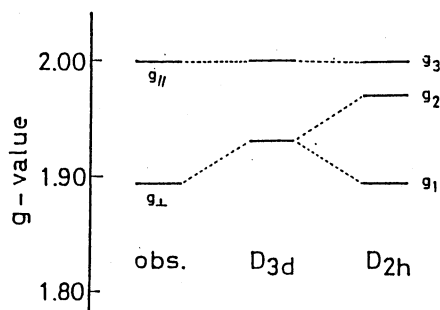


Fig.2 Observed and calculated g-tensor by second-order perturbation.



各ステート・エネルギーをFig.1に示す。0hからD2h、あるいはD3dへJ-Tスプリットすることがわかる。各々への歪みのエネルギーは、 $\sim -2$  kcal/mol,  $\sim -11$  kcal/molである。この結果より、 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  が低温マトリックス中で D3d として観測されるのは、マトリックス効果、第2溶媒和シェルからのポテンシャルの影響のためではなく、分子自身がJ-Tスプリットするためと結論できる。Ti-配位子間の結合性軌道は、Orbital-Phase の解析の結果、 $4s, 3d z^2, 3d x^2-y^2$  および  $3d xy$  から構成される4つの軌道、 $3d xz, 3d yz$  から構成される2つの軌道の計6つの軌道により作られていることが明らかになった。D2hでのgテンソル量はg成分が、 $g_1, g_2$ へ分裂し、計3成分となるのに対し、D3dでは、 $g_{\parallel}, g_{\perp}$ の2成分となり、実測と一致した。

## 2.2 金属酸化物上での酸素同位体交換反応の理論的考察

触媒表面で、酸素がいかんして活性化されるか、という問題は、触媒作用の基本であり、生体内酸化反応などと関連して興味ある問題である。TiO<sub>2</sub>などの酸化物触媒MO<sub>x</sub>(M=Ti, Zn, Si)に、 $^{16}\text{O}_2$ と $^{18}\text{O}_2$ を接触させ、光照射すると、 $^{18}\text{O}_2 + ^{16}\text{O}_2 \rightarrow 2^{18}\text{O}-^{16}\text{O}$ の反応が起きることが実験的に明らかにされている。しかし、同一の系でも結果がばらつくため、活性化のメカニズム解明までは、ほど遠いのが現状である。本研究では、実験では解明困難な、酸素分子活性化のメカニズムを高精度の理論計算によって明らかにし、それを特徴づける電子論的要因について、考察した。

研究成果 反応系、生成系ともに構造最適化を行い、活性化エネルギー $\Delta E$ を求めた。 $\text{O}_2^-$ は $\text{O}_2, \text{O}_2^+$ に比べ、O-O間結合が弱く解離しやすいため同位体交換反応の中間体と成り得ると考えられているが、 $\text{O}_2-\text{O}_2$ 系に比べ40kcal/mol程度大きくなった。この理由は $\text{O}_2^--\text{O}_2$ 系では不対電子が $\sigma^*(\pi_u-\pi_u)$ 軌道に入るため、 $\text{O}_2^--\text{O}_2$ 間の接近を著しく妨害するためである。 $\pi^*(\pi_g-\pi_g)$ 軌道に、2個あるいは1個の電子が入る。そのため、 $\text{O}_2^+-\text{O}_2$ 系での活性化エネルギーは小さくなる。この結果より、気相 $\text{O}_2^-$ および吸着して $\text{O}_2^-$ の形をとるものは中間体となり得ないと結論する。活性化エネルギーが低下する可能性のあるものとして、吸着して $\text{O}_2^+$ をとるものが考えられるが、配位不飽和 $^+\text{Si}(\text{OH})_3$ への $\text{O}_2$ の吸着の計算結果、吸着安定化は得られたが、 $\text{O}_2 \rightarrow \text{Metal}$ 電荷移動は、10%程度であり可能性は非常に小さいと考えられる。分子状 $\text{O}_2$ が同位体交換反応中間体となる可能性は小さく、 $\text{O}_2$ 分子の解離が伴う過程が必要であると結論する。さらに、反応経路メカニズムとして、次のモデルを提起した。

## 3. 発表および論文

1. 田地川, 市川 分子構造総合討論会 1986年11月 (大阪)
2. 田地川, 市川 触媒討論会 1986年10月 (名古屋)
3. 田地川, 市川 J. Am. Chem. Soc. (投稿中)

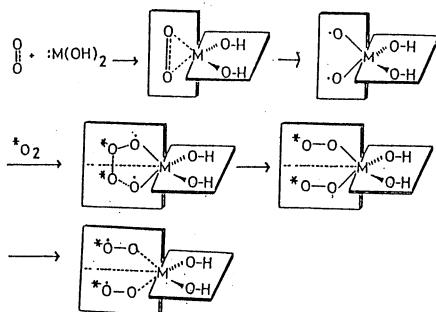


Fig.3 Reaction mechanism for isotope-exchange

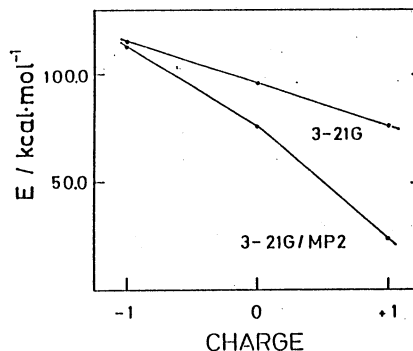


Fig.4 Activation energy for  $\text{O}_2-\text{O}_2$  isotope exchange reaction system.

分	D660 施
実	11.125
許	11.200

層状遷移金属ダイカルコゲナイド及び層間化合物の電子状態

Electronic Band Structure of Layered Transition-Metal  
Dichalcogenide and Its Intercalation Compound

望月和子、鈴木 直、加藤敬子、青木正人、山崎隆浩、森藤正人（阪大基礎工）

## 1. 研究目的・内容

層状遷移金属ダイカルコゲナイド ( $TX_2$ ) は、それ自体多様な物性を示すことから大変興味深い物質であると同時に、その層間が多様な反応の場を提供するため新しい機能を持つ層間化合物の開発という点から応用面でも重要な物質である。しかしその物性を微視的に解明するための基礎となる電子状態の理解はまだ不十分な段階にある。

本課題の目的は、 $TX_2$  系に遷移金属  $M$  をインターカレートさせた層間化合物  $M_xTX_2$  を例にとり、その電子状態を求めて侵入原子と母体の結合の様子を明らかにしてインターカレーションの機構を解明することである。同時に、これら層間化合物で観測されている多様な磁性並びに磁氣的転移と構造相転移の競合を微視的に理解することも目的とする。

## 2. 研究方法・計算方法

まず侵入原子が規則的に配列するような  $x$  を持つ層間化合物  $M_xTX_2$  の非磁性状態における電子帯構造を APW 法に基づいて計算し、侵入  $M$  原子の  $3d$  状態が母体の電子帯構造をどのように変化させるかを調べる。また得られた波動関数を用いて侵入原子が母体とどのように結合するかを明らかにする。

次に、強磁性体となる層間化合物、例えば  $Fe_{1/3}TiS_2$ 、の強磁性状態における電子帯構造を計算してモーメントの大きさ等を求め磁性を理解する。

用いるプログラムは大阪府大の柳瀬教授が中心となって開発したセルフコンシステント APW のプログラムである。

## 3. 研究成果

(A)  $M_xTiS_2$  ( $M=Cr, Fe, Co$ ;  $x=1/3, 1$ ) の非磁性状態における電子帯構造。

1T-型  $TiS_2$  に  $Cr, Fe, Co$  をインターカレートさせた層間化合物の電子帯構造を計算して次のような結果を得た。

- (1) 侵入原子の 3d レベルは母体である  $TiS_2$  の p-d $\gamma$  反結合バンドと d $\epsilon$  非結合バンドの間に新しいバンドを形成し、フェルミレベルはこのバンドの所に位置する。
- (2) この新しいバンドには S の 3p 状態と Ti の 3d 状態がかなり混成しており、そのバンド巾も  $Fe_{1/3}TiS_2$  で約 3 eV とかなり広い。
- (3) 上記の混成は Cr, Fe, Co の順に大きくなる。

これらの結果は最近の光電子分光の実験結果とよく対応している。また、少なくとも  $x > 1/3$  に対しては  $TiS_2$  の電子帯構造を用いた Rigid-Band Model でこれら層間化合物の電子的性質を議論出来ないこと及び M の 3d 状態を局在スピンモデルで取り扱うことは出来ないことが明らかになった。

侵入原子と母体の結合の様子をより明らかにするために、得られた波動関数を用いていわゆるボンドオーダーを現在調べているところである。

(B)  $Fe_{1/3}TiS_2$  及び  $FeTiS_2$  の強磁性状態における電子帯構造。

非磁性状態の状態密度から  $Fe_{1/3}TiS_2$  と  $FeTiS_2$  は強磁性体になりやすいことが予想され、実際これらの物質は帯磁率の測定より低温で強磁性体になることが示されている。

これらの物質の強磁性をよりよく理解するために、強磁性状態の電子帯構造を計算して次のような結果を得た。

- (1) Fe の 3d 成分は up-spin と down-spin バンドが大きな splitting を示し、しかもその splitting は非磁性状態バンドの rigid な splitting としては表わせない。
- (2) モーメントの大きさは単位胞あたり、 $Fe_{1/3}TiS_2$  で  $2.55 \mu_B$ 、 $FeTiS_2$  で  $3.22 \mu_B$  である。また各イオンあたりのモーメントは次の通りである：

	$Fe_{1/3}TiS_2$	$FeTiS_2$
Fe	$2.45 \mu_B$	$2.99 \mu_B$
Ti	$-0.08 \mu_B$	$-0.05 \mu_B$
S	$0.03 \mu_B$	$0.05 \mu_B$

モーメントの大きさの測定はまだなく実験が望まれる。

4. 発表・出版実績または予定

T. Yamasaki, N. Suzuki and K. Motizuki: J. Phys. C 20 (1987) 395.

山崎隆浩、鈴木 直 日本物理学会、62年3月 名古屋。

N. Suzuki, T. Yamasaki and K. Motizuki: Proc. of Int. Symp. on Magnetism of Intermetallic Compound (to be published).

分子の電子状態及び化学反応機構に関する理論的研究

分 AA0 所お  
実 220.117  
許 223.200

Theoretical Studies on the Electronic Structure of  
Molecules and the Mechanism of Chemical Reactions

○諸熊奎治, 山下晃一, 古賀伸明, 小澤忠弘, 中村振一郎, 藪下聡, 青木百合子

(分子研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、以前より主に *ab initio* 分子軌道法を用い、分子の電子状態や化学反応機構について理論的研究を行ってきた。本年度の主な研究テーマは、

- 1) 光やレーザーによる励起状態における化学反応
- 2) 遷移金属錯体の分子構造と反応機構
- 3) 選択的有機化学反応の理論的解析

などである。

2. 計算方法

*ab initio* SCF法, MCSCF法, CI法, Møller-Plesset摂動法, エネルギー勾配法などの計算方法を用いた。使用したプログラムは、主に GAUSSIAN80, GAUSSIAN82, MELD, GAMESS, COLUMBUS である。

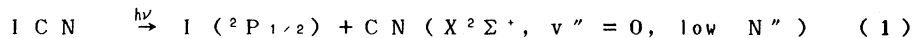
3. 研究成果

A. 電子状態選択反応のポテンシャル面と動力学的理論的研究 (山下)

電子状態を初期選択した化学反応過程、 $\text{Na}(3s, 3p, 3d) + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-, ^1\Delta_g, ^1\Sigma_g^+)$  からなる各励起状態のポテンシャル面を DZP 基底を用いた MRSO-CI 法により解析した。まず、共線反応の場合について反応路に沿った遷移状態の構造とエネルギー障壁の値、各ポテンシャル面間の交差の様子から、電子状態選択と反応性の関連、励起 Na 原子の消光過程、生成物 NaO の内部エネルギー分布などを検討した。今後、非共線反応の場合について計算を進め、得られた理論的予測と Y. T. Lee らの交差ビーム実験との比較検討を行う予定である。

B. ヨウ化メチル、ヨウ化シアンの光分解反応のポテンシャル曲面と生成物の回転励起 (藪下)

上記ヨウ化物の  $\tilde{A}$  バンド ( $n \rightarrow \sigma^*$ ) からの光分解反応の生成物として、回転励起したメチル、シアノラジカルが観測され、その原因として解離ポテンシャル ( $^1Q_1$  と  $^3Q_0$  状態) の交差が考えられている。例えば



本研究ではこの機構の妥当性とポテンシャル面間の交差の詳細を調べるため、ヨウ素に相対論的効果を含めた有効内殻ポテンシャルを使い、またスピン軌道相互作用項をハミルトニアンの一部にあらわに組み入れ、CI 計算を行った。その結果、上記ポテンシャル面間の交差は C-I 結合距離があまり伸びていない領域で起こり、また分子の変角振動を効果的に誘起しうる事が判った。しかしその相互作用 (ヤーン・テラー効果) の大きさは、他に予測されたものより一桁小さく、再検討を要するものである。

### C. 凝縮相でのモード選択反応の理論的研究 (山下)

凝縮相における高振動励起分子と、そのエネルギー緩和の動力学について、特にモード選択反応との関連について研究を行った。モデルとしてArマトリックス中のHCN ( $\longleftrightarrow$  HNC異性化反応)をとりあげ、古典的トラジェクトリー計算を行った。マトリックスとしてHCN分子を囲んで第1層、第2層にそれぞれ12、42個のAr原子をfccの位置に配置したものを考え、異性化反応のポテンシャル面としてMurrell-Sorbie関数を、HCN分子とAr原子、およびAr-Ar間にはLennard-Jonesポテンシャルを用いた。孤立系及びArマトリックス中においてCH伸縮(HCN)、NH伸縮(HNC)モードの倍音を選択励起し、異性化反応の寿命分布を求めた。特にNH伸縮モードを選択励起した場合のnon-RRKM的な寿命分布からモード選択性を議論した。

### D. イオン-分子の構造と分光学的特徴 (山下)

プロトン化N<sub>2</sub>Oの異性体の基底状態における構造をMP2/6-31G\*レベルでエネルギー勾配法により決定した。計算の結果、酸素原子にプロトン化(O-プロトン化)した構造が最も安定であり、MP4SDQ/6-311G\*\*レベルではゼロ点エネルギー補正も考慮すると、末端のN原子にプロトン化(N-プロトン化)した構造より7.1kcal/mol安定となった。さらにO-プロトン化N<sub>2</sub>Oの回転定数、OH伸縮モードの振動数が最近の天野らの高分解赤外スペクトルの結果と良い一致を示すことから、O-プロトン化N<sub>2</sub>Oが観測された可能性が高いことを明らかにした。

### E. 気相における親核置換反応: X<sup>-</sup>+RCOY→RCOX+Y<sup>-</sup>の中間体と遷移状態 (數下)

代表的な有機置換反応であるS<sub>N</sub>2機構について、気相・液相における違いが議論されて久しいが、本研究では上記の反応機構を調べるため、X=Y=FとX=Y=Clの系で中間体、遷移状態の最適構造を求め、最近のBrauman及びDewarらの報告と比較した。反応中心となる原子上(X,Y,C)にはd分極関数を、負の電荷を帯びる原子上(X,Y,O)には拡がったp関数を使用した。X=Y=Fの系では、四面体構造の中間体を経て“教科書的に”反応が進行するが、X=Y=Cl系の最も有利な経路は、一度(Cl<sup>-</sup>⋯RCOCl<sup>-</sup>)の複合体を作り、その後遷移状態を経ることが判った。この遷移状態は、二つのCl<sup>-</sup>がR-C<sup>+</sup>=Oの両側から平面的に結合した構造を持つ。この様に反応機構の詳細はX及びYの性質に強く依存していることが判った。

### F. CSiσ結合とTi d空軌道間の相互作用 (古賀)

昨年度、実験的に構造解析がなされているTi錯体のモデル錯体Ti((CSiH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)-(Cl)<sub>2</sub>\*の構造を非経験的分子軌道法(RHF)を用いて最適化することによって、分子内βSiC⋯Ti相互作用が起きていることを示す構造的特徴を見いだした。この特徴は実験事実と良く一致しているが、この相互作用がβSiCσ結合からTiの空d軌道への非局在化であることも明らかにした。今年度は、βSiCσ結合がTi d軌道と相互作用できないconformationをとる場合には、代わりに、αCSiσ結合がTiの空d軌道と相互作用をすることを見いだすとともに、配位子やSiが相互作用に及ぼす影響について検討した。これらの分子内SiC⋯Ti相互作用の原因は、agostic相互作用(分子内CH⋯M相互作用)と似ている。従って、SiC⋯Ti相互作用はSiC agostic相互作用とよぶとともに、従来のagostic相互作用はCH agostic相互作用とよぶことを提案した。

#### G. Rh 複核錯体の熱分解 (古賀)

近年、 $(Cp^*Rh)_2(\mu-CH_2)_2(CH_3)_2$ の熱分解によるC-C結合の生成がフィッシャートロピッシュ反応との関連から興味を持たれている。そこで、モデル反応として $(CpRh)_2(\mu-CH_2)_2(CH_3)(H) \rightarrow (CpRh)_2(\mu-CH_2)(C_2H_5)(H)$ を選び、この熱分解の重要な素反応と考えられる $CH_3$ と $\mu-CH_2$ のカップリングを非経験的分子軌道法(RHF)を用いて検討した。反応物、生成物、遷移状態の構造は、エネルギー勾配法を用いて最適化した。その結果、通常の還元的脱離によるメチル基とメチレン基のカップリングは約20kcal/molの活性化エネルギーを必要とするが、起こりにくい反応ではないことが明らかとなった。今後、単核錯体の反応との違いなどを検討する予定である。

#### H. M-H結合への $CH_2O$ 挿入反応 (中村)

エチレングリコールを高選択的に生成することは、不均一系触媒に有力な物が無いことから均一系触媒設計の重点課題の一つである。モデル系として $H_2Ru(CO)_3(H_2CO)$ から $HRu(OCH_3)(CO)_3$ あるいは $HRu(CH_2OH)(CO)_3$ なる中間体に分岐する素反応をHay-Wadsworthらのpseudo-potentialを用いて計算した。得られた遷移状態のエネルギーは原系に比べて各々3kcal/mol及び43kcal/mol(RHF)程度でありヒドロキシメチルへ向かう経路の困難さが明らかになった。この活性化エネルギーを低下させる為のアミンの添加効果が実験的に知られている。アミンが配位子として働いた時あるいは直接 $CH_2O$ に作用した場合の作用機序を現在同様の手法で追跡中である。

#### I. ノルボルネンのHydroborationの立体選択性の要因 (小澤)

昨年度、ノルボルネンへのHydroborationのexo選択性の要因を明らかにするために、exo, endo付加反応のエネルギープロフィールを、非経験的分子軌道法(RHF, 3-21G基底)を用いて決定し、exo選択性を再現した。今年度は、exo, endoの違いを詳細に検討した。その結果、ノルボルネンではすでにオレフィン水素が約5° endo側へ曲がっている(endo-deformability)ので、オレフィン水素がendo側へ曲がるexo付加の遷移状態の方が活性化エネルギーが低いということが明らかになった。実際、オレフィン水素がまがっていないピシクロ[2.1.1]ヘキセンのHydroborationの活性化エネルギーは、exo付加とendo付加の間であることを、計算の結果、見いだした。

#### J. エチレンへのHydroboration (小澤)

基本的な反応の一つである $C_2H_4 + BH_3$ のポテンシャル面の基底関数と計算方法依存性を検討した。反応物、複合体、遷移状態の構造を、3-21G, 4-31G, 6-31G\*を用いたRHF法、4-31G, 6-31G\*を用いたMP2法によって最適化した。さらにエネルギー計算は、これらの構造を用いてMP4SDTQ/6-311G\*まで行った。RHF法では、いずれの基底関数を用いても、BH結合がC=C結合と平行な四中心の遷移状態と、一つのBH結合がC=C結合に垂直な三中心の複合体が見いだされた。MP2/4-31Gでも同様であるが、分極関数を用い、電子相関を考慮した計算では、四中心の遷移状態は存在しなかった。むしろ、三中心の複合体で、BH結合がC=C結合に平行となるのに必要な $BH_3$ の回転が活性化障壁(<0.1kcal/mole)の原因となる。

#### K. Ab initio法による非周期性高分子の電子状態 (青木)

Ab initio法による周期性高分子のバンド計算の方法はすでに確立され、現実のポリマーに応用されている。しかし、dopant等の非周期性が加わった系に対して、能率良くその局

所的効果を求める方法は十分確立されていない。そこで我々は現在までに、高分子におけるユニットセルを複数集めた Supercell を零次とし、これになんらかの摂動がかかった状態を繰り込み摂動法を用いて解く方法を開発し、拡張ヒュッケル法のレベルでポリアセチレン等に応用してきた。今年度は、この繰り込み摂動法を SCF レベルで行うプログラムを開発し、簡単なモデル高分子に適用した。Ab initio 法による変分法と同じ結果を得ることができたので、さらに現実的な高分子に応用し、その局所的効果を解けるようにアルゴリズムの改良中である。

#### 4. 共同研究

本研究グループは、所内外の研究者と以下のような共同研究を行っている。

- A. 金属錯体の配位様式と結合の様式 (熊大工 紳)
- B. 振動円旋光二色性の理論研究 (阪大蛋白研 菅田)
- C. クロロベンゼンの三重項励起状態 (北大応電研 長岡, 馬場)
- D. トリトン $\beta$ 崩壊によるニュートリノ質量決定における分子効果 (東工大理 荒船, 神大理 渡辺)
- E. シクロプロパンと HF 間の水素結合錯体 (北京師範大 Fu, Liu)
- F. ウィルキンソン錯体によるオレフィン水素化触媒サイクルのポテンシャル面 (ストラスプール大 Daniel)
- G. bicyclo[2.1.0]pent-2-ene の熱反応の理論 (トロムゼ大 Skancke)
- H.  $\text{HNS}_2$ ,  $\text{HNO}_2$  異性体の電子構造 (東大理 高橋, 岡崎)
- I. ヒドラジンとそのメチル誘導体の核四極結合定数 (東大教養 山内)

#### 5. 論文

- 1. K. Ohta and K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **89**, 5845 (1985).
- 2. S. Sakaki, H. Sato, Y. Imai, K. Morokuma, and K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* **24**, 4538 (1985).
- 3. K. Kamiya and K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **123**, 331 (1986).
- 4. Z. Latajka, W.B. Person, and K. Morokuma, *J. Mol. Str.* **135**, 253 (1986).
- 5. Z. Latajka, K. Morokuma, H. Ratajczak, and W.J. Orville-Thomas, *J. Mol. Str.* **135**, 429 (1986).
- 6. I. Kusunoki, K. Yamashita, and K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **123**, 533 (1986).
- 7. K. Ohta, G.L. Closs, K. Morokuma, and N.J. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1319 (1986).
- 8. Y. Sugawara, A.Y. Hirakawa, M. Tsuboi, S. Kato, and K. Morokuma, *J. Mol. Spectr.* **115**, 21 (1986).
- 9. J.G. Yu, X.Y. Fu, R.Z. Liu, K. Yamashita, N. Koga, and K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **125**, 438 (1986).
- 10. S. Nagaoka, T. Takemura, H. Baba, N. Koga, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **90**, 759 (1986).
- 11. N. Koga and K. Morokuma, in "Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry", ed. A. Veillard, D. Reidel Publishing Co., p.351 (1986).
- 12. N. Koga and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6136 (1986).
- 13. K. Yamashita and K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **131**, 237 (1986).
- 14. J. Arafune, N. Koga, K. Morokuma, and T. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 3806 (1986).
- 15. J. Arafune, N. Koga, K. Morokuma, and T. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 3813 (1986).
- 16. Z. Latajka, H. Ratajczak, K. Morokuma and W.J. Orville-Thomas, *J. Mol. Str.* **146**, 263 (1986).

分子，固体および表面の電子状態の理論的研究

分	AA1 所内
実	21,656
許	72,000

Theoretical Studies on Electric 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)，榎利明(分子研)，河合潤(分子研)，知田芳樹(分子研)

### 1. 研究目的・内容

電子状態に基づき，固体，表面，超微粒子の諸物性ならびに構造及びその動的振舞いを研究することを目的とし，具体的には以下の内容について研究を行った：1) 超微粒子の構造と動的過程，2) 半導体Si表面における遷移金属Ti, V, Cr, Fe, Ni原子の吸着，3) X線放射スペクトルにおける多体効果，4) 水素を含んだインターカレーション物質の物性，5) 白金族錯体の光物性。

### 2. 研究方法・計算方法

電子状態はLCAO-X $\alpha$ 力解析法により計算を行った。また，動的過程はカールの方法でのプログラムを作製した。微粒子の構造，インターカレーションによる水素解離，白金錯体のスペクトル構造などの計算は，各々適当なモデルにより計算を行った。

### 3. 研究成果

#### (a) 超微粒子の構造と動的過程

超微粒子の構造安定性は結晶成長・分解，構造相転移，融解・蒸発，クラスター反応との関係において興味あることである。金属あるいは半導体原子間の相互作用のように二体力相互作用の和として書けないときには，モデルハミルトニアンやLCAO-X $\alpha$ -force法のより電子状態を解き全エネルギーを求める必要がある。しかも通常の方法，つまり各原子位置での全エネルギーを求めた後，原子位置をエネルギーの低い方向に繰返し動かし，多段ステップ後エネルギーの極小位置を求めることは，原子数が多いとき更に容易でないという点で問題を生ずる。これらの解決策としてカールにより動力学的手法が開発されたが，その方法を採用したプログラムを作製し種々の問題点を調べた。

動力学による方法とは全エネルギーの最小値を波動関数と原子位置(R)を同時に変化させて求める方法で，運動方程式は(Cは波動関数でLCAO近似の係数)

$$m \ddot{R}_\alpha = - \partial E / \partial R_\alpha$$
$$\mu \ddot{C}_i \alpha = - \sum h_{\alpha\beta} C_i \beta + \sum \epsilon_{ij} C_j \alpha$$

に抵抗項を付加したものである(波動関数の仮想的な質量を $\mu$ とした)。抵抗により原子はある位置で最後に静止する。この位置が求める全エネルギーの極小点である。Siクラスターでは  $n = 4, 6, 10, 14$ 、Cクラスターでは  $n = 3, 5, 7, 12$  のときに大きくなり他の原子数よりもより安定であることが得られた。またSiクラスターに比べ，Cクラスターは5個まで直線的に延びている。この違いは $\pi$ 軌道間の(pp $\pi$ )とsp軌道エネルギー差の比により理解できる(CはこれがSiにくらべて大きい)。そして原子数の増大とともに，固体のグラファイト様の平面上になる。



この方法により比較的大きな超微粒子の安定配置と電子状態を効率よく求めることが可能である。しかし、この方法は波動関数  $C$  として必ずしも固有関数を用いていないため有限温度に拡張したとき使えるかどうか明らかではない。そこでこの方法と電子状態を解きながら動力学を行った場合とを比較検討した。簡単のため  $K_0$  について比較すると、エネルギーの増大とともに両者の軌跡は大きくずれ始める。この原因はポテンシャル面の交差したときの取り扱いの違いによるためである。エネルギー交差がないポテンシャル面上では、両者の差は小さいと考えられる。

(b) 半導体 Si 表面における遷移金属 Ti, V, Cr, Fe, Ni 原子の吸着

半導体表面 Si(111) において、遷移金属によりその挙動は非常に異なることが知られている。しかし、その差異の原因については明らかでなかった。そこで LCAO- $X\alpha$ -Force 法により吸着の電子状態を求め、シリサイド形成機構を検討した。その結果、on-top にくらべて three fold-hollow の位置の方が遷移金属は吸着しやすいこと、Ni 金属は安定な構造を作るが Cr 金属は作らないことが侵入の活性化エネルギーが低いためであること、シリサイド形成物質において、Si-rich であるかないかは侵入と関係あること、またシリサイド形成温度の低いのは Si-Si 結合が吸着・侵入により弱くなるためであること等のシリサイド形成の諸問題を明らかにした。

(d)  $ClK\alpha_{1,2}X$  線放射スペクトルにおける多体効果

蛍光 X 線スペクトル ( $2p \rightarrow 1s$ ) におけるサテライト強度の化学結合効果を調べた。サテライト強度、言い替えると二重イオン化の起き易さは外殻電子軌道が  $1s$  内殻正孔位置に局在しているかどうかによることが、理論から期待できる。局在度を DV- $X\alpha$  法電子状態計算から求め、実験のサテライト強度と比較した。その結果、種々の塩化物におけるサテライト強度のケミカル効果をよく説明することができた。

(e) 水素を含んだインターカレーション物質の物性

水素を含んだグラファイト・アルカリ金属層間化合物の基礎物性（比熱、電気伝導、ESR など）の測定とモデルの電子状態計算と比較することにより、水素吸蔵の機構を調べた。

(f) 白金族錯体の光吸収・反射

電子格子相互作用を考慮したトリマーモデルを用いて、一次元鎖における電荷移動励起子遷移の異常に大きな振動子強度を計算した。その結果、実験事実を定性的に説明できた。

4. 発表, 出版実績またはその予定

- 1) SAITOU, OHNISHI, SATOKO, SUGANO: J. Phy. Soc. JAPAN. 55, 289 (1986).
- 2) J. Kawai, C. Satoko, K. Fujisawa, and Y. Goshi: Phys. Rev. Letters 57, 988 (1986)
- 3) C. Satoko: Microclusters, NEC Symposium Proceeding Springer Series in Solid-State Sciences, Springer-Verlag, Berlin, 1987 (in press).
- 4) Z. Tian, C. Satoko and S. Ohnishi: to be published in Phys. Rev. B
- 5) T. Enoki, M. Sano and H. Inokuchi, Phys. Rev. B35, (1987). (in press).
- 6) 里子 日本物理学会 昭和62年3月 名古屋

## 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	AAZ 所内
実	8,385
計	12,800

Study of Molecular Structure by Microwave and Laser Spectroscopy

- ° 廣田栄治(分子研), 斎藤修二(名大理), 森田紀夫(分子研), 山田千穂(分子研), 遠藤泰樹(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), 天竺堯義(NRC, 分子研), E. Tiemann(Univ. Hannover, 分子研), 梶田雅絵(分子研)

### 1. 研究目的, 内容

高分解能分光法によって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を目的とする。対象としてとりあげる分子は、放電、光分解、化学反応等によって生成する短寿命のもので、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すので、その解析を通じて電子構造に関する貴重な情報をえる。短寿命分子の高分解能スペクトルを観測することによって、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、これらの分子種を追跡する手がかりを与え、これらの分子がどのような役割を演じているかを明らかにする。光分解によって生成する短寿命分子の高分解能スペクトルを時間分解測定し、光化学反応機構解明に資する。以上の主要テーマの他に、分子科学上重要と判断される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. 研究手法・計算方法

実験手段は、マイクロ波およびラジオ波、固定波長赤外カスレーザー( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ),  $\text{CO}_2$ レーザー励起遠赤外レーザー、可変波長赤外半導体レーザー、高分解能連続発振色素レーザーを光源とした分子分光法、あるいはこれらの光源を2つ以上用いた二重(多重)共鳴法である。短寿命分子は放電により連続的に、あるいはエキシマーレーザー光、水銀光分解によりパルス的に生成した。後者で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の解析は次のように行う。電子、振動、回転、微細および超微細相互作用をふくめた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もとめ、その固有値を計算する。このプロセスを遷移の始状態と終状態について個別に行い、遷移周波数をもとめる。実験を開始する前に分子定数を用いてスペクトルを予想し、これに従って実測を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。充分な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離解析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附属のミニコンピュータによって一度フロッピイディスクに蓄積された後、計算センターに転送、格納、処理される。

### 3. 研究成果

(1)  $\text{CCH}$ ラジカルの赤外分光と  $\text{C}_2\text{H}_2$  光分解過程 前年度にみきつづきアセチレンの光分解、放電分解により  $\text{CCH}$  を生成し、 $\nu_3$  バンドの他  $\nu_2 + \nu_3$ ,  $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ ,  $\nu_2 - \nu_2$  を観測解析することによって  $\nu_2$  振動数など  $\text{CCH}$  の重要な分子定数を多数精密に決定した。ま

た $v_2$ 励起状態の回転スペクトルをマイクロ波分光によって観測し興味ある結果をえた。さらに $C_2H_2$ 光分解過程を追跡し、 $C_2H$ 励起状態からジアセチレンに至る過程を明らかにした。(2)  $SH_3^+$   $v_2$ バンド 赤外半導体レーザーによって観測解析した。遠心歪定数の異常を $v_4$ とのコリオリ相互作用によって説明した。(3)  $HBO$ ,  $FBO$ の分子構造  $B_2H_6 + O_2$ ,  $BF_3 + O_2$ の放電によりそれぞれ生成し、赤外半導体レーザー、マイクロ波分光により分子構造を精密に決定した。(4)  $BH_3v_2$ バンドの観測  $B_2H_6$ の放電分解あるいは光分解により $BH_3$ を生成し、 $v_2$ バンドの一部の帰属を行った。(5)  $O + C_2H_2$ 反応機構、マイクロ波運動学的分光法により追跡し、 $HCCO + H$ が初期過程としてもっとも重要であることを見出した。(6)  $SO_2$ の193nm 光解離過程 マイクロ波および赤外半導体レーザー運動学的分光法によって追究し、従来見出されていなかった $\alpha^1\Delta$ 状態の $S O$ を検出した。(7)  $Cl_2SO$ 光解離過程 赤外半導体レーザー運動学的分光法によって $S O$ および $Cl$ の検出を行い、この過程の詳細を明らかにした。(8)  $Cl$ 微細構造遷移の時間分解観測による塩化物光解離過程  $HCl$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$ では $Cl$ は何れも2つの微細構造準位間に統計的に分布するように生成する。これに対し $Pcl_3$ から生成する $Cl$ は $^2P_{1/2}$ にやや多く分布し、光解離直後では放出スペクトルが観測された。一方塩化フェニルは逆に $^2P_{3/2}$ により多くの $Cl$ を生成する。しかしこの分子の解離過程には2つ以上のチャンネルがあるとされており、さらに詳しい検討が必要である。(9)  $SiN$ の最低電子励起状態 以前測定した $5\mu m$ のスペクトルは $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ 電子遷移の $0, 0$ バンドであることを確めた。 $A$ 状態の $\Delta$ 二重項定数、 $X$ 状態のスピン回転相互作用定数を定量的に説明した。(10) 活性窒素分子の赤外スペクトル 窒素のグロー放電を赤外半導体レーザーによって診断し、いくつかの電子励起状態をふくむ遷移を観測解析した。(11) シクロブタン-1,1- $d_2$ のマイクロ波スペクトル 64本の回転線を観測した。すでに発表されている他の同位体種についてのデータを併せ、分子構造を精密に決定した。(12) シクロブタン-1,2- $d_2$  (トランス, シス)のマイクロ波スペクトル トランスでは、 $eg-eg$ 形の回転スペクトルを観測、帰属した。シス形についても $C$ -形および $A$ -型と思われる遷移を帰属、有効回転定数を決定した。パッキングの影響が吸収線の分裂などの形で表われており、その解析を行っている。

#### 4. 発表および出版実績

Chang, 遠藤, 廣田, 日化第53春季年会, 1986.10, 名古屋. 金森, 廣田, 同上. 鈴木, 廣田, 分子構造総合討論会, 1986.11, 大阪. 遠藤, 廣田, 同上. 川嶋, 川口, 廣田, 同上. 山田, 廣田, 同上. 金森, 廣田, 同上. 谷本, 斎藤, 廣田, 同上. 川口, 廣田, 同上. 梶田, 遠藤, 廣田, 日本物理学会第42回年会, 1987.3, 名古屋. 遠藤, 金森, 廣田, 同上. 松尾, 遠藤, 金森, 廣田, 清水, 同上. 金森, 遠藤, Tiemann, 廣田, 日化第54春季年会, 1987.4, 東京. 遠藤, 金森, 廣田, 同上. 川嶋, 遠藤, 川口, 廣田, 同上. 田中, 遠藤, 廣田, 同上. 山田, 廣田, 同上. 廣田, 同上.

Kawaguchi, Hirota, Chem. Phys. Lett. 123, 1 (1986). Kawaguchi, McKellar, Hirota, J. Chem. Phys. 84, 1146 (1986). Saito, Endo, Hirota, J. Chem. Phys. 84, 1157 (1986). Tanimoto, Saito, Hirota, J. Chem. Phys. 84, 1210 (1986). Takagi, Saito, Suzuki, Hirota, J. Chem. Phys. 84, 1317 (1986). Yamada, Endo, Hirota, J. Mol. Spectrosc. 115, 105 (1986). Yamada, Kanamori, Horiguchi, Tsuchiya, Hirota, J. Chem. Phys. 84, 2573 (1986). Kawaguchi, Hirota, J. Chem. Phys. 84, 2953 (1986). Yamada, Hirota, J. Mol. Spectrosc. 116, 101 (1986). Yamada, Hirota, Phys. Rev. Lett. 56, 923 (1986). Yamada, Butler, Kawaguchi, Kanamori, Hirota, J. Mol. Spectrosc. 116, 108 (1986). Kawaguchi, Hirota, J. Mol. Spectrosc. 116, 450 (1986). Tanimoto, Saito, Endo, Hirota, J. Mol. Spectrosc. 116, 499 (1986). Yamada, Endo, Hirota, J. Mol. Spectrosc. 117, 134 (1986). Tanaka, Kawaguchi, Hirota, J. Mol. Spectrosc. 117, 408 (1986).

分	AA6 所内
実	135,907
許	144,000

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, 関谷 雅弘 (分子研)

このプロジェクトは a. 量子化学プログラムの開発と b. 金属錯体の電子構造の理論的研究から成り立っている。61 年度は鉄ポルフィン錯体の CASSCF 計算を実現するなど大きな成果をあげた。

1. 研究目的・内容

1 a. 改良または開発の対象となった主なプログラムは次の 4 個である。

(イ) 分子軌道計算のプログラム JAMOL

SCF 計算部分のベクトル化、初期分子軌道の見積もりの自動化、軌道数の制限の拡大などをはかった。ベクトル化によって SCF 部分は数倍高速化し、昨年度報告した IO の高速化と合わせて、実行時間がさらに短縮した。初期ベクトルの自動見積もりにより大きな分子の SCF 計算が大変容易になった。近く、JAMOL4 として公開する予定である。

(ロ) CASSCF 計算のプログラム JASON

ベクトル計算機への適合性をはかった。CI 部分については約 2 倍加速された。

(ハ) 原子の CI 計算のプログラム ATOMCI

ハミルトニアン行列要素の計算式を改善し、数十倍の高速化が達成された。これによって遷移金属原子の CI 計算が比較的容易に実行できるようになった。

(ニ) 分子の凶形処理プログラム KORIN

新しく導入したグラフィックディスプレイ RAMTEK の上で、電子分布、分子軌道、分子構造などを多様に表現できる総合的なグラフィックプログラム KORIN の開発が進展した。

1 b. 理論研究については、鉄ポルフィン錯体の MCSCF 計算による研究、遷移金属原子についての電子相関の研究が進展した。これについては 3 b. で示す。

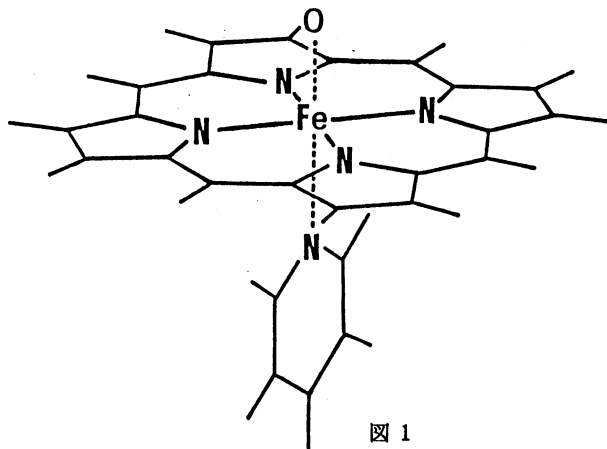


図 1

2. 研究方法・計算方法

1. および 3. を参照。

3. 研究成果

3 a. プログラムの改良の成果については、1 a と 3 b を参照。

### 3 b. 理論的研究の成果

多方面の研究を並行して行っているが、ここでは次の2点について報告する。

#### (イ) Fe-O結合を持つポルフィン錯体のCASSCF計算

JASONプログラムの完成にもとづき、山本茂義を中心に図1に示す金属錯体についてab initio CASSCF計算を実現した。これはこれまでのところ最も大きな分子のMCSCF計算であると思われる。図1はペルオキシダーゼcompound IIと呼ばれる酵素反応中間体の活性部分のモデルである。このモデルはFe(IV)-O<sup>2-</sup>の電子構造をもつと考えられ、別の酵素P450などでも重要な中間体と考えられている。

表1に示すように、232個のCGTOを用い、Fe-O結合距離を変えてポテンシャル曲線を求めた。CASSCF計算の結果はSCF計算の結果とは大きく異なり、Fe-O結合の多配置計算の重要性が明らかになった。Fe-O結合の距離、伸縮振動数、メスバウアスペクトルの各種パラメータ、スピン密度について実験値とのよい一致を見た。数種のCASSCF計算を行ったが、その中で最大の規模の計算のタイミングデータを表1に示す。

#### (ロ) 遷移金属原子のCI計算

遷移金属を含む錯体の計算においては特にd電子の関与する電子相関を十分に考慮に入れないと定量的な議論が難しくなる。このためまず原子およびイオンについて徹底したCI計算を行っている。結果については近く発表できる予定である。

表 1

-----  
< TIMING DATA OF CASSCF CALCULATION ON A FE-PORPHINE COMPLEX >  
-----

JASON PROGRAM  
DEVELOPED BY S.YAMAMOTO,U.NAGASHIMA,T.AOYAMA AND H.KASHIWAGI

MO : 232 (C2V,49 ATOM)  
ACTIVE ORBITAL : 10  
ACTIVE ELECTRON : 12  
CONFIGURATION (CSF) : 5220

-----  
CPU-TIME FOR 1 ITERATION (ABOUT 20 ITERATION FOR CONVERGENCE)  
-----

STEP	S-810/10 SCALAR	S-810/10 VECTOR	RATIO S/V
TABLES	1"	1"	1.00
TRANSFORMATION	12'33"	3'32"	3.54
GUGACI	8'10"	4'20"	1.89
SUPERCI	1'49"	1'11"	1.33
TOTAL	22'33"	9'15"	2.44

## 4. 発表・出版

\*Hiroshi Kashiwagi, Fumihiko Hirota, Umpei Nagashima, and Toshikazu Takada, "Ab Initio MO Calculations on the Chlorophyll-Water System and Estimation of the Structure of the Special Pair", Int. J. Quant. Chem. 30, 311-326 (1986).

\*柏木 浩, 「ヘムと電子の計算化学」, 蛋白質核酸酵素, Vol. 32, 711 (1987). 他.

光化学反応及び分子線反応実験のデータ解析

分	AB8 所内
実	7,823
許	9,200

Analysis of Data from Photochemical and Molecular Beam Reactive Experiments

○ 正島宏祐, 田林清彦, 平谷篤也, Marcus J.J. Vrakking, J. Robb Grover, (分子研)

1. 研究目的

交差分子線法またはSOR気体光化学蛍光分光装置を用いて, 光化学反応過程または反応散乱過程によって得られた生成物の状態分布のデータ解析を行うことによって, 反応過程の動力学に関する知見を得ることを目的とする。今年度は, 交差分子線法によって行った反応, (1)  $C_6H_6 + F_2 \rightarrow C_6H_6F + F$ ,<sup>1)</sup> (2)  $Kr^*(^3P_{2,0}) + RBr \rightarrow KrBr^*(B, C, D) + R$  ( $R = H, Br, CH_2Br_2, CBr_3$ ),<sup>2)</sup> (3)  $N^*(^2P, ^2D) + CSX \rightarrow NS^*(B^2\Pi) + CX$  ( $X = O, S$ ),<sup>3)</sup> (4)  $Rg^*(^3P_{2,0}) + H_2O \rightarrow Rg + OH^*(A) + H$  ( $Rg = Ar, Kr$ )<sup>4)</sup> の研究を行い, 得られたデータの解析を行った。反応系によってデータ解析法が異なるので反応系各に報告する。また反応(2)の  $KrBr^*$  エキシマー生成過程については, 前年度の報告書では報告したので今年度は省略する。

2. 研究方法・計算方法・研究成果

2-1  $C_6H_6 + F_2 \rightarrow C_6H_6F + F$ <sup>1)</sup>

ヘリウム中に希釈した  $C_6H_6$  及び  $F_2$  気体分子の自由噴流法によって加速した両分子の反応散乱によって得た生成物  $C_6H_6F$  ( $m/e = 97$ ) を, 回転型質量分析計を用いて検出した。6つの平均衝突エネルギーにおいて行われた反応による生成物の角度分布を図1に示す。また, 反応全断面積の衝突エネルギー依存性を図2に示す。図2よりこの反応の

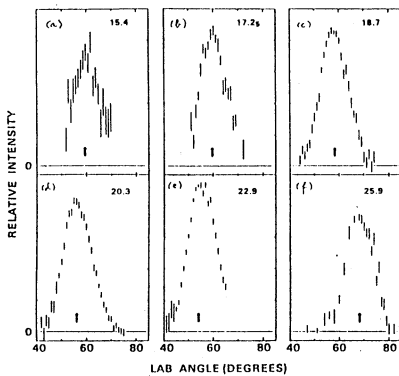


図1. 反応(1)による生成物  $C_6H_6F$  ( $m/e = 97$ ) の散乱角度分布。数値は平均衝突エネルギー ( $kcal/mol$ ) を表わす。矢印は, 全系の重心速度ベクトル方向の角を示す。

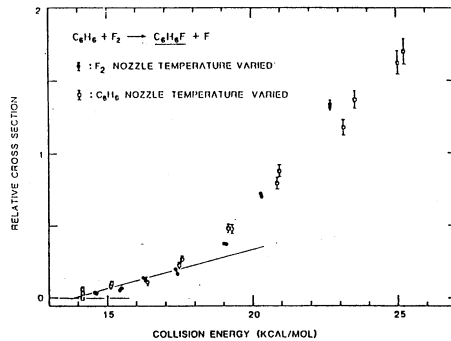


図2. 反応全断面積の衝突エネルギー依存性を示す。□: 衝突エネルギーを変えろのに主として  $F_2$  分子の速度ベクトルを変化した場合。○: 同様に  $C_6H_6$  速度ベクトルを変化した場合。反応の立上りは  $13.9 kcal/mol$ 。

立上りは  $13.9 kcal/mol$  と決定された。次に, 図1に示したような, 重心系での散乱角度分布を解析するために, プログラムを書いた。これは, 基本的には, 生成物の重心

糸での散乱速度分布を、(i) ヒストグラム化しその係数を最小二乗法によって決定する、(ii) Maxwell-Boltzmann 分布を用いて、Legendre 展開した角度分布を最小二乗法によって決定するというものである。反応物に速度分布があるがあるので、実験データは多くの衝突エネルギーで衝突する反応系の平均化されたものとなる。CM  $\rightarrow$  LAB の変換は簡単であるが、数値的には比較的多量の計算量が必要となる。図3に、生成物の重心糸での平均並進エネルギーを衝突エネルギーに対してプロットした。データの誤差が大きいため、解析によって得た平均並進エネルギーもバラツキているが、衝突エネルギーが小さくなるとこれもし小さくなる傾向が見える。この結果を、反応の出口に障壁がないと仮定した統計力学的なモデル計算(実線)と比較することによって、反応(1)の反応熱を 13.6 Kcal/mol と決定した。また、生成物  $C_6H_6F$  は、 $F_2$  の衝突速度ベクトルに対してわずかに後方散乱(前方/後方散乱の比は平均で 0.8)であることが分った。

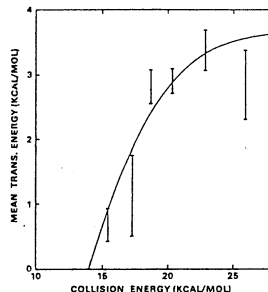
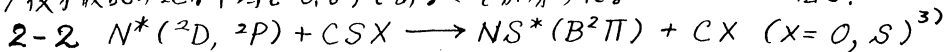


図3.



アーク加熱分子線源で得られた N 原子線中の  $N^*$  ( $^2D, ^2P$ ) 原子の関与する化学発光反応を研究した。図4は、衝突エネルギー 0.75 eV (エネルギー中 0.3 eV) における COS との反応による  $NS^*(B^2\Pi)$  からの発光スペクトルを示す。本計算では、このスペクトルのシミュレーション解析を行い、生成分子  $NS^*(B)$  の振動 ( $T_v = 2900$  K) 及び回転 ( $T_r$ : prior 分布) を決定した。これは、ほぼ統計的分布に近く、長寿命錯合体を経て反応は進んでいると結論された。

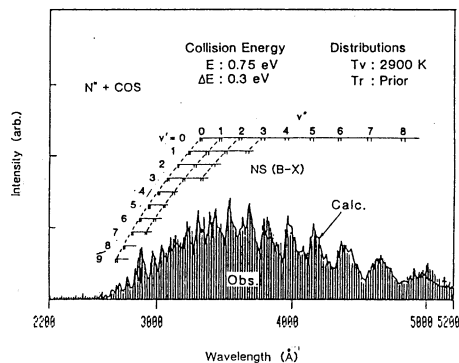
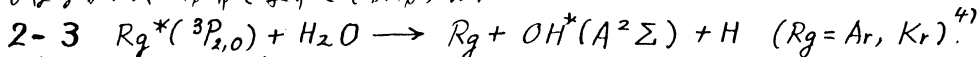


図4.  $N^* + COS$  の反応により生成した  $NS^*(B^2\Pi)$  からの発光スペクトル。曲線は計算値。

また  $N^* + CS_2$  の反応では、軌道対称性の議論から  $N^*(^2P)$  のみが反応すると推察されるが、反応断面積の衝突エネルギー依存性の測定から非断熱反応である  $N^*(^2D)$  との反応によっても、 $NS^*(B^2\Pi)$  が生成することが結論された。同様に、得られた発光スペクトルの解析から  $NS^*(B^2\Pi)$  の振動分布は統計分布よりもはるかに冷たい分布を示すことが分った。



準安定原子  $Ar^*, Kr^*$  と  $H_2O$  との衝突によって生成した  $OH^*(A)$  からの発光スペクトル及びその反応断面積の衝突エネルギー依存性を測定し、解析することにより、 $OH^*(A)$  生成についての機構を研究した。詳しくは、紙面の都合で省略する。

### 3. 発表・出版実績または予定

- 1) J. R. Grover, Y. T. Lee, K. Shobatake (J. Chem. Phys. に投稿予定).
- 2) M. J. J. Vrakking, K. Tabayashi, K. Shobatake (J. Chem. Phys. に投稿予定).
- 3) K. Tabayashi, K. Shobatake (投稿予定).
- 4) K. Tabayashi, K. Shobatake (J. Chem. Phys., accepted).

分 AC7 所  
 実 10.840  
 許 18.000

# 気相における化学反応素過程の研究

## Study of Elementary Chemical Reaction in Gas Phase

○花崎 一郎, 西 信之, 西山 岩男, 篠原 久典, 山本 和典,  
 中垣 良一, 西谷 昭彦, (分子研)

### ギ酸-アミン・ニ成分クラスターのイオン化と会合特性

#### 1. 研究目的, 内容

液体をクラスタービーム化する方法によって様々な物質のクラスターを生成することができる。ギ酸-アミン水溶液を分子線化した場合、ギ酸-アミン-水からなる三成分クラスターが生成するが、その生成過程で2~3 Torrの Ar ガスと衝突させると、水分子がはずれた酸塩基会合体のクラスター  $(\text{HCOOH})_m(\text{RNH}_2)_n$ , ( $\text{R} = \text{H}$  or  $\text{CH}_3$ ) が生成する。これらのなかには、カルボン酸とアミンの数が大きく異なるものも観測され、その安定性に関して興味を持たれた。今回の計算では、はじめにギ酸-アミン, ギ酸-水, アミン-アミン, アミン-水の相互作用の計算が、これらの実験とどこまで一致するかをみて、二種の基底関数系の評価を行なった。その次に、 $\text{HCOOH} \cdots \text{RNH}_2$ ,  $(\text{HCOOH})_2 \cdots \text{RNH}_2$ ,  $\text{HCOOH} \cdots (\text{RNH}_2)_2$ ,  $(\text{HCOOH} \cdots \text{RNH}_2)_2$ ,  $(\text{HCOOH})_2 \cdots (\text{RNH}_2)_2$  の5種のクラスターの安定性と構造に関する知見を得るため、それらの *ab initio* 計算を行なった。

#### 2. 研究方法, 計算方法

SCF-MO計算は、分子研ライブラリープログラムの Gaussian82を用いて行ない、基底関数系には STO-3G と 6-31G\*\* の二つを使用した。gradient 法を用いた構造最適化計算後の全エネルギー差から、それぞれのクラスターの結合エネルギー  $D$  を算出した。

#### 3. 研究成果

表1に、種々の酸塩基水素結合の結合エネルギーの値を示す。ここには、酸として  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$  をとり、それぞれに塩基として  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{NH}_3$  が結合した場合の結果をまとめた。結合エネルギーの値は、酸が  $\text{NH}_3$  の場合は3~4 kcal/mol,  $\text{H}_2\text{O}$  の場合は~6 kcal/mol,  $\text{HCOOH}$  の場合は~11 kcal/mol と強酸ほど著しく大きな値を示し、また2つの基底関数系による差もあまりない。ところが塩基の違いに目を向けると、STO-3G 基底関数系を用いた計算の結果は、期待される様に強い塩基ほど結合エネルギーが大きくなるというふうにはなっていない。たとえば  $\text{HCOOH} \cdots \text{OH}_2$  は 11.2 kcal/mol で、 $\text{HCOOH} \cdots \text{NH}_3$  の 10.8 kcal/mol より大きい。この様に STO-3G 基底関数系は、上述した酸性度の変化はよく再現するが、 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{NH}_3$  の塩基性の小さな違いをうまく再現できないことがわかった。これは、基底関数系として 6-

表1. Binding Energies (kcal/mol) :  $D$

Acid...Base	Expt.	ab initio	
		STO-3G (full opt)	6-31G** (full opt)
$\text{H}_2\text{NH} \cdots \text{OH}_2$		4.11	3.16
$\text{H}_2\text{NH} \cdots \text{NH}_3$	4.61 <sup>1)</sup>	3.81	3.03
$\text{HOH} \cdots \text{OH}_2$	5.4±0.7	5.92	5.54
$\text{HOH} \cdots \text{NH}_3$		5.90	6.37
$\text{HCOOH} \cdots \text{OH}_2$		11.15	10.66
$\text{HCOOH} \cdots \text{NH}_3$		10.84	11.26
$\text{HCOOH} \cdots \text{NH}_2\text{CH}_3$		10.65	11.24

$$D \equiv E_{\text{Acid}}^{\text{SCF}} + E_{\text{Base}}^{\text{SCF}} - E_{\text{Acid-Base}}^{\text{SCF}}$$



3IG\*\* を用いるとかなり改善される。HCOOH...OH<sub>2</sub> が 10.7 kcal/mol に対して、HCOOH...NH<sub>3</sub> は 11.3 kcal/mol となり強塩基ほど値が大きくなる。酸が H<sub>2</sub>O である場合の改善も著しい。したがって H<sub>2</sub>O と NH<sub>3</sub> の塩基性の差を再現するには、STO-3G は不十分で 6-31G\*\* 程度

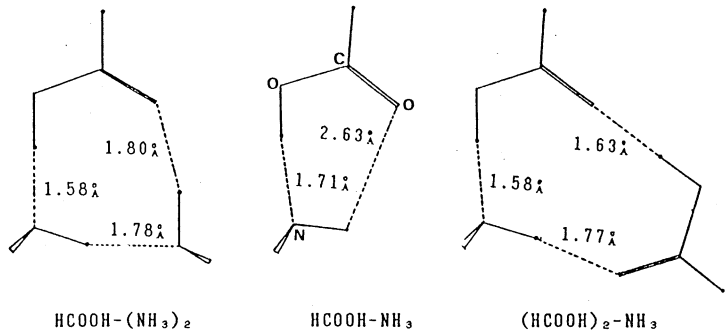


図. ギ酸-アンモニア会合体の最適化構造 (STO-3G)

以上の基底関数系を用いなくてはならないが、その様な小さな差を問題にしなけば STO-3G も十分良い結果を与えることがわかった。次に STO-3G を用いて計算したギ酸-アミン会合体の結合エネルギー等を、表 2 に示す。図にいくつか例を示したが、最も安定な構造は水素結合数が最大になる環状構造である。(アミン二量体を除く。) 直鎖型アミン二量体の結合エネルギーが 3.8 kcal/mol と最小であるのに対して、そこにギ酸がついて環状になった HCOOH...(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (図の左) の値が 21.1 kcal/mol と極めて大きくなっているのが注目される。この結合エネルギーは HCOOH...NH<sub>3</sub> (図の中央) の値 10.8 kcal/mol に比べても二倍になっている。HCOOH...(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> は C<sub>s</sub> 対称性をもつ平面クラスターで、HCOOH...NH<sub>3</sub> 間と NH<sub>3</sub>...NH<sub>3</sub> 間の水素結合が二量体の時より短くなり、さらに強いものになっている。(HCOOH)<sub>2</sub>...NH<sub>3</sub> (図右) も同様の理由から大きな結合エネルギーを持つが、ギ酸の >C=O...H-O- 結合が一直線上にあるのが注目される。ギ酸とアミンが 2 個ずつある環状 (HCOOH...NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 会合体 (C<sub>2h</sub>) (表 2 ではカッコ内の数字) では、この様な直線状の水素結合 >C=O...H-N- が 2 つあり、平面構造をとる。また、この四量体には異性体があり、その構造は HCOOH...(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (図左) の右上の水素結合部分にギ酸が挿入された構造を持つ。ギ酸とメチルアミンの会合体の結果もアミンの場合とはほぼ同じ傾向を示した。この様な大きな会合体の構造最適化計算は初めての試みであった。全体として酸塩基会合体では会合分子数が大きくなるほど水素結合ひとつあたりの結合エネルギーが著しく増大しており、水素結合のエネルギーの加成性は成り立たない。実験で酸塩基会合体が非常に大きな会合数まで観測されたのは、これらの中性クラスターの安定性によることが確かめられた。

(HCOOH)<sub>m</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> の結果表 2.

{ 中性クラスターの結合エネルギー (kcal/mol)  
平均水素結合距離 (Å)  
水素結合ひとつあたりの結合エネルギー

		HCOOH			
		m \ n	0	1	2
NH <sub>3</sub>	0	0	0	15.15	1.53
	1	0	10.84	23.25	1.66
	2	3.81	21.06	34.13(32.32)	1.64(1.70)
			2.05	1.72	8.59(8.08)
			3.81	7.02	

STO-3G (at full optimized geometry)

4. 発表, 出版実績または予定  
山本, 長嶋, 西, 日本化学会秋季年会  
61年10月 名古屋  
山本, 西, 分子構造総合討論会  
61年11月 大阪

## 分子の動的諸過程の理論的研究

分	AD4	所内
実	85,639	
許	126,000	

Theoretical Studies of Molecular Dynamic Processes

○中村宏樹, 高塚和夫\*, 大崎明彦, 中村正人 (分子研)

(\* 現在名大教養)

### 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, 化学反応素過程の衝突論的研究等分子の動的諸過程の理論的研究を行い、各種過程のメカニズムの解明, 遷移確率や断面積等の諸量の評価方法の開発及び具体的評価を行う事を目的とする。

### 2. 研究方法・計算方法

#### (1) 高励起分子の動的過程

超励起状態に関する動的過程を多チャンネル量子欠損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ルク状態の遷移を支配する断熱的量子欠損である。昨年まで、水素分子の最低 $\Sigma$ 電子励起状態の関与する解離性再結合過程の計算を行ってきた。<sup>3)</sup> 今年、結合性イオン化過程の研究、及びNO分子の量子欠損の計算と自動イオン化機構の解明を進めた。プログラムはすべて我々自身で作成したものである。

#### (2) 化学反応素過程の研究

(i) Dynamical Characteristic Function (DCF) と名付けた一種の量子力学的分布関数を用いて反応動力学を調べる。電子的非断熱遷移の問題にも適用出来る様に理論を拡張した。<sup>2)</sup> 現在、具体系への応用を進めている。

(ii) 共線系超球座標による3次元原子移行反応の研究。

回転運動に対する瞬間近似及び断熱近似を用いる事により、重原子移行及び軽原子移行の3次元反応を共線系化して超球座標で有効に取扱う事が出来る。<sup>3), 4)</sup>

超球半径を固定しての固有値問題は差分法で解き、超球半径に沿っての散乱問題はR-行列伝播法により緊密結合の式を解いて解明する。漸近領域では超球座標をヤコビ座標に接続して計算効率を高める。以上により、3次元反応の取扱いが容易になると同時にメカニズムの理解が進む。プログラムはすべて我々自身で作成している。

(iii) 反応における回転状態分布の研究。<sup>5)</sup>

回転遷移は運動学的因子によって主に決定されること、及び反応におけるポテンシャル曲面の稜線の重要性に着目し、詳細な動力学的計算をしないで回転分布を予測する理論を考案した。現在、具体的応用を進めている。

#### (3) 非断熱遷移の研究

$\Sigma$ 準位非断熱遷移に対する半古典論を用いて各種非断熱問題の研究を行っている。プログラムはすべて独自に作成したものである。

### 3. 研究成果

#### (1) 高励起分子の動的過程

研究結果の一例として、NO分子の量子欠損のSCF計算結果を表1に示す。R-依存性

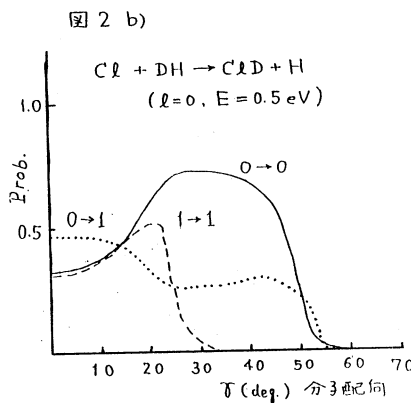
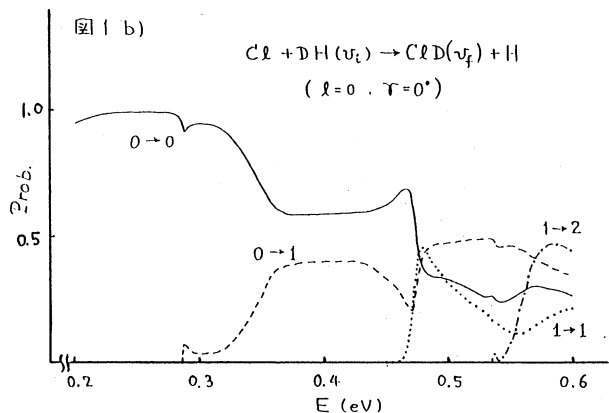
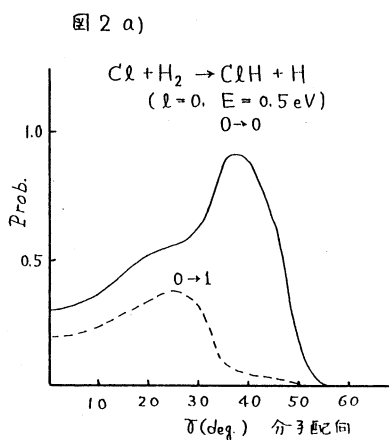
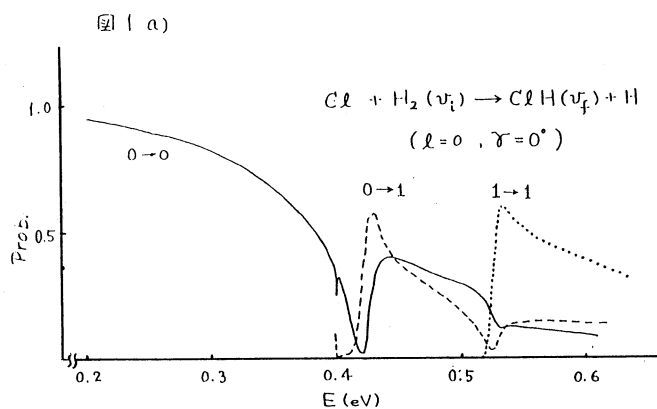
が弱い事から振動自動イオン化の機構が重要でない事が予想される。これは実験とも符合している。

(2) 化学反応素過程の研究

研究結果の一例として、超球座標を用いた瞬間近似の取扱による  $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{ClH} + \text{H}$  の反応の計算結果の一部を図1, 2に示す。

状態 \ R(A)	0.8	0.9	0.95	1.00	1.05	1.10	1.20
4s $\sigma$	1.11	1.12	1.125	1.13	1.135	1.14	1.16
4d $\sigma$	-0.05	-0.06	-0.06	-0.07	-0.07	-0.06	-0.05
4d $\pi$	-0.06	-0.07	-0.07	-0.07	-0.06	-0.06	-0.05
4d $\delta$	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02

表1. NO分子の量子欠損



4. 発表・出版実績又は予定

- 1) K. Nakashima, H. Takagi, and H. Nakamura, J. Chem. Phys. 86, 726 (1987)
- 2) K. Takatsuka and H. Nakamura, J. Chem. Phys. 85, 5779 (1986)
- 3) H. Nakamura, A. Ohsaki, and M. Baer, J. Phys. Chem. 90, 6176 (1986)
- 4) 大崎, 中村 反応討論会 62年6月
- 5) 中村, 中村 反応討論会 62年6月

## 溶液内化学反応の理論

分 AES 所内  
実 39,315  
許 180,000

A theoretical study of chemical reactions in solution

○大峰 巖、笹井 理生、田中 秀樹 (分子研)

### 1. 研究目的・内容

溶液内化学反応の動的過程及び巨大分子の光反応・過程の解明を目的とした。具体的には、

- (1) 溶液内エネルギー緩和過程、特に光励起分子の振動緩和過程のメカニズム
- (2) 溶媒分子、特に水の揺ぎの問題；水中の水分子のエネルギーの揺ぎが以上に大きいことを見つけ、この原因を探っている
- (3) 積分方程式による水和構造の解明
- (4) ポリアセチレンなどの大きな分子の電子状態とその動的過程、特にソリトン対の生成や非断熱遷移を含む I V R について

それぞれ研究を行った。

### 2. 方法

(1) では量子力学的計算法と分子動力学法を組合せ、非平衡状態の過程を調べた。

(2) では分子動力学法を主な計算法として、水素結合の様相、動的変化についての概念の確立や、グラフィックス等を用いて解析を行った。

(3) では積分方程式に基づく新しいプログラムを開発し、水和の問題に用いた。またモンテカルロ法なども併用し、解析を行った。

(4) ではBoson近似に基づく新しい電子状態の記述法を開発し、ポリアセチレンに用いた。また電子状態間遷移を含む系のダイナミクスを追うSemiclassicalな方法を開発し、ポリアセチレンにおける、光励起によるソリトン対の生成の問題を取り扱った。

### 3. 研究結果

ここでは(2)について重点的に記す。

(a) 水の揺ぎ： 水の中の水分子のpotentialエネルギーは最大約20kcal/moleの揺ぎを示すことを見つけた。その揺ぎの変化には2種類あり(a)水のLibrationによる揺ぎで $10^{-12} \sim 10^{-13}$ 秒で変化するもの(b)水の構造の揺ぎで変化は $10^{-11} \sim 10^{-12}$ 秒のオーダーで起こるものに分けられる。後者はいわゆる“V-structure”の変化によるものである(図1参照)。速い成分(a)のFourier Componentは図2に示される様に2つのpeakよりなり、高い $\omega$ の成分は水分子それ自身の振動によるものであり、また低い $\omega$ のpeakは他の水の運動がその水に及ぼすpotentialの揺ぎによることが示された。これはクーロン系の特徴でLibrationのような早い振動モードをもつクーロン系には必ず存在する。しかし水の本当の特徴は(b)の遅い揺ぎの存在であり、これは水の中には必ず、不安定な結合が存在するためであり、それは水の融解の大きな潜熱によって生ずるものである。水分子は $10^{-12} \sim 10^{-11}$ 秒のオーダーで安定不安定状態を行き来しており、また水の中には十分に大きな

forceが常に存在している。よって“不安定”になった水分子は大きな回転変位する。この水分子の回転により、周りの水分子の結合様式が変化する。水の中ではこの様にして大きな水素結合の組換えが  $10^{-11}$  ~  $10^{-12}$ 秒で起こっている。この様な水の揺ぎの存在は多くの化学現象に影響を及ぼすはずで

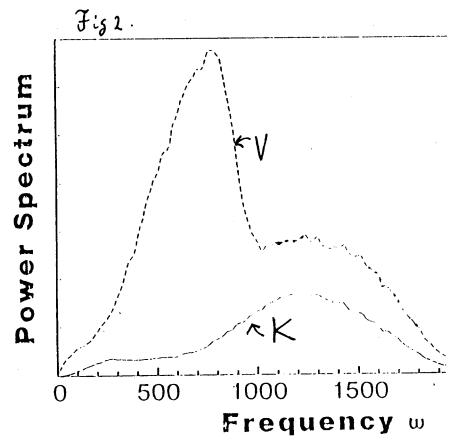
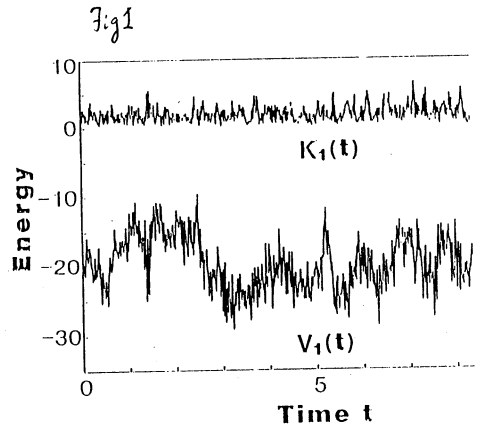
- ① 水和電子のTrapping, LocalizationやDislocation
- ② 水溶液中でのEnergy barrier crossing
- ③ 水中での励起分子のエネルギー緩和過程の理論
- ④ 水 $\leftrightarrow$ 氷の相転移のメカニズムなどと深くかかっているとされる。

(b) 積分方程式とMonte Carlo法を用いて水和構造の研究を行い特に水分子のクーロン力の影響、また入れるapolarな分子のsizeによる水構造のエンタルピー、エントロピー変化を調べ、水和の物理原因を明らかにした。

(c) Boson 近似を用いてポリエンの $^1Ag^-$ とground stateの電子状態の記述を行った。さらに非断熱項を含めたSemiclassical法により、励起状態からの緩和により、如何にソリトン対が生じてくるかのTrajectory計算を行った。

#### 4. 発表、出版

大峰	J. Chem. Phys. <u>85</u> , 3342 (1986)
田中	J. Chem. Phys. <u>86</u> , 1512 (1987)
田中、大峰	J. Chem. Phys. 投稿中
笹井	Solid State Commun. <u>58</u> , 735 (1986)
大峰	アメリカ物理学会(オレゴン州) 61年6月
田中	分子構造討論会(大阪) 61年11月
大峰、田中	日本化学会(名古屋) 61年10月
笹井、滝本	日本物理学会(名古屋) 62年3月



分 AG8 所内  
実 29,689  
評 36,000

西本 吉助 (阪市大 理, 分子研究室)

1. 研究目的、内容 (a) 水素結合相互作用によるポリペプチド間のプロトン移動やポリペプチド鎖の活性化に対する水素結合の効果を検討する下、そのモデル分子として、N-methylacetamide-dimer 水素結合について計算し、基底状態および励起状態におけるプロトン移動による反応性の変化について考察する。

(b) 水溶液中に在りる核酸塩基対の安定性を検討するため、塩基対と水分子間の水素結合を計算し、水分子の配置を求め、今回は Guanine-Cytosine 対および Hypoxanthine-Cytosine 系の水素結合状態を決定する。

(c) マススペクトルにおけるフラグメント化の機構の理論を確立するため、まずエタノカクオンおよびプロパンカクオンの可能な分解機構を *ab initio* MO 計算で解明する。

2. 研究方法 分子研ライブラリプログラム IMSPACK と GAUSSIAN82 プログラムを用い、基底関数は、(a), (b) については STO-3G、(c) については 6-31G を使用した。

3. 研究成果 (a) Fig. 1 に proton acceptor (PA) 分子の N-H の H 原子上の電子密度の変化を示す。プロトン移動によって電子密度は減少し、それに伴い H 原子上の電子は水素結合部位の方向へ分極する。これより、PA 分子の H 原子はより cationic になり  $H^+$  として放出または求核試薬との相互作用が容易に起こると示唆される。Fig. 2 に proton donor (PD) 分子の O 原子上の全電子および  $\pi$  電子の電子密度の変化を示す。O 原子上の全電子密度はプロトン移動により増加している。さらに、 $\pi$  電子の電子密度も同様な傾向を示していることより、O 原子上の電子密度の増加は  $\pi$  電子の分子内分極によるものと考えられる。この  $\pi$  電子の局在化により、O 原子はより anionic になり求電子試薬との相互作用が容易になると思われる。Fig. 3 に dimer の反応性の変化を見るための MO energy の変化を示す。occupied orbital では PD 分子の N と O 原子の  $\pi$  軌道 ( $8a'$ ) および  $\sigma$  軌道 ( $32a'$ )、C=O カルボニル基の  $\pi$  軌道 ( $6a'$ ) が不安定化している。一方、unoccupied orbital では PA 分子の O-C-N の  $\pi^*$  軌道 ( $9a'$ )、N-H の  $\sigma^*$  軌道 ( $33a'$ )、H 原子の  $\sigma^*$  軌道 ( $34a'$ ) が安定化している。これらのことからプロトン移動により、PD 分子の O 原子と PA 分子の N-H の H 原子が求電子および求核試薬との反応性が顕著になると示唆できる。以上のことから、電子密度や、

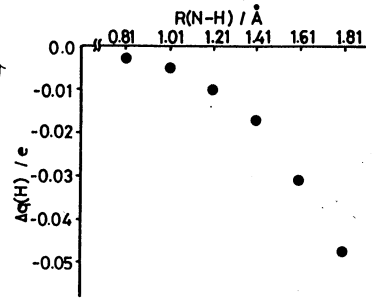


Fig. 1 The electron density changes on H atom against the N-H bond length.

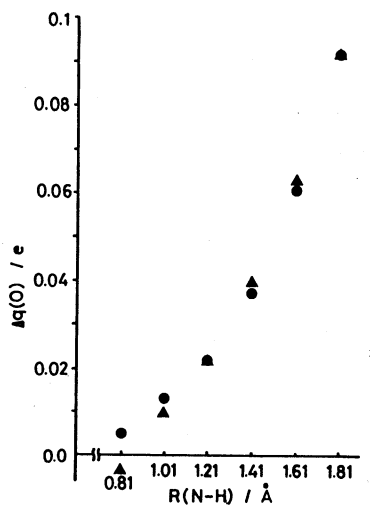


Fig. 2 The total (●) and  $\pi$  (▲) electron density changes on O atom against the N-H bond length.

MO energy の変化から、共役系と見られる dimer の水素結合による反応性は、N-H...O のプロトン移動に強く影響を及ぼされ、この要因は、 $\sigma$ - $\pi$  電子間の電荷移動、分極相互作用であると考えられる。

(b) Fig. 4 に水和した Guanine (Gua)-Cytosine (Cyt) 系と Hypoxanthine (Hyp)-Cyt 系の構造を示す。Gua-Cyt 系の site(N) や Hyp-Cyt 系の site(M) と site(N) で水分子との特異的  $C-H^{\delta+} \cdots O$  水素結合を形成していることがわかる。水和状態における塩基間水素結合エネルギーは Gua-Cyt 系で  $-110.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、Hyp-Cyt 系では  $-93.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  となり、水和しているだけの差は、Gua-Cyt 系で  $1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ほどほとんど変化しているのに対し、Hyp-Cyt 系では  $-10.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  と大きく安定化している。これは、Hyp-Cyt 系の site(M) の水分子が、塩基間を架橋する形となり、塩基間の水素結合力を強くしているためと考えられる。以上のことから、塩基対への水分子の配位は、塩基間水素結合の安定性に重要な役割を果たしていると思われる。

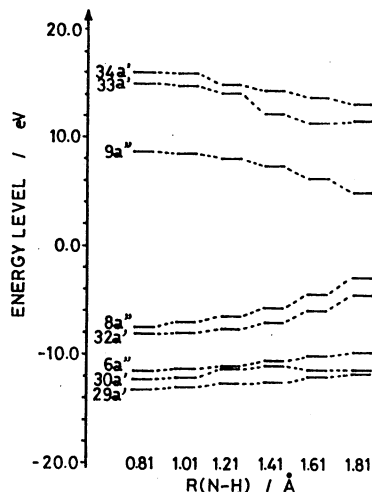
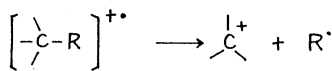
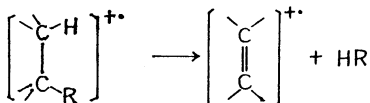


Fig. 3 The orbital energies of N-methylacetamide dimer against the N-H bond length.

(c) 1. アルキルラジカル脱離



2. 1段階 1.2 脱離



3. 2段階 1.2 脱離

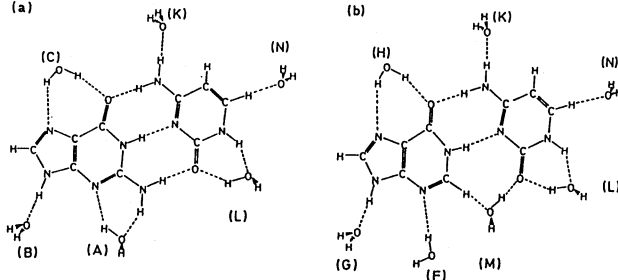
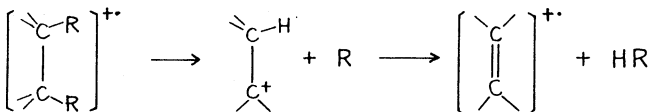


Fig. 4 The hydration schemes of (a) Gua-Cyt and (b) Hyp-Cyt pairs.

によってポテンシャルエネルギー曲線を UHF 法で計算した結果、反応の起こり易さは、 $1 > 2 > 3$  であることが予想できた。

4. 発表、出版実績予定

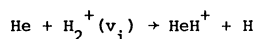
- |                |                                   |                 |
|----------------|-----------------------------------|-----------------|
| 田中、西本          | 光化学討論会                            | 61年11月(大阪)      |
| 大田、福留、北浦、西本    | 分子構造総合討論会                         | 61年11月(大阪)      |
| 大田、田中、馬場、影本、西本 | J. Phys. Chem.                    | 90, 4438 (1986) |
| 大田、田中、馬場、影本、西本 | Repts. Prog. Polymers Phys. Japan | 29, 817 (1986)  |
| 大田、西本、田中、馬場、影本 | J. Phys. Chem.                    | 投稿中             |

分	AMI 所内
実	33.358
許	54.000

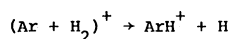
Michael Baer (IMS)

### 1. Research Objects

The main objective of this research is to calculate quantum mechanical cross sections for the ion-molecule reactions:



and



in order to compare them with experimental and classical trajectory results.

The  $\text{He} + \text{H}_2^+$  system is one of the simplest ion-molecule reactions because the system contains only three electrons and only one potential energy surface is involved. On the other hand, this system is vulnerable to strong resonances which can profoundly affect the dynamics and can only be properly treated by a full quantum mechanical approach.

The  $(\text{Ar} + \text{H}_2)^+$  system is not as simple as the previous one mainly because the two electronic potential surfaces are involved. However, this represents an interesting system, because this is the simplest one for which charge transfer process interferes with the reaction process and also this was studied experimentally by many authors.

### 2. Research Methods and Program Used

The calculations are carried out within the reactive infinite order sudden approximation (RIOSAs), as developed by us in order to treat atom-diatom reactive collisions.

A state-to-state integral reaction cross section within this approximation is given by

$$\sigma(\nu_i \rightarrow \nu_f) = \frac{h^2}{2k^2} \sum_{\lambda_i} (2\lambda_i + 1) \int_{-1}^1 d \cos \gamma_i |S_{\lambda_i, \nu_i}^{\nu_f}(\gamma_i)|^2$$

where  $\nu_\lambda$  ( $\lambda=i, f$ ) is the vibrational state in the  $\lambda$  arrangement,  $k_{\nu_i}$  is the initial wave number,  $\lambda_i$  is the initial orbital angular momentum quantum number,  $\gamma_i$  is the angle between the initial translational and vibrational coordinate vectors, and  $S_{\lambda_i, \nu_i}^{\nu_f}(\gamma_i)$  is the reactive state-to-state S matrix at fixed  $\gamma_i$ .

### 3. Research Results

The calculations were carried out at three values (1.3, 1.5, 1.8eV) of the total energy for the  $\text{He} + \text{H}_2^+$  system, and at only one total energy (0.6eV) for the  $(\text{Ar} + \text{H}_2)^+$  system. Some of the results are shown in Figures 1-4. The more details of the results can be seen in references.<sup>1-5</sup>



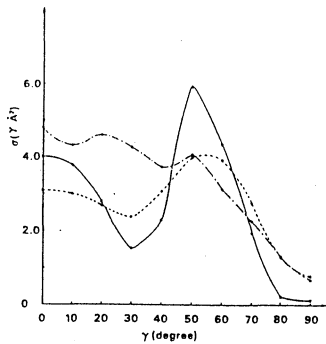


Fig. 1  $\gamma$ -dependent cross sections for  $\text{He} + \text{H}_2^+$  ( $v_1=4$ ).  
 —  $E_{\text{total}}=1.3\text{eV}$ ,  
 ---  $E_{\text{total}}=1.5\text{eV}$ ,  
 - · - ·  $E_{\text{total}}=1.8\text{eV}$

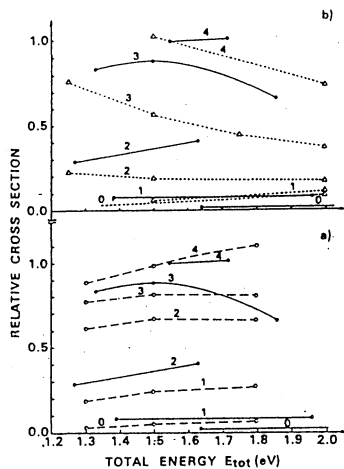


Fig. 2 Comparison between theory and experiment of the cross sections for  $\text{He} + \text{H}_2^+$  as a function of  $E_{\text{total}}$ . Figures attached to each line are the initial vibrational quantum numbers.

— experiment,  
 --- present theoretical results (RIOSAs),  
 ··· QCT results.

(a) Comparison between experimental and quantum mechanical results.

(b) Comparison between experimental and QCT results.

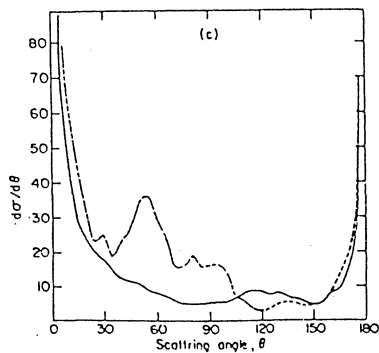


Fig. 3 Differential cross sections for  $\text{Ar} + \text{H}_2$  ( $v_1=0$ ).  
 — chemical reaction,  
 --- charge transfer

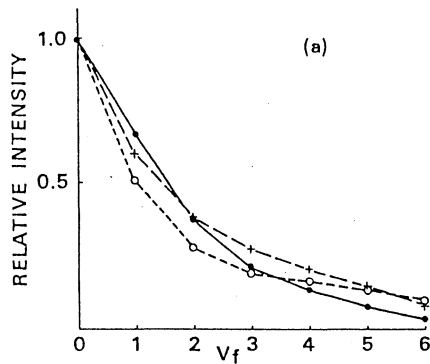


Fig. 4 Final vibrational state distribution in chemical reaction.  
 ●  $\text{Ar} + \text{H}_2^+$  ( $v_1=0$ ), ○  $\text{Ar} + \text{H}_2^+$  ( $v_1=1$ ),  
 +  $\text{Ar}^+ + \text{H}_2$  ( $v_1=0$ ).

#### 4. Publications

- (1) M. Baer, S. Suzuki, K. Tanaka, I. Koyano, H. Nakamura and Z. Herman, *Phys. Rev.* **A34**, 1748 (1986).
- (2) M. Baer, H. Nakamura and D.J. Kouri, *Intern. J. Quant. Chem. Symposium* **20**, 483 (1986).
- (3) M. Baer, H. Nakamura and A. Ohsaki, *Chem. Phys. Lett.* **131**, 468 (1986).
- (4) M. Baer and H. Nakamura, *J. Phys. Chem.* (in press).
- (5) M. Baer and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* (to be published).

分 AHS 所内  
実 28,441  
許 36,000

分子シミュレーション

MOLECULAR SIMULATION

中西浩一郎（分子研分子基礎理論第三・京大工）

### 1. 研究目的・内容

分子集団の構造、物性および反応性を分子レベルで調べるには統計力学的手法と量子化学計算を組合せて行う必要がある。この種の総合的な手法、すなわち分子シミュレーションの大規模計算を実行するのが本研究の目的である。

### 2. 研究方法・計算方法

別記の報告（非電解質水溶液の計算機実験）に同じ。

### 3. 研究成果

申請した実施計画のうち、フロロアルコール+水ポテンシャルのMD計算にもとづく決定とフルオロアルコール水溶液のMD計算は別グループと共同で行ったので、その成果の報告は省略する。また、反応の溶媒効果とクラスター形成のシミュレーションは準備段階に止ったので、やはり省略する。

#### (1) LJ二成分流体のPVT関係

Lennard-Jones ポテンシャルで相互作用する流体の一成分系および等モル組成の二成分系の圧力の計算を極めて広範囲に行った。モデルはこれまでも用いているLR-2-1モデルとその構成成分である。

計算の方法、条件の詳細を示すと、通常の分子動力学法（NEV アンサンブル、Verlet スキーム）により、各モデルについて分子数 256（一部 108）、温度は 100~250 K で 10度毎、体積はアルゴンの分子直径を基準とした換算数密度で0.05（極低圧に相当）から 1.10（無定形固体が現れる）までについて圧力を求めた。

結果はまずゆらぎによる温度の不均一性を補正したのちP-VおよびZ-P（Zは圧縮率因子）の等温線の形に整理した。また一成分系の場合はvan der Waals ループがみられるのでMaxwellの等面積則を使って気液共存領域を確定した。P-V等温線をビリアル展開形で整理して得られる第二ビリアル係数の値は理論値とよく一致した。

次にこのPVTデータをいわゆるBWR型の状態方程式に整理し、LJで近似したArを対象とする文献値をも含め、式中の32個の係数の最確値を求めた。この式はモデル系のPVTデータを極めてよく再現できるので、これが実在気体のPVTの計算にどの程度役立つかを検討した。その結果によると、パラメータ $\epsilon$ と $\sigma$ を適当に選べばほとんどすべての種類の純気体について、PVTデータは極めてよく再現されることが確かめられた。

一方、二成分混合気体については、パラメータの混合則を考えることと、気液共存域をMaxwellの方法以外の手段で確定する必要がある。これまでのところ、van der Waals 一流体近似とよばれる関係がLB-2-1モデルの結果をよく説明することが、わかったが、二成分流体への本格的な研究は今後の課題として残っている。

#### (2) LJ三成分系におけるLocal Composition(LC)

この問題はこれまで全く研究されていない。そこでこれまでのLCの計算の延長として等三成分系のLCについて若干のMD計算を行った。

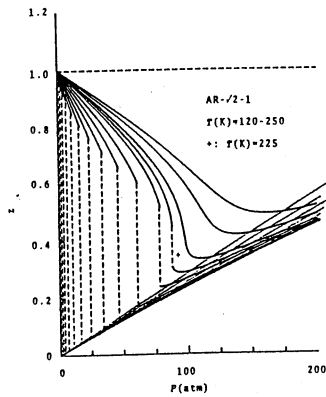
その結果は関連する二成分系を含めると膨大であるが、これまでの解析によると、動径分布関数の第一極大点での値（ピーク高さ）の引力相互作用依存性を示す経験式と簡単な統計力学的考慮を組合せることによって二、三成分系を通して統一的な解釈（LCの推定）が可能であることがわかる。

### (3) その他の計算

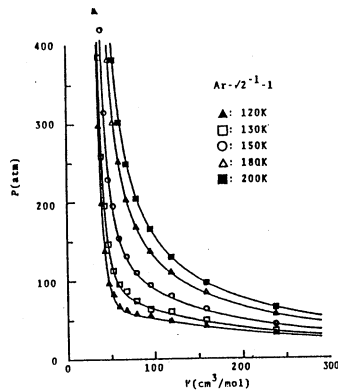
分子シミュレーションの立場からは特異な性質を示す溶液系の分子レベルでの計算が重要である、この方面の予備的計算として、二酸化炭素 $\text{CO}_2$ の分子間ポテンシャルとベンゼン+メタノール系での分子間ポテンシャルの分子軌道計算のもとづく決定の作業が進行中（ただし前者は準備段階）で、次年度以降にはポテンシャルの完成を待って、モンテ・カルロ計算を行う予定である。

### 4. 発表, 出版実績又は予定

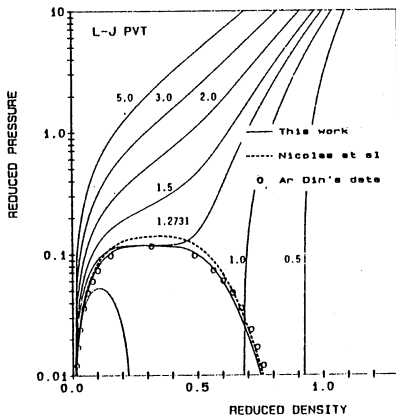
K. Nakanishi, Y. Adachi, I. Fujihara, *Fluid Phase Equilibria* 29, 347(1986).



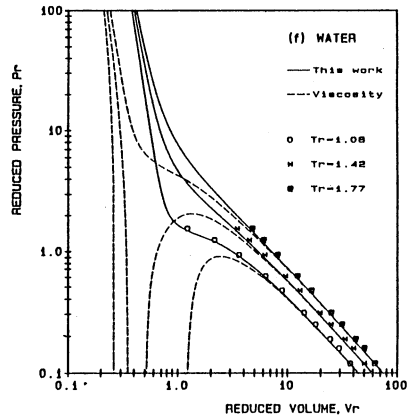
LJ-成分流体のZ-P等温線



LJ-成分流体のP-V等温線



ArのPVT図



水のPVT図

クラスター中の化学反応の理論研究

分	AI1	所内
実	16,554	
許	28,800	

Theoretical Studies of Chemical Reactions in Clusters

Jong Myung Lee (Chonbuk Univ. Korea)

1. Research objectives

The importance of solvent effects has been demonstrated by bimolecular nucleophilic substitution reactions involving anions and polar molecules. The rates in the gas phase and solution may vary 20 orders of magnitude. The aim of this project is to carry out a classical trajectory study, to explain the differences in reaction rates, to determine the critical number of solvent molecules at which the reaction goes with solution-like behavior, and to find out detailed dynamics of the filling substitution and solvent reorganization process.  $F^-(H_2O)_n + CH_3Cl(H_2O)_m - FCH_3 + Cl^- + (n+m)H_2O$  reaction systems are taken. At first, the reliability of the analytical fit of potential energy functions attained by No & Morokuma will be examined. Then we will run classical trajectories with various number of water molecules.

2. Research Methods and Programs Used

Hamilton's equations of motion are given as follows :  $\frac{\partial H}{\partial p_i} = q_i, \frac{\partial H}{\partial q_i} = -p_i$ . These differential equations are integrated numerically from an initial state in the configuration space identified as reactants to some final state that lies in the portion of configuration space associated with products. At first a program would be written for the analytical evaluation of the energy derivative with respect to internal coordinates, and then transformation matrix from internal to cartesian coordinates. Then a program would be written for Metropolis-type

determination of the initial condition, the integration of the equation of motion, the determination of the final condition and the analysis of the product energy and angular momenta. Hundreds to thousands of trajectories will be needed to each cluster size. We have used the main parts of MERCURY program written by W. L. Hase (QCPE program No. 453).

### 3. Research Results

We have obtained the results only for the gas phase reaction at various temperatures. Our results given in the Table show good agreements with experimental results (FA method). We will continue this project for the case of cluster reactions.

Temp. (K)	300	313	400
Total No. of trajectories	1600	1500	1000
No. of reactive trajectories	404	304	177
cross section ( $\times 10^{16}$ cm <sup>2</sup> )	130.1	92.2	82.3
rate constants ( $\times 10^{10}$ cm <sup>3</sup> /molecule·sec)			
$k_{\text{calc}}$	8.83	6.39	6.44
$k_{\text{exp}}$	8.0(FA)	5.8(FA)	
	18.0(ICR)	5.84(FA)	
	19.0(ICR)		

### 4. Publication

J. Chem. Phys. (in preparation)

分 AI2 所内  
実 11,717  
許 14,400

LCMO-X $\alpha$ -クラスター法とバンド計算によるシリサイド形成過程の研究

Studies on Formation Processes of Silicides by the Application of LCAO-X $\alpha$ -Cluster and Band Calculation Methods

Tian Zeng-ju (Fudan Univ., Shanghai, China)

1. Research Objectives

The initial stage of transition metals chemisorbed on Si surface is of importance to the understanding of silicide formation. We plan to investigate the chemisorption processes of transition metals Ti, Cr, Fe on Si(111) surface. The electronic structures and bonding properties between adatom and substrate should be analyzed to explain the different force behavior among transition metals.

2. Research Methods and Programs Used

We adopt the Si<sub>13</sub>H<sub>9</sub> cluster model to represent the threefold hollow site on the Si(111) surface. The LCAO-X $\alpha$  force calculation method was used to calculate the forces acting on the chemisorbed transition metal atoms.

The program was written by Dr. C. Satoko.

3. Research Results

The cluster model M-Si<sub>13</sub>H<sub>9</sub> adopted in the calculation has the symmetry group C<sub>3v</sub> as shown in Figure 1. Hydrogen atoms are attached to saturate the boundary dangling bonds. Si atom positions are fixed at the bulk positions.

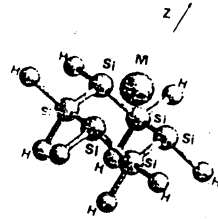
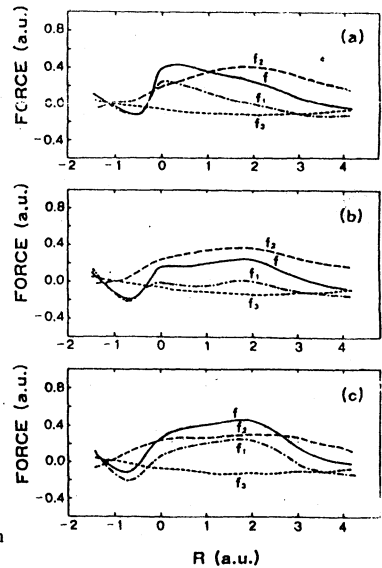


Fig.1. Cluster model on Si(111) direction for threefold hollow site. M represents adatoms.

Forces acting on each metal atom M (Ti, Cr, Fe) at different chemisorption heights are shown in Figure 2. According to the force calculation theory(1), force  $f$  acting on M is broken down into electrostatic force  $f_1$ , deformed-charge force  $f_2$  and exchange force  $f_3$ . In Fig.2, all three atoms have equilibrium positions 3.5, 3.5, 3.8

Fig.2. Forces acting on transition metals (a) Ti, (b) Cr, (c) Fe as a function of metal height.



a.u. above the surface, respectively.

As the metal atom further approaches the surface, force  $f$  becomes positive and increases its magnitude. Electrostatic force  $f_1$  for Cr (see Fig.2b) is quite small in magnitude and always remains attractive above the surface region as compared to the Ti case (in Fig.2a). This indicates the less electrostatic interaction between Cr and Si substrate. However,  $f_1$  on Fe atom (in Fig.2c) is strongly repulsive above the surface. This force makes it very difficult for Fe atom to enter the Si surface.

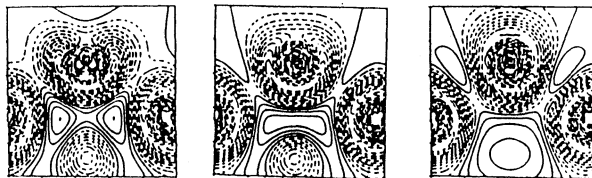
To illustrate the bond strength between the Si-Si bond, contour maps are given for charge density difference from the atomic density at the  $R=0.0$  a.u. position in Figure 3.

The plane, which corresponds to Si(110) surface, includes Si(2)-Si(1)-Si(2) atoms. It can be seen from Fig.

3(a), the Si-Si bond becomes very weak in the Ti/Si case, because there is almost no electron accumulation along

the bond direction. In Fig. 3(b), electron density is greater in the Si-Si bond in the Cr case than that in the Ti case. In Fe chemisorption case, the charge density still has certain degree of accumulations along the Si bond.

In summary, the Si-Si bonding in the Ti case is more likely to break than that in the Cr case. This result is plausible to the experimental observation(2). Higher activation barrier of Ti atom into the Si surface makes intermixing between Ti and Si unlikely to occur, in contrast with that for the Cr case. The bond breaking between Si atoms in the refractory transition metals case is easier than that in the near-noble metals case.



(a) (b) (c)  
Figure 3. Charge density maps for Si(2)-Si(1)-Si(2) plane at the  $R=0.0$  a.u. for metals (a)Ti, (b)Cr, (c)Fe.

#### References

- (1) C. Satoko, Chem. Phys. Lett. 83(1981)111; Phys. Rev. B30(1984)1754.
- (2) J. Vahakangas, Y. U. Idzerda, E. D. Williams, and R. L. Park, Phys. Rev. B33(1986)8716.

分 A13 所内

実 37.943  
許 39.600

Theoretical studies of reaction mechanisms of transition metal complexes

Chantal Daniel, CNRS, Université Louis Pasteur, STRASBOURG-France

### 1. Research objectives

This work is a line of the first ab initio MO determination of the potential energy profile for a full catalytic cycle of olefin hydrogenation by the Wilkinson Catalyst  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ .

The model of the cycle we adopted, shown in figure 1 consists of :

- i) the oxidative addition of  $\text{H}_2$ .  
 $\text{RhClL}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{RhClL}_2$
- ii) the coordination of ethylene :  
 $\text{H}_2\text{RhClL}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{RhClL}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$
- iii) the ethylene insertion  
 $\text{H}_2\text{RhClL}_2(\text{C}_2\text{H}_4) \longrightarrow \text{trans-H RhClL}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$
- iv) the isomerization  
 $\text{trans-HRhClL}_2(\text{C}_2\text{H}_5) \longrightarrow \text{cis-HRhClL}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$
- v) the reductive elimination of ethane :  
 $\text{HRhClL}_2(\text{C}_2\text{H}_5) \longrightarrow \text{RhClL}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$

We concentrated on the dominant Catalytic cycle of the Halpern mechanism and neglected the effect of solvent proposed for 1, 2 and 5.

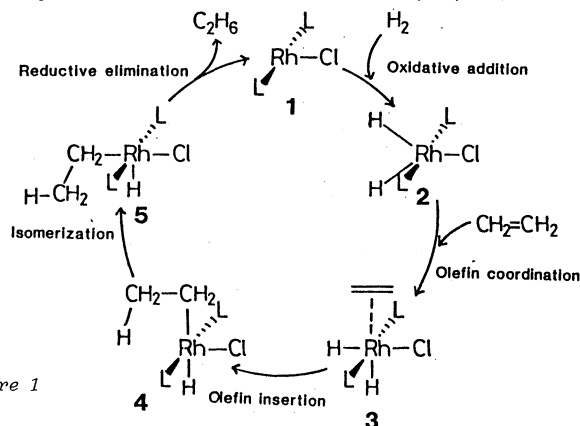


Figure 1

### 2. Research methods and programmes used

All the geometrical parameters of the intermediates as well as the transition states were optimized with the energy gradient technique at the Restricted Hartree-Fock (RHF) level under the effective core potential (ECP) approximation.

We used PH<sub>3</sub> in place of the actual ligand PPh<sub>3</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> as model for the olefin and alkyl ligands, respectively.

In addition the frozen core second order Moller-Plesset (MP2) calculations were carried out at the optimized geometries for the rate determining step.

We used the programmes GAUSSIAN80 and GAUSSIAN82.



### 3. Research results

The potential energy profile for the full catalytic cycle shown in figure 2, has been found to be smooth, without excessive barriers and without too stable intermediates.

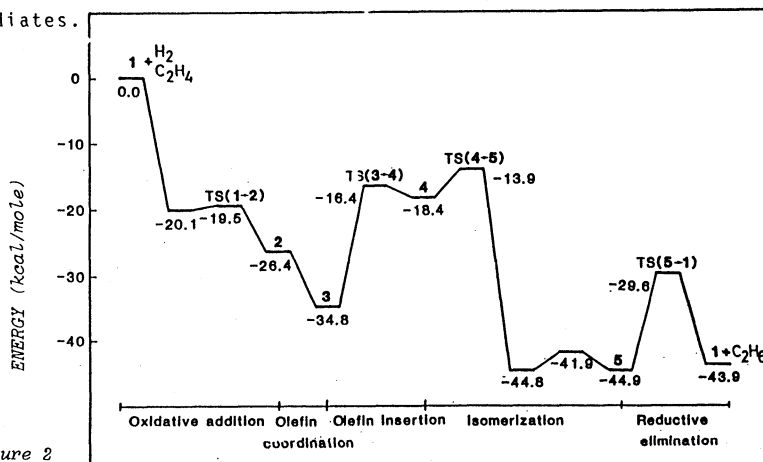


Figure 2

The first two steps, exothermic without significant barrier, should take place easily. The olefin migratory insertion has a high barrier. The resultant trans hydride alkyl complex isomerizes with a small barrier very exothermically to give a cis complex. The olefin insertion combined with the isomerization step has the highest activation barrier of about 20-25 kcal/mole and is found to be the rate determining step in the present calculation. The nearly thermoneutral reductive elimination of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> takes place with a small barrier.

Our calculations with a larger basis set and MP2 electron correlation for a few critical steps indicate that the energies change and some transition states disappear, but the overall characteristics of the potential energy profile remain the same.

As the first theoretical study of a full catalytic cycle, we have used limited basis sets and a minimal level of electron correlation. We have limited ourselves to the Halpern mechanism in using PH<sub>3</sub> in place of PPh<sub>3</sub> and in neglecting the effect of solvent. We have followed the intermediates proposed in the mechanism and found that this mechanism is reasonable from the point of view of theoretical potential energy profile.

In a near future a more detailed analysis with larger basis sets, and electron correlation including steric and solvent effects for different possible pathways should be done efficiently by MO theoretical calculations.

### 4. Publication

N. Koga, C. Daniel, J. Han, X.Y. Fu and K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc. In Press

分	AI4 所内
実	11.091
許	14.400

ポリアセチレンの振動及び電子状態の研究

Theoretical Study for Vibronic and Electronic States  
of Polyacetylene

Xin Sun and Chang-qin Wu (Fudan Univ., Shanghai, China)

### 1. Research Objectives

We develop a new variational method to study the effect of the electron-electron interaction on the bond alternation of polymers. This method is able to treat infinite chain with any strength and arbitrary range of the Coulombic electron interactions.

### 2. Research Methods

In real space, using the correlated basis function method, we calculated the total energy of the one-dimensional systems with the Coulombic electron interaction under the Jastrow-Feenberg variational wave function. Then, the dependence of the bond alternation on the strength  $U$  and the range  $a/\beta$  of the electron-electron interaction for different electron-lattice coupling  $\lambda$  were obtained numerically by minimize the total energy variationally.

### 3. Research Results

The results disclose some new features about the role of electron correlation in polymers. The bond alternation is mainly caused by the electron correlation for systems with the weak electron-lattice coupling (see Table 1) whereas it will be suppressed by electron correlation for those with strong electron-lattice coupling. The bond alternation will always be suppressed if the range of Coulomb interaction is very short or the strength of Coulomb interaction is bigger than the value  $U_{\max}$  (see Fig. 1-2 and Table 1).  $U_{\max}$  will be decreased to zero if the electron-lattice coupling  $\lambda$  is bigger than the critical value  $\lambda_c$  ( $\lambda_c \approx 0.4$  when  $\beta = 1$ ).

Table 1 The dependence of the characteristics of the dimerization on the electron-lattice coupling  $\lambda$  ( $\beta = 1$ )

$\lambda$	0.33	0.29	0.23
$u_0$	0.049	0.033	0.016
$u_{\max}$	0.054	0.040	0.023
$U_{\max}$	$2.1t_0$	$3.4t_0$	$5.0t_0$
enhancement ( $u_{\max} - u_0$ )/ $u_0$	10%	21%	44%

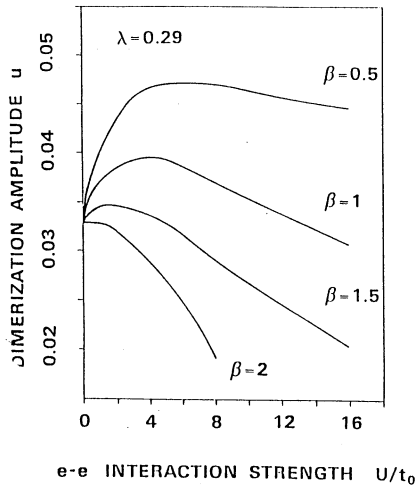


Fig. 1 The dependence of dimerization  $u$  on electron interaction  $U$  for different  $\beta$ .

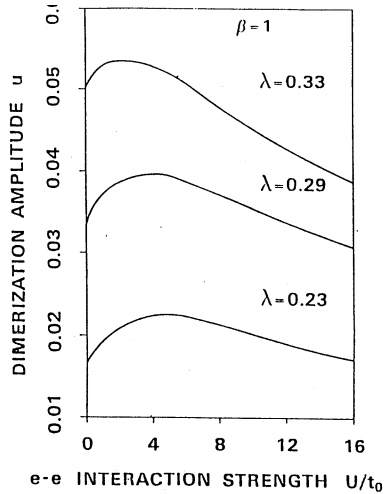


Fig. 2 The dependence of dimerization  $u$  on electron interaction  $U$  for different  $\lambda$ .

#### 4. Publications:

X. Sun and C. Q. Wu, Solid State Commun. 61 49 (1987).

X. Sun, C. Q. Wu, R. L. Fu, S. J. Xie and K. Nasu, Phys. Rev. B35, No.6 (1987).

C. Q. Wu, X. Sun and K. Nasu, to be published

分	A15 所内
実	17,028
許	18,000

ビシクロ[2.1.0]ペント-ス-エンの熱的異性化過程の理論的研究

Ab Initio Study of Thermal Walk Rearrangement  
in Bicyclo[2.1.0]pent-2-ene

Per N. Skancke (Univ. of Tromsø)

## 1. Research Objectives

The purpose of the study was fourfold. Firstly to decide whether the thermal rearrangement of the title compound is a concerted reaction or a two-step reaction invoking a diradical intermediate. Secondly to find out whether the reaction goes via retention or inversion of the migrating  $\text{CH}_2$ -group. Thirdly to make a comparative study of the energetics of this reaction and a competing electrocyclic ring opening to cyclopentadiene. Fourthly to analyse the possible influence of substituents on preferred reaction modes.

## 2. Research Methods and Programs Used

The calculations applied were all ab initio ones carried through at different levels. The majority of geometry optimizations were made using a 3-21G basis, whereas single-point calculations at the optimized geometries invoked 6-31G and 6-31G\* sets. Optimizations were made at the SCF level (RHF and UHF). For the estimates of the energies of the optimized forms MCSCF (CASSCF) and Møller-Plesset calculations up to fourth order were applied.

The geometry optimizations, the single-point SCF and Møller-Plesset

calculations were performed by the program GAUSSIAN 82. The CASSCF

calculations were carried through by the program GAMESS.

### 3. Research Results

At the highest level of calculation, UMP4/6-31G\*\*//UHF/3-21G, it was found that the thermal rearrangement goes via inversion at the migrating center, and that it most likely is a two-step process. The activation energy for this degenerate reaction was predicted to be 39.4 kcal/mole as compared to the corresponding energy of 30.1 kcal/mole for the ring-opening reaction. This implies that for the unsubstituted hydrocarbon the thermal walk rearrangement is not able to compete energetically with the electrocyclic ring-opening.

Calculations on nitrile substituted bicyclopentene, at frozen geometries, led to a lowering of the activation energy for the thermal walk rearrangement, whereas the corresponding energy for the ring-opening was unaffected. This change in activation energy should make the -CN substituted species more prone to thermal walk rearrangement than the parent hydrocarbon. This conclusion is in qualitative agreement with available experimental findings.

The calculations indicated that the walk rearrangement in the -CN substituted species might be a one-step process.

### 4. Publication

P.N. Skancke, K. Yamashita and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, in press (1987).

分子間相互作用における新しい近似方法の応用

分	A18 所内
実	8.909
許	9.200

Testing and application of a new approximation scheme for intermolecular interactions

I. Røeggen, Visiting scientist at IMS, Okazaki

## 1. Research objectives

To test the EXRHF2/EXGEM6 models on simple test systems and compare with full CI calculations, the beryllium atom, the neon atom and the beryllium dimer are selected.

The currently best theoretical results for the binding energy and equilibrium bond distance for the beryllium dimer is obtained by Harrison and Handy (Chem. Phys. Letters 98 (L983) 97). With a contracted GTO type basis, (8s,5p,2d,1f) for each atom, and using the full CI method for the valence electrons, they obtained a binding energy ( $D_e$ ) of 1.86 kcal/mol and an equilibrium bond distance ( $R_e$ ) of 4.78 a.u.. The experimental results for the same quantities are respectively (2.26±0.08) kcal/mol and 4.63 a.u. (Bondybey, Chem. Phys. Letters 109 (1984) 436). The purpose of this work was to investigate if the difference between the experimental and theoretical values of  $D_e$  and  $R_e$  can be attributed to the neglected core-valence correlation energy.

## 2. Method and program

If the general extended geminal model is truncated at the double pair correction level, we have the following ansatz for the electronic energy of a closed shell 2N-electron system.

$$E^{\text{EXG}} = E^{\text{APSG}} + \sum_{K=L}^N \epsilon_K + \sum_{K<L}^N \epsilon_{KL},$$

where  $E^{\text{APSG}}$  is the APSG energy,  $\epsilon_K$  is the single pair correction term for electron pair K, and  $\epsilon_{KL}$  is the double pair correction term for the electron pairs K and L. Within the EXGEM6 model we introduce the approximation

$$\epsilon_{KL} = \epsilon_{KL}^{(1)} + \epsilon_{KL}^{(2)} + \epsilon_{KL}^{(3)},$$

where

$\epsilon_{KL}^{(1)}$  — a full CI correction based on the occupied orbitals

$\{\mathcal{J}_k^X; k=1, \dots, n_k\} U \{\mathcal{J}_l^L; l=1, \dots, n_l\}$  in the APSG function,

$\epsilon_{KL}^{(2)}$  — essentially second order type perturbation type correction generated by dispersion type configuration state functions.

$\epsilon_{KL}^{(3)}$  — a full CI correction based on subspaces  
 $\{\varphi_k^K; k=1, \dots, n_K\} \cup \{\varphi_\ell^L; \ell=1, \dots, n_L\} \cup \{\hat{\varphi}_i^C; i=1, \dots, m_{KL}\}$ .  
 $\{\hat{\varphi}_i^C\}$  is a truncated common orbital space.

The testing is related to the correction terms  $\{\epsilon_{KL}^{(3)}\}$ . The programs based on this model are written by I. Róeggen, University of Tromsø, Tromsø, Norway.

In this work we used an extended geminal model (I. Róeggen, J. Chem. Phys. 79 (1983) 5520; 85 (1986) 262, Manuscript to be submitted to J. Chem. Phys.). The extended geminal models have an additive structure which facilitates interpretation and analysis. It is this particular property which is utilized in the discussion of the neglected correlation effects in the quoted work on the beryllium dimer.

### 3. Results

The convergence of the term  $\epsilon_{KL}^{(3)}$  as a function of the dimension  $m_{KL}$  of the truncated common orbital space, is very promising. It guarantees a considerable reduction in computation time compared with a calculation using the complete common orbital space.

In the calculations the same basis set was adopted as in the work by Harrison and Handy. Compared with the full CI calculation for the valence electrons, adding core-valence intersystem correlation terms gave an increase in the binding energy of approximately 0.28 kcal/mole, while core-valence intrasystem correlation terms reduced the binding with approximately 0.04 kcal/mol. The EXRHF2 model yielded a binding energy of 2.10 kcal/mol and an equilibrium bond length of 4.73 a.u..

### 4. Publication

The manuscripts, describing the model and the results, will be submitted to J. Chem. Phys. and Chem. Phys. Letters.

分	A19	所内
実	8,601	
許	10,800	

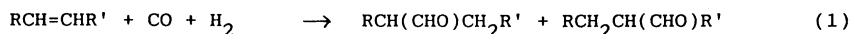
遷移金属錯体の反応機構に関する理論的研究

Theoretical Studies of Reaction Mechanisms  
of Transition Metal Complexes

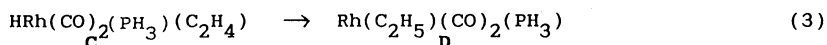
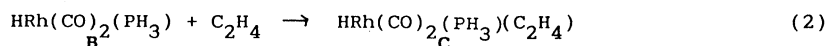
Jin Su Qian (IMS and Beijing Normal University, China)

1. Research Objective

Hydroformylation of olefin, (eq.1) is one of the most important industrial processes using soluble transition-metal catalyst, but its mechanism is still imperfectly understood.



The main objective of our research is to determine the reaction paths of ethylene hydroformylation catalyzed by the model rhodium catalyst  $\text{Rh(H)(CO)}_2(\text{PH}_3)_2$ . We have so far studied the first three elementary steps of the catalytic cycle and paid especially attention to the second (eq.2, ethylene coordination) and the third (eq.3 ethylene insertion) steps. We have also investigated isomerization of ethylene complexes which are products of the second step.



2. Research Methods and Programs Used

All the geometrical parameters were optimized with the energy gradient technique at the RHF level of calculation under the effective core-potential (ECP) approximation using the GAUSSIAN82 program implemented with McMurchie-Davidson's ECP integral code. We adopted for the Rh atom, Hay and Wadt's relativistic ECP with valence double-zeta basis function. The split-valence 3-21G was used for hydride, ethyl and carbonyl groups and STO-2G for the spectator ligands  $\text{PH}_3$ .

3. Research Results

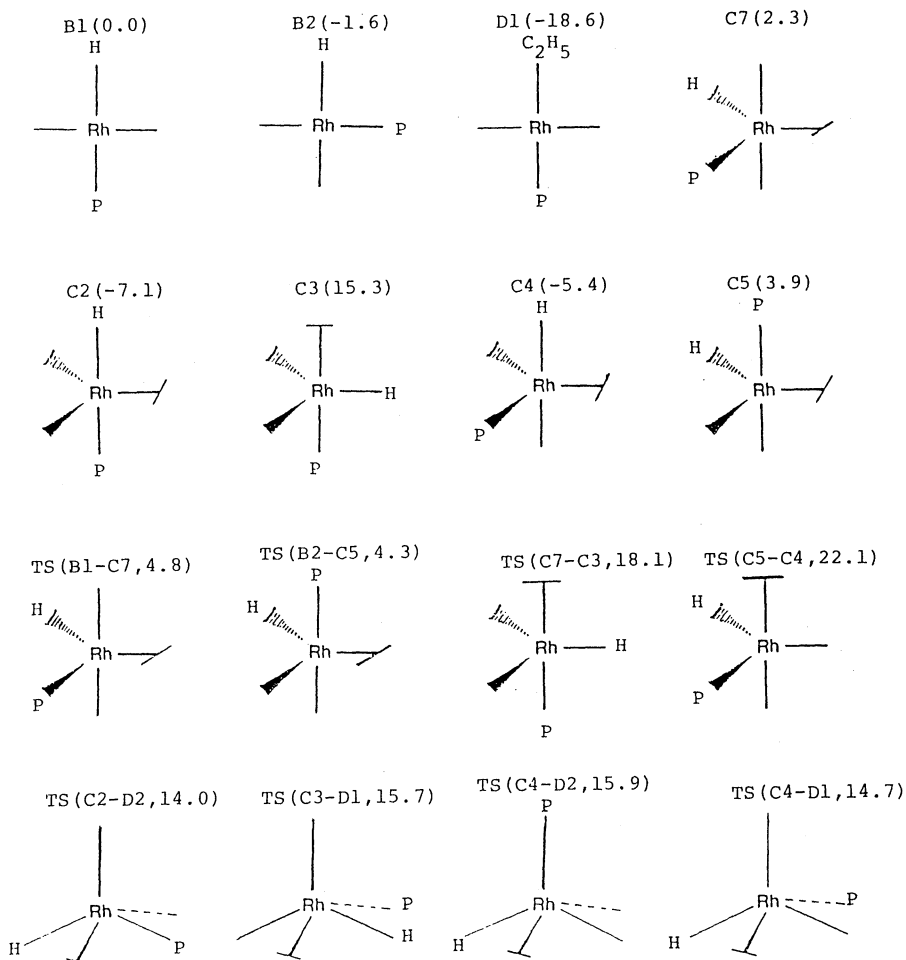
In Scheme 1 are shown the equilibrium and transition structures that have so far been determined. There are two isomers of B, cis isomer B1 and trans isomer B2. Also, the five isomers of C, C2, C3, C4, C5, and C7 were determined. There are two other possible isomers. While one of them has not been calculated yet, the other has not been a stable structure. The structure of cis isomer of D has not been determined yet.



The  $d^8$  five coordinate complexes (C) are trigonal bipyramidal as expected. The ethylene coordination which gives the more stable C2 and C4 take place without any activation barrier. The olefin insertion of C2 and C4 requires an activation energy of about 20 kcal/mol. Interestingly, the corresponding transition structures are square pyramidal.

Although the equilibrium and transition structures shown in Scheme 1 were determined, they do not cover all the possible reaction paths. The geometry optimization of other possible stationary points is in progress, in order to obtain the global picture of potential energy surface for reactions (2) and (3).

Scheme 1. Sketch of Optimized structures of reactants, products and transition states. The numbers in parenthesis are relative energies in kcal/mol. The relative energies of B1 and B2 involves the energy of ethylene.



## 2. ユーザー発表論文

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1986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 ユーザー論文一覧

今年度提出された論文別刷数は計237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: SERS Application to Some Electroorganic Reactions  
Machiko TAKAHASHI, Masato FUJITA and Masatoki ITO / Surf.Sci.,  
158(1985)307
- 2: IR Reflection-Absorption Spectroscopic Study of Benzotriazole on  
Copper  
Masatoki ITO and Machiko TAKAHASHI / Surf.Sci., 158(1985)609
- 3: Surface-Enhanced Raman Scattering of Phenazine. Large Intensities  
of Overtones and Combination Bands  
Machiko TAKAHASHI, Masatoshi GOTO and Masatoki ITO / Chem.Phys.  
Lett., 121(1985)458
- 4: Oxidation of HCHO and CH<sub>3</sub>OH on a Pt Electrode Studied by Polariza-  
tion Modulation Infrared Spectroscopy  
Fusao KITAMURA, Machiko TAKAHASHI and Masatoki ITO / Chem.Phys.  
Lett., 123(1986)273
- 5: The Origin of Regio- and Stereoselectivities in 1,3-Cycloadditions  
of Azomethine Ylides Generated from N-(Benzylidene)trimethyl-  
silylmethylamine and the Related Compounds  
Nobuyuki IMAI, Hiroaki TOKIWA, Yukio AKAHORI and Kazuo ACHIWA /  
Chem.Lett., (1986)1113
- 6: Photochemical Reaction of Tricarbonyl( $\eta$ -  
methylcyclopentadienyl)manganese(I), [Mn(CO)<sub>3</sub>(MeCp)], with 1,1'-

- Bis(diphenylphosphino)ferrocene, (dppfe), and X-Ray Molecular Structure Analysis of  $[\text{Mn}(\text{CO})(\text{MeCp})(\text{dppfe})]$   
Satoru ONAKA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 59(1986)2359
- 7: Critical Properties of  $S=1/2$  XXZ Chain  
Satoshi TAKADA and Kenn KUBO / J.Phys.Soc.Jpn., 55(1986)1671
- 8: Quantum-chemical Studies of Alumina: Part 1. — Brønsted Acidity and Basicity  
Hiroshi KAWAKAMI and Satohiro YOSHIDA / J.Chem.Soc., Faraday Trans.2, 81(1985)1117
- 9: Quantum-chemical Studies of Alumina: Part 2. — Lewis Acidity  
Hiroshi KAWAKAMI and Satohiro YOSHIDA / J.Chem.Soc., Faraday Trans.2, 81(1985)1129
- 10: Depolarisation Dynamics of Hot Luminescence in F Centre  
Shinji MURAMATSU and Keiichiro NASU / J.Phys.C: Solid State Phys., 18(1985)3729
- 11: Depolarisation Dynamics of Hot Luminescence in F Centres: The Time-Resolved Spectrum under Pulse Excitation  
Shinji MURAMATSU, Masaki AIHARA and Keiichiro NASU / J.Phys.C: Solid State Phys., 19(1986)2585
- 12: Pairing and Stacking Interactions between Nucleic Acid Bases in Relation to the Biological Functions of Nucleic Acids  
Chikayoshi NAGATA and Misako AIDA / "Biomolecules", C.NAGATA et al. eds., Japan Sci.Soc.Press, Elsevier, (1985)91
- 13: A High-Resolution Solid-State  $^{23}\text{Na}$  NMR Study of Sodium Complexes with Solvents, Small Ligand Molecules, and Ionophores.  $^{23}\text{Na}$  Chemical Shifts as Means for Identification and Characterization of Ion, Ion-Solvent, and Ion-Ligand Interactions  
Ryoko TABETA, Misako AIDA and Hazime SAITO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 59(1986)1957
- 14: The CI Calculation of the Frequency-Dependent Polarizability and Some Optical Properties for  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$   
T.INOUE, S.MATSUSHIMA and S.IWATA / Mol.Phys., 56(1985)1097
- 15: Ab Initio Calculations on the Quenching of Excited Lithium Atom by

Molecular Hydrogen. I

- Shiro MATSUMOTO, Kimiko MIZUTANI, Atsushi SEKIGUCHI, Takakazu YANO and Masayuki TOYAMA / Int.J.Quant.Chem., 29(1986)689
- 16: Reinvestigation of the Molecular Structures of Some Organo-Sulfur Compounds  
Masaru OHSAKU / J.Mol.Struct., Theochem, 138(1986)283
- 17: On a Preliminary Theoretical Approach to the Investigation of the Mercury ( $^3P_1$ ) Photosensitized Internal Cycloaddition in 1,4-Pentadiene and 1,5-Hexadiene  
Masaru OHSAKU / Tetrahedron Lett., 27(1986)1797
- 18: The Origin of the Regioselectivities in 1,3-Dipolar Cycloaddition of Thiocarbonyl Ylides Generated from Bromo(trimethylsilylmethylthio)methyltrimethylsilane and the Related Compounds  
Nobuyuki IMAI, Hiroaki TOKIWA, Masahiro AONO, Yoshiyasu TERAO, Yukio AKAHORI and Kazuo ACHIWA / Heterocycles, 24(1986)2423
- 19: Microwave Spectrum, Dipole Moments, and Structure of Tri-fluoroallene  
Teruhiko OGATA and Bun-itsu ANDO / J.Mol.Spectrosc., 118(1986)70
- 20: Microwave Spectrum, Structure, and Quadrupole Coupling Constants of 1-Chloro-2,2,2-Trifluoroethane  
Teruhiko OGATA, Kunio KOIKE and Hiroshi SUZUKI / J.Mol.Struct., 144(1986)1
- 21: The Structure of Some Univalent Metal Nitrate Melts Studied by Means of Pulsed Neutron Diffraction  
Toshio YAMAGUCHI, Yusuke TAMURA, Isao OKADA, Hitoshi OHTAKI, Masakatsu MISAWA and Noboru WATANABE / Z.Naturforsch., 40a(1985)490
- 22: X-Ray and Neutron Diffraction and Molecular Dynamics Simulation of Melten Lithium and Rubidium Nitrates  
Toshio YAMAGUCHI, Isao OKADA, Hitoshi OHTAKI, Masuhiro MIKAMI and Kazutaka KAWAMURA / Mol.Phys., 58(1986)349

- 23: An X-Ray Diffraction Study on the Structures of Mono(glycinato)zinc(II) and Tris(glycinato)zincate(II) Complexes in Aqueous Solution  
Kazuhiko OZUTSUMI and Hitoshi OHTAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 58(1985)1651
- 24: X-Ray Diffraction, Raman, and NMR Studies on Tetrathiocyanato Complexes of Zinc(II), Cadmium(II), and Mercury(II) Ions in Aqueous Solution  
Toshio YAMAGUCHI, Kiyoshi YAMAMOTO and Hitoshi OHTAKI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 58(1985)3235
- 25: Conformational Study of Acyclic Alcohols by NMR Spectroscopic Analysis, Molecular Force Field and Ab Initio Calculations  
Kazuhisa ABE, Kohichi ITO, Hiroko SUEZAWA, Minoru HIROTA and Motohiro NISHIO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 59(1986)3125
- 26: Stacking Fault and Four-Body Interaction in the Si(111)7x7 Structure  
Tsuyoshi YAMAGUCHI / Phys.Rev.B, 34(1986)1085
- 27: The Electronic Structure of Low-lying Excited States of Two Model Systems of Retinal  
Takayuki SHODA, Takeshi NORO, Tsutomu NOMURA and Kimio OHNO / Int.J.Quant.Chem., 30(1986)289
- 28: On the Primary Process in the Plasma-Chemical and Photochemical Vapor Deposition from Silane. Mechanism of the Radiative Species  $\text{SiH}^*(A^2\Delta)$  Formation  
Setsuko OIKAWA, Minoru TSUDA, Junko YOSHIDA and Yasuhiro JISAI / J.Chem.Phys., 85(1986)2808
- 29: Epitaxial Growth Mechanism of Diamond Crystal in  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  Plasma  
Minoru TSUDA, Mitsuo NAKAJIMA and Setsuko OIKAWA / J.Am.Chem.Soc., 108(1986)5780
- 30: Ab Initio MO Calculations on the Chlorophyll-Water System and Estimation of the Structure of the Special Pair  
Hiroshi KASHIWAGI, Fumihiko HIROTA, Umpei NAGASHIMA and Toshikazu TAKADA / Int.J.Quant.Chem., 30(1986)311

- 31: A Theoretical Study on the Oxidation Mechanism of Triose Reductone in Reference to L-Ascorbic Acid  
Yasuo ABE, Hideo HORII, Setsuo TANIGUCHI, Shinichi YAMABE and Tsutomu MINATO / Can.J.Chem., 64(1986)360
- 32: Theoretical Van 'T Hoff Plots of Gas-Phase Ion Equilibria of Chloride Ion in Water, Methanol and Acetonitrile  
Shinichi YAMABE, Yachiyo FURUMIYA, Kenzo HIRAOKA and Kazuya MORISE / Chem.Phys.Lett., 131(1986)261
- 33: An Ab Initio Molecular Orbital Study on the Stacking Interaction between Nucleic Acid Bases: Dependence on the Sequence and Relation to the Conformation  
Misako AIDA and Chikayoshi NAGATA / Int.J.Quant.Chem., 29(1986)1253
- 34: An Ab Initio MO Study on the Disulfide Bond: Properties concerning the Characteristic S-S Dihedral Angle  
Misako AIDA and Chikayoshi NAGATA / Theor.Chim.Acta, 70(1986)73
- 35: Many-Electron Effects in the Shape of the Cl  $K\alpha_{1,2}$  X-Ray Emission Lines  
J.KAWAI, C.SATOKO, K.FUJISAWA and Y.GOHSI / Phys.Rev.Lett., 57(1986)988
- 36: Theoretical Study of Hydrogen-bridged Beryllium Compounds  
Kenro HASHIMOTO, Yoshihiro OSAMURA and Suehiro IWATA / J.Chem.Soc.Jpn., Chem.Indust.Chem., (1986)1377
- 37: MCSCF Study of the Structure and Vibrational Frequencies of the Lowest Excited Singlet State of Benzene  
Yoshihiro OSAMURA / J.Chem.Soc.Jpn., Chem.Indust.Chem., (1986)1384
- 38: Measurement of Raman Scattering in Flames: Raman Scattering of Water Vapor and Carbon Dioxide  
Norihiko YOSHIKAWA, Jun ICHIZAWA and Kazutomo OHTAKE / Kikai Gakkai Ronbunshu, 52(1986)3581
- 39: Spectroscopic and MO Study of Peptide Models for the  $M_{412}$  Intermediate of Bacteriorhodopsin.  $N^\epsilon$ -Retinylidenelysyl Peptides Con-

taining Aromatic Amino Acids

- Minoru SAKURAI, Satoshi TOMOMASA, Yuji SEIYA, Yoshio INOUE and  
Riichiro CHUJO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 59(1986)2157
- 40: Structure of the Trypsin-Binding Domain of Bowman-Birk Type Pro-  
tease Inhibitor and Its Interaction with Trypsin  
Yasuo TSUNOGAE, Isao TANAKA, Takashi YAMANE, Jun-ichi KIKKAWA,  
Tamaichi ASHIDA, Chikako ISHIKAWA, Kazue WATANABE, Shin NAKAMURA  
and Kenji TAKAHASHI / J.Biochem., 100(1986)1637
- 41: An Iterative Transfer Perturbation Method and its Application to  
the Interaction between a Polymer and a Small Molecule  
Akira IMAMURA and Yuriko AOKI / Chem.Phys.Lett., 130(1986)390
- 42: An Analysis of the Through-Bond Interaction Using the Localized  
Molecular Orbitals with Ab Initio Calculation — IV: Role of Relay  
Orbitals in Perpendicular  $\pi$ -Systems  
K.KANDA, T.KOREMOTO and A.IMAMURA / Tetrahedron, 42(1986)4169
- 43: Ab Initio SCF MO Study of the Molecular Structure and Con-  
formational Stability in Methylsilanethiol  
Masaru OHSAKU / J.Chem.Soc.Jpn., Chem.Indust.Chem., (1986)1371
- 44: Proton Affinity of Germane ( $\text{GeH}_4$ ): The Chemical Bond of its Pro-  
tonated Species ( $\text{GeH}_5^+$ )  
S.IKUTA, S.K.SUDOH, S.KATAGIRI and O.NOMURA / "Applied Quantum  
Chemistry", V.H.SMITH, Jr. et al. eds., D.Reidel, (1986)313
- 45: Ab Initio MO Studies on the Stabilities and Binding Energies in  
the Complexes of the Ions and CO or  $\text{N}_2$  Molecules; Ion =  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  
 $\text{Be}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$   
Shigeru IKUTA / J.Mol.Struct., Theochem, 137(1986)329
- 46: Ab Initio MO Calculations on Stabilities and Binding Energies of  
Bidentate Ethylene Diamine with Ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  and  $\text{H}^+$ )  
Shigeru IKUTA / Chem.Phys., 108(1986)441
- 47: Relationship Between the Hydrogen Bond Energies and the Hydration  
Energies of the Protonated Bases: Methyl-substituted  $\text{OH}_3^+$  and  $\text{NH}_4^+$ .  
Shigeru IKUTA / Mass Spectrosc., 34(1986)139
- 48: Studies on Structures and Fragmentation Pathways of  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}]^+$

- Isomers in the Gas Phase by Mass Spectrometry and MO Method  
Hideyuki KONISHI, Shinji KITAGAWA, Hisao NAKATA, Hiroshi SAKURAI,  
Akira TATEMATSU and Chi-e FUJIKAWA / J.Chem.Soc.Jpn.,  
Chem. Indust.Chem., (1986)1650
- 49: Substituent Effect on the Structure of the Phenonium Ion  
Shinichi YAMABE and Tooru TANAKA / J.Chem.Soc.Jpn.,  
Chem. Indust.Chem., (1986)1388
- 50: Gas-Phase Stabilities of Symmetric Proton-Held Dimer Cations  
Kenzo HIRAOKA, Hajime TAKIMOTO and Shinichi YAMABE / J.Phys.  
Chem., 90(1986)5910
- 51: Quantum-Chemical Elucidation of the Mechanism of the NIH-Shift  
during Aryl Hydroxylation Catalyzed by Cytochrome P-450  
Minoru TSUDA, Setsuko OIKAWA, Yoriko OKAMURA, Katsuhiko KIMURA,  
Tadashi URABE and Mitsuo NAKAJIMA / Chem.Pharm.Bull.,  
34(1986)4457
- 52: Time-Resolved and Conventional ESR Studies of the Excited Triplet  
States of Dibenzotetraazamacrocyclic Complexes of Al(III) and  
Ge(IV)  
Shozo TERO-KUBOTA, Hiroki OSHIO, Tasuku ITO, Virgil L.GOEDKEN and  
Jiro HIGUCHI / Chem.Phys.Lett., 131(1986)430
- 53: A Molecular Dynamical Study of the Mutual Diffusion Coefficient  
and Cooperative Motion in a 2-Dimensional Aqueous Solution  
Yosuke KATAOKA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 59(1986)3341
- 54: Studies of Thermal Properties of Fluids by Computers  
Yosuke KATAOKA / Netsu Sokutei no Shinpo, 4(1986)41
- 55: Computer-Assisted Structure/Taste Studies on Sulfamates by Pattern  
Recognition Methods  
Yoshikatsu MIYASHITA, Yoshimasa TAKAHASHI, Chiyozo TAKAYAMA,  
Takehiko OHKUBO, Kimito FUNATSU and Shin-ichi SASAKI / Anal.Chim.  
Acta, 184(1986)143
- 56: Structure-Taste Correlation of L-Aspartyl Dipeptides Using SIMCA  
Method  
Yoshikatsu MIYASHITA, Yoshimasa TAKAHASHI, Chiyozo TAKAYAMA,



- Kazuo SUMI, Kazuya NAKATSUKA, Takehiko OHKUBO, Hidetsugu ABE and Shin-ichi SASAKI / J.Medic.Chem., 29(1986)906
- 57: The Minimal Energy Conformations of o-Benzosemiquinone Anion Radicals in the Solvents Containing the Alkali Metals and the Alkali Earth Metals  
Y.SHINAGAWA and Yasuko SHINAGAWA / Int.J.Quant.Chem., 29(1986)351
- 58: The Conformation of o-Benzosemiquinone Radical and its Assignment of the Proton Hyperfine Coupling Constants by Using the INDO and the Molecular Geometry Adjusting Methods  
Yasuko SHINAGAWA and Y.SHINAGAWA / Int.J.Quant.Chem., 29(1986)361
- 59: Stereochemistry and Metal-ligand Interaction of Group VIII Low-valent Transition Metal Complexes. An ab-initio MO and Energy Decomposition Analysis Study  
S.SAKAKI / "Quantum Chemistry", A.VEILLARD ed., D.Reidel, (1986)319
- 60: Hydrogen-Bonding Energies between Guanine and Cytosine, and between Hypoxanthine and Cytosine  
Yoshihisa OHTA, Hidetsugu TANAKA, Yoshihiro BABA, Akihiro KAGEMOTO and Kichisuke NISHIMOTO / Rep.Prog.Polym.Phys.Jpn., 29(1986)817
- 61: Solvent Effect on the Hydrogen-Bonding Interaction between Adenine and Uracil  
Yoshihisa OHTA, Hidetsugu TANAKA, Yoshihiro BABA, Akihiro KAGEMOTO and Kichisuke NISHIMOTO / J.Phys.Chem., 90(1986)4438
- 62: Band Shape of Photoelectron Spectrum and Potential Energy Curve for Alkylamine  
Masao TAKAHASHI, Iwao WATANABE and Shigero IKEDA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 60(1987)9
- 63: Chemical Effects on the Hidden Satellites of Potassium  $K\alpha$  X-Ray Spectra  
Jun KAWAI, Chikatoshi SATOKO and Yohichi GOHSHI / J.Phys.C: Solid

- State Phys., 20(1987)69
- 64: Reactive Intermediates Produced in the Decomposition of 2-Diazoketone: Mechanism of the Wolff Rearrangement  
Minoru TSUDA, Setsuko OIKAWA and Kiyoshi NAGAYAMA /  
Chem.Pharm.Bull., 35(1987)1
- 65: Structural Analysis of a Molten (Li-Na-K)Cl Mixture of the Eutectic Composition by Means of X-Ray Diffraction and Molecular Dynamics Simulation  
Akira ENDOH, Toshio YAMAGUCHI, Isao OKADA and Hitoshi OHTAKI /  
J.Chem.Soc.Jpn., Chem.Indust.Chem., (1986)1492
- 66: A Molecular Dynamics Study of the Structures and Dynamic Properties of Molten  $\text{NaBeF}_3$  and  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$   
Koushi FURUHASHI, Junko HABASAKI and Isao OKADA / Mol.Phys.,  
59(1986)1329
- 67: On the Anomalous Transport Properties of  $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$   
Y.MATSUDA, M.SATO, M.ONODA AND K.NAKAO / J.Phys.C: Solid State Phys., 19(1986)6039
- 68: Superconductivity in  $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$   
Y.MATSUDA, M.ONODA and M.SATO / Physica, 143B(1986)243
- 69: Crystal Structure of Lithium Molybdenum Purple Bronze  $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$   
M.ONODA, K.TORIUMI, Y.MATSUDA and M.SATO / J.Solid State Chem.,  
66(1987)163
- 70: A Theoretical Analysis of the Jahn-Teller Effect in the Photoelectron Spectrum of Methane  
Kouichi TAKESHITA / J.Chem.Phys., 86(1987)329
- 71: Cyclization under Michael Reaction Conditions; I. Formation of Spiro Pyrone Derivatives from Ethyl 2-Cyano-2-alkenoates and Cyclohexanone  
Minoru IGARASHI, Yoshiharu NAKANO and Masashi YATSU / Synthesis,  
(1984)1075
- 72: Cyclization under Michael Reaction Conditions; II. Synthesis of 2-Azabicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene Derivatives from Alkylidenemalononitriles and Formation of Pyridine Derivatives

- Minoru IGARASHI, Yoshiharu NAKANO, Kazuhiro TAKEZAWA, Takeshi WATANABE and Shoichi SATO / *Synthesis*, (1987)68
- 73: Infrared Diode Laser and Millimeter-Wave Spectroscopy of the NCl Radical: Vibrational and Isotopic Dependences of Molecular Constants  
Chikashi YAMADA, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / *J.Mol.Spectrosc.*, 115(1986)105
- 74: Infrared Diode Laser Spectroscopy of the  $\nu_3$  Band of the Fluoromethyl Radical, CH<sub>2</sub>F  
Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / *J.Mol.Spectrosc.*, 116(1986)101
- 75: Infrared Diode Laser Spectroscopy of the SCl Radical in the X<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> State  
Chikashi YAMADA, James E.BUTLER, Kentarou KAWAGUCHI, Hideto KANAMORI and Eizi HIROTA / *J.Mol.Spectrosc.*, 116(1986)108
- 76: Diode Laser Spectroscopy of the BO<sub>2</sub> Radical: The  $\kappa^2\Sigma^- - 2\Pi_{3/2}$  Transition of the  $\nu_2$  Fundamental Band  
Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA / *J.Mol.Spectrosc.*, 116(1986)450
- 77: Microwave Spectroscopic Study of the GeF Radical  
Mitsutoshi TANIMOTO, Shuji SAITO, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / *J.Mol.Spectrosc.*, 116(1986)499
- 78: Submillimeter-Wave Spectroscopy of the <sup>15</sup>NCl Radical: Determination of Born-Oppenheimer Constants  
Chikashi YAMADA, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / *J.Mol.Spectrosc.*, 117(1986)134
- 79: Diode Laser Spectroscopy of the  $\nu_4$  (HCN Bend) Band of HCNH<sup>+</sup>  
Keiichi TANAKA, Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA / *J.Mol.Spectrosc.*, 117(1986)408
- 80: The Microwave Spectra of Deuterated Silanes, Germanes and Stannanes  
Keiichi OHNO, Hiroatsu MATSUURA, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / *J.Mol.Spectrosc.*, 118(1986)1

- 81: Magnetic Field Modulated Infrared Laser Spectroscopy of Molecular Ions: The  $\nu_1$  Band of  $\text{DCO}^+$   
Kentarou KAWAGUCHI, A.R.W.MCKELLAR and Eizi HIROTA / J.Chem. Phys., 84(1986)1146
- 82: The Microwave Spectrum of an Unstable Molecule, HPO  
Shuji SAITO, Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 84(1986)1157
- 83: Microwave Spectrum of the Boron Monoxide Radical, BO  
Mitsutoshi TANIMOTO, Shuji SAITO and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 84(1986)1210
- 84: Microwave-Optical Double Resonance of HNO. II. Rotational Spectrum in  $\tilde{\text{A}}^1\text{A}''(020)$   
Kojiro TAKAGI, Shuji SAITO, Tetsuo SUZUKI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 84(1986)1317
- 85: Infrared Diode Laser Kinetic Spectroscopy of the CCO Radical in the  $\tilde{\text{X}}^3\Sigma^-$  State Generated by the Excimer Laser Photolysis of Carbon Suboxide  
Chikashi YAMADA, Hideto KANAMORI, Hiroyuki HORIGUCHI, Soji TSUCHIYA and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 84(1986)2573
- 86: Infrared Diode Laser Study of the Hydrogen Bifluoride Anion:  $\text{FHF}^-$  and  $\text{FDF}^-$   
Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 84(1986)2953
- 87: Magnetic-Field-Modulated Infrared Laser Spectroscopy of the  $\text{HBF}^+$   $\nu_3$  Band  
Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA / Chem.Phys.Lett., 123(1986)1
- 88: Detection of the Silyl Radical  $\text{SiH}_3$  by Infrared Diode-Laser Spectroscopy  
Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / Phys.Rev.Lett., 56(1986)923
- 89: MD-Simulation of Molten (Li,K)Cl at the Eutectic Composition. Self-Exchange Velocities of Li- and K-Isotopes near the  $\text{Cl}^-$ -Ions  
Isao OKADA / Z.Naturforsch., 42a(1987)21
- 90: Kinetic and Theoretical Study on the Ion/Molecule Reactions of

Methoxymethyl Cation with Ammonia

- Satoshi OKADA, Yasuo ABE, Setsuo TANIGUCHI and Shinichi YAMABE /  
J. Am. Chem. Soc., 109(1987)295
- 91: Crystal and Molecular Structure of a Thiolate-Bridged Binuclear  
Nickel(II) Complex,  $[\text{Ni}_2(\text{SCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2)_2]\text{Br}_2$   
Masahiro MIKURIYA, Sigeo KIDA and Ichiro MURASE /  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 60(1987)1180
- 92: A Quantum Chemical Calculation of the  $\text{C}_6\text{H}$  Radical  
Akinori MURAKAMI, Kentarou KAWAGUCHI and Shuji SAITO / Publ.  
Astron. Soc. Jpn., 39(1987)189
- 93: Solitons in 1d Electron-Lattice Coupled Systems with Quarter  
Filled Band  
X. SUN and C. Q. WU / Solid State Commun., 61(1987)49
- 94: BCS Pairing Versus Bipolaron Crystallization in One- and Two-  
Dimensional Strongly Coupled Electron-Phonon Systems  
Keiichiro NASU / Physica, 143B(1986)229
- 95: Many-Polaron Theory for Superconductivity and Charge-Density Waves  
in a Strongly Coupled Electron-Phonon System with Quasi-Two-  
Dimensionality: An Interpolation between the Adiabatic Limit and  
the Inverse-Adiabatic Limit  
K. NASU / Phys. Rev. B, 35(1987)1748
- 96: Identification of Isomer Structures for Polycyclic Aromatic Com-  
pounds by Electron-Impact Mass Spectroscopy — Elimination Reaction  
of Hydrogen from Carbon Compounds Producing Graphite or Diamond —  
Toyotoshi UEDA and Zeper ABLIZ / Myojo Daigaku Kenkyu Kiyo,  
(1987)35
- 97: Theoretical Study of the Photodecomposition of s-Triazine  
Yoshihiro OSAMURA, Motonobu UNNO and Kenro HASHIMOTO /  
J. Am. Chem. Soc., 109(1987)1370
- 98: Electronic Structure of the Alkali-Metal Overlayers on the  $\pi$ -  
Bonded Si(111)2x1 Surface  
H. ISHIDA, K. TERAOKA and M. TSUKADA / Solid State Commun.,  
59(1986)365

- 99: Band-Structure Calculations for Boron Nitrides with Three Different Crystal Structures  
K.T.PARK, K.TERAKURA and N.HAMADA / J.Phys.C: Solid State Phys.,  
20(1987)1241
- 100: Electronic Theory of the Alloy Phase Stability of Cu-Ag, Cu-Au and Ag-Au Systems  
K.TERAKURA, T.OGUCHI, T.MOHRI and K.WATANABE / Phys.Rev.B,  
35(1987)2169
- 101: The Effects of Intermolecular Interactions on <sup>13</sup>C NMR Chemical Shifts. I. Methyl Alcohol  
T.YAMANOBE, I.ANDO and G.A.WEBB / J.Mol.Liquids, 33(1986)63
- 102: Does an Oxygen Function Stabilize the Sulfonyl Carbanion? Metalation of 1,3-Oxathiane 3,3-Dioxides  
Kaoru FUJI, Yoshihide USAMI, Kenzo SUMI, Masaru UEDA and Kanji KAJIWARA / Chem.Lett., (1986)1655
- 103: Direct Monte-Carlo Simulation on Rarefied Gas Flow through Orifices  
Masaru USAMI, Tetsuo FUJIMOTO and Seizo KATO / Fluid & Heat Eng.Res., 21(1986)17
- 104: Thermal Effect of Orifice Plate on Mass-Flow of Rarefied Gas  
Masaru USAMI, Tetsuo FUJIMOTO and Seizo KATO / Res.Rep.Fac.Eng. Mie Univ., 11(1986)13
- 105: Multi-Reference Cluster Expansion Theory and an Interaction of Hydrogen Molecule with Palladium  
H.NAKATSUJI and M.HADA / "Applied Quantum Chemistry", V.H.SMITH, Jr. et al. eds., D.Reidel, (1986)93
- 106: Geometries and Energies of the Excited States of Pyridazine Studied by SAC and SAC CI Calculations  
Masahide TERAZIMA, Seigo YAMAUCHI, Noboru HIROTA, Osamu KITAO and Hiroshi NAKATSUJI / Chem.Phys., 107(1986)81
- 107: Theoretical Study on the Catalytic Activities of Palladium for the Hydrogenation Reaction of Acetylene  
Hiroshi NAKATSUJI and Masahiko HADA / "Quantum Chemistry",

- A.VEILLARD ed., D.Reidel, (1986)477
- 108: Theoretical Study on the Chemisorption of a Hydrogen Molecule on Palladium  
H.NAKATSUJI, M.HADA and T.YONEZAWA / J.Am.Chem.Soc., 109(1987)1902
- 109: Anomalous Rotational-State Distribution of NO A State in UV Photo-dissociation of Rare Gas-NO van der Waals Complexes. Rotational Rainbow Effect  
Kenji SATO, Yohji ACHIBA, Hiroki NAKAMURA and Katsumi KIMURA / J.Chem.Phys., 85(1986)1418
- 110: Semiclassical Theory in Phase Space for Molecular Processes. III. Electronically Nonadiabatic Transitions in Multidimensional Systems  
Kazuo TAKATSUKA and Hiroki NAKAMURA / J.Chem.Phys., 85(1986)5779
- 111: Dissociative Recombination of  $H_2^+$ ,  $HD^+$  and  $D_2^+$  by Collisions with Slow Electrons  
Keiji NAKASHIMA, Hidekazu TAKAGI and Hiroki NAKAMURA / J.Chem. Phys., 86(1987)726
- 112: MQDT Treatment of Dynamic Processes Involving Superexcited States of Diatomic Molecules — Dissociative Recombination of Hydrogen Molecular Ions —  
Hiroki NAKAMURA, Keiji NAKASHIMA and Hidekazu TAKAGI / Oji International Seminar on Highly Excited States of Atoms and Molecules, (1986)39
- 113:  $He + H_2^+$  Ion-Molecule Reaction: A Comparison between Experimental and Quantum-Mechanical Results  
M.BAER, S.SUZUKI, K.TANAKA, I.KOYANO, H.NAKAMURA, Z.HERMAN and D.J.KOURI / Phys.Rev.A, 34(1986)1748
- 114: Quantum Infinite Order Sudden Approximation for Ion-Molecule Reaction: Treatment of the  $He + H_2^+$  System  
Michael BAER, Hiroki NAKAMURA and Donald J.KOURI / Int.J.Quant. Chem., Quant.Chem.Symp., 20(1986)483
- 115: A Quantum-Mechanical Study of Chemical Reaction and Charge-Transfer Processes in the  $(Ar + H_2)^+$  System

- Michael BAER, Hiroki NAKAMURA and Akihiko OHSAKI / Chem.Phys. Lett., 131(1986)468
- 116: New Implementation to Approximate Quantum Mechanical Treatment of Atom-Diatom Chemical Reactions  
Hiroki NAKAMURA, Akihiko OHSAKI and Michael BAER / J.Phys.Chem., 90(1986)6176
- 117: Carbon-14 Kinetic Isotope Effect in Reduction of Benzophenone with Lithium Isopropoxide  
Hiroshi YAMATAKA and Terukiyo HANAFUSA / Chem.Lett., (1987)643
- 118: The 5d ← 4f Excited States of [Ce(OH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup> II. A Discrete Variational X<sub>α</sub> Molecular-Orbital Approach  
Hiroshi KOBAYASHI, Keiko OKADA, Youkoh KAIZU, Noriaki HAMADA and Hirohiko ADACHI / Mol.Phys., 60(1987)561
- 119: Valence Electronic Structures of Tetrakis(alkylthio)tetrathiafulvalenes  
Kazuhiko SEKI, Tong B.TANG, Takehiko MORI, Wu Pei JI, Gunzi SAITO and Hiroo INOKUCHI / J.Chem.Soc., Faraday Trans.2, 82(1986)1067
- 120: Structural and Electrical Properties of (BEDT-TTF)(TCNQ)  
T.MORI and H.INOKUCHI / Solid State Commun., 59(1986)355
- 121: Crystal Structures of TTM-TTF Complexes  
Takehiko MORI, Peiji WU, Kenichi IMAEDA, Toshiaki ENOKI, Hiroo INOKUCHI and Gunzi SAITO / Synthetic Metals, 19(1987)545
- 122: Crystal Structure of the Mixed-Stacked Salt of Bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) and Tetracyanoquinodimethane (TCNQ)  
Takehiko MORI and Hiroo INOKUCHI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 60(1987)402
- 123: Crystal and Band Structures of an Organic Conductor β''-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub>  
Takehiko MORI, Fumiko SAKAI, Gunzi SAITO and Hiroo INOKUCHI / Chem.Lett., (1986)1037
- 124: Crystal Structure and Electrical Properties of an Organic Conductor δ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub>



- Takehiko MORI, Fumiko SAKAI, Gunzi SAITO and Hiroo INOKUCHI /  
Chem.Lett., (1986)1589
- 125: Crystal and Electronic Structures of (BEDT-TTF)AuCl<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>  
Takehiko MORI and Hiroo INOKUCHI / Chem.Lett., (1986)2069
- 126: Structural and Electrical Properties of (BEDT-TTF)<sub>3</sub>CuBr<sub>3</sub>  
Takehiko MORI, Fumiko SAKAI, Gunzi SAITO and Hiroo INOKUCHI /  
Chem.Lett., (1987)927
- 127: Ab Initio SCF MO Calculation on Model Compounds of Doped Poly-  
acetylene  
C.TANAKA, J.TANAKA and K.HIRAO / Synthetic Metals, 17(1987)19
- 128: An Important Metal Complex in the Asymmetric Synthesis of  $\alpha$ -Amino  
Acids. The Crystal and Molecular Structure of (-)<sub>546</sub>-((R)-  
Alaninato)((6R,8R)-6,8-dimethyl-2,5,9,12-tetraazatridecane)cobalt-  
t(III) Bromide Trihydrate, (-)<sub>546</sub>-[Co(R-ala)(1,5R,7R,11-Me<sub>4</sub>-2,3,2-  
tet)]Br<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O  
Morio YASHIRO, Masanobu AJIOKA, Shigenobu YANO, Koshiro TORIUMI,  
Tasuku ITO and Sadao YOSHIKAWA / Bull.Chem.Soc.Jpn.,  
59(1986)2255
- 129: Mechanism for Chiral Recognition of a Prochiral Center and for  
Asymmetric Induction in Asymmetric Syntheses of  $\alpha$ -Amino Acids Using  
Chiral Cobalt(III) Complexes. Crystal and Molecular Structures of  
(+)<sub>577</sub>-( $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -methylmalonato)((4R,6R)-4,6-dimethyl-1,9-  
diamino-3,7-diazanonane)cobalt(III) Perchlorate Monohydrate and  
(-)<sub>546</sub>-( $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -methylmalonato)((6R,8R)-6,8-dimethyl-2,5,9,12-  
tetraazatridecane)-cobalt(III) Bromide Trihydrate  
Morio YASHIRO, Masanobu AJIOKA, Shigenobu YANO, Koshiro TORIUMI,  
Tasuku ITO and Sadao YOSHIKAWA / Inorg.Chem., 25(1986)1709
- 130: Structures of One-Dimensional Pd<sup>II</sup>-Pd<sup>IV</sup> Mixed-Valence Complexes,  
[Pd<sup>II</sup>L][Pd<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>L]Y<sub>4</sub> (Y=ClO<sub>4</sub> and PF<sub>6</sub>), and Their Parent Pd<sup>II</sup> and  
Pd<sup>IV</sup> Complexes, [Pd<sup>II</sup>L](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and [Pd<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>L](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, with  
1,4,8,11-Tetraazacyclotetra-decane (L)  
Koshiro TORIUMI, Masahiro YAMASHITA, Haruko ITO and Tasuku ITO /  
Acta Cryst., C42(1986)963

- 131: Structure of the Linear Chain  
Tetraammineplatinum(II)diodotetraammineplatinum(IV) Hydrogensulfate Dihydrate  
Masako TANAKA, Ikuji TSUJIKAWA, Koshiro TORIUMI and Tasuku ITO /  
Acta Cryst., C42(1986)1105
- 132: 2,3,4,5-Tetrahydro-1,6-diethyl-3,4-propano-6a-thia(S<sup>IV</sup>)-  
1,3,4,6-tetra-azapentalene-2,5-dithione  
Noboru MATSUMURA, Masaaki TOMURA, Sigeo YONEDA and Koshiro  
TORIUMI / Chem.Lett., (1986)1047
- 133: Crystal Structures of Bromo-Bridged One-Dimensional Mixed-Metal  
Compounds, [Ni<sup>II</sup>(en)<sub>2</sub>][Pt<sup>IV</sup>Br<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> and  
[Pd<sup>II</sup>(en)<sub>2</sub>][Pt<sup>IV</sup>Br<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>  
Koshiro TORIUMI, Masahiro YAMASHITA and Ichiro MURASE / Chem.  
Lett., (1986)1753
- 134: Design of Novel Polymers with Metallic Conductivity: Poly-  
azacetylene and Polyboracetylene  
Kazuyoshi TANAKA, Katsuya UEDA, Tsuneaki KOIKE, Masanori ANDO and  
Tokio YAMABE / Phys.Rev.B, 32(1985)4279
- 135: Dynamic Perturbation Theory of Energy Transfer in Nonrigid Molecu-  
lar Systems: Vibrational Predissociation of I<sub>2</sub>He van der Waals  
Molecule  
Akitomo TACHIBANA, Masataka NAGAOKA and Tokio YAMABE / Int.J.  
Quant.Chem., 29(1986)1457
- 136: Vibronic Interaction in One-Dimensional Polymer  
Akitomo TACHIBANA, Takayuki INOUE, Tokio YAMABE and Kenzi HORI /  
Int.J.Quant.Chem., 30(1986)575
- 137: Electronic Properties of Mislanked Polypyrrole and Polythiophene  
Kazuyoshi TANAKA, Tokushige SHICHIRI and Tokio YAMABE / Synthetic  
Metals, 14(1986)271
- 138: Electron Transport Accompanying Molecular Vibration  
Akitomo TACHIBANA, Yoshihiro ASAI, Shogo IKEUCHI and Tokio YAMABE  
/ Synthetic Metals, 17(1987)149
- 139: Toward Vibronic Control of Organic Superconductivity

- Akitomo TACHIBANA, Takayuki INOUE, Hiroyuki FUENO, Tokio YAMABE  
and Kenzi HORI / *Synthetic Metals*, 19(1987)99
- 140: Stability of the Reaction Coordinate in the Unimolecular Reaction  
of Thioformaldehyde  
Akitomo TACHIBANA, Iwao OKAZAKI, Masahiko KOIZUMI, Kenzi HORI and  
Tokio YAMABE / *J.Am.Chem.Soc.*, 107(1985)1190
- 141: Quantum Mechanical Stability of Reaction Coordinate in the Uni-  
molecular Reaction of Silanone  
Akitomo TACHIBANA, Hiroyuki FUENO and Tokio YAMABE /  
*J.Am.Chem.Soc.*, 108(1986)4346
- 142: Tunneling Reaction Path for the Interaction of Silicon Atom and  
Water  
Akitomo TACHIBANA, Masahiko KOIZUMI, Hiroyuki TERAMAE and Tokio  
YAMABE / *J.Am.Chem.Soc.*, 109(1987)1383
- 143: Numerical Calculations of Electrostatic Potentials of Protein-  
Solvent Systems by the Self Consistent Boundary Method  
Haruki NAKAMURA and Shinichi NISHIDA / *J.Phys.Soc.Jpn.*,  
56(1987)1609
- 144: Prediction of the Occurrence of the  $\sigma$  Phase in Fe-Cr-Ni Alloys  
H.EZAKI, M.MORINAGA, N.YUKAWA and H.ADACHI / *Phil.Mag.A*,  
53(1986)709
- 145: Alloy Design of Superalloys by the d-Electrons Concept  
N.YUKAWA, M.MORINAGA, H.EZAKI and Y.MURATA / "High Temperature  
Alloys for Gas Turbines and Other Applications 1986", D.Reidel,  
(1986)935
- 146: X-Ray Determination of the Atomic Displacements in NbC<sub>0.72</sub>  
M.MORINAGA, K.OHSHIMA, J.HARADA and S.OTANI / *J.Appl.Cryst.*,  
19(1986)417
- 147: Molecular Dynamics and X-Ray Diffraction Study of Aqueous Be-  
ryllium(II) Chloride Solutions  
T.YAMAGUCHI, H.OHTAKI, E.SPOHR, G.PALINKAS, K.HEINZINGER and  
M.M.PROBST / *Z.Naturforsch.*, 41a(1986)1175
- 148: The Structure of Liquid N-Methylformamide by Means of X-Ray Di-

- ffraction and Ab Initio LCGO-MO-SCF Calculations  
 Hitoshi OHTAKI, Sumiko ITOH and Bernd M.RODE / Bull.Chem.Soc.  
 Jpn., 59(1986)271
- 149: A Molecular Dynamics Study of the Structure of an LiCl·3H<sub>2</sub>O Solution  
 K.TANAKA, N.OGITA, Y.TAMURA, I.OKADA, H.OHTAKI, G.PALINKAS,  
 E.SPOHR and K.HEINZINGER / Z.Naturforsch., 42a(1987)29
- 150: An X-Ray Diffraction Study of Aqueous Thallium(I) Malonate  
 Solutions  
 Toshio YAMAGUCHI, The late Yoshirou TANAKA, Kazuhiko OZUTSUMI,  
 Hitoshi OHTAKI and Asao KUSUMEGI / J.Chem.Soc.Jpn.,  
 Chem.Indust.Chem., (1986)1484
- 151: Experimental and Theoretical Analysis of the Factors Determining  
 the Conformation and Stability of Singlet Carbene  
 Hideo TOMIOKA, Tsugunori SUGIURA, Yoshinao MASUMOTO, Yasuji  
 IZAWA, Satoshi INAGAKI and Koji IWASE / J.Chem.Soc., Chem.  
 Commun., (1986)693
- 152: Electronic Band Structures of NiAs-Type Compounds: I. Non-Magnetic  
 State  
 Kazuko MOTIZUKI, Keiko KATOH and Akira YANASE / J.Phys.C: Solid  
 State Phys., 19(1986)495
- 153: LCAO-X<sub>α</sub>-Force Study on Stable Structures of Si<sub>6</sub> and Si<sub>10</sub> Clusters  
 Susumu SAITO, Shuhei OHNISHI, Chikatoshi SATOKO and Satoru SUGANO  
 / J.Phys.Soc.Jpn., 55(1986)1791
- 154: Potential Energy Surfaces and the Rates of the Reaction OH + OH →  
 H<sub>2</sub>O + O  
 Takayuki FUENO / "Applied Quantum Chemistry", V.H.SMITH, Jr. et  
 al. eds., D.Reidel, (1986)33
- 155: Ab-Initio Molecular Orbital Studies of Structure and Reactivity of  
 Transition Metal-Oxo Compounds  
 K.YAMAGUCHI, Y.TAKAHARA and T.FUENO / "Applied Quantum  
 Chemistry", V.H.SMITH, Jr. et al. eds., D.Reidel, (1986)155
- 156: A Generalized MO (GMO) Approach to Unstable Molecules with Quasi-

- Degenerate Electronic States: Ab Initio GMO Calculations of Inter-molecular Effective Exchange Integrals and Designing of Organic Magnetic Polymers  
Kizashi YAMAGUCHI, Yasuyuki TOYODA and Takayuki FUENO / Synthetic Metals, 19(1987)81
- 157: Ab Initio and Semiempirical MO Calculations of Intermolecular Effective Exchange Integrals between Organic Radicals. Designing of Organic Ferromagnet, Ferrimagnet and Ferromagnetic Conductors  
Kizashi YAMAGUCHI, Yasuyuki TOYODA, Masayoshi NAKANO and Takayuki FUENO / Synthetic Metals, 19(1987)87
- 158: Fluorescence Quenching Dynamics of Tryptophan in Proteins: Effect of Internal Rotation under Potential Barrier  
Fumio TANAKA and Noboru MATAGA / Biophys.J., 51(1987)487
- 159: New Organic Conductors Based on AzaTCNQ  
H.URAYAMA, G.SAITO, T.INABE, T.MORI and Y.MARUYAMA / Synthetic Metals, 19(1987)469
- 160: Electronic Structure of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  by APW Method  
Katsuhiko TAKEGAHARA, Hisatomo HARIMA and Akira YANASE / Jpn.J. Appl.Phys., 26(1987)L352
- 161: Electronic Structure of Perovskite  $\text{LaCuO}_3$   
Katsuhiko TAKEGAHARA / Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987)L437
- 162: APW Band Structure of Cubic  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$   
Katsuhiko TAKEGAHARA and Tadao KASUYA / J.Phys.Soc.Jpn., 56(1987)1478
- 163: Valence Isomerization of the Radical Cations of Bicyclopentanes in  $\gamma$ -Irradiated Low-Temperature Freon Matrices  
Kiminori USHIDA, Tadamasa SHIDA and John C.WALTON / J.Am.Chem.Soc., 108(1986)2805
- 164: On the Singly Bridged Structure of the Radical Cation of Dicyclopentadiene: Combined Studies of Photoelectron Spectrum, Electronic Absorption Spectrum, and MO Calculations  
Takamasa MOMOSE, Tadamasa SHIDA and Tsunetoshi KOBAYASHI / Tetrahedron, 42(1986)6337

- 165: Conformation of Functional Groups of Cellulose Free Chains  
Kouyoh KITSUTA and Hideyuki KONISHI / Mokuzai Gakkaishi,  
33(1987)199
- 166: Calorimetric and Spectrophotometric Studies of Chloro Complexes of  
Nickel(II) and Zinc(II) Ions in N,N-Dimethylformamide  
Shin-ichi ISHIGURO, Kazuhiko OZUTSUMI and Hitoshi OHTAKI /  
Bull.Chem.Soc.Jpn., 60(1987)531
- 167: Prediction of IR Intensities of Bending Fundamentals in 2,4-  
Pentadienenitrile by the Combination of Ab Initio Calculation and  
Experimental Parameters  
Masakatsu UYEMURA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 59(1986)1303
- 168: Quantum Chemical Interpretation of Oxidation Number with Ab Initio  
Molecular Orbital Wavefunctions  
Keiko TAKANO, Haruo HOSOYA and Suehiro IWATA / "Applied Quantum  
Chemistry", V.H.SMITH, Jr. et al. eds., D.Reidel, (1986)375
- 169: Quantum Chemical Interpretation of Oxidation Number with Ab Initio  
Molecular Orbital Wave Functions  
Keiko TAKANO, Haruo HOSOYA and Suehiro IWATA / J.Chem.Soc.Jpn.,  
Chem.Indust.Chem., (1986)1395
- 170: Electronic Absorption Spectra and Electron Transport Properties of  
1-Benzothiopyrylium Ions  
Hiroyuki NAKAZUMI, Hisayoshi SHIOZAKI, Shigeru WATANABE and  
Teijiro KITAO / Dyes and Pigments, 8(1987)25
- 171: Synthesis and Absorption Spectra of Triarylmethane Dyes Containing  
a Benzothiopyran Ring  
Hiroyuki NAKAZUMI, Takeshi KURIYAMA and Teijiro KITAO / J.Jpn.  
Soc.Colour Mat., 59(1986)747
- 172: Computer-Assisted Structure Elucidation Based on the Interdepend-  
ent Analysis of  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectra  
Kimito FUNATSU, Carlos A.DEL CARPIO and Shin-ichi SASAKI / Com-  
put.Enhanced Spectrosc., 3(1986)133
- 173: An Ab Initio Calculation of Vibrational States of the  $\text{H}_3\text{O}^+$  Ion  
Norihiro SHIDA, Kiyoshi TANAKA and Kimio OHNO / "Applied Quantum

- Chemistry", V.H.SMITH, Jr. et al. eds., D.Reidel, (1986)421
- 174: New Approach to Minimal Basis Set with Localized Orbitals. II.  
Improvement of the Single-Site Approximation  
T.HOSHINO, T.ASADA and K.TERAKURA / Phys.Rev.B, 34(1986)8933
- 175: Improvement in Evaluating the Logarithmic Hilbert Transform in  
Phase Retrieval  
N.NAKAJIMA / Opt.Lett., 11(1986)600
- 176: Two-Dimensional Phase Retrieval Using the Logarithmic Hilbert  
Transform and the Estimation Technique of Zero Information  
N.NAKAJIMA and T.ASAKURA / J.Phys.D: Appl.Phys., 19(1986)319
- 177: Hydrogenolysis of Small Cycloalkanes, XIII: Hydrogenation of  
Homocubane Derivatives  
Eiji OSAWA, Ingrid SCHNEIDER, Kennet J.TOYNE and Hans MUSSO /  
Chem.Ber., 119(1986)2350
- 178: Hydrogenolysis of Small Cycloalkanes, XIV: Hydrogenation of De-  
ltacyclane  
Hans MUSSO, Eiji OSAWA and Ingrid SCHNEIDER / Chem.Ber.,  
119(1986)2362
- 179: Hydrogenolysis of Cubane  
Reinhard STOBBER, Hans MUSSO and Eiji OSAWA / Tetrahedron,  
42(1986)1757
- 180: Computation of Vicinal Coupling Constants in Tetra- and Hexa-  
Alditol Peracetates Using Molecular Mechanics. A Rational Approach  
to Conformational Analysis in Solution  
Satoru MASAMUNE, Philip MA, Richard E.MOORE, Teruyo FUJIYOSHI,  
Carlos JAIME and Eiji OSAWA / J.Chem.Soc., Chem.Comm.,  
(1986)261
- 181: Generation of Long Carbon-Carbon Single Bonds in Strained  
Molecules by Through-Bond Interaction  
Eiji OSAWA and Ken KANEMATSU / Mol.Struct.Energetics, 3(1986)329
- 182: Conformational Energy Analysis of Substituted Diphenylethanes  
Part XI. Molecular Mechanics of Diastereoisomeric 1,4-Disubstituted  
2,3-Diphenylbutanes

- Petko M.IVANOV, Eiji OSAWA and Ivan G.POJARLIEFF / J.Mol.Struct.,  
144(1986)101
- 183: Effects of Substituents on the Length of Central C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)  
Bond in Anthracene Photodimers and Related Molecules  
Dennis A.DOUGHERTY, Chang Sun CHOI, Gerd KAUPP, Andrzej B.BUDA,  
Jerzy M.RUDZINSKI and Eiji OSAWA / J.Chem.Soc.Perkin Trans.,  
2(1986)1063
- 184: Strain Energy Considerations in the Photochemical [ $\Pi^2 + \Pi^2$ ] Cage  
Cyclisations. A Case Study en Route to [6]-Prismane  
Goverdhan MEHTA, S.PADMA, Eiji OSAWA, Dora A.BARBIRIC and  
Y.MOCHIZUKI / Tetrahedron Lett., 28(1987)1295
- 185: Refinement of Molecular Mechanics Parameters for Biphenyl and  
Naphthalene  
Seiji TSUZUKI, Kazutoshi TANABE, Yoshinobu NAGAWA, Hiroshi  
NAKANISHI and Eiji OSAWA / J.Chem.Soc.Jpn., Chem.Indust.Chem.,  
(1986)1607
- 186: Stereocontrolled Synthesis of American Cockroach Sex Pheromone,  
Periplanone B  
Takashi TAKAHASHI, Yutaka KANDA, Hisao NEMOTO, Kyoko KITAMURA,  
Jiro TSUJI and Yoshimasa FUKAZAWA / J.Org.Chem., 51(1986)3393
- 187: Ionization of the Ammonia Dimer: Proton Transfer in the Ionic  
State  
Shinji TOMODA / Chem.Phys., 110(1986)431
- 188: Structures, Stability and Reactivity of Doubly Bonded Compounds  
Containing Silicon or Germanium  
S.NAGASE, T.KUDO and K.ITO / "Applied Quantum Chemistry", V.H.  
SMITH, Jr. et al. eds., D.Reidel, (1986)249
- 189: A Comparative Study of Conformational Properties of Saturated  
Silicon and Carbon Compounds  
Kouji TASHIRO, Minako UNNO, Shigeru NAGASE and Hiroyuki TERAMAE /  
J.Chem.Soc.Jpn., Chem.Indust.Chem., (1986)1404
- 190: Theoretical Transition Structures for Radical Additions to Alkenes  
K.N.HOUK, Michael N.PADDON-ROW, D.C.SPELLMEYER, Nelson G.RONDAN



- and Shigeru NAGASE / J.Org.Chem., 51(1986)2874
- 191: Reaction of 1-Aryl-3-Chloropropenes with Grignard Reagents.  
Nucleophilic Substitution Versus Single-Electron Transfer  
Kiyoshige MURAOKA, Masatomo NOJIMA, Shigekazu KUSABAYASHI and  
Shigeru NAGASE / J.Chem.Soc.Perkin Trans., 2(1986)761
- 192: Theoretical Study of Silanethione ( $H_2Si=S$ ) in the Ground, Excited  
and Protonated States: Comparison with Silanone ( $H_2Si=O$ )  
Takako KUDO and Shigeru NAGASE / Organometallics, 5(1986)1207
- 193: Transition Structures and Barriers for the 1,2-H Shifts in Di-  
phosphene ( $HP=PH$ ), Phosphazene ( $HP=NH$ ) and Diimide ( $HN=NH$ ). A  
Theoretical Study of the Singlet and Triplet States  
Keiji ITO and Shigeru NAGASE / Chem.Phys.Lett., 126(1986)531
- 194: MR CI Calculations of the Low-Lying Excited States of Silanone  
( $H_2Si=O$ )  
Takako KUDO and Shigeru NAGASE / Chem.Phys.Lett., 128(1986)507
- 195: Strain and Structures in the Silicon Analogues of Tetrahedrane,  
Prismane and Cubane. A Theoretical Study  
Shigeru NAGASE, Mari NAKANO and Takako KUDO / J.Chem.Soc.,  
Chem.Comm., (1987)60
- 196: MD Computer Simulation for the Molten 60 mol%  $AlCl_3$  -40 mol% NaCl  
Mixture  
Takayuki MUNETA and Nobuyuki KOURA / Denki Kagaku, 55(1987)65
- 197: Coulomb Effects on the Carbon 1s XPS in Doped Polyacetylene  
M.SASAI and H.FUKUTOME / Solid State Commun., 58(1986)735
- 198: Energy Dissipation Mechanism of the Optically Excited Molecules in  
Solvents: A Trajectory Study for a Photoisomerization Process of  
the  $\pi$ -Conjugated Molecule in Ar and Water  
Iwao OHMINE / J.Chem.Phys., 85(1986)3342
- 199: Integral Equation and Monte Carlo Study on Hydrophobic Effects:  
Size Dependence of Apolar Solutes on Solute-Solute Interactions and  
Structures of Water  
Hideki TANAKA / J.Chem.Phys., 86(1987)1512
- 200: An Ab Initio Calculation of the Infrared Spectrum and Tautomerism

of Guanine

- Z.LATAJKA, W.B.PERSON and K.MOROKUMA / J.Mol.Struct., Theochem, 135(1986)253
- 201: Stretching Force Constants of the  $H_3N \cdots LiF$  Lithium Bonded and  $H_3N \cdots HF$  Hydrogen-Bonded Complexes: Comparison Study at the SCF Level  
Z.LATAJKA, Keiji MOROKUMA, Henryk RATAJCZAK and W.J.ORVILLE-THOMAS / J.Mol.Struct., Theochem, 135(1986)429
- 202: Transition State for Carbonyl and Olefin Insertion Reactions  
Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / "Quantum Chemistry", A.VEILLARD ed., D.Reidel, (1986)351
- 203: Mechanism of Carbonyl Insertion Reaction of Pd and Pt Complexes. An Ab Initio MO Study  
Nobuaki KOGA and Keiji MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 108(1986)6136
- 204: Theoretical Study of Structures and Energies of  $[HCOO]^+$  and  $[COOH]^+$  and Their Rearrangement  
J.G.YU, X.Y.FU, R.Z.LIU, K.YAMASHITA, N.KOGA and K.MOROKUMA / Chem.Phys.Lett., 125(1986)438
- 205: A Molecular Orbital Study of Protonated  $N_2O$   
Koichi YAMASHITA and Keiji MOROKUMA / Chem.Phys.Lett., 131(1986)237
- 206: Estimates of Molecular Effects on the Neutrino Mass Determination by Triton  $\beta$  Decay  
Jiro ARAFUNE, Nobuaki KOGA, Keiji MOROKUMA and Tadashi WATANABE / J.Phys.Soc.Jpn., 55(1986)3806
- 207: Molecular Final-State Interactions in Triton  $\beta$  Decay  
Jiro ARAFUNE, Nobuaki KOGA, Keiji MOROKUMA and Tadashi WATANABE / J.Phys.Soc.Jpn., 55(1986)3813
- 208: Ab Initio Derivative Calculation of Vibrational Circular Dichroism  
Keiji MOROKUMA and Hiromu SUGETA / Chem.Phys.Lett., 134(1987)23
- 209: Orientation Distribution Function of Non-Crystalline Chain Segments in Biaxially Stretched Polymeric Films  
Kouji SUZUKI, Sadao HIBI, Eiji NAKANISHI, Matsuo MAEDA and

- Masayuki MAKIHARA / Kobunshi Ronbunshu, 44(1987)207
- 210: Re-Orientation of Molecular Chain Axis and Behaviors of Plastic Deformation in the Off-Angle Re-Stretching of Rolled High Density Polyethylene  
Takashi TORII, Katsuhiko SUMITA, Sadao HIBI, Eiji NAKANISHI, Matsuo MAEDA and Kouichi FUJIMOTO / Kobunshi Ronbunshu, 44(1987)331
- 211: Expansion Coefficients in Averaging Fourth-Rank Tensors in Terms of Jacobi's Polynomials  
Sadao HIBI, Toshiyasu KATSUNO, Akihiro YOKOYAMA, Eiji NAKANISHI, Matsuo MAEDA and Shunji NOMURA / Kobunshi Ronbunshu, 44(1987)341
- 212: Analyses of Deformation Band with Characteristic Curves and Re-Orientation Behaviors of Molecular Chain Axis with the Model of Plastic Slippage  
Takashi TORII, Sadao HIBI, Katsuhiko SUMITA, Eiji NAKANISHI, Matsuo MAEDA and Kouichi FUJIMOTO / Kobunshi Ronbunshu, 44(1987)361
- 213: PVT Relation and Density-Dependent Local Composition for Super-Critical and Sub-Critical Fluid Mixtures of Lennard-Jones Molecules  
Koichiro NAKANISHI, Yoshinori ADACHI and Ichiro FUJIHARA / Fluid Phase Equilibria, 29(1986)347
- 214: Localized Orbital Approach to Carbon Clusters  
K.TERAKURA, T.HOSHINO and T.ASADA / "Microclusters", S.SUGANO, Y.NISHINA, S.OHNISHI eds., Springer-Verlag, (1987)257
- 215: Molecular Structure of the Gauche and Trans Conformers of Ethylamine as Studied by Gas Electron Diffraction  
Yoshiaki HAMADA, Masamichi TSUBOI, Kaoru YAMANOUCI and Kozo KUCHITSU / J.Mol.Struct., 146(1986)253
- 216: Pyrolysis of Amines: Infrared Spectrum of C-Cyanomethanimine  
Yoshiaki HAMADA, Masamichi TSUBOI, Taisuke NAKANAGA, Harutoshi TAKEO and Chi MATSUMURA / J.Mol.Spectrosc., 117(1986)308
- 217: Application of Ab Initio MO Method to Vibrational Spectroscopy  
Yoshiaki HAMADA / Bunko Kenkyu, 35(1986)269

- 218: Theory of the Reionization Process Observed in Low-Energy He<sup>+</sup>-Surface Scattering  
Shinji TSUNEYUKI and Masaru TSUKADA / Phys.Rev.B, 34(1986)5758
- 219: Electronic Structure of [Polymerized N-Butyl-O-Titanate + Methanol Complex by DV-X<sub>α</sub> Cluster Calculations  
Takako SHINODA, Nobuyuki SHIMA and Masaru TSUKADA / Surf.Sci., 163(1985)121
- 220: Theory of Electron Attachment of Van der Waals Microclusters  
M.TSUKADA, N.SHIMA, S.TSUNEYUKI and H.KAGESHIMA / "Microclusters", S.SUGANO, Y.NISHINA, S.OHNISHI eds., Springer-Verlag, (1987)174
- 221: A Microscopic Theory of the Alkali Overlayer Plasmons on Metal Surfaces  
Hiroshi ISHIDA and Masaru TSUKADA / Surf.Sci., 169(1986)225
- 222: Why is the η<sup>1</sup>-C Coordination Mode Preferred for CO<sub>2</sub> in [Co(N,N'-Ethylenebis(salicydeneamino))(CO<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>? An Ab-Initio MO Study  
S.SAKAKI and A.DEDIEU / J.Organomet.Chem., 314(1986)C63
- 223: Nucleophilic Attack upon Ethylene Co-Ordinated to Mercury(II): A Molecular-Orbital Study concerning the Origin of the Acceleration by Hg<sup>II</sup>  
Shigeyoshi SAKAKI, Katsuhiko MARUTA and Katsutoshi OHKUBO / J.Chem.Soc.Dalton Trans., (1987)361
- 224: Model Potentials for Molecular Calculations. I. The sd-MP Set for Transition Metal Atoms Sc through Hg  
Yoshiko SAKAI, Eisaku MIYOSHI, Mariusz KLOBUKOWSKI and Sigeru HUZINAGA / J.Comput.Chem., 8(1987)226
- 225: Model Potentials for Molecular Calculations. II. The spd-MP Set for Transition Metal Atoms Sc through Hg  
Yoshiko SAKAI, Eisaku MIYOSHI, Mariusz KLOBUKOWSKI and Sigeru HUZINAGA / J.Comput.Chem., 8(1987)256
- 226: Binding Specificity of Papain and Cathepsin B  
Kenji AKAHANE and Hideaki UMEYAMA / Enzyme, 36(1986)141
- 227: A New Method for Calculating Hydrophobic Interaction Energy in the

Biological System

- Kenji AKAHANE and Hideaki UMEYAMA / Chem.Pharm.Bull.,  
34(1986)3492
- 228:  $^{13}\text{C}$  NMR Chemical Shifts and Electronic Structure of Cis and Trans Polyacetylenes as Studied by Tight-Binding Theory within the INDO/S Framework  
Takeshi YAMANOBE, Isao ANDO and Graham A.WEBB / J.Mol.Struct.,  
Theochem, 151(1987)191
- 229: Sterically Protected Unusual Phosphorus Compounds in Lower Co-ordination States: Diphosphenes, Phosphaethylenes, and 1-Phospha- and 1,3-Diphosphaallenes  
Masaaki YOSHIFUJI, Kozo TOYOTA, Katsuhiko SHIBAYAMA, Takashi HASHIDA and Naoki INAMOTO / Phosphorus and Sulfur, 30(1987)527
- 230: Conformations of Cyclo(L- or D-Phe-L-Pro-Aca) and Cyclo(L-Pro-L- or D-Phe-Aca) Cyclized Dipeptide Models for Specific Types of  $\beta$ -Bends  
Hiroshige MIZUNO, Sannamu LEE, Hideaki NAKAMURA, Yasushi KODERA, Tetsuo KATO, Nobuhiro GO and Nobuo IZUMIYA / Biophys.Chem.,  
25(1986)73
- 231: A Conformational Study of Polypeptides in Solution by  $^1\text{H}$ -nmr and Distance Geometry  
Tadayasu OHKUBO, Yuji KOBAYASHI, Yasutsugu SHIMONISHI, Yoshimasa KYOGOKU, Werner BRAUN and Nobuhiro GO / Biopolymers,  
25(1986)S123
- 232: 電荷密度波での光励起と格子緩和 —ハロゲン架橋型一次元金属錯体—  
那須奎一郎、山下正廣、三谷忠興、栗田 進  
日本物理学会誌 41 (1986) 317
- 233: SUPER-SPIN COÖINGのベクトル化による高速モンテカルロ・シミュレーション  
津田義典、森 正寿、中村 彰  
情報処理学会第33回全国大会講演論文集 (1986) 261
- 234: 自由励起子自己局在化の動力学 —中間結合領域での新展開—  
那須奎一郎  
固体物理<光物性、電子格子相互作用>特集号 (1987) 75

- 235： トンネル理論の最近の問題  
那須奎一郎  
東北大通研シンポジウム「トンネル現象の物理と応用」 (1987) 78
- 236： ヘムと電子の計算化学  
柏木 浩  
蛋白質 核酸 酵素 32 (1987) 711
- 237： ガラス転移のシミュレーション  
能勢修一  
シンポジウム「液体金属－構造と電子物理性－」 10 (1987) 393

## 2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況（昭和62年6月30日現在）

〈コード〉	〈名 前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
AA0	諸熊奎治	( 9 )	9	200 201 202 203 204 205 206 207 208
AA1	里子允敏	( 6 )	3	35 63 153
AA2	廣田栄治	(12)	17	73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 92
AA3	高谷秀正	( 3 )	0	
AA4	岩村秀	( 3 )	0	
AA5	鳥海幸四郎	( 2 )	8	52 69 128 129 130 131 132 133
AA6	柏木浩	( 4 )	2	30 236
AB0	木村啓作	( 2 )	0	
AB1	森健彦	( 2 )	9	119 120 121 122 123 124 125 126 159
AB2	小谷野猪之助	( 3 )	1	113
AB8	正畠宏祐	( 5 )	0	
AC1	福井一俊	( 6 )	0	
AC6	宇田川康夫	( 5 )	0	
AC7	花崎一郎	( 7 )	0	
AD4	中村宏樹	( 4 )	8	109 110 111 112 113 114 115 116
AD7	吉原経太郎	( 5 )	0	
AD8	山崎巖	( 4 )	0	
AE6	那須奎一郎	( 3 )	7	10 11 94 95 232 234 235
AE8	大峰巖	( 3 )	3	197 198 199
AF0	北川禎三	( 3 )	0	
AF6	手老省三	( 1 )	1	52
AG1	米原博人	( 4 )	0	
AG5	佐藤正俊	( 4 )	3	67 68 69
AG8	西本吉助	( 1 )	2	60 61
AH0	丸山有成	( 3 )	1	159
AH1	M.BAER	( 1 )	4	113 114 115 116
AH3	長岡伸一	( 1 )	0	
AH5	諸熊奎治	( 2 )	0	
AH6	山崎巖	( 4 )	0	
AH7	柏木浩	( 4 )	0	
AH8	中西浩一郎	( 1 )	1	213
AH9	石黒慎一	( 3 )	2	150 166
AIO	御厨正博	( 3 )	1	91

<コード>	<名 前>	<メンバ数>	<論文数>	<論文番号>
AI1	J.M.LEE	( 1)	0	
AI2	Z.J.TIAN	( 1)	0	
AI3	C.DANIEL	( 1)	0	
AI4	X.SUN	( 2)	1	93
AI5	P.N.SKANCKE	( 1)	0	
AI6	K.KEMNITZ	( 1)	0	
AI7	S.COSTA	( 1)	0	
AI8	I.ROEGGEN	( 1)	0	
AI9	S.Q.JIN	( 1)	0	
BA1	佐々木不可止	( 1)	0	
BA4	酒井章吾	( 1)	0	
BA5	榊茂好	( 1)	3	59 222 223
BA7	山口裕之	( 1)	0	
BB5	山崎秀郎	( 1)	0	
BC0	長村吉洋	( 1)	3	36 37 97
BF1	今村詮	( 1)	1	41
BG5	山口兆	( 1)	3	155 156 157
BI4	高木秀一	( 1)	2	111 112
BL0	塚田捷	( 1)	5	98 218 219 220 221
BL8	北原和夫	( 1)	0	
BM2	神谷健秀	( 1)	0	
BM6	斉藤稔	( 1)	0	
BM8	林久治	( 1)	0	
BM9	加藤重樹	( 1)	0	
BN3	喜多雅一	( 1)	0	
BN4	田中英次	( 1)	0	
BN7	太田勝久	( 1)	0	
BN8	海老原昌弘	( 1)	0	
BN9	山内脩	( 1)	0	
B00	竹内孝江	( 1)	0	
B01	田仲二朗	( 2)	1	127
B02	浦山初果	( 1)	1	159
B03	菅田宏	( 1)	1	208
B04	秦野富世	( 1)	0	
B05	手木芳男	( 1)	0	



<コード>	<名 前>	<メンバ数>	<論文数>	<論文番号>
B06	田浦俊明	( 1)	0	
B07	中島慶治	( 1)	2	111 112
CA4	郷信広	( 9)	2	230 231
CA8	片岡洋右	( 5)	2	53 54
CB0	佐々木教祐	( 4)	0	
CB2	梅山秀明	( 6)	2	226 227
CB4	妹尾康喜	( 1)	0	
CB7	笛野高之	( 7)	4	154 155 156 157
CB8	生田茂	( 1)	4	44 45 46 47
CC0	G.G.HALL	( 9)	0	
CC1	津田穰	( 3)	4	28 29 51 64
CC2	中辻博	( 7)	4	105 106 107 108
CC7	浅田寿生	( 5)	4	174 175 176 214
CD0	東原秀和	( 6)	1	213
CD1	岡田勲	( 5)	6	21 22 65 66 89 149
CD2	榑茂好	( 2)	3	59 222 223
CD5	北浦和夫	( 9)	2	60 61
CD7	小西英之	( 6)	2	48 165
CE0	大野公男	(16)	4	27 70 92 173
CE1	野村興雄	( 1)	1	44
CE3	楠勲	( 2)	0	
CE5	広田文彦	( 2)	1	30
CE6	加藤博史	( 5)	0	
CE9	前田松夫	( 9)	4	209 210 211 212
CF2	足立裕彦	( 1)	2	118 144
CF8	佐々木慎一	( 9)	3	55 56 172
CG1	鈴木哲	( 2)	0	
CG4	柴田周三	( 3)	0	
CG9	相田美砂子	( 4)	4	12 13 33 34
CH2	六田嘉明	( 1)	0	
CH5	尾中証	( 1)	1	6
CH6	松本志郎	( 6)	1	15
CH8	森永正彦	( 2)	3	144 145 146
CJ0	山高博	( 2)	1	117
CJ1	尾形照彦	( 1)	2	19 20
CJ5	松為宏幸	( 2)	0	

<コード>	<名 前>	<マン数>	<論文数>	<論文番号>
CJ6	大沢映二	( 4)	9	177 178 179 180 181 182 183 184 185
CK0	桜井実	( 2)	1	39
CK1	今村詮	( 7)	5	16 17 41 42 43
CK2	細矢治夫	( 2)	2	168 169
CK6	佐々木喜男	( 5)	0	
CK7	小杉信博	( 1)	0	
CK9	伊藤礼吉	( 5)	0	
CL4	田中文夫	( 1)	1	158
CL6	寺倉清之	( 4)	6	98 99 100 174 214 221
CL7	志田忠正	( 4)	2	163 164
CL8	山本正夫	( 1)	0	
CL9	加藤夏樹	( 1)	0	
CM4	宮崎榮三	( 3)	0	
CN1	竹中章郎	( 3)	0	
CN3	大瀧仁志	( 5)	10	21 22 23 24 65 147 148 149 150 166
CN5	山口豪	( 4)	1	26
C01	後藤良宣	( 4)	0	
C05	山辺信一	( 1)	5	31 32 49 50 90
C06	広田穰	( 2)	1	25
C07	永瀬茂	( 3)	8	188 189 190 191 192 193 194 195
CP0	平川暁子	( 4)	3	215 216 217
CP5	吉川研一	( 1)	0	
CP7	高橋憲助	( 3)	0	
CP9	吉川典彦	( 3)	1	38
CQ1	伊藤正時	( 6)	4	1 2 3 4
CQ2	岡本宏	( 3)	0	
CQ3	垣谷俊昭	( 2)	0	
CQ4	長谷川勘一	( 2)	0	
CQ5	田中清明	( 2)	0	
CQ6	寺田幸正	( 1)	0	
CQ8	樋口治郎	( 1)	1	52
CR4	岩田末廣	(12)	6	14 36 37 97 168 169
CR7	本多満男	( 1)	0	
CR9	寺岡義博	( 1)	0	
CS1	山口克	( 5)	2	8 9

<コード>	<名 前>	<メンバ数>	<論文数>	<論文番号>
CS3	山邊時雄	(12)	9	134 135 136 137 138 139 140 141 142
CS5	酒井嘉子	( 2)	2	224 225
CT5	影本彰弘	( 4)	2	60 61
CT8	三上泰	( 1)	0	
CU2	藤村亮一郎	( 2)	0	
CU5	稲垣都士	( 3)	1	151
CU9	後藤正文	( 2)	0	
CV4	植村允勝	( 1)	1	167
CV6	島信幸	( 1)	2	219 220
CV9	上田豊甫	( 3)	1	96
CW0	蒲池幹治	( 1)	0	
CW1	小林宏	( 4)	1	118
CW6	松本尚英	( 2)	0	
CW7	小浦延幸	( 2)	1	196
CX0	浜野英一	( 2)	0	
CX1	尾崎芳昭	( 2)	0	
CX2	佐々木とく	( 1)	0	
CY2	仲野義晴	( 1)	2	71 72
CY6	宇野文二	( 2)	0	
CZ0	徳江郁雄	( 3)	0	
CZ1	川村光	( 1)	0	
CZ2	加藤征三	( 3)	2	103 104
CZ4	安藤勲	( 4)	2	101 228
CZ6	加藤晋二	( 6)	0	
DA5	友田真二	( 1)	1	187
DA8	能勢修一	(10)	1	237
DB0	寺阪利孝	( 1)	0	
DB1	山川仁	( 1)	0	
DB3	井口馨	( 4)	0	
DB4	深沢義正	( 2)	1	186
DB5	松浦博厚	( 4)	1	80
DB6	原田宣之	( 1)	0	
DB7	吉藤正明	( 1)	1	229
DB9	神沼二真	( 4)	0	
DC4	井上博之	( 1)	0	
DC6	村上幸夫	( 3)	0	

<コード>	<名 前>	<メン数>	<論文数>	<論文番号>
DD3	輪湖博	( 1)	0	
DD6	喜多雅一	( 1)	0	
DD8	湊敏	( 1)	1	31
DE2	阿知波一雄	( 3)	2	5 18
DE3	正村真佐雄	( 1)	0	
DE5	杉野修	( 4)	0	
DE6	篠田裕之	( 1)	0	
DE7	山根隆	( 5)	1	40
DE8	伊藤翼	( 2)	1	52
DE9	竹ヶ原克彦	( 2)	3	160 161 162
DF1	久保健	( 3)	1	7
DF2	山本陽介	( 1)	0	
DF3	加藤守松	( 1)	0	
DF4	勝又春次	( 2)	0	
DF5	伊佐公男	( 1)	0	
DF6	田隅三生	( 4)	0	
DF7	岡崎廉治	( 2)	0	
DF8	市川恒樹	( 2)	0	
DF9	関寿	( 2)	0	
DG0	望月和子	( 6)	1	152
DG1	矢永誠人	( 2)	0	
DG2	阿部康夫	( 2)	2	31 90
DG3	高木隆三	( 4)	0	
DG4	根本和宏	( 1)	0	
DG5	柳瀬章	( 1)	2	152 160
DG6	中村春木	( 2)	1	143
DG7	佐佐木行美	( 2)	0	
DG8	小笠原正明	( 2)	0	
DG9	並木章	( 2)	0	
DH0	沢木泰彦	( 2)	0	
DH1	三角順一	( 3)	0	
DH2	中澄博行	( 2)	2	170 171
DH3	大野稔彦	( 1)	0	
DH4	染田清彦	( 1)	0	
DH5	菊地武司	( 1)	0	

<コード>	<名 前>	<メン 数>	<論文数>	<論文番号>
DH6	佐藤敬一	( 1)	0	
DH7	今野美智子	( 1)	0	
DH8	水島正喬	( 1)	0	
DH9	太田幸則	( 2)	0	
DI0	塩谷優	( 3)	0	
DI1	西田晶子	( 2)	0	
DI2	鳥山和美	( 2)	0	
DI3	斉藤稔	( 1)	0	
DI4	宮島佐介	( 4)	0	
DI5	井本稔	( 2)	0	
DI6	宇佐美吉英	( 1)	1	102
DI7	G.CIOCCA	( 1)	0	
DI8	円谷和雄	( 3)	0	
KA2	上田基二	( 1)	0	
KA4	品川泰子	( 3)	2	57 58
QA4	石井直宏	( 3)	0	
QA5	竹内康博	( 1)	0	

## 編 集 後 記

★3月の前半に米国の西海岸に10日程行ってきた。

主な滞在地は、サンフランシスコ、ロサンゼルス、サンジェゴである。

飛行機に乗ること、外国人に面と向かって話すこと、外国の地を踏むこと、米国の大学・研究所を訪れることなど、殆ど全てが初めての経験であった。乗り物に乗ること、食事までもがある種の緊張感を伴っていた。飛行機の離陸と着陸はディズニーランドの乗り物よりも迫力があって緊張した。

UCLA（カリフォルニア大学サンフランシスコ校）、UCB（同じくバークレイ校）、NASA ames、SDSC（サンディエゴスーパーコンピュータセンター）といった種々の大学・研究所を訪問したが、各々の所でゆっくりするほどの時間がなく、駆け足で通り過ぎなければならなかった。特にSDSCではCRAY/XMPに接続したMACINTOSHを端末としたTSS操作とグラフィックスをみた。CTSSを介して一人のユーザが5チャンネル迄の多重処理を同時に行えるとのことであった。グラフィックスはMIDASとってUCSF（サンフランシスコ校）のLangridge教授らの開発したものであった。このソフトは米国ではかなり出回っているようである。我々の見せたような断面カラーパターンにたいしては、今後はこうした物にも力を入れたいと話していたのが印象的であった。

会議時間の都合でNASA amesの風洞実験、CRAY-2コンピュータが見られなかったのは心残りである。

出かける前の心配とは裏腹に、あっと言う間に過ぎ去ってしまった。またお金を貯めて是非とも行きたいと思う。

★岡崎国立共同研究機構も先日（6月）からやっとBITNETに加入することができた。約1年前から世界のネットワークに参加することが夢であったが、回線使用量の安いBITNETに狙いをつけて努力した結果、やっと日の目を見ることができた。この間高エネルギー研や名商大のシステム担当者には種々お世話になり感謝している。このネットワークはIBMのVM VNETが基となっており、日本の参加校も現在はIBMの計算機を持つ私立大学が主体となっている。残念ながら日立の計算機ではまだ稼働していない。しかしBITNET説明会を開いたところ60名以上の出席があり予想外の大盛況であった。

現在は基生研VAXをノード計算機としているため、全ユーザが利用するわけには行かず、所内ユーザに限られている。いずれはHITACのMシリーズ上でBITNETのエミュレータが稼働するとの予定も聞いている。私自身は外国に知合いがいないのでこれを利用するメリットは直接にはないが、国内に限られた人と通信するだけでもかなりのインパクトがあった。

要するにこれを使い出すと電話や手紙を使うことがうっとうしくなるのである。やがては日本中がこうしたネットワークに覆われる日があるであろうことは想像に難くない。現実には先輩である米国では各種のネットワークがはられており、メールはもちろんのこと遠隔LOGINが常識となって広い国土を限りあるコンピュータ資源でカバーしている。

（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 1987年8月発行

No.8 (1986年4月～1987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)

