

I 部

目 次

| | |
|------------------------------|----|
| 1. 巻頭言 九州大学 情報基盤センター 青柳 睦 | 1 |
| 2. スーパーコンピュータワークショップの活動 | 2 |
| 3. 計算機システムの運用および使い方 | 6 |
| 3. 1 システムの構成と特徴 | 6 |
| 3. 2 キューの構成 | 10 |
| 3. 3 利用課金点数 | 12 |
| 4. 一般報告 | 15 |
| 4. 1 分子研ライブラリプログラムの開発 | 15 |
| 4. 2 データベース開発状況 | 19 |
| 5. 平成 13 年度計算機稼働状況および利用者数 | 20 |
| 5. 1 利用申請プロジェクトおよび利用者数 | 20 |
| 5. 2 電力使用および計算機稼働状況 | 20 |
| 5. 3 計算機利用状況 | 21 |
| 5. 4 クラス別 CPU 使用時間 | 23 |
| 5. 5 クラス別 VPU 使用時間 | 25 |
| 5. 6 ジョブ処理件数 | 26 |
| 6. 資料 | |
| 6. 1 計算科学研究センター運営委員 | 27 |
| 6. 2 計算科学研究センター職員 | 28 |
| 6. 3 応用プログラム相談員一覧 | 28 |
| 6. 4 利用者数と CPU 時間の推移 | 29 |
| 6. 5 建物図 | 31 |
| 6. 6 マニュアル一覧 | 34 |
| 7. 現状と将来構想 (分子研レポート'01 より転載) | 42 |

巻頭言

グリッドに思うこと

九州大学 情報基盤センター
九州大学 システム情報科学 青柳 睦

今年の5月より岡崎機構から情報系の研究者が周りに大勢いる職場に移ったため、最近、グリッドコンピューティングという言葉をよく耳にします。グリッド環境が実現すれば電力網 (Power supply grid) のように、世界中どこからでも簡単にネットワーク上の共有リソースが使えるようになるようです。広域ネットワークに接続されたスーパーコンピュータはもちろん、大規模なデータベースサーバーや可視化装置、さらには大型加速器等の観測装置までもがグリッドのネットワーク資源となる日が近いと言われています。計算機科学 (計算科学ではない) を専門にされている方々や、所謂情報系の研究者は、グリッドの基盤となるソフトウェア (通信ミドルウェアやセキュリティー、認証システム) の世界標準化へ向けて活発な研究開発を行っています。一方、計算科学者の多くは研究室に自前の高性能 PC やワークステーションを持ち、大規模な計算をセンターで行う従来からの研究の仕方あまり不便を感じていないと思います。私は片足を情報系、もう一方を計算化学に置いているので、両者の間に価値観や意識の差のようなものを感じていました。前者は盛んに「計算機をいかに便利に効率的に使うか」を議論し、後者はもちろん「計算機を使っていかによい研究をするか」に力点があります。計算機科学者と計算科学者の唯一の接点は、広域ではなく LAN 内 (一つの研究機関の中に分散された) の複数計算機における並列処理の話題くらいでした。これからは将来に向けてグリッド計算の環境が整備されてゆく中で、これまでになく計算科学者と計算機科学者との密接な連携が必要になると思います。さもないと、折角グリッド技術によって、便利で効率的に計算機を利用できる環境が整備されても、計算科学 (計算物理、計算化学など) の研究実態にそぐわない環境になってしまう恐れがあるからです。

また、グリッド技術によって計算機がどこにあってもよい環境が実現すると、「どこの計算機で研究したか」ではなく「どこの研究者と共同研究したか」とか「どこの誰の Know-How が役にたったか」に重心が移っていく気がします。高速ネットワークであらゆるハードが結ばれる時代だからこそ、より一層、組織や人の重要性が再認識されるのではないのでしょうか。その意味で、これまでの様に分子科学研究所の優秀な人材を活かした共同研究や課題研究のより一層の充実はもちろん、計算科学研究センターの研究支援の発展に期待いたします。最後に私事ですが、九大着任以来旧帝大7大型計算機センターの将来構想委員をしています。これまで全国共同利用という傘の下で百貨店的な施設利用に焦点を当ててきた大型計算機センターは、法人化を踏まえたセンターの生き残り策に苦慮しています。「スパコンを所有する」だけではだめなのです。

2. スーパーコンピュータワークショップの活動

平成14年3月5日(火)、6日(水)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68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(2号)』を発刊し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)も公開している。

◎ 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 : 「分子科学とバイオサイエンスの接点」
日時 : 平成14年3月5日(火)～3月6日(水)
場所 : 計算科学研究センター2階大会議室

3月5日(火)

| | |
|-------------|--|
| 13:30-13:40 | Open remark 平田 文男 (計算科学セ) |
| 13:40-14:10 | 「フェリチン分子への多イオン透過過程におけるエネルギー障壁の計算」 高橋 卓也 (計算科学セ) |
| 14:10-14:40 | 「serin protease における酵素触媒反応」 石田 豊和 (京大院理) |
| 14:40-15:10 | 「タンパク質の励起移動・電子移動・励起状態ダイナミクス」 倭 剛久 (名大院理) |
| 15:10-15:40 | 「分子動力学シミュレーション専用計算機MDMによるバイオサイエンス」 戎崎 俊一 (理研) |
| 15:55-16:55 | 「富士通のBioInformatics への取り組み」 奥田 基 (富士通) |
| 17:00-18:00 | 「NECのHPCへの取り組み」 花村 光泰 (日本電気) |
| 18:30-20:30 | 懇親会 職員会館2階大会議室 |

3月6日(水)

| | |
|-------------|---|
| 9:30-10:00 | 「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 (金城学院大) |
| 10:00-10:30 | 「CUFF(Consistent Charge Equilibration with Universal Force Filed)の開発と 色素増感型太陽電池への応用」 北尾 修 (産総研) |
| 10:30-11:00 | 「ヒトゲノム解析センターのスーパーコンピュータシステム」 中井 謙太 (東大医科研) |
| 11:00-11:30 | 「蛋白質計算科学とグリッド技術」 中村 春木 (阪大蛋白研) |
| 11:30-12:00 | 「熱力学的積分法による自由エネルギープロファイルの計算 —生体膜を横切る物質透過とタンパク質のコンフォメーション変化—」 岡崎 進 (計算科学セ) |
| 13:15-13:45 | 「計算分子科学で解明する蛋白質の熱安定性と基質認識」 斎藤 稔 (弘前大理工) |
| 13:45-14:15 | 「溶媒中における蛋白質の立体構造予測：拡張アンサンブル法と RISM 理論の複合 アプローチ」 木下 正弘 (京大エネルギー理工研) |
| 14:15-14:45 | 「タンパク質立体構造予測：粗視化モデルによる物理化学的アプローチ」 藤埴 佳見 (神戸大院自然科学) |
| 14:50-15:50 | 「グリッドコンピューティング —SGI の取り組みとそのテクノロジー—」 戸室 隆彦 (日本 SGI) |
| 15:50-15:55 | End remark 平田 文男 (計算科学セ) |

分子研シンポジウム「計算ナノサイエンス研究会」の開催について

平成 14 年 3 月 26 日、27 日の両日、計算科学研究センター主催で、「計算ナノサイエンス研究会」を開催した。口頭発表 21 件、ポスター発表 15 件の発表があり、研究所内外から理論研究者を中心として、94 名の参加者があった。また研究会の報告書を作成し、関係者への配布を行った。

◎ 計算ナノサイエンス研究会プログラム

日時：平成 14 年 3 月 26 日(火)、27 日(水)
場所：岡崎ニューグランドホテル 2 階

3月26日(火)

| | |
|-------------|---|
| 10:30-11:00 | 開会のあいさつ「分子研におけるナノサイエンス研究と計算科学」 茅 幸二 (分子研) |
| 11:00-11:30 | 「分子設計とナノ構造」 永瀬 茂 (分子研) |
| 11:30-12:00 | 「大規模系への応用を目指した量子化学および動力学並列計算」 青柳 睦 (計算科学セ) |
| 13:00-13:30 | 「次世代分子理論と UTChem」 平尾 公彦 (東大院工) |
| 13:30-14:00 | 「光合成細菌の量子化学」 中辻 博 (京大院工) |
| 14:00-14:30 | 「複合電子系の反応の理論研究—計算ナノサイエンスへの期待」 榊 茂好 (九大有機セ) |
| 15:00-15:30 | 「分子シミュレーション研究における大規模計算」 樋渡 保秋 (金沢大理) |
| 15:30-16:00 | 「揺らぎから機能へ：水を通して見た化学反応」 大峰 巖 (名大理) |
| 16:00-16:30 | 「ソフトナノ自己組織化構造体の自由エネルギー解析」 松林 伸幸 (京大化研) |
| 16:30-17:00 | 「古典系と結合した多電子系の非線形励起と相転移ダイナミクス」 米満 賢治 (分子研) |
| 17:00-18:30 | ポスター発表 |
| 18:30-20:00 | 懇親会 |

3月27日(水)

| | |
|-------------|--|
| 9:00-9:30 | 「生体高分子系の拡張アンサンブルシミュレーション」 岡本 祐幸 (分子研) |
| 9:30-10:00 | 「柔かいナノ物質の計算機シミュレーションに向けて—形態と機能—」 岡崎 進 (計算科学セ) |
| 10:00-10:30 | 「ナノサイズ系への対応：大規模電子状態計算手法開発」 寺倉 清之 (産総研) |
| 11:00-11:30 | 「ナノ科学—統計力学の視点からの2、3の問題」 宗像 豊哲 (京大院工) |
| 11:30-12:00 | 「ナノ科学における液体論の諸問題」 平田 文男 (計算科学セ) |
| 13:00-13:30 | 「自己組織化のための分子シミュレーション技術—ナノシミュレーション技術の構築に向けて—」 三上 益弘 (産総研) |
| 13:30-14:00 | 「光誘起相転移の初期過程におけるナノ構造形成シミュレーション」 那須 奎一郎 (物構研) |
| 14:00-14:30 | 「水素—境界領域の物質科学」 常行 真司 (東大物性研) |
| 15:00-15:30 | 「超大規模材料設計シミュレーション計算とナノテク GRID 構想」 川添 良幸 (東北大金研) |
| 15:30-16:00 | 「中性子で観るナノ構造」 池田 進 (物構研) |
| 16:00-16:30 | 「sum frequency generation スペクトルの理論とシミュレーション」 森田 明弘 (京大院理) |
| 16:30-16:35 | 閉会のあいさつ |

ポスターセッション (3月26日 17:00-18:30)

| | |
|------|---|
| P-1 | 「トリチアペンタレン類の構造変化に関する理論的研究」 酒井 章吾 (大阪産大工) |
| P-2 | 「分子動力学法・演習カリキュラム」 片岡 洋右 (法政大工) |
| P-3 | 「化学反応動力学シミュレーションによる液体 N2O4 の化学平衡と解離モードラマンバンドの帯形」 加藤 聡子 (聖母女学院) |
| P-4 | 「分子動力学シミュレーションを用いた自由エネルギー計算による融点融解潜熱の予測」 吉井 範行・土屋 陽子・長谷川 浩巳・岩坪 哲四郎 (電中研) |
| P-5 | 「ナノチューブ中などにおける水の相転移」 田中 秀樹 (岡山大理)・甲賀 研一郎 (福岡教育大) G. T. Gao (Univ. Nebraska)・X. C. Zeng (Univ. Nebraska) |
| P-6 | 「Ir (ppy) 3 およびその類似化合物の発光スペクトルに関する理論的研究」 杉本 学・綿末 拓未・榊 茂好 (熊本大院) |
| P-7 | 「様々な MD シミュレーションを高速化する MD 法専用計算機」 豊田 新次郎・岡田 興昌・佐々木 茂彦 (富士ゼロックス) 宮川 博夫・北村 一秦 (大正製薬)・網崎孝志 (鳥取大医) |
| P-8 | 「金属ナノクラスターの合成と構造・機能評価」 根岸 雄一 (分子研) |
| P-9 | 「高圧下熔融ケイ酸塩におけるモード伝搬」 竹内 靖 (東大院理) |
| P-10 | 「大きな系の振動エコーを計算する時の問題：量子効果の評価」 秋山 良 (Cornell Univ.) |
| P-11 | 「シンジオタクチックポリスチレン結晶多形体における分子キャビティの構造と結合性」 玉井 良則 (福井大工)・福田 光完 (兵庫教育大) |
| P-12 | 「フラーレン内部での金属クラスターの回転制御」 小林 郁・永瀬 茂 (分子研) |
| P-13 | 「結び目のある環状高分子におけるトポロジー効果」 島村 美裕紀 (東大院工) |
| P-14 | 「マイセルのサイズ分布」 田中 美栄子 (宮崎大工) |
| P-15 | 「serine protease の酵素触媒反応」 石田 豊和・加藤 重樹 (京大院理) |

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)、高速演算サーバシステム(日本電気製 SX-5)、高速演算サーバ副システム(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ある。(ユーザのホームディレクトリはファイルサーバ上にあり、各システムは NFS マウントすることによって統一している)

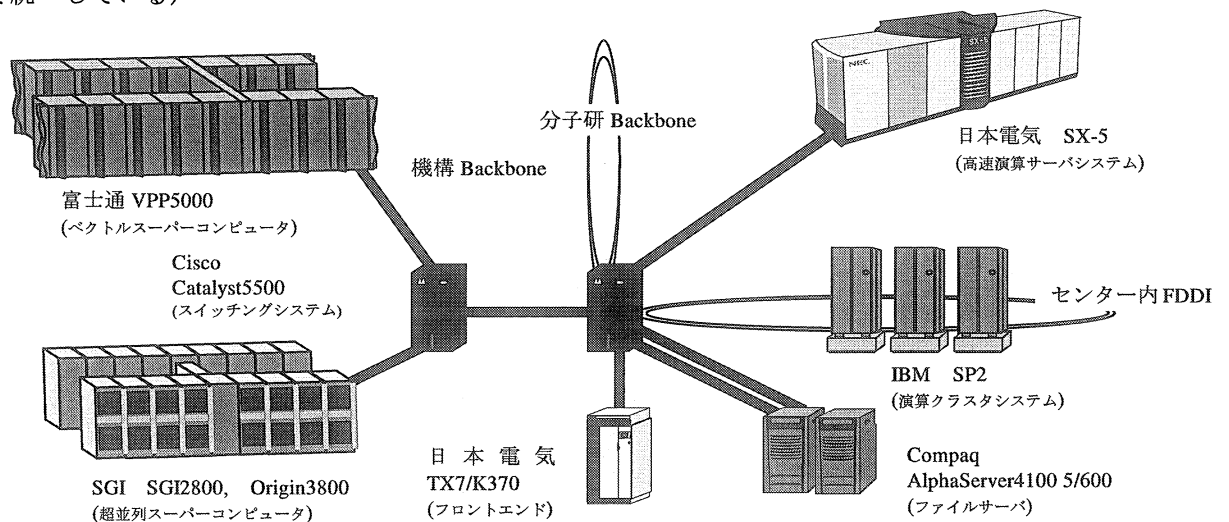


図 3.1 計算機システム概略

- ・ 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る。
- ・ 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・利用できる。
- ・ SINET を経由してインターネットにアクセスできる。
- ・ センター内の端末は、センター内 FDDI に接続されている。

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 処理を行っている。

<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 超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 処理を行っている。
- ・SGI3800 ではジョブ管理(NQE)、バッチ処理を行っている。

<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 処理を行っている。

<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ている。 | |

3.1.4 高速演算サーバ副システム(日本電気製 HPC)

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

<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 (内訳) | 2GB |
| 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 (内訳) | 33.6GB |
| 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 処理を行っている。

<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る。 | |

<磁気ディスク装置>

| | |
|--------------------|---------------------|
| 総容量 (内訳) | 320GB |
| 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 (内訳) | 414GB |
| 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 (内訳) | 76GB |
| 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。
 表中の言葉の意味は下記の通りである。

- 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 | 8 | 4-8 | 2 | 2 | 並列ジョブ(SGI2800) |
| G2 | 24 時間 | 16GB | 4 | 9-16 | 2 | 2 | 並列ジョブ(SGI2800) |
| G3 | 48 時間 | 32GB | 6 | 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 | 2 | 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 | - | - | 8CPU(Origin2000) |

- (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 台数である。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る。
- (注 2) G3, G4 の 2 クラスでの最大同時実行数は 6 である。ただし、G4 クラスの方が優先度を高くしてある。
- (注 3) Origin3800 で特別申請利用者が利用中は、G2S キューを閉鎖する。閉鎖スケジュールは 1 ヶ月前に確定する。

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, ccsp266, ccsp267, ccsp268, ccsp269, ccsp270, ccsp272, 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 |

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ない。

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る。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ない。利用点数 P は次の式に従ってジョブごとに算出される。

◆ 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ある。

□ ベクトルスーパーコンピュータ (VPP5000) の利用点数算出法

$$P1 = \text{SPU} \times F_{vpp} \times a + \text{VPU} \times F_{vpp} \times b$$

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_{vpp} : 1/3×(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 F_{vpp} をかけて調整を行っている。

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

$$P2 = \text{CPU} \times F_{sgi} \times c$$

C P U : CPU 使用時間(秒)の総和

c : CPU 課金係数 0.008/sec

F_{sgi} : 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うが、キュークラスによって変わる比率 (F_{sgi}) をかけて統制を行う。

□ 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

(注) SP2における並列ジョブに対する課金は、ジョブが利用した全ノードに関して処理開始時刻と処理終了時刻をシステムが調べ、一番速い処理開始時刻と一番遅い処理開始時刻の差をとり、当該ジョブが並列処理用のキューを占有していた経過時間(秒)を算出し、この値をCPUとする。変数名としてCPUを用いているが、並列ジョブにたいしては経過時間を基に課金計算を行う。このことにより、効率の良い並列プログラムでは、1CPUに対するか課金点数に近いt年数を消費するだけである。実際の計算処理量としては7~23倍の計算が実行できることになる。

課金係数一覧表

各々のキュークラスにおける1時間あたりの利用点数(消費点数/時)は、以下の表のようになる。

| マシン名 | キュー名 | 演算性能 (GFLOPS) ※1 | 課金係数 | 1時間あたりの 消費点数(点)※3 | 標準時間 (時)※4 | 備 考 | CP※5 |
|-----------------------|----------------|------------------------|--------------------|----------------------|---------------|------------------|--------|
| VPP5000 | V1? V5 会話処理 | 9.6 | 0.05(s) 0.06(v) | 216.0 | 0.540 | 会話処理は最大30分まで | 22.50 |
| | VP6 | 96.0 | | 1,080.0 | 2.700 | 同時に10PEを使用した場合 | 11.25 |
| SGI2800 Origin3800 | G1 | 4.8 | 0.008 | 172.8 | 0.432 | 同時に8CPUを利用した場合 | 36.00 |
| | G2 | 9.6 | | 345.6 | 0.864 | 同時に16CPUを利用した場合 | |
| | G3 | 19.2 | | 691.2 | 1.728 | 同時に32CPUを利用した場合 | |
| | G4 | 38.4 | | 1382.4 | 3.456 | 同時に64CPUを利用した場合 | |
| | G5 | 76.8 | | 2764.8 | 6.912 | 同時に128CPUを利用した場合 | 27.00 |
| | G2S | 12.8 | | 345.6 | 0.864 | 同時に16CPUを利用した場合 | |
| | G5S | 102.4 | | 2764.8 | 6.912 | 同時に128CPUを利用した場合 | |
| | 会話処理 | 0.7 | | 28.8 | 0.072 | 同時に利用したCPU数倍に増加 | |
| SX-5 | 全クラス 会話処理 | 8.0 | 0.08(s) 0.10(v) | 360.0 | 0.900 | 会話処理は最大10分まで | 45.00 |
| HPC | 全クラス 会話処理 | 2.0 | 0.02(s) 0.03(v) | 108.0 | 0.270 | 会話処理は最大10分まで | 54.00 |
| SP2 | P1 | 1.2 | 0.005 | 36.0 | 0.090 | 利用ノード数に依存しない | 29.59 |
| | P2 | 0.9 | 0.01 | 72.0 | 0.180 | | 78.04 |
| | P3 | 2.1 | | | | | 34.14 |
| | 会話処理 | 0.05 | 0.005 | 18.0 | 0.045 | 最大10分まで | 340.26 |

(注意)

- ※1 演算性能は理論ピーク性能の総和である。
- ※2 (s)はスカラプロセッサ使用時間(秒)に対する課金係数、(v)はベクトルプロセッサ使用時間(秒)に対する課金係数である。
- ※3 CPU1時間あたりに消費されるCPU点数である。表の計算においては、3,600(秒)×ベクトル課金係数で行っている。
- ※4 CPU1時間あたりに消費されるCPU点数を時間に換算し直した場合の消費時間である。
- ※5 CPはコストパフォーマンスの略であり、1GFLOPSを得るのに必要な点数を表している。値が小さい方がお得なことを示している。

4. 一般報告

4.1 分子研ライブラリプログラムの開発

平成 13 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 13 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 |
|------|-------|-----|-----------------------------------|
| 梅本公子 | 国際基督大 | 教授 | レクチン糖の相互作用系に対する AMBER6 による分子動力学計算 |

平成 13 年度に新規登録または更新したライブラリプログラムは以下の 7 件である。

VPP5000 (Fujitsu)

g98 Gaussian98(A.11): *ab initio* molecular orbital calculations

SGI 2800/3800 (SGI)

Dirac 4-th component relativistic MO calculation program

g98 Gaussian98(A.11): *ab initio* molecular orbital calculations

SX-5 (NEC)

dirac 4-th component relativistic MO calculation program

g98 Gaussian98(A.11): *ab initio* molecular orbital calculations

SR8000 (HITACHI)

amber5 AMBER5: assisted model building with energy refinement

g98 Gaussian98(A.11): *ab initio* molecular orbital calculations

よって、平成 14 年 3 月現在で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.11): <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 cersion) |

**** SGI SGI2800/3800 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 |
| DIRAC | 4-th component relativistic MO calculation program |
| G98 | GAUSSIAN98(A.11): <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 | LAPACK |
| MOLPRO | MOLPRO2000.1: a complete system of <i>ab initio</i> 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 prog. 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 |
| DIRAC | 4-th component relativistic MO calculation program |
| G94 | GAUSSIAN94: <i>ab initio</i> molecular orbital calculations |
| G98 | GAUSSIAN98(A.11): <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 |
| 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 |
| G94I | GAUSSIAN94: <i>ab initio</i> molecular orbital calculations (for LINDA) |
| G98 | GAUSSIAN98: <i>ab initio</i> molecular orbital calculations |
| 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 |

**** HITACHI SR8000 ****

| <u>PROGRAM</u> | <u>PROGRAM TITLE</u> |
|----------------|---|
| AMBER5 | AMBER5: Assisted Model Building with Energy Refinement |
| G98 | GAUSSIAN98(A.11): <i>ab initio</i> molecular orbital calculations |

**** 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

計算科学研究センターのデータベースサービスとして、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。また、1件のデータベース（QCLDB）については、開発の援助を行っている。

(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： 57,037 件

主要学術雑誌に掲載された *ab initio* 分子軌道計算を扱った文献のデータベースで、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、一年ごとのデータが、Journal of Molecular Structure:THEOCHEM(ELSEVIER 社)より出版されている。計算科学研究センターでは、オンライン版と WWW 版の2種類の公開サービスを行っている。オンライン版の利用にはセンターの課題取得が必要である。WWW 版の利用は、原則利用制限なしで公開している (<http://qcldb.ims.ac.jp/>)。ただし、WWW 版 QCLDB では、著作権等の事情により、前年度版（51,432 件）までのデータで公開を行っている。

平成 13 年度に新規登録されたデータは、5,605 件である。

(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 (Force Constant) に関する文献のデータベースで、オンライン版と WWW 版を公開サービスしている。オンライン版の利用にはセンターの課題取得が必要であるが、WWW 版は原則利用制限なしで公開している (<http://qcldb.ims.ac.jp/fcdb/>)。

5. 平成 13 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 | 124 | 498 | 180,460 | 170,380 | 129,648 | 68,152,000 | 51,859,094 |
| | 協力研究 | 4 | 6 | 730 | 950 | 127 | 380,000 | 50,720 |
| | 所 内 | 19 | 91 | 66,625 | 59,963 | 25,685 | 23,985,200 | 10,273,949 |
| 生 理 学 | 所 内 | 1 | 9 | 3,970 | 3,573 | 2,844 | 1,429,200 | 1,137,523 |
| 合 計 | | 148 | 604 | 251,785 | 234,866 | 158,308 | 93,946,400 | 63,321,286 |

(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ある。

5.2 電力使用および計算機稼働状況

| 年月 | 電力量 kWh | システム稼働時間 | | | | | | | | | | | kw/ 稼働時間 |
|-------------|------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|-------------|
| | | VPP | cco2k0 | cco2k1 | cco2k2 | cco2k31 | cco3k1 | SX-5 | HPC | SP2 | 平均 | 合計 | |
| 平成 13 年 4 月 | 257,240 | 661.0 | - | 710.6 | 707.2 | 697.1 | 684.6 | 662.0 | 662.0 | 658.0 | 666.0 | 5,442.5 | 386.0 |
| 5 月 | 318,490 | 728.0 | 734.8 | 734.8 | 734.8 | 732.4 | 734.8 | 734.0 | 734.0 | 734.0 | 733.0 | 6,601.6 | 435.0 |
| 6 月 | 282,620 | 696.0 | 709.8 | 696.5 | 707.0 | 709.8 | 704.8 | 708.0 | 706.0 | 708.0 | 705.0 | 6,345.8 | 401.0 |
| 7 月 | 332,260 | 736.0 | 735.8 | 721.0 | 727.3 | 730.8 | 735.8 | 734.0 | 732.0 | 734.0 | 734.0 | 6,586.5 | 453.0 |
| 8 月 | 307,840 | 726.0 | 733.0 | 733.0 | 733.0 | 727.3 | 733.0 | 734.0 | 734.0 | 734.0 | 732.0 | 6,587.3 | 421.0 |
| 9 月 | 272,270 | 683.0 | 684.0 | 676.8 | 662.0 | 680.3 | 679.8 | 687.0 | 688.0 | 688.0 | 685.0 | 6,128.8 | 397.0 |
| 10 月 | 296,180 | 734.0 | 732.8 | 732.8 | 732.8 | 718.0 | 732.8 | 734.0 | 734.0 | 734.0 | 734.0 | 6,585.0 | 404.0 |
| 11 月 | 271,410 | 683.0 | 699.0 | 699.0 | 699.0 | 699.0 | 699.0 | 701.0 | 701.0 | 701.0 | 697.0 | 6,281.0 | 389.0 |
| 12 月 | 257,240 | 725.8 | 734.5 | 734.5 | 734.5 | 734.5 | 734.5 | 734.0 | 734.0 | 734.0 | 732.0 | 6,600.3 | 351.0 |
| 平成 14 年 1 月 | 312,950 | 733.2 | 734.5 | 734.5 | 717.7 | 715.0 | 734.5 | 734.0 | 734.0 | 734.0 | 734.0 | 6,571.4 | 426.0 |
| 2 月 | 260,140 | 651.9 | 663.5 | 663.5 | 663.5 | 663.5 | 656.0 | 662.0 | 662.0 | 662.0 | 659.0 | 5,947.9 | 395.0 |
| 3 月 | 289,510 | 734.3 | 731.7 | 731.7 | 731.7 | 731.7 | 730.2 | 734.0 | 734.0 | 734.0 | 733.0 | 6,593.3 | 395.0 |
| 合 計 | 3,458,150 | 8,492.2 | 7,893.3 | 8,568.6 | 8,550.4 | 8,539.2 | 8,559.6 | 8,558.0 | 8,555.0 | 8,555.0 | 8,544.0 | 76,271.3 | 405.0 |

5.3 計算機利用状況

5.3.1 CPU 使用時間

| 年 月 | CPU 使用時間 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|----------|-----|-------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|--------|------|-------|-----|---------|-----|---------|----|
| | マシン名 | VPP | * | cco2k0 | * | cco2k1 | * | cco2k2 | * | cco2k31 | * | cco3k1 | * | SX-5 | * | HPC | * | SP2 | * | 合計 |
| 平成 12 年 4 月 | 11,483 | 58 | — | — | 727 | 3 | 10,105 | 45 | 39,208 | 44 | 9,796 | 11 | 2,805 | 53 | 949 | 72 | 12,186 | 40 | 37,219 | 47 |
| 5 月 | 15,033 | 69 | 297 | 5 | 202 | 1 | 16,211 | 69 | 46,974 | 50 | 17,422 | 19 | 4,487 | 76 | 652 | 44 | 15,775 | 47 | 53,369 | 51 |
| 6 月 | 14,300 | 68 | 27 | 0 | 12,038 | 54 | 7,935 | 35 | 45,824 | 50 | 17,976 | 20 | 3,422 | 60 | 975 | 69 | 12,679 | 39 | 49,352 | 51 |
| 7 月 | 16,843 | 76 | 232 | 4 | 12,949 | 56 | 11,094 | 48 | 31,657 | 34 | 9,610 | 10 | 4,865 | 83 | 1,257 | 86 | 15,945 | 47 | 48,520 | 60 |
| 8 月 | 12,811 | 59 | 711 | 12 | 4,377 | 18 | 6,045 | 26 | 22,211 | 24 | 5,654 | 6 | 1,759 | 30 | 715 | 49 | 16,647 | 49 | 37,586 | 39 |
| 9 月 | 9,905 | 48 | 235 | 4 | 7,977 | 37 | 14,427 | 68 | 23,896 | 27 | 14,502 | 17 | 2,112 | 38 | 967 | 70 | 9,102 | 29 | 36,588 | 40 |
| 10 月 | 13,603 | 62 | 367 | 6 | 11,629 | 50 | 14,115 | 60 | 45,258 | 49 | 36,238 | 39 | 3,368 | 57 | 1,357 | 92 | 19,692 | 58 | 74,258 | 62 |
| 11 月 | 13,263 | 65 | 57 | 1 | 11,447 | 51 | 10,856 | 49 | 20,263 | 23 | 30,641 | 34 | 3,295 | 59 | 826 | 59 | 26,239 | 81 | 74,264 | 60 |
| 12 月 | 13,647 | 63 | 1,725 | 29 | 13,708 | 58 | 16,919 | 72 | 51,733 | 55 | 27,414 | 29 | 4,516 | 77 | 554 | 38 | 19,397 | 57 | 65,528 | 53 |
| 平成 13 年 1 月 | 16,247 | 74 | 1,742 | 30 | 16,884 | 72 | 19,352 | 84 | 77,369 | 85 | 50,874 | 54 | 4,787 | 82 | 628 | 43 | 20,523 | 61 | 93,059 | 63 |
| 2 月 | 14,427 | 74 | 13 | 0 | 10,432 | 49 | 15,335 | 72 | 35,121 | 41 | 29,130 | 35 | 4,732 | 89 | 603 | 46 | 18,186 | 60 | 67,078 | 61 |
| 3 月 | 15,414 | 70 | 6 | 0 | 10,978 | 47 | 10,956 | 47 | 19,500 | 21 | 8,293 | 9 | 3,950 | 67 | 208 | 14 | 13,443 | 40 | 41,308 | 40 |
| 合 計 | 166,976 | 66 | 5,492 | 8 | 113,308 | 41 | 153,350 | 56 | 459,013 | 42 | 257,549 | 24 | 44,098 | 64 | 9,691 | 57 | 199,814 | 51 | 678,128 | 52 |

※ CPU 時間の単位は時である。

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

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

※ @は、各マシンの CPU 稼働率の平均値である。

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 | 9,200 | 46 | 1,700 | 32 | 487 | 37 | 11,387 | 38 |
| 5 月 | 11,937 | 55 | 3,460 | 59 | 362 | 25 | 15,759 | 46 |
| 6 月 | 11,945 | 57 | 2,483 | 44 | 604 | 43 | 15,032 | 48 |
| 7 月 | 13,511 | 61 | 3,457 | 59 | 864 | 59 | 17,832 | 60 |
| 8 月 | 9,675 | 44 | 1,186 | 20 | 442 | 30 | 11,303 | 31 |
| 9 月 | 7,428 | 36 | 1,291 | 23 | 589 | 43 | 9,308 | 34 |
| 10 月 | 10,468 | 48 | 2,086 | 36 | 875 | 60 | 13,429 | 48 |
| 11 月 | 9,310 | 45 | 2,070 | 37 | 565 | 40 | 11,945 | 41 |
| 12 月 | 10,333 | 47 | 2,743 | 47 | 381 | 26 | 13,457 | 40 |
| 平成 13 年 1 月 | 11,605 | 53 | 1,944 | 33 | 393 | 27 | 13,942 | 38 |
| 2 月 | 10,205 | 52 | 1,895 | 36 | 169 | 13 | 12,269 | 34 |
| 3 月 | 8,878 | 40 | 1,367 | 23 | 62 | 4 | 10,307 | 22 |
| 合 計 | 234,495 | 49 | 25,682 | 37 | 5,793 | 34 | 155,970 | 40 |

VPU 時間の単位は時である。

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

※ @は、各マシンの VPU 稼働率の平均値である。

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 | cco2k1 | cco2k2 | cco2k31 | cco3k1 | SX-5 | HPC | SP2 | 合計 |
| 平成12年4月 | | 2,707 | 235 | 98 | 138 | 44 | 637 | 120 | 220 | 4,199 |
| 5月 | | 3,514 | 483 | 155 | 168 | 279 | 1,059 | 274 | 293 | 6,225 |
| 6月 | | 3,501 | 719 | 296 | 374 | 297 | 727 | 360 | 181 | 6,455 |
| 7月 | | 4,410 | 673 | 317 | 233 | 273 | 753 | 301 | 169 | 7,129 |
| 8月 | | 3,134 | 286 | 111 | 119 | 130 | 570 | 172 | 410 | 4,932 |
| 9月 | | 2,711 | 509 | 417 | 405 | 525 | 722 | 138 | 751 | 6,178 |
| 10月 | | 4,992 | 602 | 270 | 277 | 657 | 443 | 100 | 593 | 7,934 |
| 11月 | | 3,459 | 594 | 497 | 183 | 576 | 472 | 84 | 312 | 6,177 |
| 12月 | | 3,185 | 492 | 280 | 295 | 276 | 586 | 104 | 235 | 5,453 |
| 平成13年1月 | | 3,827 | 480 | 171 | 281 | 90 | 867 | 185 | 209 | 6,110 |
| 2月 | | 2,337 | 524 | 469 | 347 | 526 | 892 | 106 | 166 | 5,367 |
| 3月 | | 2,764 | 324 | 340 | 183 | 225 | 463 | 92 | 130 | 4,521 |
| 合 計 | | 40,541 | 5,921 | 3,421 | 3,003 | 3,898 | 8,191 | 2,036 | 3,669 | 70,680 |

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 | ETC | 総合計 |
|-------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|---------|----------|-------------|-----------|--------------|
| 平成 12 年 4 月 | 32:51:31 | 1066:50:26 | 1110:50:15 | 3040:46:23 | 4033:38:21 | 2187:31:42 | 0:00:00 | 1:04:08 | 11473:32:46 | 9:35:51 | 11483:08:37 |
| 5 月 | 86:39:30 | 1326:26:00 | 1230:12:04 | 3174:55:24 | 6197:48:43 | 3008:04:42 | 0:00:00 | 0:00:33 | 15024:06:56 | 9:03:03 | 15033:09:59 |
| 6 月 | 129:08:32 | 1457:05:48 | 1240:04:11 | 3304:08:23 | 5025:49:13 | 3133:45:18 | 0:00:00 | 0:18:07 | 14290:19:32 | 10:01:57 | 14300:21:29 |
| 7 月 | 92:05:09 | 1558:59:57 | 1339:43:58 | 4493:38:50 | 6630:28:03 | 2718:04:25 | 0:00:00 | 0:02:10 | 16833:02:32 | 9:38:46 | 16842:41:18 |
| 8 月 | 202:13:09 | 1070:33:49 | 1193:15:31 | 3248:13:54 | 5679:55:59 | 1396:12:11 | 0:00:00 | 10:14:00 | 12800:38:33 | 9:54:05 | 12810:32:38 |
| 9 月 | 120:33:22 | 1151:30:18 | 1281:41:31 | 2411:17:29 | 4162:03:28 | 769:04:05 | 0:00:00 | 0:02:55 | 9896:13:08 | 8:48:37 | 9905:01:45 |
| 10 月 | 228:52:23 | 1408:35:08 | 1395:13:46 | 4091:15:17 | 5546:53:07 | 923:19:20 | 0:00:00 | 0:00:00 | 13594:9:1 | 8:47:27 | 13602:56:28 |
| 11 月 | 173:47:21 | 1378:03:39 | 1227:00:57 | 3749:17:38 | 5545:09:31 | 1178:57:43 | 0:00:00 | 0:05:15 | 13252:22:4 | 10:26:10 | 13262:48:14 |
| 12 月 | 205:01:05 | 1457:27:02 | 1222:28:42 | 3988:38:19 | 5583:58:46 | 1178:02:04 | 0:00:00 | 1:34:18 | 13637:10:16 | 9:42:30 | 13646:52:46 |
| 平成 13 年 1 月 | 173:26:06 | 1560:22:21 | 1386:45:08 | 4976:45:27 | 6778:50:32 | 1362:02:05 | 0:00:00 | 0:00:00 | 16238:11:39 | 8:48:54 | 16247:00:33 |
| 2 月 | 276:41:38 | 1398:04:39 | 1079:06:10 | 4459:27:32 | 6108:54:20 | 1068:00:25 | 0:00:00 | 28:02:52 | 14418:17:36 | 8:44:23 | 14427:01:59 |
| 3 月 | 118:58:00 | 1185:20:02 | 1215:39:10 | 3064:38:15 | 5824:29:44 | 3995:38:54 | 0:00:00 | 0:00:00 | 15404:54:5 | 8:53:52 | 15413:47:57 |
| 合 計 | 1840:17:46 | 16019:29:9 | 14922:1:23 | 44003:2:51 | 67117:59:47 | 22918:42:54 | 0:00:00 | 41:24:18 | 166862:58:8 | 112:25:35 | 166975:23:43 |

5.4.2 SGI2800, Origin3800

| O2K | G1 | G2 | G3 | G4 | G2S | G5S | 合 計 | ETC | 総合計 |
|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------|--------------|-------------|--------------|
| 平成 12 年 4 月 | 3311:45:10 | 1657:31:11 | 10565:15:18 | 3581:08:20 | 987:26:03 | 0:00:00 | 20103:06:02 | 39813:19:58 | 59916:26:00 |
| 5 月 | 7030:58:06 | 4528:04:00 | 26026:00:46 | 0:12:20 | 20443:55:11 | 0:00:00 | 58029:10:23 | 23076:14:37 | 81105:25:00 |
| 6 月 | 10013:2:39 | 5145:36:11 | 25789:35:45 | 4384:47:35 | 17326:49:15 | 0:00:00 | 62659:51:25 | 21139:46:35 | 83799:38:00 |
| 7 月 | 11462:59:36 | 8758:50:07 | 22028:02:35 | 2679:20:34 | 10347:42:20 | 0:00:00 | 55276:55:12 | 10265:10:48 | 65542:6:00 |
| 8 月 | 3645:37:00 | 4517:36:00 | 9067:04:25 | 0:00:04 | 5240:51:14 | 0:00:00 | 22471:08:43 | 16487:26:17 | 38958:45:00 |
| 9 月 | 7117:45:13 | 9393:29:25 | 15426:45:26 | 1107:56:33 | 11113:59:24 | 0:00:00 | 44159:56:1 | 16876:39:59 | 61036:36:00 |
| 10 月 | 11097:48:23 | 10336:28:56 | 31579:52:56 | 111:11:57 | 39265:34:37 | 0:00:00 | 92390:56:49 | 15216:59:11 | 107607:56:00 |
| 11 月 | 10824:28:49 | 9397:52:15 | 17722:31:53 | 175:13:35 | 34626: 9:45 | 0:00:00 | 72746:16:17 | 518:52:43 | 73265:9:00 |
| 12 月 | 8532:40:15 | 11282:39:48 | 20833:37:04 | 16704:35:50 | 17471:32:14 | 0:00:00 | 74825:5:11 | 36673:37:49 | 111498:43:00 |
| 平成 13 年 1 月 | 15891:11:35 | 15891:11:35 | 37063:04:38 | 28119:08:14 | 1811:12:13 | 0:00:00 | 92487:45:55 | 73732:0:5 | 166219:46:00 |
| 2 月 | 8347:48:55 | 7886:32:49 | 21967:48:21 | 251:09:53 | 26693:21:11 | 0:00:00 | 65146:41:9 | 24882:10:51 | 90028:52:00 |
| 3 月 | 10407:23:41 | 7878:17:30 | 13212:12:54 | 0:00:14 | 7275:30:25 | 0:00:00 | 38773:24:44 | 10960:15:16 | 49733:40:00 |
| 合 計 | 107683:29:22 | 90386:7:27 | 251281:52:1 | 57114:45:9 | 192604:3:52 | 0:00:00 | 699070:17:51 | 289642:34:9 | 988712:52:00 |

5.4.3 SX-5

| SX-5 | H05S | H05M | H05L | H1S | H1L | H2S | H2L | H4S | H8 | 合 計 | ETC | 総合計 |
|-------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|---------|-------------|-------------|------------|
| 平成 12 年 4 月 | 0:03:52 | 12:00:20 | 44:16:02 | 70:59:10 | 130:42:55 | 99:55:00 | 243:02:46 | 0:00:00 | 0:00:00 | 601:00:05 | 1099:07:02 | 1700:07:07 |
| 5 月 | 5:36:23 | 27:23:27 | 96:20:34 | 81:04:05 | 179:41:35 | 228:00:29 | 453:16:37 | 0:00:00 | 0:00:00 | 1071:23:10 | 2388:13:56 | 3459:37:06 |
| 6 月 | 4:20:00 | 79:32:05 | 425:21:12 | 65:07:51 | 243:00:26 | 119:53:02 | 256:23:18 | 0:00:00 | 0:00:00 | 1193:37:54 | 1288:55:20 | 2482:33:14 |
| 7 月 | 5:23:34 | 109:00:34 | 286:34:49 | 134:06:14 | 583:11:19 | 40:13:13 | 438:17:36 | 0:00:00 | 0:00:00 | 1596:47:19 | 1860:08:47 | 3456:56:06 |
| 8 月 | 1:28:14 | 62:51:41 | 102:16:19 | 50:25:24 | 211:16:39 | 19:43:01 | 90:09:43 | 0:00:00 | 0:00:00 | 538:11:01 | 648:03:50 | 1186:14:51 |
| 9 月 | 5:00:24 | 17:07:21 | 100:47:43 | 183:50:27 | 149:40:03 | 21:04:50 | 39:35:59 | 0:00:00 | 0:00:00 | 517:06:47 | 773:28:48 | 1290:35:35 |
| 10 月 | 29:56:20 | 70:03:44 | 220:51:47 | 73:00:09 | 329:08:03 | 127:25:28 | 127:25:28 | 0:00:00 | 0:00:00 | 977:50:59 | 1107:41:20 | 2085:32:19 |
| 11 月 | 3:29:01 | 10:47:49 | 203:07:07 | 70:50:39 | 388:16:18 | 118:08:38 | 123:14:46 | 0:00:00 | 0:00:00 | 917:54:18 | 1152:04:39 | 2069:58:57 |
| 12 月 | 15:44:26 | 50:43:43 | 262:08:08 | 80:02:52 | 419:58:56 | 62:00:18 | 229:49:22 | 0:00:00 | 0:00:00 | 1120:27:45 | 1622:47:27 | 2743:15:12 |
| 平成 13 年 1 月 | 10:28:45 | 32:38:32 | 190:23:25 | 61:07:29 | 285:01:34 | 57:03:56 | 189:36:54 | 76:01:23 | 0:00:00 | 902:21:58 | 1041:12:16 | 1943:34:14 |
| 2 月 | 72:42:18 | 182:00:02 | 366:20:16 | 156:11:59 | 744:41:19 | 105:51:56 | 225:51:56 | 34:37:03 | 0:00:00 | 1888:16:49 | 6:47:22 | 1895:04:11 |
| 3 月 | 9:46:46 | 94:33:40 | 237:11:41 | 58:21:09 | 478:56:59 | 69:09:50 | 375:34:10 | 42:56:21 | 0:00:00 | 1366:30:36 | 0:01:13 | 1366:31:49 |
| 合 計 | 164:00:03 | 748:42:58 | 2535:39:03 | 1085:07:28 | 4143:36:06 | 1058:29:41 | 2792:18:35 | 153:34:47 | 0:00:00 | 12691:28:41 | 12988:32:00 | 25680:0:41 |

5.4.4 HPC

| HPC | W1 | W2 | 合 計 | ETC | 総合計 |
|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 平成 12 年 4 月 | 91:48:32 | 25:14:13 | 117:02:45 | 832:03:29 | 949:06:14 |
| 5 月 | 103:12:05 | 167:51:49 | 271:03:54 | 381:24:15 | 652:28:09 |
| 6 月 | 142:43:19 | 180:05:20 | 322:48:39 | 652:30:11 | 975:18:50 |
| 7 月 | 111:04:45 | 189:49:11 | 300:53:56 | 955:50:35 | 1256:44:31 |
| 8 月 | 80:26:00 | 110:16:35 | 190:42:35 | 524:28:21 | 715:10:56 |
| 9 月 | 138:03:06 | 172:38:32 | 310:41:38 | 656:47:40 | 967:29:18 |
| 10 月 | 89:41:13 | 118:25:20 | 208:06:33 | 1149:20:26 | 1357:26:59 |
| 11 月 | 41:44:07 | 55:02:07 | 96:46:14 | 729:06:03 | 825:52:17 |
| 12 月 | 34:02:29 | 71:20:49 | 105:23:18 | 448:50:31 | 554:13:49 |
| 平成 13 年 1 月 | 259:31:59 | 348:25:15 | 607:57:14 | 19:45:05 | 627:42:19 |
| 2 月 | 57:19:31 | 536:44:35 | 594:04:06 | 8:50:29 | 602:54:35 |
| 3 月 | 15:07:15 | 183:01:43 | 198:08:58 | 10:03:01 | 208:11:59 |
| 合 計 | 1164:44:21 | 2158:55:29 | 3323:39:50 | 6369:00:06 | 9692:39:56 |

5.4.5 SP2

| SP2 | P1 | P2 | P3 | 総合計 |
|-------------|-------------|------------|-------------|--------------|
| 平成 12 年 4 月 | 5836:21:55 | 819:34:32 | 5530:21:12 | 12186:17:39 |
| 5 月 | 6688:40:37 | 1538:41:28 | 7547:16:03 | 15774:38:08 |
| 6 月 | 3465:09:02 | 1860:48:35 | 7352:32:47 | 12678:30:24 |
| 7 月 | 5532:25:14 | 3182:32:06 | 7230:08:04 | 15945:05:24 |
| 8 月 | 9596:15:38 | 1803:24:00 | 5247:07:19 | 16646:46:57 |
| 9 月 | 2757:33:35 | 117:40:21 | 1142:49:36 | 9101:44:18 |
| 10 月 | 9093:55:46 | 1075:49:57 | 8743:38:14 | 19692:8:17 |
| 11 月 | 15590:28:58 | 2839:01:47 | 7809:13:01 | 26238:43:46 |
| 12 月 | 9039:19:40 | 2123:45:57 | 8234:03:59 | 19397:9:36 |
| 平成 13 年 1 月 | 9962:52:02 | 2406:22:17 | 8153:48:52 | 20523:3:11 |
| 2 月 | 7902:51:26 | 3137:43:08 | 7145:51:52 | 18186:26:26 |
| 3 月 | 3433:10:29 | 3271:00:04 | 6738:51:19 | 13443:1:52 |
| 合 計 | 88899:4:22 | 25913:18:8 | 85001:13:28 | 199813:35:58 |

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 | ETC | 総合計 |
|-------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|---------|----------|--------------|----------|--------------|
| 平成 12 年 4 月 | 25:51:13 | 937:12:22 | 1027:10:19 | 2253:56:44 | 3001:18:05 | 1953:46:12 | 0:00:00 | 0:30:24 | 9199:45:19 | 0:37:38 | 9200:22:57 |
| 5 月 | 50:51:49 | 1116:00:53 | 1083:47:24 | 2470:13:26 | 4489:08:35 | 2721:14:42 | 0:00:00 | 0:00:13 | 11931:17:02 | 5:58:12 | 11937:15:14 |
| 6 月 | 92:40:10 | 1189:40:56 | 1021:57:22 | 2670:40:37 | 4134:24:43 | 2825:08:37 | 0:00:00 | 0:08:25 | 11934:40:50 | 10:08:17 | 11944:49:07 |
| 7 月 | 48:41:46 | 1281:11:25 | 1096:38:55 | 3396:53:40 | 5072:47:46 | 2607:53:37 | 0:00:00 | 0:00:55 | 13504:08:04 | 6:57:25 | 13511:05:29 |
| 8 月 | 120:14:19 | 799:29:37 | 939:44:45 | 2322:07:08 | 4192:39:11 | 1292:21:15 | 0:00:00 | 7:04:09 | 9673:40:24 | 1:03:30 | 9674:43:54 |
| 9 月 | 65:34:09 | 839:46:31 | 969:43:50 | 1769:34:49 | 3174:04:13 | 608:36:06 | 0:00:00 | 0:01:05 | 7427:20:43 | 0:53:18 | 7428:14:01 |
| 10 月 | 145:24:48 | 1067:05:55 | 1140:19:00 | 3197:56:12 | 4268:15:12 | 636:47:32 | 0:00:00 | 0:00:00 | 10455:48:39 | 12:09:33 | 10467:58:12 |
| 11 月 | 115:47:59 | 1015:39:59 | 953:02:58 | 2632:06:09 | 3664:59:04 | 922:59:02 | 0:00:00 | 0:02:22 | 9304:37:33 | 5:37:25 | 9310:14:58 |
| 12 月 | 144:10:19 | 1109:25:37 | 1050:26:20 | 2873:52:48 | 4092:01:37 | 1062:32:11 | 0:00:00 | 0:44:30 | 10333:13:22 | 0:04:38 | 10333:18:0 |
| 平成 13 年 1 月 | 96:50:45 | 1097:35:23 | 1080:03:01 | 3320:49:54 | 4685:54:41 | 1323:13:43 | 0:00:00 | 0:00:00 | 11604:27:27 | 0:20:52 | 11604:48:19 |
| 2 月 | 207:25:51 | 913:08:07 | 857:40:12 | 3131:00:13 | 4317:02:46 | 755:20:14 | 0:00:00 | 22:44:03 | 10204:21:26 | 0:11:18 | 10204:32:44 |
| 3 月 | 83:23:50 | 706:07:44 | 874:26:54 | 2461:12:27 | 4403:11:27 | 349:57:13 | 0:00:00 | 0:00:00 | 8878:19:35 | 0:00:00 | 8878:19:35 |
| 合 計 | 1196:56:58 | 12072:24:29 | 12095:01:00 | 32500:24:7 | 49495:47:20 | 17059:50:24 | 0:00:00 | 31:16:06 | 124451:40:24 | 44:02:06 | 124495:42:30 |

5.5.2 SX-5

| SX-5 | H05S | H05M | H05L | H1S | H1L | H2S | H2L | H4 | H8 | 合 計 | ETC | 総合計 |
|-------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|---------|-------------|-------------|------------|
| 平成 12 年 4 月 | 0:03:52 | 12:00:20 | 44:16:02 | 70:59:10 | 130:42:55 | 99:55:00 | 243:02:46 | 0:00:00 | 0:00:00 | 601:00:05 | 1099:07:02 | 1700:07:07 |
| 5 月 | 5:36:23 | 27:23:27 | 96:20:34 | 81:04:05 | 179:41:35 | 228:00:29 | 453:16:37 | 0:00:00 | 0:00:00 | 1071:23:10 | 2388:13:56 | 3459:37:06 |
| 6 月 | 4:20:00 | 79:32:05 | 425:21:12 | 65:07:51 | 243:00:26 | 119:53:02 | 256:23:18 | 0:00:00 | 0:00:00 | 1193:37:54 | 1288:55:20 | 2482:33:14 |
| 7 月 | 5:23:34 | 109:00:34 | 286:34:49 | 134:06:14 | 583:11:19 | 40:13:13 | 438:17:36 | 0:00:00 | 0:00:00 | 1596:47:19 | 1860:08:47 | 3456:56:06 |
| 8 月 | 1:28:14 | 62:51:41 | 102:16:19 | 50:25:24 | 211:16:39 | 19:43:01 | 90:09:43 | 0:00:00 | 0:00:00 | 538:11:01 | 648:03:50 | 1186:14:51 |
| 9 月 | 5:00:24 | 17:07:21 | 100:47:43 | 183:50:27 | 149:40:03 | 21:04:50 | 39:35:59 | 0:00:00 | 0:00:00 | 517:06:47 | 773:28:48 | 1290:35:35 |
| 10 月 | 29:56:20 | 70:03:44 | 220:51:47 | 73:00:09 | 329:08:03 | 127:25:28 | 127:25:28 | 0:00:00 | 0:00:00 | 977:50:59 | 1107:41:20 | 2085:32:19 |
| 11 月 | 3:29:01 | 10:47:49 | 203:07:07 | 70:50:39 | 388:16:18 | 118:08:38 | 123:14:46 | 0:00:00 | 0:00:00 | 917:54:18 | 1152:04:39 | 2069:58:57 |
| 12 月 | 15:44:26 | 50:43:43 | 262:08:08 | 80:02:52 | 419:58:56 | 62:00:18 | 229:49:22 | 0:00:00 | 0:00:00 | 1120:27:45 | 1622:47:27 | 2743:15:12 |
| 平成 13 年 1 月 | 10:28:45 | 32:38:32 | 190:23:25 | 61:07:29 | 285:01:34 | 57:03:56 | 189:36:54 | 76:01:23 | 0:00:00 | 902:21:58 | 1041:12:16 | 1943:34:14 |
| 2 月 | 72:42:18 | 182:00:02 | 366:20:16 | 156:11:59 | 744:41:19 | 105:51:56 | 225:51:56 | 34:37:03 | 0:00:00 | 1888:16:49 | 6:47:22 | 1895:04:11 |
| 3 月 | 9:46:46 | 94:33:40 | 237:11:41 | 58:21:09 | 478:56:59 | 69:09:50 | 375:34:10 | 42:56:21 | 0:00:00 | 1366:30:36 | 0:01:13 | 1366:31:49 |
| 合 計 | 164:00:03 | 748:42:58 | 2535:39:03 | 1085:07:28 | 4143:36:06 | 1058:29:41 | 2792:18:35 | 153:34:47 | 0:00:00 | 12691:28:41 | 12988:32:00 | 25680:0:41 |

5.5.3 HPC

| HPC | W1 | W2 | 合 計 | ETC | 総合計 |
|-------------|------------|------------|------------|-------------|------------|
| 平成 12 年 4 月 | 207:41:00 | 279:20:48 | 487:01:48 | (-) 0:00:26 | 487:01:22 |
| 5 月 | 135:50:17 | 225:39:48 | 361:30:05 | (-) 0:00:04 | 361:30:01 |
| 6 月 | 114:24:24 | 472:11:20 | 586:35:44 | 17:39:56 | 604:15:40 |
| 7 月 | 128:50:11 | 676:47:44 | 805:37:55 | 58:14:48 | 863:52:43 |
| 8 月 | 107:00:28 | 334:49:44 | 441:50:12 | 0:13:39 | 442:03:51 |
| 9 月 | 148:13:26 | 427:05:53 | 575:19:19 | 14:08:44 | 589:28:03 |
| 10 月 | 294:05:27 | 535:26:35 | 829:32:02 | 45:57:44 | 875:29:46 |
| 11 月 | 128:25:35 | 417:08:42 | 545:34:17 | 19:33:07 | 565:07:24 |
| 12 月 | 58:20:59 | 322:27:56 | 380:48:55 | 0:02:12 | 380:51:07 |
| 平成 13 年 1 月 | 166:08:50 | 219:10:39 | 385:19:29 | 7:11:24 | 392:30:53 |
| 2 月 | 35:08:14 | 134:08:57 | 169:17:11 | 0:00:00 | 169:17:11 |
| 3 月 | 9:21:42 | 52:39:28 | 62:01:10 | 0:00:01 | 62:01:11 |
| 合 計 | 1533:30:33 | 4096:57:34 | 5630:28:07 | 163:01:05 | 5793:29:12 |

5.6 ジョブ処理件数

5.6.1 VPP5000

| VPP | V1 | V2 | V3 | V4 | V5 | VP6 | VC | VP23 | 合計 | ETC | 総合計 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|----|------|--------|--------|--------|
| 平成 12年 4月 | 330 | 432 | 117 | 475 | 315 | 84 | 0 | 5 | 1,758 | 949 | 2,707 |
| 5月 | 416 | 574 | 174 | 722 | 547 | 91 | 0 | 1 | 2,525 | 989 | 3,514 |
| 6月 | 355 | 612 | 205 | 811 | 607 | 82 | 0 | 1 | 2,673 | 828 | 3,501 |
| 7月 | 374 | 822 | 167 | 924 | 660 | 87 | 0 | 11 | 3,045 | 1,365 | 4,410 |
| 8月 | 435 | 454 | 175 | 604 | 580 | 53 | 0 | 19 | 2,320 | 814 | 3,134 |
| 9月 | 371 | 410 | 141 | 545 | 429 | 74 | 0 | 0 | 1,970 | 741 | 2,711 |
| 10月 | 404 | 777 | 121 | 1,259 | 1,030 | 71 | 0 | 0 | 3,662 | 1,330 | 4,992 |
| 11月 | 330 | 435 | 127 | 698 | 532 | 112 | 0 | 2 | 2,236 | 1,223 | 3,459 |
| 12月 | 343 | 448 | 134 | 711 | 569 | 80 | 0 | 1 | 2,286 | 899 | 3,185 |
| 平成 13年 1月 | 516 | 591 | 166 | 862 | 651 | 53 | 0 | 0 | 2,839 | 988 | 3,827 |
| 2月 | 403 | 556 | 164 | 688 | 458 | 36 | 0 | 32 | 2,337 | 0 | 2,337 |
| 3月 | 409 | 751 | 216 | 922 | 374 | 92 | 0 | 0 | 2,764 | 0 | 2,764 |
| 合計 | 4,686 | 6,862 | 1,907 | 9,221 | 6,752 | 915 | 0 | 72 | 30,415 | 10,126 | 40,541 |

5.6.2 SGI2800, Origin3800

| O2K | G1 | G2 | G3 | G4 | G2S | G5S | 合計 | ETC | 総合計 |
|-----------|-------|-------|-------|-----|-------|-----|--------|-----|--------|
| 平成 12年 4月 | 235 | 98 | 90 | 48 | 44 | 0 | 515 | 0 | 515 |
| 5月 | 483 | 155 | 129 | 39 | 279 | 0 | 1,085 | 0 | 1,085 |
| 6月 | 719 | 296 | 261 | 113 | 297 | 0 | 1,686 | 0 | 1,686 |
| 7月 | 673 | 317 | 206 | 27 | 273 | 0 | 1,496 | 0 | 1,496 |
| 8月 | 286 | 111 | 115 | 4 | 130 | 0 | 646 | 0 | 646 |
| 9月 | 509 | 417 | 319 | 86 | 525 | 0 | 1,856 | 0 | 1,856 |
| 10月 | 602 | 270 | 255 | 22 | 657 | 0 | 1,806 | 0 | 1,806 |
| 11月 | 594 | 497 | 163 | 20 | 576 | 0 | 1,850 | 0 | 1,850 |
| 12月 | 492 | 280 | 239 | 56 | 276 | 0 | 1,343 | 0 | 1,343 |
| 平成 13年 1月 | 480 | 171 | 209 | 72 | 90 | 0 | 1,022 | 0 | 1,022 |
| 2月 | 524 | 469 | 289 | 58 | 526 | 0 | 1,866 | 0 | 1,866 |
| 3月 | 324 | 340 | 161 | 22 | 225 | 0 | 1,072 | 0 | 1,072 |
| 合計 | 5,921 | 3,421 | 2,436 | 567 | 3,898 | 0 | 16,243 | 0 | 16,243 |

5.6.3 SX-5

| SX-5 | H05S | H05M | H05L | H1S | H1L | H2S | H2L | H4S | H8 | 合計 | ETC | 総合計 |
|-----------|-------|-------|------|-----|-------|-------|-------|-----|----|-------|-----|-------|
| 平成 12年 4月 | 121 | 40 | 51 | 32 | 90 | 154 | 107 | 42 | 0 | 637 | 0 | 637 |
| 5月 | 232 | 65 | 82 | 109 | 139 | 276 | 123 | 33 | 0 | 1,059 | 0 | 1,059 |
| 6月 | 56 | 113 | 30 | 72 | 92 | 173 | 138 | 53 | 0 | 727 | 0 | 727 |
| 7月 | 94 | 233 | 33 | 77 | 71 | 96 | 101 | 48 | 0 | 753 | 0 | 753 |
| 8月 | 56 | 234 | 46 | 31 | 57 | 70 | 35 | 41 | 0 | 570 | 0 | 570 |
| 9月 | 92 | 80 | 74 | 134 | 108 | 105 | 31 | 98 | 0 | 722 | 0 | 722 |
| 10月 | 60 | 26 | 21 | 48 | 49 | 69 | 28 | 142 | 0 | 443 | 0 | 443 |
| 11月 | 70 | 56 | 21 | 57 | 51 | 74 | 74 | 69 | 0 | 472 | 0 | 472 |
| 12月 | 60 | 139 | 28 | 73 | 75 | 65 | 80 | 66 | 0 | 586 | 0 | 586 |
| 平成 13年 1月 | 87 | 112 | 63 | 117 | 153 | 82 | 152 | 101 | 0 | 867 | 0 | 867 |
| 2月 | 190 | 128 | 66 | 137 | 94 | 149 | 92 | 36 | 0 | 892 | 0 | 892 |
| 3月 | 16 | 46 | 52 | 91 | 76 | 38 | 110 | 34 | 0 | 463 | 0 | 463 |
| 合計 | 1,134 | 1,272 | 567 | 978 | 1,055 | 1,351 | 1,071 | 763 | 0 | 8,191 | 0 | 8,191 |

5.6.4 HPC

| HPC | W1 | W2 | 合計 | ETC | 総合計 |
|-----------|-------|-----|------|-----|-------|
| 平成 12年 4月 | 102 | 18 | 120 | 0 | 120 |
| 5月 | 171 | 103 | 274 | 0 | 274 |
| 6月 | 267 | 93 | 360 | 0 | 360 |
| 7月 | 224 | 77 | 301 | 0 | 301 |
| 8月 | 87 | 85 | 172 | 0 | 172 |
| 9月 | 74 | 64 | 138 | 0 | 138 |
| 10月 | 55 | 45 | 100 | 0 | 100 |
| 11月 | 48 | 36 | 84 | 0 | 84 |
| 12月 | 81 | 23 | 104 | 0 | 104 |
| 平成 13年 1月 | 115 | 70 | 185 | 0 | 185 |
| 2月 | 54 | 52 | 106 | 0 | 106 |
| 3月 | 59 | 33 | 92 | 0 | 92 |
| 合計 | 1,337 | 699 | 2036 | 0 | 2,036 |

5.6.5 SP2

| SP2 | P1 | P2 | P3 | 合計 | ETC | 総合計 |
|-----------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|
| 平成 12年 4月 | 55 | 104 | 61 | 220 | 0 | 220 |
| 5月 | 99 | 122 | 72 | 293 | 0 | 293 |
| 6月 | 109 | 32 | 40 | 181 | 0 | 181 |
| 7月 | 66 | 52 | 51 | 169 | 0 | 169 |
| 8月 | 41 | 262 | 107 | 410 | 0 | 410 |
| 9月 | 116 | 544 | 91 | 751 | 0 | 751 |
| 10月 | 120 | 406 | 67 | 593 | 0 | 593 |
| 11月 | 54 | 168 | 90 | 312 | 0 | 312 |
| 12月 | 88 | 91 | 56 | 235 | 0 | 235 |
| 平成 13年 1月 | 63 | 81 | 65 | 209 | 0 | 209 |
| 2月 | 79 | 41 | 46 | 166 | 0 | 166 |
| 3月 | 81 | 20 | 29 | 130 | 0 | 130 |
| 合計 | 971 | 1,923 | 775 | 3,669 | 0 | 3,669 |

6. 資料

6.1 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 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 |

6.2 計算科学研究センター職員

| | |
|--------|-------------------------|
| 平田 文男 | センター長(併任) |
| 岡崎 進 | 教授 |
| 青柳 睦 | 助教授 (2002年4月1日より併任教授) |
| 南部 伸孝 | 助手 |
| 高見 利也 | 助手 |
| 大野 人侍 | 助手 |
| 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) (2002年6月30日付退職) |
| 水谷 文保 | 技官(係長) |
| 南野 智 | 技官 |
| 手島 史綱 | 技官 |
| 内藤 茂樹 | 技官 |
| 加納 聖子 | 事務補佐員 |
| 明石 志保子 | 事務補佐員 |
| 禿子 瞳 | 研究支援推進員 |

6.3 応用プログラム相談員一覧

平成13年度の応用プログラム相談員は以下の2名である。

| | | | | | | |
|-------|---------|-------|----|---|-------|----|
| 日野 朋子 | 総研大大学院生 | 平成13年 | 8月 | — | 平成14年 | 3月 |
| 日野 理 | 総研大大学院生 | 平成13年 | 8月 | — | 平成14年 | 3月 |

6.4 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 ^a | 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 ^c (時間) | 509 | 2,405 | 5,405 | 6,320 | 8,205 | 8,489 |
| ジョブ処理件数 ^c | 41,521 | 155,980 | 183,840 | 214,847 | 239,771 | 236,519 |
| ライブラリプログラム 新規登録数 | 0 | 20 | 43 | 20 | 699 | 10 |
| データベース新規登録数 | 0 | 2 | 0 | 0 | 3 | 3 |
| センター使用論文数 ^d | 0 | 24 | 93 | 118 | 190 | 185 |

| | 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 ^a | 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) ^b | (M-680H基準) ^b | (M-680H基準) ^b |
| 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 ^c (時間) | 8,508 | 12,770 | 20,092/5,023e* | 6,624 | 7,872 | 8,300 |
| ジョブ処理件数 ^c | 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 ^d | 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 ^a | 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) ^b | (M-680H基準) ^b | (M-680H基準) ^b | (M-680H基準) ^b | (M-680H基準) ^b | (HSP基準) ^b |
| 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 ^c (時間) | 11,975 | 11,874 | 12,491 | 16,306 | 24,781 | 156,076 |
| ジョブ処理件数 ^c | 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 ^d | 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 | 平成13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 | VPP5000 SGI2800, Origin3800 SX-5 SP2 HPC |
| 運 転 方 式 | 無 人 | 無 人 | 無 人 | 無 人 | 無 人 | 無 人 |
| プロジェクト数 | 201 | 188 | 174 | 166 | 156 | 148 |
| 利 用 者 数 | | | | | | |
| 機 構 内 ^a | 139 | 126 | 138 | 125 | 101 | 100 |
| 機 構 外 | 574 | 609 | 566 | 539 | 534 | 504 |
| 合 計 | 713 | 735 | 704 | 664 | 635 | 604 |
| 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 (VPP5000) 8,234 | (VPP5000) 8,492 (SGI2800系) 8,422 (SX5) 8,558 (SP2) 8,555 (HPC) 8,555 (VPP5000) 8,492 |
| CPU時間利用申請(時間) | (HSP基準) ^b | (HSP基準) ^b | (HSP基準) ^b | (SP2 Thin基準) ^b | (SP2 Thin基準) ^b | (SP2 Thin基準) ^b |
| 申 請 | 58,425 | 73,910 | 76,804 | 97,788 | 249,405 | 251,785 |
| 許 可 | 51,499 | 58,650 | 67,159 | 79,964 | 209,393 | 234,866 |
| 総使用CPU時間 ^c (時間) | 207,790 | 262,365 | 273,575 | 239,671 | 619,294 | 678,128 |
| ジョブ処理件数 ^c | 70,308 | 51,738 | 45,173 | 40,697 | 58,685 | 70,680 |
| ライブラリプログラム 新規登録数 | 15 | 3 | 13 | 14 | 18 | 4 |
| データベース新規登録数 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| センター使用論文数 ^d | 279 | 331 | 347 | 391 | 302 | 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。

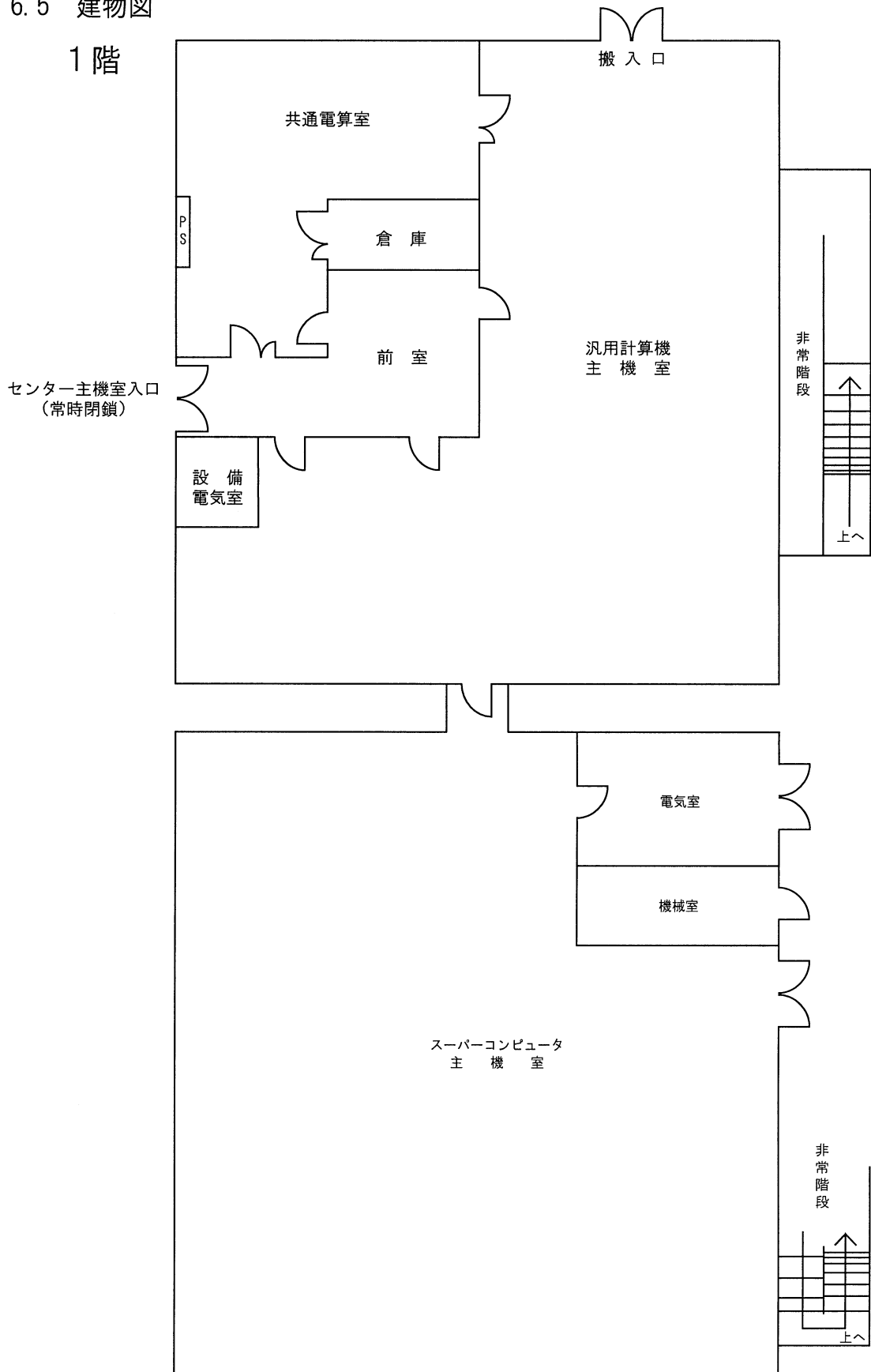
d:センターを使用した計算に基づく論文としてセンターに提出されたもの。

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。

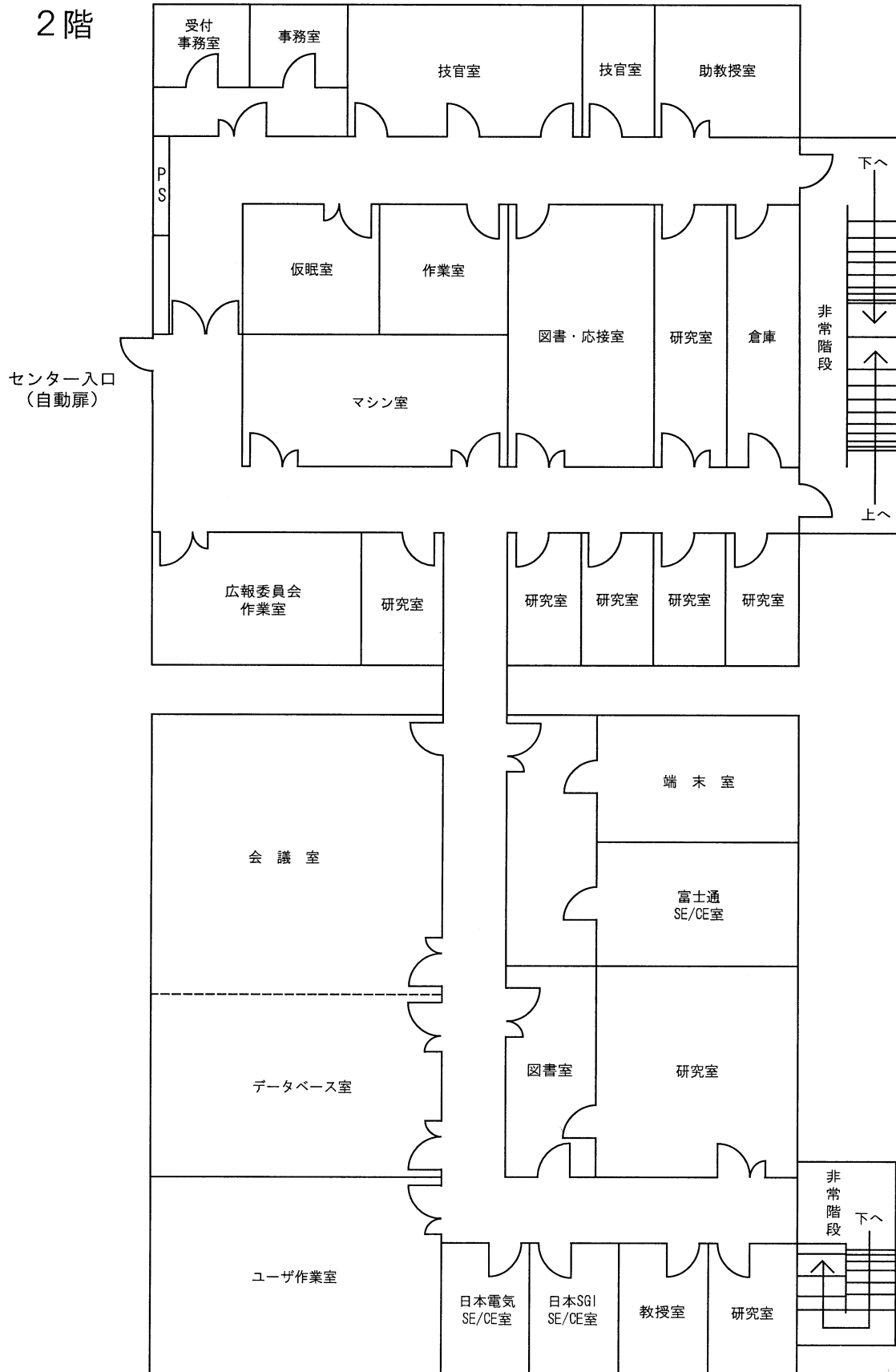
*:下段はM-680H基準

6.5 建物図

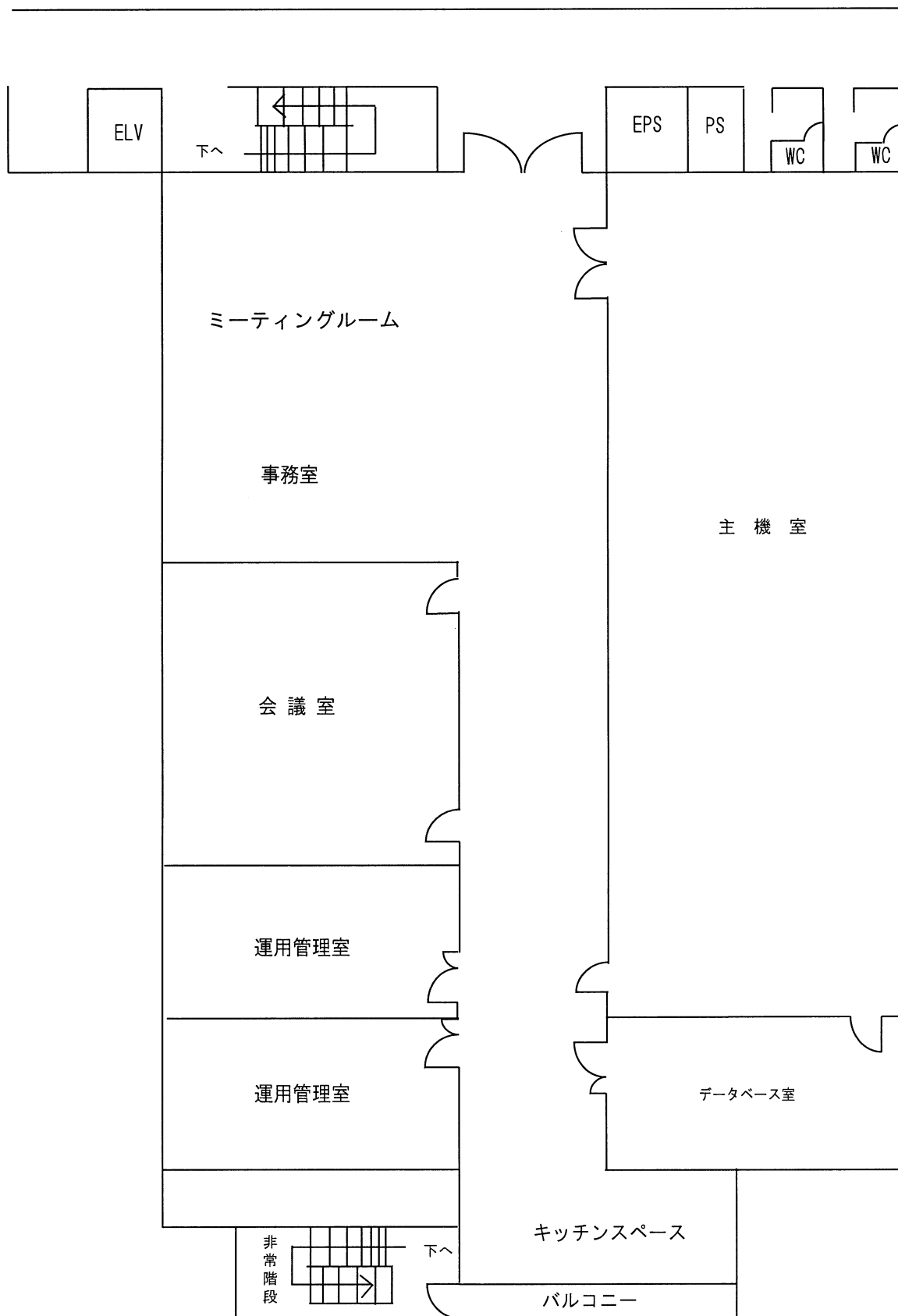
1階



2階



E地区 山手1号館
2階



6.6 マニュアル一覧

6.6.1 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る。

センターではセンター内端末室においてあるが、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ある。

<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, 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 : 山下晶

E-mail : ak_Yamashita@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官公営業部

担 当 : 村田

電 話 : 052-222-2121

F A X : 052-222-2129

<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

6.6.2 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

6.6.3 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

6.6.4 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)

6.6.5 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ある。SUPER-UX のバッチ処理は NQS (Network Queuing System) により実現される。

(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ある。

(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ある。

(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る。

(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ある。

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る。

(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ある。

(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ある。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る。

(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 の説明書である。OpenGL はシリコングラフィックス社 (SGI) が 3 次元グラフィックス 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ある。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る。

(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ある。

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ある。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る。

- (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ある。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ある。

- (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ある。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ある。

- (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ある。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/慈恵列分析について説明したものである。

- (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、スプレイン関数、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ある。

- (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ある。このうち本書は、特殊関数、乱数について説明したものである。

(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ある。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ある。

(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ある。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ある。

(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ある。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ある。

6.6.6 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 中部支社官公営業部 (6.6.1 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。

6.6.7 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)

6.6.8 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 中部支社官公営業部 (6.6.1 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。

6.6.9 SP2 用マニュアル

6.6.9.1 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・インストール・マネージメント・ガイドおよびリファレンス

6.6.9.2 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) SC09-1968-01 IBM 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

6.6.9.3 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 Command and Technical Reference
- (18) GC23-3899-01 IBM RISC System/6000 Scalable POWERparallel Systems Diagnosis and Messages Guide

6.6.9.4 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

6.6.9.5 IBM PVMe for AIX Version 2 Release 1 関連

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

6.6.9.6 Performance Toolbox for AIX Version 2 Release 1

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

6.6.9.7 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'01より転載)

5-3 計算科学研究センターの将来構想

5-3-1 現在の計算機システムと運用

2002年2月現在の計算機システムの概要を下図に示す。図の左側は2000年3月に導入されたスーパーコンピュータシステムであり、来年度に更新が予定されている汎用高速演算システムが右側に示されている。

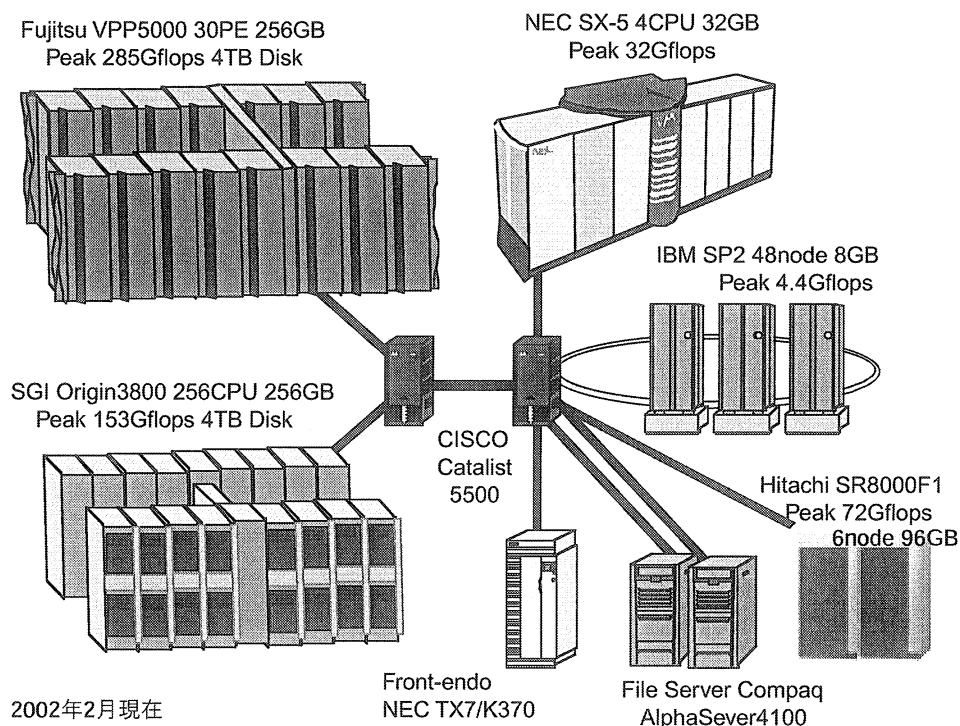


図1 計算機システムの概要

スーパーコンピュータシステムは、富士通製 VPP5000 と SGI 製 Origin から構成される。VPP5000 は 1 CPU 当たりの最高演算性能が 9.6 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 Origin は 1 CPU 当たりの最高演算性能が 0.6 ~ 0.8 Gflops のスカラ演算装置 320 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可能な分散共有方式の超並列計算機である。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。Origin2800/3800 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、大規模な並列ジョブの実行が可能となる。1998 年度に導入された NEC SX-5 は 1 CPU 当たり 8 Gflops 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 48 CPU から成る分散メモリ型スカラ並列計算機である。現在、更新予定の汎用高速演算システムは、ベクトル演算に適したプログラムを高速に処理することが出来る“主システム”と、中大規模なスカラ並列演算処理が可能な“副システム”から構成される点は、既存の汎用システムと同様であるが、大幅な性能向上が期待されている。今後もこれらの計算機の特徴を活かしつつ、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センターの課題である。

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「電算センター」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一昨年、計算科学研究センター運営委員会では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、昨年度から実運用と審査基準の準備を進めてきた。「一般利用」はこれまでとほぼ同様の計算機利用形態であり、同様の手続きで申請を行う。他方、「特別利用」は毎年少数の大規模計算プロジェクトに計算資源の一部を供するものであり、特別の申請手続きと審査を経て許可されるものである。平成14年度の例としては、SGI Origin 計算資源の約1/4に相当するリソースを1つの研究プロジェクトに割り当てられる特別申請が許可された。現在 VPP5000の一部のCPU資源も特別申請の対象と出来る運用準備を進めており、今後ますますこの様な質の高い大規模計算プロジェクトに利用され研究成果を上げることが期待される。

5-3-2 計算科学研究センターを巡る状況

「計算科学研究センター」（以下、「センター」と略）が発足（機構化）して2年が経過しようとしている。昨年度の「分子研レポート」において、我々は「センター」の将来構想に関して二つの点を明確にした。ひとつは700名近い分子科学研究者の共同利用施設として旧「分子研電算センター」が果たしてきた役割は全く変わっていないこと。他のひとつは計算科学分野における生物関連の計算や情報処理の重要性が増大しており、今後、この傾向は益々強くなることが予想されることである。（このことが「電算センター機構化」の主な動機であったことは言うまでも無い。）そして、これら二つのファクターを満たすために、今後の「センター」の構想を「長期」と「短期」の二つに区別し、長期的には生物系2研究所との協力でいわゆる「生物情報」を含む生物関連の情報処理分野の充実を視野に入れながら、短期的には「分子科学」と「生物科学」の「境界領域」の計算科学を発展させることを提案した。この長期的構想に関しては、昨年度、基生研に「情報生物学研究センター」が発足し、そこに「生物情報」の専門家が招聘されることが予想されるため、その第一歩を踏み出したと言えよう。今後、「情報生物学研究センター」との連繋により、この分野のマシンやスタッフの充実を図る必要がある。一方、短期的構想については、その第一歩として「分子科学と生物科学の接点」と題するワークショップを開催し、分子、生物両科学の境界領域で働く研究者の交流を進めた。

「計算科学研究センター」を巡る内外の状況に、昨年度、いくつかの新たなファクターが加わった。そのひとつは分子研を含む物質科学系5研究所（分子研、東北大金研、東大物性研、京大化研、高エネ機構・物構研）が共同提案していた学術創成研究が認められ、この秋にはスーパー SINET を介して分子研・金研・物性研計算センター間のグリッド計算が可能となることである。もうひとつのファクターはナノテクノロジーに関わる国の施策が大きく進展し、分子研にもこの4月から「分子スケールナノサイエンスセンター」が発足することである。

「センター」ではこれらの発展をふまえて、上記5研究所が連携した「ナノサイエンス」を主題とする新しい「計算科学」プロジェクトを国に提案する方向で検討を開始した。現在、いわゆる「ナノテクノロジー」という言葉から想像されるのは、LSI加工技術や記憶媒体の高密度化など計算機製造にまつわる工学研究である。また、化学における「ナノテクノロジー」も「ナノチューブ」や「ナノワイヤー」など主としてその固体電子物性に着目した分野であり、実際、これらのナノ物質が示す新しい物性や機能は電子工学などの応用面で大きな期待がもたれている。これらのいわば「剛いナノ物質」の物性や機能を理論的に解明する計算科学も本提案のひとつの主題であり、主として、東大物性研と東北大金属研が分担することになる。一方、分子やその集合体の中には蛋白質や超分子あるいはミセルなどナノスケールである決まった形態をとったときに初めて機能を発揮する一連の物質が知られており、これらに関しては主として「センター」と分子研理論グループがこの問題を担当する。これらの物質は、通常、溶液中に存在し、ある平均的な構造（形態）のまわりで統計的に「揺らぐ」ことを特徴としており、この「構造・形態の揺らぎ」が機能と密接に関係している。われわれはこの意味でこれらの物質を「柔らかいナノ物質」と名づける。「柔らかいナノ物質」の代表格は蛋白質と細胞膜（リン脂質2重膜）であり、その意味で、本プロジェクトは昨年度「将来構想」で提案した短期構想である「分子科学と生物科学の境界領域」の具体化という側面ももっている。

以下、「センター」を中心にした「計算ナノサイエンス」プロジェクトの主旨を述べる。

5-3-3 計算ナノサイエンスの提案

生体内における化学反応は「酵素」というナノサイズの分子を触媒として起きており、酵素機能が発現するためには蛋白質が「自己組織化（フォールディング）」して特異な構造をとらなければならない。金属が「触媒」としての機能（電子物性）を示すためには金属原子が溶液中で集合してあるサイズになる必要がある。また、界面活性剤などの両親媒性分子が化学反応の反応場として有効であるためにはそれらが集まってミセルやベシクルなどのナノスケールの分子集合体を形成しなければならない。これらの例に見られるように、自然界にはナノスケールで初めて機能が発現する現象が数多くあり、これらの集合体ができるためには、まず、バラバラの分子や原子がエントロピーの障壁を越えて集まる必要がある。しかも、原子や分子がただ集まれば良いのではなく、例えば、「化学反応」という「機能」が発現するためには、「ナノ集合体」の化学的性質が原子レベルで制御されていなければならない。ナノ集合体を特徴づけるさらに重要な性質はそれら全部が同じサイズではなく、ある平均値の周りに分布していることである。自然界の化学過程はこのナノ集合体の「形態安定性」と「揺らぎ」を巧みに使ってコントロールされているのである。そして、ナノ粒子の形態安定性、揺らぎ、および機能は、ナノ粒子が置かれている溶媒環境によって支配されている。したがって、もし、われわれがこの自然界の化学過程に学びその法則を理解すれば、それが医療や生産など人間社会に有用な科学・技術の基礎と成り得ることは理解に難く無い。

本プロジェクトの第一目的は計算化学・物理と情報技術（Information Technology）の手法を駆使して、溶液中に起きるナノ集合体の自己組織化、形態変化、揺らぎ、機能発現の仕組みを支配している自然原理を明らかにし、その上でこれに基づいて形態、機能を予測するなど、ナノスケールの「柔構造」を特徴とする新規物質創製に有用な理論的方法論を構築することにある。本プロジェクトの意義は単に上に述べた「実用的」な目的の達成に止まらず、新しい基礎学問分野の確立という大問題への挑戦という側面ももっている。それはこの問題がこれまでの伝統的な物理・化学の理論的方法論の枠組みを大きくはみ出した研究対象だからである。

これまでの伝統的な方法論は、例えば、形の決まった1個の分子の電子状態や原子や分子が格子状に綺麗にならんだ結晶などいわば「硬い物質」に対しては極めて有効であった。また、多体系でも通常の水のように均一な液体系で

は分子シミュレーションや統計力学が定量的あるいは半定量的なレベルで現象を記述できる程度に確立していると言っ
てよい。また、いわゆる「自己組織化」という問題についてもこれまで理論的研究が行われなかったわけではない。例
えば、ミセル形成のシミュレーションは界面活性剤分子の疎水基同士がお互いに「引き合う」ということを考慮した
直感的（経験的）なモデルのレベルでは多数のシミュレーションが行われている。しかしながら、これらの方法は上
に述べた実際の化学・物理プロセス（溶液中ナノ集合体の自己組織化、形態変化、揺らぎ、機能発現）のある側面を
全体から機械的に切り出しすることを前提に構築されたものであり、その有機的連関を無視したことに起因する様々
な問題を内包している。すなわち、「群盲、象をなでる」ことによる自然描像の誤った記述や実験の「後追い説明」に
墮する危険性を免れ得ないのである。例えば、最後に述べたミセル形成のシミュレーションの例では、ミセル分子の
「疎水基同士が、何故、引き合うのか」という基本的な疑問が説明されていない。これは界面活性剤分子が存在する「水」
という溶媒環境を極端に単純化したためである。このようなモデル化では相互作用の本質が正しく捉えられていない
ため、溶液の組成や温度など環境の変化に対応できず、それらが変わる度に経験的な相互作用パラメータを準備しな
ければならない。すなわち、実験結果に「理屈」をつける理論ではあり得ても、実験を「予測」する理論とは成り得な
いのである。ナノスケールの理論科学で、何故、このような問題が生じるのか？ それは「ナノ」がまさにマイクロと
マクロの中間にあり、量子力学や力学で全部を解くには大きすぎ、一方、統計力学や流体力学などの巨視系に対す
る方法論の対象としては小さすぎて「揺らぎ」や「不均一性」が本質的な位置を占めるからである。

このような問題を解決するためにはこれまでの伝統的な方法論だけに固執するのではなく、それらを融合した新し
い「方法論」の確立が必要であろう。本プロジェクトは理論化学・物理における3つの流れ（統計力学、分子シミュ
レーション、量子化学）を「計算科学」というプラットフォームに統一して、溶液内ナノ現象を解明する新しい理論
化学の構築を目指すものである。

Ⅱ 部

目 次

| | |
|---|-----|
| 1. 平成 13 年度研究課題および利用報告書 ----- | 1 |
| 1. 1 平成 13 年度研究課題一覧と利用報告書提出状況(実績 40,000 点未満)----- | 2 |
| 1. 2 平成 13 年度利用報告書(実績 40,000 点以上) ----- | 8 |
| | |
| 2. ユーザ発表論文 ----- | 250 |
| 2. 1 ユーザ論文一覧----- | 250 |
| 2. 2 プロジェクト別論文別刷り ----- | 282 |

1. 平成13年度研究課題および利用報告書

平成13年度研究課題のうち、利用実績が40,000点(CPU100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40,000点(100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13年度研究課題一覧と利用報告書提出状況(利用点数実績40,000点未満)

(平成14年10月31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 | | | | |
| BY1 | 分子クラスターの分子間ポテンシャルの 実験的決定と理論的研究 | 九大院・理 | 田中桂一 (2) | 0/55600 ○ |
| BY3 | 分子軌道法を用いた、シリコン表面にお ける吸着反応の研究 | 産総研・四 国センター | 渡邊秀和 (1) | 966/40000 ○ |
| 協力研究・後期 | | | | |
| BY1 | 分子クラスターの分子間ポテンシャルの 実験的決定と理論的研究 | 九大院・理 | 田中桂一 (1) | 0/139200 ○ |
| 施設利用 (B) | | | | |
| CK0 | 生体分子の構造と機能に関する理論化学 的研究 | 東工大院・ 生命理工 | 櫻井実 (6) | 0/198800 ○ |
| DC6 | アルコキシアルコールを含む2成分溶液 系の熱力学的性質と構造 | 東海大・開 発工 | 大路浩之 (1) | 0/44400 ○ |
| DJ2 | 分子、固体および表面の電子状態の理論 的研究 | 日大・文理 | 里子允敏 (3) | 0/219600 ○ |
| DP2 | タンパク質の環境要因による立体構造変 化のコンピューターシミュレーション | 奈良女子大 理 | 中沢隆 (1) | 0/798800 ○ |
| DR3 | 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 | 野々山信二 (2) | 17930/55600 ○ |
| EH3 | クラスターイオンの電子・幾何構造とサ イズ特異的反応 | 豊田工大・ | 近藤保 (5) | 35803/46400 ○ |

| 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) |
|---------------|---|----------------|------------------|--|
| EJ4 | 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 | 京都工芸繊維大 工学 | 後藤英和 (3) | 0/388400 ○ |
| EK3 | 大環状化合物に関する理論的研究 | お茶大・理 | 鷹野景子 (4) | 12385/44000 ○ |
| EM5 | 環境保全触媒に関する理論的研究 | 京都府大・ 人間環境 | リトカト正美 (1) | 0/158000 ○ |
| ER8 | 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 | 東北大院・理 | 岡崎雅明 (3) | 0/673600 ○ |
| ET6 | 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 | 相原智康 (1) | 0/137600 × |
| EU6 | 分子シミュレーションによる蛋白質の分子認識に関する研究 | 横浜市立大 院・総合理 | 池口満徳 (1) | 0/199200 ○ |
| EU7 | 自己組織化単分子膜の Kelvin Force Microscopy 及び Force Curve Microscopy を用いた分子認識 | 名大院・工 | 杉村博之 (1) | 38350/394400 ○ |
| 施設利用 (A) | | | | |
| CB4 | ヘモグロビンの構造と機能の研究 | 東海大・総 合科技研 | 妹尾康喜 (3) | 20647/36000 ○ |
| CD1 | ガラスの分子動力学計算 | 東工大院・ 総合理工 | 巾崎潤子 (1) | 0/36000 ○ |
| CD4 | 金属錯体の経験的力場計算 | 岡山大・理 | 吉川雄三 (3) | 1314/36000 ○ |
| CK1 | 機能性材料設計のための分子軌道法的研究 | 広大院・理 | 青木百合子 (2) | 0/36000 ○ |

| 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) |
|---------------|---|-----------------|------------------|--|
| CS5 | ランタノイド分子の分子軌道理論の開発 とその応用 | 九大院・総 合理工 | 酒井嘉子 (2) | 37436/36000 ○ |
| CV5 | 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 | 須藤進 (1) | 0/36000 ○ |
| CV9 | 有機金属錯体構造異性体の、密度汎関数 法による振動スペクトルとくにラマンス ペクトルのシミュレーション | 明星大・理 工 | 上田豊甫 (1) | 0/36000 ○ |
| CY6 | 分子の電子状態と分子スペクトル | 岐阜薬大・ 薬 | 宇野文二 (2) | 4251/36000 ○ |
| DG7 | 5、6、10族の単核及び多核錯体の結 晶構造解析 | 和歌山大・ 工 | 橋本正人 (1) | 0/36000 ○ |
| DH3 | 非線形量子系におけるソリトンとカオス | 鈴鹿国際大 国際 | 大野稔彦 (1) | 34/36000 ○ |
| DL4 | 非経験的分子軌道法によるチタン表面に おける酸化過程 | 岡山理大院 理 | 林和也 (2) | 0/36000 ○ |
| DM9 | 生体分子の量子化学的、情報化学的研究 | 九州工大・ 情報工 | 柏木浩 (3) | 0/36000 ○ |
| DP6 | 化学反応の <i>ab initio</i> 計算によ る研究 | 愛媛大・理 | 長岡伸一 (1) | 0/36000 ○ |
| DU6 | 表面・薄膜・クラスターの電子状態と構 造安定性 | 姫工大・理 | 島信幸 (9) | 5606/36000 ○ |
| DY8 | 運動量分光のための電子状態の計算 | 東北大・多 元物質科学研 | 宇田川康夫 (4) | 863/36000 ○ |
| DZ4 | 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) | 0/36000 ○ |

| 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) |
|---------------|--|-----------------|------------------|--|
| EA5 | アルケン類の励起状態のMCSCF計算 | 国際基督教 大・教養 | 梅本公子 (1) | 0/36000 ○ |
| ED7 | 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・ | 北浦和夫 (7) | 35573/36000 ○ |
| ED9 | 分子の構造と電子状態に関する理論的研究 | 千葉工大・ 工 | 松澤秀則 (1) | 0/36000 ○ |
| EK5 | 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) | 0/36000 ○ |
| EK7 | 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 | 上智大・理 工 | 大橋修 (1) | 30674/36000 ○ |
| EM0 | グラファイト・ネットワーク中の位相欠陥のSTM像 | お茶大・理 | 小林功佳 (3) | 17477/36000 ○ |
| EM7 | 生体分子や結晶に関する計算化学 | 北里大・理 | 米田茂隆 (1) | 20/36000 ○ |
| EM8 | 開殻系有機化合物の構造、安定性、スピン密度に関する研究 | 阪市大院・ 理 | 岡田恵次 (1) | 0/36000 ○ |
| EO0 | ガウシアン98による芳香族フリーラジカルの励起状態のCASCF計算 | 広島市大・ 情報科学 | 福島勝 (1) | 10942/36000 ○ |
| EP3 | 分子性磁性体における低次元量子スピンのスピンの状態と磁化率 | 阪市大・理 | 塩見大輔 (1) | 0/36000 ○ |
| ER1 | 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 | 弘前大・理 工 | 斎藤稔 (2) | 36029/36000 ○ |
| ES1 | 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 | 小林中 (1) | 0/36000 ○ |
| ES7 | ペルオキシダーゼの反応機構 | 慈恵医大・ 医 | 櫻田純次 (1) | 0/36000 × |

| 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) |
|---------------|---------------------------|-------------|------------------|--|
| ES9 | 有機光電子デバイス材料の結晶構造と電子構造 | 横浜国大院 工 | 千住孝俊 (2) | 35241/36000 ○ |
| ET9 | 流れの在る系での相分離過程の数値的研究 | 大教大・教 育 | 喜綿洋人 (1) | 662/36000 ○ |
| EU1 | 内部回転を持つ分子の回転スペクトルの解析 | 富山大・理 | 小田島仁司 (1) | 2087/36000 ○ |
| EVO | 炭化水素類の燃焼における素反応機構の理論的検討 | 豊技大・工 | 小口達夫 (1) | 0/36000 ○ |
| EV2 | FETの第一原理計算 | 筑波大・物 質工 | 千田忠彦 (2) | 30190/36000 ○ |
| EV4 | ポリフルオロカーボンの高温反応に関する速度論的研究 | 上智大・理 工 | 高橋和夫 (1) | 25044/36000 ○ |
| EV8 | HFCの熱分解反応 | 上智大・理 工 | 猪俣忠昭 (1) | 0/36000 ○ |
| EV9 | 励起 RbHen 分子からの赤外発光スペクトル | 京大院・理 | 平野弘二 (1) | 344/36000 ○ |
| 所 内 | | | | |
| AK7 | 導電性有機物質の構造と物性の研究 | 分子集団 | 薬師久弥 (4) | 0/36000 ○ |
| AQ9 | 電子スピン共鳴スペクトルの計算機シミュレーション | 分子構造 | 加藤立久 (2) | 0/36000 ○ |
| AT0 | 画像観測法による反応ダイナミクスの研究 | 電子構造 | 鈴木俊法 (3) | 0/36000 ○ |

| 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) |
|---------------|-----------------------------|-------------------------|------------------|--|
| AV5 | 新規分子性磁性体の開発 | 相関領域 | 井上克也 (10) | 0/36000 ○ |
| AW3 | 固体レーザーの解析 | 分子制御レ ザー開発研究セ ンター | 平等拓範 (1) | 31911/36000 ○ |
| AX1 | ポリマーとゲルのシミュレーション | 相関領域 | 高須昌子 (4) | 0/360000 ○ |
| AX3 | 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 発センター | 伊藤肇 (2) | 0/36000 ○ |
| AX5 | 溶液内化学反応に関する理論的研究 | 理論 | 李秀榮 (1) | 38923/36000 ○ |

1. 2 平成 13 年度利用報告書 (利用点数実績 40,000 点以上)

利用報告書目次

(利用許可点数 80,000 点未満)

| | | |
|--|---------------|----|
| 分子軌道法を用いた、シリコン表面における吸着反応の研究----- | 渡 邊 秀 和・他---- | 11 |
| 金属錯体に関する理論的研究----- | 関 山 秀 雄----- | 12 |
| 有機ラジカルの電子状態の <i>ab initio</i> MO 計算----- | 竹 内 孝 江・他---- | 13 |
| 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---- | 15 |
| 分子の構造とその反応性に関する理論的研究----- | 堀 憲 次・他---- | 16 |
| 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---- | 17 |
| 気相反応の量子化学的・動力学的研究----- | 石 田 俊 正・他---- | 18 |
| 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----- | 19 |
| π 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---- | 21 |
| 触媒による小分子活性に関する分子軌道研究----- | 武 蔵 泰 雄----- | 22 |
| 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---- | 23 |
| 有機リン化合物の加水分解の反応性に関する理論的研究----- | 岡 島 俊 哉----- | 24 |
| 分子クラスター負イオンの電子構造と反応性----- | 永 田 敬・他---- | 26 |
| 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----- | 27 |
| 単一分子磁石の磁化曲線の解析----- | 中 野 元 裕----- | 28 |

(利用許可点数 80,000 点以上)

| | | |
|------------------------------------|-----------------|----|
| 蛋白質の立体構造の変化と運動----- | 郷 信 広・他---- | 30 |
| 固体メタンおよび水の物性----- | 片 岡 洋 右・他---- | 34 |
| 分子内および分子間電荷移動の分子軌道法による研究----- | 田 仲 二 朗・他---- | 36 |
| 有機金属化合物の反応における溶媒、添加物効果の理論的研究----- | 藤 本 博・他---- | 38 |
| 生体分子の機能発現反応に関する理論的研究----- | 星 野 忠 次・他---- | 40 |
| 分子、生物、表面の量子化学：励起状態と化学反応----- | 中 辻 博・他---- | 44 |
| 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----- | 榊 茂 好・他---- | 48 |
| 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---- | 52 |
| 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---- | 56 |
| 遷移金属化合物および合金の電子構造----- | 森 永 正 彦・他---- | 60 |
| ナノ構造体の原子構造と量子伝導----- | 押 山 淳・他---- | 64 |
| 有機反応の経路と微視的機構----- | 山 高 博・他---- | 68 |
| 分子の励起状態とその動的挙動の研究----- | 岩 田 末 廣・他---- | 72 |

| | | |
|---|----------------|-----|
| 有機分子の構造・性質・反応に関する理論研究----- | 友 田 修 司・他----- | 74 |
| 励起状態を生成するペニングイオン化の理論的研究----- | 徳 江 郁 雄----- | 76 |
| 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----- | 78 |
| シクロデキストリンのウラシル系分子の包接効果に関する研究----- | 寺 阪 利 孝・他----- | 82 |
| 水溶液中におけるイオンの構造----- | 正 村 眞佐雄----- | 84 |
| 密度汎関数法分子軌道計算によるエチレン、エチレンオキサイドなど の金属単結晶表面吸着種の振動スペクトル解析----- | 伊 藤 紘 一----- | 86 |
| 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----- | 88 |
| 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----- | 90 |
| 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----- | 94 |
| クラスターの計算化学----- | 橋 本 健 朗・他----- | 98 |
| 分子の構造、力場と内部回転エネルギーの a b i n i t i o 計算---- | 小 中 重 弘・他--- | 102 |
| クロム系人工格子のスピン密度波----- | 平 井 國 友----- | 104 |
| 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--- | 106 |
| 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--- | 110 |
| 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--- | 114 |
| 第一原理電子構造計算に基づく物質設計----- | 藤 原 毅 夫・他--- | 116 |
| 分子軌道計算による有機反応設計および分子構造設計のための電子構 造予測----- | 大和田 智 彦----- | 118 |
| 不安定分子の電子構造と反応性----- | 長 村 吉 洋・他--- | 120 |
| 量子ダイナミクスによる動的物性量の理論的研究----- | 山 口 兆・他--- | 124 |
| 異方的超伝導体の Josephson 効果----- | 田 仲 由喜夫・他--- | 126 |
| 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--- | 128 |
| 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--- | 130 |
| 溶液内化学反応の理論----- | 大 峰 巖・他--- | 134 |
| 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--- | 138 |
| 励起状態とその緩和過程に関する理論的研究----- | 藪 下 聡・他--- | 142 |
| 化学反応および分子特性に関する理論的研究----- | 松 原 世 明・他--- | 146 |
| 金属原子-分子相互系の幾何構造・電子構造の解明とポテンシャル曲 面の解析----- | 大 野 公 一・他--- | 148 |
| 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----- | 三 浦 伸 一・他--- | 150 |
| シルセスキオキサンの a b i n i t i o 分子軌道法による研究----- | 工 藤 貴 子----- | 154 |
| 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--- | 156 |
| 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 相互作用----- | 鳥 居 肇----- | 158 |
| キラリγ-ブチロラクタムの面選択性に関する理論研究----- | 安 藤 香 織----- | 162 |

| | | |
|---|--------------|-----|
| 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----- | 濱 口 宏 夫・他--- | 166 |
| 酵素系における化学反応に関する量子化学的研究----- | 吉 澤 一 成・他--- | 168 |
| 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--- | 172 |
| タンパク質構造の支配因子に関する理論研究----- | 岩 岡 道 夫・他--- | 176 |
| フラーレン、ナノチューブの構造と電子状態についての 第一原理的研究----- | 岡 田 晋・他--- | 178 |
| 固液界面におけるウランの存在化学状態解明----- | 津 島 悟・他--- | 182 |
| 環境関連有機化学および有機金属化学反応の設計および開発----- | 森 聖 治・他--- | 186 |
| 金属フタロシアニンの分子構造と電子状態に関する理論的研究----- | 藤 本 齊・他--- | 190 |
| 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--- | 192 |
| 非経験的分子軌道法によるダイオキシン前駆物質の塩化反応に対する 重金属の触媒効果解析----- | 廣 田 光 仁----- | 194 |
| 濃厚高分子溶液中の1本の高分子鎖の緩和----- | 萩 田 克 美・他--- | 196 |
| 第一原理によるナノクラスターの電子・原子構造と化学反応の計算----- | 大 野 かおる・他--- | 200 |
| 拡張アンサンブルシミュレーションによる高分子系の研究----- | 光 武 亜代理----- | 202 |
| ケトイミナトコバルト錯体を触媒とする不斉シクロプロパン化反応の 理論解析----- | 池 野 健 人----- | 206 |
| 蛋白質の動的構造と機能の解析----- | 木 寺 詔 紀・他--- | 208 |
| 高振動励起状態の理論的研究----- | 青 柳 陸・他--- | 210 |
| 分子の動的諸過程の理論的研究----- | 中 村 宏 樹・他--- | 214 |
| クラスターの電子構造と幾何構造----- | 西 信 之・他--- | 218 |
| 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--- | 222 |
| 分子性伝導体の構造と電子状態----- | 小 林 速 男・他--- | 226 |
| 反応活性溶媒和分子クラスターの構造決定----- | 藤 井 正 明・他--- | 228 |
| チトクロム P450 の反応機構に関する理論的研究----- | 崔 隆 基----- | 232 |
| シリコン表面の化学反応ダイナミクス----- | 王 志 宏----- | 234 |
| 量子および古典凝集系に対する計算機シミュレーション----- | 岡 崎 進・他--- | 238 |
| 蛋白質間相互作用及び各種溶液環境中の蛋白質構造安定性の解明につ いて----- | 高 橋 卓 也・他--- | 242 |

分 by3 協後
実 49754
許 74000

分子軌道法を用いた、シリコン表面における吸着反応の研究

Ab initio molecular orbital studies of the absorption reaction on the silicon surface.

○ 渡邊 秀和 (産総研四国)、大井 健太 (産総研四国)

1. 研究目的、内容

シリコン表面の水分子や水素分子の吸着反応に関する実験が、宇理須グループにより行なわれている。この研究は、その理論的な解析である。将来的には、シリコンおよびその酸化物の表面に、たんぱく質や脂質のような生体分子を、生物活性を失わずに集積化することが目標であり、バイオセンサーや医療分野への応用が期待されている。本研究は、その最初の段階に当たる。

2. 研究方法、計算方法

シリコン表面、およびその酸化物の表面を、結晶から4層目まで切り取ったクラスターモデルで近似した。その構造を ab initio 分子軌道法で構造最適化し、基準振動数を求めて、実験の赤外スペクトルとの比較から帰属を行なった。また、水分子の吸着反応の経路や遷移状態も求めた。基底関数は、HF/6-31+G*である。Ab initio 計算のプログラムは、ライブラリの GAUSSIAN 98 を使った。

3. 研究成果

● 水素吸着させた Si(100) 表面への、水分子の吸着反応

赤外スペクトルの精密な解析により、水素吸着したシリコン表面に水分子が吸着すると、酸素原子が、シリコンの内部にもぐっている構造が、多く見られることがわかった。そこで、水素吸着端に水が1分子吸着したシリコン表面を、 $\text{Si}_9\text{H}_{16}\text{O}$ クラスターで表わし、酸素が1層と2層のシリコンのあいだに入りこむ反応の、経路と遷移状態を求めた。

現在のところ、1層と2層のあいだのシリコンに、OH 基が入っている中間体の経路まで見つかっている。反応経路はふたつある。解離極限 ($\text{Si}_9\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$) と比べて、中間体は 50.41 kJ/mol と 42.43 kJ/mol、遷移状態は 80.20 kJ/mol と 84.99 kJ/mol だけ、エネルギー的に高いところにある。実験では、この反応は室温で起きているが、電子相関を入れた計算を行なえば、室温で越えられる反応障壁であると考えられる。

● はだかの Si(100) 表面上に、水クラスターが形成された場合の赤外吸収スペクトル

はだかの Si 表面に水分子を吸着させた場合、酸素の量や、赤外のスペクトルパターンから、水クラスターが表面上にできていることも考えられる。そこで、表面に水が吸着した、Si(100) 表面を、 $\text{Si}_9\text{H}_{14}\text{O}$ クラスターで表わし、その上に水素結合で水分子が結合した $\text{Si}_9\text{H}_{14}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ の構造を $n = 3$ まで求め、基準振動解析を行なった。

基準振動数は、Si-O-H の O-H 変角振動が、サイズとともに大きく変化する。これが、水の吸着量が増えたときに、 950cm^{-1} から 1050cm^{-1} の領域に現われる、いくつかのピークに対応する可能性がある。また、Si-O の伸縮振動は、サイズによる変化がほとんどない。これが、水の吸着量に関係なく大きく現われる 830cm^{-1} 付近のピークに対応する可能性がある。

4. 発表、出版実績

王 志宏、渡邊 秀和、南部 伸孝、真木 淳、青柳 睦、大井 健太、宇理須恒雄
第 49 回応用物理関係連合講演会 2002 年 3 月、平塚

分 cg4 施
実 44227
許 36000

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Copper AcetateおよびCopper Trifluoroacetateについて研究している。

平成14年度は、平成13年度に引き続きCopper AcetateおよびCopper Trifluoroacetateについて詳細な解析を行った。

2. 計算方法

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Gaussian98による構造最適化計算を行った。計算方法はHartree-Fock LevelにおいてRHF Singlet, MP2 LevelさらにB3LYPによるDFT法であり、basis setはAhlichらのSVPを用いた。今回は、波動関数のstabilityを調べさらに詳細な構造最適化を行った。

3. 研究成果

Gaussian 98のStability RoutineによるとRHF Singlet, UHF Singlet, UHF Tripletのうち、Guess=Mix オプションを加えたUHF Singletが最も安定であった。昨年度、どちらの2量体についても、最適化構造では、 Cu_2O_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を報告したが、このうちメチル基のC-H結合や $-\text{CF}_3$ 基のC-F結合は分子面内には存在しないことが判明した。また、分子内のCu-Cuについては特に強い結合は認められなかった。このことは、気体電子線回折からも報告されていること一致している。

また、これまでの計算結果では、Cuの価数、ホールについては、まだ若干の問題を残しているため、今後、検討の必要がある。今後、Copper Acetateの3量体および4量体の存在の可能性について検討の予定である。

4. 発表・出版実績または予定

関山 他 J. Mol. Struc. 投稿予定

○竹内 孝江 (奈良女大理)、岩井 薫 (奈良女大理)、中井 聖子 (奈良女大理)
田村 明子 (奈良女子大院人間文化)

1. 研究目的・内容

本年度は、数種の有機化合物の吸収・蛍光スペクトルについて *ab initio* 計算を行った。

分子の吸収・蛍光スペクトルについての量子化学計算は、光化学およびフォトニクスの研究のための基礎情報として非常に重要である。電子吸収スペクトルの量子化学計算は、現在、基底状態の分子については、最適化構造を *ab initio* 計算で精度よく求めることができるので、その最適化構造を用いて未知の分子の電子スペクトルも計算できる。しかし、蛍光スペクトルの計算は、最低励起一重項状態の最適化構造を計算することが難しいので、非常に簡単な分子以外は、ほとんど行われていない。本研究では CIS 計算で最低励起一重項状態の最適化構造を計算し、その構造での吸収波長が、蛍光の極大波長に相当することに注目してストークスシフトを計算した。

2. 研究方法・計算方法

計算は Gaussian 98 プログラムを用いて行った。基底状態の構造最適化は HF 法で行い、励起状態の構造最適化は CIS 法 (configuration interactions including only single excitations) で行った。吸収波長と蛍光波長の計算は CIS 法および TD-DFT (time-dependent density functional theory) 法で行った。フェノールについて電子スペクトルの基底関数依存性を調べるために種々の基底 (3-21G、3-21G*、3-21G**、6-31+G*、6-31++G**) を用いて計算したところ、3-21G 基底を用いた結果が、実験の電子スペクトルに最もよく対応したので、他の分子については、すべて 3-21G 基底を用いた。比較のために PPP 計算も行った。

3. 研究成果

基底状態の最適化構造で計算した基底状態から最低励起一重項状態への遷移エネルギーに対応する波長と、CIS 法で求めた最低励起一重項状態の最適化構造で計算した遷移エネルギーに対応する波長との差がストークスシフトである。例として、ベンゼン、フェノール、アクリジンについて、CIS 法と TD-DFT 法で計算したストークスシフトを表 1 に示す。

計算は、トルエン、ニトロベンゼン、o-、m-、p-クレゾール、o-、m-、p-ニトロフェノール、置換フェナントレン、置換アクリジンなどについても行った。実験のスペクトルと比較したところ、すべての分子について、TD-DFT 法が CIS 法よりもよい値を与えることが分かった。

表 1. Benzene、phenol、acridine の CIS および TD-DFT 計算による吸収・蛍光波長、PPP 計算による吸収波長、およびストークスシフト

| 化合物 (計算方法) | 吸収波長 (nm) (振動子強度) | 蛍光波長 (nm) (振動子強度) | ストークスシフト (nm) |
|---------------|--|----------------------|------------------|
| A(CIS) | 186.7(0.000), 180.0(0.000), 138.9(1.141), 138.9(1.141) | 194.7(0.000) | 8.0 |
| A(TD-DFT) | 213.4(0.000), 185.3(0.000), 159.9(0.584), 159.9(0.584) | 224.0(0.000) | 10.6 |
| A(PPP) | 253.7(0.000), 200.4(0.000), 176.9(1.204), 176.9(1.204) | | |
| B(CIS) | 190.3(0.047), 180.2(0.008), 140.8(1.219), 138.2(1.002) | 200.4(0.063) | 10.1 |
| B(TD-DFT) | 229.2(0.034), 193.6(0.061), 168.2(0.272), 165.7(0.590) | 242.4(0.039) | 13.2 |
| B(PPP) | 267.6(0.037), 214.8(0.208), 184.4(0.912), 182.8(1.135) | | |
| C(CIS) | 257.7(0.170), 239.3(0.076), 177.6(3.465), 168.7(0.053) | 304.5(0.216) | 46.8 |
| C(TD-DFT) | 336.4(0.056), 292.8(0.031), 219.2(1.805), 198.1(0.092) | 396.0(0.061) | 59.6 |
| C(PPP) | 358.2(0.235), 356.1(0.095), 254.7(2.458), 247.8(0.058) | | |

A : benzene B : phenol C : acridine

4. 発表・出版実績または予定

1. M. Ishikawa, H. Teramura, K.K. Lee, W. Schneider, A. Naka, H. Kobayashi, Y. Yamaguchi, M. Kikugawa, J. Ohshita, A. Kunai, H. Tang, Y. Harima, T. Yamabe, and T. Takeuchi, *Organometallics*, **20**, 5331(2001).
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**, 745 (2001).
3. T. Takeuchi, M. Kiuchi, T. Matsumoto, K. Mimoto, S. Sugimoto, and S. Goto, *Adv. Mass Spectrom.*, **15**, 807 (2001).
4. T. Matsutani, T. Asanuma, C. Liu, M. Kiuchi, and T. Takeuchi, *表面技術*, **52**, 95 (2001)
5. T. Takeuchi, K. Iwai, K. Momoji, I. Miyamoto, K. Saiki, and K. Hashimoto K., *Appl. Surf. Sci.*, in press.
6. T. Takeuchi, M. Tanaka, T. Matsutani, and M. Kiuchi, *Surf. Coat. Tech.*, in press.
7. 田村, 竹内, 第 49 質量分析総合討論会, 東京, 2001 年 6 月.
8. 竹内, 加部, 安藤, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, 第 49 回質量分析総合討論会, 東京, 2001 年 6 月.
9. 竹内, 加部, 安藤, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, 第 48 回有機金属化学討論会, 横浜, 2001 年 9 月.
10. 竹内, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, 加部, 安藤, *International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules*, 奈良, 2001 年 9 月.
11. 竹内, 岩井, 百地, 宮本, 齋木, 橋本, 奈良, 第 13 回二次イオン質量分析国際会議, 2001 年 11 月.
12. 竹内, 第 50 回質量分析総合討論会, 京都, 2002 年 5 月.
13. 竹内, 加部, 安藤, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, 第 49 回有機金属化学討論会, 神戸, 2001 年 9 月.

分 施
実 41561
許 36000

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 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

塩基触媒を用いたニトロソ化反応をとりあげ、立体・位置選択的制御の見地から反応機構解明のための研究を行っている。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。塩基触媒によるRCOR'とR'ONOとの反応で得られるhydroxyimino体は、 CH_3COCH_3 (**1**)のように置換基が小さい場合はE-体が、また $\text{PhCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (**2**)のように置換基が大きくなるとE-体の他にZ-体が得られる。本反応解明の為にカチオンが関与するモデル $\text{TS}_{\text{chelated}}$ と、関与しないモデル TS_{open} を提唱し、(**1**)の場合はE-体が得られる過程を見出した。前年度は(**2**)からの異性体生成機構を検討した。

2. 研究方法・計算方法

C-N結合生成過程には $\text{TS}_{\text{chelated}}$ モデルを、また、anti-formの $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{O}^-\text{NO}_2$ を初期構造に用いた。まず、C-N結合生成過程のTSを求め、IRC法によってComplex I及びIIの最適化構造を求めた。最適化計算はRHF/6-31Gを、エネルギー計算にはMP3/6-31+G//hf/6-31Gを用いた。またGaussian 98を使用した。

3. 研究成果

まず、(**2**)のanionの基底状態の最適化構造を求めた。得られた安定構造には2種類あるが、そのうちの最安定構造に $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{O}^-\text{NO}_2$ が $\text{TS}_{\text{chelated}}$ を経由しComp. IIが生成する場合を検討した。得られた各ComplexをFig. 2に示した。Comp. Iでは $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{O}^-\text{NO}_2$ の O^1 酸素がenolate-Li⁺に配位しComp. TSになるにつれて O^2 酸素に配位を変える。Comp. IIではC-N結合が形成され、Z-異性体の生成が予測されたが、次のElimination反応に必要な CH_3O^1 と H^d 水素のコンフォメーションがtrans配位で無いためにZ-hydroxyimino体が得られなかった。今後、E-, Z体が得られる機構について詳細に検討する。

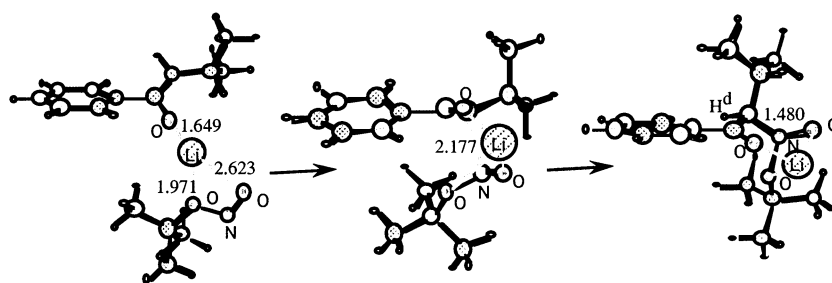


Fig. 2 Complex I Complex TS Complex II

4. 発表・出版実績または予定

- 1)新矢, 池田, 湯川, 後藤 *Chem,Pharm.Bull.* 49,473(2001),49,1654(2001),50,in press(2002)
- 2)池田, 湯川, 新矢, 後藤 *薬学集報*,2,40(2002)

分 da2 施
実 65233
許 75200

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、大野英俊（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組み合わせ、分子の構造・反応性を詳細に検討することを目的としている。更に、我々の行っている計算結果と実験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。

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、極限的反應座標の計算により、反応機構の詳細についての検討も行った。

3. 研究成果 (1) リビング重合反応の理論的解析 アクリル酸のアニオン重合反応においては、アルキルリチウムを重合開始剤とし Al 触媒を用いるとリビング重合を行うことができる。本研究では、この重合の停止反応のメカニズムの検討を行った。その結果、重合末端の活性部位が Li^+ に 2 座配位し、6 員環を生成することが反応のリビング性と重合反応停止機構に大きく関与することが明らかと成った。さらに、反応溶液中に Li^+ と等量の 3 座配位子を加えることにより、停止反応が押さえられることが理論的に予測されたが、それを実験的に明らかにした。**(2) クラウンエーテルのイオン選択性と溶媒効果に関する研究** クラウンエーテル及びその誘導体の持つアルカリイオン

を選択性を、MO 計算とモンテカルロシミュレーションを組み合わせ計算を行により検討した。その結果、複数の溶媒分子を MO 計算に考慮し、そのモデルに対して MC シミュレーションを行って始めて、実験結果と一致する結果が得られることが判明した。

(3) 遷移状態探索システムの構築 Visual C++ で書かれたシステムを JAVA を用いたシステムへの変更と新機能の付加が終了した (図 1)。次いで、有機化学者が容易に利用することができ、新規反応経路開発に有用な遷移状態データベースの開発を行っている。

4. 発表・出版実績または予定

堀憲次、*J. Comput. Aided Chem.*, **2**, 37-44(2001)

K. Hori, K. Okano, H. Tsukube, *J. Comput. Chem.*, in press (2002)

堀憲次、第 24 回情報化学討論会、2001 年、徳島

岡野克彦、佐藤耕司、船津公人、堀憲次、第 24 回情報化学討論会、2001 年、徳島

堀憲次、廣川裕子、岩崎秀治、第 51 回有機反応討論会、2001 年、相生

岡野克彦、堀憲次、第 31 回構造有機化学討論会、2001 年、山口

大野英俊、堀憲次、第 31 回構造有機化学討論会、2001 年、山口

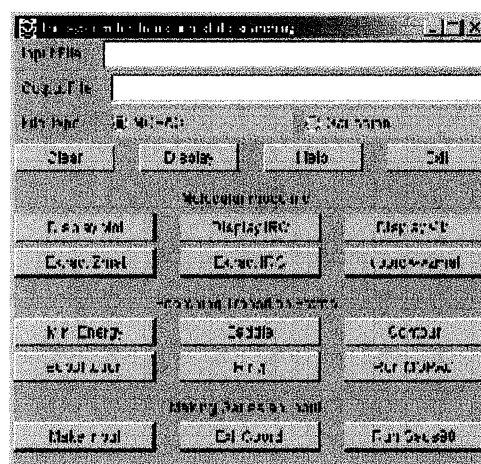


図 1 遷移状態探索システム

分 df8 施
実 57679
許 58800

反応中間体を含む化学反応に関する理論的研究

Theoretical Study 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）、五十嵐学（北大院医）

[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]** ファンデル・ワールス錯体およびクラスターの光イオン化ダイナミクス、**[B]** S_N2 反応への溶媒効果の解明、**[C]** 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、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]** ファンデル・ワールス錯体およびクラスターの光イオン化ダイナミクス

少数の水クラスターに電子線を照射すると、その後引き続いて起こる過程として、さまざまな反応過程が存在する。水クラスターのイオン化で生じた H_2O^+ は、近接する H_2O にプロトンが引き抜かれて、 H_3O^+ と OH ラジカルを生ずる。その生成過程は、クラスターサイズに依存すると考えられるが、詳しくは分かっていない。本研究では、少数の水クラスター (H_2O)_n (n=2-6 and 12) のイオン化後の反応過程を Full dimensional ab-initio direct trajectory 法により研究し、イオン化後のプロトン移動の速度、距離および反応のメカニズムの解明を行った。

化学反応のダイナミクスを理論的に研究するためには、あらかじめ反応のポテンシャル面を計算し、その面を解析関数にフィッティングした後、トラジェクトリー（あるいは量子波束）を走らせる方法が、一般的方法である。しかしながら、本研究の対象となる水クラスターの系では、たとえば水 3 量体の場合で次元数 $3N-6$ が 21 次元となり、全自由度を考慮した解析関数へのフィッティングは事実上不可能となる。本研究では、解析関数にフィッティングすること無しに、各点でのエネルギーおよびエネルギー勾配を ab-initio MO 法で計算する方法 (Full dimensional ab-initio direct trajectory method) により、水クラスターのイオン化および電子捕捉過程を研究した。水クラスターのモデルとして、(H_2O)_n (n=2-6) を研究対象とした。

水クラスターをイオン化するとポテンシャルエネルギーは急激に低下する。この低下は、イオン化した H_2O^+ から中性の H_2O へプロトンが引きつけられるためである。その後、数回のプロトン振動の後、イオン化した H_3O^+ から隣の中性 H_2O へのプロトン移動が起こる ($t=10\text{-}100\text{fs}$)。その後さらに、2つめのプロトン移動が起き、OH と H_3O^+ の間に存在する水分子は中性になるため、 H_3O^+ と OH の親和力がなくなり、OH ラジカルは、運動エネルギーを得て、クラスター系から蒸発する。計算の結果より、次のモデルを提出する。クラスター内の 1 つの水分子がイオン化し、 H_2O^+ が生成すると、約 $10\text{-}100\text{fs}$ 秒で水素結合をしている中性の水分子へプロトンが移動する。その後、第 2 段目のプロトン移動が起き ($t=150\text{-}200\text{fs}$)、OH ラジカルが、クラスターから脱離する。

[出版業績]

- [1] 田地川 J. Phys. Chem. A, **2001**, 105, 1260.
- [2] 田地川・五十嵐・石橋 Phys.Chem.Chem.Phys., **2001**, 3, 3052.
- [3] 田地川・阿部・井山 Inorg. Chem., **2001**, 40, 1167.
- [4] 田地川・山野 Chem. Phys. Lett., **2001**, 335, 305.
- [5] 田地川・山野 Chem. Phys., **2001**, 264, 81.
- [6] 田地川・阿部・井山 J.Mol.Strcut(THEOCHEM), **2001**, 538, 261.
- [7] 田地川 Chem. Phys., **2001**, 273, 149.
- [8] 清水・田地川 Chem. Phys. Lett., **2001**, 339, 110. その他、数報。

分 dj7 施
実 63313
許 57600

気相反応の量子化学的・動力学的研究

Quantum Chemical and Reaction-Dynamics Studies on Gas Phase Reactions

○石田 俊正 (静岡大工)・相原 惇一・平間 睦 (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、本年度は主に計算を行った (a) ポテンシャル生成の内挿関数の重み関数に Bayes の定理を用いた場合の $O(^1D)+H_2$ 系に関するポテンシャル面の生成、(b) PAH 陽イオンを触媒とする水素分子生成反応について報告する。

(a). 計算機の発展に伴い、*ab initio* 動力学などの、ポテンシャル面のフィッティングの要らない直接動力学法が行われるようになってきたが、現在でも計算時間がひじょうにかかるため、*ab initio* 計算の精度が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、IMLS/Shepard 法) を提案しているが、今年度は Bayes の定理を用いた解析を適用した場合について報告する。

(b). 宇宙には水素原子が豊富にあり一部は水素分子として存在する。また、宇宙には大きくてコンパクトな多環式芳香族炭化水素 (PAH) も大量に存在する。今年度は、この種のモデル PAH 分子として、アントラセン ($C_{14}H_{10}$)、ピレン ($C_{16}H_{10}$)、コロネン ($C_{24}H_{12}$) を選び、それらの陽イオン (PAH^+) とその水素付加体 ($hydro-PAH^+$) を触媒として水素原子から水素分子が生成する可能性、およびそれに付随する PAH^+ の重水素化の可能性を DFT 計算により検討した。

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。重み関数の決定の際に、Bayes の定理を用いた解析を適用する。Ho らの $O+H_2$ の解析面を参照面として用いた。プログラムは自作である。

(b). 上記の 3 種類の陽イオン (PAH^+) を触媒とし、次の 2 つの素反応からなる水素分子生成反応を想定した。
(1) PAH^+ に H が付加して、水素付加体 ($hydro-PAH^+$) となり、その付加体がさらに H と反応して H_2 を生じると同時に PAH^+ が再生する反応 (2) $hydro-PAH^+$ にさらに H を付加した中間体が H と反応して、 H_2 を生じ、 $hydro-PAH^+$ を再生する反応 の 2 つを想定した。宇宙におけるこれらの反応の可能性を B3LYP/6-31G**レベルの計算で調べた。すべてのエネルギー値に対して零点エネルギーの補正を行った。プログラムは Gaussian 98 を用いた。

3. 研究成果

(a). Bettens と Collins の用いている 2 パラメータを用いた重み関数を用いると、この系の場合、トラジェクトリ計算においてエネルギー保存が悪かったので、1 パラメータの重み関数を用いて計算した。rms 誤差を調べると、Bayesian 解析を用いた場合の誤差は用いない場合の誤差より少し大きい。したがって、Bayesian 解析を用いても、IMLS/Shepard 法においてはポテンシャル面が改善されないことがわかる。Bayesian 解析に Shepard 法のみを組み合わせた場合の rms 誤差の最小値は、IMLS/Shepard 法での最小誤差に近かった。最良の結果を与えるもの同士で比べると、Shepard 法と IMLS/Shepard 法は精度があまり変わらないことがわかった。しかるに、IMLS/Shepard 法では、ポテンシャル面の微分の情報を必要としないので、同精度のポテンシャル面を得るのに必要な計算量ははるかに少なくてすむ。この点で IMLS/Shepard 法は優れた手法であると考えられる。

(b). 上記の 3 種の PAH を用いて 2 組の水素分子生成反応を追跡した結果、どの PAH を用いてもどちらの反応経路を経ても、水素分子が生成することが分かった。しかも、これらの反応経路の各段階は活性化エネルギーをほとんど必要とせず、極低温の星間空間での水素分子生成反応としてかなり有望だと考えられる。また、水素原子と重水素原子が共存する場合、素反応 (1) では重水素原子が付加した生成物がより安定となる。素反応 (2) でも、重水素付加体から軽水素が引き抜かれ重水素が PAH^+ に留まった方がより安定となるので、重水素が PAH^+ に濃縮する傾向があることが分かった。

4. 発表・出版実績または予定 [論文] 1. 石田、片桐 J. Phys. Chem. A 105, 9379-9387(2001) 2. 石田、大野 Journal of Molecular Structure(THEOCHEM) 574, 145-152 (2001). 3. 藤根、石田、相原 Phys. Chem. Chem. Phys. 3, 3917-3919 (2001) . 4. 吉川、錦織、渡辺、石田、渡辺、村上、Suwinska, Luboradzki, Lipkowski J.Chem.Soc., Dalton Trans., 2002, (9), 1907 - 1917 5. 相原 J. Aihara, Phys. Chem. Chem. Phys., 3 (8), 1427-1431 (2001). 6. 相原、吉田 J. Mol. Graph. Modelling, 19 (2), 194-198 (2001). 7. 相原 J. Phys. Chem. A, 105 (22), 5486-5489 (2001). 8. 相原 Inorg. Chem., 40 (19), 5042-5044 (2001). 9. 相原 Chem. Phys. Lett., 343, 465-469 (2001). 10. 相原 Bull. Chem. Soc. Jpn., 74 (12), 2315-2318 (2001). 11. 相原、平間 Internet Electronic Journal of Molecular Design, 1 (1), 52-58 (2002). [発表] 1. 石田、Schatz A symposium on "Frontiers of Theoretical Chemistry" 2001年3月 東京 2. 石田、Schatz 2001分子構造総合討論会 (2p067) 2001年9月札幌 3. 小杉、初井、永園、下條、繁政、石田 2001分子構造総合討論会 (2p037) 2001年9月札幌 4. 小野島、浦部、石田、喜多尾 2001年電気化学秋季大会 (2E17) 2001年9月 東京 5. 石田、片桐 Frontiers of Theoretical Chemistry: Theory & Applications 2001年12月 東京 6. 小野島、後藤、浦部、石田、喜多尾 第13回日本 MRS 学術シンポジウム (G1-P06-M) 2001年12月 川崎 7. 平間、石田、相原 日本化学会第81春季年会 (1E1-27) 2002年3月 東京 8. 溝呂木、相原 第22回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (岡崎)、2002.1.9

分 ec0 施
実 78989
許 78800

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

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、その一つである π 電子共役分子を対象とし、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、1) push-pull 型のスチルベンの典型例である、4-ジメチルアミノ、4'-シアノスチルベン (DCS) の光異性化機構、2) DCS のスチルベン骨格の炭素原子の一つをケイ素原子に置換した場合の電子励起状態の特性の変化、3) スチレン誘導体の S_1/S_0 の円錐交差 (CIX)、4) 三重結合を有するフェニルアセチレン (PA) の電子励起状態、についての検討を行った。

【DCS の光異性化反応】極性溶媒中において DCS を電子励起すると、2種類のレッドシフトした蛍光が観測されるが、短波長側のものは、フランク-コンドン (FC) 領域における分子内電荷移動状態、長波長側のものは、ジメチルアニリノ基が振れた分子内電荷移動状態の生成によるものであることを示した (論文 5)。一方、非極性溶媒中においては、シス-トランス光異性化が主に起きるが、そのメカニズムについては不明である。そこで、光異性化が起きる S_1/S_0 -CIX を求めた。その結果、 S_1/S_0 -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対応しており、既報のスチルベン、スチレン (論文 4) と同様の結果であった。また、その幾何学配置は図 1 に示したベンゼン環の芳香性が完全に失われたキノイド構造で、しかも、 τ_3 が 60° 程度振れたものであることが分かった。これらの成果は、DCS の FC 領域から S_1/S_0 -CIX へ至る反応経路に関するポテンシャル面とともに、現在論文に投稿中である (論文 8)。

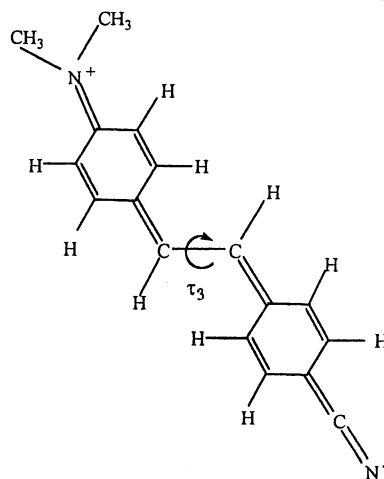


図1 キノイド構造

【ケイ素置換 DCS の電子励起状態】push-pull スチルベンは 2 次の非線形光学材料としても興味もたれており、その典型例が 4-ジメチルアミノ、4'-ニトロスチルベン (DANS) である。その機能の指標としては、 S_1 の双極子モーメントの絶対値および、 S_1 と S_0 の双極子モーメント比 (μ_1/μ_0) が大きいことが挙げられる。従って、DANS のスチルベン骨格の炭素原子のかわりにケイ素を導入することで、より機能性指標の高い新規な分子が得られる可能性がある。そこで、既に我々が別の観点から電子状態計算を行った DCS について、そ

のスチルベン骨格にケイ素原子を導入することにより、その指標の変化について調べた。DCS そのものについては、非線形光学材料としての応用例はないが、DANS ときわめて類似した電子状態的特徴を有するため、ケイ素置換 DANS に対する有用な情報を与えると考えられる。その結果、エチレン部分と直接結合するジメチルアニリノ基の炭素原子をケイ素で置換した場合、 $\mu_1/\mu_0=3.59$ と、DCS そのもの (2.03) に比べてかなり大きくなることが分かった (論文 10)。

【スチレン誘導体の S_1/S_0 -CIX】先にスチレンの S_1/S_0 -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ることを示した (論文 4)。このことがスチレン誘導体にも共通に見られることであるか、また、その際の電子状態および幾何学配置の置換基効果について検討した。表 1 にはスチレン誘導体の S_1/S_0 -CIX における S_1 と S_0 の双極子モーメントをまとめた。各誘導体とも双極子モーメントの大きな状態と小さな状態の組み合わせになっており、

表1 S_1/S_0 -CIX における双極子モーメント(D)

S_1/S_0 -CIX が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であることを示唆するものである。また、その電荷移動状態は置換基によって大いに影響を受けていることが分かる。以上の結果は現在論文に投稿中である (論文 9)。

| 置換基 | ジラジカル | 電荷移動状態 |
|-----------------------------------|-------|--------|
| H | 1.98 | 4.91 |
| (CH ₃) ₂ N | 1.23 | 3.51 |
| CN | 2.45 | 9.13 |
| NO ₂ | 2.97 | 8.79 |

【PA の電子励起状態】スチレンの光化学的挙動 (論文 6, 7) との比較のために、三重結合を有する PA の電子励起状態の計算を行った。その結果、PA の S_1 の安定構造はベンゼン環がその形を保ったまま約 0.4 Å ほど肥大したものであることが分かった。これは、従来の報告であるベンゼン環の芳香属性が消失したキノイド構造であるということとは全く異なっている。そこで、 S_1 の分子内力場、さらには励起エネルギーなどについて計算したところ、従来のキノイド構造とした場合では矛盾のあったこれらの実験結果もよく再現した。以上の結果は近日中に論文に投稿予定である (論文 11)。

【研究成果の発表】

- 1) 天辰、理論化学討論会、仙台、2001年5月。
- 2) Y. Amatatsu, 第17回高分解能分子分光学会、Arnhem (Netherlands), 2001年9月。
- 3) 天辰、分子構造総合討論会、札幌、2001年9月。
- 4) Y. Amatatsu, Chem. Phys. Lett. 344 200-206 (2001). 5) Y. Amatatsu, Chem. Phys. 274 87-98 (2001).
- 6) Y. Amatatsu, J. Compt. Chem. in press. 7) Y. Amatatsu, J. Compt. Chem. in press.
- 8) Y. Amatatsu, submitted. 9) Y. Amatatsu, submitted. 10) Y. Amatatsu and Y. Ohara, in preparation.
- 11) Y. Amatatsu and Y. Hasebe, in preparation.

分 ef4 施
実 72230
許 79200

π 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 π -electron-containing compounds

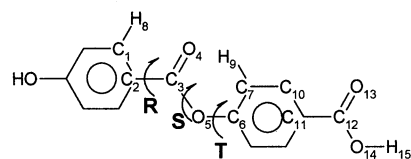
○川内 進(東工大院理工)、今瀬達也(熊本大 SVBL)、西川 丞(東工大院理工)、
牟田 元(東工大)

1. 研究目的・内容

本研究は、 π 電子系化合物の示す多様な性質や反応性を量子化学計算により明らかにし、新しい機能性分子の設計を目指して行ってきた。本報告では代表的液晶高分子である全芳香族ポリエステル、ヒドロキシ安息香酸とヒドロキシナフトエ酸のランダム共重合体がなぜ液晶性を示すのかわかるようにすることを目的として、モデル化合物のエステル結合回りの内部回転ポテンシャルの密度汎関数法による計算を行った結果を述べる。この高分子は、非常に強い二次非線形光学効果(SHG)を示すが可視光領域に吸収を有していない。また、分子量の変化によってネマチック相から極性ネマチック相へ転移するといった特徴を有しており、それらについても研究を継続している。

2. 計算方法

全芳香族ポリエステルのモデル化合物、phenyl benzoateと4-(4'-hydroxyphenylcarbonyloxy)benzoate (HB、右図)について密度汎関数法計算(B3LYP/6-31G*)を行った。計算はGaussian98プログラムを用い、SGI Origin2800上で実行した。



3. 研究成果

エステルには内部回転を考慮すべき結合が3つ(R,S,T)あることが知られているため、それぞれについて構造を緩和させながら内部回転を行い、ポテンシャルエネルギーの変化を調べた。図1に、S結合についての結果を示す。S結合の回転は、トランス体、シス体への異性化を伴うものであるが、シス体の構造は求めることができなかった。図では $\Psi = 110^\circ$ 付近がややフラットになっているが、その点ではトランス体に対する相対エネルギーは7.6 kcal/molであり、以上からHBはほとんどトランス体として存在していると考えられる。一方、R結合の回転障壁はカルボニル基とベンゼン環が直交した点で8.7 kcal/molとなり、安定構造ではカルボニル基とベンゼン環が π 共役して同一平面上にあり回転は押さえられている。しかし、T結合の回転障壁はわずか0.3kcal/molであり、この結合だけが $60^\circ \sim 120^\circ$ 間においてほぼ自由回転していると考えられる。興味深いのは、この結合の回転では分子の直線性が常に保持されるという点である。このため芳香族ポリエステルは剛直棒状形態を維持することができ液晶性を示すと考えられる。また、HBをphenyl benzoateの結果と比べるとOH基とCOOH基の存在は主としてR結合の回転障壁を増加させる働きがあることがわかった。

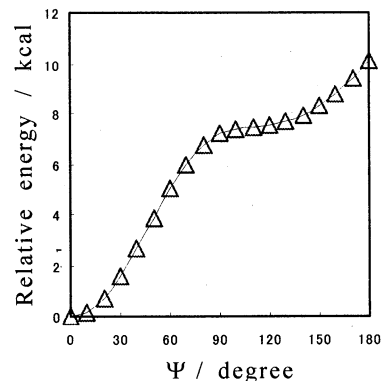


Fig 1. Rotation potential for the S bond of HB

4. 発表・出版実績または予定

・今瀬、川内、渡辺、Macromol. Theory Simul., 10 (2001) 434-440. ・石津、太田、川内、Macromolecules, 35 (2002) 3781-3784. ・胡、川内、佐藤、小見山、渡辺、入江、J. Photochem. Photobiol., 印刷中. ・寺境、森、川内、柿本、Macromolecules, 投稿中.

○武蔵 泰雄 (熊本大学総合情報基盤センター)

1. 研究目的・内容

$cis\text{-RuH}_2(\text{PMe}_3)_4$ は超臨界二酸化炭素 (scCO₂) 中の CO₂の水素化触媒として非常に高い活性を持つことが見出されている (P. G. Jessop, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 344 (1996))。我々は $cis\text{-RuH}_2(\text{PH}_3)_4$ による CO₂水素化触媒反応について DFT 法を用いた理論的研究を行った。gas phase においてその反応は Ru-H 結合への CO₂挿入、及びギ酸アニオンヒドリド錯体 $\text{Ru}(\eta^1\text{-OCOH})(\text{H})(\text{PH}_3)_3$ と H₂ との 6 中心型 TS を経る σ -結合メタセシスで進行することを見出し、律速段階は CO₂ 挿入であることを見出した (Y. Musashi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3867 (2000))。しかし scCO₂の溶媒効果については検討していない。本研究では、scCO₂の触媒反応に対する溶媒効果について誘電体近似 (DPCM 法) を使用し、式 1-4 について DFT 計算を行ない、scCO₂の活性障壁 (E_a) に対する溶媒効果を検討した。

2. 研究方法・計算方法

計算は *Gaussian 98* (Rev. A7) を使用した。超臨界 CO₂の誘電率 (ϵ) は 1.49 を使用し、また比較のため ϵ が 2.0 及び 5.0 の溶液 A および B についても SCRf 計算を行った。基底関数は gas phase の場合と同じである。

3. 研究成果

Fig. 1 に中間体の構造、遷移状態構造 (TS) 及び反応のエネルギー変化を示した。Ru-H 結合に CO₂は、gas phase 中 E_a が 10.3 kcal/mol で挿入する。scCO₂中では CO₂挿入の E_a は 8.3 kcal/mol であり、溶液 A 及び B ではそれぞれ 7.0 及び 4.6 kcal/mol である。その結果、CO₂挿入は極性溶媒によって促進される。5 中心型 TS を経るギ酸還元脱離の E_a は gas phase 中では 17.5 kcal/mol であるが、scCO₂、溶液 A 及び B においては、それぞれ 20.5, 22.3 及び 26.2 kcal/mol の順に増加する。その結果、5 中心型ギ酸還元脱離は極性溶媒では進行しにくい。6 中心型 σ -結合メタセシス反応の前の異性化の gas phase 中の E_a (8.4 kcal/mol) は、すべて溶液中で 9.3, 9.7 及び 10.8 kcal/mol と増加する。一方、6 中心型 σ -結合メタセシス反応の E_a は gas phase 中では 8.2 kcal/mol であるが、scCO₂、溶液 A 及び B においてそれぞれ、6.9, 6.5 および 4.9 kcal/mol と減少する。また異性化の E_a は溶液中の CO₂挿入の E_a よりも大きい。以上の結果より、律速段階は 6 中心型メタセシスの前の異性化反応であり、またそれらの E_a の値から scCO₂が触媒反応の溶媒として最適であることが示された。

発表・出版実績: 武蔵, 榊, *J. Am. Chem. Soc.*, 投稿予定. 武蔵, 榊, 第 48 回有機金属化学討論会, 2001 年 9 月横浜, 武蔵, 榊, 第 88 回触媒化学討論会, 2001 年 10 月別府, 武蔵, 榊, 日本化学会第 79 春季年会, 2001 年 3 月神戸

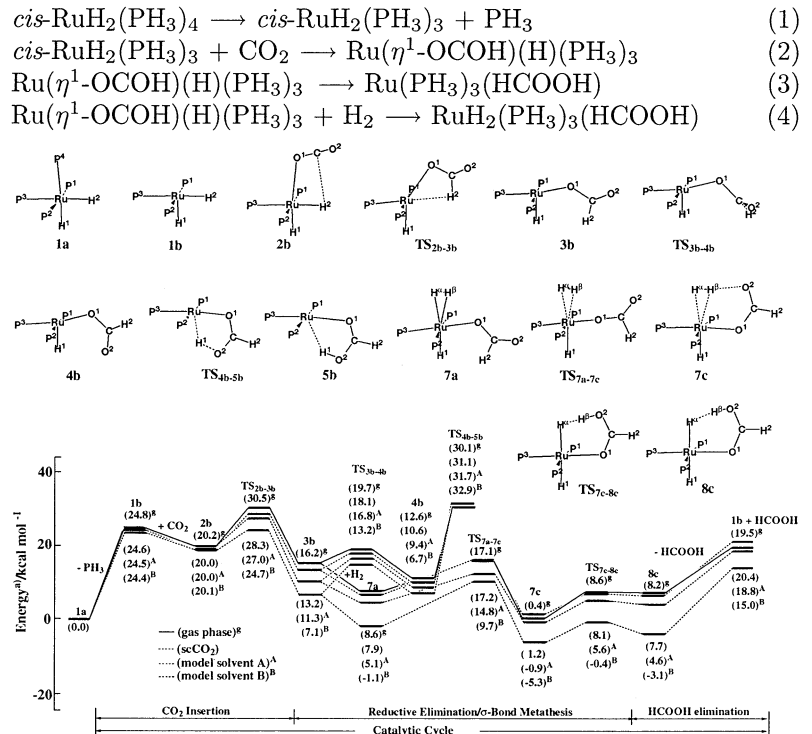


Figure 1. Energy^a) changes in the $\text{RuH}_2(\text{PH}_3)_4$ -catalyzed hydrogenation of CO₂ into formic acid. a) In parentheses are relative energies to the sum of reactants (kcal/mol unit, SCRf(DPCM)-DFT(B3LYP) calculation).

分 ek8 施
実 46496
許 36000

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、田中大一、中村信晶、中川雄介、荒木仁 (横浜国大院工)

1. 研究目的・内容 我々は、 B_2H_6 と PH_3 を原料とし、プラズマおよび、熱CVDにより、リン化ホウ素薄膜の作製を行なっている。本研究では、Si(100)表面への、ホウ素化学種 $BH_x(x=0-2)$ および、リン化学種 $PH_x(x=0-2)$ の吸着過程を非経験的分子軌道法を用いて検討した。

2. 研究方法・計算方法 Si(100)表面は、ダイマー構造を考慮した4層モデルを用いた。この表面第1層を可動とし、ホウ素化学種 $BH_x(x=0-2)$,リン化学種 $PH_x(x=0-2)$ を表面に近づけたときのポテンシャルエネルギー曲面を計算した。見取り図を図1に示す。計算には、非経験的分子軌道法を用い、MP2法により構造最適化にも電子相関を考慮した。基底関数は6-31G**を用いた。プログラムは、Gaussian98を使用した。

3. 研究成果 各化学種がSi(100)表面に近づく際のエネルギー曲面と表面Si-Si間距離の推移を求めた。BとPについて図2、3に示す。Pは、他の化学種より活性化エネルギーが低く、吸着による安定化も大きい。B, BH_2 , PHも活性化エネルギーが低い。

この他に、金属とホウ素から成る新化合物の探索を行ない、安定構造を得た。また、プラズマCVDによるダイヤモンド薄膜作製において基板温度の低減が可能と量子化学的に予測したハロゲン化メタンを原料とするプラズマCVDの実験を行ない、理論予測と対応する結果を得た。

4. 発表・出版実績または予定

佐藤、中村、熊代、秋季応用物理学会2001年9月豊田

佐藤、中川、熊代、秋季応用物理学会2001年9月豊田

佐藤、荒木、中堀、平田、熊代、春季応用物理学会

2002年3月平塚

いずれも論文投稿予定

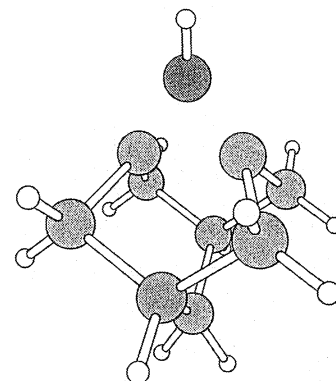


図1 モデルの見取り図

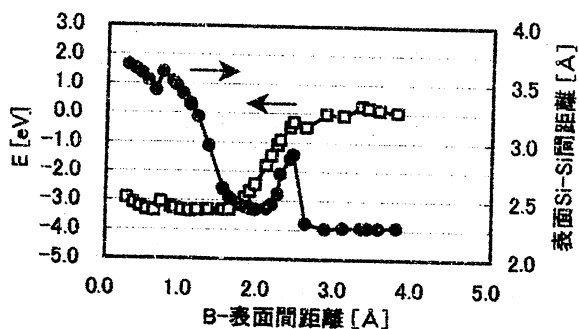


図2 B吸着のエネルギー曲面

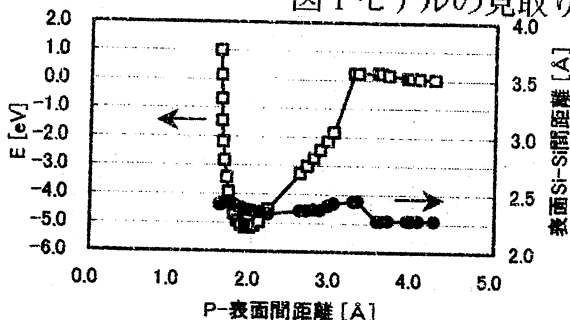


図3 P吸着のエネルギー曲面

分 e12 施
実 48436
許 36000

有機リン化合物の加水分解の反応性に関する理論的研究

Theoretical Study on the Reactivity for Hydrolysis of
Organophosphorus compounds

○岡島 俊哉 (佐賀大文教)

1 研究目的・内容

有機リン化合物は動物に対して猛毒性であり、そのほとんどが中枢神経に作用して神経症状をもたらし、重篤な場合には死に至ることもある。中枢神経系はこのような毒物の遮断に対して抵抗力が極めて弱く、その極微量が作用するだけでも重大な結果をきたす。有機リン化合物の毒性が環境中において軽減される重要な過程の一つに加水分解がある。有機リン化合物の多くは、リン酸エステル結合 ($X=P(YR)_3$, $X, Y=O, S$; $R=$ アルキル

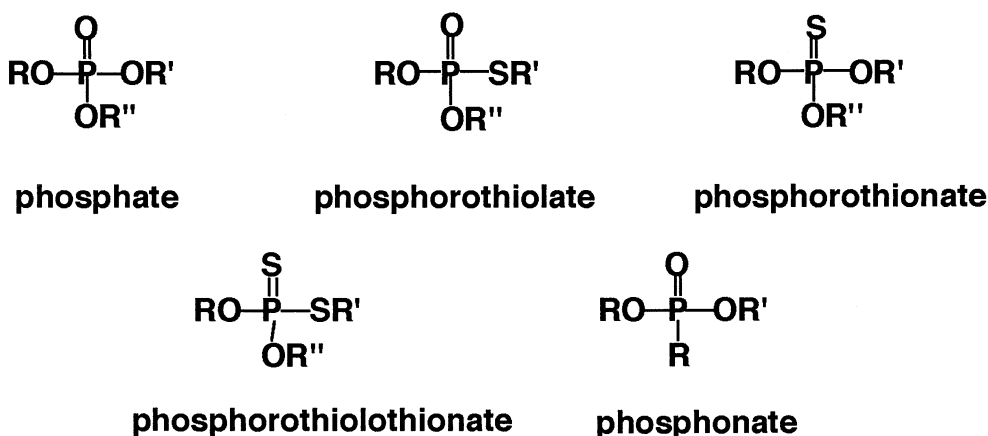


Chart 1

基)を持ち (Chart 1)、このエステル結合が加水分解されていくことにより毒性が変化すると考えられる (Chart 2)。この研究は、リン酸エステル結合が多くの有機リン化合物の共通の骨格として含まれていることに注目し、加水分解というリン酸エステルの最も基本的な反応を通して、その挙動を分子論的に解明する手がかりを得たものである。本研究では、残留性あるいは蓄積性を左右する主要因子が有機リン化合物の水への溶解性や加水分解反応速度であると考え、加水分解反応の律速段階が基質のリン酸エステル結合に水分子が求核付加する段階であると仮定して検討を行った。

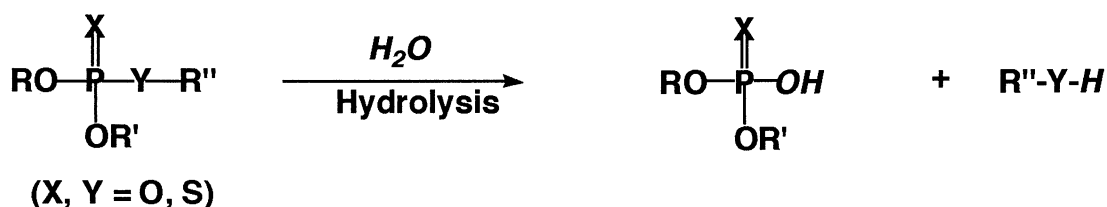


Chart 2

2 研究方法・計算方法

理論計算は GAUSSIAN 98 プログラムを用いて行った。反応系および遷移状態の構造最適化はすべての構造パラメーターについて RHF/3-21G 基底を用いて行った。得られた構造のすべてについて振動解析を行い、その振動モードが P=X 二重結合に水 (H_2O) 分子が付加する求核付加段階に対応するものであることを確

認した。エネルギーは RHF/3-21G 基底により求めた構造を用い、密度汎関数法 (Becke3LYP/6-311+G** レベル) により評価した。求核付加脱離反応は酸、ルイス酸性を有する金属イオンあるいは塩基触媒により加速されるが、環境水中においてはこれら触媒作用を有する分子種の濃度は、加水分解反応の速さに著しく影響するほど高くないと考えられる。したがって今回は触媒作用の影響を受けない (水分子のみによる) 加水分解反応として検討した。

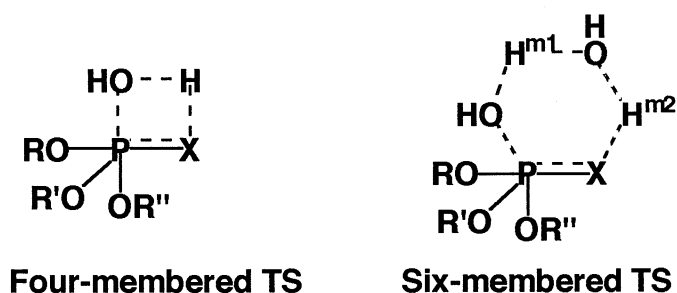


Chart 3

H₂O 分子が求核付加する場合、1 分子および 2 分子が関与する経路が考えられる。H₂O の 1 分子付加においては 4 員環状 TS を経由し、2 分子付加においては 6 員環状 TS となる (Chart 3)。一般に後者の 6 員環状 TS を経由する反応経路の方が ΔE^\ddagger 値が小さく、反応性を検討する目的には適当と考えられるので、本研究では加水分解反応は H₂O 2 分子が関与することにより 6 員環状 TS を経由する求核付加脱離反応として検討した。

3 研究成果

研究結果は以下のようにまとめることができた (Table 1)。

Table 1 Becke3LYP/6-311+G**//RHF/3-21G (Becke3LYP/6-311+G**//Becke3LYP/6-311+G**)レベルを用いて求めた活性化エネルギー (ΔE^\ddagger , kJ/mol)

| | | | | | |
|-------------|------|--------------|------|------|-------------|
| | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 51.8 (66.8) | 56.3 | 83.8 (106.5) | 76.0 | 89.5 | 38.5 (45.6) |

- (1) 全般に P=O 二重結合を有する化合物の方が P=S を含む化合物よりも ΔE^\ddagger が小さい。 ΔE^\ddagger の値は、前者が室温で容易に加水分解を受ける大きさであるのに対して、後者の加水分解速度は比較的遅いことを示唆している。
- (2) 化合物に硫黄 (S) が含まれると ΔE^\ddagger が大きくなる傾向がある。
- (3) リンに電子供与性置換基 (Ph 基) が結合すると ΔE^\ddagger が大きくなる。
- (4) リンに電子求引性置換基 (F) が結合すると ΔE^\ddagger が著しく低下する。

一般に、P=S 二重結合を含む thionate 型化合物は P=O 型よりも安定であると考えられているが、加水分解性についての計算結果はこれを支持している。

4 発表・出版実績または予定

- 岡島 俊哉・前川 薫、環境化学、11, 491-500 (2001).
- T. Okajima and K. Maegawa, *Chem. Res. Toxicol.* in preparation

分 eo6 施

実 78530

許 78400

分子クラスター負イオンの電子構造と反応性

Electronic Structures and Reactivities of Negatively-Charged Molecular Clusters

○永田 敬, 斎藤直哉, 加藤耕嗣, 渡辺一雄 (東大院総合)

1. 研究目的・内容

我々は, (i)分子クラスター負イオンを反応試剤とする新規気相反応の開拓, (ii)分子クラスター負イオンの光解離を利用した単分子溶媒効果の解明を目的として研究を進めている. 本計算プロジェクトでは*ab initio*計算によって, ①二酸化炭素クラスター負イオン(CO_2^-)とアセトアルデヒドとの反応生成物として予想される $[\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CHO}]^-$ の構造, ②電子過剰型ポリハロゲン I_3^- の幾何・電子構造に対する単分子溶媒和の影響を調べた.

2. 研究方法・計算方法

上記の二つのテーマに関して次の方法で*ab initio*計算を行った. ① CH_3CHO 分子面内および分子面に垂直に CO_2^- が配位した初期構造からUHF/6-31Gレベルで構造最適化を行った. 得られた構造を初期構造としてMP2/6-31+G*レベルで再最適化を行った. 最安定構造を用いてCCSD(T)/6-31+G*レベルでの一点計算により垂直電子脱離エネルギー(Vertical Detachment Energy; VDE)を求めた. 計算プログラムにはGAUSSIAN98を用いた. ② I_3^- , $\text{I}_3^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ および $\text{I}_3^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ の構造に関して, I原子にはChristiansenらのEffective Core Potentialと基底関数[4s4p1d1f], 溶媒分子には6-311++Gを基底関数に使い, MP2法による構造最適化を行った. 得られた平衡構造に対して, 励起1重項および3重項への垂直励起エネルギー(Vertical Excitation Energy; VEE)をスピン軌道相互作用を含めないSingle Excited Configuration Interaction計算で求めた. 計算プログラムにはGAUSSIAN98を用いた.

3. 研究成果

3.1. $[\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CHO}]^-$ の構造: イオン-分子会合体 $\text{CO}_2^- \cdot \text{CH}_3\text{CHO}$, および CO_2^- と CH_3CHO 間にC—O結合が形成された分子負イオン $\text{CH}_3\text{CHOCO}_2^-$ に相当する二つの安定構造が得られた. 後者の構造を図1に示す. $\text{CH}_3\text{CHOCO}_2^-$ のC—O結合エネルギーは0.51 eV, CCSD(T)/6-31+G*レベルで得られたVDEは2.18 eVであった. これらの結果から, 既報の CH_3I との反応($\text{S}_\text{N}2$ 反応), アクリロニトリルとの反応(共役 π 電子系への求核付加反応)に加え, $(\text{CO}_2)_n^-$ がO原子の非共有電子対への攻撃によってC—O結合を形成する可能性が示された.

3.2. $\text{I}_3^- \cdot \text{M}$ の電子構造: 光解離実験からは, $\text{I}_3^- \cdot \text{M}$ の平衡構造近傍の電子構造は孤立した I_3^- の電子構造と酷似しているが, 非断熱遷移を含む解離ダイナミクスには両者に大きな相違があることが示唆されている. 今回の計算から, $\text{I}_3^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ および $\text{I}_3^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 中で I_3^- の幾何構造がほぼ保持されていることが確認された(図2). また, SECI法で求めた各平衡構造における $^3\Pi_u \leftarrow ^1\Sigma_g$, $^3\Sigma_u \leftarrow ^1\Sigma_g$ 遷移に対応するVEE値には大きな差は見られず, 実験結果と矛盾しない計算結果が得られた(表1).

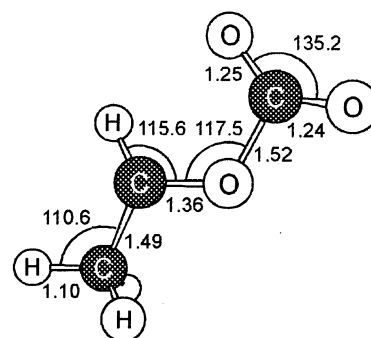


図1. $\text{CH}_3\text{CHOCO}_2^-$ の安定構造. 結合長はÅ, 結合角は°単位.

4. 発表・出版業績または予定

佐伯, 佃, 永田 *Chem. Phys. Lett.* 348 (2001) 461.

斎藤, 藪下, 永田 「凝縮反応系における非平衡非安定ダイナミクスの研究」CRN³シンポジウム, 02年3月岡崎.

斎藤, 永田, 藪下 第18回化学反応討論会, 02年6月新潟.

表1. $^3\Pi_u \leftarrow ^1\Sigma_g$, $^3\Sigma_u \leftarrow ^1\Sigma_g$ 遷移の垂直励起エネルギー(eV)

| | $^3\Pi_u \leftarrow ^1\Sigma_g$ (*) | $^3\Sigma_u \leftarrow ^1\Sigma_g$ |
|---|-------------------------------------|------------------------------------|
| I_3^- | 4.07 | 4.72 |
| $\text{I}_3^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ | 4.06 | 4.58 |
| $\text{I}_3^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ | 4.09 | 4.76 |
| | 4.14 | |

(*) 対称性の低下により $A' \leftarrow A'$, $A'' \leftarrow A'$ 遷移の二つが現れる.

○中川節子(金城学院大学)

1. 研究目的・内容

生体内には一般に、塩素イオンや金属イオンが存在しており、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アミノ酸残基等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。本研究は、生体分子の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いるが、ここでは生体分子モデルとしてメタノールを取り上げ、開発した分極ポテンシャルを用い、塩素イオン、ナトリウムイオンまたはマグネシウムイオン存在下における分極のシミュレーションを行った。

2. 研究方法・計算方法

メタノール分子及び各イオンの分極ポテンシャルの点電荷及び分極率パラメータは、以前導出したものを用いた(Nakagawa, J. Phys. Chem. A 104, 5281-5290(2000))。メタノールのVDWパラメータに関しては、液体の蒸発熱を再現するよう調整したものを用いた。シミュレーションには、鳥居等の開発したMDプログラムを用いた(J. Phys. Chem. B 102, 315-321 (1998))。単位セルあたり、メタノールは216分子、イオンは1分子入っており、周期境界条件を課している。各々298Kで30psのシミュレーションを行った。

3. 研究成果

右上図には、シミュレーションにおけるメタノール分子の誘起双極子モーメントの分布を示した。右下図には、塩素イオンの誘起双極子モーメントの分布を示した。メタノールは0.9Dに20%をこえるピークを示す。イオンが入った場合も同じ位置にピークを示すが、分布は僅かながらNa⁺、Cl⁻、Mg²⁺と低くなっている。Mg²⁺では、1.75D付近に小さいながら第2のピークが認められ、Mg²⁺に配位しているメタノールが強く分極していることがわかる。金属イオンはほとんど分極しないが、Cl⁻は0.9Dに20%をこえるピークを持つ分布を示す。メタノール分子数に比べサンプル数が少なく分布は滑らかではないが、広範囲にわたる分布を示している。

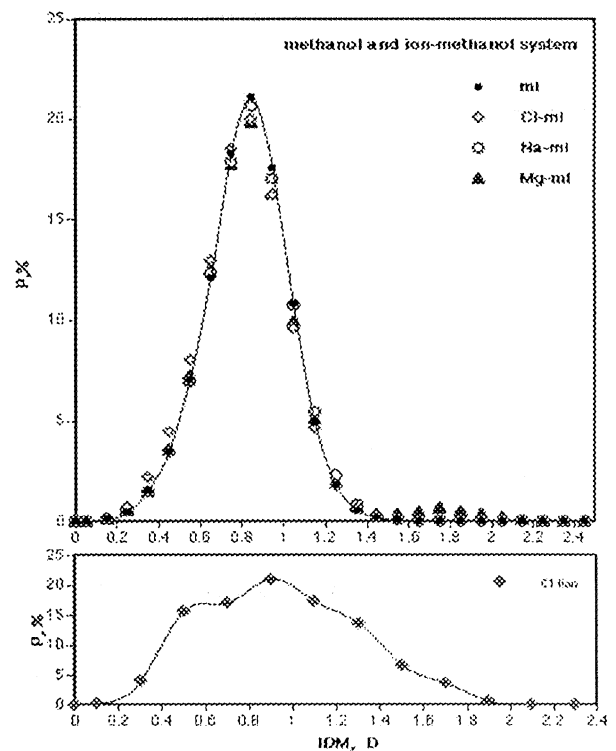


図 メタノールと塩素イオンの誘起双極子の分布

シミュレーションにおいて、分子の分極はかなり大きいと結論できる。正確なシミュレーションを行うには分極ポテンシャルを使う必要があるといえる。

4. 発表・出版実績または予定

1. 中川 理論化学討論会、2001年5月 仙台。
2. 中川 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、2002年3月 岡崎。

分 eu9 施
実 59554
許 60000

単一分子磁石の磁化曲線の解析

Simulation of Magnetization Curves for Some Single-molecule Magnets

○ 中野元裕 (阪大院工)

1. 研究内容・目的

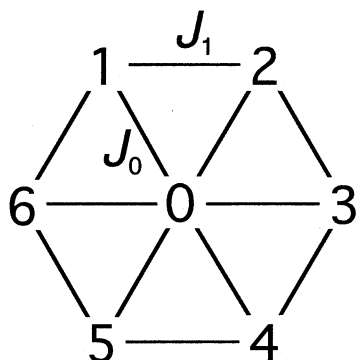
近年になって常磁性の遷移金属多核錯体の中に「単一分子磁石」挙動を示すものが発見され、注目を集めている。単一分子磁石はスピン基底状態が大きな合成スピンをもち、なおかつ高い容易軸型磁気異方性をもつような分子で発現する。そこで、いくつかの常磁性多核錯体の磁気特性を評価し、単一分子磁石の可能性を確認するためにシミュレーションを行った。

2. 研究方法・計算方法

常磁性遷移金属多核錯体のスピンハミルトニアンをフルマトリックス対角化で解き、ガウス求積によって粉末平均操作を施すことによって磁化曲線を計算した。実施計画の段階では MPI による並列化コードの開発を予定していたが、そこまではプロジェクトを進行できなかった。測定結果からモデルパラメーターを抽出するためにはダウンヒル・シンプレックス法による非線型最小二乗計算を行った。

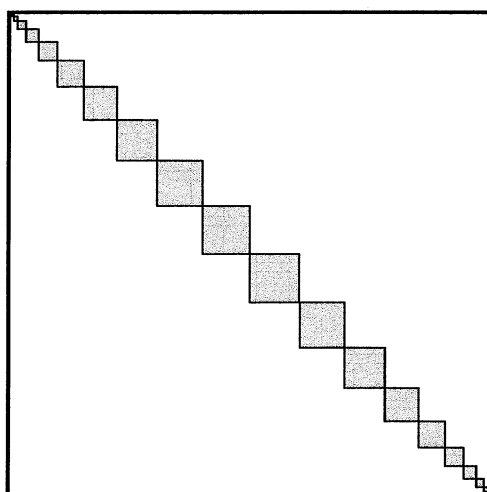
3. 研究結果

大塩ら (筑波大) の合成した鉄7核錯体は、車輪のハブの位置に Fe^{3+} ($S=5/2$) をもち、リムに位置する六つの Fe^{2+} ($S=2$) とスポークを通して相互作用している分子構造で、スポーク部分の強い強磁性的相互作用のため $S=29/2$ という大きな基底スピンをもつ物質である。基底状態に限れば 30×30 の行列の対角化なので容易に解けるのだが、全てのスピン状態を考慮すると行列のサイズは 93750×93750 となりなかなか大変である。そこで、低温部分と高温部分を別々に取扱い、低温部分の磁化の解析に当たっては基底スピン空間のみを考慮することで異方性の評価を目的とし、高温部分は異方性による非対角項を無視してブロック対角化することにより分子内交換相互作用の評価を目指した。この後者の計算では、最大ブロックサイズは 9381×9381 に抑えられ、VPP5000 上では対角化1回を2時間程度で行うことができた。パラメーター数3個のモデルハミルトニアンを使って最適化ループを20回程 (CPU タイムで約100時間) まわすことによって、20 K 以上の磁化率をうまく再現する交換相互作用定数を決定できた。



4. 発表・出版実績または予定

現在のところ未定。



分 ca4 施
実 1424677
許 2398000

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、武田 正樹、目次 正一（京大）

1. 研究目的・内容

蛋白質は複雑な分子機械である。この機能を分子構造、特に立体構造に基づいて理解することは、自然科学におけるもっとも中心的な課題の一つである。本プロジェクトでは本年度、分子シミュレーションを利用して非干渉性中性子非弾性散乱スペクトルの計算を行った。

分子シミュレーションと中性子散乱は、蛋白質立体構造のダイナミクスを原子レベルで研究することを可能にする。蛋白質の立体構造を決定するための方法として代表的なものはX線結晶解析である。X線結晶解析は優れた方法であるが、水素の位置を決定することや時間発展を観測することは難しい。中性子を用いると弾性散乱から水素を含めた原子座標を決定することが可能であり、非弾性散乱・準弾性散乱からダイナミクスの情報を得ることができる。

分子シミュレーションは、原子間の相互作用を「分子力場」と呼ばれるあらかじめ求められた立体構造エネルギーに基づいて評価し、シミュレーションをおこなってコンピュータ上で分子の振る舞いを再現する方法である。近年、シミュレーション法の改良と分子力場の改良によってより精密なシミュレーションが可能になってきた。コンピュータの計算能力の向上によってより大規模な計算がおこなわれるようになってきた。分子シミュレーションの代表的な方法である分子動力学法を用いると、分子を構成する原子座標の時間発展を記述することができる。

このように分子シミュレーションと中性子散乱はどちらも原子レベルでの蛋白質立体構造のダイナミクスを明らかにするための重要な手法であり、双方から得られる情報を総合的に解釈することで蛋白質ダイナミクスの解明が更に促進されると期待される。

2. 研究方法・計算方法

蛋白質 SNase (pdb code: 1stn)について、分子シミュレーションプログラム PRESTO を用いて基準振動解析と分子動力学シミュレーションを行い、その結果をもちいて非干渉性中性子非弾性散乱スペクトルを計算した。

現実の蛋白質には基準振動では表せない非調和的なダイナミクスがあり、これは基準振動のモデルでは表せない。そこで我々は以下の5種類をスペクトル計算のモデルに用いて、非調和性が蛋白質のダイナミクスの特徴としてどのようにスペクトルに表れてくるかを解析した。

- 基準振動モデル
- Langevin 振動子モデル
- 基準振動 + 拡散モデル
- Langevin 振動子+ 拡散モデル

- 分子動力学モデル

また分子力場は AMBER99 を用いた。

3. 研究成果

分子動力学シミュレーションでは、基準振動解析では表せないエネルギー面の非調和性を取り入れることができる。基準振動解析ではエネルギー曲面をパラボラとみなしたが、分子動力学ではニュートンの運動方程式を逐次的に解いていくことでエネルギー面の非調和性を含めた計算が可能である。図 1 には基準振動によるスペクトルと分子動力学によるものを示した。非調和性を考慮しても高振動領域でのスペクトルの概形は変わらないが、低振動領域では非調和性により形状が変化する。具体的には 7cm^{-1} 付近に見えていたピークより低い位置にもスペクトル強度が観測されている。

このように分子動力学をもちいると非調和性の効果を取り入れることができるが、その非調和性の原因は明らかにならない。そこで第 2 番目のモデルとして溶媒効果を考え、エネルギー面はパラボラだが時間発展を Langevin 振動子として記述した。すなわち振動子は摩擦係数 γ によって影響を受ける。つまり、 γ は溶媒効果の強さを表すパラメータである。これまでの研究から低振動領域の振動モードが受ける実効的な摩擦係数を分子動力学から計算すると、ほぼどのモードも同じ程度の大きさの摩擦を受けることがあきらかになっている。

ひとつの振動子を考えた場合、摩擦係数 p を変化させていくとスペクトルは図 2 のように変化する。もともと基準振動数の位置に現れていたピークは次第に強度を失い、代わりに 0 の位置にピークが現れてくる。このような影響を蛋白質すべての振動子について考慮するとスペクトルの変化は図 3 のようになる。このように溶媒の効果は低振動領域で顕著となる。

図 2. 1 つの Langevin 振動子による散乱スペクトル。摩擦係数 γ を変化させてプロットしたもの。

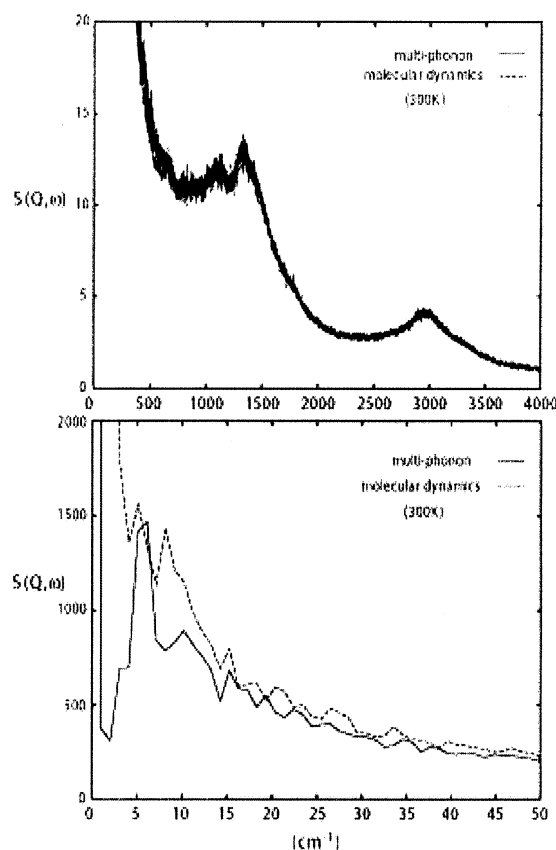
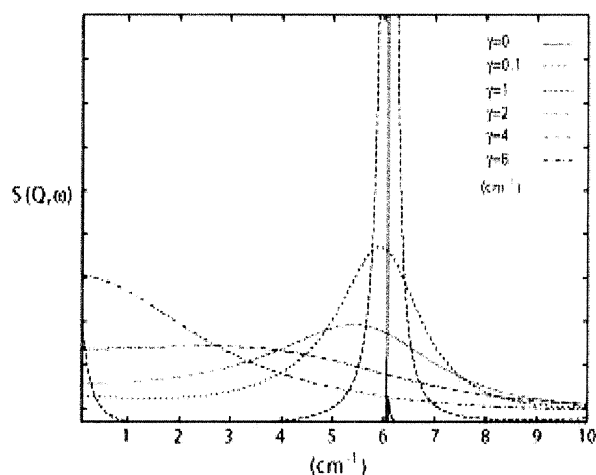


図 1. 300 K における SNase の非干渉性非弾性散乱スペクトル。実線 (基準振動)、破線 (分子動力学)。上 (全体図)、下 (低振動領域)。



最後のモデルでは、更にエネルギー面の極小性を考慮している。ひとつの自由度は振動（調和振動あるいは Langevin 振動）と拡散を交互にすると考える。振動状態と拡散状態からはそれぞれある確率で別の状態に移ると考える。これらにダイナミクスを記述するパラメータは振動状態での平均滞在時間 τ_0 ・拡散状態での平均滞在時間 τ_1 ・拡散係数 D である。ここでは低振動モード 100 個がこのような 2 状態をもつとし、それぞれのモードでの 3 つのパラメータ (τ_0 τ_1 ・拡散状態での平均滞在時間 D) は同じとした。

図 4 の上下を比較すると明らかなように、Langevin 振動子ではこのピークが消えるのに対し、基準振動の場合には微細構造が見える。つまり Langevin 的な溶媒効果の有無は図 4 で示したような高解像度のスペクトルでは可能である。拡散による効果は 0 点付近のローレンツ型ピークに現れてくる。拡散係数 D は分子の大きさによってほぼ決まっているから、 τ_0 と τ_1 がシステムの振る舞いを決めていることになる。

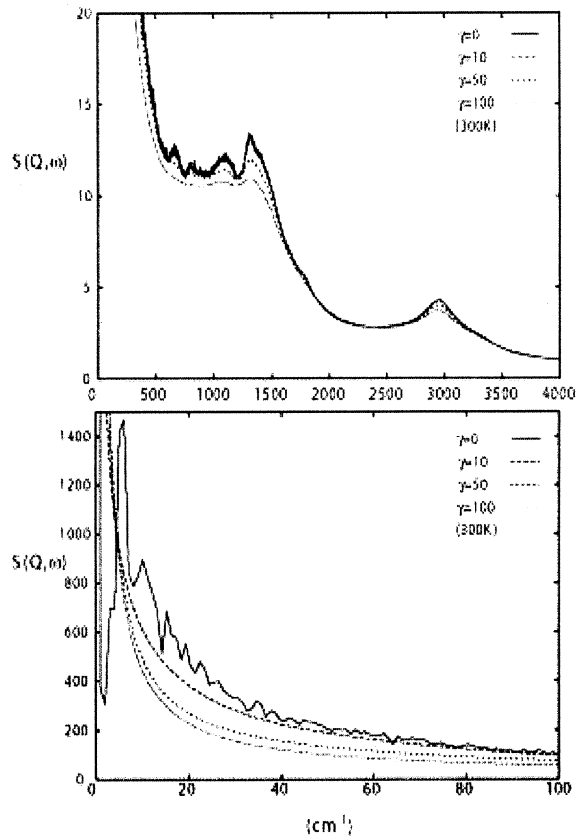
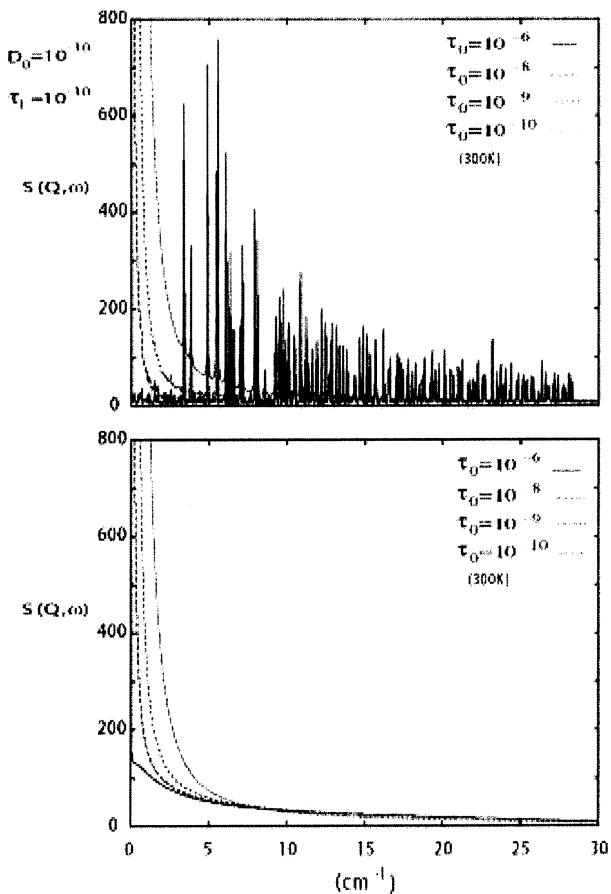


図 3. Langevin 振動子モデルによる SNase の非干渉性非弾性散乱スペクトル。摩擦係数 γ を変化させてプロットしたもの。

図 4. 2 状態モデルから求めた散乱スペクトル。上 (基準振動+拡散モデル)、下 (Langevin 振動+拡散モデル)。

これらの計算はまだ試行的なレベルに過ぎないが、これらのモデル計算によって、蛋白質にどのようなダイナミクスがあれば、どのように中性子散乱スペクトルに反映するかというある程度の指標にはなっていると考えている。実験の解像度の現状を考えると、まだ詳細な情報を実験データから抽出するのは難しいかもしれない。しかし、今後これらの計算によって詳細なダイナミクスの情報を得るためにどのような解像度の実験が必要かという点についてなんらかの情報を与えることができると考えている。

計算によるスペクトルは一見どのような構造ダイナミクスと対応しているのかがわかりにくいですが、実は各モードはそれぞれが蛋白質の特定の構造変化に対応している。どのようなモードがどのようなダイナミクスをおこなっているかが実際に実験データから明らかになれば、分子シミュレーションと組み合わせることで具体的な原子の動きとの対応付けが可能である。このように分子シミュレーションと中性子散乱は相補的な関係にあり、中性子散乱スペクトルの解析によって、蛋白質の機能に関わるダイナミクスの解明が今後進んでいくことが多いに期待される。

4. 発表・出版実績または予定

北尾彰朗 統計数理 第 48 巻第 1 号 43-56(2001)

北尾彰朗 波紋 第 12 巻第 2 号 80-83(2002)

Y. Joti, M. Nakasako, A. Kidera and N. Go, *Acta Crystallogra. D* (revised)

分 ca8 施
 実 220473
 許 238800

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、秋野洋佑、上田洋輔(法政大工)、
 安田秀雄(名古屋大教養)、尾崎芳明(名古屋工大工)、近藤敦史(法政大工)

1. 研究目的・内容

過飽和蒸気相からは様々なサイズの核が生成する。生成した核はある臨界サイズを境にして、その後成長して液滴となるか消滅するかが決定する。この臨界核サイズとそのときの自由エネルギーが、液滴の成長速度に大きな寄与をしている。

我々はこの均質核生成について、モンテカルロ(MC)法を用いた簡単なモデルを提案し計算を行った。 N 粒子からなる系を、全てが結合しひとつのクラスターを成す「クラスター系」と、結合をつくらずバラバラな気相である「モノマー系」の両極端に分け、両者のエネルギー差を計算することを試みた。

系のエネルギーは、ヘルムホルツ自由エネルギーの相互作用項

$$A^e = U^e - TS^e \quad (1)$$

として扱う。右辺のエントロピー(の相互作用項) S^e は、相互作用エネルギー U^e の温度微分から得られる熱容量を用い、これを熱力学的積分することにより求めた。

このモデルが均質核生成の自由エネルギーについて有効であることは以前にも報告している。今回、我々は自由エネルギーの粒子数・温度依存を状態方程式の形にまとめた。

2. 計算方法

系は Lennard-Jones(LJ)粒子を扱い、長さエネルギーの単位に LJ パラメータ σ 、 ϵ を用いた。基本セルは立方体で、三次元周期境界条件を適用した。系は 2~80 個の粒子からなり、キャリアガス粒子は含めていない。粒子あたりの体積は $43.2\sigma^3$ の一定値とした。相互作用のカットオフ距離はセル幅の半分とし、長距離補正を加えている。計算した温度範囲は $0.01 \sim 1.00\epsilon/k$ (k は Boltzmann 定数)である。

クラスター系とモノマー系を別々に計算するため、我々は相転移系、クラスター系、モノマー系の 3 種類の計算をそれぞれの粒子数に対して行った。まず、低温で安定したクラスターを作り、これを通常の MC 計算で $1.00\epsilon/k$ まで加熱することで相転移系を得た。次に、安定クラスターから、クラスターの分解を禁じるような構造制限を課して加熱し、高温まで過熱クラスターを保つクラスター系を計算した。最後に、 $1.00\epsilon/k$ の気相から粒子の結合を禁じた冷却を行い、過冷却モノマー系を得た。クラスター系とモノマー系は相転移系の計算によって関連づけ、両者の自由エネルギーから

$$\Delta A = A^e_{cluster} - A^e_{monomer} \quad (2)$$

と核生成エネルギーを求めた。

状態方程式は、(1)式の U^e と S^e を、クラスター系については粒子数・温度依存、モノマー系は温度依存が殆ど無いので粒子数のみ依存の関数として近似した：

$$\begin{aligned} \frac{U^e_{cluster}}{NT} &= \sum_m \sum_n \left\{ a_{nm} N^m \left(\frac{1}{T} \right)^n \right\}, & \frac{S^e_{cluster}}{N} &= \sum_p \sum_q \{ b_{pq} N^p T^q \}, \\ (m &= -2, -1, 0, 1; n = -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5) & (p &= -2, -1, 0; q = -6, -5, -4, -3, -2, -1, 0, 1) \\ \frac{U^e_{monomer}}{N} &= \sum_{m'} \{ d_{m'} N^{m'} \}, \quad (m' = -2, -1, 0) & \frac{S^e_{monomer}}{N} &= \sum_{p'} \{ \beta_{p'} N^{p'} \}. \quad (p' = -2, -1, 0) \end{aligned} \quad (3)$$

クラスター相の相互作用エネルギーについては、近似精度の目的から高温展開とし、それぞれべき乗の和の関数として近似を行った。近似には修正グラム-シュミット法による最少自乗法を用いた。

図1～3は最小自乗近似の結果である。実線で描かれた状態方程式は、MC計算の結果をよく反映している。図3は式(1)、(2)より得られた核生成エネルギーの粒子数依存である。図示した温度 $0.67\epsilon/k$ においては、臨界核サイズは $N=40$ と得られ、これは以前の分子動力学計算による結果とよく一致している。

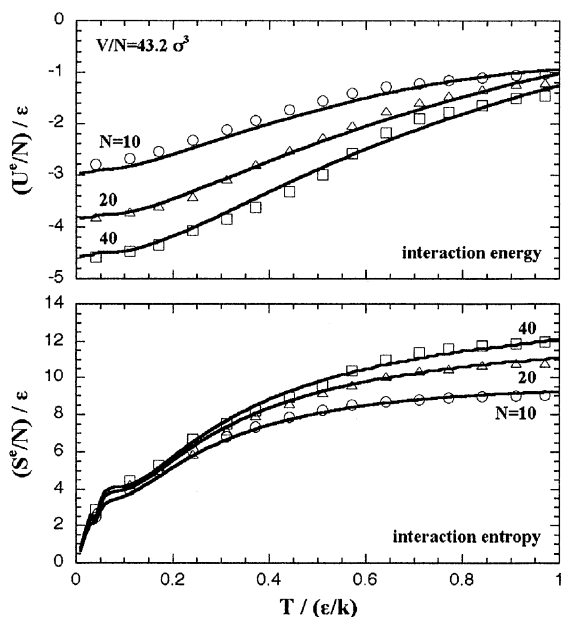


図1. クラスタ系の近似結果

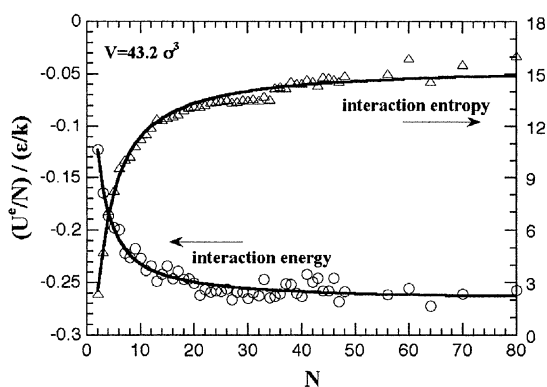


図2. モノマー相の近似結果

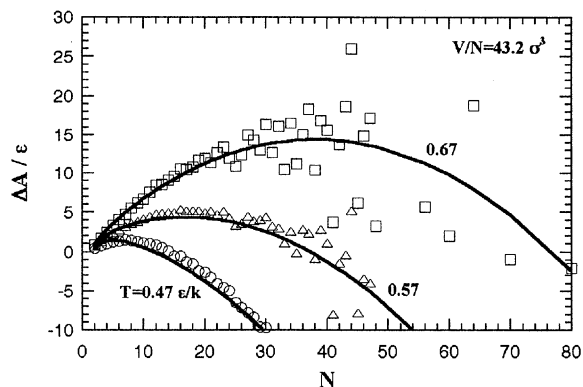


図3. 核生成エネルギーの粒子数依存

4. 発表・出版実績

- Y. Kataoka, *Journal of Molecular Liquids*, 90, 35-43 (2001);
 Y. Kataoka and Y. Yamada, *Fluid Phase Equilibria*, 194-197, 207-217 (2002);
 近藤敦史, 片岡洋右, 2001 計算化学討論会, 1P11 (2001年6月);
 山田祐理, 片岡洋右, 2001 計算化学討論会, 2P18 (2001年6月);
 片岡洋右, 溶液化学シンポジウム, 3O17 (2001年9月);
 片岡洋右, 第15回分子シミュレーション討論会, 132S (2001年12月);
 山田祐理, 片岡洋右, 第15回分子シミュレーション討論会, 117P (2001年12月);
 上田洋輔, 片岡洋右, 第15回分子シミュレーション討論会, 213P (2001年12月);
 秋野洋佑, 片岡洋右, 第15回分子シミュレーション討論会, 214P (2001年12月);
 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, 15, 31-34 (2002年3月);
 秋野洋佑, 片岡洋右, 法政大学計算科学研究センター研究報告, 15, 25-29 (2002年3月)

分 cb1 施
実 433244
許 432400

分子内および分子間電荷移動の分子軌道法による研究

Molecular Orbital Studies on Intra and Inter Molecular Charge Transfer Systems

○ 田仲 二郎 田仲 智津子 (神奈川大 理)

1. 研究目的・内容

分子内および分子間電子移動過程を、分子軌道計算により研究した。基底状態での分子内電子移動は、分子構造の変化により電子移動した構造が安定になるときに起こる。そこで反応の各段階での最適化構造を計算して、それに基づいて、電子移動をしらべ、引き続いておこる励起状態の生成過程を研究した。このような過程の実例として、化学発光過程の一つとして知られている分子内 CIEL 発光(Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence)が起こる、3-(m-hydroxyphenyl)-1,2-dioxetane の hydroxyl anion および 3-(p-hydroxyphenyl)-1,2-dioxetane の hydroxyl anion について、比較研究した。

さらに分子間電子移動の関係する重要な過程としては、絶縁物のドーピングによる、金属転移の問題がある。銅酸化物超伝導体はその典型的な例である。銅酸化物超伝導体では、母体の絶縁物の結晶をドーピングすると、CuO₂ 層にホールが導入され、これが引き金になって、金属状態および超伝導状態が出現する。そこで銅酸化物のモデルとして、二次元の CuO₂ 平面をもつモデルクラスターについて、研究した。

2. 研究方法・計算方法

Gaussian 98 プログラムにより上記の 2 種のジオキセタン誘導体 について、UB3LYP 法による反応経路計算(IRC) と、MCSCF 法による励起状態の計算を行った。また銅クラスターの計算では、UB3LYP 法により金属状態を表現する HOMO の分子軌道を計算し、その際もっとも簡単な CI 計算である mix 法により、HOMO, LUMO の相互作用を計算して、電子相関の影響を研究した。

3. 研究成果

3-(m-hydroxyphenyl)-1,2-dioxetane は、水酸基の解離にともなって、強い化学発光を示す。この化合物の m-hydroxybenzaldehyde anion と formaldehyde への分解、および 3-(p-hydroxyphenyl)-1,2-dioxetane の p-hydroxybenzaldehyde anion と formaldehyde への分解反応を IRC 法により比較研究した。そこで得られた potential curve の上の主要な点で一重項励起状態を、MCSCF 法で計算した結果、meta に hydroxyl 基をもつ化合物では基底状態と励起状態の potential curve が、接触する点を見出した。これによりこの分子で化学発光が容易に起こることが説明できた。これに対して、3-(p-hydroxyphenyl)-1,2-dioxetane では、基底状態と一重項励起状態の potential curve の間にエネルギー差があり、化学発光効率が低くなることが分かった。

すなわち 3-(m-hydroxyphenyl)-1,2-dioxetane では hydroxyl 基が解離した反応の初期において、benzene 環の π 電子と dioxetane 環の C-C 結合の方向が平行になって、電子移動に好都合な配置になってから、 π 電子が移動して dioxetane ring の O-O 結合が開裂し、引き続いて C-C 結合が伸び初めて hydroxybenzaldehyde anion group 上に分子内電子移動励起状態ができる。

分子内電子移動化学発光について、Adam は、m-hydroxyphenyl anion group から、1,2-dioxetane 環の端の O 原子へ、full electron transfer が起こって、次に back electron transfer (BET) mechanism で、近い側の O 原子に電子が戻って励起状態になると説明している。この計算では電荷密度の変化は確かにこの方向に起こるが、定量的には 1 個の電子が移動するほどではない。化学構造式でこの電子移動を表すには、スピン状態の変化も含めた、direct mechanism の方がよい。[1]

また m-hydroxybenzaldehyde anion の吸収スペクトルと蛍光スペクトルについて、MCSCF 計算で、大きな Stokes shift が起こることも含めて、実測値とよく一致する結果が得られた。

2. 銅酸化物超伝導体のモデルクラスターの計算では、一次元系で金属状態の出現条件をしらべてきた。これに続いて二次元のクラスターについて、計算を始めた。ドーピングにより、金属状態ができる時の HOMO の波動関数は、Cu の $3dx^2-y^2$ 軌道と O の $2p\pi$ 軌道が関係し、それらの軌道間の相互作用が重要なことが判明した。これらの事実と超伝導出現のメカニズムについて、研究を進めている。

特に最近 Davis ら [2] が、STM の実験で、超伝導状態でクラスター構造が出現していることを発見したので、これまでのモデル計算が十分に有用であると考えて、大きなクラスターについて研究を続行している。

[1] 松本 他 Tetrahedron Letters, 43, (2002)

[2] K. M. Lang et al. Nature, 415, 412 (2002)

4. 発表および発表予定

田仲、田仲、松本 生物発光化学発光研究会 2001年 6月 横浜

田仲 International Symposium on Artificial and Natural Nanostructures December 2002
Rome

発表予定

田仲、田仲、松本 投稿予定 Ypar

田仲 20th International Conference on Low Temperature Physics, August 2002,
Hiroshima

分 cc0 施
実 276395
許 274800

有機金属化合物の反応における溶媒、添加物効果の理論的研究

Theoretical Studies on the effects of solvents and
additives on the reaction of organometallic compounds

○ 藤本 博 (京大工)、 大本清之 (京大工)、 高橋克佳 (京大工)、 松井祐樹 (京大工)、
日置泰典 (京大工)、 小森谷美月 (京大工)

1. 研究目的・内容

本研究では、種々の有機化合物の反応において、溶媒、金属元素を有する触媒等の化学種の存在によって反応の選択性等がどのように影響されるかを調べることを目的とした理論計算を行った。さらに、軌道解析を行うことにより反応経路を制御する因子とその機作について考察した。

2. 研究方法・計算方法

理論計算においては各種反応の遷移状態を非経験的分子軌道計算により求め、どの道筋がもっとも有利であるかを定めた。さらに、軌道解析によりなぜある経路が他の経路より有利になるかを考察した。遷移状態構造の決定には Gaussian 98 プログラムを利用し、軌道解析には本研究者が開発したプログラムを使用した。

3. 研究成果

a) アルデヒドやケトンの還元反応として有機化学的に重要なアルミニウムアルコキシドを触媒とする Meerwein-Ponndorf-Verley 反応について理論計算を実施した。従来はアルミニウムイソプロポキシド触媒が単量体として作用すると考えられていたため、Al 原子上の置換基をより電子求引性にするることにより、Al 中心のルイス酸性を向上させる試みが行われてきている。本研究の結果、アルミニウム化合物は二量化する傾向を有し、単量体として存在させるためには OPPh_3 や HMPA などの強い塩基を加えて Al-O 結合を切断する必要があること、これにより Al 上の正電荷が著しく減少してルイス酸性が低下するために反応は進みにくくなることが示された。以上の結果を総合的に判断して、アルミニウムイソプロポキシド触媒を設計する際にもっとも重要なことは、二量体構造である Al_2O_2 核を形成させる点にあることが明らかになった。

b) 二つのルイス酸部位をもつ有機二亜鉛種が 1, 2-ジケトンの [2 + 1] 付加環化反応において示す作用について、その機構とテトラヒドロフランの溶媒効果の二つの観点から解析を行った。face-to-face 型の錯体を初期構造とする反応経路と chelation 型錯体から始まる反応経路を考え、どちらの反応経路が有利であるかはジケトンのカルボニル炭素上の置換基によってきまることが、シクロプロパン環を形成する段階では前者の経路が有利であり収率もよくなること、テトラヒドロフランが亜鉛に配位することにより両経路とも安定化されるが、とくに face-to-face 錯体から出発する経路の安定化がより顕著になることなどを明らかにした。

c) 近年、中性ルイス塩基である DMF や HMPA を加えることによって有機ケイ素化合物の反応が促進されることが知られている。本研究では、トリクロロシランによるベンズアルデヒドの還元が DMF を溶媒として用いた場合には容易に進行するが、アセトニトリル、ジクロロメタン、ベンゼンを溶媒に用いた場合にはまったく進行しないという実験事実注目し、非経験的分子軌道計算および相互作用フロンティア軌道理論を用いて解析した。その結果、DMF が配位することによりアルデヒドからケイ素中心を含む錯体への電子の非局在化は弱められるが、逆供与は強くなること、2 分子の DMF が配位する場合にはケイ素化合物とアルデヒド間の静電相互作用が増大し、同時に反応の進行に伴う両化合物の変形に由来する不安定化が大幅に減少することなどが示された。

d) イオウ化合物/Au(111) 単層膜における結合生成の機構を明らかにするために、42 個の Au 原子からなる金属クラスターとメタンチオレートイオン SCH_3^- との相互作用について、相互作用フロンティア軌道を用いて解析した。このような大きな系でも相互作用は局所的であり、配位構造の優位性は *3-fold hollow (fcc and hcp) > bridge > on-top* であった。*3-fold hollow* モデルでは相互作用が局所的に高い対称性を有し π 型の軌道相互作用が重要であるが、*on-top* および *bridge* モデルでは多中心の軌道相互作用により SCH_3^- が *bent* した構造をとることが明らかになった。本研究により、相互作用フロンティア軌道の方法が表面等の大きな系における化学相互作用を解析するうえで有用であることが示された。

e) うえに述べた反応例に示されるように、化学反応を制御するうえで有機金属化合物がどのような機構で反応中心の電子供与性あるいは電子受容性を変えるかを知ることが重要である。そこで、反応中心の電子受容性、すなわちルイス酸性の強弱あるいは酸としての硬軟の概念を相互作用フロンティア軌道を基礎にした射影反応軌道の枠組みの中で定義し、ハロゲン化ガリウムのルイス酸性をハロゲン化ホウ素化合物のルイス酸性と対比させながら詳細に検討した。ハロゲン化ホウ素では BF_3 の F を Cl で置き換えるほどルイス酸性が強くなるが、ハロゲン化ガリウムは逆の傾向を示すことが知られている。解析を行った結果、金属中心のルイス酸性は塩基と相互作用する金属中心上にひろがる空反応軌道の局在化度と反応中心の分極しにくさを表す反応中心の化学的硬さの二つの量によって定義され、数量化できることが示された。これらの量を用いてハロゲン化ガリウムとハロゲン化ホウ素化合物においてハロゲン置換の効果が逆になる理由を明らかにした。

f) Diels-Alder 反応における *exo-endo* 選択性の根拠とされてきた副次的軌道相互作用について摂動論と相互作用フロンティア軌道を用いて考察し、その考えには現実性のないことを明らかにした。

4. 発表・出版実績または予定

| | |
|----------------------|-----------------------|
| 小川、大和田、藤本 | 日本化学会年会、2002 年 3 月東京 |
| 小川、藤本 | Tetrahedron Lett. 印刷中 |
| 小川、藤本 | Inorg. Chem. 印刷中 |
| 立花、吉澤、小川、藤本、Hoffmann | J. Phys. Chem. B 印刷中 |
| 小川、今出、大本、大和田、藤本 | 投稿予定 |

(千葉大学大学院薬学研究院) ○星野忠次、畑晶之、大森紀人、平野秀典、藤井康之

1. 及び 2. 研究目的と方法

蛋白質や酵素の高次構造が生み出す分子間相互作用は、特定の化学反応を誘起し、この化学反応の連鎖が生命活動の根幹になっている。従って、蛋白質の持つ特定の高次構造によってもたらされる化学素反応と、その素反応間の連鎖関係とを明確に掌握して行くことが、これからの分子生物学の主要な研究課題の一つであり、これを本プロジェクトの目的としている。本年度は、(a)バクテリオロドプシン、(b)ミオシン、(c) β -ラクタマーゼ等の蛋白質について、その機能発現機構について理論的解析を行った。計算には、ab initio MO 法、DFT 法、半経験的 MO 法、分子動力学法を用い、分子研ライブラリープログラム Gaussian98 等を利用している。

3. 研究成果

(1) バクテリオロドプシンのプロトン輸送機構

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 α -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。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。バクテリオロドプシンのプロトンの移動機構における水分子の関与を調べるために、基底関数系に 6-31G** を用いた ab initio DFT 計算を実行した。計算モデルとして、プロトンの授受を行なう Asp85、シッフ塩基、ならびに Asp96 に加えて Thr46 と Thr89 を取り込み、さらに最大六個までの水分子を含む反応系を構築した。計算の結果、M 中間体として、三つの安定構造が見つかり、実験的にも示唆されていた M1、M2、M3 の三種類の間接体の存在が確認できた。また、L、M1、M2、M3、N の各構造体に相当する構造にて、振動計算を行なった結果、実験的に得られる IR スペクトルの特徴を良く再現することも出来た。

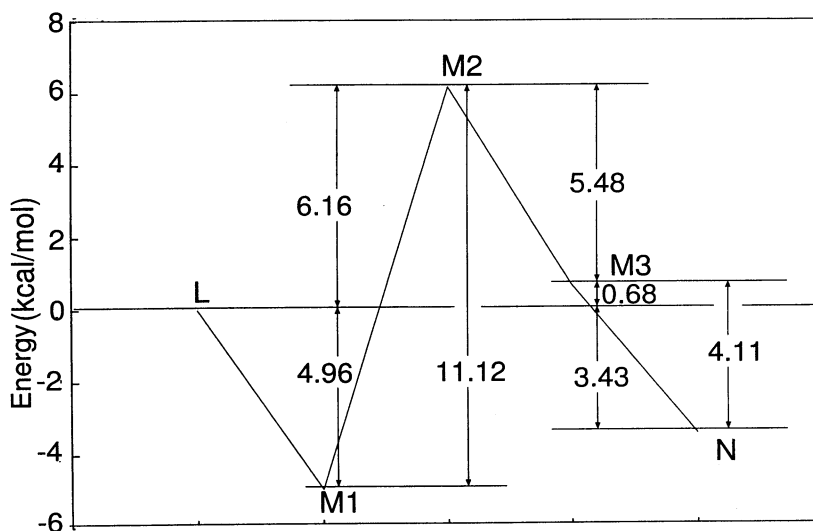


図 1 : プロトン輸送反応に伴うポテンシャルエネルギーダイヤグラム。

以上の結果から、プロトンの移動は次のように起こると推測される。まず、シッフ塩基から Asp85 にプロトンが移動し L 中間体から M1 中間体へと遷移する。Asp96 とシッフ塩基の間で水素結合連鎖を構成していた水分子の一つが失われ、失われた水分子は Thr46 と水素結合をし、M2 中間体となる。次に、Thr89 から一個の水分子が Asp85 とシッフ塩基の間に供給され、M2 中間体から M3 中間体へと遷移する。最後に、Asp96 からシッフ塩基へとプロトンが移動して、M3 中間体から N 中間体へと遷移する。

(2)ミオシンの ATP 加水分解と構造変化

ミオシンは ATP 加水分解能を持つモータータンパク質である。ミオシンは ATP の加水分解を通してその構造を変化させ、アクチンフィラメントと相互作用しながら筋収縮を起こすと考えられている。我々は既に、量子化学的手法によりミオシンによる ATP の加水分解機構は明らかにしている。しかし ATP の加水分解とミオシンの構造変化との関連性は明らかにされていない。本研究ではミオシンの加水分解と cleft の開閉との関係を明らかにするために分子動力学計算を遂行した。

量子化学計算によって得られた加水分解の初期状態(ATP)と最終状態(ADP・Pi)の構造を、cleft の開いたミオシンの X 線結晶解析構造(ATP アナログ結合時の構造 (PDB code : 1MMG))、及び cleft の閉じたミオシンの X 線結晶解析構造(ATP 加水分解遷移状態アナログ結合時の構造 (PDB code:1VOM))の活性部位にはめ込むことで、4 種類のモデルを構築した。これらの複合体の周囲に溶媒である水分子(TIP3P model)を約 20000 個発生させ、温度 300K で 1ns の分子動力学(MD)計算を行なった。次に、cleft close myosin-ATP 複合体のモデルを用いて、Arg238 と Glu459 の間の距離(cleft の一部)をパラメータにとり、その距離を伸ばしながら温度 300K で 2ns の MD 計算を行なった。計算プログラムパッケージには AMBER version 6.0 を用いた。

cleft open myosin-ATP 複合体における MD 計算では、Glu459 が動いて Arg238 に近付いたり離れたりする動きが見られた。一般に ATP の加水分解が起こるためには Arg238 と Glu459 の間に salt-bridge が形成されることが必要であるといわれているが、この Glu459 の動きは、ATP が結合した後に Glu459 が Arg238 と salt-bridge を形成しようとする動きに相当する。cleft close myosin-ATP 複合体では特定の水が ATP の近くに常に保持されており、ある瞬間には ATP γリン酸と水分子の距離は加水分解に必要な 3.0 Å 以内にまで接近することがわかった。このような特定の水分子の ATP 周辺での保持や接近は、cleft open myosin-ATP 複合体では一切観察されなかった。このことから、Arg238 と Glu459 の間に salt-bridge が形成されていないと ATP の加水分解が起こらない理由は、特定の水分子が ATP に接近しないためであると推察できる。cleft close myosin-ADP・Pi 複合体では Arg238 と Glu459 の間に salt-bridge が形成されていたにも関わらず、Glu459 の側鎖が長い間反転することがわかった。このことから、Pi の立体障害により、Arg238 と Glu459 の間に形成されている salt-bridge が不安定になったのではないかと考えられる。cleft open myosin-ADP・Pi 複合体では cleft close myosin-ADP・Pi 複合体の時よりも、ADP と Pi の距離が長くなることがわかった。このことから cleft が開くことがミオシンから Pi が放出されるためには必要である。

次に cleft close myosin-ATP 複合体を用いて Arg238 と Glu459 の間の距離をパラメータにとり、その距離を伸ばしながら MD 計算を行なったところ、通常の MD 計算を行なった場合よりも 460-522、694-747 番目の残基に大きな動きが観察された。構造の詳細を眺めたところ、460-522 は α-helix を作っており、Glu459 が動くとき 460-522 残基が連動して動くことがわかった。694-747 の中の 743-745 残基は 460-522 の中の 494-499 残基と相互作用しており、460-522 が動けば、その動きは 694-747 というミオシンの C 末端の動きに関連することがわかった。以上の結果から、ATP の加水分解によって Arg238 と Glu459 の間に形成される salt-bridge の安定性に変化が生じること、それによって Arg238 と Glu459 の間の距離が変化すると、460-522 残基が動き、その動きと連動してミオシンの C 末端が動くことを結論した。

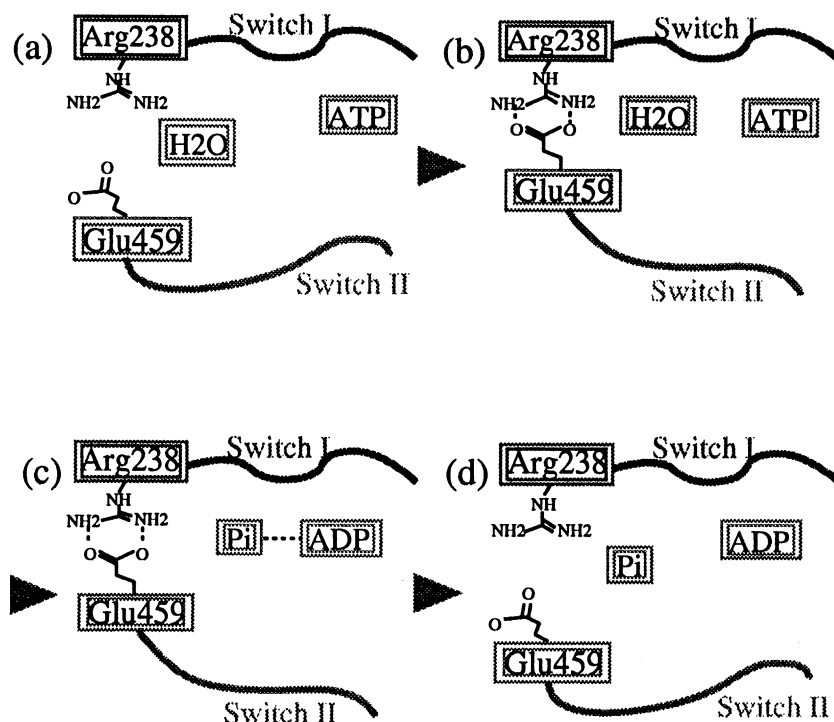


図 2: (a)ミオシンは cleft が開いた状態で ATP と結合[cleft open myosin-ATP], (b)ATP の加水分解を行なうために cleft を閉じる[cleft close myosin-ATP], (c)加水分解の終了 [cleft close myosin-ADP・Pi], (d)無機リン酸(Pi)を放出するために cleft が開く [cleft open myosin-ADP・Pi]

(3) 酵素クラス A β -ラクタマーゼの作用機構

β -ラクタム剤はラクタム環の解裂によって β -ラクタマーゼと結合をつくるが、この結合は容易に加水分解されるので β -ラクタマーゼは再生される。これが β -ラクタム剤不活化のメカニズムである。なぜ、 β -ラクタマーゼは容易に再生されるのであろうか。この再生過程の中心となる加水分解反応(脱アシル化反応)について多くの研究が行われているが、我々は以前、この加水分解反応における Lys73, Glu166 の関与を量子化学計算により明らかにした。しかし、計算は真空条件下で行ったもので、酵素の反応活性中心の環境を再現しているとは言い難い。また、活性中心に存在する Ser70 の近傍には Ser130 が存在し、その重要性が指摘されている。本研究ではこれらの影響を考慮に入れ、より実際に近い反応メカニズムを明らかにすることを目的とした。

計算には密度汎関数法を用いた。交換項には Becke の式、相関項には Lee-Yang-Parr の式を採用した。基底関数系は 6-31G**である。タンパク質内部の環境を再現するため、Onsager モデルによる自己無撞着反応場法を用いた。これらの方法を用い、ポテンシャルエネルギー超曲面における極小点及び遷移状態の構造及び脱アシル化反応における最低エネルギー経路を決定した。計算に使用したモデルは、基質と結合した Ser70、Lys73、Ser130 及び Glu166 によって構成されている。

結果を図 3 に示す。初期構造(A1)において脱アシル化反応に関与する水分子は Glu166O ϵ と水素結合により相互作用している。また、Lys73N ζ は Glu166O ϵ 、基質と結合している Ser70O γ と相互作用し、Ser130O γ と水素結合を形成している。さらに、Ser130O γ は基質カルボキシル基と水素結合しており、Lys73、Ser130 及び基質カルボキシル基による水素結合連鎖が形成されている。脱アシル化反応は、この水素結合連鎖間においてプロトンリレーが生じ、Lys73N ζ が中性になる(A2)ことで開始する。これにより、Glu166 と脱アシル化に関与する水分子との相互作用が増し、Glu166 側鎖は水分子からプロトンを引き抜き、水分子由来の水酸化物イオンは基質カルボニル基に結合し、四面体中間体(A3)

となる。その後、Glu166 側鎖が回転し(A3')、基質カルボキシル基→Ser130O γ →Lys73N ζ のプロトンリレーが生じ、Lys73N ζ は再プロトン化される(A4)。この後 Lys73N ζ からプロトンが Ser70O γ に移り、基質が脱離して脱アシル化が完了する。一連の反応の律速段階は四面体中間体生成反応(A2→TSA2→A3)で、活性化エネルギーは 24.55 kcal/mol であった。よって、この反応は生体内で十分に起こり得る。また、Lys73N ζ -Ser130O γ -基質カルボキシル基の水素結合連鎖の影響を調べるため、Ser130 と基質カルボキシル基をモデル反応系から除いて脱アシル化反応機構を求めたところ、律速段階の活性化エネルギーは 26.76 kcal/mol となり、水素結合連鎖が脱アシル化反応の活性化エネルギーを下げる役割を持つことが示された。

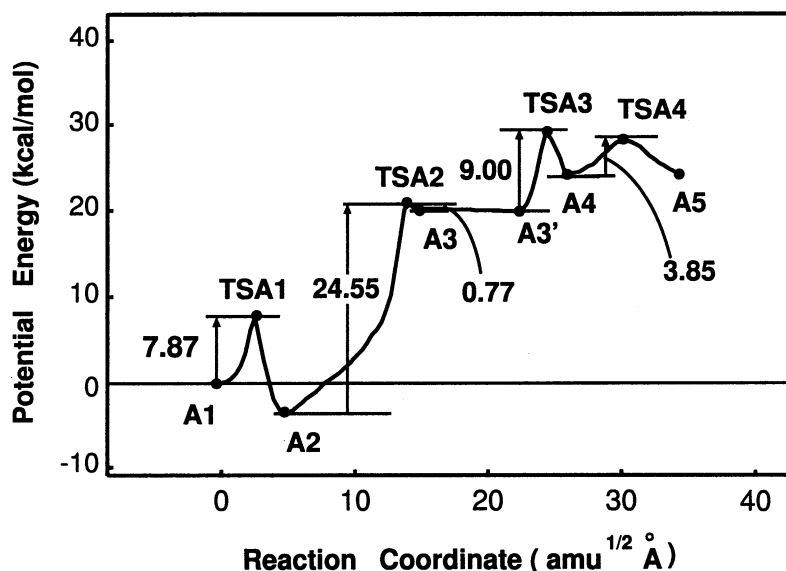


図 3: β -ラクタマーゼによる脱アシル化反応の初期構造から最終構造までのポテンシャルエネルギー経路。

4. 研究発表

- [1] 星野、畑、村田、他:第28回生体分子科学討論会、2001年7月金沢;The 4th International Conference of Biological Physics, Jul. 2001, Kyoto ; 日本薬学会第122年会、2002年3月千葉
- [2] 星野、畑、他:Biophys. J., 81, 2786 (2001) ; 日本薬学会第122年会、2002年3月千葉
- [3] 星野、畑、藤井、他:第28回生体分子科学討論会、2001年7月金沢;The 4th International Conference of Biological Physics, Jul. 2001, Kyoto ; 日本薬学会第122年会、2002年3月千葉
- [4] 星野、畑、他:Surf. Sci., 481, 205 (2001) ; J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 543, 53 (2001)
- [5] 星野、畑、平野、他:J. Am. Chem. Soc., 74, 1577 (2001);Bull. Chem. Soc. Jpn., 123, 6410 (2001)
- [6] 星野、畑、平野、他:2000 計算化学討論会、2000年6月東京;第28回生体分子科学討論会、2001年7月金沢
- [7] 星野、畑、平野、他:第28回生体分子科学討論会、2001年7月金沢

(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、宮原友夫、石田真弓、大塚勇起、尾藤真郷、万 堅、石村和也、安田 忍、D. Mukherjee, B. Hess, A. Das, 安部陽子、中嶋浩之、加藤光伯

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5テーマについて、その結果を報告する。

- (a) アニリンの励起状態・イオン化状態
- (b) Zn Porphyrin dimer の励起状態
- (c) SAC-CI general- R 法の解析的エネルギー微分法の研究
- (d) 密度行列の変分法に基づく直接決定法：結合解離ポテンシャルカーブへの応用
- (e) 磁場下の擬相対論を用いた重原子の磁気遮蔽定数

2. 研究方法・計算方法

- (a, b, c) SAC-CI 法 (SAC-CI プログラム) を用いた。
- (d) 半正定値計画法プログラム SDPA を利用した。
- (e) 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

(a) アニリンの励起状態・イオン化状態

アニリンは基本的な一置換ベンゼン誘導体であり、分子内電荷移動 (CT) 励起状態をもつ分子のモデルとして実験的に盛んに研究されているが、励起状態に関する理論的研究は意外にも少ない。本研究では、SAC/SAC-CI 法により、アニリンの励起・イオン化状態の計算を行い、スペクトルの帰属を行った。図1に SAC/SAC-CI 法と実験によるイオン化スペクトルを示すが、両者は良い一致を示し、極めて高い精度の帰属を行うことができた。また、ごく最近、新たな一重項電子状態が実験的に発見されたが、SAC/SAC-CI 計算はすでにこの状態を予言しており、 π -Rydberg (s) 励起と帰属した。

さらにアニリンのアミノ基をベンゼン環に対して twist させると、強い CT 性をもった励起状態が新たに計算された。表はそのような twisted aniline の一重項状態における電荷分布、双極子モーメント、および CT 特性についてまとめたものである。2つの π - π^* 励起状態におけるモーメントの絶対値はそれぞれ 5.85, 8.13 Debye と、平衡構造における基底状態・第一励起状態の 1.49, 2.39 Debye に比べてずっと大きく、この2つの状態が強い CT 性を示していることがわかる。またその上には逆方向の強い CT 状態 (BCT 状態) も予言された。アニリンのこれらの CT 励起状態は実験的に観測されていないが、SAC-CI 計算は、なんらかの方法でアミノ基を twist させれば、顕著な分子内 CT 状態を実際に得られる可能性を提案している。

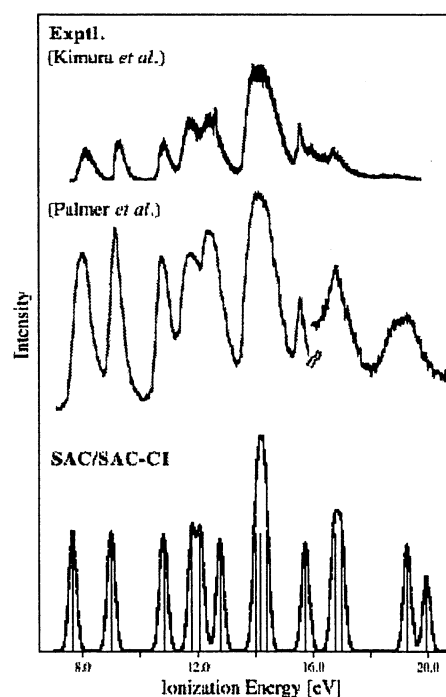


図1. アニリンの実験・SAC-CI 理論スペクトル

表1 Twisted anilineの各状態におけるMulliken電荷分布, 双極子モーメントとCT特性

| State | Nature | Excitation energy [eV] | Mulliken charge | | Dipole moment [D] ^a | | CT character ^b |
|--------------------|---|------------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------|---------------------------|
| | | | C ₆ H ₅ | NH ₂ | μ_y | $ \mu $ | |
| X ¹ A' | (ground state) | 0.00 | +0.10 | -0.10 | -0.10 | 1.37 | — |
| 2 ¹ A' | π - π^* | 4.73 | +0.10 | -0.10 | -0.13 | 1.37 | LE |
| 4 ¹ A' | π - π^* | 6.19 | +0.13 | -0.13 | -0.38 | 1.32 | LE |
| 2 ¹ A'' | n - π^* | 6.60 | -0.31 | +0.31 | +5.82 | 5.85 | CT |
| 4 ¹ A'' | n - π^* | 6.99 | -0.46 | +0.46 | +8.03 | 8.13 | CT |
| 5 ¹ A' | π - σ^* (N-H), π - π^* | 7.16 | +0.40 | -0.40 | -3.91 | 4.09 | BCT |
| 6 ¹ A' | π - σ^* (N-H), π - π^* | 7.26 | +0.52 | -0.52 | -6.10 | 6.23 | BCT |
| 7 ¹ A' | π - σ^* (N-H), π - π^* | 7.42 | +0.53 | -0.53 | -5.82 | 6.07 | BCT |
| 8 ¹ A' | π - σ^* (N-H), π - π^* | 7.83 | +0.68 | -0.68 | -8.34 | 8.52 | BCT |

^a μ_y と $|\mu|$ はそれぞれ双極子モーメントのNH₂→C₆H₅方向成分および絶対値を表す。

^bLE = local excitation within the benzene ring, CT = charge transfer (NH₂→C₆H₅), BCT = back-CT (C₆H₅→NH₂).

(b) Zn Porphyrin dimer の励起状態

Porphyrin 多量体は人工光合成や分子素子への応用が期待されているが、その電子状態の理論的研究はほとんど見られない。本研究では大須賀らが合成した2種類のZn porphyrin dimer (A:Zn₂PMM, B:Zn₂PDF; 図2) についてSAC-CI法を用いて、基底・励起状態状態を求め、吸収スペクトルを帰属した。

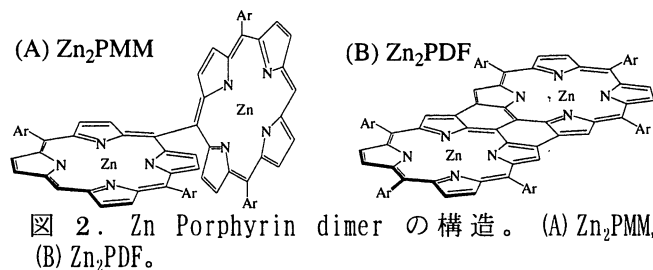


図3ではZn₂PMMのSAC-CIの結果を実験スペクトルと比較している。SAC-CIの結果はSoret bandの分裂、強い強度のQ band、600nmの小さいピークを再現している。BI band (2¹E, 2¹B₂)、BII band (4¹E, 3¹B₂)の主配置はそれぞれHOMO、next-HOMOからの励起であり、二量化によって生じるHOMOとnext-HOMOの軌道エネルギー差が

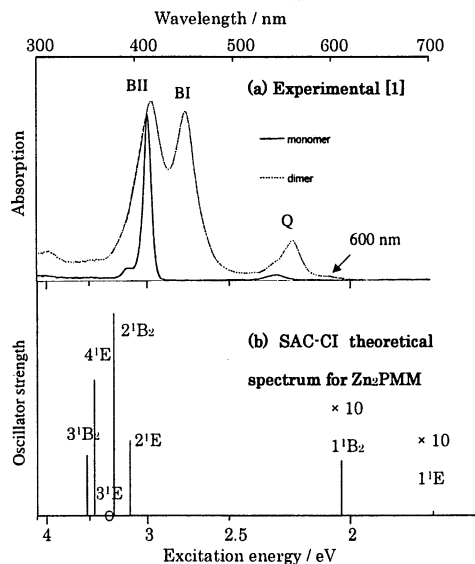


図3 Zn₂PMMの励起スペクトル

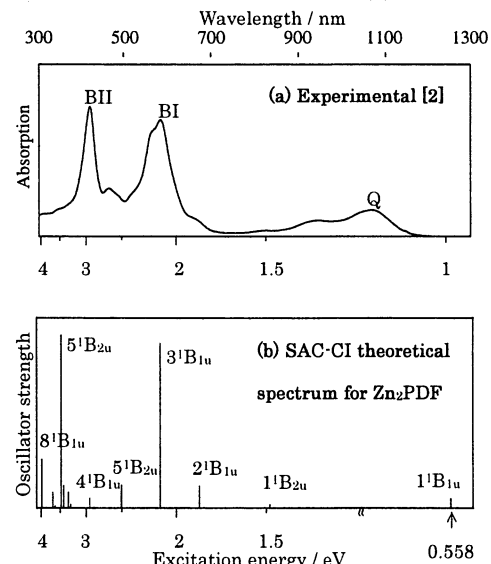


図4 Zn₂PDFの励起スペクトル

分裂の原因となっている。また、E状態はcharge resonance, B₂状態はexciton状態と特徴付けられる。

図4ではZn₂PDFについてのSAC-CI法の結果を実験と比較している。吸収強度の大きいQ bandの赤方シフトやBI, BII band付近の複雑な吸収ピークを再現している。Zn₂PDFにおいては、porphyrinの π 軌道どうしが強く相互作用しているため、HOMO-LUMO gapは単量体に比べて約1.5eV小さくなる。これによりQ bandとBI bandは1eV程度赤方シフトする。二量化の相互作用により、単量体のfour-orbitalsに由来する軌道以外の軌道が可視領域の吸収に強く関与していることも明らかになった。単量体のSoret帯に対応する励起状態ではfour orbitalsより低エネルギーの軌道からの励起が混合することが知られているが、Zn₂PDFでは第一励起状態から副配置として混合していることが分かった。

(c) SAC-CI general-R法の解析的エネルギー微分法の研究

SAC/SAC-CI法の解析的エネルギー微分法は、これまで、分子の基底状態・励起状態、イオン化状態、電子付加状態における分子構造や調和振動数などの分光学定数に応用され、信頼性の高い有用な方法であることが示されている。本研究では、高いスピン状態を持つ分子の基底状態や励起状態、多電子過程を含む励起状態における化学反応のダイナミクスへも応用するために、SAC-CI high-spin法とSAC-CI general-R法の解析的エネルギー微分法の理論とそのプログラムの開発を行った。

SAC/SAC-CIエネルギーの解析的一次微分は(1)式のように書ける。

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial a} = \sum_{ij} \gamma_{ij} \frac{\partial f_{ij}}{\partial a} + \sum_{ijkl} \Gamma_{ijkl} \frac{\partial (ij|kl)}{\partial a} \quad (1)$$

ここで、 γ_{ij} , Γ_{ijkl} はそれぞれ、一電子、二電子の effective density matrix である。本研究では、 γ_{ij} , Γ_{ijkl} をSAC-CI general-R法に従って定式化した。SAC-CI general-R法の波動関数は(2)式で定義される。

$$\Psi_e^{SAC-CI-general-R} = \mathfrak{R} \Psi_g^{SAC}, \quad \mathfrak{R} = \sum d_k R_k^+ \quad (2)$$

ここで、 $\{R_k^+\}$ 演算子は、一電子、二電子演算子だけでなく、三電子、四電子演算子などより高次の励起演算子を含む。

表1に、CH分子の基底状態および励起状態における平衡核間距離、断熱励起エネルギー、および調和振動数の結果を示した。基底状態は一電子過程で記述されるのに対して、励起状態はSAC-CI法では主配置が二電子過程で記述される状態である。SAC-CI general-R法によってこれら励起状態の記述が格段に改良され、実験値ともよく一致していることがわかる。

表2. CH分子の平衡核間距離(Re)、断熱エネルギー(Te)、振動数(ω_e)、基底関数はDZPによる

| Method | Excitation level | Re (Å) | Te (eV) | ω_e (cm ⁻¹) |
|-----------|------------------|--------|---------|--------------------------------|
| SD-R | 1 | 1.127 | 0.000 | 2906 |
| general-R | 1 | 1.128 | 0.000 | 2889 |
| exptl. | | 1.120 | 0.000 | 2859 |
| SD-R | 2 | 1.074 | 4.873 | 3488 |
| general-R | 2 | 1.105 | 3.062 | 3006 |
| exptl. | | 1.102 | 2.875 | 2931 |
| SD-R | 2 | 1.103 | 6.083 | 3142 |
| general-R | 2 | 1.192 | 3.383 | 2045 |
| exptl. | | 1.198 | 3.229 | 1795 |
| SD-R | 2 | 1.080 | 5.637 | 3381 |
| general-R | 2 | 1.110 | 4.168 | 2966 |
| exptl. | | 1.114 | 3.943 | 2840 |

(d) 密度行列の変分法に基づく直接決定法：結合解離ポテンシャルカーブへの応用

昨年度は二次の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では二次の密度行列がN-表現的であるための必要条件として、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ている。本研究ではDMVTを用い、二原子分子であるC₂, N₂およびCOのポテンシャルカーブとH₂O, NH₃, BH₃の多重解離(結合角を保ち、結合長を同時に変化させる)に応用した。この研究ではN-表現性条件をどれくらい多く課せるかというのが鍵である。下に計算結果の一部を示す。いくつかの自明な条件とPおよびQを課してエネルギーの最小値を求めたものはDMVT(PQ)、さらにG条件も課したものはDMVT(PQG)とあらわした。DMVT(PQ)は結合をつくらず、反発的であった。一方、DMVT(PQG)の結果は良好で、平衡核間距離から量子化学では比較的難しいとされる解離極限までfull CIの結果とほとんど一致した。さらに、G条件はサイズコンシステントの必要条件も持っていることも分かった。分子の電子相関にはG条件が本質的に重要であるという結果が得られた。

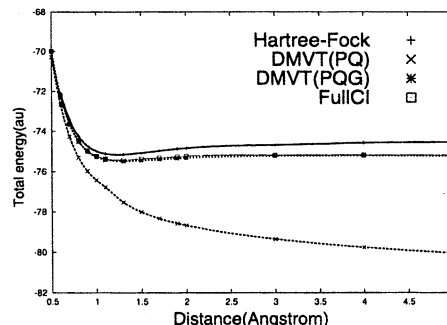


図5 C₂のポテンシャルカーブ

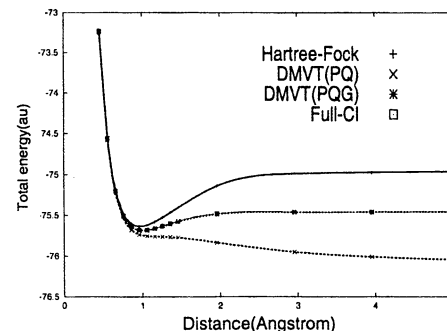


図6 H₂Oの二重解離ポテンシャル

(e) 磁場下の擬相対論を用いた重原子の磁気遮蔽定数

4成分Dirac方程式を2成分方程式に変換するDK変換は現在広く量子化学に応用されているが、磁気的プロパティの理論には応用が進んでいない。DK変換では、運動エネルギーが $E_p = c(p^2 + c^2)^{1/2}$ で表され、ベクトルポテンシャルを通常の置き換え $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \mathbf{A}$ により導入すると、磁場が平方根中に現れ、エネルギー微分や摂動法が直接使えなくなる。磁場を非相対論的に取り扱う近似を採ると満足のいく結果は得られない。本研究では、DK変換を磁場存在下に拡張し、演算子を電磁ポテンシャル $V + \mathbf{A}$ で展開することで、磁場が平方根に現れるこ

とを避け、直接磁気的プロパティに応用可能な方法を開発した。磁場下での二次の DK 変換のハミルトニアンは

$$H = \sum (E_j + V_j^{\text{eff}}) + \sum V_{jk} + \sum H_j^{\text{mag}}$$

のように表せ、 V_j^{eff} 、 V_{jk} は無磁場の DK 変換の一電子、二電子ポテンシャルで、 H_j^{mag} が今回新たに導入された相対論的磁気相互作用項で、二次の DK 変換レベルでの相対論的補正を含んでいる。

図 7 に 2 電子イオンの遮蔽定数を示す。非相対論(NR)、4 成分 Dirac 方程式、Pauli 磁場項を用いた DK 相対論(Pauli)の計算を併せて行い、磁場項に対する相対論効果を考察した。今回導入した DK2 の結果 (▲) は、Dirac の結果 (●) を良く再現した。重原子に見られる遮蔽定数の指数関数的増加が、相対論効果によるもので Pauli 磁場項 (■) では、その効果が不十分である。図 8 にハロゲン化水素のハロゲン遮蔽定数を示す。ゲージ依存性を除くため GIAO を用いた。DK2 の結果 (▲) は、Dirac 方程式の結果 (●) を良く再現したが、Pauli 磁場項 (■) は、非相対論 (◆) をわずかに補正する程度であった。このように、重原子の磁気遮蔽定数の理論では、磁場項を相対論的に取り扱うことが重要であることが示された。

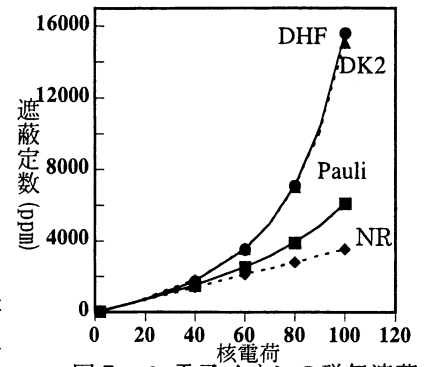


図 7 2 電子イオンの磁気遮蔽定数

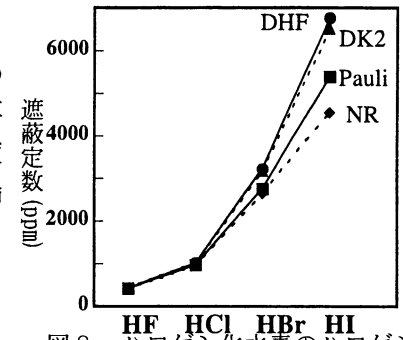


図 8 ハロゲン化水素のハロゲン磁気遮蔽定数

4. 発表・出版業績

- (1) H. Nakatsuji, E. R. Davidson, J. Chem. Phys. 115, 2000-2006, 2001.
- (2) H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 115, 2465-2475, 2001.
- (3) H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 116, 1811-1824, 2002.
- (4) A. K. Das, M. Ehara, and H. Nakatsuji, Eur. Phys. J. D 13, 195-200, 2001.
- (5) M. Ehara, M. Ishida, and H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 114, 8990-8999, 2001.
- (6) M. Ishida, K. Toyota, M. Ehara, and H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 347, 493-498, 2001.
- (7) M. Ishida, K. Toyota, M. Ehara, and H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 350, 351-358, 2001.
- (8) M. Ishida, M. Ehara, and H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 116, 1934-1943, 2002.
- (9) P. Tomasello, M. Ehara, and H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 116, 2425-2432, 2002.
- (10) A. K. Das, M. Ehara, and H. Nakatsuji, Intern. J. Quantum Chem. 87, 81-88, 2002.
- (11) K. Toyota, M. Ehara, H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 356, 1-6 (2002).
- (12) Y. Honda, M. Hada, M. Ehara, and H. Nakatsuji, J. Phys. Chem. A106, 3838-3849, 2002.
- (13) Z. M. Hu, R. J. Boyd, H. Nakatsuji, J. Am. Chem. Soc. 124, 2664-2671, 2002.
- (14) H. Ito and H. Nakatsuji, J. Comp. Chem. 22, 265-272, 2001.
- (15) Y. Ohtsuka, K. Ohkawa and H. Nakatsuji, J. Comp. Chem. 22, 521-527, 2001.
- (16) T. Miyahara, Y. Tokita, H. Nakatsuji, J. Phys. Chem. B 105, 7341-7352, 2001.
- (17) H. Yamashita, M. Nishimura, H. Bessho, S. Takada, T. Nakajima, M. Hada, H. Nakatsuji, and M. Anpo, Res. Chem. Intermed. 27, 89-102, 2001.
- (18) M. Hada, J. Wan, R. Fukuda, H. Nakatsuji, J. Comp. Chem., (special issue for P. von R. Schleyer), 22, 1502-1508, 2001.
- (19) Y. Honda, M. Hada, M. Ehara, H. Nakatsuji, J. Downing, and J. Michl, Chem. Phys. Lett. 355, 219-225, 2002.
- (20) M. Nakata, H. Nakatsuji, M. Ehara, M. Fukuda, K. Nakata, and K. Fujisawa, J. Chem. Phys. 114, 8282-8292, 2001.
- (21) M. Nakata, M. Ehara, and H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 116, 5432-5439, 2002.
- (22) E. S. Kryachko and H. Nakatsuji, J. Phys. Chem. A106, 731-742, 2002.

分 cd2 施
 実 1737107
 許 2950000

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

○ 榭 茂好、杉本 学、濱田泰輔、隅本倫徳、今村慎介、富田 宗、物井 尚、古賀裕章、末松大輔、萩尾光晴、高浜智彦（熊本大工）

1. 研究目的・内容

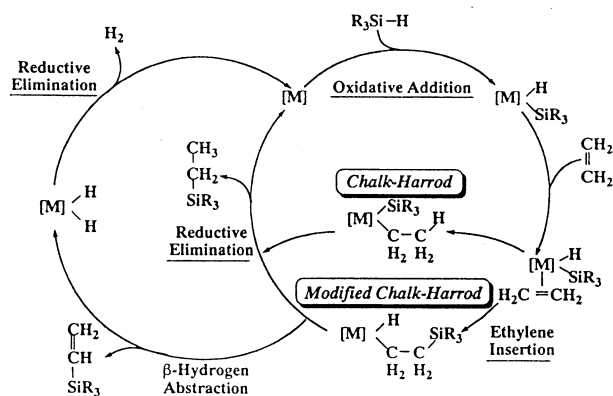
遷移金属錯体の結合、構造、電子状態にはd電子が重要な役割を演じており、それが多様な構造や電子状態、反応性、更には触媒活性などに直接的に関連している場合が多い。例えば、生体内金属酵素のであるメタンモノオキシゲナーゼの活性中心のFeはスピン状態が反応中に変化するが、これもd軌道のエネルギーが互いに近く、様々な酸化状態やスピン状態を取りえることによる。また、遷移金属化学種は有機合成反応において多用な触媒作用を示すが、それも中間体や遷移状態でd軌道が基質のフロンティア軌道と相互作用することが可能なためであろう。このような遷移金属錯体は生物無機化学、配位化学、から触媒化学や有機合成化学まで多方面で興味を持たれている。これらの分野での興味と共に、遷移金属錯体の多様な構造や結合、電子状態は分子科学的にも極めて興味深く、その電子状態理論計算が盛んに行われている。

我々はこれまで主に遷移金属錯体、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。最近では典型元素の σ 結合の遷移金属錯体による活性化反応に興味を持ち、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 σ 結合活性化反応、 π アリルパラジウム(II)錯体、Pd(XH₃)(η^3 -C₃H₅)(PH₃)₂の還元脱離反応、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結合のヘテロリテックな σ 結合活性化反応に関する理論的研究を行い、ホモリテックな結合切断とヘテロリテックなその電子的過程と反応の特徴を明らかにした。また、それらの σ 結合活性化を含む白金(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、Rh錯体によるヒドロシリル化反応の反応機構に関する理論的研究およびシリレン架橋2核白金、パラジウム錯体の構造と結合性に関する理論的研究、Ni-CH₃結合へのエチレン挿入反応の理論的研究を行った。

2. ロジウム(I)錯体によるエチレンのヒドロシリル化反応

2.1 はじめに

遷移金属錯体によるオレフィンのヒドロシリル化反応は有機ケイ素化合物を合成する代表的な触媒反応である。その触媒サイクルにはスキーム1に示すようにSi-H σ 結合の活性化(酸化的付加)、生成した金属-ヒドリドあるいは金属-シリル結合へのオレフィンの挿入反応、C-HあるいはSi-C還元脱離反応が含まれて居り、代表的な錯体触媒サイクルと言える。基本的な反応機構は2種類提案されており、一つは金属-ヒドリド結合にオレフィンが挿入するChalk-Harrod機構であり、他の一つは金属-シリル結合に挿入するmodified Chalk-Harrod機構である。白金錯体は前者の機構で、ロジウム、イリジウム錯体などでは後者の機構で進行すると実



Scheme 1

験的には提案されているが、確定的な証拠は無く、また、理由も明らかでない。我々はこれまでに白金錯体によるエチレンのヒドロシリ化反応の理論的研究を行い、Chalk-Harrod 機構で進行することを明らかにして来たが、ここではロジウム錯体として Wilkinson 錯体のモデル、 $\text{RhCl}(\text{P}(\text{H})\text{Me}_2)_3$ を取り上げ、これによるヒドロシリ化反応の理論的研究を行い、反応機構を明らかにすると共に、なぜ、白金とロジウムが異なるのか、その理由を解明した。

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。Rh と P 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

スキーム 1 に含まれる酸化的付加反応は白金錯体に比べて遷移状態構造がやや生成系寄りであり、活性障壁も高い。次のステップである Rh-H および Rh-SiMe₃ へのエチレン挿入反応において、白金錯体との相違が見られたので、その構造変化を図 1 に示した。遷移状態では Rh-H 結合は約 0.5Å しか長くなっておらず、C-H 距離はアルキルの C-H 結合距離(約 1.1 Å)よりもはるかに長い。その一方で Rh-C 距離は生成物である Rh-アルキル結合のそれにほぼ等しく、この挿入反応では Rh-H 結合の切断、C-H 結合の形成に先行して Rh-アルキル結合が形成されていることが示される。挿入直後の生成物 **5b** は Rh と β 位 C-H 結合の間に agostic 相互作用が形成されている。それにもかかわらず、**5b** は最安定でなく、agostic 相互作用を切断しながら、異性化し、最安定な **7b** を与える。挿入反応のエネルギー変化は図 2 に示すように、ほぼ活性障壁無しで進行し、異性化に約 5kcal/mol(DFT)、7kcal/mol(MP4SDQ)の活性障

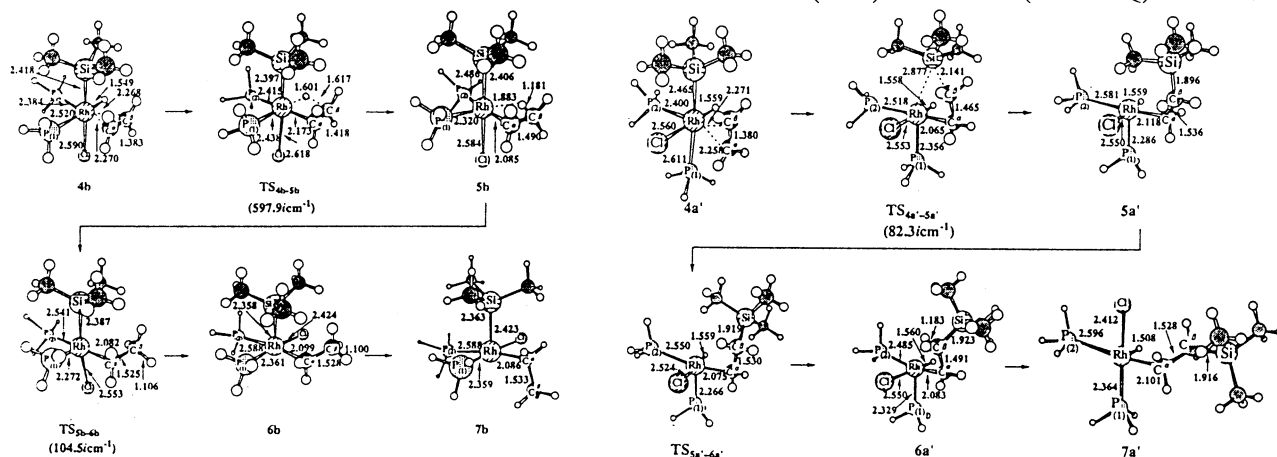
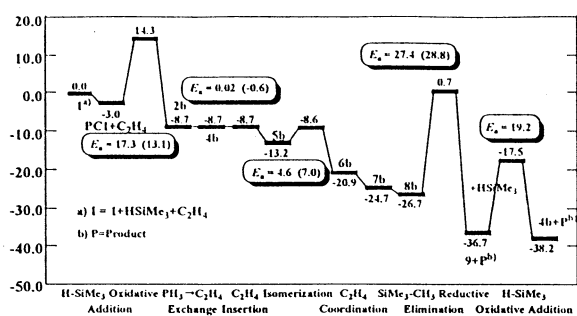


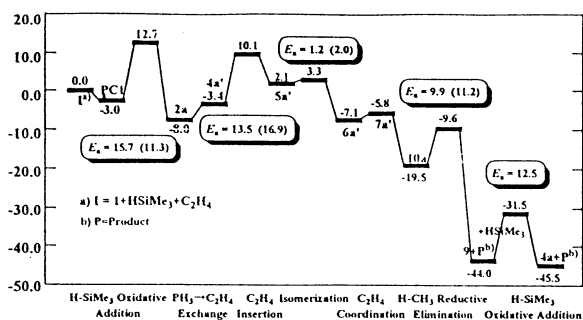
図 1. Rh-H (左) および Rh-SiMe₃ (右) へのエチレン挿入反応の構造変化

壁が必要とされる。これらの活性障壁は Pt-H へのエチレン挿入の活性障壁に比べてはるかに低い。

Rh-SiMe₃ 結合へのエチレン挿入反応の遷移状態では Rh-C 距離は生成物 **5a'** のそれとほぼ同じであり、C-Si 距離は **5a'** より 0.25 Å 長いに過ぎない。一方で Rh-Si 距離も始原系にくらべ 0.3 Å しか長くなって居らず、Si は hypervalency を示していると言える。**5a'** は Si 上のメチルの C-H 結合と agostic 相互作用を形成しているように見えるが、これも最安定でなく異性化して **7a'** を与える。エネルギー変化を図 2 に示したが、この挿入反応の活性障壁は 13.5kcal/mol(DFT)もしくは 16.9kcal/mol(MP4SDQ)であり、この値も Pt 系でのそれ(40-60kcal/mol)に比べてはるかに低い。最終段階は C-H あるいは Si-C 還元的脱離であるが、前者は 9.9kcal/mol (DFT), 11.2kcal/mol(MP4SDQ)で、後者は 27.4kcal/mol(DFT), 28.8kcal/mol(MP4SDQ)で進行する。これらの結果から、Rh 触媒による Chalk-Harrod 機構では律速過程は Si-C 還元脱離であり、modified Chalk-Harrod 機構では Si-H 酸化的付加もしくは Rh-SiMe₃ へのエチレン挿入であること、Si-C 還元脱離の活性障壁は Si-H 酸化的付加あるいは Rh-SiMe₃ へのエチ



(A) Chalk-Harrod mechanism including the ethylene insertion into Rh-H bond



(B) Modified Chalk-Harrod mechanism including the ethylene insertion into Rh-SiMe₃ bond

図 2 RhCl(PH₃)₃ によるエチレンのヒドロシリル化反応の触媒サイクルに沿ったエネルギー変化

レン挿入に比べてはるかに活性障壁が高いこと、が示され、Rh 触媒では modified Chalk-Harrod 機構で進行することが明らかにされた。Rh 触媒では Rh-SiMe₃ へのエチレン挿入が Pt 触媒でのそれに比べてはるかに低い活性障壁で進行することが、この結果に導いたと言える。何故、Rh 触媒ではこの挿入反応が容易に起きるのだろうか？理由は RhH(SiMe₃)(PH₃)₃ が d⁶ 電子配置の Rh(II)錯体であり、6 配位構造を持つことによる。6 配位構造ではエチレンはトランス影響の弱い PH₃ のトランス位に位置でき、その結果挿入の遷移状態ではアルキル結合が PH₃ のトランス位に形成される。一方、PtH(SiMe₃)(PH₃)₂ は d⁸ 電子配置の Pt(II)錯体であり、平面 4 配位構造を取る。その結果、エチレンは H もしくは SiMe₃ のトランスに位置せざるを得ず、Pt-SiMe₃ への挿入反応ではアルキル基は H のトランス位に形成される。この結果、挿入反応は非常に困難となる。言い換えると、Rh(II)錯体が d⁶ 電子配置を取ることが、modified Chalk-Harrod 機構を可能にしていると結論出来る。このように本研究では d 電子数が触媒反応機構を決定する因子になることを明らかに出来た。

3. シリレン架橋 2 核白金錯体、ジシレン架橋 2 核パラジウム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。スキーム 2 に示すように 2 核白金(0)およびパラジウム(0)錯体にジシレン、ジゲルメンが架橋した形の錯体が合成されているが、この錯体は最近ではシリレン架橋とも呼ばれている。実際にいずれの結合と理解して良いのか、理論的研究を行った。

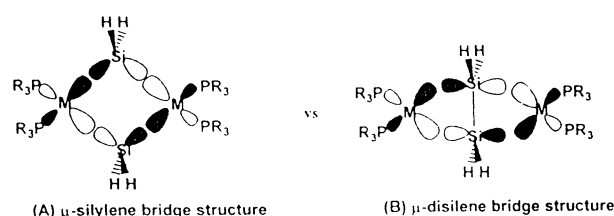
3.2 計算方法

構造は DFT 法で最適化した。Pt, Pd, P, Si 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。結合性を検討する際には、Si には Huzinaga-Dunning 基底関数を Ge には Curtisらの基底関数 (d 分極関数付き) を使用した。

3.3 結果と考察

Pt₂(PH₃)₂(μ-SiH₂)₂ の最適構造を Pt(PH₃)₂(Si₂H₄) のそれと比較して図 3 に示したが、Pt-Pt 距離は 3.996Å、Si-Si 距離は 2.654Å と単核 Pt 錯体でのそれに比べてはるかに長い。一方、Pd₂(PH₃)₂(μ-SiH₂)₂ では Pd-Pd 距離は 4.28Å と非常に長く、Si-Si 距離は 2.38Å で単核錯体の場合に比べわずかに長くなっているに過ぎない。この傾向は Ge 錯体でも見られる。

NBO 解析による occupancy 数を表 1 に示したが、単核パラジウム錯体、Pd(PH₃)₂(Si₂H₄)、では Si-Si の π 軌道の occupancy が示され、ジシレン錯体と言う理解が出来る。2 核錯体、Pd₂(PH₃)₂(μ-Si₂H₄)、でも d 同様である。単核白金錯体、Pt(PH₃)₂(Si₂H₄)、では Si-Si 間の π 結合が消失し、Pt-Si 間に σ 結合が形成されている。Pt₂(PH₃)₂(μ-SiH₂)₂ では更に、Si-Si 間の σ 結合さえ消失しており、Pt-Si 間に合計 4 本の



Scheme 2

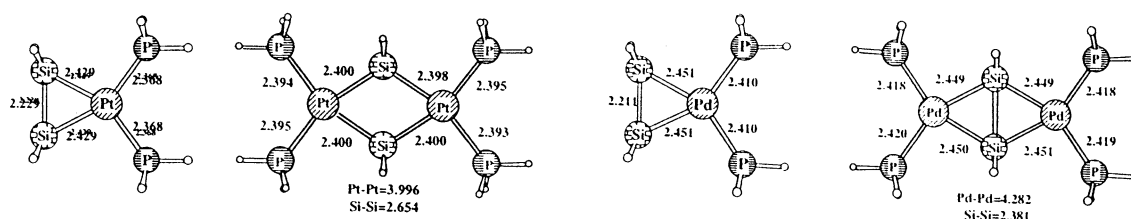


図3 Pt₂(PH₃)₂(μ-SiH₂)₂、Pt(PH₃)₂(Si₂H₄)及びパラジウム類似錯体の最適構造

共有結合が形成されている。更に、電子密度のlaplacianを求めたところ、パラジウム2核錯体ではSi-Si間に負の領域が見出されているのに対して、白金2核錯体ではSi-Si間には負の領域は全く見られず、Pt-Si間に負の領域が4箇所見られた。この結果はNBO解析から得られたoccupancy数の結果と一致している。以上から、白金2核錯体ではシリレン架橋あるいはゲルミレン架橋、パラジウム2核錯体ではジシレン、ジゲルメン架橋錯体と結論出来る。

4. [Ni(imine)CH₃]⁺及び[Ni(dipe)CH₃]⁺のNi-CH₃結合へのエチレン挿入反応

[Ni(imine)CH₃]⁺のNi-CH₃結合へのエチレン挿入反応はニッケルイミン錯体によるエチレンの重合反応の素反応であることから理論的研究が活発に行われているが、ホスフィン錯体、[Ni(dipe)CH₃]⁺でのエチレン挿入反応の理論的研究は行われておらず、また、imine錯体との比較も無い。本研究では、現実のモデルに近い配位子を採用し、エチレン挿入反応の理論的研究を行った。遷移状態構造を図4に示したが、PhN=CHCH=NPh配位子の場合もMe₂PCH₂CH₂PMe₂配位子の場合も大差なく、また、活性障壁も各々も12.5 kcal/mol、12.0 kcal/mol (DFT)と大きな違いは無かった。相違が見られたのは、2分子目のエチレンの配位であり、ホスフィン錯体ではエチレン配位が困難であり、そのためエチレン重合反応が不利になったものと結論された。これはホスフィン配位子の孤立電子対軌道のエネルギー準位が高いためであり、従って、電子吸引性のホスフィンの使用により、重合活性が期待される。

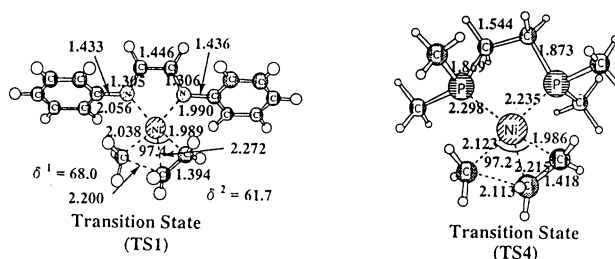


図4. [Ni(PhN=CHCH=NPh)(CH₃)]⁺, [Ni(Me₂PCH₂CH₂PMe₂)(CH₃)]⁺でのNi-CH₃へのエチレン挿入反応の遷移状態

5. 発表・出版実績 S. Sakaki, T. Ohki, T. Takayama, M. Sugimoto, T. Kondo, and T. Mitsudo, *Oganometallics*, **20**, 3145 (2001). S. Sakaki, T. Takayama, and M. Sugimoto *Organometallics*, **120**, 3896 (2001). S. Sakaki, S. Yamaguchi, Y. Musashi, and M. Sugimoto, *J. Organomet. Chem.*, **635**, 173 (2001). M. Sugimoto, M. Anzai, K. Sakanoue, and S. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2348 (2001). M. Sugimoto, S. Sakaki, K. Sakanoue, and M. Newton, *J. Appl. Phys.*, **90**, 6092 (2001). Y. Musashi and S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, in press. 榊、化学と工業 **64**, 799(2001). 榊、杉本、武蔵、表面、**39**, 368 (2001). 井尻、杉本、榊、理論化学討論会 仙台(2001.5). 山口、杉本、榊、理論化学討論会、仙台 (2001.5). 高山、杉本、榊、理論化学討論会、仙台(2001.5). 橋本、荒谷、吉良、榊、理論化学討論会、仙台(2001.5). 榊、高山、杉本、有機金属化学討論会、横浜(2001.9). 榊、井尻、武蔵、杉本、有機金属化学討論会、横浜(2001.9). 武蔵、榊、有機金属化学討論会、横浜(2001.9). 高山、杉本、榊、分子構造総合討論会、札幌(2001.9). 高山、杉本、榊、分子構造総合討論会、札幌(2001.9). 榊、錯体化学討論会、島根 (2001.9). 山口、杉本、榊、錯体化学討論会、島根(2001.9). 富田、杉本、榊、錯体化学討論会、島根 (2001.9). 杉本、今村、榊、錯体化学討論会、島根 (2001.9). 他10件

分 ce2 施
実 800043
許 799600

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 the molecular design

- 酒井章吾、森田正二、アルスヘイム サレイマン、奥村友浩、橋爪秀幸
(大阪産大工)

1. 研究目的・内容

化学反応の進行における本質を見いだすため分子軌道論に基づいた電子の動的過程という観点で化学反応の解釈および分類を行い定量性のある予測方法の可能性を検討することを目的とした。今年度は以下のプロジェクトについて検討した。

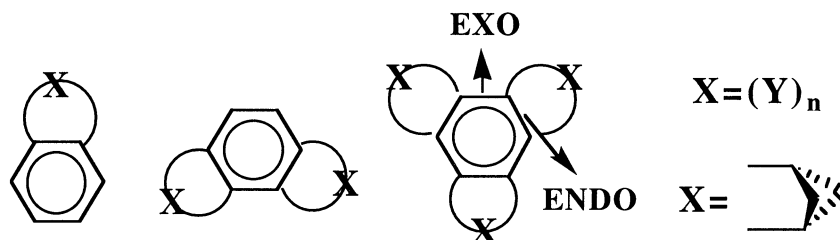
2. 計算方法

ab initio 分子軌道法を用いて行った。特にCASSCF MO, Density Functional法を用いた。解析にはCiLC, CiLC-IRC法を用いて取り扱った。用いたプログラムとしてはGAUSSIAN98, およびGAMESSを使用した。

3. 研究成果

(A) Mills-Nixon効果と芳香族性に関する理論的研究

小さな環状置換基を付けたベンゼン化合物のケクレ構造性について、理論的に検討した。ここでは以下のような分子について取り扱った。



Y=CH₂, SiH₂, GeH₂ for n=1 and 2 Y=CH for n=2

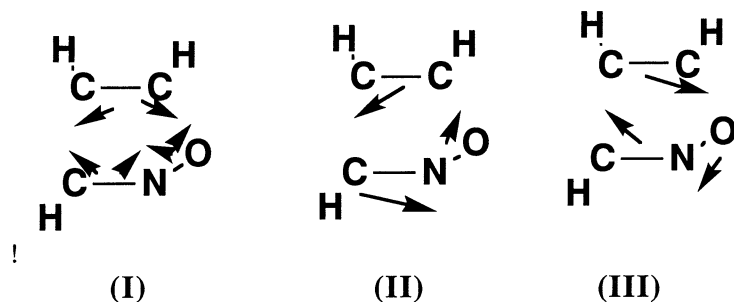
置換基が3つ付いたD_{3h}対称性の化合物についてCiLC解析によるそのEXO及びENDO位置のC-C結合のπ電子状態の重みを表に示す。表から置換基による誘起効果によりπ電子の局在化が起っていることがわかる。

Table CiLC Analysis for Annelated Benzenes

| | EXO | | | ENDO | | | EXO-ENDO |
|---------------------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|----------|
| | Singlet | Polar | Total | Singlet | Polar | Total | Differ |
| n=1 CH ₂ | 0.027 | 0.046 | 0.073 | 0.015 | 0.034 | 0.049 | 0.024 |
| SiH ₂ | 0.006 | 0.020 | 0.026 | 0.042 | 0.058 | 0.100 | -0.074 |
| GeH ₂ | 0.009 | 0.026 | 0.035 | 0.036 | 0.054 | 0.089 | -0.054 |
| n=2 CH ₂ | 0.022 | 0.041 | 0.063 | 0.020 | 0.039 | 0.059 | 0.004 |
| SiH ₂ | 0.013 | 0.032 | 0.045 | 0.031 | 0.049 | 0.080 | -0.035 |
| Tribicyclo | 0.044 | 0.059 | 0.103 | 0.006 | 0.020 | 0.026 | 0.077 |

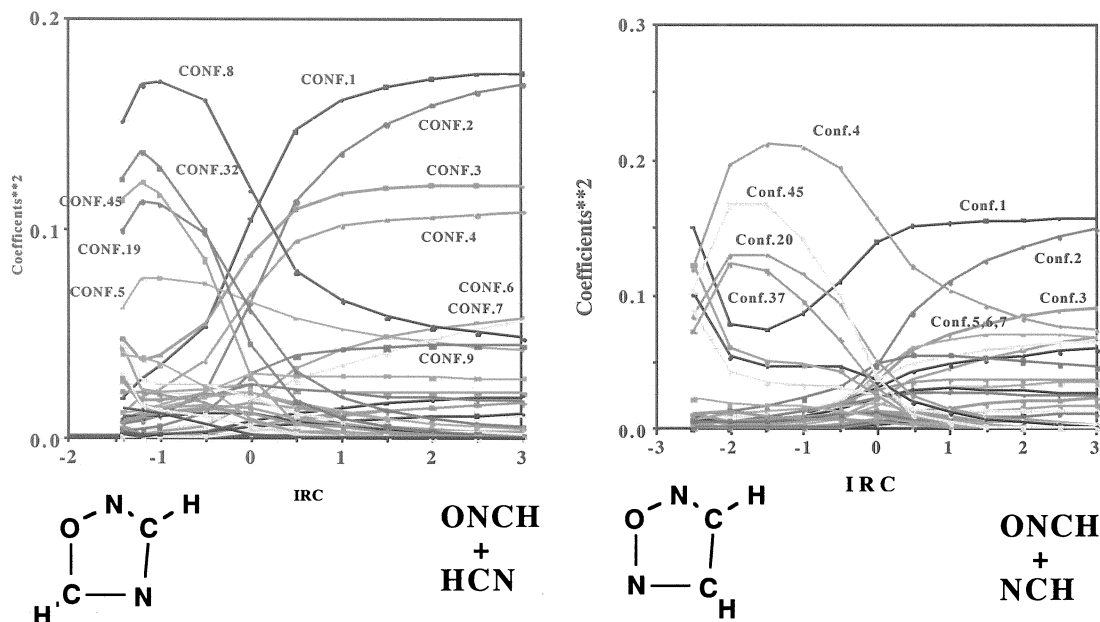
(B) 1,3-Dipole 反応機構に関する理論的研究

1,3-Dipole 反応は五員環化合物合成法として合成有機化学において重要な役割を担っている。しかし、その反応に関しては種々の反応機構が提唱されており、未だ決着がついていない。例えば、代表的な反応であるHCNO + HCCH に関して次のような反応機構が提唱されている。



ここでは (HCNO + HCCH), (HCNO + HCX, X=P and N) の五つの反応について調べた。これら五つの反応の遷移状態の構造は6電子5軌道のCASSCF法を用いた。反応の解析はCiLC-IRC法を使用した。

これら全ての反応から遷移状態はHCNO 分子において酸素原子のローンペアーから窒素原子への電子移動であることが明らかになった。これらのregioselectivity についてもCiLC-IRC解析から説明を行うことができた。HCNO + HCN の反応に対するCiLC-IRCの結果を下図に示す。

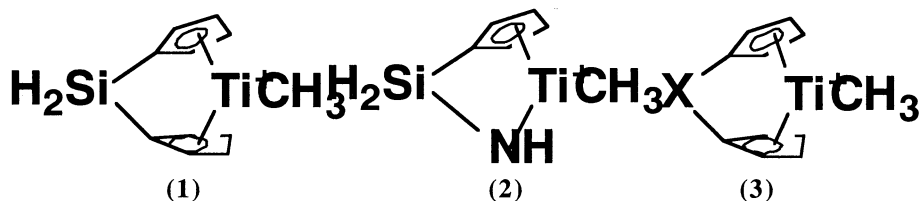


(C) Ziegler-Natta型反応における配位子の影響について

Ziegler-Natta 触媒反応は古くからオレフィンの重合反応に用いられており、実験的にも理論的にも多くの研究がなされてきた。この反応機構は基本的には Cossee らの機構で反応が起こるとされている。

特に Kaminsky らにより (1) のようなシリレンで Cp を橋掛けしたようなリガンドを用いた均一触媒により高密度のポリエチレンが得られることが報告された。この結果このモデルを用いた多くの実験的、理論的研究が報告されている。また、最近 (2) の

ような constrained geometry catalysis (CGC) と呼ばれるリガンドを用いた触媒では側鎖をもつ生成物ができることが Bercaw らにより報告された。本報告では Ziegler-Natta 触媒反応の配位子が反応機構に及ぼす影響について報告する。



モデル (3) において X を 6 つの異なる系について Complex、遷移状態の構造を求めた。X については non (橋掛けがない場合)、と X = SiH₂, GeH₂, BH, AlH, GaH の系である。この場合の反応物からの Complex の相対エネルギー、遷移状態のエネルギー、及び Complex からのエネルギー障壁を表 1 に示す。表から Complex の安定化エネルギーは B3LYP 及び MP3 計算においてほぼ同様である。特に X = BH の系において、Complex

表 1. モデル (3) の触媒反応における相対エネルギー (Kcal/mol)

| X | Complex | | Transition State | | ΔE | |
|------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|
| | B3LYP/ 6-31G(d) | MP3/ 6-31G(d) | B3LYP/ 6-31G(d) | MP3/ 6-31G(d) | B3LYP/ 6-31G(d) | MP3/ 6-31G(d) |
| non | -10.9 | -11.0 | -5.0 | 1.7 | 5.9 | 12.7 |
| SiH ₂ | -11.3 | -12.6 | -7.4 | -0.5 | 3.9 | 12.1 |
| GeH ₂ | -12.4 | -12.8 | -7.6 | -0.5 | 4.8 | 12.3 |
| BH | -13.4 | -15.1 | -9.9 | -3.8 | 3.5 | 11.3 |
| AlH | -10.9 | -11.2 | -6.1 | 1.4 | 4.8 | 12.6 |
| GaH | -11.5 | -11.9 | -7.1 | 0.7 | 4.4 | 12.6 |

の安定化エネルギーがわずかに大きい。遷移状態においては MP 計算における摂動の収束がかなり悪い。Complex からのエネルギー障壁はほぼ同様であるが、X = BH において障壁エネルギーがわずかに小さい。次にこれらの反応系における Cp 環の中心から Ti 原子までの距離を表 2 に示す。表 2 より X の変化において Cp の中心と Ti 原子間の距離は

表 2. Cp 環の中心-Ti 原子間距離 (Å)

| | Reactant | Complex | Transition State |
|------------------|---------------|---------------|------------------|
| non | 2.054 (2.054) | 2.098 (2.096) | 2.108 (2.105) |
| SiH ₂ | 2.053 (2.053) | 2.102 (2.102) | 2.112 (2.112) |
| GeH ₂ | 2.054 (2.054) | 2.101 (2.101) | 2.114 (2.114) |
| BH | 2.056 (2.056) | 2.112 (2.113) | 2.118 (2.118) |
| AlH | 2.055 (2.055) | 2.104 (2.104) | 2.118 (2.118) |
| GaH | 2.055 (2.055) | 2.103 (2.103) | 2.117 (2.117) |

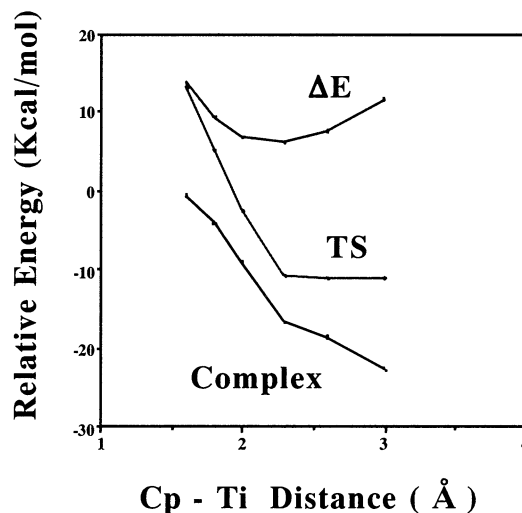


図 1. Cp - Ti 距離に対するエネルギー

ほとんど変化していない。X = BH の系がComplexにおいてわずかに長くなっている。このCp環のサンドイッチ構造の大きさによるエネルギー変化を見るためnon構造系においてCp - Ti距離によるComplex安定化エネルギー、遷移状態エネルギー、及びComplexからのエネルギー障壁の変化を図1に示す。ここで、Cp - Ti環の距離を一定として他の構造はミニマルエネルギーの値を取った。図より、Cp - Tiの距離が長くなるにしたがって安定化エネルギーは大きくなる。また、Complexからのエネルギー障壁はCp - Ti距離が約2.3 Å程度なのでエネルギー障壁が最小になる。以上のことからCpの橋掛け部分(X)_nでnが2 - 3程度のモデルがこのエネルギー障壁を最小にする可能性があることを明らかにした。

4. 発表・出版実績

酒井章吾、M.H. Nguyen, 第5回理論化学討論会、5月

酒井章吾、2001年分子構造総合討論会、9月

Al-schaim Sulaiman、酒井章吾、2001年分子構造総合討論会、9月

森田正二、酒井章吾、2001年分子構造総合討論会、9月

奥村知浩、松本晃、酒井章吾、2001年分子構造総合討論会、9月

橋爪秀幸、芝野裕邦、高根慎也、酒井章吾、2001年分子構造総合討論会、9月

酒井章吾、第3回有機構造化学討論会、10月

酒井章吾、第24回情報化学討論会、11月

酒井章吾、M.H.Nguyen, 第51回有機反応化学討論会、11月(2001)

酒井章吾、文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究(A)(304)1月

Shogo Sakai and Shoji Morita, Molecular Quantum Mechanics. The right Answer for the Right Reason.,(Seattle, U.S.A.) 7月

Shogo Sakai, 14th Canadian Symposium on Theoretical Chemistry, (Ottawa, Canada) 8月

Shogo Sakai, Frontiers of Theoretical Chemistry, (IMS, 岡崎) 12月

Shogo Sakai, J. Mol. Struct (THEOCHEM) **540**, 157-169 (2001)

Shoji Morita and Shogo Sakai, J. Comp. Chem. **22**, 1107-1112 (2001).

M. T. Nguyen, A. K. Chandra, T. Uchimaru and Shogo Sakai, J. Phys. Chem. A, **105**, 10943-10945 (2001).

Shogo Sakai, Inter. J. Quantum Chem. 印刷中

Shogo Sakai, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 印刷中

分 cg9 施
実 762362
許 798800

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)
田中 雅人 (広大院理), 三宅 敏子 (広大院理), 吉田 智喜 (広大院理),
大方 勝男 (広大院理), 岡田 圭司 (広大院理)

1. 研究目的・内容

(1) 生体におけるいろいろな反応や, また多くの有機化学反応は溶液中で進行している。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。したがって, 溶液中の反応のメカニズムを理解する際には, 溶媒分子を反応系の中にあらわに考慮に入れなくてはならない。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あるいはモンテカルロ計算を行い, 気相中とは異なる水溶液中における安定な構造や反応経路を明らかにする。

(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・核酸複合体の構造が次々と明らかにされるにつれ, その認識には, 冗長性や構造の柔軟性があることがわかってきた。すなわち, 蛋白質がどのようにしてある DNA 配列を特異的に認識できるのか, についてはまだわかっていない。そこで, このような複雑な特異性を解析するために, 核酸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) 水分子のクラスターについては, これまで多くの研究グループによって数多くの研究がなされてきている。様々な水素結合パターンをとることが可能であることから, とくに最安定構造を求めることは, クラスターのサイズが大きくなると難しくなる。各種ポテンシャルを用いて数多くの安定構造を求めるための大規模なサーチ, あるいは高精度分子軌道法計算による安定構造を求める試み, 等々, 多くの文献がある。私達は, 水分子クラスターにおける水素結合のパターンは複雑ではあるが, トポロジー的に区別できるすべての構造を網羅することは可能であろう, と考えた。今年度は, 水分子のクラスターの, トポロジー的に区別できる水素結合パターンの種類とその総数を数え上げることを試みる。

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。

*) M. Aida, G. Corongiu, E. Clementi Int J Quantum Chem, **42**, 1353-1381, 1992.

(3) 数え上げのプログラムはフォートランで自作した。数え上げの結果得られた水素結合パターンをもとにして安定構造を求める際は、HONDOを用いてHF/6-31G*のレベルで構造最適化した。

3. 研究成果

(1) QM/MM-vib法の有機化学反応への適用。

QM/MM-vib法のもとの系の全エネルギーは、

$$E^{QM/MM} = E_{qm} + E_{qm/mm}^{el} + E_{qm/mm}^{vdW} + E_{mm/mm} + E_{vib}$$

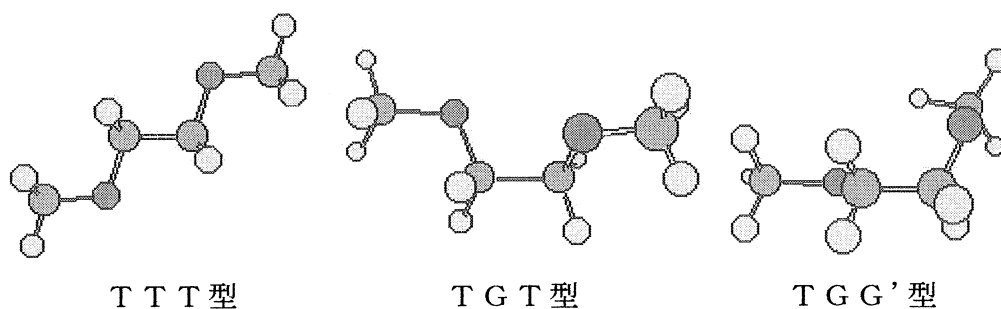
によって表される。ここで各項の内容は次のとおりである。

- E_{qm} : QM分子の全エネルギー (通常の ab initio MO 計算)
- $E_{qm/mm}^{el}$: MM部分の電荷分布とQM部分との間の静電エネルギー
- $E_{qm/mm}^{vdW}$: QM部分をMM分子とみなし、それらとMM部分の間の van der Waals エネルギー
- $E_{mm/mm}$: MM分子間のエネルギー (TIP3P)
- E_{vib} : MM分子の振動エネルギー

実測される物理量と直接比較しうる量としての系の平均内部エネルギーは、モンテカルロシミュレーションを行うことによって得る。統計平均をするに足るだけの配置を発生させて、それらに対してQM/MM-vib計算を実行することは事実上不可能である。そこで、溶媒分子の配置を100万程度ランダムに発生し、QM部分を「MMもどき」として系全体をMM分子とみなしMM計算に基づいてモンテカルロシミュレーションを実行する。次に、そのうちランダムに数千程度の配置を選んで、それらに対してQM/MM-vib計算を行い、それらの平均値を計算することによって、系の平均内部エネルギーを得る。

1,2-ジメトキシエタン(DME)の、気相と水溶液中における各種配座異性体間の安定性の違い、また、その変化の道筋について明らかにした。単独の状態である気相中についてはHF/6-31G*レベルのab initio MO法計算によって、また、多数の水分子に囲まれた状態である希薄水溶液中については、約100個のMM水分子を発生させQM/MM法(QM部分についてはHF/6-31G*)を用いることによって、配座異性体間の構造変化を検討した。さらに、モンテカルロ法計算をすることによって各配座異性体の水溶液中における平均エネルギーを得た。その結果、気相中においては、TTT型が最も安定であるがTGT型とTGG型もほぼ同程度の安定性を示すのに対し、水溶液中においてはTGT型が最も安定である、という計算結果を得た。その安定性がどのような要因によってもたらされているのかについて解析した結果、TGT型においては水分子との水素結合対がTTT型の場合と比べて一本多いこと、また水分子どおしの安定性もTTT型の場合に比べて増していること

が明らかとなった。



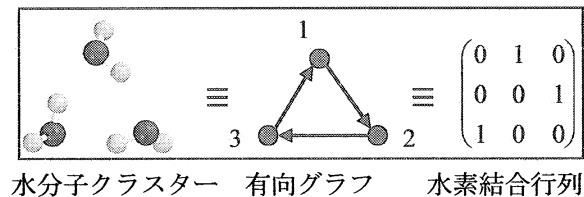
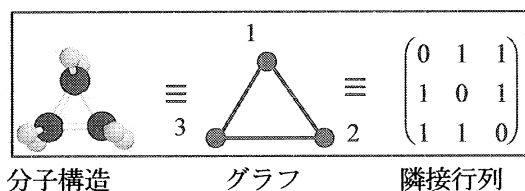
(2) 核酸塩基対とアミノ酸残基の間の相互作用について。

B型DNAの塩基対の major groove 側に等間隔に約600個の格子点をおく。アミノ酸のC_αをその格子点に順番に置き、それぞれのC_α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約250万個のコンフォメーションを発生させる。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。1つの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ている。核酸塩基対(グアニン-シトシン)とアスパラギン残基との間の相互作用について、自由エネルギー変化、エンタルピー変化、エントロピー変化を示すマップを得た。さらに、各C_α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もプロットした。GC-Asnの場合にはグアニンとシトシン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安定な配置が存在するが、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_α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(GC-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。

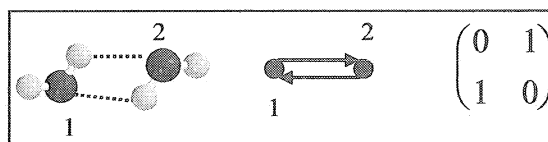
(3) 飽和炭化水素の構造を、そのC原子を頂点、C-C結合を辺とするグラフで表わし、さまざまな性質をグラフ理論的に表現する試みは、化学の分野では以前からなされていた。今回、私達は、水分子クラスターの構造を、水分子を頂点、水素結合を矢印とする有向グラフで表わすことによって水分子クラスターの性質をグラフ理論的に表現する試みを始めた。まず、すべての可能な水素結合パターンを数え上げる。

グラフは、隣接行列と1対1の対応がある。同様に、有向グラフは、方向性のある隣接グラフと1対1の対応がある。この方向性のある隣接行列を、水素結合行列とよぶことにする。トポロジー的に区別できる、水分子クラスターにおけるすべての水素結合パターンは、すべての可能な水素結合行列を求めることと同義である。水分子クラスターにおける水素結合の形成には次の3つの条件があることとした。

- 1) 水分子は、最大2つのプロトンを受け入れることができる。
 - 2) 水分子は、最大2つのプロトンを供与することができる。
 - 3) 同じ2つの水分子間で、プロトンのやりとりは、ない。
- これらの条件を付加して、水素結合行列の数え上げをおこなった。

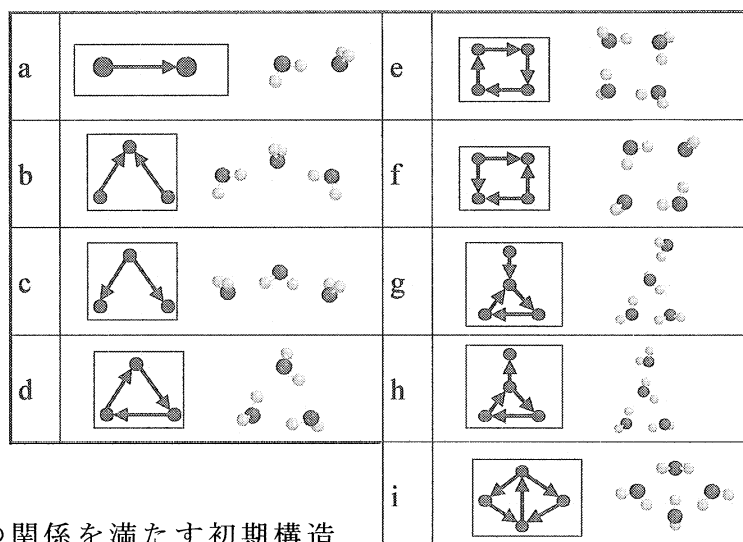


(右図の組み合わせは、本研究においては、水分子クラスターとは見なさない。)



数え上げの結果、頂点の数 N に対して、独立なグラフの数 G 、独立な有向グラフの数 D は、次のように得られた。

| N | G | D |
|-----|------|-------|
| 2 | 1 | 1 |
| 3 | 2 | 5 |
| 4 | 6 | 22 |
| 5 | 21 | 161 |
| 6 | 78 | 1406 |
| 7 | 353 | 14241 |
| 8 | 1929 | 16441 |



$N=2,3,4$ に対して、水素結合行列の関係を満たす初期構造を発生させ、構造最適化をすることによって、安定構造を得た。上右図にその結果を示す。これらは、これまで数々の手法で得られている安定構造と同一のものであった。

4. 発表・出版実績

- ・三宅，相田，第5回理論化学討論会，2001年5月（仙台）
- ・吉田，西村，相田，M.M.Gromiha，F.Pichierri，皿井，第1回蛋白質科学会年会，2001年6月（吹田）
- ・相田，三宅，山高，M.Dupuis，分子構造総合討論会，2001年9月（札幌）
- ・田中，相田，山高，M.Dupuis，第51回有機反応化学討論会，2001年11月（上郡）
- ・相田，山崎，大野，第24回情報化学討論会，2001年11月（徳島）
- ・堀部，相田，日本化学会九州支部・同中国四国支部合同大会，2001年10月（松江）
- ・T. Yoshida, T. Nishimura, M. Aida, F. Pichierri, M.M. Gromiha & A. Sarai, *Biopolymers*, **61**, 84-95 (2002).
- ・H. Yamataka, M. Aida & M. Dupuis, *Chem. Phys. Lett.*, **353**, 310–316 (2002).

○森永正彦、村田純教、佐々木康俊、湯川宏、劉軼、吉野正人、金森隆、神谷美紗紀、前田昌宏
 加藤克也、伊藤繁之、赤松孝亮(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13年度の研究では、(1)種々の合金元素を含むバナジウム水素化物 (V_2H , VH_2) の電子状態の計算、(2)結晶構造の変化に伴うペロブスカイト型酸化物の電子状態の変化、(3)Liイオン電池用電極材料 ($LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, $LiCoO_2$) の計算、(4)カーボン・ナノチューブ中のLiの電子状態の計算、(5)Sn系合金の電子状態に及ぼす合金元素の影響、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。

金属バナジウムは、水素化に伴って2つの水素化物 β 相 (V_2H , VH) および γ 相 (VH_2) を形成し、PCT曲線において2段のプラトーを有する。しかし、 β 相が非常に安定なために、全水素容量(約3.8mass%)の約半分程度しか有効に利用できないのが現状である。高容量水素吸蔵合金を開発するためには、合金化によって V_2H 相の安定性を制御し、低水素圧領域における水素放出特性を改善する必要がある。

本研究では、バナジウム水素化物 V_2H の電子状態をDV-X α 分子軌道法を用いて計算し、 V_2H 相中での水素の占有状態を調べた。また、種々の合金元素を添加した V_2H 相の計算を行い、原子間の化学結合に及ぼす合金元素の影響を系統的に調べた。

2. 研究方法、計算方法

電子状態の計算には、分子軌道法の一つであるDV-X α クラスター法を用いた。計算に用いたクラスターモデルを図1に示す。これは、 V_2H 相の結晶構造より構築したクラスターモデルである。また、比較のために、純バナジウムおよびBCC格子を歪ませずに水素を導入した仮想クラスターの計算も行った。さらに、 V_2H 相の電子状態に及ぼす合金元素の影響を調べるために、図1のクラスター中の2つのV(1)原子を、種々の合金元素M (Mは3d遷移金属)で置換して計算を行った。計算より、原子間の結合次数および各原子のイオン性を求めた。

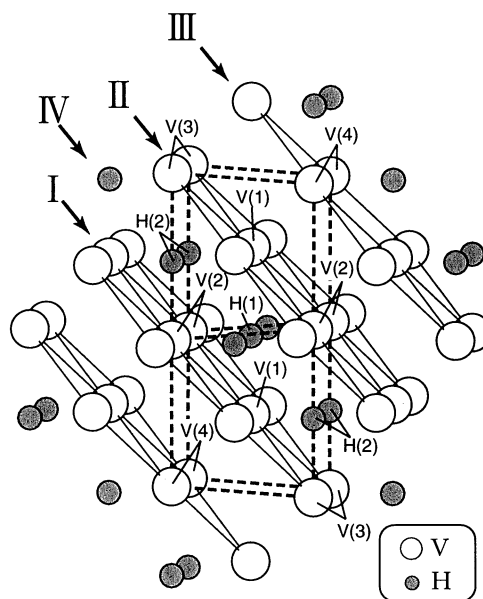


図1 V_2H の計算に用いたクラスターモデル

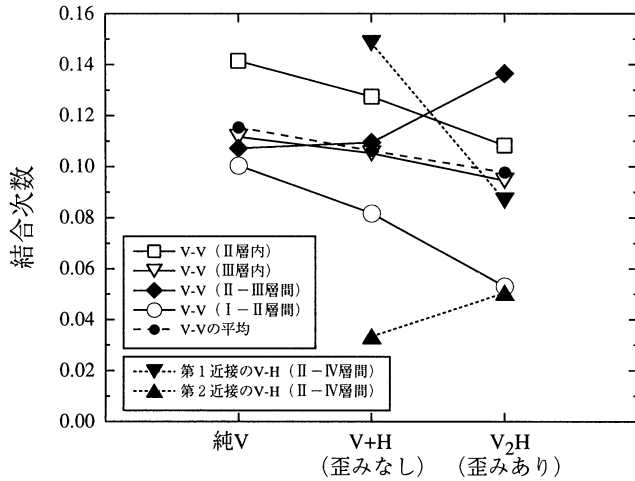


図2 水素化とそれに伴う格子歪みの導入による原子間の結合次数の変化

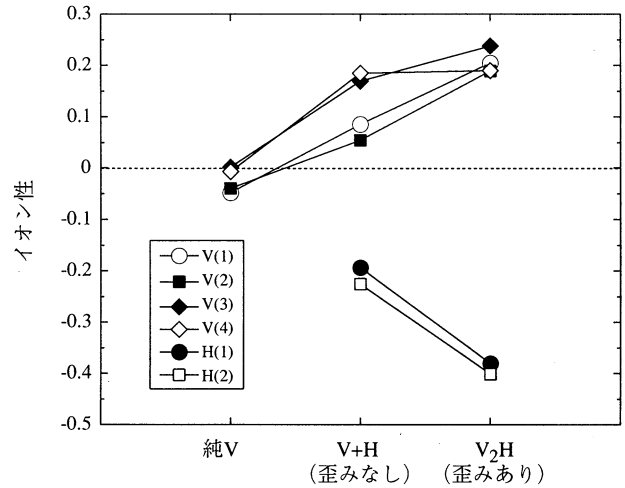


図3 水素化とそれに伴う格子歪みの導入による各原子のイオン性の変化

3. 研究成果

3.1 V₂Hの水素化に伴う格子歪と電子状態

図1に示すように、V₂H中において、水素はバナジウムのBCC格子の8面体サイトを占有し、(011)原子面に平行に2次的に水素が配列している。このときバナジウムの格子は、水素の入る(011)原子面間(図1中のI-II層間)が[001]方向に広がったBCT構造をとる。このような水素化に伴う格子歪みを理解するために、純バナジウムに水素および格子歪みを導入したときの電子状態の変化を調べた。

計算より、(011)原子面内(II層内、III層内)および(011)原子面間(I-II層間、II-III層間)のV-V原子間と、V-H原子間(II-IV層間)について、それぞれの結合次数の1結合あたりの平均値を求めた。その結果を図2に示す。図より明らかなように、水素の導入によって、第一近接のV-H原子間の結合が生じている。一方、格子歪みの導入によって、この結合は大きく減少し、第二近接のV-H原子間の結合がやや回復している。

水素を挟む原子層間(I-II層間)のV-Vの結合次数は、水素の導入によって低下している。同様に、II層内、III層内のV-Vの結合次数も低下している。格子歪みが導入されている実際のV₂H相中では、I-II層間のV-V原子間の結合次数はさらに大きく低下している。しかしながら、II-III層間のV-Vの結合次数は、格子歪みの導入によって逆に大きく増加している。このために、V₂H相中のV-V原子間の結合次数の平均値は、全体としてやや低下するものの、ある程度の値を保っているといえる。

クラスター中の各原子のイオン性の変化を図3に示す。格子歪みを導入することによって、水素のイオン性が約-0.2から約-0.4に大きく変化している。バナジウムのイオン性もより+側に変化している。この結果は、格子歪みの導入によって、バナジウムから水素への電荷移行がより多く起こっていることを示している。すなわち、格子歪みを導入することによって、V-H原子間のイオン的な相互作用が強くなる。これらの結果より、V₂H相中では、V-H原子間のイオン的な結合をできるだけ強くし、かつV-V原子間の結合をなるべく保つような、巧妙な格子歪が生じていると考えられる。

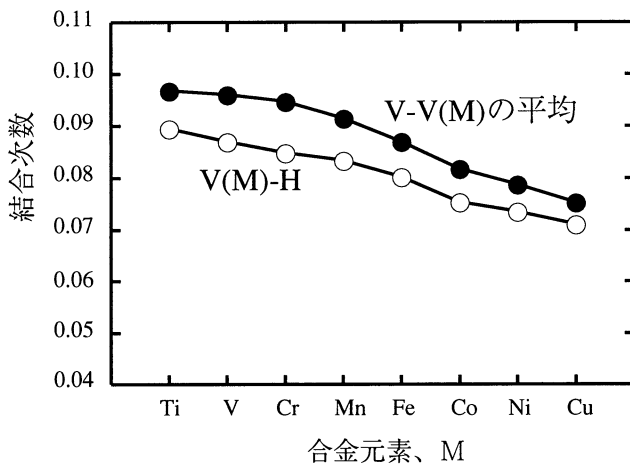


図4 金属-金属および金属-水素原子間の結合次数の合金元素Mによる変化

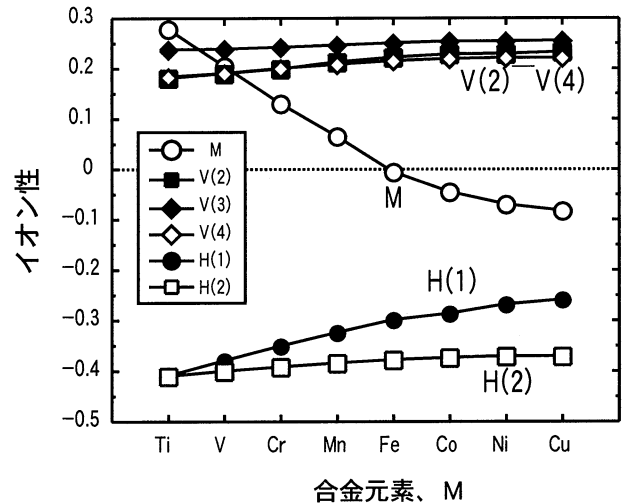


図5 水素および金属原子のイオン性の合金元素Mによる変化

3.2 V₂H相の電子状態に及ぼす合金元素の影響

図1に示したクラスター中の2つのV(1)原子を、種々の合金元素M (Mは3d遷移金属) で置換して計算した。金属-金属原子間および金属-水素原子間の平均の結合次数の合金元素Mによる変化を図4に示す。V-V(M)原子間の平均の結合次数は、周期表の順にしたがって単調に低下している。V(M)-H原子間の結合次数も同様の変化を示している。すなわち、金属-金属原子間および金属-水素原子間の結合は、TiからNiやCuになるにしたがって弱くなる傾向がある。

一方、合金元素Mによる、各原子のイオン性の変化を図5に示す。合金元素Mのイオン性は周期表の順に大きく変化していることが分かる。また、Mのイオン性の変化に伴って、H(1)原子のイオン性が大きく変化している。これらのイオン性の変化から、Tiのような周期表の左側の元素では、金属原子から水素への電荷移行が大きく、一方NiやCuなどの周期表の右側の元素では小さいことが分かる。

3.3 化学結合からみたV₂H相の相安定性

V-3mol%M合金 (Mは3d遷移金属) の343Kにおける低水素圧領域の平衡水素圧の変化を図6に示す。図に示すように、平衡水素圧は単調な変化を示し、周期表の右側に行くに従って上昇している。

ここで、V₂H相の安定性に対する合金効果について化学結合の立場から考えてみる。V₂Hの安定

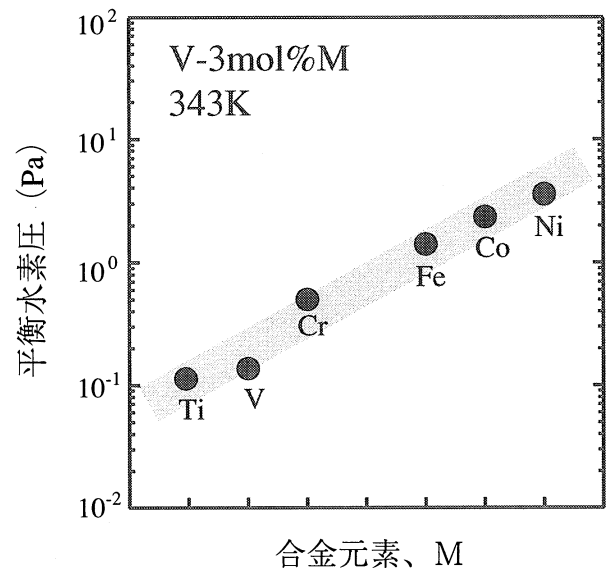


図6 s V-3mol%M合金の低水素圧領域における平衡水素圧のMによる変

性は、平衡する水素固溶体 (α 相) との関係、すなわち平衡水素圧、 P 、の変化を考える必要がある。van't Hoff の式より平衡水素圧 P は、

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1)$$

で表される。ここで、 ΔS はその大部分が気体水素が持つエントロピーの消滅に起因するものである。したがって、合金元素 M の影響は主に ΔH に効くと考えられる。すなわち、 V_2H 相のプラトー圧に対する合金効果は、 α 相と V_2H 相の持つエントロピーの変化によっている。ここでは簡単のために、純 V と V_2H 相を比較し、各相の中での原子間の化学結合の変化として考えることにする。

図 2、3 の結果より、各相の中で働いている原子間の結合を、金属-金属結合と金属-水素結合に分けて表 1 にまとめた。既に述べたように、金属-金属原子間の結合は、純 V と V_2H ではあまり変化していない。この場合、金属-金属結合に対する合金元素 M の影響は、 V と V_2H ではほぼ同じであると考えられる。一方、 V_2H では、新たに金属-水素結合が生じている。合金元素 M による差は、主に $M-H$ 結合の変化として現れていると考えられる。図 4 および図 5 の結果から、金属-水素原子間の相互作用は周期表に従って単調に変化し、周期表の右に行くほど弱くなることが分かる。すなわち、 Ni などの周期表の右側の元素の添加によって V_2H 相の安定性が低下し、プラトー圧が上昇すると考えられる。実際、これらの金属-水素原子間の相互作用の変化は、図 6 に示した平衡水素圧の実験値の変化の傾向と良く一致している。

表 1 純 V および V_2H 相の中の結合とその変化

| | 純 V | V_2H |
|--------|--|--|
| 原子間の結合 | 金属-金属 $\left\{ \begin{array}{l} V-V \\ V-M \end{array} \right.$ | 金属-金属 $\left\{ \begin{array}{l} V-V \\ V-M \end{array} \right.$ |
| | | 金属-水素 $\left\{ \begin{array}{l} V-H \\ M-H \end{array} \right.$ |

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, (2001).
- (2) 劉、藤原、湯川、森永, *Computational Materials Science*, 22, pp.309-317, (2001).
- (3) 劉、藤原、湯川、森永, *Electrochimica Acta*, 46, pp.1151-1159, (2001).
- (4) 森永、湯川, *The 4th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing*, pp.611-614, (2001).
- (5) 吉野、ムティアラ、他, *The 4th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing*, pp.563-566, (2001).
- (6) 森永、湯川、高木, *Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials*, 1, pp.33-40, (2001).
- (7) 南部、江崎、高木、湯川、森永, *Journal of Alloys and Compounds*, 330, pp.318-322, (2002).
- (8) 森永、湯川、中塚、高木, *Journal of Alloys and Compounds*, 330, pp.20-24, (2002).
- (9) 森永、湯川, *Materials Science & Engineering A*, 329-331C, pp.267-274, (2002).
- (10) 森永、湯川、他: 日本金属学会、2001年11月、秋期大会(九州産業大学)で発表、および2002年3月、春期大会(東京理科大学)で発表

分 ci9 施

実 4113247

許 5146000

ナノ構造体の原子構造と量子伝導

Atomic Geometries and Quantum Transport in Nano-meter Scale Structures

○押山淳、大谷実、郡司茂樹、北村直和、秋山亨、岡野真也、伊藤拓人、(以上筑波大学物理学系)、Jeong Sukmin (Chonbuk Univ, Korea)

1. 研究目的・内容

凝縮物質の性質は、構成要素である元素固有の特性と物質内での相互作用のバランスで決まっている。そのバランスは物質のサイズに依存しており、従ってナノスケールの構造体においては、マクロな物質では封印されていた、新しい物性が発現する可能性がある。本プロジェクトでは、ナノ構造体の原子構造と電子的性質の因果関係を明らかにし、新しい現象を探索することを目的としている。またナノ構造の生成機構の解明も重要なターゲットである。本年度は、さらに新しい展開として、ナノワイヤーにおける伝導現象の第一原理計算をひとつの目標とした。

2. 研究方法・計算方法

今年度の研究は、我々のグループで独自に開発したプログラムによる物性解明・探索計算と、新たなワイヤー伝導度計算プログラム開発、の二つのフェーズに大別できる。前者の既存プログラムは、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模型を用いた。すなわち問題にする原子群を切り出し、その原子群を周期的境界条件でならべた。

後者のプログラム開発は、密度汎関数法の枠内でハミルトニアンを構成し、電極+ワイヤーの系に対して散乱波の解を計算し、その透過確率からコンダクタンスを求めるものである。

3. 研究成果

ナノワイヤーのコンダクタンス計算プログラムの開発

ナノワイヤーと電極の系に対して、電極からあるエネルギーで入射した電子が、ワイヤーを通過して他の電極に透過する確率、さらにその透過率を用いたコンダクタンスの計算プログラムの第一バージョンをほぼ完成した。まず密度汎関数法により、電場なしでの電極+ワイヤーの系のポテンシャルを求め、そのポテンシャル下での注入電子の波動関数を

求める。計算の高速化のために、殻電子を擬ポテンシャルでシミュレートしているため、ポテンシャルは非局所的なものとなり、それを数学的に扱うために、Kohn-Sham 方程式（密度汎関数法における Euler 方程式）の解を、斉次微分方程式の一般解と、対応する非斉次微分方程式の特解で表す方法を用いた。アルミニウムワイヤーについて計算が実行中である。[未発表]

半導体エピタキシャル成長の機構解明

基板のボンドネットワークに整合した薄膜成長（エピタキシャル成長）は、半導体テクノロジーにおけるひとつの重要な技術である。デバイスの微細化に伴い、ナノスケールでの制御が重要となってきた。我々は密度汎関数法による表面（ステップ）構造の同定、飛来原子の吸着、拡散計算から、エピタキシャル成長の素過程を解明してきたが、今年度はその成果を国際会議の基調講演で発表した [1]。

半導体中の欠陥と不純物拡散

昨年度に行われた“Si 結晶中の多原子空孔の安定性と局所振動モード”、“Si 結晶中のボロンアクセプター原子の拡散機構”については、本年度論文が発表された [2,3]。また SiO₂ 中の酸素空孔がキャリア捕獲準位となること、微量な窒素と水素原子の共存によって、その捕獲準位が癒されること、そうした欠陥付近ではスピン偏極の効果が重要であり、荷電状態の（フェルミ準位の位置の）変化により、スピン状態が高スピンと低スピンの間で変化することを見出した（図 1） [4]。

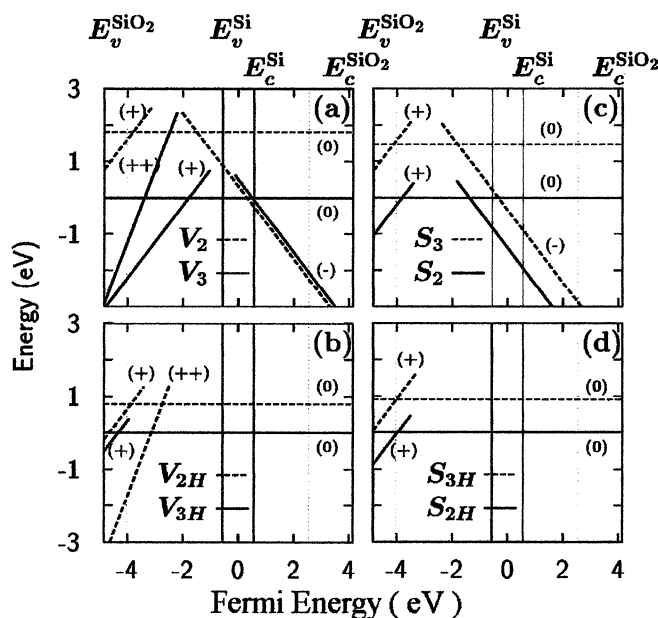


図 1 : SiO₂ 中の各種の欠陥構造がそれぞれの荷電状態 (++, +, 0, -) を取ったときの全エネルギーを、禁制帯中のフェルミ準位の位置の関数として表したものの。横軸の左端。右端は SiO₂ の価電子帯上端、伝導帯下端に対応している。中心付近の縦 2 本の線は、SiO₂ と接合した Si の禁制帯。V₂, V₃ は酸素空孔と窒素の複合体で窒素がそれぞれ 2 配位、3 配位の安定配置、S₂, S₃ は酸素を置換した窒素の 2 配位、3 配位の安定状態。添字 H はそれに水素原子が付着した安定構造。異なる荷電状態の交叉点が、トラップ準位に対応する。

半導体量子ドット配列に基づく人工物質の設計

近年の微細加工技術の発展に伴い、半導体ナノあるいはメゾ構造が自在に設計できるようになってきた。本研究では量子ドットを一つの構成単位（人工原子）と考えて、量子ドット配列を制御することによって新しい物質設計を試みた。その結果、InGaAs 中に断面が約 100nm の InAs のカゴメ細線ネットワークを作製することにより、非磁性の半導体から強磁性体を実現できることをスピン密度汎関数法の計算によって示した。これはミールケタイプの平坦バンド強磁性が量子細線ネットワークで実現できることを示した初めての報

告である[5]。また、カゴメ細線ネットワークの磁場応答を線形応答理論による解析によって考察した。その結果、カゴメ細線ネットワークは磁場の印加によって強磁性・常磁性転移と絶縁体・金属相転移が同時に起きることを明らかにした。これは磁場印加によって平坦バンドが分散を持つようになることが物理的背景にある[6]。さらに、他の格子形状における量子ドット超格子の材料設計の可能性についても考察した[7]。

炭素ナノチューブ、BNCヘテロチューブでの強磁性

zigzag 状の端をもつ蜂の巣構造では、その端に沿って広がった edge 状態が存在することが計算で見出されている。この状態は、 π 状態のキャラクターをもち、端にそった波数ベクトルの変化に対してエネルギーが変化しない（フラットバンド）という特異な性質を持っている。今回この zigzag 状炭素リボンにおいて、電子スピンの偏極していることを見出した（図2）[8-10]。今話題となっている炭素磁石の実現へのひとつの理論予測である。また、電子スピンの大きさは、蜂の巣構造が bipartite 格子であることより、副格子Aと副格子Bのサイトの数の差に比例することもわかった。従って、綺麗な zigzag 端を有する場合は、電子スピンの大きさはゼロとなる（反強磁性）。しかし、端が乱れていると電子スピンの有限な値をもつ。またリボンを丸めてチューブ状にすると、チューブに沿った波数ベクトルが量子化され、チューブ系によって様々な磁性が発現することもわかった。

このことは炭素系だけでなく、蜂の巣構造を取る軽元素系でも同様である。実際ホウ素、窒素、炭素からなる蜂の巣構造で強磁性が出現することも計算で見出された（図3）。

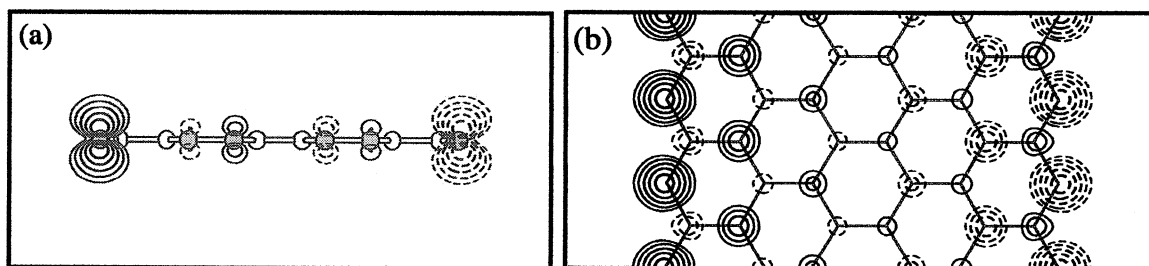


図2：ジグザグ端を持つグラファイトシートでの電子スピン密度分布。(a)シートを横から見た図。(b)シートを上から見た図。上向きスピン密度は実線、下向きスピン密度は点線で表しており、密度の値を等高線図で示してある。シートの端に濃いスピン密度が存在している。

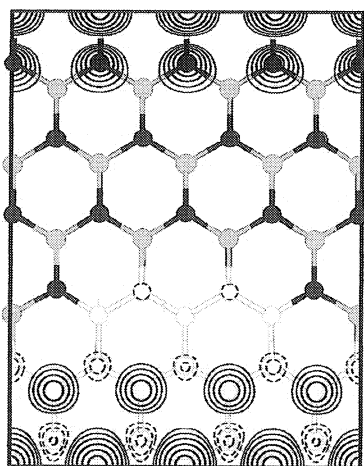


図3：蜂の巣構造をとるBNCヘテロシートでの電子スピン密度分布。上向きスピン密度は実線、下向きスピン密度は点線で表してある。黒丸、灰色丸、白丸はそれぞれ、窒素、ホウ素、炭素の位置を示している。

炭素ナノチューブ固体の構造

ナノチューブは既にマクロな量がバンドル状に生成されている。チューブが理想的にアラインしている場合に、そのチューブ間の構造を決定した[11]。グラファイトのスタッキング構造と同様な、チューブ間の相対的配置における安定性が見出された。

BN ナノチューブの電子状態

ホウ素と窒素でできたナノチューブも既に合成されている。炭素ナノチューブと異なり、しばしば2重壁の構造を取る。この2重壁BNチューブの電子状態を計算した[12]。BNチューブでは、チューブの空間に振幅をもつ Nearly-Free-Electron 状態 (NFE 状態) という特異な電子状態が伝導帯の下端 (LUMO) に位置している。BN の原子軌道に由来する電子状態との相対的な位置関係は、チューブの径に依存する。このことより、二重壁BNチューブでは、価電子帯上端の電子状態と、伝導帯下端の電子状態が、異なるチューブ壁に局在することを見出した。光デバイスへの応用の可能性が示唆される。

BN ナノチューブと C₆₀ のピーポッド

C₆₀ が BN ナノチューブに取り込まれた新しいピーポッドの原子構造と電子状態を調べた[13]。取り込みの反応は発熱反応であることが見出された。(10,10)および(9,9) チューブへの取り込みによるエネルギー利得は、C₆₀ 当りそれぞれ 1.3 eV と 0.1 eV である。またチューブ内での C₆₀ の滑り運動、回転運動に対しては、それぞれ 40 meV、20 meV の活性化エネルギーが必要であることがわかった。電子状態は、C₆₀ 起因の伝導帯と価電子帯からなる半導体であることがわかった。

4. 発表・出版実績

1. (**Plenary**) A. Oshiyama, *Proc. of 13-th Int. Conf. on Crystal Growth*, J. Cryst. Growth (2002) to appear.
2. T. Akiyama and A. Oshiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 1627.
3. J.-W. Jeong and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 235204.
4. S. Jeong and A. Oshiyama, *Proc. 21th Int. Conf. on Defects in Semiconductors* (Giessen, Germany, 2001), *Physica B* **308-310** (2001) 999-1002.
5. K. Shiraishi, H. Tamura, and H. Takayanagi, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 3702-3704.
6. T. Kimura, H. Tamura, K. Shiraishi, and H. Takayanagi, *Phys. Rev. B* **65**, R081307 (2002).
7. H. Tamura, K. Shiraishi, T. Kimura, and H. Takayanagi, *Phys. Rev. B* **65**, 085324 (2002).
8. S. Okada and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 146803.
9. (**Invited**) A. Oshiyama, S. Okada and S. Saito, *Proc. Tsukuba Symposium on Carbon Nanotube*, *Physica* (2002) to appear.
10. (**Invited**) A. Oshiyama, *Proc 16th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials* (Kirchberg/Tirol, Austria, March 2002) AIP conference series, to appear.
11. S. Okada, A. Oshiyama and S. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn* **70** (2001) 2345-2352.
12. S. Okada, S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **65** 165410.
13. S. Okada, S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 201 303R.

分 cj0 施
実 805165
許 799600

有機反応の経路と微視的機構

Reaction Pathway and Mechanistic Details in Organic Chemistry

○山高 博、Salai Cheettu Ammal (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) 各種カルボン酸誘導体エノールの安定性と反応性、(2) S_N2/ET 境界領域の反応機構、および(3) Pinacolyl 転位反応の dynamics と反応経路について検討した。

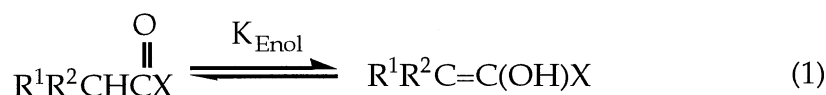
2. 研究方法・計算方法

Gaussian ならびに HONDO を用い、目的と系のサイズに応じて、HF/6-31G、B3LYP/6-31G**および MP2/6-31+G*レベルで計算を行った。

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_{Enol} ($= -\log K_{Enol}$) 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、カルボン酸誘導体のエノール ($X = OH, OMe, NH_2, OCHO$) は更に 10 pK_{Enol} 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 位の置換基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、一連の R_1, R_2 と X の組み合わせについてケト



体およびエノール体の考えられる種々の配座異性体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_{Enol} 値を算出した。なお、B3LYP/6-31G**レベルの計算値が実験値を 2 pK_{Enol} 単位の範囲で再現することは、既に明らかにされている (H. Yamataka, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 9818 (2000))。代表的な結果を表1に示す。

CH_3COX のシリーズにおける pK_{Enol} 値は X によって変化するが、カルボン酸誘導体の間では大幅な変化はない ($X = OMe$ (22.1) $> OH$ (22.0) $> NH_2$ (21.3) $> F$ (19.8) $> Br$ (18.6) $> Cl$ (18.5) $> OCHO$ (17.5) $> H$ (9.8))。カルボン酸誘導体の pK_{Enol} 値が大きいのは、主としてケト体での共鳴安定化によると考えられる。酸無水物で比較的エノール化の程度が大きいのはエノール体での分子内水素結合安定化のためである。

Table 1. pK_{Enol} of $R^1R^2\text{CH-COX}$ calculated at B3LYP/6-31G**

| R^1, R^2 | H | F | H | CO_2Me | H | CN | H | NO | CN | Ph | Flu ^{a)} |
|-------------------------|------|------|------------------------|------------------------|------------------|------|------------------|------------------|------------------------|------|-------------------|
| X | H | F | CO_2Me | CO_2Me | CN | CN | NO | NO | CO_2Me | Ph | |
| CHO | 9.8 | 9.6 | -2.0 | -6.1 | 1.9 | -5.2 | -2.6 | -9.6 | -8.7 | 1.8 | 2.5 |
| CO_2H | 22.0 | 25.2 | nd ^{b)} | -5.1 | nd ^{b)} | 2.6 | nd ^{b)} | nd ^{b)} | nd ^{b)} | 14.1 | 11.6 |
| CO_2CHO | 17.5 | 18.3 | 4.7 | 3.6 | 9.2 | 1.6 | 5.7 | 4.0 | -2.4 | 11.3 | 7.7 |
| CONH_2 | 21.3 | 25.1 | 5.3 | -4.4 | 11.0 | -0.2 | 2.0 | -7.7 | -5.5 | 12.5 | 11.1 |
| CO_2Me | 22.1 | 26.0 | 6.0 | 3.8 | 13.1 | 4.4 | 4.9 | 1.8 | -1.7 | 15.6 | 12.9 |

a) fluorenyl. b) not determined.

β 炭素上の置換基 (R^1, R^2) の効果はカルボン酸誘導体における X の効果に比べてはるかに大きい。特異的な相互作用を持たないケト/エノールの対については、直線自由エネルギー関係則が成立する (図 1)。表 1 に見られる電子求引性置換基 ($R = \text{CO}_2\text{Me}$, CN, NO) による大きなエノール化促進効果は、エノール体における through-conjugation の効果によるものと考えられる。大きな電子求引性誘導効果を有する F の置換によって pK_{Enol} が増大するのは意外であったが、F の電子供与性共鳴効果によるエノール体での cross-conjugation によるものと考えられる。

(Ph, Ph) や (Flu) におけるエノール化促進効果は既に良く知られた現象であり、それぞれ主としてケト体での立体障害および結合ひずみに由来する。(H, H) \rightarrow (H, R) \rightarrow

(R, R) の series における一つ目、二つめの R の効果を見ると、(H, H) \rightarrow (H, CN) \rightarrow (CN, CN) では $\text{COX} = \text{CHO}$, CO_2CHO , CONH_2 , CO_2Me についてそれぞれ、(-7.9, -7.3)、(-8.3, -7.6)、(-10.3, -11.2)、(-9.0, -8.7) となっており、CN の効果が additive であることがわかる。これに対し、(H, H) \rightarrow (H, CO_2Me) \rightarrow (CO_2Me , CO_2Me) では、同じ COX についてそれぞれ、(-11.8, -4.1)、(-12.8, -1.1)、(-16.0, -9.7)、(-16.1, -2.2) であり、また (H, H) \rightarrow (H, NO) \rightarrow (NO, NO) では (-12.4, -7.0)、(-11.8, -1.7)、(-19.7, -9.7)、(-17.2, -3.1) であり、二つ目の R の効果は小さい。これらは、一つ目の置換基 R とエノール性 OH との水素結合相互作用のためである。COX = CONH_2 の場合に二つ目の R の効果も比較的大きいのは、二つ目の置換基 R と NH との間にも水素結合が可能であるためである。純粋な電子的効果の大きさは、 $\text{CN} > \text{NO} > \text{CO}_2\text{Me}$ の順であると結論できる。 pK_{Enol} 値の傾向には、個別の置換体について幾つかの irregularity が見出される。それらはそれぞれの置換体の特異な立体配座に起因するが、ここでは議論しない。現在、計算結果に基づいた合成研究が進行中である。

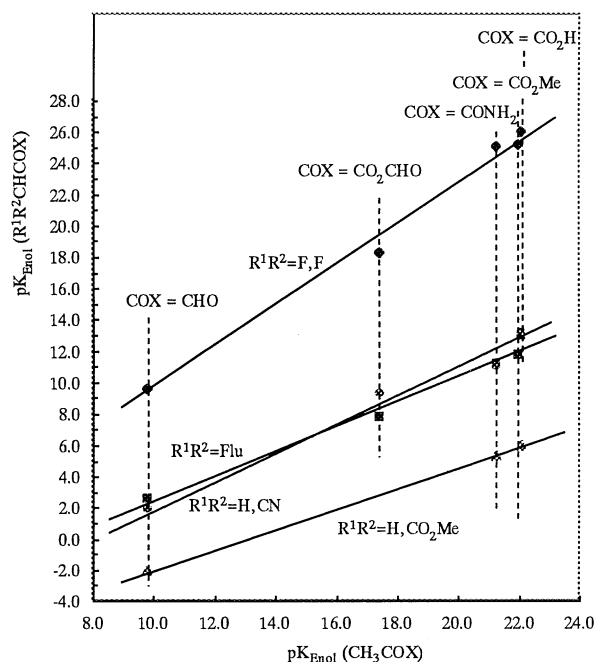
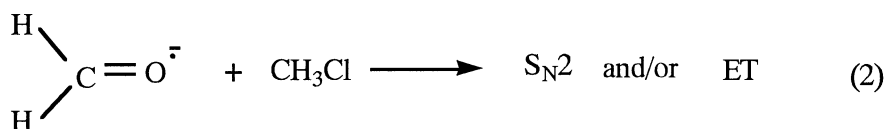


Fig.1. $pK_{\text{Enol}}-pK_{\text{Enol}}$ plots for R^1, R^2 substituted keto/enol pairs

(2) S_N2/ET 境界領域の反応機構

昨年度に引き続き、境界領域 (borderline region) の反応の代表例として S_N2/ET 反応 (式 2) を取り上げ、ab initio direct-分子動力学 (MD) 法 (HF/6-31G*) によって反応挙動の解析を行った。トラジェクトリーに対する反応温度やエネルギー緩和速度の効果の詳細に検討した結果、反応メカニズムに関して次のような新しい重要な結果を得た。すなわち、(1) この反応の S_N2 型の TS から開始したトラジェクトリーは 3 種の異なるタイプの反応の型を示すこと。それらは、(a) S_N2 生成物に直接至る経路、(b) 直接 ET 生成物を与える経路、ならびに (c) 一旦 S_N2 生成物の領域に入った後に ET 生成物を与える経路である。さらに、反応種の持つ運動エネルギーの方向と大きさが反応経路の選択に重要な役割をしていることがわかった。

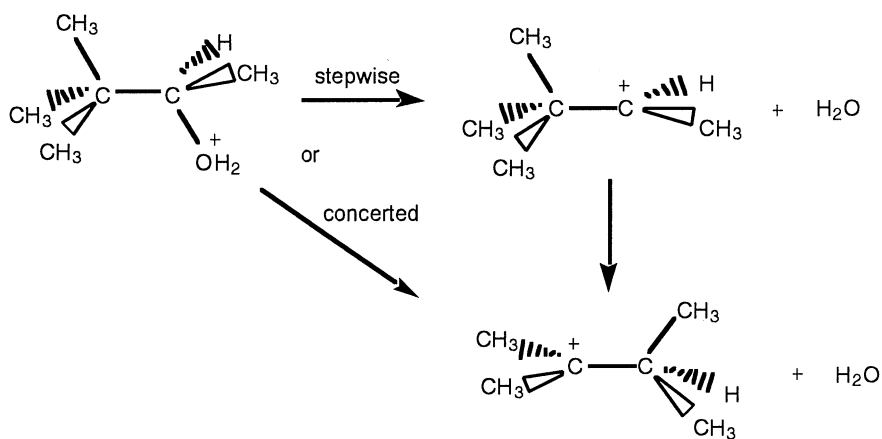


今回の MD 計算の結果、境界領域の反応では一つの遷移状態から複数の生成物を与えること、さらにその原因が明確になった。共通の遷移状態から S_N2 および ET の 2 種の生成物を与えること、またその割合が反応温度によって変化することは、反応速度と生成物比との間に相関を仮定し、生成物比から遷移状態構造を議論する従来からの反応論の概念が、少なくともこの反応系では成立しないことを意味しており、有機反応論における重要な結果である。

(3) Pinacolyl 分子内転位反応の dynamics と反応経路

有機反応の基本概念的な一般性と正当性の理論計算による検討の一環として、プロトン化ピナコリルアルコールの分子内転位反応を取り上げ、分子軌道法 (HF/6-31G*, B3LYP/6-31G*, MP2/6-31G*) により、反応基質、遷移状態、生成物の構造最適化を行い、さらに IRC path、ポテンシャルエネルギー面 (PES) マップを求めた。ついで反応基質からの direct MD 法 (HF/6-31G*) 計算を行った。

MO 計算では、脱離基の解離と CH₃ 基の転位が同時に進行する協奏的遷移状態構造が得られた。IRC の計算結果から、協奏的な遷移状態は出発系および生成系と繋がっている事が示された。さらに、ポテンシャルエネルギー面の解析から、段階的経路で経由するはずの第 2 級炭素陽イオンはポテンシャルエネルギー面上で安定構造としては存在しない事が明らかになった。



Scheme 1

Pinacolyl-OH₂⁺ 系での

出発物から、298 K および 400 K での direct-MD 計算を行った。50 本のトラジェクトリーから、幾つかの傾向を導き出すことができる。まず、(1) 全体の中で生成物を与えたトラジェクトリーが 1 割程度であること。出発系からの MD が遷移状態を越えることの困難さのためである。(2) 多くのトラジェクトリーでは、転位生成物を与えないものの、C-O 結合の解裂が起きていること。第 2 級カチオンの生成はスナップショットの構造やグループ電荷の変化から明らかであり、場合にもよるが 2000 fs 以上の間、第 2 級カチオンの領域に存在する。ポテンシャルエネルギー面上では第 2 級カチオンは安定構造ではなく、上記の C-O 結合解裂は単調な uphill であることを考えると、この第 2 級カチオンの生成はポテンシャルエネルギー面からの直接的な要請ではなく、反応の動的な性質に由来するものであると結論できる。一旦生成したカチオンから出発物への復帰が存在することも、注目に値する。(3) 生成物を与えるトラジェクトリーには 2 種類あること。一つは C-O 結合の解裂と Me 基の転位が協奏的に起きているものであり、もう一つは C-O 結合解裂によって生成した第 2 級カチオンからの転位によって生成物を与える、段階的機構に対応するようなトラジェクトリーである。これは、協奏的経路しか存在しないという MO 計算による結論と対照的である。(4) 最後に、生成物に至ったトラジェクトリーは MO で求めた遷移状態構造の付近を必ずしも通らない事も見出された。

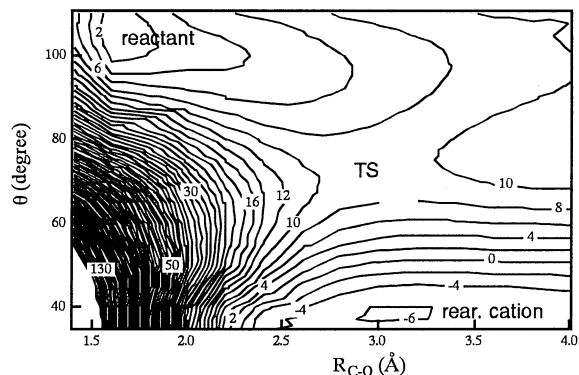
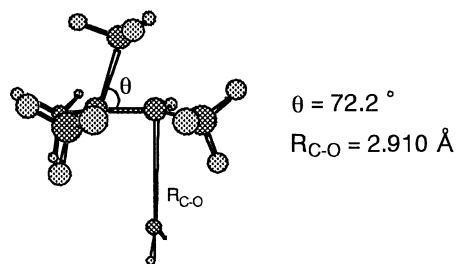


Fig. 2. TS structure and PES of the reaction of pinacolyl-OH₂⁺

4. 発表・出版実績

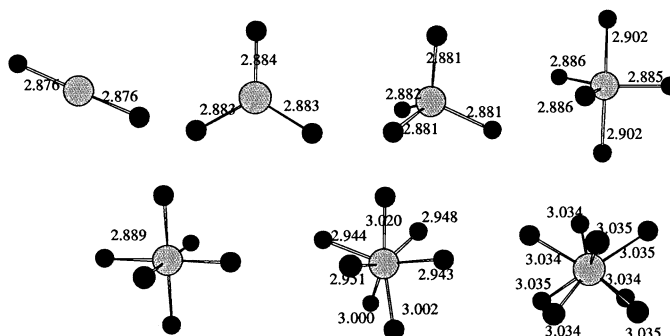
- Z. Rappoport, Y. X. Lei and H. Yamataka, *Helv. Chim. Acta*, 84, 1405-1431 (2001).
 H. Yamataka, M. Aida, and M. Dupuis, *Chem. Phys. Lett.*, 353, 310-316 (2002).
 H. Yamataka and M. Aida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, In press.
 H. Yamataka, M. Aida, and M. Dupuis, 8th European Symposium on Organic Reactivity, Sep. 1-6, Croatia.
 S. C. Ammal, H. Yamataka, M. Aida, and M. Dupuis, 9th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry, Nov. 27-30, 2001, Fukuoka.
 Z. Rappoport, Y. X. Lei, and H. Yamataka, 9th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry, Nov. 27-30, 2001, Fukuoka.
 H. Yamataka, M. Aida, and M. Dupuis, 9th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry, Nov. 27-30, 2001, Fukuoka.
 山高、S. C. Ammal、相田、Dupuis、第 51 回有機反応化学討論会、2001 年 11 月、姫路。

○岩田末廣、平田聡、橋本智裕

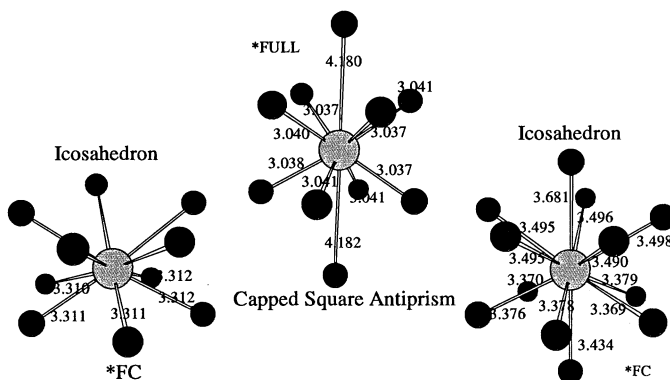
(1) 1 族金属陽イオンと希ガス原子クラスターの構造と安定性

1 族金属(Li, Na, K, Cs, Rb)の陽イオンが希ガス原子(He, Ne, Ar, Kr)に溶媒和されているクラスターは、その相互作用が比較的簡単と推定されるにもかかわらず、実験的にも理論的にもあまり研究が進んでいない。中心金属イオンの電荷と希ガス原子の誘起分極との相互作用が最も重要な項と予想されるが、相互作用エネルギーの加成性の可否や第 1 核を形成する原子数など明らかにする必要がある。右の図は MP2 法によって決定した構造である。Ne, Ar 共に $n=8$ まではほぼすべての希ガス原子は等価にイオンに配位している。結合距離も n と共に少し伸びているはいるがほぼ一定になっている。 $\text{Na}^+(\text{Ne})_6$ では例外的に原子間距離が短くなっている。10 量体では、すべての希ガス原子がほぼ等価な Icosahedron(IC)と二つの原子がわずかに外側に位置する Capped Square Antiprism(CSA)形の(異性体を見いだしたが、Ne でも Ar でも共に CSA が安定となった。相互作用には電荷移動の効果が小さいと予想されるが、実際、counterpoise(CP)修正 SCF の結果と、次項で述べる LPSCF

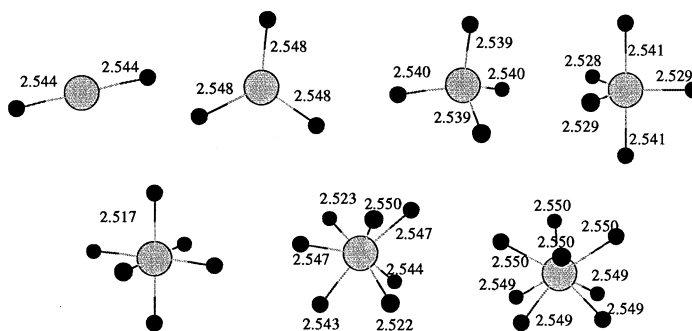
Na^+Ar_n と Na^+Ne_n の構造



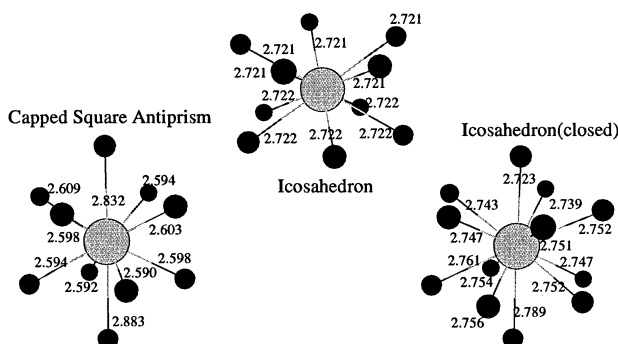
The geometries optimized with MP2(FULL)/6-311G(Na) and 6-311++G3df(Ar)



The geometries optimized with MP2*/6-311G(Na) and 6-311++G3df(Ar)



The geometries optimized with MP2(FULL)/6-311G (Na) and 6-311++G3df (Ne)



The geometries optimized with MP2(FULL)/6-311G (Na) and 6-311++G3df (Ne)

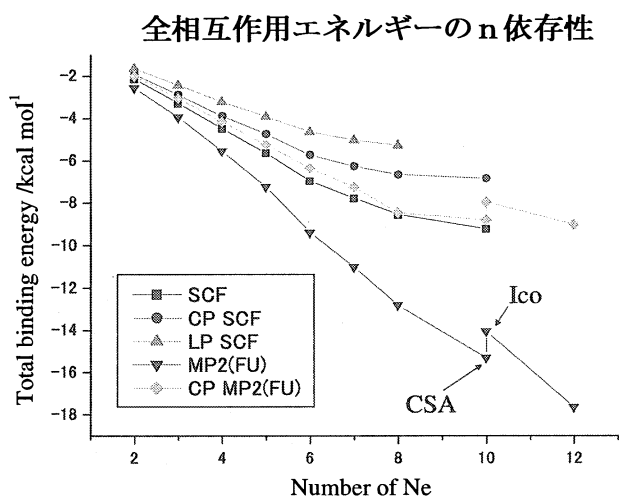
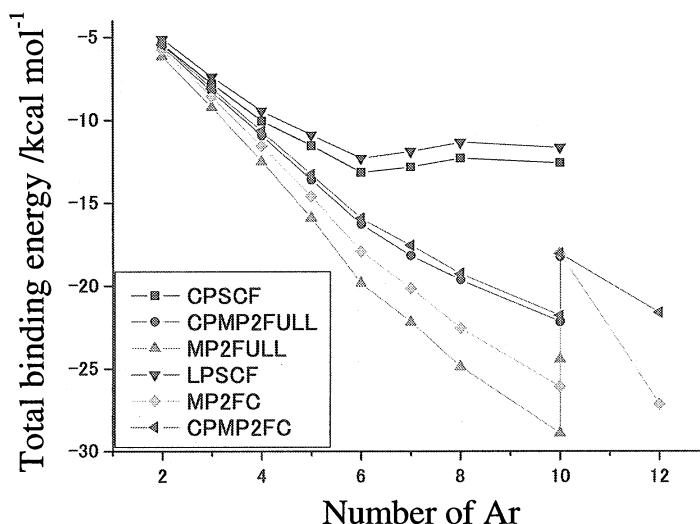
の結果は、水素結合エネルギーの時に見られるような差がない。しかしながら、相互作用エネルギー計算への電子相関(MP2)の効果は大きい。またそれに対するCP修正も大きい。希ガス原子上の誘起双極子モーメントに電子相関が寄与していると考えられる。

(2) 基底関数欠損誤差 (BSSE)を取り除く SCF MO と摂動展開法の開発。

BSSE は弱い分子間相互作用を量子化学計算によって見積もる際、困難をもたらす。通常は、counterpoise (CP)法によって補正が行われているが、波動関数に対する補正方法がなく、また、電子相関(例えば MP2)を考慮すると、過大評価気味となることが知られている。BSSEを本質的に含まない方法として、多成分系にも応用でき、波動関数も得られる局所射影 (Locally

Projected)SCF 法を開発した。しかしながらこの方法は電子の非局在を過小に見積もりそのために相互作用エネルギーがCP法で得られる値より小さくなる。この困難の克服のために、摂動展開法を新たに研究し、プログラムを開発した。この方法開発には二つの困難、①被占軌道に直交しかつ局所展開されている励起軌道の決定、②非直交スレーター行列基底の効率よい摂動展開の開発をしなければならない。①は解決したが、②はまだ完全には解決できていない。

[発表論文] 1) T. Ikegami, S. Iwata, J. Comp. Chem. 23, 310-318 (2002) 2) F-W Chen, E.R. Davidson, S.Iwata, Int. J. Quantum Chem. 86, 256-264 (2002) 3) T. Hashimoto, S. Iwata, J. Phys. Chem. 106, 2652-2658 (2002) 4) S. Nonose, T. Taguchi, F-W Chen, S. Iwata, K. Fuke, in press. J. Phys. Chem. (2002)



分 cv8 施
実 966989
許 958800

有機分子の構造・性質・反応に関する理論研究

Theoretical studies on the Structures, Properties, and reactivity of Organic Molecules.

○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いる。我々はこの数年、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問題点を指摘してきた。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カチオンやカルベンにおける選択性の研究を行った。また、金属錯体触媒を用いたエナンチオ選択的不斉反応にも着目し、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

ジアステレオ面選択性については、遷移状態を gaussian 98 によって求め、さらに NBO 法を用いることによって遷移状態での antiperiplanar 効果を定量評価した。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、基質の立体効果とフロンティア軌道の広がりを、それぞれ PDAS (π -Plane-Divided Accessible Space;)と EFOE density (π -Plane-Divided Exterior Frontier Orbital Electron Density;)として π 面の両側について別々に定量評価することで面選択の予測を行う。

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) アダマンチル系に対する面選択反応

カチオンやカルベン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。アダマンチルカチオン、アダマンチリデンはともに反応中間体として存在するが、構造最適化 (B3LYP/6-31+G(d,p)) によりともに *E* 体、*Z* 体の平衡にあることがわかった。そこでこれらに EFOE Model を適用したところ、この系のジアステレオ選択性はカルベン基質の構造により決定されていることがわかった。その結果 2 種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。

(b) 金属錯体触媒によるエナンチオ選択反応

金属錯体触媒によるエナンチオ選択的反応においても、ジアステレオ面選択性と同様に基底状態にすでに選択性の情報が内在していると仮定すれば、触媒および基質の基底状態について立体効果や分子軌道の広がりを定量的に評価することで選択性は予測可能であると考えられる。そこで金属錯体触媒のエナンチオ選択性予測理論構築を目差し、その始めとしてルテニウム錯体触媒のエナンチオ選択的水素化反応の理論研究を行った。ルテニウム錯体触媒による不斉水素化反応については野依らによって **Figure 1** に示す遷移状態構造が考えられている。この遷移状態を基に Knowles らのモデルを考慮すると、エナンチオ選択性はヒドリドまわりの立体および分子軌道の広がりによって決定されると考えられる。そこで構造最適化 (B3LYP/6-31G(d), LANL2DZ for Ru) したルテニウム錯体触媒を Ru-H(Ru)-H(N) で作られる平面で分割し (**Figure 2**)、それぞれの象限について EFOE Model を応用してヒドリドに対する接近可能空間および分子表面における電子密度の広がりの異方性を定量評価した。その結果、金属錯体触媒の立体構造がエナンチオ選択性において重要であることが定量的に示された。

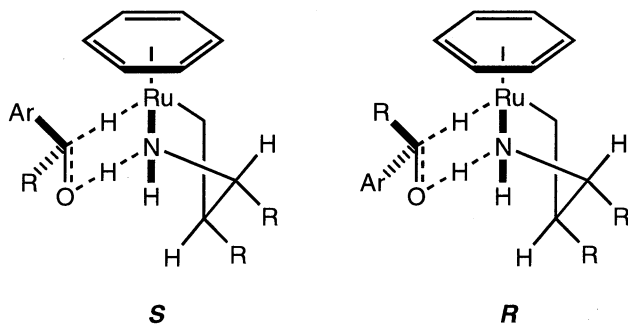


Figure 1. Transition structures of asymmetric transfer hydrogenation of aromatic carbonyl compounds.

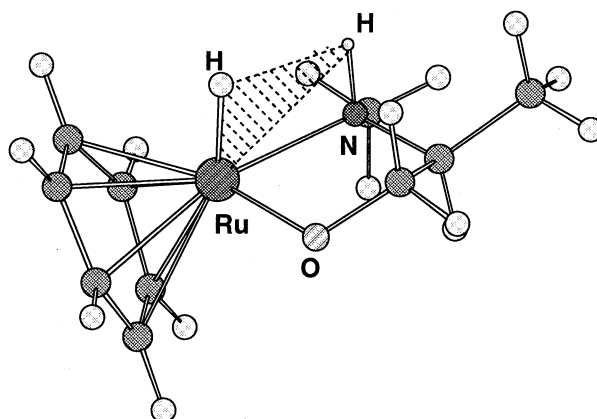


Figure 2. The plane defined for EFOE calculation.

4. 発表・出版実績または予定

1. 金野、友田 8th European Symposium on Organic Reactivity, 2001年9月 Cavtat, Croatia
2. 友田、金野、吉良、竹内、藤井、櫻井 第28回ヘテロ原子化学討論会、2001年12月埼玉
3. 金野、友田 第81回日本化学会春季年会、2002年3月東京
4. Kaneno, D.; Iwaoka M.; Zhang, J.; Tomoda, S. π -Facial Diastereoselection of Hydride Reduction of 1,3-Diheteran-5-ones. Application of the Exterior Frontier Orbital Extension Model. *Heteroatom Chem.*, **2001**, *12*, 4597.
5. 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*, **2001**, *59*, 219.
6. Butkus, E.; Stončius, A.; Malinauskienė, J.; Tomoda, S.; Kaneno, D. “Stereochemical and Conformational Effects on the Stereochemical Course of Reduction of Bicyclo[3.3.1]nonane 1,3-Diketones” *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1598.

分 cz0 施
実 40971
許 121600

励起状態を生成するペニングイオン化の理論的研究

Theoretical study on Penning ionization producing excited states

○徳江郁雄(新大理)

1. 研究目的・内容

準安定励起原子による分子のペニングイオン化過程の生成断面積や振動回転分布の衝突エネルギー依存性等の実験結果を解釈するため、まず入射チャンネルと生成チャンネルのポテンシャル曲面を詳細に計算し、さらに求めたポテンシャル曲面上で量子波束計算を行うことにより、生成断面積や振動回転分布を計算し、実験結果と比較して、イオン化過程のダイナミクスを明らかにする。今年度は、 $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{HCl} \rightarrow \text{HCl}^+(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{He}$ 系に注目し、 $\text{HCl}^+(\text{A}^2\Sigma^+)$ の回転分布が2つの Boltzmann 温度で近似できることについて、2つ以上の生成過程があることを計算から明らかにし、回転励起のメカニズムについて検討した。

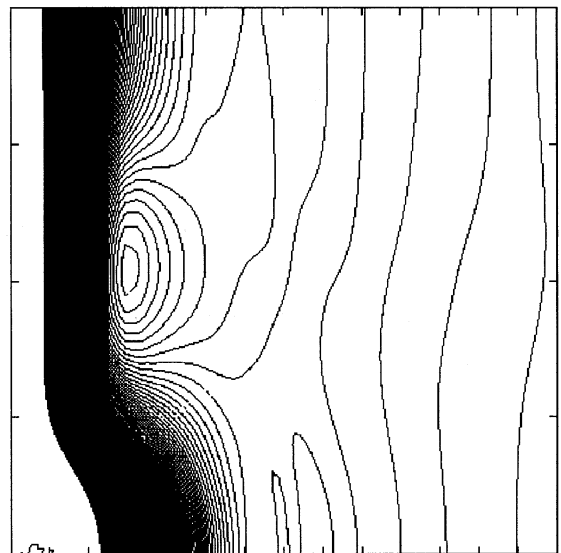
2. 研究方法・計算方法

反応 $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{HCl} \rightarrow \text{HCl}^+(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{He}$ の入射チャンネルについては、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ の電子状態の計算が困難なために、Li 原子で置き換えた $\text{Li}(2^2\text{S}) + \text{HCl}$ 系のモデルポテンシャル曲面を求めた。Cs 対称での電子配置は $[\text{core}](\text{A}', 3\text{s})^2(\text{A}', \sigma_{\text{HCl}})^2(\text{A}'', 3\text{p}\pi)^2(\text{A}', 3\text{p}\sigma)^2(\text{A}', \text{Li}2\text{s})^1$ である。生成チャンネル $\text{HCl}^+ + \text{He}$ 系については $\text{HCl}^+(\text{X}^2\Pi)$ と $\text{HCl}^+(\text{A}^2\Sigma^+)$ に関連する3状態のポテンシャルを計算した。A 状態の Cs 対称での電子配置は $[\text{core}](\text{A}', \text{He}2\text{s})^2(\text{A}', 3\text{s})^2(\text{A}', \sigma_{\text{HCl}})^2(\text{A}'', 3\text{p}\pi)^2(\text{A}', 3\text{p}\sigma)^1$ である。計算にはライブラリプログラム MOLPRO を使用し、roos(3s2p1s/2s)基底関数を用いて CASSCF 計算を行った。生成チャンネルについてはさらに、全ての原子価軌道から生成される約48万個の配置を取り入れた MRCI 計算を行った。ジオメトリについては H-Cl の核間距離 0.87–2.87 Å で9点、He/Li-Cl の核間距離 1.0–8.0 Å で20点、 $\langle \text{He}/\text{Li}-\text{Cl}-\text{H} \rangle = 0-180^\circ$ で19点の計 3,420 点の位置についてエネルギーを求めた。

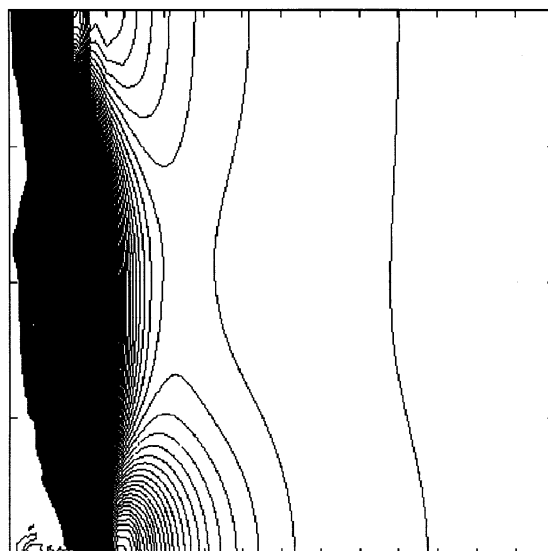
量子波束計算は、まず入射チャンネルのポテンシャル曲面上で He + HCl 系について振動準位のエネルギーを求めてから、それぞれの量子状態について、生成系 $\text{HCl}^+(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{He}$ に遷移した後に発展した振動回転状態の分布を解析した。生成系への遷移確率には、空軌道である He の 1s とイオン化により電子を失う HCl の 3pσ 軌道との重なり積分を用いた。

3. 研究成果

HCl(X)の平衡位置の計算値(1.275 Å)に固定した時の入射チャンネル $\text{Li}(2^2\text{S}) + \text{HCl}$ のポテンシャル曲面の 2D マップを右図に示す。ポテンシャルの内挿には修正 Shepard 法を用いている。

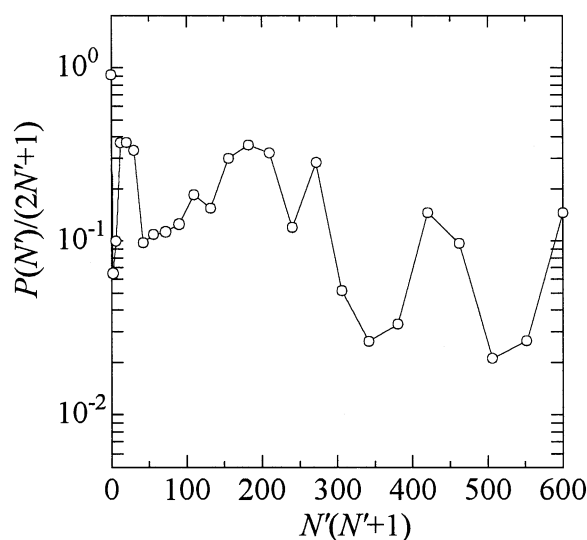


横軸は Li-Cl の距離(1.0–8.0 Å, 目盛り 0.5 Å), 縦軸は He/Li-Cl-H の角度(0–180°, 目盛り 45°), 細い線は 0.01 eV, 太い線は 0.1 eV ほどの等高線を示す。これから, H-Cl 分子軸から 90° 方向の $r(\text{Li-Cl})=2.5$ Å 付近に 100 meV の井戸があることが解った。一方, $\text{HCl}^+(\text{A}^2\Sigma^+)$ の原子間距離を入射チャンネルと同じ値に固定した時の生成系 $\text{HCl}^+(\text{A}) + \text{He}$ の 2D マップを右図に示す。座標の取り方は反応系と同じである。これから解るように, 共線方向に大きな引力があり, 特に He-H-Cl の共線配置では 250 meV の深い井戸があること, H-Cl-He でも 60 meV の井戸があることが解った。これらのことから, ポテンシャルに強い異方性があり, 引力部分の位置が, ペニングイオン化により分子軸に垂直方向から分子軸方向に大きく変化することが明らかになった。この異方性により, イオン化に伴い分子軸方向にトルクを生じさせることにより回転励起を起し, $\text{HCl}^+(\text{A})$ の回転分布が2つの成分をもつ原因と期待できる。



ポテンシャルのチェックのために生成チャンネル上で量子波束計算により振動準位を求めて, $\text{HCl}^+(\text{A}^2\Sigma^+)$ の文献値と比較すると,
 $\omega_e=1606.5 \text{ cm}^{-1}$ (文献値 1606.5 cm^{-1}),
 $\omega_e x_e=32.5 \text{ cm}^{-1}$ (文献値 40.3 cm^{-1}) となり, 十分良い精度でポテンシャルを得ていることが解った。

振動回転分布の計算は未だ予備的な段階であるが, 基本的には上で述べた予想が正しいことを示している。予備的な $\text{HCl}^+(\text{A}, v'=0)$ の回転分布を右に示す。詳細な計算は2002年度に引き続いて行う予定である。



なお, 本研究計画の計算方法およびデータ処理について, ご援助とご指導を頂いた計算科学研究センターの南部伸孝氏にお礼申し上げます。

4. 発表・出版実績または予定

徳江, 山崎 第17回化学反応討論会, 2001年5月, 福岡, 2P39

徳江, 南部 日本化学会第81春季年会, 2002年3月, 東京, 4D4-3

徳江, 田中, 山崎, 南部, Formation of $\text{HCl}^+(\text{A}^2\Sigma^+)$ and $\text{HBr}^+(\text{A}^2\Sigma^+)$ resulting from $\text{He}(2^3\text{S})$ Penning ionization of HCl and HBr, J. Phys. Chem. 106 (2002) 印刷中

分 da8 施

実 974928

許 1000000

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、田代順一、奥村久士、甲賀淳一郎、西尾憲吾、出島和幸（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し、大規模系でのシミュレーションや各構造の圧力下でのエンタルピーの比較などを行った。

[構造相転移のシミュレーション]

まず、Si 結晶の構造相転移のシミュレーションの報告をする。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 β -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。

昨年度は構造相転移を再現するのに必要な電子状態計算の精度を求め、構造相転移のシミュレーションに成功した。一般に金属状態では半導体に比べて高い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。

しかし昨年度は、SI 原子数 8 個と言う小さな系でのシミュレーションであった。系が小さいと計算が軽く行い易いが、反面実際に応用する際などでは化合物への適用を考慮に入れると 8 個の系では小さすぎる。また、取れる構造の束縛も大きく、本当に最安定状態に相転移したのか、なかなか明確には言いにくい面もある。

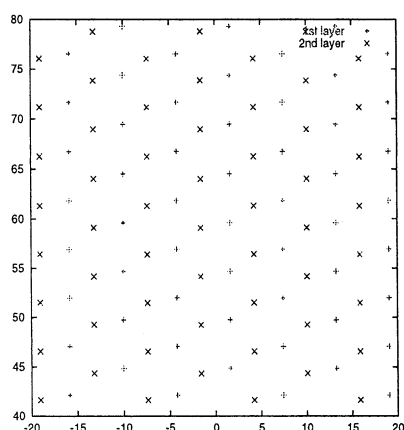


図 1 : Si64 個 Γ \mathbf{k} 点で得られた構造

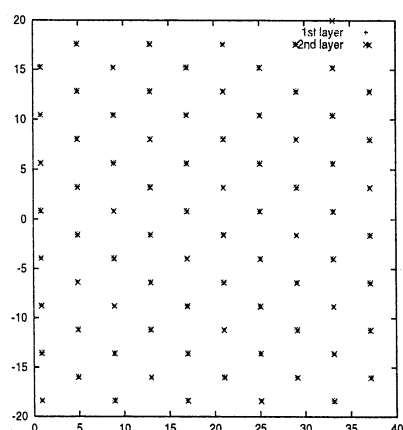


図 2 : Si64 個 8 \mathbf{k} 点で得られた構造

一方、電子状態の精度を上げるには、Brillouin zone の \mathbf{k} 点サンプリング数を増やす他に supercell 法を用いて Si 原子を多く含む系を扱う方法もある。そこで今年度は、Si 原子数の数を増やすことで、電子状態計算の精度を上げることにした。

今回の計算には、64 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 20Ry、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。平面波のカットオフエネルギーであるが、8 個のセルのときは 12Ry で十分であったが、今回の系では 12Ry ではセルの動きが安定しないなど精度上問題があり、20Ry とした。

\mathbf{k} 点サンプリング数は、 Γ 点のみと 8 点とした。これらの電子状態計算の精度は、Si 原子数 8 個の系では、それぞれ \mathbf{k} 点サンプリング数 8 点、64 点に相当し、昨年

の計算から Si64 個では 8k 点あれば構造相転移が再現できると考えられる。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。十分に緩和させた後、圧力を 14GPa に上げたが、セルの大きさの変化のみで構造相転移は起きなかった。次に、26GPa まで上げたが同様に変化はなかった。しかし、圧力を 38GPa に上げると、 k 点サンプリング数 Γ 点と 8 点共に、セル・イオン両方の座標が大きく変化し、構造相転移を起こした。図 1,2 が、その構造相転移後の様子である。 k 点サンプリング Γ 点のみでは、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る。一方、8 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。これは昨年 の状況と同じであり、電子状態計算の精度の対応が明確に現れている。図 3 は、8k 点で得られた構造の一部を切り出したものである。各三角形の内角は、 $59.8^\circ \sim 60.2^\circ$ であった。また三角形格子間の距離は $4.729a.u.$ 、layer 間の距離は $4.422a.u.$ であった。layer 間の距離の方が若干短めではあるが、この傾向は実験結果とも一致している。

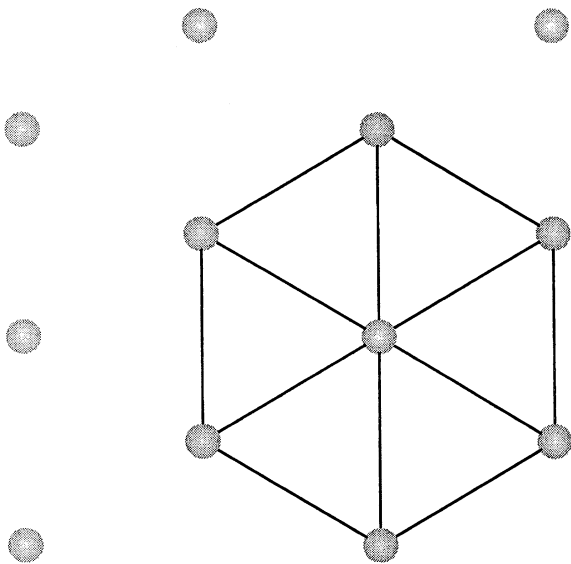


図 1: 8 点で得られた構造 (1 層目)

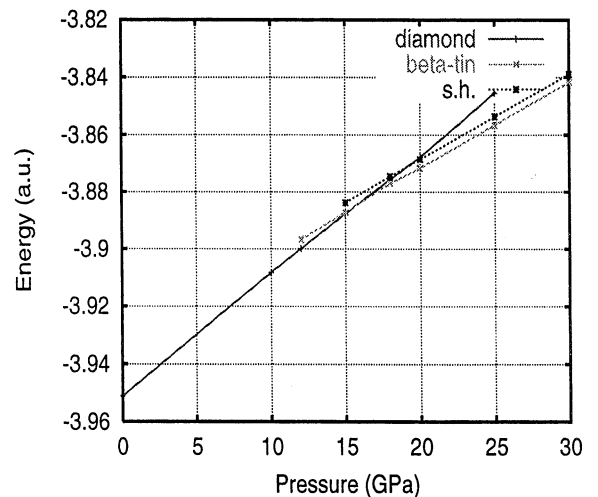


図 2: 各構造のエンタルピーの比較

しかし、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、 β -すず構造を得ることは出来なかった。この原因としては β -すず構造を得るには、電子状態計算精度が不足していることが考えられる。そこで各構造について圧力とエンタルピーの関係を調べることにした。

[各構造のエンタルピーの比較]

この場合、電子状態計算の精度だけが問題であり、Si 原子数は関係がないため、計算コストを考え、Si 原子 8 個の系とし、先の構造相転移の計算と電子状態計算の精度の対応を取るため、**k** 点サンプリング数を 64 点とした。

またエンタルピーで比較するために、圧力を一定に保ったまま十分緩和させた後、最安定構造に落とした。図 4 に結果を示した。図 4 を見ると β -すず構造の安定領域が存在しているように見える。しかし、この β -すず構造は s.h. 構造との中間と呼べるような構造をしており、圧力が上がるにつれ、s.h. 構造に近づいて行っている。実際 25GPa では、ほぼ完全な s.h. 構造であった。また 15GPa 付近では、 β -すず構造寄りの構造が最安定ではあったが、圧力領域としては、それほど広くない。そのため、相変化のシミュレーションにはつきもののヒステリシスによって、ダイヤモンド構造から β -すず構造へ相転移することはないと考えられる。

今年度までで、Si 原子の圧力誘起構造相転移のシミュレーションはほぼ問題がなくなってきた。そこで、今後はこの手法を別の物質に適用していきたいと考えている。

4. 発表

- 森下、能勢 Mol. Simul. **28**, 249 (2002)
- 田代 森下、能勢 Comput. Phys. Comm. **142**, 281 (2001)
- 田代、森下、能勢 日本物理学会 2001 年 9 月 徳島
- 奥村、米沢 日本物理学会 2001 年 9 月 徳島
- 奥村、米沢 J. Phys. Soc. Jpn, **70** 1006 (2001)
- 奥村、米沢 J. Phys. Soc. Jpn, **70** 1990 (2001)
- 能勢 J. Phys. Soc. Jpn, **70** 75 (2001)

分 db0 施
実 284275
許 272800

シクロデキストリンのウラシル系分子の包接効果に関する研究

Theoretical Studies on Uracil Recognition by Cyclodextrins

○寺阪利孝（茨城大理），東美和子（茨城大共同研究開発センター），永井基（茨城大理）

1. 研究目的・内容

シクロデキストリン(以下 CyD) 類の分子構造は、内部に空洞を持つ円錐台形状の構造である。この空洞内部は疎水性環境になっており、大きさと形が適合するゲスト分子全体またはその一部を立体選択的に空洞内に取り込み、包接複合体を形成し、包接したゲスト分子の物理化学的性質を修飾する。また、CyD 類の低い水溶性や包接複合体を形成する能力(包接能)を改善するため、分子内のグルコピラノース単位中の水酸基に化学的あるいは酵素を用いて置換基を導入した修飾化 CyD 類も数多く合成され、これらの包接能についても研究されている。これらの包接能という特徴的な性質から、CyD 類は有機化学、酵素化学、食品学、膜学、農芸化学、遺伝子工学、薬剤学・製剤学など多分野にわたり応用されている。たとえば、化学的に不安定な薬物の安定化、難水溶性薬物の可溶化、液状薬物の粉体化、揮発性薬物の揮散防止、粉体の凝集性・流動性の改善、薬物の溶解性及び薬剤からの放出性の制御、バイオアベイラビリティの改善、局所刺激性の軽減等を目的に機能性添加剤として利用されている。このように、CyD 類及びこれらの修飾化 CyD 類については、非常に多くの研究が報告され、かつ応用が進んでいるが、これら包接機構の物理化学的な電子的性質については、詳細に解明されているとは言えない。

本研究は、ゲスト分子として、ウラシル類縁体を用い CyD 類の包接機構を物理化学的な実験により詳細に検討し、さらに理論計算を利用することで、包接状態と包接能をより鮮明に解明することを目的におこなった。さらに、この解明がより高い選択性を付加した修飾シクロデキストリンを分子設計するための重要な指針となることが望まれる。ゲスト分子として、ウラシル類縁体の Uracil, 2-thiouracil, 4-thiouracil, dithiouracil, Cyanuric acid, Trithiocyanuric acid を用いて実験をおこなった。チオウラシルは抗甲状腺薬として知られており、すぐれた治療薬であるが、白血球に対して有毒である。CyD 類を利用した分子制御により欠陥が改善されることが期待される。

2. 研究方法・計算方法

○実験：ホスト分子（CyD 類）とゲスト分子（ウラシル類縁体）の包接における電子的状態を解明するために、誘起円二色性(ICD)スペクトルを測定した。ICD の特性として、キラルな分子の電子吸収帯に円二色性を観察することができる。この特性を利用して、キラルでないゲスト分子を CyD 類のようなキラルな空洞を持つ分子に包接させることにより、その分子の電子吸収帯に円二色性を観察することができる。ホスト-ゲスト系による ICD スペクトルの形や符号により、包接状態に関する有用な知見を得ることができた。またゲスト分子の電子吸収体を考察するために磁気円二色性(MCD)スペクトルと UV スペクトルを利用した。スペクトルを解析するための遷移エネルギー、振動子強度、および遷移モーメントは CNDO/S 法を用いて計算した。ホスト分子とゲスト分子の包接における状

態をより詳細に調べるために、核磁気共鳴(NMR)スペクトルの測定もおこなった。

○計算：分子計算は、計算化学研究センターの SiliconGraphics 社製 SGI2800 cco2k1 ノード上の、計算ソフト Gaussian 98, Revision A.9 プログラムを使用した。まず CyD の構造を検討するために、 α -CyD、 β -CyD のいくつか構造の最適化計算をおこなった。計算レベルは HF/3-21G*で行い、最適化構造と、X線解析の構造を比較した。ゲスト分子は、HF/6-31G*レベルの最適化計算を行った。なお、CyD については HF/6-31G*レベルの計算も試行したが、時間と精度的な問題から本格的計算には採用しなかった。この問題は、分子数が多いことが原因なのか、対称性を考慮しなかったことが原因なのか等、今後の検討課題である。

3. 研究成果

ホスト分子の包接能への寄与は、空洞の内径の違いが大きいと考えられる。一方、ゲスト分子の包接能への寄与は、置換基の種類や置換基間の位置の違いが関係すると考えられる。また、ゲスト分子の置換基が包接される際の分子の配向に影響することが考えられる。チオウラシル誘導体が CyD 類に包接される際のゲスト分子の配向に関する選択性を示唆する結果が得られた。ホスト分子とゲスト分子の包接における状態をより詳細に調べるために、核磁気共鳴(NMR)スペクトルの測定をおこなった。ゲスト分子であるチオウラシル誘導体の異性体として主にケト型とエノール型の 2 つが考えられる。どちらの異性体が包接しやすいかを NMR や高精度な理論計算を利用して検討したが、ホスト分子の濃度やゲスト分子の濃度依存により包接の状態が異なることがわかった。

ゲスト分子の計算に関しては、HF/6-31G*レベルの振動計算により極小構造であることを確認した。HF/6-31G*レベルでの最適化構造を利用して、B3LYP/6-31G*のエネルギーの一点計算を行った。また、同様に上記の構造を B3LYP/6-31G*レベルでも完全最適化し、同レベルの振動計算により極小構造であることを確認した。さらに、同様に上記の構造を B3LYP/6-31+G(D,P) レベルでも完全最適化し、同レベルの振動計算により極小構造であることを確認した。その際、ゲスト分子は複数の異性体が考えられるので、異性化の安定性を検討した。ケト型とエノール型を考察し、ケト型の安定性を確認した。また、分子の電荷密度や構造より包接の可能性についての考察も行った。これらの構造と MCD や ICD から得られる結果との比較検討を行った。その結果、ゲスト分子の包接方向など、3 位置(N と N に挟まれている分子)より 1 位置(N と N に挟まれていない分子)の包接の方向性が強いことがわかった。また、HF/3-21G*レベルで CyD+ウラシル複合体との最適化構造の計算もおこなった。この最適化構造と CyD の X線解析構造の比較考察をおこない、これらの考察より、モデル系の導入を試みた。具体的には CyD の構成要素であるグルコピラノースとウラシルとの関係についての計算をおこなった。

今後、包接の選択性を決定する要因を探るために、ホスト-ゲスト相互作用における分子間力や水素結合効果などをより詳細に検討したい。

4. 発表・出版実績または予定

永井, 森, 東, 寺阪 日本化学会第 81 春季年会, 2002 年 3 月 東京

分 de3 施
実 754994
許 761200

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4つの研究を行った。

(A) 昨年度の続きで、気相中における $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ と $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-5$) の研究を行った。

(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。我々は、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した。(1) complete basis set (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。基底関数重ね合わせ誤差の研究は、国際雑誌に出版されました。しかし、この方面の専門家から、まだ、反論があります。すなわち、(1), (2), (3) が偶然成立しているという反論です。それで、常に(1), (2), (3) が成立することを示すために、より多くの複合体 (約 100 個) を計算した。

(C) 昨年度の続きで、気相中における $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-6$) の研究を行った。

(D) 昨年度の続きで、気相中における $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-6$) の研究を行った。

2. 研究方法?計算方法

プログラムは Gaussian94, Gaussian 98 と Molpro を使った。

(A) $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の各異性体に対して、MP2/aug-cc-pVDZ と MP4/aug-cc-pvdz 計算を行った。 $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の各異性体に対して、MP2/6-31++G(d,p), MP2/6-31++G(2d, 2p) と MP4/6-311++G(2d, 2p) 計算を行った。

(B) 最初に、各複合体に対して、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 ($\text{DE}_{n-1, n}$) 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、各複合体に対して行った。

(C) $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の各異性体に対して、MP2/6-31++G(2d, 2p) と MP4/6-311++G(2d, 2p) 計算を行った。

(D) $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の各異性体に対して、MP2/6-31++G(d,p), MP2/6-31++G(2d, 2p) と MP4/6-311++G(2d, 2p) 計算を行った。

3. 研究成果

(A) OK で、 $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ のいくつかの異性体の相対的安定性は、 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ のそれらに対応する異性体の相

対的安定性とかなり異なる。298Kで、 $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ のいくつかの異性体の相対的安定性は、 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ のそれらに対応する異性体の相対的安定性とほとんど同じである。すなわち、エントロピー効果のために、298Kでの $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ と $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の異性体の相対的安定性は、0Kでのこれらの異性体の相対的安定性と異なる。298Kで安定な異性体を考慮したとき、実験値 $\Delta H_{n-1,n}^0$ を再現できた。さらに、イオン化エネルギー、CTTSエネルギーとIRスペクトルを計算した。

(B)ほとんどの複合体に対して、(1)、(2)、(3)が成立した。

(C) $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の多くの異性体の構造は、 $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ のそれらに対応する異性体の構造とかなり異なる。0Kと298Kで、 $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の異性体の相対的安定性は、 $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ のそれらに対応する異性体の相対的安定性とかなり異なる。エントロピー効果のために、298Kでの $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の異性体の相対的安定性は、0Kでのこれらの異性体の相対的安定性と異なる。298Kで安定な異性体を考慮したとき、実験値 $\Delta H_{n-1,n}$ を再現できた。さらに、イオン化エネルギー、CTTSエネルギーとIRスペクトルを計算した。

(D) $n < 6$ で、 $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の異性体の構造は、 $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ のそれらに対応する異性体の構造とほとんど同じである。しかし、 $n = 6$ で、 $\text{Br}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の多くの異性体の構造は、 $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ のそれらに対応する異性体の構造とかなり異なる。さらに、イオン化エネルギー、CTTSエネルギーとIRスペクトルを計算した。

4. 発表・出版実績または予定

正村 J. Phys. Org. Chem. 14, 1(2001)

正村 Chem. Phys. Lett. 339, 279(2001)

正村 Theor. Chem. Acc. 106, 301(2001)

正村 THEOCHEM 578, 119(2002)

正村 J. Phys. Chem. A 投稿中

正村 J. Chem. Phys. 投稿中

正村 PCCP 投稿予定

正村 投稿予定

正村 投稿予定

正村 ECCC8 Conference

正村 ECCC8 Conference

正村 ICPOC16、発表予定

正村 2002 分子構造総合討論会、2002年10月神戸、発表予定

正村 2002 分子構造総合討論会、2002年10月神戸、発表予定

分 df0 施
実 166983
許 188400

密度汎関数法分子軌道計算によるエチレン、エチレンオキサイドなどの金属単結晶表面吸着種の振動スペクトル解析
The analysis of IR spectra of ethylene adsorbed on single metal surfaces-A DFT molecular orbital study

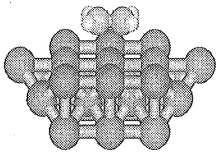
○ 伊藤 紘一 (早大・理工)

1. 研究目的・内容

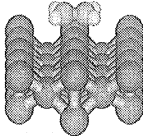
金属クラスターモデルに対する DFT 分子軌道計算を行って、金属単結晶表面に吸着したエチレンなどの高感度赤外反射吸収 (IRA) スペクトルを解析し、吸着サイトや吸着構造の決定を試みる。エチレンの金属表面吸着構造については、銀触媒によるエチレンオキサイドへの酸化反応機構の解明との関連で UPS、NEXAFS、STM 法などによる研究がなされており、解析結果を検証する上で格好の研究対象である。

2. 研究方法・計算方法

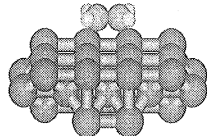
Gaussian98 を使い、BLYP/6-31G**レベルでの DFT 分子軌道計算による吸着構造の最適化と振動数計算を実行した。Cu、Ag、Pd の基底関数には Hay、Wadt の ECP 基底を採用した。エチレン/Cu(110)クラスターモデルの例を図 1 に示す。吸着サイトには、on-top 型吸着でエチレンの CC 結合が <001> 方向に垂直な ST 型と垂直な LT 型、および bridge 型吸着で CC 結合が <001> 方向に垂直な SB 型と垂直な LB 型の 4 種類を仮定した。例えば ETCuST11-8-9 は、3 層 ST 型モデルで第 1 層から 3 層までの金属原子数が 11、8、9 個であることを意味する。クラスター計算では金属原子数を出来るだけ大きくして、切り口での dangling bond の効果を最小に抑えることが必要であるが、本研究では、金属数を 18-34 の範囲で変化させて計算値の収斂の様子から、結果の妥当性を検討した。構造最適化に際しては、C_{2v} の対称性を仮定し、金属クラスター部分はバルクの構造に固定した。



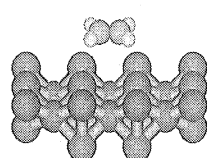
ETCuST11-8-9



ETCuLT15-8-11



ETCuSB12-10-8



ETCuLB12-6-8

(図 1)

3. 研究成果

表 1 に最適化構造に対する金属表面とエチレンの CC 結合との距離(R(C-M))、CC 結合距離(R(CC))、HCC 面と金属表面との間の 2 面体角(T(CCH))、および吸着エネルギーの計算結果の一部をまとめる。エチレン/Cu(110)での吸着エネルギーの計算値は、クラスター・サイズを 30 程度にすると収斂する傾向を示す。計算結果は、エチレン/Cu(110) の安定性が ST≧LT>SB> LB の順にあることまた、エチレン/Pd(110)では ST 型が LT 型よりかなり安定であることを示唆した。表 2 に各モデルでの C=C 伸縮(ν(C=C))、CH₂ 対称変角(δs(CH₂))、

| | R(M-C) (Å) | R(CC) (Å) | T(CCH) (°) | Ads. E (kJ/mol) |
|---------------|---------------|--------------|---------------|--------------------|
| ETCuSB12-10-8 | 2.521 | 1.364 | 4.295 | 22.556 |
| ETCuSB12-6-8 | 2.419 | 1.376 | 6.500 | 26.598 |
| ETCuST11-8-9 | 2.363 | 1.377 | 5.678 | 45.106 |
| ETCuST9-4-9 | 2.477 | 1.359 | 1.787 | 30.011 |
| ETCuLB12-6-8 | 3.666 | 1.343 | 0.439 | 11.142 |
| ETCuLB12-6-2 | 3.417 | 1.345 | 0.643 | 0.387 |
| ETCuLT15-8-11 | 2.428 | 1.363 | 2.416 | 41.188 |
| ETCuLT11-8-9 | 2.476 | 1.360 | 1.943 | 32.331 |
| ETAgLT15-8-11 | 2.846 | 1.353 | 1.377 | 20.964 |
| ETAgST9-4-9 | 2.937 | 1.353 | 1.549 | 14.517 |
| ETAgSB12-6 | 2.945 | 1.353 | 2.810 | 55.647 |
| ETPdST9-4-9 | 2.319 | 1.396 | 9.508 | 287.906 |
| ETPdLT9-4-9 | 2.295 | 1.395 | 0.449 | 64.178 |

(表 2)

CH₂ 面外変角($\omega(\text{CH}_2)$)振動数の計算値を実測値とともに示す。エチレン/Cu(110)では金属原子数を 20 以上とすると計算値はほぼ収斂し、実測値との比較から吸着サイトをかなりの精度で決定出来ることが分かった。エチレン/Cu(110)では、低被覆率で $\nu(\text{C}=\text{C})$ 、 $\delta_s(\text{CH}_2)$ 、 $\omega(\text{CH}_2)$ バンドがそれぞれ 1532、1275、909 cm^{-1} に観測され、高被覆率で $\nu(\text{C}=\text{C})$ 、 $\delta_s(\text{CH}_2)$ バンドが、1525、1264 cm^{-1} にシフトする。 $\omega(\text{CH}_2)$ バンドは消失) 計算結果はこのスペクトル変化が、吸着サイトの SB 型→ST 型の変化によることを示す。エチレン/Ag(110)の IRA スペクトルでは、 $\omega(\text{CH}_2)$ バンドが気体状態に比して 949→955 cm^{-1} の高波数シフトを示す。LT 型のみがこの結果を再現し、エチレンが LT 型を取ることを示唆する。エチレン/Pd(110) の $\nu(\text{C}=\text{C})$ 、 $\delta_s(\text{CH}_2)$ 、 $\omega(\text{CH}_2)$ バンドの実測波数は、ST、LT 型のいずれによっても再現されるが、吸着エネルギーの計算結果を参考にすると ST 型をとると結論される。以上の各単結晶表面での吸着サイトに関する結論は、STM などの結果とも矛盾せず、適当なサイズのエチレン/金属クラスターモデルでの DFT 計算が IRA スペクトル解析

にきわめて有効な手段であることが明らかにされた。表 3 には、エチレン-金属表面相互作用への π -donation と π^* -back donation の寄与を見積るためにエチレン単独の π -および π^* -軌道へのエチレン/金属クラスターの軌道からの projection を計算し、その結合性軌道への総和を電子数で示した。 π -軌道に対する値の 2 との差は π -donation に寄与する電子数を意味する。 π -donation と π^* -back donation に寄与する電子の総和は、0.23(ETCuSB12-10-8)、0.40(ETCuST11-8-9)、0.13(ETAgLT15-8-11)となり大きさの順序は吸着エネルギーの順序 (表 1) に一致し、吸着の原因についての従来の考え方と対応する。ただし、 π^* -back donation に寄与する電子数は、Cu(110)表面に比べて Ag(110)面できわめて小さく、後者では π -donation が主な寄与をなす。表 3 の $\Delta\nu$ は $\omega(\text{CH}_2)$ の吸着にともなう遊離のエチレンからシフト値の計算結果で、括弧内の実測値を符号を含めてよく再現している。エチレン/Ag(110)のように π -donation が主な寄与をなす系では、 $\omega(\text{CH}_2)$ バンドの高波数シフトの値がその見積もりに有効であると考えられる。

4. 発表・出版実績または予定

清原・大江・秋田・伊藤 J. Phys. Chem. B 106, 3469-3478(2002)

伊藤・清原・篠原・大江・河村・中井 J. Phys. Chem. 投稿中

| | $\nu(\text{C}=\text{C})$ | $\delta_s(\text{CH}_2)$ | $\omega(\text{CH}_2)$ |
|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Obsd. Freqs. ^a | 1532 | 1275 | 909 |
| for Ethylene/Cu(110) | (1525) | (1264) | |
| ETCuSB12-10-8 | 1574 | 1301 | 891 |
| ETCuSB12-6-8 | 1543 | 1269 | 842 |
| ETCuST11-8-9 | 1544 | 1279 | 865 |
| ETCuST9-4-9 | 1564 | 1301 | 880 |
| ETCuLB12-6-8 | 1645 | 1346 | 933 |
| ETCuLB12-6-2 | 1635 | 1341 | 922 |
| ETCuLT15-8-11 | 1584 | 1314 | 924 |
| ETCuLT11-8-9 | 1594 | 1320 | 922 |
| Obsd. Freqs. ^b | --- | --- | 955 |
| for Ethylene/Ag(110) | | | |
| ETAgLT15-8-11 | 1614 | 1334 | 956 |
| ETAgLT9-4-9 | 1621 | 1337 | 952 |
| ETAgSB12-6 | 1610 | 1330 | 941 |
| ETAgST9-4-9 | 1611 | 1332 | 936 |
| Obsd. Freqs. ^c | 1525 | 1235 | 900 |
| for Ethylene/Pd(110) | | | |
| ETPdST9-4-9 | 1519 | 1243 | 885 |
| ETPdLT9-4-9 | 1533 | 1252 | 905 |

^a Obsd. freqs. by our group.(Unpublished work)

^b Taken from Akita et al. J.Phys.Chem.103B, 10189(1999)

^c Taken from Nishijima et al. J.Phys.Chem.90,5114(1989).

(表 2)

| | π (HOMO) | π^* (LUMO) | $\Delta\nu$ (cm^{-1}) |
|---------------|--------------|----------------|----------------------------------|
| ETCuSB12-10-8 | 1.92 | 0.15 | -50 (-40) |
| ETCuST11-8-9 | 1.88 | 0.28 | -76 |
| ETAgLT15-8-11 | 1.90 | 0.03 | 11 (7) |

(表 3)

分 df6 施
実 160776
許 152800

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), 江花 哲(埼玉大理)

1. 側鎖にアルキル基をもつチオフェン 5 量体およびその橋架け 2 量体の中性種とイオン種における振動スペクトル

【研究目的】共役 π 電子系を持つ有機ラジカルイオンは、機能性物質(導電性高分子, 電荷移動錯体など)や生体物質の機能の発現と密接に結びついている。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、導電性高分子における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。そこで本研究では、側鎖に種々のアルキル基を有するチオフェン 5 量体(2,5'''-ジメチルキンクチオフェン)の中性種及びラジカルカチオンと, その2量体モデルと考えられる[2.2]キンクチオフェノファンの中性種及びジカチオンの分子構造及び赤外・ラマンスペクトルを, 密度汎関数法を用いて計算し, 実測スペクトル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】分子軌道計算は Gaussian98 プログラムを用いて, B3LYP/6-31G* レベルで行った。側鎖に種々のアルキル基を有する 2,5'''-ジメチルキンクチオフェンの中性種及びラジカルカチオンと, [2.2]キンクチオフェノファンの中性種及びジカチオンについて, 構造最適化及び振動数計算を行った。計算振動数に対するスケール因子は 0.9613 とした。

【実験】側鎖にオクチル基を有するチオフェン 5 量体及びその橋架け 2 量体[1]の赤外吸収スペクトルとラマンスペクトルの測定は, それぞれ JEOL JIR-100 フーリエ変換赤外分光光度計と, Perkin-Elmer SYSTEM 2000R フーリエ変換ラマン分光計を用いて行った。

【研究成果】計算された[2.2]キンクチオフェノファンのジカチオンの構造(特に結合長)は, 2,5'''-ジメチルキンクチオフェンのラジカルカチオンの構造と比較的によく一致していた。したがって, 橋架け 2 量体のジカチオンは, ラジカルカチオン 2 量体の良いモデルと考えられる。また, 計算されたチオフェン 5 量体と橋架け 2 量体の構造はともに, イオン化することにより単結合の結合長は縮み, 二重結合の結合長は伸びており, イオン種は中性種と比較してキノイド的な構造の寄与が増加したと考えられる。次に, チオフェン 5 量体およびその橋架け 2 量体の中性種について実測赤外・ラマンスペクトルを計算スペクトルと比較したところ, 側鎖にアルキル基を有する分子では, 実測スペクトルと計算スペクトルは比較的良好一致を示すことがわかった。次に, 側鎖にメチル基を有する[2.2]キンクチオフェノファンのジカチオンと 2,5'''-ジメチルキンクチオフェンのラジカルカチオンの計算赤外吸収スペクトル(図 1)を比較すると, 橋架け 2 量体のジカチオンに特徴的なバンドが 1357, 1308, 1185, 1171, 1162, 1088, 1067 cm^{-1} に計算された。これらのバンドはいずれも, 単量体ではほとんど計算赤外強度を持たない振動が, 2 量体において逆位相で振動するモードである。これらの振

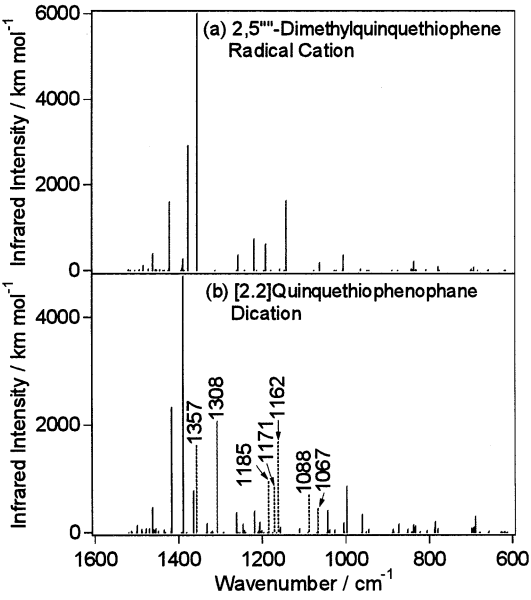


図 1 計算赤外スペクトル

動モードについて、それぞれ振動方向に変形させた時に生じる双極子モーメントを計算してみたところ、分子振動に伴って一方のキルクチオフェン部からもう一方のキルクチオフェン部に向かって双極子モーメントが発生し、その大きさは計算赤外強度にほぼ比例していることがわかった。このことから、[2.2]キルクチオフェノファンのジカチオンに特徴的な赤外吸収は、2つの共役分子部で共有している電子が分子振動に伴ってやり取りされるような振動モードであり、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非常に強い赤外吸収強度を持つようになると解釈できる。

[1] T. Kaikawa *et al.*, *Organic Lett.*, **2**(26), 4197 (2000).

2. 特異な電気的性質を示すシアノ基を持つキノン分子(イオン)の振動スペクトル解析

【研究目的】2,5-ジメチル-ジシアノキノンジイミン(以下 DMe-DCNQI と略す)の Cu, Li, Ba などとの金属錯体は、高い電気伝導性を示し、特に Cu 錯体は温度を下げることによる鋭い金属-絶縁体転移などの性質により興味を持たれている。このような錯体において DMe-DCNQI は 0 価から-1 価までの電荷を持ち、DMe-DCNQI の分子振動数と電荷の移動度には直線的な関係があると言われているが、これは経験的な域を出てない。そこで本研究では、DMe-DCNQI の電荷を変えて比較的高いレベルの基底関数系を用いた密度汎関数計算を行い、分子振動数と電荷移動度の関係を考察した。

【計算方法】計算は Gaussian98 を用いて B3LYP/6-311+G(d,p) レベルで行った。対象とした分子は DMe-DCNQI とそのラジカルアニオン、ジアニオンであり、構造最適化と振動数計算を行った。また、それぞれについて計算された振動数を実測値と比較することによりスケーリングを行った。

【研究成果】DMe-DCNQI と、そのラジカルアニオン、ジアニオンの計算された振動数は、ほとんど対応する同じ形の振動形を見出すことができた。同じ振動形のモードについて、スケーリングを行った計算振動数を電荷移動度に対してプロット(図 2, 黒丸)すると、直線的な関係が得られた。さらに、実測値(図 2, 白丸)は計算値から得られた近似直線に比較的良く一致した。すなわち、0 価, -1 価, -2 価での計算振動数から近似した直線は、混合原子価状態(電荷移動度が-0.5 や-0.67 の状態)における実測値もよく再現することが明らかになった。

発表・出版実績

[1] 奈良, 坂本, 山道, 田隅, *Biopolymers (Biospectroscopy)*, **62**(3), 168-172 (2001). [2] Krishanu, 中原, 坂本, 田隅, *Chem. Phys. Lett.*, **342**(1-2), 58-64 (2001). [3] 中山, 大谷, 杉原, 佐野, 石井, 坂本, *Heteroatom Chemistry*, **12**(5), 333-348 (2001). [4] 田隅, 坂本, 稗田, 鳥居, "*Handbook of Vibrational Spectroscopy*", J. M. Chalmers and P. R. Griffiths (eds.), John Wiley & Sons, Inc., Vol.3, 1983 - 1991 (2002). [5] 古川, 坂本, 田隅, 「分光研究」, 第 50 巻 第 4 号, 181-189 (2001). [6] 坂本, 中村, 田隅, *First International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy*, August 2001, Truku. [7] 田隅, 坂本, 稗田, 鳥居, *First International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy*, August 2001, Truku. [8] 坂本, 江花, 田隅, 分子構造総合討論会, 2001 年 9 月, 札幌. [9] 江花, 坂本, 田隅, 第 28 回ヘテロ原子化学討論会, 2001 年 12 月, さいたま.

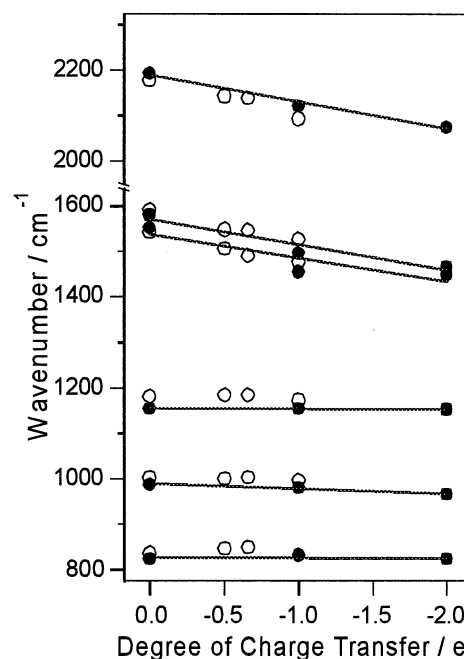


図2 電荷移動度と振動数との関係
● : 計算値, ○ : 実測値
— : 計算値による近似直線

分 dh9 施
実 305821
許 519200

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 Anomalous Electronic Properties of
Low-Dimensional Strongly Correlated Electron Systems

○太田幸則、伊藤正行、西本理、仁宮恵美、柴田良教、菅井学、尼崎亮嗣、仲江川徹、江島聡

(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モデル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) 低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) 準 1 次元強相関有機導体の電子状態の研究、
- (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異常物性の研究、

である。

平成 13 年度の主要な成果は次の通りである。

- (i) 非超伝導銅酸化物 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の CuO 二重鎖の光学伝導度スペクトルが、拡張ハバード模型の平均場近似での計算結果と良く合うことを示し、この系の異常な電荷ゆらぎの存在を明らかにした。論文印刷中 [2]。
- (ii) 擬 1 次元 3 角格子系の新物質である $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ の電荷と軌道の秩序化に関し、摂動計算と少数系の数値的対角化計算を組み合わせ用い、可能な軌道整列パターンとスピン状態を予測した。論文出版済 [3,4]。
- (iii) 電荷秩序系物質の高温相での異常な電荷ゆらぎとスピン応答に対し、スピン・擬スピン結合模型の量子モンテカルロ計算を実行し、磁気応答の異常性の起源を考察した。論文投稿中 [1]。

なお 2001 年以降出版された、あるいは投稿中の、主な研究成果 [1]–[8] 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の電子状態、特に基底状態および種々の静的および動的相関関数を厳密に求めることができるものである。使用したプログラムは、我々が独自に開発した厳密対角化法のパッケージ・プログラム EHCPACK および TJPACK である。これらは、基本的にはランチョス法あるいは逆反復法に基づく大規模行列の対角化パッケージであるが、ハミルトニアンを特徴づけるパラメータ、格子形、および空間群の既約表現行列を入力するだけで、低エネルギー固有状態、および種々の同時刻相関関数、動的相関関数が計算できるものである。

(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。

(iii) QMC 法：世界線法や確率論的級数展開法などによる量子モンテカルロ (quantum Monte Carlo) 法 (ループアルゴリズムを含む) のプログラム開発を進め、それらを利用している。また、最大エントロピー法と組み合わせて、種々の励起スペクトルの計算も可能になっている。

3. 研究成果

平成 13 年度に行った上記 1 の研究のうち、特に成果が得られた研究 (i)、(ii)、(iii) について報告する。

3.1 PrBa₂Cu₄O₈ の CuO 2 重鎖の異常な電荷ダイナミクス

我々は、クォータフィリング近傍の 2 鎖ハバード模型に対して平均場近似を適用し、PrBa₂Cu₄O₈ の CuO 2 重鎖の光学伝導度スペクトルを計算した。そして、実験で観測される $\sim 40\text{meV}$ のピーク構造、スペクトルの形状、および小さな Drude 重みが、ストライプ型の電荷秩序が存在するときのみ、この計算でよく再現されることを示した。これにより我々は、この物質で観測される異常な光学応答は、CuO 2 重鎖中の電荷キャリアにストライプ型のゆらぎが存在することに起因すると主張する。すなわち、光学測定の高い時間スケールでは、ゆっくり揺らぐ秩序パラメータを、事実上の長距離秩序として観測することになると考える。論文印刷中 [2]。

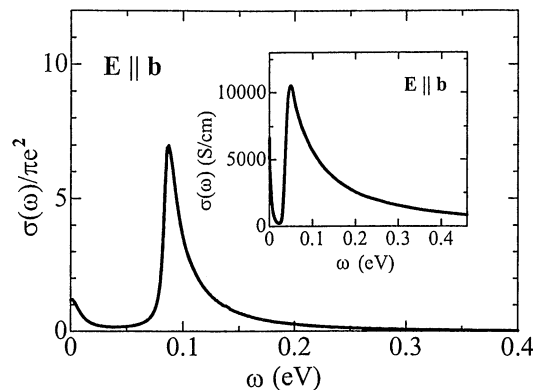
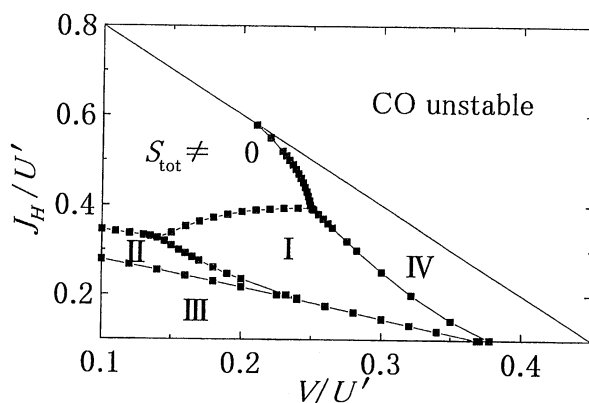


図 1. 光学伝導度の実験結果 (名古屋大学の竹中らによる) と計算結果との比較。

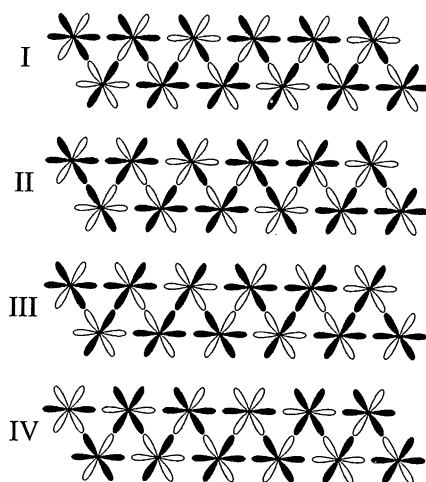
3.2 新型バナジウム酸化物 Bi_xV₈O₁₆ における電荷・軌道秩序化の理論

京都大学の吉村らによって発見されたホランダイト化合物 Bi_xV₈O₁₆ における電荷および軌道の秩序化の可能性について理論的に考察する。これは、新しい 1 次元 3 角格子構造を持つ t_{2g} 軌道系である。我々は、強結合摂動論を用いて、小さい非対角のホッピングパラメータ (軌道ゆらぎ) を無視する近似のもとに、有効スピン軌道ハミルトニアンを導出する。これにより、各軌道整列パターンごとの部分空間で、有効スピンハミルトニアンが得られる。このハミルトニアンに有限系の数値的厳

密対角化の手法を適用し、パラメータ空間での系の基底状態の相図を計算する。様々な軌道秩序のパターンが、パラメータ空間で現われることが示された。そしてそのひとつに、最近のNMRの実験結果と整合する「部分的スピン1重項の形成」により特徴付けられる状態が存在することが分かった。論文出版済み [3,4]。



(a)



(b)

図2. 有効スピン軌道ハミルトニアン基底状態の相図とその軌道秩序パターン

3.3 スピン・擬スピン結合モデルにおける電荷自由度とスピン自由度の分離と結合

電荷秩序化 (charge ordering, CO) への不安定性という問題は、強相関電子系研究の分野における最近の主要な話題のひとつになっている。ここでは、電荷秩序相転移に伴う電子系の異常な振る舞いの起源の解明が中心的課題である。これは、転移温度 T_{CO} 以下における電荷の空間的秩序構造の問題だけでなく、転移温度以上での電荷のダイナミクスの異常という問題を含んでいる。よく知られた例として、バナジウムブロンズ α' - NaV_2O_5 がある。この系は、クォータフィリングの梯子格子が結合した、いわゆるトレリス格子系として良くモデル化できる。電子間の強いサイト間クーロン斥力が、電荷秩序化の起源であると考えられている。この物質では、ジグザグの配置に電荷が並ぶ秩序構造が $T_{CO} = 34 \text{ K}$ 以下で観測されている。一方 T_{CO} 以上の温度では、電荷の slow dynamics (あるいは電

荷ゆらぎ)に関係した、種々の異常な振る舞いが観測されている。またこれに伴ったスピン自由度の異常な応答の存在も知られている。従って、こういった系では、電荷秩序相転移の近傍で、ゆっくり揺らぐ電荷キャリアに乗ったスピン自由度がどのように振舞うかという問題は、極めて重要である。本研究では、「 T_{CO} 以上での電荷のゆらぎがそのスピン自由度の振る舞いに如何なる影響をもたらすか」という問題を考える。

このような状況を許す最も簡単な模型は、強いサイト間斥力を持つクオータフィリングの異方的ハバード梯子模型である。我々はここでは、スピン演算子と擬スピン(電荷自由度を表す)演算子で書かれた有効ハミルトニアンを用いる。これは、梯子方向の飛び移り積分が、梯子の横木内の飛び移り積分やサイト内およびサイト間のクーロン斥力に比べて小さい(異方的梯子)として、摂動論により導かれる。この模型は、1次元量子スピン模型だから電荷秩序相転移は示さないものの、強い電荷ゆらぎのもとでスピン自由度がどのような振る舞いをするかをシミュレートする最も簡単な模型のひとつである。我々は、この模型に量子モンテカルロ法を適用し、一様帯磁率の温度依存性などを計算し、さらに最大エントロピー法を用いてスピンと電荷の励起スペクトルを計算する。そして、この模型のスピンと電荷の自由度の interplay を明らかにする。

得られた結論は、次のようなものである。まず、このスピン・擬スピン結合模型では、スピン間の交換相互作用は、必ず電荷の励起を伴うことに注意しよう。すなわち、擬スピンの交換なしにはスピンの励起は起こらないのである。これを断った上で、我々はそれにもかかわらず、そのスピン自由度が1次元反強磁性ハイゼンベルグ模型のように振舞うパラメータおよび温度領域がある、すなわちこの領域ではスピン自由度が電荷の自由度から「分離」するということを示す。さらに、このスピン系は、系の温度が擬スピンの励起に関係したあるクロスオーバー温度 T^* より上にあるか下にあるかで、異なった振る舞いをすることを示す。すなわち、 T^* より低い温度では、系は温度に依存しない有効交換相互作用定数 J_{eff} を持った1次元反強磁性ハイゼンベルグ模型のように振る舞うが、 T^* より高い温度では、 J_{eff} の値は温度の増加とともに急激に減少し、有効ハイゼンベルグ模型の記述は成立しなくなるのである。この結果を α' - NaV_2O_5 の実験事実と比較すると、現実の物質のスピン自由度の励起が電荷励起に如何に負っているかが明らかとなる。論文投稿中 [1]。

4. 発表・出版実績または予定

- [1] 仲江川、太田、J. Phys. Soc. Jpn., 投稿中.
- [2] 尼崎、柴田、太田、Phys. Rev. B (2002) July issue, in press.
- [3] 太田、柴田、J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) Suppl. 181.
- [4] 柴田、太田、J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 513.
- [5] 柴田、西本、太田、Phys. Rev. B **64** (2001) 325107.
- [6] 西本、太田、J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 309.
- [7] 西本、太田、J. Phys. Chem. Solids **62** (2001) 277.
- [8] 西本、山口、柴田、太田、J. Phys. Chem. Solids **62** (2001) 289.
- [9] 太田、科研費特定領域研究会「遷移金属酸化物」(2002年1月、東北大学).
- [10] 柴田、太田、日本物理学会(2001年9月、徳島文理大学).
- [11] 太田、Int. Conf. ORBITAL2001(2001年9月、東北大学).
- [12] 太田、Int. Conf. ISSP-Kashiwa2001(2001年10月、東大物性研).

分 di9 施
実 655728
許 660000

気相および液相における化学反応の理論的研究

Theoretical Study of Chemical Reactions in Gas and Liquid Phase

○加藤重樹、森田明弘、大宮和浩、石田豊和、山下雄史、吉田紀生、井内哲、米原 丈博、嶺沢範行、瀧本一郎、石崎章仁、山崎祥平、鈴木昭也

本研究室では分子の電子状態理論を基礎にして気相および溶液相における化学反応の理論的研究を行っているが、昨年度は特に以下の3テーマに関して計算科学研究センターの計算機を用いて研究を行ったので、以下に各テーマごとにその成果を報告する。

- 気相中における H_2CO の分子解離機構に関する理論研究 (米原)
- *N*-メチルアセトアミド (NMA) の赤外吸収スペクトルのシミュレーション (井内)
- セリンプロテアーゼにおける酵素触媒反応の反応機構に関しての理論研究 (石田)

1 研究目的、内容

1.1 H_2CO の分子解離機構

気相中における H_2CO の分子解離機構において、従来 H_2CO 、 H_2+CO の2領域のみが取り扱われてきた。一方で、異性化経路の障壁は分子解離反応より $2\sim 3$ kcal/mol 低いことが電子状態計算の結果から知られているが、異性化領域での動力学まで考慮に入れた分子解離反応についての研究は全自由度の potential 関数の作成に対する困難さもあってほとんど行われてこなかった。我々は解析的 potential 関数を構築すると同時に分子解離反応において異性化領域の存在が持つ役割について調べることにした。

1.2 NMA の赤外吸収スペクトル

溶液内過程における分子レベルのダイナミクスを調べるためには、溶質-溶媒間の相互作用を精密なモデルで表現する必要がある、溶液内で重要な役割を果たす電子分極の効果をあらわに扱うことが重要となる。本研究では、静電ポテンシャルに対する分子内の電子分布の応答を表現する Charge Response Kernel (CRK) $K_{ab} \equiv \partial Q_a / \partial V_b$ (a,b: サイト) を用いたアプローチで、新たな水および *N*-メチルアセトアミド (NMA) の分極可能モデルを開発し、分子動力学法を用いて NMA 水溶液の赤外吸収スペクトルを計算することを目的とする。

1.3 セリンプロテアーゼの反応機構

化学反応の大部分は水中など液相中で生じるが、酵素触媒反応に代表されるタンパク質中で起こる化学反応も広義的には凝縮相中の化学反応と捉える事ができ、このプロセスを分子レベルで明らかにする事は理論的にも非常に重要な課題となりつつある。本研究では実験的に最もよく調べられてきた酵素の一つであるセリンプロテアーゼを題材に選び、電子状態計算、分子シミュレーションといった理論的手法を用いて酵素反応のプロセスを分子レベルで理解する事を目的とした。よく知られているように、すべてのセリンプロテアーゼは活性部位に His57、Asp102、Ser195 といったアミノ酸残基の組 (catalytic triad) を持つが、本研究においてはこの活性部位とタンパク

質環境の相互作用を適切な分子モデルで表し、反応の進行につれて環境であるタンパク質がどう応答するか、複数のアミノ酸残基が反応にどう関与するか、という点に注目して研究を行った。

2 研究方法、計算方法

2.1 H₂CO の分子解離機構

今回は classical trajectory を用いて解析を行った。まずダイナミクスの研究に必要な全領域を記述する 6 次元解析 potential 関数を構築した。異性化領域を含めると S₀ 面には複数の極小点が存在する。そこで我々は、局所関数を用いるため potential 関数の柔軟な改善が可能である modified Shepard interpolation method を用いた。ab-initio 計算には MP2/cc-pVTZ を用いた。解析に用いる trajectory としては、分子解離遷移状態から (1)H₂+CO に向かうものと (2)H₂CO に向かうものを用いた。全エネルギーは遷移状態での 5 つの振動モードに対する零点エネルギーと反応座標に沿った運動エネルギー 5 kcal/mol の和とした。(1) からは解離生成物分布の再現性を、(2) からは解離する trajectory の単分子状態での履歴を解析し分子内運動の性質を明らかにした上で、存在割合、生存時間分布、解離速度の視点から異性化領域の役割を調べた。

2.2 NMA の赤外吸収スペクトル

溶媒 (水) の CRK モデルは昨年度のレポートに報告した flexible 5-site モデルを用いることにし、NMA に関しては水と同レベルの電子状態計算から CRK モデルを構築した。分子内ポテンシャルのパラメーターは AMBER のものを採用した。昨年度に報告したバルクの水のシミュレーションの場合を NMA 水溶液の場合に適用し、シミュレーションから得られる各時間の双極子モーメントから相関関数を計算し、赤外吸収スペクトルを得た。CRK モデルによって分極をあらわに計算しているため、相関関数は溶質、溶媒、およびその交差項に分離でき (図 2 (左) 参照)、それらの項をさらに永久、誘起、およびその交差項に分離することが可能である (図 2 (右) 参照)。本研究ではどの項がスペクトルに寄与しているかを調べ、分極の効果を詳細に調べた。

2.3 セリンプロテアーゼの反応機構

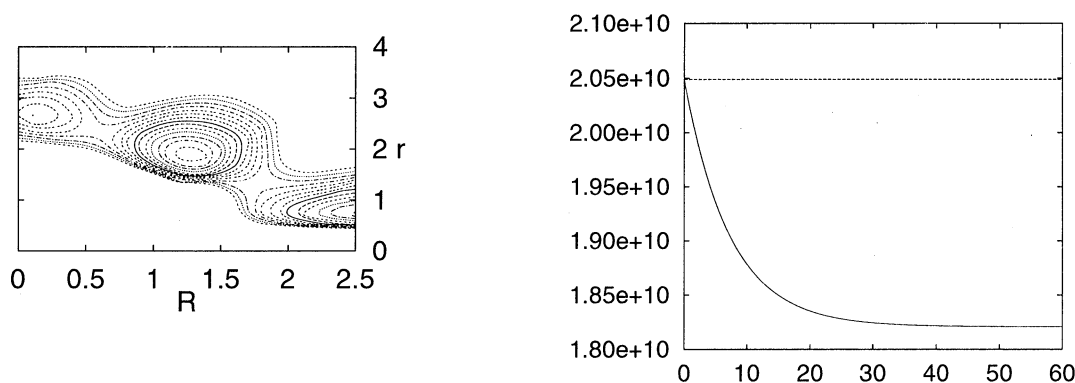
酵素反応の反応のポテンシャルエネルギー、自由エネルギー変化を解析するため、ab initio QM/MM 電子状態計算、MD/MC 分子シミュレーションを併用した。計算に必要なプログラムは研究室で独自に作成した物を使用して、MM 部分の記述には AMBER(parm. 96) を使用した。計算方法はまず初めに、X 線結晶解析から得られた構造を元に基質分子を適当にモデル化し、酵素基質複合体の初期構造を得て、MD 等を併用する事で構造の精密化を行い、QM/MM 計算用の初期構造を準備した。セリンプロテアーゼのペプチドの加水分解反応は何段階かの反応を経て進行すると考えられるが、今回はアシル酵素形成までのプロセスを調べた。この反応を記述するのに適切な反応座標を選択し、これを変化させる事で反応経路を解析し、この反応座標に沿ったポテンシャルエネルギー曲線を得た。次に反応座標に沿って得られた構造を用いる事で、反応座標に沿って MD/MC シミュレーションを行って反応の自由エネルギー変化を見積もり、QM/MM 計算で得られた結果と合わせて最終的な反応の自由エネルギー変化を見積もった。電子状態計算における基底関数は 6-31G*レベルで構造最適化を行い、MP2 計算で相関エネルギーを見積もった。MD においては nose-hoover-chain を用いて温度制御し NVT アンサンブルを生成させ、QM 領域を固定するため SHAKE/RATTLE 拘束系 MD 手法を応用し、自由エネルギー摂動法により自由エネルギーを計算した。計算時間の短縮のため積分には NVT-RESPA を用い、計算科学研究センターのスーパーコンピュータ用にコードしたプログラムを用いて計算を行った。

3 研究結果

3.1 H₂CO の分子解離機構

構築した potential 関数は各反応経路のみならず解析に用いた trajectory 上の点から無作為に選んだ点での ab-initio energy を良く再現した。図 1 (左) には解離および異性化経路を中心とした potential 断面をのせる。(残り 4 自由度は関数上で安定化させている。R は HH と CO の重心間距離、r は HH 間距離である。) 回転、振動量子数、並進エネルギー等の解離生成物状態分布は実験の特徴を良く再現した。単分子内運動においては、反応座標とのカップリングが小さい CO 伸縮運動および面外振動運動についてのエネルギー移動の時間スケールは分子解離の時間スケールに比べて極めて短いことが分かった。異性体の寿命は単分子のそれに比べかなり短かったが、速い energy randomization を基礎に成立を仮定した反応速度式を用いて全ての反応経路を考慮に入れて推定した解離反応速度 $k_{total}(t)$ は、同じ方程式から推定した異性化反応の影響が含まれない解離速度 k に比べて、極端に遅くないにせよ明らかに無視し得ない違いを示した。図 1 (右) には k と $k_{total}(t)$ のグラフをのせる。直線は k 、曲線は $k_{total}(t)$ を表す。また、異性化反応の影響が含まれない解離速度は、H₂CO と分子解離遷移状態での基準振動数だけから古典近似 RRKM 理論式を用いて計算した値に極めて良く一致した。

図 1: H₂CO の分子解離機構



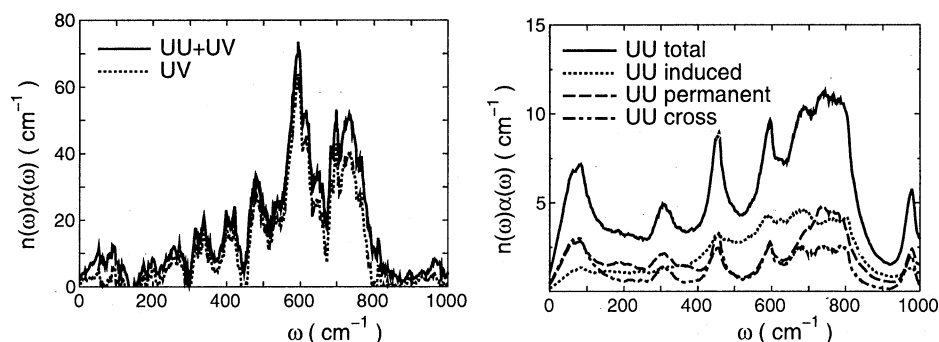
3.2 NMA の赤外吸収スペクトル

本研究により、局所的な相互作用 (ペプチド結合と水) を記述するのに電子分極の効果が重要であることを示した。水分子の分子間相互作用を反映する低周波数領域 (0-1000 cm⁻¹) では水のモード (特に水素結合で制約を受けた水の回転運動) とアミドのモードが強くカップルするため、溶質-溶媒の相互作用によって誘起される電子分極の効果がこの領域のバンドを支配していることがわかった (図 2 (左) 参照)。一方もともと強い強度を持つ Amide I (1680 cm⁻¹) は水の変角振動とカップルしているが、低周波数領域とは異なり、電子分極の効果は大きいながらもそれが支配的なわけではないことを示した。

3.3 セリンプロテアーゼの反応機構

遊離状態の酵素と酵素基質複合体について水中での長時間 MD を実行し、その結果得られた軌跡を解析する事で、基質結合に伴った構造変化を解析した。この結果によると、基質と結合する事

図 2: NMA の赤外吸収スペクトル



で酵素の活性部位周囲に微妙な構造変化が起こり、遊離状態の酵素では His(57) と Ser(195) の間の水素結合はそれほど強く形成されないが、酵素基質複合体を形成する事で His(57) と Ser(195) の間で水素結合が強く形成されるようになり、catalytic triad と基質間の相対的な配座が反応に適切な配座をとるようになる事が確認された (つまり Ser(195) のプロトンが His(57) に引き抜かれやすく、Ser(195) の水酸基が基質に求核攻撃を仕掛けやすい配座をとるようになる)。反応が進行する際には 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が、この四面体中間体の生成過程が反応の律速段階であることが確認された。また、この四面体中間体を形成する際にタンパク質と反応部位の間で静電相互作用が強く働き、これによって反応の活性化障壁が低下する事、そしてこれをタンパク質の立体構造的に見るとこの相互作用は、特に (1) Gln(192) から Ser(195) のアミノ酸残基により構成される oxyanion hole と呼ばれる領域が、切られるペプチド結合の酸素の部分に集約した負電荷を安定化する作用と、(2) Ile(212) から Ser(214) からなるアミノ酸残基の主鎖が His(57) 残基に残った正電荷を安定化する作用の 2 点が重要である事が確かめられた。

4 研究発表

- 米原、加藤 分子構造総合討論会、2001 年 9 月札幌 ポスター発表
- 米原、加藤 J. Chem. Phys. 投稿予定
- 井内、森田、加藤 分子構造総合討論会、2001 年 9 月札幌 ポスター発表
- 井内、森田、加藤 アジア生物物理冬の学校、2002 年 3 月岡崎 ポスター発表
- S. Iuchi, A. Morita, and S. Kato, J. Phys. Chem. B **106**, 3466 (2002)
- 石田、加藤 分子構造総合討論会、2001 年 9 月札幌 口頭発表
- 石田 計算科学研究センター スーパーコンピューターワークショップ、2002 年 3 月岡崎 講演
- 石田、加藤 アジア生物物理冬の学校、2002 年 3 月岡崎 ポスター発表
- 石田、加藤 計算ナノサイエンス研究会、2002 年 3 月岡崎 ポスター発表
- 石田、加藤 J. Am.Chem.Soc. 投稿準備中

分 dq1 施
実 2380699
許 2395600

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、清水俊明、大極光太、左部顕芳、
下里 卓、近藤紗登美、田中哲彦

1、研究目的・内容

酸・塩基や金属（イオン）と溶媒分子を構成要素とするクラスターを対象に、プロトン、水素移動のメカニズム、溶媒和電子の生成・金属の自発的イオン化と酸化還元反応などを分子レベルで解明する研究を行っている。また、地球温暖化などにおいて重要役割を果たしていると予想されている分子・錯体の電子、振動、回転状態の研究を進めている。

2、研究成果

2. 1 アンモニウム-アンモニアクラスターラジカルの励起エネルギーと電子状態

(背景) 中性 NH_4 ラジカルは気相で分光学的に盛んに研究されてきたが、最近では溶液化学でも重要な役割を果たしていると言われている。しかし、溶媒和による電子状態変化はほとんど未知で、極最近 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の吸収スペクトルが depletion 法で測定され、 n の増加とともにバンドの立ち上がりが急速に低エネルギーシフトすること、 $n=2,3$ では非常に幅の広いバンドが観測されることが報告されたに留まっていた。

(方法) MP2 法で $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ ($n=0-4$) とカチオン構造を最適化し調和振動解析を行った。基底関数には 6-31++G(d,p)と 6-311++G(d,p)を基に N にさらに広がった sp 関数を加えたものを用いた。溶媒和とエネルギーの評価には BSSE の補正とゼロ点補正を考慮した。 NH_4 の N の 3s,3p 軌道を活性空間にとり、4 状態を平均した CASSCF 法で一電子軌道を作り多参照配置 SDCI 法で遷移エネルギーと振動子強度を計算した。Gaussian98、Molpro を用いるとともに電子状態解析には自作プログラムを使用した。

(結果と考察) 中性の $n=0,1,2..$ に対し、それぞれ 1,1,2,5,10 個の異性体が見つかった。カチオンは以前の計算から各 1 つずつ最適化した。抜粋して図 1 に最適化構造を示した。振動解析で全てミニマム構造であることを確認してある。中性では一本の $\text{NH}_4\text{-NH}_3$ の水素結合で約 6kcal/mol 安定化し、 $\text{NH}_3\text{-NH}_3$ の水素結合より安定化が大きいので、 NH_4 により多くの NH_3 が直接結合するほど安定となる。安定構造での励起エネルギー (表 1) は、実験値をよく再現し、 n とともに急速にレッドシフトするバンドは各 n の最安定構造で $1^2\text{T}_2(\text{NH}_4) \leftarrow 1^2\text{A}_1(\text{NH}_4)$ に由来するバンドに帰属できる。またバンド位置は、各異性体中の $\text{NH}_4\text{-NH}_3$ 結合の数でほとんど決まっていて、その数が少ないほど裸の NH_4 のバンド位置からの低エネルギーシフトは小さい。これに基づき $n=2,3$ で観測された幅広い吸収バンドは異性体によるものと帰属できた。 NH_4 の不対電子による半占軌道の溶媒和に伴う変化を図 2 に示した。基底状態も励起状態ももともと広がっている軌道が n の増加とともにさらに広がる。不対電子の動径分布関数 $\rho(r)$ とそれを元に計算される中心 N 原子からの半径 r の球中に含まれる不対電子数を解析した (図 3)。基底状態でも励起状態でも NH_4 でさえ $\rho(r)$ は H の外側にピークをもち Rydberg 型の電子状態であるのに加え、 NH_3 が結合すると不対電子の空間的拡散が進行して、 $n \geq 3$ では実に 70%以上の電子が溶媒和層も含めた $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の外側に分布する。すなわち $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n]^+$ の外に不対電子が存在する一中心のイオン対電子状態となるため、s-p エネルギー間隔が減少し、これが吸収バンドの低エネルギーシフトの原因である。この成果は、酸-塩基対での励起状態水素原子移動反応 (ESHT) として注目されているフェノーラー (アンモニア) $_n$ クラスターの S_1 での光誘起反応性生物の同定に活用され、ESHT が実際に起こっているこ

との証明と生成物に異性体が存在することの裏づけを与えた。

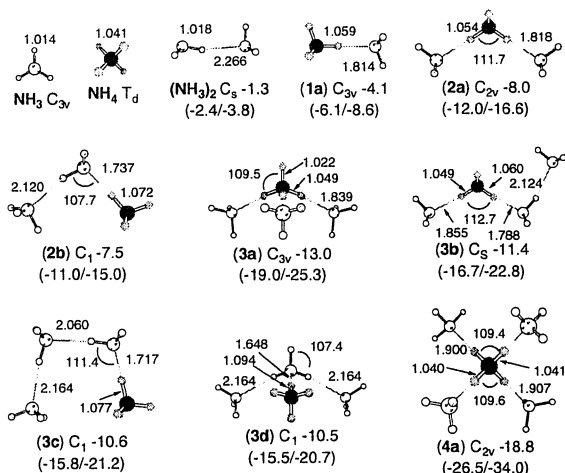


Fig1. Optimized structures of $\text{NH}_3(\text{NH}_4)_n$ ($n=0-4$), NH_3 and $(\text{NH}_4)_2$ at the MP2 level with the extended basis sets.

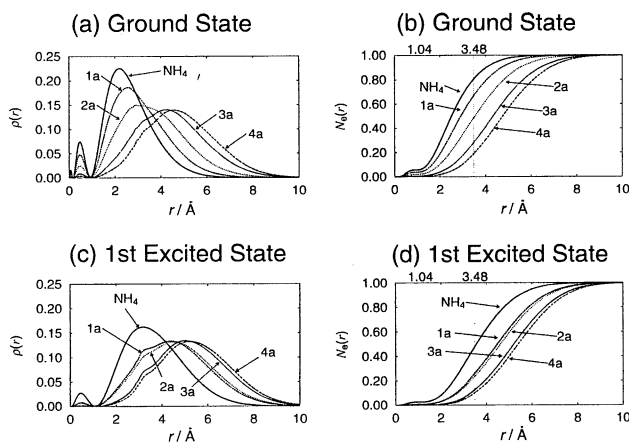


Fig3. Radial distribution function of unpaired electron, and the number of the unpaired electron distributed inside a sphere with a radius of r .

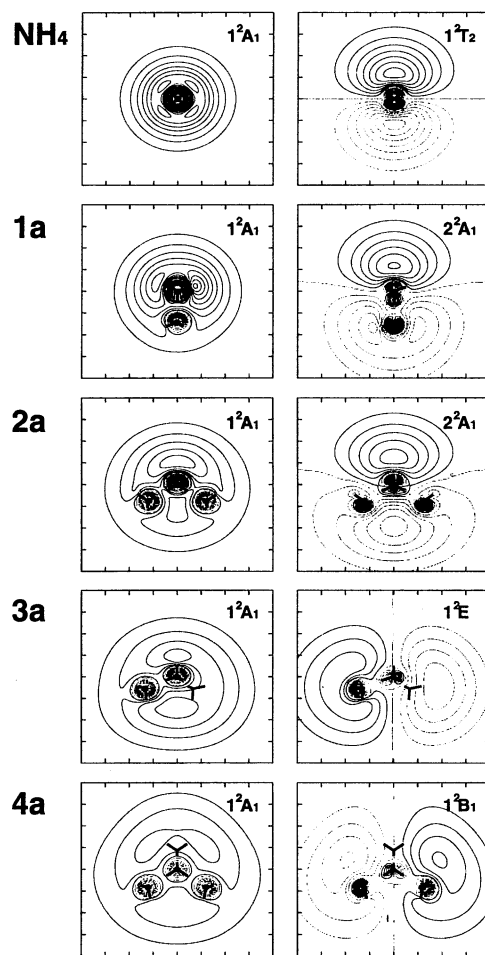


Fig2. Contour maps of CI-NO's for NH_4 , $1a$, $2a$, $3a$ and $4a$. The NO's of the ground states are on the left and those for the first excited states are on the right.

Table1. Vertical excitation energies (eV) and oscillator strength (f) corresponding to transitions from the ground state to three low-lying excited states for $\text{NH}_3(\text{NH}_4)_n$ at the MRSDCI level.

| Exp. | NH_4 | | | Exp. | $1a$ | | | Exp. ^b | $2a$ | | | Exp. | $2b$ | | | | | | |
|-------|---------------|------|------|----------|----------|------|--------|-------------------|----------|--------|------|-------|--------|----------|------|------|----------|-----|-----|
| | T_d | VTE | f | | C_{3v} | VTE | f | | C_{2v} | VTE | f | | C_1 | VTE | f | | | | |
| ~1.87 | 1^2T_2 | 1.73 | 0.36 | ~1.45 | 2^2A_1 | 1.22 | 0.32 | ~0.99 | 2^2A_1 | 0.85 | 0.34 | ~1.36 | 2^2A | 1.15 | 0.37 | | | | |
| | | | | | 1^2E | 1.26 | 0.37 | | 1^2B_1 | 0.86 | 0.36 | | 3^2A | 1.19 | 0.37 | | | | |
| | | | | | | | | ~1.12 | 1^2B_2 | 0.9 | 0.37 | | 4^2A | 1.31 | 0.31 | | | | |
| Exp. | $3a$ | | | Exp. | $3b$ | | | Exp. | $3c$ | | | Exp. | $3d$ | | | Exp. | $4a$ | | |
| | C_{3v} | VTE | f | | C_s | VTE | f | | C_1 | VTE | f | | C_1 | VTE | f | | C_{2v} | VTE | f |
| ~0.81 | 1^2E | 0.65 | 0.38 | $2^2A'$ | 0.83 | 0.34 | 2^2A | 1.14 | 0.36 | 2^2A | 1.04 | 0.37 | ~0.72 | 1^2B_1 | 0.52 | 0.36 | | | |
| | | | | $1^2A''$ | 0.88 | 0.36 | 3^2A | 1.15 | 0.37 | 3^2A | 1.06 | 0.36 | | 2^2A_1 | 0.52 | 0.36 | | | |
| | 2^2A_1 | 0.66 | 0.36 | $3^2A'$ | 0.97 | 0.32 | 4^2A | 1.36 | 0.3 | 4^2A | 1.28 | 0.28 | | 1^2B_2 | 0.52 | 0.37 | | | |

2. 2フェノールー (アンモニア) n クラスターの励起状態(S_1)水素原子移動

(背景) フェノールーアンモニアクラスター ($\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$) は励起状態プロトン移動の研究対象とされてきたが、最近になって、酸ー塩基対であるにもかかわらず水素原子移動が起こるのではないかとし高い関心を集めている。生成物の同定に我々の理論計算が活用されたことはすでに述べたが、反応のポテンシャル面や機構は未解決となっていた。

(方法) まず反応の初期構造を推定するため、 S_0 で $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$ ($n=0-5$) の異性体を MP2/6-31++G(d,p) 法で探索し、得られた全ての構造に対して調和振動解析を行った。また CASSCF(10E/9MO)/6-31++G(d,p)法で、裸の PhOH と 1:1 錯体の OH 結合に関する Potential 面を計算した。また 1:3 クラスタについては、CIS 法で研究した。用いたプログラムは Gaussian98 と Molpro である。

(結果と考察) S_0 の $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$ ($n=0-5$) については $n=0,1,2..$ に対し、それぞれ 1,1,2,4,5,6 個の異性体が見つかった。全ての構造で振動解析を行い IR スペクトルを計算した。詳細は省略するが、溶媒和の進行とともに系統的にレッドシフトする OH 伸縮と NH_3 の ν_1 バンド、またサイズに依存しないバンドなどを手がかりに、極最近測られた振動スペクトルを解析し、主に OH を内包して $(\text{NH}_3)_n$ が環状水素結合ネットワークをもつ構造に帰属できることがわかったので、現在論文を準備中である。

図4に PhOH の OH 距離に関するポテンシャル曲線(PEC)を示した。基底状態平衡構造付近での S_1 は、類似した構造にミニマムを持つ $\pi\pi^*$ 状態だが、解離的な性質をもつ $\pi\sigma^*$ の S_2 の PEC とわずかに OH が伸びたところで円錐交差している。この $\pi\sigma^*$ が PhO と H の基底状態にしているので、円錐交差に由来する偽交差を通じた $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$ の非断熱遷移が水素原子解離 channel が開く原因と考えられる。

1 : 1 錯体のエネルギーダイアグラム (図5) は、同様な水素解離が NH_3 への水素原子移動として起こることを示しているが、O-N 距離が基底状態あるいは $\pi\pi^*$ のミニマムとほとんど変わらない構造で反応するという興味深い結果となった。同様に 1:3 のポテンシャル面を計算すると、ON 距離があまり伸びないうちに水素移動し、 $\text{NH}_4\text{-NH}_3\text{-NH}_3$ 型の部分構造をもつミニマムへ $\pi\pi^*$ 遷移の余剰エネルギーで到達可能なこと、またそこから同じく O-N 距離があまり変わらないうちに $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{-NH}_3$ 型部分構造をもつ構造へ異性化もバリアが低く可能であることがわかった。このことは実験で $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ の異性体が生成する事実をよく説明するとともに、まず反応物に近い $\text{NH}_4\text{-NH}_3\text{-NH}_3$ 型が生成し、次に $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{-NH}_3$ 型ができる機構 (メモリー効果) を支持している。また生成物 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の振動スペクトルを、自作した2次元有限要素法プログラムを用い非調和性を考慮して解析する研究が進行中である。この研究に関連しアニリンの励起状態についても比較研究を行っている。

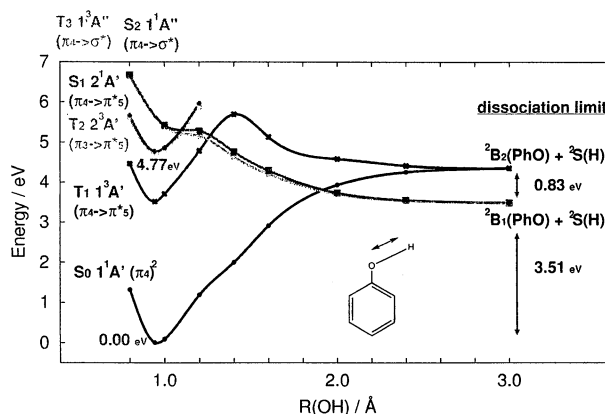


Fig4. Potential energy curves of the low-lying states for phenol along O-N distance.

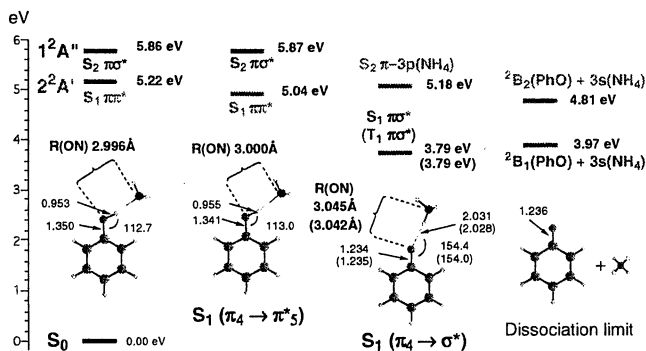


Fig5. Energy diagram of phenol- NH_3 of $\pi\pi^*$ and $\pi\sigma^*$ states.

2. 3 $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n=1-4$)の電子状態と電子移動反応

(背景) $\text{Mg}^+(3^2\text{P}) + \text{NH}_3(X^1\text{A}_1)$ は、 $\text{Mg}(3^1\text{S}) + \text{NH}_3^+(X^2\text{A}_1)$ より低く、励起状態 CT が考えられるとともに、 $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n=1-4$)は Mg^+ の自発的第三イオン化の詳細な情報を与えるが、光解離スペクトルが測定されたものの解釈ができないでいた。

(方法) $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n=1-4$)の構造、電子状態計算は、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ とほぼ同じ手順で行った。1:1 錯体のポテンシャル面は NH_3 の lone pair も活性空間に入れた CASSCF(3E/6M)+MRSDCI/6-31++G(d,p)で計算した。 $\text{Mg}^+-\text{N}-\text{H}$ の変化が重要で Mg^+-N との2次元ポテンシャルを求め、図6には各状態での角度に対する極小エネルギーをプロットした。

(結果と考察) $n=1,2..$ に対し、それぞれ 1,2,5,8 個の異性体が見つかった。振動解析で全てミニマム構造であることを確認した。

$\text{Mg}-\text{N}$ 結合をより多く持つほど安定で、吸収バンドの n の増加に伴うレッドシフト、電子状態変化は NH_4 と同様に統一的に理解できる。これまでの Na の研究などを含めても、溶媒和による不対電子の空間的拡散は一般則といってよい。一方、今回の計算では等電子系 $\text{Na}(\text{NH}_4)_4$ では知られていない新しい異性体が見つかり、スペクトルに異性体バンドが含まれていた。1:1 錯体は $\text{Mg}-\text{N}$ 結合をもつ C_{3v} 構造である。 $\text{Mg}-\text{N}$ の PEC (図6)を見ると、基底状態平衡構造付近では、低い励起状態は $3^2\text{P}(\text{Mg}^+)$ 由来で構造から予想されるように 1^2E が 2^2A_1 より低い。 1^2E と 2^2A_1 は、約 3.1 Å で(円錐)交差し、その高さは 2^2A_1 のミニマムとほぼ同じである。これらのエネルギー関係で、光解離による NH_3^+ 生成の光エネルギー依存性や生成経路をよく説明できた。

2. 4 そのほか

以上に加えて、地球温暖化に重要といわれている $\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ 錯体の精密ポテンシャルを MRSDCI で作成し、振動の波動関数を解いて最大確率配置を求め実験的観測に必要な回転定数を予測した。

また、以前より進めている $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ からの電子脱離後のダイナミクスを *ab initio*-MP2-MD で解析する研究は多数の軌跡計算とその解析を進め論文を準備中である。

3、発表・出版実績、予定

橋本、IMS Mini-Symposium –Intra cluster Photochemical Reaction-2001年5月岡崎

大極、田中、石内、酒井、藤井、橋本 分子構造総合討論会 2001年9月 札幌

鈴木、三浦、橋本 分子構造総合討論会 2001年9月 札幌

橋本、COE Satellite Meeting on Solvated Cluster 2001年10月岡崎

富宅、橋本、高須、Advances in Metal and Semiconductor Clusters, Vol.5 (2001), 1-37.

高須、西川、三浦、左部、橋本、Schulz, Hertel、富宅、J. Phys. Chem. A105 (2001),6602.

酒井、大極、石内、佐伯、橋本、藤井、J. Phys. Chem. A105 (2001),8651.

大極、三浦、橋本、Chem. Phys. Lett. 346(2001),81.

石内、酒井、大極、上田、山中、橋本、藤井、Chem. Phys. Lett. 347(2001),87.

三浦、橋本、高橋、谷口、松見、J. Chem. Phys. 116(2002),5551.

吉田、大極、おおかい、高幡、橋本、富宅 J. Chem. Phys. 投稿中.

石内、大極、佐伯、橋本、藤井 J. Chem. Phys. 投稿予定.

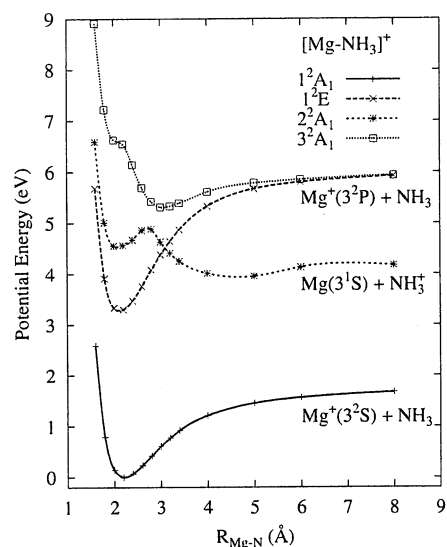


Fig6. Potential energy curves of the low-lying states for 1:1 complex along Mg-N distance.

分 ds3 施
実 104781
許 118800

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，武島嗣英，亀山晶世，池田勝敏，千原正照
(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

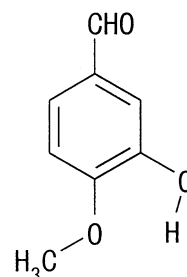
プログラムGAUSSIAN94またはGAUSSIAN98を用い，構造最適化を実行した。また，密度汎関数法による計算も行った。以下に示した対象分子のうち，イソバニリン，*l*-カルボン，酢酸ベンジル，ニケタアミドは生理活性分子，トランス-アゾベンゼンが液晶関連分子である。

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。

3. 研究成果

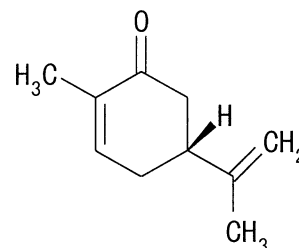
(1) イソバニリン (3-ヒドロキシ-4-メトキシベンズアルデヒド)

関連分子から平面形が安定であると仮定し，6-31G**基底関数によりRHF，MP2，B3LYPレベルの計算を行った。その結果，右図に示した分子内水素結合した配座が安定であり，分子内水素結合の存在しない配座に比べると，15 kJ mol⁻¹以上エネルギーが低いことがわかった。これはバニリンと同様の結果であった。



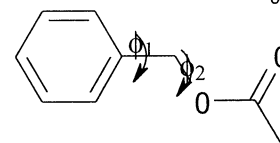
(2) *l*-カルボン

イソバニリンと同じレベルで計算を行なった。イソプロペニル基の配向の異なる3種の配座が安定であった。配座間のエネルギー差は3 kJ mol⁻¹以下であった。



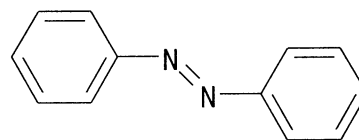
(3) 酢酸ベンジル

右図に示した2面角の値を変えながら，構造最適化を実行した。その結果，2面角φ₁が約90°，φ₂が180と-80°である2つの配座が安定であり，そのエネルギー差はMP2/6-31G**計算で5 kJ mol⁻¹であった。



(4) トランス-アゾベンゼン

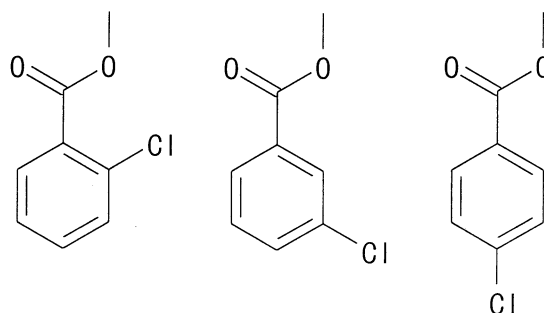
以前にC-N結合に関する2面角を変えながら，RHF/6-31G**レベルで構造最適化を実行した。今回はMP2/6-31+G*計算を行ない，気体電子回折の解析に必要な構造パラメ



ーターの束縛を求めた。

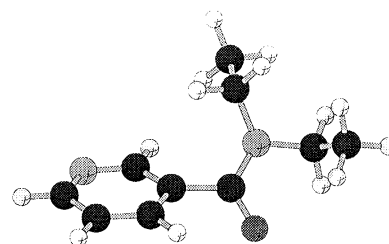
(5) 安息香酸メチルの一塩化物

超音速ジェット中における蛍光励起スペクトルの強度が、塩素の置換位置やs-トランス, s-シス異性体により大きく変化する。その原因を検討するために、CIS/6-31+G(D)計算を実行した。S₁とT₄状態のエネルギーの大小関係が、塩素の置換位置やs-トランス, s-シス異性体により異なることがわかった。このためにS₁からT₄への項間交叉の起こりやすさが異なり、結果として蛍光励起スペクトルの強度が変化する可能性が示唆された。



(6) ニケタアミド(N,N-ジエチルニコチンアミド)

昨年度に、E配座(右図)とそれのピリジン環が180°回転したZ配座についてRHF/6-31G**レベルで構造最適化を実行した。その結果、E配座とZ配座のそれぞれについて、2つのエチル基の配向が異なる7つの配座が安定であった。今回は、MP2/6-31G*とB3LYP/6-31G**レベルで構造最適化を行った。MP2/6-31G*計算では、E配座について7つ、Z配座について5つの配座が得られた。一方、B3LYP/6-31G**計算では、E配座について5つ、Z配座について4つの配座が得られた。RHF計算でエネルギーの高い配座が、今回の計算レベルではエネルギー極小にないことがわかった。



(7) ジエチルメチルアミン

以前に6-31G**基底を用いて、RHF, MP2, B3LYPレベルで構造最適化を行った。今回は、6-311+G**基底によりMP2とB3LYP計算を行った。すべての計算結果でエチル基の配向が異なる5つの配座が安定であったが、エチル基に関する2面角には最大で15°の違いがみられた。

4. 発表・出版実績または予定

江川, 小中 J. Phys. Chem. A 105, 2085(2001)

井上, 竹内, 小中 J. Phys. Chem. A 105, 6711(2001)

辻, 竹内, 江川, 小中 J. Am. Chem. Soc. 123, 6381(2001)

辻, 高島, 竹内, 江川, 小中 J. Phys. Chem. A 105, 9347(2001)

江川, 伊藤, 小中 J. Mol. Struct. 560, 337(2001)

竹内, 井上, 円見, 浜田, 渋谷, 小中 J. Mol. Struct. 567-568, 567(2001)

久世, 綾, 向井, 宇佐美, 酒泉, 大橋, 武島, 江川, 小中 分子構造総合討論会, 2001年9月札幌

池田, 竹内, 江川, 小中 分子構造総合討論会, 2001年9月札幌

江川, 坂本, 武島, 竹内, 小中 分子構造総合討論会, 2001年9月札幌

武島, 竹内, 江川, 小中 分子構造総合討論会, 2001年9月札幌

村上, 武島, 竹内, 江川, 小中 分子構造総合討論会, 2001年9月札幌

亀山, 竹内, 江川, 小中 日本化学会第81春季年会, 2002年3月東京

分 施
実 116609
許 118400

クロム系人工格子のスピン密度波

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層でのスピン密度波 (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である。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の焦点であり、Fe/Cr等の強磁性金属/Cr人工格子およびV/CrあるいはCu/Cr等の常磁性金属/Cr人工格子について計算を進めて行く。これらの人工格子間のSDW秩序の相違や純粋CrのSDW秩序との相違を調べ、そこでの境界層の役割を分析する。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、局所スピン密度汎関数近似(LSD)に基づいて(KKR-LSD法)、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、VあるいはCuの境界層の上に最大70原子層程度のCr層を積んだ構造を単位胞とし、隣り合う境界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、隣り合う境界層の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(単原子層の数で表す) N_{Cr} あるいは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。このとき、境界層のSDW秩序に対する効果(近接効果)についても調べる。

3. 研究成果

前年度は、Fe/Cr人工格子とV/Cr人工格子のSDW秩序の相違を調べた。Fe/Cr人工格子では、Fe層の磁化との間の強い界面磁気結合により、Fe層との界面でCrの局在磁気モーメントの大きさが増す。このため、Fe/Cr人工格子のSDW秩序はCr層の端がSDWの腹になるように制限を受ける。一方、V/Cr人工格子では、V層の磁気的影響はFe層と比べるとかなり小さく、V層との界面でCrの局在磁気モーメントはほとんど消えてしまう。このため、V/Cr人工格子のSDW秩序はCr層の端がSDWの節になるように制限を受ける。このように、界面磁気結合の違いによって、Fe/Cr人工格子とV/Cr人工格子のSDW秩序は大きく異なってしまう。

今年度は、Cu/Cr人工格子について調べてみた。これは、Cuは常磁性金属という点でVと同様であるが、Cr層との界面での混成、特に、磁気的に重要なdバンドの混成の点でVと異なるからである。Cr、FeおよびVのdバンドはフェルミエネルギー付近のほぼ同じような位置にあり、これらの人工格子間でdバンドの混成にあまり差はない。一方、Cuのdバンドはほとんど満たされており、フェルミエネルギーからはかなり下に沈んでしまうため、CrのdバンドとCuのd

バンドとの混成は小さくなる。この d バンドの混成の減少は局所状態密度のバンド幅の減少，さらには，局在磁気モーメントの増大へと影響してゆくが，この影響は，界面近傍で特に顕著と考えられる。したがって，Cu 層との界面で Cr の局在磁気モーメントは消えず，逆に，増大することが予想される。実際，Cu/Cr 人工格子の計算結果はこの予想通りであり，図 1 に示すように，Cu 層との界面で Cr の局在磁気モーメントは約 $1.7 \mu_B$ にまで増大し，SDW 秩序は Cr 層の端が SDW の腹になるように制限を受ける。結果として，Cu/Cr 人工格子の SDW 秩序は，V/Cr ではなく，Fe/Cr 人工格子の SDW 秩序に似ている。すなわち，Cu/Cr と V/Cr 人工格子の SDW 秩序は，ともに常磁性金属であるにもかかわらず，界面の混成の違いによって，大きく異なってしまう。このように，界面混成も，界面磁気結合と同様に，重要な境界層の近接効果である。

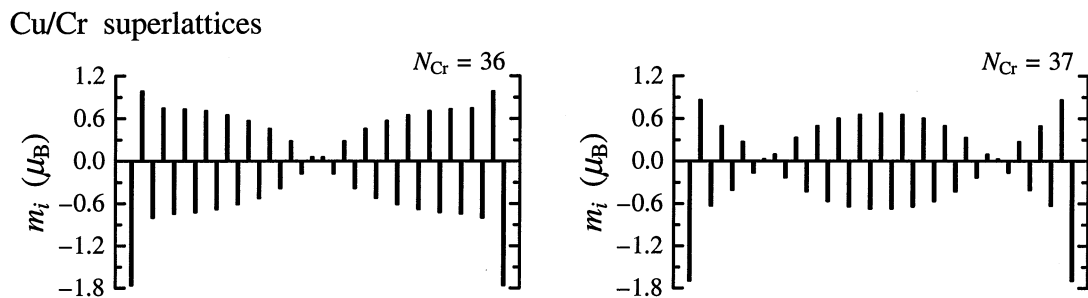


図 1: Cu/Cr 人工格子の Cr 層における局在磁気モーメントの分布

ここまでは，人工格子の SDW 秩序に対する界面磁気結合あるいは界面混成による影響の定量的な議論であるが，さらに，これら境界層の影響のより定量的な議論を進めている。例えば，Cu/Cr と Fe/Cr 人工格子の SDW 秩序は Cr 層の端が SDW の腹という点では似ているが，詳しく見ると，SDW の形状は異なっている。SDW の形状はフーリエ解析で分析するが，この分析により，Cr 層の局在磁気モーメントの分布が 2 つの寄与に分離できる，すなわち，

$$m_{Cr}^{\nu} = \sum_n M_n \cos(\pi q_n \nu) + \delta_{\nu} \quad (\nu = 1, 2, \dots, N_{Cr}, q_n = (N_{Cr} - n)/(N_{Cr} - 1))$$

の式で表されることが分かる。ここで，第 1 項はフーリエ級数であり，反強磁性や SDW といった磁気秩序の違いはこの項に顕れる。この項は，バルクの Cr に連続的につながり，概ね Cr 層自体の寄与である。一方，第 2 項 δ_{ν} は，磁気秩序にあまり依らず，また，Cr 層の厚さ N_{Cr} によってもそれほど変わらない。したがって， δ_{ν} が境界層の磁気的な近接効果を表していると考えられる。近接効果 δ_{ν} は界面からおおよそ 10 層程度内部にまで及んでおり，また，単純な減衰というわけでもない。これらの結果は一般的な予想とは異なり，今後，さらに詳しく解析する必要がある。

4. 発表・出版実績または予定

- 1) 平井 J. Magn. & Magn. Mat. **240** (2002) 238.
- 2) 平井 International Symposium on Metallic Multilayers (MML'01), 2001 年 6 月 Aachen.
- 3) 平井 日本物理学会 2001 年秋季大会, 2001 年 9 月徳島
- 4) 平井 International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS 2002), 2002 年 3 月 Kyoto.
- 5) 平井 日本物理学会第 57 回年次大会, 2002 年 3 月草津

分 du5 施
実 1297604
許 1448000

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

○中村 栄一, 中村 正治, 山中 正浩, 吉戒 直彦, 加藤 誠一 (東大院理)

1. 研究目的・内容

金属カチオンとカルバニオンからなる求核的有機金属化合物は、一般に有機溶媒中で複数の会合種の平衡状態にある。このようなクラスター性有機金属化合物の反応機構は複雑を極め、実験的手法によって解明できない点が多い。以上の背景を踏まえ、本研究では量子化学計算による有機金属会合体の反応経路・反応機構の解明と、それに基づく反応設計を基盤とした精密合成反応の開発を行っている。本年度の研究では、有機銅リチウムアート錯体の α,β -不飽和ケトンへの共役付加反応において溶媒および置換基の及ぼす効果について詳細に検討を行った。また、ビニル金属化合物に対する有機亜鉛化合物の付加反応について、実験的および理論的研究を展開した。

2. 研究方法・計算方法

計算は Gaussian 98 プログラムを用いて行った。計算手法には B3LYP 法を用い、基底関数には銅、亜鉛について Ahlrichs らの全電子用 SVP 基底、他の元素について 3-21G, 6-31G(d)または 6-31+G(d)基底を用いた。これらの方法は以前行った有機銅-リチウムアート錯体および有機亜鉛活性種の反応の理論研究において用いた計算手法であり、信頼性の高い計算結果が得られることを確認している。

3. 研究成果

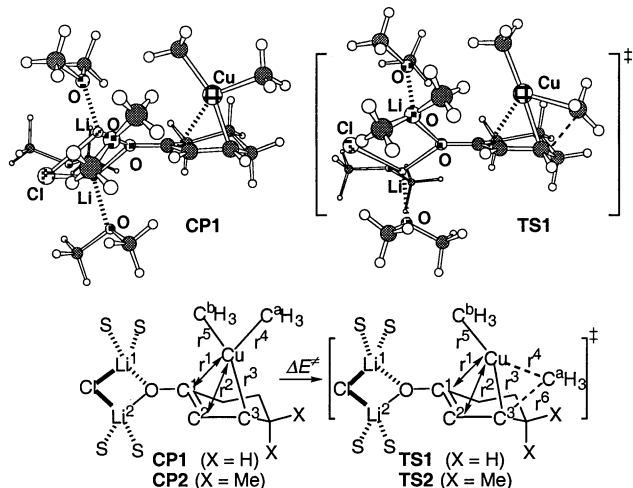
(1) 有機銅リチウムアート錯体の共役付加反応における溶媒および置換基効果

当研究室では、これまでに有機銅アート錯体の反応機構に関する理論研究を行っており、銅とルイス酸性金属との協同作用が反応性、選択性に大きく影響を与えることを明らかにしている。しかしながら、ルイス酸性金属への溶媒配位の重要性が実験的に明らかであったにもかかわらず、計算機能力の限界から、これまでは気相中での定性的な議論にとどまっていた。近年の計算機、計算手法の著しい発展によって巨大分子複合系の高精度計算が可能となっていることを考慮し、有機銅アート錯体の共役付加反応における溶媒和効果について検討を行った。

$\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のシクロヘキセノン、4,4-ジメチルシクロヘキセノンへの共役付加反応においてリチウム上に合計 4 分子のジメチルエーテルを配位させた化学モデルを用い、Cu(III)錯体(CP)及び遷移状態(TS)について構造最適化を行った(Figure 1)。その結果、気相モデルで存在していた $\text{Li}^1\text{-C}^b\text{H}_3$ 結合が溶媒和によって解離し、CP, TS とともに構造が大きく変化した。気相モデルでは、還元的脱離

の際に負電荷が溜まる C^bH₃ 基に Li¹ が架橋することによって TS を安定化していたが、溶媒和モデルではその安定化効果が減少するため、TS1 の活性化エネルギーは 12.4 kcal/mol となった (気相モデルでは約 10 kcal/mol). さらに TS2 では、4 位のメチル基の立体障害のために活性化エネルギーは 15.5 kcal/mol まで増大する。これは同様の反応基質を用いた実験値(18.2±1.7 kcal/mol)とよく一致する。

溶媒和効果に併せて求核性配位子の置換基効果を加味した化学モデルを用いて、速度論的同位体効果 (KIE) の実験値との比較を行った。その結果、KIE に対する溶媒和効果は小さく、置換基効果を考慮することで実験値により良く一致することが分かった。これは Li 上への溶媒和による LiCl クラスター部分の構造変化が CP, TS に対して同様なためである。また置換基効果が振動モードに大きく影響することを明らかにした。このように有機銅アート錯体の共役付加反応における溶媒和効果、置換基効果を検討し、それらを加味した化学モデルを用いることで、実験値と定量的な比較が行えることを明らかにした。



φ = <C¹-C²-C³-Cu, θ = <C²-C³-Cu-C^a

Figure 1. 3D structures of Cu(III) intermediate and transition state optimized at the B3LYP/321AS level.

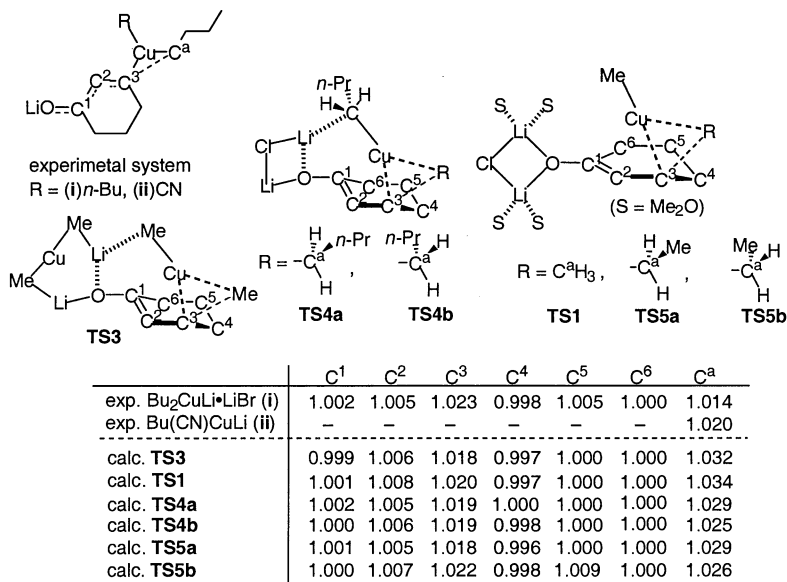


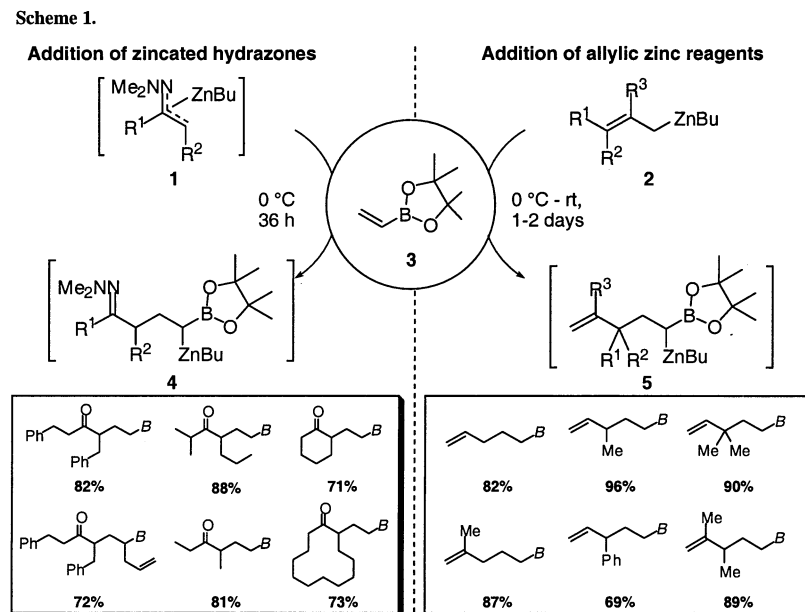
Figure 2. Experimental and computational (B3LYP/321AS) KIE values for cuprate conjugate addition.

(2) 有機亜鉛試薬のビニル金属種への付加反応

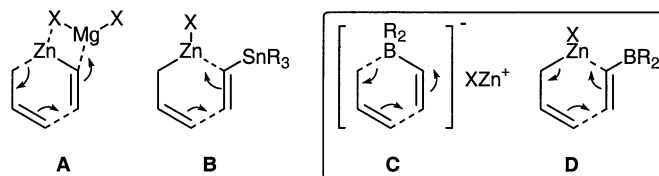
アリル亜鉛試薬のビニル金属種への付加反応 (カルボメタル化) は生成物として興味深い二核金属種を与える。本研究ではカルボメタル化に高活性を示すビニル金属種の探索を行ったところ、ビニルほう素化合物が興味深い反応性を示すことを見いだした。すなわち一当量の亜鉛化ヒドラゾン 1, またはアリル亜鉛試薬 2 がビニルほう酸エステル 3 に対して効率良く付加し、それぞれ亜鉛ホ

ウ素二核金属種 **4, 5** を与える (Scheme 1).

以前の検討からアリル亜鉛のビニルグリニヤール試薬およびビニルスズ試薬への付加反応は、それぞれメタラクライゼン型(A)とメタロエン型(B)の反応機構で進行することを明らかにしている。ここでビニルホウ素化合物への付加反応においては、同様な反応機構として有機亜鉛からホウ素へのカルバニオンの転位から始まるボラクライゼン(bora-Claisen)転位機構(C)と協奏的な六中心遷移構造を経るジンシオエン(zincio-ene)型反応機構(D)が考えられる。高立体選択的炭素炭素結合生成反応の開発に向けて、密度汎関数計算により反応機構の詳細を検討した。



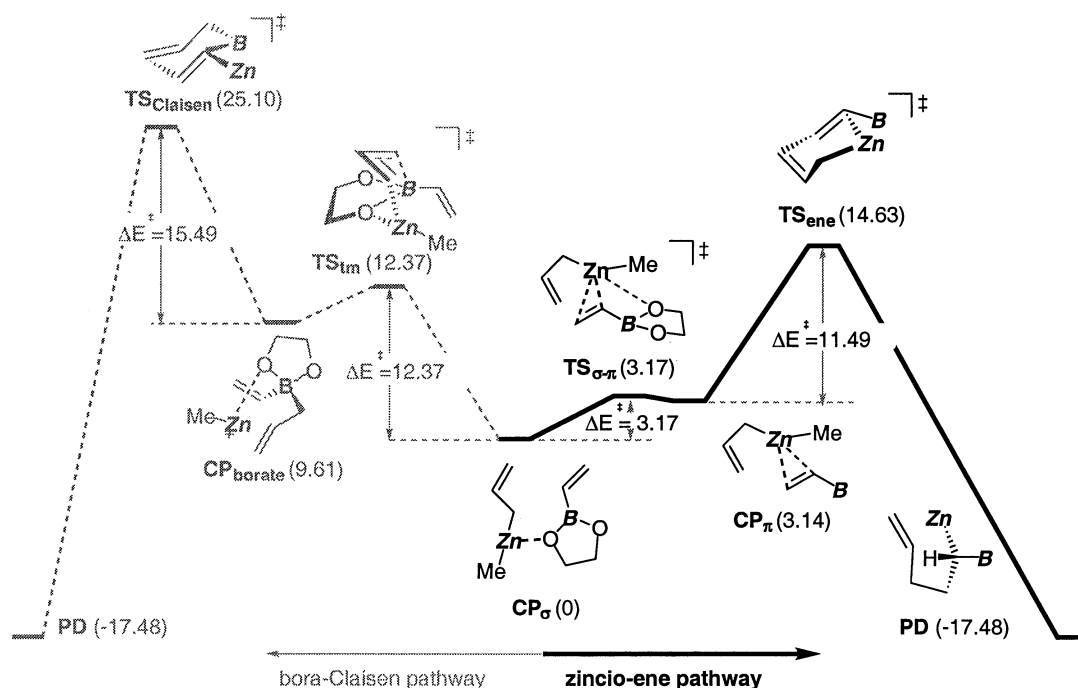
(zincio-ene)型反応機構(D)が考えられる。高立体選択的炭素炭素結合生成反応の開発に向けて、密度汎関数計算により反応機構の詳細を検討した。



モデルとして用いたアリルメチル亜鉛のビニルほう酸エステルに対する付加反応の経路を Scheme 2 に示す。まず、ほう酸エステル部の酸素が亜鉛に配位した σ 錯体 CP_{σ} の形成から反応が始まる。ボラクライゼン転位反応の前駆体であるホウ素アート錯体 CP_{borate} はこの σ 錯体から、亜鉛からホウ素へのアリルアニオンのトランスメタル化反応の遷移構造 TS_{tm} を経て生成する。この金属交換反応に要する活性化エネルギーは 12.4 kcal/mol であり、またこの反応は 9.6 kcal/mol の吸熱過程である。次いで 15.5 kcal/mol の活性化エネルギーを要するボラクライゼン転位 ($TS_{Claisen}$)によって、最終生成物である亜鉛・ホウ素二核金属種 **PD** が生成する経路が求まった。

一方 σ 錯体 CP_{σ} からビニルホウ素基質の π 電子が亜鉛に配位した π 錯体 CP_{π} へは 3 kcal/mol ほどのエネルギー障壁で移行し、さらに協奏的な 6 中心遷移構造 TS_{ene} を経る活性化エネルギーは 11.5 kcal/mol である。最終生成物 **PD** は出発物質である σ 錯体 CP_{σ} よりも 17.5 kcal/mol ほど安定であり、全体として本アリル亜鉛化反応が発熱過程であることが示された。両反応経路の比較より、先に述べたボラクライゼン経路よりもジンシオエン経路がエネルギー的に有利であることが明らかとなった。

Scheme 2 Energies at B3LYP/6-31+G* (Ahlrichs' all electron basis set for Zn) are reported in kcal/mol.



更に、比較のために実際は進行しないアリルグリニヤール試薬の付加反応についても同様にその反応経路を検討した。出発物質の平衡はσ錯体からホウ素アート錯体へと大きく偏っており、ここからのボラクライゼン転位には 25 kcal/mol もの活性化エネルギーが必要である。今回の検討では考慮していない溶媒効果は、このアート錯体を最も強く安定化することが予想される。従って、グリニヤール試薬を用いる場合、非常に安定なホウ素アート錯体が形成されるため付加反応が進行しなかったものと理解できる。

4. 発表・出版実績

1. 山中, 中村, *Organometallics*, **20**, 5675-5681 (2001).
2. 中村, 原, 畠山, 中村, *Org. Lett.*, **3**, 3137-3140 (2001).
3. 中村, 澤村, *Pure Appl. Chem.*, **73**, 355-359 (2001).
4. 中村, 吉戒, 中村, *Chem. Lett.* 146-147 (2002).
5. 中村, 山中, 吉戒, 森, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 1935-1938 (2001).
6. 磯部, 富田, 神野, 岡山, 中村, *Chem. Lett.*, 1214-1215 (2001).
7. 藤井, 梅田, 磯部, 中村, 吉野, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L1390-1393 (2001).
8. 磯部, 佐藤, 中村, *Org. Lett.*, **4**, 1287-1289 (2002).
9. 中村, 吉戒, 山中, *J. Am. Chem. Soc.* 印刷中
10. 山中, 森, 中村, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 印刷中
11. 澤村, 長濱, 戸叶, 中村, *J. Organomet. Chem.* 印刷中
12. 山中, 稲垣, 中村, *J. Comput. Chem.* 印刷中
13. 澤村, 戸叶, 飯倉, 平井, 中村, *J. Mater. Chem.* 印刷中
14. 中村, 原, 畠山, 中村, 第 48 回有機金属化学討論会, 2001 年 9 月, 横浜
15. 吉戒, 山中, 中村, 第 48 回有機金属化学討論会, 2001 年 9 月, 横浜
16. 中村, 原, 畠山, 中村, 日本化学会第 80 秋季年会, 2001 年 10 月, 千葉
17. 中村, 畠山, 中村, 日本化学会第 81 春季年会, 2002 年 3 月, 早稲田
18. 吉戒, 山中, 中村, 日本化学会第 81 春季年会, 2002 年 3 月, 早稲田
19. 中村, 特定領域研究「物質設計と反応制御の分子物理化学」第 5 回公開シンポジウム, 2001 年 6 月
20. 中村, 中村, 「第 2 回理論化学最前線—理論と応用」2001 年 12 月
21. 中村, 畠山, 遠藤, 中村, 特定領域研究「物質設計と反応制御の分子物理化学」最終公開シンポジウム, 2002 年 1 月

分 du7 施
実 469485
許 475200

熱化学反応及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, 河野明男, 青山淳一, 河野雄次, 三谷昌輝, 岡田和正, 児島眞太郎, 城菽昌則, 塩瀬隆範, 安永健治, 権藤好信, 吉村敦

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) 高エネルギー物質硝酸尿素の初期反応過程に関する研究
- (2) ニトラミン系高エネルギー物質の δD 理論による衝撃感度の予測に関する研究
- (3) PMMA 高分子薄膜の内殻励起化学反応機構に関する理論的研究
- (4) CH/π 相互作用の角度依存性についての研究
- (5) レーザー多光子励起による $(C_2H_4S)_n$ クラスター内解離反応機構

2. 研究方法・研究成果

(1) 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。本研究では科学警察研究所とアメリカのデラウェア大学プリル研究室との共同研究を行っているが、特殊な耐熱耐圧のセルを使って硝酸尿素の熱分解反応を FT-IR で測定して、反応初期の熱分解生成物を時間とともにトレースしている。その実験値から推定される、反応経路を確認するため、非経験的分子軌道計算により、硝酸尿素の最適化構造を基にして TS の検索を行った。その結果、分子内水素移動が関与した TS が存在する事が明らかとなり、実験値より推定される反応経路と良く適合している事が明らかとなった。

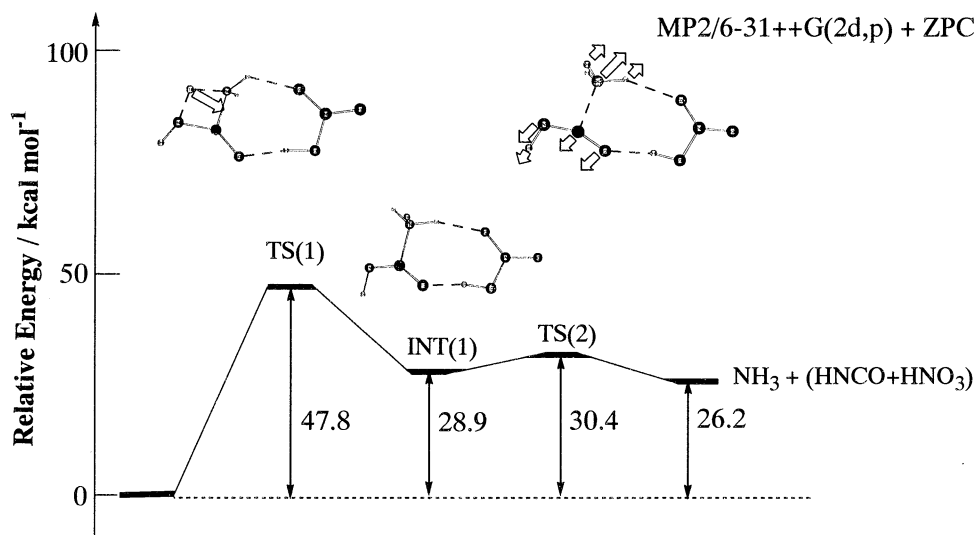


図 1.1 硝酸尿素分解経路のポテンシャルエネルギー図

(2) ニトラミン系高エネルギー物質の δD 理論による衝撃感度の予測に関する研究

本研究は、主に非経験的分子軌道法(*ab initio* MO法)及び分子動力学法により、ニトラミン分子(現在高エネルギー物質で最も使用されている)の結晶において、初期の反応に密接に関連していると考えられる $N\cdot NO_2$ が気相中に比べ圧縮されている事を明らかにした。更に、圧縮の程度を示すパラメータ δD 値を導入する事により、衝撃感度と δD 値が密接に関連する事が明らかになった。

(3) PMMA 高分子薄膜の内殻励起化学反応機構に関する理論的研究

内殻励起脱離反応は光励起、オージェ崩壊、結合解離の3段階で進行すると考えられているが、結合解離は内殻ホール状態、オージェ終状態でそれぞれ競争的に起こり、実際の反応メカニズムは複雑である。近年 PMMA 薄膜の光刺激脱離反応において、炭素端、酸素端に対して特異的なイオン脱離が観測された。オージェ崩壊過程との関連性については以前報告したが、今回新たに内殻ホール状態について密度汎関数法を用いて吸収スペクトル、解離ポテンシャルを計算し、その反応機構について考察した。

ここでは炭素端について議論する。吸収スペクトルは密度汎関数法による遷移状態法を用いて計算した。さらに内殻イオン化状態、共鳴状態を求め、さらに相対論補正を施すことにより励起準位の補正を行った。また $O-CH_3$ 間の結合距離を変化させ、ポテンシャル曲線を作成した。

図 3.1 に得られた吸収スペクトルを示す。ピーク位置、スペクトル形状とも実験との対応は非常によい。またイオン脱離効率スペクトルから $\sigma^*(O-CH_3)$ 状態の存在が指摘されていたが、我々の計算では $C^2(1s)$ からの第二励起状態に帰属された。また図 3.2 に $O-CH_3$ 間の結合距離に対するポテンシャル曲線を示す。 $\sigma^*(O-CH_3)$ 状態のみ強い解離性を示し、また他の炭素端からの励起からはこのエネルギー領域に解離性のポテンシャルは得られなかった。このことは $C^2(1s) \rightarrow \sigma^*(O-CH_3)$ 状態への励起によりメチル基の脱離が促進されることを示す。

(4) CH/π 相互作用の角度依存性についての研究

CH/π 相互作用は有機化合物、高分子、生体内の分子認識に重要な役割を演じていると言われている。また計算機技術の急速な発達により分子軌道法を用いてサブキロカロリーオーダーの結合エネルギーが定量的に議論できるようになった。さらに CH/π 相互作用の存在を理論的に示す報告例は近年増加傾向にある。しかし結合の方向性についての研究はまだ不十分であり、 CH/π 相互作用の化学結合性の本

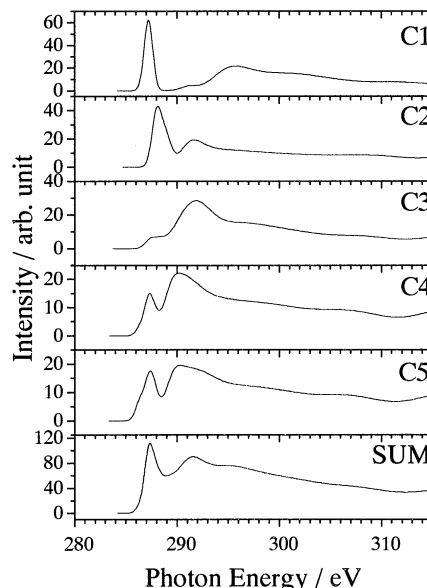


図 3.1 各炭素端からの吸収スペクトル及びその和スペクトル

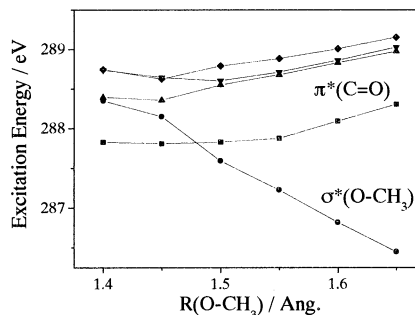


図 3.2 $O-CH_3$ 距離に対するポテンシャル曲線

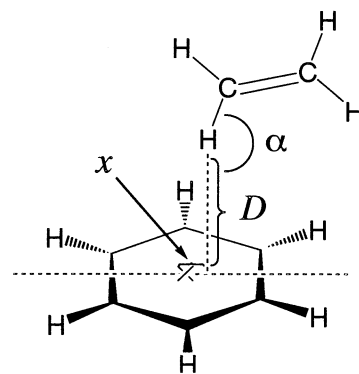
質を解明するという点において理論的に興味深い。本研究ではモデル系を用いて CH/ π 相互作用の角度依存性について検討した。

プログラムは Gaussian98 を用い、MP2/6-311++G(d,p)レベルで行った。モデル系は C₆H₆-C₂H₂、C₆H₆-C₂H₄、C₆H₆-CH₄ である。孤立系の分子は同じレベルで構造最適化し、分子配置を変えながらポテンシャルを求めた。それぞれのエネルギーは counter poise 法によって BSSE 補正を行った。また相互作用エネルギーの詳細を調べるために、DMA(Distribution Multipole Analysis)解析より得られる多極子間の相互作用より静電相互作用を算出した。

各系に対する結合エネルギーとエネルギー極小値の角度、距離を表 4.1 に示す。相互作用の大部分は電子相関エネルギーであり、CH/ π 相互作用は主に分散力によって安定化される。またプロトンの酸性度が相互作用エネルギーと強い相関性がある。また方向依存性がみられ、それは主に静電相互作用による。これらの傾向はデータベース研究により得られるプロトン酸性度と角度依存性の相関性を支持する。

表 4.1 モデル分子系に対する相互作用エネルギー

| | C ₆ H ₆ -C ₂ H ₂ | C ₆ H ₆ -C ₂ H ₄ | C ₆ H ₆ -CH ₄ |
|--|--|--|--|
| E _{total} /kcal mol ⁻¹ | -2.37 | -1.74 | -1.01 |
| E _{es} /kcal mol ⁻¹ | -1.83 | -0.50 | -0.23 |
| E _{rep} /kcal mol ⁻¹ | 1.00 | 1.44 | 0.83 |
| E _{corr} /kcal mol ⁻¹ | -1.54 | -2.69 | -1.61 |
| D / Å | 2.5 | 2.65 | 2.80 |
| x / Å | 0.0 | -0.1 | 0.0 |
| α / deg. | 180 | 160 | 180 |



(5) レーザー多光子励起による(C₂H₄S)_n クラスタ内解離反応機構

孤立状態における C₂H₄S 分子の光解離反応は 193 nm 光で調べられており、C₂H₄ と S(¹D, ³P) を生成する過程が支配的であると報告されている。今回、同じ 193 nm 光で (C₂H₄S)_n クラスタの多光子励起・イオン化を Cluster-Beam-Linear-TOF-Mass 装置で行い、強い S₂⁺ 信号を検出した。この S₂⁺ の生成過程を明らかにするため、量子化学計算により C₂H₄ + S(¹D, ³P) 反応のポテンシャル曲面を求め、このポテンシャル曲面上での動力的・速度論的考察を行い、この反応がクラスタ内光解離反応で進む機構であることを明らかにした。(C₂H₄S)_n クラスタの構造は MP2/6-31G(d,p) レベルで求め、また反応のポテンシャルは B3LYP を用いた TD-DFT および DFT 法で計算した。

193 nm 多光子励起で得られた TOF-Mass スペクトルでは、孤立分子の光励起で見られる解離片の他に、クラスタから生成したと考えられる上述の S₂⁺ が観測された。また、S₂⁺ 信号のレーザー光強度依存性から、S₂⁺ の生成は全 3 光子過程で進むことが解った。孤立分子で排他的に起こる S(¹D, ³P) の生成過程を考慮し、S₂⁺ を生成する機構として図 5.1 に示したような (2)(3) の ladder-switching 機構を検討した。TOF-Mass スペクトルからは (C₂H₄S)_n⁺ の信号は認められないので ladder-stepping 機構 (1) は否定される。クラスタ内 C₂H₄S の 1 分子から光解離した S(¹D, ³P) が近傍の分子を攻撃し (C₂H₄S)₂ を形成して 2 光子イオン化する (2)、また余剰エネルギーで S₂ + C₂H₄ へ解離することも可能で S₂ が生成する (3) の機構が考えられる。S(³P) + C₂H₄ のポテンシャル曲面では S₂ 生成の障壁は約 25 kcal/mol となり、初期解離の余剰エネ

ルギーから考えると(3)は難しく、また $(C_2H_4S)S$ の安定化も充分でないのでそのまま解離すると考えられる。 $S(^1D)+C_2H_4$ では1重項 $(C_2H_4S)S$ はきわめて安定化(-53 kcal/mol)し、また S_2 生成も発熱的(-33kcal/mol)に進行する。この1重項ポテンシャルでは並進エネルギーなしでも反応は進行し、RRKM 理論によると $(C_2H_4S)S$ も約 0.5 psec の寿命で消失し S_2 が生成する。これらの考察から S_2^+ 生成反応は ladder-switching 機構(3)で進むものと結論した。

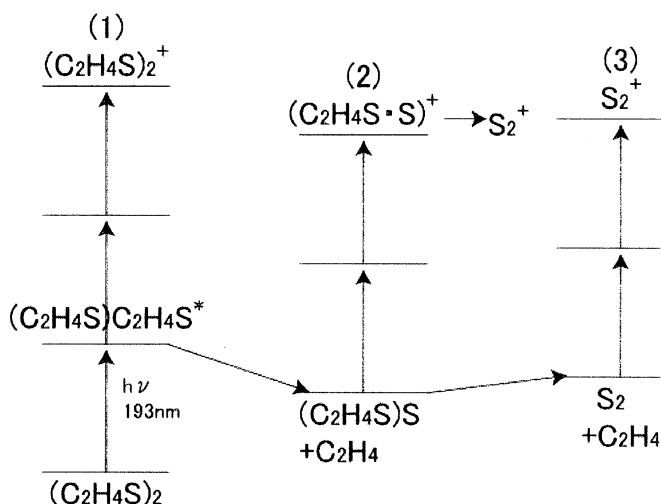


図 5.1 多光子解離機構

3. 発表・出版実績または予定

河野、高橋、齊藤、第 17 回化学反応討論会 2001 年福岡

青山、田林、齊藤、第 17 回化学反応討論会 2001 年福岡

塩瀬、岡田、高橋、齊藤、第 17 回化学反応討論会 2001 年福岡

永田、高橋、齊藤、岩田、分子構造総合討論会 2001 年札幌

権藤、高橋、河野、齊藤、西尾、日本化学会九州支部・同中国四国支部合同大会 2001 年松江

城藪、岩田、高橋、三谷、齊藤、日本化学会九州支部・同中国四国支部合同大会 2001 年松江

安永、河野、高橋、齊藤、第 39 回燃焼シンポジウム 2001 年横浜

Y. Kohno, K. Ueda and A. Imamura, "NEW TRENDS IN RESEARCH OF ENERGETIC MATERIALS" (Pardubice, the Czech Republic, Apr. 2001).

K. Saito et al., "The 23rd International Symposium on Shock Waves", (Arlington, USA, Jul. 2001).

O. Takahashi et al, "An International Conference in Honor of Prof. Ernest R. Davidson", (Seattle, USA, July 21-26, 2001).

K. Tabayashi et al., "The 6th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation", (Higashi-Hiroshima, March 2002).

O.Takahashi, K.Itoh, A.Kawano, and K.Saito, J. Mol. Struct.(THEOCHEM), 545, 197-205 (2001).

Y.Kohno, O.Takahashi, and K.Saito, Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 2742-2746 (2001).

T.Nagata, O.Takahashi, K.Saito, and S.Iwata, J. Chem. Phys., 115, 3553-3560 (2001).

O.Takahashi et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 74, 2421-2430 (2001).

O.Takahashi et al., J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom., 120, 137-148, (2001).

O. Takahashi, K. Itoh, and K. Saito, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 584, 249-256 (2002).

A. Kawano, O. Takahashi, and K. Saito, J. Chem. Phys., in press.

O. Takahashi et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., in press.

M. Mitani, O. Takahashi, K. Saito, and S. Iwata, J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom., in press.

Y. Kohno et al., Phys. Chem. Chem. Phys., to be submitted.

J. Aoyama, T. Sugihara, K. Tabayashi, and K. Saito, to be submitted.

分 dw5 施
実 320446
許 320000

化学反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究

Theoretical Study on the Quantum Dynamics Processes of Chemical Reactions

○ 山下晃一、中島徹、大脇創、中山哲、阿部孝俊、島村淳一、宮腰穂、池上貴志、中臣政司、谷池俊明
(東大院工)

我々の研究グループでは、ab initio 電子状態計算法と量子ダイナミクス法に基づき、(1)固体表面上での反応の理論的取り扱い(2)chirp pulse による反応制御の可能性について研究を行っている。以下、各テーマについての内容と成果について述べる。

1. 研究目的・内容

- (1) 固体表面での反応は単純な気相孤立分子の反応よりも反応のプロセスが複雑であり、実験で各素過程を特定することは非常に難しい。従って、理論計算により表面状態の反応に対する寄与を明確にすることが重要である。そこで我々は NO/Pt(111)系の光誘起脱離(Photo-Stimulated Desorption: PSD)のダイナミクス、Al(111)表面でのCVD(Chemical Vapor Deposition)に焦点をあて、その理論的取り扱いを行った。
- (2) 化学反応を制御、設計することは化学の到達点の1つである。近年は chirp pulse を用いた制御に関する研究が実験、理論両面から盛んに行われている。本研究では電子二準位問題のモデル化の下、凝縮系での chirp pulse 制御をとり扱った。

2. 研究方法・計算方法

- (1) NO/Pt(111)の PSD においては、その脱離過程をリウヴィル方程式による密度演算子の時間発展により記述した。その際、従来のモデルでは考慮されていなかった金属表面の振動緩和項をLindblad型の仮定の下、現象論的に取りこんだ。また、リウヴィル方程式は系の固有関数を基底として展開して解いた。固有関数はハミルトニアンを行列化しそれを対角化した。次に Al(111)の CVD の計算については原料ガスを AlH_3 と DMEAA とした場合について、それぞれ吸着子と表面との相互作用を DFT(B3P86/LanL2DZ)を用いて計算した。基底関数には分極関数として H には p 型、Al には d 型を加えた。具体的には Al 表面として Al 原子 18 個からなるクラスターモデルを用いた。これらの電子状態計算は GAUSSIAN98 によって行われた。また予想される7つの素反応に対し遷移状態を特定し、遷移状態理論から各素過程の速度定数を見積もった。
- (2) 凝縮系の chirp pulse 制御のシュミレーションモデルとして多振動準位二電子準位にモデルを設定し、以下の密度演算子の時間発展方程式をシュミレートした。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = [H, \rho] - \sum_{i=1}^2 L_i \rho_{ii} \quad L_{ii} = \frac{1}{\tau} \left[1 + (\alpha - \delta_{i2} \omega_{st}) \frac{\partial}{\partial \alpha} + \frac{\omega_{st}}{\hbar \beta} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \right]$$

ここで、 τ は分子の寿命、 ω_{st} はストークスシフトである。分子の励起状態の寿命と pulse の関係が制御の指針を与えるものであるため、両者の相関を計算した。

3. 研究成果

- (1) NO/Pt(111)の PSD において、まず表面振動の緩和項を含めずに、励起状態の寿命を 2fs, 5fs, 6fs

として脱離確率を計算した。結果はそれぞれ 6.9×10^{-9} , 3.0×10^{-4} , 1.0×10^{-3} であった。実験値との比較から、励起状態の寿命は 5fs 程度と考えられる。しかし振動分布は $P_1/P_0=0.55$, $P_2/P_0=0.14$ で共に実験値に対し1桁以上大きい。現在、緩和項の現象論的決定とシミュレーションを計算中である。次に Al(111)の CVD については、各7つの素反応の反応速度定数の比較から、表面上の AlH_3 から H が解離吸着し AlH_2 , AlH , H が表面に生成することがわかった。さらに反応機構としては AlH の凝集、凝平面の形成より生じる H 原子同士が H_2 として気相に脱離し、表面上に Al 層が成長するというものが主経路であることを特定した。

(2) chirp pulse 制御においてレーザーの照射時間を一定にした際、緩和項がない場合と入れた場合の励起状態の chirp 依存性から励起が周波数の掃引領域に依存していることがわかる。また c の大きい領域では寿命が長い程、緩和の影響が小さくなることがわかった。さらに、レーザー包絡面積と分子の寿命を一定にした場合の励起の割合を求めた。これから短寿命分子励起に対してはレーザー強度を強く、短時間照射すればいいことがわかった。

4. 発表・出版実績

- A. Nakayama and K. Yamashita, in "Spectral Line Shapes", Vol.11, 265 (2001).
T. Ohwaki and K. Yamashita, J. Electroanal. Chem., 504, 71 (2001).
K. Mishima and K. Yamashita, J. Phys. Chem. A 105, 2867 (2001).
H. Tsuji, T. Nakajima, and K. Yamashita, Advanced Metallization Conference, Tokyo, 2000, 685 (2001).
T. Matsuwaki, T. Nakajima, and K. Yamashita, J. de Physique, 11, 63 (2001).
A. Abe and K. Yamashita, Chem. Phys. Lett. 343, 143 (2001).
T. Nakajima and K. Yamashita, Bull. Chem. Soc. Japan, 74, 2279 (2001).
T. Ohwaki, T. Murai, and K. Yamashita, Bull. Chem. Soc. Jpn. 75, 45 (2001).
G. Katz, K. Yamashita, Y. Zeiri, and R. Kosloff, J. Chem. Phys. 116, 4403 (2002).
T. Tanaka, T. Nakajima, and K. Yamashita, Thin Solid Films, 409, 66 (2002).
T. Tanaka, T. Nakajima, and K. Yamashita, Thin Solid Films, 409, 51 (2002).
T. Nakajima, M. Nakatomi, and K. Yamashita, Mol. Physics, in press (2002).
M. Yamamoto, K. Yamashita, and M. Sadakata, Bull. Chem. Soc. Japan, in press (2002).
J. Shimamura, K. Mishima, and K. Yamashita, in "Laser Control and Manipulation of Molecules", in press (2002).
M. Nakatomi, T. Nakajima, and K. Yamashita, Advanced Metallization Conference, Tokyo, 2001, in press (2002).
T. Ohwaki, M. Miyakoshi, and K. Yamashita, Surf. Science, submitted (2002).
Y. Nagata and K. Yamashita, Chem. Phys. Lett., submitted (2002).
T. Taniike and K. Yamashita, Physical Chemistry Chemical Physics, submitted (2002).

分 dx6 施
実 372430
許 378800

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

本研究では密度汎関数理論の枠を超える新しい方法論を開発しそれらを現実の物質に適用し、また様々の物質開発に役立てることを第1の目的とする。我々は強相関電子系を取り扱う方法として、LSDA+U法、GW近似、あるいは動的平均場近似を考える。第2の課題は、現実的に重要である巨大かつ複雑な系（たとえば界面や転位を含む系、あるいは高分子など）の電子構造に関する方法論の開発と応用である。以下に、少し詳しく説明する。

1 強相関電子系の物性.

1.1 LDA+U法の研究と強相関電子系への適用

DFT法あるいはDFT-LDAの最も重大な問題点は、交換相互作用において自己相互作用 (self-interaction) が残ることである。自己相互作用を含まない方法としては、ハートレー・フォック近似あるいは多体摂動論に忠実な取り扱い（例えばGW近似）が可能である。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近似を適用するのは、多くの場合困難である。

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る。我々はタイトバインディングLMTO (TB-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、遷移金属ペロブスカイトその他に適用している。[TM-1, TM-2, TM-3]

特に [TM-1, TM-2] では、Ni系における磁性と電子構造を論じた。YNiO₃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Ni³⁺が不安定になり、むしろ原子半径の小さなNi⁴⁺と大きなNi²⁺に分離した方が安定になるというものである。またNdNiO₃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。

[TM-3]では、Fe₂O₃の高圧化での絶縁体-金属転移を論じた。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は約50GPaで反強磁性絶縁体から常磁性金属に転移し、その際約10%の体積収縮を伴う。これは高圧化における構造転移に伴う相転移であることを示し、電子相関の役割を明らかにした。

1.2 GW近似による遷移金属酸化物の研究

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、密度汎関数理論DFTの問題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、多電子の動的遮蔽効果を最低次の範囲で取り込む方法である。したがってGW法では励起状態も取り扱うことができる。強相関電子系に対する方法論としても、GW近似が最も形式的に満足のいく形式である。

これらをMgO, CaOなどの非磁性絶縁体、TiO, VOなどの非磁性金属に適用し、自己相互作用、静的遮蔽、動的遮蔽効果について詳しく議論した。[GW-1] 一方、現在のままでGW法をFeO, NiOなどの反強磁性絶縁体に適用するとバンドギャップは多少増加するがまだ不十分であり、また価電子バンドのトップの性質も必ずしも満足の良く結果は得られない。これは多体摂動論のため

の無摂動ハミルトニアンを選択が、LDAのそれをとっていることに起因する。この問題を現在検討中である。

2 巨大かつ複雑な系を対象とした電子構造計算技術の開発および広い物質相の電子構造に対する応用

2.1 第一原理電子構造計算におけるオーダーN法の開発と半導体の亀裂伝播

「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」とその具体的な系への実際の応用を目的としている。我々は以前、オーダーN法の定式化を用いてワニエ関数を数値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、数値的に構成する。この方法を、半導体の亀裂破壊および亀裂伝播のシミュレーションに適用し、実際のプロセスを観察している。現在、摂動法に従えば数10万原子を扱うことができる。Si[100]面の亀裂では、亀裂発生の初期過程における電子構造の変化および亀裂伝播の異方性をみだし、また伝播速度がおおむね表面弾性はの進行スピードの程度であることを確かめている。

2.2 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をもたれる。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、凝集機構としてCdのsp軌道とM金属原子の空d軌道間の混成が第一義的な原因であることを示した。

3 発表論文等

- [TM-1] S.Yamamoto and T.Fujiwara “Charge and orbital order in $RNiO_3$ ($R=Nd, Y$) by LSDA+U”, J.Phys.Soc.Jpn (2002)
- [TM-2] S.Yamamoto and T.Fujiwara “Symmetry consideration and e_g bands in $NdNiO_3$ and $YNiO_3$ ”, to be published in Elsevier Science (2001).
- [TM-3] T.Fujiwara, M.Korotin, S.Yamamoto “Fe $2O_3$ ” in preparation (2002)
- [GW-1] S.Yamasaki, and T.Fujiwara “Electronic Structure of oxides MO ($M=Mg, Ca, Ti, V$) in the GW approximation”, submitted to Phys. Rev. B.
- [MD-1] T.Hoshi and T.Fujiwara, “Structure of exact Wannier states of tetrahedral-bonded crystals”, Surface Science **493**, pp.659-664 (2001).
- [MD-2] M.Miyata and T.Fujiwara, “Ab initio study of plasticity in semiconductor crystals ” Phys. Rev.B63, no.4, pp.045206-1~045206-9 (2001)
- [QX-1] Yasushi Ishii and T. Fujiwara “Hybridization Mechanism for Cohesion of Cd-based Quasicrystals” Phys.Rev.Lett. **87**, 206408 (2001).
- [QX-2] Yasushi Ishii and T.Fujiwara, “Electronic structures and cohesion mechanism of Cd-based Quasicrystals”, Proceedings of International Conference of LAM11 (2001)
- [RV-1] H.Tanaka and T.Fujiwara, “Electronic structure in aperiodic systems”, in preparation (2001).

分 dx8 施
実 177169
許 165200

分子軌道計算による有機反応設計および分子構造設計のための電子構造予測
Theoretical Evaluation of Structures and Energetics of Molecules
Relevant to Reactions and Molecular Architecture

○ 大和田 智彦 (東大院・薬)

1. 研究目的・内容

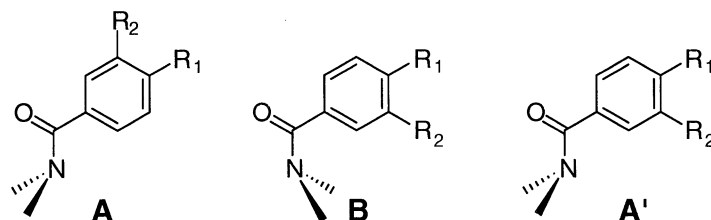
アミド結合は医薬品や農薬をはじめとする機能性化合物によく見られる結合で、ペプチド・タンパク質などの生体高分子の基本構造単位である。このように馴染み深いアミド官能基であるが、その構造論の前提になっているのはアミド結合の平面性である。実際、多数の結晶構造解析の結果によりアミド平面構造の一般性は確かなものである。平面構造を志向するアミド結合において、C-N結合が回転した非平面構造はねじれ型アミド (twisted amide) と呼ばれ基底構造ではなくアミド結合のtrans-cis異性化反応の遷移状態構造と考えられている。このねじれ型アミドに加えて非平面アミドとして窒素ピラミッドアミドがある。窒素ピラミッドアミドも平面構造アミドを基底構造とする遷移構造と考えられる。基底構造の窒素ピラミッドアミドとして、三員環のアジリジンや四員環アゼチジンの窒素を含むアミドの例が知られている。N-アジリジンアミドの窒素原子の大きなピラミッド化は3員環の大きな結合角ひずみによりsp²型窒素原子に成り得ないためと考えられている。ねじれ型アミドは窒素ピラミッド化を伴う場合が多い。小員環以外に必ず窒素ピラミッド化を起こす候補構造単位として7-azabicyclo[2.2.1]heptane構造の一般性とその構造特性のオリジンを探索すべく分子軌道計算を用いて、構造探索、アミド結合についての回転障壁の数値計算と実験値との相関を調査した。

2. 研究方法・計算方法

計算化学研究センターで公開されている分子軌道計算スイートであるGaussian98を用いて、構造最適化および振動解析、エネルギー評価を行った。

3. 研究成果

1) **構造** 計算対象は二環性の7-azabicyclo[2.2.1]heptaneおよび単環性 (pyrrolidine およびazetidene, aziridine)のN-benzoylアミドを対象とした。これらの化合物は結晶構造およびアミドの溶液中の回転障壁の測定など実験的な研究も我々が行っているためである。ベンゾイル上の置換基として実験系で用いたパラ置換基に加え、メタ置換基も計算の対象とした。窒素ピラミッドのためアミド結合に関する回転の遷移構造(TS)は**A**および**B**があり、さらにメタ置換基の場合置換基(R₂)の方向が異なるA'構造を考慮しなければならず計算の対象構造は多数に及んだ。構造は最終的にはB3LYP/6-31G*で最適化しエネルギーはB3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*で行った。なお電子相関を考慮したさらなる計算が必要である。



さらにベンゼン環上の置換基は実験系と同じ置換基を用いた (図2参照)。窒素ピラミッド構造は*ab initio*分子軌道計算によって再現でき (図1)、ピラミッド窒素構造(1)が基底

構造であり平面アミド構造(2)は遷移構造である。窒素の反転エネルギーは3kcal/mol程度(B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*)でアミドの回転エネルギーが1.1kcal/mol程度と計算され、NMRで観測したエネルギー障壁がアミドの回転エネルギーであるという解釈を支持している。

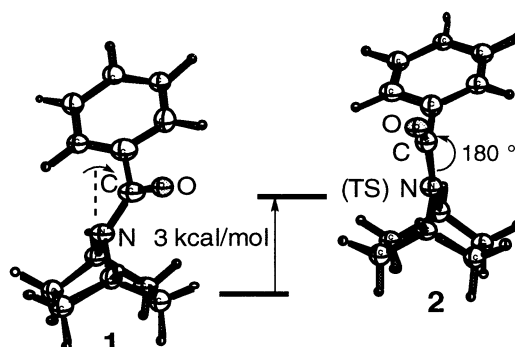


図1 窒素ピラミッドアミドを示す計算構造

2) 回転障壁の計算 アミドの回転障壁を計算するためにアミド結合に関する回転の遷移構造(TS)より得られた回転障壁とHammettの σ_p^+ との相関を、単環性(pyrrolidine)および二環性(7-azabicyclo[2.2.1]heptane)について比較した(Fig.2)。良好な相関が見られ、また回転障壁の大きさも二環性の方が単環性に比べ小さい点、ならびに傾き(ρ 値)が異なるということが判明しつつある。

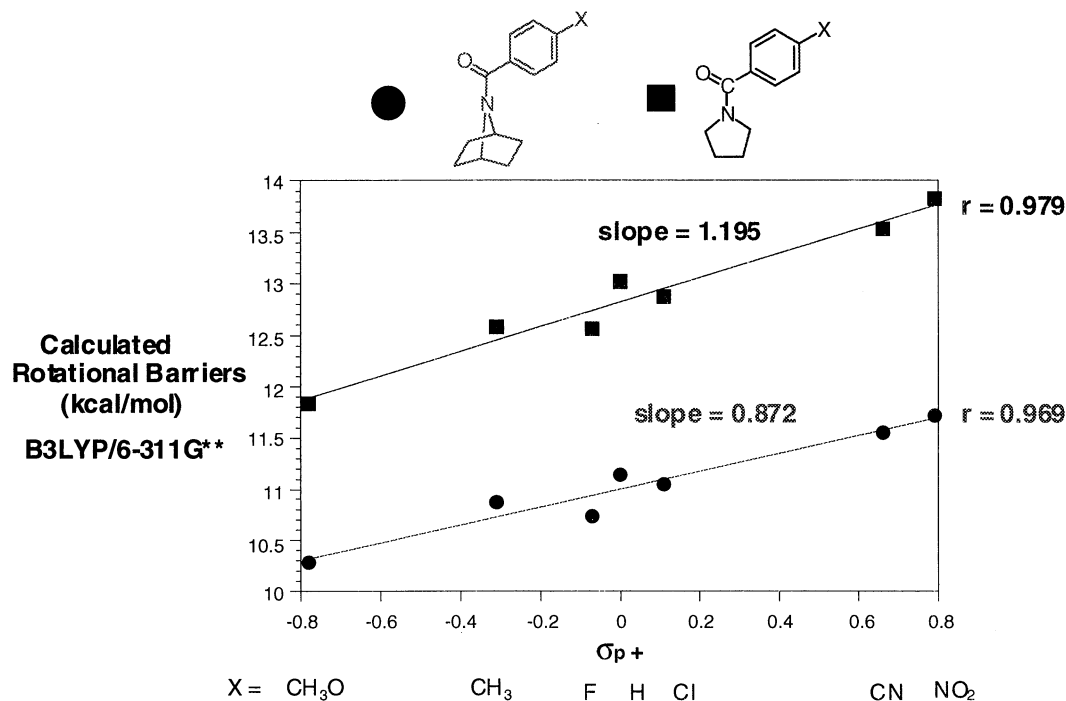


図2 アミド回転障壁の計算値を用いたHammettプロット

4. 発表・出版実績または予定

大和田 智彦 日本化学会第81春季年会 2002年3月, 東京, 依頼講演
 長江修, 大和田 智彦 第122年会 日本薬学会2002年3月, 千葉

分 dy4 施
実 667902
許 353600

不安定分子の電子構造と反応性

Electronic structures and chemical reactivity of unstable molecules

○長村吉洋, 宮崎 敏, 山田昌登 (立教大・理)

1. 研究目的・内容

(1) 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により、イオン-分子反応に加えて、中性-中性分子反応もかなりの寄与をしていることを示してきた。今年度は、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検討した。そして、酸素を含む炭素鎖分子の反応との違いについて検討した。また、 C_2S を生成すると考えられる H_2S と C_2 との反応についても検討した。

(2) 大気中に存在するラジカル種と水分子との錯体について検討し、ラジカル連鎖に関連する反応過程に、水分子がどのような影響を及ぼすかについて検討した。

(3) これまで強酸や強塩基の水和過程について、分子軌道法を用いて調べてきたが、今年度は塩基の中でも共有結合性が強いと考えられている $LiOH$ の水和過程について検討した。

(4) 有機合成反応に有用な化学反応の機構として、置換ベンザインの[2+2]環化反応、1,2-wittig 反応、面不斉を有する 9 員環エステルの分子内異性化反応、などについて、それらのポテンシャルエネルギー面を検討している。

2. 計算方法

量子化学計算には、*ab initio* 分子軌道法プログラム GAUSSIAN98 を主に用いて行った。計算方法は主に密度汎関数 (B3LYP) 法を用いた。基底関数には 6-311G(d,p) 等を用いて構造を最適化し、相対的エネルギーの評価には CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 法を用いた。

3. 研究成果

【硫黄を含む炭素鎖分子を生成する中性反応】

硫黄を含む炭素鎖分子 C_nS ($n=1\sim 4$) を生成すると考えられる C_nH と硫黄原子との反応



について検討してきたが、今年度は、類似した酸素を含む炭素鎖分子の生成反応



も検討した。星間空間では、 CS , C_2S , C_3S , CO , C_2O , C_3O のみが観測されている。また、宇宙における硫黄原子の存在量は、酸素原子の存在量よりも 2 桁少ないにもかかわらず、 $n=2$ および 3 の場合には、 C_nS は C_nO よりも 1 桁以上多く存在している。これまでの研究で、 C_nH ラジカルと S 原子との反応は、 n が 1 から 4 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てきた。

本研究では、 C_nH と S とから C_nS を生成する反応のポテンシャルエネルギー面が、 C_nH と O との中性反応による C_nO の生成反応のポテンシャルエネルギー面とどのように異なっているのかについて検討した。そして、宇宙で存在量の多い酸素原子よりも、存在量の少ない硫黄原子を含む炭素鎖分子が、なぜ多く生成するのかについて考察した。

酸素原子と C_nH との反応のポテンシャルエネルギー曲線も、 $S + C_nH$ と類似の経路をたどる。しかし、Fig.1 の $S(^3P) + CCH$ の反応のポテンシャルエネルギー面と、Fig.2 の $O(^3P) + CCH$ のポテンシャルエネルギー面を比べてみると、生成物のエネルギーが異なっていることが示される。中間体 $OCCH(Int1)$ からは、 $CCO(^3\Sigma) + H$ と $CO(^1\Sigma^+) + CH(^2\Pi)$, および異性化を経た $cyclic-C_2O(^1A_1) + H$

への3つの経路が発熱反応となっており、最も安定な生成物は $\text{CO} + \text{CH}$ であることがわかる。 $n=3$ および 4 の場合でも、ポテンシャル曲線は $\text{S} + \text{C}_n\text{H}$ と類似しているが、生成物として $\text{CO} + \text{C}_{n-1}\text{H}$ が最も安定になっていることから、酸素を含んだより長い炭素鎖化合物 C_nO の生成は、 C_nS の生成に比べて不利な状況になっていることが明らかとなった。

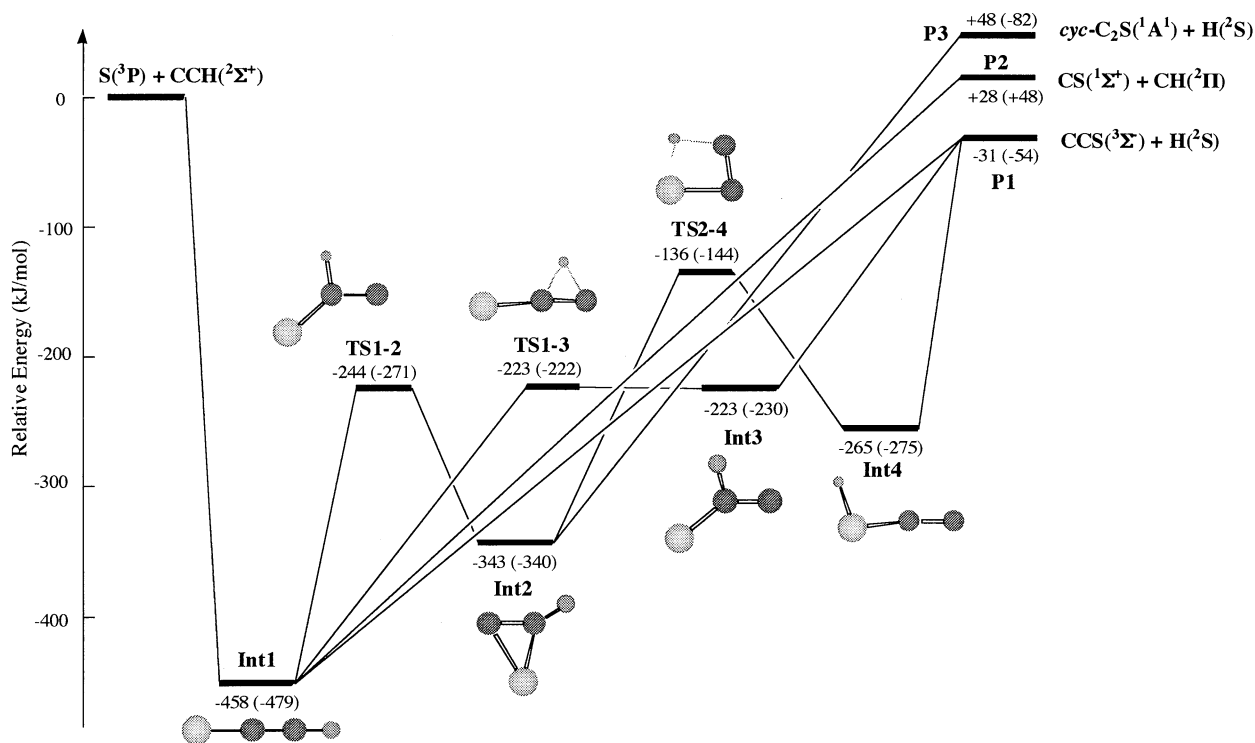


Fig.1 The potential energy surface of the reaction between sulfur atom and C_2H radical.

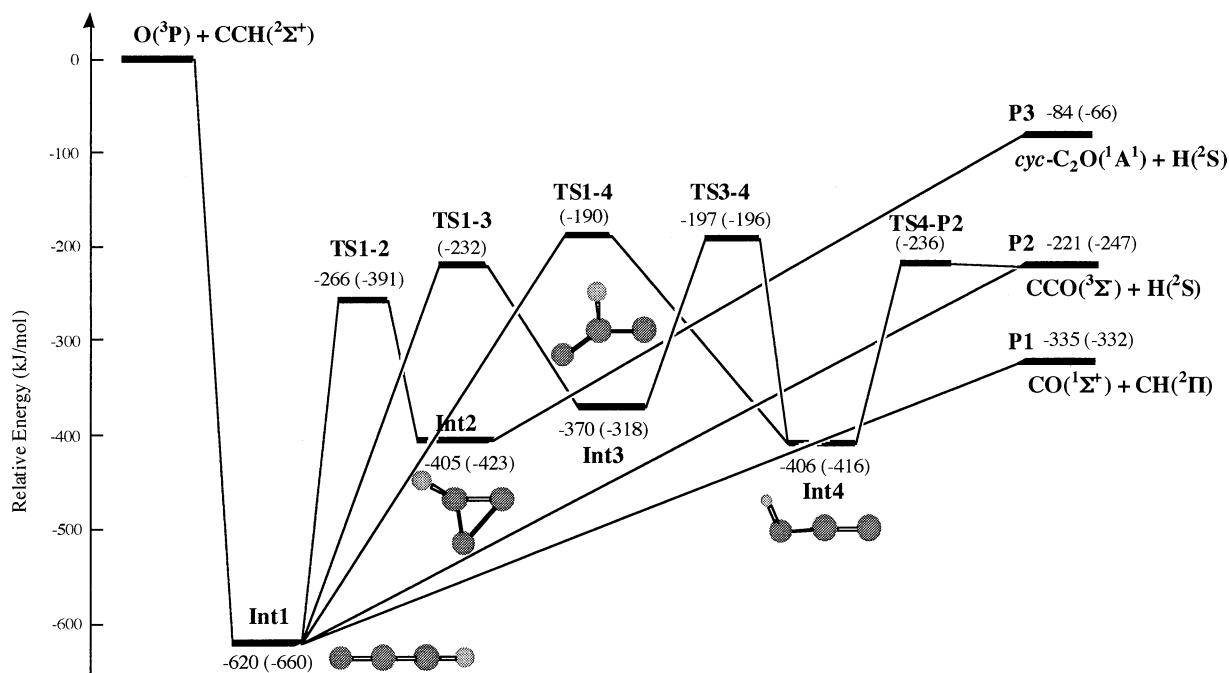


Fig.2 The potential energy surface of the reaction between oxygen atom and C_2H radical.

【H₂S + C₂ 反応に関するポテンシャルエネルギー面】

星間分子として存在する H₂S は炭素原子と反応して、CS ならびに HCS を生成することが最近になってわかってきた。宇宙には炭素原子とともに炭素鎖分子の素材となる C₂ 分子もかなりの量存在すると考えられており、本研究では、H₂S と C₂ から星間分子として大量に存在する C₂S を生成する可能性を調べた。C₂ の基底状態は ¹Σ_g⁺であり、非常に近接して励起三重項状態 ³Πも存在する。Fig.3 には、H₂S + C₂(¹Σ_g⁺)のポテンシャルエネルギー面を示した。

C₂ と H₂S との間のポテンシャルは引力的であり、途中にエネルギー障壁なしで H₂SCC 中間体(Int1)をいったん生成した後、様々な異性化を経て、最終的に SCCH ならびに励起状態である C₂S(¹Δ)を生成することが、星間空間での条件下で可能となっていることが示される。また、H₂SCC(Int1)から水素原子を放出して HSCC(²A^{''})を生成することもエネルギー的に可能となっている。基底状態の C₂S(³Σ_g⁺)は、スピン状態が異なるため、基底状態の C₂ と H₂S の反応からは直接生成できない。

次に、C₂ の励起状態である C₂(³P)と H₂S との反応についても検討した。Fig.4 にそのポテンシャルエネルギー面を示す。計算の結果、C₂(³Π)と H₂S は直接反応せず、唯一の経路は、非常に低いエネルギー障壁を持つ水素引き抜き反応であることがわかった。しかし、基底状態から生成する様々な一重項 C₂H₂S 中間体から、系間交差によって三重項状態の C₂H₂S に遷移すれば、そこから SCCH はじめ、基底状態の C₂S ならびに CS も生成することが明らかとなった。

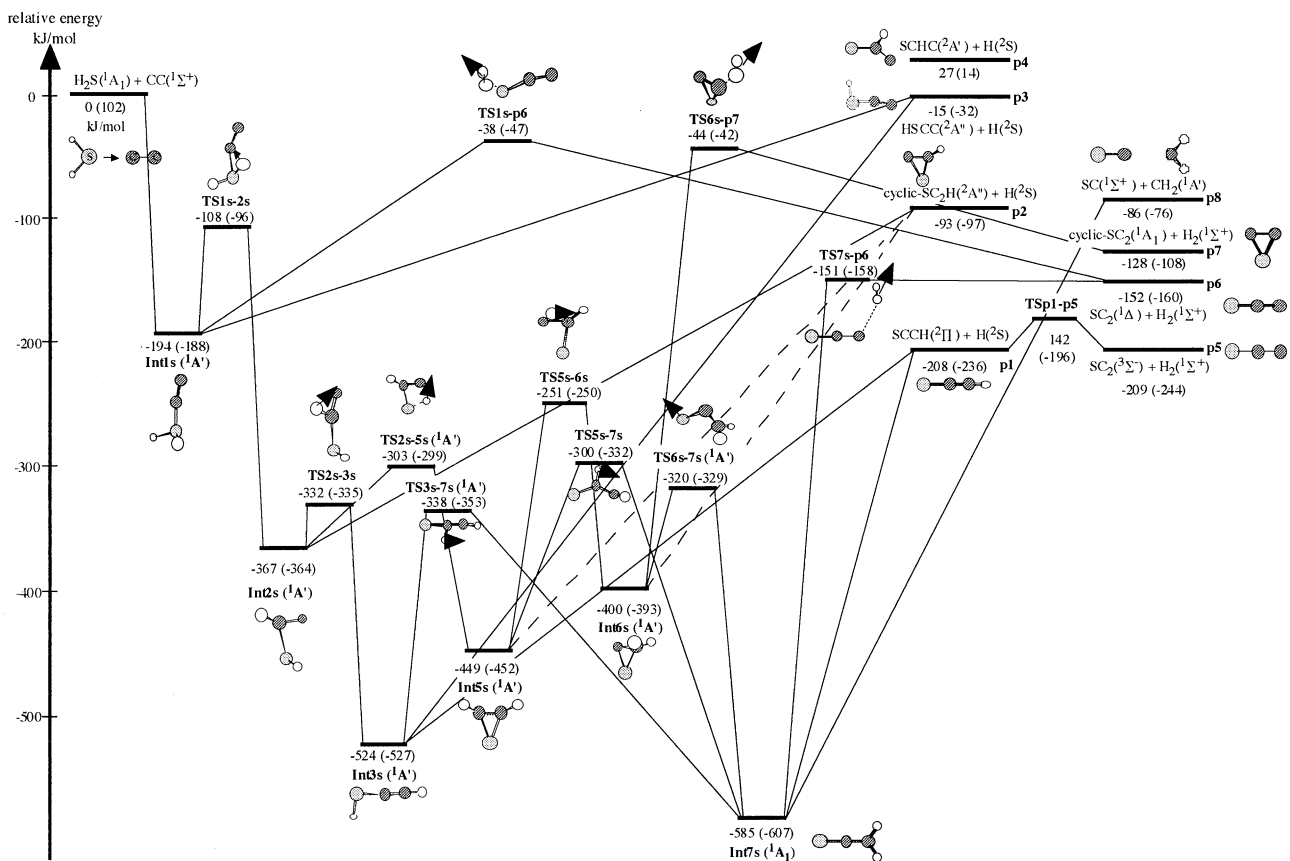


Fig.3 The potential energy surface of the reaction between H₂S and ground-state C₂(¹Σ_g⁺).

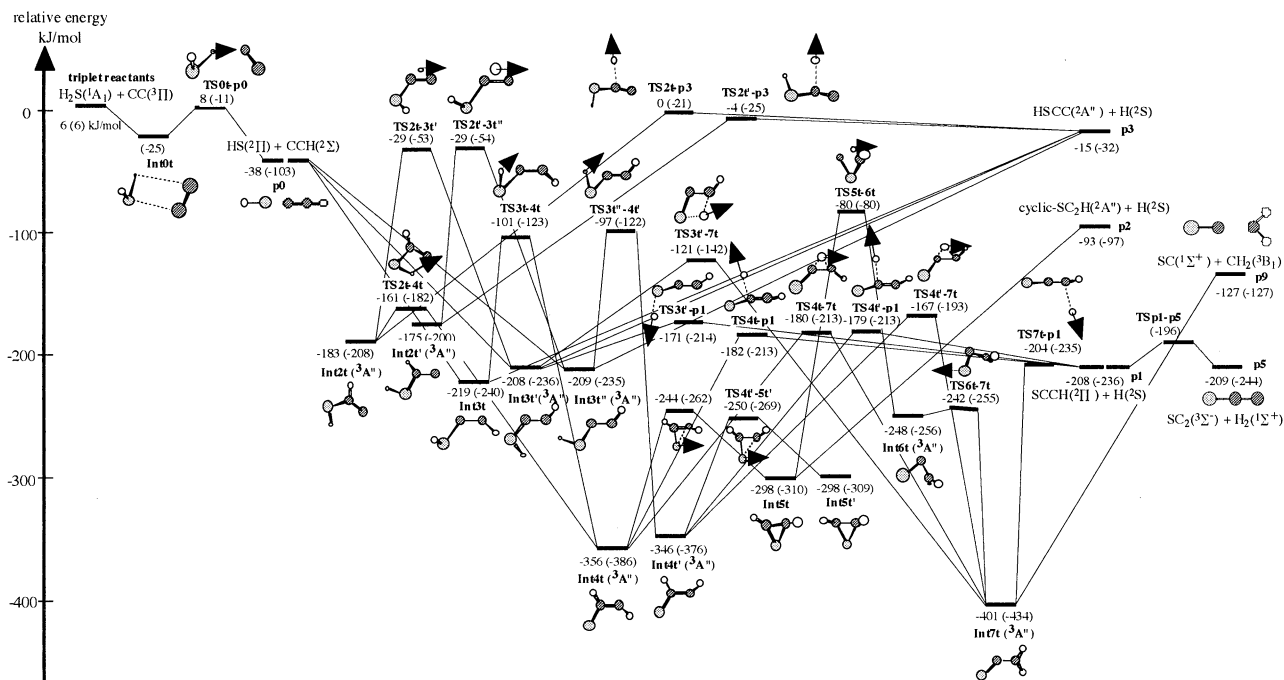


Fig.4 The potential energy surface of the reaction between H₂S and excited-state C₂(³Π).

【大気ラジカル分子と水分子との錯体】

対流圏や成層圏などで起こっている大気中のラジカル反応には、オゾン層破壊のようなラジカル連鎖反応があるが、それらに対する大気中の水分子の影響についてはまだよくわかっていない。本研究では、HO_x, NO_x, SO_x等、大気汚染に関連するラジカル分子の水分子との相互作用について検討した。その結果、水分子と強い水素結合錯体を形成する場合と、非常に弱い van der Waals 結合しかなしないラジカル種とに区別されることがわかってきた。

水2量体と同様、OHラジカルと水の錯体は水素結合により約5kcal/mol安定であるが、HO₂-H₂O錯体は2つの水素結合により環構造を取るため、かなり安定であり、燃焼反応における重要な中間体として議論を呼んでいる。窒素酸化物と水との錯体は、水素結合体を作らず、安定化エネルギーは1~2 kcal/mol とほとんど van der Waals 結合に近い。また、SO-H₂O錯体はO₂-H₂O錯体に比べてより安定ではあるが、安定化は非常に小さく、通常の大気条件下ではほとんど存在しないと考えられる。ところが、SO₂やSO₃と水分子との錯体はかなり安定であり、硫酸エアロゾル形成の前駆体として重要であると思われる。

4. 発表・出版実績

N. Balucani, O. Asvany, R. I. Kaiser, and Y. Osamura, *J. Phys. Chem. A*, **106**(17), 4301-4311 (2002)

R.I. Kaiser, M. Yamada, and Y. Osamura, *J. Phys. Chem. A*, **106**(19), 4825-4832 (2002)

長村吉洋 化学反応討論会、2001年5月、九州大学。

S. Miyazaki and Y. Osamura, Molecular Quantum Mechanics, July 22~26, 2001, University of Washington, Seattle, U.S.A.

長村吉洋 分子構造総合討論会、2001年9月、北海道大学。

山田昌登, 長村吉洋 分子構造総合討論会、2001年9月 北海道大学。

宮崎敏, 長村吉洋 分子構造総合討論会、2001年9月 北海道大学。

分 dy7 施
実 208825
許 223600

量子ダイナミクスによる動的物性量の理論的研究

Theoretical study on dynamical properties of materials by quantum dynamics

(阪大院理) ○山口兆、中野雅由、山木大輔、山中秀介、鷹野優、重田育照、磯部寛、尾高祐介、北河康隆、大西拓、山下佳史、高畑昌弘、藤田陽師、川上貴資、中野修平、谷口岳志、武田亮

1. 研究目的・内容

近年、直鎖多核金属錯体に関する実験的な報告が多数なされるようになった。これらの一次元金属系は、その特異的な結合に対する理学的興味のみならず、分子性機能材料への応用の可能性という観点からも、非常に注目されている。さらにそれらがどのような電子状態を成しているか、特にそれらが共役系を成しているかどうか等、理論的アプローチによる解明も期待されている。しかし、これらの錯体は系の大きさより、高度な電子相関手法を用いた計算を行うことが困難であった。当研究グループではこれまで、図1に示した Cr アセテート錯体 ($\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$) (1) 中の Cr(II)間に働く磁気的な相互作用について研究を行ってきた。特に、有効交換積分(J_{ab})値に着目し、非制限密度汎関数(UDFT)法の改良を行ってきた。DFT 法は、比較的少ない計算機資源で電子相関を取り入れることができるという利点があり、近年盛んに巨大分子へと適用されている。しかし、従来用いられてきた UBLYP や UB3LYP といった手法は、閉殻系に対して最適化されており、磁性物質のような開殻系において、 J_{ab} 値を負に大きく見積もり過ぎるという欠点があった。そこで我々は、このような欠点を補った新しいハイブリッド DFT 法 (magnetic effective density functional; MEDF 法) を提唱し、分子磁性物質への適用を行ってきた。本研究では、その改良された MEDF 法を直鎖金属錯体に適用し、錯体の電子状態を求め、金属間に働く磁気的な相互作用を見積もった。また、磁気的な相互作用に及ぼす配位子の効果等の考察も行った。

2. 研究方法・計算方法

まず、直鎖多核金属錯体として、F.A.Cotton 等によって合成された Cr(II)の4核錯体である $[\text{Cr}(\text{II})_4(\text{DpyF})_4\text{Cl}_2]^{2+}$ (2a) に着目した。ここで、DpyF は bis(2-pyridyl)formamidine である。この錯体において、下式の MEDF 法を適用した。

$$E_{XC} = c_1 E_X^{HF} + (1 - c_1) (E_X^{Slater} + \Delta E_X^{B88}) + E_C^{VWN} + \Delta E_C^{LYP} \quad (1)$$

ここで、ハイブリッドパラメータ c_1 は Cr(II)アセテート錯体で最適化された $c_1=0.5$ を用いた。Cr(II)上のスピン間に働く磁気的な相互作用として、図2に示した J_1 、 J_2 、 J_3 の相互作用を考慮し、Heisenberg Hamiltonian

$$\mathbf{H} = -2 \sum J_{ab} \mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b \quad (2)$$

を解くことにより、それぞれを見積もった。

次に、ヘテロ金属原子を含んだ直鎖多核金属錯体として、真島等によって合成された $\text{Pt}_2\text{Cr}_2(\text{pyphos})_4(\text{CH}_3)_4$ 錯体(3)に着目した。この錯体中の Cr 間には、弱い反強磁性的相互作用がある事が確認されている。さらに、axial 位に Pt の配位しない Cr 二核のものに比べ、Cr 間の結合長の変化や J_{ab} 値の減少が報告されている。本研究では、磁気的性質を詳しく調べるため、この錯体において Cr と Pt の価数を+2 価と仮定し、電子状態を MEDF 法を用いて求めた。ハイブリッドパラメータは Cotton の錯体と同様に $c_1=0.5$ を用いた。

これらの計算では、構造は全て X 線構造解析のデータを用い、プログラムは Gaussian98 を用いた。計算機は分子科学研究所の大形並列計算機 SGI origin2800 を使用した。このような錯体は、約千基底にも達するため、通常の work station クラスでは実行が極めて困難であり、大形並列計算機を用いる事により電子状態計算を実行することができた。

3. 研究成果

まず、錯体(2a)に関して、計算された J_{ab} 値の結果を表1に示す。錯体のフルモデル(2a)と裸の Cr(II) 4量体モデル(2b)とを比較する事により、錯体中の J_1 は Cr-Cr 直接相互作用が支配的で、 J_2 および J_3 は

配位子を介した相互作用が支配的である事が分かった。特に J_3 のような離れた Cr(II)間においても、錯体中では配位子を介した無視できない量のスピントラップが存在する事は興味深い。これらは裸の Cr(II) 4 量体モデルでは解明する事が出来ず、フルモデルの計算を行う事によってはじめて明らかになった。また、このような一次元多核錯体は配位子が螺旋構造を持ったものが多く、その構造が電子状態に与える影響が興味を持たれている。本研究では、この錯体の自然軌道 (Natural Orbital; NO) の解析から、 δ 軌道が、 σ や π 軌道に比べて配位子の螺旋構造の影響を受けやすい事を明らかにした。

次に、錯体(3)に関して、計算された J_{ab} 値の結果を表 2 に示す。この表より、計算値は実験値と大きく異なっている事がわかる。得られた解を詳細に検討したが、Cr(II)を仮定した場合の電子状態を再現できていない事が分かった。この錯体に関しては、Cr(I)と Pt(III)あるいは Cr(III)と Pt(I)の組み合わせの可能性もある事から、現在さらにそれらの電子状態での J_{ab} 値に関して研究を進めている。得られたデータから、実際の錯体中の金属の価数を推定出来るのではないかと考えている。

このように、本研究では MEDF 法を用いて、一次元多核遷移金属錯体中の電子状態を J_{ab} 値を手がかりに考察した。それにより、錯体中の金属の価数や、配位子が磁気的な相互作用に与える影響などに関して、理論的な考察を行う事が出来た。

表 1 $[\text{Cr}_4(\text{DpyF})_4\text{Cl}_2]^{2+}$ 錯体(2a)及びその裸の Cr(II) 4 核モデル(2b)の Cr(II)イオン間の有効交換積分(J_{ab})値^{a)}

| | R^b | 2a | 2b |
|-------|---------------|--------|-------|
| J_1 | 2.013 (2.002) | -1260 | -1125 |
| J_2 | 2.726 | -180.2 | -39.2 |
| J_3 | 4.739 | -30.4 | +4.7 |

a) in cm^{-1} , b) Cr(II)-Cr(II) distance in \AA

表 2 $\text{Pt}_2\text{Cr}_2(\text{pyphos})_4(\text{CH}_3)_4$ 錯体(3)中の Cr 間の有効交換積分(J_{ab})値^{a)}

| | |
|-----|------|
| 計算値 | -407 |
| 実験値 | -29 |

a) in cm^{-1}

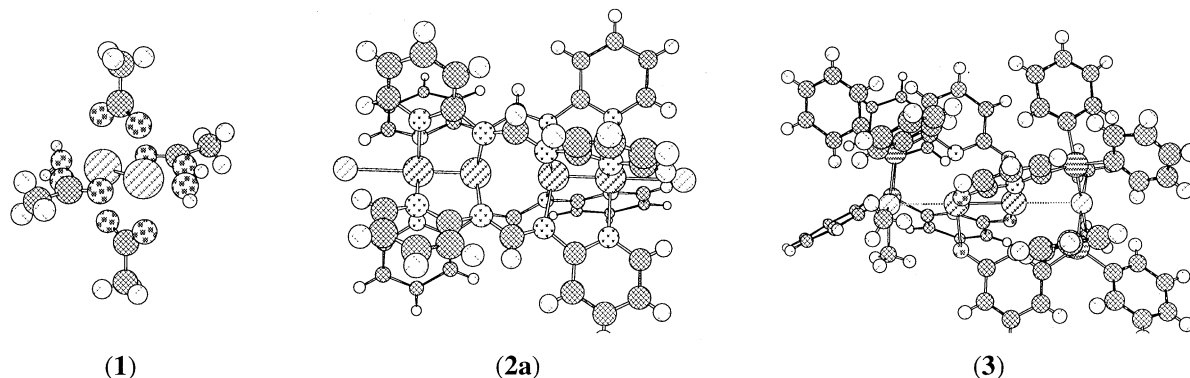


図 1 (1) $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 錯体、(2a) $[\text{Cr}(\text{II})_4(\text{DpyF})_4\text{Cl}_2]^{2+}$ 錯体、(3) $\text{Pt}_2\text{Cr}_2(\text{pyphos})_4(\text{CH}_3)_4$ 錯体

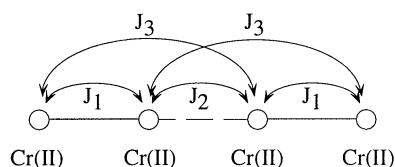


図 2 (2a) $[\text{Cr}(\text{II})_4(\text{DpyF})_4\text{Cl}_2]^{2+}$ 錯体中の J

4. 発表・出版実績または予定

北河、川上、山口、分子構造討論会、2001年9月、北海道大学

北河、川上、山口、錯体化学討論会、2001年9月、鳥根大学

北河、中野、川上、真島、谷、山口、日本化学会春季年会、2002年3月、早稲田大学

北河、中野、川上、真島、谷、山口、International Symposium on Cooperative Phenomena of Assembled Metal Complexes, Japan, November, 2001,

北河、川上、吉岡、山口、Polyhedron, 20, 1189 (2001)

北河、中野、川上、真島、谷、山口、Mol.Cryst.Liq.Cryst., 376, 347 (2002)

北河、中野、川上、真島、谷、山口、Mol.Cryst.Liq.Cryst., 印刷中

分 ec2 施
実 46485
許 118800

異方的超伝導体の Josephson 効果

Josephson effect in anisotropic Superconductors

○田仲由喜夫（名古屋大学工学研究科） 田沼慶忠（名古屋大学工学部）

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。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、(乱れの効果) 3 強相関電子系とのジョセフソン接合 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。またリカーシブグリーン関数の方法を整備して乱れのある系でのコンダクタンス計算を行った。

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。我々の提案したトンネル効果の理論は一般論で、時間反転対称性が破れる場合 空間変化も当然取り扱える。時間反転対称性が破れ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。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。さらに伊藤氏は乱れのある系でのコンダクタンスを求めるシミュレーションを実行して新しい量子干渉効果の存在を発表した。

[3] 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。最初超伝導の存在を境界の場の効果として扱って厳密対角化で計算を行ったがその後量子モンテカルロ計算で定式化を行った。現在温度を変えながらクーロンブロッケードの起こる領域を丁寧に調べている。

4. 発表論文

- [1] Magnetoresistance in ferromagnet / d -wave superconductor double tunnel junctions
Physical Review B, Vol. 63, 024509, 2001
N. Yoshida, Y. Tanaka, J. Inoue and S. Kashiwaya
- [2] Influence of the impurity scattering on tunneling conductance in normal metal / d -wave superconductor junction
Physical Review B, Vol. 64 054510 2001
Y. Tanaka, Y. Tanuma and S. Kashiwaya
- [3] Local magnetic moment around a nonmagnetic impurity in the two-dimensional $t - J$ model
Physical Review B Vol. 64 140501 Rapid Communications 2001
H. Tsuchiura, Y. Tanaka, M. Ogata and S. Kashiwaya
- [4] Parity sensitive test tunneling spectroscopy in ferromagnet / triplet superconductor junctions
T. Hirai, N. Yoshida, Y. Tanaka, J. Inoue and S. Kashiwaya
Journal of Physical Society of Japan Vol. 70 No. 7 pp. 1885-1888, 2001
- [5] Tunneling conductance in normal metal / $d_{x^2-y^2}$ -wave superconductor junctions in the presence of broken time reversal symmetry state near the interface junctions
Physical Review B Vol. 64 214519 2001
Y. Tanuma, Y. Tanaka and S. Kashiwaya
- [6] Influence of magnetic field on the tunneling conductance in normal metal / $d_{x^2-y^2}$ -wave superconductor junctions
J. Phys. Soc. Jpn. 2002, Vol. 71 pp. 271-277
Y. Tanaka, H. Tsuchiura, Y. Tanuma and S. Kashiwaya

分 ec7 施
実 87092
許 199600

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 correlations and transport phenomena in advanced magnetic materials

○井上順一郎、伊藤博介、土浦宏紀、吉田亘克、大澤友克、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

本プロジェクトでは Mn・Cu 酸化物で見られる多彩な物性の理論的研究を進めている。今年度に焦点をあてたテーマは以下の 2 つである。

(i)マンガン酸化物における磁化の電子密度依存性

ペロブスカイト型マンガン酸化物において、伝導電子密度が非常に低いときに反強磁性相と強磁性相への相分離が生じ、もう少し電子密度が増えるとストライプ型反強磁性相が現われるという実験結果がある。このとき磁化は非単調な電子密度依存性を示す。本研究の目的は、この磁化の特異な電子密度依存性と相分離やストライプ型反強磁性との関係を明らかにすることである。

(ii)銅酸化物超伝導体中の磁束芯における電子状態

銅酸化物超伝導体は d 波型超伝導を示す。したがって磁場をかけたとき、磁束芯内にゼロエネルギー状態(ZES)と呼ばれる一種の共鳴状態が存在するものと予測される。しかし最近行われた STM/S 実験によりこの予測は覆され、ZES が存在しないことが明らかになった。そのため、磁束芯内では局所的に s 波型超伝導や反強磁性状態が生じていると考えられているが、確たる証拠はない。そこで本研究では、磁束芯の電子状態について現在考えるもっとも詳細な計算を実行し、ZES が消失する機構を解明することを目的とする。

2) 研究方法・計算方法

(i)マンガン酸化物における磁化の電子密度依存性

マンガン酸化物においては電荷・スピン・軌道配列の自由度をすべて取り入れることが重要である。よって実空間での定式化を行いハミルトニアンを行列表示する必要がある。さらに、各自由度間の相互作用パラメータは試行錯誤して決定されるべきものなので、多次元パラメータ空間の中で最適な組を見出す必要がある。結果として本研究では、中規模行列の対角化を非常に多数回行うことになる。

(ii)銅酸化物超伝導体中の磁束芯における電子状態

磁束芯付近での準粒子状態の空間変化を調べるのが目的であるから、ここでもやはり実空間における定式化・計算が必要となる。具体的には 2 次元 t - J モデルに拡張 Gutzwiller 近似を施し、実空間表示された差分的 Bogoliubov-de Gennes (BdG) 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)

の対角化を約 100 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、NEC の SX-5 と数値計算ライブラリー ASL のルーチン 'zchraa' を用いた。我々の BdG 方程式には反強磁性秩序も含まれているので、磁束芯内の s 波、反強磁性、電子密度変化などの可能性を同じ枠組みで比較検討することができる。

3) 研究成果

(i) マンガン酸化物における磁化の電子密度依存性

我々の設定したモデル内で、マンガン酸化物の基底状態にみられる非常に複雑な磁気構造を再現することに成功し、電荷相分離を起こすパラメータ領域を見出すことができた。このときの磁化は、電子密度に依存する反強磁性相互作用と小さなフント結合により、実験結果とコンシステントな非単調の電子密度依存性を示すことが明らかになった。

(ii) 銅酸化物超伝導体中の磁束芯における電子状態

実験で用いられたサンプルと同じ最適ドーピング領域において、 t - J モデルの磁束芯内で ZES が消失している状況を再現できた。このとき磁束芯内では、s 波超伝導・反強磁性ともにわずかに誘起されるのみで、ZES を消すほどの影響はないことが分かった。むしろ ZES 消失の直接の原因は、コヒーレンス長が短いために磁束芯の半径もサイト間距離の数倍程度にまで短くなり、低エネルギーの束縛状態が安定に存在できなくなるという量子力学的事実にある。このとき、磁束芯内では電子密度が増加していることも示された。

4) 発表論文および発表予定論文

1. 大澤、井上 Phys. Rev. B **65**, 014401 (2002).
2. 大澤、井上 Phys. Rev. B **65**, 134442 (2002).
3. 土浦、田仲、小形、柏谷 Phys. Rev. B **64**, 140501(R) (2001).
4. 土浦、田仲、小形、柏谷 Physica C **352**, 165 (2001)..
5. 土浦、宇野、田仲、小形、井上、柏谷 Physica C **367**, 20 (2002).
6. 伊藤、田仲、土浦、井上、柏谷 Physica C **367**, 133 (2002).
7. 井上、西村、伊藤 Phys. Rev. B **65**, 104433 (2002).
8. 井上、野々山、伊藤 Physica E, **10**, 170 (2001).
9. 内藤、伊藤、井上 Surf. Sci. **493**, 591 (2001).
10. 伊藤、井上 Surf. Sci. **493**, 748 (2001).
11. 伊藤、井上 J. Magn. Magn. Mater., **226-230**, 930 (2001).

分 ed8 施
 実 945960
 許 799600

分子の電子状態と化学反応のポテンシャル面の理論的研究

Theoretical Studies on the Electronic Structure of Molecules and the Potential Energy Surfaces of Chemical Reactions

○古賀伸明（名大人間情報）、C.H. Suresh（名大人間情報）、赤倉松次郎（愛教大教育）

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) Ru 錯体触媒による末端アルキンへの水合における逆マルコウニコフ選択性発現機構の解明、2) 静電ポテンシャルの critical point の値を用いた配位子の電子的効果の見積もり、3) 静電ポテンシャルの critical point の値を用いた原子や官能基の電気陰性度の見積もり、4) $\{\text{CpRh}(\mu\text{-CH}_2)\}_2(\mu\text{-S}(\text{O})_m\text{S}(\text{O})_n)$ の構造と電子状態、5) C60 のシクロヘキサジエン誘導体の光異性化反応の中間体、6) ジメチルマレート の構造とルイス酸の配位状態、7) ラジカル種を含む反応を用いたさまざまな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 1-5) について述べる。

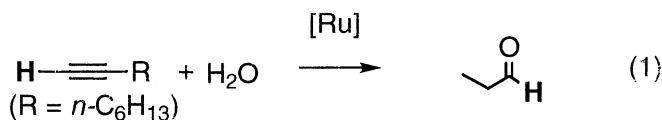
2. 研究方法・計算方法

上記のモデル分子や、モデル反応の反応物、生成物、遷移状態の構造最適化を RHF 法および B3LYP 法などでを行い、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。計算には主に Gaussian98 を用いた。

3. 研究成果

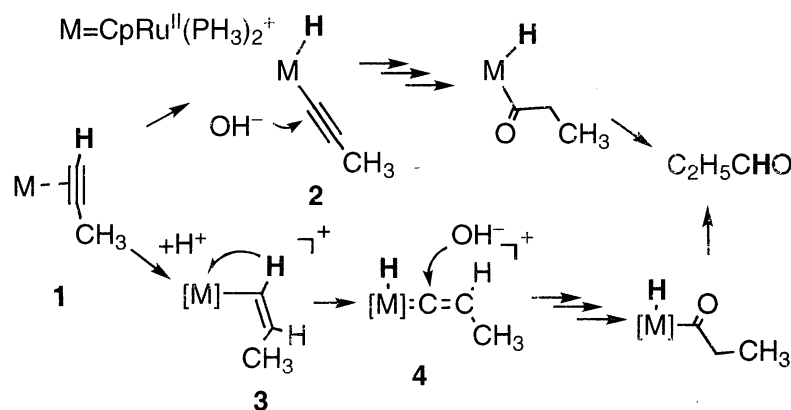
1) Ru 錯体触媒による末端アルキンへの水合における逆マルコウニコフ選択性発現機構の解明

若槻らは、Ru(II)触媒の存在下、 $\text{H}_2\text{O}/2\text{-propanol}$ 溶媒中で、水が末端オレフィンに anti-Markovnikov 付加する、これまでの位置選択性とは異なる触媒反応を見いだした（式 1）。実験的には、アシル錯体中間体の存在が示唆されるとともに、重水素を用いた実験によってアルキン水素がアルデヒド水素になることなどがわかっていたが、選択性発現機構は明らかではなかった。そこで、この機構を明らかにするために、実験結果と矛盾しない二つの反応について理論的検討を行った。



Scheme 1 に示す CH 結合酸化的付加 (1→2) とプロトン付加によって生成するビニル錯体のビニリデンヒドライド錯体への異性化 (3→4) である。ともに、生成物の α 炭素を OH^- が攻撃することによって、アルデヒドを与えると考えられる。用いた計算方法は、ハイブリッド型密度汎関数法 (B3LYP) による構造最適化と MP4SDQ 法によるエネルギー計算である。図 1 に CH 結合酸化

Scheme 1



的付加の反応物 **1**、遷移状態 **TS(1-2)**、生成物 **2** の構造と相対エネルギーを示す。3 中心遷移状態を通る酸化的付加によってトランス錯体が生成する。アルキニル配位子とヒドリドがシスに位置する構造は平衡構造として存在しない。トランス錯体へと至る反応の活性化エネルギーは 40.3kcal/mol と計算され、この反応経路は非常に不利である。図 2 に反応 **3**→**4** の計算結果を示す。プロトンのプロピンへの付加によって3つの異性体が考えられる。末端炭素への付加は **3_{gem}** を、内側の炭素への付加は **3_{cis}** と **3_{trans}** を与える。**3_{gem}** は Ru-CH₂σ結合を持ち、カルベンが配位した構造をとっている。カルベン炭素が OH⁻の攻撃を受けるとマルコウニコフ付加生成物になるので、今の反応経路には **3_{gem}** は含まれないと考えられる。実際に実験で使われているホスフィンが高高く、その立体障害によって **3_{gem}** は **3_{cis}** や **3_{trans}** より不安定となっていると考えられる。そこで、trans ビニル錯体からビニリデンヒドリド錯体へといたる、α 水素の転移反応を検討した。図 2 に示すようにこの反応の活性化エネルギーは 23.0kcal/mol であり、妥当な活性化エネルギーである。これらの計算結果および実験結果から、反応 1 の逆マルコウニコフ付加は、水からのプロトン付加、α 水素の Ru への転移によるビニリデン錯体生成、OH⁻の α 炭素への付加という一連の反応過程によって発現すると考えられる。また、含水溶液中ではこのようなプロトン付加を伴う反応経路の可能性を明らかにした。

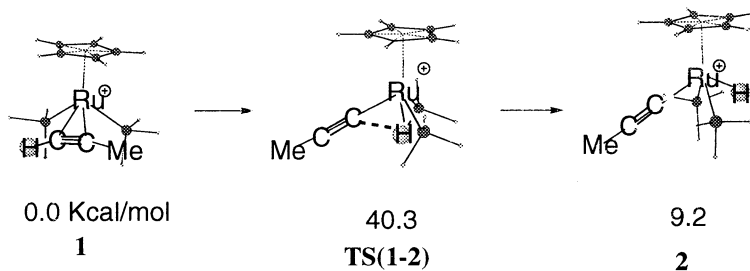


図 1 CpRu(PH₃)₂(HC≡CCH₃)⁺ (**1**)とCH結合酸化的付加の遷移状態(**TS(1-2)**)と生成物(**2**)の、B3LYP法による最適化構造. エネルギーは**1**からの相対値.

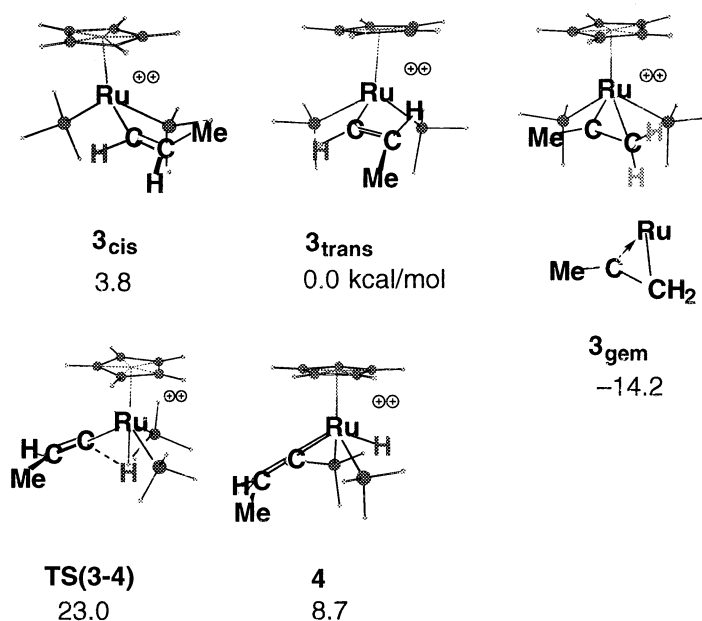


図 2 CpRu(PH₃)₂(C₃H₅)⁺² (**3_{cis}** **3_{trans}** **3_{gem}**)と**3_{trans}**からのα水素転移の遷移状態の、B3LYP法による最適化構造. エネルギーは**3_{trans}**からの相対値.

2) 静電ポテンシャルの critical point の値を用いた配位子や官能基の電子的効果の見積もり

critical point の値や位置といった静電ポテンシャルのトポグラフィーからさまざまな電子的性質を議論することが行われている。ここでは、このような情報を用いて、錯体触媒反応といった反応に電子的影響をおよぼす配位子や置換基の電子的性質について検討を行った。

配位子の電子的効果では、R₃PNi(CO)₃でのホスフィン配位子を対象として、置換基 R の電子的効果を調べた。ホスフィン分子単体の静電ポテンシャルにはリンの非共有電子対に対応する極小値(V_{min})がある。R=i-Pr の場合のホスフィンの静電ポテンシャルとその V_{min} の値を図 3 a に示す。V_{min} はホスフィン配位子のσ 供与性と相関があると期待できる。R₃PNi(CO)₃での種々のホスフィンの結合解離エネルギー

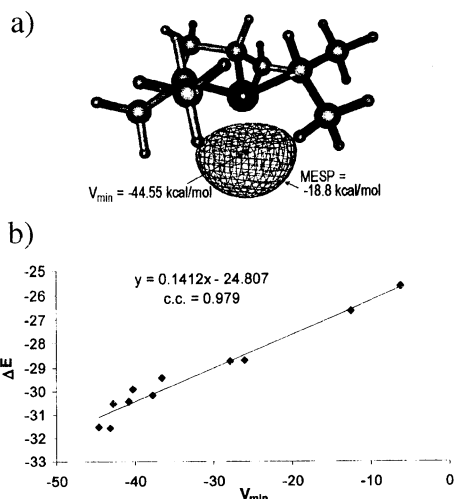


図3 a) $P(i\text{-Pr})_3$ の静電ポテンシャルと非共有電子対を表す静電ポテンシャルの極小 (V_{\min}). b) さまざまなホスフィンの V_{\min} と解離エネルギーの相関.

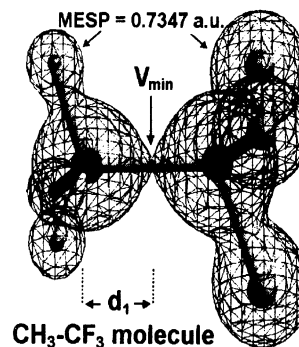


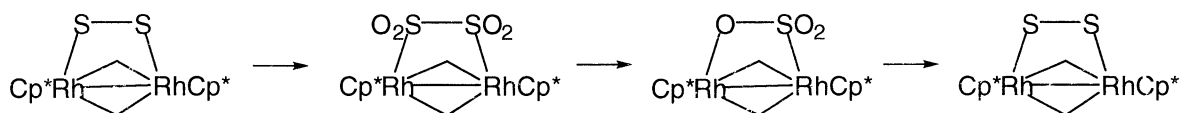
図4 $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ のC-E結合の静電ポテンシャル極小値の位置 (d_1) と値 (V_{\min}).

ギーを求めると、図3bに示したように、結合解離エネルギーと V_{\min} には良い相関がある。σ 供与性だけを見ることになるが、 V_{\min} がホスフィン配位子の電子的効果の良い尺度であることを示している。

また、一般的に、結合軸にそって、bond critical point とよばれる静電ポテンシャルの極小点が存在する（結合軸に垂直な方向では極大点）。このことは、この極小点が、結合に関わる二つの原子からの静電引力の境界になっていることを意味するとともに、この極小点の位置 (d_1) およびそこでの静電ポテンシャルの値 (V_{\min}) が原子の電気陰性度と関係があることを示唆している。 $\text{CH}_3\text{-EH}_n$ という分子の C-E 結合に対する d_1 と V_{\min} の値を用いると（図4参照）、Pauling の電気陰性度 χ （典型元素）は、 $\chi = 6.1704 (V_{\min} + d_1) - 5.9331$ という簡単な式であらわすことができることを明らかにした。遷移金属の電気陰性度や、アルキル基、アシル基、アミノ基などの官能基の group electronegativity もこの式を用いて求めることができる。実際、後者は、稲本らの値とよい相関を示す。このように静電ポテンシャルと経験的な式を用いて、ホスフィン配位子や官能基の電子的効果を知ることができ、このような手段は分子設計や反応設計での基礎的な情報を得るのに有用であると期待される。

3) $\{\text{CpRh}(\mu\text{-CH}_2)\}_2(\mu\text{-S(O)}_m\text{S(O)}_n)$ の構造と電子状態

礎辺らは S_2 が Rh を橋かけした Rh 複核錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-CH}_2)\}_2(\mu\text{-S}_2)$ を起点とした酸化還元過程を見いだしている。



また途中には SS(O) 、 SS(O)_2 、 S(O)S(O) 、 $\text{OS(O)}_2\text{O}$ が橋かけした構造も存在する。このサイクルの中間体の構造と電子状態を hybrid 型密度汎関数法 (B3LYP) を用いて理論的に検討した。なお Cp^* は Cp でモデル化するとともに、一部の中間体では Cp^* を用いた計算も行った。 $\mu\text{-S(O)}_m\text{S(O)}_n$ 錯体の最適化構造での S-S 結合の距離と結合次数、および S 原子の電荷を表1に示す。 $\mu\text{-S}_2$ 、 $\mu\text{-SS(O)}$ 錯体の場合、S-S 結合は、結合次数が示すとおり単結合である。一方、各 S 原子上に一つ酸素を持つ $\mu\text{-S(O)S(O)}$ 錯体の場合には、S-S 結合は約 2.4\AA

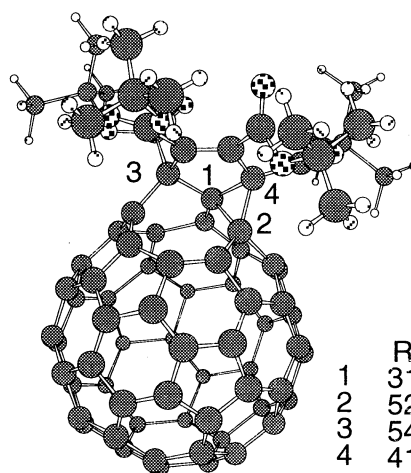
Table 1. Bond length (Å) and bond order of the S-S bonds in $\{\text{CpRh}(\mu\text{-CH}_2)\}_2(\mu\text{-S}(\text{O})_m\text{S}(\text{O})_n)$ and atomic charges on the S atoms.

| | $\mu\text{-S}_2$ | $\mu\text{-S}^1\text{S}^2(\text{O})$ | $\mu\text{-S}(\text{O})\text{S}(\text{O})$ | | $\mu\text{-S}^1\text{S}^2(\text{O})_2$ | $\mu\text{-S}(\text{O})_2\text{S}(\text{O})_2$ |
|-------------|------------------|--------------------------------------|--|-------|--|--|
| | | | cis | trans | | |
| Bond length | 2.139 | 2.175 | 2.417 | 2.393 | 2.189 | 2.476 |
| Bond order | 1.022 | 0.901 | 0.561 | 0.601 | 0.746 | 0.321 |
| Atomic | -0.221 | -0.311(S ¹) | 0.756 | 0.773 | - | 1.574 |

と伸びる。これは酸素の影響で生じた S 原子上の大きな正電荷(0.76-0.77)の間の静電反発に由来すると考えられる。 $\mu\text{-S}(\text{O})_2\text{S}(\text{O})_2$ 錯体の場合にはその反発はさらに大きく、S-S 結合の距離(2.48Å)は最も長い。この非常に長い SS 結合には、酸素の非共有電子対から SS 結合の σ^* 軌道への電子の流れも大きく関与し、SS 結合を弱めている。

4) C60 のシクロヘキサジエン誘導体の光異性化反応の中間体

C60 のシクロヘキサジエン誘導体の光異性化反応の反応機構を調べるために、その中間体の構造を B3LYP/6-31G*法を用いて決定するとともに、中間体の同定の一助を目的として B3LYP および RHF-GIAO 法による NMR 化学シフトの計算を行った。ある中間体の結果を図 5 に示す。B3LYP 法による化学シフトは実験と良い一致を示し、このような分子の化学シフトの計算では電子相関の効果が必要であることがわかる。



| | RHF | B3LYP | observed |
|---|-------|-------|----------|
| 1 | 31.95 | 46.12 | 49.53 |
| 2 | 52.92 | 69.59 | 71.37 |
| 3 | 54.12 | 62.69 | 66.10 |
| 4 | 41.53 | 54.66 | 57.72 |

図 4 C60 のテトラプロトキシカルボニル置換シクロヘキサジエン誘導体の B3LYP/6-31G(d) 構造と、RHF/6-31G(d) および B3LYP/6-31G(d) 法で求めた sp³炭素の化学シフト。

4. 発表・出版実績または予定

1) 福岡、深川、安田、平野、古賀、小宮、

- Organometallics, 20, 2065 (2001). 2) Suresh, 古賀, J. Phys. Chem. A, 24, 5940 (2001). 3) Suresh, 古賀, Organometallics, 20, 4333 (2001). 4) Suresh, 古賀, Gadre, J. Org. Chem., 66, 6883 (2001). 5) 大塩、山本、河内、古賀、伊藤、J. Solid. State Chem., 159, 455 (2001). 6) 大塩、山本、伊藤、河内、古賀、生駒、手老-久保田, Inorg. Chem., 40, 5518 (2001). 7) 徳永、鈴木、古賀、福島、堀内、若槻, J. Am. Chem. Soc., 123, 11917 (2001). 8) Suresh, 古賀, J. Am. Chem. Soc., 124, 1790(2002). 9) Suresh, 古賀, J. Org. Chem., 67, 1965 (2002). 10) Suresh, 古賀, Inorg. Chem., 41, 1573 (2002). 10) 岩松、Vijayalakshmi, 濱嶋、Suresh, 古賀、鈴木、村田, Org. Lett., 4, 1217 (2002). 11) 赤倉、古賀, Bull. Chem. Soc. Jpn., 印刷中. 12) 市嶋、福永、小林、石原、古賀, J. Phys. Chem. A, 投稿中. 13) 塩見、Bredlove、北山、西岡、木下、古賀、磯邊, Chem. Comm. 投稿中. 14) Suresh, 古賀, Molecular Quantum Mechanics, シアトル, 2001, 7月. 15) Suresh, 古賀, 第 48 回有機金属化学討論会、横浜、2001, 9月. 16) 徳永、鈴木、古賀、若槻、同. 17) 古賀, Frontiers of Theoretical Chemistry, 岡崎、2001, 12月. 18) Suresh, 古賀、同

分 ee7 施
実 2333786
許 4770800

溶液内化学反応の理論研究

A theoretical study of chemical reactions in liquids

○大峰 巖、斉藤真司、松本正和、岩橋建輔、馬場昭典、池田 望、矢ヶ崎琢磨、
稲垣久司、鮫島雅彦、長谷川太介、村田良介、林 重彦、小林千草、兼子 祐

1. 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) 水の均一核生成と結晶化の微視的過程の研究
- (2) 氷の融解過程の理論的研究
- (3) 分子動力学計算に基づく 2次元ラマン分光の理論解析
- (4) 水の pK_w と超臨界水の反応性の解析
- (5) 超臨界・亜臨界水中の蟻酸分子の解離反応の理論研究

2. 研究方法

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、また、QM/MM 計算のプログラムは GAMESS をもとにして作成した。

3. 研究成果

(1) 水の均一核生成と結晶化の微視的過程の研究

昨年に引き続き、水の結晶化過程の解析を行った。512 分子系、230K での結晶化過程のシミュレーションの結果から、結晶化過程は大きくわけて4つの段階、すなわち (1) 一見何の変化も起きない長い待ち時間 (200ns~400ns)、(2) ゆっくりとポテンシャルエネルギーの低下がおきる過程 (40ns)、(3) 急激なポテンシャルエネルギーの低下が起きる過程 (30ns)、(4) 非常にゆっくりとポテンシャルエネルギーが低下する過程、を経て進行することがわかった。このうち、(2) の過程では、非晶質氷的な構造を持つ初期核が成長するが、核内の構造は徐々に変化するわけではなく、ほとんど一定しており、(3) の過程ではその核の内部に結晶秩序が徐々に形成されつつ、核全体の大きさが急激に増加して最終的に系全体がほぼ結晶化する。(4) の段階では、系全体はすでに結晶的な秩序をもつものの大量に含まれるネットワーク欠陥を、長い時間をかけながら解消している過程がポテンシャルエネルギー変化に反映されていることがわかった。これらのことから、深く過冷却された水からの均一核成長は、一段階の過程ではなく、非晶質様

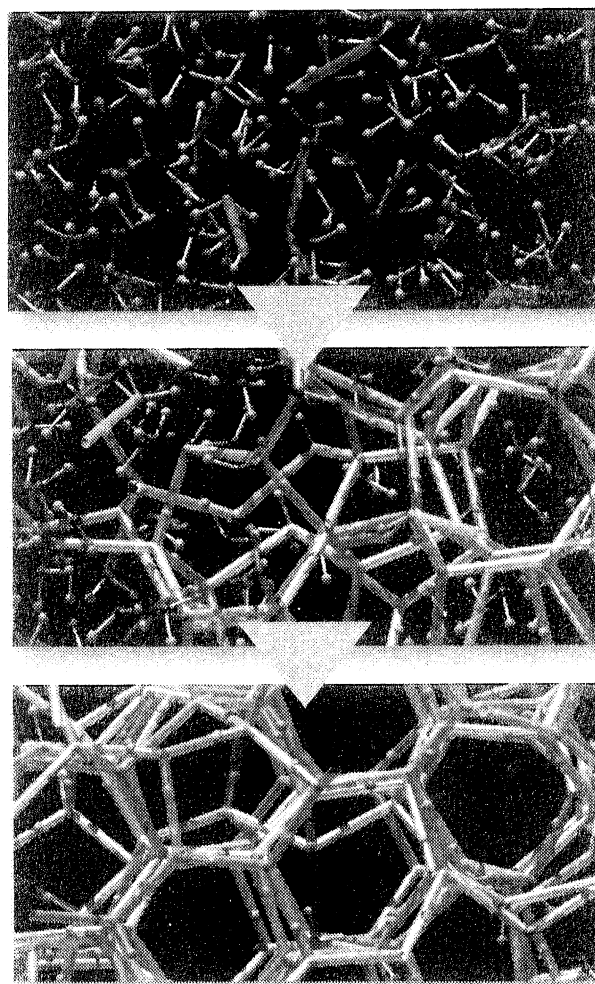


図: 水の結晶化過程のスナップショット

の核の生成につづいて結晶成長が起こる2段階の過程であるということがわかった。

今後は、より精度の高い計算を行なう一方で、局所的な構造の違いを抽出し、複数の非晶質相を識別する手法を検討する。また、多数の結晶化過程の解析結果から、平均的な核生成過程の描像やポテンシャルエネルギー面地形の特徴などについても解析を行う。

(2) 氷の融解過程の理論的研究

水は冷却することによって氷になる。この「水が凍る」という現象は我々の生活に最も身近で重要な現象である。しかし、それにも関わらず、その転移メカニズムについてはいまだ明らかになっていない。複雑な水素結合ネットワークを持つ水のポテンシャルエネルギー面上には、高いエネルギー障壁に囲まれた莫大な数の局所的極小構造 (Local Minima) が数多く存在する。さらに、Local Minima のほとんどはアモルファス状の構造であり、氷である大局的局所構造 (Global Minima) は1つしかない。しかし、それにも関わらず水はアモルファスの構造にとらわれることなく大局的局所構造である氷の構造になる。したがって、水の氷化のメカニズムを調べる上で水はポテンシャル面上でどのような経路 (Path) を通って氷になるのかということは重要な問題である。本研究では水 1000 分子での氷の融解過程のシミュレーションを行い (1) 水のポテンシャル面、(2) ポテンシャル面上での水と氷を結ぶ経路、さらには (3) 氷の融解過程のメカニズムについての解析を行った。

今までの氷化に関する研究の結果より、水のポテンシャル面は大域的にはエネルギーの構造に向けて次第にポテンシャルエネルギーが減少する。いわゆる漏斗 (funnel) 型になっていることがわかっているが、今回のシミュレーションでもそのことが確認できた。さらに、その漏斗型は水分子の結合にフラストレーションが生じるために凸凹しており、条件次第では融解の途中でもその凸凹に捕われてしまう可能性があることが分かった。

(3) 分子動力学計算に基づく2次元ラマン分光の理論解析

溶液内や生体系の化学反応や生体の機能性を理解するためには、系の分子内ならびに分子間ダイナミクス知識は不可欠である。これら分子内・分子間ダイナミクスは、これまで赤外やラマン分光法による1次元的な情報から解析されてきた。我々は、液体の詳細な分子間ダイナミクスを調べるために、二硫化炭素および水について分子動力学計算に基づいた2次元ラマン分光の計算を行った。2次元ラマン分光法は、谷村とムカメルにより提案された多次元分光法の1種であり、その古典的応答関数は、

$$R^{(5)}(t_1, t_2) = \beta \left(\beta \langle \Pi(t_1 + t_2) \dot{\Pi}(t_1) \dot{\Pi}(0) \rangle - \langle \Pi(t_1 + t_2) \{ \Pi(t_1), \dot{\Pi}(0) \}_{PB} \rangle \right) \\ = -\beta \langle \{ \Pi(t_1 + t_2), \Pi(t_1) \}_{PB} \dot{\Pi}(0) \rangle$$

のように、異なる時刻の分極率のポワソン括弧による3点相関関数として与えられるために、1次元分光法である従来の赤外やラマン分光法とは異なり位相空間ダイナミクスを追うことができる。ここで、 $\Pi(t)$ は系の全分極率を示す。

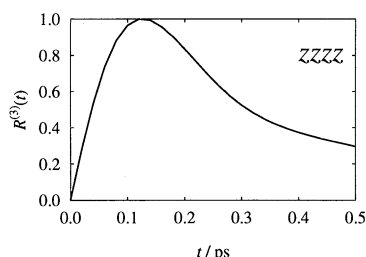


図 3-1: 3 次応答関数 (zzzz 成分)

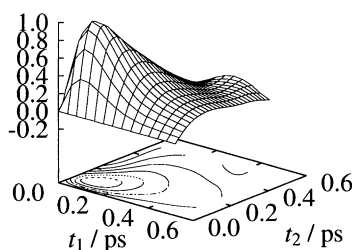


図 3-2: 5 次応答関数 (zzzzzz 成分)

ハミルトン方程式と同時に、ポワソン括弧の計算に必要となる安定性方程式の運動方程式については、6 次のシンプレクティック積分法で解き、5 次応答関数を求めた。

左に二硫化炭素液体の3次および5次の応

答関数を示す。ここで特徴的な点は、3次応答関数では約130fsにピークをもつ単調な関数であるのに対し、5次応答関数は、 $(t_1, t_2) \sim (0 \text{ fs}, 200 \text{ fs})$ に節線が見られシグナルの符号が変化する様子が見られることである。シグナルのこのような特徴は、我々の計算とほぼ同時期に行われたカリフォルニア大学バークレー校のFleming教授達の実験とも非常ともよく一致している。

シグナルの符号の変化の物理的起源を明らかにするために、基準振動解析により応答関数を求めると、シグナルの符号の変化おとび節線は見られなくなることから、非調和的なダイナミクスが関係していることが明らかとなった。また、各時刻で基準振動を求め、その基準振動により運動を表して5次応答関数に寄与している運動を調べたところ、CS₂の回転運動と回転運動のカップリングがシグナルの符号に大きく寄与していることも明らかになった。さらに、安定性行列の非対角要素を常にゼロと仮定した場合にもシグナルの符号の変化は見られないことから、位相空間の回転がこの符号の変化に関係していることも明らかとなった。

今後、水の系について長い時間の応答関数を調べ、どのような運動がネットワーク組み替え運動に影響を与えているかなど詳細な解析を進める。さらに、今日の赤外・ラマン分光法のように、実験だけからでもダイナミクスの解析ができるよう2次元ラマン分光法の解析の確立を目指す。

(4) 水の pK_w と超臨界水の反応性の解析

水の pK_w は、常温常圧において14であることは、化学において最も基本的事項の一つである。また、 pK_w は、温度・圧力などの条件の変化によって、11~30の値をとることが実験によって明らかにされている。この問題に対する近年行われた理論的な計算は、Car-Parrinello法を用いたものとRISM-SCF/MCSCF法を用いたものがあるが、本研究ではQM/MM法を用いて、そのエネルギーバランスなどから、この問題の本質の解明を目的とした。

$H_2O + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$ の自由エネルギー変化は、thermodynamic cycleにより、溶媒の溶媒和自由エネルギーを求めることおよびガス中でのエネルギー差を求めることと同値 ($\Delta G = \Delta U + \Delta G_s(H_3O^+) + \Delta G_s(OH^-) - 2\Delta G_s(H_2O)$) である。そこで、 $\Delta G_s(X)$, ($X = H_3O^+, H_2O, OH^-$) を求めるに際し、粒子数・圧力・温度一定条件下での溶媒の配置を、周期境界条件を課した216分子の系で全分子を古典的に扱ったモンテカルロ法で得た。その配置のうちのいくつかを使って詳細なエネルギー計算をQM/MM法を用いて計算を行った。QM部分には、第一水和圏の水分子までを対象とし、残りの水分子はMM部分とした。自由エネルギーは、熱力学的積分法により求めた。

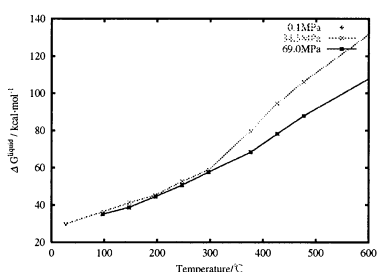


図 4-1: ΔG

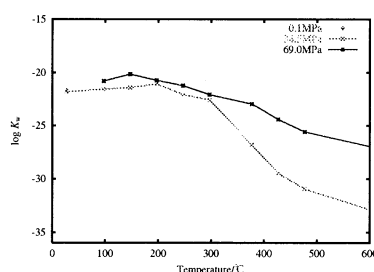


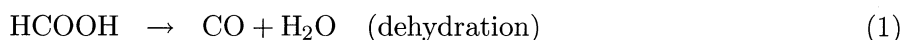
図 4-2: pK_w

得られた ΔG を図 4-1 に示す。値は、常に正の値を取り、温度とともに単調に増加することがわかった。これを pK_w にしたものが図 4-2 である。常温・常圧における pK_w の値は14からはずれているものの、亜臨界領域(100~300°C付近)では、常温・常圧のときの

pK_w よりも小さい領域が存在が再現された。また、超臨界領域を越えると pK_w が相対的に大きくなることも再現された。現在、熱力学統計量や構造的観点などから、解析を進めている。

(5) 超臨界・亜臨界水中の蟻酸分子の解離反応の理論研究

蟻酸の解離反応には次の2つの生成物があり得る。





実験から、超臨界水中では(2)の反応、亜臨界水中では両方が同程度起こりやすいことが分かっている。

系をクラスターとして扱った電子状態計算を行ったところ、trans体のギ酸は(1)の反応、cis体のギ酸は(2)の反応をすることが分かった。さらに、trans体にもcis体にも水分子を1~2個含む遷移状態があり、含まれる水分子の数が多ほど活性化のエネルギーが小さいことが明らかになった。すなわち、水中でのギ酸の解離

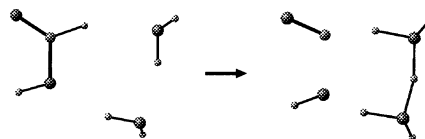


図: 水2分子を含むtrans体の反応

反応を記述するには6個の反応経路(この内4個は溶媒である水が触媒となる)からなる複雑な機構に対する水和の影響を明らかにする必要がある。

水和の効果として最初に考えられるのは、溶媒分子との相互作用による溶質の安定化である。この効果が反応に与える影響を調べるため、モンテカルロ法により溶液系のシミュレーションを行い、反応物ならびに遷移状態の水和自由エネルギーを求めた。この結果、遷移状態より反応物の方が水和による安定化が大きく、気相中よりも活性化エネルギーが大きくなることが分かった。この傾向は、超臨界状態と亜臨界状態の両方、そしてtrans体とcis体の6個の反応経路の全てで現れ、その差もあまり大きくなかった。

続いて、水和の構造が反応に与える影響を調べた。ギ酸の解離反応では、溶媒である水分子が触媒として反応に直接関わってくる。この触媒となる水分子が、超臨界水中と亜臨界水中でどのようにギ酸と水和しているのかを分子動力学法を用いて解析した。この解析により、cis体では超・亜臨界状態で触媒として配位する水分子の数に変化がなく、超臨界でも亜臨界でもおなじ反応経路(水2個が触媒となる経路)で解離することが分かった。一方、trans体では超臨界状態で触媒として配位する水分子の数が大きく減少することが明らかになった。すなわち、亜臨界状態ではcis体と同様に水2個が触媒となる経路で解離するが、超臨界状態では水が触媒とならない反応経路(活性化エネルギーが大きく不利)で解離することが分かった。

クラスターでの活性化自由エネルギーを、モンテカルロ計算で求めた水和自由エネルギーと分子動力学計算で求めた水分子の配位状態の確率により補正し、水中でのtrans体とcis体の反応の反応速度を計算した。この結果、trans体とcis体の水和の構造の違いが最も大きな要因となり、超臨界状態でcis体の反応(decarboxylation)がより起こりやすくなっている事が明らかになった。

4. 発表・出版実績または予定

- ・ Mechanism of Proton Transfer in Ice II; Hydration, Modes, and Transport, C. Kobayashi, S. Saito, and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **115**, 4742-4749 (2001)
- ・ Molecular Dynamics Simulation of the Ice Nucleation and Growth Process Leading to Water Freezing, M. Matsumoto, S. Saito, and I. Ohmine, *Nature*, **416**, 409-413 (2002)
- ・ Off-Resonant Fifth-order Response Function for Two-Dimensional Raman Spectroscopy of Liquid CS₂ and H₂O, S. Saito and I. Ohmine, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 207401 (2002)
- ・ A Theoretical Study in Decomposition of Formic Acid in Sub- and Super-Critical Water, T. Yagasaki, S. Saito, and I. Ohmine, submitted to *J. Chem. Phys.*
- ・ I. Ohmine, American Chemical Society, Notional Meeting, Chicago など
- ・ 岩橋、齊藤、大峰 分子構造総合討論会、2001年 など

分 ee8 施
実 4598180
許 4826800

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、三宅 隆、梅本幸一郎、金光健次郎、赤井吉朗、松本剛典（東工大・理）

1 研究目的・内容

フラーレン・ナノチューブ系は、今世紀を担うナノテクノロジー分野における最重要物質群として、その重要性が益々増大している。また、サイエンスの観点からも、ネットワークポロジが電子構造を直接支配する、魅力的な物質構築単位として、非常に重要な系と位置付けられる。それら両者の複合系である、フラーレン列を内包したナノチューブ系（「ピーポッド」と称されている）も、そのバリエーションを増しつつあり、しかも、その物性も、非常に興味深いものであることが判明してきた。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とその固体相の物性と電子状態解明、各種化合物相の物性解明、さらには、新奇物性を持つ物質の設計も視野に入れ、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

a. ホールドーピング C60 固体の電子状態

フラーレン系においては、固体 C60 に対するホールドーピングが、高温超伝導の可能性が報告されたことから、最近、改めて着目されている。そこで、室温以下で方向秩序がそろった、いわゆる simple cubic 相の固体 C60 に対し、C60 一分子あたり 3.25 個のホールをドーピングした場合のフェルミ面とフェルミ準位での電子状態密度 ($N(E_F)$) を求め、電子ドーピング系との比較を行なった。その結果、電子ドーピング系の約 2 倍の $N(E_F)$ を持つことが判明し、やはり、C60 へのホールドーピングは、より高い転移温度を持つ超伝導体実現への有力な候補となり得ることが判明した。

b. ナノチューブの詳細構造の決定

ナノテクノロジーを支える最重要物質であるナノチューブ系であるが、その原子間距離（化学結合長）や結合角などの構造の詳細は、実験的には未知のままである。これは、ネットワークポロジの均一なナノチューブ結晶の合成がまだ達成されておらず、X線構造解析手法を適用できないからである。他方、密度汎関数法による炭素系の構造決定は、 0.01 \AA 以上の精度で炭素間化学結合の長短を議論可能であることが知られている。そこで、我々は、密度汎関数理論に基づいて、いわゆるジグザグナノチューブと呼ばれる一連のナノチューブ系に対し、化学結合長・結合角の詳細の予測を行なった。その結果、グラファイト1層（無限に太いナノチューブに相当）での値に比べて、直径の -2 乗に比例して伸びる結合と、逆に縮む結合との2種が存在することが判明した。また、結合角でも、ほとんど変化しない角とともに、直径に依存して大きく変化する角の存在が明らかとなった。

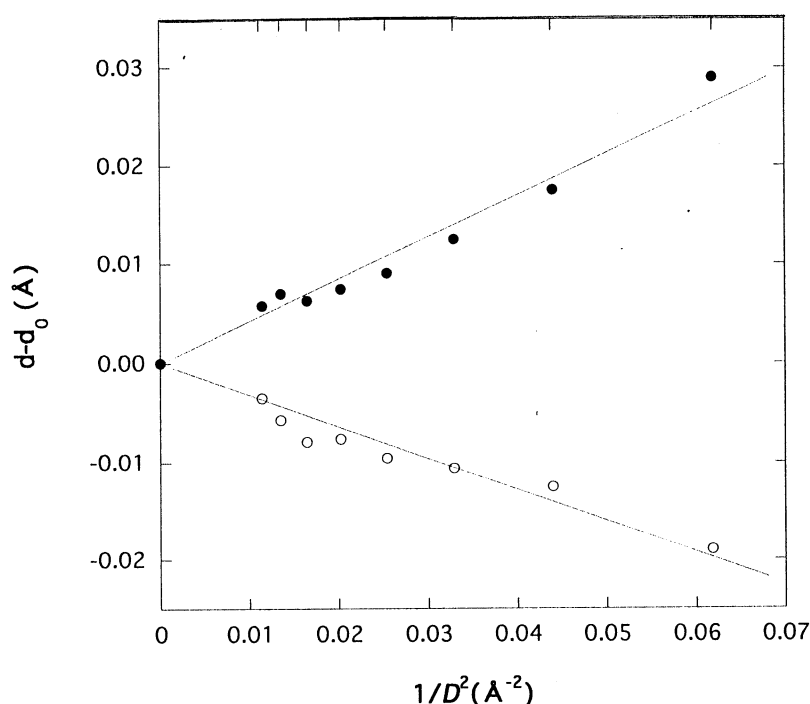


図1 直径の -2 乗に比例して変化する、ジグザグナノチューブの2種の結合長

c. Kドープナノチューブ系における、フェルミ準位での自由電子的存在

シート状の炭素ネットワークの積層構造物質であるグラファイトでは、構成原子サイトではなく、シートとシートの間にもっとも大きな振幅を持つ「層間状態」の存在が知られている。これは、自由電子的な性質を持ち、孤立1シート（グラフェン）でも、その上下 2 \AA 程度離れたところに振幅を持つ状態として存在する。そのため、グラフェンを円筒状にまるめた構造体であるカーボンナノチューブでも、やはり自由電子的存在があることが指摘されていた。これらの状態は、真空レベルよりは深いものの、フェルミ準位よりは数eV高いエネルギーを持つ。しかし、実験的に大量に合成されるサイズのカーボンナノチ

チューブでは、K原子列をドーピングした場合、Kの4s状態と自由電子的状态の重なりがほぼ理想的になり、それらの結合状態がフェルミ準位にまで降りてくる事が判明した。これは、チューブ内へのアルカリドーピングでは、少量のアルカリ組成比で大きくその伝導特性が向上することを意味する。この様に、チューブ内アルカリドーピングが単に電荷移動を引き起こすのではなく、系のバンド構造を変化させ、伝導特性に予想外の大きな影響を与えることが判明した。

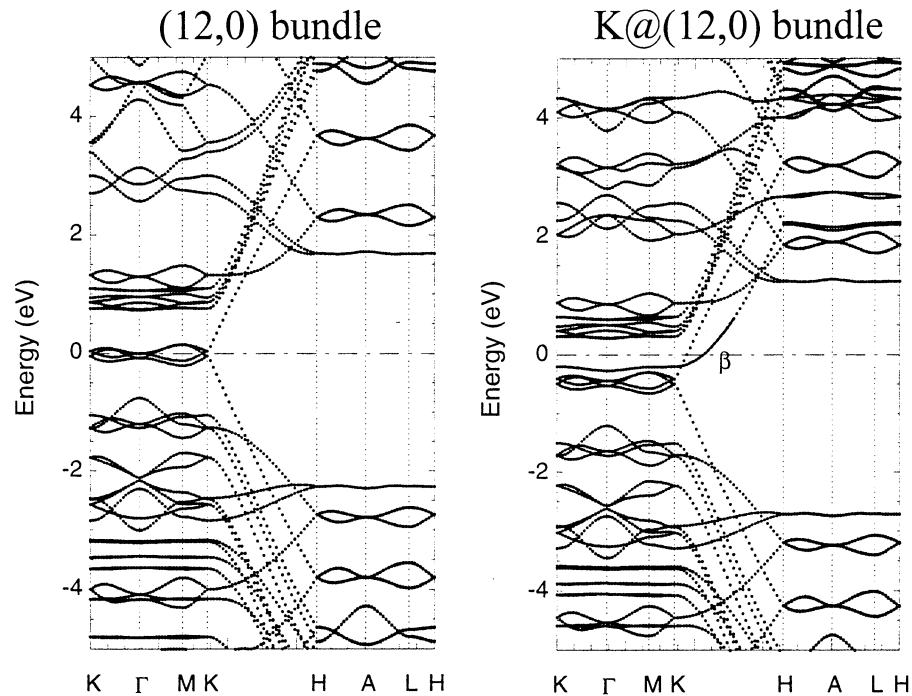


図2 (12,0)ナノチューブ固体とそのチューブ内Kドーピング相のバンド構造。エネルギーはフェルミ準位からの相対値で、「β」が自由電子的状态が主要成分をなすバンド。

4 発表・出版実績

発表：

1. 斎藤 “Boron Nanotubes: A Theoretical Study”
Nanotube 2001 (Potsdam, July 2001)
2. 梅本・斎藤 「ホールドーピング固体C₆₀の電子構造」
第21回フラーレン総合シンポジウム（つくば、2001年7月）
3. 斎藤 「ホウ素ナノチューブの電子構造」
第21回フラーレン総合シンポジウム（つくば、2001年7月）
4. 斎藤 「共有結合元素クラスターとその固体相の電子構造と物性」(招待講演)
第5回菅野シンポジウム（長野、2001年8月）
5. 三宅・斎藤 「Kドーピングしたカーボンナノチューブの電子構造」
日本物理学会2001年秋季大会（徳島、2001年9月）

6. 齋藤 「ボロンナノチューブの電子構造」
日本物理学会2001年秋季大会（徳島，2001年9月）
7. 齋藤 「フラーレン・ナノチューブ系の電子構造と物性」（招待講演）
日本化学会第80回秋季年会（千葉，2001年9月）
8. 金光・齋藤 “Detailed Geometries and their Importance to the Electronic Properties in Carbon Nanotubes”
MRS 2001 Fall Meeting (Boston, November 2001)
9. 齋藤 「ボロンナノチューブの構造と安定性」
第22回フラーレン総合シンポジウム（岡崎，2002年1月）

出版：

1. K.Kanamitsu and S.Saito “Geometries, Electronic Properties, and Energetics of Isolated Single Walled Carbon Nanotubes”
Journal of the Physical Society of Japan **71** (2) (2002) 483-486
2. T.Miyake and S.Saito “Electronic Structure of Potassium-Doped Carbon Nanotubes”
Physical Review B **65** (2002) 165419-1 – 165419-6
3. K.Umemoto and S.Saito “Electronic Structure of Ba_4C_{60} and Cs_4C_{60} ”
American Institute of Physics Conference Proceedings **590** (2001) ed S.Saito *et al.* p.305
4. Y.Miyamoto, S.Saito, and D.Tomanek “Electronic Interwall Interactions and Charge Redistribution in Multiwall Nanotubes”, Physical Review B **65** (2001) 041402
5. K.Umemoto, S.Saito, S.Berber, and D.Tomanek “Carbon Foam: Spanning the Phase Space between Graphite and Diamond”, Physical Review B **64** (2001) 193409
6. S.Okada, S.Saito and A.Oshiyama “Interwall Interaction and Electronic Structure of Double-walled BN Nanotubes”, Physical Review B **65** (2002) 165410
7. 岡田 晋、押山 淳、齋藤 晋「カーボンナノチューブにおける自由電子の電子状態－固体ナノチューブとフラーレン内包チューブ」,固体物理 **36** (12) (2001) 851-858
8. S.Okada, A.Oshiyama, and S.Saito “Pressure and Orientation Effects on the Electronic Structure of Carbon Nanotube Bundles”, Journal of the Physical Society of Japan **70** (2001) 2345-2352
9. S.Okada, S.Saito, and A.Oshiyama “Semiconducting Form of the First-Row Elements: C_{60} Chain Encapsulated in BN Nanotubes”, Physical Review B **64** (2001) 201303
10. S.Okada, S.Saito, A.Oshiyama, and Y.Miyamoto “Electronic Structure and Energetics of Carbon Nanotubes Encapsulating C_{60} ”, American Institute of Physics Conference Proceedings **590** (2001) ed. S.Saito *et al.* pp.173-176
11. N.Hamada, M.Yamaji, S.Okada and S.Saito “Dielectric Function of C_{60} -Encapsulating Nanotube”, American Institute of Physics Conference Proceedings **590** (2001) ed. S.Saito *et al.* pp.201-204

1,2-ジクロロエチレン 1,2-ジクロロエチレン液体に関して、ピーク位置はシス体とトランス体でほぼ等しいのに対して、吸収強度はシス体の方が強いという実験結果が1982年に得られている。これに対してB3LYPを用いて理論計算を行なったところ、次の表に示すように実験を再現する結果が得られた。

ポテンシャル関数の調和／非調和項 (cm⁻¹)

| | cis | | trans | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Calc. | Exp.* | Calc. | Exp.* |
| ω_e | 3203 | 3206 | 3211 | 3211 |
| $\chi_e \omega_e$ | 54.0 | 60.8 | 53.5 | 61.4 |

*岡田 大阪大学 修士論文 1982

シス/トランス強度比

| v | B3LYP | Exp.* |
|---|-------|-------|
| 2 | 1.31 | 1.53 |
| 4 | 1.67 | 1.77 |
| 5 | 1.69 | 1.87 |
| 6 | 2.50 | 1.52 |

上記の結果は、二つの異性体のポテンシャル関数(図1)は等しいのに対して、シス体のy方向(CC結合に対して垂直な方向)の双極子モーメント関数がトランス体のものよりも非調和性が大きい事(図2)に起因する。

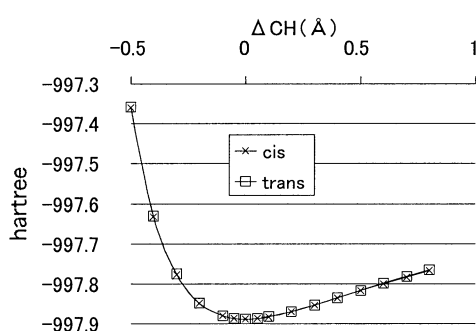


図1:ポテンシャル関数

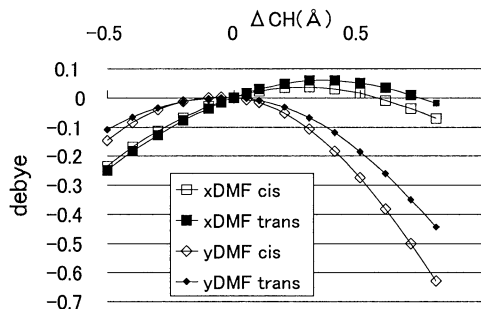


図2:双極子モーメント関数

アルコール及び酸 現在大気化学で注目されている硝酸に加え、酢酸、2,2,2-トリフルオロエタノール、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、及び *tert*-ブチルアルコールの高次倍音スペクトルの計算を行ない、Langeらの気体の実験値(Lange *et al.*, J. Phys. Chem A 2001, 105, 3481)を再現する結果を得た。

ポテンシャル関数の調和／非調和項 (cm⁻¹)

| | Calc. | | Exp.* | |
|--|------------|-------------------|------------|-------------------|
| | ω_e | $\chi_e \omega_e$ | ω_e | $\chi_e \omega_e$ |
| O ₂ NOH | 3717 | 74.7 | 3707 | 79.0 |
| CH ₃ COOH | 3748 | 76.7 | 3747 | 83.1 |
| CF ₃ CH ₂ OH | 3813 | 78.6 | 3826 | 84.2 |
| CH ₃ OH | 3837 | 79.9 | 3853 | 85.0 |
| CH ₃ CH ₂ OH | 3835 | 79.6 | 3836 | 84.8 |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH | 3836 | 79.8 | 3842 | 86.1 |
| (CH ₃) ₂ CHOH | 3821 | 79.9 | 3827 | 86.0 |
| (CH ₃) ₃ COH | 3811 | 80.0 | 3818 | 86.5 |

高次倍音振動の吸収強度(km/mol)

| | 1ν _{OH} | 2ν _{OH} | 3ν _{OH} | 4ν _{OH} |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|
| O ₂ NOH | 85.4 | 3.15 | 1.84E-01 | 1.58E-02 |
| CH ₃ COOH | 44.4 | 2.96 | 1.73E-01 | 1.39E-02 |
| CF ₃ CH ₂ OH | 39.5 | 3.47 | 1.95E-01 | 1.38E-02 |
| CH ₃ OH | 19.1 | 3.15 | 1.95E-01 | 1.37E-02 |
| CH ₃ CH ₂ OH | 15.3 | 3.25 | 2.06E-01 | 1.51E-02 |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH | 15.1 | 3.52 | 2.20E-01 | 1.63E-02 |
| (CH ₃) ₂ CHOH | 9.07 | 2.64 | 1.73E-01 | 1.35E-02 |
| (CH ₃) ₃ COH | 5.98 | 2.20 | 1.47E-01 | 1.12E-02 |

高次倍音振動の吸収強度(km/mol)

| | ethanol | | 2-propanol | | trifluoroethanol | |
|------------------|---------|---------|------------|---------|------------------|---------|
| | trans | gauche | trans | gauche | trans | gauche |
| 1ν _{OH} | 15.3 | 12.7 | 9.07 | 9.71 | 39.5 | 36.1 |
| 2ν _{OH} | 3.25 | 2.60 | 2.64 | 2.16 | 3.47 | 2.79 |
| 3ν _{OH} | 2.06E-1 | 1.65E-1 | 1.73E-1 | 1.41E-1 | 1.95E-1 | 1.63E-1 |
| 4ν _{OH} | 1.51E-2 | 1.21E-2 | 1.35E-2 | 1.05E-2 | 1.38E-2 | 1.28E-2 |

調和項及び非調和項共に酸の方がアルコールよりも小さいことと、基音の強度がOH基に隣接する置換基の電気陰性度に比例して弱くなることから、上記の結果より見て取れる。さらに、左の表に見られるように、

COを軸にしてOH結合に対してtrans位にアルキル基がある異性体の方が、吸収強度が大きい事も分かった。これは、OH軸方向の双極子モーメントの非調和性の違いによるものである。

3.2 非定常レーザー場による HOD 分子の振動ダイナミクス制御 (吉沢、菅原、藪下)

近年、高い強度をもちパルス幅の短いレーザー生成の実験技術が飛躍的に進歩を遂げてきた。そして、レーザーと分子のコヒーレント相互作用を通して分子の反応を制御することが具体化されてきた。

理論研究としては、システム制御理論に基づく大域的制御法と局所的制御法により、さまざまなパルス整形技術が開発されている。局所的制御法は大域的制御法と比べて計算量が少なく実際の応用に際して有用であるが、従来のものは、分子の量子状態を特定するターゲット演算子の期待値を単調増加させるという要請から、分子ハミルトニアン H_M とターゲット演算子の可換条件が必須で、ターゲットとして定常状態しか取り扱うことができなかつた。そこで、この困難を克服するために、非定常状態をターゲットに扱うことができる新たな方法論を開発し、この手法を用いてエネルギーが特定の結合に局在化した波束を経由しながら振動励起する制御レーザー場を理論設計した。

理論 電場 $E(t)$ の下での波動関数 $|\psi(t)\rangle$ の時間発展は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = (H_M - \mu E(t)) |\psi(t)\rangle \quad (1)$$

双極子近似により相互作用 $-\mu E(t)$ を含む時間依存のシュレディンガー方程式 (1) で記述される (μ は双極子モーメント演算子)。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |w(t)\rangle = H_M |w(t)\rangle \quad (2)$$

目的の状態にどれくらい近いかを評価するための関数 (評価関数) を、時間に依存するターゲット演算子 $W(t) = |w(t)\rangle\langle w(t)|$ を導入して右の $y(t)$ のように定義した。

$$y(t) = \langle \psi(t) | W(t) | \psi(t) \rangle = \langle w(t) | \psi(t) \rangle^2$$

$$\frac{d}{dt} y(t) = -\frac{2}{\hbar} \text{Im}[\langle \psi(t) | W \mu | \psi(t) \rangle] \times E(t)$$

$|w(t)\rangle$ は、電場 $E(t)$ が存在しない状況において終時刻 t_f で目的の非定常状態に到達する波束で、(2) のシュレディンガー方程式に従う。評価関数の時間微分は、(1) を用いて上式のように電場 $E(t)$ を含む項だけで表すことができる。したがって、電場を $E(t) = -\hbar A_0 \text{Im}[\langle \psi(t) | W \mu | \psi(t) \rangle] / 2$ ($A_0 \geq 0$) とすることにより、評価関数を単調増加させることができる。

1次元モデル計算 水分子の OH 伸縮振動に対応する 1次元モデル計算を右図に示す。初期状態を基底状態 $|a\rangle$ とする。初めのステップとして、中心位置が $r = 2.4$ のガウス型波束 $|b\rangle$ をターゲットとして選んだ。局所的制御法によって得られた図 2 の制御レーザー場により評価関数 (図 3) の単調増加が実現していることがわかる。

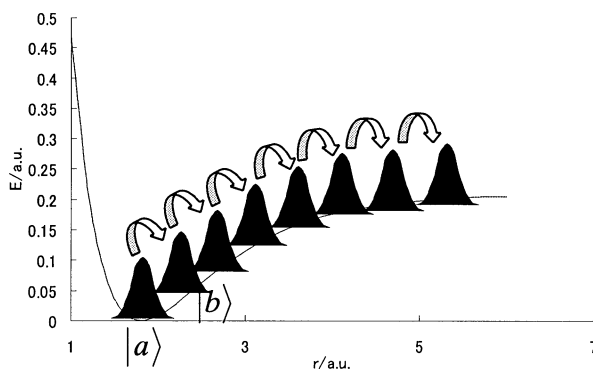


図1 モース型ポテンシャルにおける反応経路

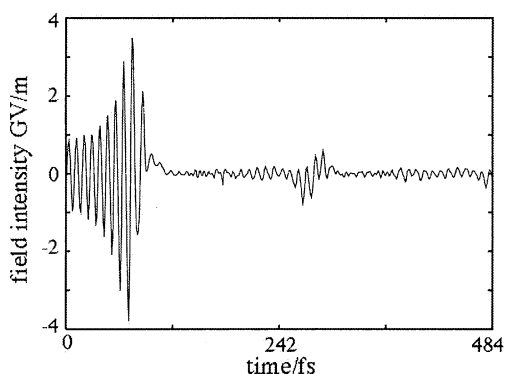


図2 制御レーザー場

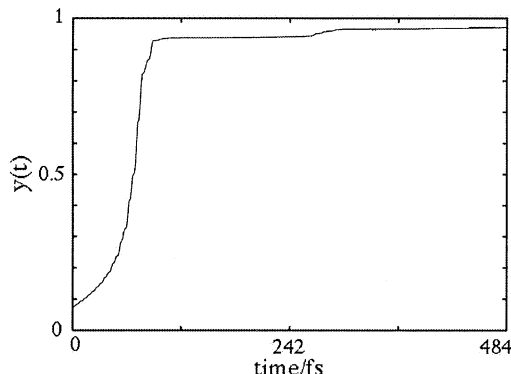


図3 評価関数

以降、中心位置をずらしたガウス型波束を經由して最終的に高振動エネルギー状態におけるガウス型波束を制御するレーザー場を設計することができた。最後のステップにおいて解離方向である r の正の方向に運動量成分を持つ $\exp[ikr]$ の項を含むガウス波束をターゲットに選んだ。 $k = 0$ の波束は解離方向に運動量成分を持たないため、ポテンシャルの壁により跳ね返されてしまったが、 k に正の値を持たせることにより波束を図4 (波束の等高線図) のように r の正の方向に運動させることができた。さらに時間分解フーリエ解析により、得られた制御レーザー場の振動数成分を求め解析を行った。

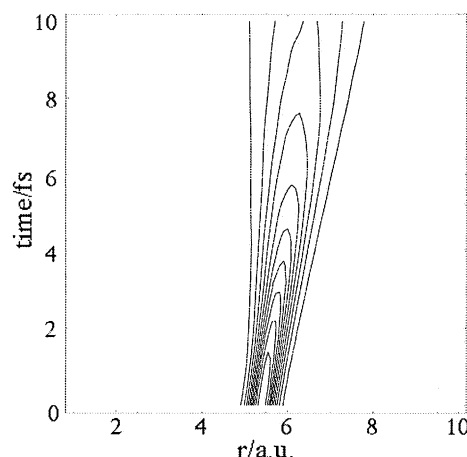


図4 波束の時間発展

2次元モデル計算 HOD分子のOH、OD結合の伸縮振動は、

その数倍音において分子内の変角振動とフェルミ共鳴によって強く相互作用しあう。さらに、高振動励起状態ではエネルギー準位差が狭まってくるため、振動エネルギーは分子内振動再分布 (IVR) により非局在化してしまい、局在的な振動状態を經由して制御することは困難になってくる。そこで、先に述べた局所的制御法を用いることで伸縮振動にエネルギーが局在化した局在振動励起状態を經由する振動励起を行った。固有状態で展開される局在化した振動励起状態をターゲットに選び、最終的に高振動エネルギー状態におけるガウス型波束を制御するレーザー場を理論設計した。OH結合の伸縮振動の量子数、変角振動の量子数をそれぞれ m, n とし、局在振動励起状態を $|m, n\rangle$ と表記する。この励起過程は、基底状態 (固有状態) $\Rightarrow |1, 0\rangle \Rightarrow |2, 0\rangle \Rightarrow \dots$ とした。図5は67番目の固有関数の等高線図で、 y (伸縮の座標) 方向に8つの節構造があるが、 x (変角の座標) 方向にも節構造があり、波動関数は非局在化していることが分かる。図6は制御レーザー場によって得られた局在振動励起状態である。こちらは、伸縮の座標方向だけに8つの節構造を見ることができる。

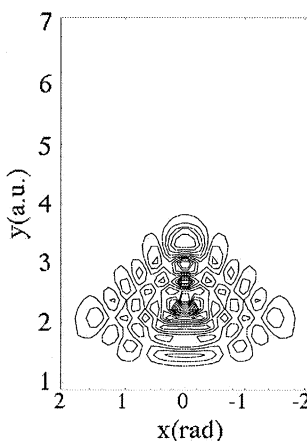


図5 固有状態 ($n=67$)

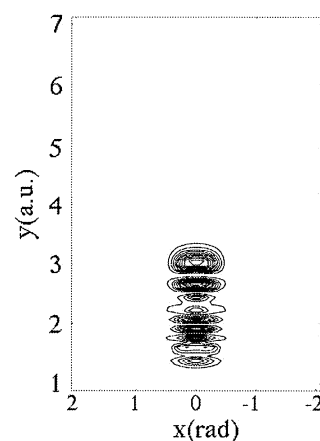


図6 局在振動励起状態 $|8, 0\rangle$

4. 発表・出版実績または予定

菅原, Comp.Phys.Comm.,140,366-380 (2001); 大槻,菅原,河野,藤村, Bull.Chem.Soc.Jpn.,74,1167-1191(2001); 浅野,藪下, J.Phys.Chem.A105, 9873-9882 (2001); 菅原,吉沢,藪下, Chem.Phys.Lett., 350, 253-259 (2001); 高橋,菅原,藪下,J.Phys.Chem.A106, 2676-2684(2002); 菅原, Chem.Phys.Lett., 358, 290-297 (2002); 宮島,村岡,橋本,安池,藪下,中嶋,茅, J.Phys.Chem.A 印刷中;高橋,菅原,藪下, J.Phys.Chem.A 投稿中; 竹上,藪下, J.Phys.Chem.A 投稿予定; 中西,菅原,藪下,投稿予定

竹上,藪下,理論化学討論会、2001年5月仙台; 中西,菅原,藪下, 同学会; T.K.Ghosh, 藪下,同学会; 竹上,藪下, 同学会; 三澤, 藪下, 同学会; 高橋,菅原, 藪下, 同学会; 吉沢, 菅原, 藪下, 同学会; 竹上,藪下,化学反応討論会、2001年5月福岡; 浅野, 藪下,分子構造総合討論会、2001年9月札幌;吉沢, 菅原, 藪下, 同学会; T.K.Ghosh, 藪下,同学会; 竹上,藪下, 同学会; 中西,菅原,藪下, 同学会; 高橋,菅原, 藪下, 同学会; 三澤, 藪下, 同学会; 藪下,第4回ヨウ素利用研究シンポジウム、2001年10月千葉;竹上,藪下,理論化学のフロンティア、2001年12月岡崎

○松原世明、永井朋子、加藤貴（基礎化学研究所）

1. 研究目的

化学反応および分子の特性に関して、ab initio 電子状態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13年度は、金属錯体の特異的反応の機構解明および高機能金属錯体の理論設計に関する研究を行った。

2. 研究成果

(A) 分子内に鎖状アンモニウム配位子を持つFe, RuおよびOs錯体におけるヒドリド配位子のCO₂およびCS₂への水素移行反応に関する理論的研究

最近、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を分子内に持つRuヒドリド錯体(η^5 -C₅H₄(CH₂)₃NMe₂H⁺)RuH(dppm) **2**は、工業的に重要なCO₂水素化触媒反応活性を示すことが実験的に報告された。図1に示すように、反応の前駆錯体**1**はH₂と容易に反応して中間体**2**を生成し(step 1)、次にヒドリド配位子のCO₂への水素移行が起き(step 2)、中間体**3**を経てギ酸を生成する(step 3)と考えられている。本研究では、律速と考えられているstep 2について、考え得る二つの反応経路(スキーム1参照)、(a)M原子に直接配位しないCO₂によるヒドリド水素の引き抜き、(b)M原子にCOが η^2 -side-onモードで配位したCO₂のM-H結合への挿入、について理論的に解析を行った。計算は、Gaussian98を用いab initio MO法(B3LYP)により行い、溶媒効果はpolarized-continuum-model(PCM)近似により考慮した。

スキーム1に示したような分子内鎖状アンモニウム配位子（アミンアーム）の関与により、path(a)、(b)とも反応のエネルギー面はその電子的効果によって著しく安定化した。しかもpath(a)では、CO₂炭素の電子親和性がアミンアームの関与により向上するため、uphill反応から一転して、極めて低い活性化エネルギーを持つ反応となる。そのため、RuおよびOsの場合には、エネルギー的に困難と予測されるpath(a)は、path(b)よりも有利となる。しかしながらFeの場合には、反応のエネルギー面がより安定なpath(b)の方が有利であることが分かった。また反応は、溶媒の効果を顕著に受け、溶媒の誘電率が大きくなるに従いpath(a)、(b)ともより吸熱的となり、path(b)のエネルギー面の方がエネルギー的により低くなる。一方、CO₂とは電子的性質が全く異なるCS₂の場合は、path(a)におけるアミンアームの電子的効果は小さく、path(b)の方が明らかに有利であることが分かった。このように、反応経路が中心金属、溶媒に依存すること、CO₂とCS₂では反応経路が異なることを見出した。

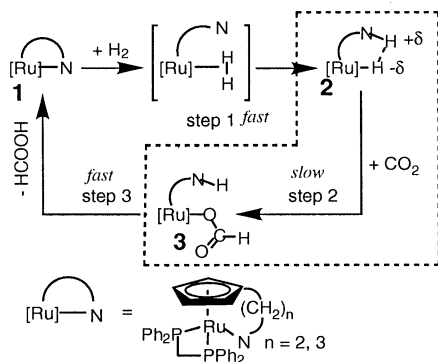
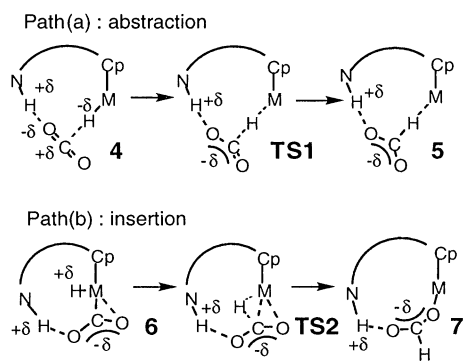


図1. CO₂水素化の触媒反応サイクル

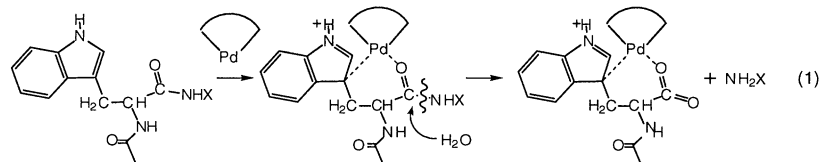


スキーム1

(B) Pd(II)錯体による選択的ペプチド加水分解反応に関する理論的研究

ペプチド結合の選択的開裂は、生物化学あるいは分子生物学の分野において重要な操作の一つであるが、加水分解によるペプチド結合の開裂は触媒なしではほとんど進行しない。しかしながら最近、[Pd(II)(en)](en = H₂NC₂H₄NH₂)錯体によりN-acetyl-tryptophanamide (AcTrp-NH₂)の加水分解反応が促進されかつ選択的に進行することが実験的に報告された。本研究では、Pd(II)錯体の反応促進効果および反応機構について、FmTrp-NH₂をモデルとして、Gaussian98を用いab initio MO法(B3LYP)により検討を行った。

[Pd(II)(en)]錯体によるAcTrp-NH₂の加水分解反応では、実験的にはN-末端のアミド結合が選択的に切断される。その理由は実験的に示唆されたように、Pd(II)がN-末端のアミド酸素と相互作用すると同時に、インドール炭素とも結合してエネルギー障壁をもつことなく安定な6員環構造を形成するためであること



が分かった(式(1)参照)。[Pd(II)(en)]錯体が関与する場合は、活性化エネルギーは関与しない場合とくらべて小さく、[Pd(II)(en)]錯体によって反応が促進される実験事実と一致した。Pd(II)のFmTrp-NH₂への配位によりアミド炭素の正電荷は増加し、反応が促進されると考えられる。実際、Pd(II)錯体において電子供与性が異なる配位子を用いアミド炭素の正電荷を変化させると、活性化エネルギーも変化し、図2-(II)に示したように良い相関関係があった。また、遷移状態の構造に反映されているように、アミド炭素の正電荷が増加するにつれて、反応がアミド窒素攻撃型からアミド炭素攻撃型に変化することが分かった(図2-(I))。

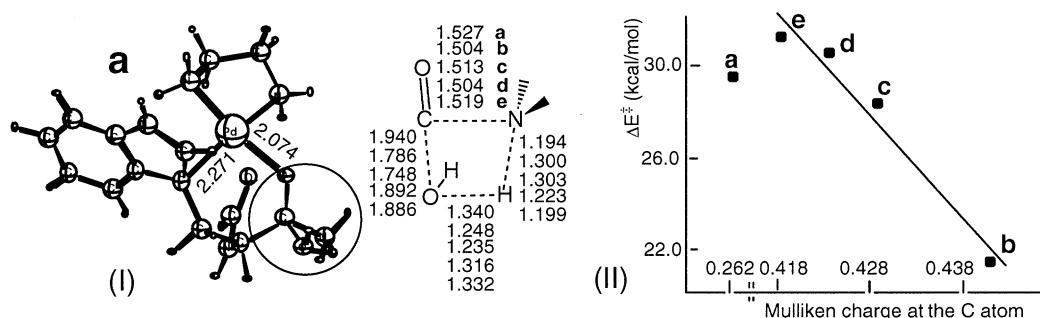


図2. FmTrp-NH₂加水分解反応の遷移状態の最適化構造 (Å)(I)およびアミド炭素のMulliken chargeと活性化エネルギーとの相関プロット (II). 触媒; a: H₂O, b: Pd(II), c: [Pd(II)(en)], d: [Pd(II)(H₂PC₂H₄PH₂)], e: [Pd(II)(Me₄en)]

3. 出版および発表実績

出版

- (1) T. Matsubara, *Organometallics*, **20**, 1462-1471 (2001).
- (2) T. Matsubara, T. Nagai, M. Nagaoka, and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3235-3244 (2001).
- (3) T. Matsubara and K. Hirao, *Organometallics*, **20**, 5056-5066 (2001).
- (4) T. Matsubara and K. Hirao, *Organometallics*, **20**, 5759-5768 (2001).
- (5) T. Matsubara and K. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 679-689 (2002).
- (6) T. Matsubara and K. Hirao, *Organometallics*, **21**, 1697-1706 (2002).
- (7) T. Matsubara and K. Hirao *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **581**, 203-213 (2002).
- (8) T. Matsubara and K. Hirao, *Organometallics*, in press.

発表

- (1) 松原、第5回理論化学討論会、2001年5月、仙台
- (2) 松原、平尾、2001年分子構造総合討論会、2001年9月、札幌
- (3) 松原、文部省科学研究費補助金、特定領域研究(A)403、最終公開シンポジウム、2002年1月、東京

分 eh5 施
実 151975
許 194000

金属原子-分子相互系の幾何構造・電子構造の解明とポテンシャル曲面の解析

Investigation of geometric and electronic structure and analysis of the potential energy surface for metal-molecule interacting systems

(東北大院理) ○大野公一・美齊津文典・山北佳宏・岸本直樹・大下慶次郎・丸山涼・角山寛規

1. 研究目的・内容

アルカリ金属原子と分子との相互作用系は、凝縮系での電子移動誘起反応のモデルとして興味深い研究対象である。さらにこの系は気相における希ガス励起原子による分子の衝突イオン化（ペニングイオン化）反応のモデル系としても有用なものである。本研究ではこのようなモデル系としての観点から、金属原子-分子系の幾何構造・電子構造を研究しその反応性に関する知見を得ることを目的としている。本年度はこの目的に沿って、以下の研究を行った。(1) アルカリ金属-アクリロニトリル (AN) 系のクラスター内重合反応生成物イオンの構造最適化と基準振動解析をもとに、イオンの準安定解離速度の統計理論に基づいた考察を行い、重合反応生成物の構造について考察した。(2) アルカリ金属- CS_2 クラスターにおいて負イオンおよび中性の構造最適化計算を行い、負イオン光電子スペクトルの帰属および電子状態に関する解析を行った。(3) Na 原子と等電子になる Mg^+ と AN からなるクラスターについて構造最適化計算・励起エネルギー計算を行い、サイズ選別されたクラスターイオンの光解離スペクトルの帰属を行い、励起電子状態のクラスターサイズ依存性について考察を行った。ここではこのうち (1),(2) について報告する。

2. 研究方法・計算方法

Gaussian 98 を用いて以下のような計算を行った。(1) B3LYP/6-31+G(d) レベルで $\text{K}^+[\text{1,3,5-cyclohexanetricarbonitrile}]$ の構造最適化計算を行い、基準振動解析から求められた振動数を用いて RRKM 理論による単分子解離過程の考察を行った。(2) B3LYP/6-311+G(d) レベルで $\text{Na}_n(\text{CS}_2)_m$ ($m=0-2, n=1-2$) の構造最適化計算を行い、さらに中性の構造も求めることによって垂直電子脱離エネルギー (VDE)、電子親和力 (EA) の見積もりを行った。また MP2/6-311+G(d) レベルでも同様の計算を行い、得られた結果の妥当性を確認した。(3) $\text{Mg}^+(\text{AN})_n$ ($n=1, 2$) について B3LYP/6-31+G(d) レベルで構造最適化計算を行った。その最安定構造において CIS/6-31+G(d) 計算を行い光解離スペクトルの帰属および励起状態の電子状態に関する考察を行った。

3. 研究成果

(1) アルカリ金属-アクリロニトリルクラスターの RRKM 理論による単分子解離過程の考察

アルカリ金属 (Na, K) -アクリロニトリル (AN) クラスターの光イオン化質量スペクトル中には $n=3k$ ($k=1-4$) の魔法数が観測されている。これはアルカリ金属からの電子移動によってクラスター内アニオン重合反応が誘起され、シクロヘキサン誘導体 (1,3,5-cyclohexanetricarbonitrile; CHTCN) が生成しているためであると考えられる。 $\text{K}(\text{AN})_n$ クラスターにおいて光イオン化に伴う準安定単分子解離の観測を行ったところ、 $n \geq 3$ で AN 1 分子の解離が観測され、 $n=6, 9, 12$ ではそれに加えて AN 3 分子の解離も観測された。 $\text{K}^+(\text{AN})_3$ および $\text{K}^+(\text{CHTCN})$ について構造最適化計算を行って得られた構造を図 1 に示す。この構造において基準振動計算を行い、分子間振動モードのみを考慮した RRKM 理論により単分子解離速度定数の見積もりを行った。 $n=6$ のクラスターイオンには大きく分けて次のような 3 種類の異性体が考えられる：(1) AN がすべて未反応のまま溶媒和しているもの $[\text{K}^+(\text{AN})_n]$ 、(2) すべての AN

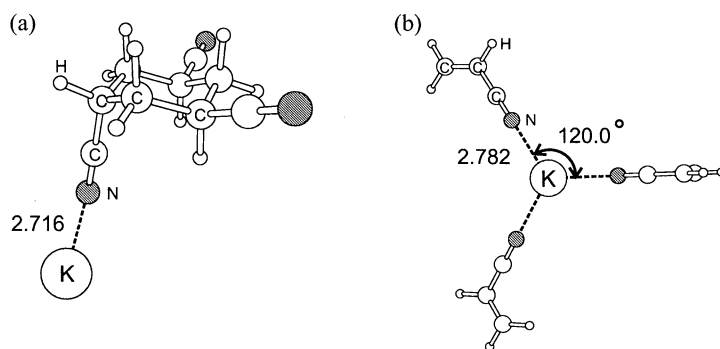


図 1: $\text{K}^+(\text{CHTCN})$ および $\text{K}^+(\text{AN})_3$ の構造

最適化計算を行って得られた構造を図 1 に示す。この構造において基準振動計算を行い、分子間振動モードのみを考慮した RRKM 理論により単分子解離速度定数の見積もりを行った。 $n=6$ のクラスターイオンには大きく分けて次のような 3 種類の異性体が考えられる：(1) AN がすべて未反応のまま溶媒和しているもの $[\text{K}^+(\text{AN})_n]$ 、(2) すべての AN

が反応しているもの $[K^+(CHTCN)_2]$, (3) 溶媒和している AN と CHTCN の両方を含むもの $[K^+(CHTCN)(AN)_3]$ 。これらの各異性体からの RRKM 解離速度定数の計算から、観測された $6 \rightarrow 5$, $6 \rightarrow 3$ の解離はそれぞれ異性体 (1), (2) からのものであることが確認された。また (3) については $6 \rightarrow 3$ に比べて $6 \rightarrow 5$ の解離の速度が 3 桁以上速く、この異性体では AN の解離が主であるということがわかった。したがってこの実験条件では単一過程しか起こらないことを考えると、観測された $(AN)_3$ の解離は、 $K^+(CHTCN)_2$ から CHTCN が脱離したものであると考えられる。光イオン化によって化学結合の解離が生じないことから、イオンの構造に関する以上の議論は中性クラスターにおいても有効であると考えられる。すなわち、 $K(AN)_6$ には重合度の違いによって、すべてが重合したのから全く未反応のものまでの複数の異性体が存在することが明らかとなった。

(2) Na- CS_2 系の負イオン光電子スペクトル

$Na_n(CS_2)^-$ ($n=1-2$) の光電子スペクトルを測定した結果、バンド幅の狭いピークが観測され、VDE および EA はそれぞれ 1.05 eV, 0.83 eV ($n=1$), 0.50 eV, 0.25 eV ($n=2$) と決定された。この系の中性および負イオンにおいて構造最適化計算を行って得られた安定構造を図 2 に示す。Na(CS_2) 系では 2 つの異性体、 $Na_2(CS_2)$ 系では 4 つの異性体が見いだされ、より安定なものから順に a→d と並べてある。最安定構造におけるエネルギー計算から、Na(CS_2)⁻ の VDE、EA は、それぞれ 1.16 eV、0.98 eV と見積もられ、これは実験により決定した値とよく一致している。また、 $Na_2(CS_2)^-$ でも

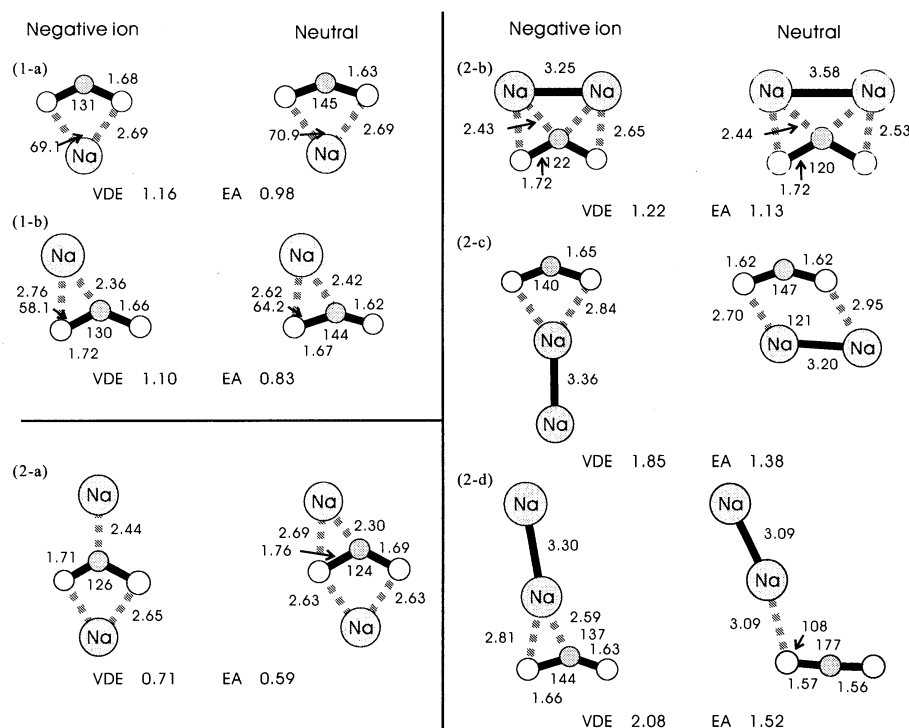


図 2: Na- CS_2 系クラスターの最安定構造

計算で得られた値 (VDE: 0.71 eV, EA: 0.59 eV) も実験で決定した値とよく一致している。さらに $n=1 \rightarrow n=2$ でピークが低電子束縛エネルギー側にシフトすること、ともにバンド幅が非常に狭いといった特徴もよく再現されている。このことから観測された光電子スペクトルの最低エネルギーバンドはそれぞれ異性体 (1-a), (2-a) によるものと帰属できる。 CS_2 分子は直線構造をしているが、 CS_2^- になると折れ曲がり構造をとりその角度は 142.9° であることが計算から見積もられている。したがって、(1-a), (2-a) とともに負イオンにおいて S-C-S の角度がそれぞれ 131° , 126° であることから、余剰電荷はほぼ CS_2 側に局在化していると考えられる。このことは、負イオンにおける HOMO, SOMO の空間分布および、負イオンと中性との差電子密度分布の解析からも確認された。さらに中性においても CS_2 骨格は折れ曲がり構造をとっていることから、中性基底状態で Na から CS_2 への電子移動が起き、イオン対的な状態となっていることが示唆された。

4. 発表・出版業績および予定

[1] K. Ohshimo, F. Misaizu, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* submitted for publication. [2] 大下、美齊津、大野、日本化学会第 81 春季年会、2002 年東京。 [3] 美齊津、大下、角山、古屋、大野、電気化学会第 69 回大会、2002 年仙台。 [4] 大下、美齊津、大野、第 18 回化学反応討論会、2002 年新潟。 [5] 安村、角山、大下、美齊津、大野、日本化学会第 81 春季年会、2002 年東京。 [6] 角山、安村、大下、美齊津、大野、第 18 回化学反応討論会、2002 年新潟。 [7] 古屋、大下、角山、美齊津、大野、分子構造総合討論会 2001、2001 年札幌。

分 eh8 施
実 1361553
許 2665200

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 Systems in Condensed Phase

- 三浦伸一、田中純志、小松孝弘、相澤恵奏
(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 13 年度は以下の内容の研究を行った。

- (A) 超流動ヘリウムに対する経路積分ハイブリッドモンテカルロ法の開発
- (B) 量子液体の積分方程式理論の量子溶液への拡張
- (C) 量子古典混合近似に基づく水溶液の CN⁻の振動緩和過程と溶媒の内部自由度の寄与
- (D) DMPC 脂質二重層膜を横切る水の直接透過の自由エネルギープロファイル計算
- (E) AFM を用いたポリアラニンの機械的延伸の計算機シミュレーション

2. 研究成果

- (A) 超流動ヘリウムに対する経路積分ハイブリッドモンテカルロ法の開発

ヘリウムは、大気圧下では絶対零度においても結晶化することなく液体状態を保持することが知られている。極低温下においては、その性質は量子力学に支配されており古典的に表すことはできない。さらに、気液共存線に沿って系の温度を下げていくと、2.17 K で二次相転移をおこし、通常とは異なる新たな液相に転移する。これは、超流動相とよばれ、量子力学的な性質がマクロなレベルにまで顕在化した状態である。近年、超流動液体ヘリウムおよびヘリウム液滴内に不純物を閉じ込め、そ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。それらの実験から、媒質であるヘリウムの量子性に由来する様々な奇妙な性質が明らかになってきた。しかしながら、微視的レベルでの溶媒和構造や動力学などについてのコヒーレントな描像は確立されておらず、理論的な明らかにすべき問題は多く残されたままである。本研究では、超流動ヘリウム溶液を視野に入れた効率の良い計算手法として、ボーズ多体系に対する経路積分ハイブリッドモンテカルロ法の開発を行っている。

分配関数を経路積分表示するには密度行列の離散化が必要となる。通常用いられる高温近

似では、極低温の量子力学的性質を表わすためには大きな離散化数が必要となる。その場合、ボーズ統計に由来する経路の置換の採択率が極端に低下することが知られている。本研究では、多体の密度行列 ρ を2体の正確な密度行列 ρ_{pair} の積で表わすことにより、小さな離散化数で十分に量子力学的性質を表わすことのできる pair density matrix 近似を用いた。さらに ρ_{pair} より有効ポテンシャル u を以下のように導入する。

$$u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}'_i, \mathbf{r}'_j; \tau) = -\frac{1}{\tau} \ln[\rho_{pair}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}'_i, \mathbf{r}'_j; \tau)]$$

ここで $\tau = \beta/M$ 、 M は離散化数である。これを用いて、経路積分表示によるボーズ多体系の分配関数は次式のように書かれる。

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{4\pi\lambda\tau} \right)^{3MN/2} \sum_P \int d\mathbf{R}^M \exp[-\beta W(\mathbf{R}^M, P)]$$

ここで $\lambda = \hbar^2/2m$ である。重み関数 W は、

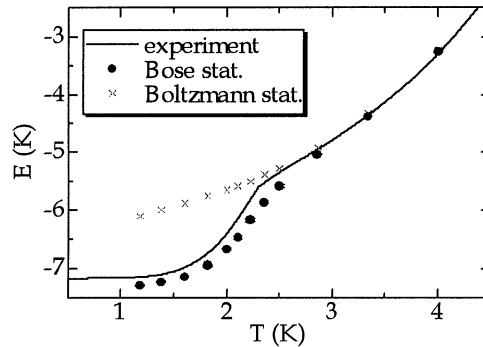
$$W(\mathbf{R}^M, P) = \frac{1}{2} m \omega_M^2 \sum_{s=1}^M (\mathbf{R}^{(s)} - \mathbf{R}^{(s+1)})^2 + \frac{1}{M} \sum_{s=1}^M U(\mathbf{R}^{(s)}, \mathbf{R}^{(s+1)}; \tau)$$

$$U(\mathbf{R}^{(s)}, \mathbf{R}^{(s+1)}; \tau) = \sum_{i < j}^N u(\mathbf{r}_i^{(s)}, \mathbf{r}_j^{(s)}, \mathbf{r}_i^{(s+1)}, \mathbf{r}_j^{(s+1)}; \tau)$$

と表わされる。ここで $\omega_M^2 = M/\beta^2 \hbar^2$ 、 P は粒子の統計に由来する置換操作を表わし $\mathbf{R}^{(M+1)} = P\mathbf{R}^{(1)}$ という境界条件が課せられる。この量子統計力学的な分配関数は、古典統計力学的な高分子系の配位積分とみなすことができる。これをサンプリングすることにより量子統計力学的な統計量を得ることが可能となる。

本研究では、粒子の位置 \mathbf{R}^M のサンプリングには運動方程式に基づくハイブリッドモンテカルロ法を用いることにより、効率の良いコンフォメーションサンプリングの実現を図った。また、ボーズ統計に由来する置換 P については、($N!$ 個全ての置換を考慮せずに) 近傍の置換 P' を tree search により選択し、熱浴法を用いてモンテカルロサンプリングを行なった。熱浴法は遷移先が離散的な場合に有効なサンプリング手法である。またその際、二分法と組み合わせることにより採択率の向上を図った。

粒子数 $N = 64$ 、飽和蒸気圧に対応する密度の系について、周期境界条件下で計算を行なった。原子間相互作用には Aziz らによる



HFDHE2 ポテンシャル を用いた。右図に温度の関数として内部エネルギーを示す。実線は実験値を、●印と×印はそれぞれボーズ統計とボルツマン統計を仮定して計算した結果である。示した温度領域では、実験値と計算値の一致は極めて良い。また高温領域では、ボルツマン統計は良い近似になっているが、相転移点以下の温度領域 ($T < 2.17$ K) では、ボーズ統計のあらわな考慮が不可欠であることがわかる。

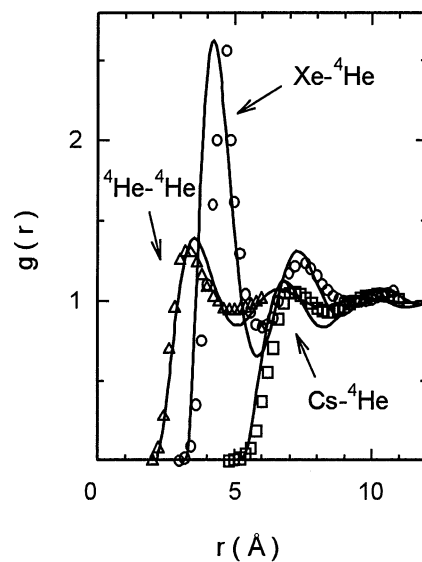
(B) 量子液体の積分方程式理論の量子溶液への拡張

前年度までに我々はボルツマン統計を仮定した量子液体の積分方程式理論の開発を行ってきた。経路積分法を用いて液体を量子化すると、ある“古典液体”の系に射影することができる。この古典系に対して、分子液体の積分方程式理論である RISM 理論を適用し、量子ゆらぎをあらわす“時間軸”に沿ってその積分方程式に平均操作を施すにより一般化 Ornstein-Zernike 方程式を導いた。その理論を液体ヘリウムに適用した計算結果は、経路積分シミュレーションのから得られた熱力学量、分布関数と共に良い一致をしめし、理論の有用性を示した。

本研究では、この量子液体の一般化 Ornstein-Zernike 理論を溶液系に拡張し、溶媒和構造や熱力学的な安定性について検討する。溶質としては、典型的なものとしてアルカリ金属原子と希ガス原子を取り上げる。前者の溶媒和状態は atomic bubble、後者は atomic snowball と呼ばれ、主に連続体理論を用いて解析されてきた。無限希釈の条件下で、積分方程式は波数空間で以下のように書くことができる。

$$h_{uv}(k) = \omega_u(k) C_{uv}(k) \chi_w(k).$$

ここで h_{uv} と C_{uv} はそれぞれ溶質-溶媒間の全相関関数と直接相関関数を、 ω_u は溶質の自己相関関数、 χ_w は溶媒の密度-密度相関関数を表す。自己相関関数は、溶媒和構造と自己無同着になるようにファインマンの変分法を用いて計算を行う。計算は、4 K での溶液系について行った。右図に計算した動径分布関数を示す。実線は、本研究で計算したものであり、シンボルは、それぞれ対応する溶液に対する絶対零度での近似計算のものである。特徴として、キセノンが溶質の場合は、発達した溶媒和構造が見られる。これは、溶質-溶媒間の強い引力相互作用による。このような溶媒和構造が snowball の名前の由来であろう。一方セシウムの場合は、第一ピークが外に押し出され、また溶媒とは非常に弱い相関しか持っていない。つまり液体ヘリウムの中に“空洞”あるいは“泡”が生成したとみてもよいだろう。過剰化学ポテンシャルの計算より、前者の溶媒和状態は、引



力相互作用により安定化され、後者は、空洞をつくる体積仕事のために不安定化することが示された。

(C) 量子古典混合近似に基づく水溶液の CN⁻の振動緩和過程と溶媒の内部自由度の寄与
溶液中での化学反応やエネルギー緩和などの様々な化学的プロセスにおいて分子間エネルギー移動が重要な働きをしていることは周知の事実である。しかしながら、その分子プロセスはほとんど不明のままであり、特にエネルギー移動がどのような分子機構に基づいたものであるか、微視的な情報に基づいて明らかにしていくことは重要である。

本研究では、シアン化物イオンの伸縮振動の自由度に関しては、時間依存のシュレディンガー方程式を解き、その他の自由度についてはニュートン方程式を解いた。水のモデルは内部自由度をもつ SPC/f を用いて計算した。計算の結果、溶媒分子の内部自由度が重要な役割をはたしていることを明らかにした。

(D) DMPC 脂質二重層膜を横切る水の直接透過の自由エネルギープロファイル計算

生体膜は、細胞内の必要な諸物質を保持し、異物質の進入を防いで、独立した代謝系を維持している。本研究では、生体膜に対する水の透過機構を明らかにすることを目的とし、水分子が DMPC を透過する際の自由エネルギー変化を分子動力学法により計算した。計算の結果、水透過のエネルギー障壁は透過経路により大きく異なることが明らかになった。

(E) AFM を用いたポリアラニンの機械的延伸の計算機シミュレーション

タンパク質一分子を機械的に操作しようとする技術の第一歩として、AFM カンチレバーを用いた機械的延伸の興味深い試みがなされつつある。本研究では、タンパク質の機械的変形に対する分子論的描像を得ることを目的に、まずは最も単純な一方向引っ張りについて、ポリアラニンモデルとし分子動力学計算を行った。

3. 発表・出版実績または予定

三浦、岡崎、*J. Chem. Phys.* **115**, 5353-5361 (2001).

篠田、三浦、岡崎、*J. Chem. Phys.* **115**, 4161-4168 (2001).

岡崎、分子構造総合討論会、2001年9月札幌。

三浦、岡崎、同上。

田中、三浦、岡崎、同上。

相澤、川上、岡崎、同上

三浦、岡崎、第24回溶液化学シンポジウム、2001年9月岡山。

相澤、川上、岡崎、同上。

三浦、岡崎、第15回分子シミュレーション討論会、2001年12月東京。

田中、三浦、岡崎、同上。

相澤、川上、岡崎、同上。

梶形、猪飼、岡崎、同上。

分 e11 施
実 325345
許 392800

シルセスキオキサン_nの *ab initio* 分子軌道法による研究
ab Initio Study of Silsequioxanes

○工藤貴子 (群馬大学工学部)

1. 研究目的・内容

ケイ素原子と酸素原子が交互に並ぶシロキサン結合 (Si-O-Si) からなるポリシロキサンの一種であるシルセスキオキサン [(R₂SiO)_n : n ≥ 4] は、幅広い応用用途を持つ化合物として知られ、その構造や物性については以前から多くの研究がなされて来た。近年、これらのケイ素をアルミニウムやリン、チタン等のヘテロ元素で置換したメタロシルセスキオキサンも、それらの元素を含むゼオライトのモデル化合物として注目されてきている。

そこで、本研究ではシルセスキオキサンとチタンの優れた特性を合わせ持つ新規な化合物の設計を目的として、チタンを含むシルセスキオキサン (チタノシルセスキオキサン) の構造、安定性および反応性について *ab initio* 分子軌道計算を行っている。シルセスキオキサン骨格を始めとして環状および鎖状など様々な構造のチタン-酸素およびケイ素-酸素結合を有する化合物のいくつかの触媒反応活性について調べた結果を報告する。

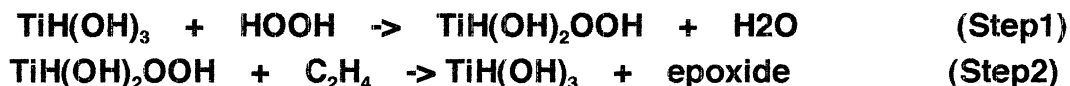
2. 研究方法・計算方法

6-31G*あるいは TZVP 基底関数を用いて、主に RHF, B3LYP レベルで構造最適化を行ったが小さな系においては MP2 レベルでの最適化も行った。エネルギーは MP2 での一点計算により求めた。使用したプログラムは Gamess と Gaussian98 である。

3. 研究成果

I. オレフィンの酸化反応

エチレンとブタジエンのエポキシ化反応: 実験によると、チタンを含むシリカは過酸化水素あるいは OOH 基を持つ化合物の存在下でオレフィンの酸化反応の有用な触媒となる。そこで、我々のチタン化合物のこの反応に対する活性能を明らかにする目的で、まず最も簡単なチタン-酸素化合物である、TiH(OH)₃ によるエチレンの酸化反応について調べた。反応は二段階で進行すると考えられており、その反応機構を次式に示す。

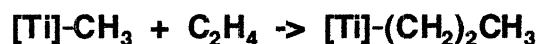


これら二段階のポテンシャルエネルギー面上の定常点をいくつかのレベルで計算した結果 Step2 が律速段階であり、また電子相関の考慮はエネルギーの見積りに必須であることが分かった。そこで、T_g 型の Ti-POSS を含む幾つかのチタン-酸素化合物についても Step2 におけるエネルギー障壁の計算を行った。その結果、1) 酸素供与体となる過酸化チタン化合物には二種類の異性体が存在し、チタンの数が増えると五配位型の安定性が増すこと、2) エチレンの HOMO(π) とチタン化合物の LUMO との相互作用が重要であるため、チタンの数が多い程 LUMO が下がり反応に有利であること、3) ケイ素の存在はこの反応を阻害する傾向にあること、4) 環状>かご状>鎖状構造の順で活性は低くなり

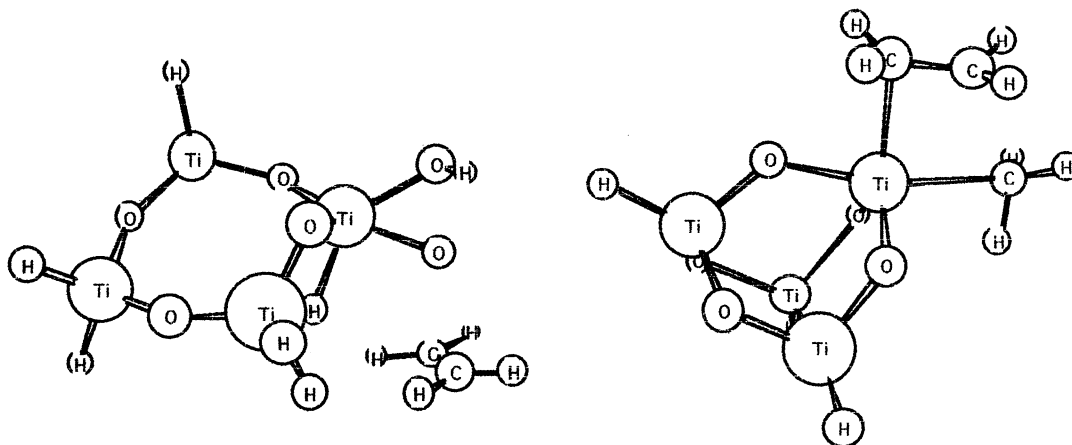
特に D4 構造は有効である、等のことが明らかとなった。

II. エチレンの多量化反応

オレフィンの多量化反応に対して Ziegler-Natta 触媒が有効であることが知られている。そこで、ここで扱っている多核チタン化合物を Ziegler-Natta 触媒類似物と見立ててエチレンの多量化反応の触媒活性を調べた。基本的に反応は次式に示す様にエチレンが



チタン化合物の Ti-R 結合に挿入して進行する。エチレンはまずチタンに配位し、その後 Ti-R 結合と C=C 結合により四中心型の遷移構造を形成する。遷移状態は最初のエチレンの付加と主反応の挿入過程の両方で存在すると考えられるが、チタンを一つしか含まない化合物に関する限り挿入の遷移状態しか求めることが出来なかった。また、他の Ziegler-Natta 触媒反応の例でも挿入過程が律速段階であるため、ここでは挿入反応のエネルギーを実質的なエネルギー障壁と考えることにした。いくつかのチタン化合物について挿入反応のエネルギー障壁を調べた結果、チタンの数が増える程反応は容易に進み、また鎖状構造よりは環またはかご状構造のチタン化合物の活性が高く、特に T4 構造が有効であることが分かった。環、かご状構造のチタノキサン化合物の触媒活性は高いと予想される。



TS for epoxidation with Ti-D₄OOH

TS for insertion of ethene in Ti-T₄

4. 発表・出版実績

工藤貴子、第5回理論化学討論会、pp. 74 (2001), 仙台、2001年5月。

T. Kudo and M.S. Gordon, The Canadian Symposium on Theoretical Chemistry 2001,

2001, Canada, Ottawa(Canada). T. Kudo and M.S. Gordon, The 222nd ACS National Meeting, 2001, Chicago(U.S.A.).

M.S. Gordon, S.P. Webb, T. Kudo, B.M. Bode, J. Moc, D.G. Fedorov, and G. Chung,

“Titanium Chemistry” in Computational Organometallic Chemistry, T.R. Cundari, Ed.,

Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 275-290 (2001). T. Kudo and M.S. Gordon, Structures and

Stabilities of Titanium Silsesquioxanes. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 105, pp. 11276-11284 (2001).

T. Kudo and M.S. Gordon, *J. Phys. Chem.* 投稿予定。

分 e17 施
実 350609
許 317200

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）、岡本 創（早大理工）

1. 研究目的・内容

量子材料学分野

BCN 員環類のスピンの多重項状態の理論的説明：

原子磁性は中心場ポテンシャルにより生じる縮重軌道の交換相互作用に起因する。分子磁性の発現も縮重軌道にスピンの整列することにより生まれるが、有機分子は一般に対称性が低く、対称性による縮重軌道は望めない。従って、分子構造の対称性によらない縮重軌道を出現させ、高スピン状態を発現させる必要がある。その代表例がメタキノジメタン(meta-QDM)である。この分子は理論的には非結合性軌道(NBMO)に基づき3重項基底状態を示すことが知られていると共に、実験的にも3重項基底状態を示すことが知られている。一方、QDMはmeta以外にもortho型とpara型の構造異性体を持つが、これは共に1重項基底状態である。この様にmeta-QDMのみが3重項基底状態を発現することは軌道縮重によってスピンの整列することにより起因し、これは交換相互作用が顕わに現れている証拠でもある。本研究ではこの様な非縮重系を発展させ、ヘテロ原子の導入により本来縮重していなかった軌道間で擬縮重軌道(pseudo-NBMO)を形成させ、この軌道間のエネルギー差と交換相互作用との相関関係を考えることにより、その高スピン状態の可能性を探索していくことが目的である。

量子生物学分野

タンパク質ナノチューブの第一原理電子論：

近年合成報告された「タンパク質ナノチューブ」は、数個のアミノ酸連鎖から成るペプチドナノリングを構成要素としており、ナノリング間の相互作用により自発的に円筒構造を形成する新奇人工蛋白質である。これまで報告されているタンパク質ナノチューブはいずれもL体、D体アミノ酸を交互に配列したナノリング構造を構成単位としており、生体内に存在するL体のみアミノ酸配列から成るナノチューブ構造は見出されていなかった。しかし最近我々は数学的手法を用いて、新たにL体アミノ酸のみ5員環ナノリング構造を発見した。そこで本研究では、第一原理エネルギー計算により5員環ナノリング及びナノチューブの安定構造の理論的説明を試み、その理論的可能性について考察すると共に、従来のL体、D体アミノ酸の交互配列から成るナノチューブ構造との比較、検討を行った。

2. 研究方法・計算方法

有限クラスタ構造（BC員環、ペプチド員環単位）と無限周期構造（タンパク質ナノチューブ）における電子論的特徴の抽出を行うため、分子軌道法と結晶軌道法を適宜用いた。分子軌道計算に対してはGaussian98、結晶軌道計算に関してはCrystal98プログラムを用いた。

3. 研究成果

BCN 員環類のスピンの多重項状態の理論的説明：

π 電子系BCN員環構造としてヘテロ原子(B, N)を有するQDM系構造群に対しHartree-Fockならびに π 電子系における配置間相互作用(π -CI)計算を行い、系の高スピン状態の可能性を系統的に明らかにした。その結果、ヘテロ原子を導入することにより生じるQDM型C₆BNH₈ヘテロ化合物では、meta

型のみならず ortho、para 構造でも基底 3 重項を示す可能性が理論的に示唆された。これはヘテロ原子の導入により擬縮重軌道が形成され、ヘテロ原子種の選択により π 電子の過不足が生じ、擬縮重軌道間でスピン整列が起こるためである。更に特徴的なことは、BCN 原子配列の違いにより擬縮重度が異なり、この擬縮重度と交換相互作用の関係により、基底 1 重項を示す系、基底 3 重項を示す系、あるいは 1 重項 - 3 重項不安定性を示す系の計 3 種の類が存在し、ヘテロ原子導入により基底スピン状態が多様化したことである。また、これらのヘテロ原子配列とスピン多重度との関係は Longuet-Higgins 則を拡張することにより分類・説明することが可能であった。

タンパク質ナノチューブの電子構造：

我々が数学的に提案した L 体アミノ酸のみの 5 員環ナノリングは C_5 対称性を有するが、この C_5 対称性リング構造はエネルギー的に最安定な構造ではなく、5 員環ナノリングは対称性を C_1 対称性に崩して安定化することが構造最適化計算により明らかとなった。この安定 5 員環ナノリングはアミド面内の C-O ボンドをアミノ酸ごとにリング中心軸に対して上、下、上、下、下方向に向けた構造をとる。これは C-O ボンドを上、下方向へ交互に向け、 S_n 対称性を保存する L 体、D 体交互配列ナノリングと特徴的部分は類似しつつも、奇数、偶数員環の相違により、上、下方向の C-O ボンドの数に '1' だけ差を与える。さらに、この 5 員環ナノリングの積層、ナノチューブ化について検討したところ、ナノリングは互いに相互作用し集合するが、リング上面と下面の水素結合数の相違により、湾曲したナノチューブを形成することが明らかとなった。これは、リング上面と下面の水素結合数が等しいため、真直なナノチューブを形成する従来のナノチューブと全く異なる描像であり、ペプチドナノチューブの構造多様性が顕著に示された結果である。実際、我々はこの 5 員環ナノチューブの合成を行い、湾曲したナノチューブの AFM 像を得ることに成功した。

4. 発表

高橋、武田、日本化学会 第 80 春季年会、2001 年 3 月、甲南大学（神戸）；高橋、葉桐、武田、分子構造総合討論会、2001 年 9 月、札幌；葉桐、高橋、武田、分子構造総合討論会、2001 年 9 月、札幌；高橋、武田、日本物理学会、第 57 回年次大会、2002 年 3 月、立命館大学（滋賀）；高橋、武田 日本化学会 第 81 春季年会 2002 年 3 月 早稲田大学（東京）；高橋、武田、J. Phys. Soc. Jpn., in press. ; 岡本、武田、カーボンナノチューブ -期待される材料開発- (シーエムシー), p95-105, 2001 年；岡本・武田・白石、Physical Review B, vol. 64, 115425 (2001)；岡本・笠原・武田・白石、Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors, Springer Proceedings in Physics 87, p1637 (2001)；中西、岡本、永井、古川、武田、小幡谷、三原、畔原、水谷、日本化学会第 81 春季年会、2002 年 3 月、東京；岡本、中西、永井、武田、小幡谷、三原、畔原、水谷、大 103 回アメリカ物理学会、2002 年 3 月、インディアナポリス；岡本・中西・笠原・永井・浅利・武田・小幡谷・三原・鈴木・水谷、第 50 回高分子討論会、2001 年 9 月、東京；岡本・中西・笠原・永井・浅利・武田・小幡谷・三原・鈴木・水谷、4th International Conference on Biological Physics, 2001 年 7 月；中西、岡本、永井、古川、武田、小幡谷、三原、畔原、水谷、第 1 回日本蛋白質科学会年会、2001 年 6 月、大阪

分 em1 施
実 719872
許 719600

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

(静岡大教育) ○鳥居 肇

本プロジェクトでは、分子振動にまつわる理論的諸問題のうち、特に赤外・ラマン強度と電子-振動相互作用に関係したものについて、分子軌道法・分子動力学法・モンテカルロ法などを用いて研究している。研究対象となる分子系としては、液体・溶液系やそのモデルとしての分子集合体、及び電子-振動相互作用が大きい共役π電子系分子とその集合体を重点的にとり上げている。平成13年度には、以下に示す研究を行った。

(1) 溶質分子の振動分極に寄与する溶媒分子のダイナミクス

極性溶液中の分子は、多かれ少なかれ、分子間静電相互作用による影響を受ける。電子の運動による(通常考えられる)分極のほか、分子構造の歪みによる分極もある程度起こる。所謂“振動分極率”は、このような分極の大きさを表す量である。最近、溶液内分子の構造変形の効果が振動スペクトルに明確に見られる例が、幾つか報告されている [1-3]。分子の振動分極率は、振動に関わる双極子微分の2乗に比例するため、赤外強度が大きい振動モードが、分子間静電相互作用による影響も受けやすいことになる。この点に関連して、最近筆者は intensity-carrying mode (ICM) 理論を考案し、幾つかの分子に適用してきた [4-6]。これにより、大きな双極子微分を生ずる分子内振動の特徴と電子構造の関係が明らかにできる。

これとは別に、もう1つ重要な振動運動として考えられるのが、溶質分子に働く外部電場を生成する(或いは変化させる)分子間振動である。Instantaneous normal mode (INM) の描像では、溶質分子に働く外部電場を分子間振動座標で微分した量 $(\partial E_k / \partial Q_r)$ が大きい分子間振動ということになる。問題となるのは、分子間振動モードの数は一般に極めて多く、1つ1つの特徴を吟味することが事実上不可能である、ということである。そこで、分子間振動ノーマルモードの線形結合として、溶質分子に働く外部電場の変化に重要な、比較的少数自由度の分子間振動を抽出できるような理論的手法が必要と考えられる。ここでは、そのような理論的手法を、INM 理論と ICM 理論に基づいて導いた。

INM の描像では、溶質分子に働く外部電場を分子間振動座標で微分した量 $(\partial E_k / \partial Q_r)$ に注目することになるが、これを各分子の並進・回転座標 $(R_{l,m})$ 、但し $1 \leq l \leq 3$ は並進、 $4 \leq l \leq 6$ は回転) で展開した式

$$\frac{\partial E_k}{\partial Q_r} = \sum_{m=1}^N \sum_{l=1}^6 \frac{\partial E_k}{\partial R_{l,m}} \frac{\partial R_{l,m}}{\partial Q_r} \quad (1)$$

は、 $(e_k)_u = \partial E_k / \partial R_{l,m}$ 、 $(q_r)_u = \partial R_{l,m} / \partial Q_r$ (但し $u = 6m + l$) で定義される2つのベクトル e_k と q_r の内積と見ることができる。ここで、 N は分子の総数である。 $\{R_{l,m}\}_{1 \leq l \leq 6, 1 \leq m \leq N}$ として、分子質量(並進の場合)または慣性モーメント(回転の場合)の平方根で重み付けしたものとした場合には、 q_r は規格化されており、しかも互いに直交したものとなる。すると、この展開式の線形代数的性質

を利用して、ICM 理論の場合と全く同じ手続き [7] をとることによって、溶質分子に働く外部電場の変化に重要な3つの分子間振動モード（ノーマルモードの線形結合）を導くことができる。ここではこれを、field-modulating modes (FMMs) と呼ぶことにする。

実際の計算手順としては、 $\partial E_k/\partial Q_r$ を求めた後、 $M_{rs} = \sum_k (\partial E_k/\partial Q_r)(\partial E_k/\partial Q_s)$ と定義される $n \times n$ 行列 M (但し n は分子間振動モードの総数) を対角化すれば良い。行列 M の非零固有値は高々3つであることが、数学的に証明される。非零固有値に対応する固有ベクトルが、溶質分子に働く外部電場の変化に重要な分子間振動モードの振動形（分子のダイナミクスの様子）を表す。

この理論の応用例として、硝酸イオン (NO_3^-) のアセトニトリル溶液の場合をとりあげ、溶質分子に働く外部電場の変化に重要な分子間振動の様子と、それにより引き起こされる溶質分子の振動分極について、解析を行った。まず、アセトニトリル 215 分子と硝酸イオン 1 分子から成る溶液系について、 NVT を fix した MD 計算を行い、ここから 50 の液体構造を抽出して、INMs を計算した。ここで得られる固有ベクトルが式 1 の $\partial R_{l,m}/\partial Q_r$ となる。これとは別に $\partial E_k/\partial R_{l,m}$ を計算し、式 1 を用いて $\partial E_k/\partial Q_r$ 、さらに FMMs を求めた。一方、硝酸イオンの分子内振動の振動数と双極子微分を、MP3/6-31+G(2d,p) レベルの ab initio MO 法により計算し、ここから振動分極率を求めた。

FMM の振動形の一例を、図 1 に示す。図の中央に位置する硝酸イオンのごく近傍（第 1 溶媒和層）にあるアセトニトリル分子のみが、硝酸イオンの位置における電場の変化に大きく寄与している。このことは、

$$C_l(r) = \left\langle \sum_{k,t=1}^3 \sum_{m=1}^N \left[\frac{\partial E_k}{\partial S_t} \right]^2 \times \left[\frac{\partial S_t}{\partial R_{l,m}} \right]^2 I_{l,m} \delta(r-r_m) \right\rangle \quad (2)$$

で定義される $C_l(r)$ を計算してもわかる。（但し S_t は FMM を表す。）このような FMMs により、 0.04×10^{-10} esu \AA^{-2} 程度の電場変化が生じ、硝酸イオンは、NO 非対称伸縮振動モードの方向に、 $0.013 \text{\AA} \text{ amu}^{1/2}$ 程度変位する。

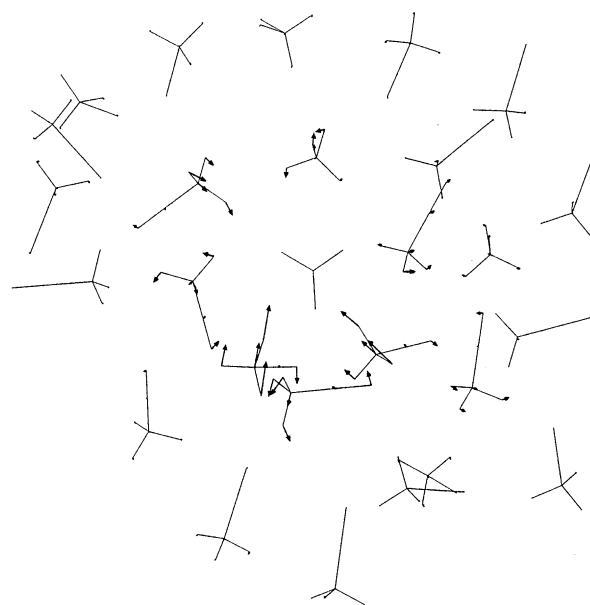


図 1 : 硝酸イオン (NO_3^-) のアセトニトリル溶液における、FMM の振動形の一例

- [1] A. E. Johnson and A. B. Myers, *J. Phys. Chem.* **100**, 7778 (1996). [2] K. Furuya, Y. Inagaki, H. Torii, Y. Furukawa, and M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A* **102**, 8413 (1998). [3] M. R. Waterland and A. Myers Kelley, *J. Chem. Phys.* **113**, 6760 (2000). [4] H. Torii, Y. Ueno, A. Sakamoto, and M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A* **103**, 5557 (1999). [5] H. Torii, *Nonlinear Optics* **26**, 123 (2000). [6] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **106**, 3281 (2002). [7] H. Torii and M. Tasumi, *J. Chem. Phys.* **97**, 86 (1992).

(2) 極性分子液体の低波数ラマン及び OKE 強度に対する分子超分極率の効果

非共鳴ラマンバンドや光学的カー効果 (OKE) の強度は、分極率テンソルの時間変化によって生ずる。十分に異方的な分子から成る液体の場合、低振動数ダイナミクスによる分極率の時間変化は、大部分が分子の回転 (librations) に起因するが、分子間相互作用に起因する部分 (分子の並進・回転の両方に依存する) も重要である。この分子間相互作用に由来する強度増大は、多くの場合 dipole-induced dipole (DID) メカニズムにより記述される。双極子モーメントに関する DID メカニズムの表式は、

$$\mu_p = \mu_p^M + \sum_{q(\neq p)} \alpha_p^M T_{pq} \mu_q \quad (3)$$

と表される。 (μ_p, α_p は p 番目の分子の双極子モーメントと分極率, T_{pq} は 2 分子間の双極子相互作用テンソルであり, 上付添字 M は分子固有の量であることを表す。) そこで, この式を電場で 1 回微分して得られる, 分極率に関する表式は、

$$\alpha_p = \alpha_p^M + \sum_{q(\neq p)} [\alpha_p^M T_{pq} \alpha_q + \beta_p^M T_{pq} \mu_q] \quad (4)$$

となる。 (β_p は p 番目の分子の第 1 超分極率である。) DID メカニズムの表式として通常用いられるものには, 式 4 の括弧内第 1 項 (ここでは α^2 項と呼ぶことにする) のみが含まれるが, 式 3 との関係性を考慮すると, 極性分子液体の場合には, 双極子場による分極率変化を表す括弧内第 2 項 ($\mu\beta$ 項) も含めるのが適当と考えられる [extended DID (XDID) メカニズム]。

そこで, 上記 $\mu\beta$ 項がどの程度の強度を持つのかについて, 液体ホルムアミドと N -メチルホルムアミド [8,9] を対象に, 理論的検討を行った。液体ダイナミクスは OPLS ポテンシャルを用いた MD 計算により求め, 式 3 及び 4 に必要な α_p^M などの量は, MP3/6-31+G(2df,p) レベルの *ab initio* MO 計算により求めた。結果を図 2, 3 に示す。どちらの液体の場合にも, $\mu\beta$ 項は α^2 項と同等の強度を持つことがわかる。液体ホルムアミドの場合には $\mu\beta$ 項によりラマン強度が増大するのに対し, 液体 N -メチルホルムアミドの場合には同項によりラマン強度が減少する。この符号関係は, 分子の librations についての分極率微分 ($\partial\alpha/\partial w$, 但し w は librational coordinate) を

$$\begin{aligned} \frac{\partial\alpha_p}{\partial w_{j,s}} = & \delta_{ps} \left[\frac{\partial\alpha_p^M}{\partial w_{j,p}} \left(1 + \sum_{q(\neq p)} T_{pq} \alpha_q \right) + \frac{\partial\beta_p^M}{\partial w_{j,p}} \sum_{q(\neq p)} T_{pq} \mu_q \right] \\ & + \alpha_p^M \sum_{q(\neq p)} T_{pq} \frac{\partial\alpha_q}{\partial w_{j,s}} + \beta_p^M \sum_{q(\neq p)} T_{pq} \frac{\partial\mu_q}{\partial w_{j,s}} \end{aligned} \quad (5)$$

のように, 幾つかの成分に展開することにより説明できることがわかった。

[8] H. Torii and M. Tasumi, *Int. J. Quantum Chem.* **70**, 241 (1998). [9] H. Torii and M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4174 (2000).

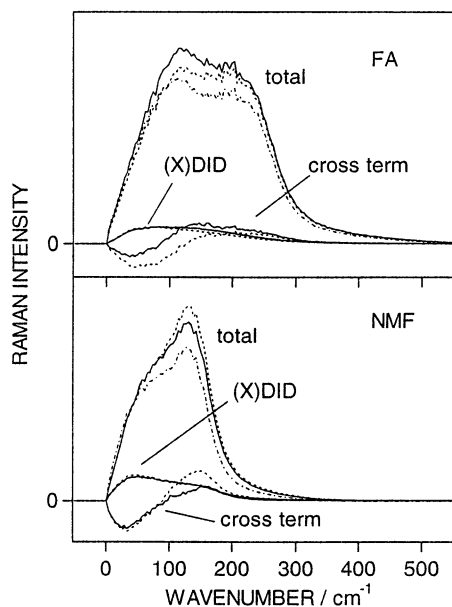


図2:液体ホルムアミド (FA) とN-メチルホルムアミド (NMF) の低波数ラマンスペクトル。実線:XDID メカニズムに基づく計算結果, 点線:従来の DID メカニズムに基づく計算結果, 一点鎖線:分子間相互作用による強度増強がない場合の計算結果。

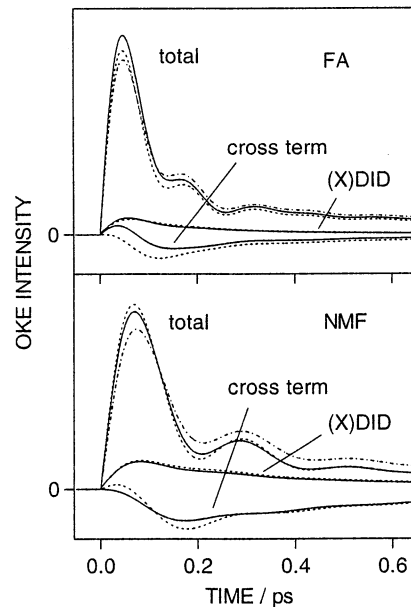


図3:液体ホルムアミド (FA) とN-メチルホルムアミド (NMF) の OKE シグナルの時間変化。凡例については図2 参照。

発表実績 (平成 13 年度)

学会発表

鳥居, Musso, Ottaviani, Asenbaum, Giorgini, 第5回理論化学討論会, 2001年5月, 仙台。

鳥居, 10th International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, May 2001, Okazaki.

鳥居, 1st International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, August 2001, Turku (Finland).

鳥居, 第23回溶液化学シンポジウム, 2001年9月, 岡山。

鳥居, 分子構造総合討論会, 2001年9月, 札幌。

鳥居, 日本化学会第81春季年会, 2002年3月, 東京。

原著論文

鳥居, *J. Phys. Chem. A* **106**, 1167–1172 (2002).

鳥居, *Chem. Phys. Lett.* **353**, 435–442 (2002).

鳥居, *J. Phys. Chem. A* **106**, 3281–3286 (2002).

本多, 古川, 古屋, 鳥居, 田隅, *J. Phys. Chem. A* **106**, 3587–3592 (2002).

鳥居, *Vib. Spectrosc.*, in press.

鳥居, *J. Comput. Chem.*, in press.

鳥居, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.

分 em6 施
実 726285
許 717200

キラル γ -ブチロラクタムの面選択性に関する理論研究

Computational elucidation of the face-selectivity in the alkylation of chiral γ -butyrolactams.

○安藤 香織 (琉球大教育)

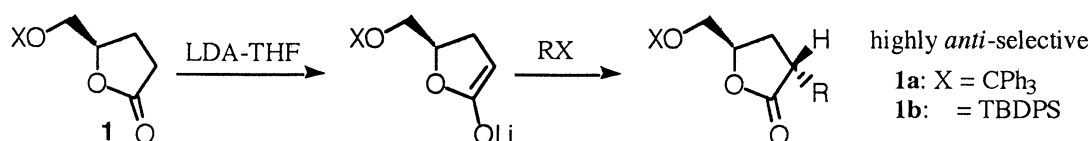
1、研究の目的

不斉合成は医薬品の開発を含めライフサイエンス研究のための重要な手段としてその重要性を増しているが、不斉反応がおこるメカニズムについては安易に立体障害あるいは極性基間の反発によると説明されてきた。しかし、これらだけでは説明のできない不斉反応も多く見られる。キラル γ -ブチロラクタムの不斉反応もそのような反応の一つである。本研究ではキラル γ -ブチロラクタムの不斉アルキル化反応の面選択性をきめる因子の解明を行い、さらに、その因子を制御するという考え方に基づいて新しい不斉反応のデザインおよび開発を目指すこととした。

2、結果と考察

a) キラル γ -ブチロラクタムエノラートの不斉アルキル化反応の立体選択性

γ -アルコキシメチル γ -ブチロラクトン (**1**) はそのエノラートが高いアンチ選択性でアルキル化剤と反応することが知られており、20年以上前からキラル化合物の合成に用いられてきた有用なキラルビルディングブロックである。この反応を制御している因子をアブイニシオ分子軌道計算を用いて調べた所、ラクトン**1**では遷移状態において側鎖置換基がエクアトリアル位をとり、その隣の炭素についたアキシャル位水素原子とのトーショナルストレインのためにアンチ選択性となることが分かった。



ところが、同様なキラル中心を持つ*N*-(*o*-*t*-ブチルフェニル)- γ -メトキシメチル γ -ブチロラクタム (**2**) のエノラートが高いシン選択性でベンジルブロミドと反応することが最近報告された。**2**とMeClとの反応の遷移状態の計算を行った所 (Figure 1)、**2**では窒素原子上の嵩高い置換基との立体反発を避けようとして側鎖置換基はアキシャル位をとり、隣の炭素についたアンチ側アキシャル水素とのトーショナルストレインによりシン選択性となることが分かった。窒素置換基がどの程度の大きさを持てばシン選択性が得られるかを明らかにするために、*N*-*t*-ブチル γ -バレロラクタムから得られるエノラートのコンフォメーション解析を行った所、側鎖メチル基がエクアトリアルをとる配座 (**eq**) とアキシャルをとる配座 (**ax**) とがほぼ同じエネルギーを持つことが分かった (Figure 2)。さらに、**ax** とMeClとの反応の遷移状態を計算した所、アンチ側からの反応とシン側からの反応の遷移状態のエネルギーはほぼ同じであることも分かった。**ax-syn** における側鎖メチル基と求電子剤との立体反発が、**ax-anti** でのトーショナルストレインと相殺された

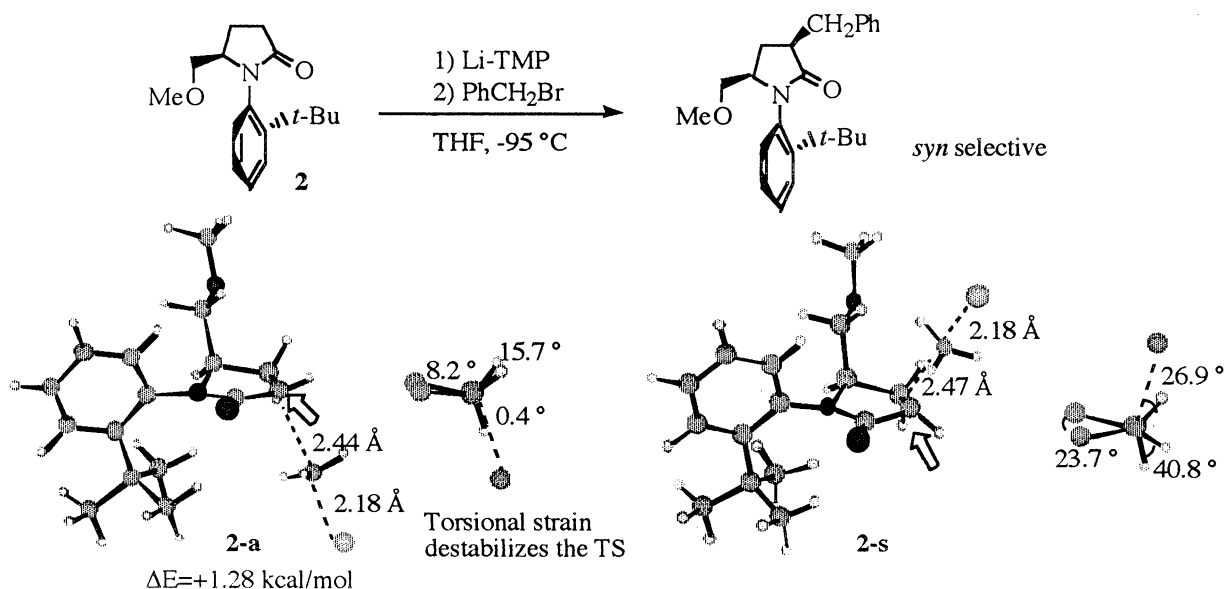


Figure 1. Transition structures for the *anti*- and *syn*-attacks of MeCl on **2** (RHF/6-31+G*).

ためと考えられる。なお、**eq**とMeClとの反応の遷移状態でのエネルギー差から、反応の立体選択性はアンチ体が低い選択性で得られると予想される。この知見をもとに、さらに**2**の反応の遷移状態を調べた所、**2-a**においてはトーショナルストレインだけでなく窒素

Transition Structures for the Reaction of *N*-*tert*-Butyl- γ -valerolactam with MeCl

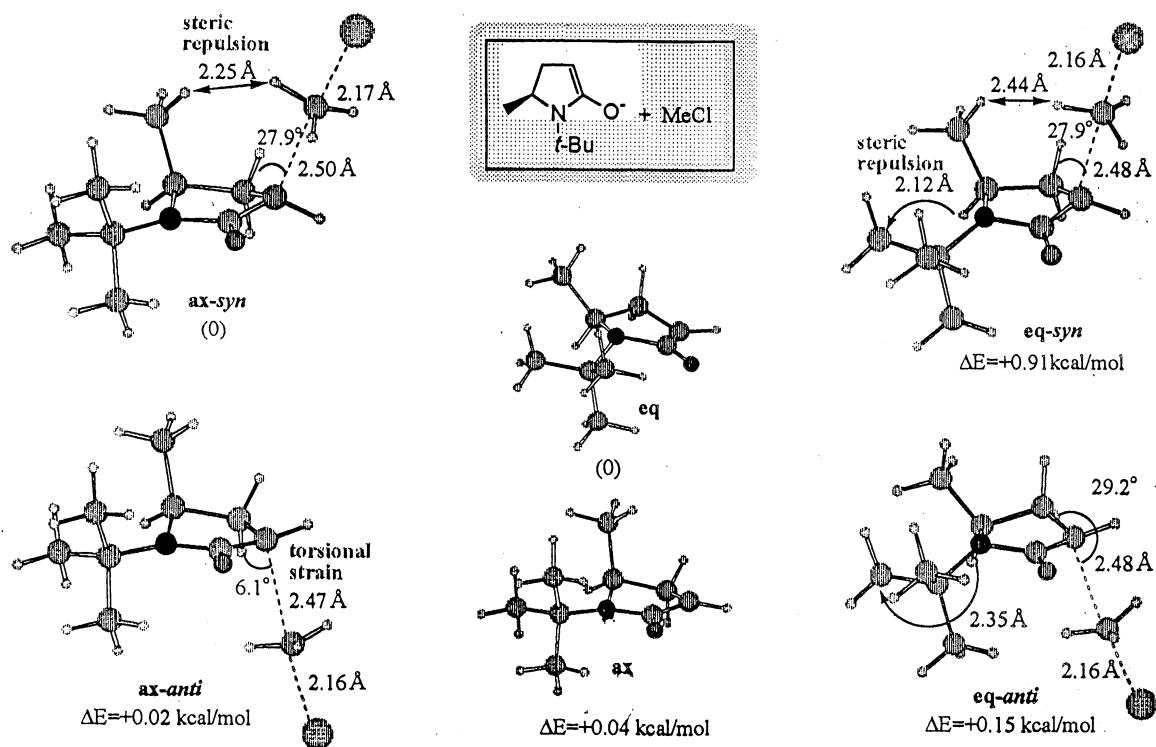


Figure 2

の隣の炭素についている水素原子との立体反発のためにベンゼン環が歪んでいる効果も明らかになった。

b) アレニルブロミドの分子内アミノ化反応によるシス-アジリジン合成の立体選択性と溶媒による立体制御の提言

最近、アレニルブロミドの分子内アミノ化反応によるシス-アジリジンの立体選択的合成が報告された。興味あることに、立体配置の異なるアレニルブロミド**3**、**4**いずれを用いてもシス-アジリジンが選択的に生成する。また、窒素の置換基がスルホンアミドだと高い選択性が得られるが、Boc基を用いるとほとんど選択性はない。汎密度関数法を使い、溶媒効果には連続誘電体モデルを用いて (B3LYP/6-31G*,SCRF (Dipole,DMF)) この反応を解析した所、立体選択性はスルホンアミド酸素とアレン水素との水素結合による遷移状態の安定化により説明できることが分かった (Figure 3)。さらに、Boc基を持つ系についても計算を行った所、Boc基の中のカルボニル基は水素結合により遷移状態を安定化させるのに都合の良い方向を向いていないことが分かった (Figure4)。さらに、IRC計算を行った結果、遷移状態においてはC-Br結合はほぼ切れかかっているのに対しC-N結合は生成しておらず、アレン部分はプラス性を帯びていることが示唆された。これらの結果も遷移状態での水素結合による安定化の重要性を示している。

また、ガス層での計算では脱離基に対しシン側からのアミノ基の攻撃が助長され、**3**の

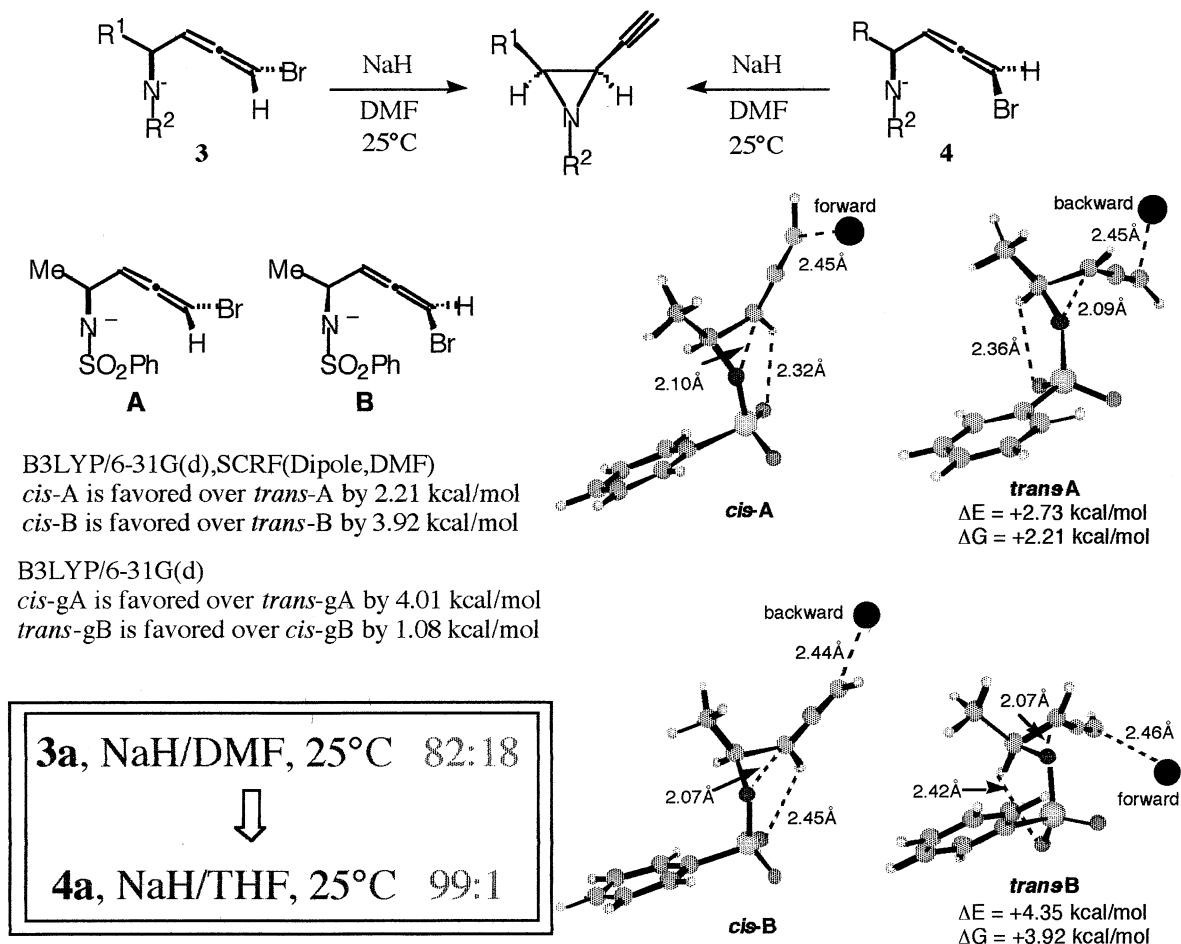
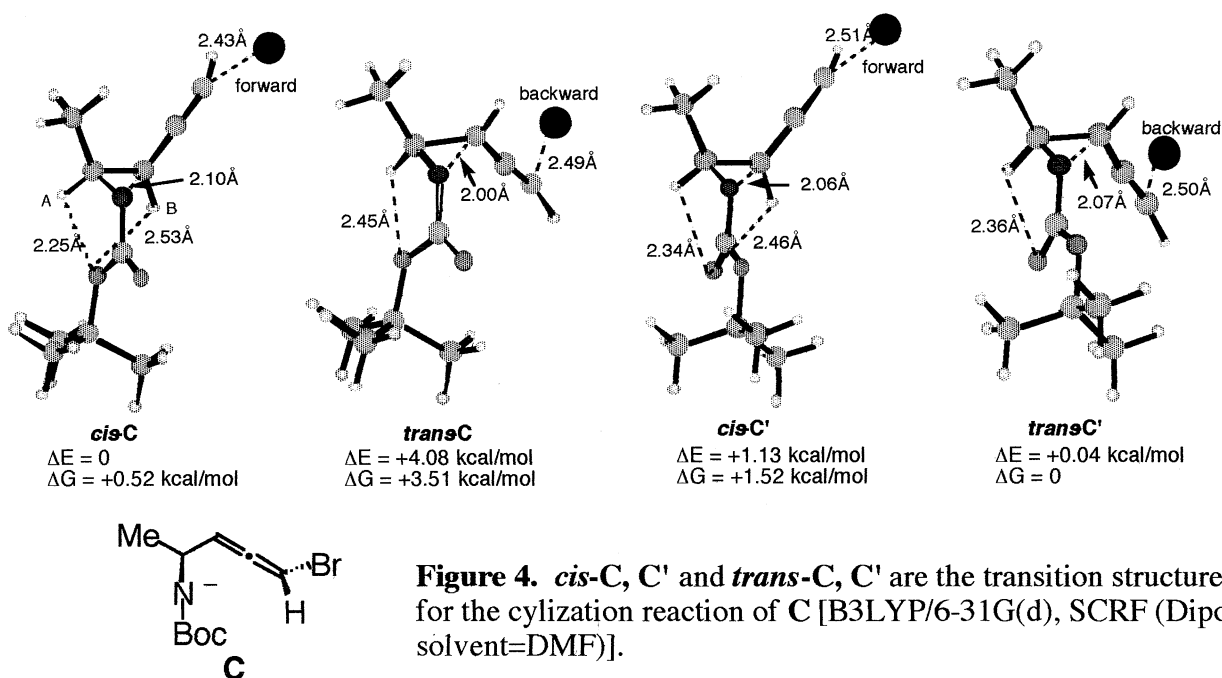


Figure 3



シス選択性が向上することが示唆された（逆に、**4**はトランス体を与える）。実験を報告したグループにDMFより極性の低いTHF中での反応を示唆したところ、シス選択性が大きく改善されたとの報告を受けた（DMF中 8 2 : 1 8であったシス選択性がTHF中では 9 9 : 1 以上となった）。計算結果から反応制御の大幅な改善がもたらされた例である。

発表・出版実績または予定

1. Kaori Ando; Preparation of *Z*- α,β -Unsaturated Amides by Using Horner-Wadsworth-Emmons Reagents, (Diphenylphosphono)acetamides; *Synlett*, **2002**, 1272-1274.
2. 安藤香織；*Z*-選択的Horner-Wadsworth-Emmons試薬の開発；有機合成化学協会誌、2001年59巻5号、418-419（特集号: 今、若手研究者は何を目指しているか）
3. 安藤香織；ホルナー・エモンズ反応の反応機構の解明と立体選択的 α,β -不飽和エステル類合成への応用；薬学研究の進歩、研究成果報告17、15-23(2002年)。
4. Kaori Ando; Computational Investigation on the Reaction Path and the Stereoselectivity of Horner-Wadsworth-Emmons Reaction; XVth International Conference on Phosphorus Chemistry, 2001年7月、仙台
5. Kaori Ando; A Theoretical Study of the Stereoselectivity in γ -Lactam and γ -Lactone Enolate Alkylations; The 18th Post-International Congress of Heterocyclic Chemistry, 2001年8月、仙台
6. Kaori Ando; A Theoretical Study of the Stereoselectivity in the Intramolecular Amination of Bromoallenes which gives *cis*-aziridines; 2nd Frontier of Theoretical Chemistry: Theory and Applications, 2001年12月、岡崎
7. Hiroaki Ohno, Hisao Hamaguchi, Yusuke Takeoka, Tetsuaki Tanaka, Kaori Ando; A Highly *cis*-Selective Synthesis of 2-Ethynylaziridines by Intramolecular Amination of Bromoallenes: Improvement of Stereoselectivity Based on the Computational Investigation; *J. Am. Chem. Soc.* 投稿中

分 en8 施
実 577654
許 1668400

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
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、重藤真介（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(DF/RF)法による計算を行い、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た。また、振動自己相関関数の3次キュムラントを考慮した計算を行い、バンドの非対称性が生じることを示した。本年度は、計算レベルを昨年度の RHF から B3LYP に変更して計算し直し、さらにバンド形の非対称性について周波数領域、時間領域において実験結果と合わせて詳細に検討した。また、これに加えてジフェニルアセチレン誘導体と *p*-ニトロアニリンに関する研究も行った。

これまでジフェニルアセチレン (DPA) において、その最低一重項電子励起状態の構造としてトランス型構造をとる可能性が高いことが示されてきたが、DPA のフェニル環水素を他の基で置換した分子の中でシアノ基(CN-)で置換した分子については、その最低一重項電子励起状態がDPAとは異なる可能性が示されている。今回、これらDPA置換体について昨年度DPAにて行ったのと同様の構造最適化、および各構造についてのエネルギー計算を行い、DPAでの結果と比較した。

p-ニトロアニリンはアセトニトリル中で、溶媒分子とある会合構造をとっているという報告がなされている。その報告では紫外・可視分光やラマン散乱などの実験結果から *p*-ニトロアニリンとアセトニトリルの会合の存在を示しているが、その幾何的な構造についてはよくわかっていない。そこで、*ab initio* 計算により、*p*-ニトロアニリンとアセトニトリルの会合構造について具体的な知見を得ようと試みた。

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では、瞬時振動数の2次相関関数のみがバンド形を決定するが、そのバンドは常に対称な形になり非対称性が再現できない。本研究では、アセトン C=O 伸縮振動バンド形について、瞬時振動数の2次、3次相関関数を計算し、バンドの非対称性を含めた計算を行った。瞬時振動数は、これまでと同様 MD 計算によるトラジェクトリと MO 計算の結果から DF/RF 法を用いて計算した。

【ジフェニルアセチレン誘導体の電子励起状態のエネルギーと構造】

ジフェニルアセチレン誘導体に関する計算は 4-(Phenylethynyl)benzotrile と 4-(Phenylethynyl)chlorobenzene、および通常 DPA について行い、フェニル-三重結合の結合角を 110~180° に変化させた各構造についての構造最適化構造でのエネルギーを算出した。各 DPA 誘導体はトランス型平面構造に固定し、計算レベルは CIS/6-31G(d)、計算プログラムは Gaussian98 を使用した。

【*p*-ニトロアニリン・アセトニトリルクラスターの計算】

p-ニトロアニリンとアセトニトリルの単独分子の構造最適化および振動数計算を行った。計算レベルは HF/6-31+G**である。次に、*p*-ニトロアニリンの近傍の可能性の高そうな位置にアセトニトリル分子を配置したものの構造最適化および振動数計算を行った。

3.研究成果

【アセトンの溶液中での振動位相緩和】

計算レベルを RHF/6-31+G(d)から B3LYP/6-31+G(d)に変更したことによるピークシフト、バンド幅の変化は見られなかった。真空での振動数が実験結果と一致するようにスケールすることにより計算レ

ベルに依存しない結果が得られたと考えられる。アセトン C=O str.のアセトニトリル溶液でのバンド形の計算値、実験値を図 1 に示す。図中の、Residual はバンドの計算、実験値からその Lorentz 関数によるフィットを差し引いた残余を意味する。Residual バンド形のシミュレーション、実験結果はよく一致した。いずれのバンド形も、バンドピークに対して高波数側で正、低波数側で負の値を取るシャープな微分形と、高波数側で負、低波数側で正の値を取るゆるやかな微分形の 2 つの成分の和で表される。2 つの成分はそれぞれクーロン相互作用、Lennard=Jones(LJ)相互作用の非 Gauss 性に由来する。バンド形の計算、実験値を逆 Fourier 変換して得られた時間領域での両バンド形を図 2 に示す。これらをモデル関数でフィッティングすることにより 2 つの振動位相緩和に対応する時定数を得た。計算値(Coulomb:0.4 ps, LJ:0.1 ps)と実験値(Coulomb:0.5 ps, LJ:<0.1 ps)はよく一致した。このように、赤外吸収バンド形の精密測定とバンドの非対称性を考慮したシミュレーションから、Coulomb、LJ 相互作用による 2 つの振動位相緩和過程を分離して解析できることを初めて明らかにした。

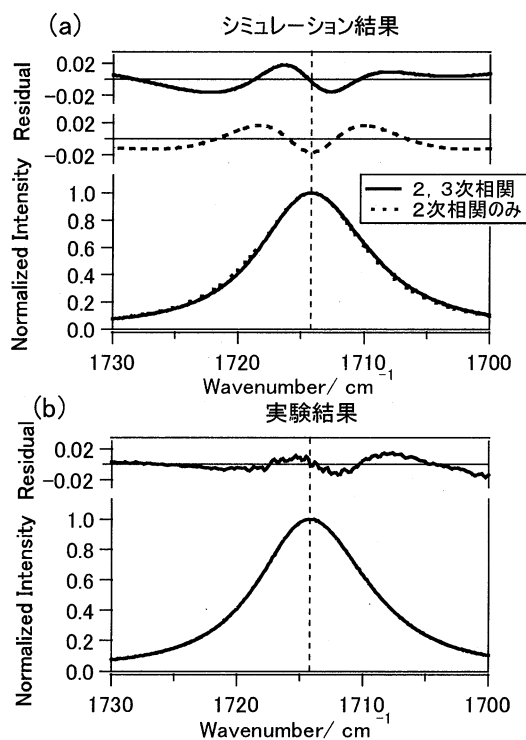


図 1 バンド形の非対称性についての計算、実験値の比較

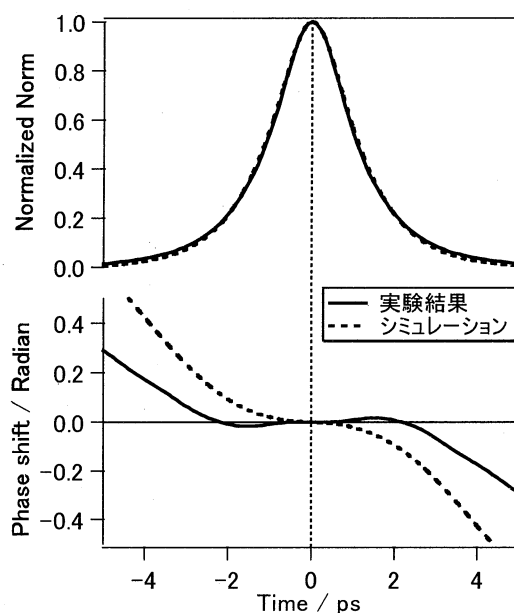


図 2 時間領域での計算、実験値の比較

【ジフェニルアセチレン誘導体の電子励起状態のエネルギーと構造】

DPA 誘導体に関する計算の結果、3 種類の置換種について得られた各電子励起状態のポテンシャルのグラフ形に大きな違いは見られず、いずれもトランス型構造で最低一重項電子励起状態が最も安定となった。過渡吸収スペクトルの測定結果によれば DPA とは異なりシアノ置換体では構造変化が起きない可能性が高く、今後の検討が必要である。

【*p*-ニトロアニリン・アセトニトリルクラスターの計算】

p-ニトロアニリン 1 分子とアセトニトリル 1 分子のクラスターについては、アセトニトリルがアミノ基側についている構造とニトロ基側についている 2 つの安定構造を得ることができた。また、*p*-ニトロアニリン 1 分子とアセトニトリル 2 分子のクラスターについては 1 つの安定構造を得ることができた。

4.発表・出版実績

林友将, 濱口宏夫 分子構造総合討論会, 札幌, 2001年9月

重藤真介, 平松弘嗣, 濱口宏夫 分子構造総合討論会, 札幌, 2001年9月

分 eo8 施
実 1161279
許 1162800

酵素系における化学反応に関する量子化学的研究

Quantum Chemical Study on Chemical Reactions in Enzymatic Systems

○ 吉澤一成 (九大有機研)、塩田淑仁 (九大有機研)、康松潤 (京大院工)、立花正満 (九大有機研)、湯村尚史 (九大有機研)、蒲池高志 (九大有機研)、近藤正一 (九大有機研)

1. 研究目的・内容

シトクロムP450は細菌から動植物まで広く分布するモノオキシゲナーゼの一種であり、多種多様な基質をヒドロキシル化する^{1,2)}。その構造と反応については生物無機化学の分野で最もよく研究されている。P450の活性種としてcompound Iと呼ばれる中間体(鉄4価オキソポルフィリン π カチオンラジカル)が活性種であると考えられている。その反応過程で基質アルカンの強固なC-H結合への酸素原子の挿入が起こる。速度論的同位体効果および立体化学の反転の観測に基づきGrovesは酸素リバウンド機構と呼ばれる一種のラジカル機構を提案し³⁾、今日まで広く受け入れられている。これに対して、Newcombらは図1に示すようなラジカルクロックプローブと呼ばれる高ひずみ構造を有する基質を用いて、P450によるヒドロキシル化過程の速度論的研究を行い、その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た⁴⁾。このような短寿命の反応種は中間体とは言えないとして、彼らはラジカル機構への疑問を投げかけている。

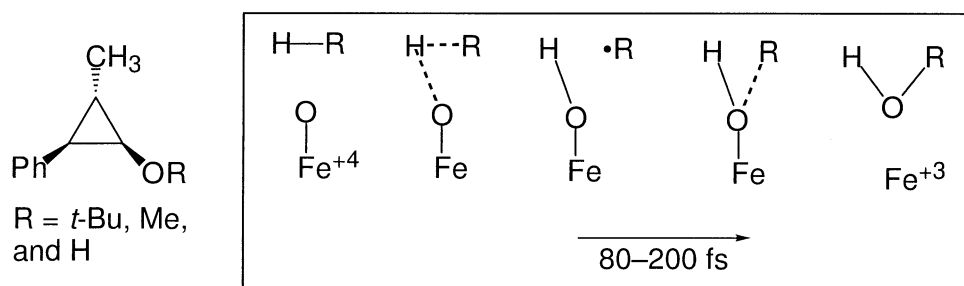


図1. ラジカルクロックプローブによるラジカル寿命の測定

2. シトクロムP450によるヒドロキシル化反応

最近、DFT計算からP450によるヒドロキシル化の反応機構が調べられている^{5,6)}。またP450によるC-H結合の開裂過程における速度論的同位体効果の解析も行われている⁷⁾。シトクロムP450によるアルカンの水酸化の主として動力的側面を解析するため、DFT計算および古典トラジェクトリ計算を行った。DFT計算はGaussian 98プログラムを、古典トラジェクトリ計算は自作のプログラムを用いて行った。P450のcompound Iモデルによるエタンのヒドロキシル化のエネルギーダイヤグラムを図2に示す⁶⁾。2重項と4重項のポ

テンシャルエネルギーは全過程でほぼ等しいエネルギーを持っている。反応の第一段階は水素引き抜きで、C, H, Oが直線的に配置した遷移状態 (TS1) である。生成したエチルラジカルは活性中心に束縛されており、フリーラジカルのイメージとは遠い存在である。反応の第二段階では基質のラジカル中心とヒドロキソ酸素原子との結合が起こる (リバウンド過程)。ラジカルの結合過程であるこの反応は容易に起こりそうに思われるが、Fe-O結合廻りの回転が起こることによって初めてC-O結合の生成が可能になる。この過程で遷移状態 (TS2) が生じ、反応が進行するためには活性化エネルギーが必要となる。

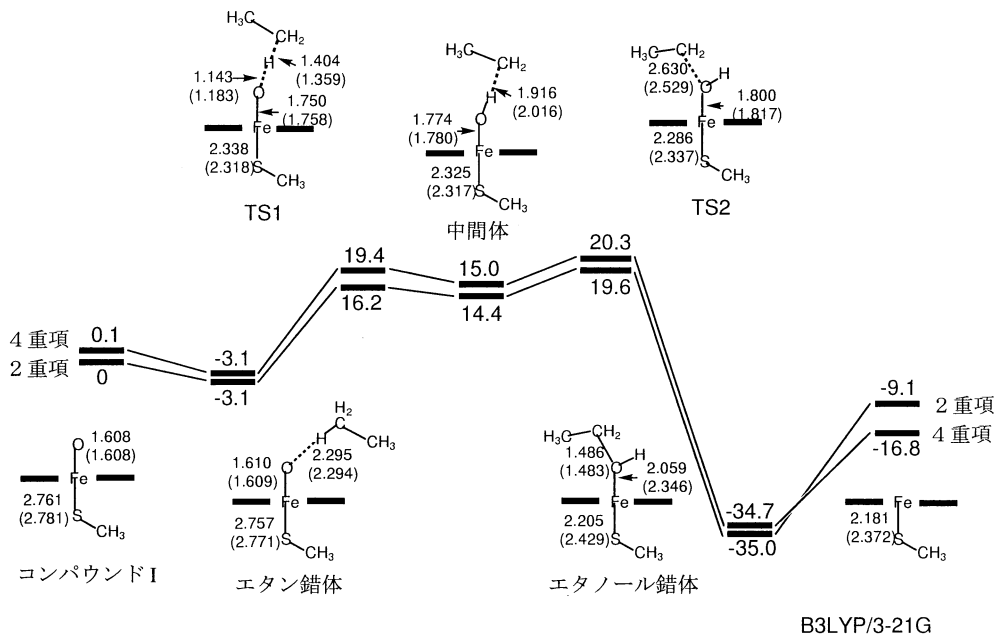


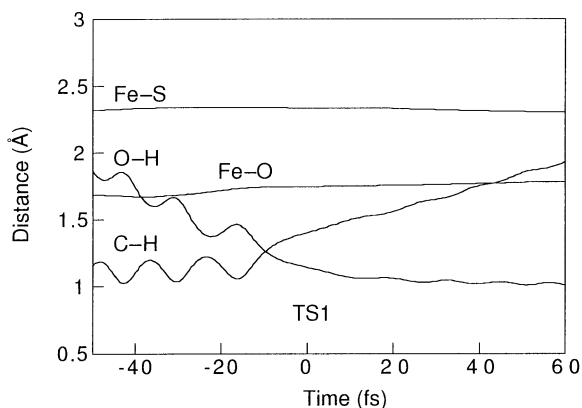
図2. シトクロムP450 によるエタンのヒドロキシル化のエネルギーダイアグラム (単位は kcal/mol)

2重項 (4重項) 状態の結合長をÅ単位で示す。

3. ヒドロキシル化反応の古典トラジェクトリ計算

古典トラジェクトリ計算で、我々は遷移状態のもつ虚数の振動モード (反応座標) に沿って微量の運動エネルギー (0.1kcal/mol) を反応系に与え、その後の反応軌跡を追跡した。図3は反応過程における構造変化を示す。水素引き抜き過程においては、開裂するC-H結合と生成するO-H結合に顕著な変化がある。またリバウンド過程では、C-O結合の長さが大きく変化し、最終段階でFe-O結合が僅かに伸びる。それ以外の構造は殆ど変化していない点は化学反応の局所性という観点から興味深い。この反応過程では軸配位子であるチオレートが大きな役割を果たしていると言われていたが、Fe-S結合の長さが殆ど変化していないことは多少意外な結果であった。素反応過程のトラジェクトリ計算から、中間体からエタノール錯体へ至るリバウンド過程には200fs程度の時間を要することが分かった。この結果はNewcombらの行ったラジカルクロック実験の結果³⁾とたいへんによく一致している。これが単なる偶然かそうでないかは今後の展開を待つ必要がある。我々は計算時間の制限から1本のトラジェクトリ計算を行っただけであるが、今後はさまざまな初期条件からトラジェクトリ計算を実行し、統計的に反応速度定数等の物理量を得る必要がある。

水素引き抜き過程



リバウンド過程

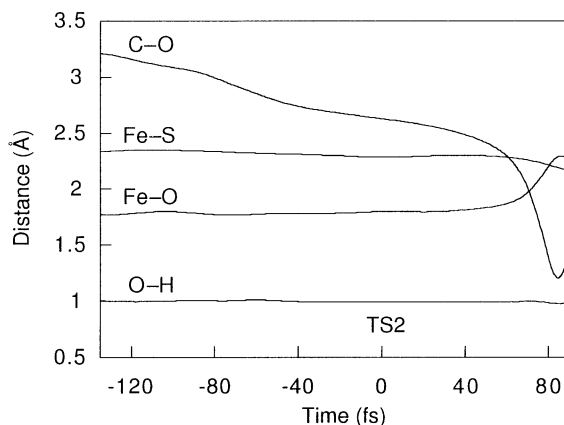


図3. 水素引き抜き過程およびリバウンド過程における構造変化

このヒドロキシル化で約16kcal/molのエネルギーが放出されるが、まず初めにこのエネルギーは新たに生成したC-O結合の振動へと取り込まれる。その様子が図3(右)の最終段階に見られる。その後このエネルギーはどのように反応中心から周辺アミノ酸残基へ散逸するのだろうか？ここではエネルギーがポルフィリン環を介して周囲に渡されるのではないかと考えた。そこで、反応系が獲得したエネルギーがポルフィリンのどの振動モードに分配されるのかを調べた。その結果、一般に ν_3 , ν_4 モードと呼称されるマーカーバンドが大きく振動励起されることが分かった。これらのモードでは、Fe-N伸縮運動が顕著である。その結果、エネルギーはこれらのモードを通じて反応中心からポルフィリン環へ、さらには周辺アミノ酸残基へと散逸していくのではないかと想像される。

- 1) P. R. Ortiz de Montellano, Ed., "Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry, 2nd ed," Plenum, New York, 1995.
- 2) M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chem. Rev.*, **96**, 2841 (1996).
- 3) J. T. Groves, *J. Chem. Educ.* **62**, 928 (1985).
- 4) M. Newcomb, M.-H. Le Tadic-Biadatte, D. L. Chestney, E. S. Roberts, P. F. Hollenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12085 (1995); M. Newcomb, R. Shen, S.-Y. Choi, P. H. Toy, P. F. Hollenberg, A. D. N. Vaz, M. J. Coon, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2677 (2000).
- 5) F. Ogliaro, N. Harris, S. Cohen, M. Filatov, S. P. de Visser, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8977 (2000).
- 6) K. Yoshizawa, T. Kamachi, Y. Shiota, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9806 (2001).
- 7) 「シトクロムP450による水素引き抜き反応における同位体効果 量子化学計算からのアプローチ」, 吉澤一成, *化学*, **56**, 62-63 (2001); K. Yoshizawa, Y. Kagawa, Y. Shiota, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 12365 (2000).

4. 発表出版実績

- (1) "Regioselectivity in 2-Methylbutane Hydroxylation Mediated by FeO⁺ and FeO₂⁺", T. Yumura and K. Yoshizawa, *Organometallics*, **20**, 1397-1407 (2001).
- (2) "A Theoretical Study of Alcohol Oxidation by Ferrate", T. Ohta, T. Kamachi, Y. Shiota, and K. Yoshizawa, *Journal of Organic Chemistry*, **66**, 4122-4131 (2001).
- (3) "Vibronic Interaction in a Copper Oxide Cluster", T. Kato, M. Kondo, M. Tachibana, T.

- Yamabe, and K. Yoshizawa, *Chemical Physics*, **271**, 32-40 (2001)
- (4) "Reaction Pathways for the He, Li, and Li⁺ Penetrations of the Benzene Ring", T. Yumura, Y. Shiota, and K. Yoshizawa, *JCPE Journal*, **13**, 169-176 (2001).
- (5) "Electronic Structures of Gold Nanotubes", A. Hasegawa, K. Yoshizawa, and K. Hirao, *Chemical Physics Letters*, **345**, 367-371 (2001).
- (6) "Configurational Inversion of the Tetrahedral Molecules CH₄, SiH₄, and GeH₄", K. Yoshizawa and A. Suzuki, *Chemical Physics*, **271**, 41-54 (2001).
- (7) "A Theoretical Study of the Dynamic Behavior of Alkane Hydroxylation by a Compound I Model of Cytochrome P450", K. Yoshizawa, T. Kamachi, and Y. Shiota, *Journal of the American Chemical Society*, **123**, 9806-9816 (2001).
- (8) "Total Overlap Population Analysis for Cyclic Capacity of Metal-Substituted Spinel Lithium Manganate LiMn₂O₄ for Positive Electrode Material of Lithium Ion Rechargeable Battery", A. Hasegawa, K. Yoshizawa, and T. Yamabe, *Journal of the Electrochemical Society*, **148**, A701-A705 (2001).
- (9) "Theoretical Study on the Structure and Stability of Clusters of Tropylium Ion Solvated by Methanol Molecules", A. Suzuki, T. Kinoshita, K. Takeuchi, A. Wakisaka, and K. Yoshizawa, *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, **574**, 117-125 (2001).
- (10) "A Cluster Model Study of the Electron-Phonon Interaction in Magnesium Diborate", K. Yoshizawa and M. Kondo, *Journal of Chemical Physics*, **115**, 7344-7347 (2001).
- (11) "Methane Inversion on Transition Metal Ions: A Possible Mechanism for Stereochemical Scrambling in Metal-Catalyzed Alkane Hydroxylations", K. Yoshizawa, *Journal of Organometallic Chemistry* (A special issue dedicated to the 50th anniversary of Prof. M. J. S. Dewar's landmark paper on metal-olefin bonding), **635**, 100-109 (2001).
- (12) "Inverse Isotope Effects in the Superconductivity in Acenes: A Theoretical Study", T. Kato, K. Yoshizawa, and T. Yamabe, *Chemical Physics Letters*, **345**, 125-131 (2001).
- (13) "Energetic Feasibility of the Hydrogen Abstraction and Recombination in Coenzyme B₁₂-Dependent Diol Dehydratase Reaction", T. Toraya, M. Eda, T. Kamachi, and K. Yoshizawa, *Journal of Biochemistry*, **130**, 865-872 (2001).
- (14) "Role of Molecular Distortions in the Spin-Orbit Coupling between the Singlet and Triplet States of the 4π Electron Systems C₄H₄, C₅H₅⁺, and C₃H₃⁻", Y. Shiota, M. Kondo, and K. Yoshizawa, *Journal of Chemical Physics*, **115**, 9243-9254 (2001).
- (15) 「シトクロームP450による水素引抜き反応における同位体効果—量子化学計算からのアプローチ—」吉澤一成, *化学*, **56**, 62-63 (2001).
- (16) 「シトクロームP450の反応機構の解明に向けて—量子化学計算からのアプローチ—」吉澤一成, *化学と工業*, **54**, 680 (2001).
- (17) 「有機量子化学」共同執筆, 朝倉書店 (2001).

国際学会招待講演

- (1) "A Theoretical Study of the Dynamic Behavior of Alkane Hydroxylation by Iron-Oxo Species", The 9th Kyushu International Symposium on Physical Organic Chemistry (KISPOC9), 2001年11月, 福岡.
- (2) "A theoretical study of the dynamical aspects of alkane hydroxylation by compound I of cytochrome p450", Conference on Highly Organized Catalytic Systems, 2002年6月, モスクワ, ロシア.
- (3) "Reaction Dynamics of Alkane Hydroxylation by Compound I of Cytochrome P450", The Second Conference of Quantum Bioinorganic Chemistry (スウェーデン王立科学アカデミー、ノーベル化学委員会主催), 2002年7月, ルンド, スウェーデン.

分 ep1 施
実 1419964
許 1432400

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、馬場健、市川尚志、河村芳海、袖山慶太郎、河東田道夫、千葉真人、星野稔、山内佑介（早大理工）

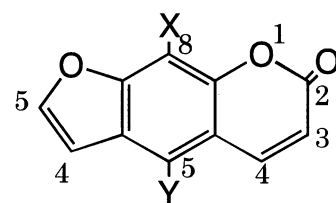
1. 研究目的

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、メカニズムとダイナミクスの解明を目指した。以下にこの目的に従って行った研究のうち、(1)ソラレン化合物の DNA 光付加反応に対する DFT 計算、(2)アンモニアクラスターイオンの衝突反応に対する MD シミュレーション、(3)分子内プロトン・トンネリングに対する *ab initio* NO+MO 計算、について報告する。

2. ソラレン化合物の DNA 光付加反応に対する DFT 計算

乾癬などの皮膚病に対する PUVA 療法とは、ソラレン化合物(Fig. 1)が DNA と光付加反応を起こし、DNA の異常増殖を抑制する働きを利用している光治療法である。その反応スキームとして Fig. 2 の 2 段階付加反応が提案されている。Fig. 2 で、モノ付加体 **2a**, **2b** は治療効果があるのに対し、ジ付加体 **3** は副作用の原因と考えられている。8-MOP は PUVA 療法に最もよく用いられる化合物の一つである。このような背景から多くの実験的研究がなされており、励起状態におけるソラレン化合物の興味深い挙動が報告されているが、光治療との関連はほとんど明らかにされていない。本研究では、ソラレンが DNA に光付加反応する過程について量子化学的手法を用いて検討した。

DNA のチミン残基とソラレンの反応は、[2+2]付加環化であり熱的には禁制である。Fig. 3 に示すように、一重項基底(S_0)状態では大きな反応障壁が得られたのに対し、一重項励起(S_1)状態では障壁がなく、avoided crossing が確認された。 $S_0 \rightarrow S_1$ の励起エネルギーはソラレンの単体、フランモノ付加体、ピロンモノ付加体の順でブルーシフトした。特に、ピロンモノ付加体は光治療に用いられる UV-A 光(320 ~ 400nm)では励起さ



psoralen : X=H, Y=H
5-MOP : X=H, Y=OCH₃
8-MOP : X=OCH₃, Y=H

Fig. 1. Psoralen compounds.

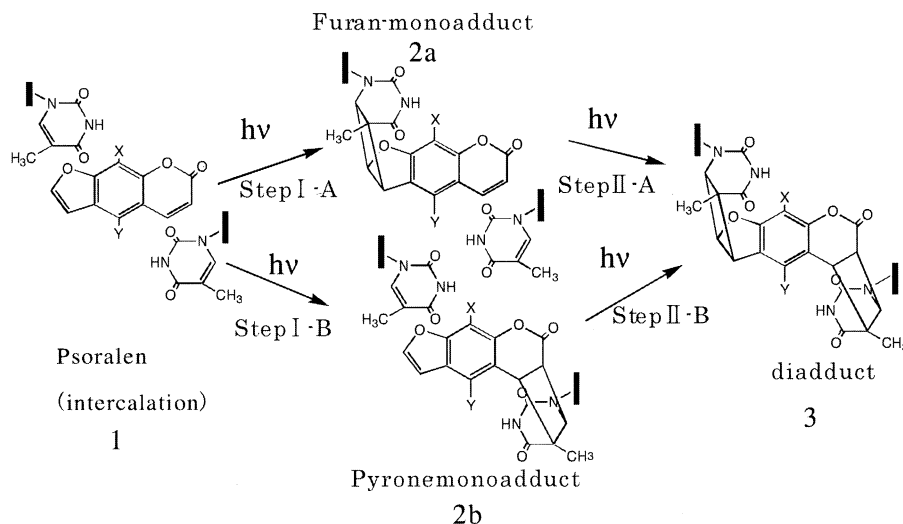


Fig. 2. Photoaddition reaction scheme of psoralen to DNA.

れないため、Step II -B は進行せず、**2b** を経由してジ付加体が生成されることはないことが理論的に示された。三重項(T_1)状態では S_0 状態の安定構造に似た閉環構造と、 O_1 - C_2 結合が開裂した開環構造 (Fig. 4) が得られ、ソラレンや 5-MOP では閉環構造が、8-MOP では開環構造がより安定であった。8-MOP での開環構造の安定化は Fig. 4 に見られるような 3 中心結合によるものである。 T_1 状態で、開環構造をとる場合には付加反応の起こる 3,4 位にスピンの多く存在するのに対し、開環構造をとると結合交替が起こり 3,4 位にスピンのほとんど存在しない。このため Step II -A の付加反応は進行しない。以上の結果より、 T_1 状態における特異な開環構造は 8-MOP の実験における特異性や皮膚病治療における優位性と密接な関係があると予想される。

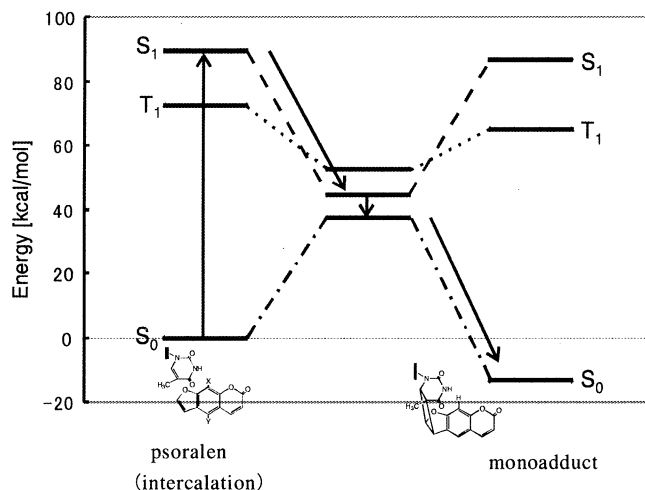


Fig. 3. Energy diagram of photoaddition reaction of psoralen and thymine residue.

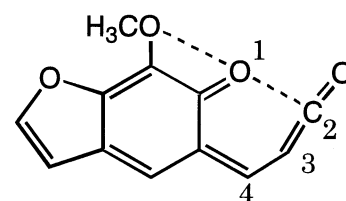


Fig. 4. Open-ring structure of 8-MOP in the T_1 state.

3. アンモニアクラスターイオンの衝突反応に対する MD シミュレーション

分子衝突は化学反応の重要な初期過程であり、古くから多くの研究がなされてきた。理研の岡田らは、サイズ選別したアンモニアクラスターイオンと重水素化したアンモニアモノマーの衝突実験を行うことにより化学反応性を検討した。その結果、モノマーが取り込まれる過程 (Fusion) とモノマーが取り込まれずクラスターが分解する過程 (Evaporation) が観測され、各反応断面積 (σ_F, σ_E) の衝突エネルギー (E_C) およびクラスターサイズ (n) 依存性が報告された。我々はこれまでに、この衝突反応過程を理論的に解析する目的で、有効ポテンシャルによる取り扱いや MD シミュレーションによる取り扱いを行ってきた。これらの研究から衝突断面積 (σ_C) に関する知見はかなり得られたが、衝突後の反応性については言及できなかった。本研究では、衝突過程の MD シミュレーションを行い、その結果から分子衝突と化学反応性の関連を検討した。

モノマーの初期座標を xy 平面上の格子点 ($\Delta x = \Delta y = 1 \text{ \AA}$) に配置し、 z 軸上 ($z = 10 \text{ \AA}$) に配置したクラスターに衝突エネルギー $E_C = 0.1, 1.0 \text{ eV}$ を与えて、MD シミュレーションを行った。分子間に働く力は時間ステップ毎に、MO 計算 (PM3 法) により求めた。クラスターの重心系から見ると、モノマーのトラジェクトリーは Fig. 5 のように示される。トラジェクトリー 1 は衝突過程に対応するが、トラジェクトリー 2 は非衝突過程に対応する。すべてのトラジェクトリーに対して衝突の可否は、

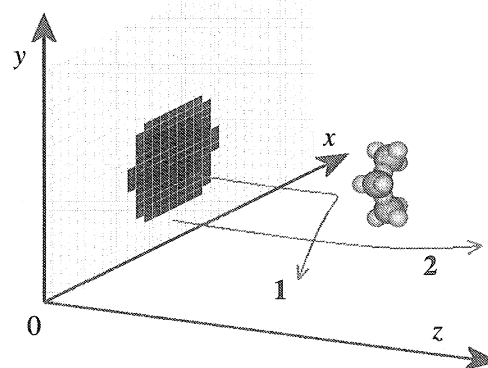


Fig. 5. Collisional and no-collisional trajectories.

クラスター内の原子とモノマー内の原子が Van der Waals 半径より近づくか否かで判断した。次に衝突過程のうち吸着、分解、反応なしを区別するために 1 次元分子間ポテンシャルカーブを用いて考察した。クラスターにモノマーが吸着するためにはモノマーの N 原子とクラスターの H 原子の間に働く引力ポテンシャルを感じる必要がある。そこでこの N-H 距離が極小点より近づく場合、吸着過程と判断した。一方、モノマーの衝突によりクラスターが分解するためには、モノマーの D 原子とクラスターの H 原子間に働く斥力ポテンシャルに対してクラスターの解離エネルギー以上のポテンシャルを与える距離まで近づく必要がある。この D-H 距離で分解過程を判断した。このような判断基準によりすべてのトラジェクトリーを分割した結果が Fig. 6 である。この結果から σ_F, σ_E を見積ったものが Table I であり、 n および E_C 依存性も実験値をまずまず再現している。 σ_F や σ_E はこれまでの理論的研究では見積ることのできなかつた量である。また、実験的に観測することのできない σ_F/σ_C , σ_E/σ_C といった反応確率なども Fig. 6 の結果から見積もることができた。

Table I. Calculated and experimental cross sections for fusion and evaporation processes.

| E_C (eV) | Cluster size n | Fusion | | Evaporation | |
|---------------|---------------------|--------|--------|-------------|--------|
| | | Calc. | Exptl. | Calc. | Exptl. |
| 0.1 | 3 | 56.6 | 80.3 | 8.6 | 1.4 |
| | 4 | 44.9 | 57.0 | 11.3 | 10.3 |
| | 5 | 45.1 | 53.4 | 19.9 | 11.2 |
| | 6 | 43.5 | 72.2 | 25.2 | 40.2 |
| 1.0 | 3 | 13.7 | 14.1 | 30.1 | 38.5 |
| | 4 | 17.4 | 13.1 | 57.3 | 38.4 |
| | 5 | 13.5 | 13.8 | 65.2 | 53.2 |
| | 6 | 17.6 | 33.8 | 91.3 | 98.7 |

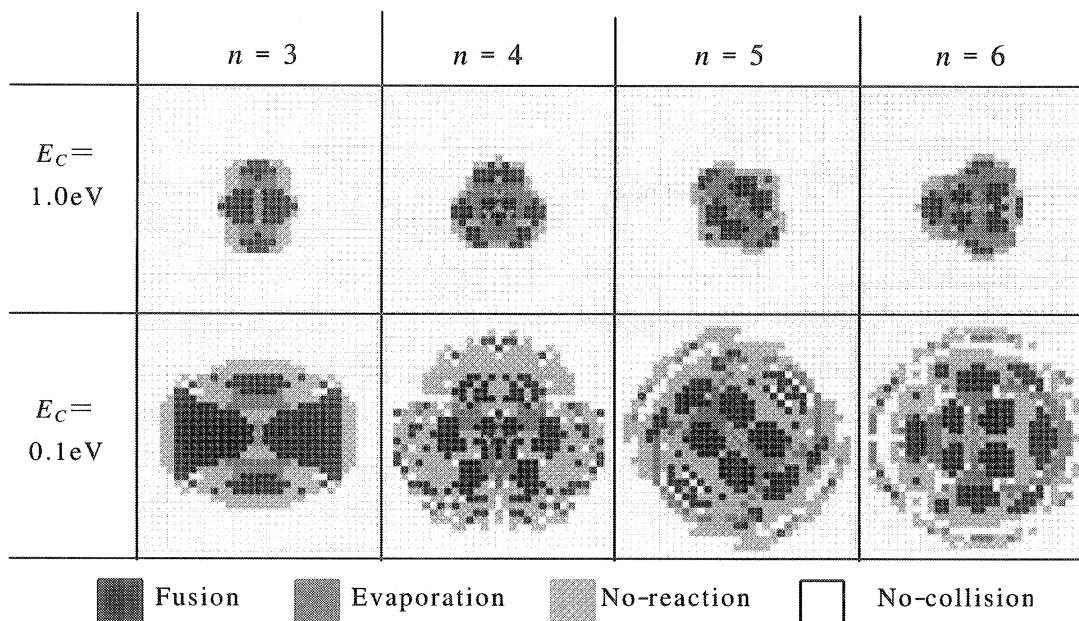


Fig. 6. Reaction cross section.

4. 分子内プロトン・トンネリングに対する *ab initio* NO+MO 計算

プロトン・トンネリングは化学や生物学において非常に重要な素過程であり、多くの実験的研究がなされてきた。マロンアルデヒド (MA) やトロポロン (TRN) などの分子 (Fig. 7) に対しては、プロトン・トンネリング分裂幅が測定されている。理論的にも、この現象は原子核の量子効果が関係するため、いくつかの理論モデルが提案されてきた。我々の研究室では、これまでに電子と原子核両方の波動関数を同時に求めることがで

きる理論、*ab initio* NO+MO 法を提案してきた。本研究では、この方法を分子内プロトン・トンネリングに適用し、解析を試みた。Table II に *ab initio* NO+MO 法により求めた MA, TRN のトンネリング分裂幅を示す。D(重水素)、T(3重水素)と重くなることにより核の量子効果が減少し、結果として分裂幅が小さくなっている。NO+MO 法では、さらに H, D, T という順に波動関数が収縮している様子がとらえられた。また、MA に比べ TRN の分裂幅は小さく計算された。この傾向は実験とも一致している。MA と TRN のプロトン密度分布(Fig. 8)を比べると、MA が直線的に移動するのに対して TRN では歪みが見られた。この違いにより、分裂幅の差が生じたものと思われる。このように、*ab initio* NO+MO 法で得られる原子核の波動関数は、プロトン・トンネリング現象を理解する上で重要であることが示された。

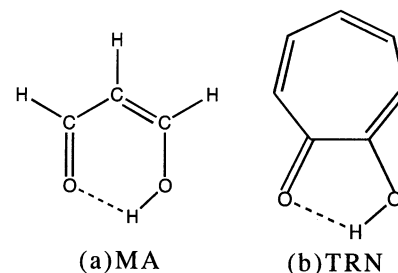


Fig. 7. Intramolecular O-H...O hydrogen bond in MA (a) and TRN (b).

Table II. Tunneling splitting energies (cm⁻¹)

| | MA-OH | MA-OD | MA-OT | TRN-OH |
|---------------------|-------|-------|-------|--------|
| ΔE (Calc.) | 49 | 3 | 0.06 | 4 |
| ΔE (Exptl.) | 21 | 3 | - | 1 |

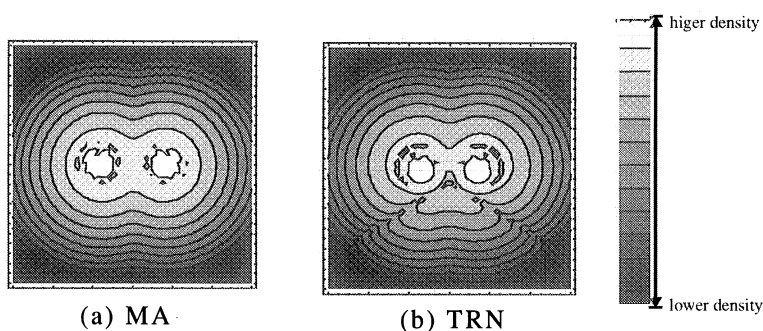


Fig. 8. Contour maps of nuclear density for MA (a) and TRN (b) proton.

5. 出版実績

- (1) “ π^* - σ^* Hyperconjugation mechanism on the rotational barrier of the methyl group (III): Methyl-azabenzene in the ground, excited, and anionic states” Y. Kawamura, T. Nagasawa, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **114** (19), 8357-8363 (2001).
- (2) “Molecular orbital study on the reaction mechanisms of electroless deposition processes” T. Homma, I. Komatsu, A. Tamaki, H. Nakai, T. Osaka, *Electrochimica Acta*, **47**(1,2), 47-53 (2001).
- (3) “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.*, **345** (1,2), 118-124 (2001).
- (4) “Simultaneous determination of nuclear and electronic wave functions without Born-Oppenheimer approximation: *Ab initio* NO+MO/HF theory” H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **86**(6), 511-517 (2002).
- (5) “ π - σ^* Hyperconjugation mechanism on methyl rotation in cationic state of substituted toluenes” M. Kawai, H. Nakai, *Chem. Phys.*, **273**(2,3), 191-196 (2001).
- (6) “The Stability of Ammonia Cluster Ions and Its Relation to Nucleation Rate” Y. Okada, H. Nakai, T. Ichikawa, T. Orii, K. Takeuchi, *J. Aerosol Res. Jpn.*, **17**(1), 30-38 (2002).
- (7) “*Ab initio* MD simulation of collision reaction between ammonia cluster ion and ammonia monomer” H. Nakai, Y. Yamauchi, A. Matsuda, Y. Okada, K. Takeuchi, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, in press (2002).

分 ep5 施
実 509756
許 508800

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そのアミノ酸配列から予測しようという試みは多くの研究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、タンパク質の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(E_{chain})とアミノ酸間に働く弱い相互作用(E_{inter})に分割して考えることができる。AMBERなどの従来の力場は、経験的パラメータに依存した力場であること、構造シミュレーションを溶媒中で実行しようとする膨大な計算時間が必要となることが問題であった。本研究で開発している力場では、経験的なパラメータを用いずに基本的な物理法則のみによって力場を構成し、さらに溶媒効果を予め単一アミノ酸のポテンシャル中に組込んでおくことによって、従来の力場の問題点を解決している。このような力場の開発を進めることによって、タンパク質立体構造を高速かつ正確に予測することができるようになり、ひいては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

単一アミノ酸のポテンシャルマップの作成は、o2kのGaussian98プログラムを用い、非経験的分子軌道法によって行った。まず、各アミノ酸について、phi, psi二面体角をそれぞれ15°ずつ変化させながら構造最適化を真空中（最終的にはHF/6-31G*レベル）で行った。次に、分極連続体モデルを用いたSCRF計算（等密度PCM法）により、溶媒中におけるエネルギー計算を、得られた576個の最適化構造について実行した。溶媒としては、水（タンパク質の変性状態や球状タンパク質の表面に存在するアミノ酸に対応）、エーテル（膜タンパク質や球状タンパク質の内部に存在するアミノ酸に対応）について検討し、それぞれの溶媒中におけるポテンシャルマップを作成した。本年度の計算終了時点で、アミノ酸としては、Gly, D-Ala, L-Ala, Pro, Aib, Tleの6つのアミノ酸についてほぼ全ての計算が終了した。

タンパク質中におけるアミノ酸間相互作用の解析では、PDBの統計解析からその存在が明らかになったS---O相互作用について、相互作用ポテンシャルを計算した。モデル系としてN-メチルアセトアミドとジメチルスルフィドの分子間錯体を用いて、電子相関を考慮したMP2レベルの計算（MP2/6-31G*）を行った。さらに、共存する水素結合の影響についても検討した。

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、Alaについて得られたポテンシャルマップを図1に示した。真空中と水中のマップを比較するとポテンシャル表面の形状が大きく異なっていることがわかる。このことは、Alaの構造特性が溶媒効果の影響を大きく受けることを示している。興味深いことに、水中のポテンシャルでは α ヘリックス、 β シート、左巻きヘリックスの領域にはっきりとしたエネルギーの極小点が存在することがわかる。このことから、タンパク質フォールディングの初期状態において自発的な2次構造の形成が局所的に起こっている可能性が示された。このことは、以下に述べるフォールディングシミュレーションの結果や、最近の実験結果とも一致している。エーテル中のポテンシャルは、真空中よりも水中のポテンシャルによく似ていることもわかった。その他のアミノ酸についても同様な結果が得られた。

(2) タンパク質中におけるアミノ酸間相互作用の解析

タンパク質中に見出されたS---O相互作用の方向依存性について詳細な解析を行った。典型例として、

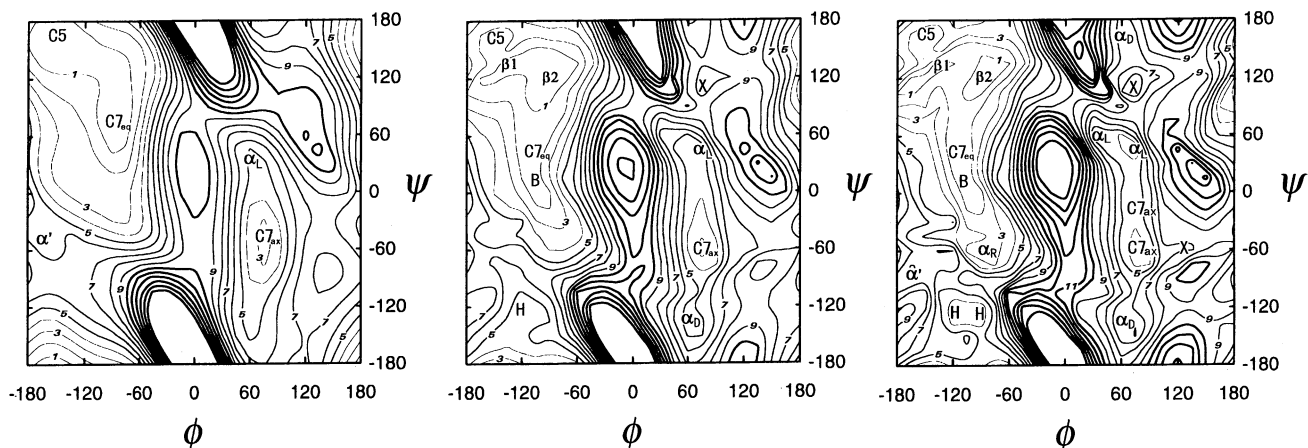


図1. For-Ala-NH₂のポテンシャルマップ (I-PCM-HF/6-311++G**//HF/6-31G*レベル). 左が真空中, 中央がエーテル中, 右が水中. 等高線間隔は 1 kcal.mol.

主鎖アミドの O 原子に対する S 原子の接近方向を図2に示す。 θ_5 は $\angle C=O\cdots S$, θ_6 はアミド平面の法線上の点を A とした場合の $\angle A-C=O\cdots S$ 二面体角を表す。プロットが $\theta_6 = 0^\circ$ or 180° の方向に集中していることから, S 原子は O 原子に対してアミド平面の法線方向から接近することがわかる。この S \cdots O 相互作用の方向特異性はモデル分子の MP2 計算から得られたポテンシャル表面の形状と良く一致している。このことは, タンパク質中の S \cdots O 相互作用が立体構造の影響をあまり受けていないことを示している。即ち, S-O 相互作用がタンパク質立体構造の新規支配因子である可能性が示された。

(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

言語として fortran77 を使用して, 新しい力場を用いたフォールディングシミュレーション・プログラムを開発している。モンテカルロ法によるシミュレーションでは, ポリアミノ酸分子 (10 残基) がヘリックスや β ストランド構造を水中またはエーテル中で自発的に形成する様子が観察されている。シミュレーションに要する時間は, Pentium3 800 MHz のパソコンを用いても 100 万回のステップを終了する

のに約3時間とわずかであった。これらの結果は本研究の力場開発の妥当性を示すものと思われる。今後は, バリンなどの複雑なアミノ酸についても同様な手法を用いてポテンシャルマップを作成し, 20 種類全てのアミノ酸について適用可能な力場へと発展させていきたいと考えている。

4. 発表・出版実績または予定

- 岩岡, 竹本, 友田 第1回日本蛋白質科学会年会, 2001年6月大阪
- 岩岡, 友田 CBI学会2001年大会, 2001年7月東京
- 岩岡, 友田 日本生物物理学会第39回年会, 2001年10月大阪
- 岩岡 ゲノム情報科学公開シンポジウム「ゲノム情報科学の新展開」, 2002年1月東京
- 岩岡, 竹本, 友田 日本化学会第81春季年会, 2002年4月東京
- 岩岡, 岡田, 友田 J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 印刷中
- 岩岡, 竹本, 岡田, 友田 Bull. Chem. Soc. Jpn., 印刷中

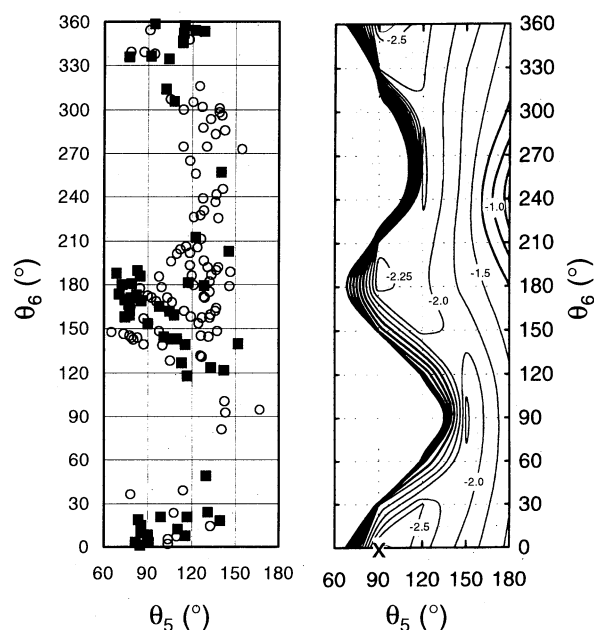


図2. タンパク質中の S \cdots O 相互作用の方向依存性 (左). ■は 10 残基以上離れた相互作用, ○はそれ以外. 角度の定義は本文参照. 右はモデル系を用いて計算した相互作用ポテンシャル (MP2/6-31G*, 単位は kcal/mol)

分 eq9 施
実 3927830
許 3920800

フラーレン、ナノチューブ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 fullerenes and carbon nanotubes.

○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(新潟大), 戸塚英臣(日大理工)

1 研究目的・内容

フラーレン、カーボンナノチューブの発見以降、ナノメートルサイズの炭素物質群が強い関心を集めている。これらの蜂の巣格子状ナノスケール炭素ネットワークでは、その形状ならびに次元性に起因した特異な電子物性が出現することが知られている。例えば、カーボンナノチューブでは、そのチューブの螺旋度に依存して、金属、半導体何れの電子状態をもとりうる事が示されている。すなわち、境界条件の制御によって、ナノチューブならびに他の炭素ナノ構造物質において、さらなる新奇物性・新機能発現の可能性がある事を示している。これらの特異な物性は、系がナノメートルサイズである事に起因する端、界面での量子効果が本質であり、量子力学的アプローチが必要不可欠である。実際我々は、非経験的量子論に根ざした第一原理電子状態計算の手法を用いて、有限幅のグラファイトリボンと蜂の巣格子 BN リボンのヘテロ系界面にスピン長距離秩序が出現し、BNC ヘテロチューブにおいて強磁性状態が出現していることを予言した。また、グラファイトシートにフッ素を吸着させる事により、特異な平坦バンドが運動量空間に出現し、強磁性秩序が発現する可能性を示した。また、これらの発見をもとに、tight-binding 計算を用いて、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してきた。さらに、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特異な影響を明らかにしてきた。

本研究では、量子論的アプローチに基づく第一原理電子状態計算ならびに、モデル計算を相補的に用いる事により、炭素、窒素、ホウ素といった軽元素から構成される蜂の巣格子ナノ構造の構造安定性、生成・反応機構、磁性、輸送現象の探索を行う事が目的である。特にこれらのナノ構造において、スピン機能性発現の可能性と、ナノ構造を構成単位とする固体における輸送現象の解明を行う。

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いた。なお、表面の仕事関数の解析には、表面鉛直方向に関しては実空間法を適用し、表面鉛直方向にかかる電場勾配を取り込む事を行った。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模型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 ナノグラファイトの輸送現象

ナノメートルサイズのグラファイト(ナノグラファイト)の π 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、炭素ネットワークポロジギーが、電子輸送特性に及ぼす影響を、強結合模型に基づいて、ランダウアー公式に用いて理論解析した。特に、不純物あるいは格子欠陥をもつ導入したグラファイトリボンの電子輸送特性を詳しく調べた。その結果、グラファイトリボンのコンダクタンスが、格子欠陥のサイズや形状に対して強く依存する、特異な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副格子サイトの数とB副格子サイトの数の差がゼロか否かによって、シングルチャンネル領域での透過確率が定性的に異なる振る舞いをすることがわかった。これは、通常の量子細線で見られない振る舞いであり、非常に興味深いといえる。またさらに、ナノサイズ炭素物質と超伝導接合系におけるジョセフソン効果を解析するためのプログラムを開発を行なった。高い数値信頼性を得るために、グリーン関数法に基づいてプログラムを作成した。現在のところ、超伝導体で挟まれたナノグラファイト領域におけるネットワーク形状依存して、ジョセフソン電流の振る舞いが大きく変化することがわかってきている。今後はさらに、外部磁場への応答も含め、詳細な解析を行う方針である。

3.2 フッ化グラファイトの構造と電子状態

局所密度近似に基づく密度汎関数法によって、フッ化グラファイト、ならびにフッ化ボロンナイトライドの構造安定性と電子構造を詳細に調べた。その結果、グラファイトならびにボロンナイトライドは、フッ素と結合することによって、より安定化するという結果が得られた。それにより、現在、実験的に合成されていない種々の組成のフッ化グラファイト、ならびにフッ化ボロンナイトライドの合成が成功する可能性を理論計算の範囲において示した。一方、これらの物質の電子構造は直接遷移型のバンドギャップを持つ半導体である事がすでに示されている。ここでは、各エネルギー状態の波動関数の解析から、直接遷移バンドギャップの起源を明らかにした。また、フッ化グラファイトとフッ化ボロンナイトライドのバンドギャップの大きさの膜厚依存性が異なる事を見出し、その原因にたいする解釈を与えた。さらに、さらに、フッ化グラファイト、ならびにフッ化ボロンナイトライドの直接遷移型のバンドギャップを与える電子状態間において、層間の構造依存性はあるものの、光との相互作用による遷移が可能であることを理論的に示した。これにより、フッ化グラファイト、ならびにフッ化ボロンナイトライドが近紫外領域のレーザー光源としての候補になることが示された。

3.3 C_{20} 固体の安定構造と電子状態

5、6員環からなる籠状炭素クラスター、フラーレンでは C_{20} が取りうる最小のサイズである。最近、合成化学の手法を基に、 C_{20} 分子の合成が報告された。 C_{20} 分子は全ての面が5員環から構成されており、そのボンド結合角は約109度と sp^3 のそれと非常に近い事が知られている。従って、 C_{20} 分子は非常に反応性に富み、これまでのフラーレン固体のように、弱い分子間の相互作用に

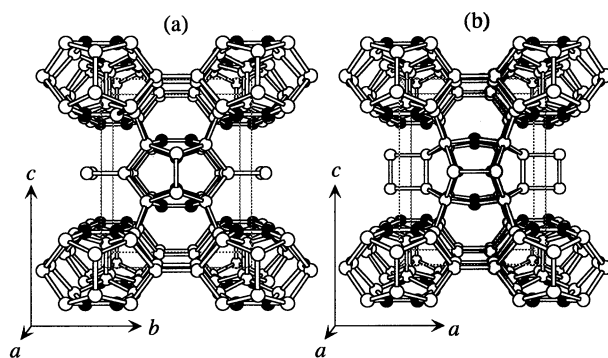


図 1: 3次元炭素ネットワーク、 C_{20} ポリマーの構造

よる凝集機構よりも C_{20} 間に新たな共有結合を形成した、ポリマーの形で凝集する事が予想される。そこで本研究では、 C_{20} の凝集相として、2種類の C_{20} 固体のエネルギー安定性と電子状態を計算した(図 1)。その結果、両相とも、これまでに報告されている C_{20} 固体相よりエネルギー的に安定であり、 C_{20} 固体の基底状態に対する有力な候補である事を示した。さらに、電子状態計算の結果から、 C_{20} 固体は何れも 2eV 程度のエネルギーギャップを持つ半導体である事が明らかになった。また、波動関数の解析から π 電子が C_{60} に比較して、強く局在している事が明らかになり、電荷ドープを施す事により C_{20} 固体は C_{60} 固体相と同程度の転位温度を持つ超伝導物質の可能性のある事を予言した。

3.4 第一原理計算による金属表面の仕事関数の評価

仕事関数(トンネル障壁高さ)は表面からの電子放出を支配する重要な物理量である。長谷川等は、STMを用いて金属表面のトンネル障壁高さを局所的に測定し、そのナノスケールでの空間分布をイメージ化することに成功している。一方、松本等は、Si(100)表面に吸着したシクロペンテン(C_5H_8)のキャパシタンスをSTMで測定したトンネル障壁から評価している。どちらの測定においても、トンネル障壁 ϕ はSTMによって測定されたトンネル電流 I の探針試料間 x の依存性とWKB近似式によって評価されている。しかし、WKB近似式によるトンネル障壁は一次元の矩形ポテンシャルが仮定されている為、WKB近似式では試料表面構造の影響は評価できない。今回我々は、第一原理的に計算する手法を用いて、STMによるトンネル障壁の測定のシミュレーションを行った。トンネル障壁の試料構造依存性を調べる為、Al(100)表面から2層目に面欠陥を内包する場合の有効ポテンシャルとトンネル電流の解析をバイアス電圧 2[V]、探針-試料間距離 11、11.4[bohr] の場合について行った。その結果、欠陥の有無による有効ポテンシャルの差異は 2.6%であった。トンネル電流は欠陥がある場合の方が 20%大きい結果となった。さらに、解析から得られたトンネル電流の探針-試料間距離依存性とWKB近似式から算出したトンネル障壁は、有効ポテンシャルよりも 30%大きい結果となった。上記の結果から、バイアス電圧 2V、探針-試料間距離 11[bohr] の場合、欠陥のある個所のSTM像は明るく、トンネル障壁像は暗くなる事が分かった。

4 発表・出版実績

1. K. Wakabayashi, "Electronic Transport Properties of Nano-Graphite Ribbon Junctions", *Phys. Rev. B*, **64**, 125428 (2001).
2. Y. Takane and K. Wakabayashi, "Phase Slip in Mesoscopic Charge-Density-Wave Systems", *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1869-1872 (2001).
3. K. Wakabayashi and M. Sigrist, "Electronic transport properties due to edge states in nanographite ribbons", *Proceedings of the 25th International Conference on Physics and Semiconductors, Osaka, 2000*, edited by N. Miura and T. Ando (Springer, New York, 2001), p. 1643.
4. K. Wakabayashi and M. Sigrist, "Single-channel electronic transport properties of nanographite ribbons", *Synth. Metal.* **121**, p1231-1232 (2001).
5. S. Okada, S. Saito, and A. Oshiyama, "Energetics and Electronic Structures of Encapsulated C₆₀ in a Carbon Nanotube", *Physical Review Letters*, **86**, p. 3835 - 3838 (2001).
6. S. Okada, A. Oshiyama, and S. Saito, "Pressure and orientation effect on the electronic structure of carbon nanotube bundles", *J. Phys. Soc. Japan*, **70**, p. 2345 - 2352 (2001).
7. Z. M. Li, Z. K. Tang, H. J. Liu, N. Wang, C. T. Chan, R. Saito, S. Okada, G. D. Li, J. S. Chen, N. Nagasawa, and S. Tsuda, "Polarized Absorption Spectra of Single-Walled 4 Å Carbon Nanotubes Aligned in Channels of AlPO₄-5 Single Crystal", *Phys. Rev. Lett.*, **87**, p. 127401 (2001).
8. S. Okada and A. Oshiyama, "Magnetic Ordering in Hexagonally-Bonded Sheets with First-Row Elements", *Phys. Rev. Lett.*, **87**, p. 146803 (2001).
9. S. Okada, S. Saito, and A. Oshiyama, "Semiconducting form of the first-row elements: C₆₀ chain encapsulated in BN-nanotubes", *Phys. Rev. B*, **64**, p. 201303(R) (2001).
10. S. Okada, Y. Miyamoto, and M. Saito, "Three-dimensional crystalline carbon: Stable polymers of C₂₀ fullerene", *Phys. Rev. B*, **64**, p. 245405 (2001).
11. M. Igami, S. Okada, and K. Nakada, "Electronic and geometric structures of fluorine adsorbed graphene", *Synthetic Metal*, **121**, p 1233 - 1234 (2001).
12. Y. Takagi and K. Kusakabe, "Transition from direct band gap to indirect band gap in fluorinated carbon" *Phys. Rev. B* **65**, 121103(R) (2002).

固液界面におけるウランの存在化学状態の解明
3. ウラニルイオンの加水分解と炭酸錯体形成

Speciation of Uranium at the Solid-Liquid Interface
3. Hydrolysis and Carbonate Complexation of Uranyl Ion

○津島 悟、 楊 天笑、 内田 幸宏 (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ンの存在状態を明らかにすることにある。本年度は、ウラニルイオン(UO_2^{2+})の加水分解反応と炭酸錯体形成反応についての知見を得ることを試みた。

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 を用いた。構造最適化の際には対称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. ウラニル加水分解物ダイマー

ウラニルイオンの加水分解生成物は、pH が中性付近でウラン濃度が比較的高いとき($\Sigma U > 10^{-4} M$)には、モノマー $UO_2(OH)^+$ 、ダイマー $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ 、トリマー $(UO_2)_3(OH)_5^+$ が支配的となる。しかし、加水分解生成物のダイマーやトリマーに関する知見は、多くは得られていない。本研究では、量子化学計算を用いて、ウラニルダイマー $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ の構造についての知見を得ることを試みた。

図1のように、水酸基をブリッジにしてダイマーを形成した $(UO_2)_2(OH)_2(H_2O)_6^{2+}$ の構造を B3LYP 計算により調べた。基底関数をいろいろと変えて調べた $(UO_2)_2(OH)_2(H_2O)_6^{2+}$ の構造を表1に示す。基底関数の変化により、結合長が顕著に変化することから、 OH^- のような負の電荷を持つ配位子とウラニルイオンとの錯体の構造を調べるには、分極関数や拡がりを持った関数を取り込んだ基底関数を用いることが必要不可欠となることがわかる。計算されたダイマーの構造は、いずれの基底関数のレベルでも $O=U=O$ 角度が $169 \sim 171$ 度となり、 UO_2^{2+} イオンの状態では直線構造を有する $O=U=O$ 角が、ダイマーを形成して曲げられていることが分かる。これは、 OH^- 配位子が強い π 電子供与体で、赤道面の同じ方向に π ドナーの OH^- 配位子を2つ配位することで、赤道面から軸方向にわたって大きな電子雲を形成し、その結果

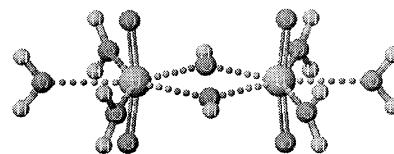


図1 $(UO_2)_2(OH)_2(H_2O)_6^{2+}$ の構造

O=U=O が OH⁻ 配位子とは逆の方向に曲げられることが理由と考えられる。

この点をさらに調べるために、モノマー水酸化物 UO₂(OH)₂(H₂O)₃⁰ の計算も行った。ここでは、2つの OH⁻ 配位子が赤道面上で隣接してあるものと、水和水を1個あいだにおいて存在する構造を考え、それぞれを「オルト」と「メタ」と呼ぶ。計算の結果、オルトとメタの生成自由エネルギー

の差は極めて小さく、わずか 0.1kcal/mol しかないこと、またエントロピーの果たす役割が重要であることが明らかにされた。生成エネルギーの差は、室温での kT より充分小さく、通常の溶液中では両者が混在して存在していると考えられる。一方、O=U=O の角度は、オルトが 173.3 度、メタが 178.7 度で、大きく異なることが明らかにされた。オルト構造が、曲がった O=U=O 角を持つ理由は、ダイマーの場合と同じと考えられる。

4. ウラニル炭酸錯体の構造

地下水中には多くの炭酸イオンや炭酸水素イオンが含まれており、特に高 pH 領域においてはその傾向が強まるということが知られている。よって、比較的 pH の高い領域においては炭酸種は最も主要な化学種となり、ウラニルイオンの溶解度に大きく影響を与えるものと考えられる。

ウラニルイオンの炭酸錯体としては UO₂(CO₃)₃⁴⁻ がよく知られている。その構造は、中心にウラニルイオンが存在し、その周囲に3つの炭酸配位子が2座配位で配位している。比較のため、ウラニル水和水物とウラニル炭酸錯体の双方について、構造最適化を行った。ウランについては有効内殻ポテンシャル近似を用い、酸素および炭素の基底関数には、6-31++G*を用いた。その結果を表2および表3に示す。表2と表3によりウラニル水和水物とウラニル炭酸錯体の U-Oax の結合距離を比較すると、炭酸錯体の方が、水和水物に比べて U-Oax の結合距離が長くでているのがわかる。しかし、EXAFS を用いて測定した U-Oax の距離を比較すると、炭酸錯体と水和水物でほとんど差が見られないことがわかる。全般的に見ると、計算で

表1 (UO₂)₂(OH)₂(H₂O)₆²⁺ の構造

| 基底関数 | U-U | U-O _{ax} | U-O _{WAT} | U-O _{OH} | O=U=O |
|-----------|-------|-------------------|--------------------|-------------------|--------|
| 6-31G* | 4.06Å | 1.85Å | 2.57Å | 2.38Å | 170.9° |
| 6-31+G* | 4.09Å | 1.84Å | 2.58Å | 2.39Å | 171.0° |
| 6-31++G* | 4.04Å | 1.85Å | 2.60Å | 2.42Å | 169.2° |
| 6-31++G** | 4.08Å | 1.85Å | 2.60Å | 2.44Å | 169.4° |
| 実験値† | 3.94Å | | | 2.40Å | |

† XRD により測定された固相中の結合距離

表2 ウラニル水和水物の構造 (Å)

| method | ECP | UO _{ax} | UO _{cq} |
|--------|------|------------------|------------------|
| HF | LANL | 1.690 | 2.556 |
| HF | SLC | 1.677 | 2.539 |
| B3LYP | LANL | 1.751 | 2.532 |
| B3LYP | SLC | 1.731 | 2.513 |
| MP2 | LANL | 1.783 | 2.518 |
| MP2 | SLC | 1.766 | 2.475 |
| EXAFS | | 1.77±0.02 | 2.42±0.02 |

表3 ウラニル炭酸錯体の構造 (Å)

| method | ECP | UO _{ax} | UO _{cq} |
|-----------------------|------|------------------|------------------|
| HF | LANL | 1.738 | 2.575 |
| HF | SLC | 1.726 | 2.559 |
| B3LYP | LANL | 1.824 | 2.592 |
| B3LYP | SLC | 1.796 | 2.559 |
| MP2 | LANL | 1.843 | 2.537 |
| MP2 | SLC | 1.830 | 2.497 |
| EXAFS ^[23] | | 1.80±0.02 | 2.43±0.02 |

ウラニル水和水物とウラニル炭酸錯体の U-Oax の結合距離を比較すると、炭酸錯体の方が、水和水物に比べて U-Oax の結合距離が長くでているのがわかる。しかし、EXAFS を用いて測定した U-Oax の距離を比較すると、炭酸錯体と水和水物でほとんど差が見られないことがわかる。全般的に見ると、計算で

は、炭酸錯体の U-Oax の結合距離が過大評価されていることがわかる。一般に気相中では陰イオンは不安定である。また、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ は負に大きくチャージした分子であり、第 2 水和圏以遠の水分子やカウンターイオンである陽イオンを考慮した計算を行わなくてはならないと考えられる。そこで、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ にカウンターイオンとして Ca^{2+} や Ba^{2+} を付けた物質について計算を行った。この結果、表 4 に示すように実験値に近い値が得られた。

以上のことをまとめると、ウラニル炭酸錯体の構造を計算する際には、カウンターイオンや第 2 水和圏の水分子などの存在が重要であることがわかる。

表 4 ウラニル・アルカリ炭酸錯体の構造

| method | complex | U-Oax | U-Oeq | U-C | U-M | U-Odis |
|--------|---|-------|-------|------|------|--------|
| EXAFS | $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0 \cdot 10\text{H}_2\text{O}^{1)}$ | 1.81 | 2.44 | 2.90 | 3.94 | 4.22 |
| B3LYP | $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0$ | 1.79 | 2.36 | 2.97 | 3.83 | 4.19 |
| | | | 2.55 | 2.97 | | 4.19 |
| | | | 2.84 | 3.37 | | 4.59 |
| B3LYP | $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 1.80 | 2.40 | 2.96 | 3.99 | 4.13 |
| | | | 2.60 | 2.96 | | 4.13 |
| | | | 2.72 | 3.25 | | 4.62 |
| EXAFS | $\text{Ba}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{2)}$ | 1.80 | 2.43 | 2.88 | 3.91 | 4.19 |
| B3LYP | $\text{Ba}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0$ | 1.80 | 2.40 | 2.94 | 4.17 | 4.17 |
| | | | 2.49 | 2.94 | | 4.17 |
| | | | 2.74 | 3.24 | | 4.48 |

5. 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。

通常のウラニルイオンは直線型の $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ を持つことが知られているが、ウラニルイオンの加水分解生成物のダイマーである $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ は、曲がった $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 角を持つことが明らかにされた。その理由としては、赤道面上の OH 基からのパイ電子の強い寄与が考えられる。

UO_2^{2+} イオンの炭酸錯体 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ の構造最適化計算を行った。計算で得られた U-Oax 結合長は、いずれの理論 (HF, MP2, B3LYP) や基底関数のレベルにおいても、EXAFS による測定と比較して過大評価される値を得た。その理由としては、陰イオンは気相中では不安定であること、負に大きくチャージしている $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ の場合、水溶液中では周囲の溶媒やカウンターイオンと分極や電荷移動を起こしていると考えられる。実際、 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の構造最適化計算を行った結果、計算による結合距離は、実験値とよい一致を見た。

6. 発表・出版業績

津島、楊、鈴木 Chem.Phys.Lett. 334 (2001) 365-373.
津島、Reich Chem.Phys.Lett. 347 (2001) 127-132.
津島、内田、Reich Chem.Phys.Lett. 357 (2002) 73-77.
津島、楊、鈴木 日本原子力学会誌 43 (2001) 903-905.
楊、津島、鈴木 J.Phys.Chem.A 105 (2001) 10439-10445.
楊、津島、鈴木 原子力バックエンド研究 7 (2001) 75-79.
楊、津島、鈴木 Chem.Phys.Lett, 印刷中
楊、津島、鈴木 J.Solid State Chem. 投稿中
楊、津島、鈴木 J.Phys.Chem.A 投稿予定

津島、鈴木 日本原子力学会 2001 年春の年会、東京
津島、楊、内田、鈴木 Migration2001 国際会議、オーストリア
津島、内田、鈴木 Actinides2001 国際会議、葉山
津島、鈴木 日本原子力学会 2002 年春の年会、神戸
津島、鈴木 日本原子力学会 2002 年秋の大会、いわき、発表予定
楊、津島、鈴木 日本原子力学会 2001 年秋の大会、札幌
楊、津島、鈴木 Actinides2001 国際会議、葉山
楊、津島、鈴木 日本原子力学会 2001 年春の年会、神戸
内田、津島、鈴木 日本原子力学会 2002 年春の年会、神戸

分 es4 施
実 573129
許 523200

環境関連有機化学および有機金属化学反応の設計および開発

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

本研究では，地球規模の環境問題を解決する上で重要な課題である，
I.理論化学を基盤としたなるべく無駄な試薬を使用しない，かつ無駄な副生成物を出さない(すなわち環境に優しい)効率的有機反応の開発
II.環境科学的に興味深い有機化合物及び有機金属錯体の反応機構の解明
を行うことを目的とする。

I.の課題については，我々は，酸素を含む4員環を有するオキセテン類の立体選択的環開裂反応の理論的検討を行った。またオキセテンの置換基効果が立体選択性に関わることを示した。また，ルイス酸存在下での高立体選択的分子内 Diels-Alder 反応について調べ，立体選択性の原因を解明した。この研究は反応性の制御に重要であることを示唆している。II.環境科学で重要な，有機水銀，有機カドミウム化学種と，システインをはじめイオウを含む有機化合物との相互作用に関する検討を行い，興味深い成果を得た。詳細は研究成果のセクションで述べる。

（２） 研究方法・計算方法

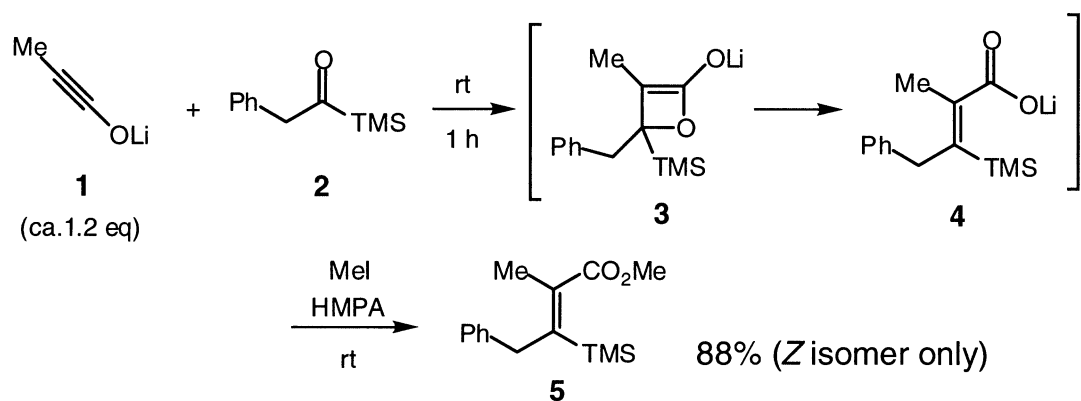
以上の計算は Gaussian 98 プログラムを使用し B3LYP hybrid 汎関数を使用した。計算は主に SGI Origin2000 上で行った。

基底関数として，I.のケースでは，6-31G(d)を用いた。II.での金属種のシステインとの相互作用については，重金属について SDD 有効内核 potential を，その他の元素には 6-31G(d)を用いた。

（３） 研究成果

I.の課題：ビニルシランは，有機合成化学において汎用される化学種であり広く研究されている。しかし，三置換ビニルシランの立体選択的な合成例は少ない。以前に，新藤らはイノラートアニオンを用いたケトンの立体選択的オレフィン化反応を報告した。本反応を利用した三置換ビニルシランの高立体選択的合成およびその反応性を検討し，その理由について分子軌道計算を行った。イノラートアニオン(1)に対しアシルシラン(2)を室温で反応させたところ，環化付加で生成したβ-ラクトンエノラート(3)が速やかに開環し，カルボキシラート(4)が生成した。そして，これをワンポットでエステル化し，所望のビニルシラン(5)を収率88%でZ体のみ得ることに成功した。また，本反応の一般性も検討し，いずれの場合も高収率，高Z選択性であることが分か

った。



そこで、理論計算を行い、なぜ Z 体が高い選択性で得られるかを検討した。B3LYP/6-31G*レベルで検討した結果、Z 体を生成するオキセテン (β -ラクトンエノラート) の開環の遷移状態 (inward TS) の方が、E 体を生成する遷移状態 (outward TS) に比べて Gibbs エネルギーで、17.5 kJ/mol 低いことがわかった。B3LYP 法による Kohn-Sham 正準分子軌道を局在化分子軌道に変換した結果、その選択性は、安定な inward TS での切断する C-O σ 軌道と Si の空軌道 (3d か 4s+4p 軌道によると思われる) の間の分子内軌道相互作用による (Figure 1) ものであることを明らかにした。すなわちこの選択性は、立体電子効果によるものであると結論づけられる。

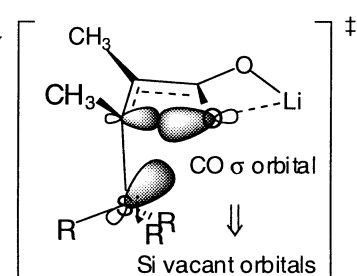


Figure 1. An orbital interaction of inward TS in the ring-opening of a β -lactone enolate.

もう一つの課題である、ルイス酸存在下での高立体選択的分子内 Diels-Alder 反応 (Figure 2) についても調べた。立体選択性については現在検討中である。

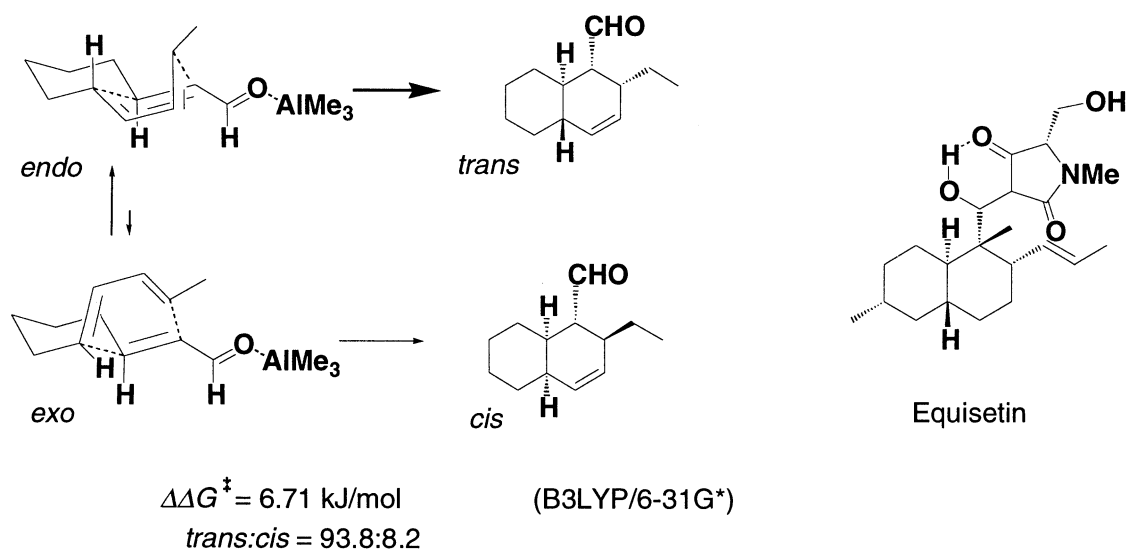


Figure 2. 宍戸らが行った Equisetin (HIV-1 の拮抗薬) の全合成における重要な段階である Diels-Alder 反応の立体選択性 (K. Yuki, M. Shindo, K. Shishido, *Tetrahedron Letters*, **42**, 2517 (2001)) .

II.の課題：水銀などの重金属は毒性が高く、それは重金属がタンパク質（とくに-SH基）に結合しやすいためであると言われている。とくに有機水銀化合物は無機水銀に比べて、脂質との親和性が高く体内に残りやすい。有機水銀化学種の結合した中性アミノ酸やタンパク質はいくつか知られているが、有機水銀の毒性の分子レベルでの機構については、いまだ不明な点が多い。

そこで、本研究では重金属のSH基あるいはSeH基との相互作用について、B3LYP密度汎関数法を用いて理論的検討を行った。MeSH, MeSeH, MeS⁻, システイン単量体（中性構造及び双性イオン構造）をモデルとしてMeHg⁺, Me₂Hg, MeHgClとの錯体を検討し、相互作用エネルギー、分子構造・電荷の変化を比較した。その結果、MeHg⁺ではこれらの有機分子と錯形成が起きるが、Me₂Hgとは相互作用が小さいことを明らかにした。また、この反応において水の役割を調べるため、水を水銀に配位したモデルの検討も行った。さらに、同族金属化合物である亜鉛、カドミウム化合物の、SH基、SeH基との相互作用についても検討し、互いに比較した。現在は、誘電体理論(SCRF法)を用いた溶媒効果の検討とコンフォメーション解析を行っている。

システインとMeHg⁺の相互作用の一例をFigure 3に示す。

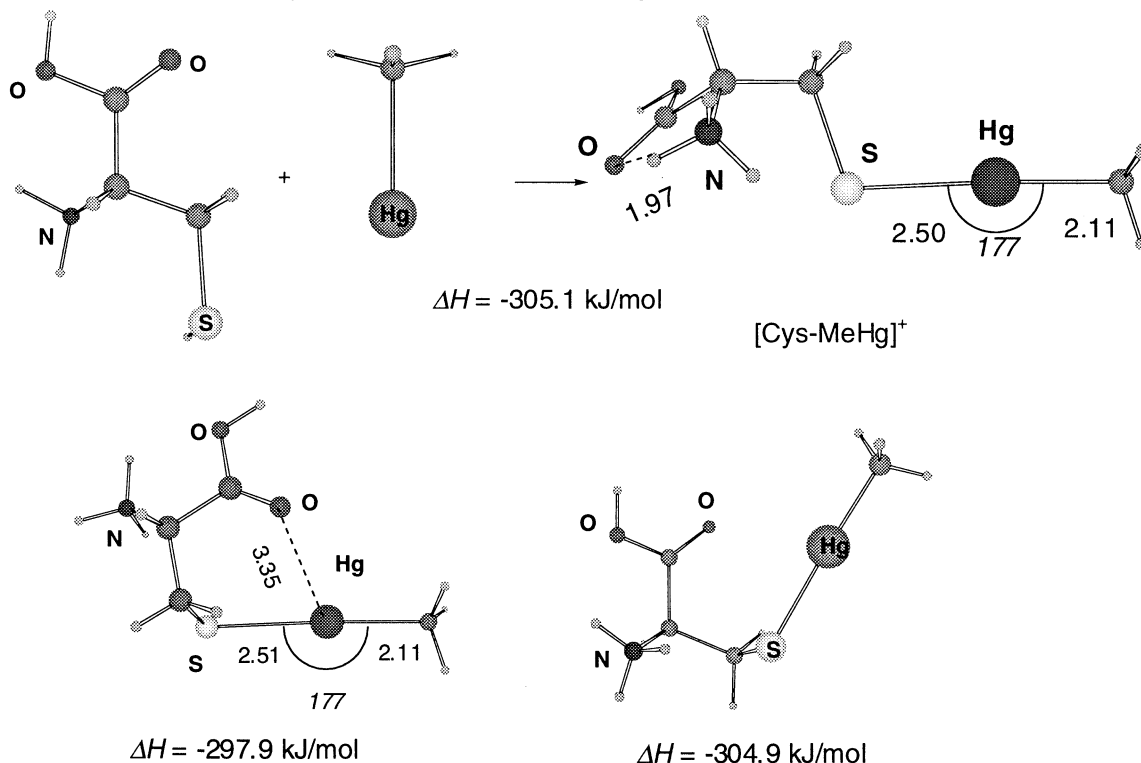


Figure 3. 気相中の Cys, MeHg⁺, [Cys-MeHg]⁺ のいくつかの立体配座(B3LYP/6-31G*-SDD)

(4) 発表・出版実績または予定

著書

1. 森 聖治, 中村栄一, 有機合成を変えゆく高精度量子化学計算, 「量子有機化学」, 藤本博編, 朝倉書店, 2001年9月.
2. S. Mori, E. Nakamura, "Mechanism of Copper-mediated Addition and Substitution Reactions", *Modern Organocopper Chemistry*, Chapter 10, N. Krause Ed. Wiley-VCH, 2002.

論文

- (1) E. Nakamura, M. Yamanaka, M. Yoshikai, S. Mori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 1935 (2001)
- (2) M. Shindo, K. Matsumoto, S. Mori, K. Shishido, "The First General Method for Z-Selective Olefination of Silyl Ketones via Ynolate Anions Providing Multisubstituted Alkenes.", *J. Am. Chem. Soc.* in press.

招待・依頼講演

- (1) 森 聖治, 「有機銅化学の新展開」, 第16回若い世代の特別講演会, 日本化学会第80秋季年会, 千葉, 2001年9月.
- (2) 新藤 充, 機能性炭素反応種, イノラートアニオン, 第11回光学活性化合物シンポジウム, 東京, 2001年10月.

口頭発表

- (1) 森 聖治, 新藤 充, 佐藤祐介, 宍戸宏造, オキセテン中間体の開環反応で生成するオレフィンの立体選択性発現機構の解明, 2001 計算化学討論会, 1P14, 2001年5月, 東京
- (2) M. Shindo, Y. Sato, K. Matsumoto, K. Shishido, Tandem reactions via ynolate anions: facile construction of carbocycles, 6th International Symposium on Carbanion Chemistry (Marburg, Germany) (2001)
- (3) 新藤 充, 佐藤祐介, 吉川 孝, 宍戸宏造, 森 聖治, イノラートアニオンを用いた高選択的オレフィン化反応とその反応制御機構, 第27回反応と合成の進歩シンポジウム, 10-12 (仙台) (2001)
- (4) 前田玲香, 森 聖治, 新藤 充, 宍戸宏造, 日本化学会茨城地区懇談会, 2001年11月, 水戸.
- (5) 須藤和徳, 森 聖治, 日本化学会茨城地区懇談会, 2001年11月, 水戸.
- (6) 新藤 充, 吉川 孝, 西井 健, 宍戸宏造, イノラートアニオンを用いた α -オキシケトンの高選択的オレフィン化反応, 日本薬学会第122年会, 27【P】I-057 (千葉) (2002.3)
- (7) 永井 基, 森 聖治, 東美和子, 寺阪利孝, ウラシル類縁体とシクロデキストリンとの包接に関する検討, 日本化学会第81春季年会, 2002年3月, 東京.
- (8) 森 聖治, 須藤和徳, 有機水銀化合物の含硫黄, 含セレン有機化合物との相互作用に関する理論的研究, 日本化学会第81春季年会, 2002年3月, 東京.

分 et1 施
実 299635
許 331600

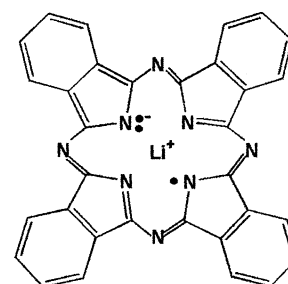
金属フタロシアニンの分子構造と電子状態に関する理論的研究

A Theoretical Study on Geometric and Electronic Structures of Phthalocyanine Compounds

○藤本 齊、堤 裕美 (熊本大理)

1. 研究目的・内容

機能性色素として古くから利用されてきたフタロシアニン(Pc)類は、大きな環状π共役系 (Pc 環、Pc = phthalocyaninato anion, $C_{32}H_{16}N_8^{2-}$) を持ち、その触媒作用、半導体的性質に興味を持たれている。この Pc 類は多くの金属と錯体を作る (MPc; M = 二価金属)。MPc は大環状電子系の中心に金属イオンが配位した構造であり、中心金属を変えることによりその性質が変化することが知られている。遷移金属において、Fe, Co, Ni がフタロシアニンの中心に配位したものと、Cu, Zn が配位したものとでは、化合物の物性が大きく変化するということが確認されているが、その電子状態や物性変化の原因などに関する知見は乏しい。また、この Pc 類の中心金属がリチウムやランタノイドの場合、空気中でも安定なラジカルとなる点は興味深い研究テーマである。本研究では、Li, Zn, Pb などが中心に配位した MPc について、理論計算を様々な計算レベルで行い、最適化構造を求め、イオン化エネルギー、電子状態、軌道エネルギーを解析し、MPc の物性を解明することを目的としている。また、得られた MPc 単量体構造を利用して、二量体の構造、電子状態、スペクトルを解析し、結晶構造による物性変化の原因に詳細な解釈を与えることを試みた。



Scheme.

2. 研究方法・計算方法

構造は、Hartree-Fock-Roothaan の方法に基づく *ab initio* MO 法、DFT 法を用いて最適化した。金属フタロシアニンは、対称性が重要であるので、対称性があるものと対称性がないものについて慎重に構造最適化を行った。それらの構造の相対安定性は、DFT 法で検討した。得られた安定構造を用いて、 Δ SCF 法によりイオン化エネルギーを求めた。プログラムには、Pople group の Gaussian 98 を用いた。構造最適化には、3-21G, 6-31G 基底関数を使用し、 Δ SCF 法には Fujinaga-Dunning 基底関数を用いた。Pb の内殻電子は、Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャル(ECP)で置き換えた。

3. 研究成果

<PbPc の研究>

以前我々は、PbPc について、RHF 法での構造最適化を行ったところ、PbPc の構造はシャトルコック型の C_{4v} 対称構造が最も安定であった。今回は計算レベルを DFT 法に上げて構造最適化を行った。パラメータを固定せずに構造最適化を行ったところ、 D_{4h} 対称と C_{4v} 対称の二通りの構造が得られた。それぞれの対称構造にパラメータを固定して再び構造最適化を行い、全エネルギーの比較を

すると、 C_{4v} 対称構造が 95 kcal/mol 安定であった。よって、PbPc の構造はシャトルコック型の C_{4v} 対称構造であることが DFT 法でも確認できた。この構造を **Figure 1** に示す。またこの D_{4h} 対称の PbPc の Pb

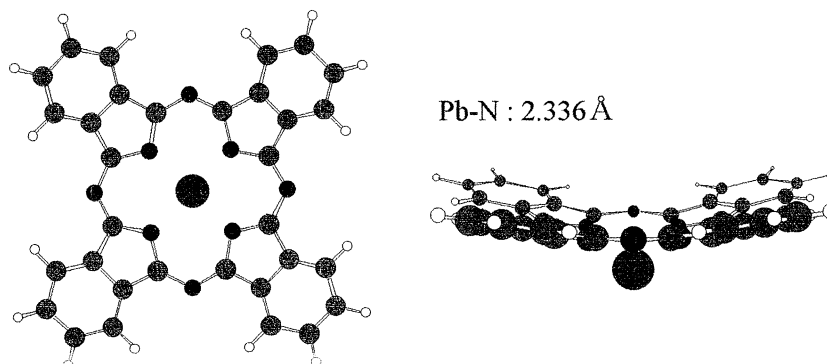


Figure 1. DFT-optimized structure of PbPc (C_{4v} symmetry).

の電荷は 1.712 であるのに対し、 C_{4v} の方は 1.035 であるという興味深い結果が得られた。これは、実験結果で考えられた予想と合致している。 C_{4v} 対称構造を用いて Δ SCF 法でイオン化エネルギーの計算を行った。第一イオン化エネルギーは、6.09eV となった。これらの結果は、実験結果と合わせて論文としてまとめた。

<LiPc、LiPc 二量体の最適化構造、イオン化エネルギーの比較>

昨年 LiPc の単量体の構造最適化に成功し、 D_{4h} の対称構造が最も安定であることがわかった。イオン化エネルギーも Δ SCF 法によって算出することができた。本年度、その計算結果をもとに、分子軌道の解析を行い、他の金属フタロシアニンとの紫外可視吸収や X 線吸収における違いについての解釈を得ることができた。

続いて、この LiPc の単量体の最適化構造を用いて、LiPc の結晶構造をモデル化しようと試みた。LiPc の結晶構造には環がリチウムを中心に 45° ずつ回転して真上に重なっていく X-form、環が回転せずに水平方向にそれぞれ 63.5° 、 44.5° の角度で重なっていく α -form、 β -form の三種類が実験的に報告されている (Figure 2)。我々は LiPc の二量体の計算を行い、その結晶構造のモデル化を試みた。

LiPc の二量体はそれぞれ一重項状態と三重項状態が考えられ、それぞれについて計算した。X-form 結晶系の一部である X-type 二量体は、分子面間距離と Li-Li を中心にずれ回転角を、 α -form、 β -form 結晶系の一部である α -type と β -type の二量体は、LiPc 単量体間の面間距離と LiPc 平面と Li-Li 間の傾角を、それぞれ最適化した。この結果、X-type では一重項、 α -type、 β -type では三重項が安定であった。各二量体の LiPc の面間距離と傾き角を実測値と比較して Table 1 に示す。二量体の分子対称性は、X-type が D_{4d} で、 α -type、 β -type が C_{2h} である。X-type において、二つの LiPc の Li-Li を中心としたずれ回転角は、 45° であった。これらの最適化された距離と角度が実測で得られた構造とよく一致しているので、これらの二量体は LiPc の結晶系をモデル化できていると考える。これらの LiPc の二量体についても Δ SCF 法でイオン化エネルギーを計算した。単量体のイオン化エネルギーが 6.40 eV であるのに対し、LiPc の二量体は X, α , β それぞれ 6.26、6.14、6.15 eV となり、単量体、二量体で違いはほとんど見られず、固体紫外光電子分光の結果と一致する結果を得た。

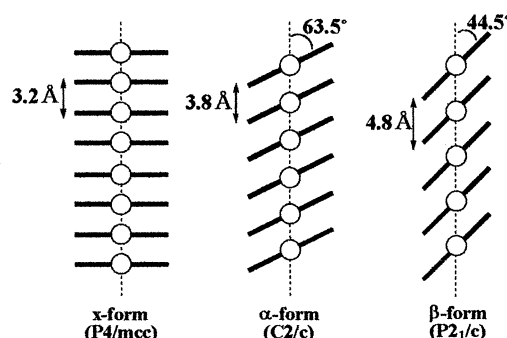


Figure 2. Molecular stacking modes in the x-form, α -form and β -form of LiPc.

Table 1. Optimized Parameters of three LiPc dimers.

| | | X-type | α -type | β -type |
|---------------------|-------|--------|----------------|---------------|
| plane distance / Å | calc. | 3.25 | 3.67 | 3.53 |
| | obsd. | 3.245 | 3.41 | 3.46 |
| tilting angle / deg | calc. | – | 63.2 | 42.7 |
| | obsd. | – | 63.5 | 44.5 |

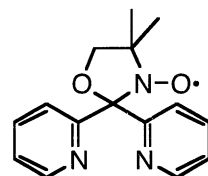
4. 発表・出版実績

- (1) M. Sakata, M. Sumimoto, M. Gushima, H. Fujimoto and S. Matsuzaki, *Solid. State. Comm.*, **121**, 363 (2002).
- (2) T. Okajima, H. Fujimoto, M. Sumimoto, T. Araki, E. Ito, H. Ishii, Y. Ouchi and K. Seki, *Surface Review and Letters.*, in press.
- (3) 坂田、隅本、具嶋、藤本、松崎、化学関連支部合同九州大会、(2001.7) 福岡。
- (4) 岡島、藤本、隅本、荒木、伊藤、石井、大内、関、13th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics、(2001.7) Italy.
- (5) 隅本、堤、榊、藤本、松崎、錯体化学討論会、(2001.9) 松江。

○田中一義、笛野博之、伊藤彰浩、井野晴洋、浦部匡史、大森滋和、石崎晴也、中野義明、夏目 穰、加藤豪樹、平尾泰一、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。



分子 1

有機ラジカルと常磁性金属イオンからなる金属錯体の研究は、新規な分子磁性体の開発と関連して注目を集めている。今年度は図に示すようなピリジル基を導入した分子1を配位子として考え、新規金属錯体を合成し、その構造と磁気物性の相関を調べた。

また、ダイオキシン脱塩素化反応を扱った。脱塩素化反応は、ダイオキシンを無害化する処理技術として重要なものであり、octachlorodibenzo-*p*-dioxin(OCDD)の水素原子による脱塩素化の反応経路を密度汎関数法により検討した。

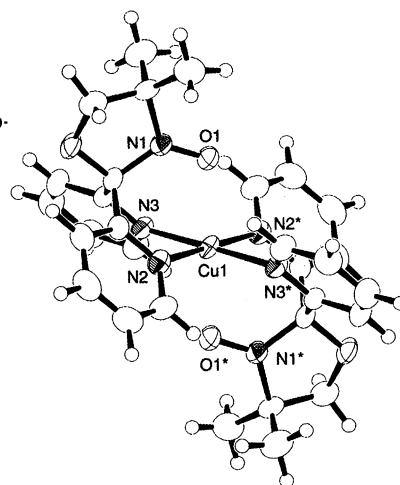


Figure 1. ORTEP view of $[\text{Cu}_2]^{2+}$ moiety in **Cu-1**

2. 研究方法

ライブラリープログラム (Gaussian 98) により非経験的分子軌道計算を行った。銅錯体について二重項及び四重項状態をB3LYP法及びCASSCF法により求め、交換相互作用定数 J を見積もった。ダイオキシン脱塩素化反応は、B3PW91/3-21G**法で構造最適化を行った。

3. 研究成果

3. 1 ニトロキシド配位子を有する新規金属錯体の構造と磁気物性

Figure 1にX線構造解析により得られた銅錯体**Cu-1**の分子構造を示した。4つのピリジン環の窒素原子はCu(II)イオンのエカトリアル位に平面配位し、アキシャル位にはニトロキシドの酸素原子が配位しており、全体としてCu(II)イオン中心はアキシャル方向に歪んだ八面体構造となっている。また、亜鉛錯体**Zn-1**も銅錯体と同型であった。

Figure 2にモル磁化率 χ_m の温度依存性を $\chi_m T$ - T プロットの形で示す。得られた磁化率データをもとに、**Zn-1**についてはニトロキシド間に交換相互作用 J を考慮した一重項-三重項モデルで解析を行い、 $J/k_B = -0.9$ K、 θ (ワイス定数) = -0.4 Kを得、亜鉛錯体ではニトロキシド間に磁氣的相互作用がほとんど無いことが分かった。一方、**Cu-1**につ

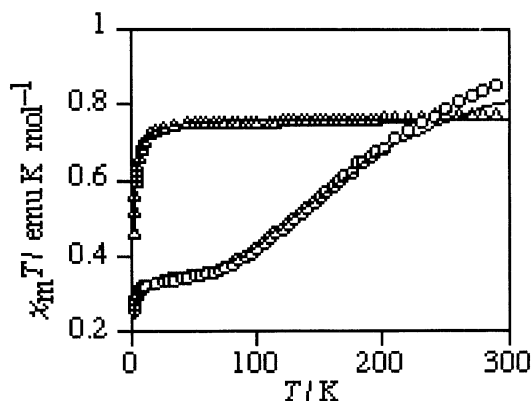


Figure 2. Temperature dependence of $\chi_m T$ for **Cu-1** (○) and **Zn-1** (△) at a field of 500 G. The solid line represents the theoretical curves

いては銅イオンとニトロキシド間でのみ交換相互作用 J を考慮した二重項-四重項モデルで解析を行い、 $J/kB = -117 K$ 、 $\theta = -1.1 K$ と見積もられ、分子内、分子間に反強磁性的相互作用が働いていることが分かった。

Figure 3にB3LYP法によって求めたCu-1の錯体分子のスピンドensity分布を示す。スピンは二重項状態、四重項状態ともに銅原子とニトロキシドの窒素原子、酸素原子上に局在しており、分子間相互作用が弱いという実験結果と一致している。また、二重項状態と四重項状態のスピンドensity分布は銅イオン周辺でスピンドensityの符号が異なるだけでほとんど同じであった。さらに、CASSCF法により二重項状態と四重項状態のエネルギー差を求め、交換相互作用定数 J を見積もった。しかし、活性軌道空間を拡げて $J = -11 K$ 程度であり、実験結果を再現できていない。

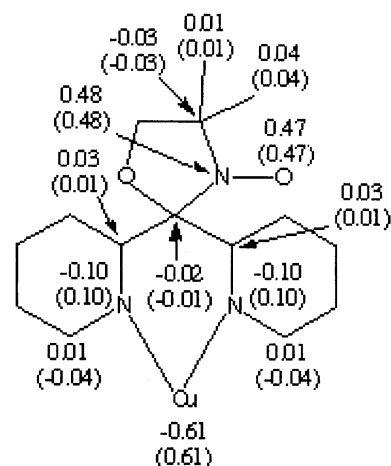


Figure 3. Mulliken spin populations for the doublet and quartet (in parentheses) states of Cu-1

3. 2 ダイオキシン脱塩素化反応

脱塩素化
反応の経路
として、

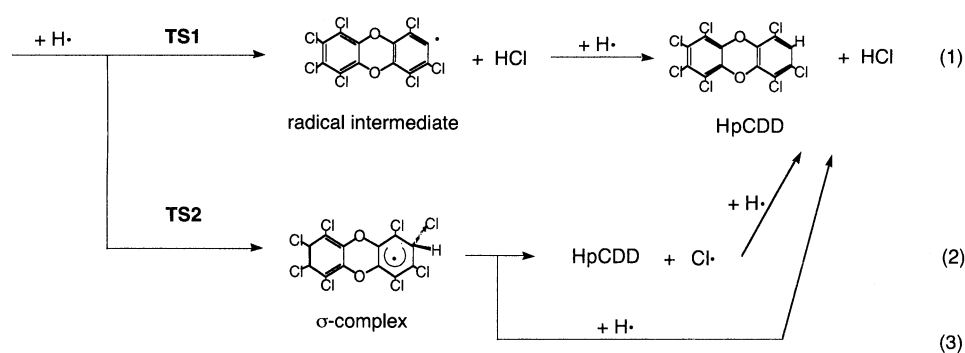
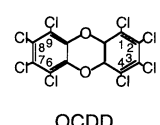


Figure 4の
ように
OCDDが2
つのH原子
により、

heptachlorodibenzo-*p*-dioxin (HpCDD)と

Figure 4. Reaction schemes of the hydrodechlorination of OCDD

HClになる3経路を考え、図に示したOCDDにおける2位での反応と同様に1位での反応も検討した。

B3PW91/3-21G**法で計算し、TS1への活性化エネルギーが8.8 kcal/mol、TS2へが5.0 kcal/molと、経路(2)(3)の芳香族置換反応の σ -complexを経由する過程が重要であることを示す結果を得た。さらに、1位と2位を比べると、わずかながら、どの経路においても2位の反応性が高いという結果となった。

4. 発表、出版実績

K. Tanaka, A. Ito, T. Yoshii, S. Suehiro, S. Nagura, N. Ando, and Y. Hato, *Carbon*, **39**, 1599-1603 (2001).

N. Ando, Y. Hato, T. Yoshii, Y. Natsume, A. Ito, and K. Tanaka, *Thin Solid Films*, **393**, 177-185 (2001).

H. Fueno, K. Tanaka and S. Sugawa, *Chemosphere*, in press.

夏目、伊藤、田中 第21回フラーレン総合シンポジウム、2001年7月 筑波

平尾、井野、伊藤、田中 第80秋季年会、2001年9月 千葉

笛野、田中、洲河 第80秋季年会、2001年9月 千葉

浦部、伊藤、田中 分子構造総合討論会、2001年10月 札幌

加藤、笛野、田中 第24回情報化学討論会、2001年11月 徳島

中野、伊藤、田中 第81春季年会、2002年3月 東京

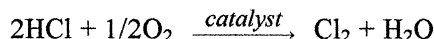
分 et5 施
実 151139
許 152800

非経験的分子軌道法によるダイオキシン前駆物質の塩化反応に対する重金属の触媒効果解析

ab initio study for catalytic roles of copper on chlorination of dioxins precursor substances.

○廣田光仁(早大・理工)

1.研究目的 近年、ダイオキシンによる汚染問題が問題視されており、その発生源である廃棄物焼却プロセス及び金属製錬プロセスへの対策が急務となっている。前者に関して、焼却炉内の温度を高温に保つことで比較的大きい分子量を持つダイオキシン類を分解しているが、ダイオキシン前駆物質である塩化ベンゼン類及びフェノール類が分解されずに残ってしまうという問題が生ずる。これらの前駆物質は焼却炉から排出後、飛灰に含まれる銅や鉄を触媒としてダイオキシン類を生成する。また、排ガス中に高濃度で含まれる HCl が次式の Deacon 反応を経て、より反応性の高い Cl₂ を生成し、塩素化度の高いダイオキシン類の生成を促進する。



現在、ダイオキシンの分解処理技術も含め様々なダイオキシン抑制技術の提案がなされているが、いずれも実用化レベルに至っていないのが現状である。この状況は ppb~ppq 以下の精度を必要とするダイオキシンの実験的定量が困難であり、抑制技術の確立に必要な知見であるダイオキシンの生成機構に対する統一的な見解が得られていないことに起因している。そこで以前から我々は計算化学的手法によりダイオキシン生成反応に対する重金属の触媒効果解析を試み、ダイオキシンの骨格形成反応及び塩化反応を支配する構造因子の特定及び重金属触媒効果の定性的評価を行ってきた。本研究では非経験的分子軌道法を用いて銅及び鉄表面上での前駆物質フェノールの塩化反応解析を行い、以下に示す項目に関する知見を得ることを目的とする。

- (1) 銅及び鉄表面上におけるフェノールの塩化反応モデルの提案及び解析
- (2) 銅及び鉄の触媒効果の検証
- (3) ダイオキシン生成反応の定量的評価に対する展望

2.計算方法

2-1.計算レベル 本研究の非経験的分子軌道法計算は、ab initio 計算プログラム Gaussian98 を用いて行なった。最適化構造及び全エネルギーの算出には混成 functional である Becke の 3 パラメータ形式(B3LYP)を用いた。基底関数は、H、C、O 及び Cl 原子に対して 3-21g*を使用した。Cu 及び Fe 原子に関しては、Ne 殻を Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャルで、原子価電子を VDZ で記述した。遷移状態は基準振動解析及び極限的反應座標(IRC)計算により確認した。

2-2.クラスターモデル 本研究では、飛灰に付着した銅あるいは鉄を表現するために飛灰の主成分である SiO₂ を母体とし、その吸着サイトに銅あるいは鉄を担持させたクラスターモデルを使用した。(Figure 1(a)及び(b) 参照) クラスターの SiO₂ 部には、実験報告に基づき β-Cristobalite 構造を与え、吸着サイトを除く全てのダングリングボンドを水素原子で終端させた。吸着・表面反応による構造の緩和は吸着種及び吸着サイトの酸素原子とした。(以後、Figure 1(a)及び(b)のクラスターをそれぞれ Cu クラスター及び Fe クラスターと表現する) なお、Cu 及び Fe クラスターの基底状態における電子状態はそれぞれ ²A₂(C_{2v})及び ¹A₁(C_{2v})である。

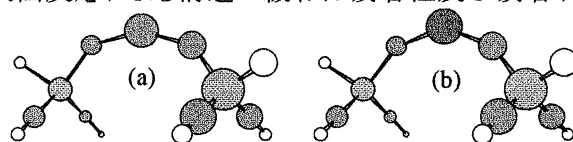


Figure 1 Geometry of cluster model;
(a) Cu on SiO₂, (b) Fe on SiO₂

3.計算成果

3-1.クラスター上での Cl₂ 生成反応

ダイオキシン塩化反応源 Cl₂ は HCl の重金属上への吸着反応及び表面移動過程を経て生成する。そこで、本研究では銅表面(Cu₁₂ クラスター)上における HCl の吸着構造及び表面移動反応の活性化エネルギーを算出した。吸着した HCl 分子の H-Cl 結合間距離は 3.00 Å と HCl 時における結合距離 1.29 Å より長くなっており、これは HCl 分子が銅表面上に解離吸着することを示している。ま

た、解離吸着した H 原子及び Cl 原子が隣接するサイトに表面移動するときの活性化エネルギーはそれぞれ 33.7 及び 16.6kcal/mol と小さく、HCl 分子が銅表面上で容易に移動可能であることがわかる。以上の知見より、Deacon 反応を経て Cu 及び Fe 表面上に Cl₂ 分子が生成したモデルとして、クラスター上における Cl₂ の吸着状態構造を算出し、その結果を **Figure 2(a)及び(b)**に示す。(以後、それぞれを CuCl₂ クラスタース及び FeCl₂ クラスタースと表現する) CuCl₂ 及び FeCl₂ クラスタースの基底状態における電子状態はそれぞれ ²A₂(C_{2v})及び ¹A₁(C_{2v})である。CuCl₂ 及び FeCl₂ クラスタースにおける Cl-Cl 原子間距離はそれぞれ 2.64 Å 及び 2.12 Å である。

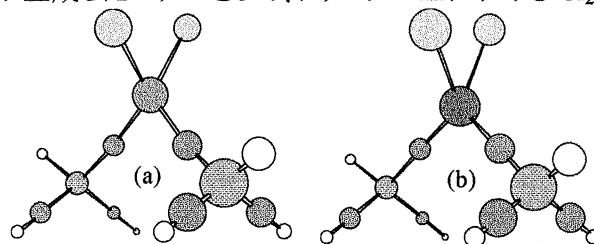
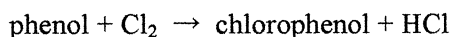


Figure 2 Geometry of Cl₂ on cluster model;
(a) Cu on SiO₂, (b) Fe on SiO₂

3-2. 前駆物質フェノールの塩化反応 銅及び鉄を触媒としたダイオキシン前駆物質フェノールの塩化反応として以下のモデルを考える。

- [STEP1] クラスタース上への phenol の吸着反応
- [STEP2] クラスタース上での phenol 分子の塩化反応
- [STEP3] クラスタース上からの chlorophenol 分子の脱離反応

最終生成物である chlorophenol には塩素置換位置の違いによって 5 つの異性体が存在する。これら 5 つの異性体に対して、気相均一相における塩化反応



の活性化エネルギーを算出すると、パラ位への塩化反応のそれが 46.8kcal/mol と最も低い。したがって本研究の目的生成物を *p*-chlorophenol(以下、chlorophenol で表記)とする。phenol の塩化反応の反応性を決定づける構造因子は σ [Cl-Cl]結合である。これは CuCl₂ 及び FeCl₂ クラスタースにおける Cl-Cl 結合間距離が Cu と Fe の触媒効果の大きさを決定していることに等しい。ここで CuCl₂ 及び FeCl₂ クラスタース上における phenol の塩化反応の遷移状態構造を算出し、その結果(代表として CuCl₂ クラスタース)を **Figure 3** に示す。また、Cu 及び Fe を触媒とした phenol の塩化反応過程におけるみかけの活性化エネルギーは及び 10.9 及び 28.6kcal/mol である。したがって、chlorophenol は Cu 及び Fe を触媒とすることで気相均一相と比べて優位に生成する。さらにその効果は Cu の方がより顕著である。この結果は実験事実と一致し、本研究で提案したモデルがダイオキシン前駆物質の塩化反応を定性的評価するものとして妥当であることを示している。

3-3. ダイオキシン生成反応の定量的評価への展望 計算化学的手法を用いてダイオキシン生成反応の定量的評価をするためには大規模計算をする必要がある。何故ならば、(a)ダイオキシン前駆物質の吸着反応、(b)ダイオキシン前駆物質の塩化反応及び(c)ダイオキシン骨格形成反応という 3 段階の過程から構成されるダイオキシン生成反応機構を同モデル内で解析しかつ活性化エネルギー等の定量的パラメータを算出しなければならないからである。本研究で提案したクラスターモデルはその母体を SiO₂ とすることで、計算コストを極力おさえかつ実環境(飛灰及び構造緩和等の考慮)により近づけることのできるモデルであり、ダイオキシン生成反応の定量的評価への可能性を示すものである。

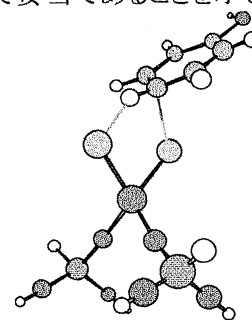


Figure 3 Geometry of phenol molecule on CuCl₂ cluster at transition state

[発表及び出版実績]

- [1] M. Hirota, T. Araki and A. Fuwa, Mater. Trans., JIM, 42(12) (2001), pp.2537-2542.
- [2] M. Hirota, S. Asakura and A. Fuwa, Proc. Fourth Pacific Rim Int. Conf. on Advanced Materials and Processing (PRICM4), (The Japan Institute of Metals, 2001), pp.2213-2216.
- [3] **M. Hirota**, T. Araki, M. Michihashi and A. Fuwa, TMS Fall 2002 Extraction and Processing Division Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects, 16th-20th June 2002, Lulea, Sweden, (in press).

分 et7 施

実 1991932

許 2005600

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、高野 宏（慶大理工）

1 研究目的・内容

本研究の目的は、シミュレーションにより濃厚高分子溶液中の1本の高分子鎖の最長緩和時間を調べ、その重合度依存性を明らかにすることである。実験によると、重合度 N が大きくなるにつれ最長緩和時間の N 依存性が強くなり、 N が十分大きい場合に N の3.4乗に比例することが観測されている。[1, 2] 一方、濃厚高分子系に対するレプテーション理論は、最長緩和時間が N の3乗に比例すると予想している。[1, 2] この食い違いは、管の揺らぎを考慮したレプテーション理論で説明されると考えられている。この理論では、緩和時間のセグメント数 N に対する依存性を見かけの冪が N の値によって変化し、絡まり合いの長さ N_e という特徴的な量を単位として、 N が $10N_e$ から $100N_e$ の間で $N^{3.4}$ と振る舞うように見えることを予想している。一方、この理論は、 N/N_e が大きい場合にのみ有効であり、 $N \simeq N_e$ の領域から $N \gg N_e$ の領域への移り変わりを記述することはできない。本研究では、シミュレーションによって、 N が N_e 程度のところから $15N_e$ までの領域にある濃厚高分子溶液中の高分子鎖の緩和率について調べ、理論の予想について検証する。さらに、理論の扱えなかった領域から扱える領域への移り変わりも明らかにする。これまでのシミュレーション [3] では、周期的境界条件の箱の大きさが小さいため、周期的境界条件によって作られた高分子鎖の像が自分自身と隣り合ってしまうという問題があった。本研究では、従来よりも大きな箱を用いてこの困難を克服する。これまでの研究ではあらかじめ緩和モードを仮定して遅い緩和率を評価していた。本研究では、複数の物理量間の時間相関関数から緩和モード・緩和率を系統的に見出す方法を用いる。[4, 5]

本研究では、ボンドフラクチュエーション模型 [6] のシミュレーションを行い、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。これまでの研究 [3] から、この系の N_e は、30強であることがわかっている。前年度までの研究では、セグメント数 N が、32, 48, 64, 96, 128, 192, 256 の場合について扱い、周期境界条件によって作られた高分子鎖の像が自分自身と隣り合わないように、 $128 \times 128 \times 128$ の大きさの箱を用いた。ここで、セグメントの大きさを $2 \times 2 \times 2$ とする単位を用いた。 $N = 32, 48, 64, 96, 128$ の場合については、他機関の計算資源(北海道大学大型計算機センターなど)を利用して、計算を行った。 $N = 192, 256$ の場合については、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。 N が128, 192, 256に対し、最も遅い緩和率は N の -3.1 乗に比例しており、 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。

今年度の研究では、 N が384と512の場合について扱った。周期境界条件によって作られた高分子鎖の像が自分自身と隣り合わないように、 $192 \times 192 \times 192$ の大きさの箱を用いた。 N が大きくなるにつれて、1本の高分子鎖の最も遅い緩和率の N 依存性を見かけの冪の絶対値が大きくなることを明らかにした。特に、 N が256, 384, 512に対し、最も遅い緩和率は N の -3.5 乗に比例して見えた。 N が256, 384, 512に対するこの振る舞いは、実験事実や管の揺らぎを考慮したレプテーション理論の予想と一致している。

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模型 [6] を用い、多数本の高分子鎖が周期的境界条件を課した $L \times L \times L$ の単純立方格子の上に配置された系を扱う。各高分子鎖は、 N 個のセグメントからなり、 k 本目の高分子鎖の配置は、各セグメントの重心の位置を表す 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。各セグメントは、 $2 \times 2 \times 2$ の体積を持ち、互いに重ならず、 $i \neq j$ 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、セグメント数 N が大きく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の評価については、系の時間発展演算子の固有値問題を変分法で解く方法を用いた。[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、 $\bar{\mathbf{R}}_i^{(n)} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \mathbf{R}_{(i-1)n+k}$ 、 $N = nN'$ である。 $\mathbf{R}_j = \mathbf{r}_j - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i$ は、 j 番目のセグメント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、全セグメントの配置 Q から出発し、 τ 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 λ_p を評価することができる。[4, 5] 本研究では、一般化固有値問題の数値解法のために、Fujitsu SSL II ライブラリを用いた。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、 $\tilde{g}_{i,p}^{(n)} = \exp(\lambda_p t_0/2) \sum_{j=1}^{N'} C_{i,j}^{(n)}(t_0) f_{p,j}^{(n)}$ を用いて、 $\bar{\mathbf{R}}_i^{(n)} \simeq \sum_{p=1}^{N'-1} \tilde{g}_{i,p}^{(n)} \mathbf{X}_p(Q)$ 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、 $C_{i,j}^{(n)}(t) \simeq \sum_{p=1}^{N'-1} \tilde{g}_{i,p}^{(n)} \tilde{g}_{j,p}^{(n)} \exp(-\lambda_p t)$ と再構成できる。

3 研究成果

ボンドフラクチュエーション模型を用い、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モンテカルロ・シミュレーションを行った。高分子鎖のセグメント数 N は、 $N = 32, 48, 64, 96, 128, 192, 256, 384, 512$ とした。今年度は、 $N = 384, 512$ の大きな系の計算を行った。周期境界条件の箱の一辺の大きさは、 N が 256 以下の場合に $L = 128$ とし、 $N = 384, 512$ の場合に $L = 192$ とした。各セグメント数 N に関し、体積分率が $\phi = 0.5$ の場合について調べた。ただし、 $N = 48, 96, 192$ 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。シミュレーションでは、緩和モードと緩和率分布を評価するために、粗視化したセグメントの位置座標の時間相関行列を計算した。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_1 MCS ごとに N_1 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、すべてのセグメントあたり 1 回の更新試行を行うことに対応した時間の単位である。各 N に対して用いた $M_i, t_1, N_1, n, t_0, \tau$ の値を表 1 に示す。以下では、表 1 に示す t_0 と τ 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 λ_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 λ_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るという経験的事実に基づいている。緩和率と緩和モードは、2 章で説明した方法を用

表 1: N に対する $M_i, t_i, N_i, R_e^2, R_g^2, n, t_0, \tau$ の値。

| N | M_i | t_i | N_i | R_e^2 | R_g^2 | n | t_0 | τ | |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|---------|---------|-----|--------------------|-----------------|-------|
| 32 | 5×10^5 | 5×10^2 | 1.6×10^4 | 292 | 49.0 | 4 | 1.0×10^4 | 5×10^3 | |
| 48 | 5×10^5 | 5×10^2 | 1.6×10^4 | 451 | 75.5 | 8 | 3.0×10^4 | 5×10^3 | |
| 64 | 2×10^6 | 1×10^3 | 3.2×10^4 | 614 | 102 | 8 | 6.0×10^4 | 1×10^4 | |
| 96 | 2×10^6 | 5×10^3 | 1.6×10^3 | 939 | 156 | 16 | 1.5×10^5 | 5×10^4 | |
| 128 | 5×10^6 | 5×10^3 | 4×10^3 | 1261 | 210 | 16 | 3.0×10^5 | 5×10^4 | |
| 192 | 2×10^7 | 2×10^4 | 4×10^3 | 1919 | 320 | 32 | 1.0×10^6 | 2×10^5 | |
| 256 | 4×10^7 | 2×10^4 | 8×10^3 | 2570 | 428 | 32 | 2.6×10^6 | 2×10^5 | |
| 384 | 8×10^7 | 4×10^5 | 8×10^2 | 3892 | 649 | 64 | 1.04×10^7 | 4×10^5 | 今年度計算 |
| 512 | 2.4×10^8 | 3.2×10^5 | 8×10^2 | 5256 | 873 | 64 | 3.0×10^7 | 4×10^6 | 今年度計算 |

い、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、 λ_p と $\tilde{g}_{i,p}^{(n)}$ 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。このことより、評価した λ_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。このことより、扱った系が確かに濃厚系と見なせることがわかる。

λ_p 対 p/N の両対数プロットを図1(a)に示す。最も遅い緩和率 λ_1 は、 N が約100より小さい場合には

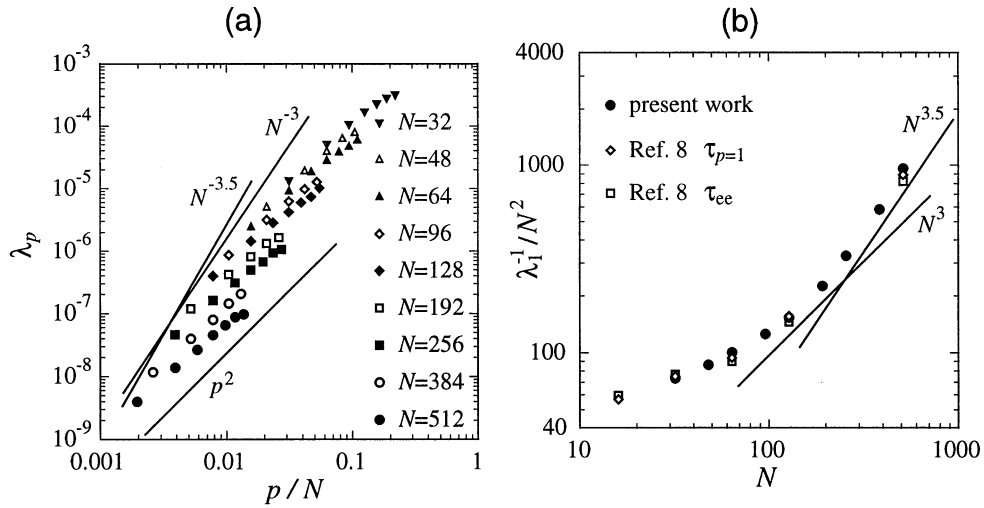


図 1: (a) λ_p 対 p/N の両対数プロット。(b) $1/(\lambda_1 N^2)$ 対 N の両対数プロット。

N^{-3} よりも弱い N 依存性を示していた。 N が大きくなるにつれ λ_1 の N 依存性が強くなり、 N が約100よりも大きいところでは λ_1 では N^{-3} よりも強い N 依存性を示していた。 $N = 128, 192, 256$ の高分子鎖の最も遅い緩和率 λ_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。 $N = 256, 384, 512$ の場合は、 $x \simeq -3.55$ であった。

Binderグループの最近の結果[8]との比較を図1(b)に示す。彼らは、本研究と同じ模型を用い、128 ×

128 × 128 の箱の中の体積分率 0.5 の系で、セグメント数 16, 32, 64, 128, 512 の場合について扱っている。[8] 彼らの結果では最長緩和時間の N 依存性を見かけの冪が 3 を超える領域に $N = 128$ と 512 の 2 点のみしかないため、緩和時間の N 依存性に関し明確な結論を導けていない。また、 $N = 512$ の場合に、彼らの用いている箱の大きさは不十分である。我々の研究では、多くの数の N について扱い、 $N \simeq N_e$ から、管の揺らぎを考慮したレプテーション理論が有効となるくらい大きい N までの高分子鎖の緩和時間の N 依存性について明らかにした。セグメント数 N が $10N_e$ 程度の大きさのところの結果は、管の揺らぎを考慮したレプテーション理論の予想と一致しており、この理論が、セグメント数 N が $10N_e$ 程度の大きさのところから有効であることを示唆している。

管の揺らぎを考慮したレプテーション理論は、 N をさらに大きくしていくと、最長緩和時間を見かけの冪が減少し、3 に近づくと予想している。この見かけの冪の減少を検証するためには、より N の大きい場合を調べる必要がある。しかし、このような研究は、現在の計算機資源では困難であり、今後の課題として残される。

4 発表・出版実績

- Katsumi Hagita and Hiroshi Takano: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 673.
- 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
- Katsumi Hagita and Hiroshi Takano: “Relaxation of a Polymer Chain in a Melt”, STATPHYS 21, Cancun, Mexico, 2001 年 7 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 IV”, 日本物理学会 2001 年秋の分科会, 徳島 徳島文理大学, 2001 年 9 月
- 萩田克美, 高野宏: “濃厚高分子溶液の緩和モード解析”, “モンテカルロ法の新展開 2”, 物性研究 2001 年 9 月

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.
- [8] T. Kreer, J. Baschnagel, M. Müller and K. Binder: *Macromolecules* **34** (2001) 1105.

分 eu5 施
実 63657
許 198800

第一原理によるナノクラスターの電子・原子構造と化学反応の計算

Calculations of electronic and atomic structures and chemical reactions of nanoclusters from first principles

○大野かおる（横浜国大）、志賀圭一郎（横浜国大）、水崎壮一郎（横浜国大）

1. 研究目的・内容

ナノクラスターの構造安定性および化学反応性を理解する上で第一原理計算およびそれを用いたシミュレーションは大変有効である。本プロジェクトでは、CなどのIV族原子、Li, Kなどのアルカリ金属原子、およびNiなどの遷移金属原子からなるナノクラスターの電子・原子構造、更にはそれらとO₂, CH₃OHなどの分子との化学反応ダイナミクスを第一原理計算手法を用いて理解していくことを目的とする。具体的には、電子構造としては、準粒子スペクトルなどの電子励起状態に関係するスペクトル計算も行う。化学反応ダイナミクスとしては、反応部位と反応に必要な活性化エネルギーの同定や種々の反応経路の可能性について研究していく。計算には全て我々が独自に開発してきた全電子混合基底法を用いる。この方法は、従来の平面波展開法と全電子LCAO法を組み合わせたもので、1電子波動関数を平面波と原子軌道関数の重ね合わせとして表現する方法である。この方法によれば全電子の枠組みで電子状態と原子ダイナミクスを第一原理から扱うことが出来る。本研究において電子状態の計算ははじめに密度汎関数理論に基づく局所密度近似(LDA)およびこれにスピンを考慮したLSDAの範囲で行うが、必要に応じて電子励起状態を取り扱うための更に優れた摂動論的近似として、GW(G, Wはグリーン関数と動的遮蔽クーロン相互作用を表わす)近似も併用する。GW近似は動的電子遮蔽効果を取り入れたHartree Fock近似として位置づけられる摂動論的第一原理計算手法である。本研究により、ナノクラスターの電子・原子構造と化学反応に関する定量的な理解が得られれば、この分野における重要な研究成果となり、将来のナノテクノロジーへの応用などにも大いに役立つことが期待される。

2. 研究方法・計算方法

CなどのIV族原子とLi, Kなどのアルカリ金属原子からなるナノクラスターについては、既に構造が良く知られているので、必要に応じて構造最適化も行うが、計算量節約のために基本的には既知の構造データを利用することにする。これらのクラスターについては、主としてGW近似を用いて電子励起状態を含めた電子状態計算を行う。また、GW近似から出発してエキシトン効果を正確に取り扱う為に2粒子グリーン関数を導入してBehte-Salpeter方程式を解き、光吸収スペクトルの第一原理計算も実行する。Niなどの遷移金属原子からなるナノクラスターについては、まず構造最適化を行い、更にはそれらとO₂, CH₃OHなどの分子との反応過程をLDAやLSDAに基づく第一原理分子動力学法を用いて大規模なダイナミクス・シミュレーションを実行する。本研究の遂行日程計画として、平成13年度上半期は半導体・単純金属クラスターを中心に扱い、下半期に遷移金属原子クラスターを中心に扱っていく予定である。大規模計算を開始する前の準備計算については研究室のワークステーションを使用する。

3. 研究成果

(1) Ni₄, Ni₆クラスターと酸素分子やメタノールの衝突に関する第一原理分子動力学計算

Ni₆クラスターに酸素分子を高速衝突させ、その反応を全電子混合基底法を用いた第一原理分子動力学シミュレーションにより調べた。酸素分子の衝突方向に応じて、反応初期に最初に接触したNi原子数が酸素と直接結びついて、Ni_nO₂クラスターとNi_{6-n}クラスターに分離する傾向が見られた。また、メタノールとの衝突ではメタノール分子がそのままNiクラスターに吸着する傾向が見られた。しかし、この吸着により生じた余剰エネルギーが各原子の運動エネルギーとしてこの孤立系内に留まると、確率的にメタノールがメタン分子と酸素原子に分かれる過程が起こりうる。そのような過程を通して市橋・近藤らの実験で示されているNi₆+CH₃OH → Ni₆O+CH₄のような反応が起こることも否定できない。

(2) 第一原理GW近似によるアルカリ金属クラスターの準粒子エネルギー計算

我々は、小さなNa, Li, Kクラスターに関して全電子混合基底法を用いたGW近似に基づく第一原理計算を行い、イオン化ポテンシャルと電子親和力の絶対値を決定した。次頁の表1がLi_n, K_nの計算結果である。この表から分かるように、我々の計算結果は、特にLi_nに対して実験値と極めて良く一致している。

(3) フラレーンへの異種原子内包

フラレーンに異種元素を内包させることは、擬原子(pseudoatom)の創成に繋がり、幅広い応用の可能性がある。しかし、金属内包フラレーンの実験的な生成技術はまだ大量合成には至っていない。

豊富に存在する C_{60} やナノチューブに異種原子を後天的に内包させることができれば、内包フラーレンの大量合成に繋がるはずである。我々は、この後天的内包過程を全電子混合基底法を用いた第一原理分子動力学シミュレーションにより調べてきた。

以前の研究で我々は As, Se, Te 原子が比較的低い入射エネルギー (40 eV) で C_{60} の六員環中央を通過して C_{60} の内側に挿入出来ることを明らかにしてきた。本研究では、さらに重いVI族元素である Po に対して同様に、 C_{60} の六員環中央に向かって外側から垂直に衝突させるシミュレーションを行い、Po の挿入可能性を調べた。この結果、やはり 40eV という大変低い入射エネルギーで C_{60} の内部への挿入が可能であることが明らかになった。このような重い元素がかくも低いエネルギーで挿入できるということは極めて驚くべき結果である。現在、東北大学理学研究科付属原子核理学研究施設の大槻勤氏が実験的に Po の挿入を試みており、容易に挿入が可能であるということを確認しつつある。

| | | ϵ^{GWA} | ϵ^{exp} | | | ϵ^{GWA} | ϵ^{exp} |
|-----------------|------|------------------|------------------|----------------|------|------------------|------------------|
| Li ₂ | HOMO | -5.06 | -5.14 | K ₂ | HOMO | -3.84 | -4.05±0.05 |
| | LUMO | -0.47 | -0.437±0.009 | | LUMO | -0.72 | -0.55±0.01(v) |
| Li ₄ | HOMO | -4.30 | -4.31±0.05 | K ₄ | HOMO | -3.29 | -3.6±0.1 |
| | LUMO | -0.91 | — | | LUMO | -0.88 | -1.05±0.03(v) |
| Li ₆ | HOMO | -4.25 | -4.20±0.05 | K ₆ | HOMO | -3.30 | -3.35±0.03 |
| | LUMO | -0.94 | — | | LUMO | -0.81 | -1.09±0.02(v) |
| Li ₈ | HOMO | -4.10 | -4.16±0.05 | K ₈ | HOMO | -3.21 | -3.4±0.1 |
| | LUMO | -0.82 | — | | LUMO | -0.68 | -0.85 |

表1. Li_n および K_n クラスタ ($n = 2, 4, 6, 8$) の HOMO, LUMO 準位エネルギーの GW 近似による計算結果 (単位は eV)。 ϵ^{GWA} , ϵ^{exp} はそれぞれ GW 近似の計算結果と実験値 (イオン化ポテンシャル、電子親和力をマイナスにした値) を表わす。(v) は vertical transition に対応する実験値を意味する。

4. 発表・出版実績または予定

- 志賀圭一郎、大野かおる、川添良幸、“Ni₆ クラスタとメタノールの第一原理分子動力学計算”、超微粒子とクラスタ懇談会 第5回研究会 (名古屋、2001, Jun. 7-8) [7p14] .
- 志賀圭一郎、大野かおる、川添良幸、“Ni₆ クラスタの反応過程の第一原理分子動力学計算”、文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究(A)(403)「物質設計と反応制御の分子物理化学」第5回公開シンポジウム (京大化研、2001, Jun. 21-23) [P27] .
- 大野かおる、“原子・分子の電子励起状態と反応・衝突過程” 第5回菅野シンポジウム「超微粒子・クラスタの科学—特異な構造と多様な電子物性」(2001, Aug. 20-22, 長野・飯綱高原) 招待講演.
- 大野かおる、“第一原理による Bethe-Salpeter 方程式の精密計算”、日本物理学会 (2001 年秋、Setp. 17-20、徳島) 第56回分科会 [19aWD-6] .
- 石井聡、大野かおる、川添良幸、“第一原理 GW 近似によるアルカリ金属クラスタの準粒子エネルギー計算”、日本物理学会 (2001 年秋、Setp. 17-20、徳島) 第56回分科会 [19aWD-7] .
- 志賀圭一郎、大野かおる、川添良幸、“Ni₆ 及び Ni₄ クラスタの反応過程の第一原理計算”、日本物理学会 (2001 年秋、Setp. 17-20、徳島) 第56回分科会 [19aWD-8] .
- Kaoru Ohno, Marcel Sluiter and Yoshiyuki Kawazoe, “All-electron mixed basis approach: A new platform for first principles calculations”、文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究(A)(403)「物質設計と反応制御の分子物理化学」第2回国際シンポジウム Frontiers of Theoretical Chemistry: Theory & Applications (岡崎、2001, Dec. 17-19) [P30] .
- K. Ohno, “Optical Properties of Small Clusters”, (C2-O05) The 13th Symposium of the Materials Research Society of Japan, (MRSJ13, Session C, 2001, Dec. 20-21, Kawasaki) Symposium Abstract p.88.
- 大野かおる、Marcel Sluiter, 川添良幸、“全電子混合基底法：第一原理計算の新しいプラットフォーム”、文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究(A)(403)「物質設計と反応制御の分子物理化学」最終公開シンポジウム (東大弥生会館、2002, Jan. 21-23) [PA20] .
- 大野かおる、“Foreign atom insertion into fullerene and nanotube”、理研シンポジウム (和光、2002, Feb. 21-22) 招待講演.
- S. Ishii, K. Ohno, Y. Kawazoe and S. G. Louie, “Ab initio GW quasiparticle calculation of small alkali-metal clusters”, Phys. Rev. B **65** (2002) 2451xx;1-6, 印刷中.
- T. Ohtsuki and K. Ohno, “Insertion of a Heavy Atom into C₆₀: Creation of Po@C₆₀ (仮題)”, 投稿準備中.

分 eu8 施
実 1684132
許 2691200

拡張アンサンブルシミュレーションによる高分子系の研究

Study of polymer systems by generalized-ensemble simulations

○光武亜代理(慶應義塾大学)

1 研究目的・内容

本研究では、タンパク質とその周りの溶媒だけを考慮にいたしたポテンシャルを考え、その条件下での自由エネルギー最小の状態をシミュレーションで求めることにより、アミノ酸配列情報のみからタンパク質の立体構造を予測したり、フォールディング機構を解明することを目的としている。

生体高分子のシミュレーションをする際、系のエネルギー関数を正確に取り入れたり、シミュレーションがエネルギー極小状態に留まるのを効率良く避けるために強力なサンプリング手法を採用することが重要である。私は、特に、強力なサンプリング手法である拡張アンサンブル法の適用、開発を行っている。本研究では、まず、新しい拡張アンサンブル法の開発とその有効性を調べた。エネルギー関数に関しては、溶媒とタンパク質の相互作用を見積もる必要があり、これに対しては、実験に基づいた溶媒和を溶媒接触表面積に比例するとした近似法を用いたり、統計力学に基づく分子性液体論の RISM 理論から厳密に溶媒和エネルギーを見積もる方法を用いている。そして、拡張アンサンブル法と溶媒効果を取り入れる方法を結合したシミュレーションアルゴリズムの開発を行っている。

2 研究方法・計算方法

シミュレーションがエネルギー極小状態に留まるのを効率良く避けるための強力なサンプリング手法として拡張アンサンブル法を用いている。これは、従来のカノニカルモンテカルロ法が、ボルツマン因子 ($\exp(-\beta E)$) に基づいて状態をサンプルするのに対し、非ボルツマン因子を用いて状態をサンプルする方法である。これにより、エネルギー空間上をランダムウォークし、広い構造空間の探索を実現する。この方法は、1回のシミュレーションの結果から、エネルギー極小状態ばかりでなく、任意の温度における熱力学量を計算することができ、変性状態や折り畳み中間状態などを含む、配位空間の全体像を調べることができるので、タンパク質の折れ畳み問題に適した手法である。

良く知られている従来の方法として、マルチカノニカル法、シミュレーテッド・テンパリング法、レプリカ交換法がある。私は、拡張アンサンブル法の1つであるマルチカノニカル法を、タンパク質系のシミュレーションに適用してきた。マルチカノニカル法や、シミュレーテッド・テンパリング法は、一度重み因子が決定すれば、非常に強力な方法であるが、この重み因子を決定するのが難しく、熟練しなくてはいけない。しかしそれでも、系が大きくなると従来のマルチカノニカル法ではなかなか重み因子を決定することができない。よって、より大きな系に適用できるように新しい拡張アンサンブル法の開発を進めている。

最近、分子動力学法でレプリカ交換法とマルチカノニカル法を合体する新しい拡張アンサンブル法が開発された [1]。これは、短いレプリカ交換シミュレーションの結果を用いて、マルチカノニカルの重み因子を決める方法で、レプリカ交換マルチカノニカル法 (REMUCA) と呼ばれている。また、その拡張版として、あるエネルギー領域内でマルチカノニカルアンサンブルが実現できるいくつかのレプリカを用意し、それぞれをレプリカ交換することにより、エネルギー空間上のラン

ダムウォークを実現する方法が開発された。それぞれのレプリカの重み因子は短いレプリカ交換シミュレーションの結果から得られる。これは、マルチカノニカルレプリカ交換法 (MUCAREM) と呼ばれている [1]。私は、これらの手法をモンテカルロシミュレーションに適用した [2,3]。

また、レプリカ交換法とシミュレーテッド・テンパリング法を結合することによりレプリカ交換シミュレーテッド・テンパリング法 (REST) の開発に成功した [4]。これは、短いレプリカ交換シミュレーションをすることによりシミュレーテッド・テンパリングの重み因子を決める方法である。これらの新しい手法についての詳細は、論文 [1] と [4] または総説 [3] を見て頂きたい。本研究では、これらの拡張アンサンブル手法をより大きな系で適用し、その有効性を示した。

上記のシミュレーションを行う際、エネルギー関数は ECEPP/2 を用いた。2 面角を変数とした。計算プログラムはモンテカルロシミュレーションプログラムである KONF90 を溶媒効果を取り入れたり、拡張アンサンブルシミュレーションができるように改良し、これを用いた。初期構造は、ランダムな構造から始めた。レプリカ交換、MUCAREM のシミュレーションを行う場合は、並列コンピュータである SGI の Origin を、REMUCA では、Fujitsu VPP5000、NEC SX-5 を用いた。

3 研究成果

3.1 proteinG のレプリカ交換シミュレーション

より大きな系の拡張アンサンブルシミュレーションを実現するために、56 残基からなる proteinG のレプリカ交換モンテカルロシミュレーションを行った。レプリカ交換を行う際、200K から 800K の間の 30 個の温度を用いた。溶媒効果は誘電率を距離の関数とすることにより取り入れた。図 1 に、1 つのレプリカのエネルギーの time series を示す。低エネルギー状態から、高エネルギー状態の構造をサンプルしており、広いエネルギー空間上のサンプリングを行うことができた。また、図 2 は、各温度のエネルギーヒストグラムで、各温度でのカノニカル分布を再現している。このように、56 残基からなる proteinG の拡張アンサンブルシミュレーションを行うことができた。この結果を解析すると、天然構造よりも、ヘリックス構造がでやすいことがわかった。このことから、このエネルギー関数はヘリックス構造をとりやすい傾向があり、より正確に溶媒効果を取り入れる必要があることが示唆された。

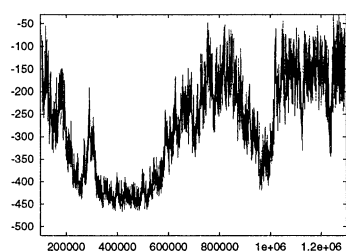


図 1

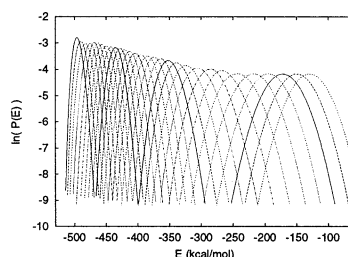


図 2

3.2 REMUCA, MUCAREM のモンテカルロ版の開発

次に、REMUCA、MUCAREM をモンテカルロ法に適用した結果について述べる。以前、5 残基の enkephalin の系においてこれらの手法が適用できることを示した [3,4]。ここでは、より大きな系でこれらの方法を適用し、その有効性を示すために、17 残基のヘリカルペプチド系に、新しく開発したプログラムを適用した。溶媒効果は溶媒和エネルギーが溶媒接触表面積に比例すると近似して取り入れた。レプリカ交換の際、200K から 700K の間の 14 個の温度を用いた。短いレプリカ交換シミュレーションで得られたエネルギーヒストグラムを図 3(a) に示す。これを用いて、REMUCA、MUCAREM の重み因子を計算した。MUCAREM では 4 つのマルチカノニカルレプリカを用いた。図 3(b)、(c) は、それぞれ、REMUCA、MUCAREM から得られたエネルギーヒストグラムである。REMUCA、MUCAREM では、レプリカ交換より少ないレプリカで広いエネ

ルギー空間上の構造をサンプルしていることがわかる。

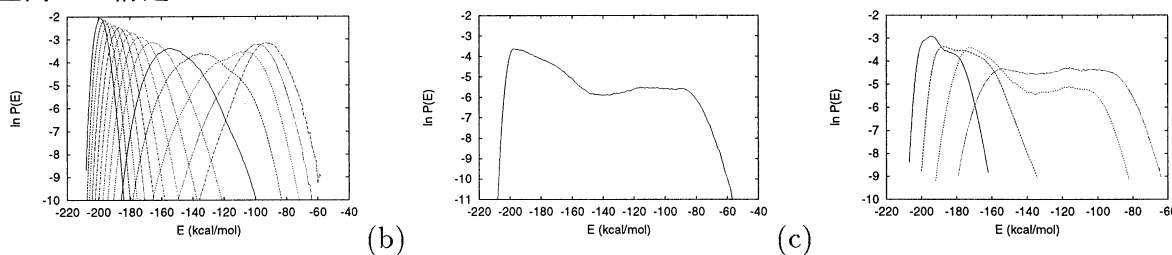


図 3(a)

(b)

(c)

この系では、従来のマルチカノニカル重み因子決定法では、重みを決めることができず、図4(a)(従来のマルチカノニカル重み因子決定法で決定した重みを用いたシミュレーションのエネルギー time series)から分かるように、極小状態にトラップしてしまい、エネルギー空間上のランダムウォークを再現できなかった。しかし、REMUCAでは、図4(b)(REMUCAのエネルギー time series)に示すように、エネルギー空間上のランダムウォークを実現することができた。図5の(a)、(b)、(c)、(d)はそれぞれREMUCAのシミュレーション中で得られた100000, 200000, 300000, 400000 MC sweepsの構造である。低エネルギーでは、ヘリックス構造をつくり、高温ではランダムになっており、広いエネルギー空間上のランダムウォークを実現していることがわかる。従来のマルチカノニカル法では、なかなか重みを決定できなかったが、この方法を用いることにより、容易に重みを決定できることがわかった。MUCAREMからも同様の結果が得られた。

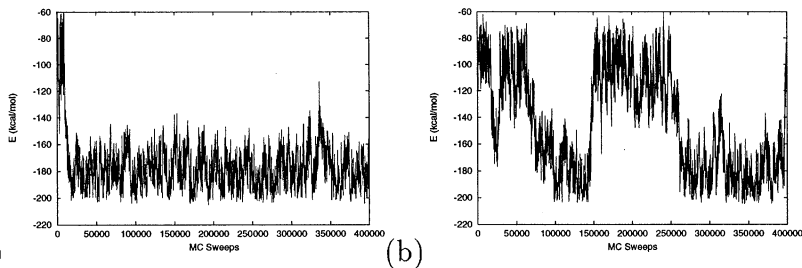


図 4(a)

(b)



図 5(a)

(b)

(c)

(d)

また、レプリカ交換、REMUCA、MUCAREMのエネルギーのトンネリングの回数を調べた。ここでのトンネリングとは高いエネルギー状態から、一度低いエネルギー状態に移り、高いエネルギー状態に戻ったときをトンネリング1回とした。トンネリングの回数が多いほど、効率のよいサンプリング法だといえる。各シミュレーションで、トータルで3000000 MCsweepsのシミュレーションを行ったときの結果を示す。トンネリングの回数はレプリカ交換、REMUCA、MUCAREMでそれぞれ5、12、9回であった。MUCAREM, REMUCAはレプリカ交換よりトンネリングが多かった。このことから、レプリカ交換シミュレーションのみでもエネルギー空間上のランダムウォークを再現することができるが、短いレプリカ交換シミュレーションをして、MUCAREM, REMUCAの重み因子を決め、シミュレーションを行う方が、レプリカの数も減らすことができ、エネルギー空間上のランダムウォークを頻繁に繰り返すので、より効率の良い方法であることがわかった。

3.3 REST の開発

独自で、レプリカ交換法とシミュレーテッドテンパリング法を結合させたレプリカ交換シミュレーテッドテンパリング法を開発したが [4]、この手法においても、有効性を示すために、3.2 の 17 残基のペプチドで、シミュレーションを行った。200K から 700K の間の 14 個の温度を用いた。短いレプリカ交換シミュレーションを行った後、REST のパラメータを決定した。REST の温度とエネルギーの time series をそれぞれ図 6(a)、(b) に示めす。

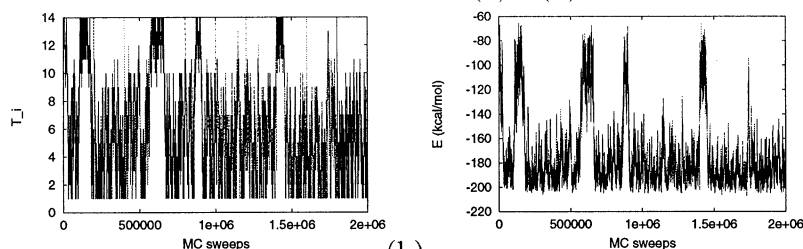


図 6(a) (b)

図 6(a) からわかるように、温度空間上のランダムウォークを実現していることがわかる。また、温度に対応して、エネルギー空間上のランダムウォークも実現できた(図 6(b))。これも従来のシミュレーテッド・テンパリング法では、系が大きくなると重みを決めるのが難しくなるが、この方法だと簡単に重みを決定できることができた。

上記のように、本研究では拡張アンサンブル法の開発を行い、その有効性を示した。これらの方法はさらに多少の改良ができるので、現在、その改良を行っている。また、これらの新しい拡張アンサンブル法と溶媒の効果をより厳密に取り入れたアルゴリズムの開発も行っている。

[引用文献]

- [1] Y. Sugita and Y. Okamoto, Chem. Phys. Lett. **329**, 261 (2000).
- [2] A. Mitsutake, Y. Sugita, and Y. Okamoto, in preparation.
- [3] 杉田、光武、岡本 日本物理学会誌 **56** (2001) 591 – 599; A. Mitsutake, Y. Sugita, and Y. Okamoto, Biopolymers (Peptide Science) **60** (2001) 96 – 123.
- [4] A. Mitsutake and Y. Okamoto, Chem. Phys. Lett. **332**, 131 (2000).

4 発表・出版実績または予定

学会発表

光武、杉田、岡本 第 1 回蛋白質科学会 2001 年 6 月 大阪

A. Mitsutake, Y. Sugita, and Y. Okamoto The 4 th International Conference on Biological Physics 2001 年 8 月 京都

光武、杉田、岡本 第 39 回日本生物物理学会年会 2001 年 9 月 大阪

光武、木下、岡本、平田 ゲノム情報科学公開シンポジウム 2002 年 1 月 東京

光武、杉田、岡本 第 57 回日本物理学会年次大会 2002 年 3 月 滋賀

解説、論文

杉田、光武、岡本 日本物理学会誌 **56** (2001) 591 – 599.

光武 物性研究 ”モンテカルロ法の新展開 2” 研究報告, **76** (2001) 840 - 847.

A. Mitsutake, Y. Sugita, and Y. Okamoto, Biopolymers (Peptide Science) **60** (2001) 96 – 123.

T. Nakazawa, S. Ban, Y. Okuda, M. Masuya, A. Mitsutake, and Y. Okamoto, Biopolymers (Peptide Science) **63** (2002) 273 - 279.

T. Nagasima, Y. Sugita, A. Mitsutake, and Y. Okamoto, Comput. Phys. Commun., in press.

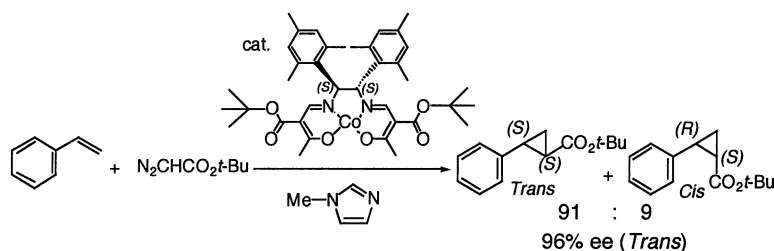
分 ev1 施
実 279055
許 278400

ケトイミナトコバルト錯体を触媒とする不斉シクロプロパン化反応の理論解析

Theoretical analysis of the enantioselective cyclopropanation catalyzed by ketoiminato cobalt(II) complexes

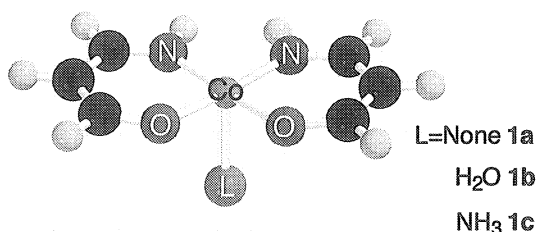
○池野 健人 (慶大理工)

1. 研究目的・内容 光学活性β-ケトイミナト型コバルト(II)錯体を触媒として用いることにより、ジアゾ酢酸エステルとスチレン類とのシクロプロパン化反応が、高トランス選択的かつ高不斉収率で進行することをすでに報告した(式1、*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 2139 (2001))。この反応では、軸配位子として触媒量の*N*-メチルイミダゾールを添加することにより反応が加速されるとともに、不斉収率が向上する特長があげられる。そこで、理論解析を通して本反応の反応機構・軸配位子の効果・立体選択性発現の理由を明らかにすることを試みた。



2. 研究方法 Gaussian 98, Revision A.6, Revision A.11.1, を用いて、密度汎関数法(UB3LYP/LANL2DZ、UB3LYP/6-31G*) による Co 錯体を触媒とするシクロプロパン化反応の解析を行った。

3. 研究成果 電子的效果を適切に表していると考えられる acacen 型配位子(Fig.1)をモデルに用い、水・アンモニアを軸配位子として基底状態、遷移状態の構造を計算し、シクロプロパン化反応のエネルギープロファイルを求めた。



結果を Fig. 2 に示す。コバルト錯体 1a-1c はジアゾアセトアルデヒドと反応して遷移状態 2a-2c を経由しコバルトカルベン錯体 3a-3c と与える。遷移状態 2a-2c は late transition states であり、コバルト-カルベン炭素の結合はほぼ生成しており、窒素の脱離がエネルギー障壁の主要因となっていると考えられる。生成したカルベン錯体 3a-3c は遷移状態 4a-4c を経由して最終的に生成物を与える。カルベン錯体 3a-3c においてはスピン電子密度はカルベン炭素上に局在化しており、遷移状態 4a-4c においてはカルベン炭素とオレフィン末端に局在化していることから、この段階はオレフィンがラジカルに付加していると捉えることもできる。水やアンモニアが軸に配位している場合にはラジカル中間体 5b, 5c の構造を求めることができた。これらのラジカル中間体 5b, 5c からの閉環過程の活性化エネルギーは非常に小さく速やかに閉環が起こっていると考えられる。以上の計算結果より、立体選択性はオレフィンがカルベン錯体に付加する過程(TS₂)で決定されており、全体の反応速度はコバルト錯体とジアゾ酢酸エステルからコバルトカルベン錯体が生成する遷移状態(TS₁)で決定されると考えられる。すなわち、水・アンモニアを作用させると TS₁ の活性化エネルギーは 13.9(none)から 8.3(H₂O), 5.9(NH₃) kcal mol⁻¹ に低下し、軸配位子による反応速度向上の効果は明らかである。一方、立体選択性が決定される TS₂ では、軸配位子により活性化エネルギーが上昇し (9.3(none)から 10.3(H₂O), 10.1 (NH₃) kcal mol⁻¹)、軸配位子による立体選択性向上の効果を理解することができる。

また、密度汎関数法の結果と比較し半経験的分子軌道計算の信頼性を評価したうえで、PM3(tm)法を用いて本反応の立体選択性の解析を行なった。その結果、エネルギー的に安定な3つの遷移状態が立体選択性の決定に重要であると結論した (Fig. 3)。いずれの場合も、スチレンは O-O 間からカルベン炭素に接近する。主生成物である *Trans*-(1*S*,2*S*)-生成物を与える遷移状態 7 では、カルベン炭素に結合したエステル部はフェニル基の立体障害を避けるように位置し、またスチレンのベンゼン環はエステル部を避けるように近づき最も立体反発の少ない形を取っている。一方、同じエナンチオ面選択性のジアステレオマーである *Cis* 体を与える遷移状態 8 では、ベンゼン環がエステル部を避けるようにオレフィンが斜めになっており若干不安定化されている。一方、逆のエナンチオマー *Trans*-(1*R*,2*R*)-体を与える遷移状態 9 ではエステル部がジアミン部のフェニル基と反発し不安定化されている。これらの結果は、標記のシクロプロパン化反応がジアミン部をかき高くすること

により高い不斉収率が達成されたのに対して、ジアステレオ選択性の向上が比較的困難であった事実と一致する。

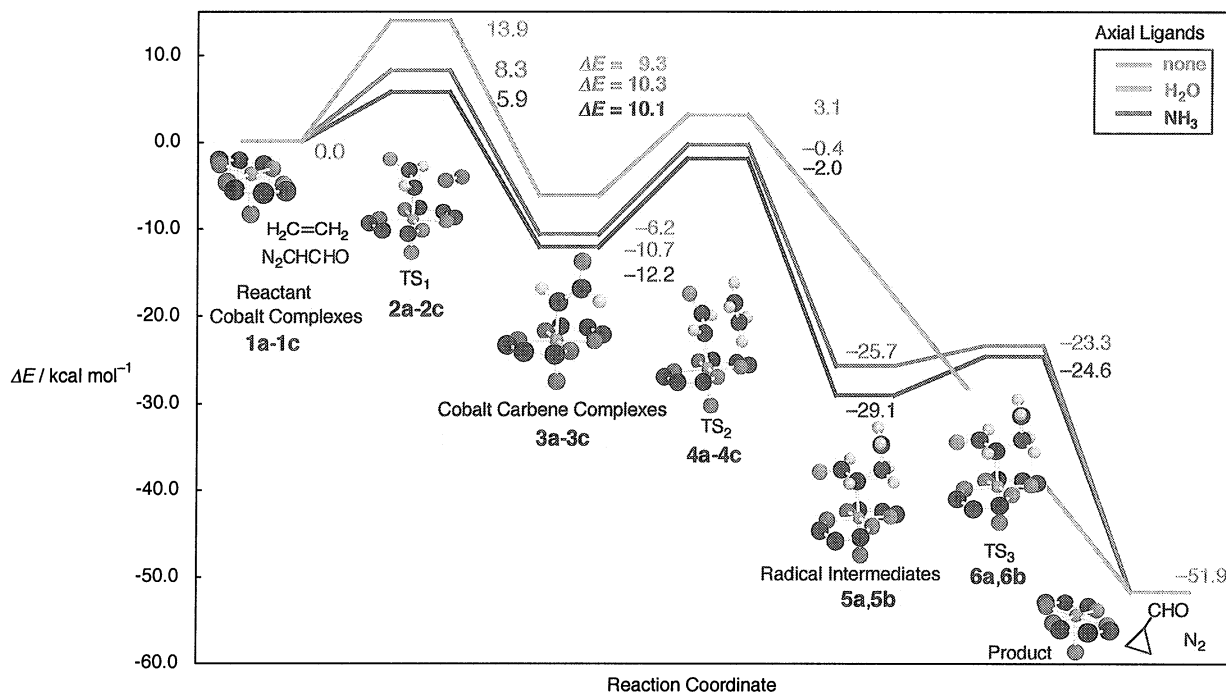


Fig. 2. Reaction pathway of cobalt complex catalyzed cyclopropanation with axial ligands (UB3LYP/6-31G**/UB3LYP/6-31G**).

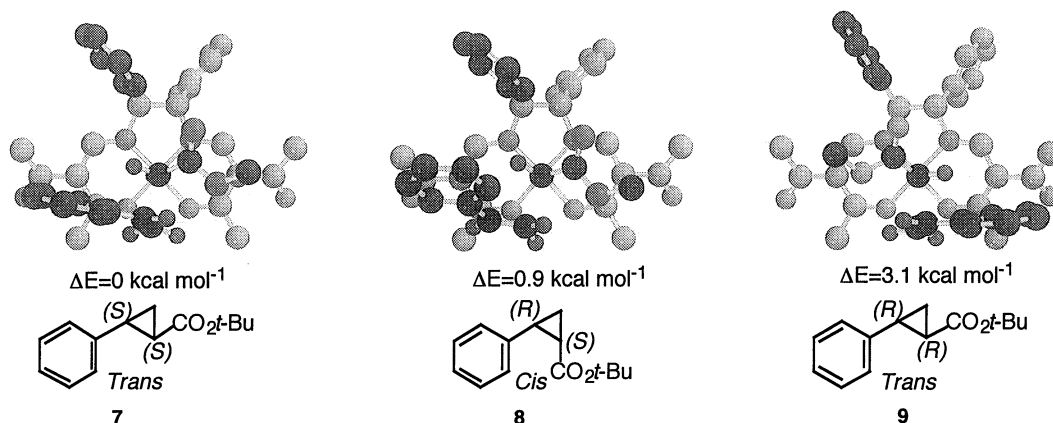


Fig. 3. Principle transition states by semi-empirical analysis.

4.発表・出版実績または予定

論文

- (1) T. Ikeno, I. Iwakura, and T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 2151-2160 (2001).
- (2) T. Ikeno, I. Iwakura, S. Yabushita, and T. Yamada, *Org. Lett.*, **4**, 517-520 (2002).

学会発表

- (1) M. Sato, A. Nishizuka, I. Iwakura, T. Ikeno, and T. Yamada, *Catalysis and Fine Chemicals 2001 (P50)* (March, 2001), Tokyo.
- (2) 岩倉いずみ・池野健人・山田徹, 第41回有機合成協会関東支部シンポジウム(1A-8), 2001年5月, 宇都宮.
- (3) M. Sato, A. Nishizuka, I. Iwakura, T. Ikeno, and T. Yamada, 11th IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (P174) (July, 2001), Taipei, ROC.
- (4) 池野健人・佐藤光央・岩倉いずみ・山田徹, 第48回有機金属化学討論会(B112), 2001年9月, 横浜.
- (5) 池野健人・佐藤光央・岩倉いずみ・山田徹, 日本化学会第80秋季年会(3A2-18), 2001年9月, 千葉.
- (6) 池野健人, 2001年度「若手研究者のためのセミナー」, 2001年10月, 横浜.
- (7) 岩倉いずみ・池野健人・山田徹, 第42回有機合成化学協会関東支部シンポジウム(A-18), 2001年11月, 長岡.

分 ev3 施
実 402282
許 399200

蛋白質の動的構造と機能の解析

Dynamic Structure of Proteins and its relation to function

○木寺 詔紀、木下 賢吾、寺田 透、定浪 圭史、城地 保昌、小池 亮太郎、森次 圭、上野 次郎、橋戸 公則、加藤 雅樹（横浜市大院）

1. 研究目的・内容

蛋白質は複雑な分子機械である。この機能を分子構造、特に立体構造に基づいて理解することは、自然科学におけるもっとも中心的な課題の一つである。本プロジェクトでは本年度、蛋白質の「ガラス転移」現象を解明するために、複数の温度領域における蛋白質の低温 X 線回折データを分子シミュレーションの結果を利用して解析し、結晶中における蛋白質の揺らぎの温度依存性を調べた。

多くの蛋白質は「ガラス転移」と呼ばれる現象を示すことがメスバウアー分光法や中性子散乱などの実験により観測されている。これは蛋白質には多くの準安定構造が存在し、ガラス転移温度以下では準安定構造内での調和的な運動のみであるが、高温では準安定構造間をジャンプする非調和な運動が現れるために起こると考えられている。蛋白質の機能はこの転移温度以上で発現するという報告もあり、「ガラス転移」は蛋白質研究の重要な課題である。

本研究では、X 線結晶構造解析でもメスバウアー分光法などと同じように蛋白質の「ガラス転移」が観測されるのか、違いがあるとすればそれは X 線結晶解析のどのような性質によるものか、等を中心に解析を行った。

2. 研究方法・計算方法

2 つの蛋白質(ミオグロビン、ヒトリゾチーム)の低温 X 線回折データに基準振動精密化プログラム NMREF(当グループ開発)を適用し結晶構造を精密化した。基準振動精密化法は、あらかじめ計算した基準振動ベクトルを結晶構造のモデルとして取り込み、そのモードの振幅・相関を実験データから決定することによってそのダイナミクスの情報を取り出す方法であり、その特徴は結晶の歪みなどによる蛋白質の剛体運動を取り除いた蛋白質本来の異方的内部揺らぎが決定できるというものである。

ミオグロビンについては 260K の構造を用いて計算した基準振動ベクトルを用いて、5 つの温度領域(40、115、165、260、300K)で測定した X 線結晶構造を精密化した。リゾチームについては 120K の構造を用いて計算した基準振動ベクトルを用いて、7 つの温度領域(113、127、147、152、161、170、178K)で測定した X 線結晶構造を精密化した。

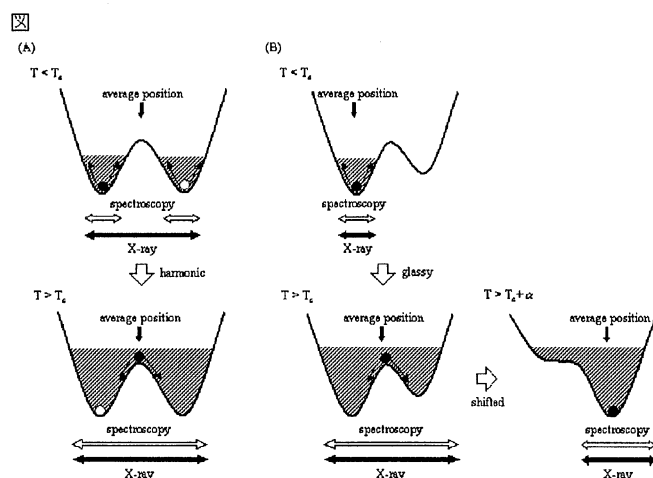
3. 研究成果

まず、40~300Kにおける5つの温度領域で測定したミオグロビンのX線結晶回折データの解析では次のような結果がえられた。剛体運動を取り除いた内部揺らぎは、

$$\langle \Delta r^2 \rangle_{\text{internal}}^X = \alpha T + \beta$$

という形で表現され、 α の値は調和運動を仮定した基準振動解析による結果とよく一致している。 β はstaticな結晶のdisorderによるものであり、内部揺らぎはその上に調和運動している描像で表現されることがわかった。この結果はさまざまな分光法によって観測されるガラス転移現象と矛盾するものではない。メスバウアー分光法や中性子散乱から求まる揺らぎは動きそのものを観測しているのに対し、X線結晶構造解析から求まる揺らぎは電子密度分布を観測しているため、準安定構造の分布が低温と高温で変化しなければガラス転移は観測されない。(図A)

つぎに113~178Kの7つの温度領域で測定したヒトリゾチームのX線結晶回折データの解析では次のような結果がえられた。剛体運動も含めた揺らぎ全体の温度依存性をみると150K付近で明らかな転移がみられ、内部揺らぎにもわずかな転移がみられた。また転移温度近傍で静的平均構造にも転移が観測された。このような転移現象は低温で占有されていた準安定構造が150Kを超えた温度で現れたことを示している。(図B)



さらに各残基ごとに揺らぎの温度依存性を調べるとその振る舞いは3種類("harmonic"、"glassy"、"shifted")に分類された。ミオグロビンでは転移が観測されず、リゾチームでは観測された理由はその結晶構造の違いによるものと推測される。また、リゾチームの静的・動的構造の変化を詳細に解析した結果、150K以上で観測されたリゾチームの温度上昇に対する応答と平衡状態の揺らぎとの間には相関があることがわかった。

4. 発表・出版実績または予定

S.-H. Chong, Y. Joti, A. Kidera, N. Go, A. Ostermann, A. Gassmann and F. Parak, *Eur. Biophys. J.* 30, 319-329 (2001)

H. Yamashita and A. Kidera, *Acta Crystallogra.* A57, 518-525(2001)

H. Yamashita, S. Endo, H. Wako, and A. Kidera, *Chem. Phys. Lett.* 342, 382-386 (2001)

分 aa6 所内
実 2244839
許 2296800

高振動励起状態の理論的研究

Theoretical study of Highly Excited Vibrational States

○ 青柳睦、南部伸孝、高見利也、南野智、真木淳、伊藤正勝、木下朋子、岡田一俊、永田武史、S. K. Gray、鄭圭城、Choe Jong-In

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）

昨年に引き続き、分子クラスター内における分子間(van der Waals, vdW)振動とよばれる大振幅振動の研究を行った。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。例えば後で述べる $O(^1D) + HCl$ 二分子反応における研究においても、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、形成されたクラスターがその後起きる反応過程に深く関与していることが、理論的に見出した。従って、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、その結果を報告した。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。得られた結果は、選んだ系がイオン結合性分子ではないにもかかわらず、かなり大きな大振幅振動をどれも起こしていることが分かり（例えば、 $HeHCN$ 間の伸縮振動は、実に $15a_0$ 程度まで達している。）、反応のかなり初期から反応分子は互いに相互作用をしていることが分かった。今後は、4 原子系への応用が期待される。

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）

昨年に引き続き、グローバルポテンシャルエネルギー曲面の決定を主に $O(^1D) + HCl$ 反応について行った。実際に、量子散乱計算にも用いられ、実験結果を再現し、20 年間に及ぶ、実験と理論の差異を説明することができた。一方、使われた内挿プログラムの開発者である静岡大の石田教授とともに、四原子系である $O(^1D) + N_2O$ 反応のグローバルポテンシャルエネルギー面決定を始めた。この反応は大気化学に重要な反応である。その他、 $2OH \rightarrow H_2O + O(^3P)$ 反応、 OCS と N_2O の光解離過程に関与する 3 つの電子励起状態についても引き続き行った。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いる。

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）

この研究が昨年の主な成果であることから、ここで詳細に報告する。励起酸素原子と塩酸の反応は過去 40 年間にわたり、研究者を魅了してきた。大気化学反応のモデリングにおいて重要な反応であり、また、化学反応動力学の研究にとって最も基礎的で代表的な反応である。特に、電子基底状態上での反応においては、ポテンシャルエネルギー曲面上に安定な分子 $HOCl$ と $HClO$ に対応する二つの深い井戸が存在するため、

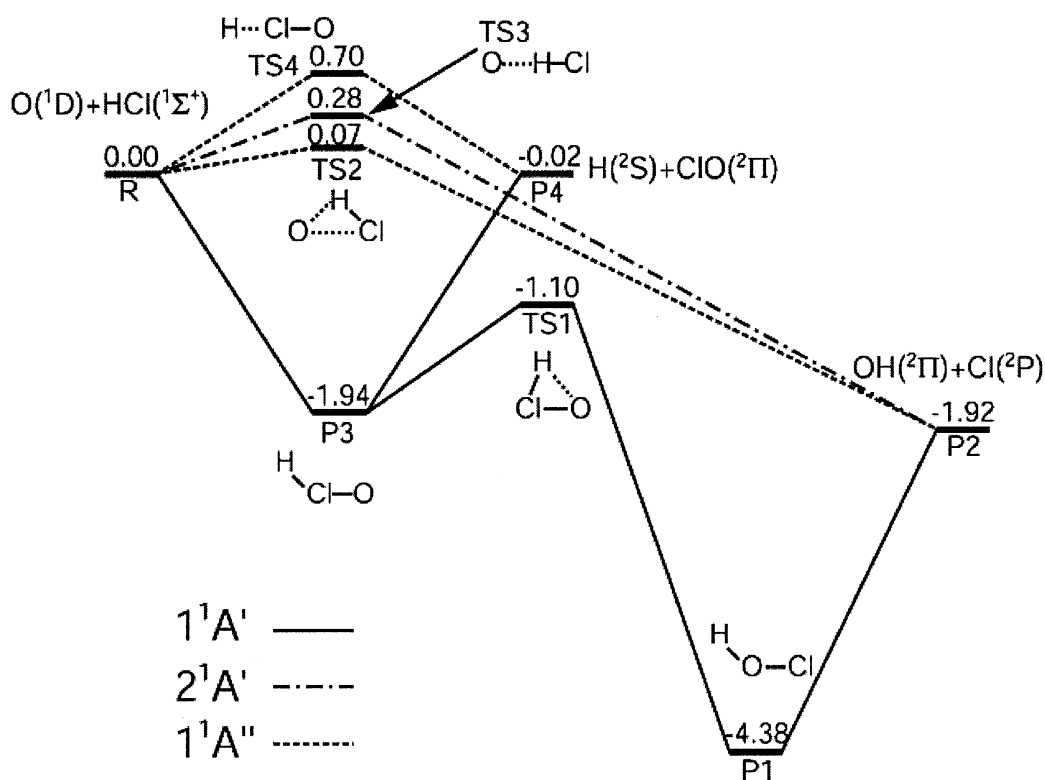


図1 状態相関図

これらの井戸が反応のメカニズムに及ぼす影響について様々な研究がなされてきている。例えば次の様な疑問が話題となっている。(1)反応中間体の存在とその役割、(2)引き抜き反応なのか 挿入反応なのか、(3)OHとClOの分岐比、(4)電子励起状態の寄与。この様にこの反応は化学反応動力学上の重要な機構をほぼすべて含む系である。現在までの理論研究により、電子基底状態のポテンシャル面とその上での動力学は、かなり解明されつつあるが、スピン対称性を保持した残り4つの電子励起状態の寄与は未解決のままである。本研究では、本反応にとって重要であると思われる基底状態を含んだ3つの電子状態に関し、基底関数に aug-cc-pVQZ を用い、多配置参照配置間相互作用計算を行いポテンシャル面の決定を行った。図1がその結果を基に見出した状態相関図である。実線、破線、一点破線がそれぞれ、電子基底状態、励起状態 $2^1A'$ 、 $1^1A''$ に対応する。四つ遷移状態(TS1, TS2, TS3, TS4)はどれも低く(約0.7eV以下)特に、二つの電子励起状態とも塩素原子を生成する反応経路へつながっていることが分かった。ポテンシャル面を決定するのに約5000核配置を計算し、先の章で述べた静岡大の石田教授により開発された Shepard 内挿法を基にした微分値を必要としない方法 [Ishida and Schatz, Chem. Phys. Lett., **314** (1999) 369] へ拡張した IMSL 法を用いた。図2は、基底状態のポテンシャル

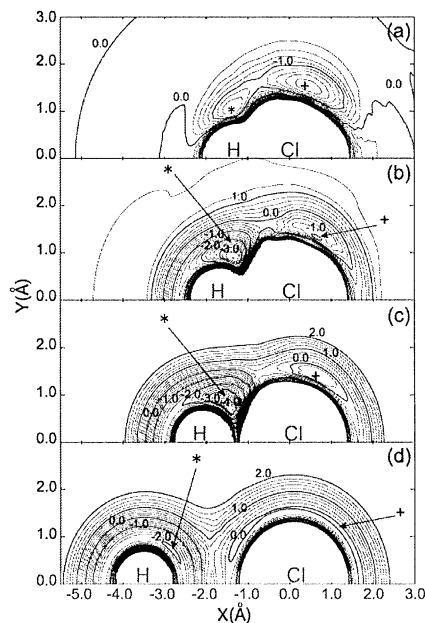


図2 基底状態のポテンシャル面の特徴

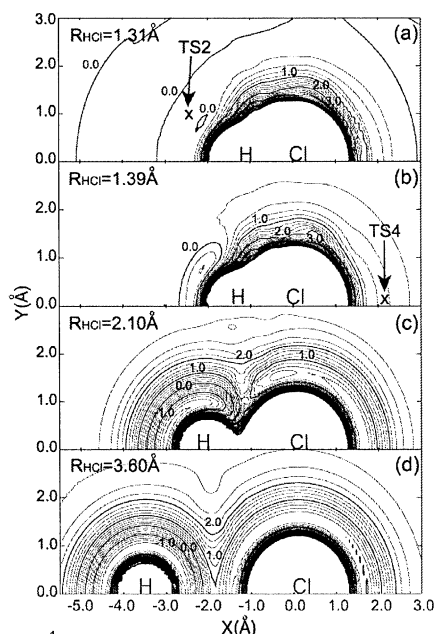


図3 $1^1A'$ 状態のポテンシャル面の特徴

安定配置につながる核配置の位置を示す。図 2(a)は、HCl 分子の二原子分子における安定な核間距離に対応しつまり、反応の入り口におけるポテンシャルエネルギー面を示しています。この図から分かる事は、酸素原子が水素原子側あるいは塩素原子側の二つに引き寄せられることです。さらに、塩素側へ寄るとその核配置はまさに HClO 分子として安定に存在するであろう安定点となります。図 1 の P3 に対応します。一方、それと同等な深さを持つ水素側の安定点である OHCl 配置の井戸も分かります。この井戸は、HCl の核間距離を伸ばして行くと、図 2(c)である $R_{HCl} = 2.1 \text{ \AA}$ において HOCl の安定核配置につながります。つまり、図 1 の P1 となります。このように複雑なポテンシャル面となっています。図 3 は、同様に第一励起状態である $1^1A'$ に関する図であり、二つの TS の位置が X により示されている。励起状態 $2^1A'$ についても同様な結果を得たが、H + ClO

へのチャネルが閉じたポテンシャル面となった。一方、得られた面を基に量子ダイナミクス計算を行い、反応確率や生成状態分布を求めた。図 4 が励起状態 $2^1A'$ の反応確率である。

この図から分かる事は、

激しく反応確率が、HCl 分子の初期回転状態に依存していることである。この依存性を説明するには、ポテンシャル面を描くと明解になる。つまり、TS3 付近とは全く反対に van der Waals の井戸が存在し、この井戸を補うために HCl の回転準位エネルギーを必要としているのである。その他、分岐比および、生成物である OH 分子の振動状態における反転分布を励起状態を考慮することによる解明することができた。本研究は、分子研理論第二の中村教授との共同研究であり、中村教授及び神坂博士に特に感謝したい。

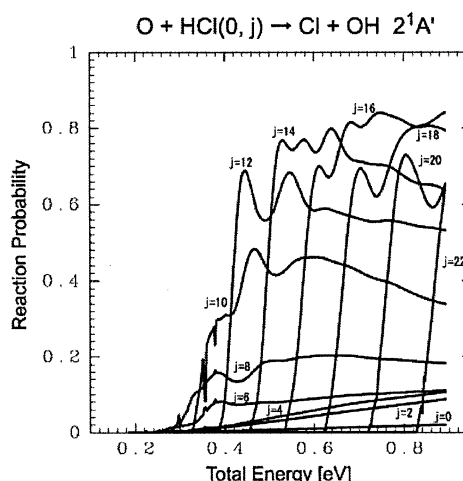


図4 励起状態 $2^1A'$ における反応確率

面を HCl 核間距離を変えながら、極座標表示で描いたものである。+が HClO の安定配置につながる核配置の位置を示し、*が HOCl の安

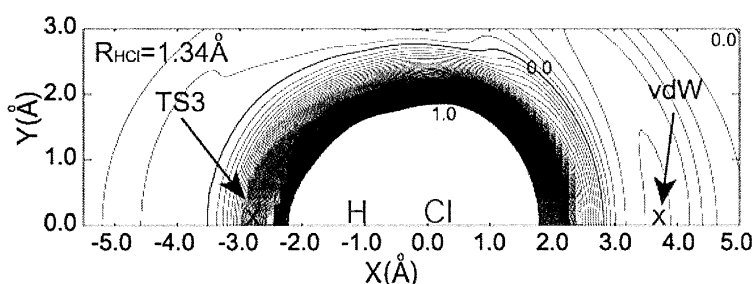


図5 $2^1A'$ 状態のTS3付近のポテンシャル面

4. 等原子価分子である OCS と N₂O の光解離過程における非断熱遷移の役割 (南部、南野、真木、青柳、岡田)

OCS 分子と N₂O 分子は等原子価分子です。従って、その電子構造に類似点が見られ、それによるポテンシャルエネルギー面の類似が簡単に予想されます。そのため、光解離過程において類似したダイナミクスが想像されます。我々は、分子研電子構造の鈴木グループと OCS の光解離過程を実験と理論の双方から研究してきました。まず、光イオン化画像観測法により、光解離により生成される硫黄原子の一重項 S(¹D₂)及び、三重項 S(³P_{0,1})状態について速度角度分布を観測しました。その結果は、解離過程に二つの電子状態(A'(1¹Δ)と A''(1¹Σ))が関与し、A'(1¹Δ)状態を経た解離では二つの速度分布を生じることが明らかになりました。一方、理論研究では、非経験的分子軌道法に基づく配置間相互作用法により励起状態のポテンシャルエネルギー面を求め、得られた面上で波束計算を行いました。その結果、我々は A'(1¹Δ)状態を経た解離過程において基底状態との非断熱遷移を考慮すれば、実験結果をほぼ定性的に再現することを理論計算により見出しました。但し、単に非断熱遷移を解離の動径方向に考慮するのではなく、分子の変角方向に考慮することが重要であったことを示しました。一方、N₂O 分子についても、鈴木グループが実験を行っていましたが、OCS 分子のような非断熱遷移による N₂ 分子の回転励起を起こす兆候を見出していません。そこで我々は、その原因を解明するために解離過程に関係があると思われる 3 つの電子状態に対するポテンシャルエネルギー面の決定を行いました。

5. C+H₃⁺ → CH⁺ + H₂ に関する Direct MCSCF MD 計算 (木下、南部、青柳)

我々の直接電子状態を解きながら、古典軌跡計算を行うプログラムの開発を行ってきた。特に、電子励起状態や共有結合の切断の記述ができさらに、電子状態間における非断熱遷移をも記述できる MCSCF 法を基にしたプログラムの開発を行ってきた。現在、透熱表現への変換も自動的に行えるようになり、幾つかのテスト計算を行っている。一方、現実系への応用を目指し、プログラム高速化を行っている。特に、ベクトル化及び並列化を行い、30 原子程度からなる分子クラスターの電子励起状態経由する反応ダイナミクスを行いたいと考えている。

1. 発表と出版

分子構造討論会 2001 年 9 月、北海道 「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、W. Bian、神坂、青柳、田中、中村；分子構造討論会 2001 年 9 月、北海道 「分子間振動分光により決定した Ar・HCN クラスターの分子間ポテンシャル」田中、原田、南部、青柳；分子構造討論会 2001 年 9 月、北海道 「OH+OH 燃焼反応に関する理論研究」木下、南部、青柳；分子構造討論会 2001 年 9 月、北海道 「CaNC の高励起状態に関する研究」南野、南部、青柳； ``Non-Adiabatic Bending Dissociation of OCS Induced by Orbital Unlocking," Toshinori Suzuki and Shinkoh Nanbu, Symposium Series No. 828/Low-Lying Potential Energy Surfaces, American Chemical Society Books (2002) ; ``Formation of HCl⁺(A²S⁺) and HBr⁺(A²S⁺) resulting from He(2³S) Penning ionization of HCl and HBr," Ikuo Tokue, Hiroyuki Tanaka, Katsuyoshi Yamasaki, and Shinkoh Nanbu, J. Phys. Chem. A (in press); ``The assignment of the in-plane molecular vibrations of the BDT-TTP electron-donor molecule based on the polarized Raman and infrared spectra, where BDT-TTP is 2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetra-thiapentalene," J.Ouyang, K. Yakushi, T. Kinoshita, S. Nanbu, M. Aoyagi, Y. Misaki, and K. Tanaka, Spectrochim. Acta Part A (in press); ``Ab initio Study of p-tert-Butylcalix[4] crown-6-ether Complexed with Alkyl Ammonium Cations, Jong-In Choe, Suk-Kyu Chang, Seung Wook Ham, Shinkoh Nanbu, and Mutsumi Aoyagi, Bull. Korean Chem. Soc. **22**, 1248-1254, (2001)

分 ad4 所内
実 147790
許 324000

分子の動的諸過程の理論的研究

Theoretical Studies of Molecular Dynamic Processes

○中村宏樹(分子研)、朱超原(分子研)、河合里枝子(分子研)、神坂英幸(総研大)、長屋州宣(総研大)、Gennady V. MIL'NIKOV(分子研)、Alexey KONDORSKIY(分子研)、藤崎弘士(分子研)

1. 研究目的・内容

原子移行化学反応の量子動力学、非断熱遷移の理論の開発と応用、多次元半古典力学の開発と応用、超励起状態の特質と動力学等の研究を行う。特に、電子的非断熱遷移を含む化学反応の量子動力学の計算を、全角運動量がゼロの場合から非ゼロの場合へと発展させているが、これが最も多量の cpu 時間を必要とする。

2. 研究方法・計算方法

電子的に非断熱な化学反応と多次元トンネルの理論、及び化学動力学過程の制御に関しては、低次元の場合の量子力学的計算手法とともに半古典論的手法の開発を行い、高次元の場合にも有効な半古典論を研究している。三次元の DH_2^+ の非断熱な化学反応と $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}$ 系等具体的な多ポテンシャル反応系の量子動力学計算に関しては、本グループで開発した時間非依存の超球楕円座標系と R-行列伝播法とを用いて行っている。三次元の DH_2^+ の非断熱な化学反応の半古典計算については、非断熱遷移の Zhu-Nakamura 理論を Trajectory surface hopping 方法に組み込んで取り扱っている。動力学の位相の効果も取り入れる為に IVR (Initial value representation) 型の半古典理論を開発していく。多次元二重井戸系におけるトンネル効果によるエネルギー分裂に関しては、インスタントン理論に基づく極めて有効な古典軌跡の計算方法を開発し、大きい分子系の計算にも適用出来るようにしている。レーザー場による分子動力学過程の制御に関しては、いわゆる光の衣を着た状態の間の非断熱遷移が制御にとって極めて基本的であるという立場から、独自の計算手法を開発している。

3. 研究成果

化学反応の量子動力学に関しては、厳密な計算手法を開発し反応機構の解明を進めている。先ず、電子的に非断熱な DH_2^+ 系の化学反応研究を全角運動量がゼロの場合に対して行い、非ゼロの場合への拡張を進めている。更に、ポテンシャルエネルギー曲面が非常に複雑な $\text{O}(^1\text{D})\text{HCl}$ 系の研究を現在進めており、三つの曲面の上の散乱行列の厳密な計算を済ませた。多次元トンネル理論については、インスタントン理論に基づいた実用的な多次元トンネル理論を開発した。3次元の HO_2 分子と21次元のマロンアルデヒド分子のプロトン移行に適用しその有効性を示した。化学反応の半古典力学的取り扱いについては、Zhu-Nakamura の半古典理論を Trajectory surface hopping 方法に組み込んで、非断熱な化学反応 DH_2^+ 系への応用を行い、理論の有効性を実証した (Fig.1)。レーザー場による分子動力学過程の制御に関しては、線形チャープパルスを用いて理論を再構築し実験的実現を目指した形での理論計算を進めている。

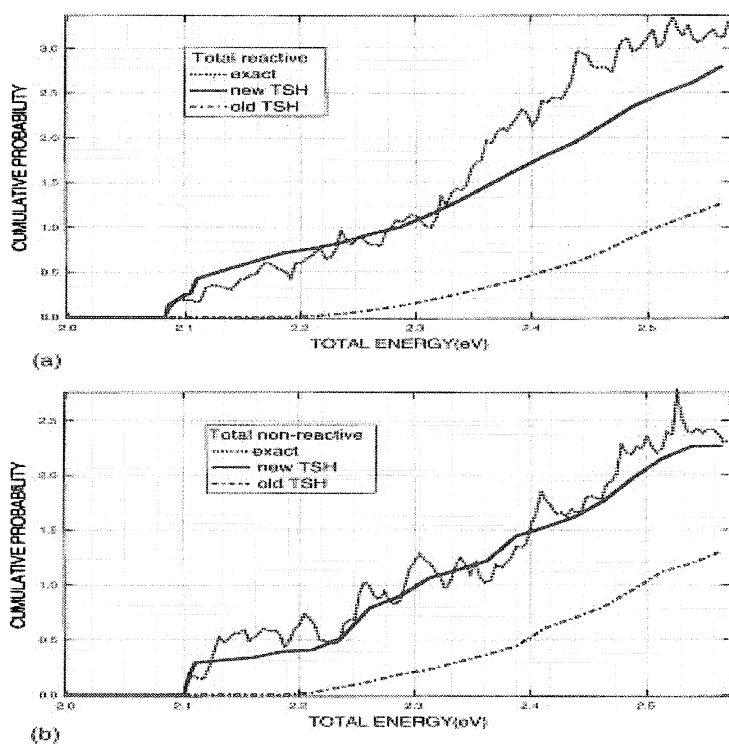


Fig.1 Total cumulative charge transfer probabilities, i.e., probabilities summed over all initial and final internal states. Solid line: present new TSH method, Dotted line: quantum mechanical result, Dash-dot line: old version of TSH. (a) $\text{H}_2 + \text{D}^+ \rightarrow \text{DH}_2^+ + \text{D}$, (b) $\text{H}_2 + \text{D}^+ \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{D}$.

4. 出版実績

- 1) P. Koborene, M. Cizek, J. Horacek, G. V. Mil'nikov, and H. Nakamura, Study of dissociative electron attachment to HI molecule by using R-matrix representation for Green's function, *Physica Scripta*, 328 (2002).
- 2) H. Kamisaka, W. Bian, K. Nobusada, and H. Nakamura, Accurate quantum dynamics of electronically nonadiabatic chemical reactions in the DH_2^+ system, *J. Chem. Phys.* 116, 654 (2002).
- 3) C. Zhu, H. Kamisaka, and H. Nakamura, New implementation of the trajectory surface hopping method with use of the Zhu-Nakamura theory. II. Application to the charge transfer processes in the 3D DH_2^+ system, *J. Chem. Phys.* 116, 3234 (2002).
- 4) C. Zhu, H. Kamisaka, and H. Nakamura, Significant improvement of the trajectory surface hopping method by the Zhu-Nakamura theory, *J. Chem. Phys.* 115, 11036 (2001).
- 5) G. V. Mil'nikov and H. Nakamura, Use of diabatic basis in the adiabatic-by-sector R-matrix propagation method in time-independent reactive scattering calculations, *Comput. Phys. Commun.* 140, 381 (2001).
- 6) G. V. Mil'nikov and H. Nakamura, Practical implementation of the instanton theory for the ground-state tunneling splitting, *J. Chem. Phys.* 115, 6881(2001).
- 7) C. Zhu, K. Nobusada, and H. Nakamura, New implementation of the trajectory surface hopping method with use of the Zhu-Nakamura theory, *J. Chem. Phys.* 115, 3031(2001).
- 8) C. Zhu, Y. Teranishi, and H. Nakamura, Nonadiabatic transitions due to curve crossings: Complete solutions of the Landau-Zener-Stueckelberg problems and their applications, *Adv. Chem. Phys.* 117, 127 (2001).
- 9) Y. Teranishi, K. Nagaya, and H. Nakamura, New way of controlling molecular processes by lasers, in "Quantum Control of Molecular Reaction Dynamics", edited by R.J. Gordon and Y. Fujimura (World Scientific, Singapore, 2001), vol. 14, p.215 .
- 10) K. Nagaya, Y. Teranishi, and H. Nakamura, Selective Excitation among closely lying multi-levels in "Laser Control and Manipulation of Molecular", edited by A. Bandrauk, R. J. Gordon and Y. Fujimura (Amer. Chem. Soc. in press 2002).
- 11) H. Nakamura, "Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories and Applications" (World Scientific/ Imperial College Press, 2002).

分 aj0 所内
実 840091
許 1199600

クラスターの電子構造と幾何構造

Electronic and geometrical structures of clusters

○西信之、中林孝和、井口佳哉、小杉健太郎（分子研）、日野和之（九大院理）

(A) プロトン付加ギ酸-水 2 成分クラスターのイオンコアスイッチング

1. 研究目的・内容

私達のグループでは、プロトン付加ギ酸-水 2 成分クラスター ($\text{H}^+(\text{HCOOH})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, $n = 1-5$) について、赤外光解離分光法によりその赤外スペクトルを観測した。また、同様のクラスターについて密度汎関数法により構造最適化と振動解析を行った。実験と計算で得られた赤外スペクトルを比較することにより、これらのクラスターの安定構造についての知見を得た。

2. 研究方法・計算方法

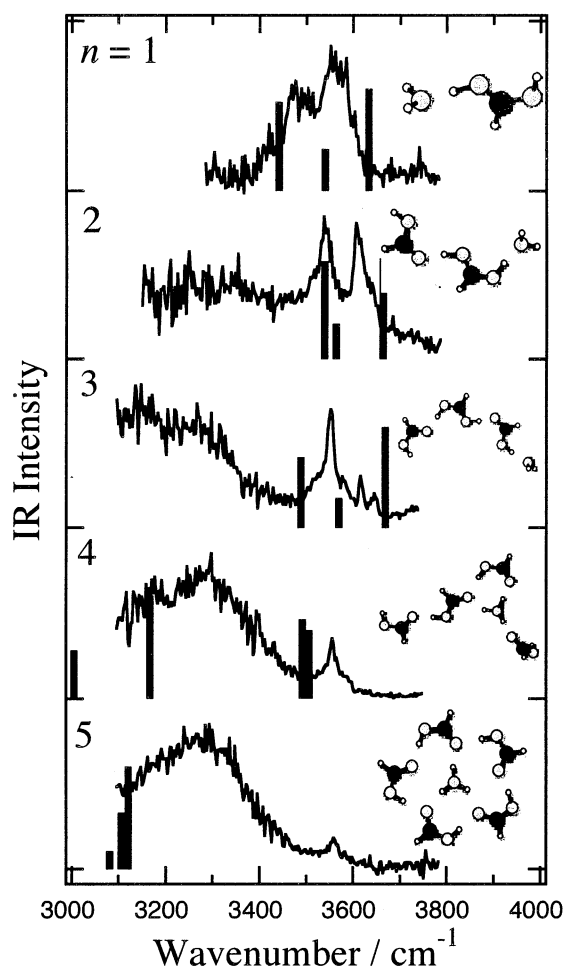
赤外光解離スペクトルは、タンデム型質量分析計と赤外レーザーを用いて測定した。構造最適化の振動解析は Gaussian 98 を用い、B3LYP/6-31++G(d,p)レベルで行った。

3. 研究成果

図に各クラスターイオンの赤外スペクトル、密度汎関数法で得られた最安定構造とその理論赤外スペクトルを示す。3400-3800 cm^{-1} に出現しているバンドは、分子間結合に関与していない、フリーの OH 基の伸縮振動である。図から分かるように、最安定構造の理論赤外スペクトルは、ほぼ実測のスペクトルを再現していることがわかる。その特徴として、 $n = 1-4$ のクラスターでは末端のギ酸のフリーの OH 基の伸縮振動と帰属することのできるバンドが 3500 cm^{-1} 付近に出現するのに対し、 $n = 5$ のクラスターではそれが消滅していることである。 $n = 5$ ではすべてのギ酸の OH 基が分子間結合に関与して非常に安定な環状構造を形成していることがわかる。また、これらのクラスターのイオンコアは、 $n = 1-3$ では HCOOH_2^+ であるのに対し、 $n = 4, 5$ では H_3O^+ へとイオンコアスイッチングしていることがわかった。

4. 発表・出版実績または予定

・井口佳哉、小杉健太郎、西信之、第 17 回
化学反応討論会、2002 年 5 月 (福岡)
・Y. Inokuchi and N. Nishi, J. Phys. Chem. A
2002, 106, 4529-4535.



(B) アニリン-アミンイオンのクラスター内プロトン移動反応

1. 研究目的・内容

アニリンイオンを含むクラスターの赤外スペクトルの観測により、その NH 基に配位した溶媒分子のプロトン親和力 (PA) が大きくなればなるほど、その伸縮振動の振動数が減少することがわかっている。これは、溶媒分子が NH 基のプロトンを強く引き付けることにより、N-H 結合が次第に緩んでいくことに対応している。しかし、水、アルコールではその結合を切断するまでは至っていない。さらに PA の大きいアミン類をアニリンイオンに配位させると、この N-H 結合の切断が発生すると考えられる。本研究では、アニリン-アミンイオンの赤外光解離スペクトルを測定し、これを密度汎関数法による理論赤外スペクトルと比較することにより、クラスター内プロトン移動反応の可能性を検討した。

2. 研究方法・計算方法

アミン分子としては、アンモニア、メチルアミン (MA)、ジメチルアミン (DMA)、トリメチルアミン (TMA) を使用した。赤外光解離スペクトルは、タンデム型質量分析計と赤外レーザーを用いて測定した。構造最適化の振動解析は Gaussian 98 を用い、B3LYP/cc-pVDZ レベルで行った。

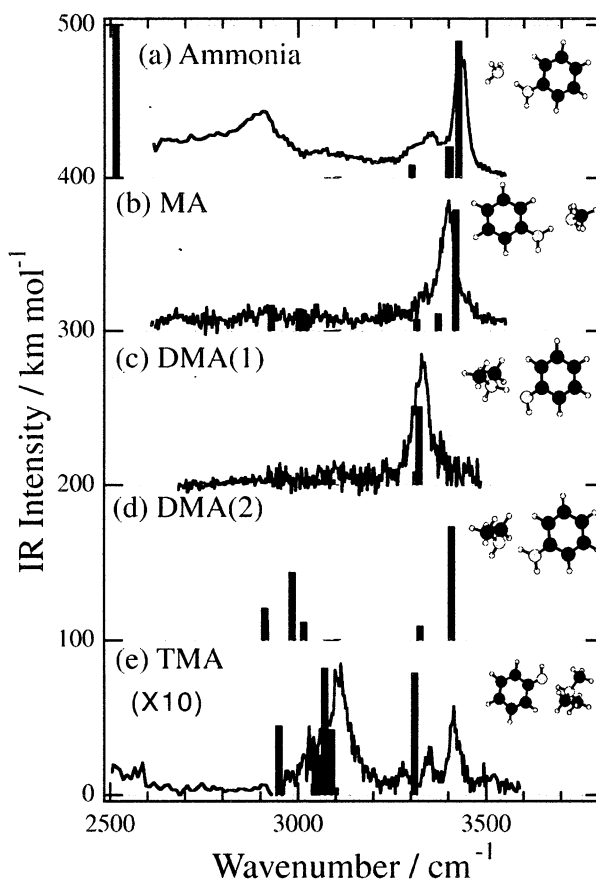
3. 研究成果

図にアニリン-アミンイオンの赤外光解離スペクトル (実線)、安定構造とその理論赤外スペクトルを示す。PA はアンモニアが最小、TMA が最大である。アンモニア、MA とのコンプレックスでは非プロトン移動型構造、TMA とのコンプレックスではプロトン移動型構造の存在が計算により予言され、その理論スペクトルはほぼ実測スペクトルを再現している。DMA に関しては、プロトン移動型 (図中(c))、非プロトン移動型 (図中(d)) 両方の構造が存在し、プロトン移動型の方がわずかに安定であった。この二つの構造間の最も顕著な違いは、赤外スペクトルでの最も高波数側に現れるバンドの位置であり、実測スペクトルはプロトン移動型とよい一致を示す。これらの結果から、アニリン-アミンイオンでは、アンモニア、MA とのコンプレックスではプロトン移動は生じないが、DMA、TMA ではプロトン移動が発生することが明らかとなった。

4. 発表・出版実績または予定

・井口佳哉、大橋和彦、本川芳樹、関谷博、西信之、第 18 回化学反応討論会、2002 年 6 月 (新潟)

・Y. Inokuchi, K. Ohashi, Y. Honkawa, H. Sekiya, and N. Nishi, Chem. Phys. Lett. in press.



(C) フェロセンオリゴマーの電子状態

1. 研究内容・目的

近年フェロセン (FC) オリゴマーやその誘導体の物性に関して興味を持たれている。西原らはフェロセン2量体オリゴマーであるビフェロセン (BFC; 図1) 誘導体の電荷移動錯体が光伝導性を持つことを示した。また BFC の電荷移動錯体の磁性についても研究が行われようとしている。これらの研究ではフェロセンオリゴマー自体の電子状態に関する情報が重要な基礎データとなる。本研究では、フェロセンオリゴマーの BFC 及びターフェロセン (TFC; 図2) の電子状態について、分光学的な手法と密度汎関数法による分子軌道計算を用いて研究した。

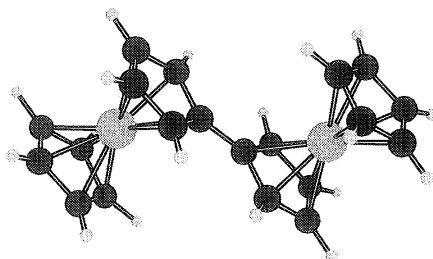


図1. ビフェロセン

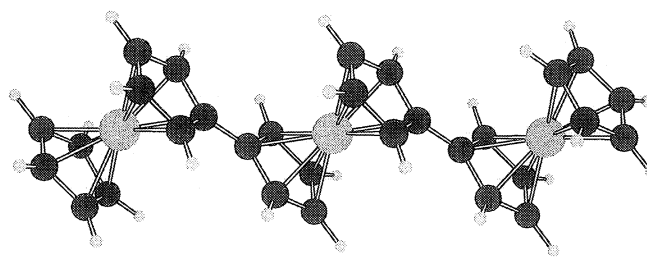


図2. ターフェロセン

2. 研究方法・計算方法

構造最適化、振動数及び赤外・ラマン強度計算は、B3LYP/6-31G レベルで行った。ここで得られた構造をもとに、垂直電子遷移エネルギーを時間依存密度汎関数 (TD-DFT) 計算 (B3LYP/6-31G 及び SVWN/6-31G レベル) で算出した。

3. 研究成果

実験的には、熱合成して得た BFC と TFC の電子及び振動 (赤外・ラマン) スペクトルを測定した。実測した BFC の振動スペクトルと、密度汎関数計算で求めた振動数と赤外・ラマン強度との比較を基に振動スペクトルの帰属を行った。(図3及び図4) 500cm^{-1} より低波数側のバンドはすべて、鉄原子と5員環間の相対運動 (伸縮振動モード等) に帰属される。これらのバンド強度の実測値が計算値に比べて著しく大きいのは、入射光 (633nm) の d-d 遷移の裾野への共鳴効果のためと考えている。BFC のラマンスペクトルに観測された 1266cm^{-1} 及び 1531cm^{-1} のバンドをフルバレン骨格の2つの5員環間の伸縮振動に帰属した。

BFC 及び TFC の電子スペクトルには、300nm 付近にフェロセン単量体にはないバンドが観測された。また、TFC の電子スペクトルには、600nm より長波長側に非常に弱い吸収帯が観測された。一方で、440nm 付近の d-d 遷移に帰属されるバンドは、オリゴマー化によって若干強度が大きくなるが、あまり波長・バンド形状は変化しない。フェロセン単量体の分子軌道エネルギーと BFC のそれとを比較すると (図5)、フルバレン骨格の5員環間の C-C 結合間に確率密度を持つ $\pi(\pi^*)$ 軌道のスプリットの程度は、他の $\pi(\pi^*)$ 軌道や d 軌道のそれに比べると著しく大きい。BFC や TFC の電子スペクトルに観測されたフェロセン単量体にはないバンドは、このような分裂 $\pi(\pi^*)$ 軌道間、あるいはこれらと他の π 軌道・d 軌道間の電子遷移と考えられる。

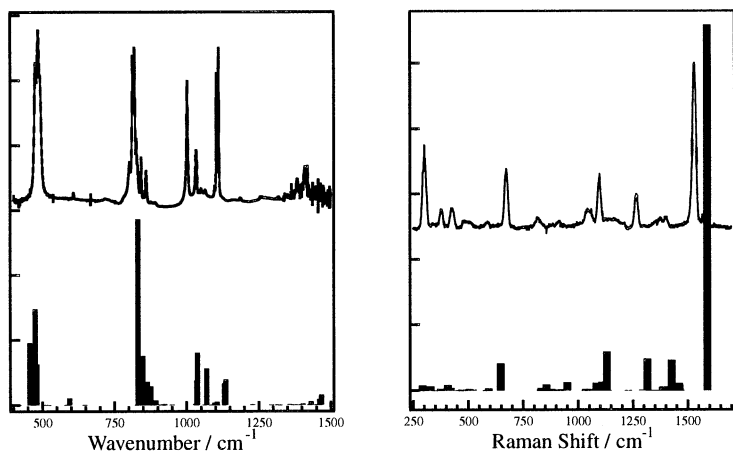


図3. BFCの赤外スペクトル

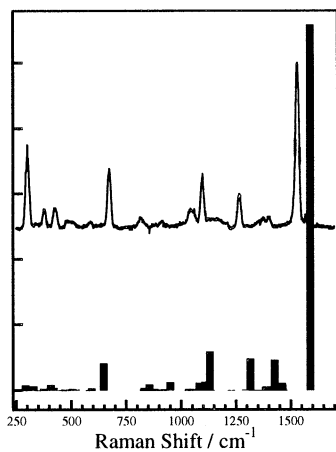


図4. BFCのラマンスペクトル

BFC についての垂直遷移エネルギー・遷移強度に基づいた電子スペクトルの計算値を、実測したスペクトルとともに図6に示す。TD-DFT 計算は、B3LYP/6-31G 及びSVWN/6-31G レベルで行ったが、単量体についての報告と同様に SVWN/6-31G の方が実測値を良く再現した。図6にはこちらの結果のみ示す。単量体にはない 300nm 付近の許容バンドをオリゴマーが持つことが計算によっても示された。実測と同様に、計算でも BFC から TFC にサイズが大きくなると、バンドの位置が 291.6nm から 322.5nm へと長波長シフトする。また、オリゴマーの d-d 遷移の領域に許容遷移が求められ、TFC については BFC より更に長波長側の 548.6nm にも許容遷移が求められた。これらの計算結果は、実測したスペクトルの特徴を良く再現している。計算結果に基づいて、オリゴマーの 300nm 付近のバンドを鉄原子の d 軌道から 5 員環の π^* への遷移に帰属した。

オリゴマー化による d- π^* 遷移の著しい長波長シフトは、図5に示しているような π^* 軌道の軌道エネルギー低下が実際に起こっているためである。このことから、オリゴマーの電荷移動錯体を設計する場合、LUMO とエネルギー的に接近した π^* 軌道と対称性的に重なりが良い分子も電子受容体の候補として考慮する必要があると考えている。

4. 発表・出版実績または予定

・小杉, 日野, 中林, 西, 分子構造総合討論会, 2001年9月 (北海道)

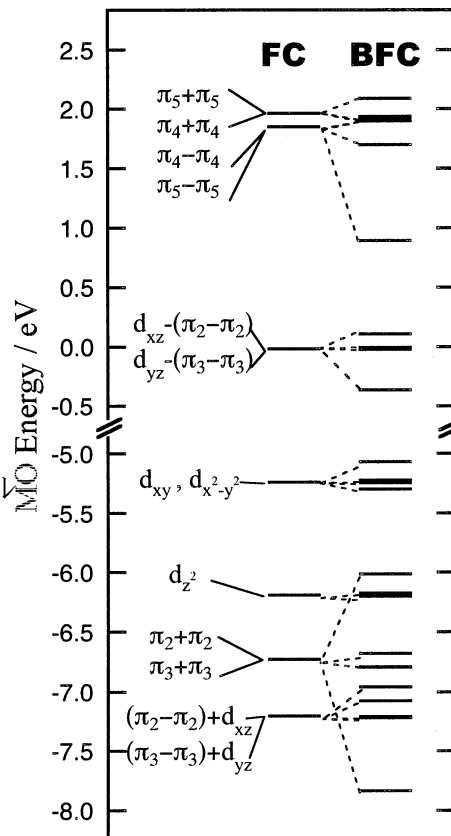


図5. MOエネルギー

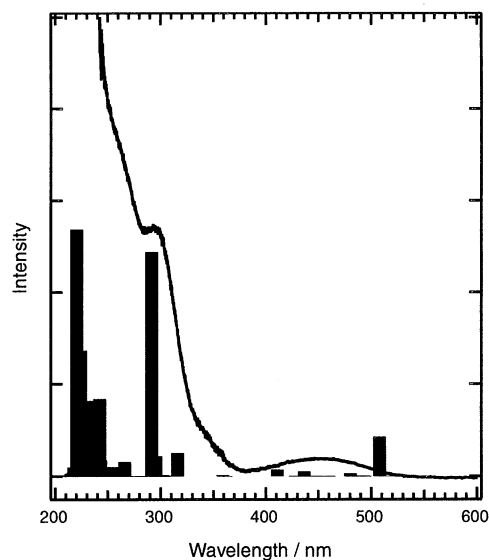


図6. 電子スペクトル

分 au5 所内
実 4342551
許 14400000

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、依田隆夫、村田克美、小久保裕功、榮慶丈、(分子研・総研大)、
HANSMANN, Ulrich (ミシガン工大)、ISHIKAWA, Yasuyuki (プエルトリコ大)、西
川武志 (産総研)、長島剛宏 (遺伝研)、杉田有治 (東大)

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々が持ったが、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。

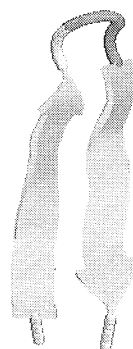
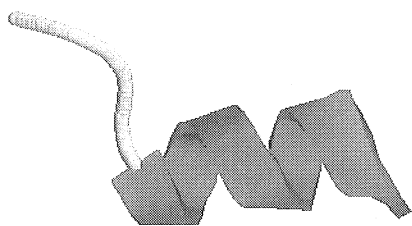
我々の方法の特徴は、初期構造として特定の構造を用いたり、最終構造として既知の実験結果に向かうような重みは一切付けず、ランダムな初期構造からシミュレーションを始めることにある。

3. 研究成果

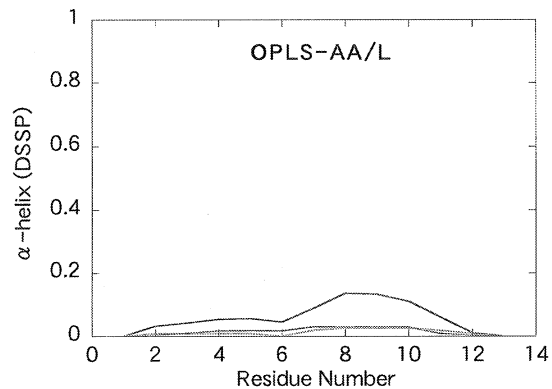
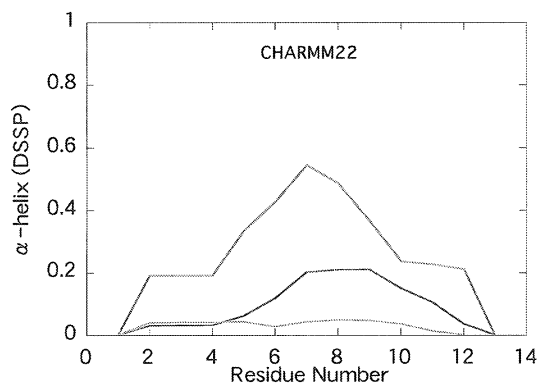
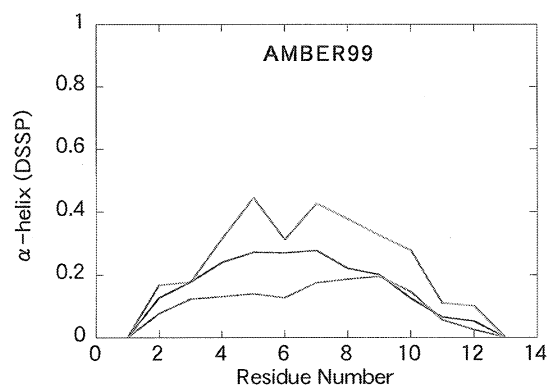
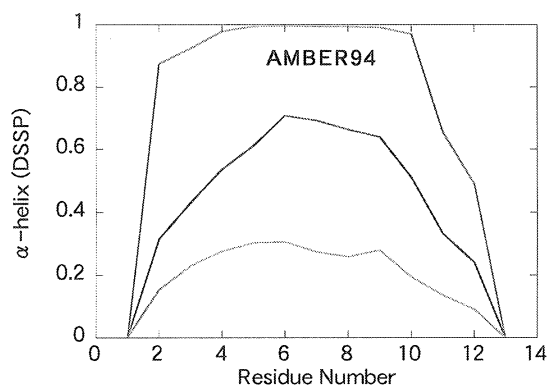
本年度の主な成果を以下にまとめよう。

方法論に関しては、まず、我々が開発し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) と他の拡張アンサンブル法の有効性を比較した。この比較をスピン系とタンパク質系の両方で行い、従来のレプリカ交換法よりも有効であることを示した (実績 16, 17)。また、遷移状態の詳しい解析に有効な新しい拡張アンサンブル法の開発に成功した (実績 18)。更には、拡張アンサンブルシミュレーションの結果を元にした NMR データのタンパク質のダイナミクスに関する情報を得る手法を開発した (実績 19)。

タンパク質系のエネルギー関数 (力場) の精度に関する考察も行った (実績 20)。我々が開発した強力な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) に基づくシミュレーションを ribonuclease A の C-peptide と protein G の G-peptide に適用した。前者は実験により α ヘリックス構造を、また後者は実験により β ヘアピン構造をとることが知られている。よって、エネルギー関数の良し悪しを、ランダムな初期構造から始めた水中の拡張アンサンブルシミュレーションで上の2次構造 (α ヘリックスまたは β ヘアピン) を再現できるかどうかで判定した。これらのペプチドは半径 y 約 26 Å の水球の中に置かれた (水分子数は約 2300 個)。図1にこれらのペプチドの「自然の構造」を示す。比較したエネルギー関数は、AMBER の parm94, parm96, parm99, CHARMM, OPLS, GROMOS である。それぞれ、10 nsec のレプリカ交換マルチカノニカル分子動力学シミュレーションまたはマルチカノニカルレプリカ交換分子動力学シミュレーションを行っている。現段階では、C-peptide では AMBER の parm94, parm99, CHARMM, OPLS, GROMOS におけるシミュレーションが終了している。また、G-peptide では AMBER の parm99 と CHARMM のみある程度の結果が出ている。不完全ではあるが、現段階における C-peptide の α ヘリックスの形成度を残基番号の関数として図2にまとめた (それぞれの図において、上から温度が 700, 500, 300 K に対応する)。



1



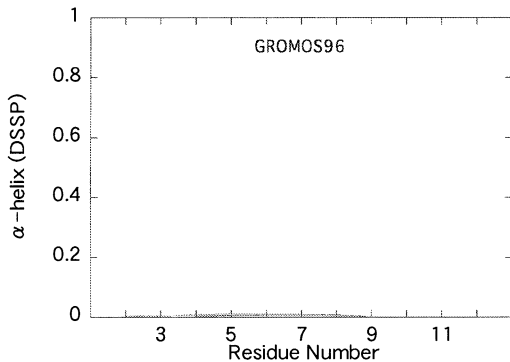


図 2

計算が完全には終わっていないので、結論するのは避けるが、この図から分かることは、OPLS と GROMOS では期待される α ヘリックス構造が得られないことである。

4. 発表・出版実績

招待講演

1. 岡本 STATPHYS21 Satellite Conference: Challenges in Computational Statistical Physics in the 21st Century、2001 年 7 月 Athens, Georgia, USA
2. 杉田 シミュレーション・サイエンス・シンポジウム、2001 年 12 月土岐
3. 岡本 U.S.-Japan Cooperative Science Program Workshop on Folding, Function and Funnels、2002 年 1 月 Hawaii, Hawaii, USA
4. 岡本 Okazaki Lectures (Asian Winter School)、2002 年 3 月 岡崎
- 本・解説
5. 木下、岡本、平田 蛋白質核酸酵素 **46** 巻 5 月号, 713 (2001)
6. 岡本 Encyclopedia of Optimization III (Kluwer Academic, 2001) p. 425
7. ハンズマン、岡本 Encyclopedia of Optimization IV (Kluwer Academic, 2001) p. 392
8. 光武、杉田、岡本 Biopolymers (Peptide Science) **60**, 96 (2001)
9. 杉田、光武、岡本 日本物理学会誌 **56** 巻 8 月号, 591 (2001)
10. 岡本 数理科学 No. **458** 8 月号, 36 (2001)
11. 岡本 別冊 数理科学 10 月号, 54 (2001)
12. 岡本 学術月報 **55** 巻 2 月号, 28 (2002)

論文

13. 岡本 Computer Physics Communications **142**, 55 (2001)
14. 中沢、伴、奥田、升屋、光武、岡本 Biopolymers **63**, 273 (2002)
15. 廣安、三木、小掠、岡本 情報処理学会論文誌: 数理モデル化とその応用 **43**, 70 (2002)
16. 長島、杉田、光武、岡本 Computer Physics Communications **146**, 69 (2002)
17. 光武、杉田、岡本 投稿中
18. バーク、野口、岡本 原稿準備中
19. ラペンナ、光武、升屋、岡本 原稿準備中
20. 依田、杉田、岡本 原稿準備中

分 av4 所内
実 60871
許 95200

分子性伝導体の構造と電子状態

Structures and Electronic States of Molecular Conductors

○小林速男、藤原秀紀、藤原絵美子、Narymbetov B.、田中寿、田村格良、岡野芳則、Gritsenko V.、Zhang B. (分子研)

1. 研究目的・内容

我々のグループでは超伝導や金属など固体物理における興味深い物性や状態を生み出す新しい分子性導体の開発を目的としている。分子性導体の物性はその成分分子であるドナーやアクセプター、アニオンの構造や電子状態、さらにはそれらの分子配列や相互作用の程度に大きく影響を受ける。我々はまず新しい構成分子の開発及び、その性質の解明を行う。また、それらを用いた結晶性の分子集合体の構築を模索すると共に、その構造解析や各種電氣的、磁氣的物性の研究を行い、新しい有機合成金属、更には分子性超伝導体の設計指針の確立と伝導機構の解明を目指す。

2. 研究方法・計算方法

構成分子の電子状態の解明のために MOPAC, Gaussian 等の各種分子軌道計算プログラムを用いる。また、分子集合体の構造解析は X 線単結晶構造解析装置で得られた反射データを基に構造解析プログラム texsan を用いて行う。更には固体のバンド構造及び金属状態におけるフェルミ面の評価を行うために拡張ヒュッケル法によるバンド計算を計算機上で行う。

3. 研究成果

新規なドナー分子や金属錯体分子を開発しその構造解析を texsan を用いて行うと共に、その電子状態を Gaussian を用いて量子化学的に解析した。また、伝導性錯体の構造解析を同じく texsan 上で行い、その結果得られた構造的知見を基にバンド計算を計算機上で行い、伝導性錯体のバンド構造とフェルミ面の評価を行った。

4. 発表・出版実績または予定

藤原、小島、小林、Synth. Met., 120, 971 (2001)

田中、岡野、小林、鈴木、小林、SCIENCE, 291, 285 (2001)

小林、小林、Cassoux、Chem. Soc. Rev., 29, 325 (2001)

藤原、藤原、中澤、Narymbetov、加藤、小林、小林、徳本、Cassoux、J. Am. Chem. Soc., 123, 306 (2001)

小島、藤原、小林、徳本、Synth. Met., 120, 887 (2001)

小林、田中、小林、J. Mater. Chem., 11, 2078 (2001)

Gritsenko、田中、小林、小林、J. Mater. Chem., 11, 2410 (2001).

藤原、藤原、小林、the Fourth International Symposium on Crystalline Organic Metals、2001年9月、ルスツ（北海道）

藤原、藤原、小林、分子構造総合討論会、2001年9月、札幌

藤原、藤原、小林、分子構造総合討論会、2001年9月、札幌

田中、小林、小林、分子構造総合討論会、2001年9月、札幌

藤原、藤原、小林、日本化学会春季年会、2002年3月、東京

分 aw2 所内
実 857078
許 880400

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（分子研）、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-ナフトール多量体クラスターを研究対象とし、そ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

本研究で取り扱っている 1-ナフトールは水酸基を有する芳香族化合物であり、この分子のクラスターでは、芳香族環どうしにはたらく分散力を考慮することが重要になってくる。そこで、我々は 1-ナフトール多量体クラスターの安定構造を調べるために複数の初期構造に関して、電子相関を考慮した MP2 レベルで構造最適化を行い、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

分子クラスターとは数個から数百個の分子の集合体であり、凝縮相の微視的なモデルと考えることが可能であるが、クラスターサイズが小さい時にはクラスターの構造・反応性は凝縮相中でのものとは異なっていることが多い。従って、何個の分子が集合するとクラスターは凝縮相と同じ性質（構造）をもつようになるか、という問題は極めて興味深い。そこで、我々は 1-ナフトール (1-NpOH) を対象として、結晶構造との比較を行うため、サイズの大きなクラスターの構造を調べはじめた。

実験では 1-ナフトール多量体クラスター(1-NpOH)_n のサイズ選別をした電子スペクトルおよび振動スペクトルを $n = 1-8$ まで測定することに成功した。これらの実験結果を解析するために、まず、 $n = 2$ の安定構造を MP2/6-31G(d) レベルにおいて調べた。その結果、図 1 に示すように 7 個の安定構造が求められた。これらの構造はその 1-NpOH どうしの配位様式に依って 2 種類に分類することができる。まず、1-4 および 6 では 2 つの 1-NpOH の芳香族環が重なって配位しており、環どうしにはたらく分散力により相互作用していることがわかる。一方、5 および 7 では 2 つの 1-NpOH は水素結合により配位しており、5 では O-H...O の結合をつうじて、7 では O-H... π の結合をつうじて 2 つの 1-NpOH が相互作用している。その相互作用の仕方に基づいて、前者を π - π 相互作用型、後者を水素結合型と呼ぶことにする。それぞれのエネルギーを比較してみると、 π - π 相互作用型の中での最安定構造は 1 であり、水素結合型での最安定構造は 5 であることがわかる。さらに、1 は 5 よりも 1.58kcal/mol 安定であり、(1-NpOH)₂ では芳香族環どうしにはたらく分散力が水素結合力よりも強いことがわかった。

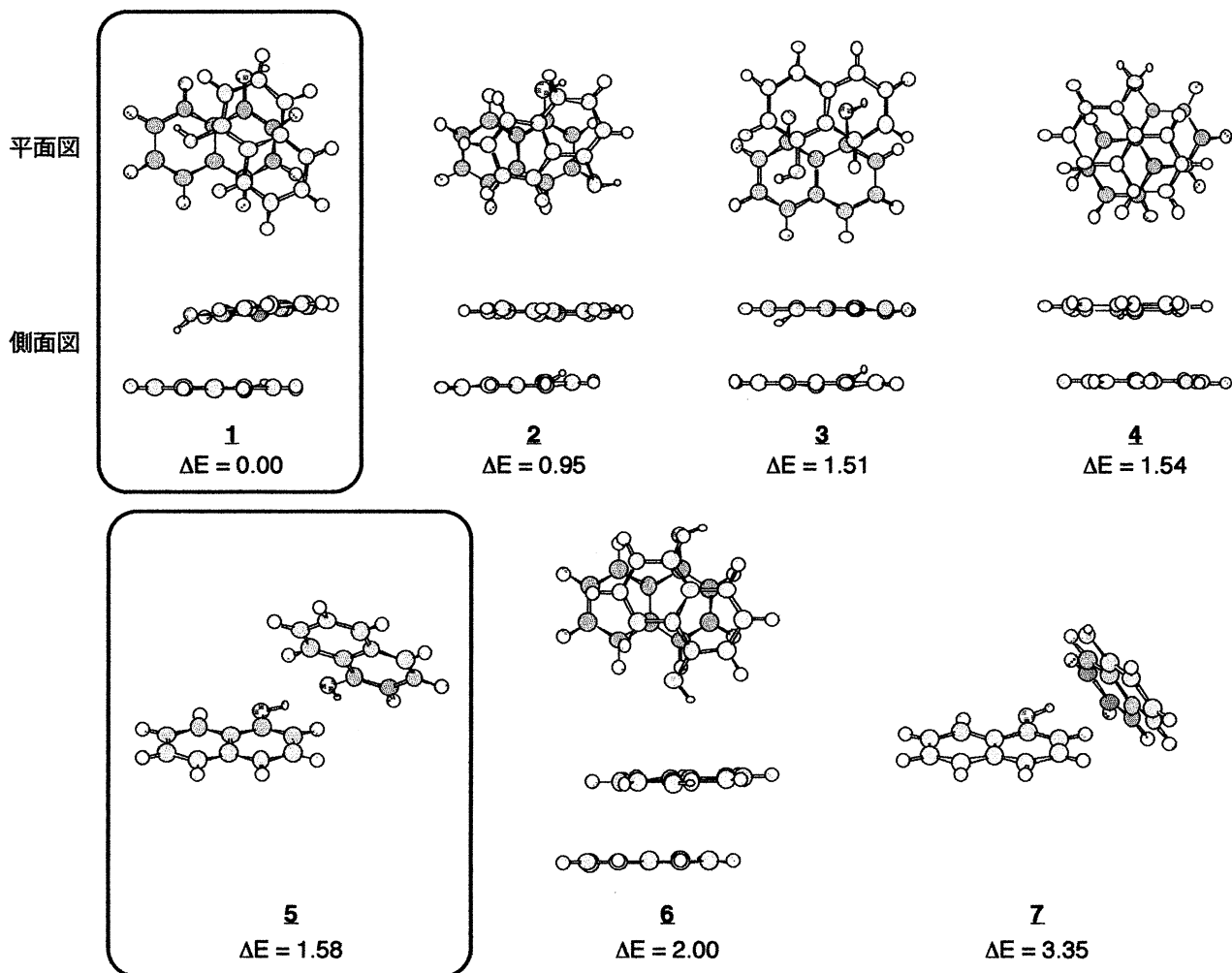


図1 (1-NpOH)₂の安定構造。ΔEは1を基準とした時のエネルギー差を表す(単位はkcal/mol)。

実験において観測されたものがどの構造であるかを調べるために、**1**と**5**についてMP2/6-31G(d)レベルで振動数を計算し、計算した振動スペクトルと観測したスペクトルとの比較を行った(図2)。

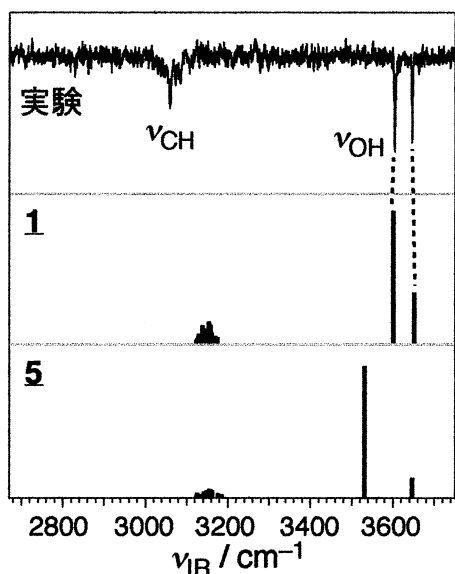


図2 (1-NpOH)₂の振動スペクトル

この時、振動数の scaling factor は1-NpOH における計算と実験結果との比較により、0.9754 と決定した。図2より明らかなように、**1**について計算したスペクトルは観測結果をよく再現していることがわかる。ここで、3060 cm⁻¹ 付近のバンドは1-NpOH のC-H 振動に、3604 cm⁻¹ および 3646 cm⁻¹ のバンドは1-NpOH のO-H 振動に帰属される。以上のことより、(1-NpOH)₂ は**1**に示すようなπ-π相互作用型構造をしており、この構造がエネルギー的に最安定であることがわかった。

一方、 $n = 3$ の観測した振動スペクトルでは、相互作用していない1-NpOH のO-H 振動に対応するバンドは観測されず、3430 cm⁻¹ 付近に1本のO-H 振動に帰属できるバンドが観測された。これらの事実は3つの1-NpOH のO-H が全て相互作用しており、同一の環境に置かれていることを示唆している。これより、 $n = 3$ は全ての1-NpOH が水素結合でつながったリング構造をしていると予想できる。 $n = 3$ の構造をMP2/6-31G レベルで調べてみると、

図 3 に示すような 2 つのリング状の安定構造が見つかった。**1**の安定構造は C_3 対称性をもち、3 つの 1-NpOH の O-H は等価な環境におかれていることがわかる。一方、**2**の安定構造では、3 つの O 原子によって作られる平面に対し 2 つの芳香族環が同じ方向に向き、残りの 1 つが反対側を向いている。この構造では 3 つの O-H は非等価な環境に置かれている。**1**の方が**2**よりも 1.49 kcal/mol エネルギー的に安定であり、かつ実験結果では全ての O-H は等価な環境にあることが示唆されていることを考えると、観測されたのは**1**の構造だと結論できる。

上述したように、実験と計算結果の比較により、2 量体では π - π 相互作用型構造、3 量体では水素結合型構造をとることが判明した。これらの構造が 1-ナフトールクラスターの特徴となっていることは、1-ナフトールと類似した構造をもつフェノールのクラスターとの比較を行うとよく理解できる。フェノールクラスターの構造は 3 量体まで江幡らにより決定されており (J. Phys. Chem. **99**, 5761 (1995))、それによると 2 量体、3 量体ともに

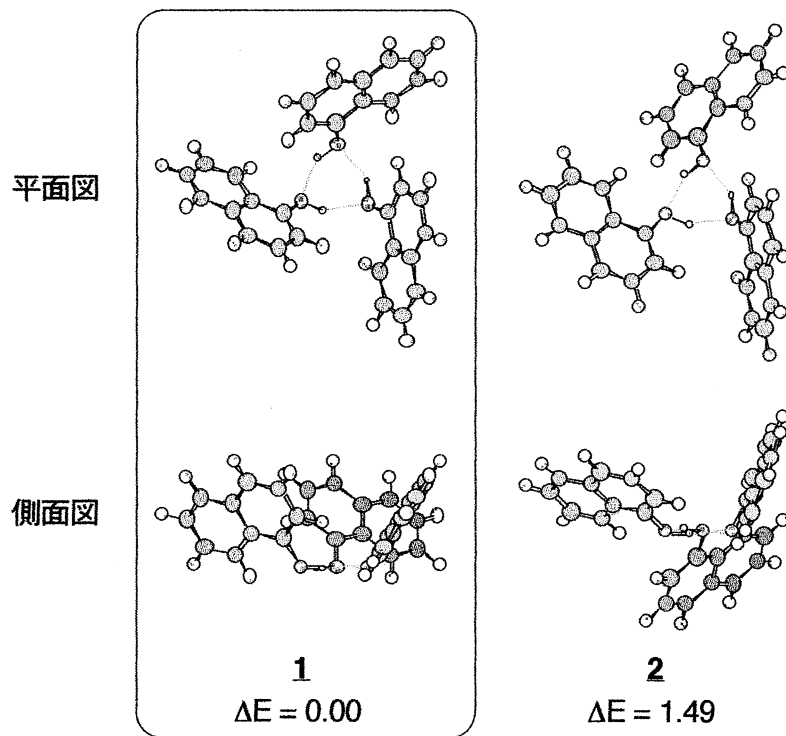


図3 (1-NpOH)₃の安定構造。ΔEの単位はkcal/mol。

図 4 に示すような水素結合型の安定構造をとっている。1-ナフトールクラスターとフェノールクラスターの違いは 2 量体において π - π 相互作用型構造をとるか、水素結合型構造をとるか、という違いである。これは、フェノールよりも 1-ナフトールの方がより大きな芳香族環をもつため、環どうしにはたらく分散力が水素結合力を上回るようになったことを示している。

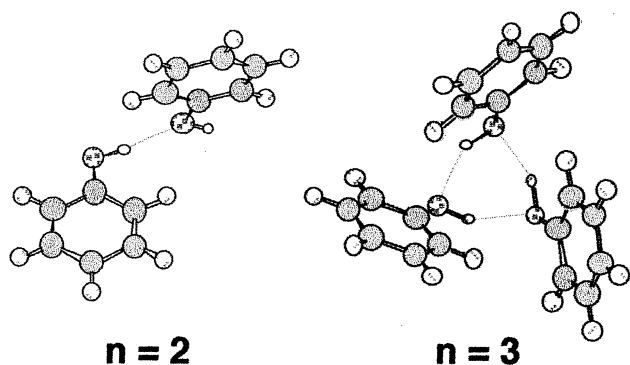


図4 (PhOH)_{2,3}の安定構造 @MP2/6-31G(d) (1-NpOH)_nでは、①その構造は芳香族環どうしにはたらく分散力と水素結合力との2つの相互作用によって決定されており、②どちらの相互作用が支配的になるかはサイズに依って変化する、ということがわかった。

以上をまとめると、1-ナフトールクラスター

4. 発表・出版実績または予定

- [1] 池滝、渡邊、石内、酒井、山元、尾松、藤井 分子構造総合討論会、2001年北海道
- [2] 大極、田中、石内、酒井、藤井、橋本 分子構造総合討論会、2001年北海道
- [3] 石内、酒井、大極、田中、橋本、藤井 分子構造総合討論会、2001年北海道
- [4] 渡邊、池滝、尾松、山元、藤井 分子構造総合討論会、2001年北海道
- [5] 上田、酒井、山中、藤井 分子構造総合討論会、2001年北海道
- [6] 迫田、佐伯、酒井、石内、山本、藤井、大橋、関谷 分子構造総合討論会、2001年北海道
- [7] 酒井、石内、上田、山中、藤井 分子構造総合討論会、2001年北海道
- [8] 林、鈴木、佐伯、石内、酒井、渡邊、藤井 分子構造総合討論会、2001年北海道

- [9] 佐伯、藤井 分子構造総合討論会、2001年北海道
- [10] 佐伯、石内、藤井 理論化学討論会、2002年大阪
- [11] 迫田、山本、大橋、関谷、佐伯、石内、酒井、藤井 Chem. Phys. Lett. 341, 70 (2001)
- [12] 酒井、大極、石内、佐伯、橋本、藤井 J. Phys. Chem. A 105, 8651 (2001)
- [13] 石内、酒井、大極、上田、山中、橋本、藤井 Chem. Phys. Lett. 347, 87 (2001)
- [14] 横山、渡邊、近江、石内、藤井 J. Phys. Chem. A 105, 9366 (2001)
- [15] 佐伯、石内、酒井、藤井 J. Phys. Chem. A 105, 10045 (2001)
- [16] H. G. Kjaergaard、D. L. Howard、D. P. Schofield、T. W. Robinson、石内、藤井
J. Phys. Chem. A 106, 258 (2001)

分 ax4 所内
実 386123
許 378400

チトクロム P450 の反応機構に関する理論的研究

A Theoretical Study on the reaction mechanism of Cytochrom P450

分子研 ○崔隆基

副題：チトクロム P450 の反応性に及ぼす配位子の影響

1. 研究の目的・内容

ヘムタンパクは生体の中で様々な化学反応に関与しておりその反応の本質を探るのは非常に重要な課題である。ヘムタンパクは酸化酵素のチトクロム P450、過酸化水素を水と酸素に分解するカタラーゼ、気質から電子を奪うパーオキシダーゼなどがあり、これらの活性部位には共通的に鉄ポルヒリンが存在する。しかしこれら酵素の多様な反応性がどこから由来するのかはいまだに明らかにされていない。チトクロム P450 は C-H 結合を切り酸素を挿入することができる非常に特異的な働きをする酵素である。その特異的な機能の原因は様々な要素からくると考えられるが、特に活性部位の鉄ポルヒリンに配位しているシステインもそのうちの一つと信じられている。チトク

ロム P450 がアルカンをアルコールに変換する反応は鉄オキソポルヒリンが水素を引き抜く反応とアルカンラジカルが酸素と結合を作る二つの反応によって進行すると信じられている。本研究ではこの二つの反応に及ぼす配位子の影響を検討するため、活性部位のチトクロム P450 に配位するリガンドを図一のようにほかの酵素の配位子に変えて反応性の変化を分子軌道法で探った。

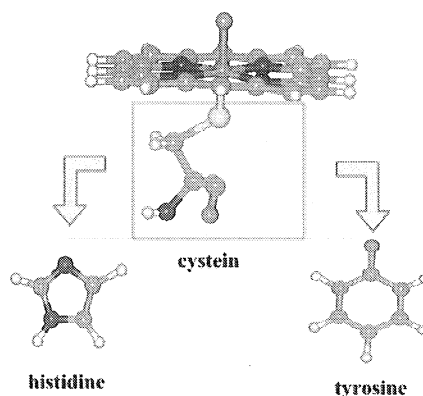


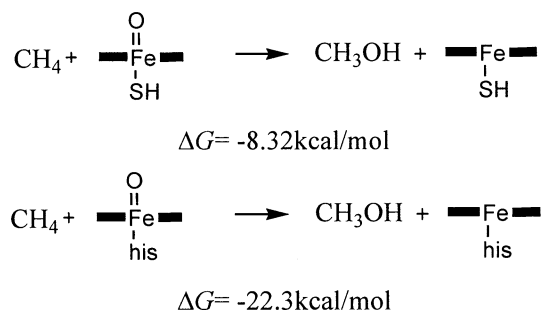
Fig. 1

2. 研究方法・計算方法

プログラムは Gaussian98 を利用した。炭素、酸素、窒素、水素、硫黄、塩素には Pople の 3-21G 基底関数を、鉄には LANL2DZ の ECP 及び基底関数を用いた。全ての反応経路は B3LYP 法によって計算された。酸化される気質のモデルとしてメタンを用いた。

3. 研究成果

計算した結果、鉄に配位している置換基を、ほかのアミノ酸に変えても反応性はほとんど変わらないことがわかった。微妙ではあるが、システインよりかえってチロシンやヒスチジンのほうが 1kcal/mol ほど反応障壁が低かった。



Scheme 1

また上に示してあるように反応自由エネルギーを計算した結果ヒスチジンを配位子にしたほうが、約 14kcal/mol ほど自由エネルギーが低くなっていることが分かった。これらの結果によりチトクロム P450 の特異的反応は鉄に配位したシステインによるものではないことが明らかになった。我々の結果はこれまでチトクロム P450 の反応性の原因と信じられてきた活性部位への配位子の影響より、活性部位周辺のアミノ酸が与える影響のほうが極めて大きいことを明らかにした。

4. 発表・出版実績または予定

崔、永瀬 第二回理論化学最前線—理論と応用、2001年12月岡崎

崔、永瀬 第六回日中理論化学シンポジウム、2002年4月京都

崔、永瀬 第六回理論化学討論会、2002年5月大阪

崔、永瀬 6th Congress of World Association of Theoretically Oriented Chemists, 2002, Lugano, Swiss 8月発表予定

崔、永瀬 J. Am. Chem. Soc. 投稿予定

分 ax6 所内
実 256793
許 1098800

シリコン表面の化学反応ダイナミクス

Chemical reaction dynamics on Si surface

°Zhihong Wang (IMS)

1. Motivation

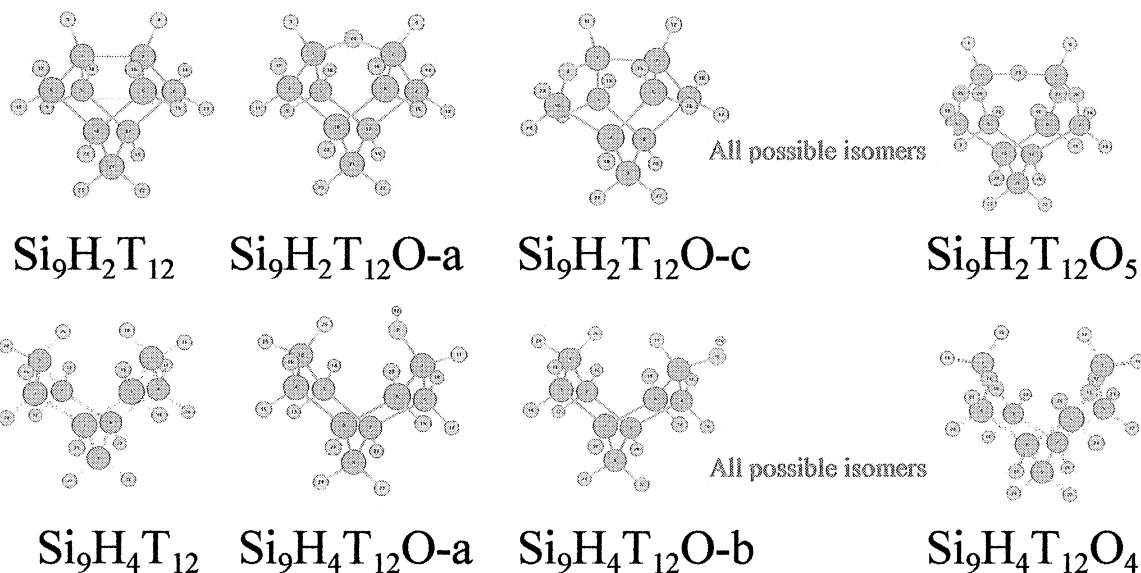
H-terminated Si(100) surface is one of the most interesting systems in surface science due to its simplicity. And it is also one of the most important systems from the viewpoint of semiconductor process. About this system a lot of works have been done. But it still has many unsolved problems. The detailed information about the reactivity of the H-terminated Si(100) surface such as hydrogen diffusion into silicon bulk and passivation effect for the contamination are very important and interesting topics. But the detailed investigation is very few. We have investigated this system with Infrared Reflection Absorption Spectroscopy using buried metal layer cobalt silicide (BML-IRRAS) first time.

Since the IR spectra peaks are very complex because the surface reactions are very complex. We combined experimental and theoretical approach to explore this system in order to characterize the reaction mechanism. We have employed a theoretical calculation using density functional theory by cluster model structures to assign the IR peaks definitively. It is almost finished now. From the energy analysis we propose the possible thermodynamic reaction mechanism. The dynamic reaction mechanism is still in studying.

2. Calculation methods

We calculated cluster model structures using density functional theory. The geometry optimization for minimize the total energy, is obtained for each cluster via gradient corrected density functional calculations using B3LYP method. We use the polarized 6-31G** basis set for every atoms and use tritium to terminated the uncoupled silicon dangling bond to avoid artifacts due to excess spin and charge. All calculations were done using gaussian 98 at IMS computer center.

Below we proposed the cluster model structures for calculation.



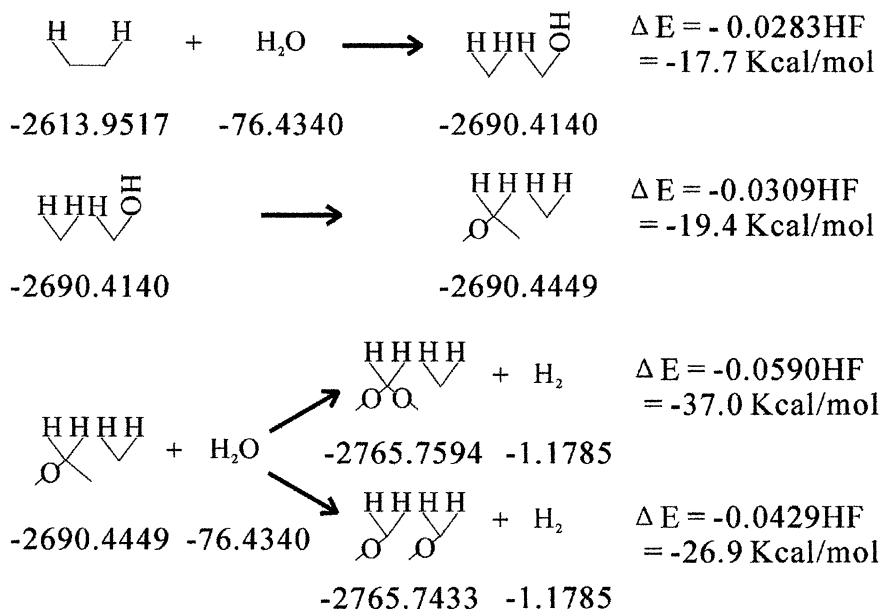
3. Results

Figure 1 is typical IR spectra about the water reaction on ideally hydrogen terminated Si(100) surface.

After calculation we analysis the gaussian 98 output and make a table which clearly showed the active IR vibration modes.

After optimized the scaling factors we make assignments for our experimental data.

Also we can know the reaction procedures after analysis the thermodynamic energy. Here is the possible reaction mechanism.



From these studies, we know even at hydrogen terminated Si(100) surface, it is still very active for water reaction. But it is also clear that at ultrahigh vacuum the hydrogen terminated Si(100) surface can protect the surface from contamination of water. It can be easily achieved by usual commercial equipment. The oxidation reaction is energy favorite procedure at high water partial pressure. The final oxidation products are highly oxidized species, which show the oxygen agglomeration plays an important role at the oxidation process.

4. Publication

2002 spring Applied Physics Conference oral talk that hold at March 28th, 2000 in Tokai University.

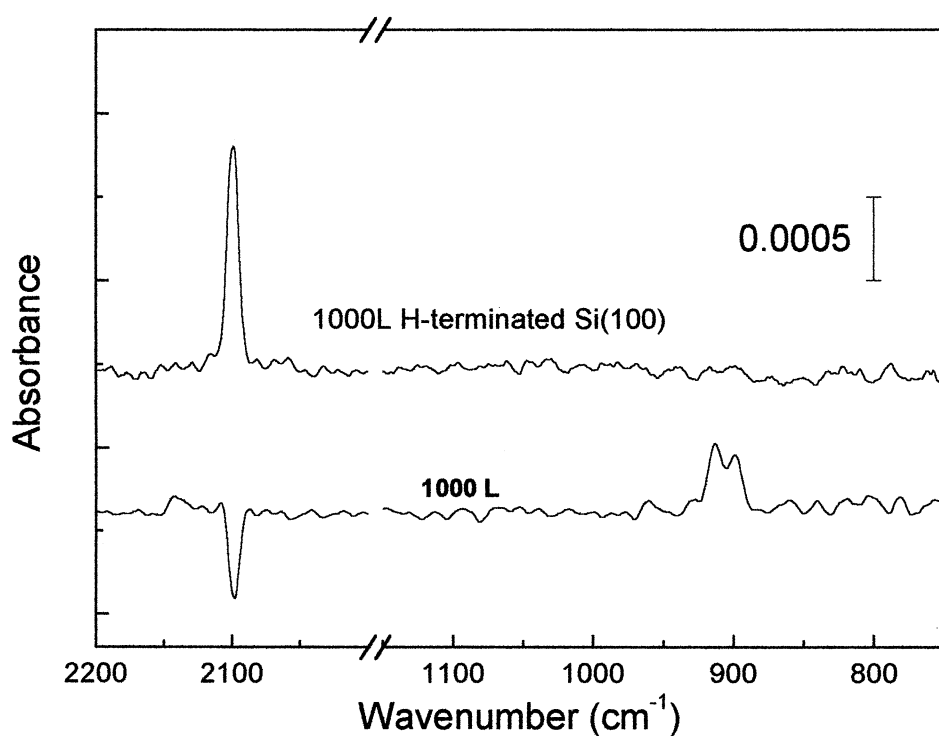


Fig. 1 Change of the IR spectra by exposure surface to water at 373K after ideal hydrogen termination

分 ax7 所内
実 1066973
許 1080000

量子および古典凝集系に対する計算機シミュレーション

Molecular dynamics study of quantum and classical systems in the condensed phase

○岡崎 進、三上泰治、佐藤昌宏（岡崎機構・計算科学）

1. 研究目的

溶液中における溶質分子の振動緩和や電子状態緩和など、凝集系において量子化された系の動力学は最も基礎的な物理化学過程のひとつであり、系のふるまいを分子レベルから明らかにしていくことは極めて興味深い。しかしながら、多体系における量子動力学は現代の高性能コンピュータをもってしても未だ厳密な数値解を得ることの困難な問題であり、これに関しては量子統計力学の助けを借りながら方法論を展開していくことから始める必要がある。このため、量子動力学計算に関しては、具体的には前年度に引き続き次の三つの課題について研究を進めた。

(1) 溶液中の溶質分子振動緩和の量子動力学シミュレーション

(2) 超流動ヘリウムに対する経路積分ハイブリッドモンテカルロ法の開発

一方、複雑な古典凝集系の分子動力学シミュレーションについても以下のような課題に対して研究を継続実施した。

(3) 生体膜を横切る物質透過の自由エネルギープロファイル計算

(4) タンパク質の力学的一分子操作の計算機シミュレーション

(5) 超臨界水の動的構造因子の研究

これらの項目のうち、ここでは (1)、(3)、(4) について報告する。

2. 計算方法

溶質分子の振動緩和に対するシミュレーション手法としては、調和振動子浴近似に基づいた経路積分影響汎関数法ならびに平均場近似に基づいた量子古典混合系近似に基礎を置いた。

一方、古典系に対するシミュレーション手法としては通常分子動力学法を用い、原子位置を SHAKE 法を用いて拘束し、その時の拘束力に基づいて熱力学積分法から分子の膜透過に際しての自由エネルギープロファイルや一分子操作に際しての力のプロファイルを求めた。

3. 研究成果

上記項目について、以下のような成果を得た。

(1) 水溶液中のシアニドイオンの振動緩和

緩和の分子機構のひとつとして溶媒の量子効果について解析した。図 1 に、溶媒を古典的に取り扱った際に、量子的に取り扱った時と比べて振動緩和の時定数が何倍になるかを溶質分子の遷移波数の関数として示した。ここで多フォノン過程において各フォノンの周波数は、CN⁻イオンの場合に対応するようにとった。古典溶媒での時定数は、2000 cm⁻¹ で

は1-フォノン過程で約5倍、2-フォノン過程で約9倍、3-フォノン過程で約20倍にもなり、量子効果は相当に大きい。つまり、方法論的な立場からは、時定数の定量性を問題にするのであれば溶媒といえどもすべて量子的に取り扱わねばならないことになる。このことは、状態間のエネルギー差が振動緩和と比べてはるかに大きい電子状態緩和や電子移動反応などでは特に注意を払わねばならない。

一方で、緩和に際してどのようなモードの寄与が大きいのか、つまり励起エネルギーの散逸経路を解析した結果を表1にまとめた。経路については量子溶媒と古典溶媒とで大きな差異はなく、水分子の変角振動が重要な寄与をなしていることが明らかである。並進、回転も一定の役割を果たしているが、伸縮振動は直接には関与していない。

図2には、溶液のある瞬間構造で緩和に最も大きな寄与をなしているモードについて、モードを担っているすべての分子の中でどの溶媒分子が溶質と大きなカップリングを示しているかを調べるために、横軸に溶媒分子の溶質からの距離、縦軸に溶質とのカップリングの大きさをプロットした。 $r=0\text{\AA}$ は溶質分子自身の並進と回転の自由度に関するものである。明らかに $r=3\text{\AA}$ あたりの第一水和殻にある水分子の寄与が大きく、カップリングのほとんどがこれら6~7個の水分子によって決まっている。また同じ第一水和殻内の水でも、最も大きなカップリングを示す分子と中程度のものとを比較すると10倍程度もの差があり、また第一水和圏にありながらもほとんど寄与していない水分子もある。これらが水分子のどのような水和構造に基づき、またどのような運動に基づいているかについては現在なお解析中である。

図3に溶質と溶媒全体とのカップリング $V_{01} = \langle 0|V|1\rangle$ の時間変化を示す。カップリングは大きく振動し、溶媒はほとんどランダムに溶質に相互作用しているように見える。系が実際に緩和するためには溶質の遷移周波数や位相と

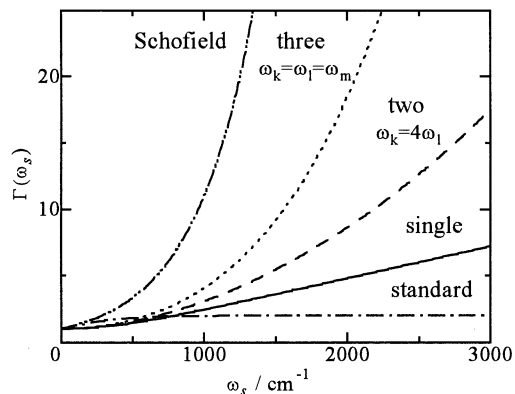


Fig. 1 Ratio functions for single-, two-, and three-phonon processes and conventional quantum correction at 300 K.

TABLE 1 Percentage contribution from combinations of bath modes to the vibrational relaxation based upon two- and three-phonon processes.

| | 2-フォノン過程 | | 3-フォノン過程 | | | | | |
|----|----------|-----|----------|-----|-----|--------|-----|-----|
| | 量子浴 | 古典浴 | カップリング | 量子浴 | 古典浴 | カップリング | 量子浴 | 古典浴 |
| TT | 0 | 0 | TTT | 0 | 0 | RRR | 14 | 9 |
| TR | 0 | 0 | TTR | 0 | 0 | RRT | 0 | 0 |
| TB | 24 | 26 | TTB | 28 | 30 | RRT | 0 | 1 |
| TS | 0 | 0 | TTS | 0 | 0 | RBB | 0 | 0 |
| RR | 1 | 1 | TRR | 25 | 13 | RBS | 0 | 0 |
| RB | 75 | 72 | TBB | 33 | 47 | RSS | 0 | 0 |
| RS | 0 | 0 | TRS | 0 | 0 | BBB | 0 | 0 |
| BB | 0 | 0 | TBB | 0 | 0 | BBS | 0 | 0 |
| BS | 0 | 1 | TBS | 0 | 0 | BSS | 0 | 0 |
| SS | 0 | 0 | TSS | 0 | 0 | SSS | 0 | 0 |

T: translation, R: rotation, B: bending, and S: stretching

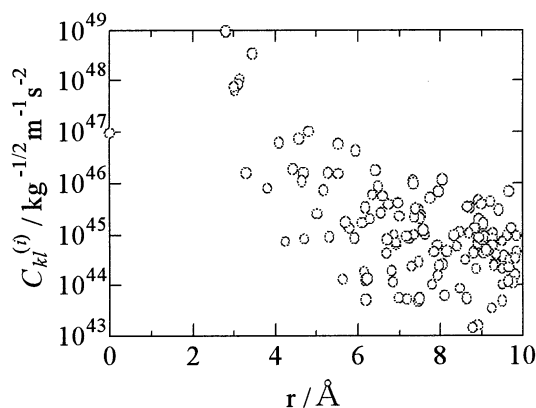


Fig. 2 Coupling between solute vibration and solvent water molecule at distance r from the solute.

のマッチングなど他の重要な因子を考慮しなければならないが、たとえ密度などの巨視量に対して現象論的に共通のふるまいを示したとしても、少なくとも気相における衝突による緩和とは本質的に異なるようである。

(3) 生体膜を横切る物質透過の自由エネルギープロフィール

DMPC 脂質二重層膜への水分子の浸透に際しての自由エネルギープロフィールを図4に示す。 $z = 30 \text{ \AA}$ が水層の中央に、また 0 \AA が二重層膜の中央に相当する。25本の浸透経路それぞれに対する自由エネルギー変化を実線で、それらの平均値を○でプロットした。図から明らかなように、各経路の自由エネルギー障壁は 15 kJ/mol から 60 kJ/mol にわたって広く分布している。膜の構造は水が透過する速度と比較して十分長い寿命を有していることを考えると、ミクロには水は均一な浸透を示さず、透過しやすい経路を選んで浸透しているであろう事が示されている。これらの経路は、いずれも空間的には水分子の大きさと比べて十分広く、経路の狭さといったようなもの、つまり原子間の斥力に由来するものではない。透過しにくい経路としやすい経路を比較すると、前者では透過経路の最近接の脂質分子の親水基が z 方向に互いに整列することにより大きな電気二重層を形成するような構造となっているのに対し、後者では秩序が乱れ、電場が小さくなっていることが明らかとなった。

(4) ポリアラニンの力学的延伸の計算機シミュレーション

ポリアラニンを $L = 2.572 \text{ nm}$ (0%)から 5.145 nm (100%)まで強制的に延伸させ、それぞれの L の値に対する力を測定した。 α -ヘリックスの弾性体としての性質と、弾性体としての限界を超えた α -ヘリックスの破壊を見るために、自然長近傍での力のプロフィールを図5に示す。 2.52 nm から 2.62 nm あたりまではフックの法

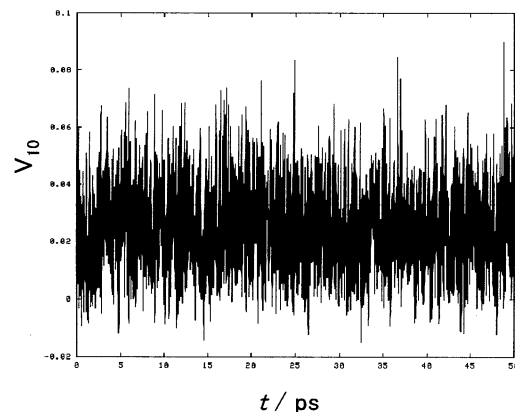


Fig. 3 Coupling between solute vibration and total bath as a function of time.

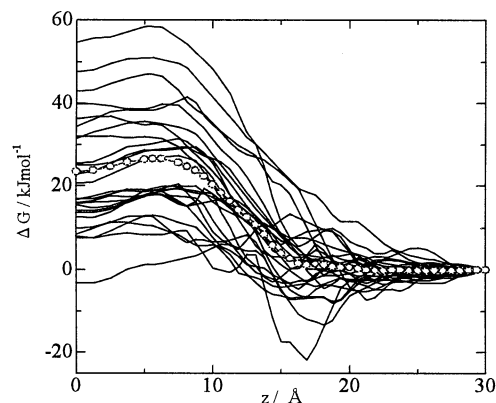


Fig. 4 Calculated free energy profile of water penetration into DMPC bilayer.

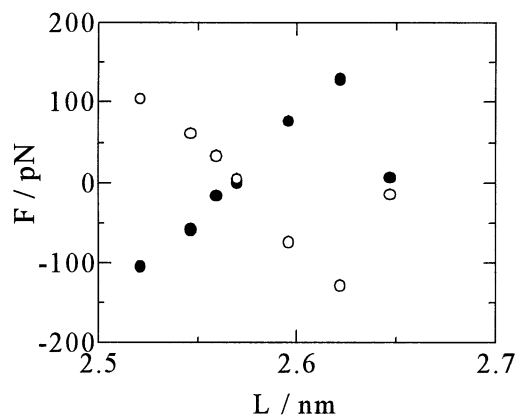


Fig. 5 Force profile of the extension of polyaniline near its natural length.

則が成り立ち、全長の 4%程度の範囲でバネとしての性質を示している。しかしながら、2.65 nm では水素結合は切断され破壊が生じ、力は再びほぼ $F = 0$ pN となっている。興味深いことは、このとき、水素結合が一ヶ所切断されると、結果として 14 本の水素結合のすべてが切れてしまうということである。ポリアラニンをさらに延伸させた時の力のプロフィールを図 6 に示す。実際の AFM 実験においてはカンチレバーの位置ゆらぎが生じ、力は 1 nm 程度の幅を持った平均値が測定されていると考えられている。そこで、本計算結果も 1 nm の幅で平行移動法を用いた平均化を行った。最初の水素結合の切断後から F は徐々に大きな値となっている。5.2 nm あたりからは F は急速に大きな値となり、これは分子内の bending によるエネルギー増加を示している。2 nm の延伸でおよそ 50 pN 程度の力を生じており、これは単純な α -ヘリックスであるポリリジンの延伸実験などとオーダー的に一致している。今後は、このような計算を β -シート構造を持つポリペプチドへと展開する。

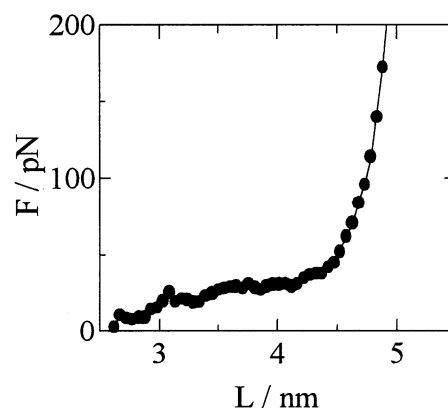


Fig. 6 Calculated force profile of the extension of polyaniline from α -helix to β -strand.

4. 発表・出版実績

- | | |
|----------|--|
| 三上、志賀、岡崎 | <i>J. Chem. Phys.</i> 115 , 9797 (2001) |
| 吉井、三浦、岡崎 | <i>Chem. Phys. Lett.</i> 345 , 195 (2001) |
| 岡崎 | <i>Adv. Chem. Phys.</i> 118 , 191 (2001) |
| 舩形、猪飼、岡崎 | <i>Appl. Surf. Sci.</i> 188 , 372 (2002) |
| 岡崎 | 化学と教育 49 , 714 (2001) |
| 岡崎 | 分子構造総合討論会、2001年9月札幌。 |
| 三浦、岡崎 | 同上 |
| 田中、三浦、岡崎 | 同上 |
| 相澤、川上、岡崎 | 同上 |
| 三浦、岡崎 | 第24回溶液化学シンポジウム、2001年9月岡山。 |
| 相澤、川上、岡崎 | 同上 |
| 三浦、岡崎 | 第15回分子シミュレーション討論会、2001年12月東京。 |
| 田中、三浦、岡崎 | 同上 |
| 相澤、川上、岡崎 | 同上 |
| 舩形、猪飼、岡崎 | 同上 |

生 ia4 所内
実 1137523
許 1429200

蛋白質間相互作用及び各種溶液環境中の蛋白質構造安定性の解明について

Investigation on protein-protein interaction and stability of protein structure in several solutions

- 高橋卓也 (計算科学センタ) 永山国昭、今野卓、佐野浩樹 (生理研) 杉谷正三、高野光則、市川智充、岩下潤、小田原成優 (東大)

1 . 研究目的・内容

蛋白質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定量的に記述することなどが重要な課題となる。そうした問題を解決するための基礎として、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。

前回、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 1)。

今回、この誘電体モデルを用いた計算法を、残基数 3800 程度で直径 13 nm という巨大タンパク質フェリチンに応用する。フェリチン分子は 1 本が約 160 残基の相同なアミノ酸鎖 24 本が F432 という対称性で組合わさった球殻構造をとり、内部に直径 8 nm の空洞を持つ。そしてこの空洞内部に鉄原子を酸化鉄の形態で 4000 原子ほど貯蔵することができる。鉄イオンはヘモグロビンの酸素運搬など生体内で重要な機能を持ち、一方で過剰量の鉄イオンは重大な細胞毒性を持つ。そこで適切な濃度にコントロールすることが重要であるが、フェリチン分子はこの生体内における鉄濃度の調整という役割を担っている。また近年、このフェリチン分子を用いて鉄以外の様々な金属を貯蔵し、量子ドットなど電子デバイスとして利用しようとする動きがあり、金属貯蔵特性を制御した変異体をデザインするためにも興味を持たれている。我々は金属イオンのフェリチンへの透過及び貯蔵プロセスを理論的に明らかにするため、イオンの透過における静電的自由エネルギーを計算し、いくつかの実験結果を説明できたので、報告する。

2. 研究方法・計算方法

天然のフェリチンは通常、フェロキシダーゼ活性を持つ H 鎖と、熱安定性に優れた L 鎖から成るが、鉄イオンの透過が起こるチャンネル (穴) 部分に関しては両者全く同じ配列であり、組み替え L フェリチンのみからなるフェリチンでも 1 / 10 程度の速度で酸化鉄のコア形成が同様に観測される。そこで今回、組み替え L フェリチン分子の立体構造 (pdb コード 1AEW) を基に計算を行った。またフェリチン分子には、その 4 回対称軸と 3 回対称軸の中心にチャンネル (穴) があり、この 2 種類のチャンネルのどちらか、または両方からイオンが出入りしていると考えられている。そこで、この 2 種類の穴の中心を + イオンが通過する時の電氣的自由工

エネルギーを分子中心からの経路に沿って計算し、どちらが重要かを明らかにした。

フェリチン分子と周囲の溶媒(水及びイオン)から成る系における静電ポテンシャルを計算するため、この系を誘電体として扱い、溶媒イオン分布は Poisson-Boltzmann 式によって計算した。またイオンが通過するチャンネル部分は自己エネルギーが大きいので、Poisson-Boltzmann 式は適用困難なので、Poisson 式を用いて電位を計算した。溶媒の部分は比誘電率 80、タンパク質部分は比誘電率 2 と 4 の両方の値を用い、計算には差分アルゴリズムを用いた 2-3)。右の図 1 に 4 回軸から見たフェリチン分子断面図における分子近傍の pH7.4、イオン強度 0.002 での電位を示す。濃く塗り潰した領域がフェリチン分子である。計算で得られた表面電位は光散乱の実験と整合的であった。以下の研究結果では、この 4 回軸及び 3 回軸に沿って単位電荷(e)を移動したときの静電ポテンシャルから 1 価及び 2 価イオンが移動するときの系の電氣的自由エネルギーを計算し、イオンの透過しやすさを議論する。計算条件は pH 中性で、Asp、Glu の酸性残基、Lys、Arg の塩基性残基、そして N、C 末端のイオン化部位は荷電していると仮定した。His 残基に関しては結果において述べる。溶媒イオン強度は 0.1 と 0.01 で計算した。

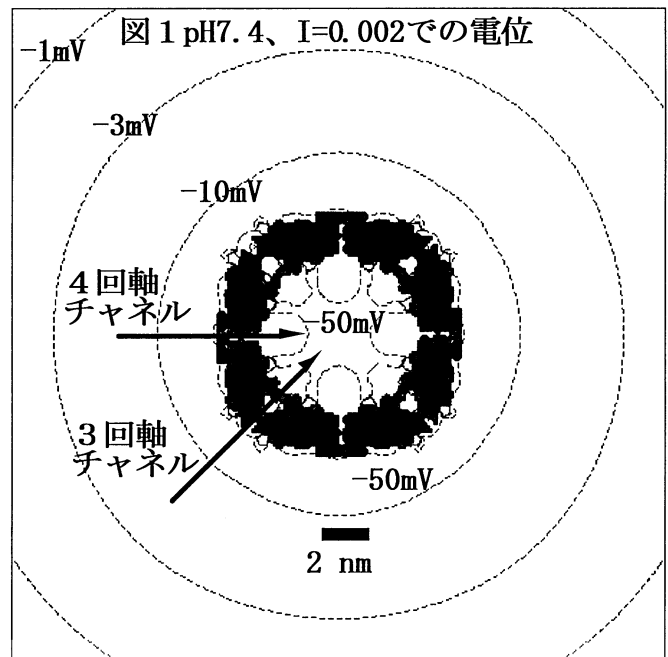
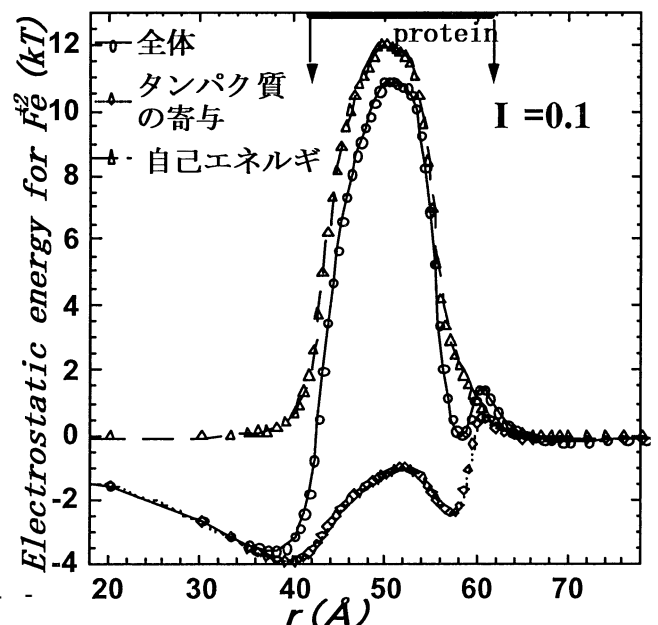


図 2 に 4 回対称軸に存在するチャンネルを

3. 研究結果



Na など + 1 価イオン 1 つが通過する時の静電的自由エネルギー変化をフェリチン分子の中心を原点とした座標に対して常温熱揺らぎ (kT) を単位としてプロットした。この値が大きいほどイオンがその位置に存在することが不安定であることを示す。2 つの矢印で挟まれた部分はタンパク質内のチャネル領域である。

E_{total} を全静電エネルギーとすると、それは以下のように分解できる。

$$E_{total} = E_{self} + E_{protein-charge} (+E_{His+}) + E_{bound-ion}$$

$$E_{self} = q_{ion}^2 \phi_{react} / 2$$

$$E_{protein-charge} = q_{ion} \phi_{noHis}$$

$$E_{His+} = q_{ion} \phi_{His+}$$

$$E_{bound-ion} = q_{ion} \phi_{bound-ion}$$

E_{self} はタンパク質の低誘電率によって溶媒による分極効果が失われることに由来する自己エネルギー、 ϕ_{react} は通過する単位電荷イオンが作る反作用ポテンシャルである。また $E_{protein-charge}$ はタンパク質電荷による静電エネルギーであり、 E_{His+} は His 残基の電荷による寄与、 $E_{bound-ion}$ は結合した 2 価イオンによる寄与である。4 回軸チャネルは疎水性の Leu 残基 12 個が取り囲んでいるため、大きな水和エネルギーの損失 (自己エネルギー、3 角印) が生じ、タンパク質部分による安定化の寄与 (ダイヤ印) が小さいので、全体 (白丸) でも +10kT 以上のバリアになっている。これは後で述べる 3 回軸チャネルに比べると 0.1% 以下しか透過が生じないことを示している。鉄イオン (+ 2 価イオン) の場合、これがさらに大きくなり 40 kT 以上のバリアになり、このチャネルを通過するイオンの量はほとんど無視しうることを示している。低イオン強度 ($I=0.01$) になると、タンパク質の電荷による安定化の寄与が増加して 1 価イオンの場合で、バリアは 5 kT にまで低下する。しかし 2 価イオンの場合、それでもまだ 20 kT 以上のバリアが存在する。

一方、3回対称軸にあるチャンネルは多くの親水性残基に囲まれており、野生型の場合、131番のGlu、134番のAspという酸性残基があり、チャンネル全体で-6の負電荷を持ち、ここに3個の正の2価イオンを結合する。また近傍に正に荷電しうるHis残基が存在し、中性pH付近でのその解離状態が不明である。そこで、まず131、134残基のマイナス電荷を取り除いたAla置換変異体の

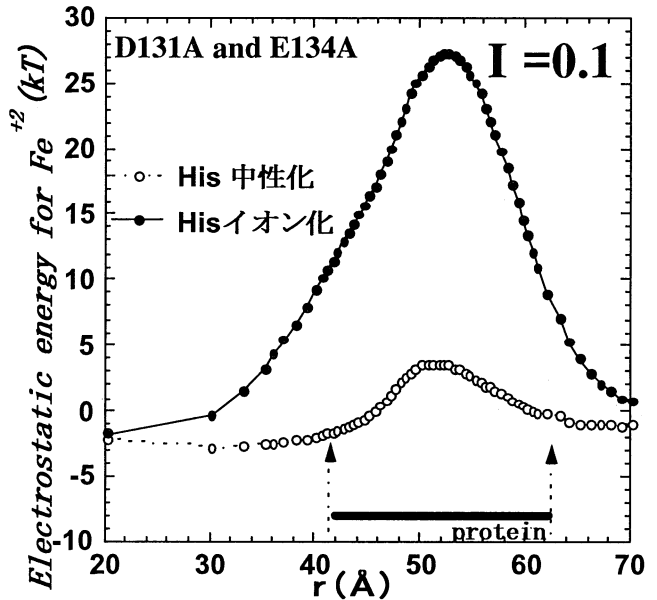


図3 3回軸チャンネル (Ala置換変異体)

3回軸における計算を行い、His残基の電荷がどう影響を及ぼすかを調べてみた。

図3にその3回軸チャンネルを+2価イオン1個が通過する時の静電的自由エネルギー変化を示す。まずどちらの場合も内部電位はマイナスとなり2価イオンにとって内部に以降することが電気的に安定であることが示された。ただしHis残基が正に荷電していると仮定した場合、1個の2価イオンが通過するには30kT近い大きな静電エネルギーの障壁が存在し、透過過程は非常に遅いものでなければならないことになる。一方、電気的に中性であると仮定した場合、その静電的バリアは4kTと非常に小さくなる。実験でも、このAspとGluをAla残基に置換した変異体は、反応はやや遅くなるとはいえ正常な鉄イオン貯蔵能力を示すので、チャンネル近傍のHis残基はほとんど中性化していると考えるのが適切であろう。野生型イオンチャンネルでもHis残基が正に荷電していると2価イオンの透過において同様に大きな静電的バリアが発生することを確認した。

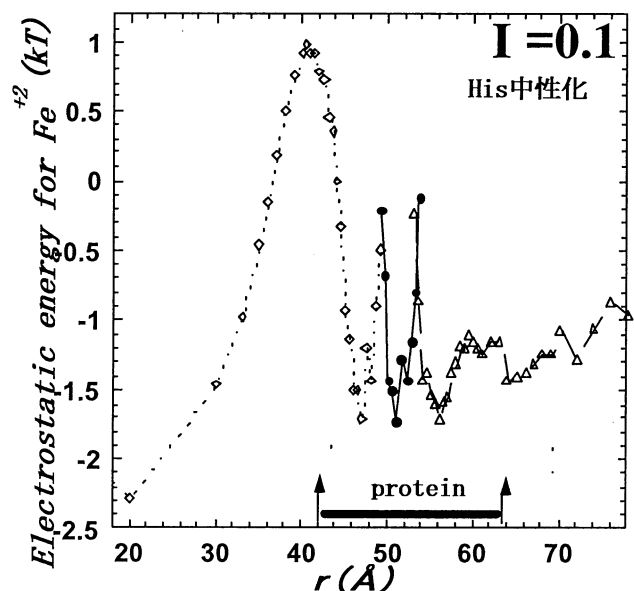


図4 野生型3回軸チャンネル (3個のイオン)

またイオン強度 0.01 でも計算したが、ここで示した定性的な傾向に変化は無かった。

野生型の場合、チャンネルに 6 個の酸性残基があり 2 価イオンは 3 個ここに結合できる。そのためイオン 1 個だけでは、そこから抜け出すには大きな静電的な仕事が必要となるので、透過できない。そこで次に、図 4 に野生型 L フェリチン 3 回軸チャンネルを + 2 価イオンが 3 個協同して通過する時の静電的自由エネルギー変化を示す。ここで示すように 3 個の 2 価イオンが協同して移動する場合、静電的なバリアは非常に小さくなり、2.5 kT という熱揺らぎに近いオーダーとなる。この値はイオンチャンネルと同等なものであり、イオンが非常に高速に通過しうることを示している。またこのように 3 個も 2 価イオンが結合しうるサイトを持つイオンチャンネルはまだ見つかっておらず、なぜこのような構造が進化的に安定であるのに興味を持たれる。次に矢印で示された静電的に安定な位置が 3 カ所あるが、これは X 線構造解析の実験で示された 2 価イオンが結合する位置と良く一致していた。この計算では内部の 2 価イオンの結合サイトに実際にイオンが結合した時の電位を用いて計算しているが、この結合イオンによる電位の寄与を取り除くと実験結果との一致が悪くなる。このことはチャンネルのイオン結合部位の位置は、内部の結合イオンによる電位によって影響されることを示唆している。

1 価イオンに対しても同様な計算を行った所、5 個以上のイオンが協同的に動くことでバリアの大きさは 1 kT 程度にまで小さくなることがわかった。このことは熱揺らぎによって、小さな正の 1 価イオンは、ほとんど自由に分子内外に拡散できることを示している。

ここではタンパク質部分の比誘電率 2 での結果を報告したが、4 でも結果に本質的な違いは無かった。

< 結論 >

今回、フェリチン分子への金属イオンの蓄積過程を理解するため、1 価及び 2 価イオンのフ

フェリチン分子内部への透過に伴う静電的自由エネルギー変化を計算した。その結果、分子が持つ2種類のチャンネルのうち、親水的な3回対称軸のチャンネルがイオンの透過において重要であることが示され、その時には近傍のHis残基の電荷が中性化していることが必要であることが示唆された。またAla変異体と比べて天然型フェリチンでは1個のイオンが独立に透過することは起こらず、少なくとも3個以上の2価イオンが協同的に移動することで変異体より低いエネルギー障壁で移動することが可能であることが示された。そして3カ所の2価イオンの結合位置は内部の結合イオンを考慮した時に実験と一致することがわかった。

< 参考文献 >

- 1) T. Takahashi, J. Sugiura, and K. Nagayama, J.Chem.Phys., (2002) 116, 8232
- 2) T. Takahashi, M. Hogyoku, and K. Nagayama, J.Cryst.Growth, (1996) 168, 130-137
- 3) T. Takahashi, S. Endo, and K. Nagayama, J. Mol. Biol. (1993) 234, 421-432

発表・出版実績または予定

< 学会、Workshop等発表 >

高橋、永山 平成13年 日本蛋白質科学学会第1回年会 大阪

高橋、永山 平成13年 日本生物物理学会第38回年会 大阪

高橋 平成13年 第1回生物物理国際シンポジウム 京都

高橋 平成14年 スーパーコンピュータワークショップ 愛知

高橋 平成14年 岡崎レクチャー 愛知

< Paper >

T. Takahashi, J. Sugiura, and K. Nagayama, "Comparison of all atom, continuum, and linear fitting empirical models for charge screening effect of aqueous medium surrounding a protein molecule", J.Chem.Phys., (2002) 116, 8232

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2002年度に限らず、初めて提出されたものはその年度の分として載せてある。またプロジェクト別の提出状況を2. 2項に掲載した。提出論文の管理はプロジェクト単位で行っているため、複数プロジェクトにまたがる論文の場合でも、明確にプロジェクト名が添付されずに提出されたものは提出者の所属するプロジェクトのみの成果と見なされる。

2. 1 ユーザ論文一覧

本年度提出された論文別刷数は計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. Fragment Molecular Orbital Method: Use of Approximate Electrostatic Potential
Tatsuya NAKANO, Tsuguchika KAMINUMA, Toshiyuki SATO, Kaori FUKUZAWA, Yutaka AKIYAMA, Masami UEBAYASI and Kazuo KITAURA /
Chem. Phys. Lett., 351(2002) 475-480
2. Simulation Studies of Proton Transfer in $N_2H_7^+$ Cluster by Classical ab Initio Monte Carlo and Quantum Wave Packet Dynamics
Toshio ASADA, Haruya HARAGUCHI and Kazuo KITAURA /
J. Phys. Chem., A 105 (2001) 7423-7428
3. The Geometries of Biologically Important Ions in Water Clusters: Ab Initio Molecular Orbital Study
M. MASAMURA / J. Mol. Struct., (Theochem) 578 (2002) 119-128
4. The Effect of Basis Set Superposition Error on the Convergence of Interaction Energies
M. MASAMURA / Theor. Chem. Acc. 106 (2001) 301-313
5. Ab Initio Molecular Orbital Study of $OH\cdot(H_2O)_n$ in the Gas Phase
M. MASAMURA / Chem. Phys. Lett., 339 (2001) 279-289
6. Ab Initio Study of the Structures of $CH_3NH_3^+$ and $CH_3PH_3^+$ in Aqueous Solution
M. MASAMURA / J. Phys. Org. Chem., 14 (2001) 1-8
7. 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
8. Alloying Effect on Electronic Structures of Lithium Intercalation Compounds

- Yi LIU, T. FUJIWARA, H. YUKAWA and M. MORINAGA /
Computational Materials Science 22 (2001) 309-317
9. Characteristics of Electronic Structures in Hydrogen Storage Alloys
Hiroshi YUKAWA and Masahiko MORINAGA / Advances in Quantum
Chemistry 37 (2001) 193-212
 10. Recent Progress in the New Phacomp Approach
Masahiko MORINAGA, Yoshinori MURATA and Hiroshi YUKAWA /
Mat. Des. Appro. and Exp., (2001) 15-27
 11. Electronic Structures of Lithium Absorbed in Carbon Nanotubes
Yi LIU, Takaaki AKAMATSU, Hiroshi YUKAWA and Masahiko MORINAGA /
The Japan Institute of Metals (2001) 619-622
 12. Roles of Constituent Elements and Design of Hydrogen Storage Alloys
M. MORINAGA, H. YUKAWA, K. NAKATSUKA and M. TAKAGI /
J. of Allo. and Comp., 330-332 (2002) 20-24
 13. Recent Progress in Molecular Orbital Approach to the Design of Hydrogen Storage
Alloys
M. MORINAGA, H. YUKAWA and M. TAKAGI /
Int. J. Materials and Product Technology (2001) 33-40
 14. Correlation between Electronic Structure and Phase Stability of Metal Hydrides
T. NAMBU, H. EZAKI, M. TAKAGI, H. YUKAWA and M. MORINAGA /
J. All. and Comp., 330-332 (2002) 318-322
 15. Local Electronic Structures and Chemical Bonding in Hydrogen Storage Alloys
Masahiko MORINAGA and Hiroshi YUKAWA /
The Japan Institute of Metals (2001) 611-614
 16. Kinetic Reactivity of "Higher Order Cuprates" in S_n2 Alkylation Reactions
Eiichi NAKAMURA, Masahiro YAMANAKA, Naohiko YOSHIKAI and
Seiji MORI / Angew. Chem. Int. Ed., 40 (2001) 1935-1938
 17. Theoretical Studies on Solvent and Substituent Effects of Cuprate Conjugate
Addition
Masahiro YAMANAKA and Eiichi NAKAMURA / Organometallics 20
(2001)5675-5681
 18. Regioselective Allylzincation of Alkenylboronate
Masaharu NAKAMURA, Kenji HARA, Takuji HATAKEYAMA and Eiichi
NAKAMURA / Org. Lett., 3 (2001) 3137-3140
 19. Chemistry of η^5 -Fullerene Metal Complexes
Eiichi NAKAMURA and Masaya SAWAMURA / Pure Appl. Chem., 73 (2001)

355-359

20. Carbozincation of Dipolar Trimethylenemethane. A New Route to Functionalized Organozinc Reagents
Masaharu NAKAMURA, Naohiko YOSHIKAI and Eiichi NAKAMURA /
Chem. Lett., 2 (2002) 146-147
21. Synthesis and Transfection Capability of Multi-Functionalized Fullerene Polyamine
Hiroyuki ISOBE, Naoki TOMITA, Shigeki JINNO, Hiroto OKAYAMA and Eiichi NAKAMURA / Chem. Lett., (2001) 1214-1215
22. Doping Effects of Tetra(amino) Fullerene Epoxide in Conducting Polymer Thin Film
Akihiko FUJII, Tokiyoshi UMEDA, Hiroyuki ISOBE, Eiichi NAKAMURA and Katsumi YOSHINO / Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001) 1390-1393
23. Synthesis of Disubstituted Cucurbit[6]uril and Its Rotaxane Derivative
Hiroyuki ISOBE, Sota SATO and Eiichi NAKAMURA / Org. Lett., 4 (2002) 1287-1289
24. Fully State-Resolved Differential Cross Sections for the Inelastic Scattering of the Open-Shell NO Molecule by Ar
Hiroshi KOHGUCHI, Toshinori SUZUKI and Millard H. ALEXANDER /
294 (2001) 832-834
25. Photoelectron Imaging on Time-Dependent Molecular Alignment Created by a Femtosecond Laser Pulse
Masaaki TSUBOUCHI, Benjamin J. WHITAKER, Li WANG, Hiroshi KOHGUCHI and Toshinori SUZUKI / Phys. Rev. Lett., 86 (2001) 4500-4503
26. Field-Modulating Modes of Solvents for Describing Electrostatic Intermolecular Vibrational Interactions in Solution
Hajime TORII / J. Phys. Chem., A 106 (2002) 1167-1172
27. Extended Dipole-Induced Dipole Mechanism for Generating Raman and Optical Kerr Effect Intensities of Low-Frequency Dynamics in Liquids
Hajime TORII / Chem. Phys. Lett., 353 (2002) 431-438
28. Influence of Liquid Dynamics on the Band Broadening and Time Evolution of Vibrational Excitations for Delocalized Vibrational Modes in Liquids
Hajime TORII / J. Phys. Chem. A 106 (2002) 3281-3286
29. Density Functional Study of the Mechanism of C=C, O-H, and N-H Bond Activation at the Pd=X (X=Sn, Si, C) Bonds of the (PH₃)₂Pd=XH₂ Complexes
Toshiaki MATSUBARA / Organometallics 20 (2001) 1462-1471

30. Ab Initio MO Study of the Structures of N₂, NO, and CO Molecules Coordinated to the Pd_n(n=1, 2, 5, 25) Clusters as a Model of Pd(110) Surface
Toshiaki MATSUBARA, Tomoko NAGAI, Masataka NAGAOKA and Tokio YAMABE / J. Phys. Chem., B 105 (2001) 3235-3244
30. Density Functional Study on Regioselective Hydrolysis of a Tryptophan-Containing Peptide Promoted by Palladium(II) Complexes
Toshiaki MATSUBARA and Kazuyuki HIRAO / Organometallics 20 (2001) 5056-5066
31. Density Functional Study on Regioselective Hydrolysis of a Tryptophan-Containing Peptide Promoted by Palladium (II) Complexes
Toshiaki MATSUBARA and Kazuyuki HIRAO / Organometallics 20 (2001)5056
32. Density Functional Study on the Hydrido Migration to CO₂ and CS₂ of the (η -⁵-C₅H₄(CH₂)₃NH₃⁺) MH(H₂PCH₂PH₂) (M=Fe, Ru, and Os) Complexes Promoted by the Protonated Amine Arm. Which Path Does the Reaction Take, Abstraction or Insertion?
Toshiaki MATSUBARA and Kazuyuki Hirao / Organometallics 20(2001) 5759-5768
33. Density Functional Study of the σ and π Bond Activation at the Pd=X (X=Sn, Si, C) Bonds of the (H₂PC₂H₄PH₂)Pd=XH₂ Complexes. Is the Bond Cleavage Homolytic or Heterolytic?
Toshiaki MATSUBARA and Kazuyuki HIRAO / J. Am. Chem. Soc., 124 (2002)679-689
34. Density Functional Study of the π Bond Activation at Pd=Sn Bond of the (H₂PC₂H₄PH₂)Pd=SnH₂ Complex. Why Do the (H₂PC₂H₄PH₂)Pd and SnH₂ Counterparts Mutually Rotate?
Toshiaki MATSUBARA and Kazuyuki HIRAO / Organometallics 21 (2002) 1697-1706
35. An ab Initio Molecular Orbital and Dynamics Study on Penning Ionization of Ar with He Metastables (He*(2¹S, 2³S) into the Spin – Orbit Ar⁺(2P_{3/2}, 2P_{1/2}) States
Toshimasa ISHIDA and Hideki KATAGIRI / J. Phys. Chem. A 105 (2001) 9379-9387
36. Valence Electronic Force and Core Electronic Force. Significance of Core Electrons on Chemical Binding
Toshimasa ISHIDA and Koichi OHNO / J. Mol. Struct. (Theochem) 574 (2001) 145-152
37. Localization Energies for Graphite and Fullerenes

- Kenji FUJINE, Toshimasa ISHIDA and Jun-ichi AIHARA /
Phys. Chem. Chem. Phys., 3 (2001) 3917-3919
38. There Are No Antiaromatic Molecules in Interstellar Space
Jun-ichi AIHARA and Mutsumi HIRAMA / Internet Electronic Journal
Molecular Design 1 (2002) 52-58
39. A Consistent Approach Toward Atomic Radii
C. H. SURESH and Nobuaki KOGA / J. Phys. Chem., A 105 (2001) 5940-5944
40. Migration Tendencies of Group 14 Element Ligands in the Coordination Sphere of
Cationic Phosphenium Iron Complexes
C. H. SURESH and Nobuaki KOGA / Organometallics 20 (2001) 4333-4344
41. Revisiting Markovnikov Addition to Alkenes via Molecular Electrostatic Potential
C. H. SURESH, Nobuaki KOGA and Shridhar R. GADRE /
J. Org. Chem., 66 (2001) 6883-6890
42. Experimental and Theoretical Studies on Ferromagnetically Coupled Metal
Complexes with Imino Nitroxides
Hiroki OSHIO, Masashi YAMAMOTO, Tasuku ITO, Hidekazu KAWAUCHI,
Nobuaki KOGA, Tadaaki IKOMA and Shozo TERO-KUBOTA /
Inorg. Chem., 40 (2001) 5518-5525
43. Ruthenium-Catalyzed Hydration of 1-Alkynes to Give Aldehydes: Insight into
anti-Markovnikov Regiochemistry
Makoto TOKUNAGA, Toshiaki SUZUKI, Nobuaki KOGA, Tomoaki
FUKUSHIMA, Akira HORIUCHI and Yasuo WAKATSUKI /
J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 11917-11924
44. Internal Rotation of Ester Linkage in Phenyl Benzoate and Hydroxybenzoic Acid
Dimer as Models of Aromatic Polyesters Using Density Functional Theory
Tatsuya IMASE, Susumu KAWAUCHI and Junji WATANABE /
Macromol. Theory Simul., 10 (2001) 434-440
45. Kinetics of Hyperbranched Polystyrenes by Free Radical Polymerization of Photo-
Functional Inimer
Koji ISHIZU, Yoshihiro OHTA and Susumu KAWAUCHI / Macromolecules 35
(2002) 3781-3784
46. $\pi^* - \sigma^*$ 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)
8357-8363
47. Molecular Orbital Study on the Reaction Mechanisms of Electroless Deposition

Processes

- Takayuki HOMMA, Isao KOMATSU, Amiko TAMAKI, Hiromi NAKAI and Tetsuya OSAKA / *Electrochimica Acta* 47 (2001) 47-53
48. π - σ^* Hyperconjugation Mechanism on Methyl Rotation in Cationic State of Substituted Toluenes
Masaaki KAWAI and Hiromi NAKAI / *Chem. Phys.*, 273 (2001) 191-196
49. Non-Born-Oppenheimer Theory for Simultaneous Determination of Vibrational and Electronic Excited States: *ab Initio* NO + MO/CIS Theory
Hiromi NAKAI, Keitaro SODEYAMA and Minoru HOSHINO / *Chem. Phys. Lett.*, 345 (2001) 118-124
50. Simultaneous Determination of Nuclear and Electronic Wave functions without Born-Oppenheimer Approximation: *Ab Initio* NO+MO/HF Theory
Hiromi NAKAI / *Int. J. Quant. Chem.*, 86 (2002) 511-517
51. Simultaneous Determination of Nuclear and Electronic Wave Functions Without Born-Oppenheimer Approximation: *Ab Initio* NO+MO/HF Theory
Hiromi NAKAI / *Int. J. Quant. Chem.*, 86 (2002) 511-517
52. The Stability of Ammonia Cluster Ions and Its Relation to Nucleation Rate
Yoshiki OKADA, Hiromi NAKAI, Takashi ICHIKAWA, Takaaki ORII and Kazuo TAKEUCHI / *J. Aerosol Res., Jpn.*, 17 (2002) 30-38
53. Quantum and Thermal Charge-Transfer Fluctuations for Neutral-Ionic Phase Transitions in the One-Dimensional Extended Hubbard Model with Alternating Potentials
K. YONEMITSU / *Phys. Rev., B* 65 (2002) 085105
54. Ground State Phase and Optical Properties in Extended Peierls-Hubbard Models for Halogen-Bridged Binuclear Metal Complexes
Makoto KUWABARA and Kenji YONEMITSU / *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 2163-2175
55. Regioselectivity in 2-Methylbutane Hydroxylation Mediated by FeO⁺ and FeO²⁺
Takashi YUMURA and Kazunari YOSHIKAWA / *Organometallics* 20 (2001) 1397-1407
56. A Theoretical Study of Alcohol Oxidation by Ferrate
Takehiro OHTA, Takashi KAMACHI, Yoshihito SHIOTA and Kazunari YOSHIKAWA / *J. Org. Chem.*, 66 (2001) 4122-4131
57. Vibronic Interaction in a Copper Oxide Cluster
Takashi KATO, Masakazu KONDO, Masamitsu TACHIBANA, Tokio YAMABE and Kazunari YOSHIKAWA / *Chem. Phys.*, 271 (2001) 31-39

58. Reaction Pathways for the He, Li, and Li⁺ Penetrations of the Benzene Ring
Takashi YUMURA, Yoshihito SHIOTA and Kazunari YOSHIZAWA /
JCPE Journal 13 (2001) 169-176
59. Electronic Structures of Gold Nanowires
Akira HASEGAWA, Kazunari YOSHIZAWA and Kazuyuki HIRAO /
Chem. Phys. Lett., 345 (2001) 367-371
60. Configurational Inversion of the Tetrahedral Molecules CH₄, SiH₄, and
GeH₄
Kazunari YOSHIZAWA and Akiya SUZUKI / Chem. Phys., 271 (2001) 41-54
61. A Theoretical Study of the Dynamic Behavior of Alkane Hydroxylation by a
Compound I Model of Cytochrome P450
Kazunari YOSHIZAWA, Takashi KAMACHI and Yoshihito SHIOTA /
J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 9806-9816
62. Total Overlap Population Analysis for Cyclic Capacity of Metal-Substituted-Spinel
Lithium Manganate LiMn₂O₄ for Positive Electrode Material of Rechargeable
Lithium-Ion Battery
Akira HASEGAWA, Kazunari YOSHIZAWA and Tokio YAMABE /
Journal of The Electrochemical Society 148 (2001) A701-A705
63. Theoretical Study on the Structure and Stability of the Clusters of Tropylium Ion
Solvated by Methanol Molecules
Akiya SUZUKI, Tomomi KINOSHITA, Ken'ichi TAKEUCHI, Akihiro
WAKISAKA and Kazunari YOSHIZAWA / J. Mol. Struct.(Theochem) 574(2001)
117-125
64. A Cluster Model Study of the Electron-Phonon Interaction in Magnesium Diborate
Kazunari YOSHIZAWA and Masakazu KONDO / J. Chem. Phys., 115 (2001)
7344-7347
65. Methane Inversion on Transition Metal Ions: A Possible Mechanism for
Stereochemical Scrambling in Metal-Catalyzed Alkane Hydroxylations
Kazunari YOSHIZAWA / J. Org. Chem., 635 (2001) 100-109
66. Inverse Isotope Effects in the Superconductivity of Acenes: A Theoretical Study
Takashi KATO, Kazunari YOSHIZAWA and Tokio YAMABE /
Chem. Phys. Lett., 345 (2001) 125-131
67. Energetic Feasibility of Hydrogen Abstraction and Recombination in Coenzyme
B₁₂-Dependent Diol Dehydratase Reaction
Tetsuo TORAYA, Masataka EDA, Takashi KAMACHI and Kazunari
YOSHIZAWA / J. Biochem. 130 (2001) 865-872

68. Role of Molecular Distortions in the Spin-Orbit Coupling between the Singlet and Triplet States of the 4π Electron Systems C_4H_4 , $C_5H_5^+$, and $C_3H_3^-$
Yoshihito SHIOTA, Masakazu KONDO and Kazunari YOSHIZAWA /
J. Chem. Phys., 115 (2001) 9243-9254
69. Formation of Three C_4H_3N Isomers from the Reaction of $CN(X^2\Sigma^+)$ with Allene, $H_2CCCH_2(X^1A_1)$, and Methylacetylene, $CH_3CCH(X^1A_1)$: A Combined Crossed Beam and Ab Initio Study
N. BALUCANI, O. ASVANY, R. I. KAISER and Y. OSAMURA /
J. Phys. Chem. A 106 (2002) 4301-4311
70. A Crossed Beam and ab Initio Investigation of the Reaction of Hydrogen Sulfide, $H_2S(X^1A_1)$, with Dicarbon Molecules, $C_2(X^1\Sigma_g^+)$
R. I. KAISER, M. YAMADA and Y. OSAMURA / J. Phys. Chem. A 106 (2002) 4825-4832
71. Nonadiabatic Transitions Due to Curve Crossings: Complete Solutions of the Landau-Zener-Stueckelberg Problems and Their Applications
Chaoyuan ZHU, Yoshiaki TERANISHI and Hiroki NAKAMURA /
Adv. Chem. Phys., 117 (2001) 127-233
72. Study of Dissociative Electron Attachment to HI Molecule by Using R-Matrix Representation for Green's Function
P. KOLORENC, M. CIZEK, J. HORACEK, G. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA /
Physica Scripta. 65 (2002) 328-335
73. New Implementation of the Trajectory Surface Hopping Method with Use of the Zhu-Nakamura Theory
Chaoyuan ZHU, Katsuyuki NOBUSADA and Hiroki NAKAMURA /
J. Chem. Phys., 115 (2001) 3031-3044
74. Practical Implementation of the Instanton Theory for the Ground-State Tunneling Splitting
Gennady V. MIL'NIKOV and Hiroki NAKAMURA / J. Chem. Phys., 115 (2001) 6881-6897
75. Accurate quantum Dynamics of Electronically Nonadiabatic Chemical Reactions in the DH_2^+ System
Hideyuki KAMISAKA, Wensheng BIAN, Katsuyuki NOBUSADA and Hiroki NAKAMURA / J. Chem. Phys., 116 (2002) 654-665
76. New Implementation of the Trajectory Surface Hopping Method with Use of the Zhu-Nakamura Theory. II. Application to the Charge Transfer Processes in the 3D DH_2^+ System

- Chaoyuan ZHU, Hideyuki KAMISAKA and Hiroki NAKAMURA /
 J. Chem. Phys., 116 (2002) 3234-3247
77. Stable and Efficient Evaluation of Green's Function in Scattering Problem
 Gennady V. MIL'NIKOV, Hiroki NAKAMURA and Jiri HORACEK /
 Comp. Phys. Commun., 135 (2001) 278-292
78. Use of Diabatic Basis in the Adiabatic-by-Sector R-Matrix Propagation Method in
 Time-Independent Reactive Scattering Calculations
 Gennady V. MIL'NIKOV and Hiroki NAKAMURA / Comp. Phys. Commun. 140
 (2001) 381-398
79. Significant Improvement of the Trajectory Surface Hopping Method by the Zhu-
 Nakamura Theory
 Chaoyuan ZHU, Hideyuki KAMISAKA and Hiroki NAKAMURA /
 J. Chem. Phys., 115 (2001) 11036-11039
80. Selective Excitation Among Closely Lying Multi-Levels
 Kuninobu NAGAYA, Yoshiaki TERANISHI and Hiroki NAKAMURA /
 Laser Control and Manipulation of Molecules (Amer. Chem. Soc., in press)
 ed. A. Bandrauk, R. J. Gordon and Y. Fujimura
81. Structure of the Exact Wave Function. II. Iterative Configuration Interaction
 Method
 Hiroshi NAKATSUJI and Ernest R. DAVIDSON / J. Chem. Phys., 115 (2001)
 2000-2006
82. Structure of the Exact Wave Function. III. Exponential Ansatz
 Hiroshi NAKATSUJI / J. Chem. Phys., 115 (2001) 2465-2475
83. Structure of the Exact Wave Function. IV. Excited States from Exponential
 Ansatz and Comparative Calculations by the Iterative Configuration Interaction
 and Extended Coupled Cluster Theories
 Hiroshi NAKATSUJI / J. Chem. Phys., 116 (2002) 1811-1824
84. Excited States of Ne Isoelectronic Ions: SAC-CI Study
 A. K. DAS, M. EHARA and H. NAKATSUJI / Eur. Phys. J. D 13 (2001) 195-200
85. Theoretical Study on the Outer- and Inner-Valence Ionization Spectra of H₂O, H₂S
 and H₂Se Using the SAC-CI General-*R* Method
 M. EHARA, M. ISHIDA and H. NAKATSUJI / J. Chem. Phys., 114 (2001)
 8990-8999
86. Analytical Energy Gradients of the Excited, Ionized and Electron-Attached States
 Calculated by the SAC-CI General-*R* Method
 Mayumi ISHIDA, Kazuo TOYOTA, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI /

- Chem. Phys. Lett., 347 (2001) 493-498
87. Analytical Energy Gradient of High-Spin Multiplet State Calculated by the SAC-CI Method
Mayumi ISHIDA, Kazuo TOYOTA, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI /
Chem. Phys. Lett., 350 (2001) 351-358
88. Outer- and Inner-Valence Ionization Spectra of NH₃, PH₃, and AsH₃: Symmetry-Adapted Cluster configuration Interaction General-*R* Study
Mayumi ISHIDA, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI /
J. Chem. Phys., 116 (2002) 1934-1943
89. Electronic Excitation Spectra of Cl₂O, ClOOCl, and F₂O: A SAC-CI Study
P. TOMASELLO, M. EHARA and H. NAKATSUJI /
J. Chem. Phys., 116 (2002) 2425-2432
90. Excited States of Na and Al Iso-Electronic Ions: Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction Study
A. K. DAS, M. EHARA and H. NAKATSUJI / Int. J. Quant. Chem.,
87(2002) 81-88
91. Elimination of Singularities in Molecular Orbital Derivatives: Minimum Orbital-Deformation (MOD) Method
Kazuo TOYOTA, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI /
Chem. Phys. Lett., 356 (2002) 1-6
92. Molecular Structures and Excited States of CpM(CO)₂(Cp = η^5 -C₅H₅; M = Rh, Ir) and [Cl₂Rh(CO)₂]. Theoretical Evidence for a Competitive Charge Transfer Mechanism
Zhenming HU, Russell J. BOYD and Hiroshi NAKATSUJI /
J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 2664-2671
93. Roles of Proteins in the Electron Transfer in the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodospseudomonas Viridis*: Bacteriopheophytin to Ubiquinone
Hiroyuki ITO and Hiroshi NAKATSUJI / J. Comp. Chem., 22 (2001) 265-272
94. Electron Transfer in the c-Type Cytochrome Subunit of the Photosynthetic Reaction Center of *Rhodospseudomonas Viridis*: Ab Initio Theoretical Study
Yuhki OHTSUKA, Kazufumi OHKAWA and Hiroshi NAKATSUJI /
J. Comp. Chem., 22 (2001) 521-527
95. SAC/SAC-CI Study of the Ground, Excited, and Ionized States of Cytochromes P450CO
T. MIYAHARA, Y. TOKITA and H. NAKATSUJI /
J. Phys. Chem., B 105 (2001) 7341-7352

96. Effect of Ion-Exchanged Alkali Metal Cations on the Photolysis of 2-Pentanone Included within ZSM-5 Zeolite Cavities: A Study of Ab Initio Molecular Orbital Calculations
Hiromi YAMASHITA, Makoto NISHIMURA, Hirotada BESSHO, Shingo TAKADA, Takahito NAKAJIMA, Masahiko HADA, Hiroshi NAKATSUJI and Masakazu ANPO / Res. Chem. Intermed., 27 (2001) 89-102
97. Quasirelativistic Study of ^{125}Te Nuclear Magnetic Shielding Constants and Chemical Shifts
Masahiko HADA, Jian WAN, Ryoichi FUKUDA and Hiroshi NAKATSUJI / J. Comp. Chem., 22 (2001) 1502-1508
98. Variational Calculations of Fermion Second-Order Reduced Density Matrices by Semidefinite Programming Algorithm
Maho NAKATA, Hiroshi NAKATSUJI, Masahiro EHARA, Mitsuhiro FUKUDA, Kazuhide NAKATA and Katsuki FUJISAWA / J. Chem. Phys., 114 (2001) 8282-8292
99. Density Matrix Variational Theory: Application to the Potential Energy Surfaces and Strongly Correlated Systems
Maho NAKATA, Masahiro EHARA and Hiroshi NAKATSUJI / J. Chem. Phys., 116 (2002) 5432-5439
100. Ab Initio Study of Lower Energy Phenol-Water $_{1:n}$ Complexes: Interpretation of Two Distinct Infrared Patterns in Spectra of Phenol – Water Tetramer
Eugene S. KRYACHKO and Hiroshi NAKATSUJI / J. Phys. Chem. A 106 (2002) 731-742
101. Highly Enantioselective Cyclopropanation of Styrenes and Diazoacetates Catalyzed by 3-Oxobutylideneaminatocobalt(II) Coomplexes, Part 2. Semiempirical Analysis of Diastereo and Enantioselectivities
Taketo IKENO, Izumi IWAKURA and Tohru YAMADA / Bull. Chem. Soc. Jpn., 74 (2001) 2151-2160
102. Theoretical Analysis of the Reaction Pathway and the Effect of the Axial Ligand for 3-Oxobutylideneaminatocobalt (II) – Catalyzed Cyclopropanation
Taketo IKENO, Izumi IWAKURA, Satoshi YABUSHITA and Tohru YAMADA / Org. Lett., 4 (2002) 517-520
103. An Improved Symplectic Integrator for Nose-Poincare Thermostat
Shuichi NOSE / J. Phys. Soc. Jpn., 70 (2001) 75-77
104. Influence of K-Point Sampling on Stability of Structures Obtained by ab Initio MD Simulations

- Junichi TASHIRO, Tetsuya MORISHITA and Shuichi NOSE /
Comp. Phys. Commun., 142 (2001) 281-284
105. Molecular Structure of 2-Butanimine, an 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
106. Molecular Structures of Related Compounds of Mesogens Studied by ¹H NMR Using a Liquid Crystal Solvent: Tolan and *trans*-Azobenzene
Kaori INOUE, Hiroshi TAKEUCHI and Shigehiro KONAKA /
J. Phys. Chem. A 105 (2001) 6711-6716
107. Effects of Molecular Structure on the Stability of a Thermotropic Liquid Crystal. Gas Electron Diffraction Study of the Molecular Structure of Phenyl Benzoate
Takemasa TSUJI, Hiroshi TAKEUCHI, Toru EGAWA and Shigehiro KONAKA /
J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 6381-6387
108. Molecular Structure and Torsional Potential of *trans*-Azobenzene. A Gas Electron
Takemasa TSUJI, Hiroyuki TAKASHIMA, Hiroshi TAKEUCHI, Toru EGAWA
and Shigehiro KONAKA / J. Phys. Chem. A 105 (2001) 9347-9353
109. 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
110. Molecular Structure of *N*-Methylpyrrole Studied by Gas Electron Diffraction Using Rotational Constants and Liquid-Crystal NMR Spectroscopy
H. TAKEUCHI, K. INOUE, J. ENMI, T. HAMADA, T. SHIBUYA and
S. KONAKA / J. Mol. Struct., 567-568 (2001) 107-111
111. Observable Enols of Anhydrides: Claimed Literature Systems, Calculations, and Predictions
Zvi RAPPOPORT, Yi XIONG LEI and Hiroshi YAMATAKA /
Helv. Chim. Acta., 84 (2001) 1405-1431
112. Analysis of Borderline Substitution/Electron Transfer Pathways from Direct ab Initio MD Simulations
Hiroshi YAMATAKA, Misako AIDA and Michel DUPUIS /
Chem. Phys. Lett., 353 (2002) 310-316
113. Electronic and Infrared Spectra of Jet-Cooled 4-Aminobenzonitrile-H₂O. Change of NH₂ from Proton Acceptor to Proton Donor by CN Substitution
Kenji SAKOTA, Norifumi YAMAMOTO, Kazuhiko OHASHI, Hiroshi SEKIYA,
Morihisa SAEKI, Shun-ichi ISHIUCHI, Makoto SAKAI and Masaaki FUJII /
Chem. Phys. Lett., 341 (2001) 70-76

114. Structures of Carbazole $?(H_2O)_n(n=1-3)$ Clusters Studied by IR Dip Spectroscopy and a Quantum Chemical Calculation
Makoto SAKAI, Kota DAIGOKU, Shun-ichi ISHIUCHI, Morihisa SAEKI, Kenro HASHIMOTO and Masaaki FUJII / *J. Phys. Chem., A* 105 (2001) 8651-8657
115. Picosecond Time-Resolved Infrared Spectra of Photo-Excited Phenol $?(NH_3)_3$ Cluster
Shun-ichi ISHIUCHI, Makoto SAKAI, Kota DAIGOKU, Tadashi UEDA, Takaya YAMANAKA, Kenro HASHIMOTO and Masaaki FUJII /
Chem. Phys. Lett., 347 (2001) 87-92
116. Structure of Hydrogen-Bonded Clusters of 7-Azaindole Studied by IR Dip Spectroscopy and ab Initio Molecular Orbital Calculation
Hiroshi YOKOYAMA, Hidekazu WATANABE, Takuichiro OMI, Shun-ichi ISHIUCHI and Masaaki FUJII / *J. Phys. Chem., A* 105 (2001) 9366-9374
117. Structure of 1-Naphthol/Alcohol Clusters Studied by IR Dip Spectroscopy and ab Initio Molecular Orbital Calculations
Morihisa SAEKI, Shun-ichi ISHIUCHI, Makoto SAKAI and Masaaki FUJII /
J. Phys. Chem. A 105 (2001) 10045-10053
118. OH- and CH-Stretching Overtone Spectra of Catechol
Henrik G. KJAERGAARD, Daryl L. HOWARD, Daniel P. SCHOFIELD and Timothy W. ROBINSON, Shun-ichi ISHIUCHI and Masaaki FUJII /
J. Phys. Chem. A 106 b(2002) 258-266
119. Effects of Hydration on the Electronic Structure of an Enzyme: Implications for the Catalytic Function
Kazuki OHNO, Narutoshi KAMIYA, Naoki ASAKAWA, Yoshio INOUE and Minoru SAKURAI / *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 8161-8162
120. Evidence for Large Structural Fluctuations of the Photobleached Intermediate of Photoactive Yellow Protein in Solution
Mariko SHIOZAWA, Masaki YODA, Narutoshi KAMIYA, Naoki ASAKAWA, Junichi HIGO, Yoshio INOUE and Minoru SAKURAI /
J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 7445-7446
121. Application of an Integrated MOZYME + DFT Method to pKa Calculations for Proteins
K. OHNO, N. KAMIYA, N. ASAKAWA, Y. INOUE and M. SAKURAI /
Chem. Phys. Lett., 341 (2001) 387-392
122. Spectral Tuning of Photoactive Yellow Protein. Theoretical and Experimental Analysis of Medium Effects on the Absorption Spectrum of the Chromophore

- Masaki YODA, Hirohiko HOUJOU, Yoshio INOUE and Minoru SAKURAI /
J. Phys. Chem. B 105 (2001) 9887-9895
123. Synthesis and Properties of a New TSeF Derivative Containing a Pyrazino-ring
 E. OJIMA, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI and M. TOKUMOTO /
Synthetic Metals 120 (2001) 887-888
124. Synthesis and Properties of a New Organic Donor Containing a TEMPO Radical
 H. FUJIWARA, E. OJIMA and H. KOBAYASHI / *Synthetic Metals* 120 (2001)
 971-972
125. A New Molecular Superconductor, κ -(BETS)₂TlCl₄ [BETS = bis(Ethylenedithio)
 Tetraselenafulvalene]
 Victor Gritsenko, Hisashi TANAKA, Hayao KOBAYASHI and Akiko kobayashi /
J. Mater. Chem., 11 (2001) 2410-2411
126. BETS as a Source of Molecular Magnetic Superconductors (BETS = bis
 (Ethylenedithio) Tetraselenafulvalene)
 Hayao KOBAYASHI, Akiko KOBAYASHI and Patrik CASSOUX /
Chem. Soc. Rev., 29 (2000) 325-333
127. Molecular Design and Development of Single-Component Molecular Metals
 Akiko KOBAYASHI, Hisashi TANAKA and Hayao KOBAYASHI /
J. Mater. Chem., 11 (2001) 2078-2088
128. A Novel Antiferromagnetic Organic Superconductor κ -(BETS)₂FeBr₄ [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)
 306-314
129. 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
130. Collision Energy Dependence on the Microsolvated S_N2 Reaction of F⁻(H₂O) with
 CH₃Cl: A Full Dimensional Ab Initio Direct Dynamics Study
 Hiroto TACHIKAWA / *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 1260-1266
131. Vibrational Frequency-Shifts of H₂O Caused by Complex Formation with a
 Molecular Cation: A Density Functional Study
 Hiroto TACHIKAWA, Manabu IGARASHI and Teruo ISHIBASHI /
Phys. Chem. Chem. Phys., 3 (2001) 3052-3056

132. An ab Initio MO Study on the Structures and Electronic States of Hydrogen-Bonded $O_3 \cdots HF$ and $SO_2 \cdots HF$ Complexes
Hiroto TACHIKAWA, Shigeaki ABE and Tetsuji IYAMA /
Inorg. Chem., 40 (2001) 1167-1171
133. Ab Initio MO Calculations of Hyperfine Coupling Constants of Hydronium Radical H_3O^+
Hiroto TACHIKAWA and Tadaomi YAMANO / Chem. Phys. Lett., 335 (2001) 305-310
134. A Full Dimensional Direct Ab Initio Dynamics Study of the Electron Capture by SF_6
Hiroto TACHIKAWA and Tadaomi YAMANO / Chem. Phys., 264 (2001) 81-89
135. Ab-initio MO Calculations of the Decay Processes of HFCO on the Triplet Energy Surface
H. TACHIKAWA, S. ABE and T. IYAMA / J. Mol. Struct.(Theochem) 538 (2001) 261-266
136. Ionization Dynamics of $CF_4 \cdots H_2O$ Complexes: A Full Dimensional Ab Initio Trajectory Study
Hiroto TACHIKAWA / Chem. Phys., 273 (2001) 149-157
137. Dynamical Approach to Vibrational Relaxation
Susumi OKAZAKI / Adv. Chem. Phys., 118 (2001) 191-270
138. A Molecular Dynamics Study of Dielectric Constant of Water from Ambient to Sub- and Supercritical Conditions Using a Fluctuating-Charge Potential Model
Noriyuki YOSHII, Shinichi MIURA and Susumu OKAZAKI /
Chem. Phys. Lett., 345 (2001) 195-200
139. Quantum Effect of Solvent on Molecular Vibrational Energy Relaxation of Solute Based upon Path Integral Influence Functional Theory
Taiji MIKAMI, Motoyuki SHIGA and Susumu OKAZAKI / J. Chem. Phys., 115 (2001) 9797-9807
140. Molecular Dynamics Study of Mechanical Extension of Polyalanine by AFM Cantilever
Kensuki MASUGATA, Atsushi IKAI and Susumu OKAZAKI / Applied Surface Science 188 (2002) 372-376
141. π -Facial Diastereoselection of Hydride Reduction of 1,3-Diheteran-5-Ones: Application of the Exterior Frontier Orbital Extension Model
Daisuke KANENO, Jian ZHANG, Michio IWAOKA and Shuji TOMODA / Heteroatom Chem., 12 (2001) 358-368

142. Stereoelectronic and Conformational Effects on the Stereochemical Course of Reduction of Bicyclo[3.3.1] Nonane 1, 3-Diketones]
Eugenius BUTKUS, Arvydas STON?IUS, Jul? MALINAUSKIENE, Shuji TOMODA and Daisuke KANENO / *Can. J. Chem.* **79** (2001) 1598-1605
143. Electronic and Geometric Structures of Fluorine Adsorbed Graphene
Masatsura IGAMI, Susumu OKADA and Kyoko NAKADA / *Synthetic Metals* **121** (2001) 1233-1234
144. Transition from Direct Band Gap to Indirect Band Gap in Fluorinated Carbon
Yoshiteru TAKAGI and Koichi KUSAKABE / *Phys. Rev. B* **65** (2002) 121103
145. Three-Dimensional Crystalline Carbon: Stable Polymers of C₂₀ Fullerene
Susumu OKADA, Yoshiyuki MIYAMOTO and Mineo SAITO / *Phys. Rev. B* **64** (2001) 245405
146. Semiconducting Form of the First-Row Elements: C₆₀ Chain Encapsulated in BN Nanotubes
Susumu OKADA, Susumu SAITO and Atsushi OSHIYAMA / *Phys. Rev. B* **64** (2001) 201303
147. Energetics and Electronic Structures of Encapsulated C₆₀ in a Carbon Nanotube
Susumu OKADA, Susumu SAITO and Atsushi OSHIYAMA / *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 3835-3838
148. Magnetic Ordering in Hexagonally Bonded Sheets with First-Row Elements
Susumu OKADA and Atsushi OSHIYAMA / *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 146803
149. Polarized Absorption Spectra of Single-Walled 4 Å Carbon Nanotubes Aligned in Channels of an AIPO₄₋₅ Single Crystal
Z.M. LI, Z. K. TANG, H. J. LIU, N. WANG, C. T. CHAN, R. SAITO, S. OKADA, G. D. LI, J. S. CHEN, N. NAGASAWA and S. TSUDA / *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 127401
150. Pressure and Orientation Effects on the Electronic Structure of Carbon Nanotube Bundles
Susumu OKADA, Atsushi OSHIYAMA and Susumu SAITO / *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 2345-2352
151. Electronic Transport Properties of Nanographite Ribbon Junctions
Katsunori WAKABAYASHI / *Phys. Rev. B* **64** (2001) 125428
152. Phase Slip in Mesoscopic Charge-Density-Wave Systems
Yositake TAKANE and Katsunori WAKABAYASHI / *J. Phys. Soc. Jpn* **70** (2001) 1869-1872
153. Single-Channel Electronic Transport Properties of Nano-Graphite Ribbons

- Katsunori WAKABAYASHI and Manfred SIGRIST / *Synthetic Metals* 121
(2001) 1231-1232
154. The Concentration Fluctuations and the Mutual Diffusion Coefficient in the Supercritical Solution
Yosuke KATAOKA / *J. Mol. Liq.*, 90 (2001) 35-43
 155. Monte Carlo Simulation on the Free Energy of Homogeneous Nucleation in the Supersaturated Lennard-Jones Vapor Phase
Yosuke KATAOKA and Yuri YAMADA / *Fluid Phase Equi.*, 194-197 (2002) 207-217
 156. Dynamical Transition of Myoglobin in a Crystal: Comparative Studies of X-ray Crystallography and Mössbauer Spectroscopy
S. H. CHONG, Y. JOTI, A. KIDERA, N. GO, A. OSTERMANN, A. GASSMANN
And F. PARAK / *Eur Biophys J* 30 (2001) 319-329
 157. Environmental Influence on Electron Scattering from a Molecule
Hiroshi YAMASHITA and Akinori KIDERA / *Acta Cryst.* A57 (2001) 518-525
 158. Sampling Efficiency of Molecular Dynamics and Monte Carlo Method in Protein Simulation
Hiroshi YAMASHITA, Shigeru ENDO, Hiroshi WAKO and Akinori KIDERA /
Chem. Phys. Lett., 342 (2001) 382-386
 159. Ab Initio Study on the Photochemical Behavior of 4-Dimethylamino, 4'-Cyanostilbene
Yoshiaki AMATATSU / *Chem. Phys.*, 274 (2001) 87-98
 160. Ab Initio Study on the Electronic Structures of Styrene at the Conical Intersection
Yoshiaki AMATATSU / *Chem. Phys. Lett.*, 344 (2001) 200-206
 161. Possibility of the Magnetic Field Effect on the Thermal Decomposition of N₂O: Molecular Dynamics Simulation
Osamu TAKAHASHI, Naotake KURUSHIMA, Akio KAWANO and Ko SAITO /
Chem. Phys. Lett., 338 (2001) 398-406
 162. A Theoretical Study of the Bifurcation Reaction of Formic Acid: Dynamics around the Intrinsic Reaction Coordinate
Osamu TAKAHASHI, Kuniharu ITOH, Akio KAWANO and Ko SAITO /
J. Mol. Struct. (Theochem) 545 (2001) 197-205
 163. Basis Set Superposition Error Free Self-Consistent Field Method for Molecular Interaction in Multi-Component Systems: Projection Operator Formalism
Takeshi NAGATA, Osamu TAKAHASHI, Ko SAITO and Suehiro IWATA /

- J. Chem. Phys., 115 (2001) 3553-3560
164. Theoretical Study of Initial Decomposition Process of NTO dimer
Yuji KOHNO, Osamu TAKAHASHI and Ko SAITO / Phys. Chem. Chem. Phys.,
3 (2001) 2742-2746
165. Theoretical Studies on the Molecular Dependence of the Bond Dissociation after
the Core Excitations. $\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$, $n=0,1,2$
Osamu TAKAHASHI, Masaki MITANI, Masanori JOYABU, Ko SAITO and
Suehiro IWATA / J. Elec. Spectrosc. Rel. Phenom., 120 (2001) 137-148
166. Hydrogen-Bond-Like Nature of the CH/π Interaction as Evidenced by Crystallo-
Graphic Database Analyses and Ab Initio Molecular Orbital Calculations
Osamu TAKAHASHI, Yuji KOHNO, Sachiyo IWASAKI, Ko SAITO, Michio
IWAOKA, Shuji TOMODA, Yoji UMEZAWA, Sei TSUBOYAMA and Motohiro
NISHIO / Bull. Chem. Soc. Jpn., 74 (2001) 2421-2430
167. Spin-Mediated Superconductivity in Cuprates, Organic Conductors and π -d
Conjugated Systems
Kizashi YAMAGUCHI, Yasutaka KITAGAWA, Taku ONICHI, Hiroshi ISOBE
Takashi KAWAKAMI, Hidemi NAGAO and Satoshi TAKAMIZAWA /
Coordination Chemistry Reviews 226 (2002) 235-249
168. Extended Hartree-Fock(EHF) Theory of Chemical Reactions VI: Hybrid DFT and
Post-Hartree-Fock Approaches for Concerted and Non-Concerted Transition
Structures of the Diels-Alder Reaction
H. ISOBE, Y. TAKANO, Y. KITAGAWA, T. KAWAKAMI, S. YAMANAKA, K.
YAMAGUSHI and K. N. HOUK / Mol. Phys., 100 (2002) 717-727
169. Theoretical Studies of Magnetic Interactions in $\text{Mn}(\text{II})(\text{hfac})_2\{\text{di}(4\text{-pyridyl})$
 $\text{Phenylcarbene}\}$ and $\text{Cu}(\text{II})(\text{hfac})_2\{\text{di}(4\text{-pyridyl})\text{Phenylcarbene}\}$
Yu TAKANO, Yasutaka KITAGAWA, Taku ONISHI, Yasunori YOSHIOKA
Kizashi YAMAGUCHI, Noboru KOGA and Hiizu IWAMURA /
J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 450-461
170. Theoretical Study on the Polarizabilities of Two-Dimensionally-Grown Dendritic
Molecular Aggregates: the Architecture- and Size-Dependency
Masayoshi NAKANO, Harunori FUJITA, Masahiro TAKAHATA, Shinji
KIRIBAYASHI and Kizashi YAMAGUCHI / Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 371
(2001) 215-218
171. Theoretical Study on Near-Resonant Third-Order Nonlinear Optical Properties
(γ) of Dendritic Molecular Aggregates: Intermolecular-Interaction and
Relaxation Effects on γ

- Harunori FUJITA, Masayoshi NAKANO, Masahiro TAKAHATA, Shinji KIRIBAYASHI and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 371 (2001) 261-264
172. Exciton Migration Dynamics of D58-like Dendritic Molecular Aggregate
Masahiro TAKAHATA, Masayoshi NAKANO, Harunori FUJITA, Shinji KIRIBAYASHI and Kizashi YAMAGUCHI / *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 371 (2001) 345-348
173. Analysis of Difference Two-Electron Density Matrix Between Two States of Magnetic Molecules
D. YAMAKI, H. NAGAO and K. YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 85 (2001) 204-213
174. QED-SCF, MCSCF, and Coupled-Cluster Methods in Quantum Chemistry
Tadafumi OHSAKU and Kizashi YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 85 (2001) 272-280
175. Generalized Spin Density Functional Theory for Noncollinear Molecular Magnetism II—Influence of Gradient Correction and Self-Interaction Correction
S. YAMANAKA, D. YAMAKI, S. KIRIBAYASHI and K. YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 85 (2001) 421-431
176. Theoretical Studies on Field-Induced Superconductivity in Molecular Crystals
Hidemi NAGAO, Yasutaka KITAGAWA, Takashi KAWAKAMI, Takashi YOSHIMOTO, Hiroaki SAITO and Kizashi YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 85 (2001) 608-618
177. Possibilities of Molecular Magnetic Metals and High T_c Superconductors in Field Effect Transistor Configurations
Takashi KAWAKAMI, Yasutaka KITAGAWA, Fumitake MATSUOKA, Yoshifumi YAMASHITA, Hiroshi ISOBE, Hidemi NAGAO and Kizashi YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 85 (2001) 619-635
178. 6-Oxophenalenoxyl Derivatives Covalently Linked to TTF Moieties: Synthesis, ESR/ENDOR Measurements, and DFT Calculations
Yasushi MORITA, Junya KAWAI, Naoki HANEDA, Shinsuke NISHIDA, Kozo FUKUI, Shigeaki NAKAZAWA, Daisuke SHIOMI, Kazunobu SATO, Takeji TAKUI, Takashi KAWAKAMI, Kizashi YAMAGUCHI and Kazuhiro NAKASUJI / *Tetrahedron Letters* 42 (2001) 7991-7995
179. Third-Order Nonlinear Optical Properties of Fractal- and Nonfractal-Structured Oligomers Modeled after Dendron Parts in Cayley-Tree-Type Dendrimers
Masayoshi NAKANO, Harunori FUJITA, Masahiro TAKAHATA and Kizashi

- YAMAGUCHI / *J. Chem. Phys.*, 115 (2001) 6780-6784
180. DFT Studies of Interaction between O₂ and Au Clusters. The Role of Anionic Surface Au Atoms on Au Clusters for Catalyzed Oxygenation
Mitsutaka OKUMURA, Yasutaka KITAGAWA, Masatake HARUTA and Kizashi YAMAGUCHI / *Chem. Phys. Lett.*, 346 (2001) 163-168
181. Quantum-Phase and Information-Entropy Dynamics of a Molecular System Interacting with a Two-Mode Squeezed Coherent Field
Masayoshi NAKANO and Kizashi YAMAGUCHI / *Phys. Rev., A* 64 (2001) 033415
182. Third-Order Nonlinear Optical Properties of Dendritic Molecular Aggregates: Effects of Fractal Architecture
M. NAKANO, H. FUJITA, M. TAKAHATA, S. KIRIBAYASHI and K. YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 84 (2001) 649-659
183. Noncollinear Spin Density Functional Theory for Spin-Frustrated and Spin-Degenerate Systems
S. YAMANAKA, D. YAMAKI, Y. SHIGETA, H. NAGAO and K. YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 84 (2001) 670-676
184. EHF Theory of Chemical Reactions V. Nature of Manganese-Oxygen Bonds by Hybrid Density Functional Theory (DFT) and Coupled-Cluster (CC) Methods
H. ISOBE, T. SODA, Y. KITAGAWA, Y. TAKANO, T. KAWAKAMI, Y. YOSHIOKA and K. YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 85 (2001) 34-43
185. Quantum-Phase and Information-Entropy Dynamics of Dimers Interacting with a Single-Mode Coherent Field: The Difference between One- and Two-Exciton Models
M. NAKANO and K. YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 84 (2001) 530-545
186. Generalized Spin Orbital Calculations of Spin-Frustrated Molecules
D. YAMAKI, Y. SHIGETA, S. YAMANAKA, H. NAGAO and K. YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 84 (2001) 546-551
187. Improvement of the Hybrid Density Functional Method from the Viewpoint of Effective Exchange Integrals
Y. KITAGAWA, T. SODA, Y. SHIGETA, S. YAMANAKA, Y. YOSHIOKA and K. YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 84 (2001) 592-600
188. Electronic Structure Calculation by Monte Carlo Diagonalization Method
Y. SHIGETA, H. NAGAO and K. YAMAGUCHI / *Int. J. Quant. Chem.*, 84 (2001) 601-606
189. Third-Order Nonlinear Optical Properties of Dendron Parts in Cayley-Tree-

Type Dendrimers

- Masayoshi NAKANO, Harunori FUJITA, Masahiro TAKAHATA and Kizashi YAMAGUCHI / Pol. Mat.: Sci. & Eng., 84 (2001) 706-707
190. Exciton Migration Dynamics of D25-Like Dendritic Model Aggregates Using The Master Equation with Weak Exciton-Phonon Coupling
Masahiro TAKAHATA, Masayoshi NAKANO, Harunori FUJITA and Kizashi YAMAGUCHI / Pol. Mat.: Sci. & Eng., 84 (2001) 722-723
191. Generalized Spin Orbital GW Theory for Spin-Frustrated and Spin-Degenerate Systems
S. YAMANAKA, Y. SHIGETA, Y. OHTA, D. YAMAKI, H. NAGAO and K. YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 84 (2001) 369-374
192. Theoretical Study on Quantum Dynamics of Bose System Interacting with Photon Field
Hidemi NAGAO, Masayoshi NAKANO, Kiyoshi NISHIKAWA and Kizashi YAMAGUCHI / Int. J. Quant. Chem., 84 (2001) 401-408
193. Theoretical Investigation on the Magnetic Interaction of the Tetrathiafulvalene-Nitronyl Nitroxide Stacking Model: Possibility of Organic Magnetic Metals and Magnetic Superconductors
Fumitake MATSUOKA, Yoshifumi YAMASHITA, Takashi KAWAKAMI, Yasutaka KITAGAWA, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / Polyhedron 20 (2001) 1169-1176
194. Theoretical Study of the Magnetic Interaction for M-O-M Type Metal Oxides. Comparison of Broken-Symmetry Approaches
Taku ONISHI, Yu TAKANO, Yasutaka KITAGAWA, Takashi KAWAKAMI, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / Polyhedron 20 (2001) 1177-1184
195. Theoretical Studies on Magnetic Interactions of the Metal Dimers and Their Acetate Complexes
Yasutaka KITAGAWA, Takashi KAWAKAMI, Yasunori YOSHIOKA and Kizashi YAMAGUCHI / Polyhedron 20 (2001) 1189-1196
196. Theoretical Studies of Spin Arrangement of Adsorbed Organic Radicals in Metal-Organic Nanoporous Cavity
Takashi KAWAKAMI, Satoshi TAKAMIZAWA, Yasutaka KITAGAWA, Tadashi MARUTA, Wasuke MORI and Kizashi YAMAGUCHI / Polyhedron 20 (2001) 1197-1206
197. Theoretical Studies of Strong Direct Magnetic Interactions of 5-Methyl-1,2,4-

Triazole Nitronylnitroxide

- Takashi KAWAKAMI, Yasutaka KITAGAWA, Fumitake MATSUOKA, Yoshifumi YAMASHITA and Kizashi YAMAGUCHI / *Polyhedron* 20 (2001) 1235-1242
198. Size-Dependency of Polarizabilities of Fractal- and Nonfractal-Structured Oligomers Modeled after Dendron Parts in Cayley-Tree-Type Dendrimers
Masayoshi NAKANO, Harunori FUJITA, Masahiro TAKAHATA and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Chem. Phys.*, 115 (2001) 1052-1059
199. Polarizabilities (α) of Dendritic Molecular Aggregates: Visualization of Intermolecular-Interaction and Damping Effects on α
Masayoshi NAKANO, Masahiro TAKAHATA, Harunori FUJITA, Shinji KIRIBAYASHI and Kizashi YAMAGUCHI / *J. Phys. Chem., A* 105 (2001) 5473-5478
200. Off-Resonant Fifth-Order Response Function for Two-Dimensional Raman Spectroscopy of Liquids CS₂ and H₂O
Shinji SAITO and Iwao OHMINE / *Phys. Rev. Lett.*, 88 (2002) 207401
201. Mechanism of Proton Transfer in Ice. II. Hydration, Modes, and Transport
Chigusa KOBAYASHI, Shinji SAITO and Iwao OHMINE / *J. Chem. Phys.*, 115 (2001) 4742-4749
202. A Theoretical Study on Decomposition of Formic Acid in Sub- and Super-Critical Water
Takuma YAGASAKI, Shinji SAITO and Iwao OHMINE / *J. Chem. Phys.*, in press.
203. Molecular Dynamics Simulation of the Ice Nucleation and Growth Process Leading to Water Freezing
Masakazu MATSUMOTO, Shinji SAITO and Iwao OHMINE / *Nature* 416 (2002) 409-413
204. Magnetoresistance in a Ferromagnet/*d*-Wave-Superconductor Double Tunnel Junction
N. YOSHIDA, Y. TANAKA, J. INOUE and S. KASHIWAYA / *Phys. Rev. B* 63 (2000) 024509
205. Influence of Impurity Scattering on Tunneling Conductance in Normal-Metal-*d*-Wave Superconductor Junctions
Y. TANAKA, Y. TANUMA and S. KASHIWAYA / *Phys. Rev.*, B 64 (2001) 054510
206. Theoretical Study of Quasiparticle States Near the Surface of a Quasi-one-Dimensional Organic Superconductor (TMTSF)₂PF₆
Phys. Rev., B 64 (2001) 214510

207. Influence of Magnetic Field on Tunneling Conductance in Normal Metal/
 $d_{x^2-y^2}$ -Wave Superconductor Junctions
Yukio TANAKA, Hiroki TSUCHIURA, Yasunari TANUMA and Satoshi
KASHIWAYA / J. Phys. Soc. Jpn 71 (2002) 271-277
208. Theoretical Gibbs Free Energy Study on $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})^{2+n}$ and Its Hydrolysis
Products
Satoru TSUSHIMA, Tianxiao YANG and Atsuyuki SUZUKI /
Chem. Phys. Lett., 334 (2001) 365-373
209. A Theoretical Study of Uranyl Hydroxide Monomeric and Dimeric Complexes
Satoru TSUSHIMA and Tobias REICH / Chem. Phys. Lett., 347 (2001)
127-132
210. A Theoretical Study on the Structures of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{4-3}$, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{0-3}$, and
 $\text{Ba}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{0-3}$
Satoru TSUSHIMA, Yukihiro UCHIDA and Tobias REICH /
Chem. Phys. Lett., 357 (2002) 73-77
211. Quantum Mechanical and Molecular Dynamical Simulations on Thorium(IV)
Hydrates in Aqueous Solution
Tianxiao YANG, Satoru TSUSHIMA and Atsuyuki SUZUKI / J. Phys. Chem. A
105 (2001) 10439-10445
212. Thermochemical Study of Uranium by *ab initio* Quantum Chemical Calculations
Tianxiao YANG, Satoru TSUSHIMA and Atsuyuki SUZUKI /
原子力バックエンド研究 7 (2001) 75-79
213. Charge Ordering in the One-Dimensional Extended Hubbard Model: Implication
to the TMTTF Family of Organic Conductors
Y. SHIBATA, S. NIDHIMOTO and Y. OHTA / Phys. Rev. B 64 (2001)
235107-235112
214. Charge and Orbital Ordering in the Triangular-Lattice t_{-2g} -Orbital System in
One Dimension: A Possible Ground State $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$
Yoshinori SHIBATA and Yukinori OHTA / J. Phys. Soc. Jpn 71 (2002) 513-518
215. Theory of Charge and Orbital Ordering in the One-Dimensional Triangular-
Lattice Vanadate $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$
Yukinori OHTA and Yoshinori SHIBATA / J. Phys. Soc. Jpn 71 (2002) Suppl.
181-183
216. Solvation of Sodium Atom and Aggregates in Ammonia Clusters
Kiyokazu FUKU, Kenro HASHIMOTO and Ryoza TAKASU /
Advances in Metal and Semiconductor Clusters 5 (2001) 1-37

217. Photodissociation Spectroscopy of Li-H₂O and Li-D₂O Complexes
Ryozo TAKASU, Kaori NISHIKAWA, Nobuaki MIURA, Akiyoshi SABU
Kenro HASHIMOTO, Claus P. SCHULZ, Ingolf V. HERTEL and Kiyokazu
FUKE / J. Phys. Chem. A 105 (2001) 6602-6608
218. Structures of Carbazole-(H₂O)_n(n=1-3) Clusters Studied by IR Dip Spectroscopy
and a Quantum Chemical Calculation
Makoto SAKAI, Kota DAIGOKU, Shun-ichi ISHIUCHI, Morihisa SAEKI, Kenro
HASHIMOTO and Masaaki FUJII / J. Phys. Chem. A 105 (2001) 8651-8657
219. Electronic States of NH₄(NH₃)_n (n=0-4) Cluster Radicals
Kota DAIGOKU, Nobuaki MIURA and Kenro HASHIMOTO /
Chem. Phys. Lett., 346 (2001) 81-88
220. Picosecond Time-Resolved Infrared Spectra of Photo-Excited Phenol-(NH₃)₃
Cluster
Shun-ichi ISHIUCHI, Makoto SAKAI, Kota DAIGOKU, Tadashi UEDA, Takaya
YAMANAKA, Kenro HASHIMOTO and Masaaki FUJII /
Chem. Phys. Lett., 347 (2001) 87-92
221. Electronic Quenching of O(¹D) by Collisions with O₂: A Theoretical Study in a
Collinear Case
Nobuaki MIURA, Kenro HASHIMOTO, Kenshi TAKAHASHI, Nori
TANIGUCHI and Yutaka MATSUMI / J. Chem. Phys. 116 (2002) 5551-5556
222. Path Integral Molecular Dynamics Method Based on a Pair Density Matrix
Approximation: An Algorithm for Distinguishable and Identical Particle Systems
Shinichi MIURA and Susumu OKAZAKI / J. Chem. Phys., 115 (2001) 5353-5361
223. A Generalized Ornstein-Zernike Integral Equation Study of Atomic Impurities in
Quantum Fluids
Keiko SHINODA, Shinichi MIURA and Susumu OKAZAKI / J. Chem. Phys.,
115 (2001) 4161-4168
224. First-Principles Study of Hydrogen Incorporation in Multivacancy in Silicon
Toru AKIYAMA and Atsushi OSHIYAMA / J. Phys. Soc. Jpn 70 (2001)
1627-1634
225. Atomic and electronic Structures of a Boron Impurity and Its Diffusion Pathways
in Crystalline Si
Ji-Wook JEONG and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev. B 64 (2001) 235204
226. Modulation of Deep Level Structures in SiO₂ Upon Nitrogen Incorporation
Sukmin JEONG and Atsushi OSHIYAMA / Physica B 308-310 (2001) 999-1002
227. Design of a Semiconductor Ferromagnet in a Quantum-Dot Artificial Crystal

- Kenji SHIRAISHI, Hiroyuki TAMURA and Hideaki TAKAYANAGI /
Appl. Phys. Lett., 78 (2001) 3702
228. Magnetic Ordering in Hexagonally Bonded Sheets with First-Row Elements
Susumu OKADA and Atsushi OSHIYAMA / Phys. Rev. Lett., 87 (2001) 146803
229. Prediction of Electronic Properties of Carbon-Based Nanostructures
Atsushi OSHIYAMA, Susumu OKADA and Susumu SAITO /
Physica B (2002)
230. Pressure and Orientation Effects on the Electronic Structure of Carbon Nanotube
Bundles
Susumu OKADA, Atsushi OSHIYAMA and Susumu SAITO /
J. Phys. Soc. Jpn 70 (2001) 2345-2352
231. Interwall Interaction and Electronic Structure of Double-Walled BN Nanotubes
Susumu OKADA, Susumu SAITO and Atsushi OSHIYAMA /
Phys. Rev. B 65 (2002) 165410
232. Semiconducting form of the First-Row Elements: C₆₀ Chain Encapsulated in BN
Nanotubes
Susumu OKADA, Susumu SAITO and Atsushi OSHIYAMA /
Phys. Rev. B 64 (2001) 201303
233. Open Edge Growth Mechanisms of Single Wall Carbon Nanotubes
Naokazu KITAMURA and Atsushi OSHIYAMA / J. Phys. Soc. Jpn 70 (2001)
1995-2011
234. Microscopic Structures of the Negative Cluster in Crystalline Si
Toru AKIYAMA and Atsushi OSHIYAMA / Trans. Mater. Res. Soc. Jpn 27
(2002) 189-192
235. Theoretical Study on the Reaction Mechanisms of Ethylene with Cp₂Ti⁺R, Cp₂Ti
(Cl)R, and Cp₂Ti(Cl:AlH₂Cl)R (R=H and CH₃)
Shogo SAKAI / J. Mol. Struct. (Theochem) 540 (2001) 157-169
236. IMiCMO: A New Integrated Ab Initio Multicenter Molecular Orbitals Method for
Molecular Dynamics Calculations in Solvent Cluster Systems
Shoji MORITA and Shogo SAKAI / J. Comp. Chem., 22 (2001) 1107-1112
237. Comment on the Electronic Reorganization in 1,3-Dipolar Cycloaddition of
Fulminic Acid to Acetylene
Minh THO NGUYEN, Asit K. CHANDRA, Tadafumi UCHIMARU and Shogo
SAKAI / J. Phys. Chem., A 105 (2001) 10943-10945
238. Stability of the Magnetic Phase in Half-Doped Manganites
T. OHSAWA and J. INOUE / Phys. Rev. B 65 (2001) 014401

239. Magnetic Structure of Low Electron Density Manganites
Tomokatsu OHSAWA and Jun-ichi INOUE / Phys. Rev. B 65 (2002) 134442
240. Local Magnetic Moments Around a Nonmagnetic Impurity in the Two-Dimensional t - J Model
Hiroki TSUCHIURA, Yukio TANAKA, Masao OGATA and Satoshi KASHIWAYA / Phys. Rev. B 64 (2001) 140501(R)
241. Lattice Model Calculations for $d_{x^2-y^2}$ -Wave Josephson Junctions
Hiroki TSUCHIURA, Yukio TANAKA, Masao OGATA and Satoshi KASHIWAYA / Hiroki TSUCHIURA, Yukio TANAKA, Masao OGATA and Satoshi KASHIWAYA / Physica C 352 (2001) 165-168
242. Vortex Tunneling Spectra of High- T_c Superconductors Based on the t - J Model
Hiroki TSUCHIURA, Shingo UNO, Yukio TANAKA, Masao OGATA, Jun-ichiro INOUE and Satoshi KASHIWAYA / Physica C 367 (2002) 20-23
243. Tight-Binding Formulation of the Electrical Transport in Mesoscopic System with Unconventional Superconductors
H. ITOH, Y. TANAKA, H. TSUCHIURA, J. INOUE and S. KASHIWAYA / Physica C 367 (2002) 133-136
244. Influence on Tunnel Magnetoresistance of Spin Configurations Localized within Insulators
J. INOUE, N. NISHIMURA and H. ITOH / Phys. Rev. B 65 (2002) 104433
245. Ferromagnetism and Spin-Dependent Transport in Magnetic Semiconductors
J. INOUE, S. NONOYAMA and H. ITOH / Physica E 10 (2001) 170-174
246. Conductance in Magnetic Nano-Wires
Y. NAITO, H. ITOH and J. INOUE / Surface Science 493 (2001) 591-596
247. Interfacial Electronic States and Magnetoresistance in Tunnel Junctions
Hiroyoshi ITOH and Jun-ichiro INOUE / Surf. Sci., 493 (2001) 748-756
248. Spin Polarization at the Interface and Tunnel Magnetoresistance
H. ITOH and J. INOUE / J. Magn. Mater., 226-230 (2001) 930-932
249. Numerical Solution of the Schrodinger Equation by Neural Network and Genetic Algorithm
M. SUGAWARA / Comp. Phys. Comm., 140 (2001) 366-380
250. Quantum Control of Molecular Reaction Dynamics by Laser Pulses: Development of Theory and Its Application
Yukiyoshi OHTSUKI, Michihiko SUGAWARA, Hirohiko KONO and Yuichi FUJIMURA / Bull. Chem. Soc. Jpn., 74 (2001) 1167-1191
251. Theoretical Study on the Nonadiabatic Transitions in the Photodissociation

Processes of Cl₂

- Yukako ASANO and Satoshi YABUSHITA / *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 9873
252. Coherent Control of Wavepacket Dynamics by Locally Designed External Field
M. SUGAWARA, S. YOSHIZAWA and S. YABUSHITA / *Chem. Phys. Lett.*,
350 (2001) 253-259
253. Theoretical Analysis of the Reaction Pathway and the Effect of the Axial Ligand
for 3- Oxobutylideneaminatocobalt(II)-Catalyzed Cyclopropanation
Taketo IKENO, Izumi IWAKURA, Satoshi YABUSHITA and Tohru YAMADA /
Organic Letters **4** (2002) 517-520
254. Theoretical Analysis of the CH Stretching Overtone Vibration of 1,2-
Dichloroethylene
Kaito TAKAHASHI, Michihiko SUGAWARA and Satoshi YABUSHITA /
J. Phys. Chem. A **106** (2002) 2676-2684
255. M₂E₂ Four-Member Ring Structure, M₂(μ-EH₂)₂(P₂)₂ (M=Pd or Pt; E=Si or Ge;
P₂=(PH₃)₂ or H₂PCH₂CH₂PH₂) Versus μ-disilene and μ-Digermene-Bridged
Structures, M₂(μ-E₂H₄)(P₂)₂. A Theoretical Study
Shigeyoshi SAKAKI, Saori YAMAGUCHI, Yasuo MUSASHI and Manabu
SUGIMOTO / *J. Org. Chem.*, **635** (2001) 173-186
256. Participation of (η³-Allyl) Ruthenium(II) Complexes in C-C Bond Formation and
C-C Bond Cleavage. A Theoretical Study
Shigeyoshi SAKAKI, Tetsuro OHKI, Tatsunori TAKAYAMA, Manabu
SUGIMOTO, Teruyuki KONDO and Take-aki MITSUDO /
Organometallics **20** (2001) 3145-3158
257. Can Cp₂Zr(C₂H₄) Easily React with Hydrosilane? Theoretical Study
Shigeyoshi SAKAKI, Tatsunori TAKAYAMA and Manabu SUGIMOTO /
Chem. Lett., (2001) 1222-1223
258. Theory of Emission State of Tris(8-Quinolinolato) Aluminum and Its Related
Compounds
Manabu SUGIMOTO, Shigeyoshi SAKAKI, Kei SAKANOUÉ and Marshall D.
NEWTON / *J. Appl. Phys.*, **90** (2001) 6092-6097
259. Modulating Fluorescence of 8-Quinolinolato Compounds by Functional Groups:
A Theoretical Study
Manabu SUGIMOTO, Masaharu ANZAI, Kei SAKANOUÉ and Shigeyoshi
SAKAKI / *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 2348-2350
260. Pressure Induced Structural Change in PbPc Studied by Infrared and UV-
Visible Spectroscopy and Theoretical Calculation

- Masafumi SAKATA, Michinori SUMIMOTO, Mika GUSHIMA, Hitoshi FUJIMOTO and Susumu MATSUZAKI / *Solid State Communications* 121 (2002) 363-366
261. The Microwave Spectrum of Methyl Formate(HCOOCH₃) in the Frequency Range from 7 to 200 GHz
Yoshifumi KARAKAWA, Kazuhiko OKA, Hitoshi ODASHIMA, Kojiro TAKAGI and Shozo TSUNEKAWA / *J. Mol. Spectro.*, 210 (2001) 196-212
262. A pH-Dependent Variation in α -Helix Structure of the S-Peptide of Ribonuclease A Studied by Monte Carlo Simulated Annealing
Takashi NAKAZAWA, Sumiko BAN, Yuka OKUDA, Masato MASUYA, Ayori MITSUTAKE and Yuko OKAMOTO / *Biopolymers* 63 (2002) 273-279
263. Use of Group Theory for Band Assignment and Structure Correlation
Mitsuo TASUMI, Akira SAKAMOTO, Toyohiko HIEDA and Hajime TORII / *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, J.M. Charlmers and P.R. Griffiths(eds.), John Wiley & Sons Ltd, 3 (2002) 1983-1991
264. Nanosized, Starlike Silicon Compounds. Synthesis and Optical Properties of Tris[(*tert*-butyldimethylsilyl) Oligothienylenedimethylsilyl] Methylsilanes
Mitsuo ISHIKAWA, Hitoshi TERAMURA, Kyung KOO LEE, Wolfgang SCHNEIDER, Akinobu NAKA, Hisayoshi KOBAYASHI, Yasuhiro YAMAGUCHI, Maki KIKUGAWA, Joli OHSHITA, Atsutaka KUNAI, Heqing TANG, Yutaka HARIMA, Tokio YAMABE and Takae TAKEUCHI / *Organometallics* 20 (2001) 5331-5341
265. Spatial Distribution of Nonequilibrium Current in a Magnetic Field
Shinji NONOYAMA and Akira OGURI / *J. Phys. Soc. Jpn* 69 (2000) 1145-1151
266. Theoretical Study of a Conformational Change Occurring with Lithium Complexation to a Tetra-aza Macrocycle Containing 2,2'-Bipyridines
Ayako FURUHAMA, Keiko TAKANO, Shojiro OGAWA and Shinji TSUCHIYA / *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 74 (2001) 1241-1249
267. Theoretical Study of Structures of Solid Oxygen under High Pressure
Kazuki NOZAWA, Nobuyuki SHIMA and Keinji MAKOSHI / *J. Phys. Soc. Jpn* 71 (2002) 377-380
268. Infrared Reflection Absorption Spectroscopic and DFT Calculation Studies on the Adsorption Structures of Dimethyl Ether on Ag(110), Cu(110), and Their Atomic Oxygen-Reconstructed Surfaces
Tairiku KIYOHARA, Masato AKITA, Chikaomi OHE and Koichi ITOH /

- J. Phys. Chem. A 106 (2002) 3469-3478
269. First-Principles Study of the Electronic and Molecular Structure of Protein Nanotubes
Hajime OKAMOTO, Kyozauro TAKEDA and Kenji SHIRAIISHI /
Phys. Rev. B 64 (2001) 115425
270. Generalized-Ensemble Algorithms for Molecular Simulations of Biopolymers
Ayori MITSUTAKE, Yuji SUGITA and Yuko OKAMOTO /
Biopolymers (Peptide Science) 60 (2001) 96-123
271. Evaluation of Free Energy Landscape for Base-Amino Acid Interactions Using Ab Initio Force Field and Extensive Sampling
T. YOSHIDA, T. NISHIMURA, M. AIDA, F. PICHIERRI, M. M. GROMIHA and A. SARAI / Biopolymers (Nucleic Acid Sciences) 61 (2002) 84-95
272. Structures and Stabilities of Titanium Silsesquioxanes
Takako KUDO and Mark S. GORDON / J. Phys. Chem. A 105 (2001) 11276-11284
273. Ab Initio Study of CO₂⁻ CO₂?C₂O₄⁻ Isomerization
Morihsa SAEKI, Tatsuya TSUKUDA and Takashi NAGATA /
Chem. Phys. Lett., 348 (2001) 461-468
274. Si:2P Site-Specific Excitation and Fragmentation of Bridged Trihalosilyl-Trimethylsilyl Molecules: Role of the Bridge and Final-State Effect
Shin-ichi NAGAOKA, Tonan FUJIBUCHI, Joji OHSHITA, Umpei NAGASHIMA and Inosuke KOYANO / Chem. Phys., 276 (2002) 243-256
275. Surface Potentials of Patterned Organosilane Self-Assembled Monolayers Acquired by Kelvin Probe Force Microscopy and ab initio Molecular Calculation
N. SAITO, K. HAYASHI, H. SUGIMURA, O. TAKAI and N. NAKAGIRI /
Chem. Phys. Lett., 349 (2001) 172-177
276. The First General Method for *Z*-Selective Olefination of Acylsilanes via Ynolate Anions Providing Multisubstituted Alkenes
Mitsuru SHINDO, Kenji MATSUMOTO, Seiji MORI and Kozo SHISHIDO /
J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 6840-6841
277. Accurate Evaluation of Einstein's *A* and *B* Coefficients of Rovibrational Transitions for Carbon Monoxide: Spectral Simulation of $\Delta v = 2$ rovibrational Transitions in the solar Atmosphere Observed by a Satellite
Kazutoshi OKADA, Mutsumi AOYAGI and Suehiro IWATA /
Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 72 (2002) 813-825

278. Basis Set Superposition Error Free Self-Consistent Field Method for Molecular Interaction in Multi-Component Systems: Projection Operator Formalism
Takeshi NAGATA, Osamu TAKAHASHI, Ko SAITO and Suehiro IWATA /
J. Chem. Phys., 115 (2001) 3553-3560
279. Formation of HCl^+ ($A^2 \Sigma^+$) and HBr^+ ($A^2 \Sigma^+$) Resulting from $\text{He}(2^3\text{S})$ Penning Ionization of HCl and HBr
Ikuro TOKUE, Hiroyuki TANAKA and Katsuyoshi YAMASAKI /
J. Phys. Chem., A 106 (2002) 6068-6074
280. Theoretical Study of Rhodium(III)-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide into Formic Acid. Significant Differences in Reactivity Among Rhodium(III), Rhodium(I), and Ruthenium(II) Complexes
Yasuo MUSASHI and Shigeyoshi SAKAKI / J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 7588-7603
281. Geometries, Electronic Properties, and Energetics of Isolated Single Walled Carbon Nanotubes
Kenjiro KANAMITSU and Susumu SAITO / J. Phys. Soc. Jpn., 71 (2002) 483
282. Electronic Structure of Potassium-Doped Carbon Nanotubes
Takashi MIYAKE and Susumu SAITO / Phys. Rev., B 65 (2002) 165419-1 – 165419-6
283. Electronic Structure of Ba_4C_{60} and Cs_4C_{60}
Koichiro UMEMOTO and Susumu SAITO / American Institute of Physics Conference Proceedings 590 (2001) ed. S. SAITO *et al.* p.305
284. Electronic Interwall Interactions and Charge Redistribution in Multiwall Nanotubes
Yoshiyuki MIYAMOTO, Susumu SAITO and David TOMANEK /
Phys. Rev., B 65 (2001) 041402
285. Carbon Foam: Spanning the Phase Space between Graphite and Diamond
Koichiro UMEMOTO, Susumu SAITO, Savas BERBER and David TOMANEK /
Phys. Rev., B 64 (2001) 193409
286. 錯体触媒反応の素過程と触媒サイクルの理論的研究
榊 茂好、杉本 学、武蔵泰雄 / 表面 39 (2001) 26-39
287. カーボンナノチューブにおける自由電子的電子状態
固体ナノチューブとフラーレン内包チューブ
岡田 晋、押山 淳 / 固体物理 36 (2001) 13-20
288. 量子化学計算を用いたウランの加水分解反応データの予測手法
津島 悟、楊 天笑、鈴木篤之 / 日本原子力学会誌 43 (2001) 903-905

289. 電解により生成した有機二価アニオンの分子間電荷移動相互作用と分子化合物生成能
奥村典子、宇野文二 / 日化誌 3 (2002) 289-300
290. 計算化学と情報化学を統合した合成経路開発システム
- 遷移状態データベース ?
堀 憲次 / Journal of Computer Aided Chemistry 2 (2001) 37-44
291. 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) 53-65
292. 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⁻ 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 -
森 勇蔵、後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康 / 精密工学会誌 67 (2001) 1159-1163
293. 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 -
後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康、森 勇蔵 / 精密工学会誌 67 (2001) 1169-1174
294. 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 -
後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康、森 勇蔵 / 精密工学会誌 67 (2001) 1321-1326
295. 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 -
後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康、森 勇蔵 / 精密工学会誌 67 (2001) 1438-1442
296. 超純水のみによる電気化学的加工法の研究
- 陰極 Si(001)表面における除去加工現象の第一原理分子動力学シミュレーション -
後藤英和、広瀬喜久治、小島巖貴、當間 康、森 勇蔵 / 精密工学会誌 67 (2001) 1680-1686
297. シトクロム P450 による水素引抜き反応の同位体効果
- 量子化学計算からのアプローチ
吉澤一成 / 化学 56 (2001) 62-63
298. シトクロム P450 の反応機構の解明に向けて
- 量子化学計算からのアプローチ -
吉澤一成 / 化学と工業 54 (2001) 680

299. 分子動力学法 — 動く分子模型
岡崎 進 / 化学と教育 49 (2001) 714-717
300. 拡張アンサンブル法によるタンパク質の折り畳みシミュレーション
杉田有治、光武亜代理、岡本祐幸 / 日本物理学会誌 56 (2001) 591-599
301. 主成分分析を使って眺めた蛋白質のエネルギー地形
北尾彰朗 / 統計数理 49 (2001) 43-56
302. 有機リン化合物の加水分解に対する反応性に関する理論的研究
岡島俊哉、前川 薫 / 環境化学(Journal of Environmental Chemistry)
11 (2001) 491-500

2.2 プロジェクト別論文別刷提出状況(平成14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 | 12 | 1 | 279 |
| ad4 | 中村 宏樹 | 10 | 10 | 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80 |
| aj0 | 西 信之 | 5 | | |
| ak7 | 薬師 久弥 | 6 | | |
| aq9 | 加藤 立久 | 4 | | |
| at0 | 鈴木 俊法 | 5 | 2 | 24, 25 |
| au5 | 岡本 祐幸 | 10 | 2 | 270, 300 |
| av2 | 米満 賢治 | 4 | 2 | 53, 54 |
| av4 | 小林 速男 | 9 | 7 | 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129 |
| av5 | 井上 克也 | 9 | | |
| aw2 | 藤井 正明 | 4 | 6 | 113, 114, 115, 116, 117, 118 |
| aw3 | 平等 拓範 | 2 | | |
| ax1 | 高須昌子 | 4 | | |
| ax3 | 伊藤 肇 | 2 | | |
| ax4 | 崔 隆基 | 1 | | |
| ax5 | 李 秀栄 | 1 | | |
| ax6 | 王 志宏 | 1 | | |
| ax7 | 岡崎 進 | 3 | 5 | 137, 138, 139, 140, 299 |
| by1 | 田中桂一 | 1 | | |
| by3 | 渡邊 秀和 | 2 | | |
| ca4 | 郷 信広 | 4 | 1 | 301 |
| ca8 | 片岡 洋右 | 7 | 2 | 154, 155 |
| cb1 | 田仲 二郎 | 2 | | |
| cb4 | 妹尾 康喜 | 3 | | |
| cc0 | 藤本 博 | 6 | | |
| cc1 | 星野 忠次 | 5 | | |
| cc2 | 中辻 博 | 20 | 20 | 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100 |
| cd1 | 巾崎 潤子 | 1 | | |
| cd2 | 榊 茂好 | 11 | 7 | 255, 256, 257, 258, 259, 280, 286 |
| cd4 | 吉川 雄三 | 5 | | |
| ce2 | 酒井 章吾 | 5 | 3 | 235, 236, 237 |
| cg4 | 関山 秀雄 | 1 | | |
| cg9 | 相田 美砂子 | 8 | 1 | 271 |
| ch8 | 森永 正彦 | 15 | 9 | 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 |
| ci9 | 押山 淳 | 8 | 12 | 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 287 |
| cj0 | 山高 博 | 2 | 2 | 111, 112 |
| ck0 | 櫻井 実 | 6 | 4 | 119, 120, 121, 122 |
| ck1 | 青木 百合子 | 2 | | |
| cl8 | 竹内 孝江 | 3 | 1 | 264 |
| col | 後藤 良宣 | 4 | | |
| cr4 | 岩田 末廣 | 4 | 2 | 277, 278 |
| cs5 | 酒井 嘉子 | 2 | | |
| cv5 | 須藤 進 | 1 | | |
| cv8 | 友田 修司 | 2 | 3 | 141, 142, 291 |
| cv9 | 上田 豊甫 | 1 | | |
| cy6 | 宇野 文二 | 2 | 1 | 289 |
| cz0 | 徳江 郁雄 | 1 | | |
| da2 | 堀 憲次 | 6 | 1 | 290 |
| da8 | 能勢 修一 | 7 | 2 | 103, 104 |
| db0 | 寺阪 利孝 | 2 | | |
| dc6 | 大路 浩之 | 1 | | |
| de3 | 正村 眞佐雄 | 1 | 4 | 3, 4, 5, 6 |

| [コード] | [名前] | [メンバー数] | [論文数] | [論文番号] |
|-------|--------|---------|-------|---|
| df0 | 伊藤 紘一 | 1 | 1 | 268 |
| df6 | 田隅 三生 | 3 | 1 | 263 |
| df8 | 田地川 浩人 | 4 | 7 | 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136 |
| dg7 | 橋本 正人 | 1 | | |
| dh3 | 大野 稔彦 | 1 | | |
| dh9 | 太田 幸則 | 10 | 3 | 213, 214, 215 |
| di9 | 加藤 重樹 | 13 | | |
| dj2 | 里子 允敏 | 3 | | |
| dj7 | 石田 俊正 | 3 | 4 | 35, 36, 37, 38 |
| d14 | 林 和也 | 2 | | |
| dm9 | 柏木 浩 | 3 | | |
| dp2 | 中沢 隆 | 1 | 1 | 262 |
| dp6 | 長岡 伸一 | 1 | 1 | 274 |
| dq1 | 橋本 健朗 | 9 | 6 | 216, 217, 218, 219, 220, 221 |
| dr3 | 野々山 信二 | 2 | 1 | 265 |
| ds3 | 小中 重弘 | 8 | 6 | 105, 106, 107, 108, 109, 110 |
| du1 | 平井 國友 | 1 | | |
| du5 | 中村 栄一 | 5 | 8 | 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 |
| du6 | 島 信幸 | 9 | 1 | 267 |
| du7 | 斉藤 昊 | 14 | 6 | 161, 162, 163, 164, 165, 166 |
| dw5 | 山下 晃一 | 10 | | |
| dx6 | 藤原 毅夫 | 4 | | |
| dx8 | 大和田智彦 | 1 | | |
| dy4 | 長村 吉洋 | 3 | 2 | 69, 70 |
| dy7 | 山口 兆 | 17 | 33 | 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199 |
| dy8 | 宇田川 康夫 | 4 | | |
| dz4 | 別府 良孝 | 1 | | |
| ea5 | 梅本 公子 | 1 | | |
| ec0 | 天辰 禎晃 | 1 | 2 | 159, 160 |
| ec2 | 田仲 由喜夫 | 2 | 4 | 204, 205, 206, 207 |
| ec7 | 井上 順一郎 | 11 | 11 | 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248 |
| ed7 | 北浦 和夫 | 7 | 2 | 1, 2 |
| ed8 | 古賀 伸明 | 3 | 5 | 39, 40, 41, 42, 43 |
| ed9 | 松沢 秀則 | 1 | | |
| ee7 | 大峰 巖 | 14 | 4 | 200, 201, 202, 203 |
| ee8 | 斎藤 晋 | 6 | 5 | 281, 282, 283, 284, 285 |
| ef4 | 川内 進 | 3 | 2 | 44, 45 |
| eg2 | 藪下 聡 | 10 | 6 | 249, 250, 251, 252, 253, 254 |
| eg3 | 武蔵 泰雄 | 1 | | |
| eh1 | 松原 世明 | 3 | 6 | 29, 30, 31, 32, 33, 34 |
| eh3 | 近藤 保 | 5 | | |
| eh5 | 大野 公一 | 7 | | |
| eh8 | 三浦 伸一 | 4 | 2 | 222, 223 |
| ej4 | 後藤 英和 | 4 | 5 | 292, 293, 294, 295, 296 |
| ek3 | 鷹野 景子 | 4 | 1 | 266 |
| ek5 | 本多 一彦 | 1 | | |
| ek7 | 大橋 修 | 4 | | |
| ek8 | 佐藤 浩太 | 5 | | |
| e11 | 工藤 貴子 | 1 | 1 | 272 |
| e12 | 岡島 俊哉 | 1 | 1 | 302 |
| e17 | 武田 京三郎 | 4 | 1 | 269 |

| [コード] | [名前] | [メンバー数] | [論文数] | [論文番号] |
|-------|----------|---------|-------|--|
| em0 | 小林 功佳 | 3 | | |
| em1 | 鳥居 肇 | 1 | 3 | 26, 27, 28 |
| em5 | リントウルオト正 | 1 | | |
| em6 | 安藤 香織 | 1 | | |
| em7 | 米田 茂隆 | 1 | | |
| em8 | 岡田 恵次 | 1 | | |
| en8 | 濱口 宏夫 | 4 | | |
| eo0 | 福島 勝 | 1 | | |
| eo6 | 永田 敬 | 4 | 1 | 273 |
| eo8 | 吉澤 一成 | 7 | 16 | 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 297, 298 |
| ep1 | 中井 浩巳 | 9 | 7 | 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52 |
| ep3 | 塩見 大輔 | 1 | | |
| ep5 | 岩岡 道夫 | 1 | | |
| ep7 | 中川 節子 | 1 | | |
| eq9 | 岡田 晋 | 6 | 11 | 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153 |
| er1 | 斎藤 稔 | 2 | | |
| er2 | 津島 悟 | 3 | 6 | 208, 209, 210, 211, 212, 288 |
| er8 | 岡崎 雅明 | 3 | | |
| es1 | 小林 中 | 1 | | |
| es4 | 森 聖治 | 4 | 1 | 276 |
| es7 | 櫻田 純次 | 1 | | |
| es9 | 千住 孝俊 | 2 | | |
| et1 | 藤本 斉 | 2 | 1 | 260 |
| et4 | 田中 一義 | 12 | | |
| et5 | 廣田 光仁 | 1 | | |
| et6 | 相原 智康 | 1 | | |
| et7 | 萩田 克美 | 2 | | |
| et9 | 喜綿 洋人 | 1 | | |
| eu1 | 小田島 仁司 | 1 | 1 | 261 |
| eu5 | 大野 かおる | 3 | | |
| eu6 | 池口 満徳 | 1 | | |
| eu7 | 杉村 博之 | 1 | 1 | 275 |
| eu8 | 光武 亜代理 | 0 | | |
| eu9 | 中野 元裕 | 1 | | |
| ev0 | 小口 達夫 | 1 | | |
| ev1 | 池野 健人 | 1 | 2 | 101, 102 |
| ev2 | 千田 忠彦 | 2 | | |
| ev3 | 木寺 詔紀 | 10 | 3 | 156, 157, 158 |
| ev4 | 高橋 和夫 | 1 | | |
| ev8 | 猪俣 忠昭 | 1 | | |
| ev9 | 平野 弘二 | 1 | | |
| ia4 | 高橋 卓也 | 9 | | |

「センターレポート」

平成14年12月発行
(2001年4月～2002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 岡崎市明大寺町字西郷中38番地
TEL 0564-55-7462 FAX 0564-55-7025