

# センターレポート

**NO.1 APRIL 2000 - MARCH 2001**

# **RCCS**

**Research Center for Computational Science**



# I 部

## 目 次

1.	巻頭言	計算科学研究センター	岡崎 進	1
2.	スーパーコンピュータワークショップの活動			3
3.	計算機システムの運用および使い方			5
3.1	システムの構成と特徴			5
3.2	キューの構成			9
3.3	利用課金点数			11
4.	一般報告			13
4.1	ライブラリプログラムの収集と開発			13
4.2	データベース開発状況			18
5.	平成12年度計算機稼働状況および利用者数			19
5.1	利用申請プロジェクトおよび利用者数			19
5.2	電力使用および計算機稼働状況システム稼働状況			20
5.3	計算機利用状況			20
5.4	クラス別CPU使用時間			22
5.5	クラス別VPU使用時間			24
5.6	ジョブ処理件数			25
6.	資料			
6.1	岡崎国立共同研究機構			
	計算科学研究センター規則			26
6.2	岡崎国立共同研究機構			
	計算科学研究センター運営委員会規則			27
6.3	計算科学研究センター運営委員			28
6.4	計算科学研究センター職員			29
6.5	応用プログラム相談員一覧			29
6.6	利用者数とCPU時間の推移			30
6.7	建物図			32
6.8	マニュアル一覧			34
7.	現状と将来構想(分子研リポート'00より転載)			42



## 巻頭言

計算科学研究センター 岡崎 進

今年は、当計算機センターが岡崎機構直轄の計算科学研究センターとして改組され、新たな使命を持って改めて活動を開始した最初の年にあたります。よく言えば、21世紀の幕開けにふさわしく、世紀とともに新しい道を歩み始めたわけです。もう皆さんもすでにご存じのように、大きな変更点は、これまでの分子科学に加えて広くバイオサイエンス分野をも含め、国立共同利用研究機関の一組織として全国の計算科学の研究遂行のための拠点作りをしようというものであります。また、これまでの単なるCPU時間の提供というサービス業務だけでなく、計算科学という学問分野をさらに発展させるべく、センター自身が研究組織として学問的に新たな展開をはかるという使命も付加されたわけであります。この意味で、ここ数年の間にセンターに求められていることは、センターの前身である分子研計算機センター時代における電子状態理論や分子動力学計算分野での高い研究レベルと、それに裏打ちされた輝かしい研究実績とを継承しこれをさらに発展させることであり、一方でバイオインフォマティクスすら視野に入れながら、バイオサイエンスにおける計算科学という新しい分野に対する基盤作りを行いこれを確立していくことである、と行うことができるでしょう。

景気よく響きのいい話ではありますが、これを具体化していくには数々のハードルを越えていかなければならないことは言うまでもありません。このため、センターも新しい体制で事にあたろうということで、生理学研究所や基礎生物学研究所から新たに職員を迎え、また外部からも私などがお仲間入りさせていただいた次第であります。バイオサイエンス分野における計算科学の方向性は固定されたものではなく、今まさに現在進行形で展開が模索され、新しい分野が形成されつつあるということは研究者にとっても大きなチャンスであると言えます。このような中で、当センターはそのお手伝いとしてバイオサイエンス分野を担うべき上記の2研究所との連携、協力をひとつひとつ進めていかなければなりません。

所掌分野が拡大したことは、導入すべきコンピュータの性格にも多少の影響を及ぼすこととなるでしょう。これまでも、MO計算に適した計算機とMD、MC法に適した計算機というかなり性格の異なる2通りの計算機を考えていかなければなかったわけですが、これらに加えてバイオサイエンス用の全く性格の異なった計算機が新たに加わるとなると話は大変です。悪化の一途をたどる国家財政の下、予算の大幅増加には困難なものがあります。仮に同額の予算でこれをまかなうとすると、小さな計算機の博物館となってしまいう危険性すら生じてしまいます。従いまして、一層効率的な運用が求められるわけでありますが、目的が分散される以上具体策はなかなか難しいところでもあります。特に米国において、MOの分野においてもまたMD、MCの分野においてもこれまでの常識を超えた巨大な計算が行われつつあるという現状をまの

あたりにするとき、私達がこれからどのような道を進むべきかよくよく考えて実行に移していかなければなりません。

計算科学研究センターとしての方向性に関する最初の具体的な検討は、来年度予定されている“汎用高速演算用スーパーコンピュータシステム”の更新を通して行われることになるでしょう。これは、現有のシステムのうち、NEC SX-5とIBM SP-2で構成されている部分の更新に相当しますが、すでに11月には外部委員も迎えて仕様策定委員会が発足し、議論を開始したところであり、単に現有システムの性能アップを目指した更新にとどまらず、上述のように当センターの方向性をも含めた議論の深まりが求められるところでもあります。

さらに何年か先には、岡崎機構にも独立行政法人化の波が押し寄せて来るものと思われ、この大きな変革の時代に、計算科学研究センターがより発展し、我国の先進的な研究への大きな貢献を目標にしていい方向に向かうことができるよう、皆さんの一層のご理解、ご支援を心からお願い申し上げます。

## 2. スーパーコンピュータワークショップの活動

平成13年3月22日(木)、23日(金)の両日、計算科学研究センターで、スーパーコンピュータワークショップを開催した。約70名の参加者があり、スーパーコンピュータの活用方法についての講習や、センターのマシンを使って得られた研究成果などの講演を行った。

また、講演で用いた資料や OHP を集めた計算科学研究センターワークショップレポート(1号)を発刊した。

さらに、センターホームページ (<http://www.rccs.orion.ac.jp/workshop/>) で、講演の動画や講演に使用した資料(PDF形式)を公開している。

### ◎ スーパーコンピュータワークショッププログラム

タイトル： 「分子科学と大規模計算」

日時： 平成13年3月22日(木)、23日(金)

場所： 計算科学研究センター2階会議室

3月22日(木)

13:25-13:30	Open remark	平田文男(計算科学センター)
座長：南部伸孝		
13:30-14:00	「有機金属会合種の反応における協同効果に関する理論的研究」	山中正浩(東大理)
14:00-14:30	「C <sub>60</sub> 超伝導体の電子構造」	梅本幸一郎(東工大理工)
14:30-15:00	「分子磁性体の <i>ab initio</i> 計算」	鷹野 優(大阪大理)
15:00-15:30	「4成分相対論的電子状態理論の開発」	柳井 毅(東大工)
15:30-15:45	(coffee break)	
座長：高見利也		
15:45-16:45	「HPF 言語と今後のプログラミングインタフェース」	妹尾義樹(日本電気)
16:45-17:45	「OpenMP プログラミング・ワークショップ」	芦澤芳夫(日本 SGI)
17:45-18:00	「新年度の申請について」	青柳 睦(計算科学センター)
18:30-20:30	懇親会	

3月23日(金)

座長：片岡洋右

9:30-10:00 「蛋白質ナノチューブの第一原理電子論」	武田京三郎(早大理工)
10:00-10:30 「密度汎関数法プログラム ProteinDF を用いた並列処理によるシトクロム c の全電子計算」	佐藤文俊(九工大情報工)
10:30-11:00 「機能を生み出す蛋白質のダイナミクス」	北尾彰朗(京大理)
11:00-11:15 (coffee break)	

座長：森田明弘

11:15-11:45 「星間空間における分子生成反応の理論的研究」	長村吉洋(立教大理)
11:45-12:15 「シルセスキオキサンの分子軌道法計算による研究」	工藤貴子(群馬大工)
12:15-13:30 (昼食)	

座長：青柳 睦

13:30-14:15 「VPP Fortran の設計思想と特徴」	山中栄次(富士通)
14:15-15:00 「プログラミングに関する VPP 利用技術について」	村瀬丈夫(富士通)
15:00-15:10 (休憩)	

座長：北尾彰朗

15:10-15:40 「過飽和蒸気相における均質核形成の自由エネルギー」	片岡洋右(法政大工)
15:40-16:10 「気液界面の構造に対する sum frequency generation スペクトルの非経験的理論解析」	森田明弘(京大院理)
16:10-16:40 「定圧第一原理分子動力学法での Si 結晶構造の安定性と k 点サンプリング数との関係」	田代順一(慶応大理工)
16:40-17:10 「バクテリア Proteus mirabilis のパターン形成シミュレーション」	橋本昌人(分子研)
17:10-17:15 End remark	平田文男(計算科学センター)



### 3 計算機システムの運用および使い方

#### 3.1 システムの構成と特徴

当センターのシステムは、ベクトルスーパーコンピュータ(富士通製 VPP5000)、超並列スーパーコンピュータ(SGI 製 SGI2800, Origin3800)、高速演算サーバーシステム(日本電気製 SX-5)、高速演算サーバー副システム(日本電気製 HPC)、演算クラスタシステム(IBM 製 SP2)による独立性を重視した UNIX 分散処理システムです(ユーザのホームディレクトリはファイルサーバー上にあり、各システムは NFS マウントすることによって統一しています)。

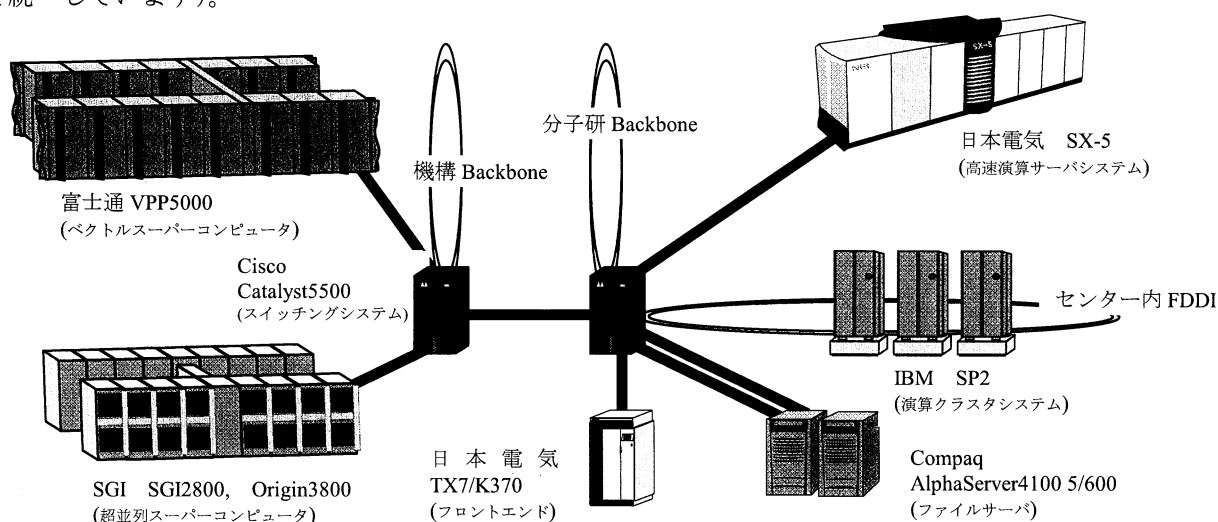


図 3.1 計算機システム概略図

- ・ センター内は 2 台のスイッチングシステム(Cisco Catalyst5500)を中心に各マシンと各バックボーンが相互に接続されています。
- ・ 機構内に FDDI 準拠の 600Mbps 光ループ LAN(機構内 Backbone)を張り巡らせており、所内はもちろんのこと三研究所(分子科学研究所、基礎生物学研究所、生理学研究所)の支線ネットワーク間を統合的に接続・利用できます。
- ・ SINET を経由してインターネットにアクセスできます。
- ・ センター内の端末は、センター内 FDDI に接続されています。

##### 3.1.1 ベクトルスーパーコンピュータ(富士通製 VPP5000)

- ・ VPP5000 ではジョブ管理(NQS)、バッチ処理と TSS 処理を行っています。

<演算処理装置>

主記憶容量	256GB
総理論演算性能	288GFLOPS(9.6GFLOPS/PE)
プロセッサ台数	30 台

<磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量 (内訳)	3.5TB(18GB×9 ドライブ/RAID、24RAID)
一時作業ファイル領域(/work)	2TB
短期保存ファイル領域(/week)	1TB
長期保存ファイル領域(/save)	0.3TB

### 3.1.2 並列スーパーコンピュータ(SGI 製 SGI2800、Origin3800)

- ・SGI2800 ではジョブ管理(NQE)、バッチ処理と TSS 処理を行っています。
- ・SGI3800 ではジョブ管理(NQE)、バッチ処理を行っています。

<SGI2800 演算処理装置>

プロセッサ	MIPS RISC R12000 300MHz
主記憶容量	192GB
総理論演算性能	115GFLOPS(0.6GFLOPS/CPU)
CPU 台数	192 台

<Origin3800 演算処理装置>

プロセッサ	MIPS RISC R12000 400MHz
主記憶容量	128GB
総理論演算性能	102GFLOPS(0.8GFLOPS/CPU)
CPU 台数	128 台

<磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量 (内訳)	4.6TB(36GB×8 ドライブ/RAID、16RAID)
一時作業領域(/work)	3.5TB
短期保存ファイル領域(/week)	1.1TB

### 3.1.3 高速演算サーバーシステム(日本電気製 SX-5)

- ・SX-5 ではジョブ管理(NQS)、バッチ処理と TSS 処理を行っています。

<演算処理装置>

主記憶装置	32GB
総理論演算性能	32GFLOPS(8GFLOPS/CPU)
ベクトルプロセッサ台数	4 台

<磁気ディスク装置>

総容量 (内訳)	70.4GB
OS	11GB
アプリケーションなど(/local)	21GB

<磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量 (内訳)	563.2GB
一時作業ファイル領域(/work)	279GB
短期保存ファイル領域(/week)	191GB
他はシステムで使用します。	

### 3.1.4 高速演算サーバー副システム(日本電気製 HPC)

- ・ HPC ではジョブ管理(NQS)、バッチ処理と TSS 処理を行っています

#### <演算処理装置>

主記憶装置	1GB
総理論演算性能	4GFLOPS(2GFLOPS/CPU)
ベクトルプロセッサ台数	2 台

#### <磁気ディスク装置>

総容量	2GB
(内訳)	
キャッシュ	256MB
テンポラリ(/tmp)	256MB
スワップ	512MB

#### <磁気ディスク装置(アレイディスク)>

総容量	33.6GB
(内訳)	
一時作業ファイル領域(/work)	26GB

### 3.1.5 演算クラスタシステム(IBM 製 SP2)

- ・ SP2 では、ジョブ管理(LoadLeveler)、バッチ処理と TSS 処理を行っています。

#### <演算処理装置>

主記憶装置	256MB/node(16nodes) 128MB/node(32nodes)
演算性能	52.9MFLOPS(Thin タイプ、24nodes) 131.8MFLOPS(Wide タイプ、24nodes)
CPU 台数	48 台
(注)このうち 1 台はコントロール用に、もう 1 台を会話処理に使用しています	

#### <磁気ディスク装置>

総容量	320GB
(内訳)	
一時作業ファイル領域(/work)	4GB/node(総計 288GB)
短期保存ファイル領域(/week)	32GB

### 3.1.6 ファイルサーバシステム

#### ◆主システム(COMPAQ AlphaServer4100 5/600)

##### <演算処理装置>

主記憶装置	2GB(1GB×2)
CPU 台数	2台(クラスタ構成)

##### <磁気ディスク装置>

総容量	414GB
(内訳)	
ユーザホームディレクトリ	414GB

#### ◆副システム(日本電気 UP4800/650)

##### <演算処理装置>

主記憶装置	512MB
CPU 台数	1台

##### <磁気ディスク装置>

総容量	76GB
(内訳)	
ライブラリ、データベース、 バックアップなど	76GB

### 3.1.7 フロントエンド

#### ◆ccfep1.center.ims.ac.jp(日本電気 TX7/K370)

主記憶装置	1GB
演算性能	14.6SPECint95×2
CPU 台数	2台

#### ◆ccfep2.center.ims.ac.jp(日本電気 EWS4800/360AD)

主記憶装置	256MB
演算性能	149MIPS
CPU 台数	2台

## 3.2 キューの構成

それぞれのホストにおけるキュー構成は以下のとおりです。

表中の言葉の意味は下記の通りです。

キュー名	: 各ホストのバッチ投入機構(NQS, NQE, Load Leveler)に用意されているキューの名前
CPU 時間	: 各キューにおいて、実行可能な最大 CPU 時間
主記憶	: 各キューにおいて、利用可能な最大主記憶容量
多重度	: 各キューにおいて、同時に実行出来るジョブの最大件数
多重度	: 各キューにおいて、利用可能な最大ノード数
1 ユーザ制限	: 各キューにおいて、あるユーザが同時に実行できる最大ジョブ件数
1 グループ制限	: 各キューにおいて、あるグループが同時に実行できる最大のジョブ件数

富士通 VPP5000 (ccvpp) <大規模ベクトルジョブ処理/ベクトル並列ジョブ処理>

キュー名	CPU 時間	主記憶 (標準値)	多重度	ノード数	1 ユーザ 制限	1 グループ 制限	備 考
jobexec	1 時間	7GB×2	-	2	-	-	Jobexec, V1, V2 でノード共用
V1	6 時間	512MB	3	3	1	2	
V2	12 時間	12GB (1.5GB)	12	3	1	1	
V3	24 時間	15GB(7GB)	4	2	1	1	VP6 が空の時 24 ノード利用可能
V4	24 時間	7GB(3GB)	15	14(24)	1	2	
V5	48 時間	7GB(3GB)	15	14(24)	1	2	
VP6	12 時間	7GB×10	1	10	1	1	ベクトル並列ジョブキュー
会話処理	30 分	256MB	-	1	-	-	コンパイル・リンク他

S G I Origin2000,SGI2800,Origin3800 (cco2k,cco3k) <小規模から大規模並列ジョブ処理>

キュー名	CPU 時間	主記憶 (標準値)	多重度	ノード数	1 ユーザ 制限	1 グループ 制限	備 考
G1	12 時間	8GB	4	4-8	1	1	並列ジョブ(SGI2800)
G2	24 時間	16GB	2	9-16	1	1	並列ジョブ(SGI2800)
G3	48 時間	32GB	3	32	1	1	並列ジョブ(SGI2800)
G4	24 時間	64GB	1	64	1	1	並列ジョブ(SGI2800)
G2S	24 時間	16GB	8	9-16	1	4	並列ジョブ(Origin3800)
G5S	24 時間	128GB	無制限	128	-	-	特別申請(Origin3800)
会話処理	2 時間	4GB	4(b)	1-4	-	-	32CPU

(注1)ノード数の上限値は、それぞれのジョブキューにおいて、並列ジョブが最大限利用できる物理的な CPU 台数です。マルチスレッド型の並列ジョブやマスター・スレーブ型のジョブは1ジョブから生まれるスレッドの個数やプロセス数はCPU台数を超える場合があります。

(注2)G3,G4の2クラスでの最大同時実行数は3です。ただし、G4クラスの方が優先度を高くしてあります。

(注3)Origin3800で特別申請利用者が利用中は、G2Sキューを閉鎖します。閉鎖スケジュールは1ヶ月前に確定します。

日本電気 SX-5 (ccsx5) <中規模から大規模ベクトルジョブ処理>

キュー名	CPU 時間	主記憶 (標準値)	多重度	1 ユーザ 制限	1 グループ 制限	備 考
H05S	6 時間	512MB	2	1	1	
H05M	12 時間	512MB	4	1	2	
H05L	48 時間	512MB	2	1	1	
H1S	24 時間	1GB	4	1	2	
H1L	48 時間	1GB	4	1	2	
H2S	12 時間	2GB	3	1	2	
H2L	24 時間	2GB	3	1	2	
H4S	12 時間	4GB	2	1	1	
会話処理	10 分	256MB	-	-	-	コンパイルリンク用

日本電気 HPC (cchpc) <小規模から中規模ベクトルジョブ逐次処理>

キュー名	CPU 時間	主記憶	多重度	1 ユーザ 制限	1 グループ 制限	備 考
W1	24 時間	128MB	2	1	1	
W2	48 時間	512MB	2	1	1	
会話処理	10 分	32MB	-	-	-	rsh のみ

IBM SP2 (ccsp2) <分散メモリ型並列ジョブ処理>

キュー名	CPU 時間	主記憶	多重度	ノード数	1 ユーザ 制限	1 グループ 制限	備 考
P1	72 時間	128MB	1	8-23	2	6	Thin ノード名は以下の通り ccsp201, ccsp202, ccsp203, ccsp204, ccsp205, ccsp206, ccsp207, ccsp208, ccsp209, ccsp210, ccsp2011, ccsp212, ccsp213, ccsp214, ccsp215, ccsp216, ccsp263, ccsp266, ccsp267, ccsp268, ccsp269, ccsp270, ccsp277
P2	96 時間	128MB	1	7	2	6	Wide ノード名は以下の通り ccsp251, ccsp253, ccsp255, ccsp257, ccsp259, ccsp261, ccsp263
P3	48 時間	256MB	1	16	2	6	Wide ノード名は以下の通り ccsp217, ccsp219, ccsp221, ccsp223, ccsp225, ccsp227, ccsp229, ccsp231, ccsp233, ccsp235, ccsp237, ccsp239, ccsp241, ccsp243, ccsp245, ccsp247
会話処理	10 分	32MB	-	1	-	-	コンパイルリンク用(ccibm) ccsp265

日立製作所 SR-2201 (ccsr) <分散メモリ型並列ジョブ処理>

キュー名	CPU 時間	主記憶	多重度	PU 数	備 考
R	24 時間	224MB/PU	16	16	並列ジョブ投入可能
会話処理	10 分	224MB/PU	-	2	コンパイルリンク用

### 3.3 利用課金点数

利用課金は差し当たり徴収していませんが、予算の関係上、場合によっては消耗品等を何らかの方法で利用者に負担して頂くことがあるかもしれません。

計算機利用の配分のためにプロジェクト課題ごとに利用点数が割り当てられます。各グループは割り当てられた点数を越えて計算機を利用することはできません。利用点数 P は次の式に従ってジョブごとに算出されます。

#### ◆ 利用点数算出法

$$P = P1 + P2 + P3 + P4 + P5 + P6$$

P1~P6 は各マシンにおける利用点数であり、それぞれの算出法は次の通りです。

#### □ベクトルスーパーコンピュータ (VPP5000) の利用点数算出法

$$P1 = SPU \times Fvpp \times a + VPU \times Fvpp \times b$$

S P U : スカラ演算器使用時間(秒)

V P U : ベクトル演算器使用時間(秒)

a : スカラ課金係数 0.08/sec

b : ベクトル課金係数 0.04/sec

F v p p :  $1/3 \times (Pe+5)$  [VP6 利用の場合、Pe は使用した PE 数]

: 1.00 [V1-V5 および会話処理利用の場合]

(注) VPP5000 における並列ジョブに対する課金は、並列実行において最長時間実行した PE の演算時間に対して課金を行うが、その演算時間に対し、並列度合いによって変わる比率 Fvpp をかけて調整を行っています。

#### □超並列スーパーコンピュータ (SGI2800、Origin3800) の利用点数算出法

$$P2 = CPU \times Fsg i \times c$$

C P U : CPU 使用時間(秒)の総和

c : CPU 課金係数 0.008/sec

F s g i : 0.75 [G1~G5、G2S、G5S に一律に適用]

: 1.00 [会話処理に場合]

(注) SGI2800、Origin3800 における並列ジョブに対する課金は、逐次および並列実行を問わず、演算時間の総和に対して課金を行いますが、キュークラスによって変わる比率 (Fsg i) をかけて統制を行います。

□ 高速演算サーバシステム（SX-5）の利用点数算出法

$$P3 = \text{SPU} \times d + \text{VPU} \times e$$

S P U : スカラ演算器使用時間(秒)

V P U : ベクトル演算器使用時間(秒)

d : スカラ課金係数 0.10/sec

e : ベクトル課金係数 0.08/sec

□ 高速演算サーバ副システム(HPC)の利用点数算出法

$$P4 = \text{SPU} \times f + \text{VPU} \times g$$

S P U : スカラ演算器使用時間(秒)

V P U : ベクトル演算器使用時間(秒)

f : スカラ課金係数 0.03/sec

g : ベクトル課金係数 0.02/sec

□ 演算クラスタシステム（SP2 Wide）の利用点数算出法

$$P5 = \text{CPU} \times 2 \times h$$

C P U : CPU使用時間(秒)

h : CPU課金係数 0.01/sec

□ 演算クラスタシステム（SP2 Thin）の利用点数算出法

$$P6 = \text{CPU} \times 2 \times i$$

C P U : CPU使用時間(秒)

i : CPU課金係数 0.005/sec

各々の計算機システムにおける CPU 1 時間当たりの利用点数は、次のようになります。

マシン名	スカラー(点)	ベクトル(点)
VPP5000	1.38	2.78
SGI2800,Origin3800	13.89	-
SX-5	1.11	1.39
HPC	3.7	5.56
SP2(Wide)	11.11	-
SP2(Thin)	22.22	-

ただし、許可時間は CPU1 時間に対し 400 点が割り当てられています。



## 4. 一般報告

### 4.1 分子科学ライブラリプログラムの開発

平成 12 年度のライブラリ開発計画を表 4.1.1 に示す。新規プログラムの開発もしくは既存プログラムの改良・発展というかたちでプログラム開発を依頼し、CPU 時間、ファイル容量などの計算資源を提供する代わりに、ライブラリプログラムとして登録してもらい、一般ユーザーに向けて公開している。

表 4.1.1 平成 12 年度ライブラリプログラム開発作業一覧

名 前	所 属	職 名	内 容
望月祐志	科技団	特別研究員	4成分相対論的分子軌道計算プログラムの整備 dirac

平成 12 年度に新規登録したライブラリプログラムは以下の 18 件である。

#### Fujitsu VPP5000 版

COLUMBUS	A program system for SCF, MCSCF and MR-SDCI calc.
DALTON	An <i>ab initio</i> molecular toolbox for a manifold of properties
G98	GAUSSIAN98 (A. 9): <i>ab initio</i> molecular orbital calculations
GAMESS	General atomic and molecular electronic structure system
HONDO8	HONDO8.4: <i>ab initio</i> MO calculation
MM2	Molecular mechanics calculation by MM2 force field model
MOLCAS	MOLCAS4.1: quantum chemistry program package for scientists
MOLPRO	MOLPRO2000.1: complete system of <i>ab initio</i> programs

#### SGI SGI2800 版

COLUMBUS	A program system for SCF, MCSCF and MR-SDCI calc.
DALTON	An <i>ab initio</i> molecular toolbox for a manifold of properties
G98	GAUSSIAN98 (A. 9): <i>ab initio</i> molecular orbital calculations
GAMESS	General atomic and molecular electronic structure system
HONDO95	HONDO95: <i>ab initio</i> MO calculation
MM2	Molecular mechanics calculation by MM2 force field model
MOLCAS	MOLCAS4.1: quantum chemistry program package for scientists
MOLPRO	MOLPRO2000.1: complete system of <i>ab initio</i> programs

NEC SX-5 版

G98 GAUSSIAN98 (A. 9): *ab initio* molecular orbital calculations

NEC HPC 版

G98 GAUSSIAN98 (A. 9): *ab initio* molecular orbital calculations

よって、登録されているライブラリプログラムは以下の通りである。

#### 表 4.1.2 プログラムライブラリー一覧

\*\*\*\* Fujitsu VPP5000 VERSION \*\*\*\*

<u>PROGRAM</u>	<u>PROGRAM TITLE</u>
BLAS/VP	Basic linear algebra subprograms
C-SSL II/VP	Scientific subroutine library II (for C)
COLUMBUS	A program system for SCF, MCSCF and MR-SDCI calc.
DALTON	An <i>ab initio</i> molecular toolbox for a manifold of properties
G98	GAUSSIAN98 (A. 9): <i>ab initio</i> molecular orbital calculations
GAMESS	General atomic and molecular electronic structure system
HONDO8	HONDO8.4: <i>ab initio</i> MO calculation
LAPACK/VP	LAPACK
MM2	Molecular mechanics calculation by MM2 force field model
MOLCAS	MOLCAS4.1: quantum chemistry program package for scientists
MOLPRO	MOLPRO2000.1: complete system of <i>ab initio</i> programs
ScaLAPACK	LAPACK (MPL parallel version)
SSL II/VP	Scientific subroutine library II
SSL II/VPP	Scientific subroutine library II (data parallel version)

\*\*\*\* SGI SGI2800 VERSION \*\*\*\*

<u>PROGRAM</u>	<u>PROGRAM TITLE</u>
BLAS	Basis linear algebra subprograms
COLUMBUS	A program system for SCF, MCSCF and MR-SDCI calc.
DALTON	An <i>ab initio</i> molecular toolbox for a manifold of properties
G98	GAUSSIAN98 (A. 9): <i>ab initio</i> molecular orbital calculations
GAMESS	General atomic and molecular electronic structure system

HOND08            HOND08.4: *ab initio* MO calculation  
 LAPACK            LAPACK  
 MOLPRO            MOLPRO2000.1: a complete system of *ab initio* programs

\*\*\*\* NEC SX-5 VERSION \*\*\*\*

<u>PROGRAM</u>	<u>PROGRAM TITLE</u>
ASL	(SUBROUTINES) ASL/SX: Advanced Scientific Library/SX
BLAS	(SUBROUTINES) BLAS: Basic Linear Algebra Subprograms Rev. 4.0
COLMBS2	COLUMBUS: modified program system for SCF, MCSCF and MR-SDCI calc
CRYSS88	CRYSTAL88: <i>Ab initio</i> LCAO-HF program for crystal systems
DALTON	An <i>ab initio</i> molecular toolbox for a manifold of properties
G94	GAUSSIAN94: <i>ab initio</i> molecular orbital calculations
G98	GAUSSIAN98(A.9): <i>ab initio</i> molecular orbital calculations
GAMESS	General atomic and molecular electronic structure system
HOND08	HONDO version 8.5: <i>ab initio</i> MO calculation
JAMOL4	<i>Ab initio</i> LCAO MO SCF calculation
JASON2	CASSCF calculation with large basis set
KOTO	KOTO: <i>ab initio</i> molecular orbital calculations
LAPACK	LAPACK
MELD	Program for many electron description
MM2	Molecular mechanics calculation by MM2 force field model
MOPAC7	MOPAC version 7: a general molecular orbital package

\*\*\*\* HPC VERSION \*\*\*\*

<u>PROGRAM</u>	<u>PROGRAM TITLE</u>
ASL	(SUBROUTINES) ASL/SX: Advanced Scientific Library/SX
BLAS	(SUBROUTINES) BLAS: Basic Linear Algebra Subprograms Rev. 4.0
COLMBUS2	COLUMBUS: modified program system for SCF, MCSCF and MR-SDCI calc
CRYS88	CRYSTAL88: <i>ab initio</i> LCAO-HF program for crystal systems
DALTON	An <i>ab initio</i> molecular toolbox for a manifold of properties
G94	GAUSSIAN94: <i>ab initio</i> molecular orbital calculations
G98	GAUSSIAN98: <i>ab initio</i> molecular orbital calculations

GAMESS	General atomic and molecular electronic structure system
HONDO8	HONDO version 8.5: <i>ab initio</i> MO calculation
IMLS	(SUBROUTINES) International math. and stat. libraries
JAMOL4	<i>ab initio</i> LCAO MO SCF calculation
JASON2	CASSCF calculation with large basis set
KOTO	KOTO: <i>ab initio</i> molecular orbital calculations
MELD	Program for many electron description
MM2	Molecular mechanics calculation by MM2 force field model
MOLPRO96	MOLPRO96.4: complete system of <i>ab initio</i> programs
MOLPRO98	MOLPRO98.1: complete system of <i>ab initio</i> programs
MOPAC7	MOPAC version 7: a general molecular orbital package

\*\*\*\* IBM SP2 VERSION \*\*\*\*

<u>PROGRAM</u>	<u>PROGRAM TITLE</u>
ASSIGN	Assign diagram for the assignment of vib-rot spectra
ATOMCI	Calculation of electronic states of atomic system
BAND1	Extended HUCKEL calculations of one-dimensional polymers
BC3	Vibrational and rotational spectroscopy
BGSTR3	BIGSTRN3: a general purpose empirical force field program
CNDOS	CNDO/S-CI: modified CNDO and CI method
COLUMBUS	COLUMBUS: A program system for SCF, MCSCF and MR-SDCI calculation
DALTON	An <i>ab initio</i> molecular toolbox for a manifold of properties
G92	GAUSSIAN92: <i>ab initio</i> molecular orbital calculations
G94	GAUSSIAN94: <i>ab initio</i> molecular orbital calculations
G98	GAUSSIAN98: <i>ab initio</i> molecular orbital calculations
G94I	GAUSSIAN94: <i>ab initio</i> molecular orbital calculations (for LINDA)
GAMESS	General atomic and molecular electronic structure system (POE)
HONDO8	HONDO version 8.5: <i>ab initio</i> MO calculation
JAMOL4	<i>ab initio</i> LCAO MO SCF calculation
JASON2	CASSCF calculation with large basis set
MM2	Molecular mechanics calculation by MM2 force field model
MOLCAS	MOLCAS4.1: quantum chemistry program package for scientists
MOLPRO96	MOLPRO96.4: complete system of <i>ab initio</i> programs
MOPAC7	MOPAC version 7: A general molecular orbital package

MULLIKEN	Mulliken version 2.48
NUMPAC	(SUBROUTINES) NAGOYA university mathematical program package
PICMO	PICMO: The 2-D drawing system of molecular orbital and electron
SAC-CI96	SAC/SAC-CI program system for calculating ground and excited
SERIES	LOOMIS-WOOD diagram for finding line series
TCG4MPL	(SUBROUTINES) tcg4mpl:interface from TCGMSG4.0 to IBM POE MPL
TCGMSG	(SUBROUTINES) TCGMSG:message passing library for theo. chem.
UNICS3	Universal crystallographic computation program system
WIGNER	Magnitudes of 3-J and 6-J symbols

\*\*\*\* MISC \*\*\*\*

<u>PROGRAM</u>	<u>PROGRAM TITLE</u>
CRYSTRUCT	Crystruct3/SD
MASPHYC	Material design system by means of comp. phys. and chem. /Workbench

## 4.2 データベース開発状況

分子研データベースとして現在以下の2件のデータベースが登録されており、現在公開中である。

### (1) QCLDB (量子化学文献データベース)

(開発代表者) 細矢治夫

総件数： 51,432 件

*ab initio* MO 計算を扱った文献のデータベース。JAICI (日本化学情報協会) より世界中に販売されているとともに、毎年 *Journal of Molecular Structure*(ELSEVIER)より出版されている。利用にはセンターの課題取得が必要である。

### (1-2) WWW 版 QCLDB

既存の QCLDB プログラムに、WWW インターフェースを導入した WWW 版 QCLDB を公開している。ただしデータについては、前年度版 (46,262 件) を利用している。利用制限は特にない。

### (2) FCDB (力の定数に関するデータベース)

(開発代表者) 田隅三生

総件数： 2,394 件

力の定数に関する文献のデータベース。平成8年4月より公開している。利用にはセンターの課題取得が必要である。

平成12年度に新規登録されたデータの件数は以下の通りである。

(1) QCLDB	5,170 件
(2) FCDB	163 件

## 5 平成12年度 計算機稼働状況および利用者数

### 5.1 利用申請プロジェクトおよび利用者数

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	130	523	188,683	154,592	98,154	61,836,800	39,261,591
	協力研究	6	11	3,220	3,049	88	1,219,600	35,084
	所 内	19	92	53,091	47,782	18,719	19,112,800	7,487,781
生理学	所 内	1	9	4,411	3,970	3,740	1,588,000	1,496,069
合 計		156	635	249,405	209,393	120,701	83,757,200	48,280,525

注)ここでの CPU 時間実績は、点数実績より逆算(点数/400=時間実績)を行って算出したものです。

## 5.2 電力使用および計算機稼働状況

年月	電力量	システム稼働時間							KW/
マシン名	Kwh	VPP	O2K	SX-5	HPC	SP2	平均	合計	稼働時間
平成12年4月	223,410	639	609	644	644	644	636	3,180	351
5月	265,370	693	708	735	735	735	721	3,606	368
6月	248,660	706	704	735	735	735	723	3,615	344
7月	268,420	713	722	734	734	732	727	3,635	369
8月	275,990	736	735	735	735	735	735	3,676	375
9月	249,480	679	678	735	735	735	712	3,562	350
10月	256,600	636	716	702	702	699	691	3,455	371
11月	228,030	644	648	651	651	651	649	3,245	351
12月	247,720	733	733	744	744	744	740	3,698	335
平成13年1月	307,320	680	678	686	686	686	683	3,416	450
2月	260,910	664	660	662	655	662	661	3,303	395
3月	272,870	711	728	733	734	734	728	3,640	375
合計	3,104,780	8,234	8,319	8,496	8,490	8,492	8,406	42,031	369

## 5.3 計算機利用状況

### 5.3.1 CPU 使用時間

年月	CPU 使用時間											
	VPP	*	O2K	*	SX-5	*	HPC	*	SP2	*	合計	@
平成12年4月	8,963	47	60,558	39	4,041	78	714	55	7,297	25	81,574	49
5月	8,846	43	83,794	46	2,669	45	995	68	22,554	67	118,858	54
6月	8,544	40	51,424	29	3,775	64	1,349	92	21,702	64	86,794	58
7月	9,709	45	44,126	24	4,228	72	1,314	89	17,620	52	76,996	56
8月	11,172	51	46,620	25	3,076	52	1,300	88	14,292	42	76,461	52
9月	9,505	47	46,483	27	3,514	60	1,295	88	15,460	46	76,258	54
10月	12,010	63	24,608	13	4,403	78	707	50	12,670	39	54,397	49
11月	13,460	70	39,912	24	3,569	69	1,257	97	10,019	33	68,218	59
12月	16,236	74	37,633	20	4,856	82	899	60	13,547	40	73,171	55
平成13年1月	15,905	78	70,536	33	4,779	87	996	73	15,035	48	107,252	64
2月	17,717	89	68,944	33	4,856	92	1,026	78	16,867	55	109,410	69
3月	14,072	66	78,466	34	4,483	76	895	61	19,384	57	117,299	59
合計	146,139	59	653,105	25	48,249	71	12,746	75	186,448	48	1,046,687	56

※ CPU 時間の単位は時です。

※ CPU はスカルプロセッサ(SPU)とベクトルプロセッサ(VPU)それぞれの消費時間の和です。

※ \*は、マルチ CPU の計算機における 1CPU 当たりの CPU 稼働率(%)です。

※ @は、各マシンの CPU 稼働率の平均値です。



### 5.3.2 VPU 使用時間

年月	VPU 時間							
マシン名	VPP	*	SX-5	*	HPC	*	合計	@
平成 12 年 4 月	6,250	33	2,754	53	348	27	9,352	38
5 月	6,045	29	1,501	26	556	38	8,102	31
6 月	6,202	29	2,461	42	610	41	9,273	37
7 月	7,437	35	2,877	49	845	58	11,160	47
8 月	8,825	40	2,313	39	807	55	11,946	45
9 月	7,384	36	2,338	40	722	49	10,443	42
10 月	9,474	50	3,418	61	432	31	13,324	47
11 月	10,468	54	2,547	49	817	63	13,832	55
12 月	12,152	55	3,335	56	415	28	15,902	46
平成 13 年 1 月	11,730	58	3,021	55	592	43	15,343	52
2 月	13,345	67	3,315	63	707	54	17,367	61
3 月	10,629	50	2,414	41	496	34	13,539	42
合 計	109,942	45	32,295	48	7,348	43	149,584	45

※ VPU 時間の単位は時です。

※ \*は、マルチ CPU の計算機における 1VPU 当たりの CPU 稼働率(%)です。

※ @は、各マシンの VPU 稼働率の平均値です。

### 5.3.3 バッチジョブ処理件数

年月	バッチジョブ処理件数					
マシン名	VPP	O2K	SX-5	HPC	SP2	合計
平成 12 年 4 月	2,834	82	992	262	291	4,461
5 月	2,574	830	838	419	429	5,090
6 月	2,908	731	955	178	273	5,045
7 月	2,049	647	1,546	252	430	4,924
8 月	2,178	738	1,257	161	199	4,533
9 月	2,270	764	770	247	150	4,201
10 月	2,170	641	1,378	712	124	5,025
11 月	2,489	687	1,671	169	218	5,234
12 月	2,812	934	1,051	408	185	5,390
平成 13 年 1 月	2,356	717	1,499	205	163	4,940
2 月	2,864	1,019	1,407	231	228	5,749
3 月	2,395	630	773	197	98	4,093
合 計	29,899	8,420	14,137	3,441	2,788	58,685

## 5.4 クラス別 CPU 使用時間

### 5.4.1 VPP5000

VPP	(V1)	(V2)	(V3)	(V4)	(V5)	(VP6)	(VC)	(vp23)	合 計	(TSS)	総合計(時)
平成 12 年 4 月	183:07:51	1018:29:15	480:42:35	2754:58:36	2928:56:18	1554:52:34	0:00:00	21:17:58	8942:25:07	21:01:23	8963:26:30
5 月	85:46:58	723:48:46	816:14:51	2773:45:36	3982:57:03	453:58:40	0:00:00	1:10:22	8837:42:16	8:02:27	8845:44:43
6 月	173:42:39	663:00:42	985:39:12	2227:13:42	3370:23:00	1015:20:30	96:27:57	1:10:26	8532:58:08	10:51:14	8543:49:22
7 月	107:58:13	709:04:37	1022:18:25	2495:52:26	3133:29:43	1790:03:54	442:21:38	0:00:17	9701:09:13	7:24:26	9708:33:39
8 月	192:26:37	638:32:09	1027:07:04	2556:40:13	4535:46:23	1817:18:00	392:28:12	2:44:13	11163:02:51	9:20:08	11172:22:59
9 月	173:07:15	394:04:58	957:31:01	2357:01:17	4180:40:39	1408:50:01	0:00:00	22:22:14	9493:37:25	11:14:05	9504:51:30
10 月	461:28:33	886:33:10	1173:53:05	4304:40:51	4485:55:39	678:29:32	0:00:00	9:59:57	12001:00:47	8:51:45	12009:52:32
11 月	383:04:30	1049:04:08	1158:49:15	4335:50:05	5030:19:44	1492:29:54	0:00:00	0:38:49	13450:16:25	9:45:07	13460:01:32
12 月	169:49:55	1626:53:06	1226:18:38	4694:06:12	6275:53:19	2231:03:00	0:00:00	0:06:32	16224:10:42	12:15:51	16236:26:33
平成 13 年 1 月	261:56:07	1554:59:15	1225:59:48	4478:52:21	5363:10:42	3004:31:50	0:00:00	1:37:02	15891:07:05	14:08:16	15905:15:21
2 月	296:35:32	1453:00:36	1310:02:00	4388:20:13	4926:18:09	5323:56:26	0:00:00	0:00:00	17698:12:56	18:53:45	17717:06:41
3 月	79:55:42	1524:25:16	1238:47:21	3666:33:17	4766:12:46	2778:39:54	0:00:00	1:34:15	14056:08:31	15:21:48	14071:30:19
合 計	2568:59:52	12241:55:58	12623:23:15	41033:54:49	52980:03:25	23549:34:15	931:17:47	62:42:05	145991:51:26	147:10:15	146139:01:41

### 5.4.2 SGI2800,Origin3800

O2K	(G1)	(G2)	(G3)	(G4)	(G5)	合 計	(O2K)	総合計(時)
平成 12 年 4 月	3029:52:10	0:00:01	10482:39:27	6278:43:13	0:00:00	19791:14:51	40766:24:09	60557:39:00
5 月	3418:27:35	6201:34:20	13885:57:25	4220:06:05	0:00:00	27726:05:25	56068:13:35	83794:19:00
6 月	1336:29:16	7760:20:18	7066:28:16	8001:15:35	0:00:00	24164:33:25	27259:02:35	51423:36:00
7 月	4598:20:27	4405:01:02	4201:12:29	8361:28:10	0:00:00	21566:02:08	22560:25:52	44126:28:00
8 月	4167:20:56	5468:36:23	800:01:16	12104:34:06	0:00:00	22540:32:41	24079:45:19	46620:18:00
9 月	7174:49:30	4958:57:45	8528:18:10	1270:29:01	0:00:00	21932:34:26	24550:54:34	46483:29:00
10 月	6977:39:20	4412:28:31	5933:35:44	1194:22:03	0:00:00	18518:05:38	6089:30:22	24607:36:00
11 月	6801:00:43	4169:19:47	10630:31:10	2881:12:59	0:00:00	24482:04:39	15430:24:21	39912:29:00
12 月	6502:28:24	3349:34:28	17951:14:06	14:09:52	0:00:00	27817:26:50	9815:11:10	37632:38:00
平成 13 年 1 月	5466:17:23	2762:08:52	10481:50:38	66:21:35	0:00:00	18776:38:28	51759:21:32	70536:00:00
2 月	6994:44:43	1991:14:38	12037:53:09	0:01:57	0:00:00	21023:54:27	47920:17:33	68944:12:00
3 月	4969:52:33	3298:47:39	5289:23:14	4189:42:32	0:00:00	17747:45:58	60718:13:02	78465:59:00
合 計	61437:23:00	48778:03:44	107289:05:04	48582:27:08	0:00:00	266086:58:56	387017:44:04	653104:43:00

### 5.4.3 SX-5

SX-5	H05S	H05M	H05L	H1S	H1L	H2S	H2L	H4S	H8	合 計	(ETC)	総合計(時)
平成 12 年 4 月	125:12:51	265:59:54	116:59:03	417:19:31	276:55:08	369:01:44	169:53:39	0:00:00	0:00:00	1741:21:50	2299:48:54	4041:10:44
5 月	108:32:33	251:07:38	205:16:42	186:48:17	177:48:36	92:35:52	232:42:54	0:00:00	0:00:00	1254:52:32	1413:43:53	2668:36:25
6 月	65:58:25	370:49:02	127:17:29	234:59:12	180:38:42	163:52:37	216:44:27	0:00:00	0:00:00	1360:19:54	2415:04:23	3775:24:17
7 月	83:09:00	461:13:54	187:51:33	100:31:43	200:16:01	414:55:30	396:51:37	0:00:00	0:00:00	1844:49:18	2382:46:04	4227:35:22
8 月	75:44:19	321:22:37	115:00:17	17:50:24	177:10:19	180:09:24	79:09:58	0:00:00	0:00:00	966:27:18	2109:35:02	3076:02:20
9 月	20:01:24	71:28:59	119:00:08	198:04:28	185:15:21	170:40:12	216:25:21	0:00:00	0:00:00	980:55:53	2533:08:48	3514:04:41
10 月	47:10:00	208:07:39	63:43:29	412:01:10	230:16:38	233:23:04	193:00:48	0:00:00	0:00:00	1387:42:48	3015:00:16	4402:43:04
11 月	67:04:37	139:06:16	137:11:54	367:45:30	302:09:46	250:13:57	206:19:27	0:00:00	0:00:00	1469:51:27	2099:36:30	3569:27:57
12 月	61:38:03	176:52:39	121:04:18	132:15:45	345:12:39	338:03:43	363:14:08	0:00:00	0:00:00	1538:21:15	3317:44:54	4856:06:09
平成 13 年 1 月	246:35:37	405:30:45	113:09:25	228:51:02	328:29:01	243:09:14	216:44:19	0:00:00	0:00:00	1782:29:23	2996:50:05	4779:19:28
2 月	196:40:03	500:17:52	157:21:30	273:37:42	159:26:34	296:16:24	27:03:28	0:00:00	0:00:00	1610:43:33	3244:59:54	4855:43:27
3 月	54:58:31	250:07:07	165:54:21	278:04:50	411:16:15	194:44:34	190:56:14	0:00:00	0:00:00	1546:01:52	2936:55:31	4482:57:23
合 計	1152:45:23	3422:04:22	1629:50:09	2848:09:34	2974:55:00	2947:06:15	2509:06:20	0:00:00	0:00:00	17483:57:03	30765:14:14	48249:11:17

#### 5.4.4 HPC

HPC	(W1)	(W2)	合 計	(etc)	総合計(時)
平成 12 年 4 月	131:46:07	349:33:09	481:19:16	233:08:41	714:27:57
5 月	115:25:51	175:00:08	290:25:59	704:30:26	994:56:25
6 月	91:03:57	104:33:51	195:37:48	1153:25:50	1349:03:38
7 月	221:43:37	72:20:00	294:03:37	1019:35:18	1313:38:55
8 月	108:17:53	84:30:49	192:48:42	1107:20:41	1300:09:23
9 月	153:59:41	212:47:58	366:47:39	927:57:05	1294:44:44
10 月	150:01:31	146:37:50	296:39:21	410:06:28	706:45:49
11 月	149:13:04	57:20:27	206:33:31	1050:12:40	1256:46:11
12 月	129:22:41	103:56:10	233:18:51	665:33:03	898:51:54
平成 13 年 1 月	122:41:32	90:27:46	213:09:18	782:36:17	995:45:35
2 月	167:25:30	111:56:24	279:21:54	746:18:49	1025:40:43
3 月	115:49:59	116:46:46	232:36:45	662:39:34	895:16:19
合 計	1656:51:23	1625:51:18	3282:42:41	9463:24:52	12746:07:33

#### 5.4.5 SP2

SP2	(S2)	(S2)	(S3)	(S4)	(P1)	(P2)	(P3)	合 計
平成 12 年 4 月	24:28:00	32:23:15	234:16:14	1268:14:23	0:00:00	3984:25:40	1753:01:46	7296:49:18
5 月	14:54:45	0:28:57	74:06:56	481:56:01	9527:25:48	4643:32:58	7811:34:16	22553:59:41
6 月	-	-	-	-	11641:14:41	2357:42:48	7703:23:28	21702:20:57
7 月	-	-	-	-	11670:20:58	933:54:04	5015:25:32	17619:40:34
8 月	-	-	-	-	7417:59:54	873:11:32	6000:59:51	14292:11:17
9 月	-	-	-	-	7259:46:59	1846:51:30	6353:47:29	15460:25:58
10 月	-	-	-	-	5365:04:36	679:06:20	6626:04:43	12670:15:39
11 月	-	-	-	-	4848:39:35	780:31:36	4389:36:28	10018:47:39
12 月	-	-	-	-	6059:11:56	1014:36:00	6473:39:13	13547:27:09
平成 13 年 1 月	-	-	-	-	8134:32:22	1418:26:23	5482:14:05	15035:12:50
2 月	-	-	-	-	8313:12:47	1226:10:19	7327:44:59	16867:08:05
3 月	-	-	-	-	10474:53:02	2620:55:33	6287:41:26	19383:30:01
合 計	39:22:45	32:52:12	308:23:10	1750:10:24	90712:22:38	22379:24:43	71225:13:16	186447:49:08

## 5.5 クラス別 VPU 使用時間

### 5.5.1 VPP5000

VPP	(V1)	(V2)	(V3)	(V4)	(V5)	(VP6)	(VC)	(vp23)	合 計	(TSS)	総合計(時)
平成 12 年 4 月	101:22:50	631:29:20	325:05:58	1773:51:41	2147:05:48	1261:08:57	0:00:00	8:20:16	6248:24:50	1:16:34	6249:41:24
5 月	59:46:49	505:17:02	438:49:09	2091:17:34	2558:10:28	389:32:54	0:00:00	1:08:06	6044:02:02	0:31:57	6044:33:59
6 月	101:06:50	401:54:07	497:40:55	1681:34:07	2688:59:06	757:16:55	71:57:47	1:08:10	6201:37:57	0:34:04	6202:12:01
7 月	50:02:30	534:15:23	764:49:02	1972:26:35	2541:15:29	1263:13:06	311:05:18	0:00:17	7437:07:40	0:10:23	7437:18:03
8 月	134:57:21	527:01:58	924:45:30	2100:55:50	3779:29:39	1094:32:59	261:36:55	1:50:28	8825:10:40	0:06:20	8825:17:00
9 月	127:55:03	263:02:21	779:31:07	1833:01:57	3173:45:31	1184:37:31	0:00:00	20:48:31	7382:42:01	1:04:29	7383:46:30
10 月	412:23:30	726:28:12	971:36:58	3339:57:24	3422:15:32	590:19:27	0:00:00	9:34:54	9472:35:57	1:17:03	9473:53:00
11 月	277:46:33	735:01:20	929:06:25	3433:32:07	3732:30:39	1359:25:20	0:00:00	0:18:11	10467:40:35	0:24:41	10468:05:16
12 月	77:10:39	1251:35:33	1036:49:38	3421:00:30	4491:31:52	1873:14:22	0:00:00	0:02:53	12151:25:27	0:29:43	12151:55:10
平成 13 年 1 月	163:55:12	1254:50:15	1111:26:36	3076:11:01	3605:34:53	2517:22:10	0:00:00	0:46:15	11730:06:22	0:04:34	11730:10:56
2 月	214:50:23	1116:11:54	1057:20:22	3097:39:25	3254:25:04	4593:16:24	0:00:00	0:00:00	13333:43:32	11:27:23	13345:10:55
3 月	48:19:02	1241:07:10	1085:07:20	2638:40:15	3084:34:06	2514:37:51	0:00:00	0:44:30	10613:10:14	16:15:39	10629:25:53
合 計	1769:36:42	9188:14:35	9922:09:00	30460:08:26	38479:38:07	19398:37:56	644:40:00	44:42:31	109907:47:17	33:42:50	109941:30:07

### 5.5.2 SX-5

SX-5	H05S	H05M	H05L	H1S	H1L	H2S	H2L	H4S	(H8)	合 計	(ETC)	総合計(時)
平成 12 年 4 月	23:13:02	116:07:10	192:22:53	287:33:16	336:44:31	173:20:34	119:34:24	0:00:00	0:00:00	1248:55:50	1505:02:38	2753:58:28
5 月	21:18:14	77:21:28	198:59:22	69:21:24	87:47:03	19:30:07	88:49:11	0:00:00	0:00:00	563:06:49	938:04:47	1501:11:36
6 月	25:38:08	209:46:27	342:07:32	53:33:00	436:32:27	45:34:09	105:01:50	0:00:00	0:00:00	1218:13:33	1242:35:27	2460:49:00
7 月	19:42:19	143:07:38	390:31:23	54:59:18	252:05:50	124:26:54	149:45:08	0:00:00	0:00:00	1134:38:30	1742:39:20	2877:17:50
8 月	16:45:39	95:26:55	443:44:20	1:22:55	354:08:26	53:12:52	20:33:38	0:00:00	0:00:00	985:14:45	1328:10:12	2313:24:57
9 月	7:50:21	29:54:12	240:06:17	139:23:45	383:17:54	97:47:39	139:10:38	0:00:00	0:00:00	1037:30:46	1300:11:38	2337:42:24
10 月	1:22:59	94:27:23	392:21:59	297:25:58	447:09:09	157:13:47	288:05:51	0:00:00	0:00:00	1678:07:06	1739:57:54	3418:05:00
11 月	12:03:52	29:37:02	232:38:48	296:09:01	329:42:18	100:31:23	174:58:00	0:00:00	0:00:00	1175:40:24	1371:21:21	2547:01:45
12 月	18:53:19	93:00:36	264:42:38	109:01:34	298:15:27	163:02:01	383:12:14	0:00:00	0:00:00	1330:07:49	2004:46:19	3334:54:08
平成 13 年 1 月	50:19:55	142:37:37	141:41:16	105:42:55	342:28:20	92:43:32	316:10:15	0:00:00	0:00:00	1191:43:50	1829:23:08	3021:06:58
2 月	48:59:23	172:28:29	190:57:42	183:25:52	448:50:50	15:58:53	224:49:24	0:00:00	0:00:00	1285:30:33	2029:31:33	3315:02:06
3 月	1:11:42	68:00:45	59:10:56	180:04:03	391:28:37	88:44:56	227:07:38	0:00:00	0:00:00	1015:48:37	1398:14:03	2414:02:40
合 計	247:18:53	1271:55:42	3089:25:06	1778:03:01	4108:30:52	1132:06:47	2237:18:11	0:00:00	0:00:00	13864:38:32	18429:58:20	32294:36:52

### 5.5.3 HPC

HPC	(W1)	(W2)	合 計	(etc)	総合計(時)
平成 12 年 4 月	43:19:45	189:54:03	233:13:48	115:03:33	348:17:21
5 月	49:22:53	409:41:43	459:04:36	97:05:28	556:10:04
6 月	136:59:35	358:36:02	495:35:37	114:11:03	609:46:40
7 月	236:44:40	592:15:40	829:00:20	16:29:11	845:29:31
8 月	126:09:58	664:27:00	790:36:58	16:11:11	806:48:09
9 月	259:59:41	461:40:10	721:39:51	0:14:37	721:54:28
10 月	95:42:51	189:07:47	284:50:38	147:32:53	432:23:31
11 月	323:24:32	363:37:41	687:02:13	130:11:08	817:13:21
12 月	63:36:37	236:31:34	300:08:11	115:12:29	415:20:40
平成 13 年 1 月	238:29:56	311:25:24	549:55:20	41:52:06	591:47:26
2 月	184:50:57	516:11:35	701:02:32	5:49:15	706:51:47
3 月	134:16:02	361:18:41	495:34:43	-22	495:34:21
合 計	1892:57:27	4654:47:20	6547:44:47	799:52:32	7347:37:19

## 5.6 ジョブ処理件数

### 5.6.1 VPP5000

VPP	(V1)	(V2)	(V3)	(V4)	(V5)	(VP6)	(VC)	(vp23)	合 計	TSS	総 合 計
平成 12 年 4 月	843	644	143	560	506	118	0	20	2,834	2,119	4,953
5 月	455	521	163	602	708	122	0	3	2,574	1,437	4,011
6 月	565	681	265	738	589	52	14	4	2,908	1,691	4,599
7 月	335	451	158	509	397	187	6	6	2,049	1,147	3,196
8 月	468	387	152	473	583	103	1	11	2,178	1,365	3,543
9 月	236	405	371	678	514	56	0	10	2,270	1,168	3,438
10 月	369	581	169	602	423	23	0	3	2,170	1,450	3,620
11 月	407	581	181	613	621	83	0	3	2,489	1,466	3,955
12 月	517	693	163	842	526	70	0	1	2,812	1,454	4,266
平成 13 年 1 月	427	532	124	615	501	56	0	101	2,356	949	3,305
2 月	604	448	132	914	712	54	0	0	2,864	832	3,696
3 月	349	578	157	662	545	98	0	6	2,395	1,414	3,809
合 計	5,575	6,502	2,178	7,808	6,625	1,022	21	168	29,899	16,492	46,391

### 5.6.2 SG12800,Origin3800

O2K	(G1)	(G2)	(G3)	(G4)	(G5)	合 計
平成 12 年 4 月	30	5	30	17	0	82
5 月	433	223	139	35	0	830
6 月	427	170	77	57	0	731
7 月	345	140	77	85	0	647
8 月	427	150	102	59	0	738
9 月	489	187	62	26	0	764
10 月	423	126	46	46	0	641
11 月	459	119	66	43	0	687
12 月	576	181	141	36	0	934
平成 13 年 1 月	380	109	205	23	0	717
2 月	571	219	216	13	0	1,019
3 月	297	129	170	34	0	630
合 計	4,857	1,758	1,331	474	0	8,420

### 5.6.3 SX-5

SX-5	H05S	H05M	H05L	H1S	H1L	H2S	H2L	H4S	H8	合 計
平成 12 年 4 月	245	141	43	139	144	147	60	73	0	992
5 月	285	154	41	102	99	32	80	45	0	838
6 月	189	173	30	201	56	113	156	37	0	955
7 月	115	150	22	140	83	723	247	66	0	1,546
8 月	90	145	20	67	135	470	295	35	0	1,257
9 月	49	96	19	248	68	71	164	55	0	770
10 月	325	132	44	276	192	146	107	156	0	1,378
11 月	356	247	38	230	396	332	54	18	0	1,671
12 月	196	198	57	118	126	215	96	45	0	1,051
平成 13 年 1 月	381	298	159	151	132	198	108	72	0	1,499
2 月	243	501	77	148	66	174	131	67	0	1,407
3 月	83	114	32	175	143	88	70	68	0	773
合 計	2,557	2,349	582	1,995	1,640	2,709	1,568	737	0	14,137

### 5.6.4 HPC

HPC	(W1)	(W2)	合 計
平成 12 年 4 月	149	113	262
5 月	369	50	419
6 月	143	35	178
7 月	230	22	252
8 月	125	36	161
9 月	157	90	247
10 月	322	390	712
11 月	130	39	169
12 月	314	94	408
平成 13 年 1 月	153	52	205
2 月	177	54	231
3 月	129	68	197
合 計	2,398	1,043	3,441

### 5.6.5 SP2

SP2	(S1)	(S2)	(S3)	(S4)	(P1)	(P2)	(P3)	合 計
平成 12 年 4 月	39	47	16	151	0	23	15	291
5 月	52	4	3	93	43	171	63	429
6 月	-	-	-	-	20	205	48	273
7 月	-	-	-	-	17	232	181	430
8 月	-	-	-	-	36	88	75	199
9 月	-	-	-	-	20	77	53	150
10 月	-	-	-	-	16	58	50	124
11 月	-	-	-	-	37	103	78	218
12 月	-	-	-	-	67	65	53	185
平成 13 年 1 月	-	-	-	-	34	77	52	163
2 月	-	-	-	-	54	114	60	228
3 月	-	-	-	-	29	37	32	98
合 計	91	51	19	244	373	1,250	760	2,788

## 6. 資料

### 6.1 岡崎国立共同研究機構計算科学研究センター規則

平成12年3月30日  
岡機構規則 第3号

#### 岡崎国立共同研究機構計算科学研究センター規則

##### (目的)

第1条 岡崎国立共同研究機構計算科学研究センター（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及びバイオサイエンスにおける大型計算等のために、岡崎国立共同研究機構（以下「機構」という。）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、機構に置かれる研究所及び共通研究施設の研究に必要な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 教授
- 三 助教授
- 四 助手
- 五 その他必要な職員

##### (センター長)

第3条 センター長は、機構の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 機構に、センターの管理運営に関する重要事項を審議するため、岡崎国立共同研究機構計算科学研究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、機構長が別に定める。

##### 附 則

この規則は、平成12年4月1日から施行する。

## 6.2 岡崎国立共同研究機構計算科学研究センター運営委員会規則

平成12年3月30日  
岡機構規則 第4号

### 岡崎国立共同研究機構計算科学研究センター運営委員会規則

(趣旨)

第1条 この規則は、岡崎国立共同研究機構計算科学研究センター規則（平成12年岡機構規則第3号）第4条第2項の規定に基づき、岡崎国立共同研究機構計算科学研究センター（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。

(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。

- 一 センター長
- 二 センターの教授及び助教授
- 三 分子科学研究所，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2名
- 四 岡崎国立共同研究機構の職員以外の計算科学に関する学識経験者5名

2 前項第3号及び第4号に掲げる委員は、岡崎国立共同研究機構長が委嘱する。

(任期)

第3条 前条第1項第3号及び第4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、センター長をもって充てる。

- 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、委員の過半数の出席がなければ、議事を開き、議決することができない。

- 2 運営委員会の議事は、出席した委員の過半数をもって決し、可否同数のときは、委員長の決するところによる。

(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、意見を聴くことができる。

(庶務)

第7条 運営委員会の庶務は、総務部庶務課において処理する。

附 則

この規則は、平成12年4月1日から施行する。

### 6.3 平成13年度計算科学研究センター運営委員

- 平田 文男 計算科学研究センター長  
(分子科学研究所理論研究系分子基礎理論第四研究部門教授)
- 岡崎 進 計算科学研究センター教授
- 青柳 睦 計算科学研究センター助教授
- 永瀬 茂 分子科学研究所理論研究系分子基礎理論第一研究部門教授
- 岡本 祐幸 分子科学研究所理論研究系分子基礎理論第一研究部門助教授
- 大隅 良典 基礎生物学研究所細胞生物学研究系細胞内エネルギー変換機構  
研究部門教授
- 堀内 嵩 基礎生物学研究所形質統御実験施設遺伝子発現統御第二研究部門  
教授
- 永山 國昭 生理学研究所分子生理研究系超微小形態生理研究部門教授
- 定藤 規弘 生理学研究所大脳皮質機能研究系心理生理学研究部門教授
- 齋藤 晋 東京工業大学大学院理工学研究科教授
- 相田 美砂子 広島大学理学部教授
- 金久 實 京都大学化学研究所教授  
/機構共通研究施設統合バイオサイエンスセンター客員教授
- 中村 春木 大阪大学蛋白研究所附属生体分子解析センター教授



#### 6.4 計算科学研究センター職員(平成13年11月現在)

平田 文男 センター長(併任)  
岡崎 進 教授  
青柳 睦 助教授  
南部 伸孝 助手  
高見 利也 助手  
大野 人侍 助手  
南野 智 技官  
内山 郁夫 助手  
高橋 卓也 助手  
真木 淳 非常勤研究員  
西本 史雄 技官(班長)  
水谷 文保 技官(係長)  
手島 史綱 技官  
内藤 茂樹 技官  
加納 聖子 事務補佐員  
岡田 智子 事務補佐員  
禿子 瞳 研究支援推進員

#### 6.5 応用プログラム相談員一覧

木下 朋子 総研大大学院生 平成13年8月～平成14年3月(平成13年度)  
日野 理 総研大大学院生 平成13年8月～平成14年3月(平成13年度)

## 6.6 利用者数とCPU時間の推移

	53年度	54年度	55年度	56年度	57年度	58年度
計算機システム	M-180 2台	M-180 2台	M-200H M-180	M-200H M-180  疎結合	M-200H 2台  疎結合	同57年度
運 転 方 式	3カ月 有人	9月から無人	200H 無人 180 有人	無 人	無 人	無 人
プロジェクト数	63	176	192	183	198	199
利用者数						
機 構 内 <sup>a</sup>	48	70	69	91	94	102
機 構 外	107	254	325	330	375	426
合 計	155	334	394	421	469	528
稼働時間(時間)	1,087	6,071	6,553	6,721	6,305	6,170
CPU時間利用申請(時間)	(200H基準)					(200H基準)
申 請	929	4,666	11,033	10,230	11,938	13,053
許 可	816	3,171	7,427	8,306	10,141	10,091
総使用CPU時間 <sup>c</sup> (時間)	509	2,405	5,405	6,320	8,205	8,489
ジョブ処理件数 <sup>c</sup>	41,521	155,980	183,840	214,847	239,771	236,519
ライブラリプログラム 新規登録数	0	20	43	20	699	10
データベース新規登録数	0	2	0	0	3	3
センター使用論文数 <sup>d</sup>	0	24	93	118	190	185

	59年度	60年度	61年度	62年度	63年度	平成元年度
計算機システム	同57年度	(~11月) 同57年度 (1月~) M-680H S-810/10	M-680H S-8210/10 疎結合	M-680H (~1月) S-810/10 (2月~) S-820/80 疎結合	M-680H S-820/80  疎結合	同63年度
運 転 方 式	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人
プロジェクト数	207	226	234	213	231	239
利用者数						
機 構 内 <sup>a</sup>	110	130	141	143	137	146
機 構 外	446	464	496	520	515	544
合 計	556	594	637	663	652	690
稼働時間(時間)	6,316	6,016	6,368	6,444	6,091	5,694
CPU時間利用申請(時間)				(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>
申 請	14,799	15,536	33,832/8,458*	9,880	12,439	14,694
許 可	10,768	12,080	28,184/7,046*	7,978	10,418	12,347
総使用CPU時間 <sup>c</sup> (時間)	8,508	12,770	20,092/5,023e*	6,624	7,872	8,300
ジョブ処理件数 <sup>c</sup>	226,727	274,431	289,915	278,956	278,104	253,418
ライブラリプログラム 新規登録数	118	160	39	4	7	3
データベース新規登録数	0	1	0	1	0	0
センター使用論文数 <sup>d</sup>	202	206	237	223	211	218

	平成2年度	平成3年度	平成4年度	平成5年度	平成6年度	平成7年度
計算機システム	同63年度	同63年度	同63年度	M-680H S-820/80(～12月) SX-3/34R(1月～)	M-680H(～11月) SX-3/34R HSP(1月～) SP2(1月～)	SX-3/34R HSP(1月～) SP2(1月～)
運 転 方 式	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人
プロジェクト数	256	272	271	225	222	210
利用 者 数						
機 構 内 <sup>a</sup>	140	158	143	127	139	129
機 構 外	593	623	661	589	601	597
合 計	733	781	804	716	740	726
稼働時間(時間)	6,768	6,749	7,156	(M-680H系) 6,689 (SX-3/34R) 2,101	(M-680H系) 5,722 (SX-3/34R) 8,506 (HSP) 2,133 (SP2) 2,022	(SX-3/34R) 8,352 (HSP) 8,293 (SP2) 8,333
CPU時間利用申請(時間)	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(M-680H基準) <sup>b</sup>	(HSP基準) <sup>b</sup>
申 請	16,622	20,606	21,153	18,311	21,781	40,358
許 可	14,626	17,846	19,110	16,027	19,393	37,446
総使用CPU時間 <sup>c</sup> (時間)	11,975	11,874	12,491	16,306	24,781	156,076
ジョブ処理件数 <sup>c</sup>	295,503	346,987	297,638	227,650	107,194	84,102
ライブラリプログラム 新規登録数	0	0	0	10	10	7
データベース新規登録数	0	0	0	1	1	1
センター使用論文数 <sup>d</sup>	248	229	282	267	306	275

	平成8年度	平成9年度	平成10年度	平成11年度	平成12年度
計算機システム	SX-3/34R HSP SP2 HPC(9月～)	SX-3/34R HSP SP2 HPC SR2201(11月～)	SX-3/34R HSP SP2 HPC SR2201 Origin2000 (10月～) SX-5 (3月～)	SX-3/34R (12月まで) SX-5 SP2 HPC SR2201 Origin2000	VPP5000 SGI2800, Origin3800 SX-5 SP2 HPC
運 転 方 式	無 人	無 人	無 人	無 人	無 人
プロジェクト数	201	188	174	166	156
利用 者 数					
機 構 内 <sup>a</sup>	139	126	138	125	101
機 構 外	574	609	566	539	534
合 計	713	735	704	664	635
稼働時間(時間)	(SX-3/34R) 8,425 (HSP) 8,431 (SP2) 8,336 (HPC) 4,872	(SX-3/34R) 8,494 (HSP) 8,513 (SP2) 8,515 (HPC) 8,501 (SR2201) 3,561	(SX-3/34R) 8,579 (HSP) 8,587 (SP2) 8,574 (HPC) 8,590 (SR2201) 8,694 (Origin2000) 3,570	(SX-3/34R) 6,365 (SX5) 8,301 (SP2) 8,375 (HPC) 8,363 (SR2201) 8,381 (Origin2000) 8,380	(VPP5000) 8,234 (SGI2800系) 8,319 (SX5) 8,496 (SP2) 8,492 (HPC) 8,490
CPU時間利用申請(時間)	(HSP基準) <sup>b</sup>	(HSP基準) <sup>b</sup>	(HSP基準) <sup>b</sup>	(SP2 Thin基準) <sup>b</sup>	(SP2 Thin基準) <sup>b</sup>
申 請	58,425	73,910	76,804	97,788	249,405
許 可	51,499	58,650	67,159	79,964	209,393
総使用CPU時間 <sup>c</sup> (時間)	207,790	262,365	273,575	239,671	619,294
ジョブ処理件数 <sup>c</sup>	70,308	51,738	45,173	40,697	58,685
ライブラリプログラム 新規登録数	15	3	13	14	18
データベース新規登録数	0	0	0	0	0
センター使用論文数 <sup>d</sup>	279	331	347	391	302

a:機構内利用者にはアイドル課題のための重複を含めない。

b:申請および使用の詳細については、5.1を参照。

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

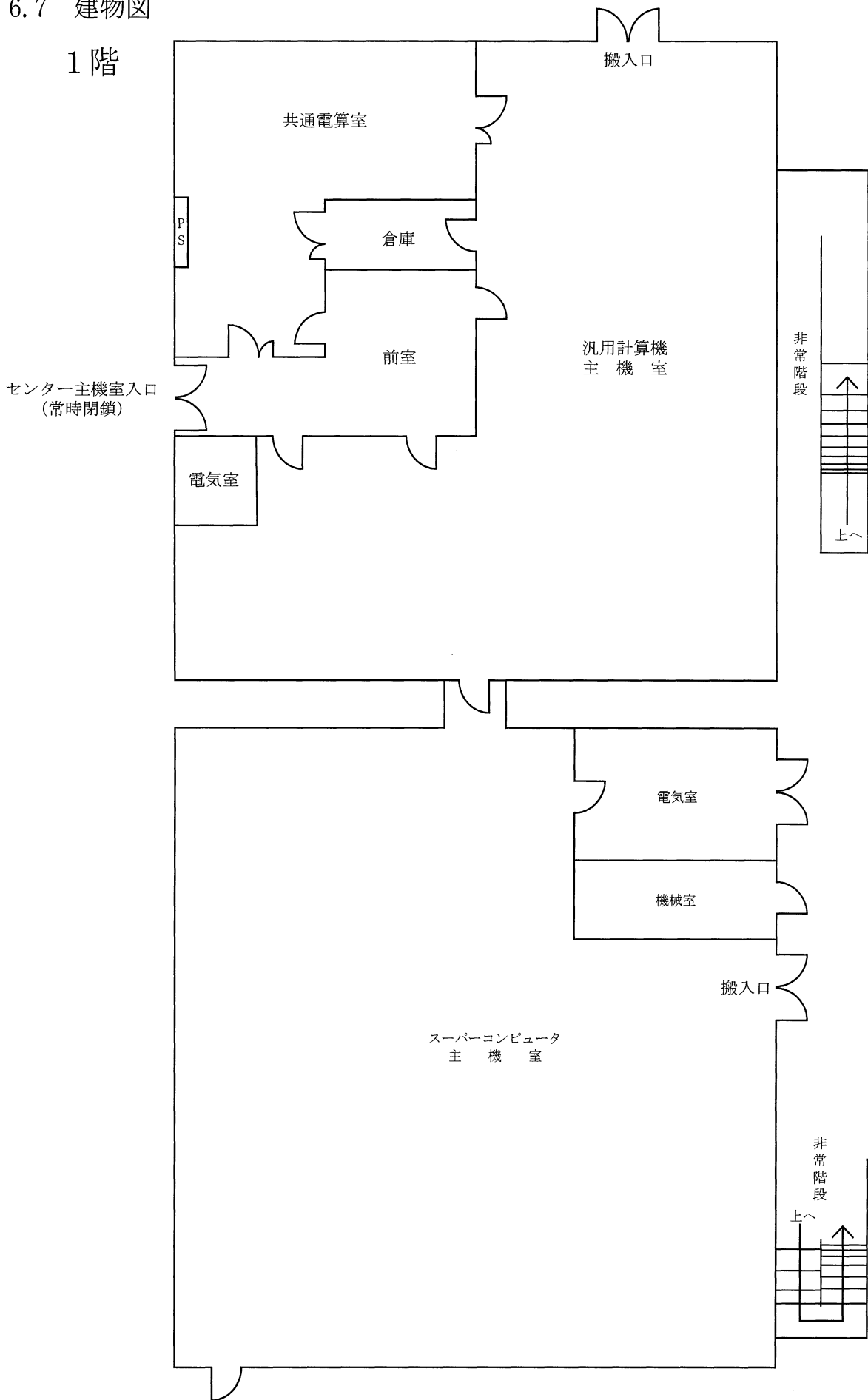
d:センターを使用した計算に基づく論文としてセンターに提出されたもの。

e:S-810、S-820、SX-3、SX-5、VPPのCPU時間については、スカラー時間とベクトル時間の単純な和である。

\*:下段はM-680H基準

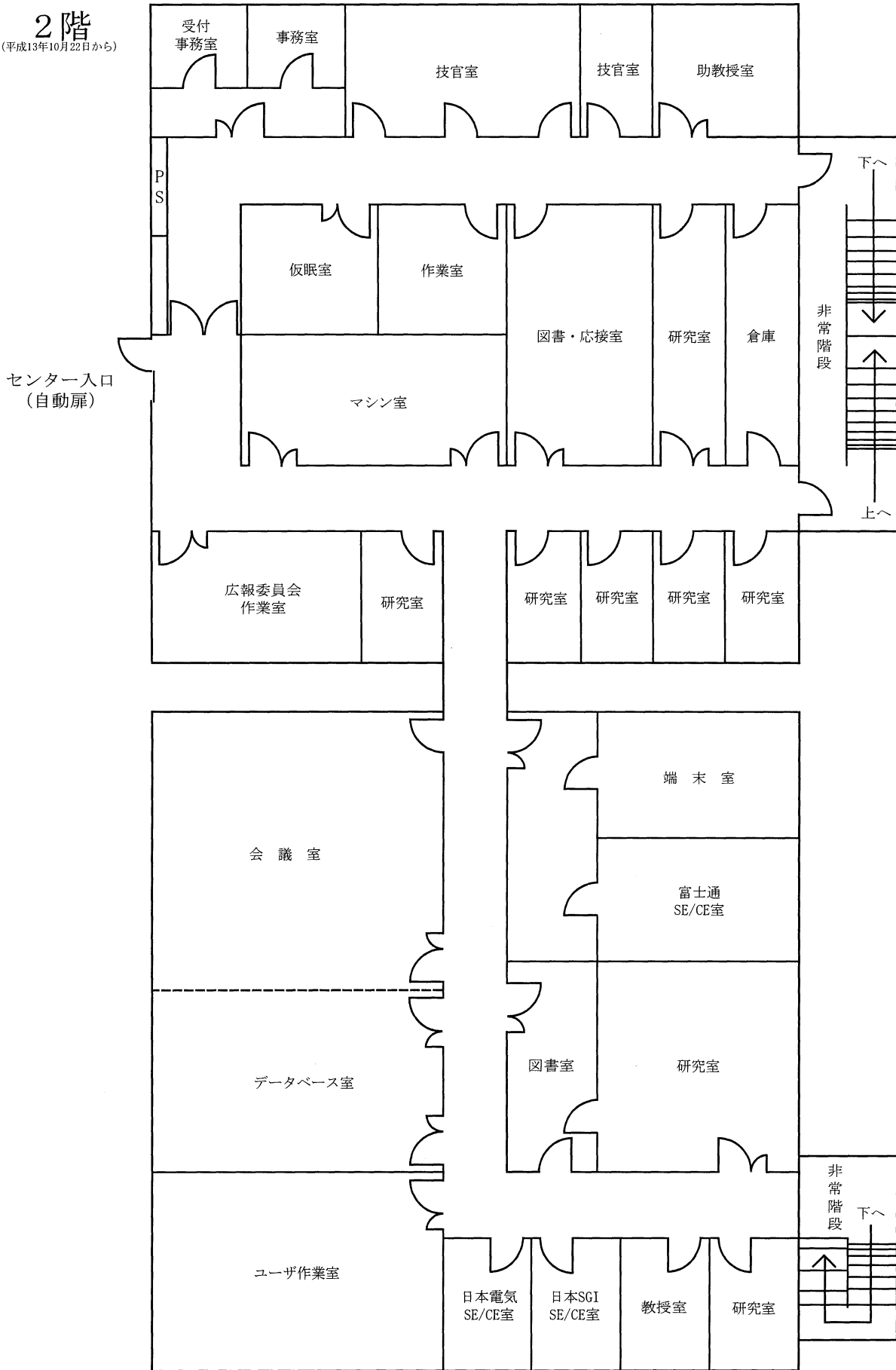
6.7 建物図

1 階



# 2階

(平成13年10月22日から)



## 6.8 マニュアル一覧

### 6.8.1 マニュアル一覧と購入方法

よく利用されるマニュアルには以下のようなものがあります。

センターではセンター内端末室においてありますが、個人での購入を希望される時のお問い合わせ先は次のとおりです。

#### <VPP5000 用マニュアルの購入にあたってのお問い合わせ先>

〒460-8585 名古屋市中区錦1丁目10番1号

富士通株式会社 東海支社第一公共営業部

担 当 : 岡本、町田

E-mail : [fj0657fz@tm.fujitsu.co.jp](mailto:fj0657fz@tm.fujitsu.co.jp), [fj3707fm@tm.fujitsu.co.jp](mailto:fj3707fm@tm.fujitsu.co.jp)

電 話 : 052-239-1110

F A X : 052-239-1154

#### <SGI2800,Origin3800 用マニュアルの購入にあたってのお問い合わせ先>

〒530-0001 大阪市北区梅田2-5-25 ハービス OSAKA11 階

日本 S G I 株式会社

担 当 : 森田桂治, 新谷ひろみ

E-mail : [shintani@sgi.co.jp](mailto:shintani@sgi.co.jp)

電 話 : 06-6343-6702

F A X : 06-6343-6713

#### <SX-5 および HPC 用マニュアルの購入にあたってのお問い合わせ先>

〒460-8525 名古屋市中区錦一丁目17-1 NEC 中部ビル

日本電気株式会社中部支社第二販売部

担 当 : 村田

電 話 : 052-222-2121

#### <SP2 用マニュアルの購入にあたってのお問い合わせ先>

〒460 名古屋市中区錦3丁目1番1号 十六銀行名古屋ビル

日本アイ・ビーエム株式会社 中部システム事業本部第二営業部

担 当 : 後藤

電 話 : 052-954-3127

## 6.8.2 VPP5000 用 (日本語) マニュアル

- (1) UXP/V V20 Online Manual (日本語版)
- (2) UXP/V Fortran 使用手引書 V20 用
- (3) UXP/VFortran メッセージ説明書 V20 用
- (4) UXP/V Fortran プログラミング ハンドブック V20 用
- (5) UXP/V Fortran/VPP 使用手引書 V20 用
- (6) UXP/V VPP Fortran プログラミング ハンドブック V20 用
- (7) UXP/V HPF 使用手引書 V20L20 用
- (8) UXP/V アナライザ使用手引書 V20 用
- (9) UXP/V C 言語使用手引書 V20 用
- (10) UXP/V C++ 使用手引書 V20 用
- (11) C-SSL II/VP オンラインマニュアル
- (12) UXP/V DPCE 使用手引書 V20 用
- (13) UXP/V MPI 使用手引書 V20 用
- (14) FUJITSU MPTools 使用手引書
- (15) UXP/V PVM 使用手引書 V20 用
- (16) BLAS/VP LAPACK/VP ScaLAPACK オンラインマニュアル
- (17) SSL II/VP オンラインマニュアル
- (18) SSL II/VPP オンラインマニュアル
- (19) UXP/V TotalView 使用手引書 V20 用
- (20) UXP/V ネットワークキューイングシステム V20 用
- (21) UXP/V ネットワークキューイングシステム-JM V20 用
- (22) UXP/V ネットワークキューイングシステム-JS V20 用

## 6.8.3 VPP5000 用 (English) マニュアル

- (1) UXP/V V20 Online Manual (English Version)
- (2) UXP/V Fortran User's Guide V20
- (3) UXP/V Fortran Messages V20
- (4) UXP/V Fortran Programming Handbook V20
- (5) UXP/V Fortran/VPP User's Guide V20

- (6) UXP/V VPP Fortran Programming Handbook V20
- (7) UXP/V HPF User's Guide V20
- (8) UXP/V ANALYZER User's Guide V20
- (9) UXP/V C Language User's Guide V20
- (10) UXP/V C++ User's Guide V20
- (11) C-SSL II/VP Online Documents
- (12) UXP/V DPCE User's Guide V20
- (13) UXP/V MPI User's Guide V20
- (14) FUJITSU MPTools User's Guide
- (15) UXP/V PVM User's Guide V20
- (16) BLAS/VP LAPACK/VP ScaLAPACK Online Documents
- (17) SSL II/VP Online Documents
- (18) SSL II/VPP Online Documents
- (19) UXP/V TotalView User's Guide V20
- (20) UXP/V Network Queuing System Handbook V20
- (21) UXP/V Network Queuing System-JM Handbook V20
- (22) UXP/V Network Queuing System-JS Handbook V20

#### 6.8.4 SGI2800 用 (English) マニュアル

- (1) C Programmer's Guide (IRIX6.5)
- (2) C++ Programmer's Guide (IRIX6.5)
- (3) MIPSpro F90 Manuals (IRIX6.5)
- (4) MIPSpro F77 Manuals (IRIX6.5)

#### 6.8.5 SX-5 用 (日本語) マニュアル

- (1) 利用者の手引
- (2) コマンド操作ハンドブック
- (3) 日本語機能利用の手引
- (4) プログラミングの手引
- (5) プログラミングハンドブック
- (6) ネットワークプログラミングの手引



(7) ストリームプログラミングの手引

(8) NQS 利用の手引

本書は、SUPER-UX でのバッチ処理の方法について説明したものです。SUPER-UX のバッチ処理は NQS (Network Queuing System) により実現されます。

(9) 言語支援機能利用の手引

(10) C プログラミングの手引

(11) C++言語説明書

本書は、SUPER-UX システムのもとで使用される C++コンパイラ (USL C++ Language System Release3.0 対応) の言語仕様を定めるものです。

(12) C++ライブラリ利用の手引

本書は、SUPER-UX システムのもとで使用される C++コンパイラ (USL C++ Language System Release3.0 対応) で提供される C++クラスライブラリについて説明したものです。

(13) C++利用の手引

本書は、SUPER-UX システムのもとで使用される C++コンパイラ (USL C++ Language System Release3.0 対応) の作成方法やデバック方法を紹介しています。

(14) FORTRAN90/SX 言語説明

本書は、SUPER-UX の Fortran90 言語の文法を説明したものです。

SUPER-UX の Fortran90 言語は、日本工業規格 (JIS) Fortran (X3001-1994)。内容は国際規格 ISO/IEC 1539:1991 および米国規格 ANSI X3.198-1992 と同一であり、通称 Fortran90 と呼ばれる) に準拠するとともに、さらに多くの拡張機能を備えています。

(15) FORTRAN90/SX プログラミングの手引

本書は、SUPER-UX の FORTRAN90/SX の使用方法について説明したものです。

(16) FORTRAN90/SX 並列処理機能利用の手引

(17) MPI/SX 利用の手引

本書は、SUPER-UX 上で分散並列処理プログラミングを行うためのメッセージ通信ライブラリ MPI/SX について説明したものです。MPI/SX は 1994 年に MPI フォーラムにおいて策定された MPI 標準仕様に準拠した機能を提供しており、さらに SX アーキテクチャの特長の一つである共有メモリを活かした高速通信を実現しています。

(18) DBX 利用の手引

(19) PDBX 利用の手引

(20) OpenGL プログラミングの手引

本書は、OpenGL の説明書です。OpenGL はシリコングラフィックス社 (SGI) が 3 次元グラフィック API の実質的な業界標準であった自社 IRIS GL を SGI 以外のコンピュータでも利用できるように、そのレンダリング機能のみを取り出してオープン化したものです。本製品は、SUPER-UX シリーズ用にインポートしたものであり、OpenGL Version1.0 の仕様に準拠したものとなっています。

(21) PSUITE 利用の手引

本書は、SUPER-UX のプログラミング開発環境 PSUITE の使用方法について説明したものです。PSUITE

は、ソースブラウザ、エディタ、デバッガ、性能解析ツールを備えたワークステーション上で動作するプログラミング開発環境です。PSUITE を使用することにより、利用者プログラムの作成、コンパイル、デバッグ、チューニングなどの一連の開発作業をワークステーション上において GUI ベースで容易に実施することができます。

- (22) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(基本機能編 第1分冊)
- (23) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(基本機能編 第2分冊)
- (24) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(基本機能編 第3分冊)
- (25) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(基本機能編 第4分冊)
- (26) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(高速機能編)
- (27) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(並列処理機能編)
- (28) 科学技術計算ライブラリ統計機能 ASLSTAT/SX 利用の手引

本書は、SUPER-UX のもとで提供される、業種共通アプリケーションの一つとして開発された科学技術計算ライブラリ ASLSTAT/SX(Advanced Scientific Library STATistical function/SX)の概念、機能、利用方法などについて説明したものです。本書は、確率分布、基礎統計量、推定と検定、分散解析・実験計画、ノンパラメトリック検定、多変量解析、フーリエ変換とその応用/時系列分析、近時・回帰分析、ソート・順位付けなどについて説明したものです。

- (29) 科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX 利用の手引(基本機能編 第1分冊)

本書は、SUPER-UX のもとで提供される、業種共通アプリケーションの一つとして開発された科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX (Advanced Scientific Library C INTERface/SX)の概念、機能、利用方法などについて説明したものです。このうち本書は、基本行列演算、連立一次方程式(直接法)、連立一次方程式(反復法)、複素演算関数について説明したものです。

- (30) 科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX 利用の手引(基本機能編 第2分冊)

本書は、SUPER-UX のもとで提供される、業種共通アプリケーションの一つとして開発された科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASL/SX(Advanced Scientific Library C INTERface/SX)の概念、機能、利用方法などについて説明したものです。このうち本書は、固有値・固有ベクトル、最小二乗法、フーリエ変換とその応用/慈悲列分析について説明したものです。

- (31) 科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX 利用の手引(基本機能編 第3分冊)

本書は、SUPER-UX のもとで提供される、業種共通アプリケーションの一つとして開発された科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX(Advanced Scientific Library C INTERface/SX)の概念、機能、利用方法などについて説明したものです。このうち本書は、スプライン関数、数値積分、方程式の根、極値問題・最適化、近似・補間、数値微分について説明したものです。

- (32) 科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX 利用の手引(基本機能編 第4分冊)

本書は、SUPER-UX のもとで提供される、業種共通アプリケーションの一つとして開発された科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX(Advanced Scientific Library C INTERface/SX)の概念、機能、利用方法などについて説明したものです。このうち本書は、特殊関

数、乱数について説明したものです。

(33) 科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX 利用の手引(高速機能編)

本書は、SUPER-UX のもとで提供される、業種共通アプリケーションの一つとして開発された科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX(Advanced Scientific Library C INTERface/SX)の概念、機能、利用方法などについて説明したものです。このうち本書は、高速機能編（行列のデータ格納変換、連立一次方程式(直接法)、対称一次方程式(反復法)、非対称連立一次方程式(反復法)、固有値・固有ベクトル、最小二乗法、フーリエ変換とその応用/時系列分析、スプライン関数、数値積分)について説明したものです。

(34) 科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX 利用の手引(並列処理機能編)

本書は、SUPER-UX のもとで提供される、業種共通アプリケーションの一つとして開発された科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX(Advanced Scientific Library C INTERface/SX)の概念、機能、利用方法などについて説明したものです。このうち本書は、並列機能編（基本行列演算、連立一次方程式(直接法)、固有値・固有ベクトル、フーリエ変換とその応用/時系列分析)について説明したものです。

(35) 科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX 利用の手引(統計機能編)

本書は、SUPER-UX のもとで提供される、業種共通アプリケーションの一つとして開発された科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX(Advanced Scientific Library C INTERface/SX)の概念、機能、利用方法などについて説明したものです。このうち本書は、統計機能編（確率分布、基礎統計量、推定と検定、分散分析・実験計画、ノンパラメトリック検定、多変量解析、フーリエ変換とその応用/時系列分析、感じ・回帰分析、乱数、ソート・順位付けなど)について説明したものです。

## 6.8.6 SX-5 用 (English) マニュアル

英語版マニュアルに関しては、日本電気株式会社 中部支社第二販売部 (6.8.1 マニュアル一覧と購入方法の「<SX-5 および HPC 用マニュアルの購入にあたってのお問い合わせ先>」を参照) にお問い合わせください。

## 6.8.7 HPC 用 (日本語) マニュアル

- (1) 利用者の手引
- (2) コマンド操作ハンドブック
- (3) 日本語機能利用の手引
- (4) プログラミングの手引
- (5) プログラミングハンドブック
- (6) バッチ処理利用の手引
- (7) 言語支援機能利用の手引
- (8) C プログラミングの手引
- (9) FORTRAN90/SX 言語説明書

- (10) FORTRAN90/SX プログラミングの手引
- (11) FORTRAN90/SX 並列処理機能利用の手引
- (12) ANALYZER90/SX 利用の手引
- (13) C-ANALYZER-P/SX 利用の手引
- (14) DBX 利用 の手引
- (15) PDBX 利用 の手引
- (16) XDBX 利用 の手引
- (17) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(基本機能編 1/4)
- (18) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(基本機能編 2/4)
- (19) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(基本機能編 3/4)
- (20) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(基本機能編 4/4)
- (21) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(高速機能編)
- (22) 科学技術計算ライブラリ ASL/SX 利用の手引(並列処理機能編)
- (23) 科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX 利用の手引(基本機能編 第1分冊)
- (24) 科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX 利用の手引(基本機能編 第2分冊)
- (25) 科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX 利用の手引(基本機能編 第3分冊)
- (26) 科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX 利用の手引(基本機能編 第4分冊)
- (27) 科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX 利用の手引(高速機能編)
- (28) 科学技術計算ライブラリ C 言語インターフェース ASLCINT/SX 利用の手引(並列処理機能編)

### 6.8.8 HPC 用 (English) マニュアル

英語版マニュアルに関しては、日本電気株式会社 中部支社第二販売部 (6.8.1 マニュアル一覧と購入方法の「<SX-5 および HPC 用マニュアルの購入にあたってのお問い合わせ先>」を参照) にお問い合わせください。

### 6.8.9 SP2 用マニュアル

#### 6.8.9.1 AIX 4.1.4 関連

- (1) SC23-2550-03AIX Version 4.1 Installation Guide
- (2) SC23-2527-03AIX Version 4 Getting Started
- (3) SC88-6853-03バージョン 4.1 ネットワーク・インストレーション・マネージメント・ガイドおよびリファレンス

#### 6.8.9.2 IBM C Set++ for AIX Version 3 Release 1 関連

- (4) SX09-1300-01IBM C Set++ for AIX Reference Summary
- (5) SX88-7017-00C Set++ for AIX バージョン 3 リファレンス・サマリー
- (6) SC09-1968-01IBM C Set++ for AIX User's Guide

- (7) SC88-7359-00 C Set++ for AIX バージョン 3 ユーザーズ・ガイド
- (8) SC88-7396-00 C Set++ for AIX バージョン 3 ランゲージ・リファレンス
- (9) SC88-7361-00 C Set++ for AIX バージョン 3 クラス・ライブラリー・ユーザーズ・ガイド
- (10) SC09-2202-01 LPEX User's Guide and Reference
- (11) SC09-2201-01 Program Builder User's Guide
- (12) SC23-2666-00 AIX Version 4.1 iFOR/LS Tips and Techniques
- (13) SC88-6858-00 AIX バージョン 4.1 iFOR/LS システム・マネージメント・ガイド

#### 6.8.9.3 Parallel System Support Program (PSSP) Version 2 Release 1 関連

- (14) GC23-3902-01 IBM RISC System/6000 Scalable POWERparallel Systems System Planning
- (15) GC88-6514-00 RISC システム/6000 スケーラブル・パワー並列システム SP  
インストラクション・ガイド
- (16) GC23-3897-01 IBM RISC System/6000 Scalable POWERparallel Systems Administration Guide
- (17) GC23-3900-01 IBM RISC System/6000 Scalable POWERparallel Systems ommand and Technical Reference
- (18) GC23-3899-01 IBM RISC System/6000 Scalable POWERparallel Systems Diagnosis and Messages Guide

#### 6.8.9.4 Parallel Environment (PE) Version 2 Release 1 関連

- (19) GC88-6450-00 AIX 並列処理環境バージョン 2.1 入門
- (20) GC88-6447-00 AIX 並列処理環境バージョン 2.1 インストラクション、管理および診断ガイド
- (21) GC88-6446-00 AIX 並列処理環境バージョン 2.1 オペレーションおよびユーザーズ・ガイド
- (22) GC88-6448-00 AIX 並列処理環境バージョン 2.1 MPL プログラミングおよびサブルーチンリファレンス
- (23) GC88-6449-00 AIX 並列処理環境バージョン 2.1 MPI プログラミングおよびサブルーチンリファレンス

#### 6.8.9.5 IBM PVMe for AIX Version 2 Release 1 関連

- (24) GC23-3884-00 IBM PVMe for AIX Uses's Guide and Subroutine Reference Version 2, Release 1

#### 6.8.9.6 Performance Toolbox for AIX Version 2 Release 1

- (25) SC23-2625-03 Performance Toolbox for AIX Guide and Reference Version 1.2 and 2

#### 6.8.9.7 AIX ESSL/6000 V2.2.2 関連

- (26) SC23-0526-01 ESSL V2.2 Guide and Reference (3分冊)

## 7. 現状と将来構想 (分子研リポート'00より転載)

### 5-2 計算科学研究センターの現状と将来

分子科学研究所・電子計算機センターは1978年に設立され、2000年4月より、岡崎国立共同研究機構（岡崎機構）・計算科学研究センターに改組された。電子計算機センターは日本全国の分子科学研究者に大規模計算を実行する環境を提供する計算機センターとして設立され、22年を経た今日においても所内外の分子科学研究の基盤施設としての重要性は変わらない。実際、「分子研リポート'94」に報告されている通り、外部評価委員、運営委員、所内外の利用者の多くは、本センターが分子科学理論計算分野へ貢献してきた歴史的経緯を高く評価しており、当初の目標を高い水準で達成できていることを認めている。

#### 5-2-1 現在の計算機システム

2000年3月から導入されたスーパーコンピュータシステムを図1の左側に、昨年度に更新を終えた汎用高速演算システムを右側に示す。新スーパーコンピュータシステムは、富士通製 VPP5000 と SGI 製 Origin2800 から構成される。

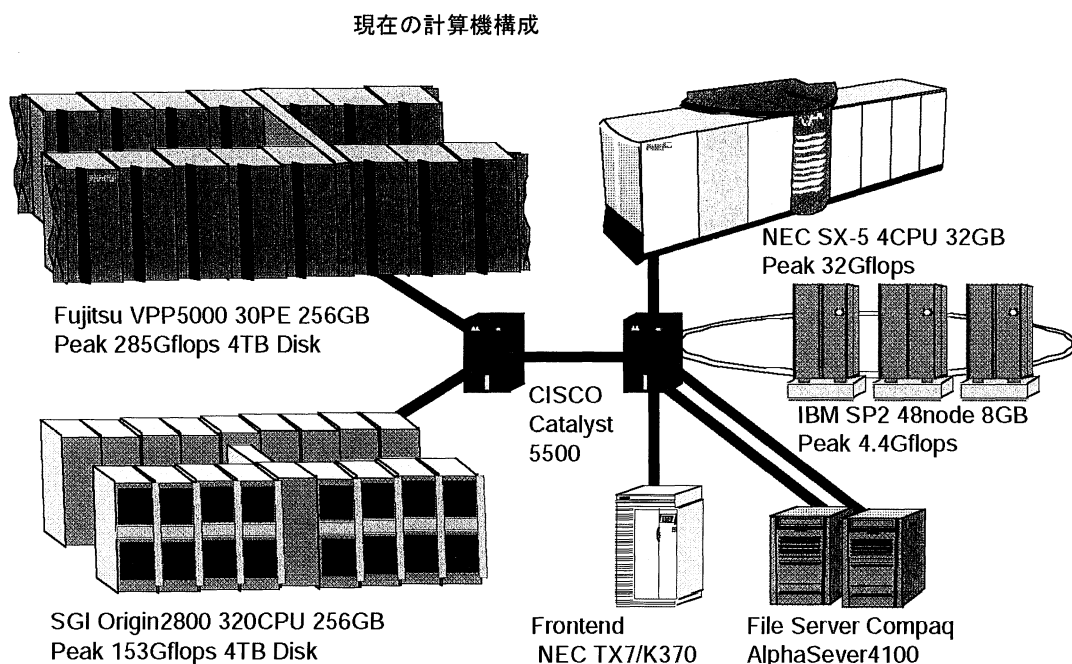


図1. 2000年11月以降の計算機構成

VPP5000 は1 CPU 当たりの最高演算性能が9.5 Gflops のベクトル演算装置30台から構成され、各 CPU に8~16 GB の主記憶装置を持つベクトル並列計算機である。一方、SGI Origin2800 は1 CPU 当たりの最高演算性能が0.59 Gflops のスカラ演算装置256 CPU から構成され、CPU 当たり1 GB の主記憶をそれぞれの CPU から共有メモリとしてアクセスが可能な分散共有方式の超並列計算機である。2000年11月にはSGI側システムは320 CPU に増強され現在に至っている。VPP5000 では高速なベクトル演算能力を活かした大型ジョブの逐次演算処理はもちろん、例えば8台以上のベクトル演算装置を使った大規模なベクトル並列演算が可能となる。Origin2800 は Non Uniform Memory Access (NUMA) 方式と呼ばれる論理的な共有メモリ機構を有する。NUMA は主記憶装置が各 CPU に分散して配置されているため CPU から主記憶へのアクセス速度が非等価ではあるが、利用者プログラムから大容量のメモリを容易に利用することが出来るため、大規模な並列ジョブの実行が可能となる。1 昨年度、導入された SX-5 は1 CPU 当たり8Gflops の最高演算能

力を持つ共有メモリ型ベクトル計算機であり、SP2は分散メモリ型スカラ並列計算機である。更に、2001年3月中旬より、分子科学およびバイオサイエンス関連の計算処理を目的とした高速シミュレーションシステムが稼動を始める。高速シミュレーションシステムは、日立製作所SR8000とSGI 3200から構成される中規模なシステムであり、当面の間は主に機構内における利用を目的として運用を行う。今後は、個々の計算機の特徴を活かしつつ、大規模な分子科学計算が実行できる基盤施設としての機構外施設利用として、および機構内の多様な計算処理に適應できるセンターとして、分散処理環境をさらに充実させ、利用者ジョブの効率的な実行環境を構築することがこれからの課題である。

2002年（平成14年度）には、機構から約1 km離れた場所（E地区と呼ぶ）に、新たに統合バイオサイエンス棟と2つの付属施設棟が完工する。統合バイオサイエンス棟内には、E地区の計算科学の研究基盤施設およびネットワークのノード室として計算科学研究センターの分室が設置される予定であり、上述の高速シミュレーションシステムと関連周辺装置を移設する。更に平成14年度末には、計算科学研究センターの汎用高速演算システム（図1、右側）の拘束レンタル期間が終了するためシステムの更新が可能となるが、その更新時期については、施設利用を目的とした汎用システムとしての役割、近い将来予想される機構内の計算処理需要の増大等を熟慮して、現在（本稿原稿執筆時点）、基礎生物学研究所、生理学研究所の関係者および外部運営委員と協議中である。

### 5-2-2 計算機施設利用枠の新設「特別申請」

本計算科学研究センターの前身である「分子研電算センター」はこれまで全国700人におよぶ分子科学者に対して文字どおり「共同利用施設」としてサービスを提供してきた実績をもっている。これは、他の研究機関の「スパコンセンター」がその利用者の大部分を事実上その機関内に閉じていることを思うとき、「分子研電算センター」が誇るべき偉大な実績であり、今後も「計算科学研究センター」が継承すべき特色である。しかし、一方、ワークステーションや高性能のパーソナルコンピュータの普及に伴って、これまで「計算機センター」が果たしてきた役割の一部が変更を迫られていることも確かである。これまで計算機センターを利用して行われていた計算のかなりの部分がワークステーションやパソコンで簡便に行えるようになり、「煩わしい手続きをして大型センターを利用するまでもない」と考えるユーザーも増えている。他方、国際的には米国を中心に超並列マシンの性能を極限まで使って初めて可能になるような計算が報告されつつあり、このままでは我が国の理論化学が国際的に遅れをとってしまうという危機感も生まれている。すなわち、一方では「できるだけ多くの研究者へのサービスの提供を維持」しながら、他方では「世界のピークを目指すような大規模計算を可能にする」という「二兎を追う」ことを要求されている。このような要請に応えるため、2000年春の運営委員会において計算資源の利用枠を「一般利用」と「特別利用」に2本化することが提案され了承された。「一般利用」はこれまでとはほぼ同様であり、同様の手続きで申請を行う。他方、「特別利用」は毎年小数の大規模計算プロジェクトに供するものであり、特別の申請手続きと審査を経て許可されるものである。「特別利用」は他の多くの利用者の「犠牲」の上に行うわけであるから、その申請者の責任の自覚が不可欠であり、審査もそのような高い基準で行われる必要がある。

平成13年度春から試行予定の「特別利用」の概要を以下に示す。

毎年、少数（10件程度）の特別利用申請を公募する。このカテゴリーは他のユーザーの利用をある程度制限することを前提に行うもので、それを正当化する唯一の根拠は、その利用の結果、一般の利用ではできない、際立った研究成果を挙げる事以外にない。そのような成果を期待するには申請に関する審査と研究結果報告に対する評価をできるだけ厳しく行う必要がある。まず、申請書に基づいて審査を行い、点数に基づいて順位をきめる。その上位順位から、「特別利用」の枠内で採用を決定する。審査は通常の論文審査の場合と同様に複数の審査委員に依頼する。審査委員は

あらかじめ定められた審査基準に基づいて審査を行い採点すると同時に審査意見を述べる。最終的な可否は審査結果に基づき運営委員会において行う。また、研究結果の評価に関しては論文の発表を原則とし、その論文は計算科学研究センター特別利用申請と明記する。

2001年度中に特別利用に供する計算機資源は以下の2機種である。

■超並列計算機 SGI3800 128 CPU (128 GB)……特別枠専用利用

(ただし2001年6月までは主記憶は64GBに制限される)

■ベクトル計算機 VPP3000 最大16 CPU (128 GB)……一般施設利用ジョブと共存利用

VPP3000については特別枠の利用期間を限定する。

### 5-2-3 機構化の現状と将来展望

岡崎機構の計算科学研究センター(旧分子科学研究所電子計算機センター)はこの1年の間にいくつかの点で大きな変貌を遂げた。その第一はスーパーコンピュータの更新であり、この更新によって、演算処理能力は従来の約10倍に向上し、これまで滞りがちだった計算処理速度を大幅に改善することができた。

第二は従来の分子科学研究所のセンターから機構のセンターへの組織的変更である。この変更は、一方では、将来、岡崎機構内で分子科学と生物科学を融合した計算科学の新しい展開に大きな展望を与えるものであると同時に、他方では、もしそのような展開が十分な裏付けもなく性急に行われた場合、分子科学分野において国際的に高い評価を確立している計算センターの存立基盤そのものを危うくする契機を孕んでいる。ここでは「計算科学研究センター」の運営に主として責任を負っている分子科学研究所電算機室の立場から、特に、「機構化」に伴って生じる諸問題について言及し、「センター」の将来を展望する。

「計算科学研究センター」の将来を展望する上で二つの「座標軸」が必要である。ひとつは旧「分子研電算センター」が共同利用施設として分子科学の発展に果たしてきた役割であり、他のひとつは計算科学の発展において生物関係の問題が占める比重の増大である。「分子研電算センター」は約22年前に設立以来、国内における分子科学者の共同利用施設として、一方では国際的にもピークをなす計算を行い、他方では国内の計算化学全体の底上げを行うという二重の役割を果たしてきた。まだ、ワークステーションが普及していなかった時期に地方の大学などで計算機にアクセスできなかった研究者に計算資源を提供し、その中から国際的にも高い評価を受けている分子科学のリーダーを数多く輩出してきたことは周知の事実である。このことは、現在、世界で発表されている量子化学関連論文全体の2、3パーセントが旧「分子研電算センター」を使って行われたものであることから伺われる。さらに、最近、センター利用者の分布に見られる特徴は、有機化学や固体物性分野を中心として実験研究グループの利用の比重が増大していることである。その理由のひとつは量子化学、分子シミュレーションを始めとする理論化学における(計算プログラムを含む)各種方法論が成熟期を迎え、実験家自身ないしは実験家と理論家との協力によって、実験条件に近い系の理論計算が可能になったことが上げられる。このような傾向はナノサイエンスを始めとする物質科学の最近の展開によって今後さらに拍車がかげられることが予想される。最近のセンター利用状況に見られるこれらの特徴は実験研究において理論計算が有効であり得ることを実証する有力な根拠であり、まさに、旧「分子研電算センター」がその創設において企図した目的のひとつであった。したがって、分子科学分野における「計算科学研究センター」の役割が今後益々増大することは必至であり、この分野でのサービスを引き続き強化していくことが必要である。

もう一方の「座標軸」である生物関連分野の位置付けであるが、これまでもこの分野ではprotein data bankなどに象徴されるような国際的に公開された生物情報データを利用して、一方ではいわゆるバイオインフォマティクスに代



表されるようなデータベース処理において、他方では分子動力学 (MD) やモンテカルロ法 (MC) といった分子シミュレーションにおいて、計算科学が重要な役割を演じてきた。もちろん、分子科学自身、その発展に少なからぬ貢献をしてきたことは、MDやMCといった計算科学の手法が分子科学の分野で開発され、発展してきたことから見ても明らかである。このような生物分野における計算科学の位置付けは「人ゲノム計画」の進展とともに以前にも増した高まりを見せている。ゲノムの全解析によってもたらされる膨大な情報を巡って、医学から基礎科学に至る様々な学問分野だけでなく薬品工学や生命工学を含む広大な工業分野が創出されるであろうことは火を見るより明らかである。今後、ゲノムの情報解析において計算科学が有用な学問的知見を引き出し、また、新たな社会的資産を生み出すために重要な役割を果たすことは疑いないであろう。生物科学系の2研究所を有する機構内の「計算センター」がこのような学問の進展に手をこまねていることは許されないし、まさに、このことが「計算センター」機構化の重要な契機ともなった。したがって、「計算科学研究センター」が将来展望として生物関連分野の利用を視野に入れた展開を図るべきであることはいまでもない、その方向については今後十分な検討が必要である。その検討の材料として以下の要素が考慮されるべきであろう。そのひとつは生物関連の計算科学分野の国内における現在の状況である。この分野は、現在、大きくふたつの流れで進みつつある。その流れのひとつはゲノム情報など生物「データベース」から情報処理の手法により生物進化や医学における有用な情報を得ることを目的にしたいわゆるバイオイオンフォーメイクスの分野である。この分野はこれまで京大(化研)、東大、名大(生物)、阪大(蛋白研)を中心にいくつかの研究拠点が形成されており、これらに岡崎の基生研の「情報生物学研究センター」が新たに加わろうとしている。また、この分野の共同利用計算センターとしては遺伝研が機能している。生物関連計算科学のもうひとつの重要な流れは分子レベルから蛋白質の構造の成り立ちや揺らぎ、あるいはその機能を解明しようとする分野であり、いわば「生物分子科学」とも呼ぶべき研究領域である。

以上述べたきた諸点から「計算科学研究センター」における生物関連分野への展開は、分子科学分野における共同利用研究者へのサービスを低下させないことを前提に、次のように、短期、長期に分けて展望するのが最善であると思われる。

まず、短期的な展望としては、特に、生物科学と分子科学の境界に位置する分野、すなわち、「生物分子科学」分野における計算科学を発展させる。その理由のひとつは岡崎機構が分子科学研究所と生物関連の2研究所を有する国際的にもまれな地理的条件にある点である。このような条件を最大限に活かして、生物学と分子科学との「境界領域」に新しい計算科学の分野を構築していくことは「センター」に課せられた責務であるとさえ言える。もうひとつの理由は歴史的に見て「計算科学研究センター」の前身である「分子研電算センター」がもともと分子科学研究者の共同利用施設であり、計算科学におけるノウハウの蓄積の面でも、人的資源においても分子科学研究所にその大部分の基盤をおいている点である。そもそもスーパーコンピュータのような大型施設を使って行うような計算の多くは非常に大きく、かつ、高度に組織化されたソフトウェアを要求する。量子化学計算で使われる Gaussian や分子シミュレーションで使われる CHARMM などはその代表例である。そのようなソフトウェアはその製作だけでなくその維持、管理においても高度のノウハウと莫大な人的資源を要求し、一朝一夕にして出来上がるものでない。将来、生物独自の情報処理への展開を展望する場合には、まず、生物関連2研究所にその基盤となる研究グループを創出し、同時に、計算科学研究センターにおける財政面、人材、ハードウェア、ソフトウェアなどにおいてその分野の拡充を図ることが前提となる。すべての面においてその基盤を分子研電算センター時代の「資源」に依存している現状では、それらの「資源」を最大限に活用できる生物の分野に限定した展開を行うことは極めて自然であり、分子科学と生物の「境界領域」にその可能性を求める所以である。以下に、例として、生物・分子科学境界領域で未解決になっているいくつかの重

要問題について挙げておく。

**(1)ゲノム情報から得られるアミノ酸配列に基づく未知蛋白質の立体構造予測。**

ゲノム情報は生体系内で活躍するすべての蛋白質の配列情報を含むはずであるが、それらの中には、未だ、構造どころか機能も明らかになっていないものが数多く存在する。このような蛋白質の構造を一次配列から予測することはその生体内での役割や生物進化における位置付けなどを明らかにする上で基本的な課題である。このような問題は蛋白質の熱力学的安定性と密接に関係しているが、それを溶媒をも含めて分子レベルで解明することは生物学と分子科学の境界に位置する重要課題である。

**(2)生体系における光化学反応過程。**

光化学反応はいままでもなく生物が光エネルギーを物質に固定するもっとも重要な機能であり、すぐれて生物学上の問題である。一方、光の収集や電子移動（酸化・還元）といった機能を担うのは蛋白質という「分子」であり、その全プロセスに「水」というこれまた「分子」が極めて重要な役割を演じている。方法論的には量子化学、統計力学、分子シミュレーションなど分子科学において発展してきた方法が主役を演じる格好の生物学上の舞台だといえる。

**(3)神経伝達系におけるイオンチャンネル。**

細胞膜内外のイオンの移動は脳を含む神経伝達系におけるもっとも重要なプロセスのひとつであり、その解明は生理学における重要課題である。このプロセスには細胞膜や膜蛋白質の構造と揺らぎ、イオンの個性とその溶媒和などが複雑に関係しており、まさに分子レベルでの解析が本質的な意味をもっている。

この例の他にも、「DNAとペプチドの分子認識」、「受容体とリガンドの結合」、「各種酵素反応」、「人工酵素」などなど、分子科学と生物の「境界領域」に位置する計算科学の重要問題は数え上げればきりがなく、この分野において「計算科学研究センター」が果たすべき役割は極めて重要である。

長期的な展望としては上記の「生物分子科学」および「生物情報」を含む総合的な計算・情報処理拠点の創出を行うため基生研および「情報生物学研究センター」の協力のもとに特に物情報関連の計算・情報処理パワーの大幅な拡充をハード、ソフト、スタッフの面で行う。

## II 音<sub>3</sub>

### 目 次

1. 平成12年度研究課題および利用報告書 .....	1
1. 1 平成12年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（実績4000点未満） .....	2
1. 2 平成12年度利用報告書（実績4000点以上） .....	7
2. ユーザ発表論文 .....	346
2. 1 ユーザ論文一覧 .....	346
2. 2 プロジェクト別論文別刷提出状況 .....	377



## 1. 平成12年度研究課題および利用報告書

平成12年度の研究課題のうち、利用実績が4,000点（CPU10時間）未満のプロジェクトに関しては1.1項に研究課題名の一覧として記載した。また利用実績が4,000点（10時間）以上のプロジェクトに関しては提出された利用報告書の全文を1.2項に掲載した。

<略号の説明>

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

### 2. プロジェクトコードの第1字目

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

### 3. 利用区分

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

### 4. 利用点数の実績/許可

実	.....	利用点数実績
許	.....	利用許可点数

1. 1 平成12年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（利用点数実績4,000点未満）

（平成13年9月30日現在）

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
<分子科学>				
協力研究・前期				
BY 1	分子クラスターのポテンシャルエネルギー 曲面の理論的・実験的研究	九大・理・化学	田中桂一 (2)	0/79600 ○
BY 2	高周波ESRによる基底及び励起多重項状態 の研究	東北大・反応化 学研	山内清語 (3)	0/4000 ○
協力研究・後期				
BY 2	高周波ESRによる励起多重項の研究	東北大・反応化 学研	山内清語 (2)	0/4000 ○
施設利用(B)				
CD 1	ガラスの分子動力学計算	東工大院・総合 理工・物質電子化学	中崎潤子 (1)	2364/5600 ○
DM 9	生体分子の量子化学的、情報化学的研究	九工大・情報工 生物化学システム工	柏木浩 (4)	0/28000 ○
DN 3	経路積分セントロイド分子動力学シミュレ ーションによる量子多体系の量子統計力学 的ダイナミクスの研究	奈良女子大・理 化学	衣川健一 (1)	0/28000 ○
DR 3	メゾスコピック系における量子干渉効果及 び電子相関	山形大・教育・ 情報科学	野々山信二 (2)	924/60800 ○
DY 7	量子ダイナミクスによる動的物性量の理論 的研究	阪大院・理・化 学	山口兆 (16)	861/258000 ○
DZ 8	固体表面成長の計算機シミュレーション	京大・情報・複 雑系科学	金子豊 (1)	0/27600 ○

プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
E J 3	宿主化合物カリックスアレーンのコンプレックス形成とその酸解離挙動に関する分子軌道法及び分子動力学法による理論的研究	東工大・生命理工・生体分子工学	菅 耕作 (2)	0/27600 ×
E O 0	ガウシアン94による芳香族フリーラジカルの励起状態のCASSCF計算	広島市大・情報科学機械システム工学	福 島 勝 (1)	0/29600 ○
E P 8	水とエネルギーを導入したタンパク質の立体構造予測シミュレーション	鹿児島大・総合情報処理センター	升 屋 正 人 (1)	1/23800 ○
E S 5	星間物質の化学進化についての理論的研究	国立天文台・天文学データ解析計算センター	高 橋 順 子 (3)	3446/48000 ○
E T 2	分子のヒモの折り畳み-DNA分子とその数値モデル	名大院・人間情報・物質・生命情報学	北 村 幸 洋 (1)	3357/3600 ×
E T 6	水素貯蔵材料のシミュレーションによる特性評価	群馬大・工・機械システム工学	相 原 智 康 (1)	0/199600 ○
施設利用 (A)				
C K 1	機能性高分子設計のための分子軌道法的研究	広大・理・化学	青 木 百合子 (2)	0/3600 ○
C Q 6	分子軌道法による有機化合物の立体配座解析	名城大・薬・医療薬学	寺 田 幸 正 (1)	3087/3600 ○
C V 5	分子内水素結合を有する化合物の分子軌道法による研究	弘前大・理工・物質理工学	須 藤 進 (1)	0/3600 ○
C Y 6	分子の電子状態と分子スペクトル	岐阜薬大・薬・製造薬学	宇 野 文 二 (2)	0/3600 ○
C Z 0	励起状態を生成するペニングイオン化の理論的研究	新潟大・理・化学	徳 江 郁 雄 (1)	3627/3600 ○
D G 7	機能性単核及び多核錯体の結晶構造解析	和歌山大・システム工・情報学	橋 本 正 人 (1)	0/3600 ○
D Z 0	気相化学反応におけるab initio計算	愛媛大・理・物質理学	樋 高 義 昭 (2)	438/3600 ○

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)
D Z 4	情報受容蛋白質の電子状態	愛知学院大・情報社会政策	別府 良孝 (1)	0/3600 ○
E A 5	分子間相互作用過程のシミュレーション	国際基督教大・教養・理学	梅本 公子 (1)	0/3600 ○
E A 7	分離工学に関する量子化学的研究	京大院・工・化学工学	鈴木 哲夫 (1)	0/3600 ○
E D 7	分子および分子集合体の構造と物性の研究	阪府大・総合科学・物質科学	北浦 和夫 (10)	0/3600 ○
E F 7	[8]サキリン, [8]サキリンの異性体の分子科学計算(その2)	湊川女子短大	岡本 進 (1)	0/3600 ○
E K 5	分子シミュレーションによる分子集合体の研究	名古屋文理大・情報文化	本多 一彦 (1)	0/3600 ○
E M 0	カーボン・ナノチューブのSTM像の理論	お茶大・理・物理学	小林 功佳 (2)	3739/3600 ○
E M 7	回転対称性境界条件の開発と応用	北里大・理・物理学	米田 茂隆 (1)	0/3600 ○
E P 2	2次元ランダム・イジング・モデルのスペクトル構造	静大・理・物理学	溜 洵 継 博 (1)	0/3600 ○
E P 3	分子性磁性体における低次元量子スピン系のスピン状態と磁化率	阪市大・理・物質科学	塩 見 大 輔 (1)	323/3600 ○
E R 0	glucose-binding lectinの糖鎖結合性に関する研究	東海大・量子センター	日向寺 祥子 (1)	2695/3600 ×
E S 1	密度汎関数法による遷移金属表面の電子構造に関する研究	阪市大・工・応用物理学	小林 中 (1)	2026/3600 ○
E S 7	ペルオキシダーゼの反応機構	慈恵医大・医・微生物学	櫻田 純次 (1)	3918/3600 ○
E S 8	一次元および二次元吸着系における分子のダイナミクス	筑波大・化学系	石丸 臣一 (1)	0/3600 ○



プロジェクト コード	研究課題名	所属	代表利用者 (メンバー数)	点数 (実績/許可) 利用報告書 提出状況 (×印は未提出)
E T 1	金属フタロシアニンの分子構造と電子状態 に関する研究	熊大・理・物質 化学	藤本 齊 (2)	3357/3600 ○
E T 3	ペプチド結晶の構造解析	群馬大・工・材 料工学	奥 浩之 (2)	0/3600 ○
E T 8	ビスフレロイド誘導体のMO計算可能性の 検証	名大院・人間情 報・物質・生命情報学	若松 将一 (1)	0/3600 ○
E T 9	流れの在る系での相分離過程の数値的研究	阪教大・教育・ 教養学	喜綿 洋人 (1)	0/3600 ○
E U 0	シュタルク効果を利用した分子の空間捕捉	明大・理工・物 理学	立川 真樹 (2)	0/3600 ○
E U 1	内部回転を持つ分子の回転スペクトルの解 析	富山大・理・物 理	小田島 仁司 (1)	248/3600 ○
E U 3	イオン会合を用いた結晶構造制御および新 規な反応場の開発研究	名工大・工・応 用化学	小野 克彦 (3)	0/3600 ○
E U 4	ガラス転移ダイナミックス	九大院・理・物 理学	松井 淳 (1)	0/3600 ○

所 内

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	長谷川 真史 (1)	0/21600 ×
A K 0	原子・分子の高励起状態および並進運動制 御に関する研究	分子構造	森田 紀夫 (3)	953/36000 ○
A K 2	金属蛋白質における活性部位金属錯体の生 物無機化学的研究	相関領域	増田 秀樹 (1)	0/3600 ○
A K 7	導電性有機物質の構造と物性の研究	分子集団	薬師 久彌 (6)	0/3600 ○
A V 0	溶液内化学反応過程の理論的研究	理論	平田 文男 (8)	0/180000 ○

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 V 2	低次元強相関電子系の物性理論	理論	米 満 賢 治 (5)	2257/3600 ○
A V 4	分子性伝導体の構造と電子状態	分子集団	小 林 速 男 (8)	151/3600 ○
A V 5	新規分子性磁性体の開発	相関領域	井 上 克 也 (10)	0/32400 ○
A W 9	単核非ヘム鉄モデル錯体の構造と性質	分子物質開発研 究センター	藤 井 浩 (2)	0/3600 ○
A X 0	赤外非線形波長変換デバイスの研究と開発	分子制御レーザー開発研究セン ター	庄 司 一 郎 (1)	0/3600 ○
A X 3	11族金属を利用した新触媒反応の計算化学 的探索	分子物質開発 研究センター	伊 藤 肇 (2)	0/3600 ○

1. 2 平成12年度利用報告書（利用点数実績4,000 点以上）

利 用 報 告 書 目 次

(利用許可点数8,000 点未満)

金属錯体に関する理論的研究 .....	関 山 秀 雄 .....	11
非線形量子系におけるソリトンとカオス .....	大 野 稔 彦 .....	12
有機光電子デバイス材料の結晶構造と電子構造 .....	千 住 孝 俊・他 .....	13
化学反応のab initio計算による研究 .....	長 岡 伸 一 .....	14

(利用許可点数8,000 点以上)

エネルギー最小化に基づくタンパク質立体構造予測法の実験的精度評価 .....	中 沢 隆・他 .....	16
マルチカノニカル法による水-氷相転移の研究 .....	六 車 千 鶴 .....	20
蛋白質立体構造の変化と運動 .....	郷 信 広・他 .....	24
遷移金属錯体の構造と反応 .....	川 村 尚・他 .....	28
固体メタンおよび水の物性 .....	片 岡 洋 右・他 .....	32
分子内および分子間電子移動の分子軌道法による研究 .....	田 仲 二 朗・他 .....	36
ヘモグロビンの構造と機能の研究 .....	妹 尾 康 喜・他 .....	40
分子軌道法による化学相互作用系の理論計算 .....	藤 本 博・他 .....	42
光化学反応機構に関する量子化学的研究 .....	津 田 穰・他 .....	46
励起状態と表面-分子相互作用系の電子状態と化学反応 .....	中 辻 博・他 .....	50
遷移金属化合物種の構造・電子状態・反応挙動に関する理論的研究 .....	榊 茂 好・他 .....	56
金属錯体の経験的力場計算 .....	吉 川 雄 三・他 .....	60
化学反応の分類および分子設計に関する理論的研究 .....	酒 井 章 吾・他 .....	62
分子の電子状態と化学反応に関する研究 .....	平 尾 公 彦・他 .....	66
生体分子の構造と機能に関する理論的研究 .....	相 田 美 砂 子・他 .....	70
遷移金属化合物および合金の電子状態 .....	森 永 正 彦・他 .....	74
物質中のナノサイズ欠陥の安定構造と相互作用 .....	押 山 淳・他 .....	78

有機反応の経路と微視的機構 .....	山 高 博 .....	82
生体分子の構造と機能に関する理論化学的研究 .....	櫻 井 実・他 .....	86
有機ラジカルの電子状態のab initio MO計算 .....	竹 内 孝 江・他 .....	90
活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討 .....	後 藤 良 宣・他 .....	92
分子の励起状態とその動的挙動の研究 .....	岩 田 末 廣・他 .....	94
金属カルボニル陽イオン錯体の触媒作用に関する理論的研究 .....	酒 井 嘉 子・他 .....	96
エナンチオ面選択性予測のための新理論の構築 .....	友 田 修 司・他 .....	100
分子の構造とその反応性に関する理論的研究 .....	堀 憲 次・他 .....	104
電子状態も考慮した分子動力学シミュレーションによる固体物性の研究 .....	能 勢 修 一・他 .....	108
2-エトキシエタノールの熱力学的性質と液体構造 .....	大 路 浩 之 .....	112
水溶液中におけるイオンの構造 .....	正 村 眞佐雄 .....	114
ab initio クラスタ分子計算によるエチレンオキサイドと関連化合物		
のCu(110)およびその原子状酸素再構成表面における吸着構造解析 .....	伊 藤 紘 一 .....	118
種々の巨大分子とそのモデル化合物の構造と振動スペクトル .....	田 隅 三 生・他 .....	120
反応中間体を含む化学反応に関する理論的研究 .....	田地川 浩 人・他 .....	124
低次元強相関電子系物質の特異な電子状態に関する数値的研究 .....	太 田 幸 則・他 .....	126
気相および液相における化学反応の理論的研究 .....	加 藤 重 樹・他 .....	130
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 .....	134
気相反応の量子化学的・動力学的研究 .....	石 田 俊 正・他 .....	136
クラスタの計算化学 .....	橋 本 健 朗・他 .....	140
分子の構造、力場と内部回転エネルギーのab initio計算 .....	小 中 重 弘・他 .....	144
クロム系人工格子のスピン密度波 .....	平 井 國 友 .....	148
分子軌道法による反応予測を基盤とする新有機反応の開発 .....	中 村 栄 一・他 .....	152
表面・薄膜・クラスタの電子構造と反応過程 .....	島 信 幸・他 .....	156
熱化学反応及び光化学反応に関する理論的研究 .....	齊 藤 昊・他 .....	158
分子集合体の構造化学 .....	吉 田 弘・他 .....	162
化学反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究 .....	山 下 晃 一・他 .....	164
第一原理電子構造計算に基づく物質設計 .....	藤 原 毅 夫・他 .....	168
不安定分子の電子構造と反応性 .....	長 村 吉 洋・他 .....	172
運動量分光のための電子状態の計算 .....	宇田川 康 夫・他 .....	176

気相及び凝縮相における光化学反応に関する理論的研究 .....	天 辰 禎 晃 .....	178
異方的超伝導体のJosephson効果 .....	田 仲 由喜夫・他 .....	182
新機能低次元磁性体の電子構造、電子相関および伝導現象 .....	井 上 順一郎・他 .....	186
分子の電子状態と化学反応のポテンシャル面の理論的研究 .....	古 賀 伸 明・他 .....	190
分子の構造と電子状態に関する理論的研究 .....	松 澤 秀 則 .....	194
光受容タンパク質の励起状態ダイナミクスの分子動力学シミュレーション .....	倭 剛 久 .....	198
溶液内化学反応の理論研究 .....	大 峰 巖・他 .....	202
フラーレン・ナノチューブ系の分子物性と固体物性 .....	斎 藤 晋・他 .....	206
$\pi$ 電子を有する化合物の反応性と物性に関する量子化学的研究 .....	川 内 進・他 .....	210
半経験的ポテンシャルを用いた分子動力学法の開発 .....	横 井 康 平・他 .....	212
励起状態とその緩和過程に関する理論的研究 .....	藪 下 聡・他 .....	216
触媒による小分子活性化に関する分子軌道研究 .....	武 蔵 泰 雄 .....	220
化学反応とその動的過程の理論的研究 .....	松 原 世 明・他 .....	224
クラスターイオンの電子構造および幾何構造 .....	近 藤 保・他 .....	228
凝集系における量子系動力学の計算機シミュレーション .....	岡 崎 進・他 .....	230
水酸基と相互作用する材料表面の第一原理分子動力学シミュレーション .....	後 藤 英 和・他 .....	234
特異な分光学的性質を持つ大環状化合物に関する理論的研究 .....	鷹 野 景 子・他 .....	238
ab initio計算によるオキシム化合物の分子構造と内部回転ポテンシャルの決定 .....	大 橋 修・他 .....	242
プラズマおよび熱CVDの非経験的分子軌道法及び実験による研究 .....	佐 藤 浩 太・他 .....	244
シルセスキオキサンのab initio分子軌道法による研究 .....	工 藤 貴 子 .....	246
第一原理電子論による新奇量子材料の計算物質探索 .....	武 田 京三郎・他 .....	250
種々の分子及び分子集合体における赤外・ラマン強度と電子-振動相互作用 .....	鳥 居 肇 .....	252
アピニシオ分子軌道計算を用いた‘Induced Fit’型不斉求核触媒1の速度論的光学分割のトンの不斉アルキル化反応の立体選択性に関する研究 .....	安 藤 香 織 .....	256
分子シミュレーションによる分子の溶液中での振動ダイナミクスおよび溶媒誘起動的分極構造の解析 .....	濱 口 宏 夫・他 .....	260

分子クラスター負イオンの構造と反応性 .....	永田 敬・他	262
酵素系における炭化水素活性化に関する量子化学的研究 .....	吉澤 一成・他	266
触媒メカニズムと励起分子ダイナミクスに関する理論的研究 .....	中井 浩巳・他	270
タンパク質構造の支配因子に関する理論研究 .....	岩岡 道夫	274
分極モデルポテンシャル関数を用いた生体分子の理論研究 .....	中川 節子	278
フラーレン、フラーレンポリマーの構造と電子状態についての第一原理 的研究 .....	岡田 晋・他	280
分子動力学シミュレーションに基づく自由エネルギー計算法による蛋白 質と核酸の機能と物性の物理化学的研究 .....	斎藤 稔	284
固液界面におけるラウンの存在化学状態解明 .....	津島 悟・他	286
スピネル型マンガン酸化物系吸着剤の構造と反応 .....	渡邊 秀和	290
シリレン錯体を經由した有機ケイ素化合物の変換反応に関する理論的研 究 .....	荻野 博・他	292
高選択的有機化学・有機金属化学反応設計のための理論構築 .....	森 聖治・他	296
分子性固体の構造と電子状態についての第一原理的研究 .....	鈴木 修吾・他	300
機能性有機材料の電子物性解析に関する理論的研究 .....	田中 一義・他	304
非経験分子軌道法によるダイオキシンの発生分解反応メカニズムの解明 .....	廣田 光仁	306
濃厚高分子溶液中の1本の高分子鎖の緩和 .....	萩田 克美	310
ペルオキシナイトライトの電子構造と反応性 .....	藤森 憲	314
高振動励起状態の理論的研究 .....	青柳 睦・他	316
分子の動的諸過程の理論的研究 .....	中村 宏樹・他	320
クラスター及びクラスターイオンの電子スペクトルと振動スペクトル .....	西 信之・他	324
画像観測法による反応ダイナミクスの研究 .....	鈴木 俊法・他	328
拡張アンサンブル法による蛋白質分子の折り畳みシミュレーション .....	岡本 祐幸・他	330
反応活性溶媒和分子クラスターの構造決定 .....	藤井 正明・他	334
ポリマーとゲルのシミュレーション .....	高須 昌子・他	338
神経細胞における蛋白質間相互作用及び各種溶液環境中の蛋白質安定性 の解明について .....	永山 国昭・他	342

分 CG4 施

実 7,881  
許 3,600

## 金属錯体に関する理論的研究

Theoretical Studies on Metal Complexes

○ 関山 秀雄 (静岡理工科大)

### 1. 研究目的

遷移金属錯体は、中心金属の種類、酸化状態、配位子の種類によりさまざまな構造をとる。このうち、第一遷移金属のアセチルアセトン錯体 ( $M(\text{acac})_2$ ;  $M=\text{Zn, Cu, Ni}$  等) は4配位の錯体として知られている。これまで、これらの錯体の構造および電子構造を系統的に調べるため、Hartree-Fock LevelおよびPost-HFレベルのいくつかの計算方法により、 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 気相アセチルアセトン分子(acac),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ について研究してきた。

平成12年度は、 $M(\text{acac})_2$ のシリーズとの関連から、Cu錯体で、気相で多量体をつくる可能性のあるCopper AcetateおよびCopper Trifluoroacetateについて行った。気体電子線回折から、気相状態ではこの両者は2量体が主として存在することがわかっているが、多量体の存在も否定できない。

### 2. 計算方法

計算はまずCopper Acetateの2量体 ( $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ ) およびこの化合物のメチル基をフッ素で置き換えたCopper Trifluoroacetateの2量体 ( $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ ) について行った。構造最適化の計算をGaussian98を用いて、Hartree-Fock Level, MP2 LevelさらにB3LYPによるDFT法で行った。basis setはAhlichらのSVPを用いた。次に3量体および4量体についていくつかの構造を検討した。

### 3. 研究成果

計算結果では、どちらの2量体について、最適化構造では、 $\text{Cu}_2\text{O}_4$ 面とacetate面とが同一平面上にあり、したがって分子の骨格は平面構造であることが得られた。またCopperはほぼ1価の状態であることが判明した。このことは、気体電子線回折からの結論とも一致する。また、フッ素で置き換えたことにより、Cu-Cu距離は0.06Å, Cu-O距離は0.03Å程度伸びる傾向にあるが、C-O距離やC-C距離は短くなる傾向にある。

Copper Acetateの3量体および4量体の存在の可能性については、種々のモデルを現在検討中である。

### 4. 発表・出版実績または予定

関山 他 J. Mol. Struc. 投稿予定

分	DH3 施
実	4,419
許	3,600

## 非線形量子系におけるソリトンとカオス

### Soliton and Chaos in Nolinear Quantum System

○ T. OHNO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Suzuka International University  
Suzuka 5100298, Japan

#### 1. 研究目的

レーザーパルス発振、超放射原子の運動をソリトン運動として解析することを試みる。その系の Lax 演算子によって系の安定性とさらに多重フラクタルも求める。巨視的量子系における多重フラクタルの解析の方法の確立と検証を試みる。自由電子レーザーの電磁波は Ginzburg-Landau 波動方程式で記述され Wiggler 電磁界中の電子の Klein-Gordon 波動方程式によってその量子状態の解析を試みる。とくに電子はそれにポンピング、ダンピングの効果として Lindblad 相互作用を導入する。

#### 2. 研究方法計算方法

$$\frac{\partial A_{r,i}}{\partial t} = (1 + ic_1) \frac{\partial^2 A_{r,i}}{\partial x^2} - (1 + ic_2) A_{r,i} (|A_{r,1}|^2 + \dots + |A_{r,n}|^2) + A_{r,i}$$

$$(ih \frac{\partial}{\partial t} + e\Phi_0)^2 \psi = (m^2 c^4 - c^2 h^2) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} e^2 A_w^2 \cosh^2(k_w x) + c^2 (-ih \frac{\partial}{\partial z} - \Omega x)^2 \psi$$

$$H_I = \frac{mc^2}{4\gamma_u \gamma_p} \left( \frac{eA_w}{mc^2} \right)^2 \cosh^2(k_w x) [e^{2ik_w z} + c.c.] +$$

$$\sum_i \left( \frac{eA_w}{mc^2} \right) \left( \frac{eA_{r,i}}{mc^2} \right) \cosh(k_w x) [e^{i(k_r+k_w)z-i\omega_r t} + e^{i(k_r-k_w)z-i\omega_r t} + c.c.]$$

$$\frac{\partial e^{qH}}{\partial t} = \left[ \frac{H}{ih}, e^{qH} \right] + \gamma_1 (2a^- e^{qH} a^+ - a^+ a^- e^{qH} - e^{qH} a^+ a^-)$$

$$+ \gamma_2 (a^+ e^{qH} a^- + a^- e^{qH} a^+ - a^+ a^- e^{qH} - e^{qH} a^- a^+)$$

$a^+, a^-$  は電子状態を記述する調和振動子の演算子である。時間変化する固有値と Lax 演算子を Fourier 展開して対応する準固有値、固有ベクトルからこの系の多重フラクタル関数をもとめることができる。また時間変化のあるハミルトニアンによる量子分配関数からこの系のエントロピー関数を計算する事が出来る。求められた固有値、固有状態から量子特性関数、分配関数をもとめられ Legendre 変換によってこの系の多重フラクタル解析が可能となる。

#### 3. 研究成果

非線形波動方程式のソリトンの運動を Lax 演算子の固有ベクトル空間に写像しその構造にフラクタル性が見いだされた。また Wiggler 場中の相対論電子のソリトン運動についてもフラクタル構造を特性関数からの特異点スペクトルから求めることに成功した。このような結果は非可積分の量子力学系において多重フラクタルが内在することを強く示唆する。大規模な行列計算が必要のためさらに高精度の計算を実行する必要がある。

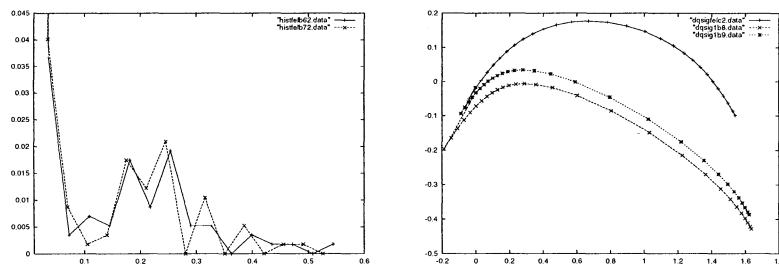


Figure 1:

(a) The distributions of eigenvalues of Klein-Gordon eq. with unstable and stable conditions  $c_1 = 1.5$  and  $0.0, c_2 = -2.1$  (b) The multifractal functions at the same ones and one without field .

#### 4. 発表

大野 日本物理学会 00年9月 新潟 量子エレクトロニクス

大野 日本物理学会 01年3月 八王子 量子エレクトロニクス



分	ES9 施
実	7,497
許	7,600

## 有機光電子デバイス材料の結晶構造と電子構造

### Crystal and Electronic Structures of Organic Optoelectronic Materials

○千住孝俊、望月美里（横国大院工）

#### 1. 研究目的・内容

有機顔料は着色材料としてばかりでなく、複写機・レーザープリンターの感光体、ならびにトナー材料や光ディスクの材料としても注目されている。有機顔料は耐光性・耐熱性に優れ、溶剤に対する溶解度も低く、無機化合物にも匹敵する安定性をもつ。このような安定性は結晶中での大きな分子間力（格子エネルギー）に起因している。本研究の目的は、有機顔料において極めて重要な役割を果たしている分子間力の性質を高精密量子化学計算により精密に解析し、それによって分子配列とそこから発現する物性とのつながりを明らかにすることにある。本年度はチオインジゴ類について詳細な検討を行い、更にマグネシウムフタロシアニン類についての予備的研究も実施した。

#### 2. 研究方法・計算内容

結晶中での分子間力を評価するために、単結晶 X 線構造解析の結果から最近接分子対を選び、その X 線座標を用いて、半経験的分子軌道法 MOPAC ならびに非経験的分子軌道法 Gaussian 98 (Rev. A9) により計算を行った。

#### 3. 研究成果

##### 1) チオインジゴ類

4,4',7,7'-テトラクロロチオインジゴと 4,4',5,5',7,7'-ヘキサクロロチオインジゴはいずれも赤紫色の有機顔料である。両者は分子構造が似通っているにもかかわらず、前者の方が光電導特性が優れ、また、溶解度が低いなど、物性には大きな違いがある。このような物性差を生じさせる原因となっている結晶中での分子間相互作用について仔細に検討を行った。その結果、両者は共に固体中で 2 次元的な CH...O 水素結合ネットワークを形成しているが、前者の方がよりこの相互作用が強く、これが溶解度の差につながっていることが示唆された。

##### 2) マグネシウムフタロシアニン類

マグネシウムフタロシアニンの結晶を気相から成長させたところ、溶液スペクトルから予想される平面 4 配位構造とは大きく異なり、中心の Mg 原子が平面上に突起したいびつな構造をとっていることが分かった。これは積層カラムにおいて上方に位置する窒素原子が Mg に配位し 5 配位構造を形成していることが原因である可能性が高い。そこで、Weinhold らの Natural Bond Orbital 法で詳細に調べたところ Mg-N 原子間に弱い配位結合が形成されていることが分かった。またこの構造の歪みエネルギーを B3LYP/6-31G\* で求めたところ、およそ 8 kcal mol<sup>-1</sup> であることが分かった。この系では特異な 5 配位構造を形成することで生じる歪みによる不安定化が分子間での窒素原子の配位による安定化で補償されていることが分かる。現在この結合の力の大きさと分子構造の歪みに由来する電子構造の変化について更に精密に評価中である。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 望月、千住、水口 日本化学会第 78 春季年会、2000 年 3 月千葉
- 2) 望月、千住、水口 第 85 回日本画像学会研究討論会 (Japan Hardcopy 2000)、2000 年 6 月東京
- 3) 望月、千住、水口 IS&T's NIP16: International Conference on Digital Printing Technologies, 2000 年 10 月 Vancouver, BC, Canada.
- 4) 千住、望月、水口 Pacifichem 2000, 2000 年 12 月 Honolulu, HI, USA.
- 5) 望月、千住、水口 日本画像学会誌 134, 421 (2000)
- 6) 千住、水口 日本化学会第 79 春季年会、2001 年 3 月神戸

分	AH3 所内
実	4,389
許	7,200

化学反応の *ab initio* 計算による研究

*ab initio* Study on Chemical Reaction

○ 長岡伸一(分子研)

### 1. 研究目的・内容

平成 11 年度から分子科学研究所に流動のため DP6 から AH3 プロジェクトに移動し、(1)内殻励起後の解離と(2)抗酸化反応の研究を行った。本稿では(1)の結果に付いて述べる。

分子全体に非局在化した価電子とは異なり、内殻電子は元々属していた原子付近に局在していて、その原子付近の化学的環境の違いによってエネルギーがシフトする(化学シフト)。本研究では 2 個のケイ素サイトを含む  $F_3Si(CH_2)_nSi(CH_3)_3$  の Si:2p 化学シフトのサイト間距離依存性に付いて *ab initio* 計算を行い、興味ある結果を得た。

### 2. 研究方法・計算方法

GAUSSIAN98 を用いて、 $F_3SiSi(CH_3)_3$  と  $F_3SiCH_3$  と  $Si(CH_3)_4$  のカチオンの CIS 計算を行い、始状態効果と終状態効果を考慮に入れた中性分子の内殻イオン化状態のエネルギーを求めた。さらに、 $F_3SiCH_2Si(CH_3)_3$  の計算を試みたが、RWF の上限(20GB)の制約のために計算できなかった。

### 3. 研究成果

$F_3SiSi(CH_3)_3$  における 2 サイト間の Si:2p 化学シフトの差は 3.2eV、サイト間距離が無限大であることに相当する  $F_3SiCH_3$  と  $Si(CH_3)_4$  の Si:2p 化学シフトの差は 7.6eV と計算され、実験結果と定性的に一致する。このようにサイト間距離が接近すると化学シフトの差は大きく減少する。その理由は、サイト間距離が接近するとサイト間の電子移動が起こるためと考えられる。

今回計算された化学シフトの差はクーブマンズの定理に基づく始状態効果のみを考慮に入れた計算結果と定性的には同じ傾向を示すが、定量的には少し大きな値となった。このことは、クーブマンズの定理は定性的には良い指標を与えるが、定量的には始状態効果のみならず終状態効果も化学シフトに寄与することを示唆している。

### 4. 出版実績

(1)長岡、田中、間瀬 J. Phys. Chem. A, 105, 1554 (2001)、間瀬、田中、長岡、宇理須、Surf. Sci. 451, 143 (2000)、田中、間瀬、永園、長岡、鎌田、Surf. Sci. 451, 182 (2000)、田中、長岡ほか、Jpn. J. Appl. Phys. 39, 4489 (2000)、長岡ほか、J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 33, L605 (2000)、岡田、長岡ほか、Chem. Phys. Lett., 326, 314 (2000)、斎藤、長岡ほか、Phys. Rev. A, 62, 042503 (2000)、他 2 報

(2)長岡ほか J. Phys. Chem. B, 104, 856 (2000)、他 2 報

(3)その他：小原、長岡、向井、Bull. Chem. Soc. Jpn. 73, 37 (2000)、他 1 報



分 B×9 協前  
実 782,980  
許 787,200

エネルギー最小化に基づくタンパク質立体構造予測法の実験的精度評価

Experimental Assessment of the Method for Protein Tertiary-  
Structure Prediction Based on Energy-Minimization

○中沢 隆（奈良女大理）、奥田有香（奈良女大理）

## 1. 研究目的・内容

タンパク質の立体構造を、アミノ酸配列のみから予測する方法は、最近のヒトゲノム計画や、ポストゲノム計画で解明されるであろう膨大な数にのぼる遺伝情報から、それぞれのタンパク質の機能に直結する立体構造を構築する上で最も有用な手段の一つとなりうる。本研究は、真空中でのエネルギー計算に始まり、その後溶媒効果を計算アルゴリズムに正確に反映させるための試行を重ねてきた延長線上にある。現在は、こうしたアルゴリズムの改良によって、実験結果と比較して計算の精度が検証できる段階にまで達したといえる。

研究対象としては実験的にpHや温度、溶媒の種類によって構造を微妙に変えることが知られているリボヌクレアーゼAのN末端20残基のペプチド（RNase AのS-ペプチド）を選び、計算ではアミノ酸側鎖の電荷を溶液のpH変化を想定して変化させ、実験で観測された構造変化が再現できるかどうかを基準にアルゴリズムの精度を評価した。計算ではこのほかヒト副甲状腺ホルモンの34および36残基フラグメントの構造予測も行ったが、側鎖の電荷の組合せが膨大になって、十分に評価できるデータがまだ揃っていないのでその報告は別の機会に行いたい。

## 2. 研究方法・計算方法

最小エネルギーを求める計算には、徐冷モンテカルロ法に基づくわれわれのグループが独自に開発したプログラムKONF90を用いた。各モンテカルロステップにおけるエネルギーの計算はS-ペプチドを構成する20個のアミノ酸のすべての原子について、van der Waals、クーロン、水素結合、およびねじれのエネルギー関数（ECEPP/2を使用）に、升屋（分子研・現鹿児島大）らが作成した分子の表面積に比例する溶媒和エネルギーを加えたプログラムNSOLを用いた。徐冷は800 Kから始め、273 Kまで指数関数的に温度を降下させ、その間を100,000ステップに分割し、各温度ごとに分子を構成するすべての可動な化学結合をランダムに回転させ、一つの結合角の変更のたびにエネルギー計算と、いわゆるMetropolis判定を行った。ただし事実上ペプチド結合の二面角は180°でほとんど一定とみなせるので19個存在するペプチド結合はすべてこの角度に固定した。以上の過程を1回の試行と数える。以下に説明するペプチドの側鎖の電荷を変えたイオン種を4種類想定し、各イオン種について10回ずつの試行を行った。

S-ペプチドのアミノ酸配列は、Lys<sup>+</sup>-Glu<sup>-</sup>-Thr-Ala-Ala-Ala-Lys<sup>+</sup>-Phe-Glu<sup>\*</sup>-Arg<sup>+</sup>-Gln-His<sup>+</sup>-Met-Asp<sup>\*</sup>-Ser-Ser-Thr-Ser-Ala-Alaであり、実験的にはpH 3.8で最も高い $\alpha$ -ヘリックス含量を示すことが円偏光二色性(CD)スペクトルから予想されている。このpHに対応する側鎖の電荷分布としてアミノ酸配列で\*印をつけた2つの酸性アミノ酸が負電荷を持つか持たないかの4通りの可能性が考えられる。そこで、それぞれのイオン種を、Glu 9とAsp 14のイオン化状態に注目してE9(-)D14(-)、E9(-)D14(n)、E9(n)D14(-)、E9(n)D14(n)で表示し、構造傾向を実験事実と比較した。しかし、このペ

プチドに関する実験データは10年以上も前に報告されているにすぎないので、今回新たに二次元NMRを用いたより詳細な構造解析により、評価基準となるデータを補強した。

### 3. 研究成果

#### (1) 計算結果

各イオン種の最小エネルギー構造を図1に示した。4種のイオン種のうちAsp 14がイオン化していないE9(-)D14(n)とE9(n)D14(n)の最小エネルギー構造に最も長い $\alpha$ -ヘリックスが見られた一方で、この残基がイオン化したE9(-)D14(-)とE9(n)D14(-)にはほとんどヘリックス構造が見られなかった。このことから同じ酸性アミノ酸残基であるGlu 9とAsp 14のうち、Asp 14のイオン化の有無がこのペプチドの $\alpha$ -ヘリックス構造形成傾向に深く関わっていることが示唆される。なお、今回の計算の過程で $\beta$ -シート構造は全く生じなかった。そこで、次に主鎖の二面角の範囲( $\phi = -70 \pm 25^\circ$ ,  $\psi = -37 \pm 25^\circ$ )内の角度を持つアミノ酸残基が4つ以上連続した場合( $\alpha$ -ヘリックスは3.6アミノ酸で一巻きになる)に $\alpha$ -ヘリックスが生じたとして、各アミノ酸残基がそのヘリックス構造中に含まれる回数を数えた。その結果を図2に示す。このアミノ酸残基別の比較でもやはりAsp 14がイオン化していないE9(-)D14(n)とE9(n)D14(n)で著しく高い $\alpha$ -ヘリックス構造形成傾向性が明らかになった。特に後者の場合、ペプチドの中央部分では10回の試行中平均9回もの頻度でヘリックス構造が形成されている。これらの結果から、S-ペプチドの $\alpha$ -ヘリックス構造はAsp 14のイオン化によって不安定化されるか、そのプロトン化によって安定化するかのいずれかであろうと考えられる。アミノ酸のイオン化した側鎖が大きく

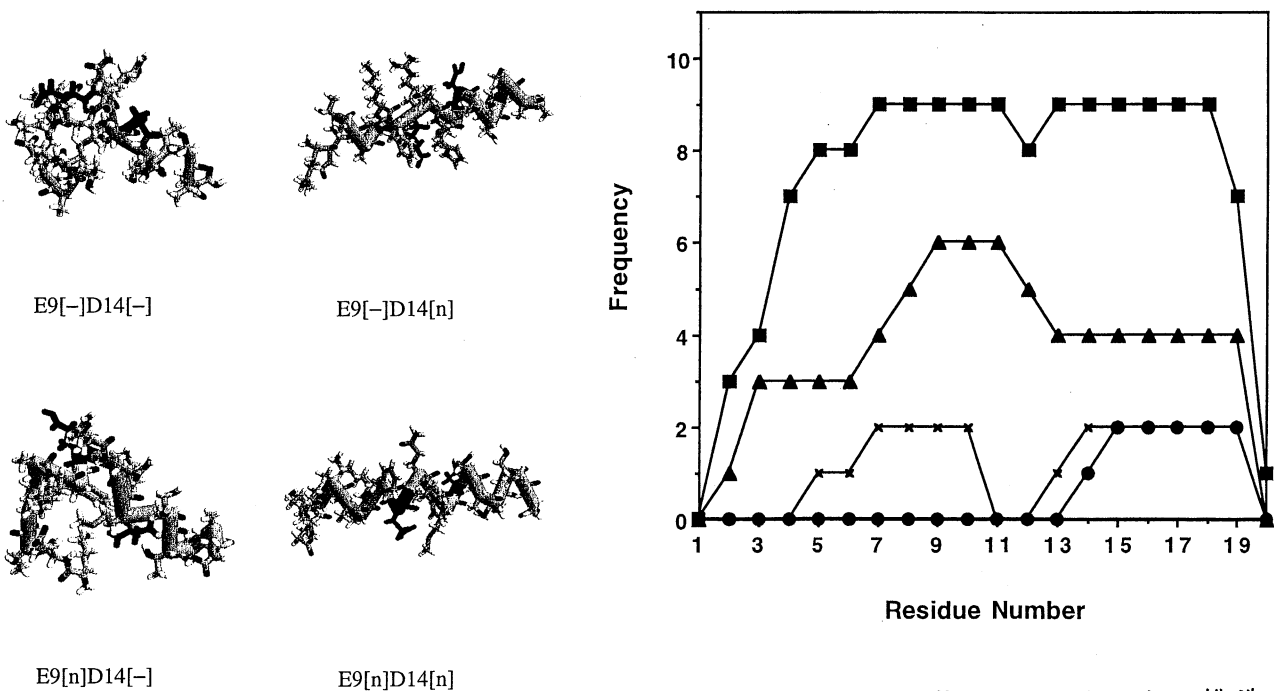


図2 アミノ酸残基別 $\alpha$ -ヘリックス構造形成頻度。■はE9(n)D14(n)、▲はE9(-)D14(n)、×はE9(n)D14(-)、●はE9(-)D14(-)のイオン化状態を示す。

図1 4種のイオン種の最小エネルギー構造。主鎖(太い棒)と側鎖のすべての原子団を示した。Glu 9とAsp 14の側鎖は黒く塗りつぶしてある。

寄与する相互作用は塩橋か水素結合の形成である。図2を見ると、すべてのイオン種で残基番号12のHisの位置でヘリックス形成頻度が大きく変化しており、Hisの側鎖が正電荷を持っていることを考慮すると、Asp 14またはGlu 9の負電荷と塩橋を形成する可能性が高いと思われる。そこで、シミュレーションで得られたすべての構造について、側鎖の原子間距離を計算し、その平均を比較した(表1)。

表1 荷電可能な主な側鎖間の平均距離(単位Å)

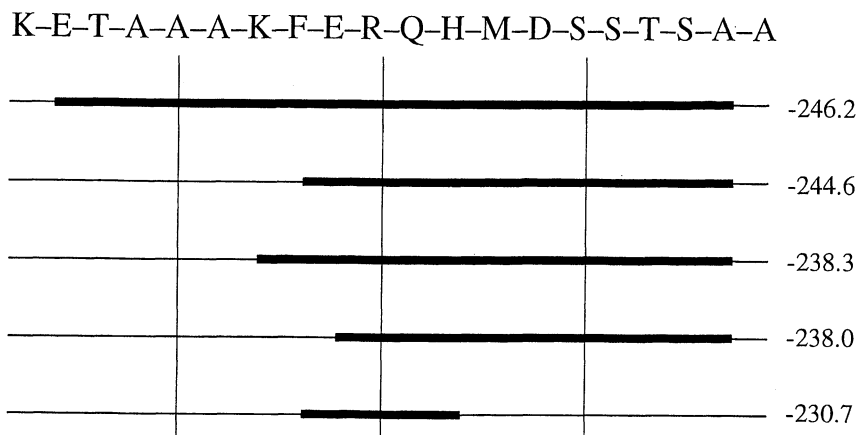
イオン種	Glu 2-Arg 10	Glu 9-His 12	Arg 10-Asp 14	His 12-Asp 14
E9(-)D14(-)	9.6±4.9 (1) <sup>a</sup>	5.8±3.1 (1)	9.5±5.1 (0)	<b>4.2±2.6 (4)</b>
E9(n)D14(-)	10.9±4.6 (1)	6.7±4.3 (0)	12.8±2.8 (0)	<b>5.5±2.7 (2)</b>
E9(-)D14(n)	12.9±3.5 (0)	5.6±2.6 (2)	10.1±4.5 (0)	8.2±1.3 (0)
E9(n)D14(n)	11.2±4.2 (1)	5.0±2.5 (3)	8.4±3.0 (0)	9.0±1.7 (0)

<sup>a</sup>原子間距離が2.5Å未満となった構造の数を( )に示す。

この表中で注目すべき数値を太字で示した。表のデータから、 $\alpha$ -ヘリックス構造をほとんど形成しないE9(-)D14(-)とE9(n)D14(-)においてHis 12とAsp 14の間の距離が異常に短く、それ以外ではGlu 9とHis 12間の距離が全体的に短いのが目につく程度である。これらの結果から、1残基しか離れていないHis 12とAsp 14の間に塩橋ができると3.6アミノ酸で一巻きになる $\alpha$ -ヘリックス構造の形成が妨げられることの必然性が理解できる。すなわちpH 3.8付近で $\alpha$ -ヘリックス含量が最大となるこのペプチドの状態として、Asp 14がプロトン化していないイオン種を想定すると計算結果が実験結果とよく一致する。一方、分子全体にわたって $\alpha$ -ヘリックス構造をとりやすいE9(n)D14(n)は、pH 3.8付近で30%程度と見積もられている実験値と合わない。すると残りのE9(-)D14(n)が実際に存在するイオン種に対応するものと考えられる。

そこで、E9(-)D14(n)に関するシミュレーション結果を詳細に比較した。図3に10回の試行中でエネルギーが低いものから順に5つの構造をとり、それらの $\alpha$ -ヘリックス構造の出現位置とエネルギーの関係を示した。

図3 E9(-)D14(n)の $\alpha$ -ヘリックス構造の出現位置とエネルギーの関係。これらの構造よりもエネルギーの高い5つの構造にはほとんど $\alpha$ -ヘリックスが見られなかった。図中でアミノ酸は1文字表記とした(1ページの3文字表記のアミノ酸配列と比較されたい)。



## (2) 実験結果

S-ペプチドのpH 3.8、5°Cの水溶液の<sup>1</sup>H NMR (500 MHz DQF-COSY, NOESY) を測定し、主鎖とほとんどの側鎖のプロトンシグナルを帰属した。NOESYではペプチドの構造のゆらぎやすさを反映して十分な相関ピークが得られなかったが、主鎖のプロトンの化学シフトがペプチドの構造に依存してランダムな構造における値から一定の方向にずれるChemical Shift Indexが求められ、これをもとに大まかな構造の推定を行った。帰属したデータから作成したChemical Shift Indexを図4に示す。

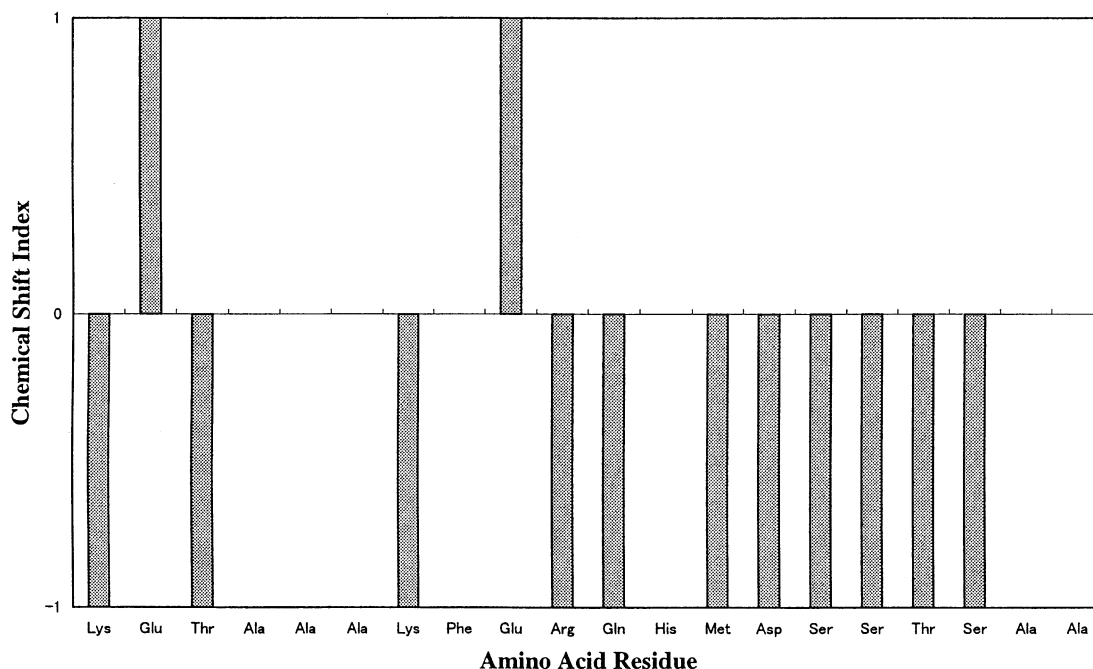


図4 S-ペプチド主鎖のChemical Shift Index

この図でindexが+1を示す残基は $\beta$ -シート構造に含まれ、-1の残基は $\alpha$ -ヘリックスに含まれ、その片方の状態が連続すればするほどその構造をとる可能性が高くなる。図から明らかにこのペプチドのC末端側に $\alpha$ -ヘリックスができやすいことがわかる。

## (3) 実験結果と計算結果との比較

図3と図4を比較すると、このペプチドがpH 3.8付近でE9(-)D14(n)の状態にあるとすれば、C末端側に $\alpha$ -ヘリックスを形成する傾向が一致する。この一致は、実験結果からいくつかのイオン種を想定し、実験結果と合う種を探し出したただけともいえるが、計算のアルゴリズムやエネルギー関数がある程度正確でないといこの一致を得ることすら不可能であったであろう。本研究の結果から、アミノ酸配列のみからタンパク質の立体構造が決まるという「Anfinsenのドグマ」には、少なくともアミノ酸配列には側鎖のイオン化状態も考慮に入れなければならないという注釈を加える必要性が導き出せる。

## 4. 発表・出版実績または予定

中沢、岡本、伴、奥田、光武 Pacifichem2000、2000年12月 ハワイ

中沢、伴、奥田、升屋、光武、岡本 Biopolymers 投稿中

中沢、奥田、光武、岡本、吉田、小林 Biopolymers 投稿予定

分	協前	
	協後	BYO
実 許		55,553
		35,084
		199,200
		145,600

マルチカノニカル法による水-氷相転移の研究

Multicanonical study of phase-transition between water and ice

○六車千鶴 (中京大)

## 1. 研究目的・内容

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

今回は、マルチカノニカルモンテカルロ (MMC) 計算で、最安定構造として得られた氷の構造において水分子のダイポールが  $z$  方向に揃っているという問題があった。今回は、①水 64 個の系でこの原因を解明して MMC 計算用プログラムを修正し、②①で修正したプログラムを用いて MMC 計算を行った結果、③水の溶解、凝固に関するイメージを得るためにシミュレーテッドアニーリング計算を行い、④カノニカルモンテカルロ (CMC) 計算とこれらの計算で得られた熱力学量を比較した結果について報告する。

## 2. 研究方法・計算方法

MMC 計算用プログラムは、既に自作しているものを用いた。水分子間の相互作用エネルギーには汎用の TIP4P ポテンシャルを用い、系の密度が  $0.917 \text{ g/cm}^3$  となるように周期的境界条件を課した(1)立方体セルに 64 個の水分子を配置した、(2)直方体セルに 96 個の水分子を配置した場合について計算を行った。

〈マルチカノニカルモンテカルロ法〉

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

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

マルチカノニカルアンサンブルは、確率分布が一定になるように定義する。

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

マルチカノニカル重み  $w_{mu}(E)$  はエントロピー  $S(E)$  を用いて次式で表される。

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

一般に  $w_{mu}(E)$  は前もってわかっていないので、試行シミュレーションを繰り返し、逐次的に求めることになる。 $w_{mu}(E)$  の変化分であるエントロピーは  $S_{new}(E) = S_{old}(E) + \ln H(E)$  によりアップデートされる。

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



$$w(E \rightarrow E') = 1 \quad \text{if } \Delta \equiv B(E) - B(E') \leq 0$$

$$= \exp(-\Delta) \quad \text{if } \Delta > 0$$

マルチカノニカル法では、最終的に決定したエントロピーを重み因子として、long production run を行い、得られたヒストリーに re-weighting technique

$$P_B(T, E) \propto P_{mu}(E) \cdot w_{mu} \cdot e^{-\beta E} \quad (3)$$

を適用すれば、任意の温度での熱力学的性質を求めることができる。

$$\langle \vartheta \rangle_T = \frac{\int dE \vartheta(E) \cdot P_B(T, E)}{\int dE P_B(T, E)} \quad (4)$$

### 3. 研究成果

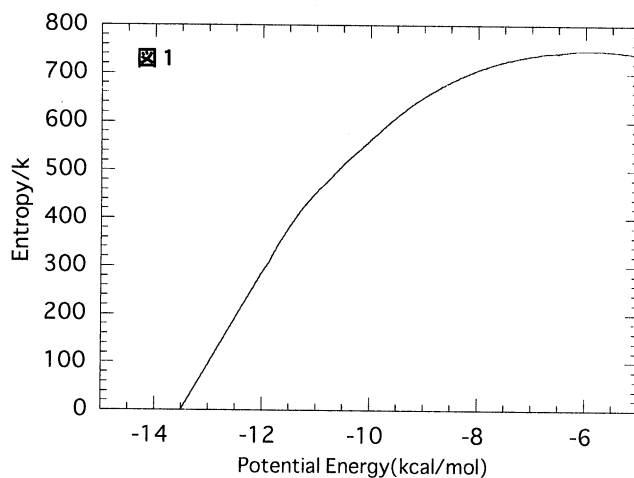
#### ①氷の最安定構造におけるダイポールの問題

前回、ポテンシャルエネルギー計算時に系の座標を入れ替えてもポテンシャルエネルギーが変化しない、z 方向のダイポールモーメントの変化が x, y 方向の 3 倍程度あることを報告した。従って、問題はエネルギー計算ではなく、水分子の配向の決定方法にあると考えた。そこで今回は、(a) Euler 角ではなく quaternion を用いる、(b) Euler 角を適用する際の水の分子平面を変えることを試みた。その結果、(a),(b)ともにダイポールの変化は、x, y, z 方向で同程度となった。これまでのプログラムでは、ヤコビアンが考慮されていなかったことが判明し、プログラムを修正した。

#### ②水のマルチカノニカルモンテカルロ

##### (MMC) 計算

水分子 64 個を含む立方体セルで初期温度  $T_0=500\text{K}$  で MMC 計算を行った。最終的に得られたマルチカノニカルエントロピーを図 1 に示す。10 kcal/mol 付近、11 kcal/mol 付近に変曲点があることがわかる。このようなエネルギー付近を境に、その前後のポテンシャルエネルギーを持った構造の採択率が大きく変化していた。

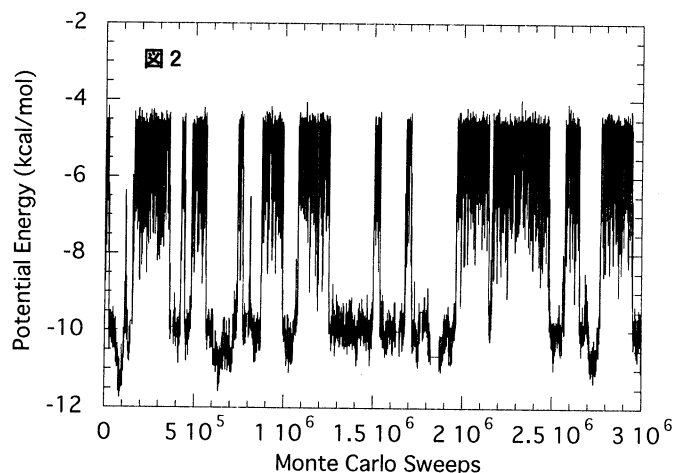


本研究では、系の最安定構造を検索することで、水の結晶構造を得ることを目的としており、採択率が大きく変化するようなエネルギー領域をできるだけ避け、最安定構造を効率よく得るために、 $T_0=500\text{K}$  よりも低い温度として、 $T_0=200\text{K}$  と  $50\text{K}$  で MMC 計算を行うことを試みた。その結果、初期設定温度を低くした場合には低いポテンシャルエネルギーをもつ構造を効率よくサンプルすることはできたが、どの計算でも得られた最安定構造は氷の結晶構造ではなく、アモルファス氷の構造を示した。

水分子 96 個を含む直方体セルでも初期温度  $T_0=500\text{K}$  で MMC 計算を行ったが、得られたマルチカノニカルエントロピーは同様の形状を示し、最安定構造は立方体セルと同様にアモルファス氷の構造を示した。

初期設定温度によって、得られる最安定構造に変化がないことがわかったので、 $T_0=500\text{K}$

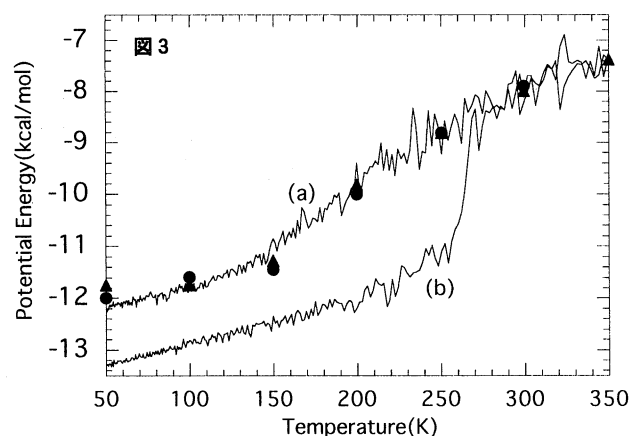
で得られたマルチカノニカルエントロピーを用いて long projection run を行った。その結果を図 2 に示す。マルチカノニカルアンサンブルから期待されるように random walk をしている様子がみられる。



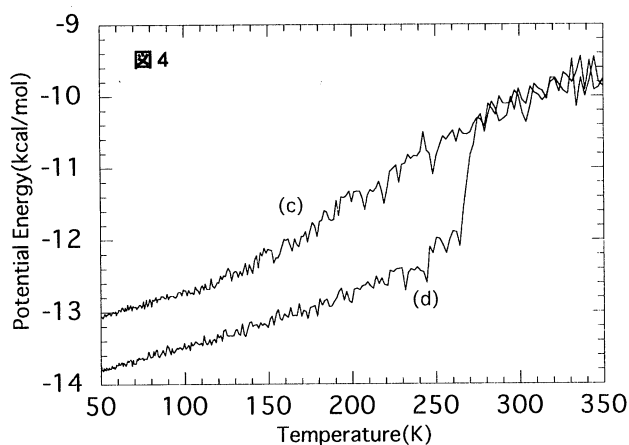
### ③水のシミュレーテッド・アニーリング (SA) 計算

水が凍るイメージを得るために、立方体セルの系を 350K から 50K まで冷却した。逆に氷が溶けるイメージを得るために、系を 50K から 350K まで加熱した。氷の構造は、cubic 氷の構造になるように酸素分子の配置を決定し、酸素分子の配置を固定したまま、MMC 計算を行い、最安定状態を検索することで、水分子の配向を決定することで得た。さらにこの構造を初期値として、ポテンシャルエネルギーが最小になるように、力が働く方向に酸素分子の配置、水分子の配向を変化させ、この構造が安定構造であることを確認した。

2つの計算での系の温度に対するポテンシャルエネルギーの変化を図 3 に示した。(a)系を冷却した場合には、系のポテンシャルエネルギーは温度が下がるにつれて徐々に低くなった。ここで得られた構造はアモルファス氷であった。それに対して、(b)系を加熱した場合には、系のポテンシャルエネルギーは 250K 付近までは徐々に増加しているが、250 - 270K 付近まで急激に変化し、270K を超えた時点で、系を冷却した場合とほぼ重なった。系が 250K までは酸素原子の配置は結晶氷と殆ど変化がなかったのに対し、270K を超えた時点では規則正しい配置はとっていないかった。



直方体セルの場合にも同様の計算を行った。その結果を図 4 に示す。立方体セルの場合と比較して、全体的にポテンシャルエネルギーが低くなっており、系が安定化していることがわかる。また立方体セルの結果と同様に(c)系を冷却した場合にはポテンシャルエネルギーは温度が下がるにつれて徐々に低くなり、(d)系を加熱した場合には系のポテンシャルエネルギーは 270K 付近までは徐々に増加しているが、270 - 280K 付近まで急激に変化し、270K を超えた時点で、系を冷却した場合とほぼ重なった。酸素原子の配置についても立方体セルの結果と同様に 270 - 280K 付近を境に大きく変化した。



このことから、直方体セルの場合も、立方体セルの場合も、系を冷却した場合と、加熱した場合では、異なった経路を通っているらしいこと、系を冷却した場合には結晶氷ではなくアモルファス氷ができること、cubic 氷の融点は 250-270K 付近であること、hexagonal 氷の融点は 270 - 280K 付近であることがわかった。

#### ④カノニカルモンテカルロ計算との比較

②の MMC 計算の結果、③の SA 計算の結果と比較するために、水 64 個の立方体セルで設定温度を 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350K としてカノニカルモンテカルロ計算を行った。MMC 計算の結果は、②で行った long projection run の結果に re-weighting technique を適用したものをを用いた。3つの計算方法で得られた各温度での平均ポテンシャルエネルギー (SA 法ではその温度で示したポテンシャルエネルギーの値) を表 1 に示す。

表 1 各温度での平均ポテンシャルエネルギー

設定温度	50K	100K	150K	200K	250K	300K	350K
SA 法 (a)	-12.20	-11.71	-10.86	-9.40	-9.22	-8.12	-7.37
SA 法 (b)	-13.29	-12.82	-12.35	-12.19	-11.09	-8.23	-7.28
CMC 法	-11.99	-11.59	-11.44	-10.00	-8.81	-7.90	-7.35
MMC 法	-11.74	-11.74	-11.28	-9.81	-8.81	-7.99	-7.37

CMC 法の結果を●、MMC 法の結果を▲として表 1 の結果を図 3 に示してある。CMC 法も MMC 法もどちらも SA 法(a)の線にぴったりと重なっている。これらの結果と、②で得られた最安定構造、③で系を冷却したときに得られた構造がともにアモルファス氷であることから、MMC 計算も CMC 計算も水 - ガラス氷の構造相転移に対するシミュレーションの結果を示していると言える。

#### ⑤今後の課題

コンピュータシミュレーションで氷の結晶構造が再現することが可能なかどうかを確認するためにコア氷を作った状態で MMC 計算を行っている。現段階では、結晶氷の構造は得られていない。これまでの計算結果を学術雑誌に投稿する予定である。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 六車千鶴、岡本祐幸、三上益弘 “マルチカノニカルモンテカルロ法による水-氷の構造相転移の研究IV” 日本物理学会 2000 年春の分科会 (大阪) 2000 年 3 月.
- 六車千鶴、岡本祐幸、三上益広、“マルチカノニカルモンテカルロ法による水-氷相転移の研究”、分子構造総合討論会、東京、2000 年 9 月.
- Chizuru Muguruma, Yuko Okamoto, and Masuhiro Mikami, “A Multicanonical Monte Carlo Study of the Structural Phase Transition between Water and Ice”, PACIFICHEM2000, Hawaii, 2000, December.
- Chizuru Muguruma, Yuko Okamoto, and Masuhiro Mikami, “A Multicanonical Monte Carlo Study of the Structural Phase Transition between Water and Ice in the Periodic Cubic Cell”, ICBP2001, Kyoto, 2001, August.

分	CA4 施
実	2,360,823
許	2,398,000

## 蛋白質の立体構造の変化と運動

### Changes and Dynamics of Protein Conformation

○郷 信広、北尾 彰朗、石田 和博、宮下 治、城地 保昌、木寺 詔紀、定浪 圭史、山下 博史、小久保 裕功、武田 正樹、目次 正一、小池 亮太郎、森次 圭、寺田 透 (京大・理)

#### 1. 研究目的・内容

蛋白質は多自由度を持つ複雑な系であるという物理的側面を持つ一方で、生物学的な機能を発揮する分子機械である。つまり、蛋白質はその複雑なダイナミクスの中で、機能に関わる運動、例えば、立体構造を変化させる運動を引き起こすように設計されていると言える。このことから、蛋白質の機能発現を理解する上で、その立体構造に起因するダイナミクスを解明することは重要である。

ミオグロビンの振動エネルギー緩和を調べた実験は、蛋白質内での局所的な運動から協調的な運動へのエネルギー移動を示唆している。このことは、2つの運動が独立に存在する振動でなく互いにカップルしていることを意味する。立体構造の変化により機能を発揮する ATPase の場合においても、リン酸結合部位において生じた加水分解のエネルギーが、カップリングにより構造変化を引き起こす協調的運動を励起すると考えることができる。本研究の目的は、分子動力学シミュレーションを用いてミオグロビン分子内のエネルギー移動を見ることにより、振動モード間のカップリングを原子レベルで解析することである。

研究の第一段階として、まずカップリングが非常に弱い場合を考えた。即ち、分子の運動が、基準振動と呼ばれる振動運動の重ね合わせとして記述できる範囲内を熱振動する場合である。その条件を満たすため、分子動力学シミュレーションの初期条件としては、1つのエネルギー極小状態から1つの振動モードの方向に初期速度を与えた。基準振動の範囲内で、各モードの運動は調和振動子と見なせることから、各振動モードのエネルギーの時間発展を追うことで、初期速度を与えたモードとのカップリングを解析することができる。

#### 2. 研究方法・計算方法

分子動力学シミュレーションを用いて、基準振動モードの弱いカップリングを解析した。初期条件として1つのエネルギー極小状態から1つの高振動モードの方向に小さな初期速度を与えてシミュレートしたところ、各モードの運動がほぼ調和振動子とみなすことができ、モードのエネルギーを調和振動子として扱うことができた。各モードのエネルギーを見ることでモードのカップリングを解析した。

シミュレーションの方法を単純にすることで、複雑なエネルギー移動における素過程を抽出できると考えた。AMBER の力場を用いた古典的なシミュレーションを、溶媒の効果を入れない真空の系で行った。分子動力学計算プログラム PRESTO を用いて計算した。構造解析により得られたデオキシミオグロビンの立体構造についてエネルギー極小化を行い、基準振動解析により振動モードを決定した。このときに得られた振動数とモードベクトルを用いて、1つ1つの位置と速度のトラジェクトリーから各モードのエネルギーを計算した。

### 3. 研究成果

基準振動解析によるモードの振動数分布を図1に示す。数  $\text{cm}^{-1}$  の蛋白質全体の協調的な運動から  $3000 \text{ cm}^{-1}$  の局所的な振動まで幅広く分布し、多原子分子としての運動の複雑さを表している。

ある1つの高振動モード(2861)に初期速度を与えた結果を図2に示す。そのモードの振動エネルギーが、7500もの振動モードのなかから数個のモードのみに選択的に移動している

ことがわかる。その上、振動エネルギーの移動が、振動数について共鳴条件をみたすようなモードの組み合わせに対して起きていた。(2861の振動数  $\times 2 = 5858$  の振動数、かつ、2861の振動数  $= 1589$  の振動数  $+ 1860$  の振動数)

我々はこのような結果が、モードの非線型項のうちで特に大きく寄与するものがあると考えた。それを示すために、調和振動子が3次の小さな非線型項によりカップルした単純な系について摂動展開法による解析解を求めた。その解析解により、共鳴条件を満たすときにモード間のエネルギー移動が特異的に大きくなることが示された。4つの調和振動子が3次の非線型項2つによりカップルした系での振動子のエネルギーの時間発展を図3に示す。図2と非常に近い結果が得ら

図 1

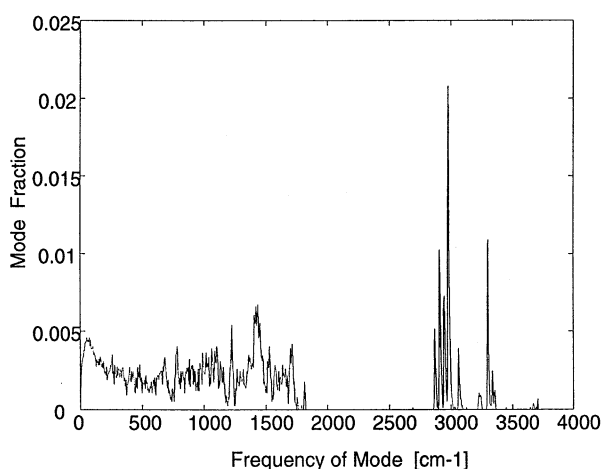
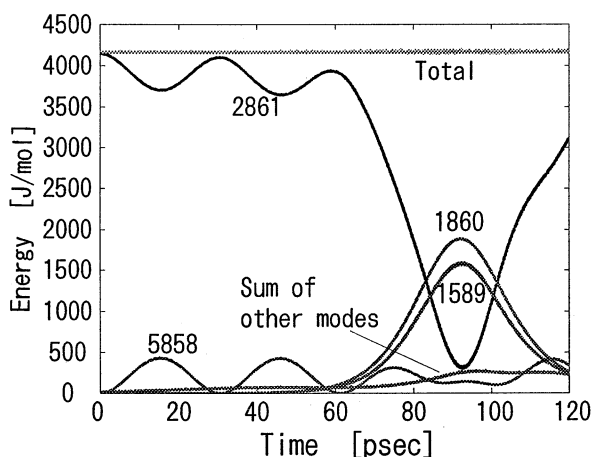


図 2



れることから、各モードの運動が実際に調和的であり、高次のカップリング項によりエネルギー移動が起こることが確かめられた。

実際のシミュレーションにおいて選択されたモード以外にも共鳴条件を満たすようなモードは多数存在するが、そのモードが特別に選択される理由は、解析解が示すとおりのカップリング項の大きさである。それを確認するために、エネルギー極小構造におけるカップリング項の大きさを、共鳴条件を満たすすべてのモードに対して数値的に計算し比較した。図3 (b) が示すようにモード 2861 に初期エネルギーを与えたときに、選択されたモード 5858 のカップリング項は他のモードと比べ際だって大きいことが示された。

カップリング項の数値計算から、高振動モードではカップリング項の係数は関係するモードにより大きく異なることがわかった。この差はモードの立体構造上での運動の様子の違いにより説明できると考えた。すなわち、局所的な振動運動である高振動モードでは、カップリング係数の大きさはモードの立体構造上での運動の **overlap** に起因すると推定した。この推論を示すために、モードの運動の **overlap** を表す量を新たに定義して計算しカップリング係数と比較した。図3 (c) にモード 2861 とモード 5858 近傍のモードとのモードベクトルの重なりを表す量  $G$  を示す。図3

(b) との比較により、運動の **overlap** とカップリング係数には大きな相関が見られることがわかった。

実際に起こるエネルギー移動はもちろんこの例ほど単純ではない。より複雑なエネルギー移動の過程、例えば、共鳴条件を満たすモードに移動したエネルギーがさらに別のモードに対して別のカップリング項により移動する様子も観測された。また、3 次の非線型項だけではなく4 次の項によってもエネルギーの移動が起こる。しかしながらこのような場合でも、カップリングの強さと振動数の関係が必要条件であることは変わらなかった。

図 3

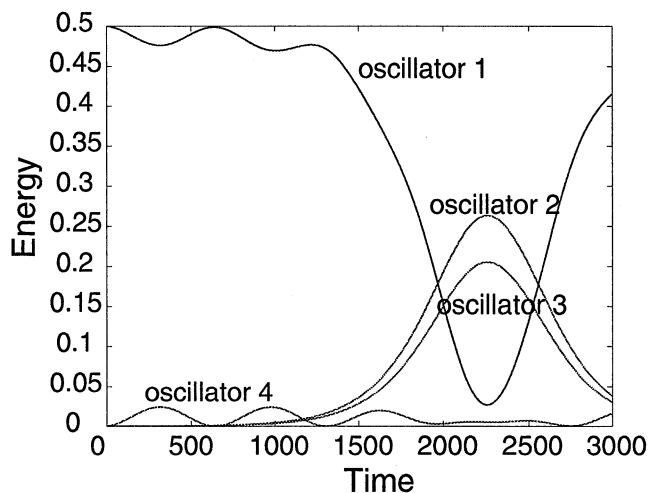
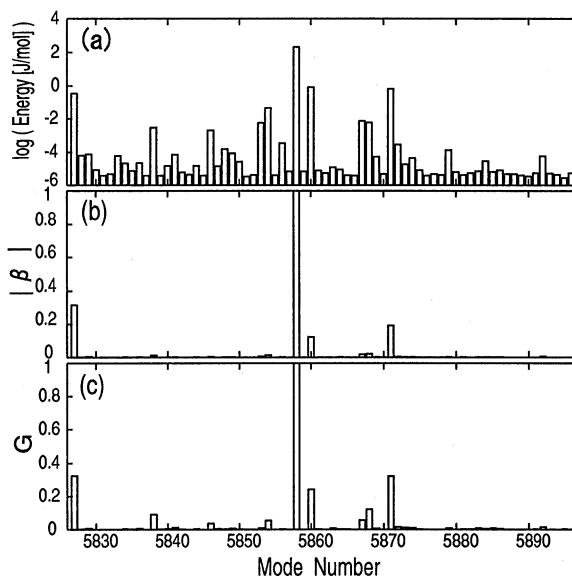


図 4

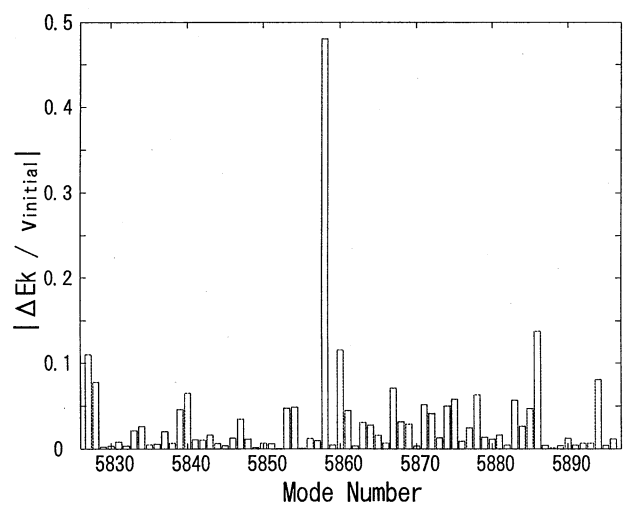


以上により、蛋白質内の振動モード間のエネルギー移動は、カップリングの強さと振動数の関係により起こることがわかった。次に、このような原理がより実際に近い系においても適用可能かを調べた。すなわち、1つのモードだけではなくすべてのモードが運動しているような平衡状態でのモード間エネルギー移動を解析した。

平衡状態においては、基準振動解析で用いたエネルギー極小構造から大きくずれているため、モードの非線型性が強く現れる。そこで、特に高振動についてモードの運動をできるだけ線型な振動になるようにするため、振動モードとして内部座標により表現したものを新たに定義した。具体的には、Cartesian系で定義したモードベクトルについてそのまま内部座標を用いて座標変換を行ったモードを決定した。

平衡状態の解析は次のような方法を行った。低温での平衡状態において、ある時刻で1つの高振動モードの速度に対して摂動を加えてシミュレーションを行い、摂動を加えたときとそうでないときの各モードのエネルギーの差を、摂動を加えたモードからの応答と考えた。30 Kの平衡状態においてモード2861に摂動を加えたときの場合を図5に示す。これにより、モード5858の応答が大きい、つまり、前のモデル系での結果と同様、モード2861と5858のカップリングが平衡状態においても強く現れていることが示された。

図 5



この解析のような低温ではなく、生物学的機能を発揮するような常温の系でのエネルギー移動がどうなるか、また、より機能に直結した低振動モードとのカップリングがこれほど単純に記述できるかは疑問であり、更なる解析が必要である。しかし、以上のような簡単な解析から、蛋白質内の振動間エネルギー移動は、素過程としてはカップリングの強さと振動数の関係という2つの簡単な物理的原理により理解することが可能であると考えられる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

O. Miyashita and N. Go, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7516-7521 (2000).

F. Tama, O. Miyashita, and N. Go, *Eur. Biophys. J.*, **29**, 472-480 (2000).

K. Moritsugu, O. Miyashita and A. Kidera, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3970-3973 (2000).

A. Kitao and G. Wagner, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **97**, 2064-2068 (2000).

分 CA7 施  
 実 10,153  
 許 238,800

遷移金属錯体の構造と反応 (コバルト三核錯体カチオンラジカルの電子状態)

Structure and Reaction of Transition Metal Complexes

(Electronic Structure of Cobalt Trinuclear Complex Cationic Radical)

○川村尚 (岐阜大・工) , 海老原昌弘 (岐阜大・工)

## 1. 研究目的・内容

クラスター錯体における金属原子間結合は比較的柔軟であり、クラスター錯体のフロンティア軌道の多くは金属原子間結合に関わる軌道を含んでいる。三角骨格は金属クラスター錯体の最も基本的な骨格の1つであるがその電子状態に関する研究は多くない。我々は、アルキリジンを経橋配位子とするコバルト三核錯体については実験的に LUMO の軌道を決定することに成功しているが、HOMO は縮重軌道でありどのような軌道であるかを特定することは出来ていない。

コバルト三核錯体のカチオンラジカル塩  $[\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu\text{-CPh})_2]\text{ClO}_4$  を合成単離し、その  $^1\text{H}$  NMR 常磁性シフトおよび X 線構造の変化およびモデル化合物での DFT 計算により HOMO の軌道を決定した。

## 2. 研究方法・計算方法

ベンジリジン架橋コバルト三核錯体カチオンラジカルのモデル錯体の電子状態について、Gaussian 98 を用いて、B3LYP ポテンシャルに基づく DFT 法により計算を進めた。用いた ECP ならびに基底関数は、コバルトに対しては Hay-Wadt のもの (LANL2DZ), 炭素, 水素に対しては 6-31G 基底関数を用いた。また、全ての計算に Gaussian 98 組み込みの構造最適化法を適用した。

## 3. 研究成果

(1) 合成したカチオンラジカルの X 線構造と中性錯体からの構造変化

ベンジリジンを経橋配位子としたコバルト三核錯体のカチオンラジカル  $[\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu\text{-CPh})_2]^+$  ( $1^+$ ) (Figure 1) を合成しその X 線構造を決定した。Co(1)–Co(2) 2.4249(7), Co(1)–Co(3) 2.272(1), Co(1)–C(1) 1.878(4), Co(1)–C(8) 1.894(3), Co(2)–Co(3) 2.3731(9), Co(2)–C(1) 1.853(3), Co(2)–C(8) 1.839(4), Co(3)–C(1) 1.919(4), Co(3)–C(8) 1.924(4), C(1)–C(2) 1.456(5), C(8)–C(9) 1.467(5) Å。中性錯体(1)の Co–Co 間および Co–C(cap)間平均距離はそれぞれ 2.382(15), 1.869(8) Å であり、1つの Co–Co 間距離が大きく縮み、他の1つは僅かに伸び、残りの1つはほとんど変化しなかった。また、Co–C(cap)間距離も大きく変化

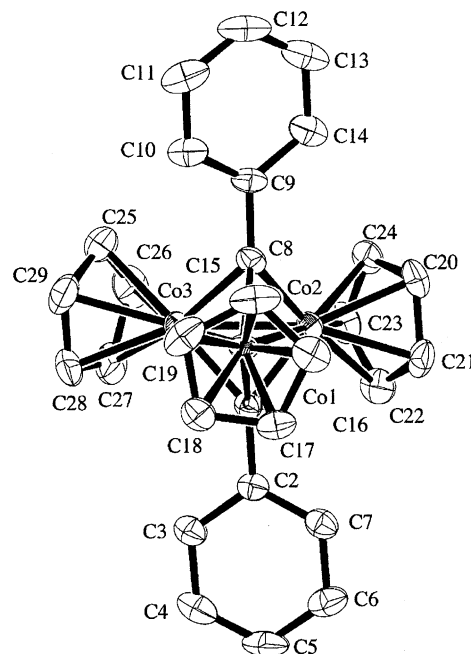


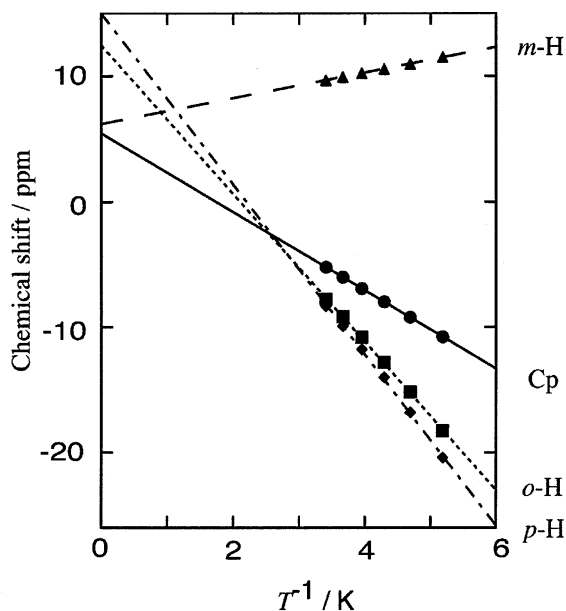
Figure 1.  $[\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu\text{-CPh})_2]^+$



していることがわかった。Extended Huckel による計算結果からは、この錯体の HOMO の軌道については Co<sub>3</sub> 面内の e' と面外の e" (D<sub>3h</sub> 対称における) の 2 つが考えられるが、Co-C(cap)間距離に変化が現れる可能性があるのは後者の e" が HOMO のときと考えられる。

## (2) カチオンラジカルの常磁性シフト

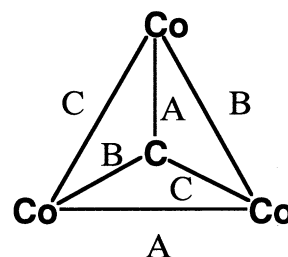
カチオンラジカルの <sup>1</sup>H NMR を測定しそのケミカルシフトの温度依存性からフェニル置換基上の電子密度を見積もった。それぞれのピークは *o*-H -7.77 ppm, *m*-H 9.67 ppm, *p*-H -8.34 ppm, Cp -5.22 ppm に観測され、中性錯体とは大きく異なっていた。Figure 2 に温度依存性を示す。温度を下げていくと *o*-H, *p*-H, Cp のピークはさらに高磁場側に *m*-H は低磁場側にシフトしていった。ここから X 線構造と g 値から見積もった pseudo-contact 項を差し引くことにより、それぞれの炭素原子上の不對電子密度を求めた。Cp 0.0064, *o*-Ph 0.0100, *m*-Ph -0.0023, *p*-Ph 0.0124。このフェニル基上の数値はベンジルラジカルで報告されているものの約 20 分の 1 であり、つまり、キャップの炭素原子上の不對電子密度がベンゼン環のπ系を通して拡がったものであることを示している。このことから HOMO の軌道は面外の e" と考えられ、X 線構造からの結論と矛盾しない。



## (3) 中性錯体およびカチオンラジカルモデル化合物の DFT 計算

コバルト三核錯体のモデル化合物としてフェニル部分を水素で置き換えた化合物 [Co<sub>3</sub>Cp<sub>3</sub>(μ-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (2) の構造最適化を行った。2 種類の C<sub>s</sub> の幾何構造 (鏡面をコバルト 3 つの平面に置くものと 1 つのコバルトとキャップ配位子で作る平面に置くもの) にて計算を行った。これらの内、前者では 3 つの Co-Co 間距離, 3 組の Co-C(cap)間距離に制約がないため構造最適化がうまく行えなかった。後者の場合には構造最適化されたものは、ほぼすべての Co-Co 間距離, およびすべての Co-C(cap)間距離がそれぞれ等しくなりほぼ 3 回対称をもつものとなった。Co-Co 間距離 2.4312, 2.4277 Å, Co-C(cap)間距離 1.8625, 1.8597, 1.8571, 1.8593 Å。この HOMO の軌道は Co<sub>3</sub> 面外の a" とこれとほぼ同じエネルギーの a' (D<sub>3h</sub> 対称での e") であった。この結果は <sup>1</sup>H NMR の常磁性シフトからフェニル基上にかなりの電子密度が存在し、キャップの炭素原子上に拡がった軌道が HOMO であると結論したことと矛盾しない。

次のこれが酸化されたカチオンラジカル 2<sup>+</sup> の構造最適化を a", a' (Figure 2) のそれぞれが不對電子軌道になる場合に対して行った。それぞれの場合で最適化された構造における距離と中性錯体からの距離の変化を X 線構造解析の結果と共に Table 1 にまとめた。各結合を区別するために右図のように A, B, C の符号を付けた。a" が不對電子軌道となる場合には 1 つの Co-Co 間距離 (A) が大きく縮み、残り 2 つ (B, C) は伸びている。Co-C 間距離については B, C で伸



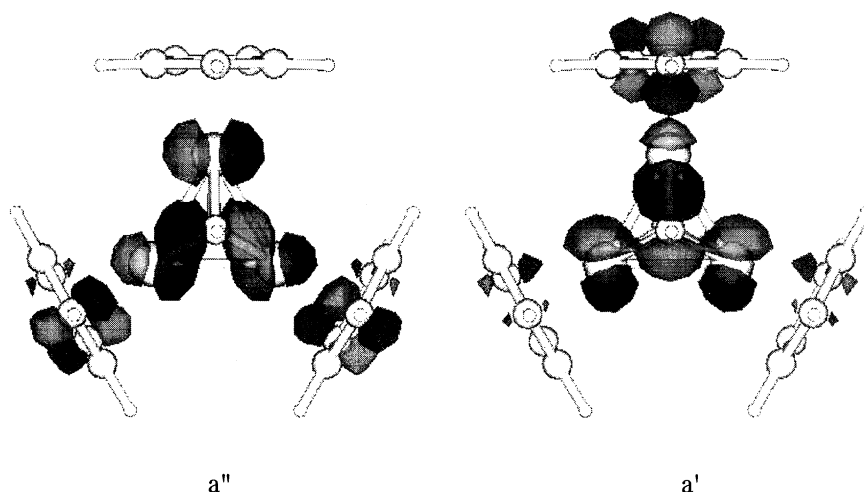


Figure 2. Possible HOMO orbitals

Table 1. Geometrical difference between neutral and cationic complexes

		Co-Co	$\Delta$ (Co-Co) <sup>a</sup>	Co-C(CH)	$\Delta$ (Co-C) <sup>b</sup>	Co-C(Cp)
2		2.4288		1.8596		2.152
2+ (a'')	A	2.2918	-0.1370	1.8227	-0.0292	
	B, C	2.4696 ( $\times 2$ )	+0.0408	1.9087 ( $\times 2$ )	+0.0518	
	av	2.4103	-0.0185	av 1.8800	+0.0204	2.160
2+ (a')	A	2.4740	+0.0452	1.9148	+0.0579	
	B, C	2.3845 ( $\times 2$ )	-0.0443	1.8592 ( $\times 2$ )	-0.0004	
	av	2.4143	-0.0145	av 1.8778	+0.0182	2.155
1		2.382(15)		1.869(8)		2.082
1+	A	2.272(1)	-0.110(24)	1.846(7)	-0.027(15)	
	B	2.4249(7)	+0.043(24)	1.922(5)	+0.049(13)	
	C	2.3731(9)	-0.009(24)	1.886(8)	+0.013(16)	
	av	2.357	-0.026	1.885	+0.016	2.087

<sup>a</sup>  $d(\text{Co-Co})_{\text{cation}} - d(\text{Co-Co})_{\text{neutral}}$ . <sup>b</sup>  $d(\text{Co-C})_{\text{cation}} - d(\text{Co-C})_{\text{neutral}}$ .

びて, A では大きく縮んだ. 一方, a'が対称電子軌道となる場合には1つの Co-Co 間距離(A)が伸び, 残り2つ(B,C)は同じ程度縮んだ. Co-C 間距離については A のみが伸びて B,C は変化しなかった. こ

れらとX線構造から得られた結果を比較すると a", a'のどちらの変化とも完全には一致しないが距離の伸び縮みの程度や Co-Co と Co-C 間距離の伸び縮みのパターンは計算結果と比較的良好一致を見た。

#### (4) 塩素架橋錯体の構造最適化

このカチオンラジカルと塩化物イオンを反応させると塩素が1つの Co-Co 間を架橋した錯体  $[\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu\text{-CPh})_2(\mu\text{-Cl})]^+$  ( $3^+$ ) が得られる。この塩素架橋錯体についてもモデル化合物  $[\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Cl})]^+$  ( $4^+$ ) の構造最適化を行った。その実測の結合距離と計算結果を合わせて Table 2 に示す。計算結果はほぼ実測の構造を再現するものであった。モデル化合物の HOMO は  $\text{Co}_3$  面内の a" および LUMO は  $\text{Co}_3$  面外の a' 軌道であり、これらの軌道は塩素原子の寄与が全く無いか、僅かなものであった。ハロゲンが架橋した化合物は臭素、ヨウ素のものも合成でき、その酸化還元反応性などがほとんど変わらないことがわかっている。これは、どの化合物においても塩素架橋錯体に見られるようなハロゲンが関与しない HOMO, LUMO の軌道を持っているためと考えられる。

Table 2. Geometrical difference between neutral and chlorine-bridged complexes

		Co-Co	$\Delta(\text{Co-Co})^a$	Co-C(CH)	$\Delta(\text{Co-C})^b$	Co-C(Cp)
$3^+$	A	2.6797	+0.2509	1.8256	-0.0340	
	B, C	2.4319 ( $\times 2$ )	+0.0031	1.9437 ( $\times 2$ )	+0.0841	
$4^+$	A	2.6072(5)	+0.2252	1.840	-0.029	
	B, C	2.3993 ( $\times 2$ )	+0.0173	1.942 ( $\times 2$ )	+0.073	

<sup>a</sup>  $d(\text{Co-Co})_{\text{cation}} - d(\text{Co-Co})_{\text{neutral}}$ . <sup>b</sup>  $d(\text{Co-C})_{\text{cation}} - d(\text{Co-C})_{\text{neutral}}$ .

#### 4. 発表・出版実績または予定

兼松, 海老原, 川村, *Inorg. Chim. Acta*, 投稿中.

楊, 海老原, 川村, *Inorg. Chim. Acta.*, 投稿中.

楊, 海老原, 川村, 錯体化学討論会 2000年9月(草津).

分	CA8 施
実	25,678
許	319,600

# 固体メタンおよび水の物性

## Study of the properties of solid methane and water

○片岡洋右、山田祐理、井上秀悟、川越敦史（法政大工）、  
安田秀雄（名古屋市大教養）、尾崎芳明（名古屋工大工）

### 1. 研究目的・内容

過飽和蒸気相からはいろいろのサイズの液滴が生ずるが臨界核サイズより大きな核が出来れば核は成長する。しかしサイズがそれ以下ならば核はやがて消滅する。そこでこの臨界核サイズの大きさとその時の自由エネルギーの大きさが液滴の成長速度を決める最も重要な因子である。しかし、古典的な理論ではこれらの大きさを合理的に見積もることに必ずしも成功していないのでシミュレーションの方法が重要となる。分子動力学法で泰阜-松本は液滴成長の様子をシミュレートし、その解析から臨界核サイズとその時の自由エネルギーを見積もった。

我々はここで簡単なモンテカルロ法を提案する。一定体積のもとでのメトロポリス法のカノニカルモンテカルロ法を使用する。ヘルムホルツ自由エネルギーが扱いやすいからである。密度は過飽和蒸気相に相当する値を採用し、低温で安定なクラスターを作成する。この系の温度を上げるとやがてクラスターは壊れる。この現象はクラスター相からモノマー相への相転移と見なすことが出来る。一方、系の温度を上げるときのモンテカルロサンプリングにおいて、クラスターが壊れることを禁止すると、モノマー相が出来ず、いわば高温のクラスター相をシミュレート出来る。この考えに基づいて系の平均ポテンシャルエネルギーを温度の関数として決め、それを使って熱力学的積分から低温度からのエントロピー差を見積もって、ヘルムホルツ自由エネルギーを計算する。これから高温でモノマー相からクラスター相へ変化したときの自由エネルギーを見積もる。

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

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

粒子数Nは2から108である。代表的なシミュレーションは以下のように行った。N粒子系でのN回の試行を1MCステップと呼んで、100万ステップのMCサンプリングを行った。今回の計算では体積は以下の値で一定である。この密度は泰岡らの分子動力学シミュレーションで使用されたものと同じである。

$$V/N = 43.2\sigma^3$$

具体的なサンプリングは以下のように行った。低温で安定なクラスターを速く作るために初期配置では粒子の存在する領域を限定した。粒子数に応じて歪んだ sc, bcc または fcc 格子

を使用した。粒子数がこれらの格子と対応しないときは、一部のサイトが空いた不完全な格子になっている。温度  $T=0.20e/k$  から出発して、温度刻み  $0.01 e/k$  で  $0.01 e/k$  まで冷却し、安定なクラスターを作った。 $N=32$  での構造の例を図に示した。図において球の直径はレナード・ジョーンズモデルのサイズパラメータ  $\sigma$  である。

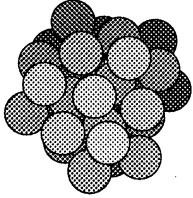


図1  $T=0.01 e/k$   $V/N = 43.2\sigma^3$

つぎにこのクラスター構造から出発して  $0.01 e/k$  ずつ  $1.00e/k$  まで温度をあげた。高温領域ではモノマー相になる。  $T=1.00 e/k$  での分子配置の例を図に示した。

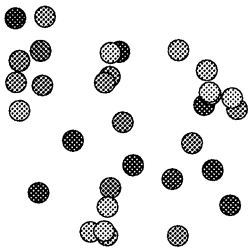


図2  $T=1.00 e/k$ ,  $N=32$ ,  $V/N = 43.2\sigma^3$

クラスターの定義は泰阜-松本に倣って、分子間距離が  $1.5\sigma$  以内で結合したものとする。低温で得られた安定なクラスターを加熱して高温のクラスター相を得るときは、クラスターが分解することを禁止するサンプリングを行った。得られた高温でのクラスターの構造の例を次の図に示した。

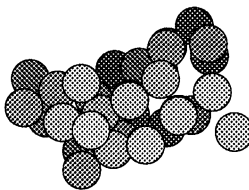


図3  $T=1.00 e/k$  High Temperature Cluster  $V/N = 43.2\sigma^3$

エントロピーの見積もり 系の相互作用エネルギーの平均値  $E_p$  はモンテカルロ法で得られる。これに対しエントロピー  $S$  は工夫を要する。我々は低温 ( $T=0.01 e/k$ ) における値を基準に選んでそこからの差を以下の熱力学的積分に依って計算した。

$$C = \frac{\partial E_p}{\partial T}, \quad (2)$$

$$S = \int_{T_0}^T \frac{C}{T} dT \quad (3)$$

エントロピーは相互作用項である。内部エネルギーの相互作用項である相互エネルギーの平均値  $E_p$  と合わせて、次のヘルムホルツ自由エネルギーの相互作用項  $A$  を得ることができる。

$$A = E_p - TS \quad (4)$$

クラスター生成に伴う自由エネルギー変化は次の式で計算した。

$$\Delta A = A(\text{cluster}) - A(\text{monomer}) \quad (5)$$

ここでクラスター相の自由エネルギーは構造の制限を課して得られた高温のクラスター相である。またモノマー相の自由エネルギーは通常のモンテカルロ法シミュレーションでクラ

スターの分解によって得られたものである。

3. 研究成果 密度が  $0.0234 \sigma^{-3}$  (体積  $V/N=43.2\sigma^3$ ) でクラスター相からモノマー相へ転移する温度  $T_t$  を種々の粒子数できめた。ここではポテンシャルエネルギーの温度変化が極大となる温度を転移温度とした。図4にその結果を示す。

この図から泰阜らの調べた温度  $T=0.67 \text{ e/k}$  では  $N < 100$  ではクラスター相と比べてモノマー相の方が安定であることが分かる。そこで我々は温度は  $1.00 \text{ e/k}$  以下で、粒子数  $N$  は  $64$  以下で調べることにした。相互エネルギーの平均値  $E_p$  の温度変化の例を図5に示した。

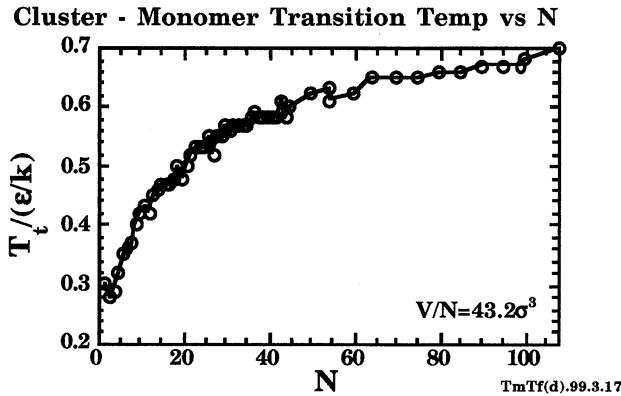


図4 相転移温度の粒子数依存性

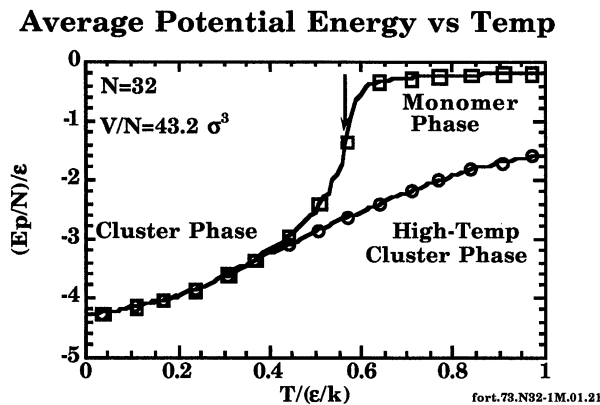


図5  $E_p$  の温度変化の例

次に  $E_p$  の温度微分から決めた熱容量を図6に示した。この熱容量が最大になる温度は  $T=0.57 \text{ e/k}$  である。しかし、後で述べるようにヘルムホルツ自由エネルギーのプロットから super heated state が得られていることが分かった。

式(3)の温度に関する積分から求めたエントロピーの相互作用項  $S$  の温度変化の例を図7に示す。図8にヘルムホルツ自由エネルギーを示した。図のなかの2本の曲線の内、先ほどの補正をした後のクラスター相とモノマー相の自由エネルギーを示している。一方は他の一つは温度の上昇に関わらず、系全体が1個のクラスターという構造を維持させたサンプリングで得られたクラスター相のものである。図9に温度  $T=0.67 \text{ e/k}$  におけるクラスター形成にともなう自由エネルギー変化の粒子数依存性を示した。図から30から40付近に極大があることが分かる。得られた臨界核サイズとそこでの自由エネルギーの大きさは泰阜-松本の分子動力学の結果とほぼ対応する。彼らが解析にしようとした密度がわれわれのとは同じではないので、直接の比較は出来ない。

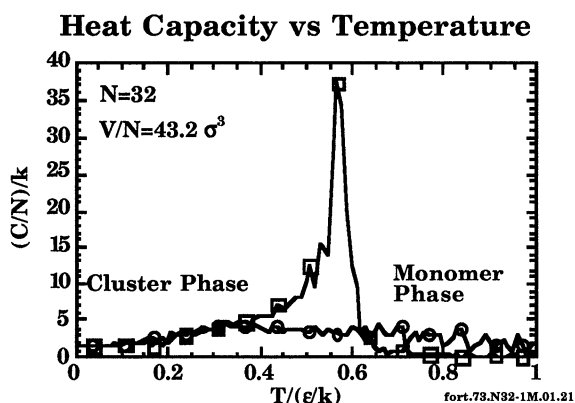


図6 熱容量の温度変化の例

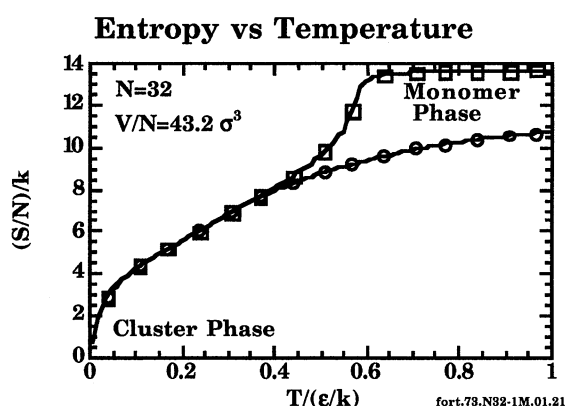


図7 S vs T プロットの例

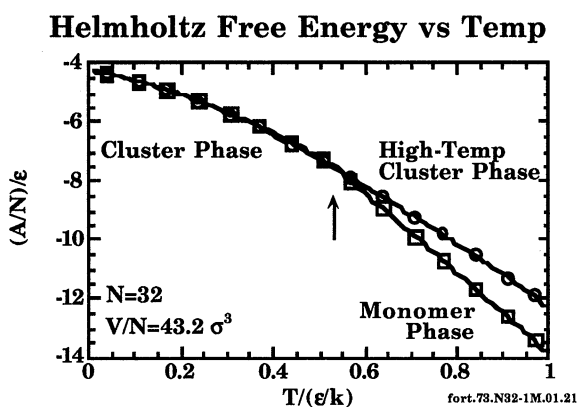


図8 Aの温度変化の例

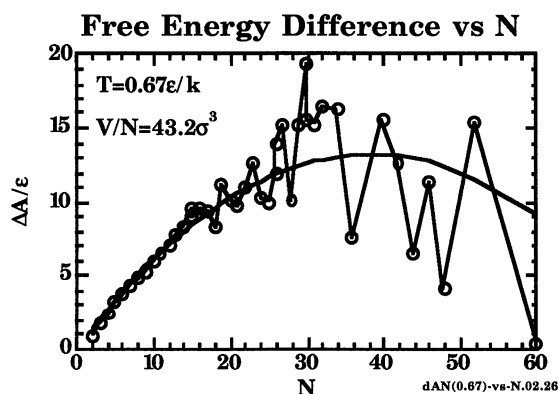


図9 自由エネルギー変化の粒子数依存性

#### 4. 発表・出版実績

Yosuke Kataoka and Yuri Yamada, JCPJ Journal, 12, 335-342 (2000); 近藤,片岡 法政大学計算センター研究報告 14, 11 (2001); 近藤, 2000計算化学討論会, 2000年,6月 東京; 山田, 片岡, 2000計算化学討論会, 2000年 6月 東京; 山田, 片岡, 第14回分子シミュレーション討論会, 2001年, 1月名古屋;片岡, 山田, 第23回溶液化学シンポジウム, 岡崎, 2000年11月; 片岡, 三井, 竹内, 分子動力学法による物理化学実験, 三共出版, 2000年12月

分 C B I 施  
実 278,852  
許 277,600

## 分子内および分子間電子移動の分子軌道法による研究

Molecular Orbital Studies on Intra and Inter-Molecular Electron Transfer

○ 田仲二郎 (神奈川大 理) 田仲智津子 (神奈川大 理)

### 1. 銅酸化物超伝導体の絶縁物-金属状態転移のメカニズム

#### 1-1 研究の目的と内容

銅酸化物超伝導体は、Cu と O からなる二次元平面を基本構造とし、この面の上下に対イオン (counter ion) を含む絶縁層が存在し、いわゆるペロブスカイト型の構造になっている。Bednorz と Müller [1] が最初に超伝導を発見した、La 系銅酸化物の母結晶 ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) は絶縁物である。この La の一部を、Ba か Sr で置換して、La  $2.00 - x$  に対して、Ba か Sr が  $x = 0.05$  を越えるあたりから金属的になり、これを低温にすると超伝導状態になる。x がさらに増えていくと、 $x = 0.125$  では金属的ではあるが、超伝導状態にはならなくなる。さらに x が増えると、再び超伝導状態が出現するが、 $x = 0.25$  の辺からは、金属的ではあるが超伝導にはならない。ドーピング量と、金属性、超伝導の出現には、深い関係があるが、これらの結晶の電子構造が、絶縁物から金属、超伝導へ変化する様子を、構成する原子の軌道の解析まで、踏み込んだ研究はほとんどなされていない。本研究は、銅酸化物超伝導体を構成する、基本単位を見いだして、分子軌道計算によって、これらの転移の機構を明らかにすることを、目的とする。

#### 1-2 計算の方法

計算は、適当な大きさのクラスターを考えて、Gaussian 98 による分子軌道計算で、金属性と関係する分子軌道を求めて、転移のメカニズムを考察した。実際の計算は B3LYP 法で、RHF 計算を行った後に、もっとも簡単な CI 計算法である、HOMO と LUMO を mix させる UHF 法で行った。計算した最大のクラスターは Cu 18 原子をふくむ。

銅酸化物超伝導体を構成する CuO 面の単位構造は、 $\text{CuO}_2$  であるが、量子化学の見方では、Cu の電子構造は、周りの 4 個の O との結合により、大きな影響を受ける。従って  $\text{CuO}_4$  が基本構造であると考えて、その電子構造を考えるのに、O の先に、更に 4 個の Cu を付けて、 $\text{Cu}_5\text{O}_4$  とし、これに対イオンを含むクラスターの電子構造をしらべた。[2] 対イオンの位置は、京大化研高野教授のグループが見出した、二次元無限レイヤーとよばれる、もっとも簡単な構造を採用した。[3] この構造では、Sr などのアルカリ土金属イオンの二次元層が、 $\text{CuO}_2$  面を挟んでいる。そこで一個の  $\text{Cu}_5\text{O}_4$  クラスターの上に、四個の (Ca, Sr) を置いて、クラスター全体の電子数を調節して、HOMO が singly occupied で、その主成分が、Cu  $3dx^2-y^2$  とすることができる。その時 HOMO 軌道の形は、Cu  $3dx^2-y^2$  と  $\text{O}2p\sigma$ ,  $\text{O}2p\pi$  の混じった形であり、この単位が集まって結晶になれば、反強磁性絶縁体になる。

このクラスターから電子を一個減らせば、ドーピングがこの上で起こったことになる。そこでドーピングで失われる電子は、Cu  $3d^2-y^2$  軌道の電子である場合と、 $\text{O}2p\pi$  軌道の電子である場合がある。これら二つの電子状態のエネルギーは、ほとんど同じで、前者の場合は、中心の Cu  $3d x^2-y^2$  軌道の電子がなくなった一重項になるが、後者は、 $\text{O}2p\pi$  軌道に、ホールができ、Cu 軌道はもともと singly occupied であるから、三重項になる。三重項状態では、二個のキャリア (不対電子) を作ることもできる。実際に大きなクラスターで計算すると、HOMO は



Cu $3dx^2-y^2$  だけでなく、O $2p\pi$  が混じったものもできる。

初めに述べたように、La $_{2-x}$ Sr $_x$ CuO $_4$  では、 $x$  の変化による物性変化が実験で詳しく調べられている。高野氏らの結晶をモデルにすれば、電子構造の変化を計算機上で再現するのに、誠に好都合である。というのは LSCO では、La の代わりに、Sr を入れてホールを導入するが、CuO $_2$  面の上下に La-O の層があるので、Sr の置換は、2 (層) $\times$ 1 のイオン価数の変化として、CuO 層に影響する。高野氏らの結晶では、(Ba, Sr) 層の中の 10% ( $x=0.1$ ) 程度の欠損があると、超伝導になっている。Ba などは +2 価であるから、この層の上に  $x$  の空 site があることは、ちょうど LSCO での La $\rightarrow$  Sr の doping level  $x$  に対応する。

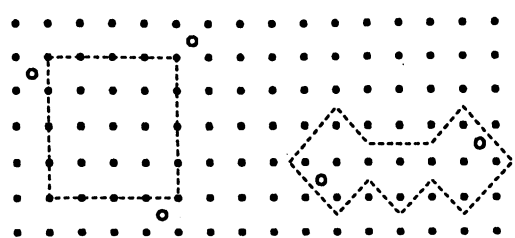
そこで CuO $_2$  面の上の、(Ca,Sr) 層に、Cu 20 原子に対して、1 個の割合でドーパントとしての空位を置けば、 $x = 0.05$  のドーピングに、Cu 9 原子に対して、1 個の空 site を置けば、 $x = 0.11$  のドーピングのモデル計算ができる。

このように、多数の Cu 原子を含むクラスターの計算によって、ドーピングの各段階の金属状態の電子の軌道を研究できる。今回はその中で、一次元鎖について、絶縁物 $\rightarrow$ 金属転移のメカニズムを説明する。

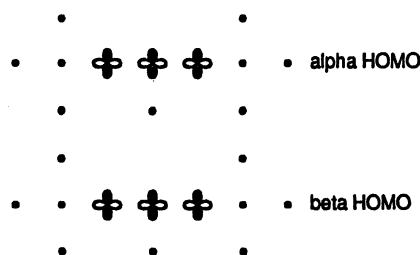
### 1-3. 計算結果

絶縁物の結晶では、各 Cu 原子上の最高被占準位の軌道は、Cu  $3dx^2-y^2$  が主である。絶縁物 $\rightarrow$ 金属転移の一つの考え方は、ドーピングで Cu $3d$  軌道からできたバンドの電子の一部が失われると、 $3d$  電子間の相関が弱くなって、全部の電子が mobile になり、バンド計算で示されたような、広い Fermi 面を持つ金属になるという考えである。しかし、光電子分光の実験が進んで、この考えは支持されなくなった。

LSCO 系結晶の光電子分光では、ドーピングのごく初期の段階で、 $k_x k_y$  面の  $(\pi/2, \pi/2)$  の付近に、小さな pocket 状の Fermi 面ができることがわかった。次に  $x = 0.06 - 0.12$  の light doping regime で、一次元的な金属状態が出現した。そこでモデル計算により、 $x = 0.04 - 0.06$  の付近で一次元鎖の HOMO がどうなっているかを研究した。



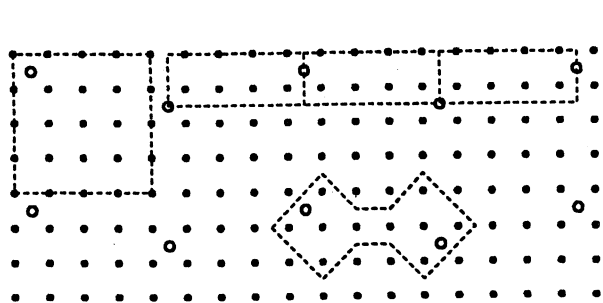
1 図



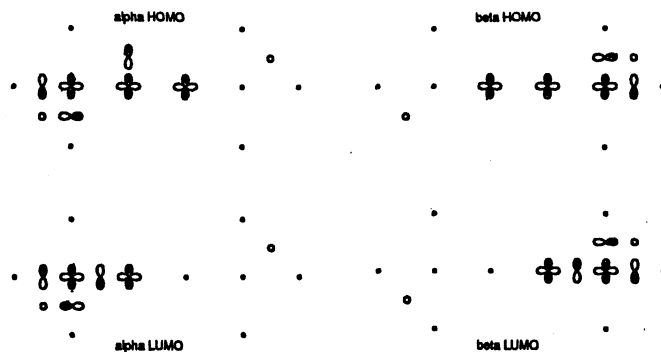
2 図

上の 1 図は CuO $_2$  面の二次元格子で、黒丸で示したのが Cu の位置で、 $x = 0.043$  に対応するドーピングの時の、Ca, Sr の空 site の位置を白丸で示した。白丸で挟まれている、銅原子の数

は、水平、垂直方向では 5 原子、斜めの対角方向では、4 原子である。水平、垂直方向へは、一次元金属ができる可能性があるので、図の点線で囲った、クラスター、すなわち  $\text{Cu}_{12}\text{O}_{16}\text{Ca}_4\text{Sr}_6$  の分子軌道を計算した。得られた HOMO の軌道を 2 図に示す。 $\alpha$  spin 軌道も、 $\beta$  spin 軌道もほとんど同じ形で、中心の  $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$  軌道の一次結合になっていて、絶縁物の状況を示している。というのはドーパント位置の近くにできる  $\text{Cu } 3d$  軌道は、HOMO よりより深い NHOMO で片側のドーパントの傍に一個あるだけで、一次元エネルギーバンドを形成する条件にはなっていない。従ってこの doping level では、まだ絶縁体である。



3 図



4 図

絶縁物から金属状態へ転移すると、各格子単位ごとに、動きうる不対電子がはいる HOMO ができることが必要である。またこの HOMO は隣の格子単位にある HOMO と十分な重なりがなくてはならない。一次元鎖モデルでは、両端においた二つの doping sites はそれぞれキャリアを作り、両 sites に挟まれた中の鎖に 2 個のキャリアができる。

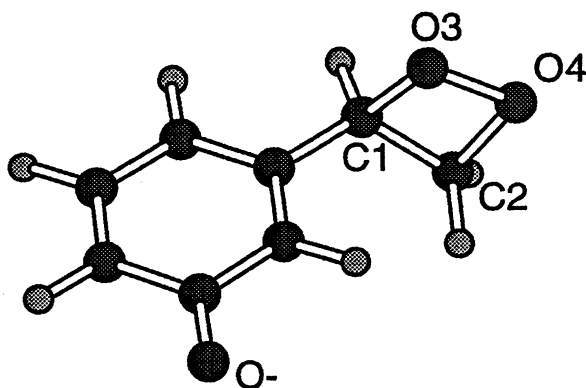
前述の 4.3% ドーピングより、もう一段進めて、6.3% ドーピングの格子では、x 軸、y 軸いずれの方向でも、二つのドーパント間の  $\text{Cu}$  原子の数は 4 個になる (3 図)。この格子の一次元モデルとして、 $\text{Cu}_{10}\text{O}_{13}\text{Ca}_4\text{Sr}_4$  について計算した。 $\alpha$ -HOMO,  $\beta$ -HOMO およびそれぞれの LUMO を 4 図に示す。 $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$  と  $\text{O } 2p\pi$  軌道が混じった形の HOMO, LUMO が両端のドーパントの周りに、広がっていることが分かる。これはそれぞれのドーピングサイトの周りに、不対電子がはいる軌道が存在していることを示している。すなわち 1 ドーパント当たり、一個のキャリアができています。この図は 6.3% doped lattice では、一次元金属ができることを示す。この一次元鎖モデルでは、ドーパントの間に 4 個の  $\text{Cu}$  原子を含むので、 $\text{Cu}$  一個当たり  $1/2$  のキャリアが存在し、一次元バンドは a quarter filled band ( $1/4$ ) になるであろう。このことは、実験結果とよく一致している。

ここで 4.3% と 6.3% の doped lattice (1 図) では対角方向の dopant 間に  $\text{Cu}$  原子は 4 個存在する。対角方向の軌道の相互作用によって、金属状態が出現するかどうかを調べるために、 $\text{Cu}_{18}\text{O}_{24}\text{Ca}_5\text{Sr}_8$  のクラスターについて計算した。その結果 HOMO ではドーパントの近くで  $\text{O } 2p\pi$  を主とする軌道が見出された。これは対角方向へは  $\text{O } 2p\pi$  軌道の相互作用が重要で、 $k_x$   $k_y$  面の  $(\pi/2, \pi/2)$  の付近の小さな Fermi pocket は  $\text{O } 2p\pi$  軌道からできるバンドにできていることがわかった。

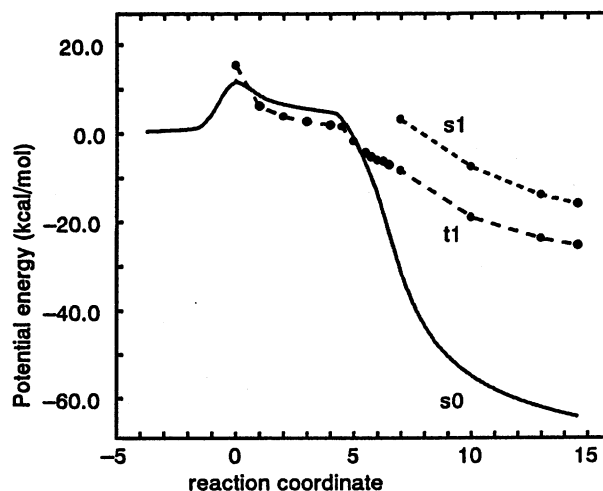
## 2 分子内電子移動と化学発光

### 2-1 目的と内容

昨年までは、ジオキセタンの熱分解と化学発光の問題を研究してきたが、[4] 今回 *m*-ヒドロキシベンゾエートアニオンを発光団とする、*m*-ヒドロキシフェニルジオキセタン (5 図) の分子内電子移動による分解と発光メカニズムを研究した。この分子はヒドロキシル基が解離してアニオン状態になると直ちに分解して、高い効率で発光する有名な分子である。



5 図 *m*-ヒドロキシフェニル1,2-ジオキセタン



6 図 *m*-ヒドロキシフェニル-1,2-ジオキセタンの、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒドとフォルムアルデヒドへの分解反応過程におけるポテンシャルエネルギーの変化

### 2-2 計算方法と計算結果

計算は  $S_0$ ,  $T_1$  状態を DFT 法で、 $T_1$ ,  $S_1$  状態を TD 法で計算した。初めは  $O_3$ - $O_4$  結合が、次いで  $C_1$ - $C_2$  結合が分解していく reaction coordinate に沿っての、Potential Energy Curve を 6 図に示す。電子移動による結合の開裂の過程で  $S_1$  励起状態へ遷移することが、エネルギー的には許されることが分かった。現在その遷移過程の詳細について、研究を続けている。

## References

- [1] J. B. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B64, 189 (1986).
- [2] J. Tanaka and C. Tanaka, J. Phys. Chem. Solids, 59, 1861 (1998).
- [3] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando and Y. Takeda, Nature, 356, 775 (1992).
- [4] C. Tanaka and J. Tanaka, J. Phys. Chem., 104, 2078 (2000).

## 4. 発表

1. J. Tanaka, Int. Journal of Modern Physics B, 14, 3691 (2000).
2. J. Tanaka, Third International Conference on Stripes and High  $T_c$  Superconductivity (Stripe 2000) September 2000 (Rome)

分	CB4	施
実	24,228	
許	39,600	

ヘモグロビンの構造と機能の研究

Study of Structure-Function Relationship of Hemoglobin

○妹尾康喜（東海大総科研）、森本英樹（阪大基礎工）、朴三用（理化学研）

### 1. 研究目的・内容

タンパク質分子が効率良く特有の機能を果たすメカニズムを物理的に研究する対象として代表的な分子ヘモグロビンを取り上げる。現在一般的に認められているアロステリックモデルでは、ヘモグロビンに酸素親和性の低いT型の構造と親和性の高いR型の構造が存在し、2つの構造の自由エネルギーと酸素親和性の違いにより酸素吸着の協同性が説明される。本研究では、2回対称性を持つ4量体としてのヘモグロビン（ $\alpha\alpha\beta\beta$ ）の立体構造エネルギー関数とその1次および2次微分係数の高速ベクトル計算を主たる方法として、T型およびR型の構造に酸素が吸着する際の構造変化とエネルギー変化のシミュレーションを行って、協同的酸素吸着の分子機構を解明する。

### 2. 研究方法・計算方法

[X線構造からのエネルギー極小化] T型のデオキシヘモグロビンのX線構造およびR型のオキシヘモグロビンのX線構造から酸素分子を除きヘムをデオキシ型のドーム形に変えた構造から出発するエネルギー極小化をニュートン法で行う。立体構造エネルギー関数とその1次および2次微分係数の計算にはECEPPに基づいて新しく開発した自作のプログラムを用いる（仮称、FEDER/HBS）。

[酸素吸着のシミュレーション] 酸素吸着による構造変化は第一義的にはヘム面が近位Hisに近づくことにより引き起こされると考え、酸素が吸着するヘムに対して近位Hisとの配位結合の伸縮エネルギー項 $=1/2k(R-R_0)^2$ の平衡長 $R_0$ を0.5Å短縮する。T型およびR型のデオキシヘモグロビンのエネルギー極小構造から、対称性を保つように2つの $\alpha$ 鎖の或いは2つの $\beta$ 鎖のもしくは全てのヘムに対して $R_0$ を短縮する摂動を加えた上で再度のエネルギー極小化を行い、それによる構造変化とエネルギー変化（ $\delta E$ ）をT型とR型との間で比較検討する。

### 3. 研究成果

最終目標は何故R型の酸素親和性がT型より高いかを構造に基づいて説明することであるが、まず、現在までに得た5つのエネルギー極小構造（ $T_m^1$ 、 $T_m^2$ 、 $R_m^1$ 、 $R_m^2$ 、 $R_m^3$ 、 $R_m^4$ 、 $R_m^5$ ）について、酸素吸着シミュレーションのエネルギー変化 $\delta E$ (kcal/mol)は、 $\alpha$ 鎖2つに酸素が着く場合（ $\alpha$ -oxy）それぞれ（5.665, 8.977, 4.890, 6.032, 1.923, 1.261, 0.587）、 $\beta$ 鎖2つに酸素が着く場合（ $\beta$ -oxy）それぞれ（6.098, 4.342, -1.454, -2.457, 0.730, -1.859, -1.859）、4つのサブユニット全てに酸素が着く場合それぞれ（11.760, 13.388, 3.367, 3.699, 2.460, -0.882, -1.401）である。 $\delta E$ が高い程酸素親和性が低いので（ $T_m^1$ 、 $T_m^2$ ）と（ $R_m^3$ 、 $R_m^4$ 、 $R_m^5$ ）の組み合わせで見ると、 $\alpha$ 鎖、 $\beta$ 鎖共に酸素親和性がR型の方がT型より高くアロステリックモデルに一致する。これまでの研究によって、 $\alpha$ 酸の酸素親和性は、互いに近接するHis89 $\alpha$ 、ALA88 $\alpha$ 、LYS139 $\alpha$ の3残基の側鎖の動き易さの程度に依存することが分かっている。他方 $\beta$ -oxyに関しては、T型構造で、Leu96 $\beta$ とVal198 $\beta$ が強い反発力のためヘム（ $\beta$ ）近づき難いこと（R型では引力）、 $\beta$ 鎖のF-FG領域の構造がT型とR型で異なることおよびFG領域とC末端との距離がR型で長く、T型で短いのが3次構造の特徴である。このことに対応して、TとRの $\delta E$ の違い（ $\Delta\delta E$ ）に大きく寄与するのはヘムとFG、FとFG、FとHCの間の原子間エネルギーである。加えて、酸素化に際してサブユニット間相互作用（ $\alpha 1\beta 2$ 、 $\alpha 2\beta 1$ ）の影響がT型で強い。 $\beta$ -oxyの問題は広範囲に亘り複雑で、近接する原子或いは残基の間の相互作用の解析のみでは親和性の違いを理解するのが難しい。2000年度は距離拘束を加えるエネルギー極小構造の方法で重要な領域間の原子間距離を変えてT型とR型の中間の酸素親和性を持つ構造を新たに14個求めて、構造と酸素親和性の違いについて比較検討を始めた。（距離拘束を加えた極小化の標的関数を $E = E_c + W \sum_{i>j} f_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2$ とする。 $E_c$ は立体構造エネルギー関数、 $i, j$ は適当に選んだ原子対、 $r_{ij}$ は原子間距離、 $r_{ij}^0$ はその目標設定距

離、 $f_{ij}$ は原子対毎の重み、 $W$ は全体の重みである。極小化が進むにつれて $W$ を減少させて、最後は零にして収束させる。) )

以下表に、 $R_m^1$  ( $T_m^1$ ) の構造から出発し、指定した原子間距離を $T_m^1$  ( $R_m^1$ ) の値に近づけた場合得られたエネルギー極小構造の例を示す。太字の距離変化は指向的に目標設定したものである。括弧内の距離変化は付随的、自発的なものである。

$T_m^1$ から出発した2つの構造での酸素親和性 ( $\delta E$ ) は充分下がって面白く思われるが、この2つの構造はT型、R型に係わらずに存在するSer89(OG)とLys144(HN)の水素結合が完全に切れている(1.7A→6~8A)点で崩れていると見られる。他の例として、F-FG領域の構造に関して、T型ではAsp94 $\beta$ とGlu90 $\beta$ の間に主鎖の水素結合があり、R型では存在しない。 $T_m^1$ から出発してこの水素結合を切る(距離をR型と同じに伸ばす)様なエネルギー極小化では表に挙げた残基間の距離はT型から大きくは変わらず、 $\delta E = 2.225\text{kcal/mol}$ である。

$\beta$ 鎖内、および $\beta 1$   $\alpha 2$ 間の重要原子対をかなり多く選び(50対)、それらの原子間距離と18のエネルギー極小構造( $T_m^1$ ,  $T_m^2$ ,  $R_m^1$ ,  $R_m^4$ +新たな14の構造)に対して計算された酸素親和性 $\delta E$ との相関係数を求め、一方では原子間距離を基準にして18個の構造の間の相関係数を求めて、相関の強いグループごとにその特徴を調べる等の解析を続けている。例えば、表で $R_m^1$ から出発した構造の最後のもの( $\delta E=2.642$ )と $T_m^1$ ,  $T_m^2$ との相関はかなり強い。いずれにせよ、指向的に構造を変化させることが出来る様になって、よりダイナミックに研究が進められる様になった。

[表] 距離拘束で得られる新しいエネルギー極小構造

From  $R_m^1$  ( $\delta E=-1.454$ ) (

$\delta E$	Asp94-His146	Asp99-Tyr42 $\alpha$	His146-Lys40 $\alpha$	Val198-Tyr145	Ser89-Lys144
-3.106	<b>14A→3A</b>	(5A→14A)	(14A→15A)	(2A→14A)	(2A→5A)
-1.838	<b>14A →3A</b>	(5A→4A)	(14A→9A)	<b>2A→2A</b>	<b>2A→2A</b>
-2.736	(14A →13A)	<b>5A→2A</b>	(14A→12A)	(2A→2A)	(2A→2A)
-0.349	(14A →13A)	(5A→11A)	<b>14A→2A</b>	(2A→2A)	(2A→2A)
-1.569	<b>14A →3A</b>	<b>5A→2A</b>	(14A→9A)	<b>2A→2A</b>	<b>2A→2A</b>
-2.288	<b>14A →3A</b>	(5A→8A)	<b>14A→2A</b>	<b>2A→2A</b>	<b>2A→2A</b>
0.015	(14A →13A)	<b>5A→2A</b>	<b>14A→2A</b>	(2A→2A)	(2A→2A)
2.642	<b>14A →3A</b>	<b>5A→2A</b>	<b>14A→2A</b>	<b>2A→2A</b>	<b>2A→2A</b>

From  $T_m^1$  ( $\delta E=6.098$ )

$\delta E$	Asp94-His146	Asp99-Tyr42 $\alpha$	His146-Lys40 $\alpha$	Val198-Tyr145	Ser89-Lys144
-0.632	<b>3A→12A</b>	(2A→2A)	(2A→8A)	(2A→8A)	(2A→6A)
-4.636	<b>3A→13A</b>	(2A→2A)	<b>2A→11A</b>	(2A→7A)	(2A→10A)

#### 4. 発表・出版実績または予定

妹尾 日本生物物理学会第38回年会、2000年9月 仙台

分ccφ施  
 実 60,868  
 許 86,400

分子軌道法による化学相互作用系の理論計算  
 MO Theoretical Studies of Chemically Interacting Systems

○藤本 博、大本清之、鈴木智裕、高橋 政、  
 岡田吾郎、佐藤博信、田中源基、高橋克佳(京大院工)

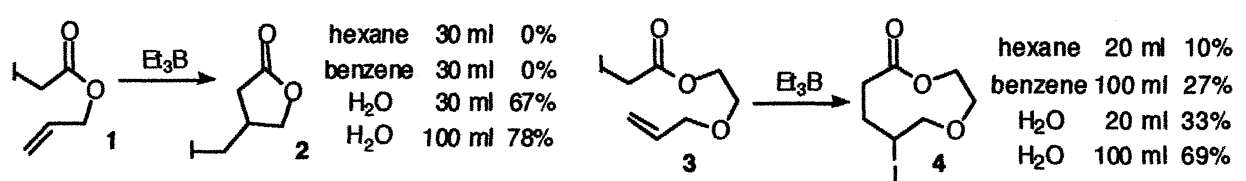
(1) 溶媒特性を利用した原子移動型ラジカル環化反応の開発とその理論的考察

1. 研究目的

反応条件を検討する上で、溶媒の選択は収率や種々の選択性を左右する重要な要素の一つである。しかし有機合成において、骨格形成反応に用いられる溶媒のほとんどが有毒かつ可燃性であり、常に安全に対する配慮が必要となる。特にラジカル反応に適した溶媒であるベンゼンの毒性は極めて高い。一方、水は全く無毒であり、天然に豊富に存在する。そこでこの水を有機反応の溶媒として利用できないかと考え、特にラジカル反応に焦点を絞って研究を行った。これまでラジカル反応では溶媒効果は一般に小さいとされていた。しかし、水は極めて特殊な溶媒であり、未知の溶媒効果が期待できる。本研究では、水の利用したラジカル反応の開発を目的とした。更に分子軌道計算を利用してその溶媒特性の解明を試みた。

2.1 ヨード酢酸エステルの中でのラジカル環化反応

まずはじめに、ヨード酢酸アリル(1)の水溶媒中でのラジカル環化について検討した。 $\alpha$ -ハロ酢酸アリルのラジカル環化により $\gamma$ -ラク톤を直接合成することは難しいことがよく知られている。しかしながら、水を溶媒として1に微量の酸素共存下、トリエチルボランを作用させると、室温3時間で反応は完結し、対応する $\gamma$ -ラクトン2が効率よく得られた。一方、溶媒としてヘキサンやベンゼンを用いると、二量化やオリゴマー化が進行し、2は全く得られなかった。この水中での環化反応は合成が困難とされる中員環合成(3→4)にも適用できることも見出した。またマクロリド合成もこの手法で高収率が達成された。いずれの場合もベンゼンよりも水を溶媒とした方が良好な結果を与えることが明らかとなった。



2.2 (アリロキシカルボニル)メチルラジカルの閉環過程に対する理論的考察と水の溶媒特性の解明

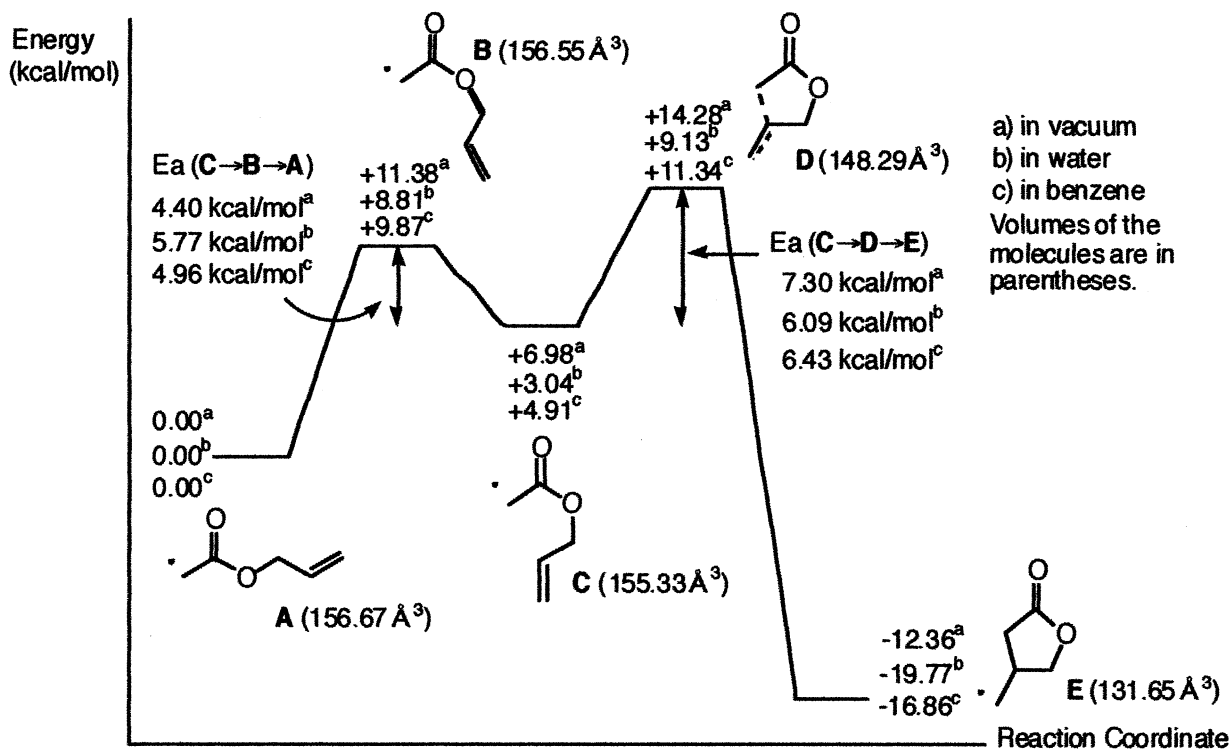
この溶媒効果について詳しく考察するために *ab initio* 法による理論計算を行った。計算は Gaussian98 プログラムを用い、基底関数には B3LYP/6-31G\*を用いた。溶媒効果については SCRF/CPCM 法を適用した。

まず真空中での(アリロキシカルボニル)メチルラジカルの環化について考察を行った。ラジカル環化可能な *E*-rotamer C の方が *Z*-rotamer A よりも真空中で 6.98 kcal/mol だけエネルギーが高い。また A から C への異性化のエネルギー障壁(A→B→C, 11.38 kcal/mol)の方が C からの閉環の際のエネルギー障壁(C→D→E, 7.30 kcal/mol)よりも高い。さらに C→B→A と C→D→E の活性化エネルギーはそれ

ぞれ 4.40 kcal/mol、 7.30 kcal/mol であり、A が遷移状態 B を通り C が生成したとしても、閉環反応(C→D→E)よりも安定な A に戻る反応の方がおこりやすいことがわかる。これらの計算結果から(アリロキシカルボニル)メチルラジカルの 5-exo 閉環が一般に困難であるのは 1) A から環化前駆体である C に至るまでのエネルギー障壁が大きい、2) C から E へ向かう際のエネルギー障壁と C からより安定な A に戻る際のエネルギー障壁を比べると前者の方が大きい、ためであることが明らかとなった。

次に、水中及びベンゼン中での反応経路について考察する。A→B→C の異性化のエネルギー障壁はベンゼン中では 9.87 kcal/mol となったのに対し、水中では 8.81 kcal/mol まで低下した。このことから水がより極性の高い B および C を A よりも効果的に安定化し、A から C への異性化を促進していることが分かる。また C→B→A と C→D→E の活性化エネルギーを比較すると水中ではそれぞれ 5.77kcal/mol、6.09kcal/mol とかなり 2つのエネルギー障壁の高さが接近している。それに対しベンゼン中ではそれぞれ 4.96kcal/mol、 6.43 kcal/mol であり、C→D→E のエネルギー障壁の方が 1.47kcal/mol も大きい。すなわちベンゼン中では C→B→A の反応が C→D→E の反応よりもかなり速いのにに対し、水中ではこの二つの反応速度にあまり大きな差はない。これが水中で環化反応が促進されるもう一つの原因である。これらより高い誘電率を持つ水が Z-rotamer から E-rotamer への異性化や Z-rotamer からの環化反応を促進していることが明らかとなった。

水を溶媒とする反応を考察する際に考慮すべきもう一つの水の溶媒特性として凝集エネルギー密度がある。他の溶媒とくらべて水は強固な水素結合に由来する異常に大きな凝集エネルギー密度を有し、水の中に溶け込んだ分子の体積を小さくしようとする効果が極めて大きい。(アリロキシカルボニル)メチルラジカルの環化においてもこの効果が働いているのではないかと考え、水中での A-E の分子体積の計算を行った。その結果、A→B→C の過程に関しては体積変化はほとんど見受けられないが、これに対して、C→D→E、すなわち閉環の際には大きな体積減少が見られた。よって水の静電的な効果だけでなく水溶媒が分子体積を小さくしようとする効果も環化過程を加速していることが明らかとなった。



### 3. 関連する論文、著書

Yorimitsu, H.; Nakamura, T.; Shinokubo, H.; Oshima, K. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8604–8605.

Yorimitsu, H.; Nakamura, T.; Shinokubo, H.; Oshima, K.; Omoto, K.; Fujimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11041–11047.

Yorimitsu, H.; Oshima, K. "Radicals in Organic Synthesis", Wiley-VCH, Weinheim, 2001, Vol. 1, Chapter 1.2

大島幸一郎、有機合成化学の新潮流、季刊化学総説 No. 47, 2000, 115–125

## (2) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>OH 分子におけるアノメリック効果の理論的研究

### 1 研究目的

本研究では、分子内（間）相互作用や化学反応の選択性を制御する因子を直感的かつ定量的に把握できるように電子論的見地から考察することを目的とし、相互作用軌道対の方法を導き、応用してきた。本年度は電子立体効果として、よく知られているアノメリック効果について、検討をおこなった。

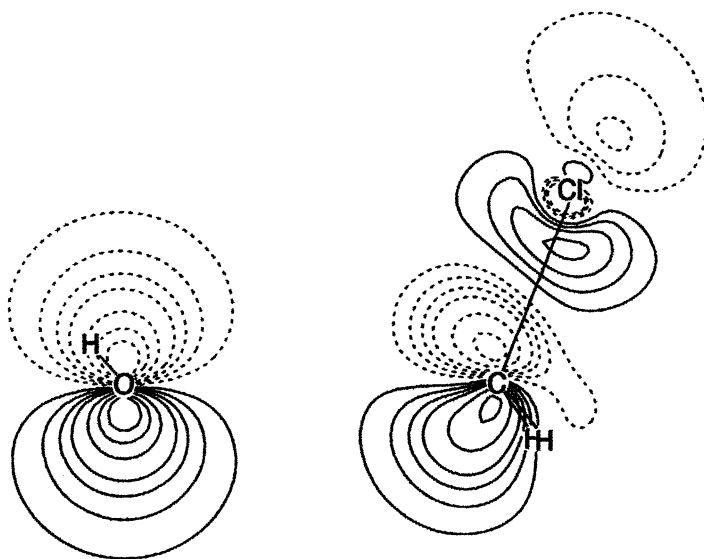
### 2 研究方法

分子軌道計算には、Gaussian98 を用いた。そして、得られた結果を基に、軌道相互作用の評価をおこなった。

### 3 研究成果

アノメリック効果は、Edward らによって 1955 年に報告された現象である。彼らは、ピラノース環におけるアルコキシ基は、立体的に有利であるエクアトリアル位よりもむしろ不利であるアキシアル位をとろうとする傾向があることをみいだした。この特異な性質は、他の環状化合物や非環状の化合物においても確認されており、現在ではより幅広い分子にわたって定義されている。本研究では、アノメリック効果を示す最も単純な分子として ClCH<sub>2</sub>OH (クロロメタノール) をとりあげ、この安定化に大きく寄与しているとされる孤立電子対の非局在化の効果を、分子内軌道相互作用の観点から考察した。

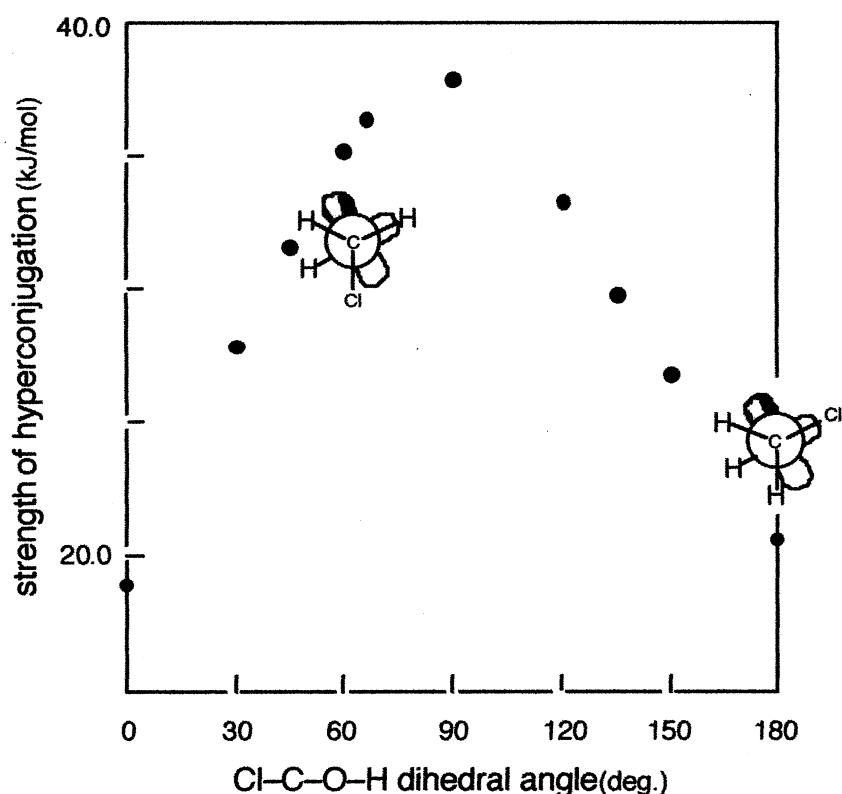
分子内軌道相互作用を見積もるにあたって、軌道相互作用対の方法を適用した。この方法では、その相互作用の大きさを見積もるための 2 つのフラグメントを用意しなければならない。そこで、この分子を ClCH<sub>2</sub><sup>+</sup> と OH<sup>-</sup> の 2 つのフラグメントに分割した。そして、前者の空軌道、後者の被占軌道の間における相互作用をあらわす行列を求め、これが対角化されるように軌道をユニタリー変換する。それぞれの





対角成分に対応する軌道相互作用対を求めた結果について述べよう。最も強い軌道相互作用対は、当然 C-O 結合をあらわすものである。そして、二番目に強い軌道相互作用対が、まさにアノメリック効果を発現させる  $n(\text{O}) \rightarrow \text{C}-\text{Cl}\sigma^*$  の電子の非局在化を表している。これを示したのが上の図である。

次に、この相互作用軌道対による安定化を見積もるために、次のような計算をおこなった。まず、ユニタリー変換した分子軌道すべてを基底関数として SCF 計算をおこなう。当然これは、原子軌道を基底関数とした場合と同じ結果を与える。次に、 $n(\text{O}) \rightarrow \text{C}-\text{Cl}\sigma^*$  の相互作用を無視した条件下で SCF 計算をおこなう。このとき示されるエネルギーの上昇分がこの相互作用の大きさを示すとす。クロロメタノール分子を C-O 結合の周りに回転させたとき、その非局在化エネルギーが 2 面角にしたがってどう変化するかを示したのが下の図である。90° をなす場合が最も強いことがわかる。したがってこれが、gauche 配座の有利性におおきな役割を果たしていることがわかる。



分 CCI 施  
 実 293,947  
 許 191,200

# 光化学反応機構に関する量子化学的研究

Quantum theoretical research on photochemical reaction mechanism

(千葉大学・薬学部) ○津田穰、畑晶之、星野忠次、大森紀人、平野秀典、藤井康之、村田克美

## 1. 及び 2. 研究目的と方法

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

## 3. 研究成果

### (1) 化学増幅レジストの光分解機構 [1]

化学増幅レジストは LSI 製造技術の中心的役割を担う材料である。光吸収によりプロトンが発生すると、このプロトンが連鎖的に反応を引き起こし、レジストの一部のみが改質する。レジスト膜中のスルフォニウム塩の光分解によって発生したラジカル種がポリマーのメチレン基あるいはメチル基と反応してプロトンが生成するという反応機構が、過去に提案されている。我々の最近の研究では、この反応機構は活性化エネルギーが非常に高く、起こり難いことが判った。そこで膜中に含まれる水分子が反応に関与しているのではないかとこの予想を立て、これを立証するための計算を行った。スルフォニウムカチオンとして  $[R_1R_2R_3S]^+$ 、カウンターアニオンとして  $CF_3SO_3^-$  を想定し、スルフォニウム塩・カウンターアニオン・水分子による相互作用系を調べた。照射後には2つのラジカルが発生するので、この2つのラジカルを含む反応系を CASSCF 法を用いて解析した。

CASSCF 法による計算では、原子軌道の数を減らす目的でスルフォニウムカチオンの  $R_1, R_2, R_3$  を H 原子で置き換えた。さらにカウンターアニオンをモデル反応系より除くこととした。図1に照射で2つのラジカルが発生した後起こる水分子の分解反応を示す。反応始原系(a)では2つのラジカル  $[R_1R_2S]^+$ 、 $R_3$  と水分子  $H_2O$  が存在している。遷移状態(b)では  $H_2O$  の  $H_w$  原子が  $R_3$  に結合しようとしている。図1(b)中の矢印は振動計算によって得られた虚の振動数を持つ振動モードを示したものである。反応生成系(c)では O と S ならびに  $H_w$  と  $R_3$  の間で共有結合が形成される。この反応のポテンシャルエネルギー変化を図2に示した。これよりこの反応は 31kcal/mol の発熱反応であり 23kcal/mol 程の活性化エネルギーで進行しうることが分かった。

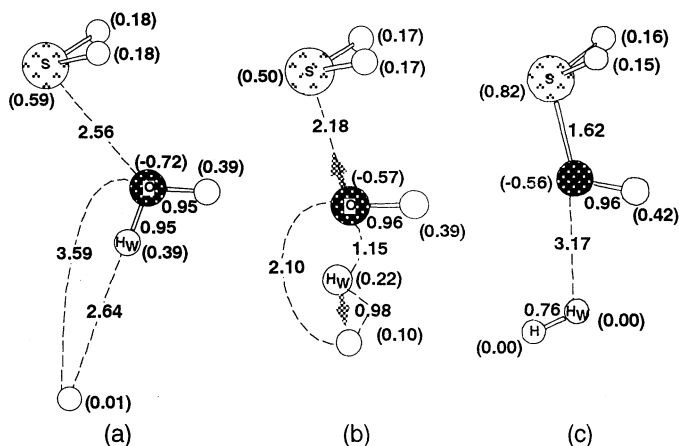


図1：レジスト膜中の水分解反応メカニズム

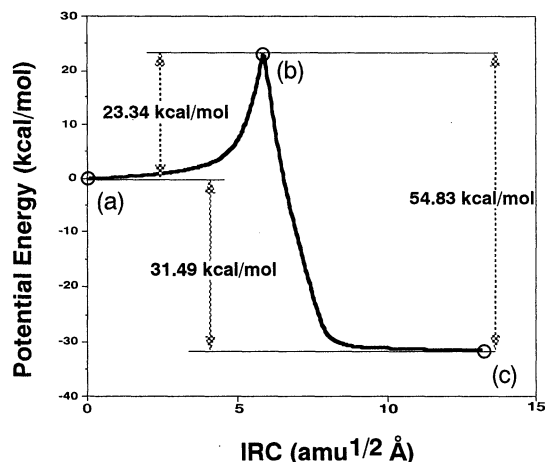


図2：水分解反応におけるエネルギー変化

## (2) 量子ドット構造の持つ電気的性質の解明 [2]

単電子トランジスタ(S E T)は、電子のトンネル現象を利用した量子効果デバイスであり、その動作には量子ドットへの電子の閉じ込めが重要である。室温動作可能なS E Tでは、量子ドットのサイズは数 nm 以下であることが望まれるが、このように小さな構造体では金属バルクの性質とは異なる巨大な分子としての性質が顕著化すると予想される。本研究では、平面型の量子ドット構造を構築して、量子ドットへ電子の出し入れがある場合に、エネルギーや電子分布がどのように変化するかを半経験的分子軌道により調べた。

図3に平面型の量子ドットの荷電数を増減させた時の系のエネルギー変化を示す。量子ドットのサイズは、原子数で7から169まで変化させている。エネルギーが最低となる荷電数は、量子ドットのサイズが大きくなるにつれ、負の方向へと変化していくことが分かる。原子数169のサイズの量子ドットでは荷電-3がエネルギー最低であるが、エネルギー変化が5eVまでの幅に収まるのは、電荷の量が-5~-1のときであり、一番安定な状態の±2eまでの範囲で電子量は変化しうることが分かる。一方、量子ドットのサイズが小さくなるにつれて、変化しうる電荷量の許容範囲は狭まっていく。このことは作成される量子ドットのサイズに関連して、クーロンブロックの大きさが変化することに他ならない。

図4は、量子ドットの内側に位置する原子の持つ電荷の総和と外側に位置する原子の持つ電荷の総和を、荷電変化に応じて示したものである。やはり、どのサイズの量子ドットも内側の電荷の変化は小さく、外側の電荷が量子ドット全体の荷電変化に呼応して増減していることが分かる。このことから外側に位置する原子は、過剰または不足した電子を補償するように電荷量が変化する役割を持っていると結論できる。

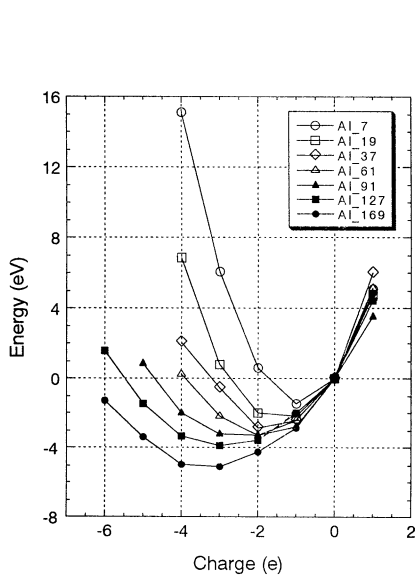


図3：量子ドットの荷電状態に応じたエネルギー変化

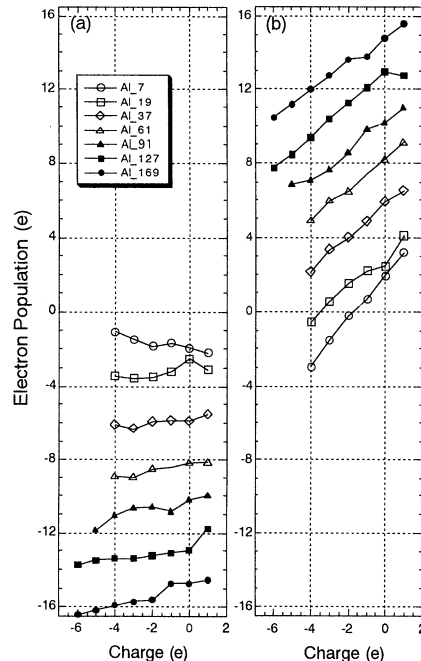


図4：量子ドットの内側と外側の電荷総量の変化

## (3) バクテリオロドプシンのプロトン輸送反応機構 [4]

バクテリオロドプシンは、高度好塩菌 *Halobacterium salinarum* の細胞膜に存在する光駆動性のプロトンポンプである。バクテリオロドプシンは248個のアミノ酸残基から構成され、7本の $\alpha$ -ヘリックスがレチナールを包み込むように膜を貫通している。このレチナールはLys216とシッフ塩基結合を形成しており、暗中ではall-trans型と13-cis,15-anti型の混合物となっている。このうち光反応サイクルを引き起こすのはall-trans型のレチナールだけである。レチナールが光を吸収すると

*all-trans* から *13-cis* への異性化が起こり、6種類の反応中間体(J, K, L, M, N, O)を経てプロトンが移動する。本研究では、プロトン移動において中心的な役割を持つ2つのアスパラギン酸の間を三個の水分子によって繋いだモデルを用いて計算を行ない、L→M→Nの一方方向にプロトン移動が起こる理由を調べた。

量子化学計算に用いるモデルの構築に際しては、M中間体の三次元構造データ(PDB code:1CWQ)を使用し、プロトン輸送反応に関与している、Asp85、Asp96、レチナール及びLys216を抜きだした。この時に、Asp85、Asp96の $\alpha$ 炭素原子を水素原子に置換し、レチナールのC<sub>12</sub>原子とC<sub>20</sub>原子、Lys216のC<sub>6</sub>原子を水素原子に置換した。すなわち、Asp残基はCH<sub>3</sub>-COOH、シッフ塩基はCH<sub>2</sub>=CH-CH=NH-CH<sub>3</sub>で表わした。また、Schiff baseとAsp85、Asp96の間に水分子を配置した。量子化学計算は、DFT法を用いて行なった。タンパク内部の環境を再現するために、タンパク内部における比誘電率 $\epsilon$ の影響を考慮してOnsagerの自己無撞着反応場法(SCRF法)を用いた。

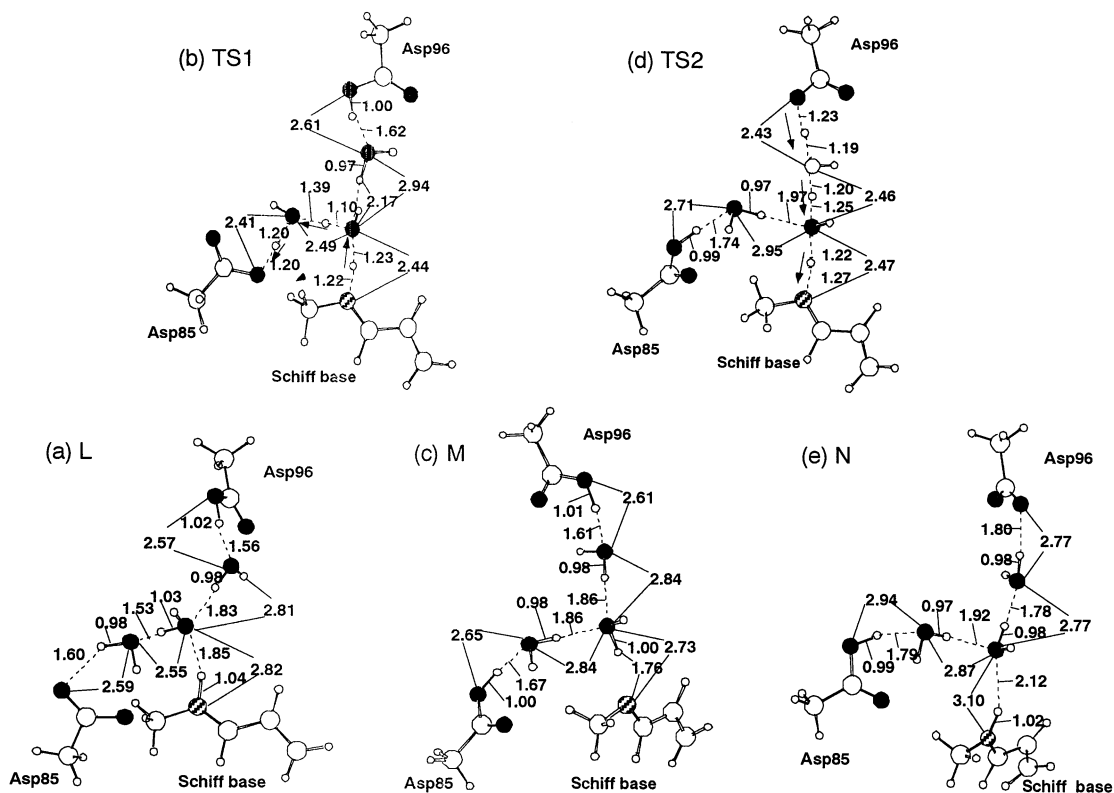


図5：L→M→Nプロトン移動反応に伴う系の構造変化

構造最適化計算を実行して、図5に示すようにL、M、N中間体に対応する安定構造を求めた。L中間体とM中間体のポテンシャルエネルギーを比較すると、M中間体はL中間体に比べて11.2kcal/mol安定であった。またL中間体とM中間体の間におけるポテンシャルエネルギー変化は単調ではなく、その途中にポテンシャルエネルギー障壁が存在することが分かった。そこで、ポテンシャルエネルギー超曲面上の遷移状態に相当する構造を構築して最適化計算を行ない、遷移状態構造(TS1)を求めた。この構造について振動解析を行なって、虚の固有値をもつ振動がただ一つ存在することを確認した。この振動解析の結果をもとに、虚の固有値をもつ振動の方向に沿って固有反応座標(IRC)計算を行ない、反応の最低エネルギー経路求めた(図6)。その結果、L中間体からM中間体へ変化するときの活性化エネルギーは9.0kcal/molであることが分かった。M中間体とN中間体のポテンシャルエネルギーを比較すると、N中間体はM中間体に比べて8.2kcal/mol安定であった。またM中間体とN中間体の間にはポテンシャルエネルギー障壁が存在することが分かった。遷移状態に相当する構造を構築して最適化計算を行ない、遷移状態構造(TS2)を求めた。この構造

について振動解析を行ない、虚の固有値をもつ振動の方向に沿って固有反応座標(IRC)計算して、反応始原系と反応生成系を結ぶ反応の最低エネルギー経路求めた(図6)。その結果、M 中間体から N 中間体へ変化するときの活性化エネルギーは 14.6kcal/mol であることが分かった。以上、L 中間体から M 中間体へ変化する時には、二個の水分子から構成される water chain を介して、三個のプロトンが同時に一方向に移動するトリプルプロトン転移がシッフ塩基と Asp85 との間で起こることが分かった。M 中間体から N 中間体へ変化する時にも同じく、二個の水分子から構成される water chain を介して、三個のプロトンが同時に一方向に移動するトリプルプロトン転移がシッフ塩基と Asp96 の間で起こっている。L 中間体は M 中間体よりもエネルギーが 11.2kcal/mol 高く、M 中間体は N 中間体よりも 8.2kcal/mol 高いので、L→M→N の構造変化はポテンシャルエネルギーが単純に減少する方向に進んでいる。このことは、プロトン移動は L→M→N の一方向に起こり、N→M→L への逆流は起こりにくいことを示している。

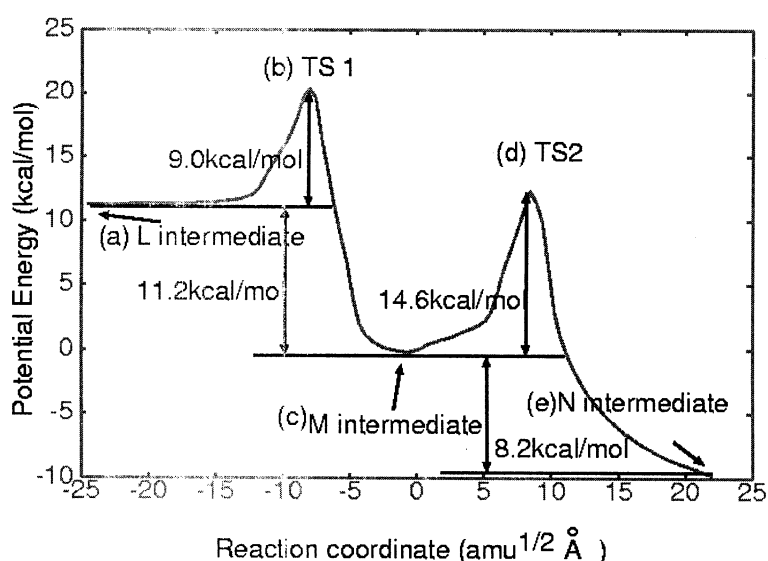


図6 : L→M→Nプロトン移動反応に伴うポテンシャルエネルギー変化

#### 4. 研究発表

- [1] 津田、星野、畑、大森、平野、他 : J. Photopolym. Sci. & Technol., 13, 503 (2000)
- [2] 津田、星野、畑、他 : Appl. Surf. Sci., 162-163, 435 (2000); Appl. Surf. Sci., 162-163, 440 (2000); Jpn. J. Appl. Phys., 40, 1906 (2001)
- [3] 津田、星野、畑、村田、他 : Jpn. J. Appl. Phys., 40, 276 (2001)
- [4] 津田、星野、畑、藤井、村田、他 : Biophys. J., 79, 982 (2000)
- [5] 津田、星野、畑、平野 : JCPE J., 12, 119 (2000)
- [6] 津田、星野、畑、藤井、他 : Chem. Pharm. Bull., 48, 447 (2000)
- [7] 津田、星野、畑、他 : J. Am. Chem. Soc., 122, 5613 (2000)
- [8] 津田、畑、大森、他 : JCPE J., 12, 195 (2000) ; JCPE J., 12, 317 (2000)
- [9] 津田、星野、畑 : Chem. Commun., 2037 (2000)
- [10] 津田、星野、畑、平野、他 : 2000 計算化学討論会、2000 年 6 月東京 ; 第 27 回生体分子科学討論会、2000 年 8 月仙台
- [11] 津田、星野、畑、藤井 : 第 27 回生体分子科学討論会、2000 年 8 月仙台
- [12] 津田、星野、畑、平野 : 第 27 回生体分子科学討論会、2000 年 8 月仙台
- [13] 津田、星野、畑、村田 : 第27回生体分子科学討論会、2000年8月仙台

分 CC2 施  
実 581,602  
許 800,000

励起状態と表面-分子相互作用系の電子状態と化学反応  
Electronic Structure and Reactions of Excited Molecules and Surface-Molecule Interaction Systems

(京大工) ○中辻 博、波田雅彦、江原正博、長谷川淳也、豊田和男、本田 康、福田良一、中田真秀、石田真弓、大塚勇起、尾藤真郷、山口康隆、高津智成、池田広治、石村和也、安田 忍、万 堅、普川周平、宮原友夫、中村暢孝

1. 研究目的・内容

本研究プロジェクトにより実施した研究の中から次の6テーマについてその結果を報告する。

- (1a) ポルフィセン類縁体の励起状態
- (1b) パラベンゾキノンとその電子付加状態の励起・イオン化状態
- (1c) 光合成反応中心における電子移動：蛋白の役割
- (1d)  $H_2X(X=O, S, Se)$ の価電子イオン化スペクトル
- (1e) 密度行列の変分法に基づく直接決定法
- (1f) タリウムおよびテルル化合物の磁気遮蔽定数と NMR 化学シフト

2. 研究方法・計算方法

- (2a, b, c, d) SAC-CI 法(SAC-CI プログラム)を用いた。
- (2e) 半正定値計画法プログラム SDPA を利用した。
- (2f) 擬相対論(Douglas-Kroll-Hess)に基づく NMR 計算プログラムを用いた。

3. 研究成果

(1a) ポルフィセン類縁体の励起状態

ポルフィセンはポルフィリンの構造異性体であり、ポルフィリンと比べて可視領域の Q-band の吸収強度が大きく、新しい発色団として工業的に重要である。本研究では、ポルフィセン、ポルフィリンとそのテトラオキサ化合物(それぞれ Pc, P, TOPc, TOP で表す(図1))についてそれぞれの電子スペクトルの帰属を行うとともに、対称性の違いが励起エネルギーや吸収強度に及ぼす影響について考察した。

基底関数は Huzinaga の VDZP クラスを用い、基底状態の構造は DFT (B3LYP) で最適化した。SAC-CI SD-R 法により一重項励起状態の計算を行った。図2のように Pc についての計算結果は、Q-band の吸収強度が P に比べて大きいことや、B-band の低、高エ

ネルギー側にそれぞれ X、Y-band が現れることなど実験スペクトルをよく再現している。図3に示されるように、Pc の LUMO、n-LUMO 間は P と比べて大

きく離れており、安定な LUMO への励起が主配置となって X、

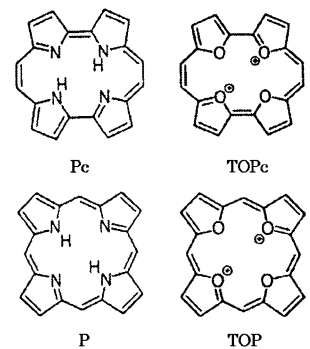


図1 計算した4つの分子

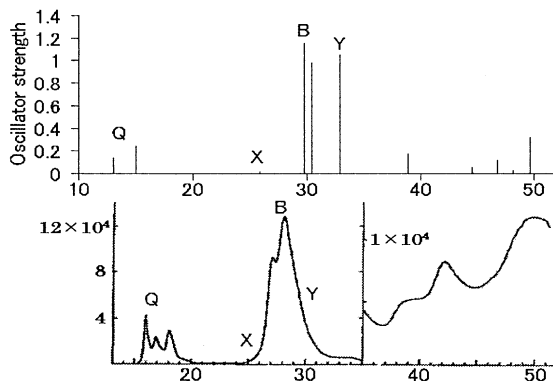


図2 計算(上)及び実験(下)スペクトル

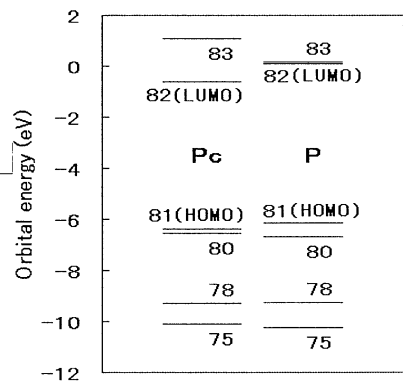


図3 HF 軌道エネルギー(低エネルギーの励起で重要な6つの軌道)

Y-band ができる。また Q-band の吸収強度が大きいのは LUMO、n-LUMO の不均衡な寄与のためである。この特徴は P 系におけるフタロシアニンのような拡張された Pc において、スペクトルに大きな影響を与えると期待される。

(1b) パラベンゾキノンおよびそのアニオンラジカルの励起及びイオン化状態

図4は、SAC/SAC-CI 法で計算されたパラベンゾキノン (p-BQ) のイオン化スペクトルとその実験スペクトルとの比較である。図中には各スペクトルバンドの帰属も示してある。SAC/SAC-CI 法の計算スペクトルは実験スペクトルと良い一致を示しており、20 eV 以下のスペクトルを初めて極めて高い精度で帰属することができた。4つの最低エネルギーバンドの帰属はこれまで議論的であったが、我々の計算は Koopmans の定理から予想される  $\pi, \pi, n, n$  の順ではなく、低い順に  $n, n, \pi, \pi$  であると計算された。それより高いエネルギーのバンドは、順に  $n, \pi, n, n, \pi, \sigma, \sigma, \sigma, \sigma, \sigma$  と帰属された。この帰属はこれまで報告されたどの帰属とも異なるが、実験値との一致の精度を見る限り、我々の帰属が最も信頼性が高いと言える。

また p-BQ アニオンラジカル (p-BQ<sup>-</sup>) の励起状態についての帰属も、これまで一致した意見は得られていない。表1はさまざまな実験的方法で報告された p-BQ<sup>-</sup> の励起状態のエネルギーと帰属である。最低許容励起状態の帰属は、このように  ${}^2A_u$  と  ${}^2B_{3u}$  の2派に分かれている。我々の計算では  ${}^2A_u$  状態の方が  ${}^2B_{3u}$  状態より 0.8 eV ほど低く、水溶液中の実験で  ${}^2B_{3u}$  の方が低く観測されたのは、励起状態のエネルギーが水分子との水素結合から影響を受けたのが原因ではないかと考えた。表2に p-BQ<sup>-</sup> と、それに1個のプロトンを付加したパラベンゾセミキノンラジカル (p-BQH) の励起状態を示した。表2からわかるように、p-BQH では  ${}^2B_{3u}$  に比べて  ${}^2A_u$  が大きく不安定化し、エネルギーの逆転が起こっている。この結果は、水分子の水素結合による溶媒効果が状態の逆転を起こしうることを支持している。

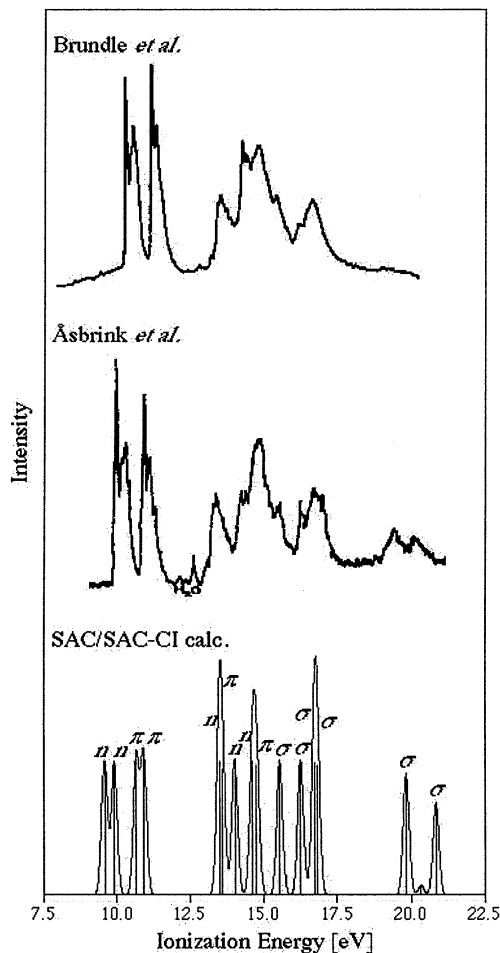


図4. p-BQ のイオン化スペクトル

表1. p-BQ<sup>-</sup> の SAC-CI による励起エネルギーとその実験値(eV)

Experimental					
EPDS	EPDS	EAS	EAS	FS	SAC-CI
gas phase	gas phase	aq. soln.	in MTHF	in MTHF	
2.95	2.50 ( ${}^2A_u$ )	2.90 ( ${}^2B_{3u}$ )	2.71	2.72 ( ${}^2A_u$ )	2.71 ( ${}^2A_u$ )
		3.35 ( ${}^2A_u$ )	3.81		3.50 ( ${}^2B_{3u}$ )
3.98		3.94 ( ${}^2B_{3u}$ )	4.02		3.74 ( ${}^2B_{3u}$ )

表2. p-BQH ラジカルの励起エネルギー(eV)

states	nature	excitation energy	
		p-BQ <sup>-</sup>	p-BQH
1 ${}^2A_u$	$\pi_g^-$ -*SOMO- $\pi_u^*$	2.71	3.54
1 ${}^2B_{3u}$	$\pi_u^+$ - $\pi_g^-$ -*SOMO	3.50	3.45
2 ${}^2B_{3u}$	$\pi_g^-$ -*SOMO- $\pi_u^*$	3.74	3.95

(1c) 光合成反応中心における電子移動：蛋白の役割

光合成反応中心(PSRC)は光を利用した電子移動(ET)を行い、光エネルギーを化学エネルギーに変換する過程において非常に重要な役割を果たしている。Rhodospseudomonas viridis の Bacterio-phytyin (H<sub>L</sub>)から ubiquinone (UQ)に至る ET

については、電子的因子のみでなく、系の構造緩和のエネルギー面をも理解する必要がある。そこで  $H_L$  から  $UQ$  への ET について、色素の電子親和力 (EA) に及ぼす蛋白の効果、電子移動に伴う色素や蛋白の溶媒和構造の変化、ET のエネルギー面についての解析についての研究を行った。計算は密度汎関数法 (DFT) を用いた。

気相中での EA は  $H$  が最も大きく ET の方向と矛盾するが、色素近傍のアミノ酸残基をモデルに加えると、 $H$ ,  $MQ$ ,  $UQ$  の EA はそれぞれ 51.1, 54.8, 58.1 kcal/mol となった。アミノ酸残基はキノンの  $C=O$  基に水素結合することによりアニオン状態を安定化することが分かった。ET の始状態、終状態の構造を求めた。色素自体の構造変化については電子を受容する SOMO の性質を反映し  $C=O$  結合が約 0.05 Å 短くなる。水素結合に関与するプロトンの位置は ET 前後で変

表 3. *Rhodospseudomonas viridis* の光合成反応中心における電子移動の Driving Force Analysis

Model	H → MQ						MQ → UQ							
	EA <sup>a</sup>		ER <sup>a</sup>		ΔE	EA <sup>b</sup>	EA		ER		ΔE			
	EA <sup>H</sup>	EA <sup>MQ</sup>	ΔEA	ER <sup>H</sup>			ER <sup>MQ</sup>	ΔER	EA <sup>MQ</sup>	EA <sup>UQ</sup>		ΔEA	ER <sup>MQ</sup>	ER <sup>UQ</sup>
C <sup>b</sup> +Res <sup>c</sup>	54.5	69.0	-14.5	5.2	2.9	2.3	-12.2	69.0	72.6	-3.6	2.9	1.1	1.8	-1.8
C+Res+RF <sup>d</sup>	52.1	68.5	-16.5	5.3	2.9	2.4	-14.2	68.5	71.2	-2.7	2.9	1.7	1.2	-1.4
Exptl.							-14.9							-3.5~4.0

化しない。QM/MM 法で蛋白の溶媒和構造の変化を求めたところ、アニオン状態の色素はアミノ酸残基に近くなる方向に約 0.2 Å 移動するが、溶媒和構造に大きな変化は見られなかった。得られた構造から色素とその近傍のアミノ酸残基をモデルとして、DFT によりエネルギー面の計算を行った。算出された反応熱は  $H \rightarrow MQ$  で -14.2 kcal/mol、 $MQ \rightarrow UQ$  で -1.4 kcal/mol と、実験値に近い値が得られた (表 3)。ET の駆動力を調べるために、反応熱を Driving force analysis により、EA 項と構造緩和項に分解して分析した (表 3)。その結果、色素の EA の差が主要な駆動力であることが明らかになった。 $MQ \rightarrow UQ$  の ET については構造緩和 (ER) 項は EA 項を相殺する効果を示している。

#### (1d) $H_2X$ (X=O, S, Se) 分子の精密な価電子イオン化スペクトルに関する研究

分子のイオン化スペクトルには、価電子軌道を示す主ピークの他に、分子の電子相関を直接反映した相関ピークが多数観測される。これらの状態は複雑に密集していることから、実験による帰属はスペクトルの分解能の限界を超えており、理論研究による情報が極めて重要となる。本研究では、相関ピークが多数観測されている  $H_2X$  (X=O, S, Se) 分子の第二イオン化閾値までの詳細なスペクトルを検討した。特に、これらの状態は DFT 等の理論では記述することができない。

図 5 に例として  $H_2S$  の EMS スペクトルと SAC-CI 法による理論スペクトルを比較する。SAC-CI 法はスペクトルのピーク位置および相対強度ともに実験スペクトルを極めて精密に再現していることがわかる。実験では観測されたスペクトルをいくつかのガウス型関数に分解しピーク位置を決定しているが、理論計算の結果からそれらが多数の多電子過

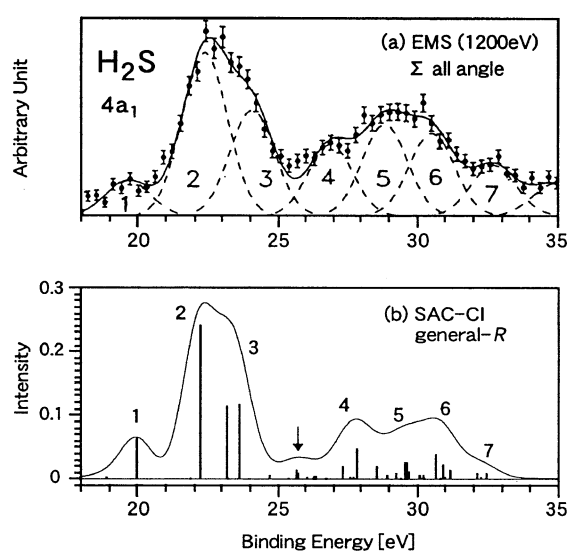


図 5.  $H_2S$  分子の (a) EMS スペクトルおよび SAC-CI



程で記述される状態から構成されていることがわかる。また、スペクトルの分解の際に無視されているピーク 3, 4 間の微細な構造も理論では再現されていることが示された。H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>Se についても同様の極めて精密な結果が得られており、定量的な帰属を提案した。

#### (1e) 密度行列の直接決定法: 変分法による直接決定

本研究では、密度行列を直接変分的に求める方法(density matrix variational theory; DMVT)を開発し、原子や分子の様々な状態に応用した。DMVT 法では密度行列の変分空間を N-表現性を満たすようにとるべきだが、現実的に適用可能な形での完全な N-表現性の条件は知られておらず、我々は二次の密度行列が N-表現的であるための必要条件を用いた。即ち P, Q, G という行列に関する半正定値条件を満たすような空間を変分空間として用いた。これらを線型拘束条件

表 4. DMVT 法による全電子エネルギー(計算された相関エネルギーの割合)

System	State	Active Ele( + )	DM(P+Q)	DM(P+Q+G)	Full CI	Hartree-Fock	
Be	<sup>1</sup> S	5	4(2+2)	-14.6064(200)	-14.5895(100)	-14.5895(100)	-14.5725(0)
Be	<sup>3</sup> S	5	4(3+1)	-14.3346(177)	-14.3241(100)	-14.3241(100)	-14.3105(0)
LiH	<sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	6	4(2+2)	-7.9731(104)	-7.9724(100)	-7.9723(100)	-7.9519(0)
LiH	<sup>3</sup> Σ <sup>+</sup>	6	4(3+1)	-7.8554(191)	-7.8552(97)	-7.8552(100)	-7.8549(0)
H <sub>2</sub> O	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	7	10(5+5)	-75.7953(232)	-75.7310(104)	-75.7290(100)	-75.6789(0)
NH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	8	10(5+5)	-56.2061(334)	-56.0617(115)	-56.0516(100)	-55.9855(0)
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	8	10(5+5)	-75.9422(276)	-75.8636(103)	-75.8621(100)	-75.8166(0)

とすることによって、近年、数理計画の分野で開発され、発展してきた半正定値計画法(Semidifinite Programming; SDP) およびその優れたプログラムパッケージである SDPA を数値解法として応用することができた。さらに、DMVT の系統的な方法を確立すること、つまり他のより強い N-表現性条件も加えて計算可能であること、数値計算の誤差の評価を可能にしたこと、数値的安定性を確保することができた。

表 4 にこの方法で計算した原子、分子の全電子エネルギーの一部を示す。P および Q 条件のみを用いた結果 DM(P+Q) は完全解の値を大きく下回るのに対して、P, Q および G 条件を用いた方法 DM(P+Q+G) によると、完全解とほぼ一致していることがわかる。また本手法は数値的に極めて安定であり、これまで収束解が得られなかった例はない。

#### (6) タリウム化合物の磁気遮蔽定数と NMR 化学シフト

計算した 6 種の Tl 化合物の核磁気遮蔽定数を、Tl(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を基準にした化学シフトとして図 6 に示した。図 6 は理論値と実験値の相関を示している。白丸が非相対論、黒丸が相対論から得られた結果である。非相対論的な計算の結果は、ハロゲンが重くなるにつれて高磁場シフトするという定性的な特徴すら再現できていない。それに対し、相対論的な計算の結果は実験値の傾向をよく再現している。

次に Fermi-contact 項に注目してみると、図 2 より TlBr<sub>3</sub> と TlI<sub>3</sub> は Tl(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> より大きな値を持っていることがわかる。これは従来から指摘されてきた通り、スピン軌道相互作用の結果であると考えられる。一方、TlF<sub>3</sub> と TlCl<sub>3</sub> が Tl(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> より小さな値を持つことは、電気陰性度の大きいハロゲン側へ s 電子が偏極するためと考えられる。その結果 Tl 上のスピン密度が低くなり、Fermi-contact 項が小さくなるものと考

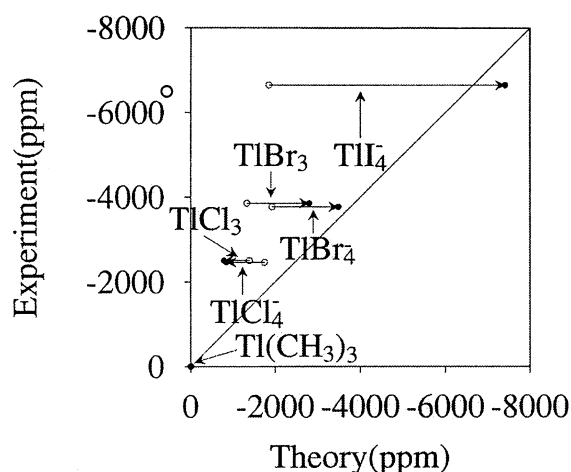


図 6. Tl 化学シフトの理論値と実験値の相関

えられる。同時に、 $\pi$ 電子も偏極するので para 項は  $\text{TlF}_3 > \text{TlCl}_3 > \text{Tl}(\text{CH}_3)_3$  となっている。

次にテルル化合物  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{TeH}_2$ ,  $\text{TeF}_6$ ,  $\text{Te}(\text{CH}_3)_4$  及び  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$  におけるテルル核の磁気遮蔽定数を計算した。その結果を表4に示す。相対論を考慮することによって Te 化学シフトがよく再現されている。Fermi-contact 項の変化は前述した Tl 化合物に比べて穏やかである。これは置換基に重原子を含まないためである。図8に磁気遮蔽定数の理論値と実験値の相関を示す。我々の方法 (●) は実験値をよく再現している。非相対論的方法 (◆) や Ziegler らの DFT-GIAO の方法は実験値よりも 1000ppm 以上小さな遮蔽定数を与えている。但し、DFT の結果は、絶対値がずれていることを無視すれば、化学シフトの再現性に若干優れており、電子相関の必要性を示唆している。

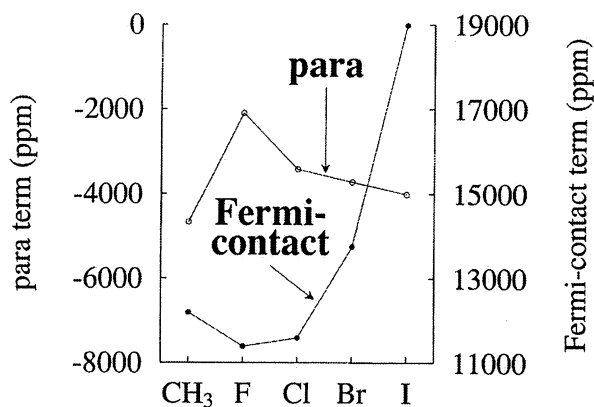


図7. Fermi-contact 項と paramagnetic 項のハロゲン依存性

表5. Te 化合物における Te 磁気遮蔽定数と化学シフトの計算値と実験値(ppm)

System	Level	$\sigma^{\text{para}}$	$\sigma^{\text{dia}}$	$\sigma^{\text{SO}}$			$\sigma^{\text{total}}$	$\delta^{\text{Calc.}}$	$\delta^{\text{Expt.}}$
				SD	FC	total			
$\text{Te}(\text{CH}_3)_2$	Non-R	-2228	5436				3208	0	
	Quasi-R	-2334	5161	-7.5	1906	1898.5	4725.5	0	0
$\text{TeH}_2$	Non-R	-1602	5374				3772	-564	
	Quasi-R	-1684	5099	+7.5	1888	1895.5	5310.5	-585	-621
$\text{TeF}_6$	Non-R	-2626	5633				3007	201	
	Quasi-R	-2859	5358	-86	2042	1956	4455	270.5	543 $\pm$ 130
$\text{Te}(\text{CH}_3)_4$	Non-R	-2195	5505				3310	-102	
	Quasi-R	-2247	5230	-43	1828	1785	4768	-42.5	-67
$\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$	Non-R	-2657	5563				2906	302	
	Quasi-R	-2804	5288	-64	1838	1774	4258	467.5	733.8

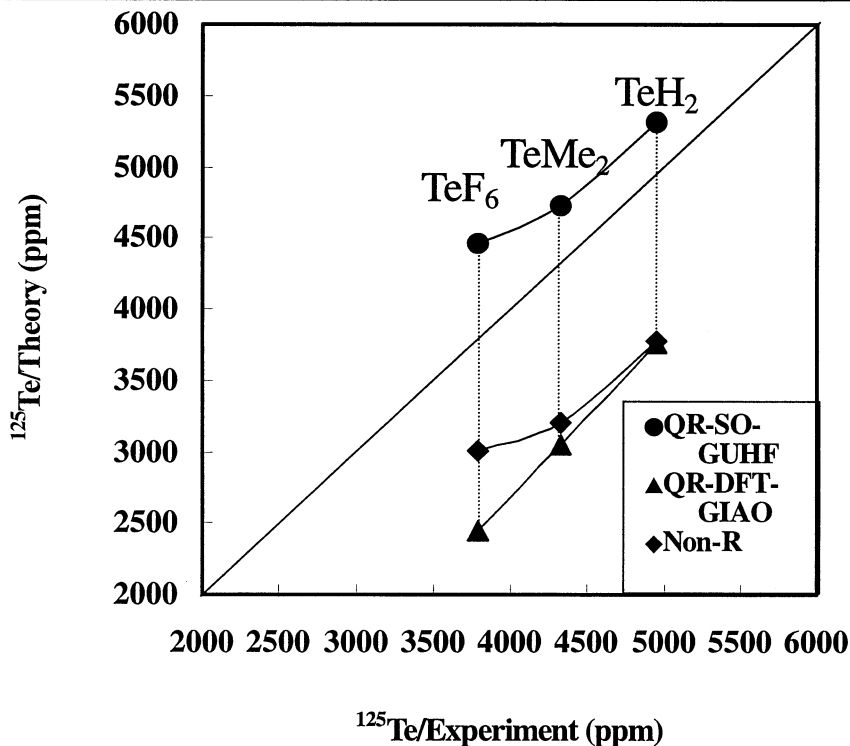


図8. Te 磁気遮蔽定数の理論値と実験値の相関

#### 4. 発表・出版業績

- (1) H. Nakatsuji, "Structure of the exact wave function" J. Chem. Phys. 113, 2949-2956, 2000.
- (2) H. Nakatsuji, "Density Equation Theory in Chemical Physics", in "Many-Electron Densities and Reduced Density Matrices" Chap. 8, p. 86, Ed. By J. Cioslowski, Kluwer Academy/Plenum Publishers, New York, 2000.
- (3) M. Hada, R. Fukuda, H. Nakatsuji, "Dirac-Fock Calculations of the Magnetic Shielding Constants of Proton and Heavy Nuclei in  $XH_2$  ( $X = O, S, Se, Te$ ) — A Comparison with Quasi-Relativistic calculations" Chem. Phys. Letters, 321, 452-458, 2000
- (4) J. Wan, M. Ehara, M. Hada, H. Nakatsuji, "Electronic Excitation and Ionization Spectra of Cyclopentadiene: Revisit by the Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method", J. Phys. Chem., 113 (13), 5245-5252, 2000
- (5) J. Wan, M. Ehara, M. Hada, H. Nakatsuji, "Electronic Excitation Spectra of Furan and Pyrrole: Revisited by the Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction method", J. Phys. Chem., 113 (18), 7853-7866, 2000
- (6) M. Nakata, M. Ehara, K. Yasuda, H. Nakatsuji, "Direct determination of second-order density matrix using density equation: Open-shell system and excited state", J. Chem. Phys. 112, 8772-8778, 2000
- (7) T. Bally, Z. Zhu, J. Wirtz, M. Fuelscher, J. Hasegawa, "Radical cations of perinaphthocyclopropanes. Conditions for the observation of 1,3-perinaphthadiyl radical cations", J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2311-2138, 2000
- (8) J. Hasegawa, K. Pierloot, B. O. Roos, "Ground state structure of  $CuO_2$ : a CASPT2 study", Chem. Phys. Letters 335, 503-509, 2001
- (9) K. Ohkawa, M. Hada, and H. Nakatsuji, "Excited States of Four Hemes in c-type Cytochrome Subunit of Photosynthetic Reaction Center of Rhodospseudomonas viridis: SAC-CI Calculations", J. Porphyrins and Phthalocyanines, 5(3), 256-266, 2001.
- (10) Jian Wan, Masahiko Hada, Masahiro Ehara, Hiroshi Nakatsuji, "Electronic Excitation and Ionization Spectra of Azabenzenes: I Pyridine, Revisited by the Symmetry-Adapted Cluster Configuration Interaction Method", J. Chem. Phys., 114 (12), 5117-5123, 2001.
- (11) S. Fukawa, M. Hada, R. Fukuda, S. Tanaka, and H. Nakatsuji, "Relativistic Effects and the Halogen Dependencies in the  $^{13}C$  Chemical Shifts of  $CH_{4-n}I_n$ ,  $CH_{4-n}Br_n$ ,  $CCl_{4-n}I_n$ , and  $CBr_{4-n}I_n$  ( $n=0-4$ )" J. Comp. Chem., 22(5), 528-536, 2001.
- (12) J. Wan, R. Fukuda, M. Hada, and H. Nakatsuji, "Quasi-Relativistic Study of  $^{199}Hg$  Nuclear Magnetic Shielding Constants of Dimethylmercury, Disilylmercury, and Digermylmercury", J. Phys. Chem. A, 105(1), 128-133, 2001.
- (13) M. Hada, J. Wan, R. Fukuda, H. Nakatsuji, "Quasi-Relativistic Study of  $^{125}Te$  Nuclear Magnetic Shielding Constants and Chemical Shifts", J. Comp. Chem., (special issue for P. von R. Schleyer), in press.
- (14) J. Wan, M. Hada, M. Ehara, H. Nakatsuji, "Electronic Excitation Spectra of Thiophene Studied by Symmetry-Adapted Cluster Configuration Interaction Method" J. Chem. Phys., 114(2), 842-850, 2001
- (15) E. Ehara, M. Ishida, H. Nakatsuji, "Theoretical study on the outer- and inner-valence ionization spectra of  $H_2O$ ,  $H_2S$ , and  $H_2Se$  using the SAC-CI general-R method", J. Chem. Phys., in press.
- (16) M. Nakata, H. Nakatsuji, M. Ehara, M. Fukuda, K. Nakata, K. Fujisawa, "SDP relaxation of variational method for fermion second-order reduced density matrix", J. Chem. Phys., in press

分 CD2 施

実 1,492,262

許 3,188,000

## 遷移金属化学種の構造・電子状態・反応挙動に関する理論的研究

### Structure, Electronic State, and Reaction Behavior of Transition-metal Chemical Species. Theoretical Study

○ 柳 茂好、杉本 学、濱田泰輔、坂上 恵、高山辰剛、長友征久、今村慎介、富田 宗、隅本倫徳  
(熊本大工)

#### 1. 研究目的・内容

遷移金属化学種は結合や反応に s p 電子でなく、d 電子が主役を演じることが多いことから、典型金属元素や非金属元素とは異なる興味ある化学事象を示す。例えば、多様な構造を取ることで、その構造が中心金属の周期表の位置、原子価、d 電子数などで微妙に変化すること、様々な反応性を示すこと、それらの反応性は触媒作用につながっていることなどが挙げられる。実際、生体内金属酵素の活性中心に遷移金属錯体が含まれる場合が多いし、有機合成反応の触媒や活性中間体として重要な役割を果たしている。また、工業触媒反応において欠くことの出来ない地位を占めている場合が多い。また、遷移金属化学種はシリレンやジシレン、シラノンなどの活性化学種と錯体を形成することが可能であり、それらの錯体はこれまでに無い構造や反応性、結合性を示すと期待され、多方面から興味をひいている。従って、遷移金属化学種の構造、結合、電子状態や反応過程に関する分子論的理解と知識は、生物無機化学から触媒化学、有機合成化学に至る幅広い分野で求められている。これらの知見は新しい結合や反応の新しい電子的過程、遷移状態などを見出すことにつながるから分子科学的にも重要な内容を含んでいる。

我々は遷移金属錯体、特に、有機金属化学種の構造、結合、反応性に関する理論的研究を行って来た。最近では白金(0)、パラジウム(0)、ロジウム(I)などの低原子価錯体による C-H や Si-H、B-X (X=C, Si, Ge) などの  $\sigma$  結合活性化反応、 $\pi$  アリルパラジウム(II)錯体、Pd(XH<sub>3</sub>)( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(PH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> の還元脱離反応に関する理論的研究を行い、反応の電子的過程と反応の特徴を明らかにした。また、白金(0)錯体によるオレフィンのヒドロシリル化触媒反応やルテニウム(II)錯体による二酸化炭素の水素化触媒反応に関する理論的研究を行い、反応機構とその反応機構を取る理由を明らかにした。本年度はパラジウム(II)および白金(II)錯体によるベンゼン、メタンの C-H 結合のヘテロリティックな  $\sigma$  結合活性化反応、白金(II)シラノン錯体の構造と結合、 $\pi$  アリルルテニウム(II)カルボニル錯体による C-C 結合形成反応に関する理論的検討を行い、以下に示す成果を得た。なお、Rh 錯体によるヒドロシリル化反応の理論的研究(位置昨年計画書記載)は終了しているが、論文執筆中なので、ここではそれ以外の成果を述べる。

#### 2. パラジウム(II)及び白金(II)錯体によるベンゼン、メタンの C-H 結合活性化反応

##### 2.1 はじめに

飽和炭化水素や芳香族炭化水素の C-H 結合活性化反応は官能基導入反応の中間体を与えることから、有機合成反応、錯体触媒反応で重要な過程であり、実験分野、理論分野双方で詳細な研究が展開されてきた。これらの C-H 結合活性化は低原子価錯体への酸化的付加反応(1 式)による場合が多く、それらの理論的研究は古くから報告されている。それらの報告ではパラジウム(0)錯体は C-H 結合活性化には不



向きであることが示されている。一方、パラジウム(II)錯体による芳香族炭化水素の官能基導入反応が報告されているが、パラジウム(0)錯体でさえ酸化的付加反応は困難であることから、酸化的付加による C-H 結合活性化を経ているとは考えられない。本研究では酢酸パラジウム(II)をモデル化し、ベンゼン、メタンの C-H 結合活性化反応(1b 式)の理論的研究を行った。

##### 2.2 計算方法

DFT 法により構造最適化を行い、エネルギー変化は DFT, MP2- MP4(SDQ), CCSD(T)法で検討した。DFT 計算には B3LYP 交換相関関数を用いた。Pd 及び Pt には Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャル(ECP)

を使用し、原子価電子は split-valence 型基底関数で表した。また、配位子には MIDI-3 基底を使用した。反応に直接関係する原子には d 分極関数を加えた。

### 2.3 結果と考察

構造変化を図 1 に示したが、反応は 2 つの遷移状態を経て進行する。第 1 の遷移状態(TSa)を経て、パラジウム(II)-ベンゼン錯体(I)が生成し、第 2 の遷移状態(TSb)を経て、ベンゼンの C-H 結合が切断される。H 原子はベンゼン環から離れると共にカルボキシル基の O 原子の方向へ移動し、最終的にカルボン酸 (この場合はギ酸) が生成する。活性障壁と反応熱をいくつかの方法で計算し、表 1 に示したが、

DFT 法は活性障壁と反応熱 (発熱) を過小評価する。MP4(SDQ)法と CCSD(T)法は同程度の値を与えるので、ここでは MP4(SDQ)法による活性障壁と反応熱に基づいて議論する。比較のためにパラジウム(0)錯体、Pd(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、への酸化的付加反応によるエネルギー変化も示したが、このような Homolytic な

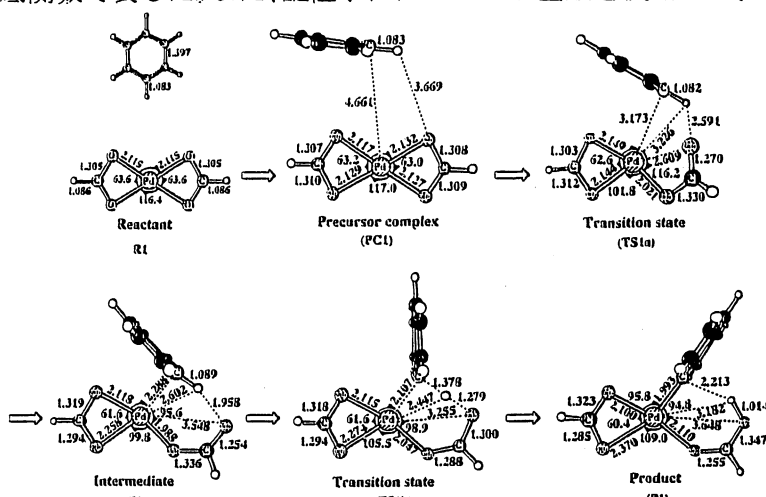


図 1. Pd(η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub> によるベンゼンの C-H 結合活性化の構造変化

Table 1. Activation energy (E<sub>a</sub>) and reaction energy (ΔE) in the C-H activation of benzene by Pd(η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub> and Pd(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

	Pd(η <sup>2</sup> -O <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub>		Pd(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	E <sub>a</sub>	ΔE	E <sub>a</sub>	ΔE
MP2	11.5	-24.0	20.2	16.6
MP3	15.8	-20.4	28.5	21.7
MP4 (DQ)	16.3	-19.5	27.0	22.2
MP4 (SDQ)	15.7	-17.2	26.5	22.1
CCSD (T)	14.1	-17.5	24.1	17.2
DFT	9.9	-12.4	28.9	24.5

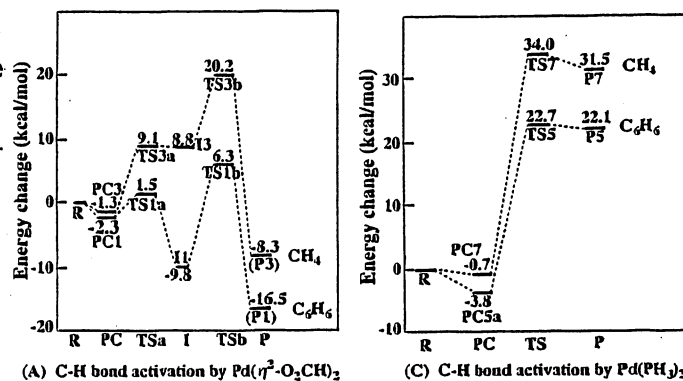
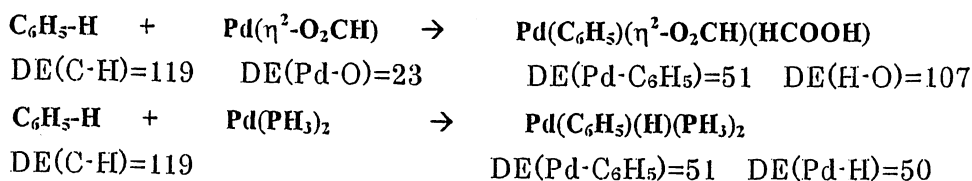


図 2. Pd(η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub> と Pd(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> によるベンゼン、メタンの C-H 結合活性化のエネルギー変化 (MP4 (SDQ))

C-H 結合活性化の場合は DFT 法の結果は MP4(SDQ), CCSD(T)法と大差は無い。

Pd(II)錯体によるベンゼンの C-H 結合活性化は約 16kcal/mol の活性障壁(MP4(SDQ))で、類似の Pt(II)錯体によるそれは約 21kcal/mol で進行する。Pd(II)錯体によるメタンの C-H 結合活性化は約 22kcal/mol の活性障壁で、Pt(II)錯体によるそれは約 17kcal/mol で進行する。これらの結果は、ベンゼンの C-H 結合活性化には Pd(II)錯体が適しており、メタンのそれには Pt(II)錯体が適していることを示している。Pt(II)錯体がベンゼンの C-H 結合活性化に不利なのは Pt(II)-ベンゼン錯体が安定すぎるためである。Pd(0)錯体によるベンゼン、メタンの C-H 結合活性化は非常に困難であり、逆反応の還元脱離がほとんど活性障壁無しで進行してしまう。このように Pd(0)錯体では C-H 結合活性化が不可能である



Scheme 1 数値は結合エネルギー (kcal/mol; CCSD(T))

が、Pd(II)錯体では H-OCOH が新たに生成し、その安定化が C-H 結合活性化を可能にしていること

が明らかとなった (Scheme 1 参照)。電荷分布からこの反応が Heterolytic な結合切断であることが示された (詳細な議論は紙面の関係上省く)。

### 3. 白金シラノン錯体の構造と結合性

#### 3.1 はじめに

周知のように第3周期以降の元素は多重結合を形成するのが困難であり、Si=Si, Ge=Ge などの二重結合や三重結合を含む化合物の合成が興味を持って挑戦されている。これらの中で、Si=O 二重結合を含むケトン類似体であるシラノンは、検出されてはいるが、安定に取り出されていない。最近、シラノールから Pt(II) 錯体を触媒としてシラノン3量体が合成され、中間に Pt(II)-シラノン錯体, PtH(dmpe) (R<sub>2</sub>SiO) 1 (R=<sup>i</sup>Pr, dmpe=dimethylphosphinoethane), が生成していると報告された。しかし、Pt(II)-シラノン錯体の単離、検出はされていない。ここでは Pt(II)-シラノン錯体の構造と結合を明らかにすると共に、シラノン三量体との相対安定性を検討し、遷移金属シラノン錯体の単離の可能性を提案する。

#### 3.2 計算方法

構造は DFT 法で最適化し、相対安定性は DFT 法、MP4(SDQ), CCSD(T) 法で検討した。Pt には 2.1 節で述べたように Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャルを使用した。シラノン部分には Huzinaga-Dunning 基底関数 (d 分極関数付き) を使用した。

#### 3.3 結果と考察

PtH(dipe) (R<sub>2</sub>SiO) 1 の最適構造を図2に示したが、いずれのシラノン錯体でも η<sup>2</sup>-Si=O 配位をしておらず、O 原子が Pt と、Si 原子が H (hydride) と相互作用する 4 中心型配位構造をしている。逆向きの Si が H から遠い位置にある構造は約 20kcal/mol (DFT) 不安定である。これらの構造は類似のアセトンでは見られず、アセトンは O 原子でのみ Pt と相互作用している。この相違はシラノンでは π\* 軌道が Si 上に大きく広がると共に、エネルギーが低く、H の被占 1s 軌道と逆供与相互作用をするためである。PtH(dipe) (R<sub>2</sub>SiO) でのシラノン配位安定化エネルギーを表2に示したが、DFT 法も MP4(SDQ), CCSD(T) 法と大差ない結果を与えている。シラノン三量体の構造と生成安定化エネルギー (シラノン 1 分子当り) を表2に示した。シラノン三量体はほぼ平面構造で Si は sp<sup>2</sup> 混成を取っている。(H<sub>2</sub>SiO)<sub>3</sub> の生成安定化エネルギーは DFT、MP4(SDQ)、CCSD(T) 法いずれも約 67-70kcal/mol である。各種シラノンの生成安定化エネルギーを表2にまとめたが、電子吸引性の置換基がつくと大きくなる。

PtH(dipe) (R<sub>2</sub>SiO) からシラノン三量体を生成する場合、次式に示すように大きく発熱であり、Pt(II) 錯体はシラノン単離には利用出来ない。これ以

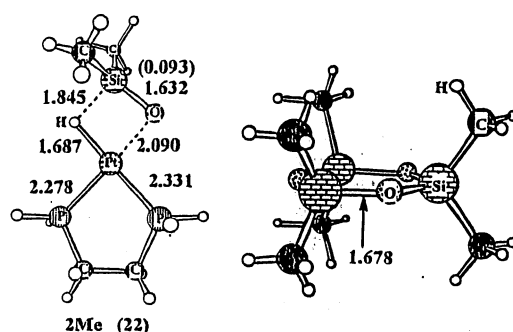


図3. [Pt(H)(dipe)(Me<sub>2</sub>SiO)]<sup>+</sup> と (Me<sub>2</sub>SiO)<sub>3</sub> の最適構造

Table 2. Binding energy (BE; kcal/mol) of silanone with [PtH(dipe)]<sup>+</sup>. Cyclic trimer of silanone

(A) BE of [PtH(dipe)(Me <sub>2</sub> SiO)] <sup>+</sup>						
DFT	MP2	MP3	MP4(DQ)	MP4(SDQ)	CCSD	CCSD(T)
54.9	59.1	57.7	56.7	57.4	57.0	58.7
(B) BE <sup>a)</sup> of R <sub>2</sub> SiO in [PtH(dipe)(R <sub>2</sub> SiO)] <sup>+</sup>						
R=CF <sub>3</sub>	F	H	SiH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		
46.8	51.7	51.7	52.9	54.9		
(C) Stabilization energy of (H <sub>2</sub> SiO) <sub>3</sub>						
DFT	MP2	MP3	MP4(DQ)	MP4(SDQ)	CCSD	CCSD(T)
69.0	69.9	74.5	72.5	70.3	71.4	70.0
(68.4) <sup>a)</sup>	(72.1)	(77.3)	(75.2)	(74.6)		
(D) Stabilization energy <sup>b)</sup> of (R <sub>2</sub> SiO) <sub>3</sub>						
R=CF <sub>3</sub>	F	H	SiH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		
75.9	79.6	69.0	61.8	66.0		

a) cc-pvtz was used. b) DFT-calculated energy.

外にシラノン単離に利用出来そうな金属錯体として配位不飽和な Mo(dipe)<sub>2</sub> 及び Cp<sub>2</sub>Zr 錯体を取り上げ、シラノンの配位を検討したところ、前者では 51kcal/mol であったが、後者では 89kcal/mol で、シラノン三量体生成安定化エネルギーに比べてはるかに大きい。従って、Cp<sub>2</sub>Zr(R<sub>2</sub>SiO) が単離可能な錯体として提案される。

#### 4. πアリルルテニウム(II)錯体による C-C 結合形成及び切断反応

##### 4.1 始めに

遷移金属錯体による C-C 結合形成反応は、有機合成の基本的反応の一つであり、実験、理論双方で活発に研究が展開されている。πアリル錯体を利用した C-C 結合形成反応はそれらの中で多用されている。C-C 結合形成反応として πアリル錯体とカルボニル化合物の反応が報告されているが、理論的研究はほとんど無く、反応の電子的過程、特徴などが明らかでない。本研究では、πアリルルテニウム(II)錯体、RuBr(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub> 及び [Ru(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> とカルボニル化合物 (モデルとしてホルムアルデヒド) の

カップリング  
反応による  
ホルムアル  
ドール生成  
反応の理

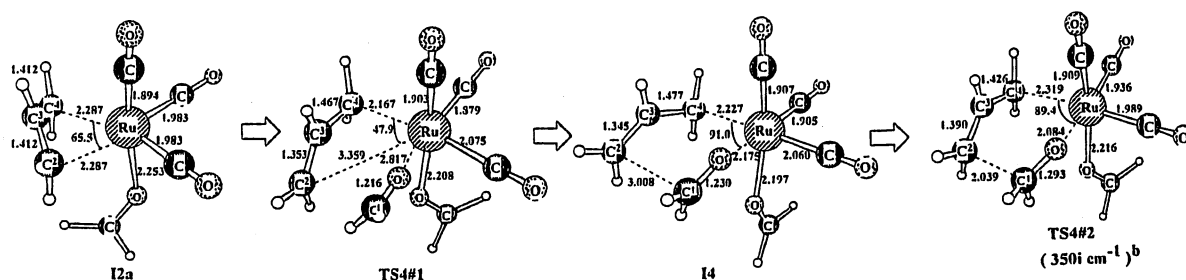


図 4. Ru(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>(HCHO)<sub>2</sub> での C-C カップリング反応の構造変化

論的検討を行い、反応の電子的過程、構造、電荷分布変化などを明らかにした。この反応は以前、報告したが、全て検討し直し、確定的な結果を得たので再度報告する。

4.2 計算 予備的構造最適化は Hartree-Fock 法で行い、可能性の高いいくつかの反応経路について DFT 法で構造最適化を行った。エネルギー変化は DFT 法、MP2-MP4(SDQ) 法、一部は CCSD(T) 法で求めた。

##### 4.3 結果と考察

RuBr(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub> のカップリング反応は 2 つの遷移状態を経て容易に進行することが示された。[Ru(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> とのホルムアルデヒドのカップリング反応は活性障壁が高く (DFT で 31kcal/mol, MP4(SDQ) で 51kcal/mol)、反応は進行しない。しかし、図 4 に示すように第 2 のホルムアルデヒドが接近して反応すると (TS4#1)、RuBr(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub> と同様の遷移状態 (TS4#2) を経て反応は容易に進行する (DFT 法で 12kcal/mol, MP4(SDQ) で 20kcal/mol)。実際の触媒反応条件ではカルボニル化合物が過剰に存在することから、[Ru(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> も活性種となることが示された。この理由は、カップリング反応では遷移状態で πアリル構造が σアリル構造へと変化する必要があるが、その際の不安定化エネルギーをホルムアルデヒドのルテニウム(II)への配位が補うためであることを明らかにした。

5. 発表・出版実績 H. Ihara, T. Sagawa, S. Sakaki 他, *Chem. Lett.*, **2000**, 128. T. Kimura, M. Sumimoto, S. Sakaki 他, *Chem. Phys.*, **253**, 125 (2000). Y. Musashi and S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3867 (2000). B. Biswas, M. Sugimoto, and S. Sakaki, *Organometallics*, **19**, 3895 (2000). S. Sakaki, B. Biswas, Y. Musashi, and M. Sugimoto, *J. Organomet. Chem.*, **611**, 288 (2000). 榊茂好, *有機合成協会誌*, **58**, 1189 (2000). S. Sakaki, T. Ohki, T. Takayama, M. Sugimoto, 他, *Organometallics*, in press. 榊, 近畿化学協会コンピュータ部会講演会(2000.5) 大阪. B. Biswas, 杉本, 榊, 理論化学討論会 (2000.5) 東京. 富田, 高濱, 杉本, 榊, 理論化学討論会 (2000.5) 東京. 杉本, 安西, 坂上, Newton, 榊, 理論化学討論会 (2000.5) 東京. Musashi and Sakaki, 10th ICQC, (2000.6) France. Biswas, Sugimoto, and Sakaki, 10th ICQC. Sumimoto, Fujimoto, Sugimoto, Sakaki, 10th ICQC, (2000.6) France. 武蔵, 榊, 分子構造総合討論会, 2000.9, 東京. 杉本, 今村, 榊, 分子構造総合討論会, 2000.9, 井尻, 杉本, 榊, 分子構造総合討論会, 2000.9, 高山, 杉本, 榊, 分子構造総合討論会, 2000.9, 武蔵, 榊, 有機金属化学討論会, 2000.9, 名古屋, 富田, 高濱, 杉本, 榊, 分子構造総合討論会, 2000.9, Biswas, 杉本, 榊, 分子構造総合討論会, 2000.9, 橋本, 吉良, 榊他, 分子構造総合討論会, 2000.9, 他 10 件。

分 CD4 施

実 8,667  
許 39,600

金属錯体の経験的分子力場計算

Empirical Force Field Calculation  
for Metal Complexes

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

### 1. 研究目的・内容

(a) 我々は、様々な金属錯体を合成し、その物性を調べる研究を継続的に行っている。本研究は、配位化合物の構造や性質を理論的に検証し、実際の化合物の合成、測定を支援することを目的としている。具体的には、合成可能な新規化合物の検討、合成経路の比較、異性体間の安定性の比較、などを可能とすることを目指している。

(b) 酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は、CO を吸着し、触媒活性を示すことが知られているが、吸着するサイトやその状態についてはあまり知られていない。CO を吸着した  $\text{TiO}_2$  の MO 計算の結果と実験データを比較し、CO が吸着した状態について明らかにすることを目的とした研究を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

(a) 計算には、IBM の MM2 プログラムを錯体が扱えるように改良したもの (MM2y) を用いた。計算結果は、与えた初期座標および最適化後の総歪みエネルギーと、最適化構造から検討した。

(b) 計算には GAUSSIAN 98 を使用した。  $\text{TiO}_2$  の様々なサイトに CO が吸着した場合について計算を行い、CO 分子の吸着状態を解析した。また、求めた CO 伸縮の振動数 ( $\nu_{\text{CO}}$ ) を実際に測定した赤外吸収スペクトルのデータと比較した。

### 3. 研究成果

#### (a) 金属錯体に関する力場計算

・2-ピリジンスルホナト配位子をもつ亜鉛 (II) 錯体 (図 1) は結晶状態で、分子間でスタッキングすることが知られているが、従来の力場計算ではこのような構造が再現されなかった。Hunter と Sanders が報告した、スタッキング構造を表すためには、 $\pi$  系分子の芳香環部分について骨格の上下に位置する  $\pi$  電子に対して独立した電荷を与える必要がある、とする考えを取り入れ、 $\sigma$  骨格の上下に局在化した  $\pi$  座標をおく三中心電荷モデルを立て、計算を行った。この方法で、スルホナト亜鉛 (II) 錯体 3 分子で構造最適化を行ったところ、X 線構造を再現することができた。また、結晶状態で分子が連続したスタッキング構造をとることが知られている 5,10,15,20- テトラメチルポルフィリナトニッケル (II) についても同様に計算してスタッキング構造が再現でき、さらにこの系については分子間相互作用によって分子内の結合距離が歪むことも再現できた。

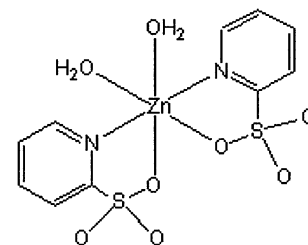


図 1

・  $[\text{Co}(\text{aet})(\text{en})_2]^{2+}$  イオン (aet =  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$ ) は、 $\text{Ag}^+$  が存在する結晶中では、絶対配置



が同じ錯イオン同士がS-Ag-S架橋を形成し、鎖状構造をなす。{Ag[Co(aet)(en)<sub>2</sub>]}(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>が4ユニット連なった系で、結晶が得られている絶対配置が全て同じもの(ΛΛΛΛ)と、得られていない(ΛΔΛΔ)についてそれぞれ計算を行い、その安定性を比較した。

その結果、構造最適化後(ΛΛΛΛ)の総歪みエネルギーが-533.6 [kcal/mol]だったのに対し、(ΛΔΛΔ)は-509.6 [kcal/mol]であり、同じ絶対配置をもつ錯イオンからなる鎖状構造がより安定であることがわかった。このことは、実際に得られている結晶構造と合致する。

(b) モデルとして、Ti<sub>7</sub>O<sub>20</sub>+8H<sub>2</sub>Oのクラスター(Rutile(110)面)を擬似的な結晶表面として扱い、計算を行った。

6配位Tiを吸着サイトとした場合、Ti-C間距離は3.99 Åであり、意図的に欠陥をつくった場合の結果(5配位: 2.33 Å, 4配位: 2.18 Å, 3配位: 2.43 Å)と比較して明らかに大きな値であった。このことから、完全に水和したRutile(110)にはCOは吸着しないといえ、単結晶を用いた過去の実験結果と一致した。また、COは吸着した際、共鳴構造としてC-O間が三重結合化した構造をとり、伸縮振動ν<sub>CO</sub>が高波数側にシフトすることが知られており、これに最も近い傾向の結果が得られた、二つの5配位Tiの間を架橋した形での吸着が主な種であると考えられる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

神嶋、小島、吉川 *JCPE J.* **13**, 29 (2001).

鈴木、吉川 錯体化学討論会、2000年9月草津.

中島、吉川 アジア化学会議、2001年7月ブリスベン(発表予定).

鈴木、吉川 アジア化学会議、2001年7月ブリスベン(発表予定).

中島、吉川 錯体化学討論会、2001年9月松江(発表予定).

鈴木、吉川 錯体化学討論会、2001年9月松江(発表予定).

分	CE2 施
実	80,636
許	79,600

## 化学反応の分類および分子設計に関する理論的研究

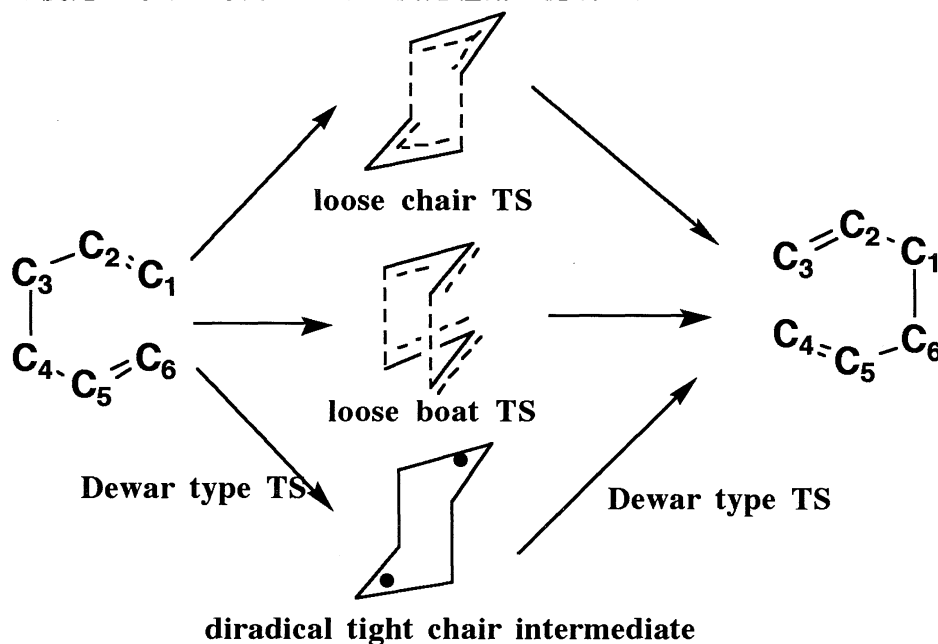
Theoretical Studies on the classification of chemical reactions and molecular design

大阪産大・工 ○酒井章吾、高根慎也、浅井政男、外村秀樹、芝野裕邦、森田正二、中田知宏

【研究目的】 化学反応のメカニズムを正確に規定することは正確な反応予測・反応設計にとって非常に重要な問題である。今年度は反応としてはCope 転位反応について取り扱った。また、溶媒中の反応の分子動力学計算を行うための分子軌道法の開発をも行った。

### (A) Cope 転位 反応機構

Cope 転位反応は重要な基本有機反応の一つであるが、その反応機構に関しては種々の議論がなされ未だ十分に理解されているとは言えない。Cope 転位の反応機構に関しては反応が synchronicity に起こるか、concertedness に起こるか、また遷移状態における芳香族性の有無など実験的にも、理論的にも多くの議論の中心にある。代表的なモデル反応はヘキサ-1,5-ジエンの反応であり、以下のような反応経路が提唱されてきた。

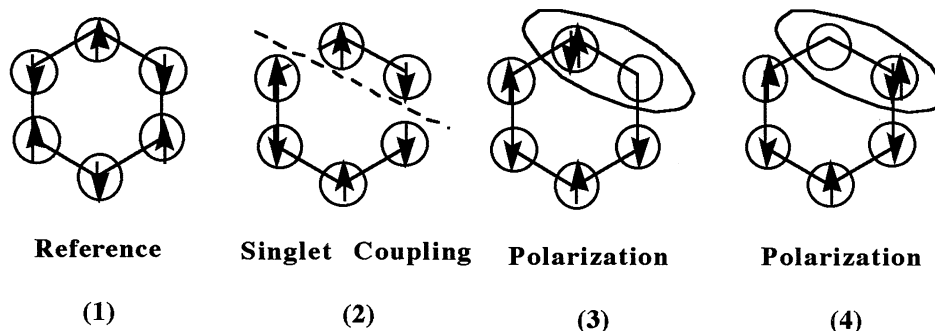


loose chair TSとdiradical tight chair 中間体の間の遷移状態もCASSCF レベルで見つけられているが、いずれもエネルギー差が非常に小さい。最近のCASPT2, CASMP2 の計算では loose chair 型の遷移状態を経由する反応経路が最も低いエネルギー経路であることが示されている。しかしながら、これらの遷移状態、中間体のエネルギー差が小さいため、全てのCope 転位反応がconcerte な loose cahir 型の遷移状態を経由するとは限らない。例えば適当な置換基を付けることにより反応経路の異なった Cope 転位反応の設計を行える可能性がある。そこでこの詳細な反応機構について検討した。

【計算方法】 構造最適化はCASSCF 法で行い、その active orbital は6軌道6電子系で行った。基底関数としては6-31G(d, p)を用いた。反応機構の解析には反応経路に沿った原子軌道様の電子配置を基にその変化を見ることが出来る CiLC-IRC 解析法を用いた。

【結果および考察】

**1. 協奏反応遷移状態と芳香属性** loose 型遷移状態に関し芳香族性があるかどうかは古くから議論の中心の一つであった。この遷移状態は協奏的に起こっており、六員環を示す。しかし、その構造だけからベンゼンと同様芳香族性があるとは言えない。芳香族性であるためには  $C_1-C_2$ ,  $C_2-C_3$ ,  $C_4-C_5$ ,  $C_5-C_6$  の四つの  $\pi$  結合と  $C_1-C_6$ ,  $C_3-C_4$  の二つの  $\sigma$  結合がその遷移状態に等価に寄与している必要がある。我々は先の論文でベンゼンの aromatic 構造と kekulé 構造をに対し CiLC 解析を行った。その結果 aromatic 構造の電子状態は reference 配置 (1) と C-C 結合に対する (2) から (4) の様な配置の 6 つの組から成り立っており、より高励起配置は寄与していないことを示した。



これらの結果を基に、Cope 転位の反応機構を CiLC-IRC 解析をおこなった。

**2. Loose Chair 遷移状態を経る C<sub>2</sub> 対称性の反応経路** loose chair 型遷移状態を経る反応経路にそってた電子配置の相対値を図-1 に示す。

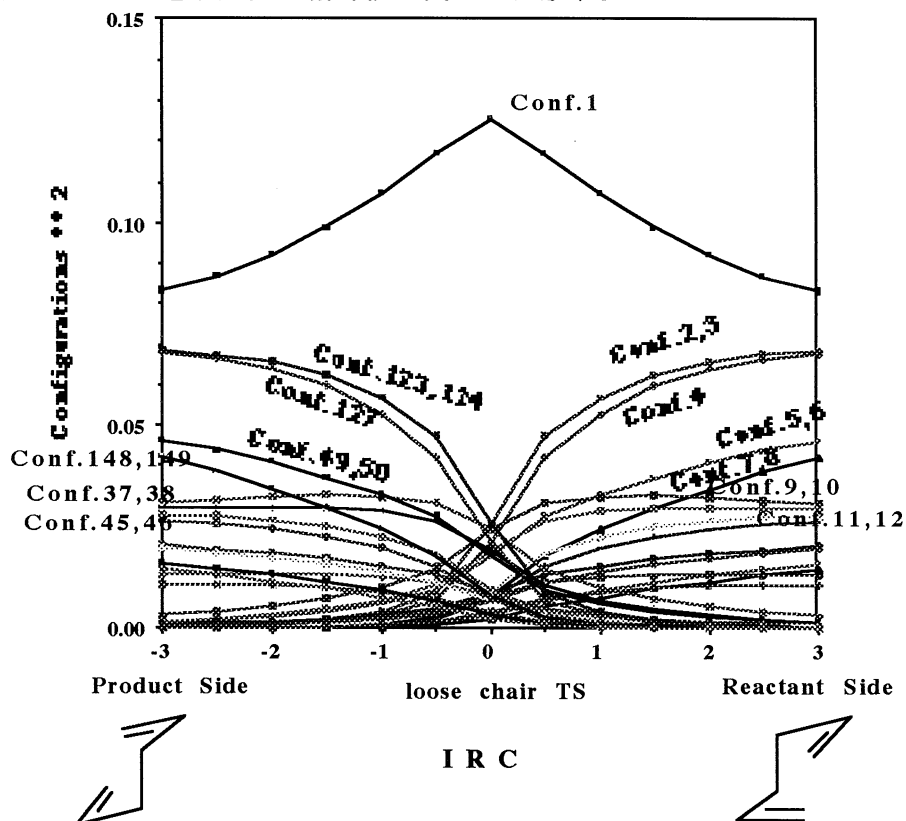
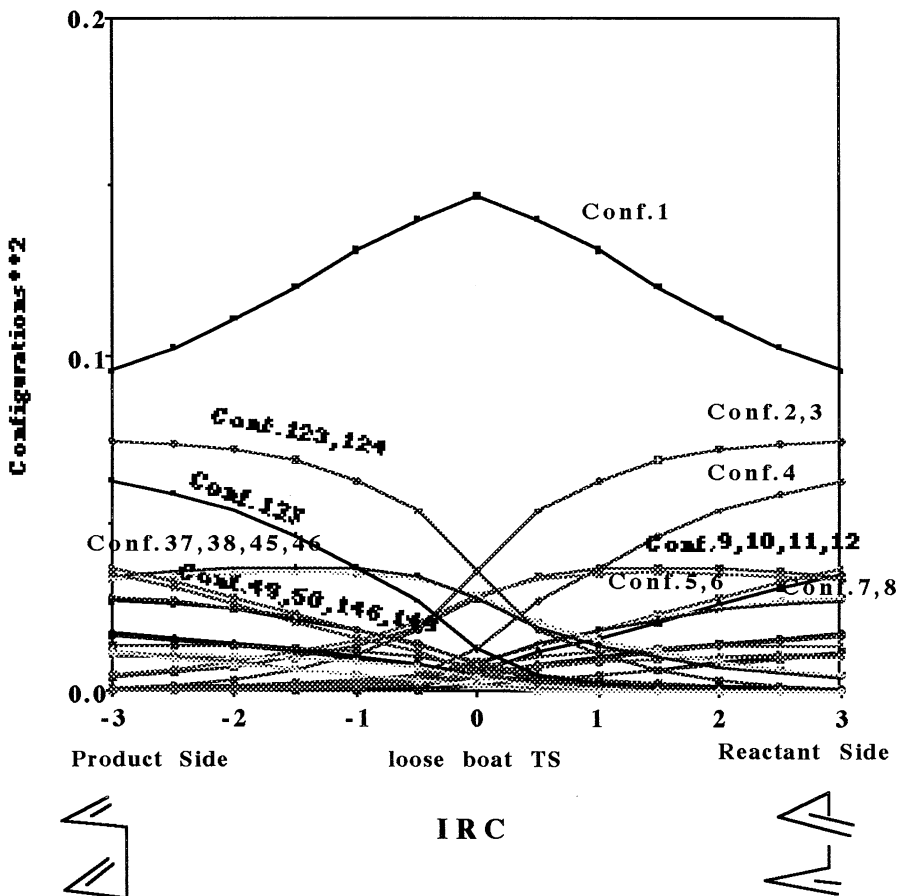


図-1 loose chair 型遷移状態を経る反応経路にそってた電子配置

図からこの反応が synchronicity に起こっていることがわかる。ここでは各電子配置の説明は省略するが、 $C_1-C_2$ ,  $C_2-C_3$ ,  $C_4-C_5$ ,  $C_5-C_6$  の四つの  $\pi$  結合と  $C_1-C_6$ ,  $C_3-C_4$  の二つの  $\sigma$  結合に対する、電子配置が遷移状態ではほぼ同じ値を示している。このことから、loose chair 型で遷移状態は芳香族型の遷移状態を経ることが示された。

3. Loose Boat 遷移状態を経る C2対称性の反応経路 loose boat 型の遷移状態を経る反応経路にそってた電子配置の相対値を図一2に示す。



図一2 loose boat 型遷移状態を経る反応経路にそってた電子配置

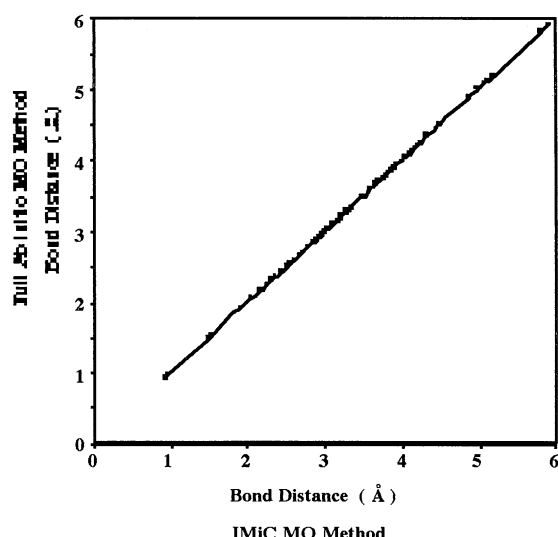
図一2を先のloose chair 型の反応経路と比較すると、明らかにその遷移状態で差異が見られる。すなわちloose boat 型ではC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>の四つのπ結合とC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>の二つのσ結合に対する電子配置の相対値が一致していない。これはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>の二つのσ結合の距離がloose chair 型より長いだけでなく軌道の結合方向も異なっているためである。同様のloose boat 型の遷移状態を経るsemibullvalene についてもこの点から調べた。

(B) 溶媒の分子動力学計算のための分子軌道法

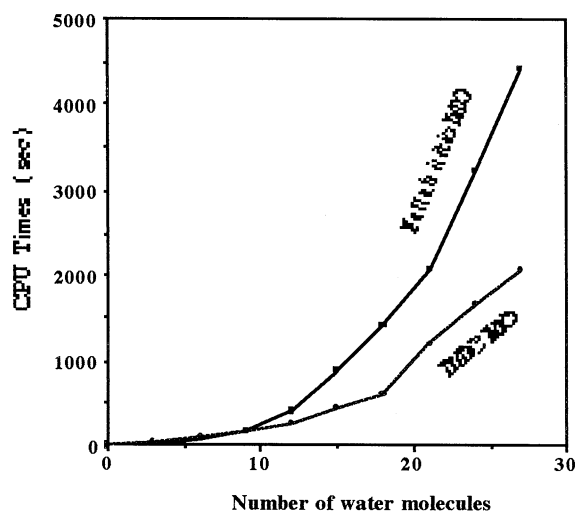
溶媒効果を分子動力的に取り扱う場合、経験的なポテンシャル関数を用いる場合と、溶媒分子を分子力場法によって取り扱う場合などがある。しかし、溶媒分子が反応に関与する場合などは、これらの方法では取り扱うことができない。この場合、溶媒分子をそのまま、分子軌道法によって取り扱うことが考えられるが、従来の方法では計算機的能力から取り扱える溶媒分子の数は限られてくる。そこで、我々は数百以上の溶媒分子を非経験的分子軌道法で取り扱える方法を提案した。この方法はIMiCMO (Integrated Ab Initio Multicenter Molecular Orbitals Method)法と呼ぶ。

この方法をFull のAb Initio MO との比較を行う。テストとして水の6分子のクラスターの構造を求めた場合について比較したのを図一1に示す。我々のIMiCMO 法とFull のAb Initio MO との一致は非常に良い。また、水分子30個までの1回のFORCE の計算時間の比較をも

行った。その結果を図一 2 に示す。通常の Ab Initio 計算は溶媒分子数の増加にともない計算時間は指数関数的に増加する。しかし、IMiC MO 法は 10 数個以上の溶媒数になれば直線的な増加になっている。また、IMiC MO 法はその方法論自体が並列処理を行えるものであり、もし、取り扱う溶媒数と同数の計算機（パソコン等）があれば数個の溶媒の計算時間で全体の計算が可能になる。



IMiC MO Method  
図一 1 構造比較



図一 2 時間比較

#### 【発表、出版実績】

- 酒井、第 4 回理論化学討論会、2000 年 5 月 東京
- 酒井、Xth International Congress of Quantum Chemistry、2000 年 6 月 Menton, France
- 酒井、分子構造総合討論会、2000 年 9 月 東京
- 森田、酒井、分子構造総合討論会、2000 年 9 月 東京
- 酒井、有機反応化学討論会、2000 年 9 月 京都
- 酒井、2000 年環太平洋国際化学会議、2000 年 12 月 Honolulu, U.S.A.
- 酒井、41th Sanibel Symposium 2000 年 2 月 St. Augustine U.S.A.
- 高根、浅井、芝野、酒井、JCPE J. 12, 57 (2000)
- 高根、酒井、大阪産業大学論集、107, 7 (2000)
- 酒井、Chem. Phys. Lett., 319, 687 (2000)
- 酒井、J. Phys. Chem. A, 104, 922 (2000)
- 酒井、Int. J. Quantum Chem. 80, 1099 (2000)
- 酒井、J. Phys. Chem. A, 104, 11615 (2000)
- 酒井、J. Mol. Struct (THEOCHEM) 540, 157 (2001)
- 森田、酒井、J. Comp. Chem. 印刷中

分 CE6 施

実 59,465

許 400,000

分子の電子状態と化学反応に関する研究

Study of the electronic structures of molecules and the chemical reactions

○平尾公彦, 中野晴之, 中嶋隆人, 常田貴夫, 柳井毅, 小林由佳, 崔隆基, 茂木享介,

ROY, Ram K, FEDOROV, Dmitri G (東大・工)

### 1. 研究内容・内容

理論化学は化学現象の説明や解釈にとどまらず、進んで化学研究にたいして方法論的に寄与すべきである。理論研究は実験研究が難しい問題や観測にかからない問題にも容易に焦点を当てることができる。現象を量子論にもとづき統一的に解明することもできる。これまでは理論計算に含まれる数学上の困難と、化学という学問が対象にする高次元の複雑性によって、この要望をただちに満たすことは容易ではなかった。時代はあきらかに変わりつつある。分子理論と計算方法の目ざましい発展とコンピュータの進歩により、数年前とは比較にならないほど複雑な系の性質を高い信頼度で予測することができるようになってきた。研究対象にできる現象や系は大きく広がり、新たな可能性がひらかれつつある。他の分野との交流や共同研究も盛んに行われている。化学現象の概念化と定式化が進められるとともに、定量的な理論計算をもちいて自然そのものに大胆に切り込むことができるであろう。理論化学は化学研究に方法論的変革をもたらし、実験科学の閉塞感を打破することができる。ただ自然現象を説明する理論なるものは、所詮1つの近似以上ではあり得ない。謙虚さを失わずに自然に向かえば、理論化学はますます魅力ある存在になるであろう。

理論研究は理論構築、プログラム開発そして実際の化学の問題への応用研究とスパイラルに発展していく分野である。私たちの目標は新しい分子理論の開発やアルゴリズム、ソフトウェアの開発をもとに「次世代の分子理論」というニューフロンティアを開拓し、「理論に先導された分子設計、反応制御」を達成することにある。特に数百から千原子系を定量的に扱える分子理論の開発を目標にしている。本年度は以下に述べるように、(1) 新しい分子理論の開発、ソフトウェアの開発、(2) 相対論的分子理論の開発、(3) 大規模分子計算に向けた密度汎関数理論の開発に重点をおいてプロジェクトを推進している。

特筆すべき成果は

- (1) 大規模系を定量的に取り扱える *ab initio* 理論、QCAS 法および MRMP with HF orbitals 法 (現在も進行中) の開発。
- (2) 密度汎関数法におけるパラメータを一切含まない交換汎関数 (Parameter-free exchange functional) の開発と汎関数間の関係を見いだしたこと。
- (3) 重い原子を含む系に重要な相対論効果を考慮した分子理論、DK3 法の開発。
- (4) 新しいアルゴリズムに基づく Dirac-Hartree-Fock 法のプログラムの完成。
- (5) 全ての原子 ( $Z=1-103$ ) の精度の高い Gaussian 基底関数の開発。

### 2. 研究方法・計算方法

計算プログラムには本プロジェクトで開発したものをを用いた。他に、HONDO, GAMESS, GAUSSIAN98, MOLCAS, MOLPROを用いている。

### 3. 研究成果

#### (1) *ab initio* 電子状態理論 (MRMP法)

昨年度まで、我々はメゾスコピック系へ向けたアプローチとして、大規模分子にも適用できる *ab initio* 分子軌道理論として、多配置摂動論(MRMP, MC-QDPT)などの開発を行い、分子の励起スペクトル、化学反応に適用してきた。また、これをさらに進め、メゾスコピック系に実際に理論的に取り扱うために、i) 基底関数による物理量演算子の表現である多量の分子積分の高速計算、ii) メゾスコピック系においては多数ある分子軌道の効率よい決定、iii) 孤立分子だけでなく、溶液中の電子状態、反応を記述することを可能にする溶媒効果の取り込み、また、表面における分子の電子状態、反応の記述を可能にするバルクの効果の取り込み、などへの展開を行った。

本年度は、これら昨年度までの成果をもとに、これまで開発してきた理論的手法を土台にした適

用可能な系の拡張、アルゴリズム、プログラムの整備、および、これまでとは異なった視点から新たに大規模系にアプローチする手法の探索を目的として研究を行った。

なお、昨年度の報告書にも記したが、我々は、長期的な展望として、最終的にはこれらの手法を組織的に適用し、メソスコピック系の電子状態を計算の最初から最後まで、外部の他のプログラムに依存することなく、一貫して行うことができるようなプログラム・ソフトウェアを開発することを視野に置いている。

#### (a) QCAS-SCF 法とそれを参照関数とした多配置擬縮退摂動論(MC-QDPT)

化学反応の研究では、CAS-SCF (Complete Active Space SCF)法がよく用いられる。CAS-SCF 法が、化学反応のポテンシャル・エネルギー曲面を定性的に正しく記述し、size-consistent な方法であるためである。しかしながら、その CI 係数の次元は、active orbital の数に対し階乗のオーダーで急速に増加し、容易に計算の限界に達してしまう。

QCAS-SCF 法は、CAS の積空間を変分空間として用いる MC-SCF 法である。本方法に基づく、積空間を構成する各空間は complete であるため、size-consistency は保たれるなど CAS-SCF 法の利点を保持する一方、CI 係数の次元を劇的に減少させることができる。各空間の相互作用が小さく、その分割が化学的に適切であれば、より少ない計算負荷で CAS-SCF 法に相当する結果を算出することが可能である。

これまで、一酸化炭素 CO、ホルムアルデヒド H<sub>2</sub>CO、ブタジエン C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>などを用いて、QCAS-SCF 法が、対応する CAS-SCF 法の結果と比較して、相対エネルギーで 1 kcal/mol 程度の誤差であり、大変良い一致を示してきた。だが、QCAS-SCF 法は、動的な電子相関効果を含まず、実測値との比較ではその精度は化学的精度 (数 kcal/mol) には至らない。そこで、QCAS-SCF 関数を零次近似として多配置擬縮退摂動論によって動的な電子相関を取り入れる“QCAS 参照 MC-QDPT”の開発を進めている。

これまでに、開殻基底状態(NO)(単状態：MRMP に相当する)および Rydberg 励起状態 (Furan, Benzene) に対してこの方法を適用した。NO のポテンシャル・エネルギー曲線の計算では、QCAS-SCF は CAS-SCF を、QCAS-MRMP は CAS-MRMP を良好に再現した。Rydberg 状態への励起エネルギーに関して、CAS-SCF/QDPT に基づく計算では、励起状態の規約表現ごとに計算する必要があり、valence 励起との state-average も必要となる。それに対して QCAS-SCF/QDPT では、Furan では 9 状態、Benzene では 18 状態であるが、これら全ての Rydberg 励起状態を等価に取り扱うことができるために理論的に簡潔である。結果も QCAS-QDPT は実験値を絶対平均誤差 0.1eV で定量的に再現した。

#### (b) General Active Space (QCAS) SCF 法と GAS 参照の多配置擬縮退摂動法の開発

上記 QCAS/QCAS-QDPT を、さらに、任意の active 空間に対する方法に拡張した。

QCAS-SCF/QCAS-QDPT は、確かに、CAS の場合と比較して、参照空間の次元を小さくすることができる。また、QCAS は CAS の積空間であるため、CAS-SCF/CAS-QDPT の利点を保持している。しかしながら、QCAS には CAS の場合と同様に多重励起が含まれ、これは、参照空間の次元を増大させてしまうととも、摂動展開の不安定の原因ともなる。そこで、そのような多電子励起を排除し、参照関数の展開に必要な配置だけを有効に選び得る、また、そうすることによってより多数の active 電子・軌道使用できるような手法が望まれる。本研究では、参照関数を、全く一般の active 空間(GAS)上の SCF 関数である GAS-SCF 波動関数に拡張することによりそのような手法を実現した。同時に、その一部である CAS、QCAS、RAS 等参照の摂動論を、統一して取り扱うことを可能にした。

ホルムアルデヒド分子の価電子励起エネルギーに対する試験的な計算結果によると GAS-QDPT は、実験値および高レベルの MRCI の値とよく一致することが示された。

#### (c) 励起状態への溶媒効果を考慮する新しいアプローチ

我々はこれまでに励起状態への溶媒効果を考慮するために新しいプログラムを開発し、この新プログラムを用いることによって、溶媒中における分子の励起エネルギーの高精度計算を実現した。溶媒効果を取り入れる手法として、Quantum Mechanics/Molecular Mechanics (QM/MM)法という、基質を QM 法(量子力学的手法)で取り扱いつつ、溶媒分子を計算量の少ないMM法(分子力場の手法)で取り扱う方法を援用した。QM/MM 法は、すべての分子に QM 法で取り扱うよりも計算量が少なく、より大きい系に適用が可能であり、多くの溶媒分子を計算に加えることができる上、従来の方法ではうまく記

述できなかった結合の形成及び切断をよく記述でき、精度もそれほど損なわれない。一昨年までは QM 法を改良することによって溶媒中の分子における励起状態の高精度計算を実現することを目指していたが、前年度では MM 法を用いた部分を改良することによって、新たな視点で励起状態の溶媒効果について研究に取り組んだ。

これまでは量子化学的に溶媒分子の配置を最適化してきたが、系が大きくなると、核座標の微分など計算量が多くなりすぎるし、そもそも、液体学の観点から溶媒の配置に最適なものがあるかどうか、さえ疑問が残る。そこで、MM 法として Monte Carlo sampling を応用することにより、平衡状態の様々な溶媒配置における励起エネルギーを計算し、その平均値を算出する、新しい手法を開発する。ただ平均化されたエネルギーを算出するに留まらず、測定されるスペクトルのピーク幅まで高精度に計算できる。また、平衡状態を効率よくつくり出すため、高温状態から上体の温度を下げながら Monte Carlo sampling に用いる溶媒配置を決める Monte Carlo annealing を用いた新しい手法も同時に開発する。さらに、MM 法に molecular dynamics を応用することにより、反応過程を時間で追うことが出来るような手法を開発する。Molecular dynamics を利用した新しい手法を用いることにより、実際に trajectory を走らせ、垂直励起してから、励起状態のポテンシャル上での緩和、さらには再び基底状態に落ちてから、基底状態のポテンシャル上での緩和まですべて simulation が可能となり、光励起反応の反応プロセスを完全に追うことが出来る。また、異なる条件で、励起、脱励起させることにより、反応確率を求めることも可能となる。現在はこれらのプログラム開発を終了し、プログラムのテストを行っている最中である。

## (2) 相対論的電子状態理論の開発

重い原子を含む系を研究する際には相対論的効果が非常に重要になってくる。理論的に相対論的効果を考慮するため、非相対論的な Schrödinger 方程式を解くかわりに、Dirac 方程式が用いられる。しかしながら、Dirac 方程式は large 成分と small 成分からなる 4 成分 spinor を持つため計算コストが高く、これまでは分子への適用は小さな系に限られてきた。そのため、大規模な系において相対論的効果を考慮するためには、4 成分の Dirac 方程式を明白に解くかわりに、ある相対論的近似を行う必要がある。我々はこれまでに Dirac 方程式の持つ small 成分を理論的に消去することにより、RESC 法と呼ぶ新しい相対論的電子状態理論を開発してきたが、今年度は異なった相対論的近似理論である高次 Douglas-Kroll 法を新たに開発した。また本年度は、以上のような近似を施さず、Dirac 方程式に表れる 4 成分の波動関数をあらわに取り扱った厳密でかつシンプルな 4 成分法のための計算アルゴリズムとプログラムを開発した。そしてこれらの方法を、重原子を含む分子系の基底状態と励起状態の計算に適用し、重原子分子の電子状態の解明を試みた。

### (a) 高次 Douglas-Kroll 法の開発

Douglas-Kroll (DK) 法は相対論的 Hamilton 演算子から生じる陽電子状態解と電子状態解の結合を小さくしていく相対論的近似理論のひとつである。この方法の本質は、適当なユニタリー変換を外場  $V_{\text{ext}}$  存在中の Dirac Hamilton 演算子と波動関数に繰り返し施すことによって、Dirac 波動関数の large 成分と small 成分を分離することにある。Douglas と Kroll によって与えられたユニタリー変換を 1 度施すことにより 2 次 DK 法と呼ばれる方法が得られ、後に Hess 等によって実際の重原子分子系に適用されるようになった。その結果、2 次 DK 法は相対論的に満足のいく結果を与える方法であることが示されている。しかしながら、2 次 DK 法では高次の相対論的効果によるエネルギーの安定化を十分には考慮することができない。そこで、最近我々は高次の相対論的効果を考慮するために、更にユニタリー変換を繰り返し施すことによって得られた高次 DK 法を開発した。3 次 DK Hamilton 演算子を与えておくと、

$$H_{\text{DK3}} = H_{\text{DK2}} + \frac{1}{2} [W_1, [W_1, E_1]]$$

となる。ここで、3 次 DK Hamilton 演算子中の 2 次 DK Hamilton 演算子は、

$$H_{\text{DK2}} = \beta E_p + E_1 - \frac{1}{2} [W_1, [W_1, \beta E_p]]$$

で与えられ、

$$E_p = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}, \quad E_1 = A(V_{\text{ext}} + R V_{\text{ext}} R) A$$



$$A = \left( \frac{E_p + m}{2E_p} \right)^{1/2}, \quad R = \frac{\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}}{E_p + m}$$

で定義される。  $W_1$  は、

$$W_1(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = A(R - R')A' \frac{V_{\text{ext}}(\mathbf{p}, \mathbf{p}')}{E_{p'} + E_p}$$

のように選ぶことができ、  $V_{\text{ext}}$  の次数を持つ反 Hermite 演算子である。

これまでの幾つかの応用結果から、3次 DK 法は2次 DK 法に比べ高次のエネルギーの安定化を考慮することができて、優れたパフォーマンスを示すことが示されている。この方法は変分的に安定で、高次の相対論的効果を取り込むことができる。また、容易に既存の非相対論的電子状態プログラムに組み込むことができ、どんな電子状態理論に対しても相対論的効果を考慮することが可能である。この方法で相対論的効果を考慮するためにかかる時間は、対応する非相対論的計算とほとんどかわらない。そして、DK3 法を高度な電子相関理論と組み合わせることによって、基底状態に限らず、重い原子を含む系の励起状態の計算に対しても効率的で力強い方法となる。

#### (b) 相対論的分子軌道計算のアルゴリズムとプログラム開発

本研究では、4成分の波動関数を用いて、重原子を含む多原子分子系の Dirac 方程式を効率的に解くための理論的手法とそのプログラムコードを開発することを目的とする。

4成分法は相対論的効果をもっとも精度よく算出する一方、計算負荷を犠牲にしなければならない。計算負荷を大きくしている主な計算パートは、電子と電子とのクーロン反発から起因する分子積分の算出にある。分子積分は、非相対論的手法と同様に分子軌道計算の精度を保証する重要な数値であり、積分の演算数は分子軌道を表すために用いる基底関数の数の4乗のオーダーでスケールする。さらに、4成分の波動関数による分子積分は、非相対論的計算にくらべると、数十倍に計算負荷が増す。我々はこれまで、非相対論的な分子積分を効率よく計算するための積分アルゴリズムとプログラムパッケージ *Spherica* を開発してきた。本研究ではこの高速積分技術に基づいて、新しい相対論的分子軌道計算法を開発した。

4成分法による  $\text{Au}_2$  分子の積分計算に要した CPU 時間を、繁用されている4成分分子軌道計算パッケージ MOLFDIR と比較した。本研究で開発されたプログラムは、MOLFDIR と比較して41倍程度高速であった。我々のプログラムは、より規模の大きな、重原子を含む多原子分子系に適用できる性能を有している。現段階では、高速積分ルーチンに基づいて、基礎的な非経験的分子軌道計算法である Dirac-Hartree-Fock 計算を実行できる。

#### 4. 発表・出版実績

H. Nakano, J. Nakatani, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 114, 1133-1141 (2001); T. Tsuneda and K. Hirao, *Phys. Rev. B* 62, 15527-15531 (2000); R. Ch. Deka, R. K. Roy, and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, 332, 576-582 (2000); T. Nakajima and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, 329, 511-516 (2000); H. A. Witek, T. Nakajima and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 113, 8015-8025 (2000); Y.-K. Choe, J. P. Finley, H. Nakano, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 113, 7773-7778 (2000); T. Nakajima and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 113, 7786-7789 (2000); Y.-K. Han and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 113, 7345-7350 (2000); Y.-K. Han and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, 328, 453-458 (2000); Y. -K. Han and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 113, 6613-6617 (2000); Y. Nakagawa, N. Tajima, and K. Hirao, *J. Comput. Chem.*, 21, 1292-1304 (2000); H. Sekino, T. Yanai and K. Hirao, *Nonlinear Optics*, 26, 25-32 (2000); J. Finley and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, 328, 51-59 (2000); J. Finley and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, 328, 60-66 (2000); Y. Kobayashi, N. Tajima and K. Hirao, *J. Phys. Chem. A*, 104, 6855-6860 (2000); R. K. Roy, K. Hirao, and S. Pal, *J. Chem. Phys.*, 113, 1372-1379 (2000); N. Takeda, M. Shibata, N. Tajima, K. Hirao and M. Komiyama, *J. Org. Chem.* 65, 4391-4396 (2000); Y.-K. Han and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, 324, 453-458 (2000); K. Yagi, T. Taketsugu, K. Hirao and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 113, 1005-1017 (2000); T. Nakajima, K. Koga, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 112, 10142-10148 (2000); Y.-K. Han and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 112, 9353-9355 (2000); M. J. Vilkas, Y. Ishikawa and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, 321, 243-252 (2000); Y. Kobayashi, M. Kamiya, and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, 319, 695-700 (2000); A. M. El-Nahas, N. Tajima, and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, 318, 333-339 (2000); H. Nakano and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, 317, 90-96 (2000); A. M. El-Nahas and K. Hirao, *J. Phys. Chem. A*, 104, 138-144 (2000); S. Yanagisawa, T. Tsuneda and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 112, 545-553 (2000); T. Yanai, K. Ishida, H. Nakano, and K. Hirao, *Intern. J. Quantum Chem. (In Honor of Klaus Ruedenberg)*, 76, 396-406 (2000).

分 CG9 施  
実 349,331  
許 400,000

生体分子の構造と機能に関する理論的研究

Theoretical Studies on Structures and Functions of Biological Molecules

○相田美砂子（広大院理）、齊藤 肇（姫路工大理）、中山 勉（静岡県立大）

## 1. 研究目的・内容

(1) 溶媒分子は溶液中における反応の特性や反応速度に大きな影響を与える。また、反応そのものに溶媒分子が直接関与している場合もある。このような場合には溶媒分子を反応系の中に直接考慮しなくてはならない。しかし多くの溶媒分子を非経験的分子軌道法によって扱うことは事実上不可能である。そこで、反応に直接関与している溶質および溶媒分子を非経験的分子軌道法によって (QM)、またその他の溶媒分子はポテンシャル関数によって (MM) 扱うことによって分子軌道法計算および分子動力学法計算をおこなう。

(2) 遺伝子発現の時間的空間的な制御は多くの DNA 結合蛋白質が特異的なターゲット配列を協同的に認識することによってなされており、発生や形態形成などの複雑な生命現象において重要な役割を果たしている。蛋白質が DNA 配列を認識するメカニズムを明らかにするためには、まずアミノ酸が塩基とどのように相互作用して特異性を発揮しているのかを理解する必要がある。近年、蛋白質・核酸複合体の構造が次々と明らかにされ、アミノ酸と塩基の特異的相互作用に関する知識が蓄積しつつあるが、それらの構造データを統計的に解析すると、特異的相互作用はユニークなものではなく、冗長性や構造の柔軟性が重要であることがわかってきた。そこで、このような複雑な特異性を解析するために、塩基とアミノ酸の相互作用のシミュレーションを行う。

(3) チミン光産物は DNA の光照射によって形成され、DNA の複製過程の障害となり突然変異をおこしうる。2 個のチミンがかかわる光産物は大きくわけて 2 種類ある。すなわち、2 つのチミンが 5 位どおし、6 位どおしが結合して 4 員環を形成したものの (cis-syn cyclobutane dimer) と、二つのチミンの 6 位と 4 位とが結合した形のもの (6-4 付加体) である。これら二種類のチミン光産物は可視光線のもとで光回復酵素により単体に戻ることが知られており、前者についての単体への解離過程は、電子状態の理論計算によって、構造変化や解離に伴う電子の動きなどについてこれまで報告してきた。ここでは、後者の形の光産物 (6-4 付加体) について光回復により単体へ解離する過程を解析する。

## 2. 研究方法・計算方法

(1) 既存の非経験的分子軌道法プログラム HONDO に新しいオプションを導入する形で、QM/MM-vib 法に基づくエネルギー計算および分子動力学法計算が効率よくできるシステムを構築した。vib としてあるのは MM の水分子に分子内振動を表すポテンシャルを付加したことを示している。水分子のクラスターにこの手法を適用した際には、QM 部分には、HF/6-31G\*あるいは HF/6-31G\*\* を用い、MM 部分には TIP3P のポテンシャルを用いた。

(2) 非経験的分子軌道法を基にして導出した力場を用いて、塩基とアミノ酸の相互作用エネルギーを計算し、さまざまなコンフォメーションを系統的にサンプリングすることによって、相互作用の自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーのマップを求める。使

用したプログラムは自作のものである。

(3) プログラムは HONDO を用い、HF/6-31G\* のレベルの計算をおこなった。

### 3. 研究成果

(1-1) QM/MM-vib 法の取り扱い。

系の全エネルギーは次のように与えられる。

$$E = E_{qm} + E_{qm/mm} + E_{mm/mm} + E_{vib}$$

$E_{qm}$ : MM sub-system の電荷分布のもとでの QM sub-system の全エネルギー

$E_{qm/mm}$ : QM sub-system と MM sub-system の間の van der Waals 反発エネルギー

$$E_{qm/mm}^{vdW} = \sum_{s=1}^S \sum_{m=1}^M 4\epsilon_{sm} \left[ \left( \frac{\sigma_{sm}}{R_{sm}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{sm}}{R_{sm}} \right)^6 \right] \quad \epsilon_{sm} = (\epsilon_s \epsilon_m)^{1/2} \quad \sigma_{sm} = (\sigma_s \sigma_m)^{1/2}$$

$E_{mm/mm}$ : MM sub-system のエネルギー

$$E_{mm/mm} = \left( \sum_{s=1}^S \sum_{s'=1}^{S'} \frac{q_s q_{s'}}{R_{ss'}} \right) + E_{mm/mm}^{vdW}$$

$$E_{mm/mm}^{vdW} = \sum_{s=1}^S \sum_{s'=1}^{S'} 4\epsilon_{ss'} \left[ \left( \frac{\sigma_{ss'}}{R_{ss'}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ss'}}{R_{ss'}} \right)^6 \right] \quad \epsilon_{ss'} = (\epsilon_s \epsilon_{s'})^{1/2} \quad \sigma_{ss'} = (\sigma_s \sigma_{s'})^{1/2}$$

$E_{vib}$ : MM sub-system の振動エネルギー

各水分子の振動エネルギーは、Bartlett et al.によるポテンシャルを用いて計算した。

$$E_{vib} = \sum_s E_{vib}(s) \quad \text{R.J.Bartlett, I.Shavitt, and G.D.Purvis, J.Chem.Phys. 71, 281}$$

(1979).

(1-2) 水分子クラスターの QM/MM-vib 法による取り扱い。

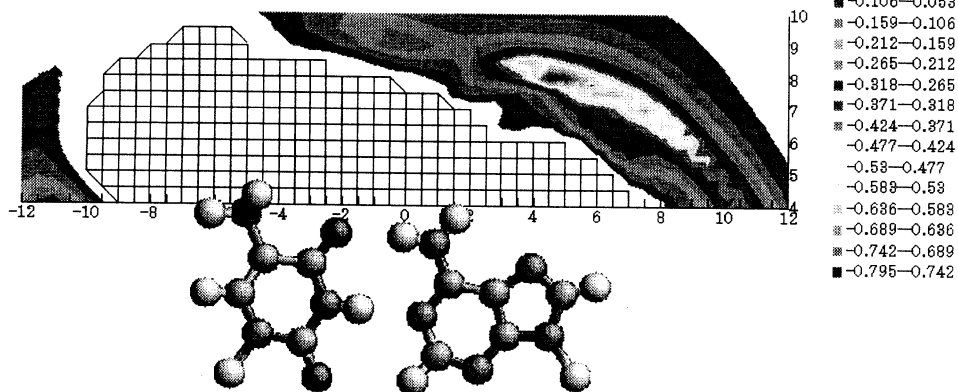
非経験的分子軌道法とポテンシャル関数とで取り扱われた水分子が混在している場合に、水分子クラスターの構造や振動に混在していることがどのように影響するかについて解析し、この手法が溶液内反応に有効に適用しうるかどうかについて検討した。その結果、QM の水分子だけからなるクラスターの特徴を、QM と MM の混合クラスターがほぼ満足のいく精度で近似できることが見出された。水素結合の距離については、MM 分子が関与する水素結合距離は短く表現される (TIP3P ポテンシャルの特性) が、混合クラスターにおいても QM 部分は QM 分子だけのクラスターの場合とあまり変わらず、MM 分子が存在することにあまり影響されないことが確認された。

(2) 核酸塩基対とアミノ酸残基の間の相互作用について。

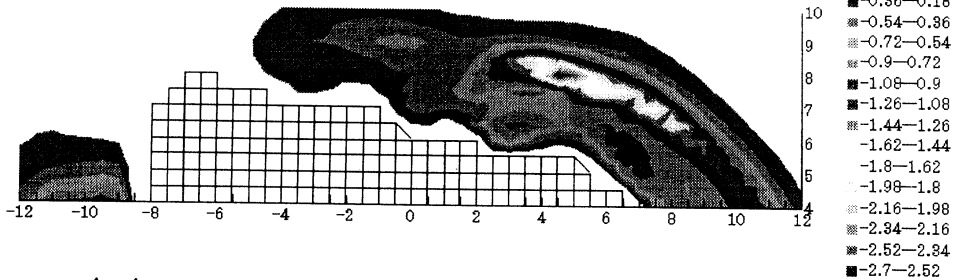
塩基対の major groove 側に等間隔に格子点を定義する (格子点の数は約 600)。アミノ酸の  $C_\alpha$  をその格子点に順番に置き、それぞれの  $C_\alpha$  位置において側鎖の二面体角を系統的に変化させることによっていろいろなコンフォメーションを発生させる。それぞれの格子点において発生させたコンフォメーションの数は約 250 万である。すなわち、1つのマ

マップを描くために全部で約15億個の配置を発生させ、それらのエネルギーを計算し、ボルツマン平均をとることによって自由エネルギー等の熱力学量を得る。核酸塩基対（アデニン-チミン）とアスパラギン残基との間の相互作用について、(a)自由エネルギー、(b)エンタルピー、(d)エントロピー変化を示すマップを次に示す。(d)のマップは、各  $C_{\alpha}$  位置における約250万個のコンフォメーションのうちの最も安定なエネルギーをプロットしたものである。AT-Asn の場合には Adenine と Thymine の両方に側鎖が相互作用しうる位置にエネルギー的にはローカルミニマムが存在するが、自由エネルギーの観点からみるとそのような位置の寄与はあまりないことがわかる。自由エネルギー的に最も相互作用しやすい  $C_{\alpha}$  位における最も安定なエネルギーを示すコンフォメーションは、PDB データにある実験的に得られているものとよく一致していることが見出された。また、エネルギー的に安定な領域はかなり広範囲にわたっているが、自由エネルギーの観点から相互作用しやすい領域はかなり絞られることがわかる。この系（AT-Asn）においては、エンタルピー的に有利な領域はエントロピー的に不利な領域と重なっている。

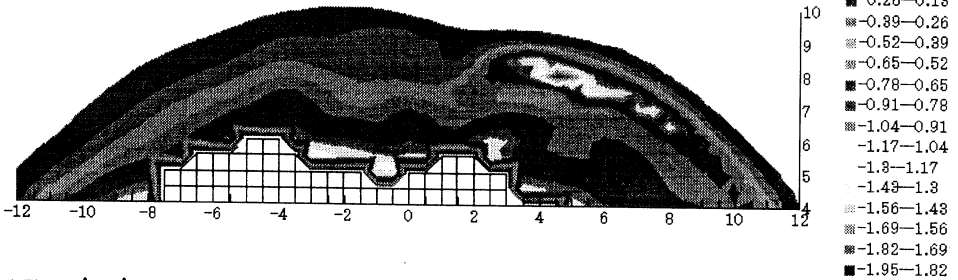
(a)  $\Delta \Delta G$



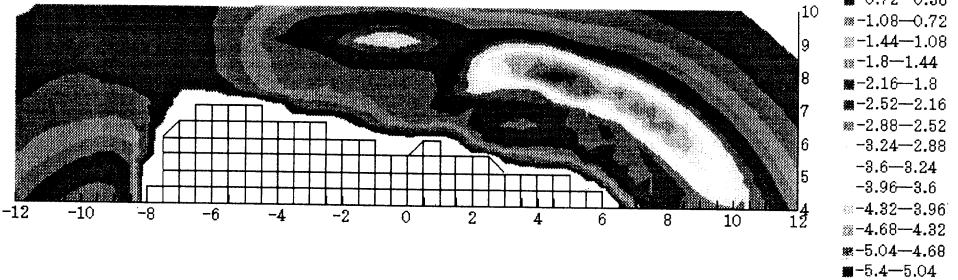
(b)  $\Delta \Delta H$



(c)  $T \Delta \Delta S$

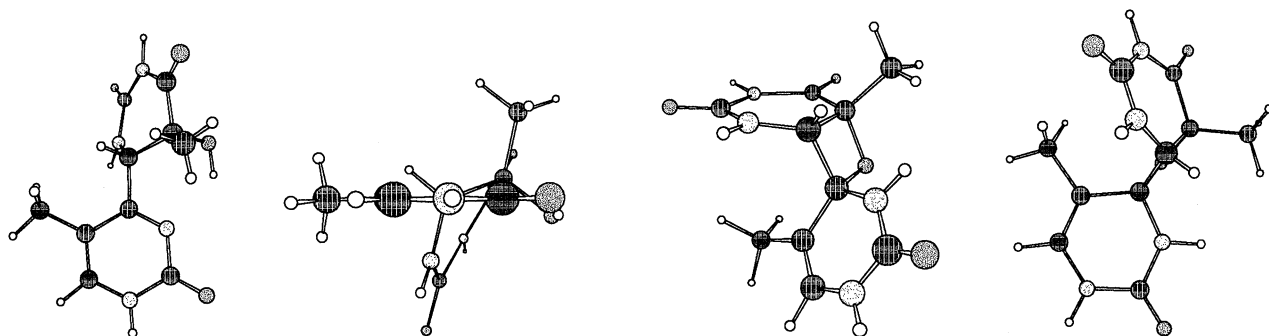


(d)  $\Delta \Delta E_{\min}$



(3) 6-4TT 付加体について。

(6-4)チミン・チミン付加体とその構造異性体 (oxetane 型) の安定構造 (HF/6-31G\*) を次に示す。



(A) (6-4)TT adduct

(B) (side view)

(C) oxetane-type

(D) (top view)

上図(A)(B)から、(6-4)TT 付加体の 3' 側の T は、ほぼ平面構造を保っていることがわかる。すなわち、元の  $\pi$  電子非局在系を保ったままでこの付加体には安定な C-C 単結合が形成されておりこのままでは容易には元の 2 つのチミンに戻らないであろうことが予想される。一方、(6-4)TT 付加体の構造異性体である oxetane 型 (上図(C)(D)) においては、2 つのチミン環は平面からずれているが新しく形成された 4 員環はかなり平面に近い構造をとっていることがわかる。すなわち、この 4 員環にはかなり大きなひずみがかかっており、比較的容易に開裂するであろうことが予想される。また、oxetane 型は、(6-4)TT 付加体にくらべて +8.1 kcal/mol 不安定である。すなわち、チミン二量体を元に戻すための酵素である photolyase は (6-4) 付加体に水素結合することによって、本来は不安定な oxetane 体への構造変換を容易にし、さらに、その oxetane 構造体に電子を与えることによって、もとの 2 つのチミンへの開裂を容易にしている、と考えられる。

#### 4. 発表・出版実績

- ・相田、山根、山高、M.Dupuis、第 4 回理論化学討論会、2000 年 5 月 (東京)
- ・相田、河野、M.M.Gromiha、佐谷野、F.Pichierri、皿井、第 38 回生物物理学会年会、2000 年 9 月 (仙台)
- ・相田、山根、三宅、山高、M.Dupuis、分子構造総合討論会、2000 年 9 月 (東京)
- ・田中、相田、山高、M.Dupuis、第 15 回基礎有機化学連合討論会、2000 年 9 月 (京都)
- ・相田、金子、第 59 回日本癌学会総会、2000 年 10 月 (横浜)
- ・相田、山高、M.Dupuis、第 23 回情報化学討論会、2000 年 10 月 (京都)
- ・相田、日本化学会九州支部・同中国四国支部合同大会、2000 年 10 月 (鹿児島)
- ・相田、日本化学会第 79 春季年会、2001 年 3 月 (神戸)
- ・M. Aida, H. Yamataka & M. Dupuis, *Int.J.Quantum Chem.*, 77, 199-210 (2000).
- ・M. Aida, H. Yamataka & M. Dupuis, *Large-Scale Scientific Computations of Engineering and Environmental Problems II*, pp.319-327, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 2000.

分 CH8 施  
 実 612,164  
 許 640,000

## 遷移金属化合物および合金の電子状態

### Electronic Structure of Transition Metal Compounds and Alloys

○森永正彦、村田純教、佐々木康俊、湯川宏、劉軼、吉野正人、仲井正昭、手嶋明、金森隆、神谷美紗紀、平野清孝、前田昌宏（名古屋大）、江崎尚和、南部智憲（鈴鹿高専）、松本佳久（大分高専）

#### 1. 研究目的・内容

従来のバンド理論とは違う分子軌道理論の立場から材料を理解するために、これまで種々の化合物および合金の電子構造を計算してきた。そして電子・原子レベルからの材料の新しい見方を探究するとともに、その結果を材料設計に適用してきた。平成12年度の研究では、(1)ペロブスカイト型プロトン伝導体中の水素の電子構造の計算、(2)結晶構造の変化に伴うペロブスカイト型酸化物の電子状態の変化、(3)水素透過膜用バナジウム合金の電子状態の計算、(4)Liイオン電池用電極材料 ( $Mn_2O_4$ ,  $CoO_2$ ,  $NiO_2$ ) の計算、(5)BCC重金属タンタルおよびタングステン中の合金元素の電子状態の計算、および(5)合金中の格子緩和による電子状態の変化、を主なテーマとして取り上げた。本レポートでは、これらのうち、(1)の結果を中心に報告することにする。

$SrCeO_3$  や  $CaZrO_3$  などの多くのペロブスカイト型酸化物は、アクセプタイオンをドーピングすることによって高温でプロトン伝導を示すことが知られている。図1にアクセプタイオンをドーピングした  $SrZrO_3$  のプロトン伝導度測定の実験結果 (T. Yajima ら, 1992) を示す。図より明らかなように、ドーパントの種類によって  $SrZrO_3$  の伝導度が1~2桁も変化している。このような伝導度の変化は、酸化物中の有効プロトン濃度および伝導の活性化エネルギーの変化が主に関与していると考えられる。本研究では、ペロブスカイト型酸化物の有効プロトン濃度および伝導の活性化エネルギーに対するドーパントイオンの役割を理解するために、 $SrZrO_3$  の局所的な化学結合状態を詳細に調べた。

#### 2. 研究方法、計算方法

電子構造の計算には、分子軌道法一つである DV-X $\alpha$  クラスタ法を用いた。計算に用いたクラスタモデルを図2(a)に示す。ドーパントの導入による電子状態の変化を調べるために、クラスタ中心のZrを種々のドーパント(Yb, Y, In, Al, Ga)で置換して計算を行った。また、水素原子は、図2(b)に示すように酸素原子から0.096nmの距離の  $H_{(1)}$  もしくは  $H_{(2)}$  の位置に配置した。一連の計算より、イオン間の結合次数および各原子のイオン性を求め、構成イオン間の化学結合の様子を詳細に調べた。

#### 3. 研究成果

##### 3. 1 イオン性

クラスタ中の各原子のイオン性のドーパントによる変化を図3に示す。Srおよび中心以外のZrのイオン性は大きく変化していなかったため、ここでは省略した。図3(a)に示すように、 $H_{(1)}$  および  $H_{(2)}$  のいずれの場合においても、アクセプタ・ドーパント

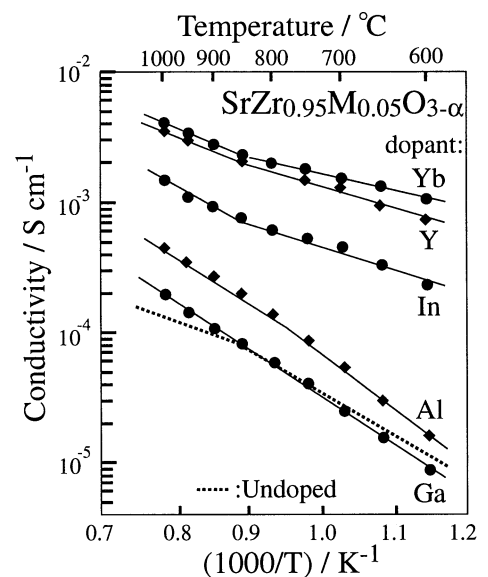


図1  $SrZrO_3$  のプロトン伝導度

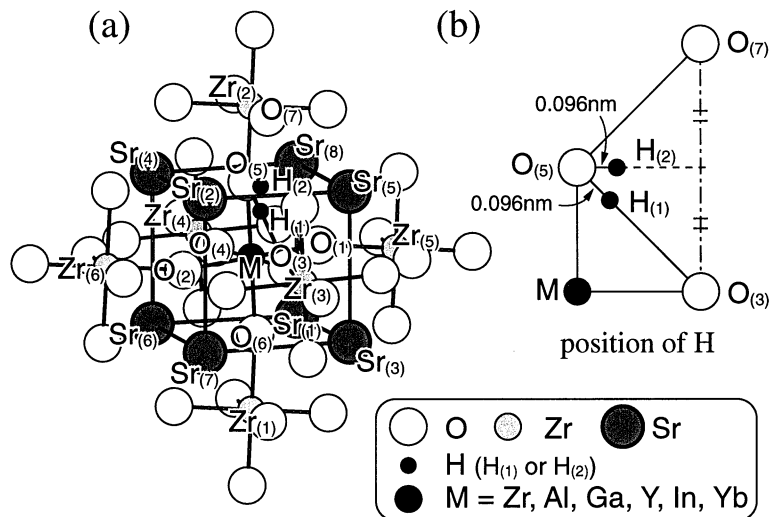


図2 (a)計算に用いたクラスター模型および(b)水素の位置の模式図

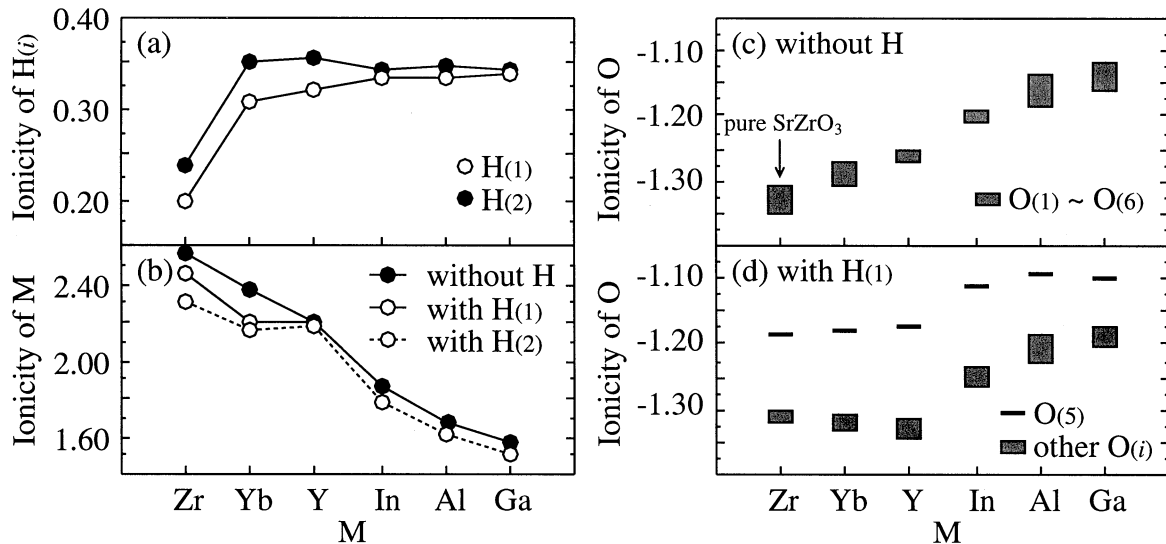


図3 各イオンのイオン性:(a)水素、(b)ドープント、M、(c)酸素(水素なし)、(d)酸素(H<sub>(1)</sub>あり)

を導入することによって水素のイオン性は増加している。つまり、価数の小さいイオンの存在によって、水素の有効電荷が増加している。このことは、キャリアとしてのプロトンの有効電荷が大きくなることに対応し、プロトン伝導に有利に働くと考えられる。

一方、図3(b)に示すように、クラスター中心のMのイオン性は大きく変化している。このMのイオン性の変化に対応して、図3(c)に示すように、酸素イオンのイオン性が大きく変化している。すなわち、Mのイオン性が小さくなるにしたがって、Oのイオン性の負に小さくなっている。さらに、H<sub>(1)</sub>を導入した場合の酸素のイオン性を図3(d)に示す。O<sub>(5)</sub>はH<sub>(1)</sub>に近いために他の酸素とはイオン性が大きく違っている。YbやYをH<sub>(1)</sub>と同時に導入した場合には、O<sub>(5)</sub>以外の酸素のイオン性は、図3(c)に示す母格子(pure SrZrO<sub>3</sub>)の酸素のイオン性に近い値まで回復していることが分かる。しかし、MがIn, Al, Gaの場合にはその回復は小さい。H<sub>(2)</sub>を導入した場合も同様な傾向がみられた。これらより、酸素八面体のイオン性はその中心に存在しているドープントに大きく依存していることが分かる。

### 3. 2 結合次数

結合次数はイオン間の共有結合の強さの目安となる。図4に示すように、 $O_{(5)}-H_{(1)}$ 間の結合次数はドーパントMの導入によって大きくなる。すなわち、ドーパントによって $O_{(5)}-H_{(1)}$ 間の結合が強くなると考えられる。言い換えれば、水素はZrよりもMに隣り合う酸素の近くに存在しやすいと考えられる。このように、八面体内のイオン間の結合次数は、ドーパントMや水素の導入によって大きく変化する。特に、O-H間の結合次数に特徴的な変化が現れる。このような傾向は $H_{(2)}$ の場合に見られる。これらの結合次数の結果は、これまでの報告(Yugamiら, 1996)とよく一致している。

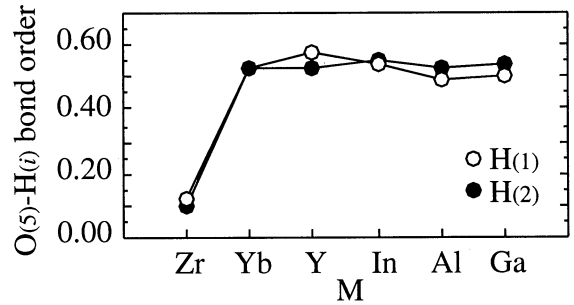


図4  $O_{(5)}-H_{(1)}$ 間の結合次数のMによる変化

### 3. 3 局所電子状態と有効プロトン数

図1に示したように、プロトン伝導度はドーパントによって大きく変化する。これは、前述したように、伝導に寄与できる有効プロトン数がドーパントによって異なるためと考えられる。実際、酸化物中のプロトンの一部は、ドーパントMに隣接する酸素イオンにトラップされているという実験報告(Hempelmannら, 1998)もある。つまり、ドーパントの種類によって、プロトンのトラップのされ易さが異なり、伝導に寄与できる有効プロトン数が変化するために、結果として伝導度が大きく変化したと思われる。

図3(b)より、Mのイオン性は、YbがZrに最も近く、 $Yb > Y > In > Al > Ga$ の順に変化している。従って、プロトンが受けるクーロン反発力は、GaよりもYbの場合の方が強いと考えられる。すなわち、プロトンはYbの近くよりもGaの近くの方がトラップされ易いと考えられる。言い換えれば、伝導に寄与できる有効なプロトンの数は、Mのイオン性と共に減少していると考えられる。実際、実験で測定されたプロトン伝導度はMのイオン性の変化と同様に $Yb > Y > In > Al > Ga$ の順に変化している。同様な傾向が $BaZrO_3$ や $CaZrO_3$ でも得られている。このように、Mのイオン性はペロブスカイト型酸化物中の、有効プロトン数の一つの目安となると考えられる。

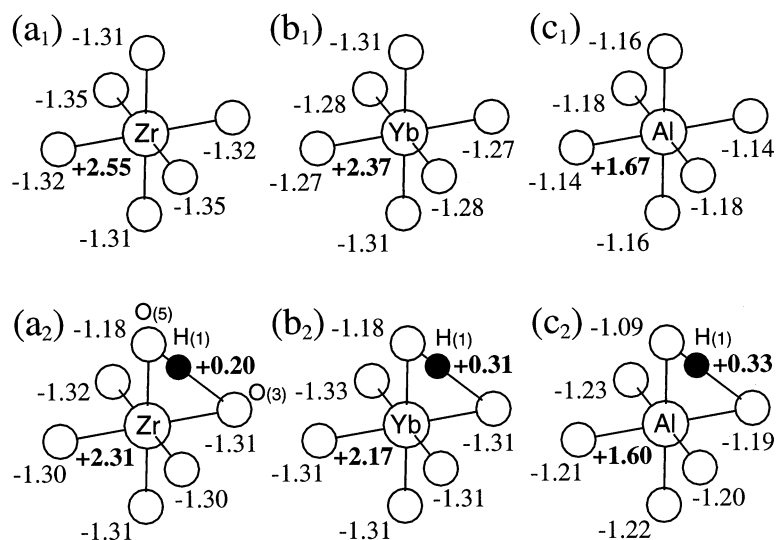


図5  $SrZrO_3$ 中の八面体の局所電子状態



### 3. 4 局所電子状態と伝導の活性化エネルギー

上述したように  $O_{(5)}-H_{(1)}$  間の結合次数は大きい。また、ドープメントが近くに存在することにより、さらにより大きくなる。このように、プロトンはMに隣接する酸素に強く束縛されている。従って、プロトンが伝導するためには、熱活性によってO-H間の結合を緩くする必要があり。また、プロトンが移動する八面体のMやOのイオン性が、母格子のZrやOのイオン性から大きく異なる場合には、プロトンが伝導する際の局所的な電子状態の調整量が多くなり、伝導の活性化エネルギーは大きくなると考えられる。言い換えると、プロトンが移動する八面体の局所的な電子状態が互いに近いほど、プロトン伝導の活性化エネルギーが小さくなるといえる。

YbとAlを例にとり、八面体の中の電子状態の変化について述べる。純SrZrO<sub>3</sub>、Ybを導入した場合およびAlを導入した場合のH<sub>(1)</sub>を導入していない八面体を図5(a<sub>1</sub>)~(c<sub>1</sub>)に、H<sub>(1)</sub>を導入した八面体を図5(a<sub>2</sub>)~(c<sub>2</sub>)に示す。八面体の各イオンのイオン性も図中に示してある。Ybをドープした場合には、結晶中の(a<sub>1</sub>), (a<sub>2</sub>), (b<sub>1</sub>), (b<sub>2</sub>)の八面体間をプロトンが伝導していると考えられる。図に示すように、O<sub>(5)</sub>のイオン性は他のO<sub>(1)</sub>~O<sub>(4)</sub>, O<sub>(6)</sub>の酸素のイオン性に比べて大きく異なっている。これは、H<sub>(1)</sub>がO<sub>(5)</sub>の近くにあるためである。以下、酸素のイオン性は、O<sub>(1)</sub>~O<sub>(4)</sub>およびO<sub>(6)</sub>のイオン性を示す。

図5(a<sub>2</sub>)と(b<sub>2</sub>)の比較より、H<sub>(1)</sub>を含む場合、酸素のイオン性は、Ybを導入してもあまり変化していない。しかし、(c<sub>2</sub>)に示すようにAlの導入によって、酸素のイオン性は大きく変化している。また、(a<sub>2</sub>), (b<sub>2</sub>), (c<sub>2</sub>)の各イオンのイオン性を比較しても、Ybの場合の方がZrに近い値になっている。これらのことから、Alを導入した場合に比べて、Ybを導入した場合の方が、ドープメント周りの電子状態は母格子のそれにちかひことが分かる。同様の結果は、(a<sub>1</sub>)~(c<sub>1</sub>)に示すように、H<sub>(1)</sub>を含まない場合にも見られる。また、図3(c), (d)からも同様のことがいえる。すなわち、Alを導入した場合に比べて、Ybを導入した場合の方が、プロトンが伝導する際に必要な局所電子状態の調整量が少なくすむと考えられる。以上の結果より、Alを導入した八面体間よりも、Ybを導入した八面体間の方が、プロトンの移動は容易になると考えられる。

以上の考え方より、伝導の活性化エネルギーは  $Yb \leq Y < In < Al \approx Ga$  の順になっていると考えられる。これは、図1の実験結果より求めた活性化エネルギーの変化の傾向とよく一致している。このように、ペロブスカイト型酸化物のプロトン伝導は、O-H結合によるプロトンのトラップと、伝導する経路の電子状態の乱れ具合によって理解することができると考えられる。同様の結果がBaZrO<sub>3</sub>やCaZrO<sub>3</sub>でも得られている。

### 4. 発表・出版実績または予定

- (1) 湯川、森永, *Advances in Quantum Chemistry*, 37, pp. 193-212, (2000).
- (2) 湯川、中塚、森永, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 62, pp. 75-80, (2000).
- (3) 森永、湯川, *Acta Metal. SINICA*, 13, pp. 593-599, (2000).
- (4) 劉、藤原、湯川、森永, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 62, pp. 81-87, (2000).
- (5) 湯川、森永, *まてりあ*, 39, pp. 571-574, (2000).
- (6) 劉、藤原、湯川、森永, *Electrochimica Acta*, 46, pp. 57-65, (2001).
- (7) 吉野、中塚、湯川、森永, *Solid State Ionics*, 127, pp. 109-123, (2000).
- (8) 森永、湯川, *J. Alloys Comp.*, 印刷中
- (9) 南部、江崎、湯川、森永, *J. Alloys Comp.*, 印刷中
- (10) 森永、湯川、他: 日本金属学会、2000年10月、秋期大会(名古屋大学)で発表、および2001年3月、春期大会(千葉工業大学)で発表

分	C19 施
実	2,199,499
許	5,502,400

## 物質中のナノサイズ欠陥の安定構造と相互作用 Structures and Interactions of Nano-Meter-Scale Defects in Materials

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

### 1 研究目的・内容

物質中には必ず欠陥が存在する。格子間原子、原子空孔などの点欠陥はその典型である。こうした欠陥は濃度としては微小な量であるが、物質の電氣的・光学的性質を大きく左右する。空孔はまた（原子が無くなった）負のナノ構造であるとも云える。その意味で、正のナノ構造、例えばフラレン、ナノチューブでの原子スケールの振舞いも、欠陥周囲の振舞いと共通点が多い。また物質表面は2次元の欠陥ともみなせ、そこでの原子反応はナノ物質創成の基本的素過程である。本プロジェクトでは、そうしたナノ構造の生成メカニズムとその諸性質を微視的計算で明らかにすることが目的である。

### 2 研究方法・計算方法

殆どの計算は、密度汎関数法の枠組で行う全エネルギー・電子構造計算である。原子核と殻電子はノルム保存の擬ポテンシャルでシミュレートし、価電子同士の相互作用は密度汎関数法の局所密度近似（LDA）ないしは局所スピン密度近似（LSDA）、あるいは一般化（スピン）密度勾配近似（GGA）を用いた。今回のいくつかの計算で明らかになったことは、ふたつの近似は定性的には同等な結果を与えるが、定量的には無視できない相違を生じることである。密度汎関数法における Kohn-Sham 方程式（有効 Schrödinger 方程式）は波動関数ならびに電子密度分布を平面波基底で展開することで解いた。Kohn-Sham 方程式の解法としては、再帰的方法のひとつである Conjugate Gradient（共役勾配）法を用いた。平面波基底の使用に特徴的な前処理共役勾配法を採用している。原子核位置についての全エネルギー最小化にも共役勾配法を用いた。欠陥を有する物質あるいは物質表面を扱うのにはスーパーセルモデルを用いた。すなわち問題にする原子群を切り出し、その原子群を周期的境界条件でならべた。実際のプログラムは、我々の独自開発プログラムである。

### 3 研究成果

昨年度に行われた“半導体エピタキシャル成長の機構解明”、については今年度、国際会議招待講演 [1] を行った。また“Si 中多原子空孔の構造と不純物による修飾”についても最近結果が出版された [2, 3]。以下は今年度得られた計算結果である。

#### (1) 非磁性金属によるナノ構造での磁性 [4-7]

エピタキシャル成長技術とそれに引き続くナノ加工技術の進歩により、半導体表面に人口のナノ構造体を作成することが可能になってきた。我々は、Si(100) 面上の Ga 原子ワイヤーを取り上げ、表面ナノ磁性体の探索を行った。密度汎関数法計算の結果、Ga ワイヤーには3種類の安定あるいは準安定構造が存在し、その中のひとつである Ga 3原子がトリマーを作り、そのトリマーがワイヤー状に並んだ構造では、スピンの偏極することを見出した。トリマー1個につき1個の電子スピンの偏極している。異なるトリマー間には強磁性的な結合と反強磁性的な結合の

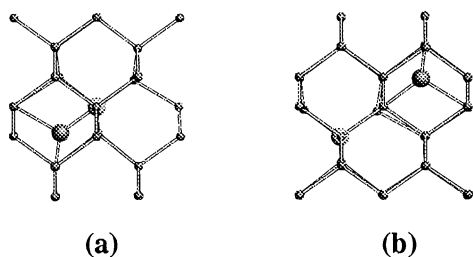


図 1: Stable and metastable pairs of a substitutional Boron and a Si self-interstitial. Large brighter balls depict B atoms, whereas large darker balls and small balls do Si atoms.

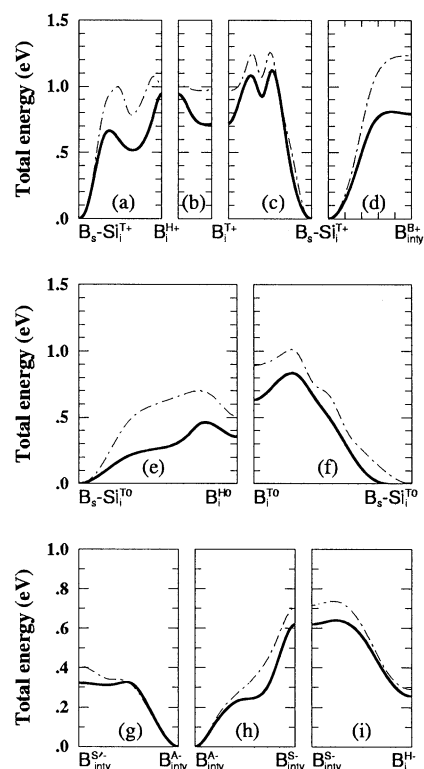


図 2: Total energy profiles along diffusion pathways for B. ( GGA ( thick solid lines) and LDA ( thin dot-dashed lines ) ).

両方が可能であることもわかった。その意味でナノ磁石ができるかどうかは微妙であるが、半導体上に非磁性金属を配置することによって、電子スピンを偏極させ得ることが明らかになった。近年のスピン트로ニクスへの有望物質であろう。

新物質の探索という観点からさらに密度汎関数法計算を実行した結果、ホウ素、炭素、窒素原子で構成されたグラファイト状物質 (BCN シート) では確かに強磁性が発現することが理論的に見出された。これは昨年来調べてきた、蜂の巣状のボンド・ネットワークに zig-zag の境界を導入すると、 $\pi$  状態からなる平坦バンドが出現し、それが平坦バンド強磁性を示す、ということの具体化である。いずれにしても、非磁性金属のみで磁性体を作るという大きな可能性を示している。尚、これは岡田晋氏 (筑波大学物質工学系) との共同研究である。

## (2) Si 結晶中の不純物拡散 [8,9]

Si 結晶中のドーパント不純物の拡散機構の解明とその制御は、半導体科学とテクノロジーにおける最重要課題のひとつである。近年、アクセプター原子の典型であるボロン不純物の異常な拡散が問題となってきている。今回の密度汎関数法計算の結果、(i) B 原子は Si 自己格子間原子とペアを組んで拡散すること、(ii) B 原子は“負の電子相関”の系であること、が明らかとなった。

図 1 は B 原子と Si 自己格子間原子の安定なペア配置である。B 原子の最も安定な配置は置換位置であり、その際電子のアクセプターとなっている。しかし Si 自己格子間原子が近傍にくると、それと図 1 のようなペアを形成する。さらに B 原子の様々な配置 (図 2 中では、Tetrahedral

site (T)、hexagonal site (H)、いくつかの interstitialcy site (inty) が示されている) に対する (準) 安定配置を探索し、また (準) 安定配置間の全エネルギー面でのサドルポイントを決定した結果として得られたのが、図 2 の拡散経路とその全エネルギー変化である。B 原子は Si とペアを形成した位置から、いくつかの格子間位置に飛び出るが、すぐ別のペア配置となる。すなわち B 原子は Si 自己格子間原子とペアを形成しながら拡散することがわかった。

また様々な配置、様々な荷電状態に対する全エネルギーを比較することにより、中性 B 原子はキャリアを捕獲して +1 価あるいは -1 価の状態になった方が安定であることも判った (負の電子相関係)。これは荷電状態の違いによる周囲の格子緩和の違いによるものである。

### (3) SiO<sub>2</sub> 中の窒素と水素による電子捕獲準位の消失 [10]

リーク電流とドーパントの突き抜け拡散は、微細化の進む Si デバイスの極薄ゲート酸化膜での大きな問題である。窒素添加によって Si 酸化膜の特性は向上することが実験的に知られているがその物理的根拠は全くわかっていない。キャリア捕獲準位は電界ストレス誘起リーク電流 (electric-field Stress Induced Leakage Current: SILC) の主なる原因であると考えられている。しかしそのキャリア捕獲準位の原子スケールでの同定はなされていない。今回、密度汎関数法計算により、SiO<sub>2</sub> 中での窒素原子周囲のボンド配置を探索・決定した (図 3)。様々なボンド配置間の相対的安定性、電子準位構造とその荷電状態を詳細に計算した。その結果、窒素添加は必ずしも酸化膜の電気的特性向上には寄与しないことが明らかとなった。それは Si 酸窒化膜では、窒素、酸素あるいは Si のダングリング・ボンドに起因するキャリア捕獲準位が、どうしても生成されてしまうからである。ところがこれに微量の水素原子が加わると、Si/SiO<sub>2</sub> 界面を形成した時に、Si のギャップ付近から、キャリア捕獲準位は見事に消えてなくなることがわかった。これは水素原子による単純なダングリング・ボンドの終端という現象ではない (水素原子だけでは、ギャップ近傍の捕獲準位は消失しないことが計算で示される)。窒素と水素の共存によって初めてキャリア捕獲準位が消失するのである。酸窒化膜の特性と将来的な可能性に対するひとつの確固たる知見が与えられたと考えられる。

### (4) カーボン・ナノチューブの生成機構 [11]

カーボンナノチューブの成長を原子スケールで解明する目的で、開いた端における原子吸着、拡散の素過程を調べた。(i) 細いチューブになればなるほど、5員環生成がエネルギー的に得になり、チューブが閉じる傾向にあること、(ii) チューブの端での吸着、拡散、取り込みよりも、チューブの壁に吸着、拡散し、端で取りこめれる原子素過程が有利であること、などが明らかとなった。

### (5) カーボン・ピーポッドの原子構造と電子状態 [12]

C<sub>60</sub> がカーボンチューブに内包された、炭素ピーポッド (peapod: さやいんげん豆) について密度汎関数法計算を行った。炭素ナノチューブはその構造に応じて金属から半導体まで、その性質を変えるとという顕著な特性をもっている。一方フラレンは通常は半導体、圧力印加により構造を変化させ、金属にも成り得ることがわかっている。それではナノチューブの中にフラレンが挿入されたらどうだろう。今回の計算により決定されたピーポッドの安定構造は図 4 である。この結果、C<sub>60</sub> を収容するのに最適なチューブ径が決定され、また一旦チューブの中にフラレンが収容されると、そこから抜け出るには 0.5 eV 以上のエネルギー障壁が必要であること、などがわかった。さらにこの炭素ピーポッドは、性質の異なる 2 種類のキャリアが存在する擬 1 次元

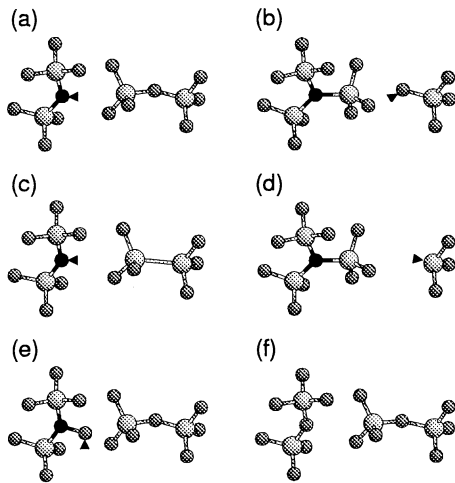


図 3: Structural models for N incorporation in  $\alpha$ -quartz: (a)  $S_2$ , (b)  $S_3$ , (c)  $V_2$ , (d)  $V_3$ , (e)  $S_{2O}$ , and (f)  $\alpha$ -quartz as a reference. Lightly-grayed, darkly-grayed, and black balls indicate Si, O, and N atoms, respectively. The arrow heads in panels (a)-(e) indicate the atoms that are bonded to a H atom in the corresponding H-terminated structures.

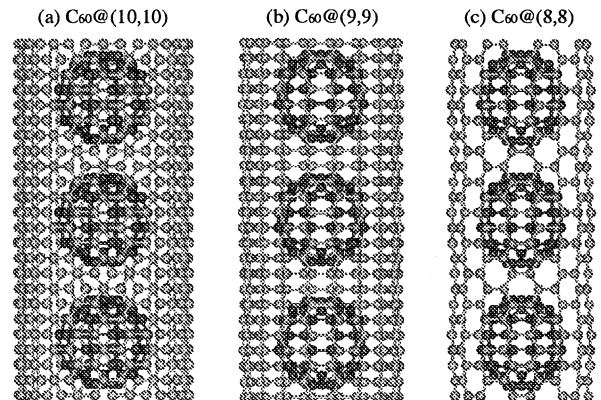


図 4: Total-energy optimized geometries of  $C_{60}$  encapsulated in (a) the (10,10), (b) the (9,9), and (c) the (8,8) nanotubes. Distances between  $C_{60}$ s are 3.14 Å, 3.15 Å and 2.45 Å, for (10,10), (9,9), and (8,8) peapods, respectively.

金属であることが計算の結果判明した。その構造的特異性により 1 次元金属に特有な金属・非金属転移が起きにくいことも予想される。2 種類のキャリアの存在により、エキゾチックな現象も期待される。

#### 4 出版実績

1. S. Jeong and A. Oshiyama, *Proc. Asia Pacific Physics Conference*, ( World Scientific, 2000 ).
2. T. Akiyama and A. Oshiyama, *Proc. 25th Int. Conf. Physics of Semiconductors* ( Osaka, 2000).
3. T. Akiyama and A. Oshiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* (2001), in press.
4. S. Okada and A. Oshiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 4315-4317.
5. S. Okada and A. Oshiyama, *Proc. 25th Int. Conf. Physics of Semiconductors* ( Osaka, 2000).
6. S. Okada and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B***62** (2000) R13286-R13289.
7. S. Okada and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* (2001) submitted.
8. J.-W. Jeong and A. Oshiyama, *Proc. 25th Int. Conf. Physics of Semiconductors* ( Osaka, 2000).
9. J.-W. Jeong and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* (2000) submitted.
10. S. Jeong and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 3574-3577.
11. N. Kitamura and A. Oshiyama, *J. Phys. Soc. Jpn* (2001) in press.
12. S. Okada, S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 3835-3838.

分	CJφ	施
実	366,602	
許	400,000	

有機反応の経路と微視的機構

Reaction pathways and Mechanistic Details in Organic Chemistry

山高 博 (阪大産研)

### 1. 研究目的・内容

理論計算と実験を相補的に用いることによって、物理有機化学の反応論が永年根拠としてきた遷移状態論の是非の検証や反応概念の再構築が可能になっている。本プロジェクトでは、基礎有機化学の分野で残された最大の問題である反応経路選択性と遷移状態構造、および反応における溶媒の微視的関与機構について有機化学のセンスに基づいた理論計算を行い、それを通して上記の命題を解明するとともに、有機化学と理論化学の境界領域の分野を開拓する事を目的とする。本年度は、(1) エノールの安定性と反応性、(2) ニトロアルカン類のプロトン移動反応の異常性、および(3) S<sub>N</sub>2/ET 境界領域の反応機構について検討した。

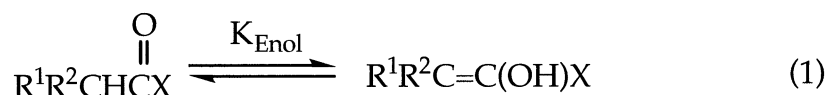
### 2. 研究方法・計算方法

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

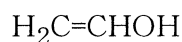
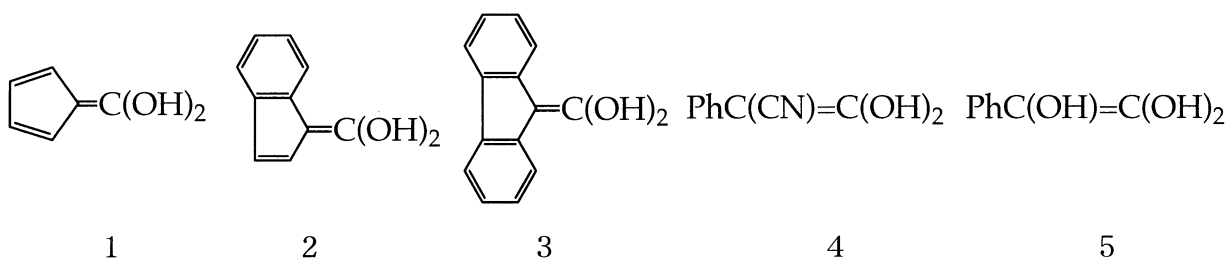
### 3. 研究成果

#### (1) エノールの安定性と反応性

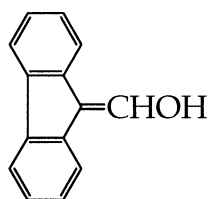
アルデヒドやケトンのエノールは異性体であるアルデヒド、ケトンに比べて pK<sub>Enol</sub> (= -logK<sub>Enol</sub>) 値が 10 前後と非常に不安定な化合物であるが、レーザーフラッシュ法などによってその存在が確認されている (式 1、X = H or alkyl)。これに対し、カルボン酸のエノール (X = OH) は更に 10 pK<sub>Enol</sub> 単位ほど不安定であり、その存在は示唆されてはいるものの、安定性やその他の化学的性質はほとんど未知である。そこで、分子軌道法計算によってβ位の置換ベンゼン環の効果を系統的に調べる事によって、エノールの安定性に対する電子的、立体的効果を明らかにし、更に実験的に合成可能なシステムの検討を行った。



具体的には、以下に示した一連のアルデヒドならびにカルボン酸とそのエノールの構造最適化および振動計算を B3LYP/6-31G\*\*レベルで行い、式 1 の K<sub>Enol</sub> 値を算出した。その結果、すべての置換体で母体のアルデヒド (7a/6a) やカルボン酸 (9a/8a) に比べ pK<sub>Enol</sub> 値は小さくなった。例えば、(7a/6a) と (9a/8a) の pK<sub>Enol</sub> 値は 9.1 と 22.4 であるのに対し、7c/6c、7d/6d、7e/6e、7g/6g では 0.2、-2.7、-2.0、-2.7 であり、9c/8c、9d/8d、9e/8e、9g/8g では 13.3、11.5、9.2、9.3 となった。4 および 5 については pK<sub>Enol</sub> 値は実験的に推定されているが、今回の計算値はそれらを 2 pK<sub>Enol</sub> 単位内で再現した。β、β'-ジ置換カルボン酸エノール (8c-8i) はプロペラ型の立体配座をしている。Ar-C=C のねじれ角は Ar 基の嵩高さと共に増大し、また非対称置換の場合はより嵩高い Ar 基のねじれ角の方が常に大きい。また、C=C-O-H は syn 配座のものが anti 配座のものよりも安定である。カルボン酸エノール (ジオール) では syn,syn 体が最も安定であるが、3、8a、8h については、syn,anti 体が最も安定である。isodesmic reactions の解析から、これらの配座効果は幾つかの因子の重ね合わせで決定されていることが分かった。すなわち、(1) Ar-C=C 共役効果、(2) π(Ar)⋯HO 水素結合、および (3) Ar/Ar'ならび



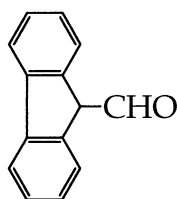
6a



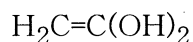
6b



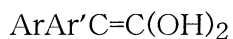
7a



7b



8a



8c : Ar=Ar'=Ph

8d : Ar=Ph; Ar'=Mes

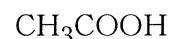
8e : Ar=Ar'=Mes

8f : Ar=Mes; Ar'=Tip

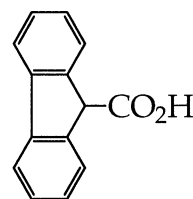
8g : Ar=Ar'=Tip

8h : Ar=Ph; Ar'=Sup

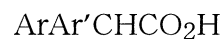
8i : Ar=Ar'=C<sub>6</sub>Me<sub>5</sub>



9a



9b



9c : Ar=Ar'=Ph

9d : Ar=Ph; Ar'=Mes

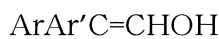
9e : Ar=Ar'=Mes

9f : Ar=Mes; Ar'=Tip

9g : Ar=Ar'=Tip

9h : Ar=Ph; Ar'=Sup

9i : Ar=Ar'=C<sub>6</sub>Me<sub>5</sub>



6c: Ar=Ar'=Ph

6d: Ar=Ph; Ar'=Mes

6e: Ar=Ar'=Mes

6f: Ar=Mes; Ar'=Tip

6g: Ar=Ar'=Tip



7c: Ar=Ar'=Ph

7d: Ar=Ph; Ar'=Mes

7e: Ar=Ar'=Mes

7f: Ar=Mes; Ar'=Tip

7g: Ar=Ar'=Tip

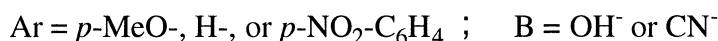
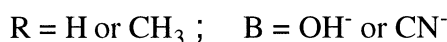
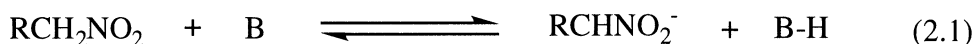
Mes = mesityl = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> ; Tip = tipyl = 2,4,6-(*i*-Pr)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> ;

Sup = supermesityl = 2,4,6-(*t*-Bu)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

に cis-Ar/HO 間の立体反発である。アルデヒドのエノールに比べてカルボン酸のエノールが不安定なのは、主としてカルボン酸の形での C(=O)-O 共鳴安定化に由来する。β位の芳香環によるエノールの安定化効果は Ar-C=C での共役とπ(Ar)⋯HO 水素結合が主な原因である。これらカルボン酸のエノールは、単離できるほどの安定性は持たないものの、不安定中間体としてスペクトル的に検出できるものと予測された。

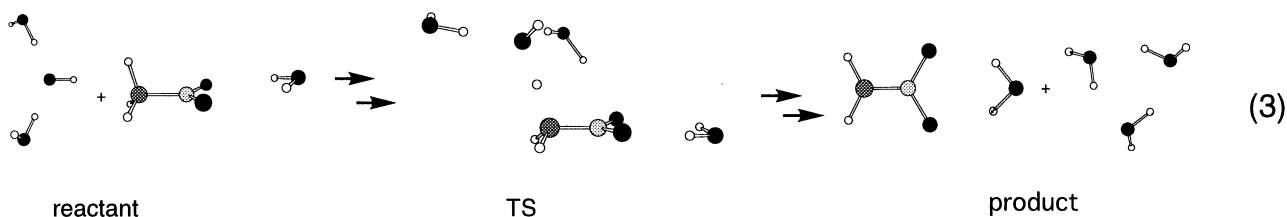
## (2) ニトロアルカン類のプロトン以降反応の異常性

酸-塩基間のプロトン移動平衡におけるニトロアルカン類の異常性は古くから知られており、nitroalkane anomaly と呼ばれている。水中においてニトロメタンがニトロエタンよりも弱酸であるのも関わらずより大きなプロトン移動反応速度を示す現象は一つの典型的な例である(式 2.1)。メチル基が電子供与性基であるにもかかわらずニトロエタンの方が強酸であること自体が異常であるといえるが、この現象は速度-平衡関係則(Brønsted 則)における係数(α)が負であることを示しており、有機反応論の基本概念から逸脱している。もう一つの、よりはっ



きりした例は、置換フェニルニトロメタンの反応（式 2.2）における置換基効果である。この反応では、 $\alpha=1.5$ 、すなわち、速度に対する置換基効果が平衡に対するよりも大きく観測されている。本研究では、ab initio 計算によって、以下の幾つかの問題について考察した。(1) ニトロアルカンの示す酸塩基平衡の異常性はニトロアルカンの固有の性質に由来するか、すなわち気相で異常が起こるか。(2) 溶媒の水はどのような役割をしているか。(3) 不均衡遷移状態はニトロアルカンの反応で実際に存在するか。(4) 異常性の原因は何か。

昨年度は、反応 2 について気相での計算を行い、(1) 気相では水酸化物イオンが強酸であるために遷移状態が存在しないこと、(2) シアン化物イオンの反応では double-well potential が得られ、遷移状態での電荷の imbalance が観測されたが、速度-平衡関係に異常性がないことを明らかにした。水中の水酸化物イオンによるプロトン移動反応の異常性を解析するためには、(1) 水酸化物イオンの反応で遷移状態を観測し、(2) 式 2 の反応の速度-平衡関係を再現し、さらに (3) nitroalkane anomaly の現象を再現した上で、その原因を明らかにする必要があ



る。そこで、水 3 分子クラスターのアニオンを塩基として用い、さらに  $\text{NO}_2$  への水分子の水素結合を考慮したクラスターモデル（式 3）で検討を行った。その結果水 2 分子で水和された水酸化物イオンを塩基とすることで、プロトン移動反応の遷移状態を決定することができた。反応エネルギーに関しては、ニトロメタン、ニトロエタンで、それぞれ  $-4.5$ 、 $-7.0$  kcal/mol の実測値に対し、計算値は  $-5.6$ 、 $-7.0$  kcal/mol (MP2/6-31+G\*) となった。一方、実測の活性化エネルギーが  $16.1$ 、 $16.9$  kcal/mol であるのに対し、計算では遷移状態は出発系よりも低いエネルギーを与えた。単純なクラスターモデルでは

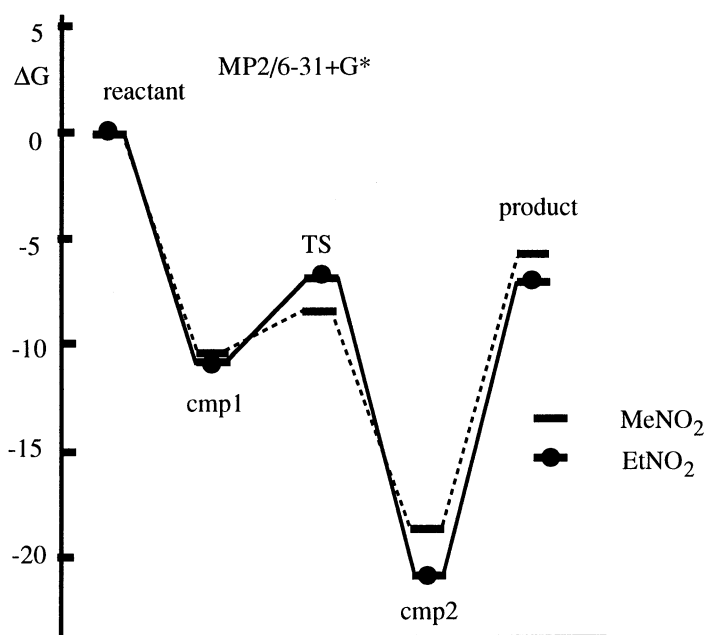


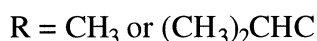
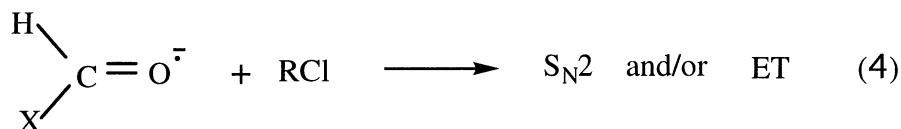
図 3. 反応 1 のプロフィール. base =  $(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}^-$



反応の energy profile が再現されているとは言いがたい。しかしながら、R = H、CH<sub>3</sub> に対する相対的なエネルギー変化は再現されており、nitroalkane anomaly が認められた。この反応系でも、遷移状態における電荷の imbalance が存在しており、結局、不均衡遷移状態の程度の大小が anomaly の現象を支配しているのではないかと推測される。これに対し、2.2 式の反応系については実験での anomaly の再現はできていない。nitroalkane anomaly の理解は、この反応系の解析が成功したときに更に進むものと期待される。

### (3) S<sub>N</sub>2/ET 境界領域の反応機構

境界領域 (borderline region) の反応の代表例として S<sub>N</sub>2/ET 反応 (式 3) を取り上げ、(a) X = CN, R = CH<sub>3</sub>, (b) X = CN, R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH および (c) X = H, R = CH<sub>3</sub> の各反応について、ab initio 分子動力学 (MD) 法によって種々の温度における反応挙動の解析を行った。その結果、298 K では反応 a では遷移状態を経たトラジェクトリーは ET 生成物 (アルデヒド + R ラジカル + Cl<sup>-</sup>) を与えたのに対し、反応 b では S<sub>N</sub>2 生成物のみを与えた。一方、反応 c では、共通の遷移状態を経由して S<sub>N</sub>2 と ET の両方の生成物を与えた。この三つの反応系は、S<sub>N</sub>2 から ET への機構変動のスペクトルを表している。



今回の MD 計算の結果、境界領域の反応では一つの遷移状態から複数の生成物を与えうること、ならびに境界領域における S<sub>N</sub>2、ET それぞれの反応の様子は個々の機構での反応 (反応 a および b) での様子とほぼ同じであった。共通の遷移状態から S<sub>N</sub>2 および ET の 2 種の生成物を与えたことは、反応速度と生成物比との間に相関を仮定し、生成物比から遷移状態構造を議論する従来からの反応論の概念が、少なくともこの反応系では、成立しないことを意味しており、有機反応論における重要な結果である。

### 4. 発表・出版実績または予定

H. Yamataka, *Rev. Het. Chem.*, 21, 277-291 (2000).

H. Yamataka and Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 9818-9828 (2000).

Z. Rappoport and H. Yamataka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2101-2102 (2000).

Z. Rappoport, Y. X. Lei and H. Yamataka, *Helv. Chim. Acta*, submitted.

H. Yamataka, 15th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry, July, 8-13, Göteborg.

H. Yamataka, M. Aida and M. Dupuis, 4th International Symposium on Intermaterials, Feb. 6-7, 2001, Osaka.

山高、三島、第4回理論化学討論会、2000年5月、八王子。

山高、相田、Dupuis、分子構造総合討論会、2000年9月、東京。

分CKØ施

実 148,238

許 199,200

生体分子の構造と機能に関する理論化学的研究

Theoretical Study of the Structures and Functions of Biomolecules

○櫻井 実、浅川 直紀、大野 一樹、塩沢 真理子、中島 佐和子、新井 昭平（東工大・生命理工）

## 1. 研究目的・内容

生命現象の特徴は、広い時間的・空間的スケールにわたって起こることにある。したがって、生命現象の問題に計算化学的アプローチを適用しようとする、単一の手法ではカバーしきれないことが多い。また、場合によっては既存の方法は全く役に立たない。本プロジェクトでは、既存の手法を駆使するとともに、新たな手法の開発も行い、最終的に生命を分子レベルで理解することを目的としている。本年度は、主として次のテーマを扱った。1) 分子動力学シミュレーションにより光受容蛋白質 Photoactive Yellow Protein(PYP)の光反応中間体 pR および pB 状態の水溶液中の構造を調べ、時分割ラウエ法による X 線構造に問題点があることを見出した。2) ONIOM 法を蛋白質中の解離性アミノ酸残基の pKa 評価に適用する方法を提案し、いくつかの蛋白質の pKa 計算に成功した。3) バクテリオロドプシンにおける吸収波長制御の機構を ab initio 及び DFT レベルの計算より検討した。4) 以前開発した蛋白質の吸収波長計算の手法 (QM/MM-CI+PMM) を発展させた。ここでは、紙面の関係で 1 と 2 について述べる。

## 2. 研究方法・計算方法

蛋白質のシミュレーションは、生物分子工学研究所で開発されたプログラム presto を用いて行った。MD 計算の条件は次の通りである。蛋白質部分に対する力場としては Amber94 を採用したが、発色団の結合回転ポテンシャルに関しては HF/6-31G\*および B3LYP/6-31G\*の結果を再現するようにパラメトリゼーションを行った。水は蛋白質の周りに球状に発生させた (水分子数 3010)。全原子数は 10965 である。アンサンブルは NVT、温度 300K、温度制御は Nose-Hoover 法、クーロン力は cell multipole 法によりカットせずに解いた。数値積分の時間刻みは 1fs とし、トラジェクトリーは 100fs ごとにサンプリングした。前述した QM/MM-CI+PMM モデルの計算は、今のところ INDO/S レベルの当研究室で開発したプログラムを用いて行っている。蛋白質の全原子分子軌道計算には、MOPAC2000 プログラムを用いた。ab initio 計算および DFT 計算は、Gaussian98 を用いて行った。

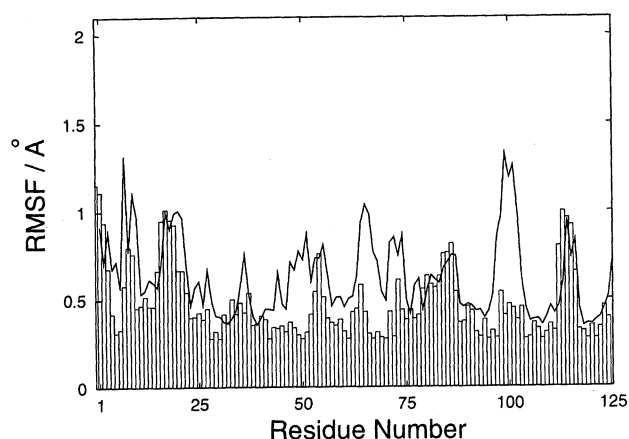
## 3. 研究成果

### 3.1 PYP 光反応中間体の MD シミュレーション

PYP は紅色光合成細菌の細胞質中に存在し、負の走光性を司る光受容タンパク質である。PYP は Cys69 とチオールエステル結合をした p-クマル酸を発色団として有し、この発色団の trans→cis 光異性化により反応サイクルが開始される。反応サイクル中、pR および pB とよばれる、少なくとも 2 つの中間体が形成されるが、後者がシグナル伝達状態に対応する。PYP の機能を分子レベルで解明するためには、これら中間体の構造情報が必須である。いずれの中間体に対しても時分割ラウエ法等による X 線結晶解析の結果が報告されているが、水溶液サンプルに対する IR や NMR などの分光学的研究の結果と不一致が見出されている。生理条件に近い環境で得られた分光学的結果がより妥当と判断

されるが、分光学実験のみで短寿命の中間体の構造を原子レベルで解明することは困難である。本プロジェクトでは、MD シミュレーションにより、2つの中間体の水溶液中の構造を解明することを目指している。昨年度は、pB 状態に対する 2 ns までのシミュレーション結果を報告したが、今年度はこれを 10 ns まで延長した。この中間体の最も大きな特徴は、X 線構造に従えば、蛋白質内部に解離したアミノ酸残基(Glu46)をもつことである。それゆえ大きな静電エネルギーを有し、水中では構造の崩壊（部分的 unfolding）が起こることが予想されている。実際、分光学的データはそれを反しているようにもみえる。本研究の MD シミュレーションでは、約 5 ns 経過後、バルク中の水が 1 分子蛋白質内部に浸入し、Glu46 と水素結合を形成する現象が捉えられた。この水（水素結合）は約 9 ns まで安定に存在したが放出され、すぐに他の水分子が浸入し Glu46 と水素結合を形成し 10 ns まで安定に存在した。これらの水の出入りは、RMSF およびその他の解析より、50 および 100 ループの大きな揺らぎにより誘導されることが判明した。また、この部分の RMSF は X 線の B 因子よりかなり大きいことが判明し（図 1）、結晶中の反応と水溶液中の反応の違いを生じる一つの原因となっている、と考えられた。重要なことは、水 1 分子が通過する程度のチャンネルは、骨格の揺らぎにより瞬間的に形成されることが確認された点にあり、このことは逆に、分光学のデータが必ずしも蛋白部分のコンフォメーション変化を反映したものではない可能性があることを示唆している。この重要な問題については、今後 simulated Annealing や Multicanonical MD 法により、pB の平衡構造の探索を実行し答えを得る予定である。

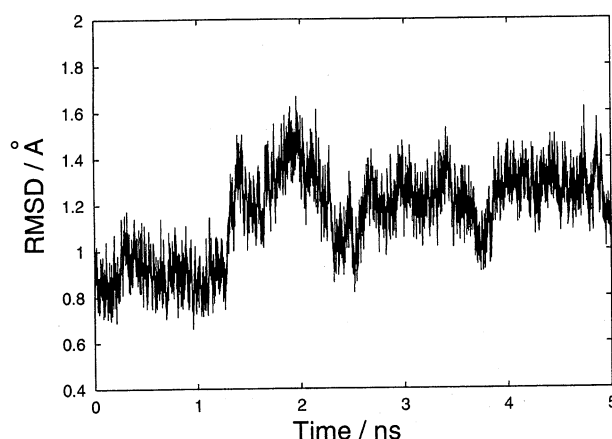
図 1 pB 中間体の RMSF と X 線解析の B 因子の比較  
 実線が 5 ns までの平均構造より計算された RMSF、スティックが B 因子。



pR 中間体は、基底状態(pG)の光吸収後、3 ns 以内に生成される中間体であり、MD シミュレーションにより十分追跡可能である。この中間体についても X 線構造と分光学的の結果との間に相違が見られ、特に発色団のフェノール性 OH 基と Glu46 との水素結合形成の有無において決定的に異なる。X 線構造では発色団のコンフォメーション変化によりこの水素結合は切れているが、分光学的の結果は存在していることを示している。本研究では、この中間体の前駆体であると考えられる BL 中間体（低温でのみトラップ可能）の X 線構造を初期構造とし、5 ns のシミュレーションを行った。RMSD をみると、約 2 ns 経過後蛋白構造は平衡に達したと判断される。これは実験の pR 生成時定数にほぼ等しい。発色団 OH 基と Glu46 側鎖間距離の経時変化を調べたところ、初期状態と同様、これらは水素結合したままであることが判明した。その他、発色団近傍の水素結合ネットワークも安定に保たれていた。以上の結果は、明らかに分光学 (FTIR) の結果を支持している。BL から pR への遷移において観測される分光学的変化の一つは、吸収波長の 400 から 450 nm へのシフトである。そこで、MD トラジ

エクトリーデータより発色団とその吸収波長に影響を与えると考えられる周辺数残基をピックアップし、500 ps ごとに吸収波長を計算した。その結果、初期状態に比べ、2 ns 以後では 20 nm 程度の長波長シフトが起こることが判明した。計算と実験のシフト量の違いについては現在検討中であるが、以上の結果を総合すると、本 MD シミュレーションは、水溶液中の pR 構造を捉えたものと判断される。pR から pB への遷移の過程でプロトンが Glu46 から発色団へ移動すると考えられている。今後は、このプロトン移動のメカニズムおよび経路についても検討する予定である。

図 2 pR 状態の MD シミュレーションより得られた  $\alpha$  炭素の RMSD  
RMSD は BL 体の X 線構造を基準にしている。



### 3.2 ONIOM 法による蛋白質の pKa 計算

酵素や蛋白質中の解離性アミノ酸残基の pKa を評価することは、酵素反応機構や蛋白質の機能を分子レベルで理解するために必須である。従来、その目的のため Poisson-Boltzmann 方程式を解く方法が用いられてきたが、蛋白質内部の誘電率を一義的に決定するのは困難であり、結果に任意性が残る。したがって、蛋白質の 3 次構造から出発し、第一原理的に pKa を評価する方法の開発が望まれる。一方、近年 Linear-scaling MO の方法がいくつか開発され、蛋白質全体を量子化学的に扱うことが可能となった。しかし、これらの方法は半経験的 MO を用いており、精度に問題が残る。本研究では、ONIOM 法に従って、この Linear-scaling MO と DFT 法などの精度の高い計算法を組み合わせ、精度を落とさずに pKa を第一原理的に評価することを目指した。なお、本研究では、Linear-scaling MO として MOZYME を採用した。ONIOM 法に従うと、蛋白質全体のエネルギー  $E^{ONIOM}$  は、次式で評価することが可能である。

$$E^{ONIOM} = E_{whole}^{MOZYME} + E_{first}^{DFT} - E_{first}^{MOZYME}$$

右辺第一項は、MOZYME で評価した蛋白質全体のエネルギー、第二項は、着目するアミノ酸残基を含む活性部位に対する DFT (B3LYP/6-31G\*\*) エネルギー、および第三項はその部分系に対する MOZYME エネルギーである。次の反応



の pKa は、

$$pKa = (G_{aq}(A^-) + G_{aq}(H^+) + G_{aq}(AH)) / 2.303RT$$

で与えられる。上式の  $G_{aq}(X)$  は、X の水溶液中の自由エネルギー、T は温度である。本研究では、プロトンの水和エネルギーは実験値 ( $-259.50 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) を用いた。また、蛋白質中の 2 つの残基の相対 pKa は次式で与えられる。

$$\Delta pK_a = \Delta G_{aq} \approx \Delta E / 2.303RT$$

表 1 に、バクテリオロドプシン (bR) 中の発色団 (レチナールシッフ塩基) と Asp85 の相対 pKa および リボヌクレアーゼ T1 (RnaseT1) 中の His40 と Glu58 の相対 pKa の結果を示す。ONIOM 法の結果は第 1 行目に示してあるが、その他活性部位モデルに対する DFT 計算の結果 (DFT)、蛋白全体を MOZYME のみで扱った結果 (MOZYME(single))、活性部位の周囲に擬似蛋白環境として誘電体 (誘電率  $\epsilon$ ) を置いたモデルに対する結果 (DFT/COSMO)、さらに実験結果が示されている。これを見てわかるとおり、DFT および MOZYME(single) の結果は、大きく実験値と異なっている。また、DFT/COSMO の結果は、pKa 値が大きく誘電率に依存することを示している。一方、ONIOM の結果は、特に RnaseT1 の場合良好である。bR の場合、その後の研究により、活性部位を適当に選ぶことにより実験値に近づくことが示された (省略)。以上より、MOZYME と DFT の組み合わせは、蛋白質の pKa 計算の手法として有効であることがわかった。

表 1

Comparison of  $\Delta pK_a$  values obtained from the different methods

Method	bR		RNase T1	
	$\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta pK_a$	$\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta pK_a$
ONIOM	+0.42	+0.30	+9.21	+6.67
DFT	+28.10	+20.36	-23.04	-16.70
DFT/COSMO ( $\epsilon = 2$ )	+24.20	+17.54	-8.24	-5.97
DFT/COSMO ( $\epsilon = 4$ )	+21.35	+15.47	+2.00	+1.45
DFT/COSMO ( $\epsilon = 6$ )	+20.38	+14.77	+5.45	+3.95
DFT/COSMO ( $\epsilon = 10$ )	+19.50	+14.10	+8.58	+6.22
DFT/COSMO ( $\epsilon = 20$ )	+18.79	+13.62	+11.37	+8.23
MOZYME (single layer)	+27.80	+20.14	-5.42	-3.93
Experimental		-11		+3.6

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 北條、井上、櫻井、J. Phys. Chem. B., 105, 867-879 (2001).
- 2) 塩沢、依田、神谷、肥後、浅川、井上、櫻井、J. Am. Chem. Soc.、印刷中.
- 3) 大野、神谷、浅川、井上、櫻井、Chem. Phys. Lett.、印刷中.
- 4) 依田、北條、井上、櫻井、J. Phys. Chem. B、投稿中.
- 5) 大野、神谷、浅川、井上、櫻井、J. Am. Chem. Soc.、投稿中.
- 6) 櫻井、依田、北條、井上、13th International Congress of Photobiology, サンフランシスコ、2000年7月.
- 7) 大野、神谷、浅川、井上、櫻井、第38回生物物理学会、仙台、2000年10月.
- 8) 塩沢、依田、浅川、神谷、井上、櫻井、第38回生物物理学会、仙台、2000年10月.
- 9) 櫻井、依田、浅川、井上、第38回生物物理学会、和光、2000年10月.
- 10) 川村、井上、櫻井、第7回光生物学協会講演会、岡崎、2000年11月.
- 11) 塩沢、依田、神谷、肥後、浅川、井上、櫻井、第7回光生物学協会講演会、岡崎、2000年11月.
- 12) 大野、神谷、浅川、井上、櫻井、第51回タンパク質構造討論会、東京、2000年6月.
- 13) 塩沢、神谷、浅川、井上、櫻井、第51回タンパク質構造討論会、東京、2000年6月.

分 CL8 施  
実 80,520  
許 79,600

有機ラジカルの電子状態の *ab initio* MO 計算

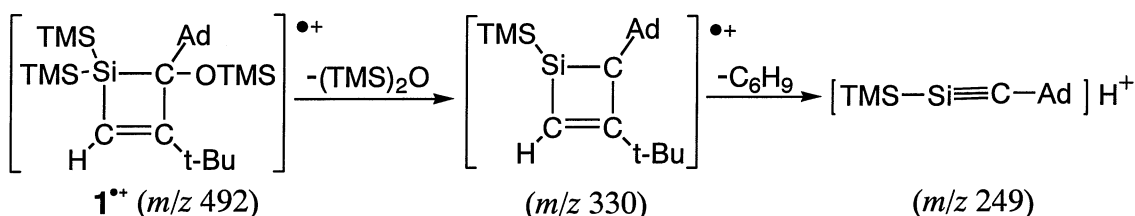
*Ab initio* MO Calculation of Electronic Structures of Organic Radicals

○竹内孝江 (奈良女大理)、田村明子 (奈良女大理)、岩井薫 (奈良女大理)、石川恵 (奈良女大理)

### 1. 研究目的・内容

SiC 多重結合をもつ化合物は不安定であるため、その存在の実験的・理論的証明は少ない<sup>1)</sup>。そのため、SiC 多重結合の生成機構を理論的に検討することは重要である。

2-adamantyl-3-*tert*-butyl-2-trimethylsiloxy-1,1-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclobut-3-ene **1** の EIMS では、分子イオンからシロキサン分子を脱離した  $m/z$  330 が出現し、このイオンからの MS/MS に現れた  $m/z$  249 イオンは、SiC 多重結合を持つと期待された<sup>2)</sup>。本研究では、*ab initio* MO 法および DFT を用いて、SiC 多重結合を持つイオンの反応性と構造を理論的に検討した。



### 2. 研究方法・計算方法

プログラムは、Gaussian 98 を使用した。**1** の中性分子、分子イオン、およびそのフラグメントイオンの最適化構造とエネルギーを HF/6-31G(d)、MP2/6-31G(d)、および B3LYP/6-31G(d) レベルで計算した。 $m/z$  249 イオンは、中性の [TMS-Si-C-Ad] のプロトン付加した構造であると期待されたため、中性の [TMS-Si-C-Ad] についても計算を行った。 $m/z$  249 および  $m/z$  330 イオンについては、可能な異性体の構造とエネルギーも計算した。それぞれについて、振動解析を行い、最小エネルギー構造であることを確かめた。

### 3. 研究成果

Fig.1 に **1** の中性分子と分子イオンの最適化構造を示す。分子イオンになると、Si<sub>1</sub> と C<sub>2</sub> 距離が 2.043Å から 3.513Å へと 1.47Å 長くなった。このことからイオン化は Si<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> で起きていることがわかった。

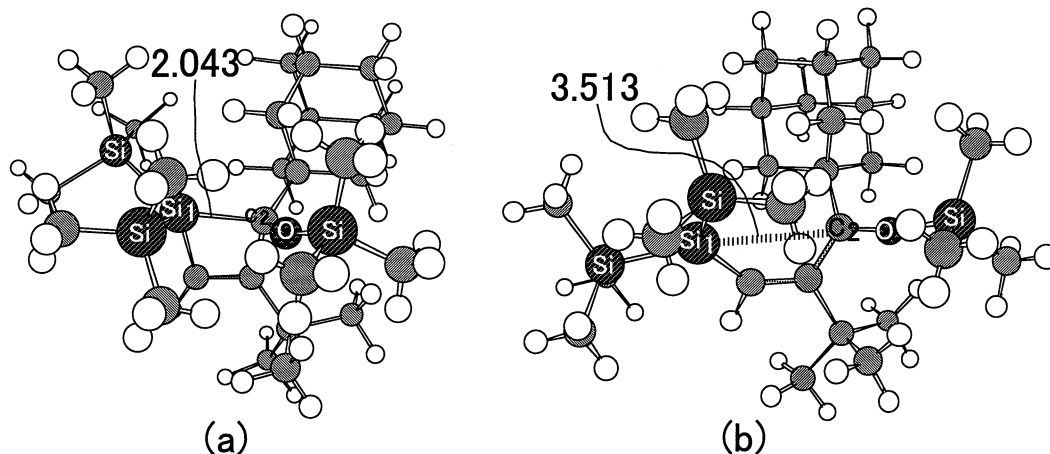


Fig.1 Calculated optimized geometries (a) neutral molecule (b) molecular ion.

Fig.2 に中性の[TMS-Si-C-Ad]の最適化構造を示す。[TMS-Si-C-Ad]は、Si<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 三重結合を持つと予想されたが、構造最適化の結果、TMS-Si<sub>1</sub>結合が切れ(SiとSi<sub>1</sub>の距離2.924Å)、TMS基のSiと分解前に四員環構造を形成していたC<sub>2</sub>が結合した構造が安定となった。[TMS-Si-C-Ad]の計算結果から、C<sub>2</sub>の正味電荷は-0.37であるため、この位置に最もプロトン化しやすいことがわかった。m/z 249 イオンの異性体(a)-(d)の相対エネルギーの比較から、C<sub>2</sub>にプロトン化した構造(a)が最も安定であることもわかった (Fig.3)。2番目に安定な m/z 249 イオン(b)の構造は Si<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>結合距離 1.760Åであった。先に Apeloig により報告された H<sub>2</sub>Si=CH<sub>2</sub>の Si=Cは、1.718 Åである<sup>3)</sup>。このことから、この m/z 249 イオンは、Si=C 二重結合を持つことがわかった。

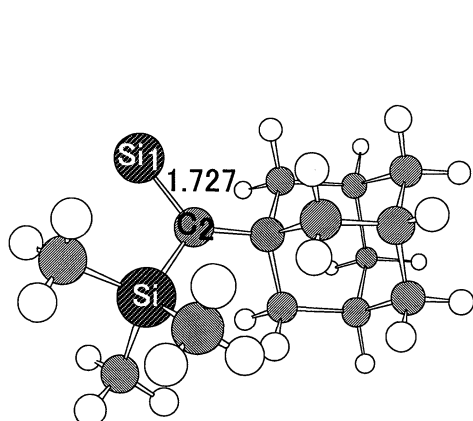


Fig.2 Calculated optimized geometry of [TMS-Si-C-Ad].

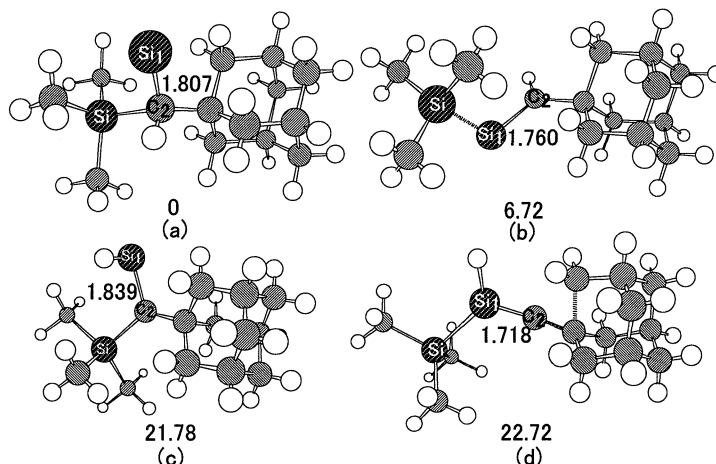


Fig.3 Calculated optimized geometries of (a)-(d) and relative energy (kcal·mol<sup>-1</sup>).

- 1) M. Karni, Y. Apeloig, D. Schroder, W. Zummack, R. Rabezzana, and H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 331 (1999). ; (b) P. P. Gaspar and R. West, in "The chemistry of organic silicon compounds," Volume 2, Part 1, ed. by Z. Rappoport and Y. Apeloig, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1998, p.2463
- 2) T. Takeuchi, A. Tamura, R.H. Fokkens, J. W. H. Peeters, N. M. M. Nibbering, M. Ishikawa, Y. Kabe and W. Ando, *Adv. Mass Spectrom.*, **15**, in press.
- 3) Y. Apeloig and M. Karni, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6677 (1984).

#### 4. 発表・出版実績または予定

1. M. Ishikawa, K. K. Lee, W. Schneider, A. Naka, T. Yamabe, Y. Harima, and T. Takeuchi, *Organometallics* (2000) **19**, 2406-2407.
2. M. Kiuchi, T. Matsumoto, K. Mimoto, T. Takeuchi, and S. Goto, *Rev. Sci. Instrum.* (2000) **71**, 1157-1159.
3. M. Kiuchi, T. Matsutani, T. Takeuchi, *et al.*, *J. Vac. Sci. Jpn.* (2000) **43**, 454-455.
4. T. Matsutani, M. Kiuchi, T. Takeuchi, *et al.*, *Vacuum* (2000) **59**, 152-158.
5. T. Takeuchi, A. Tamura, *et al.*, *Adv. Mass Spectrom.* (2001) **15**, in press.
6. T. Takeuchi, *et al.*, *Adv. Mass Spectrom.* (2001) **15**, in press.
7. 竹内, 田村, Fokkens, Nibbering, 質量分析総合討論会, 2000年5月, 名古屋
8. 竹内, 田村, Fokkens, Peeters, Nibbering, 石川, 加部, 安藤, 国際質量分析会議, 2000年8月, ハルビク
9. 竹内, 加部, 安藤, Fokkens, Nibbering, 有機金属化学討論会, 2000年10月, 名古屋
10. 竹内, 田村, Fokkens, Nibbering 加部, 安藤, ケイ素化学協会シンポジウム, 2000年11月, 東大阪

分	101	施
実	38,233	
許	22,400	

活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討

Molecular Orbital Study of the Reactivity of Active Alkyl Groups

○後藤良宣, 新矢時寛, 湯川美穂, 池田浩人 (福岡大薬)

## 1. 研究目的・内容

アルキル置換芳香複素環化合物や非環式カルボニル化合物のアルキル基は活性アルキル基と呼ばれ、触媒により種々の求電子試薬と反応する。我々はC-N結合形成のモデルとして塩基触媒を用いたニトロソ化反応を取りあげ、特に立体及び位置選択的制御の見地から反応機構解明のための実験及び量子化学的研究を行っている。本反応は、置換基の大きさやその位置の違い、塩基触媒や溶媒、更に反応温度の違いによって、生成する異性体が異なるという特徴を持つ。これらの一連の研究により、活性アルキル基と多くの求電子試薬との反応によって得られる生理活性のある化合物の生成機構の理論を確立すると共に、その理論に基づいた新規合成法を見出すことを目的としている。

H12年度は塩基触媒を用いたカルボニル化合物(1)および(2)と亜硝酸アルキル (R'ONO) とのニトロソ化反応によって得られる*E*-及び*Z*-hydroxyimino体(3),(4)および(5),(6)の異性体生成機構 (A) と得られた成績体間の異性化機構 (Fig. 1- (B)) について昨年度に引き続き詳細に検討してきた。(1) から得られた(3),(4)間の異性化機構についての量子化学的検討の経過を報告する。

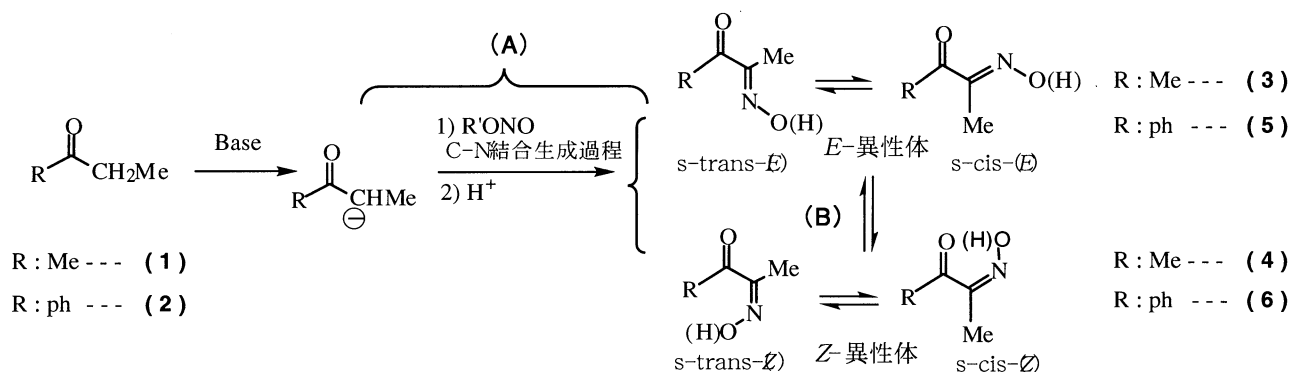


Fig. 1 ニトロソ化反応におけるHydroxyimino体の異性体生成反応(A)と異性化反応(B)

## 2. 研究方法・計算方法

各種溶媒中では、hydroxyimino体およびその誘導体は、置換基Rがメチル基のように小さい基であれば専ら*E*-体として存在し、光によっても*E*-体は*Z*-体に変化しない。しかし、置換基が嵩高くなれば、ニトロソ化反応溶液中に*E*-と*Z*-体が混在し、1) また、それらは光によって相互に異性化することが実験的に明らかにされている。この光異性化には電子励起状態が起因している。一方、塩基触媒を用いるニトロソ化反応では、C-N結合生成過程で*E*-及び*Z*-異性体生成の方向が決まる。1,2,3) ニトロソ化反応溶媒中では異性体はアニオンとして存在し、一旦*Z*-体が生成しても熱力学的に安定な*E*-異性体へ異性化することが予測される。そこで、先ず異性体(3)~(6)及びそのanion(3)A~(6)Aの基底状態の最適化構造を求め、それらからの相互異性化機構について、C I S (CI-Singles) 法によって詳細に検討した。



それぞれsinglet・triplet励起状態を経由する場合について構造変化を追跡した。異性体(3),(4)の基底状態および励起状態の計算にはRHF/6-31+G(D)を、異性体(5),(6)にはRHF/6-31+Gを用いた。基底状態の最適化構造のエネルギーの計算はMP2法(MP2/6-31+G(D))/hf/6-31+G(D)を用いた。プログラムはGaussian 98を使用した。

### 3. 研究成果

*E*-及び*Z*-hydroxyimino体(3)~(6)には、*s*-*trans*体と*s*-*cis*体が考えられ、一般に、その構造が相互に異性化するとしてFig 1のように表される。まず、異性体(3)~(6)及びそのanion(3)A~(6)Aの基底状態の最適化構造を求め、得られた構造からsingletおよびtriplet電子励起状態を経由した場合の構造変化について検討している。今回、Rがmethyl基の異性体(3),(4)及びanion(3)A,(4)Aからの異性化機構が明らかになったのでFig.2と3に示した。

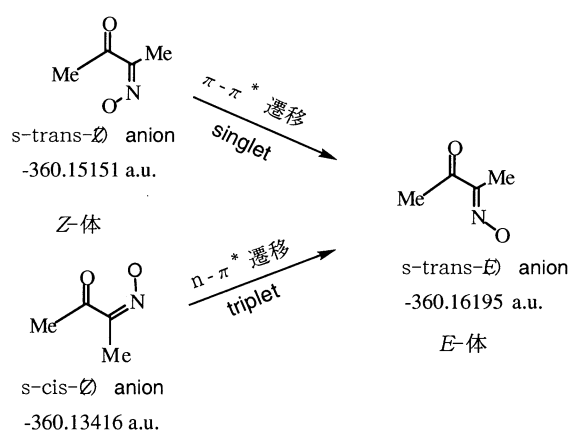


Fig. 2

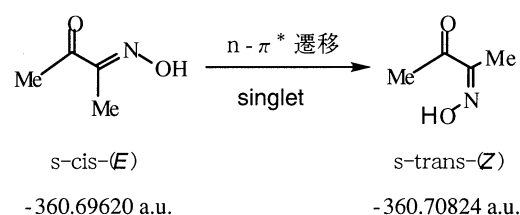


Fig. 3

Fig. 2 に示したように*Z*-体から*E*-体(3)への異性化は、anionの場合において容易におこることが明らかとなった。*s*-*trans*-*(Z)*Aからはsinglet状態の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移経路による異性化であり、*s*-*cis*-*(Z)*Aからはtriplet状態の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移経路による異性化であった。*E*-体からの変化はFig. 3に示したように*s*-*cis*-*(E)*の場合において $n \rightarrow \pi^*$ 遷移(singlet状態)経路で起こることが明らかとなった。Fig.2・3記載以外の中性・アニオン化学種からの異性化は起らなかった。しかし、中性の*Z*-体が*E*-体に異性化する実験結果から判断すると、

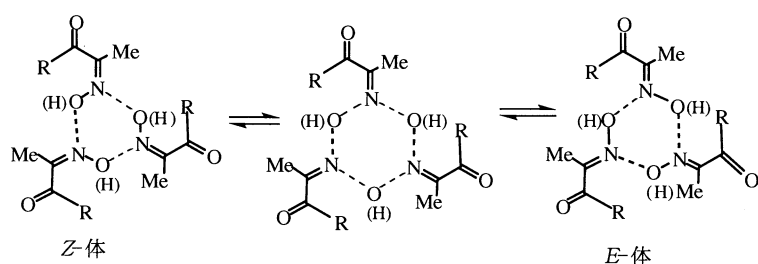


Fig. 4

以上の結果は未だ実験事実をすべて合理的に説明できていないように思われる。これまでは単分子内での電子遷移による異性化機構の検討であったので、例えば、Fig. 4で示したようなTrimerによる異性化の機構のモデルについても検討する。

### 4. 発表・出版実績または予定

- 1)新矢, 池田, 湯川, 後藤 *Chem,Pharm.Bull.* **45**,1387(1997).
- 2)新矢, 池田, 湯川, 後藤 日本薬学会第120年会(2000)、同九州支部17回大会(2000)
- 3)新矢, 池田, 湯川, 後藤 *Chem,Pharm.Bull.* **49**,473(2001)
- 4)新矢, 池田, 湯川, 後藤 *Chem,Pharm.Bull.* ,(2001)執筆中

分 CR4 施  
実 801,807  
許 1,600,000

分子の励起状態とその動的挙動の研究

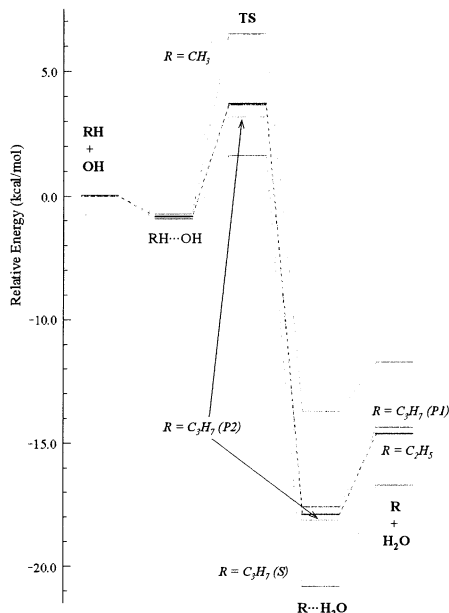
Theoretical studies of excited states and their dynamics of molecules

○岩田末廣、橋本智宏、佐藤克彦、平田聡

(1) OH ラジカルと飽和炭化水素の反応 (橋本智)

大気中で進行する基礎反応の一つである OH とメタンの反応を CCSD(T)/cc-pVD(T)Z//MP2cc-pVD(T)Z/cc-pVD(T)Z で調べた。さらにエタン、プロパンとの反応も研究し比較を試みた。図1は反応エネルギーダイアグラムである。水素原子の引き抜き反応の障壁前に弱い錯体が形成される。反応障壁は炭素数の増大によって障壁は小さくなる。またプロパンでは2位の炭素から水素を引き抜く反応障壁が著しく低くなる。遷移状態理論による速度の見積もりでは、実験で報告されている値よりも1桁大きな値になっている。

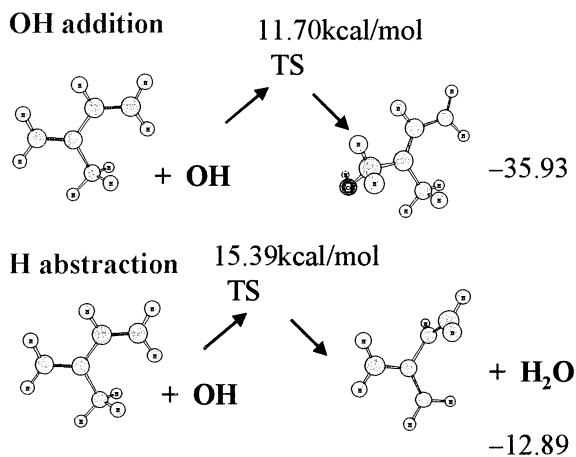
図1 OH と飽和炭化水素



(2) OH ラジカルとイソプレンの反応 (橋本智)

植物が放出しているイソプレンも OH ラジカルと反応し、さらに NO<sub>x</sub> 等によって酸化されていく。初期段階として付加反応に加えて、メチル基から水素引き抜き反応の可能性もある。図2は二つの反応の比較を示している。付加反応の障壁は引き抜き反応の障壁より低い。OH が付加する位置は4カ所あり、そのおののについて反応を追跡した。反応障壁は、両端の炭素にふかする場合は約 3kcal/mol で、内側の炭素に付加する場合は共に 11kcal/mol となった。反応生成物の安定化エネルギーは両端の炭素への付加が 35kcal/mol 以上あるのに比べ、内側の炭素への付加では 23kcal/mol 程小さくなる。エチレンへの付加体では対応するエネルギーは 27kcal/mol 程である。この反応生成物ラジカルにさらに酸素分子が付加する反応も追跡した。この付加体の異性体は6個あり、そのおののに対する遷移構造を調べた。

図2 引き抜きと付加の比較

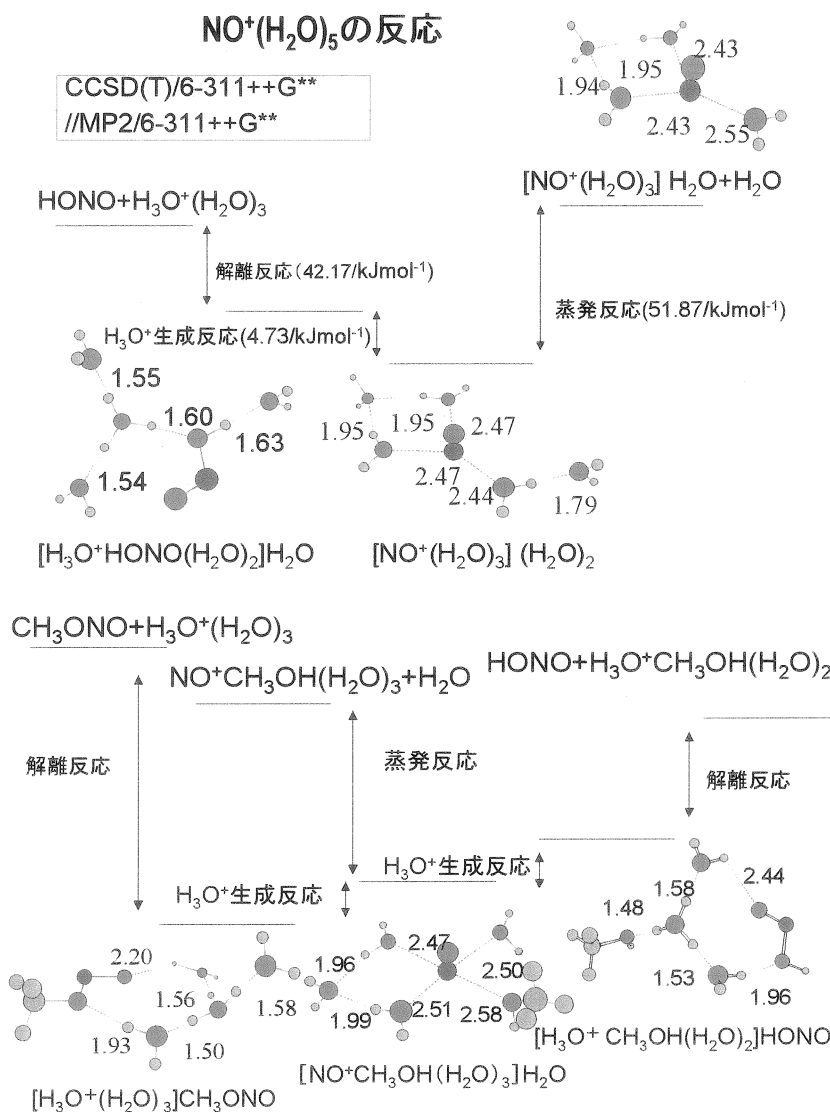


(3) NO<sup>+</sup>と水クラスターおよび NO<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)と水クラスターの錯体と反応 (権藤、橋本智)

大気圏のイオン層の下層において、陽イオンの担い手が O<sub>2</sub><sup>+</sup>や NO<sup>+</sup>からオキソニウムイオンとその水和物(H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>に変化する。図3は、NO<sup>+</sup>が水クラスターと反応して(H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>が形成するクラスター内反応のエネルギーダイアグラムである(n=5)。本計算では、水和されたNO<sup>+</sup>が最安定となり、さらにクラスター内でプロトン移動してHONO分子と(H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>が水和している錯体がエネルギー的に近接している。

この反応に第3体分子(メタノール)が与える影響も調べた。NO<sup>+</sup>、メタノールと水の3成分クラスターでは、クラスター内反応によってオキソニウムイオンがより容易に形成されることが明らかになった。

[発表論文] 1) E. O. Sako, Y. Kanameda, E. Ikenaga, M. Mitani, O. Takahashi, K. Saito, S. Iwata, S. Wada, T. Sekitani and K. Tanaka, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. in press. (2001) 2) T. Nagata, O. Takahashi, K. Saito and S. Iwata, J. Chem. Phys. in press (2001) 3) Kazutoshi Okada and Suehiro Iwata, J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, in press. (2001) (4) Osamu TAKAHASHI, Masaki MITANI, Masanori JOYABU, Ko SAITO and Suehiro IWATA, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. in press. (2001)



分 CS5 施  
 実 387,891  
 許 397,600

Theoretical study for catalysis of metal carbonyl cations

○酒井嘉子、茂木孝一 (九大総理工)

1. 固体超強酸によるメタンの選択的塩素化反応機構に関する理論的研究

1.1. [緒言] メタンから塩化メチルを選択的に合成できれば、有機合成の出発原料として様々な物質合成に応用することができる。近年 Olah らにより、アモルファス状の超強酸 ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ) によるメタンの選択的塩素化反応が報告された。超強酸はその強い酸性度から通常の実験条件下では反応不活性な飽和炭化水素を活性化させる。メタンの選択的塩素化反応は、ラジカル反応に比べ、反応条件の軽減と選択的な合成という 2 つの点で優れている。本研究では、石油に代わる新しいエネルギー資源としてメタンを利用する反応機構を理論的に解明することを目的とした。

1.2. [計算方法] 密度汎関数法 (B3LYP 法) を用いて  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  によるメタンの選択的塩素化反応の反応機構を明らかにした。基底関数として、内殻の部分を ECP (Effective Core Potential) で置き換え、価電子の部分で展開した CEP-31G を用いた。また、C 原子には 5 配位中間体であるカルボニウムイオンの電子状態を精度よく計算するため、*d* 分極関数を加えた。計算プログラムは Gaussian98 を用いた。

1.3. [結果及び考察] Olah らが明らかにした 5 配位中間体であるカルボニウムイオンとの類推から、超強酸上でのメタンの選択的塩素化反応の中間体として  $\text{CH}_4\text{Cl}^+$  中間体が考えられる。まず、その  $\text{CH}_4\text{Cl}^+$  中間体の構造最適化を行い、Cs 対称性の 5 配位中間体が得られた。Fig.1 に、最適化

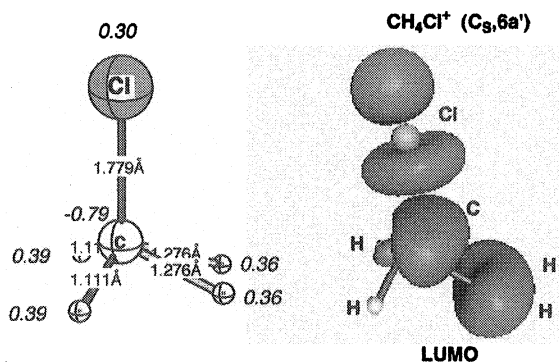


Fig.1 Optimized geometry and LUMO of  $\text{CH}_4\text{Cl}^+$

構造を示す。この 5 配位中間体の特徴は、メタンの C-H 結合距離 (1.106 Å) と比較して同等の結合距離である 2 つの R(C-H) (1.111 Å) と、比較的長い結合距離である 2 つの R(C-H) (1.276 Å) を持つことである。  $\text{CH}_4\text{Cl}^+$  中間体の LUMO は C-H 間に反結合性の位相を持つため、この LUMO に  $\text{ZrO}_2$  表面上から電子を受け取ることによって C-H 間の結合が切れることが予想される。また、この  $\text{CH}_4\text{Cl}^+$  中間体の LUMO はメタンの LUMO に比べ、極端にエネルギーが低く、固体表面上からの電子を受け入れやすい。

Fig.2 に  $\text{ZrO}_2(101)$  表面上と  $\text{ZrO}_2(001)$  表面上におけるメタンの選択的塩素化反応に対するエネルギー相関図を示す。比較のため気相中のデータも示している。図に見られるように  $\text{ZrO}_2(101)$  表面上ではルイス酸点として働く Zr サイトに  $\text{Cl}_2$  が直接配位するが、 $\text{ZrO}_2(001)$  表面上では Zr-Zr の架橋部分に配位する。反応点である Zr サイトが塩素分子から電子を受け取り、Zr-Cl 間に結合を持つことによって  $\text{Cl}_2$  間の電荷が  $\text{Cl}^\ominus-\text{Cl}^\oplus$  に分極する (Step1)。この反応は固体超強酸表面で塩素分子から塩素カチオンを発生させる反応経路で進

み、ラジカル反応ではないことがわかった。固体超強酸表面上で分極してできた  $\text{Cl}^{\delta+}$  とメタン分子が相互作用して Cs 対称性を持った 5 配位カルボカチオン中間体である  $\text{CH}_4\text{Cl}^+$  の中間状態を作る (Step2)。  $\text{CH}_4\text{Cl}^+$  の C-Cl 結合軸は回転障壁が小さく自由回転できるため、  $\text{CH}_4\text{Cl}^+$  の反結合性の位相を持った C-H が表面酸素に配向し、  $\text{CH}_4\text{Cl}^+$  の C-H 結合が切れて、  $\text{CH}_3\text{Cl}$  分子が選択的に得られる (Step3)。表面上に残っている  $\text{Cl}^{\delta-}$  と  $\text{H}^{\delta+}$  は HCl 分子を作って表面から脱離するため (Step4)、  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  が触媒能を持つことが保証される。

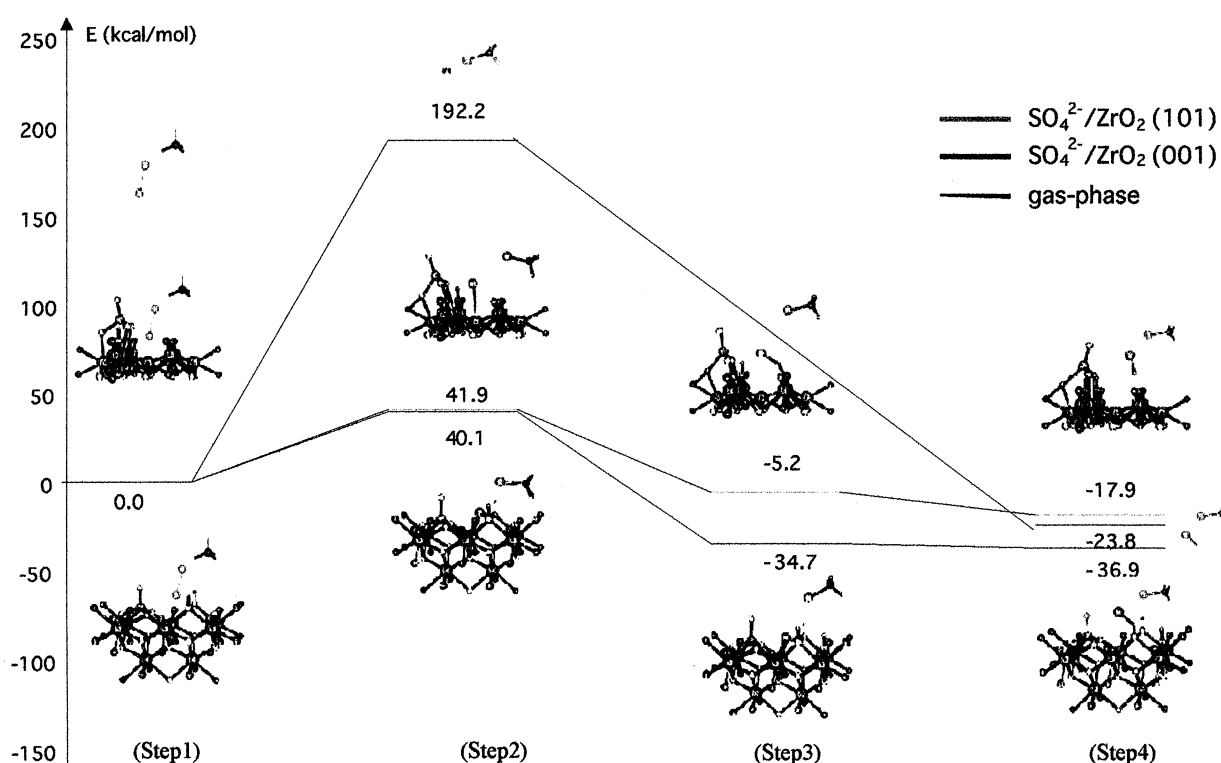


Fig2 Potential Energy Diagram for Selective Chlorination of Methane on superacid  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

気相中で  $\text{CH}_4\text{Cl}^+$  中間体を形成する場合、約 190 kcal/mol のエネルギーが必要となるが、固体超強酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  の(101)面上や(001)面上で  $\text{CH}_4\text{Cl}^+$  中間体を形成する場合、必要となるエネルギーは極端に小さくなる。この反応は  $\text{CH}_4\text{Cl}^+$  中間体を形成する TS 状態を経由して進行すると考えられる。  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (001)表面上での TS 状態の山が最も低く、合理的な反応であると考えられる。

1.4. [結言] アモルファス状の固体超強酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  の(101)面と(001)面に対する反応サイトを特定し、通常の条件下では反応不活性な炭化水素 (メタン) の選択的な塩素化反応の反応機構について密度汎関数法を用いて明らかにした。固体超強酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  の表面上では  $\text{CH}_4\text{Cl}^+$  中間体は安定に存在し、その反応は  $\text{CH}_4\text{Cl}^+$  の TS 状態を経由して進行する。  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  (101)面上と  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  (001)面上の反応を比較すると、エネルギー的に(001)面上での反応の方が安定であり、合理的な反応であると考えられる。

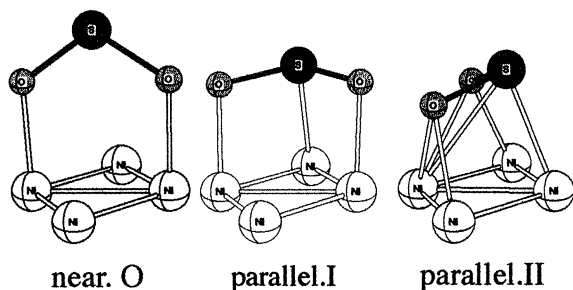
## 2. Cu, Ni, Pd表面上におけるSO<sub>2</sub>の吸着に関する理論的研究

2.1. [緒言] 二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)は、大気汚染の原因となる物質であり、そのため金属表面上での配向に関して系統的な研究が行われている。これまでCu, Ni, Pd, Pt等の遷移金属表面上におけるSO<sub>2</sub>の吸着について、多くの実験の報告がなされているが、その配向の様相は様々で金属の種類に依存していることが分かる。そこで本研究では、SO<sub>2</sub>のCu, Ni, Pd(111), (100)面上での吸着の反応機構について密度汎関数法を用いた理論計算を行ない、吸着のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

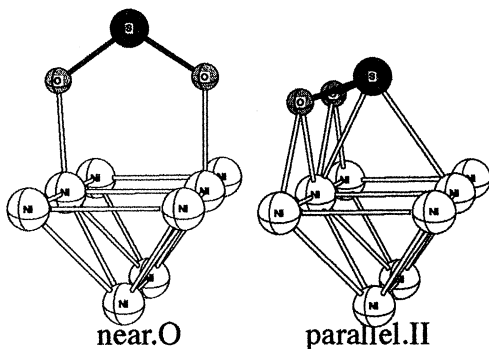
2.2. [計算方法] (111)面については第1層目の4つの金属原子を、また(100)面については1層目の6つとさらに2層目の2つの計8つの原子を含むモデルとし、その上にSO<sub>2</sub>をのせたクラスターモデルを用いた。金属表面は、格子定数をもとに得られた原子間距離に固定し、SO<sub>2</sub>の構造と配向に関してfree optimizationを行った。方法論は、密度汎関数法の一つであるB3LYP法を用いた。基底関数は、金属原子にはlanl2dzのECPを、S,O原子にはcc-pVDZを用いた。用いたプログラムはGaussian98である。

### 2.3. [結果及び考察]

(111), (100)面上でのSO<sub>2</sub>の配向を構造最適化によって決定した。それぞれの金属表面ごとに幾通りかの最適化構造が得られた。Cu, Ni表面では平行配向している構造と2つのOを下に向けて垂直配向している構造が得られた。図. 1 にNi表面上における最適化構造を例示する。Ni表面では平行配向の吸着エネルギーが圧倒的に大きい。またPd表面では(111), (100)面共にCu, Ni表面では得られなかったnear S-Oが得られた。これは片方のS-O bondが表面に対して平行で分子面は垂直な構造である。



Ni<sub>4</sub>(111)-SO<sub>2</sub>



Ni<sub>8</sub>(100)-SO<sub>2</sub>

図.1 Ni表面上における最適化構造

これは片方のS-O bondが表面に対して平行で分子面は垂直な構造である。吸着したSO<sub>2</sub>の構造についてみると、全てのモデルにおいて、表面と相互作用のあるS-O bondはfree SO<sub>2</sub>のものよりも伸びており、∠O-S-Oは小さくなっている。金属の違いによる吸着エネルギーを比較すると(111), (100)面ともにNi>Pd>Cuである。SO<sub>2</sub>のLUMO ( $\pi^*$ )はエネルギーが低く、優れた $\pi$ -accepterとなり、金属表面との電子の授受においてLUMOとHOMOが共に重要な役割を果たしていると考えられる。 $\pi$  back donationおよび $\sigma$  donationの大きさを見積もるために、Mulliken population analysisをM<sub>4</sub>(111)-SO<sub>2</sub>について行った。その結果、全てのモデルについて、 $\sigma$  donationよりも $\pi$  back donationの方が大きく、従って吸着により電子の流れは表面からSO<sub>2</sub>へ向かって生じていることがわかる。表面から流れた電子は主にSO<sub>2</sub>の $\pi^*$ 軌道に入る。この軌道はS原子とO原子の間が反結合性であり、吸着によってS-O bond が伸びたのは、 $\pi$  back donationによって電子がこの軌道に入ったた

めと考えられる。さらに電子の移動の大きさを金属の種類により比較するとNi>Pd>Cuの順に減少する。これは吸着エネルギーの順序と一致しており、移動する電子が多い程、吸着が強いことが明らかとなった。Cu<sub>4</sub>,Ni<sub>4</sub>(111)-SO<sub>2</sub>のπ back donationがおこっている軌道を図.2に示す。ここでCu表面ではs性の軌道が、それに対しNi表面ではd性の軌道がSO<sub>2</sub>のLUMO(π\*)と相互作用してM-O結合を生成しており、Ni表面の方が結合が強いことがわかる。金属クラスター中のCu原子の電子状態は(4s)<sup>0.89</sup>(4p)<sup>0.25</sup>(3d)<sup>9.87</sup>である。d軌道はほぼ

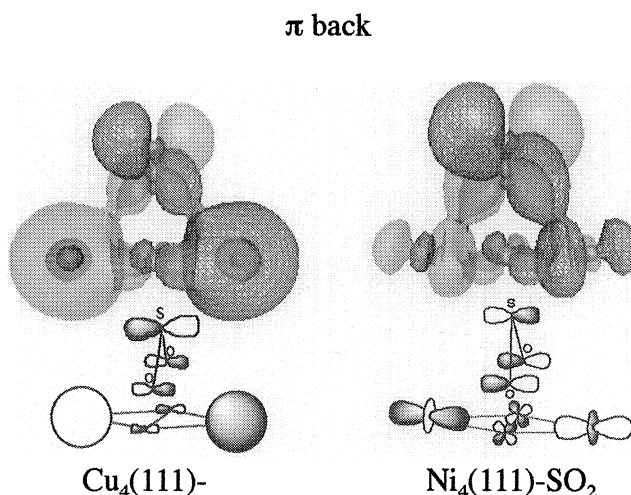


図.2 Cu<sub>4</sub>,Ni<sub>4</sub>(111)-SO<sub>2</sub>の分子軌道

充填しているがs軌道にholeがある。従って、SO<sub>2</sub>の吸着には主にs軌道が関与する。一方Ni原子は(4s)<sup>0.86</sup>(4p)<sup>0.20</sup>(3d)<sup>8.94</sup>であり、d軌道にholeがあるため結合にはこのd軌道が主に関与する。PdはNiとCuのちょうど中間の性質をもつ。これら金属の電子状態の違いが吸着エネルギーの違いの原因であると結論できる。

2.4. [結言] モデルクラスターを用いた構造最適化により、Ni, Cu, Pd(111), (100)面上におけるSO<sub>2</sub>の吸着配向を決定した。SO<sub>2</sub>の吸着エネルギーの大きさはNi>Pd>Cuであり、これは金属の電子状態の違いによるものである。電子の移動はSO<sub>2</sub>→表面のσ-donationよりも表面→SO<sub>2</sub>のπ-back donationの方が支配的であり、後者により吸着系のS-O bondはfreeのSO<sub>2</sub>のものよりも長くなることが明らかとなった。

[論文リスト] (1) Theoretical Studies on the Mechanism of the Methane Methanol Conversion Reaction Catalyzed by Methane Monooxygenase (MMO): The O-Side vs N-Side Mechanisms, The Journal of Physical Chemistry B; 2001; 105(20); p4770; (2) Geometry and Electronic Structure of binuclear metal carbonyl cations, [M<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> and [M<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (M=Ni, Pd, Pt) Journal of Molecular Structure(Theo Chim) 537,p125, 2001(Feb); (3) Hexacarbonyldiplatinum(I). Synthesis, Spectroscopy, and Density Functional Calculation of the First Homoleptic, Dinuclear Platinum(I) Carbonyl Cation, [{Pt(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, Formed in concentrated Sulfuric Acid, Journal of American Chemical Society, 122, p6862, 2000; (4) Studies on the Trapping and Detrapping Transition States of Atomic Hydrogen in Octasilsesquioxane Using the Density Functional Theory, B3LYP Method, The Journal of Physical Chemistry A; 2000; 104(46); p 10868; (5) Conductivity and Solvation of Li<sup>+</sup> Ions of LiPF<sub>6</sub> in Propylene Carbonate Solutions, The Journal of Physical Chemistry A; 104(20), p5040, 2000; (6) Theoretical study of low-lying electronic states of TiCl and ZrCl, Journal of Chemical Physics, 1999, 111(9), p3989

分 CV8 施

実 959,317  
許 942,800

エナンチオ面選択性予測のための新理論の構築

New Theoretical Model for the Prediction of Enantiofacial Stereoselection.

○友田修司（東大院総合）、金野大助（東大院理）

## 1. 研究目的・内容

反応における面選択性の起源の問題は有機合成化学における理論的に興味深い課題の一つである。近年、反応の面選択は遷移状態における安定化効果に着目することで議論が展開されてきたが、遷移状態効果の定量評価は全くなされぬままであった。私達の研究室ではこの数年、ケトンのヒドリド還元におけるジアステレオ面選択性の問題をこれまでとは異なる視点から捉え直し、遷移状態安定化効果の定量評価を行うことで遷移状態モデルの妥当性を検証してきた。さらに新しい面選択モデルとして開発された「エクステリアフロンティア軌道広がりモデル」(Exterior Frontier Orbital Extension Model; EFOE Model)を用いて基質のエクステリア領域を評価することで面選択性は説明可能であることを見出した。

昨年度はこのモデルを用いてケトンのヒドリド還元におけるジアステレオ面選択性についてさらなる解析を行うとともに、カチオンに対する求核付加反応における選択性の研究も行った。また、新たにルテニウムやロジウムなどの金属錯体触媒を用いたエナンチオ選択的不斉反応に着目し、高選択的不斉有機金属触媒設計への応用を目的としてこれらの不斉化反応の起源について研究を行った。

## 2. 研究方法・計算方法

ケトンのヒドリド還元におけるジアステレオ面選択性については、 $\text{LiAlH}_4$ によって還元的水素化する際の遷移状態を gaussian 98 によって求め、さらに IRC に沿って NBO 法を用いることによって遷移状態近傍での antiperiplanar 効果の変化を定量評価した。また、遷移状態理論に変わる新しい面選択性モデルとして当研究室により新たに構築された EFOE model を用いることで面選択の予測を試みた。EFOE model は反応推進力を表した Salem-Klopman の式を基に構築されており、 $\pi$ 面分割立体効果( $\pi$ -Plane-Divided Accessible Space; PDAS)と  $\pi$ 面分割電子密度( $\pi$ -Plane-Divided Exterior Frontier Orbital Electron Density; EFOE density)より構成される。PDAS とは試薬が基質の反応中心に接近可能な空間の大きさをエクステリア領域において  $\pi$ 面の両側で別々に計算するものであり、立体効果を表している。EFOE density は基質のフロンティア軌道の広がり性を評価するものであり、安定化相互作用を示す。EFOE model は、基質の反応中心において  $\pi$ 面の両側についてこれらの値を別々に定量評価することで面選択の予測を行うものである。

カチオンについては gaussian 98 によりその安定構造を求め、立体効果および表面軌道の電子密度の定量評価を行うことで基底状態による面選択予測の妥当性を検証した。

有機金属触媒を用いた不斉反応については、選択性起源の問題検証の始めとしてルテニウム錯体触媒を用いたカルボニルの還元的水素化反応に着目し、錯体触媒の基底状態を gaussian 98 により求め、立体効果などと選択性との関係を調べた。更にモデル構築に用いる FORTRAN プログラムの開発なども行った。



### 3. 研究成果

#### (a)ヘテロ原子を含む6員環ケトンの還元的水素化

計算によって求められた遷移状態をもとに、さらに IRC に沿って NBO 法を用いることにより遷移状態近傍での antiperiplanar 効果の変化を定量評価してみた。その結果 antiperiplanar 結合の長さおよび電子の移動量(Table 1)は実測の面選択で観測されるのと逆の傾向を示し、しかも遷移状態に近づくにつれて減少しており、遷移状態近傍では結合の伸びも電子の移動量もかなり小さくなっていることが明らかとなった。また、3位または4位の炭素を N, O, S, Se 置換したヘテラシクロヘキサノンにおいても同様の傾向を示した。従って antiperiplanar 効果は面選択性の起源とはなり得ず、面選択は他の因子で決定されていることが明らかである。

**Table 1.** Structural parameters of the TS of 1,3-diheteran-5-ones<sup>a</sup>

X	TS	$\nu_i$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$d_{\text{H}\cdots\text{C1}}$ ( $\text{\AA}$ )	%Elong <sup>b</sup>	NBO $\Delta\text{BP}^c$	Obs <sup>d</sup> (%)
C	ax	-377.7	1.531	0.05%	-0.005	92
	eq	-392.6	1.556	0.14%	-0.007	8
O	ax	-290.7	1.862	0.11%	-0.007	94
	eq	-340.3	1.716	0.62%	-0.008	6
S	ax	-234.6	1.952	0.25%	-0.019	15
	eq	-383.3	1.544	-0.11%	-0.000	85
Se <sup>e</sup>	ax	-146.6	2.090	0.38%	-0.024	10
	eq	-201.1	1.451	-0.31%	-0.008	90

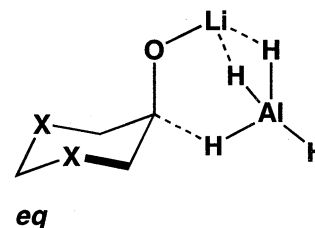
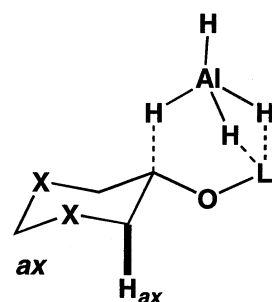
<sup>a</sup> B3LYP/6-31+G(d)

<sup>b</sup> %Elongation of the antiperiplanar bond (C2-C3 or C2-H<sub>2ax</sub>)

<sup>c</sup> NBO Bond Population (unit: electron)

<sup>d</sup> Observed stereoselectivity (LiAlH<sub>4</sub>).

<sup>e</sup> B3W91/Huzinaga(Se)+6-31G\* (C, H, O, Al, Li)



そこで ab initio 計算により基質ケトンの構造最適化を行い、得られた $\pi_{\text{C=O}}$ \*軌道に対して EFOE Model を適用した(Table 2)。その結果、EFOE density は実験により得られた選択性と同様の傾向を示した。従ってこれらの系では面選択支配因子として軌道相互作用が大きく影響していることが明らかとなった。また 3-heteranone や 4-heteranone で X = S, Se の場合では EFOE density の面差が小さくなっているが、そのような場合には立体効果が面選択に効いてくるのが PDAS の値より理解される。PDAS の値からはさらに、これらの系では置換しているヘテロ原子の種類、および導入される部位によってカルボニル炭素付近の立体効果は大きく異なることが判明し、3位にヘテロ原子を導入した場合には X = O と X = S, Se ではカルボニル炭素の□面の両側で立体効果が正反対になることが面選択性の原因となっていることが明快に理解できる。

以上より、ヘテラシクロヘキサノンでは導入されるヘテロ原子によって基質ケトンの分子構造は大きく異なること、またそれに伴って立体効果と LUMO の広がりも大きく異なることが EFOE Model による解析によって判明した。また、ヘテラシクロヘキサノンにおける求核付加反応での $\pi$ 面ジアステレオ選択性は基質の分子構造および分子軌道によって決定されることが明らかとなった。

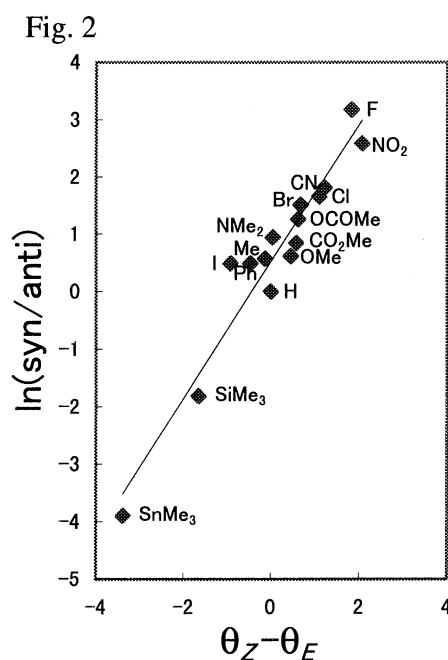
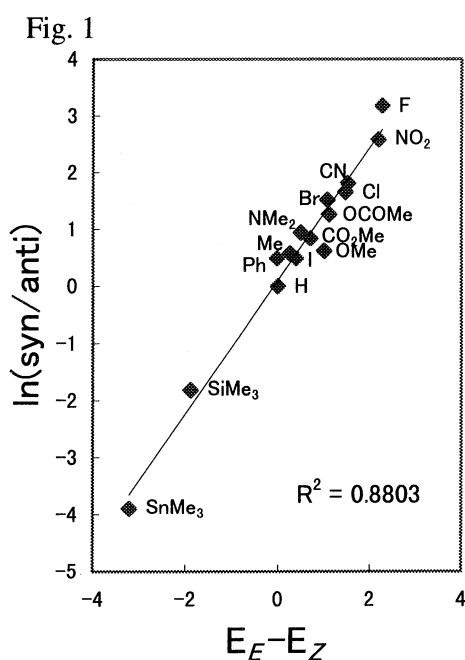
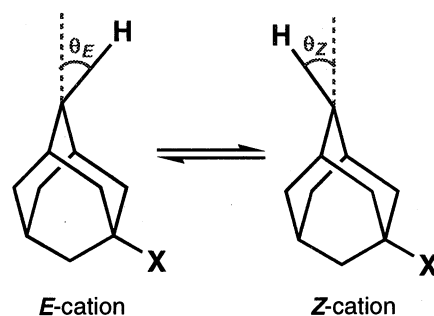
**Table 2.** EFOE analysis of heteracyclohexanones (HF/6-31G(d))

	X	EFOE Density (%)		PDAS (au <sup>3</sup> )		Obs.	
		<i>ax</i>	<i>eq</i>	<i>ax</i>	<i>eq</i>	LiAlH <sub>4</sub> <i>ax</i> : <i>eq</i>	NaBH <sub>4</sub> <i>ax</i> : <i>eq</i>
<b>1</b>	O	1.739	0.243	71.2	26.4	94 : 6	-----
	S	0.277	0.834	18.4	54.6	15 : 85	-----
	Se <sup>a</sup>	0.043	0.682	10.5	62.9	10 : 90	6 : 94 <sup>b</sup>
<b>2</b>	N	2.069	0.284	22.4	44.6	-----	90 : 10
	O	2.052	0.284	22.8	45.9	95 : 5	92 : 8
	S	1.953	0.456	17.6	49.8	85 : 15	78 : 22 <sup>b</sup>
<b>3</b>	Se <sup>a</sup>	1.960	0.482	14.4	55.8	80 : 20	68 : 32 <sup>b</sup>
	N	1.851	0.171	42.8	33.4	-----	90 : 10
	O	2.056	0.180	42.1	27.1	85 : 15	-----
	S	0.719	0.758	17.2	55.0	39 : 61	23 : 77 <sup>c</sup>
	Se <sup>a</sup>	0.125	0.568	13.0	57.9	10 : 90	5 : 95 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Huzinaga basis set was used for Se. <sup>b</sup> Data of 2-Ph systems. <sup>c</sup> Data of 6-Ph systems.

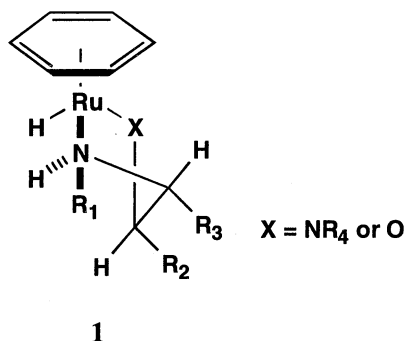
(b) アダマンチルカチオンに対する求核付加反応

カチオンに対する求核付加反応においても反応原系ですでに面選択が決定されていることが以下の研究により示唆された。2-アダマンチルカチオンは 2-アダマンタノールのハロゲン化反応等の中間体として存在し、カチオン中心で *pyramidalization* を起こすことにより *E*-カチオン、*Z*-カチオンの平衡となっていることが知られている。そこで C5 位に様々な置換基を導入した基質についてこれら 2 種類のカチオン構造を *ab initio* 分子軌道計算により求め、基底状態における立体効果および表面軌道の電子密度の定量評価を行った。その結果 2 種類のカチオン間の平衡、*pyramidalization* の大きさと面選択性との間に良い相関が見られた(Fig. 1 & 2)。



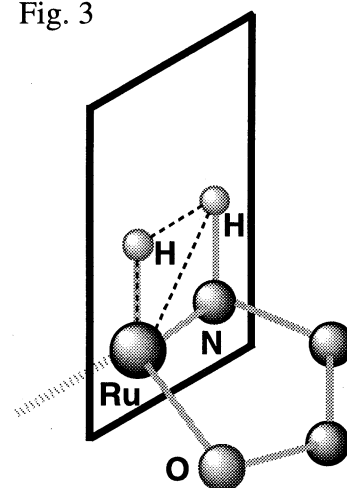
### (c) 金属錯体触媒によるエナンチオ選択反応

ルテニウムを中心とし、アミノアルコールもしくはジアミンを配位子とした金属錯体触媒 (1) について置換基  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  を様々に変化させて実際に実験されているものについて構造最適化を行い、得られた各構造についてエクステリア領域における立体効果の大きさを、Fig. 3 に示すような断面 (ルテニウム、ルテニウム上の H、N 上の H を含む面) で分割した両側についてそれぞれ見積もった。



その結果、金属錯体触媒の立体効果の面差は選択性と良好な相関を示した。したがってこの系におけるエナンチオ選択性は、金属錯体触媒のヒドリド周辺における立体効果によって決まることが示唆され、エナンチオ選択性もジアステレオ面選択と同様に遷移状態を考慮する必要なく選択性を予測できることがわかった。現在までは同一基質に対しての触媒の構造による選択性の違いを検証しているが、今後は異なる基質に対して基質自体の立体効果、分子軌道の広がりを検証することで触媒、基質のフィッティングと選択性について検証を行い、エナンチオ選択性予測理論の構築を目指している。

Fig. 3



#### 4. 発表・出版実績または予定

1. 金野、友田 第 15 回基礎有機化学連合討論会、2000 年 9 月京都
2. 金野、友田 第 27 回ヘテロ原子化学討論会、2000 年 11 月松山
3. 金野、友田 第 79 回日本化学会春季年会、2001 年 3 月神戸
4. Tomoda, S.; Zhang, J.; Kaneno, D.; Segi, M.; Zhou, A. Reversal of  $\pi$ -Facial Diastereoselection in the Hydride Reduction of Selenanones. Further Application of the Exterior Frontier Orbital Extension Model. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 4597-4601. 2000.
5. Tomoda, S.; Kaneno, D.; Senju, T. Origin of  $\pi$ -Facial Diastereoselection in Carbonyl addition. Application of the Exterior Frontier Orbital Extension Model to 1,3-Diheteran-5-ones (Heteroatom = O, S). *Heterocycles*, **52**, 1435-1449. 2000.
6. Kaneno, D.; Iwaoka M.; Zhang, J.; Tomoda, S.  $\pi$ -Facial Diastereoselection of Hydride Reduction of 1,3-Diheteran-5-ones. Application of the Exterior Frontier Orbital Extension Model. *Heteroatom Chem.*, 2001, in press.
7. 友田修司, 金野大助 エクステリアフロンティア軌道広がりモデル—ジアステレオ面選択性予測のための試み. *有機化学合成協会誌*, **59**, 219-231. 2001.

分 DA2 施  
実 42,092  
許 72,000

## 分子の構造とその反応性に関する理論的研究

Theoretical Study on Molecular Structures and Their Reactivity

○堀憲次、上村明男（山口大工）、山崎鈴子、谷誠治、藤井寛之（山口大理）

1. 研究目的・内容 本研究は、分子軌道(MO)計算やMonte Carlo(MC)シミュレーションを用いて、分子の構造・反応性を詳細に検討することを目的としている。更に、我々の持っている実験結果と計算結果を比較させることにより、複雑な化学反応機構の解析を行うとともに、新たな機能を有する有機分子の合成法の開発もその目的としている。本年は、(1)MO/MC法を用いたアミンアームを有するアザクラウンエーテルの溶媒中での機能発現機構に関する研究、(2) トリメチルシリルジアゾメタンとDASTを用いた2-ヒドロキシピリミジンの選択的O-メチル化反応の理論的研究、について報告する。

2. 研究方法・計算方法 非経験 MO 計算は、分子研の GAUSSIAN98 プログラム他を用いた。安定構造や遷移状態はエネルギーグラジエント法により構造最適化を行った。得られた構造については振動解析を行い、極限的反応座標の計算により、反応機構の詳細についての検討も行った。モンテカルロ計算には、Jorgensen らの開発した BOSS Ver.3.5

### 3. 研究成果

3.1 MO/MC 法を用いたアミンアームを有するアザクラウンエーテルの溶媒中での機能発現機構に関する研究 クラウンエーテル及びその誘導体などの環状ポリエーテルは、アルカリ金属イオンを選択的に捕捉するという興味深い性質を示すが、この性質については溶媒効果やクラウン環の持つ柔軟性がカチオン選択性に大きく影響すると考えられる。配座解析により配座間のエネルギー差を、モンテカルロシミュレーションにより配座間の差溶媒和自由エネルギーを評価すると、溶液中の安定構造や機能の発現機構についての推定を行うことが可能と考えられる。

本研究ではイオン選択性に及ぼすこの2つの効果を理論計算により評価し、溶液中の安定構造を推定する方法を確立すると共に、その方法をアザクラウンエーテル誘導体及びその Li<sup>+</sup>錯体に適用し、イオン選択性との関連を明らかにすることを目的とした。本研究では、水溶液中での安定構造について検討を行った。

2. 計算方法 溶液中での分子の安定構造を推定するため、新たな方法の開発を行った。以下にその手順を示す。

手順 1) Conflex プログラムにより配座を発生させ、それらを構造最適化して配座間のエネ

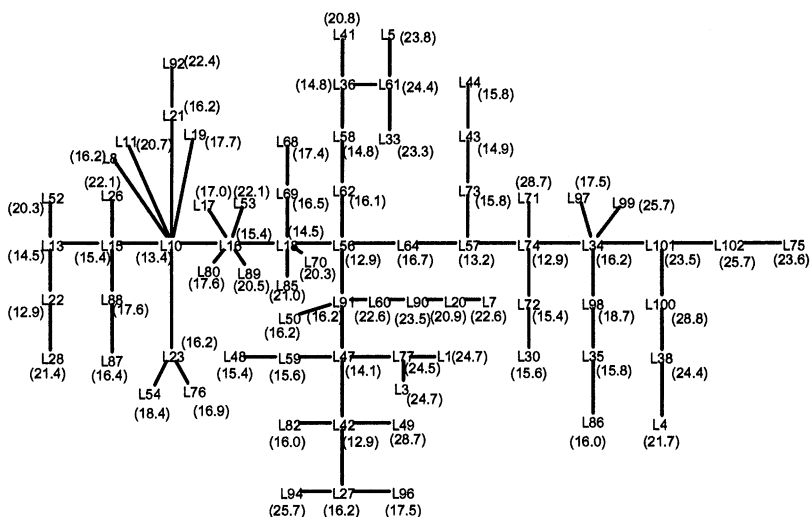


Fig1 12-crown-03Nの配座の構造相関図及び配座エネルギー

ルギー差を評価する。

手順 2) 配座同士を重ね合わせ、原子間距離の標準偏差を算出し、配座間の差違を数値化し、同一配座を削除する。

手順 3) 配座間の標準偏差が小さいものを結び付けることにより、最も幾何構造が類似している配座同士を相関させた相関図(Fig1)を作成する。本研究では配座間の相対エネルギーの差を B3LYP/6-31G\*\*//RHF/6-31G\* エネルギーを

Gaussian98 プログラムを用いて算出することで精密化した。

手順 4) 相関図に沿って差溶媒和自由エネルギー ( $\Delta\Delta G_s^{A\rightarrow B}$ ) を算出する。その評価は、図 2 に示した配座間の熱力学的サイクルに基づき、MC 計算による自由エネルギー摂動法により行った。 $\Delta G_g^{A\rightarrow B}$  は真空中における配座 A と B の間のエネルギー差を示す。 $\Delta G_g^{A\rightarrow B}$  と  $\Delta\Delta G_s^{A\rightarrow B}$  の双方を考慮することで、溶媒中での安定配座を求めることができる。MC 計算に必要な電荷は CHELPG 法により算出し、BOSS Ver3.5 プログラムを用いて  $\Delta\Delta G_s^{A\rightarrow B}$  の評価を行った。

**結果と考察 12-crown-0<sub>3</sub>N** Amber プログラムを用いて得られた L22、L42、L56、L74 (Fig1) の構造は、真空中における 12-crown-0<sub>3</sub>N の最安定構造で、そのエネルギーは 12.9 kcal mol<sup>-1</sup> であると算出された。差溶媒和自由エネルギーを考慮した、L22 からの相対エネルギーが L42、L56 及び L74 で、それぞれ 0.7、0.0、0.3 kcal mol<sup>-1</sup> と計算された。真空中で配座間にエネルギー差は無いにも関わらず、配座間の溶媒効果の違いにより、水溶液中では安定性に差が生じることがわかる。

**[12-crown-0<sub>3</sub>N]Li<sup>+</sup>錯体** 真空中において、最も安定な C14 と不安定な C17 は、そのエネルギー差が RHF/6-31G\* レベルの計算で 19.0 kcal mol<sup>-1</sup> あるにもかかわらず類似性を有する構造であると計算された。溶媒効果を考慮すると、エネルギー差は 4 kcal mol<sup>-1</sup> 程度小さくなる結果が得られた。エネルギー差が減少したのは、C17 の O(11) が水和され、安定化されたためであろう。この結果は、真空中で構造間にエネルギーに差があっても溶媒効果を入れることにより、そのエネルギー差が縮まる、もしくは逆転する可能性があることを示唆している。

**12-crown-0<sub>3</sub>N による Li<sup>+</sup>の取り込み機構** 初期構造として、[12-crown-0<sub>3</sub>N]Li<sup>+</sup>錯体の最安定構造である C14 を用い、その錯体中の Li<sup>+</sup> をクラウン環から徐々に離し、Li<sup>+</sup> が 12-crown-0<sub>3</sub>N に完全に配位していない構造を用いて、Li<sup>+</sup> への溶媒和エネルギーの計算を行った。その値は 37.9 kcal mol<sup>-1</sup> と得られたが、実験値約 110 kcal mol<sup>-1</sup> よりはるかに小さい。この結果は、Boss のパラメータが、Li<sup>+</sup>-OH<sub>2</sub> 間の相互作用エネルギーを正確に与えないことを示している。

Li<sup>+</sup>-OH<sub>2</sub> 間の相互作用エネルギーを正しく評価したポテンシャル曲線を得るために、Li<sup>+</sup> に 4 個の水を配置させ、クラウン環と Li<sup>+</sup> の距離を固定して、水分子の位置のみ最適化し

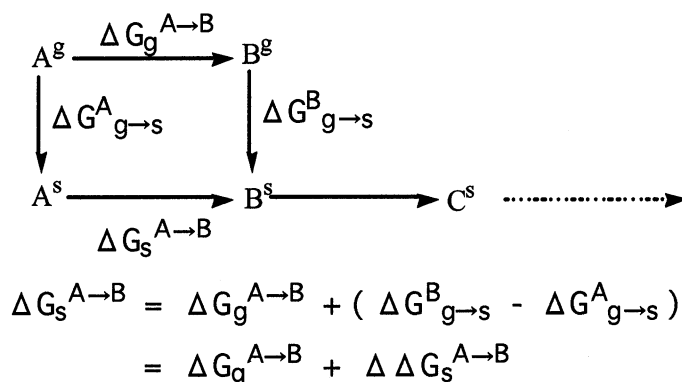
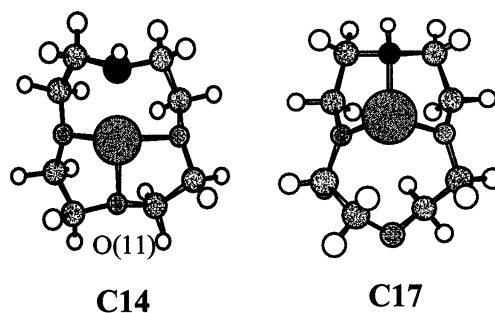


Fig2 配座間の自由エネルギーの熱力学サイクル



た。B3LYP/6-31G\*\*//RHF/6-31G\*エネルギーと溶媒効果を含めたエネルギー曲線を図4に示した。真空中のエネルギー曲線は1.7 Å付近で極大を、また0.0 Åと2.7 Å付近で極小値を持っている。後者は、Li<sup>+</sup>に配位した水が12-crown-0<sub>3</sub>Nと水素結合するためである。当然のことながら、真空中ではLi<sup>+</sup>はクラウン環と結合した構造が、5 kcal mol<sup>-1</sup>程度安定である。

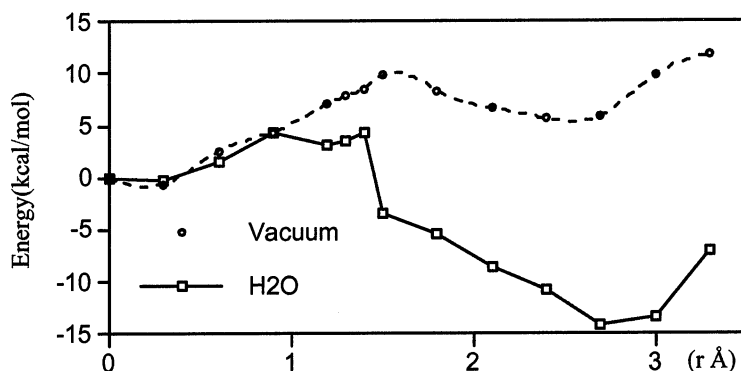
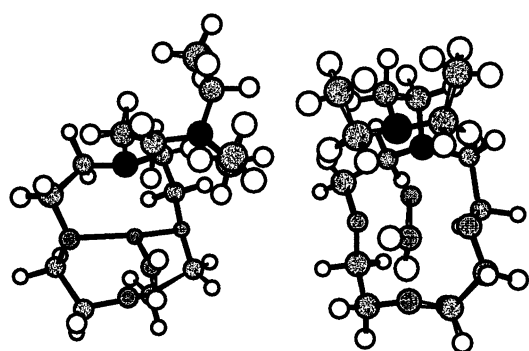


Fig4 12-crown-0<sub>3</sub>NとLi<sup>+</sup>の距離の変化に沿ったエネルギー変化

ある。溶媒効果を考慮すると、r=0.0 Å クラウン環の近くでエネルギー極小点があるものの、r = 3 Åの方が15 kcal mol<sup>-1</sup>安定であると計算された。この結果は、極性溶媒中では12-crown-0<sub>3</sub>NはLi<sup>+</sup>と強く結合しない実験結果と一致している。

アミンアームを持つ12-crown-0<sub>3</sub>N誘導体によるLi<sup>+</sup>の取り込み機構 初期構造としてアミン側鎖を有する12-crown-0<sub>3</sub>N誘導体の最安定なLi<sup>+</sup>錯体(A142)の側鎖をC-N結合の周りで二面角C-C-N-Cを10°ずつ回転させ固定し、構造最適化の計算を実行した(Fig5)。真空中では、6 kcal mol<sup>-1</sup>程度の障壁があり、回転角が82°のA82は、A142に比べ2 kcal mol<sup>-1</sup>不安定であると計算された。一方、水溶液中では安定性は逆転している。即ち、2面角C-C-N-Cが142~102°では安定性にほとんど変わり無く、92°で最安定となっている。この結果は、クラウン環と結合したLi<sup>+</sup>は、アームの窒素原子が配位するよりも溶媒である水とを配位したほうがより安定であることを示している。アームの窒素または溶媒が配位するかどうかは、その配位能により影響される。そのため、溶媒の極性の違いにより、A82とA142の相対的安定性は変化すると考えられる。水よりも極性の低い溶媒ではアームの窒素が配位することが実験的に確認されており、本計算はその結果を再現していると考えられる。



A142

A82

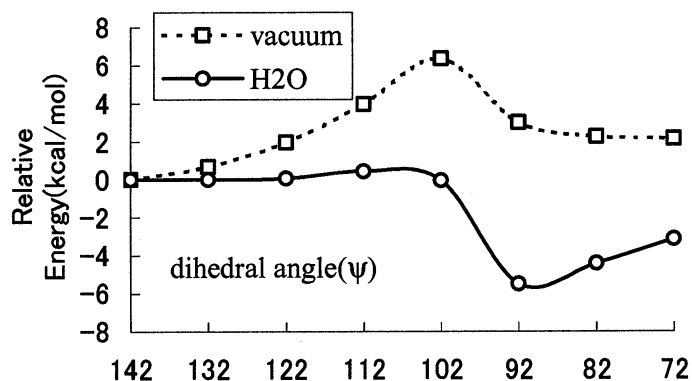
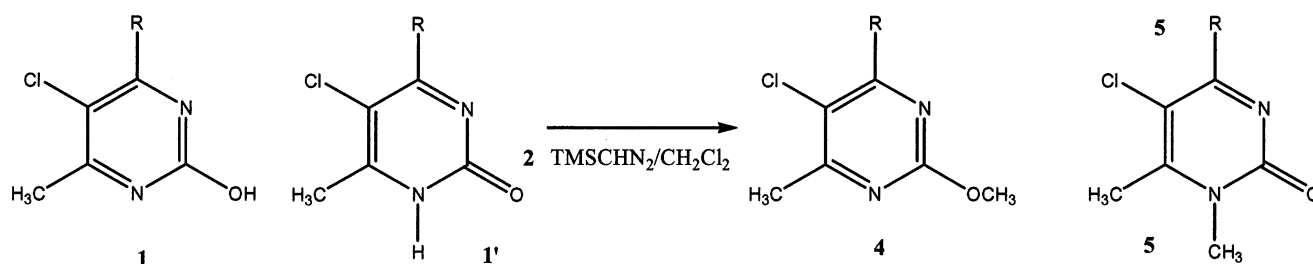


Fig5 アームの回転に伴うエネルギー変化

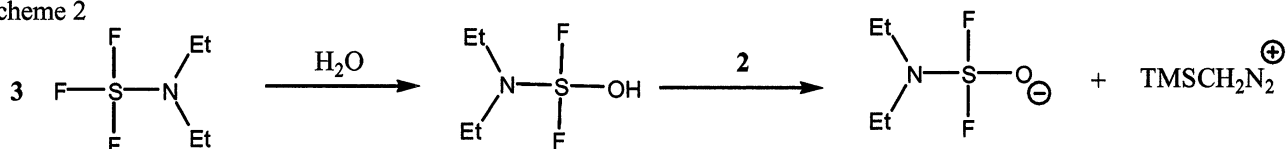
3.2 トリメチルシリルジアゾメタンとDASTを用いた2-ヒドロキシピリミジンの選択的O-メチル化反応の理論的研究 2-ヒドロキシピリミジン誘導体1をCH<sub>3</sub>I、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、TMSCHN<sub>2</sub> (トリシリルジアゾメタン、2)などを通常の条件下でメチル化すると、O-Me体4とN-Me体5の両方が得られる(スキーム1)。われわれは、2とDAST3を処理することで、5℃、1

分で反応が完結し、かつ選択的にO-メチル体が得られる条件を見出した。本研究では、この反応においてDASTがO-メチル化にどのように関与するかについて、非経験的MO計算を用いて理論的解析を行った。



**結果と考察** 最初に、DASTとアルコール性水酸基との反応により形成される中間体を經由する機構の検討を行った。O-及びN-メチル化に関与する中間体はそれぞれ69.4、71.9 kcal mol<sup>-1</sup>不安定であると評価された。メチル化は低温条件下で反応で進行することから、この機構で反応が進行するとは考えられない。禁水条件下の実験では反応が進行しないことを考慮して、スキーム2に示す機構の検討を行った。即ち、反応の初期段階で水とDASTが反応し、**6**を生成する。さらにTMSジアゾメタンと**6**との反応でTMSメタンジアゾニウムイオンが生成する。実験条件下では**1**は2-ヒドロキシル体よりも2-ピリジノン体の方が、3.8kcal mol<sup>-1</sup>安定であると計算された。この二つの異性体とメタンジアゾニウム中間体との反応では、N-メチル体生成の遷移状態は得られたものの、O-メチル体生成の遷移状態は得られなかった。一方、**2**では、O-メチル体生成の遷移状態しか得られなかった。ジアゾメタンでは、反応する分子間で立体反発が考えられないため反応性の高いNと反応するのに対し、**2**では、トリメチルシリル基が反応部位に影響を及ぼすため、O-メチル化が優先的に進行すると考えられる。DASTは水と反応して**2**へのH<sup>+</sup>の受け渡しに寄与する。また、選択性は互変異性体**1**と**1'**の安定性の差と、トリメチルシリル基導入による立体制御により起こると考えられる。

Scheme 2



#### 4. 発表・出版実績または予定

Shohei Fukuda, Akio Kamimura, Shuji Kanemasa, Kenzi Hori, *Tetrahedron*, **56**, 1637-1647 (2000)

Kenzi Hori, Takaaki Sonoda, Masahiko Harada, Suzuko Yamazaki-Nishida. *Tetrahedron*, **56**, 1429-1436 (2000)

Kenzi Hori, Pacificchem2000, 2000年12月ホノルル

堀憲次、第11回 北海道大学触媒化学研究センター研究討論会、2000年12月札幌

堀憲次、ISSC、2000年8月福岡

堀憲次、2000計算化学討論会、2000年6月、東京

名越康浩、堀憲次、2000計算化学討論会、2000年6月、東京

分 DA8 施
実 965,497
許 1,199,600

# 電子状態も考慮した分子動力学シミュレーション による固体物性の研究

Study of solid state properties  
by *ab initio* molecular dynamics simulations

- 能勢修一、米沢富美子、森下徹也、寺本敬、田代順一、  
奥村久士、甲賀淳一郎、長島広隆、西尾憲吾、和久田行哉（慶大理工）

## 1. 研究目的・内容

ある形に仮定した相互作用を用いて行っていた従来のシミュレーションでは、構造の変化に伴い電子状態が変わる共有結合をもつ体系や金属を取扱うことが難しかった。このプロジェクトでは Car と Parrinello が提案した密度汎関数法を基礎とするシミュレーション法を用い、電子状態をあらわに考慮して固体物性を調べる。

## 2. 研究方法・計算方法

電子状態の計算は、従来結晶のバンド計算に用いられてきた密度汎関数法を用いる。Car-Parrinello 法では、この波動関数の対角化、結晶構造の最適化を行うために、電子の波動関数を古典的な運動法則により動かすように定式化されている。これにより、従来の方法に比べて大幅な計算の高速化が可能となった。

## 3. 研究成果

圧力を一定に保つことが出来る MD 法と Car-Parrinello 法を組み合わせ、第一原理的に物質の構造変化を調べている。この手法は、単位胞の形の変化を許すため、構造変化のシミュレーションに適した方法である。今年度は、昨年までの Si 結晶の構造相転移の研究を継続すると共に、他の物質にも研究の範囲を広げ、新たに、液体リン (l-P) の様々な圧力下での振舞いも調べた。

まず、Si 結晶の構造相転移のシミュレーションから報告する。結晶シリコンは常温常圧ではダイヤモンド構造であるが、高圧では異なる結晶構造に変化することが知られている。11GPa~14GPa で  $\beta$ -すず構造、14GPa~40GPa で単純六方格子構造 (sh 構造)、40GPa~80GPa で hcp 構造、80GPa 以上で fcc 構造を取る。また、高圧相では、金属状態であることが実験からわかっている。我々は、定圧第一原理分子動力学法を用いて、この Si 結晶の圧力構造相転移をシミュレーションによって再現することを試みてきた。昨年度までで、構造相転移のシミュレーションには成功しているが、しかし、条件によっては実験とは別の構造に相転移してしまう等と、ま



だ問題が残されていた。その理由は、電子状態計算の精度であると考えられる。一般に金属状態では半導体に比べ、高い精度の電子状態計算が必要である。実際、バンド計算などではSi結晶の高圧相を計算する際には数千個の $\mathbf{k}$ 点サンプリング数を用いている。そのため、構造相転移のシミュレーションにおいても、十分な精度で電子状態を考慮しないと、実験で得られている高圧相を再現出来ないと推測される。昨年度までの構造相転移のシミュレーションは、電子状態計算の精度が十分ではなかったと考えられる。そこで、今年度は構造相転移を再現するために必要な電子状態計算の精度を調べることにした。電子状態の精度を上げるには、supercell法を用いてSi原子を多く含む系を扱うか、Brillouin zoneの $\mathbf{k}$ 点サンプリング数を増やす必要がある。セルを大きくすることは計算コストの増大が大きいため、まず、小さな系で $\mathbf{k}$ 点を増やすことで、精度を上げることにした。

今回の計算には、8個のSi原子を含むセルを用い、電子とイオンの相互作用として、ノルム保存型の擬ポテンシャルを用いた。波動関数の平面波展開のカットオフエネルギーは12Ry、Fermi準位付近でのエネルギー準位の縮退を考慮するために、Fermi分布関数の形で部分占有率を導入した。

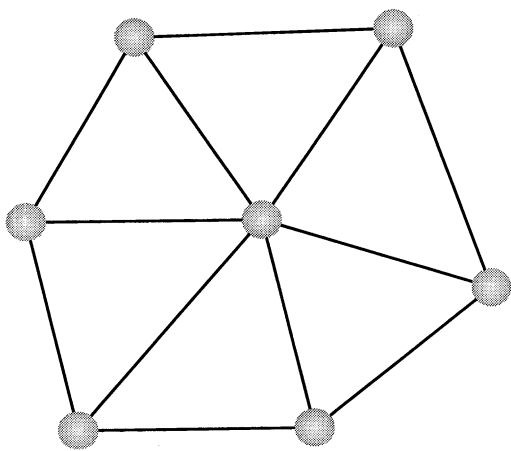


図1: 8点で得られた構造(1層目)

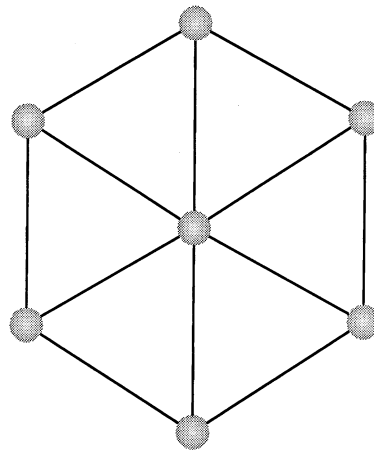


図2: 64点で得られた構造(1層目)

まず、高圧相の構造安定性と $\mathbf{k}$ 点サンプリング数の関係を調べた。 $\beta$ -すず構造については、昨年度すでに計算しており、512点欲しいところであるが、64点でも安定であることがわかっている。今年度は、続きとしてsh構造の場合を調べた。この場合は64点でほぼ完全なsh構造を再現できた。これらの結果から、 $\mathbf{k}$ 点サンプリング数64点で、ある程度高圧相を再現できることが予想される。

そこで、次にダイヤモンド構造からの構造相転移のシミュレーションを $\mathbf{k}$ 点サン

プリング数 64 点で行なうことにした。比較のため、従来の計算精度である 8 点でも同様の計算を行なった。初期構造は、0GPa のダイヤモンド構造とし、300K 程度の初速度を与えた。ある程度緩和させた後 圧力を上げていき、構造相転移を起こさせた。図 1,2 は、38GPa で得られた構造である。k 点サンプリング 8 点では、各層の hexagonal 層が、大きく歪み、また上下方向の積層が大きくずれてしまっていた。一方、64 点では、各層は、ほぼ完全な hexagonal 層となり、また上下のずれはなく、ほぼ完全な sh 構造を得ることができた。今回の計算では、ダイヤモンド構造からの相変化の結果として、 $\beta$ -すず構造を得ることは出来なかった。その後の詳しい計算で、64 点では  $\beta$ -すず構造は準安定にしかたれないと言う結果もでていて、又、仮に安定領域が存在しても非常に狭い圧力領域と予想され、このような相変化のシミュレーションでは、ヒステリシスを伴うため、 $\beta$ -すず構造が出現することは難しいと考えられる。これについては、さらに詳しく調査中である。

次に、様々な圧力下での液体リンの振る舞いについて調べた結果を報告する。黒リンを融解して得られる l-P は、低圧では P 原子の四面体分子からなる分子性液体と考えられている。このシミュレーションは等温等圧条件で行うように、Nosé-Hoover thermostat を粒子及び電子波動関数に関する自由度それぞれに対して用いた。粒子数は 64 個とし、平面波展開のカットオフエネルギーは 20Ry とした。まず初めに、1GPa および 1500K 以下では四面体分子が安定に存在できることを確認した (図 3 参照)。さらに加圧と昇温による粒子構造の変化を調べた。その結果、より高温高圧下では P の四面体分子は崩壊し、共有結合によって P 原子がネットワーク状に結ばれたポリマー性液体が生成されることがわかった (図 4 参照)。この液相-液相間の相転移は、近年、片山らが行なった実験結果と合致する。ポリマー性液体は黒リンの高圧結晶相 (単純立方格子構造) を高圧下で融解しても得られた。この液相の原子ボンド間の結合角は約 90 度のものが多く、p 電子による共有結合が液相でも多く存在することを示している。詳細な解析から、結晶相で見られるパイエルスひずみが、液相でも存在することが明らかになった。即ち、最近接の原子ボンド間の結合角が低圧では 90 度から少しずれているが、高圧になるにつれそのずれが小さくなっていった。ポリマー性液体をさらに 50GPa 以上に加圧すると、p 電子による共有結合が弱くなり、アルカリ金属で見られる単純液体構造に近づくことも明らかになった。

最後に来年度の予定を述べておく。Si 結晶の構造相転移に関して、今年度の計算から、相変化を再現するために必要な電子状態計算の精度がある程度わかってきた。今年度、セル中に Si 原子 8 個という非常に小さな系での計算であった。この定圧第一原理分子動力学法の確立のためにはもう少し大きな系での計算が必要であると考

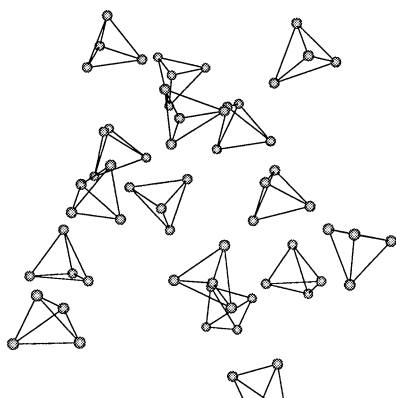


図 3:低圧下での液体リンの構造

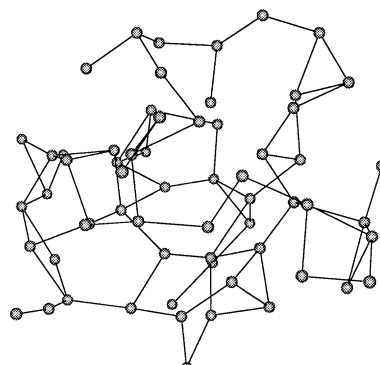


図 4:高圧下での液体リンの構造

えている。そこで、来年度は、8個  $k$  点 64 点と同じ精度となる、64 個の系で  $k$  点を 8 点とした構造相転移のシミュレーションを行なう予定である。また、今年度同様、別の物質への適用も考えている。

#### 4. 発表

- 森下 J. Chem. Phys., **113**, 2976 (2000)  
 奥村、米沢 J. Chem. Phys., **113**, 9162 (2000)  
 奥村、米沢 Physica, **B296**, 180 (2001)  
 森下、能勢 Prog. Theor. Phys. Suppl., **138**, 251 (2000)  
 奥村、末吉、米沢 Prog. Theor. Phys. Suppl., **138**, 253 (2000)  
 森下、能勢 Mol. Simul. 印刷中  
 森下 日本物理学会 2000 年 9 月 新潟  
 田代、森下、能勢 日本物理学会 2000 年 9 月 新潟  
 奥村、米沢 日本物理学会 2000 年 9 月 新潟  
 森下 日本物理学会 2001 年 3 月 東京  
 森下 Conference on Computational Physics 2000,  
 2000 年 12 月 Gold Coast, Australia  
 田代 Conference on Computational Physics 2000,  
 2000 年 12 月 Gold Coast, Australia  
 奥村、米沢 Int. Co Non Crystalline Materials 8,  
 2000 年 8 月, Aberystwyth, Wales

分	DC6 施
表	4,772
許	40,800

## 2-エトキシエタノールの熱力学的性質と液体構造

Thermodynamic properties and liquid structure of 2-ethoxyethanol

○大路 浩之 (東海大)

### 1, 研究目的・内容

アルコキシアルコールは同一分子内に水酸基とエーテル酸素を持つ分子からなる液体物質である。その中でも2-エトキシエタノール(以下2 E Eと略称)は分子間・分子内水素結合を形成する点で理学的に興味があり、工学的には高沸点溶媒や溶剤としての利用という点で興味を持たれる。特に2 E Eを含む2成分溶液系の熱力学量は分離抽出操作に必要な状態方程式を決定する点で必要な知見の1つである。

本研究では2 E Eと無極性溶媒の2成分系を系統的に過剰熱力学量(混合エンタルピーと過剰体積およびその温度依存性)を実験的に測定し、そこから派生する、部分モル量過剰膨張率、過剰エンタルピーの圧力依存性を計算した。その結果、2 E Eとベンゼン系に $\pi$ -水酸基相互作用に起因すると思われる興味深い、過剰量の濃度依存性や2 E Eと鎖状・環状エーテルの系から形とエーテル酸素の相乗効果や、測定系全般よりアルコキシアルコール系に特有なエーテル酸素や水酸基の共存効果が示唆された。これらの2 E Eを含む2成分系の過剰に現れる特徴について、シミュレーションを用いて以下の点について検討するのが研究目的である。

#### (1) 液体の微視的構造

分子内水素結合と分子間水素結合の比率およびクラスタサイズの濃度・温度依存を中心とした2 E E 2成分系の溶液構造。

#### (2) 状態方程式

純液体・溶液系の幅広い温度、圧力に渡る、P V T関係。

### 2, 研究方法・計算方法

プログラムはCCP5のMDM POL (W.Smith, D.Fincham)を改良したものをを用いた。水素結合によるクラスタのサイズ分布関数、動経分布関数を自作した。

### 3, 研究結果

テスト的に 2 E E 純液体の状態方程式を一部計算し、現在結果を解析中である。

### 4, 発表・出版実績または予定 なし

分 DE3 施

実 715,404

許 714,800

## 水溶液中におけるイオンの構造

The geometries of ions in aqueous solution: ab initio study

○ 正村 真佐雄 (岡大歯)

### 1. 研究目的・内容

本年度は、次の5つの研究を行った。

(A)昨年度、気相中における $\text{SH}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=3-5$ )の各異性体の相対的安定性は、 $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=3-5$ )の各異性体の相対的安定性とかなり異なることを明らかにした。それで、その原因をXantheas教授のエネルギー分割を使って明らかにすることにした。

(B)生物学的現象を理解する上で、Ion-water clusterの分子間相互作用エネルギーは重要である。しかしながら、分子間相互作用エネルギーを計算する時の1つの問題は基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) である。BSSEは、counterpoise法で見つめることができる。本研究の目的は、correlation consistent basis setで計算したIon-water cluster ( $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1,2$ ),  $\text{F}(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1,2$ ),  $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1,2$ ))の分子間相互作用エネルギーに関して、次のことを明らかにすることである。(1)complete basis set (CBS) limitで、BSSEがほとんどゼロであること。すなわち、CBS limitで、counterpoise法で補正してない分子間相互作用エネルギーはcounterpoise法で補正した分子間相互作用エネルギーとほとんど一致していること。(2)基底関数が小さい時、counterpoise法で補正してない分子間相互作用エネルギーはcounterpoise法で補正した分子間相互作用エネルギーよりも信頼できること。(3)MP2/aug-cc-pVDZレベルで求めたcounterpoise法で補正してない分子間相互作用エネルギーは、信頼できること。

(C)気相中における $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-6$ )の各異性体の相対的安定性を明らかにすること。そして、 $\text{F}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-6$ )の各異性体の相対的安定性と比較すること。さらに、実験値 $\Delta H_{n-1,n}^0$ の再現や、計算値によるIRスペクトル及びイオン化エネルギーを実験値と比較することで、どの異性体が気相中で存在するかを予測すること。

(D)気相中における $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-6$ )の各異性体の相対的安定性を明らかにすること。そして、 $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-6$ )の各異性体の相対的安定性と比較すること。さらに、実験値 $\Delta H_{n-1,n}^0$ の再現や、計算値によるIRスペクトル及びイオン化エネルギーを実験値と比較することで、どの異性体が気相中で存在するかを予測すること。

(E)アミノ酸やペプチドなどの生物学的に重要な化合物は、生体内でイオン型で存在する。したがって、生体内の現象を研究するために、水溶液中におけるそれらのイオン化した生体内物質の幾何構造を決定することは重要である。しかしながら、水溶液中におけるそれらのイオンの幾何構造を予測することは困難であった。そのために、定量的構造活性相間の分野などで、水溶液中におけるこれらのイオンの幾何構造を必要とする場合には、気相中の幾何構造で近似していた。ところが、たとえば気相中におけるグリシン両性イオン型の場合、C-CとC-N結合距離は標準的なC-CとC-N結合距離よりもかな

り長く、水溶液中におけるアミノ酸の幾何構造は、気相中におけるそのアミノ酸の幾何構造と、本質的に異なると考えられる。それで、水溶液中におけるイオンの幾何構造は、気相中におけるそのイオンの幾何構造とどの程度異なるか、なぜ、異なるか？という疑問を解決するために、生体内で重要と思われるイオン種のモデルイオンをとり上げ、その水和クラスターの幾何構造をab initio分子軌道法で決定し、それらの幾何構造にもとづいて、水溶液中におけるイオンの幾何構造を明らかにした。さらに、それらの結果とSCRf(オンサガーモデル) による結果を比較した。

## 2. 研究方法・計算方法

プログラムはGaussian94, Gaussian 98とMolpro96を使った。

(A)Xantheas教授のエネルギー分割を使って、 $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  と $\text{SH}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=3-5$ )の各異性体の分子間相互作用エネルギーを、relaxiation項、2体力項、3体力項と4体力項に分割した。

(B) 最初に、 $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0-2$ ),  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0-2$ ),  $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0-2$ )と $\text{H}_2\text{O}$ に対して、MP2/aug-cc-pVDZレベルで完全構造最適化を行った。次に、それらの最適化構造に固定して、エネルギーをMP2/aug-cc-pVxZ,MP4SDTQ/aug-cc-pVxZ、QCISD(T)/aug-cc-pVxZとCCSD(T)/aug-cc-pVxZ ( $x=D,T,Q,5,6$ )を使って計算した。 $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ の分子間相互作用エネルギー ( $\Delta E_{n-1,n}$ ) は、

$\Delta E_{n-1,n} = E(\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n) - E(\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}) - E(\text{H}_2\text{O})$ で求めた。CBS limitは、Klopperの方法を使って求めた。BSSEは、counterpoise法で求めた。同様の計算を、 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ と $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$  に対して行った。

(C)MP2/6-31++G(2d,2p)を使って、気相中における $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-6$ )の各異性体を完全構造最適化した。さらに、振動解析を行った。

(D) MP2/6-31++G(2d,2p)とMP2/6-31++G(d,p)を使って、気相中における $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-6$ )の各異性体を完全構造最適化した。さらに、振動解析を行った。

(E)モデル化合物として、次のイオンをとり上げた： 水溶液中でアミノ酸は、 $-\text{NH}_3^+$ 基と $-\text{COO}^-$ 基をもっているので、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  と $\text{FCOO}^-$ をとり上げた。さらに、 $\text{CH}_3\text{PH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}_2^+$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{S}^-$ をとり上げた。

## 3. 研究成果

(A)気相中における $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=3-5$ )の各異性体の相対的安定性が $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=3-5$ )の各異性体の相対的安定性とかなり異なる原因は、relaxiation項、2体力項、3体力項と4体力項が複雑に関係しているためである。

(B)  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ の分子間相互作用エネルギーに対して、BSSEがCBS limitでほとんどゼロである。また、CBS limitで、counterpoise法で補正してない分子間相互作用エネルギーはcounterpoise法で補正した分子間相互作用エネルギーとほとんど一致している。基底関数が小さい時、counterpoise法で補正してない分子間相互作用エネルギーはcounterpoise法で補正した分子間相互作用エネルギーよりもCBS limitの値に近い。MP2/aug-cc-pVDZレベルで求めたcounterpoise法で補正してない分子間相互作用エネルギーは、MP2,QCISD(T)とCCSD(T)レベルのCBS limitの値とほとんど同じである。他のIon-water clusterに対して

も、同じような結果が得られた。これらの計算結果から、次のことが明らかになった。(1)CBS limitで、BSSEがほとんどゼロである。すなわち、CBS limitで、counterpoise法で補正してない分子間相互作用エネルギーは、counterpoise法で補正した分子間相互作用エネルギーとほとんど一致している。(2)基底関数が小さい時、counterpoise法で補正してない分子間相互作用エネルギーはcounterpoise法で補正した分子間相互作用エネルギーよりも信頼できる。(3)MP2/aug-cc-pVDZレベルで求めたcounterpoise法で補正してない分子間相互作用エネルギーは、信頼できる。

(C)気相中における $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-6$ )の各異性体は、local minimaであった。気相中における $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-6$ )の各異性体の相対的安定性は $\text{F}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-6$ )の各異性体の相対的安定性とほとんど同じであることが明らかになった。今後、実験値 $\Delta H_{n-1,n}^0$ の再現や、計算値によるIRスペクトル及びイオン化エネルギーを実験値と比較することで、どの異性体が気相中で存在するかを予測する予定である。

(D)気相中における $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-6$ )の各異性体は、local minimaであった。気相中における $\text{Br}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-6$ )の各異性体の相対的安定性は $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-6$ )の各異性体の相対的安定性とかなり異なることが明らかになった。今後、実験値 $\Delta H_{n-1,n}^0$ の再現や、計算値によるIRスペクトル及びイオン化エネルギーを実験値と比較することで、どの異性体が気相中で存在するかを予測する予定である。

(E)クラスターモデルによると、水溶液中における $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ ,  $\text{RCOO}^-$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{F}$ ) と $\text{CH}_3\text{O}^-$ の幾何構造は、気相中におけるそれらのイオンの幾何構造とかなり異なっている。その主な原因は、水溶液中での共鳴構造 $\text{CH}_3^+ \dots \text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3^+ \dots \text{OH}_2$ ,  $\text{R} \dots \text{CO}_2$ ,  $\text{H} \dots \text{CH}_2=\text{O}$ のそれらのイオンへの寄与が、気相中におけるそれらの共鳴構造の寄与よりも小さいためである。さらに、水溶液中における $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ のN-H結合距離と $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ のO-H結合距離は、気相中におけるそれらの結合距離よりも長い。その原因は、水分子がN-HとO-H結合の水素に対して大きな引力をもっているためである。それに対して、水溶液中における $\text{CH}_3\text{PH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}_2^+$  (S-H結合距離を除く) と $\text{CH}_3\text{S}^-$ の幾何構造は、気相中におけるそれらのイオンの幾何構造とほとんど同じである。その主な原因は、水溶液中における共鳴構造 $\text{CH}_3^+ \dots \text{PH}_3$ ,  $\text{CH}_3^+ \dots \text{SH}_2$ ,  $\text{H} \dots \text{CH}_2=\text{S}$ のそれらのイオンへの寄与が、気相中におけるそれらの共鳴構造の寄与とほとんど同じためである。ところが、SCRF(オンサガーモデル)による結果では、水溶液中におけるすべてのモデルイオンの幾何構造は気相中におけるそれらのイオンの幾何構造とほとんど同じである。その原因は、次のように考えられる：イオンと水分子の水素結合で重要な成分は、(i)イオンと水分子の静電的相互作用と(ii)イオンから水分子への電荷移動である。しかし、SCRF(オンサガーモデル)の計算では、(i)の成分は考慮されているが、(ii)の成分は無視されている。したがって、水溶液中におけるイオンの幾何構造が気相中におけるそのイオンの幾何構造と異なる原因は、主に(ii)のイオンから水分子への電荷移動のためと考えられる。それで、上記の共鳴構造の変化は、イオンから水分子への電荷移動によって生じていると考えられる。たとえば、MP2/6-31G(d)による水溶液中における $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ のC-N結合距離 (1.479 Å)が、気相中における $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ のC-N結合距離 (1.510 Å)よりも短いのは、水溶液中で、イオンから水分子への電荷移動のために、水溶液中における共鳴構造 $\text{CH}_3^+ \dots \text{NH}_3$ の



$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ への寄与が、気相中におけるその共鳴構造の寄与よりも小さいためと考えられる。また、HF/6-31++G(d)による水溶液中における $\text{CH}_3\text{COO}^-$ のC-C結合距離 (1.525 Å)が気相中における $\text{CH}_3\text{COO}^-$ のC-C結合距離 (1.547 Å)よりも短いのは、水溶液中で、イオンから水分子への電荷移動のために、水溶液中における共鳴構造 $\text{CH}_3\text{---CO}_2^-$ の $\text{CH}_3\text{COO}^-$ への寄与が気相中におけるその共鳴構造の寄与よりも小さいためと考えられる。

B3LYP/6-31G(d)を用いたSCRF (PCM) で水溶液中におけるグリシン両性イオン型 ( $^-\text{OOC-CH}_2\text{-NH}_3^+$ ) の幾何構造を予測すると、C-C結合距離は1.553 Å、C-N結合距離は、1.503 Åである。これは、HF/6-31+G(d)で求めた気相中におけるグリシン両性イオン型のC-C結合距離 (1.567 Å) とC-N結合距離 (1.505 Å)とほとんど同じである。SCRF (PCM) の結果は電荷移動を考慮しなかったために、水溶液中におけるグリシン両性イオン型の幾何構造は、気相中におけるグリシン両性イオン型の幾何構造とほとんど同じになったと考えられる。我々の $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ と $\text{CH}_3\text{COO}^-$ の結果から考えて、水溶液中におけるグリシン両性イオン型のC-C結合距離は1.525 Å程度であり、C-N結合距離は、1.480 Å程度であると考えられる。クラスターの立場で、水溶液中におけるグリシン両性イオン型の幾何構造 (および電子状態) を予測するためには、 $\text{NH}_3^+$ 側に水分子を6-9個、 $\text{COO}^-$ 側に水分子を6個置いて構造最適化を行う必要があると考えられる。これらの結果から水溶液中におけるイオン化したアミノ酸やペプチドなどの生物学的に重要な化合物の幾何構造および電子状態を決定するためには、溶質から溶媒への電荷移動を考慮した方法を使うべきであると考えられる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

正村 Struct. Chem. 11. 41(2000)

正村 J. Comput. Chem. 22. 31(2001)

正村 J. Comput. Chem. 22. 125(2001)

正村 J.Phys.Org.Chem. 印刷中

正村 Chem.Phys.Lett. 印刷中

正村 Theor. Chem. Acc. 投稿中

正村 投稿予定

正村 投稿予定

正村 投稿予定

正村 投稿予定

正村 ECCC7 Conference

正村 ECCC7 Conference

正村 2000分子構造総合討論会、2000年10月東京

正村 2001計算幾化学討論会、2000年10月東京

正村 分子構造総合討論会、発表予定

分DFδ施

実 32,786  
許 43,200

Ab initio クラスタ分子軌道計算によるエチレンオキシドと関連化合物の Cu(110)およびその原子状酸素再構成表面における吸着構造解析

Ab initio Molecular Orbital Calculation Study on the Adsorption Structure of Ethylene Oxide and its Related Compounds at Cu(110) and Atomic Oxygen Re-constructed Cu(110) Surfaces

○ 伊藤 紘一 (早大理工)

## 1. 研究目的・内容

我々は、赤外反射吸収スペクトル (IRAS) 法によりエチレン (ET) やエチレンオキシドなどの Cu(110)、Ag(110)表面、およびそれらの原子状酸素再構成表面における吸着構造を調べている。(たとえば M.Akita *et al.*, *J. Phys. Chem.* **103**, 10189 (1999)) 本報告では、IRAS の測定結果を吸着種・金属-クラスターモデルに対する密度汎関数 (DFT) 分子軌道計算結果を用いて解析し、吸着種の構造、吸着、吸着様式などを明らかにする研究の第 1 歩として、ET の Cu(110)表面吸着種についていくつかのクラスターモデルに対する基準振動計算結果を IRAS の測定結果と比較し、方法の妥当性を検討した結果について述べる。

## 2. 研究方法・計算方法

Cu 原子が 8 - 18 個からなるモデル(Cu-Cu 間距離はバルク結晶の値に固定)について、[110]方向の原子列内で ET が bridge 配位したモデル (以下 SB 型) と [001]方向の原子列内で bridge 配位したモデル (以下 LB 型) に対して、Gaussian 98 により BLYP/6-31G\*\* レベル (Cu 原子に対しては ECP 基底を使用) で構造最適化と基準振動計算を行った。

## 3. 研究成果

### 3. 1 ET/Cu(110)の IRAS の再測定

ET/Cu(110)の IRAS は、すでに報告されているが、若干の矛盾点があるので再測定し、気体状態で観測される 1623 ( $\delta(\text{CH}_2)(\text{A}_g)$ )、1342 ( $\nu(\text{C}=\text{C})(\text{A}_g)$ )、949 ( $\gamma(\text{CH}_2)(\text{B}_{1u})$ )  $\text{cm}^{-1}$  に対応するバンドが、IRAS において被覆率の増大とともに 1535  $\rightarrow$  1525、1275  $\rightarrow$  1264、909  $\rightarrow$  860  $\text{cm}^{-1}$  の低波数シフトを示すことを確かめた。(表 1)

### 3. 2 構造最適化と吸着エネルギーの計算結果

図 1 のように、第 1 層に 6 または 12 原子、2 層目に 2 または 6 原子を置いた SB6-2、SB12-6、LB6-2 および LB12-6 型を仮定した。表 2 に各モデルに対する最適化構造と BSSE 補正後の吸着エネルギーの計算値をまとめる。R(XT)は C=C 結合と基板表面間の距離、T(HCCH)は基板と ET の CCH 面がなす 2 面体角で CH 結合が基板から離れる方向を正とする。LB 型では吸着エネルギーが負となり安定構造が得られない。一方、SB 型では正の値を示し、SB12-6 型が SB6-2 型より 13kcal/mol 安定であった。最適化 C=C 結合距離が SB6-2 型で SB12-6 型より長く、T(HCCH)も SB6-2 型で SB12-6 型より大きい。よって炭素原子への  $\text{sp}^3$ -混成軌道の寄与が SB6-2 型において SB12-6 型より大きい。ET の基板への吸着様式が  $\pi$ -配位結合形成と  $\text{di-}\sigma$  結合形成のバランスで決まるという考え方に立てば、上記の結果は  $\pi$ -配位結合の寄与が吸着構造の安定化により大きいことを示唆する。クラスターサイズを大きくして計算精度を上げこの点のより詳細な検討を予定している。

### 3. 3 基準振動の計算結果と IRAS との比較

IRAS で観測された振動バンドの各モデルに対する計算値、および各バンドの気体試料

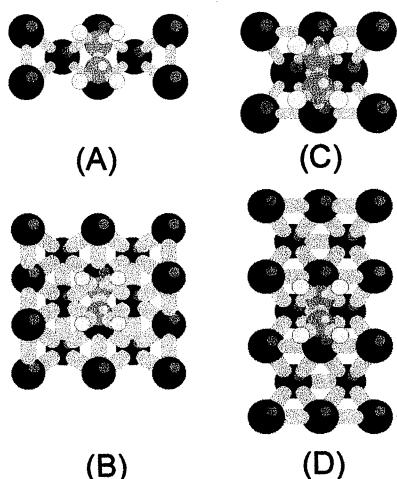


図 1 (A) SB6-2 型、(B) SB12-6 型  
(C) LB6-2 型、(D) LB12-6 型

	エチレン(気体)		エチレン/Cu(110) at 80 K			
	実測値	計算値(強度)	低被覆率		高被覆率	
			実測値	$\Delta\nu$	実測値	$\Delta\nu$
$\nu$ (C=C)	1623(Ag)	1659	1535	-88	1525	-98
$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	1342(Ag)	1352	1275	-67	1264	-78
$\gamma$ (CH <sub>2</sub> )	949(B1u)	941(70.3)	909	-40	860	-89

表 1 ET/Cu(110)の IR-バンド波数の気体状態との比較

からの波数シフトの計算値( $\Delta\nu$ )を表 3 にまとめた。特に低被覆率で観測された  $\Delta\nu$  (表 1) と比較すると、LB 型での計算値は実測値と全く再現しないが、SB12-6 型の値は実測値とよく一致し、吸着エネルギーの計算結果とあわせれば、ET の Cu(110) 表面における安定吸着構造は SB 型であると結論できる。この吸着構造は 4K での STM の観測対応している。このように、クラスターモデルについての DFT-分子軌道計算は IRAS スペクトル解析にきわめて有力であることが分かった。なお、被覆率の増加に伴う  $\Delta\nu$  の実測値 (表 1) の変化は、SB12-6 型→SB6-2 型に伴う  $\Delta\nu$  の計算値の変化と対応している。この結果は、被覆率の増大で吸着分子間の相互作用が増したために分子のひずみ(sp<sup>3</sup>-混成軌道の寄与)が大きくなったことによるとも解釈されるが、この点についてはより詳しい計算によって確かめる予定である。

#### 4. 発表

伊藤、清原、秋田、平本、大江 日本化学会第 79 春季年会、2001 年 3 月神戸

	エチレン	クラスター・モデル			
		SB6-2型	SB12-6型	LB6-2型	LB12-6型
R(XT)(Å)		2.2013	2.2893	2.6261	2.6487
R(C=C)(Å)	1.34	1.3941	1.3718	1.3536	1.3518
R(CH)(Å)	1.0937	1.0947	1.0955	1.0928	1.0939
A(CCH)(Deg.)	121.873	120.024	120.529	121.353	121.438
T(HCCH)(Deg.)	0	10.896	6.070	2.859	2.591
吸着エネルギー (Kcal/mol)		4.453	17.442	-3.847	-3.841

表 2 最適化構造と吸着エネルギーの計算値

	クラスター・モデル							
	SB6-2型		SB12-6型		LB6-2型		LB12-6型	
	計算値(強度)	$\Delta\nu$	計算値(強度)	$\Delta\nu$	計算値(強度)	$\Delta\nu$	計算値(強度)	$\Delta\nu$
$\nu$ (C=C)	1513 (9.2)	-128	1553 (0.4)	-106	1604 (1.8)	-55	1610(3.1)	-49
$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	1225 (14.7)	-127	1281 (0.5)	-71	1326 (1.3)	-26	1328(1.1)	-24
$\gamma$ (CH <sub>2</sub> )	784 (1.5)	-157	904 (48.8)	-37	884 (159.1)	-57	910 (145.4)	-31

表 3 振動数および波数シフト ( $\Delta\nu$ ) の計算値

分 DF6 施  
 実 118,816  
 許 119,200

種々の巨大分子とそのモデル化合物の構造と振動スペクトル

Structures and Vibrational Spectra of Various Macromolecules and Their Model Compounds

○田隅三生 (埼玉大理), 坂本章 (埼玉大理), 稗田豊彦 (埼玉大理) 中村 理 (埼玉大理), 小林栄司 (埼玉大理), 林 智彦 (埼玉大理)

本プロジェクトでは, 導電性高分子・電荷移動錯体・タンパク質などの巨大分子及びそれらのモデル化合物の構造と振動スペクトルについて, 分子軌道法・分子動力学法などを用いた計算を行うことにより, それらの巨大分子がもつ機能の発現メカニズムと分子構造・振動スペクトルとの対応関係を研究している. 平成 12 年度には, 主に以下に示す 4 つの研究を行った. それぞれについて, 具体的に述べる.

(1) 一置換ベンゼン, パラ位二置換ベンゼン, 及び 5 員環分子の分子構造と振動スペクトル

【研究目的】共役系を有する環状分子について存在すると一般に考えられている「呼吸振動 (breathing vibration)」について, 分子構造と呼吸振動との相関関係を詳細に調べることが目的とした. より具体的には, 一置換ベンゼン, パラ位二置換ベンゼン, ベンゾキノンなどの 6 員環と 2, 3 の 5 員環の分子構造と振動スペクトルを非経験的分子軌道法と密度汎関数法により計算し, 環状分子がきれいな形で膨らんだり縮んだりする呼吸振動に対応する分子振動が出現する条件について考察した.

【計算方法】計算には Gaussian98 を用い, B3LYP/6-31G\* レベルなどで構造最適化と振動数計算を行った. 計算の対象とした分子は, 一置換ベンゼンとして  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5D$ ,  $C_6H_5F$ ,  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5Br$ ,  $^{12}C_5^{13}CH_6$ , パラ位二置換ベンゼンとして  $C_6H_6$ ,  $1,4-C_6H_4D_2$ ,  $1,4-C_6H_4F_2$ ,  $1,4-C_6H_4Cl_2$ ,  $1,4-C_6H_4Br_2$  である. 5 員環分子としては, ピラゾール, イミダゾール, プロトネートされた一価のイミダゾリウムカチオン, 一価のシクロペンタジエニルアニオン, 及び一価のシクロペンタジエニルアニオンとカリウムの複合体について計算を行った.

【結果と考察】一置換ベンゼン: ベンゼンでは  $1021\text{ cm}^{-1}$  (計算値) に現れる呼吸振動が, 一置換ベンゼン,  $^{13}C$  置換体のいずれにも完全な呼吸振動は現れなかった. そのかわりに, 図 1 に示すような六角形が三角形に変形する振動形が, 呼吸振動の振動数に近い振動数領域に現れることが分かった. すなわち,  $^{12}C$  原子 1 つが  $^{13}C$  原子に, H 原子 1 つが D 原子に変わ

ただで, まったく別の振動になってしまうことが明らかになった.  
パラ位二置換ベンゼン:  $1,4-C_6H_4D_2$  では  $1005\text{ cm}^{-1}$  に強度の強いラマンバンドがあり, そ

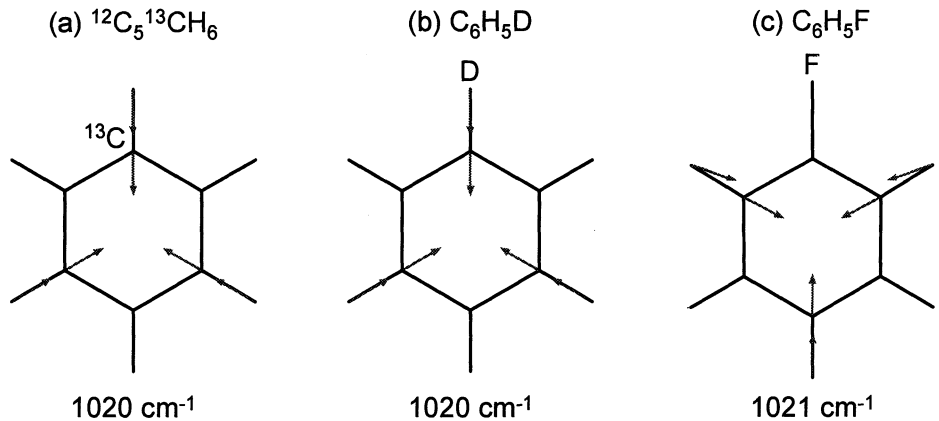


図1 一置換ベンゼンの  $1020\text{ cm}^{-1}$  付近のラマンバンドを与える分子振動形

の振動形はほぼ完全な呼吸振動になっている(図 2a). 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> になると呼吸振動からかなり大きく変形したものとなり(図 2b), 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> においては 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> より呼吸振動に近いものが一つ現れた(図 2c). 5員環分子: ピラゾール, イミダゾール, プロトネートされた一価のイミダゾリウムカチオンでは呼吸振動に関連づけられる振動形が計算されたが, 正五角形ではないため, 環が均一に膨らんだり縮んだりする形にはならなかった. 一方, シクロペンタジエンから H 原子を一つ取り除いた一価のシクロペンタジエニルアニオンの分子構造は正五角形と計算され, 完全な呼吸振動も現れた. さらにこのシクロペンタジエニルアニオンの中心上方にカリウムを付加して構造最適化を行ったところ, シクロペンタジエニルアニオンから 3.5Å のところにカリウムがある形が安定であるという結果が得られた. また, このシクロペンタジエニルアニオンとカリウムの複合体について振動数計算を行った結果, 実測データに近い値が計算された.

以上まとめると, ベンゼン分子自体に見られるような完全な形の呼吸振動が出現することはむしろ希であるという, やや意外な事実が明らかになった. 現時点では, 完全な形の呼吸振動またはそれに近い分子振動が現れる条件として, 分子構造が正多角形またはそれに近いものであることがあげられる. しかし, 置換基の位置と種類にも依存しており, 呼吸振動が出現する条件は必ずしも十分に特定されていない.

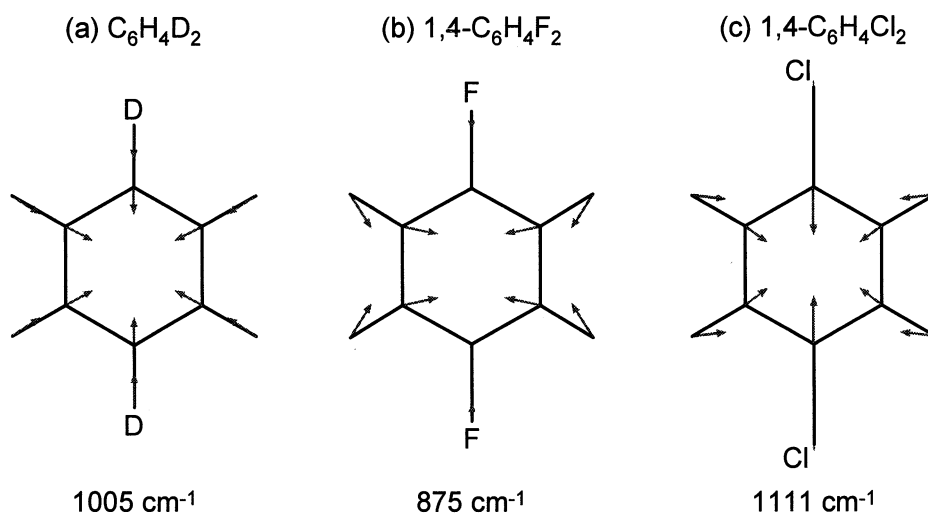


図2 パラ位二置換ベンゼンの強いラマンバンドを与える分子振動形

## (2) *n*-アルカン分子の回転異性体と液体の振動スペクトル

【研究目的】 一般に単結合を軸とする分子の内部回転は比較的容易に起こる. *n*-アルカン分子もその1つであり, 単結合を軸とした内部回転による回転異性体が存在する. 本研究では, *n*-アルカン分子(ブタン, ペンタン, ヘキサンなど)の回転異性体のラマンスペクトルを計算し, 計算された回転異性体間のエネルギー差を考慮したボルツマン因子の重みをかけた回転異性体混合物の計算ラマンスペクトルと *n*-アルカン液体の実測されたラマンスペクトルを比較し, 計算されたラマンスペクトルの信頼性を検討した.

【計算方法】 ブタン, ペンタン, ヘキサンの全ての回転異性体について, 構造最適化と振動数計算を行った. 計算は, Gaussian98 を用いて B3LYP/6-31G\*レベルで行った. 計算対象とした分子の全トランス体の振動数について, 計算された振動数と文献値を比較することによりスケーリングを行った. これにより求めたスケーリングファクターを他の回転異性体に適用した.

【結果と考察】 ボルツマン分布を用いて計算した全トランス体の存在確率は, ブタンで 67 %, ペンタンで 48 %, ヘキサンで 34 %となった. ペンタンでは 1481 cm<sup>-1</sup>, 1469 cm<sup>-1</sup>,

1307  $\text{cm}^{-1}$  に、ヘキサンでは 1488  $\text{cm}^{-1}$ , 1480  $\text{cm}^{-1}$ , 1474  $\text{cm}^{-1}$ , 1310  $\text{cm}^{-1}$  に、ブタンでは 1482  $\text{cm}^{-1}$ , 1469  $\text{cm}^{-1}$ , 1304  $\text{cm}^{-1}$  に強いラマンバンドがあらわれた。これらはいずれも全トランス体のラマンバンドである。また、ペンタンの 1465  $\text{cm}^{-1}$  には gt 体の、ヘキサンの 1313  $\text{cm}^{-1}$  には gtt 体の強いラマンバンドがあらわれた。これらのスペクトルは、実測スペクトルとほぼ一致した。

### (3) 2,5"-ジメチルターチオフェンのラジカルカチオン及びその二量体の赤外吸収スペクトル

【研究目的】導電性高分子オリゴマーのラジカルイオン及びその二量体は、電荷担体のひとつであるポーラロン、及び高分子鎖間で相互作用した2つのポーラロンの良いモデルと考えられる。本研究では、代表的な導電性高分子ポリチオフェンのオリゴマー：2,5"-ジメチルターチオフェンのラジカルカチオン及びラジカルカチオン二量体の赤外吸収スペクトルを測定し、密度汎関数計算とあわせて分子振動に伴う電子構造の変化を解析することを目的とした。

【計算方法】2,5"-ジメチルターチオフェンのラジカルカチオン及びラジカルカチオン二量体について、Gaussian98 プログラムを用いて B3LYP/6-31G\* レベルで構造最適化及び振動数計算を行った。

【結果と考察】ラジカルカチオン溶液の室温における紫外可視吸収スペクトルには、584 nm と 886 nm に電子吸収が観測されるのに対し、溶液の温度を 190 K まで下げると 478 nm と 715 nm に新たな吸収が観測された。これは室温では単量体で存在していたラジカルカチオンが、低温で分子間スピン対を形成して二量化したと考えられる。

ラジカルカチオンとラジカルカチオン二量体の計算赤外吸収スペクトルを比較すると、二量体に特徴的なバンドが 1459, 1427, 1180  $\text{cm}^{-1}$  に計算された。いずれのバンドも、1つの分子(単量体)ではほとんど計算赤外強度を持たない振動が、2つの分子(二量体)において逆位相で振動するモードである。これは電荷移動錯体における電子-分子振動相互作用(EMV)バンドと同様のメカニズムで強度が増大したと考えられる。すなわち、2分子で共有している電子が分子振動に伴って分子間でやり取りされる振動モードが、非常に強い赤外吸収強度を持つようになったと解釈できる。今後、低温におけるラジカルカチオン二量体の赤外吸収測定を行う予定である。

### (4) タンパク質側鎖 COO<sup>-</sup>基と Ca<sup>2+</sup>の結合様式と振動スペクトル

【研究目的】利用者らはこれまでに Ca<sup>2+</sup>結合タンパク質中のアスパラギン酸及びグルタミン酸側鎖の COO<sup>-</sup>基と Ca<sup>2+</sup>との結合様式を、COO<sup>-</sup>対称伸縮・逆対称伸縮赤外バンドの振動数によって識別できることを実験的に明らかにしてきた。この識別法の理論的根拠を明らかにするため、最も簡単なモデルとして、酢酸イオンと Ca<sup>2+</sup>との結合様式と COO<sup>-</sup>基の振動数との相関関係を分子軌道計算によって研究した。本研究では、COO<sup>-</sup>基をもつタンパク質側鎖のより現実的なモデルとして、CH<sub>3</sub>CONHCHRCONHCH<sub>3</sub>(アスパラギン酸側鎖：R = CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>, グルタミン酸側鎖：R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>)と Ca<sup>2+</sup>との結合様式とその振動スペクトルを分子軌道計算によって検討した。

【計算方法】分子軌道計算は Gaussian98 プログラムを用いて、構造最適化及び振動数計算(スケール因子：0.89)を HF/6-31+G\*\* レベルで行った。タンパク質側鎖と金属イオンを取り囲む環境を考慮するために、SCRF(Self-Consistent Reaction Field)法を適用した。

【結果と考察】アスパラギン酸側鎖のモデル分子 ( $R = \text{CH}_2\text{COO}^-$ ) において、まず初めに真空中で構造最適化を行い、次にその構造から SCRf 法を用いて再び構造最適化を行ったところ、5つの構造異性体が見出された。代表的な  $\text{Ca}^{2+}$  結合タンパク質であるカワカマスパルブアルブミン (pI 4.10) の X 線結晶構造解析では、 $\text{Ca}^{2+}$  結合部位に存在する 5つのアスパラギン酸の構造は 2種類に分類される ( $\text{N}-\text{C}_\alpha$ まわりの回転角  $\phi = -73 \sim -86^\circ$ ,  $\text{C}_\alpha-\text{C}'$ まわりの回転角  $\psi = +71 \sim +79^\circ$  のグループ 1, 及び  $\phi = -85 \sim -104^\circ$ ,  $\psi = -1 \sim +5^\circ$  のグループ 2). 計算で見出された異性体の中で  $\phi$  と  $\psi$  がグループ 1 のものに近い異性体 ( $\phi = -85^\circ$ ,  $\psi = +68^\circ$ ) において、フリーイオン,  $\text{Ca}^{2+}$  一配位型,  $\text{Ca}^{2+}$  二配位型,  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の pseudo-bridging 型に対して、主鎖部分を固定して構造最適化を行い、振動数計算を行ったところ、結合様式によって  $\text{COO}^-$  対称伸縮・逆対称伸縮振動の振動数が大きく変化した。 $\text{Ca}^{2+}$  一配位型では  $\text{COO}^-$  対称伸縮振動がフリーの振動数に比べて低波数シフトし、逆対称伸縮振動が高波数シフトするのに対し、 $\text{Ca}^{2+}$  二配位型では  $\text{COO}^-$  対称伸縮振動が高波数シフトし、逆対称伸縮振動が低波数シフトした。また、 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の pseudo-bridging 型では  $\text{COO}^-$  対称伸縮・逆対称伸縮振動ともに高波数シフトした。シフトの大きさは異なるが、これらの傾向は酢酸イオンの場合と同様であり、これまで知られていた経験則と一致する。さらに、 $\text{Ca}^{2+}$  が結合したカワカマスパルブアルブミン (pI 4.10) の赤外スペクトルで、 $1583 \text{ cm}^{-1}$  に観測されフリーなアスパルテートに帰属されていたバンドが  $1587 \text{ cm}^{-1}$  に計算され、また  $1603 \text{ cm}^{-1}$  に観測され帰属が明確でなかったバンドは、pseudo-bridging 型 (計算:  $1599 \text{ cm}^{-1}$ ) に帰属されると考えられるなど、モデル分子の計算は実測スペクトルとの比較に有用と考えられる。

#### 発表・出版実績

鳥居, 石川, 高島, 田隅, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **500**, 311–321 (2000).

古屋, 鳥居, 古川, 田隅, *J. Phys. Chem. A*, **104** (47), 11203–11211 (2000).

中村, 永田, 清澤, 坂本, 田隅, 日本化学会第 78 春季年会, 2000 年 3 月, 船橋.

稗田, 坂本, 田隅, 日本化学会第 78 春季年会, 2000 年 3 月, 船橋.

林, 小林, 小島, 酒井, 坂本, 田隅, 岡本, 日本化学会第 78 春季年会, 2000 年 3 月, 船橋.

田隅, 坂本, 奈良, 鳥居, 8th International Conference on Laser Applications in Life Science, August 2000, Tokyo.

坂本, 中村, 永田, 田隅, 分子構造総合討論会, 2000 年 9 月, 東京.

坂本, 田隅, 奈良, 鳥居, 分子構造総合討論会, 2000 年 9 月, 東京.

小林, 坂本, 田隅, 山本, 分子構造総合討論会, 2000 年 9 月, 東京.

分 DF8 施  
 実 29,988  
 許 34,000

反応中間体を含む化学反応に関する理論的研究

Theoretical Studies on the Chemical Reactions including Reactive intermediates

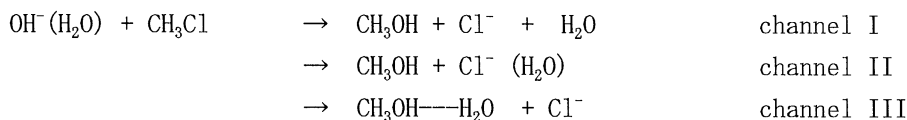
○田地川浩人（北大院工）、小笠原正明（北大・高教セ）・清水晃（北大院工）  
 高田知哉（北大院工）

[研究目的・内容] 本プロジェクトでは、放射線化学の分野における諸現象、特にラジカル等の不安定中間体の電子状態および反応ダイナミクスについて、分子軌道法をはじめとする理論的アプローチにより、諸現象の理論的解釈およびモデルの構築を得ることを目的としている。本年度の課題は、昨年を引き続き、[A] S<sub>N</sub>2 反応への溶媒効果の解明、[B] 半導体中にトラップされた原子およびイオンの動的挙動、[C] ファンデル・ワールス錯体の光イオン化ダイナミクス、および[D]ポリシラン中のホールおよび過剰電子の存在状態の解明である。

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

[研究成果] [A] S<sub>N</sub>2 反応への溶媒効果の解明

二分子的求核置換反応 (S<sub>N</sub>2) 反応は、古くから実験および理論により最も多く研究されている反応のひとつである。これまでの研究により、S<sub>N</sub>2 反応は、わずか1つの水分子の存在でさえ、反応ダイナミクスとして大きな影響を受けることが知られている。たとえば、OH<sup>-</sup>による CH<sub>3</sub>Cl との S<sub>N</sub>2 反応: OH<sup>-</sup> + CH<sub>3</sub>Cl → CH<sub>3</sub>OH + Cl<sup>-</sup> は、わずか1つの水分子の存在下で反応速度および反応チャンネルが大きく変わる。求核種が OH<sup>-</sup> (H<sub>2</sub>O) の場合、3つの反応チャンネル



が競合する。また、低衝突エネルギーでは、長寿命の錯合体[CH<sub>3</sub>Cl-OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)]も非反応チャンネル生成物として存在する。この反応の特徴として、①チャンネル II の生成熱が最も大きいものにも拘わらず、その分岐比はきわめて小さい、②水分子が1つ存在することにより反応速度が3桁程度減少する等があげられる。

本研究では、direct ab-initio dynamics 法により、①上記反応のチャンネルを支配している因子の解明、および②H<sub>2</sub>O 存在下における反応速度減少の原因、③チャンネル II において、「分岐比がなぜ小さいか」についての原因の解明、および④未知の実験領域での分岐比の理論的予測を行った。

■方法■ 計算は ab-initio HF レベルでのダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス計算により行った。まず、反応種 OH<sup>-</sup> (H<sub>2</sub>O) および CH<sub>3</sub>Cl の構造を HF/3-21+G\*レベルで最適化し、C-F 間距離を 7.0-8.2Å の範囲で、および OH-C-Cl 角を 70-180 度の範囲でランダムに発生させ、初期配置とした。次に、OH<sup>-</sup> (H<sub>2</sub>O) および CH<sub>3</sub>Cl の内部温度を 10K になるように振動エネルギーを与え、2体間の衝突エネルギーを 5.0、15.0 および 25.0 kcal/mol とし、その後のダイナミクスを追尾した。

■結果と考察■ Fig. 1 に衝突エネルギーに対する各チャンネルの分岐比を示した。低い衝突エネルギーでは、3体解離チャンネル III が支配的であり、熱力学的にもっとも有利である Cl<sup>-</sup> の水和チャンネル (II) はマイナーであった。これは、衝突前の段階において、OH<sup>-</sup> の位置に対する水分子の位置が、きわめて限定した配置の衝突でのみ、チャンネル II が開くためである。すなわち、衝突前の OH<sup>-</sup> への H<sub>2</sub>O の配向が反応ダイナミクスを大きく支配していること意味する。反応チャンネルの分岐比、および、その衝突エネルギー依存性を解明した。

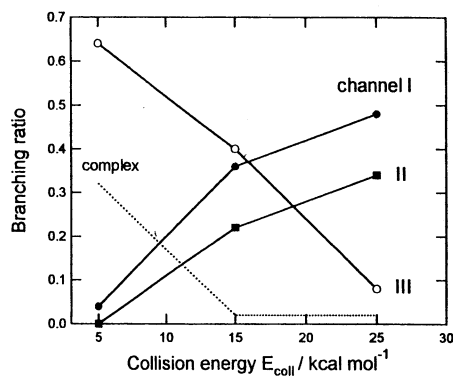


Fig. 1



[B] アモルファスカーボン中のLi<sup>+</sup>イオン (Li 原子) の拡散ダイナミクス

アモルファス・カーボンはリチウム2次電池の陰極として注目されている材料の一つである。しかしながら、その補足サイトおよび拡散過程について、ほとんど分かっていないのが現状である。本研究では、Li<sup>+</sup>イオン (および Li 原子) のアモルファスカーボン中での拡散現象を、direct MO dynamics 法により研究し、Li<sup>+</sup>イオンと Li 原子の拡散経路および熱的挙動を理論的に予測した。

【計算方法】アモルファスカーボンのモデルとして水素終端した C<sub>54</sub>H<sub>18</sub> クラスタモデルを用い、半経験 MO (AM1) により構造および電子状態を求めた。その後、リチウムイオンをクラスタの中に入れ、捕捉サイトを求めた。拡散過程の温度効果は、direct MO dynamics 計算により求めた。各原子は古典粒子としてポテンシャル面上を運動することを仮定した。

【結果と考察】構造最適化により Li<sup>+</sup>と Li はともに C<sub>54</sub>H<sub>18</sub> クラスタモデルの周辺部 (side edge) で安定化した。補足サイトは、Li 原子では、周辺部の一つの炭素原子と強く結びつく結合、Li<sup>+</sup>イオンは、周辺部の水素原子と弱い結合をすることが明らかになった。図2に、Direct MO dynamics 計算による Li<sup>+</sup> と Li の 700K における拡散過程のスナップショットを示す。Li<sup>+</sup> は解離して拡散によりクラスタのバルクを横切り、シミュレーション時間が 0.6ps 後にクラスタから脱出する。拡散は highest occupied molecular orbital (HOMO) の節に沿って起こる。一方、Li は共有結合を保ったまま、side edge の炭素の周囲を振動するのみであり、700K 以下では脱出は起こらない。

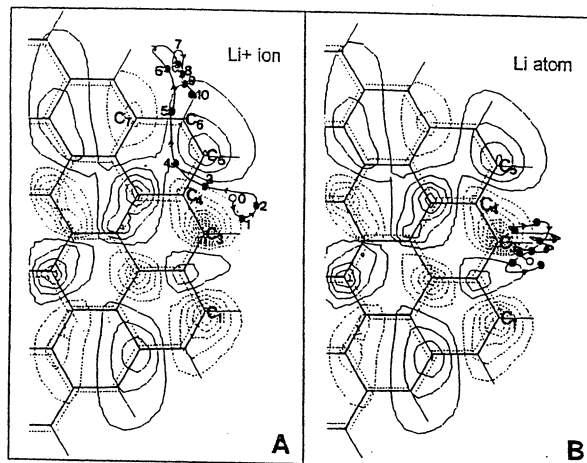


Fig. 2

[出版業績]

- [1] 田地川 J.Phys.Chem. A, **2000**, 104, 497
- [2] 田地川 J.Phys.Chem. A, **2000**, 104, 7738.
- [3] 田地川 Phys.Chem.Chem.Phys., **2000**, 2, 839.
- [4] 田地川 Phys.Chem.Chem.Phys., **2000**, 2, 4327.
- [5] 田地川 Phys.Chem.Chem.Phys., **2000**, 2, 4702.
- [6] 田地川 J. Phys. B., **2000**, 33, 1725.
- [7] 田地川 J. Phys. B., **2000**, 33, 2367.
- [8] 五十嵐・田地川 Int.J.Mass Spectrom. **2000**, 181, 151.
- [9] 清水・稲垣・田地川 Solid State Ionics, **2000**, 127, 157.
- [10] 田地川・阿部・井山 J.Mol.Strcut(THEOCHEM), **2001**, 538, 261.
- [11] 田地川 J. Phys. Chem. A, **2001**, 105, 1260.
- [12] 田地川・山野 Chem. Phys. Lett., **2001**, 225, 305.
- [13] 田地川・阿部・井山 Inorg. Chem., **2001**, 40, 1167.
- [14] 清水・田地川 Chem. Phys. Lett., **2001**, 323, 448
- [15] 田地川・五十嵐・石橋 Phys.Chem.Chem.Phys., **2001** (in press)
- [16] 清水・田地川 Solid State Ionics, **2001** (in press)

[学会発表]

- 1) 田地川、化学反応討論会、2000年5月 (広島)
- 2) 清水・田地川、化学反応討論会、2000年、5月 (広島)
- 3) 田地川、分子構造討論会、2000年、9月 (東京)
- 4) 清水・田地川、分子構造討論会、2000年、9月 (東京) その他、数件。

分	DH9 施
実	316,789
許	518,000

## 低次元強相関電子系物質の特異な電子状態に関する数値的研究

### Numerical Study of the Anomalous Electronic Properties of Low-Dimensional Strongly Correlated Electron Systems

○太田幸則、伊藤正行、西本理、山口司、仁宮恵美、柴田良教、菅井学、尼崎亮嗣、仲江川徹  
(千葉大・理および院自然)

#### 1. 研究目的・内容

本プロジェクトの目的は、有機導体、遷移金属酸化物、重い電子系化合物などによって代表される強く相互作用する多電子系の電子状態とその低エネルギー励起を、強相関電子系の基本模型であるハバード模型や関連する種々の模型の量子化学的ないし計算物理学的手法、特に少数系の数値的厳密対角化、密度行列繰り込み群の手法、量子モンテカルロ法などを用いて究明することである。具体的な研究内容は、(1) 拡張された準1次元ハバードおよび  $t$ - $J$  模型における新規な量子流体の研究、(2) 低次元強相関有機導体の基本的電子構造の解明、(3) 遷移金属酸化物、特にバナジウム酸化物の電荷整列とそれに伴う電荷自由度の異常に関する研究、である。

平成12年度の主要な成果は次の通りである。(i) バナジウムブロンズ  $\beta$ - $A_xV_2O_5$  の異常な電子状態の研究に関して、電荷整列パターンの種々の可能性を検討した(論文[6])。(ii) 金属絶縁体転移がセルフドーピング機構によって生じる系を、非対称梯子模型のDMRG計算によって研究した(論文[5])。(iii) 擬1次元有機導体  $(TMTTF)_2PF_6$  の電荷整列に関して、1次元拡張2量化ハバード模型のクラスター平均場近似による算を行い、基底状態の相図を明らかにするとともに、現実の系でのクーロン相互作用の2次元性が電荷秩序化に本質的であるという指摘を行った(論文投稿中[7])。(iv) 非超伝導銅酸化物  $PrBa_2Cu_4O_8$  の2重鎖の電荷のダイナミクスを、拡張ハバード模型の平均場近似で取り扱い、基底状態の相図と光学伝導度スペクトルの計算を行った。研究継続中。(v) 擬1次元3角格子系の新物質である  $Bi_xV_8O_{16}$  の電荷と軌道の秩序化に関して、有限少数系の数値的対角化計算を行い、可能な軌道整列パターンを予測した。研究継続中。

なお2000年以降出版された、あるいは投稿中の、関係する我々の主な研究成果[1]-[7]を、下記4にリストする。

#### 2. 研究方法・計算方法

本研究では、次の計算方法を用いた：

(i) 数値的厳密対角化法：基本的にはランチョス法による大規模行列の対角化であり、モデル・ハミルトニアンに対する少数有限格子上的電子状態、特に基底状態および種々の静的および動的相関関数を厳密に求めることができるものである。使用したプログラムは、我々が独自に開発した厳密対角化法のパッケージ・プログラム EHCPACK および TJPACK である。これらは、基本的にはランチョス法あるいは逆反復法に基づく大規模行列の対角化パッケージであるが、ハミルトニアンを特徴づけ

るパラメータ、格子形、および空間群の既約表現行列を入力するだけで、低エネルギー固有状態、および種々の同時刻相関関数、動的相関関数が計算できるものである。

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

### 3. 研究成果

平成 12 年度に行った上記 1 の研究のうち、ここでは特に、研究 (iii)、(iv)、(v) について報告する。これらについては、現在詳しい内容を記述した論文を投稿中、あるいは投稿準備中である。研究 (i) については、2001 年初頭に論文 [6] を発表している。研究 (ii) については、論文 [5] にその成果の一部が書かれている。

#### 3.1 TMTTF 系有機導体における電荷の秩序化の理論

電荷秩序化相転移は、遷移金属酸化物や有機電荷移動塩といった強相関電子系の研究において、最近特に注目されている。電荷秩序化のひとつの機構は、長距離クーロン相互作用による格子上での電子の局在であり、いわばウィグナー結晶化の格子版とでもいうべきものである。電荷秩序化しても、電子のスピン自由度は依然生きており、温度を下げることで更なる相転移を引き起こす可能性がある。その結果体系は、スピン・パイエルス状態、スピン密度波状態、反強磁性状態といった様々な磁氣的基底状態を持つ可能性がある。電荷秩序化を許す最も簡単な模型が、オンサイトのクーロン斥力だけでなく最近接サイト間のクーロン斥力も考慮に入れた、1 次元拡張ハバード模型である。この模型は、バンドフィリングが  $3/4$  や  $1/4$  の時に、2 倍周期の電荷密度波 ( $4k_F$ -CDW) を実現できることが知られている。

ベッチガード塩  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  やそのサルファー版  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  は、 $1/4$  フィリングの準 1 次元強相関電子系の研究にとって都合がよい一連の物質群を提供する。これらの系は、格子の 2 量体化が飛び移り積分の交替を導く結果、いわゆるモット絶縁体となることが知られている。この系の金属絶縁体転移は、したがって 1 次元チェーン間の飛び移り積分の大きさ、すなわち 1 次元から 2 次元への次元クロスオーバーによってコントロールされている。

最近、誘電応答の測定と NMR スペクトロスコピーの実験により、 $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  において、電荷秩序化の明確な証拠が与えられた。この物質は、一連の物質群の中でチェーン間の結合がもっとも小さく、いわゆる 1 次元閉じ込め相にある物質である。転移温度は約 100K が報告されており、有機系のエネルギースケールとしては極めて高いものである。

こういった実験事実に動機付けられ、我々は 2 量化を考慮に入れた 1 次元拡張ハバード模型における電荷秩序化について研究し、TMTTF 系で観測された電荷秩序化相転移の意味を考察した。我々はこの模型を、いわゆるクラスター平均場近似で取り扱う。したがって相関関数やべき指数といった量だけでなく、電荷秩序の振幅が直接計算できる。さらに、普通の平均場近似では入らない量子ゆらぎ

の効果を直接取り入れることができるので、量子相転移の臨界相互作用強度をより良い精度で評価できる。

我々は、この計算により、臨界相互作用強度が平均場近似で期待される値よりはるかに大きいこと、そして格子の2量体化は電荷秩序を強く抑制することを明らかにした。これにより、この1次元拡張ハバード模型は、もし現実の物質に適切な電子パラメータを仮定するならば、電荷秩序相を基底状態として持ち得ないということを明らかにした。すなわち、弱い3次元性の効果のもとにある1次元拡張ハバード模型という枠組みは、 $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  の観測される電荷秩序を記述するのに十分ではないのである。他の自由度、特にチェーン間の3次元的な長距離クーロン相互作用を直接考慮することが、電荷秩序相を安定化させるのに必須の要件であると考えられる。

### 3.2 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の $\text{CuO}$ ダブルチェーンの異常な電荷ダイナミクス

$\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  の  $\text{CuO}$  2重鎖は、低温を除けば1次元的な金属伝導を示す系である。しかし同時に、電荷の自由度に幾つかの異常な振る舞いが観測されており、ある種の有機導体と同様、擬1次元強相関電子系の電荷秩序あるいは電荷ゆらぎを研究する格好の舞台となっている。本研究では特に、名古屋大学の竹中らにより最近明らかにされた2重鎖の光学伝導度スペクトル  $\sigma(\omega)$  に注目し、その  $\omega \simeq 40$  meV 付近の特徴的なピーク構造の起源について考察する。

我々はこの2重鎖系の電子状態を、ジグザグボンドでつながった2本足梯子という格子構造を持った  $1/4$  フィリング近傍の拡張ハバード模型としてモデル化する。そして、平均場近似により、この模型の二種類の電荷秩序相を含む基底状態の相図、および励起状態を求め、それぞれの状態に対して光学伝導度スペクトルを計算した。その結果、ストライプ状（あるいはダイマー型）の電荷秩序状態に対して計算されたスペクトルが、実験結果の  $\sim 40$  meV ピーク構造を、位置と形状を含め極めて良く再現することを明らかにした。可能なもうひとつの電荷秩序状態に対して計算されたスペクトルは、実験結果と全く一致しない。

この物質の  $\text{CuO}$  2重鎖は、電荷の長距離秩序化は示さないが、極めてゆっくりした時間スケールの電荷ゆらぎを持つことが知られており、これを光学応答の速い時間スケールで観測すれば、事実上、電荷秩序状態でのスペクトルと同じスペクトルが観測されるはずだと考えられる。（これは例えば、 $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の一様相の光学伝導度スペクトルが電荷秩序相のそれと殆ど変わらないという実験事実から推定される高温相の電荷ゆらぎという問題を想起させる。）従って、我々の平均場近似による光学伝導度スペクトルが実験と良く合うという事実は、実験の  $\sim 40$  meV ピーク構造の出現が、ストライプ状（あるいはダイマー型）の電荷ゆらぎ（短距離電荷相関）に由来するものであることを、強く示唆していると言える。

### 3.3 新型バナジウム酸化物 $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ における電荷・軌道秩序化の理論

最近、京大の吉村・小菅グループの加藤らは、Hollandite-type 相のバナジウム酸化物  $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  ( $1.72 < x < 1.8$ ) の磁化率と電気抵抗を測定し、 $T \lesssim 80$  K で金属絶縁体転移が起こることを発見した。そして、バナジウムの電荷が軌道整列を伴って  $\text{V}^{3+}$  と  $\text{V}^{4+}$  に秩序化することが、この系の金属絶縁体転移の起源であるという提案を行った。結晶構造は、良く知られた  $\text{LiVO}_2$ （軌道整列の相転

移を示すスピン  $S = 1$  の 3 角格子系) の 1 次元版とでもいべきものである。ただし、V の形式価数が  $x = 16/9$  において  $3 + 1/3$  価であり、 $V^{3+} : V^{4+} = 2 : 1$  で混ざる混合原子価化合物となっている。

我々は、この物質の基本的電子構造について、縮退した 3 つの  $t_{2g}$  軌道を持つ V イオンが 1 次元 3 角格子的に結合した格子構造を想定し、軌道間の電子の飛び移り積分、軌道内、軌道間クーロン相互作用、サイト間クーロン相互作用、およびフント結合を考慮したモデルを提案する。そして、このモデルの電荷・軌道秩序パターンと金属絶縁体転移の起源について、摂動計算と少数系の数値的厳密対角化計算をもとに、理論的観点から考察する。

我々は、基底状態の電荷と軌道の秩序化構造に関して、次の可能性を提案したい。(i) まず、長距離クーロン相互作用の効果により、V イオンの価数が 1 次元方向に 3 価、3 価、4 価、… の順に配列する電荷秩序化が起こる。結晶構造は 3 倍周期構造をとるはずである。(ii) 次に、3 重縮退した  $t_{2g}$  軌道のうち電子がどの軌道を選択するかを、様々な軌道配列パターンに対して、電荷秩序状態からの電子の運動エネルギーの利得を飛び移り積分の 2 次摂動の範囲で考慮することにより決定する。結果を下図に示す。(iii) さらに、軌道が整列した状態では、隣り合うサイトの  $S = 1$  の 2 つのスピンが合成スピン  $S_{\text{tot}} = 0$  のシングレット状態を作ることが予想される。シングレット形成からあぶれた  $S = 1/2$  スピンは free spin として振る舞うことになる。全 V イオンのうち 20% の V イオンが free spin となる。現実の物質の相転移としては、まず (i) の電荷整列が起こり、軌道整列 (ii) とスピンシングレット形成 (iii) は、それを引き金として (しかし同時に) 起こっていると想像される。実験事実の更なる蓄積が期待される。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- [1] 西本、高橋、太田: J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1594 (2000).
- [2] 西本、太田: Physica B **281-282**, 646–647 (2000).
- [3] 西本、高橋、太田: Physica B **281-282**, 953–954 (2000).
- [4] 西本、山口、柴田、太田: J. Phys. Chem. Solids **62**, 289 (2000).
- [5] 西本、太田: J. Phys. Chem. Solids **62**, 277 (2000).
- [6] 西本、太田: J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 309 (2001).
- [7] 柴田、西本、太田: submitted (2001).
- [8] 柴田、西本、太田、日本物理学会 (2000 年 9 月、新潟大学).
- [9] 太田、科研費特定領域研究会「遷移金属酸化物」(2000 年 6 月、京都大学).
- [10] 太田、科研費特定領域研究会「遷移金属酸化物」(2001 年 1 月、東北大学).
- [11] 太田、柴田、尼崎、日本物理学会 (2001 年 3 月、中央大学).
- [12] 柴田、尼崎、太田、日本物理学会 (2001 年 3 月、中央大学).

分	D19 施
実	402,595
許	400,000

## 気相および液相における化学反応の理論的研究 Theoretical Study of Chemical Reactions in Gas and Liquid Phase

○ 加藤重樹、桜井英夫、森田明弘、大宮和浩、山本武志、山下雄史、石田豊和、  
吉田紀生、井内哲、早馬昭太郎、米原丈博、東雅大、瀧本一郎、嶺澤範行（京大院理）

本研究グループでは、気相および液相での分子の電子状態とダイナミックスを研究している。本年度は、主として以下の3つのテーマについて研究した。

1. Charge Response Kernel (CRK) モデルに基づく水の赤外・ラマンスペクトル (井内)
2. 酵素反応の解析 (石田)
3. 気液界面の sum frequency generation の理論 (森田)

以下では、それぞれのテーマについて分けて記述する。

### 1 研究目的・内容

[1] 溶液内過程における分子レベルのダイナミックスを調べることは、理論化学の重要なテーマの一つである。その際、信頼性のある、より精密な分子モデルが必要となるが、そのためには、溶液内で重要な役割を果たす電子分極の効果を表現する理論的手段が必要である。一方、分子レベルのダイナミックスの情報を引き出す実験手法は種々の分光である。そこで、我々は、Charge Response Kernel(CRK) モデルを用いた分子動力学法 (MD) により、バルクの水の赤外とラマンスペクトルの計算を行ない、新たな分極可能モデルを開発した。

[2] 生体内の酵素触媒反応に見られる反応の特異性を理論化学の立場から理解する事は、非常に興味深い事であるが従来は非常に困難であった。しかし近年のコンピュータの高速化、大規模化とともに、酵素反応の理論化学的なアプローチは現実的な課題となりつつある。一方近年の構造生物学および遺伝子工学の発達により、タンパク質の3次元構造に関するデータが蓄積し、酵素の立体構造とその機能の面での分子論的な研究が進んできた。そこで本研究では酵素の触媒能を分子レベルで energetics の立場から理論的に理解することを目的とする。我々の研究対象として、キモトリプシン、トリプシン、エラスターゼなど酵素反応の理解のための典型的なシステムとなっている serine protease をとりあげた。これらはいずれも活性中心に触媒活性に必須のセリン残基を持ち、この残基中の水酸基が基質を攻撃することによって一連の化学反応が開始する。これらは一次構造の決定、立体構造の解析が詳細に行われ、また速度論の結果と対比させて触媒機能発現のメカニズムや反応機構の詳細についての議論がなされてきた。

[3] 近年盛んに研究されつつある不均質大気化学の反応機構やダイナミックスを理解するためには、エアロゾル表面の構造についての知見が必要である。しかし大気圧下での表面構造をプローブする実験手段が非常に限られているために、その微視的知見は今のところ特に不足しており、不均質大気現象の理解の大きなネックになっている。Sum Frequency Generation(SFG) スペクトルは、真空条件下によらずに界面の振動スペクトルを与えるため、大気化学の表面構造の解析に特に有望な手段とされている。しかしその有効性を十分に発揮するには、そのスペクトルを理論的に解析する枠組みが強く望まれる。そこで本研究ではエアロゾル表面構造の理解に向けて、SFG スペクトルを非経験的に解析する手法を開発し、それをまず水表面のスペクトルに適用した。

## 2 研究方法・計算方法

[1] まず最初に、*ab initio* 法に基づき、MP2/TZ2P レベルの計算で、孤立水分子の電荷と CRK を定めた。その際、各原子上にサイトを置く 3 サイトモデルと、面外にも仮想サイトを置く 5 サイトモデルを考えた。後者は、酸素の非共有電子対の存在により、水の分極率がほぼ等方的である事実に基づいている。この計算で決められた電荷、CRK を自作の MD プログラムに組み込み、分極の効果をあらわに入れるため、各ステップで、CRK を通して決められる誘起電荷を *iteration* で定めるようにした。また *flexible* と *rigid* モデルの両方を行なえるようにし、分子内振動の効果を調べられるようにした。スペクトルは、赤外に関しては双極子、ラマンに関しては分極率の自己相関関数から計算した。CRK を用いた手法では、分極の永久および誘起の寄与を分割できるので、スペクトルの議論には、どの寄与がどのスペクトルに関係するかを調べることができる。スペクトルは主に、水素結合 (分子間相互作用) が関係する低周波数領域に注目した。

[2] 酵素反応の解析には QM/MM 法および分子動力学 (MD) 法を用いた。QM/MM 法のプログラムは *ab initio* MO プログラムである HONDO をもとに我々の研究室で独自に開発したものをを用いた。MM 部分の記述には以前の計算で用いた Allinger らの MM2 に加えて、タンパク質の計算用に Kollman らの AMBER が利用可能なように組み込んだ。MC/MD 用のシミュレーションプログラムもこれら *force field* が利用可能な物を独自に製作した物を用いて計算を行っている。

[3] 計算は、*ab initio* 分子軌道法および分子動力学 (MD) シミュレーションを用いた。SFG のシミュレーション上で最大の問題となるのは、振動数依存の超分極率であるが、それを時間依存の形式に書き換え、分極率と双極子モーメントの時間相関関数を用いて表現した。実際の計算としては、まず Gaussian 98 を用いて水分子の分極率および双極子モーメントを分子の構造の関数として求めてそれを解析関数で *fit* した。さらに分子内振動と誘起電子分極を考慮した MD 計算を行い、その時間相関関数を直接的に計算して SFG スペクトルのシミュレーションを行った。この MD 計算は非常にベクトル化効率が高く、VPP5000 上の各ノードに異なる初期条件を与えて、MD 計算を並列化した。

## 3 研究成果

[1] *flexible* 3 サイト、*flexible* 5 サイト、*rigid* 5 サイトの 3 つのモデルでの水の赤外、ラマンスペクトルの結果を比較し、例えば、(1) 水の面外分極の重要性、(2) 水の分極率の異方性がラマンスペクトルに敏感である、(3) 低周波数領域には分子内振動の効果は小さい、などといった結論が得られた。これらの結果を基に、CRK を修正し、ラマンスペクトルの実験の強度比までもよく再現する新たな分極可能な 5 サイトモデルを開発した。その低周波数領域の結果を下の図に示す。CRK モデルは非経験的な *ab initio* 法から計算されるものであり、基本的にはどんな分子に対しても適用可能な一般的な手法である。また、計算コストもあまり大きくはならないので、溶質-溶媒の相互作用など、その他の溶液のシミュレーションにも適用可能な有用なモデルと考えられる。

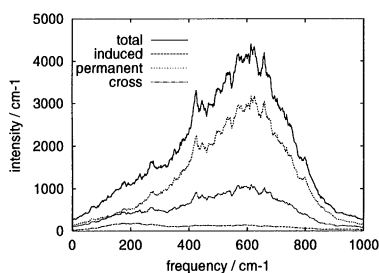


図 1: Infrared absorption spectra

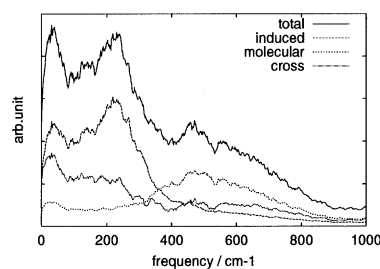
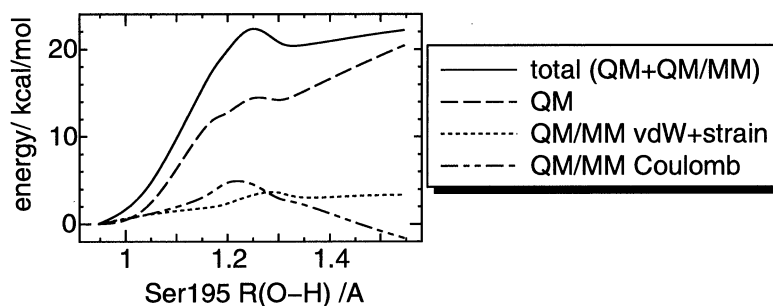


図 2: Depolarized Raman spectra

[2] 酵素反応の解析においては特に、活性中心の3つのアミノ酸残基の組 (Asp(102)-His(57)-Ser(195))、いわゆる catalytic triad の構造と触媒機能の間の相関に注目して、QM/MM 法による反応のポテンシャルの作成、および分子動力学法を用いたタンパク質の反応に及ぶ自由エネルギー変化の解析を行っている。この反応は幾つかの段階をへて進行すると考えられているが、Ser195のプロトンがHis57に引き抜かれてSer195の反応性が増し、四面体中間体を経てアシル中間体を生成する段階が反応の律速段階だと考えられている。この反応の最初に起こると考えられるプロトン移動のQM/MM法によるポテンシャルの計算結果を次に示す。この課題に関しては現在も研究が進行中であり、今年度も引き続き計算科学研究センターの大型計算機を用いた計算を行う予定である。

図 3: QM/MM potential energy profile of initial proton transfer from Ser195 to His57. MP2/6-31+G\*(\*)//HF/6-31+G\*(\*)

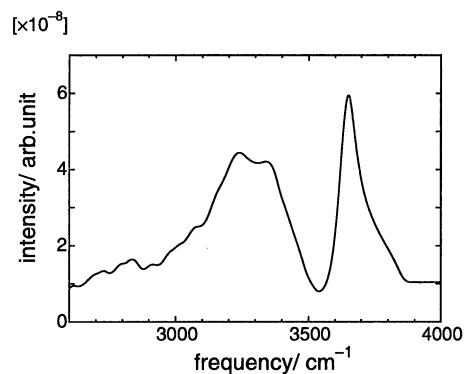


[3] 水表面のSFGスペクトルの結果を図3に示す。得られたスペクトルは、2つのバンドからなる実験的なSFGスペクトルをかなりよく再現した。さらにそれらを解析することにより、以下のような点を明らかにした。

- 3000-3500 $\text{cm}^{-1}$  領域と 3700 $\text{cm}^{-1}$  領域では反対符号の非線形感受率を示し、それは各々表面での異なる配向に由来する。
- SFGは対称性の破れから表面に敏感であるが、空間的にどの程度の領域を観測しているのか明らかでない。水のSFGスペクトルの場合、実際に3700 $\text{cm}^{-1}$  領域では表面第1層のみ、3000-3500 $\text{cm}^{-1}$  領域では表面数層のみを観測している。
- 通常水素結合のdangling bondのOH伸縮に帰属される3700 $\text{cm}^{-1}$ のピークは、表面からかなり傾いたOHからの寄与が大きい。



図 4: シミュレーションで求められた水表面の SFG(ssp) スペクトル



#### 4 発表・出版実績または予定

- 井内、森田、加藤 分子構造総合討論会、2000年9月東京
- 井内、森田、加藤 J. Phys. Chem. A. 投稿予定
- 石田、加藤 分子構造総合討論会、2000年9月東京
- 石田、加藤 分子構造総合討論会、2001年9月札幌 発表予定
- 石田、加藤 J. Am. Chem. Soc. 投稿予定
- 森田、Hynes, 分子構造総合討論会、2001年9月札幌 発表予定
- A. Morita and J. T. Hynes, J. Phys. Chem. A. 投稿中

分	DJ2	施
実	152,454	
許	199,600	

分子、固体および表面の電子状態の理論的研究

Theoretical Studies of Electronic  
Structure of Molecules, Solids  
and Surfaces

○ 里子允敏（日大文理）、久保康則（日大文理）、石田 浩（日大文理）

1. 研究目的・内容（9行）

本研究の目的は、密度汎関数法の第一原理計算を興味ある種々の物質に適用し、物理現象を明らかにするとともに、計算方法あるいは密度汎関数法の問題点を探り、改良・新構築を行うのが目的である。そのために、以下の点について研究する。

・第1は遷移金属表面の電子励起に起因した物理現象を解析することである。ここで考える電子励起は、フェルミ面近傍の低エネルギーの電子-正孔対励起であり、表面電気抵抗・伝導や、吸着子の回転・振動励起の減衰などの起源である。第一原理計算による。

・第2はコンプトン散乱による固体内の運動量分布の解析である。実験的に得られた運動量分布は固体内の電子状態のミクロ的構造を露に示し、第一原理的な計算結果の検証に非常に有効で、電子相関効果の大きさの評価を行う上で、非常に重要である。

・第3は密度汎関数法が遷移金属原子・化合物についての電子相関効果をどの程度、正しく取り入れているかについて検討する。

2. 研究方法・計算方法（22行）

・半無限系の計算。薄膜近似の計算では、表面垂直方向の電子エネルギー準位が、離散エネルギー準位になるため、上記の低エネルギー電子励起を調べることはできない。最近、我々はグリーン関数法の一つであるエムベッディング法とLAPW基底関数を組み合わせて、半無限結晶表面の電子状態を、密度汎関数法の範囲で第一原理から決定する計算機コードを完成させた。この計算方法では、3次元結晶のフェルミエネルギーにおける連続エネルギーが正しく表現される。この計算機コードと摂動論的手法を組合せて、清浄金属結晶表面および吸着原子層を対象として、表面電子励起を解析する。

・金属 Liと3d金属Cr のコンプトンプロファイル計算。電子相関効果評価のためコンプトンプロファイルを計算する。密度汎関数+GW近似により、まず誘電関数  $\epsilon(q, \omega)$  のきちんとした計算を行い、それと直接結びつく物理量として動的構造因子  $S(q, \omega)$  を求め、実験と比較する事で計算の有効性を吟味する。この場合、 $q=0$ は光吸収スペクトル  $\text{Im}\epsilon(0, \omega)$ , エネルギー損失スペクトル  $S(0, \omega)$  となり実験結果と比較し電子構造の有効性が吟味できる。一方、有限の  $q$  での  $S(q, \omega)$  を調べることで準粒子の特徴を押さえることが出来る。これらの検討を  $S(q, \omega)$  の検討を行った後、スペクトル関数を求め、自己エネルギー、占有関数  $N(E, p)$  の評価を行った。得られた  $N(E, p)$  を使って運動量分布の計算を行いコンプトンプロファイル  $I(p)$  を求め最新の実験と比較した。

・遷移金属原子・化合物の電子相関エネルギーの計算。遷移金属原子の実験スペクトルエネルギーと有効ハミルトニアン計算結果とを比較検討することにより、有効ハ

ミルトニアン電子間相互作用パラメーターを得ることができる。相互作用パラメーターの大きさから、電子相関効果の大きさを評価できる。それを、密度汎関数法による種々の電子配置の全エネルギー計算結果と比較検討することにより、一電子配置では書くことのできない状態のエネルギーについて密度汎関数法計算結果の評価を行う。

### 3. 研究成果 (31行)

・半無限系の計算。最も単純な系として4d-金属 (Rh, Pd, Ag) の清浄表面の、表面垂直方向の弱い静電場に対する応答を調べた。電場により、表面に誘起される線形誘起電荷、2次非線型誘起電荷の金属および面依存性を調べた。この非線型誘起電荷の作る双極子モーメントは、低周波数極限での光2次高調波発生効率に比例する。上の3金属について、(001)面と(111)面を比較したが、非線型双極子の大きさは5%程度の差で一致し、面依存性は小さいことがわかった。一方、金属間で比較すると、Agが、PdとRhに比べて30%程度大きな双極子を持つことがわかった。これは貴金属Agの表面が、遷移金属のRh、Pdより柔らかく分極しやすいことを示す。さらに、Ag表面に対しては、擬静電近似の範囲で低周波数極限での電子-正孔対励起の確率を計算した。Ag表面に対して計算された遷移確率は、同じsp電子密度を持つジェリウム表面に比べて40%小さくなった。この原因はAgがジェリウム表面より約1eV大きな仕事関数を持つことによる。また、Agの結晶面依存性は大きくないことが判った。

・コンプトンプロファイル $J(p)$ の計算。Liに関しては $S(q, w)$ の計算結果が実験結果を良く再現し、従来の一電子近似の計算で得られていた報告とは異なった。これは逆格子ベクトルによるlocal-field-effect (LFE)の計算を、従来きちんと評価していなかったことに起因する。Crに関しては、 $E(0, w)$ ,  $S(0, w)$ の計算結果が実験結果とよく一致した。Crの $N(E, p)$ は第一バンドとフェルミ面を形成するバンド、その上のバンドとd-電子の混成を反映して占有の割合が変化し、それによって基底状態のd-電子の占有状態がフェルミエネルギー( $E_f$ )を境に再配分を行うため、全体の $J(p)$ の実験との不一致が改良された。また、 $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ 方向に見られる $J(p)$ の構造の不一致も解消する結果を得ることができた。

・遷移金属原子・化合物の電子相関エネルギーの計算。2体相互作用までの有効ハミルトニアンによる計算結果は、d<sup>2</sup>-d<sup>8</sup>までの遷移金属原子に対して実験結果との一致は実験結果の不備も指摘できるほど非常によい。密度汎関数法による相関エネルギー値の評価は、遷移金属依存変化についてはよいが、絶対値は一律なずれが認められる。そのために、密度汎関数法の改良が必要と思われる。

### 4. 発表・出版実績又は予定

M. I. Trioni, H. Ishida, and G. P. Brivio: Phys. Rev. B63, 075408 (7 pages) (2001).  
H. Ishida and M. I. Trioni: Phys. Rev. B63, 155108 (7 pages) (2001).  
H. Ishida: Phys. Rev. B63, 165409 (10 pages) (2001). 久保: 日本物理学会 2000年(秋)中央大学. Y.Kubo: International Conference of Sagamore XIII, Poland, September 2000, Y.Kubo: Journal of Physics and Chemistry of Solids (in print).  
C.Satoko: Electron Correlation of 2p and 3d-atoms (under preparation).

分 DJ7 施  
実 14,946  
許 400,000

## 気相反応の量子化学的・動力学的研究

Quantum Chemical and Dynamical Studies

on Gas Phase Reactions

○石田 俊正 (静岡大工)・相原 惇一・往住 貴顕・藤根 健司 (静岡大理)

### 1. 研究目的・内容

気相反応について量子化学と反応動力学の双方を用いて計算を行っているが、本年度は (a)OH+H<sub>2</sub> 系に関するポテンシャル面の生成、(b)PAH 陽イオンからジアセチレンが脱離する反応について報告する。

(a). 計算機の発展に伴い、*ab initio* 動力学などの、ポテンシャル面のフィッティングの要らない直接動力学法が行われるようになってきた。しかしながら、現在でも計算時間がひじょうにかかるため、*ab initio* 計算の精度かトラジェクトリ計算の本数のどちらかを犠牲にしなくてはならない。われわれは、直接動力学に代わりうる方法として、量子化学計算から効率的に解析ポテンシャルを生成する方法の開発を目指してきた。

Collins らの提案した Shepard 内挿法と古典トラジェクトリを組み合わせたポテンシャル改良法は、有望な方法ではあるが、内挿点において二次微分を評価する必要があり、最新の量子化学計算手法と組み合わせる上で大きな難点であると思われる。われわれは、その欠点を改善し、エネルギーに関する座標微分を全く使わない方法として、内挿移動最小二乗法 (interpolant moving least squares, IMLS) 法と Shepard 内挿法を併用する方法 (IMLS/Shepard 法) を提案しているが、今年度は、OH + H<sub>2</sub> 系において、Shepard 法と IMLS/Shepard 法の比較を行った。

(b). アントラセン、フェナントレンのような多環式芳香族炭化水素 (PAH) の質量スペクトルには、水素原子、水素分子、アセチレン分子の脱離に対応するピークの他に、ジアセチレン分子 (HCCCCH) の脱離に対応するピークが、やや弱いながら認められる。低エネルギーの光イオン化による質量スペクトルでは、ジアセチレンの脱離がより顕著に観測される。そこで、PAH 陽イオンからジアセチレン分子が脱離する反応経路を調べるために、モデル化合物としてナフタレン (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) を選び、その陽イオンからジアセチレンが脱離する反応経路の探索を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

(a). IMLS/Shepard 法では、内挿点のエネルギー値のみを使って IMLS 法により内挿点での一次・二次導関数の値を見積もり、その値を使って Collins らの Shepard 内挿法による内挿を行う。いいかえると、内挿点における真の一・二次導関数値を使うのではなく、IMLS 内挿による近似導関数の値を使うことにより、*ab initio* 計算による微分値を使わなくて済むことができる。

本研究では、OH + H<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O + H 反応のポテンシャル面として Ochoa de Aspuru と Clary の解析面を参照として根平均自乗 (rms) 誤差を評価することにより、内挿の精度を評価した。

重み関数は求めたい点の内挿点に近いほど重みが大きくなるようにとる。重み  $w_i$  は

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

で表した。 $\mathbf{Z}$ として核間距離の逆数を取り、重み関数のパラメータとして $p = 3, a = 0.03$ を用いた。ここで得られた多項式展開から内挿点における二次微分までを計算し、二次微分までを使うCollinsらのShepard内挿法のスキームを適用する。

OH + H<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O + H 反応のポテンシャル面としてOchoa de AspuruとClaryの解析面を参照として根平均自乗 (rms) 誤差を評価することにより、内挿の精度を評価した。ポテンシャルのサンプリングには乱数を用いた。基底としては、各 $\mathbf{Z}(i)$ に対して二次までの多項式を用いた。プログラムは自作のものである。

(b). ナフタレン陽イオンからのジアセチレン分子脱離反応について、密度汎関数法 B3LYP/3-21G および B3LYP/6-31G\*\* レベルの計算を行い、比較的低エネルギーの反応経路の可能性を探った。関係する化学種のエネルギーについては零点エネルギーの補正を行った。これらの分子軌道計算には IBM ワークステーション SP2 および Gaussian 94/98 のプログラムを用いた。

### 3. 研究成果

(a). 表1に、内挿ポテンシャル面の rms 誤差を示した。反応の極限的反応座標 (IRC) を求め、その近傍の点をランダムにサンプルすることで初期の内挿ポテンシャル面を求めた。次に、IRC をランダムに決めて、その点からのデカルト座標のずれの最大値を大きくしながら、サンプルを行った場合 (IRC と表示) と初期内挿点、後から加える内挿点、ともに OH+H<sub>2</sub> より 1eV 以下のエネルギーより低い点をランダムにサンプルした場合について、IMLS/Shepard 法、Shepard 法のそれぞれの結果を示した。

結果はサンプルのしかたにかかわらず、IMLS/Shepard 法の結果が Shepard 法の結果より誤差はるかに小さく、優れており、実用的な誤差の値 (3kcal/mol 程度) を示した。Shepard 法では、ポテンシャル面の 2 次微分までを要するのに対し、IMLS/Shepard 法では、ポテンシャル面の微分を全く必要としないことを考えると驚くべきことである。これは O+H<sub>2</sub> の反応系においても見られたことであり、結果は今回の 4 原子系の場合のほうが際だっている。この結果は、ポテンシャルの内挿において、内挿点での一次・二次導関数のようなひじょうに局所的な情報よりも、注目する内挿点の周りがある内挿点の情報が重要であることを示していると考えられ、興味深い。

さらなる精度の改善、自動化法の確立が依然として課題であるが、最新の量子化学的手法と局所内挿法の結合による、ポテンシャル面の自動生成の可能性が 4 原子系以上の多体系に開けたと考えている。

Table 1: 解析ポテンシャルからの rms 誤差/(kcal/mol)

$n_{\text{uniq}}^a$	IMLS/Shepard (IRC)	IMLS/Shepard (Random)	Shepard (IRC)	Shepard (Random)
401	3.19	3.19	$4.27 \times 10^4$	$4.27 \times 10^4$
601	3.12	3.69	$4.26 \times 10^4$	$4.23 \times 10^4$
801	3.41	3.67	$4.26 \times 10^4$	$4.16 \times 10^4$

(b). PAH 陽イオンからのジアセチレン分子脱離反応は、水素原子、水素分子、アセチレン分子の脱離とほぼ同程度の確率で起こると考えられるので、それらの脱離反応に要するエネルギー (110-120 kcal/mol) と同程度、あるいはそれをやや上回る程度のエネルギーで起こることが好ましい。Leach らは1つの反応経路を提唱しているが、その経路を経る反応には非常に大きな活性化エネルギーを必要とすることが分かった。

それに代わる反応経路の探索は困難を極めたが、最終的には低エネルギーの反応経路を2つ見つけることに成功した。反応経路1における構造変化を図2に示し、反応経路1と2におけるエネルギーの変化を図1に示した。いずれも最終生成物はベンゼン陽イオンとジアセチレンである。反応経路1は6段階の素反応からなり、反応全体の活性化エネルギーは 122.6 kcal/mol、その反応熱も 122.6 kcal であった。

反応経路2も6段階の素反応からなり、反応全体の活性化エネルギーは 132.2 kcal/mol であったが、生成物は反応経路1と同じであるので、反応熱はやはり 122.6 kcal である。したがって、かなり大きな分子であるジアセチレンの脱離も、水素分子やアセチレン分子などの脱離とほぼ同程度で起こることが考えられる。

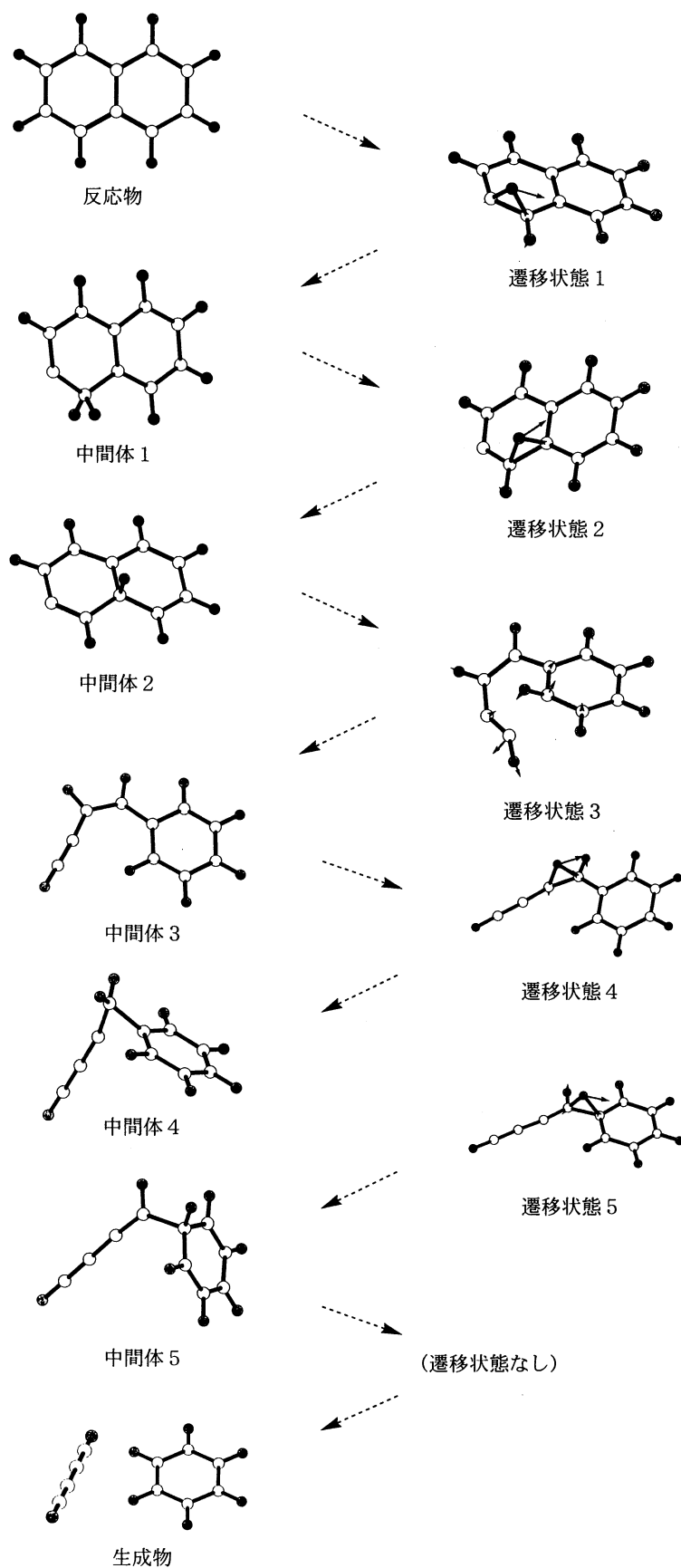


図1 反応経路1における構造変化

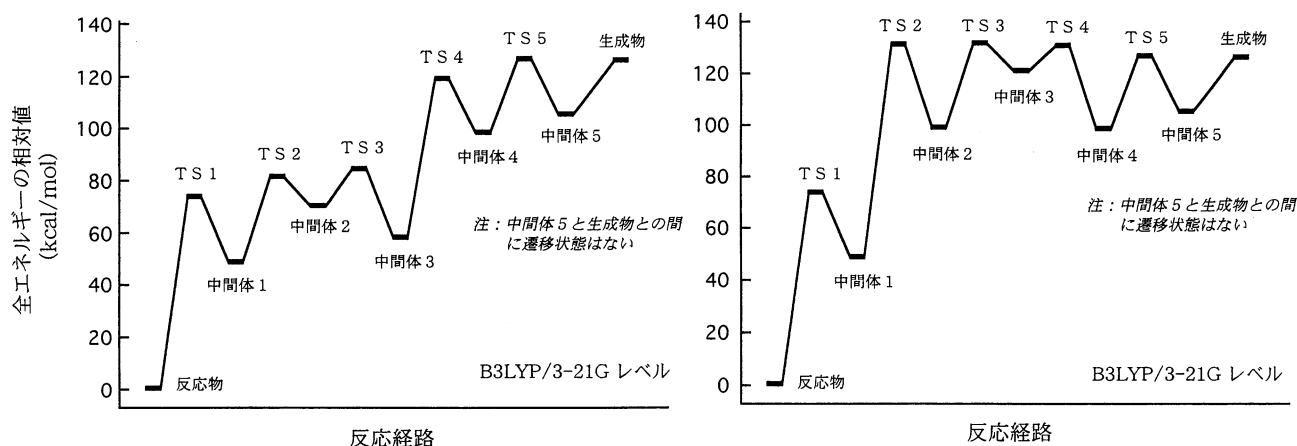


図2 反応経路1 (左) と反応経路2 (右) のエネルギー変化

今のところ、このような反応経路に対する実験的証拠は存在しない。しかし、田島らは質量スペクトルの観測から、ナフタレン陽イオンの分子内で水素原子の入れ替わりが極めて容易であることを観測しており、多段階の水素原子の移動を前提とした今回の2つの反応機構には特に困難はない。これと類似の反応経路は、カタ縮合炭化水素であるアントラセンやフェナントレンでも十分可能である。

これと並行して、ナフタレンの中性分子からのジアセチレン脱離反応の経路の探索も行い、いくつかの反応経路の候補が得られたが、いずれも 160 kcal/mol 以上の活性化エネルギーを必要とし、ナフタレン陽イオンの場合のような低エネルギーの反応経路は見つからなかった。

PAH 分子の質量スペクトルの特徴は、水素原子、水素分子、アセチレン分子、ジアセチレン分子の脱離に対応するピークが顕著に現れることである。今回、ジアセチレン分子の脱離が、それ以外の原子・分子の脱離と同程度のエネルギーで生じることが判明したので、これら4種類の化学種が同程度の確率で生じるという現象に一応の説明がついたことになる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

相原、石田 Bull. Chem. Soc. Jpn. 73(8), 1791 (2000).

小杉、石田 Chem. Phys. Lett. 329, 138(2000).

相原 Phys. Chem. Chem. Phys. 2, 3121(2000).

相原 J. of Mol. Struct.(THEOCHEM) 532, 95 (2000).

土屋、石田、片桐 JCPE Journal 12(4), 301(2000).

石田・Schatz Internatinal Congress of Quantum Chemistry(B15) Menton, France 2000.6.7

石田・Schatz 2000年分子構造総合討論会(1p233) 東京 2000.9.27

往住、石田、相原 2000年分子構造総合討論会(4p12) 東京 2000.9.30

往住、石田、相原、2000年星間物質ワークショップ、三鷹 2000.11

石田・Schatz Pacificchem 2000(PHYS 1052) Honolulu, 2000.12.17.

分 DQ1 施  
実 2,268,603  
許 2,398,000

クラスターの計算化学

## Computational Chemistry of Clusters

(都立大院理) ○橋本健朗、三浦信明、鈴木里史、清水俊彦、竹内和子、大極光太、左部顕芳

### 1 研究目的

酸、塩基や溶媒和電子の概念や大気環境化学における分子錯体の役割などを分子レベルで理解するため、クラスターを対象として研究に取り組んでいる。主な具体的課題は、(1) 溶媒和クラスターの構造、電子状態とプロトン移動のポテンシャル面、(2) アルカリ金属の溶媒和とそれに伴う電子状態変化、(3) O<sub>2</sub>の関与する大気化学である。

### 2 研究内容・成果

#### (2.1) 溶媒和クラスターの構造、プロトン移動のポテンシャル面

カルバゾール(Cz)は溶液中で紫外線を照射すると、極性溶媒中では主反応がイオン化で副反応が水素原子解離反応であるのに対し、無極性溶媒中では水素原子解離反応のみが起こることが知られている。この溶媒依存性を解明するために Cz-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> クラスター(n=1-3)に注目し、分子研藤井グループと協力し、赤外吸収スペクトルの測定および理論計算によって、反応の出発点となる基底状態において水分子のクラスター内配向を検討し、その構造を決定した。

Gaussian を用いた B3LYP/6-31++G(d,p) レベルの計算によって、構造最適化、振動解析を行い、IR-Dip スペクトル分光法によって得られた IR スペクトルを解析した。最安定構造をみると、1:1 錯体では水分子が NH 基に水素結合しており、n=2,3 では水素結合によって鎖状になった水分子が NH 基と  $\pi$  電子雲の間を架橋している。図 1 に実験および計算で得られた IR スペクトルとその構造を示す (n=2,3)。実験のスペクトルにはクラスター内の NH 伸縮振動、OH 伸縮振動による振動構造が観測されている。理論計算による IR スペクトルは実験をよく再現しており、水分子の増加に伴う振動数の低エネルギー側へのシフトは従来の水素結合と同様に、水素結

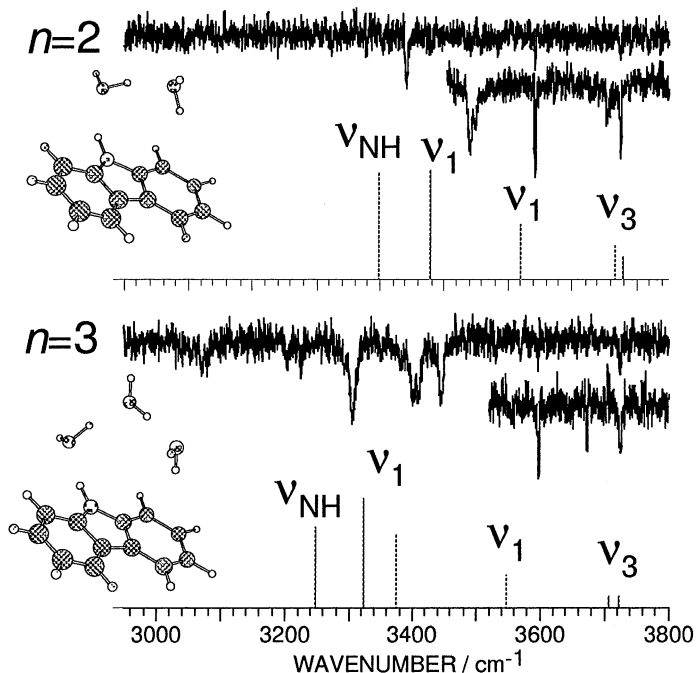


Fig.1 Observed and calculated IR spectra for n=2 and 3.



合によって結合長の伸びた NH 結合、OH 結合の振動モードに対応することがわかった。また、今回の計算ではいくつかの水分子の配向が違った架橋構造のポテンシャル極小点が得られたが、それらの間の異性化のエネルギーバリアは低く、実験においても異性体が混在していないことから、このような架橋構造付近のポテンシャル局面は非常にフラットであることがわかった。一方、イオン化反応の生成物であるカチオンに対するこれまでの研究では、最安定構造は基底状態と違い、NH 基側だけに水分子が水素結合した鎖状構造であり、また NH 基の水素原子も水分子側に移動していないことから、イオン化反応と水素原子解離反応は全く別の反応経路であることが示唆されている。現在はメタノール、アセトニトリルを対象に研究を行っており、また励起状態の考察が今後の課題である。

この他酸・塩基の概念の分子レベルでの研究を行なえる対象として、フェノール、ナフトールなどもあり、それらの水、アンモニアによる溶媒和クラスターの研究も系統的に展開している。特にフェノール-アンモニアクラスターについては、 $S_1$ での水素移動反応が実験で新たに観測されており、我々の計算によるポテンシャル面もそれを支持している。 $S_1$ 状態はフェノール単体では $\pi-\pi^*$ 励起状態だが、アンモニアが溶媒和することで $NH_4(NH_3)_n$ ラジカルの広がった軌道と、 $\pi$ 軌道が混じりあうことが重要であることが分ってきた。この電子的性質は溶媒和アルカリ金属と非常によく似ている。これらの研究を通じて、電子の空間分布が原子核上以外にも極大を持つ場合にも適用できるBond-Path計算用プログラムの開発を行った。

## (2.2) アルカリ金属の溶解と溶媒和電子生成

### (I) $M(H_2O)_n$ と $M(NH_3)_n$ ( $M=Na, Li$ )の吸収スペクトルの解析と溶媒和電子の局在化

ドイツの Max-Born 研究所のグループが最近測定した  $Na(H_2O)_n$  と  $Na(NH_3)_n$  型溶媒和クラスターの吸収スペクトルを解析し、 $3^2P(Na) \leftarrow 3^2S(Na)$  遷移に由来するバンドの位置のサイズ依存性を説明した。 $n=1-8$  について Gaussian を用いた MP2/6-31++G(d,p) レベルでの構造最適化計算と MOLPRO を用いた CAS+MRCI 法による励起エネルギーの計算を行い、 $n=4$  で第 1 層が閉じる内包構造 (Na を溶媒が Na-O、Na-N 結合を持ちながら囲む) で実験をよく再現することを示した。自作プログラムで対電子の空間分布を解析し、いずれも  $n=4$  で  $Na^+$  を核とし 4 配位のイオンの周囲を空間的に散逸した電子状態となること、 $Na(H_2O)_n$  での対電子の局在化が  $n$  に対して急速に進行していることを定量的に示すことができた。また、 $Li(H_2O)_n$  と  $Li(NH_3)_n$  について比較検討し、同様な結果を得た。 $n \geq 4$  での励起エネルギーは Na、Li でほとんど同じことから、溶媒和電子の吸収を観測していると考えられる。 $^2P \leftarrow ^2S$  遷移のエネルギーの急速な減少はこれらのクラスターの負イオン光電子スペクトルでも観測されていることから、中性クラスターの電子状態変化の溶媒和数依存性について、構造と電子状態に統一的な解釈モデルを与えることができる。

### (II) $[Na(H_2O)_2]$ からの電子脱離後の溶媒和ダイナミクス

アルカリ金属の溶解に伴う電子状態変化にどのような溶媒の運動が効いているかについて、溶媒和負イオンからの電子脱離後の中性のポテンシャル面でのダイナミクスを ab initio MD 法(Gaussian の MP2Gradient を自作 MD プログラムで呼び出している)で、追跡することにより取り組んでいる。本年度は、初期負イオン状態で温度一定のダイナミクス

が行なえるよう理論、プログラムの開発に取り組み、50K での MD 計算を実施した。初期負イオン状態での運動を考慮することにより、 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2]$ からの電子脱離後、 $\text{H}_2\text{O}$  の配向が Na-H 型から Na-O 型に変わるまでの時間がやや伸び約 1 ps 程度になるが、その構造変化に依る原子型から Rydberg 型への電子状態変化をイオン化ポテンシャルの時間依存性などで観測できることなど、本質的なことは変わらないことがわかった。現在、1 ps という比較的長い時間を構造変化に要する原因を研究している。

### (III) $\text{LiH}_2\text{O}$ および $\text{LiD}_2\text{O}$ の光吸収スペクトルの理論的研究

金属原子-水の 1:1 錯体などの吸収スペクトルの振動構造は、極性溶媒による金属の電子状態変化について詳細な情報を与える。本研究では MOLPRO を使った MRCI 計算で、 $\text{LiH}_2\text{O}$  の基底状態、第一および第二励起状態の電子状態と分子間の伸縮、面内および面外振動のエネルギー準位を検討し、極最近測定された富宅らの光吸収スペクトルと比較した。基底状態に対して最適化した構造を基準として  $\text{H}_2\text{O}$  の構造を固定し、Li-O 距離、面内、面外変角それぞれに対して 1 次元のポテンシャル曲線を記述した。計算した 1 次元ポテンシャルを用いて、自作したプログラムにより分子間振動についての 1 次元シュレーディンガー方程式を数値的に解き、エネルギー準位を計算した。

$\text{MgH}_2\text{O}^+$ とは異なり、 $2^2\text{A}_1$ 状態が第一励起状態であり、 $1^2\text{B}_2$ 状態が第二励起状態である事が解った。 $2^2\text{A}_1$ 状態はSOMOの電子がLiから離れて水側に分布しているイオン対的な電子構造をもつことを示した。 $\text{LiD}_2\text{O}$ のスペクトルについて実験と計算した $2^2\text{A}_1$ 状態についての分子間振動の振動数を比較したところ、結合音に対応するバンド以外は非常に良く一致する結果が得られた。研究の過程で2次元、3次元の振動の波動関数の数値解法プログラムの開発にも取り組んだ。

### (2.3) $\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ 衝突における電子脱励起過程に関する研究

最近、成層圏における $\text{O}_3$ や $\text{N}_2\text{O}$ の光解離で生じる $\text{O}(^1\text{D})$ と周囲の $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ との衝突による熱的緩和より電子脱励起( $\text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{O}(^3\text{P})$ )が速い事が報告された。そこで電子脱励起に関与する電子状態、その機構、反応確率を理論的に検討した。

直線構造に限定した $\text{O}-\text{O}_2$ 間のポテンシャル曲線を多参照配置CI法により計算し、Zhu-Nakamuraの公式により擬交差における非断熱遷移確率を評価した。電子状態計算にはMOLPROを用い、非断熱遷移確率の計算は自作プログラムで行った。

図2に $\text{O}-\text{O}_2$ ポテンシャル曲線のうち直線構造で電子脱励起過程に関与する部分を示す。横軸のRは $\text{O}_2$ 片方のOからO原子の距離(Å)で縦軸は始状態である $\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ の解離極限を基準に取った相対エネルギー(kcal/mol)である。擬交差(図中の $\text{C}_1$ )を通る際に電子状態の乗り移りが起こり $\text{O}(^3\text{P})$ と $\text{O}_2(\text{b } ^1\Sigma_g^+)$ に解離する径路が存在する事、曲がった構造で反応が進む場合、 $\text{C}_2$ が擬交差になるために $\text{O}(^3\text{P})$ と $\text{O}_2(\text{a } ^1\Delta_g)$ に解離する可能性がある事が解った。図3に $\text{C}_1$ を通して電子脱励起が起こる確率 $P(E)$ をZhuとNakamuraの公式を用いて計算した結果を示す。Taniguchiらは、 $\text{N}_2\text{O}$ の光解離を用いた実験から、室温(298K)における衝突(~0.9 kcal/mol)と衝突エネルギーが~9kcal/molの衝突とで断面積があまり変化しない事を指摘した。本計算の $P(E)$ を用いて彼らの実験によって得られた衝突エネルギー分布を重みとした平均反応確率を計算すると0.187であった。これに対して室温での衝突エネ

ルギー分布(Boltzmann分布)を用いて計算した平均反応確率は0.188で、定性的には実験結果を説明できた。また、電子脱励起が起こる確率の温度依存性を調べ、過去の実験と比較することで $C_1$ の $O(^1D) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$ 解離極限に対するエネルギーが極めて小さい事を予測した。

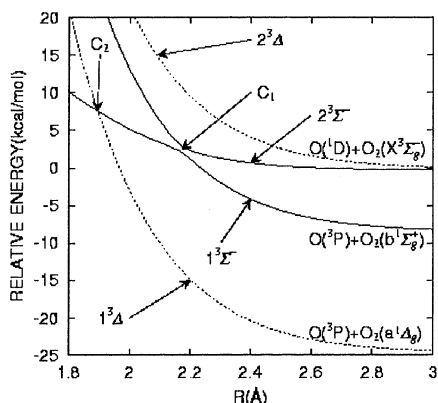


Fig.2: ポテンシャル曲線

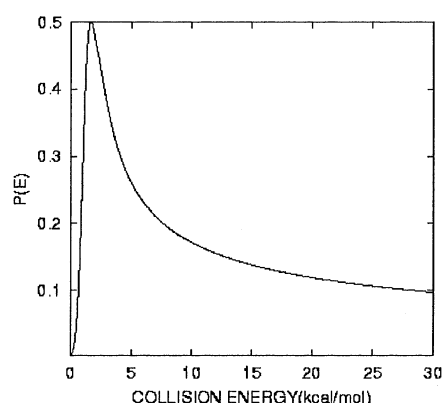


Fig.3: 電子脱励起確率

この他に大気化学の課題として、 $O_2-H_2O$  1:1錯体のポテンシャル面の精密計算と振動回転状態の解析の研究も進めており、回転定数を指標とした分子構造予測システムの開発に取り組んだ。

### 3 発表・出版実績、予定

橋本、紙本、三浦、奥田、大極、理論化学討論会、2000年5月 東京

三浦、左部、橋本、理論化学討論会、2000年5月 東京

三浦、左部、橋本、大気化学討論会、2000年5月 鳥羽

三浦、左部、橋本、分子構造総合討論会、2000年9月 東京

清水、下里、大極、橋本、分子構造総合討論会、2000年9月 東京

下里、杉村、竹内、滝口、橋本、分子構造総合討論会、2000年9月 東京

大極、橋本、分子構造総合討論会、2000年9月 東京

酒井、大極、石内、佐伯、橋本、藤井、分子構造総合討論会、2000年9月 東京

三浦、橋本、大気化学シンポジウム、2001年1月 豊橋

橋本、PacifiChem2000、2000年12月 Honolulu

橋本、紙本、三浦、奥田、大極、J. Chem. Phys. 113(2000), 9540.

富宅、橋本、高須、Advances in Metal and Semiconductor Clusters, Vol.5, (2001), in press.

高須、西川、三浦、左部、橋本、Schulz、Hertel、富宅、J. Phys. Chem. A (2001) in press.

酒井、大極、石内、佐伯、橋本、藤井、J. Phys. Chem. A 投稿中.

大極、橋本、Chem. Phys. Lett. 投稿予定

三浦、橋本、高橋、谷口、松見、J. Chem. Phys. 投稿予定

分 DS3 施

実 55,864  
許 55,200

分子の構造，力場と内部回転エネルギーのab initio計算

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

○小中重弘，江川徹，竹内浩，井川駿一，圓見純一郎，井上香織，古高誠也，武島嗣英，坂本実，村上力（北大院理）

### 1. 研究目的・内容

有機分子の安定なコンホマーのエネルギーと構造をab initio計算で求める。計算結果を参考にして，気相または液相中の分子構造とコンホメーションを気体電子回折，赤外，NMR分光法により決定する。

### 2. 研究方法・計算方法

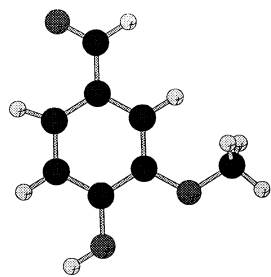
プログラムGAUSSIAN94またはGAUSSIAN98を用い，構造最適化を実行した。対象分子はバニリン，CB5（液晶分子），イソメントール，4,4'-ジクロロジフェニルジスルフィド，ニケタアミド，アルキルイミン類である。一部の分子については，密度汎関数法による計算を行った。

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

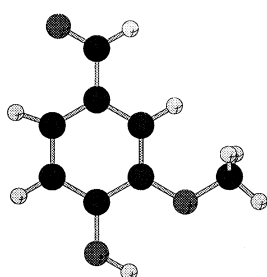
### 3. 研究成果

#### (1) バニリン（4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒド）

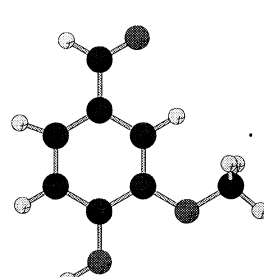
関連分子から平面形が安定であると仮定し，下に示した6個の配座について6-31G\*\*



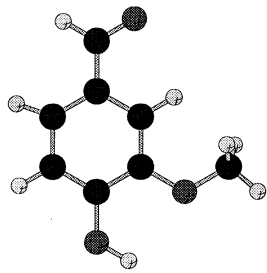
配座 1



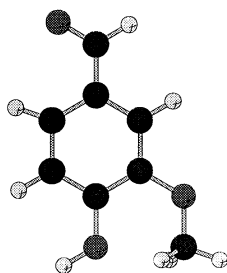
配座 2



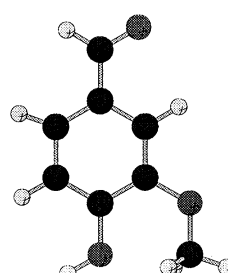
配座 3



配座 4



配座 5



配座 6

基底関数を用いて計算を実行した。得られた結果を表 1 に示す。配座 2 と 4 が他の配座より安定である。また、これらの配座では、水酸基の水素原子がメトキシ基の酸素原子と水素結合していると考えられる。

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

配座	RHF	MP2	配座	RHF	MP2
1	6.3	6.0	4	0.0	0.0
2	1.3	1.2	5	8.3	8.6
3	5.4	5.1	6	8.8	8.9

(2) C B 5 (4-*n*-ペンチル-4'-ビフェニルカルボニトリル)

液晶分子 C B 5 はペンチル基内の内部回転により多くの配座が存在する。RHF/6-31G\*計算で得られた結果を表 2 に示す。 $\phi_1$ に関するコンホメーションがトランスからゴーシュになると、エネルギーが約0.7 kcal/mol高くなる。また、 $\phi_2$ と $\phi_3$ に関するコンホメーションがトランスからゴーシュになると、エネルギーが約1.0 kcal/mol高くなることがわかった。

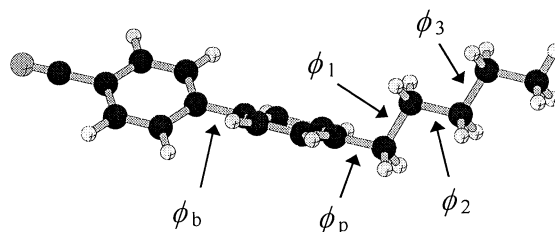
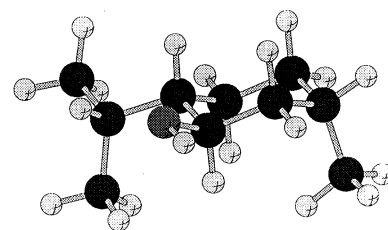


表 2 C B 5 の安定配座の相対エネルギー $\Delta E$  (kcal/mol)

配座	$\phi_1/^\circ$	$\phi_2/^\circ$	$\phi_3/^\circ$	$\phi_b/^\circ$	$\phi_p/^\circ$	$\Delta E$
TTT	180.0	180.0	180.0	-44.1	89.0	0.0
TTG	179.8	176.3	65.9	-44.1	89.0	1.0
TTG'	-179.8	-176.3	-65.9	-44.1	89.1	1.0
TGT	176.6	66.7	175.8	-44.1	89.3	1.0
TG'T	-176.6	-66.7	-175.8	-44.1	88.8	1.0
TGG	175.8	62.7	61.5	-44.1	89.5	1.9
TG'G'	-175.8	-62.7	-61.5	-44.1	88.3	1.9
GTT	66.0	178.5	-179.8	-44.0	74.3	0.7
GTG	66.1	174.9	66.2	-44.0	74.3	1.7
GTG'	66.3	-177.9	-65.9	-44.0	73.6	1.7
GGT	63.6	67.0	176.2	-44.0	71.9	1.7
GGG	63.6	63.9	62.0	-44.0	71.2	2.7
G'TT	-66.0	-178.4	179.9	-44.0	105.4	0.7
G'TG	-66.3	177.9	65.9	-44.0	106.1	1.7
G'TG'	-66.1	-174.8	-66.2	-44.0	105.4	1.7
G'GT	-63.7	-66.9	-176.2	-44.0	107.8	1.7
G'GG	-63.6	-63.8	-62.0	-44.0	108.7	2.7

(3) イソメントール (2-イソプロピル-5-メチルシクロヘキサノール)

昨年はメントールについて計算したが、本年度はイソメントールについて安定配座を調べた。シクロヘキサン環はいす形で、メチル基がアキシアル位、水酸基とイソプロピル基がエクアトリアル位にある配座 (右図) について6-31G\*\*基底関数により構造最適化を行った。(i-Pr-)CCOH部分が



トランス形であり、イソプロピル基に関する2面角(HO-)CC

CH<sub>i-Pr</sub>の値が異なる3つの配座異性体について計算を実行した(表3)。2面角(HO-)CCCH<sub>i-Pr</sub>が約60°の配座1が安定であった。さらに、この配座において(i-Pr-)CCOH部分がゴーシュ形の配座4と5について計算した。これらの3配座間のエネルギー差は0.6 kcal/mol以内であった。

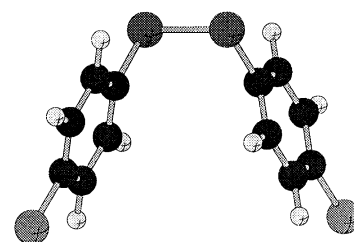
表3 イソメントールの安定配座の相対エネルギー $\Delta E$  (kcal/mol)

配座	RHF			MP2		
	$\phi_1/^\circ$	$\phi_2/^\circ$	$\Delta E$	$\phi_1/^\circ$	$\phi_2/^\circ$	$\Delta E$
1	178.8	51.5	0.0	182.0	58.1	0.1
2	179.1	-159.6	0.8	181.9	-159.0	0.5
3	176.6	-30.2	2.4	180.2	-32.4	2.4
4	74.9	52.6	0.5	71.8	55.3	0.6
5	-64.6	49.6	0.1	-64.0	52.8	0.0

$\phi_1$ : (i-Pr-)CCOH,  $\phi_2$ : (HO-)CCCH<sub>i-Pr</sub>

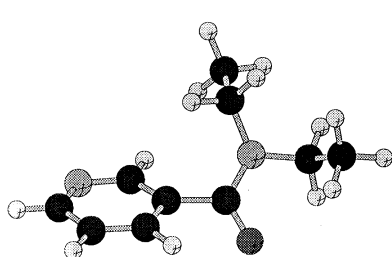
(4) 4,4'-ジクロロフェニルジスルフィド

RHF/6-31G\*計算では、S-C結合に関する2面角が83°、S-S結合に関する2面角が80°であるC<sub>2</sub>対称の配座が安定であった。BP86/6-31G\*計算では、S-C結合に関する2面角が-23°と80°の2つのC<sub>2</sub>対称の配座が安定であった。また、S-S結合に関する2面角はそれぞれ93°と83°になった。後者の配座が0.5 kcal/molより安定であり、RHF計算とは異なる結果が得られた。

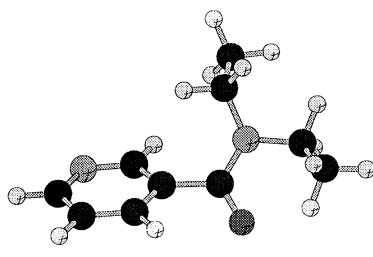


(5) ニケタアミド (N,N-ジエチルニコチンアミド)

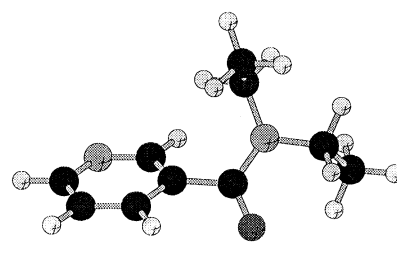
下図に示した6種のE配座とそのピリジン環が180°回転したZ配座についてRHF/6-31G\*\*レベルで計算を実行した。得られた結果を表4に示す。E配座がそれに相当する



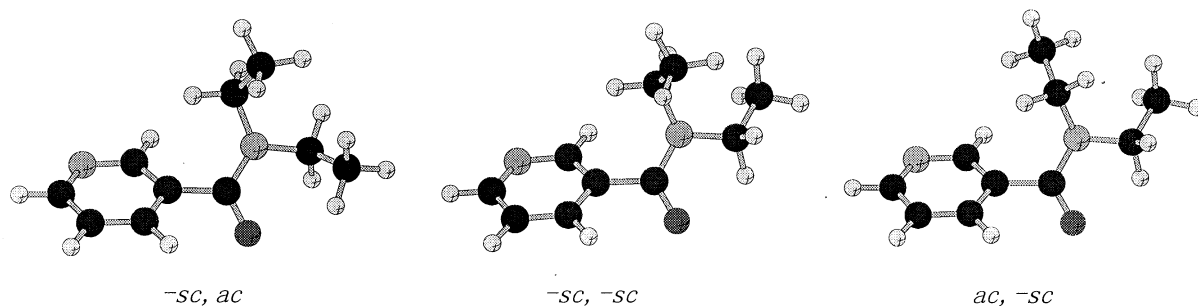
sc, sc



sc, -ac



-sc, -ac



Z配座より約0.6 kcal/mol安定であった。これらの配座において、ピリジン環とCON部分は同一平面上になく、それらの間の結合に関する2面角の値は40°から46°であった。同じレベルで最適化したジメチルニコチンアミドの分子構造では相当する2面角の値は37°、ニコチンアミドでは20°となり、置換基による立体効果が見られた。

表4 ニケタアミドの安定配座の相対エネルギー $\Delta E$  (kcal/mol)

	<i>sc,sc</i>	<i>sc,-ac</i>	<i>-sc,-ac</i>	<i>-sc,ac</i>	<i>-sc,-sc</i>	<i>ac,-sc</i>
<i>E</i>	0.0	0.1	0.3	1.1	1.5	3.2
<i>Z</i>	0.5	0.7	0.8	1.8	2.1	

#### (6) イミン化合物

*N,N*-ジクロロアルキルアミンとKOHの反応生成物の赤外スペクトルを解析するために、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NCH}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HC}=\text{NCH}_3$  (*Z*形),  $\text{CH}_3\text{HC}=\text{NC}_2\text{H}_5$  (*E*と*Z*形),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ について、B3LYP/6-31G\*\*レベルで構造最適化と基準振動数を計算した。それにより、*t*-BuNCl<sub>2</sub>とKOHの反応生成物の実測スペクトルに現われた短寿命種は、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NCH}_3$ であることがわかった。また、以前に計算した $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}=\text{NH}$ と $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HC}=\text{NCH}_3$  (*E*形)の結果も参考にして、 $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{NCl}_2$ とKOHの反応生成物として $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}=\text{NH}$ を確認した。

#### 4. 発表・出版実績または予定

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

辻, 高嶋, 竹内, 江川, 小中 J. Mol. Struct. 554, 203(2000)

江川, 小中 J. Phys. Chem. A 105, 2085(2001)

江川, 伊藤, 小中 J. Mol. Struct. 560, 337(2001)

辻, 竹内, 江川, 小中 J. Am. Chem. Soc. 印刷中

井上, 竹内, 小中 J. Phys. Chem. A 印刷中

小田, 山下, 久世, 酒泉, 大橋, 辻, 江川, 小中 分子構造総合討論会,  
2000年9月東京

江川, 神谷, 辻, 竹内, 小中 分子構造総合討論会, 2000年9月東京

井上, 竹内, 小中 日本液晶学会討論会, 2000年10月松江

竹内, 井上, 安藤, 小中 第39回NMR討論会, 2000年11月東京

武島, 竹内, 江川, 小中 日本化学会第79春季年会, 2000年3月神戸

亀山, 武島, 竹内, 江川, 小中 日本化学会第79春季年会, 2000年3月神戸

分 D U I 施

実 77,663  
許 78,400

クロム系人工格子のスピ密度波

## Spin Density Wave in Chromium Superlattices

○平井國友（奈良医大）

### 1. 研究目的・内容

本研究は層状の Cr 系人工格子の電子構造を第一原理から計算し、Cr 層でのスピ密度波 (Spin Density Wave = SDW) 秩序を議論することを主な目的とする。また、この議論を通じて、金属人工格子の電子構造に対する理解を深めることも目的の一つといえる。金属人工格子の SDW 秩序がどのような条件の下で形成されるのか、また、どのような SDW 秩序が形成されるのかが興味焦点であり、Fe/Cr 等の強磁性金属/Cr 人工格子および V/Cr 等の常磁性金属/Cr 人工格子について議論を進めて行く。これらの人工格子間の SDW 秩序の相違およびそこでの Fe 層や V 層の役割を調べるとともに、純粋 Cr の SDW 秩序との比較も行う。さらには、SDW 秩序の形成において電子構造がどのような役割を果たしているのかを調べ、これに基づいて金属人工格子の電子構造の特性を議論する。

### 2. 研究方法・計算方法

KKR 法を用い、局所スピ密度汎関数近似 (LSD) に基づいて第一原理から層状の Cr 系人工格子の電子構造の計算を行う。具体的には、bcc(100) 多層構造の人工格子についての計算である。数原子層の Fe 層あるいは V 層の上に最大 70 原子層程度の Cr 層を積んだ構造を単位胞とし、隣り合う Fe 層あるいは V 層の磁化が平行である場合について計算を行う。また、必要に応じて、単位胞を 2 倍にし、磁化が反平行である場合についても計算を行う。これらの計算を Cr 層の厚さや格子定数を系統的に変化させて行い、SDW 秩序の形成条件や安定性そして SDW 秩序の特徴等を調べる。

### 3. 研究成果

前年度までは、Fe/Cr 人工格子および V/Cr 人工格子のいずれについても、Cr 層の厚さ (単原子層の数で表す)  $N_{Cr}$  が最大 45 までの計算であった。今年度からは、 $N_{Cr}$  をさらに大きくした計算を行い、Cr 層に一周期分の SDW が収まる秩序 (one-SDW 秩序) について、その形成条件や特徴を詳しく調べた。

Fe/Cr 人工格子の SDW 秩序では、Fe 層との界面で Cr の局在磁気モーメントの大きさが増大するために、Cr 層の端はほぼ SDW の腹となる。これは Fe 層の磁化との間の強い界面磁気結合に因るものであり、SDW 秩序は Fe 層の磁化の影響をかなり受けている。特に、 $N_{Cr}$  がそれほど大きくない場合には、Cr 層に半周期分の SDW が収まる秩序 (half-SDW 秩序) が出現するが、この half-SDW 秩序は Fe 層の磁化の影響を強く受け、様々な点で純粋 Cr の SDW 秩序とは異なってしまう。例えば、純粋 Cr の SDW 秩序ではその周期はフェルミ面のネスティングベクトルによって決まるが、half-SDW 秩序では  $N_{Cr}$  で決まる。また、Cr 層の端の局在磁気モーメントの大きさは、 $N_{Cr}$  がかなり小さくても、零にはならない。すなわち、SDW の周期がネスティングベクトルによって決まる周期からかなり離れていても、half-SDW 秩序が消滅することはない。



さらに  $N_{\text{Cr}}$  が大きくなると、one-SDW 秩序が出現するようになる。この one-SDW 秩序では、図 1 に示すように、その腹が Cr 層の端と Cr 層の中央に、その節が Cr 層の端と中央の中間にある。ただし、Cr 層の端と中央では局在磁気モーメントの大きさは異なっており、局在磁気モーメントの分布は、単純な one-SDW 秩序の定義からはかなりの変調を受けている。図 1 から分かるように、Cr 層の端の局在磁気モーメントの大きさは、 $N_{\text{Cr}}$  に依らず、ほぼ一定である。ところが、Cr 層の中央の局在磁気モーメントの大きさは、 $N_{\text{Cr}}$  を大きくしてゆくと、増大してゆき、 $N_{\text{Cr}} \simeq 50$  でほぼ一定値になる。この値は  $0.66\mu_{\text{B}}$  程度で純粋 Cr の SDW 秩序の振幅に近い値である。また、節と節の間隔も、 $N_{\text{Cr}}$  を大きくしてゆくと、徐々に増加し、ほぼ 20 に近づいてゆく。この値の 2 倍は SDW の周期であり、これも純粋 Cr の SDW 秩序の値にかなり近い。これらのことから、 $N_{\text{Cr}}$  が十分大きくなると、Cr 層の中央付近の局在磁気モーメントの分布が  $N_{\text{Cr}}$  にあまり依らなくなることが分かる。このことは  $N_{\text{Cr}} = 53$  と  $N_{\text{Cr}} = 61$  の場合の局在磁気モーメントの分布の差 (図 1 の下部に示す) が Cr 層の中央付近ではほとんどないことから確認できる。そして、この Cr 層の中央付近の分布は純粋 Cr の SDW 秩序の分布に、その周期と振幅についても、ほぼ等しい。このように、Fe/Cr 人工格子の one-SDW 秩序には、Cr 層の中央付近では純粋 Cr の SDW、Cr 層の端では Fe 層の影響を受けた SDW という 2 つの SDW の特徴が見られる。したがって、one-SDW 秩序の変調はこれらの SDW の競合によって起こると考えられる。

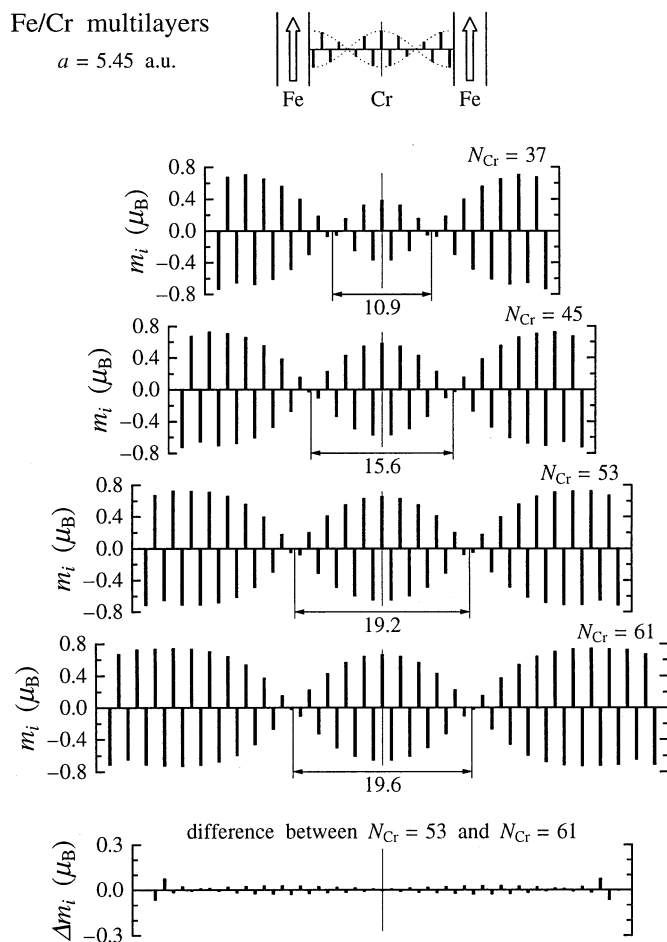


図 1: Fe/Cr 人工格子における局在磁気モーメントの分布

一方、V/Cr 人工格子では、V 層の磁気的な影響は Fe 層と比べるとかなり小さい。このため、V/Cr 人工格子の SDW 秩序では、Fe/Cr 人工格子とは異なり、V 層との界面で Cr の局在磁気モーメントが小さくなり、Cr 層の端はほぼ SDW の節になる。また、V/Cr 人工格子の SDW 秩序は、ある程度  $N_{\text{Cr}}$  が大きくなければ出現しない。すなわち、half-SDW 秩序は  $N_{\text{Cr}} \simeq 13$  から、one-SDW 秩序は  $N_{\text{Cr}} \simeq 24$  から出現する (これらの値は格子定数によって少し変化する)。別の言い方をすれば、 $N_{\text{Cr}}$  の変化による常磁性から SDW への転移がある。この点も Fe/Cr 人工格子とは異なっている。これらのことは、V/Cr 人工格子の SDW 秩序は、Fe/Cr 人工格子と比べると、より自発的に出現していることを示唆している。しかし、half-SDW 秩序では界面の影響を依然として強く受けており、Fe/Cr 人工格子の half-SDW 秩序と同様に、純粋 Cr の SDW 秩序とはかなり異なっている。

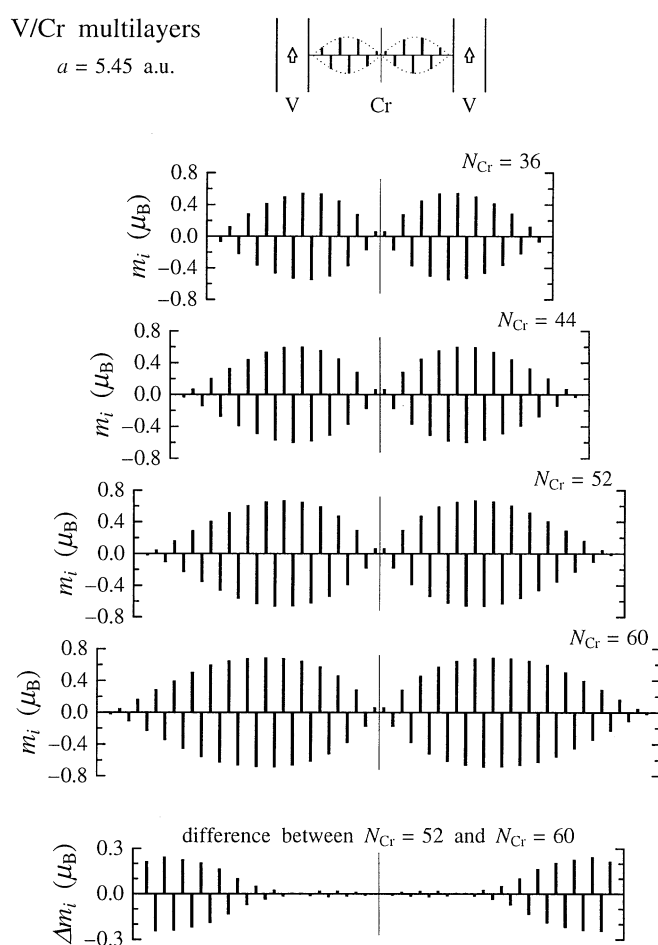


図 2: V/Cr 人工格子における局在磁気モーメントの分布

さて、one-SDW 秩序では、図 2 に示すように、その節が Cr 層の端と Cr 層の中央に、その腹が Cr 層の端と中央の間にある。図 2 より、 $N_{\text{Cr}}$  がそれほど大きくないときの局在磁気モーメントの分布は単純な one-SDW 秩序の定義に近い、すなわち、それほど変調を受けていないように見える。そして、 $N_{\text{Cr}}$  を大きくすると、局在磁気モーメントの分布は単純な one-SDW 秩序の定義から少し変調を受け始める。したがって、 $N_{\text{Cr}}$  を大きくすると純粋 Cr の SDW 秩序が現われるという Fe/Cr 人工格子の one-SDW 秩序の場合のような傾向は見られない。これは V/Cr 人工格子

のSDW秩序が自発的に出現するという考えと一見矛盾しているように見える。実は、 $N_{Cr} \simeq 40$ での局在磁気モーメントの分布は純粋CrのSDW秩序の分布と既に、その周期と振幅についても、ほぼ一致している。また、 $N_{Cr} = 52$ と $N_{Cr} = 60$ の場合の局在磁気モーメントの分布の差(図2の下部に示す)と同様に、 $N_{Cr} = 40$ と $N_{Cr} = 60$ の場合の差でも、Cr層の中央付近を見ると、その分布はほとんど変化していない。すなわち、Cr層の中央付近では純粋CrのSDW秩序が $N_{Cr} \simeq 40$ で出現し、 $N_{Cr}$ を大きくしても、それはほとんど影響を受けていないのである。したがって、 $N_{Cr}$ を大きしたときの局在磁気モーメントの分布の変調は、おそらくV層の影響に因るものと考えられる。このV層の影響は当初の予想よりも大きくまたその振る舞いはそれほど単純には理解できない。この説明は今後の課題の一つである。

以上の結果を要約すると、Fe/Cr人工格子およびV/Cr人工格子のいずれのone-SDW秩序でも、ある程度 $N_{Cr}$ が大きくなると、Cr層の中央付近に純粋CrのSDW秩序が出現することが分かった。Fe/Cr人工格子では $N_{Cr} \simeq 50$ 、V/Cr人工格子では $N_{Cr} \simeq 40$ がその臨界的な値であり、この程度の $N_{Cr}$ になると、Cr層の中央付近ではSDW秩序が自発的に出現できる。一方、Cr層の端では、 $N_{Cr}$ がかなり大きくなっても、界面からの影響が依然として残っており、そのために局在磁気モーメントの分布には変調が見られる。ここで、V/Cr人工格子でもその影響がかなり大きいことには注目する必要がある。

このように、今年度は界面の影響を強く受けたSDW秩序から層の内部から自発的に出現するSDW秩序への変化を明らかにすることができた。これは、金属人工格子の電子構造に対する理解を深める上で重要な結果であり、今年度の最大の成果である。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 平井 Prog. Theor. Phys. Supple. **138** (2000) 119.
- 2) 平井 J. Phys. Soc. Japan **70** (2001) 841.
- 3) 平井 International Conference on Magnetism (ICM 2000), 2000年8月 Recife; J. Magn. & Magn. Mat. **226-230** (2001) 1697.
- 4) 平井 日本物理学会第55回年次大会, 2000年9月新潟
- 5) 平井 International Symposium on Metallic Multilayers (MML'01), 2001年6月 Aachen (予定)

分	DUS 施
実	1,049,877
許	972,800

分子軌道法による反応予測を基盤とする新有機反応の開発

Development of New Reactions with the Aid of Molecular Orbital Calculations

(東大院理) ○中村 栄一, 澤村正也, 中村 正治, 山中 正浩, 吉戒 直彦, 加藤 誠一

## 1. 研究目的・内容

異なる金属種を含む多核金属反応系は以前より有機化学者の注目を集めているが、反応系中には多種多様の有機金属会合種が存在しているため、実験的に反応機構や反応活性種を解明することは困難を極める。本研究ではこのような実験的背景を考慮して、多核金属活性種の触媒反応として重要な有機銅 Kuprat を中心課題として理論的検討を行ってきた。これまでに共役付加反応などの反応機構と共に有機銅(III)活性種とルイス酸性金属との協同作用の重要性についても明かにしている。本年度は、有機銅化学の重要なトピックである高次シアノ Kuprat の求核置換反応における高反応性について、さらに銅の周辺遷移金属における協同作用の比較検討を指向して、コバルト二核触媒による Pauson-Khand 反応を中心に理論的検討を行った。

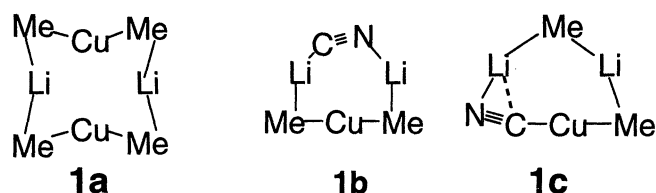
## 2. 研究方法・計算方法

計算は Gaussian 98 を用いて行った。計算方法には密度汎関数 (B3LYP) 法を用い、基底関数には銅について Ahlrichs の全電子用 SVP 基底、コバルトについて有効内殻ポテンシャル (ECP) である LANL2DZ, 他の元素について 6-31G(d) 基底を用いて構造最適化を行った (631AS, 631LAN)。また高次シアノ Kuprat の求核置換反応については、溶媒和効果を加味するため SCRF 計算を行ったが、結果が変わることはなかった。

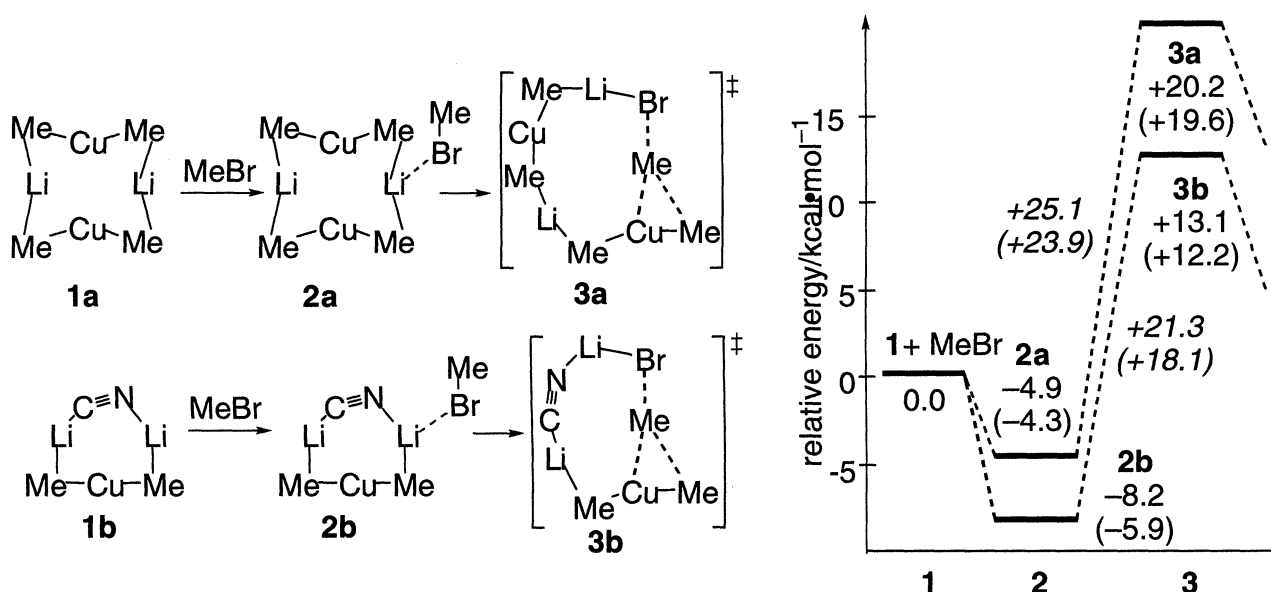
## 3. 研究成果

### (1) 高次シアノ Kuprat の求核置換反応における高反応性に関する理論的研究

2 当量の RLi と 1 当量の CuCN から調製される高次のシアノ Kuprat (HOC) が、ハロアルカン類の求核置換反応において従来の Gilman 型 Kuprat に比べて高い反応性を示すことは有機化学者の注目を集めてきた。今回我々は密度汎関数計算 (B3LYP/631AS) を用い、HOC が示す高反応性の要因について検討を行った。計算モデルとしては、HOC の構造に関する最近の実験的及び理論的検討に基づき、低次構造を有する **1b**, **1c** を用いた。

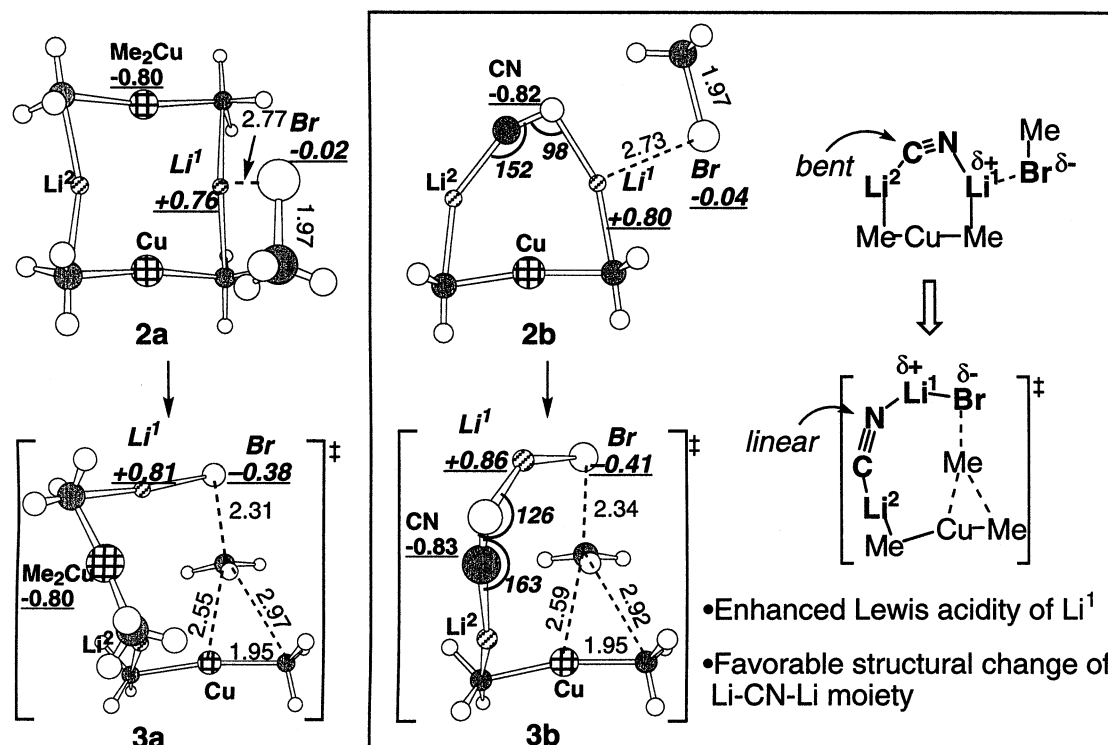


Gilman 型クプラート (**1a**), HOC(**1b**)と臭化メチルの求核置換反応を B3LYP/631AS レベルで検討したところ, **1b** による求核置換反応の活性化エネルギーは **1a** に比べて約 4 kcal/mol 小さく, 実験事実と一致して HOC が高い反応性を有することが分かった(Figure 1).



**Figure 1.** Energetics of the S<sub>N</sub>2 reaction of MeBr with the Gilman reagent (**series a**) or the Lipshutz reagent (**series b**). In parentheses are the results of single point energy calculations with self-consistent reaction field (SCRF) method based on the polarized continuum model (PCM,  $\epsilon = 4.335$  for Et<sub>2</sub>O) at the gas-phase geometries.

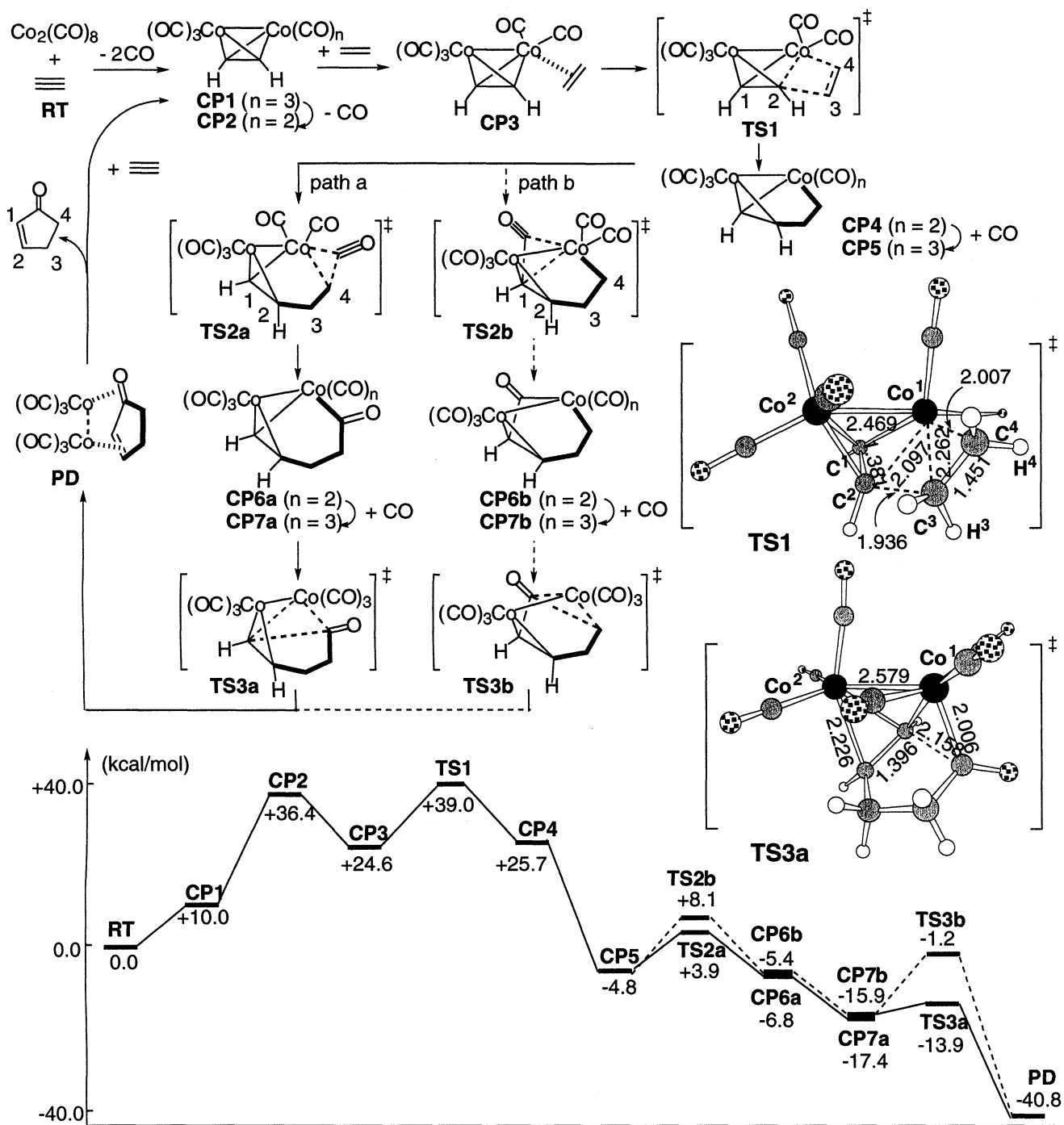
ここで **1a**, **1b** からの錯体(**2**), 遷移構造(**3**)を比較検討すると, Li<sup>1</sup> のルイス酸性は **1b** の方が **1a** に比べて強く, 遷移状態において脱離する Br とより強力に静電相互作用していることがわかる. また遷移状態において Li-CN-Li 骨格は直線状となり, 原系, 錯体におけるひずみが解消されていることがわかった. 即ち, **1b** の高い反応性はクラスター中のシアノ架橋部位の静電的及び構造的特徴に起因することを見いだした(Figure 2). また, **1b** の構造異性体である **1c** についても同様に臭化メチルの求核置換反応を B3LYP/631AS レベルで検討したところ, **1c** は **1a** に比べて約 5kcal/mol 不安定であるものの遷移状態(**3b**, **3c**)ではエネルギー差がほとんどなくなることから, **1b** のみならず **1c** も HOC の反応活性種として存在しうることが示唆された.



**Figure 2.** 3D structures of CP and TS in series a and b optimized at the B3LYP/631AS level. Bond length are in Å and natural charges in underlined bold.

## (2) Pauson-Khand 反応に関する理論的研究

Pauson-Khand (PK) 反応は、コバルト触媒によってアルケン、アルキン、一酸化炭素から一段階でシクロペンテノン誘導体を調製できることから、合成化学的に有用であり以前より注目を集めてきた。ところが位置及び立体選択性等の重要な話題や最近の触媒反応、不斉反応への展開にもかかわらず、現状では反応機構研究はほとんど行われていない。Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO を PK 反応の化学モデルとして B3LYP/631LAN レベルで検討を行った。PK 反応はオレフィン挿入(TS1)、一酸化炭素挿入(TS2)、還元的脱離(TS3)の三段階から構成されており、オレフィン挿入段階が最も高いエネルギー障壁を有する非可逆過程であることを明らかにした (Figure 3)。また TS1 の構造から、置換アルキン、アルケンを用いたときには、C<sup>2</sup>-C<sup>3</sup> 結合形成時の立体反発及び CO 配位子との立体反発により C<sup>1</sup> 炭素上、H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup> に置換基が存在する遷移状態がエネルギー的に有利であると考えられる。即ち、非可逆過程であるオレフィン挿入段階は PK 反応の位置及び立体選択性決定段階であることがわかった(Figure 3)。本反応経路では、反応を通じて Co<sup>2</sup> がアセチレン部位に配位することで、反応中心である Co<sup>1</sup> と反応基質とを架橋している。さらに Co<sup>2</sup> の金属-金属結合を介した共同作用により、オレフィン挿入、一酸化炭素挿入段階において Co<sup>1</sup> に電子的な影響を与えていることがわかった。



**Figure 3.** The 3D structures of TS1 and TS3a and energetics of the PK reaction. Bond length are in Å.

#### 4. 出版実績

1. 中村, 山中, 森, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1826-1827 (2000).
2. 森, 平井, 中村, 中村, *Tetrahedron* **56**, 2805-2809 (2000).
3. 森, 中村, 諸熊, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 7294-7307 (2000).
4. 平井, 中村, 中村, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 11791-11798 (2000).
5. 山中, 中村, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1703-1708 (2001).
6. 中村, 山中, 吉戒, 森, *Angew. Chem. Int. Ed.* 印刷中

分 DU6 施  
 実 48,269  
 許 15,600

表面・薄膜・クラスターの電子状態と反応過程

Electronic state and reaction process of surface, thin film and micro cluster

○島 信幸 (姫路工大理)、小泉裕康、本間健二、馬越健次、宮木 智、西本和子、野沢和生、  
 小林寛昌、渦原伸治、土手 朋

1. 研究目的・内容

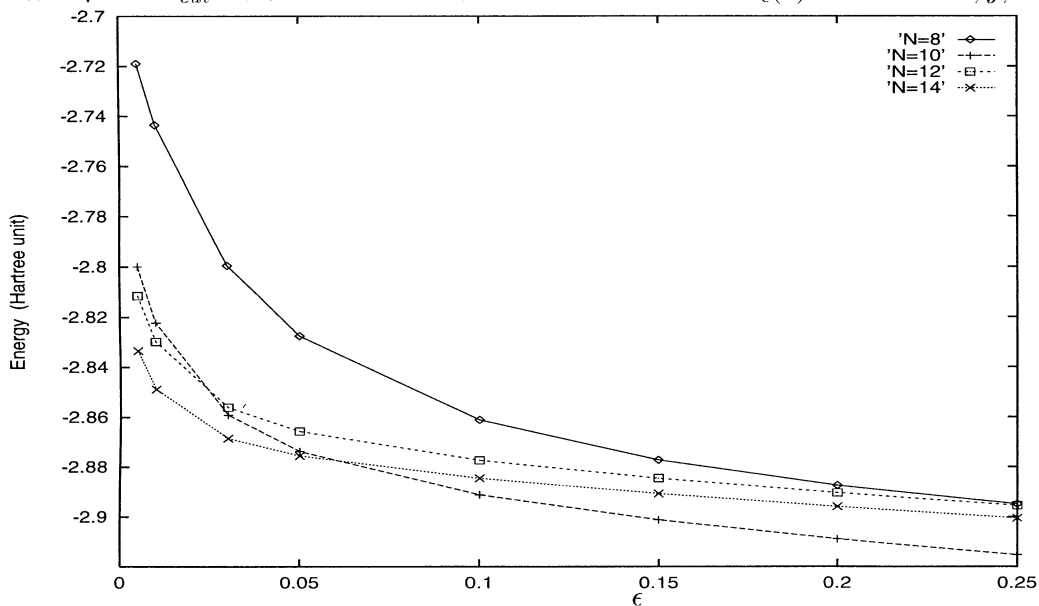
表面・クラスター等の反応動力学に伴う電子移動過程に於て、電子相関を動的過程も含めて理論的に正確に記述することは未だに難しい。我々は従来の電子状態計算をさらに強化・拡張出来る計算方法の一つとして時間発展演算子を用いた数値解法により多電子系の電子相関を記述する事を試みている。この方法は原理的に近似無しで多体系のエネルギー及び波動関数を求めることが可能である一方、電子数の増加に伴い急速に計算に必要な記憶容量及び計算時間が増加するため、多電子系に対する現実的な適用は困難であったが、昨今の急速な計算機事情の発展によりこのような計算も可能となって来た。我々はこの様な観点からこれまで2電子原子系についての基底・励起状態の電子状態を試み多電子系への適用可能性・問題点を検討している。

2. 研究方法・計算方法

チェビシェフ多項式展開法及び実空間数値微分法を用いた時間発展演算子法により任意のエネルギー固有状態及び固有値を計算するための基本的なアルゴリズム、並列処理及び対称性の考慮による計算時間の短縮などの基本的な計算方法の開発はほぼ出来ているので、ここでは多電子波動関数のカスプ条件を効率的に取り入れる事を試みる。これらの方法を用いて2電子原子系の電子状態を電子間クーロン相互作用を変化させることにより系統的に計算し、モデル計算、LSDA,GGAIL,SICなどの密度汎関数法による計算と比較しそれらの計算法の問題点を解析する。

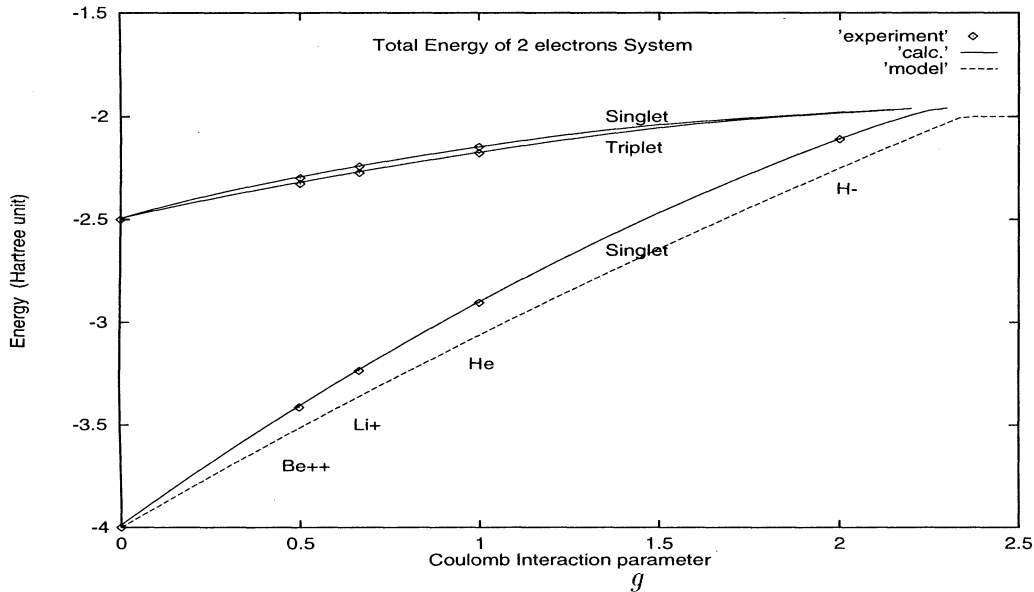
3. 研究成果

クーロン相互作用は荷電粒子間の距離が0になる所で発散するため一般に多電子波動関数はこの特異点でカスプをもたねばならない。多電子波動関数のカスプは、特異点での関数形即ち境界条件として計算に反映するが、その与え方は必ずしも自明では無い。ここでは適当なパラメタを導入してクーロン相互作用の特異性を取りさり、波動関数の特異性を無くす。パラメタを変えながら計算を行い、クーロン相互作用が特異性を持つ場合に計算結果を外挿する事によりカスプ条件が取り入れられると考える。クーロン相互作用  $U(r) = \frac{1}{r}$  の代わりに  $r_{cut} < r$  で  $1/r$ 、 $r = 0$  で  $1/\epsilon$  になるように変形した相互作用  $U_\epsilon(r)$  を次のように与える。  $U_\epsilon(r) = 1/\sqrt{r^2 + \left[ \epsilon \exp\left(-\left(\frac{r}{r_{cut}}\right)^2\right)\right]^2}$   $r_{cut}$  は  $U_\epsilon(r)$  が  $r \rightarrow 0$  で単調に  $1/\epsilon$  になる様に  $\sqrt{2}\epsilon < r_{cut}$  の範囲で選ぶ。電子間クーロン相互作用に  $U_\epsilon(r)$  を用い、各  $x, y, z$  軸方向の格子刻み数





を  $N$  に選んだときの  $He$  原子の基底状態のエネルギーを  $E_{Tot}(\epsilon, N)$  とする。 $N = 8, 10, 12, 14$  について、 $\epsilon$  を変化させたときの  $E_{Tot}(\epsilon, N)$  を図(前頁)に示した。図から分かるように  $N$  が大きくなると  $\epsilon \rightarrow 0$  で  $E_{Tot}(\epsilon, N)$  を外挿出来る領域が広がって行く事が分かる。また  $N$  が大きくなると  $E_{Tot}(\epsilon, N)$  の  $\epsilon$  依存性が小さくなる事が分かる。従って計算精度に応じて  $\epsilon$  をある値に固定して良い。本計算では  $\epsilon = 0.25$  で固定した。以上の方法により 2 電子原子系の基底状態  $(1s)^2 : ^1S_0$  (1 重項) と、励起状態  $(1s)^1(2s)^1 : ^3S_1$  (3 重項) 及び  $(1s)^1(2s)^1 : ^1S_0$  (1 重項) の電子状態を、原子番号を 2 に固定し相互作用パラメータ  $g$  を変化させて計算する。原子番号が  $z$  の原子の全エネルギーは相互作用パラメータ  $g = \frac{2}{z}$  で計算された全エネルギーと次の様に関係づけられる。 $E_g(Z = z, g = 1) = (\frac{z}{2})^2 E_g(Z = z, g = \frac{2}{z})$  基底状態と、2つの励起状態の全エネルギー  $E_g$  を  $g$  の関数として図に示した。



基底状態については  $g$  がおよそ 2.3 を越えると収束が急に遅くなる。励起状態については  $g$  がおよそ 2.2 を越えると収束が急に遅くなる。これは電子状態が 2つの電子が束縛された状態から、一つの電子のみが束縛されているエネルギー連続状態領域に変るためである。2 電子原子  $H^-$ 、 $He$ 、 $Li^+$ 、 $Be^{++}$  の基底状態と、2つの励起状態の全エネルギーの実験から求められた値は  $E_g$  に換算すると次表の様になる。比較の為に対応する計算値も表に示す。計算値と実験値との一致は比較的良いと思われる。

$E_g(\text{experiment})$	$H^-$	$He$	$Li^+$	$Be^{++}$	$E_g(\text{calc})$	$H^-$	$He$	$Li^+$	$Be^{++}$
$(1s)^1(2s)^1 : ^1S_0$		-2.146	-2.240	-2.296		-1.979	-2.146	-2.238	-2.290
$(1s)^1(2s)^1 : ^3S_1$		-2.176	-2.272	-2.325		-1.983	-2.172	-2.265	-2.317
$(1s)^1(1s)^1 : ^1S_0$	-2.111	-2.904	-3.236	-3.414		-2.107	-2.899	-3.229	-3.406

2つの電子が束縛された状態から1つの電子のみが束縛された状態に移る境界はモデル計算(図中破線)によると  $g = 2.343155..$  となり計算で収束が悪くなった  $g$  の値に良く対応している。電子密度汎関数法は固体・表面・分子の多電子状態計算に広く使われ、ある程度の成功を収めている。局所電子密度汎関数法で良く用いられる LSDA による計算では基底状態では  $1.65 < g$  で、励起状態では  $1.45 < g$  で収束する答えが得られ無くなる。また励起状態の  $^1S_0$  と  $^3S_1$  のエネルギー差は実験値の半分以下である。GGA-II による  $H^-$  の  $^1S_0$  状態は実験値とかなりずれた値に収束する。また  $^3S_1$  状態は収束しない。 $Be^{++}$  の  $^3S_1$  状態も実験値からかなりずれてしまう。 $He$ 、 $Li^+$  の励起状態の  $^1S_0$  と  $^3S_1$  のエネルギー差もかなり小さい。GGA-II に SIC 補正をした計算によると  $H^-$  の  $^1S_0$  状態の  $E_g$  の実験値からのずれは改善するが  $^3S_1$  状態については、やはり収束しない。 $Be^{++}$  の励起状態の  $^1S_0$  と  $^3S_1$  状態の大小関係は入れ替わってしまう。また励起状態の  $^1S_0$  の  $E_g$  は実験値から大きくずれる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

島 日本物理学会、 2001年3月東京

分 DV7 施  
 実 443,500  
 許 443,600

熱化学反応および光化学反応に関する理論的研究

Theoretical Studies on Thermal Chemical Reactions and Photochemical Reactions

○齊藤昊, 田林清彦, 高橋修, 岡田和正, 河野明男, 青山淳一, 伊東邦晴, 河野雄次, 萩尾晋介, 吉村敦, 三谷昌輝, 永田武史, 児島眞太郎, 城薮昌則, 塩瀬隆範, 谷本修一郎, 安永健治

### 1. 研究目的・内容

本課題で行った研究の中から以下のテーマについてその結果を簡単に述べる。

- (1) 高エネルギー物質 NTO の初期反応過程に関する研究
- (2) 分子軌道法によるオージェスペクトル計算
- (3) 多成分系に対する BSSE-free SCF 法の開発
- (4) 多光子励起による  $(C_6H_6)_m(CH_3X)_m$  クラスターの解離性イオン化反応
- (5) 高エネルギー物質硝酸尿素の初期反応過程に関する研究

### 2. 研究方法・研究成果

#### (1) 高エネルギー物質 NTO の初期反応過程に関する研究

NTO( 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one) は, RDX 及び, HMX 等の様な通常使用されているニトラミン系爆薬と同等な性能を有し, さらに著しく感度が低い特性を持つ高性能爆薬である。これに関連した, NTO の熱分解反応機構の解明の為の実験及び理論計算は, 既に多くされているにもかかわらず, 未解明である。特に, NTO の著しい低感度をもたらしている, 基本的な要因に関しては全く理解されていない。本研究では, NTO に低感度をもたらしている要因を, 主に衝撃波管を用いた熱分解反応による実験と *ab initio* MO 法の両面から検討している。計算プログラムは Gaussian98 を用いた。b3lyp/6-31G(d,p)レベルにより NTO 2 分子が関与する遷移状態 (TS) の検索を行い,  $CO_2$  を発生する反応経路を明らかにした。今回明らかとなった TS は, NTO<sub>2</sub> 量体からなる TS(I)から始まって, 酸素陥入型の TS(II), 二酸化炭素脱離型の TS(III), 等, 合計 5 個である。これらの結果より, NTO<sub>2</sub> 量体を考えることにより,  $CO_2$  を発生する反応経路が存在することが初めて明らかとなった。

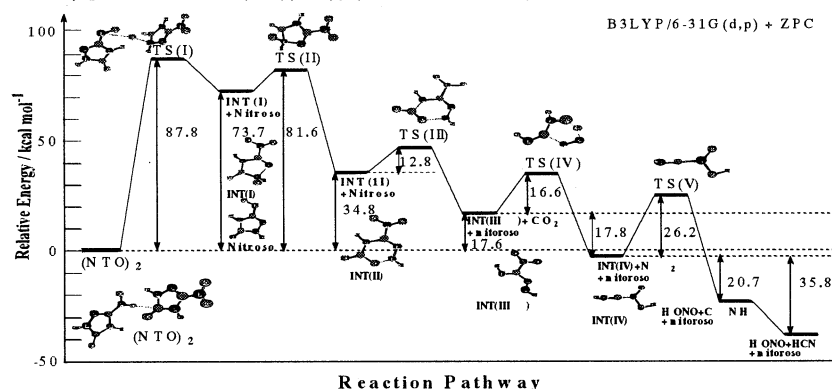


図 1.1

#### (2) 分子軌道法によるオージェスペクトル計算

近年, 内殻電子励起による結合解離反応の実験的研究が進展しており, 反応機構の理論的解析が望ま

れている。反応過程は光励起から Auger 崩壊を経て結合解離へと進行するが、多原子分子の Auger 遷移確率を厳密計算から求めることは困難であり、実験的に興味ある大きな分子へも適用可能な簡便法が必要である。本年度は、プログラムを共鳴 Auger スペクトル計算へと拡張し、実験と理論の比較から近似の妥当性を検討した。計算スペクトルは、以下の計算手法により求めた。基底関数は 2 倍原子価殻基底 + 分極関数の cc-pVDZ を用い、分子構造は B3LYP 密度汎関数計算から決定した。分子軌道は Auger 始状態の 1 重項 1 電子励起配置に対して最適化し、CI 空間は原子価 2 ホール + 励起電子から生成可能な全ての電子配置である。電子密度解析には、Mulliken および Löwdin 近似を適用した。Auger 電子の運動エネルギーは、始状態と終状態の全エネルギー差となる。分子軌道計算からは線スペクトルが得られるので、Gauss 関数で適当な幅をもたせ、連続スペクトルを合成した。

図 2.1 および 2.3 と図 2.2 および 2.4 は、 $\text{CH}_3\text{CH}_3\text{CO}(\text{C}=\text{O}1s \rightarrow \pi^*)$  および  $\text{CH}_3\text{CH}_3\text{CO}(\text{O}=\text{C}1s \rightarrow \pi^*)$  共鳴過程の実験スペクトルと計算スペクトルである。実験と計算の対応関係は、炭素スペクトルでは  $230\text{-}245\text{eV}(\text{実験}) \Leftrightarrow 235\text{-}250\text{eV}(\text{計算})$ ,  $250\text{-}255\text{eV}(\text{実験}) \Leftrightarrow 255\text{-}260\text{eV}(\text{計算})$ ,  $260\text{-}265\text{eV}(\text{実験}) \Leftrightarrow 265\text{-}270\text{eV}(\text{計算})$ , 酸素スペクトルでは  $480\text{-}490\text{eV}(\text{実験}) \Leftrightarrow 490\text{-}500\text{eV}(\text{計算})$ ,  $500\text{-}515\text{eV}(\text{実験}) \Leftrightarrow 510\text{-}525\text{eV}(\text{計算})$  であると考えられる。両スペクトルとも、実験結果と計算結果の対応は、定性的に良好である。他のグループも精力的に Auger スペクトルの計算を行っているが、その対象は基本的な小さい分子のみであり、 $\text{CH}_3\text{CH}_3\text{CO}$  のような複雑で大きい分子に対する結果は、報告されていない。

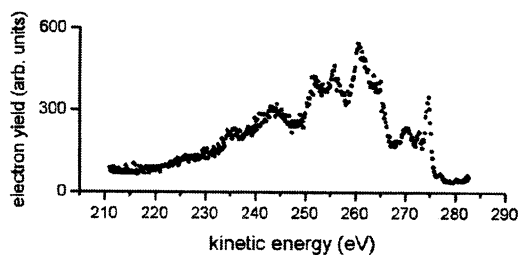


図 2.1

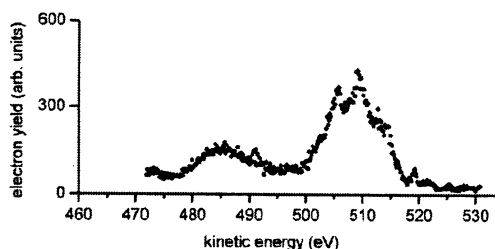


図 2.3

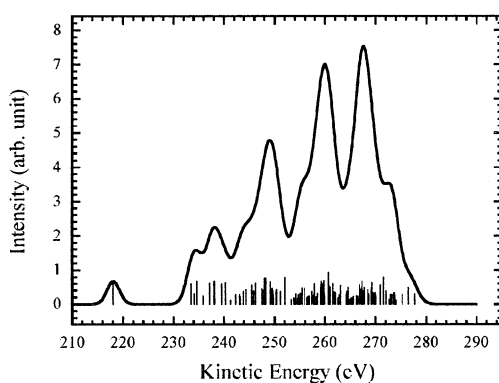


図 2.2

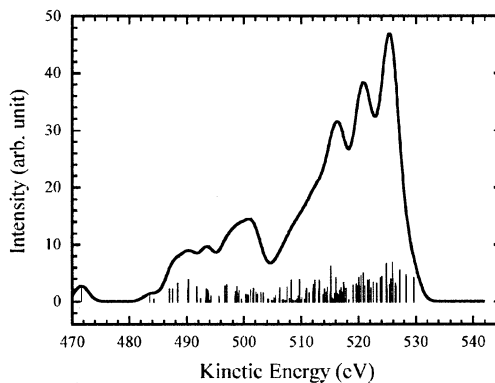


図 2.4

### (3) 多成分系に対する BSSE-free SCF 法の開発

近年分子間相互作用の重要性が言われて久しい。分子軌道法において分子間相互作用エネルギーを定量的に求めるには基底関数の不完全性に起因する誤差 BSSE を取り除く必要がある。この度我々は Gianinetti らの SCF-MI 法を射影演算子を用いて再定式化し、さらに多成分系へ容易に発展可能な方程式を導出した。ここでは Locally Projected SCF(LP SCF)と呼ぶ。

$$(1 - \hat{P}_{notA}) \hat{F} (1 - \hat{P}_{notA}) | a_i \rangle = (1 - \hat{P}_{notA}) | a_i \rangle > \epsilon_i$$

ここで  $| a_i \rangle$  は分子 A の被占軌道で、非直交 MO を用いる。  $P_{notA}$  は分子 A を除く構成分子の効果を取り除く射影演算子である。この方程式は 2 成分系で提案された SCF-MI 法の拡張系であるが、容易に UHF 法など様々な理論に応用でき、見通しが明るい。

$(H_2O)_n$  に対してテスト計算を行った。図 3.1 が  $(H_2O)_2$  における基底関数依存性、図 3.2 が cc-pVDZ によるクラスターサイズ依存性である。LP SCF による結合エネルギーは基底関数、クラスターサイズを大きくするにつれて一定値に近づき、また従来の方法と比べるとやや小さな値となることがわかった。今後電子相関を入れた手法の開発に取り組む予定である。

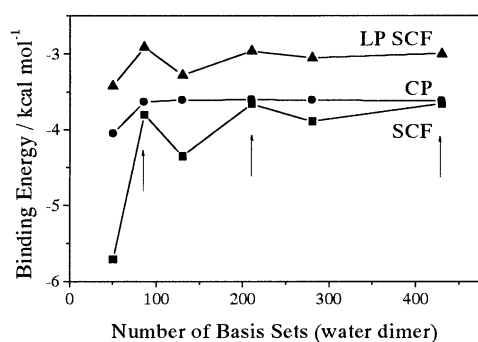


図 3.1

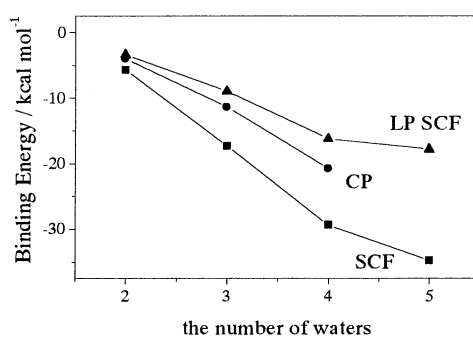


図 3.2

#### (4) 多光子励起による $(C_6H_6)_n(CH_3X)_m$ クラスターの解離性イオン化反応

分子クラスターの光イオン化分光から、クラスターの安定化構造や解離過程に至る励起状態の相互作用および反応ダイナミクスについて重要な情報が得られる。今回、ベンゼン環と相互作用している  $(C_6H_6)_n(CH_3X)_m$  クラスター ( $X=I$ ) を紫外多光子イオン化し、飛行時間型質量分光により親クラスターイオンとフラグメントイオン  $CH_3 \cdot (C_6H_6)^+$  を観測した。また、これらの実験結果から非経験的分子軌道計算法を用いて中性・イオン性クラスター、生成物イオンの構造と全エネルギーを求め、生成物に至る解離反応の微視的機構を検討した。生成物  $CH_3 \cdot (C_6H_6)^+$  は、衝突過程を含まない孤立状態の  $(C_6H_6)_n(CH_3X)_m$  クラスターからの光励起で生成することが実験的に解っている。  $X=I$  原子に Wadt と Hey の ECP と DZ 型の基底を用いた MP2/6-31G(d) 計算では、中性の  $(C_6H_6)(CH_3X)$  は図 4.1 のように  $CH_3$  サイトをベンゼン環の内側に配位しており、外側に位置する  $I$  は  $CH_3I$  の解離により容易に脱離すると考えられ、  $CH_3 \cdot (C_6H_6)^+$  の生成を支持する。さらに、生成物  $CH_3 \cdot (C_6H_6)^+$  として化学結合を形成するメチルシクロヘキサジエニルカチオン (MCD, 一重項) と、そのまま錯体として存在可能な三重項状態が予測できる。反応の余剰エネルギーとベンゼン錯体のサイズおよび結合エネルギーから考慮すると、媒体分子になっている  $C_6H_6$  と  $CH_3I$  の顕著な蒸発が示

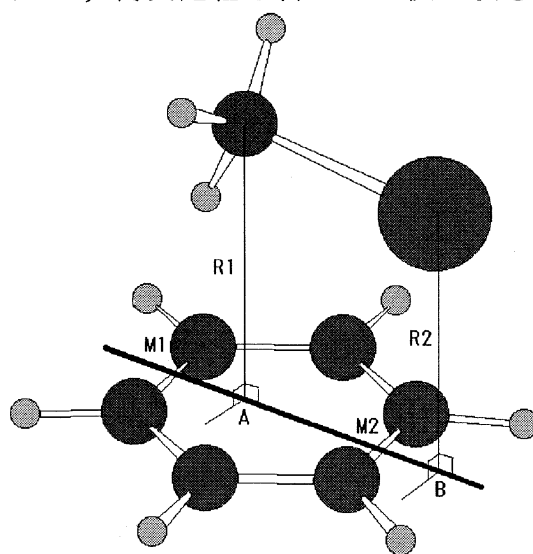


図 4.1

唆され、安定な MCD カチオンが生成していると結論できる。

#### (5) 高エネルギー物質硝酸尿素の初期反応過程に関する研究

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

従来、硝酸尿素は、硝酸イオンとプロトン化した尿素が単純にイオン性の結合を形成していると考えられて来たが、電子相関を考慮した *ab initio* MO 法 による検討の結果、水素結合性による結合が主であることが示唆された。更に、硝酸尿素の初期反応性に関する分子内水素移動が関与した、TS の探索を試みており、実験値との対応について詳しく検討する予定である。

### 3. 発表・出版実績または予定

永田, 田林, 高橋, 齊藤, 第 16 回化学反応討論会 2000 年東広島

安永, 田林, 永田, 杉原, 高橋, 齊藤, 第 16 回化学反応討論会 2000 年東広島

伊東, 高橋, 齊藤, 分子構造総合討論会 2000 年東京

三谷, 高橋, 齊藤, 岩田, 分子構造総合討論会 2000 年東京

安永, 田林, 青山, 齊藤, 分子構造総合討論会 2000 年東京

高橋, 三谷, 齊藤, 岩田, 分子構造総合討論会 2000 年東京

高橋, 河野, 永田, 齊藤, 西尾, 第 15 回基礎有機化学連合討論会 2000 年 9 月

塩瀬, 岡田, 高橋, 齊藤, 日本化学会九州支部・同中国四国支部合同大会 2000 年鹿児島

萩尾, 河野, 高橋, 齊藤, 日本化学会九州支部・同中国四国支部合同大会 2000 年鹿児島

永田, 高橋, 齊藤, 岩田, 日本化学会第 79 回春季年会 2001 年神戸

児島, 田林, 齊藤, 太田, 市川, 井藤, 日本化学会第 79 回春季年会 2001 年神戸

河野, 高橋, 岡田, 田林, 齊藤, 第 38 回燃焼シンポジウム 2000 年東京

河野, 日本化学会中国四国支部第 33 回化学懇談会 2000 年松山

高橋, 三谷, 齊藤, 岩田, PACIFICHEM, Honolulu, 2000 年 12 月

田林, 安永, 青山, 児島, 齊藤, PACIFICHEM, Honolulu, 2000 年 12 月

E.O.Sako, Y.Kanameda, E.Ienaga, M.Mitani, O.Takahashi, K.Saito, S.Iwata, S.Wada, T.Sekitani, and K.Tanaka, *J. Elec. Spec. Related Pheno.*, 114-116(2001)591.

O.Takahashi, N.Kurushima, A.Kawano, K.Saito, *Chem. Phys. Lett.*, 338(2001)398.

O.Takahashi, K.Itoh, A.Kawano, K.Saito, *J. Mol. Struct.(THEOCHEM)*, in press.

Y.Kohno, O.Takahashi, K.Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, to be submitted.

T.Nagata, O.Takahashi, K.Saito, S.Iwata, *J. Chem. Phys.*, to be submitted.

O.Takahashi, Y.Kohno, S.Iwasaki, K.Saito, M.Iwaoka, S.Tomoda, Y.Umezawa, S.Tsuboyama, and M.Nishio, *J. Chem. Soc. Perkin2*, to be submitted.

分	DV5 施
実	4,822
許	15,200

## 分子集合体の構造化学

## Structural Chemistry of Molecular Assemblies

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

### 1. 研究目的・内容

化学の分野において現在、密度汎関数法(DFT)が急速に浸透しはじめている。比較的少ない計算時間で、post-HF法程度の精度で計算を可能とするこの手法は、構造化学や振動分光学の分野においても極めて有望な理論的手法である。我々の昨年プロジェクトでは、分子の配座エネルギーや分子振動を計算するうえで、Becke 3 タイプのDFTがもっとも良好な結果を与えることを報告した。今回は、Becke 3 タイプのDFTのもとで、我々が提唱するWavenumber-linear Scaling (WLS) 法に基づいた振動解析を生体分子系に適用したので報告する。

### 2. 研究方法・計算方法

取り扱った化合物は、レチナールや $\beta$ -カロテン等の生体色素のモデルとなるポリエン化合物として1,3,5,7,9-デカペンタエンを、核酸塩基としてアデニンとチミンおよびこれらの塩基対である。DFTによる振動計算は、GAUSSIAN 98によりB3LYP法で行った。

### 3. 研究成果

#### (1) ポリエン化合物

代表的な生体色素であるカロテノイドは直鎖ポリエン構造をもち、共鳴ラマン分光法により多くの研究がなされてきた。そして、 $\pi$ 電子が共役するC=C結合の同位相伸縮振動モードの振動数は、最短のポリエンであるブタジエンが $1640\text{cm}^{-1}$ であるのに対し、無限鎖ポリエンと考えられるポリアセチレンでは $1460\text{cm}^{-1}$ 付近にまで低波数シフトすることが知られている。このような挙動を示すポリエンの分子力場は、電子相関を考慮しないHF法では再現できなかった。今回は、あらためてポリエンの振動計算をB3LYP/6-311+G\*\*を用いて行い、WLS法により補正した結果、C=C伸縮振動のすべての位相のモードが実測値をよく再現した。デカペンタエンについて行った結果を図1に示す。

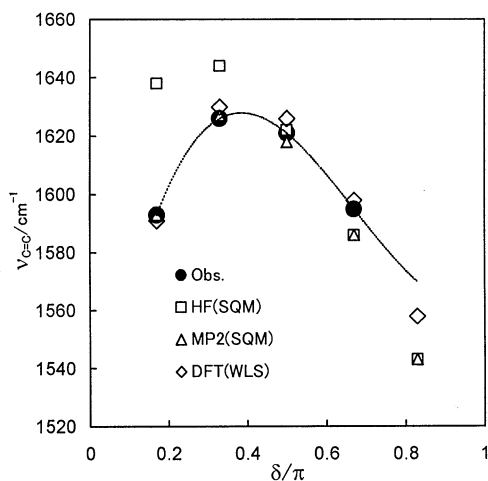


図1. デカペンタエンのC=C伸縮振動の分散曲線(SQMはScaled Quantum Mechanical法による補正)

## (2) 核酸塩基

表1にアデニンの環が変形する振動モードについて実測値とB3LYPで計算後WLS補正した計算値を示す。二つの基底関数系で実測波数値をよく再現しているようすがわかる。また、塩基対での6-31G\*による計算時間は6-311+G\*\*の約10分の1であるが、WLS補正した計算波数値は両者でほぼ一致した。このことからWLS法は、比較的大きな生体分子の振動スペクトルの解析を高いパフォーマンスで実現することが期待できる。

表1. アデニンの振動計算の結果

実測値 <sup>a)</sup>	計算値 <sup>b)</sup>	計算値 <sup>c)</sup>	誤差 <sup>d)</sup>
698	716	715	-2.44%
1032	1058	1061	-2.81%
1127	1119	1119	0.71%
1290	1295	1299	-0.70%
1328	1323	1324	0.30%
1419	1396	1394	1.76%
1474	1460	1464	0.68%
1482	1472	1475	0.47%
1599	1561	1561	2.38%
1612	1586	1583	1.80%

## (3) 結論

本研究の結果、B3LYP/6-311+G\*\*レベルでのDFTを用いることにより、生体分子と関連した化合物について、きわめて信頼性の高い振動波数値を得ることが可能であることが明らかにされた。赤外・ラマンスペクトルの正しい振動の帰属は、生体分子の構造と機能を解明していくうえで極めて重要である。WLS法が、今後の振動スペクトルの解析に基づいた構造化学・構造生物学の発展に重要な寄与をなすものと期待される。

<sup>a)</sup> Nowakらによるマトリックス単離法による結果

<sup>b)</sup> 6-311+G\*\*でのWLS補正波数値 <sup>c)</sup> 6-31G\*での

WLS補正波数値 <sup>d)</sup> 実測と6-31G\*のものとの誤差

振動数の単位は $\text{cm}^{-1}$

## 4. 発表・出版実績または予定

大野, 福田, 吉田, 玉置, 松浦, J.Mol.Struct.,553(1-3),49(2000)

吉田, 江原, 松浦, Chem.Phys.Lett.,325(4),477(2000)

大野, 栗山, 福田, 吉田, 松浦, Chem. Lett.,2000(12),1406(2000)

原田, 吉田, 大野, 松浦, 張, 岩岡, 友田, J. Phys. Chem. A, 印刷中

吉田, 武田, 岡村, 江原, 松浦, J. Phys. Chem. A, 投稿予定

松浦, 吉田, Handbook of Vibrational Spectroscopy Vol. 3, Wiley, Chichester, 印刷中

吉田, 松永, 今林, Z. S. Nickolov, 松浦, XVIIth Int. Conf. on Raman Spectrosc., 北京 (2000)

原田, 吉田, 大野, 松浦, 張, 岩岡, 友田, XVIIth Int. Conf. on Raman Spectrosc., 北京 (2000)

吉田, 武田, 岡村, 江原, 松浦, The 1<sup>st</sup> Int. Conf. on Advanced Vibrational Spectrosc., Turku, 予定

吉田, 江原, 松浦, 2000計算化学討論会, 2000年6月東京

吉田, 松永, 松浦, 2000計算化学討論会, 2000年6月東京

吉田, 武田, 岡村, 松浦, 分子構造総合討論会, 2000年9月東京

原田, 吉田, 松浦, 張, 岩岡, 友田, 分子構造総合討論会, 2000年9月東京

福田, 栗山, 吉田, 大野, 松浦, 水田, 三吉, 分子構造総合討論会, 2000年9月東京

濱田, 多賀, 吉田, 第31中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2000年9月豊田市

吉田, 武田, 岡村, 江原, 松浦, 第23回情報化学討論会, 2000年10月京都

福田, 木下, 栗山, 吉田, 大野, 松浦, 日本化学会九州支部・同中国四国支部合同大会, 2000年10月鹿児島市

吉田, 化学ソフトウェア学会2000年会, 2000年11月つくば市

吉田, 松浦, 日本化学会第79春季年会, 2001年3月神戸市

原田, 吉田, 松浦, 日本化学会第79春季年会, 2001年3月神戸市

大倉, 黒岩, 原田, 吉田, 松浦, 日本化学会第79春季年会, 2001年3月神戸市

## 化学反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究

分 DW5 施  
実 218,318  
許 320,000

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

○山下晃一、中島徹、大脇創、中山哲、阿部孝俊、村井隆彦、島村淳一、宮腰穂  
(東大院工)

#### Al-CVD における薄膜成長に関する理論計算

#### 1. 研究目的・内容

LSI 回路中にアルミニウム配線を作成する技術として化学気相成長(CVD)の応用が期待されている。本研究では表面モデルとしてアルミニウムクラスターを、量子化学計算法として密度汎関数法を用いて、 $\text{AlH}_3$  を含む有機アルミニウムガスを材料とする Al-CVD の表面反応を理論的に検討し、Al の膜成長機構の解明を試みた。

#### 2. 研究方法・計算方法

Al 表面モデルとして、1 層目が 12 個、2 層目が 6 個の計 18 個の Al 原子からなるクラスター(Al18 クラスター)を使用した。また、1 層目が 12 個、2 層目が 12 個、3 層目が 7 個の計 31 個の Al 原子からなるクラスターを用いて Al18 クラスターの妥当性を調べた。計算方法としては DFT (密度汎関数法) の一種である B3P86 を用いた。基底関数としては LanL2DZ を用いた。さらに、分極関数として H 原子には p 関数を、炭素原子とアルミニウム原子には d 関数を加えた。計算にはプログラムパッケージ Gaussian98 を用いた。

有機アルミニウムガスとしてジメチルエチルアミンアラン (DMEAA) を用いた場合、DMEAA は Al 表面に吸着した後、 $\text{AlH}_3$  と DMEA に解離し DMEA が脱離する。そこで、Al 表面上に残る  $\text{AlH}_3$  の水素解離反応を考え、反応物及び遷移状態の構造・全エネルギー・基準振動を求め、遷移状態理論により反応速度定数を算出した。さらに、Wigner の式からトンネル効果補正を計算した。

#### 3. 研究成果

Al18 原子からなるクラスターと Al31 原子からなるクラスターを用いて  $\text{AlH}_3$  と表面との間の振動数を求めた結果、両者の間に良い一致が見られた。(この振動解析では 2 次微分を計算した後に表面クラスターを構成する Al 原子の質量を事実上無限大にすることによって表面振動を取り除いている。) そこで、計算規模が縮小でき、再現性の点においても妥当である Al18 クラスターを表面モデルとして以後の計算をおこなった。

表面上での  $\text{AlH}_3$  からの H の解離、 $\text{AlH}_2$  からの H の解離及び AlH からの H の解離での活性化エネルギーはそれぞれ 4.6、8.3、13.5 kcal/mol であった。最も活性化エネルギーが高い素反応過程は AlH からの H の解離であり、これが Al-CVD における律速過程であると考えられる。

本研究では、遷移状態理論により DMEAA を材料ガスとする Al-CVD における各素反応過程の反応速度定数を求めた。この結果から様々な条件での表面成長反応シミュレーションが可能となり、反応条件の絞り込み等への応用が期待できる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

J. Manz, H. Naundorf, K. Yamashita and Y. Zhao *J. Chem. Phys.* 113, 8969-8980 (2000)

K. Mishima and K. Yamashita *J. Phys. Chem. A* 105, 2867-2878 (2001)

T. Matsuwaki, T. Nakajima, K. Yamashita *Journal de Physique* 印刷中

M. Nakatomi, T. Nakajima, K. Yamashita *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 投稿中

Tatsuo Tanaka, Tohru Nakajima, and Koichi Yamashita *Thin Solid Films* 投稿中

Tatsuo Tanaka, Tohru Nakajima, and Koichi Yamashita *Thin Solid Films* 投稿中

G. Katz, K. Yamashita, Y. Zeiri, and R. Kosloff *J. Chem. Phys.* 投稿中



## 炭素電極表面 - プロトン間における電子移動と電場効果：

### 密度汎関数法と Anderson-Newns ハミルトニアン解析を用いた理論的研究

### Electric Field Effects on Electron Transfer between $H^+$ and Carbon-Based Electrode Surfaces:

#### A DFT and Anderson-Newns Hamiltonian Analysis Study

1. 研究目的 ホウ素をドーピングしたダイヤモンドは、その高電気伝導性や広い電位窓、低い残余電流を有するという特徴から、優れた電極として注目されているが、基本的特性の発現機構に関する理論的追求の余地は残されているといえる。本研究では、炭素電極表面とプロトン間における電子移動とその電場の影響を調べ、ホウ素をドーピングしたダイヤモンド電極が有する広電位窓、低残余電流の発現機構の理論的説明を試みた。

2. 研究方法 ダイヤモンド表面 (DS) とグラファイト表面 (GS) をクラスターでモデル化し、表面-吸着子 (モデルとしてプロトン) 相互作用系の電子状態と電場の影響を、密度汎関数法 (B3LYP/LanL2DZ レベル) で決定した。更に表面-プロトン間における電子移動過程についてより詳細に検討するために、Anderson-Newns ハミルトニアン解析を行なった。この Anderson-Newns ハミルトニアンは、調和振動子近似で表わされた溶媒分子の熱運動によって引き起こされる吸着子-表面間電子移動を扱うモデルハミルトニアンである。グリーン関数法に基づいてそのハミルトニアンから吸着子の電子状態密度を計算し、その電子状態密度から吸着子上の電子数  $\langle n \rangle$  を溶媒熱運動座標  $Q$  の関数として求めることが出来る ( $Q$ - $\langle n \rangle$  曲線)。尚、この解析に必要な吸着子-表面間のカップリング定数は、NBO 解析で求めた重なり積分を用い、Wolfsberg-Helmholz 近似に基づいて計算した。尚、密度汎関数法および NBO 解析は Gaussian 98 を用いて行なった。

3. 研究成果 吸着子の電子状態密度については、主にグラファイト電極モデルの場合は表面の  $\pi_{C-C}$  軌道との相互作用、ダイヤモンド電極モデルの場合は表面の  $\sigma_{C-H}$  軌道との相互作用にそれぞれ起因するピークが確認できた。その電子状態密度スペクトルの電場によって引き起こされるシフトの幅は DS < GS であった。電場による  $Q$ - $\langle n \rangle$  曲線の臨界点 (一般的に、得られる  $Q$ - $\langle n \rangle$  曲線は階段関数的な形を持ち、その臨界点を仲立ちにして吸着子上の電子数が溶媒熱運動 ( $Q$ ) によって変化する) のシフト幅は、電子状態密度スペクトルのシフト傾向を反映して、DS < GS であった。すなわちこれは、ダイヤモンド電極表面からプロトンへ電子移動を起こすために高いバイアスを印可する必要があることを示している。この小さいシフト幅は、軌道相互作用理論に基づく考察によると、プロトン-表面間相互作用の最安定点での両者の軌道間の重なり積分がグラファイト表面の場合と比較して小さいことに起因していることがわかった。またダイヤモンド電極モデルの  $Q$ - $\langle n \rangle$  曲線では、 $Q=0$  付近における  $\langle n \rangle$  の値、そして電場を印可した場合の  $Q=0$  付近における  $\langle n \rangle$  の値の変化幅が、グラファイト電極モデルの場合と比較して非常に小さいことがわかった。すなわちこれは、ダイヤモンド電極の残余電流が小さいことを示している。このように本研究では、ダイヤモンド電極の広い電位窓 (高過電圧) と吸着子-ダイヤモンド表面間の弱い相互作用との関連を解明した。

#### 4. 発表・出版実績

- ・大脇、山下 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies / 米国ハワイ州ホノルル / 2000年12月
- ・大脇、村井、山下 Bulletin of the Chemical Society of Japan (投稿予定)

# Si 酸化表面からの Xe 光誘起脱離に関する理論的研究

## Theoretical study on the photo-stimulated desorption of Xe from an oxidized Si(100) surface

### 1. 緒言及び目的

近年の超高真空技術とフェムト秒パルスレーザーの発達により、固体表面での光化学過程において、従来の熱的な過程とは異なる多くの現象が観測されている。そのような多くの光化学過程の中で、表面吸着分子の光誘起脱離 (Photo-Stimulated Desorption PSD) は現象を理解するうえで基礎となる反応である。

最近、総研大の松本グループによって行われた、Si(100)酸化表面からの Xe の光誘起脱離実験において 0.80eV、0.25eV という大きな並進エネルギーを示す二つのピークが観測された。特に、並進エネルギーの大きなピークは入射光のエネルギーが 3.5eV 以下では観測されないことから、何らかの電子励起状態が関与した結果、脱離が起きているのではないかと考えられる。しかしながらはっきりしたことはわかっていない。そこで本研究ではこの光誘起脱離過程の理論モデルを構築し、脱離機構を明らかにすることを目的とする。

### 2. 方法

PSD の主な機構として、Menzel-Gomer-Redhead (MGR) モデルと, Antoniewicz モデルの二つが考えられている。どちらのモデルにおいても基底状態と励起状態で吸着種の平衡位置が異なることから、励起に伴い運動エネルギーが生じ、脱離が起きる。現在の系においてこれらの機構で脱離が起きているかどうかを調べるためポテンシャルエネルギー曲線 (PEC) を求めることにした。酸化された Si(100)表面をクラスターモデルで表し、吸着サイトは酸化による変化を評価するためにダングリングボンド上と酸素上を考える。基底関数系は LanL2DZ、O、Si、Xe に *d* 軌道分極関数を加え、O、Si には *p* 軌道 diffuse 関数を加えている。計算方法は基底状態では MP4(SDQ)、励起状態では CASSCF である。使用したプログラムは基底状態に関する計算では Gaussian98、励起状態では Molpro 2000 である。

また、脱離過程は波束計算により記述し、電子緩和の影響を Gadzuk モデルにより考慮した。

### 3. 成果

Xe の吸着した Si 酸化表面において、電子励起状態で引力的な PEC が見られた。Si 表面のバックボンドの酸化を考慮したモデルにおいて、励起エネルギーが実験値よりやや大きいものの、Xe が表面に強く束縛されている状態の存在が確認された。この PEC への励起によって引き起こされる脱離は、妥当な平均寿命で平均並進エネルギーの実験値を再現できた。

### 4. 発表・出版実績または予定

阿部、山下 分子構造討論会、2000年9月東京

阿部、山下 環太平洋国際化学会議、2000年12月ハワイ

阿部、山下 Chem. Phys. Lett. 投稿中

経路積分モンテカルロ法を用いた  $Ak \cdot He_N$  ( $Ak=Li, Na, K$ ) クラスターの  
構造と吸収スペクトルに関する理論的研究

Path integral Monte Carlo study on the structure and absorption spectra  
of alkali atoms (Li, Na, K) attached to superfluid helium clusters

### 1. 研究目的・内容

最近の実験技術の進歩により、量子ヘリウムクラスターに原子や分子を付着させることが可能となり、超流動性と関連してその特異な性質に関心が集まっている。しかし、その微視的性質に関する理論的研究は量子多体系を取り扱う困難さのために十分に行われていないのが現状である。本研究では、経路積分モンテカルロ法 (PIMC 法) を用いて、Scoles らによって実験が行われたアルカリ原子 (Li, Na, K) を付着させたヘリウムクラスターの構造を決定し、アルカリ原子の  $^2P \leftarrow ^2S$  に相当する吸収スペクトルを求め、実験結果と比較し特徴を解釈する。

### 2. 研究方法・計算方法

経路積分モンテカルロ法はいわゆる「同型ネックレス」の考え方である。本研究では、ヘリウム原子はボーズ統計に従うので、密度行列は原子の交換に対しての対称性を満たすように構築されている。全体のポテンシャルは2体ポテンシャルの和とし、He-He間にはAzizらのポテンシャルを用い、Ak-He間に関してはab initio計算を行う。配位積分と置換に対しての和はモンテカルロ法を用いるが、収束を速めるために通常の方法を拡張したMultilevel法で計算を行う。吸収スペクトルは半古典的な方法を利用し、励起状態に対するポテンシャルは、スピン軌道相互作用を含めたDIM(Diatomics-in-Molecules)法で構築する。その際必要となる  $Ak(^2P)$ -He間のポテンシャルも高精度のab initio計算を行う。

### 3. 結果

Ak-He間のポテンシャルであるが、基底状態 ( $Ak(^2S)$ -He) の結合エネルギーはHe-He間と比較して数倍小さかった。励起状態は、 $A^2\Pi$ に関しては強い結合力が働き、 $B^2\Sigma$ に関しては反発ポテンシャルとなっていた。

PIMC計算は実験での温度に近い  $T=0.5K$  で行い、ヘリウム原子は300原子まで扱った。結果、アルカリ原子は超流動状態にあるヘリウムクラスターの表面のくぼみに付着しており、クラスターのサイズが大きくなるにしたがって、くぼみも大きくなることがわかった。Ak-He<sub>300</sub>に対して計算されたアルカリ原子のクラスターへの結合エネルギーは、液体ヘリウムの表面に対して行われた密度汎関数法の結果とよい一致を示した。スペクトルに関しては、これまで連続体近似での定性的な理解にとどまっていたが、クラスターのサイズを変化させアルカリ原子近傍の構造の変化による影響を詳細に調べた。その結果、Na-He<sub>300</sub>とK-He<sub>300</sub>に関しては  $D_1$  と  $D_2$  に相当するピークの相対的強度やシフト量、線幅など実験結果を全体的によく再現し、特徴を簡単なモデルで解釈し、説明することができた。Li-He<sub>300</sub>に対してはシフト量の一致は良くないが全体の形状は実験結果をよく再現した。全体的にblue shoulderが実験結果と比較して弱いのはヘリウムクラスターの表面モードが関与していると考えられる。また、静的な観点から十分にスペクトルを再現できたことは、ヘリウムクラスターの内部での素励起(フォノン・ロトン)がほとんど影響を与えていないことを意味している。

### 4. 発表・出版実績または予定

A. Nakayama and K. Yamashita, J. Chem. Phys. **112**, 10966-10975 (2000).

A. Nakayama and K. Yamashita, J. Chem. Phys. **114**, 780-791 (2001).

A. Nakayama and K. Yamashita, Pacificchem 2000, Honolulu, Hawaii, December 2000

分 D×6 施  
実 338,518  
許 399,600

# 第一原理電子構造計算に基づく物質設計

## Material Design based on First Principle Electronic Structure Calculations

(東大・工学系・物理工学)° 藤原毅夫, 山元進, 星健夫, 山崎敦嗣

銅酸化物高温超伝導体やマンガン化合物などの種々の遷移金属化合物は、基礎科学的立場および応用の両面から、その重要性は広く認められている。これらの物質は、電子間の相互作用が強く、強相関電子系と呼ばれている。このような、従来知られていなかった物性を示す物質の、機能を知りあるいは物性を制御するためには、第一原理電子構造計算が大変に重要かつ有用な役割を果たすと期待されている。通常物質の電子構造理論に対しては密度汎関数理論、特にその局所密度近似が大変有効であることは良く知られている。一方、強相関電子系に対する研究が進み、実験と理論との詳しい対比が進むにしたがい、密度汎関数理論の不充分さが認識されるようになってきた。

我々のグループの第1の課題は、このような背景の元に、密度汎関数理論の枠を超える新しい方法論を開発し、あるいはそれらを現実の物質に適用し、様々な物質開発に資することである。ここでは強相関電子系を取り扱う方法として、自己相互作用補正、LDA+U、GW近似、あるいは動的平均場近似といったものを考える。

我々の研究グループの第2の課題は、現実的に重要である、巨大かつ複雑な系（たとえば点欠陥、点転移、界面を含む系、あるいは高分子など）の電子構造に関する計算技術開発と応用である。

具体的な研究内容は以下のとおりである。

- [1] 強相関電子系に関する方法論および物性の研究.
  - (1-1) LDA+U法の研究と強相関電子系への適用.
  - (1-2) GW近似の定式化と計算プログラムのコード化.
- [2] 巨大かつ複雑な系の電子構造に関する研究.
  - (2-1) 第一原理電子構造計算のオーダーN法の開発.
  - (2-2) 第一原理分子動力学シミュレーション法の開発と応用.

## 1 強相関電子系に関する方法論および物性の研究.

### 1.1 LDA+U法の研究と強相関電子系への適用

われわれは本プロジェクト以前に、DFT法あるいはDFT-LDAにおける自己相互作用補正(LDA-SIC=LDA self-interaction correction)を開発し詳細に検討した。LSD-SICに関してはレビュー[TM-1]において我々の仕事に加えて他グループの研究成果を含めた全般の解説を述べた。そこでは遷移金属酸化物の電子構造については固有状態の性質を光電子分光実験の結果と比較して議論した。

LDA-SICやGW近似は原理的な方法で大変魅力的である。しかし実験的にひろく興味を持たれている様々な系では単位胞に沢山の原子を含んでいたりあるいは複雑な局所歪が系の安定性に本質的であったりするために、それらの系にGW近似やLDA-SICを適用す

るのは困難であることが多い。

最近注目されている LDA+U(あるいは LSDA+U) では、密度汎関数理論の全エネルギー汎関数に加えて、電子間相互作用の揺らぎをハバード・ハミルトニアンで付け加える。これにより電子間に働くハバードタイプの強いクーロン相互作用は採り入れることができ、ハバードギャップを計算の中に取り込むことができる。LDA+U は GW 近似の静的極限として理解することができ、取り扱いが簡便で信頼性の高い方法である。

我々は M. Korotin (Russia) と共同で、タイトバインディング LMTO (TB-LMTO) 法およびフルポテンシャル LMTO (Full-potential LMTO) 法の枠内で回転不変な形式で LDA+U 法のコードを作成した。現在、この方法をマンガン・ペロブスカイトその他に適用している。[TM-2], [TM-3]

特に [TM-2] では、 $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$  強磁性絶縁相において、実験的に見出されていない軌道・電荷秩序状態を見出した。これにおいては主にマンガニオンに乗ったホールが 2 次元平面上でストライプを形成している。

[TM-3] は Ni 系における磁性と電子構造を論じた。 $\text{YNiO}_3$  では charge disproportionation と呼ばれる Ni 電荷の分離、 $2\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Ni}^{4+}$  を見出した。これは Y の原子半径が小さいために平均的に大きなひずみを全体で担うと、結晶場効果により  $\text{Ni}^{3+}$  が不安定になり、むしろ原子半径の小さな  $\text{Ni}^{4+}$  と大きな  $\text{Ni}^{2+}$  に分離した方が安定になるというものである。また  $\text{NdNiO}_3$  では、電荷整列や軌道整列は Ni サイトでは現れず、むしろ酸素サイトで現れる。そのためにこの系は、J-T 変形もないにもかかわらず絶縁体となることが示された。

## 1.2 GW 近似の定式化と計算プログラムのコード化

多くの物質では、密度汎関数理論 (DFT) に基づいて広範な物質の第一原理電子構造計算が行なわれ大きな成功を収めている。しかし既に説明したようにその欠点も明らかになった。半導体のバンドギャップが正しく求められないことや、強相関電子系では正しい基底状態すら予測できないことがある等などが欠点として知られている。

GW 近似は DFT のような基底状態の変分原理に基づいているのではなく、多電子の動的遮閉効果を最低次の範囲で取り込む方法である。したがってバンドギャップが正しく得られるであろうと考えられるだけでなく、一般的に励起状態も取り扱うことができる。

我々は多チャンネル LMTO 法のもとで GW 近似を定式化した。GW 近似では高次の励起状態まで摂動の形で取り込むため、多チャンネル LMTO 法で広いエネルギー範囲まで取り扱えるようにしておく必要がある。強相関電子系に対する方法論として、LDA + U 法に比べても、GW 近似が最も形式的に満足のいく形である。我々は、交換積分に計算に LMTO 法の構造因子を用いて実空間で実行する方法を採用している。この方法は、定式化や計算に曖昧さが無いのだが、計算精度がなかなかでないという困難があったが、その問題も克服でき計算時間、計算精度ともに格段に向上させることができた。

今後、これを用いて遷移金属酸化物、あるいはペロブスカイト型遷移金属化合物の軌道整列などを伴う系に適用していく。

## 2 巨大かつ複雑な系を対象とした電子構造計算技術の開発および広い物質相の電子構造に対する応用

### 2.1 第一原理電子構造計算におけるオーダー N 法の開発

本研究プロジェクトの他の我々のグループの研究テーマの1つは、「第一原理電子構造計算におけるオーダー N 法（計算する系の原子数に比例して計算負荷が線形に増加する方法）の開発」とその実際の応用である。現在は第一原理擬ポテンシャルを用いた分子動力学手法のもとで、オーダー N 法の実現を目指している。

現在開発中のプログラムは波動関数を変化させることも、あるいは波動関数を固定しタイトバインディング形式で計算することもできるようになっている。

[MD-1][MD-2]では、オーダー N 法の定式化を用い、ワニエ関数を数值的に構成する方法を示し、それをダイヤモンド構造の場合に適用し、波動関数の局在性を論じた。この方法では、ワニエ状態を基底状態とし、伝導バンドは不変に保ち、他の荷電子状態は高いエネルギーに射影してしまうハミルトニアンを、数值的に構成する。このようにして、構成したワニエ波動関数を基底として、広がった系の状態に今後適用する。

### 2.2 第一原理分子動力学シミュレーション法の開発と応用

高温固体や液体系の分子ダイナミックスを数ピコ秒から10数ピコ秒を追いかけるためには、一回の分子動力学ステップを数フェムト秒程度にとらなくてはならないから、電子系が効率よく収束する第一原理分子動力学プログラムコードを作成しなくてはならない。

我々はアルゴリズムから検討し、各ステップの電子系（CG法でボルン・オッペンハイマー面に落とす）が4~6回の繰り返し計算で収束する高速のプログラムコードを開発した。これを用いて、半導体結晶に符合のことなる転位線の対を導入し、その上で歪みをかけて転位の運動を導入した。[MD-3]これにより、半導体Si結晶の塑性変形を計算機内で導き、弾性定数、塑性に関するセン断応力定数などを計算した。これらについては実験と矛盾しない結果を得た。

### 2.3 その他

その他に従来からの研究として、準結晶の電子構造研究がある。[QX-1]最近発見されたCd-M (Mは2価金属 Yb, Ca) は2原子系準結晶である。さらに混合比によらず  $e/a = 2$  であり、その結合機構に興味もたれる。我々は、Cd-Yb, Cd-Ca の他、準結晶にならない Cd-Sr, 結晶も作らない Cd-Mg について計算を実行した。その結果、この系の凝集機構として、Cd の sp 軌道と M 金属原子の空 d 軌道の間の混成が第一義的な原因であることを示した。また、M が d 軌道を持つ2価金属であるだけでなく、その原子半径も準周期構造を作るためには重要である。

またこれらの最新の成果も含め、準結晶の電子構造に関する新しいレビューを書いた。[QX-2]

## 3 発表論文等

### 発表論文

[TM-1] T.Fujiwara, M.Arai and Y.Ishii, "LSDA and Self-Interaction Correction" in "The strong Coulomb correlations and electronic structure calculations: beyond Local

- Density Approximation”, Ed. by V.I.Anisimov (Gordon and Breach Science Publishers, 2000) pp.167-201.
- [TM-2] M.Korotin, T.Fujiwara and V.Anisimov, “  $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ : long period order with hole stripes” Phys. Rev. B**62**,5696-5699 (2000).
- [TM-3] S.Yamamoto and T.Fujiwara “Charge ordered states in  $\text{RNiO}_3$  (R=Nd, Y) by LSDA+U method in preparation (2001)
- [MD-1] T.Hoshi and T.Fujiwara, “Theory of composite-band Wannier states and order-N electronic structure calculations ” J.Phys.Soc.Jpn **69** vol.12, pp.3773-3776 (2000).
- [MD-2] T.Hoshi and T.Fujiwara, “Theory of composite-band Wannier states and order-N electronic-structure calculations” Riken Review **29**, 45-46 (2000).
- [MD-3] M.Miyata and T.Fujiwara, “Ab initio study of plasticity in semiconductor crystals ” Phys. Rev.B**63**, no.4, pp.045206-1~045206-9 (2001)
- [QX-1] Yasushi Ishii and T. Fujiwara “Hybridization Mechanism for Cohesion of Cd-based Quasicrystals” cond-mat/0012485
- [QX-2] T.Fujiwara, “Electronic Structure and Transport of Quasicrystals” in “Quasicrystals; The State of the Art (Second Edition)” Ed. by D.P.DiVincenzo and P.J.Steinhardt (World Scientific,1999).
- [CM-1] S.Yamamoto, “Effective Implimentations of multi-dimensional radix-2 FFT” Computer Physics Communications **125**, 1-7 (2000).
- [TX-1] 藤原毅夫, “物性物理学入門” (放送大学教育振興会, 2000)

分	DY4 施
実	272,229
許	279,600

### 1. 研究目的・内容

(1) 宇宙空間は、極低温、極低密度という条件にあるにもかかわらず、さまざまな化学反応によって、原子と小さな分子から種々な星間分子が生成している。我々は、暗黒星雲において多く観測される炭素鎖を含む星間分子の生成機構について、これまで量子化学計算を用いてイオン-分子反応および中性反応の両面から調べてきた。特にシアノポリイン  $\text{HC}_{2n+1}\text{N}$  や  $\text{C}_n\text{H}$ 、などはこれまで考えられてきたイオン-分子反応が主たる反応ではなく、中性反応で主に生成していることが明らかとなってきた。今年度は、それに関連するシアノエチレンやメチル置換したシアノアセチレン分子の生成機構について検討した。また硫黄を含む炭素鎖分子の中性反応による生成機構についても検討した。

(2) 強塩基  $\text{NaOH}$  の水和過程について、分子軌道法を用いて検討した。強酸や強アルカリは水分子との親和性が非常に高く、大きな発熱過程を経て、水溶液中では完全解離しているが、分子論的にどのような相互作用を経て、塩基解離が起こっているのか充分明らかではない。そこで、 $\text{NaOH}$  に対して、水分子が1から順に水和した場合の構造を分子軌道計算によって求め、水和エネルギーおよび解離過程を調べた。

(3) 基本的な有機化学反応である芳香族求電子置換反応の内、アシル化の反応機構について、そのポテンシャルエネルギー面を検討した。また、1,2-wittig 反応や、置換ベンザインの[2+2]環化反応についても続いて検討を行っている。

### 2. 計算方法

星間分子生成反応のポテンシャルエネルギー面や水和クラスターの構造および有機化学反応機構の検討には、*ab initio* 分子軌道法プログラム GAUSSIAN98 を主に用いて理論計算を行った。計算は主に密度汎関数 (B3LYP) 法を用いた。基底関数には Double-Zeta + Polarization D95(d,p) および 6-311G(d,p) を用いて構造を最適化し、相対的エネルギーの評価 CCSD(T)/cc-pVTZ を用いた。一部、ポテンシャルエネルギー面の計算精度を確認するために、一部、QCISD/D95(d,p)法によっても計算を行った。

### 3. 研究成果

#### 【エチレンと CN ラジカルとの反応のポテンシャルエネルギー面】

宇宙空間に存在する代表的な炭素鎖分子の1つである  $\text{HC}_3\text{N}$  の生成反応は、アセチレン  $\text{C}_2\text{H}_2$  と CN ラジカルとの中性反応であることが、これまでの理論的研究から明らかにしてきたが、同じく星間分子として存在するシアノエチレン  $\text{CH}_2\text{CHCN}$  もエチレンと CN ラジカルとの中性反応によって生成するののかについて調べた。最近、分子線の実験によって、その生成物は、 $\text{CH}_2\text{CHCN}$  と水素原子のみであることが確かめられた。このことを証明するために、 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$  種のポテンシャルエネルギー面を詳細に検討し、CN ラジカルによる水素引き抜き反応や、CN ラジカルとエチレンとによって生成する中間体  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  からのさまざまな異性化過程について調べた。

Fig.1 は、 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CN}$  に関わるすべての反応過程のポテンシャルエネルギー面をまとめたものである。この図より、反応物のエネルギーよりも安定な生成物としては、主に  $\text{CH}_2\text{CHCN} + \text{H}$  のみで



あることが分かる。 $\text{CH}_2\text{CHCN}$  の異性体である  $\text{CH}_2\text{CHNC}$  の生成はわずかに発熱であり、生成する可能性もあるが、多くの異性化過程を経なければならないことから、その生成は星間空間では極めて不利であると言える。その他の生成物として、3員環や4員環を持つ化合物、あるいはメチルシアノカルベン  $\text{CH}_3\text{CCN}$  なども考えられるが、それらはすべて反応物よりもエネルギーが高く極低温での生成は不可能であると言える。CN ラジカルによるエチレンの水素原子の引き抜き反応は途中でエネルギー障壁がなく、HCN と  $\text{C}_2\text{H}_3$  ラジカルが生成しうる。また、反応中間体  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  からの水素原子の脱離には2つの経路が存在し、ひとつは直接 CN ラジカルが攻撃した炭素原子からの水素原子の脱離であり、もうひとつは、中間体から水素原子の転位を伴い、最も安定な反応中間体である  $\text{CH}_3\text{CHCN}$  からの水素原子の脱離が存在する。ポテンシャルエネルギー面からは cyanide 中間体から isocyanide 中間体への異性化過程がいくつか存在するが、最終的には反応物のエネルギーよりも高いことから、生成物としてはシアノアセチレンが主になると結論できる。

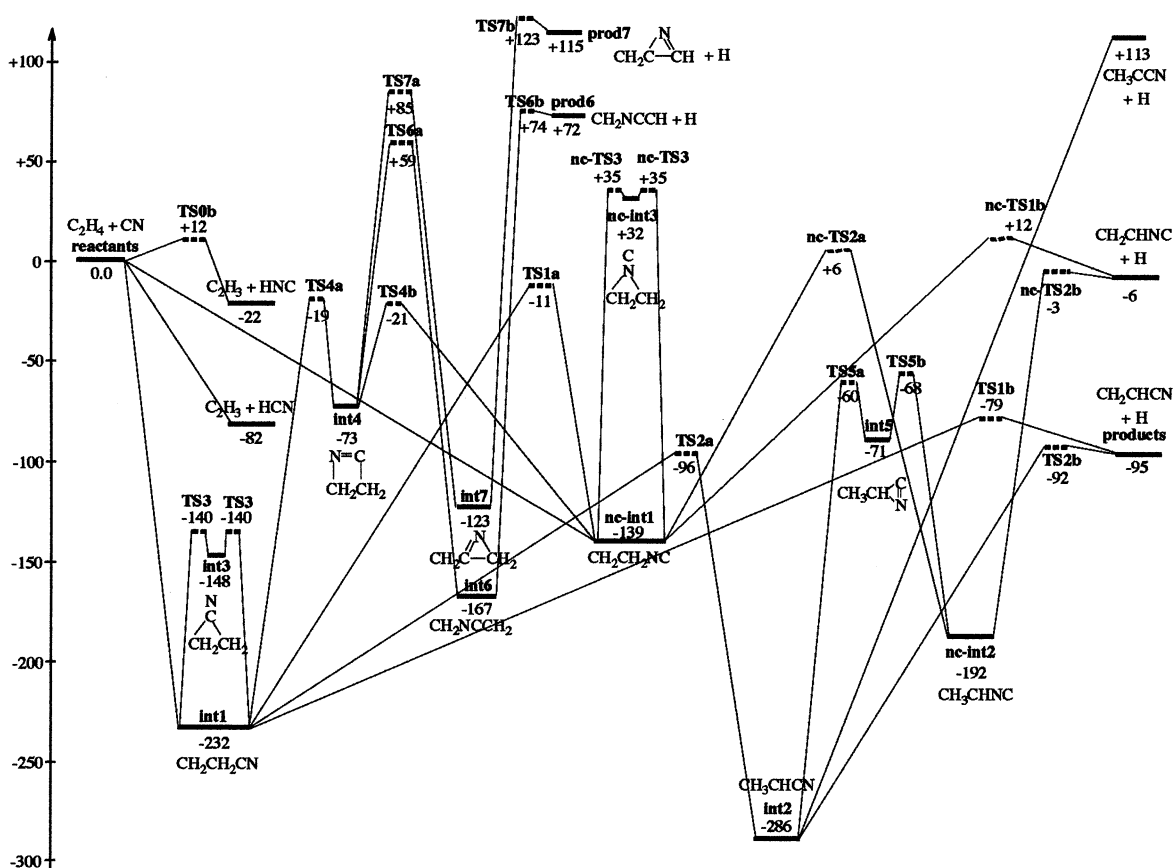


Fig.1. The Potential energy surface of the reaction between ethylene and CN radical.

【メチルアセチレンおよびアレンと CN ラジカルとの反応のポテンシャルエネルギー面】

メチルアセチレン  $\text{CH}_3\text{CCH}$  およびアレン  $\text{CH}_2\text{CCH}_2$  と CN ラジカルとの反応についても、主な反応経路は CN ラジカルと水素原子との置換反応であるが、位置の異なる水素が脱離することによっていくつか異なった生成物を与えることになる。Fig.2 には、メチルアセチレンと CN ラジカルの反応のポテンシャルエネルギー面を、Fig.3 にはアレンと CN ラジカルについてのポテンシャルエネルギー面を示した。

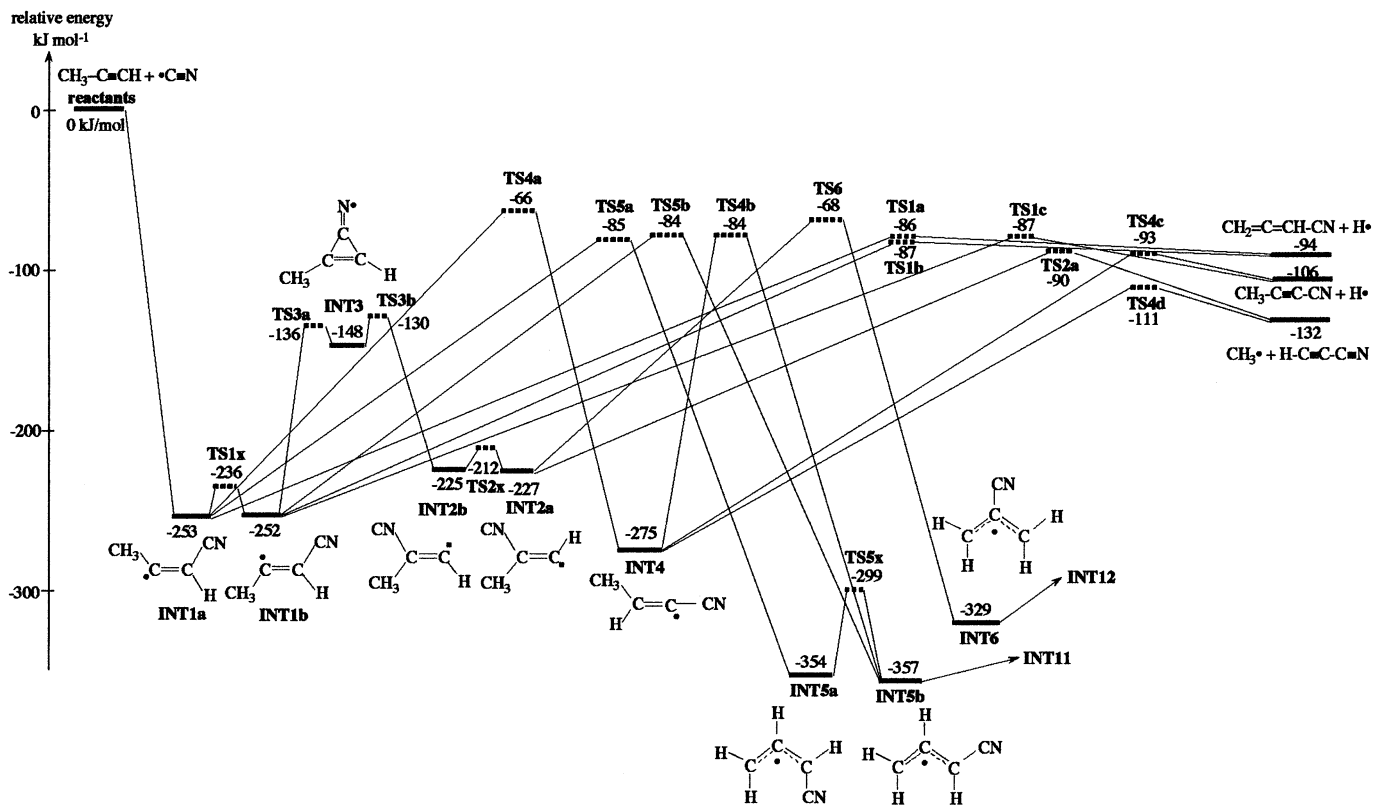


Fig.2. The Potential energy surface of the reaction between methacetylene and CN radical.

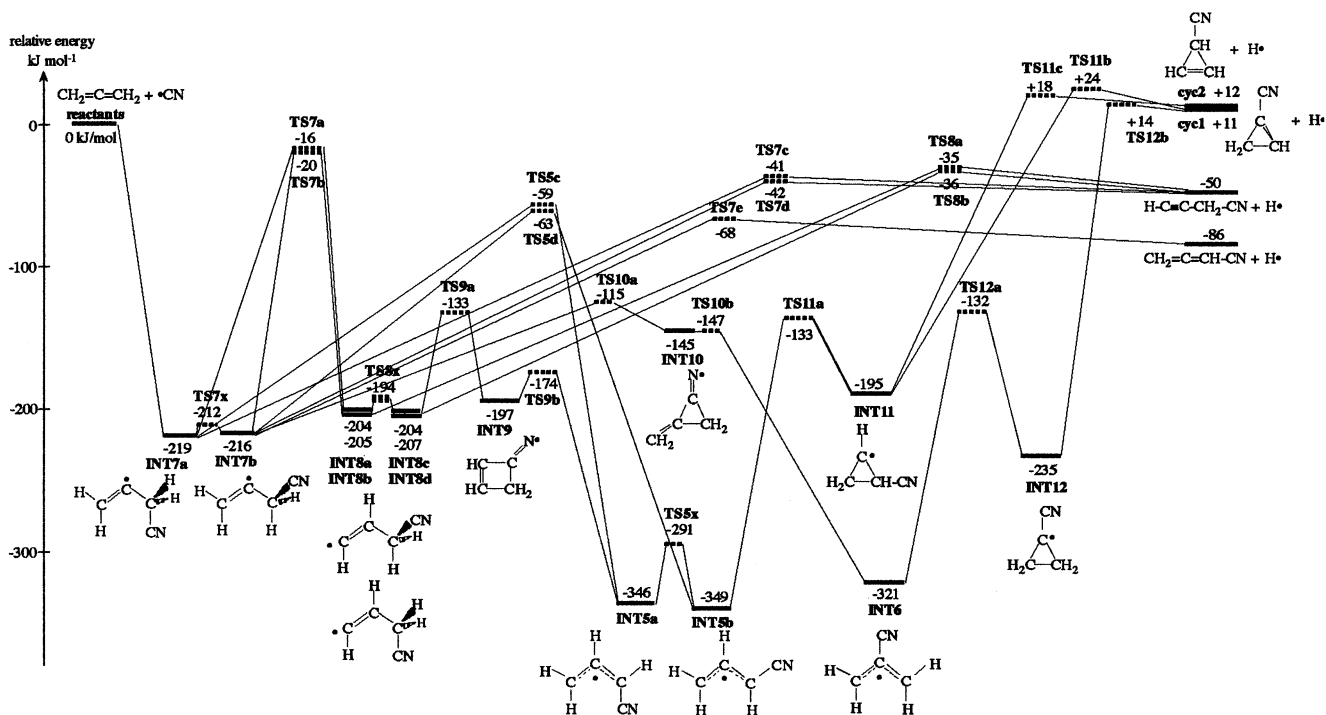


Fig.3. The Potential energy surface of the reaction between allene and CN radical.

メチルアセチレンとアレンとは異性体の関係にあり、CN ラジカルとの反応により生成する中間体  $\text{CH}_3\text{CCHCN}$  および  $\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CN}$  の間には、水素の転位に伴い、共通の反応中間体にいることが分かる。従って、これら2つの分子は同一の  $\text{C}_3\text{H}_4\text{CN}$  ポテンシャルエネルギー面を形成し、様々な反応中間体が存在することが予測される。実際、両者のポテンシャルエネルギー面上では、 $\pi$

共役ラジカルである CN 置換されたアリルラジカルが最もエネルギー的に安定な中間体として存在することを示している。しかしながら、これらの中間体が生成したとしても、反応物よりも安定な生成物に至ることはできず、結局、途中で内部エネルギーを放出できなければ、反応物に戻るか、CN 置換されたメチルアセチレンあるいはアレンを生成する経路にしか至ることはできないことになる。この結果は、最近行われた交差分子線実験から示される事実と一致する。

#### 【硫黄を含む炭素鎖分子を生成する中性反応】

ここでは、硫黄を含む炭素鎖分子  $C_nS$  ( $n=1\sim5$ ) を生成すると考えられる  $C_nH$  と硫黄原子との反応



について検討した。星間空間では、 $CS$ ,  $C_2S$ ,  $C_3S$  のみが観測されているが、本研究によって、 $C_nH$  ラジカルと  $S$  原子との反応は、 $n$  が 1 から 5 まですべて発熱反応であり、途中でエネルギー障壁がないことがわかった。また、生成物である  $C_nS$  はすべて直線形のものだけが可能であることを示すことができた。

#### 4. 発表・出版実績

N. Balucani, O. Asvany, Y. Osamura, L. C. L. Huang, Y. T. Lee, and R. I. Kaiser, *Planetary and Space Science*, 48, 447-462 (2000)

M. Tachikawa and Y. Osamura, *Theoret. Chem. Account*, 104, 29-39 (2000)

M. Tachikawa and Y. Osamura, *J. Chem. Phys.*, 113(12), 4942-4950 (2000)

M. Tachikawa, K. Sasagane, and Y. Osamura, *Nonlinear Optics*, 26(1-3), 43-50 (2000)

N. Balucani, O. Asvany, A. H. H. Chang, S. H. Lin, Y. T. Lee, R. I. Kaiser, and Y. Osamura, *J. Chem. Phys.*, 113(19), 8643-8655 (2000)

L. C. L. Huang, O. Asvany, A. H. H. Chang, N. Balucani, S. H. Lin, Y. T. Lee, R. I. Kaiser, and Y. Osamura, *J. Chem. Phys.*, 113(19), 8656-8666 (2000)

N. Balucani, O. Asvany, L. C. L. Huang, Y. T. Lee, R. I. Kaiser, Y. Osamura, and H. F. Bettinger, *Astrophys. J.*, 545(2), 892-906 (2000)

宮崎敏, 長村吉洋 分子構造総合討論会、2000年9月、東京大学。

山田昌登, 長村吉洋 分子構造総合討論会、2000年9月、東京大学。

立川仁典, 長村吉洋 分子構造総合討論会、2000年9月、東京大学。

Y. Osamura, *PacifiChem 2000* (Phys. Symposium 191: 737), Dec. 2000, Honolulu, Hawaii, U.S.A.

Y. Osamura, *PacifiChem 2000* (Phys. Symposium 125: 663), Dec. 2000, Honolulu, Hawaii, U.S.A.

M. Tachikawa and Y. Osamura, *PacifiChem 2000* (Phys. Symposium 125: 671), Dec. 2000, Honolulu, Hawaii, U.S.A.

Y. Osamura, *Spectroscopy in the 21st Century*, Mar. 2001, The Graduate University for Advanced Studies, Hayama, Kanagawa.

M. Yamada and Y. Osamura, *Spectroscopy in the 21st Century*, Mar. 18~22, 2001, The Graduate University for Advanced Studies, Hayama, Kanagawa.

S. Miyazaki and Y. Osamura, *Spectroscopy in the 21st Century*, Mar. 18~22, 2001, The Graduate University for Advanced Studies, Hayama, Kanagawa.

分 D Y 8 施

運動量分光のための電子状態の計算

実 12,336  
許 19,600

Calculation of electronic states for momentum spectroscopy

○宇田川康夫（東北大多元研）、高橋正彦（東北大多元研）、林久史（東北大多元研）、渡辺昇（東北大多元研）

### 1. 研究目的・内容

電子運動量分光によれば、通常の分光法では観測することのできない波動関数そのものの形を軌道毎に分けて測定することができる。得られた波動関数形を用いて、軌道の帰属、対称性や pole strength 分布等の決定、および *ab initio* 波動関数の精度の検証などが行える。

### 2. 研究方法・計算方法

電子運動量分光では、高速電子  $e_0^-$  を分子 M に衝突させ、生成する非弾性散乱電子  $e_1^-$  と



電離電子  $e_2^-$  双方の運動量（エネルギーと方向）を同時計測法を用いて測定する。これから、下に示す散乱前後のエネルギー保存則と運動量保存則を用いて、標的電子が衝突前に持っていた結合エネルギー  $E_{\text{bind}}$  と運動量  $p$  を決定できる。すなわち、運動量空間波動関数の二乗である電子運動量分布を軌道毎に分けて観測することができる。

$$E_{\text{bind}} = E_0 - (E_1 + E_2)$$

$$p = p_0 - (p_1 + p_2)$$

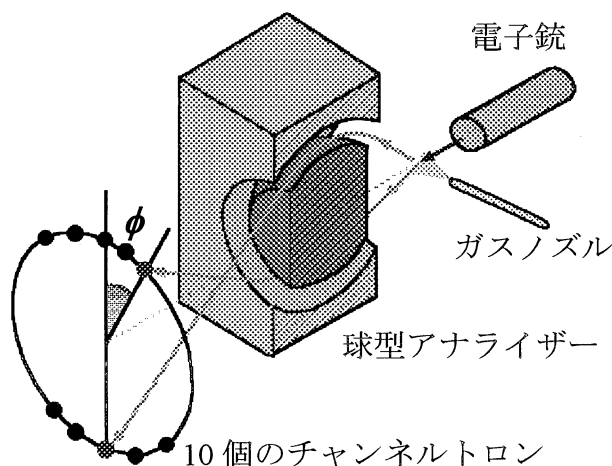
実験には既に報告した電子運動量分光装置

(*J. Phys. Chem. A*101, 528 (1997)) を用いた。本装置では、散乱二電子のうち、散乱角が共に  $45^\circ$  でエネルギーが相等しいもの ( $\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$ ,  $E_1 = E_2$ ) のみを検出する。この時、測定する標的電子の運動量の大きさ  $p$  は

$$p = \left[ \left( \sqrt{2}p_1 - p_0 \right)^2 + \left( \sqrt{2}p_1 \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) \right)^2 \right]^{1/2}$$

で表わされる。ここで、 $\phi$  は検出二電子間の方位角差 ( $\phi = \pi - \phi_1 + \phi_2$ ) である。従って、散乱二電子の検出エネルギーを固定し、その同時計測数を  $\phi$  の関数として測定すれば、電子運動量分布が得られる。

本装置を用いて、glyoxal、methl glyoxal、diacethyl の HOMO とその次の軌道 (NHOMO) の電子運動量分布を測定した。また、Gaussian98 を用いて様々な基底関数系で位置空間波動関数を計算し、フーリエ変換により理論的電子運動量分布を得、実験結果と比較した。



### 3. 研究成果

ここでは、glyoxal についての結果を示す。glyoxal は分子内に等価な2つの酸素原子上に孤立電子対( $\phi_1, \phi_2$ )を有し、through-space、through-bond 相互作用の概念のプロトタイプとなる分子である。その電子構造研究はこれまで主として光電子分光により行われてきたが、帰属には軌道エネルギーなど理論計算との比較を必要とし、この意味で実験的な直接的証拠は未だ無い。右図は、測定した glyoxal の HOMO の電子運動量分布である。図から、この軌道は運動量原点付近で最大の強度を持つことがわかる。運動量原点では全対称軌道のみが強度を持ち得るので、HOMO が全対称 $\phi_+ = (\phi_1 + \phi_2)$ であると結論できる。

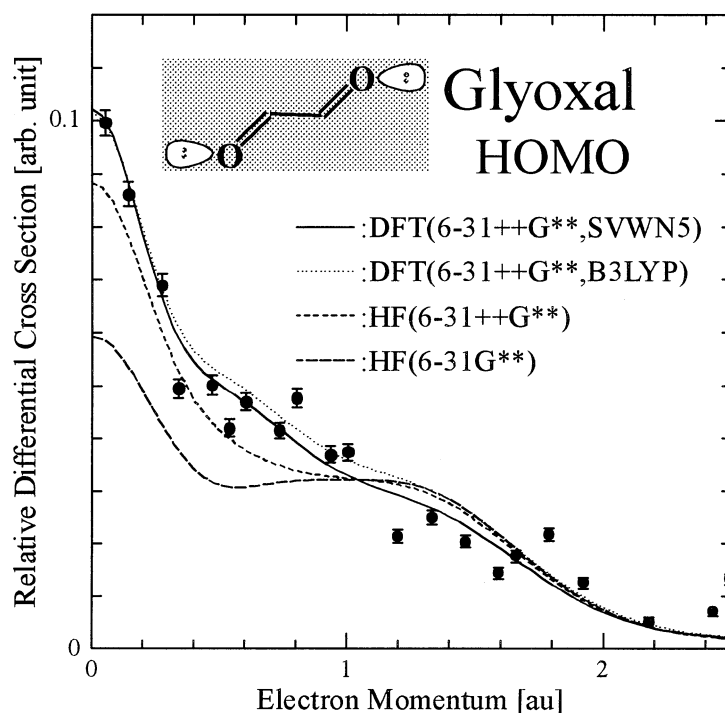
図には、*ab initio* 波動関数から求めた理論的電子運動量分布も併せて示している。6-31G\*\*基底に波動関数の広がった部分を記述する diffuse 関数を加える(6-31++G\*\*)ことによって、6-31G\*\*基底で見られる低運動量領域での実験との明確な差異はほぼ無くなる。フーリエ変換の性質から低運動量領域は波動関数の原子核から離れた部分に対応するので、この結果は、全エネルギーには殆ど寄与しない、分子間相互作用や反応性を支配する分子の外側に広がった部分に対して電子運動量分光が鋭敏であることを如実に表している。

しかし、実験と理論の間にはまだ差異が残る。実験は0.5から1auの運動量領域に全てのHartree-Fock計算が再現できなかったこぶ状の山を示している。この差異は電子相関を取り込む理論的手法の一つである密度汎関数法を用いることによってほぼ取り去ることができる。しかし、密度汎関数法が持つ様々な種類の相関モデルのうちどのモデルが最も良く電子分布を記述しているのか判断するには、この測定データの統計では不十分である。

こうした困難を克服し、より進んだ電子運動量分光実験を行うため、我々は検出効率の大幅な向上を目的とした新しい装置の立ち上げを現在進めている。

### 4. 発表・出版実績または予定

高橋 Many-Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules and Surfaces、2000年7月ドイツ  
松尾、中山、高橋、宇田川 分子構造総合討論会、2000年9月東京  
土澤、渡辺、高橋、宇田川 分子構造総合討論会、2000年9月東京  
高橋、宇田川、他9名 東北大学科学計測研究所報告 49, 43 (2000).  
高橋、渡辺、林、宇田川、他3名 J. Electron Spectrosc. & Related Phenom. 112, 107 (2000).  
高橋、宇田川 in "Many-Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters, and Surfaces", Berakdar and Kirschner, eds., Plenum (2001), in press.



分	ECφ施
実	79,454
許	80,000

気相および凝縮相における光化学反応に関する理論的研究

(Theoretical Studies on Photochemical Reactions  
in Gas and Condensed Phases)

秋田大・工学資源学部      ○天辰 禎晃

【序論】近年のレーザー実験技術の著しい進歩により、電子励起状態の分子の構造やダイナミクスについての詳細な結果が数多く報告されているが、その解釈のために理論的研究が望まれている。本プロジェクトは、非経験的分子軌道法による電子基底状態や励起状態のポテンシャル面の計算、さらには分子動力学計算などにより、光化学反応系を実体的に取り扱い、理論的立場より検討するものである。本年度は、昨年度までに既に検討した成果を踏まえ、スチルベンおよびその関連化合物の電子励起状態とダイナミクスの関連性についてより詳細な検討を行った。

【スチルベンの光異性化および環化反応】スチルベンのシストランス光異性化および 9, 10-ジヒドロフェナントレンへの光環化反応は光化学反応の基本的なものの一つとして、気相や溶液内などで多くの実験的研究がある。しかし、これらの光化学過程に対する信頼すべきポテンシャル面がないため、その解釈には不明な点も多い。これらの問題を解決すべく、CI、MCSCF および MRMP2 法によりポテンシャル面の計算を行ってきたが、計算の信頼性をチェックする上で実験値との比較は有効である。その一つとして、トランス体の  $S_0$  および  $S_1$  の構造を 14 電子 12 軌道の CASSCF 法で最適化し、回転定数を計算した (Table I)  $S_1$  の A 定数がかなり小さくなっていること、また、B、C 定数も若干小さくなっていることなど、実験結果をよく再現している。この回転定数の  $S_0$  と  $S_1$  の変化は  $S_1$  が 2 つのベンゼン環内での  $\pi-\pi^*$  励起によりベンゼン環のサイズが若干大きくなったことに起因している。

また、光異性化反応の最大の興味である無輻射緩和領域である円錐交差 (CIX) における幾何学的配

Table I Rotational Constants (in MHz) of  $S_0$  and  $S_1$  of *trans*-stilbene

State		<i>ab initio</i>	experiment <sup>a)</sup>
$S_0$	A	2710.69	2611.3
	B	260.83	262.86
	C	237.93	240.56
$S_1$ <sup>b)</sup>	$\Delta A$	-77.42	-71.14
	$\Delta B$	5.700	5.928
	$\Delta C$	4.100	3.963

a) The values taken from J.Phys.Chem. 94 6 (1989).

b) The difference of the rotational constants between  $S_0$  and  $S_1$ .

座およびその電子構造の特徴については、既に昨年度検討済み (Y. Amatatsu, CPL 314 364-368 (1999)) であるが、その際、計算規模を小さくするため、本質的でないと考えられる部分について基底関数および CASSCF における次元の縮小を行った。その議論の妥当性を示すため、スチルベノイド系の一連の研究で我々が用いている基底関数で同様の計算を行った。その結果、CIX は電荷移動状態とジラジカル状態のポテンシャル面の交差領域にあたり、幾何学的特徴も先に得られた結果と本質的に変わらなかった。また、CASSCF の次元の縮小による計算結果への影響については、スチルベンの計算は現実的ではないため、同様な光化学的特徴を有する後述のスチレンを対象として行い、CASSCF の次元の縮小により結果が大幅に異なるということがないことを間接的に確かめた。

これらの成果については現在論文の投稿準備を進めている (4)。

【スチレンの光化学的挙動】スチレンは前述したスチルベンに類似した光化学的挙動を示すが、この描像もまた十分受け入れられているものが存在していない。また、スチレンは  $8\pi$  電子系であるため、スチルベンの場合のような CASSCF における次元の縮小などをせずに計算が可能で、必要に応じて CASSCF の次元を縮小した計算結果と比較できるという利点も有している。そこで 8 電子 8 軌道の CASSCF およびその 2 次摂動によりポテンシャル面の計算をした。Table II に  $S_0$  の最適化構造における励起エネルギー、振動子強度を、さらに Table III に  $S_0$  と  $S_1$  それぞれの安定構造での回転定数を示すが、実験結果をよく再現している。他に  $S_0$  と  $S_1$  それぞれの安定構造での分子内力場なども計算し、実験結果をよく再現していた。

次に光異性化における  $S_2/S_1$  および  $S_1/S_0$  の CIX を求めた。 $S_2/S_1$ -CIX はベンゼン環部分の芳香族性が崩れたキノイド構造を有し、 $S_1/S_0$ -CIX は

Table II Excitation energies (in eV) and oscillator strength

	Excitation energy	oscillator strength <sup>b)</sup>
$S_0$	0.0	
$S_1$	4.487 (4.310 <sup>a)</sup> )	0.004
$S_2$	5.048 (5.210 <sup>b)</sup> )	0.395
$S_3$	6.335	0.005

a) 0-0 band taken from Chem.Phys.Lett. 103 15 (1983).

b) absorption maximum at 238 nm taken from Theor.Chim.Acta 3 164 (1965).

Table III Rotational Constants (in MHz) of styrene in  $S_0$  and  $S_1$

State		<i>ab initio</i>	experiment <sup>a)</sup>
$S_0$	A	5138.01	5163.0
	B	1521.59	1545.3
	C	1173.93	1191.3
$S_1$ <sup>b)</sup>	$\Delta A$	-215.01	-181.73
	$\Delta B$	-29.07	-13.89
	$\Delta C$	-28.64	-19.25

a) The values taken from J.Chem.Phys. 111 8454 (1999).

b) The difference of the rotational constants between  $S_0$  and  $S_1$ .

メチレン (CH<sub>2</sub>) からベンジリデン (PhCH) への電荷移動状態とジラジカル状態の交差領域に対応している。後者はスチルベンの S<sub>1</sub>/S<sub>0</sub>-CIX の電子状態的特徴、すなわち一方のベンジリデンからもう一方のそれへの電荷移動状態とジラジカル状態の交差領域ということに類似した結果となっている。

スチレンの S<sub>1</sub>/S<sub>0</sub>-CIX 領域もまた HOMO と LUMO の 2 軌道でよく電子状態を表現できるため、スチルベンで用いた 2 電子 2 軌道の CASSCF により S<sub>1</sub>/S<sub>0</sub>-CIX の円錐交差を求めたところ、8 電子 8 軌道の場合とほとんど変わりのない結果となった。これは、スチルベンの S<sub>1</sub>/S<sub>0</sub>-CIX を求めるにあたり用いた CASSCF の次元の縮小によっても本質的な電子状態的特徴を保持したままであるということを示すものである。

以上の成果は、スチレンの S<sub>1</sub>/S<sub>0</sub>-CIX の円錐交差(5)、フランク-コンドン領域の電子励起状態(6)、スチレンの異性化反応(7)という形でそれぞれ論文を投稿中、および近日中に投稿予定である。

【スチルベン誘導体の電子励起状態】スチルベン誘導体の中で典型的な push-pull 型のスチルベノイド

である 4-ジメチルアミノ、4'-シアノスチルベン (DCS) (図 1) の電子励起状態では、スチルベン同様シス-トランス光異性化反応とともに、DCS 固有の光化学的挙動をして、極性溶媒中では 2 種類のレッドシフトした蛍光が観測される。この電子状態的な要因について、定性的ではあるが実験結果に対する合理的な解釈を CI 計算の結果に基づいて既に報告している(7)。本年度はその議論の定量化をすべく、CASSCF およびその 2 次摂動計算を行った。Table IV には DCS の各種計算法による励起エネルギーをまとめた。CASSCF レベルでの値は既報の CI 計算と同様、実験値に比べてかなり高く計算されているが、2 次摂動による補正をする

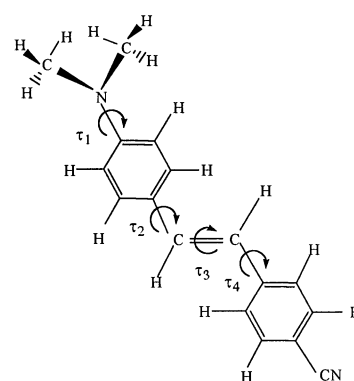


図 1 DCS

ことにより、実験値をよく再現していることが分かる。

図 2 にはシス-トランス光異性化のチャンネルである  $\tau_3$  (図 1 参照) に関する S<sub>1</sub> から S<sub>4</sub> のポテンシャル曲線を示した。S<sub>1</sub> の曲線で  $\tau_3 = 50^\circ$  に極大があるが、そのエネルギー障壁 (実験値 : 0.092 eV) は 0.45 eV で、2 次

Table IV Excitation energies (in eV) of the main transition of S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>

Method	Excitation energy
SA5-(8,9)CASSCF	5.149
MRMP2/SA5-(8,9)CASSCF	3.692
SA2-(8,9)CASCF	5.017
MRMP2/SA2-(8,9)CASSCF	3.513
SDT-CI	5.030
Experiment	3.353 <sup>a)</sup>

a) 0-0 transition taken from Chem.Phys.Lett **246** 607 (1995).

摂動による補正後も、0.433 eV で改善はほとんど認められなかった。これは、 $\tau_3$  のみを変数としてポテンシャル曲線を描いたからで、光異性化において、他の内部自由度の寄与が重要であることを示唆するものである。

極性溶媒中における DCS の挙動を理解するために、PCM 法により溶媒効果を取り入れた CASSCF 法によ



り  $\tau_2$  に関する自由エネルギーの計算を行った。図3に DMSO 中における自由エネルギー (—) およびその場合の DCS のエネルギー (-----) と静電相互作用 (·····) を示す。極性溶媒中で  $\tau_2=90^\circ$  の分子内振れ型電荷移動状態が生成し得ることが分かる。また、その要因として静電相互作用による DCS の安定化が挙げられる。

以上の成果については現在論文を投稿中である(8)。

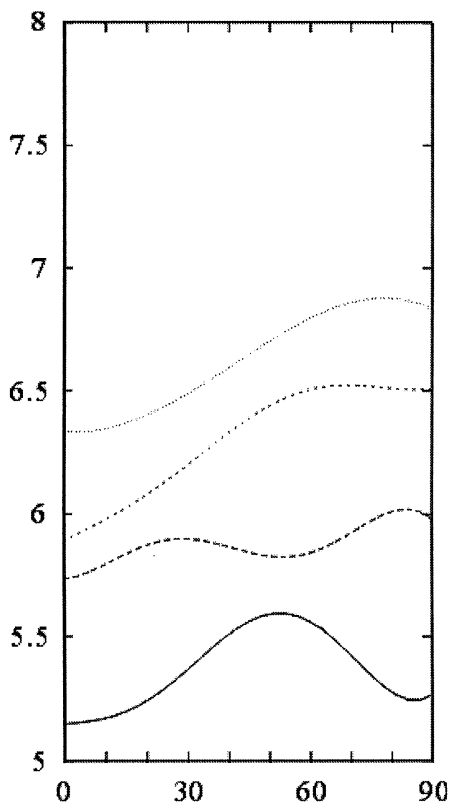


図2  $\tau_3$ に関するポテンシャル曲線 (eV)

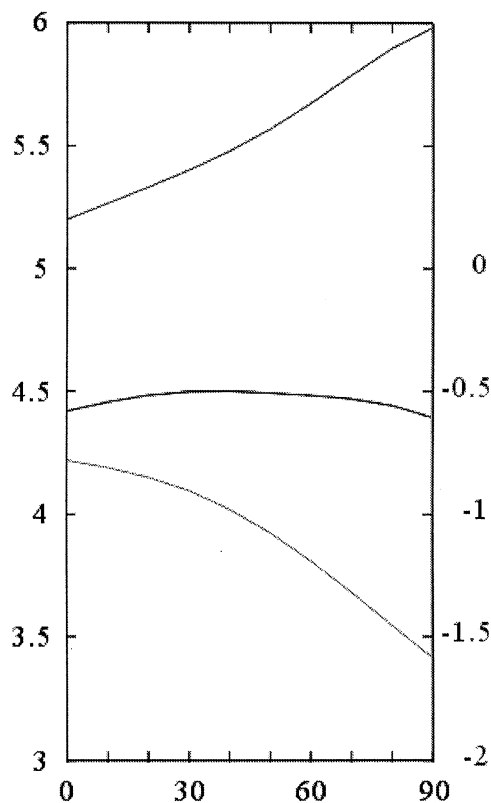


図3  $\tau_2$ に関する自由エネルギー曲線 (eV): 左の座標軸は自由エネルギーおよび内部エネルギー、右は静電相互作用

#### 【研究成果の発表】

- 1) 天辰、理論化学討論会、八王子、2000年5月.
- 2) Y. Amatatsu, 10-th ICQC, Menton (France), 2000年6月.
- 3) 天辰、分子構造総合討論会、東京、2000年9月.
- 4) Y. Amatatsu, submitted. 5) Y. Amatatsu, submitted. 6) Y. Amatatsu, in preparation.
- 7) Y. Amatatsu, Theo. Chem. Acc. 103 445-450 (2000). 8) Y. Amatatsu, submitted.
- 9) D. Xie, H. Guo, Y. Amatatsu and R. Kosloff, J. Phys. Chem. A 104 1009-1019 (2000).

分 EC2 施

実 36,270

許 56,800

異方的超伝導体の Josephson 効果

Josephson effect in anisotropic Superconductors

○田仲由喜夫（名古屋大学大学院工学研究科）田沼慶忠（日本学術振興会特別研究員）

我々は、異方的超伝導体、特に酸化物高温超伝導体のトンネル効果やジョセフソン効果の示すきわめて基礎的な性質を解明してきた。超伝導状態では2つの電子が作るクーパー対がボーズ凝縮しており、超伝導というマクロな秩序の中で、電子とクーパー対の干渉効果は多くの興味深い現象を引き起こす。我々は、酸化物超伝導体のような異方的な超伝導体において、従来のBCS超伝導体では全く予想されなかった、新しい量子干渉効果が準粒子のトンネル効果とジョセフソン効果という2つの重要なトンネル現象に現れることを明らかにした。本年度はこれまでに得られている理論的成果をさらにさまざまな方向に発展させた。我々の研究の目的は異方的超伝導体の持つ新しい量子干渉効果の性質を理論的に解明することである。研究の内容は、1 d波超伝導体接合のトンネルコンダクタンスの理論的研究、2 d波超伝導体強磁性体接合のトンネルコンダクタンスの理論的研究、3 強相関電子系との接合 からなる。

## 2. 研究方法・計算方法

研究方法は、数値計算と解析計算からなる。数値的にボゴリューボフ方程式を解くことが中心となる。特に、イタレーションのプログラム固有値を求めるための対角化のプログラムを使用した。

## 3. 研究成果

### [1] d波超伝導体接合のトンネルコンダクタンスの理論的研究

我々は高温超伝導体などの異方的超伝導体のトンネル効果を理解するために、ペアポテンシャルが異方性を持っている系に適用できる微分コンダクタンスの一般式を導出した。高温超伝導体で有力視されている $d_{x^2-y^2}$ 波型のペアポテンシャルを選び、さまざまな接合の方位に対して実験で観測されているトンネルコンダクタンスが計算され、高温超伝導体でしばしば観測されるゼロバイアスのコンダクタンスのピークの起源が世界で最初に7年前に明らかにされた。我々の提案したトンネル効果の理論は一般論で、たとえば低温でs波などの成分が時間反転対称性を破る形で誘起されるとゼロバイアスピークは分裂するということがいわれていたがこの性質も自然に取り込まれている。この点は昨年出版された総合解説に詳しくかかっている。さらに接合の

透過率が有限のときに時間転対称性を破る効果について共同研究者の田沼氏と詳細な計算を行って、ピークの分裂幅と透過率の関連性について詳しく解明した。また不純物散乱の効果がいかに時間反転対称性を破る状態に影響を与えるのかきわめて膨大な数値計算を行って解明した。ここではペアポテンシャル、自己エネルギーを空間変化も含めてセルフコンシステントに決めないといけないので非常にやっかいな数値計算を必要とした。その結果  $d + i s$  状態と  $d + i d$  状態は不純物散乱からの影響の受け方が根本的に異なるということを解明した。

#### [2] d波超伝導体強磁性体接合のトンネルコンダクタンスの理論的研究

異方的超伝導体と強磁性体接合において新しい干渉効果が生じる事を我々は世界で最初に主張した。本年度は特に強磁性体・超伝導体 2重トンネル接合における新しい磁気抵抗効果の存在を共同研究者 吉田氏 井上教授と解明した。この磁気抵抗効果はまったく新しい量子現象で実用の可能性もある。またトリプレット超伝導体と強磁性接合系を作製する事で、超伝導体の  $d$  ベクトルの向きがきまることを平井氏は解明した。

#### [3] 不均一 $t-J$ モデルの理論的研究

高温超伝導体の持つ短いコヒーレンス長の効果と強い電子相関を考慮にいれた  $t-J$  モデルにおける計算を我々は表面不純物、ボルテックスコアの周りに対して世界に先駆けて行って来た。特にこの問題は共同研究者の土浦氏が徹底的な計算を行った。その結果最近の不純物まわりの  $S T S$  実験の結果を見事に説明しさらに不純物のまわりで静的な磁気オーダーはナイーブな予測に反してたちにくいことも示した。さらに1次元のハバードモデルあるいは超対称  $t-J$  モデルの厳密解をつかって電荷密度の一切近似をいれない計算も行った。これらの研究は強相関電子系の理論的研究としてきわめて重要である。

#### [4] 量子ドットを介したジョセフソン電流

我々は数年前に異方的超伝導体の新しいジョセフソン電流の公式を作り非常に新しい現象を予言し最近この理論の正当性が実験からも確認された。共同研究者で新潟大学の草部助教授はさらにこの理論を発展させ量子ドットを介したジョセフソン電流を求める新しい数値的手法の開発を行った。

#### 参考文献

- [1] Josephson effect between  $s$ -wave and  $d_{x^2-y^2}$  wave superconductor  
Physical Review Letters Vol.72, No.24, pp.3871-3874 1994.  
Y.Tanaka
- [2] Theory of tunneling spectroscopy of  $d$ -wave superconductors

Physical Review Letters, Vol. 74, No. 17, pp.3451-3454 1995

Y.Tanaka and S.Kashiwaya

- [3] Origin of zero bias peaks in high- $T_C$  superconductors

Physical Review B Vol. 51, No.2, pp.1350-1353 1995

S.Kashiwaya, Y.Tanaka, M.Koyanagi, H.Takashima and K.Kajimura

- [4] Local density of states of quasiparticles near the interface of non-uniform  $d$ -wave superconductors

Physical Review B, Vol. 53, No. 14, pp.9371-9381, 1996.

Y.Tanaka and S.Kashiwaya

- [5] Theory for tunneling spectroscopy of anisotropic superconductors

Physical Review B, Vol. 53, No. 5, pp.2667-2676, 1996.

S.Kashiwaya, Y.Tanaka, M.Koyanagi and K.Kajimura

- [6] Josephson effect in  $d$ -wave superconductors.

Physical Review B, Rapid Communications, Vol. 53, No. 18, pp.11957-11960, 1996.  
May, 1996 .

Y.Tanaka and S.Kashiwaya

- [7] 超伝導  $d$  波状態とトンネル効果, ジョセフソン効果

高温超伝導の科学, 第4章4節 pp. 223-237, 1999年, 裳華房

立木昌 藤田敏三編集,

Y. Tanaka

- [8] 酸化物超伝導体分光実験におけるゼロバイアス異常

—異方的超伝導体の表面状態とトンネル分光—

固体物理 Vol. 30, No.12, 12月号, pp. 1034-1041, 1995

S.Kashiwaya, Y.Tanaka, M.Koyanagi, and K.Kajimura

- [9] 異方的超伝導体のトンネル現象

日本物理学会誌 解説, No.12, 12月号, pp.911-917, 1998

Y.Tanaka and S. Kashiwaya

- [10] Tunneling effects on surface bound states in unconventional superconductors

Reports on Progress in Physics, Vol. 63, pp. 1641-1724, 2000

S. Kashiwaya and Y. Tanaka

#### 4. 発表論文

- [1] Phase dependent Energy levels of bound states and d.c. Josephson current in superconductor

- / ferromagnetic insulator / superconductor junction  
 Y. Tanaka, and S. Kashwiaya  
 J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 69, No. 4, pp. 1152-1161, 2000
- [2] Local Density of States Near the Surfaces of  $d+s$ -Wave Superconducting State  
 J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 69, No. 5, pp. 1472-1476, 2000  
 Y. Tanuma, Y. Tanaka, M. Ogata, and S. Kashiwaya.
- [3] Interface effects on the shot noise in normal metal -  $d$ -wave superconductor Junctions  
 Phys. Rev. B Vol. 61, No. 18, pp. R11902-R11905, 2000  
 Y. Tanaka, T. Asai, N. Yoshida, J. Inoue and S. Kashiwaya
- [4] Current fluctuation in high  $T_C$  superconductors  
 J. Phys. Chem. Solids. **62**, 261-264, 2001  
 T. Asai, N. Yoshida, Y. Tanaka, J. Inoue and S. Kashiwaya
- [5] Spin Polarized Tunneling in Triplet Superconductors  
 to be published in Physica C  
 T. Hirai, N. Yoshida, Y. Tanaka, J. Inoue and S. Kashiwaya
- [6] Theory of Tunneling Conductance in Quantum Wire  $d$ -wave superconductor Junctions  
 to be published in Physica C  
 K. Tsuchikawa, N. Yoshida, Y. Tanaka, J. Inoue, S. Kashiwaya and Y. Takagaki
- [7] Interface effect and Tunneling Conductance of a Normal metal /  $d$ -wave superconductor Junctions  
 to be published in Physica C  
 Y. Tanuma, Y. Tanaka and S. Kashiwaya
- [8] Effect of charge gap formation on Josephson current in a Hubbard junction  
 Phys. Rev. B submitted  
 H. Kusakabe and Y. Tanaka
- [9] Impurity effect on the tunneling conductance in normal metal / insulator /  $d$ -wave superconductor junctions  
 Phys. Rev. B 2001  
 Y. Tanaka, Y. Tanuma and S. Kashiwaya
- [10] Local magnetic moment around a nonmagnetic impurity in the two dimensional  $t - J$  model  
 to be submitted in Phys. Rev. B  
 H. Tsuchiura, Y. Tanaka, M. Ogata and S. Kashiwaya

分	EC7 施
実	46,080
許	46,000

## 新機能低次元磁性体の電子構造、電子相関および伝導現象

### Electronic Structures, Electron Correlation and Transport Phenomena in Advanced Magnetic Materials with Low Dimensions

- 井上順一郎、伊藤博介、土浦宏紀、吉田亘克、浅井稔彦、大澤友克、宇野信吾、内藤康幸、生駒大策、加藤善教、白井章太、土川公雄、西村信之、平井隆司（名大工）

#### 1) 研究目的・内容

近年の微細加工技術・測定技術の進歩により、Mn・Cu 酸化物の組成制御およびその物性の探索が可能になりつつある。これらの系においては、原子スケールでの幾何学的構造と電子相関効果とが複雑に絡み合い、新奇な現象が現われる。その例として、(i)ペロブスカイト型マンガン酸化物における CMR、(ii)d 波超伝導体における不純物・界面・磁束芯近傍での量子位相干渉効果、(iii)フラストレートした磁性体における異常な伝導現象、(iv)強磁性トンネル接合系におけるトンネル型磁気抵抗効果(TMR) などが挙げられる。このプロジェクトでは、上記の現象の物性を理論的に解明し、新物質の設計指針の構築および伝導現象における新概念の確立に寄与することを目的とする。ここでは、上記3項目のうち(i)と(ii)について報告する。まず、(i)と(ii)の背景・目的についてやや詳しく述べる。

#### (i)ペロブスカイト型マンガン酸化物における CMR

ペロブスカイト型マンガン酸化物は、多彩な物性を示す系として知られ、古くから研究がなされている。近年、外部磁場によって抵抗が数桁にわたって減少する巨大磁気抵抗効果 (CMR) が発見され、大きな注目を浴びている。電気抵抗の数桁にわたる減少は、外部磁場の印加やわずかな温度変化によって引き起こされる。磁気抵抗効果は磁場を加えたときの電気抵抗の変化であるから、電動現象が磁気状態と密接に関連しており、電荷とスピンという2つの自由度が重要な役割を担っている。近年では、さらに3つ目の自由度として伝導電子の軌道の自由度の重要性が指摘されている。これは、電気伝導の舞台となっている格子系がどの位歪んでいるかという「結晶格子」の自由度や、それに関連して伝導電子がどの軌道に入るかという「軌道」の自由度を考慮に入れなければ説明できない現象が続々と見つかったことによる。このようにペロブスカイト型マンガン酸化物は、電子のスピン・電荷・軌道の3つの自由度が絡んだ多電子系として注目されており、実験と理論の両方面から広範囲にわたって研究されている。

本研究では、50%ドーブに対応するいわゆる CE 相に着目する。ここは、軌道・電荷配列した反強磁性絶縁層であるが、数テスラの磁場により強磁性金属に転移する。本研究の目的は、CMR を引き起こす電荷配列相に注目し、スピン・軌道・電荷秩序がどのように協力しあって系の安定状態を実現するか、強磁性金属相との相対的安定性を調べることである。

## (ii) *d*波超伝導体中の不純物近傍における量子位相干渉効果

高温超伝導体における不純物効果を調べることは、その超伝導特性の解明のみならず、発現機構に関する知見を得るためにも非常に有用である。不純物の中でも特に Zn, Ni 原子は、高温超伝導を担う CuO<sub>2</sub> 面上の Cu 原子と置換されるため、上記の目的のためにはほぼ理想的な非磁性 (Zn)・磁性 (Ni) 不純物としてそれぞれ働くことが知られている。そのため、Zn や Ni を混入した高温超伝導体の物性研究は、実験・理論の両面から盛んに行われてきた。非磁性不純物である Zn 原子に関しては、昨年度報告したようにかなり大規模な数値計算を行った結果、不純物共鳴状態がフェルミエネルギーから少しずれたところに状態密度のピーク（共鳴ピーク）を持つこと、そしてその空間分布が不純物近傍に非常によく局在していることを指摘した。以上の結果は、昨年 2 月に公表された Zn 混入 BSCCO における高精度 STM/S 実験 [Pan *et al.*, *Nature* **403** (2000) 746.] によって直接検証されている。この Zn 混入 BSCCO における STM/S 実験が行われた以上、Ni に関して同様の実験が行われるのも時間の問題であると考えられるので、上記の計算を磁性不純物の場合に拡張することを今年度の目的とした。

## 2) 研究方法・計算方法

### (i) ペロブスカイト型マンガン酸化物における CMR

マンガン酸化物の電子状態を表す模型として、軌道に依存するホッピングを持つ 2 軌道の二重交換模型に、同一サイトのクーロン反発と電荷配列を考慮した最隣接サイトのクーロン反発、局在スピン間の反強磁性相互作用、さらに結晶の対称性の低下による軌道縮退の解除の効果を取り入れる。この模型においてヤーンテラー効果は、軌道縮退の解除の効果に含まれていると考えている。具体的な計算は、層状の La<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>MnO<sub>4</sub> でも電荷配列相が見つかっていることから、二次元系の計算に分子場近似を適用する。この模型に対し、CE 相を再現できるような超格子構造のユニットセルを採用し、50% ドープを集中的に調べた。また、格子歪みと局在スピン間の反強磁性相互作用をパラメータとして相図を作成した。すべてのパラメータは、ホッピングエネルギーで規格化している。

### (ii) *d*波超伝導体中の不純物近傍における量子位相干渉効果

不純物近傍での準粒子状態を調べることが目的であるから、実空間における定式化および計算が必要となる。ここでは磁性不純物ポテンシャルを含む 2 次元 *t*-*J* モデルに Gutzwiller 近似を施し、実空間表示された差分的 Bogoliubov-de Gennes 方程式を導出する。これを最大 5000×5000 行列（実空間で 50×50 サイトに対応）の対角化を数十回繰返すことによって自己無撞着に解く。この対角化には、SX シリーズの数値計算ライブラリー ASL のルーチン 'zchraa' を用いた。

### 3) 研究成果

#### (i) ペロブスカイト型マンガン酸化物における CMR

局在スピン間の反強磁性相互作用が大きいときには CE 相が格子歪みに依らず安定し、反強磁性相互作用が小さいときには、有限の格子歪みで  $x^2-y^2$  軌道が一様に広がる強磁性相が安定になることが明らかとなった。CE 相が安定するのは、ユニットセル内での電子のホッピングでエネルギーを稼ぐためである。また、反強磁性相互作用と格子歪みが共に小さいときには、電荷秩序を伴う強磁性相が安定になることがわかった。これは、ユニットセル内で新たな周期を作り出し、ギャップを作ることによってエネルギーを得しているこれらの結果は、 $(\text{Nd}_{1-z}\text{La}_z)_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  の相図と比較することができる。この相図は、 $z$  を減少させると A タイプ AF から CE タイプに転移する領域があり、ここで  $z$  は、ホッピングに対応するパラメータと考えることができる。本研究では 2 次元の計算を行っているため、 $x^2-y^2$  軌道が一様に広がる強磁性相は、A タイプ AF と考えることもできる。ここで、ホッピングで規格化している反強磁性相互作用は、ホッピングの減少により反強磁性相互作用が増加することに対応すると考えることができる。そのため、A タイプ AF 相から CE 相への転移が説明できる。CE 相において、Mn を Cr や Fe で置換する効果についても、簡単なモデルを用いて調べた。1 次元のタイトバインディングモデルにオンサイトポテンシャルを加えて、ポテンシャルの正負で Cr や Fe を区別したものである。実験では、Cr の置換は CE 相を不安定にさせる働きがあり、Fe の置換は CE 相に対してほとんど影響が無いことがわかっている。それぞれの原子の安定性から、Cr をドーピングする場合も Fe をドーピングする場合も、 $\text{Mn}^{3+}$  との置換になる。Cr をドーピングする場合は正のポテンシャル、Fe をドーピングする場合は負のポテンシャルを加え、サイトあたりの電子数の変化と状態密度を、グリーン関数を用いて調べた。その結果、Cr をドーピングする場合は、CE 相を不安定にする働きがあるのに対し、Fe をドーピングする場合には、CE 相に対してほとんど影響が無いことが分かった。これは、実験結果をよく説明していると考えられる。

#### (ii) $d$ 波超伝導体中の不純物近傍における量子位相干渉効果

高温超伝導体中の  $\text{CuO}_2$  面内にドーピングされた Ni 原子は、 $S=1$  の磁性不純物として振る舞うと考えられている。この状況をモデル化するために  $t$ - $J$  モデル中に非局所的な磁性散乱体を導入し、散乱体近傍の準粒子局所状態密度を求めた。その結果、非磁性不純物散乱の場合に見られた局所状態密度における共鳴ピークが分裂することが分かった。またこのピーク分裂の間隔は、外部磁場の大きさによって変化することを指摘した。これらの結果は Ni 原子を混入した Bi 系高温超伝導体における高精度 STM/S 観察 [ 永崎・内田：固体物理 36 209 (2001). ] によって確認された。



4) 発表論文および発表予定論文

- [1]浅井、吉田、田仲、井上、柏谷 J. Phys. Chem. Solids, **62** 261 (2001).
- [2]Brataas、平野、井上、Nazarov、Bauer Jpn. J. Appl. Phys. **40** 2329 (2001).
- [3]吉田、田仲、井上、柏谷 Phys. Rev. B, **63** 024509-1 (2001)
- [4]大澤、倉内、井上 J. Phys. Chem. Solids, **62** 309 (2001).
- [5]井上、野々山、伊藤 Phys. Rev. Lett., **85** 4610 (2000).
- [6]田仲、浅井、吉田、井上、柏谷 Phys. Rev. B, **61** R11902 (2000).
- [7]井上、大澤、倉内 Physica B, **284-288** 1436 (2000).
- [8]土浦、田仲、小形、柏谷 Phys. Rev. Lett. **84** 3165 (2000).
- [9]伊藤、井上 日本応用磁気学会誌 **24**, 583-586 (2000).
- [10]伊藤、内藤、井上 日本応用磁気学会誌 **24**, 587-590 (2000).

分 ED8 施  
 実 772,591  
 許 800,000

分子の電子状態と化学反応のポテンシャル面の理論的研究

Theoretical Studies on the Electronic Structure of Molecules and the Potential Energy Surfaces of Chemical Reactions

○古賀伸明、C.H.Suresh、河内秀和、廣江隆博（名大人間情報）

### 1. 研究目的

本研究は、有機化学反応、特に金属原子を持つ有機金属反応のポテンシャル面を非経験的分子軌道法によって計算し、そのポテンシャル面の性質を支配する電子的因子を明らかにすることによって、分子設計や反応設計の基礎となる情報を得ることを目的としている。本年度は次の課題について理論的検討を行った。1) ホスフェニウム鉄錯体における、14族元素配位子の転移反応、2) Ru3核錯体による含窒素芳香族化合物、オレフィン、カルボニルの三成分カップリング反応、3) 各種原子の原子半径と電気陰性度の評価方法、4) ラジカル種を含む isodesmic reaction を用いた芳香族化合物の共鳴エネルギーの研究などである。ここでは1)と2)について述べる。

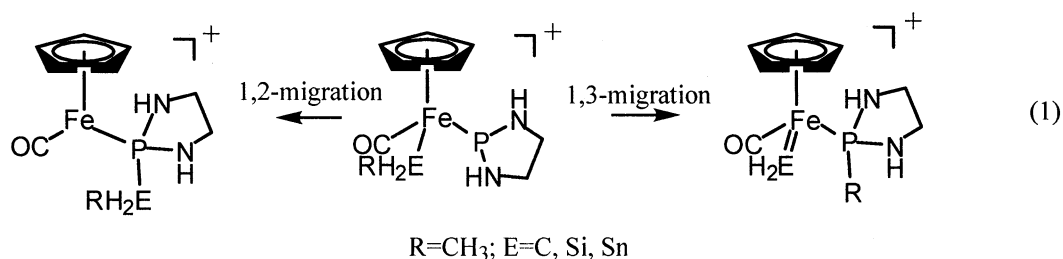
### 2. 研究方法・計算方法

上記のモデル反応について、その反応物、生成物、遷移状態の構造最適化を RHF 法および B3LYP 法などを行い、電子相関を含めたより信頼度の高い分子軌道法を用いたエネルギー計算を行った。計算には Gaussian98 を用いた。

### 3. 研究成果

#### 1) ホスフェニウム鉄錯体における、14族元素配位子の転移反応

[Cp(CO)(EH<sub>2</sub>R)Fe(PNHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)]<sup>+</sup> (E=C, Si, Sn; R=CH<sub>3</sub>)をモデル分子とし、鉄からホスフェニウム配位子の P 原子への EH<sub>2</sub>R 基の転移 (1,2 転移) および E から P 原子への R の転移 (1,3 転移) について、B3LYP 法を用いた理論計算を行い、E=C, Si, Sn の間で反応性の違いを比較検討した (式1)。中沢らの実験によれば、E=C の場合は 1,2 転移が、E=Sn の場合は 1,3 転移が起こることが知られている。



活性化エネルギーおよび反応エネルギーを表1に示す。1,2 転移では、アルキル基転移は小さな活性化エネルギーと発熱反応であるために、シリル基やスタンニル基の転移よりも容易であることが明らかとなった。これは、弱い Fe-C 結合が切断され、強い P-C 結合が生成するからである。一方、1,3 転移では傾向が逆転する。E=C の 1,3 転移は最も大きな活性化エネルギーを必要とするのに対し、E=Sn の 1,3 転移の活性化エネルギーは最も小さい。また、後者の 1,3 転移の吸熱性も最も小さい。これらは、この

Table 1. Potential energy profile for the reactions in eq.1 in Kcal/mol at the B3LYP level

EH <sub>2</sub> R group	1,2-migration		1,3-migration		H <sub>2</sub> O-mediated 1,3-migration	
	ΔE <sup>‡</sup>	ΔE	ΔE <sup>‡</sup>	ΔE	ΔE <sup>‡</sup>	ΔE
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.6	-16.5	51.7	14.2	56.6	17.0
SiH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	12.3	4.4	42.7	13.0	35.2	-6.0
SnH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	17.3	9.6	32.7	4.2	22.3	-17.4

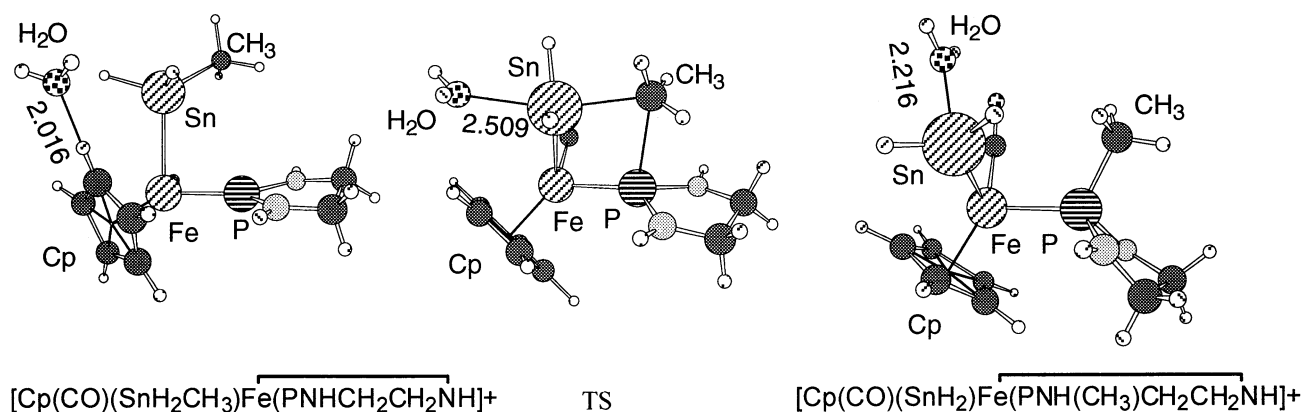


図1 SnからPへのメチル基の1,3転移の最適化構造 (Å) . H<sub>2</sub>Oは塩基のモデル.

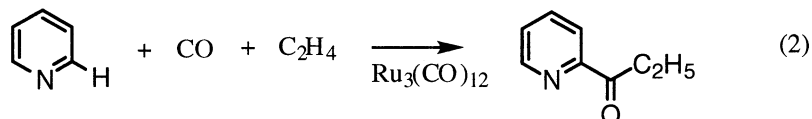
反応の間に切断される Sn-C 結合が弱いことに由来する。どの 1,3 転移の活性化エネルギーも 1,2 転移よりかなり大きく、E=Sn の場合には 1,3 転移しか起きないという実験結果と一致しない。

この理由として、系中に存在しているエーテルなどの塩基の効果と考えられる。そこで水分子をモデル塩基として加えた計算を行った。図1に E=Sn の場合の反応物、遷移状態、生成物の最適化構造を示す。表1に示すように、E=C の場合に水分子を加えると、活性化エネルギーも反応エネルギーも増加する。逆に、E=Si や E=Sn の場合には活性化エネルギーが減少するとともに、1,3 転移は発熱反応になる。特に E=Sn の場合、活性化エネルギーも 1,2 転移に近い値となる。実際の塩基の効果はより大きいと考えられるので、E=Sn の場合、塩基のスタンニレン配位子安定化効果によって 1,2 転移よりも 1,3 転移の方が有利になったと考えられる。図1に示すように、反応物では水分子は Cp 環水素と水素結合しているが、遷移状態では 2.509Å の距離で Sn と相互作用している。さらに生成物になるとその距離は短くなり、2.216Å になる。このように Fischer 型スタンニレン配位子への水分子の配位が強くおこる。このように、E=Sn の 1,3 転移の生成物および遷移状態が安定化され反応が進みやすくなる。一方、Schrock 型カルベン配位子では水の配位は困難である。このように、系中に存在する第三分子の重要性を理論計算から示すとともに、14 族元素の違いによる反応性の違いを電子状態の解析から明らかにした。

## 2. Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> によるピリジンの CH 結合、カルボニル、オレフィンのカップリング反応

三核 Ru 錯体によって、イミダゾールやピリジンの CH 結合の一つを選択的に活性化し、カルボニルとアルキンとの三成分カップリングを行わせる触媒反応が報告されている。そのモデル反応を反応2に

示す。これは Moore らによって報告されたピリジンのオルト CH 結合の選択的活性化によるカルボニル化反応のモデルである。この触媒反応について B3LYP 法を用いた理論計算を行い、その反応機構を説明するとともに、多核錯体での有機金属反応の特徴を明らかにするための理論研究を行った。



ピリジンのオルト位の CH 結合の選択的活性化は Ru への窒素の配位によると考えられ、その CH 結合活性化の妥当な反応経路として、1)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  からの CO の解離、2) ピリジンの配位、3) もう一つの CO の解離、4) オルト CH 結合の開裂、が考えられる。その密度汎関数法(B3LYP)計算の結果を図 2 に示す。この時、二つの反応経路 (path a と path b) の可能性がある。Path b では、空の配位座を持つ Ru 原子に CH 結合が付加し、生成物 **5b** では水素原子が、その Ru 原子と窒素が配位している Ru 原子とを橋かけしている。一方、Path a の生成物 **5a** では、水素原子は空の配位座を持っていた Ru 原子と 3 番目の Ru 原子を橋かけしている。二つの反応経路の活性化エネルギーは大きく異なり、path a の方が有利である。この違いは次のように説明することができる。芳香族化合物の CH 結合活性化では芳香環と MCH 平面が垂直である方が軌道相互作用の観点から好ましい。Path a ではそのような構造を容易にとれるが、path b ではかなりひずまないと好ましい遷移状態構造をとることができないために、その活性化エネルギーは大きくなっている。

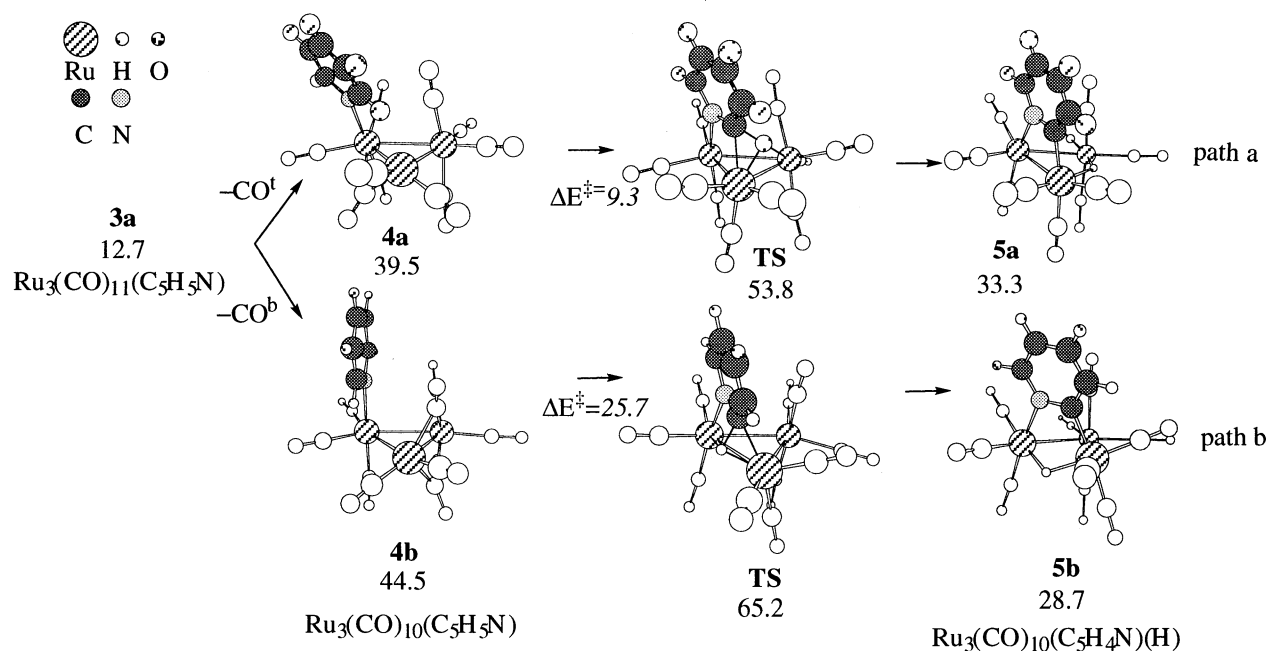


図 2  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}$ でのピリジンのCH結合活性化のエネルギープロフィール(kcal/mol.  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ +ピリジンを基準として)

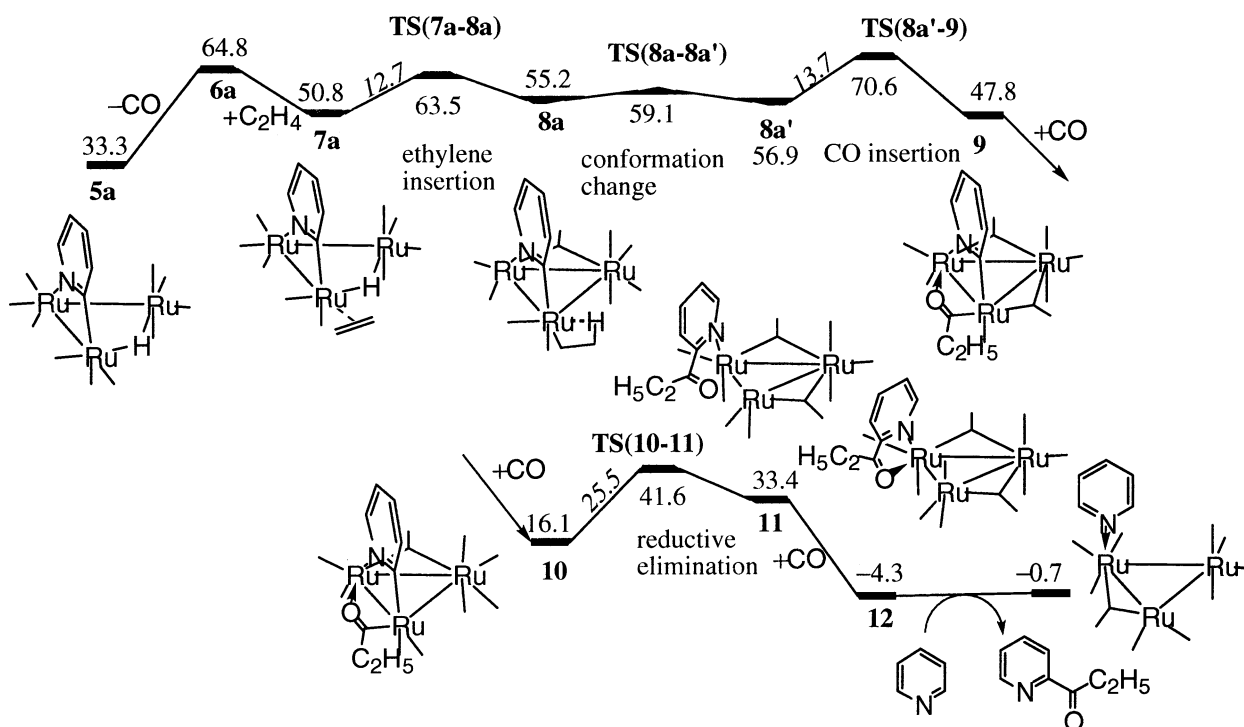


図3 反応2でのCH結合活性化以降の有利な反応経路のポテンシャルエネルギープロフィール(kcal/mol.  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  + ピリジンを基準として)

Path a を経る CH 結合活性化後、CO 挿入—オレフィン挿入と進むか、もしくはオレフィン挿入—CO 挿入と進んで、最後に還元的脱離で最終生成物ができる反応経路の可能性はある。比較検討の結果、図3に示したように有利な反応経路は、Ru-Ru 結合に対してトランスの CO とエチレンの交換(5a→7a)、Ru- $\mu$ -H 結合へのエチレンの挿入(7a→8a)、Ru-Et 結合への CO 挿入(8a→9)、ピリジル基とアシル基の還元的脱離(10→11)からなる。還元的脱離による C-C 結合生成が最も大きな活性化エネルギーを必要とする。ピリジンが律速段階に関わるという実験事実は、ピリジンと生成物の置換(11→)が実験的には律速になっているからと思われる。反応の途中では、中間体や遷移状態の電子状態に応じてカルボニル配位様式、金属酸化数、Ru-Ru 結合が変化している。このようなことが可能であるために、この Ru クラスターは様々な反応や触媒反応を可能にしていると考えられる。

#### 4. 発表・出版実績または予定

六車、古賀、畠中、El-Sayed、三上、田中、*J. Phys. Chem. A*, 104, 4928 (2000); Suresh、古賀、Gadre、*Organometallics*, 19, 3008 (2000); Suresh、古賀、*Inorg. Chem.*, 39, 3718 (2000)・福岡、深川、安田、平野、古賀、小宮、*Organometallics*, 20, 2065 (2001); Suresh、古賀、*J. Phys. Chem. A*、印刷中; Suresh、古賀、*Organometallics*、印刷中; 大塩、山本、伊藤、河内、古賀、生駒、手老-久保田、*Inorg. Chem.*、投稿中; Suresh、古賀、Gadre、*J. Org. Chem.*、投稿中; Suresh、古賀、*Tetrahedron*、投稿中; Suresh、古賀、*The Eighth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry*、京都、2000、7月.; 古賀、第47回有機金属化学討論会、名古屋、10月; Suresh、古賀、第47回有機金属化学討論会 名古屋、10月; 古賀、*2000 International Congress of Pacific Basis Societies*、Honolulu、2000、12月; Suresh、古賀、*Fifteenth Indian National Symposium on Catalysis and Second Conference of the Indo-Pacific Catalysis Association*、Pune, India, 2001、1月。

分	ED9	施
実	48,823	
許	71,600	

## 分子の構造と電子状態に関する理論的研究

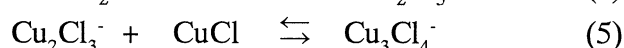
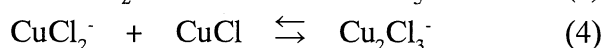
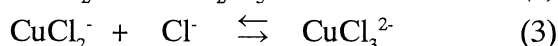
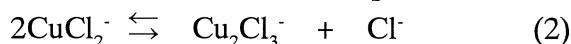
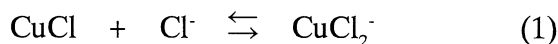
Theoretical Studies of Structure and Electronic States of Molecules

○松澤秀則（千葉工大）

### 「銅電析に用いる CuCl-BPC 系常温型溶融塩中におけるイオン種の構造解析」

#### 1. 研究目的

CuCl-1-ブチルピリジニウムクロリド (BPC) 系常温型溶融塩を電析浴として銅の電析を行うと、単一行程による1電子反応で高純度の無酸素銅を得ることができ、近年その実用化が期待されている。本研究では、これらの溶融塩構造の解明を *ab initio* MO法を用いることにより分子レベルで行うことを目的とした。これまでの研究から、浴組成の変化により浴中イオン種が変化すること、特に 50 mol%CuCl を境に浴中に存在するイオン種が  $\text{CuCl}_2^-$  から  $\text{Cu}_3\text{Cl}_4^-$  に変化することが明らかになっている。これらの浴中イオン種が電析反応を担う種であると考え、銅イオン種に関する平衡反応式(eq.(1)-(5))を仮定し、*ab initio* MO 計算からこれらのイオン種の平衡構造を明らかにしてきた。今年度は、これらイオン種生成のための反応経路の追跡として eq.(1)-(3)までの反応に関し、*ab initio* MO 計算を用いて検討を行った。



#### 2. 計算方法

計算は基底関数に 6-31G\* を選び、Hartree-Fock(HF)法で行った。HF 法ではポテンシャル面を定量的に再現することに多少の難があるが、まず全体的な傾向を調べるためには、計算時間も考慮して HF 法が妥当であると判断した。なお、プログラムは Gaussian98 を用いた。

#### 3. 研究成果

Fig. 1-(a)は  $\text{Cl}^-$  が CuCl に接近し、 $\text{CuCl}_2^-$  が生成するときの核配置の変化を示している。Cu-Cl 結合に対して水平方向から  $\text{Cl}^-$  が攻撃した場合、 $R = r = 2.183 \text{ \AA}$  で左右の  $\text{Cu}\cdots\text{Cl}$  結合距離が等しい構造を取った。このエネルギーは、結合距離や角度で決まり、Cu-Cl-Cu の結合角度が  $180^\circ$  のときに極小の値を示した。Fig. 1-(b)は、上述した R の値を変えた場合のエネルギー

変化を示している。この結果から明らかのように、この反応 (eq. (1)) においては、遷移状態は見られず、浴中では  $\text{CuCl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2^-$  反応はスムーズに進行すると考えられる。次に生成した  $\text{CuCl}_2^-$  と  $\text{Cl}^-$  から  $\text{CuCl}_3^{2-}$  を生成する反応の計算を行った。Fig. 2-(a) に eq.(3) の反応における  $\text{Cl}^-$  が  $\text{CuCl}_2^-$  に接近していく場合の核配置の変化を示す。  $\text{Cl}^-$  が  $\text{CuCl}_2^-$  の分子軸に対して垂直に近づく場合のエネルギー変化を Fig. 2-(b) に示す。ポテンシャル曲線は、この反応が生成物側に進むに従い、エネルギーが上昇している (吸熱過程) ことに加え、  $R = 2.486$  の安定構造に落ちつくまでに  $24.9 \text{ kJ/mol}$  の活性化エネルギーが必要であることが見積もられた。これは浴中において  $\text{CuCl}_2^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_3^{2-}$  反応はスムーズには起こらず、  $\text{CuCl}_3^{2-}$  という生成物があまり見られないという、これまでの研究結果と良く一致している。以上の結果から、反応機構の解明の上で *ab initio* MO法を用いた理論計算は有用であることが示された。今後も引き続き反応経路の追跡 (eq. (4)-(5)) を行い、  $\text{CuCl}$ -BPC系常温型熔融塩中の溶液塩構造を明らかにしていきたいと考えている。

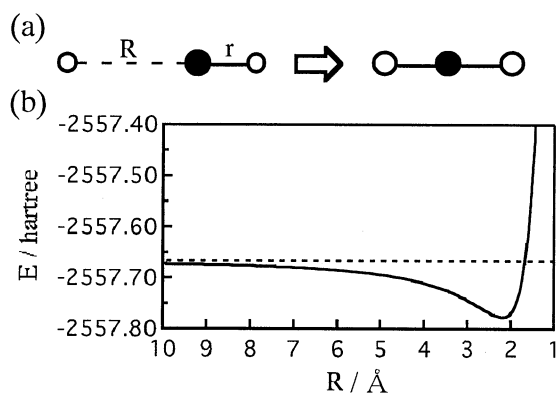


Fig. 1  $\text{CuCl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2^-$  反応におけるイオン種 (原子) の動き(a)および反応のポテンシャル曲線(b) (●: Cu, ○: Cl)

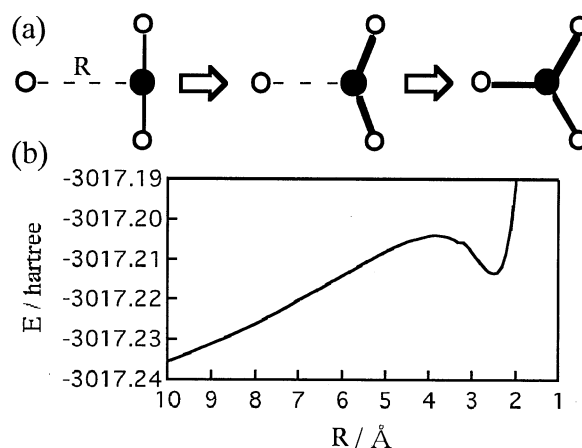


Fig. 2  $\text{CuCl}_2^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_3^{2-}$  反応におけるイオン種 (原子) の動き(a)および反応のポテンシャル曲線(b) (●: Cu, ○: Cl)

## 「Nb-Sn-EMIC 常温型熔融塩からの $\text{Nb}_3\text{Sn}$ 合金の電析」

### 1. 研究目的

当研究室では、超伝導磁石などの材料として有用な物質である  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  の Nb-Sn-EMIC 常温型熔融塩からの電析、およびその電析に関係する浴中イオン種を特定するための研究が行われている。昨年度までに、二元系である  $\text{NbCl}_5$ -EMIC 系熔融塩浴に着目し、浴中イオン種の想定を行っている。この浴では、  $\text{NbCl}_6^-$  および  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{11}^-$  が存在すると考えられ、これらの種の平衡構造の計算およびラマンスペクトルの測定が行われ、  $\text{NbCl}_6^-$  および  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{11}^-$  の振動解析では、このラマンスペクトルの結果に近い振動数が得られている。今年度は、  $\text{NbCl}_6^-$  および  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{11}^-$  と  $\text{EMI}^+$  との二体間の相互作用を考慮した *ab initio* MO 計算を行い、改めて熔融塩浴のラマンスペクトルの実験結果と比較し、浴中イオン種の特定を行った。

## 2. 計算方法

$\text{NbCl}_6^-$  と  $\text{EMI}^+$  の位置関係を考慮して 24 種のモデルを作り、それぞれに対して構造最適化と振動解析を行った。また、 $\text{Nb}_2\text{Cl}_{11}^-$  と  $\text{EMI}^+$  については、48 種のモデルを作り、現在 1 種類の計算を終えた。プログラムは、Gaussian98 を用い、エネルギー勾配法で構造最適化を行い、その構造での振動解析を行った。なお計算方法は Hartree-Fock 法で、基底関数には、最初に STO-3G を選び、その後、有効核ポテンシャルである LanL2DZ を用いた。

## 3. 研究成果

$\text{NbCl}_6^-$  と  $\text{EMI}^+$  とのイオン対の平衡構造は、最終的に 3 種類の安定な構造が得られた。Fig. 3 は、最安定構造を示しており、 $\text{NbCl}_6^-$  は  $\text{EMI}^+$  の 5 員環平面よりも若干上方に存在し、面との重なりはない。 $\text{NbCl}_6^-$  と  $\text{EMI}^+$  の相互作用による安定エネルギーを求めたところ 278 kJ/mol であった。また、 $\text{NbCl}_6^-$  は  $\text{EMI}^+$  との相互作用によってその対称性が崩れている。そこで、この構造での振動解析の結果と熔融塩浴のラマンスペクトルの測定の結果 (Fig. 4) を比較した。その結果、 $\text{NbCl}_6^-$  単独の計算結果では帰属できなかった実測のラマンスペクトルの  $326 \text{ cm}^{-1}$  のピークが、相互作用を考慮することによって計算では  $327 \text{ cm}^{-1}$  に現れ、強度も良く一致した。したがって、 $\text{NbCl}_6^-$  は、浴中で  $\text{EMI}^+$  と相互作用し、Fig. 3 のような位置関係で安定に存在していると考えられる。また、 $\text{NbCl}_5$  の濃度が 50 mol% 以上の熔融塩浴に存在すると考えられる  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{11}^-$  について、 $\text{EMI}^+$  との相互作用を考慮した構造は、現在のところ 1 種類だけ (Fig. 5) であるが、相互作用による安定エネルギーは、248 kJ/mol であり、相互作用を考慮した構造は、考慮しなかった構造に比べてより安定に存在できる。この構造での振動解析の結果、50 mol% 以下の濃度では観測できなかったピークに対して、 $\text{Nb}_2\text{Cl}_{11}^-$  のみの計算結果よりも相互作用を考慮したほうがさらに  $20 \text{ cm}^{-1}$  実験値に近づいた。このことから、 $\text{Nb}_2\text{Cl}_{11}^-$  は  $\text{EMI}^+$  と相互作用した状態でより多く浴中に存在する確率が高いと考えられる。

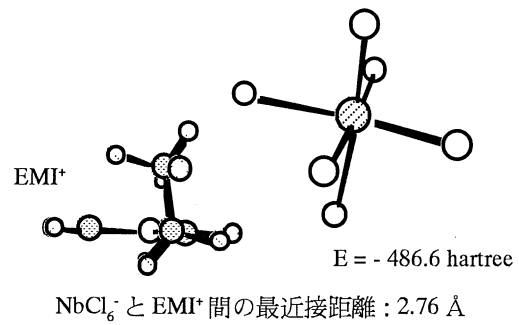


Fig. 3  $\text{NbCl}_6^-$ - $\text{EMI}^+$  の最適化計算より得られた構造

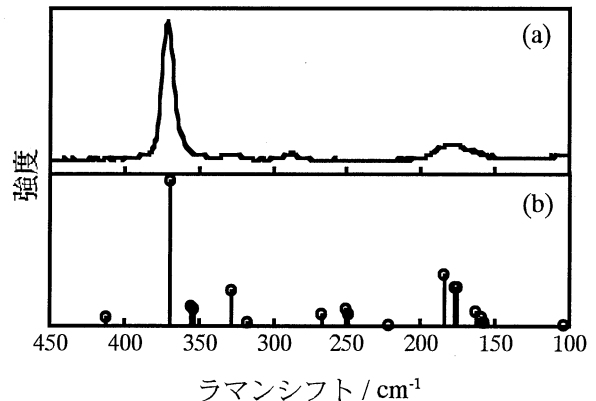


Fig. 4 ラマンスペクトルの測定結果(a)と  $\text{NbCl}_6^-$ - $\text{EMI}^+$  の振動解析の結果(b)

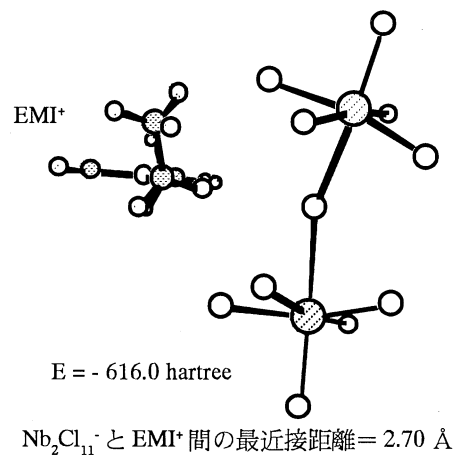


Fig. 5  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{11}^-$ - $\text{EMI}^+$  の最適化計算より得られた構造



# 「ラマンスペクトル測定および非経験的分子軌道法による溶融炭酸塩の構造の解析」

## 1. 研究目的

炭酸リチウム-炭酸ナトリウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ) 系溶融塩では両者の組成の違いによって、腐食挙動が変化する。これは組成が変化することにより融体構造が変化するためと考えられる。そこで本研究では、最も腐食の抑制効果がある 50.0 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - 50.0 mol%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浴を選び、溶融状態のラマンスペクトルを測定した。さらに、非経験的分子軌道法による構造最適化と振動解析をおこない、実験値と比較することにより溶融炭酸塩の構造を検討したので報告する。

## 2. 研究方法

十分に乾燥した  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を所定量混合して、923 K で溶融後、放冷したものを粉碎して試料とし、再度 923 K まで溶融した状態でラマンスペクトルを測定した。測定には日本分光製 NRS-2000 を用い、測定周波数は  $500\sim 1900\text{ cm}^{-1}$  とした。また、2体および、3体の  $\text{LiNaCO}_3$  の構造最適化と振動解析には GAUSSIAN98 を使用し、基底関数に 6-31G\* を用いて Hartree-Fock 法でおこなった。

## 3. 研究成果

Fig.6 はラマンスペクトルの測定結果である。 $D_{3h}$  対称の  $\text{CO}_3^{2-}$  ではラマン不活性であるはずの  $\nu_2$  振動が観測できた。これは溶融することで、 $\text{CO}_3^{2-}$  が  $\text{Li}^+$  と  $\text{Na}^+$  のそれぞれと相互作用し、 $D_{3h}$  の対称性が崩れたためと考えられる。また、溶融状態からクエンチし室温で測定したラマンスペクトルでは各ピークはスプリットしていたが、今回得られたスペクトルでは、スプリットは認められない。これは溶融状態では、 $\text{CO}_3^{2-}$  が単一の構造を持っていることを示唆する。一方、 $\text{LiNaCO}_3$  の2体では、Fig.7 の平衡構造が得られ、 $\text{CO}_3^{2-}$  は  $D_{3h}$  対称が崩れていた。2体の計算では1体では出現しなかった  $\nu_2$  振動が強度をもち、実験結果をよく再現していた。さらに、3体の構造を計算し、振動解析をしたところ、全体として  $\nu_4$  振動の振動数は2体より実験値に近かった。

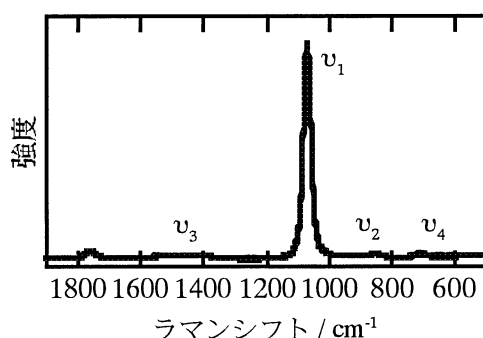


Fig. 6 ラマンスペクトル測定結果

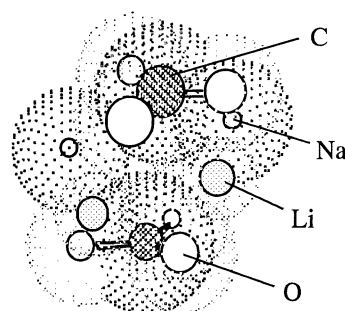


Fig. 7 HF / 6-31G\* で構造最適化された二体の  $\text{LiNaCO}_3$

## 4. 発表・出版実績または予定

- 小浦, 松本, 芝野, 松澤, 加藤, 凌, 井手本, 表面技術 (印刷中)
- 松澤, 小澤, 内田, 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, U.S.A., (2000)
- 松澤, 松田, 鈴木, 松本, 小浦, 10th International Congress on Quantum Chemistry, France, (2000)
- 松田, 鈴木, 松澤, 松本, 小浦, 電気化学会秋季年会, 2000年9月千葉
- 松澤, 岩田, 2000 分子構造総合討論会, 2000年9月東京
- 芝野, 松澤, 松本, 井手本, 小浦延幸, 表面技術協会第103回講演大会 2001年3月東京
- 野木, 森田, 松澤, 松本, 井手本, 小浦, 日本化学会第79春季年会, 2001年3月神戸

分	EE2	施
実	74,679	
許	285,600	

光受容タンパク質の励起状態ダイナミクスの分子動力学シミュレーション  
Molecular dynamics simulation of the excited-state dynamics of photoreceptor proteins

○倭 剛久 (名大)

### 1. 研究目的・内容

視物質ロドプシンは7回膜貫通型ヘリックスからなる蛋白質で、光刺激により発色団レチナールが超高速光異性化反応を起こす。それに引き続き、いくつかの中間体を経て、蛋白質が構造変化を起こし、G蛋白質にシグナルが伝達されて、我々は光を認識することができる。その分子論的なメカニズムの解明は光生物学の重要なテーマの一つである。われわれは昨年8月に報告されたロドプシンのX線結晶解析構造を用いて、分子動力学シミュレーションを用いて、ロドプシンの光異性化反応を研究した。その結果、発色団レチナールの光異性化反応を再現することに成功した。ロドプシンの光異性化反応を詳細に解析したところ、円二色性スペクトルの実験結果などの分光学的な実験結果とつじつまがあっていることがわかった。これに対して、X線結晶解析構造が報告される以前に提案されていたモデル構造を用いて同様の計算を実行した場合では光異性化反応を再現することができなかった。このことはフォールドがわかっただけでは、タンパク質の機能を再現することができないことを意味する。蛋白質は精密な分子機械であるといえる。われわれはこれまでにバクテリオロドプシン、ロドプシン、そしてイエロープロテインなどの光受容蛋白質の励起状態ダイナミクスを蛋白質の全自由度を考慮して研究してきた。その結果、レチナール蛋白質とイエロープロテインでは光異性化反応の形態がはっきりと異なっていることがあきらかになってきた。

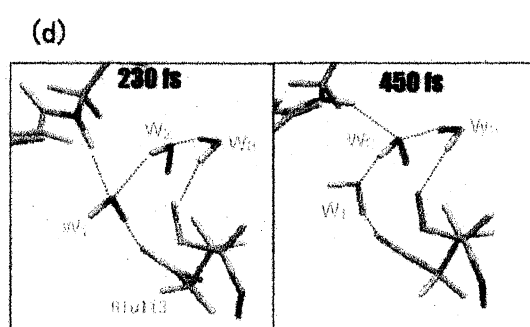
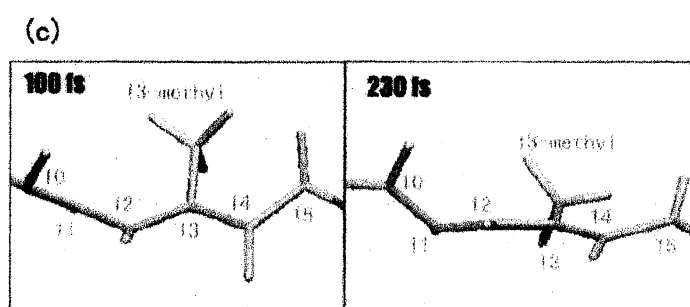
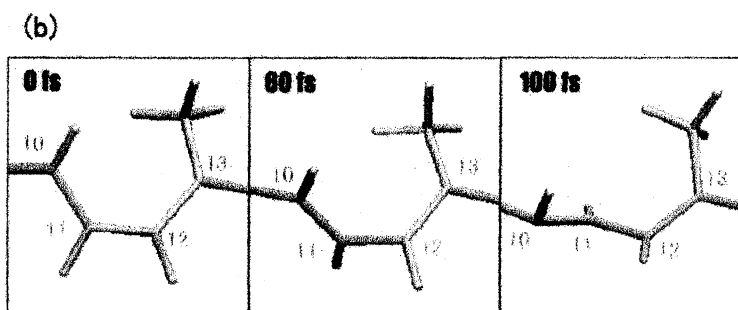
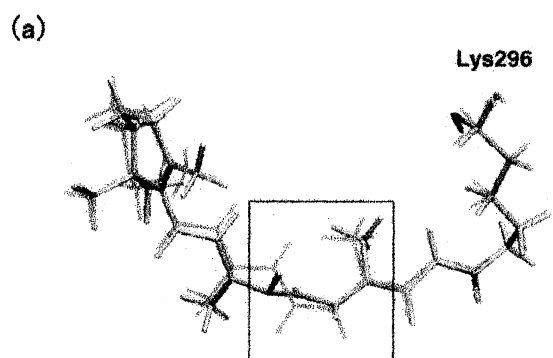
### 2. 研究方法・計算方法

sa-CASSCF法を用いて発色団の力場を構成した。岡田らにより報告されたロドプシンのX線結晶解析構造を用いて分子動力学シミュレーションを実行し、レチナールの力場を変化させることで光励起状態のダイナミクスを解析した。力場はAMBERを用いた。様々な実験からロドプシンのシッフ塩基プロトンにも水分子が結合していることが示唆されている。われわれは岡田らのX線結晶解析構造に水分子を挿入して分子動力学シミュレーションを実行した。水分子はTIP3Pモデルを用いた。励起状態から基底状態への構造変化はS0面とS1面を透熱的にむすんだ透熱ポテンシャル面に沿って起こることを仮定した。励起状態の力場では、ボンド長の緩和とC-C、C=C結合の捻れのポテンシャルの変化を考慮した。C9=C10, C11=C12, C13=C14のおおのこのボンドについて異性化が起こり得る力場を与えたが、実際にはC11=C12ボンドのみで光異性化が起こった。これは選択的な光異性化反応の再現を意味している。

### 3. 研究成果

図にロドプシン中の発色団レチナールの光吸収後の構造変化を示す。(a)は Lys296 と発色団の *cis* 型の初期構造( $t=0$  fs)と *all-trans* 型( $t=100$  fs)の構造である。(b),(c),(d)は異なる時間における各部位の構造をしめす。発色団レチナール全体の構造はあまり変化せずに異性化を達成していることがわかる。ボンドはC 1 1 = C 1 2 のみが180度捻れている。バクテリオロドプシンの場合もボンドの捻れはC 1 3 = C 1 4 の単一のボンドのみであった。レチナールのような長い共役鎖では他のボンドが少しずつ捻れることによって単一のボンドの異性化が可能になっていると考えられる。われわれはこのような構造変化を **Twist-Sharing** モデルとなすけることにした。一方、イエロープロテインの場合には発色団のクマール酸の共役鎖の長さが短い。このため **Twist Sharing** モデルによる異性化反応は不可能である。われわれのシミュレーションではイエロープロテインはフラツイストモデルにしたがって異性化することが示唆されている。

光異性化反応の完了の後もシミュレーションを継続した。その結果レチナール骨格以外に、イオン環にも構造変化が起こっていることがわかった。これらの結果はロドプシンからバソロドプシンとフォトロドプシンへの構造変化に対して重要な手がかりを与えるものと考えられる。



4. 発表・出版実績または予定

T. Kawatsu, T. Kakitani, T. Yamato

Worm model for electron tunneling in proteins: consolidation of the pathway model and the Dutton plot

J. Phys. Chem. B. 105: 4424-4435, 2001.

A. Yamada, T. Yamato, T. Kakitani, S. Yamamoto

Photoisomerization reaction by molecular dynamics simulation using rhodopsin crystal structure: Twist Sharing Model (submitted)

S. Yamamoto, H. Wasada, T. Kakitani, T. Yamato

Ab initio MO study on the potential energy surfaces for twisting around C15=N bond of protonated Schiff base of retinal

THEOCHEM 543: 79-87, 2001

A. Kimura, T. Kakitani, T. Yamato

Theory of excitation energy transfer in the intermediate coupling case.

II. Criterion for intermediate coupling excitation energy transfer mechanism and application to the photosynthetic antenna system

J. Phys. Chem. B 104: 9276-9287, 2000.

A. Yamada, S. Yamamoto, T. Yamato, T. Kakitani

Ab initio MO study on potential energy surfaces for twisting around C7=C8 and C4-C7 bonds of coumaric acid

THEOCHEM 536: 195-201, 2001.

A. Kimura, T. Kakitani, T. Yamato

Theory of excitation transfer in the intermediate coupling case.

J. Luminescence 87-89: 815-817, 2000.

T. Kawatsu, T. Kakitani, T. Yamato

A novel method for determining electron tunneling pathway in protein.

Inorganica Chimica Acta 300-302: 862 - 868, 2000.

分 EE7 施  
実 3,431,404  
許 8,753,200

## 溶液内化学反応の理論研究

A Theoretical Study of Chemical Reactions in Liquids

○大峰 巖, 齊藤真司, 松本正和, 岩橋建輔, 小林千草, 馬場昭典, 池田 望, 小笠原 啓, 小城左直, 林 重彦  
(名大, 理, 化)

研究内容 我々は, 溶液および溶液内化学反応ダイナミクスに関して以下のような研究を行った。

1. 水中のプロトン移動反応の機構の解析
2. 水の pH と超臨界水の反応性の解析
3. 超・亜臨界水中のギ酸の解離反応の解析
4. 水の結晶化の微視的過程の解析
5. 分子動力学計算に基づく液体の 2 次元ラマン分光, 水の赤外および 2 次元赤外分光の解析

以上の結果について紹介する。分子動力学計算やモンテカルロ計算に用いたプログラムは当研究室で作成したものであり, QM/MM 計算に用いたプログラムは, GAMESS を基に作成したものである。

### 研究成果

#### 1. 水中のプロトン移動反応の機構の解析

本研究では, 水中のプロトン移動の反応機構について分子論的機構を明らかにすることを目的とし, 様々な方法を用い, 解析を行ってきた。今年度は特に水中におけるプロトン移動の分子論的機構の解明を理論的な手法を用いて行った。

水は, 全ての水分子が規則的な水素結合ネットワークを持ち 4 配位構造であり, 周囲の構造の束縛が強く, 大きな水素結合ネットワークの組替えは起らない。従ってプロトン移動は起こり難いと考えられるが, 実際にはプロトン移動は水中に比べて半分の速度で移動し, やはり相当に高速である。つまり水中とは全く異なるプロトン移動の機構が存在すると考えられる。そこで本研究では, 水中のプロトンは何故水素結合ネットワークの組替えや揺らぎのない条件で速く移動できるのかという点に注目し, ポテンシャルエネルギー面, 反応座標の解析を行った。

水分子, プロトンを記述するポテンシャル関数には電子状態計算と経験的なポテンシャル関数を組み合わせた QM/MM 法を用いた。プロトンとその近傍の水分子は *ab initio* 法 (基底関数は 6-31G), 残りの遠方の水分子は経験的なポテンシャル関数 (FSPC) を用いて記述した。ポテンシャルエネルギー面を解析するためにエネルギー計算または, 構造最適化を行った。

水中でのポテンシャルエネルギー面から, プロトンの最安定な移動経路は一回に 1 つのプロトンが運動する段階的 (Step by Step) な機構であり, 水中の場合のような複数のプロトンが同時に運動する協奏的な機構は見られなかった。しかし, 段階的な機構と協奏的な機構のエネルギーの差は非常に小さく, 従ってこれらの 2 つの構造には熱的に等価であると考えられる。また, プロトン移動に伴うポテンシャルエネルギー障壁は非常に小さく, 水中でプロトンが高速に移動できることを示している。

また, 非常に大きな氷構造での解析を行うことにより, プロトンが水中を移動する際に, 各地点でのエネルギーがほぼ一定であることが明らかとなった。つまり, プロトンが長距離を高速に移動できることを示している。水中の各地点にプロトンがあるときのエネルギーが一定となるのは, プロトンから離れた水分子の寄与も大きいためである。それは, プロトンから離れることにより, 各水分子 1 分子からの寄与は当然小さくなるが, そのような水分子の数は距離に 2 乗して増えている。(表面積と比例する) そのため, 総和としての寄与は小さくならないことがわかる。

また, プロトンの移動に沿って最近接の水分子の構造が変化しているのが見られた。プロトンが付着した水分子は最近接の水分子を引き付け, 分子間距離の変化を短くし, その一方でプロトンに対して反

発する水分子との距離は長くなる。逆に、プロトンが他の水分子へと移動するに従い、分子間距離は通常の水中のものに戻る。つまり、プロトンの移動に伴い、周囲の水分子が協調的に構造の変化を起こしていることが明らかとなった。

## 2. 水の pH と超臨界水の反応性の解析

水分子が気相で解離すると、ラジカル対で解離した方がイオンで解離するよりもエネルギー的に安定である。水和の寄与を考えることにより、イオンで解離する方が安定となる。本研究では、水分子が解離する時の水和の寄与を考慮することによって、何故、水の  $pK_w$  が 14 であるのか、また、条件が変化することにより水和がどのように変わるのか、これらの問題を理論的に解明することを目的とした。そこで、 $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$  の系における溶質-溶媒間のエネルギーの相対的な差の内訳と自由エネルギー差を計算した。また、自由エネルギー差から  $pK_w$  の値を求めた。

計算は、定温定圧の条件下で、周期境界条件を課した溶質 1 分子 ( $OH^-$ ,  $H_2O$ ,  $H_3O^+$  のいずれか) と溶媒分子として水 215 の系で、モンテカルロ法および QM/MM 法を用いて行った。溶媒の配置を得るために、全分子を古典的に扱い、モンテカルロ法を用いた。溶質分子の電荷には液体中における平均的な電荷を用い、溶媒分子には TIP4P モデルを用いた。相対的エネルギー差や自由エネルギー差をより詳細に計算するために、このようにして得られた溶媒配置を使って QM/MM 計算を行った。溶質と最近接の溶媒 4 分子を QM 分子の対象とし、残りの溶媒は MM 分子として扱った。基底関数系には、TZV\*\* を用いた。水 2 分子がイオン対に解離したときのギブスの自由エネルギー差 ( $\Delta G^{liquid}$ ) は、 $\Delta G^{liquid} = \Delta G^{gas} + \Delta G_f(H_3O^+) + \Delta G_f(OH^-) - 2\Delta G_f(H_2O)$  から計算した (図 1)。ギブスの生成自由エネルギー差 ( $\Delta G_f$ ) は、熱力学的積分法を用いて計算した。

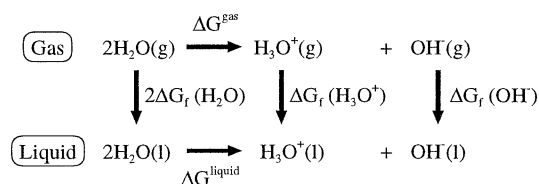


図 1

原系と生成系のエネルギーの相対的な差を 3 つ ( $\Delta E_u$ ,  $\Delta E_{uv}$ ,  $\Delta E_{vv}$ ) に分割した (図 2)。 $\Delta E_u$  はガス中における溶質分子のエネルギー差、 $\Delta E_{uv}$  は溶質-溶媒相互作用エネルギー差、 $\Delta E_{vv}$  は溶媒-溶媒相互作用エネルギー差を表す。

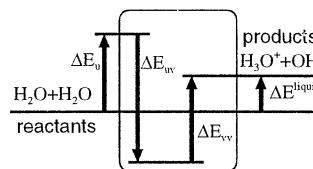


図 2

常温常圧の系と希薄な超臨界水の系で計算した結果から、常温常圧では、 $\Delta E^{liquid}$  は正の値であることと、 $\Delta E_{vv}$  の密度と温度の依存性が  $\Delta E_{uv}$  よりも大きいことがわかった。常温常圧の水と超臨界水において、ギブスの自由エネルギー差と  $pK_w$  を計算した結果を表 1 に示す。

エントロピーの効果により、常に  $\Delta G^{liquid}$  は正の値を取ることがわかった。また、実験的に示されている  $pK_w$  の温度圧力依存性を定性的に再現した。

Temp. / K	Press. / MPa	$\Delta G^{gas}$	$\Delta G_f(H_3O^+)$	$\Delta G_f(OH^-)$	$\Delta G_f(H_2O)$	$\Delta G^{liquid}$	$pK_w$
300	0.1	236.7	-105.5	-134.4	-8.2	13.2	10
700	34.5	236.7	-74.9	-95.2	-1.5	69.6	22
700	69.0	236.7	-82.3	-104.1	-2.3	54.9	17

Energy units are written in kcal/mol

## 3. 超・亜臨界水中のギ酸の解離反応の解析

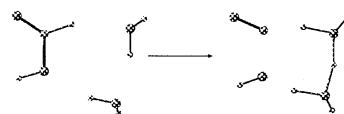
無触媒条件下でのギ酸の解離反応は、異なる二つの反応経路を持つ。



最近の実験により、気相中では (1)、超臨界水中では (2)、亜臨界水中では (1) が、主な経路であることが分かっている。どのような要因により、この違いが生じるかを明らかにするべく研究を進めた。

はじめに、電子状態計算 (MP2/6-311G(2d,p)) を行い、反応の原系と遷移状態の構造を探した。その結果、トランス型のギ酸は (1)、シス型のギ酸は (2) の経路を経ることが分かった。

さらに、溶媒である水を含んだクラスター系の反応を、電子状態計算を行い解析した。その結果、水分子を1つ、ないしは2つ介してプロトンが移動する遷移状態の構造があることが分かった。また、この場合、トランス型、シス型のどちらも、水が無い物よりも一つ含んだ物の方が活性化エネルギーが低く、二つ含んだ物はさらに低くなった。



水2個を含むトランス型の反応

状態の違う溶媒 (超臨界水と亜臨界水) の影響を調べるため、このクラスターの周囲に多数の水を配置して、古典的な力場を使ってモンテカルロ計算を行った。しかし、この方法では相互作用の記述が貧弱で、ギ酸近傍の水和の構造が、電子状態計算から推測されるものと異なってしまった。

今後は、ギ酸の近くの状態を詳細に記述し、かつ溶媒の影響を取り入れた、統計的な化学反応の記述をするために、電子状態理論と古典的な力場を組み合わせた QM/MM 法による解析を行っていく。

#### 4. 水の結晶化の微視的過程の解析

分子性液体の結晶化の微視的過程を計算機シミュレーションで再現しようとする、様々な困難に直面する。分子性液体の性質を見るには数百分子規模のシミュレーションを行うのが一般的だが、分子数が少ない (周期境界条件) 場合、シミュレーションセル内全域が一気に結晶化してしまったり、一旦生成した周期的秩序が周期境界をまたいで整合しないために、周期的秩序が再び乱れる、といった、現実的でない状況が生じる。我々は、無秩序な液体状態の中から、秩序 (結晶核) がどのように自発的に出現し、それが成長するか、言い換えれば、低エネルギー構造へむかうきっかけが配置空間上にどのような形で埋めこまれているか、という点に注目しているので、周期境界条件でかつ十分に分子数が多い系で非常に長時間のシミュレーションを行う必要があった。

水の結晶化過程を計算機で再現するために、2000年度はまず VPP-5000 の持つベクトル演算ハードウェアを生かして、数千分子サイズの水の分子動力学シミュレーションを高速に行えるプログラムの開発から着手した。

このプログラムを用い、水 512 分子および 4096 分子からなる系を液体状態からシミュレートし、過冷却状態からの結晶化に成功した。512 分子の場合、結晶化までに 300ms 程度、4096 分子の場合でも数十 ns 程度の時間を要した。

数十ないし数百 ns の間、全く何の変化も起きない過冷却液体状態が続いたあと、予兆なく突然ポテンシャルエネルギーの低下が始まるとともに、水素結合ネットワークの欠陥数が減少しはじめる。結晶化初期 (いわゆる核生成段階) には、欠陥数の減少、水素結合環を構成する員数の変化、分子配列の層化、各分子が構成するヴォロノイ多面体の形状変化などが見られるが、氷 Ih などの結晶秩序が現れはじめるのはもっと後期の過程である。水の場合、常圧過冷却域では氷 Ih (一般に見られる氷) 以外に、いくつかの準安定結晶相 (氷 Ic など) が存在することが知られているが、これらの競合する準安定相が、安定相への結晶化の過程でどのような影響を与えているかを今後調べる必要がある。

また、一般に自然界でおきる核生成は不均一核生成であると言われている。そのため、水の氷化過程において不純物の影響は大きいと考えられる。そこで、不純物を入れた水の系でのシミュレーションを実行した。その結果、結晶化の過程を観測することができたが系が小さいために不純物の影響を十分に考察することができなかった。そこで、不純物の入った系について、さらに大きな系でのシミュレーションを行っている。

更に、拡張アンサンブルを使用したシミュレーションも行っている。具体的には、マルチカノニカル (MUCA) 法とレプリカ交換法 (REM) を行った。どちらも、系の位相空間上でのランダムウォークを実現



させる方法である。その結果、水素結合ネットワークがとても強い水の系ではアモルファス状態でもとても安定であることが分かった。そのことから、水の系では状態の重み関数を変化させて実行する MUCA 法を使用するよりも、系の温度を直接変化させる REM を使用する方が有効であることが分かった。現在、氷の状態をサンプルする効率をあげるために、アンブレラポテンシャルを導入してシミュレーションを行うレプリカ交換アンブレラサンプリング (REUS) や、マルチカノニカルレプリカ交換法 (MUCAREM) を進めている。

#### 5. 分子動力学計算に基づく液体の 2 次元ラマン分光, 水の赤外および 2 次元赤外分光の解析

5 次の非線形分光である 2 次元ラマン分光のシグナルには低次の光学過程が混入し測定が困難と言われてきたが、測定法の改良等により、最近では、真の 2 次元ラマンを測定できるようになってきた。その結果、2 次元ラマンの分極方向依存性が明らかになってきた。

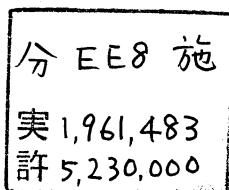
我々は、数年前に液体の基準振動を用いた 2 次元ラマン分光を解析し、たとえ調和振動的な振動数に揺らぎの無い運動をしていても、分極率を介する異なるモード間の結合があれば、エコーが見えにくくなることを示した。現在、我々は、分子動力学計算の結果を用いて、以前の研究では考慮されていなかった非調和性や拡散的ダイナミクスの影響の解析を行っている。このような高次非線形分光の計算には、通常の Hamilton 方程式のみならず、変分方程式を解く必要がある。特に、変分方程式を解いて得られる安定性行列 (自由度を  $N$  とすると、安定性行列は  $4N \times 4N$  次元) を用い、多点相関関数を計算する必要があるため、精度良く相関関数を計算することは一般に困難であった。我々は、以上の困難を克服し、 $\text{CS}_2$  液体の様々な分極成分の 2 次元ラマンの計算を行った。その結果、実験を定性的に非常に良く再現するシグナルが得られた。現在、分極依存性の起源の解析を進めている。

水の OH 振動バンドは強い幅の広いバンドを形成しているが、これは分子内振動への水中の強い水素結合による分子間振動ダイナミクスの現れの結果である。このことは、水の赤外・2 次元赤外スペクトルおよび振動緩和の解析には、いわゆる『系-熱浴相互作用』が正しく考慮されなければいけないことを表している。我々は、分子動力学計算、電子状態計算を組合せ、重水中の水分子のポテンシャルエネルギー面、波動関数を計算し、それらの結果をもとに、縮訳された密度行列を用いて水分子の赤外、2 次元赤外分光および振動緩和の解析を行っている。今回の解析により、 $T_1$  や  $T_2$  といった緩和時間が解析できただけでなく、周りの溶媒分子の影響を受けながら、振動励起状態が時々刻々どのように緩和していくかが明らかにできた。

#### 論文・海外での発表

- Proton Transfer in Bacteriorhodopsin: Structure, Excitation, IR Spectra, and Potential Energy Surface Analyses by an ab initio QM/MM Method, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10678-10691 (2000), S. Hayashi and I. Ohmine.
- Mechanism of Fast Proton Transfer in Ice: Potential Energy Surface and Reaction Coordinate Analyses, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9090-9100 (2000), C. Kobayashi, S. Saito, and I. Ohmine.
- 9th Conference on Current Trends in Computational Chemistry, Jackson, MS, USA, Nov. 3-4, 2000. (Invited Talk).
- PACIFICHEM 2000 Congress, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 14-19, 2000. (Invited Talk).
- International Conference on "Structure and Dynamics of Complex Chemical Systems, Bangalore, India Jan. 10-13, 2001. (Invited Talk).
- NATO Advanced Research Workshop "NEW KINDS OF PHASE TRANSITIONS: TRANSFORMATIONS IN DISORDERED SUBSTANCES" Moscow-Volga river, Russia, 24-28 May 2001. (Invited Talk).

その他



フラーレン・ナノチューブ系の分子物性と固体物性

Chemical and Physical Properties of Fullerenes, Nanotubes and their Solids

○ 斎藤 晋、梅本幸一郎、金光健次郎（東京工業大学・理工学研究科）

### 1 研究目的・内容

ナノテクノロジーと、それを支えるナノサイエンスが、今世紀の科学・技術の中心課題となるとの認識から、先進各国でその研究展開が急速に進められている。特に、ナノサイエンス・ナノテクノロジーを担う中心的物質群として、フラーレン・ナノチューブ系は、ますますその重要性を増してきている。そして、同系の物理的・化学的性質が、ネットワークポロジの詳細に大きく依存し、変化することから、定量的電子構造研究手法による、計算機を用いた理論研究が大きな役割を果たしてきた。本プロジェクトでは、密度汎関数法による、いわゆる第一原理電子状態計算手法を中心に、非セルフコンシステント手法であるタイトバインディング法、さらには、原子間モデルポテンシャル法も含めた複合的アプローチにより、フラーレン及びナノチューブ系の物性解明と構造解明、さらには、新物質の設計をも視野に入れ、総合的研究を展開している。

### 2 研究方法・計算手法

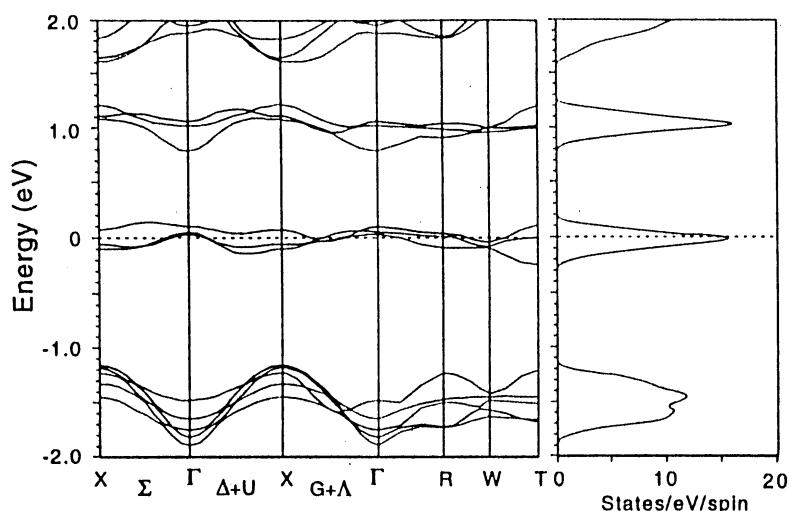
上述の通り、多様な手法を、研究対象の特徴と研究目的とを勘案して使っている。まず、第一原理電子構造計算では、コア電子を自己無撞着計算から除く擬ポテンシャル法を、平面波基底関数と組み合わせて用いている。さらに、タイトバインディング法としては、密度汎関数法による炭素系に対する電子構造計算の結果を再現するようにパラメータ化されたもの、さらには、やはり密度汎関数法の炭素系に対する全エネルギーを再現するようにパラメータ化されたものの2種類を使い分けている。また、原子間モデルポテンシャルとしては、 Tersoff により定式化された多体原子間力ポテンシャルを用いている。

### 3 研究成果

まず、フラーレンについては、体心立方晶 ( $a=b=c$ )、体心斜方晶 ( $a, b, c$  全て非等価) などの体心格子型の結晶構造を取る C60 化合物の電子構造を、密度汎関数法を用いて研究を進めた。とくに、Cs ドープ固体 C60 系では、圧力下で、40K という高い超伝導転移温度を示す、組成 Cs3C60 の体心型結晶について、いくつかの考えられる結晶相に対して、安定性とエネルギーバンド構造を、密度汎関数法を用いて求めることに成功した。（実験的には、いわゆる A15 構造、さらには、体心斜方晶など、複数の構造が報告されているが、超伝導を示す Cs3C60 の正確な結晶構造はまだ決定されていない。）本研究の結果、体心斜方晶の系では、いわゆる C60 の最低空状態を起源とする t1u 伝導バンドが、半分まで電子で満た

されているものの、かなり狭いバンド幅を持つ系であることが判った。このことから、常圧下では、電子が動きにくいことが予想される。他方、この系に圧力をかけると、そのバンド幅がかなり広がって、K3C60 などの金属相 (超伝導相) と同程度となることも判明した。これは、圧力誘起超伝導転移を起こすという実験報告と合致する結果である。

Cs ドープ系では、まったく構造にランダムさの無い、Cs4C60 体心斜方晶の存在も報告されている。(実は、この系の Cs を確率 0.25 で抜き去ったものが、上述の Cs3C60 体心斜方晶である。) この Cs4C60 では、フェルミ準位が、非常に高い状態密度のピークを与えるエネルギーのところにくることが判明した (図参照)。現実の Cs ドープ C60 系において高温超伝導転移を起こす相として、実はこの Cs4C60 相が混在している可能性も示唆する結果である。実際、Cs4C60 とまったく同じ結晶構造を持つ Ba4C60 系は、超伝導を示すことも知られている。今後、さらなる実験研究の展開が待たれる。



体心斜方晶 Cs4C60 のエネルギーバンド構造と状態密度

他方、ナノチューブ系に対しては、密度汎関数法による全エネルギー計算を用いて、その最適化により、幾何学的詳細構造の理論的決定に成功した。C60、あるいは、グラファイトでは、その炭素原子間距離が、0.001 Å よりも高い精度まで、結晶構造解析から実験的に定められている。それに対し、カーボンナノチューブでは、まだ単トポロジー試料の合成が達成されていないため、個々のチューブ表面に対する STM 実験から 0.1 Å オーダーよりもさらに荒い精度でしかその結合長が判っていない状況が続いていた。しかも、この、最適化されたナノチューブ構造の場合のエネルギーバンド構造を求めてみると、単にグラファイトシートを円筒状にまるめた構造を仮定した場合とは、定量的にかなり異なる結果が

得られた。この度の成果は、カーボンナノチューブ研究における詳細構造決定の重要性を示したもので、今後、詳細幾何構造決定に向けた理論・実験両面での研究展開が待たれる。

カーボンナノチューブ系に対する研究成果としては、上記の他、チューブ内部にカリウム原子列を内包した化合物の電子構造を、やはり密度汎関数法を用いて解明したことが挙げられる。カリウム原子列をチューブ間にドーピングした場合には、前年度に研究を行わない、ナノチューブ起源の伝導バンドにカリウムからの電子移動がおきることを示していた。しかし、今回のチューブ内へのドーピングでは、全く新しいバンドがフェルミ準位に現れることが判った。そして、そのキャラクターを見ると、炭素原子上には振幅を殆ど持たない、いわゆる自由電子的状态が、ドーピングされたカリウムの 4 s 軌道と混成してフェルミ準位まで降りてきたものと判明した。この、自由電子的状态が伝導を担う系である為、非常に伝導度の大きな、量子ワイヤの実現が期待できる結果である。

#### 4 発表・出版実績

発表：

1. 斎藤 「アルカリドーピング超伝導体 A2A' C60 におけるアルカリイオンの配置秩序」  
第 18 回フラーレン総合シンポジウム (桐生、2000 年 7 月)
2. 斎藤 “Electronic Structure and Transport Properties of Carbon Nanotubes” (**Invited talk**)  
Gordon Research Conference on Electronic Process in Organic Materials (Newport, August 2000)
3. 斎藤 “Electronic Properties of Nanotube Based Materials” (**Invited talk**)  
Tours Symposium on Nuclear Physics IV (Tours, September 2000)
4. 斎藤 “Fullerenes and Nanotubes: Novel Building Blocks of Materials”  
3rd Annual Japan-American Frontiers of Science Symposium (Irvine, September 2000)
5. 斎藤 “Surface States of Carbon Nanotubes”  
International Symposium on Surface and Interface (Nagoya, October 2000)
6. 斎藤 「フラーレン・ナノチューブ融合系の電子構造と物性」 (招待講演)  
物性研究所研究会「物性研究のフロンティア」(2000 年 11 月、柏)
7. 斎藤 「クラスターネットワーク固体の電子状態」 (招待講演)  
日本 MRS シンポジウム (2000 年 12 月、川崎)
8. 斎藤 “Electronic Structure of Doped Nanotubes and Superconducting Fullerenes:  
Materials Design toward Higher-Tc Superconductors” (**Invited talk**)  
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Honolulu, December 2000)
9. 斎藤 “Electron Doping versus Hole Doping into Fullerite and Fullerenes: A theoretical Study”  
(**Invited talk**) International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials  
(Austria, March 2001)

10. 斎藤 「ナノチューブ科学の最近の進展 — 新物性展開への期待」(招待講演)  
日本物理学会第56回年会(八王子、2001年3月)

出版：

1. S. Saito and K. Umemoto, "Electronic Structure of Body-Centered Lattice Fullerides"  
American Institute of Physics Conf. Proc. **544** (2000) p.14.
2. S. Saito, "Electronic Properties of Nanotube Based Materials"  
American Institute of Physics Conf. Proc. **561** (2000) p.214.
3. S. Okada, A. Oshiyama, and S. Saito, "Energetics and Electronic Structure of Carbon Nanotube Solids", Trans. Mat. Res. Soc. Japan **25**, 865 (2000).
4. S. Okada, A. Oshiyama and S. Saito, "Nearly Free Electron States in Carbon Nanotube Bundles"  
Phys. Rev. B **62**, 7634 (2000).
5. S. Okada, A. Oshiyama, and S. Saito, "Pressure and Orientation Effects on the Electronic Structure of Carbon Nanotube Bundles", J. Phys. Soc. Japan **70**, 2345 (2001).
6. S. Okada, S. Saito, and A. Oshiyama, "Energetics and Electronic Structures of Encapsulated C60 in a Carbon Nanotube", Phys. Rev. Lett. **86**, 3835 (2001).

分 EF4 施

実 39,569  
許 39,600

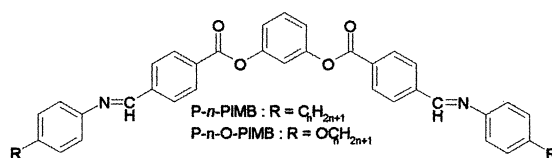
$\pi$  電子を有する化合物の反応性と物性に関する量子化学的研究

Quantum Chemical Study of the Reactivity and Physical Properties of  
 $\pi$ -Electron-containing Compounds

○川内 進、坂尻浩一、牟田 元 (東工大)

### 1. 研究目的・内容

本研究は、 $\pi$  電子系化合物の示す多様な性質や反応性を量子化学計算により明らかにし、新しい機能性分子の反応設計や分子設計へ活かすことを主な目的としている。研究は、大きく分けて3つのテーマから成り、いずれも *ab initio* 分子軌道計算や密度汎関数法計算を中心に行っている：1. 機能性分子の



Scheme 1.

反応性、機能に関する研究 (非線形光学材料、フォトクロミック化合物、液晶分子、 dendrimer)、2. ケイ素化合物の構造と反応性に関する研究、3. 水素結合など分子間相互作用へ及ぼす媒体効果の研究が主なテーマである。

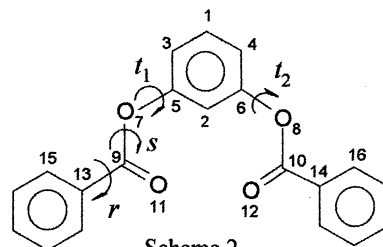
本報告では、1の中からバナナ型液晶分子のコンフォメーション解析について紹介する。バナナ型液晶分子は一般に Scheme 1 のように二つのアゾメチン・メソゲンが中央のベンゼン環のメタ位にエステルで結合した対称な構造を持っている。この分子は、不斉炭素を導入しなくても強誘電液晶相を発現するという極めてユニークな分子であることが、渡辺らにより報告され、現在世界的に活発な研究が行われている。強誘電液晶相を発現する理由としては、いくつかの機構が提案されている。分子が傾いた分子集合体としての不斉の発生や、二つのエステル結合が非対称に内部回転したコンフォメーションによる分子自体の不斉の発生である。そこで、本研究では後者の分子自体の不斉の発現の可能性を調べるため、モデル分子のコンフォメーション解析を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

分子構造の最適化は、基底関数として 6-31G\* を選び密度汎関数法(B3LYP/6-31G\*)で行った。計算はすべて Gaussian98 プログラムパッケージを用いた。

### 3. 研究成果

バナナ型液晶分子のモデル分子として 1,3-benzenediol dibenzoate(Scheme 2)を選び、コンフォメーション解析を行った。



Scheme 2 に示すように、エステル結合には一般に  $r, s, t$  の三つの軸のまわりの内部回転が考えられる。芳香族エステルの内部回転で、分子の形を主に支配するのは  $t$  軸であり、安定点は 60 度と 120 度付近にあることが過去の計算などから明らかになっている。そこで、二つの  $t$  軸の内部回転に注目すると、鏡像体を除いて Fig. 1 に示す六つの安定構造が考えられる。つまり、二つの  $C_2$  対称構造(BD1 と BD3)、二つの  $C_s$  対称(構造 BD2 と BD4)、そして二つの非対称構造(BD5 と BD6)であり、それぞれについて構造最適化を行った。

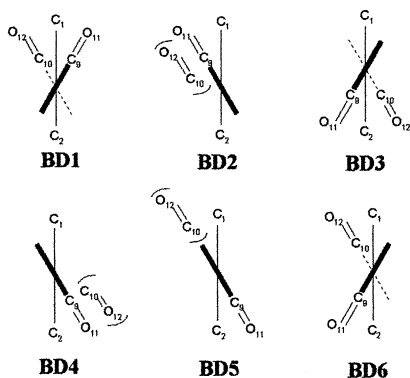


Figure 1. Schematic representation of side-view for **BD1**-**BD6**.

Table 1. Relative energies,  $\Delta E$ , gas-phase enthalpies,  $\Delta H_g^\circ$  (kcal mol<sup>-1</sup>), entropies,  $\Delta S_g^\circ$  (cal mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>), free energies,  $\Delta G_g^\circ$  (kcal mol<sup>-1</sup>), and fraction,  $f$  (%) of **BD**.

conformer <sup>a</sup>	$\Delta E^b$	$\Delta H_g^\circ$	$\Delta S_g^\circ$	$\Delta G_g^\circ$	$f^c$
<b>BD1</b>	0.44	0.43	-0.87	0.69	12
<b>BD2</b>	0.63	0.62	0.46	0.48	17
<b>BD3</b>	0.40	0.39	-1.79	0.92	8
<b>BD4</b>	1.47	0.92	-6.50	2.86	0
<b>BD5</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	39
<b>BD6</b>	0.19	0.17	-0.52	0.33	23

<sup>a</sup>Total energy for **BD5** is -1071.482139 au. The **BD5** is used as a reference.

<sup>b</sup>Zero-point energy (ZPE) corrections were included.

<sup>c</sup>Calculated according to the Boltzmann distribution in standard conditions.

計算結果を Table 1 に示す。各コンフォーマーのエネルギー差は比較的小さいものの最安定なコンフォーマーは非対称ツイスト構造である **BD5** であり、正にこれが分子不斉として提案されている構造である。さらに各コンフォーマー間のエネルギー障壁を調べるため、**BD1** の  $\tau_1$  結合と **BD3** の  $\tau_2$  結合に対して relaxed potential energy surface (PES) 計算をそれぞれ行った (Fig. 2, 3)。両計算結果から、それぞれのコンフォーマー間の回転障壁は約 0.4 kcal mol<sup>-1</sup> 程度であった。一方、最安定構造 **BD5** のカルボニル炭素のケミカルシフトの計算値は分裂し、SmAb 液晶相の <sup>13</sup>C NMR 実測値をよく説明できた。以上から、バナナ型分子は本質的に多様なコンフォーマーを取りうるものの、液晶相では何らかの拘束を受け最安定の特定のコンフォーマーを取っていることが示唆される。それによって分子不斉が発現していると予想される。さらに中心部のベンゼンを置き換えることにより、多様な液晶相を発現することが明らかになっており、これらも以上の議論でうまく説明できるかどうか、さらに研究を続けているところである。

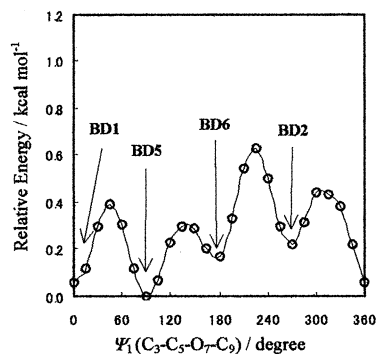


Figure 2. Potential energy curve of **BD1**.

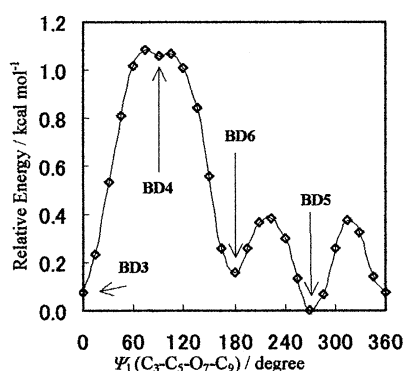


Figure 3. Potential energy curve of **BD3**.

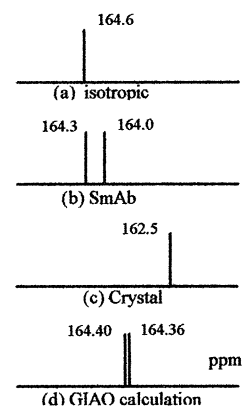


Figure 4. Schematic diagram of chemical shifts of C=O carbons. d is the chemical shifts of **BD5** by GIAO calculations.

#### 4. 発表・出版実績または予定

今瀬、川内、渡辺、Mol. Cryst. Liquid Cryst. 346 (2000) 107-115.

川内、今瀬、田村、渡辺、Mol. Cryst. Liquid Cryst. 345 (2000) 69-74.

今瀬、川内、渡辺、Nonlinearoptics 26 (2000) 221-228.

今瀬、川内、渡辺、Macromol. Theory Simul., 印刷中.

今瀬、川内、渡辺、J. Mol. Struct., 560, 275-281 (2001).

牟田、小島、川内、立花、佐藤、J. Mol. Struct.(Theochem), 536, 219-226 (2001).

分	EF9 施
実	700,369
許	666,800

半経験的ポテンシャルを用いた分子動力学法の開発：  
異方性関数を用いたパラメータの汎用化

Development of a semiempirical potential molecular dynamics method.

° 横井康平 (慶大・理工・物理情報工学科)、米谷佳晃 (基礎理工学専攻)、  
松原裕樹 (基礎理工学専攻)、武元理矢 (計測工学専攻)

## 1. 研究目的・内容

モデルポテンシャル関数を用いた分子動力学シミュレーション法では、シミュレーション結果の信頼性はその関数型とパラメータに依存する。分子間ポテンシャルをサイト間 (原子間) ポテンシャルの総和で表すような現在主に使われている方法 (原子-原子法) では、例え同じ原子であっても結合が異なると性質が異なるため異なる原子タイプとして扱われ、異なるポテンシャルパラメータを割り当てられる。このようなパラメータの増加を伴うポテンシャル関数の精密化は、単なる利用者から見れば望ましいことであるが、膨大な数のパラメータの最適化はその開発者にとっては極めて厄介なことである。また、原子タイプをどこまで細分化すれば利用者の精密化への要求が満たされるのかの境界は無く、開発者の望むパラメータの汎用化とのトレードオフとなっている。

この研究の目的はその妥協点のレベルを上げることであり、それを分子の異方性を組み込んだポテンシャル関数型を用いることにより解決しようとしている。

## 2. 研究方法・計算方法

### <異方性ポテンシャル関数>

分子  $a, b$  間のポテンシャル関数  $U_{ab}$  を原子  $i, j$  間ポテンシャル関数  $V_{ij}$  の和で表わす (1) 式の表現法を用いる。

$$U_{ab} = \sum_{i \in a} \sum_{j \in b} V_{ij}(r_{ij}) \quad (r \text{ は原子間距離}) \quad (1)$$

その原子間ポテンシャル関数の等方的な基本型として、クーロン項だけでなく分散項と交換反発項も電荷依存するようにそれらに電荷依存因子  $f_{ij}$  を掛けた関数形を用いる。その関数型は調整パラメータ数の増加無しに、2体ポテンシャル関数形のままで交換項と分散項に多体効果を暗に含むことができ、その電荷依存因子が無い場合よりも精密であることが以前の研究で判明している。その基本型に更に分子の分散相互作用の異方性を表す異方性因子  $f_{ab}$  を付加したものが (2) 式である。

$$V_{ij} = f_{ij} \left[ -f_{ab} \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + B_{ij} \exp(-C_{ij} r_{ij}) \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad f_{ij} = \frac{(Z_i - q_i)(Z_j - q_j)}{Z_i Z_j} \quad (2)$$

ここで、 $A, B, C$  は原子に依存した最適パラメータ、 $q$  は原子上の正味点電荷であり、 $Z$  は原子番号である。

### <異方性因子 $f_{ab}$ の決め方>

摂動理論より、分子  $a, b$  間の分散相互作用は (3) 式で近似できる。

$$-\frac{A_{ab}}{r_{ab}^6} = - \sum_{m \in a} \sum_{n \in b} \frac{M_m^2 M_n^2}{\Delta E_m + \Delta E_n} \cdot \frac{1}{r_{ab}^6} \cdot T_{mn}^2 \quad (3)$$

ここで、 $M_m$  : 孤立分子の電子遷移双極子モーメント (基底状態  $\Rightarrow m$  番目励起状態)

$\Delta E_m$  : 孤立分子の電子遷移エネルギー

$T_{mn}$  : 双極子間相互作用の分子配向依存幾何学因子



$$T_{mn} = \mathbf{p}_m \cdot \mathbf{p}_n - 3(\mathbf{p}_m \cdot \mathbf{e})(\mathbf{p}_n \cdot \mathbf{e})$$

$\mathbf{p}_m$  : 分子  $a$  の  $m$  番目の遷移双極子モーメント方向の単位ベクトル

$\mathbf{p}_n$  : 分子  $b$  の  $n$  番目の遷移双極子モーメント方向の単位ベクトル

$\mathbf{e}$  : 分子  $a$  と  $b$  の中心を結ぶ方向の単位ベクトル

分極率  $\alpha = 2 \sum_m \frac{M_m^2}{\Delta E_m}$  と平均励起エネルギー  $\bar{E}$  を用いて更に近似して (4) 式となる.

$$-\frac{A_{ab}}{r_{ab}^6} = -k T_{ab}^2 \frac{\bar{E}_a \bar{E}_b}{\bar{E}_a + \bar{E}_b} \cdot \frac{\alpha_a \alpha_b}{r_{ab}^6} = -k \sum_{\alpha, \beta=L, M, N} T_{a\alpha b\beta}^2 \frac{\bar{E}_{a\alpha} \bar{E}_{b\beta}}{\bar{E}_{a\alpha} + \bar{E}_{b\beta}} \cdot \frac{\alpha_{a\alpha} \alpha_{b\beta}}{r_{ab}^6} \quad (4)$$

ここで,  $\bar{E}_L, \bar{E}_M, \bar{E}_N = \frac{1}{L^2}, \frac{1}{M^2}, \frac{1}{N^2}$  (箱型分子 [大きさ  $L, M, N$ ] の自由電子モデルで近似)

$\alpha$  : 異方的分子分極率の実験値 (或いは計算値, 或いは計算値の補正值)

$k$  : 規格化係数 (結晶内での全分散相互作用の値を等方性関数の場合と同じにする)

とする. また, (1), (2) 式より

$$-\frac{A_{ab}}{r_{ab}^6} = \sum_{i \in a} \sum_{j \in b} f_{ij} \left( -f_{ab} \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} \right) \quad (5)$$

であるため, 異方性因子  $f_{ab}$  は次式となる.

$$f_{ab} = \frac{\frac{k}{r_{ab}^6}}{\sum_{i \in a} \sum_{j \in b} f_{ij} \left( \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} \right)} \left[ \sum_{\alpha, \beta=L, M, N} T_{a\alpha b\beta}^2 \frac{\bar{E}_{a\alpha} \bar{E}_{b\beta}}{\bar{E}_{a\alpha} + \bar{E}_{b\beta}} (\alpha_{a\alpha} \alpha_{b\beta}) \right] \quad (6)$$

### <関数型の評価法>

種々の分子結晶において, 実験結晶構造の再現性でパラメータの最適化を行い, 同種原子パラメータの分子依存性 (ばらつき) を比較した. 対象とする分子は同一タイプの炭素原子と水素原子だけから構成される平面型の縮合環芳香族 (図1) を用い, 炭素原子のパラメータのみを最適化し, 水素原子パラメータは固定した. また, 原子上電荷はPM3半経験的分子軌道計算に基づくESP電荷 (静電ポテンシャル場にフィットさせた電荷) を用いた. 分子動力学シミュレーションは比較対象の実験条件での定温・定圧で, 各々20000ステップ行った.

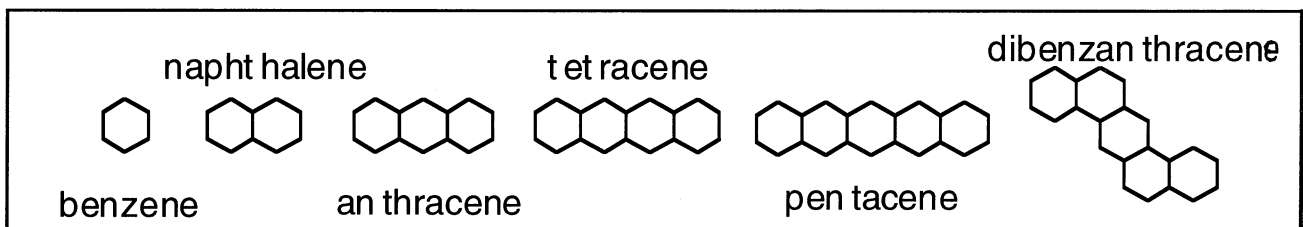


図1. シミュレーションに用いた分子構造 (平面で剛体近似)

分子形状パラメータ:

● ポリアセン系列分子の分子型近似:  $L = 2.0 + 1.2(n - 1)$ ,  $M = 2.0$ ,  $N = 1.5$

( $L$  は分子の長さ,  $M$  は分子の幅,  $N$  は分子の厚さ,  $n$  は縮合ベンゼン環の数)

- dibenzanthracene (DBA) の分子型近似:  $L = 5.0$ ,  $M = 2.0$ ,  $N = 1.5$

### 3. 研究結果

予想どおり, ポリアセン結晶における異方性係数の分布は結晶構造の類似性に関連が深い結果となった(図2). benzene は斜方晶系, naphthalene と anthracene は単斜晶系, tetracene と pentacene は三斜晶系である. 分布の幅は異なるが, 結晶系ごとに形の類似性がある.

(右側の分子図は結晶単位胞内での分子の並び方を示している)

一方, DBA 結晶には単斜晶系と斜方晶系があり, 各々図3に示されるように異方性係数分布には違いが現れた.

benzene は比較的等方的であるが, その他の分子は異方性係数が1周辺で広く分布するため, 等方的ポテンシャル関数を使った場合(異方性係数=1)とは結晶構造のシミュレーション結果に相違が現れるはずである. 逆に言えば, 実験結晶構造を良く再現するポテンシャルパラメータは両者で相違があるはずである.

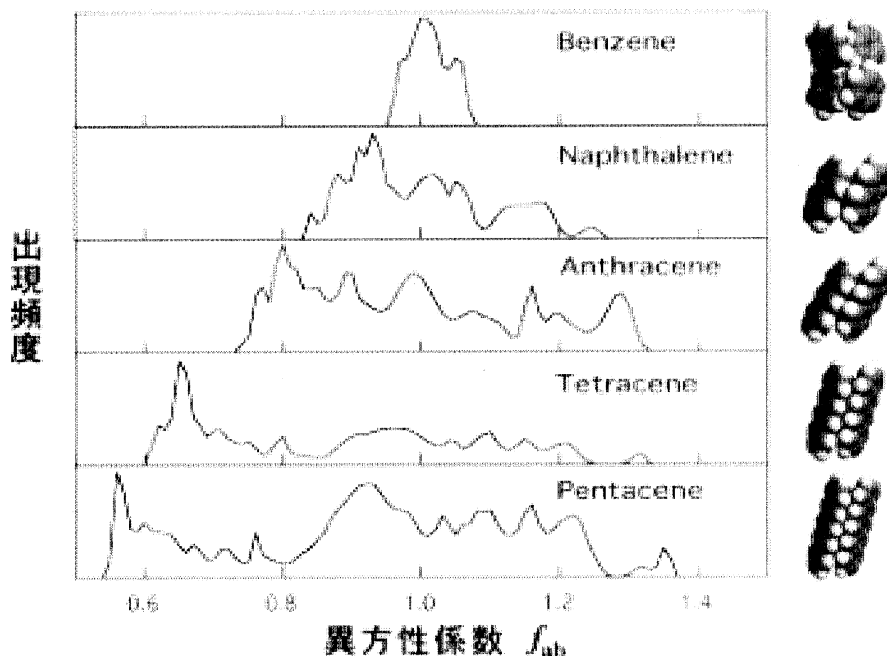


図2. ポリアセン結晶における異方性係数分布

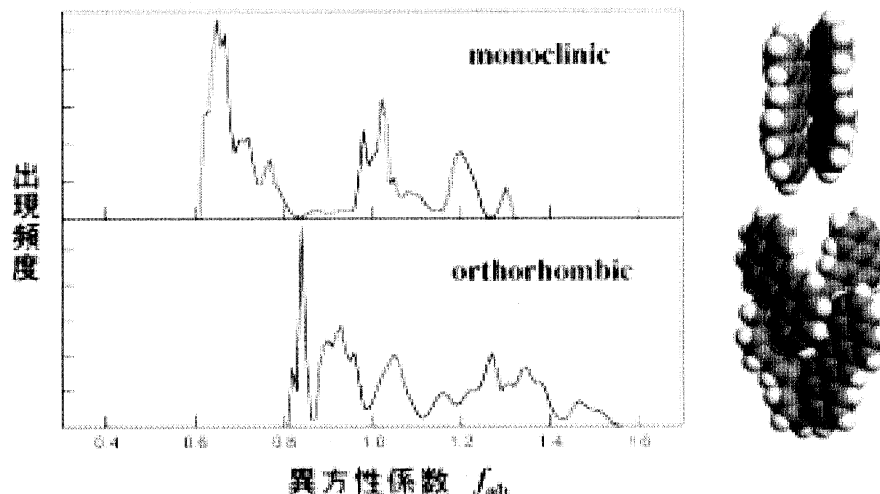


図3. dibenzanthracene 結晶における異方性係数分布

図4と図5はポテンシャルパラメータの値の組を変えた場合の, DBA結晶構造のシミュレーション結果と実験構造との間のずれを炭素原子位置の偏差の等高線で表したものである. ( $r_0$ :ファンデルワールス相互作用項が零となる距離,  $r_{min}$ :ファンデルワールス相互作用項が最小値を取る距離, 図中の点は計算ポイント, 等高線の中心部に偏差最小の谷がある) 単斜晶の場合はポテンシャル関数が等方性か異方性かの違いで最適パラメータに大きな相違は無いが, 斜方晶の場合は両者で大きくずれる. その結果, 異方性関数を使うことにより, どちらの結晶系においてもほぼ同じ値の最適パラメータとなった.

一方, ポリアセン結晶においても, 等方性関数の場合は(naphthalene, anthracene)グループと

(tetracene と pentacene) グループで最適パラメータがかけ離れていたが, 異方性関数ではほぼ同じになり, 更に DBA とも同じになった. (表 1)

もう 1 つのパラメータである  $\epsilon_{ps}$  ( $r_{min}$  におけるファンデルワールス相互作用項の最小値) も等方性関数に比べてばらつきが小さくなり, naphthalene から pentacene にいたる系統的な変動も無くなった. なお, ここでは (2) 式で用いているパラメータの組み (A, B, C) の代わりに, 直感的に理解し易い ( $r_0, r_{min}, \epsilon_{ps}$ ) の組を用いた.

もっと大きな分子に対しての適用では, 分子を幾つかの基本ユニットに分け, その各々に異方性因子を適用することで対応できると思われる.

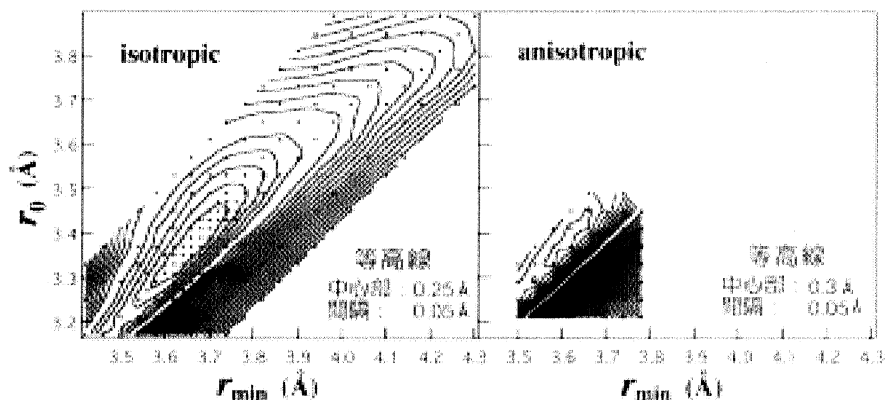


図 4. DBA 結晶 (単斜晶) での炭素原子位置偏差のポテンシャルパラメータ依存性

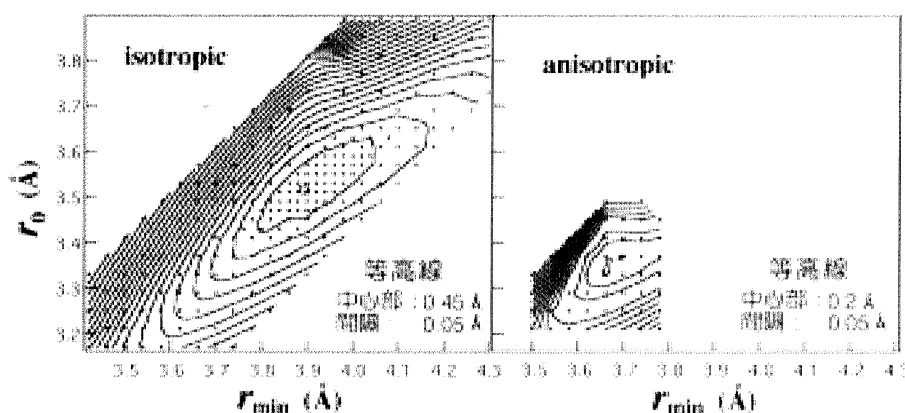


図 5. DBA 結晶 (斜方晶) での炭素原子位置偏差のポテンシャルパラメータ依存性

表 1 最適ポテンシャルパラメータ

MOLECULES	等方性ポテンシャル関数			異方性ポテンシャル関数		
	$r_0$ (Å)	$r_{min}$ (Å)	$\epsilon_{ps}$ (eV)	$r_0$ (Å)	$r_{min}$ (Å)	$\epsilon_{ps}$ (eV)
benzene	3.37	3.66	0.00600	3.37	3.66	0.00626
naphthalene	3.37	3.72	0.00518	3.37	3.66	0.00604
anthracene	3.41	3.74	0.00535	3.37	3.66	0.00613
tetracene	3.61	3.90	0.00656	3.35	3.68	0.00574
pentacene	3.67	3.88	0.00697	3.39	3.76	0.00536
単斜晶 DBA	3.37	3.66	0.00554	3.37	3.62	0.00621
斜方晶 DBA	3.51	3.90	0.00370	3.35	3.67	0.00478

#### 4. 発表・出版実績および予定

米谷佳晃、横井康平 2000 計算化学討論会 2010, 2000 年 6 月 東京

米谷佳晃、横井康平 第 55 回日本物理学会年次大会 25pXA-5, 2000 年 9 月 新潟

米谷佳晃、横井康平 第 14 回分子シミュレーション討論会 2P28, 2000 年 1 月 名古屋

横井康平 第 14 回分子シミュレーション討論会 101S, 2000 年 1 月 名古屋

Y. Yonetani and K. Yokoi, Molecular Simulation, Vol.26, No.4, 273-286 (2001).

Y. Yonetani and K. Yokoi, Molecular Physics (掲載予定).

分 EG2 施

実 226,410  
許 1,400,000

## 励起状態とその緩和過程に関する理論的研究

### Theoretical Studies on Excited States and Their Relaxation Processes

○藪下聡、菅原道彦、浅野由花子、森田将人、山本大輔、高橋開人、竹上竜太、中西紘美、吉沢晋一、Tapas Kumar Ghosh (慶應大理工)

1. 研究目的・内容 我々は、重原子系の量子化学計算のために、スピン軌道 (SO) CI 法の開発・応用を行ない、また超励起状態や光イオン化過程を複素座標法を用いて記述する研究を行ってきた。また高振動励起状態の定常・非定常量子力学計算に適した計算法を開発してきた。

2. 研究方法・計算法 重原子には RECP (主に Christiansen らや SDB のもの) を用いて SO 相互作用も考慮し SOCI、縮約 SOCI 法などにより計算行なった。用いたプログラムは Columbus に SO 相互作用項をスピン依存ユニタリ一群の方法で含めたものである。その他に複素座標法および振動状態計算のプログラムは自作のものである。

### 3. 研究成果

#### 3.1 Theoretical studies on the reaction pathways of IO+ClO reaction (Tapas Ghosh)

The reaction of IO with ClO, which is one of the catalytic cycles important for stratospheric ozone depletion, may proceed through several channels:



Our aim was to find out the possible reaction pathways for the above reaction channels, which are completely unknown in the literature. We employed SDB-cc-pVTZ basis set for I and cc-pVTZ basis sets for Cl and O with augmented by a set of (s,p) diffuse functions for all atoms. All the equilibrium and transition state geometries as well as their vibrational frequencies were obtained at the MP2 level of theory. Relative energies were calculated using QCISD(T) method at the MP2 geometry along with ZPE and SO corrections. All the calculations were performed employing the Gaussian 98 program.

We obtained skewed ClOOI, Y-shaped ICIO<sub>2</sub>, ClIO<sub>2</sub> and two linear chain-typed IOClO and OIOCl minimum energy geometries. We obtained a linear chain type transition state IOOC1\*, which is responsible for an isomeric interconversion process ClOOI→ICIO<sub>2</sub>. The transition state IOClO\* is responsible for another isomeric interconversion process ICIO<sub>2</sub>→IOClO. We obtained cis- and trans- conformers of ClOOI isomer, which are the transition states for rotation around O-O bond. The OIOCl\* is another linear chain type transition state.

Channel (1) may be formed either by isomeric interconversion ICIO<sub>2</sub>→IOClO and then to products or through direct intermediate formation of IOClO. Channel (2) may be formed directly through ClOOI intermediate. Channel (3) may be formed via cis-ClOOI through ClIO<sub>2</sub> by the SO quenching or removal of spin conservation restriction due to I. Remaining one, the channel (4) can be formed via OIOCl\*.

Finally, the heat of reactions of the above four channels have been obtained, which are consistent with the experimental predictions. We also calculated the heat of formations of IO and OIO, which are in good agreement with the experimental predictions.

### 3.2 ニューラルネットワーク及び遺伝的アルゴリズムを用いた量子力学的振動状態の解法 (菅原)

ニューラルネットワーク及び遺伝的アルゴリズムを利用して任意の形状のポテンシャルを持つ系の固有振動波動関数を求める方法論を開発した。この際、ニューラルネットワークとしては入力・中間・出力層の3層からなる階層型パーセプトロンを採用し、入力信号として座標の値を、ネットワーク出力として波動関数の振幅と位相の値を対応付けることにより波動関数を表現している。パーセプトロンタイプのニューラルネットワークはハミルトニアン演算及びネットワークの教育に必要とされるネットワーク出力の各種微分量(入力に関する微分、ネットワークを構成する各ユニットの重みパラメータ、閾値などに対する微分)の解析的表現を得ることが出来るため非常に有用である。系の固有関数は、シュレディンガー方程式を満足する様にパーセプトロンの各パラメータを最適化する、すなわちネットワークを教育することにより得ている。この際、解の探索空間が広大であるため初期値によってはネットワーク教育の過程で局所解に陥ってしまい、正確解に至らないという問題が生じた。そこで、大域的最適化に優れている遺伝的アルゴリズムを用いて最適解に近い近似解を探索し、それをネットワーク教育の初期パラメータセットとして採用する事によりこの問題を解決している。遺伝的アルゴリズムとしては母集団に含まれる個体数を抑えるために有効であるマイクロ遺伝的アルゴリズムを採用し、確率的な評価関数を導入することによって収束を改善している。

開発された手法を、一次元調和振動子に適用し量子数10までの固有状態の波動関数を求めたところ図1のような解、固有値及び対応するニューラルネットワークが得られた。励起状態を記述する際に必要とされるネットワークの中間層ユニット数が基底状態の場合と変わらないという事実が注目される。同様に、本手法を一次元モース型ポテンシャルおよび二重井戸型ポテンシャルに適用したところいずれの場合においても中間ユニット数を固定したままで励起状態固有関数を求めることが出来た。また、この手法はネットワークの入力層のユニット数を増加させるだけで多次元系の波動関数を記述できるため拡張が容易である。以上の結果より、今回開発された方法は従来の基底関数展開法が不得手としていた多次元高励起状態振動計算に有用であろうと結論付けられた。

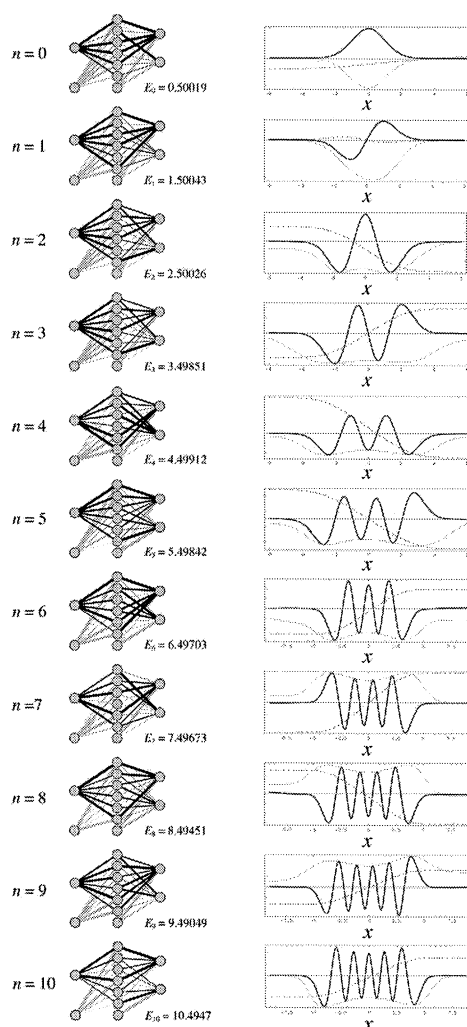


図1 求められた調和振動子の固有関数、固有値及び対応するニューラルネットワーク

### 3.3. HgAr van der Waals 錯体の電子状態及び基底関数誤差に関する研究 (山本)

HgAr van der Waals (vdW) 錯体は単純な2原子分子であるが、その結合エネルギーが非常に小さいために、実験的な平衡核間距離や結合エネルギーの決定が難しい、あるいはその分光定数が励起状態に大きく依

存するなど、面白い性質を持ち、多くの研究者に注目されてきた。同様の問題は、理論的に取り扱う場合にも生じ、例えば Hg 電子は重原子であるため、開殻の励起状態では SO 相互作用が非常に顕著になること、および結合エネルギーが弱いため、基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) が無視できず、特殊な取扱いが必要になるため、これまでこの理論的取扱いはほとんど行われていなかった。そこで本研究では、高精度の電子状態計算を行うために、Hg と Ar の基底関数の最適化を Dunning の手法で行ない、BSSE をほとんど含まない基底関数を作成した。その精度に応じて、Hg と Ar に対して 4 種類のを準備したが、分子全体で BSSE の小さな計算を行うためには、2つの原子の基底関数のバランスを取ることが重要である。また  $^3\Pi$  状態を 2 次の摂動論で扱うことにより、最近の実験値とよく対応する分光定数を得ることができた。さらに、Rydberg 状態用の基底関数も作成し、E 状態に応用し、その特徴的な 2 つの極小を示すポテンシャル曲線を再現し、電子状態の詳細な解析を行った。右図は、本研究で開発した最適化基底関数を用いた Hg 原子のイオン化ポテンシャルの計算値を、Christiansen らの基底関数を用いた計算値および実験値と比べたものである。原子レベルの計算からその電子状態の記述に有効な基底関数が開発できたことが示唆される。図 3、4 より、励起 E 状態において、Duval、Breckenridge らの予測どおり、Rydberg 電子雲の存在確率の高い領域にポテンシャルの障壁があることが理論的に確認された。励起 E 状態は、Hg の Rydberg 電子雲より Ar が外側にいるか、内側にいるかにより、Ar 原子が Hg 原子から遠く離れた核配置をとり、vdW 相互作用により非常に浅いポテンシャル極小値を持つ電子状態と、Ar 原子が Rydberg 状態の Hg の近くにいるため、あたかも  $\text{Hg}^+$  と相互作用している様に解釈できる、つまり電子がイオンコアを残して遠くに存在するため深いポテンシャル極小を持つ電子状態とからなり、2重極小の振舞いをする。

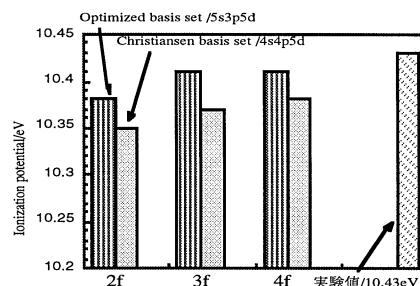


図 2 : Hg 原子のイオン化ポテンシャル

図 3、4 より、励起 E 状態において、Duval、Breckenridge らの予測どおり、Rydberg 電子雲の存在確率の高い領域にポテンシャルの障壁があることが理論的に確認された。励起 E 状態は、Hg の Rydberg 電子雲より Ar が外側にいるか、内側にいるかにより、Ar 原子が Hg 原子から遠く離れた核配置をとり、vdW 相互作用により非常に浅いポテンシャル極小値を持つ電子状態と、Ar 原子が Rydberg 状態の Hg の近くにいるため、あたかも  $\text{Hg}^+$  と相互作用している様に解釈できる、つまり電子がイオンコアを残して遠くに存在するため深いポテンシャル極小を持つ電子状態とからなり、2重極小の振舞いをする。

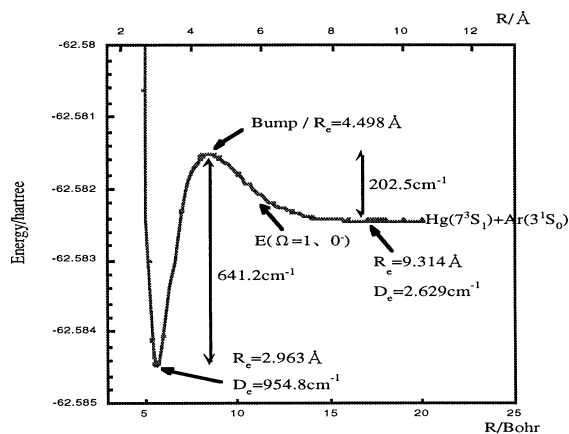


図 3 : 励起 E 状態 (Rydberg 状態) のポテンシャル曲線  
基底関数/Hg:7s7p5d4f, Ar:5s5p4d3f

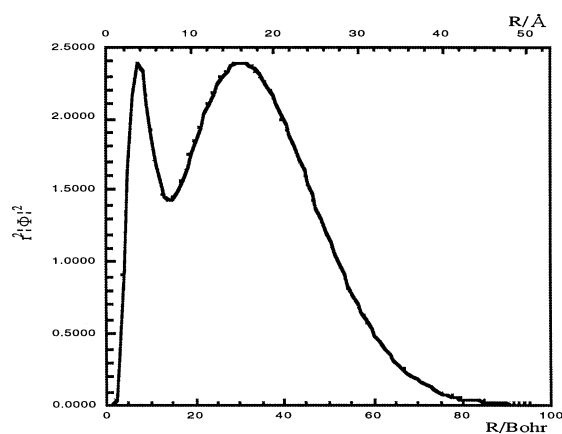


図 4 : Rydberg 軌道の動径分布関数  $r^2|\Phi|^2$

また SO 相互作用により  $2^3\Sigma^+$  状態にわずかに  $^1\Pi$  状態が混合していることが明らかになった。

### 3.4 RECP を用いたランタノイド元素の f-f 遷移に関する SOCI 計算 (森田)

本研究では、ランタノイド 3 価の正イオンに対し RECP を用いて相対論的效果を含めつつ、直接取り扱う電子数を減らした。そして、SO 相互作用による多重項分裂及び分極効果と電子相関を同時に効率良く

取り入れる事が出来る SOCI 計算を行った。その結果、低励起状態の計算において閉殻の 5s, 5p 軌道の分極効果を考慮する必要がある事を見出した。特に 5p 起動の分極効果は大きく、定性的にも定量的にも重要である事が解った。遷移強度を計算する対象として、計算により求めた 3 価の正イオンのエネルギーが実験値とよく一致した事、hypersensitive transition

が比較的低い状態間であられる事から、PrI<sub>3</sub> についてその遷移モーメント及び振動子強度を算出した Pr<sup>3+</sup> の多重項への励起エネルギーに対する FOSOCI 計算の結果を図 5 に記す。エネルギー的に内殻電子と考えられる 5s, 5p 電子からの 1 電子励起も考慮する semi-core の取扱いにより実験値との一致が良くなる事が確認できる。特に 5p 軌道の分極を考慮することで、これらの分極を考慮しない FOSOCI で見られる <sup>3</sup>F<sub>3</sub> と <sup>3</sup>F<sub>4</sub> の順序の逆転が解消される。<sup>3</sup>F<sub>2</sub>, <sup>1</sup>D<sub>2</sub> にたいしても大きなエネルギーの減少がおり

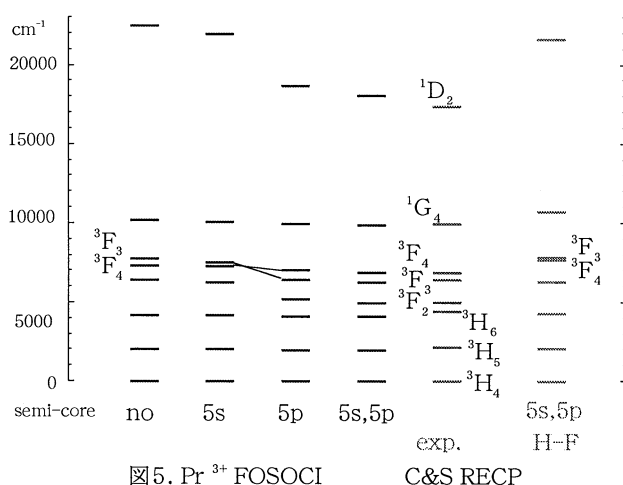


図5. Pr<sup>3+</sup> FOSOCI C&S RECP

実験値との一致がよくなる。5p 軌道からの 1 電子励起を考慮する事が定性的にも定量的にも重要であると言える。上の結果を受けて、我々は Gd<sup>3+</sup> を除くすべてのランタノイド 3 価正イオンに対して 5s, 5p 軌道を semi-core として FOSOCI 計算を行なった。その結果、低励起状態すべてに対して相対誤差数%内で励起エネルギーを求める事が出来た。

#### 4. 発表・出版実績または予定

安池、藪下 Chem.Phys.Lett.**316**,257 (2000); 根岸、安池、早川、木沢、藪下、中嶋、茅 J.Chem.Phys. **113**, 1725 (2000); 中西、菅原 Chem.Phys.Lett.**327**,429 (2000); A. J. Alexander, Z. H. Kim, S. A. Kandel, R. N. Zare, T. P. Rakitzis, 浅野、藪下 J.Chem.Phys. **113**, 9022 (2000); 十代、世良、天堤、八木、安池、藪下、中嶋、茅、Chem.Phys.Lett., **334**, 277 (2001); H. Lischka, R. Shepard, R. M. Pitzer, I. Shavitt, M. Dallos, T. Mueller, P. G. Szalay, M. Seth, G. S. Kedziora, S. Yabushita, Z. Zhang, Phys Chem Chem Phys, **3**, 664 (2001); 菅原 Comput. Phys. Commun. in press; 浅野、藪下 J.Phys.Chem.A 投稿中; 高橋、菅原、藪下、J.Phys.Chem.A 投稿中; T.K.Ghosh, 藪下 J.Phys.Chem.A 投稿予定

森田、藪下 理論化学討論会、2000 年 5 月都立大学; 藪下 同学会; 高橋、菅原、藪下 同学会; 山本、藪下 同学会; 吉沢、菅原 同学会; 森田、藪下 希土類討論会、2000 年 5 月東工大; 浅野、藪下 化学反応討論会、2000 年 6 月 東広島; 竹上、藪下 同学会; 藪下 研究会「立体反応ダイナミクスの新展開」、岡崎、2000 年 7 月; 山本、藪下 分子構造総合討論会、2000 年 9 月 東京; 高橋、菅原、藪下 同学会; 竹上、藪下 同学会; 森田、藪下 同学会; 吉沢、菅原、藪下 同学会; 菅原 同学会; 中西、菅原、藪下 同学会; 菅原 PACIFICHEM 2000, 2000 年 12 月 ホノルル; 浅野、藪下 同学会; 高橋、菅原、藪下 同学会; 藪下 同学会; 竹上、藪下 同学会; 吉沢、菅原 同学会; 藪下 "Frontiers of theoretical chemistry", 2001 年 3 月東京; 竹上、藪下 "Spectroscopy in the 21st century", 2001 年 3 月 総研大; 高橋、菅原、藪下 同学会; Ghosh, 藪下 同学会; 藪下 "East-Asia workshop on chemical reactions", 2001 年 3 月 仙台; 菅原、中西、藪下 日本化学会第 79 春季年会 甲南大

分 EG3 施

実 64,339  
許 64,000

触媒による小分子活性化に関する分子軌道研究

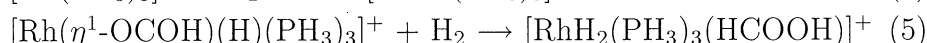
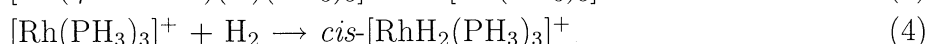
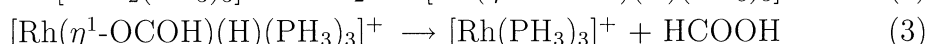
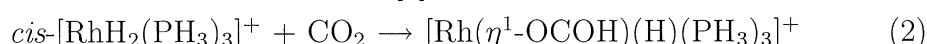
Activation of Small Molecules by Catalysts. Ab Initio MO Study

○武蔵 泰雄 (熊本大学総合情報処理センター)

## 1. 研究目的・内容

ロジウム及びルテニウムジヒドリド錯体は二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) を水素化し、ギ酸に変換する触媒として知られている [1]。Tsai 及び Nicholas らは触媒 [RhH<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>(L)]BF<sub>4</sub> (L = Solvent) による CO<sub>2</sub> の水素化反応の研究を行い、CO<sub>2</sub> が Rh-H 結合に挿入してギ酸アニオンヒドリド錯体 [Rh(η<sup>1</sup>-OCOH)(H)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4-n</sub>S<sub>n</sub>] を生成し、HCOOH はギ酸アニオンヒドリド錯体から O-H 還元脱離によって脱離すると提案した (式 1) [2]。一方で Hutschka らは RhH(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> による CO<sub>2</sub> 水素化反応の理論的研究を行い、CO<sub>2</sub> が Rh-H 結合に挿入し、HCOOH は Rh(η<sup>1</sup>-OCOH)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> と水素分子 (H<sub>2</sub>) との σ-結合メタセシスによって脱離すると提案した [3]。Jessop らは超臨海 CO<sub>2</sub> 中の CO<sub>2</sub> の水素化触媒として *cis*-RuH<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> が非常に高い活性を持つことを見出している [3]。我々は RuH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> による CO<sub>2</sub> 水素化触媒反応について DFT 法を用いた理論的研究を行い、その反応は Ru-H 結合への CO<sub>2</sub> 挿入、及びギ酸アニオンヒドリド錯体 Ru(η<sup>1</sup>-OCOH)(H)(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> と H<sub>2</sub> との σ-結合メタセシスで進行することを見出している [4]。

本研究では DFT 法を用いて、式 1 のモデル反応 (モデル触媒活性種として *cis*-[RhH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> **1** を採用) の全素反応過程 (式 2-5) の理論的研究を行い、律速段階が Rh(III)-H 結合への CO<sub>2</sub> 挿入であること、HCOOH は [Rh(η<sup>1</sup>-OCOH)(H)(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> から O-H 還元脱離で生成することを見出した。又、RuH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> および RhH(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> による CO<sub>2</sub> 水素化反応について DFT 計算を行い、活性化エネルギー及び反応熱について [RhH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> のそれと比較し、Ru(III), Ru(II) 及び Rh(I) 触媒による CO<sub>2</sub> 水素化反応の反応性の相違を検討した。



## 2. 研究方法・計算方法

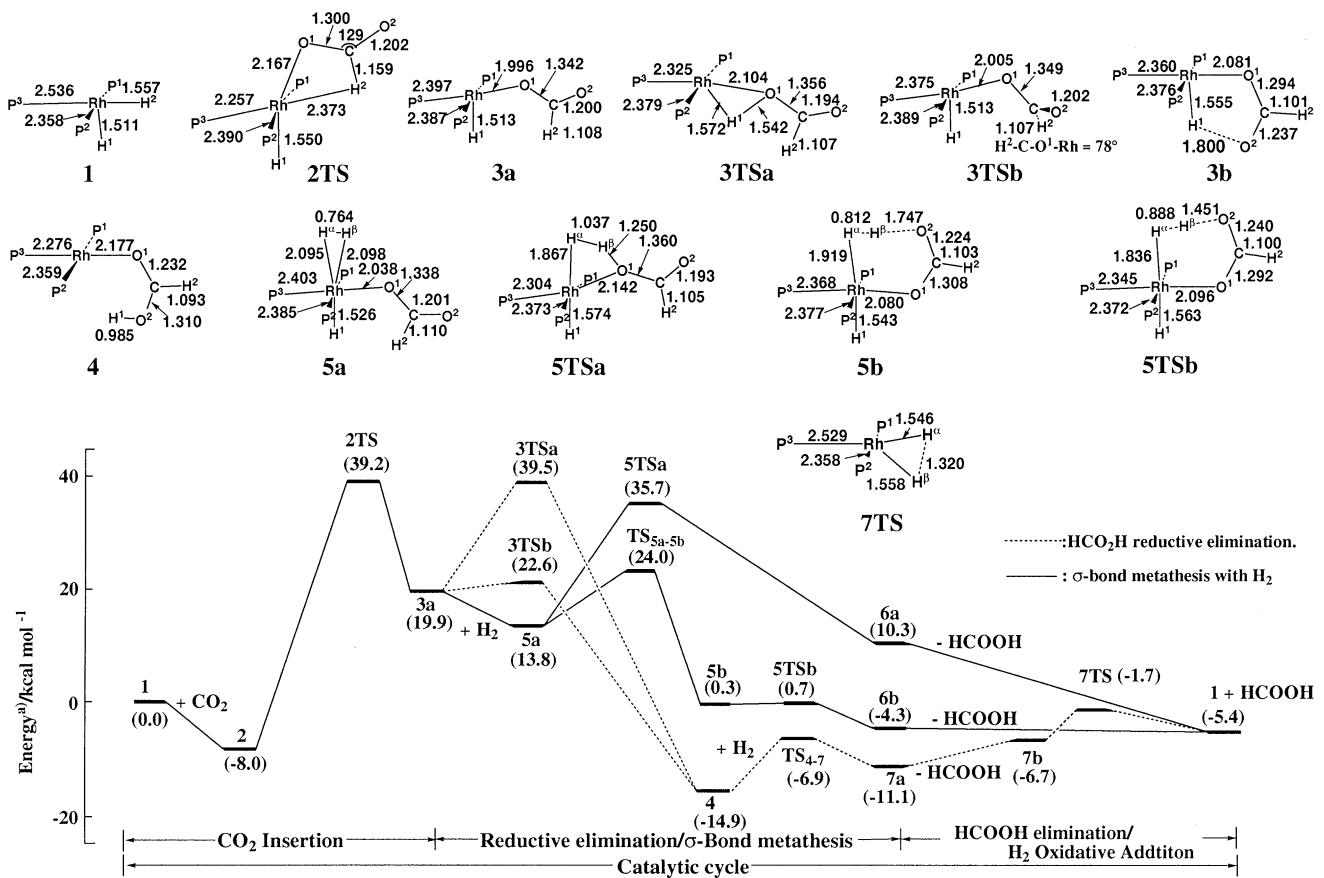
計算は Gaussian 98 (Rev. A7) を使用し、構造最適化及びエネルギー変化は DFT(B3LYP) 法で求めた。構造最適化計算では、Rh 及び P の内殻電子を Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャル (ECP) で置き換え、原子価軌道には split-valence 型の (311/311/211) を、P には (21/21/1)、C 及び O には MIDI-4\*、H 原子には (31)、ヒドリド及びギ酸の H には (31/1) を使用した。エネルギー変化の計算には、Rh の原子価軌道に Couty-Hall の (541/541/211) を、P には MIDI-4\* を、又、C 及び O には (721/411/1) を、ヒドリド及びギ酸の H 原子には (3111/1) を使用したが、その他の原子には構造最適化計算と同じものを使用した。本文中では特に断らない限り DFT(B3LYP) 計算結果を呈示し、活性化エネルギー (E<sub>a</sub>) 及び反応熱 (ΔE) が DFT(B3LYP) 計算結果と差がある場合は、MP4(SDQ) 及び CCSD(T) 計算で求めた結果を呈示する。

## 3. 研究成果

### 3.1 [RhH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> による CO<sub>2</sub> 水素化反応

Figure 1 に中間体の構造、遷移状態構造 (TS) 及び反応の DFT(B3LYP) 計算によるエネルギー変化を示した。CO<sub>2</sub> は **1** に配位すると 8.0 kcal/mol 安定化し、前駆錯体 **2** を与える。**2** の Rh-H





**Figure 1.** Energy<sup>a)</sup> and geometry changes in the  $[\text{RhH}_2(\text{PH}_3)_3]^+$ -catalyzed hydrogenation of  $\text{CO}_2$  into formic acid. Bond distance in Å. a) In parentheses are relative energies to the sum of reactants (kcal/mol unit, DFT(B3LYP)/BS-II//DFT(B3LYP)/BS-I calculation).

結合へ  $\text{CO}_2$  挿入は、4 中心型 TS **2TS** を経て進行し **3a** を与えるが、活性化エネルギー ( $E_a$ ) は 47.2 kcal/mol と非常に大きい。又、MP4(SDQ) 及び CCSD(T) 計算ではそれぞれ 53.8 及び 50.9 kcal/mol であることから、 $\text{Rh(III)-H}$  結合への  $\text{CO}_2$  挿入の障壁は非常に高いことが判明した。

**3a** からの  $\text{HCOOH}$  の  $\text{O-H}$  還元脱離は 3 中心型 TS **3TSa** 経て進行すればその  $E_a$  は 19.6 kcal/mol と大きい。**3a** から **3b** への異性化の  $E_a$  は 2.7 kcal/mol と小さく、又、**3b** の構造最適化計算は直ちに **4** を与えた。この結果は、異性化 (**3a**→**3b**) を経る 5 中心型の  $\text{O-H}$  還元脱離は no barrier で進行することを示している。この結果は  $\text{RuH}_2(\text{PH}_3)_3$  触媒の場合の結果 ( $E_a=19.6$  kcal/mol) と大きく異なる [4]。還元脱離後、 $\text{HCOOH}$  を  $\text{H}_2$  に置換 (**4**→**7**) するには  $E_a$  が 8 kcal/mol 必要であるが、その後の  $\text{H}_2$  分子の酸化付加の  $E_a$  は 5 kcal/mol と小さく、**7TS** を経て容易に進行する。

$\text{H}_2$  分子は **3a** に配位して **5a** を生じる。**5a** と  $\text{H}_2$  の  $\sigma$ -結合メタセシスは 4 中心型 TS **5TSa** を経て進行するが、その  $E_a$  は 21.9 kcal/mol と大きい。一方、**5a** は 10.2 kcal/mol の  $E_a$  で **5b** に異性化し、その後 6 中心型 TS **5TSb** を経る  $\sigma$ -結合メタセシスが起り、生成物 **6b** を与える。この  $\sigma$ -結合メタセシスの  $E_a$  は 0.4 kcal/mol であり、この値は 4 中心型の  $\sigma$ -結合メタセシスよりもはるかに小さい。しかし 5 中心型還元脱離は no barrier で進行し、その前の段階の異性化  $E_a$  も 6 中心型  $\sigma$ -結合メタセシスの前の異性化の  $E_a$  に比べて小さい。

従って、 $[\text{RhH}_2(\text{PH}_3)_3]^+$  による  $\text{CO}_2$  水素化反応は、 $\text{Rh-H}$  結合への  $\text{CO}_2$  挿入及び  $\text{O-H}$  還元脱離で進行すること、律速段階は  $\text{CO}_2$  挿入 ( $E_a = 47.2$  kcal/mol) であること、及び  $\text{O-H}$  還元脱離は、従来の 3 中心型の TS 構造を経て進行するのではなく、5 中心型 TS 構造を経て進行することが新たに見出された。

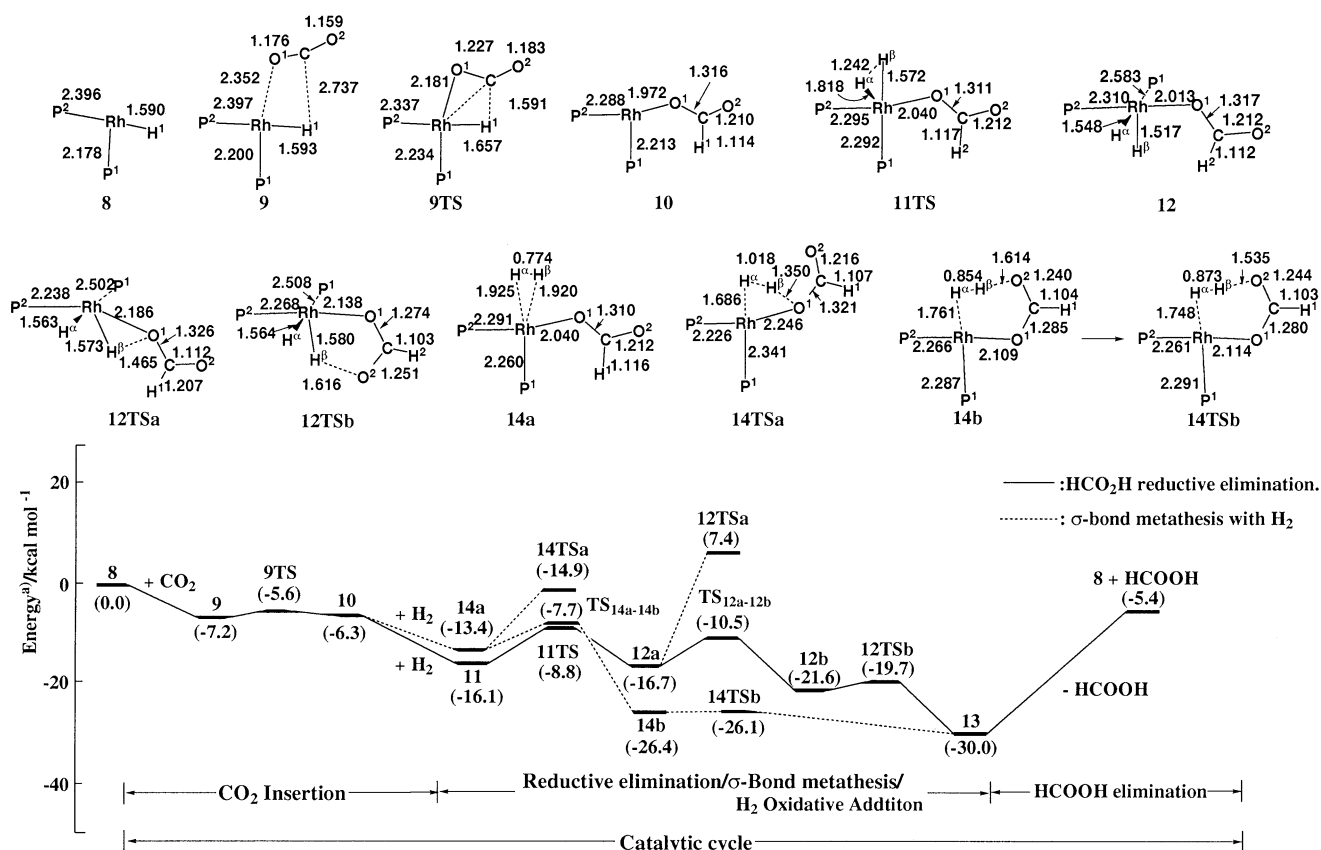


Figure 2. Energy<sup>a)</sup> and geometry changes in the RhH(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-catalyzed hydrogenation of CO<sub>2</sub> into formic acid. Bond distance in Å. a) In parentheses are relative energies to the sum of reactants (kcal/mol unit, DFT(B3LYP)/BS-II//DFT(B3LYP)/BS-I calculation).

### 3.2 RhH(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>による CO<sub>2</sub>水素化反応

RhH(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>による CO<sub>2</sub>水素化反応の構造変化およびエネルギー変化を Figure 2 に示した。CO<sub>2</sub> は 8 に配位すると 7.2 kcal/mol 安定化し前駆錯体 9 を与える。CO<sub>2</sub> は 9TS を経て 9 の Rh–H 結合に挿入し 10 を与えるが、その  $E_a$  は 1.6 kcal/mol と [RhH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> ( $E_a = 47.2$  kcal/mol) のそれに比べて非常に小さい。これは Rh(I)–H 結合への CO<sub>2</sub> 挿入が容易であることを示している。Ru(II)–H 結合への CO<sub>2</sub> 挿入の  $E_a$  は 10.2 kcal/mol である [4]。従って M–H 結合への CO<sub>2</sub> 挿入は、Rh(III) < Ru(II) < Rh(I) の順に容易になるとことが判明した。この順番は、M–H 結合の強さ ( $D_e$ (M–H)) 及び M–O 結合の強さ ( $D_e$ (M–O)) の大小関係に依存すると考えられる。

10 に H<sub>2</sub> は 9.8 kcal/mol で配位して 11 を与える。11 の H<sub>2</sub> は Rh に TS 11TS を経て Rh(III) のジヒドリド錯体 12a を与え、その  $E_a$  は 7.3 kcal/mol である。12a の O–H 還元脱離は 3 中心型 TS 12TSa を経て進行すれば、 $E_a$  が 24.1 kcal/mol と大きい。この結果は [RhH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> と RuH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の場合でも同様である。12a は 12b に異性化する ( $E_a = 6.2$  kcal/mol)。12b の O–H 還元脱離は 5 中心型 TS 12TSb を経て進行する場合は、その  $E_a$  は 1.9 kcal/mol であり、その値は [RhH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> の場合と同様に小さい。

10 に H<sub>2</sub> が配位して 14a を与える場合は 7.1 kcal/mol 安定化する。14a から直接開始する  $\sigma$ -結合メタセシスは 4 中心型 TS 12TSa を経て、その  $E_a$  は 12.0 kcal/mol である。14a は 14b に異性化 ( $E_a = 6.1$  kcal/mol) する。その後 14b は 6 中心型 TS 14TSb を経て生成物 13 を与えるが、その  $E_a$  は 0.3 kcal/mol と小さい。

Rh(HCOOH)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 13 からの HCOOH の脱離は 24.7 kcal/mol 必要であり、これは RhH(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> による CO<sub>2</sub> 水素化においては (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N 等の Lewis 塩基が必要であることを示している。

以上の結果、RhH(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>によるCO<sub>2</sub>水素化は、Rh-H結合へのCO<sub>2</sub>挿入及びH<sub>2</sub>酸化付加後の5中心型O-H還元脱離、又は、6中心型σ-結合メタセシスを経て進行すること、律速段階は5中心型還元脱離の場合ではH<sub>2</sub>酸化付加反応 ( $E_a = 7.3$  kcal/mol) であり、又、6中心型σ-結合メタセシス場合ではその前段階の異性化反応 ( $E_a = 6.2$  kcal/mol) であることが判明した。

Table 1. Activation energy ( $E_a$ ) of the rate-determining step in RhH(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, [RhH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, and RuH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-catalyzed hydrogenation of CO<sub>2</sub> into formic acid (DFT(B3LYP); kcal/mol).

	$E_a$	Rate-determining step
RhH(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6.1 ~ 7.3	H <sub>2</sub> oxidative addition/Isomerization
[RhH <sub>2</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	47.2	CO <sub>2</sub> insertion into Rh(III)-H bond
RuH <sub>2</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	10.3	CO <sub>2</sub> insertion into Ru(II)-H bond

### 3.3 Rh(I)、Rh(III)、及び Ru(II) 錯体による CO<sub>2</sub>水素化の反応性の相違

RhH(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、[RhH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>、及び RuH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>によるCO<sub>2</sub>水素化の律速段階の活性化エネルギー ( $E_a$ ) を比較すると、 $E_a$ はRh(I) < Ru(II) < Rh(III)の順に大きくなる。これはRh(I)錯体がRh(III)錯体およびRu(II)錯体に比べ、CO<sub>2</sub>水素化によるギ酸生成触媒として最適であることを示している。

Ru(II)及びRh(III)錯体によるCO<sub>2</sub>水素化では、CO<sub>2</sub>挿入が律速段階であるが、これはCO<sub>2</sub>挿入がCO<sub>2</sub>水素化反応において重要であることを示している。M-H結合エネルギー ( $D_e(M-H)$ )は、Rh(I) ~ Rh(III) < Ru(II)の大小関係にあり ( $D_e(\text{Rh(I)-H}) = 57.3$  kcal/mol,  $D_e(\text{Rh(III)-H}) = 58.3$  kcal/mol,  $D_e(\text{Ru(II)-H}) = 71.3$  kcal/mol)、Ru(II)-H結合はRh(III)-H結合及びRh(I)-H結合よりも強いことが示されている。しかしこの結果はRh(I)とRu(II)の場合のCO<sub>2</sub>挿入の $E_a$ 大小には一致しているが、Rh(III)の大きな $E_a$ には対応していない。M-O結合エネルギー ( $D_e(M-O)$ )は、Rh(III) < Rh(I) < Ru(II)の順に大きくなり ( $D_e(\text{Rh(III)-O}) = 37.4$  kcal/mol,  $D_e(\text{Rh(I)-O}) = 63.0$  kcal/mol,  $D_e(\text{Ru(II)-O}) = 78.9$  kcal/mol)、Rh(III)-O結合は、他の2つの結合と比較して弱いことが示されている。これらの $D_e(M-O)$ 大小関係がCO<sub>2</sub>挿入の $E_a$ の大小関係に対応すると考えられる。又、CO<sub>2</sub>挿入においてはM-H結合を含む被占軌道 $\phi(\text{H } 1s + \lambda d\sigma)$ からCO<sub>2</sub>の $\pi^*$ へのcharge-transferが重要である[4]。Rh(I)、Ru(II)、およびRh(III)の $\phi(\text{H } 1s + \lambda d\sigma)$ の軌道エネルギーは、それぞれ-9.7 eV、-9.2 eV、及び-15.0 eVである。この結果は、Rh(III)錯体におけるCO<sub>2</sub>挿入では、M-Hから $\pi^*(\text{CO}_2)$ へのcharge-transferがRu(II)錯体およびRh(I)錯体のそれに比べて相対的に困難であることを示している。これはRh(III)-H結合へのCO<sub>2</sub>挿入の $E_a$ がRu(II)とRh(I)に比べて非常に大きいことに対応している。O-H還元脱離の $E_a$ の大小 (Ru(II) > Rh(I) > Rh(III))はM-H結合の大小関係に対応している。これはM-H結合が強ければCO<sub>2</sub>水素化におけるO-H還元脱離は困難であり、逆にσ-結合メタセシスが容易になることを示している。

以上の結果、遷移金属錯体によるCO<sub>2</sub>水素化の反応機構は中心金属に依存していることが判明した。

参考文献: [1] P. G. Jessop, T. Ikariya, and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 344 (1996) [2] J.-C. Tsai and K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5117 (1992). [3] F. Hutschka, A. Dedieu, M. Eichberger, R. Fornika and W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4432 (1997). [4] Y. Musashi and S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3867-3877 (2000).

発表・出版実績: 武蔵, 榊, *J. Am. Chem. Soc.*, 投稿中. 武蔵, 榊, 第47回有機金属化学討論会, 2000年10月名古屋, 武蔵, 榊, 2000分子構造討論会, 2000年9月東京, 武蔵, 榊, 1999分子構造討論会, 1999年9月大阪, 武蔵, 榊, 第46回有機金属化学討論会, 1999年9月大阪, 武蔵, 榊, 第3回理論化学討論会, 1999年6月京都.

分 EHI 施

実 393,251  
許 390,800

# 化学反応とその動的過程の理論的研究

Theoretical Study of Chemical Reactions and Dynamics

○松原世明、Riadh Sahnoun、橋本直行、永井朋子（基礎化学研究所）

## 1. 研究目的

化学反応の平衡論的および動的過程に関して、ab initio電子状態計算と古典的および量子論的動力学計算法を用いて、理論的に解明することを目的とする。平成12年度は以下の内容で研究を行った。

(A) 高機能触媒開発を目的とした有機金属錯体反応の機構解明および新機能錯体の理論的設計を行う。

(B) 遷移金属錯体反応の特異な反応性に重要な役割を果たしている中心金属および配位子の理論的解析を行う。

(C) 金属表面上の吸着分子の構造とダイナミクスについての理論的解析を行う。

## 2. 研究成果

(A) Pd=X (X = Sn, Si, C) 結合上でのアセチレン、水およびアンモニア活性化に関する理論的研究

Pd=Sn結合を持つ遷移金属錯体は、その特異な性質を利用して重要な有機合成のための触媒などとして応用されるなど、触媒化学や材料化学などの分野で長い関注目を集めている。最近、水およびメタノールのO-H結合がPd=Sn結合上で極めて容易に活性化されることが実験的に報告された。配位子であるSnが反応に直接関与する点で、反応機構上、大変興味深い。本研究では、水に加え、アンモニアおよびアセチレン活性化の反応機構について、錯体の理論的設計の観点から、配位子であるSn原子の他に、Si, C原子も使い、ab initio MO法により理論的に解明を行った。錯体は、ホスフィン配位錯体、 $(\text{PH}_3)_2\text{Pd}=\text{XH}_2$  (X = Sn, Si, C)を用いた。

図1に示すように、Pd=Sn結合上での水のO-H結合活性化の場合、水の酸素原子は、まずSn原子と電子の供与によって相互作用する。それによって、Pd(dπ)-Sn(pπ)相互作用を通して、電子はPd(dπ)に局在化し、水分子の水素原子の正電荷は増加する。Pd原子は求核攻撃し、その水素原子をプロトンとして引き抜く。このようにして、O-H結合はPd=Sn結合上で、ヘテロリテックに解裂する。SnをSiに置き換えても反応機構は同様であるが、反応のエネルギー障壁は、小さくて済む。しかしながら、Cに置き換えると、水分子は、PdあるいはCのどちらにも配位することなく、O-H結合は、Pd=C結合上でホモリテックに解裂し、 $(\text{PH}_3)_2\text{Pd}(\text{H})\text{C}(\text{OH})\text{H}_2$  を生成する。このように、Pd=X結合の原子Xに依存した電子的構造が反応に重要な役割を果たす。

アンモニアN-H結合解裂は、原子Xに依存することなく、同様のヘテロリテック機構で反応は進行するが、活性化エネルギーはずっと高いことが分かった。

一方、Pd=Sn結合上でのアセチレンπ結合活性化の場合も同様にして、アセチレンからSn原子への電子の供与によってη<sup>2</sup>-モードで配位し、反応が始まるが、π結合は、ホモリテックに解裂する。特徴的なのは、 $(\text{PH}_3)_2\text{Pd}$ がPd-Sn軸の囲りを回転することである。それによってπ結合切断のための、アセチレンπ軌道からSn p軌道への電子の供与およびPd dπからアセチレンπ\*軌道への電子の逆供与を容易にしていること

が明らかとなった。

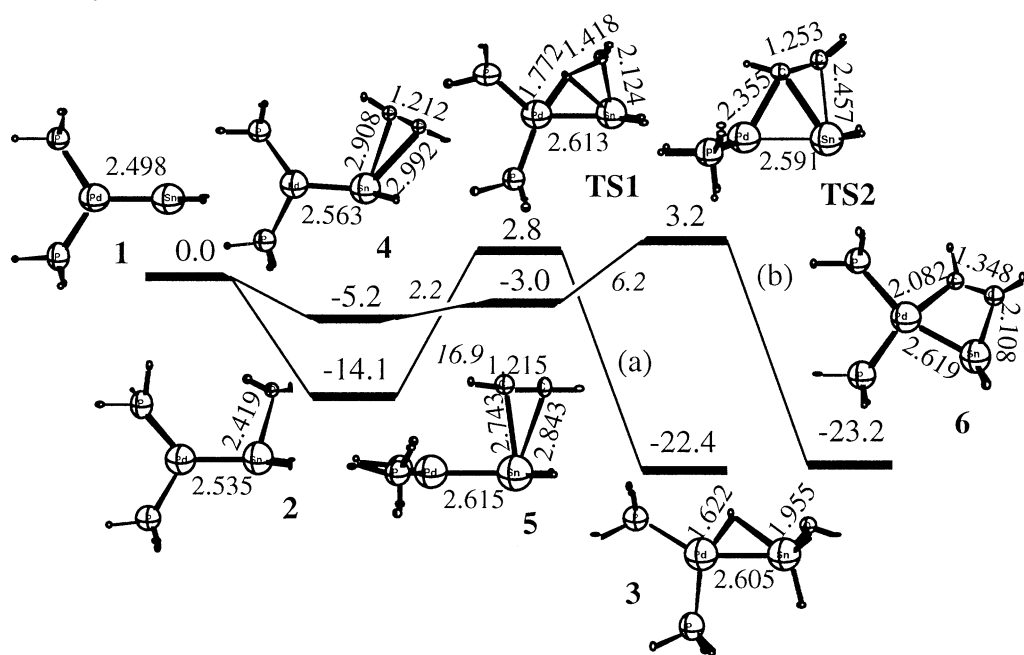
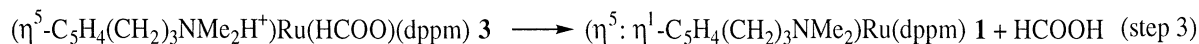
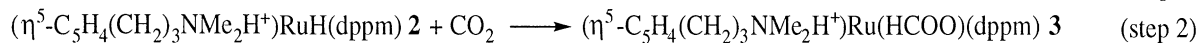
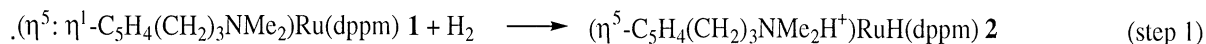


図1. Pd=Sn結合上での水の活性化(a)およびPd=Sn結合へのアセチレンの付加反応(b)  
(単位：kcal/mol (エネルギー), Å (距離))

(B) 鎖状アミノグループ(アミンアーム)を配位子として有するRu錯体におけるヒドリド配位子のCO<sub>2</sub>への水素移行の反応機構に関する理論的研究

最近、分子内のプロトン化した鎖状アミノグループ(アミンアーム)とヒドリド配位子との間で、H原子がプロトン受容体である新しいタイプの水素結合N-H...H-Ruを形成するRuヒドリド錯体 **2**が、工業的に重要なCO<sub>2</sub>水素化触媒反応(CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>→HCOOH)について活性を示すことが実験的に報告された。その触媒反応は、下式のように進行すると考えられている。反応の前駆錯体**1**はH<sub>2</sub>と容易に反応し、中間体**2**を生成する(step 1)。次に、**2**におけるヒドリド配位子のCO<sub>2</sub>への水素移行(step 2)が起き、中間体**3**を経て、ギ酸を生成する。この反応サイクルにおいてstep 2が律速であると考えられている。



そこで、step 2において考えられる二つのpath、(a)Ru原子に直接配位しないCO<sub>2</sub>によるヒドリド水素引き抜き、および(b)Ru原子にCOがη<sup>2</sup>-side-onで配位したCO<sub>2</sub>のRu-H結合への挿入、について、H<sub>2</sub>分子のヘテロリテック解離によりH<sup>+</sup>を引き取ったRu錯体**2**のアミンアームのそれぞれのpathに及ぼす影響を考慮して、ab initio MO法により解析を行った。

図2に示すように、path (a)では、アミンアームN上のH<sup>+</sup>が反応に関与しない場合(path(a-II))、反応は起こらない。しかしながら関与すると(path(a-I))、反応のポテンシャルエネルギー面は著しく変化し、極めて低い活性化エネルギー(2.6 kcal/mol)で反応は進行する。その理由は、path (a-I)では、アミンアームN上のH<sup>+</sup>が、CO<sub>2</sub>の一つの酸素と相互作用を持っているため、CO<sub>2</sub>炭素の電子親和性を向上させ、C-H結合生成を促進させるためであることが、明らかとなった。一方path (b)では、図3に示すように、path (a)と反応機構が異なることから、アミンアームN上のH<sup>+</sup>が反応に関与しても反応は促進されることなく、6-7 kcal/molの

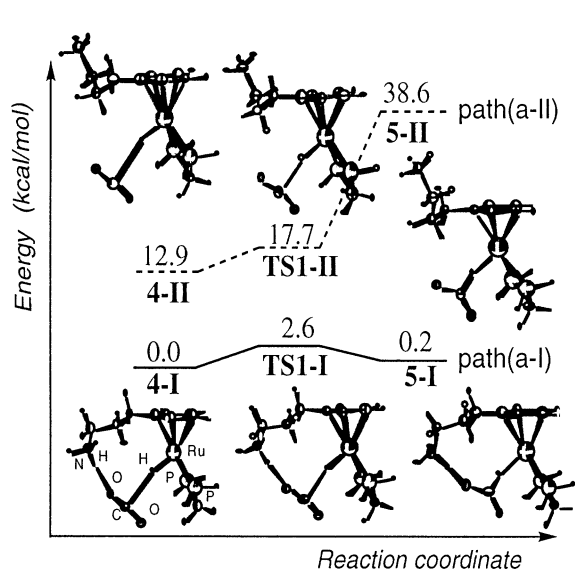


図2. CO<sub>2</sub>によるヒドリド引き抜き反応のポテンシャルエネルギー面(kcal/mol)

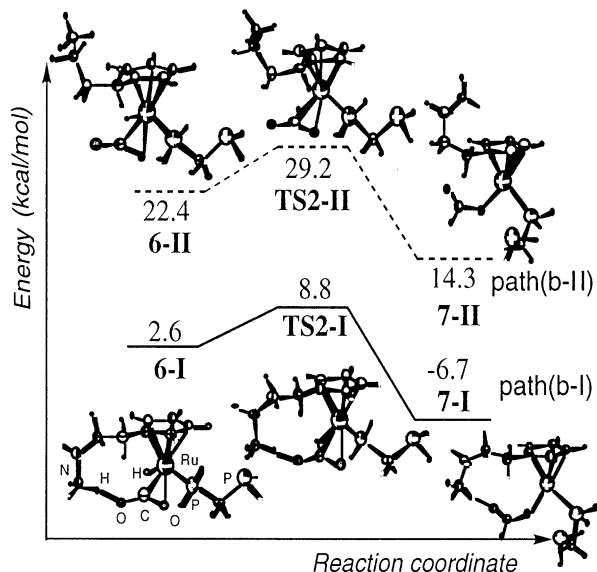


図3. CO<sub>2</sub>のRu-H結合への挿入反応のポテンシャルエネルギー面(kcal/mol)

活性化エネルギーを必要とする。そのため、一般的に困難と予測されるpath (a)はpath (b)よりもエネルギー的に有利であることが分かった。

### (C) Pd(110)表面上のN<sub>2</sub>, NO, CO分子の吸着構造に関する理論的研究

金属表面上での分子の吸着・脱離は、触媒反応の重要なステップであり、また、脱離分子は、金属表面や金属表面上での反応機構の情報を多く含んでいることから、実験および理論の両面から、活発に研究されている。本研究では、まだあまりよく知られていないPd(110)表面上での分子の吸着構造について、極性をもたないN<sub>2</sub>と極性をもつNOおよびCO分子を用い、ab initio MO法により検討を行った。Pd(110)表面のモデルとして、3層目まで考慮したPd(110)単位胞から成るPdクラスターPd<sub>n</sub> (n = 1, 2, 5, 25)を用いた。

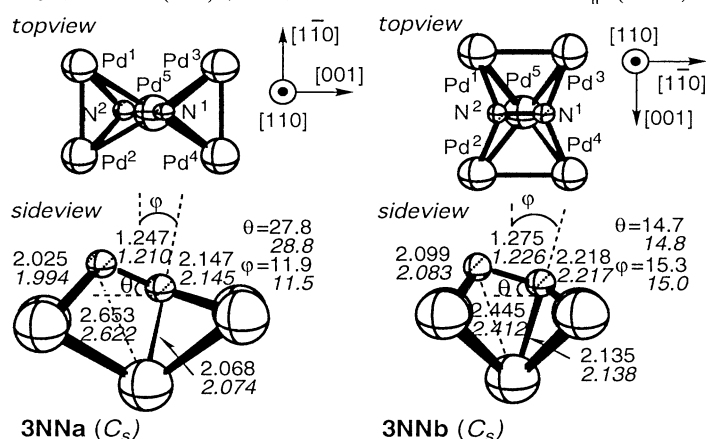


図4. Pd<sub>5</sub>クラスターhollowサイトでのN<sub>2</sub>分子の[001](3NNa)および[1-10](3NNb)方向に配向した吸着構造(Å&deg.)

単核のPd原子上では、N<sub>2</sub>分子はend-on型のみで配位する。2核のPd<sub>2</sub>クラスターのbridgeサイトではside-on型とend-on型の両タイプの構造が存在するが、side-on型の方がエネルギー的により安定である。一方、

NOおよびCO分子はともに、単核のPd原子上では、end-on型しか存在せず、Pd<sub>2</sub>のクラスターのbridgeサイトでは、N<sub>2</sub>分子とは異なり、end-on型の方がside-on型よりもエネルギー的に安定的である。

Pd(110)表面の2層目まで考慮したPd(1×1)単位胞からなるPd<sub>5</sub>クラスターモデルを用いると、図4に示したように、N<sub>2</sub>分子はhollowサイトで、2層目のPd原子との間の強い電子的相互作用により、side-on構造から傾く。エネルギー的には、[001]方向に配向した3NNaの方が、[1-10]方向に配向した3NNbよりも安定である。NOおよびCO分子の場合も吸着構造において、同様な傾向を示す。

さらに、Pdクラスターサイズを、Pd(110)表面の3層目まで考慮したPd(3×3)単位胞からなるPd<sub>25</sub>クラスターにまで拡張すると、Pd<sub>5</sub>クラスターのhollowサイトで最適化された傾いた構造は、N<sub>2</sub>分子の場合は存在しないことが分かった。一方、CO分子の場合は存在する。エネルギー的に最も安定な吸着サイトおよび構造は、N<sub>2</sub>分子の場合は、topサイトでのend-on型、COの場合は、short-bridgeサイトでのend-on型であった。表面に近いモデルであるPd<sub>25</sub>クラスターでは、Pd原子から吸着分子への電子の逆供与ばかりでなく、吸着分子からPd原子への電子の供与も相互作用のために重要となる。CO分子のようにπ受容性の性格が強い分子では、逆供与も重要であるため、最安定構造は、σ供与およびπ逆供与の両方が寄与するshort-bridgeサイトでのend-on型である。ところがN<sub>2</sub>分子のように、π受容性が弱く、σ供与性の性格が強い分子の場合、最安定構造は、σ供与の寄与が大きいtopサイトでのend-on型である。このように、Pd上での吸着分子の構造およびその吸着サイトは、Pdのクラスターモデル、吸着分子の性質に強く依存することが明らかとなった。

### 3. 出版および発表実績

#### 出版

- (1) T. Matsubara, N. Koga, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics*, **19**, 2318-2329 (2000).
- (2) M. Shimizu, T. Hiyama, T. Matsubara, T. Yamabe, *J. Organomet. Chem.*, **611**(1-2), 12-19 (2000).
- (3) R. Sahnoun, T. Matsubara, T. Yamabe, *Organometallics*, **19**, 5661-5670 (2000).
- (4) T. Matsubara, *Organometallics*, **20**, 19-24 (2001).
- (5) K. Nozaki, H. Komaki, Y. Kawashima, T. Hiyama, and T. Matsubara, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 534-544 (2001).

#### 発表

- (1) 松原、第4回理論化学討論会、2000年5月、東京
- (2) 松原、R. Sahnoun、山邊、第4回理論化学討論会、2000年5月、東京
- (3) 松原、永井、長岡、山邊、第4回理論化学討論会、2000年5月、東京
- (4) 松原、永井、長岡、山邊、2000計算化学討論会、2000年6月、東京
- (5) 永井、松原、長岡、山邊、2000計算化学討論会、2000年6月、東京
- (6) 松原、2000計算化学討論会、2000年6月、東京
- (7) 松原、分子構造総合討論会2000、2000年9月、東京
- (8) 松原、永井、長岡、山邊、分子構造総合討論会2000、2000年9月、東京
- (9) 松原、永井、長岡、山邊、2000環太平洋国際化学会議、2000年12月、ホノルル
- (10) 永井、松原、長岡、山邊、2000環太平洋国際化学会議、2000年12月、ホノルル
- (11) 松原、2000環太平洋国際化学会議、2000年12月、ホノルル
- (12) 松原、文部省科学研究費補助金、特定領域研究(A)403、公開シンポジウム、2001年1月、熊本
- (13) 松原、文部省科学研究費補助金、特定領域研究(A)403、国際シンポジウム、2001年3月、東京

分 E H 3 施

実 29,554

許 54,000

## クラスターイオンの電子構造および幾何構造

Electronic and Geometric Structures of Cluster Ions

○ 近藤 保、寺崎 亨、真船文隆、安松久登、市橋正彦 (豊田工大)

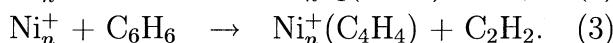
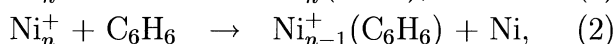
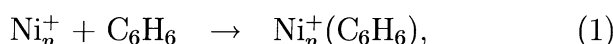
### 研究目的・内容

数個から数十個の原子・分子が集合して形成したクラスターでは、クラスターサイズによって電子構造や幾何構造が特徴的に変化するために、それに伴って、その内部や表面で特異な化学反応を進行することが予測される。我々はこれまで分子クラスターイオンおよび金属クラスターイオンの光解離スペクトルおよび光電子スペクトルの測定を行ない、密度汎関数法や分子軌道法の計算結果との比較から、電子構造や幾何構造を明らかにするとともに、クラスターサイズによって電子構造や幾何構造が著しく変化することを見出した。一方、衝突エネルギー 1 eV 以下での金属クラスターイオンへの分子の吸着反応においては、クラスターサイズによって生成物や反応断面積が大きく変化することを実験的に観測してきた。これらの反応性がサイズによって変化する要因を探るために、金属クラスターイオンの分子軌道計算を行なった。

### 研究方法および成果

#### ニッケルクラスターイオンへのベンゼン分子の吸着

実験はタンデム型質量分析計を用いて行なった。サイズを揃えたニッケルクラスターイオン  $Ni_n^+$  ( $n=3-11$ ) をベンゼン分子  $C_6H_6$  と反応させ、生成するイオンを質量分析して検出した。観測された反応は、(1) ベンゼンの化学吸着、(2) ニッケル原子の脱離を伴う吸着、(3) ベンゼンの分解を伴う吸着であり、以下の反応式によって表される。

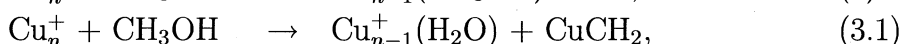
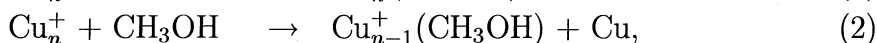
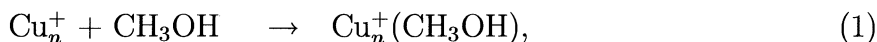


いずれのクラスターサイズにおいても、主として(1)が進行し、(2)は  $n=3,4,5$  の場合、(3)は  $n=4,5,6$  の場合にのみ進行した。(1)の反応断面積はクラスターサイズにより顕著に変化し、 $n=6$  で最大値を、 $n=8$  で最小値をとる。また、(2)の反応断面積はサイズに対して単調に減少するのに対して、(3)の反応断面積は  $n=6$  で最大値を示す。化学吸着状態に関する知見を得るために、 $Ni_3^+$  および  $Ni_3^+(C_6H_6)$  の構造最適化を Gaussian 94 を用いて、HPC 上で計算を行なった。計算レベルは、B3LYP/6-311G である。計算によって得られた  $Ni_3^+(C_6H_6)$  の構造を図1に示す。この構造では、ベンゼン環と  $Ni_3^+$  のなす平面とが直交しており、ベンゼン分子の重心と最近接の Ni 原子との距離は、1.66 Å である。主に、この最近接の Ni 原子とベンゼンの  $\pi$  電子との相互作用によって結合が形成され、結合解離エネルギーは 1.96 eV と求められた。これは  $Ni_3^+$  の結合解離エネルギーと同程度であり、ベンゼンの吸着によってクラスターの解離が速やかに進行することを裏付けている。



### 銅クラスターイオンへのメタノール分子の吸着

ニッケルクラスターイオンの場合と同様の装置を用いて、銅クラスターイオン  $\text{Cu}_n^+$  ( $n=2-9$ ) とメタノール分子  $\text{CH}_3\text{OH}$  との反応断面積の測定を行なった。観測された反応は、(1) メタノールの化学吸着、(2) 銅原子の脱離を伴う吸着、(3) メタノールの分解を伴う吸着であり、以下のように表される。



(1) は  $n \geq 4$  で進行し、クラスターサイズの増加とともに断面積は単調に減少する。(2) は  $n=2,3$  で観測されたが、 $n=3$  では断面積が非常に小さい。また、吸着したメタノールの分解は、クラスターサイズに対して劇的に変化し、 $n=4,5$  では、(3.1) の進行が観測され、 $n=6,7,8$  では (3.2) が観測された。このようなサイズ依存性を明らかにするために、 $\text{Cu}_n^+$  および  $\text{Cu}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})$  ( $n=3,4$ ) の構造計算を行なった。計算は Gaussian 94 を用いて B3LYP/6-311G レベルで、HPC 上で計算を行なった。このようにして得られた  $\text{Cu}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})$  ( $n=3,4$ ) の構造を図2に示す。メタノールと  $\text{Cu}_n^+$  との結合解離エネルギーは、 $n=3$  で 2.00 eV、 $n=4$  で 1.82 eV と求められた。今後は、クラスター上で反応が進行した後の構造や反応の遷移状態構造などを明らかにしていきたい。

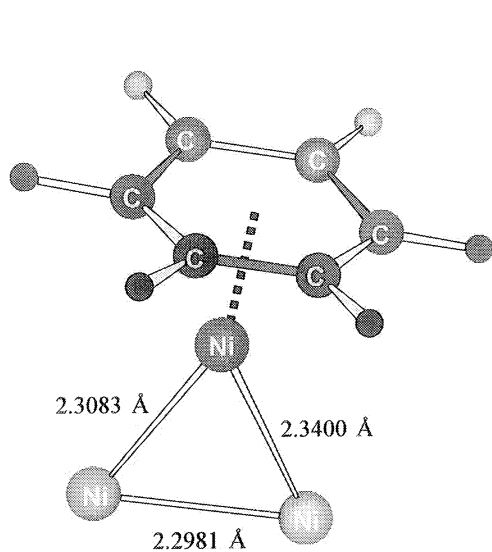


図1:  $\text{Ni}_3^+(\text{C}_6\text{H}_6)$  の構造。

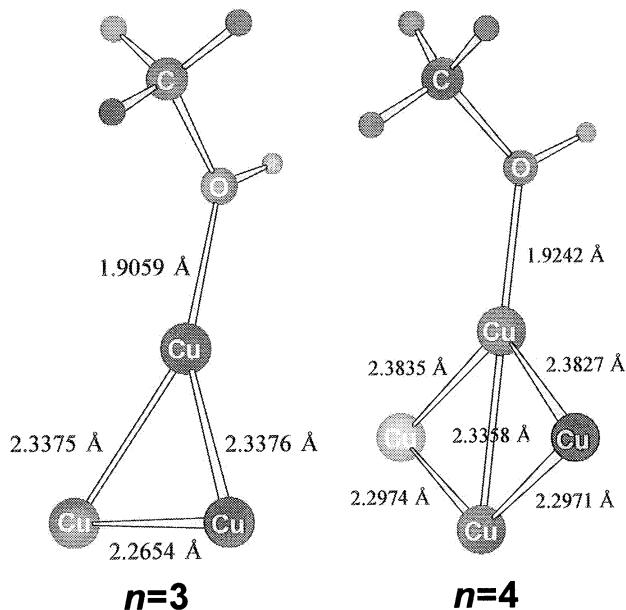


図2:  $\text{Cu}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})$  ( $n=3,4$ ) の構造。

### 発表・出版実績または予定

[1] 福田、市橋、寺嵯、近藤、襲田、奈良坂、J. Phys. Chem. A 印刷中

[2] 半村、市橋、近藤、超微粒子とクラスター懇談会第4回研究会、2000年5月仙台

[3] 半村、市橋、近藤、超微粒子とクラスター懇談会第4回研究会講演論文集, pp.41-43, (2000)

分 E18 施

実 1,289,258  
許 2,000,000

## 凝集系における量子系動力学の計算機シミュレーション

Computer Simulation of Quantum Dynamics of Molecular System  
in Condensed Phase

○岡崎 進、三浦伸一、篠田恵子、田中純志、小松孝弘、石井智子、三上泰治、相澤恵奏、佐藤昌宏  
(東工大総合理工)

### 1. 研究目的・内容

本研究では液体・溶液系での量子力学的過程を計算機シミュレーションの手法を用いて明らかにすることを目的としている。特に微視的な液体・溶液構造および分子レベルでの動力学に主眼におき解析を進め、また量子多体系のシミュレーション技法の開発も行っている。対象としているのは溶液中での振動エネルギー緩和、また極低温での化学反応を念頭においた液体ヘリウムである。さらに洗練された反応系を提供するタンパク質や生体膜、非常に効率の良い反応溶媒として知られている超臨界水自身の微視的な性質も研究対象とした。これは反応量子力学の舞台として分子レベルでの性質の解明が待たれている系である。

具体的には平成 12 年度は以下の内容の研究を行った。

- (A) 経路積分影響汎関数理論を用いた水溶液中における  $\text{CN}^-$  イオン振動緩和過程の計算機シミュレーション：3 フォノン過程の解析と古典浴極限の解析
  - (B) 量子液体のシミュレーション技法の開発
  - (C) 分極モデルを用いた分子動力学計算による亜臨界水、超臨界水の誘電率の計算とその分子論
  - (D) タンパク質の機械的延伸の計算機シミュレーション
- である。以下に研究成果を内容別に報告する。

### 2. 研究成果

- (A) 経路積分影響汎関数理論を用いた水溶液中における  $\text{CN}^-$  イオン振動緩和過程の計算機シミュレーション：3 フォノン過程の解析と古典浴極限の解析

溶質と周囲の溶媒との間のエネルギー移動は化学反応と深い関わりがあり、その移動機構を明らかにすることは物理化学において主要な課題である。特に溶質分子の振動エネルギー緩和に関しては、実験、理論両方から様々な方法を用いて研究されてきている。その中で我々は、経路積分影響汎関数理論によるアプローチを提案し、水溶液中のシアニ化物イオンにおける伸縮振動の緩和過程を例にとり、計算機シミュレーションによる解析を行ってきた。本研究では、相互作用の高次項を含めた影響汎関数に基づき、シアニ化物イオンの伸縮振動の緩和過程において、シアニ化物イオンの振動モードと溶媒水分子の基準振動モードの間に 3 フォノン過程が関与するケースについて解析を行った。また通常の分子動力学法から振動緩和過程について解析するには、Oxtoby が提案する”Semiclassical Approach”と呼ばれる方法、すなわち、溶質分子にかかる力の時間相関関数を古典力学での計算で代用する（溶媒の自由度を古典近似する）方法がよく用いられている。そこで、このような通常の分子動力学計算から得られる振動緩和過程の解析結果と比較を行うため、影響汎関数に含まれる力の相関関数に関して古典極限をとり溶媒の量子効果についての解析を行った。 $\text{H}_2\text{O}$  254 個、 $\text{Na}^+$  1 個、 $\text{CN}^-$  1 個で構成される  $\text{NaCN}$  水溶液の溶媒和構造を、立方体のセル中に、分子動力学法により発生させた。この中から 5 つの分子配置をサンプリングした。それぞれの分子配置について、シアニ化物イオンの振動座標を除く溶媒（水）分子の全自由度について基準振動解析を行い、これらの座標について変数変換を行い調和振動子浴とみなした。溶質分子の持つ振動エネルギーが溶媒分子に遷移する相互作用は溶媒について 3 次の項だけを取り、溶媒-溶質間のカップリング係数は数値微分から直接求めた。これらのカップリング係数を用いて定義されたハミルトニアンから決められる影響汎関数のキュムラント展開の一次の項までを考慮することで振動エネルギーが遷移する確率を計算し、振動緩和時間を決定した。また古典浴極限の検討から溶媒の量子効果を見積もった。

計算の結果より、2 フォノン過程だけではなく、3 フォノン過程も振動緩和において重要な寄与を

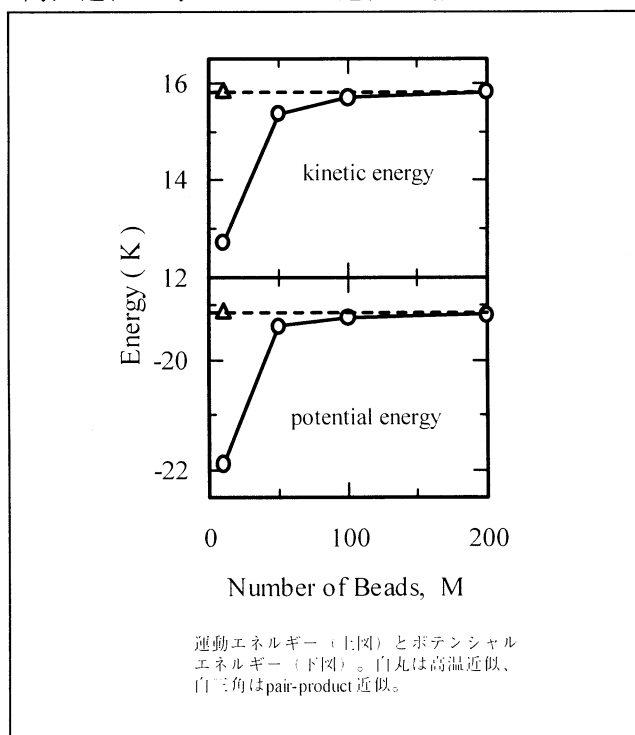
することが明らかになった。また、溶媒の自由度について古典的極限をとった場合には振動緩和時間が10倍程度となり、溶媒の量子効果が非常に大きいことがわかった。一方、3フォノン過程において、緩和に大きな寄与をするモードは(並進)-(並進)-(変角)、(並進)-(回転)-(回転)、(並進)-(回転)-(変角)、(回転)-(回転)-(回転)の4種類である。また、水分子の内部振動の自由度が、振動緩和過程において重要な役割をすることも明らかとなった。

### (B) 量子液体のシミュレーション技法の開発

低温での凝縮体中で起こる化学的なプロセスに関心が集まってきている。特に超流動液体ヘリウムおよびクラスターに代表されるような特異な量子凝縮体中での不純物に対する分光学的な測定が精力的に行われている。特徴的な例として、 $^4\text{He}$  液滴内に溶媒和した OCS 分子を挙げることができる。この系では、実験から得られた回転スペクトルは、分子がクラスター内に溶媒和しているにもかかわらず、あたかも自由回転しているように解釈できることが明らかになってきた。この振る舞いはヘリウムの巨視的な性質である超流動性に由来していることが予期されるが、このような特異な環境下での化学的な過程に対する分子レベルでの理論的研究はまだ端緒についたところである。理論的な取り扱いとしては、このような極低温では粒子系の統計を露わに考慮しなくてはならない。粒子はそのスピンにより各々ボーズ統計、もしくはフェルミ統計に従う。最近、我々は経路積分分子動力学法をこのような量子統計が取り扱えるように拡張した。この方法論では上記の量子統計をポテンシャルの形で取り込んでいる。これを“置換の擬ポテンシャル”と呼ぶ。モデル計算の結果、この方法論は非常に良く働くことを示した。しかしながら、粒子間に強い斥力が存在する系では、経路積分量子化の際の離散化数(ビーズの数  $M$ )が大きくなると実質的に擬ポテンシャルが粒子間に働かず系がボルツマン統計に落ち込んでしまうことが明らかになってきた。これ問題を回避するためには少ないビーズの数で収束する高次の近似に基づき方法論を構築する必要がある。そこで本研究ではそのような近似として pair-product 近似を取り上げ、それに基づく経路積分分子動力学法を構築した。さらに先に提案した置換の擬ポテンシャルをこの近似に対して拡張した。

通常経路積分シミュレーションでは、いわゆる高温近似と呼ばれている近似が用いられている。

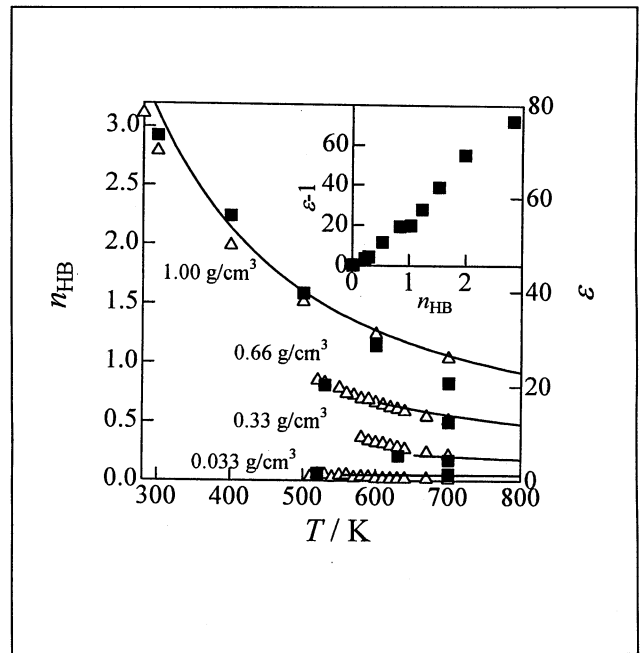
これは密度演算子の二次の対称分解に基づき構成されている。この近似では低温での量子系においてビーズの数に対して収束した物理量を得るためには大きな  $M$  を用いなくてはならない。これに対して pair-product 近似では多体の密度行列を二体の正確な密度行列の積で書くためにビーズの数を劇的に減らすことができる。右図に 4K での液体ヘリウムの熱力学量を  $M$  の関数として示す。計算はボルツマン統計を仮定して行った。高温近似では  $M$  の数が増大するにつれてゆっくりとこれらの熱力学量は収束してゆき、 $M \geq 100$  でおおむね収束している。一方、pair-product 近似では 40 K での二体の密度行列を用いて計算を行っている。この温度では  $M=10$  となる。図から明らかのように、高温近似での収束した値に一致している。さらに三原子系でのボーズ統計を考慮した計算を行い、高温近似を用いた際に見られた“擬ポテンシャル消失”の問題が今回の定式化により回避することができることを示した。



(C) 分極モデルを用いた分子動力学計算による亜臨界水、超臨界水の誘電率の計算とその分子論  
超臨界水の誘電率は、イオンや有機分子の流体への溶解を支配するパラメータとして重要であり、

これまでに実験的にも理論的にも多くの研究がなされてきている。特に、流体の誘電率が何によって決定されているか、その分子論的描像を得ることは極めて興味深いことであり、これに関しては主として計算機シミュレーションを用いた研究が進められてきている。しかしながら、そこで用いられてきたポテンシャルは主として固定点電荷モデルに基づくものであり、これでは常温常圧の ice-like な構造を持った水から、高温の単純流体的な構造の亜臨界水、そしてさらには中低密度の超臨界水に至るまでの広範な状態点における水の誘電的性質を普遍的に表すことはできない。そこで瞬間々々の水構造に対応して双極子モーメントを変化させることのできる水の分極モデルを用いた分子動力学計算を行うことが不可欠となる。本研究では TIP4P-FQ モデルを用いて亜臨界水、超臨界水の誘電的性質の解析を行った。誘電率の再現性は広範囲にわたる状態点で良好であり、これに対する分子論的解析も充分信頼できるものであると考えられる。

流体中の分子の軌跡に基づいて、 $\epsilon - 1 = 4\pi \langle M^2 \rangle / 3VT$  (1)、に従って誘電率を求めた。ここで  $M$  は系の瞬間構造での全双極子モーメント  $M = \sum \mu_i$  (2)、 $\mu_i$  はその構造における各分子の分子双極子モーメントである。計算は(1)式における $\epsilon$ の積算平均が充分収束するまで行った。実験値の再現性は全く良好であり、計算の信頼性は充分高いものであることを示した。等積線に沿って温度の上昇と共に誘電率は減少するが、700Kにおいてもなお 20 程度の大きな値を有する。また、この温度で等温線に沿って密度を小さくしていくと、誘電率は急激に小さくなり、密度に非常に敏感である。臨界密度では誘電率はすでに 6 程度となり、イオンをよく溶解する水としての性質は失われている。この領域では、かわって有機物質の溶解度が大きくなってきているものと推察される。このようなふるまいが何によっているのかは非常に興味深いところであるが、 $\mu_i$  の大きさそのものが状態によって変化しているとともに、双極子モーメント間の相関が密度の減少とともに急激に消滅していっていることが考えられる。前者は $\mu_i$  自身のゆらぎ、そして後者は交差項に対応するが、明らかに後者のほうが大きな寄与をなしている。このことは $\mu_i \cdot \mu_j$  の解析から直接検証することができる。そしてそのひとつの現れとして、誘電率が平均の水素結合数と大きな相関を有することにもなる。右図に水素結合数 ( $n_{HB}$ ) と誘電率 ( $\epsilon$ ) を温度の関数として示す。双極子モーメント間に強い相関をもたらす水素結合の数の減少とともに誘電率も小さくなり、これら二つの物理量が conformal なふるまいを示していることがよく見てとれる。

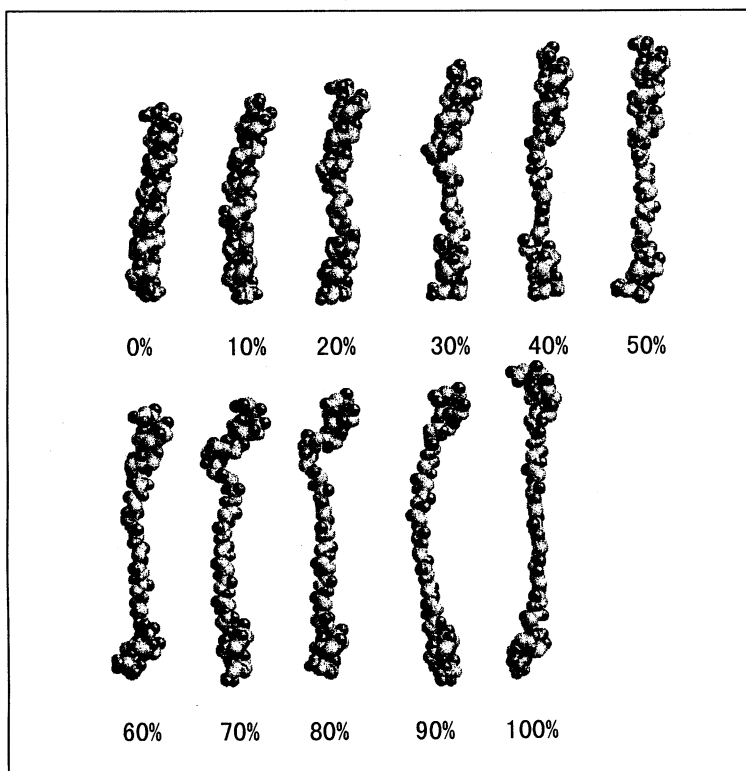


#### (D) タンパク質の機械的延伸の計算機シミュレーション

ヒトゲノムの解読に象徴されるように、近年多くの遺伝子、つまるところのタンパク質、についてその 1 次構造が決定されている。しかしながら、タンパク質の生理的な活性は主にその立体構造に起因するものであり、アミノ酸配列のみからタンパク質の性質を論じることはできない。ゲノム情報から生物学的に有意な情報を引き出す試みはポストゲノムと呼ばれる一領域を形成しており、その究極の目的はタンパク質のフォールディング機構の解明であるといえる。だが、タンパク質のフォールディング機構の詳細は相当に複雑であり、未だに解明の糸口は掴めていない。このような状況にあって、原子間力顕微鏡 (AFM) と呼ばれる装置を用いた実験が注目を集めている。AFM は走査型プローブ顕微鏡の一種であるが、微少な探針を用いて試料表面を走査するという本来の使用法に加えて、ナノメートルのスケールで対象物を操作する極小のマニピュレータとしても機能する。さらに、その際に探針に加わる力を記録することが可能なので、単一のタンパク質を引き延ばしたときの伸びと力の関係を得ることができるのである。AFM によるこの種の実験は単一タンパク質分子の機械的性質を直接

に測定できるという画期的なものではあるが、今のところ得られる情報は伸びと力の関係に限定されている。そこで、本研究では AFM によるこのような単一タンパク質の延伸実験を分子動力学法によってシミュレートし、実験結果をより詳しく解析するためのモデルを模索することにした。不必要な煩雑さを避けるために、延伸の対象はアラニンのみからなるシンプルな  $\alpha$ ヘリックスとした。

アラニン 26 残基からなるポリペプチドに理想的な  $\alpha$ ヘリックス構造を取らせ、この両端を動かさないように固定する。この状態を保ったまま MD シミュレーションを行い、固定しておいた両端に加わった力を測定する。これによって、 $\alpha$ ヘリックスがある全長を取った際にどれだけの張力が発生するのかを知ることができる。AFM によるタンパク質分子の延伸をシミュレートするためには、このようなシミュレーションをいくつもの全長に対して行えばよい。 $\alpha$ ヘリックスをその自然長から倍の長さになるまで引き延ばし、そのうちの 5%~100%だけ引き延ばしたそれぞれの状態と自然長状態について、張力の測定を行った。 $\alpha$ ヘリックスの引き延ばしと、張力の測定はそれぞれ 200 ps ( $\Delta t = 1.0$ fs), 100ps ( $\Delta t = 0.5$  fs)のシミュレーションに基づいて行った。引き延ばした際のスナップショットを右図に示す。



### 3. 発表・出版実績または予定

岡崎、Adv. Chem. Phys. (印刷中)。

寺嶋、志賀、岡崎、J. Chem. Phys. **114**, 5663 (2001)。

三浦、岡崎、J. Chem. Phys. **112**, 10116 (2000)。

篠田、三浦、岡崎、J. Chem. Phys. **114**, 7497 (2001)。

篠田、三浦、岡崎、Chem. Phys. Lett. **337**, 306 (2001)。

吉井、宮内、三浦、岡崎、Chem. Phys. Lett. **317**, 414 (2000)。

三浦、岡崎、J. Mol. Liq. **90**, 21 (2001)。

篠田、岡崎、J. Mol. Liq. **90**, 95 (2001)。

岡崎、コンピュータシミュレーションの基礎、化学同人 (2000)。

吉井、三浦、岡崎、高圧力の科学と技術、**10**、275 (2000)。

篠田、岡崎、電気化学および工業物理化学、**68**、129 (2000)。

岡崎、日本化学会第 78 春季年会、2000 年 3 月船橋；寺嶋、志賀、岡崎、電気化学会第 67 回大会、2000 年 4 月名古屋；寺嶋、志賀、岡崎、第 4 回理論化学討論会、2000 年 5 月東京；三浦、岡崎、同左；岡崎、ACS National Meeting、2000 年 8 月 Washington；三浦、岡崎、分子構造総合討論会、2000 年 9 月東京；篠田、三浦、岡崎、同左；田中、三浦、岡崎、同左；三上、志賀、岡崎、同左；岡崎、第 23 回溶液化学シンポジウム、2000 年 11 月岡崎；三浦、岡崎、同左；佐藤、岡崎、同左；三浦、岡崎、Pacifichem 2000、2000 年 12 月 Honolulu；三浦、岡崎、第 14 回分子シミュレーション討論会、2001 年 1 月名古屋；篠田、三浦、岡崎、同左；田中、三浦、岡崎、同左；寺嶋、志賀、岡崎、同左；三上、志賀、岡崎、同左；枅形、猪飼、岡崎、同左。

分 EJ4 施  
 実 373,732  
 許 447,600

水酸基と相互作用する材料表面の  
 第一原理分子動力学シミュレーション  
 First-Principles Molecular-Dynamics Simulations of Material Surfaces  
 Interacting with Hydroxyl Group

○ 後藤英和 (京工繊大)、土屋八郎 (京工繊大)、上荷広之 (京工繊大)

1. 研究目的・内容

超純水中の OH<sup>-</sup>イオンによって、材料表面 (シリコン単結晶や各種金属) のエッチング現象が誘起されることが実験的に報告されている [1-5]。このような現象を応用し、超純水を利用した加工技術が開発できれば、半導体製造プロセスのみならず、金属材料の超精密加工においても飛躍的な発展が期待される。本研究の目的は、OH とシリコン表面との反応プロセスを第一原理分子動力学シミュレーションによって明らかにし、加工現象の素過程を明らかにすることにある。これまでの研究では、2個の OH の化学吸着によって Si(001) 水素終端化表面のステップ端 Si 原子のバックボンドが切断され、SiH<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 分子が形成されることによって Si 表面原子の除去加工が進行する可能性が明らかになっている [6-9]。しかし、Si(001) 表面において、初期状態の水素終端化表面 Si 原子が除去された後は、水素終端化されていない表面が表れ、そこに OH<sup>-</sup>イオンが供給される。このとき、OH がどのように作用し、どのような反応が進行してゆくのかについては不明である。そこで今回、水素終端化されていない Si(001) 表面に OH を作用させ、第一原理分子動力学シミュレーションによって、電子状態や原子配列の変化を観察し、Si(001) 表面の反応素過程を明らかにすることを試みた。以下に結果を報告する。

2. 研究方法・計算条件

密度汎関数法に基づき、Kohn-Sham 方程式によって電子状態を決定した。TM 型ノルム保存型擬ポテンシャル [10] と、平面波基底 (カットオフエネルギー: 24Ry、平面波数 65536 個) を用いた。OH を表面の適当な位置に速度 0 で配置した後、前処理付き共役勾配法に

レーリー・リッツの補正を加える収束法によって電子状態を決定し、各原子に働く Hellmann-Feynman 力を求め、断熱ポテンシャル曲面に沿って各原子を移動させた。ステップごとに原子の速度は 0 に再設定し、時間ステップは 1fs とした。プログラムは、独自に作成したものをを用いた。

スーパーセルの大き

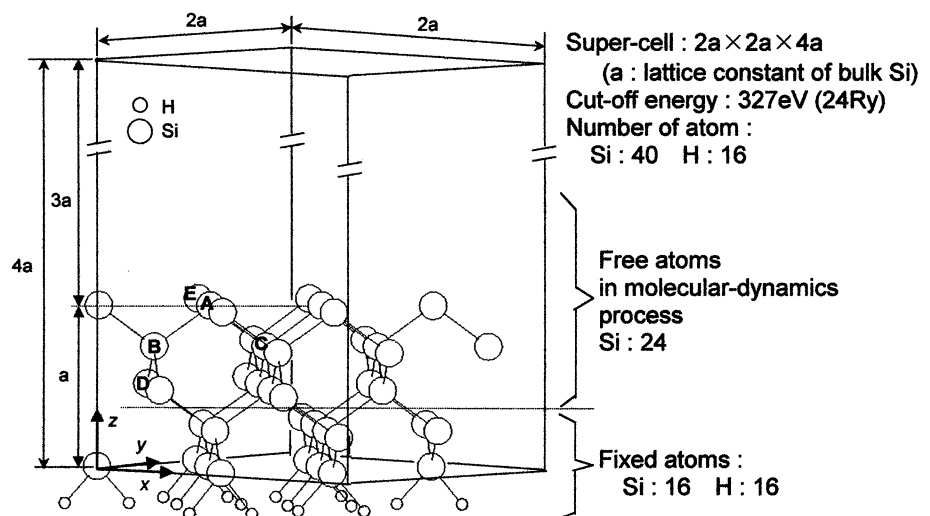


図 1 シミュレーションモデル

さは、 $x$ 、 $y$ 方向（表面に沿う方向）がシリコンの格子定数  $a_0=5.428\text{\AA}$  の 2 倍、 $z$ 方向が 4 倍とした。図 1 と図 2 に示したように、裏面が水素終端化された 5 層の Si 原子層（原子 40 個）を設定し、底 2 層の Si 原子（16 個）はバルク Si 結晶の位置に固定した。スーパーセル内の真空層の厚さは 11 原子層である。

### 3. 研究成果

図 2 に示された Si 表面原子 A に、1 個から 5 個までの OH を結合させた場合のシミュレーションを行った。その結果、Si 表面原子 A には、3 個の OH が結合できるが、4 個目の OH は結合できないことがわかり、5 個目の OH は、既に Si 表面原子と結合している OH と反応することがわかった。この結果から、2 個の OH による、



という反応を予測した。このような反応が起これば、酸素原子が生成され、Si 表面の酸化反応が進行するものと予測される。そこで、3 個の OH が Si 表面原子に結合した状態に、さらに 4 個目の OH を既に Si 表面原子と結合している OH の上方から作用させることにした。図 3 は、3 個の OH が Si 表面原子 A と結合し、構造緩和が終了した状態を上方から見たものである。

まず、図 3 で①と示した位置の上方に 4 個目の OH を設置した。図 4 に初期原子配置、および 19.8ps 後の原子配置と電子密度分布を、(110)方向を見た図で示す。予測されたように、式(1)の反応により酸素原子が生成され、 $2 \times 1$  ダイマーの Si 原子間 (A-E) をブリッジする形で Si 表面が酸化された。

次に、図 3 で②と示された位置の上方に、4 個目の OH を設置して構造緩和を行った。図 5 に初期原子配置、および 18.0ps 後の原子配列と電子密度分布を、(110)方向を見た図で示す。図 3 の①に OH を配置した場合と同様に、式(1)の反応によって酸素原子が生成されたが、今回の場合は、Si 表面第 1 層原子 A と第 2 層原子 B 間の結合であるバックボンドに酸素原子が入り込む形で、酸化反応が進行した。また、この反応の進行によって、第 2 層 Si 原子 B と第 3 層 Si 原子 D 間の結合強度が低下することも明らかになった。従って、B-D 間には酸素原子が入り込み易くなっているものと考えられ、酸化反応が Si 内部へ進行することが予測される。

以上の結果から、Si(001)表面原子は、OH を供給するのみでは除去加工されず、OH 同士との結合によって生成される酸素原子による表面酸化反応が優先的に進行することが明らかになった。超純水中での電解加工においては、陽極 Si 表面に酸化膜が形成されることが

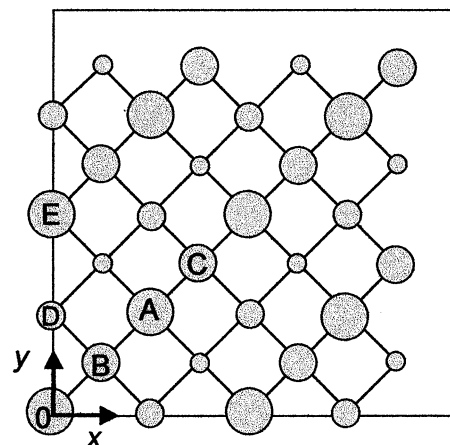


図 2 モデルの上面図

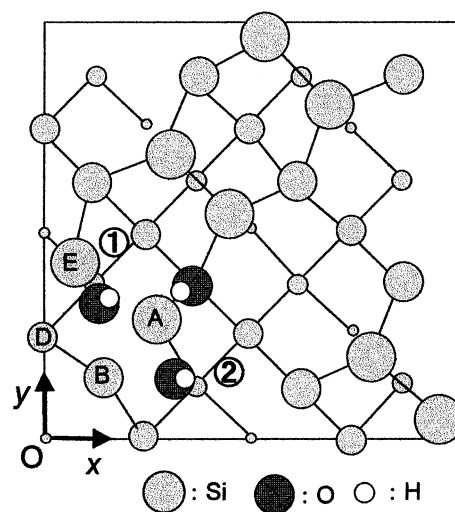
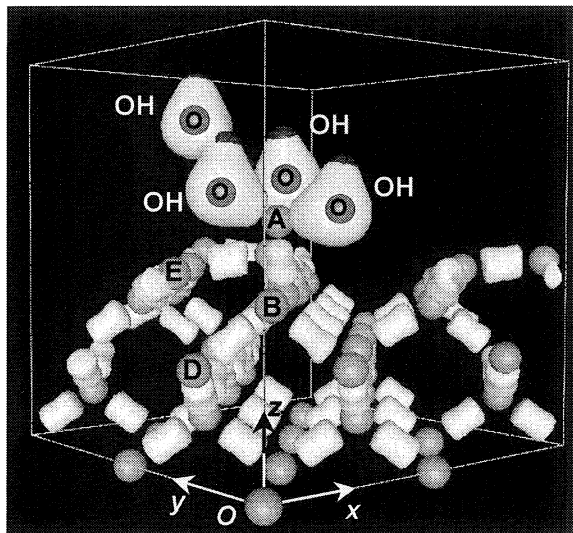
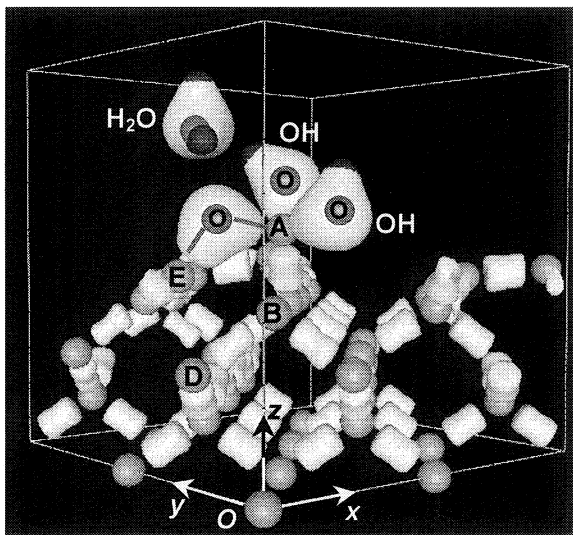


図 3 表面原子 A に 3 個の OH が結合した状態

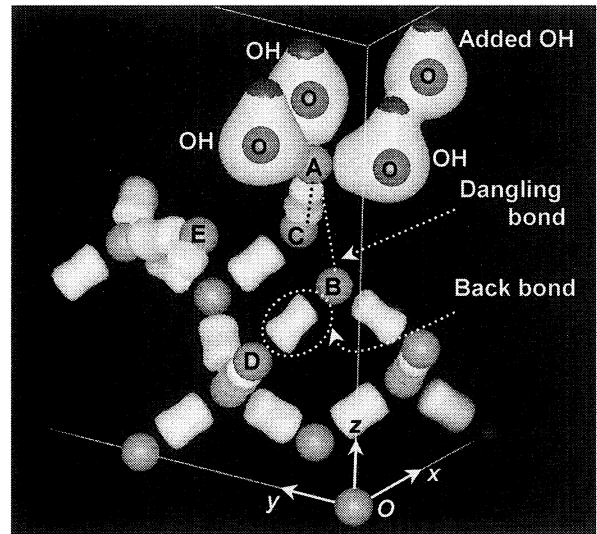


(a) 初期状態

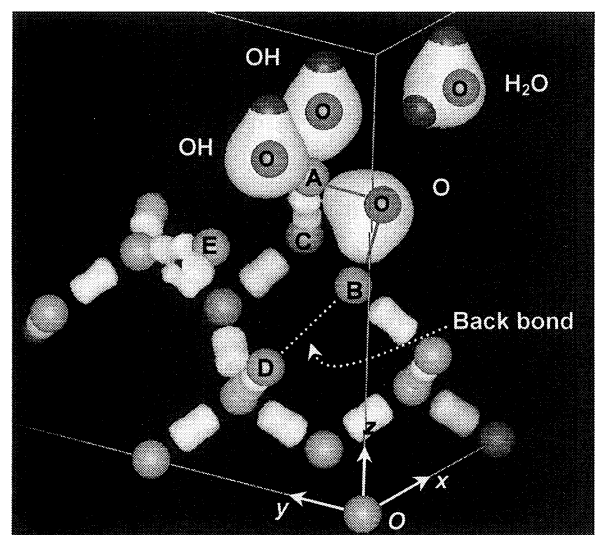


(b) 19.8ps 後

図4 Si(001)表面原子 A に 4 個の OH が作用した場合 (タイプ I)



(a) 初期状態



(b) 18.0ps 後

図5 Si(001)表面原子 A に 4 個の OH が作用した場合 (タイプ II)

実証されており[1,4]、今回の計算は、このような超純水中における陽極酸化反応機構を原子レベルにおいて説明することができるものである。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) 森 勇藏、後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康：超純水のみによる電気化学的  
加工法の研究 —Si(001)水素終端化表面の OH<sup>-</sup>イオンによる加工現象の第一原理分  
子動力学シミュレーション—、精密工学会誌 (掲載決定)
- 2) 後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康、森 勇藏：超純水のみによる電気化学的  
加工法の研究 —Si(001)水素終端化表面原子の OH による加工現象の反応素過程—、  
精密工学会誌 (掲載決定)



- 3) 後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康、森 勇藏：超純水のみによる電気化学的  
加工法の研究 —水素終端化されていない Si(001)表面原子と OH との反応素過程—、  
精密工学会誌 (投稿中)
- 4) 後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康、森 勇藏：超純水のみによる電気化学的  
加工法の研究 —陽極 Si(001)表面の反応素過程—、精密工学会誌 (投稿中)

## 5. 参考文献

- [1] 森 勇藏、後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康：金属・半導体と水酸イオンの電  
気化学反応及び超純水による加工への応用 (第 1 報)、1998 年度精密工学会秋季大会学  
術講演会講演論文集、(1998) 443.
- [2] 森 勇藏、後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康：金属・半導体と水酸イオンの電  
気化学反応及び超純水による加工への応用 (第 2 報)、1999 年度精密工学会春季大会学  
術講演会講演論文集 (1999) 421.
- [3] 森 勇藏、後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康：金属・半導体と水酸イオンの電  
気化学反応及び超純水による加工への応用 (第 3 報)、1999 年度精密工学会秋季大会学  
術講演会講演論文集 (1999) 571.
- [4] Yuzo MORI, Hidekazu GOTO, Kikuji HIROSE, Itsuki KOBATA, Yasushi TOMA:  
Development of Ultra-Precision and Ultra-Clean Electro-Chemical Processing Method Using  
Hydroxyl Ion in Ultrapure Water, Precision Science and Technology for Perfect Surfaces, JSPE  
Publication Series No.3 (1999) 237.
- [5] 森 勇藏、後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康、森田健一：超純水による電気  
化学的加工法の研究—触媒反応を利用した超純水中の OH<sup>-</sup>イオン密度の増加方法—、精  
密工学会誌, 67,6 (2001) 掲載決定
- [6] Hidekazu GOTO, Kikuji HIROSE, Yuzo MORI, Kazuhisa SUGIYAMA, Koji INAGAKI, Itsuki  
KOBATA and Hiromichi TOYOTA: First-Principles Molecular-Dynamics Simulations of  
Electro-Chemical Etching Process in Ultrapure Water, Precision Science and Technology for  
Perfect Surfaces (1999) 923.
- [7] Hidekazu GOTO, Kikuji HIROSE, Yuzo MORI, Kazuhisa SUGIYAMA, Koji INAGAKI, Itsuki  
KOBATA and Hiromichi TOYOTA: First-Principles Molecular-Dynamics Simulations of  
Etching Process by OH Molecules, Technology Reports of the Osaka University, 50, 2370  
(2000) 33.
- [8] 森 勇藏、後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康：超純水のみによる電気化学的  
加工法の研究—Si(001)水素終端化表面の OH<sup>-</sup>イオンによる加工現象の第一原理分子動  
力学シミュレーション—、精密工学会誌, (掲載決定)
- [9] 後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康、森 勇藏：超純水のみによる電気化学的  
加工法の研究—Si(001)水素終端化表面の OH による加工現象の反応素過程—、精密工学  
会誌, (掲載決定)
- [10] N.Troullier and L.Martins : Efficient pseudo-potentials for plane-wave  
calculations, Phy. Rev. B43, 3 (1991) 1993.

分	EK3	施
実	49,357	
許	48,000	

特異な分光学的性質を持つ大環状化合物に関する理論的研究

Theoretical Studies on Macrocyclic Compounds with Specific Spectroscopic Properties

○鷹野景子、古谷明子、糸野幸子、那須久仁子、古濱彩子（お茶大理）

## 1. 研究目的・内容

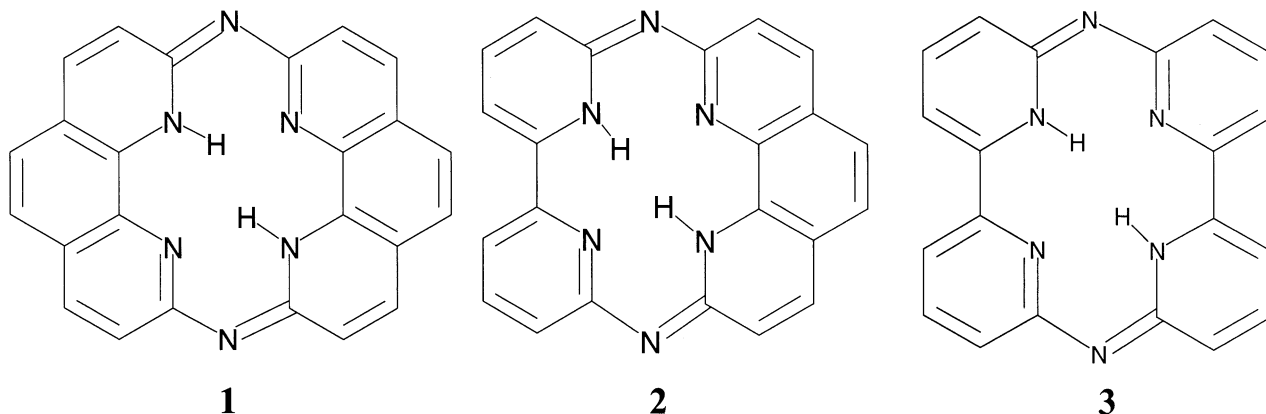
多座配位の大環状化合物の不斉合成反応への応用や分子認識に関与する大環状化合物への興味は、近年増大してきている。われわれは、化学的に興味深い性質を示すアザマクロサイクルの分光学的性質を考察するために、量子化学計算を進めてきた。対象としている代表的な系は、2,2'-ビピリジンを含むテトラアザマクロサイクルおよび 1,10-フェナントロリンを含むヘキサアザマクロサイクルである。これまでに、テトラアザマクロサイクルのリチウム錯形成によって観測される特異的な蛍光強度の増大について量子化学的観点から、その現象を解明した。多座配位の大環状化合物の構造と分光学的性質、特に可視紫外吸収スペクトルにおけるエネルギープロフィールは、部分構造としての共役  $\pi$  電子系の電子状態、軌道エネルギー準位、遷移エネルギー、振動子強度に密接に関係する。蛍光スペクトルの特徴は、吸収スペクトルのプロフィールに加えて、一重項から三重項への項間交差や振動失活などの要因によって大きく左右される。本プロジェクトでは、特異な蛍光強度の変化を示す大環状化合物の幾何学的特徴と電子構造、金属特異性の主要因を量子化学計算により解明することを目的とする。

現在取り組んでいるのは、(i) リチウム錯形成に伴うマクロサイクル部分の構造変化とリチウム錯体の安定性に関するモデル分子による研究、および (ii) 2,2'-ビピリジンと 1,10-フェナントロリンを含むヘキサアザマクロサイクルの安定構造とリチウム錯形成能に関する研究である。本報告では、2,2'-ビピリジンと 1,10-フェナントロリンを含むヘキサアザマクロサイクルに関する *ab initio* 分子軌道計算の結果を報告する。この系は、海水中リチウムの分離精製技術に重要な、安定な有機配位子-リチウム錯体の形成とも密接に関係する。本研究では有機配位子としてヘキサアザマクロサイクルに着目し、その構造とリチウム錯形成能に関して量子化学的観点から研究を行った。

3 種類のヘキサアザマクロサイクル(1)~(3)に関して、以下のような興味深い実験事実がある。

- ① 2つのフェナントロリンを含むヘキサアザマクロサイクル(1)の構造は XPS では中央の孔に水素が非局在化した  $D_{2h}$  対称の構造(図 1 左)、X 線構造解析では孔中の水素がフェナントロリン窒素に結合した  $C_{2h}$  構造(図 1 中央)が報告されている。
- ② マクロサイクル(1)は溶液中でリチウムカチオンと錯形成がしないが、ビピリジンとフェナントロリンを含むヘキサアザマクロサイクル(2)はリチウム錯形成する。

③ 2つのピピリジンを含むヘキサアザマクロサイクル(3)は無極性溶媒中ではイミン型(図2 左端)、極性溶媒中ではアミン型(図2 右端)をとる。また、イミン型からアミン型への変化に伴って $\pi$ 共役系が弱まることに起因するUVスペクトル変化が観測される。



これらの実験事実を理論的に考察するため、本研究では互変異性体、プロトン移動、リチウムカチオン錯体に関する量子化学計算を行った。

## 2. 研究方法・計算方法

構造最適化計算・遷移状態探索計算を *ab initio* RHF 法により、基底関数 3-21G を用いて行った。RHF/3-21G 法で得られた構造に対して振動解析計算を行った。さらに、マクロサイクルの水素移動に関するエネルギー障壁に零点エネルギーおよび常温(298.15 K)での熱力学的補正を加えるため、基準振動解析計算で得られた振動数を使用した。求めた振動数は、基準振動解析の振動数に 0.8929 の標準的なスケール因子をかけたものである。

電子相関の効果を考慮するため、RHF/3-21G 法による最適化構造を用いて MP2/3-21G 法でエネルギー一点計算を実行した。零点エネルギーおよび熱力学的補正は RHF 法による振動数を使用して算出した。

計算に使用したプログラムは GAMESS である。分子構造の可視化には WinMOPAC および MacMolplt<sup>1)</sup>(GAMESS)を用いた。

## 3. 研究成果

ヘキサアザマクロサイクル(1)~(3)のエネルギー極小構造はイミン型では全て平面構造になるが、アミン型ではマクロサイクル(1)を除いて非平面構造である。いずれのマクロサイクルにおいてもイミン型の方がアミン型よりもエネルギーが低く安定である。イミン型の構造の特徴は孔の中の水素が非局在化した  $D_{2h}$  構造(図1 左)では2次の鞍点になり、 $C_{2h}$  型構造(図1 中央)でエネルギー極小構造となる。イミン型には他に図1の右端に示した  $C_{2v}$  型のエネルギー極小構造が存在するがどの

マクロサイクルにおいても  $C_{2v}$  構造よりも  $C_{2h}$  型構造がエネルギーの低い構造になる。すなわち、 $C_{2h}$  型構造がイミン型における最安定構造である。

$C_{2h}$  型から  $C_{2v}$  型への水素移動に伴う遷移状態の構造を求め水素移動の活性化エネルギーを算出した。マクロサイクル(1)~(3)の遷移状態の構造はいずれも平面構造であった。MP2 (RHF)法による活性化エネルギーはそれぞれ、5.72 (11.59), 5.85 (12.07), 8.96 (16.81) kcal/mol と見積もられた。この計算結果から、フェナントロリン水素の移動に関する活性化エネルギーがピピリジン水素に比べて小さいことがわかった。

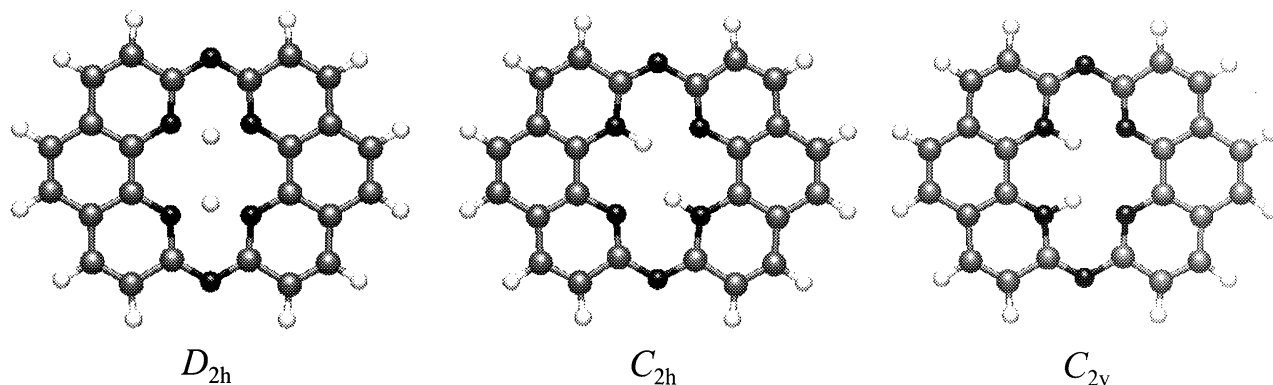


図1 マクロサイクル(1)の水素の位置と対称性の関係

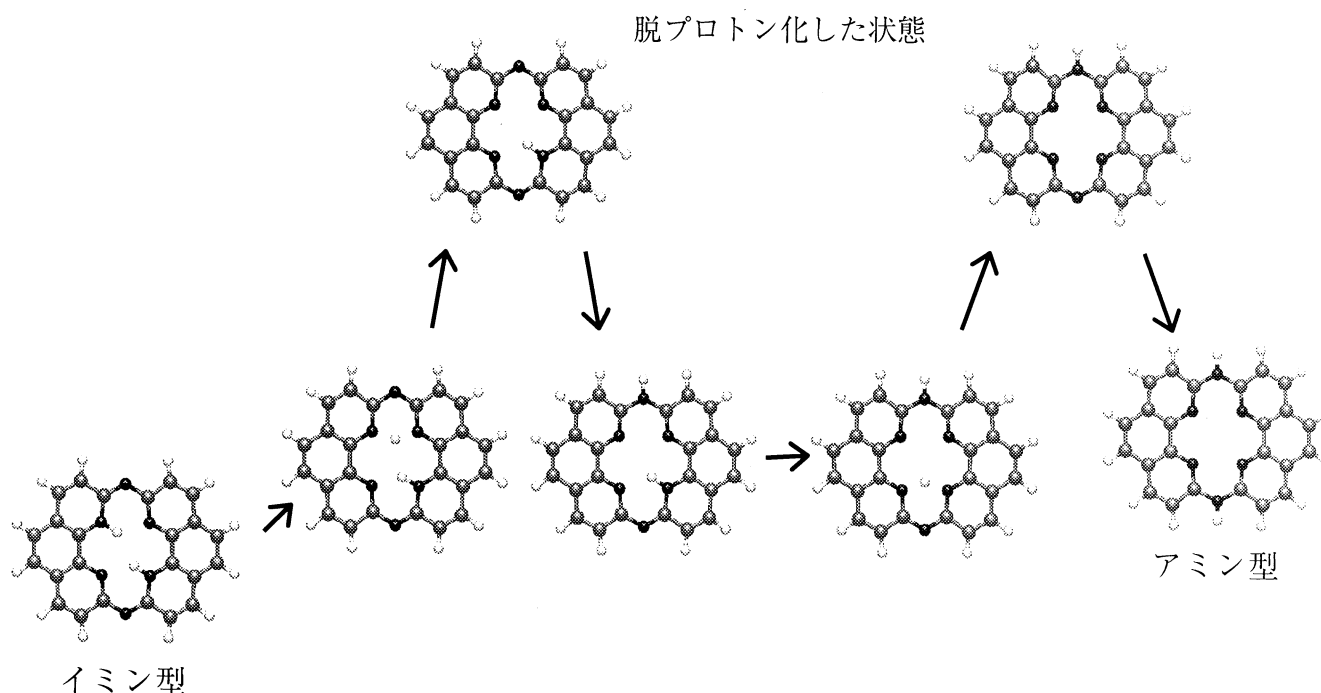


図2 マクロサイクル(1)の脱プロトン化/プロトン化の過程

次にイミン/アミン互変異性の過程について検討する。マクロサイクル(1)~(3)についてイミン/アミン互変異性の遷移状態を求めることは困難である。本研究では互変異性は図2で示した脱プロトン化/プロトン化の過程を経て起こったと仮定する。図2ではマクロサイクル(1)の場合を示したが、マクロサイクル(2), (3)の場合も同様に脱プロトン化/プロトン化過程における各々の構造最適化およびMP2法によるエネルギー計算を実行した。

マクロサイクル(1)においてイミン型の安定性が高い。対照的にマクロサイクル(2)と(3)ではイミン型とアミン型の両方の部分構造をもつ異性体とビピリジン部分にねじれのある非平面構造が有利であることがわかった。また、マクロサイクル(2)と(3)のイミン型とアミン型の両方の部分構造をもつ異性体においては、孔の中の水素が移動するときにはビピリジンがねじれた非平面構造をとる。実験事実との比較は以下のようにまとめられる。

- ① マクロサイクル(1)のイミン型最安定構造のエネルギー値に対して、ゼロ点エネルギーと熱力学的補正を加えると  $D_{2h}$  の相対エネルギーが低くなる。このように  $C_{2h}$  と  $D_{2h}$  構造のエネルギー差が小さいために、XPSでは非局在化した構造である  $D_{2h}$  構造が観測され、一方X線構造解析では  $C_{2h}$  構造が観測されたと解釈できる。
- ② 錯形成前のマクロサイクル(1)は平面構造をとり、イミン型で安定であって、互変異性を起こしにくいという計算結果が得られた。一方、マクロサイクル(2)では、錯形成に有利な非平面構造への構造変化の可能性がある。以上の考察は、マクロサイクル(1)ではリチウム錯形成能が低く、マクロサイクル(2)では錯形成が起こるといふ実験結果の説明付けとなる。
- ③ マクロサイクル(2)と(3)において、イミン型とアミン型の両方の部分構造をもつ異性体構造をとる可能性を示した。この異性体はビピリジン部分にねじれのある非平面構造をもっている。マクロサイクル(3)のUVスペクトル実験における互変異性に伴うスペクトル変化は、イミン型からこのような非平面構造への変化による  $\pi$  共役系の弱まりによると解釈できる。

<sup>1)</sup>B. M. Bode and M. S. Gordon, *J. Mol. Graphics Mod.*, **16**, 133 (1999).

#### 4. 発表・出版実績または予定

古濱、鷹野、小川、土屋 日本化学会第78春季年会、2000年3月船橋

鷹野、津村、中沢、蔵方、平野 *Organometallics*, **19**, 3323 (2000)

鷹野、津村、中沢、蔵方、平野 有機金属化学討論会 2000年10月名古屋

古濱、鷹野、小川、土屋 日本化学会第79春季年会、2001年3月神戸

能登、角越、鷹野 2001計算化学討論会、2001年6月東京

角越、能登、鷹野 2001計算化学討論会、2001年6月東京

松川、能登、鷹野 2001計算化学討論会、2001年6月東京

古濱、鷹野、小川、土屋 *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2001, 印刷中 (7月号掲載予定)

分	EK7 施
実	23,623
許	24,000

ab initio 計算によるオキシム化合物の分子構造と内部回転ポテンシャルの決定  
*ab initio* determination of the molecular structures and internal rotation potential  
of oximes

○大橋修, 久世信彦, 播磨大介, 小田智久 (上智大理工)

### 1. 研究目的・内容

本プロジェクトはマイクロ波スペクトル, 気体電子回折, 振動スペクトルのデータ解析に対する有用な情報を得ることを目的としている. 今回は以下のオキシム化合物  $R(R')C=NOH$  とそれに関連する分子 (ニトロロ化合物等) の分子構造, エネルギー, 回転定数, 分子の内部回転ポテンシャル, 力の定数を *ab initio* MO 法で計算した.

### 2. 研究方法・計算方法

*ab initio* MO 計算は Gaussian 98 プログラムを用いて構造最適化と基準振動計算を実行した. 計算方法は HF および MP2 法を, 基底関数は主に 6-31G(p)と 6-31G(d,p)を使用した.

### 3. 研究成果

#### Acetaldehyde oxime ( $CH_3-CH=NOH$ )

この分子の気体電子回折データとマイクロ波分光法で得られた回転定数との併用解析にあたって, MP2/6-31+G(d)レベルでの構造最適化を行い, その結果をもとに構造パラメータの仮定を設けた. また MP2/6-31G(d)レベルでの振動計算から得られた力の定数をスケーリングし, それより回折データの解析に必要な平均振幅の計算を行った. データ解析の結果, 実験温度 404 K における (E)および(Z)型異性体の存在比は 35(2)%と 65%で, (Z)型異性体が約 2 kJ/mol 安定であった. またこの分子の dimer (Fig. 1) の構造最適化(HF/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p))と振動解析(HF/6-31G(d))を行った. MP2 計算では, 最も安定なものは(Z, Z)-dimer であり, (E, E)と(Z, E)型のエネルギーはそれぞれ 3.5, 1.8 kJ/mol だけ(Z, Z)より高かった. 回折データから, これら dimer の存在は見い出されなかった.

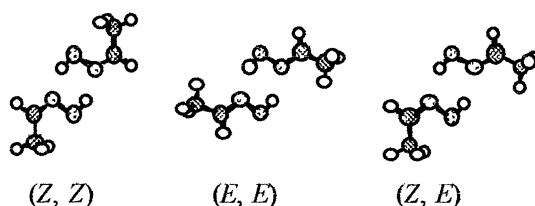


Fig. 1 Acetaldehyde oxime dimer

#### 1,1-Dichloropropanone oxime のアルカリ分解反応生成物

1,1-Dichloropropanone oxime ( $Cl_2CHC(CH_3)=NOH$ )と炭酸カリウムの反応で生成する短寿命分子  $C_3H_4ClNO$  のマイクロ波スペクトルを観測し,  $C_3H_4^{35}Cl^{14}NO$ ,  $C_3H_4^{37}Cl^{14}NO$ , および  $C_3H_4C^{35}Cl^{15}NO$  の分子定数を決定した. 得られた回転定数より  $C_3H_5NO$  は分子骨格が平面である  $C_s$  対称の構造であり, メチル基を有することがわかった. この分子の構造を決定するために *ab initio* 計算(MP2/6-31G(d, p))を行った. その結果  $C_3H_5NO$  は Fig. 2 に示す 1-chloro-2-nitrosopropene の *E-syn* 型であると決定した. またこの分子のマイクロ波スペクトルには A-E 分裂が観測され, これより  $C_3H_4^{35}Cl^{14}NO$  の振動基底状態におけるメチル基の分子内

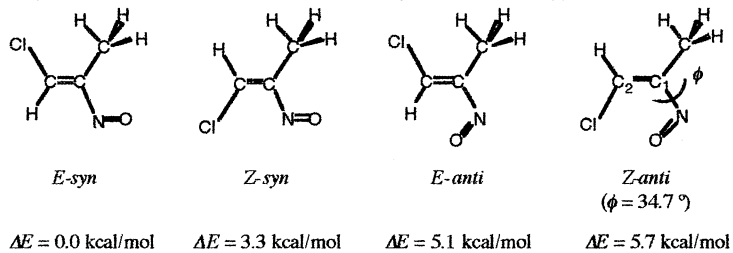


Fig. 2 Molecular model of 1-chloro-2-nitrosopropene

回転障壁  $V_3$  の値を 680(30) cal/mol と決定した (Table 参照) .  $V_3$  に対する置換基効果を見るため, *cis*-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>X, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)X, ClCH=C(CH<sub>3</sub>)X (X = N, NO, CHO) の  $V_3$  の値を MP2/6-31G(d, p) 計算で見積もった. さらに 1-chloro-2-nitrosopropene のマイクロ波スペクトルで振動励起状態の吸収線が観測され, 振動数が 134(80) cm<sup>-1</sup> と求められた. 振動基底状態と振動励起状態の回転定数の差と, *ab initio* 法での基準振動計算結果を参考にして, この振動を C-N ねじれ振動と帰属した.

Table Comparison of  $V_3$  of *syn*-ClCH=C(CH<sub>3</sub>)-X and CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-X (X = H, NO and CHO) in cal/mol

	Obs.	Theo. a)
ClCH=C(CH <sub>3</sub> )-H	622(9) b)	615
ClCH=C(CH <sub>3</sub> )-NO	680(30) c)	530
ClCH=C(CH <sub>3</sub> )-CHO		101
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-H	1997(1) d)	1977
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-NO	1750(50) e)	1532
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-CHO	1270(10) f)	1224

a) MP2/6-31G(d, p) level of theory.

b) A. Beaudet, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2705 (1964).

c) This work.

d) E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1984 (1966).

e) T. Sakaizumi et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **204**, 26 (2000).

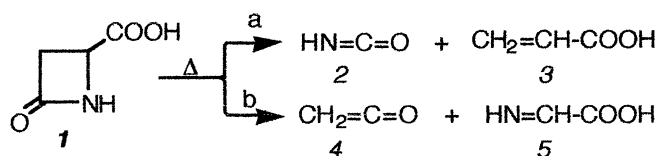
f) J. R. Durig et al., *Spectrochim. Acta*, **42A**, 89 (1986).

#### 4-Oxo-2-azetidincarboxylic acid の熱分解反応生成物

2-Azetidinone の熱分解生成物がエチレン, メチレンイミン,

イソシアヌ酸(2)とケテン(4)であることをマイクロ波分光法で見出した.

この結果をもとに 4-Oxo-2-azetidincarboxylic acid (1) の熱分解反応に関し, 4 員環の開裂反応 a と b



を検討した. 本研究ではこれまで報告例のない HN=CH-COOH(5) の構造最適化を行った. その結果平面構造をとる, 8 つの安定配座が得られた (Fig. 3) . (1) の熱分解反応のマイクロ波スペクトルの観測から, (2) と (4) が生成していることがわかったが, アクリル酸(3) と (5) は観測されなかった. またこの熱分解反応でアセトニトリルが観測されたことから, (1) は 2-Azetidinone とは異なる熱分解反応機構ではないかと考えられる.

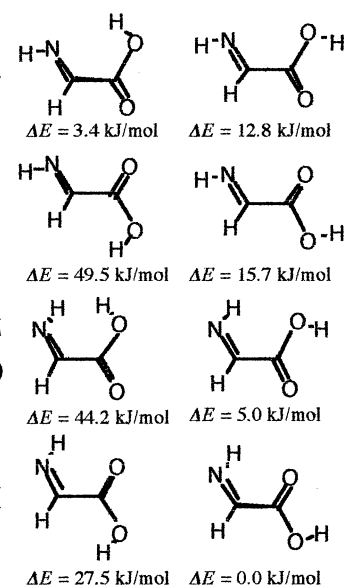


Fig. 3 Plausible conformers of HN=CH-COOH

#### その他

Acetophenone oxime (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(CH<sub>3</sub>)=NOH) の (*E*) および (*Z*) 型異性体についての内部回転ポテンシャルの計算と構造最適化を行い, その結果をマイクロ波分光

法で得た実験データと比較検討している. また 2-fluoroanisole, 3-fluoroanisole, 4-fluoroanisole の 2 つの C-O 結合まわりの内部回転ポテンシャルの計算を行い, その結果をマイクロ波分光法で得た実験データと比較検討している. 他に気体電子線回折の実験データ解析の参考として 1, 1-dichloropropanone oxime ((CHCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=NOH) の振動計算を行った.

#### 4. 発表・出版実績

- T. Sakaizumi, H. Imajo, R. Yamasaki, T. Usami, S. Kawaji, S. Abe, T. Haraga, H. Morii, N. Kuze and O. Ohashi, *J. Mol. Spectrosc.*, **204**, 26 (2000).
- 小田, 山下, 久世, 酒泉, 大橋, 辻, 江川, 小中 分子構造総合討論会 2000 年 9 月東京
- 播磨, 富樫, 山本, 宇佐美, 久世, 酒泉, 大橋 分子構造総合討論会 2000 年 9 月東京
- 酒泉, 宇佐美, 播磨, 久世, 大橋 日本化学会第 79 春季年会 2D327, 2001 年 3 月神戸

分	EK8 施
実	4,134
許	19,200

プラズマおよび熱CVDの非経験的分子軌道法及び実験による研究

Experimental and ab initio molecular orbital study on plasma and thermal CVD

○佐藤浩太（横浜国大工）、平田克史（横浜国大工）、田中大一（横浜国大工）、中村信晶（横浜国大工）

### 1. 研究目的、内容

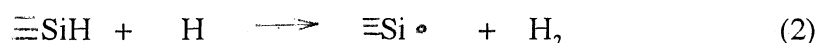
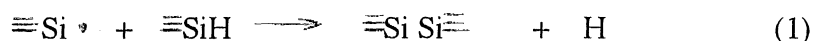
種々のプラズマおよび熱CVDの気相および表面過程を非経験的分子軌道法による計算と、実験を組み合わせて研究する。今年度は、メタンプラズマ表面反応の基板温度依存性について、計算と実験により検討し、また、SiC系の表面反応について計算し、ワイドバンドギャップSiC膜を作製するための新原料を提案した。さらに、ジボランCVDの気相における主要反応前駆体を計算と実験の結果を総合して、明らかにした。

### 2. 研究方法、計算方法

メタン系およびSiC系の計算に際しては、構造最適化には、Hartree-Fock法を用い、求めた構造のエネルギーは、MP2法で、電子相関を考慮した。基底関数には、3-21G\*\*を用いた。メタンプラズマ反応による生成薄膜構造は、IRおよびラマンスペクトルにより検討した。反応には、13.56MHz高周波プラズマを用い、基板には、Si(100)を用いた。ホウ素系の計算には、6-21G\*\*基底を用いた。ホウ素系の気相化学種の同定は、in situマスをスペクトルで行なった。

### 3. 研究成果

我々は、シランプラズマ中の表面反応について、量子化学的手法を用いて検討し、ダングリングボンドの関与する下記のような2段階の反応の繰り返しによって、水素が脱離し、sp<sup>3</sup>ネットワークが形成される過程を提案した。



この過程は、炭素系では、熱力学的には、ケイ素系と同様だが、活性化エネルギーが高い。そこで、低温で可能性のあるsp<sup>2</sup>炭素を形成する別の水素脱離過程



のエネルギープロファイルを計算した。この反応と上記(1)とのエネルギー変化の比較を図1に示した。(3)は、(1)より熱力学的には、不利だが、活性化エネルギーが低く、低温で起こると考えられる。この予測との対応を検討するため、メタンプラズマCVDによる生成薄膜のラマンスペクトルの基板温度依存性を測定した結果を図2に示す。基板温度が200°Cから400°Cに上がるにつれて、1332 cm<sup>-1</sup>のシャープなダイヤモンドsp<sup>3</sup>のピークが大きくなり、反応モードが(3)から(1)に変化していくことと対応している。室温では、(1)、(3)どちらもあまり進行せず、水素含量が多いことがIRスペクトルから確かめられた。

SiC系についても(1)、(2)に対応する反応の検討を行なった結果、メタン/シラン系では、炭素含量が多くなると、sp<sup>2</sup>炭素が多くなることが予測された。従って、



この膜のバンドギャップは、グラファイト化により、狭くなる。ワイドバンドギャップのa-SiC:Hを作製するには、炭素が関与したsp<sup>3</sup>ネットワーク形成過程の活性化エネルギーを低くする必要がある。このため、炭素源にハロゲン置換基を導入した効果について検討した。その結果、炭素の関与するsp<sup>3</sup>ネットワーク形成反応の活性化エネルギーを半分以下に低減できることを見出し、ワイドバンドギャップa-SiC:H作製用新原料ガスとして提案した。

ジボランCVDについても、図3のような種々のB<sub>3</sub>H<sub>x</sub>構造の安定性を計算し、3角形構造のものが安定であることを見出した。これは、正20面体のホウ素膜の単位ユニットの一つの面に対応し、ジボランCVDの主要前駆体と考えられる。in situのマスメクトルでも、膜成長条件で多量のB<sub>3</sub>H<sub>x</sub>が観測された。

#### 4. 発表出版実績

鄭、佐藤、熊代、J. Appl. Phys. 87 (8) 4031 (2000)

佐藤、鄭、春田、横山、熊代、Jpn. J. Appl. Phys. 39 (5A) 2843 (2000)

佐藤、観田、尾形、熊代、Chem. Phys. Lett. 325, 453 (2000)

佐藤、鄭、春田、横山、熊代、計算化学討論会2000年6月東京

佐藤、田中、熊代、秋季応用物理学会2000年9月北海道

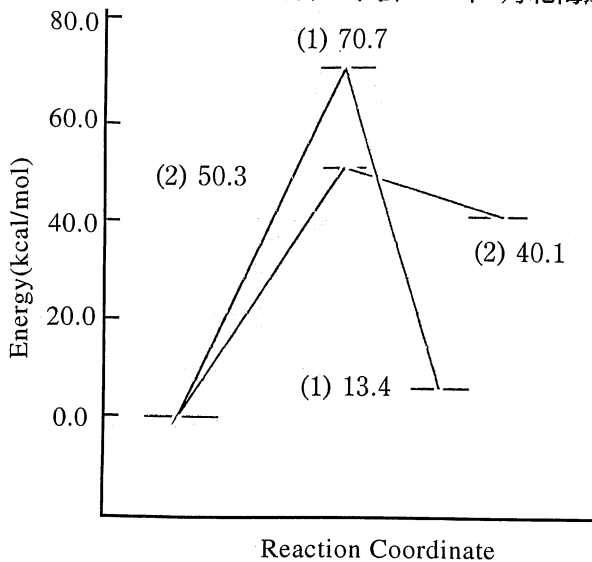


Fig. 1 The potential energy surfaces of (1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}$  and (2)  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}$ .

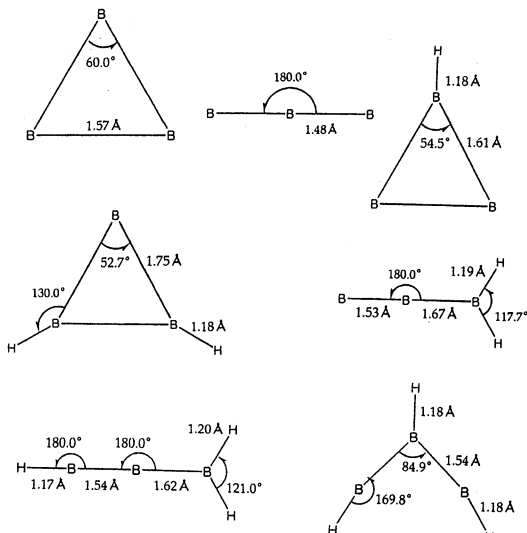


Fig. 3 Stable structures of  $\text{B}_3\text{H}_x$  ( $x = 0-3$ ).

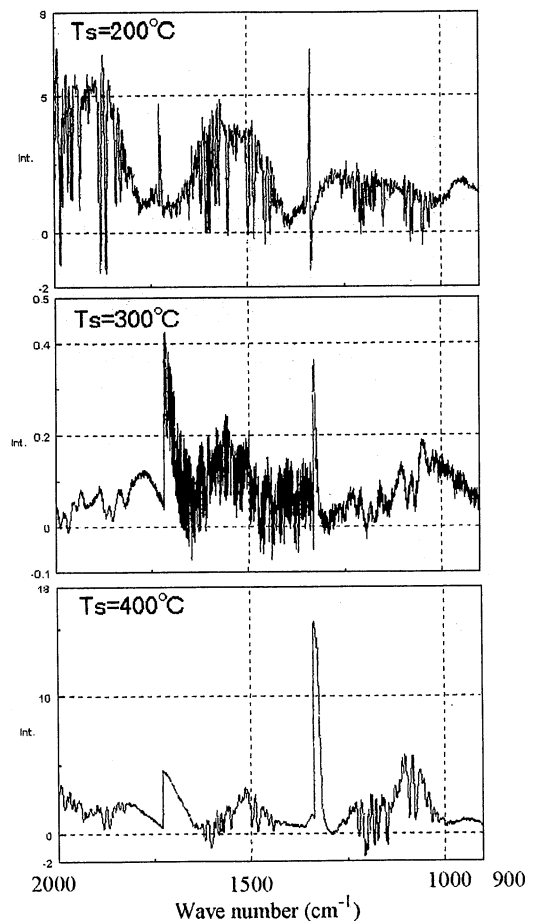


Fig. 2 Substrate temperature dependence of Raman spectra of the a-C:H films prepared by methane plasma CVD.

分	ELI	施
実	79,843	
許	78,800	

シルセスキオキサンの *ab initio* 分子軌道法による研究

*Ab Initio* Study of Silsesquioxanes

○工藤貴子 (群馬大学工学部)

## 1. 研究目的・内容

かご型のポリシロキサンの一種であるシルセスキオキサン、 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  :  $n \geq 4$  は触媒やポリマーの材料など応用用途の広い化合物として知られている。これらの構造及び物性については実験的にも理論的にも多くの研究がなされているが、その形成過程については複数のステップからなる複雑なもので未だに不明な点が多い。

そこで、本研究では昨年度に引き続いてシルセスキオキサンの形成機構を *ab initio* 分子軌道計算により明らかにすることを目的とする。今回は、今までに調べて来た基本反応の初期加水分解、鎖状および環状シロキサン骨格形成のための脱水縮合反応における、溶媒としての水の影響と置換基効果について報告する。

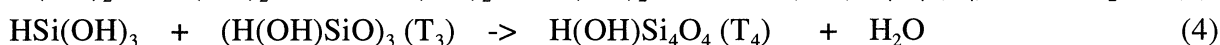
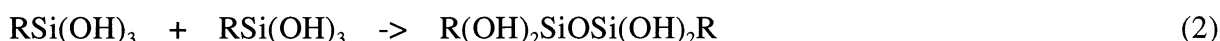
## 2. 研究方法・計算方法

分子構造は HF および MP2 法により、6-31G\*基底関数を用いて最適化した。最終的なエネルギー面は MP2 あるいは MP4 の値をゼロ点補正して求めた。また、溶媒としての水の最適化構造を求めるための一部の計算にモンテカルロ法を用いた。尚、プログラムは GAUSSIAN98 と GAMESS を使用した。

## 3. 研究成果

### (1) 置換基効果

前回までの研究結果によると、シルセスキオキサン骨格形成のための部品ともいえるトリシラノールやジシロキサンを形成するための加水分解 (式 1) および初期脱水縮合反応 (式 2) は気相中においては起こりにくいものの、たったひとつの水の触媒作用により劇的にエネルギー障壁が下がることが分かった。また、環状シロキサンの合成においても同様の結果を得た。ここでは、次の反応式中の R や X を H や Cl だけではなく、より現実的な系に近い幾つかの置換基に換えた場合について調べた。表の 1 と 2 にそれらの結果を示す。加水分解反応では  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$  の場合律速段階であった第一段階 (最初の OH 基ができる反応) に注目した。表 1 の結果より、置換基の嵩高さは、直接反応より、触媒としての水が存在する方により顕著に表れている。 $\text{R}=\text{t-Bu}$  の場合、水が存在していても障壁は約 10 kcal/mol に達する。



一方、R ではなく X を OMe 基ですると Cl の場合より反応はかえって有利となる。これは実験結果と矛盾する。そこで、第一段階だけでなく、第二、第三段階についても調べた

ところ、OMe 基の場合は後の段階にいくにつれエネルギー的に有利となる Cl 基とは異なり三つの段階全てでほぼ同じ大きさの障壁を示すことが分かったが、それでも Cl 基の場合より不利となる結果は得られなかった。反応分子自体が O 原子を持つため、極性溶媒中ではより大きく安定化され得ることが実験結果との不一致の要因の一つとも考えられる。

表 1 加水分解第一反応における置換基の効果 (括弧の値は水触媒が存在する場合)

R	X	Energy barrier (kcal/mol)		
		HF/6-31G*	MP2/6-31G*	MP4/ 6-31G* //MP2/6-31G*
H	Cl	30.0 (13.1)	23.0 (-1.2)	24.4 (1.5)
Me	Cl	30.7 (16.8)	23.6 (1.7)	24.7 (4.3)
<i>t</i> -Bu	Cl	33.6 (21.7)	24.9 (7.2)	25.9 (9.6)
Ph	Cl	32.8 (20.1)	24.4 (3.0)	25.8 (5.7)
H	OMe	35.8 (23.7)	17.0 (-2.7)	18.3 (-0.1)

一方、脱水縮合に関しては、予想に反し全ての置換基で H の場合より有利という結果となった。*t*-Bu 基の嵩高さはこの計算では障壁に反映されて来ない。しかし、*t*-Bu 基の場合はこの反応の生成物で縮合は止まるという実験結果も報告されている。単分子同士の反応ではその効果を取り入れるのは限界があるのかもしれない。Ph 基の場合は図 1 に示す様に二つの Ph 基の相互作用によってその遷移状態は安定されると考えられる。

また、環状シロキサンの形成反応については、気相中においても比較的有利だった、四員環形成における(2+2)付加的脱水縮合(式 3)と三員環化合物の環拡張縮合(式 4)を取り上げ、R=Me の影響を調べた。両反応はいずれも 2 つの遷移状態を経由するが律速段

表 2 初期脱水縮合反応における置換基の効果 (括弧の値は水触媒が存在する場合)

R	Energy barrier (kcal/mol)		
	HF/6-31G*	MP2/6-31G*	MP4/ 6-31G* //MP2/6-31G*
H	30.4 (16.7)	10.9 (-9.3)	12.0 (-7.7)
Me	28.2 (14.7)	7.7 (-13.3)	8.8 (-11.3)
<i>t</i> -Bu	34.3 (24.9)	9.8 (-9.3)	-
Ph	31.1 (18.2)	7.9 (-16.4)	-

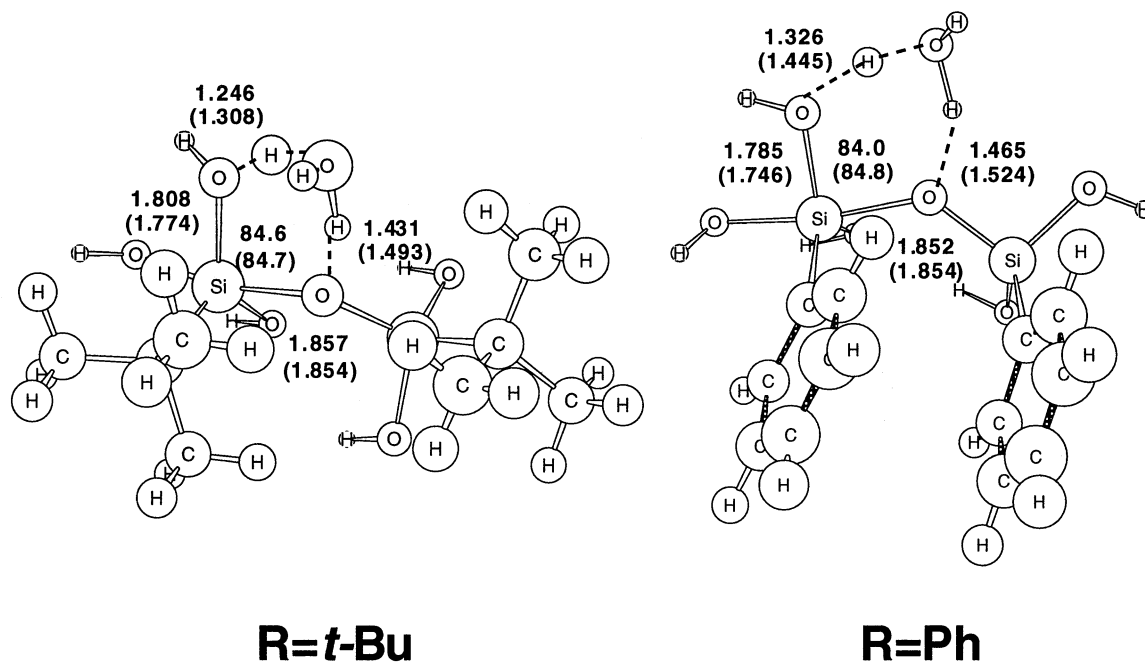


図 1 水触媒存在下での初期脱水縮合反応の遷移構造 MP2/6-31G\* (HF/6-31G\*)

階が異なる。Me 基置換により、(2+2)付加では、律速段階の 2 番目の障壁は大きくなるのに対し、環拡張反応では律速段階である最初の障壁はかえって小さくなる。この反対の効果は興味深く、他の置換基についても研究を進める必要があると思われる。生成物の反応熱は共に大きくなる。

#### (2) 水の効果 (溶媒、触媒)

次に、溶媒としての水分子の効果についてであるが、これまで見てきた様に水分子はただ一つでも水素結合を介しての H の受け渡し役として、まるで触媒の様に反応を容易に進行させる効果を持っていることが分かった。そこで、この水分子の様に直接反応に関与せず存在する更に外側の水の影響についても調べた。これらの水は構造は変化せず静電ポテンシャルの効果のみを考慮した effective fragment water (EFW) として取り扱い、今回の計算では 2 つの EFW を含む構造をモンテカルロ法を用いて最適化した。加水分解と初期脱水縮合の両反応の遷移構造について考慮したいくつかの構造のうち最も安定なものを図 2 に、またエネルギー値は表 3 にそれぞれ示した。図 2 から明らかな様に新たに考慮した 2 つの水は新たな水素結合を形成する。おそらくこのため、直接反応に関与する水単分子が存在する場合より更にエネルギー障壁は低くなる。このことは、加水分解および初期脱水縮合反応に共通している (表 3)。尚、加水分解反応に関しては R=Me 基の場合においても同様の傾向が見られる。また、水の数が増すにつれて置換基の効果が大きくなっていることは興味深い。溶媒として周りに存在する水の安定な構造はこの他にも多くの可能性があり、より現実的な系に近づけるためには EFW 水分子の数を増やし、更にこれらの水の周りにもバルクの水の効果を取り入れるべきであろう。しかし今回の計算で考慮した水の数と構造の範囲内でも、シルセスキオキサンの初期形成反応は水等の極性

溶媒中で起こりやすいと予想される。

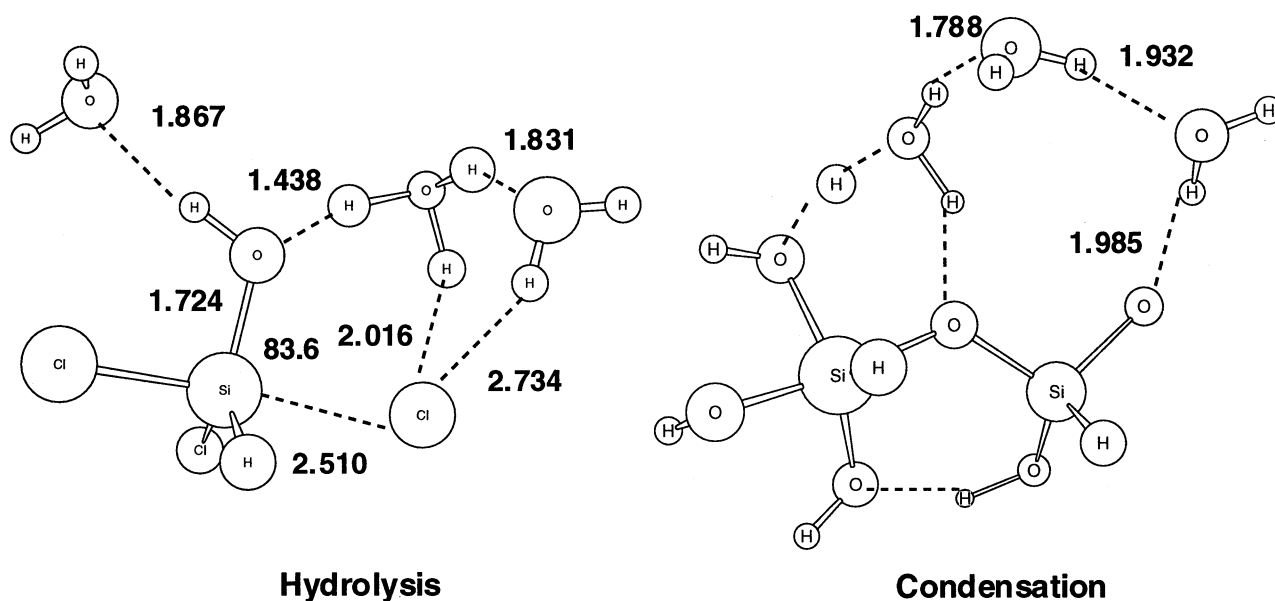


図 2 水触媒および EFW 存在下での第一段階加水分解（左）と初期脱水縮合(右) 反応の遷移構造 MP2/6-31G\*

表 3 加水分解および初期脱水縮合反応における水の影響 (MP2/6-31G\*)

	R	X	Energy barrier (kcal/mol)		
			direct	+ H <sub>2</sub> O	+ 2EFW
hydrolysis (first step)	H	Cl	23.0	-1.2	-14.4
	Me	Cl	23.6	1.7	-10.5
condensation	H	Cl	10.9	-9.3	-18.8

#### 4. 発表・出版実績

T. Kudo, The Symposium on Computational Materials Chemistry, 2000, Maui (U.S.A).

工藤、特定研究(A)「物質設計と反応制御の分子物理化学」第4回公開シンポジウム、2001年熊本。

工藤、計算科学研究センタースーパーコンピュータワークショップ、2001年岡崎。

T. Kudo and M.S. Gordon, Theoretical Studies of the Mechanism for the Synthesis of Silsesquioxanes. 2. Cyclosiloxanes (D<sub>3</sub> and D<sub>4</sub>), *J. Phys. Chem. A*, **14**, 4058 (2000).

T. Kudo and M.S. Gordon, *J. Phys. Chem.* 投稿中。

分 EL7 施

実 80,925

許 294,400

第一原理電子論による新奇量子材料の計算物質探索

First-principles Studies on the Novel Quantum Materials

○武田京三郎（早大理工）、高橋憲彦（早大理工）、浅利裕介（早大理工）

#### BC 員環類のスピン多重項状態の理論的説明：

炭素を中心とする有機原子からなる  $\pi$  共役ネットワーク系において、非結合性分子軌道 (Non-Bonding Molecular Orbital : NBMO) を用いて高スピン状態を作り出すことにより強磁性を発現させようとする試みが、理論・実験の両面から注目されている。本研究においてはより一般的なヘテロ原子を含む電荷移動型共役ネットワーク系に着目し、その高スピン状態電子構造・スピン構造の量子論・電子論的な理論説明を行うことにより、新たな高スピン発現機構の可能性を合成実験に先立ち理論予測することを目的とする。

B(ホウ素)原子、C(炭素)原子からなる 6 員環  $\pi$  共役系 (ベンゼン、ナフタレン系等) をより一般化するために、本年度は他の III-IV 族系について考察を開始した。具体的には、AlC, BSi, AlSi 等の  $\pi$  電子系を対象とし、これらの擬縮重度、 $\pi$  電子密度、スピン密度、そして系の全エネルギー安定性などを議論した。その結果、6 員環炭素  $\pi$  共役系において空  $\pi$  軌道を有する原子での置換は、擬縮重状態を有する含不対  $\pi$  電子を生成し、高スピン状態の可能性が高まることを経験的 Hückel 計算及び非経験的 Hartree-Fock 分子軌道計算を用いて明らかにした。さらに考察対象を窒素原子を導入した BCN ( $\pi$  電子余剰) 系に適用することにより、非結合孤立電子対を有する系へ拡張した。同系においては、電子相関を考慮に入れた CI 計算のレベルにおいても、高スピン安定状態の存在が可能であり、BC ( $\pi$  電子不足) 系において電子ドナーとして存在していた炭素原子は、より電気陰性な窒素原子の存在により、電子アクセプタとしての役割も果たすことを理論的に明らかにした。

またこのような第一原理計算とともに、Hückel 近似のもとで系のスピン状態を検討した。その結果、 $\pi$  電子不足系あるいは余剰系では、 $\pi$  電子原子の連鎖が本質であり、炭素原子鎖の「連結と分断」を数え上げることにより、定性的に同系のスピン状態を推定する一般則の導出に成功した。さらにハイゼンベルグモデルを用いて系の高スピン状態発現機構を理論的に明らかにした。これにより、 $\pi$  共役系のスピン状態を記述する際に特に重要となる  $\pi$  電子スピン分極伝達機構と高スピン状態との関係を定性的に記述することが可能となるばかりでなく、 $\pi$  電子スピン系にホールを供給する III, V 族原子が存在する系のスピン分極伝達機構の定量的な議論が行えるようになった。

#### 発表

高橋、竹内、武田 Mol. Cryst. Liq. Cryst., 340, 121 (2000)

竹内、高橋、武田 Mol. Cryst. Liq. Cryst., 340, 373 (2000)

高橋、武田 日本化学会 第 78 春季年会 2000 年 3 月 日本大学 (船橋)

高橋、武田 分子構造総合討論会 2000 年 9 月 東京大学 (東京)

高橋、武田 The 3rd Japan-Korea Joint Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations 2000 年 10 月 (筑波)

高橋、武田 日本化学会 第 79 春季年会 2001 年 3 月 甲南大学 (神戸)

## タンパク質ナノチューブの第一原理電子論：

### 1. 研究目的・内容

近年合成が報告された「タンパク質ナノチューブ(PNT)」は環状ペプチド(PCR)の自己積層から成る新奇のナノスケール人工蛋白である。この PNT における安定分子構造と電子構造を第一原理計算により解明し、電子・正孔のチューブ軸方向への非局在性とバンド伝導の可能性を検討する。更に PNT 内部空洞へのプロトン・水酸基イオンの挿入に伴う不純物準位形成の有無を明らかにする事により、蛋白質を用いた pn 接合の理論的可能性を探る。また PCR を構成するアミノ酸の残基置換、とりわけ S-S 結合を生み出す Cys 残基に注目し、リング間の S-S 結合架橋が系の安定性と電子状態に与える影響について検討する。

### 2. 研究方法・計算方法

PNT の分子構造と電子構造の解明に当たり、ポリペプチドの環状化並びに PCR 間相互作用についての系統的理解が必要である。そのためまず初めに PCR 孤立状態に対する理論的考察を行い、続いて PCR の積層が系の安定化及び電子状態に与える影響を検討した。有限クラスタ構造 (PCR) と無限周期構造 (PNT) における電子論的特徴の抽出を行うため、計算手法は分子軌道法とバンド計算法を適宜用いている。分子軌道計算に対しては Gaussian98、バンド計算に関しては自家製の局所密度汎関数法に基づくプログラムを使用した。

### 3. 研究成果

PCR と PNT の安定分子構造及びその電子構造にはリング内とリング間の水素結合が重要な働きをしている。孤立 PCR 状態においてはリング内の水素結合の働きにより通常の C $\alpha$ -C $\alpha$ 間アミド平面を崩壊し、代わりに N-N 間に新たなペプチド面を形成する (図(a))。しかしながら PCR 同士の水素結合を介した自己集合によりこの新ペプチド面は崩壊され、再び C $\alpha$ -C $\alpha$ 間にアミド平面を持つ PNT 円筒構造が形成される。

PNT はアミノ酸固有のワイドバンドギャップを持ち、そのバンド端はリング面内  $\pi$  軌道により形成されている。そのためチューブ方向への電子・正孔の非局在化は面内  $\pi$  軌道に混成可能なリング間水素結合の有無に依存しており、リングの骨格形状によっては PNT チューブ方向へのバンド伝導の可能性のあることが理論予測された。また、系へのプロトンの挿入によりバンドギャップ内下方に非占有不純物準位が現れ、アクセプターレベルとなる可能性が示された (図(b))。

PNT チューブ内に S-S 結合を形成する場合、リング間水素結合と S-S 結合が競合するため、安定な S-S 結合状態を生み出すことが出来ない。これに対して水素結合との競合を避けたチューブ外方向への S-S 結合モデルが新たに第一原理計算により発見され、この様な PCR の二次元シート化が上述したチューブ内 S-S 結合モデルよりもエネルギー的に安定となることが理論予測された (図(c))。

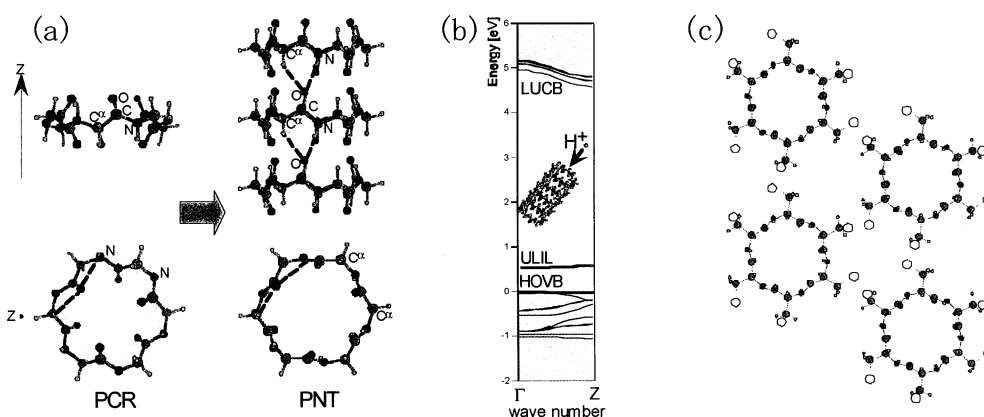


図. (a) 環状ペプチド(PCR)からタンパク質ナノチューブ(PNT)への構造変化。  
(b) プロトンの挿入による非占有不純物準位(ULIL)の形成。  
(c) S-S架橋を有するPCRの二次元シート化モデル。

### 4. 発表・出版実績

岡本、武田、白石 Phys. Rev. B, (2001), 印刷中

岡本、武田 機能材料 2001年5月号(シーエムシー), p99-109

笠原、岡本、中西、武田、白石 Peptide Science 2000, p105-108

岡本、中西、笠原、武田 102th American Physical Society Meeting, 2001年3月シアトル

笠原、岡本、中西、武田 第37回ペプチド討論会, 2000年10月名古屋

岡本、笠原、武田、白石 25th Int. Conf. on Phys. and Semiconductors, 2000年9月大阪

分 EMI 施

実 537,008  
許 640,000

種々の分子及び分子集合体における赤外・ラマン強度と  
電子-振動相互作用

Infrared and Raman Intensities and Electron-Vibration interactions in Various  
Molecules and Molecular Groups

(東大院理) ○鳥居 肇†

本プロジェクトでは、分子振動にまつわる理論的諸問題のうち、特に赤外・ラマン強度と電子-振動相互作用に関係したものについて、分子軌道法・分子動力学法・モンテカルロ法などを用いて研究している。研究対象となる分子系としては、液体・溶液系やそのモデルとしての分子集合体、及び電子-振動相互作用が大きい共役 $\pi$ 電子系分子とその集合体を重点的にとり上げている。平成12年度には、以下に示す研究を行った。

### (1) メタノール-四塩化炭素混合液体の振動スペクトルと液体構造の解析

液体の構造やダイナミクスの振動スペクトルに対する影響は、およそ  $200\text{ cm}^{-1}$  以下に位置する分子間振動由来のバンドに見られるほか、それより高い波数領域の、主に分子内振動に由来するバンドにも見ることができる。そのうち後者の例の1つとして、noncoincidence 効果 (NCE) が挙げられる。Noncoincidence 効果とは、偏光ラマンスペクトルにおけるラマンバンドの等方性成分と異方性成分、及び赤外バンドが、同一の分子振動に由来するものであっても異なる波数位置に現れる現象のことをいう [1]。特にラマンバンドの2成分に言及する場合には、ラマン noncoincidence 効果ということもある。この現象は、液体アセトンの C=O 伸縮バンド ( $\sim 1715\text{ cm}^{-1}$ ) や、液体メタノールの OH 伸縮バンド ( $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$ ) 及び CO 伸縮バンド ( $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ ) などにおいて顕著に見られ、液体中における分子間の共鳴的な振動相互作用と、それによる振動モードの非局在化に由来すると考えられている。そして、分子間の振動相互作用のメカニズムとして最も重要なものは、遷移双極子間相互作用 (TDC) である。それ故に、NCE の大きさと符号は、液体中に存在する局所的な配向相関など液体構造に大きく依存する。

別の分子種 (同位体置換種や別の化合物) の液体との混合によって、当該分子間の距離を増大させて振動相互作用を小さくすると、NCE の大きさは減少していくと考えられる。我々は以前、アセトン-四塩化炭素混合液体におけるアセトンの C=O 伸縮バンドを対象に、NCE の濃度依存性を実験的・理論的に検討し [2]、NCE がアセトン濃度の減少と共に上に凸の緩やかなカーブを描いて単調に減少することを見出した。この点について、カーブの程度を含め、実験と計算の一致は良好であり、双極子を持つ剛体球から成る液体についての解析的理論の結果とも一致した。ここから、アセトン-四塩化炭素混合液体中に形成される液体構造はかなり理想的なものに近く、同種分子どうしの局所的なクラスタリングなどは起こっていないと結論された。

本研究では、それとは対照的な例として、メタノール-四塩化炭素混合液体の場合をとりあげた。メタノールは、NCE が顕著に見られる振動バンドを2つもっており、その符号と大きさが互いに異なる [OH str.:  $\nu_{\text{NCE}} (\equiv \nu_{\text{aniso}} - \nu_{\text{iso}}) \sim 45\text{ cm}^{-1}$ ; CO str.:  $\nu_{\text{NCE}} \sim -4\text{ cm}^{-1}$ ]。この符号と大きさの違いは、液体中における分子どうしの相対的な配向に関係しており、TDC メカニズムにより説明される [1]。

† 現 静岡大教育



本研究では、これらがメタノールの濃度にどのように依存するかを検討した。

振動スペクトルの計算は、MD 法と TDC メカニズムの組み合わせ (MD/TDC approach [1]) によりおこなった。その手順は以下の通りである。(1) MD 計算を、分子数 500 の系を対象に、293 K で行った。濃度は、メタノールのモル分率  $x_M$  が 1.0 から 0.1 まで、0.1 刻みで設定した。ポテンシャル関数としては、各原子を分極可能としたもの [3,4] を用いた。(2) その結果得られた液体構造を用いて、TDC メカニズムに基づいて振動スペクトルを計算した。遷移双極子の大きさ (OH str.:  $3.647 \text{ D } \text{\AA}^{-1} \text{ amu}^{-1/2}$ ; CO str.:  $1.54 \text{ D } \text{\AA}^{-1} \text{ amu}^{-1/2}$ ) は、実測の赤外強度を基に定め、各結合の中心に、結合方向に平行に置いた。F 行列の対角項は  $6.75 \text{ m dyn } \text{\AA}^{-1} \text{ amu}^{-1}$  (OH str.) または  $0.627 \text{ m dyn } \text{\AA}^{-1} \text{ amu}^{-1}$  (CO str.) とし、非対角項は TDC メカニズムに基づいて定めた。F 行列の対角化により系全体の基準モードを計算し、OH 或いは CO 結合について軸対称としたラマンテンソルと掛け合わせることで、ラマンスペクトルを求めた。

計算の結果得られた、各ラマンバンドの等方性成分と異方性成分の first moments (M1) に基づいた NCE の値を、実測値と比較して図 1 に示す。これらの振動バンドには、バンド形の非対称性が見られるので、first moments はピーク波数とやや異なる。図 1 には、ピーク波数に基づいた NCE の実測値も併せて示した。この結果から、(1) メタノール濃度が減少するにつれ、CO 伸縮バンドに見られる負符号の NCE は大きさが増大するが、OH 伸縮バンドに見られる正符号の NCE は、 $x_M = 1.0-0.5$  の範囲では大きさがほとんど変わらないこと、(2) これらの点について、実測と計算は定性的に良く一致すること、がわかる。

動径分布関数を、水素結合の有無によってクラス分けして描くと、メタノール濃度が減少するにつれ、水素結合鎖どうしは徐々に離れていくのに対し、個々の水素結合はその構造をほとんど維持することがわかる。CO 伸縮バンドに見られる負符号の NCE の大きさは、互いに水素結合している分子ペアの負の寄与と、互いに水素結合していない分子ペアの正の寄与が、部分的に打消し合うことで決まっている [1] が、このうち後者がメタノール濃度の減少に伴って減少するので、NCE のトータルの大きさが増大することがわかる。

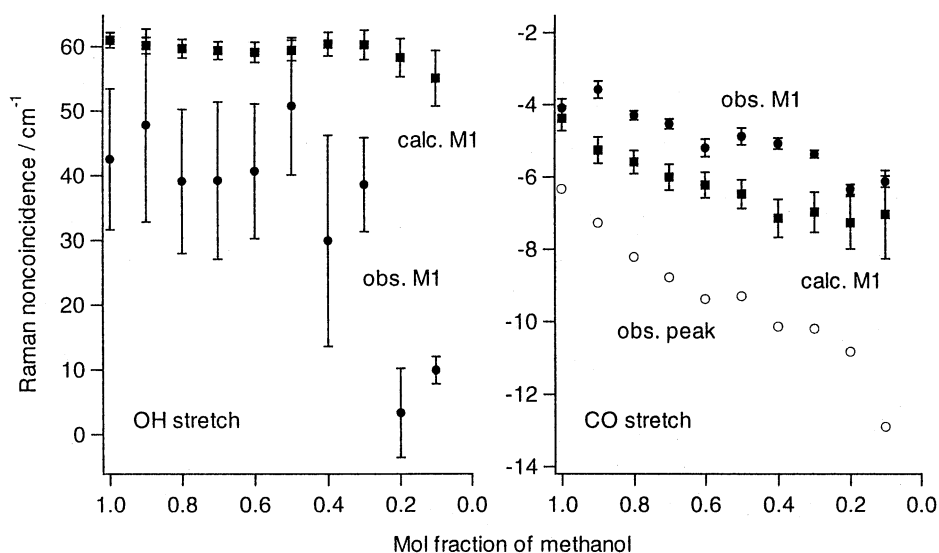


図 1 : メタノール-四塩化炭素混合液体における、OH 伸縮バンドと CO 伸縮バンドのラマン noncoincidence 効果の濃度依存性 (●○ : 実測値 ; ■ : 計算値)

さらに、スペクトルのプロフィールについて、実験と計算のより良い一致を得るために、F行列対角項と遷移双極子の大きさが水素結合状態とどのように相関するかを、さまざまなメタノールクラスターを対象とした *ab initio* MO 計算により検討した。その結果、OH 伸縮振動の F 行列対角項と遷移双極子の大きさは、共に水素結合長 ( $r_{H...O}$ ) とおおよそニアな相関があることがわかった。そこで、この点を取り入れたシミュレーションを行ったところ、実験と計算の良い一致が得られることがわかった。

[1] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **103**, 2843 (1999) and references therein. [2] H. Torii, M. Musso, M. G. Giorgini, and G. Döge, *Mol. Phys.* **94**, 821 (1998). [3] J. Gao et al., *J. Phys. Chem.* **99**, 16460 (1995). [4] T.-M. Chang et al., *J. Chem. Phys.* **103**, 7502 (1995).

## (2) 液体中の振動モードの非局在性による赤外励起異方性の超高速減衰と振動バンドのノンコインシデンス効果

最近、水(液体)の OH 伸縮振動バンドを対象とした、赤外領域の超短パルス光を用いた pump-probe 測定において、 $\nu_{OH} = 1 \rightarrow 2$  の過渡赤外吸収の異方性が極めて速く減衰することが見出された [5]。この現象は、隣接する水分子間の振動励起の共鳴移動 (resonance energy transfer, RET) に由来すると解釈されている。このことは、振動の固有状態が液体中で非局在化し、その固有状態のコヒーレントな重ね合わせがポンプ光によって生成していることを意味する。実際、水やアルコールの OH 伸縮振動バンドには NCE が観測されると報告されており [6,7]、振動の固有状態が液体中で非局在化していることを裏付けている。

そこで本研究では、赤外励起異方性の超高速減衰と NCE の関係を、モデル液体系を用いて検討した。計算対象とした液体系は、粒子間に Lennard-Jones 相互作用と双極子間相互作用が働く、Stockmayer 流体である。液体構造は Monte Carlo 法によりサンプリングした。各粒子に、振動遷移双極子とラマンテンソルをもつ 1 次元振動子が埋め込まれているというモデルをたて、振動スペクトルを計算した。振動遷移双極子の大きさは、OH 伸縮振動に典型的な大きさ ( $\partial\mu/\partial Q = 3.647 \text{ D } \text{\AA}^{-1} \text{ amu}^{-1/2}$ ) とし、振動遷移双極子とラマンテンソルの主軸の向きは、永久双極子と平行であるとした。分子間の振動相互作用 (F 行列非対角項) を、TDC メカニズムによって取り入れた。F 行列対角項は各分子共通 ( $6.810 \text{ mdyn } \text{\AA}^{-1} \text{ amu}^{-1}$ ) とした。

以上の設定により計算を行うと、図 2, 3 (次頁) に示すように、約 350 fs で 1 桁減少するような赤外励起異方性の速い減衰と、約  $45 \text{ cm}^{-1}$  の NCE が得られた。この NCE の大きさは、赤外バンドの TDC に由来する広がり (約  $61 \text{ cm}^{-1}$ ) と同程度の大きさである。このことから、(1) 妥当な大きさの TDC パラメーターによる振動モードの非局在化により、水の OH 伸縮振動バンドにおいて見られたような、過渡赤外吸収強度異方性の早い減衰が得られること、(2) その減衰速度は、非局在振動モードの固有振動数分布の広がりによって決まっており、振動遷移双極子の大きさの 2 乗に比例する、(3) TDC メカニズムによる分子間振動相互作用の大きさは、非局在振動モードの固有振動数分布の広がり、および NCE の大きさによって見積もることができる。大きな NCE が観測される場合には、赤外励起異方性の超高速減衰が起こることが期待できる。

[5] S. Woutersen and H. J. Bakker, *Nature* **402**, 507 (1999). [6] C. Perchard and J. P. Perchard, *J. Raman Spectrosc.* **3**, 277 (1975). [7] A. Sokolowska and Z. Kecki, *J. Raman Spectrosc.* **24**, 331 (1993).

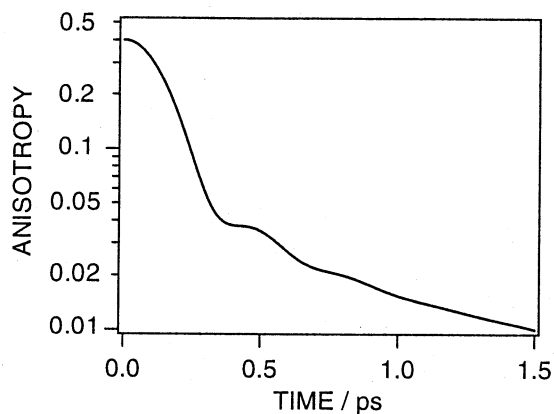


図 2 : 過渡赤外吸収 ( $\nu = 1 \rightarrow 2$ ) 強度異方性の時間依存性 (計算)。

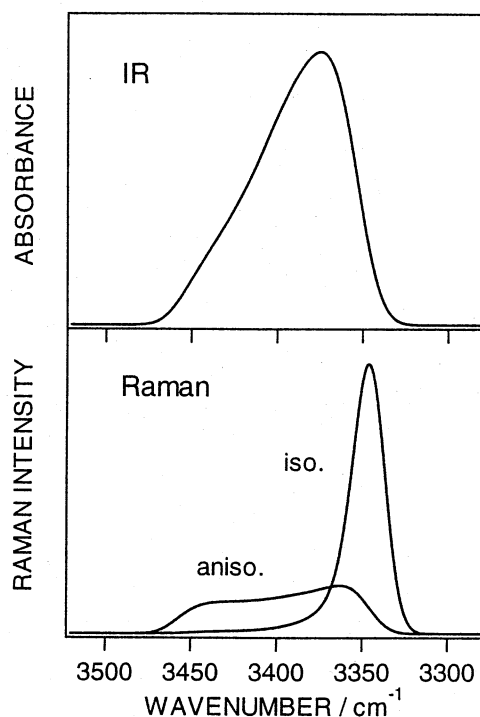


図 3 : 計算により得られた赤外および偏光ラマンスペクトル ( $\nu = 0 \rightarrow 1$ )。

## 発表実績 (平成 12 年度)

### 学会発表

鳥居, 第 4 回理論化学討論会, 2000 年 5 月, 東京。

鳥居, 10th International Congress of Quantum Chemistry, June 2000, Menton (France).

鳥居, 8th International Conference on Laser Applications in Life Sciences, August 2000, Tokyo.

鳥居, 分子構造総合討論会, 2000 年 9 月, 東京。

鳥居, Musso, Ottaviani, Asenbaum, Giorgini, 第 23 回溶液化学シンポジウム, 2000 年 11 月, 岡崎。

鳥居, The 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 2000, Honolulu.

鳥居, 第 14 回分子シミュレーション討論会, 2001 年 1 月, 名古屋。

### 原著論文

鳥居, 田隅, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4174–4181 (2000).

鳥居, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5236–5236 (2000).

鳥居, 石川, 高島, 田隅, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **500**, 311–321 (2000).

鳥居, *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 382–388 (2000).

鳥居, *Vib. Spectrosc.*, **24**, 3–14 (2000).

鳥居, *Nonlinear Optics* **26**, 123–130 (2000).

古屋, 鳥居, 古川, 田隅, *J. Phys. Chem. A* **104**, 11203–11211 (2000).

分 EM6 施  
 実 986,366  
 許 978,000

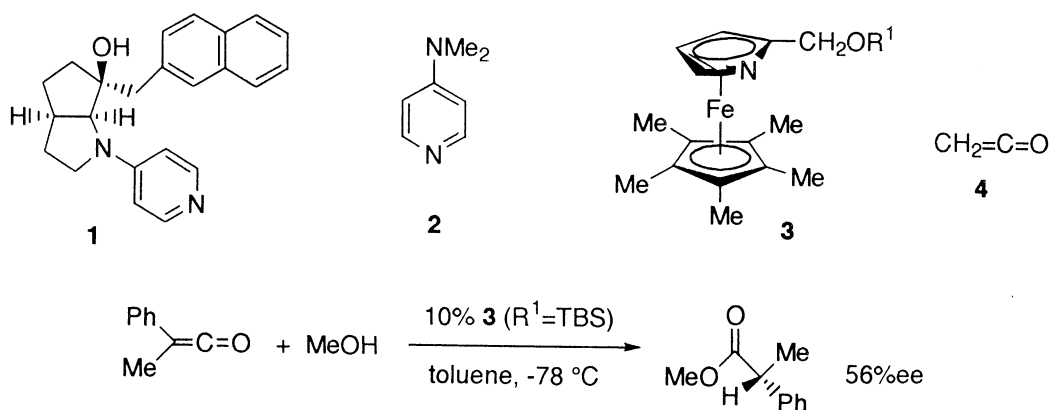
アピニシオ分子軌道計算を用いた 'induced fit' 型不斉求核触媒 **1** の速度論的光学分割の立体選択性に関する研究

Computational elucidation of the stereochemistry in kinetic resolution by the chiral 'induced fit' catalyst **1**

○安藤香織 (琉球大学教育学部)

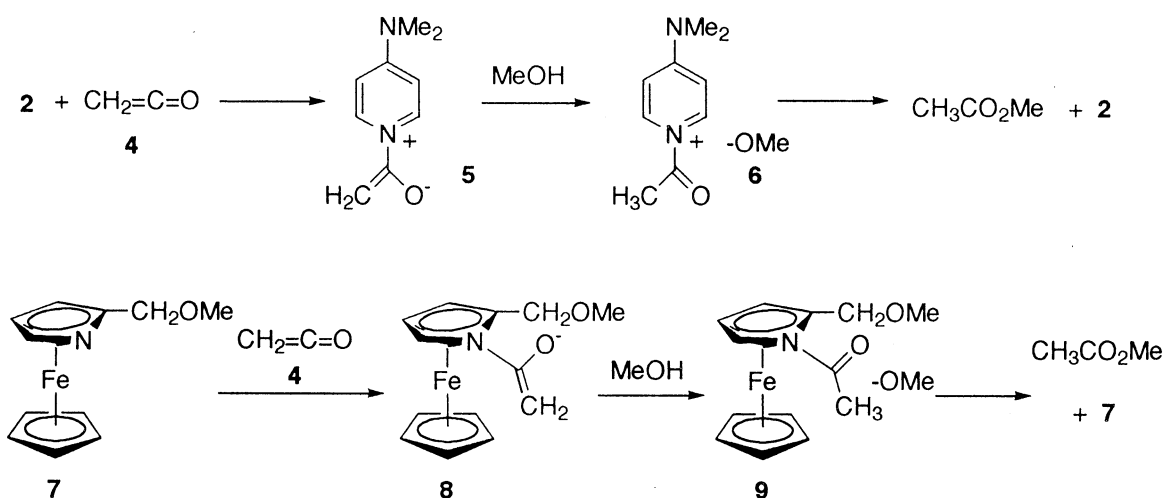
[A] 不斉求核触媒を用いるキラルエステル合成反応の立体選択性に関する研究

1. 研究目的・内容： 不斉合成はライフサイエンス研究のための重要な手段として年々その重要性を増しているが、立体選択性がどのように決まるかについては明らかにされていない部分が多い。4-dimethylaminopyridine **2** は最も有効な求核触媒としてアルコールのアシル化反応をはじめ多様な有機反応を促進することが知られている。このため、**2** の不斉化による新しい不斉触媒の開発が最近多くのグループにより研究されている。しかし、これら不斉反応の研究は 'try and error' で行われているのが現状である。立体選択性がどのように決まるのかを明らかにできれば、論理に基づいたより有効な触媒開発が可能と考えてアピニシオ分子軌道計算による理論研究を行うこととした。初めに 'induced fit' 型不斉触媒 **1** の反応に興味を持ち研究を開始した。しかし、予想外に分子がフレキシブルで多数の配座異性体が存在し、かつ、溶媒和により安定配座が変化することが分かったため、この系での解析は困難と判断し、比較的配座の固定された **3** についての研究を行うこととした。触媒 **3** はFuらによって開発された不斉触媒で、ケテンとアルコールによるキラルエステルの生成を触媒することが知られている (*J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 2637)。例えば、フェニルメチルケテンとメタノールの反応では10%の **3** を用いればトルエン中-78度で56%eeの光学純度を持つエステルが得られる。この研究では、ケテンとして無置換の **4** を用いメタノールとの反応の反応経路を明らかにすることとした。その後で、プルキラルなケテンに置き換えた時の配座異性体の安定性を明らかにすれば立体選択性がどのように決まるかが明らかにできると考えた。



2. 研究方法と研究結果： 反応経路を明らかにするために、**2** と **4** とメタノールの反応のアピニシオ分子軌道計算を行った。計算はハートリー-ホック法を用い、基底関数としては3-21G\*を用いた。初めに、**2** のピリジン窒素に **4** のカルボニル炭素を近づけていっ

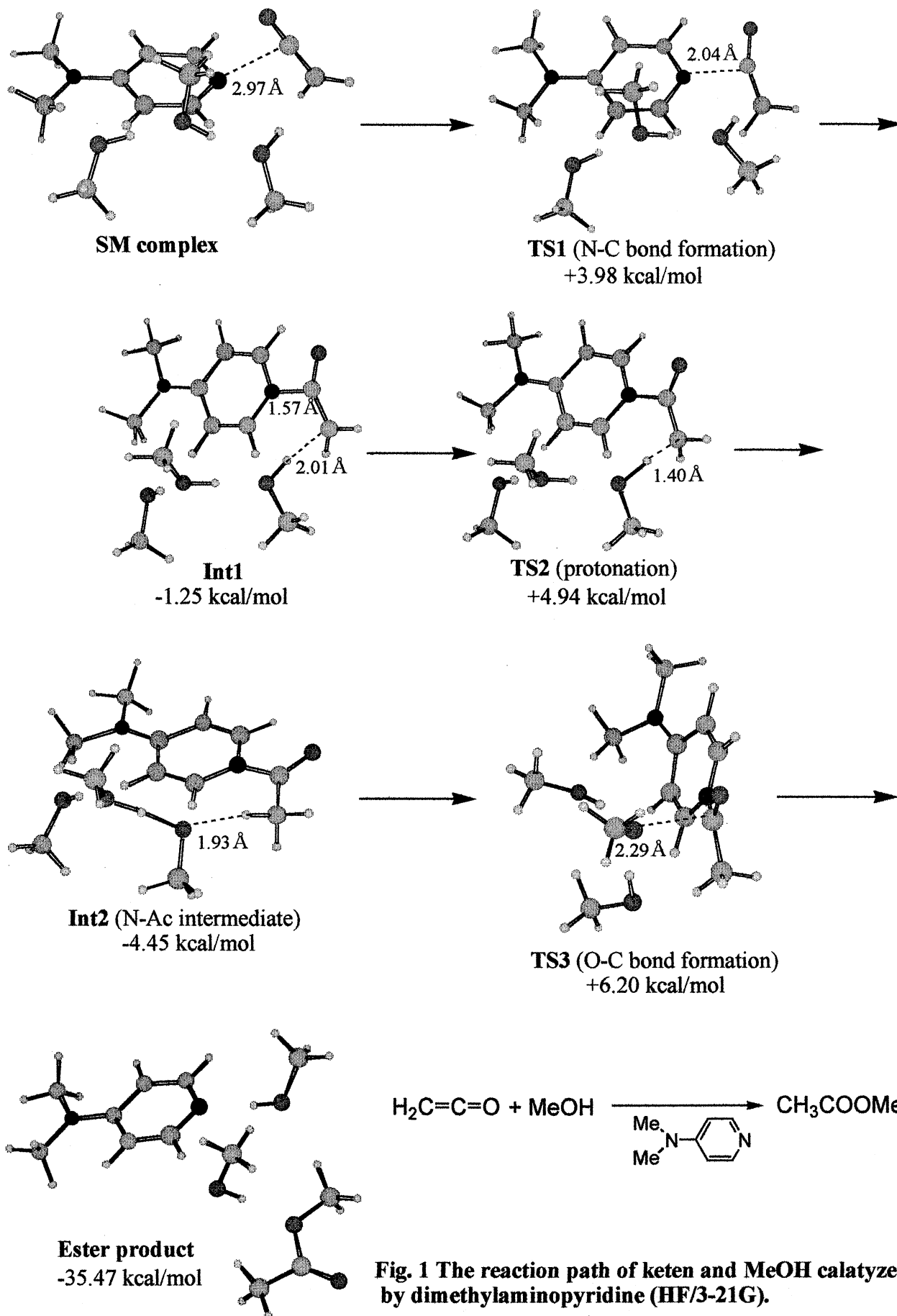
たが、不安定になるだけであった。そこで、1分子のメタノール存在下この計算を行うと、電荷分離した付加体 **5** がメタノールとの水素結合により安定化し出発系より若干安定化された中間体として得られた。しかし、この場合もメチレン部分へのプロトン化は起こらなかった。プロトン化が起こると、 $\text{MeO}^-$  が生成するが、この化学種は共鳴安定化も溶媒による安定化も受けていないためガス相では非常に不安定であると考えられる。そこで、 $\text{MeO}^-$  を安定化するためメタノールをさらに2分子加えて計算を行った。この場合は、反応はスムーズに進行した。出発系、全ての遷移状態、全ての中間体、及び生成物の構造とエネルギー値をFig. 1に示した。反応の律速段階はO-C結合生成のTS **3** であった。なお、現在THF/6-31+G\*での計算を行っている。



この結果をもとに、触媒 **3** についての研究を開始した。 **3** のモデルとして **7** を用いケテン **4** との反応の計算を3分子のメタノール存在下行うこととした。計算方法としては、汎密度関数法のBecke3LYPを用いECP法のLANL2DZを用いた。中間体 **8** のプロトン化は面の上から起こる遷移状態 (B-TS) と下の面からの遷移状態 (A-TS) が可能で、下から来る反応の方が3.4 kcal/mol安定であることが分かった。現在、律速と考えられるTS**3**の計算を行っている。途中までの結果をFig. 2に示した。

#### [B] 環状ケトンの水素交換反応及びエノラート生成反応の立体選択性に関する研究

塩基触媒によるケトンのエノール化反応の立体選択性について分子軌道法計算 (RHF/6-31+G\*, B3LYP/6-31+G\*) による解析を行った。特に配座のリジッドなカンファー、ノルカンファー、デヒドロノルカンファーのexo側、endo側からの遷移状態について、立体電子効果、トーショナルストレイン、立体反発の3つの効果を検証した。これらの結果、隣接結合と生成する部分結合との間のトーショナルストレインがエノラート生成の立体選択性と反応速度に大きな効果を持っていることが分かった。



**Fig. 1** The reaction path of keten and MeOH calatyzed by dimethylaminopyridine (HF/3-21G).

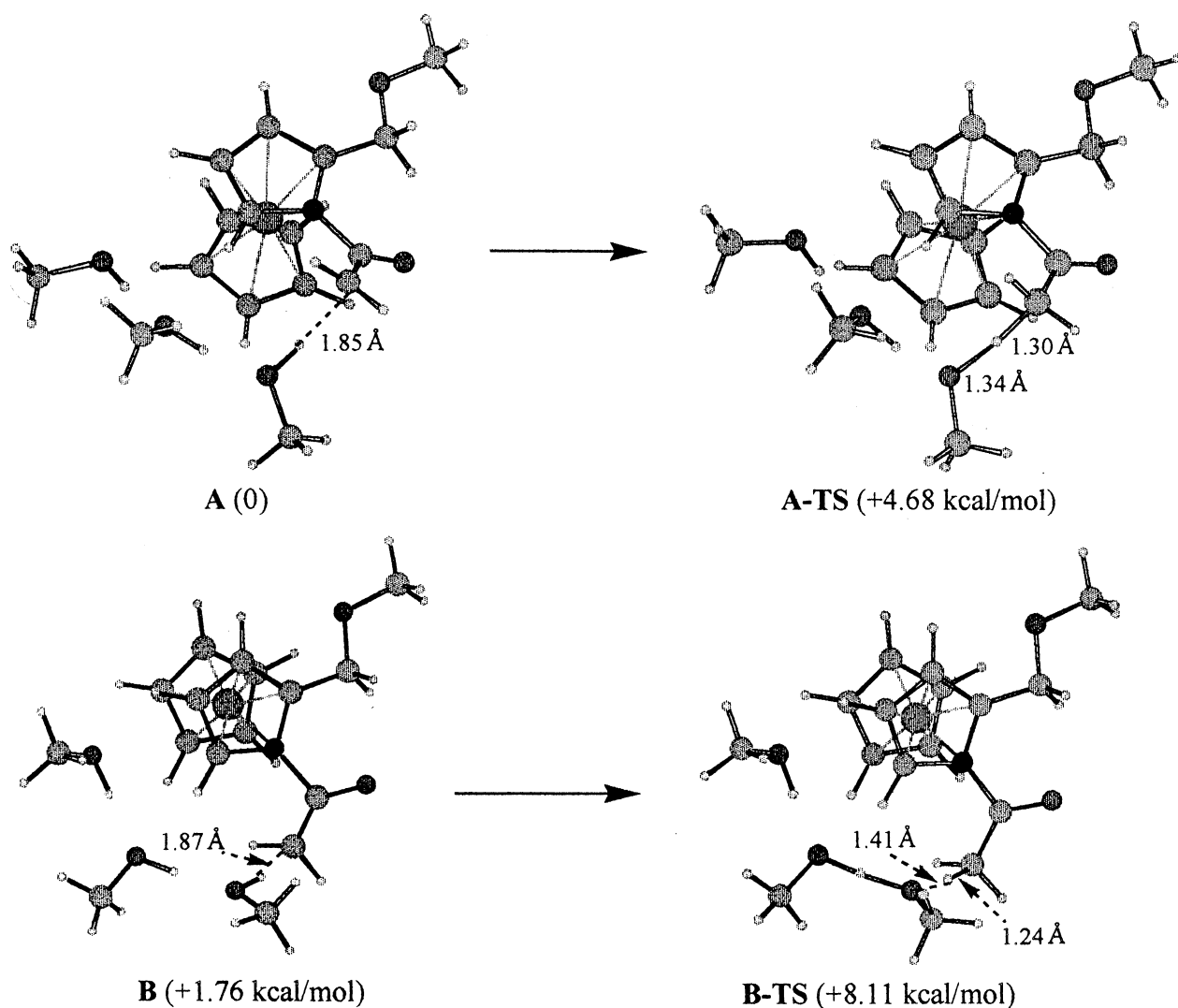


Fig. 2 The complexes **A** and **B** derived from **7**, **4**, and 3MeOH and their transition states for protonation (B3LYP/lanl2dz).

#### 4. 発表・出版実績または予定

- 1) Kaori Ando, Tohru Oishi, Masahiro Hirama, Hiroaki, Ohno, Toshiro Ibuka, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 4745-4749.
- 2) 安藤香織、有機合成化学協会誌（総説）、2000、58、869-876.
- 3) Shahrads M. Behnam, Shahdad E. Behnam, Kaori Ando, Nora S. Green, K. N. Houk, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 8970-8978.
- 4) Kaori Ando, submitted to *Synlett*.
- 5) 「演習有機合成化学」東京化学同人、2000年10月20日発行、C. Ghiron, R. J. Thomas著、奈良坂紘一、安藤香織訳
- 6) 安藤香織、文部省科学研究費補助金・特定領域研究（A）、物質設計と反応制御の分子物理化学、第3回公開シンポジウム、2000年7月1日、東京
- 7) 安藤香織、第26回反応と合成の進歩シンポジウム、2000年11月20日、大阪
- 8) 安藤香織、文部省科学研究費補助金・特定領域研究（A）、物質設計と反応制御の分子物理化学、第4回公開シンポジウム、2001年1月11日、熊本

分	EN8 施
実	711,694
許	1,060,000

分子シミュレーションによる分子の溶液中での  
振動ダイナミクスおよび溶媒誘起動的な分極構造の解析  
A Simulation Approach to Vibrational Dynamics and  
Solvent Induced Dynamic Polarization of Molecules in Solution

○濱口宏夫、林友將、野本知理（東大院理）

### 1. 研究目的・内容

溶液中における振動スペクトルのピーク位置、バンド幅、バンド形などを解析することで、分子の構造のみならず、分子と溶媒との相互作用についての情報を得ることができる。昨年度は、アセトニトリル溶液中におけるアセトン C=O 伸縮振動バンドについて Direct Field/Reaction Field 法による計算を行った。ピーク位置、バンド幅について計算値は実験値を非常によく再現し、動的な分極構造についての知見が得られた。

本年度は、1)アセトンの C=O 伸縮振動の溶液中での赤外吸収スペクトルについて特にバンド形に着目して計算し理論を比較した。2)ジフェニルアセチレン (DPA,  $C_6H_5C \equiv CC_6H_5$ ) の最低一重項電子励起状態について分子軌道法による計算を行い、ピコ秒時間分解 CARS、およびピコ秒過渡赤外スペクトルの結果と比較することで、最低一重項電子励起状態の構造について検討した。

### 2. 研究方法・計算方法

#### 【アセトンの溶液中での振動位相緩和】

久保理論などのガウス過程を仮定した計算からはバンドは常に対称な形になり、非対称性が再現できない。バンド形の非対称性には遷移振動数について3次以上の相関関数の寄与を考慮する必要がある。そこで、今回  $\langle Q(0)Q(t) \rangle$  のキュムラント展開において3次の項まで考慮し、3次相関までを含めた計算を行った。具体的には、これまでと同様 MD 計算および MO 計算から求めた溶液中でのアセトン C=O 伸縮振動モードの遷移振動数の時間発展から、2次相関、3次相関を計算し、それをもとに C=O 伸縮バンド形の計算を行った。

#### 【ジフェニルアセチレンの最低1重項電子励起状態の構造】

はじめに、密度汎関数法/B3LYP/6-31G(d)による基底状態の最適化構造を得た。次に、励起状態の構造を得るため CIS/6-31G(d)レベルで計算を行い、最低一重項電子励起状態とされている  $A_u$  状態についての最適化構造を得た。なお、ジフェニルアセチレンは  $D_{2h}$  の対称性を持つが、直線構造となる  $D_{2h}$  では構造最適化が収束しなかったため、 $C_{2h}$  の対称性にて計算を行い、最終的な最適化構造を得た。また、得られた構造について、振動計算も行った。全ての計算は Gaussian98 を使用して行った。



### 3.研究成果

#### 【アセトンの溶液中での振動位相緩和】

アセトン C=Ostr.のアセトニトリル溶液中でのバンド形の計算値、実験値を図1に示す。遷移振動数の3次相関を考慮することでバンド形が有意に変化し、非対称になる事がわかった。ずれの方向は実験値と一致した。これは **electronic unharmonicity** などにより、遷移振動数の分布が厳密な Gauss 分布でなく低波数の方向に裾を引いていること、および遷移振動数の3次相関関数の緩和速度に対応している。このことより、ピーク位置およびバンド幅に加えてバンドの非対称性を含んだシミュレーションが可能になり、実験値との比較からより詳細な情報が得られることが期待される。

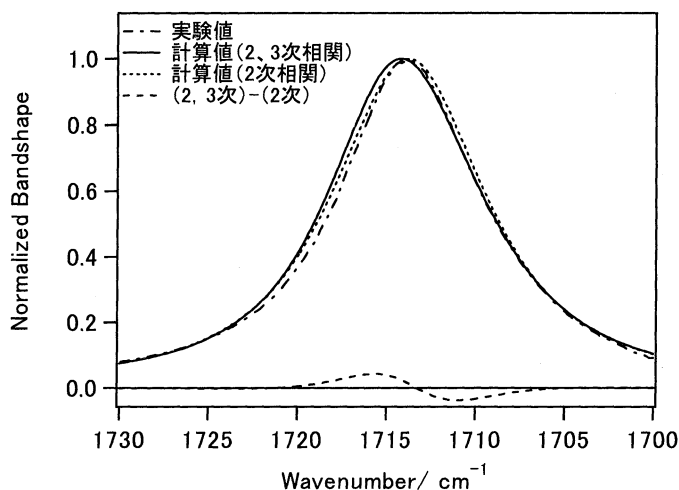
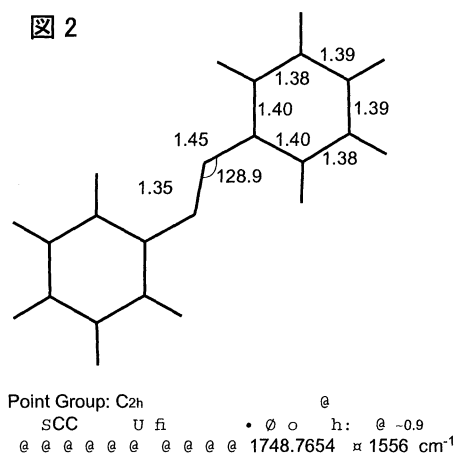


図1 2,3次相関を考慮したバンド形

#### 【ジフェニルアセチレンの最低1重項電子励起状態の構造】

得られた最適化構造はトランススチルベンにも近い *trans* 型構造となり、その中心のC-C結合は二重結合長ともいえる長さとなっている。さらに、振動計算の結果は3重結合の振動数領域からは明らかに大幅に下がったものとなっており、さらに、得られた振動数にスケールリングファクター(0.9)をかけると振動分光による実験結果との一致をみた。この結果はDPAの最低一重項電子励起状態の構造が *trans-bent* であることを示唆している。



### 4.発表・出版実績

#### 【論文】

T. Hayashi, and H. Hamaguchi, Chem. Phys. Lett. 326(2000) 115-122

#### 【発表】

T. Hayashi, H. Hamaguchi Gordon Research Conference, 8/5~10, 2000

林友将、濱口宏夫 分子構造総合討論会, 東京, 2000年9月

野本知理、濱口宏夫 分子構造総合討論会, 東京, 2000年9月

T. Hayashi, H. Hamaguchi TRVS2001, Okazaki, 5/21~25,2001

T. Nomoto, H. Hamaguchi TRVS2001, Okazaki, 5/21~25,2001

分 E06 施

実 162,576

許 159,600

## 分子クラスター負イオンの構造と反応性

### Structures and Reactivities of Negatively-Charged Molecular Clusters

○永田 敬<sup>a</sup>, 横山大輔<sup>a</sup>, 佐伯盛久<sup>b</sup> (東大院総合<sup>a</sup>, 分子研<sup>b</sup>)

#### 1. 研究の背景・目的・内容

我々は負イオン光電子分光法, イオン-分子衝突法などの実験的な手法を用いて, 分子クラスター負イオンの構造と反応性に関する研究を進めている. 近年, 特に二酸化炭素クラスター負イオン  $(\text{CO}_2)_n^-$  に着目した実験を行い, その反応性に関して(1)  $(\text{CO}_2)_n^-$  が気相の求核試剤としてヨウ化メチルを攻撃し  $\text{S}_{\text{N}}2$  過程によって acetyloxy iodide anion  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{I}^-$  を生成する, (2) 共役系オレフィンであるアクリロニトリル  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  との反応では主として  $\beta$  位の炭素を攻撃し distonic なラジカル負イオン  $^-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CHCN}$  を生成するなどの結果を得た. これらの実験結果は,  $(\text{CO}_2)_n^-$  が短寿命イオン種  $\text{CO}_2^-$  の「合成等価体 (synthetic equivalent)」と見なせることを示すと同時に,  $(\text{CO}_2)_n^-$  を利用することによって二酸化炭素分子を直接に還元活性化し, 気相カルボキシル化反応試剤として用いる可能性を示唆するものである. このような  $(\text{CO}_2)_n^-$  の求核反応性は, その幾何構造・電子構造の特徴に由来すると考えられるため, 構造に関する情報の必要性は高い. しかし, 分子クラスター, 特に水素原子を含まない分子で構成されたクラスターに関しては分光法などの有効な構造決定法がないことから, *ab initio* 計算が最も合理的な構造推定法と云える.

そのような観点から, 昨年度までの当該プロジェクトにおいて  $(\text{CO}_2)_n^-$  ( $2 \leq n \leq 6$ ) の安定構造の計算を実施し, MP2/6-31G レベルの計算によって各サイズに対して 2~4 個の電子構造異性体の構造を得た. 得られた安定構造は  $\text{C}_2\text{O}_4^- \cdot (\text{CO}_2)_{n-2}$  あるいは  $\text{CO}_2^- \cdot (\text{CO}_2)_{n-1}$  で表される構造を持ち,  $(\text{CO}_2)_n^-$  ( $2 \leq n \leq 16$ ) の負イオン光電子分光の実験結果 (Tsukuda *et al. Chem. Phys. Lett.* 268(1997)429) を十分に支持するものであった. しかし, 弱い分子間相互作用で構成された粒子系にはエネルギーの近接した多くの準安定構造が存在し, その数は一般に構成粒子数と共に指数関数的に増大することから, 我々の行った計算は必ずしも全ての重要な安定構造を網羅することを保証するものではない. 複数の安定構造が存在すると考えられる系については, 可能な限り多くの初期構造から構造安定化を試みるのが常套手段であるが, 昨年度までの計算では CPU 時間を節約するために,  $\text{CO}_2^-$  の周囲のサイト (Saeki *et al., J. Chem. Phys.*, 111(1999)6333) を考慮した初期構造の構成法 (building-up principle) を決定し, それに従って計算を実施した. 本年度さらに計算を続けた結果,  $n \geq 5$  の  $(\text{CO}_2)_n^-$  について中性分子間の相互作用が寄与した新たなサイトが存在することが判明した. 詳細は 3.1. で述べる.

一方, 計算から推定された二つの電子構造異性体 (electronic isomers),  $\text{C}_2\text{O}_4^- \cdot (\text{CO}_2)_{n-2}$  と  $\text{CO}_2^- \cdot (\text{CO}_2)_{n-1}$ , の間には断熱的な異性化の経路が存在する筈である.  $(\text{CO}_2)_n^-$  の構造を特徴づけるのは幾つかの安定構造 (静的な構造) だけではなく, その安定構造の間を揺らぐダイナミクス (動的な構造) である. そこで, 本プロジェクトでは最もサイズの小さな  $(\text{CO}_2)_2^-$  について, 異性化に関わるポテンシャルエネルギー曲面を計算した. 詳細は 3.2. で述べる.

#### 2. 計算方法

構成粒子数が多いこと, 多数点での計算を必要とすることから,  $(\text{CO}_2)_n^-$  ( $3 \leq n \leq 6$ ) の構造安定化, および  $(\text{CO}_2)_2^-$  のポテンシャルエネルギー曲面の計算は共に MP2/6-31G レベルで行った. 後者に

については、3.2.に後述のように $(\text{CO}_2)_2^-$ の異性化の反応座標を二つの角度 $(\theta, \phi)$ で規定し、555セットの $(\theta, \phi)$ の組みあわせについて $\theta, \phi$ 以外の全ての構造パラメーターについて最適化を行うことによってstationary point structuresとそのエネルギーを決定した。計算にはGAUSSIAN98を使用した。

### 3. 研究成果

#### 3.1. $(\text{CO}_2)_n^-$ の安定構造

図1はMP2/6-31+Gレベルの構造安定化によって得られた $(\text{CO}_2)_5^-$ の三つの構造異性体を示している。異性体**5a**および**5b**に収斂する初期構造は、中性分子が $\text{CO}_2^-$ 負イオンと相互作用する際に占有可能な $\text{CO}_2^-$ 平面内の4つのサイトに $\text{CO}_2$ を配置するとした"building-up principle"によって作成した(Saeki *et al. Chem. Phys. Lett.*, in press)。一方、構造**5c**は $(\text{CO}_2)_5^-$ 内で中性 $\text{CO}_2$ 間に相互作用があることを考慮した初期配置から、新たに得られた異性体構造である。図中\*印で示した $\text{CO}_2$ が中性 $\text{CO}_2$ 分子間の相互作用に由来するサイトを占めており、このような配位は $n \leq 4$ では見られない。ここで興味深いのは、① $\text{C}_2\text{O}_4^- \cdot (\text{CO}_2)_3$ 構造を持つ**5a**の $\text{C}_2\text{O}_4^-$ コアの面上から $\text{CO}_2$ を配位させた初期配置からは $(\text{CO}_2)_6^-$ の異性体**6b**が得られるが、その際に $\text{C}_2\text{O}_4^-$ のC-C結合が切断され $\text{CO}_2^- \cdot (\text{CO}_2)_5$ 構造をとる、② $\text{CO}_2^- \cdot (\text{CO}_2)_5$ 構造を持つ**6b**から $\text{CO}_2^-$ に直接に配位した $\text{CO}_2$  (図中a)を取り除いた初期配置は $\text{C}_2\text{O}_4^- \cdot (\text{CO}_2)_3$ 構造を持つ**5c**に収斂することである。これらの計算結果は、 $(\text{CO}_2)_n^-$ が $\text{C}_2\text{O}_4^- \cdot (\text{CO}_2)_{n-2}$

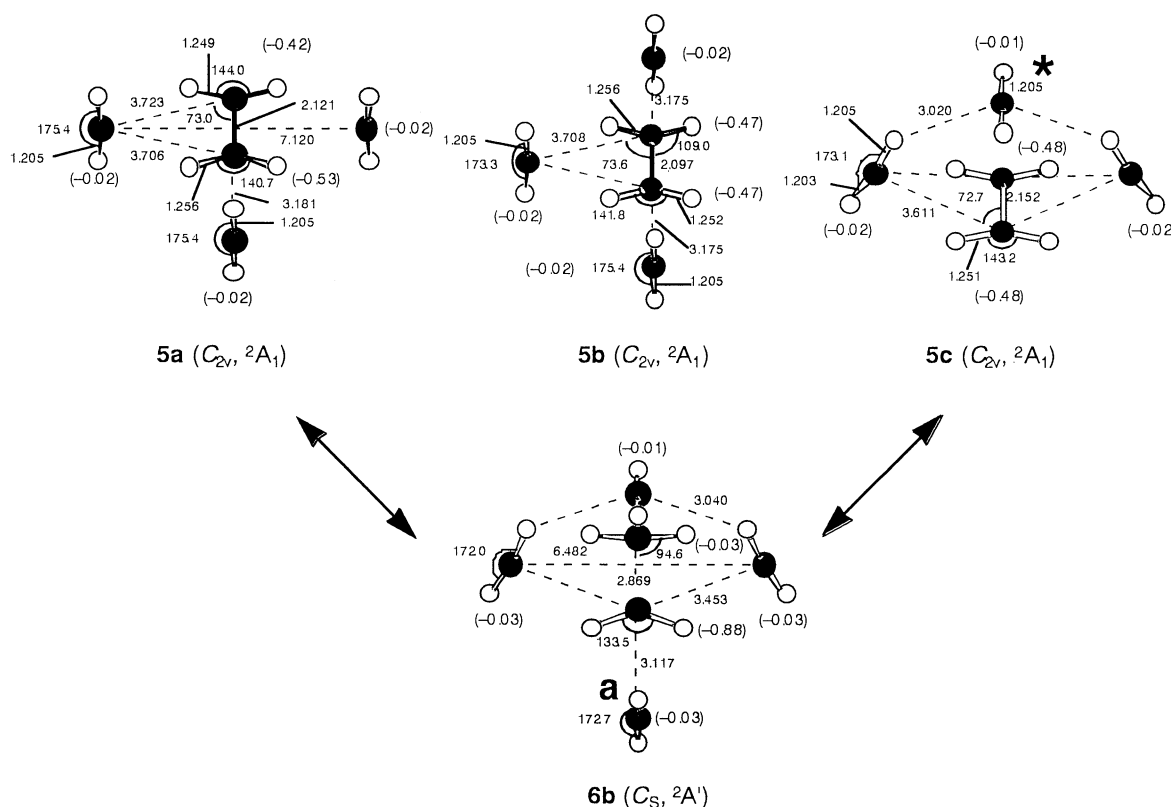


図1. MP2/6-31+Gレベルで計算された $(\text{CO}_2)_5^-$ の三つの異性体の安定構造。構造**5a**および**5b**は $\text{CO}_2^-$ 周りのサイトのみを考慮した"building-up principle"に基づく初期配置から得られた異性体構造。構造**5c**は中性分子間の相互作用を考慮した初期配置から得られた異性体構造。図中\*印は新たなサイトを示す。 $n = 5$ においては何れの異性体も $\text{C}_2\text{O}_4^- \cdot (\text{CO}_2)_3$ 構造を持つが、構造**6b**は $\text{CO}_2^- \cdot (\text{CO}_2)_5$ 構造であることに注意。

あるいは $\text{CO}_2^- \cdot (\text{CO}_2)_{n-1}$ の何れの構造をとるかを決定する要因が $\text{CO}_2^-$ 周囲の溶媒和環境にあることを示しており、配位数が高い場合には溶媒和エネルギーを獲得するためにより電荷が局在化した構造が実現されるという”一般的な常識”と一致している。

### 3.2. $(\text{CO}_2)_2^-$ のポテンシャルエネルギー曲面

MP2/6-31+Gレベルの計算によって得られた $(\text{CO}_2)_2^-$ のポテンシャルエネルギー曲面(PES)を図2に示す。ここでは二つの角度( $\theta, \phi$ )をパラメータとしてPESをプロットした。 $\theta$ は $\text{CO}_2^-$ の $C_{2v}$ 軸と分子間C-C結合軸の為す角度、 $\phi$ は $C_{2v}$ 軸とC-C結合軸が張る面と $\text{CO}_2^-$ 分子面とが為す角度である。図2から明らかのように $(\text{CO}_2)_2^-$ の三つの異性体は一つの断熱ポテンシャル面で繋がっており、最低エネルギー経路(minimum energy path)に沿って異性化が進行した場合、MP2障壁は $D_{2d} \rightarrow C_s \rightarrow C_{2v}$ 経路で各々0.44, 0.06 eV、 $C_{2v} \rightarrow C_s \rightarrow D_{2d}$ 経路で各々0.10, 0.05 eVと計算された。しかし、6-31+G\*基底を用いると $D_{2d}$ 異性体と他の二つの異性体間のエネルギー差が20~30%程度小さくなることから、本計算では $D_{2d} \rightarrow C_s$ に至るポテンシャル障壁は過大評価されている可能性が高い。また、stationary point structuresの電荷分布を調べると、 $C_s \rightarrow D_{2d}$ 経路に沿って異性化が進行するに従い、 $\text{CO}_2^-$ に局在していた余剰電子がクラスター全体に拡散していくことがわかった。則ち、電子構造の変化を伴う異性化という意味での「電子構造異性化」という概念が今回の*ab initio*計算によって数量的に確認された。

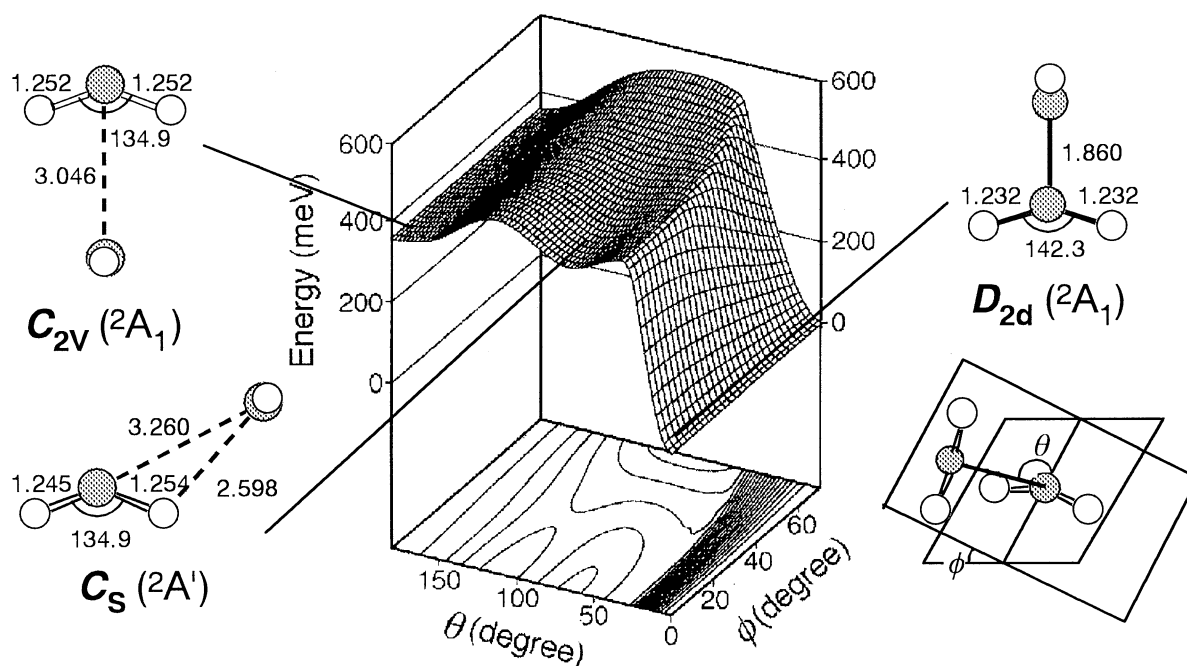


図1. MP2/6-31+Gレベルで計算された $(\text{CO}_2)_2^-$ のポテンシャルエネルギー曲面。二つの角度パラメータ( $\theta, \phi$ )は右下図のように定義されている。三つの構造異性体は何れも鏡映面を持つが、 $C_s \rightleftharpoons C_{2v}$ の最低エネルギー経路に沿った異性化では中性 $\text{CO}_2$ 分子は $\text{CO}_2^-$ 面から $30^\circ$ 程度持ち上った構造を経て異性化する。

#### 4. 発表・出版業績または予定

佐伯, 佃, 永田 *Chem. Phys. Lett.* **340** (2001) 376.

佐伯, 佃, 永田 *Chem. Phys. Lett.* 投稿予定.

横山, 佃, 永田 *J. Phys.Chem.* 投稿予定.

永田 分子構造討論会, 00年9月東京.

分 E08 施  
 実 712,608  
 許 718,800

# 酵素系における炭化水素活性化に関する量子化学的研究

## Quantum Chemical Study on Hydrocarbon Activation in Enzymatic Systems

○吉澤一成 (京大院工)\*、塩田淑仁 (京大院工)、鈴木昭也 (京大院工)、康松潤 (京大院工)、立花正満 (京大院工)、湯村尚史 (京大院工)、香川恵永 (京大院工)

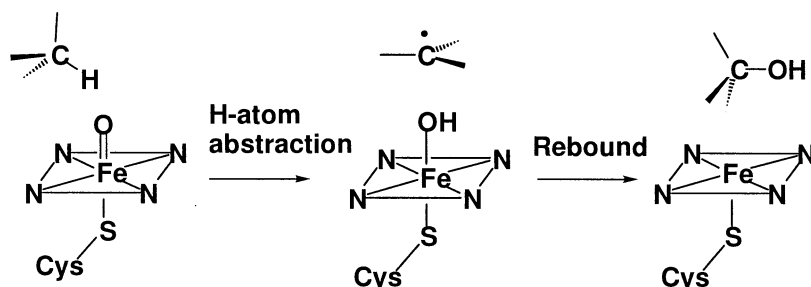
\*現所属：九大有機化学基礎研究センター

### 1. 研究目的・内容

シトクローム P450 は大気中の酸素分子を活性化し酸素原子 1 個をさまざまな基質に受け渡すモノオキシゲナーゼの一種である。P450 は不活性アルカンを生理的条件下で容易に水酸化する特異な機能を有する。P450 の活性種として鉄ヒドロパーオキシ種の可能性も提案されているが、一般には compound I と呼ばれる中間体 (鉄 4 価オキソポルフィリン  $\pi$  カチオンラジカル) が活性種であると考えられている。その反応過程では、基質の C-H 結合の開裂が律速段階と考えられ、速度論的同位体効果 ( $k_H/k_D$ ) の測定がその反応機構を解明するための鍵になる。70 年代初めには 2 以下の小さな  $k_H/k_D$  値が報告され、C-H 結合への協奏的酸素挿入機構 (オキセノイド機構) が提案された。その後 10 を越える大きな  $k_H/k_D$  値が報告され、Groves により酸素リバウンド機構と呼ばれるラジカル機構が提案されるに至った。これに対して、Newcomb らは高いひずみ構造を有するラジカルクロックと呼ばれる基質を用いて、ラジカル中間体の寿命が 80-200 fs と異常に短いことを見出し、ラジカル機構への疑問を投げかけている。Jones らはいくつかの基質の水素引き抜きにおいて P450 と  $^{\bullet}\text{O}^t\text{Bu}$  が互いによく似た  $k_H/k_D$  値を与えることを見出しているが、得られた値は 1.8 から 6.4 とかなり小さい。 $k_H/k_D$  値は水酸化のどの段階を見るかによって異なる値が得られ、実験方法の違いによっても得られる値は大きく異なる。

そこで基質の C-H 結合の開裂に伴う同位体効果について、理論計算からきっちりと検討しておくことが重要となる。

$k_H/k_D$  値は遷移状態理論から計算することができる。水素原子の質量は小さいから、水素引き抜き過程には量子力学的トンネル効果が効いてくる可能性がある。

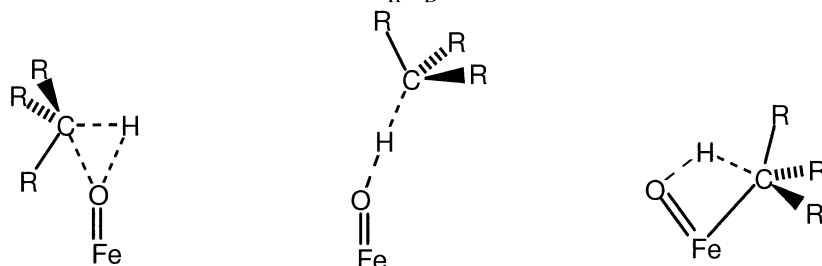


### 2. $\text{FeO}^+$ 種によるメタンの C-H 結合の開裂過程

鉄オキソ種による C-H 結合の開裂として、オキセノイド機構、直接的水素引き抜き機構、鉄と基質炭素の間に相互作用がある 4 中心型の水素引き抜き機構が提案されている。まず気相中で起こる最も単純な水酸化反応、 $\text{FeO}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Fe}^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ 、について考えよう。水素引き抜きに関して密度汎関数 (B3LYP) 計算により、図 1 に示す直接的水素引き抜きと 4 中心水素引き抜きの遷移状態が見つかった。4 中心の遷移状態は直接的水素引き抜きの遷

移状態よりもエネルギー的に有利である。いっぽう、オキセノイド機構の遷移状態は量子化学計算からは見つからない。

得られた  $k_H/k_D$  値は温度の低下とともに急激に上昇する。トンネル効果に対する Wigner 補正を加えると遷移状態理論から得られた値に比べて、 $k_H/k_D$  値はおよそ 1.5 倍になる。この種の反応ではトンネル効果は決定的な役割を演ずる。1 級、2 級、3 級炭素を同時に含む 2-メチルブタンの水酸化における位置選択性の理論的解析も行われている。



協奏的酸素挿入      直接的水素引抜き      4 中心水素引抜き

### 3. シトクローム P450 による C-H 結合の開裂過程

Shaik らは P450 による水酸化の反応機構を密度汎関数計算から調べている<sup>13)</sup>。我々も P450 による C-H 結合の開裂過程を詳細に調べ、速度論的同位体効果の解析を行っている。P450 の compound I モデルによるエタンの水素引き抜きの遷移状態は図 2 に示す典型的な直接引き抜きの遷移状態である。活性サイトがヘムの場合、鉄の配位環境は満たされており、鉄と炭素に結合のあるエネルギー的に有利な 4 中心の遷移状態をとることは実際上不可能と考えられる。エタンの水素引き抜きに関する  $k_H/k_D$  値として、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{D}$ ,  $\text{CH}_3\text{CD}_3$ , および  $\text{C}_2\text{D}_6$  の 3 種類を考え比較した。得られた  $k_H/k_D$  値は 3 種類の重水素体において大きく異なっており、300 K で 10 から 20 程度までばらつきがある。したがって、速度論的同位体効果は引き抜かれる水素原子だけでなくその他の部位にも大きく影響される。基質のどの位置を重水素化するか、あるいはどんな置換基が存在するかによっても  $k_H/k_D$  値は大きく変化する。

図 1 3 種類のアルカンの水素引き抜き機構。

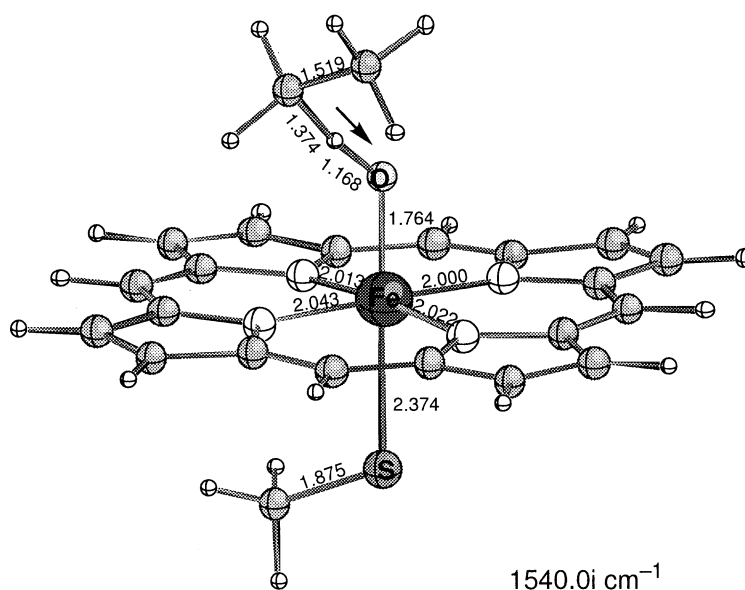


図 2 シトクローム P450 モデルによるエタンの水素引き抜きの 4 重項遷移状態。遷移状態の持つ虚数の振動モードも図示してある。

### 4. まとめ

生体化学反応における不安定中間体を実際に補足することは極めて困難なことを考える

と、その反応機構の解明に量子化学計算が重要な役割を果たすと期待される。

#### 4. 発表論文

"Methane to Methanol Conversion by First-Row Transition-Metal Oxide Ions:  $\text{ScO}^+$ ,  $\text{TiO}^+$ ,  $\text{VO}^+$ ,  $\text{CrO}^+$ ,  $\text{MnO}^+$ ,  $\text{FeO}^+$ ,  $\text{CoO}^+$ ,  $\text{NiO}^+$ , and  $\text{CuO}^+$ " Y. Shiota and K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12317-12326 (2000).

(2) "The Role of Orbital Interactions in Determining the Interlayer Spacing in Graphite Slabs" K. Yoshizawa, T. Yumura, T. Yamabe, and S. Bandow, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11871-11875 (2000).

(3) "Reaction Pathways for the Oxidation of Methanol to Formaldehyde by an Iron-Oxo Species" K. Yoshizawa and Y. Kagawa, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 9347-9355 (2000).

(4) "Kinetic Isotope Effects in a C-H Bond Dissociation by the Iron-Oxo Species of Cytochrome P450" K. Yoshizawa, Y. Kagawa, and Y. Shiota, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 12365-12370 (2000).

(5) "Direct Methane-Methanol and Benzene-Phenol Conversions on Fe-ZSM-5 Zeolite: Theoretical Predictions on the Reaction Pathways and Energetics" K. Yoshizawa, Y. Shiota, T. Yumura, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 734-740 (2000).

(6) "Femtosecond Dynamics of the Methane-Methanol and Benzene-Phenol Conversions by an Iron-Oxo Species" K. Yoshizawa, Y. Shiota, Y. Kagawa, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 2552-2561 (2000).

(7) "Vibronic Coupling and Jahn-Teller Effects in Negatively Charged Corannulene" T. Yamabe, K. Yahara, T. Kato, and K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 589-595 (2000).

(8) "Synthesis, Structure, and  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Dependent Catalytic Functions of Disulfide-Bridged Dicopper(I) and Related Thioether Copper(I) and Copper(II) Complexes" T. Ohta, T. Tachiyama, K. Yoshizawa, T. Yamabe, T. Uchida, and T. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **19**, 4358-4369 (2000).

(9) "Role of Vibronic Interactions in the Electronic Properties of a Silicon Cluster,  $(\text{SiH})_8$ " T. Kato, K. Yoshizawa, and T. Yamabe, *J. Chem. Phys.*, **113**, 2188-2198 (2000).

(10) "Formation of an Iron-Oxo Species upon Decomposition of Dinitrogen Oxide on a Model of Fe-ZSM-5 Zeolite" K. Yoshizawa, T. Yumura, Y. Shiota, and T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 29-36 (2000).

(11) "Two-Step Concerted Mechanism for the Hydrocarbon Hydroxylation by Cytochrome P450" K. Yoshizawa, T. Ohta, M. Eda, and T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 401-407 (2000).

(12) "Conversion of Methane to Methanol on Diiron and Dicopper Enzyme Models of Methane Monooxygenase: A Theoretical Study on a Concerted Reaction Pathway" K. Yoshizawa, A. Suzuki, Y. Shiota, and T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 815-827 (2000).

(13) "Vibronic Interactions in  $\{6\}$ - and  $\{18\}$ Hetero(A,B)annulenes" M. Tachibana and K. Yoshizawa, *Chem. Phys.*, **260**, 303-315 (2000).

(14) "An *Ab Initio* Study on the Structure and Reactivity of 1,4-Disilabenzene" S.-Y. Kang, K. Yoshizawa, T. Yamabe, A. Naka, and M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.*, **611**, 280-287 (2000).

(15) "Energetics for the Oxygen Rebound Mechanism of Alkane Hydroxylation by the Iron-Oxo Species of Cytochrome P450" K. Yoshizawa, Y. Shiota, and Y. Kagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 2669-2673 (2000).



(16) "Crystal Orbital Overlap Population Analysis of the Capacity Fading of Metal-Substituted Spinel Lithium Manganate  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ " A. Hasegawa, K. Yoshizawa, and T. Yamabe, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4052-4057 (2000).

(17) "The Electronic and Vibrational Structures of Iron-Oxo Porphyrin with a Methoxide or Cysteinate Axial Ligand" T. Ohta, K. Matsuura, K. Yoshizawa, and I. Morishima, *J. Inorg. Biochem.*, **82**, 141-152 (2000).

#### 解説・総説

(1) 「1次元および2次元電子系における2次摂動の効果」吉澤一成, 日本化学会誌, 443-449 (2000).

(2) "Two-Step Concerted Mechanism for Methane Hydroxylation on the Diiron Active Site of Soluble Methane Monooxygenase" K. Yoshizawa, *J. Inorg. Biochem.*, **78**, 23-34 (2000).

#### 招待講演

(1) "Theoretical Predictions for Hydrocarbon Hydroxylation by Iron-Oxo Species" The International Conference Biochemical Physics on the Frontiers of Centuries, 2000年4月, モスクワ, ロシア.

(2) "Theoretical Predictions on Alkane Hydroxylation by the Iron-Oxo Species of Cytochrome P450 and Methane Monooxygenase" The Pacificchem 2000 Congress, 2000年12月, ハワイ, 米国.

分 EPI 施

実 809,097

許 939,600

触媒メカニズムと励起分子ダイナミクスに関する理論的研究

Theoretical Study on the Catalytic Mechanism and  
Excited-Molecule Dynamics

○中井浩巳、河合正暁、馬場健、市川尚志、河村芳海、袖山慶太郎（早大理工）

## 1. 研究目的

本研究では、固体表面上で起こる触媒反応や励起分子が引き起こす現象を量子化学計算により検討し、そのメカニズムとダイナミクスを解明することを目的とした。以下にこの目的に従って行った研究のうち、(1) *ab initio* NO+MO 法による電子および振動励起状態の取り扱い、(2)イオン核生成のダイナミクス、(3)励起分子のメチル基内部回転運動、について報告する。

## 2. *ab initio* NO+MO 法による電子および振動励起状態の取り扱い

我々はこれまで、BO 近似に基づかない理論、*ab initio* NO+MO 法を発展させてきた。まず、HF 近似により核の軌道(NO)と電子の軌道(MO)を同時に求める方法(NO+MO/HF 法)を提案した。その際、分子全体としての並進運動を全ハミルトニアンから取り除くことが重要であることが示された[6]。NO+MO/HF 波動関数に CIS 法を適用すると、電子励起状態のみならず振動励起状態が求められることが明らかとなった[7]。図 1 は、 $H_2$  分子の基底状態( $v=0$ )および振動励起状態( $v=1, 2$ )の NO+MO/HF, CIS エネルギーが、核の基底関数(NBF)に対してどのような依存性を示すのかを表している。基底状態( $v=0$ )のエネルギーは、s 型の Gauss 関数を用いるだけで収束しているのに対して、振動励起状態( $v=1, 2$ )はそれぞれ p 型および d 型の関数が必要であることがわかる。これはちょうど、調和振動子の厳密解が  $v=0, 1, 2$  に対して s, p, d 型の Gauss 関数で表されることと対応している。

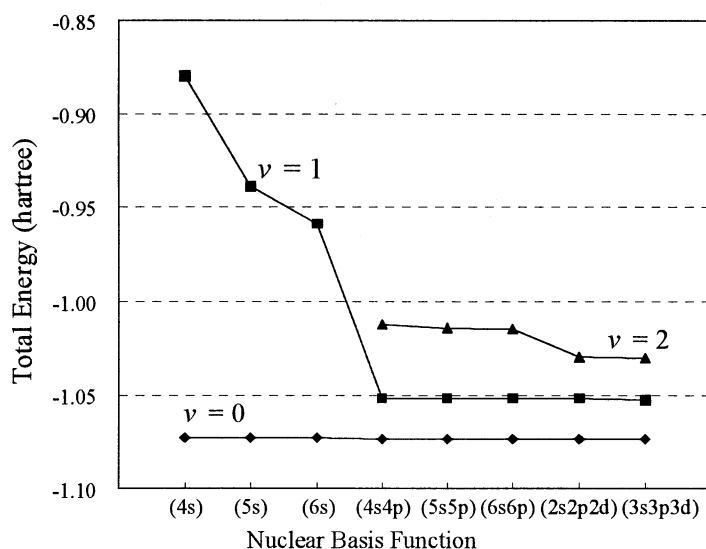


Fig. 1. NBF dependence of the total energies of  $H_2$  in the ground and vibrational excited states ( $v=0, 1$ , and  $2$ ) calculated by the NO+MO/HF and CIS methods.

Table 1. Vibrational and electronic excitation energies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) of  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ , and  $\text{T}_2$  calculated by the NO+MO/HF and CIS methods. Experimental data and the conventional MO/HF and CIS results are also shown.

Method	$\text{H}_2$			$\text{D}_2$			$\text{T}_2$		
	$\nu=0 \rightarrow 1$	$\nu=0 \rightarrow 2$	$S_0 \rightarrow S_1$	$\nu=0 \rightarrow 1$	$\nu=0 \rightarrow 2$	$S_0 \rightarrow S_1$	$\nu=0 \rightarrow 1$	$\nu=0 \rightarrow 2$	$S_0 \rightarrow S_1$
NO+MO/HF,CIS	4,655	9,406	106,556	3,549	7,026	107,628	2,929	5,843	108,043
MO/HF,CIS	4,488	—	110,052	3,174	—	110,052	2,594	—	110,052
Exptl.	4,161	8,087	91,700	2,994	5,869	91,697	2,465	4,849	91,696

表 1 は、 $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{T}_2$  分子に対して電子および核の基底関数に cc-pVTZ, (3s3p3d)を用いて NO+MO/HF, CIS 計算を行った結果である。これらは、電子・振動励起エネルギーともに実験値をまずまず再現している。比較として従来の MO 法の結果も示しているが、この場合電子励起エネルギーは CIS 計算により求め、振動励起エネルギーは調和近似に基づき、ポテンシャルカーブの曲率(Hessian)から求めている。その際、振動励起状態の波動関数はあらわに計算されない。一方、NO+MO/CIS 法は、電子励起状態と振動励起状態のエネルギーおよび波動関数が同時に求まるという特長を持つ。

$\text{H}_3^+$  分子に対しても、電子および核の基底関数に cc-pVTZ, (4s4p4d)を用いて NO+MO/HF, CIS 計算を行った。低い励起状態として縮退した  $E'$  状態と全対称な  $A_1'$  状態が得られた。これらの状態はいずれも核の励起が主配置であるので、差核密度図をそれぞれ描いた(図 2(a)-(c))。差核密度が増加した方向(白い部分)より、これらの3つの状態は図 2(d)-(f)の基準振動に対応していることがわかる。このように、NO+MO/CIS 法は基準振動解析にも有効な手段であることが示された。

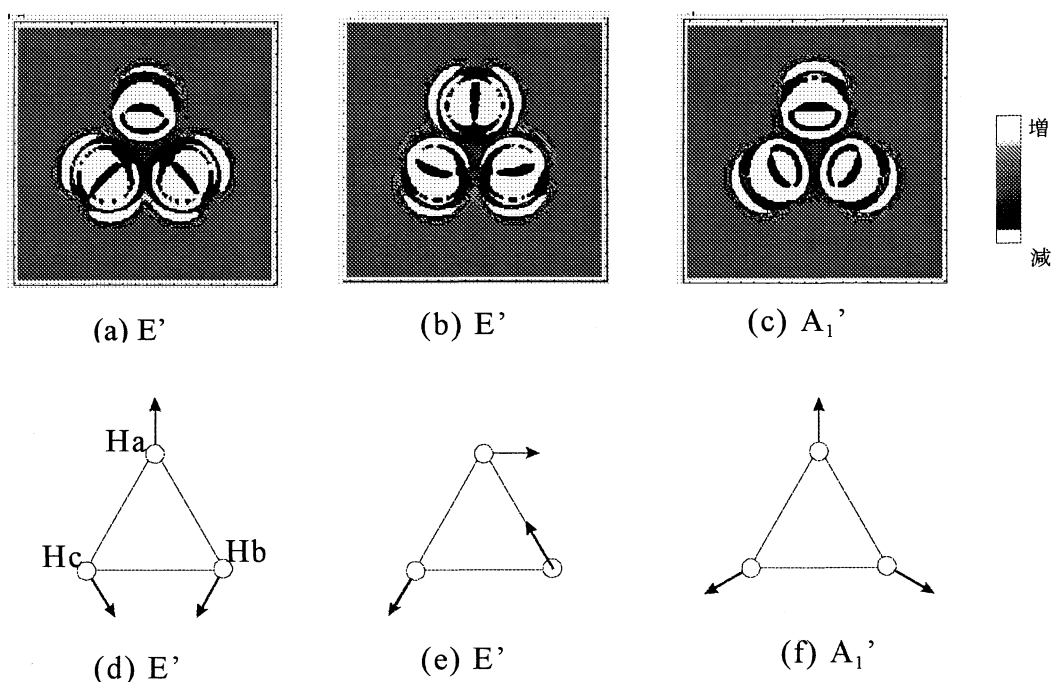
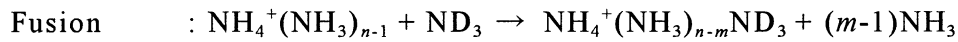


Fig. 2. Nuclear density difference maps for the three vibrational excitations of  $\text{H}_3^+$  (a)-(c) and schematic illustration for the three normal modes of  $\text{H}_3^+$  (d)-(f).

### 3. イオン核生成のダイナミクス

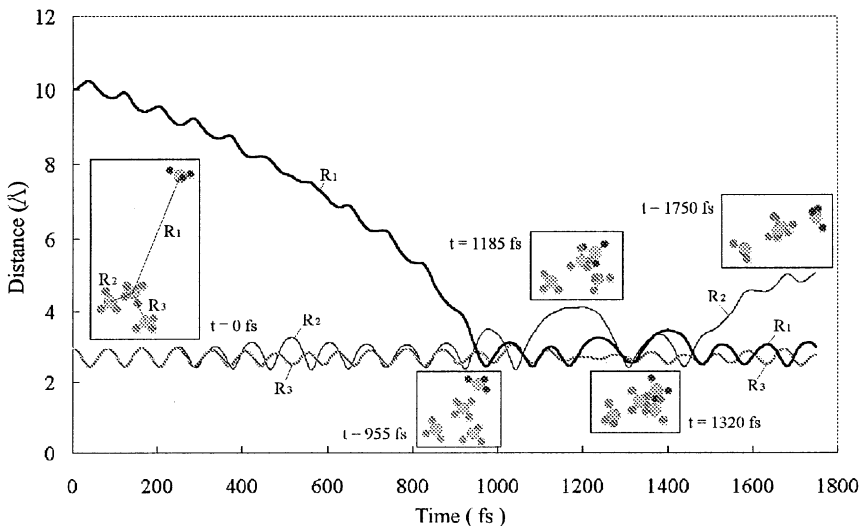
結晶成長は典型的な非平衡現象で、そのダイナミクスは必ずしも明らかではない。特に、イオン核生成は均一核生成と異なり、臨界核に達するまでのマイクロクラスターに準安定状態が存在することが知られており、その反応性が注目されている。理研の岡田芳樹博士らは、サイズ選別したアンモニアクラスターイオン  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$  と重水素でラベルしたアンモニアモノマー  $\text{ND}_3$  の衝突実験を行い、モノマーが取り込まれる Fusion と分解を引き起こす Evaporation が存在することを明らかにした。



さらに、衝突エネルギーの増加とともに、Fusion の反応断面積は指数関数的に減少するのに対して、Evaporation の反応断面積は徐々に増加し一定値に収束することも解明した。我々はこれまで、MO 計算のポテンシャルカーブを求めて衝突断面積を解析的に得る研究を展開してきた。本年度は、*ab initio* MD シミュレーションのプログラムを開発し、衝突から反応に至る全核生成過程のダイナミクスを検討した。図 3 は、まず  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_2$  と  $\text{ND}_3$  をそれぞれ安定構造に固定して、6(1+1)次元の問題として MD シミュレーションを行った結果である。これより衝突断面積( $\sigma_{col}$ )を見積ると、

$E_{col} = 0.1, 1.0$  eV でそれぞれ  $\sigma_{col} = 163, 57 \text{ \AA}^2$  とな

った。これは、速度が遅いと遠心障壁が小さくなるためである。 $E_{col} = 1.0$  eV の場合、クラスターの構造を反映して、 $x$  軸方向よりも  $y$  軸方向の方が遠くでも衝突が起こる。 $E_{col} = 0.1$  eV の結果は等方的で、配向変化が並進運動より速いことを示している。次に、クラスター内部自由度を  $\text{NH}_4^+, \text{NH}_3, \text{ND}_3$  単位で動きうる 6(3+1)次元の MD シミュレーションを行った。図 4 は、分子間距離の時間変化を表している。クラスター内部の二つの  $\text{NH}_3$  は初めほぼ等価に振動しているが、 $\text{ND}_3$  の接近とともに非等価になり、 $\text{ND}_3$  が衝突すると片方の  $\text{NH}_3$  と  $\text{NH}_4^+$  の距離が  $4 \text{ \AA}$  程度まで伸びる。この大振幅振動が



$t \approx 1500$  fs 以降の解離につながっている。これと入れ替わりに  $\text{ND}_3$  が取り込まれていることも興味深い。

Fig. 4. *Ab initio* MD simulation for the collision process between  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_2$  and  $\text{ND}_3$ .

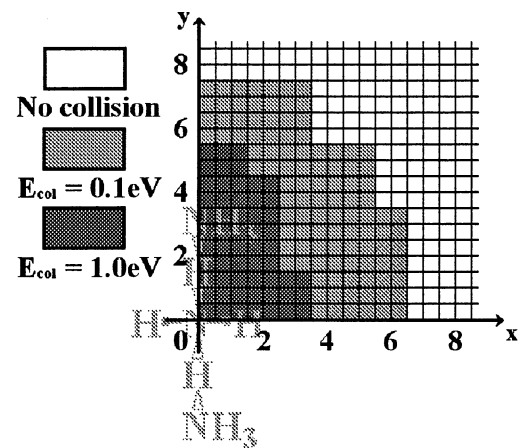


Fig. 3. Collision energy dependence of the collision cross section.

#### 4. 励起分子のメチル基内部回転運動

メチル基の分子内回転運動は、非共有結合に関する基礎的な問題から化学反応の初期過程を決定づける大振幅振動のひとつとしても多くの研究者によって研究されてきた。伊藤光男教授らは、置換トルエンの回転障壁が置換基の位置や種類、励起やイオン化によって大きく変化することを報告したが、そのメカニズムは謎であった。我々はまず、 $S_0 \rightarrow S_1$  励起による回転障壁変化のメカニズムを理論的に検討し、この変化が LUMO にみられる新しいタイプの超共役に由来していることを見出した。この超共役メカニズムによって、安定配向の変化や置換基効果が説明された [1, 4]。本年度はさらに、MO 計算のポテンシャルカーブを用いて、一次元回転子の Schrödinger 方程式を解き、メチル基内部回転準位とその波動関数を求めた。図 5 は、*o*-tolunitrile の蛍光励起スペクトル(a)と計算により求めた  $S_1$  状態の回転準位(b), (c)を示している。*o*-tolunitrile は低波数領域にピークが現れないため、実験的にはメチル基内部回転準位の帰属がなされていなかった分子である。実際我々の理論計算でも  $S_1$  状態の回転障壁が  $V_3 = 783\text{cm}^{-1}$  と非常に大きく、CC 環や C-H 結合の面外変角振動と同程度の波数領域であった。(b)と(c)のピークの高さは、それぞれ  $S_0$  状態の  $0a_1$ ,  $1e$  状態との Franck-Condon 因子により求めた。理論スペクトルのピークは、実験のスペクトルに見られる強度の弱いピークと良く対応していることがわかる。このように内部回転スペクトルの帰属においても理論計算が有効なことが示された。

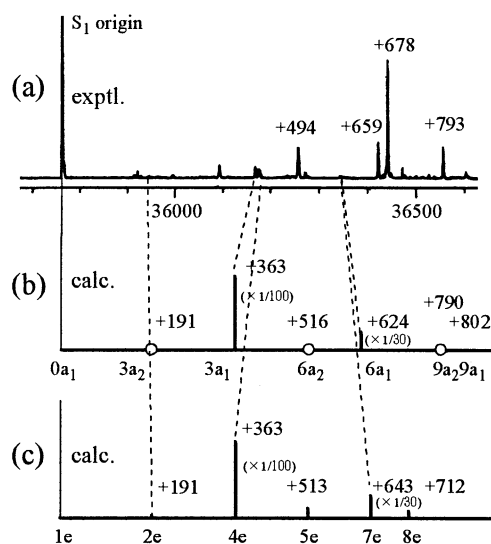


Fig. 5. Experimental and theoretical spectra for the methyl rotation in *o*-tolunitrile.

#### 5. 出版実績

- [1] “ $\pi^*$ - $\sigma^*$  Hyperconjugation mechanism on the rotational barrier of the methyl group (I): Substituted toluenes in the ground, excited, and anionic states” H. Nakai, M. Kawai, J. Chem. Phys., **113**, 2168-2174 (2000).
- [2] “Theoretical study on ammonia cluster ions: nature of thermodynamic magic number” H. Nakai, T. Goto, T. Ichikawa, Y. Okada, T. Orii, K. Takeuchi, Chem. Phys., **262**, 201-210 (2000).
- [3] “Ab initio molecular orbital study of the oxidation mechanism of hypophosphite ion as a reductant for an electroless deposition process” H. Nakai, T. Homma, I. Komatsu, T. Osaka, J. Phys. Chem. B, **105**, 1701-1704 (2001).
- [4] “ $\pi^*$ - $\sigma^*$  Hyperconjugation mechanism on the rotational barrier of the methyl group (III): Methylazabenzene in the ground, excited, and anionic states” Y. Kawamura, T. Nagasawa, H. Nakai, J. Chem. Phys., **114**, 8357-8363 (2001).
- [5] “Ab initio molecular orbital study on the reaction mechanisms of electroless deposition processes” T. Homma, I. Komatsu, A. Tamaki, H. Nakai, T. Osaka, Electrochimica Acta, in press (2001).
- [6] “Simultaneous determination of nuclear and electronic wave functions without Born-Oppenheimer approximation: Ab initio NO+MO/HF theory” H. Nakai, Int. J. Quant. Chem., submitted.
- [7] “Non Born-Oppenheimer theory for simultaneous determination of vibrational and electronic excited states: Ab initio NO+MO/CIS theory” H. Nakai, K. Sodeyama, M. Hoshino, Chem. Phys. Lett., submitted.

分	EP5 施
実	518,258
許	514,400

タンパク質構造の支配因子に関する理論研究

Theoretical Study on the Factors That Control the Structure of Proteins.

○岩岡道夫（東大院総合）

## 1. 研究目的・内容

タンパク質の立体構造をアミノ酸配列から予測しようという試みは多くの研究者によってなされてきたが、未だにその原理の解明は達成されていない。本研究では、タンパク質立体構造を予測するための新しい力場の開発を目標として、

- (1) 単一アミノ酸のポテンシャルマップの作成
- (2) タンパク質中におけるアミノ酸間相互作用の解析
- (3) フォールディングシミュレーション・プログラムの開発

を進めている。タンパク質の立体構造を支配する因子は、原理的に、単一アミノ酸自身の構造特性( $P_{\text{chain}}$ )とアミノ酸間に働く弱い相互作用( $P_{\text{inter}}$ )に分割して考えることができる。AMBERなどの従来力場では、経験的なパラメータを多用してタンパク質立体構造をよりよく再現することに主眼がおかれてきた。これに対して本プロジェクトの特徴は、それぞれの因子を非経験的に定義する点である。このことによって、タンパク質フォールディングの本質を明らかにできるものと考えている。

## 2. 研究方法・計算方法

5つのモデル分子(For-Gly-NH<sub>2</sub>, For-Ala-NH<sub>2</sub>, For-Tle-NH<sub>2</sub>, For-Aib-NH<sub>2</sub>, For-Pro-NH<sub>2</sub>)について、非経験的分子軌道計算により Ramachandran 型の2次元ポテンシャル面を求めた。計算は主として o2k の Gaussian98 プログラムを使用した。まず、HF/6-31G(d) レベルでモデル分子の二面体角 $\phi, \psi$ を15度ずつ変えながら構造最適化を用い、合計576個(For-Gly-NH<sub>2</sub>とFor-Aib-NH<sub>2</sub>はアキラルなので290個)の構造の組を得た。次に、HF/6-311++G(2d,2p)レベルでエネルギー計算を用い、真空中(あるいは気相中)におけるポテンシャルマップを作成した。また、溶液中におけるポテンシャルマップを求めるために、PCM法やI-PCM法を用いてエーテル中( $\epsilon = 4.4$ )、メタノール中( $\epsilon = 32.7$ )、水溶液中( $\epsilon = 78.4$ )のエネルギー計算も行った。

アミノ酸間相互作用の解析は、独自の解析プログラムを作成して、2つの構造セット(PDB全体およびPDB\_SELECT)について行った。本年度は、タンパク質中のイオウ原子に近接する原子の解析を行った。また、高精度の量子化学計算によって、得られた新規S...O相互作用のエネルギーおよび機構解析を行った。

次に、計算によって得られたポテンシャルマップと各原子の電荷を用いて非経験的分子

力場を作成し、これを用いて様々なポリアミノ酸分子のモンテカルロ・シミュレーションを行った。力場の構成は、 $P_{chain}$ として各アミノ酸の Ramachandran 型ポテンシャル、 $P_{inter}$ としてクーロン型の静電相互作用項とハードコア型の立体反発項を使用した。

### 3. 研究成果

#### (1) 単一アミノ酸のポテンシャルマップの作成

一例として、水中(I-PCM法)における For-Ala-NH<sub>2</sub> の Ramachandran 型ポテンシャルマップを図1に示す。 $\alpha$ 領域 ( $\phi = -75^\circ$ ,  $\psi = -60^\circ$ ) と  $\beta$ 領域 ( $\phi = -135^\circ$ ,  $\psi = 120^\circ$ ) にポテンシャルの安定領域が見られた。このことは、アラニンが水溶液中においてヘリックスやシートなどの2次構造を取り易いことを示している。同様な傾向は、グリシンや他のアミノ酸についても観測された。

水中のポテンシャルマップを真空中や低極性溶媒中のものと比較したところ、 $\alpha$ 領域や $\beta$ 領域の安定化には溶媒効果が本質的に重要であること、エーテル中(膜タンパク質や球状タンパク質内部の環境に対応)と水中(変性状態や球状タンパク質表面の環境に対応)とではポテンシャルマップの形状がそれ程大きくは変化しないことが明らかになった。また、低レベルの計算結果との比較から、用いる基底関数の違いは、溶媒効果の大きさに比べればほとんど無視できることも明らかになった。

#### (2) タンパク質中におけるアミノ酸間相互作用の解析

タンパク質中のイオウ原子の多くは、シスチン型の SSC タイプかメチオニン型の CSC タイプとして存在する。それぞれについて近接する原子の種類や方向性を詳細に検討した。その結果、いずれのタイプのイオウ原子についても  $S \cdots O$  相互作用の存在が見出された。相互作用の方向性から、酸素原子の  $\pi$ 軌道とイオウ原子上の  $\sigma^*$ 軌道との間の軌道相互作用が安定化に寄与

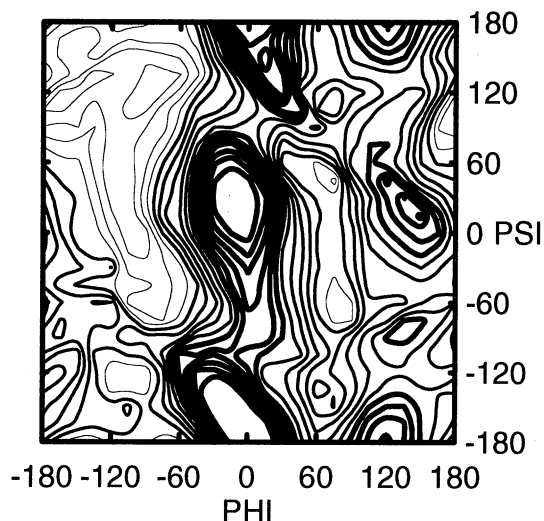


図1. 水中における For-Ala-NH<sub>2</sub> のポテンシャルマップ (I-PCM-HF/6-311++G(2d,2p)//HF/6-31G(d)レベル, 等高線間隔は 1 kcal/mol)

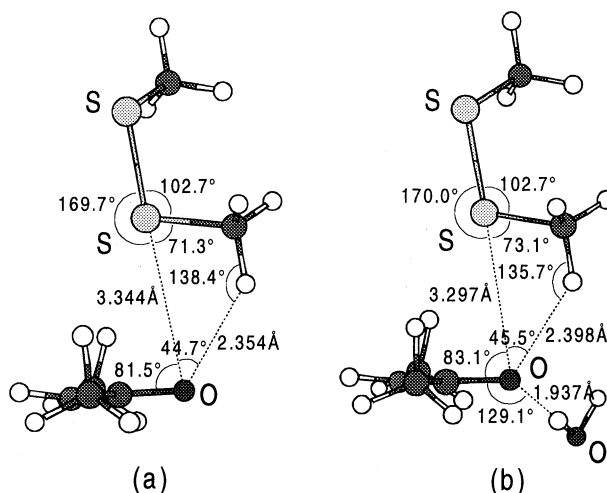


図2. タンパク質中の  $S \cdots O$  相互作用に関するモデル計算の結果 (MP2/6-31G(d)//MP2/6-31G(d)レベル). (a)  $CH_3SSCH_3-CH_3CONHCH_3$  錯体の最安定構造. (b)  $CH_3SSCH_3-CH_3CONHCH_3-H_2O$  錯体の最安定構造

していることが示唆された。 $S\cdots O$  相互作用の存在はタンパク質中ではこれまで知られておらず、タンパク質の新規安定化因子として興味深い。相互作用エネルギーを見積もるために、モデル系を用いて量子化学計算を行った。MP2 レベルの計算結果を図 2 に示す。得られた最安定構造はタンパク質中で見出された  $S\cdots O$  相互作用の構造的特徴をよく再現している。水分子を酸素原子に配位させることによって  $S\cdots O$  原子間距離が短くなったことより、共存する水素結合が  $S\cdots O$  をわずかに強めることが示唆された。また、 $S\cdots O$  相互作用と同時に  $CH\cdots O$  水素結合も相補的に錯体を安定化していることもわかった。 $S\cdots O$  相互作用の安定化エネルギーは共存する  $CH\cdots O$  水素結合を含めて約 3 kcal/mol であった。安定化機構としては、HF レベルでは錯形成をしなかったことより分散力の重要性が示唆された。

### (3) フォールディングシミュレーション・プログラムの開発

For-(Ala)<sub>4</sub>-Gly-(Ala)<sub>5</sub>-NH<sub>2</sub> について、水中(I-PCM 法)のポテンシャルマップを用いて 310 K でモンテカルロ・シミュレーションを行った結果を図 3 に示す。ランダムコイル状態からヘリックス構造(図 4)やシート構造(図 5)への協同的な相転移が観測された。このことは、水素結合項や分散力項などの経験的なパラメータを一切用いることなしに、タンパク質 2 次構造が非経験的に再現されたことを示している。タンパク質フォールディングのごく初期においても、今回のシミュレーション結果のようにランダムコイル状態から 2 次構造が部分的に生成したり消滅したりしながら、安定な構造をランダムに検索しているのではないかと考えている。

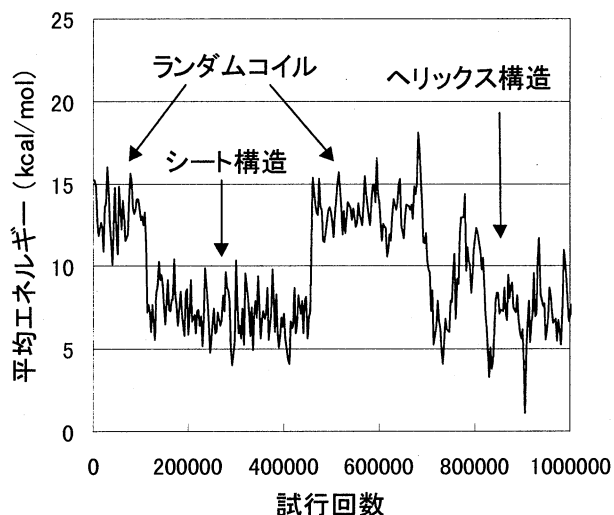


図 3. 水中, 310 K における For-(Ala)<sub>4</sub>-Gly-(Ala)<sub>5</sub>-NH<sub>2</sub> 分子のモンテカルロ・シミュレーションの結果

図 4 に示したヘリックス構造は 3<sup>10</sup> ヘリックスに近い構造であるが、 $\alpha$ ヘリックスや $\pi$ ヘリックスに似た構造も多く見い出され、ヘリックス構造は大きくゆらいでいることが推測された。For-(Ala)<sub>10</sub>-NH<sub>2</sub> のモンテカルロ・シミュレーション結果との比較から、グリシンはヘリックス構造を不安定化することが示唆された。

図 5 に示したシート構造では、Ala1-Ala6 部分がシート構造を形成し、残りの部分はランダムコイルに近い状態になっている。Gly5 は折り返しの次のアミノ酸として位置している。グリシンをポリアラニンに挿入することによって、シート構造が形成し易くなることがわかった。様々なポリアミノ酸分子についても、同様なシミュレーション解析を進めている。



今回のシミュレーションで用いた非経験的分子力場では、S···O 相互作用や CH···O 水素結合などを顕わに考慮していない。これらの相互作用を組み込むことによって、より信頼度の高い分子力場を構築できるであろう。

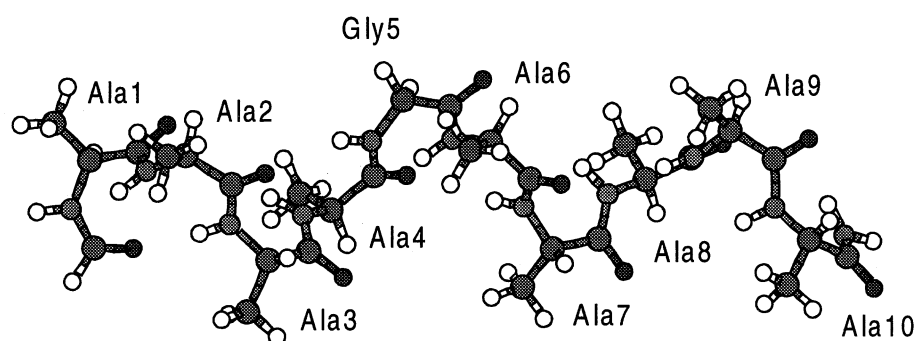


図4. 非経験的分子力場を用いて得られた For-(Ala)<sub>4</sub>-Gly-(Ala)<sub>5</sub>-NH<sub>2</sub> のヘリックス構造

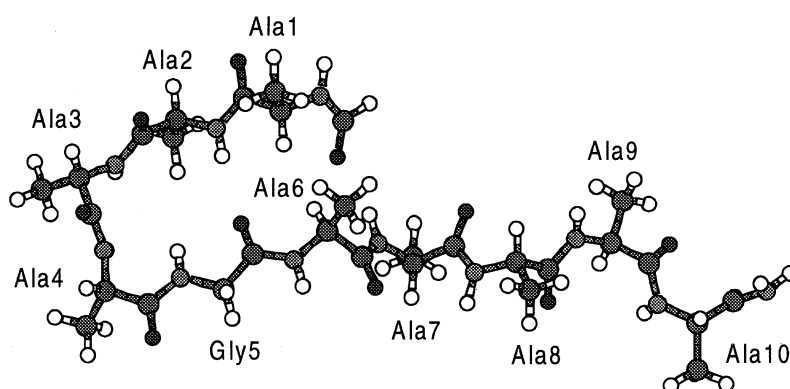


図5. 非経験的分子力場を用いて得られた For-(Ala)<sub>4</sub>-Gly-(Ala)<sub>5</sub>-NH<sub>2</sub> のシート構造

#### 4. 発表・出版実績または予定

##### [原著論文]

1. M. Iwaoka, S. Takemoto, M. Okada, S. Tomoda, *Chem. Lett.*, **2001**, 132-133.

##### [総説・解説]

1. 岩岡道夫, *化学と工業*, **2000**, *53*, 140-145.
2. 岩岡道夫, *化学*, **2000**, *55* (No. 6), 60-61.

##### [学会発表]

1. 岩岡・岡田・友田 蛋白合同年会東京 2000, 2000年6月, 東京.
2. 岩岡・岡田・友田 CBI学会ミレニアムシンポジウム, 2000年7月, 東京.
3. 岩岡・岡田・友田 日本生物物理学会第38回年会, 2000年9月, 仙台.
4. 岩岡・竹本・友田 第15回基礎有機化学連合討論会, 2000年9月, 京都.
5. 岩岡・友田 ゲノム情報科学第1回公開ワークショップ, 2001年1月, 東京.
6. 岩岡・竹本・友田 日本化学会第79春季年会, 2001年3月, 神戸.
7. 岩岡・竹本・友田 第1回日本蛋白質化学会年会, 2001年6月, 大阪 (予定).
8. 岩岡・友田 CBI学会 2001年大会, 2001年7月, 東京 (予定).

分	EP7 施
実	28,133
許	26,800

## 分極モデルポテンシャル関数を用いた生体分子の理論研究

Theoretical Study of Biomolecules by Polarizable Model  
Potential Function

○中川節子(金城学院大学)

### 1. 研究目的・内容

生理的 pH 下にあるタンパク質や核酸などの生体内巨大分子では、多くの化学基がイオン化しており、非常に複雑で不均一な静電場が形成されている。イオンに近接している部分では分極が誘起され、このことが構造的にも機能発現においても重要な意味を持つ場合がある。本研究では、生体分子シミュレーションで使用するための、分極可能モデルポテンシャルの開発を目指しており、ここでは特に、分極の異方性の強い平面分子である核酸塩基を取り上げ、多中心分極率の決定を行った。

### 2. 研究方法・計算方法

静電ポテンシャル最適化法では、分子軌道法計算から求めた分子表面の静電ポテンシャルを再現するように、点電荷パラメータを決定することが可能である。この方法を拡張して、多中心分極率パラメータを決定する分極一電子ポテンシャル(POP)最適化法を提案した。

(Nakagawa & Kosugi, CPL, 210 (1993) 180; Nakagawa, CPL, 246 (1995) 256; Nakagawa, CPL, 278 (1997) 272) 分子表面で点電荷フィールドをかけた場合とかけない場合の静電ポテンシャルの差から、分極一電子ポテンシャルを算出し、これを参照として分子の多中心分極率を最適化する方法である。分極一電子ポテンシャルの算出には、Gaussian98 を用い、POP 最適化には、開発したプログラム POPFIT を用いた。

### 3. 研究成果

分子分極率は、使用する基底関数と電子相関の導入によりかなり変化することが知られている。このため、電子相関が導入できて、比較的精度の良い計算結果を与える最小限の基底関数を選ぶ目的で、平均双極子分極率 ( $\alpha$ ) と異方性 ( $\Delta\alpha$ ) の計算を行った。ウラシル(U)、シトシン(C)、チミン(T)、アデニン(A)、グアニン(G)の5種類の核酸塩基について計算を行っている。表1には計算値とともに溶液中での実験値も示した。本計算において最も精度の高い値(MP2 または B3LYP/6-31++G(2d,2p))は、溶液中での実験値と必ずしも一致していないが、溶液中では分極率が幾分減少すると考えられる。基底関数としては、6-31G\*\*よりも

Table 1 Dipole electric field polarizability and the anisotropy in au

Calc. Level/ Basis set	$\alpha$					$\Delta\alpha$				
	U	C	T	A	G	U	C	T	A	G
HF/6-31+G*	60.5	66.0	71.3	83.7	87.4	41.9	42.3	44.7	55.2	59.4
MP2/6-31G**	55.4	61.1	66.8	76.4	81.4	49.5	56.4	51.7	69.4	76.5
MP2/6-31+G*	66.2	73.6	77.6	91.3	96.8	46.0	49.3	49.2	62.0	69.3
MP2/6-31++G(2d,2p)	68.7	76.1	80.7	94.2	-	45.5	49.3	49.4	63.0	-
B3LYP/6-31++G(2d,2p)	68.8	75.8	81.6	94.9	101.0	45.9	49.4	50.7	64.6	73.3
Experiment	-	69.5	75.8	88.4	91.8	-	-	-	-	-

diffuse な関数を含む 6-31+G\*の方が、かなり良い結果を示した。MP2/6-31+G\*では、最も精度の良い値にかなり近い分極率が得られている。また、分極の異方性も正確に再現される。

多中心分極率の決定には、POP 最適化法を用いた。POP 法では、点電荷フィールドを用い、生じた電子の分極の程度を分子表面における静電ポテンシャルの差として量子化学計算 (MP2/6-31+G\*) により評価して、最適化で多中心分極率を決定する。この方法では誘起双極子として、任意の多中心分極率を導入しうるが、表 2 に示したように、原子分極率 (isotropic polarizability) に加え、ボンド分極率 (anisotropic polarizability) を用いると、よりよい最適化結果が得られた。原子分極率のみでは、30%以上の逸脱を示すが、ボンドに沿った電子の分極を導入すると、20%程度におさまる。また、超分極率 ( $\beta$ ) の導入で更に良い結果が得られている。

表 3 には、原子分極にボンド分極率を加えた場合の多中心分極率を示した。原子分極率の内、塩基種が変化しても H は、1.6au O は 4.3au 前後の値を示している。C と N に関しては少し変動がある。O 原子を含まないアデニンでは C が最も低く、N が最も高い値を示している。ボンドに沿った分極は、N-H ではほとんど認められないし、C-H も低い値を示している。アデニンの C-C 以外は、C-C、C-N、C-O は互いにかかなり似た値を示している。経験的に求められた原子分極率やボンド分極率では、分子間におけるパラメータの移植性を仮定しているが、理論計算では、類似傾向をある程度示すことができたといえる。

以上に示したように、核酸塩基のような異方性の大きい  $\pi$  結合性平面分子においても、多中心分極率を決定することができ、分極可能ポテンシャルに応用することが可能となる。

Table 2 Root mean square deviations of polarized one-electron potentials

	iso+tani		iso		
	kcal/mol	%	kcal/mol	%	
$\alpha$	U	1.0	15	2.2	32
	C	1.4	20	2.4	34
	T	1.1	16	2.0	31
	A	1.6	21	2.6	34
	G	1.7	23	2.6	36
$\alpha, \beta$	U	0.8	12	2	30
	C	1.1	16	2.3	31
	T	0.8	12	1.9	29
	A	1.2	16	2.4	32
	G	1.4	19	2.4	33

Table 3 Multicenter polarizabilities in au

	isotropic polarizability				
	H	C	N	O	
U	1.80	5.35	0.91	4.28	
C	1.73	4.73	5.06	3.03	
T	1.35	4.59	2.24	4.39	
A	1.31	1.34	8.54	-	
G	1.62	3.66	5.34	5.5	
	anisotropic polarizability				
	C-H	C-C	C-N	C-O	N-H
U	0.5	10.3	9.5	13.7	0.5
C	2.4	10.2	11.5	15.7	-1.5
T	2.7	9.0	10.2	13.4	1.2
A	4.4	16.3	9.6	-	-1.6
G	3.0	7.1	11.8	12.0	-0.9

#### 4. 発表・出版実績または予定

1. 中川 理論化学討論会、2000年5月 東京。
2. 中川 理論化学討論会、2001年5月 仙台。
3. 中川 J. Phys. Chem. A, 104, 5281-5290 (2000).

分 E29 施  
実 3,669,732  
許 3,952,000

フラーレン、フラーレンポリマーの構造と電子状態についての第一原理的研究

First principles calculation for the geometric and electronic structures of fullerenes and polymerized fullerenes.

○岡田 晋 (筑波大), 中田恭子 (青学大), 若林克法 (広島大), 伊神正貫 (筑波大), 高木祥光 (筑波大)

## 1 研究目的・内容

炭素系ネットワーク固体はそのグローバルな結合ネットワーク構造の違いにより、局所的には3配位 ( $sp^2$ ) 炭素ネットワークであるにもかかわらず、多種多様な形態が存在することが知られている。これら、炭素  $sp^2$  ネットワーク物質は、そのネットワーク次元性に強く依存した電子構造を持つ。たとえば、炭素ナノチューブであれば、その1次元ネットワーク構造を反映した鋭いDOSのピークが観測され、フラーレンでは0次元ゆえに離散化されたエネルギーレベルが観測される。一方、これらの物質群は、各々を構成単位として固体相を形成し、階層構造を持つことも知られている。本研究では、フラーレン、ナノチューブ固体相の電子状態とエネルギー的安定性をその階層構造とネットワーク次元性に着目して詳細に調べる。特に、ナノチューブ固体において、その凝集化の電子状態に対する影響を占有状態のみならず、非占有状態に対しても明らかにする。また、最近合成が報告された  $C_{60}$  内包炭素ナノチューブのエネルギー論と電子構造を調べ、異なる次元性が混在したネットワーク固体の性質を解明する。

一方、3配位 ( $sp^2$ ) 炭素ネットワークはその端形状、欠陥に起因する興味深い電子物性を示す事が知られている。特に、有限幅のグラファイトリボンにおいて、その端形状が zigzag 型と呼ばれるものにおいて、端に極化した状態がフェルミレベルに出現し、非常に平坦なバンドを形成する。また、この平坦バンドの存在により、両端のスピンが分極する事がこれまでに報告されている。ここでは、グラファイトの端のみならず、同じ蜂の巣格子物質である、 $h$ -BN リボンとグラファイトリボンの界面において、界面局在状態が出現するかどうか、さらに任意の界面形状に於いてスピン分極が起こり得るかどうかを明らかにする。さらに、異なる幅をもつ二つのグラファイトリボンを接合した系のコンダクタンスの計算を行い、サイズ効果と端形状がコンダクタンスに及ぼす影響と局在状態との相関を明らかにする。また、ナノチューブ上の点欠陥がチューブの量子化されたコンダクタンスに及ぼす影響も明らかにする。

## 2 計算方法

密度汎関数理論に基づく、第一原理電子状態を用いて計算を行った。その際、局所密度近似 (LDA)、局所スピン密度近似 (LSDA)、スピン分極一般化勾配近似 (Spin-GGA) を系の特性に合わせて適用した。また、原子核ポテンシャルの記述には、擬ポテンシャル法を用い、内核の電子の影響を間接的に取扱った。波動関数の基底展開には平面波を用た。用いた平面はエネルギー換算で、フッ素にたいして 90Ry、炭素、ホウ素、窒素にたいしては 50Ry である。

一方、グラファイトリボン系ならびにナノチューブのコンダクタンスの計算に対しては強結合モデルを用いた再帰グリーン関数法に基づいて、ランダウア公式によって調べている。

### 3 研究成果

#### 3.1 ナノチューブの輸送現象

近年のナノテクノロジーの進展に伴いカーボンナノチューブの量子細線、単一電子デバイスとしての応用が実験、理論の両面から模索されている。これらナノスケール炭素系の物性を考える上で重要な役割を果たすのが、炭素の  $sp^3$  ネットワーク中に存在する様々な欠陥である。これまでに我々は、欠陥を持つナノチューブの輸送現象に注目し、この系では欠陥に局在した不純物準位の形成により、特異なコンダクタンスの量子化が生じる事を示してきた。今年度はこの系に、外部磁場をかけた場合の輸送現象について詳細な研究を行った。その結果、この系は磁場中においても欠陥のトポロジ的性質により、定性的に異なったコンダクタンスの振舞を示す事を見出した。またコンダクタンスの磁場に対する角度依存性を調べた所、特異なスケールリングが成り立つ事が分かった。有効質量近似による解析的手法により、これらの性質は磁場下で局在するランダウ波動関数の性質から理解可能である事を示した。これら特異なコンダクタンスの振舞は、炭素の  $\pi$  電子ネットワークに局所的な欠陥が存在する為に生じる。そこで次に欠陥を導入する一手段として炭素のフッ素化を考え、グラファイトシート表面にフッ素を吸着させた系の構造及び電子状態を解析した。フッ素吸着によりグラファイト中の炭素原子は  $sp^2$  から  $sp^3$  へと再混成を起こす。結果として、フッ素吸着サイトでは炭素が  $\pi$  キャラクターを失い、炭素の  $\pi$  電子ネットワークに欠陥が導入される。これらは、ナノスケール炭素系のフッ素化による物性制御の可能性を示す結果である。

#### 3.2 ナノグラファイトの輸送現象

ナノメーターサイズのグラファイト(ナノグラファイト)の  $\pi$  電子状態は、端の形状に大きく依存することが知られている。特にジグザグ型の端は、フェルミ準位近傍に、端に局在した状態(エッジ状態)を作る。一つのエッジ状態は、非結合性軌道の性質のため、電子輸送に寄与しない。しかし、ジグザグ端を平行にもつグラファイトリボンは、両方の端からくる2つのエッジ状態の結合・反結合相互作用によって、一つのチャンネルを与える。そこで我々は、ナノグラファイトリボンの電気伝導特性を、強結合模型を用いた再帰グリーン関数法に基づいて、ランダウ公式によって調べている。異なる幅をもつ二つのグラファイトリボンを接合した系の電子輸送特性を調べると、接合部に入射した電流が環電流が形成し、環電流が三角格子状に相関した状態(フラックス状態)が現れる。また互いに時間反転の関係にある2つのフラックス状態の重ね合わせによって、グラファイトリボン接合系では、コンダクタンスのフェルミエネルギー依存性に完全反射を示す反共鳴状態が現れることを、我々は指摘した。フラックス状態は、接合部分に強く現れ、外部電流によって駆動できることを示した。このナノグラファイトリボン接合系の特異な電子輸送特性は、将来電子デバイス素子として利用できる可能性がある。さらに我々は、ナノグラファイト接合系の電子輸送特性が、非対称な構造をもつ Aharonov-Bohm Ring 系の電子輸送特性と良く対応することを示した。また最近我々は、グラファイトリボンの電子輸送特性における格子欠陥のサイズと形状の効果を調べている。グラファイトリボンから、ある1つのサイトを中心に複数の原子を取り去った場合と、あるリングを中心に複数の原子を取り去った場合とでは、コンダクタンスのフェルミエネルギー依存性は定性的に全く異なる振る舞いを示すことが明らかになった。リボンから取り去った A 副格子サイトの数を  $N_A$ 、B 副格子サイトの数を  $N_B$  とし、両者の差を  $\Delta = |N_A - N_B|$  とすれば、 $\Delta = 0$  の場合には、シングルチャンネル領域で完全反射が現れない。しかし、 $\Delta \neq 0$  の場合には、シングルチャンネル領域で最大  $2\Delta$  個の完全反射共鳴が出現する。こ

の特性は通常の量子細線では見られないため、ナノサイズ炭素系における特異な電子輸送特性を物語っている。

### 3.3 フッ化グラファイトの構造と電子状態

現在、合成されているフッ化グラファイト、CF、C<sub>2</sub>Fの電子状態を密度汎関数法に基づく第一原理計算により調べた。その結果、フッ化グラファイト、CF、C<sub>2</sub>Fは、直接遷移型のギャップ構造を持っていることが分かった。これにより、フッ化グラファイト、CF、C<sub>2</sub>Fはレーザー光源としての応用が考えられることが分かった。また、その場合の波長はダイヤモンドの場合との比較により近紫外領域に位置することが分かり、工学の応用上大変有益であることが示された。

また、この発展として、現在のところ合成されてはいないがより炭素の組成比の大きな物質である、C<sub>3</sub>F、C<sub>4</sub>F、C<sub>5</sub>F、C<sub>6</sub>F、の電子状態を密度汎関数法に基づく第一原理計算により調べた。それによると、多少の構造依存性はあるものの、フッ化グラファイトは、炭素の組成比に対応して、直接遷移型のギャップ構造をもつ半導体から間接型のギャップ構造をもつ半導体に転移することを突き止めた。

今回フッ化グラファイトにおいて、明らかにされた直接間接型バンド構造転移は、以前より知られているAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Asなどの半導体で起きる直接間接型バンド構造転移とは本質的に異なるものである。というのは、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Asの場合、Alの量でバンド構造が転移する。つまり第3の原子種によってバンド構造の転移が起こるがフッ化グラファイトの場合は、純粋に炭素の組成比にのみ依存する。すなわち、この間接-直接ギャップ転位は全く新しい転位である。

### 3.4 h-BN-グラファイトヘテロシート

h-BNとグラファイトの界面において、h-BNリボン、グラファイトリボン各々のエッジ状態が混成することにより、新たな界面局在状態、すなわち“Border state”が出現する事を発見した。このborder stateは、一般的な界面状態と著しく異なり、その界面局在性を逆格子空間のある限られた波数領域においてのみ示し、その領域において平坦なバンドを形成する。さらに一般の界面形状の下で、border stateに起因する新たな物性、特に系の磁気的性質に着目し、BNCヘテロシートの電子状態計算を密度汎関数法理論を用いて明らかにした。ここでは、系のスピン状態を明らかにする為、局所スピン密度近似(LSDA)ならびに、スピン一般勾配近似(Spin-GGA)を用いた。その結果、B原子数( $N_B$ )とN原子数( $N_N$ )に差が出るような界面形状の下では、 $\Delta = |N_B - N_N|$ 個の分散の小さなバンドがギャップ中に出現し、シートは強磁性的基底状態を持つことが明らかになった。また、分極する電子スピンの個数は平坦なバンドの個数と一致し、その $\Gamma$ 点での空間分布は、h-BNとグラファイトの界面に沿って1次元的に広がっている事が明らかになった。

## 4 発表・出版実績

1. K. Wakabayashi, and M. Sigrist, Phys. Rev. Lett. Vol. 84, pp. 3390 - 3393 (2000).
2. C. Honerkamp, K. Wakabayashi, M. Sigrist, Europhysics Lett. (France), Vol. 50. no. 3, pp 368 - 374 (2000).
3. K. Wakabayashi and M. Sigrist, Proc. of 25th international conference on physics of semiconductor, Osaka, (2000).

4. K. Wakabayashi and M. Sigrist, *Physica B*. Vol.284-288, pp 1750 - 1751 (2000).
5. K. Wakabayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 340, pp. 7 - 12 (2000).
6. C. Honerkamp, K. Wakabayashi, and M. Sigrist, *Physica B*, Vol. 281-282, pp. 882-883 (2000).
7. Kyoko Nakada, Susumu Okada, and Masatsura Igami: *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, Vol. 340, pp. 389-394 (2000).
8. K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki and M. Sigrist, *Physica B*. Vol. 280, pp. 388-389 (2000).
9. S. Okada, A. Oshiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, pp. 4315-4317 (2000).
10. S. Okada, A. Oshiyama, and S. Saito, *Phys. Rev. B*, Vol. 62, pp. 7634-7638 (2000).
11. S. Okada, M. Igami, K. Nakada, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B*, Vol. 62, pp. 9896-9899 (2000).
12. S. Okada and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B*, Vol. 62, pp. R13286-R13289 (2000).
13. S. Suzuki, M. Kushida, S. Amamiya, S. Okada, and K. Nakao, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 327, pp. 291-298 (2000).
14. S. Okada, A. Oshiyama, and S. Saito, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, Vol. 25, pp 865-868 (2000).
15. S. Okada and A. Oshiyama, *Proc. of the 3rd Japan-Korea Joint Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations*, pp. 155 - 160 (2000) (invited).
16. M. Igami, T. Nakanishi, and T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* Vol. 70, pp. 481-491 (2001).
17. M. Igami, S. Okada, and K. Nakada, *Synth. Metals*, in press.
18. Y. Takagi, K. Kusakabe, and K. Nakada, *Synthetic Metal*, in press.
19. Y. Takagi, K. Kusakabe and K. Nakada: *Trans. of Mat. Res. Soc. of Japan*, in press.
20. Y. Takagi, K. Kusakabe and K. Nakada: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* in press.
21. K. Wakabayashi, *Phys. Rev. B*, submitted.

分	ER1	施
実	4,200	
許	28,000	

分子動力学シミュレーションに基づく自由エネルギー計算法による蛋白質と核酸の機能と物性の物理化学的研究

Physicochemical studies on functions and properties of proteins and nucleic acids by free energy calculation method based on molecular dynamics simulation

〇齋藤 稔 (弘前大理工)

## 1. 研究目的・内容

蛋白質や核酸のような巨大な生体高分子は、これまで、生物学の研究対象であった。しかし、近年、電子計算機の処理能力と計算方法の進歩のために、蛋白質や核酸は物理化学の理論家の研究対象となった。このプロジェクトの目的は、**蛋白質分子や核酸分子の機能と物性を、物理化学的な見地に立って理論的に解明すること**である。

すべての生物が水の存在下で生命の営みを行っていることから明らかなように、蛋白質分子や核酸分子は、水分子の存在する環境下で機能を発揮する。また、蛋白質分子は、それぞれに固有の立体構造を持ち、その表面上には正や負の電荷を持つアミノ酸が分布している。一方、核酸分子のバックボーンには、負電荷を持つリン酸基が連なっている。したがって、蛋白質や核酸のような生体分子を物理化学的に正確に取り扱うためには、それらを構成している電荷とそれらを取り巻く水溶液、更にそれらの間に働く相互作用を、理論計算に正しく取り入れる必要がある。

筆者は、蛋白質や核酸のような水中の生体高分子を、電荷間の長距離クーロン相互作用を正確に取り入れてシミュレーションをするためのプログラム (COSMOS90) を 11 年前に開発した。それまでは、蛋白質や核酸のシミュレーションは、真空中で (あるいは部分的に水分子を添付して)、そしてクーロン力をカットオフして行われていた。COSMOS90 では、独自の方法 (PPPC 法) によって遠方の電荷分布を粗視化することによって高速に高精度に計算している。水中の蛋白質や核酸をクーロン力をカットオフせずにシミュレーションすることによって、理論計算の信頼性は目覚ましく向上した。

蛋白質の重要な実験的アプローチの一つとして、アミノ酸置換の方法がある。蛋白質を構成している一部のアミノ酸を別なアミノ酸に置換して、蛋白質の機能と物性に対する影響を調べることによって、その蛋白質中でのアミノ酸の役割を明らかにする方法である。筆者は、COSMOS90 の開発とともに、シミュレーションの過程でアミノ酸を別なアミノ酸に置換するためのプログラム (PERTURB) とアミノ酸置換に伴って変化する自由エネルギーを定量的に計算するプログラム (FENE) を独自に開発した (1994 年)。

## 2. 研究方法・計算方法

このプロジェクトで用いるプログラムは、筆者が独自に開発した一連のプログラム (COSMOS90, PERTURB, FENE) である。まず、COSMOS90 を用いて蛋白質や核酸の分子動力学シミュレーションを行い、PERTURB を用いてアミノ酸置換 (あるいは塩基の置換) を行う、更に、これに伴う自由エネルギー変化を FENE により定量的に求める。この計算の過程で、計算結果を調節する任意パラメーターは一切無い。分子動力学シミュレーションに基づく力場 (Force field) は、UCSF の Kollman 等によって開発されたものを用いる。この力場は、彼らの論文やプログラム (AMBER) によって公にされており、客観的に評価されている。したがって、筆者の計算結果は、筆者が勝手に手を加えた力場に基づいていないのではない。



## 研究成果

### A. プログラムの高速化の成果

水溶液中の蛋白質や核酸は数万個の原子からなるため、高速アルゴリズムを用いていても、その計算量は膨大である。シミュレーションを更に高速に行うために、COSMOS90 を計算科学研究センターの VPP5000 (10 プロセッサ) 上で、ベクトル化と並列化により高速化した。その結果を下の表に示す。測定は、水中のアクチン一分子 (3万7千原子) の分子動力学シミュレーションを、一ステップ実行するに要する時間を秒で示している。

プロセッサ台数	スカラ性能 (秒)	ベクトル性能 (秒)
1	5.135	0.383
4	1.298	0.100
8	0.656	0.054
10	0.531	0.044

これらの結果から、次のことがわかる。ベクトル化による加速性能は、13.4 倍である。並列化による加速性能は、10 プロセッサで 8.7 倍である。したがって、VPP5000 のベクトル型並列計算機としての性能を最大限に引き出していることがわかる。もしも、筆者のプログラムで VPP5000 の 24 台のプロセッサが利用できるならば、計算スピードは更に 2 倍になるはずである。より大きな生体分子系への適用を可能にするためにも、VPP5000 を本来の並列スーパーコンピュータとして、高並列に運用することを希望する。

### B. 応用による成果

DNA 結合タンパク質である  $\lambda$ -repressor は、DNA の特定の塩基配列を認識して結合する。それらの塩基配列の一部である Thymine (T) を Uracil (U) に変更すると、結合自由エネルギーが 1.8 kcal/mol 減少して結合が弱くなることが測定で明らかになっている。T と U との違いはごくわずかであり、T のメチル基が U で水素になっている。それにもかかわらず、結合自由エネルギーの変化は大きい。計算結果を解析することにより、この理由を明らかにした。また、自由エネルギー計算のプロトコルを変えて行い、計算の信頼性をチェックした。計算で得られた  $\Delta\Delta G$  は 1.5 kcal/mol であり、実験値の 1.8 kcal/mol と良く一致した (以下の表を参照)。

Table.1 Binding free energy change due to T->U substitution,  $\Delta\Delta G$ , free energy changes of the association and dissociation states due to the substitution,  $\Delta G(A;T\rightarrow U)$  and  $\Delta G(D;T\rightarrow U)$ , and contributions of force fields to those free energy changes.

State	Total	Free energy components				
		vdW	Charge	Intra.	Angle	Bond
$\Delta G(A;T\rightarrow U)$	-1.06±0.37	0.51±0.59	11.14±0.18	-13.38±0.14	-0.12±0.21	0.82±0.19
$\Delta G(D;T\rightarrow U)$	-2.53±0.15	-0.72±0.37	11.02±0.14	-13.38±0.12	-0.24±0.01	0.74±0.08
$\Delta\Delta G$ Calc.	1.47±0.40	1.23±0.70	0.12±0.23	0.0±0.18	0.12±0.21	0.08±0.21
Exp.	1.80					

## 4. 発表・出版実績または予定

齋藤、皿井 PROTEINS 投稿予定

分 ER2 施

実 104,381

許 198,400

## 固液界面におけるウランの存在化学状態解明

### 2. ウラニルイオンの加水分解反応

## Speciation of Uranium at the Solid-Liquid Interface

### 2. Hydrolysis of Uranyl Ion

○津島 悟 (東大) 楊 天笑 (東大)

#### 1. 研究目的・内容

本研究の最終的な目標は、固液界面におけるウラニルイオン( $\text{UO}_2^{2+}$ )の存在状態を明らかにすることにある。それにあたっては量子化学計算を用いたウランの熱化学解析の精度を評価しておく必要がある。通常の溶液の状態でのウラニルイオンの加水分解反応のエネルギーの評価を行った。

#### 2. 研究方法・計算方法

計算は、量子化学計算コード Gaussian 98 を使用しておこなった。必要な ECP と基底関数は文献から引用し、入力として用いた。本研究では、ウランの構造やエネルギーの計算が比較的よい精度で求められるとされる B3LYP ハイブリッド密度汎関数法を用いて計算をおこなった。ただし、本研究で扱う系は閉殻系であるため、計算にはスピン軌道相互作用は考慮しなかった。計算に使用した基底関数は、U については Hay らの ECP を用い、O と H は構造最適化には 6-31G\*基底関数、エネルギー計算には 6-31++G\*基底関数を用いた。構造最適化の際には対象性に関する制約は加えなかった。計算された電子のエネルギーに、零点エネルギー、熱エネルギーの項を加えた。Gibbs の自由エネルギーは  $H = E + RT$ 、 $G = H - TS$ 、より計算をおこなった。エントロピー  $S$  は分配関数より計算をおこなった。以上のエネルギーは溶媒の影響を無視した真空中での分子のエネルギーである。そこで、Tomasi らの分極連続体モデル (Polarized Continuum Model, PCM)を用いた各分子の溶媒和(水和)エネルギーの計算をおこない、これを計算した分子のエネルギーに加えた。

#### 3. ウラニルイオンの水和数

本研究ではまず Gaussian 98 による Gibbs 自由エネルギー計算により、ウラニルイオンの水和数の評価をおこなった。既往の研究では、ウラニルイオンの水和数は5であることが示唆されていることから、本研究では水和数4, 5および6のウラニルイオンの計算をおこなった。

計算の対象としたウラニル水和物を以下に説明する。まず水和水5つが配位した  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ を考え、以下の3種類の構造の比較を行った。(1) 5つの水和水がウラニルイオンの第一水和圏にすべて配位、(2) 4つの水和水が第一水和圏に配位、1つの水和水が第二水和圏に配位、第二水和圏の水はウランに直接結合、(3) 4つの水和水が第一水和圏に配位、1つの水和水が第二水和圏に配位、第二水和圏の水は第一水和圏の水に水素結合。水和水6つが配位した  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ も考え、同様に3種類の構造の比較を行った。(1) 6つの水和水がウラニルイオンの第一水和圏にすべて配位、(2) 5つの水和水が第一水和圏に配位、1つの水和水が第二水和圏に配位、第二水和圏の水はウランに直接結合、(3) 5つの水和水が第一水和圏に配位、1つの水和水が第二水和圏に配位、第二水和圏の水は第一水和圏の水に水素結合。

本研究で、水和数4、水和数5、水和数6の3種類のウラニルイオンのエネルギーを直接比較しなかったのは以下のような理由による。まず、量子化学計算による溶液中の分子のエントロピーの計算は、いろいろと議論の残るところである。しかしながら、実際に重要なのは計算されたエントロピーの絶対値ではなく、反応前後のその差の値である。したがって、反応前後でエントロピーの変化がないような系を選ぶことで、エントロピーの計算値の不正確さに起因する誤差を最小におさえることができる。

表1に、溶液中における Gibbs 自由エネルギー、

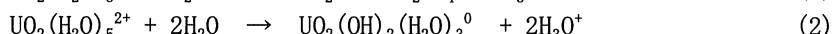
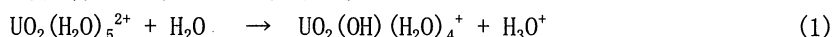
表1 気相および液相中での  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$  の解離エネルギー (kcal/mol)

Uranyl ion	気相 (0K, 0atm)	液相 (298K, 1354atm)
$\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-353.1	-58.3
$\text{UO}_2^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^{**}$	-341.5	-46.6
$\text{UO}_2^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^*$	-353.5	-54.9
$\text{UO}_2^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-349.9	-34.8
$\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^{**}$	-364.5	-48.9
$\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^*$	-374.1	-56.3

およびそれに基づく解離エネルギーの計算値を示す。この表より、 $\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{UO}_2^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^*$ 、 $\text{UO}_2^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^{**}$ 、 $\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{UO}_2^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^*$ 、 $\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^{**}$ の比較からは  $\text{UO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}^*$ が最も低い解離エネルギーをもち、したがって最も安定であることが示された。このことから溶液中では水和数 6 よりも水和数 5 が安定であることがわかる。以上の結果から、摂氏 25 度の常温常圧の条件下ではウラニルイオンの水和数は 5 が最も安定であることが示された。

#### 4. ウラニルイオンの加水分解反応

前節で説明したように、ウラニルイオンは赤道面に水和水を配位していることから、加水分解反応も実際には水和水からプロトンが抜ける脱プロトン反応といった方が正しい。したがって、本研究では第 1 および第 2 加水分解反応に関しては以下の反応



を考えた。プロトン  $\text{H}^+$ ではなく、プロトン  $\text{H}^+$ と水分子が結合したオキソニウムイオンを考えたのは、プロトン  $\text{H}^+$ を量子化学計算で扱うのは困難だからである。

表 2 に、298.15K、1atm での反応の自由エネルギー変化 $\Delta G$ を示す(第 1 列目)。ここでいう計算パラメーターの 1atm は気相での 1 気圧にしか対応せず、溶液中の 1 気圧は再現できていない。そこで、2 列目には圧力に関して補正を加えた計算結果を示す。この計算結果では圧力のパラメーターとして

表 2 ウラニルイオンの加水分解反応自由エネルギー変化(kcal/mol)

反応	$\Delta G_{298}^0$	$\Delta G_{298}$	$\Delta G_{\text{PCM}}$	$\Delta G_{298(\text{aq})}$	実験値
(1)	-25.0	-25.2	+24.9	-0.3	+7.1
(2)	+50.6	+50.5	-34.5	+16.0	+14.1

1354atm を用いた。これは、密度と圧力の関係式  $p = \rho_w RT$  より求めた。ここで  $\rho_w$  は常温での水の密度 997.02kg/m<sup>3</sup> をあらし。また、3 列目には PCM 法により計算した溶媒和(水和)エネルギーを示し、4 列目には水溶液中での反応の自由エネルギー変化(2 列目と 3 列目の和)を示した。一方、最後の列には実験値を示した。実験値と計算値を比較すると、計算値と実験値の間には約 10kcal/mol 程度の差があることがわかる。この主な理由は、PCM 法による溶媒和エネルギーの計算に起因すると考えられる。特に本研究では、溶媒和エネルギーの計算に気相中で(溶媒なしに)最適化した分子の構造を用いている。実際の分子の構造は「気相」と「液相」では異なるため、溶媒和エネルギーの計算に気相中の構造を用いることで、あまり精度の高い結果を得られていないと思われる。実際、計算された気相中での  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{H}_3\text{O}^+$ の溶媒和のエネルギーはそれぞれ-7.7 と-108.0kcal/mol であるが、実験により求められたこれらの分子の溶媒和エネルギーはそれぞれ-6.3 および-102kcal/mol である。このことは、計算された溶媒和のエネルギーには最低でも 5%程度の誤差は含まれていることを示している。溶媒和エネルギーは分子のチャージの大きさに強く影響を受けるため、反応(1)のようなチャージの変化を伴う反応の場合、誤差の積算の結果、系全体での溶媒和エネルギーの誤差は 10kcal/mol あるいはそれ以上に大きくなる可能性も考えられる。このことは、本研究で対象としたような系の計算の場合に、10kcal/mol 以下の精度を議論することは極めて難しいことを示唆している。さらに、本研究では、反応式の中においてプロトン  $\text{H}^+$ の代わりにオキソニウムイオン  $\text{H}_3\text{O}^+$ を用いた。しかし、プロトンも実際にはオキソニウムイオンの形で存在するだけでなく、もっと多くの水分子を配位していて、主には 4 つの水分子を配位して  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ のような形で存在する。水和したオキソニウムイオン  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  と、オキソニウムイオン  $\text{H}_3\text{O}^+ + n\text{H}_2\text{O}$  を比較すると、3.8 ~11.6 kcal/mol のエネルギー差があることが分かった。同様に水和した水酸基イオン  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  と、水酸基イオン  $\text{OH} + n\text{H}_2\text{O}$  を比較すると、2.8~5.5 kcal/mol ものエネルギーの差があることが分かった。このことから、ウラニルイオンだけでなく、プロトンや水酸基イオンなども、適当な大きさの水和圏を考慮した系を考えて計算しないと、反応エネルギーの絶対値を正しくは計算できないことがわかる。

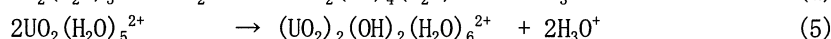
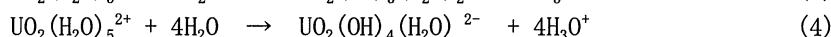
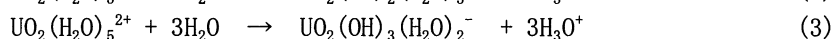
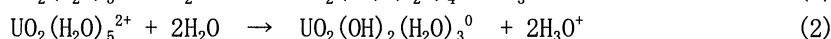
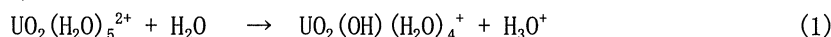
#### 5. ウラン(VI)の溶解度

前節では、ウラニルイオンの加水分解反応の反応自由エネルギー変化を第一原理的に計算する手法を紹介し、そこでは溶媒和エネルギーの計算精度や水和圏の取り扱いの問題などから、高い精度で $\Delta G$ の絶対値を予測することは困難であることが示された。そこで、本研究では、反応のエネルギーの絶対値の代わりに、

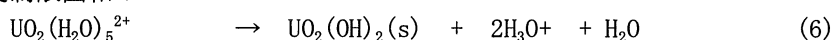
あるパラメータを変化させた際の反応の自由エネルギー変化( $\Delta G$ )の相対的な変化( $\Delta\Delta G$ )を議論することにした。これは、計算で求められた $\Delta G_{298.15}(\text{aq})$ は絶対値の精度はまだ十分ではないが、温度・圧力などの数種類のパラメータを変化させた際に求められる $\Delta G$ の相対的な変化( $\Delta\Delta G$ )は、いわゆる「誤差の相殺」によって比較的高い精度で得られると考えられるため、それを実験値に外挿させることは妥当であり、精度よく特定の条件下でのDGの予測を行うことができると考えられるからである。

本研究では、1:1, 1:2, 1:3, 1:4 および 2:2 の加水分解反応および溶解度制限固相  $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$  の溶解反応のみを検討に加えた。

加水分解：



溶解度制限固相：



ウラニルイオンはアルカリ pH 領域では炭酸錯体形成が顕著になることが知られており、溶解度の評価上もウラニル炭酸錯体の存在が極めて重要となる。しかし、ウラニル炭酸錯体の量子化学計算では、化学結合上最も重要な分子軌道である最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)及びそれらの近傍の分子軌道が正しく占有されないなどの問題が起きることが確認されている。このようなことが起きる理由は、まだ多くは明らかにされていないが、カウンターイオンの存在がウラニル炭酸錯体の分子軌道の形成そのものに大きな影響を及ぼしていることが示唆されている。また、強い負の実効電荷を持つ酸素を最外原子として持つ炭酸錯体の場合、最外酸素とこれに結合する水和水との間の分極、電荷移動、水素結合、を考慮に入れないと軌道計算が正しく行われない可能性も指摘される。このため、本研究では炭酸錯体形成反応は検討に加えていない。

本研究では、(1)～(6)の各反応の 298.15K、密度 997.02kg/m<sup>3</sup> (298.15K、1atm での水の密度に対応)での反応自由エネルギー変化 $\Delta G_{298.15}(\text{aq})$  (これには PCM モデルにより計算された溶媒和のエネルギーも含む)を B3LYP 法により求め、次に 370.00K、密度 960.37kg/m<sup>3</sup> (370.00K の飽和水の密度に対応)での $\Delta G_{370.00}(\text{aq})$ を求め、それらの差 $\Delta\Delta G$ を求めた。次に、実験で得られている 298.15K での反応自由エネルギー変化 $\Delta G_{298.15}(\text{exp})$ に $\Delta\Delta G$ を加えることで、298.15K のデータの 370.00K でのデータへの外挿を行った。これは、計算で求められた $\Delta G_{298.15}(\text{aq})$ は絶対値の精度はまだ十分ではないが、温度・圧力などの数種類のパラメータを変化させた際に求められる $\Delta G$ の相対的な変化( $\Delta\Delta G$ )は、いわゆる「誤差の相殺」によって比較的高い精度で得られると考えられるため、それを実験値に外挿させることは妥当であり、精度よく高温高压下でのデータが再現できると考えられるからである。

表 3 に反応 (1)～(5)の $\Delta G_{298.15}$ の実験データ、計算された $\Delta\Delta G$ ( $\Delta G_{298.15}(\text{aq}) - \Delta G_{370.00}(\text{aq})$ )及び、外挿により求められた $\Delta G_{370.00}$ の値を示す。計算された $\Delta\Delta G$ を見ると、温度・圧力の増加による影響はエネルギー的にはそれほど顕著ではなく、高々 1kcal/mol 程度であることが分かる。370.00K 飽和水の中では常温常圧の水の中よりも(1)～(3)の反応は 0.4～1.1kcal/mol 進行しやすく、一方(4)の反応はほとんど変化が無く、(5)の反応は 1.3kcal/mol 反応が進行しやすくなる。これには、以下のような解釈が成り立つ。一般的に高温高压下では中性分子(電荷を持たない分子)が好まれる傾向にある。その理由としては、①水の誘電率の大きな低下、②中性分子の生成は溶媒の自由度を下げるため系全体のエントロピーを増加させる、ことが挙げられる。このような解釈に基づくと、本研究における $\Delta\Delta G$ の計算結果も合理的な説明がつく。まず、(1)～(3)の反応は高電荷(+2)の分子がなくなる方向に反応が起きるため高温では反応がより好まれる。一方、反応(4)は+2の電荷を持つ分子がなくなり-2の電荷を持つ分子が生成する反応であるので温度の影響は殆どない。反応(5)は反応前後で分子数の変化があり、エントロピーが増大す

表 3 298.15K における U(VI)の加水分解反応の $\Delta G_{298.15}$ の実験値、基底関数 B3LYP/6-31++G\*\* レベルでの $\Delta\Delta G$ ( $\Delta G_{298.15}$ と $\Delta G_{370.00}$ の差)の計算値、および $\Delta\Delta G$ を $\Delta G_{298.15}$ の実験値に外挿して求められた $\Delta G_{370.00}$ (単位は kcal/mol)

反応	$\Delta G_{298.15}(\text{exp})$	$\Delta\Delta G$	$\Delta G_{370.00}$
(1)	+7.1	-1.0	+6.1
(2)	+14.1	-1.1	+13.0
(3)	+26.2	-0.4	+25.8
(4)	+45.0	±0.0	+45.0
(5)	+7.7	-1.3	+6.4

る方向に働くため高温高压で反応が好まれる。 $\Delta\Delta G$  を実験データ  $\Delta G_{298.15}(\text{exp})$  に外挿して求めた  $\Delta G_{370.00}$  も表 3 に示した。得られた  $\Delta G_{370.00}$  を元に、相互作用が均一な理想溶液を仮定した Gibbs 自由エネルギー変化と平衡定数  $K$  の関係式  $-RT \ln K = \Delta G$  を用いて平衡定数  $K$  を各反応について算出し、これより 298.15K、1atm 水および 370.00K 飽和水中への  $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$  の溶解度の pH 依存性曲線を求めた。その結果を図 1 に示す。図 1 中の 2 つの曲線を比較すると、地層処分の安全評価で実際に重要となる中性 pH 付近における溶解度は、370.00K 飽和水中では常温常圧水よりも 2 桁以上も高くなっており、温度・圧力の変化がウランの溶解度に極めて大きな影響を及ぼしていることが分かる。また、本研究ではウラン水酸化物のポリマー種として架橋ダイマーの  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  のみを検討に加えたが、370.00K 飽和水中では低 pH ではこのダイマー生成物  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  が最も支配的なイオンとなっていることが分かる。このことから、ポリマー生成反応が高温高压下におけるウランの溶解度を評価する上で重要であることが本研究により示された。

以上の結果より、本節において明らかにされた知見をまとめると、①高温高压下でのウラン水酸化物の溶解度は、常温常圧の場合より顕著に高くなる。②高温高压下では、ウランイオンの加水分解反応はポリマー生成がより重要となり、ポリマー生成物が支配的な存在化学形となる。また、全般的に中性分子（電荷ゼロの分子）が好まれる傾向が見られる。③ウランの熱化学データへの温度・圧力の影響は、水の誘電率の変化よりも主として系のエントロピーの変化により引き起こされている。

これらの結論より、ポリマーの存在により重点をおいた熱力学データベースの整備が、深部地下水でのウラン水酸化物の溶解度を把握する上で今後肝要となっていくと結論づけられる。

## 6. 結論

本年度の計算により明らかにされた知見をここにまとめる。

①Gibbs 自由エネルギーと溶媒和エネルギーの計算から、化学的に最も安定な  $\text{UO}_2^{2+}$  イオンの水和数を評価した結果、水和数 5 が最も安定であるとの結果が得られた。

② $\text{UO}_2^{2+}$  イオンの加水分解反応の反応自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) を B3LYP ハイブリッド密度汎関数理論に基づく量子化学計算により計算を行った結果、実験値とのある程度の一致は見る事ができた。しかし、(1)気相中で最適化された構造を用いた溶媒和エネルギーの計算、(2)不十分な水和圏の取り方、などの問題からその  $\Delta G$  の計算精度は高々 10kcal/mol 程度であると考えられる。今後は、イオンの水和圏をもっと大きく取っていくことで(第 2 水和圏、第 3 水和圏など)、(1)クラスターのサイズが大きいと溶媒和エネルギーは小さくなるので、溶媒和のエネルギーの精度の低さは相対的に重要性を失う、(2)水和圏を大きく取り込むことでイオンの分極や電荷移動や水素結合も充分に取り込め精度が大きく向上する、などにより精度の高い計算は可能になっていくと考えられる。

③量子化学計算により求まる Gibbs 自由エネルギーの相対的な変化 ( $\Delta\Delta G$ ) を用いて、常温常圧でのウラン水酸化物の溶解度曲線を、370.00K 飽和水中での値に外挿することを行った。その結果、(1)370.00K 飽和水中での溶解度は常温常圧へのそれより 2 桁以上高いこと、(2)高温高压下ではポリマー加水分解物の生成が重要となる、ことが明らかにされた。

## 7. 発表・出版業績

津島、鈴木 J.Mol.Struct. (Theochem) 529 (2000) 21-25

津島、楊、鈴木 Chem.Phys.Lett. 334 (2001) 365-373

津島、楊、鈴木 日本原子力学会誌 投稿中

津島、楊、鈴木 重元素 2000 国際会議 2000 年 6 月ジャン (フランス)

楊、津島、鈴木 放射性廃棄物処分再処理に関する日中ワークショップ 2000 年 4 月北京

楊、津島、鈴木 放射化学討論会 2000 年 9 月神戸

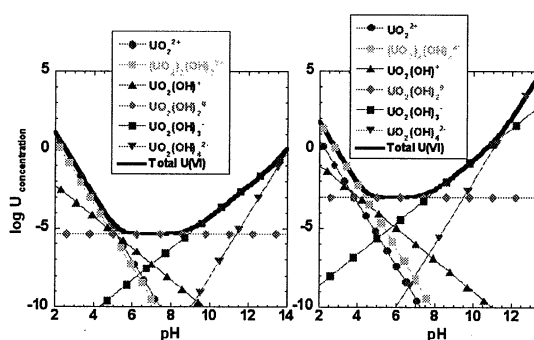


図 1 298.15K(左)および370.00K(右図)での  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  の溶解度曲線 (炭酸ガス圧ゼロを仮定)

分	ER5 施
実	5,785
許	12,000

## スピネル型マンガン酸化物系吸着剤の構造と反応

Structure and reaction of absorption substance of spinel type manganese oxide

(産総研四国センター) ○ 渡邊 秀和

### 1. 研究目的、内容

当研究室では、海水からリチウムイオンを選択的にくみ上げるスピネル型マンガン酸化物系吸着剤の開発を行なっている。核燃料などで使われる ${}^6\text{Li}$ は、天然に約7%含まれている。これを ${}^7\text{Li}$ から分離する際、海水など液相から吸着剤を用いてリチウムを取り出す場合、同位体交換反応 ${}^6\text{Li}_{\text{liq}}^+ + {}^7\text{Li}_{\text{solid}}^+ \longleftrightarrow {}^7\text{Li}_{\text{liq}}^+ + {}^6\text{Li}_{\text{solid}}^+$ が起きる。固相と液相とのあいだの同位体交換反応の平衡定数は、固相側と液相側の換算分配関数比 (RPFR)  $f_{\text{solid}}$ ,  $f_{\text{liq}}$  の比で近似される。(Biegleisen と Mayer の式)

$$K \approx \frac{f_{\text{liq}}}{f_{\text{solid}}}, \quad f = \prod_i \left( \frac{u_i^{(7)} e^{-u_i^{(7)}/2} (1 - e^{-u_i^{(6)}})}{u_i^{(6)} e^{-u_i^{(6)}/2} (1 - e^{-u_i^{(7)}})} \right), \quad u_i = \frac{h\omega_i}{k_B T}$$

本研究では、溶媒和リチウムクラスター  $\text{Li}^+(\text{Solv})_n$  についての換算分配関数比 ( $f_{\text{liq}}$ ) を ab initio 分子軌道法で算出し、液相側の ( $f_{\text{liq}}$ ) を見積もった。

### 2. 研究方法、計算方法

Ab initio 分子軌道法を用いて  $\text{Li}^+(\text{Solv})_n$  の構造を  $n = 6$  まで求め、基準振動数  $\omega_i$  を計算した。これを Biegleisen と Mayer の式に代入して、各サイズの  $f_{\text{liq}}$  を求め、外挿して液相中の価を見積もった。基準振動数は実験値を用いてスケーリングした。溶媒 Solv は、水、硫化水素、メタノールの3種類について計算し、比較した。プログラムは GAUSSIAN 98 を用いた。

### 3. 研究成果

3種類の溶媒とも、第1溶媒和圏に4分子の溶媒分子が結合した  $4+q$  構造 ( $\text{Li}^+(\text{Solv})_4 \cdot (\text{Solv})_{n-4}$ ) が最安定である。第2溶媒和圏の溶媒分子は、第1溶媒和圏の溶媒分子に水素結合で結合する。図1に  $\text{Li}^+(\text{Solv})_6$  の、最安定構造をしめす。酸素原子は  $sp^2$  混成軌道を作り、 $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  と  $\text{Li}^+(\text{MeOH})_n$  は、構造が類似している。硫黄原子は混成軌道を作らず、 $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{S})_n$  は違った構造になっている。また、Li-O 結合に比べて Li-S 結合は弱く、距離が長い。

図2に反応  $\text{Li}^+(\text{Solv})_{n-1} + \text{Solv} \longrightarrow \text{Li}^+(\text{Solv})_n$  の、反応エネルギーのサイズ依存 (最安定構造、質量数7のリチウムでゼロ点振動補正あり) を示す。サイズ  $n = 4$  までは、溶媒分子が直接リチウムに結合するのでサイズとともに減少するが、 $n \geq 5$  では、溶媒分子どうしが水素結合して第2配位圏を作るので、ほぼ一定になる。また、絶対値は、結合エネルギーを反映して、 $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  と  $\text{Li}^+(\text{MeOH})_n$  はほぼ同じ値であり、 $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{S})_n$  は値が小さい。

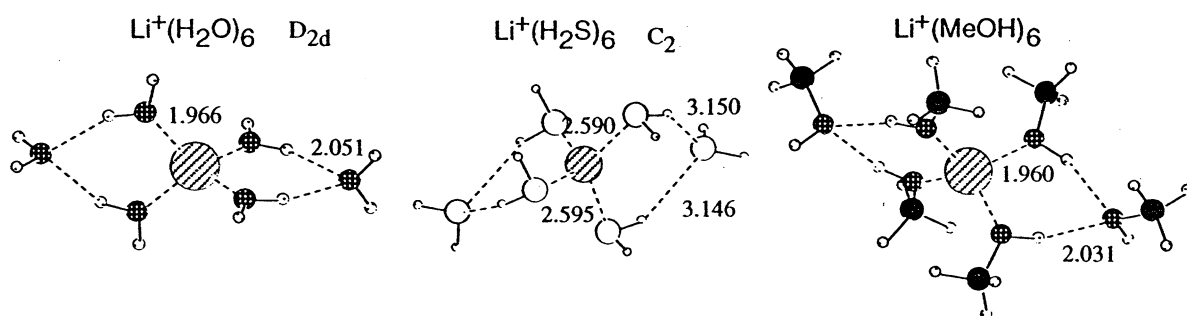


図1:  $\text{Li}^+(\text{Solv})_6$ の最安定な異性体の最適化構造。HF/6-31+G\*で計算。結合距離はオングストローム。

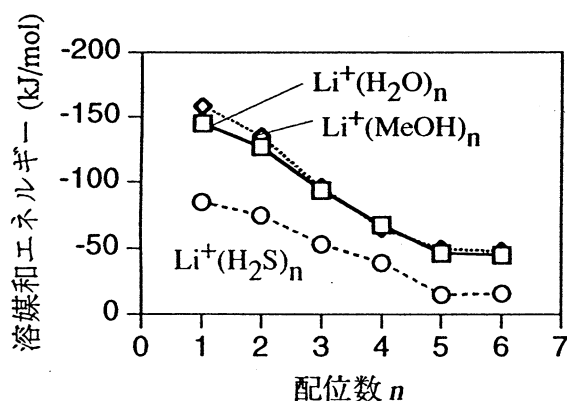


図2:  ${}^7\text{Li}^+(\text{Solv})_n$ の最安定構造の溶媒和エネルギー。HF/6-31+G\*で計算。ゼロ点振動エネルギーの補正あり。

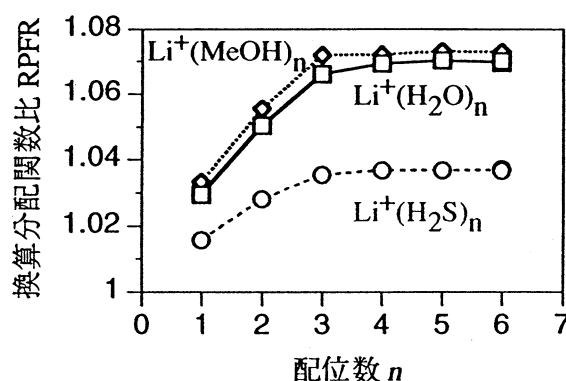


図3:  $\text{Li}^+(\text{Solv})_n$ の最安定構造の換算分配関数比。HF/6-31+G\*で計算。実験値を用いたスケールリングあり。

換算分配関数は、第1溶媒和圏の溶媒分子の数でほとんど決まってしまう。3+q構造と4+q構造が、ほぼ等しく最大になる。これは、直接同位体効果の効いてくる、リチウム-溶媒分子結合が重要であることによる。図3に、最安定構造の換算分配関数比のサイズ依存性を示す。サイズ  $n = 4$  以上で、第1溶媒和圏が飽和するので、換算分配関数比も一定値に収束し、溶液中の値とみなすことができる。 $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  と  $\text{Li}^+(\text{MeOH})_n$  はほぼ同じ値で約1.07、 $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{S})_n$  は値が小さく約1.04である。

#### 4. 発表、出版実績

渡邊、山地、加納、大井 日本化学会春期年会、2001年3月、神戸

渡邊、山地、加納、大井 化学反応討論会、2001年5月、博多

K. Yamaji, Y. Makita, H. Watanabe, A. Sonoda, H. Kanoh, T. Hirotsu, K. Ooi, *J. Phys. Chem. A* **105**, 602-613, (2001)

分 ER8 施  
 実 36,635  
 許 995,200

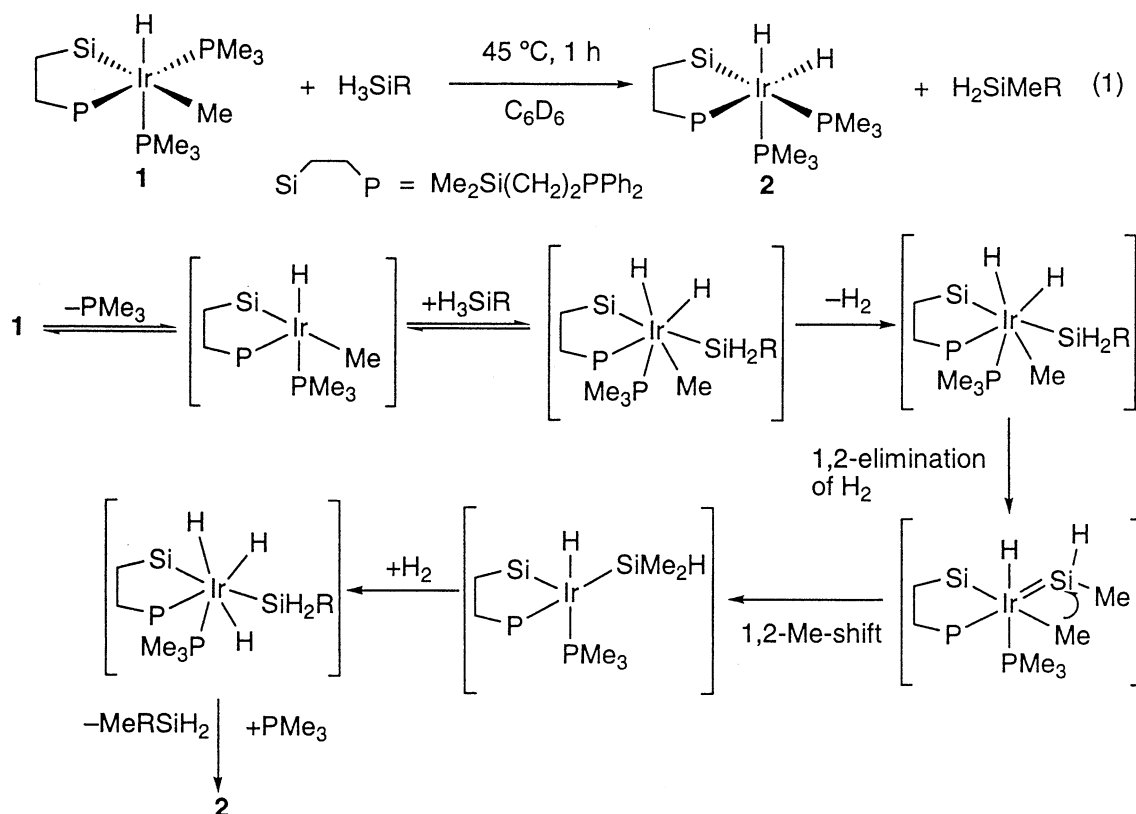
シリレン錯体を経由した有機ケイ素化合物の変換反応に関する理論的研究

Theoretical studies on the transformation of organic silicon compounds via silylene complex

○荻野 博 (東北大院理)、飛田博実 (東北大院理)、岡崎雅明 (東北大院理)

1. 研究目的・内容

遷移金属・ケイ素の間に2重結合を有するシリレン錯体は、ヒドロシランの触媒的変換反応における中間体と考えられ、その合成単離にむけて激しい競争となり、現在では、塩基により配位安定化されたシリレン錯体だけでなく、安定化を受けていないものも合成されている。しかしながら、合成単離を可能にするために、色々な安定化のための工夫がなされたために、単離されたシリレン錯体には、触媒サイクルで仮定されてきた反応性を示さないことがわかってきた。そこで我々は、シリレン錯体を実際の触媒サイクルにのっとった形で反応活性なままで発生させ、その反応性に重点を置いて研究を展開してきた。その結果、メチル(シリレン)錯体において、メチル配位子のシリレンケイ素への1,2転位が容易に起こることを明らかにした。この反応を式1に示し、可能な反応機構をスキーム1に示した。本年度は、昨年引き続きスキーム1の機構の妥当性について検討した。

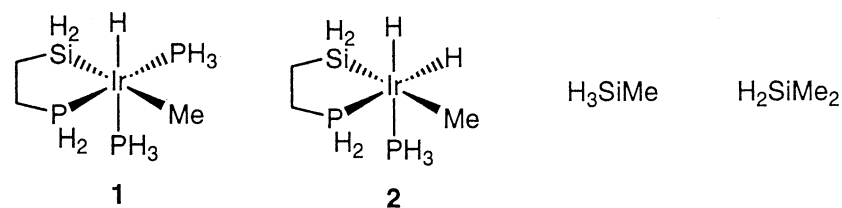


スキーム1. 錯体2のMeRSiH<sub>2</sub>の生成機構



## 2. 研究方法・計算方法

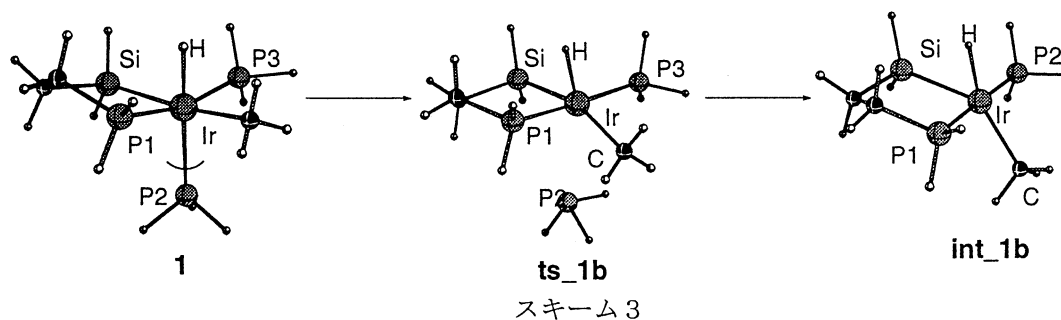
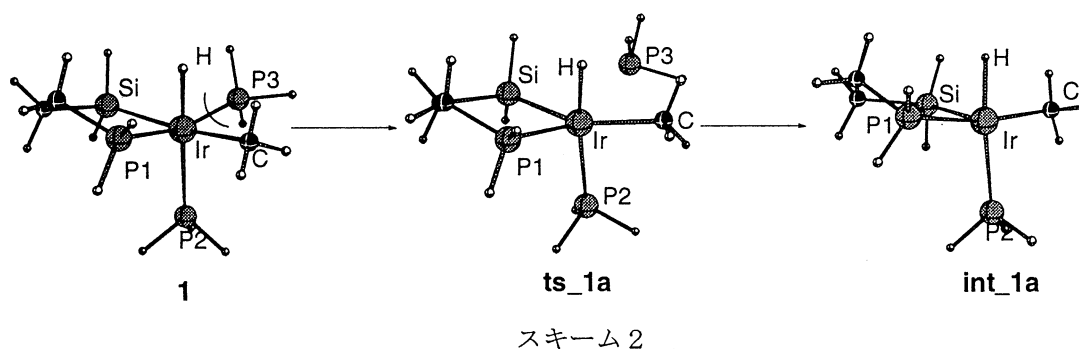
式1のモデル反応について、反応物、生成物、遷移状態の構造最適化は Gaussian98 を用いて、B3LYP 法により行った。また、式1の反応について以下のようなモデルを用いた。

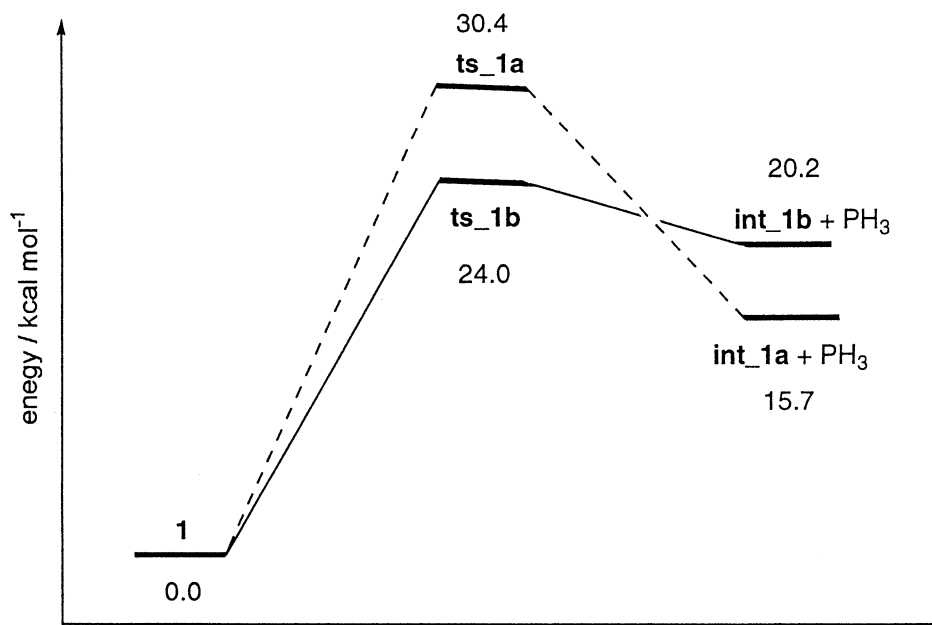


## 3. 研究成果

### A) ホスフィンの解離

錯体 1 からのホスフィンの解離について検討した。スキーム 2 にキレート環上のリンのトランス位にある PH<sub>3</sub> の解離の機構を示した。この段階は、吸熱的に進行し (+15.7 kcalmol<sup>-1</sup>)、+30.4 kcalmol<sup>-1</sup> の非常に大きい活性化エネルギーを有することがわかった。また、ヒドリド配位子のトランス位にあるホスフィンの解離は (スキーム 3)、同じく吸熱的に進行し (+20.2 kcalmol<sup>-1</sup>)、+24.0 kcalmol<sup>-1</sup> の活性化エネルギーを有する。この計算結果から、キレート環内のリンのトランス位にあるホスフィンが解離したほうが、熱力学的には有利なもの、活性化エネルギーと実際の反応条件 (50 °C) を考慮すると、ヒドリドのトランス位にあるホスフィンの解離が優先して起こることが予想される (スキーム 3)。このことは、ヒドリド配位子がホスフィン配位子よりもトランス効果が大きいことと一致する。





スキーム 4

## B) シリレン錯体の生成

スキーム 1 における重要中間体であるシリレン錯体の構造最適化を行った。

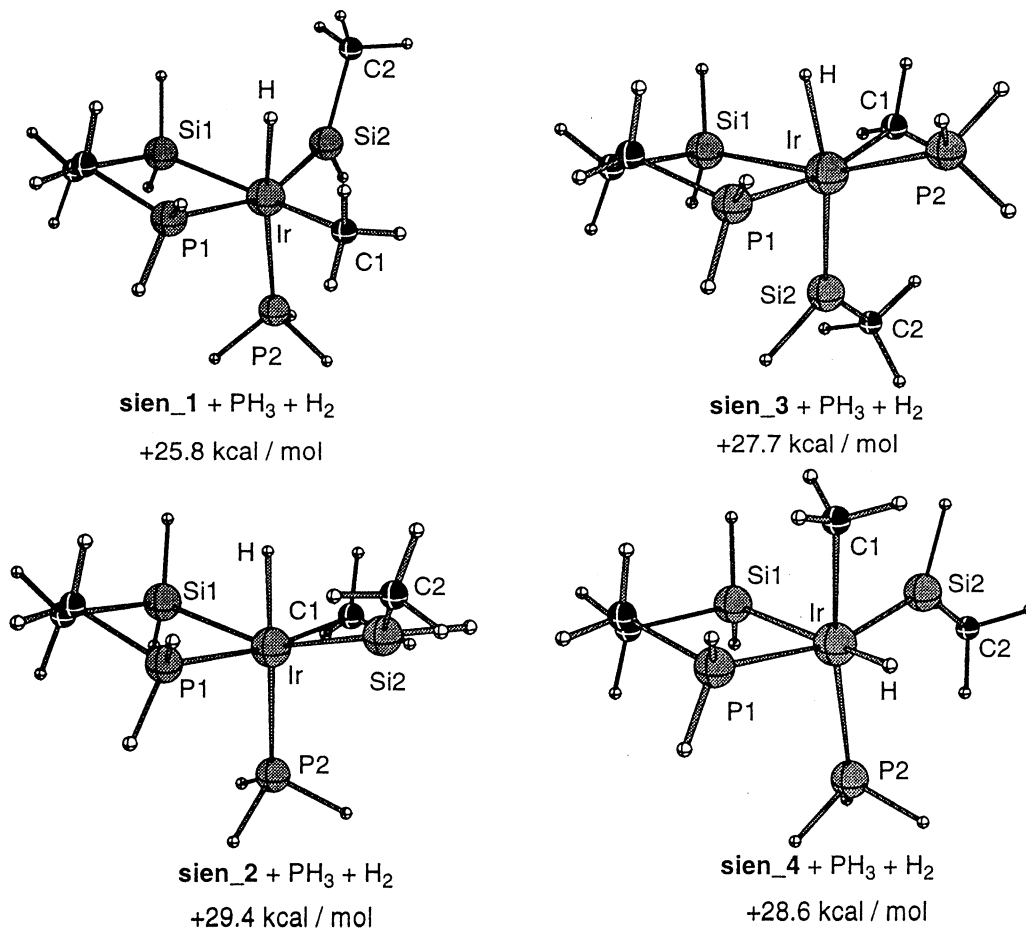


図 1 シリレン錯体の最適化構造

ここでは4種類の幾何異性体の最適化構造を示したが、いずれの場合にも、非常に不安定であり、反応条件とは一致しない。そこで系中に反応途中で発生する遊離のホスフィンの存在に着目した。一般にシリレン錯体は、アミンなどの塩基の配位を受けて安定化されることが知られている。ホスフィンで安定されたシリレン錯体 **sien\_1a** の最適化構造を図2に示す。このように塩基の配位をシリレンケイ素が受けることにより、かなりの安定化を受けることがわかった。

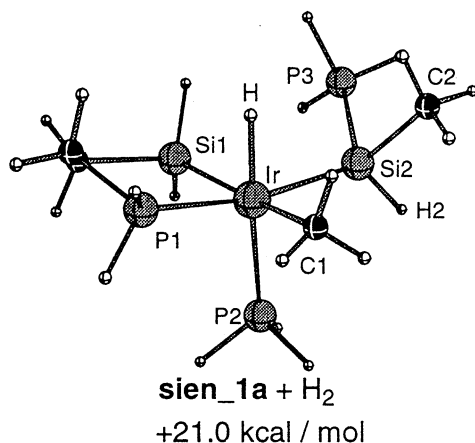
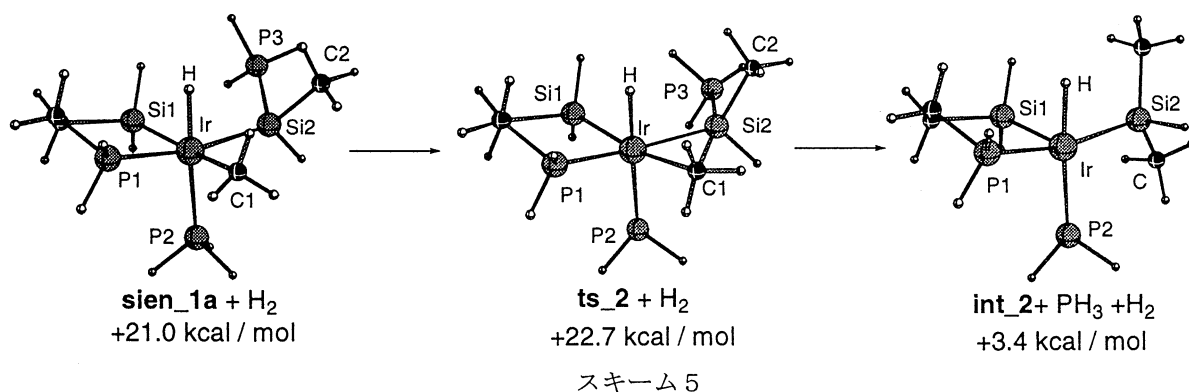


図2. ホスフィンで安定化されたシリレン錯体の最適化構造

C) 塩基で安定化されたメチル(シリレン)錯体におけるメチル基のシリレンケイ素への1,2転位反応

メチル基のシリレンケイ素への1,2転位によるケイ素-炭素結合生成反応の遷移状態と生成する中間体の最適化構造をスキーム5に示す。この転位反応における遷移状態 **ts\_2** では、中間体 **sien\_1a** からほとんど構造を変化させることなく、シリレンケイ素とメチル炭素が近づいており、その活性化エネルギーは、 $1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  と非常に小さくなっている。このことは、いったんメチル(シリレン)中間体が生成すれば、すぐさまメチル配位子がシリレンケイ素へ1,2転位し、発熱的に中間体 **int\_2** を与えることを示している。



今後は金属をイリジウムからロジウムへ帰ることにより、上述の反応を発展させ、アルカンとヒドロシランの脱水素カップリング反応へと応用していきたい。

4. 発表・出版実績または予定

大下内伸、岡崎雅明、荻野博、日本化学会第79春季年会、4B4 17 (2001).

分	ES4 施
実	356,751
許	354,800

高選択的有機化学・有機金属化学反応設計のための理論構築

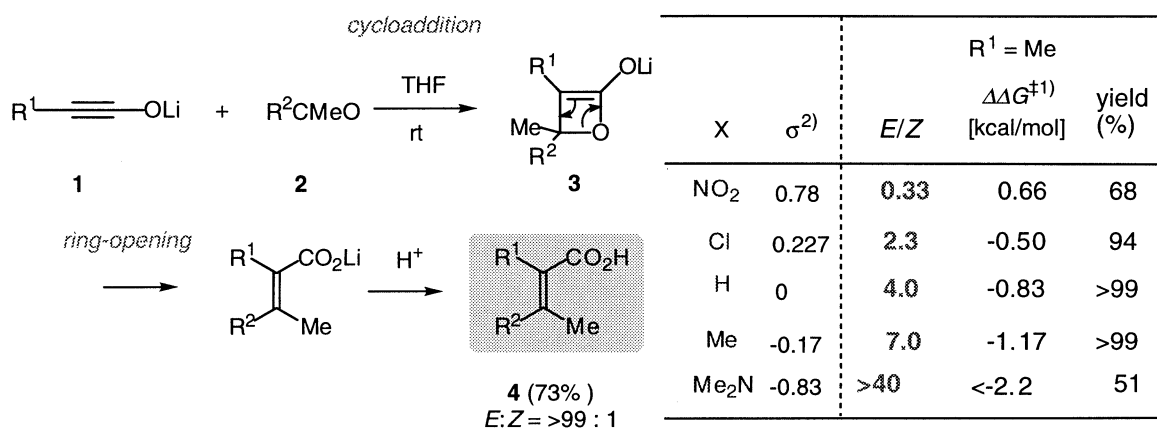
Theoretical Studies on Environmental-Oriented Organic and Organometallic Reactions

○森 聖治（茨城大理），  
新藤 充（徳島大医薬資源研セ）， 宍戸宏造（徳島大医薬資源研セ）

## 1. 研究目的・内容

本研究は、立体選択的有機反応での立体選択性発現の解明を中心とし、有機反応開発の基礎となる理論構築を行い実験へのフィードバックを容易にすることを目標とする。本年度は、オキセテン環の開環反応における立体電子効果について成果が出たので、報告する。

最近リチウムイノラートが高選択的なオレフィン合成に有用であることが新藤らによって見いだされた。（図1）



1)  $\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger_E - \Delta G^\ddagger_Z$  [kcal/mol].  $T = 298$  K. 2) Substituent constant of Hammett equation.

図1 リチウムイノラートとカルボニル化合物との反応機構および種々の *p*-置換アセトフェノン ( $R^2 = \text{XC}_6\text{H}_4$ ) との反応におけるオレフィンの幾何選択性の変化

イノラート **1** に対し種々の *p*-置換アセトフェノンおよびベンゾフェノン **2** を THF（テトラヒドロフラン）中室温で反応させた結果、与える四置換オレフィン **4** の立体選択性発現に立体電子効果が強く影響していることを明らかにした（図1右）<sup>1)</sup>。本研究では、立体電子効果の実験結果と理論計算から反応機構についての考察を行った。

## 2. 研究方法・計算方法

以上の計算は Gaussian 98 プログラムを使用し B3LYP hybrid 汎関数を使用した。計算は主に SGI Origin2000 上で行った。

基底関数として、6-31G(d)を用いた。無置換のオキセテンの環開裂反応の活性化エンタルピーは B3LYP/6-31G(d)レベルで 24.1 kcal/mol であり、実験値 24.3 kcal/mol に近い<sup>2)</sup>。フロンティア軌道解析には、B3LYP/6-31G(d)法で求めた構造に対し HF/STO-3G を用いて行った。

### 3. 研究成果

種々の置換基 R<sup>1</sup> を導入したイノラートについてケトンとの反応実験を行い、本反応における高い一般性を見出した。表 1 に示したように、*p*-置換アセトフェノンに対する反応で得られるオレフィンの選択性は、R<sup>1</sup> 基がメチル、ブチル基のいずれの場合においても、電子吸引基であるニトロ基を有する基質では *Z* 選択的であるのに対して、パラ置換基の電子供与性が強くなればなるほど *E* 選択性が向上することがわかった。

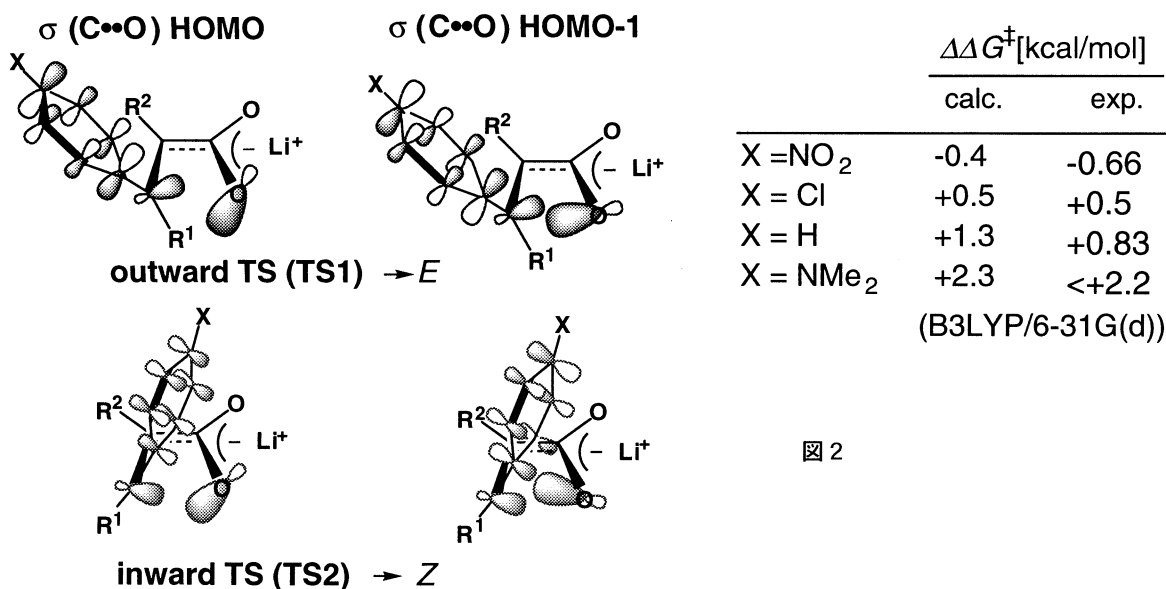


図 2

次に反応中間体とされるリチウム 2-オキセテノラート **3** の開環における遷移状態についての B3LYP 密度汎関数法計算を行ったところ、選択性の置換基効果がほぼ実験と一致した傾向を示した(図 2)。また生成物であるオレフィン **4** の Gibbs 自由エネルギー差を調べたところ、X = NO<sub>2</sub> では、遷移状態と異なり、*Z* 体の方が安定であることがわかった。この反応の *E/Z*-選択性が速度論支配であることを示唆している。選択性の理由を調べるため、分子軌道とそのエネルギーを HF/STO-

3G//B3LYP/6-31G(d)レベルで調べ各置換基で比較した。その結果、切断する C-O  $\sigma$  軌道の HOMO と HOMO-1 の双方に依存することがわかった。E 体, Z 体を与える遷移状態の HOMO と HOMO-1 軌道の概略図を図 1 の左, 軌道エネルギーを表 1 に示す。

Energy differences (TS2 - TS1) [kcal/mol]

X	NMe <sub>2</sub>	Me	H	Cl	NO <sub>2</sub>
$\sigma(\text{C-O})$ HOMO	+2.05	+5.99	+5.42	+4.89	+3.52
$\sigma(\text{C-O})$ HOMO-1	+3.96	-2.92	-3.55	-3.38	-5.12
Sum of above two	+6.01	+3.07	+1.87	+1.51	-1.60
$\Delta\Delta E^\ddagger(\text{TS2-TS1})$	+5.58	+2.36	+1.72	+1.03	-0.37

表 1 遷移状態における切断する C-O  $\sigma$  軌道の HOMO と HOMO-1 のエネルギーとその和(HF/STO-3G//B3LYP/6-31G(d)).

C-O  $\sigma$  軌道の HOMO, HOMO-1 のエネルギーだけを見ても, エネルギー差  $\Delta\Delta E$  との相関が現れないが, 両方のエネルギーの和とは相関をもつことがわかった。すなわち, HOMO, HOMO-1 とともに, X = NMe<sub>2</sub> ではベンゼン環部分の軌道係数が X=NO<sub>2</sub> に比べて小さいことから, X = NO<sub>2</sub> では X = NMe<sub>2</sub> に比べて HOMO (ベンゼン環部分の軌道とオキセテン C-O  $\sigma$  軌道とが逆位相) では Z 体を与える TS2 の方が不安定であるのに対して, HOMO-1 (ベンゼン環部分の軌道とオキセテン C-O  $\sigma$  軌道とが同位相) では TS2 の方が安定である。

以上, リチウムイノラートからオレフィンを生成する反応の幾何選択性は, オキセテン中間体の開環過程で決まり, 置換基依存性は開環過程の C-O  $\sigma$  結合の HOMO と HOMO-1 で決まることを理論的に明らかにした。

#### 参考文献

- 1) M. Shindo, Y. Sato, K. Shishido, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5443.
- 2) P. C. Martino, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5429.

#### 4. 発表・出版実績または予定

##### 論文

(1) Eiichi Nakamura, Masahiro Yamanaka, Seiji Mori, Complexation of Lewis Acid on Trialkylcopper(III) Species. On the Origin of  $\text{BF}_3$  Effects on Cuprate Conjugate Addition, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1826-1827.

(2) Seiji Mori, Eiichi Nakamura, Keiji Morokuma, Mechanism of  $\text{S}_{\text{N}}2$  Alkylation Reactions of Lithium Organocuprate Clusters with Alkyl Halides and Epoxides. Solvent effects,  $\text{BF}_3$  Effects, and Trans-diaxial Epoxide Opening, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7294-7307

(3) Seiji Mori, Atsushi Hirai, Masaharu Nakamura, and Eiichi Nakamura Correlation of Reactivities of Organocuprate(I) and Zincate(II) with d-Orbital Energies of Ate Complexes, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 2805-2809.

(4) Eiichi Nakamura, Seiji Mori, "Wherefore are thou Copper? Structures and Reaction Mechanisms of Organocuprate Clusters", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3750-3771.

##### 口頭発表

(1) 新藤, 佐藤, 森, 宍戸, 第78回有機合成シンポジウム, 2000年9月, 京都

(2) M. Shindo, Y. Sato, K. Shishido, Pacificchem 2000, December, 2000, Honolulu, USA

(3) 森, 新藤, 佐藤, 宍戸, 第79日本化学会春季年会, 2001年3月, 神戸

(4) 新藤, 佐藤, 森, 宍戸, 第78回有機合成シンポジウム, 2000年9月, 京都

(5) K. Shishido, K. Yuki, N. Satoyoshi, M. Shindo, Pacificchem 2000, December, 2000, Honolulu, USA

(6) S. Mori, E. Nakamura, K. Morokuma, Pacificchem 2000, December, 2000, Honolulu, USA

(7) S. Mori, T. Vreven, K. Morokuma, Pacificchem 2000, December, 2000, Honolulu, USA

分 ESB 施

実 200,315

許 566,000

分子性固体の構造と電子状態についての第一原理的研究

First principle calculation for the geometric and electronic structure of molecular solids

○鈴木修吾(筑波大)、雨宮聡(筑波大)、千田忠彦(筑波大)、広沢仁(筑波大)

## 1. 研究目的・内容

分子性固体はドナー分子・アクセプタ分子の組合せにより様々な物性を示すことが報告されており、多くの実験的研究がなされている。しかし、これらの物質は試料作成が困難であり未だ詳細には解明されていない。本プロジェクトの目的は未解明な分子性固体の物性を第一原理電子状態計算の手法により理論的に明らかにすることである。特に我々は本プロジェクトにおいてフラーレンに金属を内包させた金属内包フラーレンに関しての研究を行なった。金属内包フラーレンは、 $C_{60}$  結晶の格子間隔にアルカリ金属をドーピングするアルカリ金属ドーピングフラーレンなどの他のフラーレン化合物と同様に、超伝導性や強誘電性、非線形光応答性などが期待されるため、新しい電子材料の可能性を目指してその生成が試みられている。

〈 $La@C_{82}$ 〉

1991年の $La@C_{82}$ の生成・抽出の成功を契機に多種多様な金属内包フラーレンが生成・抽出されてきた。金属内包フラーレンの典型的なものは $C_{82}$ のケージ構造をもつため、Isolated Pentagon Rule (IPR)を満たす構造異性体は9つ考えられる。最初に生成・抽出された $La@C_{82}$ では電子スピン共鳴の実験で少なくとも2種類の構造異性体の存在が確認されている。また、近年、Maximum-Entropy Method (MEM)を用いたX線構造解析等により、構造異性体の1つは $C_{2v}$ 対称性のケージ構造をもっていることが明らかにされた。しかし、この $La@C_{82}$ 分子においてさえ、構造異性体の数の多さ、同じ対称性をもつ構造異性体の判別の困難さなどのため、生成される異性体の種類、構造は完全には確定していない。また、その固体相の研究はその生成・抽出の困難さのため、ほとんど進んでこなかった。しかし近年、Watanukiらは溶媒を含まない $La@C_{82}$ の単結晶の作成に成功し、その固体相のX線構造解析を行なった。このX線構造解析の実験によると、室温では $La@C_{82}$ 結晶は面心立方構造であり、格子定数は $15.78\text{\AA}$ である。しかし、この $La@C_{82}$ 結晶の電子状態に関する研究はほとんど行なわれておらず、金属であるのか絶縁体であるのかということさえも分かっていない。そこで本研究では、第一に $La@C_{82}$ 分子において実験で生成・抽出される構造異性体の構造を明らかにするため、NMRの実験で決定可能な非対称因子・核四極子結合定数のケージ構造依存性に注目し、理論的な面から構造決定に有用な情報を与える方法を提案する。第二に $La@C_{82}$ 結晶の電子状態を第一原理計算によって詳細に示し、その物性を予測する。

〈 $Eu@C_{60}$ 〉

近年、 $C_{60}$ へ金属を内包させたものが生成・抽出されはじめてきている。その一つが $Eu@C_{60}$ であり、その固体相の研究も近い将来に大きな展開を見せると期待される。しかし、 $Eu@C_{60}$ の物性は実験的にも理論的にも未解明の点が多い。特に $C_{60}$ に内包されるEu原子はどこに存在するのか、またその価数はいくつであるのか、スピンの状態はどうなっているのかという点は非常に興味深い。そこで本研究では、 $Eu@C_{60}$ 分子の構造・電子状態の特徴を明ら



かにする。さらにこの  $\text{Eu@C}_{60}$  の固体相での電子状態を詳細に調べる。

## 2. 研究方法・計算手法

本研究は岡崎国立共同研究機構計算科学研究センターの Fujitsu VPP5000 において我々が開発した第一原理計算プログラムを用いて行なった。本研究において我々は密度汎関数理論に局所スピン密度近似 (LSDA: local spin density approximation) を適用し LCAO (linear-combination-of-atomic orbitals) 法を用いた Full-potential、All-electron 計算を行なった。また、電子状態計算を行なう  $\text{La@C}_{82}$  や  $\text{Eu@C}_{60}$  に含まれる金属原子は原子番号が大きい、いわゆる重い元素であるため、相対論効果を無視することはできない。そのため本研究では相対論効果を考慮した計算手法として2つの方法を用いて計算を行なった。一つは Fully-relativistic な方法であり、もう一つは Scalar-relativistic な方法である。Fully-relativistic な方法とは完全に相対論の効果を取り入れた計算手法であり、Scalar-relativistic な方法とは Fully-relativistic な方法に近似を加え、スピン軌道相互作用を省略した手法である。本研究ではまずスピン軌道相互作用を含まない Scalar-relativistic 計算によって構造最適化・電子状態計算を行ない、これにより得られた最終的な結果を、Fully-relativistic 計算を行うことで確認している。また、構造最適化では共役勾配法を用いて計算を行なっている。この構造最適化においては分子の対称性などによる制限は一切行っていない。基底関数は数値基底を用い、さらに、物質中では原子軌道が孤立原子の原子軌道より局在化する効果を考慮するために中性原子の基底関数に正に帯電した原子の基底関数を加えた Double-basis 法を用いた。

## 3. 研究成果

### 〈 $\text{La@C}_{82}$ 〉

我々は本研究において、 $\text{C}_{82}$  ケージの対称性が  $\text{C}_{2v}$ 、 $\text{C}_2(1)$ 、 $\text{C}_2(2)$  の3種類の  $\text{La@C}_{82}$  分子の構造最適化・電子状態計算を行ない、その結果から  $\text{La@C}_{82}$  分子に関して以下の結果が得られた。 $\text{C}_{82}$  分子に La 原子を内包したことによるケージ構造の変化は小さい。しかし、La 原子を内包することにより、電子の運動エネルギーが大きく変化し、そのため3種類の分子の全エネルギーが変化することによって、 $\text{C}_{82}$  分子と  $\text{La@C}_{82}$  分子では全エネルギーが最も低い構造は異なる。また、いずれの分子の場合においても、La 原子が  $\text{C}_{82}$  分子に内包される反応は発熱反応である。 $\text{La@C}_{82}$  分子の La 原子の位置は中心からずれており、最近接炭素原子から約 2.6 Å の距離に存在する。この値は実験による値と非常によく一致する。この La 原子と最近接炭素原子は弱く結合し、室温では結合が切れてケージ内を La 原子が動いていると考えられる。 $\text{La@C}_{82}$  分子の電気双極子モーメントは3種類の分子のいずれの構造でも 2~3 D である。 $\text{La@C}_{82}$  分子は La 原子からほぼ3個の電子が  $\text{C}_{82}$  ケージに移動しており、 $\text{La}^{3+}@\text{C}_{82}^{3-}$  となっている。また、 $\text{C}_{82}$  ケージに電子が移動したことによって電荷の再配置がおこるため、 $\text{C}_{82}$  分子と  $\text{La@C}_{82}$  分子では電子が占有しているエネルギー準位が大きく変化する。 $\text{La@C}_{82}$  分子はスピンの分極しており、HOMO 準位に1個の分極したスピンが存在する。このスピンはケージ全体に広がっており、La 原子の周りには局在していない。我々の電子状態計算で得られたエネルギー準位は光電子分光実験によって得られているスペクトルを非常によく説明することができる。さらに、これまで困難であった  $\text{La@C}_{82}$

分子の異性体の構造決定に対して、理論的なアプローチから新しい方法を提案する。計算によって求められた3種類の  $\text{La@C}_{82}$  分子の核四極子結合定数・非対称因子はそれぞれ異なる値を示している。核四極子結合定数・非対称因子は分子の電荷分布の違いに非常に敏感な物理量であり、分子の電荷分布の対称性を強く反映している。この理論計算によって得られる核四極子結合定数・非対称因子の値と NMR の実験で得られるこれらの値を比較することで、 $\text{La@C}_{82}$  分子のケージ構造を決定できると考えられる。この方法は、 $\text{La@C}_{82}$  分子だけでなく他の金属を内包したフラーレンや、同じ対称性の構造異性体が多く存在する高次のケージ構造をもった金属内包フラーレンへの適用が可能である。

また、我々は構造最適化によって得られた  $\text{La@C}_{82}$  分子を用いて、分子の配向が  $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$  の異なる3種類の  $\text{La@C}_{82}$  結晶の電子状態計算を行ない、その結果から  $\text{La@C}_{82}$  結晶に関して以下のことを示した。配向が異なる3種類の  $\text{La@C}_{82}$  結晶のバンド構造、状態密度に定性的な違いは見られない。 $\text{La@C}_{82}$  結晶は  $\text{C}_{60}$  結晶と同様に、 $\text{La@C}_{82}$  分子の電子状態を強く反映した分子性結晶である。我々が行なった一電子近似の電子状態計算の範囲内では  $\text{La@C}_{82}$  結晶は金属である。ただし、Mott-Hubbard 型の絶縁体になっている可能性も否定できない。我々の計算によって得られたフェルミ準位近傍の伝導バンドのバンド幅は  $0.3\sim 0.4$  eV であり、これまでに報告されている面心立方構造の  $\text{C}_{60}$  結晶の伝導バンドのバンド幅と同程度の狭いバンド幅である。3種類の結晶においてフェルミ準位での状態密度の値にやや差が見られ、 $\langle 100 \rangle$ - $\text{La@C}_{82}$  結晶の状態密度が最も大きい値となっている。 $\text{La}$  原子の  $4f$ 、 $5d$ 、 $6s$  準位に由来するバンドはフェルミ準位から約  $1$  eV 上に混成して存在し、分散はほとんど無く平らなバンド構造となっている。3種類の  $\text{La@C}_{82}$  結晶の全エネルギーには最大で約  $0.9$  eV/molecule の差が生じる。このエネルギー差の原因は3種類の  $\text{La@C}_{82}$  結晶の電荷密度分布の違いによって電子の運動エネルギーに大きな差が生じるためである。つまり、 $\text{C}_{82}$  ケージ同士の電荷分布の重なりが大きく、電子が広がっている結晶と電荷分布が分子に局在している結晶で、運動エネルギーに差が生じ、これが全エネルギーに差となって表れている。 $\text{La@C}_{82}$  分子同士の電気双極子モーメントの方向の違いによるエネルギーの差は非常に小さく、電気双極子による電気双極子相互作用が結晶に与える影響は小さい。

$\langle \text{Eu@C}_{60} \rangle$

我々は本研究において、 $\text{Eu@C}_{60}$  分子の構造最適化、電子状態計算を行ない、その結果から  $\text{Eu@C}_{60}$  分子に関して以下の結果が得られた。 $\text{Eu}$  原子と  $\text{C}_{60}$  ケージの中心との距離は  $1.2$  Å であり、最近接の炭素原子からの距離は  $2.6$  Å である。 $\text{Eu@C}_{60}$  分子の生成熱は約  $3$  eV であり、 $\text{Eu}$  原子は  $\text{C}_{60}$  ケージ内で安定に存在する。また、 $\text{Eu}$  原子は  $\text{C}_{60}$  ケージの中心と六員環、もしくは五員環の中心との軸上のどちらの位置でも、ほぼ等価に存在する。 $\text{C}_{60}$  ケージには六員環が  $20$ 、五員環が  $12$  あるのでこれらの合計  $32$  箇所を自由に動きまわる可能性がある。 $\text{Eu@C}_{60}$  分子の電気双極子モーメントは約  $1.9$  D であり、 $\text{H}_2\text{O}$  分子の電気双極子モーメントと同程度であった。 $\text{Eu@C}_{60}$  のエネルギー準位において、 $\text{C}_{60}$  では  $3$  重縮退していた  $t_{1u}$  準位は、2種類の準位に分裂することが分かった。これは縮退の無い1つの準位とそれよりエネルギーの低い2重縮退の準位である。さらにエネルギーの低い2重縮退の準位は、下向きスピンのエネルギー準位の方が上向きスピンのエネルギー準位よりも低いことが分かった。そのため、 $\text{Eu}$  原子の最外殻の  $6s$  準位にいた2つの電子が  $\text{Eu}$  原子の  $4f$  電子と逆向きのスピンの  $\text{C}_{60}$  ケージに入り、 $\text{Eu}$  原子の価数は  $+2$  価となる。この  $\text{C}_{60}$  ケージ

の反結合性軌道である  $t_{1u}$  軌道に入った電子によって、 $C_{60}$  ケージのもつ 2 重結合が弱められる。また、炭素原子間の距離を詳細に調べることで、Eu 原子に近い 2 重結合ほどその影響が大きいことが分かった。また、Kubozono らによる XANES の実験では Eu 原子が +2 価になっていることが示されており、XAFS の実験で Eu 原子が  $C_{60}$  ケージの中心からずれて存在していると報告されている点でも実験と一致した結果が得られた。

また、我々は構造最適化によって得られた  $Eu@C_{60}$  分子を用いて、 $Eu@C_{60}$  を fcc 構造に並べた  $Eu@C_{60}$  結晶の電子状態計算を行ない、その結果から  $Eu@C_{60}$  結晶に関して以下のことが分かった。Eu の価数は分子の場合と同様に +2 価であり、 $C_{60}$  ケージの  $t_{1u}$  バンドに伝導電子が供与される。これは、分子の場合と同様に 4f の上向きスピンのバンドは  $h_u$  上向きスピンのバンドと  $t_{1u}$  下向きスピンのバンドの間に位置し、準位間の反発により  $h_u$  上向きスピンのバンドを押し下げ  $t_{1u}$  上向きスピンのバンドを押し上げることによって、 $t_{1u}$  上向きスピンのバンドよりもエネルギーが深くなった  $t_{1u}$  下向きスピンのバンドに 2 つの 6s 電子が入ることによる。そのため、4f 電子と逆向きスピンで 2 つの 6s 電子が  $t_{1u}$  下向きスピンのバンドに移る。Eu の 4f バンドはフェルミ準位から約 1 eV 深い位置に存在し、その分散は小さい。

#### 4. 発表・出版実績または予定

- |                |  |
|----------------|--|
| 鈴木、櫛田、雨宮、岡田、中尾 | The 3rd Japan-Korea Joint Workshop 2000 年 10 月 つくば |
| 雨宮、岡田、鈴木、中尾    | The 3rd Japan-Korea Joint Workshop 2000 年 10 月 つくば |
| 雨宮、岡田、鈴木、中尾    | Synthetic Metals 印刷中                               |
| 鈴木、櫛田、雨宮、岡田、中尾 | Proc. 25th Int. Conf. on Phys. Semic. 印刷中          |
| 雨宮、岡田、鈴木、中尾    | Proc. 25th Int. Conf. on Phys. Semic. 印刷中          |
| 鈴木、櫛田、雨宮、岡田、中尾 | Proc. Int. Sympo. on Nano. Mat. 2001 印刷中           |
| 雨宮、岡田、鈴木、中尾    | Proc. Int. Sympo. on Nano. Mat. 2001 印刷中           |
| 鈴木、櫛田、雨宮、岡田、中尾 | Chem. Phys. Lett. <u>327</u> , 291 (2000)          |
| 雨宮、岡田、鈴木、中尾    | Chem. Phys. Lett. 投稿予定                             |

分	ET4施
実	98,691
許	97,600

機能性有機材料の電子物性解析に関する理論的研究

Theoretical Studies on Electronic Properties of Functional Materials

○田中一義、笛野博之、伊藤彰浩、谷口正輝、吉居孝雄、井野晴洋、浦部匡史、田淵智隆、東啓一郎、石崎晴也、中野義明、夏目 穰、進 公博、高橋一志 (京大工)

## 1. 研究目的

本研究は、金属的導電性や超伝導性を示す有機材料の合成と固体物性解析、分子磁性体の設計と開発、フラーレン、カーボンナノチューブ、アモルファスカーボンなどの炭素系電子材料の開発のために、機能性有機材料の電子物性解析を量子化学の手法を用いて理論的に行うことを目的としている。

我々は、分子磁性体を構成し得るラジカル分子の開発研究の一環として、各種芳香族分子のラジカル体の量子化学的研究を行っている。非ケクレ分子内のスピン整列は $\pi$ 電子系のトポロジーに起因する縮重軌道に不対電子が占有することによって生じると考えられ、高スピン状態が安定であると予想される。しかし、それ以外の分子骨格を有する有機分子においては、指導原理は今のところ存在しない。そこで今年度はいわゆるメビウス型分子の典型例であるトリプチセンを採り上げ、モノアニオンからトリアニオンの電子状態について詳細に調べ、分子内スピン相関についての知見を得た。

また、 $N_2O$ がかかわる反応についても取り扱った。 $N_2O$ は対流圏での温室効果とともに、成層圏における $NO_2$ と $NO$ の生成源としてオゾン層破壊に対して重要な役割を果たしている。本年度はとくに、 $O_2(^1\Delta_g)$ と反応することにより $N_2O$ が分解し、 $NO_2$ と $NO$ を生成する経路について分子軌道法により検討した。

## 2. 研究方法

ライブラリープログラム (Gaussian98, Gamess) 及びMolcasにより非経験的分子軌道計算を行った。

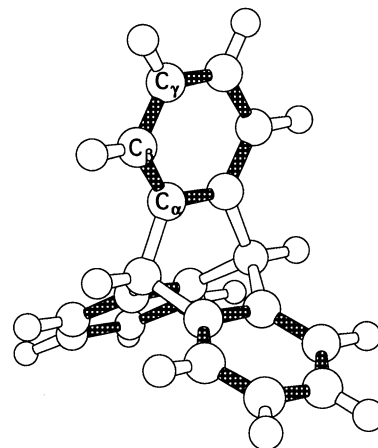
トリプチセンのモノアニオンからトリアニオンまで考慮すると、モノアニオンを除き、全ての還元種において複数のスピン状態が現れる。そのため閉殻構造についてはRHF法を、また開殻構造についてはUHF法を用いて構造最適化を行った。用いた基底関数は3-21G\*である。一般に低スピン状態は電子相関を考慮することによりエネルギー的に安定化するため、高スピン状態と比較するために一部CASSCF法により構造最適化または一点計算を行った。

$N_2O$ と $O_2$ との反応においては、CISD/6-311G\*法により構造最適化を行い、MR-SDCI/ANO(4s3p2d)法によりエネルギー値を求めた。

## 3. 研究成果

### 3. 1 トリプチセンの電子構造

モノアニオンは、中性状態での安定構造である $D_{3h}$ 構造を仮定すると、メビウス分子に特徴的な2重縮退したLUMOと(LU+1)MOのいずれかを余分の電子が占めるために必然的にヤーン・テラー変形を起こし結果として4つの電子状態が生じる。結果としては $^2A_2$ 状態がエネルギー的に最も安定であった。次にジアニオンでは、一重項と三重項の2つのスピン状態が考えられるが、 $D_{3h}$ 構造を保つ三重項状態が基底状態であることがわかっ



トリプチセン

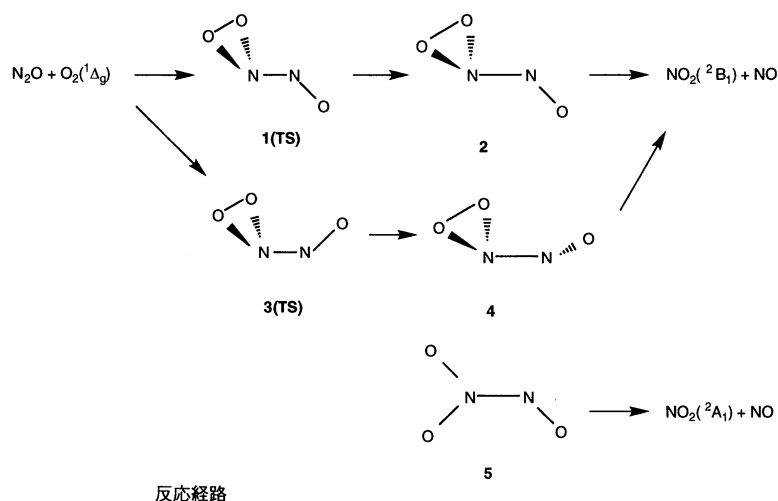
た。一方、トリアニオンにおいては二重項と四重項状態が発生し得るが、この場合はいずれの状態もヤーン・テラー変形を起こし、 $C_{2v}$ 構造となる。可能な電子状態を子細に調べたところ、現段階では高スピン状態が基底状態であるとの結果を得ている。以上現段階では、各アニオン状態とも高スピン状態が基底状態となる結果を得ているが、低スピン状態とのエネルギー差はわずかであり、この意味でトリプチセンはスピン縮重系であると言える。今後さらに高精度の計算を行う予定である。

### 3. 2 $N_2O$ の $O_2$ による分解反応

右図に示した反応経路について検討した。2、4はONOの結合角が約 $60^\circ$ であり、ONOの結合角が $65^\circ$ である $NO_2(^2B_1)$ とNOへの分解経路につながる。また、4は、 $C_s$ 対称の構造から $C_1$ 対称の4となり、安定構造となる。 $N_2O$ の $O_2(^1\Delta_g)$ からの遷移状態1(TS)、

3(TS)の活性化エネルギーはそれぞれ115.8、92.7 kcal/molであり、2、4の相対エネルギー値は58.8、59.7 kcal/molとなった。 $NO_2(^2B_1)$ とNOの解離状態の相対エネルギー値は59.2 kcal/molで

あった。 $NO_2$ の基底状態( $^2A_1$ )とNOへの分解につながる5は、同様に $N_2O$ と $O_2(^1\Delta_g)$ を基準とすると、相対エネルギー値は-19.3 kcal/molであり、 $NO_2(^2A_1)$ とNOは-15.2 kcal/molであった。2、4、5はそれぞれ容易に $NO_2$ とNOに分解する。以上の結果より反応経路(1)、(2)の活性化エネルギーは大きく、 $N_2O$ の消滅源、 $NO_2$ とNOの発生源としての重要性は低いと考えられる。



## 4. 発表、出版実績

A. Ito, T. Monobe, T. Yoshii, and K. Tanaka, Chem. Phys. Letters, **328**, 32(2000). *ibid.*, **330**, 281(2000).

A. Ito, Y. Ono, and K. Tanaka, Angew. Chem. Int. Ed., **39**, 1072(2000).

T. Saito, Y. Akita, and K. Tanaka, Phys. Rev., **B61**, 16091(2000).

K. Tanaka, M. Okada, Y. Huang, T. Yoshii and A. Ito, Intern. J. Quantum Chem., **76**, 574(2000).

H. Fueno and Y. Taniguchi, Chem. Phys. Letters, **312**, 65(1999).

東、笛野、田中 分子構造総合討論会、2000年9月 東京

井野、市来、伊藤、田中 分子構造総合討論会、2000年9月 東京

井野、松井、伊藤、田中 第15回基礎有機化学連合討論会、2000年9月 京都

伊藤、吉居、田中、鐘本、山内、安東、羽藤 第39回ESR討論会、2000年11月 京都

伊藤、物部、吉居、田中 第20回フラーレン総合シンポジウム、2001年1月 岡崎

加藤、笛野、田中 日本化学会第79春季年会、2001年3月 神戸

分	ET5 施
実	69,130
許	75,200

非経験的分子軌道法によるダイオキシンの発生分解反応メカニズムの解明  
 Theoretical study of generation-decomposition reaction of dioxins  
 using ab initio molecular orbital method

○廣田光仁(早大理工)

## 1.研究背景及び目的

ポリ塩化ジベンゾダイオキシン(PCDDs)は極めて高い毒性を有し、その汚染が地球環境問題として注目されている。 廃棄物燃焼プロセスは PCDDs の最大生成源の一つであり、その対策が急務となっている。 この燃焼プロセスで生じる排ガス中には、重金属が含まれており、これら重金属がダイオキシン生成の触媒として働くことが知られている。 特に、銅及び銅の塩化物はその効果が顕著であり、(1)前駆物質からの PCDDs の生成 (2)塩化反応源の生成 (3)前駆物質の塩化反応を促進する。 廃棄物焼却プロセスにおける PCDDs の生成に関する実験的研究は数多くなされているが、その生成・分解挙動の詳細は明らかにされていない。 これはダイオキシンの定量が極めて困難であることに起因している。このような背景のなか、計算化学的手法を用いたダイオキシンの生成・分解挙動に関する研究が行なわれるようになってきた。 Ritter らは熱力学及び反応動力学により塩化芳香族の部分酸化からの PCDDs および PCDFs の反応経路を解析した。 また、Saito らは熱力学平衡計算を用いて、PCDDs,PCDFs および PCBs の生成及び分解に対する酸素と塩化水素ポテンシャルの効果を明らかにした。 さらに、Okamoto らは非経験的分子軌道法により気相均一相における 2,3,7,8,-TCDD の生成経路を解明した。 しかしながら、重金属触媒を考慮した気固不均一相における PCDDs の生成機構は明らかにされていない。 そこで本研究では PCDDs のなかで最も基本的な構造を有する DD(Figure 1 参照)の前駆物質フェノールからの生成反応に

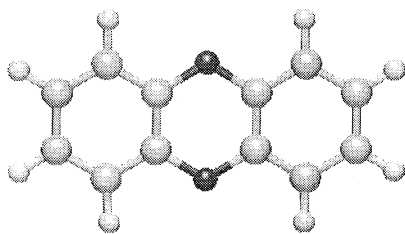


Figure 1 The geometry of DD

に対する銅の触媒効果を明らかにし、その知見から PCDDs 全般に対する重金属の触媒効果を総括することを試みる。 具体的な解析事項は次の通りである。  
 (1)気相均一相における前駆物質フェノールからの DD 生成反応の解析及び銅の触媒効果の予測 (2)気固不均一相における前駆物質フェノールからの DD 生成反応の解析及び銅の触媒効果の解明 (3)PCDDs の生成に対する重金属の触媒効果の総括。

## 2.計算方法

**a.非経験的分子軌道法** 本研究の計算は岡崎国立共同研究機構計算科学研究センターの支援のもと、非経験的分子軌道法プログラム Gaussian98 により達成した。 計算レベルは hybrid functional である UB3LYP とした。 基底関数は C,H,O 原子に対して 3-21g\*を、Cu 原子に対しては内殻に Hay and Wadt's の有効内殻ポテンシャル、外殻に valence double zeta

basis set を適用した。 また、遷移状態は調和振動解析及び絶対的反応座標計算により確認した。

**b. クラスタモデル** 本研究では、銅金属表面を  $\text{Cu}_{12}$  クラスタで記述した (Figure 2 参照)。  $\text{Cu-Cu}$  間の結合距離は実験値である  $2.551 \text{ \AA}$  とした。 また、吸着反応及び表面反応によるクラスタの構造緩和は考慮しなかった。 クラスタの基底状態における電子状態は  $^1\text{B}_1$  であった。 また、HOMO は  $a_2$  対称性を有する dsp 混成軌道であり、その反結合性軌道は LUMO に配置していた。

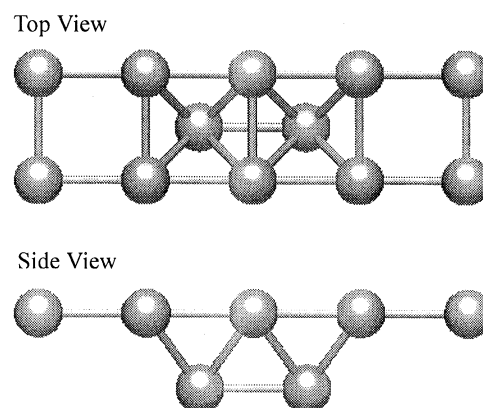


Figure 2 The Geometry of  $\text{Cu}_{12}$  cluster with  $\text{C}_{2v}$  symmetry

### 3. 研究成果

**a. 気相均一相における前駆物質フェノールからの DD 生成プロセス** 気相均一相における前駆物質フェノールからの DD 生成プロセスは次に示す 2 段階の反応 (1) 前駆物質フェノールからの PD の生成 (2) PD からの DD 生成 を経るものである。 前駆物質フェノールからの PD の生成には 2 通りの経路 (i) 直接会合反応 (ii) ラジカル反応 がある。 前者の反応の活性化エネルギーは  $50.7 \text{ kcal/mol}$  である。 この活性化エネルギーは直接会合反応に伴う  $\text{H}_2$  脱離反応の反応性に依存するものである。 したがって、フェノールのオルト位に塩素が配位していれば、この反応の活性化エネルギーは低減する。 後者の反応に関して、フェノール O-H 結合の開裂に必要なエネルギーは  $109.5 \text{ kcal/mol}$  と極めて高い。 しかしながら、他のラジカル種等により H 原子の脱離が促進されるならば、この反応経路は最小エネ

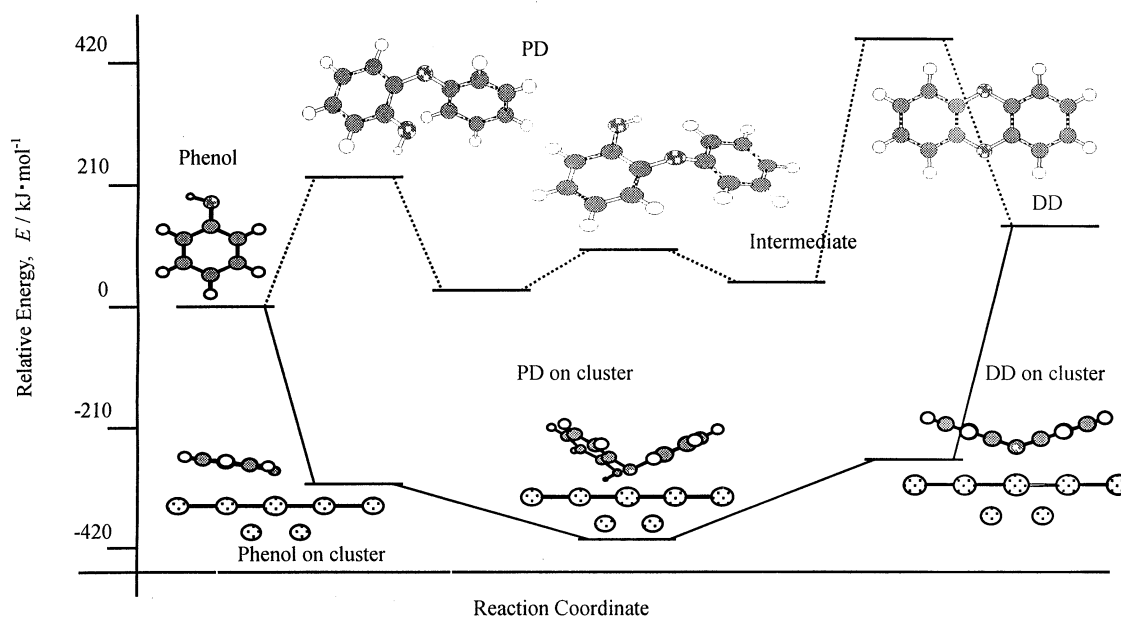


Figure 3 Total energy profiles of the generation of dibenzo-*p*-dioxin from precursor phenol in homogeneous and heterogeneous phase

ルギー経路になり得る。何故ならば、ラジカルを経由すると PD 生成反応は障壁を持たないからである。PD からの DD 生成反応の活性化エネルギーは 98.2kcal/mol であり、結果としてこのプロセスのみかけの活性化エネルギーは 107.1kcal/mol と極めて高くなる。したがって、気相均一相における DD 生成反応は非現実的である。PCDDs の生成に関しても同様に気相均一相における生成プロセスは考えにくい。何故ならば、DD を含む全ての PCDDs の生成における PD の steric effect が強いからである。以上の結果より、銅は (1) フェノールの O-H 結合の開裂 (2) PD の steric effect に対して働きかけることが予測される。

**b.気固不均一相における前駆物質フェノールからの DD 生成プロセス** 気固不均一相における前駆物質フェノールからの DD 生成プロセスは次に示す4段階の反応 (1)フェノールの銅表面への吸着反応 (2)銅表面上での PD 生成 (3)銅表面上での DD 生成 (4)銅表面上からの DD の脱離反応 を経るものである。

ここで、気相均一相及び気固均一相における前駆物質フェノールからの DD 生成プロセスの全エネルギープロファイルを **Figure 3** に示す。不均一相におけるみかけの活性化エネルギーは均一相におけるそれより低い。したがって、銅の触媒効果により DD 生成反応が促進していることがわかる。次に、各反応プロセス(1)~(4)それぞれにおける触媒効果の解析を行なう。 **Figure 4** に銅金属表面上におけるフェノールの吸着構造を示す。フェノールはほぼ水平に銅金属表面に吸着し、また表面からの距離が最も小さくなる原子は O 原子である。また、その O-H 間結合距離は反応の前後で 0.99 から 1.02 Å へと変化する。これは、吸着構造が主にフェノールの酸素原子とクラスターとの相互作用により決定されることを示している。吸着したフェノールは大きな正の電荷を有して

おり、これは吸着種からクラスターへの大きな電荷移動が起きていることを示唆している。但し、このフェノールの  $\pi$  軌道(HOMO)からの電荷移動は O-H 結合力を弱めるものではない。しかしながら、クラスターからフェノールの  $\sigma^*$ (LUMO+2)への Back Donation が O-H 間結合を弱める働きをもつ。したがって、銅の存在により直接会合反応及びラジカル反応を経る PD 生成反応は気相均一相と比べて容易に進行する。また、この反応の吸着エネルギーは 75.2kcal/mol である。この全エネルギーの安定化は前述の Donation 及び Back Donation によっており、みかけの活性化エネルギーの低減を促すものである。この効果も銅の触媒効果のひとつである。これらの結果を踏まえて PCDDs の生成の場合を考えると、触媒効果のひとつである全エネルギーの安定化はより助長される。何故ならば、フェノールの  $\pi$  電

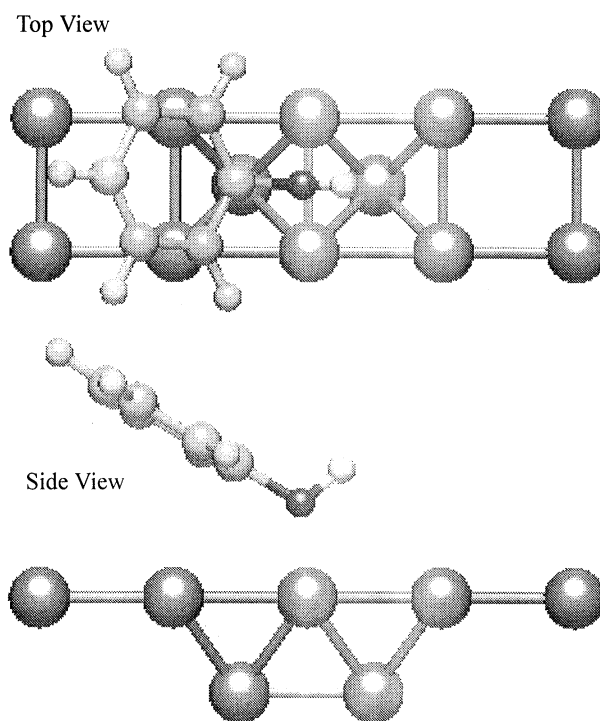


Figure 4 The adsorption structure of phenol on the cluster



子からの Donation に加えて、塩素原子からのそれが起こるからである。一方、もうひとつの触媒効果である O-H 間結合力の低下は、塩素原子の有無に関わらず変化しない。これは塩素原子により強められた Donation 効果が O-H 間結合距離の低減には寄与しないからである。 **Figure 5** に銅金属表面上での PD の吸着構造を示す。吸着した PD は気相 PD と比べてより平面構造を有しており、これは銅の触媒効果により吸着した PD の steric effect が小さくなったことを示している。つまり、銅の触媒効果は PD とクラスター間の  $\pi$  相互作用を通して平面構造性を保持することにある。この触媒効果は PCDDs の生成における全ての PD に対しても同様に働きかける。何故ならば、前述の  $\pi$  相互作用は塩素の有無に関わらないからである。吸着した DD の構造は変角構造であり、DD のベンゼン部位の  $\pi$  共役に強く依存している。つまり、この  $\pi$  共役により DD とクラスターの相互作用が弱くなり、結果として DD の吸着エネルギーは小さくなっている(Figure 3 参照)。吸着した DD は銅表面上から解離するに従い平面構造に近づき、解離状態で完全平面構造になる。この反応の解離エネルギーは 117.7kcal/mol である。また、この DD 生成反応及び解離反応には銅の触媒効果は確認されない。

**c.PCDDs の生成における銅の触媒効果** DD 生成に対する銅の触媒効果は (1)吸着反応による全エネルギーの安定化 (2)前駆物質フェノールの O-H 間結合力の低減 (3)PD の steric effect の低減 である。また、これら触媒効果はみかけの活性化エネルギーの低減として示される。以上の結果より、PCDDs の生成に対する重金属の触媒効果は以下のように総括される。触媒効果(1)、すなわち吸着反応による全エネルギーの安定化はより強まる。これは Cl 原子は強い Donation 効果を有するためである。一方、触媒効果(2)及び(3)は Cl 原子の有無に関わらず不変である。何故ならば、この2つの効果はそれぞれ Back Donation 効果及び  $\pi$  共役によって決定されるからである。これら触媒効果を強く有する全ての金属及び化合物は PCDDs の生成に対する触媒として働き、逆にこれらの効果を破綻させる物質は PCDDs の分解に対する触媒となり得る。以上、本研究では PCDDs の反応機構を明らかにするだけでなく、PCDDs の分解触媒に対してひとつの指針を示すことができた。

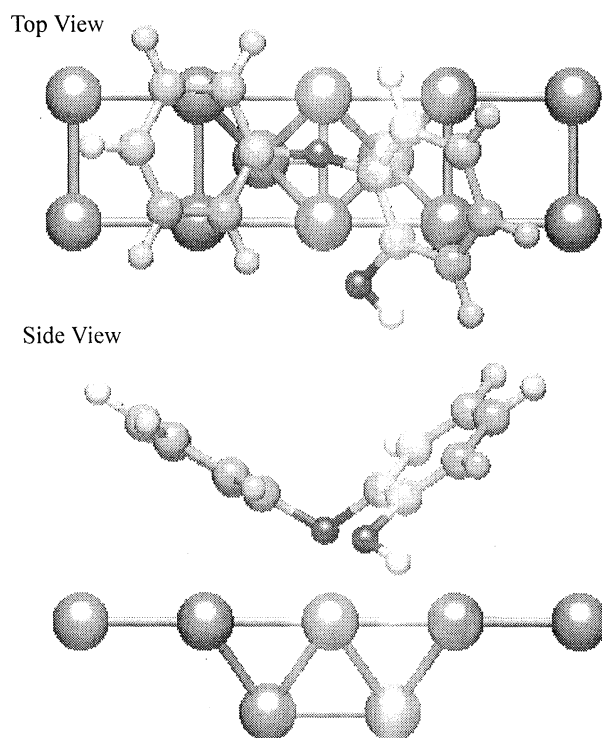


Figure 5 The adsorption structure of PD on the cluster

#### 4.発表・出版実績及び予定

Mitsuhiro Hirota, Junichi Kato, Nagahiro Saito and Akio Fuwa, Toxic Environ. Chem. 投稿中

分	ET7 施
実	1,591,840
許	1,592,000

濃厚高分子溶液中の1本の高分子鎖の緩和

Relaxation of a Polymer Chain in a Polymer Melt

○萩田克美 (慶大理工)

## 1 研究目的・内容

本研究では、濃厚高分子溶液中の1本の高分子鎖の最長緩和時間に関し、決定的な結果を示すことが目的である。レプテーション理論では、最長緩和時間が高分子鎖の重合度  $M$  の3乗に比例すると予想している。[1, 2] 実験では、 $M$  が大きくなるにつれ  $M$  依存性が強くなり、 $M$  の3.4乗に比例する結果が観測されている。[1, 2] シミュレーションによって、濃厚高分子溶液中の高分子鎖の緩和率について調べ、どの程度レプテーション理論が良いのかを明らかにする。これまでのシミュレーション[3] で用いられた周期的境界条件の箱の大きさでは、周期境界条件によって折り返された高分子鎖自身と隣り合ってしまう、明らかに問題がある。さらに、1つの物理量の長時間振る舞いから遅い緩和率を評価しているので問題を難しくしている。我々のこれまでの研究によると、複数の物理量間の多時刻の時間相関関数から緩和モード緩和率を見出す方法で、短い時刻の時間相関関数から緩和率の振る舞いを調べることができる。[4, 5]

本研究では、体積分率  $\phi = 0.5$  の濃厚高分子溶液中の1本の高分子鎖について調べた。モノマー数  $N$  が、32, 48, 64, 96, 128, 192, 256 の場合について扱った。周期境界条件によって折り返された高分子鎖自身と隣り合わないよう、 $128 \times 128 \times 128$  の大きさの箱の周期境界条件を用いて、ボンドフラクチュエーションモデル[6] のシミュレーションを行った。ここで、モノマーの大きさを  $2 \times 2 \times 2$  とする単位を用いた。他の計算資源(北海道大学大型計算機センター)で、 $N = 32, 48, 64, 96, 128$  の系の計算を行った。 $N = 192, 256$  の場合、計算を高速に実行するために、ベクトル計算機用のアルゴリズム[7]を用いて、RCCS(岡崎・計算科学研究センター)のVPP5000で計算した。

本研究では、モノマー数  $N$  が100よりも大きい場合に、1本の高分子鎖の遅い緩和率の振る舞いが、レプテーション理論にほぼ合っていることを明らかにした。 $N$  が128, 192, 256に対し、最も遅い緩和率は、 $N$  の $-3.1$ 乗に比例していた。

## 2 研究方法・計算方法

本研究では、ボンドフラクチュエーションモデル[6]に従う多数本の高分子鎖が、 $L \times L \times L$  の大きさの箱の中に配置されている場合について考える。 $x, y, z$  の方向に周期境界条件を適用する。各高分子鎖が、周期境界条件による自分自身の像と接触しないように、十分大きい  $L$  を選んだ。高分子鎖は、 $N$  個のモノマーからなり、 $k$  番目の高分子鎖の配置は、 $N$  個の格子点  $(\mathbf{r}_{k,1}, \mathbf{r}_{k,2}, \dots, \mathbf{r}_{k,N})$  で表現される。すべてのモノマーは、重ならず、 $i \neq j$  または  $k \neq l$  を満たすすべての  $i, j, k, l$  に関

し  $|\mathbf{r}_{k,i} - \mathbf{r}_{l,j}| \geq 2$  である。本研究では、モノマー数  $N$  が大きい場合、長時間のシミュレーションが必要なので、計算を速く実行するために、ボンドフラクチュエーション模型のベクトル計算機用のアルゴリズムに基づいた Fortran プログラムを用いた。[7] 緩和モードと緩和率は、系の時間発展演算子の固有値問題と等価な変分問題を解くことで得られる。[4, 5] いま、濃厚高分子溶液中の1本の高分子鎖の緩和に興味があるので、ある1本の高分子鎖について考えることにする。以後、1本の高分子鎖のみを考え、高分子鎖の番号を省略し、 $\mathbf{r}_{k,i}$  を  $\mathbf{r}_i$  のように書く。緩和モード  $\mathbf{X}_p$  の試行関数として、 $\mathbf{X}_p(Q) = \sum_{i=1}^{N'} f_{p,i}^{(n)} \bar{\mathbf{R}}_i^{(n)}(t_0/2; Q)$  を用いる。ここで、 $\bar{\mathbf{R}}_i^{(n)}(t) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \mathbf{R}_{(i-1)n+k}^{(n)}$ 、 $N = nN'$  である。 $\mathbf{R}_j = \mathbf{r}_j - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i$  は、 $j$  番目のモノマーの重心からの相対的な位置ベクトルである。 $\bar{\mathbf{R}}_i^{(n)}(\tau; Q)$  は、配置  $Q = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  から出発し、 $\tau$  だけ時間発展した後の  $\bar{\mathbf{R}}_i^{(n)}$  の期待値を表している。パラメータ  $t_0$  は、 $\bar{\mathbf{R}}_i^{(n)}$  に含まれる速い緩和モードの相対的な比率を小さくするためのものである。[5] シミュレーションで求めた時間相関行列  $C_{i,j}^{(n)}(t) = \frac{1}{3} \langle \bar{\mathbf{R}}_i^{(n)}(t) \cdot \bar{\mathbf{R}}_j^{(n)}(0) \rangle$  に対する一般化固有値問題  $\sum_{j=1}^{N'} C_{i,j}^{(n)}(t_0 + \tau) f_{p,j}^{(n)} = \exp(-\lambda_p \tau) \sum_{j=1}^{N'} C_{i,j}^{(n)}(t_0) f_{p,j}^{(n)}$  を、直交条件  $\sum_{i,j=1}^{N'} f_{p,i}^{(n)} C_{i,j}^{(n)}(t_0) f_{q,j}^{(n)} = \delta_{p,q}$  の下で解くことで、 $p$  番目に遅い緩和モードを表す変分パラメータ  $f_{p,i}^{(n)}$  と対応する緩和率  $\lambda_p$  を評価することができる。[4, 5] 本研究では、数値解法のために、Fujitsu SSL II サブルーチンを用いた。このようにして評価した緩和モード [4, 5] の時間相関関数は  $\frac{1}{3} \langle \mathbf{X}_p(t) \cdot \mathbf{X}_q(0) \rangle \simeq \delta_{p,q} \exp(-\lambda_p t)$  と振る舞うと考えられる。緩和モードから位置への逆変換 [5] は、 $\bar{\mathbf{R}}_i^{(n)} \simeq \sum_{p=1}^{N'-1} \tilde{g}_{i,p}^{(n)} \mathbf{X}_p(Q)$  と与えられ、 $\tilde{g}_{i,p}^{(n)} = \exp(\lambda_p t_0/2) \sum_{j=1}^{N'} C_{i,j}^{(n)}(t_0) f_{p,j}^{(n)}$  である。時間相関関数  $C_{i,j}^{(n)}(t)$  は、 $t \geq t_0$  に対し、 $C_{i,j}^{(n)}(t) \simeq \sum_{p=1}^{N'-1} \tilde{g}_{i,p}^{(n)} \tilde{g}_{j,p}^{(n)} \exp(-\lambda_p t)$  と再構成することができる。

### 3 研究成果

周期境界条件を課した3次元空間中で、多数本の高分子鎖のボンドフラクチュエーション模型を用いたモンテカルロ・シミュレーションを行った。高分子鎖のモノマー数  $N$  は、 $N = 32, 48, 64, 96, 128, 192, 256$  とした。周期境界条件の箱の一辺の大きさを  $L = 128$  とし、体積分率が  $\phi = 0.5$  の場合について調べた。 $N = 48, 96, 192$  に対しては、 $\phi \simeq 0.498$  を用いた。高分子鎖の初期配置の作成は、最初に  $N = 3$  の高分子鎖 (trimer) を分布させ、高分子鎖を動かしながら両端を成長させていく方法で行った。緩和モードと緩和率分布を評価するために、粗視化したモノマーの位置座標の時間相関行列を用いた。時間相関行列は、4個の統計的に独立な系について、平衡化のために最初に  $M_i$  MCS 捨てた後、 $t_i$  MCS ごとに  $N_i$  個の状態を用いて平均し、それをすべての高分子鎖について平均することで求めた。ここで、1MCS は、すべてのモノマーあたり1回の更新試行を行う時間である。各  $N$  に対して用いた  $M_i, t_i, N_i, n, t_0, \tau$  の値を表1に示す。以下では、表1に示す  $t_0$  と  $\tau$  を用いて、緩和モード・緩和率を評価した結果について報告する。ここで、 $t_0$  は、各  $N$  に対する  $\lambda_p$  の近似の精度をそろえるために、 $\lambda_1 t_0 \simeq 0.12$  となるものを選んだ。これは、 $t_0$  を変化させたときの  $\lambda_p$  のわずかな変化の割合が、 $\lambda_1 t_0$  の関数として見ると、異なる  $N$  に対してもほぼ同じであったことに基づいている。緩和率と緩和モードは、規格直交化条件の下で一般化固有値問題を解くことで評価した。この方法の妥当性を調べるために、自己相関関数  $C_{i,i}^{(n)}(t)$  について、 $\lambda_p$  と

表 1:  $N$  に対する  $M_i, t_i, N_i, n, t_0, \tau$  の値。

$N$	$M_i$	$t_i$	$N_i$	$n$	$t_0$	$\tau$
32	$5 \times 10^5$	$5 \times 10^2$	$1.6 \times 10^4$	4	$1.0 \times 10^4$	$5 \times 10^3$
48	$5 \times 10^5$	$5 \times 10^2$	$1.6 \times 10^4$	8	$3.0 \times 10^4$	$5 \times 10^3$
64	$2 \times 10^6$	$1 \times 10^3$	$3.2 \times 10^4$	8	$6.0 \times 10^4$	$1 \times 10^4$
96	$2 \times 10^6$	$5 \times 10^3$	$1.6 \times 10^3$	16	$1.5 \times 10^5$	$5 \times 10^4$
128	$5 \times 10^6$	$5 \times 10^3$	$4 \times 10^3$	16	$3.0 \times 10^5$	$5 \times 10^4$
192	$2 \times 10^7$	$2 \times 10^4$	$4 \times 10^3$	32	$1.0 \times 10^6$	$2 \times 10^5$
256	$4 \times 10^7$	$2 \times 10^4$	$8 \times 10^3$	32	$2.6 \times 10^6$	$2 \times 10^5$

$\tilde{g}_{i,p}^{(n)}$  から再構成したものとシミュレーション中で直接計算したものとの比較を行った。 $t \geq t_0$  において、これらの2つの結果がほぼ一致していた。これより、評価した  $\lambda_p$  と  $\tilde{g}_{i,p}^{(n)}$  は妥当であると考えられる。

本研究で扱っている高分子鎖の濃度では、静的性質である慣性半径  $R_g^2$  と端点間距離  $R_e^2$  は、理想鎖のように振る舞っていた。これより、扱った系は、十分に濃厚系と見なすことができると考えられる。

$\lambda_p$  対  $p/N$  の両対数プロットを図1に示す。 $N$  が約 100 よりも大きいところでは、最も遅い緩和

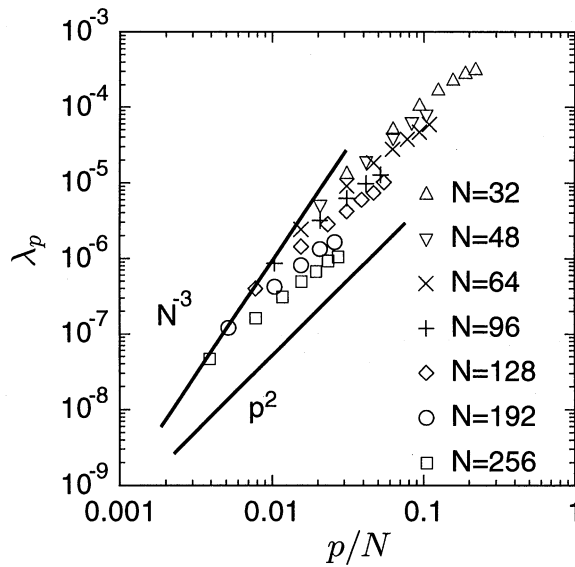


図 1:  $\lambda_p$  対  $p/N$  の両対数プロット。直線の傾きは、2と3である。

率  $\lambda_1$  の  $N$  依存性は、ほぼ  $\lambda_1 \propto N^{-3}$  のように振る舞っていた。 $N = 128, 192, 256$  の高分子鎖の最も遅い緩和率  $\lambda_1$  に関する両対数プロット中の直線  $\lambda_1 \propto N^x$  への最小二乗フィットの結果は、

$x \simeq -3.09$ であった。一方、 $N$ が100よりも小さい場合には、 $\lambda_1$ の $N$ 依存性は $N^{-3}$ よりも弱く、 $N$ が大きくなるにつれ、 $\lambda_1$ の $N$ 依存性が強くなり、 $N^{-3}$ へ移り変わる振る舞いを示していた。

現在、モノマー数が $N = 384, 512$ で $L = 192$ の系の計算を進行中である。一方、Binderのグループのプレプリントでは、 $128 \times 128 \times 128$ の箱の中の体積分率0.5の系でモノマー数16, 32, 64, 128, 512の場合について扱い、緩和に関する粗い結果が示されている。実質的には、128と512の2点が $N$ の3.4乗に比例するというものであり、解析方法の問題から明確な結論を導けていない。2001年度の計算機ポイントを用いて、 $N = 384, 512$ に関する計算を行い、最も遅い緩和時間のモノマー数依存性を明らかにする予定である。また、記録したスナップショットの時系列を用い、実験結果との比較を行う予定である。

## 4 発表・出版実績または予定

本研究課題に関して、以下の発表を行った。

- Katsumi Hagita and Hiroshi Takano: “Relaxation of a Polymer Chain in a Melt ”, APS March Meeting 2001, Seattle, Washington (USA), 2001年3月
- 萩田克美, 高野宏: “濃厚高分子溶液中の1本の高分子鎖の緩和III”, 日本物理学会第56回年会, 東京 中央大学, 2001年3月

本研究の内容を発表した研究会報告が、物性研究に掲載される予定である。また、Binderグループでも同様の研究を行っているため、論文の投稿を準備している。

## 参考文献

- [1] P. G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, 1984), 高分子の物理学 – スケーリングを中心にして –, 久保亮五監訳, 高野宏, 中西秀訳, (吉岡書店, 1984).
- [2] M. Doi and S. F. Edwards: *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford University Press, Oxford, 1986).
- [3] K. Binder: *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, (Oxford University Press, Oxford, 1995).
- [4] H. Takano and S. Miyashita: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 3688.
- [5] S. Koseki, H. Hirao and H. Takano: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1631.
- [6] I. Carmesin and K. Kremer: *Macromolecules* **21** (1988) 2819.
- [7] H. -P. Wittmann and K. Kremer: *Comput. Phys. Commun.* **61** (1990) 309, **71** (1992) 343.

分	EU2 施
実	5,561
許	12,000

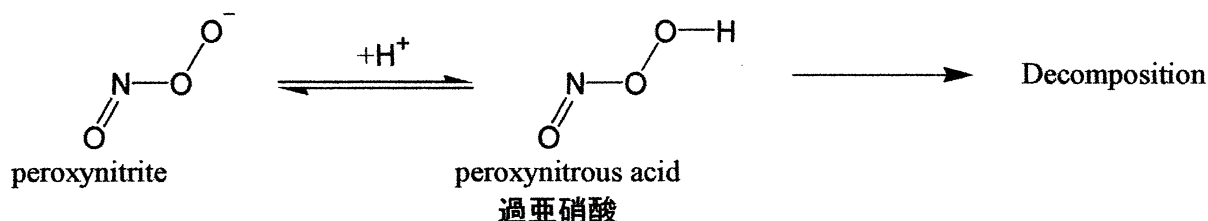
## ペルオキシナイトライトの電子構造と反応性

### Electronic Structure and Chemical Reactivity of Peroxynitrite

○藤森 憲 (筑波大化)

#### 1. 研究目的・内容

peroxynitrite は、大気汚染の観点から気相中の化学的挙動が研究された。今から10年前に、NOが生体内で多量に酵素反応によって生成される重要な情報伝達物質である事が見出された。その後、生体内で生成するスーパーオキシドとNOが拡散律速で結合してperoxynitriteを生成することが明らかになった。以来、peroxynitriteが生体内活性酸素種で、強い毒性を発現する報告が相次いでなされた。この分子は生理学的条件で素早くプロトン化し分解する (peroxynitric acid のpKa=6.8)。その過程においては謎が多く、多くの研究がなされている。現在、この分解過程において、いくつかの過程が報告されている。その中で、分解して一重項酸素を生成するという過程と OH ラジカルと NO<sub>2</sub> ラジカルを生成するという過程が報告され、論争になっている。そして、最終的には硝酸を与えるとされている。数多く実験がなされたが再現性に乏しいため、実験から分解過程を明らかにするのは困難である。そこで、計算化学的手法を用いて、この分解過程を明らかにすることが本研究の目的である。



#### 2. 研究方法・計算方法

基底関数6-311+G\*\* basis setを用い、GAUSSIAN98密度汎関数法計算プログラムB3LYPにより量子化学計算を行った。

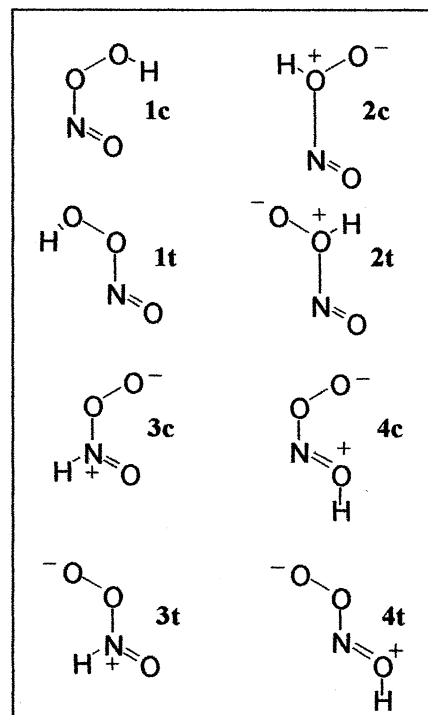
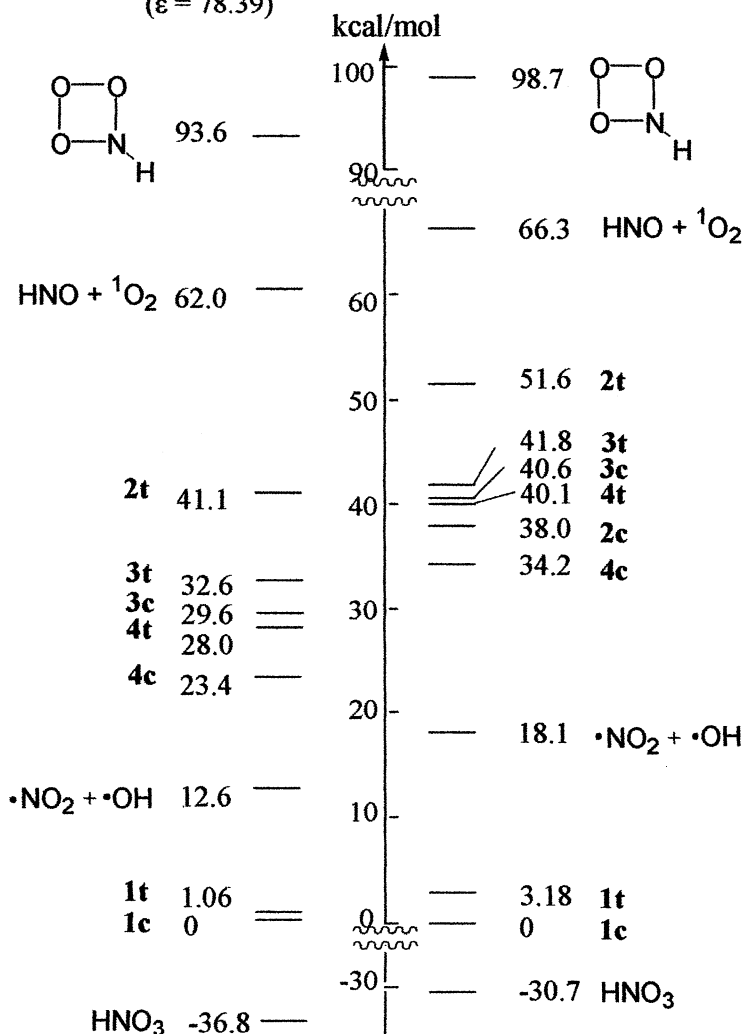
#### 3. 研究成果

peroxynitrite にプロトン化して生じる化学種はTable Iに示す8種である。化学種1～4の添え字cとtには、cis isomer, trans isomerの意味を持たせてある。化学種番号はperoxynitriteのプロトン化した原子の番号に合わせている。これらの全ての化学種について構造最適化を行い、エネルギーを求めた。実際には水中で起こる反応であることから、気相中で求めた最適構造にSCI-PCM法で誘電率78.39の溶媒効果を考慮した計算を行った。結果をTable Iにまとめて示した。励起一重項酸素が生成するにはN-O結合開裂が、化学種3又は4から起こらねばならないが、化学種3c, 3t, 4c, 4t いずれも化学種1のO-O結合開裂で生じるOHラジカル+NO<sub>2</sub>ラジカルのエネルギーより高く、実際のperoxynitric acid分解反応には関与しない事が明らかになった。Kahn らが一重項酸素生成の中間体と提唱している環状構造は非常にエネルギーが高く、この化学種の関与は考えられない。これらの結果は、peroxynitric acidは、HO-O-N=Oの構造をとり、その分解過程は、O-O結合のラジカ

Table I

B3LYP/6-31+G\*\*+ SCI-PCM  
( $\epsilon = 78.39$ )

B3LYP/6-31+G\*\*



ル開裂で、OHラジカルとNO<sub>2</sub>ラジカルを生じる過程であることを示唆する。

## 2. 発表・出版実績または予定

中島 務・瀬川勝智・藤森 憲 日本化学会春季年会、2001年3月神戸。

中島 務・瀬川勝智・守橋健二・藤森 憲・神林康弘・中野 稔 第34回酸化反応討論会 2001年11月名古屋。 Y. Kambayashi, T. Nakajima, K. Segawa, M. Nakano, K. Fujimori, Free Radical Biology & Medicine, 投稿中。 T. Nakajima, K. Segawa, K. Morihashi, K. Fujimori, Bull. Chem. Soc. Jpn. 投稿準備中。

分 AA6 所内

実 2,761,037

許 2,736,000

## 高振動励起状態の理論的研究

### Theoretical studies of highly excited vibrational states

○ 青柳睦、南部伸孝、高見利也、南野智、伊藤正勝、木下朋子、岡田一俊、S. K. Gray、鄭圭城、Choe Jong-In

#### 1. 研究目的と内容

ある化学反応は一つ一つの素反応過程の組合せで記述することができます。そこで、それぞれの素反応過程の理解こそが化学の礎と考え、素反応過程の理論的解明を目標に研究を行って来ました。

#### 2. 研究成果

##### 2.1 分子クラスター内の分子間振動及び回転準位の理論的研究 (南部、青柳)

分子クラスターは分子間(van der Waals, vdW)振動とよばれる大振幅振動を持つ。この vdW 振動を観測することはクラスターのポテンシャル面(PES)を知る上で極めて重要である。例えば二分子反応等の反応が起こる直前において、二分子がどの様に近づきクラスターを形成するか？そして、その反応とどの様に関与して行くか？において、この vdW 力あるいは分子間大振幅振動は反応の中の一過程としても重要であることがわかる。さて、この vdW 振動は、通常、遠赤外領域にあるが、結合力の極めて弱いクラスターでは、ミリ波( $1\sim 10\text{ cm}^{-1}$ )にまで振動数が低下する。本研究は九州大学理学部化学、田中桂一教授及び原田健介助手との実験と理論研究による共同研究を行い、その結果を報告する。現在まで、対象分子クラスターとして D 化物も含め、五種類の分子 (ArHCN、ArDCN、NeHCN、NeDCN、HeHCN) について、実験による観測と帰属、及び、過去の理論計算によって決められたポテンシャルエネルギー面を用いた振動回転計算を行い、実験結果との比較等を行ってきました。得られた理論結果と実験結果の比較から、最近報告された NeHCN の結果以外は、あまり実験結果を再現しておらず従って、まだポテンシャルエネルギー面が完全には確定されていないような状況であることがわかりました。そこで我々は、実験結果を基にポテンシャルエネルギー面を規定するパラメータ群を最適化し、実験結果を再現するポテンシャルエネルギー面は如何なるもの？考察してみました。詳細な結果はここでは報告しませんが、過去の結果において、曖昧であったものが確定されさらに、新たな振動回転準位の存在が予想されることとなりました。

##### 2.2 多原子分子系におけるグローバルポテンシャルエネルギー曲面を決定するためのプログラム開発 (南部、青柳)

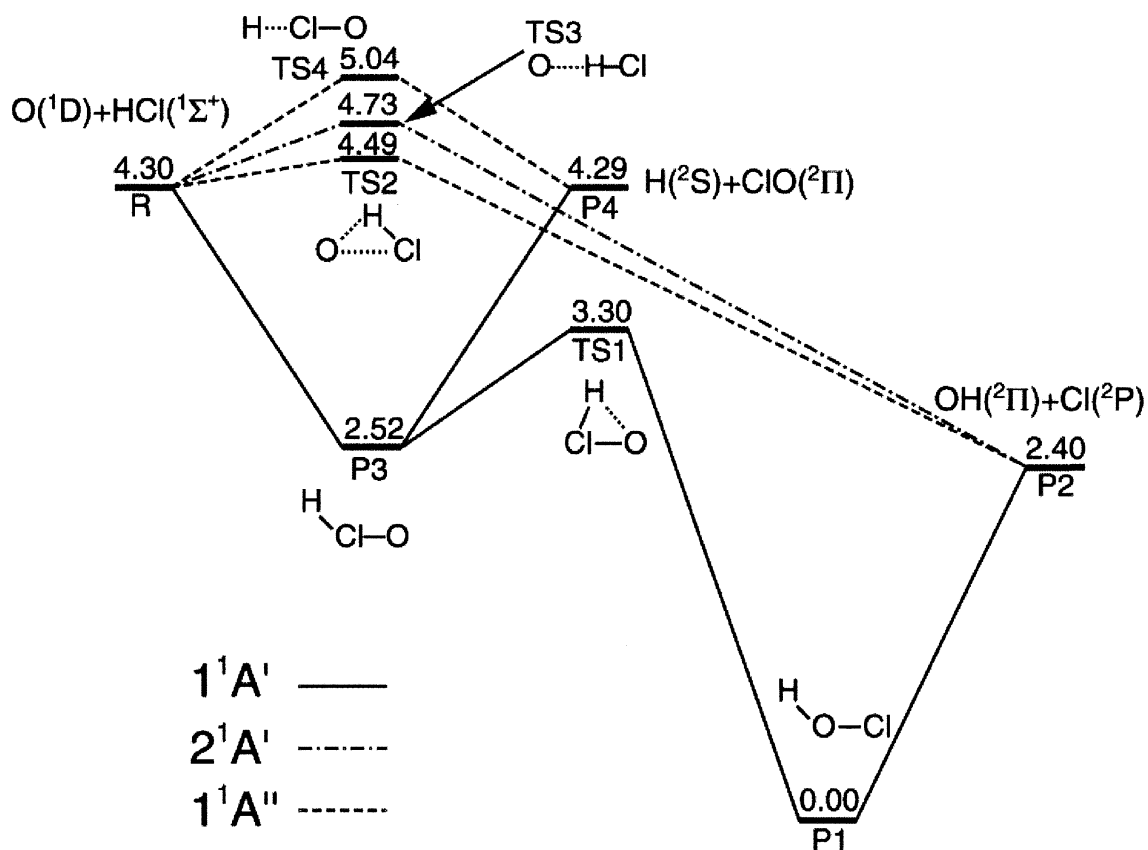
グローバルポテンシャルエネルギー曲面の決定は、反応ダイナミクスを研究する上で重要な屋台骨となる部分ではありません。我々は昨年から引き続き、Collions が提唱した Shepard 内挿法に静岡大の石田教授により提案されたポテンシャルエネルギー値に対する微分値を必要としない方法[Ishida and Schatz, Chem. Phys. Lett., **314** (1999)369]を基に分子軌道計算と配置間相互作用計算を様々な核配置について並列に行いながらポテンシャルエネルギー曲面の決定を行うプログラムの開発とこの方法有効性を検証して来ました。具体的には、四原子系である  $2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}(^3\text{P})$  反応、



OCS 光解離過程に関与する 3 つの電子励起状態そして、 $O(^1D)+HCl$  反応に関与する 3 つの電子状態についてグローバルポテンシャルエネルギー面を決定することができました。現在、量子波束計算や古典トラジェクトリー計算を行い、ポテンシャル面の評価を行うとともに、反応動力学研究を行っております。

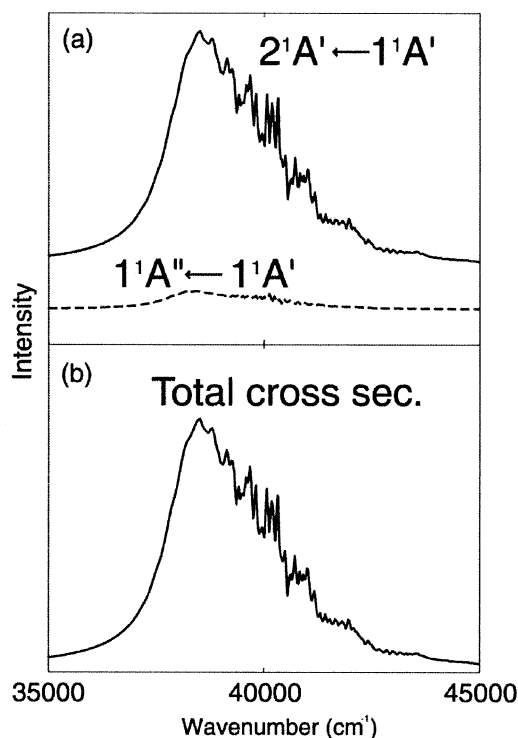
### 2.3 $O(^1D)+HCl$ 反応に関与するポテンシャル面の決定と量子波束計算 (南部、青柳)

$O(^1D) + HCl(^1\Sigma^+)$  反応は成層圏にて重要な反応とされているが、この反応には 5 つの電子状態が関与し、スピン対称性を保持した場合この内、反応生成物が  $OH(^2\Pi) + Cl(^2P)$  と  $ClO(^2\Pi) + H(^2S)$  への二つの経路がある。現在まで理論研究により、これら経路に関する電子基底状態のポテンシャル面の決定と反応動力学研究は行われたが、残り 4 つの電子励起状態に関する研究は殆どなされていない。本研究では、基底状態を含んだ 3 つの電子状態に関しポテンシャル面の決定を量子化学計算により行った。得られた結果を基に、エネルギー相関図を下に示す。この計算により、二つの電子励起状態にも塩素を生成する経路を見出した。また、得られたポテンシャル面を使い、昨年から新たに研究を始めた遷移状態波束計算による量子論的反應確率の決定を行い、結果を報告した。



## 2.4 OCS 光解離過程における非断熱遷移過程の役割 (岡田、南部、青柳)

我々が注目している光解離機構は、硫化カルボニル(OCS)の紫外領域における最初の光吸収バンド(250 ~ 200nm)であり、 $1^1\Delta$ 、 $1^1\Sigma$ 状態への電子遷移による過程である。このバンドはブロードで、電子励起状態に速い解離過程が存在することを示している。現在まで、ヤコビ座標を使った2自由度モデルにより、光解離過程における変角振動に伴う非断熱遷移の重要性を説明してきたが、二自由度モデルであるため、実験結果をうまく説明できていない結果も多々存在していた。そこで、先のテーマでも述べたように Shepard 内挿法を用い、三自由度ポテンシャル面の決定を行った。さらに、三つの非断熱要素をそれぞれ求め、それぞれの要素に関する同様な三自由度面を決定し、これらをあらわに取り込んだ断熱表現での波束ダイナミクスを行っている。その結果を右の図に示す。予備結果ではあるが、ほぼ実験結果を定量的にも再現する結果を得ている。



## 2.5 $\text{C}+\text{H}_3^+ \rightarrow \text{CH}^+ + \text{H}_2$ に関する Direct MCSCF MD 計算 (木下、南部、青柳)

### [序]

ab-initio 法から解析的に求められた核座標に対するエネルギーの一次微分を直接的に用いた、分子動力学 (MD) シミュレーション (Direct ab-initio MD) では  $3N-6$  次元 (原子数  $N$ ) のポテンシャル超曲面を必要とすることなく反応を追跡することが可能である。本研究では最終的に、非断熱相互作用、スピン-軌道相互作用、共有結合性結合の解離など、単一行列式では表すことのできない化学反応を研究することを目指するため、ab-initio 計算の部分に多配置 (MC) SCF 法に基づいた計算プログラムを開発し、現段階での応用例として、4 原子分子反応  $\text{C}+\text{H}_3^+ \rightarrow \text{CH}^+ + \text{H}_2$  に適用した。

### [方法]

#### (1) 非経験的分子軌道法 Multi-determinant SCF (MCSCF)

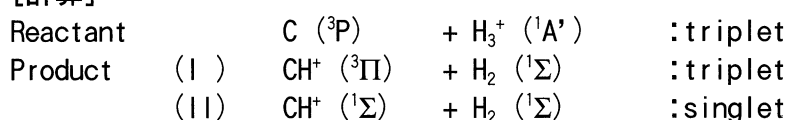
MCSCF では CI 部分と Fock 部分を別々に最適化する two-step 法を用いており、CI 部分ではメモリ、CPU 時間の節約のために Lanczos 法を、Fock 部分では高次の Chebyshev 展開を用いた方法を試している。

#### (2) 分子動力学法 ベルレの方法

#### (3) 非経験的分子軌道法 ? 分子動力学法

ステップ毎の初期 MO は前のステップにおいて収束した MO を用いる。求めるべき解の特徴を保存するよう、MO 係数、CI 係数を前のステップのものとの重なりが最も大きいものをモニタする。

### [計算]



(I) は反応物の基底状態のスピン多重度である triplet から予想される生成物であり、(II) は生成物の基底状態である。本研究では、singlet , triplet 両方の状態に関する初期エネルギー = 0 での Direct-MCSCF-MD 法による古典軌道計算を行い、双方ともに反応障壁がない発熱反応であり、ポテンシャル超曲面上に存在する様々なローカルミニマムにトラップされることなく反応が進むこと及び、過剰エネルギーがどのように生成物の振動回転状態に分配されるかについて解析を行った。また、当日は Direct-MCSCF-MD 法及びプログラムの拡張性についても示す予定である。

### 3. 発表と出版

田中、原田、南部、青柳、化学反応討論会 2001 年 5 月福岡；原田、奥村、高森、田中、田中、南部、青柳、化学反応討論会 2001 年 5 月福岡；‘Nuclear motion driven by Renner-Teller effect as observed in the resonant Auger decay to the X<sup>2</sup> Π electronic ground state of N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>,’ C. Miron, M. Simon, P. Morin, S. Nanbu, N. Kosugi S. L. Sorensen, A. Naves de Brito, M. N. Piancastelli, O. Bjorneholm, R. Feifel, M. Bassler and S. Svensson, J. Chem. Phys. (in press)

分	A44 所内
実	31,840
許	360,000

## 分子の動的諸過程の理論的研究

Theoretical Studies of Molecular Dynamic Processes

○中村宏樹、朱超原、神坂英幸、長屋州宣、三嶋謙二、Lukas Pichl、Bian Wensheng

### 1. 研究の目的

化学反応素過程の動力学、超励起分子の動的性質、分子過程の制御など化学動力学一般の理論的解明をすすめると同時に、これらの諸過程の動力学を決定付けている基本メカニズムの基礎理論を構築する事を目的とする。後者には、非断熱遷移、トンネル現象、統計性と選択性の葛藤などがある。また、動力学を特徴付ける諸量（反応確率、反応断面積、反応速度定数など）を評価する手法の開発も行う。行く行くは化学反応の制御方法の開発を目指す。

### 2. 研究方法・計算方法

#### (1) 化学反応動力学の研究

3原子などの小さい反応系に対しては厳密な量子力学的な計算を可能ならしめ、その動力学メカニズムを解明すると同時に、大きな反応系に適用出来る近似的な有効手法の開発を進める。量子力学的厳密計算については、超球座標、R-行列伝播法等を用いている。超球半径を固定した所での固有値問題は DVR(discrete variable representation)法を用いている。近似理論としては半古典論を用いる。特に現在、実際的重要性から電子的に非断熱な大きな反応系を扱える様な手法の開発を進めている。これは、先ず古典軌道がポテンシャルエネルギー曲面の交差領域に来たら非断熱遷移確率でジャンプするという TSH 法 (Trajectory Surface Hopping) に Zhu-Nakamura 理論を組み込むやり方である。さらには、位相の効果をも取り入れた半古典力学的な伝播法に位相まで含めた Zhu-Nakamura 理論を組み込む方法の開発を将来進め、大きな反応系に対して精度の良い半古典力学手法の一般論を展開する予定である。なお、計算用コードは全て我々独自に開発したものである。

#### (2) 非断熱遷移理論

我々が完成した Landau-Zener-Stueckelberg 型のポテンシャル交差問題に対する完全解析解の様々な分子過程への応用を進めている (各項目参照)。また、交差と非交差の両者を包含する統一理論の良い候補と考えられている指数関数ポテンシャルモデルの研究が続いている。更に、無限遠で縮重したポテンシャルの間で新しいタイプの非断熱遷移が起ることを最近見出した。断熱ポテンシャルの差の減衰と非断熱結合の減衰の相対的な早さの違いに応じて非断熱遷移が生じたり生じなかったりする。

#### (3) 分子過程の外場による制御

レーザー、電場、磁場などの時間に依存して変化する外場を用いて様々な分子過程を制御する事ができる。これは、外場によって誘起されるポテンシャルエネルギー交差における非断熱遷移を外場のパラメーター (周波数や強度など) を操作することによって制御するものである。これには我々の非断熱遷移理論を有効に利用する事が出来る。

#### (4) 多次元トンネルの理論

多次元トンネルは非断熱遷移と並んで重要な量子効果であり、未だに理論は完成していない。しかも、一次元理論だけでは説明の出来ない現象が存在する事が知られている。我々は様々な角度から多次元トンネル理論の構築に挑戦している。

#### (5) その他

化学反応動力学的な有効な計算手法の開発や上記以外の分子過程（解離性電子付着など）の研究をも行っている。

### 3. 研究成果

#### (1) 化学反応動力学

我々独自の超球楕円座標系を用いて水素原子移行の反応の量子動力学を明確にし、ポテンシャルリッジの重要性を指摘し、反応とはその近傍における振動非断熱遷移であると概念化することに成功した。具体的計算を  $O(^3P)HCl$ ,  $BrHCl$ ,  $ClHCl$  等に対して行い、古典軌道法との比較も行った。

更に、電子的に非断熱な反応の重要性に鑑み、プログラムを二枚以上のポテンシャル曲面が関与する反応に拡張している。具体的には、 $DH_2^+$ の反応系を取り上げ超球楕円座標系をもちいて量子力学的に厳密な計算を実行すると共にポテンシャル曲面の乗り移りの確率に Zhu-Nakamura 理論を利用した新しい TSH (Trajectory Surface Hopping) 法を用いた計算を、共線系と 3次元系の両者について実行している。J(全各運動量)=0 の場合の計算をほぼ終え J>0 への拡張を進めている。この系は基底状態のポテンシャルが深い井戸を持つため電子的に断熱な反応はほぼ統計的に進行する事が分った。但し、2枚目のポテンシャルが関与する非断熱遷移が起るエネルギー領域では統計からのずれが顕著となり動力学の特徴を示す。一方、新しい TSH 法の計算では、最終状態に関する和を取った反応確率について量子力学的厳密計算と Landau-Zener 公式を用いた古い TSH 法との比較を行い、Zhu-Nakamura 理論を用いることによって古典軌道法が大幅に改善される事が分った。TSH 法には位相の効果が全く入っていないので、今後は更に、半古典力学的な手法に Zhu-Nakamura 理論を組み込んで大きな反応系にも応用出来るしかも精度の良い半古典力学理論を開発していく。

その他、計算センターの方々とは協力して  $O(^1D)HCl$  の反応系の研究を開始している。計算センターの方々によりポテンシャルエネルギー曲面が準備されつつある。

#### (2) 非断熱遷移理論

上述した通り、Zhu-Nakamura 理論を様々な非断熱動力学過程に応用する研究を進めているが、それと同時に指数関数ポテンシャルモデルの解析解の研究および新しいタイプである無限遠で縮重したポテンシャル曲線間の非断熱遷移に関する解析解の研究をも続けている。さらに、時間と空間の両方に依存する問題に対する基本的な解析解を求めるべく新しい研究を開始した。この問題は最近の流行りでもある波束伝播の問題や時間依存レーザー場中の分子過程の解析等にとって最も基礎となるものである。解析解が全く存在しないことからこの研究の意義は大きいと考えている。

#### (3) 分子過程の外場による制御

非断熱トンネル現象に現れる完全反射を用いて分子の光解離を制御する研究を 2次元モデルで行った。完全性は無くなるが、1次元でなくても現象を利用する事は可能である事がわかった。今後、更により多次元の系における可能性を追求したい。我々が提唱してい

もう一つの新しいアイデアはレーザーパラメーター（周波数など）を周期的に掃引して非断熱過程を、従って分子過程を制御せんとするものであるが、単一パルス内で周波数を周期的に掃引するのではなく、1次チャープのパルスを複数個用いることによって同じことが出来ることを示した。この方法は実験的にも実現性が高いと考えられる。電子状態の完全励起を例として計算を始めた。また、周期掃引を上手く行うことによって、近接した多準位の中の特定の準位を効率良く選択的に励起出来る事を示す事にも成功した。

#### (4) その他

多次元トンネル問題の中でも基本的な、二重井戸におけるエネルギー分裂の理論をインスタントン理論に基づいて再構築し、実用的に精度良く使える手法の開発に成功した。先ず、基礎となる周期軌道を変分的に高率良く求める手法を開発し、さらに連立一次微分方程式を解くことによって多次元問題を解く実際的方法を構築した。厳密な量子力学的な計算が可能な3次元のモデル(HO<sub>2</sub>分子)と厳密計算が不可能な2次元問題(マロンアルデヒド分子)に適用しその有効性を示した。また、解離性電子付着過程の計算等に極めて有効なグリーン関数の新しい計算手法の開発にも成功した。

### 4. 出版実績

1. L.Pichl, H.Nakamura, and J.Horacek, J.Chem.Phys. 113, 906-918 (2000).
2. K.Nobusada, H.Nakamura, Y.Lin, and B.Ramachandran, J.Chem.Phys. 113, 1018-1026 (2000).
3. K.Nagaya, Y.Teranishi, and H.Nakamura, J.Chem.Phys. 113, 6197-6209 (2000).
4. Y.Lin, B.Ramachandran, K.Nobusada, and H.Nakamura, J.Chem.Phys. 114, 1549-1558 (2001).
5. Mil'nikov, H.Nakamura, and J.Horacek, Comp.Phys.Comm. 135, 278-292 (2001).
6. O.I.Tolstikhin, V.N.Ostrovsky, and H.Nakamura, Phys.Rev.A63, 0402707 (2001).
7. V.Osherov and H.Nakamura, Phys.Rev.A63, 052710 (2001).

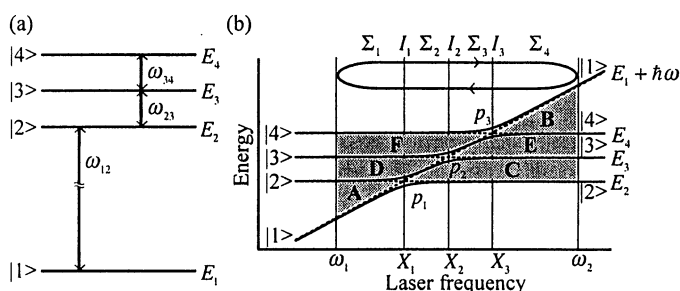


図 1. (a) Schematic level structure of a four-level model. (b) Floquet diagram of the four-level model shown in (a) as a function of laser frequency.

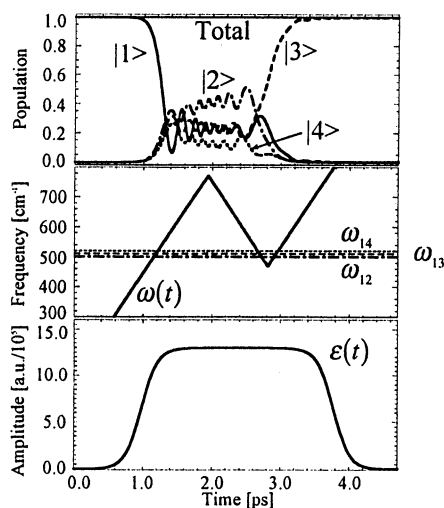


図 2. Complete excitation from  $|1\rangle$  to  $|3\rangle$  by one+half period of frequency chirping in the case of four-level model. Time variations of the population (upper part), laser frequency (middle part) and laser envelope (bottom part) are shown.

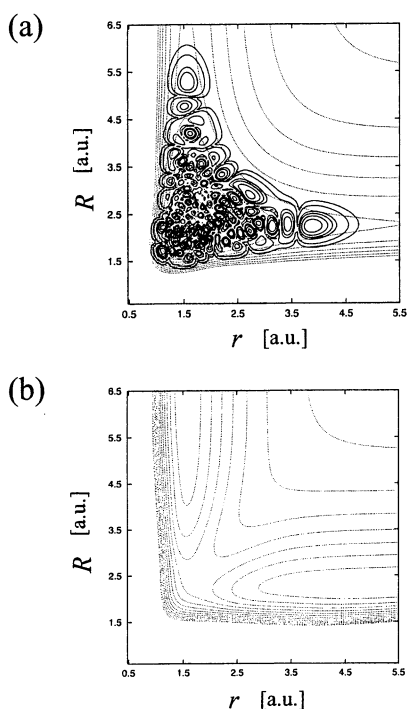


Figure 3. (a) Contour plots of the ground electronic state of HOD (dotted line). The contour spacing is  $8500\text{cm}^{-1}$ . The density of the 145th vibrational eigenstate is superimposed (solid line). (b) Contour plots of the excited electronic state of HOD. The contour spacing is  $5000\text{cm}^{-1}$ .

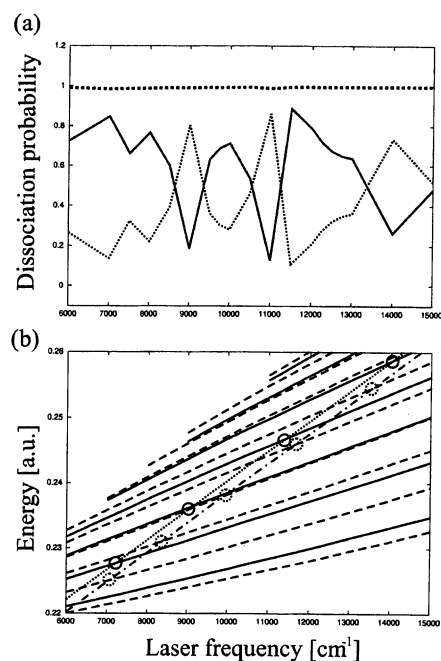


Figure 4. (a) Dissociation probability against laser frequency in the case of the 145th vibrational state of HOD. Solid (dotted) line: dissociation into the H+OD(HO+D) channel. Dashed line: sum of the two dissociation probabilities. (b) Analytical prediction of the complete reflection positions. Solid (dashed) lines: the complete reflection positions in the H+OD(HO+D) channel. Dotted (dash-dotted) line: the vibrational state  $v=17$  of the O-H bond ( $v=23$  of the O-D bond). The solid (dotted) circles represent the complete reflection positions when the 145th vibrational eigenstate is prepared as an initial state on the H+OD(HO+D) side.

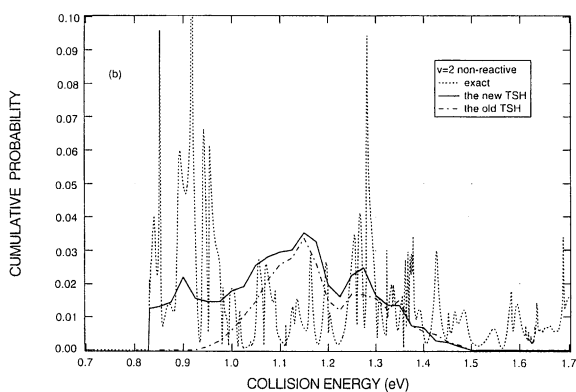


Figure 5. Initial vibrational state specified cumulative charge transfer probabilities, i.e., probabilities summed over internal states, for  $v=2$  of  $\text{H}_2$ . Solid line: the present new TSH method, Dotted line: quantum mechanical result, Dash line: the old version of TSH. Non-reactive charge transfer probability.

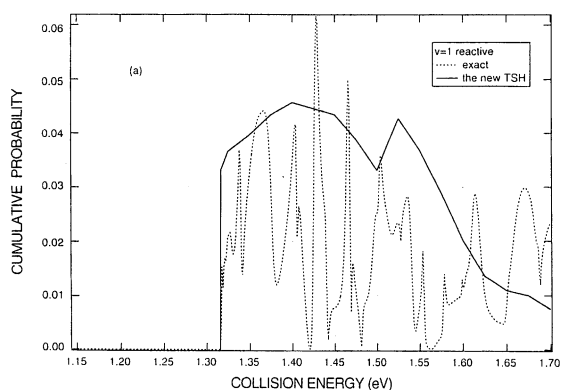


Figure 6. Initial vibrational state specified cumulative charge transfer probabilities, i.e., probabilities summed over internal states, for  $v=1$  of  $\text{H}_2$ . Solid line: the present new TSH method, Dotted line: quantum mechanical result. Reactive charge transfer probability.

分	AJφ	所内
実	242,624	
許	432,000	

## クラスター及びクラスターイオンの電子スペクトルと振動スペクトル

### Electronic Properties and Vibrational Spectra of Neutral and Ion Clusters

○西 信之, 中林孝和, 井口佳哉, 小杉健太郎 (分子研)

本プロジェクトでは、気相・液相におけるカルボキシル基を含む系での分子間相互作用をについて、実験と理論計算の両面から研究を行った。理論的なアプローチとしては、分子軌道法を用いて、中性及びイオンクラスターの電子・幾何構造について研究した。研究・計算方法の詳細及び研究成果については、各テーマ毎に述べる。

#### A. 酢酸-ベンゼンカチオン錯体における電荷移動相互作用

ベンゼン 2 量体カチオンは、近赤外領域に強度が大きくブロードな電荷共鳴バンドを持つことが知られていた。近年気相において、その他の芳香族 2 量体カチオンでも、構成分子の  $\pi$  電子系間の重なりが大きければ、これと類似した電子遷移が観測されることが明らかになった。このような軌道間の強い相互作用は、 $\pi$  軌道と非結合性軌道 ( $n$  軌道) との間でも起こるのだろうか。この問題に解答するために、我々は、酢酸-ベンゼンカチオンクラスターの電子構造と幾何構造について研究を行った。

幾何構造を 7 電子 7 軌道の CASSCF 法で最適化し、振動数計算を行いポテンシャル面の極小点であることを確認した。密度汎関数法 (B3LYP) でも、同様の計算を行った。各構造について基底状態と励起状態のエネルギーを 11 電子 10 軌道の State-averaged CASSCF 法及び MCQDPT 法で計算し、電子遷移エネルギーを求めた。また、各電子遷移の振動子強度を CASSCF 法で求めた。基底関数には、6-31G(d,p)を採用した。プログラムは、Gaussian 98 及び GAMESS(US)を用いた。

CASSCF 法による構造最適化の結果、3つの構造が見つかった。最安定構造は、ベンゼン環に面外方向からトランス型酢酸のカルボニル基が接近している構造 (垂直-トランス型異性体) であった。他の2つはベンゼン環とシス形及びトランス形の酢酸が同一平面内で水素結合している構造 (水平-シス型及び水平-トランス型異性体) であった。(図1) 振動数計算の結果から、これら3つの構造がともにポテンシャル面の極小点であることが確認された。これらの結果は、密度汎関数法による結果とも、良く一致した。光解離分光法を用いて測定した酢酸-ベンゼンカチオン錯体の振動スペクトルには、錯体中のシス形とトランス形酢酸の両方の O-H 伸縮振動が観測されている。観測された異性体は、シス形酢酸を含む水平-シス型異性体と、最安定構造でありトランス形酢酸を含む垂直-トランス型異性体であると考えられる。

光解離分光法で測定した酢酸-ベンゼンカチオン錯体の電子スペクトルには、2つのブロードなバンドが観測された。(図2) 24500  $\text{cm}^{-1}$  に観測されたバンドは、エネルギー的にはベンゼンモノマーカチオンの  $\pi-\pi$  遷移に近いが、バンド幅は局所励起バンドの2倍以上である。また、17500  $\text{cm}^{-1}$  に相当する電子遷移は、構成分子自体には存在しない。これらの観測結果は、錯体の電子構造が構成分子のそれとは大きく異なっていることを示している。水素結合により錯体が形成されている水平-シス型及び水平-トランス型異性体では、錯体の電子構造は構成分子のものと大きな違いがないことが予想される。また、垂直-トランス型異性体では、カルボニル基の酸素原子の  $n$  軌道とベンゼン環の  $\pi$  軌道との重なりが大きいことから、これらの間の相互作用によって、錯体の電子構造と構成分子自体のそれとが大きく異なっていることが予想される。この点を明らかにするために、各最適化構造について、電子遷移エネルギーと振動子強度を計算した。



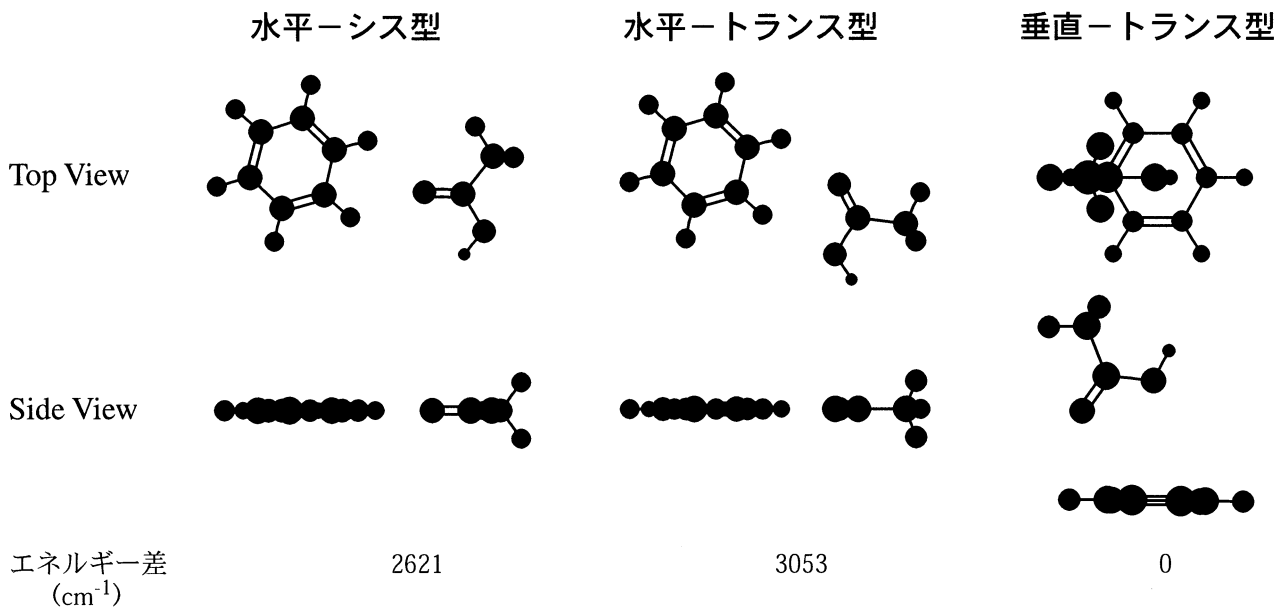


図1. 最適化構造と、最安定構造（垂直-トランス型）からのエネルギー差

水平-シス型異性体については、電子スペクトルを観測した領域で観測されるに十分な強度をもつ電子遷移は $\pi-\pi$ 遷移のみであり、この遷移エネルギーは  $24221 \text{ cm}^{-1}$  と求められた。水平-トランス型異性体についても、唯一の許容遷移である $\pi-\pi$ 遷移のエネルギーが水平-シス型のものとほぼ同じである  $24248 \text{ cm}^{-1}$  と求められた。一方、垂直-トランス型構造については、遷移エネルギーが  $11050 \text{ cm}^{-1}$  及び  $28061 \text{ cm}^{-1}$  である二つの電子遷移が許容であるという結果が得られた。Mulliken charge によると、基底状態では約 95% ベンゼン側に局在化している正電荷が、これらの電子遷移によって、それぞれ約 30% 及び約 70% 酢酸側に移動するという結果になった。これらの計算結果をもとに、電子スペクトルに観測された  $17500 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは、垂直-トランス型異性体の電荷移動バンドであり、 $24500 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは、垂直-トランス型異性体の電荷移動バンドと水平-シス型異性体の $\pi-\pi$ 遷移が重なって観測されたものだと帰属した。

このような  $n$  軌道と $\pi$ 電子系との間の電荷移動相互作用は、これまでに報告されておらず、新しいタイプの分子間結合である。この分子間相互作用は水素結合に匹敵する強さを持ち、電子状態励起により解離するので、分子設計において利用できるのではないかと考えている。

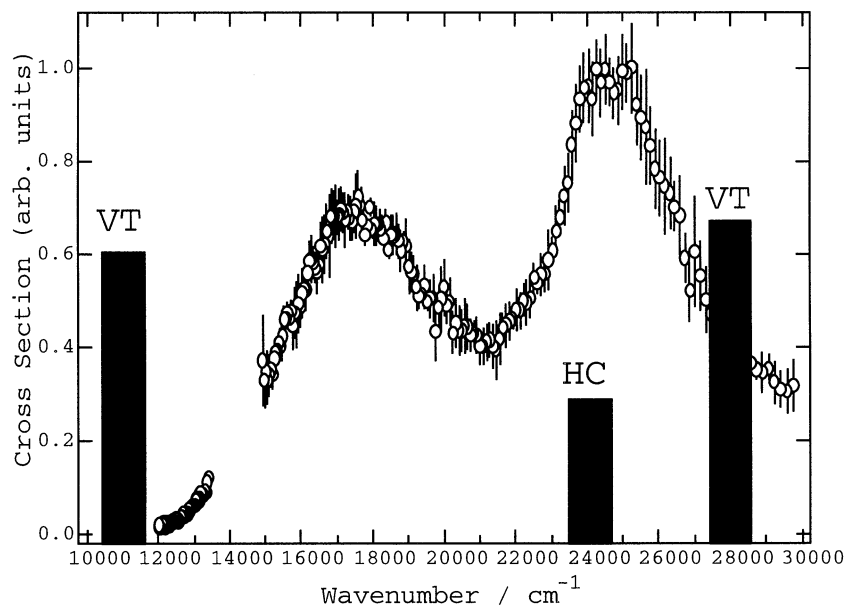


図2. 光解離分光法による酢酸-ベンゼンカチオン錯体の電子スペクトルと非経験的分子軌道法による遷移エネルギー・振動子強度の比較。  
HC: 水平-シス型異性体 VT: 垂直-トランス型異性体

## B. 酢酸・水 2 成分系クラスターイオンの幾何構造とマジックナンバー出現理由の解明

真空中に酢酸、水、アルゴンの混合ガスをパルスノズルにより導入し、電子衝撃法によってイオン化後、酢酸・水二成分系クラスターイオンの質量スペクトルを観測すると、酢酸 5 分子と水 1 分子で構成されるクラスターイオン、 $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{COOH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、がマジックナンバーとして観測される。このことは、このサイズのクラスターイオンに特有の、非常に安定な幾何構造が存在することを示唆している。我々は、 $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{COOH})_n$  および  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{COOH})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $n=1-5$ ) の赤外スペクトル ( $2800-3800 \text{ cm}^{-1}$ ) を、質量選別光解離分光法によりサイズを特定して観測することに成功した。この実験で得られた赤外スペクトルと、理論スペクトルを比較しクラスター構造を決定することを目的として、分子軌道計算を行った。

計算は、プログラム GAUSSIAN98 を用い、B3LYP/6-31G(d,p) レベルで構造最適化および振動数計算を行った。

図 3 に  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{COOH})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $n=1-5$ ) の赤外スペクトル及び  $n=1$  の理論スペクトルを示す。図 4 は  $n=1$  の安定構造である。 $n=1$  の理論スペクトルと赤外スペクトルは、この領域に 3 本のバンドを示すという点でよく一致している。この傾向は  $n=2, 3$  でも同様である。矢印で示したバンドは、クラスター中の酢酸のフリー-OH の伸縮振動と帰属されるもので、その他の二本のバンドは水のフリー-OH の伸縮振動である。 $n=2, 3$  の計算は現在継続中であるが、実験で得られた赤外スペクトル ( $3400-3800 \text{ cm}^{-1}$  領域) が  $n=1$  と類似していることより、 $n=2, 3$  の安定構造は図 4 の酢酸が鎖状にのび、末端に水と酢酸のフリーの OH が存在するようなものと推測される。 $n=4$  では酢酸のフリー-OH の伸縮振動が観測され、やはり末端に酢酸のフリーの OH が存在するような鎖状構造が示唆される。それに対し  $n=5$  では酢酸のフリー-OH の伸縮振動は観測されなかった。このことは、すべての酢酸の OH

が分子間構造に関与した様な、環状構造の存在を示唆している。図 5 に構造最適化で得られた  $n=5$  の構造を示す。ここでは、酢酸 5 分子が互いに水素結合しながら環を形成し、その中心に  $\text{H}_3\text{O}^+$  を保持する形となっている。この環状構造は、フリー-OH が観測されない実験結果と一致する。よって、 $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{COOH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  がマジックナンバーとして観測される理由は、その他のクラスターが鎖状構造であるのに対し、このクラスターのみは非常に安定な環状構造を取るためと結論づけた。

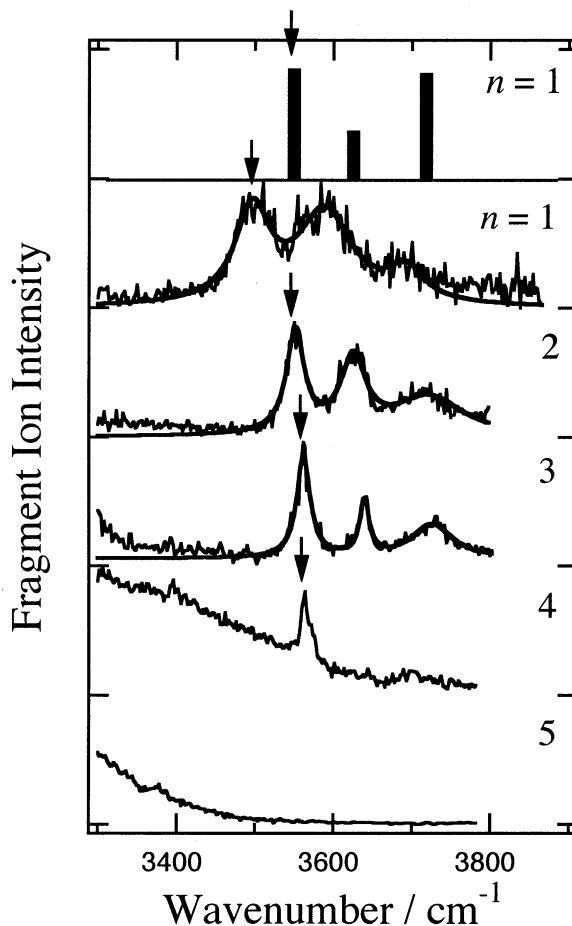


図3  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{COOH})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$  の赤外スペクトル

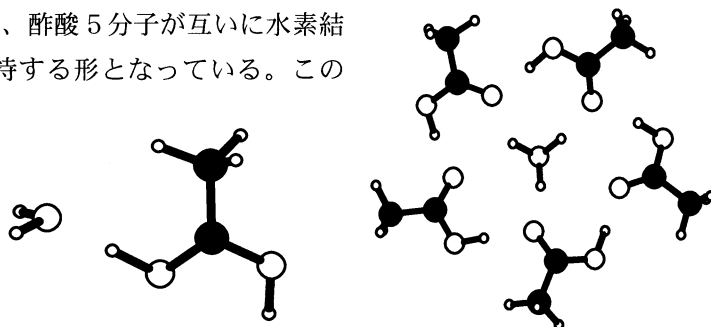


図4

図5

### C. 酢酸-アセトニトリル混合溶媒の微視的構造

液体の局所構造を分子レベルで明らかにすることによって、液相の分子間相互作用および混合状態の本質を理解することを目的とした研究を進めている。近年ラマン分光法を用いて、酢酸と水素結合性溶媒との混合溶液においては、 $\chi_A$ (酢酸のモル分率)が0.001においても、酢酸は酢酸同士で優先的に会合体を形成することを明らかにした。この結果は、酢酸と水素結合性溶媒との混合では、酢酸の低濃度領域においても、分子レベルでは均一には混ざらないことを示している。しかし、酢酸とアセトニトリルとの混合においては、水素結合性溶媒中とは明らかに異なる挙動を示した。Fig. 6に酢酸-アセトニトリル混合溶液におけるC=O伸縮バンドの温度依存性を示す( $\chi_A = 0.01$ )。アセトニトリル中においては、1725と1754  $\text{cm}^{-1}$ の2本のC=O伸縮バンドが観測される。2本のバンドのピーク位置および相対強度の濃度依存性はない。しかし、温度上昇に従って、1725  $\text{cm}^{-1}$ のバンド強度は減少し、1754  $\text{cm}^{-1}$ のバンド強度は増加する。また、波数位置も1725  $\text{cm}^{-1}$ バンドは低波数シフトし、1754  $\text{cm}^{-1}$ バンドは高波数シフトする。これらの結果は、2本のバンドが、2つの異なる状態にある酢酸単量体に由来するものであることを示唆している。

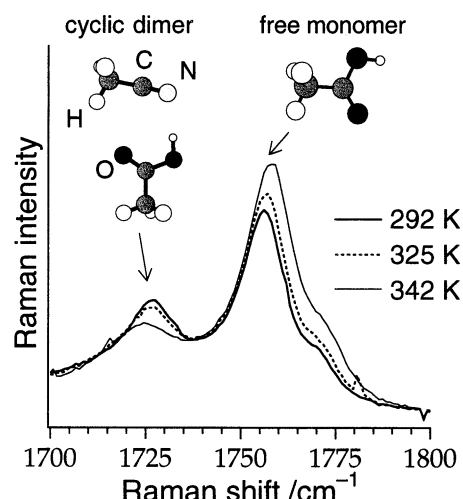


Fig. 6 Temperature dependence of the C=O bands of the acetic acid and acetonitrile mixture.

B3LYP/6-311++G\*\*レベルで酢酸-アセトニトリル二量体を計算した結果、アセトニトリルのC-H基が分子間の結合に関与した環状二量体(Fig. 6)と結合に関与しない鎖状二量体の2つの二量体において最適化構造を得た。しかし、連続誘電体モデルを用いた計算によって、鎖状二量体はアセトニトリル中において鞍点であることがわかった。酢酸単量体および鎖状二量体の計算されたC=O伸縮振動は、気相からアセトニトリル中に変化するにつれて低波数シフトした。この結果は、溶液中において双極子モーメントを大きくする構造変化が起きていることが原因である。しかし、このような構造変化がC=O...H-C間の分子間結合を弱めるため、環状二量体のC=O伸縮は高波数シフトする。つまり、溶媒-溶質相互作用が小さくなるにつれて、酢酸単量体のC=O伸縮は高波数シフトし、環状二量体は低波数シフトすることがわかった。温度上昇によって、誘電率が減少し溶媒との相互作用が小さくなる。よって、低波数シフトする1725  $\text{cm}^{-1}$ のバンドを、酢酸とアセトニトリル単量体からなる環状二量体、高波数シフトする1754  $\text{cm}^{-1}$ のバンドを、freeの酢酸単量体に帰属することができる。他の非水素結合性極性溶媒中においても、同様の2本のC=O伸縮バンドが観測され、溶媒との会合体およびfreeの酢酸によるものと考えられる。

以上より、非水素結合性極性溶媒との混合では、酢酸間の水素結合が切断され、酢酸は単量体として溶媒和されることがわかった。酢酸は水素結合性溶媒との混合では、酢酸のみの会合体として存在し、両者は分子レベルでは均一に混ざりにくいのに対し、酢酸と非水素結合性極性溶媒との混合では、酢酸は容易に単量体に解離して均一に混ざり合うことを示している。また他の混合溶液との比較から、この分子レベルでの混合の経験則は、酢酸以外の水素基を持つ溶媒にもあてはまることが示唆された。これは、「同じ性質のものほどよく混ざりあう」というマクロの混合則とは、ある意味であべこべである。このような混合状態のミクロな差の原因を研究することにより、混ざることの本質が見えてくると考えている。

### D. 発表・出版実績

中林, 佐藤, 平田, 西 JPC A 105 (2001) 245. 小杉, 井口, 西 JCP 114 (2001) 4805. 小杉, 井口, 西 分子構造総合討論会 2000年9月 (東京). 中林, 加茂, 櫻木, 西 分子構造総合討論会 2000年9月 (東京). 中林, 小杉, 西 溶液化学シンポジウム 2000年11月 (岡崎). 小杉, 井口, 西 Pacificchem 2000年12月 (ホノルル). 中林, 小杉, 西 Pacificchem 2000年12月 (ホノルル). 井口, 小杉, 西 化学反応討論会 2001年5月 (福岡).

分	AT	所内
実	8,319	
許	61,600	

## 画像観測法による反応ダイナミクスの研究

Studies on Molecular Reaction Dynamics by Ion Imaging

(分子研、\*総研大) 片柳英樹、高口博志、Delwar Hossain\*、坪内雅明\*、○鈴木俊法

### 【研究目的】

光イオン化画像観測法は、単分子光分解反応、あるいは二分子衝突反応の生成物の散乱分布を、二次元検出器に投影し、画像として観測する実験手法である。光分解反応に適用した場合、画像の半径からは生成物の速度がわかり、生成物の振動回転分布に対応させることができる。また角度の情報からは、分解光の偏光に対する角度分布がわかる。このように角度、終状態分布を一つの画像として「撮影」する画像観測は化学反応の可視化法と考えられ、反応ダイナミクスを反映する多くの情報を一度にとらえることができる。

しかし画像から得られる情報は、分子の散乱分布だけでは決定されず、イオン化の過程や装置に由来する歪曲も含んでいる。そのため理論との定量的比較には数値処理が不可欠である。計算科学研究センターの利用目的は、計算機シミュレーションを用いて、これらの問題を解決し、さらに歪曲の効果を積極的に取り入れて新しい物理量の観測手法に発展させ、厳密な理論と比較しうる結果を得ることである。

本研究では単分子、および二分子の反応ダイナミクスの実験的解明を目指し、[1] OCS の紫外光分解過程における生成 S 原子の軌道角運動量配向測定、[2] NO + Ar 非弾性衝突の状態選別微分散乱断面積測定、を光イオン化画像観測法を用いて行っている。センターレポートでは [1] について述べる。

### 【OCS 光分解生成物の軌道角運動量配向】

光分解反応の際、生成物の電子軌道角運動量が偏り（軌道整列・配向）をもって散乱される場合がある。量子化軸を決めて磁気量子数を測定した場合、対称な分布を軌道整列、非対称な分布を軌道配向と呼ぶ。軌道整列の発生は、光学遷移の選択則から考えることができる。一方軌道配向の発生には、対称性の異なる二つ以上の励起状態間のコヒーレンスが必須である。配向の様子は解離経路での生成物の物質波干渉によって決定され、解離性ポテンシャル面の形状にきわめて敏感である。

また、生成 S 原子の散乱角度分布は、励起状態の対称性に依って異なっているため、干渉の発生、つまり軌道配向は散乱角度に強く依存する。軌道配向を散乱角度の関数として求めることにより、干渉による軌道配向の発生についてより詳細に理解することができる。

まず、OCS の紫外光解離 ( $\text{OCS} + h\nu(200 \cdot 250 \text{ nm}) \rightarrow \text{CO}(^1\Sigma^+) + \text{S}(^1\text{D}_2)$ ) について、検出光に円偏光を用いた画像観測を行った。実験で得た S<sup>+</sup>イオンの投影像に、近似として、二原子分子の理論に基づく計算機シミュレーションを適用し、散乱角 ( $\theta_{\text{t}}$ ) と方位角 ( $\phi_{\text{t}}$ ) を分離することで、軌道配向の散乱角依存性を求めた。その結果、軌道配向は、散乱角 45° 付近で最大になり、平行、垂直遷移が共に起こっている部分で、干渉が発生していることがわかる。

しかし投影像の解析において、散乱角と方位角の分離に用いることのできる理論は三原子以上の分

子では確立されておらず、より詳細な議論のためには、実験的に三次元分布を直接観測することが必要である。

そこで、新たに断層画像観測法の開発を始めた。断層法では、生成物分布を投影する二次元検出器に高い時間分解能を持たせ、データ取り込みを分解光と同期させることにより三次元散乱分布の断面を直接観測する。取り込みのタイミングを変化させることで、実験的に散乱分布の三次元像を得ることができる。

三次元の信号強度について、生成 S 原子の軌道偏向を表す多極子モーメント ( $\rho^{(k)_q}$ ) とイオン化検出効率 ( $P_k$ ) を分離した、次の形に書くことができる。

$$I(\theta_t, \phi_t) = c \sum_k P_k \sum_q \rho_q^{(k)}(\theta_t, \phi_t) C_{kq}(\theta_p, 0)$$

ここで  $\theta_p$  は分解光、検出光の偏光のなす角である。断層法の結果から軌道配向を求めるためには、さらに  $\theta_t$  と  $\phi_t$  を分離した次の形式を用いる。

$$= c \sum_k P_k \left\{ \rho_0^{(k)}(\theta_t) C_{k0}(\theta_p, 0) + 2 \sum_{q>0} C_{kq}(\theta_p, 0) \operatorname{Re} \left[ e^{-iq\phi_t} \tilde{\rho}_q^{(k)}(\theta_t) \right] \right\}$$

この式より、 $\theta_t$  一定の条件で得た断層画像の強度分布は、多極子モーメントを係数とした和で表される。例えば  $\theta_p = 90^\circ$  で、 $P_2$  までを考慮した場合、以下ようになる。

$$I(\phi_t)_{\theta_t} = -\frac{\sqrt{2}}{2} P_1 a_1^{(1)} \cos \phi_t + \frac{\sqrt{6}}{2} P_2 a_2^{(2)} \cos 2\phi_t - \frac{\sqrt{2}}{2} P_1 b_1^{(1)} \sin \phi_t + \frac{\sqrt{6}}{2} P_2 b_2^{(2)} \sin 2\phi_t + \text{const}$$

ただし  $\tilde{\rho}_q^{(k)}(\theta_t) = a_q^{(k)} + ib_q^{(k)}$  ( $a, b$ : 実数) である。

これを実験結果に適用すれば、軌道配向を求めることができる。

はじめに、断層法の精度、分解能を調べる目的で予備実験を行った。円筒対称性のある分布について断層法を適用し、投影像からシミュレーションで得た画像と比較したところ、両者はよく一致した。今後、円筒対称性のない分布について、断層法を適用し、散乱角度の関数として軌道配向を求める予定である。この情報から、解離経路間干渉のもっとも直接的な証拠を得ることができると考えている。

なお、計算手法の効率化、およびパーソナルコンピュータの性能向上によって、今年度の画像解析の一部は、研究室内の計算機で行うことができた。従って、今後は、特に大規模な計算を必要とする場合にのみセンターを利用する予定である。

#### 【出版・発表実績】

高口、Alexander、鈴木、J. Chem. Phys. 投稿予定

Hossain、高口、鈴木、分子構造総合討論会 2000年9月 東京

片柳、鈴木、分子構造総合討論会 2000年9月 東京

高口、鈴木、Alexander、PACIFICHEM 2000 2000年12月 Hawaii

分 AU5 所内  
実 4,051,615  
許 14,400,000

## 拡張アンサンブル法による蛋白質分子の折り畳みシミュレーション

### Protein folding simulations by generalized-ensemble algorithms

○ 岡本祐幸、杉田有治、長島剛宏、西川武志、光武重代理、依田隆夫（分子研・総研大）、  
HANSMANN, Ulrich（ミシガン工大）

#### 1. 研究目的・内容

1960年代のアンフィンゼンの実験以来、蛋白質の自然の立体構造は、アミノ酸配列の情報のみで決まっています。自由エネルギーの最小状態に対応すると広く信じられている。よって、系の正しいハミルトニアンが与えられれば、あとは計算機シミュレーションによって、第一原理から立体構造を予測することができるという希望を多くの人が持ったが、現在に至るまで、百発百中の確率でそれに成功する手法は存在しない。それは、系にエネルギー極小状態が無数に存在するために、一定温度のモンテカルロ法や分子動力学法等による従来のシミュレーションでは、それら極小状態の近傍に留まってしまっていて、エネルギー最小値に対応する構造に到達することが絶望的に難しくなるためである。よって、第一原理からの構造予測は不可能というのが「常識」とされてきた。

本研究の目標は、従来の手法の困難を克服する強力なシミュレーション法を使うことによって、第一原理からのタンパク質の立体構造予測を可能にすることである。そして、最小エネルギー構造を捜すばかりでなく、タンパク質の折り畳みに関する熱力学的考察を行うことも目的としている。

#### 2. 研究方法・計算方法

我々は、マルチカノニカル法（multicanonical algorithm）の蛋白質の立体構造予測問題への適用を提唱した（Hansmann、岡本、J. Comput. Chem. **14**, 1333 (1993)）。普通のモンテカルロ法がカノニカル分布に従って状態を発生させるのに対し、この方法はどのエネルギーの状態も同じ重みで発生させ、エネルギー空間上の1次元ランダムウォークを実現する。よって、どんなエネルギーの障壁も乗り越えられ、極小状態に留まることを避けられる。マルチカノニカル法の利点は唯一回のシミュレーションを実行するだけで、最小エネルギー構造ばかりでなく、任意の温度の熱力学量が計算できることにある。

我々は新手法の開発にも努めており、特に、マルチカノニカル法の類似法として、焼き戻し法（simulated tempering）や1/k法も同様に有効であることを示した（Hansmann、岡本、J. Comput. Chem. **18**, 920 (1997)）。マルチカノニカル法とその類似法は拡張アンサンブル（generalized ensemble）上のシミュレーション法と総称することができる。我々は更に Tsallis 統計による拡張アンサンブル法を開発したり（Hansmann、岡本、Phys. Rev. E. **56**, 2228 (1997)）、レプリカ交換法（replica-exchange method）という拡張アンサンブル法の分子動力学法版を新たに開発したが（杉田、岡本、Chem. Phys. Lett. **314**, 141 (1999)）、最近ではレプリカ交換法とマルチカノニカル法や焼き戻し法を合体させた、より強力な手法を開発する（杉田、岡本、Chem. Phys. Lett. **329**, 261 (2000); 光武、岡本、Chem. Phys. Lett. **332**, 131

(2000) とともに、レプリカ交換法の多次元 (多変数) 版も開発した (杉田、北尾、岡本、*J. Chem. Phys.* **113**, 6042 (2000))。

エネルギー関数としては、ECEPP/2 及び AMBER のものを用いた。また、計算プログラムのコードは我々が独自に開発し、改良したもの (KONF90) 及び PRESTO を改良したものを使用した。溶媒の効果は、距離に依存した誘電率を使う簡単なもの (レベル1) から、溶媒接触表面積に比例する項を使うもの (レベル2)、更には RISM 理論など液体の統計力学に基づくもの (木下、岡本、平田、*J. Comput. Chem.* **18**, 1320 (1997)) や水分子を陽に取り入れる方法 (レベル3) など、幾つかの可能性を試みている。

我々の方法の特徴は、初期構造として特定の構造を用いたり、最終構造として既知の実験結果に向かうような重みは一切付けず、ランダムな初期構造からシミュレーションを始めることにある。

### 3. 研究成果

本年度の主な成果を以下にまとめよう。方法論に関しては、まず、レプリカ交換法を多次元 (多変数) に拡張した新しい拡張アンサンブル法を開発した (実績 22)。特に、温度とともに、アンブレラポテンシャルのパラメータを交換することにより、自由エネルギー計算が効率良く正確に計算できることになった (この手法をレプリカ交換アンブレラサンプリング法と名付けた)。また、レプリカ交換法とマルチカノニカル法の利点を合わせた2つの拡張アンサンブル法 (レプリカ交換マルチカノニカル法及びマルチカノニカルレプリカ交換法) の開発に成功した (実績 23)。更には、レプリカ交換法と焼き戻し法の利点を合わせたレプリカ交換焼き戻し法の開発も行った (実績 25)。これらの新しい手法の開発によって、タンパク質系における「究極の拡張アンサンブル法」が完成されつつあるということができよう。図1に alanine trimer の末端間距離を反応座標とした、平均力ポテンシャルをレプリカ交換アンブレラサンプリング (実線) 及び従来のアンブレラサンプリング (ダッシュ線) によって求めた結果 ((a)は温度が 300 K、(b)は 500 K) を比較した。従来のアン

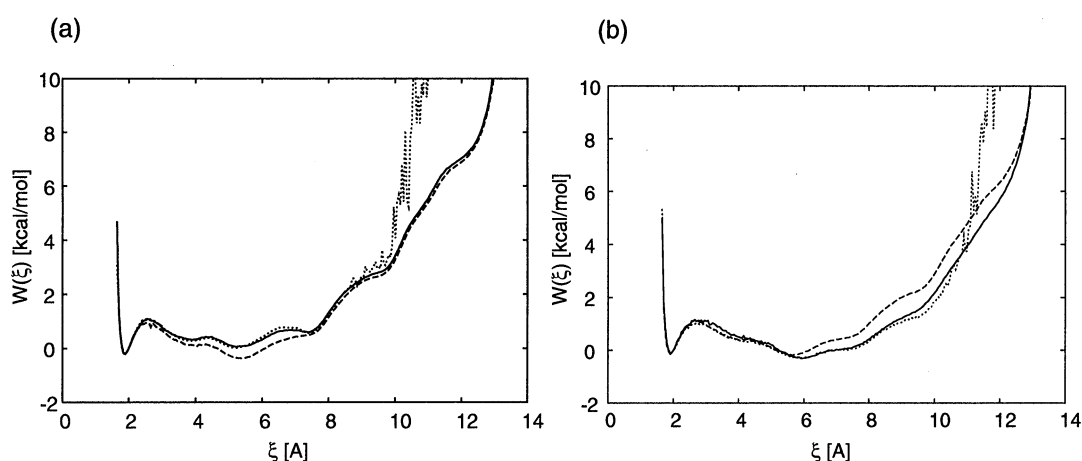


図 1

ブレラサンプリング法では間違った答を与えるのに対し、新しい手法では精度が良く正確

な結果が得られることが分かった。

本年度は更に、以前からの懸案であった、レベル3の厳密な溶媒効果を取り入れた拡張アンサンブルシミュレーションの実行にも成功した。一つは、RISM理論による溶媒効果を取り入れた、マルチカノニカルモンテカルロシミュレーション（実績24）であり、もう一つは、TIP3Pの水分子を陽に取り入れた、レプリカ交換分子動力学シミュレーション（実績18、実績19）である。両方とも、5残基のペプチドである、Met-enkephalinの系を扱ったが、結果の良い一致が得られた（気相中では、コンパクトなヘアピン構造をしているが、水中では伸びた構造をしている）。図2に温度の関数としての、このペプチドの平均末端間距離を気相中と水中について示す。気相中では低温でコンパクトな構造が温度が上がるにつれて、ペプチドがほどけて伸びて行くのに対し、水中では全ての温度で伸びている（約12Åの長さ）ことが分かる。

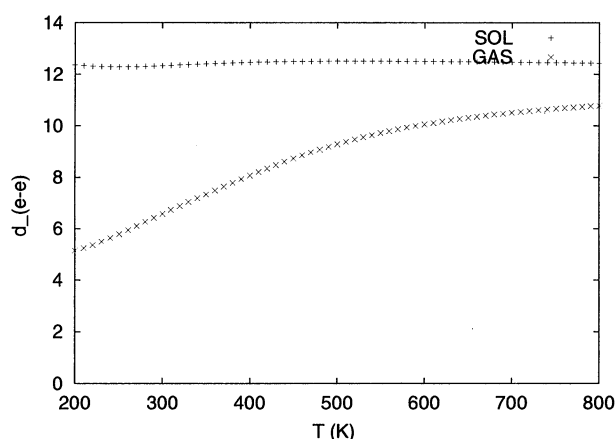


図2

生体分子の系以外にもエネルギー極小状態が多数存在する複雑系では、拡張アンサンブル法の適用が有効である。本年我々は、Gaussianによる電子状態計算を取り入れたレプリカ交換モンテカルロシミュレーションを実行することによって、Li6クラスターのエネルギー最適化を行い、徐冷法などよりも有効な手法であることを示した（実績26）。

#### 4. 発表・出版実績

##### 国内会議招待講演

- |      |  |
|------|--|
| 1.岡本 | 研究会「統計物理学の展望」、2000年9月東京                      |
| 2.岡本 | ミニ談話会「分子動力学の新展開」、2000年11月山中温泉                |
| 3.岡本 | IPABシンポジウム「21世紀のバイオインフォマティクスに向けて」、2000年12月東京 |
| 4.西川 | CAMMフォーラム冬合宿、2000年12月韮山                      |
| 5.光武 | 大阪大学蛋白質研究所セミナー、2000年12月吹田                    |
| 6.杉田 | 分子研研究会、2000年12月岡崎                            |
| 7.岡本 | シミュレーション・サイエンス・シンポジウム、                       |



- 2001年2月土岐
- 8.岡本 次世代型計算科学ソフトウェアに関するシンポジウム  
「ナノサイエンス&テクノロジーにおける新しい計算科学  
シミュレーションを考える」、2001年2月東京
- 9.岡本 日本化学会春季年会イブニングセッション「理論化学・  
計算化学の挑戦」、2001年3月神戸
- 国際会議招待講演
- 10.岡本 SIMU Workshop: Multiscale Modeling of Macromolecular  
Systems、2000年9月 Mainz, Germany
- 11.岡本 The Conference on Computational Physics 2000 (CCP2000)、  
2000年12月 Gold Coast, Australia
- 本・解説
- 12.岡本 生物物理 **40** 巻 10月号, 308 (2000)
- 13.杉田、北尾 生物物理 **40** 巻 12月号, 368 (2000)
- 14.木下、岡本、平田 生物物理 **40** 巻 12月号, 374 (2000)
- 15.岡本 Computer Today No.101, 1月号, 66 (2001)
- 16.岡本 先端ウォッチング調査「理論化学・計算化学の挑戦」  
(日本化学会) p. 65 (2001)
- 17.阿部、岡本 (編著) Lecture Notes in Physics: Nonextensive Statistical  
Mechanics and Its Applications (Springer-Verlag, 2001)
- 18.光武、杉田、岡本 Biopolymers **60** (2001) 印刷中
- 19.杉田、岡本 Lecture Notes in Computational Science & Engineering  
(Springer-Verlag, 2001) 印刷中
- 会議録
- 20.岡本 Molecular Simulation **24**, 351 (2000)
- 21.岡本 Comp. Phys. Comm. 印刷中
- 原著論文
- 22.杉田、北尾、岡本 J. Chem. Phys. **113**, 6042 (2000)
- 23.杉田、岡本 Chem. Phys. Lett. **329**, 261 (2000)
- 24.光武、木下、岡本、平田 Chem. Phys. Lett. **329**, 295 (2000)
- 25.光武、岡本 Chem. Phys. Lett. **332**, 131 (2000)
- 26.石川、杉田、西川、岡本 Chem. Phys. Lett. **333**, 199 (2001)
- 27.岡部、川田、岡本、三上 Chem. Phys. Lett. **335**, 435 (2001)
- 28.中沢、伴、奥田、升屋、光武、岡本 投稿中

分 AW2 所内

実 380,729  
許 460,800

## 反応活性溶媒和分子クラスターの構造決定

### Structure of reactive solvated molecular cluster

○藤井正明 (分子研)、石内俊一 (総研大)、酒井 誠 (分子研)、渡邊武史 (分子研)

#### 1. 研究目的・内容

当グループでは、気相において溶媒和分子クラスターの構造を調べるために、蛍光検出/イオン化検出赤外分光法やパルス電場イオン光電子分光法を用いて、中性クラスターおよびクラスターカチオンの振動スペクトルを測定している。この際、*ab initio* MO 法によりクラスターの安定構造を求め、その構造に基づいて計算した振動スペクトルを実験結果と比較することにより、観測した振動モードの帰属を行うことができ、また、クラスターの構造決定をすることができる。本年度は(1) 1-ナフトール 2 量体/アンモニア混合クラスター、(2)安息香酸/水およびアルコール溶媒和クラスターを研究対象とし、それらの構造を調べたのでここに報告する。なお、これらの研究の一部は橋本健朗 (都立大) との共同研究による。

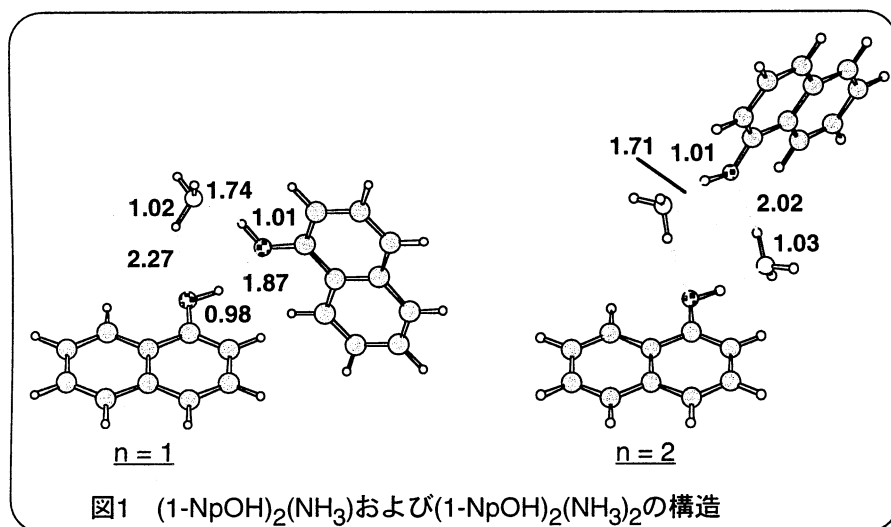
#### 2. 研究方法・計算方法

1-ナフトール 2 量体/アンモニア混合クラスター B3LYP/6-31G\*\*レベルで、安息香酸溶媒和クラスターでは HF/6-31G レベルにおいて構造最適化を行い、求められた安定構造に関して振動数を計算した。使用した計算プログラムは GAUSSIAN98 である。

#### 3. 研究成果

##### 3.1 1-ナフトール 2 量体/アンモニア混合クラスター

溶媒和クラスターは凝縮相における溶媒和構造のモデルとして考えられ、今までに多くの研究がなされてきているが、それらは 1 個の溶質に  $n$  個の分子が溶媒和した、 $1:n$  クラスターを対象としたものばかりであった。一方、 $m$  個の溶質に  $n$  個の分子が溶媒和した  $m:n$  混合分子クラスターに関してはほとんど研究例がなく、このような系では  $1:n$  クラスターにはないような新しい性質が見つかることが期待される。そこで、本研究では光励起することにより溶媒へプロトンを与えるようになることが知られている 1-ナフトールを対象とし、その 2 量体とアンモニアとの混合クラ



スター(1-NpOH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>の電子構造・幾何構造について調べてみた。その結果、実験において(1-NpOH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>では(1-NpOH)<sub>2</sub>そのものはほとんど観測されず、 $n \geq 1$ のクラスターが観測されることがわかった。観測した  $n = 1, 2$  について振動スペクトルを測定し、計算結果と比較することにより、それらの構造は図 1 のように決定された。(1-NpOH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)では全ての分子間で水素結合を形成しており、リング

状の構造をとっている。また、(1-NpOH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>でも 1-ナフトールとアンモニアが交互に配位してそれらの間で水素結合を形成した、リング状の構造をとっている。(1-NpOH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>は対称中心をもつ、非常に対称性の高い構造をしており、2つの 1-NpOH の O-H が協奏的に振動するモード

がスペクトルにおいて強く観測されている。一方、 $n = 3, 4$  では(A)1-ナフトールにアンモニアが配位しただけの安定構造だけでなく、(B)基底状態において1-ナフトールからアンモニアへのプロトン移動が起こった安定構造も計算により求められた。このプロトン移動が起こった安定構造は $n = 1, 2$ では求められなかったものである。 $n = 3, 4$ のAおよびBタイプの安定構造を図2に示す。この系においても実験と計算結果の比較を行ったが、最も強度をもつ振動バンドが測定波長領域外に計算されたので、振動数の比較からは構造決定は行えなかった。AタイプとBタイプのエネルギー差は $n = 3$ において7.83 kcal/mol、 $n = 4$ において3.44 kcal/molとなっており、クラスターサイズが大きくなるにつれてそのエネルギー差が縮まっていることがわかる。このことは、より大きなサイズではBタイプ、すなわち1-ナフトールからアンモニアへのプロトン移動が起こった構造が最安定構造になる可能性を示唆している。

最初の方にも述べたが、この系では $n \geq 1$ のクラスターは観測されるにも関わらず、 $(1\text{-NpOH})_2$ そのものは観測されなかった。

その原因を調べるために、まず、 $(1\text{-NpOH})_2$ の安定構造を計算により調べてみた。その結果、図3に示すような構造が最安定構造として求められた。この構造は、1-ナフトールと類似した構造をもつフェノールの2量体と似ており、もし $(1\text{-NpOH})_2$ が存在するならばこの構造をもつと考えられる。さらに、すでに決定している $1\text{-NpOH}(\text{NH}_3)_n$ および $(1\text{-NpOH})_2(\text{NH}_3)_n$ の構造を基に、BSSEを考慮してそれぞれのクラスターの安定化エネルギーを計算し、このクラスター系の生成過程について考察を行ってみた(図4、次項)。

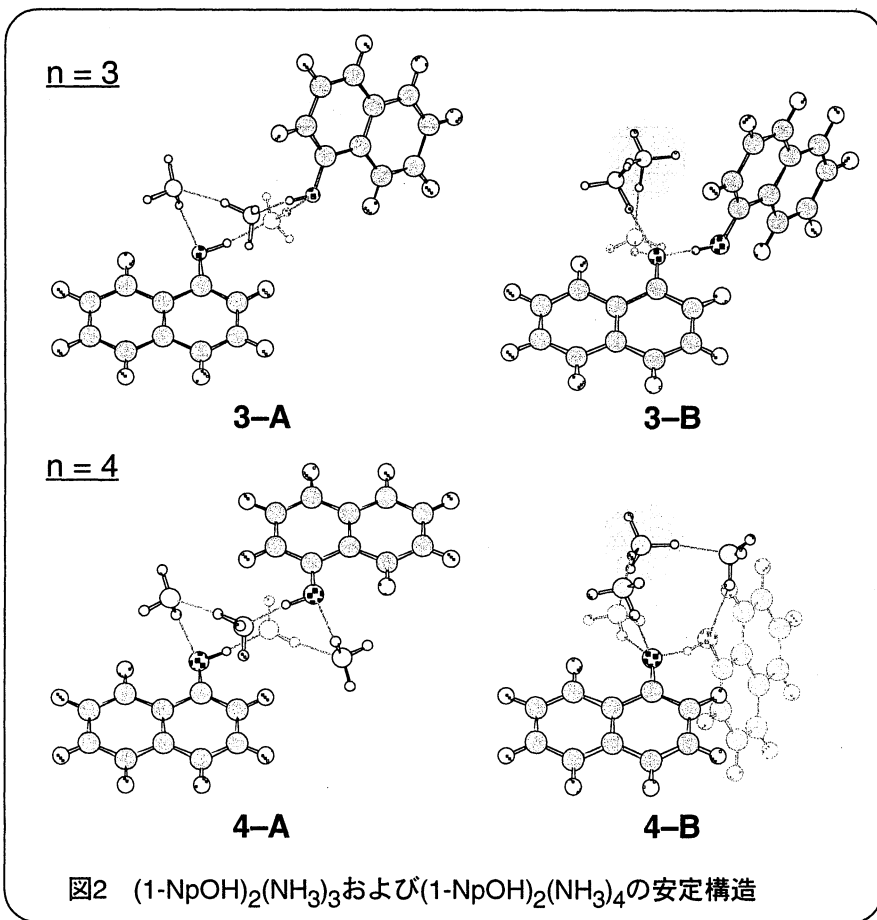


図2  $(1\text{-NpOH})_2(\text{NH}_3)_3$ および $(1\text{-NpOH})_2(\text{NH}_3)_4$ の安定構造

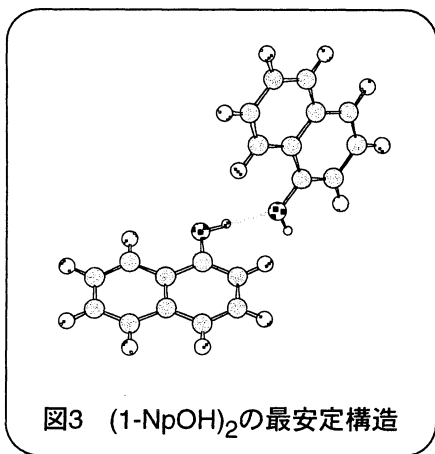
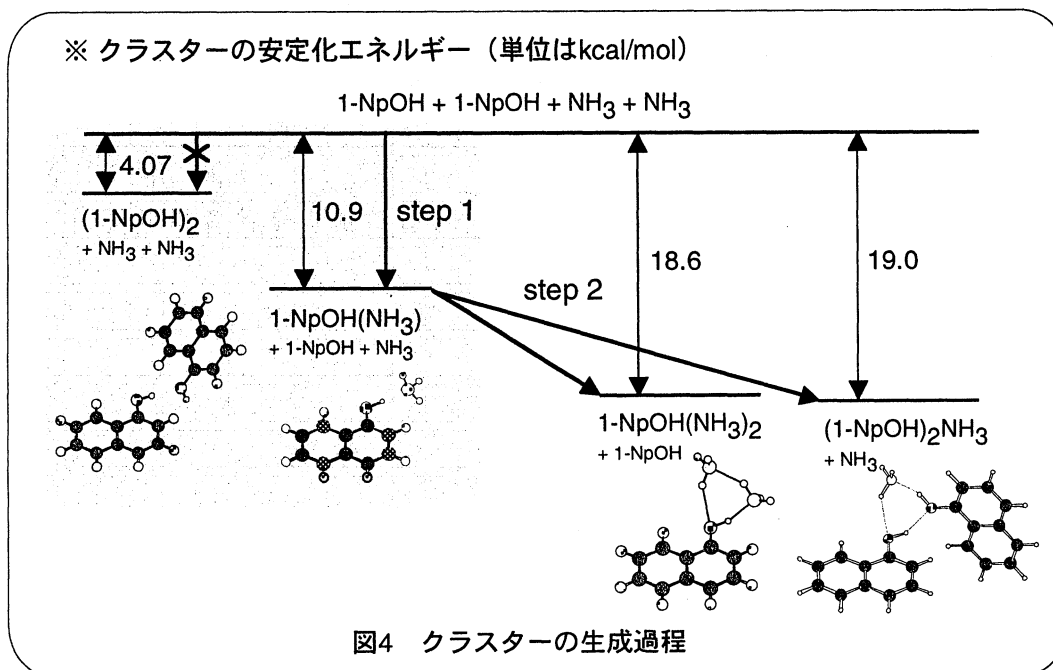


図3  $(1\text{-NpOH})_2$ の最安定構造

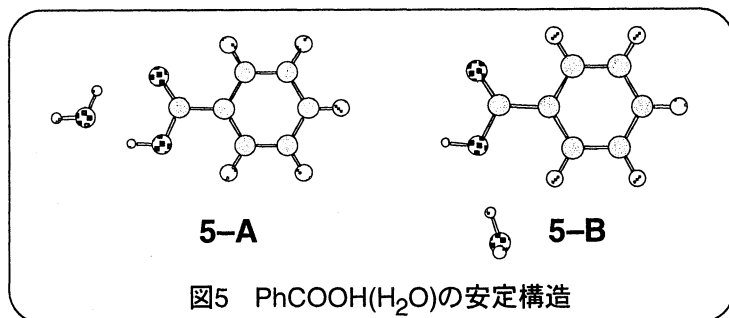
その結果、 $(1\text{-NpOH})_2$ の安定化エネルギーは $1\text{-NpOH}(\text{NH}_3)$ よりも6 kcal/mol以上小さく、段階的なクラスター生成、すなわち、2分子クラスターができてから3分子クラスターができるという生成過程を仮定すると、 $(1\text{-NpOH})_2$ よりも $1\text{-NpOH}(\text{NH}_3)$ の方が優先的に生成することがわかった。さらに、 $1\text{-NpOH}(\text{NH}_3)$ に $1\text{-NpOH}$ または $\text{NH}_3$ が配位して $1\text{-NpOH}(\text{NH}_3)_2$ および $(1\text{-NpOH})_2(\text{NH}_3)$ ができるのだが、その過程における両者の安定化エネルギーはほぼ等しく、両者はほぼ均等に生成することが予想される。このような生成過程を考えると、 $(1\text{-NpOH})_2$ は生成しなくても $(1\text{-NpOH})_2(\text{NH}_3)$ は生成することが可能になり、実験において観測された現象を理解することができる。



### 3.2 安息香酸／水およびアルコール溶媒和クラスター

安息香酸 (PhCOOH) は紫外あるいは赤外吸収スペクトルの研究が古くからなされており、無極性溶媒中や低温気相中では水素結合により結合した 2 量体を形成することが知られている。一方、無極性溶媒にアルコール等の極性分子を加えると 2 量体の構造がくずれ、単量体…極性溶媒分子間に水素結合が形成される。さらに、水やアルコールなどの極性溶媒中では安息香酸は文字通り酸として振る舞う。このような安息香酸について、極性分子による溶媒和構造がどのように形成されていくかには興味もたれる。本研究では安息香酸と水、メタノール(MeOH)との水素結合クラスターに注目し、その溶媒和構造を明らかにすることを目的とした。蛍光検出赤外分光法によりクラスターの振動スペクトルを測定し、*ab initio* MO 計算との比較により、観測したクラスターの構造決定を行った。

図 5、6 に、計算により求められた PhCOOH(H<sub>2</sub>O)および(PhCOOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の安定構造を示す。なお、安息香酸 2 量体に水が 1 分子溶媒和した (PhCOOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) は、今回の実験では観測されなかった。PhCOOH(H<sub>2</sub>O)では **5-A** および **5-B** の 2 つの安定構造が計算されたが、**5-A** において計算した振動スペクトルが測定結果をよく再現していることより、PhCOOH(H<sub>2</sub>O)は **5-A** のように PhCOOH がプロトン供与体、H<sub>2</sub>O がプロトン受容体となった構造をしていることがわかった。このことは PhCOOH が水溶液中では酸としてふるまう、という事実と矛盾していない。一方、(PhCOOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> では(i)2 個の安息香酸の間に水分子がはさまった構造と、(ii)安息香酸 2 量体を核としてその周囲に水分子が溶媒和している構造、の 2 種類に分類される複数の安定構造が求められた。それぞれの種類のうち、最も安定な構造を図 2 に示している。**6-A** は **6-B** より 9.39 kcal/mol



もエネルギー的に安定であり、さらに **6-A** において計算した振動スペクトルも測定結果と矛盾していないことより、観測された (PhCOOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の構造は **6-A** であると決定した。上述したように、極性分子の存在下では 2 量体の構造がくずれ単量体が極性分子により溶媒和されるようになるが、決定した (PhCOOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の構造は、その様子

を微視的観点から再現しているものと考えられる。

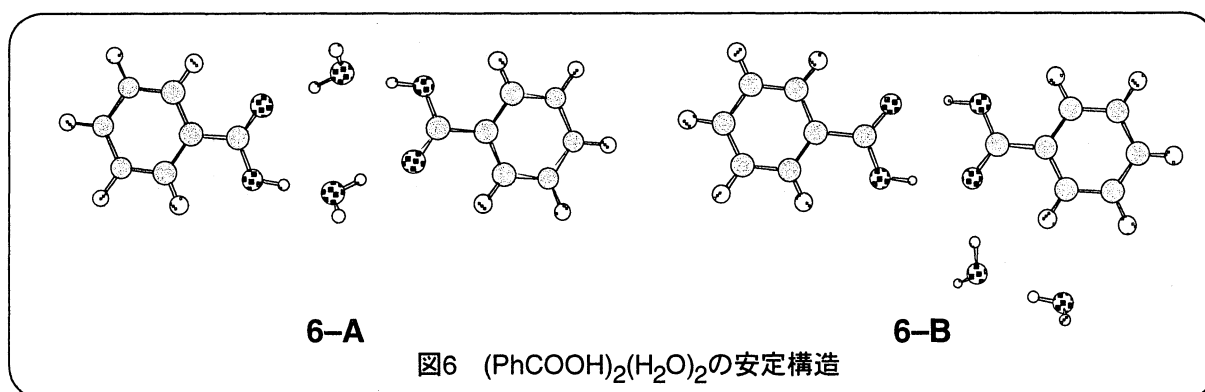
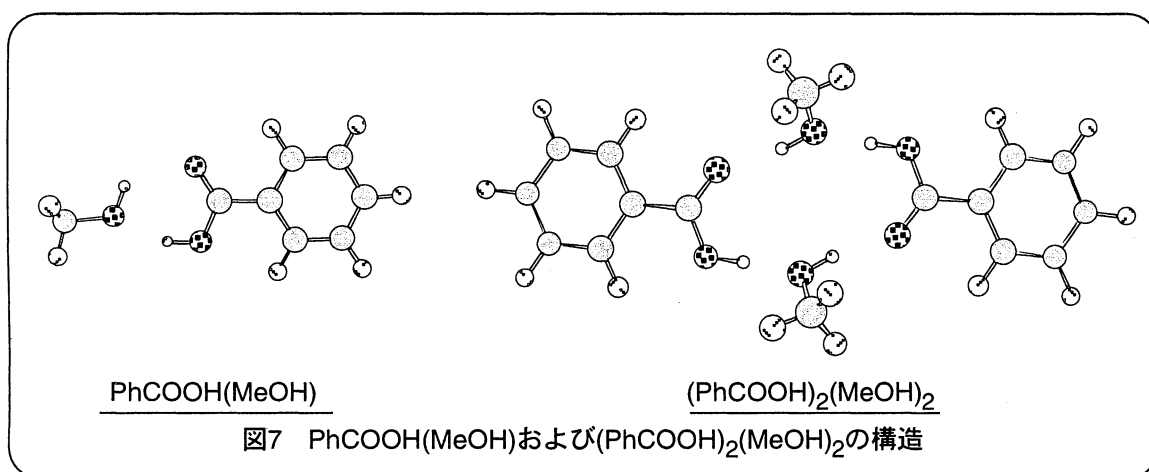


図 7 に決定した PhCOOH(MeOH)および(PhCOOH)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub> の構造を示す。この場合にも (PhCOOH)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub> では、2 個の安息香酸の間にメタノール分子がはさまった構造をしており、水分子の場合と類似した溶媒和構造をとることがわかった。



#### 4. 発表・出版実績または予定

- [1] 石内、佐伯、酒井、藤井 Chem. Phys. Lett. **322**, 27 (2000)
- [2] 佐伯、石内、藤井 分子構造総合討論会、2000年東京
- [3] 酒井、大極、石内、佐伯、橋本、藤井 分子構造総合討論会、2000年東京
- [4] 渡邊、酒井、佐伯、石内、藤井 分子構造総合討論会、2000年東京
- [5] 石内、佐伯、酒井、藤井 分子構造総合討論会、2000年東京
- [6] 渡邊、酒井、佐伯、石内、藤井 日韓合同セミナー、2001年岡崎
- [7] 佐伯、石内、藤井 理論化学討論会、2001年仙台
- [8] 佐伯、石内俊一、酒井、藤井 J. Phys. Chem. A 投稿中
- [9] 迫田、佐伯、山本、石内、酒井、藤井、大橋、関谷 Chem. Phys. Lett. 印刷中
- [10] 酒井、大極、石内、佐伯、橋本、藤井 J. Phys. Chem. A 投稿中

分 AX1 所内  
実 14,084  
許 360,000

## ポリマーとゲルのシミュレーション

### Simulation of Polymer and Gel

○高須昌子、野坂誠、橋本昌人、野口博司(分子研)

#### 1. 研究目的・内容

12年度は、ヘリウムクラスターモンテカルロ法によるシミュレーションと化学ゲルのシミュレーションの2つの研究を行った。本稿では、化学ゲルのシミュレーションについて報告する。

化学ゲルは、薬学、医学の分野でも注目される、重要な材料である。化学ゲルは柴山らにより動的光散乱等の実験が行われている。我々は、実験で直接観測しにくい、モノマー単位の構造に注目する。モンテカルロシミュレーションで、ラジカル重合ゲルを生成し、その構造を観測することで、ゲル化点の動的性質、静的構造等を研究する。

この研究では、化学ゲルに関する簡単なモデルを作成し、クラスターのパーコレーションを解析した。

#### 2. 研究方法・計算方法

我々のモデルでは、アクティブモノマーがラジカルにより重合を繰り返し、高分子を生成する。その過程でリンカーを取り込むことで、高分子間の架橋ができる。アクティブモノマーは、ラジカルと接触すると重合して、それぞれ、ラジカルとノンアクティブモノマーに変化する。

アクティブモノマーとラジカルの間には、弱い引力相互作用を仮定した。

$$V_{R-act} = \epsilon \left\{ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

温度を1とした時、 $\epsilon = 0.3$ を使った。 $r_0$ は直径、 $r$ は粒子間の距離である。

また重合したモノマーとラジカルの間には、ボンドが形成され、そのボンド間にはバネポテンシャルを与えている。

$$V_{bond} = C_b \epsilon \frac{(r - r_0)^2}{r_0^2} \quad (2)$$

ここで、 $C_b = 500$ を用いた。

それ以外の相互作用は、斥力相互作用である。

$$V_{other} = \epsilon \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \quad (3)$$

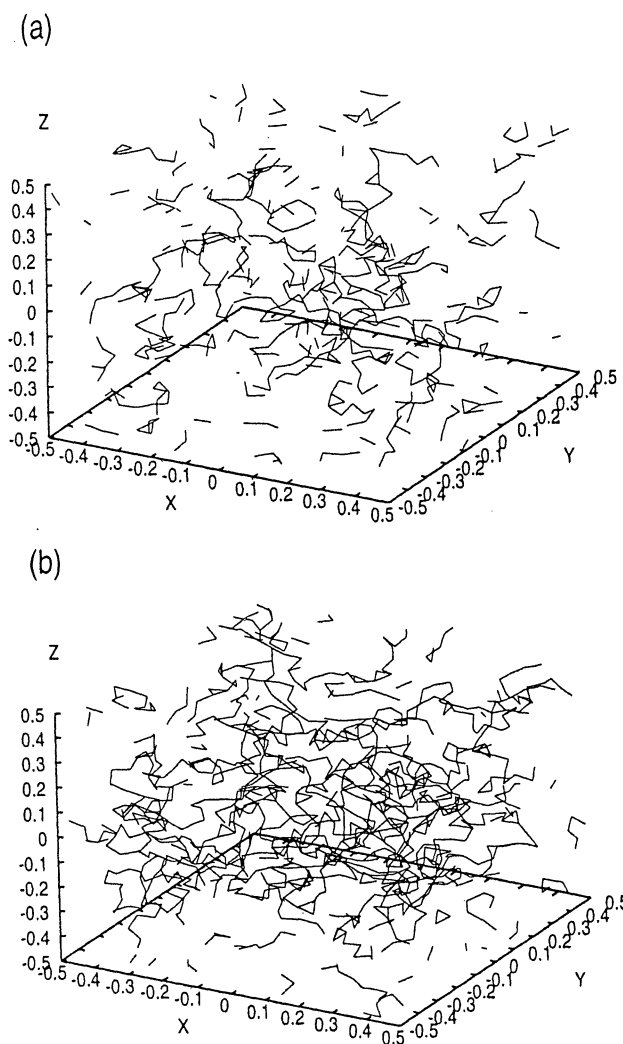


Figure 1: Snapshot of simulation at  $n_r=40$ ,  $n_m=1125$  and  $n_l=200$  after (a)  $10^4$  steps (b)  $10^5$  steps. Lines indicate bonds formed by radical reactions.

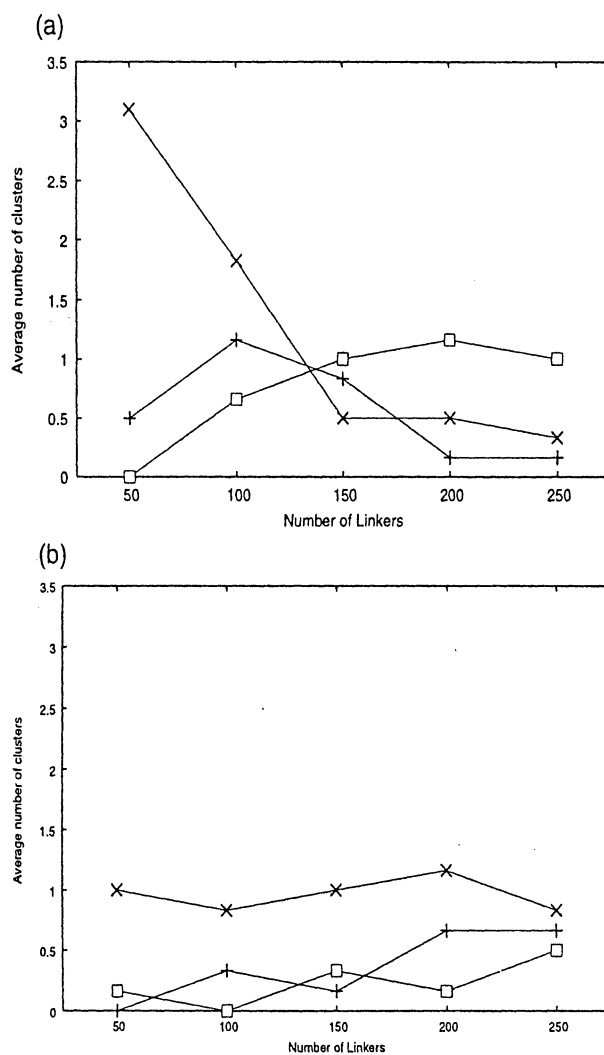


Figure 2: Average number of clusters plotted for each dimension for (a)  $n_m = 1875$ ; (b)  $n_m = 1125$ .  $\times$  are plotted for one-dimensional cluster.  $+$  are plotted for two-dimensional cluster.  $\square$  are plotted for three-dimensional cluster.

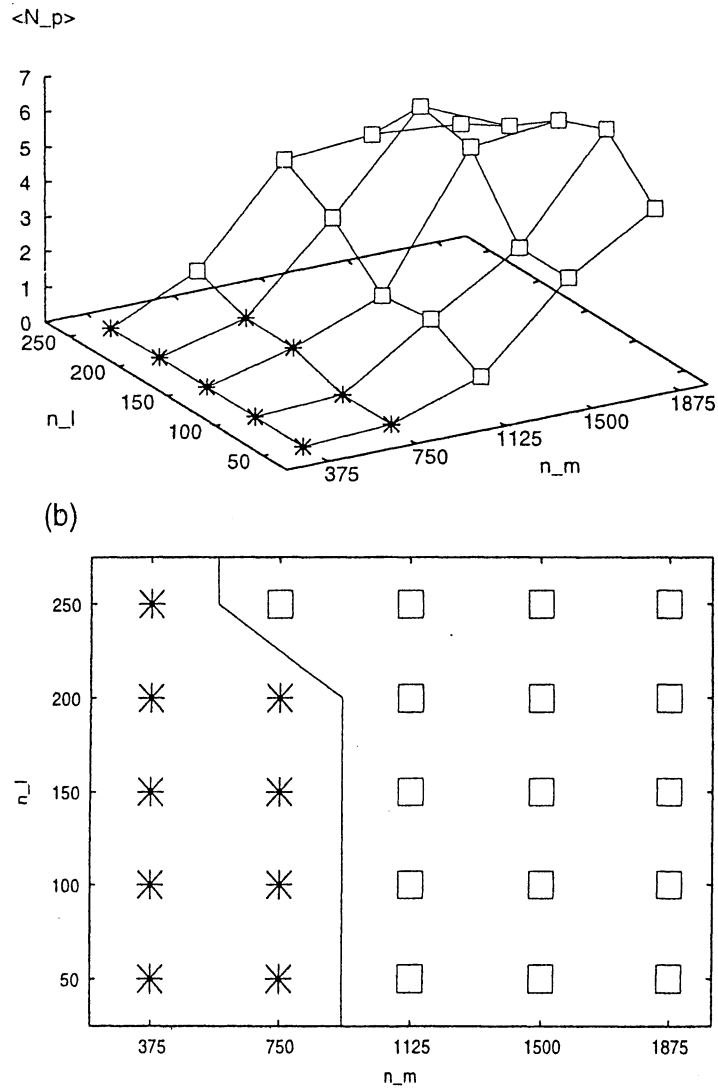


Figure 3: (a) Average number of percolation as a function  $n_m$  and  $n_l$ . (b) Phase diagram. The symbol \* means  $\langle N_p \rangle$  is smaller than 1. The symbol  $\square$  means  $\langle N_p \rangle$  is larger than 1.



ボンドの平均の長さは粒子半径と等しく、これと粒子間の排除体積相互作用によりボンド角は  $60^\circ$  以下にはならないようになっている。シミュレーションでは、モノマー数  $N_M$ 、ラジカル数  $N_R$ 、リンカー数  $N_L$  それぞれを変えて、ランダムに配置した初期状態から計算している。

### 3. 研究成果

スナップショットを図1に示した。ゲルの指標としては、パーコレーションの有無すなわち、クラスターの大きさが、系のサイズを越えるかどうかで判断した。図2において、最終状態における系について3次元、2次元、1次元のパーコレーションの数をカウントした。例えば、3次元のものは、 $x,y,z$  すべての方向のサイズが系の一辺の長さを越えている。モノマーの数が多い場合、リンカーが少ない場合は、小さなクラスター(1次元)のものが多く見られるが、リンカーが多くなるにつれて、3次元のクラスター1つに落ち着く。モノマー数が少ない場合では、様々な大きさのクラスターが乱立する状態である。

また、 $N_L$  と  $N_M$  を変化させた場合の、最終状態のパーコレーションの平均数をカウントしたところ、図3のような相図が得られた。\*印は平均が1より下回るものである。

平均パーコレーション数は以下のように定義した。

$$N_p = N^{(1)} + N^{(2)} + N^{(3)} \quad (4)$$

ここで、 $N^{(1)}$  は、1次元方向にのみパーコレートしているクラスター、 $N^{(2)}$  は、2次元方向にのみパーコレートしているクラスター、 $N^{(3)}$  は、 $x,y,z$  の3方向にパーコレートしているクラスターである。従来のパーコレーションよりも、詳しい情報が得られる量である。

今後はダイナミクスの計算を行う予定である。

### 4. 発表・出版実績または予定

野坂誠、高須昌子、「化学ゲルのモンテカルロシミュレーションによる構造解析」] 日本物理学会、2000年9月新潟大学

橋本昌人、高須昌子、「ランダムボゾン系の量子モンテカルロ計算とアルゴリズムの開発」日本物理学会、2000年9月新潟大学

野坂誠、高須昌子、「モンテカルロシミュレーションによる化学ゲルの構造解析」日本物理学会、2001年3月中央大学

生 IA4 所内

実 1,532,424

許 1,588,000

神経細胞における蛋白質間相互作用及び各種溶液環境中の蛋白質安定性の解明について

Investigation on protein-protein interactions in neuro cells and protein stability under various solution conditions

○永山國昭、今野卓、佐野浩樹（生理研）高橋卓也（計算科学センター）高野光則、

市川智充、岩下潤、小田原成優、杉谷正三（東大）

## 1. 研究目的・内容

脳の神経細胞では、それぞれの細胞において異なった多くの蛋白質が発現する。その機能を物理化学的に理解するには、その蛋白質の構造安定性や動的性質を理解し、蛋白質間相互作用を記述することが最終的には重要な課題となる。そうした計算を行うための基礎として、蛋白質と溶媒の厳密かつ効率的な取り扱いを考慮し、巨大分子系にも応用可能な計算技術の開発が必要である。そのためには蛋白質と溶媒との非結合相互作用、特に長距離の静電相互作用を、上手く近似して扱うことが重要だと考えられている。そして蛋白質溶媒系の静電相互作用は、ガス相とは全く異なる振る舞いをするため、それを正しく高速に評価することは構造形成問題（folding）や分子認識問題、それに触媒反応計算問題などを解決するためには非常に重要である。

この蛋白質溶媒系を高速に計算する方法に電荷間の実効誘電率を簡単な関数で表現する方法があるが、こうした近似法が物理的に正しい保証は無い。一方、単純ではあるが物理的に妥当なモデルとして、蛋白質と溶媒の系を複数の異なる誘電率を持つ誘電体の層に分割して Maxwell 方程式を数値的に解く方法がある。さらに厳密な方法として、溶媒分子をあらわに扱って分子動力学（MD）またはモンテカルロ（MC）でシミュレートして平均量として求める方法がある。これらの方法の間の整合性はまだ完全に明らかにされていない。

電荷間の遮蔽については表面の残基置換の実験などから電荷間の距離  $r$  が離れるに従って実効誘電率が増加する傾向がわかっていて、その平均の傾きは 4.5 であると報告されている。また真空中の誘電率を  $\epsilon_0$  とすると、水をあらわに入れない MD シミュレーションでも、経験的に、電荷間の距離  $r$  に比例するような  $\epsilon = \alpha r \epsilon_0$  ( $\alpha = 1 \sim 6$ ) の形の実効誘電率関数が蛋白質の構造を安定に保つのに良いことがわかっており、その傾き  $\alpha$  は 1 から 2 程度、DNA では 4 などが用いられている。物質としての蛋白質の誘電率に関しては、近年、Cyt-c に対して MD シミュレーションを用いて蛋白質-水系の電氣的性質を明らかにする試みがなされ、カットオフした計算で蛋白質/水系を球殻で分割し各領域の平均の誘電率を求めている。これらにより蛋白質の誘電的性質や時間応答が明らかになりつつある。さらに連続体として蛋白質を低い比誘電率（2~8）、水溶液を高い比誘電率（~80）とする誘電体モデルを用いても、実験で得られた蛋白質内部の電位を再現することも知られている（Simonson, 2001）。

今回、水をあらわに取り込んだ分子動力学シミュレーションと、誘電体モデルで protein G B1 domain の Asp53 残基が解離状態の違いに応じて蛋白質分子内の原子につくる電位や電場がどう変化するかを引き続き計算し、精度の向上を図った。そして両方法の間の相関を検討し、さらに蛋白質分子における複数のモデルとなる実効誘電率関数との相関も求め、蛋白質水系における電荷間の遮蔽の有り様をより明確にした。この結果は蛋白質の遮蔽効果が誘電体として振る舞うことで良く説明できることを示唆しており、単純な球モデルを用いることによって、その遮蔽の線形性が電荷の表面への分布によって説明できることを実証した。

## 2. 研究方法・計算方法

56 残基（857 原子）からなる Protein G の B1 ドメインについてシミュレーションをおこなった。残基置換の実験データとの比較が可能なように、蛋白質のアミノ酸配列を変更した。具体的には、53 番目に残基置換を入れるため、周りの 4 残基を短くして立体障害を無くした（V6A, T44A, T51S, T55S）。今回は、53 番を Asp-、As+ と Asn の 3 種類に関し行って、電荷の大きさなども変化させて網羅的に様々な条件で計算を行った。水分子は SP2 モデルを用い、密度が 1 になるように分子を中心として直径 50 Å の球状に配置した。蛋白

質の力場パラメタは Weiner らによる AMBER を用いた。そして計算プログラムは生物分子工学研究所で開発された PRESTO を用いた。積分は Verle アルゴリズム、温度制御は Berendsen の方法を用いた。また水素原子の運動に関しては Shake で拘束し、時間刻み 1 fs を用いた。また C A P 拘束をかけることで分子が四散しないように制限した。

次に 53 番の残基を Asp 及び Asn に置換した場合の MD を行い、蛋白質内部における電位の平均値を各々計算した。そしてその差電位を求めることで、溶媒遮蔽効果を実効誘電率という形で表現した。現在多くの MD や MC 計算で原子間相互作用を短い距離でカットオフすることが行われているが、その効果や溶媒層の効果を知るために 8、12 Å のカットオフ計算と no-cut で全電荷間相互作用を考慮した計算を行い、遮蔽効果を調べた。最終的に差電位から実効誘電率を求めるためには、シミュレーションする系が有限であることを補正する必要がある。そのために解析的な静電気学の理論を用い、Kirkwood 補正を用いた。

誘電体モデルは、Kirkwood と Tanford らによって初めて生体高分子に応用され、Warwicker による数値的アルゴリズムの開発により、任意の形状の生体高分子にまで拡張可能となった。我々が用いたアルゴリズムも基本的には彼らのものと同じだが、中村らによって開発された境界条件を厳密に計算するアルゴリズムをベースにして高速化したものを用いている (Takahashi, 1993)。

図 1 に、計算に用いた系を示す。protein G B1 domain 分子の構造が 4 枚の反平行ベータシートと裏側に見える 1 本のヘリックスから成ることを模式的に示している。CPK モデルで前面に白い球で表示されている残基が着目する 53 番残基であり、ここを Asp<sup>-</sup>、Asn、As<sup>+</sup>にした時のシミュレーションを行った。それ以外は水分子。

また静電遮蔽の物理的な意味を明らかにするために蛋白質を直径 20 Å の誘電体球として表現し、その表面から 1 及び 2 Å のところに電荷が分布しているとして上のアルゴリズムに基づき数値計算を行った。

### 3. 研究結果

図 2 に実効誘電率をプロットしたものを示す。X は MD から得られた実効誘電率の分布で、各点は蛋白質分子の主鎖の Ca 原子の位置における値である。白丸は誘電体モデルから得られた実効誘電率の分布で、各点は蛋白質分子の全重原子の位置における値である。MD と比較して直線に良く乗っていただつきが少ないことがわかる。MD から得られた平均の傾きは 3.7 であり、誘電体モデルから得られた平均の傾き

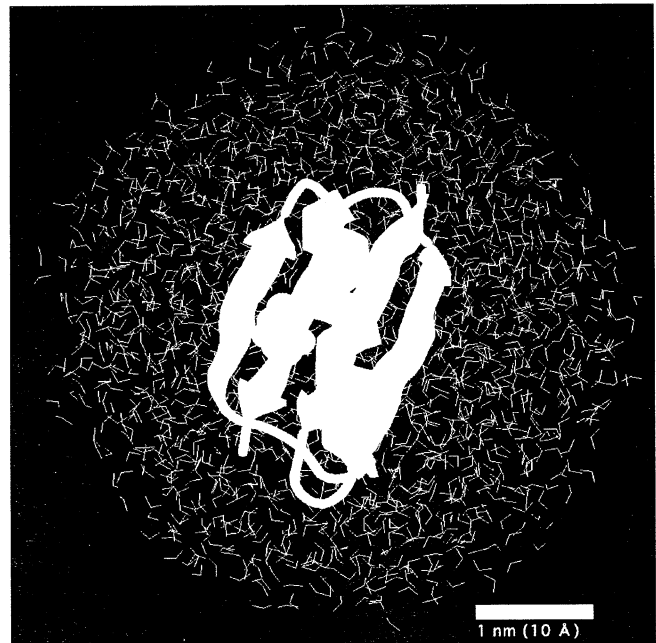


図 1 protein G B1 domain と水分子

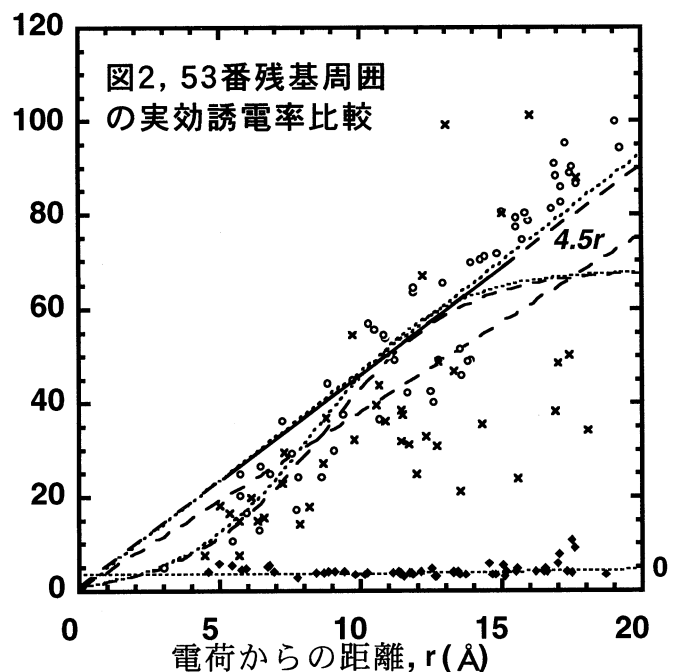


図2, 53番残基周囲の実効誘電率比較

実効誘電率

は 5.4 の値が得られた。誘電体モデルは内部誘電率を 1 にして MD の計算条件に合わせているが、原子分極の効果を入れて 2 にしても結果にはほとんど影響は無い。残基置換の実験が示唆する傾きは 4.5 であるので、どちらの計算も大体正しい範囲にすることがわかる。カットオフした場合（黒ダイヤ）には実効誘電率は非常に小さく、4~5 の辺りであり全く遠方の遮蔽効果は再現できないことがわかる。次に値のばらつきについて考察する。MD で求めた実効誘電率は非常にばらついた結果が得られた。特に遠方になるほどばらつきが大きかったが、これは遠くになると電位の値が小さくなって揺らぎによる誤差が増加することを示している。近くでもばらついているのは、分子の形状の効果や、局所的な水の配向の効果も反映していることを意味している。今回さらにシミュレーションを 1ns 以上行ったが、ばらつきは依然大きく、後者の水の強い配向に関してはナノ秒程度のシミュレーションでは十分、サンプリングされていない可能性もあり、かなり長時間のシミュレーションを行わない限り、このばらつきを小さくすることは難しい可能性がある。フィッティングとしてシグモイダル曲線も用いたが、表 1 で明らかかなように直線に比べて有意な相関の向上はない。

表 1 に実効誘電率データに重みをつけずに計算した相関係数を示す。一番左の ResNo カラムは計算に用いた C $\alpha$  原子の数を示す。53 番残基の C $\gamma$  原子と各 C $\alpha$  原子の距離でデータを並べ替え、その距離が小さいものから順にデータを選んでいたので、この値が小さいほど正確な電位の値のみを用いた相関係数である。MD-cont カラムは MD と誘電体モデルから求めた実効誘電率の相関を示しており、MD-fit カラムは MD とフィッティングした直線との相関、Cont-fit カラムは誘電体モデルとフィッティングした直線との相関を示している。MD-sig 及び Cont-sig カラムはシグモイダル関数との相関を示している。

表 1 相関係数（データに重みをつけていない）

ResNo	MD-cont	MD-linear	MD-sig fit	cont - fit	cont - sig
55	0.85	0.79	0.79	0.94	0.93
30	0.89	0.81	0.81	0.94	0.94
20	0.91	0.83	0.83	0.95	0.94

この表からデータの精度の高い領域ほど MD と誘電体モデルの相関が高いことがわかる。また重み無しデータを用いると、MD も誘電体モデルも原点を通る直線によって、シグモイダル関数（2パラメタ）と同等以上に良く近似されていることがわかる。

しかしデータの精度は電位の値が大きい領域（つまり距離が小さいデータ）の方が高いので、電位の値で重みをかけて直線近似してみると表 2 のような結果になり、傾きは小さくなる。このことは距離の小さい領域では溶媒による静電遮蔽が弱いことを示唆している。つまり本来はシグモイダル関数の方がフィッティングは良いはずだが、5 Å 以上の距離のデータの数が多く、データのばらつきも大きいため有意な差が検出できないと思われる。

表 2 フィッティングに用いた直線の傾き

Model	重みなし	電位で重み付け
MD	3.8	2.4
Continuum	4.6	3.4

次に図 1 で見られるような非常に直線的な実効誘電率データの距離依存性を理解するために表面から 1 Å の深さに電荷を配置した球モデルを用いて計算を行い。その距離依存性を図 3 に示す。表面の電荷との相互作用（丸）は非常にきれいな直線で表現可能であり、その傾きは 4.5 に近かった。一方、相互作用相手の電荷が球の中心軸を通過している場合（四角）、最初は傾きが小さく、その後急激に大きくなるパターンを示した。図 1 から、この両方の寄与が実際の蛋白質において表れており、多くの場合電荷は表面に分布するために見かけ上直線で近似できることがわかる。また距離が小さい領域では傾きは小さくなることもこのモデルから理解できる。

## <結論>

MDでカットオフしないで計算すると実効誘電率は電荷間の距離に応じて増加する傾向を示し、傾きは2.5程度であった。これは誘電体モデルから得られた実効誘電率の振る舞いと良く一致し、これまでの残基置換実験や水を入れないで天然状態の構造を保つことができたMDでの実効誘電率関数の有効性を裏付けるものだった。8及び12Åでカットオフすると全く、このような振る舞いが再現できず、あたかも53番残基の電荷の近傍の水だけが遮蔽に参加しているかのように振る舞った。

単純な球モデルを用いることによって、その遮蔽の線形性が電荷の表面への分布によって説明できることを実証した。

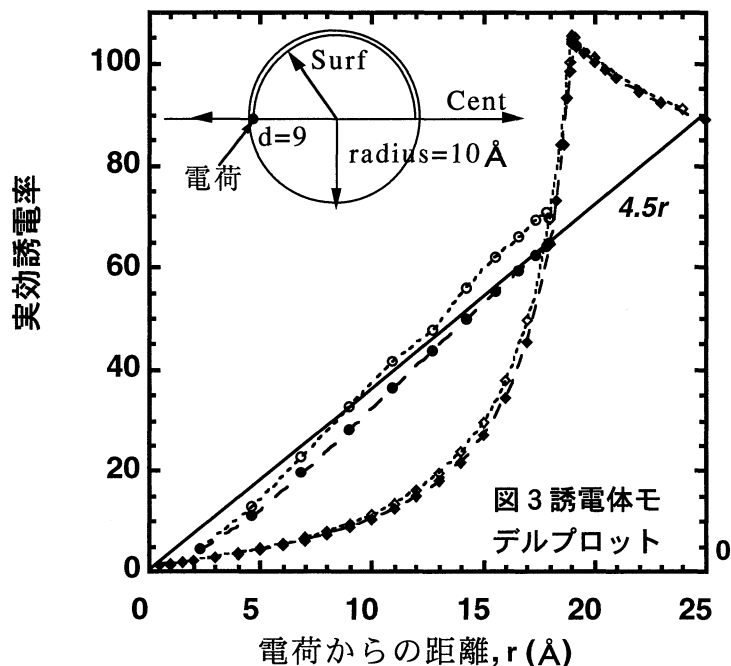


図3 誘電体モデルプロット

## <参考文献>

- 1) T. Simonson, Curr.Opin.Struc.Biol. (2001) 11, 243-252
- 2) T. Takahashi, S. Endo, and K. Nagayama, J. Mol. Biol. (1993) 234, 421-432

## 4. 発表・出版実績または予定

### <学会発表>

高橋、永山 日本蛋白工学会第12回年会&第51回蛋白質構造討論会 2000年6月東京

T. Takahashi, K. Nagayama International meeting about "Understanding Protein Electrostatics" Sweden Stockholm (2000.10)

### <Papers 本 Proceedings 等>

高橋卓也、"イオンと水", 水と生命、永山国昭 監修 共立出版 (2000) p47-65

T. Takahashi, A. Tanaka, and K. Nagayama, "Statistical Analysis of Unfolding Process of Protein G B1 Domain with 50 Runs of Molecular Dynamics Simulations", Old and New Views of Protein Folding, (Eds. Kuwajima K & Arai M) Taniguchi symposium papers '99 (1999) Elsevier, Amsterdam, pp217-226

T. Takahashi, K. Nagayama (2000) "Charge screening of B1 domain of protein G in pure water: Comparison of all atom model and continuum model.", Abstracts of International meeting about "Understanding Protein Electrostatics" p75-75

T. Takahashi, J. Sugiura, K. Nagayama Chem. Phys. Lett. 投稿 予定

## 2. ユーザ発表論文

当センターの利用に基づいて発表された論文のうち当センターに別刷が提出されたものを2. 1項に掲載した。発表年度は必ずしも2001年度に限らず、初めて提出されたものはその年度の方として載せてある。またプロジェクト別の提出状況を2. 2項に掲載した。提出論文の管理はプロジェクト単位で行っているため、複数プロジェクトにまたがる論文の場合でも、明確にプロジェクト名が添付されずに提出されたものは提出者の所属するプロジェクトのみの成果と見なされる。

### 2. 1 ユーザ論文一覧

本年度提出された論文別刷数は計302件である。以下にその表題、著者名、発表誌名を掲載する。掲載順序は原則として当センターへ提出受付された順に通し番号をふってある。

1. Methane-to-Methanol Conversion by First-Row Transition-Metal Oxide Ions:  
ScO<sup>+</sup>, TiO<sup>+</sup>, VO<sup>+</sup>, CrO<sup>+</sup>, MnO<sup>+</sup>, FeO<sup>+</sup>, CoO<sup>+</sup>, NiO<sup>+</sup> and CuO<sup>+</sup>  
Yoshihito SHIOTA and Kazunari YOSHIZAWA /  
J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 12317-12326
2. The Role of Orbital Interactions in Determining the Interlayer Spacing in Graphite Slabs  
Kazunari YOSHIZAWA, Takashi YUMURA, Tokio YAMABE and Shunji BANDOW /  
J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 11871-11875
3. Reaction Pathways for the Oxidation of Methanol to Formaldehyde by an Iron-Oxo Species  
Kazunari YOSHIZAWA and Yoshihisa KAGAWA /  
J. Phys. Chem. A 104 (2000) 9347-9355
4. Kinetic Isotope Effects in a C-H Bond Dissociation by the Iron-Oxo Species of Cytochrome P450  
Kazunari YOSHIZAWA, Yoshihisa KAGAWA and Yoshihito SHIOTA /  
J. Phys. Chem., B 104 (2000) 12365-12370
5. Direct Methane-Methanol and Benzene-Phenol Conversions on Fe-ZSM-5 Zeolite: Theoretical Predictions on the Reaction Pathways and Energetics  
Kazunari YOSHIZAWA, Yoshihito SHIOTA, Takashi YUMURA and Tokio YAMABE /

- J. Phys. Chem., B 104 (2000) 734-740
6. Femtosecond Dynamics of the Methane-Methanol and Benzene-Phenol Conversions by an Iron-Oxo Species  
Kazunari YOSHIZAWA, Yoshihito SHIOTA, Yoshihisa KAGAWA and Tokio YAMABE /  
J. Phys. Chem., A (2000) 2552-2561
  7. Vibronic Coupling and Jahn-Teller Effects in Negatively Charged Corannulene  
Tokio YAMABE, Kazuyuki YAHARA, Takashi KATO and Kazunari YOSHIZAWA /  
J. Phys. Chem., A (2000) 104 589-595
  8. Synthesis, Structure and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Dependent Catalytic Functions of Disulfide-Bridged Dicopper(I) and Related Thioether Copper(I) and Copper(II) Complexes  
T. OHTA, T. TACHIYAMA, K. YOSHIZAWA, T. YAMABE, T. UCHIDA and T. KITAGAWA / Inorg. Chem., 19 (2000) 4358-4369
  9. Role of Vibronic Interactions in the Electronic Properties of a Silicon Cluster, (SiH)<sub>8</sub>  
Takashi KATO, Kazunari YOSHIZAWA and Tokio YAMABE /  
J. Chem. Phys., 113 (2000) 2188-2198
  10. Formation of an Iron-Oxo Species upon Decomposition of Dinitrogen Oxide on a Model of Fe-ZSM-5 Zeolite  
Kazunari YOSHIZAWA, Takashi YUMURA, Yoshihito SHIOTA and Tokio YAMABE /  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 73 (2000) 29-36
  11. Two-Step Concerted Mechanism for the Hydrocarbon Hydroxylation by Cytochrome P450  
Kazunari YOSHIZAWA, Takehiro OHTA, Masataka EDA and Tokio YAMABE /  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 73 (2000) 401-407
  12. Conversion of Methane to Methanol on Diiron and Dicopper Enzyme Models of Methane Monooxygenase: A Theoretical Study on a Concerted Reaction Pathway  
Kazunari YOSHIZAWA, Akiya SUZUKI, Yoshihito SHIOTA and Tokio YAMABE /  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 73 (2000) 815-827
  13. Vibronic Interactions in {6} and {18} Hetero (A,B) Annulenes  
Masamitsu TACHIBANA and Kazunari YOSHIZAWA /  
Chem. Phys., 260 (2000) 303-315
  14. An ab initio Study on the Structure and Reactivity of 1,4-Disilabenzene  
Song-Yun KANG, Kazunari YOSHIZAWA, Tokio YAMABE, Akinobu NAKA and Mitsuo ISHIKAWA / J. Org. Chem., 611 (2000) 280-287

15. Energetics for Oxygen Rebound Mechanism of Alkane Hydroxylation by the Iron-Oxo Species of Cytochrome P450  
Kazunari YOSHIZAWA, Yoshihito SHIOTA and Yoshihisa KAGAWA /  
Bull. Chem. Soc. Jpn., 73 (2000) 2669-2673
16. Crystal Orbital Overlap Population Analysis of the Capacity Fading of Metal-Substituted Spinel Lithium Manganate  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$   
A. HASEGAWA, K. YOSHIZAWA and T. YAMABE /  
J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 4052-4057
17. The Electronic and Vibrational Structures of Iron-Oxo Porphyrin with a Methoxide or Cysteinate Axial Ligand  
Takehiro OHTA, Koji MATSUURA, Kazunari YOSHIZAWA and Isao MORISHIMA / J. of Inorg. Biochem., 82 (2000) 141-152
18. Two-Step Concerted Mechanism for Methane Hydroxylation on the Diiron Active Site of Soluble Methane Monooxygenase  
Kazunari YOSHIZAWA / J. Inorg. Biochem., 78 (2000) 23-34
19. Dimensionality Effects on the Charge Gap in the Dimerized Hubbard Model at Quarter Filling: The Density-Matrix and Perturbative Renormalization-Group Approaches  
Kenji YONEMITSU and Jun-ichiro KISHINE /  
J. Phys. Soc, Jpn., 69 (2000) 2107-2112
20. Interplay of Randomness, Electron Correlation, and Dimensionality Effects in Quasi-one-Dimensional Conductors  
Jun-ichiro KISHINE and Kenji YONEMITSU /  
Phys. Rev., B 62 (2000) 13323-13337
21. Slow and Fast (Levy Flight) Dynamics in Alkali Metasilicate Glasses  
J. HABASAKI and Y. HIWATARI / Slow Dynamics in Complex Systems, AIP Conference Proceedings 469, Edited by M. TOKUYAMA and I. OPPENHEIM, Eight Tohwa University International Symposium, (1999) 563
22. Dynamics in Pure and Mixed-Alkali Glasses—Spatial and Temporal Aspects  
Yasuaki HIWATARI and Junko HABASAKI / J. Phys., Condens. Matter, 12 (2000)6405
23. Monte Carlo Simulation of the Mixed Alkali Effect with Cooperative Jumps  
Junko HABASAKI and Yasuaki HIWATARI / Phys. Rev. E 62 (2000) 8790-8793
24. Error of Atomic Charges Derived from Electrostatic Potential  
Masao MASAMURA / Struct. Chem., 11 (2000) 41-45
25. *Ab Initio* Molecular Orbital Study of  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  in the Gas Phase



- Masao MASAMURA / J. Com. Chem., 22 (2001) No.1, 31-37
26. *Ab Initio* Molecular Orbital Study on the Structures and Energetics of  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$  and  $\text{CH}_3\text{SH}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$  in the Gas Phase  
Masao MASAMURA / J. Com. Chem., 22 (2001) No.1, 125-131
27. Complexation of Lewis Acid with Trialkylcopper(III): On the Origin of  $\text{BF}_3$ -Acceleration of Cuprate Conjugate Addition  
Eiichi NAKAMURA, Masahiro YAMANAKA and Seiji MORI /  
J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 1826-1827
28. Correlation of Reactivities of Organocuprate(I) and Zincate(II) with d-Orbital Energies of Ate Complexes  
Seiji MORI, Atsushi HIRAI, Masaharu NAKAMURA and Eiichi NAKAMURA /  
Tetrahedron 56 (2000) 2805-2809
29. Mechanism of  $\text{S}_{\text{N}}2$  Alkylation Reactions of Lithium Organocuprate Clusters with Alkyl Halides and Epoxides. Solvent Effects,  $\text{BF}_3$  Effects, and Trans-Diaxial Epoxide Opening  
Seiji MORI, Eiichi NAKAMURA and Keiji MOROKUMA /  
J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 7294-7307
30. Mechanism of Addition of Allylmetal to Vinylmetal. Dichotomy between Metallo-Ene Reaction and Metalla-Claisen Rearrangement  
Atsushi HIRAI, Masaharu NAKAMURA and Eiichi NAKAMURA /  
J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 11791-11798
31. Density Functional Studies on the Pauson-Khand Reaction  
Masahiro YAMANAKA and Eiichi NAKAMURA / J. Am. Chem. Soc., 123 (2001)1703
32. Calculated  $\text{p}K_{\text{enol}}$  Values for  $\beta$ ,  $\beta$ -Diarylacetic Acids and  $\beta$ ,  $\beta$ -Diaryl-acetaldehydes. Effect of Steric Bulk of Substituents on the Relative Stability of Enols of Carboxylic Acids and Aldehydes  
Hiroshi YAMATAKA and Zvi RAPPOPORT / J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 9818
33. Calculated Amide/Enol of Amide Energy Differences for Several Interesting Amide Systems  
Zvi RAPPOPORT and Hiroshi YAMATAKA / Chem. Commun., (2000) 2101-2102
34. Entropy Sampling Monte Carlo Simulations of the Solid-Liquid Phase Transition for Lennard-Jones System  
Yosuke KATAOKA and Yuri YAMADA / JCPE Journal, 12 (2000) 335-342
35. Cooperative Effect in Hydrogen Bonding of *N*-Methylacetamide in Carbon Tetrachloride Solution Confirmed by NMR and IR Spectroscopies

- Minoru AKIYAMA and Hajime TORII / Spectro. Acta Part A 56 (1999) 137-144
36. Low-Wavenumber Vibrational Dynamics of Liquid Formamide and *N*-Methylformamide: Molecular Dynamics and Instantaneous Normal Mode Analysis  
Hajime TORII and Mitsuo TASUMI / J. Phys. Chem., A 104 (2000) 4174-4181
37. Ultrafast Anisotropy Decay of Coherent Excitations and the Non-Coincidence Effect for Delocalized Vibrational Modes in Liquids  
Hajime TORII / Chem. Phys. Lett., 323 (2000) 382-388
38. Vibrational Modes and Electronic Structural Changes Generating Infrared Intensities in Charged Conjugated  $\pi$ -Electron Systems: A Case Study on the Chrysene Radical Cation  
Hajime TORII / Vibrational Spectroscopy 24 (2000) 3-14
39. The Importance of OH Groups Containing in Solid Films for High Sensitivity of Chemically Amplified Resists  
Yoshinori HIRANO, Norihito OHMORI, Noriaki OKIMOTO, Masayuki HATA, Tyuji HOSHINO and Minoru TSUDA / J. Photopolym. Sci. & Technol., 13 (2000) 503
40. Oxidation Process of an Al Micro-Cluster  
T. HOSHINO, A. SEKINO, M. HATA and M. TSUDA / Appl. Surf. Sci., 162-163 (2000) 435-439
41. Stable Structures of Al Micro-Clusters and Their Characteristics for Electric Charging  
J. UENO, T. HOSHINO, M. HATA and M. TSUDA / Appl. Surf. Sci., 162-163 (2000) 440-444
42. Formation of Al Clusters Grown on the Hydrogenated Diamond Surfaces  
Tadatsugu HOSHINO, Katsumi MURATA, Kyoko MIZUTANI, Masayuki HATA and Minoru TSUDA / Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001) 276-280
43. Theoretical Analysis of Charge Confinement in Metal Microclusters  
Tadatsugu HOSHINO, Mineko HIROKAMI, Masayuki HATA and Minoru TSUDA / Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001) 1906-1910
44. A Study on the Mechanism of the Proton Transport in Bacteriorhodopsin: The Importance of the Water Molecule  
Katsumi MURATA, Yasuyuki FUJII, Nobuyuki ENOMOTO, Masayuki HATA, Tyuji HOSHINO and Minoru TSUDA / Biophys. J., 79 (2000) 982-991
45. Mechanism of Phosphorylation of Ser Residue Catalyzed by cAMP-Dependent Protein Kinase  
Yoshinori HIRANO, Masayuki HATA, Tyuji HOSHINO and Minoru TSUDA / JCPE Journal 12 (2000) 119-128

46. Catalytic Mechanism of Class A  $\beta$ -Lactamase. I. The Role of Glu166 and Ser130 in the Deacylation Reaction  
Masayuki HATA, Yasuyuki FUJII, Miho ISHII, Tyuji HOSHINO and Minoru TSUDA / Chem. Pharm. Bull., 48 (2000) 447-453
47. Molecular Dynamics Study of HIV-1 Protease—Substrate Complex: Roles of the Water Molecules at the Loop Structures of the Active Site  
Noriaki OKIMOTO, Toshiyuki TSUKUI, Kiyo KITAYAMA, Masayuki HATA, Tyuji HOSHINO and Minoru TSUDA / J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 5613-5622
48. The Role of Heme Monooxygenation Reaction Mechanism by Cytochrome P-450  
Masayuki HATA, Rie NISHIDA, Norihito OHMORI and Minoru TSUDA / JCPE Journal 12 (2000) 195-202
49. Mechanisms of O-O Bond Cleavage and Transfer of an Oxygen Atom to a Substrate in Monooxygenation Reaction by Cytochrome P-450  
Masayuki HATA, Rie NISHIDA, Norihito OHMORI and Minoru TSUDA / JCPE Journal 12 (2000) 317-326
50. An Ultimate Species in the Substrate Oxidation Process by Cytochrome P-450  
Masayuki HATA, Tyuji HOSHINO and Minoru TSUDA / Chem. Commun., (2000) 2037
51. Density Functional Vibrational Analysis Using Wavenumber-Linear Scale Factors  
Hiroshi YOSHIDA, Akito EHARA, Hiroatsu MATSUURA / Chem. Phys. Lett., 325 (2000) 477-483
52. Vibrational Spectroscopic and Theoretical Calculation Studies on Conformational Behavior of Simple Sodium 1-Alkanesulfonates  
K. OHNO, M. FUKUDA, H. YOSHIDA, H. TAMAOKI and H. MATSUURA / J. Mol. Struct., 553 (2000) 49-59
53. Protonation-Induced Conformational Changes of *N, N, N', N'*-Tetraethylethylenediamine. Importance of Strong N-H<sup>+</sup> ...N Hydrogen Bonding  
Keiji OHNO, Taku KURIYAMA, Makoto FUKUDA, Hiroshi YOSHIDA and Hiroatsu MATSUURA / Chem. Lett., 12 (2000) 1406-1407
54. Conjugation Involving Nitrogen Lone-Pair Electrons: Can It Lead to Stable Multiply Charged Cations?  
C. H. SURESH and Nobuaki KOGA / Inorg. Chem., 39 (2000) 3718-3721
55. Molecular Electrostatic Potential and Electron Density Topography: Structure and Reactivity of (Substituted Arene)-Cr(CO)<sub>3</sub> Complexes  
C. H. SURESH, Nobuaki KOGA and Shridhar R. GADRE /

- Organometallics 19 (2000) 3008-3015
56. Density Functional Study on Highly Ortho-Selective Addition of an Aromatic CH Bond to Olefins Catalyzed by a Ru(H)<sub>2</sub>(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Complex  
Toshiaki MATSUBARA, Nobuaki KOGA, Djameladdin B. Musaev and Keiji MOROKUMA / Organometallics 19 (2000) 2318-2329
57. Theoretical Study of Ultraviolet Absorption Spectra of Tetra- and Pentacoordinate Silicon Compounds  
Chizuru MUGURUMA, Nobuaki KOGA, Yasuo HATANAKA, Ibrahim El-Sayed, Masuhiro MIKAMI and Masato TANAKA / J. Phys. Chem., A 104 (2000)4928-4935
58. Enhancement of CO Insertion into a Pd-C Bond in a Pd-Co Heterodinuclear Complex  
Atsushi FUKUOKA, Sumiko FUKAGAWA, Masafumi HIRANO, Nobuaki KOGA and Sanshiro KOMIYA / Organometallics 20 (2001) 2065-2075
59. Isotope Effect of Hydrogen and Lithium Hydride Molecules. Application of the Dynamic Extended Molecular Orbital Method and Energy Component Analysis  
Masanori TACHIKAWA and Yoshihiro OSAMURA / Theor. Chem. Acc., 104 (2000) 29-39
60. Simultaneous Optimization of Exponents, Centers of Gaussian-Type Basis Functions, and Geometry with Full-Configuration Interaction Wave Function: Application to the Ground and Excited States of Hydrogen Molecule  
Masanori TACHIKAWA and Yoshihiro OSAMURA / J. Chem. Phys., 113 (2000) 4942-4950
61. Crossed Beam Reaction of Cyano Radicals with Hydrocarbon Molecules. III. Chemical Dynamics of Vinylcyanide (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CN; X<sup>1</sup>A') Formation from Reaction of CN(X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) with Ethylene, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(X<sup>1</sup>A<sub>g</sub>)  
N. BALUCANI, O. ASVANY, A. H. H. CHANG, S. H. LIN, Y. T. LEE, R. I. KAISER and Y. OSAMURA / J. Chem. Phys., 113 (2000) 8643-8655
62. Crossed Beam Reaction of Cyano Radicals with Hydrocarbon Molecules. IV. Chemical Dynamics of Cyanoacetylene (HCCCN; X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) Formation from Reaction of CN(X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) with Acetylene, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)  
L. C. L. HUANG, O. ASVANY, A. H. H. CHANG, N. BALUCANI, S. H. LIN, Y. T. LEE, R. I. KAISER and Y. OSAMURA / J. Chem. Phys., 113 (2000) 8656-8666
63. Formation of Nitriles in the Interstellar Medium via Reactions of Cyano Radicals, CN(X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>), with Unsaturated Hydrocarbons  
N. BALUCANI, O. ASVANY, L. C. L. HUNG, Y. T. LEE, R. I. KAISER, Y. OSAMURA and H. F. BETTINGER / Astrophys. J., 545 (2000) 892-906

64. Nearly Free Electron States in Carbon Nanotube Bundles  
 Susumu OKADA, Atsushi OSHIYAMA and Susumu SAITO /  
 Phys. Rev., B 62 (2000) 7634-7638
65. Energetics and Electronic Structures of Carbon Nanotube Solids  
 Susumu OKADA, Atsushi OSHIYAMA and Susumu SAITO /  
 Transactions of the Materials Research Society of Japan 25 [3](2000) 865-868
66. Magnetic Ordering of Ga Wires on Si(100) Surfaces  
 Susumu OKADA and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev., B 62 (2000) 13286-13289
67. Border States in Heterosheets with Hexagonal Symmetry  
 Susumu OKADA, Masatsura IGAMI, Kyoko NAKADA and Atsushi OSHIYAMA /  
 Phys. Rev., B 62 (2000) 9896-9899
68. Ferromagnetic Electronic Structures of Ga Wires on Si(001) Surfaces  
 Susumu OKADA and Atsushi OSHIYAMA / Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) 4315
69. Stable Polymers of C<sub>74</sub> and C<sub>78</sub> Fullerenes  
 Susumu OKADA and Susumu SAITO / Chem. Phys. Lett., 321 (2000) 156-162
70. Instabilities at [110] Surfaces of d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> Superconductors  
 B. HONERKAMP, K. WAKABAYASHI and M. SIGRIST / Europhys. Lett., 50  
 (2000) 368-374
71. Magnetic and Transport Properties of Nanographites  
 Katsunori WAKABAYASHI / Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 340 (2000) 7-12
72. First-Principles Study on the  $\pi$  Electronic Structure of Nanographite  
 Kyoko NAKADA, Susumu OKADA and Masatsura IGAMI /  
 Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 340 (2000) 389-394
73. Zero-Conductance Resonances Due to Flux States in Nanographite Ribbon  
 Junctions  
 Katsunori WAKABAYASHI and Manfred SIGRIST /  
 Phys. Rev. Lett., 84 (2000) 3390-3393
74. Conductance of Carbon Nanotubes with a Vacancy  
 Masatsura IGAMI, Takeshi NAKANISHI and Tsuneya ANDO /  
 J. Phys. Soc. Jpn 68 (1999) 716-719
75. Double Resonance Mechanism of Ferromagnetism and Magnetotransport in  
 (Ga-Mn) As  
 J. INOUE, S. NONOYAMA and H. ITOH / Phys. Rev. Lett., 85 (2000) 4610-4613
76. Spin Excitations of a Ferromagnetic Wire with a Magnetic Domain Wall  
 Atsunobu NAKAMURA and Shinji NONOYAMA / Phys. Lett., A 280 (2001) 227
77. Direct Calculation of Nonequilibrium Current in a Magnetic Field

- Shinji NONOYAMA and Akira OGURI / *Physica B* 284-288 (2000) 1874-1875
78. Spatial Distribution of Nonequilibrium Current in a Magnetic Field  
Shinji NONOYAMA and Akira OGURI / *J. Phys. Soc. Jpn* 69 (2000) 1145-1151
79. Tunneling Effect in Antioxidant, Prooxidant, and Regeneration Reactions of Vitamin E  
Shin-ichi NAGAOKA, Masayo INOUE, Chiho NISHIOKA, Yoshinori NISHIOKU, Sayuri TSUNODA, Chikage OHGUCHI, Keishi OHARA and Kazuo MUKAI / *J. Phys. Chem., B* 104 (2000) 856
80. Site-Specific Fragmentation Following C:1s Core-Level Photoionization of 1,1,1-Trifluoroethane Condensed on a Au Surface and of 2,2,2-Trifluoroethanol Monolayer Chemisorbed on a Si(100) Surface  
Shin-ichi NAGAOKA, Shin-ichiro TANAKA and Kazuhiko MASE / *J. Phys. Chem., B* 105 (2001) 1554
81. Local Magnetic Structure Due to Inhomogeneity of Interaction in  $S=1/2$  Antiferromagnetic Chains  
Masamichi NISHINO, Hiroaki ONISHI, Pascal ROOS, Kizashi YAMAGUCHI and Seiji MIYASHITA / *Phys. Rev., B* 61 (2000) 4033-4040
82. Local Magnetic Structures Induced by Inhomogeneities of the Lattice in  $S=1/2$  Bond-Alternating Chains and Their Response to a Time-Dependent Magnetic Field with Noise  
Masamichi NISHINO, Hiroaki ONISHI, Kizashi YAMAGUCHI and Seiji MIYASHITA / *Phys. Rev., B* 62 (2000) 9463-9471
83. Quantum-Phase and Information-Entropy Dynamics of a Two-state Molecular System Interacting with Strongly Amplitude- and Phase-Squeezed Fields  
Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Chem. Phys.*, 112 (2000) 2769-2780
84. Frequency-Dependent Second Hyperpolarizabilities in the Time-Dependent Restricted Open-Shell Hartree-Fock Theory: Application to the Li, Na, K, and N Atoms  
Takao KOBAYASHI, Kotoku SASAGANE and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Chem. Phys.*, 112 (2000) 7903-7918
85. Density Functional Study of Intramolecular Ferromagnetic Interaction Through *m*-Phenylene Coupling Unit (I): UBLYP, UB3LYP, and UHF Calculations  
Masaki MITANI, Hiroki MORI, Yu TAKANO, Daisuke YAMAKI, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Chem. Phys.*, 113 (2000) 4035-4051
86. Density-Functional Study of Intramolecular Ferromagnetic Interaction Through

- m*-Phenylene Coupling Unit (II): Examination of Functional Dependence  
 Masaki MITANI, Daisuke YAMAKI, Yu TAKANO, Yasutaka KITAGAWA,  
 Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Chem. Phys.*, **113**  
 (2000)10486-10504
87. Theoretical Studies on Anomalous Phases of Photodoped Systems in Two-Band Model  
 Hidemi NAGAO, Masamichi NISHINO, Yasuteru SHIGETA, Yasunori YOSHIOKA  
 and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 11237-11244
88. Electron-Correlation Dynamics of a One-Dimensional H<sub>2</sub> Model in a Quantized Photon Field  
 Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / *Chem. Phys. Lett.*, **317** (2000)  
 103-108
89. Quantum Spin Dynamics by Path Integral Centroid Molecular Dynamics Method  
 Yasuteru SHIGETA, Kenichi KINUGAWA, Hidemi NAGAO, Koji OHTA and  
 Kizashi YAMAGUCHI / *Prog. Theoret. Phys. Suppl.*, **138** (2000) 533-534
90. Theoretical Studies on Network Systems with Interspin Interactions by Using the Genetic Algorithm  
 Akifumi ODA, Hidemi NAGAO and Kizashi YAMAGUCHI /  
*Prog. Theoret. Phys. Suppl.*, **138** (2000) 464-465
91. Theoretical Studies on Effective Spin Interactions, Spin Alignments and Macroscopic Spin Tunneling in Polynuclear Manganese and Related Complexes and Their Mesoscopic Clusters  
 H. NAGAO, M. NISHINO, Y. SHIGETA, T. SODA, Y. KITAGAWA, T. ONISHI,  
 Y. YOSHIOKA and K. YAMAGUCHI / *Coord. Chem. Rev.*, **198** (2000) 265-295
92. Intermolecular-Interaction Effects on Quantum-Phase and Information-Entropy Dynamics of Dimers Interacting with a Single-Mode Coherent Field  
 Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / *Chem. Phys. Lett.*, **324** (2000)  
 289-300
93. Exciton Migration Dynamics in a Dendritic Molecular Aggregate  
 M. NAKANO, M. TAKAHATA, H. FUJITA, S. KIRIBAYASHI and K. YAMAGUCHI/  
*Chem. Phys. Lett.*, **323** (2000) 249-256
94. On the Second Hyperpolarizabilities  $\gamma$  of Three Charged States of Tetra-thiapentalene and Tetrathiafulvalene: A  $\gamma$  Density Analysis  
 Masayoshi NAKANO, Satoru YAMADA and Kizashi YAMAGUCHI /  
*Chem. Phys. Lett.*, **321** (2000) 491-497
95. Ab Initio Computations of Effective Exchange Integrals for H-H, H-He-H and

- Mn<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Complex: Comparison of Broken-Symmetry Approaches  
 T. SODA, Y. KITAGAWA, T. ONISHI, Y. TAKANO, Y. SHIGETA, H. NAGAO, Y. YOSHIOKA and K. YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 319 (2000) 223-230
96. Electron-Correlation Dynamics of a One-Dimensional H<sub>2</sub> Model in a Quantized Photon Field  
 Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / Chem. Phys. Lett., 317 (2000)103-108
97. Generalized Spin Density Functional Theory for Noncollinear Molecular Magnetism  
 S. YAMANAKA, D. YAMAKI, Y. SHIGETA, H. NAGAO, Y. YOSHIOKA  
 N. SUZUKI and K. YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 80 (2000) 664-671
98. Theoretical Studies on Magnetic Behavior in Clusters by the Genetic Algorithms  
 Akifumi ODA, Hidemi NAGAO, Yasutaka KITAGAWA, Yasuteru SHIGETA and Kizashi YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 80 (2000) 646-656
99. Theoretical Studies on Superconducting and Other Phases: Triplet Superconductivity, Ferromagnetism, and Ferromagnetic Metal  
 Hidemi NAGAO, Masamichi NISHINO, Yasuteru SHIGETA, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 80 (2000) 721-732
100. Density Functional and Post-Hartree-Fock Studies on Effective Exchange Interaction of *d*- $\pi$ -*d* Conjugated Systems Involving *m*-Phenylene-Type Bridge  
 Y. TAKANO, T. ONISHI, Y. KITAGAWA, T. SODA, Y. YOSHIOKA and K. YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 80 (2000) 681-691
101. Theoretical Study on Dependency of Conductivity on Structure of the Proton- and Electron-Coupled System  
 Y. SHIGETA, H. NAGAO, J. TOYODA, Y. MORITA, K. NAKASUJI, Y. YOSHIOKA and K. YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 80 (2000) 882-891
102. MP2, Tamm-Dancoff, and RPA Methods Based on the Generalized HF Solution  
 C. YAMAKI, Y. SHIGETA, S. YAMANAKA, H. NAGAO and K. YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 80 (2000) 701-707
103. Structure-Property Correlation of the Second Hyperpolarizability and Visualization of Its Spatial Contribution: Application to Three Charged States of Tetrathiapentalene  
 M. NAKANO and K. YAMAGUCHI / Nonlinear Optics, 26 (2000) 51-58
104. Exciton Dynamics in Model Dendrimers  
 Hidemi NAGAO, Masayoshi NAKANO, Kenji KAMADA, Koji OHTA and Kizashi YAMAGUCHI / Nonlinear Optics, 26 (2000) 193-200



105. Third-Order Nonlinear Optical Properties of Dendritic Molecular Aggregates: Effects of Aggregate Architecture  
Masahiro TAKAHATA, Harunori FUJITA, Masayoshi NAKANO, Shinji KIRIBAYASHI, Hidemi NAGAO and Kizashi YAMAGUCHI / *Nonlinear Optics*, **26** (2000) 177-183
106. Spatial Contribution of Exciton Generation to the Second Hyperpolarizability of a Dendritic Molecular Aggregate  
Harunori FUJITA, Masahiro TAKAHATA, Masayoshi NAKANO, Shinji KIRIBAYASHI, Hidemi NAGAO and Kizashi YAMAGUCHI / *Nonlinear Optics*, **26** (2000) 185-192
107. Theoretical Study of the Antiferromagnetic Model Clusters for  $K_2MX_4$  Type Solids  
Taku ONISHI, Tomohisa SODA, Yasutaka KITAGAWA, Yu TAKANO, Daisuke YAMAKI, Satoshi TAKAMIZAWA, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **343** (2000) 133-138
108. Theoretical Studies on Magnetic Interaction of Di- $\mu$ -oxo Bridged Manganese Dimers  
Tomohisa SODA, Yasutaka KITAGAWA, Taku ONISHI, Yu TAKANO, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **343** (2000) 157
109. Generalized Spin-Density Functional Calculation for the Spin Frustrated Systems  
S. YAMANAKA, D. YAMAKI, Y. SHIGETA, H. NAGAO, Y. YOSHIOKA, K. YAMAGUCHI and N. SUZUKI / *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **343** (2000) 139-144
110. Theoretical Studies on Magnetic Interactions of Dichromium Tetraacetate by Using Hybrid Density Functional Method  
Yasutaka KITAGAWA, Tomohisa SODA, Taku ONISHI, Yu TAKANO, Masamichi NISHINO, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **343** (2000) 145-150
111. Theoretical Study on Necessary Conditions for Reversible Photoinduced Magnetization: Cobalt-Iron Cyanide System  
Masamichi NISHINO, Yasutaka KITAGAWA, Taku ONISHI, Tomohisa SODA, Yu TAKANO, Hidemi NAGAO, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **343** (2000) 151-156
112. Theoretical Study on Magnetic Interactions of Mn- $\pi$  Conjugated System  
Yu TAKANO, Tomohisa SODA, Yasutaka KITAGAWA, Taku ONISHI, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **342** (2000) 291
113. Exciton Migration Pathways in Dendritic Molecular Aggregates  
Masahiro TAKAHATA, Harunori FUJITA, Masayoshi NAKANO, Satoshi

- TAKAMIZAWA, Shinji KIRIBAYASHI, Hidemi NAGAO and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **342** (2000) 297-302
114. Exciton Condensate in Model Dendrimers  
Hidemi NAGAO, Masayoshi NAKANO, Koji OHTA, Yasuteru SHIGETA, Shinji KIRIBAYASHI, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **342** (2000) 273-278
115. Polarizabilities of Dendritic Molecular Aggregates: Contribution of Exciton Generation  
Harunori FUJITA, Masahiro TAKAHATA, Masayoshi NAKANO, Shinji KIRIBAYASHI, Hidemi NAGAO and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **342** (2000) 303-308
116. Theoretical Studies on Quantum Tunneling of Spins in Cluster of Clusters  
Yasuteru SHIGETA, Hidemi NAGAO, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **342** (2000) 279-284
117. Molecular Simulations of Argon, Nitrogen, and Hydrogen Adsorption in Microporous Complexes  
Satoshi TAKAMIZAWA, Wasuke MORI, Yasunori YOKOMICHI, Yasutaka KITAGAWA, Tadashi MARUTA, Takashi KAWAKAMI, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **342** (2000) 285-290
118. Synthesis and Gas-Occlusion Properties of Ruthenium(II,III) Dicarboxylates (Fumarate, *trans-trans*-Muconate and Terephthalate) Bridged by Halogen Atoms  
Satoshi TAKAMIZAWA, Tetsushi OHMURA, Kizashi YAMAGUCHI and Wasuke MORI / *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **342** (2000) 199-204
119. Synthesis and Characterization of Novel Inclusion Complexes between Microporous Molybdenum(II) Dicarboxylates and Organic Polymers  
Satoshi TAKAMIZAWA, Masatoshi FURIHATA, Sadamu TAKEDA, Kizashi YAMAGUCHI and Wasuke MORI / *Macromolecules* **33** (2000) 6222-6227
120. Theoretical Studies on Radical Spin Arrangements in the Cavity of Nanoporous Complexes  
Takashi KAWAKAMI, Satoshi TAKAMIZAWA, Yasutaka KITAGAWA, Fumitake MATSUOKA, Tadashi MARUTA, Wasuke MORI and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **343** (2000) 215-220
121. Theory of Molecular Magnetism  
K. YAMAGUCHI, T. KAWAKAMI, D. YAMAKI and Y. YOSHIOKA, in *Molecular Magnetism* (K. ITO and M. KINOSHITA Eds., Kodansha and Gordon and Breach, (2000) 9-48

122. Long-Period Orbital Order with Hole Stripes in  $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$   
Michael KOROTIN, Takeo FUJIWARA and Vladimir ANISIMOV /  
Phys. Rev., B 62 (2000) 5696-5699
123. Wannier States in Order-N Electronic-Structure Method  
Takeo HOSHI and Takeo FUJIWARA / Riken Review 29 (2000) 45-46
124. Theory of Composite-Band Wannier States and Order-N Electronic-  
Structure Calculations  
Takeo HOSHI and Takeo FUJIWARA / J. Phys. Soc. Jpn., 69 (2000) 3773-3776
125. *Ab Initio* Calculation of Peierls Stress in Silicon  
Masayasu MIYATA and Takeo FUJIWARA / Phys. Rev., B 63 (2001) 045206
126. Effective Implementations of Multi-Dimensional Radix-2 FFT  
Susumu YAMAMOTO / Com. Phys. Commun., 125 (2000) 1-7
127.  $\pi^* - \sigma^*$  Hyperconjugation Mechanism on the Rotational Barrier of the Methyl  
Group (I): Substituted Toluenes in the Ground, Excited, and Anionic States  
H. NAKAI and M. KAWAI / J. Chem. Phys., 113 (2000) 2168-2174
128. Theoretical Study on Ammonia Cluster Ions: Nature of Thermodynamic Magic  
Number  
Hiromi NAKAI, Touichirou GOTO, Takashi ICHIKAWA, Yoshiki OKADA,  
Takaaki ORII and Kazuo TAKEUCHI / Chem. Phys., 262 (2000) 201-210
129. *Ab Initio* Molecular Orbital Study of the Oxidation Mechanism of Hypophosphite  
Ion as a Reductant for an Electroless Deposition Process  
Hiromi NAKAI, Takayuki HOMMA, Isao KOMATSU and Tetsuya OSAKA /  
J. Phys. Chem., B 105 (2001) 1701-1704
130.  $\pi^* - \sigma^*$  Hyperconjugation Mechanism on the Rotational Barrier of the Methyl  
Group (III): Methyl-Azabenzenes in the Ground, Excited, and Anionic States  
Y. KAWAMURA, T. NAGASAWA and H. NAKAI / J. Chem. Phys., 114 (2001) 8357
131. *Z*-Selective Horner-Wadsworth-Emmons Reaction of Ethyl (Diarylphosphono)  
Acetates Using Sodium Iodide and DBU  
Kaori ANDO, Tohru OISHI, Masahiro HIRAMA, Hiroaki OHNO and Toshiro  
IBUKA / J. Org. Chem., 65 (2000) 4745-4749
132. Stereoelectronic, Torsional, and Steric Effects on Rates of Enolization of Ketones  
Shahrad M. BEHNAM, Shahdad E. BEHNAM, Kaori ANDO, Nora S. GREEN  
and K. N. HOUK / J. Org. Chem., 65 (2000) 8970-8978
133. Density Functional Study on Highly Ortho-Selective Addition of an Aromatic CH  
Bond to Olefins Catalyzed by a  $\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$  Complex  
Toshiaki MATSUBARA, Nobuaki KOGA, Djamalddin G. Musaev and Keiji

- MOROKUMA / *Organometallics*, **19** (2000) 2318-2329
134. Synthesis and Structures of Polysilacage Compounds Containing a Silicon-Silicon Inter-Element Linkage  
Masaki SHIMIZU, Tamejiro HIYAMA, Toshiaki MATSUBARA and Tokio YAMABE / *J. Org. Chem.*, **611** (2000) 12-19
135. Mechanistic Aspects of Stannole Formation Catalyzed by the Phosphine-Coordinated Transition-Metal Complexes  $M(PR_3)_2$ : An ab Initio MO Study  
Riadh SAHNOUN, Toshiaki MATSUBARA and Tokio YAMABE / *Organometallics*, **19** (2000) 5661-5670
136. Promotion Effect of the Protonated Amine Arm of a Ruthenium Complex Hydro Migration to  $CO_2$ : A Density Functional Study  
Toshiaki MATSUBARA / *Organometallics*, **20** (2001) 19-24
137. Predominant 1,2-Insertion of Styrene in the Pd-Catalyzed Alternating Copolymerization with Carbon Monoxide  
Kyoko NOZAKI, Hatsumi KOMAKI, Yasutoyo KAWASHIMA, Tamejiro HIYAMA and Toshiaki MATSUBARA / *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 534-544
138. Characteristics of Electronic Structures in Hydrogen Storage Alloys  
Hiroshi YUKAWA and Masahiko MORINAGA / *Adv. Quant. Chem.*, **37** (2000) 193-212
139. Design of Hydrogen Storage Alloys in View of Chemical Bond Between Atoms  
H. YUKAWA, K. NAKATSUKA and M. MORINAGA / *Solar Energy Materials & Solar Cells* **62** (2000) 75-80
140. Characteristics of Metal-Hydrogen Interaction in Hydrogen Storage Alloys  
M. MORINAGA and H. YUKAWA / *Acta Metal. SINICA* **13** (2000) 593-599
141. Lithium Intercalation and Alloying Effects on Electronic Structures of Spinel Lithium Manganese Oxides  
Yi LIU, Toyoki FUJIWARA, Hiroshi YUKAWA and Masahiko MORINAGA / *Solar Energy Materials & Solar Cells* **62** (2000) 81-87
142. Chemical Bonding in Lithium Intercalation Compound  $Li_xMn_2O_4$  ( $x=0,1,2$ )  
Y. LIU, T. FUJIWARA, H. YUKAWA and M. MORINAGA / *Electrochimica Acta* **46** (2001) 1151-1159
143. Local Electronic Structures around Hydrogen and Acceptor Ions in Perovskite-Type Oxide,  $SrZrO_3$   
M. YOSHINO, K. NAKATSUKA, H. YUKAWA and M. MORINAGA / *Solid State Ionics* **127** (2000) 109-123
144. A Mixed Quantum-Classical Molecular Dynamics Study of Vibrational

- Relaxation of a Molecule in Solution  
 Takeshi TERASHIMA, Motoyuki SHIGA and Susumu OKAZAKI /  
 J. Chem. Phys., 114 (2001) 5663-5673
145. Path Integral Molecular Dynamics for Bose-Einstein and Fermi-Dirac Statistics  
 Shinichi MIURA and Susumu OKAZAKI / J. Chem. Phys., 112 (2000) 10116
146. A Molecular Approach to Quantum Fluids Based on a Generalized Ornstein-Zernike Integral Equation  
 Keiko SHINODA, Shinichi MIURA and Susumu OKAZAKI /  
 J. Chem. Phys., 114 (2001) 7497-7505
147. Isotope Effect on the Structure of Quantum Fluid: A Generalized Ornstein-Zernike Analysis  
 Keiko SHINODA, Shinichi MIURA and Susumu OKAZAKI /  
 Chem. Phys. Lett., 337 (2001) 306-312
148. A Molecular-Dynamics Study of the Equation of State of Water Using a Fluctuating-Charge Model  
 Noriyuki YOSHII, Ryosuke MIYAUCHI, Shinichi MIURA and Susumu OKAZAKI /  
 Chem. Phys. Lett., 317 (2000) 414-420
149. Path Integral Hybrid Monte Carlo Calculation of the Bosonic Oscillators  
 Shinichi MIURA and Susumu OKAZAKI / J. Mol. Liq., 90 (2001) 21-28
150. Molecular Dynamics Study of the Dipalmitoyl Phosphatidylcholine Bilayer in the Liquid Crystal Phase: An Effect of the Potential Force Fields on the Membrane Structure  
 Wataru SHINODA and Susumu OKAZAKI / J. Mol. Liq., 90 (2001) 95-103
151. Plasma-Chemical Vapor Deposition of Wide Band Gap *a*-SiC:H Films: An *ab initio* Molecular-Orbital Study  
 Shih-Hung CHENG, Kota SATO and Yukinobu KUMASHIRO /  
 J. App. Phys., 87 (2000) 4031
152. Substrate Temperature Dependence of the Surface Reaction Mechanism of Methane Plasma Chemical Vapor Deposition: Experimental and *Ab Initio* Molecular Orbital Study  
 Kota SATO, Shih-Hung CHENG, Hitoshi HARUTA, Takashi YOKOYAMA and Yukinobu KUMASHIRO / Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) 2843-2846
153. Structures of the Main Precursors and Initial Decomposition Products of Diborane Chemical Vapor Deposition: An Experimental and *ab initio* Molecular Orbital Study  
 Kota SATO, Noriyoshi KANDA, Takashige OGATA and Yukinobu KUMASHIRO /

- Chem. Phys. Lett., 325 (2000) 453-456
154. Hydration Numbers of Pentavalent and Hexavalent Uranyl, Neptunyl, and Plutonyl  
S. TSUSHIMA and A. SUZUKI / J. Mol. Struct.(Theochem) 529 (2000) 21-25
155. Theoretical Gibbs Free Energy Study on  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$  and Its Hydrolysis Products  
Satoru TSUSHIMA, Tianxiao YANG and Atsuyuki SUZUKI /  
Chem. Phys. Lett., 334 (2001) 365-373
156. Complete Reflection in Two-State Crossing and Noncrossing Potential Systems  
Lukas PICHL, Hiroki NAKAMURA and Jiri HORACEK /  
J. Chem. Phys., 113 (2000) 906-918
157. Quantum Reaction Dynamics of  $\text{O}(^3P)+\text{HCl}$  on a New ab initio Potential Energy Surface  
Katsuyuki NOBUSADA, Hiroki NAKAMURA, Yongjing Lin and B. RAMACHANDRAN / J. Chem. Phys., 113 (2000) 1018-1026
158. Laser Control of Molecular Photodissociation with Use of the Complete Reflection Phenomenon  
Kuninobu NAGAYA, Yoshiaki TERANISHI and Hiroki NAKAMURA /  
J. Chem. Phys., 113 (2000) 6197-6209
159. Quantum-Classical Correspondence in the  $\text{O}(^3P)+\text{HCl}$  and  $\text{Cl}(^2P)+\text{OH}$  Reactions for Total Angular Momentum  $J=0$   
Yongjing LIN, B. RAMACHANDRAN, Katsuyuki NOBUSADA and Hiroki NAKAMURA / J. Chem. Phys., 114 (2001) 1549-1558
160. Stable and Efficient Evaluation of Green's Function in Scattering Problem  
Gennady V. Mil'nikov, Hiroki NAKAMURA and Jiri HORACEK /  
Comp. Phys. Comm. 135 (2001) 278-292
161. Cumulative Reaction Probability and Reaction Eigenprobabilities from Time-Independent Quantum Scattering Theory  
Oleg I. TOLSTIKHIN, Valentin N. OSTROVSKY and Hiroki NAKAMURA /  
Phys. Rev., A 63 (2001) 042707
162. Nonadiabatic Dynamics: Transitions between Asymptotically Degenerate States  
Vladimir I. OSHEROV and Hiroki NAKAMURA / Phys. Rev. A 63 (2001) 052710
163. Molecular Modeling of a Polar Rod-Like Aromatic Polyester Forming Nematic Liquid Crystal. Part 1. ab initio Study of Origin of Strong SHG-Activity  
Tatsuya IMASE, Susumu KAWAUCHI and Junji WATANABE /  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 346 (2000) 107-115
164. Transition State Structures of Thermal *Cis-Trans* Isomerization Reaction of

Azobenzenes

Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 345 (2000) 69-74

165. Conformational Analysis of 1,3-Benzenediol Dibenzoate as a Model of Banana-Shaped Molecules Forming Chiral Smectic Phases

T. IMASE, S. KAWAUCHI and J. WATANABE / J. Mol. Struct., 560 (2001) 275-281

166. Ion-Specificity for Hydrogen-Bonding Hydration of Polymer: An Approach by ab initio Molecular Orbital Calculations

H. MUTA, R. KOJIMA, S. KAWAUCHI, A. TACHIBANA and M. SATOH / J. Mol. Struct., (Theochem) 536 (2001) 219-226

167. Origin of  $\pi$ -Facial Diastereoselection in Carbonyl Addition. Application of the Exterior Frontier Orbital Extension Model to 1,3-Diheteran-5-Ones (HETEROATOM=O,S)

Shuji TOMODA, Daisuke KANENO and Takatoshi SENJU / Heterocycles 52 (2000) 1435-1449

168. Reversal of  $\pi$ -Facial Diastereoselection in the Hydride Reduction of Selenanones. Further Application of the Exterior Frontier Orbital Extension Model.

Shuji TOMODA, Jian ZHANG, Daisuke KANENO, Masahito SEGI and Aojia ZHOU / Tetrahedron Letters 41 (2000) 4597-4601

169. Current Fluctuation in High- $T_c$  Superconductors

T. ASAI, N. YOSHIDA, Y. TANAKA, J. INOUE and S. KASHIWAYA / J. Phys. Chem. Solids 62 (2001) 261-264

170. Spin Accumulation in a Quantum Cluster Resolved in Tunnel Junctions

Arne BRATAAS, Masaki HIRANO, Junichiro INOUE, Yuli V. NAZAROV and Gerrit E. W. BAUER / Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001) 2329-2335

171. Magnetoresistance in a Ferromagnet/ $d$ -Wave-Superconductor Double Tunnel Junction

N. YOSHIDA, Y. TANAKA, J. INOUE and S. KASHIWAYA / Phys. Rev., B 63 (2001) 024509-1

172. Charge and Spin Ordering in Perovskite Manganites

T. OHSAWA, N. KURAUCHI and J. INOUE / J. Phys. Chem. Solids 62 (2001) 309

173. Double Resonance Mechanism of Ferromagnetism and Magnetotransport in (GaMn)As

J. INOUE, S. NONOYAMA and H. ITOH / Phys. Rev. Lett., 85 (2000) 4610

174. Interface Effects on the Shot Noise in Normal-Metal- $d$ -Wave Superconductor

## Junctions

- Y. TANAKA, T. ASAI, N. YOSHIDA, J. INOUE and S. KASHIWAYA /  
Phys. Rev., B 61 (2000) R110902
175. Charge-Ordered, Spin-Spiral State in Perovskite Manganites  
Jun-ichiro INOUE, Tomokatsu OHSAWA and Naoyuki KURAUCHI /  
Physica B 284-288 (2000) 1436-1437
176. Local Density of States Around a Magnetic Impurity in High- $T_c$  Superconductors  
Based on the  $t$ - $J$  Model  
Hiroki TSUCHIURA, Yukio TANAKA, Masao OGATA and Satoshi KASHIWAYA /  
Phys. Rev. Lett., 84 (2000) 3165-3168
177. Ab Initio Configuration Interaction Study on Electronically Excited 4-Dimethyl-  
amino-4'-Cyanostilbene  
Yoshiaki AMATATSU / Theor. Chem. Acc. 103 (2000) 445-450
178. Three-Dimensional Photodissociation Dynamics of Rotational State Selected  
Methyl Iodide  
Daiqian XIE, Hua GUO, Yoshiaki AMATATSU and Ronnie KOSLOFF /  
J. Phys. Chem., A 104 (2000) 1009-1019
179. Fluctuation Formulas in Molecular-Dynamics Simulations with the Weak  
Coupling Heat Bath  
Tetsuya MORISHITA / J. Chem. Phys., 113 (2000) 2976-2982
180. Liquid-Vapor Coexistence Curves of Several Interatomic Model Potentials  
Hisashi OKUMURA and Fumiko YONEZAWA / J. Chem. Phys., 113 (2000) 9162
181. Molecular Dynamics Study of Liquid-Vapor Coexistence Curves and Supercritical  
Fluids  
Hisashi OKUMURA and Fumiko YONEZAWA / Physica B 296 (2001) 180-183
182. Structural and Conformational Studies of *N,N*-Dichloroethanamine and *N,N*-  
Dichloro-2-Propanamine by Gas Electron Diffraction Combined with ab Initio  
Calculations  
Toru EGAWA, Masataka OHTSUBO, Hideki NAKAGAWA, Nobuhiko KUZE,  
Hideo FUJIWARA and Shigehiro KONAKA / J. Phys. Chem., A 104 (2000) 1311
183. Molecular Structure of *trans*-Azoxybenzene Determined by Gas Electron  
Diffraction Combined with ab initio Calculations  
T. TSUJI, H. TAKASHIMA, H. TAKEUCHI, T. EGAWA and S. KONAKA /  
J. Mol. Struct., 554 (2000) 203-210
184. Molecular Structure of 2-Butanimine, and Unstable Imine, as Studied by Gas  
Electron Diffraction Combined with MP2 and DFT Calculations



- Toru EGAWA and Shigehiro KONAKA / J. Phys. Chem., A 105 (2001) 2085-2090
185. Reactions of *N,N*-Dichloroalkylamines with Solid Base as Studied by FTIR Combined with DFT Calculations  
T. EGAWA, M. ITO and S. KONAKA / J. Mol. Struct., 560 (2001) 337-344
186. Torsional Potential Function of Phenyl Acetate in the S<sub>1</sub> State as Studied by Fluorescence Excitation Spectroscopy in a Supersonic Free Jet  
Toru EGAWA, Toranosuke YAMADA and Shigehiro KONAKA / Chem. Phys. Lett., 324 (2000) 260-264
187. Charge Gap of the Quasi-One-Dimensional Organic Conductors: A Density-Matrix Renormalization-Group Study  
Satoshi NISHIMOTO, Masahiro TAKAHASHI and Yukinori OHTA / J. Phys. Soc. Jpn 69 (2000) 1594-1597
188. Effects of Inter-Site Repulsion in the One-Dimensional Dimerized Hubbard Model at Quarter-Filling  
S. NISHIMOTO, T. YAMAGUCHI, Y. SHIBATA and Y. OHTA / J. Phys. Chem. Solids 62 (2001) 289-292
189. Metal-Insulator Transition in the Acentric Hubbard Ladders at Quarter Filling: A Self-Doping Mechanism  
S. NISHIMOTO and Y. OHTA / J. Phys. Chem. Solids 62 (2001) 277-280
190. Madelung Energy and Charge Ordering in  $\beta$ -Phase Vanadate Bronzes  
Satoshi NISHIMOTO and Yukinori OHTA / J. Phys. Soc. Jpn 70 (2001) 309-310
191. Ab Initio Study of the Reaction Mechanism of Atomic Cobalt with Methane  
Shin-ya TAKANE and Shogo SAKAI / 大阪産業大学産業研究所所報 109 (2000) 7
192. Theoretical Analysis of Concerted and Stepwise Mechanisms of Diels—Alder Reaction between Butadiene and Ethylene  
Shogo SAKAI / J. Phys. Chem., A 104 (2000) 922-927
193. Theoretical Study on the Photochemical Reactions of Butadiene, Cyclobutene and Bicyclobutane  
Shogo SAKAI / Chem. Phys. Lett., 319 (2000) 687-694
194. Theoretical Analysis of the Cope Rearrangement of 1,5-Hexadiene  
Shogo SAKAI / Int. J. Quantum Chem., 80 (2000) 1099-1106
195. Theoretical Studies of the Electrocyclic Reaction Mechanisms of *o*-Xylylene to Benzocyclobutene  
Shogo SAKAI / J. Phys. Chem., A 104 (2000) 11615-11621
196. Theoretical Study on the Reaction Mechanisms of Ethylene with Cp<sub>2</sub>Ti<sup>+</sup>R, Cp<sub>2</sub>Ti(C1)

- R, and  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}1:\text{A}1\text{H}_2\text{Cl})\text{R}$  (R=H and  $\text{CH}_3$ )  
 Shogo SAKAI / J. Mol. Struct. (Theochem) 540 (2001) 157-169
197. An Ab initio Molecular Orbital Study on the Magnesium Controlled 1,3-Cycloaddition of Nitrile Oxides and Allylic Alcohols with Regio- and Stereoselectivity  
 Shohei FUKUDA, Akio KAMIMURA, Shuji KANEMASA and Kinzi HORI /  
 Tetrahedron 56 (2000) 1637-1647
198. Theoretical Study on the Reactivity of Phenyl Cation with a Propyl Group at *Ortho*-Position  
 Kenzi HORI, Takaaki SONODA, Masayuki HARADA and Suzuko YAMAZAKI-NISHIDA / Tetrahedron 56 (2000) 1429-1436
199. Preparation, Structures and Physical Properties of Selenium Analogues of DTEDT as Promising Donors for Organic Metals  
 Hideki FUJIWARA, Yohji MISAKI, Tokio YAMABE, Takehiko MORI, Hatsumi MORI and Shoji TANAKA / J. Mater. Chem., 10 (2000) 1565-1571
200. Origin of Ferromagnetic Exchange Interactions in a Fullerene-Organic Compound  
 Bakhyt NARYMBETOV, Ales OMERZU, Viktor V. KABANOV, Madoka TOKUMOTO, Hayao KOBAYASHI and Dragan MIHAILOVIC /  
 Nature 407 (2000) 883-885
201. A Novel Antiferromagnetic Organic Superconductor  $\kappa$ -(BETS) $_2$ FeBr $_4$  [Where BETS=Bis(Ethylenedithio) Tetraselenafulvalene]  
 Hideki FUJIWARA, Emiko FUJIWARA, Yasuhiro NAKAZAWA, Bakhyt ZH. NARYMBETOV, Kiyonori KATO, Hayao KOBAYASHI, Akiko KOBAYASHI, Madoka TOKUMOTO and Patrick CASSOUX / J. Am. Chem. Soc., 123 (2001)306
202. A Three-Dimensional Synthetic Metallic Crystal Composed of Single-Component Molecules  
 Hisashi TANAKA, Yoshinori OKANO, Hayao KOBAYASHI, Wakako SUZUKI and Akiko KOBAYASHI / SCIENCE 291 (2001) 285-287
203. Basis Set Dependence of the Out-of-Plane Modes of Conjugated  $\pi$ -Electron Ring Systems  
 H. TORII, A. ISHIKAWA, R. TAKASHIMA and M. TASUMI /  
 J. Mol. Struct.(Theochem) 500 (2000) 311-321
204. Vibrational Spectra and Structures of Long-Chain Streptocyanine Dyes: Effects of Electron-Vibration Interactions and Vibrational Polarizabilities  
 Kazuhiko FURUYA, Hajime TORII, Yukio FURUKAWA and Mitsuo TASUMI /  
 J. Phys. Chem. A 104 (2000) 11203-11211
205. Chemically Driven Desorption of CO from Icy Grains in Dark Clouds

- Junko TAKAHASHI and David A. WILLIAMS / Mon. Not. R. Astron. Soc., 314  
(2000) 273-278
206. Ab Initio Calculations for Detectable New Isomers of Interstellar Carbon-Chain Radicals  $C_nH$  ( $n=2-8$ )  
Junko TAKAHASHI / Publ. Astron. Soc. Japan 52 (2000) 401-407
207. Magnetic Ordering of Ga Wires on Si(100) Surface  
Susumu OKADA and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev. B 62 (2000) 13286-13289
208. Atomic and Electronic Structures of N-Incorporated Si Oxides  
Sukmin JEONG and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev. Lett., 86 (2001) 3574-3577
209. Energetics and Electronic Structures of Encapsulated  $C_{60}$  in a Carbon Nanotube  
Susumu OKADA, Susumu SAITO and Atsushi OSHIYAMA /  
Phys. Rev. Lett., 86 (2001) 3835-3838
210. Direct Determination of Second-Order Density Matrix Using Density Equation: Open-Shell System and Excited State  
Maho NAKATA, Masahiro EHARA, Koji YASUDA and Hiroshi NAKATSUJI /  
J. Chem. Phys., 112 (2000) 8772-8778
211. Density Equation Theory in Chemical Physics  
Hiroshi NAKATSUJI / Edited by Cioslowski, Kluwer Academic/Plenum  
Publishers (2000) 85-116
212. Structure of the Exact Wave Function  
Hiroshi NAKATSUJI / J. Chem. Phys., 113 (2000) 2949-2956
213. Dirac-Fock Calculations of the Magnetic Shielding Constants of Protons and Heavy Nuclei in  $XH_2$  ( $X=O, S, Se, \text{ and } Te$ ): A Comparison with Quasi-Relativistic Calculations  
Masahiko HADA, Ryoichi FUKUDA and Hiroshi NAKATSUJI /  
Chem. Phys. Lett., 321 (2000) 452-458
214. Relativistic Effects and the Halogen Dependencies in the  $^{13}C$  Chemical Shifts of  $CH_{4-n}I_n$  ( $n=0-4$ )  
Shuhei FUKAWA, Masahiko HADA, Ryoichi FUKUDA, Shinji TANAKA and  
Hiroshi NAKATSUJI / J. Comp. Chem., 22 (2001) 528-536
215. Quasi-Relativistic Study of  $^{199}Hg$  Nuclear Magnetic Shielding Constants of Dimethylmercury, Disilylmercury and Digermylmercury  
Jian WAN, Ryoichi FUKUDA, Masahiko HADA and Hiroshi NAKATSUJI /  
J. Phys. Chem., A 105 (2001) 128-133
216. Excited States of Four Hemes in a c-Type Cytochrome Subunit of the Photosynthetic

- Reaction Center of *Rhodopseudomonas Viridis*: SAC-CI Calculations  
 K. OHKAWA, M. HADA and H. NAKATSUJI / *J. Porphyrins & Phthalocyanines*  
 5 (2001) 256-266
217. Electronic Excitation and Ionization Spectra of Azabenzenes: Pyridine Revisited by the Symmetry-Adapted Cluster Configuration Interaction Method  
 Jian WAN, Masahiko HADA, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI /  
*J. Chem. Phys.*, 114 (2001) 5117-5123
218. Electronic Excitation Spectra of Furan and Pyrrole: Revisited by the Symmetry Adapted Cluster - Configuration Interaction Method  
 Jian WAN, Jaroslaw MELLER, Masahiko HADA, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI / *J. Chem. Phys.*, 113 (2000) 7853-7866
219. Electronic Excitation and Ionization Spectra of Cyclopentadiene: Revisit by the Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method  
 Jian WAN, Masahiro EHARA, Masahiko HADA and Hiroshi NAKATSUJI /  
*J. Chem. Phys.*, 113 (2000) 5245-5252
220. Electronic Excitation Spectrum of Thiophene Studied by Symmetry-Adapted Cluster Configuration Interaction Method  
 Jian WAN, Masahiko HADA, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI /  
*J. Chem. Phys.*, 114 (2001) 842-850
221. Ground State Structure of CuO<sub>2</sub>: A CASPT2 Study  
 Jun-ya HASEGAWA, Kristine PIERLOOT and Bjorn O. ROOS /  
*Chem. Phys. Lett.*, 335 (2001) 503-509
222. Radical Cations of Perinaphthocyclopropanes. Conditions for the Observation of 1, 3-Perinaphthadiyl Radical Cations  
 Thomas BALLY, Zhendong ZHU, Jakob WIRZ, Markus FULSCHER and Jun-ya HASEGAWA / *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2000) 2311-2318
223. Electronic Structure of Lithium Phthalocyanine Studied by Ultraviolet Photo-emission Spectroscopy  
 Takafumi KIMURA, Michinori SUMIMOTO, Shigeyoshi SAKAKI, Hitoshi FUJIMOTO, Yukinobu HASHIMOTO and Susumu MATSUZAKI /  
*Chem. Phys.*, 253 (2000) 125-131
224. Theoretical Study of Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide into Formic Acid. Reaction Mechanism Involving a New Type of  $\sigma$ -Bond Metathesis  
 Yasuo MUSASHI and Shigeyoshi SAKAKI / *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 3867
225. C-H Bond Activation of Benzene and Methane by M( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub> (M=Pd or Pt). A Theoretical Study

- Bishajit BISWAS, Manabu SUGIMOTO and Shigeyoshi SAKAKI /  
Organometallics **19** (2000) 3895-3908
226. Bonding Nature and Reaction Behavior of Inter-Element Linkages with Transition Metal Complexes. A Theoretical Study  
Shigeyoshi SAKAKI, Bishajit BISWAS, Yasuo MUSASHI and Manabu SUGIMOTO / J. Org. Chem., **611** (2000) 288-298
227. Theoretical Possibility of the Stable High Spin Multiple States in the Boron-Carbon Layered Systems  
Norihiko TAKAHASHI, Jo TAKEUCHI and Kyozauro TAKEDA /  
Mol. Cryst. and Liq. Cryst., **340** (2000) 121-126
228. Theoretical Study of the Electronic and Molecular Structures of BC Polygonal Membered Rings  
Jo TAKEUCHI, Norihiko TAKAHASHI, Itaru KITAICHI, Tomokazu SATO and Kyozauro TAKEDA / Mol. Cryst. and Liq. Cryst., **340** (2000) 373-378
229. First-Principles Study on the Stable Molecular Structures of Disulfide Peptide Nanotubes  
Maki KASAHARA, Hajime OKAMOTO, Tsutomu NAKANISHI, Kyozauro TAKEDA and Kenji SHIRAIISHI / The Japanese Peptide Society (2001) 105-108
230. Direct Ab Initio Dynamics Study on a Gas Phase Microsolvated S<sub>N</sub>2 Reaction of F<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O) with CH<sub>3</sub>Cl  
Hiroto TACHIKAWA / J. Phys. Chem., A **104** (2000) 497-503
231. Full Dimensional Ab Initio Dynamics Calculations of Electron Capture Processes of the H<sub>4</sub><sup>+</sup> Ion  
Hiroto TACHIKAWA / J. Phys. Chem., A **104** (2000) 7738-7743
232. Dynamics of Ionization Processes of the Ethylene-HF Complex: A Direct *ab-initio* Dynamics Study  
Hiroto TACHIKAWA / Phys. Chem. Chem. Phys., **2** (2000) 839-845
233. Full Dimensional *ab-initio* Dynamics Calculations of Electron Capture Processes by the H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Ion  
Hiroto TACHIKAWA / Phys. Chem. Chem. Phys., **2** (2000) 4327-4333
234. Full Dimensional *ab-initio* Direct Dynamics Calculations of the Ionization of H<sub>2</sub> Clusters (H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n=3,4 and 6)  
Hiroto TACHIKAWA / Phys. Chem. Chem. Phys., **2** (2000) 4702-4707
235. The Ionization Dynamics of SF<sub>6</sub>: A Full Dimensional Direct *ab initio* Dynamics Study  
Hiroto TACHIKAWA / J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33** (2000) 1725-1733

236. A Full Dimensional *ab initio* Dynamics Study on the Ionization Processes of CF<sub>4</sub>  
Hiroto TACHIKAWA / J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33** (2000) 2367-2376
237. Direct *ab initio* Dynamics Study of the Photoelectron Detachment Processes of the H<sub>3</sub>O<sup>-</sup> Anion  
Manabu IGARASHI and Hiroto TACHIKAWA /  
Int. J. Mass Spectrom. **197** (2000) 243-252
238. Photoelectron Spectroscopy of Copper Cyanide Cluster Anions: On the Possibility of Linear and Ring Structures  
Yuichi NEGISHI, Tomokazu YASUIKE, Fumitaka HAYAKAWA, Miki KIZAWA, Satoshi YABUSHITA and Atsushi NAKAJIMA /  
J. Chem. Phys., **113** (2000) 1725-1731
239. Numerical Solution of the Schrodinger Equation by a Microgenetic Algorithm  
H. NAKANISHI and M. SUGAWARA / Chem. Phys. Lett., **327** (2000) 429-438
240. Oriented Chlorine Atoms as a Probe of the Nonadiabatic Photodissociation Dynamics of Molecular Chlorine  
Andrew J. ALEXANDER, Zee Hwan KIM, S. Alex KANDEL, Richard N. ZARE  
T. Peter RAKITZIS, Yukako ASANO and Satoshi YABUSHITA /  
J. Chem. Phys., **113** (2000) 9022-9031
241. A Soft-Landing Experiment on Organometallic Cluster Ions: Infrared Spectroscopy of V(benzene)<sub>2</sub> in Ar Matrix  
Ken JUDAI, Kentaro SERA, Shin-ichi AMATSUTSUMI, Keiichi YAGI, Tomokazu YASUIKE, Satoshi YABUSHITA, Atsushi NAKAJIMA and Koji KAYA /  
Chem. Phys. Lett., **334** (2001) 277-284
242. High-Level Multireference Methods in the Quantum-Chemistry Program System COLUMBUS: Analytic MR-CISD and MR-AQCC Gradients and MR-AQCC-LRT for Excited States, GUGA Spin-Orbit CI and Parallel CI Density  
Hans LISCHKA, Ron SHEPARD, Russell M. PITZER, Isaiah SHAVITT, Michal DALLOS, Thomas MULLER, Peter G. SZALAY, Michael SETH, Gary S. KEDZIORA, Satoshi YABUSHITA and Zhiyong ZHANG /  
Phys. Chem. Chem. Phys., **3** (2001) 664-673
243. Proton Transfer in Bacteriorhodopsin: Structure, Excitation, IR Spectra, and Potential Energy Surface Analyses by an *ab initio* QM/MM Method  
Shigehiko HAYASHI and Iwao OHMINE / J. Phys. Chem., B **104** (2000) 10678
244. Mechanism of Fast Proton Transfer in Ice: Potential Energy Surface and Reaction Coordinate Analyses  
Chigusa KOBAYASHI, Shinji SAITO and Iwao OHMINE /

- J. Chem. Phys., 113 (2000) 9090-9100
245. Phase Dependent Energy Levels of Bound States and D.C. Josephson Current in Unconventional Superconductor / Ferromagnetic Insulator / Unconventional Superconductor Junctions  
Yukio TANAKA and Satoshi KASHIWAYA / J. Phys. Soc. Jpn 69 (2000) 1152-1161
246. Local Density of States Near the Surface of a  $d + s$ -Wave Superconductor in the Two-Dimensional  $t$ - $J$  Model  
Yasunari TANUMA, Yukio TANAKA, Masao OGATA and Satoshi KASHIWAYA / J. Phys. Soc. Jpn 69 (2000) 1472-1476
247. Interface Effects on the Shot Noise in Normal-Metal- $d$ -Wave Superconductor Junctions  
Y. TANAKA, T. ASAI, N. YOSHIDA and J. INOUE / Phys. Rev., B 61 (2000) R11902
248. Current Fluctuation in High- $T_c$  Superconductors  
T. ASAI, N. YOSHIDA, Y. TANAKA, J. INOUE and S. KASHIWAYA / J. Phys. Chem. Solids. 62 (2001) 261-264
249. Laser Spectroscopic Measurements of Fine-Structure Changing Cross Sections of  $\text{Ca}^+$  and  $\text{Sr}^+$  Ions in Collisions with He Atoms  
Yoshiki MORIWAKI, Yukari MATSUO and Norio MORITA / J. Phys. B: At Mol. Opt. Phys., 33 (2000) 5099-5108
250. Spectroscopic Studies on  $\text{Yb}^+$  Ions in Liquid Helium  
Y. MORIWAKI and N. MORITA / Eur. Phys. J. D 13 (2001) 11-20
251. Powerful Solvent Effect of Water in Radical Reaction: Triethylborane-Induced Atom-Transfer Radical Cyclization in Water  
Hideki YORIMITSU, Tomoaki NAKAMURA, Hiroshi SHINOKUBO, Koichiro OSHIMA, Kiyoyuki OMOTO and Hiroshi FUJIMOTO / J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 11041-11047
252. Theoretical Study of the Anomeric Effect in  $\text{CH}_2\text{ClOH}$   
Kiyoyuki OMOTO, Koji MARUSAKI, Hajime HIRAO, Masahiro IMADE and Hiroshi FUJIMOTO / J. Phys. Chem., A 104 (2000) 6499-6504
253. Boration of an  $\alpha, \beta$ -Enone Using a Diboron Promoted by a Copper (I) — Phosphine Mixture Catalyst  
Hajime ITO, Hiroshi YAMANAKA, Jun-ichi TATEIWA and Akira HOSOMI / Tetrahedron Letters 41 (2000) 6821-6825
254. Statistical Characterization of Nonbonded S — O Interactions in Proteins  
Michio IWAOKA, Shinya TAKEMOTO, Mai OKADA and Shuji TOMODA /

- Chem. Lett., (2001) 132-133
255. Reorganization Energy of Protein Electron Transfer Reaction: Study with Structural and Frequency Signature  
Osamu MIYASHITA and Nobuhiro GO / J. Phys. Chem. B 104 (2000) 7516-7521
256. Study of the Opsin Shift of Bacteriorhodopsin: Insight from QM/MM Calculations with Electronic Polarization Effects of the Protein Environment  
Hirohiko HOUJOU, Yoshio INOUE and Minoru SAKURAI /  
J. Phys. Chem. B 105 (2001) 867-879
257. Monte Carlo Simulation of Thin Film Growth with Lattice Defects  
Yutaka KANEKO, Yasuaki HIWATARI, Katsuhiko OHARA and Tohru MURAKAMI / J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 3607-3613
258. Density Functional Study on Geometry and Electronic Structure of Eu@C60  
Shugo SUZUKI, Mizuho KUSHIDA, Satoshi AMAMIYA, Susumu OKADA and Kenji NAKAO / Chem. Phys. Lett., 327 (2000) 291-298
259. Modeling of Reactivities of Organic Molecules by Means of Ab Initio MD Method  
Misako AIDA, Hiroshi YAMATAKA and Michel DUPUIS /  
Large-Scale Scientific Computations of Engineering and Environmental Problems II (2000) 319-327 eds, M. GRIEBEL, S. MARGENOV and P. YALAMOV, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden
260. Quantum Chaos in an Open Spin-Boson System  
Toshihiko OHNO / Statistical Physics, eds, M. TOKUYAMA and H. E. STANLEY (2000) 335-337
261. Theoretical Studies of the Mechanism for the Synthesis of Silsesquioxanes. 2. Cyclosiloxanes (D<sub>3</sub> and D<sub>4</sub>)  
Takako KUDO and Mark S. GORDON / J. Phys. Chem. A 104 (2000) 4058-4063
262. Phase Separation Under Two-Dimensional Poiseuille Flow  
Hirohito KIWATA / Phys. Rev., E 63 (2001) 051505
263. Polarizable Model Potential Function for Ion-Methanol Systems  
Setsuko NAKAGAWA / J. Phys. Chem. A 104 (2000) 5281-5290
264. Reactivity of Organometallic Molybdate Toward Lanthanide Cations. Synthesis and Structure of Polynuclear Lanthanide-Molybdate Complexes  
M. HASHIMOTO, M. TAKATA and A. YAGASAKI / Inorg. Chem., 39 (2000) 3712
265. Quantum Chemical Study on the Doping Mechanism of Cuprate Superconductors  
Jiro TANAKA / Int. J. Mod. Phys., B 14 (2000) 3691-3696
266. A Full Configuration Interaction Calculation Based on Slater Determinants. Application to A1H Spectroscopic Constants



- Yuri TSUCHIYA, Toshimasa ISHIDA and Hideki KATAGIRI /  
 JCPE Journal 12 (2000) 301-308
267. Bethe Surfaces and X-ray Incoherent Scattering Factor for H<sub>2</sub>O Studied by  
 Electron Energy loss Spectroscopy  
 M. TAKAHASHI, N. WATANABE, Y. WADA, S. TSUCHIZAWA, T. HIROSUE,  
 H. HAYASHI and Y. UDAGAWA / Journal Electron Spectrosc. Relat. Phenom.,  
112 (2000) 107-114
268. *Ab Initio* Molecular Orbital Study of the Isomerization Reaction Surfaces of C<sub>3</sub>  
 and C<sub>3</sub><sup>-</sup>  
 Hiroyuki FUENO and Yositeru TANIGUCHI / Chem. Phys. Lett., 312 (1999) 65-  
 70
269. Production of Organosilicon Ions for SiC Epitaxy  
 Masato KIUCHI, Takashi MATSUMOTO, Kazuhiko MIMOTO, Takae  
 TAKEUCHI and Seiichi GOTO / Review of Scientific Instruments 71 (2000) 1157-  
 1159
270. *Ab Initio* Molecular Orbital Study of Reactivity of Active Alkyl Groups. IV.  
 Nitrosation of Acyclic Carbonyl Compound with Methyl Nitrite *via* "Open-Chain"  
 Transition State  
 Tokihiro NIIYA, Hirohito IKEDA, Miho YUKAWA and Yoshinobu GOTO /  
 Chem. Pharm. Bull. 49 (2001) 473-475
271. Theoretical Study of [Na(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup> (n=1-4)  
 Kenro HASHIMOTO, Tetsuya KAMIMOTO, Nobuaki MIURA, Rei OKUDA and  
 Kota DAIGOKU / J. Chem. Phys., 113 (2000) 9540-9548
272. *Ab Initio* MO Study on Cationic Phosphenium Complexes of Group 6 Transition  
 Metals, *fac*- and *mer*- [(bpy)(CO)<sub>3</sub>M {PN(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe}]<sup>+</sup> (M=Mo, W)  
 Keiko TAKANO, Hiroko TSUMURA, Hiroshi NAKAZAWA, Misako KURAKATA  
 and Tsuneo HIRANO / Organometallics 19 (2000) 3323-3331
273. Vibrational Assignments of Lithium Alkyl Carbonate and Lithium Alkoxide in the  
 Infrared Spectra An *Ab Initio* MO Study  
 S. MATSUTA, T. ASADA and K. KITaura / J. Electro. Soc., 147 (2000) 1695-1702
274. Generation, Microwave Spectrum, Barrier to Internal Rotation of Methyl Group,  
 and *ab Initio* MO Calculation of *syn*-2-Nitrosopropene, *syn*-CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-N=O  
 Takeshi SAKAIZUMI, Hirotaka IMAJO, Rie YAMASAKI, Tsuyoshi USA MI,  
 Sachiko KAWAJI, Satoshi ABE, Tarou HARAGA, Homura MORII, Nobuhiko  
 KUZE and Osamu OHASHI / J. Mol. Spectrosc., 204 (2000) 26-35
275. Spin-Density-Wave Order and Interlayer Magnetic Coupling in Fe / Cr

- Superlattices  
Kunitomo HIRAI / J. Phys. Soc. Jpn 70 (2001) 841-852
276. Stacking Geometry of 5, 10, 15, 20- Tetramethylporphyrinatonicel(II) by a Modified MM2 Method  
Mayumi KAMISHIMA, Masaaki KOJIMA and Yuzo YOSHIKAWA /  
JCPE Journal 13 (2001) 29-36
277. Theoretical Estimation of Lithium Isotopic Reduced Partition Function Ratio for Lithium Ions in Aqueous Solution  
Kazuyo YAMAJI, Yoji MAKITA, Hidekazu WATANABE, Akinari SONODA, Hirofumi KANO, Takahiro HIROTSU and Kenta OOI /  
J. Phys. Chem., A 105 (2001) 602-613
278. Protein Folding Simulations by Generalized-Ensemble Algorithms  
Yuko OKAMOTO / Elsevier Science B.V. All rights reserved. Old and New Views of Protein Folding, K. KUWAJIMA and M. ARAI (Editors)
279. First-Principles Protein Folding Simulations  
Yuko OKAMOTO / Molecular Simulation 24 (2000) 351-368
280. Multidimensional Replica-Exchange Method for Free-Energy Calculations  
Yuji SUGITA, Akio KITAO and Yuko OKAMOTO / J. Chem. Phys., 113 (2000) 6042
281. Replica-Exchange Multicanonical Algorithm and Multicanonical Replica-Exchange Method for Simulating Systems with Rough Energy Landscape  
Yuji SUGITA and Yuko OKAMOTO / Chem. Phys. Lett., 329 (2000) 261-270
282. Replica-Exchange Simulated Tempering Method for Simulations of Frustrated Systems  
Ayori MITSUTAKE and Yuko OKAMOTO / Chem. Phys. Lett., 332 (2000) 131-138
283. Multicanonical Algorithm Combined with the RISM Theory for Simulating Peptides in Aqueous Solution  
Ayori MITSUTAKE, Masahiro KINOSHITA, Yuko OKAMOTO and Fumio HIRATA /  
Chem. Phys. Lett., 329 (2000) 295-303
284. Ab Initio Replica-Exchange Monte Carlo Method for Cluster Studies  
Yasuyuki ISHIKAWA, Yuji SUGITA, Takeshi NISHIKAWA and Yuko OKAMOTO /  
Chem. Phys. Lett., 333 (2001) 199-206
285. 半経験的分子軌道法によるエステル交換反応の解析  
近藤敦史、片岡洋右  
法政大学計算科学研究センター研究報告 14 (2001) 11-14

- 286.分子動力学法による物理化学実験  
片岡洋右、三井嵩史、竹内宗孝 / 三共出版 (2000)
- 287.新しい電子運動量分光装置の試作:波動関数形の定量的測定を目指して  
高橋正彦、松尾元彰、齊藤 拓、宇田川康夫、木皿明男、加賀谷孝三郎、相澤勝雄  
鈴木仁志、柳田里見、渡辺千香、吉田久史  
東北大学科学計測研究所報告 第 49 卷 43 (2000)
- 288.電子オービタルの形を見る  
宇田川康夫、高橋正彦 / 現代化学 **352** (2000) 32
- 289.強磁性トンネル接合における TMR とスピン分極率  
伊藤博介、井上順一郎 / 日本応用磁気学会誌 **24** (2000) 583-586
- 290.トンネル磁気抵抗に対する絶縁層の乱れの効果  
伊藤博介、内藤康幸、井上順一郎 / 日本応用磁気学会誌 **24** (2000) 587-590
- 291.超臨界水・水溶液の計算機シミュレーション  
吉井範行、三浦伸一、岡崎 進 / 高圧力の科学と技術 第 10 卷 第 4 号 (2000) 275
- 292.分子動力学シミュレーションによる脂質二重層膜の構造と動力学  
篠田 渉、岡崎 進 / *Electrochemistry* **68** (2000) 129-133
- 293.低次元電子系の鎖間および層間相互作用における二次摂動の効果  
吉澤一成 / 日本化学会誌 No.7 (2000) 443-449
- 294.フリー PC-FORTRAN による FORTCLG 環境の実現  
別府良孝 / 名古屋大学大型計算機センターニュース **32** (2001) 53
- 295.チオインジゴ誘導体の固体状態における分子間相互作用  
—エネルギー分割法によるアプローチ—  
望月美里、千住孝俊、水口 仁 / 日本画像学会誌 **134** (2000) 421-428
- 296.エクステリアフロンティア軌道広がりモデル:ジアステレオ面選択性予測のための  
試み  
友田修司、金野大助 / 有機合成化学協会誌 **59** (2001) 219-231
- 297.AM-1-d 法による西洋ワサビペルオキシダーゼ compound II と *p*-cresol との相互  
作用  
櫻田純次、益田昭吾、細谷東一郎 / *JCPE Journal* **12** (2000) 219-220
- 298.タンパク質ナノチューブの第一原理電子論  
機能材料 **21** (2001) 99-109
- 299.遷移金属錯体による  $\alpha$  結合活性化とその関連反応に関する理論的研究  
有機合成化学協会誌 / **58** (2000) 1189-1201
- 300.水素修飾による局在量子構造と合金設計  
湯川 宏、森永正彦 / *Materia Japan* 第 39 卷 第 7 号 (2000) 571-574
- 301.Z-選択的 Horner-Wadsworth-Emmons 反応

安藤香織 / 有機合成化学協会誌 58 No.9 (2000) 869-876

302.MICS: Molecular Information Communication System

- 化学者のための仮想研究室の構築に関する研究 -

高根慎也、浅井政男、芝野裕邦、酒井章吾 / JCPE Journal 12 (2000) 57-62

2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況(平成13年7月31日現在)

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
aa6	青柳 睦	10		
ab1	長谷川 真史	1		
ad4	中村 宏樹	9	7	156, 157, 158, 159, 160, 161, 162
ah3	長岡 伸一	1	2	79, 80
aj0	西 信之	4		
ak0	森田 紀夫	3	2	249, 250
ak2	増田 秀樹	1		
ak7	薬師 久弥	6		
at0	鈴木 俊法	5		
au5	岡本 祐幸	8	7	278, 279, 280, 281, 282, 283, 284
av0	平田 文男	8		
av2	米満 賢治	5	2	19, 20
av4	小林 速男	8	4	199, 200, 201, 202
av5	井上 克也	9		
aw2	藤井 正明	4		
aw9	藤井 浩	2		
ax0	庄司 一郎	1		
ax1	高須 昌子	4		
ax3	伊藤 肇	3	1	253
bx9	中沢 隆	2		
by0	六車 千鶴	1		
by1	田中 桂一	2		
by2	山内 清語	3		
ca4	郷 信広	14	1	255
ca7	川村 尚	2		
ca8	片岡 洋右	6	3	34, 285, 286
cb1	田仲 二郎	2	1	265
cb4	妹尾 康喜	3		
cc0	藤本 博	8	2	251, 252
cc1	津田 穰	7	12	39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50
cc2	中辻 博	22	13	210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222
cd1	巾崎 潤子	1	3	21, 22, 23
cd2	榊 茂好	9	5	223, 224, 225, 226, 299
cd4	吉川 雄三	5	1	276
ce2	酒井 章吾	7	7	191, 192, 193, 194, 195, 196, 302
ce6	平尾 公彦	10		
cg4	関山 秀雄	1		
cg9	相田 美砂子	3	1	259
ch8	森永 正彦	15	7	138, 139, 140, 141, 142, 143, 300
ci9	押山 淳	9	3	207, 208, 209
cj0	山高 博	1	2	32, 33
ck0	櫻井 実	6	1	256
ck1	青木 百合子	2		
cl8	竹内 孝江	4	1	269
col	後藤 良宣	4	1	270
cq6	寺田 幸正	1		
cr4	岩田 末廣	2		
cs5	酒井 嘉子	2		
cv5	須藤 進	1		
cv8	友田 修司	2	3	167, 168, 296
cy6	宇野 文二	2		
cz0	徳江 郁雄	1		
da2	堀 憲次	5	2	197, 198

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
da8	能勢 修一	10	3	179, 180, 181
dc6	大路 浩之	1		
de3	正村 眞佐雄	1	3	24, 25, 26
df0	伊藤 紘一	1		
df6	田隅 三生	6	2	203, 204
df8	田地 川 浩人	4	8	230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237
dg7	橋本 正人	1	1	264
dh3	大野 稔彦	1	1	260
dh9	太田 幸則	9	4	187, 188, 189, 190
di9	加藤 重樹	14		
dj2	里子 允敏	3		
dj7	石田 俊正	4	1	266
dm9	柏木 浩	4		
dn3	衣川 健一	1		
dq1	橋本 健朗	7	1	271
dr3	野々山 信二	2	4	75, 76, 77, 78
ds3	小中 重弘	10	5	182, 183, 184, 185, 186
du1	平井 國友	1	1	275
du5	中村 栄一	6	5	27, 28, 29, 30, 31
du6	島 信幸	10		
du7	斉藤 昊	17		
dv5	吉田 弘	4	3	51, 52, 53
dw5	山下 晃一	8		
dx6	藤原 毅夫	4	5	122, 123, 124, 125, 126
dy4	長村 吉洋	3	5	59, 60, 61, 62, 63
dy7	山口 兆	16	41	81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 267, 287, 288
dy8	宇田川 康夫	4	3	267, 287, 288
dz0	樋高 義昭	2		
dz4	別府 良孝	1	1	294
dz8	金子 豊	1	1	257
ea5	梅本 公子	1		
ea7	鈴木 哲夫	1		
ec0	天辰 禎晃	1	2	177, 178
ec2	田仲 由喜夫	2	4	245, 246, 247, 248
ec7	井上 順一郎	15	10	169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 289, 290
ed7	北浦 和夫	10	1	273
ed8	古賀 伸明	4	5	54, 55, 56, 57, 58
ed9	松沢 秀則	1		
ee2	倭 剛久	1		
ee7	大峰 巖	11	2	243, 244
ee8	斎藤 晋	4		
ef4	川内 進	3	4	163, 164, 165, 166
ef7	岡本 進	1		
ef9	横井 康平	4		
eg2	藪下 聡	10	5	238, 239, 240, 241, 242
eg3	武蔵 泰雄	1		
eh1	松原 世明	4	5	133, 134, 135, 136, 137
eh3	近藤 保	5		
eh8	岡崎 進	9	9	144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 291, 292
ej3	菅 耕作	2		
ej4	後藤 英和	3		
ek3	鷹野 景子	5	1	272

[コード]	[名前]	[メンバー数]	[論文数]	[論文番号]
ek5	本多 一彦	1		
ek7	大橋 修	4	1	274
ek8	佐藤 浩太	4	3	151, 152, 153
e11	工藤 貴子	1	1	261
e17	武田 京三郎	3	4	227, 228, 229, 298
em0	小林 功佳	2		
em1	鳥居 肇	1	4	35, 36, 37, 38
em6	安藤 香織	1	3	131, 132, 301
em7	米田 茂隆	1		
em8	岡田 恵次夫	1		
en8	濱口 宏夫	3		
eo0	福島 勝	1		
eo6	永田 敬	3		
eo8	吉澤 一成	7	19	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 293
ep1	中井 浩巳	6	4	127, 128, 129, 130
ep2	溜瀨 継博	1		
ep3	塩見 大輔	1		
ep5	岩岡 道夫	1	1	254
ep7	中川 節子	1	1	263
ep8	升屋 正人	1		
eq9	岡田 晋	5	11	64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74
er0	日向寺 祥子	1		
er1	斎藤 稔	1		
er2	津島 悟	2	2	154, 155
er5	渡邊 秀和	1	1	277
er8	萩野 博	3		
es1	小林 中	1		
es4	森 聖治	3		
es5	高橋 順子	1	2	205, 206
es6	鈴木 修吾	4	1	258
es7	櫻田 純次	1	1	297
es8	石丸 臣一	1		
es9	千住 孝俊	2	1	295
et0	今瀬 達也	1		
et1	藤本 斉	2		
et2	北村 幸洋	1		
et3	奥 浩之	2		
et4	田中 一義	14	1	268
et5	廣田 光仁	1		
et6	相原 智康	1		
et7	萩田 克美	1		
et8	岩松 将一	1		
et9	喜綿 洋人	1	1	262
eu0	立川 真樹	2		
eu1	小田島 仁司	1		
eu2	藤森 憲	1		
eu3	小野 克彦	0		
eu4	松井 淳	1		
ia4	永山 国昭	9		

## 「センターレポート」

平成 13 年 12 月発行  
(2000 年 4 月～2001 年 3 月)

<編集・発行>

岡崎国立共同研究機構計算科学研究センター  
〒444-8585 岡崎市明大寺字西郷中 38 番地  
TEL 0564- 55-7462 FAX 0564- 55-7025