

岡崎国立共同研究機構

分子科学研究所電子計算機センター

センターレポート

No.10

昭和63年４月～平成元年３月

Ⅰ　　部

目　　次

寄　語　　広島大理教授　今　村　　詮　1

1. 分子研電子計算機センターの経緯－そのまとめ－

分子研電子計算機センター　柏　木　　浩　2

2. スーパーコンピュータ・ワークショップの活動 …… 10

3. 計算機システムの運用と使い方 …… 12

3. 1　システムの特徴 …… 12

3. 2　ジョブクラスの構成 …… 13

3. 3　利用点数 …… 13

3. 4　通信・ネットワークの構成 …… 14

3. 5　ＦＯＲＴＲＡＮ（バージョン22-00)のセンター標準化 …… 17

3. 6　ＨＡＰ　ＦＯＲＴＲＡＮ77のオンラインマニュアル …… 19

3. 7　Ｓ－820 でのＴＳＳサービス …… 20

3. 8　ＡＳＰＥＮ　Ｅ２（02-00)のバージョンアップ …… 20

3. 9　ＭＳＧＨＥＬＰの操作性改善 …… 21

3. 10　ＦＯＲＴＲＡＮメッセージのＭＳＧＨＥＬＰサポート …… 21

3. 11　光ディスクの利用法 …… 21

3. 12　ＯＤＭ（光ディスクマネジャ）の機能アップ …… 22

3. 13　ＬＩＳＴＣＦコマンドの公開 …… 22

3. 14　ＬＩＳＴＤＴコマンドの公開 …… 22

3. 15　Ｓ－820 で実行するジョブの基本リージョンの指定法 …… 23

3. 16　ＶＡＸで作成した磁気テープの読み込み方法 …… 23

3. 17　パラレルＩ／Ｏジョブの指定 …… 23

3. 18　ＴＳＳのＴＩＭＥ0500ログオンプロシジャの廃止 …… 24

3. 19　センター１，２階の閉館時刻 …… 24

4. 研究開発レポート …… 25

4. 1　分子軌道計算結果の動的ｍｏｄｅｌｉｎｇシステムＫＯＲＩＮ／ＩＲＩＳ

分子研電子計算機センター　伊　奈　　諭，柏　木　　浩　25

5. 一 般 報 告 …… 29
5. 1 分子研ライブラリプログラムの収集と開発 …… 29
5. 2 データベース開発状況 …… 39
5. 3 プログラム相談 …… 39
5. 4 研究会，学会報告 …… 40
5. 5 電子計算機センター運営委員会 …… 42
5. 6 大型計算成果発表会 …… 47
6. 昭和63年度稼動状況および利用者数 …… 49
6. 1 利用申請プロジェクトおよび延べ利用者数 …… 49
6. 2 システム稼動状況 …… 49
6. 3 ＣＰＵ時間 …… 50
6. 4 ジョブ処理件数 …… 50
7. 資　　料 …… 52
7. 1 センター関連組織 …… 52
7. 2 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所電子計算機センター規則 …… 53
7. 3 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所電子計算機センター運営委員会規則 …… 54
7. 4 電子計算機運営委員会委員 …… 55
7. 5 電子計算機センター職員（平成元年７月現在） …… 56
7. 6 建物図 …… 56
7. 7 応用プログラム相談員一覧 …… 57
7. 8 端末設置状況（平成元年７月現在） …… 57
7. 9 マニュアルの紹介と購入方法 …… 58

寄　語

Science とTechnologyの接点

広島大理教授　**今　村　　詮**

手動計算機の時代から，スーパーコンピュータの時代まで，量子化学の分野に首をつっこんでいた者にとっては，この変革の時代についていくための意識の改革が迫られることは，なかなかきびしいものである。特に，近年新しい計算方法を提出する場合，その方法の優劣が，以前の方法と計算時間で比較されることが一般的になってきて，方法の価値判断の基準を変えざるを得なくなってきている。私には，この現象が,ScienceとTechnologyの競合のように思える。すなわち，既存の方法が発表されてからの時間の長さに対応して，その方法のプログラムの技術が蓄積された，いわばソフトウエア工学の技術の粋を集めたプログラムパッケージに対抗して，新しい方法による未成熟なプログラムを用いて，計算時間で競争しなければならないからである。すなわち，OriginalityがTechniqueと競合していることになる。しかも，近年のスーパーコンピュータの進歩は,このソフトウエアのTechniqueのWeightをより大きくしている。

ところで，本来はScienceとTechnologyは競合的関係にあるのではなくて、むしろ相補的に働くべきものである。ソフトウエアに関していえば，なにか新しい方法を考えたときに，その方法にもとづくもっとも効率のよいプログラムが容易に作成できるようなシステムをつくるには，Technologyの寄与は不可欠である。このような観点にたてば，コンピュータに多くを依存する研究分野においても,ScienceとTechnologyの接点がみえてくるのではなかろうか。今日の量子化学の分野におけるいわゆるGaussian86とかPSIのような巨大なプログラムパッケージは,多くの人達の長い間の血と汗と涙の結晶ではあるが，それを横目にみながら，もう少し容易に，このような巨大なパッケージに対抗できるプログラムが作成できるシステムの出現を待ち望んでいる。それは，また量子化学者をScienceへ回帰させることになると信じてもいる。そのような接点を探し出す場としても,この分子研の電子計算機センターが，大きな役割を果たしてくれそうだという期待をもって。

1. 分子研電子計算機センターの経緯 ── そのまとめ ──

分子研電子計算機センター　柏　木　　浩
（現職：九工大情報工学部）

私は平成元年４月１日付で新設の九工大情報工学部生物化学システム工学教室へ移籍しました。センターレポートNo.１からこのNo.10まで「センターの経緯」を書き続けてきましたが，この欄の執筆はこれが最後になります。No.９に記載したことも含め総まとめをしたいと思います。

1.1 量子化学文献データベースからの統計

量子化学文献データベース（ＱＣＬＤＢ）は御存知のようにab initio MO法関連の文献情報を集めたデータベースである。センターのはたした役割の一面を調べるために，西本，山本技官の協力で作成したグラフが図１．１である。一度でも分子研センターのユーザとして登録されたことのある人の英語名リストを作り，その名前を含む論文の数を数え上げたものである。したがって，当センターのユーザでない時の論文も，他所の計算機を使った論文も全て数え上げられている。

ＱＣＬＤＢには分子研センターがオープンする２年前の1977年から採録が行われている。このため当センター発足の効果を数量的に見ることができる。1977年の分子研ユーザ（もちろんこの時にはまだユーザになっていない）の論文数はわずか８報である。しかもこの大部分は海外における研究の報告である。この時期の国内のab initio MO計算は曙の時代で，北大，電通大，九大などの少数の研究者が手を付けているのみであった。国産のab initio MOプログラムの第一号は九大を退官された竹田宏先生のプログラム，第二号が私達が北大で作ったJAMOLである。国内で使えるプログラムはＣＩ計算のCOMICALを含め３本だけであった。計算機環境は極めて不充分で，例えば，北大大型センターのFACOM230-75のユーザ用主記憶は80ＫＷしかなかった。ユーザ用磁気ディスクはわずかしかなく，外部メモリの主力は磁気テープであった。ジョブのＣＰＵ時間上限は，１MFLOPSもない計算機でわずか10分であった。図１．２に示すように現在13分の計算に２年かかるという状況であった。土方克法先生の書かれた分子研センター設立要望書には分子軌道研究者の海外流出リストが記載されている。

1979年１月に当センターがオープンすると３月末にはユーザ数は150名を越えた。1981年には分子研ユーザのab initio MO関連の論文は100報に達した。その後も上昇傾向にあるが，全世界の論文数との割合をみると６～７％のところで平衡状態にある。一つのセンターの貢献としては大変大きなものと考えてよいだろう。スーパーコンピュータ導入の効果が論文数の上でどの位出てくるか２～３年先が楽しみである。

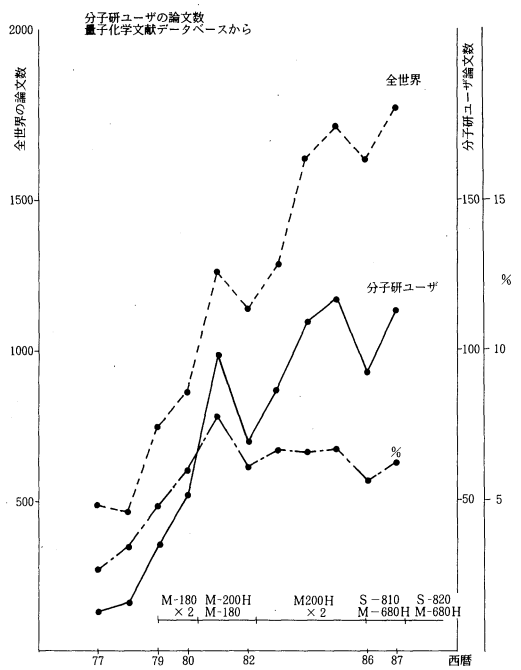


図1．1　ab initio MO法についての論文数の増加。実線は分子研ユーザとして登録されたことのある人の論文数。破線は全世界の論文数。一点鎖線は分子研ユーザの論文数の全世界の論文数に占める割合。量子化学文献データベース（ＱＣＬＤＢ）から抽出したデータなのでab initio MO関連に限られる。

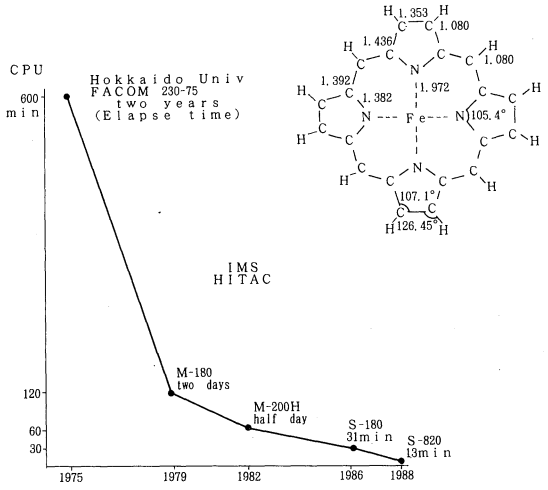


図1．2　ＣＰＵ時間と実行時間（Elapse time ）の短縮

基底関数（ＣＧＴＯ）184個の鉄ポルフィンのab initio SCF MO計算。但し、1975年の計算はコバルトポルフィン。プログラムは1975年：ＪＡＭＯＬ２，1979年～1986年：ＪＡＭＯＬ３，：1988年ＪＡＭＯＬ４（ＳＣＦ繰返し計算のみベクトル化)。1986年と1988年の場合は単一ジョブのテスト結果。

1.2　その他の数量的データ

図1.3にはＣＰＵ能力の増加，図1.4にはメモリの増加，最後の表1.4には利用状況がまとめられている。図1.4には平成元年6月の磁気ディスクの増設も記入されている。図1.3も図1.4も縦軸は対数であることを強調したい。当センターの能力増大は日本の計算機産業の急成長にささえられている。二つの図に見られるようにたえず能力の増強を計ってきた。今後は日米間の政治・経済問題のからみで種々の困難が発生してくるかもしれない。

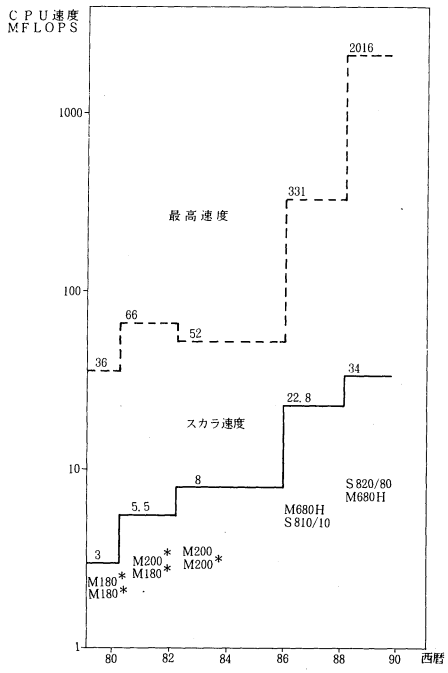


図1.3　分子研電子計算機センターにおけるＣＰＵ能力の拡張

実線はスカラ速度合計，破線は最高速度合計。＊印はＩＡＰつき。ＩＡＰの最高速度はスカラ速度の12倍とした。各計算機のスカラ速度はＭＦＬＯＰＳ単位で，M180＝1.5，M200＝4，S810/10＝6.8，M680H＝16，S820/80＝18とした。

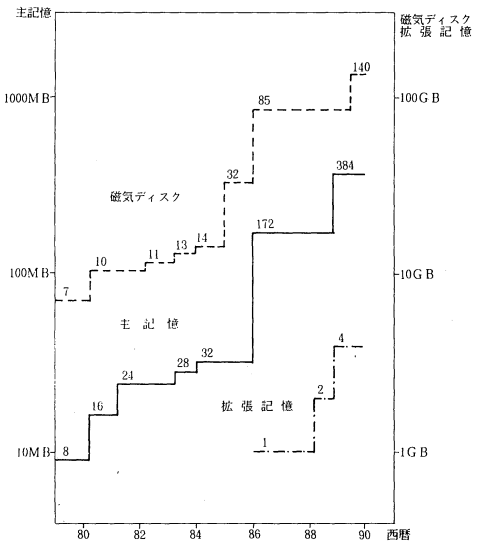


図1.4　分子研電子計算機センターにおける記憶容量の増加

1.3 センター職員と協力者

当センターは公務員の定員削減時代に設置されたため，当初よりスタッフの不足が深刻であった。図1.5に職員の存在期間のグラフをかかげたがセンターオープンの1979年1月までの職員数はわずか4名であった。これだけの人数で当時国内最大の学術センターをオープンしなければならなかった。当然4人だけでできるような事業ではなく，管理局職員，日立系会社の社員，各種業者の協力があって初めて実現した快挙であった。西本技官，牧野（現：長畑）秘書の献身的努力は賞賛に値する。牧野さんはパートタイマなので時間外勤務は御法度である。しかし私達の過労働状態をみかねてボランティア勤務をしてくれる。当時の赤松所長が電算センターはけしからんと言ってこまめに見回りに来る。所長相手に牧野さんの隠れぼが始まる。このような逸話はたくさんある。ここでは実名を挙げるのは避けるが，管理局の職員や日立系の社員の中にも通常の職分を越えて献身的に仕事をしてくださった方が何人もおられる。これらの人達の日曜出勤や夜間労働も頻繁であった。関東と岡崎の間を週に何回も往復する。このような努力でセンターはきれいにオープンした。

センター職員はじめ，協力者達の努力はその後もずっと継続してきた。図1.3と図1.4に見られるシステムのレベルアップの一回毎に似たような努力が払われている。センター創設当初の勢いで密度の高い労働状態を強いられたきらいがある。それにもかかわらず計算化学の充実のためにしなければならないことが手つかずのままたくさん残っている。井口先生が新所長になられた時にセンター職員の数倍増計画案を作成し，所内で提案した。このような計画案の実現のためにはユーザの強力な支援が必要であろう。

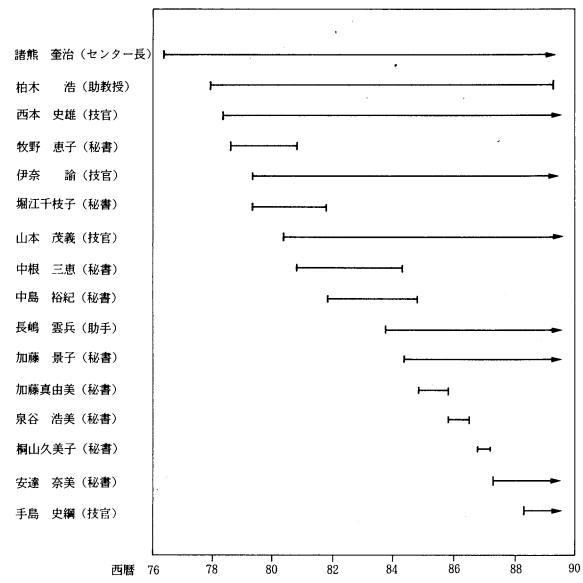


図1.5　センター職員の存在期間

現定員；センター長　1名
助　教　授　1名
技　　官　4名
秘書（パートタイマ）　2名

1.4 機種選定委員

機種選定はセンターシステムの能力を決定してしまう大変重要な手続きであり，選定に当たる委員会とセンター職員が行う。センター発足の際の選定は計算機委員会によって行われた。そのメンバーは表1.1の通りである。ベンチマークテストジョブの作成に当たった分子研理論系のスタッフやその結果の分析を行ってくれた電通大情報処理センター斉藤丹郎さんの好意も忘れてはなるまい。スーパーコンピュータの選定はセンター運営委員会のメンバーから選ばれた次期システム検討委員会で行われた。メンバーは表1.2に示す通りである。

機種選定というのは身も細るような大変重度の高い作業で，これに参加してくださった先生方にはほんとうにお礼を申し上げなければならない。例えば，スーパーコンピュータシステム選定の際の委員会のスケジュールは表1.3のようなもので，出席するだけでもかなりの労力である。委員会と委員会の間の期間がまた大変で，毎日のように押し寄せてくる各社からの攻勢に対応しなければならない。受け手はたかだか2～3名，寄せ手は20～30名のことがある。それが3ケ月も続いたのである。身も細るというのは単なる比喩ではない。

とにかく，機種選定は一回目も二回目も好結果に終った。選定に当たった先生方，裏方のセンターの職員，それに自分の身体に感謝の意を表したい。

1.5 終　り　に

終りに電通大を退官された土方先生と諸熊センター長について。分子研の当初の計画では，計算機システムは所内向けで中型規模という構想であったと聞く。これを，日本全体の計算化学・計算物理のために大型システムに格上げした立役者が両先生である。分子研の計算機を使っている方はこの御二人に足を向けて寝るようなことがあってはならない。土方先生は眼底出血という病状の中で数年にわたり岡崎に足を運ばれ，現在のセンターの基礎を築かれた。諸熊先生は自らのポジションをかけてセンターの大規模化をはかった。(どんな内容かは本人に聞いてください。)いずれも日本の将来を考えられてのことである。その後も運営委員として，あるいはセンター長としての活動は皆さんの御存知の通りである。この方々の下での期間はおよそ楽というにはほど遠いものであったが，私のこれまでの人生の中でも最も充実した時期の一つである。

表1.1　センター発足時に機種選定を行った計算機委員会（昭和51年12月～53年３月）のメンバー。役職は当時のもの。

○土	方 克 法	電通大教授，分子研客員教授
長	倉 三 郎	東大物性研教授
鈴	木 功	東京大学教授
石	田 晴 久	東大大型計算機センター助教授
津	田 健 三	名大プラズマ研計算機センター助手
諸	熊 奎 治	分子研教授，センター長
広	田 栄 治	分子研教授
塚	田 捷	分子研助教授
柏	木 浩	分子研電子計算機センター助教授
亘	弘	生理研教授

表1.2　スーパーコンピュータの機種選定を行った次期システム検討委員会（昭和58年８月～昭和62年７月）のメンバー。役職は当時のもの。

諸	熊 奎 治	分子研理論第一部門教授，センター長
柏	木 浩	分子研電子計算機センター助教授
大	野 公 男	北大理教授，分子研客員教授
正	畠 宏 祐	分子研基礎光化学部門助教授
岩	田 末 広	慶大理工助教授

表1.3　電子計算機センター運営委員会とその小委員会である次期システム検討委員会における機種選定の経過は次のようだった。

昭和58年８月17日	第５回電子計算機センター運営委員会にて，次期システム検討委員会を作ることを提案
９月16日	第77回教授会議にて，電子計算機センター運営委員会の下に次期システム検討委員会を作ることを承認。委員５名を指定
10月８日	検討委　諸熊委員を委員長に選ぶ。提案作成要領検討。
11月19日	検討委　提案作成要領案検討
12月17日	検討委　同上
昭和60年１月11日	検討委　提案作成要領決定
１月17日	提案作成要領をメーカー５社（日本クレイ，日本ＣＤＣ，富士通，日立，日電）に提示

2月8日　提案締切。3社（富士通，日立，日電）より提案

2月16日　検討委　各社による提案説明

センターより各社へ質問事項

2月25日　検討委　提案検討

2月26日　検討委　同上

3月4日　検討委　同上

3月11日　検討委　同上

3月18日　第8回電子計算機センター運営委員会にて中間報告

3月22日　検討委　提案検討

3月29日　検討委　同上

4月9日　検討委　同上

4月24日　（午前）検討委　答申決定

（午後）第9回電子計算機センター運営委員会にて機種決定

表1.4　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 運転方式	M－180 2台 3ケ月 有 人	M－180 2台 9月から無人	M－200 H M－180 200 H無人 180 有人	M－200 H M－180 疎結合 無人	M－200 H 2台 疎結合 無人	同57年度
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
稼動時間	1,087	6,071	6,553	6,721	6,305	6,170
利用CPU申請時間	(200 H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	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
計算機システム 運転方式	同57年度	(～11月) 同57年度 (1月～)M-680H S-810/10	M－680 H S－810/10 疎結合 無人	M－680 H (～1 月) S-810/10 (2 月～) S-820/80 疎結合	M－680 H S－820/80 疎結合
プロジェクト数	207	226	234	213	231
利用者数					
機構内a	110	130	141	143	137
機構外	446	464	496	520	515
合計	556	594	637	663	652
稼動時間	6,316	6,016	6,368	6,444	6,091
利用CPU申請時間	(200 H基準)			(M－680H基準) b	
申請	14,799	15,536	33,832/8,458 *	9,880	12,439
許可	10,768	12,080	28,184/7,046 *	7,978	10,418
総使用ＣＰＵ時間 c	8,508	12,770	20,092/5,023e*	6,624e	7,872
ジョブ処理件数 c	226,727	274,431	289,915	278,956	278,104
ライブラリプログラム新規登録数	118	160	39	4	7
データベース新規登録数	0	1	0	1	0
センター使用論文数 d	202	206	237	223	211

a：機構内利用者にはアイドル課題のための重複を含まない。
b：申請および使用の詳細については6.1項を参照。
c：ここでの値はＣＰＵ時間，件数ともにライブラリ開発，センター業務使用分などのすべてを含む。
d：センターを使用した計算に基づく論文としてセンターに提出されたもの。
e：Ｓ－810，Ｓ－820 についてはＳＰＵとＶＰＵのＣＰＵ時間の単純な和である。
＊：下段はM－680 H基準

2. スーパーコンピュータ・ワークショップの活動

柏木　浩

昭和57年2月の分子研研究会「スーパーコンピュータとその分子科学への応用」及び昭和58年1月の第1回ワークショップ公開講演会以来8年にわたり活動を続けてきました。ワークショップレポートのNo.1に「スーパーコンピュータ・ワークショップは鳳雛の塾」という小文を載せましたが，はたして鳳雛の塾になりましたかどうか。

私が分子研センターを去る時に，たまたま，このセンターの創設の立役者であった土方先生も電通大を退官されることになったので，特別に記念講演をお願いしました。また近未来のスーパーコンピュータを開発中の後藤英一先生にも，新しいコンピュータの作動原理について話していただきました。

二日目の午後には，今話題のニューラルネットワークについて，最先端の研究開発を行っている企業の方々に講演をしていただきました。異なるタイプのコンピュータの世界をかいま見た思いがします。

第9回講演会も盛会の中に終わりました。この会の講演の内容はレポートNo.7にまとめて，このセンターレポートと前後して発刊する予定です。ワークショップに対する長期間の御支援，どうもありがとうございました。

第9回公開講演会

（平成元年2月23日午後）

☆　はじめに

分子研センター　諸熊　奎治

☆　我国のスーパーコンピュータ誕生の経緯

電通大　土方　克法

☆　ジョセフソン・スーパーコンピュータ

東大大型計算機センター　後藤　英一

☆　液体の分子動力学プログラムのベクトル化

京大理　片岡　洋右

☆　理論計算プログラムＫＯＴＯと直接アクセス型入力データ

京大理　小原　繁

☆　これまでとこれから —— 計算化学と分子研センターの10年 ——

分子研センター　柏木　浩

（平成元年２月24日午前）

☆　三菱化成における分子設計の実際

三菱化成総研　　中村振一郎

☆　酸化物の電子状態計算

東大物性研　　朴　　琦宅

☆　スーパーコンピュータに適した固有値ルーチン

愛知技術短大　　別府　良孝

（平成元年２月24日午後）

☆　並列ニューラルネットワーク・シミュレータ

日本電気Ｃ＆Ｃシステム研究所　　梶原　信樹

☆　ニューロコンピュータの原理とロボット制御への応用

富士通研究所　　木本　　隆

☆ニューロ処理記述言語

日立コンピュータ・エンジニアリング　　青山智夫，近藤直紘，
阿南洋一郎，水上真澄，羽渕信幸

☆　ニューロコンピュータの組み合わせ最適化問題への応用

日立システム開発研究所　　松葉　育雄

☆　終わりに

3. 計算機システムの運用と使い方

3.1 システムの特徴

当センターのシステムは図3.1.1に示すように汎用計算機M－680Hとスーパーコンピュータ S－820/80との疎結合マルチプロセサ（ＬＣＭＰ）構成となっている。

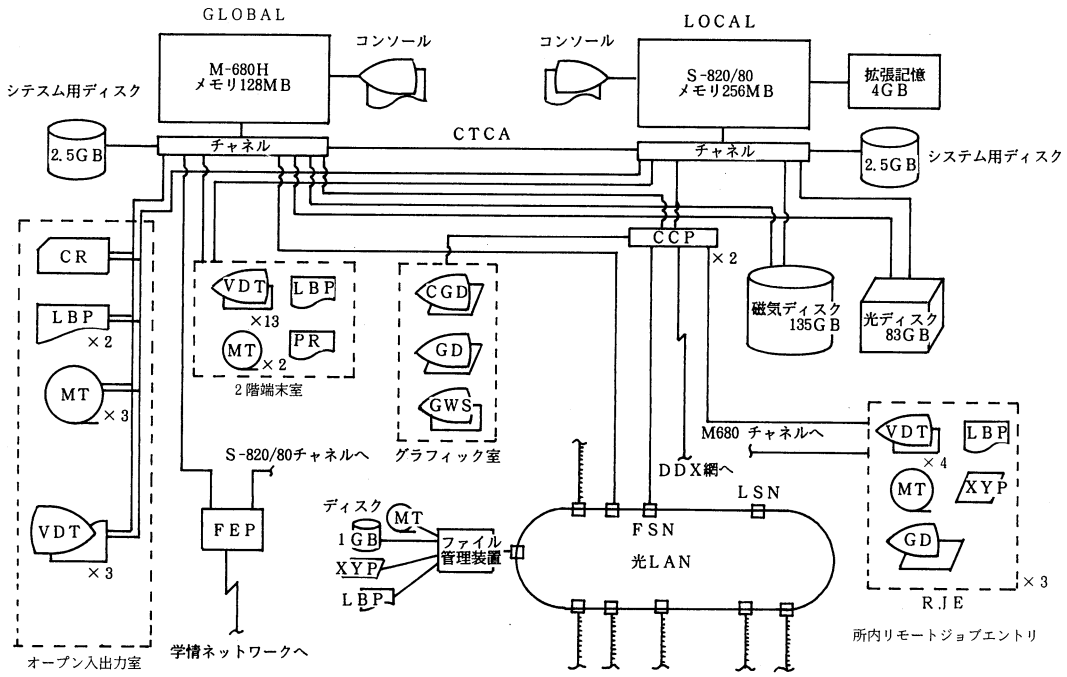


図3.1.1　システム構成概念図

・M－680Hでは主にＴＳＳ処理，ジョブ管理，バッチ処理を行い，Ｓ－820/80ではベクトル演算向きのバッチ処理を行う。しかしＳ－820/80でもＴＳＳ処理のサービスは行っている。

・自動ジョブスケジュール機能（日立製作所と共同開発）により各種資源の柔軟かつ最適な割当が行える。また各種資源を最大限に必要とする大規模ジョブも他のジョブと混在させてシステム全体を有効に使うことができる。

・Ｓ－820/80では拡張記憶４ＧＢを有し，通常の磁気ディスクと同様な使い方で２ＧＢ／秒の高速入出力を行うことができる。

・総計140ＧＢの磁気ディスク容量を擁し、ＣＰＵの高速化とあわせて大規模科学計算を可能としている。その内容は以下の通りである。

一般ディスク			パラレルIOディスク		システムディスク
長期ファイル	短期ファイル	ワークファイル	短期ファイル	ワーク／短期共用	
11GB	28GB	19GB	30GB	30GB	22GB

・大容量の光ディスク装置を遠隔磁気テープ倉庫の代替機能として利用でき，所外の遠隔地ユーザの便に供している。

3.2 ジョブクラスの構成

〈S－820/80〉

クラス	CPUタイム（分）		基本リージョン（MB）		拡張リージョン（MB）		ES(拡張記憶)（MB）	
	MAX	STD	MAX	STD	MAX	STD	MAX	STD
A	1	1	4	0.5	128	4	1920	0
B	5	5	4	0.5	128	4	1920	0
C	30	30	4	0.5	128	4	1920	0
D	120	30	4	0.5	128	4	1920	0
G	30	30	4	2.0	128	4	1920	0
S	600	30	7	0.5	224	4	3328	0
TSS	3	3	4	4	8	8	192	0

〈M－680H〉

クラス	CPUタイム（分）		基本リージョン（MB）		拡張リージョン（MB）		ES(拡張記憶)（MB）	
	MAX	STD	MAX	STD	MAX	STD	MAX	STD
A	1	1	7	2	32	4	－	－
B	5	5	7	2	32	4	－	－
C	30	30	7	2	32	4	－	－
D	120	30	7	2	32	4	－	－
S	600	30	7	0.5	96	4	－	－
TSS	3	3	4	4	4	4	－	－

3.3 利用点数

63年度6月よりS－820/80の利用課金点数を変更した。

これは63年度4月に設定を行ったS－820の利用点数の係数0.20をその後のM－680H，S－820両システムの利用バランスの調査に基づいて訂正を行ったものである。この結果S－820の利用点数は0.175となり従来より割安となった。利用点数の算出式と新しい係数は以下の通り。

P＝CPUm＊a＋（CPUs －VPUs ）＊b＋VPUs ＊c＋LP＊d＋DISK＊e

CPUm：全CPU時間（M－680H）

CPUs ：全CPU時間（S－820）

VPUs ：ベクルト演算器の全CPU時間（S－820）

ＬＰ　　：プリンタ用紙出力枚数

ＤＩＳＫ：ＤＩＳＫ使用総数（ＭＢ＊ｈｏｕｒ）

係数の値は以下の通り。

ａ：　0.10 ／sec

ｂ：0.175／sec（ 改訂前：0.20）

ｃ：0.175／sec（ 改訂前：0.20）

ｄ：0.045／ページ（１ページがＭ－680Ｈの0.45秒分）

ｅ：0.00067／ＭＢ＊ｈｏｕｒ

3.4　通信・ネットワークの構成

当センターの関連するネットワークの構成概念図を図3.4.1に示す。

3.4.1　所外通信回線・ネットワークサービス

(1)　学術情報網経由大学間ネットワーク

名古屋大学に設置の学術情報網ノードに9600BPS専用回線で接続して，大学間ネットワークに加入している。現在のサービス形態は次の通りである。

ＴＳＳ　サーバ　　論理10多重

ＴＳＳ　ユーザ　　論理10多重

ホスト名称　　ＩＭＳ

(2)　電話回線，ＤＤＸパケット網回線

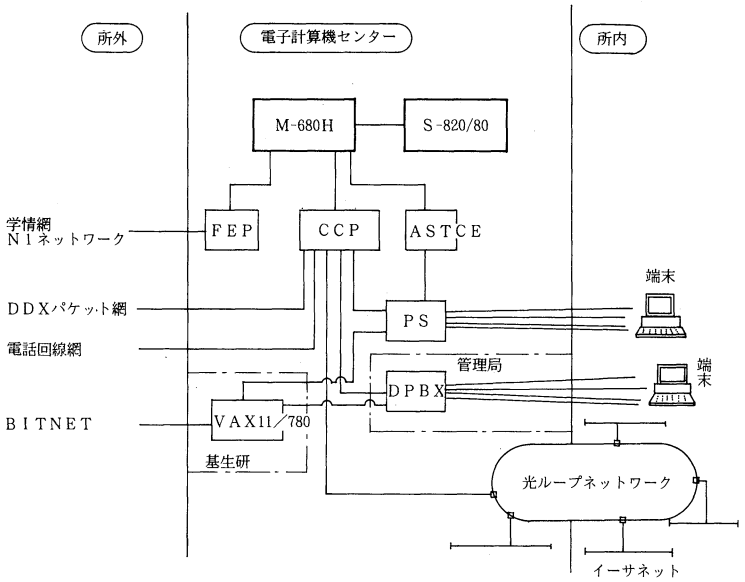
	通　信　速　度	回　線　数	手順	局　線　番　号
電　話　回　線	1200BPS （Ｖ．22）	2回線	TTY	0564-53-6114(代) 0564-53-6117
	1200BPS （ＶＡＤＩＣ）	3回線	TTY	0564-53-6113(代) 0564-53-6114 0564-53-6115
	300BPS （Ｖ．21）	2回線	TTY	0564-53-6111(代) 0564-53-6112
ＤＤＸ回線	9600BPS	1回線* （論理15多重）	TTY	163-060-5722107

＊物理的には1回線しかないがメッセージをパケットに分解して多重に伝送できるため，論理的に多重化できる。現在は15端末まで同時に接続可能としている。

(3)　ＢＩＴＮＥＴ通信サービス

海外ネットワークＢＩＴＮＥＴに加入し，電子メイルサービスを行っている。

ノード計算機としては基生研所有のＶＡＸ11/780を使用し，名古屋商科大学との間を9600BPSの専用線で接続している。利用対象者は機構内の教官，職員に限定している。



ＣＣＰ：通信制御装置

ＡＳＴＣＥ：アスキーターミナルコントローラ

ＦＥＰ：フロントエンドプロセッサ

ＰＳ：ポートセレクタ

ＤＰＢＸ：ディジタル交換機

図3.4.1　ネットワーク構成概念図

3.4.2　構内通信回線，ローカルエリアネットワーク

(1)　ＤＰＢＸ（ディジタル私設交換機）による構内ネットワーク

ＤＰＢＸによるディジタル通信網が現在90ライン分，機構内に割当設置されている。その内訳は次の通りである。

分子研　　70

基生研　　5

生理研　　5

予　備　　10

これらの回線によって利用できるホスト計算機と通信速度は現在以下の通りである。

	通信速度	ポート数	手　順	内線番号（代）
Ｍ－680Ｈ Ｓ－820/80	9600BPS	4ポート	TTY	6210
	1200BPS	3ポート	TTY	6200
基生研 ＶＡＸ11/780	9600BPS	2ポート	TTY	6220

今後は(2)項のポートセレクタに替って，この形態の接続が主流となると予測される。

(2) ポートセレクタによる通信

ポートセレクタ経由で接続できる計算機と通信速度は以下の通りである。

	通信速度	画面モード	ポート数	ポートセレクタクラス
M－680H S－820/80	9600BPS	ラインモード（CCP）	8ポート	20
		スクリーンモード（ASTCE）	7ポート	30
	1200BPS	ラインモード（CCP）	8ポート	10, 15
基生研 VAX11/780	1200BPS	ラインモード	2ポート	50

この形態で使用されている端末は現在まだ約70端末ある。

(3) ローカルエリアネットワーク（LAN）

LANは現在二系統ある。一つはX．25のプロトコルに基いて構築された光ループネットワークとCSMA／CD方式でLLCプロトコルに準拠したイーサネットをゲートウェイ（GW）で接続した形の中央（M－680H ）集中形のもので，TSS端末機能，ファイル転進（IFIT)、フルスクリーンエディタ（ASPEN）などが使用できる。但し接続できる端末はNEC PC9801シリーズに限られている。またこの形態では24時間稼動のファイル管理装置（M－220H）の利用も可能である。

もう一つはKNET／K200を介してホスト計算機（M－680H)と接続されたイーサネットで、この上ではTCP／IPのプロトコルに則って通信が可能である。ホスト計算機，あるいはワークステーション（WS）間で，端末機能（telnet)，ファイル転送（ftp)が使用できる。ただし，今のところ電算センター構内のイーサネットケーブルに接続された機器間に限定される。将来，光ループネットワークのノード（FSN）がFDDI対応のものに置き替わると，分子研全棟のイーサネットケーブル下の計算機，WS同志がTCP／IPプロトコルで通信できるようになる見通しである。

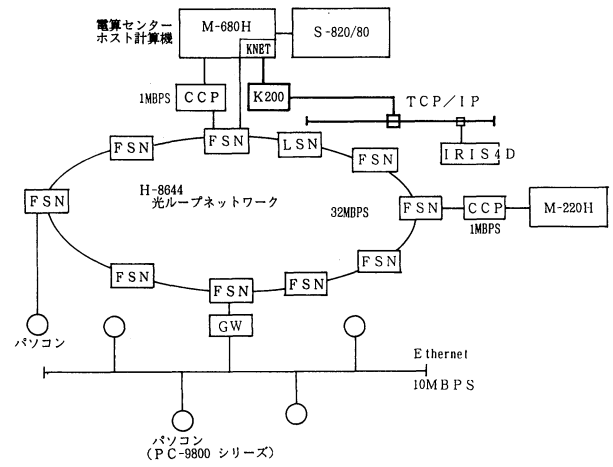


図3.4.2 LANの構成

3.5 ＦＯＲＴＲＡＮ（バージョン22－00）のセンター標準化

分子研電子計算機センターの標準コンパイラを1989年４月３日にバージョン02－04からバージョン22－00に切り換えた。22-00は，分子研計算機センターでは既に1988年10月よりサブコンパイラとして公開している。信頼性は1988年10月時点におけるものよりかなり高くなっている。

以下に22-00の特徴及び使用法ついて説明する。

１）　22-00の特徴

22-00 の主な特徴はＦＯＲＴＲＡＮ開発支援プログラムＦＯＲＴ／ＡＳＳＩＳＴとの密な連携及びＳ－820 の新しいハードの機能を意識したオブジェクトの出力を可能にした点にある。従来より指摘されていたコンパイル速度，コンパイル時に必要なメモリサイズに関しても以前の02－04とほぼ同等の性能を持っている。

特にオブジェクトの最適化機能（ベクトル化機能も含む）及びステートメント数等の量的制限の撤廃，ワーク領域の制限（特にベクトル化時）の撤廃等に関しては，02－04に比べ格段の差があり，Ｓ－820上で走らされることを意図したプログラムのコイパイルに特に向いている。

当センターに登録されているライブラリのうち，使用頻度の高い約20本のプログラム（約150jobs)を用いた調査の結果を簡単にまとめると以下の通り。

コンパイルＣＰＵ時間比（22-00/02-04）

	スカラ	ＨＡＰ
ＯＰＴ(3)	1.80～2.51倍	2.21 ～4.15倍
ＳＯＰＴ	2.26～4.61倍	2.39 ～4.34倍

実行ＣＰＵ時間比（22-00/02-04）

	スカラ	ＨＡＰ
ＯＰＴ(3)	0.49～0.97倍	0.37 ～0.96倍
ＳＯＰＴ	0.40～0.93倍	0.37 ～0.95倍

コイパイル作業領域

（１サブルーチンの行数あたり）

ＮＯＨＡＰ属性の時

ソース行数	400	1000	3000	5000
作業領域	0.4 ＭＢ	0.9 ＭＢ	1.3 ＭＢ	1.5 ＭＢ

ＨＡＰ属性の時

ソース行数	400	1000	3000	5000
作業領域	0.5ＭＢ	1.9 ＭＢ	3.2 ＭＢ	4.8 ＭＢ

この調査によればプログラムの実行速度は，02－04でコンパイルしたものに比べ1.0から2.5倍ほど速くなっている。

02－04に比べ，ベクトル化の範囲と性能が向上したので，Ｓ－820/80を使用するプログラムは性能の上がる可能性が高くなっている。ただし，この傾向はプログラムやデータによって変化し，極端にベクトル長が短いと遅くなることもあるので，02－04に比べて＊ＶＯＰＴＩＯＮ文によるきめ細かなベクトル化の指示がより有効になる場合が多くある。

2） 使用法

使用方法（カタプロ名称）は以前の標準ＦＯＲＴＲＡＮ（02－04）と同じである。標準化以前より22－00を使用していたユーザは，バッチジョブの場合，ＦＯＲＴ７ＣＬＧ，ＦＯＲＴ７ＣＬ，ＦＯＲＴ７ＣＧのようにＦＯＲＴの後に７のつくカタプロを使うようにＪＣＬを変更する必要がある。カタプロは’ＳＹＳ１．ＩＭＳ．ＰＲＯＣＬＩＢ’に入っている。また展開形を使用している場合は，’ＳＹＳ１．ＦＯＲＴＥＬＩＢ’を定義しているＪＯＢＬＩＢやＳＴＥＰＬＩＢを削除し，リンケージのＳＹＳＬＩＢ等で指定している場合は，’ＳＹＳ１．ＦＯＲＴ７ＬＩＢ’に修正しなければならない。

ＴＳＳコマンドではＬＩＢコマンドやリンケージのＬＩＢオペランドで’ＳＹＳ１．ＦＯＲＴＥＬＩＢ’を指定していた文を指定しないように修正することが必要である。

関連ライブラリ名称は以下のようになっている。ＧＰＳＬ，ＢＧＳＰを除いては，すべて以前の標準ＦＯＲＴＲＡＮ（02－04）の時と同じ名称である。

ＳＹＳ１．ＭＡＴＲＩＸ．ＨＡＰ
ＳＹＳ１．ＭＡＴＲＩＸ．ＮＯＨＡＰ
ＳＹＳ１．ＭＳＬ２．ＮＯＨＡＰ
ＳＹＳ１．ＭＳＬ２．ＨＡＰ
ＳＹＳ１．ＧＰＳＬ
ＳＹＳ１．ＢＧＳＰ

3） 注意事項

02－04は廃棄されるので新たなオブシェクトの作成や実行はできない。また02－04で作成したオブジェクトモジュールとの混在はできないので，02－04から移行する際に全てのプログラムを再コンパイルする必要がある。21－00で作成したオブジェクトモジュールとの混在は可能である。22－00コンパイラの詳細については，オンラインマニュアル（ＯＭＭ１コマンド又はＡＳＰＥＮのＴＵＴＯＲコマンド）や利用の手引に示し，ユーザが比較的簡単に知ることができるようになっている。

コンパイルオプションは特に従来の22－00からの変更はない。ＤＣＯＭでＤＣＯＭ（±：．．．）という指定方法が日立発行のマニュアルでは明示的に示されていないため，

あたかも許されていないかのように誤解されるが，この指定は許される。さらにＭＡＸ，ＮＯＭＡＸのオペランドが追加されている。ＣＯＭＭＯＮ領域をＪＯＢの実行中に確保する際，そのＣＯＭＭＯＮ領域の最大を確保するかそうでないかを指示するオペランドであり，従来は最初にＣＯＭＭＯＮ領域が定義される場所にその最大長を定義しておかなければ，実行途中にＥＲＲＯＲでＪＯＢが止まっていたが，22－00ではＤＣＯＭ（ＭＡＸ）を指定していれば，それは起こらない。

ＤＣＯＭを指定した時は，必ずリンケージエディタのパラメータ’ＬＤ＝ＡＮＹ，ＥＸ＝ＥＡ’を指定しなければならない。

コンパイルオプションにＳＯＰＴの指定をするとＮＯＤＣＯＭのようなオプションが仮定されることがあり，他に指定したオプションが無視されることがあるので，オプションの並びの一番最初に指定するようにする。(オプションは，後に指定されものが優先される。)さらにＯＰＬＩＳＴを指定してオプションが意図したように指定されているか確認するようにする。

4）ベクタイザ

22－00コンパイラの公開にともない，ベクタイザ22－00のベクタイザも1988年10月より公開している。従来より分子研センターで開発していたＶＲＥＰＯは，1989年４月３日以降使用できなくなっている。

使用法は以下のカタプロを使用するか，ＡＳＰＥＮのＦＯＲＴ／ＡＳＳＩＳＴを使う。

ＶＥＣＬＯＯＰ …… 以前のＶＥＣＤＯＳＯに対応している。

ＶＥＣＭＯＤＵ …… 以前のＶＥＣＴＭＡＰに対応している。

5）ＦＯＲＴ／ＡＳＳＩＳＴ（ＦＯＲＴＲＡＮ開発支援プログラム）

ＡＳＰＥＮからＦＯＲＴＲＡＮ開発支援プログラムＦＯＲＴ／ＡＳＳＩＳＴが利用できる。会話的に作業を進めることができるようにＡＳＰＥＮから起動できるのが特徴である。無手順端末でも同じ様に番号入力ができる。以前と比較してＨＥＬＰ機能が充実しているが，センターの運用上ＴＳＳ空間を大きくできないため，ＧＡＵＳＳＩＡＮ82のような大きなプログラムをＴＳＳだけでは取り扱うことはできない。バッチジョブとの併用が必要である。

ＡＳＰＥＮでは@ＡＳＰＥＮ画面で10番（ 拡張機能ＡＳＰＥＮ２）を選択すれば，ＡＳＳＩＳＴにはいることができる。

3.6 ＨＡＰ　ＦＯＲＴＲＡＮ77のオンラインマニュアル

ＨＡＰ　ＦＯＲＴＲＡＮ77の言語および使用の手引のマニュアルがＴＳＳ端末（日本語表示可能なもの）から参照できる。参照方法は２通りあり，日立製品版（ＡＳＰＥＮエディタ中で使用し，端末は所内設置の2020端末に限定される）と分子研センター版（無手順端末からでも参照可能）の

どちらでもマニュアルテキストは同一である。

（日立製品版の使用方法）

ＡＳＰＥＮエディタでＴＵＴＯＲコマンドを入力する。

ＴＵＴＯＲ　ＦＬＡＮＧ　　言語マニュアルを参照する。

ＴＵＴＯＲ　ＦＧＵＩＤＥ　使用の手引マニュアルを参照する。

ＴＵＴＯＲ　ＥＮＤ　　マニュアル参照モードから抜ける。

（分子研センター版の使用方法）

ＲＥＡＤＹ状態でＯＭＭ１コマンドを入力する。

マニュアル選択メニューで言語か使用の手引かを選択する。

3.7　Ｓ－820 でのＴＳＳサービス

Ｓ－820 に直接ログオンができるようになった。

次のようにログオン入力する。

ＬＯＧＯＮ　Ｓ820　ＡＢ１ＣＤ２

2020端末の場合，ＥＮＴＥＲ　ＬＯＧＯＮが表示さている状態のときのみＳ－820 にＬＯＧＯＮできる。ログオンしたのちＭ－680ＨかＳ－820のどちらにログオンしているか分からなくなったらＳＹＳＴＥＭコマンドを入力すると答えてくれる。

ＥＳはセッションにあたり192ＭＢまで使用できる。ただし，ＴＳＳ全体では384ＭＢであるので他のＴＳＳユーザが使用している場合には192ＭＢすべてを使用できないこともある。

ＥＳのアロケートは次のようにＡＬＬＯＣコマンドを入力する。

ＡＬＬＯＣ　ＤＤ（ＦＴ02Ｆ001）　ＴＥＭＰ（ＥＳＦＩＬＥ）＋

ＵＮＩＴ（ＥＳ）　ＳＰＡＣＥ（10）　ＭＢ

又，プログラムの実行が終了した点で速やかにＦＲＥＥすること。

ＦＲＥＥ　ＤＤ（ＦＴ02Ｆ001）

なお，一時的な制限事項としてＥＳについては増分指定をするとＡＢＥＮＤすることがあるので，当面初期値で必要量を確保するようにすること。

ＨＡＰ（拡張）リージョンはセッションあたり８ＭＢまで使用できる。

3.8　ＡＳＰＥＮ　Ｅ２（02－00）のバージョンアップ

ＡＳＰＥＮがバージョンアップした。主な機能拡張について次に説明する。

(1) 範囲行アドレスを指定する場合，開始および終了を省略できる。

(2) ＝コマンドにより前に投入したコマンドを再表示して使用できる。

(3) ＭＥＭＯコマンドであらかじめ記憶させてある情報を表示できる。

記憶させる情報はコマンド記号の￥ＡＳＰＥＮＭＥＭＥＭＯＬＩＮ１と￥ＡＳＰＥＮＭＥＭＥＭＯＬＩＮ２にＳＥＴＣＳコマンドを用いて設定する。

ＳＥＴＣＳ　￥ＡＳＰＥＮＭＥＭＥＭＯＬＩＮ１　　ＶＡＬ（メモ１）

ＳＥＴＣＳ　￥ＡＳＰＥＮＭＥＭＥＭＯＬＩＮ２　　ＶＡＬ（メモ２）

ＡＳＰＥＮを使用する場合，次のことに注意のこと。

ＡＳＰＥＮのＴＳＳコマンドの実行機能でコマンドプロシジャを実行する場合ＡＴＴＮ文を使用することができない。またＴＭＰ４の機能の一部制約を受ける（Ｘコマンドおよびオペランドの記憶機能が使用できない)。

ＡＳＰＥＮのバージョンアップに伴いＴＳＤＵＴ関係のコマンドの仕様が一部変更になった。

ＴＳＤＵＴはＣＯＰＹ，ＬＩＳＴ，ＣＯＭＰＡＲＥ，ＬＩＳＴＳＰ，ＬＩＳＴＰＤＳ，ＤＬＮコマンドの総称である。

ＬＩＳＴコマンドでの行範囲の指定の区切りが「，」から「：」に変更された。

例　ＬＩＳＴ　ｄｓｎ　１，５　　従来

　　ＬＩＳＴ　ｄｓｎ　１：５　　今回変更

ＬＩＳＴＳＰ，ＬＩＳＴＰＤＳの表示（出力）形式も少し変更されている。これらのコマンドの出力をユーザのプログラムで使っている場合は注意する必要がある。

3.9　ＭＳＧＨＥＬＰの操作性改善

ＭＳＧＨＥＬＰでメッセージＩＤにワイルドカード（総称名）が指定できるようになった。

例１　　ＭＨ　ＪＢＢ０４％　　（ＪＢＢ０４１１などを参照する）

例２　　ＭＨ　ＡＢＮＤＳ０Ｃ％　　（０Ｃ１などを参照する）

あるメッセージＩＤを参照した後引き続いて別のメッセージＩＤが参照できる。ＳＣＲＯＬＬ値を指定するところに「・」(ピリオド）とメッセージＩＤを入力することによってできる。

例　　ＳＣＲＯＬＬ：．ＪＮＬ２４１Ｉ　　（ラインモード端末）

　　ＳＣＲＯＬＬ〔．ＪＮＬ２４１Ｉ〕　（フルスクリーン端末）

3.10　ＦＯＲＴＲＡＮメッセージのＭＳＧＨＥＬＰサポート

ＦＯＲＴＲＡＮ77(21－00）のエラーメッセージの情報についてＭＳＧＨＥＬＰでサポートされた。日本語版のみのサポートである。日本語が仕様できる端末で使用のこと。

例　　ＭＨ　ＪＮＬ240Ｉ　Ｊ

3.11　光ディスクの利用法

ユーザは共用光ディスクあるいは専用光ディスクのどちらか一方を使用できるようになってい

る。光ディスクは書き換えができないけれども，間違って消去してしまうことはない。磁気ディスクのＳＡＶＥデータセットのなかで重要なもの，たまに必要になるものなどは光ディスクに格納しておくことで事故の影響を回避したりＳＡＶＥのスペースをもっと有効に使うことができる。

光ディスクを使用するためにＯＤＭが用意されている。今回，ＯＤＭを無手順の端末からでも使いやすくするため，機能の選択をするメニュー画面を省略できるように変更した。ＯＤＭコマンドのオペランドに機能番号を指定するとメニュー画面省略モードになる。機能番号を指定した場合はほかのパラメータも一緒に指定できる。

使用例１（ＤＩＳＫ　　ＴＯ　　ＯＤ）

　ＯＤＭ　　１

使用例２（ＯＤ　　ＴＯ　　ＤＩＳＫ）

　ＯＤＭ　　２

メニュー画面省略で指定できる機能番号は現在，１と２のみである。

機能番号に続いてパラメータを指定できるが，指定しない場合は順に問合わせてくる。標準値でよいパラメータの問合せには送信キーのみで構わない。

ＯＤＭの処理の対象とするデータセット群の指定は，あらかじめ名前のリストをデータセットに作成しておいて，それを指定する方が便利である。指定はＡＬＬやＳＡＶＥのかわりに＊@ＬＩＳＴとし@ＬＩＳＴのデータセット中には次のような完全データセット名を書く（１カラム目はスペースにすること）。

ＡＢ１ＣＤ２．@Ａ．ＦＯＲＴ

ＡＢ１ＣＤ２．Ｂ．ＤＡＴＡ

3.12　ＯＤＭ（光ディスクマネジャ）の機能アップ

ラインモード端末での操作性を改善した。パラメータを指定するのにデフォルト値のままでよい場合でも全部パラメータを入力しなければならなかったのを送信（リターン）キーだけでもよいようにしたり，パソコンのターミナルモードを使用している場合にカーソルを操作してパラメータの一部を変更して送信することができるようになっている。

3.13　ＬＩＳＴＣＦコマンドの公開

データセット名の一覧を端末に表示させるＬＩＳＴＣ１コマンドの高速版としてＬＩＳＴＣＦを公開した。

3.14　ＬＩＳＴＤＴコマンドの公開

データセット名の一覧を木構造で表示するＬＩＳＴＤＴコマンドを公開した。データセット名に

ワイルドカード（総名称）が指定できる。第2パラメータにＬＩＳＴを指定すると一覧表をカット紙型レーザプリンタに出力できる。

例　ＬＩＳＴＤＴ　　%，ＬＩＳＴ

表示例

```
_ AB1CD2 ___A___ FORT _
                |     |          |_BACKUP
                |     |_DATA
                |     |_CNTL
                |_J___OUTLIST
```

3.15　Ｓ－820 で実行するジョブの基本リージョンの指定方法

Ｓ－820でジョブを実行させる場合に，／／＊ＭＡＩＮ文で指定する基本リージョンは，実際に使用するものと同じくらいの大きさを指定するようにすること。必要以上に指定すると，同時に実行できるジョブの数が少なくなり，全体の処理効率が落ちたり，Ａジョブの処理が待たされてしまうことが多くなる。実際に使用したリージョンの大きさは，シスアウトのシステムメッセージかＪＯＢＬＴコマンドで知ることができる。

指定例　／／＊ＭＡＩＮ　ＳＹＳＴＥＭ＝Ｓ820

／／＊ＭＡＩＮ　ＲＥＧＩＯＮ＝（，，600 Ｋ，４Ｍ）

3.16　ＶＡＸで作成した磁気テープの読み込み方法

ＶＡＸのＣＯＰＹ形式の磁気テープ（ＡＳＣＩＩ形式）はＯＰＥＮＭＴのメニューのＬＡＢＥＬ欄でＪＬと指定することにより読み込みが可能となっている。

3.17　パラレルＩ／Ｏジョブの指定

ＪＣＬの／／＊ＭＡＩＮ文でＰＲＬ＝ＹＥＳを指定するとパラレルＩ／Ｏを使用するジョブとして実行するが，高速なＩ／Ｏ速度を確保するために，同時に実行できるジョブ数はプロセッサあたり５程度に押さえている。最近，パラレルＩ／Ｏを使用しないのにＰＲＬ＝ＹＥＳの指定をしているジョブが見受けられ，パラレルＩ／Ｏを本当に使用するジョブがそのため実行待ちになってしまうことがある。

パラレルＩ／Ｏを使用する場合にのみ

／／＊ＭＡＩＮ　　ＰＲＬ＝ＹＥＳ

を指定すること。

3.18　ＴＳＳのＴＩＭＥ0500ログオンプロシジャの廃止

ＴＳＳセッションのＣＰＵ時間上限を１分から３分に変更したのに伴い，いままで３分までの使用を許可されたプロジェクトに限り指定できたＴＩＭＥ0500ログオンプロシジャ名は指定しても無効あるいはエラーになる。ＰＲＯＣパラメータは指定しないでログオンすること。

3.19　センター１，２階の閉館時刻

センター１，２階の閉館時刻は次の通りである。

	１階	２階
平　日	17:00	22:00
土曜日	12:00	17:00

4. 研究開発レポート

4.1 分子軌道計算結果の動的ｍｏｄｅｌｉｎｇシステムＫＯＲＩＮ／ＩＲＩＳ

分子科学研究所電子計算機センター　伊奈　諭，柏木　浩

4.1.1 は じ め に

分子の構造，化学反応を純理論的に電子の振舞いとしてシミュレートする非経験的分子軌道法は分子解析の強力なツールであるが膨大なコンピュータ資源を必要とするため現状ではまだ超大型の計算機を必要とする。またこの計算によって得られる分子軌道や電子分布をより迅速に解析，理解するためには，結果を図形，画像の形で得，動的にさまざまな角度から観察したり，切断したり，合成比較などが自在にできることが有効である。ここでは超大型計算機の強力な計算能力と高性能なグラフィックワークステーション（ＧＷＳ）の動的画像作成機能を結合した分子軌道計算のためのグラフィックシステムＫＯＲＩＮ／ＩＲＩＳについて報告する。

前号（№９）では同じく分子軌道計算結果のmodelingシステムＫＯＲＩＮについて報告したが，そのときはモデリングの計算をすべて大型計算機側で行ない，できあがった最終の画像データをグラフィックディスプレイ上に静止画像として表示するものであった（このシステムを改めてＫＯＲＩＮ／Ｓと呼ぶ)。

今回作成報告するものでは分子軌道計算と電子密度などの格子点上の値の計算は大型計算機上で行うが，モデリング処理，画像生成をすべてグラフィックワークステーション（ＧＷＳ）側で行うような分散処理システムを採用した。これにより分子軌道計算結果が３次元の動画像として観察ができると同時に，操作性が飛躍的に向上し，画像生成のターンアラウンドタイムが大幅に向上した。また分散処理の特徴により大型の計算機の稼働状況にほとんど拘束されずに作業ができるようになった。このＧＷＳ上のモデリングシステムをＫＯＲＩＮ／ＩＲＩＳと呼ぶことにする。ＫＯＲＩＮ／ＳとＫＯＲＩＮ／ＩＲＩＳは独立に使用できるシステムであるが，無関係ではなく，それぞれのシステムで作成された奥行き付きピクセル画像データはどちらのシステムにもっていっても組合せ，合成ができるように考慮されている。

4.1.2 シ ス テ ム 構 成

システム構成は図4.1.1に示すようになっている。ＩＲＩＳ４Ｄ／70ＧＴはＧＷＳであり，ＲＩＳＣアーキテクチャに基づくＵＮＩＸマシンである。主記憶量16ＭＢ，磁気ディスク量380ＭＢを有し，約10ＭＩＰＳの計算速度をもっている。そのほかには強力なグラフィックエンジンをもってお

り，移動回転・拡大縮小・隠面消去・ライティング・スムージングなどの機能がある。1280×1024の分解能で1677万色同時表示フレームバッファ，Zバッファを各2面もつ。大型計算機との間はイーサネット（ＴＣＰ／ＩＰ）で接続されており，お互いにtelnet，ftp が使える。大型計算機側はＶＯＳ３下でＫＮＥＴ／K200 システムを使ってＴＣＰ／ＩＰプロトコルを実現している。ＫＮＥＴ／K200 を使った実効転送速度は大型計算機の負荷によりゆらぎが大きいが，大体60～120ＫＢ／秒くらいであった。

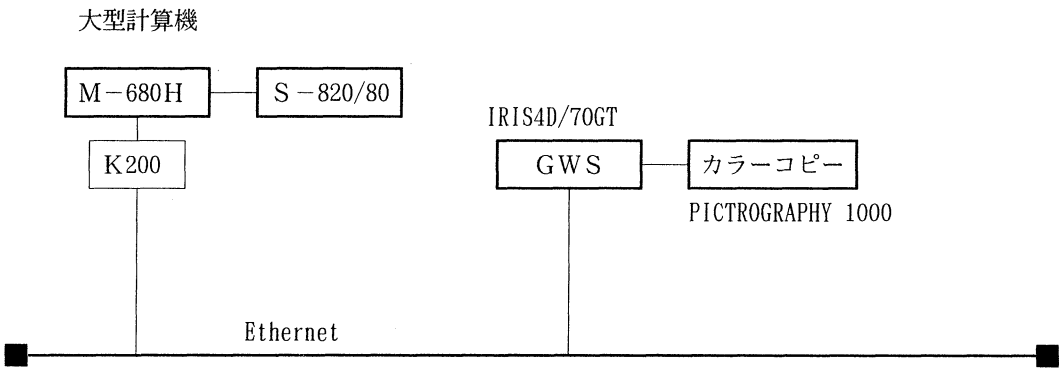


図4.1.1　システム構成図

4.1.3　プログラム概要と機能

分子軌道計算はＪＡＭＯＬ，ＪＡＳＯＮなどを使って大型計算機側で行なう。得られた分子軌道関数（MO）からＫＯＲＩＮ／Ｓの入力計算部を使用してMOまたは電子密度の３次元格子状データを求める。この後イーサネット経由で，この３次元格子や原子座標データをＫＯＲＩＮ／ＩＲＩＳ側のファイルに転送する。ここから後のmodeling，表示，操作はすべてＫＯＲＩＮ／ＩＲＩＳ側で行うことができる。現バージョンで使用できる機能を表4.1.1に示す。

表4.1.1　機　能　一　覧

制　御　部	ボ　ン　ド　図	静止画組合せ
	ボールスティックモデル	動画組合せ
	スペースフィルモデル	カラーコピー
	等値表面網目図	
	等値表面ソリッドモデル	
	任　意　断　面　図	

これらのモデルは各々の中でまたはお互いを任意に組み合わせて，合成表示，半透明表示，動画表示ができる。使用した言語はＦＯＲＴＲＡＮ，Ｃである。

4.1.4　手法のポイント

ＫＯＲＩＮ／Ｓではグラフィックディスプレイのピクセルに対応する画像情報を光線追跡法で求めたのに対し，ＫＯＲＩＮ／ＩＲＩＳではＧＷＳのもつハードウエア／ソフトウエア機能を最大限に生かすためにすべての図形要素をポリゴン（多角形）の形で表現した。この種のＧＷＳでは対象とするモデルがポリゴンの集合として与えられていれば，あとは移動回転・拡大縮小・スムージング・半透明処理などが自在にできるインテリジェンシーをもっているからである。したがってボンド図や網目図を除いてはそのモデルの構成要素（球や棒など）をいかにポリゴンの集合に展開できるかにかかっている。球や棒は簡単にホリゴンの集合である多面体に分解できることは容易に想像できる。少々やっかいなのは等値表面ソリッドモデルと任意断面図をいかに多面体として再構築するかである。このために３次元格子の各セル（直方体）を５個の４面体に分割して，各４面体から等値面および断面の構成ポリゴンを切り出すことにした。

4.1.5　お　わ　り　に

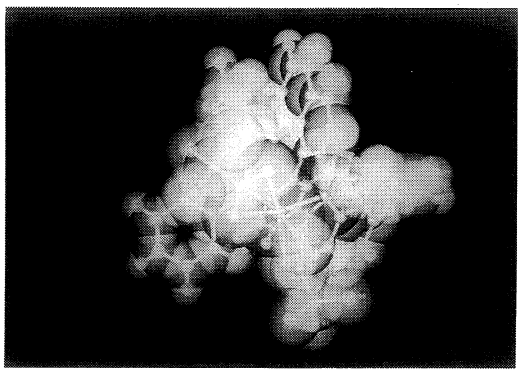
ＫＯＲＩＮ／ＩＲＩＳはＫＯＲＩＮ／Ｓに比べて格段に使いやすくなっている。多くの任意断面や等値面が数分以内で計算でき，回転・拡大縮小をリアルタイムに行えることにより単位時間に得られる情報量が多くなった。おわりにあたってまだ残されている課題をいくつか述べてみたい。

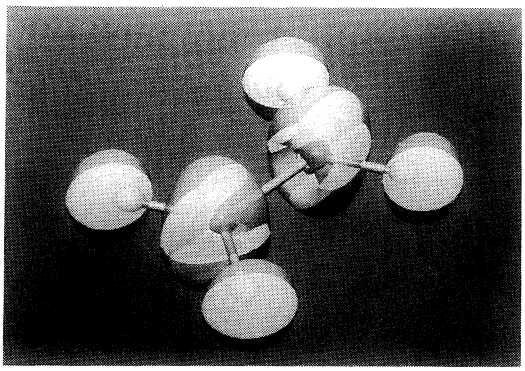
エチレンのように小さな分子の場合には各モデルとも実にスムーズな動きを実現できるが，数十原子を含むような大きな分子となってくると必要とするポリゴン数が増大するので回転などの動きがリアルタイムに追従できず運動性が悪くなる。また小さな分子であっても各種モデルを組み合わせて同時に表示するポリゴン数が多くなると同じ現象が起こる。３次元格子を細かくし数を多くしていくと等値面，断面の計算にもかなりの時間を要するようになる。こうしたことから操作性が向上したとはいえまだまだ計算能力，グラフィック能力が不足している。このような場合にもなめらかで一定の速度の動きを作るためにはやはりビデオ装置などへのコマ撮りが必要になる。

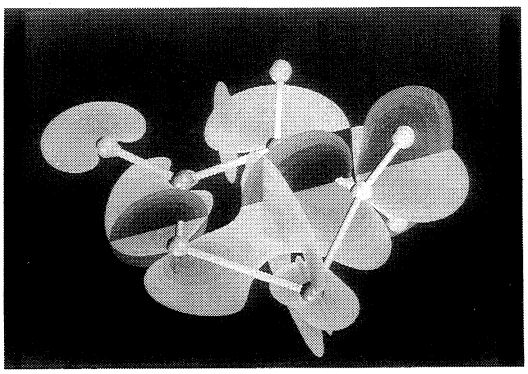
次に機能面ではＫＯＲＩＮ／Ｓには存在した断面による等値表面ソリッドモデルや網目図のカッティング機能をつけ加えなければならない。

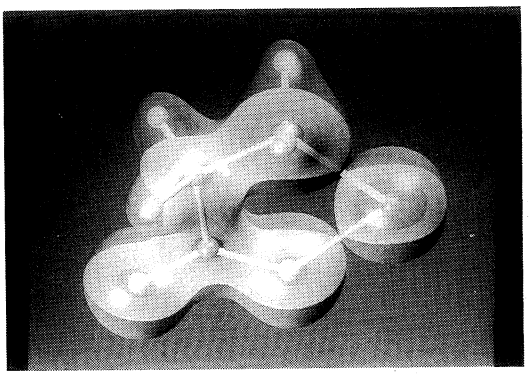
断面の表裏の問題も重要である。現在は一つのポリゴンに表裏の二方向に法線を定義できないため，裏表の輝度の差が顕著に現われすぎる。表裏に２枚のポリゴンを背中合わせに張りつけると演算時間が増えるしポリゴン数が倍増して運動性が悪くなるので考えものである。カラーハードコピーは銀塩写真方式のものであり高画質ではあるが画面をダイレクトにコピーする形ではなくファイル化されたピクセルイメージを転送し直すため，転送と，現像に併せて４，５分／枚の時間がかかる。

4.1.6 表示動画像例









5. 一 般 報 告

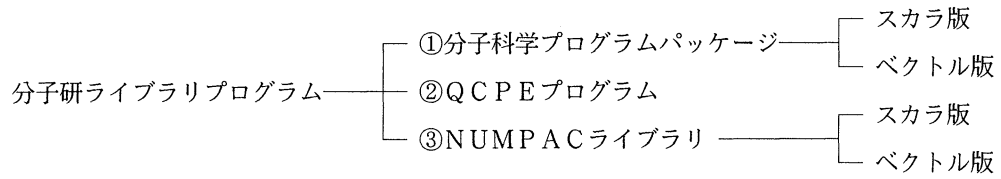
5.1 分子研ライブラリプログラムの収集と開発

昭和63年度のライブラリ開発計画を表5.1.1に示す。開発されたライブラリは新規プログラムの登録あるいは既存プログラムの改良・発展というかたちでライブラリ管理システムを介してユーザに公開されている。

表5.1.1 昭和63年度 分子研ライブラリプログラム開発作業一覧

1	荒川 透 田中 英次 大田 芳久	阪市大 研究生 研究生 大学院生	ＣＩ計算プログラムＧＳＤＴＣＩの開発
2	藪下 聡 古賀 伸明 諸熊 奎治	分子研 技官 助手 教授	分子軌道計算プログラムＧＡＵＳ86の開発整備
3	寺倉 清之 柳瀬 章 石田 浩	東大 助教授 大阪府大 教授 東大 助手	固体バンド計算のプログラム ＦＬＡＰＷの開発
4	酒井 嘉子 三好 永作 富樫 雅文	九大 助教授 福岡歯大 助手 北大 研究生	モデルポテンシャル関数データの整備
5	長村 吉洋	慶応大 助手	ＭＣＳＣＦ計算プログラムＧＡＭＥＳＳのレベルアップ
6	別府 良孝 上田 誠	愛知技術短大 講師 東海産業短大 講師	高性能固有値ルーティンＡＮＧＥＬの開発
7	富樫 雅文 J.M.Rudzinski	北大 研究生 大学院生	半経験的分子軌道計算プログラムＭＯＰＡＣの開発整備
8	小杉 信博	東大 助手	分子軌道計算プログラムＧＳＣＦ３のレベルアップ
9	岩田 末広 小関 英資 南部 伸孝 橋本 健朗	慶応大 教授 大学院生 大学院生 大学院生	分子軌道計算のプログラム群ＭＯＬＹＸの開発・整備
10	小原 繁 本多 卓之 中野 晴三 高田 彰二 坂野 文洋	京大 助手 大学院生 大学院生 大学院生 大学院生	分子積分パッケージ及び分子構造最適化プログラムＫＯＴＯの導入・整備
11	富樫 雅文 J.M.Rudzinski	北大 研究生 大学院生	汎用分子力場計算プログラムＢＩＧＳＴＲＮ－３の移植
12	Y.Yamaguchi C.Janssen	PSITECH Inc.	分子軌道プログラムＰＳＩのインプリメント

分子研ライブラリプログラムの構成は以下の様に３部構成になっている。



①の分子科学プログラムパッケージには，国内および国外の研究者から提供されたプログラム，②のＱＣＰＥプログラムを現行システムにコンバートしたものなど143件が収まっている。①のソースプログラムはデータセットとして磁気ディスク上にカタログされている。汎用機（Ｍ－680Ｈ)で実行させるためのスカラ版とスーパーコンピュータ（Ｓ－820)で実行させるためのベクトル版の２種を用意している。ライブラリプログラムの大部分については実行可能ロードモジュールも登録されているので，ユーザは即座にプログラムを実行することができる。

昭和63年度に新規登録した分子科学プログラムパッケージは以下の５本である。

```
FEMSE2  FINITE ELEMENT METHOD FOR 2-DIMENSIONAL SCHRODINGER EQ.
GHFID   GENERAL HARTREE-FOCK CALCULATION
BAND1   EXTENDED HUCKEL CALCULATIONS OF ONE-DIMENSIONAL POLIMERS
JAMOL4  AB INITIO LCAO MO SCF CALCULATION
HONDO7  HONDO VERSION 7.0: AB INITIO MO CALCULATION
```

②のＱＣＰＥプログラムは米国インディアナ大学に登録されているＱＣＰＥ(Quantum Chemistry Program Exchange)プログラムを購入しているものであり，現在総件数505本である。量子化学の分野でよく使われる有名なプログラムのみならず，数学・物理化学一般のプログラムも含まれており，非常に有益なものである。ほとんどはＦＯＲＴＲＡＮで書かれたプログラムで，ユーザには磁気テープによるソースプログラムの貸出サービスを行っている。

昭和63年度に新規登録したＱＣＰＥプログラムは以下の24件である。

```
QC0527   AMPAC: AUSTIN METHOD 1 PACKAGE (IBM 3090 VERSION)
QC0530   FALLOFF-CURVES FOR UNIMOLECULAR AND TERMOLECULAR REAC. (IBM)
QC0531   PERPCI: PREPARE PCILO INPUT CARDS
QC0532   NEWMAN: GRAPHICAL NEWMAN PROJECTIONS
QC0533   CDRAFT: CHEMICAL DRAFTSMAN
QC0534   QCFF-PI:FORCE FIELD EVAL. OF EQUIL. GEOM. & VIB. FREQ. (VAX)
QC0535   VIB: NORMAL MODES OF VIBRATION (VAX)
QC0536   JOBO/HAMA: AROMATIC RING CURRENT EFFECTS
QC0537   KMG: KANT MOLECULAR GRAPHICS PROGRAM V 2.05
QC0538   KGNMOL: QUANTUM CHEMICAL PROGRAM PSCKAGE
QC0539   AMPAC: IBM 3090 VECTORIZED VERSION (WITH ESSL)
QC0540   DENSITY: DENSITY PLOTTING ROUTINE FOR AMPAC USE
QC0541   DRAW: STRUCTURE INPUT AND MANIPULATION ROUTINE FOR AMPAC
QC0542   QCFF-PI:FORCE FIELD EVAL. OF EQUIL. GEOM. & VIB. FREQ. (IBM)
QC0543   MINP: MM2 INPUT ASSIST PROGRAM (VAX VERSION)
QC0544   HONDO VERSION 7.0 (1987)
QC0545   FORTICON8: EXTENDED HUCKEL CALC. (IBM 3090 VERSION)
QC0546   PCILO3:PERTURBATIVE CONFIGURATION INTERACTION V 3 (IBM 3090)
QC0547   MM2: MOLECULAR MECHANICS II (IBM 3090 VERSION)
QC0548   PCK83: A CRYSTAL MOLECULAR PACKING ANALYSIS PGM (IBM 3090)
QC0549   MOPAC: A GENERAL MOLECULAR ORBITAL PACKAGE V 4.00 (IBM)
QC0550   PDM87: LEAST-SQUARES NET ATOMIC CHARGES OF SITE MULTIPOLES
QC0551   PRODIS: LOW-ENERGY CONFORMATION OF FLEXIBLE MOLECULES (VAX)
QC0552   STICK: 2-D GRAPHICS SYSTEM
```

③のＮＵＭＰＡＣプログラムは二宮市三教授（中部大），秦野甯世助教授（中京大）らにより製作された名古屋大学大型計算機センターの数値計算ライブラリプログラムを移植したものである。総件数は826本である。

以下，表5.1.2に現在登録されている分子科学プログラムパッケージの一覧を掲げる。

表5.1.2　分子科学プログラムパッケージ一覧

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

*****  LIST OF PROGRAMS IN THE GIVEN FIELD  *****
FIELD CODE  : AS10
FIELD TITLE : SOLID STATE AND SURFACE.

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


FIELD CODE  : AS20
FIELD TITLE : POLYMER AND LIQUID CRISTAL.

NO. PROGRAM ID          PROGRAM TITLE
001   BAND1   EXTENDED HUCKEL CALCULATIONS OF ONE-DIMENSIONAL POLYMERS


FIELD CODE  : AS30
FIELD TITLE : LIQUID AND SOLUTION.

NO. PROGRAM ID          PROGRAM TITLE
001   MDANO3  MOLECULAR DYNAMICS FOR ALKALI NITRATE
002   MDSALT  MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION FOR MOLTEN SALT
003   CLAMPS  CLAMPS: CLASSICAL MANY PARTICLE SIMULATOR
004   NLPLSQ  LEAST-SQUARES PROGRAM FOR REFINING LIQUID STRUCTURE MODELS
005   KURVLR  PROGRAM FOR ANALYSING X-RAY DIFFRACTION DATA OF LIQUID
006   CCP5    CCP5 SIMULATION PROGRAMS


FIELD CODE  : BI10
FIELD TITLE : BIOMOLECULES.

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


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

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

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

NO. PROGRAM ID          PROGRAM TITLE
001   MM2       MOLECULAR MECHANICS CALCULATION BY MM2 FORCE FIELD MODEL
002   MMIPI1    MOLECULAR MECHANICS CALCULATION OF UP TO 100-ATOM MOLECULES
003   MMIPI3    MOLECULAR MECHANICS CALCULATION OF UP TO 300-ATOM MOLECULES
004   MMIY3     MOLECULAR MECHANICS CALCULATION FOR 6-COORDINATED COMPOUNDS
005   MDANO3    MOLECULAR DYNAMICS FOR ALKALI NITRATE
006   CLAMPS    CLAMPS: CLASSICAL MANY PARTICLE SIMULATOR
007   BGSTR3    BIGSTRN3: A GENERAL PURPOSE EMPIRICAL FORCE FIELD PROGRAM
008   CCP5      CCP5 SIMULATION PROGRAMS


FIELD CODE  : DB10
FIELD TITLE : DATA BASES.

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


FIELD CODE  : EG10
FIELD TITLE : EDUCATIONAL TOOLS.

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


FIELD CODE  : EG20
FIELD TITLE : GENERAL UTILITIES.

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


FIELD CODE  : GP10
FIELD TITLE : GRAPHIC PROCESSING.

NO. PROGRAM ID          PROGRAM TITLE
001   JAPIC1    PLOTTER WRITING OF MO AND DENSITY BY AB INITIO METHODS
```

```
002   JAPIC2  PLOTTER AND GRAPHIC DISPLAY WRITING OF MO AND DENSITY
003   ORTEP   ORTEP DRAWING OF MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE
004   GPQDD   GRAPHIC PROGRAM FOR QUANTITATIVE DRUG DESIGN
005   MDP     MOLECULAR DISPLAY PROGRAM
006   CRYSTA  PROGRAM SYSTEM FOR CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS
007   EXAFS   GRAPHIC PROGRAM SYSTEM FOR EXAFS ANALYSIS


FIELD CODE  : MI10
FIELD TITLE : MOLECULAR INTEGRALS.

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


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

NO. PROGRAM ID         PROGRAM TITLE
001   SALS    STATISTICAL ANALYSIS WITH LEAST SQUARES FITTIG
002   REDUCE  REDUCE-2 SYMBOLIC AND ALGEBRAIC PROGRAMMING SYSTEM
003   NICER   NAGOYA ITERATIVE COMPUTATION EIGEN ROUTINES
004   NLPLSQ  LEAST-SQUARES PROGRAM FOR REFINING LIQUID STRUCTURE MODELS
005   KURVLR  PROGRAM FOR ANALYSING X-RAY DIFFRACTION DATA OF LIQUID
006   EMOR1   EXTENDED METHOD OF OPTIMAL RELAXATION FOR EIGENPROBLEMS


FIELD CODE  : NM40
FIELD TITLE : SYMMETRY ANALYSIS.

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


FIELD CODE  : SC10
FIELD TITLE : SCATTERING AND TRAJECTORY.

NO. PROGRAM ID         PROGRAM TITLE
001   MOLSCT  MOLSCAT: MOLECULAR SCATTERING PROGRAM
002   CSACST  CROSS SECTIONS OF ATOMIC COLLISIONS BY SEMICLASSICAL THEORY
003   GORDON  COUPLED CHANNEL SCATTERING MATRICES


FIELD CODE  : SC20
FIELD TITLE : CRYSTALLOGRAPHY.

NO. PROGRAM ID         PROGRAM TITLE
001   NASH    SEARCH FOR NEAR ATOMS IN A PROTEIN
002   STEREO  STEREO DRAWING OF SKELETAL MODEL OF PROTEINS.
003   CONVRT  CONVERSION OF BNL DATA FORMATS TO PSPCS FORMAT
004   DISMAP  TRIANGULAR DISTANCE MAP OF A PROTEIN
005   ASA     ACCESSIBLE SURFACE AREA OF A PROTEIN
006   BENDER  PARAMETER CALCULATION FOR BYRON'S BENDER MODEL
007   SUPPOS  SUPERPOSITION OF TWO SIMILAR CONFORMATION OF PROTEIN(S)
008   PGCCMB  CONFORMATIONAL ANALYSIS BY BOYD'S METHOD.
009   UNICS3  UIVERSAL CRYSTALLOGRAPHIC COMPUTATION PROGRAM SYSTEM
010   ORTEP   ORTEP DRAWING OF MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE
011   BSIP    BASIC STRUCTURAL INFORMATION ON PROTEIN FROM PDB DATA
012   TASP    ANALYSIS OF PRIMARY AND SECONDARY STRUCTURES OF PROTEIN
013   MULTAN  AUTOMATIC SOLUTION OF CRYSTAL STRUCTURES BY DIRECT METHOD
014   PDB     THE PROTEIN DATA BANK
015   PRTXYZ  XYZ COORDINATES OF MODEL STRUCTURE OF PROTEIN
016   NLPLSQ  LEAST-SQUARES PROGRAM FOR REFINING LIQUID STRUCTURE MODELS
```

```
017   KURVLR  PROGRAM FOR ANALYSING X-RAY DIFFRACTION DATA OF LIQUID
018   CRYSTA  PROGRAM SYSTEM FOR CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS
019   EXAFS   GRAPHIC PROGRAM SYSTEM FOR EXAFS ANALYSIS


FIELD CODE  : SL10
FIELD TITLE : SPECIAL LANGUAGES.

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


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

NO. PROGRAM ID          PROGRAM TITLE
001   DIAVIB  CALC. OF NUMERICAL VIBRATIONAL WAVEFUNCTION FOR DIATOMICS
002   DIAINT  CALC. OF FCF AND ELECTRONIC SPECTRA OF DIATOMIC MOLECULES
003   MMIPI1  MOLECULAR MECHANICS CALCULATION OF UP TO 100-ATOM MOLECULES
004   MMIPI3  MOLECULAR MECHANICS CALCULATION OF UP TO 300-ATOM MOLECULES


FIELD CODE  : SS30
FIELD TITLE : NMR SPECTROSCOPY.

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


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

NO. PROGRAM ID          PROGRAM TITLE
001   NCTB    NORMAL COORDINATE TREATMENT OF MOLECULAR VIBRATIONS
002   CVOA    NORMAL COORDINATE TREATMENT OF CRYSTAL VIBRATIONS
003   LSVR3   LEAST-SQUARES ANALYSIS OF VIB-ROT SPECTRA OF AN ASYM. TOP
004   LSRES3  L.S. ANALYSIS OF VIB-ROT SPECTRA OF ASYM. TOP IN RESONANCE
005   BC3     CALCULATION OF VIB-ROT SPECTRA OF ASYMMETRIC TOP
006   BCRES3  CALC. OF VIB-ROT SPECTRA IN RESONANCE FOR AN ASYMM. TOP
007   ENVLOP  CALCULATION OF BAND ENVELOPES OF VIB-ROT SPECTRA
008   DISPL3  DISPLAY OF THEORETICAL VIB-ROT SPECTRA
009   ASSIGN  ASSIGN DIAGRAM FOR THE ASSIGNMENT OF VIB-ROT SPECTRA
010   ISLINE  ATOMIC AND MOLECULAR SPECTRAL LINE DATA RETRIEVAL SYSTEM
011   CHEMIC  CHEMICS :AUTOMATED ORGANIC CHEMICAL STRUCTURE ELUCIDATION
012   IR2     INFRARED SPECTRAL RETRIEVAL SYSTEM
013   SERIES  LOOMIS-WOOD DIAGRAM FOR FINDING LINE SERIES
014   DIAVIB  CALC. OF NUMERICAL VIBRATIONAL WAVEFUNCTION FOR DIATOMICS
015   DIAINT  CALC. OF FCF AND ELECTRONIC SPECTRA OF DIATOMIC MOLECULES
016   FEMSE2  FINITE ELEMENT METHOD FOR 2-DIMENSIONAL SCHRODINGER EQ.


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

NO. PROGRAM ID          PROGRAM TITLE
001   QCLDB   QUANTUM CHEMISTRY LITERATURE DATA BASE SYSTEM
002   JAMOL3  AB INITIO LCAO MO SCF CALCULATION
003   ATOMHF  AB INITIO LCAO SCF OF ATOMS.  GAUSSIAN ORBITALS ARE USED.
004   HONDOG  AB INITIO LCAO-SCF-MO METHOD AND GRADIENT METHOD
005   SCEP    SELF-CONSISTENT ELECTRON PAIRS METHOD
```

```
006   IMSPAC  AB INITIO SCF MO CALCULATIONS
007   IMSPAK  GEOMETRY OPTIMIZATION BY AB INITIO SCF-MO CALCULATIONS
008   PA200   LIST OF ONE- AND TWO-ELECTRON INTEGRAL LABELLS
009   PA300   EVALUATE ONE- AND TWO-ELECTRON INTEGRALS
010   PA409   CLOSED-SHELL SCF AND POPULATION ANALYSIS PACKAGE
011   PA600   ONE-ELECTRON PROPERTIES PACKAGE
012   INTCPY  INTEGRAL COPY ROUTINE OF POLYATOM SYSTEM
013   GAUS76  AB INITIO MO CALCULATION. GAUSSIAN 76 M-VERSION.
014   ALIS    AB INITIO MCSCF PROGRAM FOR ATOMS AND MOLECULES
015   JAPIC1  PLOTTER WRITING OF MO AND DENSITY BY AB INITIO METHODS
016   JAPIC2  PLOTTER AND GRAPHIC DISPLAY WRITING OF MO AND DENSITY
017   GUGACI  GRAPHICAL UNITARY GROUP APPROACH CI BY ISAIAH SHAVITT
018   DRAWDG  DIAGRAM:GENERATION OF GOLDSTONE AND BLOCH-BRANDOW DIAGRAMS
019   GSCF2   PROGRAM GSCF2 WITH ONE-HAMILTONIAN AND PARTIAL SCF METHOD
020   GAMESS  GENERAL ATOMIC AND MOLECULAR ELECTRONIC STRUCTURE SYSTEM
021   GAUS80  GAUSSIAN 80 : AB INITIO MO CALCULATION (HITAC VERSION)
022   ALCHEM  ALCHEMY:AB INITIO ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATION PACKAGE
023   CMQCA   CARNEGIE-MELLON QUANTUM CHEMISTRY ARCHIVE
024   ATOMCI  CONFIGURATION INTERACTION PROGRAM FOR ATOMS
025   CASSCF  A PROGRAM FOR COMPLETE ACTIVE SPACE SCF CALCULATIONS
026   PSHOND  PSEUDOPOTENTIAL VERSION OF MO PROGRAM HONDO
027   MELD    PROGRAM FOR MANY ELECTRON DESCRIPTION
028   JANIE1  NUMERICAL INTEGRATION OF ELECTRON DENSITY
029   GRAMOL  GRADIENT METHOD PROGRAM
030   COLMBS  COLUMBUS: A PROGRAM SYSTEM FOR SCF,MCSCF AND MR-SDCI CALC.
031   ATOMST  SCF PROGRAM FOR ATOMIC CONTRACTED STO CALCULATIONS
032   GAUS82  GAUSSIAN 82:AB INITIO MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS
033   MICA3   A PROGRAM SYSTEM FOR CONFIGURATION MIXING CALCULATION(CI)
034   SAC85   SAC/SACCI PROGRAM FOR GROUND,EXCITED,IONIZED AND ANION STATE
035   GSCF3   PROGRAM GSCF3 FOR SCF AND CI CALCULATION
036   QCBDB   QUANTUM CHEMISTRY BASIS SET DATA BASE
037   JASON2  CASSCF CALCULATION WITH LARGE BASIS SET
038   SCMOLX  MOLYX-SCF
039   CIMOLX  MOLYX-CI
040   KAMUY   KAMUY:AB INITIO CI CALCULATION OF ELECTRONIC STRUCTURE
041   FEMSE2  FINITE ELEMENT METHOD FOR 2-DIMENSIONAL SCHRODINGER EQ.
042   MPBDB   MODEL POTENTIAL BASIS SET DATA BASE
043   JAMOL4  AB INITIO LCAO MO SCF CALCULATION
044   HONDO7  HONDO VERSION 7.0: AB INITIO MO CALCULATION
045   PSI     A SUITE OF AB INITIO QUANTUM MECHANICAL PROGRAMS
046   KOTO    KOTO: AB INITIO MELECULAR ORBITAL CALCULATIONS
047   MNDOC   CORRELATED SEMIEMPIRICAL CALCULATIONS WITH GEOM.OPT.


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

NO. PROGRAM ID          PROGRAM TITLE
001   MINDO3  MO CALCULATIONS BY MINDO/3 METHOD
002   CNINDO  MO CALCULATION BY CNDO AND INDO METHODS
003   MNDOM   MNDIFIED VERSION OF MNDO SCF MO CALCULATION PROGRAM
004   FPTNMR  CALCULATION OF NMR CHEMICAL SHIFT BY FPT-INDO/CNDO
005   CNDOS   CNDO/S-CI: MODIFIED CNDO AND CI METHOD
006   MNDOC   CORRELATED SEMIEMPIRICAL CALCULATIONS WITH GEOM.OPT.
007   FPTSPN  NMR SPIN-SPIN COUPLIN CONSTANT CALCULATION BY FPT INDO
008   GHFID   GENERAL HARTREE-FOCK CALCULATION
009   BAND1   EXTENDED HUCKEL CALCULATIONS OF ONE-DIMENSIONAL POLYMERS
010   MOPAC   A GENERAL MOLECULAR ORBITAL PACKAGE


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

NO. PROGRAM ID          PROGRAM TITLE
001   HMO     HUECKEL MOLECULAR ORBITAL CALCULATION
002   DVSCAT  NUMERICAL-BASIS-SCC-DV-XALPHA MO AND CLUSTER CALCULATION
```

```
003   GPQDD   GRAPHIC PROGRAM FOR QUANTITATIVE DRUG DESIGN
004   PPP     SCF-CI-PI-MO PROGRAM WITH PPP APPROXIMATION
005   EHTB    EXTENDED HUCKEL METHOD FOR TWO DIMENSIONAL PERIODIC SYSTEMS
006   ICON    EXTENDED HUCKEL CALCULATIONS FOR MOLECULES
007   HUCKEL  HUCKEL CALCULATIONS FOR MOLECULES
008   MPXALP  MODEL POTENTIAL X-ALPHA METHOD


 **** TOTAL NUMBER OF UNIQUE PROGRAMS ****
           143

 **** SORTED UNIQUE PROGRAMS ****
    ALCHEM    ALIS      ASA       ASSIGN    ATOMCI    ATOMHF    ATOMST
    BAND1     BCRES3    BC3       BENDER    BGSTR3    BSIP      CASSCF
    CCP5      CGTOFD    CGTORL    CHEMIC    CIMOLX    CLAMPS    CMQCA
    CNDOS     CNINDO    COLMBS    CONVRT    COUNTF    CRYSTA    CSACST
    CVOA      DIAINT    DIAVIB    DISMAP    DISPL3    DNMR3     DRAWDG
    DVSCAT    EHTB      EMOR1     ENVLOP    EXAFS     FCBSD     FCMP
    FEMSE2    FLOW      FORDAP    FPTNMR    FPTSPN    GAMESS    GAUS76
    GAUS80    GAUS82    GHFID     GORDON    GPQDD     GRAMOL    GSCF2
    GSCF3     GUGACI    HLISP     HMO       HONDOG    HONDO7    HUCKEL
    ICON      IMSPAC    IMSPAK    INTCPY    IR2       ISLINE    JAMOL3
    JAMOL4    JANIE1    JAPIC1    JAPIC2    JASON2    JHH       KAMUY
    KOTO      KURVLR    LAOCN3    LIBE      LSRES3    LSVR3     MDANO3
    MDP       MDSALT    MELD      MICA3     MINDO3    MMIPI1    MMIPI3
    MMIY3     MM2       MNDOC     MNDOM     MOLSCT    MOPAC     MPBDB
    MPXALP    MULTAN    NASH      NCTB      NICER     NLPLSQ    ORTEP
    OTHELO    OUTFIT    PA200     PA300     PA409     PA600     PDB
    PFORTV    PGCCMB    PKIT      POTOPS    PPP       PROFIL    PRTXYZ
    PSHOND    PSI       PSPART    PSTOPO    QCBDB     QCHECK    QCLDB
    REDUCE    REPORT    SAC85     SALS      SCEP      SCMOLX    SERIES
    SFORT     STEREO    STERIC    STINGY    SUPPOS    TASP      TSS517
    UNICS3    VREPRT    WIGNER

                    IMS COMPUTER CENTER:  LAST UPDATE = 89-06-01
```

5.1.1 分子研ライブラリ・プログラムの紹介

(1) ＭＯＰＡＣ

・分野コード　：　ＷＦ20，ＷＦ２Ｖ

・タイトル　：　A GENERAL MOLECULAR ORBITAL PACKAGE

・作成者　：　James J.P.Stewart(ＴＥＸＡＳ大)

・登録者　：　大沢映二

・使用目的　：　半経験的ＭＯ法による化学反応研究のためのプログラムパッケージ

半経験的分子軌道法計算用のプログラムパッケージである。

三種類の計算方法ＭＮＤＯ／３およびＡＭ１が含まれていて，分子軌道法計算に基づいて得られる化学的情報（振動解析，熱力学的諸関数，二中心エネルギー，局在化軌道，反応の経過追跡など）を得るための小プログラム群が付随している。最も汎用的で且つ使用頻度の高い分子計算プログラムであろう。

本プログラムに関しては最近内田氏による紹介が行われたし[1]，ＭＮＤＯについては成書があるので[2]，ここでは重複を避けて分子研のプログラムライブラリに入れてあるバージョンの変更点について述べる。

ライブラリに入っているＭＯＰＡＣの下地はＱＣＰＥ455 のＭＯＰＡＣバージョン3.00である。[3] 約半年かけてバグを可能な限り除去し，さらに分子研計算センターの特徴を生かせるように計算可能な規模を100原子分子以上に拡張した。デバッグの詳細については別の場所にまとめて報告した，[4] 結果は新しいバージョン4.0[3]に取り入れている。

拡張版のテストは$C_{60}H_{60}$について，ＭＮＤＯとＡＭ１による最適化を行ってある。この場合原子軌道の総数は300である。ただしＭＩＮＤＯ／３に関してはテストしていない。またＣ以外の重原子に関してもテストしていない。拡張の結果ロードモジュールは10ＭＢ以上の領域を必要とし，縮小は甚だ困難であるので，小分子を計算する目的で他のコンピュータに移植するのは止めておく方がよい。

マニュアルに関しては日本語版が近く販売される見込みである。

① 内田　希，ＣＩＣＳＪ　Bulletin（日本化学会情報化学部会会報）1988，6，〔１〕，10

② Ｔ．クラーク（大沢ほか訳）「計算化学ガイドブック」，丸善，昭和63年

③ 現在既にバージョン4.0がＱＣＰＥから入手可能である。

④ M. Togashi, J. M. Rudzinski, Z. Slanina, E. Osawa and T. Hirano, ＱＣＰＥ　Bull. 1987,7,8

(2) ＰＳＩ

ＰＳＩは米国Georgia大学のＨ．Ｆ．Schaefer Ⅲグループにより開発されているプログラムの集合で，分子の構造，分光学的性質，物性，化学反応性に関する非経験的量子力学計算を行う。分子研電子計算機センターではこのプログラムをＰＳＩＴＥＣＨ Inc. より購入し，プログラムライブラリとして登録，公開した。プログラムは，Curtis JanssenとDr. Yukio Yamaguchi により移植された。

ＲＨＦ，ＴＣＳＣＦ（２配置ＳＣＦ），対励起型ＭＣＳＣＦ（ＧＶＢ相当），ＣＩ，ＣＣＳＤ（coupled-cluster single and double），ＣＣＳＤＴ－１（ＣＣＳＤにさらに３電子クラスタオペレータの効果を線形化して加えたもの）によるエネルギー計算に加えて，核座標に関する微分（derivative）を解析的にＲＨＦ，対励起型ＭＣＳＣＦでは３次まで，ＣＩ，ＣＣＳＤでは１次まで行うことができる。これらの微分を利用して，分子構造最適化，分子振動解析，非調和項，infrared強度などを計算することもできる。ＣＩはＣＩＳＤ部分はshape driven graphical unitary group approach（ＧＵＧＡ），多電子励起についてはloop driven ＧＵＧＡによる高速なものである。

ＰＳＩは積分，ＲＨＦ，ＣＩなどの各計算ステップに対応したプログラム約 100本から成り立っており，全体では25万行に達する。各プログラムは共通の入力データをアクセスし，コマンドプロシジュアによってコントロールされる。個々のプログラムを個別に呼び出すこともできるし，いくつかのプログラムを組み合わせて構造最適化などの一連の計算を実行させること

もできる。

現在のプログラムには以下のような制限事項がある。

原子数上限　：　50

シェル数上限　：　120

primitive ＧＴＯ数上限　：　256

ＧＴＯ　：　ｄ軌道（６成分）まで

対称軌道を用い，Ｄ２ｈ対称まで扱うことができる。

使用法はＦＬＩＢコマンドで検索できるが，特に注意すべき点を簡単に記しておく。

詳細なマニュアルが'ＳＹＳ２．＃ＧＵＩＤ（ＰＳＩ00)'に格納されている。また,'ＳＹＳ２．＃ＧＵＩＤ（ＰＳＩ01)'には分子研センター固有の補足事項が載っている。入力データの例は,'ＳＹＳ２．＃ＤＡＴＡ．ＰＳＩ'に多数収められている。

ユーザはまず，自分のＳＡＶＥファイルに（分子名).ＩＮＰＵＴという名称で順編成で入力データを作成する。分子名は例えばＨ２ＣＯ分子のdouble-zeta を使ってのＣＩ計算ならばＨ２ＣＯＤＺＣＩとでもする。通常のファイル名の規則に従って命名する。

実行に際しては常にＩＮＰＵＴというプログラムを初めに一度コールして，ＦＩＬＥ30と呼ぶファイルを作って分子の座標，基底関数の情報を格納する必要がある。分子軌道等もこのファイルに格納され後続ステップで参照されるので，このＦＩＬＥ30は非常に重要である。ＩＮＰＵＴプログラムは小さいプログラムなのでＴＳＳ下でも実行できる。実行はすべてコマンドプロシジュアによって行うが，そのためのコマンドＰＳＩがシステムに登録されている。ＲＥＡＤＹモードで

ＰＳＩ　ＩＮＰＵＴ　Ｈ２ＣＯＤＺＣＩ

と入力する。この後，自分の望みのプログラムをコールする。

ＰＳＩ　（プログラム名),(分子名),……

分子名のあとに必要ならば他のパラメータを書く。プログラムに必要なデータセットの割当はコマンドプロシジュアが行う。データセットのサイズは標準はＳＭＡＬＬになっているが，パラメータ指定によりサイズを変更できる。コマンドの中身を知りたい方，あるいはコマンドを自分なりに変更したい方は'ＳＹＳ２．＃ＳＵＰＬ．ＰＳＩ．ＣＬＩＳＴ'を参照のこと。

ＩＮＰＵＴ以外のプログラムは通常，メモリー，ＣＰＵ時間が多く必要になるのでバッチで実行する必要があるが，それにはカタログドプロシジュアＴＳＳＣＯＭＮＤを用いてＴＳＳバッチを走らせる。ＪＣＬの例を以下に示す。

```
//ＡＢ１ＣＤ２ＸＸ　ＪＯＢ　ＰＡＳＳＷＯＲＤ，ＣＬＡＳＳ＝Ａ
//＊ＭＡＩＮ　ＳＹＳＴＥＭ＝Ｍ680，ＲＥＧＩＯＮ＝（2000Ｋ，20Ｍ）
//ＰＳＩ　ＥＸＥＣ　ＴＳＳＣＯＭＮＤ
```

```
//SYSIN  DD  *
PSI  CI1ST  H2CODZCI  ·····
//
```

オブジェクトモジュール，ロードモジュールはＮＯＨＡＰオプションで作ってあるので，Ｓ－820でも，ＭＡＩＮ文で，ＳＹＳＴＥＭ＝Ｓ820を指定するだけでそのまま動く。ただし，ベクトル化されていないので課金はＭ－680Ｈに比べ割高になる。パラメータ指定でＥＳを割り当てることもできるようになっている。

実行結果は，@.（分子名).ＯＵＴＰＵＴというデータセットに蓄積される。ジョブが異常終了した場合には，@.（分子名).ＦＩＬＥ６というファイルにエラーが生じたプログラムの実行結果が残っている場合があるので，それを見てエラーの原因を調べられる。

分子研センターとＰＳＩＴＥＣＨ Inc.との契約により，ソースプログラムの複写は禁止されている。また，オブジェクトモジュール，ロードモジュールを複写して分子研センター以外の計算機で使用することも禁止されている。このプログラムを用いて得られた結果についてＰＳＩＴＥＣＨ Inc.，分子研センターはいっさい責任を持たない。ＰＳＩを使用して得られた結果を発表する場合は，次の引用を必ず含めること。

ＰＳＩ 1.0，1989，ＰＳＩＴＥＣＨ Inc.，Watkinsville，Georgia，ＵＳＡ

5.2 データベース開発状況

分子研データベースとして以下の７件が登録されており，ユーザに公開している。

(1) ＱＣＬＤＢ（量子化学文献データベース）
(2) ＣＭＱＣＡ（Carnegie-Mellon量子化学アーカイブ）
(3) ＣＨＥＭＩＣＳ（有機化合物自動構造解析システム）
(4) ＩＲ２（赤外線スペクトルデータベース）
(5) ＳＴＥＲＩＣ（立体化学計算プログラム基礎団データベース）
(6) ＱＣＢＤＢ（量子化学基底関数データベース）
(7) ＭＰＢＤＢ（モデルポテンシャル関数データ）

5.3 プログラム相談

プログラム相談は，一般プログラム相談と応用プログラム相談の二本立てで行っている。

(1) 一般プログラム相談

時間帯は昼休みを除いた計算機オープンサービス時間内にプログラム相談コーナーで行っている。相談内容はＦＯＲＴＲＡＮ言語（コンパイラ），オープンバッチの利用方法，データセット，ＴＳＳコマンドおよび操作，ＡＳＰＥＮなどのエディタ，ＭＴＭ，シスアウト編集，カタ

ログドプロシジャ，運用についての問い合わせなどである。

一般利用を行う上での相談を受けている。

(2) 応用プログラム相談

相談員は所内外の研究者（主に理論系および電算機センターの受託大学院学生）に委嘱している。相談内容は，ライブラリ・プログラム，その中でも特にＧＡＵＳＳＩＡＮ82，ＪＡＭＯＬ４といった大型ab initio 計算プログラムの使い方等である。所外から共同研究者・施設利用者が多く利用している。一般プログラム相談に比べ，個々のプログラムの内容にまで立ち入った，より高度な問題を扱うことを主眼としており，研究者の便宜に供している。この意味で，応用プログラム相談員は所外からの共同利用者と施設利用者にとって，貴重な人的資源であるということができ，またセンターの円滑的・効率的運営においても欠くことのできない存在である。

5.4 研究会・学会報告

5.4.1 ＮＴＴ電気通信技術委員会画像部会

昭和63年４月20日　　分子研

○ 分子科学研究所における画像応用

○ 発表者　　柏　木　　浩

（内容）　分子グラフィックスのプログラムＫＯＲＩＮの開発とその応用

5.4.2 企業研究会「計算物理・計算化学基礎講座」

昭和63年９月21日　　弘済会館（東京）

○ 分子軌道法の実際

○ 発表者　　柏　木　　浩

（内容）　非経験的分子軌道計算について，現在の世界の水準を実例を挙げて紹介した。

5.4.3 情報化学討論会

昭和63年12月５～７日　　京大薬学部

○ スーパーコンピュータによる分子グラフィックス

○ 発表者　　伊奈　　諭，長嶋　雲兵，柏木　　浩（分子研）

玉谷　　祐，岡本　政久（中部システムズ）

（内容）　ＫＯＲＩＮのスーパーコンピュータ向けアルゴリズムと性能及び画像を紹介した。

5.4.4　東海地区高校化学教育セミナー

昭和63年12月10日　　愛知県スポーツ会館

○　分子の世界をコンピュータで見てみれば

○　発表者　　柏　木　　浩

（内容）　コンピュータグラフィックスの画像を用いて最近の分子の研究を紹介した。

5.4.5　第9回スーパーコンピュータ・ワークショップ公開講演会

平成元年2月23～24日　　分子研

○　これまでとこれから ― 計算化学と分子研センターの10年 ―

○　発表者　　柏　木　　浩

（内容）　分子研センターの創設以来の10年をふりかえってみた。

5.4.6　ＮＩＣＯＧＲＡＰＨ'88

昭和63年11月11日（金）　　池袋サンシャインシティ文化会館

○　分子軌道計算結果のmodelingシステムＫＯＲＩＮ

○　発表者　　伊奈　　諭，柏木　　浩，長嶋　雲兵（分子研）

玉谷　　祐，岡本　政久（中部システムズ）

（内容）　最新のスーパーコンピュータ，高分解能なグラフィックシステム，最新の光線追跡アルゴリズムなどを用いて構築した分子グラフィックシステムＫＯＲＩＮの説明とその製作画像の紹介を行った。

5.4.7　情報処理学会

平成元年3月16日（木）　　中央大学（東京）

○　分子グラフィックスへのスーパーコンピュータの適用

○　発表者　　伊奈　　諭，柏木　　浩，長嶋　雲兵（分子研）

玉谷　　祐，岡本　政久（中部システムズ）

（内容）　分子軌道計算によって得られる分子軌道関数，電子密度分布などを解析把握するための3次元カラーグラフィックシステムＫＯＲＩＮの説明と，そこで使われている画像生成のためのアルゴリズム，スーパーコンピュータの有効性などを話した。

5.4.8　分子研コロキウム

平成元年3月1日　　分子研

○　ポルフィリンとコンピュータの10年

○　発表者　　柏　木　　浩

（内容）　分子研における10年間の研究の概略をまとめた。

5.5　電子計算機センター運営委員会

(1)　第16回電子計算機センター運営委員会議事報告

第16回電子計算機センター運営委員会が昭和63年９月９日（金）に開催された。以下にその要約を掲載する。

1　所長挨拶

センターからの報告，議事に先立って井口所長より挨拶があり次のことについて説明，報告がなされた。

(1)　大学院大学の設置予定に関して状況が説明された。七つの共同利用機関が参加して10月１日より開校，64年４月から博士課程後期の大学院学生を受け入れる。分子科学研究所は高エネルギー研，統数研とともに数物研究科に属し機能分子科学と構造分子科学の二専攻で，定員はそれぞれ各６名である。

入学試験は，２月に行われる。また従来からの受託大学院生の制度も継続する。

(2)　教官，技官の人事交流の状況が報告された。人事交流はたいへん活発であり流動部門を含めて75名の転出が行われた。

(3)　実験新棟の完成予定が述べられた。64年２月中に完成し４月１日より使用可能となる予定である。ここにはまず錯体部門が移動する。この新棟により客員部門のためのスペースにかなり余裕ができる。

(4)　極低温センターでかなり大きな改修を行った。

2　センターからの報告

(1)　63年度計算機稼動および利用状況，電力使用状況

(2)　63年度予算の使途

(3)　63年度前期計算機時間配当状況，追加状況

ＣＰＵ時間の月別，利用区分別割り当て状況が一覧表によって示された。９月１日現在で197プロジェクト，590名，申請時間総数計9,444時間に対して許可7,868時間となっている。

続いて前回（15回）委員会で計算機の使い方がはっきり申請書に書いてないプロジェクトがいくつかあるとして問題となった件については申請書の記入要領上に注意として明記した旨の説明があった。また書信を発することになっていた四プロジェクトに対して送付された手紙の文面が資料として示され説明された。

次に追加申請状況が表として示された。９月１日現在で12件のプロジェクトが追加申請を行っており，追加申請時間合計は252時間で内196時間が許可された。

この中で，前回委員会後郵便審査を行った追加申請７件に対して評価の見直しを行った結果評点通りで承認された。

(4) 63年度前期施設利用旅費割り当て状況

施設利用旅費前期の割当一覧が示された。前期は17プロジェクトから旅費希望が出され７プロジェクトを採択し，１プロジェクトが辞退したことが報告された。割当額は194,050円であった。

(5) ライブラリプログラム開発状況

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

(6) データベース開発・サービス状況

７件のデータベース（ＱＣＬＤＢ，ＣＭＱＣＡ，ＣＨＥＭＩＣＳ，ＩＲ２，ＳＴＥＲＩＣ，ＱＣＢＤＢ，ＭＰＢＤＢ）について現状の報告があった。特にＭＰＢＤＢは今回新規に加わったものである。また，今年度開発計画についてはＱＣＬＤＢ，ＦＣＤＢの２件に絞って開発を援助しているとの報告があった。

これに続いてＱＣＬＤＢの著作権法での扱われ方に関してその経過，及び結果がセンター長から説明があった。

(7) 63年度ライブラリープログラム開発計画およびセンター業務補佐謝金割り当て状況

分子研ライブラリープログラム開発計画（計11件）と個々の旅費，謝金の割り当て状況が資料に基づいて報告された。

次に，応用プログラム相談員およびセンター業務補佐に対する謝金の支払い状況が資料に基づいて示された。応用プログラム相談員としては今回受託大学院生を確保できた。

3 63年度後期および64年度計算機運用方針案

(1) 利用点数の改訂

Ｓ－820／80の４，５月の利用率がＭ－680Ｈに比べてかなり悪かったため利用課金点数のＳ－ 820／80の係数ｂ，ｃを再度変更した旨の報告があった。その結果６月からはｂ＝ｃ＝0.175(改定前ｂ＝ｃ＝0.20)となり従来より割安となった。ｂ＝ｃ＝0.20でＳ－820／80の利用率が低くなった理由の一つはＧＡＵＳＳプログラムの積分とgradientのベクトル化ができていないためであると考えられる。これを回避する一策はプログラムＫＯＴＯの組み込みであるが日立ＦＯＲＴＲＡＮがこれをコンパイルできないなどの障害があったため立ち後れていたものである。しかし10月からサブで公開する22－00バージョンのＦＯＲＴＲＡＮでは実行可能となるのでＳ-820／80利用が今後は増大する方向へ行くだろうとの

見通しが述べられた。そのため点数はこのままで据え置くことで了承された。

(2) ＣＶＣＦ電源の入れ替え

前回議事の方針に従ってＣＶＣＦ電源の置き換え対策が示された。この案では瞬断に強いＣＰＵ系は商用電源から直接供給し，それに弱い磁気ディスク系，通信系のみ瞬低対策装置経由で供給する形になった。この形態で発生する可能性のある障害の種類，頻度の見通しが説明された。

(3) 新ＦＯＲＴＲＡＮ（22－00）の公開

バージョン22－00の新ＦＯＲＴＲＡＮに関して公開までの経緯，性能，テスト結果，使用方法などについて説明があった。分子研センターではバージョン21－00に替わり10月１日からサブコンパイラとして公開する予定であることが示された。

4 63年度後期計算機時間配分案

63年度後期ＣＰＵ時間配分案が資料に基づいて説明された。許可目標時間は合計1,106時間（所外729時間，所内377時間）であった。

5 63年度後期利用申請審査

各委員によってあらかじめ評価，採点された施設利用（Ｂ）後期１件，協力研究後期14件の審査が資料に基づいて行われた。審査は主に重複申請の可能性のあるもの，各委員間の評点の巾の大きなもの，評価の低いものに重点をおいて議論された。この結果二プロジェクトには以下の処置を行うことになった。

（協力研究後期）

Ａ Ｃ氏のプロジェクトと重複しており１／４くらいの重複度があるとみなされる。従って８時間の点数減を行い18時間の許可とすることを手紙で通知することになった。
但し本来はＣ氏のプロジェクトから点数を引くべきであるが，すでに使用を始めているため今回の処置とした。

Ｂ 申請書の書き方が悪いので注意を手紙で通知することとなった。
但し点数は審査通りで許可することになった。

討論の結果，そのほかの各課題は採点通りの許可が認められた。

(2) 第17回電子計算機センター運営委員会議事報告

第17回電子計算機センター運営委員会が平成元年３月10日（金）に開催された。以下にその要約を掲載する。

1 所長挨拶

2 前回議事録朗読

3 センターからの報告

(1) センターの柏木助教授が九州工業大学情報工学部生物化学システム工学科へ４月１日付

けで栄転される旨が報告された。センター長から柏木助教授に11年間にわたるセンターへの貢献にたいして感謝の意を述べられた。

(2) 63年度計算機稼働および利用状況，電力使用状況

M－680H，S－820／80システムの電力使用状況，稼働状況，ジョブ件数，CPU時間が資料に基づいて報告された。平均稼働時間は昨年より数%少な目であるが，これはCPU時間の配当を絞り気味に行ってきたためであるとの説明があった。電力使用量は約430KW／Hである。従来と比べ幾分増えているのはメモリや拡張記憶の増設により若干の電力上昇分があるためと考えられるとの報告があった。

またCPU時間の比較からM－680HとS－820との負荷バランスについて，昨年利用点数改訂後まだS－820の利用率が低めであり，あらたな点数調整を検討しなければならないかもしれないとの報告があった。ただし平成元年2月度にS－820の利用率がM－680Hを上回るといった初めての現象がでてきているためこれが一時的なものかもう少し時間をかけて調べたいとの報告があった。

次に，分野区分別のCPU使用状況，電話回線によるTSSの利用状況が示された。

(3) 63年度予算と使途

(4) 63年度計算機時間配当状況，追加状況

CPU時間の月別，利用区分別割り当て状況が一覧表によって示された。また10月以降の各プロジェクトの申請と許可状況が一覧表で示された。

続いて前回（第16回）委員会で警告書を発することになっていた二プロジェクトに対して送付された手紙の文面が資料として示され，説明があった。また前回委員会後の申請で研究分野が分子科学かどうかに問題がありセンター単独の判断で警告の手紙を送付したプロジェクトに対する文面が示され説明があり，この処置が了承された。

次にプロジェクト別の追加申請の状況が表として示された。この中で，前回委員会後の追加申請にたいする郵便審査の結果16件に対して評価の見直しを行った結果，評点通りで承認された。このなかの一プロジェクトに対しては，評点が非常に低かったので委員のコメントを記した手紙を送付した旨が説明され，了承された。

(5) 63年度施設利用旅費割り当て状況

前期と後期の割当一覧が示され説明があった。前期は6プロジェクトに対して194,250円が割り当てられた。後期は15プロジェクトから旅費希望が出され6プロジェクトを採択し割当額は194,690円であった。旅費の割当方針は従来通りで遠方，小規模な研究室，最近割当をもらっていない研究室を中心に行うことが再確認された。

(6) ライブラリプログラム開発状況

分子科学プログラムパッケージ，QCPEプログラム，NUMPACライブラリの登録，

サービス状況が資料によって報告された。

(7) データベース開発・サービス状況

登録，サービスを行っている７件のデータベース（ＱＣＬＤＢ，ＣＭＱＣＡ，ＣＨＥＭＩＣＳ，ＩＲ２，ＳＴＥＲＩＣ，ＱＣＢＤＢ，ＭＰＢＤＢ）について現状の報告があった。また，今年度開発計画についてはＱＣＬＤＢ，ＦＣＤＢの２件に開発を援助しているとの報告があった。

これに続いてＱＣＬＤＢの民間，海外への頒布の方法について前回委員会後の経過がセンター長から説明があった。

(8) 63年度ライブラリプログラム開発計画およびセンター業務補佐謝金割り当て状況

分子研ライブラリプログラム開発計画（計14件）と個々の旅費，謝金の割り当て状況が資料に基づいて報告された。

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

4 平成元年度計算機運用方針案

稼働状況のところでふれられたＭ－680ＨとＳ－820との負荷バランスに基づく課金点数の再調整についてはセンターに一任することとし，次回に報告をうけることとなった。

(1) 次期システムについての検討・準備を開始することが了承され，次回委員会で具体的方針をきめるまでの間，センターが適当な処置をとることとなった。

(2) 年度末から平成元年度にかけてのシステム変更作業予定とそのためのシステム停止予定が説明され了承された。

(3) 実験研究棟の完成にともないＵＶＳＯＲ棟のＲＪＥステーションを実験研究棟に移設する件が了承された。

(4) ＣＶＣＦ電源の入れ替え

前回議事の方針に従ってＣＶＣＦ電源の置き換え対策が示された。この方法は瞬断に強いＣＰＵ系は商用電源から直接供給し，それに弱い磁気ディスク系のみ瞬低対策装置経由で供給する形になる。この形態で発生する可能性のある障害の種類，頻度の見通しが説明され，入れ替えが了承された。

(5) 磁気ディスクを６月に新型に置き換えることによりディスクの総容量は現在の85ＧＢから140ＧＢに増強される。この方針が了承された。

(6) 学術情報ネットワークの加入予定

学術情報ネットワークの加入が遅れているため，その理由の説明があった。それによると接続テストは５月頃，サービスの開始は６月頃になる予定である。

(7) 今年度新たにライブラリとして購入し登録準備中の非経験的分子軌道計算プログラムＰ

ＳＩの概要が説明された。

(8) ＦＯＲＴＲＡＮ（22－00）のセンター標準化

4月より従来のセンター標準のＦＯＲＴＲＡＮ（02－04）にかわりバージョン22－00の新ＦＯＲＴＲＡＮをセンター標準にする。このことに関して新ＦＯＲＴＲＡＮの性能やテスト結果，使用方法などについて説明があり了承された。

5 平成元年度計算機時間配分案

平成元年度のＣＰＵ時間配分案が資料に基づいて説明・検討された。その結果所外平均許可率は80％とすることとした。通年許可目標時間は合計12,514時間（所外 4,382時間，所内8,132時間）であった。許可所内外比は35：65となる。

6 平成元年度利用申請審査

各委員によってあらかじめ評価，採点された協力研究前期11件，施設利用（Ｂ）85件の審査が資料に基づいて行われた。審査は主に重複申請の可能性のあるもの，各委員間の評点の巾の大きなもの，評価の低いものに重点をおいて議論された。この結果次のプロジェクトには以下の処置を行うことになった。

（協力研究後期）

Ａ 評価点数が非常に低かったため委員からのコメントを手紙で通知することとした。但し点数は審査通りで許可することとした。

（施設利用Ｂ）

Ｂ Ｐ氏のプロジェクトと重複が認められるので評価点数から3分の1を減らすことになった。但しＰ氏のプロジェクトはそのままとする。

Ｃ 評価点数が非常に低く最低点であった。このため委員のコメントとともに最低点であったことを手紙で通知することになった。

Ｄ 実績のない初の申請であるのに申請時間が大きい上に，その根拠，方法の具体性等の記述に欠けるため許可は保留とし，申請を再提出させてから再評価を行うこととした。

Ｅ Ｄ氏と同じ状況にあるため，同じ処置をとることとした。

Ｆ 研究分野が分子科学かどうか問題があるため，次回申請からは参考文献とともに分子科学との関連の説明を添付するように要請する手紙を書くこととした。

討論の結果，そのほかの各課題は採点通りの許可を認めることとした。

5.6 大型計算成果発表会

当センターでは大学計算センターでは実行できないような分子科学の大型計算を一つの特徴にしている。大型計算課題の研究成果を公表し，今後のプログラム開発，センター運営，利用申請審査の参考とするため，下記のように「分子研電子計算機センター大型計算成果発表会」を開催した。

電子計算機センター第8回大型計算成果発表会

「使用プログラムの特徴と研究成果の報告」

日　　時　：　昭和63年9月9日（金）　9：30〜12：35

場　　所　：　分子研　研究棟　101号室

9：30　挨拶　センター長

9：35　郷　信広，入佐正幸，伊倉貞吉，麻野英三，高橋勝利（京大　理）

蛋白質立体構造の変化と運動

—NMRとＤＩＳＴＡＮＣＥ　ＧＥＯＭＥＴＲＹによる蛋白質の溶液構造の決定—

10：05　西本吉助，北浦和夫，甲斐栄子，田中英次，荒川　透，桜井克典，銭　福椿，本多一彦，大田芳久，福富信也，村形哲伸（阪市大　理）

分子の電子状態に関する理論的研究

10：35　永瀬　茂，工藤貴子，鞍掛稔也，郭　福林，中野真理（横国大　教育）

新規な興味ある分子及び反応系設計の理論的研究

11：05　阿知波一雄，寺尾良保，青野雅博，常盤広明，今井信行，高橋　寿（静県大　薬）

有機合成反応の分子軌道論的研究

11：35　柳瀬　章，宮原俊治（阪府大　総合科学）

固体及び固体表面の電子状態

12：05　加藤重樹（東大　教養），天辰禎晃，黒田　啓（東大　理）

気相および液相における化学反応の理論的研究

6. 昭和63年度稼動状況および利用者数

6.1 利用申請プロジェクトおよび延べ利用者数

利用分野	利用区分	プロジェクト数	ユーザ数	時間			点数	
				申請	許可	実績	許可	実績
分子科学	施設利用	150	471	6,425	5,196	4,566	2,078,400	1,643,803
	協力研究	33	33	1,438	1,115	1,017	446,000	366,035
	所内	43	136	4,500	4,058	4,095	1,623,200	1,474,117
生理学	施設利用	2	4	12	11	8	4,400	2,761
基礎生物学	施設利用	2	7	54	29	31	11,600	11,193
	所内	1	1	10	9	0	3,600	13
合計		231	652	12,439	10,418	9,717	4,167,200	3,497,922

(注) ここでのＣＰＵ時間実績は点数管理の方から（点数/360）を行って逆算したものであるため，ＬＰ用紙使用量，ディスク使用量等の要素による点数も反映されている。したがって純粋のＣＰＵ使用時間となっていないことに注意。

6.2 システム稼動状況

年月	稼動時間		保守時間
	グローバル	ローカル	
昭和63／ 4	533 : 00	532 : 00	7 : 00
5	480 : 00	470 : 00	9 : 00
6	542 : 30	528 : 30	11 : 30
7	560 : 00	559 : 00	8 : 00
8	560 : 30	559 : 30	10 : 30
9	507 : 00	504 : 00	16 : 00
10	396 : 00	396 : 00	17 : 00
11	437 : 00	434 : 00	11 : 00
12	438 : 00	427 : 00	22 : 00
平成元／ 1	457 : 00	454 : 00	10 : 00
2	502 : 00	499 : 00	21 : 00
3	524 : 00	523 : 00	11 : 00
計	5937 : 00	5886 : 00	154 : 00

6.3　ＣＰＵ時間

（M－680H　ＣＰＵ時間）

(ﾌｧ)	(A)	(B)	(C)	(D)	(G)	(S)	(T)	(X)	(Y)	(Z)	(TOTAL)
04	8:11:17	26:33:09	95:55:51	158:44:13	0:00:00	3:22:50	12:00:30	2:36:32	3:11:43	1:14:40	311:50:45
05	7:00:19	29:10:27	95:53:33	159:44:14	0:00:00	0:00:00	13:51:55	5:11:15	4:09:21	8:15:18	323:16:22
06	7:43:38	35:26:38	138:36:30	165:39:05	0:00:00	0:00:00	11:15:49	0:05:51	1:42:13	2:49:46	363:19:30
07	8:53:55	45:25:16	134:47:55	200:31:17	0:00:00	0:00:00	17:16:44	1:35:09	7:03:45	5:44:09	421:18:10
08	10:53:52	42:13:41	153:07:39	153:14:15	0:00:17	0:00:00	17:38:52	0:22:17	6:19:16	3:09:39	386:59:48
09	9:21:50	41:30:23	180:24:24	161:57:12	0:00:00	0:00:00	18:05:44	1:14:42	6:04:25	2:39:25	421:18:05
10	5:09:13	20:48:44	82:04:37	96:45:35	0:00:00	0:00:00	12:43:02	2:52:21	2:54:20	6:31:45	229:49:37
11	12:35:03	30:50:55	97:32:42	116:15:58	0:00:00	0:00:00	16:17:10	1:43:46	3:20:52	4:04:39	282:41:05
12	8:10:45	37:06:19	133:04:28	124:14:18	0:15:46	0:00:10	13:42:13	0:49:39	1:55:10	2:57:43	322:16:31
01	7:55:43	43:48:41	121:47:52	174:16:51	0:00:00	0:00:00	15:07:04	0:21:19	0:26:33	2:06:35	365:50:38
02	10:56:56	46:18:23	136:58:07	159:53:21	0:00:00	0:00:00	20:15:21	0:50:58	2:39:28	2:40:48	380:33:22
03	9:39:22	46:52:47	149:13:41	186:52:10	0:00:00	0:00:06	16:08:37	8:29:39	2:41:31	4:19:35	424:17:28
TOTAL)	106:31:53	446:05:23	1519:27:19	1858:08:29	0:16:03	3:23:06	184:23:01	26:13:28	42:28:37	46:34:02	4233:31:21

（S－820／80　ＣＰＵ時間）

(ﾌｧ)	(A)	(B)	(C)	(D)	(G)	(S)	(T)	(X)	(Y)	(Z)	(TOTAL)
04	1:24:28	11:27:41	60:26:42	161:55:56	0:00:39	0:00:00	0:00:01	0:00:00	27:47:49	0:00:00	263:03:16
05	2:11:10	13:59:28	69:53:06	81:53:05	0:06:33	0:00:00	0:00:00	0:00:00	15:43:32	0:00:01	183:46:55
06	2:11:05	14:38:37	42:57:43	81:03:43	1:07:32	3:48:51	0:00:27	0:00:06	6:38:26	0:00:16	152:26:46
07	1:31:44	38:17:38	47:52:03	170:50:50	2:11:25	0:00:00	0:00:00	0:00:00	38:33:11	0:00:00	299:16:51
08	5:03:13	27:12:43	95:15:18	162:58:19	1:43:04	0:08:06	0:27:15	0:00:47	8:50:56	0:00:11	301:39:52
09	4:11:21	19:05:45	75:52:13	109:30:20	0:02:26	0:00:00	1:38:45	0:00:00	12:18:28	0:00:00	222:39:18
10	2:03:26	18:13:10	69:19:41	78:31:55	0:05:50	0:00:00	0:37:07	0:28:48	10:26:24	0:14:23	180:00:44
11	3:37:04	41:03:16	98:55:57	112:53:42	1:35:44	0:00:00	0:46:31	0:51:50	10:34:03	0:16:10	270:34:17
12	4:13:21	29:27:17	84:27:18	118:10:18	1:03:02	0:00:23	0:09:27	0:14:14	14:02:30	0:42:15	252:30:05
01	3:57:46	23:59:47	91:37:45	210:15:20	0:00:18	0:00:00	1:14:29	0:00:00	10:13:22	0:00:00	341:18:47
02	4:13:50	33:32:31	149:43:28	225:14:19	0:00:33	2:47:47	1:23:33	0:07:56	12:50:52	0:00:00	429:54:49
03	3:44:11	31:40:42	127:46:20	214:47:50	0:02:08	0:00:04	1:17:16	0:00:01	31:21:04	0:00:00	410:39:36
TOTAL)	38:22:39	302:38:35	1014:07:34	1728:05:37	7:59:14	6:45:11	7:34:51	1:43:42	199:20:37	1:13:16	3307:51:16

（S－820／80　ＶＰＵ時間）

(ﾌｧ)	(A)	(B)	(C)	(D)	(G)	(S)	(T)	(X)	(Y)	(Z)	(TOTAL)
04	0:14:03	1:25:36	15:47:45	43:39:03	0:00:01	0:00:00	0:00:00	0:00:00	1:59:40	0:00:00	63:06:08
05	0:11:19	3:27:08	22:44:34	28:38:54	0:00:03	0:00:00	0:00:00	0:00:00	1:59:40	0:00:00	57:01:38
06	0:16:33	2:30:07	8:25:50	19:59:05	0:16:05	1:15:51	0:00:00	0:00:00	0:07:53	0:00:00	32:51:24
07	0:11:41	10:10:55	10:52:03	36:57:52	0:14:11	0:00:00	0:00:00	0:00:00	0:56:52	0:00:00	59:23:34
08	0:34:44	6:55:58	27:27:05	45:42:43	0:20:22	0:00:01	0:02:30	0:00:00	0:41:33	0:00:00	81:44:56
09	0:37:33	5:59:02	19:56:23	43:28:51	0:00:18	0:00:00	0:04:43	0:00:00	0:32:03	0:00:00	70:38:53
10	0:12:39	3:42:00	25:06:25	30:49:07	0:00:24	0:00:00	0:09:41	0:28:44	1:03:12	0:12:52	61:45:04
11	0:35:40	8:42:50	18:50:27	46:32:36	0:10:32	0:00:00	0:05:00	0:11:27	0:34:02	0:00:55	75:43:29
12	0:49:19	7:30:44	24:31:43	49:29:14	0:15:34	0:00:00	0:02:26	0:09:24	1:31:13	0:06:27	84:26:04
01	0:41:43	5:16:55	39:19:46	130:14:20	0:00:00	0:00:00	0:00:11	0:00:00	1:53:27	0:00:00	177:26:22
02	0:45:03	12:35:12	65:57:24	137:26:47	0:00:03	0:00:11	0:33:29	0:06:56	0:08:30	0:00:00	217:33:35
03	0:39:55	8:36:13	47:43:26	112:57:35	0:00:09	0:00:00	0:23:17	0:00:00	0:02:44	0:00:00	170:23:19
(TOTAL)	5:50:12	76:52:40	326:42:51	725:56:07	1:17:42	1:16:03	1:21:17	0:56:31	11:30:49	0:20:14	1152:04:26

6.4　ジョブ処理件数

（M－680H　ジョブ件数）

(ﾌｧ)	(A)	(B)	(C)	(D)	(G)	(S)	(T)	(X)	(Y)	(Z)	(TOTAL)
04	3,210	1,236	679	366	1	1	8,555	338	402	461	15,229
05	3,972	1,554	1,165	576	4	0	9,633	631	414	436	18,385
06	3,980	1,344	1,193	298	3	0	9,063	566	316	163	16,926
07	3,806	1,880	1,087	381	0	0	11,428	803	637	425	20,447
08	4,485	1,982	1,225	410	3	1	12,149	435	847	410	21,947
09	4,644	1,966	1,280	512	0	0	12,030	467	620	314	21,833
10	2,463	1,226	866	266	0	0	8,091	420	572	577	14,481
11	4,264	1,641	956	324	0	0	10,308	435	593	295	18,816
12	3,777	1,805	1,221	336	6	1	9,961	182	431	230	17,950
01	4,077	1,919	1,237	359	0	0	10,074	191	211	185	18,253
02	5,646	2,052	1,111	329	0	1	11,669	281	487	250	21,826
03	4,016	1,787	955	365	0	3	11,588	366	468	332	19,880
(TOTAL)	48,340	20,392	12,975	4,502	17	7	124,549	5,115	5,998	4,078	225,973

（S－820／80　ジョブ件数）

(月)	(A)	(B)	(C)	(D)	(G)	(S)	(T)	(X)	(Y)	(Z)	(TOTAL)
04	551	861	549	272	3	0	5	0	780	1	3,022
05	381	705	855	385	13	0	0	1	685	2	3,527
06	615	725	551	177	97	1	42	9	620	10	2,847
07	614	1,405	578	326	68	0	0	0	1,362	0	4,353
08	1,692	1,269	859	473	56	4	39	13	870	9	5,284
09	1,482	1,133	812	325	5	0	115	0	1,285	0	5,157
10	1,223	1,050	789	245	14	0	68	3	1,018	16	4,426
11	1,288	1,848	1,010	430	60	0	121	3	473	2	5,235
12	1,562	1,334	738	423	78	2	84	36	479	25	4,761
01	1,322	1,356	671	363	4	0	169	0	237	0	4,122
02	1,423	1,340	1,019	434	1	4	132	3	189	0	4,545
03	1,417	1,670	863	372	5	3	162	1	358	1	4,852
(TOTAL)	14,070	14,696	9,294	4,225	404	14	937	69	8,356	66	52,131

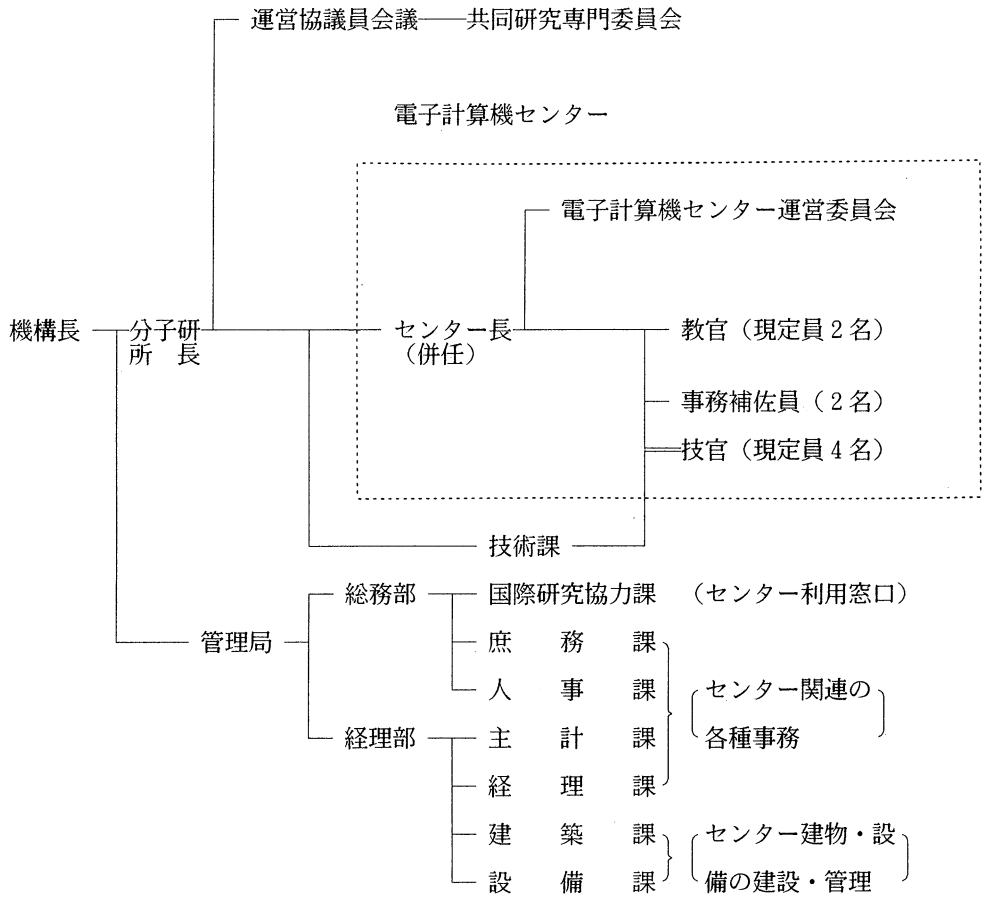
7. 資　　料

7.1　センター関連組織

センター関連組織は下図に示す通りである。

課題・協力研究の運営は運営協議員会議及びその共同研究専門委員会で行われている。

電子計算機センター運営委員会の規則と委員については資料7.2，7.3，7.4を参照されたい。



7.2　岡崎国立共同研究機構分子科学研究所電子計算機センター規則

（昭和56年4月14日
分子研規則第4号）

最終改正　昭和62年3月30日

岡崎国立共同研究機構分子科学研究所電子計算機センター規則

（目　　的）

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

（職　　員）

第2条　センターに，次の職員を置く。

一　センター長

二　助教授

三　助　手

四　その他必要な職員

（センター長）

第3条　センター長は，分子科学研究所の教授又は助教授をもって充てる。

2　センター長は，センターの業務を掌理する。

（運営委員会）

第4条　分子科学研究所に，センターの管理運営に関する重要事項を審議し，分子科学研究所長の諮問に応じるため，分子科学研究所電子計算機センター運営委員会（以下「運営委員会」という）を置く。

2　運営委員会の組織及び運営に関し必要な事項は，分子科学研究所長が定める。

この規則は，昭和56年4月14日から施行する。

（昭和62年分子研規則第1号）

この規則は，昭和62年4月1日から施行する。

7.3　岡崎国立共同研究機構分子科学研究所電子計算機センター運営委員会規則

（昭和56年4月14日
分子研規則第 9号）

最終改正　昭和62年3月30日

岡崎国立共同研究機構分子科学研究所電子計算機センター運営委員会規則

（目　　的）

第1条　この規則は，岡崎国立共同研究機構分子科学研究所電子計算機センター規則（昭和56年分子研規則第4号）第4条第2項の規定に基づき，分子科学研究所電子計算機センター（以下「センター」という）の運営委員会の組織及び運営に関し必要な事項を定めることを目的とする。

（組　　織）

第2条　運営委員会は，次の各号に掲げる委員をもって組織する。

一　センター長

二　センターの助教授

三　分子科学研究所の教授又は助教授2名

四　基礎生物学研究所及び生理学研究所の教授又は助教授各1名

五　岡崎国立共同研究機構の職員以外の分子科学に関する学識経験者4名

2　前項第3号から第5号に掲げる委員は，分子科学研究所長が委嘱する。

（任　　期）

第3条　前項第3号から第5号に掲げる委員の任期は，2年とし，再任を妨げない。

ただし，補欠の委員の任期は，前任者の残任期間とする。

（委 員 長　）

第4条　運営委員会に委員長を置き，センター長をもって充てる。

2　委員長は，運営委員会を招集し，その議長となる。

3　委員長に事故あるときは，あらかじめ委員長が指名する委員がその職務を代行する。

（議　　事）

第5条　運営委員会は，委員の3分の2以上の出席がなければ，議事を開き，議決することができない。

（委員以外の者の出席）

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

（庶　　務）

第7条　運営委員会の庶務は，総務部国際研究協力課において処理する。

附則

1　この規則は，昭和56年４月14日から施行する。

2　昭和60年６月１日任命に係る委員の任期は，第３条の規定にかかわらず，昭和62年３月31日までとする。

附則　　（昭和60年分子研規則第３号）

この規則は，昭和60年４月１日から施行する。

附則　　（昭和62年分子研規則第２号）

この規則は，昭和62年４月１日から施行する。

7.4　電子計算機センター運営委員会委員

（昭和62～63年度）

諸　熊　奎　治	分子研理論第一部門教授，センター長	センター委員
柏　木　　浩	分子研電子計算機センター助教授	〃
中　村　宏　樹	分子研理論第二部門教授	分子研所内委員
西　　信　之	分子研電子状態動力学部門助教授	〃
今　村　　詮	広大理教授	分子研所外委員
中　西　浩一郎	京大工教授	〃
岩　田　末　廣	慶大理工教授	〃
塚　田　　捷	東大理助教授	〃
亘　　弘	生理研教授	生理研委員
中　　研　一	基生研教授	基生研委員

（平成元年度～２年度）

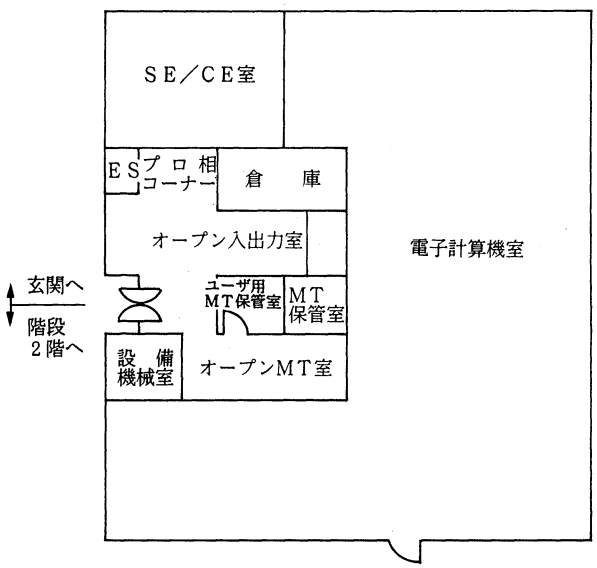
諸　熊　奎　治	分子研理論第一部門教授，センター長	センター委員
北　浦　和　夫	分子研電子計算機センター助教授	〃
中　村　宏　樹	分子研理論第二部門教授	分子研所内委員
宇田川　康　夫	分子研分子動力学部門助教授	〃
今　村　　詮	広大理教授	分子研所外委員
中　西　浩一郎	京大工教授	〃
足　立　裕　彦	兵庫教育大教授	〃
加　藤　重　樹	東大教養助教授	〃
大　森　治　紀	生理研教授	生理研委員
村　田　紀　夫	基生研教授	基生研委員

7.5 電子計算機センター職員（平成元年7月現在）

諸 熊 奎 治	センター長	（併任）
柏 木 浩	助 教 授	（平成元年4月九州工大教授に転出）
北 浦 和 夫	〃	（平成元年7月大阪市大理助手より着任）
長 嶋 雲 兵	助 手	
伊 奈 諭	技 官	（係長）
西 本 史 雄	技 官	
山 本 茂 義	技 官	
手 島 史 綱	技 官	
加 藤 景 子	事務補佐員	
安 達 奈 美	事務補佐員	

7.6 建 物 図

1階



(1) プログラム相談コーナー

プログラムとシステムに関する相談指導を行う。

(2) オープン入出力室

カードの入出力，レーザプリンタ出力，XYプロッタ出力，ジョブ状態表示のためのオープン利用室。

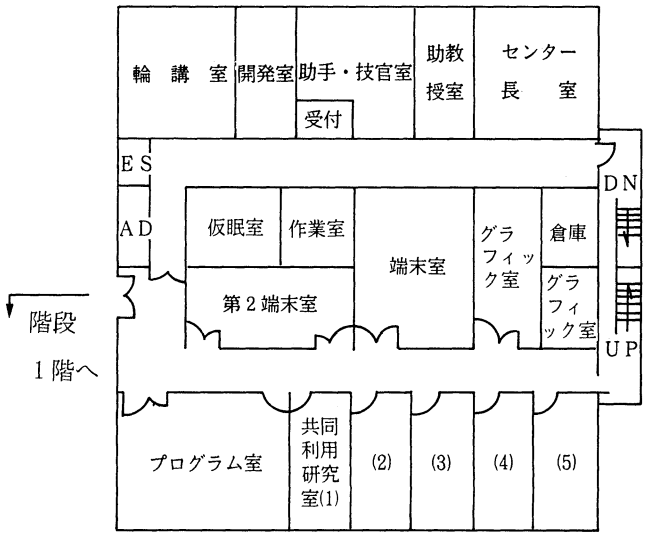
(3) オープンMT室

オープンMTシステムの利用を行う。

(4) ユーザ用ＭＴ保管室

ユーザ用ＭＴを置くが，センターは保管の責任を負わない。

2階



(1) プログラム室

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

(2) 共同利用研究室

遠隔地ユーザの居室。センターの許可を受けて利用する。

(3) 端末室，第2端末室

ディスプレイ型の各種ＴＳＳ端末が置かれ，自由に利用できる。

(4) グラフィック室

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

7.7 応用プログラム相談員

鮫島　圭一郎	分子研受託大学院生	昭和63年5月－平成元年3月
望月　祐志	〃	昭和63年10月－平成元年3月
沢辺　恭一	〃	昭和63年12月－平成元年3月

7.8 端末設置状況（平成元年7月現在）

(1) リモートステーション

（分子研）　所内　　実験棟　　ＭＴ1台，ＬＢＰ1台，ＴＳＳ端末5台，ＸＹプリンタ2台
グラフィック端末2台，ファイル管理装置1台

研究棟　　ＭＴ１台，ＬＢＰ１台，ＴＳＳ端末４台

南実験棟　ＭＴ１台，ＬＢＰ１台，ＴＳＳ端末４台

ＵＶＳＯＲ　ＴＳＳ端末１台，グラフィック端末１台，ＸＹプロッタ１台

(2) 構内回線（ＨＩＴＡＣ　Ｍ－680Ｈ　接続分）

ａ．ポートセレクタ経由

1200ＢＰＳ	８ポート
9600ＢＰＳ	15ポート
接続端末数	約70端末

ｂ．ＤＰＢＸ（ディジタル私設交換機）経由

1200ＢＰＳ	３ポート
9600ＢＰＳ	４ポート
接続可能端末数	90端末

(3) 電話回線

300 ＢＰＳ	２回線
1200ＢＰＳ（Ｖ22）	２回線
1200ＢＰＳ（VADIC）	３回線
設置端局数	116

(4)ＤＤＸパケット網

9600ＢＰＳ	１回線（論理多重度15回線）
設置端局数	78

(5) 学術情報網大学間ネットワーク（Ｎ１）ＴＳＳサーバ／ユーザ

9600ＢＰＳ	１回線（論理多重度10回線）
ホスト名称	ＩＭＳ
経由ノード	名古屋

7.9　マニュアルの紹介と購入方法

よく利用されているマニュアルには以下のようなものがある。

センターでは端末室などに置いてあるが，個人で購入を希望する時の申し込み先は次の通り。

〒113　東京都文京区本郷７－３－１

東大構内財団法人好仁会内

アカデミービジネスサービス㈱

電話　03－811－7786

ＦＯＲＴＲＡＮ77関係（ＨＡＰを含む）

最適化ＦＯＲＴＲＡＮ77言語 …… 8090 － 3 － 761

最適化ＦＯＲＴＲＡＮ77使用の手引 …… 8090 － 3 － 765

ＦＯＲＴＲＡＮ開発支援システム …… 8090 － 3 － 230

ＴＳＳ

ＴＳＳ入門（ＡＳＰＥＮ編）…… 8090 － 3 － 015

ＴＳＳコマンド …… 8091 － 3 － 037

ＴＳＳ操作 …… 8091 － 3 － 034

ＴＳＳメッセージ …… 8091 － 3 － 035

ＴＳＳ解説 …… 8091 － 3 － 032

ＴＭＰ４　Ｅ２ …… 8091 － 3 － 074

ＴＳＤＵＴ　Ｅ２ …… 8091 － 3 － 069

ＴＳＬＯＧ …… 8090 － 3 － 135

ファイル伝送プログラムＩＦＩＴ－ＴＳＳ …… 8090 － 3 － 323

ＡＳＰＥＮ，ＭＯＤＥ

ＡＳＰＥＮ　Ｅ２使用の手引 …… 8090 － 3 － 370

ＫＧＲＡＦ　Ｅ２解説 …… 8090 － 3 － 369

ＢＧＲＡＦ解説 …… 8090 － 3 － 360

データベース

ＯＲＩＯＮ利用の手引 …… 8090 － 6 － 502

メッセージ

システムメッセージ／コード …… 8091 － 9 － 010

サービスプログラムメッセージ …… 8091 － 9 － 063

ＭＳＬ２，ＭＡＴＲＩＸ／ＨＡＰ

ＭＳＬ２機能編第１分冊 …… 8080 － 7 － 120

ＭＳＬ２機能編第２分冊 …… 8080 － 7 － 121

ＭＳＬ２機能編第３分冊 …… 8080 － 7 － 141

ＭＳＬ２操作編 …… 8080 － 7 － 122

ＭＡＴＲＩＸ／ＨＡＰ …… 8090 － 7 － 035

ジョブ管理

ジョブ制御文　使用の手引 …… 8091 － 3 － 101

ジョブ制御言語 …… 8091 － 3 － 017

ジョブ管理解説 …… 8091 － 3 － 016

リンケージエディタ／ローダＬＮＫ／ＬＤ２ …… 8090 － 3 － 317

データ管理

データ管理解説 …… 8091 － 3 － 042

ユーティリティ

データセットユーティリティ …… 8091 － 3 － 303

数学関係

数学関数 …… 8080 － 3 － 218

ＴＲＵＳＴ

ＴＲＵＳＴ利用者エンドユーザー向け使用の手引 …… 8090 － 3 － 352

ＧＰＳＬ，ＰＲＥＶＩＥＷ

ＧＰＳＬ機能編第１分冊基本・機能ルーチン …… 8080 － 7 － 096

プレビュープログラムＰＲＥＶＩＥＷ …… 8080 － 7 － 130

文書処理

日本語文書エディタＤＥＤＩＴ …… 8090 － 7 － 020

日本語清書プログラム …… 8090 － 7 － 027

ＲＵＮＯＦＦ …… 8090 － 3 － 312

Ⅱ　　部

目　　次

1.　昭和63年度研究課題および利用報告書 …… 1

1.1　昭和63年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（実績4000点未満） …… 2

1.2　昭和63年度利用報告書（実績4000点以上） …… 12

2.　ユーザ発表論文 …… 221

2.1　ユーザ論文一覧 …… 221

2.2　プロジェクト別論文別刷提出状況 …… 247

1. 昭和63年度研究課題および利用報告書

昭和63年度の研究課題のうち，利用実績が4,000点（ＣＰＵ10時間）未満のプロジェクトに関しては1.1項に研究課題名の一覧として記載した。また利用実績が4,000点(10時間）以上のプロジェクトに関しては提出された利用報告書の全文を1.2項に掲載した。

《略号の説明》

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

2. プロジェクトコードの第1字目

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

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

4. 利用点数の実績／許可
   - 実……利用点数実績
   - 許……利用許可点数

1.1　昭和63年度研究課題一覧と利用報告書提出状況（利用点数実績4,000 点未満）

（平成元年 6 月末現在）

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者（メンバー数）	点数（実績／許可）利用報告書提出状況（×印は未提出）
〈分子科学〉				
協力研究・前期				
ＢＯ７	超励起分子の動力学過程の理論的研究	九大・総合理工・分子工学	中島慶治 (1)	2950／5200 ×
ＢＰ４	アセトアルデヒドの$S_1{}^1(n, \pi^*)$における前期解離過程の研究	神戸大・理・化学	馬場正昭 (1)	0／1200 ○
ＢＰ５	μ－オキソ架橋を持つ二核遷移金属錯体の構造と物性に関する研究	金沢大・教養・化学	千田斉 (1)	0／1600 ○
ＢＰ６	遷移金属錯体の溶液及び固体状態における構造解析	名大・理・化学	柏原和夫 (1)	716／2000 ○
ＢＰ７	16員環クラウンチオエーテルを補助配位子とするモリブデン錯体の特異な化学的性質と分子構造との相関	阪府大・総合科学・総合科学	安達知浩 (1)	1012／3200 ○
ＢＰ８	固体に於ける相転移と電子構造の理論的研究	筑波大・物理学系	久保健 (1)	2069／4400 ○
ＢＱ０	気相反応機構の反応座標の理論的研究	広島大・理・化学	芳信一朗 (1)	816／6800 ○
ＢＱ１	金属イオン－アミンの協同効果による生体基幹物質の反応制御	東大・工・合成化学	矢野重信 (1)	0／2800 ○
ＢＱ２	糖類を配位子に持つ遷移金属錯体の構造	福岡大・理・化学	山口敏男 (1)	0／ 800 ○
ＢＱ３	非弾性衝突の準古典近似	東工大・理・応用物理学	中村正人 (1)	2512／3200 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者（メンバー数）	点数（実績／許可）利用報告書提出状況（×印は未提出）
協力研究・後期				
ＢＡ４	典型金属を含む化合物の理論的研究	大阪学院短大	酒井章吾 (1)	3095／14000 ○
ＢＤ０	衝突によるエネルギー移動とM」依存性	神戸大・理・化学	加藤肇 (1)	2252／ 4000 ○
ＢＰ８	固体に於ける相転移と電子構造の研究	筑波大・物理学系	久保健 (1)	275／ 2800 ○
ＢＱ４	高分子－不純物相互作用に対する結晶軌道法による取り扱い	信州大・繊維・素材開発化学	青木百合子 (1)	3122／ 7200 ○
ＢＱ５	ペプチド金属クラスター相互作用系の研究	東理大・理・化学	山村剛士 (1)	1144／ 3600 ○
ＢＱ６	ＤＮＡと相互作用する生理活性物質の合成と構造及びその相互作用機構の解明	東大・理・化学	雨谷敬史 (1)	0／ 400 ○
施設利用（Ｂ）				
ＣＢ０	蛋白質のＸ線結晶構造解析と精密化	名大医短	佐々木教祐 (3)	0／ 6800 ○
ＣＢ２	酵素反応および薬物受容体の量子力学的および動力学的研究	北里大・薬・薬品物理化学	梅山秀明 (5)	1730／14800 ○
ＣＥ１	不安定化学結合の研究	理化学研究所・解媒研究室	野村興雄 (1)	1288／ 7200 ○
ＣＥ３	イオン分子反応の素過程	東北大・科学計測研究所	楠勲 (4)	0／10000 ○
ＣＫ２	電子密度解析による原子の酸化状態の研究	茶女大・理・化学	細矢治夫 (3)	2637／ 7600 ○
ＣＯ６	分子力場及びab initio 計算による有機化合物の立体配座の研究	横国大・工・物質工学	広田穣 (2)	798／ 5600 ○

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）
ＣＴ５	水溶性高分子，生体高分子あるいはそのモデル物質の相互作用に関する分子軌道法による研究	阪工大・工・一般教育	影本彰弘 (8)	1524／4000 ○
ＣＶ４	分子の赤外強度のab initio 計算	東京工芸大・工・工業化学	植村允勝 (1)	1572／ 8000 ○
ＣＸ９	フルーポテンシャルーＬＡＰＷ法による金属表面の電子構造の研究	阪大・基礎工・物性物理工学	吉森昭夫 (2)	3138／22400 ○
ＤＢ７	低配位の状態にあるリン化合物のab initio計算	東大・理・化学	吉藤正明 (1)	0／ 6000 ○
ＤＤ６	カルコゲン，ホスフィンが配位した金属錯体の構造と性質	名大・理・化学	喜多雅一 (4)	2820／ 5200 ○
ＤＦ９	Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体上におけるHCl脱離過程の理論解析	東京農工大・工・工業化学	関寿 (1)	0／ 4800 ○
ＤＨ９	遷移金属の化学結合と局所原子構造の量子論	名大・工・応用物理学	太田幸則 (2)	0／ 7600 ○
ＤＪ３	マイクロ波分光法による分子構造の研究	広島大・理・化学	角本輝充 (3)	3825／ 5200 ○
ＤＪ７	核に働く力および力の定数の軌道分割による分子構造，分子間相互作用，遷移状態，反応経路の解析	東大・教養・化学	石田俊正 (1)	2173／ 4400 ○

施設利用（Ａ）

ＣＡ７	遷移金属錯体の単結晶Ｘ線回折の解析	岐阜大・工・応用化学	川村尚 (2)	347／ 3200 ○
ＣＢ４	ヘモグロビンの動的立体構造	名大・理・物理学	妹尾康喜 (1)	2504／ 3200 ×
ＣＥ９	高分子固体の巨視的変形に及ぼす分子運動の光学的ならびに力学的解析	名工大・工・材料工学	前田松夫 (8)	0／ 3200 ○
ＣＦ２	金属化合物の電子状態	兵庫教育大・学校教育	足立裕彦 (1)	30／ 3200 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者（メンバー数）	点数（実績／許可）利用報告書提出状況（×印は未提出）
ＣＦ５	ＨＳＦ恒等式を用いた電荷密度及びスピン密度の計算	東理大・理・化学	石田和弘 (1)	2309／ 3200 ○
ＣＦ８	有機化合物の自動構造解析	豊橋技科大	佐々木慎一 (12)	59／ 2800 ○
ＣＧ１	ライブラリプログラムの利用	信州大・工・工業化学	鈴木哲 (1)	0／ 400 ○
ＣＨ２	固体表面における低速希ガス・イオン・原子と固体表面の電荷交換	奈良教育大・教育・技術	六田嘉明 (1)	0／ 3200 ×
ＣＨ５	金属－金属結合の研究	名工大・工・化学	尾中証 (1)	300／ 800 ○
ＣＨ６	励起金属原子の分子による消光過程に対する非経験的ＭＣＳＣＦ計算	青山学院大・理工・化学	松本志郎 (5)	3189／ 3200 ○
ＣＪ１	マイクロ波分光法による分子構造の研究	静大・教養・化学	尾形照彦 (1)	1635／ 3200 ○
ＣＪ６	有機化学にたいする計算化学的手段の適用	北大・理・化学第二	大沢映二 (6)	3214／ 3200 ○
ＣＫ６	分子集合体の理論的研究	阪大・薬・製薬化学	高木達也 (4)	2163／ 2800 ○
ＣＬ４	蛍光解析による蛋白質構造の研究	三重県立看護短大	田中文夫 (1)	566／ 3200 ○
ＣＮ１	蛋白質－核酸相互作用の構造化学的研究	東工大・理・生命理学	竹中章郎 (3)	1500／ 3200 ○
ＣＮ３	溶液中の金属錯体に関する熱力学的構造化学的研究	東工大・総合理工・電子化学	石黒慎一 (4)	674／ 3200 ○
ＣＮ６	無機材料の結晶解析	名工大・工・材料工学	大里齊 (1)	5／ 2800 ×
ＣＯ１	ピリジン，ピリミジン誘導体の活性アルキル基の反応性の分子軌道法による検討	福岡大・薬・製薬化学	後藤良宣 (4)	3183／ 3200 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者（メンバー数）	点数（実績／許可）利用報告書提出状況（×印は未提出）
ＣＯ３	分子のポテンシャル曲面と電子密度曲面の計算科学	中京大・教養・情報科学	秦野甯世 (1)	3080／ 3200 ○
ＣＰ７	磁気吸収スペクトル解析	名工大・工・応用化学	高橋憲助 (2)	179／ 3200 ○
ＣＱ４	複素環化合物の構造解析	名芸大・一般教育・化学	長谷川勘一 (3)	2875／ 3200 ○
ＣＱ６	分子軌道法による有機化合物の立体配座解析	名城大・薬・製薬学	寺田幸正 (1)	234／ 2800 ○
ＣＲ７	リン酸化合物の電子状態の計算	東洋大・工・教養	本多満男 (1)	644／ 2000 ○
ＣＴ３	6,6 －ジメチルフルベンとイソベンゾフランとの反応	茨城大工短・工業化学	東美和子 (1)	2426／ 3200 ○
ＣＵ９	テトラシアノ（X_2）金属錯体の分子軌道計算	名市大・薬・製薬学	後藤正文 (2)	2818／ 3200 ○
ＣＶ８	ジセレノゲルマンの光分解によるジメチルゲルミレンの生成と直接観測	東大・教養・化学	友田修司 (1)	0／ 3200 ×
ＣＷ０	重合反応の反応規制や立体規制に関する研究	阪大・理・高分子学	蒲池幹治 (1)	2233／ 3200 ○
ＣＷ１	ＤＶ－Ｘα法による遷移金属錯体の分子内電荷移動に関する研究	東工大・理・化学	海津洋行 (5)	3088／ 3200 ○
ＣＸ１	固体における分子・イオンの回転運動と配向無秩序	名工大・工・化学	尾崎芳昭 (1)	0／ 800 ○
ＣＹ６	分子の電子状態と分子スペクトル	岐阜薬科大・薬・製造薬学	宇野文二 (2)	3818／ 4000 ○
ＣＹ７	高分解能赤外・遠赤外スペクトルの解析	城西大・理・化学	中川邦明 (1)	3766／ 3200 ○
ＣＺ０	光分解によって生成するラジカルのＭＯ計算による研究	新潟大・理・化学	徳江郁雄 (2)	3572／ 3600 ○
ＤＡ２	分子の構造とその反応性に関する理論的研究	山口大・教養・化学	堀憲次 (2)	3159／ 3200 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者（メンバー数）	点数（実績／許可）利用報告書提出状況（×印は未提出）
ＤＢ０	非線形Coupled Oscillatorにおけるカオスの解析	茨城大・理・化学	寺阪利孝 (2)	299／ 3200 ○
ＤＢ２	ジアリールエチレン類の分子構造	東大・教養・化学	小川桂一郎 (1)	3／ 2800 ○
ＤＢ９	生体高分子と異物分子の分子間相互作用モデルの研究	東京都臨床研・生命情報工学研究室	神沼二真 (3)	2536／ 3200 ○
ＤＣ７	分子動力学法及びＸ線回折法による溶融塩及びガラスの構造解析	千葉大・工・合成化学	持永純一 (6)	1167／ 3200 ○
ＤＤ３	蛋白質分子の構造エネルギー解析	早大・社会科学	輪湖博 (1)	0／ 3200 ○
ＤＥ６	ウレアーゼ活性と阻害剤の研究	富山医薬大・薬・薬科学	篠田裕之 (1)	2760／ 3200 ○
ＤＦ１	低次元物性の数値的方法による研究	筑波大・物理学系	高田慧 (2)	3043／ 3200 ○
ＤＦ２	典型元素における超原子価化合物の性質	広島大・理・化学	山本陽介 (1)	0／ 3200 ×
ＤＧ７	ヘテロおよびイソポリ酸塩の結晶構造	東大・理・化学	佐佐木行美 (4)	1218／ 3200 ○
ＤＨ０	反応性中間体のＭＯ計算	名大・工・応用化学	沢木泰彦 (3)	3270／ 3200 ○
ＤＨ２	機能性色素の分子軌道計算と構造相関	阪府大・工・応用化学	中澄博行 (2)	3180／ 3200 ○
ＤＨ３	多原子協同系電磁界系の量子カオス	久留米工大・工・電子情報工学	大野稔彦 (1)	879／ 3200 ○
ＤＩ０	カチオンラジカルの電子状態	広島大・工・応用理化学	塩谷優 (2)	2979／ 3200 ○
ＤＩ７	純粋流体と流体混合物の分子熱力学	金沢大・自然科学・物質科学	G. CIOCCA (1)	2455／ 3200 ○
ＤＪ５	金属錯体の分子軌道計算	愛知県立大	田浦俊明 (1)	989／ 3200 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者（メンバー数）	点数（実績／許可） 利用報告書提出状況（×印は未提出）
ＤＪ６	硫黄架橋モリブデンおよびタングステンクラスターの分子軌道	岡山理科大・理・化学	柴原隆志 (4)	210／ 3200 ○
ＤＪ８	遷移金属錯体の結晶構造と物性	関西学院大・理・化学	御厨正博 (1)	677／ 3200 ○
ＤＪ９	遷移金属錯体の立体配座	広島大・理・化学	中沢浩 (3)	2813／ 3200 ○
ＤＫ０	固体及び分子集合体における電子－格子相互作用に関する理論的研究	工業技術院・電総研・基礎部	浅井美博 (1)	0／ 3200 ○
ＤＫ１	反応衝突の理論的研究	名大・教養・化学	高塚和夫 (1)	31／ 3200 ○
ＤＫ２	ハイゼンベルグハミルトニアンを用いた高スピン有機分子の電子状態の計算	阪市大・理・化学	手木芳男 (3)	3240／ 3200 ○
ＤＫ４	N，N，N’，N’，－テトラメチル－Ｐ－フェニレンジアミン（ＴＭＰＤ）分子の励起三重項状態の平衡構造最適化及び振動解析	早大・理工・化学	高橋博彰 (2)	3259／ 3200 ○
ＤＫ８	強誘電体の分子構造に関する理論計算	早稲田高等学校	齋藤俊和 (1)	2973／ 3200 ○
ＤＫ９	フェニルカチオンの超共役安定化	九大・機能物質科学研究所	園田高明 (2)	3729／ 3200 ○
ＤＬ０	金属蛋白質の電子移動反応の機構	名城大・理工・一般教養	高倍昭洋 (1)	3038／ 3200 ○
ＤＬ３	ＭＯ法による有機化合物の物性，反応性の解明およびＸ線解析法による有機分子構造の検討	三重大・工・工業化学	村田滋 (1)	129／ 1600 ○
ＤＬ４	原子間ポテンシャルにおける分子効果	岡山理科大・理・応用物理学	中川幸子 (1)	257／ 3200 ○
ＤＬ５	短寿命ラジカルとラジカル対のＣＩＤＥＰスペクトルの解析	京大・理・化学	富永圭介 (1)	614／ 3200 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者（メンバー数）	点数（実績／許可）利用報告書提出状況（×印は未提出）
DL6	π電子系の共役におけるポテンシャルエネルギーと電子の運動エネルギーの役割	星薬科大・薬・物理学	市川　紘 (3)	3020／ 3200 ○
DL7	トリチウムのβ崩壊エネルギースペクトルにおける分子効果とニュートリノ質量決定	東大・宇宙線研究所	荒船次郎 (4)	1784／ 3200 ○
DL8	接触分析法において触媒として作用する金属錯体の構造化学的熱力学的研究	筑波大・化学系	小堤和彦 (3)	430／ 3200 ○
DL9	生体の反応機構の解析	国立がんセンター研究所・生物学部	五百城義和 (1)	0／ 3200 ○
DM0	秩序性分子集合体の表面構造特性の研究	北大・工・合成化学工学	山崎　巌 (6)	1398／ 3200 ○
DM1	非線型ＤＬＡのパターン形成	静大工短・機械工学	長谷　隆 (1)	2634／ 3200 ○
DM2	ＢＤシミュレーションによる生体系の動力学	北里大・衛生・応用物理学	佐藤　猛 (2)	5／ 3200 ○
DM3	極性液体の理論的研究－ＲＡＭ理論によるpolar hard dumb-bell liquidsの分布関数の計算－	名大・工・化学工学	野村浩康 (2)	2822／ 3200 ○
DM4	分子力場計算によるシクロデキストリン包接化合物の分子構造	三重大・工・資源化学	佐藤博保 (2)	2382／ 3200 ○
DM5	酵素，補酵素および生体関連化合物の構造，電子状態，生体活性機能に関する分子軌道研究	熊本大・工・応用化学	大久保捷敏 (3)	500／ 3200 ○
DM6	シリルラジカルとクロロカルボニル化合物の反応機構の研究	大阪府立放射線中央研究所	岡　邦雄 (2)	707／ 2800 ○
DM7	分子及び分子集合体の電子構造と電子的性質	広島大・理・物性学	関　一彦 (4)	684／ 3200 ○
DM8	テルリドおよびスタナンと炭素求核剤との反応に関するab initio 計算	阪大・工・応用精密化学	神戸宣明 (4)	519／ 3200 ○

プロジェクトコード	研究課題名	所属	代表利用者（メンバー数）	点数（実績／許可）利用報告書提出状況（×印は未提出）
所内				
ＡＢ０	低温温度計の目盛付け	機器センター	木村啓作 (2)	55／ 400 ○
ＡＢ１	分子軌道法による分子及び分子集合体の電子構造の計算	分子集団	森健彦 (4)	3098／ 3600 ○
ＡＢ２	イオン－分子反応におけるポテンシャル面とトラジェクトリー計算	分子集団	小谷野猪之助 (4)	3971／ 5600 ○
ＡＢ８	光化学反応及び分子線反応実験のデータ解析	分子集団	正畠宏祐 (5)	1556／ 9200 ×
ＡＣ１	ＵＶＳＯＲ用分光器の波長較正Ⅲ	極端紫外光実験施設	福井一俊 (6)	382／ 3600 ○
ＡＣ６	ＥＸＡＦＳによる触媒構造の研究	分子構造	宇田川康夫 (4)	1299／ 3600 ○
ＡＣ７	気相における化学反応素過程の研究	電子構造	花崎一郎 (6)	1018／10800 ○
ＡＤ７	有機結晶及び半導体表面での電子移動反応の研究	電子構造	吉原經太郎 (5)	2542／ 7200 ×
ＡＦ０	生体色素の共鳴ラマン散乱とその振動解析	分子構造	北川禎三 (1)	0／ 400 ○
ＡＧ１	貯蔵リング内におけるビーム運動の解析及び新光源シミュレーション	極端紫外光実験施設	米原博人 (4)	550／ 1200 ○
ＡＨ０	様々な状態での分子集合体の物理及び化学的性質	分子集団	丸山有成 (3)	1128／ 1200 ○
ＡＨ３	サリチルアルデヒドのプロトン移動の ab initio 計算	分子集団	長岡伸一 (1)	3873／ 4000 ○
ＡＨ６	機器センター共同利用実験装置におけるデータ処理	機器センター	玉井尚登 (2)	1939／ 7200 ○
ＡＪ０	分子クラスターの電子状態の研究	電子構造	西信之 (4)	56／10800 ○

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）
ＡＪ２	錯体の反応と構造の解析	錯体化学実験施設	中島清彦 (2)	1984／ 3600 ○
ＡＫ５	超励起状態の関与する動的過程の研究	理論	H. SUN (1)	3328／ 3600 ○
ＡＫ６	ＤＮＡと生理活性物質との相互作用	錯体化学実験施設	黒田玲子 (1)	8／ 800 ○
ＡＫ７	導電性有機物質の構造と物性の研究	分子集団	薬師久彌 (3)	53／ 2000 ○
ＡＫ９	二原子分子の超励起状態の理論的研究	理論	S. N. RAI (1)	2639／ 3600 ○
ＡＬ０	シンクロトロン放射を用いた酸－水系の研究	分子集団	E. NAGY (1)	3560／ 3600 ○
ＡＬ１	大環状ポリアミン金属錯体の構造化学	錯体化学実験施設	木村栄一 (3)	1／ 800 ○
	〈生理学〉			
	施設利用（Ａ）			
ＫＡ４	生理的活性物質の電子状態	京大・医・医学	品川泰子 (1)	1118／ 2800 ○
ＫＡ７	生理活性物質の動的構造と活性の相関	徳島大・薬・生物薬品化学	寺田弘 (3)	1643／ 1600 ○
	〈基礎生物学〉			
	施設利用（Ａ）			
ＱＡ５	拡散ボルテラモデルのPersistence と大域的安定性	静大・工・応用数学	竹内康博 (1)	1533／ 1600 ×
	所内			
ＯＡ５	光合成色素系におけるエネルギー転移機構の解析	細胞生物学	三室守 (1)	13／ 3600 ○

1．2　昭和６３年度利用報告書（利用点数実績4,000点以上）

利　用　報　告　書　目　次

（利用許可点数8,000点未満）

ホストーゲスト包接現象の理論的研究……櫻　井　　実・他… 15
ＭＣ－ＳＣＦ法を用いたいくつかの分子に対する理論的考察……伊　藤　礼　吉・他… 16
燃焼計測のためのレーザー励起蛍光過程のシミュレーション……吉　川　典　彦・他… 17
結合間電子非局在化機構と分子および反応の設計……稲　垣　都　士・他… 18
溶融炭酸塩型燃料電池の電解液に関する研究―溶液構造と動的性質……小　浦　延　幸・他… 19
面・分子干渉におけるエネルギー交換……加　藤　征　三・他… 20
非電解質溶液の分子論的研究……村　上　幸　夫・他… 21
親電子付加に関する理論的研究……湊　　敏…… 22
メスバウアー分光法とＭＯ法によるアンチモン（Ｖ）化合物の電子状態の
研究……矢　永　誠　人・他… 23
分子集合体および生体系における光化学初期過程の研究……富　宅　喜代一・他… 24
ブロンズ系化合物における新型超伝導探究……佐　藤　正　俊・他… 25
凝縮相におけるミュー中間子の運動……北　原　和　夫…… 26
金属錯体の結晶構造と分子運動の研究……池　田　龍　一・他… 27
ＣＩ法による高精度計算……P．J．KNOWLES …… 28

（利用許可点数8,000点以上）

典型金属を含む化合物の理論的研究……酒　井　章　吾…… 29
遷移金属化合物の構造，電子状態，触媒作用に関する分子軌道研究……榊　　茂　好…… 33
高温超伝導酸化物における電子およびスピン相関の研究……山　口　　兆…… 37
金属酸化物のＰＵＭＰｎ計算……山　口　　兆…… 39
光分解反応のポテンシャル曲面の理論計算……藪　下　　聡…… 41
水のエネルギー揺らぎに関する理論的研究……田　中　秀　樹…… 43
遷移金属原子の励起エネルギーとイオン化エネルギー……関　谷　雅　弘…… 45
ヨウ化リチウムホルムアミド溶液の分子動力学計算……伊　藤　澄　子…… 49
ルテニウム錯体触媒によるメタノールＣ－Ｈ活性化の機構理解……板　垣　弘　昭…… 51
非共役ジエンの分子内環状付加反応の理論的取扱い……大　作　　勝…… 53
非極性凝縮相媒体中におけるイオン－電子再結合過程の理論的研究……宇佐見　義　之…… 55
蛋白質立体構造の変化と運動……郷　　信　広・他… 57
固体メタンおよび水の物性の研究……片　岡　洋　右・他… 59
ポリアセチレンの電子構造および分子構造の研究……田　仲　二　朗・他… 63

素反応過程の経路と動力学機構の研究……笛野高之・他… 65
イオンの溶媒和過程の理論計算……生田茂…… 69
分子軌道法による化学相互作用系の理論計算……藤本博・他… 71
光化学反応機構に関する量子化学的研究……津田穣・他… 73
励起分子と触媒系の電子状態と化学反応……中辻博・他… 75
表面および不純物系の電子状態……浅田寿生・他… 79
非電解質水溶液の計算機実験……中西浩一郎・他… 81
分子動力学シミュレーションによる溶融塩の輸送現象及び構造の研究……岡田勲・他… 85
分子の電子状態に関する理論的研究……西本吉助・他… 87
反応中間体および遷移状態の電子状態の分子軌道法による計算……小西英之・他… 89
分子のＳＣＦ－ＣＩ計算……大野公男・他… 91
分子の電子状態と化学反応に関する研究……平尾公彦・他… 95
固体水素中のミューオンの運動……石田義明・他… 97
遷移金属化合物および合金の電子構造……森永正彦・他… 99
気相・液相・固相における分子の電子状態の研究……斉藤昊・他…101
固体表面と遷移金属の電子状態……寺倉清之・他…103
有機化合物のラジカルイオンの電子状態に関する研究……志田忠正・他…105
有機ラジカルの電子状態のＭＯ計算……山本正夫・他…107
半導体表面，マイクロクラスターおよび準結晶の構造と電子状態……山口豪・他…109
ビシクロアルカンの親電子的開環反応の理論的研究……山辺信一……111
新規な興味ある分子及び反応系設計の理論的研究……永瀬茂・他…113
アミンの熱分解反応機構の研究……浜田嘉昭・他…117
鎖状および粒子状分子集合体における密度相関と相安定性の研究……岡本宏・他…119
均一系・不均一系の電子移動反応の機構 ……垣谷俊昭・他…121
分子の励起状態に関する理論的研究……岩田末廣・他…123
金属および金属酸化物クラスターの電子状態と反応性に関する量子化学的
研究……山口克・他…127
化学反応の動的過程に関する理論的研究……山邊時雄・他…129
モデルポテンシャルを用いた分子計算……酒井嘉子・他…131
表面・界面・クラスターでの電子過程……塚田捷・他…133
高分子鎖の電子構造とＮＭＲ化学シフト……安藤勲・他…137
金属およびその混合物のガラス状態のシミュレーション……能勢修一・他…139
ロジウム錯体による触媒反応の活性中間体に関する研究……山川仁……141
中・大員環状化合物の立体配座……深沢義正・他…143
ガラス構造の計算機シミュレーション……井上博之……145
有機合成反応の分子軌道論的研究……阿知波一雄・他…147

水溶液中におけるアミノ酸の平衡構造と電子構造……正　村　眞佐雄…… 149
バンド理論による化合物の電子構造……竹ケ原　克　彦・他… 151
有機化合物の回転異性化と分子振動……田　隅　三　生・他… 153
常磁性分子の電子状態と化学反応に関する量子化学的研究……市　川　恒　樹・他… 155
イオン分子反応の理論的研究……阿　部　康　夫・他… 157
固体及び固体表面の電子状態……柳　瀬　　章・他… 159
分子動力学法による過冷却液体の構造変化……円　谷　和　雄・他… 161
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… 163
非晶質薄膜の構造解析……難　波　徳　郎…… 167
分子，固体および表面の電子状態の理論的研究……里　子　允　敏・他… 169
低次元性電導体の動的性質に関する理論的研究……和　田　　靖・他… 171
分子振動の旋光強度の理論計算……菅　田　　宏…… 173
スルフェン酸の分解反応及びチオールとの反応における反応性の理論的
研究……作　道　栄　一・他… 175
遷移金属酸化物の電子状態と触媒活性……藤　井　恒　男・他… 177
生物における形態形成の研究……関　村　利　朗・他… 179
分子の電子状態及び化学反応機構に関する理論的研究……諸　熊　奎　治・他… 181
マイクロ波分光およびレーザー分光による分子構造の研究……廣　田　榮　治・他… 185
遷移金属錯体の構造および反応機構に関する研究……太　田　哲　男・他… 187
金属錯体の構造化学……磯　邊　　清・他… 189
量子化学プログラムの開発と金属錯体の電子構造の研究……柏　木　　浩・他… 191
分子の動的諸過程の理論的研究……中　村　宏　樹・他… 193
不安定分子種の理論的研究……W. T. BORDEN …… 195
金属の相転移に関する理論的研究……那　須　奎一郎・他… 197
溶液内化学反応の理論……大　峰　　巖・他… 199
炭化水素の熱的異性化過程の理論的研究……P. N. SKANCKE …… 203
軽原子移行化学反応過程の研究……S. C. PARK …… 205
フェニルナイトレンの電子状態の理論的研究……茅　　幸　二・他… 209
価電した伝導性ポリマーのバイエルス不安定性の分子軌道法的研究……今　村　　詮…… 211
可視・紫外・真空紫外レーザー多光子励起による原子分子の高電子励起
状態の研究……森　田　紀　夫・他… 213
小さな分子の励起状態での振動—回転エネルギー準位の計算……P. R. BUNKER …… 215
溶液内化学反応の理論……Y. S. KONG …… 217
古典トラジェクトリー法による化学反応の動力学計算……Y.　XIE …… 219

分 CKØ 施	
実	4,114
許	6,400

ホスト－ゲスト包接現象の理論的研究

A Theoretical Study of Host-Guest Inclusion Phenomena

○櫻井 実(東工大・工), 青山 紀人(東工大・工), 谷江 洋(東工大・工)

1. 研究目的・内容　シクロデキストリン(CD)をはじめとする大環状化合物(ホスト)のゲスト選択性及び触媒活性の起源を理論化学的に解明し，高機能性大環状化合物を分子設計するための指導原理を与える．具体的には，本年度では次のことを行った．i) CD空洞内静電ポテンシャルのホストコンホメーション依存性を検討し，ゲスト選択性との関連を論じた，ii) CDの触媒活性の起源を調べるため，例としてフェニルシアノ酢酸アニオンの脱炭酸反応をとりあげ，"疎水性ポケット"の役割について論じた．

2. 研究方法・計算方法　分子量1000程度のCD分子のMO計算には，半経験的MO，特に，反応座標を求める際には，QCPEのMNDOCプログラムを用いた．また，既存のプログラムに溶媒効果及び静電ポテンシャル計算のためのサブルーチンを付加している．

3. 研究成果

i) CD分子の静電的性質　まず，CD空洞内に静電ポテンシャルの勾配が生ずる原因を電子密度解析より考察した．その結果，グルコース残基のC_6炭素のもつ正電荷(0.2～0.3)が主要なsourceであることが判明した．続いて，一級水酸基のコンホメーション，すなわち，$C_5-C_6-O_6-H$の二面角と静電ポテンシャルの関係を調べた．その結果，6個の水酸基のうち一つがトランス配座をとると勾配が30%ほど減少することを見いだした．この結果とメチル化CDの静電ポテンシャルとの比較より，ゲスト選択性と一級水酸基のコンホメーションとの関係を明らかにした．

ii) 脱炭酸反応への触媒効果　フェニルシアノ酢酸アニオンがCDに包接される場合，反応部位は水中に露出し，フェニル環部位はCD空洞内に存在化していると考えるのが自然である．この時反応分子は不均一な誘電体的環境に存在していると考えることができる．本研究では，従来われわれの開発・発展させてきた媒質効果理論によりゲストの周りの環境を近似し，活性化エネルギーに与える包接の効果を調べた．ここでは，フェニル環をとり囲むCD空洞を比較的低誘電率の媒質とみなしたところ，活性化エネルギーの低下がみられ実験値の傾向を再現することができた．この低誘電率媒質の大きさ・ゲストの包接の深さに対する依存性を調べたところ，実験から予想されるgeometryをもつ時，十分な活性化エネルギーの低下が起こることを示した．以上より，酵素－基質系における反応活性部位周辺の疎水性ポケットの存在が，酵素の触媒能に大きくcontributeしている，と結論した．

4. 発表・出版実績　(1)櫻井ら，第7回シクロデキストリンシンポジウム，1988年10月東京，(2)櫻井ら，5th International Symposium on Cyclodextrin，1988年9月，アラバマ，USA，(3)青山ら，Chem. Letts.，1988，989-992，(4)櫻井ら，J. Mol. Struct, THEOCHEM，180，267-281 (1988)，(5)櫻井ら，Bull. Chem. Soc. Jpn，61，4225-4229 (1988)，(6)櫻井ら，Bull. Chem. Soc. Jpn，印刷中(1989年6月号予定)，(7)櫻井ら，Carbohydr. Res，投稿中，(8)櫻井ら，Chem. Letts，投稿中，(9)櫻井ら，日本化学会春季年会，1989年4月，京都，(10)櫻井ら，高分子学会，1989年5月，神奈川，(11)青山ら，J. Inclusion Phenomena，印刷中

分 CK9 施
実 6,580
許 7,600

ＭＣ－ＳＣＦ法を用いたいくつかの分子に対する理論的考察

Multi-Configurational SCF Studies on Some Molecule

○伊藤礼吉、笹金光徳、市原晃、久保田明生、藤井俊明、吉田和彦（早大理工）

１．研究目的，内容

本プロジェクトはいくつかの小分子について基底および励起状態の非経験的分子軌道計算を行うことを目的としている。本年度はMC-TDHF法およびGUGAによるFULL-CIおよびBSSEのcounterpoize補正とsize-consistency補正を加えたSDCI（ Price & Stone's formula による ）を用いて計算を行った。

(A) MC-TDHF法を用いたLiHの周波数依存分極率の計算（笹金光徳）

閉殻配置だけによるMC-SCFを用いて得られた解を非摂動参照状態とするMC-TDHF法を用い、二原子分子LiHについて、周波数依存分極率のLength formとVelocity formによる値を求め、比較検討した。Born-Oppenheimer近似の範囲内におけるRaman散乱強度、ポテンシャル曲線、分極率および双極子モーメントの核間距離依存性について検討した。

(B) He-H，He-He⁺およびHe₃の相互作用エネルギー解析（市原晃）

He-H，He-He⁺分子についてGUGAによるFULL-CI法およびcounterpoise法によるSDCI法を用いて$X^2\Sigma^+$，$A^2\Sigma^+$，$B^2\Pi$，$C^2\Sigma^+$各状態の相互作用ポテンシャル曲線を求めた。counterpoise法による計算結果はFull-CIの結果に対して平衡核間距離および相互作用エネルギーの面で十分よい近似となっていることが示された。

He₃についてはSDCI法におけるcounterpoise補正計算（三体における補正の理論式は独自に開発した）の相互作用エネルギー値は直線型He-He-Heおよび正三角形He₃の両方について十分信頼のおける近似値となっていることを確認した。

２．発表，出版実績または予定

1)笹金，森，市原，伊藤；分子構造総合討論会 1988年 10月， 東京．

2)市原，笹金，伊藤； 分子構造総合討論会 1988年 10月， 東京．

3)市原，笹金，伊藤； Bull.Chem.Soc.Jpn. 61 (1988) 3141.

4)市原，伊藤； Bull.Chem.Soc.Jpn. 62 (1989) 1410.

5)市原，伊藤； Bull.Chem.Soc.Jpn. 62 (1989) (accepted).

分 CP9 施
実 6,733
許 6,800

燃焼計測のためのレーザー励起蛍光過程のシミュレーション

Simulation of Laser-Induced Fluorescence Mechanism for Combustion Measurement

○吉川典彦，出口祥啓，藤井浩，平柳剛，歌代健一 （豊橋技術科学大学）

1．研究目的・内容

本年度は火炎中のOHラジカルの温度・濃度計測法を確立するため，蛍光過程のシミュレーションプログラムを作成し，エキシマ・色素レーザーを用いた実験計測結果との比較によって，従来よりも精度の良いモデルを確立することを目指した。

2．研究方法

従来多く用いられた飽和蛍光モデルに替わり，準飽和領域でも計測可能とするために，OHの各エネルギー準位間遷移方程式に定常仮定を用いて温度を決定し，更に，飽和曲線を求めて濃度を決定するという方法をとった。また，従来の遷移定数には不確定な要素もあり，シミュレーションと測定結果との差を最小にするように，これら定数の値を変化させて，最終的にモデルを決定した。

3．研究成果

図1はメタン-空気予混合火炎中にOHの(0－0)バンド $P_1(5)$ 吸収線(310.123 nm)を発振して得た蛍光スペクトルとシミュレーションを比較したものである。回転量子数 $N=0\sim29$ の59個のエネルギー準位を考慮して計算を行ない，主要な35本のスペクトル線について実験と計算の差が最小となるように温度を決定した。図2はレーザー強度と $Q_1(4)$ ライン(308.328 nm)蛍光強度の関係を示す。これから飽和度が65.5%であることがわかる。本研究で得た主要な結果を以下にまとめる。

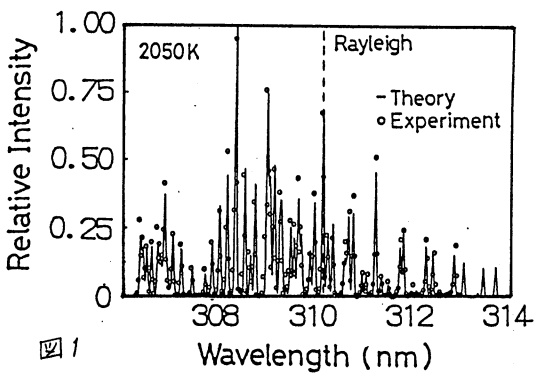


図1

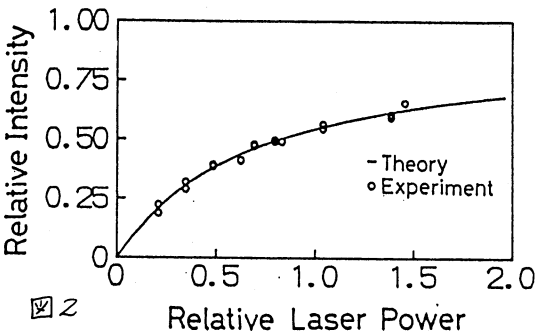


図2

(1) 大気圧下では，OHの励起準位数密度を飽和させることが困難であり，シミュレーションから飽和曲線を求め，濃度を決定する方法を確立した。

(2) この方法では，OHの温度・濃度を求めるうえで消光，緩和速度の絶対値を必要とせず，蛍光法の適用範囲が広がると考えられる。

4．発表・出版実績または予定

出口，吉川，大竹　日本機械学会論文集B編投稿中

出口，吉川，大竹　34回岡崎コンファレンス，63年12月岡崎

分 CU5 施	
実	5,435
許	6,400

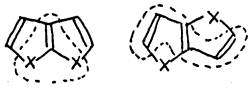
結合間電子非局在化機構と分子および反応の設計

Mechanism of Electron Delocalization between Chemical Bonds and Design of Molecules and Reactions

°稲垣都士（岐大工）、西沢嘉洋（岐大工）、漆畑雅博（岐大工）、後藤なをみ（名文理短）

1. 研究目的・内容

電子が化学結合間で非局在化する機構を解明し、分子および反応の理論設計のための基礎を構築することを目的とする。(1)飽和窒化水素（NH_2NHNH_2, $\overline{NHNHNH}$ など）における N-N結合間、孤立電子対の非局在化を定量的に評価し、炭化水素との比較検討を通して、この未知分子群の諸性質を明らかにする。（2）軌道位相の連続条件からともに安定と予測される交差 6e/4P 系と直鎖 6e/6P 系が、どちらが安定かを評価するため、それらを部分構造にもつヘテロ縮合五員環芳香族異性体の相対的安定性を明らかにした。



交差 6e/4P　1　　直鎖 6e/6P　2

2. 研究方法・計算方法

GAUSSIAN 80·82 プログラムを用いて最適化構造を求めた。化学結合間の電子非局在化の評価は電子配置解析法によった。

3. 研究成果

16種類の基底関数を用いて NH_2NH_2 の最適化構造を求めた結果、N-N 結合距離の実験値に最も近い値を与えたのは 3-21G であった。この基底関数を用いて種々の窒化水素を計算した結果、鎖状分子の N-N結合距離(1.44-1.45Å) は NH_2-NH_2 と同程度であるが、環状分子では3員環、4員環とも長い（1.51Å）。この点は、シクロプロパンの結合が短い炭化水素と異なる。原因は孤立電子対から N-N結合へのジェミナル非局在化が大きいためである。

ヘテロ縮合五員環芳香族は、X=S, NHの場合 **2** の異性体の方がわずか安定である。トリエン部分の両端間の非局在化が **1** と **2** で大きく異なる。中央の二重結合の分極の度合に、**1** と **2** で差は少ない。したがって、直鎖 6e/6P が安定性を決定していると考えられる。X=O, N^- の場合、**1** と **2** の相対的安定性に殆んど差はなかった。この場合、中央二重結合の分極の方が、両端二重結合間の非局在化より **1** と **2** で大きく異なっていた。この結果は、交差 6e/4P は直鎖 6e/6P ほど支配的でないことを示唆している。つまり、直鎖 6e/6P の方が交差 6e/4P より安定であると考えられる。

4. 発表・出版実績または予定

山辺、湊、稲垣　J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988, 532
山辺、湊、関、稲垣　J. Am. Chem. Soc., 110, 6047 (1988)
稲垣、今井、森　Bull. Chem. Soc. Jpn. 62, 79 (1989)
後藤、川地、稲垣　第57回日本化学会秋季年会、63年9月仙台
稲垣、漆畑　第19回中部化学関係学協会連絡協議会、63年10月名古屋

分 CW7 施
実 5,010
許 5,200

溶融炭酸塩型燃料電池の電解液に関する研究
－ 溶液構造と動的性質 －

Studies on the electrolyte for the molten carbonate fuel cells.
－ Structure and kinetic properties of the electrolyte －

○小浦延幸，藤本延和（東理大理工）

1．研究目的・内容

溶融炭酸塩型燃料電池は、オンサイト発電用あるいは大規模な発電用として、現在研究開発が活発に行なわれている。その中でも電解液は、電池構成要素として電池性能や電極性能を大きく左右するので、電解液についての物理的・化学的知見を得ることは非常に重要である。我々は、Al/FeS_2型溶融塩二次電池の電解液である$AlCl_3$-NaCl系溶融塩の、溶液X線回折およびMD法コンピューターシミュレーションによる解析を行ない、液体自身の物性に深く関与している溶融塩の液体構造やその動的性質についての研究を行なってきた。本研究は、その解析方法を応用し、溶融炭酸塩の液体構造およびその動的性質について、MD法シミュレーションによる解析を試みたものである。

2．研究方法・計算方法

シミュレーション方法は、前報の50mol%Li_2CO_3-50mol%K_2CO_3系の方法を基に行なった。基本セル中には、Li^+およびK^+をそれぞれ108個とCO_3^{2-}108個を配置し、二体ポテンシャルはHuggins-Mayer型ポテンシャルを用いた。各イオンの自己拡散係数Dは、平均自乗変位$<\Delta R^2>$より、次のアインシュタイン式から求めた。

$$<\Delta R^2> = <(r(t) - r(t_0))^2>$$
$$= 6D \cdot t + C$$

平均自乗変位は、時間間隔0.5×10^{-13}sとして時刻t_0を10点とり、その全イオン平均から求めた。プログラムは、分子研登録ライブラリーMDANO3のベクトル版を作製し（登録コードCR3V, AS3V MDANO3）、これの炭酸塩用に改良を加えたプログラムを作製して使用した。

3．研究成果

50mol%Li_2CO_3-50mol%K_2CO_3溶融塩のX線回折法ならびにMD法各々から得られた干渉関数はFig.1のようになり、シミュレーションを実験値によく一致させることのできたことを示している．このシミュレーションから得られた平均自乗変位は、Fig.2のようであり、この直線部の傾きから求めたLi^+、K^+、CO_3^{2-}各イオンの自己拡散係数はそれぞれ、2.44×10^{-9}, 1.67×10^{-9}, 0.222×10^{-9} m^2/sとなった。

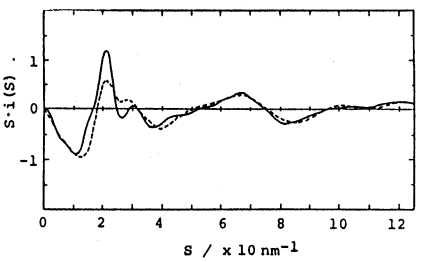


Fig.1 Interference functions S·i(S) of 50mol%Li_2CO_3-50mol%K_2CO_3 melt.
—— : MD, ----- : X-ray

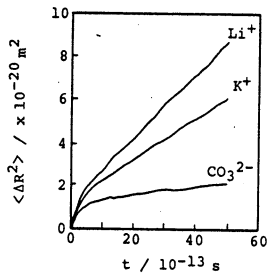


Fig.2 Mean square displacement of Li^+, K^+, and CO_3^{2-}.

4．発表・出版実績または予定

藤本，小浦，第2回分子シミュレーション討論会 63年12月東京

藤本，小浦，電化，投稿中

分 0222 施

実 5,006
許 4,800

面・分子干渉におけるエネルギー交換

Energy Transfer in Gas-Surface Interaction

°加藤征三（三重大工）、宇佐美勝（三重大工）、上野幸彦（三重大院）、
京極肇（三重大院）

１．研究目的・内容

蒸着・蒸発など薄膜形成に伴う反応あるいは燃焼反応等における面・分子干渉の機構を解明するためには、面を取り巻く場の分子の挙動および分子と面との干渉によるエネルギ移動の詳細を知り、内部自由度間でのエネルギ移動をも明らかにする必要がある。本研究は、面・分子干渉におけるエネルギ交換過程をシミュレーション計算により明らかにし、各種薄膜製造過程あるいは燃焼時における諸問題を解析して、工学的適用の検討を行うものである。

２．研究方法・計算方法

計算法としては、直接シミュレーションモンテカルロ法（ＤＳＭＣ法）を用いた。前年度の計算においては、二次元空間上でのシミュレーションに対してＤＳＭＣ法のベクトル化を考え、加速率８以上を達成したが、今回は、軸対称三次元空間上でのシミュレーションにおいて、前年度とほぼ同様なベクトル化手法によって加速率の増加がS-820/80上の新コンパイラで可能であるか検討した。また、境界面がかなりの熱容量を持つにもかかわらず、気体分子によるエネルギ輸送によって温度変化を生ぜしめるために、気体分子運動の時間スケールと固体内熱伝導の時間スケールとを異なる大きさに設定して計算する手法を考案した。同時に取り扱う分子数としては 1/Kn=20以下の計算において約１４万個を、それ以上の密度においては約５０万個を扱った。

３．研究成果

希薄気体中におかれた円柱フィン（スパイン）からの熱伝達に関してシミュレーションを行った。まず、単原子分子を仮定し、並進自由度のみによるエネルギ輸送の計算を剛体球モデルを用いて解いた。気体分子のエネルギ輸送は物理的シミュレーションで、固体内熱伝導は数学的差分法でといったハイブリッド手法を用いることにより、時間スケールの極端な違いにもかかわらず安定した解が得られた。つぎに、回転の自由度をもつ二原子分子の計算を検討したが、近似的な分子モデルにもかかわらず、計算で得られた結果は実験結果とよい一致を示した。 S-820/80の新コンパイラにおいて以前のプログラムのままではベクトル化が不可能であった一様乱数の発生部分の計算は、乱数の発生ルーチンだけのＤＯループを設けることによりベクトル化可能になった。結果として、加速率１０以上のＤＳＭＣ法プログラムを作成できた。

４．発表・出版実績

M. Usami, T. Fujimoto, and S. Kato, 16th Int. Symp. Rarefied Gas Dynamics, July 1988, Pasadena, USA.

宇佐美・加藤　希薄気体流れの可視化研究会、1989年4月、京都

宇佐美・藤本・加藤　日本伝熱シンポジウム、1989年5月、仙台

分 DC6 施
実 6,389
許 6,400

非電解質溶液の分子論的研究

Molecular Interaction of Nonelectrolyte Solutions

○村上幸夫、田村勝利、鷲見浩一（阪市大・理）

1 研究目的、内容 ― 溶液のエンタルピー、体積、熱容量等の熱力学量測定から、成分分子の形状や大きさの違いが溶液の物性に及ぼす影響が注目されている。これらの巨視的量を計算科シミュレーションから得られる微視的情報と関連づけて理解することを目的とする。今年度は、成分分子の大きさの違いによる影響を調べるため、σ値の異なるLennard-Jones分子から成る二成分溶液系のMonte Carlo計算を行い、このモデル溶液系の過剰エンタルピー、H^E、過剰体積、V^E、を求めた。同時にMC計算から得られる動径分布関数より成分分子の自由体積を評価する方法を導出し、その値を求めた。

2 研究方法、計算方法 ― 選んだモデル溶液系は、LB-1-3系と称されるもので、各成分のε, σの値は次の通りである。

第1成分 $\varepsilon_1 = 119.8(/k)$ $\sigma_1 = 2.788\,Å$ $(\varepsilon_2/\varepsilon_1) = 1.0$

第2成分 $\varepsilon_2 = 119.8(/k)$ $\sigma_2 = 4.022\,Å$ $(\sigma_2/\sigma_1)^3 = 3.0$

異種分子間相互作用はLorentz-Berthelot則に従うとした。プログラムは通常のN.T.Vアンサンブルのものである。粒子数は108ケ、温度は100 Kとした。約100万の配置を発生させ後半50万の配置から種々の量を求めた。濃度はモル分率で0.1～0.9まで0.2きざみでとった。モデル純液体や溶液の熱力学量の圧力依存性を求めるため、各濃度で密度の異なる4、8点を選び計算を行った。それらの値を最小二乗法にかけて圧力依存性を求めた。特定の圧力での値は、その係数より求めた。

3、研究成果 ― 計算の結果、H^Eは全体的に正の値をとり、特に低圧ではS字状の濃度依存性を示した。V^Eは全体として負の値をとり圧力増加に伴いその絶対値は減少する。この結果を自由体積との関連において考察するため、自由体積v_fを以下のようにして求めた。自由体積は次のように定義される。

$$v_f = \int_{cell} \exp\{-\beta(\phi(R)-\phi(0))\}\,dR$$

ここで$\phi(0)$, $\phi(R)$は各々、分子がcell中心にある時、cell中心からR離れている時分子が受けるポテンシャルエネルギーである。いわゆる"ぬりつぶし近似"の代りに、近傍分子を動径分布関数に従ってぬりつぶしてやると、$\phi(0)$, $\phi(R)$は次式で表わされる。

$$\phi(0) = \rho\int 4(ir)g(ir)\,dir \qquad \phi(R) = \rho\int 4(ir-iR)g(ir)\,dir$$

ここで、$4(ir)$はペアポテンシャルである。このようにして求めた自由体積から、次のように自由体積の溶液と純粋状態の差を定義した。

$$\Delta v_f = v_{f,soln} - (x_1 v_{f,1}^* + x_2 v_{f,2}^*) \qquad v_{f,soln} = x_1 v_{f,1} + x_2 v_{f,2}$$

ここで、$v_{f,i}$, $v_{f,i}^*$は各々、i成分の溶液中及び、純粋状態での自由体積である。V^EとΔv_fとの相関を調べたところ、圧力・濃度に関係なく非常に良い相関を示した。

4. 発表・出版実績又は予定

藤原・鷲見・大路・村上　日本化学会第58春季年会　1989年4月　京都

藤原・鷲見・大路・村上　Fluid Phase Equilibria　投稿予定

分 DD8 施
実 5,932
許 6,000

親電子付加に関する理論的研究

Theoretical Study on Electrophilic Additions

○湊　敏（奈良大学）

1．研究目的・内容

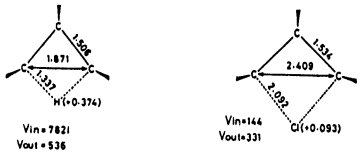
本研究は，有機化学反応の基本となる反応の１つである親電子付加の反応経路を分子軌道計算に基づいて求め，新しい結合の生成・旧結合の消滅・反応に伴う分子の変形の要因を軌道相互作用の立場から明らかにし，親電子付加の反応機構を明らかにしようとするものである。本年度は，カチオンによるシクロプロパン環の開環反応の機構とその立体選択性について考察した。

2．研究方法・計算方法

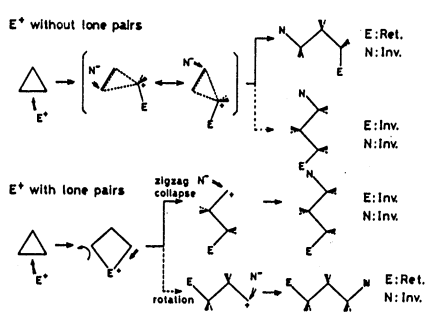
カチオンによるシクロプロパンの開環は，カチオン（H^+, Cl^+, Br^+）の種類により，異なった生成物（E^+－保持，E^+－反転）を与えることが知られている。本研究では，この原因を明らかにするために，シクロプロパンとH^+（１），シクロプロパンとCl^+（２），シクロプロパンとBr^+（３）という３つの反応系をモデルとして選んだ。分子軌道計算は，MIDI-1，MIDI-1(*)基底を用いて，GAUSSIAN80により行った。まず，（１）～（３）の反応系について，反応に関与する中間体および遷移状態の構造をエネルギー勾配法により求めた。次に，求められた構造が安定中間体であるか遷移状態であるかを確かめるために振動解析を行った。

3．研究成果

反応(1)と反応(2),(3)はまったく異なった反応機構で進行することが分かった。図に反応機構の概略を示した。反応(1)では，まずH^+がシクロプロパンに接近し中間体（ａ）を生成する。（ａ）は安定中間体ではなく反応の遷移状態になっており，エチレンとメチルカチオンのイオン・コンプレックスを生成する。これが求核試薬の攻撃を受け最終生成物を与える。一方，反応(2)，(3)においては，Cl^+(Br^+)がシクロプロパンに接近すると中間体（ｂ）が生成する。これは安定中間体であり，Zigzag型に分解し，求核試薬の攻撃を受け最終生成物を与える。この差は，カチオンの孤立電子対の存在により説明されることが分かった。



（ａ）　（ｂ）



図．反応機構の概略

4．発表・出版実績

山辺，湊，稲垣，J. C. S. Chem. Commu., 532(1988).
湊，山辺，J. Am. Chem. Soc., 110, 4586(1988).
山辺，湊，関，稲垣，J. Am. Chem. Soc., 110, 6047(1988).

分 DG1 施	
実	5,987
許	6,000

メスバウアー分光法とMO法によるアンチモン(V)化合物の電子状態の研究

Studies of the Electronic States of Organoantimony(V) Compounds by Means of Mössbauer and MO Calculation

○矢永誠人（都立大理）・遠藤和豊（都立大理）

1．研究目的・内容

メスバウアー分光法における異性体シフトの測定により、化合物内の原子核位置における電子密度を定性的に議論した研究は数多く報告されているが、定量的に議論した研究例は少ない。このメスバウアー原子の化学状態に関する情報を与えるパラメータである異性体シフトδは、次式のように、

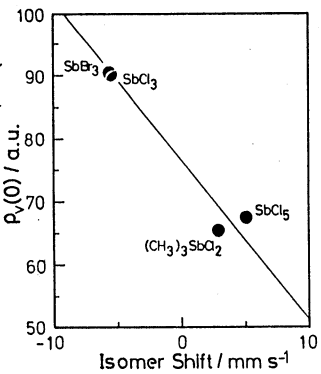
$$\delta = (4\pi/5)Ze^2R^2(\Delta R/R)\{|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2\} \quad \cdots (1)$$

原子核に関する量すなわち原子核の励起に伴う核電荷半径の増加の割合($\Delta R/R$)と，電子状態に関する量すなわち化学状態の違いに基づく原子核位置における軌道電子密度の線源と吸収体での差との積で表される。従って、原子核位置での電子密度の定量的な考察には，$\Delta R/R$を精度よく求めることが必要になる。本研究では、^{121}Sbについての$\Delta R/R$の値を精度よく求めることを目的とした。

2．研究方法・計算方法

式(1)に従って^{121}Sbの$\Delta R/R$の値を求めるには、種々のアンチモン化合物について、異性体シフトδの値とアンチモン核位置での電子密度を知る必要がある。本研究では、分子1個としてのδの値を得るために、凍結溶液状態において^{121}Sbメスバウアースペクトルの観測を行った。核位置での電子密度については、Hartree-Fock法による分子軌道計算により求めることとした。Huzinagaによるminimal basis setsを用いて構造最適化を行った後，Stromberg及びHuzinaga-DunningのD2 basis setsを用いての計算によりアンチモン核位置での電子密度を求めた。計算には、生田氏私所有のプログラムHONDO5を使用した。

本法では相対論的効果の補正が必要となるが、これについては，Sb原子の3種類の電子配置についてHONDO5による原子軌道計算を行い，核位置での電子密度を求め、各々，相対論的効果を考慮して行われたBandらによる結果との比をとり、その平均値，2.73を補正因子とした。



3．研究成果

内殻の電子の核位置での電子密度は、化合物によらずほぼ一定であったので，原子価電子のみを考慮することとした。右図は4種の化合物についての結果を示したものである。$\rho_v(0)$は相対論的効果の補正を行った値である。$R=1.2\times A^{1/3}$として，このグラフの傾きより，$\Delta R/R = -(11\pm2)\times10^{-4}$という値を得た。現在、他の化合物についても同様に行いつつあり，さらに信頼度の高い$\Delta R/R$の値を求めているところである。

4．発表・出版実績

矢永，遠藤，中原，生田，三浦，高橋，竹田　放射化学討論会，1988年10月東海村

矢永，遠藤，中原，生田，三浦，高橋，竹田　Hyp. Int.　投稿中

分 AD8 所内
実 4,063
許 7,200

分子集合体および生体系における光化学初期過程の研究

Photophysics Photochemistry of Molecular Assemblies and Biological Systems

玉井尚登、山中孝弥、°富宅喜代一（分子研機器センター）

1．研究目的・内容

光化学初期過程としての電子移動や励起エネルギー移動およびプロトン移動などはピコ秒、サブピコ秒領域の時間スケールで起ることが多く、またこれをコントロールするためには分子場として特殊な幾何学構造を必要とする。この様な場として、有機分子の空間的な配列を人工的にコントロールしたラングミュア・ブロジェット（ＬＢ）多層膜、あるいは配向の決まった結晶を取り上げ、その蛍光減衰曲線や時間分解蛍光スペクトルをピコ秒レーザーを使って調べる。こうして、特殊な幾何学構造や表面構造と励起エネルギー緩和および反応の関係を実験的に明らかにし、新しい機能性分子組織体の設計指針を与えることを目的とする。

2．研究方法・計算方法

各種有機分子を累積したＬＢ単分子膜、多層膜や結晶を作成し、蛍光減衰曲線および時間分解蛍光スペクトルをピコ秒シンクロナス励起モード同期色素レーザーを光源とする時間相関単一光子計数法を用いて測定した。蛍光寿命は、修正 Marquardl アルゴリズムに基づく非線形最小二乗法によるデコンボリューションにより解析した。最適パラメーター（χ 二乗、Durbin-Watson 統計量）を得るためチャンネルシフト法を適用した。時間分解スピクトルの解析には、非線形最小二乗法プログラム SALS を用いた。

3．研究成果

（１）ＬＢ単分子膜、多層膜における励起エネルギー緩和（玉井）‥‥単分子膜中における色素分子の分布は不均一なフラクタル構造をとっていると考えることにより、多くの色素分子の励起エネルギー緩和をよく説明できることがわかった。時間分解蛍光スペクトルの温度および濃度依存性から、基底状態ダイマーと寿命の関係を各種色素について調べた。また、シアニン色素間のベクトル的な励起エネルギー輸送のダイナミックスと層状構造の関係を実験的に明らかにし、蛍光減衰曲線の多成分解析を行った。その結果、層状組織構造に対応した外殻から内殻へのエネルギー輸送が数十ピコ秒以内に起こっているが、輸送効率は 50 %程度と悪く層内における分子の不均一分布を反映することがわかった。

（２）１－ＡＣ結晶のプロトン移動反応（富宅、山中）‥‥核酸塩基対のモデル化合物として知られている１－アザカルバゾール結晶について、二量体とプロトン移動反応で生成する互変異性体の蛍光の立ち上がり、減衰速度の温度依存性、時間分解蛍光スペクトルおよび重原子効果を検討し、反応速度の構造依存性およびトンネル効果の寄与を明らかにした。

4．発表・出版実績または予定　山崎、玉井、応用物理 57 (1988) 1842; I. Yamazaki et al., J. Phys. Chem., 92 (1988) 5035; N. Tamai et al., Chem. Phys. Lett., 147 (1988) 25; M. Mimuro et al., BBA, 973 (1989) 153; N. Tamai et al., Biochem., 28 (1989) 3265. 富宅、山中、他、1989年分子構造討論会発表予定。

分 AG5 所内
実 4,527
許 5,600

ブロンズ系化合物における新型超伝導探究

Search of New Type Superconductors in Ternary Transition Metal Oxides (Bronzes)

○佐藤正俊（分子研）、小野田雅重（分子研）、社本真一（分子研）、世良正文（分子研）、山形伸一（分子研）

1．研究目的・内容－導電性還移金属酸化物、ブロンズ、及びその類似酸化物に対して主に、新型超伝導物質探索の観点から、それらの構造と物性について極低温Ｘ線四軸回折装置、電子顕微鏡（ＳＥＭ、ＥＰＭＡ）と種々の物性測定装置（電気抵抗、熱電能、比熱、磁化率、トンネル効果、等）を用いて研究を行っている。特に最近は、高い超伝導転移温度（T_c）をもつ銅酸化物系における構造・物性研究に焦点を絞り、その超伝導機構を解明する努力を続けている。

2．研究方法・計算方法－計算機の使用は、①結晶構造の精密解析、②Ｘ線粉末回折パターンのRietveld解析、③超伝導体における電子トンネル効果の解析、④ＥＳＲスペクトルのシュミレーション、を主な目的として行われる。頻繁に使用しているプログラムは、ＵＮＩＣＳⅢ（桜井、小林）とＲＡＤＩＥＬ（Coppensら）である。また、昭和６３年度は、田中らにより作製されたRietveld解析用プログラム（Jpn. J. Appl. Phys. 19, 1757 (1980)）が、分子研計算機センターで使用可能となった。

3．研究成果－昭和６３年度は、$Bi_2Sr_{2-x}CuO_{6-y}$の単結晶構造解析[1,2]と、Ｙ-$BaCu_3O_{7-y}$と同型の構造をもつ$LaBaCaCu_3O_{7-y}$、$NdCaCu_3O_{7-y}$、$LaBaSrCu_3O_{7-y}$のＸ線粉末回折パターンのRietveld解析[3,4]を行った。$Bi_2Sr_{2-y}CuO_{6-y}$は、いわゆるＢｉ系Ｃｕ酸化物$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$の一つ（ｎ＝１）で、基本的には$Bi_2O_2$二重層の間に一枚の$CuO_2$層が挿入され、その間にＳｒＯが配置した構造を持つ。しかし、この系には、大きな変調構造が存在することが構造研究の初期の段階で見いだされており、精密な構造解析は非常に困難であると考えられてきた。今回、我々は、ｎ＝１の物質の変調周期が整合的であることを明らかにした上で、単結晶Ｘ線解析を行い、この物質の変調構造を精密に決定し、変調構造の起源、ホールキャリアーの発現機構等を解明することができた。ｎ≧２の物質では、変調構造が非整合的であるため、通常の結晶構造解析は不可能であるが、今回の結果は、ｎ≧２の物質群における変調構造、及びホールキャリアー発現機構に対しても近似的に適応できると考えられる。$LaBaCaCu_3O_{7-y}$、$NdBaCaCu_3O_{7-y}$、$LaBaSrCu_3O_{7-y}$に対しては、２価のアルカリ土類イオンと３価のランタン系イオンの混在性を明らかにすることを目的として、Rietveld解析を行った。この研究は、キャリアー密度を制御する過程を確立するという観点から意義がある。解析の結果、３価イオン（La^{3+}、Nd^{3+}）位置に、２価イオン（Ca^{2+}、Sr^{2+}）の混在化が認められ、またその量が、各々のイオン半径と強く相関していることが明らかになった。

4．発表・出版実績

1) M. Onoda and M. Sato: Solid State Commun. 67, 799 (1988).
2) 小野田、佐藤：日本物理学会　昭和６３年１０月　広島大学。
3) H. Fujishita, S. Shamoto, M. Onoda and M. Sato: Jpn. J. Appl. Phys. in press.
4) 藤下、社本、小野田、佐藤：日本物理学会　平成１年３月　東海大学。

分 AJ9 所内	
実	6,918
許	7,200

凝縮相におけるミュー中間子の運動

Motion of Mu-meson in Condensed Matter

○比原和夫（東工大理，分子研）

1.研究目的・内容

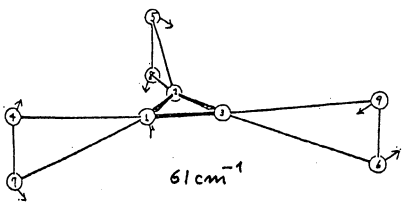
固体水素中に入射したミュオンのスピン緩和の実験がBarsov（1985）らによって初めて行われ，殆どパラ水素だけからなる固体水素中でも緩和が観測された。緩和の機構として考えられることは，ミュオンが水素原子と共に分子を形成し，水素分子におけるオルトパラの区別がなくなることである。陽子3個と電子2個からなる系の基底状態の計算（山口ら，1983）によると，正三角形の固い構造の分子（振動数 3000cm^{-1} の振動モードをもつ）が形成される。よって，$H_2\mu^+$の分子が固体水素中で形成される可能性がある。本研究では，固体中であることの特徴をとらえるために，$H_8\mu^+$なるクラスターの安定構造を求め，その振動モードを調べて，振動によるスピン緩和の可能性の有無を調べ，回転による内部電流による磁場との結合，回転によるスピン間の双極子相互作用の変動などによるスピン緩和について評価を行う。

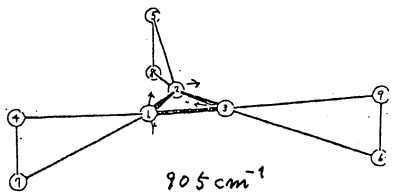
2.研究方法・計算方法

$H_8\mu^+$の構造と振動モードの計算は，分子研のCIプログラムを用いた。

3.研究成果

$H_8\mu^+$の系では，61cm^{-1}というソフトな振動モードが存在するが，この振動は外側の水素原子の振動であって，中にある$H_2\mu^+$は固く 905cm^{-1}程度のねじれ振動をしている。よって，予想通り，$H_2\mu^+$の回転振動（ねじれ振動）による双極子相互作用の変動が主要な機構である，と考えられる。内部電流による磁場は，J～fのとき $\omega \sim 10^4 H_z$程度でを$\sim 10^{-10}$ secとしても実験値と合わない（これは解析的な結果）。





4.発表・出版実績または予定

比原，滝本，西田，石田，青柳，岩田：特定研究中間子科学「関連する物性ならびに原子分子の理論」研究会　64年1月，大阪

比原，安田，中村，甲元：物理学会年会，平成元年3月　平塚（非周期系におけるμ中間子のスピン緩和）

分 AKZ 所内
実 6,506
許 7,200

金属錯体の結晶構造と分子運動の研究

Studies on Crystal Structure and Molecular Motion in Metal Complexes

○池田龍一、増田秀樹、石川　厚、多井　豊（分子研）

1.研究目的・内容

（１）新しい構造や化学物性を示す金属錯体の結晶中における構造相転移の存在を明らかにし、相転移に於て結晶構造や構成分子・イオンの運動の自由度がどのような影響を受け、また温度変化と共にそれらの運動モードがどの様に変化していくかを、Ｘ線回折、磁気共鳴、熱分析などの方法を用いて明らかにする。（池田、石川、多井）

（２）又、生体系に於て分子認識や生体内反応の能率化等に必須且つ重要な働きをしていると考えられている、芳香環を有するアミノ酸（チロシン、トリプトファン、ヒスチヂン、フェニルアラニン）に於ける側鎖芳香環の存在意義を明らかにするために、これら芳香族アミノ酸と芳香性アミンを含む三元系金属錯体をモデルとして、スペクトル挙動、結晶構造、分子軌道計算から検討する。（増田）

2.研究方法・計算方法

（１）最近開発されたquadrupole echo法を用いて、^{2}H-ＮＭＲの固体高分解能スペクトルのパルス間隙依存性及び温度変化の測定を行うことにより、従来の^{1}H-ＮＭＲスペクトルからは得られなかった分子運動についての詳細な定量的情報が得られる。理論スペクトルを計算して、シミュレーション法により、分子の運動モード、運動の速さ、eQq値の平均化の程度の温度変化を決定した。使用プログラムは新たに開発したRJUMPF,SPCSIM,マトリックスの対角化、フーリェ変換などを含む。（池田、石川、多井）

（２）芳香環-芳香環相互作用（face-to-faceスタッキング、edge-to-face配向）がタンパク質の構造の安定化、分子認識に重要な役割を果していることはよく知られており、それら結合様式を検討するために、モデル錯体を合成しＸ線結晶構造解析を明らかにし、更に、ＭＯ計算により考察した。使用したプログラムはＵＮＩＣＳIII（結晶構造解析）、QCPE(Extended Huckel MO)である。（増田）

3.研究成果

（１）今まで運動状態がよく分かっていなかったジメチルアンモニウムイオンの結晶中での１８０° flip運動の存在が明白にされ、更にflipの速さの温度変化を定量的に決定した。又、イオン内のCNC、DND の結合角も正確に決定することができた。別の方法によって明らかにした対陰イオン$SnCl_6^{2-}$、$TeCl_6^{2-}$ の９０° jump運動が極端に低温から起こっているという異常な現象は陽イオンのジメチルアンモニウムイオンのflip運動がトリガーとなってこれらの錯イオンの運動が誘起されるという陽・陰イオンの運動のカップリングによって理解することができた。（池田、石川、多井）

（２）Cu(L-alanine)(phenanthrolin)(NO_3)とインドールとの錯体に於てface-to-faceとedge-to-faceの両方の相互作用様式をもつ構造が見いだされた。前者の場合、軌道の対称性の検討からインドールのHOMOとフェナントロリンのLUMOが接近していることが分かり、吸収スペクトルからもHOMO-LUMO型のCT錯体を形成していることが分かった。又、後者の場合、electron richなインドール五員環と正に荷電している水素原子との静電的相互作用によるものと考えることができた。（増田）

4.発表・出版実績または予定

池田、McDowell　ＮＭＲ討論会、63年9月札幌

池田、石川、中村、McDowell　錯塩討論会、63年10月徳島

池田、久保、McDowell、J. Phys. Chem. 印刷中

増田、小谷、山内　Inorg. Chem., 28, 624 (1989)

高妻、増田、山内　J. Am. Chem. Soc., 111, 3431 (1989)

増田、小谷、杉森、山内　生体機能関連シンポジウム、1年6月群馬

分 AK4 所内
実 5,032
許 5,600

ＣＩ法による高精度計算

High Accuracy Configuration Interaction Studies

Peter J. Knowles (Univ. of Sussex, Brighton, U.K.)

1. 研究目的

(ｱ) Internaly-contracted法に基くCASSCF Multi-reference CI計算のためのプログラムコードMOLPROのHITAC S820への移植

(ｲ) NaCl,NaBr,NaIの解離過程のポテンシャル曲線と相互作用項の計算

2. 計算方法

ポテンシャル曲線の計算は、以下のTZP+fレベルの基底関数を用い、

Na:(12s9p2d1f/6s5p2d1f), Cl:(12s10p2d1f/6s6p2d1f),

Br:(15s13p6d1f/8s9p4d1f), I:(18s15p9d1f/12s10p6d1f).

internally contracted MR(multi-reference)-CI法により行った。CI計算のための分子軌道基底としてイオン結合状態と共有結合状態を1:1の重みで平均したCAS(complete-active-space)SCFにより求めたものを用い、active spaceとして(3σ 1π),(2σ 2π)の場合を考えた。得られたadiabaticポテンシャル曲線E1(R),E2(R)をdiabaticポテンシャル曲線V11(R),V22(R)に変換することにより相互作用項V12(R)を求めた。

$$V12(R)=(E2-E1)\sin[\theta(R)]\cos[\theta(R)]$$

ここでθ(R)は2行2列のadiabatic双極子モーメント行列を対角化する変換の角度を示す。

3. 研究結果

V12の交差点における値を表1に示す。ab initio計算によるV12はNaBr,NaIの場合過大評価しているが、波動関数の精度に敏感に依存するこの種の物理量としては良い一致を示している。

Table I . Off-diagonal coupling matrix elements V_{12} (1/cm)

Molecule	NaCl	NaBr	NaI
Crossing R (bohr)[a]	17.9	15.4	13.3
V_{12}			
CASSCF(31)-MRCI	16.8	141	544
CASSCF(22)-MRCI	19.7	156	599
Grice-Herschbach	20	97	403
Zewail et al.			~350

[a] Estimated values based on the Rittner model.

4. 研究成果

K. Yamashita, K. Morokuma and P. J. Knowles, Ab initio study of the ionic-covalent curve-crossing in NaCl, NaBr and NaI, to be published.

分 BA4 協前
実 10,755
許 10,800

典型金属を含む化合物の理論的研究

Theoretical studies on the organic compounds with main metals

○酒井章吾（大阪産業大学）

1．研究目的・内容

金属原子、および金属クラスターと種々の分子との錯体の研究は、金属－分子間の相互作用の性質、および金属触媒の反応機構を理解する上で重要であり、近年実験、理論の両面から注目されている。特に典型金属、AlとCOの錯体、Al·CO，$Al(CO)_2$ の研究はマトリックス中でのIR，ESRの研究が行なわれている。これらのスペクトルによる研究では、Al·CO 錯体はほとんど見つからず、$Al(CO)_2$ 錯体が主な生成物であることが報告されている。また $Al(CO)_2$ 錯体の構造においては、IR およびESRの実験から CAlC の角は～110°と予測された。一方、最近の Hartree-Fock 計算によるとCAlC の角度は70～74°と非常に小さな角度であった。そこで本研究においては、CAlC角の異常性と $Al_n(CO)_m$ のより大きな錯体の構造および安定性を ab initio MO法を用いて調べた。

2．研究方法・計算方法

分子錯体の構造は abinitio MO法（3-21G basis set）を用いて、構造最適化を行った。また、エネルギーに関しては、多体摂動法 MPn//6-31G(d)，(n=2,3,4) を用いて計算した。錯体の電子状態は Foster-Boys による Localized Molecular Orbital を求め、Centroids Analysis を行なった。これらの計算は GAMESS（North Dakota version）および GAUSS82 プログラムを用いた。

3．研究成果

a）Al·CO　この錯体の基底状態は、直線型、$^2\Pi$ 状態であり、種々の方法で求められた、構造およびAl－CO間の安定化エネルギーを表Ⅰに示す。表から計算方法により Al－C 結合の長さが大きく変化しているのがわかる。すなわち、電子相関の効果により、結合の長さが短くなっている。一方、安定化エネルギーは、2～5 kcal/mol 程度の大きさであり、この錯体のポテンシャルは、非常に flat であり、非常に弱い相互作用であることが明らかとなった。

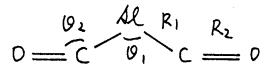
表Ⅰ．Al·COの平衡構造と安定化エネルギー

$$Al-\overset{R_1}{C}=\overset{R_2}{O} \quad (^2\Pi \text{ State})$$

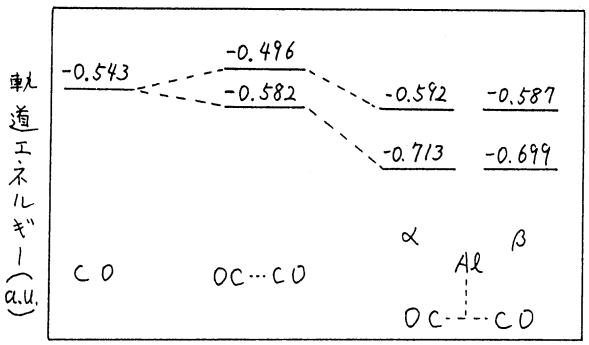
Opt. Method	Geometry (Å)		Relative Energy (kcal/mol)						
			3-21G			6-31G(d)			
	R_1	R_2	HF	MP2	MP3	HF	MP2	MP3	MP4(SDTQ)
HF/3-21G	3.486	1.127	-2.01	-3.64	-3.28	-0.79	-2.15	-1.82	-2.09
HF/6-31G(d)	3.740	1.113				-0.87	-1.85	-1.60	-1.79
MP2/3-21G	2.289	1.177		-5.73	-5.67		-3.97	-2.42	-3.89
MP2/6-31G(d)	2.128	1.165					-4.70	-3.32	-4.41

b) $Al\cdot(CO)_2$ 計算された平衡構造を表IIに示す。この錯体の基底状態は $^2B_1$ であり、スピン密度は Al の b_1(π)軌道にほぼ局在している。表より Correlation および Basis Sets dependency は、あまり大きくないことがわかる。また角 CAlC (θ_1) は 70～74° であり、計算方法によらないことが明らかである。また安定化エネルギーは 16～22 kcal/mol と非常に大きな安定化が得られる。同じ系の Cation の構造を求めた。(表II) Al-C 結合は、neutral の場合より若長いが、構造 (CAlC角) および安定化エネルギー (17～23 kcal/mol) は、ほぼ同じであり、この錯体の結合様式に π 電子はほとんど影響していない。一方この結合は、Al の sp^2 混成の2つの空軌道と CO の π 軌道の相互作用によるという解釈が Kasai, Chenier らによって提唱されている。しかし sp^2 混成のモデルとして AlH_2^- ($^1A_1$)、および AlH_2^{2-} ($^2B_1$) と、この錯体とに対して LMO Centroids Analysis を行なった結果、sp^2 混成とは考えにくい。また CO 同志の接近により、neutral の錯体で OC…CO の部分は、HF/3-21G で 5.6 kcal/mol 不安定化している。CO の π 軌道、OC…CO での π 軌道から作られる a_1 ($\sigma_n+\sigma_m$)、および b_2 ($\sigma_n-\sigma_m$) 軌道、そして錯体でのそれぞれの a_1 および b_2 軌道の軌道相関図を右に示す。これより、錯体での a_1 軌道が非常に大きく安定化していることが見られる。すなわち、2つの CO の π 軌道は Al の空の P 軌道 (a_1) との相互作用によって大きく安定化する。これにより、Al の a_1 軌道 (P) と π 軌道の重なりを大きくするために、π 軌道 (炭素原子) 同志が近ずく。すなわち、CAlC の角度を異常に小さくしている要因の1つであると考えられる。

表II　$Al\cdot(CO)_2$ の平衡構造

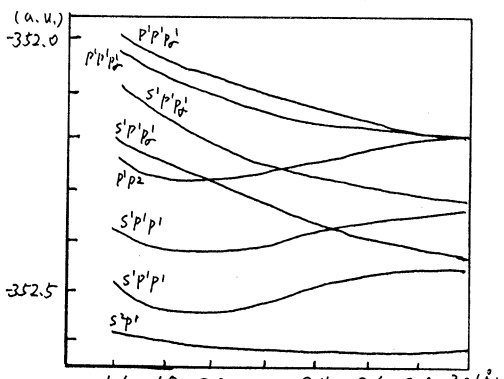


		R_1	R_2	θ_1	θ_2
$Al(CO)_2$	HF/3-21G	2.264	1.131	72.4	169.0
	MP2/3-21G	2.144	1.177	72.4	166.9
	MP2/6-31G(d) (K.D.J)	2.089	1.165	69.6	165.9
	MP2/6311G(d) (K.D.J)	2.071	1.165	74.0	166.5
$Al(CO)_2^+$	HF/3-21G	3.020	1.121	78.1	177.9
	MP2/6-311G(d) (K.D.J)	2.780	1.146	73.3	175.6



Orbital Correlation Diagram

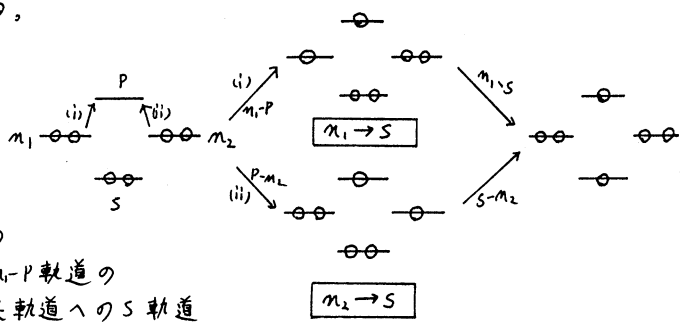
次に Al-CO 錯体に対して、Al の種々の電子状態に対する Al-C 結合を変化させた場合のポテンシャルエネルギー曲線を右図に示す。計算は、Al原子の valence orbital 内でのみの励起配置を含めた MC-SCF/3-21G－CI 計算を行なった。図より Al原子の 3S 軌道から π 型 P 軌道への励起により Al-C 結合が大きく安定化している。すなわち、Al原子の 3S軌道と

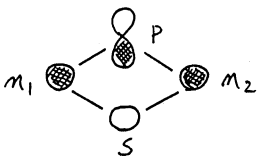


COのπ軌道との反撥相互作用が非常に大きく、Al-CO錯体では、あまり安定化が得られず、またAl(CO)$_2$錯体においては、角θ_2(AlCO)が180°からずれている原因の1つであると考えられる。以上のようにAl原子の3S軌道とCOのπ軌道の反撥およびAl原子の空のp軌道(a_1対称性)とCOのπ軌道との相互作用が重要であることが明らかとなった。

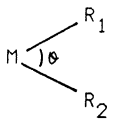
一方、共役系に対して提唱されている電子の非局在化、軌道位相連続条件からもAl(CO)$_2$の安定性を説明することができる。

すなわち、上記の結論から、電子供与軌道としてAl 3S軌道(S)2つのCOのπ軌道(π_1 π_2)また電子受容軌道としてAl原子の3p軌道(a_1対称性)(P)を考える。まず一方のπ_1軌道からP軌道への電子の物動経路(i)、この過程はπ_1-P軌道の相互作用である。次にπ_1に空いた軌道へのS軌道からの電子の物動π_1-S軌道相互作用、またもう一方のπ_1軌道からP軌道への電子の物動経路(ii)ではP-π_2軌道相互作用であり、π_2に空いた軌道へのS軌道からの電子物動π_2-S軌道相互作用である。経路(i)ではS-π_1-P軌道相互作用が関与し、経路(ii)ではS-π_2-Pが関与し、上図のような環式軌道相互作用が関与している。軌道の位相の連続性は右図に示すように、電子供与π_1およびπ_2とS軌道は逆位相であり、かつ供与軌道(π_1,π_2)と受容軌道では、同位相となり、軌道位相連続条件を満たしている。





次に、これらの軌道の関与をさらに一般化させるために、右図のようなMR_1R_2のモデルでの構造をHF/3-21Gレベルで計算した。Mとしては種々の原子(metal)、R_1, R_2としては、π軌道を持ちえる分子として、COおよびCN分よを考慮した。Chargeは系の電荷であり、Metalの Stateは、モデルとして考えたMetal原子の電子配置である。これらの結果を右に示した。表より次の結論が一般的に見い出される。



(1) Metal原子は第2周期の原子では軌道の広がりが小さいのでπ軌道間の反撥が大きくなりすぎて、小さなθ角にならない。それゆえMetal原子は第3周期

Metal	Charge	Metal State	R_1	R_2	θ
C	+1	S**2 Pai**1	CO	CO	180.0
B	0	S**2 Pai**1	CO	CO	180.0
Be	0	S**2 Pai**0	CO	CO	180.0
Li	0	S**1 Pai**0	CO	CO	102.1
Si	+1	S**2 Pai**1	CO	CO	80.3
Si	+1	S**1 Pai**2	CO	CO	101.1
Si	0	S**2 Pai**2	CO	CO	78.9
Si	0	S**2 Pai**1	CO	CN	83.7
Si	0	S**2 Pai**0	CN	CN	93.9
Si	0	S**1 Pai**1	CN	CN	117.6
Al	+1	S**2 Pai**0	CO	CO	78.1
Al	+1	S**1 Pai**1	CO	CO	92.5
Al	+1	S**0 Pai**2	CO	CO	180.0
Al	0	S**2 Pai**1	CO	CO	72.4
Al	0	S**1 Pai**2	CO	CO	87.3
Al	0	S**2 Pai**0	CO	CN	74.7
Al	0	S**1 Pai**1	CO	CN	102.8
Al	0	S**1 Pai**0	CN	CN	113.3
Al	0	S**0 Pai**1	CN	CN	180.0
Al	-1	S**2 Pai**0	CN	CN	91.7
Al	-1	S**1 Pai**1	CN	CN	112.6
Al	-1	S**0 Pai**2	CN	CN	180.0
Al	-2	S**2 Pai**1	CN	CN	91.2

以上（第4周期以上は計算していない）でなければ特異構造は示さない。

Mg	0	S**2 Pai**0	CO	CO	-----
Mg	0	S**1 Pai**1	CO	CO	82.7
Mg	0	S**1 Pai**0	CO	CN	87.8
Mg	0	S**0 Pai**0	CN	CN	180.0
Mg	-1	S**2 Pai**0	CO	CN	-----
Na	0	S**1 Pai**0	CO	CO	75.3

(2) S軌道の電子供与性が重要であり、その被占性（S^2, S^1, S^0）が小さくなるに従って、角θが大きくなる。

(3) π軌道の電子の被占性（2, 1, 0）が小さくなるに従って、角θが大きくなる。しかし、この変化は、他の変化にくらべて影響は小さい。

(4) 同じ電子配置の場合、電気陰性度（軌道エネルギーに対応してくる）の小さいMetalの方が角θが小さくなる。

C) Al_2 $Al_2(CO)_n$ の構造を調べるために Al_2 の電子状態、構造、および Dissociation Energy を計算した。電子配置は、$^3\Pi_u$, $^3\Sigma_g^-$, $^1\Sigma_g^+$ および $^1\Delta_g$ を求めた。各状態を HF/3-21G および MP2/3-21G で平衡距離を求めた。平衡距離においては、電子相関の効果は、そんなに大きくなく、HFでも十分であると考えられる。また Bauschlicher らの SOCI+Q[5s4p2d] の計算結果と比較しても、少し長めではあるが、HF/3-21Gでの構造とあまり違わなかった。また Dissociation Energy においても、Bauschlicherらの結果と、MP4(SDTQ)//6-31G(d)//3-21G では、ほぼ同じ結果が得られた。それゆえ MP3or MP4//6-31G(d)//HF/3-21G によって得られる結果で、構造および、エネルギー面で十分であると考えられる。最も安定な状態は $^3\Pi_u$ であり、次に $^3\Sigma_g^-$, $^1\Sigma_g^+$, $^1\Delta_g$ になった。それぞれの Dissociation Energy は MP4(SDTQ)/6-31G(d)//HF/3-21G で、-28.23 (-28.69), -27.01 (-27.62), -17.16 (-20.02) および -13.69 Kcal/mol である。（ ）内の値は Bauschlicherらの値を示した。

α) Al_2-CO, Al_2-$(CO)_2$ 上の4つの状態（Al_2: $^2\Pi_u$, $^3\Sigma_g^-$, $^1\Sigma_g^+$, $^1\Delta_g$）から生成する Al_2-CO および $Al_2(CO)_2$ 錯体の安定構造および安定化エネルギーを求めた。その結果、Al_2-CO 錯体においては、($^3\Sigma_g^-$) Al_2 から生成する錯体は直線構造であり、他は、Side to head（head to head ではない）な構造を示す。これは、先に Al の S軌道と、CO の π軌道との反撥を示したが、この影響によると考えられる。また $Al_2(CO)_2$ 錯体においては、($^3\Sigma_g^-$) Al_2 から生成する錯体は、安定な構造として存在しなかった。他はすべて、Al_2-CO と同様 Side by head 構造を示した。相対安定性は、($^1\Delta_g$) Al_2 から生成する Al_2-CO が安定であり $^3\Pi_u$, $^3\Sigma_g^-$, $^1\Sigma_g^+$ の順になる。また $Al_2(CO)_2$ では ($^3\Pi_u$) Al_2 から生成する錯体が最も安定であり、$^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$ の順になった。

2、発表・出版実績または予定

酒井、分子構造総合討論会、1988年10月東京

酒井、M.S. Gordon, K.D. Jordan, J. Phys. Chem. 92, 7053 (1988)

酒井、J. Deisz, M.S. Gordon J. Phys. Chem. 93, 1888 (1989)

酒井、井本、THEOCHEM 印刷中

酒井、Chem. Phys. 投稿中

酒井、井本、笛野、J. Phys. Chem. 投稿中

分 BA5	協前	協後
実	33,392	
許	33,751	33,600
		36,800

遷移金属化合物の構造・電子状態・触媒作用に関する分子軌道研究

An Molecular Orbital Study of Stereochemistry, Electronic Structure, and Catalytic Ability of Transition metal compounds

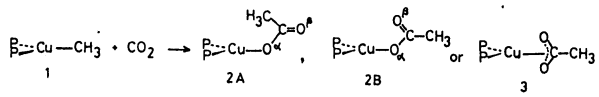
○榊　茂好（熊本大工）

1．研究目的・内容

遷移金属錯体は典型金属化合物・無機金属塩などと異なり、種々の有機化合物と相互作用し、付加錯体を形成する。この相互作用，言わゆる配位結合は、本質的には電荷移動相互作用であるが、場合によっては静電・分極相互作用の寄与も大きく、又，供与相互作用，逆供与相互作用と呼ばれる二方向の電荷移動を含む例も多く、複雑で多様性に富むことから分子科学的に興味深い研究対象となっている。この配位結合は，配位した有機分子を活性化したり．あるいは不安定中間体を安定化したりすることから、遷移金属錯体の触媒作用のoriginの一つとなっている。

最近，多くの反応の最終生成物であるCO_2，あるいは豊富に存在するが安定で反応性に乏しいN_2を化学的に有用な物質に変換しようと言うCO_2固定，N_2固定が注目されている。生物界では、常温常圧でこの困難な反応が行なわれているが．遷移金属錯体にN_2，CO_2を配位させ活性化すれば、人工的な触媒系でも温和な条件下でCO_2，N_2固定が可能と期待される。

本年度は、CO_2固定に関連して興味が持たれている遷移金属-CO_2錯体，並びにCO_2固定の重要な素反応過程と考えられている金属-アルキル結合へのCO_2挿入反応について．分子軌道研究を行なった。具体的には、(1) $Ni(PH_3)_2(CO_2)$のab-initio MO-SD CI研究を行ない．配位結合距離，配位子の歪みなど構造に対する電子相関効果を検討すると共に、CI levelで電荷分布・配位結合性など電子状態に関する知見を得た。(2) $Cu(CH_3)(PH_3)_2$の$Cu-CH_3$結合へのCO_2挿入反応（eg. (1)参照）について ab-initio MO／MP2研究を行ない、反応



1　　2A　　2B　　3　　(1)

経路・活性障壁さ、既に検討が終了している$Cu-H$へのCO_2挿入反応と比較し、CO_2挿入反応の特徴・遷移状態の構造・中心金属の役割などを明らかにした。

2．研究方法・計算方法

$Ni(PH_3)_2(CO_2)$のab-initio MO SD-CI研究にはMELDプログラムを使用し，Hartree-Fock (HF) levelでの結合性・電荷分布の検討にはIMSPACKプログラムを使用した。C，O，P原子にはMIDI-4を，H原子には(4S/2S)，Niには MIDI-4相当の(13S 7P 5d)に4P軌道用の3個のprimitive Gaussian functionとdiffuse d-primitive (ζ = 0.10；even-tempered criterionにより決定）を加えた(13S 9P 6d)をcontractした[5S 4P 3d]を用いた。検討

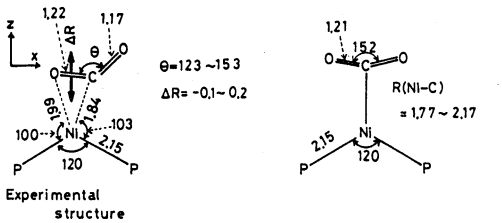


Fig. 1　Examined structures of $Ni(PH_3)_2(CO_2)$

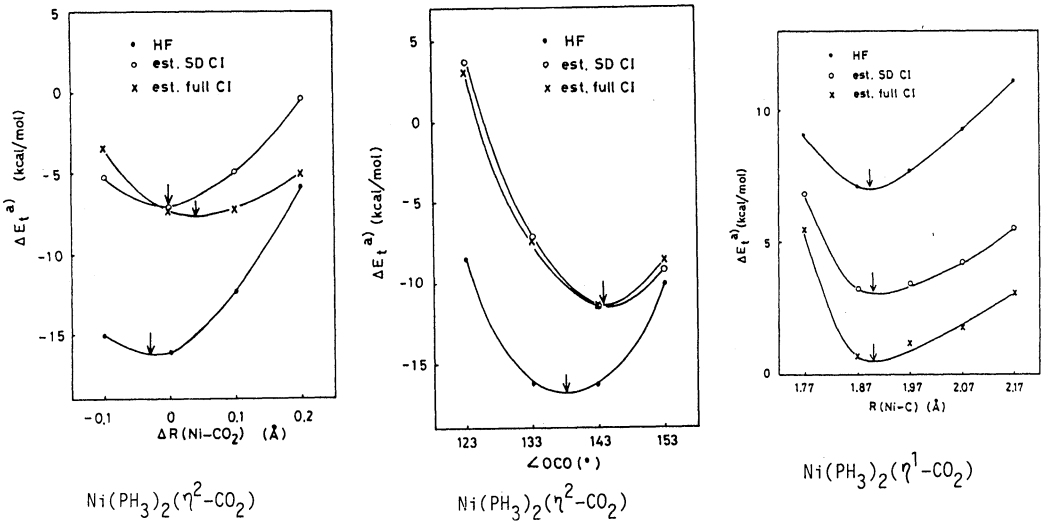


Fig. 2 E_t vs. geometrical parameters such as Ni-CO_2 distance and OCO angle a) 50Å separation.

た geometry を Fig. 1 に示した。η^2-side on 構造では $Ni(PH_3)_2$ 部，CO_2 部を $Ni(PCy_3)_2(CO_2)$ の X 線構造解析に等しくとり，CO_2 をそのままの構造で z 軸に沿い平行移動させ，又，OCO 角を変化させた。η^1-C 配位では R(Ni-C) = 1.97Å で R(C-O), OCO 角を HF level で最適化し，Ni-C 距離を変化させた。SD-CI 計算は virtual orbital を K-orbital に変換した後，Perturbation selection (threshold 5×10^{-5} hartree) 後，行なった。

$Cu(CH_3)(PH_3)_2$ と CO_2 の反応については，主に Gaussian 82 と IMSPACK プログラムを使用した。三種類の Basis set, BS I, BS II, BS III を用いたが，いずれも昨年 CuH への CO_2 挿入反応に用いたものと同じであるので説明は省略する。いずれも split-valence 型であるが，最も小さい BS-I で構造を最適化し，BS II, BS III sets を用いて電子状態を議論した。

3．研究成果

3.1 $Ni(PH_3)_2(CO_2)$ の配位結合性・電子状態に関する ab-initio MO SD-CI 研究：Fig. 2 に $Ni(PH_3)_2(CO_2)$ の Ni-CO_2 距離に対する電子相関効果を示した。η^1-C 配位では，電子相関の導入により Binding energy (BE) は正に近づき，最適 Ni-C 距離はほとんど変化しないが，η^2-side on 配位では，電子相関の導入により BE は小さく，Ni-CO_2 距離は長くなる。昨年検討した $Ni(PH_3)_2(C_2H_4)$ は，η^2- 配位構造を持つが，電子相関の導入により BE は増大するのに対照的である。これらの相違は，電子状態の相違にもとづくと考えられる。η^2-side on の Ni-CO_2 距離は HF, CI-level いずれも実測値に良く一致しているが，OCO 角は，CI-level では 143° となり実測値に比べ大きすぎる。この点は SD-CI 以上の方法の使用が必要とされる事を示している。

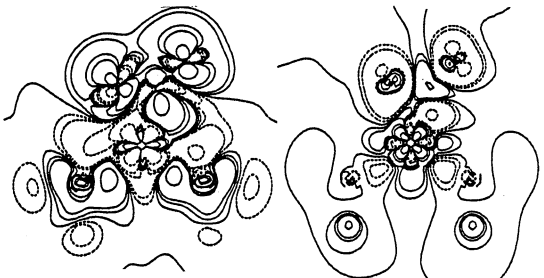
η^2-side on 配位の BE は CI-level で 12 kcal/mol であり，約 7 kcal/mol と算定される BSSE (Boys の方法) を補正しても十分正である。

Table 1 Occumation numbers of several important natural orbitals

	η^2-side on		η^1-C	
	expt.st.	50 Å	opt.	50 Å
32a'	1.981 CO_2 π, nπ	1.973 CO_2 nπ	$14b_1$ 1.978 CO_2 nπ	1.974 CO_2 nπ
10a''	1.976 CO_2 nπ	1.977 CO_2 nπ	$4a_2$ 1.976 CO_2 nπ	1.976 CO_2 nπ
33a'	1.946 (Ni dπ+CO_2 π*)[b]	1.982 Ni dπ	$19a_1$ 1.954 (Nidσ+CO_2 π*)[b]	1.977 Ni d_{x^2}
34a'	0.061 (Ni dπ+CO_2 π*)[a]	0.038 CO_2 π*	$20a_1$ 0.056 (Nidσ+CO_2 π*)[a]	0.035 CO_2 π*

ーネ．η^1-C 配位では CI-level でも +0.4 kcal/mol であり，もし BSSE 補正を行なえば相当正になる．この結果は $Ni(PR_3)_2(CO_2)$ では η^1-C 配位が存在していない事実に対応している．

HF-level での電子状態は諸熊らのエネルギー分割法（EDA）で検討したが，η^2-side on，η^1-C 配位共に Ni d → CO_2 π* の逆供与相互作用の寄与が大きい．実際 CO_2 配位による electron density の差を検討すると Ni dπ 軌道の density が減少し，CO_2 部分，特に O 原子上に density が増加している（Fig. 2）．CI-level での配位結合性・電子状態は，Natural Orbital の occupation number（Table I），differance density（Fig. 2），CI 展開係数から検討した．電子相関には CO_2 ππ → π*，Ni 3d → 4d（Table I では省略）並び $(Ni\,d\pi\text{-}CO_2\,\pi^*)^b \rightarrow (Ni\,d\pi\text{-}CO_2\,\pi^*)^a$ 励起電子配置の寄与が大きいが，CO_2 ππ → π*，Ni 3d → 4d は 50Å separation でも寄与は大きく，結局 Ni-CO_2 配位結合は $(Ni\,d\pi\text{-}CO_2\,\pi^*)^b \rightarrow (Ni\,d\pi\ CO_2\,\pi^*)^a$ 励起電子配置により改善される．この事は Table I の NO の occupation number にもはっきり現われている．言い換えると Ni d → CO_2 π* 逆供与相互作用は HF-level では充分記述できず電子相関効果の導入が必要である．CI level と HF-level の difference density（Fig. 2 B）では，電子相関の導入が Ni-C 間，O 原子付近の density を減少させ，C 原子，Ni dπ 軌道付近の density を増大させている．これは HF-level での density の変化（Fig. 2 A）と逆であり，電子相関は HF-level での主に逆供与相互作用による density の変化を緩和する方向に作用している．同様の結果は $Ni(PH_3)_2(\eta^1\text{-}CO_2)$，$Ni(PH_3)_2(C_2H_4)$ にも見られる．



(A) Δ(Complex − ∞) on HF　　(B) Δ(CI-HF)

Fig. 3 Difference density maps of $Ni(PH_3)_2(\eta^2\text{-}CO_2)$

η^2-side on のみ電子相関導入により BE が減少するが（上述），これは free の CO_2 では ππ → π* の励起電子配置により CO_2 電子状態改善が大きいのに対し，η^2-CO_2 錯体では逆供与相互作用が強いため C=O は 1.5 重結合程度になり電子相関導入による改善が小さくなり BE が減少したものと考えられる．

3.2 $Cu(CH_3)(PH_3)_2$ への CO_2 挿入反応に関する ab-initio MO／MP2 研究：$Cu(CH_3)(PH_3)_2$ への CO_2 挿入反応の生成物として，η^1 及び η^2-carboxylate 型の $Cu(\eta^1\text{-}OCOCH_3)(PH_3)_2$（2A，2B），$Cu(\eta^2\text{-}O_2CCH_3)(PH_3)_2$（3），$\eta^1$-carboxyl 型の $Cu(\eta^1\text{-}COOCH_3)(PH_3)_2$，が考えられるが，$\eta^1$-carboxyl 型は類似の $Cu(\eta^1\text{-}COOH)(PH_3)_2$ が η^1- 及び η^2- carboxylate 型異性体に比べ著るしく不安定であること，その理由が Cu(I) 錯体に共通であることから検討から除外した．2A，2B，3 の相対安定性を Table 2 に示したが，Basis set 及び電子相関依存性が大きい．この点については現在もデル系について詳細な検討を加えているが，最も良い BS 四 set では 3 が最も安定であること．電子相関の導入は 2B より 3 をより安定にすることから，3 が最終生成物であり，反応は exothermic であると結論できる．Cu-CH_3 への CO_2 挿入反応を C-C 間距離を反応座標にとって検討した．CO_2 の接近と共に，CH_3 配位子はその向きを Cu 方向から CO_2 方向に変え，同時に，

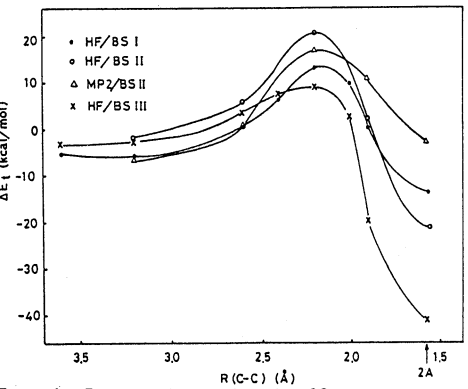


Fig. 4 Energy change by the CO_2 insertion into Cu-CH_3 bond

CuP_2面より下にずれてゆく。CO_2はOをCuに近づけながらCH_3に接近し遷移状態付近（R(C-C)=2.2 Å；Fig. 4）ではR(Cu-O)=2.42 Åとなり，配位結合圏内に入っている（Fig. 5）。エネルギー変化はBasis set，電子相関依存性が大きく，定量的議論は現在行なっているモデル系での詳細な検討を待たなければならないが，いずれのBasis setでもCu-Hへの挿入反応に比べCu-CH_3への挿入反応の方が活性障壁は高い（Table 2）。従って，Cu-Hへの挿入反応に比べCu-CH_3への挿入反応の方が困難であると言える。遷移状態付近で諸態のエネルギー分割を行なったところ，Static相互作用（ES + EX）は反撥，$Cu(CH_3)_2(PH_3)_2$からCO_2への電荷移動が安定化に大きく効いていること，$CO_2 \rightarrow Cu(CH_3)(PH_3)_2$の電荷移動の寄与はCuHへの挿入反応における値に比べ大きく，Cu-CH_3への挿入反応では無視できない寄与を示すことなどが明らかとなった（Table 3）。にもかかわらずCu-CH_3への挿入反応の活性障壁が高いのは$Cu(CH_3)(PH_3)_2$からCO_2への電荷移動による安定化が，Cu-Hへの挿入反応に比べ小さいためである。これは，CH_3配位子の原子価軌道は方向性のあるlone-pair軌道であるが，遷移状態付近では，Fig.5，Scheme Iに示すようにCuとCO_2の中間方向に拡がっており，CO_2のπ*軌道との重なりが不十分な為である。一方，H配位子は方向性の無いIS軌道が原子価軌道であるため，CO_2のπ*軌道との重なりが良く，電荷移動が容易に起こるためである。遷移状態付近では，$Cu(CH_3)(PH_3)_2$からCO_2への電荷移動によりCH_3とCO_2の間に電荷が蓄積し（Fig. 6A），一方CO_2から$Cu(CH_3)(PH_3)_2$への電荷移動によりCuとOの間に電荷が蓄積する（Fig. 6B）ことから，四中心型遷移状態を経て反応が進行することが明らかとなった。

Table 2 Relative stabilities of products and activation barrier of CO_2 insertion into the Cu-CH_3 bond (kcal/mol).

Method/Basis set	HF/BS I	HF/BS II	MP2/BS II	HF/BS III
Relative stability to $1+CO_2$				
2A	-13.8	-21.3	-2.7	-41.7
2B	-36.8	-43.4	-20.8	-62.4
3	-38.6	-41.7	-21.8	-64.8
Activation Barrier[a]				
into Cu-CH_3	19	23	23	12
into Cu-H	8	13	13	5

a) Relative to R(C-C)=3.2 A.

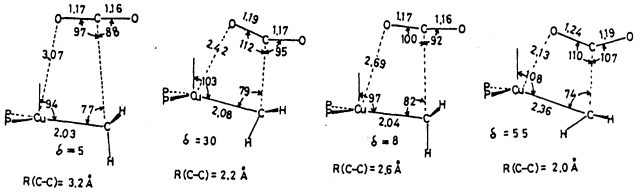
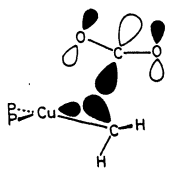


Fig. 5 Geometry change in the CO_2 insertion



Scheme I

Table 3 Energy decomposition analysis of an interaction between $Cu(CH_3)(PH_3)_2$ and CO_2 (kcal/mol)[a]

R(C-C)	ΔE	ΔDEF		ΔINT	ΔES	ΔEX	ΔCTPLXA ($CuMeP_2 \rightarrow CO_2$)	ΔCTPLXB ($CO_2 \rightarrow CuMeP_2$)	ΔR
		total	$CuMeP_2$ CO_2						
Insertion into Cu-CH_3									
3.6	10.9	9.8	2.1 8.2	-1.1	-31.1	45.5	-9.8	-3.4	-0.1
Insertion into Cu-H									
1.8	4.9	11.4	-0.4 11.8	-7.3	-41.9	64.8	-22.0	-4.1	-3.9

a) Relative value to either R(C-C)=3.2 A or R(C-H)=2.8 A.

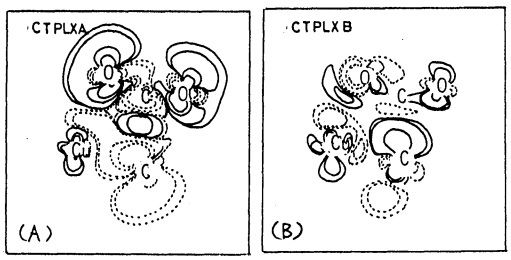


Fig. 6 Difference density maps of CO_2 insertion into Cu-CH_3 bond near transition state (2.2 A)

4．成果：榊・大久保，Inorg. Chem., 27, 2029 (1988)，榊，大久保，古賀，諸熊，ibid. 28, 103 ('89)，榊，大久保，Inorg. Chem., J. Phys. Chem., in press．分子構造討論会（'88, 10月）有機金属討論会（'88, 11月 大阪）他．

分 BG5 協前
実 35,143
許 36,400

高温超伝導酸化物における電子およびスピン相関の研究

Theoretical Studies of Electronic and Spin Correlation Effects for High-Tc Oxide Superconductors

○山口 兆（阪大基礎工）

1. 研究目的・内容

本研究は昨年度実行した金属酸化物の ab initio POTHF 計算と最近数多く得られるようになった光電子スペクトル等の実測値より，これら物質に適用出来る有効ハミルトニアンを導出し，電荷およびホール分布，電子励起エネルギー等を求めることを目的とする．

2. 研究方法・計算方法

最近問題になっている高温超伝導銅酸化物はホールを導入されない状態では反強磁性体であることより，この系は電子相関の強い場合に使用されるハバードハミルトニアンで記述されると考えてよい。

$$H = \sum T_{ab} a^{+}b + \sum U_{aa} n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + \sum U_{bb} n_{b\uparrow} n_{b\downarrow} \qquad (1)$$

ここで，T_{ab} は図1に示される共鳴積分（transfer integral）であり，$U_{aa(bb)}$ は一中心反発積分である。U_{aa} の値は分光学的 data より自由原子に対して求められたものにスケーリング因子をかけることにより決定された。一方，T_{ab} の値は金属イオン間の有効交換積分，電荷移動励起エネルギー，ab initio POTHF data を再現するように決定された。本年度は (1) 式を小数系のクラスターに適用したので，その対角化は全ての valence bond (VB) 配置を考える full VB CI 法により実行した。プログラムは自作である。

3. 研究成果

本研究ではまず MO_5, MO_6 (M= Cu, Ni, Co, Fe, Mn) にホールを1個導入した状態を考え，そのホールの分布を求めた。この場合，Mは正の2価，Oは負の2価の状態を基準にした。full VB CI より，Cu, Ni 系ではともとしてホールは酸素サイトに導入されること，Fe, Mn では金属サイトにホールが導入されることが判明した。次に，酸素サイトのどのp軌道（図1の $p\sigma$ or $p\pi$）にホールが導入されるかを解明するために，図1の T1(π)，T1(σπ) と T1(σ) の比 λ をパラメータとする full VB CI 計算を実行した所，$\lambda > 0.9$ の領域では $p\pi$ 軌道にホールが入る π ホール状態が，$\lambda < 0.8$ の領域では $p\sigma$ 軌道にホールが入る σ ホール状態が最安定状態になることが示された。極く最近の実験では σ ホール状態を示唆する data が多いので，より大きいクラスターについては σ ホール状態を詳細に調べることにした。まず，MOM 系でホールの導入されていない場合の MM 間の有効交換積分 (J_{MM}) を求めた所，CuOCu 系の $|J_{MM}|$ が 1000

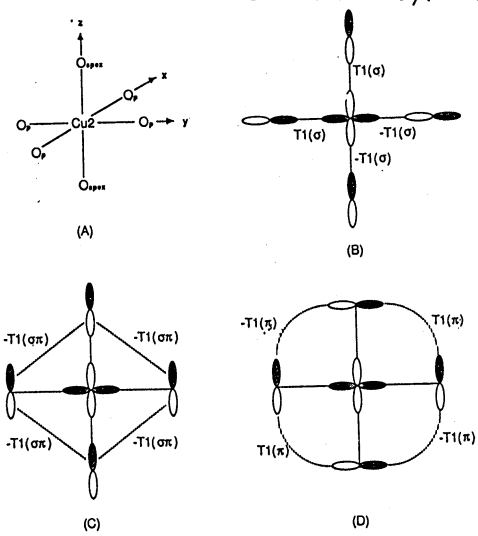


図1 CuO_2 平面における軌道相互作用

図2 full DB CI 法によるホール密度の分布およびスピン密度の分布: (A) MOM 系クラスター, (B) OMO MO 系クラスター (C) MOMOM 系クラスター

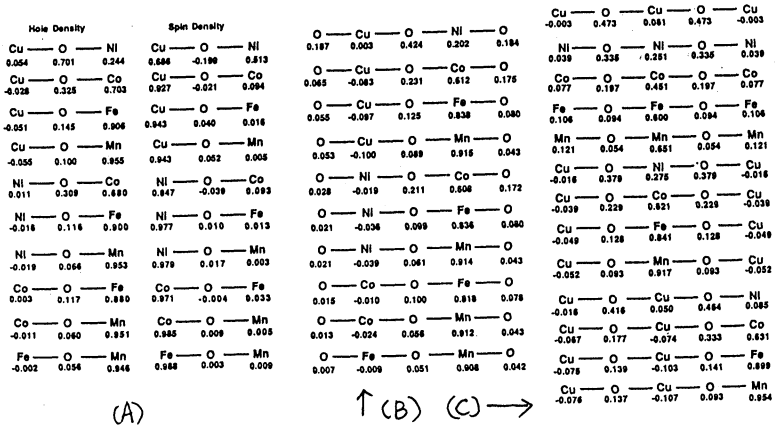
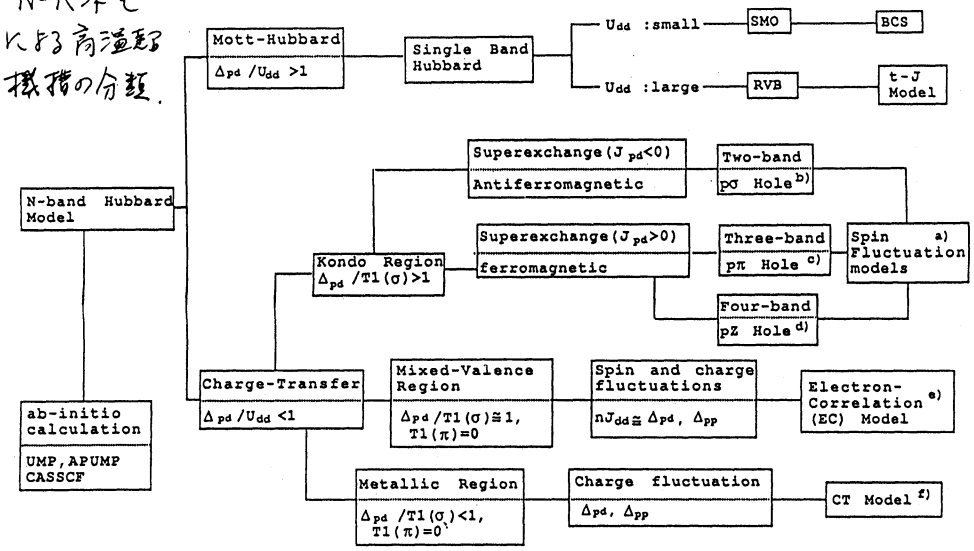


図3. N-バンドモデルによる高温超伝導機構の分類.



cm^{-1} より大きくなった。これは O から M への電荷移動エネルギー Δpd が Cu の場合小さくなることに起因している。さらに, MOM, OMOMO, MOMOM クラスターにホールを1個導入した場合のホールの分布状況を解明するために, full DB CI 計算を実行した。結果を図2にまとめた。図2よりホールは Cu, Ni 系クラスターでは酸素サイトに入る傾向にあるが, Fe, Mn 系のそれでは金属サイトに入る傾向を示し, MO_{16} の場合とよく一致した。従って, 上記傾向はクラスターサイズに余り依存しないと結論された。

上記結果より, 銅酸化物超伝導体に適用可能と考えられる機構について考察した。結果を図3にまとめた。まず, 酸化物を Δpd と Udd との大小関係により, Mott-Hubbard 型と CT 型に分類した。さらに, CT 型では Δpd と T1(σ) の大小関係より3つの領域に分類した。各領域では素励起のタイプが異なるので, クーパーペア形成の要因も異なることになる。我々の計算では今後 EC モデルを詳細に調べる必要性を示す。

4. 発表・出版

紙数の都合もあり, 次期分の欄にまとめて示すことにします。

分 BG5 協後
実 40,104
許 40,400

金属酸化物の POMPn 計算

POMPn Calculations of Transition Metal Oxides

○山口 兆（阪大基礎工）

1. 研究目的・内容

本研究は近似的Kスピン射影（AP）を実行した UHF MPn（APUMPn）法で金属酸素化物Kおける金属酸素結合エネルギーがどの程度計算可能かを検討し，その実用性と限界を明らかKすることを目的とした。

2. 研究方法・計算方法

APUMPn 法は正確Kスピン射影した UMPn（EPUMPn）および MR UNO CI 法の近似法として提案されたものである（計算法は 62.年度報告参照）。計算は分子研の G82，G86 プログラムを使用して実行された。

3. 研究成果

APUMPn 計算を Cu_2, Cr_2, $CrCH_2^+$, $MnCH_2^+$, CrO^+, MnO^+ etc について実行した。Cu_2 の結合エネルギー（De）は APUMP4 法で 44 kcal/mol（Re=2.31Å）であり，実測値 47 kcal/mol（Re=2.22Å）を良く再現している。しかし，Cr_2 のそれは 14 kcal/mol（Re=2.8Å）であり，実測値 36 kcal/mol（Re=1.69Å）とは大きく異なる。APUMP4 法の結果は CASSCF 法の結果と同程度である。従って，Cr_2 については，TZ basis レベルではなく，Gr, F functions 等を含むより高精度の基底関数を使用する必要があると言えよう。一般に金属間 S-S 結合エネルギーは APUMP2（TZ）法で良好に計算されるが，d-d 結合エネルギーは半分以下程度であると言えそうである。そこで，次に d-p 結合エネルギーの場合を調べるために MX（X=O, CH_2）系の計算を実行した。図1，2に $MnCH_2^+$, MnO^+ のポテンシャル曲線を示した。図1,2より，APUHF（UHF）法は $MnCH_2^+$ の場合浅い結合状態を与えるが，MnO^+ では反発型のポテンシャル曲線を与えるにすぎないことがわかる。一方，UMP法で電子相関

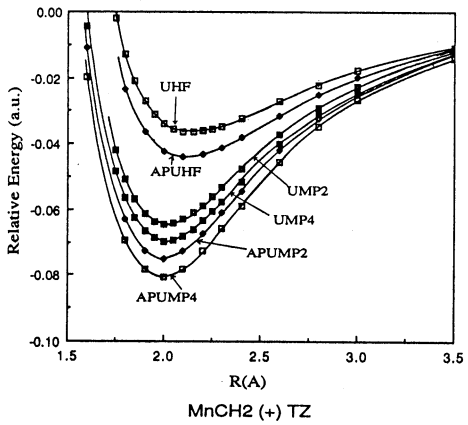


図1 TZ basis による $MnCH_2$ のポテンシャル曲線

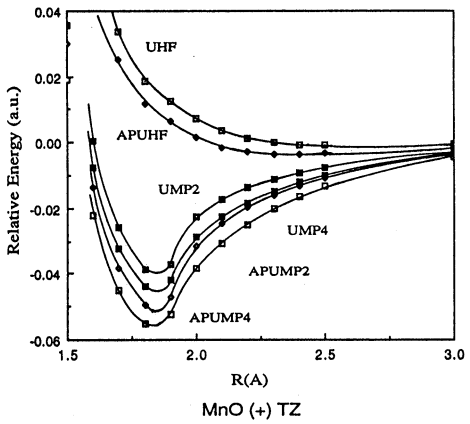


図2 TZ basis による MnO^+ のポテンシャル曲線

補正を実行すると，ポテンシャル面の形状は著しく改善され，さらにAPUMP法でより結合状態が強くなることが理解される。しかし，APUMP4(TZP)法による $MnCH_2^+$ の結合エネルギーは58 kcal/mol (R_e=1.98 Å)であり，実測値96 kcal/mol (R_e=2.00 Å)の60%程度を再現しているにすぎない。MnO^+ の場合には，それぞれ44，57 kcal/molとなり，比較的一致は良くなるが未だ不十分であると言えよう。表1に示すように CrO^+ の場合でも計算値は実測の6割程度である。以上の結果より，APUMP4法によるd-p結合エネルギーは実測の6～8割程度を与えると結論される。

Table 1 Bond dissociation energies D_e (kcal/mol) for chromium methylene cation, manganese methylene cation, chromium oxide cation and manganese oxide cation calculated by the TZPII basis set.

Method	$CrCH_2^+$	$MnCH_2^+$	$CrO^+(^4\Pi)$	$CrO^+(^4\Sigma^-)$	MnO^+
UHF	11.3	21.0	-2.9	-11.1	0.4
UMP2	36.3	49.9	34.0	30.6	39.8
UMP3	36.1	50.0	28.0	24.0	34.9
UMP4	39.5	52.8	37.5	35.1	41.6
UMP∞[a]	40.1	53.2	38.9	36.7	42.3
APUHF	14.7	26.4	2.9	-4.6	5.0
APUMP2	40.9	56.8	41.9	39.2	47.0
APUMP3	40.6	56.9	35.5	32.0	41.7
APUMP4	44.3	60.0	45.7	43.9	48.8
APUMP∞[a]	44.9	60.4	47.1	45.7	49.6
exp.[b]	65±7	96±4	77±5		57±3

a) The ∞-th order correlation energy $E_\infty = (E_2 + E_3) / (1 - E_4/E_2)$; Pople et al. [25].

b) Ref. 18.

APUMPおよびCASSCF法の結果は前期の報告書で述べた金属酸化物のN-bandハンドモデルの結果の解釈に利用出来る。例えば，CuO_2，CuO_6 クラスターのTZ basisを使用したAPUMP，CASSCF計算では酸素間の2p-2p結合エネルギーは90%以上正しく計算されているが，金属-酸素間の3d-2p結合エネルギーは高々70%の精度でしかない。従って，(2p-2p)，(3d-2p)結合を表現するtransfer積分 $T_1(\pi)$，$T_1(\sigma)$ の比 $x = T_1(\pi)/T_1(\sigma)$ 値が ab initio 計算では比較的大きく計算されることを予想させる。このまはab initio法ではホール状態がホール状態よりも安定に計算される傾向を示すものと言える。

4. 発表・出版

山口，高原，笛野，中筋，村田 Jpn. J. Appl. Phys. 27, L766 (1988).

山口，高原，笛野，邦須， Physica C 153-155, 1213 (1988).

山口，中野，浪元，笛野， Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1835 (1988).

山口，中野，浪元，笛野， Jpn. J. Appl. Phys. 28, L879, L672 (1989).

山口，高原，笛野， The Role of Oxygen in Chemistry and Biology (Elsevier. Pub Co. Ando Ed.) p263 (1988).

山口 「新機能材料の設計」('89先端科学技術開発年鑑，技術出版，1989) p212 (1989).

山口 錯化学総説3「異常原子価」(学会出版) p25. (1988).

山口，邦須，諸岳 「分子設計技術」，(サイエンスフォーラム) p27 (1989).

山口，山本，邦須，固体物理 24, 350 (1989).

山口 「電子・光機能性高分子」(吉野編，講談社サイエンティフック，1989) p169 (第6章)

分 BH6 協後
実 20,868
許 21,200

光分解反応のポテンシャル曲面の理論計算

Theoretical Calculations of Potential Energy Surfaces of Photodissociation Reactions

○藪下 聡

1. 研究目的・内容

CH_3I, ICN等のヨウ化物の光分解反応は古くから研究されてきたが, 最近特に興味が持たれている問題に, 生成物の回転励起がある. 例えばICNの$\tilde{A}$バンド($\lambda = 210 \sim 300\ nm$)において

$$ICN + h\nu \longrightarrow I^*(^2P_{1/2}) + CN(X^2\Sigma^+, low\ N'')$$
$$I(^2P_{3/2}) + CN(X^2\Sigma^+, high\ N'')$$

の様に, 終状態の電子状態と回転分布の間に強い相関があることが報告されている. またICNについては, この回転励起を再現する様なポテンシャル曲面がGoldfieldらにより作られ, このチャネル依存性は二枚の励起ポテンシャル面間の非断熱相互作用によって生じるとされた. このモデルの妥当性を調べるため, CH_3I, ICN両分子についてスピン軌道(SO)相互作用を種々の方法で取り入れたCI計算を行ない, この光分解反応に関与する励起ポテンシャル面をAb-initio法で求めた.

2. 研究方法・計算方法

ヨウ素の様な重原子系の理論計算においては, 相対論的有効内殻ポテンシャル(RECP)の方法が有用である. Hay-WadtとChristiansenらの二つのRECPをI原子に使用して比較した結果, 励起エネルギーで約0.2eVの差があったが特にSO分裂様式に違いは無かった. またRydberg用の基底関数は特に必要無いことがわかったので, 主にHay-WadtのRECPをI原子に, また標準的なDZPを他の軽原子に使用する. 全電子系のハミルトニアンはスピンに依存しないH^{SF}とSO部分であるH^{SO}の和で表わせるが, $H^{SF} + H^{SO}$を直接対角化するSOCI法と, 最初H^{SF}を対角化しその数個の固有ベクトルの作る空間内で$H^{SF} + H^{SO}$を対角化するPERT CI法の比較を行なう. またL-S結合法を使用するとでSに関する収束性を調べる. 励起エネルギーを特に基底状態の平衡位置で精度良く求め, 今まで不確定だった$\tilde{A}$バンドの帰属を行なう. 低励起状態のポテンシャル面のもつ異方性及び交差位置を調べ, 生成物の回転励起との関係を調べる. 計算に用いたプログラムはCOLUMBUSで, SOCI, PERT CI部分は我々が開発した. SO部分には, DrakeとSchlesingerの見いだした, $U(2n)$群のgeneratorと$U(n)$群のgeneratorの積の間の関係式から出発してセグメント積表現を導出し, それを使用してプログラムをベクトル化した. 同様の表現はGouldとChandlerらによっても以前与えられたが, 本質的な誤りを含むことが判明した.

3. 研究成果

CH_3Iについては, $n \rightarrow \sigma^*$励起から生じる$^3Q_0$と$^1Q_1$曲面間のconical-intersectionが生成物CH_3の回転励起の原因となり得ること, また回転軸の方向, チャネル依存性等は最近のPanioらおよびHoustonらの実験結果を説明しうるものである. 以下ではICNの結果を述べる. 表-1に実験的平衡核配置における低い電子励起状態($n_\pi \rightarrow \sigma^*$)の全エネルギーを示す. 参照関数としては($\sigma, \pi, n_\pi, \pi^*, \sigma^*$)^{0}のうち, 解離過程で重要になるもの

をすべて，さらに解離極限でエ上の P_σ と P_π を等価に扱う様に選び，それらからの一電子励起も考慮した POL CI法によるものである．$^1\Sigma^+, ^3,^1\Pi$ 状態を含めた PERT CI法と SO CI法の違いは $^1\Pi_1$ 状態でも 0.1 eV 以下であり，さらに S = 2 の配置関数を含めても 0.01 eV 程度の影響しかないことがわかる．双極遷移可能な低励起状態へのエネルギーを，特に平衡位置で重要な参照関数を使った MRSDCI法によるものと合わせて表-2に示す．$^3\Pi_{0^+}$ への励起エネルギー 5.05 eV (246 nm) は吸収極大波長 250~260 nm とよく対応し，また $^3\Pi_1, ^1\Pi_1$ も A吸収帯に含まれ，この吸収帯が CH_3I と同様な $n_\pi \to \sigma^*$ に帰因することを示している．CN化合物の特徴である $\pi \to \pi^*$ 励起は高エネルギー側に位置し，$\pi \to \sigma^*$ とともに A吸収帯に帰属しうる．以前 A吸収帯が $\pi(n_\pi) \to \pi^*$ 状態から成っていると仮定して作った相関図が，この光分解反応の説明に使われたが，この仮定が誤りであることがわかった．また $\pi(n_\pi) \to \pi^*$ の電子配置は avoided crossing を経て実験的にはほとんど検出されていない $CN(^2\Pi)$ 状態に相関するから，多少励起過程にこの成分が混ってても，この分解反応には重要でないと考えられる．図-1に直線解離のポテンシャル曲線 (POL CI) を示す．$^3\Pi_{0^+}$ と $^1\Pi_1$ の交差は平衡位置より 0.71 Å 外側でおきる．Goldfield らのモデルは交差が 0.14 Å 外側で起き，非断熱相互作用は $\Omega = 0$ と 2 の状態間で非常に大きいと仮定しているが，我々の結果は $\Omega = 0^+$ と 1 の状態間で非常に弱い．

表-1. Comparison of the theoretical methods on ICN (Exp. Geom) (POL CI / Hay-Wadt DZP)

State	Singlet+Triplet PERT CI $^1\Sigma^+, ^3\Pi, ^1\Pi$	Singlet+Triplet SOCI	Singlet+Triplet+Quintet SOCI
$X\,^1\Sigma^+_0$	-103.634 197	-103.634 998	-103.635 000
$^3\Pi_2$	.459 537	.460 577	.460 916
$^3\Pi_1$	.452 315	.453 585	.453 849
$^3\Pi_{0^-}$	.439 010	.440 654	.440 921
$^3\Pi_{0^+}$	.438 029	.439 801	.440 031
$^1\Pi_1$	.415 754	.417 817	.417 846

表-2. Excitatien Energy of ICN (Exp. geom)

State	MRSDCI/DZP Hay-Wadt+ Dunning ΔE (eV)	POLCI/DZP Hay-Wadt+ Dunning ΔE (eV)	POLCI/TZP Christiansen et al. ΔE (eV)
$^3\Pi_1$	4.67	4.94	5.06
$^3\Pi_{0^+}$	5.05	5.31	5.49
$^1\Pi_1$	5.67	5.91	6.10

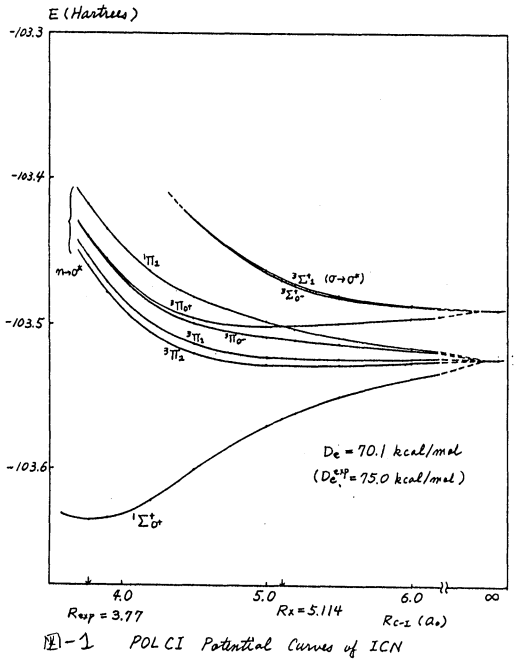


図-1 POL CI Potential Curves of ICN

4．発表・出版実績又は予定

薮下 32回岡崎コンフェレンス，63年9月

薮下，諸熊 Chem. Phys. Lett., 153, 517 (1988)

薮下，諸熊 Theo. Chim. Acta. 投稿予定

薮下，鄭，諸熊 J. Phys. Chem, 投稿予定

分 BJ8 協前 協後
実 19,233
30,035
許 20,000
33,200

水のエネルギー揺らぎに関する理論的研究

Theoretical Study on Energy Fluctuation in Water

○田中秀樹　　京大工

1．緒言

我々は数年前，水の分子動力学（ＭＤ）計算によって，個々の水分子のポテンシャルエネルギー揺らぎが運動エネルギーに比べて非常に大きいことを発見した．この大きな揺らぎは水に特徴的であり，特異な水の熱力学的性質と密接に関わりあっていると予想される．本研究では，このエネルギー揺らぎを水分子間の相互作用と分子運動，分子集団としての協同的な振舞いとに関連づけ，液体としての水の性質を微視的な視点から解明することを目的とする．

現在までに揺らぎの周期が0.01ピコ秒と1ピコ秒の二種類に分けられ，前者が分子間振動に，後者が水素結合の空間的な変化に対応していることを明らかにしてきた．このような分子の動きが，協同的な運動としてどのように記述されるかを検討する．

2．方法

水分子間の相互作用はJorgensenのTIPS2を，遠距離の補正はEwaldのsumまたは遠距離で二次微分まで連続になるような補正を行った．粒子数は216または64個，温度は298K，密度は0.9970g/cm^{3}とし，遅い揺らぎの大きさと頻度を調べるため，ＭＤ計算を100ピコ秒まで延長した．このようにして得たＩ－構造から適当な時間平均（0.2ピコ秒）によりＶ－構造を求めた．さらに一連のＩ－構造を不連続なポテンシャル極小の配置に対応させる（Ｑ－構造）．またＱ－構造で規準振動解析を行い，分子間振動の状態密度をもとめる．Ｑ－構造間の遷移の障壁を求めることは非常に大きな自由度の最適化に相当し，蛋白質の構造間の転移に用いられる方法を応用した．

3．結果および考察

（ａ）　ある分子のＶ－構造のエネルギーを図１に示した．この水分子のエネルギーが-12.5kcal/mol以上に上昇するのは約10回/100ピコ秒である．

（ｂ）　ポテンシャル極小構造をQuenchingと呼ばれる方法で求める．これにより水の基本構造を求め，その時間変化を解析した．このようにして求めたＱ－構造の時間変化が図２に示してある．これにはｔ＝2.34psからｔ＝2.35psにおける各分子の変位の大きさが太線で描かれている（点線はｔ＝2.34psにおける水の水素結合を表している）．図より明らかなように，右下20個の水が集団的に動いている．このようなcollective motionが水の基本構造の主な変化である．このような局在した集団運動が時間と共に位置を変化させて，例えば円弧を描いたり空間的に突然広がったり，また消えたりする．このような運動は水分子の結合が弱いところで起こっている．このような集団運動の大きさを，もっと量的に表すには次のようなモーメント比を計算すれば良い．

$$r = \langle \Delta R^4 \rangle / \langle \Delta R^2 \rangle^2$$

ｒが小さければ非局在的変化，ｒが大きければ局在的変位を表している．図３より明らか

なように，ｒは4-6位であり，これは30-50位の水が集団運動の単位をなしていることを示している．

（ｃ）　ポテンシャルエネルギー極小の位置での規準振動解析を行い，分子間振動の状態密度を求めた（図４）．分子間振動のみでは室温での水の性質の一部しか記述できず，エネルギー極小間の遷移が重要であることが分かった．一部の振動に対しては調和振動的でないが，非調和性の大きさを調べるために，エネルギーを規準座標に対して２次から４次の多項式で展開した時の２次係数に対する比を表１に示す．またこのような遷移の障壁は非常に低く，通常の熱運動で容易に越えられることが判明した．

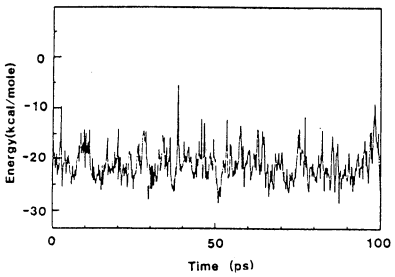


図１　水分子のＶ－構造でのポテンシャルエネルギーの時間変化

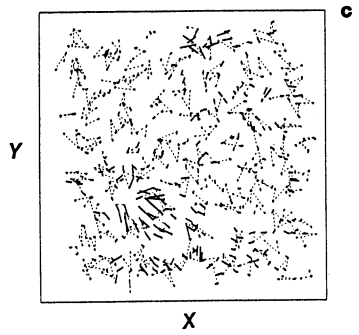


図２　Ｑ－構造から隣接するＱ－構造への変化による各水分子の動き

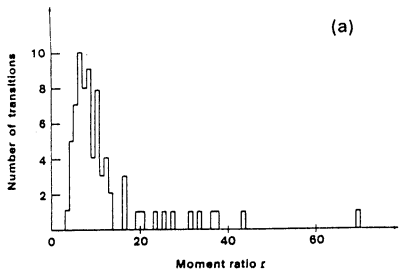


図３　モーメントｒの分布

表１　規準振動のポテンシャルエネルギーに占める非調和項の割合．

Frequency/cm^{-1}	$<\|C_3\|>/C_0$	$<\|C_4\|>/C_0$
0 - 100	0.0213	0.0311
100 - 200	0.0147	0.0045
200 - 300	0.0158	0.0051
300 - 400	0.0360	0.0105
400 - 500	0.0129	0.0030
500 - 600	0.0026	0.0008
600 - 700	0.0019	0.0006
700 - 800	0.0058	0.0009
800 - 900	0.0835	0.0014
900 - 1000	0.0729	0.0145

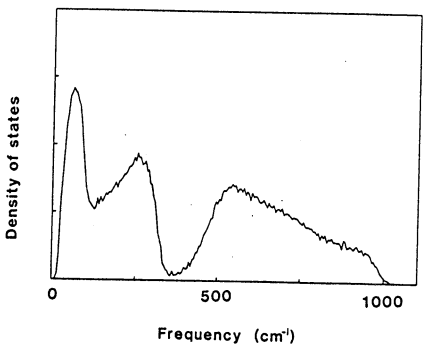


図４　分子間振動の状態密度

４．　発表．出版実績または予定

（１）大峰，田中，Wolynes，J.Chem.Phys.　89，5825(1988)

（２）大峰，田中　分子構造総合討論会　８８年１０月　東京

（３）田中，大峰　分子シミュレーション討論会　８８年１２月　東京

（４）田中，大峰，J.Chem.Phys.　投稿中

分	BM5	協前 協後
実		22,511
		8,553
許		21,200
		23,200

遷移金属原子の励起エネルギーとイオン化エネルギー

Excitation Energies and Ionization Energies
for Transition Metal Atoms

○ 関谷 雅弘（北大理）

１．研究目的・内容

分子内の遷移金属原子の電子状態は、原子の励起状態やイオン状態に近いと言われている。1980 年頃から遷移金属原子の電子状態の研究が行なわれてきている。それらの理論研究を整理すると、第一周期前半の遷移金属原子の第一励起エネルギーは、MCSCF ないしは 原子価 CI計算によって 0.4 eV 程度の差で実験値を再現する。しかし、後半の原子（Ｍｎ～Ｃｕ）の第一励起エネルギーは 実験値と 0.7 eV 以上の差がある。3s、3p 電子の電子相関を考慮すると励起エネルギーは 0.1 eV 程度減少するが、実験値とはまだ有意の差がある。

本研究では、Ｍｎ原子とＮｉ原子を中心に後半の原子の電子状態を解析し、後半の原子に見られる誤差の原因究明を試みた。

２．研究方法・計算方法

RHF 法および CI 法に基づき、Ｍｎ原子の^{6}S（$3d^5\ 4s^2$）基底状態と^{6}D（$3d^6\ 4s^1$）励起状態、Ｎｉ原子の^{3}F（$3d^8\ 4s^2$）、^{3}D（$3d^9\ 4s^1$）および^{1}S（$3d^{10}$）の各状態について 3d と 4s の原子価電子の電子相関を考慮した MR-SDCI 計算を行なった。 Huzinaga ら制作の ATOMHF と Sasaki ら制作の ATOMCI を一部改良して計算を実行した。以下で計算方法について簡単に説明する。

基底関数は Slater type orbital(STO) を用い、1s、2s、2p 軌道用の内側（1s 型2 個、2s 型 2 個、3s 型2 個、2p 型 4 個）の関数と 3s、3p、3d、4s、4p 軌道用の外側（3s 型 8 個、 3p 型 8 個、 3d 型 10 個）にわけて軌道指数ζを決めた。 内側の関数は Tatewaki と Sekiya [Tatewaki'87] を参考にし、外側の基底関数は『even tempered』の手法によって決めた。 4f 型と 5g 型の関数はそれぞれ 8 個使用した。これらの基底関数は上記各状態の numerical HF [Hay'77] のエネルギーを 0.0005a.u.以内で再現する。

各状態の占有軌道は各々の状態の RHF 軌道を使用し、電子相関用の軌道は 予備的なCI計算を行なって得られた NO を使用した。

参照関数は原子価電子配置といくつかの重要なCSFを選択した（表１の脚注）。重要な３～４電子励起の電子相関を考慮するため、重要な２電子励起の電子配置も参照関数に加え、１～２電子励起 CI を摂動選択の手法を用いて計算した（表１の中では参照関数Ⅲと略記）。表および図の中のエネルギーは、摂動選択により捨て去った CSF からの寄与も含んでいる。

多電子励起の効果Ｅｑは、Davidson [Davidson'74]の式

$$Eq = (1 - C_0^2) \times Ed$$

によって見積った。ここで、Ｅｄは電子相関エネルギー、Ｃ₀は参照関数の係数である。ただし、MR-SDCI 計算では、ＥｄおよびＣ₀²を次の式で定義した。

$$\Psi_0 = \sum_{j=1}^{Nref} C_j \Phi_j, \qquad C_0^2 = \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle$$

$$Ed = E_{ci} - \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle / \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle$$

ただし、Φ」は参照関数、Ｃ」は CI によって得られた参照関数の係数、Nref は参照関数の個数、Ｅ$_{ci}$は CI の全エネルギーである。上記の式を用いた Davidson の式の複数個の参照関数への拡張による有用性は Bunker らによって確かめられている。

本研究では非相対論のハミルトニアンを使用しているので、直接に励起エネルギーを実験値と比較することはできない。 Martin と Hay [Martin'81] の結果から相対論の効果を実験値に繰り込んだ ”補正した実験値”を導入し、励起エネルギーについて議論した。

３．研究成果

a) Ｍｎ原子

表１にＭｎ原子の励起エネルギーを示した。$3d^6\ 4s^1$ 参照関数Ｉによる SR-SDCI 計算によって得られた^{6}Ｄ状態の励起エネルギーが 2.58eV である。これを Bauschlicher ら [Bauschlicher'82] の結果と比較すると約 0.2eV 改善している。この差は主に基底関数に起因している。多電子励起の効果Ｅｑを含めるとその励起エネルギーは 2.42eV となる。”補正した実験値”との差は約 0.5eV である。

（$3d^5(^6S)\ 4d^1$）$4s^1$ CSFを加え、^{6}Ｄ状態について NO の繰り返し計算を行なうと、全エネルギーは 0.004a.u.低下する。得られた励起エネルギーは 2.46eV、Ｅｑを含めると 2.30eV となる。SR-SDCI 計算の結果に比べると約 0.12eV 改善している。^{6}Ｄ状態の 3d イオン核の電子配置は５個の上向きの 3d 電子と１個の 下向きの 3d 電子によって構成されている。$(3d^5(^6S)4d^1)4s^1$ CSF は、主に下向きの 3d 電子の電子相関を記述するための参照関数になっており、^{6}Ｄの電子状態に重要な寄与をしている。

^{6}Ｓ状態(8 参照関数)、^{6}Ｄ状態(30 参照関数)の結果も表１に示した（参照関数Ⅲ）。その多電子励起の効果Ｅｑを含む全エネルギーは^{6}Ｓ基底状態、^{6}Ｄ状態の結果（参照関数Ⅱ）とよい一致を示している。得られた励起エネルギーは 2.36eV となり、Ｅｑを考慮すると 2.33eVとなる。多電子励起の効果Ｅｑの絶対値は 0.1eV 程度と小さく、原子価 CI によって得られる励起エネルギーは 2.33±0.1eV とおもわれる。”補正した実験値”との差は約 0.4eV となる。

Botch らの MCSCF の結果と比較すると励起エネルギーは 0.7eV 以上低下しており、これは明らかに 3d と 4s 電子の電子相関に起因している。Bauschlicher らの結果と比較すると 0.3eV 以上の差がある。この差は、基底関数と CI の空間の違いから生じている。基底関数に起因する誤差は 0.2eV 程度、CI 空間、 3d 電子の動径方向の電子相関の不足と多電子励起の不足に起因する誤差は 0.1eV 程度とおもわれる。

3d 電子の動径方向の電子相関を取り込むために $3d^5(^6S)4d^14s^1$ CSF は重要である。しかし、そのような CSF を考慮した MCSCF 計算によって励起エネルギーを求めても十分な精度は得られず、さらに原子価電子の電子相関の効果も取り込む必要がある。この二つの要因を取り込むことによってＭｎ原子の励起エネルギーは前半の遷移金属原子と同程度の計算精度で電子状態を記述できる。

b) Ｎｉ原子

図１にＮｉ原子^{3}Ｄ基底状態（○印）、^{3}Ｆ状態（△印）と^{1}Ｓ状態（□印）の全エネルギーおよびＥｑを含むエネルギー（●、▲、■印）と参照関数の重みの関係を示した。ただし、全エネルギーには捨て去った CSF からの寄与が含まれている。参照関数の重みが 95 % を越えると、Ｅｑを含む全エネルギーの値は参照関数の重みに依存せずにほぼ一定になっており、Ｅｑを含む全エネルギーは Full CI の結果をかなり良く再現していると思われる。図１の極限から励起エネルギーを求めると、^{3}Ｆ状態の励起エネルギーは0.22 eV、^{1}Ｓの励起エネルギーは 1.52 eV となり、"補正した実験値"と良い一致を示す。

^{3}Ｆ状態のエネルギーは参照関数の重みにほぼ比例しながら低下している。しかし、^{3}Ｄ基底状態は、重要な２電子励起の CSF を参照関数に加えると急激にエネルギーが低下し、３～４電子励起の CSF が電子状態に重要な寄与をしていることがわかる。^{1}Ｓ状態にも ^{3}Ｄ基底状態と似た傾向が見られる。

最良の結果（図１の右端の●、▲、▲印）から励起エネルギーを求めると、^{3}Ｆ状態の励起エネルギーは 0.18 eV、^{1}Ｓの励起エネルギーは 1.48 eV となり、図１から見積った励起エネルギーと良い一致を示す。

本研究では 3s3p 電子の電子相関の効果は考慮されていない。その効果はBauschlicherら [Bauschlicer'88] の MCPF (modified coupled pair function) や SR-SDCI の結果によると、^{3}Ｆと^{1}Ｓ状態の励起エネルギーを押し上げる傾向がある。これらのことより、3s、3p 電子相関を考慮すると、計算値はさらに”補正した実験値”に近づくことが期待できる。　本研究で行なった MR-SDCI 計算は、基本的には Bauschlichrら[Bauschlicher'88] の MR-SDCI 計算と同じである。 しかしながら、得られた励起エネルギーを比較すると、^{3}Ｆ状態、^{1}Ｓ状態ともに 0.1 eV 以上の差があり、本計算結果の方が”補正した実験値”によく一致している。この差は主に基底関数の精度に起因しているとおもわれる。

以上の結果をまとめると、^{3}Ｄ状態、^{1}Ｓ状態の励起エネルギーには多電子励起の効果が重要な寄与をあたえている。Ｎｉ原子では 3d 電子の数が多いためその電子相関エネルギーが前半の原子に比べるとかなり大きく、その多電子励起の効果も大きい。 実際、Ｃｒ原子の原子価 CI 計算によって見積られたＥｑは、^{7}Ｓ状態が -0.0037a.u.、 ^{5}Ｄ状態は -0.0032a.u.であり、Ｎｉ原子に比べると 1/5 以下である。前半の原子に対しては多電子励起に起因する励起エネルギーの誤差は 0.1eV 程度と考えられるが、Ｎｉ原子では 0.2～0.7eV におよんでおり、３～４電子励起の CSF が電子状態、励起エネルギーに重要な寄与を与えている。

４．発表・出版実績または予定

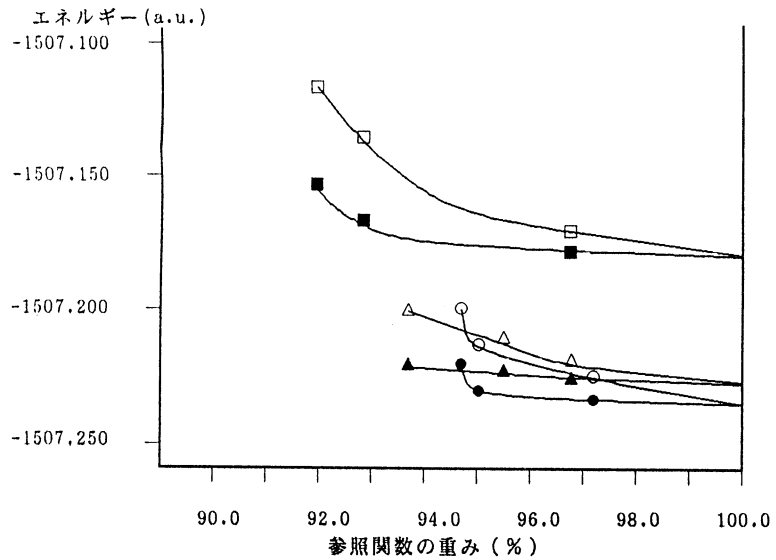
関谷、柏木、佐々木　 Chem. Phys. Lett. 投稿予定

表１　Ｍｎ原子^{6}Ｄ状態の励起エネルギー(eV)とＮｉ原子^{3}Ｆと^{1}Ｓ状態の励起エネルギー[a)]

	Ｍｎ原子[b)]		Ｎｉ原子[c)]	
	^{6}D($3d^{6}4s^{1}$)		3F($3d^{8}4s^{2}$)	1S($3d^{10}$)
MCSCF[d)]	3.07	SRSDCI[k)]	-0.340(-0.325)	2.484(2.261)
SR-SDCI[e)]	2.77(2.86)	MR-SDCI[k)]	0.071(0.123)	1.669(1.633)
Present		Present		
参照関数Ⅰ[f)]	2.58(2.42)	参照関数Ⅲ[l)]	0.21 (0.18)	1.55 (1.48)
参照関数Ⅱ[g)]	2.46(2.30)	推定値[m)]	0.22	1.52
参照関数Ⅲ[h)]	2.36(2.33)			
実験値[i)]	2.15	実験値[i)]	0.03	1.74
補正した実験値[j)]	1.90	補正した実験値[j)]	0.39	1.53

a) ( ) 内は Davidson の補正値Ｅｑを含む.　b) 基底状態は^{6}Ｓ($3d^{5}4s^{2}$).
c) 基底状態は^{3}Ｄ($3d^{9}4s^{1}$).　d) [Botch'81].　e) [Bauschlicher'82]
f) ^{6}Ｓ基底状態は $3d^{5}(^{6}S)4s^{2}$と$3d^{5}(^{6}S)4p^{2}$. ^{6}Ｄ状態は $3d^{6}(^{5}D)4s^{1}$.
g) ^{6}Ｓ基低状態は f) と同じ. ^{6}Ｄ状態は f)の CSF と $3d^{5}(^{6}S)4d^{1}4s^{1}$.
h) ^{6}Ｓ基底状態は ８個. ^{6}Ｄ状態は ３０個.　i) [Moore'49].
j) [Martin'81]の結果から相対論効果を補正した実験値.　k) [Bauschlicher'88].
l) ^{3}Ｄ基底状態は２９個. ^{3}Ｆと^{1}Ｓは２２個.　m) 図１より推定.

図１　Ｎｉ原子の全エネルギー



○：^{3}Ｄ基底状態($3d^{9}4s^{1}$)　△：^{3}Ｆ状態($3d^{8}4s^{2}$)　□：^{1}Ｓ状態($3d^{10}$)　黒ぬりはＥｑを含むエネルギー

参考文献

Bauschlicher C.W.Jr., Walch S.P., and Partridge H., 1982, J.Chem.Phys. 76, 1033.
Bauschlicher C.W.Jr., Siegbahn P., and Pettersson L.G.M., 1988, Theor. Chim. Acta. 74, 479.
Botch B.H., Dunning T.H.Jr., and Harrison J.F., 1981, J.Chem.Phys. 75, 3466.
Davidson E.R., 1974, "The World of Quantum Chemistry", Daudel R. and Pullman B., eds., (Dordrecht, Netherlands).
Hay P.J., 1977, J.Chem.Phys. 66, 4377.
Martin R.L. and Hay P.J., 1981, J.Chem.Phys. 75, 4539.
Moore C.E.,1949,"Atomic Energy Levels",Natl.Bur.Std.(U.S.)Circ.No.467,(U.S. GPO Washington D.C.)
Tatewaki H. and Sekiya M., 1986, J.Chem.Phys. 85, 5895.

分	B09	協前協後
実		9,755
許		6,005
		11,600
		10,400

ヨウ化リチウムホルムアミド溶液の分子動力学計算

A Molecular Dynamics Study of LiI in Formamide Solution

○伊藤登子（東工大工学部）

1．研究目的・内容

液体状態におけるイオンの有機溶媒和を分子動力学法を用いて明らかにし、実験値である溶液X線構造解析法により得られている静的諸量（イオンの最近接分子数、最近接距離）および電導度法により得られている動的諸量（イオンの拡散係数など）との比較を行なう事を目的としている。複雑な分子構造を持つ有機分子を含むMDを運用する前に、単純なイオン性融体の高圧下でのMDを分子研の計算機を用いて行ない、諸物性値を得たのでここに報告する。

2．研究方法・計算方法

イオンとアミド分子のポテンシャルの決定には、溶媒分子のまわりに種々の配向でリチウムイオンヌは、ヨウ化物イオンを置き ab initio SCF法を用いて安定化エネルギーを算出する。ホルムアミド分子、リチウムイオンの計算には3-21G基底を使い、ヨウ化物イオンの基底関数には有効内殻ポテンシャルを使った。運用したプログラムは Gaussian 80, Gaussian 82 であり、ポテンシャルの fitting には SALS を用いる。一方、イオン性融体のMDには、Born-Mayer-Huggins 型のポテンシャル関数を用い温度一定で数千ステップ運動させた後、内部エネルギー一定でシミュレーションを行ない 10500 step（42ps）分について解析を行なった。

3．研究成果

ホルムアミド分子に対して約300点の位置にリチウムイオン、ヌはヨウ化物イオンを配し、安定化エネルギーを算出した。現在、それらのデータの編集作業をしており、ポテンシャル関数の形を検討している。

イオン性融体のMDについては高圧下のヨウ化リチウム融体について解析を行なった。図1に二体相関数を示す。最近接ピークは Li^+ と I^- の相互作用によるものであり、273 pm であり、X線解析法での 285 pm より幾分近距離に表れた。ヌ、平均配位数は4.6と解析された。表2に種々の方法で得られた異符号イオン間の最近接ピーク位置と配位数をまとめた。図2に各イオンの角度相関関数を示す。両イオンとも90°と180°にピークを持つ事より、6配位8面体構造のサイトに異符号イオンが存在している確率が高いと考えられる。常圧下でのMDでは、4配位正4面体サイトに異符号イオンが存在するという計算結果も得られているので、圧力をかけた事により顕著な構造変化が起こったといえよう。ヌ、高圧下でのMDにおいて、Li^+ の拡散係数は $1.15 \times 10^{-5}\ cm^2/s$, I^- の拡散係数は $0.28 \times 10^{-5}\ cm^2/s$ であった。常圧下での Li^+ の拡散係数は $34.7 \times 10^{-5}\ cm^2/s$, I^- の拡散係数は $13.5 \times 10^{-5}\ cm^2/s$ であった。実験では Li^+ の拡散係数は電導法により $11.0 \times 10^{-5}\ cm^2/s$ と報告されているが、I^- については現在までのところ報告例がない。

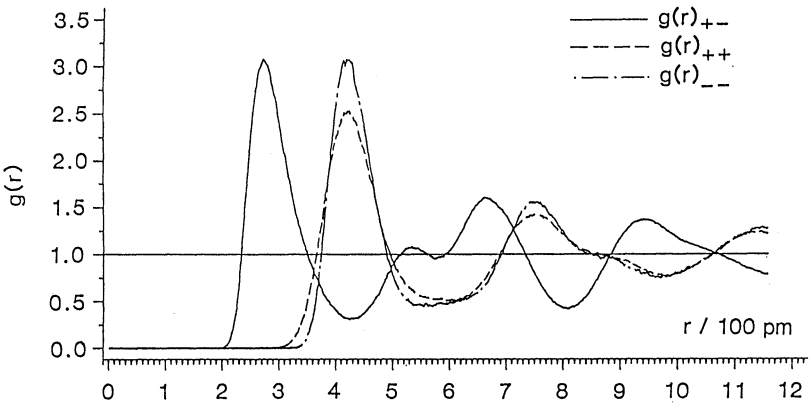


Fig. 1 Pair correlation functions.

Table 1. Characteristic values of the pair correlation functions and the coordination numbers n_{ij}. R_i, r_{Mi} and r_{mi} give the distance in pm where for the i-th time $g(r)$ crosses unity, has a maximum and a minimum, respectively.

	R_1	r_{M1}	$g(r_{M1})$	R_2	r_{m1}	$g(r_{m1})$	$n(R_2)$	$n(r_{m1})$
Li – I	234	273	3.07	351	428	0.31	4.6	5.9
Li – Li	366	422	2.51	497	~597	0.61	10.2	14.2
I – I	375	421	3.15	490	~547	0.44	10.5	12.4

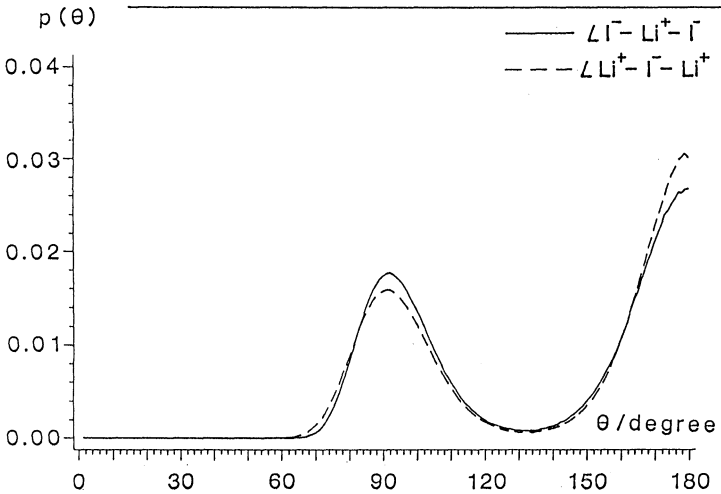


Fig. 2 Angular correlation functions within R_2.

Table 2. Comparison of the first neighbor distance and the coordination number between cation and anion.

Method	g_{+-}(pm)	n
X-ray	285	5.6
MC	260	4.3
MC	260	4.2
MD	~273	—
MD (this work)	273	4.6

4. 発表、出版実績または予定

伊藤 第2回分子シミュレーション討論会、 1988年12月 東京

伊藤 Z. Naturforsch. 投稿準備中

分 BPØ 協前
実 9,802
許 13,200

ルテニウム錯体触媒によるメタノールC-H活性化の機構理解

Mechanism Elucidation on Catalytic C-H Activation of Methanol

○板垣弘昭（東大工）

1．研究目的・内容

触媒サイクルに組み込まれた遷移金属錯体の反応性解析は、触媒最適設計を通して化学技術の進展に直接寄与する極めて重要な量子化学的研究課題である。特にC-H結合の開裂と形成，H-H分子の生成と活性化という正逆両反応過程を同一条件下で追跡できるアルコールの脱水素／カルボニル化合物の水素化反応対は、遷移状態を素反応過程の両側から検討することができるので興味深い。新規錯体種 $[Ru(OAc)Cl(PEtPh_2)_3]$ にメタノールからホルムアルデヒドと水素を生成する触媒作用のあることが初めて見出され、アセタト二座配位子に置換したメトキシ配位子がC-H切断を受け、ヒドリド中間体に変わるという機構が提案された。活性を向上させるにはメタノールのC-H結合切断をより円滑に行なうことが必要である。配位メトキシ基のC-H切断機構のMOレベルでの解析を通し、高活性をもつ錯体触媒の設計指針を得ることを本研究の目的とする。

2．研究方法・計算方法

錯体種 $[Ru(OAc)Cl(PH_3)_3]$ にメタノール分子がホスフィンに対しtrans位に配位した錯体、およびクロリドに対しtrans位に配位した異性体それぞれについて最適化構造を求め、エネルギー値を比較検討する。プログラムはab initio法（Gaussian 82）を用いた。構造の最適化はエネルギー勾配法を用い、RHF法により行なった。基底関数は、Ruには相対論的有効内殻ポテンシャル近似と原子価double-ζ基底，O,C,H各原子には3-21G，Cl，PH_3配位子にはSTO-2G基底系をそれぞれ採用した。

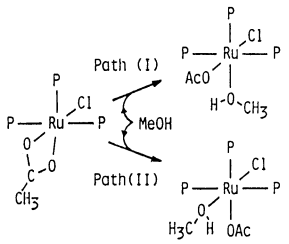


Fig. 1 Methanol Coordination to the Sites Available for C-H Bond Splitting

3．研究成果

3.1 錯体種 $[Ru(OAc)(MeOH)Cl(PH_3)_3]$ の構造と相対エネルギー

活性錯体種 $[Ru(OAc)Cl(PH_3)_3]$ へのメタノールの配位方法は、Fig.1に示すように2通りある。メタノールがホスフィンまたはクロリドのどちらの配位子のtrans位に配位しやすいかを知るため、以下の計算を行なった。

メタノールがホスフィンに対しtrans位に配位した錯体(2)

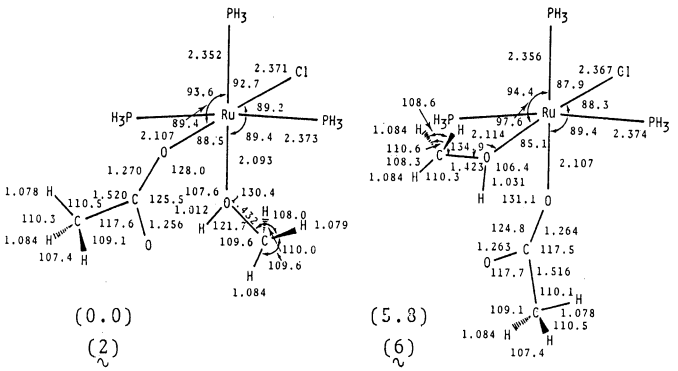


Fig. 2 Optimized Geometries of (2) and (6)

The bond distances are in angstroms and angles in degrees. Relative energies are in kcal/mol.

とクロリドに対しtrans位に配位した錯体(6)の最適化構造をFig.2に示す。いずれの場合においてもアセタト配位子内の∠OCO(125.5°(2), 124.8°(6))はメタノール配位前(118.1°)より大きく、またRuO(η¹-OAc)距離(2.11Å;(2),(6))は配位前(2.16Å, 2.19Å(Fig.3))より短かい値となった。単座配位になると、アセタト2座配位子…中心金属間のひずみは緩和すると考えられる。一方、(2)は(6)より5.8 kcal/mol安定と算出された。したがってメタノールはホスフィンに対しtrans位により配位しやすいと予想される。

3.2 $[Ru(OAc)Cl(PH_3)_3]$によるメタノールC-H活性化

これまでの計算結果を総合すると、メタノール配位からC-H切断過程までの構造における特徴およびエネルギープロフィルは、Fig.3のように要約される。

3.2.1 構造

i) 活性錯体種(1)では、ホスフィン配位子に対しtrans位の酸素と中心金属間の距離(2.19Å)がクロリドに対しtrans位の酸素と中心金属間の距離(2.16Å)より長い。これはホスフィンよりπ donor性の強いクロリド配位子から中心金属を介して、trans位の酸素原子へ電子が非局在化し結合が強められるためである。

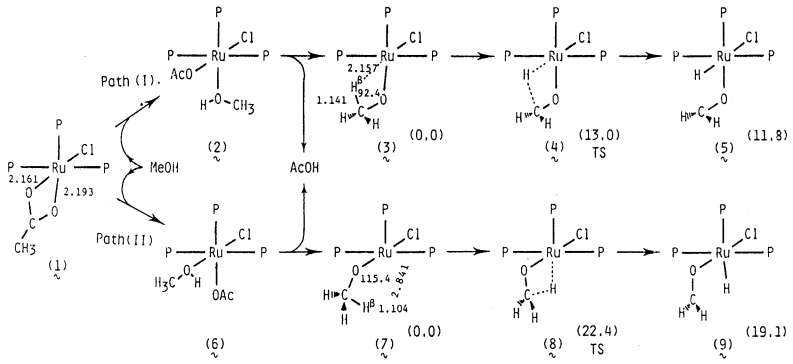


Fig. 3 Structural Feature and Energy Profile for Methanol C-H Bond Splitting with $[Ru(OAc)Cl(PH_3)_3]$

The reactant, transition and product stages for C-H bond splitting are indicated by the sets of (3)/(7), (4)/(8) and (5)/(9), respectively. The bond distances are in angstroms and the angles in degrees. Relative energies are in kcal/mol.

ii) Path (I)の原系錯体(3)はH^βとRu原子間にagostic相互作用がみられるのに対し、(7)の場合は認められなかった。

3.2.2 エネルギープロフィル

i) メタノールがホスフィンに対しtrans位に配位した構造(2)の方がクロリドに対しtrans位に配位した構造(6)より5.8 kcal/mol安定と算出された。ii) 配位メトキシ基のC-H結合切断に要する活性化エネルギー値は、Path(I)で13.0 kcal/mol, Path(II)で22.4 kcal/molと算出され、明らかにPath(II)の方が大きな値となった。MO解析から、Path(I)ではクロリド配位子の強いσ donor性のため遷移状態は大きく安定化することが明らかとなった。したがってエネルギープロフィルを根拠に、活性錯体種$[Ru(OAc)Cl(PEtPh_2)_3]$によるメタノールの脱水素反応はPath(I)で進行すると推論した。

以上の計算結果から、メタノールのC-H結合を円滑に行なうには強いσ donor性を持つ配位子をヒドリド引き抜きに用いる空配位座のtrans位に置くとよいという指針を得た。

4. 発表・出版実績または予定

板垣・篠田・有藤 第35回有機金属化学討論会 63年11月 吹田

分	BP3	協前 協後
実	28,697	
	21,573	
許	28,800	
	21,600	

非共役ジエンの分子内環状付加反応の理論的取扱い

A Theoretical Treatment to the Intramolecular Cycloaddition Reaction in Nonconjugate Dienes

○大作　勝（広島大理）

1．研究目的．内容

鎖状非共役ジエンは光化学反応により、ビシクロ化合物に閉環することが知られている。ここでジエンは、ビシクロ[n,2,0]アルカンで表わされる平行化合物とビシクロ[n,1,1]アルカンで示される交差化合物を生じる。またこれら両生成物の割合は、分子中に存在する炭素数、置換基の存在の有無その他に依存するという。

本研究では、この実験結果を説明するため適当なモデル化合物をとりあげ、反応経路に沿っての分子構造の変化、エネルギーの変化を求めた。

2．研究方法．計算方法

全ての分子軌道計算は、Gaussian 82プログラムパッケージを用いた。分子構造は、エネルギー勾配法を用い、如何なる仮定をも設けず完全に最適化した。基底関数としては、3-21Gおよび6-31G*を用いた。6-31G*基底を用いた計算では、UHF/3-21G計算にて得られた分子構造を用いた。電子相関は、2次のMøller Plessett摂動法によった。対象とする化学種として、1,4-ペンタジエン(A)をとりあげた。

3．研究成果

励起3重項状態におけるAの最適化構造とエネルギーについて述べる。分子形1,2,3,4、および遷移状態TS1,TS2の構造を求めた（図1）。これによると分子形1では、励起はC_1-C_2結合に局在しており、この結合の周りでメチレン基は基底状態の場合に比して90°回転している。一方、もう一つの2重結合は、平面のままである。分子形3ではこれとは逆に、C_4-C_5結合のみが励起され、C_1-C_2結合は、平面のまま残る。分子形1における2個の2重結合間の距離、すなわちC_2--C_5は2.967 Åである。一方分子形3におけるC_2--C_4またはC_2--C_5の距離は、2.509、3.122 Åである。これらの距離は、十分に意味のある相互作用をするのには、離れ過ぎていると思われる。

交差閉環及び平行閉環に至る遷移状態として、TS1, TS2を決定した。これらの状態は、振動解析の結果から確認した。TSsはそれぞれ1個づつの虚の振動数を持ち、これらの振動モードを眺めてみると、C_2とC_5間またはC_1とC_5間で新しい結合が形成されるような振動であることが分る。

分子形1,2,3,4,TS1,TS2の相対的なエネルギーの大きさは、図2に示した。ここで1,3のエネルギーはほとんど等しく、これらのエネルギーを基準とすると、交差閉環となるか、平行閉環となるかは、TS1とTS2の高さによってほぼ決まることが分った。この計算結果は、実験結果をうまく再現している。

スピンコンタミネーションの除去

TS1とTS2の場合における期待値$\langle S^2 \rangle$は、2よりかなり大きな値を持っている：TS1 2.3898(UHF/3-21G),2.4013(UMP2/6-31G*); TS2 2.3368(UHF/3-21G), 2.3391(UMP2/6-31G*)。

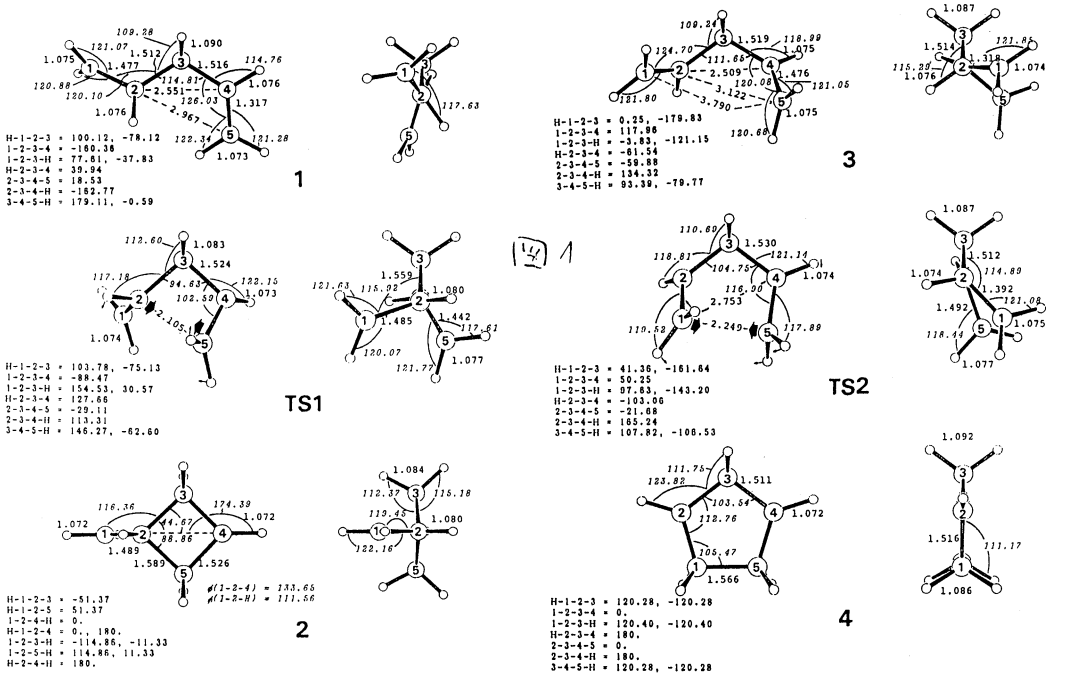


図1

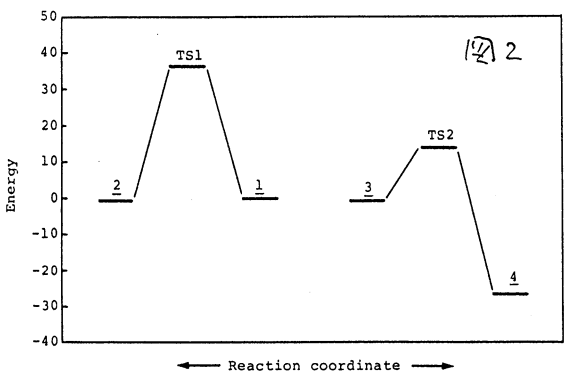
これより3重項状態の正しいエネルギーを得る為には、スピンコンタミネーションの除去が必要であることが分る。ここでスピンコンタミネーションの除去は、山口氏らの方法(Theor.Chim.Acta,73, 337 (1988))によった。この方法によるスピンコンタミネーションの除去により、TS1とTS2の^{3}UHFエネルギーの低下は、3-21G, 6-31G*, UMP2/6-31G*基底に対して7.3-9.3kcal/molであるとした。

スピン密度

これらのラジカルの性質について知るために、スピン密度を表(Table)1に示した。分子形1では，ほとんどのスピンがC_1及びC_2上に局在しており、1からTS1になるにつれて，C_4上の密度が増加し、C_5上のそれは減少する。2になると，スピンは再びC_1,C_4上に局在する。3→TS2→4の場合にも，同じようなことが見られる。

Table 1. Atomic spin densities on the C atoms at the UHF/3-21G level

	C1	C2	C3	C4	C5
1	1.30	1.36	-0.11	0.24	-0.18
TS1	1.37	1.16	-0.18	1.50	-1.07
2	1.45	-0.21	-0.06	1.57	-0.00
3	-0.23	0.31	-0.10	1.38	1.30
TS2	-0.96	1.26	-0.29	1.50	1.11
4	-0.18	1.57	-0.39	1.57	-0.18



4．発表．出版実績又は予定

大作、諸熊；分子構造総合討論会、元年９月札幌

大作、諸熊；JCS Perkin 投稿中

分	BP9 協前 協後
実	7,559
許	8,336
	11,200
	9,200

非極性凝縮相媒体中における、イオン－電子再結合過程の理論的研究

Theoretical study of electron-ion recombination process in condensed phase.

°宇佐見 義之 （東工大．理）

副題） 電子－イオン再結合反応の理論的研究、～ Debye 理論の位相空間への拡張～

研究目的・内容

凝縮相中でおこる 1) 電子の輸送過程，及び 2) イオン－電子再結合反応について我々は非平衡統計力学の立場から理論的な研究を行った。

1) 電子の輸送過程．

ここでの目的は、新坂、横野らが実験から得た結果（液体アルゴン、液体メタン中にある電子の易動度の外部電場依存性）を理論的に説明することにある。筆者らは上記媒体中にある電子は、次の Boltzmann 型輸送方程式に従って運動するとした。

$$\frac{\partial f}{\partial t} - eE\cdot\frac{\partial f}{\partial p} = \frac{1}{p^2}\frac{\partial}{\partial p}p^2\zeta f + N v \int d\omega\,[f(p,\theta;t) - f(p,\theta,t)]$$

$$\zeta \equiv \frac{m}{M}\frac{p}{\tau}\left(\frac{p}{m} + T\frac{\partial}{\partial p}\right)$$

輸送方程式の定常解をルジャンドル多項式の展開の型に求める。展開の一次まで考慮し，更に散乱の断面積がエネルギーに依らずに一定であるとして、運動量分布関数，エネルギー分布関数、電子易動度、平均エネルギーなどの量を求め、実験と比較した結果、次のような結論が得られた。

研究成果

(i) 横野らが得た実験結果をほぼ再現する結果が得られた。従ってこの場合の電子の運動は上述の輸送方程式によって記述され得る。またこのことは、アルゴン・メタンの電子散乱断面積が、凝縮状態において、入射エネルギーに対してほとんど一定であるということを示唆している。

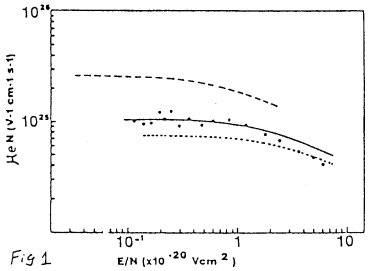


Fig 1

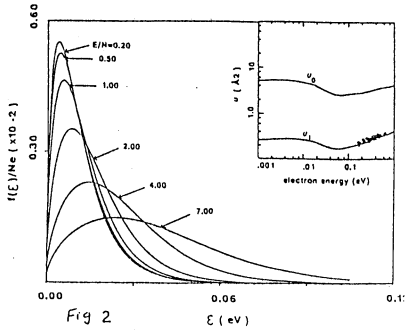


Fig 2

(ii) エネルギーの分布関数を求め、外部から電場をかけられることによって、これが如何にMaxwellianからずれてくるかを具体的に求め、その幅を示した。このことは、断面積が一定であるエネルギー領域の目安にもなっている。(Fig.1 液体アルゴン中の電子易動度の電場依存性。Fig.2. エネルギー分布関数が加えられた電場によってMaxwellianからずれてくる様子)

2) イオン－電子再結合反応

イオン－電子再結合定数の外部電場依存性を説明する為、以下のような解析を行った。クラマース型方程式から前述の運動量分布 $f(\vec{p})$ が定現している実空間へ射影する。

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r},\vec{p},t) = -(\Gamma_0+\Gamma_1) f(\vec{r},\vec{p},t), \quad \Gamma_0 \equiv \frac{1}{p^2}\frac{\partial}{\partial p} p^2\left\{\frac{m\nu}{\mu\lambda_0}\left(\frac{p}{m}+T\frac{\partial}{\partial p}\right)\right\} + k + eE\frac{\partial}{\partial p}$$

$$\Gamma_1 \equiv \frac{p}{m}\cdot\frac{\partial}{\partial r} + F(r)\frac{\partial}{\partial p}$$

$$P f(\vec{r},\vec{p},t) = \varphi_0(p)\int d\vec{p}\, f(\vec{r},\vec{p},t) \equiv \varphi_0(p)\, g(\vec{r}),$$

すると $$\frac{\partial}{\partial t} g(\vec{r},t) = \partial_\mu\left[A_{\mu\nu}\partial_\nu + B_{\mu\nu}F_\nu - \frac{\langle p_\mu\rangle}{m}\right] g(\vec{r},t)$$

という型の実空間の拡散方程式が得られる。$\varphi_0(p)$ の漸近形を用いて $A_{\mu\nu}$, $B_{\mu\nu}$, $\langle p_\mu\rangle$ を評価した後、再結合定数の外部電場依存性を見積ると、低電場では実験と同じオーダーの値、高電場では減少傾向が得られ、実験結果の一部を説明する結論が得られた。

実際の計算では、プログラムは積分のRoutineを除いて自作のものである。また以上の成果は下記の実績が示す通り、金子一代(東工大)、滝本淳一(分子研)、北原和夫(東工大、分子研)、各氏との共同研究によるものである。

発表.出版実績、予定

1) K.Kaneko, Y.Usami, and K.Kitahara, J.Chem.Phys.,89,6420,(1988)
2) K.Kaneko, J.Takimoto, Y.Usami, and K.Kitahara, J.Phys.Soc.Japn.,投稿予定
3) 金子一代、 東工大、博士論文(1989)
4) 宇佐見義之、金子一代 分子構造総合討論会、1988年10月東京。
4) 金子一代、宇佐見義之、滝本淳一、北原和夫、 日本物理学会、1988年9月広島。

分 CA4 施
実 38,270
許 38,800

蛋白質立体構造の変化と運動

Changes and dynamics of protein conformation

o郷信広（京大理）、入佐正幸（京大理）、伊倉貞吉（京大理）、麻野英三（京大理）、高橋勝利（京大理）

1. 研究目的・内容

蛋白質やＤＮＡのような生体高分子は生理的環境下において特有の構造を形成し、しかも平均構造のまわりでの微弱な揺らぎを有すと考えられている。このような運動はその生物学的機能において本質的である。ここで計算機シミュレーションによる方法が有力な研究手段となってくる。計算機シミュレーションの方法には主として、分子動力学法、規準振動解析法及びモンテカルロ・シミュレーション法の３つがある。これまで我々は主に規準振動解析法とモンテカルロ・シミュレーション法とを開発、改良及び利用して研究を行ってきた。今回は、球状蛋白質ボーバイン・パンクリアティック・トリプシン・インヒビター（ＢＰＴＩ）に対しモンテカルロ・シミュレーションを行い、その生状態における構造を解析した。

2. 研究方法・計算方法

Metropolis のモンテカルロ・シミュレーション法を改良した非等方的歩幅のモンテカルロ・シミュレーション法を利用した。ここでは、独立変数として規準振動モードに対応するスケイルされた協同変数を使用している。このことにより、計算時間を飛躍的に短縮することができた。また随時、立体構造エネルギーの極小化を行った。我々の用いている立体構造エネルギーは、原子間の結合角と結合長とを一定の値に固定し、結合の回転角のみを独立変数として記述されたものである。シミュレーションの結果の解析には、主として平均二乗変位を用いた。

3. 研究成果

モンテカルロ・シミュレーションは、300k で、5×10^5 ステップ、2.5～25 nsec の時間スケールに対して行われた。この解析から分子の動力学的様相が次のように浮かび上がってきた。

（１） 揺らぎの描像

生状態での構造の熱的揺らぎの範囲内において、エネルギー面は多数の極小点を持っていた。これらの極小点は立体構造空間でクラスターを形成して分布していた。10^{-14}秒から10^{-10}秒までの時間領域における動力学は同じクラスターに属するエネルギー極小構造間の遷移と各エネルギー極小構造の周りの振動との重ね合わせで記述できる。10^{-9}秒またはそれより長い時間領域ではクラスター間の構造遷移が起こっていた。蛋白質の動力学はこのように少なくとも２つの層からなる階層性を持つことが判明した。図-1において、ａの遷

移がクラスター内のもの、bがクラスター間のものである。

（２） パッキング・トポロジー

局所構造遷移（側鎖や主鎖やフラグメントの構造のそれぞれの多重構造のうちのひとつから別のひとつへの遷移）に伴う構造変化には２種類あることがわかった。ひとつはパッキング・トポロジー（立体構造において互いに接触しているが共有結合はしていない原子の組の集合）の変化を伴うものであり、もうひとつは伴わないものである。我々は、前者を塑性的な変形、後者を弾性的な変形と呼ぶことにした。弾性的な変形では、空間的に近い原子同士の変位ベクトルは互いに似ている。すなわち、小さな領域での変形は小さい。しかし、規準振動の低振動モードの側でよく知られているように、これらの小さな変形は累積されて分子全体は比較的大きく構造を変えうるであろう。一方、塑性的な変形では、小さな領域での原子の相対変位が大きい。すなわち、小さな領域での変形は大きい。小さな領域内の変形に対しては、弾性的な変形よりも塑性的な変形のほうがより柔らかいと言えるであろう。図-2は弾性的な変形を図-3は塑性的な変形を示したものである。

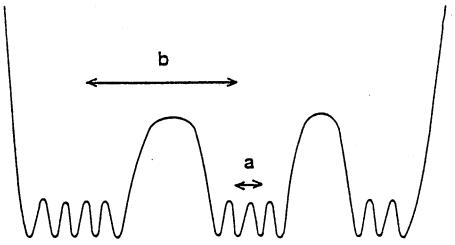
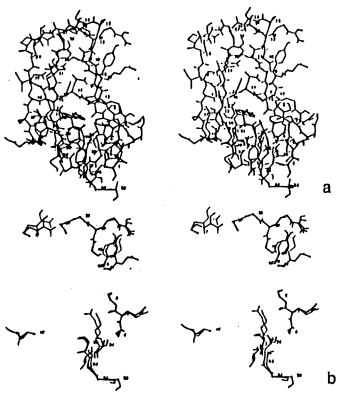


図-1 エネルギー面の構造と蛋白質の動力学の階層構造の模式図

(図-2)



(図-3)

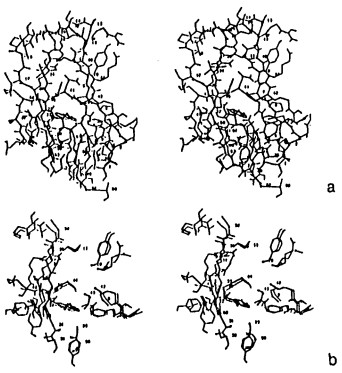


図-2,3 局所的構造遷移を示す図 (a) 比較する２つのエネルギー極小構造のうちのひとつの立体図 (b) ２つのエネルギー極小構造間の遷移において、局所構造遷移を起こしている部位の２つのエネルギー極小構造での構造を太線と細線で表している

4. 発表・出版実績または予定

J.Higo and N.Go, J.Comp.Chem., in press.

D.Kohda, N.Go, K.Hayashi and F.Inagaki, J.Biochem., 103, 741-743 (1988)

T.Noguti and N.Go, Proteins, a series of five papers, in press.

N.Go and T.Noguti, Chem.Scripta (Proc. Nobel Symp.), in press.

分 CA8 施
実 53,634
許 54,400

固体メタンおよび水の物性の研究

Study of the properties of solid methane and water

○片岡洋右（京大理），岡田謙吉（岐阜大教養），辰巳武（京大理），
松本充弘（京大理），木村光男（京大理）

１．研究目的・内容

水は体積の温度依存性に見られるような顕著な熱力学量の異常性が有名である．同時に粘性係数の圧力依存性等に見られるように輸送係数にも異常性が知られている．

われわれはすでに Carravetta と Clementi が非経験的分子軌道法の計算から求めた水ー水間２体ポテンシャル関数(ＣＣモデル）を使い，流動相における水の非経験的状態方程式を，分子動力学計算（Molecular Dynamics）から決定し，得られた熱力学量が半定量的に実験値と合うことを報告した．

今回は同じ剛体分子モデルを仮定して輸送係数を計算して実験値と比較すると共に水の輸送係数の異常性のミクロのレベルでの理解を目指す．

２．研究方法・計算方法

ＭＤの方法は通常のミクロカノニカルＭＤであり，一つのＭＤのランの中では分子数Ｎ，体積Ｖ，全エネルギーは一定である．

基本セルの中の分子数を N=216，（一部のランでは1000）とし，立方体的な周期境界条件を仮定した．並進と回転運動を共にVerletのアルゴリズムにもとずいて，時間刻みをdt=0.5fsとして解いた．初期分子配置は前回得られた熱平衡状態にあるサンプルである．標準的には４万ステップ(=20ps)のランを数回繰り返して統計平均をとった．

相互作用の内exp関数の部分は基本セルの半分でカットし，クーロン項はEwaldの方法で和をとった．

プログラムはＣＣＰ５プログラム・ライブラリの中のMDMPOLをもととして作った．

３．研究成果

まずＭＣＹポテンシャルを仮定し，分子数 N=1000 と 216 の系で時間相関関数の方法により水の輸送係数（自己拡散係数，ズリ粘性係数，体積粘性係数，熱伝導率）を求め 512 の系と比較した．顕著な分子数依存性は見つからなかった．そこで以下ではN=216とする．

シミュレーションは圧力 Ｐ＝５０ＭＰａにほぼ対応する状態点と体積 Ｖ＝１８ｃｍ^3／ｍｏｌ の場合をまず実行し，次に低温での輸送係数の体積依存性を見るためのいくつかの体積についても行った．

圧力 Ｐ＝５０ＭＰａ のもとでの自己拡散係数 Ｄ の温度依存性を図１に示す． いくつかの体積で温度依存性を求めその結果を内挿して，温度一定の条件下での自己拡散係数 Ｄ の体積依存性を求め図２に示した． 低温度では低圧の液体状態から少し圧力をかけて体積が若干減少したところで拡散係数が極大を示すことがわかる．この傾向は実験結果と良く対応している．ただし極大に対応する体積は実験値より少し大きい．これはＣＣポテンシャルでの水素結合距離が実験値より少し長いためである．

水は低圧のもとで温度を下げると液体状態が不安定になり結晶化する．前回はこの液

相の限界を状態方程式から求めた．今回は一定体積のもとでの D の温度依存性から D＝0 となる温度を求め先の圧縮率 $\kappa_T=\infty$ の温度と比較した．図３に示すように両者は計算誤差内で一致する．

圧力 P＝５０MPa のもとでのズリ粘性係数 η_s の温度依存性を図４に示す．温度一定の条件下でのズリ粘性係数 η_s の体積依存性を図５に示した．計算値の大きさの程度は実験値と一致している． 低温度では低圧の液体状態から少し圧力をかけて体積が若干減少したところでズリ粘性係数が極小を示すことがわかる．この傾向は実験結果と良く対応している．ただし極小に対応する体積は実験値より少し大きい．

体積粘性係数とズリ粘性係数の比 η_B/η_s を図６に示した．このときの圧力は計算値は P＝５０MPa であり，実験値では P＝０．１MPa である．低温領域では体積粘性係数の方が大きい．これは実験値と傾向が合っている．臨界温度以上になるとこの大小関係は逆転することを計算値は示している．

圧力 P＝５０MPa のもとでの熱伝導率の温度依存性を図７に示した．実験値の傾向と同じく中間温度において極大を示す．臨界温度付近では密度が急激に減少するので，この水の熱伝導率の異常性は常温領域で温度の増加関数であることに本質がある．そこで体積 V＝１８cm^3／mol の下での熱伝導率の温度依存性を計算した（図８）．この図においては回転運動の寄与と並進運動の寄与を別々に示してある．回転運動の寄与が全体の大部分でありこれの温度依存性が温度に対して増加関数であることがわかる．これらの温度依存性を熱伝導率に関係する時間相関関数の各自由度毎の寄与として表２に示した．

水のズリ粘性係数に関係する相関関数は単純液体の場合と異なり時間の関数として振動的である．この周波数は熱伝導率に関係する相関関数にもあらわれる．これは回転運動と並進運動のカップリングを示している．

各輸送係数に関係した相関関数の時定数を解析した．ズリ粘性係数と体積粘性係数の相関関数には２－３個の減衰時定数が含まれそれらは 0.01, 0.1 1.0 psのオーダで広く分布していることが分かった．

以上述べた水の輸送係数の計算には実験値を参考にしてパラメータを合わすといったことはいっさい行っていない．それにもかかわらず計算により得られた輸送係数の大きさの程度とその温度・体積依存性はほぼ実験結果と対応している．そこで剛体分子としての取扱で水の輸送係数の異常性を議論できることが分かった．

４．発表・出版実績または予定

1) 松本，片岡 J. Chem. Phys. 90, 2398 (1989).
2) 片岡 Bull Chem. Soc. Jpn. 62, 1421 (1989).
3) 岡田，尾崎，槇 Can. J. Chem. 66, 676 (1988).
4) 片岡 R&D コンピューテイング要覧 198 (1988).
5) 片岡 未来産業技術 4, 814, (1988).
6) 松本，片岡 分子構造総合討論会 昭和63年 10月 東京
7) 片岡 分子シミュレーション討論会 昭和63年 12月 東京
8) 片岡 溶液化学討論会 昭和63年 12月 東京
9) 岡田 日本化学会春季年会 平成１年 4月 京都
10) 片岡 日本化学会春季年会 平成１年 4月 京都

表１　ＭＣＹ模型による水の輸送係数の分子数依存性

		MCY water		CC water	obs
N	1000	512	216	216	obs
T/K	300 ±2	296	295 ±1	298 ±1	298
V cm^3 mol^{-1}	18	18.018	18	18	18.050
P/MPa	829 ±7	843	832 ±12	248 ±8	20
U/kJ mol^{-1}	−28.23±0.06	−28.3	−28.46±0.05	−31.5±0.05	−33.9
G_K	1.6		1.5	1.9	4.1
D/10^{-9} m^2 s^{-1}	2.9 ±0.1		2.4 ±0.3	3.9±0.3	2.85
η_V/10^{-3} kg ms^{-1}	0.4 ±0.2	0.6	0.6 ±0.1	0.5±0.1	0.9
η_B/10^{-3} kg ms^{-1}	0.8 ±0.2	0.8	1.1 ±0.4	0.9±0.4	1.2
λ/W mK^{-1}	1.6 ±0.3	1.35	1.3 ±0.3	1.1±0.3	0.59

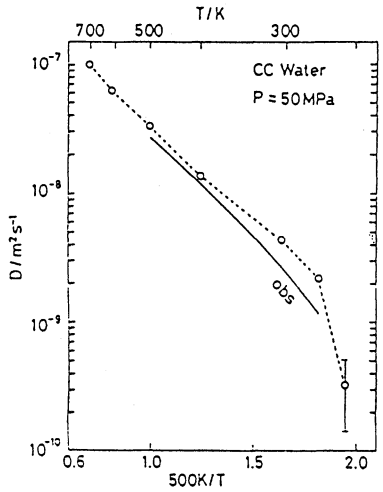


図１　自己拡散係数 Ｄ の温度依存性，
圧力 Ｐ＝５０ＭＰａ．

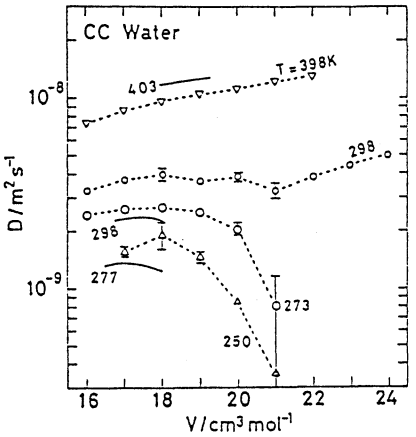


図２　自己拡散係数 Ｄ の体積依存性

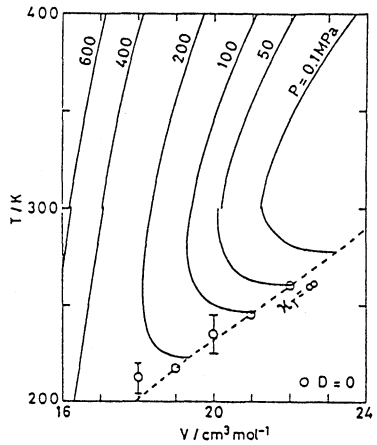


図３　状態方程式における $\kappa_T=\infty$
の温度とＤ＝０

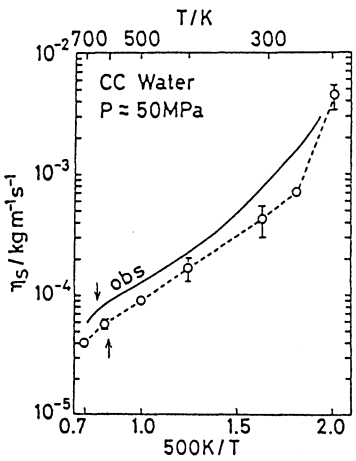


図４　ズリ粘性係数 η_s の温度依存性，
圧力 Ｐ＝５０ＭＰａ．

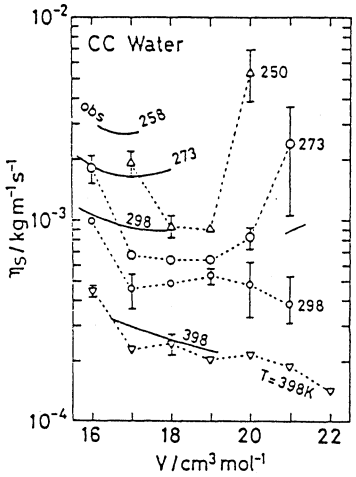


図５　ズリ粘性係数 η_s の体積依存性

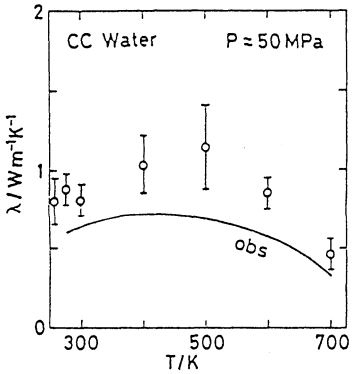


図７　熱伝導率 λ の温度依存性，
圧力 Ｐ＝５０ＭＰａ.

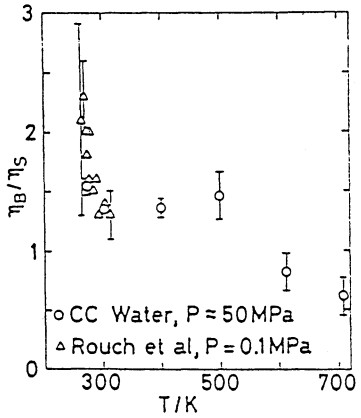


図６　体積粘性係数とズリ粘性係数の比
η_B / η_s 対温度プロット.

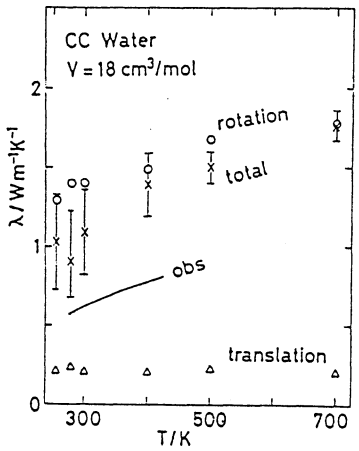


図８　熱伝導率 λ の温度依存性，
体積 Ｖ＝１８ｃｍ^3／ｍｏｌ.

表２　水の熱伝導率の各自由度からの寄与，Ｖ＝１８ｃｍ^3／ｍｏｌ

			T/K 298	702
Rotational	$\int_0^\infty \frac{\langle S(t)\cdot S(0)\rangle}{\langle S(0)^2\rangle} dt$	10^{-15} s	0.36	0.32
	$\frac{\langle S(0)^2\rangle}{3\kappa_B T^2 I'}$	10^{15} W mK^{-1} s^{-1}	3.9	5.6
	λ_{ROT}	W mK^{-1}	1.4	1.8
Translational	$\int_0^\infty \frac{\langle S(t)\cdot S(0)\rangle}{\langle S(0)^2\rangle} dt$	10^{-15} s	5.0	5.5
	$\frac{\langle S(0)^2\rangle}{3\kappa_B T^2 I'}$	10^{13} W mK^{-1} s^{-1}	4.0	3.7
	λ_{TRANS}	W mK^{-1}	0.20	0.20

分 CBI 施
実 19,321
許 20,000

ポリアセチレンの電子構造および分子構造の研究

ELECTRONIC AND MOLECULAR STRUCTURE OF POLYACETYLENE

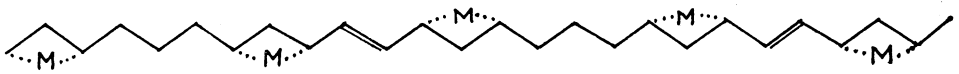
○田仲二朗（名大理）、田仲智津子（名大理）

1．研究目的・内容　ポリアセチレンは電子受容体または電子供与体でドープすると、ドーピング濃度が、電子受容体で $-(C_{33})^{+}-$ 以下，電子供与体では $-(C_{12})^{-}-$ 以下では，生成物には電子スピンがなく、この組成では閉殻構造である。この時の構造を考えるためモデル分子として C_{14} までの偶数鎖に2個のLiが配位した化合物について，すでに最適化した分子構造を求めた。計算の結果は，図1Aに示すように、Liは、炭素鎖に配位して C_3Li で1つの閉殻を形成し，2個の C_3Li グループにはさまれた偶数個の炭素からなる炭素鎖には，結合交替がある通常のポリエン構造になっている。その状態より更にドーピングが進むと実験的には常磁性が観測されるようになる。また赤外スペクトルの実験でもフリーキャリヤーが見出され，はっきりと電子構造に変化が生じる。これは上記の2個の C_3M グループにはさまれた偶数鎖上に，もう1個のドーパントが配位し、電荷とスピンが炭素鎖に注入された状態（ポーラロンの出現）に相当するものと考えられる。（図1B）63年度には、この図1Bの電子構造を調べることを目的とした。

図1A

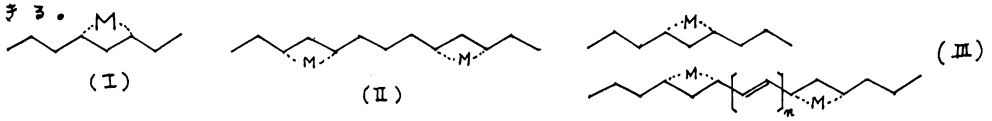


図1B



2．方法　上図1Bの構成単位として、図2のI，II，IIIの構造を持つ化合物を考えることができる。

図2



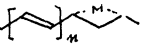
これらそれぞれのグループに相当するモデル分子として、(I) C_6H_8Li，$C_8H_{10}Li$，$C_8H_{10}Na$，$C_{12}H_{14}Li$；(II) $C_9H_{11}Li_2$；(III) $C_9H_{11}Li$，$C_{12}H_{14}Li_2$；について，基底関数 3-21G，STO-3G を用い，GAUSSIAN 82を用いて 分子構造の最適化を行って分子軌道を求めた。

3．結果　(I)の化合物 $C_{12}H_{14}Li$ 等は、二重項でそのMOは，C_3M グループの片側は奇数鎖でラジカル，反対側は偶数鎖で分極したポリエンの形をしている。HOMOには、C_3M の炭素原子と，それに隣接する炭素原子（αスピン軌道ではラジカル側，βスピン軌道ではポリエン側）の原子軌道の寄与が大きい。

(II)の化合物 $C_9H_{11}Li_2$ は、C_3M グループ2個の間にラジカル鎖を持っており、そのHOMOには（I）と同じく C_3M グループの炭素原子の原子軌道が寄与するが，この他に中央のラジカル C_3 のHOMOの寄与がある。2個の C_3M グループに対応するHOMOとNHOMOの分裂の大きさは、1.09 eV である。

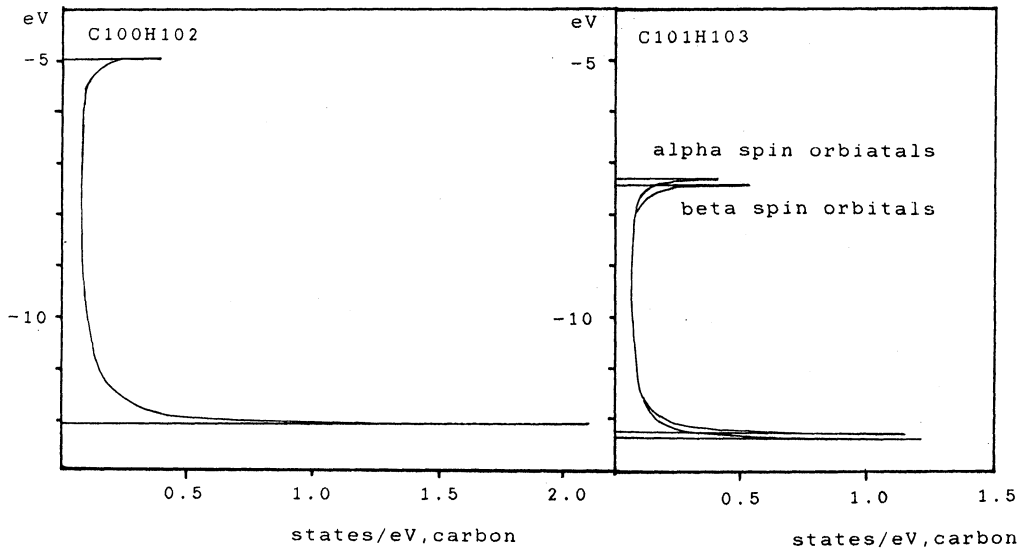
(III)の化合物 $C_9H_{11}Li$ は両端に C_3 ラジカル鎖、中央に C_3M グループが入っている。また、

$C_{12}H_4Li_2$は両端にC_3ラジカル鎖、中央に$C_6H_8Li_2$グループが入っている。これらの化合物は、三重項の場合に、分子構造を最適化することができたが、一重項では最適化できなかった。(III)の化合物でも、(I)，(II)と同じく、HOMOに対し寄与の大きい原子軌道は、アルカリ金属の配位した部位の炭素原子原子軌道である。

分子鎖の中に  や などの閉殻構造があって、この構造2個の間にラジカルを閉じこめると、そのラジカルは、ほぼ孤立して存在するので、これが常磁性の原因になるものと考えられる。また上述のように、アルカリドープしたポリエンのHOMOには、ドープした部位の炭素軌道の寄与が大きいが、このグループが分子鎖上に複数できると共に、ラジカルがその間にはさまれて複数できてくると、C_3Mの炭素原子軌道の寄与の大きなHOMOは、分裂し、αスピン軌道が昇位する。その結果イオン化し易くなる。この軌道が電気伝導に寄与するものと想像される。

ドーピングによる電導性の発現には、HOMOの近傍の状態密度が関係する。これを求めるためには、ドープした長鎖ポリエンのMO計算が必要である。これまでに得られた低分子のFOCK行列の要素から長鎖についてのFOCK行列を作ることが考えられる。その第一歩として、純粋のポリエンとポリエンラジカルについて、次の計算を行った。C_{10}～C_{16}のポリエンと、C_7～C_{15}ラジカルについて、基底関数STO-3G，Gaussian 82を用いて分子構造を最適化し、その分子構造を用いて、Monster Gauss 81により重なり行列と、S'行列を取出し、対称直交化の方法によって、変換し、直交規格化した基底関数に対するFOCK行列F'を求めた。このF'行列の要素を用いて長鎖ポリエンに対するF'行列を作って、これを対角化して軌道エネルギーを求めた。図3に1例として、$C_{100}H_{102}$，$C_{101}H_{103}$の結果を示した。ラジカルのαスピン軌道とβスピン軌道の状態密度の和を、ポリエンの状態密度と対応させ比較すると、HOMOの近傍の状態密度はラジカル鎖の方がポリエン鎖より大きいことがわかった。

図3　Density of States of Polyene and polyene radical.



4．発表　田仲，田仲　分子構造総合討論会，63年10月東京；日本化学会年会元年4月京都．

分 CB7 施
実 69,076
許 72,000

素反応過程の経路と動力学機構の研究

Paths and Dynamical Mechanisms of Elementary Reactions

阪大基礎工　○笛野高之・山口　兆・高原洋一・中野雅由・横山啓一・高根慎也
横田時夫

1．研究目的

4原子分子 HNOO と HNCO の単分子反応過程の経路とポテンシャルエネルギー変化とを明らかにし、気相反応 $NH+O_2$ および高温における HNCO の異性化熱分解の実験的研究への指針を得ることを目的とする。

2．計算方法

構造最適化と反応経路の追跡は、IMSPACK GAUSSIAN 70,80 あるいは 82 を用いる SCF あるいは MC-SCF 計算によった。使用した基底関数は、対象によって STO-3G,6-31G'' である。反応の始原系・生成系・遷移状態（TS）の大部分について、振動解析を実施した。ジラジカルの場合には、経路上の主要点において multi-reference double-excitation (MRD)CI 計算を行うことを持って常法とした。電子配置の選択のための最小 threshold は、CI 次数が 8000-10000 に納まるように選び（Tm = 5～20 μhartree)、threshold T を増加させたときの結果から、外挿によって T → 0 におけるエネルギー $E_{CI}(T\rightarrow 0)$ を得た。さらに、電子相関の評価を高精度化すべく、Langhoff-Davidson 摂動補正を施した "full CI" 推定値をもって CI エネルギー E_{CI} とした。

3．研究成果

3．1　HNOO 系

（A）構造と電子励起エネルギー

HNOO の基底状態はニトリル水素 HNO の O 酸化物の構造（図1）をとり、シス体とトランス体が可能である。

HNOO の電子励起状態は 1,3-ジラジカル 構造をとり、（図1）、シスおよびトランス体のいずれについても、1重項と3重項のおのおのに対して ππ(A'), πσ(A''), σπ(A''), σσ(A') 形の構造が可能である。シス体の場合について、これらの最適構造と励起エネルギーを表1に示す。

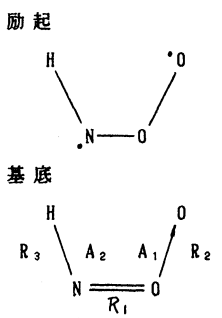


図1．cis-HNOO

表1．HNOO の最適構造（6-31G**）と励起エネルギーΔE

		Singlet					Triplet			
		$\tilde{X}^1A'$[a]	$^1\pi\pi$	$^1\pi\sigma$	$^1\sigma\pi$	$^1\sigma\sigma$	$^3\pi\pi$	$^3\pi\sigma$	$^3\sigma\pi$	$^3\sigma\sigma$
最適構造	R_1(A)	1.287	1.339	1.333	1.374	1.396	1.365	1.338	1.368	1.377
	R_2(A)	1.258	1.290	1.386	1.273	1.365	1.317	1.374	1.271	1.380
	R_3(A)	1.015	1.014	1.013	0.999	0.999	1.012	1.014	1.000	0.995
	A_1(deg)	118.8	114.7	110.3	108.6	98.2	111.4	110.2	108.7	104.1
	A_2(deg)	105.5	104.6	107.0	127.7	129.7	104.0	106.8	127.0	125.4
ΔE_{CI} (eV)		(0)	4.69	1.60	3.80	4.44	1.42	1.68	3.63	5.21

[a] MC(2配置)-SCF　[b] E^{CI} = -205.03443 a.u.

基底状態（シスおよびトランス）の CI 計算の結果は表２に示すごとくである。

ジラジカルの励起エネルギーは、図２に示すように、シス体とトランス体では僅かに異なる。励起状態のうちで最も安定なのは cis-$^3\pi\pi$(A') である。

表２．HNOO($\tilde{X}^1A'$) の電子構造

	cis	trans
エネルギー		
MC-SCF[a]	-204.55251	-204.55170
CI, T→0	-205.00525	-205.00436
CI, "full"	-205.03443	-205.03381
電子配置 $\|C_i\|^2$		
closed[b]	0.8083	0.7993
$(2a'')^2$		
$\rightarrow(3a'')^2$	.0852	.0942
$(8a')(1a'')$		
$\rightarrow(12a')(3a'')$	.0062	.0059

a) 2配置-SCF/6-31G**
b) $(1a')^2...(10a')^2(1a'')^2(2a'')^2$

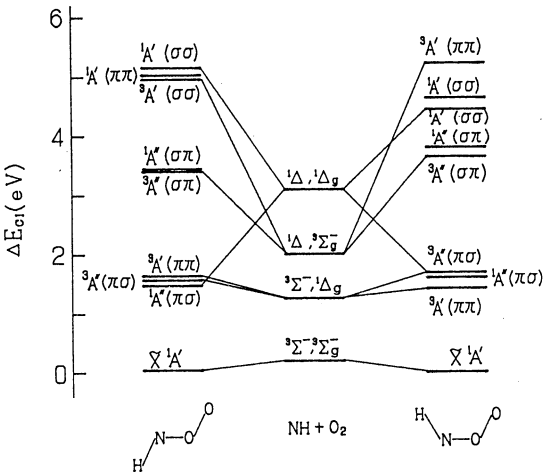
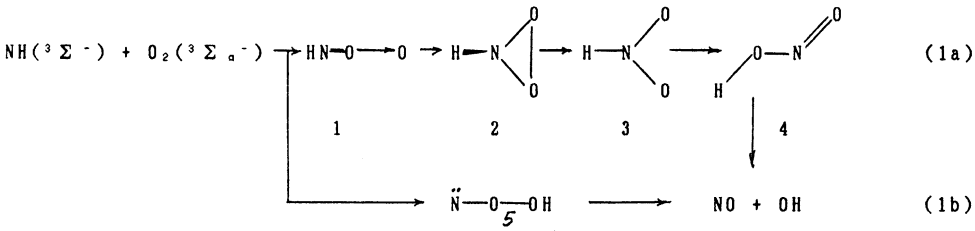


図２．HNOO の励起エネルギー
(MRD-CI/6-31G**)

（Ｂ）単分子反応[18]

HNOO($\tilde{X}^1A'$) は NH($^3\Sigma^-$) の O_2 への付加によって生成し、気相では、最終的に NO + OH となる。その行程(pathway)として、次の２通りが考えられる。



反応 (1a) および (1b) の経路を MC-SCF 計算によって追跡したところ、いずれも $1(\tilde{X}^1A')$ の異性化段階、すなわち環化反応 1 → $2(^1A')$ と 1,3-H 移動反応 1 → $5(^1A')$ が律速であることがわかった。これら素過程の遷移状態と生成物の最適構造を図３に示す。

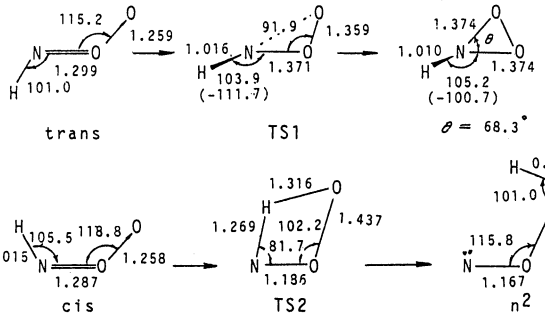


図３．$1(X^1A')$ の異性化反応における最適構造

HNOO 系のポテンシャルエネルギー変化の全貌を図４に示す。明かに、反応（1b）の方が（1a）よりもエネルギー的に有利である。（1b）の中間体としてのヒドロキシニトレン 5(^{1}A')は、（1a）の環状 HNO_2 2(^{1}A') と同様に、化学的に不安定である。2 の開環体としてのニトリル水素 3($^1A_1$) は、熱化学的に比較的安定であると予測される。

なお、$NH(^3\Sigma^-) + O_2(^1\Delta g)$ 系は付加体 $^3\pi\pi$ を経て HNO + O(^{3}P) にいたるものと思われる。また、$NH(^1\Delta) + O_2(^1\Delta g)$ 系は、協奏付加により 2(^{1}A') を経て 3($^1A_1$) にいたるであろう。

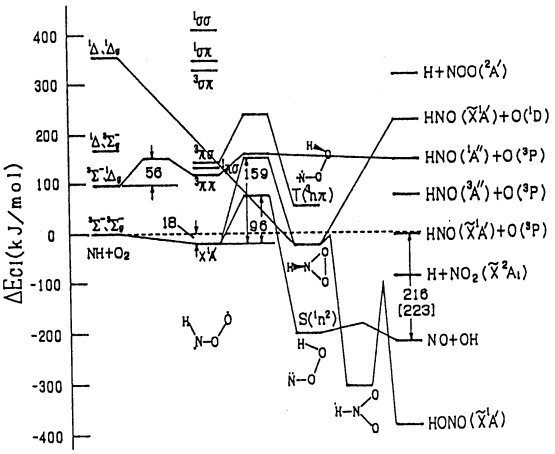


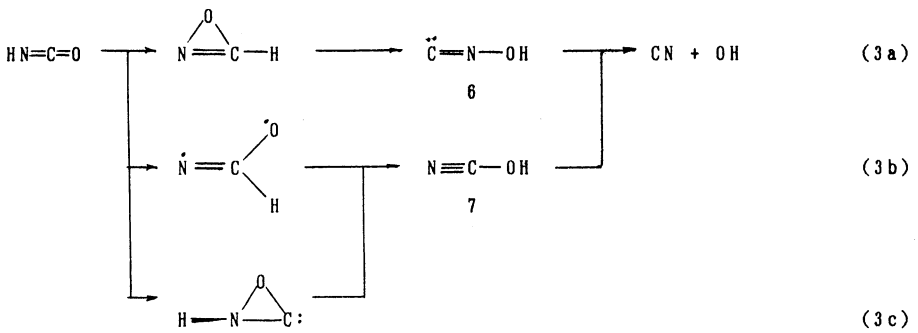
図４．HNOO 系のポテンシャルエネルギー
(MRD-CI/6-31G**)

３．２　HNCO の異性化[11]

イソシアン酸 HNCO を衝撃波加熱（2200-2500K）すると主として $NH(^3\Sigma)$ + CO に分解するが、高温（2500-3500K）では CN の生成が観測される。

$$HNCO + Ar \longrightarrow CN + OH + Ar \qquad \Delta H^\circ = 574\ kJ/mol \qquad (2)$$

反応（2）は、HNCO の熱異性化を経て進行するものと思われる。その反応機構として、次の３種が予想される。



反応（3a）は、1,2-H 移動を伴う閉環と開環により雷酸 6 を直接の前駆体とする。反応（3b）は、1,2-H 移動によるジラジカル生成に続いて、さらに 1,2-H 移動してシアン酸 7 にいたり、これを直接の前駆体とする。反応（3c）は、閉環の後に 1,2-H 移動を伴う開環により 7 にいたるもので、結果的には 1,3-H 移動によるとするものである。なお、反応（3a）と（3c）における 1,2-H 移動を伴う開環反応は、昨年度に提唱した”分子内挿入反応”[3]の逆反応である。

ポテンシャルエネルギー変化の差異を定性的に理解することを目的として、予備的にこれらの反応経路を MC-SCF/STO-3G 計算によって追跡した。エネルギー極大（遷移状態）

の高さも含めて、結果を図５に示す。

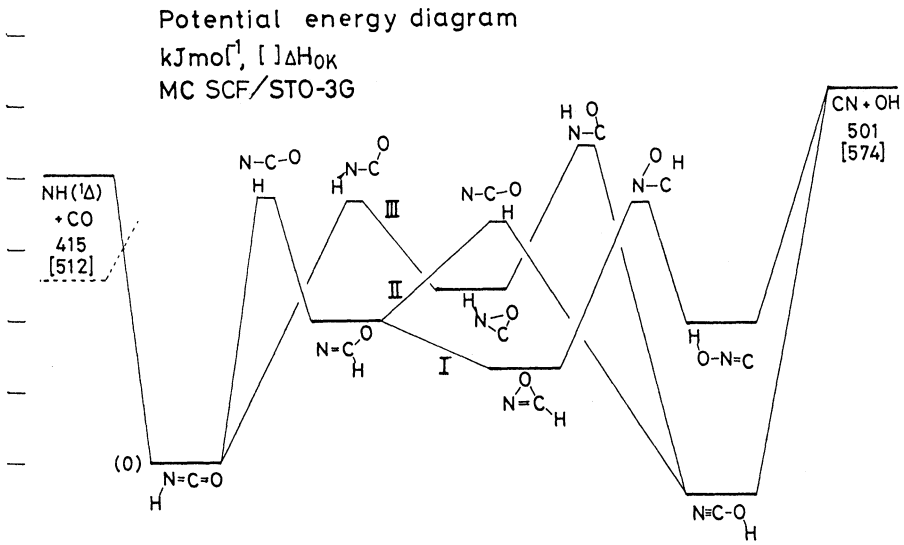


図５．HNCO 系のポテンシャルエネルギー
(MC-SCF/STO-3G)

現段階では、精密な議論はできないが、過程（3b）の可能性が最も高いように思われる。基底関数への依存性ならびに電子相関の効果について、さらに検討する必要がある。

４．発表論文

1) T.Fueno, M.Fukuda and K.Yokoyama, Chem.Phys., 124, 265(1988).
2) T.Fueno and M.Kamachi, Macromolecules, 21, 908(1988).
3) T.Fueno, J.Mol.Structure(Theorem), 170,143(1988).
4) T.Fueno and R.J.Buenker, Theoret.chim.Acta(Berl.), 73, 123(1988).
5) K.Yamaguchi, Y.Takahara, T.Fueno and K.N.Houk, Theoret.chim.Acta(Berl.), 73, 337(1988).
6) Y.Takahara, K.Yamaguchi and T.Fueno, Chem.Phys.Lett., 157, 211(1989).
7) Y.Takahara, K.Yamaguchi and T.Fueno, Chem.Phys.Lett., in press.
8) M.Nakano, K.Yamaguchi and T.Fueno, Nonlinear Opt., in press.
9) M.Nakano, K.Yamaguchi and T.Fueno, Mol.Cryst.Liq.Cryst., in press.
10) 北池宏至・横山啓一・笛野高之　第５回化学反応討論会，大阪(1989).
11) 横山啓一・三宅克二・笛野高之　第５回化学反応討論会，大阪(1989).

分 CBT 施	
実	12,607
許	11,600

イオンの溶媒和過程の理論計算
—分子内水素結合エネルギー—

Theoretical study on the solvation of the ions
Intramolecular hydrogen-bond energy

○生田 茂（都立大・教養）

1．はじめに

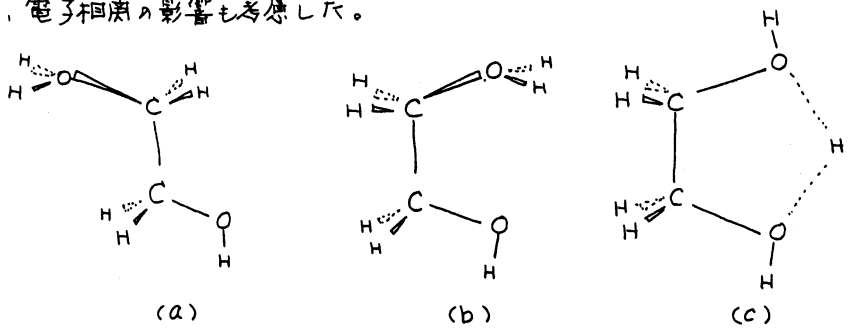
二つの塩基を持った分子のプロトン親和力は、一つの塩基しか持たない分子に比べて大きいことが知られており、分子内水素結合による安定化によるものと解釈されている。

著者らは、これまで ethylene glycol と ethylenediamine のプロトン付加体の構造と分子内水素結合エネルギーの計算を行ってきた。プロトン付加体の対称性を C_s として構造最適化を行い、MP2/DV95** 法でエネルギー計算を行うと、gauche型(b)と C_{2v}型(c)はほぼ同じエネルギーとなった。[1]

今回は、プロトン付加体の構造を C_s にとめることをやめ、完全な最適化を行い、MP3/DV95** 法によるエネルギー計算を行い、分子内水素結合エネルギーを求めた。さらに、HF/3-21G 法による構造最適化、振動解析を行い、求めた構造が global minimum であることを確認する。

2．方法

ethylene glycol と ethylenediamine のプロトン付加体の構造を、HF/6-31G* HF/3-21G, MP2/3-21G 法を用いて最適化した。プロトン付加体の構造として次の trans型(a)、gauche型(b)、C_{2v}型(c)の三つを仮定した。gauche型については HF/3-21G 法を用いて振動解析を行い、全ての振動数が実数であり global minimum であることを確認した。gauche型と C_{2v}型については、MP2/3-21G 法を用いた構造最適化を行い、電子相関の影響も考慮した。



(a)　(b)　(c)

HF/6-31G*法で求めた構造を用いて、MP3/DV95**法でエネルギーを計算し、trans型(a)とのエネルギーの差から、分子内水素結合エネルギーを求めた。C_{2v}型については、CI計算（SDCI/6-31G*）を行い、その電子状態について考察した。

計算には、GAUSSIAN82、North Dakota版GAMESSプログラムを使用した。

3. 結果と考察

ethylene glycolのプロトン付加体のgauche型のHF/6-31G*法による最適化構造のZ-matrixを表1に示す。又，ethylene glycol，ethylenediamineのプロトン付加体のtrans，gauche，C_{2v}型の種々の方法により求めた全エネルギーを表2に示す。HF/6-31G*法で求めたgauche型の最適化構造は，以前にC_s対称性を保持して求めた構造とはかなり異っている。四つのmain atom（二つの酸素原子と二つの炭素原子）は，同一平面上には存在せず，その二面角は46.4度である。

Hartree-Fockレベルにおける安定性は，いずれのプロトン付加体においてもgauche，trans，C_{2v}型の順となる。一方，MP3/DV95**レベルにおける安定性は，gauche，C_{2v}，trans型の順となる。

HF/3-21G法で求めたgauche型のプロトン付加体の振動数は全て正の値となり，この構造がglobal minimumであることを示している。HF/6-31G*，MP2/3-21G法で求めた最適化構造はHF/3-21G法で求めたものと極めて類似しており，いずれの方法においてもgauche型の構造がglobal minimumであることを示している。

分子内水素結合エネルギーは，ethylene glycol，ethylenediamineのプロトン付加体において，それぞれ，MP3/DV95**レベルで，11.9，10.3 kcal/molとなる。これらの水素結合エネルギーは最も安定な構造であるgauche型における値である。ethylenediamineのプロトン付加体の分子内水素結合エネルギーの実験値はKebarleらによって12.6 kcal/mol[2]と求められており，本計算結果は良く一致している。

電子相関を取り込むことによって，C_{2v}型が大きく安定化する原因は，C-CやC-O結合の電子がそれぞれの反結合性の軌道やO-H-Oからなる軌道へ励起することにより，電子が非局在化し，bridged protonに電子がたまることによると考えられる。

4. 発表論文

S. Ikuta and O. Nomura, Chem. Phys. Lett., 154, 71 ('89)

References

1) S. Ikuta and O. Nomura, J. Molec. Struct. (THEOCHEM), 153, 315 ('87).

2) R. Yamdagni and P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc., 95, 3504 ('73)

謝辞：本研究を行うにあたり，North-Dakota版GAMESSを提供して下さいました M. W. Schmidt 博士に感謝します。

表1. Z-matrix of form b

HF/6-31G*						
C1						
C2	C1	1.515				
O3	C1	1.404	C2	103.9		
H4	O3	0.951	C1	112.4	C2	−178.1
H5	C1	1.083	O3	112.5	H4	64.6
H6	C1	1.083	O3	111.4	H4	−58.9
O7	C2	1.506	C1	103.4	O3	46.4
H8	C2	1.077	C1	114.9	O3	160.7
H9	C2	1.076	C1	113.1	O3	−68.0
H10	O7	0.975	C2	108.1	C1	−36.5
H11	O7	0.961	C2	116.8	C1	−164.2

表2. Computed total energies (in hartree)

Method	Form a	Form b	Form c
protonated ethylene glycol			
HF/3-21G [a]		−228.00633	−228.00467
MP2/3-21G [a]		−228.43343	−228.42847
HF/6-31G* [a]	−229.22778	−229.24475	−229.22438
HF/D95V** [b]	−229.30609	−229.32200	−229.30537
MP2/D95V** [b]	−229.94084	−229.96071	−229.95075
MP3/D95V** [b]	−229.97260	−229.99157	−229.97978
protonated ethylenediamine			
HF/6-31G* [a]	−189.63601	−189.65121	−189.63143
HF/D95V** [b]	−189.69392	−189.70801	−189.68971
MP2/D95V** [b]	−190.31859	−190.33568	−190.32986
MP3/D95V** [b]	−190.36280	−190.37913	−190.37058

[a] Geometry optimized.
[b] Geometry optimized by HF/6-31G*.

分 CCØ 施	
実	9,540
許	9,600

分子軌道法による化学相互作用系の理論計算

MO Theoretical Studies of Chemically Interacting Systems

°藤本　博(京大工)、川崎真一(京大工)、角田　誠(京大工)、大脇成義(京大工)、神部恭久(京大工)、辻村典之(京大工)

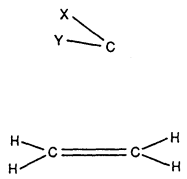
1．研究目的・内容

本研究は、分子間相互作用や化学反応にみられる選択性を制御する因子について電子論的見地から考察する事を目的としてきた。二分子間の化学相互作用や反応、分子における化学結合などは軌道相互作用の簡潔な概念で整理され、化学のひろい分野に明快な見通しを与えている。他方、分子軌道計算は高い信頼性を有し、実験だけでは捕捉できない化学種および現象に対して有用な情報を提供している。この両者をつなぐ簡便な方法論として相互作用軌道対の方法を導き、歪みをもった有機分子の反応にみられる位置および立体選択性、[1] 種々の置換基の立体効果、電子効果が有機反応に及ぼす影響などについて考察してきた。[2] また、これらの結果に基く新規の反応性の尺度を定義し、従来の反応性理論ではとり扱えない大型の系に対しても良好な結果が得られることを示してきた。以下に、一重項カルベンのオレフィン二重結合に対する付加反応の機構に関する考察とチイルラジカルの二重結合に対する付加にみられる置換基効果に関する考察の結果について報告する。

2，3．研究方法および研究成果

一重項カルベンのオレフィン二重結合に対する付加反応については、Hoffmann による近似的な反応経路の計算を初めとして多数の計算結果が報告されている。最近、Houk らは種々の置換カルベンの付加反応について遷移状態の構造を定め、エネルギーを比較している。この反応の特徴は、反応の初期と後期で相互作用する軌道がいれ替わる点である。たとえば、カルベンのＬＵＭＯは反応の初期にはオレフィンのＨＯＭＯと相互作用して電子の非局在化に寄与するが、生成物のシクロプロパンではオレフィン部分のＬＵＭＯと重なって結合を作る。したがって、反応の中期あるいは遷移状態付近では違った型の軌道相互作用が入混じり、その表現は単純でないと予想される。図１には、種々の置換基をもつ一重項カルベンがエチレンに付加する場合について求めた反応を制御する２組の相互作用軌道対(ϕ'_1, ψ'_1)と(ϕ'_2, ψ'_2)を示す。[3] 電子供与性の強い置換基が付くに従い、カルベンの軌道ψ'_1はそのひろがりが分子面に垂直の方向からずれ始め、これと対をなすエチレンの軌道ϕ'_1は一つの炭素上に局在するようになる。これに比較すれば(ϕ'_2, ψ'_2)の変化は小さい。この一連の変化は、それぞれのカルベン付加の遷移状態構造について計算しても、ある同じ構造を仮定して計算しても観測される。さらに、基底関数系を大きくとって計算しても、その変化は明瞭である。つまり、図１に示される相互作用軌道対の変化は置換基に本質的なものであり、これを解析すれば置換基の違いによる反応性の違いが理解できる。この結果から、次のことが言える。電子受容性の強いカルベンであるCCl_2などが付加する場合には、ψ'_1は主にカルベンのＬＵＭＯ，ϕ'_1はエチレンのＨＯＭＯから構成され、また、ψ'_2はカルベンのＨＯＭＯ、ϕ'_2はエチレンのＬＵＭＯから構成される。これらの系においては電子の非局在化が容易におこり、遷移状態は反応の早い時期に現れて活性化エネルギーは小さい（遷移状態の現れない場合もある）。図１より二つの新

しいＣ－Ｃ結合は協奏的に生成することが明らかである。電子受容性の弱いカルベンである$C(OH)_2$などが付加する場合には、カルベン、エチレンの双方においてＨＯＭＯとＬＵＭＯが強く混じり合う。これらのカルベンおよびオレフィンがもとの電子配置を保ったまゝでは大きな交換斥力が働くので、両者の接近とともに、カルベンおよびオレフィン分子それぞれの内部でＨＯＭＯからＬＵＭＯへ一電子昇位した電子配置が強く混ざり込むようになり、図１に示されるような変化をもたらす。必然的に、遷移状態は反応の遅い時期に現れ、大きな活性化エネルギーを伴う。また、二つのＣ－Ｃ結合生成の度合には明らかな差がみられる。この観点から、実験事実、従来の計算結果を統一的に矛盾なく説明できる。図１の結果を使えば、他のカルベンの反応性を予測できる。たとえば、電子求引性の置換基 -ＣＮと電子供与性の置換基 -ＯＨを有するカルベンの反応性はＣＮ基によって支配され、$C(OH)_2$などよりは、むしろＣＦＣｌに近い反応性を示すことが予測される。



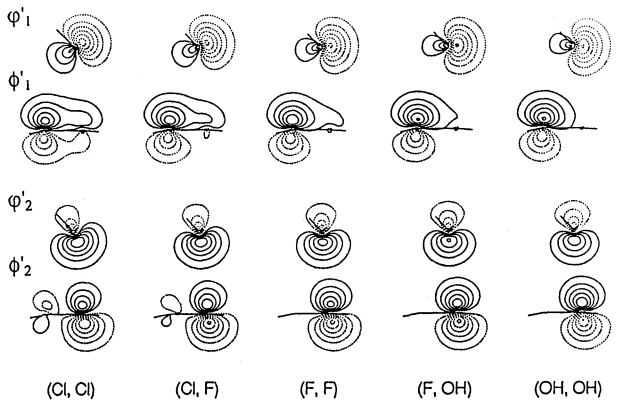


図１

上記の考え方を少し変形して応用することにより、孤立分子に対する新しい反応性の尺度を個々の反応様式に対して定義することができる。図２には、チイルラジカルのオレフィン二重結合への付加に対して、フェニル基の置換基Ｘおよび不飽和結合の置換基R_1、R_2を変化させた場合の反応速度定数ｋと計算から求めた反応性の尺度とをプロットしてある。[4] 同程度の相関は様式の異なる他の反応についてもみられる。このことは、化学的な相互作用が局所的な現象であり、反応性の予測にはその特性の適切な表現が重要であることを示唆する。

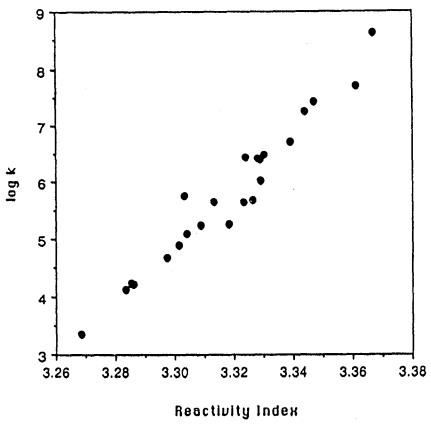
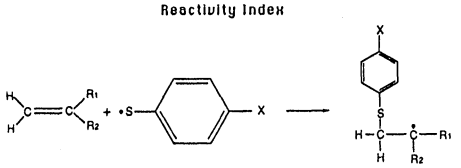


図２



X = H, CH_3, Cl, OCH_3, NO_2

(R_1, R_2) = (H, C_6H_5), (H, CN), ($COOCH_3$, CH_3), (H, $OCOCH_3$), (H, OC_4H_9)

４．発表

藤本、矢吹、福井　THEOCHEM　印刷中．

藤本、水谷、遠藤、神部　J. Org. Chem.　印刷中．

藤本、大脇、遠藤、福井　投稿中．

藤本、角田、畑山　投稿予定．

分 CCI 施
実 20,181
許 31,600

光化学反応機構に関する量子化学的研究

Quantum Theoretical Research on Photochemical Reaction Mechanism

（千葉大薬）○津田　穣、笈川節子、森下睦夫

1、研究目的・内容

本課題では、ab initio MO法を用いて、光化学反応などにより生起する、気相中の不安定化学種が関与する反応素過程を明らかにすることを目的としている。本年度は、昨年度に引き続き、有機金属気相合成法（MOCVD）によるGaAs混晶の成長機構に関する研究を行い、以下の結果[1-4]を得たので報告する。

2、研究方法

MOCVDによるGaAs結晶の(100)面の成長では、特にAs(100)面上のGa層の単原子層成長制御が著しく困難である。この理由を明らかにし、Gaの単原子層成長を起こす条件を探るために、ab initio MO法で反応のポテンシャルエネルギー変化を計算した。基底関数系にはMIDI-1を用い、遷移状態構造から反応系、生成系に至る最小エネルギー経路を計算した。活性化エネルギーについては、Moeller-Plessettの2、3、4次摂動計算を行い、電子相関の効果を考慮した。計算には分子研ライブラリプログラムGAUSSIAN82を用いた。

3、研究成果

GaAs結晶のAs(100)面にアルキルガリウム分子が近付くと、両者間に相互作用が起こりAsのlone pairがGa原子へ配位したCharge Transfer型の中間体が形成され、アルキルガリウム分子がAs面に安定に吸着されることが、昨年度の研究から分かっている（安定化エネルギー 9.84kcal/mol）。結晶成長が起こるためには、この吸着されたGa原子と隣接したAs原子との間で、もう一つGa－As結合が形成されなければならない。そこで、ポテンシャルエネルギー面を探査し、この反応の遷移状態を決定する計算を行なった。ここで、As面を表すために、2ヶのAs原子が隣合ったモデル系を選び、結合しているGa原子はH原子で置き換えた。また、アルキルガリウム分子も、アルキル基をH原子で置換したGaH3分子で表した。

図1に得られた遷移状態構造を示す。次に、この遷移状態構造から出発して、生成系及び安定中間体に至る最小エネルギー経路を計算した。全体のポテンシャルエネルギー変化を図2に（図中Dが遷移状態）、また、遷移状態付近の構造変化を図3に示す。これらの図から、Ga単原子層成長の様子が良く分かる。すなわち、はじめAs原子に結合していたH原子は、As面上に寝た形をしているが、アルキルガリウム分子が吸着すると、そのGa原子に結合したH原子（実際にはアルキル基）に引き寄せられるように上方に動き、遷移状態構造ではAs－H、Ga－H結合は共に切れほぼH2分子が生成した形となっている。遷移状態からは徐々にH2分子（実際には炭化水素分子）が解離していき、2ヶのAs原子間にGaブリッジが完成する。

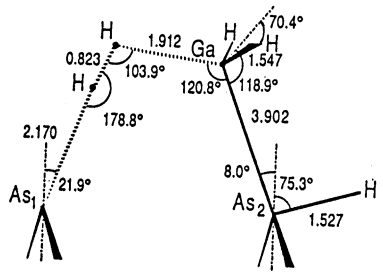


図1　GaAs単分子層成長反応の遷移状態構造

Table 1. The activation energy for the ALE growth of a Ga layer on the (100) As surface

Method of Calculation a)	Activation Energy (kcal/mol)
RHF	44.25
MP2	36.36
MP3	37.06
MP4	36.49

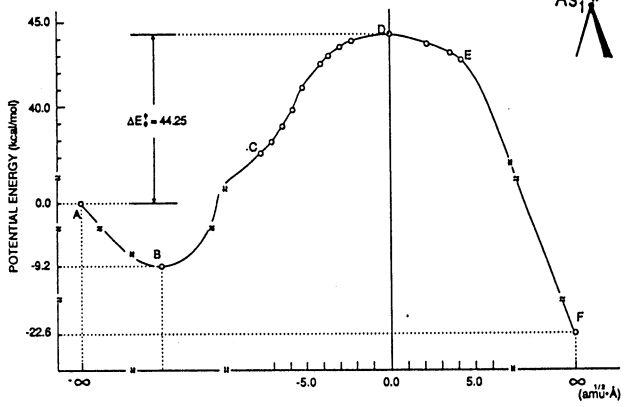


図２　ＧａＡｓ単分子層成長反応最小エネルギー経路のポテンシャルエネルギー変化

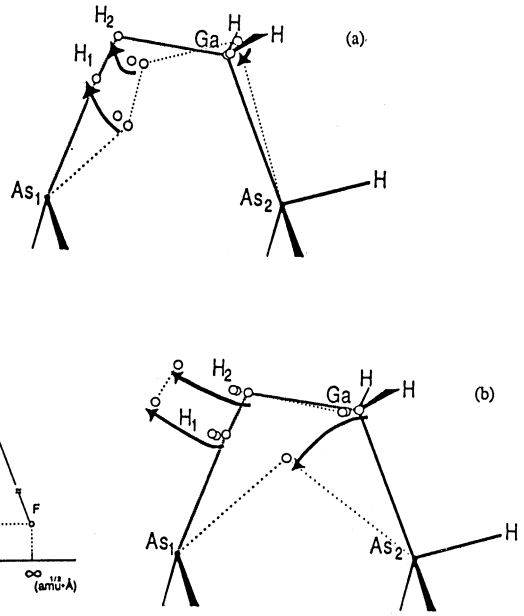


図３　遷移状態付近の構造変化
（ａ）反応系から遷移状態へ
（ｂ）遷移状態から生成系へ

反応が一段階で進み、反応途中の中間体形成で得られた安定化エネルギーがそのまま次のＧａ－Ａｓ結合生成の活性化エネルギーに使われるとすると、反応系全体のＧａ単原子層成長の活性化エネルギーは４４．３kcal/molである（図２）。この値はＲＨＦ計算値であるが、Moeller-Plessettの２、３、４次摂動計算を行い、電子相関の効果を考慮すると、表１のように低下し、ＭＰ４計算で３６．５kcal/molとなった。成長面が正に帯電した状況下では、ポテンシャルエネルギー変化は単調減少で、活性化エネルギーは全くないことは昨年度報告した。

最近、尾関らは新しいＧａＡｓ単原子層成長法を報告したが、その中で膜成長速度がＡｓ表面に吸着されたトリメチルガリウム（ＴＭＧ）の選択吸着に依存する反応速度式で表されることを示した。この時、ＴＭＧ分解の活性化エネルギーは、実験温度４４０－５６０℃で４２kcal/molであった。この値はＴＭＧの気相単分子分解の活性化エネルギー６４．４kcal/mol[4]と比べてかなり小さい値であるが、表１に示すアルキルガリウム吸着に始まるＧａ単原子層成長の活性化エネルギーの計算値に極めて近い値であることが分かった。

今年度は、この他、シラン分解機構[5]、Wolff転位機構[6]、分子メカニクスによる糖－蛋白相互作用[7]の研究を行なった。

４．発表、出版実績

[1] 津田、森下、笈川：Jpn. J. Appl. Phys., 27, L960-L963 (1988)
[2] 森下、津田、笈川；分子構造総合討論会 1988年10月 東京
[3] 津田、森下、笈川；The 9th International Conference on Crystal Growth, 1989年8月 仙台；J. Crystal Growth, submitted.
[4] 笈川、津田、森下；J. Crystal Growth, 91, 471-480 (1988)
[5] 津田、笈川；J. Chem. Phys., submitted.
[6] 津田、笈川；Chem. Pharm. Bull., 37, 573-575 (1989)
[7] 梅本、笈川、菅原、相田；J. Biomol. Str. Dynamics., 6, 593-608 (1988)

分 002 施
実 152,277
許 200,000

励起分子と触媒系の電子状態と化学反応

Electronic Structure and Chemical Reaction of Excited Molecules and Catalytic Systems

（京大工）○中辻　博、水上　善博、中尾　武寿、伊沢　勝、中井　浩巳、
江原　正博、斉藤　真司、杉本　学

1．研究目的・内容

本課題では、主に次の３つの研究テーマについて、理論計算を行った。

（1a）Van der Waals分子の基底状態と励起状態のポテンシャル曲線に関する研究。

（1b）遷移金属錯体の励起状態とイオン化状態に関する研究。

（1c）ラジカルの超微細結合定数の計算法の開発。

2．研究方法・計算方法

（2a）SAC/SAC-CI法（SAC85プログラム）を用いた。

（2b）SAC/SAC-CI法（SAC85プログラム）を用いた。

（2c）波動関数はGauss展開法で求めスピン密度はSlater型基底を用いて求めた。SAC-CI法（SAC85プログラム）によった。

3．研究成果

（3a）希ガスのダイマーや希ガスハライドの励起状態は紫外部でレーザー発光する系として知られておりその電子状態やダイナミックスは注目を集めている。そこで我々はSAC/SAC-CI法を用いてAr_2の基底状態、励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を求めた。

SAC/SAC-CI法を用いてVan der Waals分子の研究を行う利点は：

１．基底状態、励起状態ともにバランス良く有効に電子相関が取り込まれているため、分光学的な実験との定量的な一致が良い。

２．ポテンシャル曲線の全体にわたってHartree-Fock関数が主配置となる状態が存在し、これがSAC法の良い参照関数となっている。

３．size-consistencyを満たすために解離極限での記述がよい。

などである。

<u>Ar_2のポテンシャルエネルギー曲線：</u>　Fig.1はAr_2の基底状態と4s, 4p Rydberg励起状態とAr_2^+のポテンシャル曲線である。基底状態はrepulsiveな曲線となるが、約8bohrでpotential minimum（D_e=15.7 meV）を持ち、これは実験値（7.107bohr,D_e=12.2meV）を良く再現している。Ar_2の励起状態のポテンシャル曲線はAr_2^+のそれを用いて定性的な説明ができる。Rydberg電子の結合エネルギーへの寄与は小さいので、曲線の性質は電子のぬける軌道に依存する。Ar_2の場合外核はσ_g（$3p_z$）π_u（$3p_{x,y}$）π_g（$3p_{x,y}$）σ_u（$3p_z$）であるが、σ_uから電子がぬける場合の励起状態$^1\Sigma_u^+$は 反結合性が弱まるためエネルギーの安定が得られbound state になる。π_g からの励起 $^1\Pi_g$ は浅い bound また、結合性の σ_g, π_u からぬける場合に基本的に rep

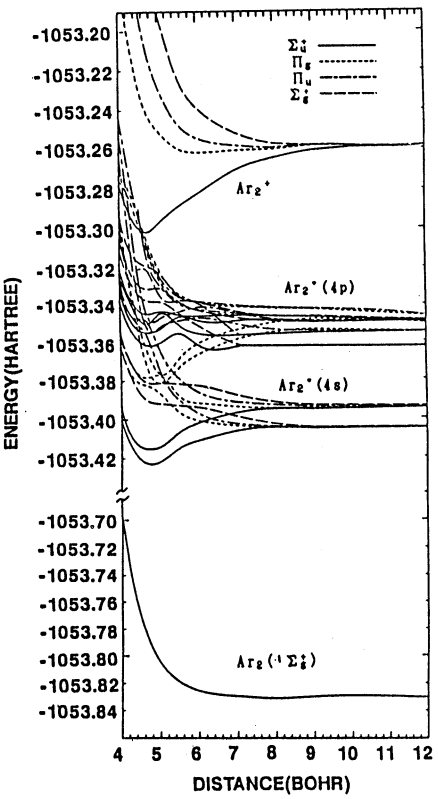


Fig.1 Ground, excited and ionized states of Ar_2 calculated by SAC/SAC-CI theory.

ulsive な形が予想される。Ar_2^+ の結果は上の説明を素直に表現しているが、Ar_2 の励起状態の場合、同じ対称性の間の avoided crossing 等が起こりその形はより複雑である。解離極限では、励起した Ar atom と基底状態の Ar atom へと解離してゆく。

分光学的実験との対応：　分光スペクトルとの対応を見るためには spin-orbit coupling の効果を取り込む必要があるが、我々は semi-empirical な atoms-in-molecule の方法を用いてこれを行った。4s Rydberg 励起の結果についてFig.2に示す。実験的には基底状態のポテンシャルミニマムからの $A(1_u)$,$B(0_u^+)$,$C(0_u^+)$ への吸収スペクトルと $X(0_g^+)$ 基底状態への発光スペクトルが観測されており我々の結果とあわせてFig.2に示す。特に吸収スペクトルの一致は良い。発光スペクトルは repulsive な基底状態へのものであり寿命が短いため broad なバンドとなり発光波長の同定は容易ではないがスペクトルの maximum をとり比較した。分光定数の値はω_eは実験値と良い一致をみたがD_eはやや小さな値を得た。新井らによって観測された $A(1_u)$ からの吸収スペクトルの実験は興味深い。彼らが同定した $\Sigma_u^+ \rightarrow \Sigma_g^+$ への吸収スペクトルは我々の計算では $1_u \rightarrow 0_g^+, 1_g, 2_g$ への吸収に対応し彼らのスペクトルに見られる discrete な構造は振動構造以外に電子状態の違いによるものも含まれていることが示される。我々の結果と実験で得られたスペクトルの対応をFig.2に示す。解離極限では Ar atom の励起スペクトルとの対応ができ実験との一致は良好で正しい解離極限が得られていることがわかる。以上のように、SAC/SAC-CI 法を用いたファンデルワールス分子 Ar_2 の基底状態、励起状態の研究は定量的に実験値と良い一致を示す結果が得られた。今後、様々な ファンデルワールス分子を理論的に研究する上で SAC/SAC-CI 法が有用であることを示す良い試金石たり得る結果を得たと思われる。

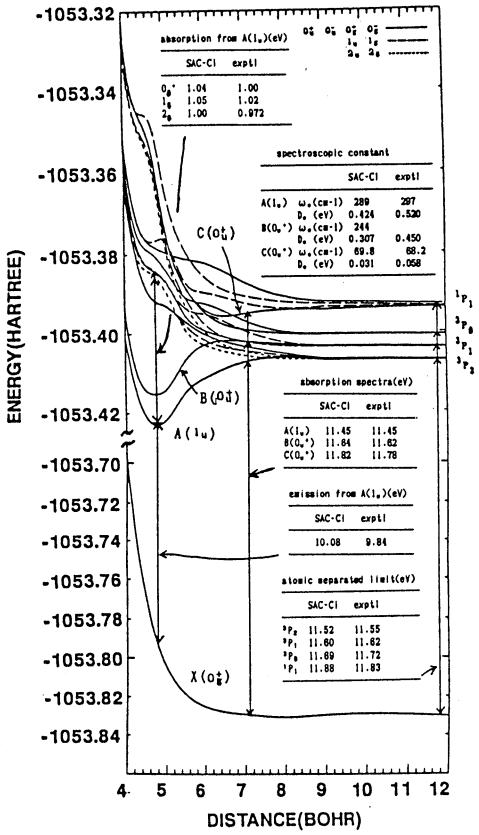


Fig.2　4s Rydberg excited states of Ar_2 with spin-orbit coupling, compared with experiments.

（3b）遷移金属錯体である RuO_4, OsO_4は、約11eVまでの電子スペクトルと光電子スペクトルが観測されているが、その同定は決定的なものではない。そこで、これらの遷移金属錯体の励起状態とイオン化状態に関する理論的研究を行った。

基底状態と Metal-Oxygen 結合：　基底状態について、電子相関を取り入れた計算を行うと、主に、HOMO(Oxygen) → LUMO(Metal) の励起配置の混合が重要であることが解った。そこで、SCF法および SAC法によるnet chargeを調べると、電子相関を考慮することにより、結合のイオン性が緩和されていることが解った。正四面体構造をとる中心金属は、3個の d軌道と s軌道により d^3s混成軌道を作っている。Osの方がRuよりもs,dともにOの2p準位に近いので相互作用をしやすく、また、s-dのsplittingがOsの方がRuより小さいので混成軌道を作り易いと考えられる。以上の事から、Os-O結合の方がRu-O結合よりも強いことが予想されるが、force constantの実験からもこの事実は支持され、この M-O 結合の違いが以下の励起スペクトルとイオン化スペクトルの違いに現れる。

励起状態：　RuO_4, OsO_4の実験、理論スペクトルを各々Fig.3,Fig.4に示す。観測されている全領域についての ab initio理論計算は、今回のものが初めてであり、RuO_4, OsO_4ともに大きく３領域に分けられる。Aの領域の遷移は Oxygen→Metal の charge transfer、Bの領域では Metal→Metal、Cの領域では Oxygen→Metal, Oxygen→Oxygen(Rydberg) の励起が起こっている。実験家の Foster達は、RuO_4では 7.69eV, OsO_4では 8.06eVからOxygenのRydberg励起が始まると帰属しているが、今回の結果によると、RuO_4では約11eV, OsO_4では約10eVから始まるという結果になった。また、Os-O の方が Ru-O よりも相互作用が強いために、A,Bの励起エネルギーは RuO_4よりも OsO_4の方が高くなっていることが解る。Bの領域については、振

動子強度の実験との対応があまり良くないが、全領域に関するSAC-CI法と実験の遷移エネルギーの平均偏差は、RuO_4では0.06eV, OsO_4では0.13eVと良い一致を示している。

イオン化エネルギー： RuO_4, OsO_4の実験、理論光電子スペクトルを各々Fig.5, Fig.6に示す。Koopmans近似の破綻、intensityの1からの減少、一電子イオン化の直後からshake-upによるイオン化が続いている事から、電子相関の重要性が解る。RuO_4の16.4eVに観測されているブロードなバンドは2個のピークからなっており、更に、shake-upによるイオン化が続いているために非対称なバンドとなっている。また、このshake-upは Oxygen→Metal の charge transfer を伴ったイオン化である。ところで、OsO_4には RuO_4にはないピーク Cがある。このピークは、イオン化状態における Jahn-Teller効果または spin-orbit coupling により $^2T_2$ が B と C に分裂したという解釈と、B と C は違う軌道からのイオン化という解釈がある。今回の結果によると、違う軌道からのイオン化という解釈は否定され、ここでは考慮しなかった Jahn-Teller 効果または spin-orbit coupling による分裂と思われる。また、RuO_4と OsO_4を比較すると、主に Oxygenの2pによるnonbonding orbitalである$1t_1$, $2t_2$ のイオン化エネルギーはほぼ同じであるが、他の軌道のイオン化エネルギーでは OsO_4のほうが RuO_4よりも大きな値となっていることが解る。これも、Metal-Oxygen結合の違いによるものである。

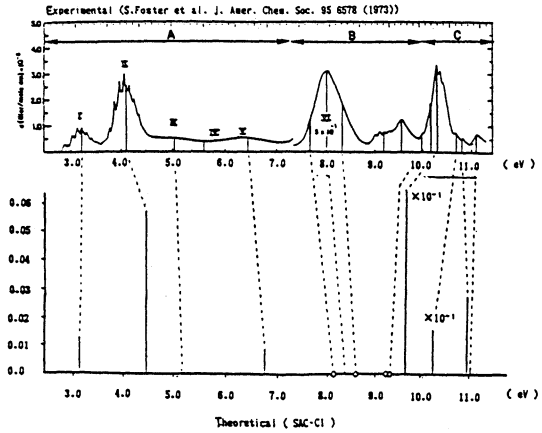


Fig.3 Excited states of RuO_4: theoretical calculations by SAC-CI are compared with experiments.

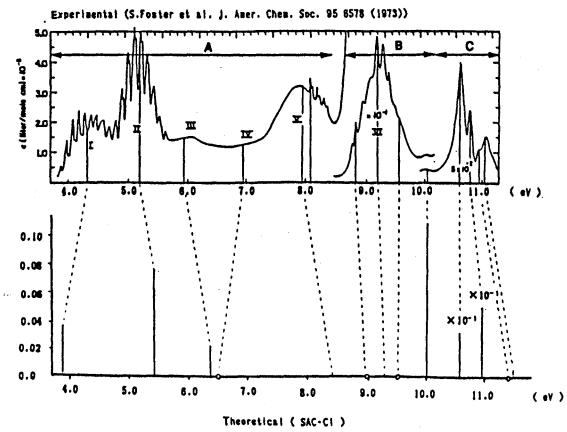


Fig.4 Excited states of OsO_4: theoretical calculations by SAC-CI are compared with experiments.

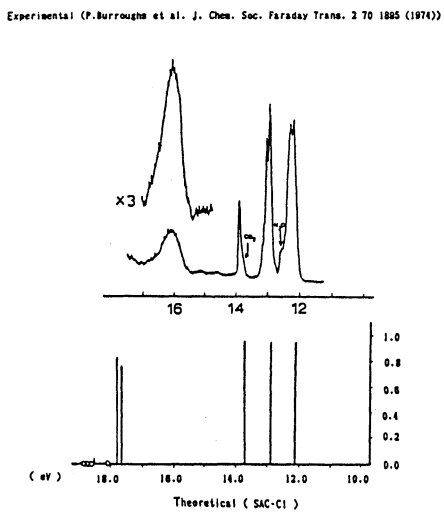


Fig.5 Ionized states of RuO_4: theoretical calculations by SAC-CI are compared with experiments.

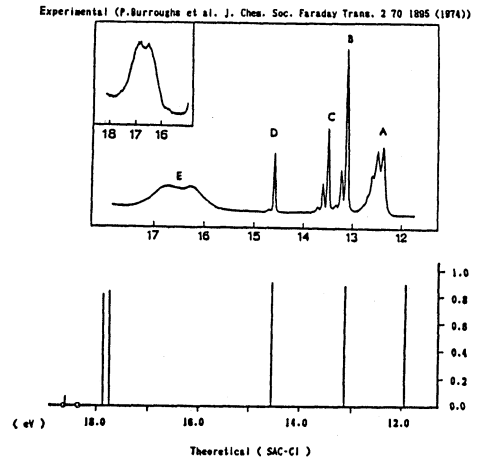


Fig.6 Ionized states of OsO_4: theoretical calculations by SAC-CI are compared with experiments.

(3C)　ＥＳＲ法やマイクロ波分光で観測されるラジカルの超微細結合定数(hfsc)は、原子核の位置での波動関数の形に依存する局所的な量であり、その理論的再現は、かなり難しいとされてきた。本研究では、既に明らかになっている２つの重要な条件、(1)スピン相関と(2)電子相関、を考慮したうえで、更に重要な条件として(3)加藤のcusp条件

$$\lim_{r\to nuc.}\left(\frac{d}{dr}\ln\rho(r)\right) = -2Z$$

を考慮したhfscの計算方法を考案し、検討を行った。cuspとは波動関数の持つ核の位置での「尖頭」を意味する。

まず、(1)(2)の効果は、我々が開発したSAC-CI法を用いることで考慮した。但し、エネルギーとhfscは異なった性質による量であるため、hfscを求めるのに必要な配置が失われることを避ける意味で、configuration selectionは行なわなかった。これを行わなくても、SAC-CI理論では通常のCI計算に比べてハミルトニアン行列の次元はかなり小さくなり、本研究で対象とした分子（Table 1参照）の計算での対角化は容易であった。

(3)の条件を取り入れるためには、基底関数にスレーター型関数(STO)を用いる方法を考えた。STOはcuspを持つ関数であり、本質的に(3)の条件を満足しうる。通常用いられるガウス型関数(GTO)では、積分計算には好都合である反面、cusp条件を満たさない。そこで、SCFおよびSAC-CIの積分計算にはSTO-NGで表現されるGTOを用い、hfscを計算する際にこのGTOを元のSTOで置き換えて計算することにした。GTOによる積分は、Ｎが十分大きければSTOの積分値の良い近似となる。この波動関数のSTO展開法は、現在広く利用されているプログラムを、僅かに修正するだけでよいという利点も併せ持っている。

以上の方法による、いくつかのorganic、inorganic radicalのhfscの計算結果をTable 1に示す。何れも実験値との一致は良好である。Table 2には、H_2O^+のhfscについて、様々な基底関数による結果を示した。STOがGTOと比較して、ほぼcusp条件を満足していること、従ってhfscについてもはるかによい結果を与えていることがわかる。また、STO基底を用いると、GTOやeven-tempered basisで見られるジレンマが解消されて、一般に良い（エネルギー的に低い）波動関数ほど良いhfscを与えるという、理論的に自然な結果が得られている。これは、今後理論を改善していく上で極めて興味深く、大切な結果であると考えている。

Table 1　Hyperfine splitting constants (hfsc's) calculated with STO basis.

Molecule	Nucleus	Theoretical	Experimental[a,b]
H_2	H	327.4	333.7
H_2O^+	O	-26.2	(-)29.7
	H	-24.1	(-)28.1
CH_3	C	25.6	29.7
	H	-29.6	-24.7
CH_2CH_2	C_β	-12.1	-13.6
	H_β	24.5	28.9
	C_α	24.0	29.6
	H_α	-25.9	-24.5
CH_2NH	C	-12.3	
	H_β	29.6	34
	N	7.8	13
	H_α	-21.2	(-)22
CH_2O	C	-13.7	-15.6
	H	39.4	43.7
	O	-16.3	
CH_3OCH_3	C	-8.5	
	H	39.8	43
	O	-23.9	
H_2CO^+	C	-29.8	-36.8
	H	119.4	132.7, 90.3
	O	-19.9	
CH_2CH	C_β	-1.1	-8.6
	H_{trans}	51.4	69.5
	H_{cis}	34.1	34.2
	C_α	102.2	107.6
	H_α	12.1	13.3
HCO	C	119.0	131.0
	H	119.0	127.0
	O	-16.3	

[a]The sign(-) is based on the present theoretical result.
[b]The citations of the experimental values are given in the individual tables.

Table 2　Hyperfine splitting constants and cusp values of H_2O^+ by SAC-CI theory.

Basis set	STO-BC/GTO hfs O	STO-BC/GTO hfs H	STO-BC/GTO Cusp O	STO-BC/GTO Cusp H	STO hfs O	STO hfs H	STO Cusp O	STO Cusp H	Energy a.u.
STO									
O BC2[a]									
H 1s(f,f)	-21.91	-21.35	0.00	-0.70	-28.93	-24.03	-16.16	-2.59	-75.73207
H 1s2p(1.2)	-21.19	-23.84	0.00	-0.67	-28.17	-26.09	-16.16	-2.58	-75.76014
H 1s(1.0)1s2s(0.6)	-19.56	-21.73	0.00	-0.70	-26.17	-24.09	-16.16	-2.60	-75.73269
H 1s(1.0)1s2p(0.6)	-20.63	-21.78	0.00	-0.66	-27.84	-24.16	-16.16	-2.47	-75.73437
H 1s(1.0)1s2s(0.6)									
O BC1[a]	-1.78	-18.14	0.00	-0.67	-8.13	-24.80	-16.05	-2.51	-75.71260
O BC2[a]	-16.56	-21.73	0.00	-0.70	-25.17	-24.09	-16.16	-2.60	-75.73259
p(Dunning)[b]	-23.45	-23.18	0.00	-0.70	-30.83	-25.73	-16.16	-2.52	-75.60260
O Clementi	-22.49	-21.06	0.00	-0.70	-24.10	-24.36	-16.17	-2.60	-75.73535
GTO									
Dunning(4s2p/2s)	-23.10	-28.18	0.00	-0.69					-75.72158
Primitive	-16.73	-20.35	0.00	-0.73					-75.76559
Even-tempered[c]	-19.45	-20.44							-75.65014
Expti.	29.7	28.1	-16.00	-2.00	29.7	28.1	-16.00	-2.00	

a) BC1 and BC2 mean nominal and accurate basis sets of Begus and Gilbert.
b) p(Dunning) means that the Dunning (5p)/(2p) set is used for p functions.
c) ((11s5p1d/6s1p) primitive basis set

4．発表・出版実績

1.中辻、松崎、米澤、J.Chem.Phys. 88, 5759 (1988).

2.北尾、中辻、J.Chem.Phys. 88, 4913 (1988).

3.百瀬、中辻、志田、J.Chem.Phys. 89, 4185 (1988).

4.中辻、小森、北尾、Lecture Notes in Chemistry, 50, edited by D.Mukherjiee, Springer-Verlag, pp.101-122(1989).

5.中辻、伊沢、J.Chem.Phys. 投稿中.

6.中井、中辻、触媒討論会、1988年10月、仙台.

7.中辻、日本化学会秋期年会、1988年10月、仙台.

8.中辻：中尾、中辻：中井、中辻：中辻、杉本：中辻、水上、分子構造総合討論会、1988年11月、東京.

9.伊沢、中辻、ESR討論会、1988年11月、仙台.

10.斉藤、中辻、日本化学会春期年会、1989年4月、京都.

分 CC7 施
実 20,758
許 23,600

表面および不純物系の電子状態

Electronic Structure of Surfaces and impurity systems

9 浅田寿生，星野敏春，中島伸治（静岡大学工業短期大学部）
来原 弘

局在軌道法による非周期系の電子状態の研究

不純物系や分子系などの非周期系の電子状態の計算には，各原子に中心をもつ局在軌道を基底として用いるのが有効であるが，最小基底組を用いる場合，各基底は，対応する自由原子波動関数よりやや収縮した関数を用いるのがよい事が経験的に知られている。我々はこれまで，その収縮した関数を基底としてもつ最小基底組をオーダーNで求める為の実際的な処方を提案し，検討を加えて来たが，本研究は，これを不純物系に適用して，その電子状態を明らかにせんとしたものである。

I. 半導体中ミュオニウムの電子状態の研究（星野，浅田）

1. 研究目的，内容

ダイヤモンド，Si，Ge，GaP，GaAs の五つの半導体において，ミュオニウム（Mu: μ^+e^-）の内部磁場には二種類あることが実験的に確められている。その中の一つは等方的で，正四面体格子間位置の対称性をもつ。他の一つは，非等方的で，前者の Mu に比べて2ケタ近く小さい値を示し，永らく，その存在位置は不明とされ，異常ミュオニウム（Mu^*）と言われて来た。最近の Symons 等の推測および Estle 等のクラスター計算の結果より Mu^* は，ボンドを大きく押し広げて，その中心に μ^+ が位置している（それを中心にして零点振動している）と推測される。

本研究は，無限結晶中の不純物を扱う強力な定式化であるグリーン関数法に基いて，上記の大きな局所格子歪も取り入れ，電子相関も local spin density 近似の範囲ほぼ取り入れて，半導体中の Mu（Mu^* も含めて）の電子状態を明らかにせんとするものである。

2. 研究方法，計算方法

(1) 局在軌道をガウス型解析関数で展開し，最近接原子までを含むクラスターの中で，収縮した局在軌道を求める。(2) この局在軌道を最小基底組として，母体の self-consistent なバンド構造を求める。(3) バンド計算の結果を用いて，母体のグリーン関数を計算する。(4) Dyson 方程式によって，不純物系のグリーン関数，電荷密度を求める。(5) 不純物系の total energy を求める。

3. 研究成果

今回はダイヤモンド中の Mu^* について計算を行った。図1. に Dyson 方程式で不純物領域とりとったクラスターを示す。この配置で〈111〉方向に C－C ボンドを Estle 等の平衡位置（42%伸長）の近傍で変化させ total energy を計算した。現在までには，minimum energy を与える伸長度は求められていない。これは C(1)－C(2) 間隔を変化させなくても，bond-bending の効果を正しく取り入れる為には，もう一つ外側の

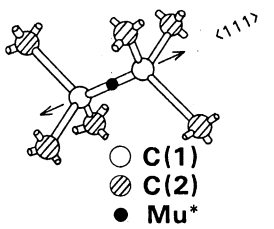


図1. 不純物領域

C原子までを不純物領域に取り入れなければならないという事情による。total energyの計算の為には C_8-Mu のクラスターではまだ十分に大きくないと推定される。以下の計算結果は、 C_8-Mu に対応するものであるが、電荷分布その他の解析から、不純物によって引き起こされる変化は、図1の不純物領域に十分局在しているので total-energy の議論を除けば、図1の cluster で十分であると言える。

図2は、局在軌道（LO）と、それに対応するAO等る軌道（LO）の radial function を示したものである。LOには十分大きな収縮が見られる。図3にはダイヤモンドの状態密度と不純物系の状態密度の変化分とを示してある。価電子帯の下側に広いエネルギー範囲で状態が現れているのが見えるが、電荷分布の解析から、これは C(1) - Mu^* - Cu(1) の間の三中心結合の状態であることがわかる。禁止帯の中には一つの状態が現れるが majority spin の状態のみが占有されているが、その波動関数は Mu^* のまわりにある2つの C 原子にそれぞれ中心をもつ混成軌道から構成され、その電子分布は Mu 核（μ^+）上では零である。伝導帯の下部には鋭いピークがあるが、これは反結合状態である。この様な電子構造より、μ^+ での Fermi contact への寄与は、価電子帯電子の波動関数が μ^+ 上では minority spin のものの方が大きくなるという効果が価電子帯の正の磁化による効果に打ち勝つことにより負の小さな値を与える。双極子相互作用からの寄与は C(1) - μ^+ の間隔で主として決定される。

表1は、伸長度42%の近傍で、内部磁場の Fermi-contact 分 A と双極子相互作用分 2B を求めたもので、実験とかなり良い一致を示していることがわかる。

Total energy の極小化による平衡位置の決定および零点振動による効果の検討はまだ行っていないが引き続きやって行く予定である。

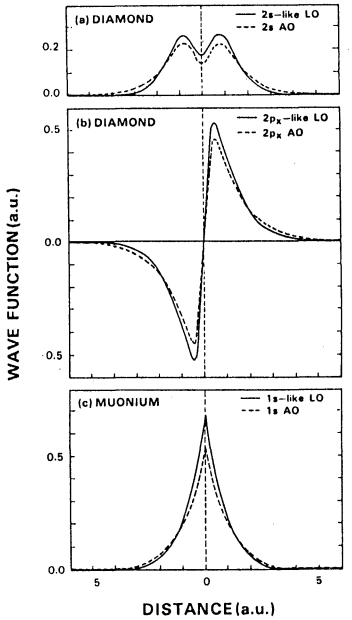


図2. 局在軌道（LO）とそれに対応する非局在軌道（AO）

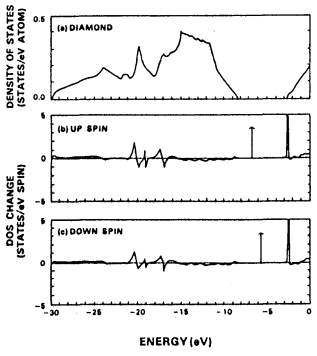


図3. 状態密度

	λ (%) 40	42	44	Expt.*
A (MHz)	−136.4	−137.0	−137.4	−206
2B (MHz)	429.1	400.1	372.9	374

表1. 内部磁場係数 A, 2B
λ：伸長度（ボンド）

4. 発表、出版実績、又は予定

(1) 星野、浅田、寺倉：日本物理学会（昭和63年秋）

(2) 浅田、星野、寺倉：日本物理学会（平成元年春）

(3) T. Hoshino, T. Asada, K. Terakura
Phys. Rev. B 39 5468－5471

分 CDØ 施	
実	47,073
許	50,000

非電解質水溶液の計算機実験

COMPUTER EXPERIMENTS ON AQUEOUS SOLUTIONS OF NONELECTROLYTES

○中西浩一郎，高宮正昭，水谷泰久，稲田勲，野村和宏（京大工），
足達義則（名工大情報処理教育センター）

１．研究目的・内容

計算機実験の手法を用い，実験室での測定では得られない微視的な情報を直接計算することによって，水溶液中の各分子の構造とダイナミックスを調べ，疎水性相互作用などの特殊な分子間相互作用の本質を分子レベルで解明することを目的とする。これまでのプロジェクトとの継続性を考慮し，題名と主目的に変化はないが，実際には水溶液のモデルとなる，経験的ポテンシャル（主としてLennard-Jones)で相互作用する系の流体（気相を含む）状態全般のシミュレーションも，副次的な目的としている。63年度は具体的には次のような計算を行った。

（１）アセトン無限希釈水溶液の分子動力学（ＭＤ）計算結果とその詳細な解析
（２）二次元古典流体系への密度汎関数法の応用とモンテ・カルロ（ＭＣ）計算
（３）LJ分子クラスターの安定性と相転移のＭＤ計算
（４）ベンゼン＋メタノール系の分子間ポテンシャルのＭＯ計算にもとづく決定
（５）ベンゼン＋メタノール溶液のＭＣ計算

２．研究方法・計算方法

用いた方法は（ａ）分子のGeometryのエネルギー勾配法による決定と，水素結合性二量体のＭＯ計算，ＭＯデータの非線形最小自乗法による分子間ポテンシャルのパラメータの決定，（ｂ）メトロポリス・スキームによるMonte Carlo 計算および（ｃ）分子動力学計算であり，（ａ）の一部を除き，自作のプログラムによった。

計算時間の多くは（１）のＭＤ計算，（４）のＭＯ計算および（５）のＭＣ計算のために使われた。

３．研究成果

（１）アセトン無限希釈水溶液の分子動力学計算

粒子数 216個（アセトン分子１個，水分子 215個），密度0.99704 g/cm ，ミクロカノニカル(NEV) アンサンブルで分子動力学計算を行った。総ステップ数は 84,000 steps で，そのうち解析に用いたのは系が平衡に達したのちの 51,000 steps である。ここでの時間間隔は$\Delta t = 4.0 \times 10$ secであり，これは 20.4 psec に相当する。

分子間相互作用ポテンシャル関数として，水－水間に対してはJorgensen らによるTIP4Pポテンシャルをわれわれが修正したものを用いた。アセトン－水間に対してはＡb initio MO計算(6-31G**基底，電子相関なし）から，アセトンのまわりの水の様々な配置での相互作用エネルギーをサンプリングし，それを用いて相互作用site間の12-6-3-1の逆べき型関数の各項の係数を最適化することにより新たに求めたものを用いた。サンプリングの数は182 個であり，MO計算による各配向でのアセトン－水間の相互作用エネルギーとその配向でのポテンシャル関数からのエネルギー値との相関関係を見ると，標準偏差は 1.62 kJ/mol　であった。

得られたポテンシャル関数から，メチル基の炭素とカルボニル基を含む平面でのポテンシャル等高線マップを描いたものが図１であり，カルボニル基のローンペアの方向に２つの鋭い谷（最小値 -25.7 kJ/mol)が見られる。尚，前年度4-31G** 基底のポテンシャル関数を報告したが，最小値が -34.1 kJ/mol と低すぎたのでこれは用いなかった。

分子動力学計算から得られた静的諸量であるが，系の温度とポテンシャルエネルギー値を純水のものとならべて表１に示す。これから次のことがわかる。

ａ．アセトン水溶液の全系のポテンシャルエネルギーは純水のものよりも低下しており，これは無限希釈状態での水和エンタルピー－ΔＨ　が負であることと対応している。

ｂ．全系のポテンシャルエネルギーの低下の内訳を見ると，水－水による低下はほとんどなく，溶質－水による寄与の方が著しい。

また，空間分割によって溶質分子の疎水基および親水基領域の静的諸量を求めたが，そのうち疎水基領域の水－水によるポテンシャルエネルギーの低下はほとんど見られず，疎水性水和に対応する結果は得られなかった。

（２）（３）

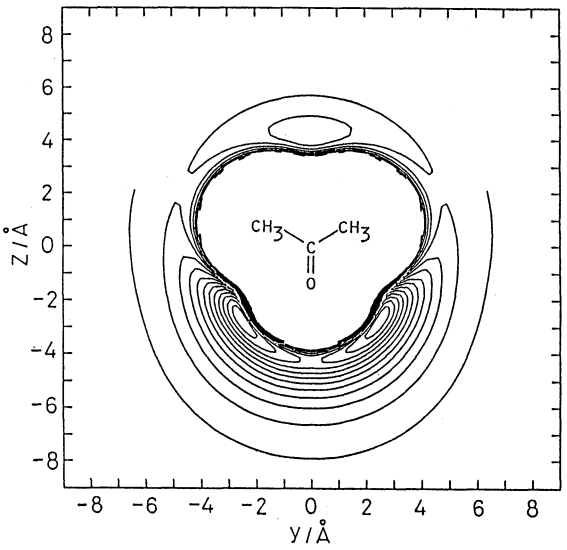
前者については，下記口頭発表の要旨 6) にゆずる。後者については次年度に広範な計算を予定しているので，ここでは省略する。

（４）ベンゼン＋メタノール系の分子間ポテンシャル

次項のＭＣ計算のための分子間ポテンシャル関数のうち，ベンゼン二量体およびベンゼン＋メタノール間のものをＭＯ計算を用いて決定した。これらの系の分子間相互作用は比較的弱いので，STO-3G basis setによる Moller-Presset 二次摂動計算（MP2)を二量体の各配置について行い，分子間部分を下のような式に整理し，係数を最適化によって，表２のように求めた。これにもとづいて描いたエネルギー等高線図より，ベンゼン－ベンゼン，ベンゼン－メタノールのエネルギー極小はそれぞれ -1.1 と -3.4 kJ/molであった。

（５）ベンゼン＋メタノール溶液のモンテ・カルロ計算

前項に決定した二つのポテンシャルとJorgensen によるメタノール二量体ポテンシャルを用いて，約10モル％のメタノールを含むベンゼン溶液のＭＣ計算をMetropolisスキームによって行った。計算の概要をまとめると，NTV アンサンブルを用い，N = 108 （内，メタノール11），T = 298.15 K，Ｖは実験値より定めた。初期配置はメタノールを系内に均



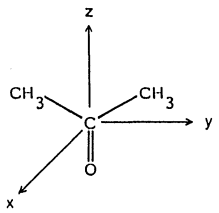


図1.　アセトン－水間のポテンシャル等高線マップ

BENZENE-BENZENE　$V = \Sigma\{A_{ij}/r_{ij} + B_{ij}/r_{ij}^4 + C_{ij}/r_{ij}^6 + D_{ij}/r_{ij}^9 + E_{ij}/r_{ij}^{12}\}$

i,j	A_{ij}	B_{ij}	C_{ij}	D_{ij}	E_{ij}
C-C	0.5187414726D1	-0.5473953862D2	-0.3607534957D3	0.394656192ID5	0.629341896906
C-H	-0.5187414726D1	0.380740661902	-0.296197744703	0.334185071104	0.581509201005
H-H	0.5187414726D1	-0.274220231502	0.212782161002	0.155119385504	0.567301879604

表2
ベンゼン＋ベンゼン及びメタノール＋ベンゼンのポテンシャル関数と係数の最適値

BENZENE-METHANOL　$V = \Sigma\{Q_{ij}/r_{ij} + A_{ij}/r_{ij}^3 + B_{ij}/r_{ij}^6 + C_{ij}/r_{ij}^{12}\}$

i,j	Q_{ij}	A_{ij}	B_{ij}	C_{ij}
C-O		-0.436027181402	-0.462718712803	0.805064194306
-H	-0.113312656702	-0.402767496001	-0.121413466503	0.143924195406
-M	-0.192472678802	0.444445480902	-0.487627158303	0.358550999807
-L	0.152892667802			
H-O		0.371396863902	-0.193922040603	0.118692378905
-H	0.113312656702	-0.617626294501	0.174656262903	0.162677921205
-M	0.192472678802	-0.277775784402	0.391700962803	0.573438638006
-L	-0.152892667802			

R_{OL} = 0.831728637800 (O-L間距離)

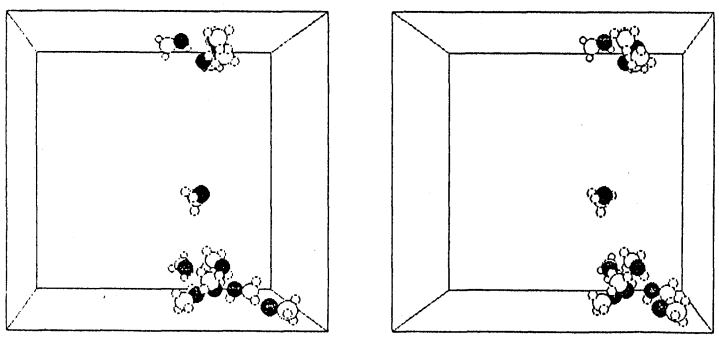


図2　ベンゼン＋メタノール溶液中のメタノール分子（11個）の分布

一に分布させ，160 万ステップまで計算した。これによってエネルギーはほぼ定常に達している。計算結果により，メタノールの溶液中での分布を見ると，80万ステップ付近ですでにメタノール分子のうち７個は自己会合してクラスター状となっている。定常状態に達したと考えられる100 万ステップ以後では９個のメタノール分布がゆるい結合のクラスターを形成している（図２参照）。すなわち，メタノールのモノマー分率は10%程度でありこのことは，分光学的に知られている結果とよく対応している。分子対相互作用エネルギーの分布を見ると，メタノール間の相互作用エネルギーは -10 から -25 kJ/mol の間にブロードに分布しており，中心は -17 kJ/mol 付近にあることがわかった。

この系は典型的な会合溶液であり，メタノールの会合はlyophobic interaction とよばれるべきもので，疎水性相互作用との関連で興味があり，次年度にも引き続いて，若干の異なるメタノール組成での計算を予定している。

４．発表・出版実績又は予定

１）M. Takamiya & K. Nakanishi, Fluid Phase Equilibria, 41, 215(1988).

２）K. Kinugawa & K. Nakanishi, J. Chem. Phys., 89, 5834(1988).

３）中西浩一郎，現代化学，No.215, 21(1989).

４）中西浩一郎，田中，山本編「計算物理学と計算化学」，第９章，海文堂，1988.

５）K. Nakanishi, Proc. Int'l. Sym. Supercritical Fluids, Vol. 1, 217, Nice, 1988.10.

６）高宮正昭，中西浩一郎，第二回分子シミュレーション討論会，1988.12, 東工大

７）稲田勲，田中秀樹，中西浩一郎，同上

８）足達義則，中西浩一郎，日本化学会年会，1989.4, 同志社大

９）田中秀樹，中西浩一郎，同上

表１．　アセトン無限希釈水溶液のポテンシャルエネルギーと純水のポテンシャルエネルギー

系	T	Et	Ew	Ea
アセトン水溶液	297.09	-42.21	-42.11	-64.89
純水	301.00	-42.08	-42.08	——

T ：系の温度（K）
Et ：全系のポテンシャルエネルギー（kJ mol-1）
Ew ：水のポテンシャルエネルギー（kJ mol-1）
Ea ：アセトンのポテンシャルエネルギー（kJ mol-1）

分 CD1 施
実 10,924
許 11,200

分子動力学シミュレーションによる溶融塩の輸送現象及び構造の研究

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

○岡田 勲、岡崎 進、巾崎潤子、遠藤 聡、大鳥範和、松本守彦、堀之内洋（東工大総理工）

1．研究目的・内容

主としてクーロン相互作用の支配するイオン性液体である溶融塩を対象として、その静的及び動的性質を分子動力学計算により分子論的に明かにすることを目的として、溶融LiOH並びにLi_2O-SiO_2ガラス融体に対する分子動力学シミュレーションを行った。ここでは、NO_3^-イオン等他の多原子イオンと比較して、質量、慣性モーメント、大きさがかなり小さく、また一方で大きな双極子モーメントにより対金属イオンとの相互作用に大きな異方性を有しているなど、融体におけるイオンの動力学を議論していく上で最も興味深い粒子のひとつであるOH^-イオンに注目し、特に偏光ラマン散乱測定からの回転緩和と関連させながら、融体中のイオンの並進、回転の動力学を中心に報告する．

2．研究方法・計算方法

rigid rotor modelでのMD計算におけるLi^+-OH^-イオン間ポテンシャルに関しては、MO計算からのものを、経験的に多少修正して用いた．計算は、Li^+イオン、OH^-イオン各256個、合わせて512個のイオンに対し、通常通り周期境界条件のもとでpredictor corrector法を用いNEVアンサンブルで行った．時間ステップは0.25 fsであり、5000～16000ステップについて平均をとった．温度は767 Kであった．

3．研究成果

系のポテンシャルエネルギーは-1091 kJ/molであり、これは実験値-1024 kJ/molとよく一致した．また、動径分布関数$g_{Li,O}$の第一ピークの位置も1.95 Aであり、常温の結晶における値1.96 Aと比較して妥当である．

Fig．1にLi^+イオン並びにOH^-イオンの並進の速度自己相関関数の結果を示す．図から明らかなように、Li^+イオンの速度自己相関関数は一見して周期の異なるふたつの波の重ね合わせからなっており、Li^+イオンの並進運動には、定性的に言って周期の速い振動モードと周期の遅い振動モードの二種類があるということを示している．これらのことは、相関関数の第一極小値が-0.5近くにも及び、長時間にわたって単一の振動構造を有する溶融$LiNO_3$や、水溶液中のLi^+イオンの挙動とは大きく異なっており興味深い現象である．ここで、周期の速い方の振動モードは、この並進の速度自己相関関数及びOH^-イオンの角速度の自己相関関数のpower spectrumの比較から、後に述べるOH^-イオンの振子運動と大きな相関を有していることがわかる。

Fig．2には、MDから求めたOH^-イオンの回転に関する自己相関関数$1/2<\cos^2\theta(t)-1>$を示す．ここで、$\theta(t)$は回転角であり、時刻0におけるOH軸と、時刻tにおけるそれとのなす角である．図には、偏光ラマン散乱測定からの結果も同時に示している．両者の一致は満足できるものであり、実験に基づく解析もMD計算も真実に近い妥当な結果を与えているものと結論づけることができる．この系に対しても、一般によく示されているように、小さなtにおける速い緩和と大きなtにおけるそれよりゆっくりした緩和のふたつの過程が示されている．ここで注目すべきことは、小さな

tにおける緩和が他の系と比較して極めて大きなこと、さらには明確に振動的挙動を示していることである．特に、後者は、他の系では見られない特異なふるまいである．そこで、OH^-イオンの回転運動をより詳細に検討するために、ある時刻を基準として、各イオンごとに$\cos\theta(t)$の時間展開を求めた．あるOH^-イオンに対する結果をFig．3に示す．明らかにイオンの回転運動は、速い周期の大きな振動構造を有している．これは、図中に同時に示してある、MD計算に基づく768 Kの溶融$LiNO_3$（実際は多少分解する）におけるNO_3^-イオンの回転挙動とは相当異なっている．また、OH^-イオンの角速度の自己相関関数をFig．4に示す．この図においても一周期40～50 fs程度の速くて大きな、そして長時間にわたる振動的な挙動がよく示されている．これは、OH^-イオンの振子運動ないしは歳差運動に基づくものであろうが、このような周期の速い大きな振動回転は、その慣性モーメントが極めて小さい（NO_3^-イオンの約1/42）こと、また金属イオンとの相互作用において大きな異方性を有していることなどによるものと考えられる．一方、Fig．3より、さらに長い時間スケールにおいてながめると、OH^-イオンは、振動回転しながら、比較的ゆっくりと回転している．つまり、自由回転(～20 fs)とそれに引き続く衝突の繰り返しでもって、大きな時間スケールでの回転運動を形成しているわけである．このことは、J-あるいはM-extended modelの妥当性をある程度支持するものである．

4．発表・出版実績または予定

1) Baluja,遠藤、岡田、Z. Naturforsch. 43a, 1065(1987).
2) 岡崎、岡田、J. Chem. Phys. 90(1989). 印刷中
3) 遠藤、岡田、Z. Naturforsch. 投稿中
4) 岡崎、大鳥、岡田、J. Chem. Phys. 投稿予定
5) 巾崎、岡田、J. Non-Cryst. Solids 投稿予定
6) 岡崎、大鳥、岡田、第２回分子シミュレーション討論会、６３年１２月、東京
7) 巾崎、岡田、日本化学会春季大会、元年４月、京都

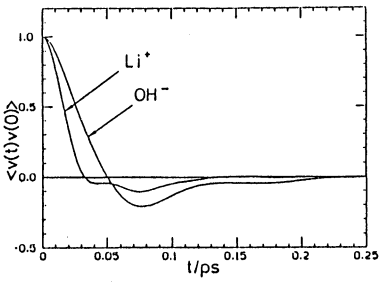


Fig. 1 Velocity autocorrelation functions for Li^+ and OH^- ions in molten LiOH at 767 K.

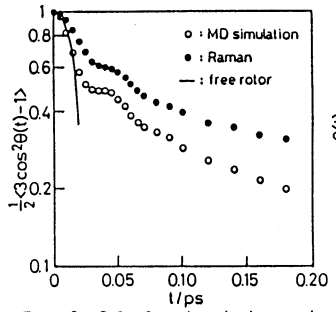


Fig. 2 Calculated and observed rotational autocorrelation functions of OH^- ions in molten LiOH at 767 K and 773 K, respectively.

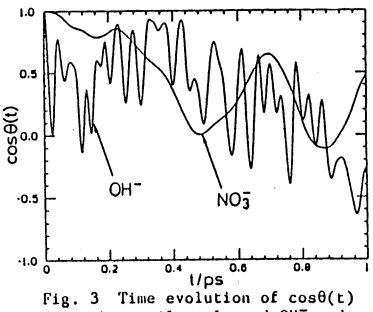


Fig. 3 Time evolution of $\cos\theta(t)$ for arbitrarily selected OH^- and NO_3^- ions in molten LiOH and $LiNO_3$, respectively.

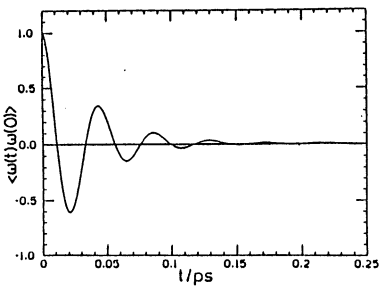


Fig. 4 Angular velocity autocorrelation function of OH^- ion in molten LiOH at 767 K.

分 CD5 施	分子の電子状態に関する理論的研究
実 24,391 許 45,600	Theoretical Studies of the Electronic Structure of Molecules

○西本吉助（阪市大理）、北浦和夫、甲斐栄子、田中英次、荒川運、桜井克典、銭福椿、本多一彦、大田芳久、福富信也、村形哲伸

1. 研究目的および内容

① 水素結合系における プロトン移動の機構と外部場の影響の研究の一環として、本年度は reaction field 法によって溶媒効果を研究した。

② 液体，固体や分子クラスターなどのシミュレーションに使える分子間ポテンシャル関数を提案したが、本年度はこれを bond について transferable になるように発展させた。

③ 液体 HF の特異な熱力学的性質の原因を解明するためにモンテカルロシミュレーションを行い、得られた結果を参考にして分配関数を導くことにより種々の熱力学量を求めこの液体の特異性が大きな配向力によることを明らかにした。

2. 研究方法・計算方法

上記①，②，③ の各テーマについて以下の方法を用いた。

① 多原子分子に拡張された Born の水和熱、E_s^{solv} は次式で書かれる。

$$E_s^{solv} = -\frac{1}{2}(1-\varepsilon^{-1})\sum_A\sum_B Q_A Q_B / R_{AB} = -\frac{1}{2}\sum_A V_A^R$$

$$V_A^R \equiv \sum_B (1-\varepsilon^{-1}) Q_B / R_{AB} \quad ; \; V_A^R : \text{reaction field.}$$

ε は溶媒の誘電率、Q は原子の net charge、R_{AB} は原子間距離である。これを CNDO 法と組み合せて、reaction field を含んだ分子軌道計算を行うプログラムを作成した。

② 昨年報告した tail を単純に無視した LMO を用いる方法は限界があることが分ったので、LMO を Löwdin の直交基底に変換してから tail をカットし、それを目的分子の対応する bond に埋め込んだ後 Löwdin 逆変換を行う方法に改良した。この方法により、目的分子の LMO に極めて近いボンドオービタルを得ることができ、分子対毎に最適化した bond-bond 相互作用ポテンシャルとほぼ同程度の精度を持つ分子間ポテンシャル関数を得ることができるようになった。

③ 我々が提案した分子間ポテンシャル関数を用い、単位セル当り125分子、メトロポリスサンプリング法でモンテカルロシミュレーションを行った。平衡に達するまでの 10,000 ステップ (125×10,000 ムーブ) を捨て、その後の 10,000 ステップで統計平均を行った。分配関数の四つメータを決めるために3通りの密度について各々温度をかえたシミュレーションを行った。

3. 研究成果

① 前年度はクラスターモデルで溶媒和効果を研究したが、長距離力を考慮するには限界があるため、本年度は オンサガーの reaction field モデルに基づいて、溶質－溶媒相互作用を考慮したモデルハミルトニアンを用いて分子軌道計算を行った。ホルムアミド二量体のプロトン移動で生成するイオン対は溶媒の分極によって大きく安定化され、プロトン移動のエネルギー曲線は double well となり、その活性化障壁は溶媒の誘電率に大きく依存することが明らかとなった。（図1）

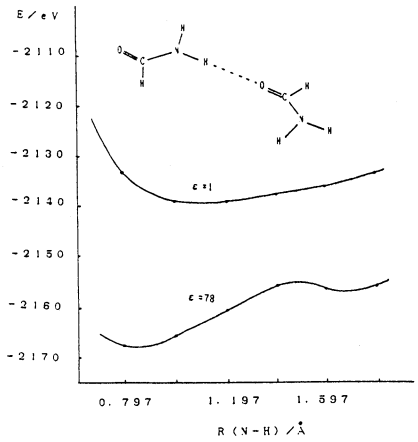


図1. ホルムアミド二量体のプロトン移動のポテンシャルエネルギー曲線.

	OH	OH*	σ-ρ	π-ρ
H_2O	1.08	0.72	2.85	0.0
CH_3OH	1.30	2.59		
EtOH	1.06	0.86		
tBuOH	5.96	4.08		

	CH	CH*
CH_4	1.00	1.35
CH_3OH	1.31	1.58
EtOH	1.00	1.35
tBuOH	5.45	4.33

表. LMOとBOの比較. OH, OH*などはOH結合の結合性, 反結合性軌道を示す.

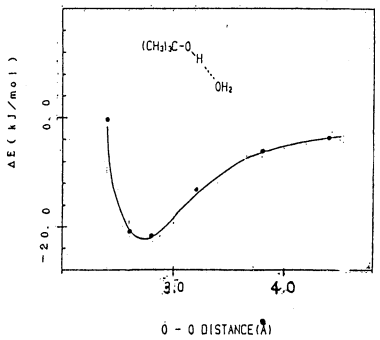


図2. $(CH_3)_3COH \cdots H_2O$ のポテンシャルエネルギー曲線. • は ab initio (STO-3G). エネルギーの単位は kj/mol. 距離は Å.

② 表は、分子のLMO(Φ)と、標準分子のLMOを目的分子に埋め込んで求めた近似的LMO(ボンドオービタル, BO)を比較したものである。OHボンドのBOはH_2O分子、CHボンドのBOはCH_4を標準分子とした。表中の数値は $\left(\int(\Phi-\Psi)^2 d\tau\right)^{1/2}\times 100$ (%) を示す。LMOとBOの差異は数%程度であり、BOが極めてLMOに近いことが分る。図2に、標準ボンドのbond-bond相互作用ポテンシャルを用いて$(CH_3)_3OH\cdots H_2O$のポテンシャルカーブを計算した結果を示す。ab initio エネルギーを良く再現していることが分る。

③ M分子系のエネルギーを以下のように表す。

$$E = E_H \cdot n_H + m \cdot E_0 + \sum_{j=1}^{5m} \left(n_j + 1/2\right) h\nu_j$$

n_Hは結合(水素結合)の本数でE_Hは結合1本当りのエネルギー、E_0は密度ρのみ依存するbackgroundエネルギーで、第3項は振動子のエネルギーである。分配関数は2M個の項の積となる。

$$Z_B = \sum_{n_H=0}^{n_{max}} g_{n_H} \exp(-E_H \cdot n_H \cdot \beta)$$

$$Z_P = \exp(-E_0 \beta)$$

$$Z_0 = \prod_{j=1}^{5m} \left\{ 1/\sinh(h\nu_j \beta/2) \right\}$$

g_{n_H}, E_H, E_0などのパラメータはMCの結果を再現するように決めた。得る水和熱力学量を図3に示す。異常に大きなK_Tは"結合項"の寄与に依る。

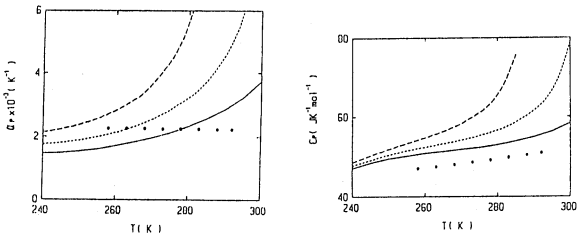


図3. 分配関数より求めた定圧熱容量 C_P, 定温圧縮率 K_T と実験値(•)の比較. —, ……, ---- は理論値で各々, 振動子項に対する近似をかえたもの.

大田, 西本, 田中, 馬場, 鈴木, Bull. Chem. Soc. Jpn., 投稿中. 桜井, 西本 Chem. Phys. Lett. 144, 353 (1988) 長村, 竹内, 西本, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 3389 (1988). 鈴木, 樫森, 西本, 分子 Chem. Phys. 125, 269 (1988) 本多, 北浦, 西本 分子構造総合討論会 (1988年10月(東京)). 村形, 北浦, 西本, 同左 福留, 大田, 西本, 同上

分 CD7 施	
実	8,211
許	8,400

反応中間体および遷移状態の電子状態の分子軌道法による計算

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

○小西英之，中田尚男，石ヶ蘭，藤川千枝，岡庭博之（愛知教育大）
桜井寛，武田直仁（名城大薬）

1．研究目的・内容

種々の化学反応における中間体や遷移状態等の電子状態を分子軌道法を用いて計算し、それらの構造・性質の検討を通して，反応解析の理論的アプローチを行うことを目的としている。本年度は主に、マススペクトロメトリーにおけるフラグメンテーション則の理論的検討の一環として i)～iii)、さらに有機合成反応における立体選択性の理論的検討として iv)について研究した。

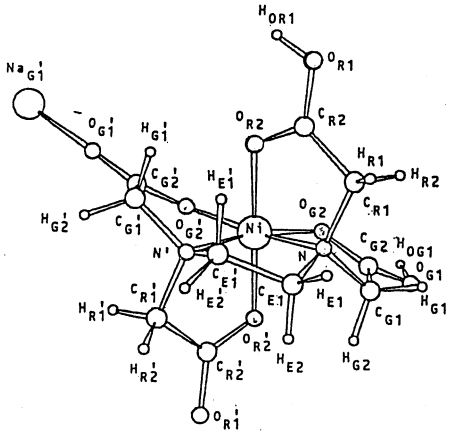
2．研究方法・計算方法

種々のイオンや遷移状態等の構造推定を行うとともに、反応のポテンシャルエネルギー曲線やMO計算で得られる諸量等を用いてフラグメンテーション機構を検討し、また、立体選択性には摂動論やポテンシャル近似を用いた検討を行った。今回の報告書の範囲では、計算方法としてab initio法（GAMESS），MINDO／3法，CNDO／2法およびINDO型錯体計算法を用いた。

3．研究成果

i) ピラジンおよびピリダジンから生成する二価陽イオンの構造推定とフラグメンテーション

ピラジンおよびピリダジンは電子イオン化により容易に二価陽イオンとなりうるが、閉環構造をとっているとすれば、窒素原子の非共有電子対から電子が1つずつ失われたビラジカルとして構造が推定された。一方、開環構造をとるとすれば，窒素原子は形式的に陽電荷をもち、炭素原子と同じ軌道混成となることが示された。フラグメントイオンにおいても、形式的な陽電荷は窒素原子が引き受ける形で構造の結合様式が示され、窒素原子を2個含む場合は窒素原子間の距離が離れるほど安定である。さらに、アリルカチオン型共役が関与するイオンは著しく安定となることなどが示された。



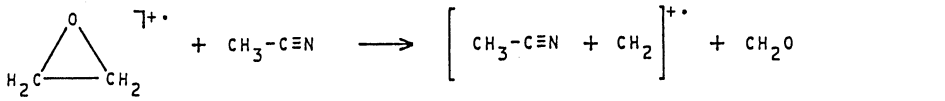
〔M＋Na〕⁺，M：$Ni^{2+}Y^{4-}2H^{+}$
（Y^{4-}：$(-OOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COO^-)_2$）

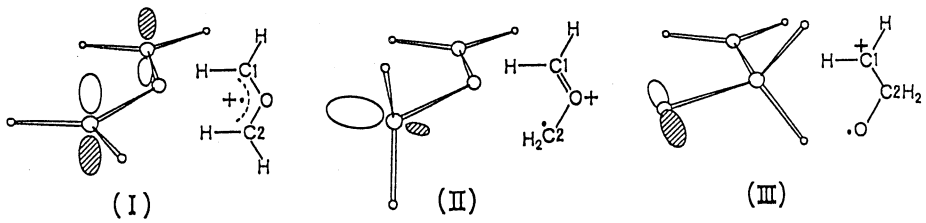
ii) Ni edta錯体のFAB MSにおけるフラグメンテーション機構

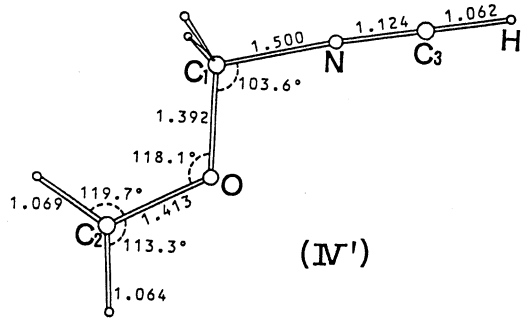
Ni edta錯体のNa^+付加体を分子イオン種とし、Na^+付加位置の予測とともに、そのイオンからの結合開裂位置を結合強度指数を用いて推定した。また、2個のNa^+を含む分子イオン種からのフラグメントイオン m/z 132 において、ab initio 法による構造推定から、Na^+はOとNの非共有電子対に配位し、環状構造をとって安定化するなどの知見が得られた。

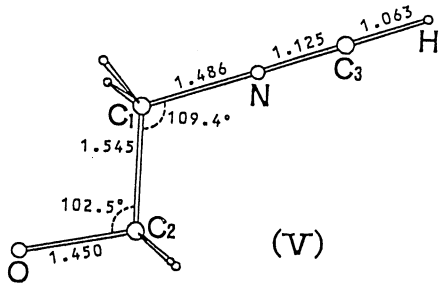
iii) オキシラン ラジカルカチオンとシアン化水素との反応におけるディストニックイオンの構造と反応性

オキシランから生成するラジカルカチオンとアセトニトリルとのイオン—分子反応において、$CH_2^{+\cdot}$ がニトリル側に転移することが知られている。ニトリルの代りにシアン化水素を用い、3-21G基底によるab initio計算を行った。反応の第1段階は、イオンと分子の付加体の生成と考えられるが、オキシランの環状構造を保った付加体イオンの存在は不安定となるものと予想され、付加反応そのものを、オキシランの開環型ラジカルカチオン(I)~(III)へのシアン化水素の付加として検討した。(III)および(IV'), (V)はディストニックイオン(電荷と不対電子が別々の原子に局在するイオン)であり、これらのイオンの反応性の観点から $CH_2^{+\cdot}$ の転移反応を検討した。









iv) 1,3-双極性付加環化反応におけるサイト選択性

非対称ピリジニウムメチリドと活性アルキンとの1,3-双極性付加環化反応におけるサイト選択性に対する静電相互作用の寄与を検討した。

4. 発表実績

松本, 池見, 小西, 石, 内田, 青山	J. Heterocycl. Chem. 25, 689 (1988).
小西, 藤川	32nd Okazaki Conference, 1988年9月, 岡崎
小西, 石, 松本, 内田	日化第58春季年会, 1989年4月, 京都府田辺市
藤川, 小西, 中田	質量分析連合討論会, 1989年5月, 東京.
岡庭, 小西, 中田, 桜井	〃
黒野, 松下, 横田, 小西, 伊佐	〃

分 CEØ 施	
実	112,785
許	120,000

分子のSCF－CI計算

SCF-CI calculation of Molecules

°大野公男(北大理)，佐々木不可止(同)，田中結(同)，野呂武司(同)，竹下幸一(同)，長内有(同)，寺嶋秀美*(同)，庄田孝行(同)†，小本裕一(同)，村上弘(同)，望月祐志(同)，阪井健男(同)，大槻一雅(同)　(1989年4月より *学習院大計算センター，† 三菱化成　)

1. 研究の目的，内容

本プロジェクトでは多原子分子の電子状態の研究を主にSCF－CI法により行っている。以下各計算の目的を列挙する。

i) フリーベースポルフィンの励起状態：Soret帯に対する励起エネルギーに関して，従来，実験値と計算値の一致が悪かった。その主な原因を探るため精度の高い計算手法によって計算を行う。

ii) 2，4ペンタジエナールの励起状態：我々は以前に視物質レチナールの電子構造を調べる目的で，4ペンタジエナールを取り上げて計算を行ったが，吸収強度が最も強い低い励起状態(B状態)への励起エネルギーが，計算値と実験値とで1.6eVも違った。前年度ヘキサトリエンに対して計算手法の改良を目ざして計算を行い，良い結果を得たので，この手法にならって2，4ペンタジエナールの計算を再度行う。

iii) 超伝導物質 $YBa_2Cu_3O_7$ において，CuO_2 面内のOのどの2p軌道に空孔が生じ易いかという議論がある。又超伝導のメカニズムに磁気的相互作用が重要であると考えられている。ここでは1) CuO_2 面のOのどの2p軌道に空孔が生じるか，2) CuO_2 の2次元面と CuO の1次元鎖の部分との相互作用について，Cu_3O_{12} からなるクラスターを用いて ab initio SCF CI 計算を行う。

iv) 多参照関数1，2電子励起CIの枠内に4電子励起の効果を近似的に取り込んだ方法を定式化して，プログラムを作成する。

2. 計算方法

計算の大部分はJAMOL3，MICA3を用いて計算を行った。上記iv)については既成のCIと異るので，ここではその方法について概略を述べる。

参照関数を $\{\varphi_a\}$，そこからの1，2電子励起関数を $\{\psi_i\}$，残りの多電子励起関数 $\{\psi_s\}$ とする。これら関数の組は規格直交の完全系をなすとする。以下インデックス a, b, c, ··· が参照関数，i, j, k, ··· が1，2電子励起関数，s, t, u ··· が3電子励起以上の多電子励起関数を示すのに用いる。参照関数空間，1，2電子励起関数空間，多電子励起関数空間への射影演算子をP，Q，Rとする。以下では参照関数を零次の関数，即ち主要な関数とする真の波動関数 Ψ_a を考える。真の関数 Ψ_a は

$$\Psi_a = \sum_b \varphi_b \alpha_{ba} + \sum_i \psi_i \beta_{ia} + \sum_s \psi_s \gamma_{sa}, \qquad (1)$$

と表わされる。

ここではその関数を

$$\Psi_a = \sum_b \{\varphi_b + \sum_i \psi_i C_{ib} + \sum_s \psi_s D_{sb}\} \alpha_{ba}, \qquad (2)$$

と表す。ここで $\{C_{ib}\}$ $\{D_{sb}\}$ は

$\sum_b C_{ib}\alpha_{ba} = \beta_{ia}$, $\sum_b D_{sb}\alpha_{ba} = \gamma_{sa}$, (全てのa, i, sに対して) (3)
の解として一意的に定義される。 電子的ハミルトニアンをHとして
$(H-E_a)\Psi_a = 0$ をP, Q, R空間の各要素に射影して

$$\sum_b \{H_{cb} + \sum_i H_{ci}C_{ib} - E_a\delta_{cb}\}\alpha_b^a = 0 \quad , \qquad (4)$$
$$\sum_b \{H_{jb} + \sum_i H_{ji}C_{ib} + \sum_s H_{js}D_{sb} - E_a\gamma_{jb}\}\alpha_b^a = 0, \qquad (5)$$
$$\sum_b \{\sum_i H_{xi}C_{ib} + \sum_s H_{xs}D_{sb} - E_a\Delta_{xb}\}\alpha_b^a = 0. \qquad (6)$$

を得る。 この方程式を厳密に解く事は勿論不可能である. ここでは以下に示すレーリー-シュレディンガーの摂動法を用いて, (5), (6)について$\{C_{ib}\}$と$\{D_{sb}\}$を求める式を導出する。 Hを非摂動項 $H_0 = PHP+QHQ+RHR$, 摂動項 $V = PHQ+QHP+QHR+RHQ$, と分けて $H = H_0 + \lambda V$ とし、 又 $H_{ab} = H_{aa}\delta_{ab}$ と対角化されていると仮定する.

$$C_{ia} = \sum_{n=1}\lambda^n C_{ia}^{(n)} \qquad D_{sa} = \sum_{n=2}\lambda^n D_{sa}^{(n)}$$
$$\alpha_{ab} = \delta_{ab} + \sum_{n=2}\lambda^n \alpha_{ab}^{(n)}, \quad E_a = H_{aa} + \sum_{n=2}\lambda^n \Delta E_a^{(n)}, \qquad (7)$$

とおいて,

$$\sum_i (H_{aa}\delta_{ji} - H_{ji})C_{ia}^{(1)} = H_{ja}, \quad C_{ia}^{(2)} = 0,$$
$$\sum_i (H_{aa}\delta_{ji} - H_{ji})C_{ia}^{(3)} = \sum_s H_{js}D_{sa}^{(2)} - (\sum_i H_{ai}C_{ia}^{(1)})C_{ja}^{(1)} - \sum_{b\neq a}\sum_i H_{bi}C_{ia}^{(1)}\gamma_{jb}^{(1)},$$
$$\sum_s (H_{aa} - H_{xs})D_{sa}^{(2)} = \sum_i H_{xi}C_{ia}^{(1)}, \quad D_{sa}^{(3)} = 0 \quad , \qquad (8)$$

と、CおよびDの3次までを定義する式を得た。 (8)の最初の式は1, 2電子励起関数に対する線形代数方程式であり, 3番目の式もそうであるが $D_{sa}^{(2)}$ を必要とする。 $D_{sa}^{(2)}$ は4番目の式が定義するが, 解く事は不可能である。 ここでは $D_{sa}^{(2)}$ の内, 3, 4電子励起に対して結合電子対近似(CEPA)様の近似を行い, 更に高次励起の項を無視して, 各a毎に, 1, 2電子励起空間に対して $\zeta_{ia} = C_{ia}^{(1)} + C_{ia}^{(2)} + C_{ia}^{(3)}$ が従うCEPAに良く似た方程式を導いた。 このζ_{ia}を(4)に代入して E_a, α_{ab} が求められる。 以上道筋のみ述べた。 プログラムはMICAS3を改造して作成した。

3. 研究成果

1) フリーベースポルフィンの励起状態; ポルフィンのSoret帯に関して, いくつかの励起エネルギーの計算があるが, 実験値との一致は悪かった。 その原因としては用いた基底関数が最小基底関数系、或いはそれに拡がった軌道を加えた程度の簡単なものであり, 不充分である事が考えられる。 更に計算はCIによっているが, π軌道内の励起に限られたもの, 或いはσ電子の励起を含めてもCIの近似度としては程度の低いものであった。 そこで, 我々はこの二点を改善した計算を行った。 基底関数としてはDuijeveldtの基底関数からsplit valenceの基底を作り, 各ピロール環中心に拡がったPπ軌道を加えた。 先ず基底状態に対するSCF計算を行い, その電子配置からの1電子励起CSFからによる自然軌道繰り返し計算を行い、励起状態記述するのに適したMO及び参照関数の選択を行った。 基底状態の計算にはSCF関数を参照関数とした。 これらの参照関数からの1, 2電子励起CIを行うが, 効率良く計算を行うために、 2,5-dimethylenepyrroleの計算から得られる自然軌道(NO)を基にして, CNO (compoit Natural Orbital)法により相関記述に重要と考えられるMOを作成して計算を行った。 結果を次頁の表1に示す。 πCIはπ軌道の中でのみ電子が励起するCSFからなるCI, σπCI-1はσからの

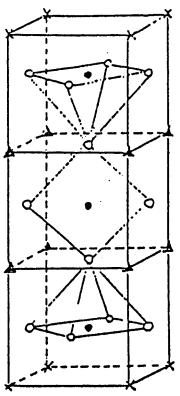
1ケの電子の励起を含むCI，σπCI-2はσからの2電子励起を含むCIである。なお計算においてはC，Nの1Sおび2Sに相当するMOは凍結殻として扱っている。長嶋による最小基底によるπCIの結果は上から2.25，3.45，4.65，5.23と本計算のπCIとほとんど変らない。本計算と実験値とを比べるとσπCI-1はπCIに比べて改善されるものと、多少改悪になる状態があるのに比べて，σπCI-2は実験と大変良い一致を与える。従ってCI計算においてσの2電子励起を含む事が大変重要であるとの結論を得た。

表1 フリーベースポルフィンの励起エネルギー(eV)

		πCI	σπCI-1	σπCI-2	exptl
Q bands	$^1B_{3u}$	2.27	2.75	1.97	2.02
	$^1B_{2u}$	3.48	3.25	2.66	2.39
(Soret) B bands	$^1B_{3u}$	4.27	4.44	3.41	3.15
	$^1B_{2u}$	4.50	3.95	3.24	3.15

ii) 2，4ペンタジエナールの励起状態：我々は以前にペンタジェナールの計算を行ったが、強吸収の励起状態への励起エネルギーが実験値4.6eVに対して計算値6.2eVと、1.6eVも差があてしまった。そこで前年度は計算手法の改善(基底関数，CIの近似度の増度を上げる)を計る計算を実験値が多い等電子系ヘキサトリエンに対して行った。その結果は前年度報告通り、実験値と計算値の大変良い一致を得た。そこで，2，4ペンタジエナールについても、ヘキサトリエン同様の手法で計算を行った。その結果、得られた励起エネルギーは5.9eVであった。前回の計算からペンタジェナールの問題となっている励起状態ではNO interationによって約0.3eV励起エネルギーが低下する事を考慮してもその分を差し引いても5.6eVとなり実験値とは1eV合わない。このズレ一致は一つに実験値が気相での実験によるものではなく溶媒効果を含んでいる事，更に励起状態の平衡構造が基底状態のそれとかなり異っている可能性があって、その結果このように大きな違いがおたのではないかと推測している。

iii) 超伝導物質 $YBa_2Cu_3O_7$：この系については右図に示すクラスターを取り、CuとOにsplit valence基底関数を用いたSCFおびCI計算を行った。YとBaは実電荷で近似し、その電荷は$Z_Y=1.2$，$Z_{Ba}=0.8$とし、電子数は199として扱った。このクラスターのどの辺から電子が取れやすいかを調べる目的でイオン化エネルギーを求めたが，両端のCuO_2からなる2次元面の酸素p軌道から取れやすいとの結果を得た。そのイオン化エネルギーはΔCIで0.2eV，ΔSCFで3.8eVと電子相関を取り入れることが大変重要である事が示された。この2p軌道はCuO_2面内にあってCu O軸に垂直な軌道(いわゆるpπ)である。この事から2次元面の酸素のpπ電子は動きやすく、bulk状態を考える時，po hole のみならずpπ holeも考慮に入れる必要がある事を示唆している。上図クラスターの安定状態の電子構造は銅のd軌道に各1ケのholeが出来，更に(a)中間層Cu O鎖の酸素p軌道、或いは(b) CuO_2面とCu O鎖を橋渡しする酸素p軌道に空孔が出来る。超交換相互作用も記述出来る簡単なCI計算によって種々のスピン状態のエネルギーを計算した結果、上記a，bいずれの場合にも両端の2次元面銅スピンと中間層Cu O内のスピンとの結合は弱く，スピン結合が変る事による励起エネルギーはa，b各々の場合ごとに約$100\,cm^{-1}$



と25cm⁻¹である。この値は大変小さく，絶対値そのものは信頼出来ないが，両者間のスピン結合はゆらぎやすい事を示している。$YBa_2Cu_3O_{6+x}$結晶において約405°Kと410°Kに磁気的相転移が起り，両者は面内のスピンフラストレーションに起因しているとの説があるが，ここでの結果はその説とのかかわりがある可能性が高いと思われる。

4. 発表，出版実績又は予定

i) 学会発表

1)望月祐志，田中皓，大野公男； 日本化学会，1988年9月，仙台，
2)田中皓，；第32回，岡崎コンファレンス，1988年9月 岡崎
3)庄田孝行，野呂武司，大野公男； 同上，
4)阪井健夫，田中皓，寺嶋秀美；分子構造総合討論会，1988年10月 東京，
5)舘脇洋，田中皓； 同上，
6)竹下幸一； 同上，
7)竹下幸一，P.K. Mukerjee，田中皓，大野公男； 同上，
8)山本裕一，野呂武司； 同上，
9)林上明徳， 同上
10)田中皓，舘脇洋； 東大物性研研究会，1988年12月，東京，
11)山本裕一，野呂武司，大野公男；分子研研究会，1989年1月，岡崎

ii) 発表論文

1)望月祐志，田中皓，大野公男，舘脇洋，山本茂義； Chem. Phys. Letters 152, 457 (1988)
2)山本裕一，野呂武司，大野公男； Coll. Czech. Chem. Comm. 53, 2266 (1988)
3)望月祐志，田中皓，大野公男，舘脇洋； Phys. Rev. B, in press
4)田中皓，阪井健夫，寺嶋秀美； 投稿中

分 CEb 施
実 31,719
許 32,000

分子の電子状態と化学反応に関する研究

Study of the Electronic Structure of Molecules and the Chemical Reaction

○平尾公彦（名大　教養）、　丹羽淳（名大　教養）、　和佐田裕昭（名大　理）、
小峯俊英（名大　理）、　小畑繁樹（名大　理）

1　使用したプログラム

SCF計算に関しては、分子科学研究所計算機センターに登録されているGAUSSIAN 80、GAUSSIAN 82 および HONDO 7 を用いた。　電子相関の計算に関しては、当研究室において開発したプログラムを用いた。

2　研究成果

（１）　電子間の座標をあらわに含む波動関数

量子化学計算の誤差は、多電子波動関数と一電子関数から来るものである。　波動関数の近似では、クラスター展開法やＣＩ法の発展によりその誤差を最小限にとどめる指針がわかってきた。　一方、波動関数は一電子関数の汎関数であり、一電子関数は原子軌道で展開される。　しかし、基底関数の収束は悪く、これは、部分波の問題として知られている。

われわれは、波動関数の特異点に注目して電子間の座標を含む波動関数を導入することで、電子の軌道という簡潔な描像を保持したまま、基底関数系からの誤差を評価する理論を開発した。　摂動論に応用した結果では、原子については厳密解の98%に近い値が算出されている。

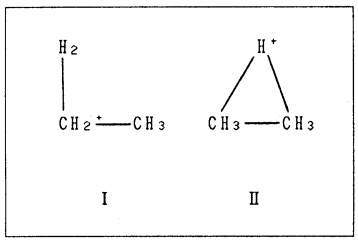
（２）　アンモニア二量体の理論的研究

アンモニア二量体は、水の二量体との類推から、linear構造であろうといわれてきたが、最近、これに疑問を投げかける実験結果が相次いで報告されている。　本研究ではこの点について明らかにするためアンモニア二量体の構造と安定性を計算した。DZPではlinear構造がが極小構造であり、cyclic構造は遷移状態であることがわかった。　両者のエネルギー差は、わずか0.41Kcal/molでありこの両者を結ぶIRCが存在する。この理論計算の結果から、真の極小はcyclic構造の近くにあり、この極小点付近でのzero-point vibrationを考えることで様々に対立する実験結果を統一的に解釈できることがわかった。現在、basis　setを上げてより精度の高い計算を実行中である。

（３）　Protonated ethane の 構造異性体の振動解析

Protonated ethaneは、高圧マススペクトルおよび理論計算によって図に示す２つの異性体の存在が確認されている。最近Leeらによりこれら異性体の赤外スペクトルが測定され分子構造を反映した情報が得られるようになってきた。本研究においてはⅠ、Ⅱ両者の基準振

動解析を行いLeeらの実験結果も踏まえた上で、従来理論的にも実験的にも議論のあった両異性体の分子構造についての検討を行った。計算はbasis setとしてDZに分極関数を2つ加えたものを使用しSCFレベルでの構造最適化を行った。この構造を用いてMP2計算を行った。



さらに基準振動解析を行いLeeらの実験結果と比較検討を行った。計算はHONDO 7によった。MP2計算の結果は、IIがIにくらべて2.5kcal/molだけ安定でありさらに高圧下で特異的に生じる3100cm^{-1}近傍の吸収は、IIの基準振動解析の結果と一致した。また高圧下でのイオン化エネルギーもIIのそれと一致した。

（４）　リン酸エステルの加水分解反応の研究

多くの生体分子に含まれているリン酸エステルの加水分解のメカニズムについて研究を行なった。リン酸エステルの加水分解は、五配位中間体を経て進行すると考えられている。本研究では、リン酸の平衡構造及び加水分解反応における五配位中間体のモデルとしてリン酸と水酸化物イオンとのcomplexをとりあげた。Basis setとして、3-21Gにリン原子上に分極関数を加えたものを用いた。SCF計算の結果、complexには二つの極小構造が存在していることが明らかとなった。さらに、これらの極小構造間を結ぶポテンシャルエネルギー曲線を計算した。得られた極小構造および遷移状態構造において、より精度の高いBasis set（DZ、DZP、DZPにアニオン関数を加えたもの）を用いて計算を行った。その結果、二つの極小構造間のエネルギー差は12.22から16.16 Kcal/molであった。また、エネルギーの高い極小構造から低い極小構造に異性化するために越えねばならないエネルギー障壁は0.50から1.94 Kca/molであり、Pseudorotationによる異性化は、容易に進行することがわかった。現在、リン酸モノアニオン及びリン酸ジアニオンの場合についてもPseudorotation異性化のメカニズムを調べている。これにより、リン酸エステルの加水分解における五配位中間体の役割を明かにしたい。

3　発表・出版実績または予定

1　P. Kebarle, G. W. Dillow and K. Hirao, Faraday Discus. Chem. Soc., 85, 23-35 (1988)

2　K. Hirao, J. Compt. Phys., 80 , 232-242 (1989)

3　E. Kawai, K. Kawasaki and K. Hirao, Japanese J. Applied Phys., 28 , 247-251 (1989)

4　K. Hirao and P. Kebarle, Can. J. Chem., in press

5　J. A. Sunner, K. Hirao and P. Kebarle, J. Phys. Chem., in press

6　H. Wasada and K. Hirao, Chem. Phys, submitted for publicaton.

分 CFb 施
実 9,710
許 11,200

固体水素中のミューオンの運動

Motion of Muon in solid hydrogen

（東工大理）○石田義明，金子一代，西森　拓，眞井智宏，寺門弘訓

1．研究目的・内容

Ｂａｒｓｏｖ等によって行われたパラ水素からなる固体水素中にミューオンを入射する実験で観測されたスピン緩和の現象を解析する為に，まず第一にミューオンが固体水素中に飛び込んだ時に格子がどういう風に歪んでどのような安定状態になるのかを調べなければならない．固体水素はH_2分子が互いに結合してＨＣＰ格子を作っているような構造なので，ミューオンはH_2に捕らえられ$H_2\mu^+$の束縛状態をとると考えられる．この$H_2\mu^+$の安定な構造は正三角形になり，これは固い分子を形成する．この$H_2\mu^+$分子がＨＣＰの最近接の１２個のH_2の中心で振動，回転をしていると思われる．．そこで我々は$H_2\mu^+$のまわりにH_2を３個くっついた$H_8\mu^+$を考える．（計算が簡単な為）．振動解析によりスピンと結合するモードを見つける．また回転による磁場や双極子とスピンの相互作用を解析する．

2．研究方法・計算方法

分子研のＧＡＭＥＳＳを使って，$H_8\mu^+$の安定な構造を決定し，振動解析をした．

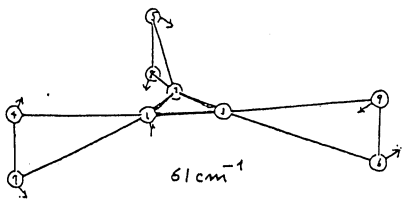
3．研究成果

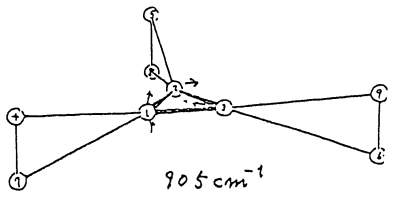
この安定な構造は右図のようになり，やはり固い$H_2\mu^+$のまわりにH_2が３つくっついたようになっている．

振動解析をしてみると一番遅いモードは外側のＨ－Ｈの振動（９１ｃｍ$^{-1}$）であり，中心の$H_2\mu^+$の振動は図のような振動（９０５ｃｍ）であった．

この振動による双極子相互作用のスピン緩和への寄与が考えられる．

また$H_2\mu^+$の内部電流による磁場のスピンへの寄与は上述した場合に比べるとかなり小さいことが分かった．





・北原，滝本，西田，石田，青柳，岩田：
特定研究中間子科学「関連する物性並びに原子分子の理論」研究会，
Ｓ６４，１月，大阪

分 CH8 施
実 27,894
許 30,400

遷移金属化合物および合金の電子構造

Electronic Structures of Transition Metal Compounds and Alloys

○森永正彦、江崎尚和、斉藤淳一、伊藤渉（豊橋技術科学大学）

1．研究目的・内容

分子軌道理論を基にして、従来とは違った立場から金属・合金の物性を調べてきた。本研究では、今まで電子論によりあまり議論されなかった機械的性質の問題を取り上げた。電子構造と機械的性質は一見無関係に思えるが、原子間の結合という点でつながっている。例えば、せん断変形を考えると、変形により元の原子間の結合は切れ、新しい結合が生じることがわかる。この変形の抵抗がいわゆるパイエルス応力である。本研究では、最近注目されている金属間化合物 TiAl の延性改善の指針を得るため、分子軌道計算を行った。

2．研究方法・計算方法

TiAl は、図1(a)に示すように $L1_0$ 型の結晶構造をとる。合金元素の添加による延性改善の効果を調べるため、この構造を基にして、(b)の Ti 置換型クラスター、$MTi_{10}Al_8$ および(c)の Al 置換型クラスター、$MAl_{10}Ti_8$ を考えた。ここでMは合金元素で、Al、Si、Mg の他、3d、4d 遷移金属を選んだ。DV－Xα 法により、これらクラスターの電子構造を計算し、Mと周りの原子の間の結合の大きさと方向性に注目して解析した。計算には、兵庫教育大学の足立裕彦氏が開発したプログラムを用いた。

3．研究成果

(1) 合金化に伴う結合次数の変化　図2に、合金元素が Ti 原子と置換したとき、また図3に、Al 原子と置換したときの結合次数の計算結果を示す。合金元素Mが遷移金属の場合、M-Al間、M-Ti 間の主な結合は、それぞれ Md-Alp、Md-Tid 結合である。そこで図2，3に、これらの結合次数を示した。図中の'Total'は、それら2つの和である。図2において、M=Ti は、置換していない純 TiAl の結果である。Ti 原子を他の3d 遷移金属で置換すると、Md-Tid結合は周期表の順に単調に減少するが、Md-Alp 結合は、Vで小さなピークを示した後減少している。一方、図3の Al 置換の場合、置換前の M=Al の結果に比べ、3d 遷移金属（特に Ti、V，Cr，Mn）を入れると、Md-Tid 結合は著しく増加している。しかし、Md-Alp 結合の増加は、それほどではない。

(2) 非化学量論組成と電子密度　TiAl は広い非化学量論組成域をもち、Ti-rich 側で

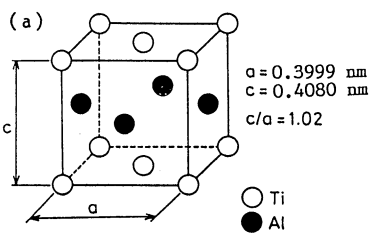
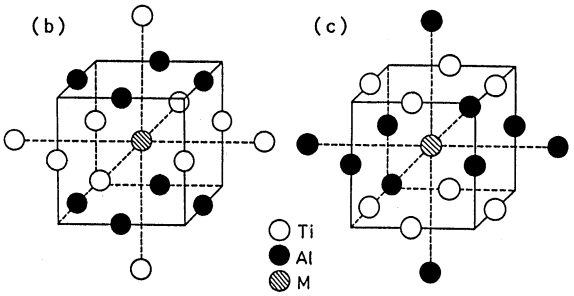


図1 (a) TiAl の結晶構造と
(b,c) クラスター模型



延性がある。組成による電子結合の変化を調べるため、(100)原子面の差電子密度 $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$ を計算した(図4)。ここで $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$ は次のように定義した。

$$\Delta\rho_1 = \rho[Al\,Ti_{10}Al_8] - \rho[Ti\,Ti_{10}Al_8], \quad \Delta\rho_2 = \rho[Ti\,Al_{10}Ti_8] - \rho[Al\,Al_{10}Ti_8]$$

従って、$\Delta\rho_1$ は、Al-rich側で、Ti原子をAl原子で置換した場合の、また $\Delta\rho_2$ は、Ti-rich側で、Al原子をTi原子で置換した場合の電子密度の変化に対応する。図4で実線は、置換により電子密度が増えた領域を、点線は減った領域を示す。図4(a)では、$\Delta\rho_1 < 0$ の領域が広がっており、Al原子がTiサイトに入ると原子間の結合が弱まっている。一方図4(b)では、$\Delta\rho_2 > 0$ の領域が広がっており、Ti原子がAlサイトに入ると、原子間の結合が強まっている。このように、延性のあるTi-rich側では、原子間の結合(d-d結合)が増えていることがわかる。

(3) 原子間の結合と延性　種々の金属間化合物の機械的性質の実験データを、電子論の立場から考えてみると、同じ結晶構造でも、p-d結合の大きな化合物は脆く、d-d結合の大きな化合物はよく延びる。これは多分 p-d 結合の異方性のため、塑性変形の抵抗であるパイエルス応力が高くなり、変形しにくくなるためであるとして理解できる。従って、TiAlにおいて、合金元素の添加により延性を高めるためには、Md-Al p 結合を弱め、Md-Ti d結合を高めることが重要である。図2, 3の結合次数の結果から、Ti置換はこの条件に合致しないことがわかる。Al置換の場合、特にTi, V, Cr, Mn, Mg等を添加したとき延性の改善が期待できる。実際このことは、実験により確かめられている。このように電子論に基づいて、金属間化合物の延性改善のための指針が得られた。

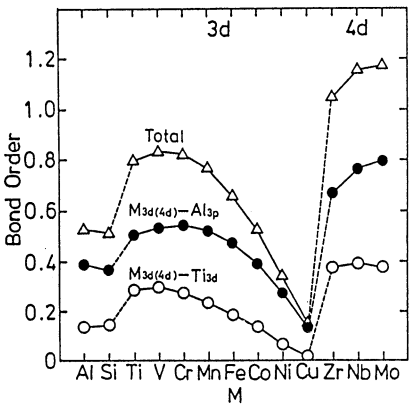


図2 $MTi_{10}Al_8$ クラスターの結合次数

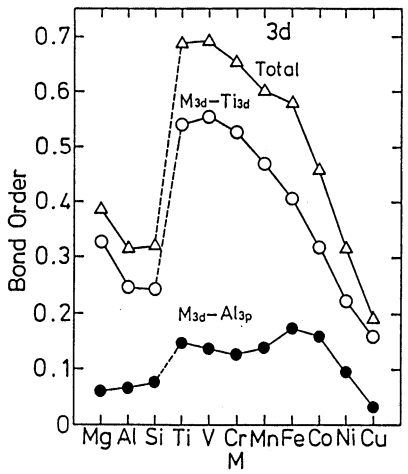


図3 $MAl_{10}Ti_8$ クラスターの結合次数

4. 発表・出版実績または予定

(1) 森永、湯川、足立、鎌土 J. Less-Common Metals 141, 295 (1988)
(2) 湯川、森永、村田、江崎、井上 Superalloys 1988, pp. 225~234
(3) 森永 昭和63年度科研費研究成果報告書(1989年、3月)
(4) 森永、斉藤、湯川、足立 Acta metall. 投稿中
(5) 森永、那須、足立、斉藤、湯川 J. Phys. 投稿中
(6) 伊藤、斉藤、森永、湯川 日本金属学会 1989年春期大会(横浜)発表

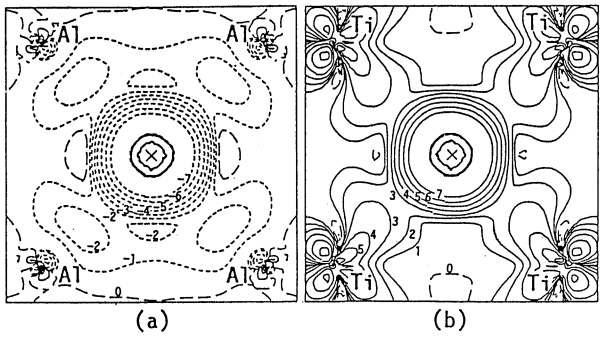


図4 差電子密度分布 (a) $\Delta\rho_1$, (b) $\Delta\rho_2$

分 CKI 施
実 37,987
許 38,000

気相・液相・固相における分子の電子状態の研究

A Study on the Electronic Structures of Molecules in Vapor, Liquid and Solid Phases.

○斉藤 昊、大作 勝、青木百合子、鈴木正人、叶 克洪、牛尾隆志（広島大 理）
藤 博幸（九州大 理）

本プロジェクトの目的は、様々な系における分子の電子状態を主にab initio分子軌道法を用い計算し、分子の構造、反応性、反応機構等について理論的に求め、実験結果と比較検討することにある。研究内容は前年度からの継続であるが具体的なテーマとしては、

(1) 比較的大きなカルボニル化合物の気相単分子熱分解経路の解析 (4-8)
(2) 局在化分子軌道法を用いた有機化合物のThrough-Space/Bond相互作用の解析 (4-7)
(3) スーパーセル法を用いた高分子の励起状態の研究 (4-4,11)
(4) 偽基質によるチトクロームＰ－４５０の不活性化機構のモデル計算 (4-10)
(5) フラクタル構造を持った不均一系の電子状態の研究 (4-12)

等があるが、ここでは(1)についてのみ述べる。

1．研究目的・内容

反応速度論の研究の目的は、種々の反応系に対して反応機構を解明し、その反応速度を支配する諸因子を明らかにし速度定数を決定することにある。近年計算化学の長足の進歩にによって反応機構や速度定数の理論的評価も、気相反応に関する限り実測値を十分再現するものとなってきている。ところが、比較的大きな分子が単分子的に多段階で分解する際、途中に生じる安定分子の分解過程が、それ自身が同じ条件で分解する場合とは異なる挙動を示すという現象を、いくつかの反応系で我々の研究室の同時に行なう衝撃波管を用いた実験で見出している。例えばエチルビニルエーテル(EVE)の単分子熱分解の場合次のようにアセトアルデヒド(AA)を生じるが高温ではさらに分解する。このときEVEからの反応による一酸化炭素生成速度定数はAAの値よりも圧倒的に大きな値を持つ事がわかっている。このような単分子熱分解による生成分子の化学活性化が見られる場合には、そこで起こる素反応を速度論的に評価するのは困難となる。従って、その現象がどのような要因に依存し、どの程度全体の反応に影響を及ぼすのかを知ることは重要な課題であると思われる。

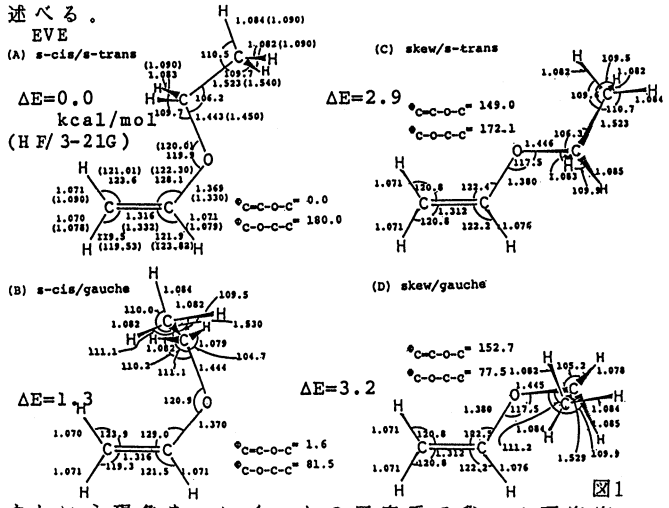


図1

・ $CH_2=CH-O-C_2H_5$ (EVE) $\xrightarrow{1}$ $CH_3CHO^* + C_2H_4$
$\xrightarrow{2'}$ $CH_3 + HCO \cdots\!> CO$
・ CH_3CHO (AA) $\xrightarrow{3}$ $CH_3 + HCO$

$k_1 = 10^{12.4} \exp(-43.6 \pm 1.0\ \mathrm{kcal\ mol^{-1}}/RT)\ s^{-1}$

$k_2'/k_2 = 2.6 \times 10^3$ (T=1100K)

2．研究方法・計算方法

計算はRHF法で行ないエネルギー勾配法により構造最適化した。基底関数としては、主に3-21Gを用い、必要に応じMP法により電子相関の効果も調べた。熱化学的パラメータを調べ

るために振動解析も行なった。用いたプログラムはGaussian82である。

3．研究成果

EVEには３つの内部回転自由度があるため実験では構造決定が困難であるが計算により構造最適化した結果４つのコンフォメーションを得た(図１)。一方分解に関するいくつかの第一段階の遷移状態を求めた結果、TS(1)であることを確かめた。この構造はtightな6-中心の配置を取り、速度定数を算出した結果$\log A = 12.3 s^{-1}$, $E_a = 43.4 kcal \cdot mol^{-1}$となり実験結果とよい一致を示している。図２はEVEの分解経路に沿ったstationary pointにおける最適化構造を図示したものである。COが生成し易いということはAAの分解に関するC_1-C_2伸縮振動が充分励起していることを意味する(TS2)。もし第一段階の分解過程で次の反応を、特に励起し易い配置を取るならば、これは定性的に活性化を説明し得るものになる。EVE分解のTS(1)における反応座標に沿った振動モードでは、転移するH原子の変位ベクトルが顕著であるが、回転自由度の大きい鎖状のEVEが遷移状態では非常にtightな構造を取りC_1-C_2も含めて形成された環全体が一時的に活性化されている。またHが転移する際メチル基の回転を促す配置をとるためC_1-C_2が励起され易いのではないかと思われる。さらに興味深いこととしてC_1-C_2伸縮振動の振動数の変化を見るとAAに比べてEVEが分解する際に経るTS(1)は457cm^{-1}も過剰に励起されているため、もし生成するAAが熱平衡に達する前に次の分解過程に移行するなら、TS(2)の生成すなわちAAの分解を促進するように思われる。

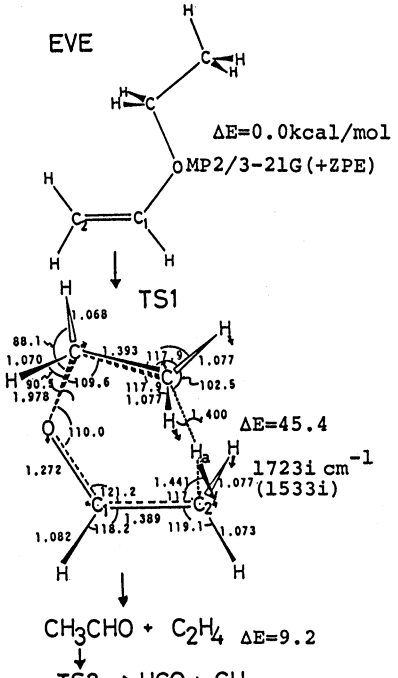


図2

	HF/3-21G vib.freq. (×0.89 scaled)
EVE	C1═C2 str. 1637 cm^{-1}
TS1	C1┅┅C2 str. 1545 cm^{-1}
AA	C1──C2 str. 1088 cm^{-1}
TS2	C1┅┅C2 reac. coordinate

同様の現象が実験でギ酸エチル、酢酸エチル、ジヒドロピラン等について見られたが第一段階の遷移状態のモードから実験に対する有用な知見が得られている。

4．発表・出版実績または予定

1) 斉藤、槇下、角本、佐々木、今村　J. Phys. Chem. 92, 4371(1988)
2) 今村、谷、諫田　J. theoret. Biol. 135, 215(1988)
3) 藤、今村、諫田　J. theoret. Biol. 136, 79(1989)
4) 今村、叶、竹歳　Bull. Chem. Soc. Japan. 62, 979(1989)
5) 鈴木、今村　Int. J. Quantum Chem. in press
6) 青木、今村、渡辺　J. Mol. Struct.(Theochem) in press
7) 今村、牛尾、加藤、大藤　Tetrahedron 投稿予定
8) 下藤、斉藤、今村　J. Phys. Chem. 投稿予定
9) 今村、谷、藤　生物物理 28、42(1988)
10) 前川、今村　日本生物物理学会第26回年会 1988年9月名古屋
11) 叶、薮下、今村　分子構造総合討論会 1988年10月東京
12) 藤、今村　分子生物学会年会 1989年1月分子研　他

分 CLb 施
実 24,792
許 39,200

固体表面と遷移金属の電子状態

The Electronic Structure of Solid Surfaces and Transition Metals

°寺倉清之（東大物性研），石田浩（東大物性研），朴琦宅（東大物性研），
滝沢聡（東大物性研）

１．研究目的・内容

密度汎関数における局所密度近似を基礎として、固体のバルクの物性，表面および界面での物性を電子論的に調べる。我々が最近扱ってきた問題は、酸化物高温超伝導体の基礎物性，SiO_2 の高圧相の探索，金属中微量元素による固溶体硬化，貴金属－遷移金属合金の相安定性，金属および半導体表面でのアルカリ吸着などである。適切な計算手法は扱う系および問題に依存しているので、計算手法の開発は常にプロジェクトの中でかなりのウエイトを占めることになる。

２．研究方法・計算方法

計算方法の共通の基礎は密度汎関数法における局所密度近似である。この基礎の上で、ＦＬＡＰＷ法，ＡＳＷ法，擬ポテンシャル法によって具体的な計算を行った。酸化物高温超伝導体およびSiO_2 はＦＬＡＰＷ法で，金属中微量元素および合金の相安定性はＡＳＷ法で，固体表面のアルカリ吸着は擬ポテンシャル法で扱った。

３．研究成果

３－１　酸化物高温超伝導体の電子状態

昨年度から引き続き行っている計算であるが、今年度は各原子の状態をより詳しく解析し、ホールが主として存在する軌道を議論した。また、核４重極共鳴で得られる電場勾配の解析を始め、かなりプロミシングな結果を得た。しかしながら、電場勾配は原子の磁気モーメントに強い依存性を持っておるにも拘らず、密度汎関数法での局所密度近似では、高温超伝導体の磁気的性質を正しく再現できないという深刻な問題がある。この点を含め、プログラムをいくつかの点で補強する必要があることが判明し、今後継続して研究することにしている。

３－２　SiO_2 の高圧相

SiO_2 は地球科学で重要な物質であり、その高圧相についての議論が過去１０年程の間に盛んに行われた。ルチル構造が知られている多形の中では最も高密度であり、高圧相と見なされているが、蛍石構造がより高い圧力の下では安定になるのではないかという推測がなされたことがある。しかし、これはその後の電子状態計算で否定された。我々は、６０ＧＰａ以上の高圧下では、パイライトと同じ対称性（Ｐａ３）を持つSiO_2 がルチル構造よりもエネルギー的に安定になることを示した。

３－３　Ａｌ基合金での固溶体硬化

Ａｌに少量のＬｉを添加するとヤング率が増大することが見出された。Ｌｉ添加は合金の比重を小さくするので、Ａｌ－Ｌｉ合金は航空機材料として重要視されている。種々の添加物による弾性の変化を電子論的に調べその機構を明らかにした。

一般的な傾向として、添加によって格子定数が小さくなる場合は固溶体硬化が期待される。興味深いことに、Ｌｉ金属の格子定数はＡｌのものより大きいが、ＬｉをＡｌに添加すると格子定数が小さくなる。この結果は擬ポテンシャルの一次摂動理論で説明することができることを示した。

３－４　貴金属－遷移金属合金の相安定性

（Ni，Pd，Pt）のいずれかと（Cu，Ag，Au）のいずれかとからなる９種類の２元合金に対してその相安定性（析出型，秩序合金形成型，一様固溶体形成型）を調べた。これらの合金は全て、原子当たりの価電子数は同じであるが、合金相図は種々の変化を示している。これも昨年度からの継続の研究であるが、いくつかの点を補強した。例えば、Ｃｕ－Ｐｔの特異なＣｕＰｔ構造，Ｃｕ－ＰｄでのＣｓＣｌ構造の安定性を議論した。計算結果は実験で知られている相図と非常によい対応を示す。また、合金の生成熱を構成金属の格子定数の相違からくる弾性エネルギーの寄与と、化学結合による寄与に分解することにより、各系の特徴を際立たせることができた。

３－５　固体表面でのアルカリ吸着

固体表面でのアルカリ吸着は古くから研究されてきた対象であるが、電子状態の詳しい解析はごく最近になって行われるようになった。我々は、アルカリ吸着による仕事関数の変化の機構の解明と、それに関連する実験の解析を行った。具体的計算は下地をジェリュームで近似したものから、現実的なＡｌ下地の場合，そして更にＳｉ下地へと発展させてきた。いずれの場合においても、従来のGurneyの描像とは質的に異なる結果を得た。即ち、吸着の量（被覆率）に依らずに吸着原子はほぼ中性であり、仕事関数の被覆度依存性を決めるのは単なる電荷移動ではなく、吸着原子と下地の共有結合の被覆度依存性によることを示した。

４．発表・出版実績または予定

1）朴琦宅，寺倉清之，小口多美夫，柳瀬章，池田稔：J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 3445.
2）朴琦宅，寺倉清之，松井義人：Nature 336 (1988) 670.
3）神藤欣一，寺倉清之：Phys. Rev. B 39 (1989) 4月号．
4）滝沢聡，寺倉清之，毛利哲雄：Phys. Rev. B 39 (1989) 5792.
5）石田浩，寺倉清之：Phys. Rev. B 38 (1988) 5752.
6）石田浩：Phys. Rev. B 38 (1988) 8006.

分 CL7 施
実 11,846
許 12,000

有機化合物のラジカルイオンの電子状態に関する研究

Studies on the Electronic Structure of Radical-Ions of Organic Compounds.

○志田忠正（京大・理）、加藤立久（京大・理）、百瀬孝昌（京大・理）、
山口真（京大・理）

1、研究目的・内容

我々の研究室では低温マトリックス法を用いることにより、通常不安定なラジカルイオンを安定に生成し、その分光学的および磁気的情報を得ることができる。本研究の目的は、我々が観測した分子について ab-initio 計算を行い、実験・理論両面からのデーターを相補的に取り扱うことによって、１）実験で得られた新しい事実を分子軌道法の立場から正しく理解すること、２）多原子分子のラジカルイオンについての計算が現在どの程度実験結果と一致し、未知の化学種についての計算による予測がどの程度信頼できるか、といった ab-initio 計算の適用限界を調べること、および３）未知の化学種について実際に計算による予測をおこない反応中間体などの同定に役立てる、といった事にある。今年度は特にイオウを含む化合物のラジカルの構造および電子状態の計算を行った。

2、研究方法・計算方法

使用したab-initio法のプログラムは、IMSPACK（東大、加藤重樹氏所有）,Gaussian82, GAMESS, および SAC85（以上分子研公開）である。

3、研究成果

（１）イオウを含む化合物のラジカルの計算

酸素を含む化合物のラジカルに関しては、実験・理論共に今まで数多くの研究がなされているが、イオウを含む化合物のラジカルに関しては研究例がほとんどない。最近我々は、イオウを含む化合物のラジカルイオンの異性化に関する実験的研究を行っているが、その多様性のために反応中間体がほとんど同定できていない。そこでその同定を目的として、反応中間体としてもっとも考えられやすい vinylthio radical(CH_2CHS) についてその構造および電子状態の計算を行った。

イ）構造　　vinoxy radical の場合と同様に vinylthio radical においても "doublet instability" の問題がある。実際 RHF 計算を行うと C=C-S･および･C-C=S に対応する両方の構造の所にポテンシャルの安定点が存在する（図１参照）。そこで構造を決定するために３つの面外π軌道に３つの電子を配置さ

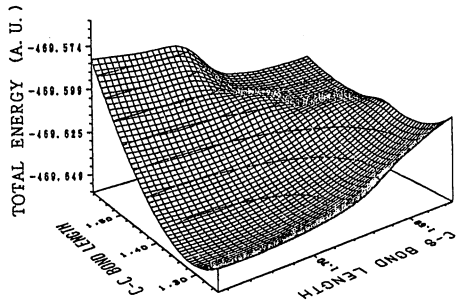


図１、RHF による CH_3CHS のポテンシャル曲面

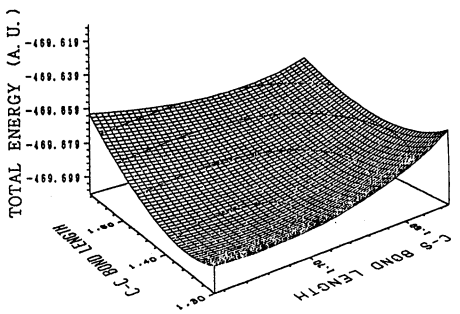


図２、MCSCF による CH_3CHS のポテンシャル曲面

せたMCSCF計算を行った。（基底関数にはＤＺに分極関数をいれたものを用いた。）その結果、安定構造はイオウ中心の C=C-S· 構造であり、炭素中心の ·C-C=S 構造に対応するところには安定点がないことが明らかになった（図２参照）。最適構造は r(C=C)=1.366Å, r(C-S)=1.722Å, ∠SCC=122.9° である。これは vinoxy radical が炭素中心のラジカルであることと非常に対照的であり、イオウ原子の特徴が現れている。

表１、励起エネルギーおよび振動子強度

state	energy(eV)	f
$^2A'$	0.334	0.000001
$^2A''$	3.516	0.029475
$^2A'$	4.204	0.002527

ロ）電子状態　基底電子状態は vinoxy radical 同様$^2A''$であるが第一励起状態の$^2A'$が vinoxy radical に比べてかなり近いところにあり、その断熱的なエネルギー差は約 6.3 Kcal/mol であることが分かった。表１には SAC-CI 法で求めた励起エネルギーおよび振動子強度を示す。可視領域に３つの励起状態があり、第一励起は n(S)-π(S)、第二励起は π(C)-π(S)、第三励起は σ(CS)-π(S) の性格を持っている。この第三バンドが他の alkylthio radical で見えている第一バンドに相当する（例えば methylthio radical (CH_3S·) の第一バンドは 3.29eV）。

ハ）電子親和力　vinylthio radical に電子が付加した閉殻型アニオンの計算から vinylthio radical の電子親和力の下限が 0.86eV と求められ、十分な電子親和力を持つことから上のアニオンは安定に存在することが分かった。このことは negative ion mass spectroscopy によって vinylthio radical のアニオンが観測されているのではないかという S. Moran らの報告を裏付けている。

（２）等方的超微細結合定数(HFCC)の計算

今までHFCCの計算は非常に困難であるとされてきが、我々は京大工学部の中辻先生との共同研究により、活性分子の構造を注意深く決定した上で SAC-CI 法を用いれば十分に定量的な結果が得られることを示した(J. Chem. Phys. 89, 4185(1988))。今年度は米国の L. B. Knight 教授との共同研究により CH_3F^{+} の水素のHFCCが非常に大きな値をとることに興味を持ちこのカチオンラジカルの構造決定およびHFCCの解析を行った。その結果、この分子の基底状態は^2Eであり Jahn-Teller 効果によって縮退がすこし解け、約0.003a.u. $^2A''$ が安定であることがわっかた。さらに実測の水素の大きなHFCCを SAC-CI 法により定量的に再現することができ、大きなHFCCを示す原因の考察を行うことができた。

４、発表・出版実績または予定

百瀬、志田　J. Chem. Phys. 88, 7258 (1988)

百瀬、中辻、志田　J. Chem. Phys. 89, 4185 (1988)

山口、百瀬、志田　投稿準備中

L. B. Knight, T. Momose, T. Shida 投稿準備中

百瀬、志田　Gordon 会議（ラジカルイオン）　1988年6月　Wolfeboro

高橋、百瀬、志田　分子構造総合討論会　1988年10月　東京

山口、志田　第３１回放射線化学討論会　1988年10月　東京

百瀬　分子研研究会「スピン化学の新展開」　1988年12月　岡崎

分 CL8 施
実 7,495
許 9,200

有機ラジカルの電子状態のＭＯ計算

Ab initio MO Calculation of Electronic Structures of Organic Radicals

○山本正夫（奈良女大理）・竹内孝江（奈良女大理）・樋口紀子（奈良女大理）

１．研究目的・内容

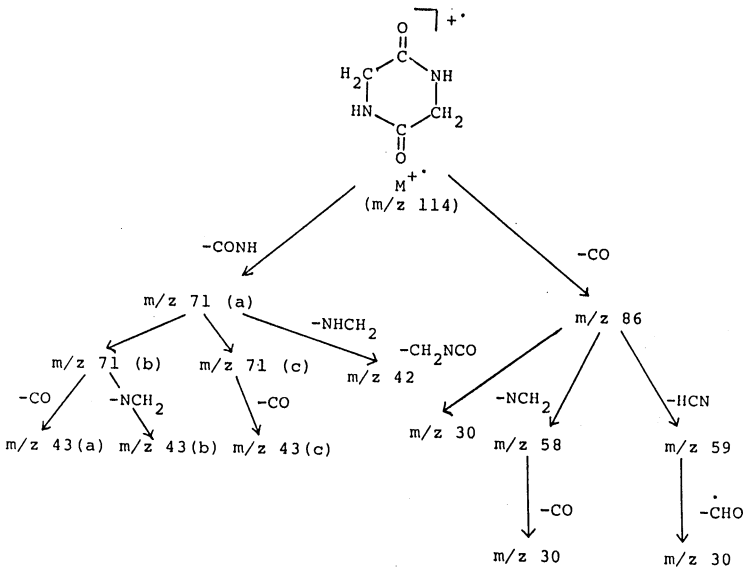
我々は、環状ジペプチドの骨格結合開裂位置を予想する基礎データを得るために、環状ジペプチドを合成し、そのマススペクトルを測定した。環状ジペプチド類のマススペクトルの研究例は少なく、そのフラグメンテーションはSvec、Szafranekらによって若干報告されているに過ぎない。我々も衝撃電子エネルギーを変化させてEIマススペクトルを測定し、さらに70eVでの精密質量測定と、B/Eリンク走査法によるメタステーブルイオンの測定をもとに、フラグメント化機構を研究した。

環状ジペプチドのフラグメンテーションについての理論的研究の第一歩として、cyclo-(Gly-Gly) のフラグメント化機構を ab initio MO 計算により考察した。

２．研究方法・計算方法

計算は、まず可能な反応機構を設定し、中性分子と分子イオン、生成物および反応経路中に現れる反応中間体、遷移状態の構造を UHF(STO-3G基底)で最適化し、エネルギーは UHF(4-31G基底)で計算した。（ Fig.1 ）

プログラムは INTERPOLATIONのオプションを使うため主に IMSPACKを用い、ラジカル種に関しては、GAUSSIAN80 で ANNIHILATIONを行った。



3．研究成果

Fig.2 に cyclo-(Gly-Gly)の中性分子と分子イオンの最適構造を示す。両者の結合距離を比較すると、下線を付した N5-C6の結合距離が、カチオンラジカルになると伸び、隣の C4-N5結合が短くなっている。bond population も N5-C6が最小、C4-N5が最大になった。また、N2-C3-C4-N5の二面角が約20° 変化し、N2、C3、C6のなす平面から N5 だけずれた構造になる。(中性分子では N2、C3、N5、C6は同一平面上にある。) したがって、変角運動により N5-C6 結合が開裂しやすく、それにより C4-N5 結合の二重結合性が増加し、C3-N4 結合が切れて[M-CONH]の m/z 71 が生成することを、計算結果が示唆している。

また、[M-CO] の m/z 86 も同様に変角で環開裂して生成すると考えられる。

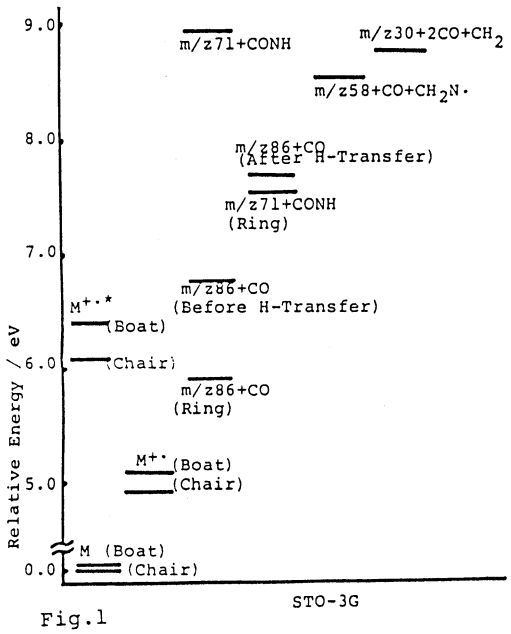


Fig.1

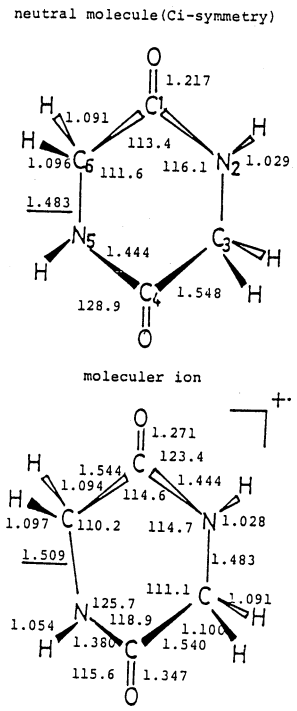


Fig.2

4．発表・出版実績または予定

山本、堀口、横田、田中、樋口、竹内、竹村，質量分析連合討論会，1988年 5月 名古屋

竹内、J.C.Lorquet，質量分析連合討論会，1988年 5月 名古屋

古田、竹内、山本，質量分析連合討論会，1988年 5月 名古屋

竹内、田中、山本，日本化学会秋季年会，1988年 9月 仙台

樋口、山本、竹内、西本，日本化学会春季年会，1989年 4月 京都

長村、竹内、西本，Bull.Chem.Soc.Jpn.，61，3387(1988)

山本、横田、堀口、竹内，質量分析，印刷中

山本、堀口、横田、田中、竹内、竹村，Adv.Mass Spectrom.，印刷中

B.Leyh,T.Takeuchi,J.C.Lorquet，Adv.Mass Spectrom.，印刷中

分 CN5 施
実 9,157
許 9,200

半導体表面、マイクロクラスターおよび準結晶の構造と電子状態

Structure and Electronic States of Semiconductor Surfaces, Micro-Clusters and Quasicrystals

° 山口豪、森田省吾、藤間信久（静岡大工）

1．研究目的・内容

第一に、半導体表面の原子構造および電子状態を求める。第二に、貴金属・遷移金属マイクロクラスターの電子状態を求める。第三に、準結晶の原子構造を求めることである。

2．研究方法・計算方法

第一の課題については、局在軌道法を用いた分子軌道計算プログラムを作成し、Ｓｉなど半導体表面の不対電子状態を求めた。すなわち、Ｓｉ(111)表面の２×１再構成構造について、いわゆる Pandey のπ-結合鎖モデルに基ずき、エネルギー・バンド構造を電算機により求めた。また、上記表面のステップの再構成した原子構造を求め、その電子状態を計算する予定である。

第二の課題については、ＤＶ－Ｘα－ＬＣＡＯ法によって、貴金属マイクロクラスターを例にとって電算機による計算が可能な立方対称なＣｕクラスターの電子状態を計算した。また、ＤＶ－Ｘα法のプログラムをスピン偏極の場合に拡張し、遷移金属マイクロクラスターの電子状態を求めた。

第三の課題については、準結晶の構成要素であると思われている５回対称クラスターの、構造因子を電算機により求めた。これを基にして、３次元の準結晶の原子構造モデルを提案する。

3．研究成果

第一の課題については、上記 Pandey モデルのπ-結合鎖モデルのバンド・ギャップを得るには鎖を表面平行方向から傾けねばならないこと、価電子帯の分散を得るには不対電子の向きを原子のボンド方向から傾けねばならないことが分かってきた（実績９、１０、１３、１７）。我々は、これらのことをちゃんと吟味した後論文として纏めたいと思っている。なお、この計算は ab initio 計算であるので、ＣＰＵ時間としてはかなり多量に消費した。

第二の課題のうち、まず貴金属マイクロクラスターの電子状態については、次のことが分かった（実績２、３、４、７、１２、１９）。すなわち、①価電子準位は、３ｄ原子軌道成分が支配的な３ｄ準位と、４ｓ原子軌道成分が支配的な４ｓ準位に分けられる。②３ｄ準位は、エネルギー的には密に分布し、空間的にはクラスターを構成する各原子付近に局在している。③４ｓ準位は、エネルギー的にはいくつかのグループを形成し、離散的に分布している。空間的にはクラスター全体に広がっている。これらのグループは、クラスターサイズが大きくなるにつれてエネルギー位置があまり変化しない３ｄ準位を飛び越えるように、下がっていく。最高被占有準位は４ｓ準位である。④これらの４ｓ準位は殻模型の準位に良く対応している。

次に、遷移金属マイクロクラスターについては、次のことが分かった（実績４、５、６、８、１２、１６、２１）。すなわち、①価電子準位は、同様に、空間的に原子付近に局在する３ｄ準位と、クラスター全体に広がる４ｓ準位に分けられる。４ｓ準位は、エネルギ

一的にいくつかのグループをつくり、各グループはそれぞれ殻模型の準位に対応している。②３ｄ準位は最高被占有準位付近に密に分布し、３ｄ準位よりも下にある４ｓ準位の状態数の分だけ３ｄ準位上に不対ホールができる。この３ｄホールによる磁気モーメントには、不連続なサイズ依存性が現れる。③磁気モーメントは、クラスターを構成する原子、とくに、中心よりも周囲の原子に局在している。

第三の課題については、準結晶の原子構造の構成要素である種々の５回対称クラスターの構造因子は、ｋ空間において準周期性を示すことがわかった。また、５次元→２次元、６次元→３次元への射影によって作られた、それぞれ、２、３次元の準結晶の構造因子は、２、３次元の５回対称クラスターの構造因子によって、その特徴的な様子は説明できることが分かった（実績1、１１、１４、１５、１８、２０）。また、このことを基に、３次元準結晶の原子構造モデルを得たので、現在、論文として纏めつつある。

４．発表・出版実績または予定

1)山口、藤間　J.Phys.Soc.Jpn. 57(1988)4206-4218
2)山口、藤間　Z.Phys.D-Atoms, Molecules and Clusters　印刷中
3)藤間、山口　J.Phys.Soc.Jpn. 印刷中
4)藤間、山口　静岡大学大学院電子科学研究科研究報告書　第１０号　印刷中
5)藤間、山口　J.Phys.Soc.Jpn. 投稿中
6)藤間、山口、菅野　J.Phys.Soc.Jpn. 投稿中
7)山口、藤間　4th Intern. Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Marseille, France　６３年７月
8)山口、藤間　Intern. Workshop on Future Prospect of Microcluster Research, Sendai　６３年１１月
9)山口　日本応用物理学会　東海表面セミナー　６３年６月
10)山口　同上　関西表面セミナー　６３年１１月
11)山口　東北大学金属材料研究所「準結晶」短期研究会　６３年８月
12)山口　東京大学物性研究所「マイクロクラスターの諸問題」短期研究会　６４年１月
13)山口　文部省科学研究費　重点領域「新物質相としての固体表面の理論」研究会　６３年１０月
14)山口　文部省科学研究費　重点領域「準結晶の電子状態・物性の理論」研究会　６３年１２月
15)山口　同上　元年２月
16)山口　文部省科学研究費　特定研究「新しい光磁気材料の開発と物性研究」研究会　元年１月
17)山口、原田　日本物理学会　６３年１０月
18)山口、藤間　同上　同上
19)藤間、山口　同上　同上
20)山口　日本物理学会　元年３月
21)藤間、山口　同上　同上

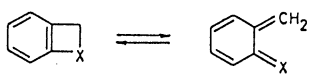
分 C05 施
実 30,744
許 30,800

ビシクロアルカンの親電子的開環反応の理論的研究

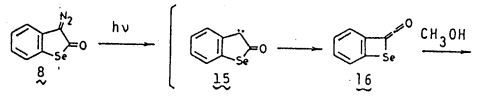
A Theoretical Study on the electrophilic ring-opening reaction of bicyclo-alkanes

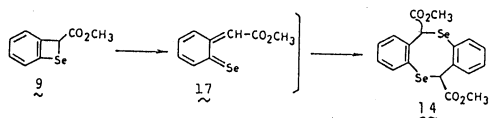
○山辺信一（奈良教育大学）

1. ベンゾセレニン誘導体の光2量化反応 (X=S, Se)

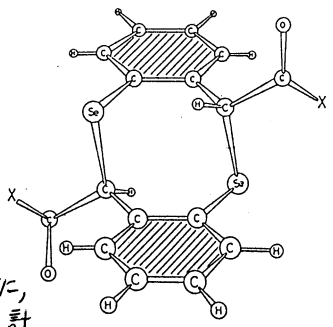


右上図で，異核原子Xが硫黄原子で，strained benzenoid形とオルト-quinoid形が原子価異性化を起すと考えられていた。今回，Xがセレン原子で，これら両方の形の誘導体の合成を試みた。9と12の平衡を調べようとしたことであるが，結果は光化学的に14なる新奇な2量体が得られ，9のような縮合環生成物は得られなかった。14が光2量化で与えられたとすれば，12のオルト-quinoid形での[4π+4π]型軌道相互作用が重要となる。



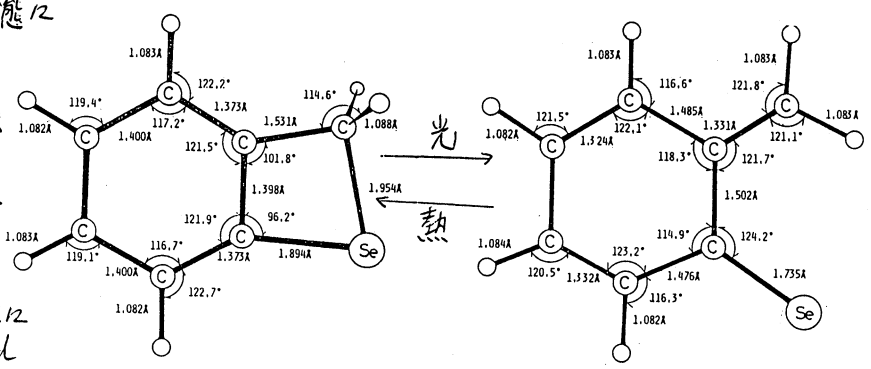


何故，9ではなく，12を経由した光2量化で14が求められたかを調べるため，母体分子（置換基-COOMe無し）の分子軌道を計算した。下図のSTO-3G基底最適化構造のエネルギーを比較すると，基底状態S_0では，左のstrained benzenoid形が約50kcal/mole安定となった。すなわち，S_0では従来考えられていたオルトquinoid形は存在しない。ところが反対に，最低励起状態T_1ではオルトquinoid形が50Kcal/moleより安定と計算された。この計算結果より，2つの異性体間の平衡は存在せず，S_0, T_1それぞれの状態において，strained benzenoid形，オルトquinoid形が選択的に存在することが判明した。光化学的反応で生じたオルトquinoid形が適当なエネルギー失活により，S_0のstrained benzenoid形に変化する経路も考えられるが，オルトquinoid形におけるT_1-T_1軌道位相の一致は有利に2量化反応を与えると予想される。実際，9ではなく14が生成物であったわけだが，セレン原子の環化付加反応における高い反応性が認められた。

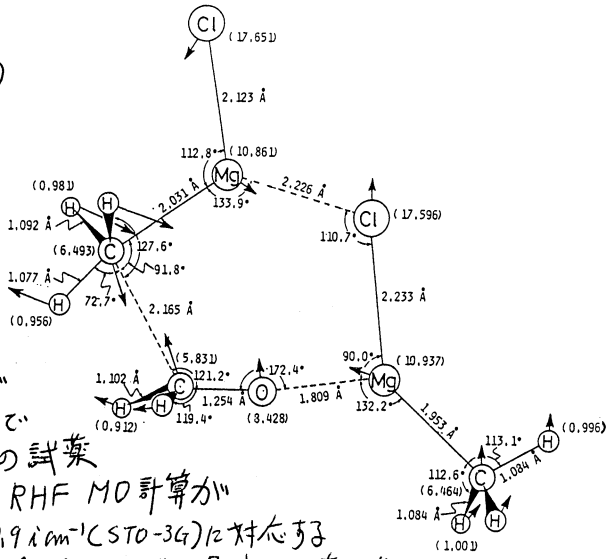


X = OMe

14

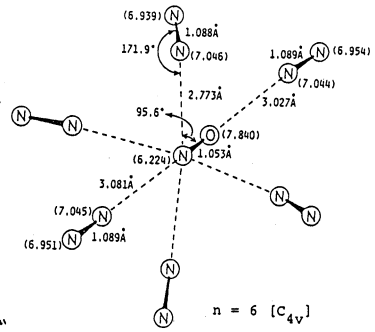


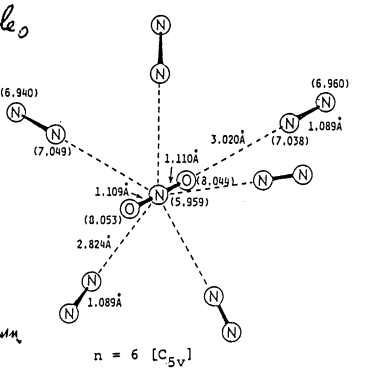
2. グリニャール反応の遷移状態(TS)



標題の反応は有機化学の代表的なものであるが，機構上の信頼できる説明はおどろくほどえしい。わずかに丸山和博氏や E.C. Ashby のイオン(PL)機構と一電子移動(SET)機構の比較が見られる程度である。SETは第3グリニャール試薬，還元され易いケトン，及び極性の高い溶媒中で起り易い。よって，ここで用いたモデル，ホルムアルデヒドと2分子の試薬 Me-Mg-Cl は PL 機構の範囲であり，RHF MO 計算が許される。右上図に求めた TS で，500.9 cm^{-1} (STO-3G)に対応する振動モードを示した。いわゆる "cyclic termolecular TS" の具体化であるが，特徴が1つ見られる。C---C 共有結合がいまだ形成されておらず，振動モードもその箇所に局在化している点である。Non-synchronous な構造であり，原因はカルボニル炭素上のπ電子雲と"メチル陰イオン"の交換斥力である。cyclic な形をうまく利用して，カルボニル炭素上での求核的付加が起っていることがわかる。すなわち，交互に陽イオン性，陰イオン性の原子が配列され，生成しにくい C-C 結合箇所の反応性を高めている。

3. $NO^+(N_2)_n$ と $NO_2^+(N_2)_n$ 気相クラスターの構造





ニトロシルイオン NO^+，ニトロイルイオン NO_2^+ はそれぞれ一酸化炭素，二酸化炭素と等電子分子であり，最近，気相で各種の気体分子と会合することがわかった。弱い分子間力で会合しているが，その結合エネルギーが理論的にどの程度の精度で再現されるかを調べた。いろいろな基底を使ったが，このような系のエネルギーは RHF/6-31+G* の精度が必要であることが判明した。この方法で，例えば，NO^+---N_2 実測 -4.61 kcal/mole に対し，計算 -4.03 kcal/mole。また，NO_2^+---N_2 では，-4.60 に対し -4.15 であった。高々 0.7 kcal/mole であった。結合に関与する原子それぞれでの，拡張基底の効果が調べられた。

出版実績，予定。

山辺，清，関，舘垣，J. Amer. Chem. Soc., 110, 6047 (1988)
山辺，清，Bull. Chem. Soc. Japan, 61, 4449 (1988)
平岡，山辺，Chem. Phys. Lett., 154, 139 (1989)
山崎，島上，岡崎，山辺，新居，J. Org. Chem., 54, 2401 (1989)
平岡，山辺，J. Chem. Phys., 90, 3268 (1989)

Bull. Chem. Soc. Japan 印刷中 2件，
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 印刷中 1件，

投稿中 6件

分 C07 施
実 64,164
許 69,200

新規な興味ある分子及び反応系設計の理論的研究

Theoretical Study and Design of Chemically Interesting Systems

○永瀬茂，工藤貴子、鞍掛稔也、郭副林、中野真理（横浜国大教育）

1．研究目的・内容

ケイ素は周期表において炭素の直近下位にある元素であるので、有機化学において中心的な役割をなしている炭素化合物に匹敵するあるいはそれ以上の物性と機能が期待できる。本研究は、新規な有機ケイ素化合物の構築とその安定性と反応性の制御を理論的観点から明らかにすることを目的とする。このために、未だに夢の化合物であるケイ素を含む芳香族及び反芳香族化合物と多面体及び多環状化合物を主に取り上げ、その芳香族性・歪み・結合の特性をab initio分子軌道計算を用いて解明することを試みた。これらのケイ素化合物がこれまでの炭素化合物といかに類似しているのかあるいはいかに相違しているのかを特徴づけるために、更に高周期の同族元素であるゲルマニウム、スズ、鉛を含む対応化合物に対しても同様の計算をおこない比較検討をした。そして、これらの高周期典型元素の特性を利用した新規な興味ある分子設計の理論的予測を行った。その結果、これらのいくつかはごく最近には実験的にも合成されるに至り、その電子的性質から機能性材料への応用も期待され始められている。

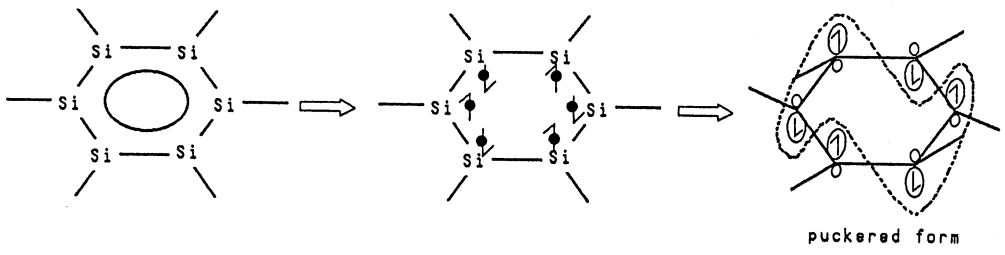
2．計算方法

ab initio分子軌道計算は、double-zeta + polarization 基底関数を主に用いて実行した。必要に応じて、さらに大きな基底関数或は有効内殻ポテンシャル法を用いた。電子相関の効果は、ＧＶＢ，ＭＰ，ＣＩ法により計算した。使用したプログラムは、GAUSSIAN82 GAUSSIAN86，HONDOである。

3．研究成果

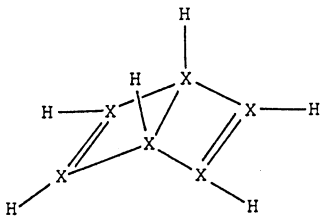
（ａ）芳香族化合物と反芳香族化合物

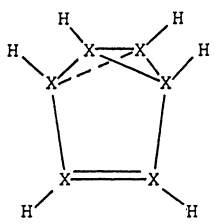
ベンゼン(C_6H_6)の炭素骨格をケイ素で置換したヘキサシラベンゼン(Si_6H_6)は、６π電子を持つことからベンゼンと同様の 芳香族性を持ち、D_{6h} 対称性の正六角形の平面構造をとると予想されてきた。しかし、平面構造は遷移状態であり、D_{3d} 対称性を持つ幾分ねじれたイス型の非平面構造をとることを見出だした。

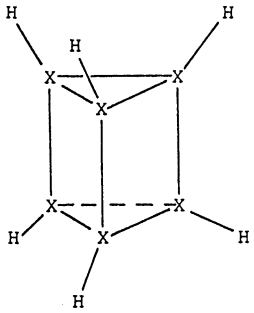


ヘキサシラベンゼンの６員環骨格には幾分ラジカル性があり、その芳香族性は６個のπ電子の環状非局在化によるよりも、各々のケイ素原子上に反強磁性的（α－スピンとβ－スピンが交互）に局在化したπ電子のスピン密度波によっている。このπ電子の反強磁性的な局在化傾向が非平面構造と高反応性の原因になっている。この傾向は、ベンゼン骨格をゲルマニウ、スズ、鉛で置換していくにつれて更に増し、鉛のベンゼン（Pb_6H_6）では非平面構造は平面構造よりも約64kcal/molも安定になる。

ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛を骨格に持つベンゼンの興味ある性質は、その原子価異性体であるデュワーベンゼン、ベンズバレン、プリズマン等とのエネルギー差が減少し（図１）、炭素化合物では非常に不安定な三角柱構造のプリズマンが最も安定になることである。これは、高周期第４ｂ族元素には不飽和結合よりも飽和結合を形成しようとする強い傾向と、比較的低歪みの化合物を形成することができる性質があるからである。





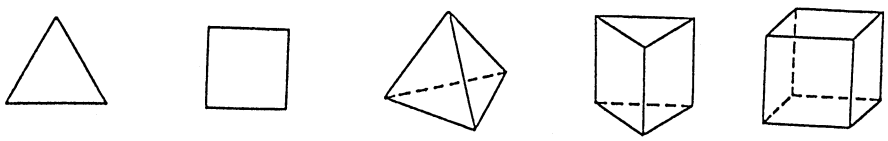


X = Si	4．0	2．0	－8．1
X = Ge	1．7	－1．2	－13．5
X = Sn	11．3	6．8	－31．3
X = Pb	——	——	－67．0

図１　原子価異性体のベンゼン（D_{6h}）に対する相対安定エネルギー（kcal/mol）

反芳香族性のシクロブタジエンの炭素骨格をすべてケイ素で置換したテトラシラシクロブタジエン（Si_4H_4）はポテンシャルエネルギー面上のエネルギー極小点にはなり得ない。これは、隣接元素のリンが４π電子系の平面構造のテトラホスファシクロブタジエン（P_4）を形成することが出来るのと対照的である。

（ｂ）多面体及び多環状化合物



シクロプロパン、シクロブタン、テトラヘドラン、プリズマン、キュバンは、それぞれ幾何学的に美しい、三角形(a)、四角形(b)、四面体(c)、三角柱(d)、立方体(e)の平衡構造を持つ高歪み化合物である。これらの炭素化合物とその炭素骨格をケイ素ですべて置換した化合物の歪みエネルギーを表１に示す。炭素化合物の(a)と(b)は同程度の歪みを持つが、

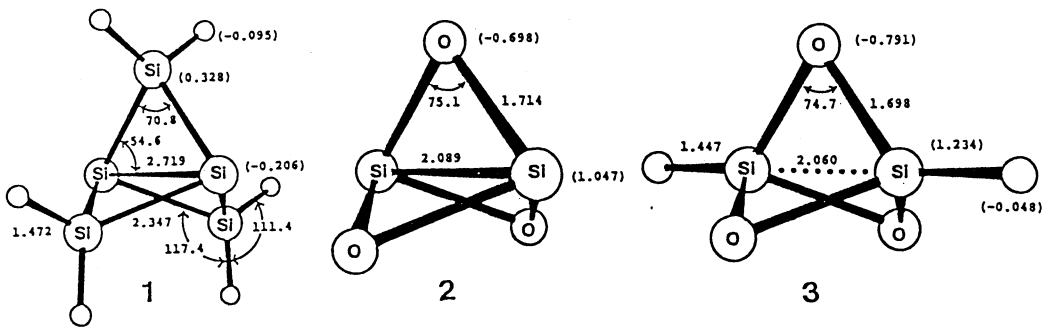
ケイ素化合物(b)の歪みエネルギーの値は(a)より約22kcal/mol、炭素化合物の(b)より約10kcal/mol小さい。これらの性質は多面体構造(c)-(e)においても反映され、その結果四員環を数多く含むほどケイ素化合物は炭素化合物より極めて低歪みになる。四員環が融合したビシクロ化合物やプロペランでも同じことが言える。ケイ素のこの特性は、炭素化合物では非常に合成困難な多面体あるいは多環状化合物をケイ素の導入により安定化できるという意味で、分子設計上非常に興味ある結果である。この低歪み化の傾向は、表1に示す様に、ゲルマニウム、スズ、鉛の順に更に顕著になる。四員環のみからなるキュバン系では特に効果的で、Pb_8H_8の歪みはC_8H_8より100kcal/molも小さくなる。

Table 1. Strain Energies (kcal/mol).

X =	C	Si	Ge	Sn	Pb
(a) X_3H_6	28.7	39.2	39.4	36.6	33.7
(b) X_4H_8	26.7	17.2	15.2	12.2	10.1
(c) X_4H_4	141.4	140.3	140.3	128.2	119.3
(d) X_6H_6	145.3	118.2	109.4	93.8	65.2
(e) X_8H_8	158.6	99.1	86.0	70.1	59.6

（ｃ）異常に短い結合距離

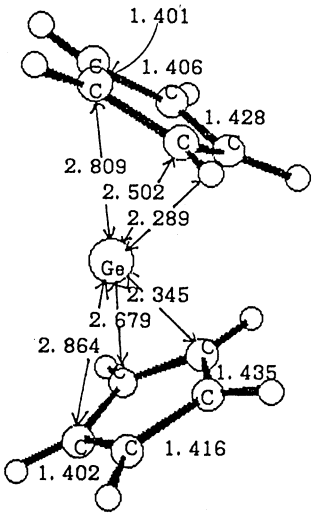
ケイ素三員環を数多く含む多面体あるいは多環状化合物は、高歪みと弱い結合性格のために "bond stretch isomerism" を起こす。例えば、三員環のみからなるテトラシラテトラヘドランは、ほとんどエネルギー障壁無しに二つの結合が同時に切れ異性化してしまう。大きな可能性を持つケイ素化学が炭素化学と同じ広がりを持つためには、この欠点を無くすることが重要である。電子論的にbond stretch がいかに制御出来るかの一例を示す。



3個の三員環が縮合した構造を持つ[1·1·1]プロペランの炭素骨格をケイ素で置換した化合物(1)では、中心の橋頭位間結合はラジカル性を持ちその距離は2.719Aまで長くなる。これは、(1)の電荷分布(括弧内の値)より明らかなように、中心のSiSi部分の空の反結合性π＊軌道への多量の電子の流れ込みによる。この電子移動を抑えることにより、結合の伸縮を制御することが出来る。例えば、電気陰性度の大きい酸素原子で(1)の周辺を置換した化合物(2)では、その橋頭位間Si-Si距離(2.089A)は、驚くことにSi-Si三重結合に匹敵する程異常に短くなる。更に興味ある事は、化合物(2)の水素化は橋頭位間結合を切断するにも関わらず、化合物(3)に見られるように非結合橋頭位間距離はむしろ短くなる。これは、HSiSiHのπ＊準位がSiSiより高いことによる。ケイ素の三重結合が多くの試みにも関わらずまだ合成されていない現在、(2)と(3)は非常に興味深い化合物である。

（ｄ）サンドイッチ化合物

鉄などの遷移元素を中心原子とするフェロセンなどと比較研究することにより、ケイ素やゲルマニウムなどの典型元素を中心原子とするサンドイッチ化合物の安定性と構造を支配する電子論的因子を明らかにした。ケイ素やゲルマニウムのサンドイッチ化合物は、右図に示す様にシリレン的性格やゲルミレン的性格を相当に持つ。しかし、ダイカチオン化するとフェロセンと同じような直線形のD_{5d}構造が最も安定になることを見出した。



ゲルマセンのC_s構造

（ｅ）ラジカルカチオンXH_4^+（X = Si, Ge, Sn, or Pb）

XH_4^+のT_d構造はJahn-Teller変形により、C_{2v}をとるとこれまで計算されてきたが、C_s構造が最も安定であることを今回初めて見出した。C_s構造の安定性(kcal/mol)は、Si(10) < Ge(14) < Sn(20) < Pb(24) の順に大きくなる。しかし、$XH_2^+ + H_2$ への分解反応への速度論的安定性(kcal/mol)は、Si(14) > Ge(8) > Sn(5) > Pb(4) の順に減少する。

４．発表、出版実積

鞍掛稔也、鈴木克彦、永瀬茂、日本化学会第57秋季年会、1988年9月仙台

工藤貴子、永瀬茂、日本化学会第57秋季年会、1988年9月仙台

永瀬茂、工藤貴子、分子構造総合討論会、1988年10月東京

工藤貴子、永瀬茂、分子構造総合討論会、1988年10月東京

鞍掛稔也、永瀬茂、分子構造総合討論会、1988年10月東京

永瀬茂、日本化学会第58春季年会、1989年4月大阪

永瀬茂、工藤貴子、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 54 (1988)

山高博、永瀬茂、J. Org. Chem., 53, 3232 (1988)

工藤貴子、永瀬茂、Chem. Phys., 122, 233 (1988)

永瀬茂、工藤貴子、鞍掛稔也、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1063 (1988)

工藤貴子、永瀬茂、Chem. Phys. Lett., 148, 73 (1988)

永瀬茂、中野真理、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27, 1081 (1988)

永瀬茂、中野真理、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1077 (1988)

赤坂健、永瀬茂、矢部明、安藤亘、J. Am. Chem. Soc., 110, 6270 (1988)

吉藤、新津、豊田、稲本、広津、桶口、polyhedron, 7, 2213 (1988)

永瀬茂、工藤貴子、Organometallics, 7, 2534 (1988)

永瀬茂、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 28, 329 (1989)

工藤貴子、永瀬茂、Chem. Phys. Lett., 156, 289 (1989)

赤坂健、矢部明、永瀬茂、安藤亘、日本化学会誌、印刷中

分 CPØ 施
実 11,480
許 11,600

アミンの熱分解反応機構の研究

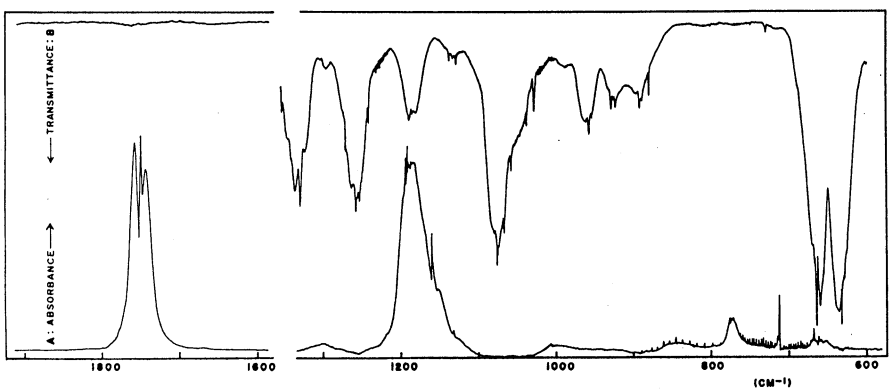
Study on the Pyrolytic Process of Amines

○浜田嘉昭、平川暁子、板井昭子（東大薬）

1。研究目的・内容： $-NH_2$基あるいは＞NH基を持ったアミン類分子を熱分解すると、分子内水素移動、脱水素、骨格解離などの反応の結果、C=N基を持ったイミン、$C=C-NH_2$基を持ったエナミンなどの分子が生ずる。これらは化学的に活性な反応中間体であり、実験室系で数秒から数分の寿命である。従来未知のこれら分子を実験的に検出し、分子軌道法計算と組み合わせて新分子の同定を行なうこと、構造・分子内力場・反応機構を解明することを目的としている。

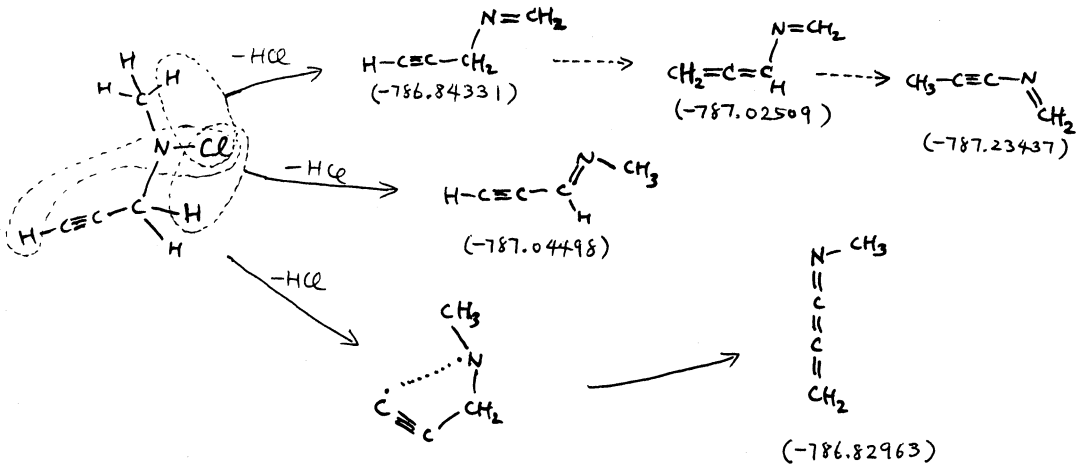
2。研究方法・計算方法： アミン分子の加熱分解生成物を高感度・高速なフーリェ変換赤外分光器を用いて振動回転スペクトルを測定する。Gaussian 82プログラムを用いて、可能性のある分子種について最適化構造と分子内調和振動力場を計算する。基底関数は一連のアミン・イミンを統一的に比較する為に4-31G(N^x)を用いている。この力場を用いて基準振動解析を自作のプログラムで行う。実測スペクトルの位置・強度・形状、理論計算による生成可能分子の相対的安定性・予測スペクトルを比較検討し、経験的に確立しつつある反応機構の形式を考慮して、新分子の同定を行なう。

3。研究成果： ガス状のN-メチルプロパルギルアミン(NMPG)をN-chlorosuccinimide(NCS)粉末状に流すと、アミノ基の水素がCl原子に置換したN－クロロメチルプロパルギルアミン(NCIPGAM)になる。これを直後に連結した石英管(20cm, 10mmφ)中で加熱し(300～400℃)、直ちに赤外吸収セルに導入する。蒸気圧5Torr程度で分解能0.5cm^{-1}のスペクトルを測定した。下図がその結果である。（上側がNCIPGAM、下側が分解生成物）観測スペクトルから、いくつかの論点を挙げると、



1)H-C≡C基は存在しない。（このグループ振動は～3350,600～700cm^{-1}に強い吸収あり）
2)H_2C=X-基は存在しない。（このグループ振動は900～1000cm^{-1}に強いC-type吸収あり）
3)異常に強い1750cm^{-1}バンドについて：
i)C_3程度までの既知分子のカルボニル伸縮とは一致しない。
ii)Prolate top即ち、細長い分子の A-typeバンドである。
iii)C,Nなどの重原子を４つ以上、NMPGと同程度の重さの分子である。
iv)多重結合の伸縮振動である。但し二重結合が分離して二つ以上あることはない。
C=C=CC,C=C=Nタイプの２連累積結合ではない。

この分子の候補として、化学式C_4H_5Nに属する５つの幾何異性体についてAb initio MO計算を行なった結果、エネルギー的には一番不安定であるが鍵となるバンドの実測値ー理論計算値の対応が2-aza-2,3,4-pentatriene(CH_3-N=C=C=CH_2)として大きな矛盾がないことが分った。現在、更に詳細な点について検討中である。一方、NCSの代りにBr化剤であるN-bromosuccinimide(NBS)を用いると全く異なった生成物が出来る。これはエネルギー的に最安定なCH_3-C≡C-N=CH_2である可能性が高い。下図に脱HClと分子内水素移動によって出来得る異性体を示した。この反応プロセスについても検討中である。



(　　)内は全エネルギー, a.u.

4。発表・出版実績：

1)浜田、藤原、Buijs　　J. Mol. Spectrosc. 129, 354 (1988).
2)天辰、浜田、坪井　　J. Mol. Spectrosc. 129, 364 (1988).
3)浜田、坪井、池田、中田、田隅　　Chem. Phys. 125, 45 (1988).
4)浜田、坪井、中田、田隅　　Chem. Phys. 125, 55 (1988).
5)竹尾、杉江、松村、浜田　　日本化学会春期年会、1989年4月京都。
6)浜田、杉江、竹尾　　日本化学会春期年会、1989年4月京都。

分 CQ2 施
実 12,223
許 12,400

鎖状および粒子状分子集合体における密度相関と相安定性の研究

Study of density correlations and phase stubility of the assemblies of chain and/or paritcle like molecules

○岡本 宏（名工大），矢戸秀彦（名工大），渡辺義信（名工大），加藤元士（名工大）

1．研究目的，内容

鎖状ポリマーのスケーリング理論はいくつかのモデルの上にくみたてられているが、何れにおいても実在のポリマー，或は格子ポリマーとの対応が充分には明晰ではない。何れのモデルも極めて長いポリマー長を前提としているが、その基準が実は与えられていない。ここでは有限長ポリマーのスケーリングをくりこみ群の文脈に従いながら，しかし従来理論の枠組からは離れて、数値実験的に構築してみる。

2、研究方法，計算方法

2、1 基礎方程式　格子ポリマーの統計がくりこみ群の文脈下で記述できるとすれば、ポリマー鎖上で距離 r だけ離れた2点間の相関 $P(r; m, \eta_\alpha\ \alpha=1,2,\cdots)$ は

$$P(r; m, \eta_\alpha\ \alpha=1,2,\cdots) = s^{-d} P(r', m', \eta'_\alpha\ \alpha=1,2,\cdots) \qquad (1)$$

$$r = s r'$$

によって、くりこみ変換後の相関 $P(r')$ と関係づけられる。ここで s は粗視化比，m，m' は変換前後の重合度，η_α，η'_α はポリマー要素間の相互作用である。今 $P(r)$ を用いて得られる m 次のモーメントを $\langle r^m \rangle$ とするとき、換算モーメント $M_p{}^m_n$ を

$$M_p{}^m_n = \langle r^m \rangle / \langle r^n \rangle^{m/n} \qquad (2)$$

と定義すればこれがくりこみ群変換に対して不変であることが直ちに判る。

$$M_p{}^m_n = M_p{}^{m'}_{n'} \qquad (3)$$

すなわち、パラメータ空間の流線上で任意の $M_p{}^m_n$ はそれぞれ一定値をとる。従って、ある特別の換算モーメントを $M_{ref.}$ とすれば、有限長格子ポリマーの統計が2次元パラメータ空間内でスケールされているときは

$$M_p{}^m_n = M_p{}^m_n (M_{ref}) \qquad (4)$$

であり、3次元パラメータ空間内でスケールされるときは、2つの M_{ref}，$M_{ref\,1}$ と $M_{ref\,2}$ を用いて

$$M_p{}^m_n = M_p{}^m_n (M_{ref\,1}, M_{ref\,2}) \qquad (5)$$

で与えられることになる。

2、2 計算法　SC格子上と FCC 格子上のポリマーを考えた。Monte Carlo シミュレーションは、Reptation と Metropolis のアルゴリズムを組合せて行ない，Boltzmann 分布に従う出現確率をもつ格子ポリマーを多数（50,000 程度）作成した。短かいポリマー（$m \leq 17$）については正確な数え上げ法を採用している。要素間相互作用には最近接

2要素間相互作用 η，最近接3要素間相互作用 ξ を用いた。これらの格子ポリマーの形態を用いて、末端間距離の相関，慣性半径の分布，擬似慣性半径の分布、等について M_{hm}^{m} M_{rm}^{m}，M_{sm}^{m} 等を算出した。

3. 研究成果

a) 2次元パラメータ空間では格子ポリマーの統計をスケール記述することはできなかった。Fig. 1 に種々の m, η, ξ をもつ種々のポリマーを用いて得られたプロット M_{r4}^{6} vs. M_{r2}^{4} を示す。明らかに式(4)は満足されていない。

b) 式(5)を確認するためには3次元プロットが必要である。結果を見やすくするため3次元プロットの断面表示を行なった。Fig. 2 に $M_{s6}^{8} = 2.0$ という条件下でのプロット M_{s4}^{6} vs. M_{s2}^{4} を示す。SC, Fcc の区別なく、種々の m, η, ξ をもつポリマー各点がほぼ一本の曲線上にあり

$$M_{s4}^{6} \cong M_{s4}^{6}(M_{s6}^{8}, M_{s2}^{4})$$

が成立つことを示す。Fig. 3 に示すのは、$M_{s4}^{6} = 2.10$ という条件下でのプロット M_{h2}^{4} vs. M_{s2}^{4} である。1本の曲線というよりは相接近した3本の曲線であり、厳密には、

$$M_{h2}^{4} \neq M_{h2}^{4}(M_{s4}^{6}, M_{s2}^{4})$$

c) 有限長ポリマーの統計をスケール変数間の Master Curve 又は Master Surface として表現することはできない。しかし ±1 ～ ±0.1 % 程度の Allowance を認めた Master Shell を用いて表現することはできる。

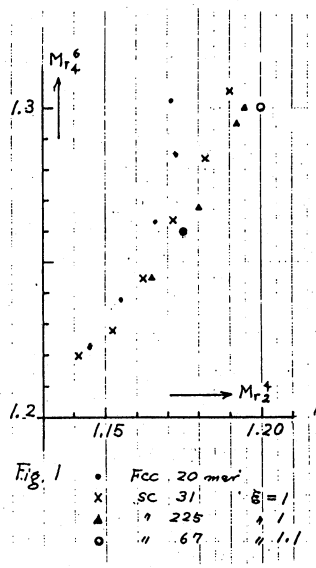


Fig. 1 ● Fcc 20 mer
× sc 31 ξ=1
▲ 〃 225 〃 1
○ 〃 67 〃 1.1

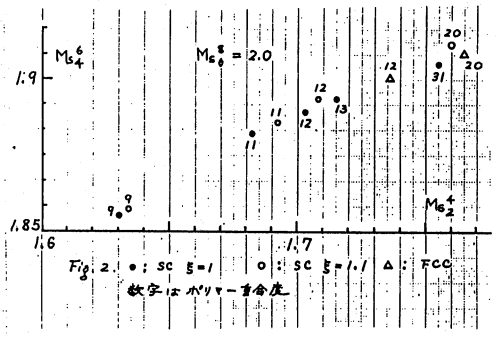


Fig. 2. ●: sc ξ=1 ○: sc ξ=1.1 △: Fcc
数字は ポリマー重合度

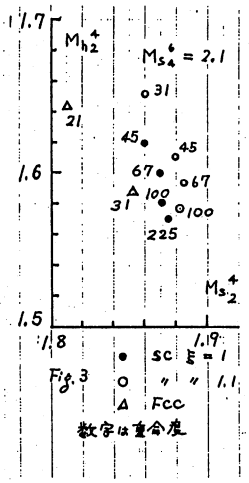


Fig. 3 ● sc ξ=1
○ 〃 〃 1.1
△ Fcc
数字は重合度

発表

矢戸，岡本　第44回物理学会年会 講演　平衡

渡辺，加藤，岡本　同上

分 CQ3 施
実 12,905
許 19,200

均一系・不均一系の電子移動反応の機構

Mechanism of Electron Transfer Reactions in Homogeneous and Heterogeneous Systems

°垣谷俊昭(名大理)、別府良孝(愛知技術短大)

1. 研究目的・内容

電子移動反応は物質のエネルギー変換をつかさどる重要な化学反応である。生体系においては、光合成系における光誘起電荷分離と電子移動が生合成の初期過程を形成し、ミトコンドリアにおける電子伝達鎖が内呼吸の中枢機構の役割を果している。このような電子移動のおこるしくみ、さらには、それら高い効率を維持するための速度制御を行っている機構を物理化学的に解明することが、今日緊急の課題となっている。

我々はこれまで、電子移動のおこる場、あるいは環境のゆらぎが速度制御に果す役割について特に注目し、理論的モデルを設定し、モンテカルロシミュレイションによる研究を行ってきた。昨年度は荷電分子のまわりの環境(溶媒)が誘電飽和しているときの電子移動速度への影響を調べた。すなわち、誘電飽和がおこることにより、電子移動速度の活性化エネルギー・ギャップ則が大きく修正されることが明らかになった。今年度は、その仕事の延長として、誘電飽和状態の構造と安定性とゆらぎの性質について詳しく調べた。

2. 研究方法・計算方法

モンテカルロシミュレイションの計算にあたって、我々は次のような分子モデルをたて、そのための独自のプログラムを作製した。溶媒分子・溶質分子は半径が a, r_0 の球形の剛体と仮定する。溶媒分子は中心に点状双極子能率 μ をもち、溶質分子は中心に点状電荷 Qe をもつ。半径 R の大きな球状の容器に N 個(約400個)の溶媒分子を入れる。容器の中心に溶質分子を固定する。空間充填率は0.45である。モンテカルロシミュレイションは1万ないしは2万ステップ行い、初めの1千ステップないしは1万ステップを統計平均から除いた。

この計算では、まず誘電飽和層の厚みを求めることが重要である。そこで図1Aに示すように、溶媒分子が、中心の溶質分子と接する位置 (r_0+a) から l_s の厚みをもった殻が誘電飽和域であるとする。溶媒分子の存在しうる空間を球殻に分割する。才1殻の厚みは0.1Åから徐々に大きく変化させるが、才2殻の厚みは1.1Åに固定する。図1Aのcase a と b では、才1殻も才2殻も飽和域にある。case c では、才1殻は飽和域にあるが、才2殻はほとんど飽和域の外にある。case d と e では才1殻の一部が飽和域にあり、才2殻は飽和域の外にある。さて、各殻での中心方向への平均の分極を座標軸にとり、それに対する自由エネルギー曲線を描き、その曲率の相対値を C_1, C_2 等とする。各殻に属する溶媒分子数を N_1, N_2 等とする。もし、才2殻が飽和域の外にあれば、C_2/N_2 は常に一定値(今の場合、0.0040)をとる。才2殻が飽和域の中又は飽和域をまたぐならば、この一定値より大きな値となる。図1Bに概略図を示す。l_1 は才1殻の厚みである。才1殻の厚みを小さい値から徐々に大きくしていくと、C_2/N_2 は大きな値から減少していき、やがて

0.0040の値になる。その境目の l_1 が飽和域の厚み l_s になる。実際には、シミュレイションを行うと明瞭な l_s は得られず、l_{s1} と l_{s2} にはさまれた中間域が出現する。l_{s1} が真の飽和域と見れよう。

3. 研究成果

各種分子パラメータに対して得られたシミュレイションの結果を表Iにまとめる。case Iでは中性溶質であるので、誘電飽和はおこらない。このときの C_{s1}/N_{s1} の値 0.004 が非誘電飽和の基準値となる。(C_{s1} と N_{s1} は l_1 が l_{s1} の値をとったときの C_2 と N_2 を示す)。case II-VI ではその値を増加させたときの効果を調べており、l_{s1} は徐々に増大し、l_{s2} は急激に増大する。すなわち、飽和域は荷電の大きさと共に増大するが、中間域はもっと急速に増大する。case VII-X は μ の値を増加させたときの効果を調べており、このとき l_{s1} と l_{s2} は複雑な変化を示す。すなわち、μ が0.5Dから1.0Dに増加すると l_{s1} と l_{s2} は増大するが、1.0Dを越えて増加すると l_{s1} と l_{s2} はむしろ減少する。この原因は、双極子・電荷相互作用は μ の一次の依存性をもつのに対し、双極子・双極子相互作用は μ の二次の依存性をもつことによる。case XI, XII は溶質の半径 r_0 を増大させたときの効果を調べており、l_{s1} と l_{s2} の値は共に大巾に減少する。C_{s1}/N_{s1} の値もある程度減少するが、0.004の値より大分大きい。case XIII は溶媒の半径を増大させたときの効果を調べており、case VIII と比べると、l_{s1}, l_{s2} 共に増大しているのは意外である。C_{s1}/N_{s1} の値もわずかながら増大している。

以上をまとめると、球状の簡単な分子モデルを仮定すると、いろいろな分子パラメータに対して誘電飽和域が変化しながら、しかし安定に存在することが確かめられた。今後は、もう少し実際の分子形に近いモデルを用いて、また、分子内の電荷分布も考慮してシミュレイションを行い、上の計算結果と比較する必要があろう。また、今回無視した電子分極率の効果も調べる必要があろう。

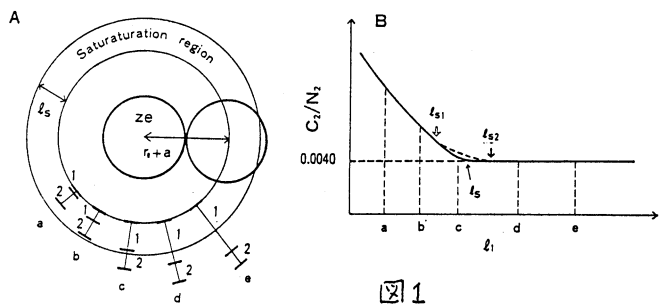


図1

Case	a(Å)	r_0(A)	μ(D)	z	l_{s1}(Å)	l_{s2}(Å)	N_{s1}	C_{s1}/N_{s1}
I	2.2	2.2	2.0	0	-	-	-	0.004[a]
II				0.5	0.6	0.9	4.6	0.011
III				0.75	1.0	1.5	6.8	0.019
IV				1.0	1.4	2.2	7.9	0.027
V				1.5	2.0	5.5	10.1	0.058
VI				2.0	2.2	9.0	11.4	0.118
VII			0.5	1.0	0.8	1.6	5.0	0.009
VIII			1.0		1.2	3.0	6.3	0.020
IX			3.0		1.0	2.2	7.6	0.031
X[b]			4.0		0.3	1.3	4.6	0.039
XI		1.1	2.0		2.6	4.6	7.0	0.048
XII		3.3			0.5	1.5	6.8	0.016
XIII	3.3	2.2			2.5	4.2	6.2	0.025

表I

4. 発表・出版実績または予定

a) 秦野・斎藤・垣谷・又賀 J. Phys. Chem. 92 1008 (1988).

b) 秦野・垣谷・吉森・斎藤・又賀. J. Phys. Chem. 投稿中.

分 CR4 施
実 144,211
許 145,600

分子の励起状態に関する理論的研究

Theoretical Studies of Excited States of Molecules.

○岩田末廣、長村吉洋、井上敏宏、橋本健朗、中村建介、
小関英資、常見憲男、南部伸孝　　（慶応大理工）

種々の研究課題を実施したが、そのうち、四つの課題についてここでは報告する。

1.　SCF法による分子のエネルギーの軌道因子に関する解析的微分法

1.1　序　ab initio MO計算によって電子波動関数を求める際には変分的に決定するが軌道因子αも、各系に対して最適であることが望まれる。本研究では、SCFエネルギーのαに関する解析的微分を計算するプログラムを開発した。

1.2　計算　RHFエネルギーのαに関する微分は、方位量子数がx, y, zそれぞれエネルギー計算に必要なものより2つ増加したGauss型関数の積分が必要となる。この高方位量子数の分子積分の計算のためにMcMurchie-Davidsonの方法を使った。

1.3　結果　表1.1は水素分子について、各原子に4つのGTFをおき、αを最適化した結果をいくつかの結合距離についてまとめた。短い結合距離ではαは増加傾向にあり結合領域の重なりを減らす傾向が見られる。一方結合距離を伸ばすと徐々に原子の値に近付く。図には水素分子で各原子に4つのGTFを置き分子で最適化したαを使ったものを基準としSTO-4G,DZ, 及び原子で最適化した4Gの電荷密度のずれを結合距離を変えてプロットした。いずれもSTO-4Gのずれか大きく特に短い距離で著しい。

Table1.1 The optimized molecular orbital exponents for H_2 molecule at various bond lengths, R(Å).

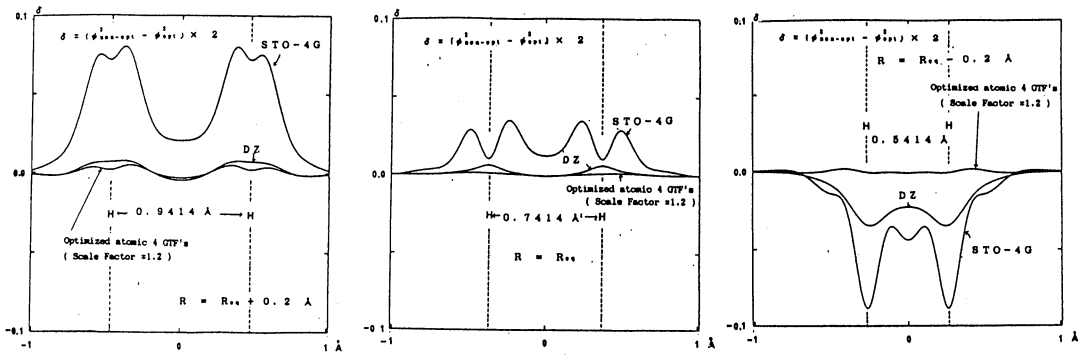
The criterion of optimization is $MAX\,|\partial E/\partial \ln\alpha| \lesssim 0.0001$.

Exponent	MO Coef.	S. F.a)	Exponent	MO Coef.	S. F.a)
R = 0.3414	E = -0.8029910		R = 0.9414	E = -1.1063540	
21.5448	0.013	1.287	18.5756	0.010	1.195
3.20996	0.102	1.279	2.67524	0.070	1.168
0.746135	0.258	1.296	0.541005	0.295	1.103
0.200484	0.223	1.282	0.138866	0.264	1.067
R = 0.5414	E = -1.0861665		R = 1.1414	E = -1.0689807	
18.3551	0.013	1.187	15.5647	0.011	1.094
2.68989	0.092	1.171	2.24387	0.080	1.069
0.659475	0.266	1.218	0.454863	0.305	1.012
0.173995	0.238	1.194	0.122019	0.259	1.000
R = 0.7414b)	E = -1.1271431		R = 1.3414	E = -1.0292276	
18.7500	0.010	1.201	13.9497	0.012	1.036
2.87528	0.070	1.211	2.00399	0.086	1.011
0.638470	0.279	1.198	0.409429	0.303	0.960
0.159403	0.264	1.143	0.113978	0.269	0.967

Atomic optimized 4-GTF's for H atom

Exponent[c]	Scaled by 1.2[d]
13.0078	18.7312
1.96208	2.82539
0.444526	0.640118
0.121949	0.175607

a) Scale factor calculated by $\{(\text{molecular }\alpha)/(\text{atomic }\alpha)\}^{0.5}$.
b) Experimental bond length.



2. アセチレンの光解離過程に関するＭＣＳＣＦ計算

2.1 序 アセチレンに真空紫外光を照射するとさまざまな分解生成物ができるが、Wodtke と Lee の分子線の実験よりその初期過程はC_2H_2からC_2HとＨへの解離であることが明らかにされた。最近、藤井らはアセチレンの第一励起状態からの蛍光スペクトルを測定した結果、215.97 nm 以上のエネルギー領域では急激に強度が減少することを見い出した。しかも、このエネルギーが Wodtke と Lee によって測定されたとC_2HとＨへの解離エネルギーとほぼ一致することから、蛍光量子収率の急激な減少はアセチレンのA^1A_u状態に状態における前期解離と結論した。しかしいずれの実験もアセチレンと等電子的である Ｈ－Ｃ≡Ｎ についての定性的なポテンシャルエネルギー曲線に基づいて議論しており、励起状態からＣ－Ｈ結合切断にともなって交差している解離的な他の電子状態への乗り移りを考えている。そこで我々は、アセチレンの励起状態におけるふるまいを理論的立場から検討するために、どの様な電子状態が Ｃ－Ｈ結合の解離に関与しているのか、そのポテンシャルエネルギー面がどの様になっているのかを明らかにした。

2.2 計算方法 理論計算は.ab initio ＭＣＳＣＦ（多配置ＳＣＦ）法を用い、アセチレンの基底、および第一励起一重項状態（Ａ状態）について安定構造ならびに反応の中間状態ついて計算した。基底関数は DZ 及び DZP を用い４つの CH,CH' ４つのπ,π*軌道における全ての可能な電子配置（８軌道８電子）を考慮した。

2.3 結果と考察 図2.1にはアセチレンの基底状態およびＡ状態における解離にともなうポテンシャルエネルギー関係をまとめてある。解離後はC_2Hの励起状態 $^2\Pi$に交差なくつながっており他の電子状態は何ら関与していないことがわかる。アセチレンのＡ状態からはC_2Hの第一励起状態が生成する事、およびアセチレンのC-H解離に対する熱力学的データが 120±3kcal/mol であることを考えると Wodtke と Leeによって得られた解離エネルギー 133±2kcal/mol はC_2Hの励起状態へのエネルギーであると結論してよい。さらに、アセチレンのＡ状態からの緩和過程には、cis-trans 異性化と C-H結合の解離の両方が重要な役割を果たしている事が本研究により示唆された。

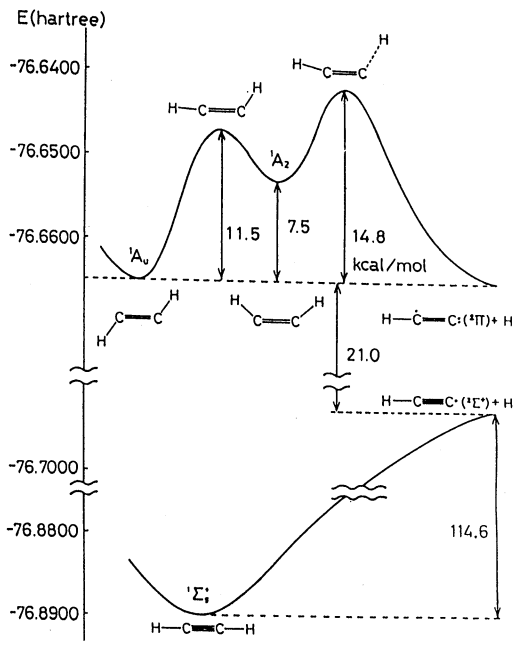
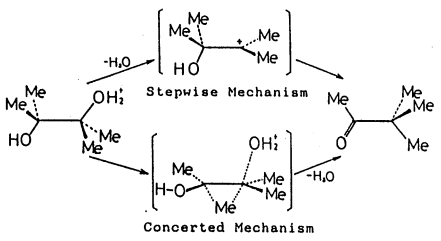


Fig.2.1 アセチレンの基底状態および第一励起状態におけるポテンシャルエネルギー面の概略図

3. ピナコール転位の反応機構

3.1 ピナコール転位反応は Wagner-Meerwein転位反応などとならびカルボニウムイオンを経由して進む転位反応の一つとして知られている。特に脱離基側の炭素原子が三級の場合やベンジル位に当たる場合には中間体カルボニウムイオンが安定で寿命を持つため C-C結合の回転がピナコール転位反応を有機精密合成に利用する上で一つの問題点となっている。一方近年の理論計算によりエチルカチオンやプロピルカチオンではカチオン中心が炭素原子上に極在化した古典的カルボカチオンは安定構造ではなく、非古典的架橋構造を取っていることが示されている。こうした中で我々は段階的機構において中間体として考えられるβ-ヒドロキシエチルカチオンの安定性について検討し、カチオン中間体を経る段階的機構の他に、中間体を経ない協奏的機構について理論的に考察した。



3.2 まずβ-ヒドロキシカチオンの種々メチル置換体について安定性を検討した結果、カチオン中心が一級,二級である場合には安定構造を持たず直ちに分子内水素転位により対応するケトンまたはアルデヒドに単分子的に変換する。またカチオン中心が三級となる場合には超共役により安定な中間体として存在し得る事が示された。プロトン化したエタンジオールからの脱水によるカチオンの生成に必要なエネルギーは脱離基側炭素原子が一級,二級,三級となるに従って大きく変化する。一方、協奏的機構について種々のプロトン化エタンジオールのメチル置換体の転位反応について遷移状態と活性化エネルギーを求めたところ脱離と同時に転位基の求核的な攻撃を伴うため図3.1に示す様に一級,二級,三級の変化に対する活性化エネルギーの変化は小さい。段階的機構の結果をあわせると、一級,二級の場合には協奏的な遷移状態が脱水によるカチオンの生成よりもエネルギー的に低いのに対し、三級の場合には脱水によるカチオンの生成が協奏的な転位よりも容易に起こることがわかった。しかし三級カチオンは二つのメチル基による超共役によりかなり安定化されているため、このカチオン種からの転位にはさらに約10kcal/mol程度のエネルギー障壁を越えねばならず結果的には、やはり協奏的な転位よりも不利である。プロトン化した1,2-エタンジオールからの水素転位反応について、協奏的機構として通常考えられている脱離基とは逆側からの転位(trans転位)に対し脱離と同方向からの転位(cis転位)も同程度の活性化エネルギーで進行することがわかった。さらに転位能の違いを調べるために水素とメチル基の双方が転位可能な場合について検討したところ、水素原子の転位が優先することがわかった。これは水素の転位能が大きいためというよりむしろ転位せずに残るメチル基により転位の遷移状態が安定化されているためと思われる。

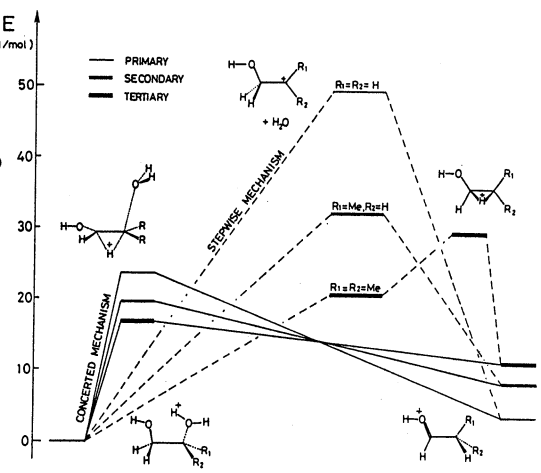


図3.1 1,2-ジオールの1,2-水素転位反応における協奏的(実線)機構と段階的(波線)機構のエネルギーダイアグラム

4. ＳｉＯとその陰イオンの双極子モメントと周波数依存分極率の結合距離依存性

4.1 目的　星間分子として知られているＳｉＯの基底状態 $X^1\Sigma^+$ と陰イオンの二つの近接した状態 $^2\Pi$ と $^2\Sigma^+$ のポテンシャルエネルギー曲線と双極子モメントと分極率を計算し，ＳｉＯと低速電子との相互作用についての基礎データを求める。

4.2 研究方法と計算方法　基底関数として，MIDI4* に s と p diffuse 関数を各原子上に２個ずつ加えた。各状態について scf MO をもとめた。双極子モメントと静的分極率は scf MO に対する有限場近似を用いても計算した。周波数依存分極率は、以前われわれが開発した CI ハミルトニアン行列から直接求める方法を使った。

4.3 研究成果　平衡結合距離と断熱電子親和エネルギー（力）およびその他の物理量の計算結果を表4.1にまとめた。陰イオンの基底状態は $^2\Sigma^+$ であるが、$^2\Pi$ と $^2\Sigma^+$ の準位は非常に近接していて、長い結合距離では準位は逆転する。ＣＯ 分子と関連して興味ある。

表 4.1

	結合距離(re/A)			ad.(CI)	双極子モメント/debye			静的分極率/a.u.	
	scf	CI	exp.	ΔE/eV	scf	finite	CI	α∥(CI)	α⊥(CI)
SiO $X^1\Sigma^+$	1.50	1.55	1.51	0.00	3.71	3.71	2.52	59.6	23.6
SiO- $^2\Sigma^+$	1.52	1.55	----	1.11	-13.40	-13.43	-13.43	408.8	758.7
SiO- $^2\Pi$	1.55	1.67	----	1.59	-0.63	-0.66	1.65	175.3	135.0

5. その他の研究課題.

5. 1 Radiative association reaction $C^+ + H_2$ のポテンシャルエネルギー曲面.

前年に引続き研究を進め，無限遠で３重に縮重した三つの状態の３次元のポテンシャルエネルギーと遷移モメント曲面を計算して，radiative association の可能性を検討した.

5. 2 HOCl と HOF の光解離断面積の計算.

この研究も前年に引き続いているが，擬２原子モデルの近似の範囲内で，光吸収断面積の計算を終え，論文を発表した。HOCl については，従来の理論計算と異なり，紫外部に２本の幅広い吸収があるという実験報告を支持する結果となり，HOCl がO_3 depletion cycle に寄与する可能性があることを示した。さらに，３次元ポテンシャルエネルギー曲面を求めて，解離過程の動的研究を進めている.

5. 3 ネオンイオンクラスターのポテンシャルエネルギー曲面.

5. 4 BeO のポテンシャルエネルギー曲線と Be--O 結合.

5. 5 ランチョス法の数値解法への応用と共鳴状態の研究.

5. 6 ２次元有限要素法の応用.

6. 出版・発表

[1] T.Kimura, N.Sato, S.Iwata, J.Comput.Chem.,9,827,(1988) [2] Y.Osamura, Chem.Phys.Lett.,145(6),541,(1988) [3] Y.Osamura, T.Takeuchi, K.Nishimoto, Bull.Chem.Soc.Jpn.,61(10),3387,(1988) [4] K.Hashimoto, S.Iwata, J.Phys.Chem.,93,2156,(1989) [5] M.Aoyagi and Y.Osamura, J.Am.Chem.Soc.,111(2),470,(1989) [6] S.Nanbu, K.Nakata and S.Iwata, Chem.Phys., in press [7] K.Nakamura, Y.Osamura and S.Iwata, Chem.Phys., in press [8] Y.Osamura, Theor.Chim.Acta, in press [9] Y.Osamura, F.Mitsuhashi, S.Iwata, to be submitted [10] K.Hashimoto, N.Yoda, Y.Osamura, S.Iwata, to be submitted [11] K.Hashimoto, Y.Osamura, to be submitted　その他学会発表十数件

分 CS1 施
実 13,712
許 15,200

金属および金属酸化物クラスターの電子状態と反応性に関する量子化学的研究

A Quantum Chemical Study on the Electronic States and Reactivity of Metal and Metal Oxide Clusters

○山口　克（京府大）、小林久芳（京府大）、吉田郷弘（京大工）、西村靖雄（京大工）

1．研究目的・内容－酸化マグネシウムは典型金属酸化物でありながら水素やメタン分子を解離吸着するという興味ある性質を示す。実験的研究によりこれらの分子中のH－H、C－H結合はマグネシウムおよび酸素原子のサイトでヘテロリティックに解離するといわれている。本課題では非経験分子軌道計算により、MgO（100）表面での水素およびメタン分子の解離吸着反応について調べたので報告する。

2．研究方法・計算方法－MgO（100）表面として図1に示すような立方体のMg_4O_4クラスターを用いた。解離吸着のモデルとして水素分子の場合は、ヘテロリティック解離型（Mg－H／O－H型）および2種のホモリティック解離型（2（O－H）型と2（Mg－H）型）を考えた。一方、メタン分子ではHとCH_3、Mgと Oの組合せによりそれぞれ2種類のヘテロリティック解離型（Mg－H／O－CH_3型とMg－CH_3／O－H型）および2種類のホモリティック解離型（O－H／O－CH_3型とMg－H／Mg－CH_3型）を考えた。これらの7種類のモデルについて解離吸着系の構造を最適化する計算を行った。（Mg_4O_4クラスター内のMg－O結合長は2.106Åに固定してある。）計算の精度はHartree-Fockレベルであり、基底関数はsplit-valence型を用い、GAUSSIAN82プログラムを使用した。

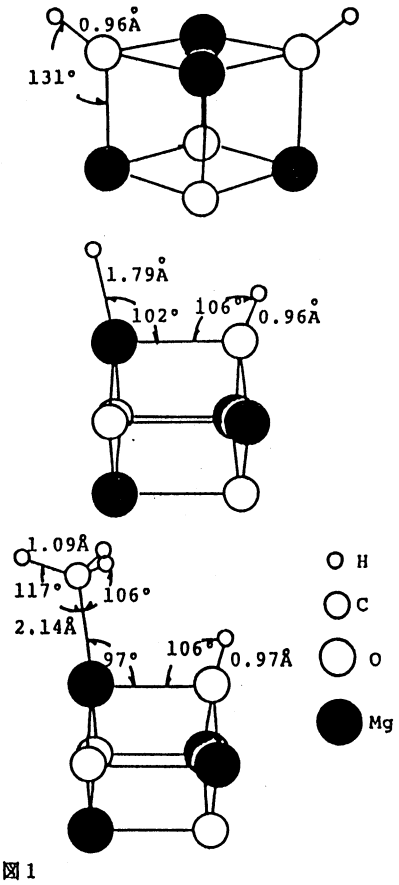


図1

3．研究成果－最適化された構造におけるエネルギーを表1に示す。水素分子吸着では、2（O－H）型とMg－H／O－H型の両方で安定化が得られた。予想に反して前者の方が8 kcal/mol程安定化エネルギーが大きい結果が得られた。一方、メタンで安定化が得られたのは4種の内でMg－CH_3／O－H型のみであった。安定化が得られた3種のモデルの構造を図1に示す。

Mg－H／O－H型とMg－CH_3／O－H型につい

表1　$Mg_4O_4+H_2$および$Mg_4O_4+CH_4$解離吸着系のエネルギー

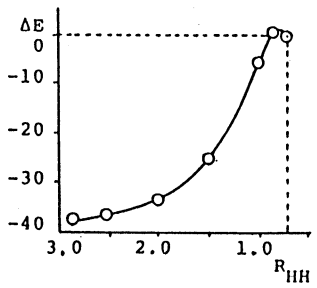
吸着型	相対エネルギー（kcal/mol）
Mg－H／O－H	－37．3
2［O－H］	－44．9
2［Mg－H］	＋157．7
Mg－H／O－CH_3	＋21．9
Mg－CH_3／O－H	－21．6
O－H／O－CH_3	＋36．0
Mg－H／Mg－CH_3	＋155．3

負のエネルギーが安定化を表す。

ての反応経路に沿ったエネルギー変化を図２に示した。Mg－H／O－H型では実質的に活性化エネルギーを必要としないで水素分子が解離することが、またMg－CH_3／O－H型では６kcal/molの活性化エネルギーでメタンのC－H結合が開裂することが示された。しかし、２［O－H］型について同様に調べた結果、７０kcal/molという非常に高いエネルギーの遷移状態を経なければならないことがわかった。このため解離吸着系は安定であってもこの反応は進行しないと思われる。

図３はH－H、C－H結合の弱まる様子と、Mg－H、Mg－C、O－H結合が形成される様子をMullikenの結合populationから評価したものである。結合の交替が主に反応の初期に起ることが読み取れるが、さらに次の事柄がわかる。①H－H結合長が0.73から0.86Åに、C－H結合長が1.08から1.30Åに伸びるとそれぞれの結合populationは約半分に減少する。②水素、メタンいずれの場合も始めの段階ではO－H結合の形成が先行する。③C－H結合populationの減衰はH－H結合populationのそれよりも急である。これは、水素原子のs軌道は球対称のためH－H結合を部分的に残しながら新しい結合を形成できるのに対して、メチル基のsp^3混成軌道は方向性が強く、混成軌道のローブの方向がH原子からMg原子へと回転すると、C－H結合が急激に弱まるためと思われる。

以上のようにMgO表面での水素およびメタン分子の解離吸着過程では、両分子ともヘテロリティックに解離する場合にのみ、低い活性化エネルギーの反応経路が得られ、実験事実と一致する結果になった。ステップの凹部を再現するような、より大きなクラスターを用いたとしても、O－O（またはMg－Mg）原子間距離はMg－O原子間距離の$\sqrt{2}$倍であるため、ホモリティックな解離吸着経路は有利にはなりにくいと思われる。むしろ、Mg原子上に解離吸着した水素原子が酸素原子上に移動する反応に方が起り易いのではないかと考えられる。



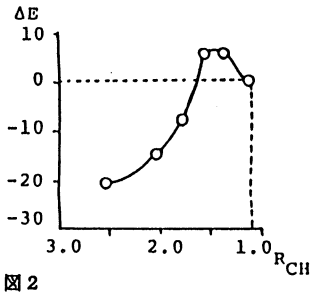
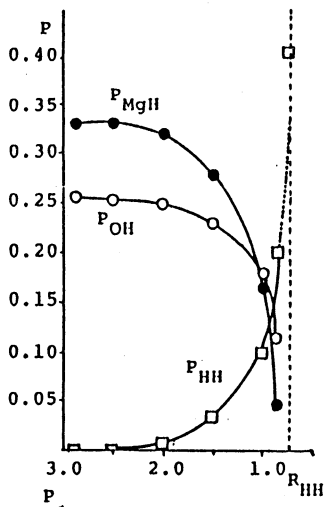


図２



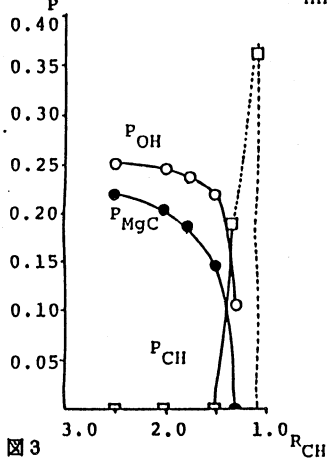


図３

４．発表・出版実績または予定－小林、山口、伊藤、第62回触媒討論会（B）、1988年9月仙台。

H.Kobayashi, M.Yamaguchi, and T.Ito, Hokkaido University International Symposium: Acid-Base Catalysis, p.96-99. Nov. 28-Dec 1, 1988, Sapporo.

小林、山口、伊藤、第63回触媒討論会（B）、1989年3月京都。

H.Kobayashi and M.Yamaguchi, Surface Science, in press.

H.Kobayashi, M.Yamaguchi, and T.Ito, J.Phys.Chem. to be submitted.

分 CS3 施
実 18,777
許 22,000

化学反応の動的過程に関する理論的研究

A Theoretical Study on the Dynamic Aspects of Chemical Reaction

○山邊時雄、 立花明知、 田中一義、 笛野博之、 鈴木哲夫、 石川滋、 黒崎譲
(京大工) 片桐秀樹、 川村尚 (現、岐阜大工)

1. 研究目的

本研究グループは主にab initio分子軌道法を用い、化学反応の動的過程及び種々の分子種の電子状態に関する理論的研究を行うことを主目的としている。具体的テーマとして以下のものを取り上げた。

(1)化学反応素過程に関する、極限的反応座標(IRC)を用いる反応路解析

(2)分子集合体のダイナミクス

(3)酸化銅クラスターモデルにおける振電相互作用

2. 研究方法、 計算方法

分子軌道及びポテンシャル面の計算にはGaussian82プログラムを用いた。IRCの追跡に必要なエネルギー勾配の計算には、これらの他にHONDOGプログラムを用いた。非断熱的な電子状態の解析は、Gaussian80及びGaussian82に必要なサブルーチンを付け加えることにより行った。

3. 研究成果

(1)化学反応素過程に関する、極限的反応座標(IRC)を用いる反応路解析

高温材料として知られる窒化ケイ素セラミクスの原料粉体の製法の一つに、CO_2レーザー照射下でのシランとアンモニアの気相反応による方法が報告されている。本研究ではこの気相反応を対象とし、その最も基本的と考えられる次の反応

$$SiH_4 + NH_3 \rightarrow staggered\text{-}SiH_3NH_2 + H_2$$

についてIRCに基づく反応路解析を行った。図1にこの反応のIRCに沿った相対エネルギー値(RHF/3-21G(*))を示す。s<0、s=0、s>0はそれぞれ反応物、遷移状態、生成物に対応している。s=-8.0付近ですでにエネルギー値が15kcal/molを越えていることは注目に値する。また、図2にこの反応のIRCに沿った結合角の変化を示す。点線で示されたシランの∠HSiHがs=-5.0で約160°という大きな値をとっている。従って、この反応の反応初期における大きな相対エネルギー値は、このようなシランの変形に起因するものと考えられる。実際の反応がCO_2レーザー照射下で進行することを考慮すれば、この変形はシランの振動モードをレーザーが励起することにより促進されるものと考えられる。

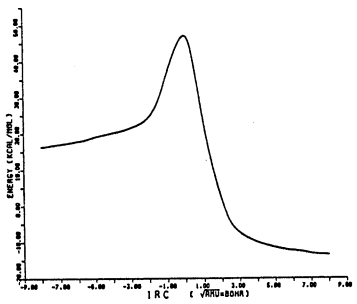


図1

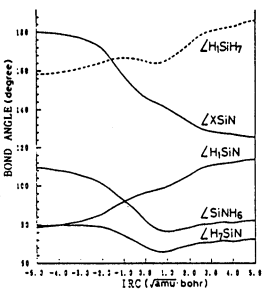


図2

(2)分子集合体のダイナミクス

分子クラスターなどの大振幅振動を伴う系の動的過程を取り扱う理論の一つとして全角運動量を保存する内部座標ハミルトニアンを用いた動的摂動論を展開し、応用としてIClX (X=He,Ne) van der Waals(vdW)分子の振動前期解離(VP)過程を取り扱った。IClHe又はIClNeからVP過程によって生じるIClの回転分布はどちらの場合も逆転分布となり、IClNeの方がIClHeより大きな角運動量量子数Jに対してピークを生じる、という実験結果が報告されている。そこでフェルミの黄金則に基づいてVP過程の遷移確率を計算し、始状態分布と

して適当な統計分布を仮定することにより、実験結果と定性的に一致する終状態分布を得た。

(3)酸化銅クラスターモデルにおける振電相互作用

酸化物高温超伝導体の発見に伴って、新たに様々な超伝導機構が提唱されている。この関連に於て、我々はCooper対形成の振電相互作用の評価を行っている。我々の振電相互作用ハミルトニアンは、摂動展開を用いることなく閉じた形で得られ、さらに軌道、振動モード特有の振電相互作用の評価が可能である。本研究では、銅酸化物超伝導体のCu-O二次元面の構造単位であるCuO4クラスターの振電相互作用をab-initio分子軌道法を用いて計算した。

Cooper対形成の有効相互作用は、

$$V_{eff}^{ij} = V_{coul} - \Delta_{ij} = \langle\psi_i(1)\psi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\psi_i(2)\psi_j(1)\rangle - \sum_n |\langle\psi_i|\frac{\partial f}{\partial Q_n}|\psi_j\rangle|^2/(\varepsilon_i-\varepsilon_j)^2$$

ここでV^{ij}_{coul}、Δijはそれぞれクーロン反発エネルギー、振電相互作用エネルギーであり、ε_i, f, Qnはそれぞれ軌道エネルギー、dynamic Fock 演算子、基準振動座標である。

CuO結合距離はLa_2CuO_4のオルソ相の値から1.90, 1.91Åとした。基底関数はCuにはMINI-2,Oには MIDI-2を用いた。表1に[CuO4]-5における有効相互作用の値をあげる。HOMOはψ_{33}である。HOMOおよびLUMOはCu3d x^2-y^2 - O2pの反結合性軌道である。HOMO-LUMO散乱過程における振電相互作用は小さく、引力には寄与しない。一方、これより下の軌道には大きな振電相互エネルギーと非常に小さいクーロン反発エネルギーを生じる散乱過程がある。図3にそれらの軌道相と散乱に寄与する振動モードを示す。軌道相は互いに結合軸を入れ替えた形であり、これらの散乱過程は2次元性を帯びているといえる。この2次元性は、軌道間の重なりを小さくしてクーロン反発エネルギーを減少させ、軌道エネルギー差を減らして振電相互作用エネルギーを増加させる。さらにψ_{32}、ψ_{33}はほとんどO2pからなり、これらの軌道に注入されたホールが超伝導のキャリアとなると考えられる。また、2次元性を持つ空軌道間に電子が注入されれば、電子がキャリアの超伝導が起こると考えられる。

表1

i	j	V^{ij}_{coul}	Δ_{ij}	V^{ij}_{eff}
36(b_{3u})	37(b_{2u})	0.0287	0.0010	0.0277
33(b_{3u})	34(a_g)	0.0520	0.0000	0.0520
32(b_{2u})	33(b_{3u})	0.0077	0.0189	-0.0111
28(b_{3g})	29(b_{2g})	0.0000	0.1232	-0.1232
26(b_{3u})	27(b_{2u})	0.0084	0.0809	-0.0725

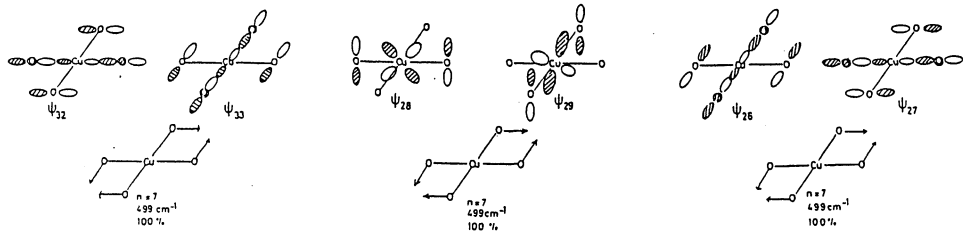


図3

4. 出版実績

立花 "High-Temperature Superconducting Materials" ed. by W.E.Hatfield and J.H.Miller,Jr. (Marcel Dekker, New York, 1988) 立花 Int.J.Quantum. Chem.34,309(1988). 立花・笛野・小泉・山邊・福井 J.Phys.Chem.92,935(1988). 立花 Int.J.Quantum Chem.35,361(1989). 立花・笛野・黒崎・山邊 J.Am.Chem.Soc.111,806(1989). 立花・井上・長岡・山邊 J.Phys.Chem.93,220(1989). 立花・石川・井上・山邊 Chem.Phys.lett.154,403(1989). 立花・小泉・村島・山邊 Theor.Chim.Acta, in press. 立花・小泉・田中・山邊・福井 J.Mol.Struct.THEOCHEM, in press. 立花・笛野・石川・山邊 Chem.Phys.lett.submitted.

分 C55 施
実 10,091
許 12,000

モデルポテンシャルを用いた分子計算

The Use of the Model Potentials in Molecular Calculations

○酒井嘉子（九大・教養）　三好永作（九大・教養）

1、研究目的

最近の研究により、モデルポテンシャル法による分子計算は、全電子 ab initio 計算と比較し得る信頼度を持ってきた。本研究において、すでに遷移金属（Sc～Hg）に対して、モデルポテンシャルのパラメーターの二つのセット（sd-MP とspd-MP）を系統的に決め、いくつかの遷移金属元素を含む分子に適用し、基底状態の平衡核配置、励起エネルギー、イオン化エネルギー、電子親和力などで全電子計算とのよい一致を得た。また、典型元素（Li～Rn）についてのモデルポテンシャルのパラメータも新しく決定し、これらの原子を含む系の計算でも成功をおさめている。これらのモデルポテンシャルをさらに金属錯体など多くの系に適用し、モデルポテンシャルの信頼性をチェックしながら、これまで全電子計算では手の届かなかった第5、第6周期の重原子を含む系や大きな系の電子構造を調べる。

2、研究方法・計算方法

N個の価電子を持つ分子のハミルトニアンを、モデルポテンシャルを用いて表せば、

$$H = \sum_{i=1}^{N} h^{MP}(i) + \sum_{i>j}^{N} 1/r_{ij} + \sum_{a>b} (Z_a - n_a)(Z_b - n_b)/R_{ab}$$

ここで、a, bは原子の番号であり、i, jは電子についてはしる。Z_a, n_aはa原子の核電荷と内殻電子数を表す。$h^{MP}(i)$は次のような擬一電子演算子である。

$$h^{MP}(i) = -\Delta_i/2 + \sum_a \{ V^{MP}(r_{ai}) + \sum_k^{n_a} B_{ak} | \phi_{ak}(r_{ai}) \rangle \langle \phi_{ak}(r_{ai}) | \}$$

$V^{MP}(r_{ai})$は原子aについて決められたモデルポテンシャルであり、最後の項は内殻軌道に関するシフト演算子である。原子について決められたモデルポテンシャルを用いて、①AX_3分子（A＝As、Sb；X＝F、Cl、Br、I）の平衡核間距離と双極子モーメントをSCF計算で求め、②MF_6分子（M＝Cr、Mo、WおよびAu）の電子親和力をSD－CI計算で求めた。
使用プログラムは主にJAMOL3および MICA3 である。

3、計算結果

3－①AX_3についての計算

平衡核間距離と双極子モーメントの計算結果をTable1、Table2に示す。使用した基底函数のセットMP1とMP2は次のようなものである。最外殻のs, p電子のみを考慮した計算を行った。

	MP1	MP2
As:	(311/311/1*),	(311/311/1*1*),
Sb:	(411/311/1*),	(411/311/1*1*),
F:	(31/31),	(31/31/1*),
Cl:	(31/31),	(31/31/1*),
Br:	(41/41),	(41/41/1*),
I:	(411/311),	(411/311/1*),

TABLE I. Geometries of AX_3 molecules.

	r_e(Å)				θ (deg)			
	MP1	MP2	ÅE	Expt.[a]	MP1	MP2	AE	Expt.[a]
AsF_3	1.735	1.699	1.751[b] 1.693[c]	1.708	95.5	95.5	95.6[b] 95.4[c]	95.9 ± 0.4
$AsCl_3$	2.217	2.186		2.162	98.8	98.9		98.6 ± 0.6
$AsBr_3$	2.386	2.355		2.329	100.0	100.0		99.7 ± 0.3
AsI_3	2.584	2.579		2.557	101.5	101.0		100.2 ± 0.4
SbF_3	1.920	1.885	1.874[c]	1.879	94.5	94.4	93.6[c]	95.0 ± 0.8
$SbCl_3$	2.388	2.359		2.333	97.1	97.3		97.2 ± 0.9
$SbBr_3$	2.541	2.520		2.490	98.1	98.4		98.2 ± 0.6
SbI_3	2.750	2.737		2.719	99.3	99.6		99.1

[b] All electron (AE) calculation in the present work. As(433111/4321/41*) and F(521/41).
[c] As(14*s*11*p*6*d*)/[10*s*8*p*3*d*], Sb(15*s*11*p*8*d*)/[10*s*7*p*5*d*], and F(9*s*5*p*1*d*)/[3*s*2*p*1*d*].

TABLE II. Dipole moments of AX_3 molecules (D).

	MP1	MP2	Expt.[a]
AsF_3	3.79	3.14	2.815 ± 0.025
$AsCl_3$	2.92	2.02	2.1 ± 0.3
$AsBr_3$	2.31	1.52	1.7 ± ?
AsI_3	1.30	0.80	0.96 ± 0.4
SbF_3	5.45	4.79	
$SbCl_3$	4.44	3.47	3.9 ± 0.4
$SbBr_3$	3.74	2.88	2.8 ± 0.4
SbI_3	2.83	2.07	1.58 ± 0.4

AsF_3についてMP1、MP2とも全電子計算の結果をよく再現していることが分かる。また、ハロゲンの原子番号が増えるにしたがって、A－X結合距離、X－A－Xの結合角とも増加する実験値の傾向をよく再現している。双極子モーメントについては、MP1では実験値より大きい値を与え、ハロゲンにもd型の分極函数を使ったMP2では実験の結果をよく再現している。

3－②MF_6の電子親和力についての計算

CrF_6、MoF_6、WF_6およびAuF_6の電子親和力のSD－CIのレベルで計算した。金属にはspd－MPセットを使い、中心金属にf型、フッ素にd型の分極函数を入れ、valence tripleの基底函数を使った。それぞれ、8.24, 5.37, 3.85および9.56 eVの値を得た。MoF_6とWF_6については実測値があり、その値とよく一致した。

4、発表・出版実績または予定

藤永、酒井、三好　分子構造総合討論会，１９８８年１０月東京

三好、酒井、藤永　分子構造総合討論会，１９８８年１０月東京

三好、酒井、三好　J. Chem. Phys. 88, 1470 (1988).

三好、酒井　J. Comput. Chem. 9, 719 (1988).

三好、酒井、村上、岩城、寺嶋、庄田、河口　J. Chem. Phys. 89, 4193 (1988).

酒井、三好　J. Chem. Phys. 89, 4452 (1988).

三好、酒井　J. Chem. Phys. 89, 7363 (1988).

甲木、酒井、三好　Surface Sci. 印刷中

分 CVb 施

実 53,801
許 55,200

表面・界面・クラスターでの電子過程

Electronic processes at surface, interface and cluster.

○塚田 捷，島 信幸，田仲由喜夫，影島博之 （東大・理）

1.研究目的・内容

半導体表面は結晶内部と著しく異なる多彩な再構成構造をとる。その電子論的起源の解明は、半導体表面・界面の新しい機能を探る上で基本的である。Si(100)表面は、応用面でも重要な表面であり、他の面に比べ詳しい実験がなされている。本研究ではこの表面の構造や、アルカリ吸着現象などの電子論的な解明を目指している。

i)Si(100)2X1/アルカリ吸着系の電子状態

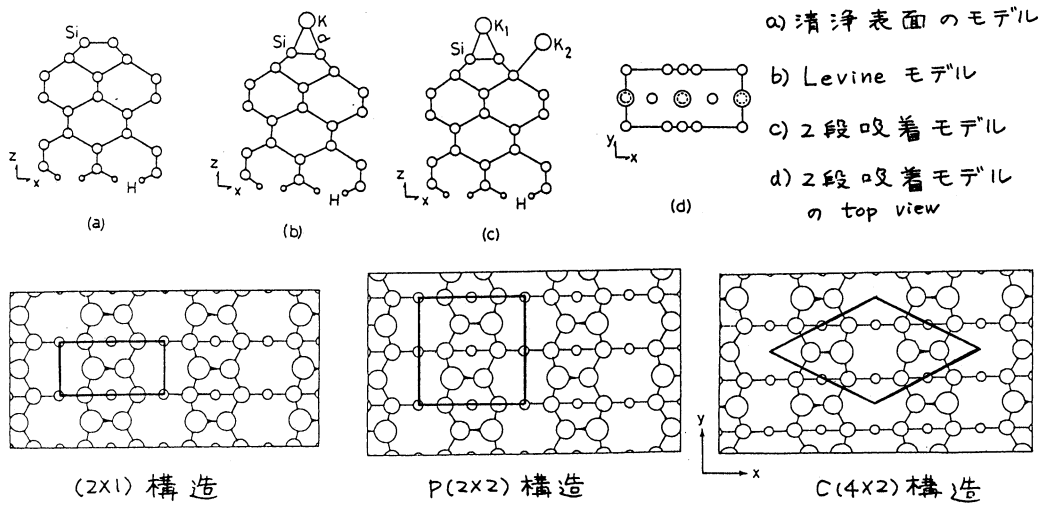
この系は２量体の列の上にアルカリ原子が吸着し(走査トンネル顕微鏡:STM による観測がある)、１次元的な金属原子鎖系が出来るため、特異な構造を持つ表面新物質相として注目される。吸着構造としてはdimerの畝上にのみアルカリ原子が吸着しているLevine模型と、dimer列の中間の窪みにもアルカリ原子が吸着している２段吸着模型とがある。吸着状態についてイオン結合的であるか共有結合的であるかの２説ある。またこの表面が金属的であるか半導体的であるかについても実験家の意見が分かれている。我々は電子論的な立場からこれらの問題を解明するため、Si(100)2X1/Kについて２つの構造模型を用いて電子状態の計算を行い、表面状態の詳細を調べる。

ii)Si(100)表面の構造と電子状態

Si(100)2X1表面は２量体構造をとることが知られているが、STMで見た室温でのそのミクロ構造は単純ではない。非対称２量体の種々の２次元配列構造や、２量体空格子周辺の対称２量体構造などが観察される。さらに低温にして行くと、p(2x2),c(4X2) 構造が現われることが実験で観測されている。表面の構造としては非対称dimer2X1構造模型が理論的に提唱されているが、dimerの2X1 配列構造から計算されるバンド状態は、最近行われた単結晶資料を用いた角度分解光電子分光(ARUPS)の実験を説明することが出来ない。我々は種々の配列構造の表面についてバンド計算を基にした各表面構造の全エネルギーの計算と構造最適化を行うことにより、この表面の状態を電子論的に解明する。

2.研究方法・計算方法

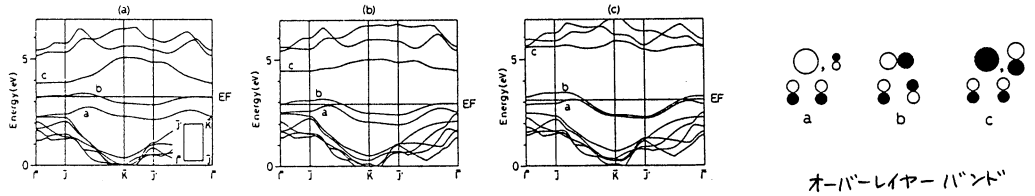
i)Si(100)2X1/K表面を反対側にH原子をつけた10層の薄膜で置き換え、DV-Xα-LCAO法(α=0.7)によってバンド計算する。原子基底は、Siには1s-3p、Kには1s-4p迄のnumericalな物を用いる。表面のdimerには対称構造を仮定する。Si-Si間距離にはbulkの値(2.34A)を用いる。Si-H間距離は1.49Aである。清浄表面($Si_{16}H_4$)の計算の他に、吸着状態を調べるために、Levine模型($KSi_{16}H_4$)に於いてのSi-K間距離には３つの場合；(a) d(Si-K)=3.5A, (b) d(Si-K)=3.1A, (c) d(Si-K)=2.6A を仮定してバンド計算を行う。(a)は原子半径の和、(b)はSEXAFSの実験による値、(c)はCiraciらの擬ポテンシャル法によって最適化された値である。２段吸着模型($K_2Si_{16}H_4$)では、１つ目のK原子は(b)の位置に置き、２つ目のK原子は表面側にさらに1.1A近づける。前者と後者の相対位置は、光電子散乱の実験から決められた値である。



ii) Si(100)表面を10層から成る薄膜と真空領域との繰り返し構造から成る3次元系(repeated slab model)で置き換え,ノルム保存の擬ポテンシャル-平面波展開法でバンド計算する。交換相互作用はXα法で取り入れる。全エネルギー及びHellmann-Feynman力を計算し、準ニュートン法で最適構造を捜す。単位胞が大きいので、平面波を有効に使うために、Si原子の擬ポテンシャルにはソフトなもの（その妥当性はSiのbulk状態の計算で確かめられた）を用いた。平面波のcut offエネルギーは2.4Ryで、3.0Ry迄増やしても結果は変わらない。平面波展開数はc(4X2)系でおよそ1600から1700である。表面構造には3種類、非対称(2X1)構造(Si_{20})、p(2X2)構造(Si_{40})、c(4X2)構造(Si_{40})の対称性を仮定して計算した。最初にdimer配列の違いが全エネルギーにどの様に影響するかを調べるために、表面第2層より内部の原子位置は、非対称(2X1)構造でCohenらが最適化した構造を基にした物を3種類の対称性に共通に用いる。表面dimerの原子位置にはCohenらが上の計算で最適化した物を用い、向きだけを対称性に応じて変える。全エネルギーを比較するために、共通の単位胞を使った計算を行った。(2X1)構造とc(4X2)構造にとついては、さらに構造最適化も行う。p(2X2)構造については計算時間不足のため構造最適化計算は出来なかった。c(4X2)構造についても同じ理由で十分な構造最適化ではない(全ての力が$4X10^{-3}$Ry/a.u以下）が、全エネルギー、電子状態などは殆ど収束している。

3.研究成果

i)(a)-(c)の構造によるバンド構造を図に示す。Levine模型に於いては、アルカリの価電

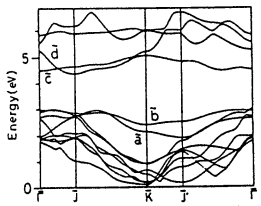


Levine モデルによるオーバーレイヤー バンド

オーバーレイヤー バンド
a,b,c の軌道成分

a) d(K-Si) = 3.5Å　　b) d = 3.1Å　　c) d = 2.6 Å

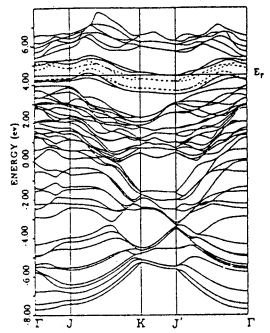
子軌道と2量体のπ、π*表面状態より成る3つのオーバーレイヤーバンド,a,b,cができ、その内の1つ,bがフェルミ準位と交差し、金属的になる。3つのバンドの、Γ点付近での軌道成分を図に示す。バンドaは主にK4s軌道とdimerπ状態間の結合状態、バンドbはK4p_x軌道とdimerπ*状態間の結合状態である。バンドcはK4s軌道及びKp_z軌道とdimerπ状態間の反結合状態である。バンドの図(a)～(c)から分かるように、K原子が表面に近づくにつれて、バンドbは押し下げられ、バンドcは押し上げられる。これらの振舞いは、軌道成分の解析とコンシステントであり、共有結合性を示している。K原子の電荷のMulliken解析をすると、(a)～(c)いずれの場合もおよそ+0.1で殆ど中性である。これらの事実からアルカリ原子と表面との結合は共有結合的であり、Si表面でアルカリ吸着原子が完全にイオンになるというCiraciらのモデルは不適当であることが分かる。（この結論は、石田らの擬ポテンシャル法による計算によっても支持されている。）2段吸着模型では4枚のオーバーレイヤーバンド,a,b,c,dがあるが、完全に満ちた2つのバンド,a,bと、空の上のバ



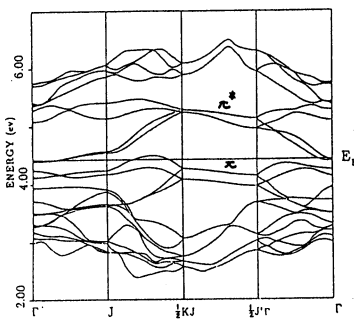
2段吸着模型の
オーバーレイヤーバンド

ンド,c,dとの間には1～2evのギャップがあり半導体的である。また満ちたバンド間の間隔は約0.8evである。このような特徴はARUPSの実験とよく対応する。現時点ではLevine模型と2段吸着模型とのどちらがSi(100)2X1/K表面の構造であるかは結論できない。資料の作成条件によって両方の構造が実現している可能性もある。

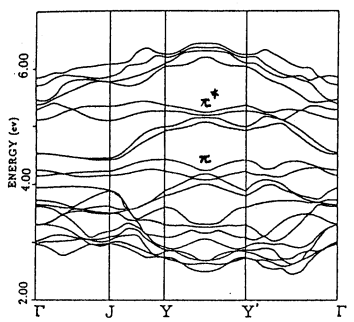
ii)(2X1)構造では、非対称な2量体ダングリングボンドの結合型π状態と反結合π*状態の2つの表面状態バンド間の間隔は対称2量体構造面の場合に比べて広くなるものの、わずかの重なりが残って半金属的である。これは従来のCohenグループの結果とは異なる知見である。この結果は薄膜の厚さを変えても変わらない。(2X1)構造のバンド状態が半導体的にならない1つの理由として、局所密度汎関数法ではoccupied stateとunoccupied state間のエネルギーギャップが小さめにでる問題との関連が考えられる。他の可能性としては、



(2X1) 構造
— 非対称ダイマー
---- 対称ダイマー

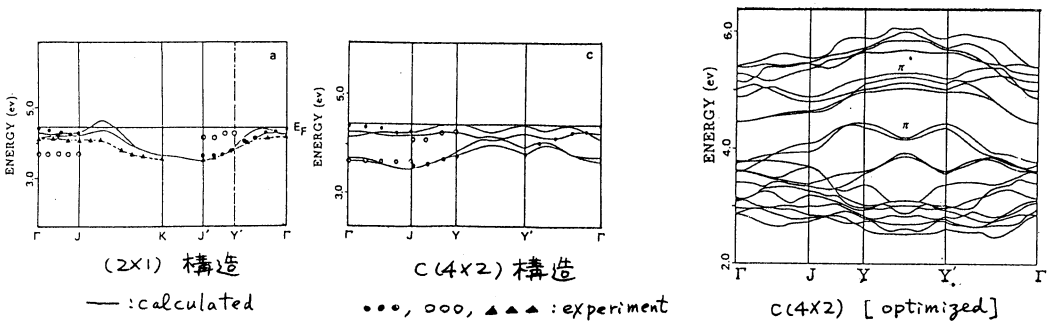


P(2×2) 構造



C(4×2) 構造

後述するように実験で観測している半導体的な表面が純粋な(2X1)構造ではない場合である。この問題を完全に明らかにするには、準粒子の方法を使って電子状態を計算する必要がある。p(2X2)構造では、フェルミ準位付近のバンドの重なりはごく小さくなるもののやはり半金属的である。c(4X2)構造ではバンド間に小さなギャップが開き、半導体的となる。その理由は、2X1構造の時に現われるフェルミ面は、単位胞をc(4X2)に広げた場合、c(4X2)のブリルアンゾーンの境界付近に集まるため、J点付近のπ状態と、J'付近のπ*状態間に新たな混合が生じるためである。全エネルギーを比較すると(2X1)構造はp(2X2)構造とc(4X2)構造より不安定であること（それぞれ0.013eV/dimer、0.023eV/dimer）、また後2者のエネルギー差は(2X1)構造とのエネルギー差と比べて小さいことが分かった。いちばん安定なのはc(4X2)構造で、これは低温での実験結果と一致している。p(2X2)構造でエネルギーが下がるのは、(2X1)構造に比べてdimer同士が避け合う配置になっているため、電子間のクーロン反発エネルギーを得するためである。c(4X2)構造でエネルギーが下がるのは、上に述べたπとπ*状態の混合により電子が局在するためイオンコアによるポテンシャルエネルギーを得するためである。c(4X2)構造によるバンド分散と実験との比較が図に示してある。



主に折返しの効果により、(2X1)構造では計算に対応しなかった実験の分散部分がc(4x2)構造では計算に非常によく対応する。p(2X2)構造のバンド分散でも実験との対応はよい。p(2X2)構造とc(4X2)構造との全エネルギーの差が小さいことを考え合わせて、室温での(2X1)構造がp(2X1)構造とc(4X2)構造との混合状態であると仮定すると、従来の考え方では理解できないARUPSの実験結果を解釈できる事になる。２つの構造が混在するためには第２層目の原子のy方向への変位は小さくなければならず、従ってその場合第２層以下の原子配列はここでの計算で仮定したような物に近いと考えられる。(2X1)構造、c(4X2)構造を最適化すると、２量体を形成することによる変位はかなり深い層にある原子にまで及んでいる。(2X1)構造とc(4X2)構造との全エネルギー差は0.067eV/dimerとさらに大きくなる。(2X1)構造のバンド分散は殆ど変わらないが、c(4X2)構造のバンド分散では、コンダクションバンドの極小位置がJ点からΓ点に移る。この変化は低温での実験にかかるはずである。最適化された原子配置は、電子散乱などから実験的に求められた位置とよく一致する。

4.発表・出版実績または予定

石田 浩,島 信幸,塚田 捷,朱 梓忠,寺倉清之:物理学会秋の分科会、1988年10月、広島

朱 梓忠,島 信幸,塚田 捷:物理学会年会、1989年3月、平塚

M.Tsukada, N.Shima, Z.Zhu, H.Ishida and K.Terakura: to be published in "Metallization and Metal-Semiconductor Interface" ed. by I.P.Batra (Plenum 1989)

Z.Zhu, N.Shima and M.Tsukada: submitted to Phys. Rev. B

分 C24 施
実 17,305
許 17,600

高分子鎖の電子構造とNMR化学シフト

Electronic Structure and NMR Chemical Shift of Polymer Chains

○安藤勲、安藤慎治、黒子弘道（東工大工）

1．研究目的・内容

高分子鎖は固体において分子運動が束縛されているためにそのNMR化学シフトは特定のコンホメーションについてテンソル量として得られる。この量からコンホメーション，電子構造などに関する情報が得られる。このような情報を正しく引き出すにはどうしても量子化学的手法を通してNMR化学シフトを解釈する必要がある。これまで、この様な観点から、いくつかの合成高分子の^{13}CNMR化学シフトおよびテンソルを私共の開発したTight-Binding MO法と化学シフト理論とを結び付けた方法により計算し、高分子鎖の^{13}CNMR化学シフトと電子構造，コンホメーションの関係を明らかにしてきた。本研究では高分子鎖間相互作用を^{13}CNMR化学シフトから追求するために多数鎖のモデルについて量子化学計算を行った。

2．研究方法・計算方法

本研究では、高分子鎖を直接評価することのできるTB近似を用いたSum-Over-States（SOS）法を用い、さらに、鎖間相互作用を直接考慮するために7本鎖モデルを用いて計算した。この7本鎖モデルによって結晶構造における鎖間相互作用を考慮することが可能となり、結晶形の違いに起因する化学シフト差を評価することができる。プログラムは私共が開発したものを用い、スーパーコンピュータを用いて計算を実行した。

化学シフトは以下の式に基づいて計算された。

$$\sigma_A^d(k)=\frac{\mu_0 e^2}{6\pi m_e^2}\sum_{\nu}^{A}\sum_{\nu'}^{A}P_{\nu\nu'}(k)\langle\varphi_\nu(r)|r^{-1}|\varphi_{\nu'}(r)\rangle$$

$$\sigma_{A,\alpha\beta}^{p}(k)=-\frac{\mu_0 h^2 e^2}{4\pi m_e^2}\sum_{m}^{occ}\sum_{n}^{unocc}\sum_{j}^{A}\langle r^{-3}\rangle_{2p}({}^1E_m^n-{}^1E_0)^{-1}$$
$$\sum_{j}^{B}\sum_{l}^{B}\left(X(j,m,n,\beta,\gamma)X(l,n,m,\gamma,\alpha)\right.$$
$$-Y(j,m,n,\beta,\gamma)Y(l,n,m,\gamma,\alpha)$$
$$+X(j,m,n,\gamma,\alpha)X(l,n,m,\beta,\gamma)$$
$$\left.-Y(j,m,n,\gamma,\alpha)Y(l,n,m,\beta,\gamma)\right)$$

where

$$P_{\nu\nu'}(k)=\sum_{m}^{occ}C_{\nu n}^{*}(k)C_{\nu' m}(k)$$

$$X(j,m,n,\beta,\gamma)=C_{jm}^{R\beta}C_{jn}^{I\gamma}+C_{jn}^{R\beta}C_{jm}^{I\gamma}-C_{jn}^{R\gamma}C_{jm}^{I\beta}-C_{jm}^{R\gamma}C_{jn}^{I\beta}$$

$$Y(j,m,n,\beta,\gamma)=C_{jm}^{R\beta}C_{jn}^{R\gamma}-C_{jm}^{R\gamma}C_{jn}^{R\beta}+C_{jm}^{I\beta}C_{jn}^{I\beta}-C_{jm}^{I\gamma}C_{jn}^{I\beta}$$

$${}^1E_m^n-{}^1E_0=\varepsilon_n-\varepsilon_m-J_{nm}+2K_{nm}$$

$$J_{nm}=\frac{1}{N}\sum_{j}\sum_{\nu}\sum_{\mu}C_{\nu n}^{*}C_{\mu m}^{*}C_{\nu n}C_{\mu m}\gamma_{AB}^{0j}$$

$$K_{nm}=\frac{1}{N}\sum_{j}\sum_{\nu}\sum_{\mu}C_{\nu n}^{*}C_{\mu m}^{*}C_{\mu n}C_{\nu m}\gamma_{AB}^{0j}$$

3．研究成果

ポリエチレン（ＰＥ）は安定な斜方晶と準安定な単斜晶があり、両者ともそのコンホメーションはALL-TRANSである。単斜晶ＰＥの結晶構造についてはＸ線回折により結晶格子定数は詳しく求められているが、斜方晶ＰＥについては厳密なデータは得られていない。斜方晶および単斜晶ＰＥの結晶格子定数等のデータを表１に示す。

Table 1 Geometrical data of PE

	Orthorhombic	Monoclinic
a (Å)	7.418	8.09
b (Å)	4.946	4.79
c (Å)	2.54	2.53(f.a.)
α (deg)	90	90
β (deg)	90	107.9
γ (deg)	90	90
Setting (deg)	41.2	0

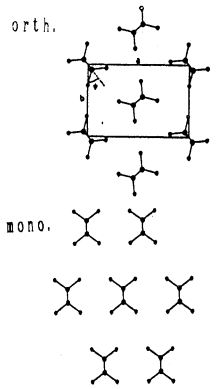


Fig. 1

VanderHartらは単斜晶の^{13}ＣＮＭＲ化学シフトは斜方晶のそれに比べ約1.4ppm低磁場にシフトすることを報告している。ＰＥは前述のように斜方晶，単斜晶共、そのコンホメーションは同一であり、結晶型の違いは鎖の相対的な位置関係であるため、通常行われている１本鎖計算ではこの化学シフトの違いを評価することはできない。そこで本研究では７本鎖モデル（図１）を用い鎖間相互作用を考慮することにより両者の結晶型の違いを評価した。

Table 2 Comparison of observed and calculated valence energy (eV) of PE

	Upper band ($C_{2n}+H_{1n}$)			Gap	Lower band (C_{1n})			Band gap
	Top	Bottom	Width		Top	Bottom	Width	
Experiment	8.8	15.5	6.7	2.0	17.5	24.7	7.2	
Orthorhombic[a]	9.252	21.773	12.521	1.049	22.822	43.114	20.292	9.990
Monoclinic	9.247	22.689	13.442	0.156	22.845	42.918	20.073	9.882

TB-INDO/S-SOS法を用いて計算した電子エネルギーの結果を表２に示す。半経験的ＭＯでは価電子バンドのupper bandとlower bandの間のgapが正しく評価されない傾向があることが報告されているが、本研究で得られた７本鎖モデルによる結果は、この傾向を正しく評価している。

計算されたＰＥの^{13}ＣＮＭＲ化学シフトは単斜晶が-61.8ppm，斜方晶が-61.6ppmであり、単斜晶は斜方晶に比べ低磁場側にシフトしている。これは、実測を定性的に再現しており、この方法が鎖間相互作用を十分議論できる方法であることが示された。さらに、この結果は、結晶型の違いを議論するには鎖間相互作用の考慮が必要であることを示しており、特に、ＰＥの場合は鎖間相互作用を考慮することによって初めて、結晶型の違いを評価することが可能となった。今後は、これらの結果をふまえて、鎖間距離と化学シフトの関係を明確にし、鎖間相互作用の変化を伴うような構造変化と化学シフトとの関係をさらに詳細に議論する予定である。

4．発表・出版実績または予定

黒子・山延・安藤　　J.Chem.Phys.,89,5216(1988)
石井・黒子・山延・安藤　　J.Chem.Phys.,89,7315(1988)
黒子・山延・安藤　　J.Mol.Struct.,印刷中
黒子・安藤　　J.Chem.Phys.,投稿予定
安藤・黒子・山延　　ＭＡＣＲＯ８８、８８年８月京都
黒子・山延・安藤　　ＮＭＲ討論会、８８年９月札幌

分 DA8 施
実 7,087
許 24,000

金属およびその混合物のガラス状態のシミュレーション

Computer simulation of vitreous states of metals and their mixtures.

○能勢修一、米沢富美子、中西秀、坂本昇一、
森弘之、我妻浩幸、後藤健、長尾辰哉（慶大理工）

1．研究目的・内容

多くの物質で液体を急冷するとガラス状態を得ることができる。ガラス状態では粒子の拡散、巨視的な変形がほとんど起こらない点で固体的であるが、その構造は、結晶のようなはっきりとした規則性を持たず，むしろ多くの点で、液体と共通した性質を示す。

このような不規則系を理論的に取り扱うのは、規則性がないために困難なことが多い。このプロジェクトでは、シミュレーションによりガラス状態をつくり出し、そのデータを用いて、ガラス状態の特徴を見い出して行くことを目的とする。

2．研究方法・計算方法

今までは、原子間に実効的な対ポテンシャルを考えて、シミュレーションを実行してきたが、今年度からは、電子の波動関数をあらわに考慮して、量子力学的に原子間相互作用を計算しながら原子を動かしていこうとする新しいシミュレーション法（Car-Parrinello法）を用いる予定にしていたが、プログラムの作製に手間取り、年度内に本格的な計算を実行することは出来なかった。

3．研究成果

上述のように、アモルファス系に応用したシミュレーションは実行できなかったので、プログラム作製の過程でCar-Parrinello法について考察したその原理及び適用できる範囲について述べる。

従来の分子動力学シミュレーションでは、粒子配置の変化による電子状態の変化を考慮することが難しく、あらかじめ、種々の粒子配置（主に2個の対）について計算したエネルギーを、良く再現するように実効的なポテンシャルを定めてから古典的な力学法則に従って、粒子の運動を調べていた。もちろん、量子化学的な手法を用いて電子の波動関数、エネルギー準位を定め、その断熱ポテンシャルを用いて、粒子の運動を考えることもできるが、そのままでは、計算の手間が大変で、通常１００個以上の粒子を用いるシミュレーションに適用することは、とうてい不可能である。

現在、結晶のバンド計算で主流となっているのは、密度汎関数法である。電子に対し、一体近似を行なったハミルトニアンで考えるが、これを対角化して解いていく通常の解法では、粒子が運動するシミュレーションに適用したとき、必要とする計算機の容量（基底の数の２乗が必要）、計算時間の点で問題がある。CarとParrinelloは、密度汎関数法を基礎に、電子の波動関数を

$$\mu d^2\psi_i/dt^2 = -H_1\psi_i + \Sigma_j \lambda_{ij}\psi_j \qquad (1)$$

という古典的な運動法則により変化させていく方法を考え出した。ここで、H_1は一体近似のハミルトニアン　である。この方法では、粒子の座標と波動関数が同時に変化していく。計算の段階では、基底の数程度の容量が必要である。

全体のエネルギーを、摩擦項を加えるか、運動エネルギーのスケーリングにより徐々に下げていくと、最終的に、粒子及び波動関数の動きがなくなったとき、最も安定な粒子配置とそれに対するH_1の正しい固有関数が得られる。このように、最安定構造を探す手法を simulated annealing と呼んでいる。

Car-Parrinello法を、simulated annealing に適用することは、冷却過程を適切に行なえば原理的な問題はない。一方、有限温度のシミュレーションに応用するためには、次の２点について考えてみなければならない。(a) どの程度正しい固有関数となっているか、(b) 粒子の配置の変化により、エネルギー準位の順序の変化が生じ、基底状態が正しく求められない場合が起きないか。

(a) の点は、方程式の時間平均を行なうと、左辺は０となるので、それぞれ平均されたハミルトニアン　、固有関数、固有値は、古典的な温度揺らぎ　ｋＴ　の誤差の範囲で正しい関係を満たしている。通常、電子のエネルギーは１ｅＶ＝１０^{4}Kの程度であるから、常温においては、かなり良い精度でこの条件は満たされている。

(b) の準位の順序の変化が問題となるのは、占有状態と非占有状態の間である。従って、絶縁体、半導体のように、エネルギーギャップのある場合には問題とならない。ただし、金属のようにフェルミ準位付近に準位が分布している場合には、注意が必要である。

４．発表

能勢　　日本物理学会　６３年１０月　広島

米沢・能勢・坂本 in 'Ordering and Organization in Ionic Solutions.'
p 660. 1988 , World Scientific Publishing Co. Pte Ltd.,Singapore.

分 DBI 施
実 9,427
許 10,000

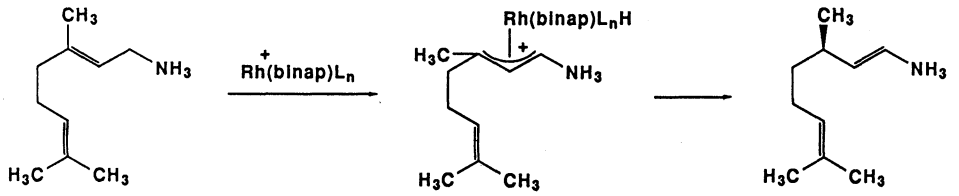
ロジウム錯体による触媒反応の活性中間体に関する研究

A study on Active Intermediates in Rhodium Catalyzed Reactions

○山川　仁（金城学院大学）

１．研究目的・内容

不斉ビスホスフィン(BINAP) を配位子に持つロジウム錯体はオレフィン類の不斉水素化反応の良好な触媒である。このロジウム錯体を触媒に用いると，アリルアミン誘導体であるゲラニルアミンにエナンチオ選択的に1,3-水素移動を起こすことができる（１式）。この反応においてエナンチオ選択性が決まるのはRhにゲラニルアミンが窒素原子で配位している段階であると考えられる。ついで，２個のα位水素のうちの１個がRhによって選択的に引き抜かれてπ－アリル錯体が生成する。しかし，このロジウム－ゲラニルアミン錯体を実験的に単離し，あるいは核磁気共鳴スクトル等の測定手段によって構造を決定することはきわめて困難であるとされている。そこで，分子軌道法によってこの中間体の構造を計算し，高い選択性が現れるメカニズムを検討した。



(1)

２．研究方法・計算方法

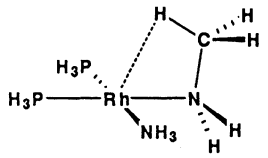
反応中間体に，３配位と４配位のともに配位的に不飽和な錯体が推定される。本研究では４配位の$Rh(PH_3)_2(NH_3)(NH_2CH_3)$[１]と$Rh(PH_3)_2(NH_3)(NH_2CH_2CH{=}CH_2)$[２]，３配位の$Rh(PH_3)_2(NH_2CH_3)$[３]と$Rh(PH_3)_2(NH_2CH_2CH{=}CH_2)$[４]の構造を計算した。これらの錯体において開裂するα位水素結合と中心金属の間に存在し，エナンチオ選択性を決定している相互作用について検討した。プログラムは分子研ライブラリーのGAUSSIAN ８０，８２（RHF, energy gradient法）を用いた。基底関数はRh原子にHay のpseudopotential,Rhと各アミン配位子の原子価AOにDZ型を，PH_3，NH_3，内殻AOにはminimalを用いた。

３．研究成果

α位水素引き抜きの反応には２通りの反応機構が考えられる。第一はassociative な機構で図-1に示したようにアミンがaxial を向いた４配位子錯体が中間体である。18電子説によればこの錯体のRhは16電子でさらに水素を引き抜く能力がある。第二はdissociativeな反応機構で中間体は図-2に示したように３配位の錯体でアミンがequatorialに向き，α位の水素がRhと相互作用することが可能である。この錯体のRhは14電子で前者より配位力が強い。以上，２種類４個のモデルについてその分子構造を検討した。

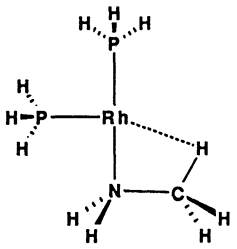
<u>$Rh(PH_3)_2(NH_3)(NH_2CH_3)$[１]の構造．</u>

図-1に示した様なアミンがeclipsedの初期構造から最適化を行なったところ，N-C結合のまわりに 180° 回転し，α位水素とRhとがまったく相互作用を持たないstaggered formへ



[1]; R = H, [2]; R = CH=CH$_2$

Figure 1. Axial Conformation Intermediates.



[3]; R = H, [4]; R = CH=CCH$_2$

Figure 2. Equatorial Comformation Intermediates.

変化した。この構造からの反応には相当の活性化エネルギーを必要とすると考えられるので今後さらに検討する予定である。

Rh(PH$_3$)$_2$(NH$_3$)(NH$_2$CH$_2$CH=CH$_2$)［２］の構造．

α位水素が2重結合のアリル位でもあるためかなり活性化されていると考えられるが，［１］と同様の構造を持つことがわかった。

Rh(PH$_3$)$_2$(NH$_2$CH$_3$)［３］の構造．

図-2に示したようにagostic相互作用を持ちうる初期構造を仮定して最適化を行なった。メチルアミンの配座は最適化にともない，eclipsedからstaggaredへと変わった。最適化構造を図-3に示した。α位水素とRhとの距離は3.064,3.067Åであり，相互作用は存在していない。

Rh(PH$_3$)$_2$(NH$_2$CH$_2$CH=CH$_2$)［４］の構造．

図-2の構造から最適化した。RhとH(α位，アリル位）は強い相互作用を持ち，最適化に伴いその距離は減少して約2.2Åまで接近した。この構造ではagostic相互作用が存在している。アミンがこのような配座をとりα位水素の引き抜きが起これば高いエナンチオ選択性が現れると推定される。同時に，二重結合もRhに接近し，配位するため，N－C結合のまわりに回転し，staggared formに変化した。この構造ではα水素とRhが離れて固定されるためα水素の引き抜きは起きにくいと考えられる。このdissociativeな反応機構で，二重結合のＲｈへの配位と競合してα位水素の引き抜きが起これば１式の反応は進行すると考えられる。

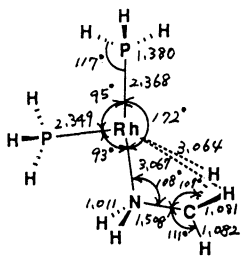


Figure 3. Optimized Structure of [3]

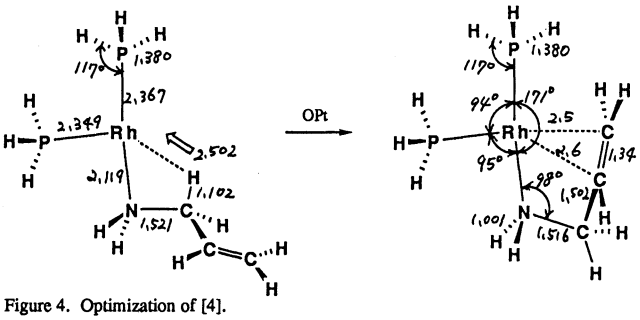


Figure 4. Optimization of [4].

４．発表・出版実績

計算が完了しだい発表する。

分 DB4 施
実 17,555
許 19,200

中・大員環状化合物の立体配座

The conformation of medium and large ring compounds

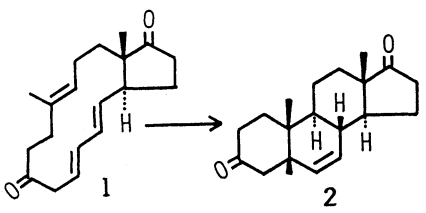
○深沢義正、笛吹修治、岡島俊哉（広島大理）

（研究目的・研究内容）

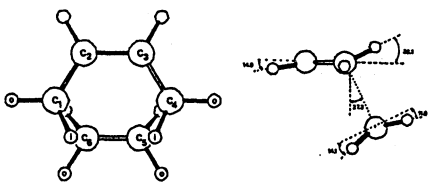
現在、有機合成の中心課題のひとつに高選択性の追求がある。特に立体選択性は高い不斉誘導の問題とも密接に関連しており、いずれの場合も正確な反応機構の理解が不可欠である。そこで我々は、反応の詳しい理解の一助として分子力場法を利用することを考えた。分子力場法は元来、化合物の基底状態における安定な構造及びエネルギーを求めるために開発された方法である。このため、同法は主に静的な系へ適用され、熱力学的支配の反応生成物の予測などに有効であることが証明されてきた。しかしながらすべての反応が分子力場法で取り扱える熱力学支配とは限らず、特に有機合成に多用される反応は動力学支配のものも少なくない。このような場合にはそれぞれの生成物を与える遷移状態の構造やエネルギーを直接に比較する必要がある。しかしながら有機反応機構の研究において遷移状態の詳細な構造まで立ち入った議論はあまり大きな進展は見せておらず、我々が有機合成に利用する反応の多くは今だに研究者の直感に基づく作業仮説的な遷移状態の構造を用いて選択性の議論が行なわれているのが現状である。現在、遷移状態に関しては非経験的分子軌道法（ab initio法）が最も信頼性の高い結果を与えることが知られている。しかしながら、我々が有機合成において実際に直面する複雑な分子の反応の遷移状態をこの方法で計算することは実際的ではない。そこで我々は、最初 Houkらによって提唱され、比較的小さい分子において立体選択性の予測に成功を納めてきた、ab initio-MM2遷移状態モデリング法をより大きな分子の行なう反応に適用した。使用したプログラムは、分子研の登録プログラム、GAUSSIAN 82及びMM2プログラムである。

（研究方法・研究結果）

我々は、今回、14員環内に組み込まれた Diels-Alder反応系を用いるステロイド骨格合成の際の立体選択性を調べた。すなわち、図１に示すように大環状化合物 1 の Diels-

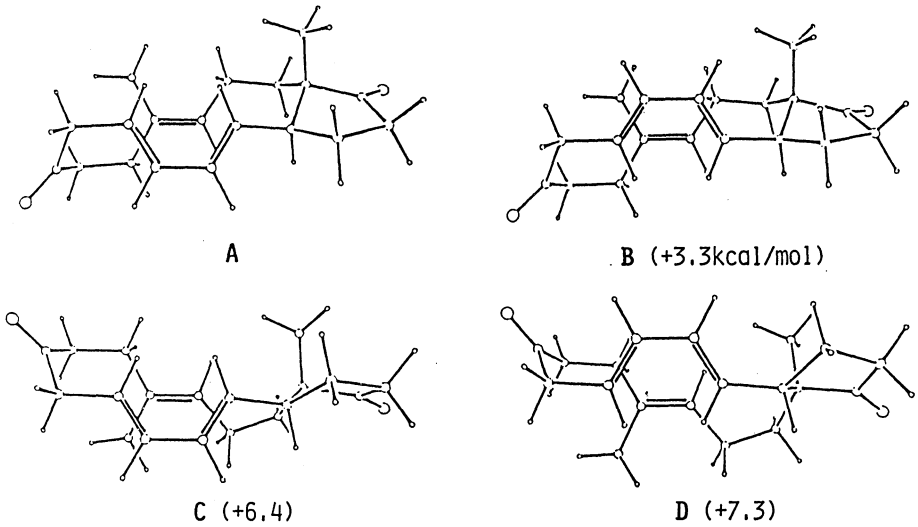


（図１）



（図２）ブタジエンとエチレンの Diels-Alder反応の遷移状態

Alder反応によって生成するステロイド化合物の立体化学を遷移状態モデリング法を用いて考察した。1 の分子内 Diels-Alder反応の反応中心の構造は、 Houkらがすでにブタジエンとエチレンの遷移状態を ab initio法(STO-3G)で求めており、その構造に固定した。さらに、残りの、反応に直接関与しないと思われる炭素鎖の最安定な構造を求めるため、反応中心以外の炭素鎖の取り得るあらゆる可能な配座を我々が開発した MMRSプログラム



（図３）４つの可能な MM2(STO-3G)遷移状態の構造と立体エネルギー

で求め、さらに MM2によりエネルギーを極小化した。その結果、図２に示すような４つの可能な遷移状態の構造を得た。構造Ａは、他の構造よりも 3.3kcal/molも有利であるので、180℃で反応が起こると仮定した場合、ボルツマン分布より目的の2が 98％の立体選択性で得られると予想された。実際に、1を 180℃で１時間加熱することにより 84％の収率で得られた粗生成物を HPLCで分析したところ、90％以上の選択性で予想した立体を持つ生成物2が得られたことがわかった。この実験結果は、我々の用いた遷移状態モデリングによる計算結果とよく一致した。さらに、この高い立体選択性の原因は、18位のメチル基と反応部位周辺との立体反発による結合角歪及び van deer waals反発であることも MM2による立体エネルギー計算から明らかとなった。

ab initio-MM2遷移状態モデリング法は真の遷移状態を厳密に取り扱うものではないので、満足しうる選択性を持って立体選択性を予測するまでには至っていない。しかしながら、立体電子効果、隣接基関与などを十分考慮して反応部位の構造を正しく求められれば、多少の精度を犠牲にしても実際に我々が直面する複雑な有機化合物に対する反応性を正しく評価できる可能性が大きいことから、現在では最も実用性の高い方法になり得るものと思われる。

高橋、清水、土井、辻、深沢　　J.Am.Chem.Soc., 110, 2675(1988)
深沢、武田、笛吹、児玉　　J.Am.Chem.Soc., 110, 7842(1988)
高橋、土井、辻、深沢　　日本化学会第56春季年会予稿集(2XIA15)　1988年4月東京；
深沢、岡島、灰野　　日本化学会第56春季年会予稿集(2XIA16)　1988年4月東京；
岡島、深沢、高橋　　日本化学会第56春季年会予稿集(2XIA17)　1988年4月東京；
深沢、岡島、加藤　　16th International Symposium on the Chemistry of Natural Products　1988年5月京都；
深沢、岡島、灰野　　第9回基礎有機化学連合討論会　1988年4月東京；

分 DC4 施
実 10,527
許 12,800

ガラスの構造の計算機シミュレーション

Computer Simulation of Glass Structures

○井上　博之

1.研究目的・内容

非晶質・ガラスの構造の持つ本質として３次元的にガラスの構造自体を記述することは、不可能である。これに対して、種々の分析方法によりガラスの構造は、断片的ではあるが多くの構造情報を取り出すことができるようになってきた。これらの構造情報を満足する３次元的なガラスの構造モデルの記述は、今後のガラスの材料設計の上においても、非晶質の科学の発展の上においても極めて重要であると考えられる。現状では、最良な３次元的なガラスの構造モデルの作製方法として分子動力学が挙げられる。この方法を用いた酸化物ガラスの構造シミュレーションは、1976年に Woodcock らによって初めて報告されて以来、多くの報告があるが、如何なる原子間ポテンシャルを用いるべきかは、現在でも極めて重要な問題である。本研究は、酸化物ガラスとして SiO_2 ガラスを取り上げ、原子間ポテンシャルの再検討を量子化学計算を基に行い、実際にシミュレーションを行った。

2.研究方法・計算方法

計算手順の説明の前に本研究における前提条を以下に示した。

イ）本来、多体問題として取り扱われる分子のポテンシャルエネルギーを極めて単純な２体ポテンシャルとして、また、必要があれば３体ポテンシャルとして近似する。

ロ）２体ポテンシャルは、以下の式で表される Born-Mayer 型を使用する。

$$\Phi_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Z_i Z_j}{r} + B_{ij} \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \qquad (1)$$

この式中の $Z_{Si}, Z_O, \rho_{Si-O}, \rho_{O-O}, B_{Si-O}, B_{O-O}$ のパラメータを量子化学計算より求める。

具体的には、

① SiO_4H_4 のクラスターを用い Si-O の結合距離び対するポテンシャルエネルギー変化と個々の原子に働く力より、(1)式で表される Si-O,O-O の２体ポテンシャルのパラメータを求めた。

② SiO_4H_4 のクラスター中の１つの 酸素原子を Si-O の結合距離を一定にして、O-Si-O の結合角を変化させ、その酸素原子に働く力より、O-O の２体ポテンシャルの検討と O-Si-O の３体ポテンシャルの必要性に対する検討を行った。

③ $Si_2O_7H_6$ のクラスターを用い、Si-O-Si の結合角の変化に対する Si 原子に働く力の変化より、Si-O-Si の３体ポテンシャルに対して検討を行った。

上記における量子化学計算には、 GAUSS80H （東京大学大型計算機センターのLibrary）を用いた。計算条件は、Roothaan の制限 Hartree-Fock、基底関数には STO-3G とし、全エネルギーと各原子核に働く力を求めた。

④ 求めたいくつかのパラメータを用いて、分子動力学法を用いて SiO_2 ガラスの構造モデルを作製した。分子動力学法のプログラムには、２体ポテンシャルのみを用いたものと ３体ポテンシャルをさらに付加したものを作製した。従来通りにクーロン力の計算には、Ewald の方法を用い、分子科学研究所電算機センターの HITAC S-820 にて計算を行った。シミュレーションでは初期座標を乱数で与え、徐々に運動エネルギーを取り除くことこによって冷却し、構造モデルとした。

３体ポテンシャルの導入方法を以下に示す。

① Si-O の原子間距離が、ある値以下の場合に結合しているとし考える。この結合している Si-O の作る Si-O-Si, O-Si-O に対して ３体ポテンシャルを適用する。

② ３体ポテンシャルを計算では、力で与え、その方向と大きさは、上記の量子化学計算を基にした。発散を防ぐために３体内部において力のバランスと角運動量保存則を考慮し、さらに、全エネルギー

を一定に保つために Si-O の結合距離の関数を付加した。

3.研究成果

上記の①の方法で量子化学計算とある程度一致の得られたパラメータを Fig.1 に示す。横軸に Φ_{Si-O}の極小値を与える Si-O の距離を 縦軸に 0-O が異種電荷を持つと仮定した場合のΦ_{O-O}の極小値を与える 0-O の距離でプロットした。さらに、②の方法で O-Si-O の角度変化を 0-O のポテンシャルによってほぼ再現できるパラメータを実線で示した。図中の実線よりも下にあるパラメータを用いる場合には、O-Si-O の3体ポテンシャルが必要であり、実線より上は、0-O の反発が大きすぎることを示している。②と③の方法により、3体ポテンシャルは、$\Phi_{O-Si-O} = f^*(\theta - 109.472)^2$, $\Phi_{Si-O-Si} = f^*(\theta - 90)^2$ で近似できることがわかった。

Fig.1 の実線上に示したパラメータを用いてシミュレーションを行った場合、Si 原子の酸素配位数は、4±0.05とほぼ4配位を示し、その結合距離もこれまでのX線回折の結果と一致した。また、Fig.1 中の実線より下のパラメータを用いた場合、2体ポテンシャルだけでは、Si 原子の配位数が4より大きくなり、3体ポテンシャルを付加して、4配位となる。例として、Fig.1 で＊をつけたパラメータを用い、2体ポテンシャルのみと3体ポテンシャルを付加した場合の Si 原子の酸素の積算配位数を Fig.2 に示す。さらに、Fig.1 の実線上のポテンシャルを用いた場合と、＊をつけたパラメータに3体ポテンシャルを付加した場合の O-Si-O の角度分布を Fig.3 に示した。明かに、3体ポテンシャルを用いることによって SiO_4 四面体の order があがっていることがわかる。

現在の段階では、ポテンシャルパラメータを1つに絞りきることができなかったが、さらに、物性などのシミュレーションとあわせてポテンシャルの最適化を検討中である。さらに、SiO_2系だけでなく、P_2O_5系への試みも検討中である。

4.発表

井上、金澤　日本セラミックス協会年会、
1989年 5月　東京

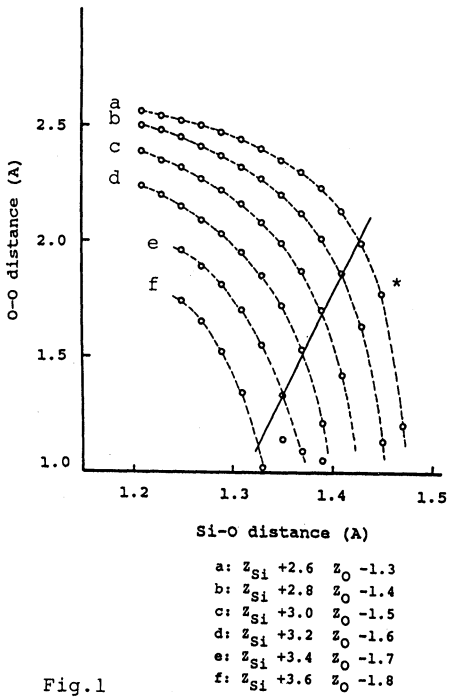


Fig.1

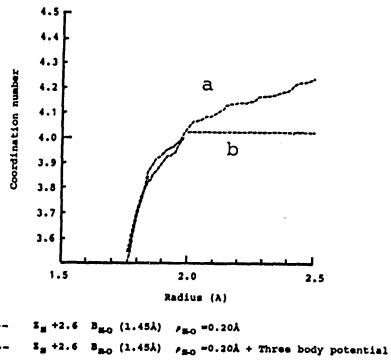
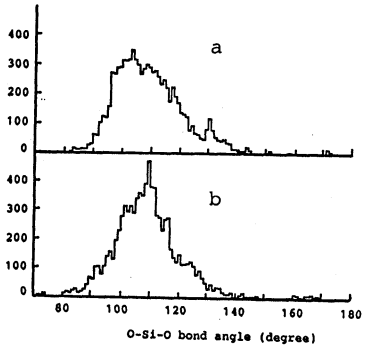


Fig.2



a: pairwise potentials
b: pairwise potentials+ Three body potentials.

Fig.3

分 DE2 施
実 20:275
許 22 800

有機合成反応の分子軌道論的研究

Theoretical Studies on Organic Synthetic Reactions using MO Theory

（静岡県大・薬） ○阿知波一雄，寺尾良保，今井信行，青野雅博，常盤広明，高橋寿

［研究目的・内容］

前年度に引き続き本プロジェクトは分子軌道計算を用いて実際の有機合成反応の既知実験事実を理論的に解析し，更に反応及びそれに基づく物理量の予測を行って実験化学に対する分子軌道理論の有効性を立証することを主たる目的とした．

具体的な課題としては以下のものを本年度は取り上げた．

（ｉ） 種々のプロキラルな基質化合物の選択的不斉水素化に用いられる光学活性phosphine-Rh錯体の不斉触媒配位子設計・新コンセプトの理論的確立

（ｉｉ）環内に歪みをもつ飽和環状ケトンのｎ→π*遷移に基づく旋光性の起源の理論的解析，および旋光強度の理論計算値と経験的対称則からの予測値との比較．

（ｉｉｉ）実際の合成戦略に用いられる種々の1,3-dipole環状付加反応の反応経路解析に基づく選択性の理論的考察．

［研究方法・計算方法］

計算には分子研の登録プログラムＧａｕｓｓｉａｎ８２をはじめとして，ＧＡＭＥＳＳ（Schaefer版，North Dakota版），ＭＮＤＯＣ，ＭＯＰＡＣ，ＨＯＮＤＯ７，ＲＰＡＣ等を使用した．また，Rh錯体の定性的計算にはＱＣＰＥ＃３４４を大分子用（原子数５００程度）に書き直したものを使用した．

ヘテロ原子含有cyclohexanone誘導体の旋光強度は，半経験的なMNDOC(AM1)法に基づいてDipole-Velocity matrixから遷移モーメントを求めることによって算出した．またab-initio ＲＰＡ近似による旋光強度計算も一部行った．

Rh錯体の基質配位体の安定性に関するエネルギー計算はRh原子にWadt-Hayらの相対論的有効内殻ポテンシャルを置いて，ＲＨＦおよびＭＰ２法によって実行した．その際に他の原子にはHuzinagaらの(533/53),(53/5)系のBase Setを用いた．さらに共鳴積分ｈｒｓを加重平均した拡張Ｈｕｃｋｅｌ法に基づいて計算したSustmannの軌道間相互作用エネルギーにより，実際のbis-phosphine配位子（p-Ph-置換ＢＣＰＭ，ＢＰＰＭ誘導体）の置換基効果の理論的考察を行った．

1,3-dipole環状付加反応の反応経路計算には半経験的なＡＭ１法及びab-initio ＲＨＦ，ＭＰ２法を用い，遷移状態を含めて最適化計算を実行した．またその最適化構造を用いて種々の置換ylideの反応選択性をフロンティア分子軌道理論により定性的に考察した．

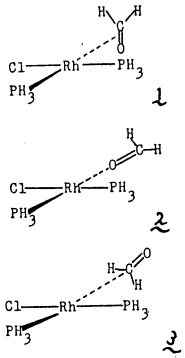
［研究成果］

（ｉ）カルボニル基質が配位したcis-bisphosphine Rh錯体はη^2-side-on配位が最も安定であることがRHF,MP2レベルでのab-initio法により判った。この結果に基づきカルボニル配位子とRhの相互作用はback-donation支配的であると考えられる。また、カルボニル，無置換オレフィン，及び電子吸引基を持ったオレフィンが各々配位したRh錯体におけるphosphine置換基の効果は、Rh-基質間のback-donationの強さ及び水素分子付加の際の重要な軌道間相互作用を支配するRhのdxz(or dyz)軌道のエネルギーレベルに反映することが判った。

Table Total Energies of Carbonyl Coordinate Isomers of $Rh(PH_3)_2Cl(H_2C{=}O)$ Complexes

Complex	Total Energy (a.u.)	Relative Energy (kcal/mol)	Orbital Population of Rh d-Orbital
1	-1280.068549	0	1.7057
2	-1280.042683	16.2	1.6466
3	-1280.004311	40.3	1.6672

All calculations for the closed-shell ground states of the present complexes are carried out on the basis of the Moller-Plesset Perturbational Method. We adopted a valence double-zeta basis set for Rh with a relativistic effective core potential, (11s,8p)/[3s,2p] set for P and Cl, (8s,4p)/[2s,1p] set for C and O, (4s)/[1s] set for H.

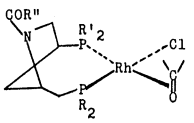


すでに提出したbisphosphine-Rh錯体設計の新コンセプトによれば，カルボニル基質の場合，カルボニルのtrans-位にあるリンへの電子供与性置換基の導入は水素分子の酸化的付加反応の反応速度を速めるものと予測される．拡張Ｈｕｃｋｅｌ法によってBCPM類似体を計算したところ，電子供与基であるcyclohexyl基が導入されたBCPMは対応するBPPMと比較してdyz軌道の活性化，back-donation相互作用の増加（Net Chargeの増加）がみられ，そのコンセプトを理論的に支持する結果を得た．またBPPMにおいてカルボニル基質とtrans-配位になるリンのphenyl基に$p\text{-}N(CH_3)_2$, $p\text{-}OCH_3$を導入したときも同様の効果があることが判った．さらにプロキラルな基質化合物が各種置換オレフィンのときもそのコンセプトを支持する計算結果が得られた．

Molecular Orbitals of Chiral Pyrrolidinebisphosphine-Rhodium Complexes

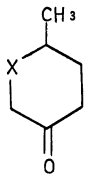
	BPPM	BCPM	BCPP	BCCP
Total Energy(eV)	-4082.228	-3716.845	-3715.694	-3353.254
Total Basis	216	196	196	176
Rh d_{yz}(eV)	-9.3801	-9.3554	-9.3647	-9.3418
Rh δ-, >C=O δ+	---	+1.369	-0.254	+1.500
E(kcal/mol)[a]	1.23	1.25	1.26	1.27

a) Sustmann's second-order perturbation energy



BPPM: R=Ph, R'=Ph, R"=OBu^t
BCPM: R=Ph, R'=Cy, R"=OBu^t
BCPP: R=Cy, R'=Ph, R"=OBu^t
BCCP: R=Cy, R'=Cy, R"=OBu^t

（ｉｉ）ヘテロ原子をもつcyclohexanone誘導体のn→π*遷移に基づく旋光性はＯｃｔａｎｔ則に対してX=NH,Oのときはそのヘテロ原子が"consignate"であるが，X=Sのときは"dissignate"であることが実験的に報告されている．今回，ＡＭ１法による旋光強度の計算によりSのときの強いdissignate効果はSの存在によるcyclohexane環の歪みとカルボニル基のBendingに起因するものであることが判った．



X=NH,O,S

（ｉｉｉ）N,O,S-ylideとアセチレンおよびエチレンとの1,3-dipole環状付加反応の遷移状態をAM1法で決定した．また当研究室で新たに開発したベンジル，ベンジリデン置換基をもつS-ylideの反応選択性をフロンティア分子軌道理論によりうまく説明できた．

［発表・出版実績または予定］

H. Tokiwa, M. Kamiya, J. Mol. Struc. (THEOCHEM), 181, 25 (1988)
常盤，高橋，森本，赤堀，阿知波　日本薬学会第１０９年会，１９８９年４月名古屋
井口，森本，阿知波　日本薬学会第１０９年会，１９８９年４月名古屋
井口，森本，阿知波，第３５回有機金属討論会，１９８８年１１月大阪

分 DE3 施
実 10,318
許 10,400

水溶液中におけるアミノ酸の平衡構造と電子構造

The equilibrium structures and electron structures of amino acids in aqueous solution

°正村　眞佐雄（岡大歯）

1.研究目的・内容

（A）水溶液中の$CH_3NH_3^+$の構造を予想すること、と（B）活性点中の薬物の構造は、気相中（厳密には、真空中）のその薬物の構造で近似されることが多い。しかしながら、RNH_3^+型薬物の場合、この近似が不適当であることを示唆することである。

2.研究方法・計算方法

使用プログラムは、GAUSSIAN　82とMOPACである。エネルギー勾配法を使用して、分子中のすべて、あるいは、一部の内部座標を最適化した。

（A）気相中の$CH_3NH_3^+(H_2O)_n$　（n＝0、1、2、3、4、5、6、9、10）と$(H_2O)_3CH_3NH_3^+(H_2O)_m$　（m＝0、1、2、3、6）クラスターの構造を、MINI－1と4－31Gによって決定した。これらの気相クラスターの構造に基づいて、水溶液中の$CH_3NH_3^+$の構造を予想した。

（B）気相中のRNH_3^+の構造の特徴を調べるために、R　＝　CH_3, C_2H_5, $C(CH_3)_2H$, $C(CH_3)_3$, CH_2F, CHF_2, CF_3, CH_2COOHとH_2NCH_2を使った。共鳴構造$R^+\cdots NH_3$（I）のRNH_3^+への寄与を、分子軌道法と共鳴法を組み合わせた方法によって分析した。活性点中のRNH_3^+のモデルとして、$CH_3NH_3^+(F^-)_3$を使用した。3－21Gを使用した。6－31G*を小さな分子種に適用した。

3.研究成果

（A）表は、つぎのことを示している。（1）$CH_3NH_3^+(H_2O)_n$のnが大きくなるとき、（i）CH_3上の電荷（q_{CH_3}）は、$(H_2O)_n$の方へますます流れるので、共鳴構造$CH_3^+\cdots NH_3$の$CH_3NH_3^+$への寄与は、だんだん小さくなる。その結果、C－N結合距離、CH_3上の電荷とC－N間のポピュレーション（P_{C-N}）は、CH_3NH_2のそれらの値にだんだん近づく。（ii）最も外側のH_2OのHの電荷（q_H）は、だんだん小さくなる。（iii）$(H_2O)_n$は、N－HのHをより強くひきつけるので、N－H結合距離は、だんだん長くなる。（iv）n－1 ⟶ nに伴うこれらの変化は、だんだん小さくなる：第二水和圏の$CH_3NH_3^+$の構造に対する影響は、第一水和圏のそれの1／3である。十番目の水の影響は極めて小さい。（2）MINI－1のC－N、N－HとC－H結合距離の場合、それぞれ－0.03，－0.05、－0.05 Åだけ修正すれば、妥当な値になる。$CH_3NH_3^+(H_2O)_n$のデータに対して、最小二乗法を適用すると、p　＝　aq_H　＋b・・・（1）を得る。ここで、pは構造パラメータ、CH_3上の電荷あるいはC－N間のポピュレーションである。pとq_Hの相関係数は、大部分0.99以上である。（1）式にq_H＝$(H_2O)_n$の最も外側のHの電荷（n ⟶ ∞）≒$(H_2O)_7$の最も外側のHの電荷を代入すれば、$CH_3NH_3^+(H_2O)_n$（n ⟶ ∞）のそれぞれのパラメータを予想できる。$(H_2O)_3$　＋　$CH_3NH_3^+(H_2O)_n$ ⟶ $(H_2O)_3CH_3NH_3^+(H_2O)_n$の反応による$CH_3NH_3^+(H_2O)_n$の構造の変化（△p）を考える。△pと

q_{CH_3}の間に高い相関がある：$\triangle p = e q_{CH_3} + f$・・・（２）。また，$(H_2O)'_3CH_3NH_3^+(H_2O)_n$のH'の電荷（$q_{H'}$）は、$q_{CH_3}$と高い相関がある：$q_{H'} = g q_{CH_3} + h$・・・（３）。（２）と（３）式に$q_{CH_3} = CH_3NH_3^+(H_2O)_n$（$n \longrightarrow \infty$）のCH₃の電荷を代入すれば、$k = 3$，$n \longrightarrow \infty$ のときの$\triangle p$と$(H_2O)'_kCH_3NH_3^+(H_2O)_n$のH'の電荷を予想できる。H'の電荷（$k = 3$，$n \longrightarrow \infty$）は、モノマー$H_2O$のHの電荷と同じだったので、$\triangle p$（k，$n \longrightarrow \infty$）は、$\triangle p$（$k = 3$，$n \longrightarrow \infty$）と同じであるにちがいない。$CH_3NH_3^+(H_2O)_n$（$n \longrightarrow \infty$）の構造を$\triangle p$（k，$n \longrightarrow \infty$）で修正すれば、水溶液中の$CH_3NH_3^+$の構造を得る。

（Ｂ）気相中で、共鳴構造Ｉは、RNH_3^+へ２７－７６％寄与している。R^+が安定なほど寄与率は大きくなる。（ｉ）Ｉは、$RNH_3^+(F^-)_3$へほとんど寄与しないこと、と（ｉｉ）活性点中の電場のために、活性点中のR^+の安定性は、気相中のR^+の安定性と異なることから、活性点中でのＩのRNH_3^+への寄与率は、気相中のそれとちがうと予想される。すなわち、活性点中のRNH_3^+の構造は、気相中のそれの構造と異なるにちがいない。

４．発表・出版実績または予定

（Ａ）正村　Ｃｈｅｍ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．　投稿予定　（Ｂ）正村　構造活性相関シンポジウム、６３年１２月　京都　；　正村　ＴＨＥＯＣＨＥＭ　投稿予定

データチェックが完全に終っていないので、データは、若干まちがっているかもしれない。

The structures of $CH_3NH_3^+(H_2O)_n$ in the gas phase and $CH_3NH_3^+$ in aqueous solution.

MINI-1	C-N	N-H	C-H	∠NCH	∠CNH	q_{CH3}	q_H	P_{C-N}
n = 0	1.553	1.059	1.128	108.5	111.0	0.340		0.271
1	1.537	1.077	1.125	109.2	110.6	0.272	0.338	0.284
2	1.529	1.079	1.123	109.6	110.3	0.236	0.318	0.289
3	1.525	1.079	1.122	109.8	109.9	0.210	0.306	0.291
4	1.523	1.083				0.195	0.296	0.293
5	1.521	1.085				0.184	0.293	0.294
6	1.519	1.086				0.175	0.291	0.295
9	1.516	1.091				0.152	0.280	0.297
10	1.516					0.146	0.281	0.297
CH_3NH_2	1.504	1.037	1.120	111.2	108.6	0.045		0.316
$n \longrightarrow \infty$	1.512	1.093	1.119	110.5	108.9	0.131	0.270	0.299
$CH_3NH_3^+{}_{aq}$ [a)]	1.516	1.086	1.123	110.0	108.9	0.161	0.270	0.297

4-31G	C-N	N-H	C-H	∠NCH	∠CNH	q_{CH3}	q_H	P_{C-N}
n = 0	1.526	1.010	1.076	108.2	111.0	0.487		0.059
1	1.511	1.018	1.076	108.7	110.8	0.442	0.461	0.080
2	1.502	1.021	1.076	109.0	110.5	0.404	0.453	0.098
3	1.495	1.022	1.076	109.2	110.1	0.372	0.445	0.113
4	1.493	1.024				0.361	0.442	0.117
5	1.490	1.025				0.351	0.441	0.122
6	1.488	1.026				0.342	0.439	0.126
CH_3NH_2	1.450	0.994	1.084	111.1	116.4	0.219		0.211
$n \longrightarrow \infty$	1.465	1.034	1.076	110.1	108.9	0.259	0.420	0.171
$CH_3NH_3^+{}_{aq}$	1.470	1.029	1.077	109.5	108.9	0.284	0.420	0.149

[a)] The C-N, N-H and C-H bond distances are corrected by -0.03, -0.05 and -0.05 Å.

分 DE9 施
実 7,823
許 18,400

バンド理論による化合物の電子構造

Electronic Structures of Compounds by Band Theory

○ヤナセ克秀，播磨尚朝*，金田保則，清水幸弘（東北大理），* 昭和63年9月まで．

1．研究目的・内容

昨年度に引き続き酸化物超伝導体の参照系として，La_2NiO_4及びNd_2CuO_4型構造をもつLa_2CuO_4の電子構造を調べた．

a) La_2NiO_4について．

我々は昨年度，K_2NiF_4型構造をもつLa_2CuO_4の反強磁性秩序状態の電子構造をＡＰＷ法と局所スピン密度近似（ＬＳＤＡ）で調べた。その結果，従来のＬＳＤＡでは反強磁性状態は安定に存在しない事が示された．同様の結果はＬＣＡＯ法によるLeung達[1]の計算でも得られている。一方擬ポテンシャル法による白石達[2]またＬＭＴＯ法による初貝[3]の計算によると，ＬＳＤＡで安定な反強磁性状態が得られたとの報告がある。従って，ＬＳＤＡ即ち一体近似バンド理論でこの系の反強磁性秩序状態が説明できるかどうかの疑問が残っている。一方，La_2NiO_4はやはりK_2NiF_4型構造を持ち，かつ磁気的性質がLa_2CuO_4と酷似していることが報告された。フェルミ準位近傍ではNi-d成分が増加し，よって反強磁性秩序状態がより安定化されると期待される事から，ＬＳＤＡで反強磁性状態の電子構造を調べた．

b) Nd_2CuO_4型構造をもつLa_2CuO_4について．

従来のすべての酸化物超伝導体では，超伝導を起こす荷電担体は正孔であった（p型）．平成元年1月，荷電担体が電子である（n型）全く新しい型の超伝導体$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$が報告された。この系の結晶構造はNd_2CuO_4型と呼ばれるもので，次の様な構造上の特徴をもつ。K_2NiF_4型では Cu－Ｏが８面体構造をもち，これが２次元的ネットワークを作っている．一方，Nd_2CuO_4型では，CuO_2面のCuの上下に酸素が存在せず，従ってCu－Ｏは正方形の構成要素より成り，これが２次元的ネットワークを作っている。我々はこの様な結晶構造上の違いが，超伝導荷電担体が正孔もしくは電子となる事などの様な関連を成すかを調べる目的で，電子構造を計算した．

Ndの様な不完全充足4f殻をもつ希土類化合物を一体近似バンド理論で扱うと，フェルミ準位近傍に4fバンドが密集する。我々は主にフェルミ準位近傍の電子状態に興味があるので，4f殻が空のLa化合物（即ちLa_2CuO_4）で計算を行った．

[文献] 1). T.C. Leung et al., Phys. Rev. B37, 384 (1988). 2). K. Shiraishi et al., Sol. St. Commun. 66, 629 (1988), 最近の基底の数を増した再計算では反強磁性状態は不安定であるとの報告がある．白石・上村，日本物理学会誌，44，188 (1989).
3). Y. Hatsugai and T. Fujiwara, Sol. St. Commun. 65, 1271 (1988).

2．研究方法・計算方法

従来と同様，自己無撞着APW法により計算を行った。またLSDAはGunnarsson と Lundqvist (1976) によって導出されたものを使用。

3．研究成果

a) La_2NiO_4について［詳細は次節4－8）を参照されたい］

まず最初に，常磁性状態の電子構造を調べた。基本的には，K_2NiF_4型La_2CuO_4の電子構造と同じであるが，Ni－d軌道がCu－d軌道に比べ，束縛エネルギーが小さい事，よってより広がった性質をもつ事より，更に占有電子数が1個減少した事により，フェルミ準位近傍の状態にNi－d成分が増加した。

次に中性子散乱実験で測定された反強磁性秩序状態に対応する電子状態を調べた。しかし，LSDAではこの反強磁性状態は安定化せず，金属状態となる。これは良く知られたLSDAの不備によるものであり，La_2CuO_4の場合と同様，交換ポテンシャルに補正を加えた。交換ポテンシャルを1.5倍した所，副格子の磁化が1.0μ_B/Niとなり，0.027Ryのバンド・ギャップが生じた。La_2CuO_4の場合，この補正は2倍であったことから，状況は良くなっている。

b) Nd_2CuO_4型La_2CuO_4について［詳細は次節4－7）を参照されたい］

K_2NiF_4型，Nd_2CuO_4型いづれもOサイトが2種類に分れる。CuO_2面内のOをO1と呼び，他をO2と呼ぶ。以下両型のバンド構造を比較する。Cu－d(x^2-y^2)とO1－p軌道の結合・反結合バンドが大きく分離する。K_2NiF_4型ではCu－O1の距離が1.904Åであったものが1.973Åと大きくなった事により，これらの分離幅は0.50Ryとなり約0.08Ryほど小さい。フェルミ準位はこの反結合バンドの中心に位置し，やはり半分満されたバンドになる。次にK_2NiF_4型ではフェルミ準位直下に位置していたCu－d($3z^2-r^2$)とO2－p軌道との反結合バンドが，Nd_2CuO_4型ではO2の位置が変わったことにより，消失した。

我々の計算結果では，フェルミ準位近傍に他の電子的バンドは存在しない。従って，Cu 3d軌道のクーロン相互作用を考えると，Cu－d(x^2-y^2)とO1－pの反結合バンドがフェルミ準位で分離し，占有されたバンドは2p的性質を，非占有バンドは3d的性質をもつ。従いドープされた正孔（p型）は2p的また電子（n型）は3d的性質をもつ様になる。この点に関しては，実験的に詳しく調べる必要があろう。

4．発表・出版実績

1) 金田，酒井，糟谷　日本物理学会，63年10月広島
2) 高山，播磨，酒井，糟谷　日本物理学会，63年10月広島
3) 竹内原，糟谷　日本物理学会　元年3月平塚
4) 清水，酒井，糟谷　日本物理学会　元年3月平塚
5) 金田，竹内原，酒井，糟谷　日本物理学会　元年3月平塚
6) 糟谷，竹内原　Superconducting Materials, eds. S. Nakajima and H. Fukuyama (JJAP Series 1, 1988), p. 251.
7) 竹内原，糟谷　Solid State Commun. 70, 637 (1989)
8) 竹内原，糟谷　Solid State Commun. 70, 641 (1989)

分 DF6 施
実 7,746
許 8,000

有機化合物の回転異性化と分子振動

Rotational Isomerization and Molecular Vibrations of Organic Compounds

○田隅三生（東大理）、石橋孝章（東大理）、吉田　弘（東大理）
今井　豊（東大理）

1．研究目的・内容

我々はab initio MO法の振動分光学への応用として次に示す研究を行った。

（1）2,4,6-オクタトリエンの基準振動解析

（2）1,2-エタンジアミンの赤外光誘起回転異性化に関する研究

（3）一置換ベンゼンの分子力場の解明

（4）エチレングリコールの配座エネルギー計算

2．研究方法・計算方法

Ab initio MO計算はGAUSSIAN82（分子研ライブラリ）を用いた。構造最適化ならびに振動計算は、2,4,6-オクタトリエンおよびベンゼンに関しては RHF/6-31Gのレベルで行い、1,2-エタンジアミンに関しては RHF/4-31G(N*)のレベルで行った。基準振動解析はGAUSSIAN82により計算された直交座標表現の力の定数をグループ座標表現のものに変換した後、スケーリングを行い実行した。

3．研究成果

（1）2,4,6-オクタトリエンの基準振動解析

前々年度のプロジェクトにおいて定めた1,3,5-ヘキサトリエンのスケール因子を転用して、全トランス形2,4,6-オクタトリエンの振動計算を行った。スケール因子の転用性は良く振動の帰属に有用であったが、実測値に種々の異性体のバンドが含まれている可能性があり、今後純粋に異性体を単離して測定を行う必要がある。

（2）1,2-エタンジアミンの赤外光誘起回転異性化に関する研究

1,2-エタンジアミン（$NH_2CH_2CH_2NH_2$）を低温アルゴンマトリックス中に単離し、赤外光を照射すると回転異性化が起こる。この異性化に関わる3種類の異性体の帰属を確実なものとするため4種類の異性体（$G^+G^+G^-$、TG^+G^-、G^+TG^-、TTT）について振動解析を行った。結果の詳細を以下に示す。

［異性体間のエネルギー差］　今回得られた結果を表1に示す。

［ゴーシュ形の振動計算］　2種類のゴーシュ形に対して共通のスケール因子を用いて、$G^+G^+G^-$については54個の実測値に対して標準偏差6.0cm^{-1}、TG^+G^-については39個の実測値に対して標準偏差8.9cm^{-1}という値を得た。$G^+G^+G^-$、TG^+G^-共に計算値は実測値とほぼ満足できる程度に一致した。

［トランス形の振動計算］　ゴーシュ形で得たスケール因子を用いてG^+TG^-とTTTについて振動解析を行った。その結果 G^+TG^-については21個の実測値に対して標準偏差 19.4cm^{-1}、TTTについては同じ21

表1．1,2-エタンジアミンの異性体間のエネルギー差

kcal/mol	calcⅠ	calcⅡ	obs
TG^+G^-	0	0	0
$G^+G^+G^-$	0.14	0.26	-0.3±0.2
G^+TG^-	1.12	1.14	———
TTT	1.14	2.20	———

calcⅠ：今回の計算結果
calcⅡ：Radom等の計算結果
obs　：Marstokk, Møllendalの実験結果（マイクロ波分光）

個の実測値に対して標準偏差12.6cm^{-1}という結果を得た。TTTの方がG^+TG^-より一致の度合がやや良いが異性体の帰属には不十分である。このようにトランス形ではゴーシュ形の場合よりかなり一致が悪くなっており、特にG^+TG^-ではNH_2縦ゆれ振動に関する計算値の不一致が著しい。分子内水素結合しているゴーシュ形（$G^+G^+G^-$,TG^+G^-）と分子内水素結合していないトランス形（G^+TG^-またはTTT）では異なったスケール因子を使う必要があると考え、トランス形についてはN原子に関係する4つのスケール因子のみを再調整した。その結果、G^+TG^-については標準偏差18.0cm^{-1}とあまり改善されなかったが、TTTについては標準偏差8.3cm^{-1}とほぼ満足いく結果が得られた。この結果から、赤外光照射によって増加する異性体をTTTと帰属することができた。

（3）一置換ベンゼンの分子力場の解明

一置換ベンゼンの分子力場を確立するために環特有のグループ座標を定義しab initio MO法を用いて力場を定めた。次に、このようにして定めた一置換ベンゼンの力場をトルエンおよびスチルベンに適用して基準振動解析を行った。

スチルベンについては最低電子励起一重項状態（S_1）の振動の帰属も試みた。表2にS_0スチルベンの基準振動解析の結果を示す。

（4）エチレングリコールの配座エネルギー計算

エチレングリコールの安定な異性体を明かにするために、RHF/6-31G**のレベルでエネルギーを計算した。なお、計算に用いた構造はC.V.Alsenoyらにより4-21Gで構造最適化されたものを用いた。その結果を表3に示す。

表2．S_0スチルベンの赤外吸収スペクトル（単位：cm^{-1}）

	HB_1 a)	R_3 b)	CH_e c)	C-Ph
d_0	1332(1329)	1300(1306)	1221(1215)	1267(1267)
d_2	1316(1321)	1308(1301)	950(939)	1258(1259)
d_{10}	1030(1032)	1302(1292)	1235(1234)	1165(1166)
d_{12}	1035(1039)	1283(1289)	905(931)	1193(1179)
^{13}C	1330(1328)	1299(1306)	1221(1214)	1260(1257)

括弧内は計算値

a）ベンゼン環水素の変角振動（Wilson's notation: ν_3）

b）ベンゼン環の伸縮振動（Wilson's notation: ν_{14}）

c）オレフィン水素の変角振動

表3．エチレングリコールのエネルギー差

	／kcal mol^{-1}
TGG^-	0.00
GGG^-	0.71
G^-GG^-	1.21
TTT	1.76
TTG	2.07
GTG^-	2.11
GTG	2.48
GGG	3.76
TGT	4.68
TGG	3.91

4．発表・出版実績または予定

吉田、田隅　XIth International Conference on Raman Spectroscopy, 1988年9月

吉田、田隅　分子構造総合討論会、2B17、1988年10月　東京

石橋、中田、田隅　分子構造総合討論会、3B07、1988年10月　東京

吉田、田隅　日本化学会第58春季年会、2IA12、1989年4月　京都

吉田、田隅　J.Chem.Phys., 89, 2803(1988)

吉田、古川、田隅　J.Mol.Struct., 194, 279(1989)

分 DF8 施
実 8,978
許 11,200

常磁性分子の電子状態と化学反応に関する量子化学的研究

Quantum Chemical Studies on Electronic State and Chemical Reaction of Pramagnetic Molecules

○市川恒樹（北大工）・田地川浩人（北大工）・小笠原正明（北大工）・穂刈信幸（北大工）

［研究目的・内容］

我々は、放射線化学の分野における現象、特に、溶媒和電子（捕捉電子）やラジカル種等の放射線照射初期生成化学種や反応中間体の研究、およびラジカルの溶媒和についての研究を行っている。本課題では、分子軌道法をはじめとする理論的アプローチを用いて、分子間相互作用、分子構造および反応速度について、理論的な解釈を得ることを目的としている。本年度の課題は、［A］メチルラジカルによる水素引き抜き反応へのトンネル効果の寄与、［B］溶媒和電子の構造と電子状態[1)2)]、［C］遷移金属水和錯体の構造とg-tensor異方性[3)4)]である。

［研究方法］

SCF-MO計算は、JAMOL3、GAMESS、およびGaussian82を、MR-SD-CI計算は MICA3を用いた。また構造最適化および振動解析はGAMESSを用いた。反応速度定数の計算は、Millerらのトンネル効果を考慮した RRKM理論、および、LeRoyの方法を用いて計算を行い古典的反応速度定数との比較を行った。

［研究成果］

[A] メチルラジカルによるメタノールからの水素原子引き抜き反応は、1）大きな同位体効果を示す、2）反応速度のアレニウスプロットが低温では直線から大きく外れる、3）液体ヘリウム温度においても反応が進行するという特徴を持っている。我々は、この反応の反応速度に対してトンネリングおよび、反応経路の選択がどの様に影響を与えるかに興味を持ち、研究を行ってきた。昨年度は、RRKM理論を用いて、S-addle point を通過する反応系路上で、トンネリングを考慮した反応速度計算を行い、メタノールの CH_3基とOH基からの水素原子引き抜き反応の比較を行った。本年度は、本反応のポテンシャルエネルギー面をab-initio MO法により求め、その面上で反応経路を決定し、遷移状態理論を用いて温度に対する反応速度定数の計算を行った。 Fig.1に、本反応のポテンシャルエネルギー面を、2次元の質量加重座標で示した。面上の点線は反応経路を示している。経路(A)は,Saddle pointを通過するminimum-energy-pathである。 また、トンネリングを考慮した場合、エネルギー障壁が高くとも、障壁の厚みが薄ければ、より反応が進行しやすいことも考えられるので、メタノールがメチルラジカルに配位した状態にゼロ点振動エネルギー分を加えた始原系の状態から、生成系側の等エネルギー点へ直線的に抜ける 反応経路(B)でも反応速度の計算を行い、経路(A)との比較を行った。Fig.2に両経路で反応が進行した場合の 温度に対する反応速度定数の変化を1/Tプロットで示した。温度が低下するにつれて、反応に対するトンネリングの寄与が増大し、アレニウスプロットは直線から大きく外れていく。さらに、200K付近から低温では、経路(B)が経路(A)よりも反応速度が大きくなり、この温度域では反応はSaddle pointを通過せずに、より高いエネルギー障壁をトンネリングによって進行していることが判った。これより、本反応は、トンネリングにより反応が進行する際に反応経路の変化が起こり低温での反応の進行を促進していることを明らかにした。

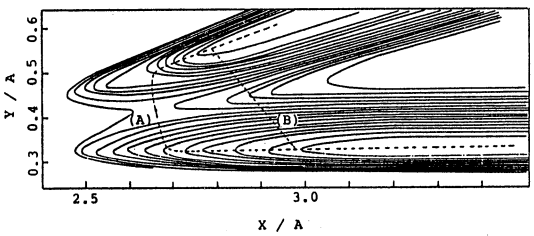


Fig.1 Potential energy contour map of the reaction $\cdot CH_3 + CH_3OH \rightarrow CH_4 + \cdot CH_2OH$.

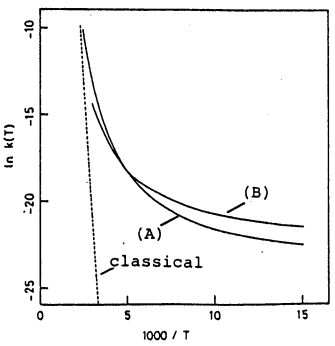


Fig.2 Arrhenius plot of calculated rate constants. Solid lines indicate the rate constants of the reaction along path (A) and (B) in Fig.1. Dashed line indicates the classical rate constats.

[B] 溶媒和電子

溶媒和電子（捕捉電子）はその還元力が非常に大きいため放射線照射初期過程において重要な役割を担っている反応中間体の一つである．そのため，溶媒和電子の構造および性質を明らかにするため多くの研究がなされてきた．水和電子の構造に関する研究では，Kevan によって1980年に電子スピンエコー法のデータをもとに提出された構造モデルがよく知られている．このモデルでは，第一溶媒和シェルは電子を６つの水分子が取り囲んでいる正八面体によって構成されておりOH基が中心の電子に配向することによって電子は安定化している．この構造は長い間水和電子の構造モデルとして取り扱われてきたが，最近ツベツコフらは電子スピンエコーのデータを詳細に再検討して最近接の水分子は６個ではなく２個であるという新しい結果を示した．　また気相における実験ではH_2O^-分子，および水のダイマーアニオン$(H_2O..H_2O)^-$も見つかっており，電子がこれら少数の分子にどの様に捕捉されているのかを知ることは溶媒和電子の構造および電子状態を知る上で重要である．　本研究では，ab-initio MO法により水和電子の第一溶媒和シェルを水２分子系からなるモデルとして取扱い，その電子状態および構造，特に光吸収スペクトル等の分光学的性質について理論的考察を行った．計算に用いた基底関数は，藤永の(621/51)+diffuse(Rydberg-like)[Func-I]，Func-I+s-type(cavity)[Func-II]，およびダイマーの回りを取り囲むようにs-type関数を置いたFunc-I+(surface function) [Func-III]の３つを用い，構造最適化の後，MR-SD-CI法により電子状態を求めた．Fig. 3に水ダイマーアニオンにおける過剰電子の軌道の等高線図を示した．電子は２つの水分子の Rydberg-likeな軌道の重なりによって作られた新しい軌道（1s-like)に入っていることがわかる．しかし電子は完全に-1価で中心にlocalizeしているわけではなく，両サイドの水分子上にも分布している．これは，過剰電子が入ってくることにより分子性アニオン的要素も僅かに入ってくることを示唆している．Fig.4に Func-IとFunc-IIIを用いてMR-SD-CI法によって計算した励起エネルギーを示した．新しく surface-stateの関数を加えることにより，第二励起以降のエネルギーが大きくシフトしている．（特に$2^2Ag \leftarrow 1^2Ag$のシフトが著しい．）Population解析の結果，これらの電子遷移の特徴として，第一励起は，cavity内のlocal-excitation (bound-bound)，第二励起以降は，cavityから外に飛び出す遷移（bound-free）であることを明らかにした．

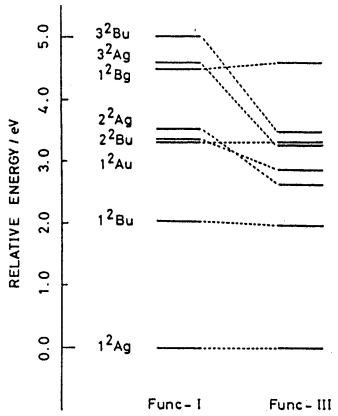


Fig.3 Contour maps of molecular orbitals for excess electron in the hydrogen-bridged water-dimer anion in the ^2A_g sround state. Solid line and dashed line indicate the positive and negative amplitudes, respectively. (A) ^2Ag ground state. (B)2^2Ag excited state.

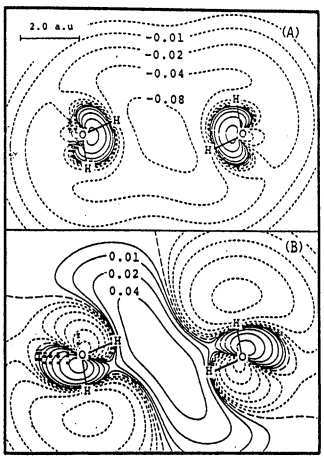


Fig.4 Energy levels of low-lying double ground and excited states of the hydrogen-bridged water-dimer anion calculated at ab-initio-MR-SD-CI+Q level with function I (in left) and function III (in right).

［発表・出版実績または予定］

1)田地川，小笠原，M. Lindgren, A. Lund, J. Phys. Chem., 1988, 92, 1712.

2)田地川，小笠原　　J. Phys. Chem.　（投稿中）

3)田地川，市川，吉田，　J. Am. Chem. Soc.（投稿中）

4)田地川，市川，吉田，　J. Am. Chem. Soc.（投稿中）

5)田地川，塩谷　分子構造総合討論会 1988年10月東京　　6)穂刈，田地川，吉田 分子構造総合討論会 1988年10月東京

7)田地川，小笠原 放射線化学討論会　1988年10月東京　　8)穂刈，田地川，吉田 放射線化学討論会　1988年10月東京

9)田地川，小笠原，吉田 日本化学会春期会 1989年 4月京都　10)西平，石橋，田地川 日本化学会春季会 1989年 4月京都

分 DGZ 施
実 9,718
許 10,000

イオン分子反応の理論的研究

Theoretical Study on Ion/Molecule Reaction

○阿部康夫、岡田　聰（阪府放中研）

1．研究目的・内容

高温低圧条件下 (403 K, 1.17×10^{-4} torr) でプロトン化メタノールとアンモニアの気相イオン分子反応を行なうとプロトン移動のみが観測され、S_N2 反応は全く検出されない。反応熱を計算するとプロトン移動よりも S_N2 反応の方が発熱量が大きい。ポテンシャルエネルギー的には起こり得る反応が何故検出されないかを *ab initio* 法により Gibbs の自由エネルギー変化を求めて検討した。

2．研究方法・計算方法

分子軌道計算はすべて、分子研ライブラリープログラム GAUSSIAN82 を用い、RHF 法で行なった。構造は 3-21G 基底を用いて最適化した。安定中間体および遷移状態は振動解析により確認した。エネルギー値は MP3/6-31+G*//RHF/3-21G で求め、電子相関の効果を取り入れた。自由エネルギーは基準振動数 (0.9 倍に縮小) をもとにして計算した。

3．研究成果

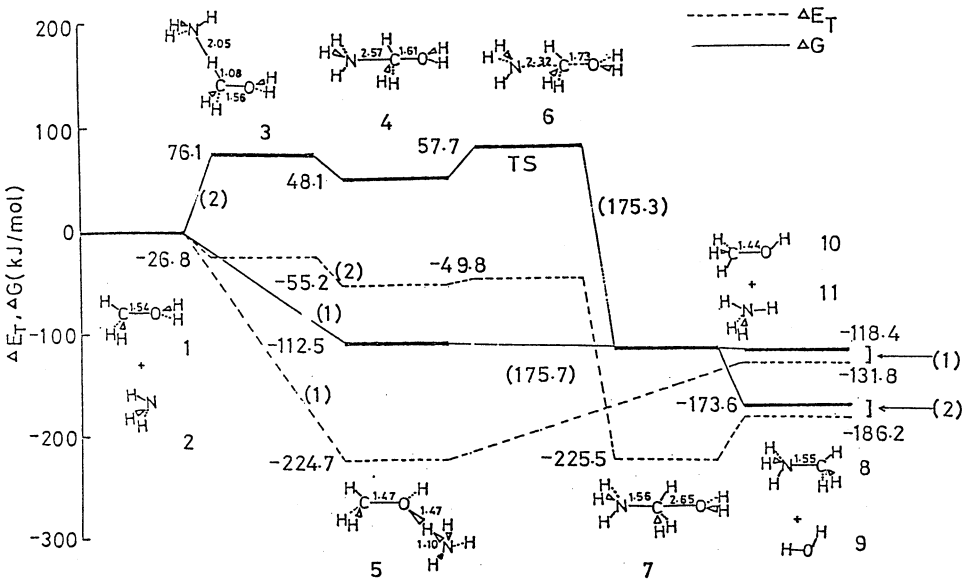
プロトン化メタノールとアンモニアの反応は次式で表わせる。

$CH_3OH_2^+$(**1**) + NH_3(**2**) ⟶ CH_3OH(**10**) + NH_4^+ (**11**) (1) (ΔHr=−118.4 kJ/mol)

$CH_3OH_2^+$(**1**) + NH_3(**2**) ⟶ H_2O(**9**) + $CH_3NH_3^+$ (**8**) (2) (ΔHr=−173.6 kJ/mol)

反応 (1) に対して一つの安定中間体 (**5**) と反応 (2) に対して二つの安定中間体 (**4**,**7**)、二つの不安定中間体 (**3**,**6**) を求めた。これらの反応の電子エネルギー（破線）及び高温低圧条件下の Gibbs の自由エネルギー（実線）変化を図に示す。負の値は原系よりも安定であることを示す。TS は S_N2 反応の遷移状態を示し、振動解析で虚数の振動数一つ ($302.1i\ cm^{-1}$) を確認した。結合距離はÅ単位である。プロトン移動の過程で安定な水素結合錯体 (**5**) が生成する。これがメタノール (**10**) とアンモニウムイオン (**11**) に解裂する際、電子エネルギーでは吸熱反応であるが、自由エネルギーでは発熱であることからプロトン移動の反応速度定数が大きいことを説明できる。

高温低圧条件下では ion-dipole 錯体形成による並進エントロピーの減少の程度は非常に大きい。このために熱力学的に不安定になる。特に反応 (2) では E_T レベルはすべて原系よりも下にあるが G レベルでは大きなエネルギー障壁を持つ。このようにして、S_N2 反応の速度が遅いことは $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ の $-T\Delta S$ 項に帰することにな



る。かりに、この反応を低温高圧の反応条件で行なえばS_N2反応(2)はプロトン移動(1)の反応と競合するようになるであろう。このような条件下ではGibbsの自由エネルギーレベルはE_Tレベルに近くなり、反応(1)は**5**から**10**と**11**への解裂が起こりにくくなる。気相S_N2反応はエンタルピー変化と同じようにエントロピー変化にも左右される。基本的にはS_N2反応におけるion-dipole錯体形成による安定化は$-T\Delta S$のエネルギー障壁よりも大きくない。S_N2反応の反応性は圧力Pと温度Tによって決まる。

4．発表・出版実績および予定

岡田、阿部、谷口、山辺　J. Chem. Soc. Chem. Comm. 印刷中

岡田、阿部、谷口、山辺、湊　Bull. Chem. Soc. Jpn. 印刷中

阿部、岡田、谷口、山辺　日本化学会　1988年9月　仙台

岡田、阿部、谷口、山辺　日本化学会　1988年9月　仙台

阿部、岡田、谷口、山辺　日本化学会　1989年4月　京都府田辺

分 DG5 施
実 11,718
許 26,400

固体及び固体表面の電子状態

Electronic States in Solids and Surfaces

○柳瀬章（阪府大総合科）　宮原俊治（阪府大総合科）　播磨尚朝（阪府大総合科）

1．研究目的・内容

昭和６２年度に客員として開発したポテンシャルの型を仮定しないバンド計算のプログラムを利用して、結晶固体の電子状態を計算する。バンド計算による一電子状態の計算結果は、結晶構造や構成元素の特徴をよく反映しており、固体の電子状態を考える出発点となっており、多体問題を考える上でも物質特有のパラメーターはバンド計算の結果から導かれる。対称とする物質は高温超伝導帯に関連する酸化物、価数揺動状態（高濃度近藤状態や重い電子系と呼ばれている物も含めて）に関連するＣｅ、Ｙｂ、Ｕ化合物、及び金属の表面・吸着層とする。

2．研究方法・計算方法

既に開発したプログラムを用いて上記の計算を実行する。既存のプログラムではまだ不十分ないくつかの点があるのでその改良も行う。具体的には

・スピン軌道相互作用の効果を取り入れて、適用できる物質を多くし、計算結果から得られる情報も豊富にする。

・最適化の点でまだ不十分な点があるので、その改良を行う。

・自己無撞着のポテンシャルを得るより良いアルゴリズムの開発を行う。

・表面、表面吸着層の電子状態の計算プログラム開発を行う。

があげられる。

また、大量の計算結果の解析を行うプログラム開発も同時に行う。

3．研究成果

従来の計算プログラムはスピン軌道相互作用の効果が取り入れられておらず、適用できる物質に制限があったが、今年度の研究開発でポテンシャルの型を仮定する場合の計算方法ながらこの効果を取り入れて自己無撞着にポテンシャルを計算できるプログラムがほぼ完成しいくつかの物質に適用した。このプログラムは対称性も考慮されており、結果の解析が容易である。また、低次元物質にも適用できるポテンシャルの型を仮定しない計算方法のプログラムにも同様の方法でスピン軌道相互作用の効果を取り入れる事が出来るが、これは次年度以降に行う予定である。

今年度に行った物質とその成果を以下に示す。

・ギャップを持つ価数揺動物質として知られるＹｂＢ12やＣｅＮｉＳｎでは、スピン軌道相互作用を取り入れた計算で、初めて、バンド計算による結果でギャップ持つ可能性があることが示された。

・高温超伝導体として知られるＬａ2ＣｕＯ4でも斜方晶系で初めてスピン軌道相互作用の効果を取り入れた計算を行い、伝導帯のスピン軌道相互作用による分裂幅が約６０Ｋ程度

であり、対称性から必ず半金属的になりキャリアー濃度は数パーセントであると見積った。・重い電子系あるいは価数揺動系の参照系として研究されているＵＢ12、ＹＣｕ2、ＣｅＮｉ、ＬａＮｉの計算も行いフェルミ面の解析を行っているところである。ＹＣｕ2についてはフェルミ面の極値断面積とドハースファンアルフェン効果との比較を行い主要なフェルミ面については良い一致を得た。

その他にも、価数揺動系を中心として、いくつかの物質で計算を行っているが、まだ計算を終了していない。

4．発表・出版実績または予定

柳瀬、播磨　International Conference on Crystal Field Effect, ８８年８月, Frankfurt, FRG

柳瀬、柳沢、播磨　International Conferrence on Magnetism, ８８年８月, Paris, France

播磨、柳瀬　「遷移金属、稀土類、アクチナイド元素を含む遍歴電子系の理論」研究会、８８年１２月豊中

播磨、柳瀬　「アクチナイド化合物の物性」理論部門合同研究会、８９年１月箱根

柳瀬、播磨　日本物理学会第４４回年会、８９年３月平塚

播磨、宮原、柳瀬　「アクチナイド化合物の物性」（フェルミ面の研究班）研究会、８９年５月仙台、発表予定

播磨、宮原、柳瀬　International Conference on the Physics of HIGHLY CORRELATED ELECTRON SYSTEMS, ８９年９月, Santa Fe, USA　発表予定

分 D18 施
実 18,111
許 21,600

分子動力学法による過冷却液体の構造変化

A Moleculer Dynamics Study of Supercooled Liquids

○円谷和雄（明大工）、渡邊　誠（明大工）、近藤鋭治（明大工）、
石橋　清（明大工）、三浦　淳（明大工）

１．研究目的・内容

本研究は、分子動力学（ＭＤ）法により単体液体金属の急冷過程をシミュレートし、それにより得られた金属ガラスの局所構造をボロノイ多面体解析により調べ、同構造とその安定性について調べたものである。

液体金属を実験的に冷却すると、その液体は融点直下で結晶化するため、長い間金属ガラスは存在しないと考えられてきた。しかしながら、金属といえども急冷することによりガラス形成が可能であることが、１９６０年 Duwezらによって、Ａｕ－Ｓｉ二元合金系において初めて見出された。以来、合金ガラスについての研究が理論的および実験的に行なわれてきている。とはいえ、金属系におけるガラス化は、二成分以上の合金液体を急冷したときにのみ形成されており、単体金属液体のガラス化は、未だ成功していない。金属ガラスにおける原子的構造の本質を理解するためには、その単純さのゆえに、まず、単体金属ガラスの構造を解析することが必要である。しかしながら、実験的には、同ガラスを形成させるために必要な冷却速度が、未だ得られないため、その解析を行うことは困難である。

仮に、単体金属ガラスが実験的に得られたとしても、次の理由により、同ガラスの原子的構造を解析することは困難である。すなわち、実験的には、主としてＸ線あるいは中性子線回折により得られる構造因子をフーリエ変換して求められる二体分布関数によって評価されている。同関数はガラスを構成する全原子にわたる平均量であり、かつ動径方向への１次元関数であるので、これを用いてガラス中の個々の原子の周囲の３次元的原子配列を解析することは不可能である。事実、ガラスにおける二体分布関数は、その第２ピークに分裂が現れることが、実験的にもコンピュータシミュレーションにおいても確認されているがその原因は未だ不明である。

本研究では、これらの問題点を解決するため、ＭＤ法による計算機実験を行ない、単体モデルガラスの局所構造をボロノイ多面体解析により調べた。

２．研究方法・計算方法

本研究で行ったＭＤシミュレーション並びにボロノイ多面体構造解析には、我々が独自に開発したプログラムを使用した。シミュレートしたモデル物質は、振動型二体間ポテンシャルを持つナトリウム（粒子数８６４個）である。まず、融点より１０Ｋ高い（３８１Ｋ）液体を作成し、そこから温度の下げ幅を４０Ｋとして階段状に温度を下げる。その際、各温度における等温保持時間を１００ｓｔｅｐｓ（０．５ｐｓ）とする。この過程における冷却速度は$8\times10^{13}ks^{-1}$である。これとは別に、各温度において、さらに２０００ｓｔｅｐｓ（１０ｐｓ）間のシミュレーションを行ない、その間の各原子の座標と速度のデータから解析を行なった。

系のポテンシャルエネルギと Wendt-Abrahamパラメータ（二体分布関数における第一極小値に対する第一極大値の比）の温度依存性を調べた結果、この系の冷却過程では１２０Ｋにおいてガラス転移が存在することが確認された。本研究では、その温度以下のガラス状態（２１Ｋ）について解析した。

３．研究成果

（１）　単体ガラスにおける局所構造とその安定性を解析するため、各原子のポテンシャルエネルギとボロノイ多面体の形状との関係を調べた。その結果、

ｉ）　同多面体の４角面数および６角面数が増加すると、同多面体の中心原子のエネルギは高くなる。

ii）　５角面数が増加するとそのエネルギは低くなる。

ことが明らかになった。すなわち、１２個の５角面のみから構成される１３原子２０面体クラスタの中心原子は、ポテンシャルエネルギ的に最も安定である。

（２）　ボロノイ多面体の形状と、その中心原子のまわりに存在する原子の配列状態との関係を調べるため、局所二体分布関数を求めた。この関数は、ある特定の多面体形状を持つ中心原子から見た二体分布関数である。２０面体クラスタの中心原子から求めた局所二体分布関数の第２ピークは、最も顕著に分裂することを見出した。この分裂は、同関数の第１ピーク内に存在する１２個の近接原子が２０面体配位もって秩序化しているため、その外側に位置する原子にも配位の秩序化がおよびこれが第２ピークの分裂になる。さらに、分裂した２つのピーク位置は、系平均の二体分布関数のそれらに一致していることが明らかになった。すなわち、ガラス構造に共通してあらわれる二体分布関数における第２ピークの分裂の原因は、これまで解明されていなかったが、この研究によりこれはガラス中に存在する局所的に安定な２０面体クラスタの存在に原因している。

（３）　２０面体クラスタの中心原子のポテンシャルエネルギ的安定性の原因について調べた。まず、近接原子（二体分布関数の第１極小値距離以内に存在する原子）のみから得られるポテンシャルエネルギを求めると、このエネルギは長距離相互作用を考慮した場合のエネルギの８０％を占める。この関係は、ボロノイ多面体の形状に依存しない。すなわち、各原子のエネルギ的安定性は、近接原子の配列状態のみに依存する。次に、近接原子の配列状態（平均位置、局在化の度合、配位数）と、その中心原子のエネルギとの関係を調べた。その結果、２０面体クラスタの中心原子の安定性は、近接原子の位置の局在化が著しいことに原因していることを明らかにした。

（４）　単体ガラスの緩和と変形過程における２０面体クラスタの数と空間分布の変化について調べた。まず、急冷により得られたガラスを等温アニールし、これにより構造緩和過程を再現し、その間の変化を調べた。その結果、同過程では２０面体クラスタの数がアニール時間と共に増加する。さらに、同クラスタの空間分布を調べた結果、緩和の初期段階においては、単独な２０面体クラスタが増加し、その後、連結した２０面体クラスタ（double icosahedral cluster）が増加する。これとは別に、ガラスの剪断変形過程をシミュレートした結果、２０面体クラスタの数は、変形を受けても変化しないことが明らかになった。これらのことは、２０面体クラスタが局所的に安定であることに原因している。

４．発表・出版実績

渡邊、円谷　Ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｐｈｙｓ．　８８，１９９１（１９８８）．

円谷、渡邊、池田　Ｔｒａｎｓａｃｔｉｏｎｓ　ＩＳＩＪ　２８，８６９（１９８８）．

円谷、渡邊　Ｐｈｙｓ．Ｒｅｖ．Ｂ　投稿中

渡邊、円谷　Ｐｈｙｓ．Ｒｅｖ．Ｂ　投稿中

渡邊、円谷	日本物理学会	秋の分科会	（６ａＥ４－９）	１９８８．１０	広島市
渡邊、円谷	日本物理学会	秋の分科会	（６ａＥ４－１０）	１９８８．１０	広島市
渡邊、酒井、円谷	日本物理学会	春の分科会	（２９ｐＷ－１２）	１９８９．４	平塚市
渡邊、栗林、円谷	日本物理学会	春の分科会	（２９ｐＷ－１３）	１９８９．４	平塚市
渡邊、円谷	日本金属学会	秋期大会	（７２２）	１９８８．１１	吹田市
酒井、渡邊、円谷	日本金属学会	春期大会	（１０）	１９８９．４	横浜市
栗林、渡邊、円谷	日本金属学会	春期大会	（１１）	１９８９．４	横浜市

分 DI9 施
実 50,199
許 54,400

気相および液相における化学反応の理論的研究

Theoretical study on chemical reactions in gas and liquid phase.

○加藤 重樹（東大教養）、天辰 禎晃（東大教養）、黒田 晋（東大教養）

1．研究目的・内容

本研究課題では、気相および液相における化学反応の機構について研究をおこなっている。今年度は、特に溶液内での光化学過程について研究をおこなった。具体的には、(i) N,N-ジメチルアミノベンゾニトリルの励起状態でのポテンシャル面と水分子との相互作用ポテンシャルの計算、(ii) 反応経路モデルの溶液内反応への拡張、(iii) アトリウムクラスターの構造と反応性についての考察をおこなった。

2．研究方法・計算方法

N,N-ジメチルアミノベンゾニトリルの励起状態のポテンシャル面の計算は、CI法によりおこなった。最大 119 の基底関数を用いるため手持ちのプログラムでは実行することができず、新たに積分変換、行列要素生成、対角化のプログラムを作製した。特に積分変換、対角化のプログラムはベクトル化をおこない、計算の効率をあげた。また、上記(ii)の課題では、反応自由エネルギー面の計算をモンテカルロ法によりおこなった。そのプログラムを作製した。計算の効率をあげるためベクトル化をおこなった。S820 では M680 に比べて 20 倍以上加速された。その他、分子間ポテンシャルの決定や計算結果の解析用プログラムを作製した。

3．研究成果

i) N,N-ジメチルアミノベンゾニトリルのポテンシャル面

N,N-ジメチルアミノベンゾニトリルは極性溶媒中で電荷移動状態を生成することが知られているが励起状態の電子構造、ポテンシャル面については不明な点が多い。そこで我々は CI法により励起状態のポテンシャル面の計算をおこなった。CI計算はこれの基底関数（MINI4で P 軌道を split させた基底と MIDI4）を用いておこなった。前者では、ジメチルアミノ基の内部回転角と面外角の2つの組について、後者では平面と垂直構造について計算をおこなった。計算の結果、S_0, S_1 状態は、分子の構造の変化に対して電子構造の変化は少ない。S_2 状態は、3個の電子配置の結合で表わされ分子構造の変化に応じて主要な電子構造が入れ換ること、また、S_2 状態は外場に対して極めて不安定であることが分かった。本研究の目的がこの分子の極性溶媒中での挙動を知ることであるため、S_2 状態のポテンシャル面は外場に対して安定な遷移表現をとる必要があり、これは、S_2 状態の3個の電子配置間の遷移モーメントを消去するような変換をほどこすことにより求めた。以上の計算により、S_0, S_1 状態を含めて5個の状態のポテンシャル面が得られた。これを2つの角度の関数で表現した。図1にポテンシャル関数を対角化して得られた断熱ポテンシャルを示した。S_0 および S_1 状態はジメチルアミノ基の内部回転に対して単調にエネルギーが増加している。また、S_2 状態は、平面構造では主に2個の電子配置で記述されるが、内部回転角の増加に伴なって電荷移動配置の重みが増し垂直構造では電荷移動配置のみで記述される。重要な点は、S_2 状態

のエネルギーも内部回転角の増加とともに増加することにあり，これは，エチレン等の分子の場合と異なっている。次に，N,N-ジメチルアミノベンゾニトリルと水分子との相互作用を分子間ポテンシャルを作製することにより調べた。分子間ポテンシャルは，静電項と exchange-exclusion 項の和で表わせるとし，前者は溶質分子の各電子状態の電子密度を用いて静電ポテンシャルを計算し，それを再現するように各原子との点電荷の値を決めるという方法を用いた。また，後者は Gordon-Kim 法により求めた。図2に，本研究により求めた N,N-ジメチルアミノベンゾニトリルと水分子の錯体の安定構造を示し，表1に S_0 および S_1 状態での錯体の安定化エネルギーを示した。図より，S_0 状態では A, B, C, D の4通りの安定構造が得られたが，S_1 状態では図の A, B 型が同じになった。表より S_0 状態では D 型が最も安定となり，これは実験事実と一致している。また，S_1 状態の方が S_0 状態よりも双極子モーメントが大きいにもかかわらずこの錯体の吸収スペクトルは blue shift を示すことが知られているが，表の C, D 型では，S_1 状態の方が S_0 状態より安定化が小さく，その差も実験値と良く対応している。以上の結果は，少数の溶媒分子を含む系では局所的な相互作用が重要な役割りを果すことを示している。また，S_2 状態についても計算をおこなったが，少数の水分子を含む錯体では電荷移動状態は生成されないとの結論を得た。

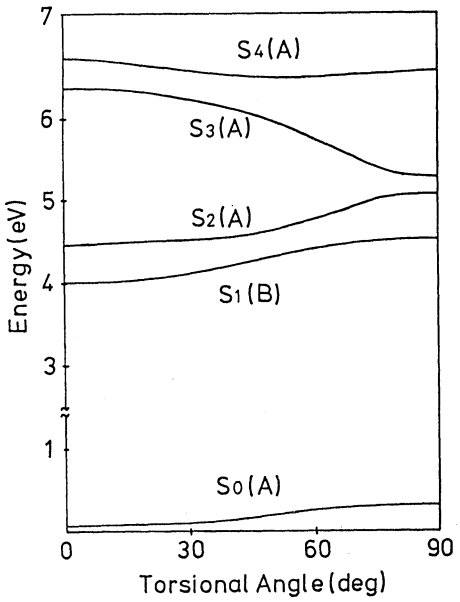


図 1

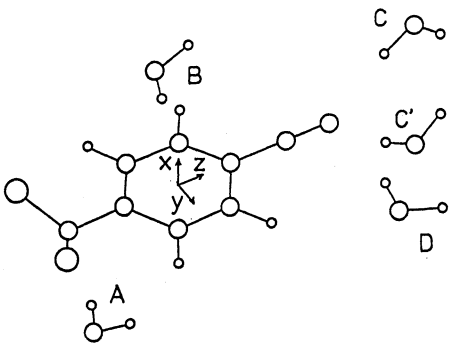


図 2

表1. DMABN·H_2O の安定化エネルギー

	S_0	S_1
A	2.70	3.20
B	2.89	——
C	3.73	3.65
D	4.26	3.89

ii) 反応経路モデルの溶液内反応への拡張

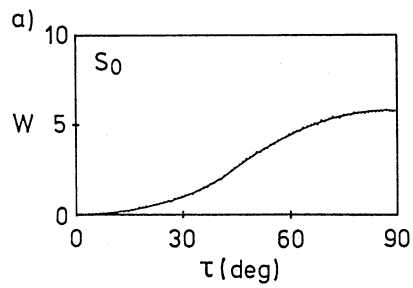
反応経路モデルは気相の化学反応の機構や動力学を調べるとで有用な役割りを果してきたが．本研究ではこのモデルを溶液内反応に拡張することを試みた。溶液内反応では事実上無限個の溶媒分子を含むためその運動を粗象化した solvation coordinate を選ぶ必要がある。ここでは．1つのポテンシャル面上の反応の場合．solvation coordinate $S=\beta W_1(R,\Omega)$、2つのポテンシャル面の反応の場合は．$S=\beta(W_1(R,\Omega)-W_2(R,\Omega))$ として内部座標とSについての自由エネルギー面を定義し．それに基づいて反応のハミルトニアンを導いた。本報告では．このモデルを適用した水溶媒中でのジメチルアミノベンゾニトリルの励起状態での電荷移動状態生成の機構についての計算結果を示す。先ず各電子状態での平衡分布についてモンテカルロ法により計算をおこなった。計算は．350個の水分子とN,N-ジメチルアミノベンゾニトリルについて．温度298.15K，密度1g/cm³とし．周期境界条件を課して実行した。図3に．$S_0\sim S_3$ 状態のジメチルアミノ基の内部回転角に対する potential of mean force を示したが．ここでは umbrella サンプリングを用いた。図より S_0 と S_1 状態のポテンシャルは．気相の場合（図1）とほとんど変化せず若干回転障壁が増加した。一方．S_2 状態のポテンシャル面は．気相のそれと非常に異なり．垂直構造が安定となった。これは．極性溶媒中では電荷移動状態が生成されるということと対応している。図4に S_1，S_2 状態からの発光に対応する S_1-S_0，S_2-S_1 間のエネルギー差の分布を示したが．S_2-S_0 のエネルギー差が長波長側に大きくシフトし．その巾が広いことがわかる。これは．図3に見られるように．S_2 状態では電荷移動状態が安定化し．また．S_2 状態のポテンシャル面が平坦になっていることによる。次に．電荷移動状態生成の機構を論じるため．自由エネルギー面 $F(T,S)$ を計算した。自由エネルギー面は．$F(T,S)=-\beta\ln P(T,S)+C$ で与えられるが．ここでは．S_1 状態から S_2 状態への非断熱遷移を取り扱うための各電子状態に対応した $F_1(T,S)$，$F_2(T,S)$ を求めた。図5に自由エネルギー面 $F(S,T)$ を solvation coordinate S の関数として表わしたものを示したが．S_1 状態の安定点は $S=-15$，S_2 状態の安定点は $S=48$ となった。また．S_1 状態から S_2 状態への遷移の活性化エネルギーは約4 kcal/mol と計算された。図6に、$S=-15$，0，48 における自由エネルギーの値をジメチルアミノ基の内部回転角Tの関数として示したが、S_1 状態については $T=0°$，S_2 状態では $T=90°$ で最も安定となっていることが分かる。また．S_1 と S_2 状態のエネルギーが一致する点（$S=0$）では．$T\simeq 27°$ で自由エネルギーが最小となっている。これは．S_1 状態から S_2 状態への非断熱遷移を起こすためにはジメチルアミノ基の内部回転が必要であり．そのモードが solvation coordinate と強く結合していることを意味している。

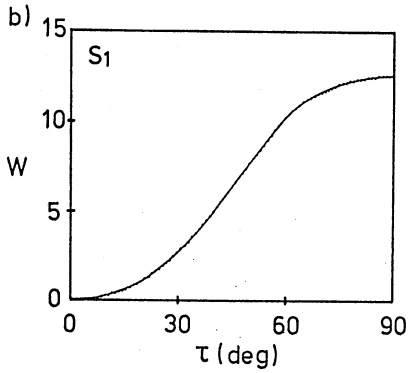
反応経路モデルの溶液内反応への拡張は．Norrish type II ビラジカルの三重項・一重項遷移についても適用しているが．このテーマでは分子の内部回転と電子の自由度を含めた拡散方程式を作り．それに基づいて状態間遷移の機構を論じることを企図している。現在電子状態の計算は大体終了している。

iii) Na クラスターの構造と反応性

Na のクラスターの電子状態を SCF 法で計算し．軌道の性質と反応性の相関について調べた。結果は Fe クラスターの反応性と良い相関を見い出した。

図3





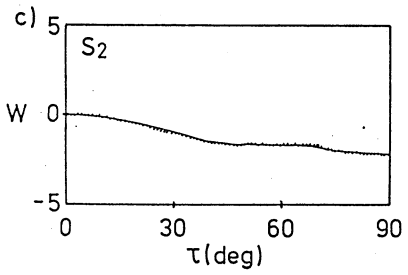


図4

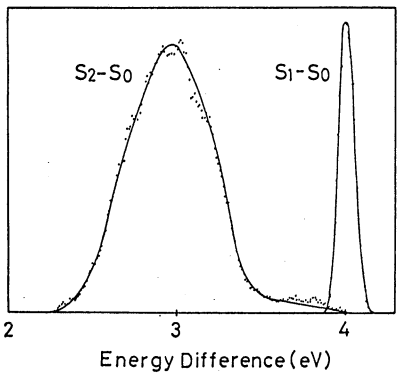


図6

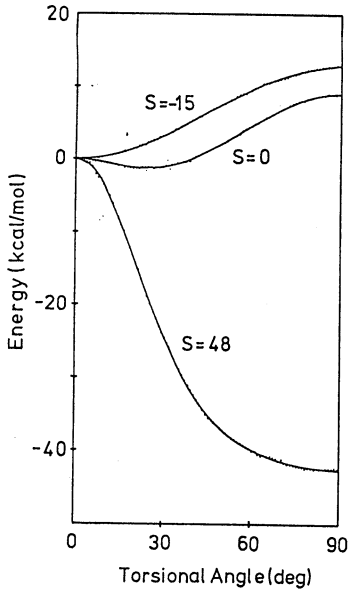
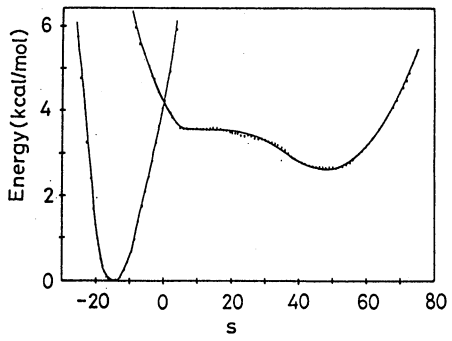


図5



4. 発表

加藤，分子構造討論会；天辰，加藤，分子構造討論会；黒田，加藤；分子構造討論会；天辰，加藤，J. Chem. Phys. 投稿準備中；加藤，天辰，J. Chem. Phys. 投稿準備中.

分 DJ1 施
実 8,646
許 9,600

非晶質薄膜の構造解析

Structural Study of Amorphous Thin Films

○難波徳郎（東大生研）

1．研究目的

通常のディフラクトメータを用いた等傾角法により非晶質薄膜のＸ線回折測定を行った場合、基板からの散乱強度がバックグラウンドとして含まれ、薄膜試料自体の散乱強度が充分に得らず、構造情報が得られないことがある。薄膜Ｘ線回折装置（ＴＦＤ）は、試料表面近傍からの散乱Ｘ線が主に観測されるため、通常の測定方法の場合よりも大きな散乱強度が得られる。しかし、散乱強度の角度依存性が明確にされていないため、非晶質薄膜の構造研究に応用されることはなかった。本年度の研究では、散乱強度の詳細な解析を行い、測定データの定量的な取り扱いを可能にすることで補正方法を確立し、さらに、得られた手法を実際の薄膜材料に応用し、その構造解析を試みた。

2．研究方法

ＴＦＤの光学系の配置は、基本的には通常のディフラクトメータと同様である（図１）。受光ソーラースリット（SL_2）のコリメータの配置が90°異なっており、散乱Ｘ線束を平行ビームに規制する働きをしている。このSL_2の影響により、ＴＦＤで観測される散乱強度（試料の吸収に基づく強度変化、吸収因子）は、回折角依存性を示す（図２、実線）。一般的に、ある微小部分での強度変化は、次のようなＸ線の吸収に基づく式で与えられ、これをＸ線が照射された全ての範囲にわたって積分することにより、ある回折角における強度変化を求めることができる。

$$I = I_0 \exp(-\mu t). \qquad (1)$$

ここで、Ｉ及びI_0は散乱及び入射Ｘ線の強度、μは試料の線吸収係数、ｔはＸ線の透過距離である。この式では、試料内での強度変化しか考慮されていない。実際には、入射Ｘ線は強度一定ではなく分布を有しており、また、散乱Ｘ線もソーラースリット（SL_2）及びモノクロメータ（Ｍ）で強度が変化する。この入射及び散乱Ｘ線の強度変化を考慮するために、微小部分の位置を表す２つのパラメータを用いてこれらの強度変化を記述し、その重積分により散乱強度を求めた。

3．研究成果

入射及び散乱Ｘ線の強度変化を式１に導入することで、図２に破線で示したような実測曲線とよく一致する曲線を再現することができた。そこで、この計算方法を薄膜試料の場合に拡張し、補正関数を求めた。薄膜試料の強度補正は、次のような手順により行われる。まず、基板からの散乱強度を分離するために、全散乱強度に含まれる基板からの散乱強度を見積り、これを差し引くことで薄膜単体の散乱強度を求める。そして、吸収補正により角度依存性の無い散乱強度が得られる。最後に、等傾角法の場合と同様に、非干渉性散乱、Lorentz－偏光因子、原子散乱項の補正などの一般的な処理により動径分布関数（ＰＤＦ）が得られる。[1)]

真空蒸着法により非晶質酸化タングステン（a-WO_3）薄膜（膜厚800nm）を作成し、上記の手法によりＰＤＦを得た（図３、実線）。４Å弱に見られるシャープな第２ピークは、主に最近接Ｗ－Ｗの原子対によるものであり、Ｗは高い規則性をもって配列していることが分かる。$WO_6$８面体から形成されるネットワークもいわゆるガラスのようなランダムなものではなく、結晶に見られるような規則配列を伴ったものであることが予想される。そこで、WO_3系の結晶構造からＰＤＦを算出し比較してみた。ピーク位置が最も良く一致したのは、hexagonal-WO_3と$WO_3 \cdot 1/3H_2O$であった。これらの結晶は、共にｃ軸に垂直な面内に$WO_6$８面体から成る３及び６員環を形成している。a-WO_3膜は、nmオーダーの微小なクラスターから構成されているとする考え方が一般的であることから、クラスターの内部ではこの２つの結晶に似た原子配列をとっていることが予想された。次に、サイズと形状の異なるクラスターモ

デルを作成し、最近接W－Wの配位数を計算し、実測のＰＤＦから求めた配位数と比較してみた。$WO_3 \cdot 1/3H_2O$を基にしたモデルでは、配位数を満たすためには非常に大きなサイズが必要となるため、hexagonal-WO_3の方が適当であると判断した。こうして得られたクラスターモデルは図４に示したような構造をとっている。３、６員環は投影面内にあって、垂直方向に４員環が形成されている。このモデルから求めたＰＤＦは、図３に示したように実測のＰＤＦと非常に良く一致していた。[2,3]

以上、ＴＦＤにより得られる散乱強度の補正方法とともに、非晶質薄膜の構造解析の方法論を確立することができた。

４．発表・出版実績

1) T.Nanba I.Yasui, Anal.Sci., 印刷中

2) T.Nanba I.Yasui, Solid State Chem., 投稿中

3) 難波、安井　日本セラミックス協会春季年会、1989年５月東京

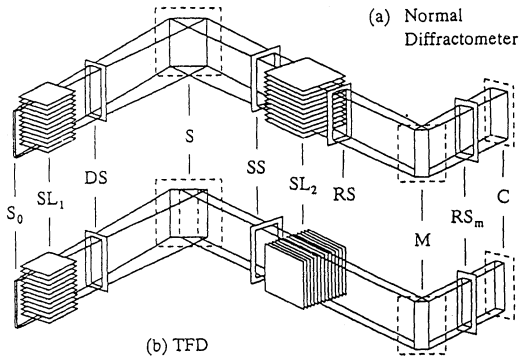


Fig.1 Optical arrangement of normal diffractometer(a) and TFD(b).

S_0	:	X-ray source	SL_1	:	soller slit
DS	:	divergence slit	S	:	Specimen
SS	:	scattering slit	SL_2	:	soller slit
RS	:	receiving slit	M	:	monochromator
RS_m	:	monochromator slit	C	:	counter

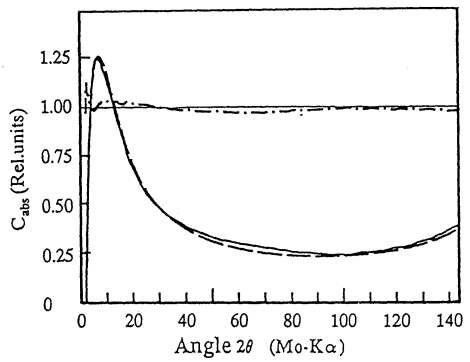


Fig.2 Observed(solid line) and calculated(broken line) correction functions $C_{abs}(\alpha = 2°)$. The values were normalized to 1.00 at $2\theta = 2\alpha$.

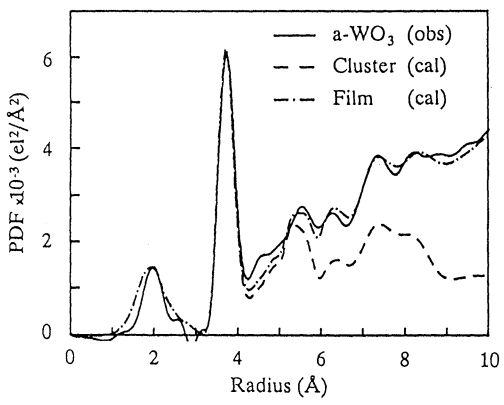


Fig.3 Observed and calculated PDF from the structural model.
solid line : observed PDF,
broken line : PDF in one cluster,
chain : total PDF as a film including the interaction between the clusters.

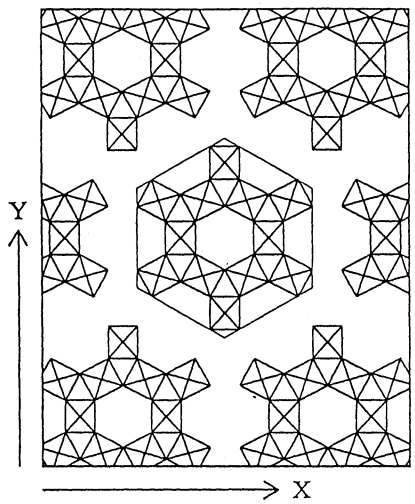


Fig.4 Structural model for a-WO_3 thin film projected along Z direction. The lines exhibit the edges of WO_6 octahedra to explain the configuration of the octahedra, and the outer arrows indicate 20Å.

分 DJ2 施
実 24,293
許 39,200

分子、固体および表面の電子状態の理論的研究

Theoretical Studies on Electronic Structure of Molecules,Solids and Surfaces.

○里子允敏（日大文理）、久保康則（日大文理）

1．　研究目的・内容

固体表面では電場や光による吸着・脱離過程、分子・超微粒子の動的過程、固体ではf電子を含むランタン・アクチニド系金属間化合物の諸物性等の観測され、興味を集めている。しかし強電場や強レーザーにたいし表面原子がどのように結合がきれ、分子や超微粒子として飛び出すのかといったのミクロな過程の理論的研究は少ない。また原子内電子相関の強い4f電子系の伝導機構を第一原理の電子状態に基づいて研究した例は少ない。この研究は電場中での吸着分子・超微粒子の電子状態、重い電子系の電子状態を求める理論手法を開発するとともに、それに基づき表面構造安定性と脱離の動的過程、4f電子状態と伝導機構を理論的に研究することを目的とする。

2．研究方法と研究成果

2．1　固体表面上の分子・微粒子の動的過程

（1）　研究方法・計算方法

LDF-Xα法による原子に働く力はクラスター内の原子間相互作用による力と電場による力

$$F^{ext} = \left(Z - \int \rho(\mathbf{r})dv \right) E(R) + \int \rho(\mathbf{r}) \left(E(\mathbf{r}) - E(R) \right) dv$$

との和で与えられる。ここにE（R）はクラスター外の点電荷による電場の和、Zは原子核の電荷、ρ（r）はLCAO-Xα法より求められる原子の電荷分布関数である。酸化物表面をクラスター近似、クラスター以外は点電荷によるポテンシャルとして計算した。　動的計算法は、原子の位置座標、原子の波動関数を同時に時間の各ステップ毎に解くカール・スプライザーの方法を取った。ただし相互作用ポテンシャルをLDF-力解析法により求めた。

（2）研究成果

（A）吸着子に及ぼす表面での電場効果

酸化物表面MgO上の吸着子OH^-とH^+に及ぼす表面電場の影響を調べた。固体内のO原子と区別するためOH基の酸素を以下においてOaと書くことにする。Mg表面原子のon-top位置でのOH基の平衡位置は、それぞれMg-Oa,Oa-H距離3.65Bohr、1.64Bohrと得られた。　またエッヂ、コーナ等の格子欠陥があると、表面電場が大きくなり、OH基の距離は更に短く、より強い結合となる。したがって、格子欠陥付近のMg原子に吸着したOH基は、OH基として切れやすく、塩基性はより強くなると言える。酸化物表面での吸着子の振舞いは表面に印可した電場とポテンシャルの大きさ、いいかえると格子欠陥の隣接数で説明できること等が分かった。

（B）固体表面における内殻電子励起による脱離

固体表面・超微粒子において、光や電子により内殻電子を励起させると、原子・分子が脱離する。この機構として、Menzel-Gomer、Knotek-Feibelman、Coulomb-explosionなど諸説議論されているが、まだ明らかではない。金属原子のon-topの位置に吸着した酸素原子が脱離すると仮定し、吸着位置を変えて計算した。吸着酸素の電荷をかえた計算から、表面ではO^-の状態で吸着し、O^+で脱離をする事が分かった。また　Knotek-Feibelman機構によると内殻励起とAuger過程によりO^+ができ、Mg^{2+}との静電的な反発力により脱離すると

いわれているが、計算した結果、Oの2p正孔は局在してなく、そのため結合ができ、単純に斥力とはならない。Oの電子励起によるHの脱離は反結合への電子励起により理解できる事などが得られた。

(C)超微粒子の動的過程

また表面と微粒子とのエネルギー移動をとりいれるため、固体をIndented Modelとして、プログラムを拡張し動力学計算を行った（数理科学参照）。

2．2　ランタン・アクチニド系の電子状態と運動量分布

(1)　研究方法・計算方法

高温超伝導物質としてはLa_2CuO_4、重い電子系の物質としてはRB_6（R＝La、Ce、Pr、Nd）をそれぞれ選ぶ。La_2CuO_4は高温超伝導物質の母体とみなされる。又、LaB_6は一電子描像が良く成立することが知られており、価電子としてf電子を含むR＝Ce、Pr、Nd物質の良い電子状態参照系となる。La_2CuO_4、RB_6（R＝La、Ce、Pr、Nd）の電子構造はFLAPW法で自己無撞着に計算する。得られた電子密度から陽電子のポテンシャルを求め、基底状態（k＝0）の陽電子を計算する。得られた電子状態、陽電子状態を使い陽電子消滅による運動量分布を計算する。

(2)　研究成果

（A）La_2CuO_4の電子状態

一電子近似に基ずくLa_2CuO_4の陽電子状態はLa、及び長軸方向のO－サイト面にかたよって分布するため、それに起因する構造が運動量分布に顕著に見られるが、実測された構造との対応は良くない。一方、隣接したエネルギー値の励起状態（k＝0）を考慮した運動量分布は実測された構造をかなり良く再現する。このことは、La_2CuO_4内に入った陽電子は異方的電荷分布に対し再分布する効果が重要なことを指摘し、この系の陽電子消滅による運動量分布を調べるには電子状態と陽電子状態の自己無撞着な計算が必要であることがわかった。

（B）RB_6（R＝La、Ce、Pr、Nd）の電子状態

LaB_6の陽電子消滅による運動量分布の計算結果は、実測値と良く対応し、X点を中心としたラグビーボール状のフェルミ面（電子面）が確認された。又、R＝Ce、Pr、Ndに対し実測された運動量分布は、R＝Laの場合と同様の構造が理論、実験共に見いだされた。これらの事実は、陽電子のf電子状態との消滅がかなり小さいため、実質、LaB_6と同様のフェルミ面を見ている結果であるということが、理論値より明示された。そこで、実験、理論の両結果を定量的に解析することにより、f電子の伝導電子との混成の度合が明かになり、これらの系のf電子相関ポテンシャルについて重要な情報が得られることがわかった。

3．発表・出版実績又は予定

里子他：日本物理学会　1988年秋（広島）1989年春（平塚）　表面界面分科、数理科学　1988年10月号（p9-p15）、表面科学の基礎と応用　1989年出版予定、

C.Satoko他：submitted in Surf.Science.　C.Satoko他：Appl.Surf.Sci.33,277(1988).

久保他：日本物理学会　1988年秋（広島）、1989年春（平塚）、アクチニド化合物物性研究会1989年５月（仙台）

Y.Kubo他：Phys.Rev.20,1(1989).

分 DK3 施
実 19,144
許 19,200

低次元性電導体の動的性質に関する理論的研究

A Theoretical Study on Dynamical Properties of Low-Dimensional Conductors

°和田 靖、大淵泰司、伊藤浩之、寺井 章、岩野 薫、中谷正吾、米満賢治、針谷喜久雄、
古川信夫、間野 肇、大槻東巳（東大理）

1. 研究目的・内容

共役高分子のひとつであるポリアセチレンは、その基本的な構造、その中に存在し得るソリトン、及び、ドーピングを行った時発現する高い電気伝導度等の理由により、この分野の研究の中心的物質である。ポリアセチレンは、本来は半導体だが、ドーピングを行い、電子、または、ホールを増やしたとき、1％以上のドーピング濃度で急激に電気伝導度が上がることが知られている。その大きさは、研究の初期の段階ですでに $10^3\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$ 程度で、最近では Cu その他の金属と比べても遜色のないサンプルも合成されている。ところが、パウリ帯磁率は5、6％ぐらいのドーピングまでは、ほとんど零のままである。このことは、電気伝導がスピンを持たないキャリヤーによることを示し、荷電ソリトンが電気伝導に大きく関わっていることを示唆している。

ところが、以上の荷電ソリトンによる電気伝導という考え方には、大きな問題が存在する。それは、電子をポリアセチレン鎖に与えた後のドーパントが、クーロンポテンシャル源として働き、生成された荷電ソリトンをその近傍にピンしてしまい、その自由な運動を抑制してしまうということである。簡単な計算では、そのときの束縛エネルギーは、0.3eV 程度と評価され、これは、室温程度でもなかなかソリトンが自由な状態に励起されにくい事を意味している。以下、この電子のサイトエネルギーを変える不純物をサイト不純物という事にする。また、ドーパントの混入による格子の乱れや、トランス鎖の中に存在するシス部分などは、電子のホッピングエネルギーを変化させると思われ、その効果も無視できない。以下、このタイプの不純物をボンド不純物という。これらの問題に対する理論的考察は多くの理論家によって試みられているが、まだ、推測の域を出ていない。

2. 研究方法・計算方法

前年度に引き続き、低濃度のドーピング領域におけるポリアセチレン中のソリトンと不純物との関わりを数値シミュレーションによって求めた。扱ったモデルは、前年度と同様の拡張された Su-Schrieffer-Heeger(SSH) モデルである。

$$
\begin{aligned}
H &= \sum_n (-t_0 + \alpha(u_{n+1} - u_n) + V_b(n))(C^\dagger_{n+1,s} C_{n,s} + h.c.) \\
&+ \sum_n V_s(n) C^\dagger_{n,s} C_{n,s} + \frac{K}{2}\sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2}\sum_n \dot{u}_n^2
\end{aligned}
$$

ここで、$C_{n,s}, C^\dagger_{n,s}$ は、n 番目のサイト上の電子の消滅、生成演算子、u_n は、n 番目の C-H 単位の鎖方向の変位、K はばね定数、M は C-H 単位の質量、$V_s(n)$、$V_b(n)$ がそれぞれ短距離、ランダムなサイト、ボンド不純物に相当する。ランダム系に特有な多数の準安定状態を扱うため、iteration の方法を用いる。つまり、iteration を始める格子の初期変位もランダムに変え、異なる準安定状態を求める。同じ準安定状態に複数回収束するときは、その回数をその状態の統計的重率と見なす。

3. 研究成果

研究方法・計算方法で説明した方法による計算の結果、次のようなことがわかった。

(A) サイト型、ボンド型両方に共通の結果

サイト型では、不純物に誘起された電荷密度の揺らぎにより、ボンド型では、不純物による直接の格子変形により、新たにソリトン対が発生する。ソリトンには、不純物にピンされ強く変形されたものとと、ピンされずほとんど自由なものとがある。ソリトンのまわりのフォンの局在モードのうち、純粋な系では赤外不活性であるshape modeも活性になる可能性がある。

(B) サイト型、ボンド型で異なる結果

ソリトンのピン止めの束縛エネルギーは、サイト型の場合は必ず正だが、ボンド型の場合は負になることもありうる。サイト型の場合に見いだされるソリトンは、いままで知られていたタイプのものに限られるが、ボンド型の場合には荷電共役対称性のために、新しいタイプのソリトンの存在が明らかになった。特に、電荷、スピンともに零であるソリトン、ともにfractionalなソリトンが興味深い。

(C) サイト型遠距離力の結果

前年度と同じモデルで、より広いドーパント濃度領域で動的電気伝導度の振舞いを調べた。その結果、2-6%の濃度範囲で、ほとんど自由なソリトンの存在が確かめられた。

以上の結果の中で、ほとんど自由な荷電ソリトンの存在はソリトンによる電気伝導というメカニズムを示唆すると思われる。ただ、一次元の鎖では、そのようなソリトンも不純物の間の自由な領域に閉じ込められると予想されるので、次元を上げて、複数鎖のモデルを考察することが今後の課題である。

4. 発表・出版実績または予定

Y. Wada, A. Terai, K. Iwano, Y. Ono and Y. Ohfuti: A Soliton in Polyacetylene: Optical and Dynamical Activities, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Santa Fe, USA, June 1988.

大淵、和田	日本物理学会（分科会）、63年10月 広島大学
寺井、和田	日本物理学会（分科会）、63年10月 広島大学
岩野、和田	日本物理学会（分科会）、63年10月 広島大学
中谷	日本物理学会（分科会）、63年10月 広島大学
岩野、小野、寺井、和田	日本物理学会（年会）、元年3月 東海大学
針谷、和田、K. Fesser	日本物理学会（年会）、元年3月 東海大学
中谷	日本物理学会（年会）、元年3月 東海大学

K. Iwano, Y. Ono, A. Terai, Y. Ohfuti and Y. Wada: submitted to J. Phys. Soc. Jpn.

Y. Ohfuti, K. Iwano, Y. Ono, A. Terai and Y. Wada: to be submitted to J. Phys. Soc. Jpn.

分 DK7 施
実 32,412
許 35,200

分子振動の旋光強度の理論計算

Theoretical Calculation of Vibrational Optical Activity

○笹田　宏（阪大蛋白研）

1．研究目的・内容

赤外領域における分子振動遷移に対する円偏光二色性（ＩＲＣＤ，ＶＣＤ）は、光学活性分子の絶対構造、コンホメーション、分子間相互作用等の新しい研究究手段として、その有用性が示され注目されている。これまでＶＣＤスペクトルの解釈は、主として経験的モデルに基づいて行われてきたが、その遷移磁気双極子能率の見積に限界があった。そこで本研究では、β－アミノアルコールの分子内水素結合系のＶＣＤの理論計算を行い、ＩＲＣＤのコットン効果とコンホメーションの関係を明らかにする。

2．研究方法・計算方法

基準振動ｉに対する吸収強度（ε）および円偏光二色性強度（Δε）は、双極子強度（Ｄ）および旋光強度（Ｒ）と次式で関係づけられる。

$$D_i = |\langle 1_i|\mu|0_i\rangle|^2 = 10^3 \ln 10\,(3hc/8\pi^3 N)\int \varepsilon(\lambda)/\lambda\, d\lambda$$

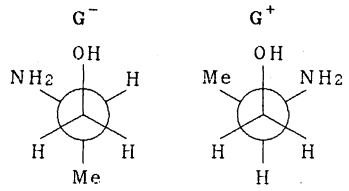
$$R_i = \mathrm{Im}\{\langle 0_i|\mu|1_i\rangle\cdot\langle 1_i|m|0_i\rangle\} = 10^3 \ln 10\,(3hc/32\pi^3 N)\int \Delta\varepsilon(\lambda)/\lambda\, d\lambda$$

ここでμおよびｍは電気および磁気双極子演算子である。

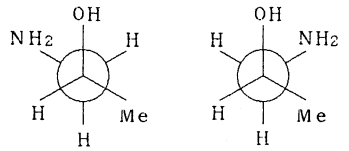
基準振動解析、双極子強度および旋光強度の計算に必要なデータを取り出すようＧＡＵＳＳＩＡＮ８２を改良するとともに、各基準振動の対する双極子強度および旋光強度を計算するためのプログラムを整備した。２－アミノエタノール $NH_2CH_2CH_2OH$、（Ｒ）－２－アミノプロパノール $NH_2CH(CH_3)CH_2OH$、および（Ｒ）－１－アミノ－２－プロパノール $NH_2CH_2CH(CH_3)OH$について、酸素および窒素原子にのみ分極関数を取り入れた６－３１Ｇ（＊）基底を用いて ab initio ＨＦ法で分子内水素結合の安定構造を求めた。得られた各安定構造に対して解析的に計算したエネルギー二次微分から基準振動を計算するとともに、双極子強度および旋光強度を計算した。

3．研究成果

表１に３種のβ－アミノアルコールについて得られた分子内水素結合の安定構造に対するエネルギーとH-O-C-C-N-lp（lp:lone pair）に関するコンホメーションを示す。２－アミノエタノールの最も安定な構造は水酸基が供与体である$G^-G^+G^-$の分子内水素結合構造で、アミノ基が供与体であるTG^+T，G^+G^+T，TG^+G^+および$G^+G^+G^+$構造に比べ約１０ｋＪ／ｍｏｌ安定である。（Ｒ）－２－アミノプロパノールでは、水酸基が水素結合供与体となる構造のうち$G^+G^-G^+$が$G^-G^+G^-$より約１．５ｋＪ／



(R)－2－Aminopropanol



(R)－1－Amino－2－propanol

ｍｏｌ安定である。（Ｒ）-１-アミノ-２-プロパノールでは、水酸基が水素結合供与体となる構造のうちＧ⁺Ｇ⁻Ｇ⁺がＧ⁻Ｇ⁺Ｇ⁻より約４ｋＪ／ｍｏｌ安定である。

図１に、（Ｒ）-２-アミノプロパノールの基準振動に対する双極子強度（Ｄ）および旋光強度（Ｒ）の計算結果を示す。ＯＨ伸縮振動およびＮＨ₂の対称、逆対称伸縮振動の旋光強度は、Ｇ⁺Ｇ⁻Ｇ⁺とＧ⁻Ｇ⁺Ｇ⁻では逆符号を示し、これらのバンドに対するＶＣＤのコットン効果が、コンホメーションを反映していることがわかる。ＶＣＤ測定の難易の目安となる異方性因子ｇ＝４（Ｒ／Ｄ）は、ＯＨ伸縮振動では、４～５×１０⁻⁵であるのに対し、ＮＨ₂伸縮振動では２～３×１０⁻³と約２桁大きいことが注目される。

表１．　β－アミノアルコールの安定構造とエネルギー

	2-Aminoethanol					(R)-2-Amino-propanol		(R)-1-Amino-2-propanol	
	G⁻G⁺G⁻	TG⁺T	G⁺G⁺T	TG⁺G⁺	G+G⁺G⁺	G⁺G⁻G⁺	G⁻G⁺G⁻	G⁺G⁻G⁺	G⁻G⁺G⁻
τ (H-O-C-C)	-44°	-177°	72°	-168°	-73°	43°	-44°	43°	-44°
τ (O-C-C-N)	58°	60°	58°	66°	64°	-57°	58°	-57°	57°
τ (C-C-N-H1)	78°	-56°	-51°	-178°	-174°	164°	-168°	163°	-157°
τ (C-C-N-H2)	-163°	61°	66°	-60°	-56°	-78°	73°	-79°	84°
energy (HF)	0.0	8.4	9.1	7.2	9.5	0.0	1.4	0.0	4.1
/kJ (MP2)	0.0	10.3	9.5	10.1	11.2	0.0	1.6	0.0	3.5

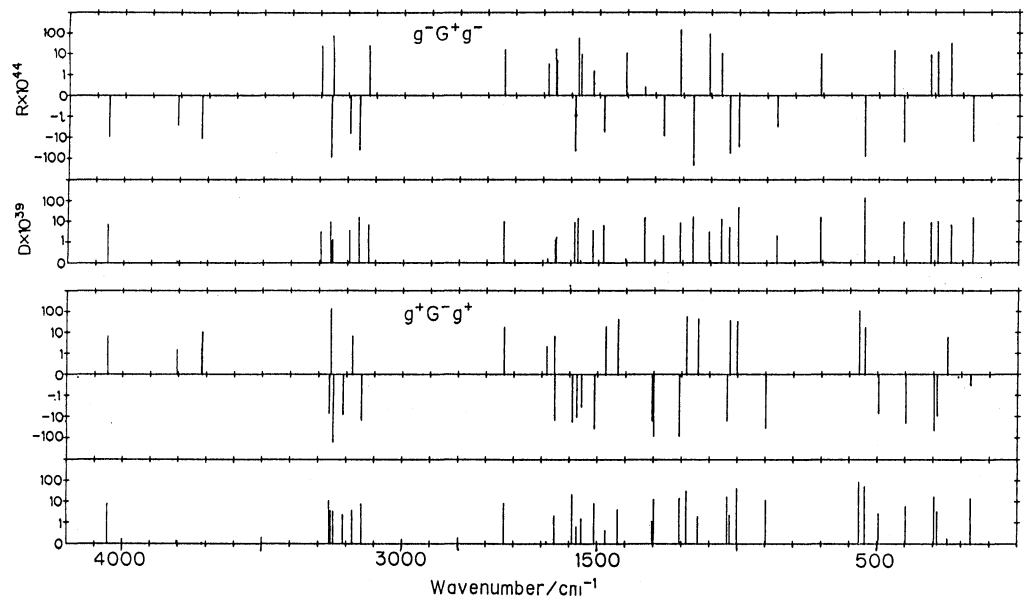


図１．　（Ｒ）-２-アミノプロパノールの基準振動に対する双極子強度および旋光強度

４．発表・出版実績

菅田・諸熊、　分子構造総合討論会、６３年１０月、金沢

分 DL1 施
実 26,760
許 27,600

スルフェン酸の分解反応及びチオールとの反応における反応性の理論的研究

Theoretical Study of the Reactivity of Sulfenic Acids for Decomposition and Reaction with Thiols.

○作道栄一（富山大工），吉村敏章（富山大工），丹羽英隆（富山大工），曽我真一（富山大工）

1．研究目的・内容

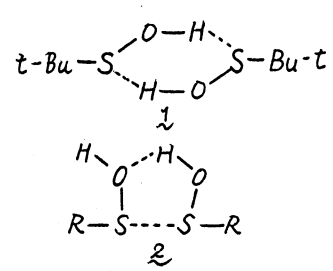
チオール（RSH）を酸化すると，スルフィン酸（RSO_2H）やスルホン酸（RSO_3H）が得られるが，このときに通る重要な中間体としてスルフェン酸（RSOH）が考えられている。しかしながら，スルフェン酸は通常不安定で，２分子が直ちに脱水縮合してチオールスルフィナート（RS(O)SR）を生成するので現在までに単離されたものは，わずか８例に過ぎない。そのためにスルフェン酸に関する研究はほとんどないが，生体内やいろいろな場でスルフェン酸の関与する反応は当然考えられる。そこで従来より我々はスルフェン酸のその高い反応性及びその原因を検討するために，比較的安定なスルフェン酸を用いて，分解反応やチオールとの反応に関して動力学的に研究を行なってきた。その結果，従来より非常に速いと予想されていたスルフェン酸とチオールの反応よりもスルフェン酸同志の脱水縮合（分解反応）の方がはるかに速くしかも２量体を形成して反応が進んでいるらしいことが分ってきた。そこで，この分解反応がどのような２量体及び反応機構によって進んでいるのか，又その高い反応性の原因はどこにあるのかを理論的に予想するために *ab initio* 法による分子軌道計算を行なった。

2．研究方法・計算方法

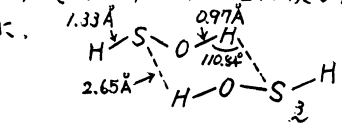
スルフェン酸のモデル化合物としてHSOHを選び２種類の水素結合２量体，酸触媒下の２量体，遷移状態，S－S結合２量体，及びHC(O)CH=CHSOHをモデルとした隣接基関与による安定化について，構造及びエネルギーを計算した。プログラムは *Gaussian 82* を用い基底関数として構造最適化には硫黄だけにd軌道を含む3-21G(*)を用い，エネルギー計算には6-31G*を用いMP２レベルの電子相関を計算した。

3．研究成果

スルフェン酸の２量体に関しては，J.R.Shelton等（1973）が1のような６員環の構造を提案している。S…H水素結合は一般に弱いものであるが，この場合 *Conjugate Chelation* の効果によって特別に強くなることも考えられる。一方，スルフェン酸が脱水縮合し易い原因として，F.A.Davis等は，1978年以来ずっとこのような水素結合によって遷移状態が安定化されると主張している。そこでこれらの２つの水素結合体を構造最適化し，そのエネルギーを比較した。結果は下記に示すように，

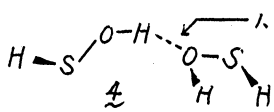


1



3

水素結合エネルギー　6.75 kcal/mol



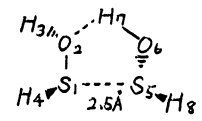
4

7.55 kcal/mol

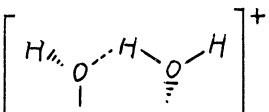
MP2/6-31G*//3-21G(*)

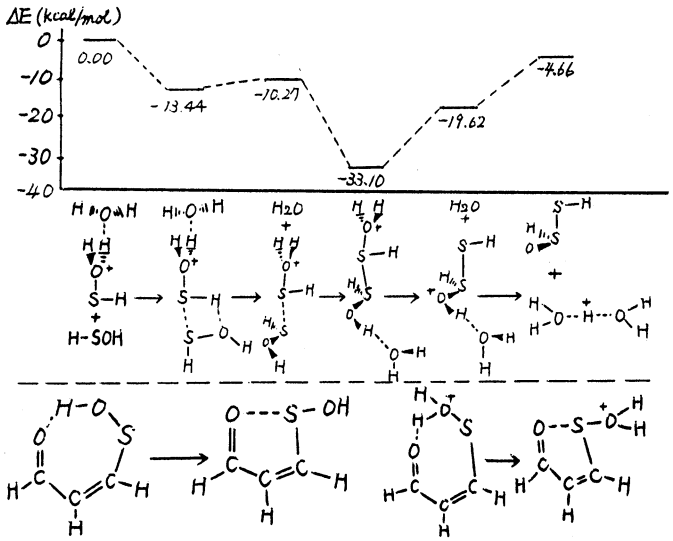
水素結合エネルギーは3より4の方が少し強いが，いずれにしても特別に強いものではなくアルコールの水素結合程度である

ことが分った。そこで先から脱水縮合が進むように構造を変形させS－Sの距離を2.5Åに固定し，6-31G*を用いて構造最適化を行なったがS_1-O_2結合(1.654Å)が伸びる傾向になくエネルギーは53.91kcalも不安定化した。さらにS_1-O_2結合を2Åに伸ばすと157.5kcalも不安定化し，Population analysisの結果，S－S結合は，生成する方向にないことが分った。またUHFにて計算を行なった結果，電子構造にも無理があることが分った。



一方，スルフェン酸の分解反応は酸触媒作用を非常に受けやすいので，プロトン化したスルフェン酸についても同様の計算を行なったが，この場合も全く反応する傾向にないことが分った。これらのことより，F.A.Davis等の主張する水素結合環状遷移状態には非常に無理があると考えられる。そこで別の反応機構としてプロトン化したスルフェン酸の後側からスルフェン酸を近づけたところ45.27kcal/molも安定化し，しかもその構造はほとんど生成物に近いものとなった。この安定化はH_2SやH_2Oを近づけたものではあまり大きくなくスルフェン酸が特別である。このように大きな安定化がスルフェン酸の高い反応性の原因である可能性があるので，もう少し溶液反応に近づけるためにもう一分子の水を加えて反応processを計算した。結果は下図の通りである。





これらの反応には特に遷移状態は見つからなかったが，さらに多数の水が関与すると遷移状態が現れる可能性がある。いずれにしても遷移状態のエネルギーはあまり高くなるとは考えられず，スルフェン酸の高い反応性を十分説明できる。

次に1－アントラキノンスルフェン酸が安定である理由をモデルを用いて計算した。このスルフェン酸は分子内で水素結合をするために安定であるといわれてきたが，隣接カルボニル基が，Back sideをブロックしていることが考えられる。そこで，どちらが安定であるかエネルギーを計算して比較した。いずれも，Back sideからカルボニル基が相互作用した方が安定であることが分った。これらの結果は，今までの考えをくつ返えすものであり，今後スルフェン酸の安定性を議論するのに役立つものと思われる。

4．発表・出版実績または予定．

吉村，丹羽，作道，古賀，諸熊　日本化学会第57秋季年会（仙台）

吉村，丹羽，作道，古賀，諸熊　Bull. Chem. Soc. Jpn 投稿予定

分 DL2 施
実 5,111
許 9,200

遷移金属酸化物の電子状態と触媒活性

Electronic Structure and Catalytic Activity of Transition Metal Oxides

○藤井恒男，三ツ井 功（信大工）

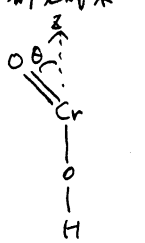
1. 研究目的

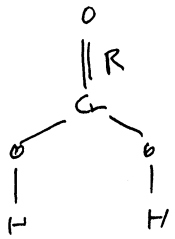
多孔性ガラス等に担持した遷移金属酸化物は，配位不飽和性が高く，特異な光触媒反応する例が多い。この様な系はクラスターモデルとして扱う上で最適である。遷移金属としてCrを例にとり，酸化クロムの結合末端を－OHとした構造をとり上げ，その基底状態と励起状態における，不飽和炭化水素，O_2等との相互作用を検討し，特に光誘起メタセシス反応について，その機構を検討する。

2. 研究方法・計算方法

多孔性バイコールガラス等の細孔表面上にCVD法で担持された遷移金属酸化物をそのままクラスターモデルとする。端はHで用いる。CNDO/2，GAMESSにより，基底状態と励起状態における，結合距離と結合角を決定する。ここでは2電子励起までを考慮する。Crの基底関数は最小限のMINとS，C，O，Hは組み込みのSTO-3Gを用いた。

3. 研究成果





$CrO(OH)_2$のクラスターモデル。

○ $CrO(OH)_2$の一重項状態

左図のクラスターモデルを用い，R，θをパラメータとして，最適構造を決定した。R＝1.45Å，θ＝0°を得た。

○ $CrO(OH)_2$の三重項状態。

一重項状態と同様にR＝1.65Å，θ＝50°を得た。

実験からは，ESRスペクトル，発光スペクトル，発光寿命の測定から，メタセシス反応は三重項経由であると報告されている。計算結果は，三重項状態において，表面酸素が大きく表面へ近づき，折れ曲がるため，Crのd軌道が空間へ突き出すことがわかった。従って，この突き出たd軌道と，接近する分子とが相互作用し，吸着し，反応へと進行することが予測される。この結果は，実験結果と一致した。

4. 発表

三ツ井，藤井，野村，鈴木，安保，分子構造総合討論会，88年10月東京

生物における形態形成の研究

基 QAb 施
実 9,660
許 10,000

Theoretical Study of Pattern Formation in Biology

○関村利朗（中部大工）、宮島佐介（中部大工）、三村昌泰（広島大理）
栄　伸一郎（広島大理）、垣内孝弘（中部大工）、藤本行敏（中部大工）

1.研究目的・内容

単一細胞、および多細胞体制としての器官・個体の形態が、その構成要素である分子細胞などからどの様な機構によって形成されるかという問題は、生物科学において解明が急がれる重要課題の一つである。この問題では、個々の固有な研究と同時にそれらの結果の一般性を議論する必要がある。本プロジェクトでは、コンピュータ・シミュレーションおよび理論的解析により、リポソーム（脂質二重層膜小胞）の形態形成、細胞性粘菌の分化パターン形成、モンシロ蝶の鱗粉細胞配列機構、また癌細胞の増殖・伝染病の伝播等を扱う成長模型等の探求を遂行し、比較研究によりそれらに存在する共通性、また相違点を明確にしていく事を目指す。

2.研究方法・計算方法

●リポソームの形態形成の研究：超分子としての細胞および細胞内小器官のモデルとしてのリポソームは幾何学的対称性の高い形態をし、また一定の仕方で形態変換を行う。リポソームは脂質分子の二重層膜からなる小胞である。この膜は二次元液晶構造を持ち、膜に沿う方向へのズレ・エネルギーを蓄える事は出来ないが、膜に垂直方向での力学的弾性曲げエネルギーは蓄える事が出来る。リポソーム全体の形態の安定性を、三次元形態全体に亙って蓄えられる曲げエネルギー最小の原理から検討する。また、表面積を一定に保ち、リポソーム内の体積を変化させた時の動的形態変化もあわせて検討する。シミュレーションでは、リポソーム全体の体積、表面積、曲げエネルギーの評価は数値的多重積分によって行う。

●モンシロ蝶の鱗粉細胞配列機構の研究：モンシロ蝶の鱗粉配列パターンには著しい規則性が観察されている。発生過程における細胞分化、細胞変形、細胞間接着力による細胞選別移動等を考慮した現実的なモデルを二次元離散モデルの枠内で考え、分析する。コンピュータ・シミュレーションは論理計算が中心になっている。

●寿命を考慮した成長モデルの研究：この数年来、著者らが提案してきた寿命を考慮した成長モデルは、癌細胞の増殖のモデルとして提出されたEden Modelを一般化したものであり、伝染病の伝播、森林の火災等のモデルとして提案されたEpidemics Modelである。細胞分裂時間、伝染病で伝染能のある期間、火が近くの木に熱を与えている期間等の時間（寿命　）の長さが、それぞれのパターンに及ぼす影響について多くのシミュレーションを行い興味ある結果を得、その臨界現象的性格を明らかにしてきた。

3.研究成果

●リポソームの形態形成の研究：　全表面積一定の条件下で、リポソームのいろいろな三次元形態について曲げエネルギーをコンピュータ・シミュレーションおよび数理的解析により評価し、以下の主要な３つの結果を得た（関村、宝谷；1988,1989）。

i）赤血球型をはじめ、楕円型、三角形型等幾何学的対称性の高い形態が、それぞれ、

曲げエネルギーの極小値に対応し、エネルギー的に安定な形である。

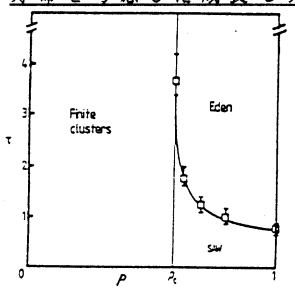
ii) 全表面積を一定に保ちながら体積を変化させるとエネルギー的に形態変換が起こりうる。例えば、最初赤血球型のリポソームが体積減少に伴って楕円型、三角形型等へ一定の順序で形態変換可能である。

iii)上述の２つの結果はリポソームのサイズに依らないで成立する。

以上、実験結果とも比較・検討し、リポソームの形態は非常に簡単な原理、即ち、膜に蓄えられる力学的曲げエネルギーを最小にするように決っているものと考えられる。

●細胞性粘菌の分化パターン形成の研究：分化パターンに関する最初の解析（関村、小淵；1986）に次いで、パターン形成過程における細胞移動経路・移動速度の解析を行った。その結果、細胞選別要因として、cAMPに対する差次的走化性に加えて、差次的細胞間接着性が不可欠であり、かつ細胞間接着は予定柄細胞と予定胞子細胞が互いに混じり合うように働くべきである事が再確認出来た（関村、小淵；1988）。

●寿命を考慮した成長モデルの研究：要素の寿命τと濃度Pの相関を表す結果を図に示した（縦軸はτ、横軸は要素の濃度P）。成長要素が十分に有り、しかも寿命が比較的長い場合には無限に大きなクラスターが生じ、そのフラクタル次元は常にEden Modelと同じになる。またFiniteと記された領域では成長要素が臨界濃度P_c（正方格子では0.5727）より少なくて成長はいつも途中で止まりクラスターは有限サイズに留まる。Sawと記された領域では高分子的な成長となる。このモデルがPercolation Problemのsite-bondproblemと非常に類似している事はJ.Stat.Phys.（宮島他；1987）で述べた。今回は臨界現象でよく見られる境界領域（相転移領域）での異常について調べた。i)P=1に固定してτ→τ_c(=0.8)-0とし、システムの寿命Tの発散の様子を調べる。Saw成長からEden成長へ移り変わる点τ_xをもってTと考えた。$T\sim(\tau_c-\tau)^{-\beta}$とするとき$\beta\sim\frac{13}{4}$が得られている。これは全く新しい指数で他のExponentとの関連についてはこれからの吟味に依存している。ii)P<1のときは現在計算中である。iii)τは固定、$P\to P_c(\tau)$-0のとき平均のクラスタの大きさSの発散の様子について議論した。$S\sim(P_c-P)^{\gamma}$とするときγ=2.36が得られており、従来のPercolation Problemでの数値と全く同じであり、この事についての考察はまだ行われていない。i),iii)は新しい興味ある結果であるが理論的分析はこれからである。



4.発表・出版実績または予定

1)関村、宝谷：2nd Japan-China Bilateral Symposium on Biophysics(京都,1988),97.

2)関村、宝谷：Forma 4 (1989),in press.

3)関村、小淵：J.theor.Biol.122,325(1986).

4)関村、小淵：Science on Form 3,67(1988).

5)宮島、関村編：Proceedings of Nagoya Meeting on Pattern Formation(1988), KTK Scientific Publishers/Tokyo.

6)宮島、ブンデ、スタンレイ：J.Stat.Phys.47,1(1987).

7)宮島、長谷川、ブンデ、スタンレイ：J.Phys.Soc.Japan 57,3376(1988).

8)ブンデ、宮島：Phys.Rev.38,2099(1988); J.Phys.A21,L345(1988).

分 AA0 所内
実 503,946
許 504,000

分子の電子状態及び化学反応機構に関する理論的研究

Theoretical Studies on the Electronic Structure of Molecules and the Mechanism of Chemical Reactions

○諸熊奎治、山下晃一、古賀伸明、Andrea Dorigo、福永宏雄、川村浩、鮫島圭一郎、小澤忠弘、沢辺恭一、天辰禎晃（分子研理論研究系分子基礎理論第一部門）

1．研究目的、内容

本研究グループは、以前より主にab initio分子軌道法を用い、分子の電子状態や化学反応機構について理論的研究を行ってきた。本年度の主な研究テーマは、昨年に引続き、１）光やレーザーによる励起状態における化学反応、２）遷移金属錯体の分子構造と反応機構、３）選択的有機化学反応の理論的解析などである。

2．計算方法

電子状態の計算、ポテンシャル面の計算にはab initio SCF法、MCSCF法、CI法、Moller-Plesset摂動法、エネルギー勾配法などの計算方法を用いた。　使用したプログラムは、主にGAUSSIAN82、GAUSSIAN86、MELD、GAMESS、COLUMBUS、MOLPRO88、IMSPACKである。

3．研究成果

A．NaX（X=Cl、Br、I）の光解離過程における遷移状態スペクトロスコピー（山下）

ハロゲン化アルカリの解離過程においては、イオン結合的な基底状態と共有結合的な第一励起状態のポテンシャル曲線が交差する。これらの状態間の非断熱相互作用の大きさにより、第一励起状態に束縛状態が得られる場合がある。本研究では、まずab initio計算によりNaX(X=Cl,Br,I)の解離過程のポテンシャル曲線と相互作用項を求めた。計算は、TZP+f基底を用いたstate-averaged CASSCF-MRCI法により行った。次に分子系とpumpおよびprobeの２種のレーザー場との相互作用を考慮し、時間に依存した波束の運動を定式化し、束縛状態の波束の運動を追跡した。計算結果はほぼZewailらのfemto秒を用いた実験結果を再現し、化学結合が切れる領域でのポテンシャル曲線や動力学を実験的に検証しうる可能性があることを理論的に明らかにした。

B．一般化遷移状態理論と反応座標モデルにもとづいた状態選択反応速度（山下）

反応物の振動状態を選択励起した場合の反応速度定数について、反応座標方向の運動と振動モード間の結合が大きい、すなわち反応座標の曲率が大きい場合について振動の非断熱性を考慮したモデルを検討した。実験的に反応速度に対する振動励起の影響が調べられている次の反応系について、反応座標の曲率と遷移状態の位置との関連をHF、MP2/6-31G*計算により解析し、各々の反応における振動非断熱性の特性を考察した。

$HCl(v) + C_2H_2(v') \rightarrow C_2H_3Cl$ (1)　　$H_2(v) + NH_3^+(v') \rightarrow NH_4^- + H$ (2)

反応(1)の場合、曲率は反応物側(s=-1.4)で反応物のHCl伸縮振動に対応するモードと反応座標の結合により極大を持ち、古典的トラジェクトリー計算により得られた反応断面積に振動非断熱性の影響がみられた。反応(2)の場合、曲率の大きな領域は生成物側(s=1.2)にあり、反応物から遷移状態近傍までは振動断熱性が仮定できる事がわかった。

C．CH_3Iの光解離反応の動力学（天辰）

CH_3Iの光解離反応は、実験、理論の両面で多くの研究があり、その動力学は疑似直線三原子分子として取り扱われてきた。しかし、最近の実験的研究では、この取扱の枠を越えた結果がいくつか報告され、また理論的にもこの可能性が予測されている。そこで本年度は、この動力学を理論的に検討する第一ステップとして、CH_3Iのポテンシャル面を得るための計算を行った。まず、９個の内部自由度のうち、３つのCH結合の伸縮振動の自由度を除く残り６つの内部自由度を種々に変えて、スピン一軌道相互作用を含みCI計算を行い、エネルギーを求めた。次に各点でのエネルギーをdiabaticな基底に変換し、これらの値を解析関数にfitした。

D．電子スペクトルの溶媒効果：$H_2CO[^1A_2(n\rightarrow\pi^*)]$-$H_2O$系の分子間ポテンシャルと吸収スペクトルシュミレーション（福永）

ホルムアルデヒドの$^1A_2(n\rightarrow\pi^*)$遷移の吸収スペクトルの振動構造の溶媒効果を考察することを目的として水の間の分子間ポテンシャルおよび水と相互作用したホルムアルデヒドヒドの$(n\rightarrow\pi^*)$遷移の遷移モーメントのfittingと気相スペクトルのシミュレーションを行った。ポテンシャルの計算は、基底状態についてはＨＦ法、励起状態についてはＥＨＰ法を用い、(9s5p1d/4s)/[3s2p1d/2s]基底を用いて行った。ポテンシャルと遷移モーメントはホルムアルデヒドヒドの規準座標の関数で、振動の波動関数は調和関数の線形結合で表した。遷移モーメントを解析的に計算することによって気相スペクトルをシミュレートし、実測とのよい一致を得た。

E．Rh錯体によるCH結合活性化とアルカン錯体中間体（古賀）

近年、配位不飽和な遷移金属錯体中間体による、アルカンのCH結合活性化が注目をされている。そこで、配位不飽和な中間体のモデルとして$RhCl(PH_3)_2$を選び、それへのCH_4の酸化的付加のポテンシャル面のab initio MO法による検討を行った。構造最適化にはHF法を、エネルギー計算にはMP法を、基底関数はsplit valenceレベルを用いた。その結果、反応は二つのCH結合がRhと相互作用しているメタン錯体と三中心の遷移状態を通って進むことが明らかになった。しかし、energeticsには電子相関の効果が非常に大きい。MP4法では反応は全体として、24kcal/mol発熱で、メタン錯体からの活性化エネルギーは3kcal/molであり、非常に進み易い反応である。電子相関の効果に関しては、局在化軌道を用いたMP2法によって解析し、反応熱、活性化エネルギー、メタンの結合エネルギーへの影響の要因を明らかにした。

F．$\{CpRu\}_2(\mu\text{-}H)_4$の構造と結合（古賀）

X線結晶構造解析やIR、NMRによるスペクトルで実験的に研究されている上記のRu複核錯体の構造及び電子状態をab initio HF法、MP2法によって検討した。基底関数はRuとHにはDZ、CpにはSTO-3Gを用いた。その結果、RuRu結合に垂直な鏡映面を持ち、その面上に４つのヒドリドが存在する構造を持つことが明かとなった。これは、二つのH_2が配位しているとするX線の結果ではなく、４つの等価なHの存在を示すスペクトルの結果を支持する。18電子則によればRu間に三重結合が存在するが、分子軌道の解析の結果Ru間には結合は存在せず、４つの橋掛けした二電子三中心RuHRu結合を持つことが明かとなった。

G．Ti-Me結合へのオレフィン挿入機構（川村）

Ziegler重合機構のなかで最も重要と考えられるオレフィン挿入反応のモデル反応（$CH_3TiCl_2^+ + C_2H_4 \rightarrow CH_3TiCl_2(C_2H_4)^+ \rightarrow$（遷移状態）$\rightarrow C_3H_7TiCl_2^+$）をab initio MO法により研究した。Ti-Cσ結合軌道がtriplet instabilityを起こすため、CH_3錯体でRHF,UHF/3-21G（Ti;MIDI4,basis set I）で構造最適化を行い、二つの構造を比較した。PUMP2とCASSCF-MRCIレベル（C;6-31G*,Ti;MIDI4,basis set II)ではRHF構造が安定であった。したがって、反応のenerge

ticsの計算はPUMP2/II//RHF/Iで行った。このモデル挿入反応では活性化エネルギーは必要ではなかった。今後さらに他のステップについても検討する予定である。

H. MgO表面への水素吸着反応機構（沢辺）

MgOは酸塩基触媒として興味ある物質であり、触媒反応の例としては、液体窒素温度での水素重水素交換反応などがある。MgOの反応活性サイトは、その配位数によって反応性が異なり、Mg_{3c}-O_{3c}と各サイトの原子の配位数が３であるような低配位の活性サイトは様々な反応を起こすには最も望ましい反応サイトといえる。この配位サイトの表面のモデルとして、$(MgO)_4$の立方体をモデルクラスターとして用いて水素吸着反応機構をab initio計算によって研究した。結果としては、次の４つが得られた。①水素は遷移状態においてすでに分極を起こしており、そのままイオン的に解離吸着をする。②２つの錯体状態が得られ、それらの錯体からの反応経路は遷移状態前に合流する。③MgOの分極を記述するためには、クラスターの周りにマデルングポテンシャルを置く必要がある。④水素の吸着エネルギー計算は電子相関の考慮が必要であり、15.0 kcal/mol(MP2/6-311+(H,O)G)である。

I. The 1,4-addition to C=C-C=O groups of simple nucleophiles (alkylmetals and X-, X=OH,NH_2,CH_3). (Dorigo) In particular, the diastereoselectivity of the addition to systems having a chiral γ-carbon atom is being investigated as a function of steric and electronic properties of the substituents at that center. In the reaction of alkylmetals, we have found that the conformational preference of a substituent at γ-C depends primarily on its effect on the developing metal - oxygen interaction in the transition state.

J. The reaction of cuprates with conjugated C=C bonds (conjugate addition) and with allylic halides (SN2'reaction). (Dorigo) Cuprates are d-orbital nucleophiles and as such prefer a different approach to the substrate from that calculated for more 'conventional' nucleophiles. We have calculated that stable complexes are formed between lithium dimethylcuprate and a) 1,1-dicyano-ethylene and b) allyl chloride. The consequence of this type of approach on the diastereoselectivity typically observed in such processes is now being investigated.

K. The Wittig reaction of substituted phosphonium ylides with aldehydes. (Dorigo) The preference usually observed for the formation of the Z olefins is as yet unexplained, although steric effects involving the substituents at the phosphorus may play a major role. In order to calculate the relative energies of the transition structures involved, quantum chemical methods are being used as the basis for molecular mechanics calculations, which are more suitable for the investigation of large systems.

L. The nature of the bonding to 'hypervalent' atoms. (Dorigo)

While several investigations have been performed on simple molecules, such as tetra-, penta-, and hexahydrides, our research focusses on species more closely related to systems of interest experimentally. The influence on the stability of hypervalent molecules of a) the inclusion of d orbitals at the hypervalent atom, b) the effect of electron correlation, and c) the effect of enforced proximity on ligands is

being investigated.

M. ノルボルネン誘導体へのハイドロボレーションにおける位置及び立体選択性の要因（小澤）
六員環を置換基に持つノルボルネン誘導体、tricyclo[6.2.1.$0^{2,7}$]undec-2(7)-ene(1)のハイドロボレーションでは容易にBH_2の転位が起こり、２級のアルコールのみが位置及び立体選択的に得られる一方、五員環を持つノルボルネン誘導体、tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-2(6)-ene(2)では転位は起こらず、３級のアルコールのみが得られることが実験的に知られている。この違いの要因を明らかにするために、非経験的分子軌道計算を行った。1のBH_3付加体では六員環内に9kcal/molの歪エネルギーが生じる一方、2では五員環内に歪は生じない。1ではこのため付加体が不安定でBH_3が脱離し、転位し易いことが解った。

N. 有機化合物の分子内長距離電子移動及び三重項励起移動の立体電子効果（鮫島）
これまで行ってきた分子内長距離電子移動(ET)の理論的研究の続きとして、ET:D^{-}-Sp-A → D-Sp-A^{-}、正孔移動(HT):D-Sp-A^{+} → D^{+}-Sp-A、三重項励起移動(TT):^{3}D'-Sp-A → D'-Sp-^{3}Aの速度に対する立体電子効果の研究を、Sp=1,4-cyclohexadiyl、D=A=vinylであるモデル化合物を用いて行った。反応速度は始状態と終状態間の行列要素の自乗に比例する。この行列要素はvinylのconformationに大きく依存し、α水素とcisもしくはその近傍で、低いエネルギーと大きな行列要素を持つ。行列要素の大きさはET、HT、TTによって大きく異なる。特にTTの小さな行列要素の値は、１電子過程であるETやHTと異なり、TTが２電子過程であることに由来する。

4．共同研究

本研究グループは、国内外の研究者と以下のような共同研究を行っている。

A．遷移金属錯体の構造、電子状態、触媒作用の理論（熊大　榊）
B．イオン・分子衝突における電荷移行反応のポテンシャル面（東北大　楠）
C．分子振動の選考強度の理論計算（阪大蛋白研　菅田）
D．古典トラジェクトリー法による化学反応の動力学計算（復旦大　Xie）
E．小さな分子の励起状態での振動一回転エネルギー準位の計算（NRC(Canada) Bunker）
F．メチレンシクロブタンの熱異性化反応の理論（トロムゼ大　Skancke）

5．論文

1. N. Koga and K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc., 110, 108 (1988).
2. H. Shiraishi, K. Ishigure, and K. Morokuma, J. Chem. Phys., 88, 4637 (1988).
3. N. Koga, S.Q. Jin, and K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc., 110, 3417 (1988).
4. C. Daniel, N. Koga, J. Han, X.Y. Fu, and K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc., 110, 3773 (1988).
5. K. Yamashita and K. Morokuma, J. Phys. Chem., 92, 3109 (1988).
6. K. Morokuma, W.T. Borden, and D.A. Hrovat, J. Am. Chem. Soc., 110, 4474 (1988).
7. Y. Aoki, A. Imamura, and K. Morokuma, J. Chem. Phys., 89, 1147 (1988).
8. S. Nakamura and K. Morokuma, Organometallics, 7, 1904 (1988).
9. S. Yabushita and K.Morokuma, Chem. Phys. Lett., 153, 517 (1988).
10. S. Sakaki, T. Aizawa, N.Koga, K.Morokuma, and K. Ohkubo, Inorg. Chem., 28, 103 (1989).

分 AA2 所内	
実	9,092
許	9,200

マイクロ波分光およびレーザー分光による分子構造の研究

Study of Molecular Structure by Microwave and Laser Spectroscopy

° 廣田栄治（分子研），山田千穂（分子研），遠藤泰樹（分子研），川口建太郎（分子研），
金森英人（分子研），梶田雅穂（分子研），伊藤治彦（分子研），鈴木俊法（分子研），
藤竹正晴（分子研），R. Tipping（Univ. Alabama，分子研），E. A. Cohen（JPL，分子研）

1．研究目的，内容

高分解能分光法によって分子の構造およびこれに関連するその他の諸性質を明らかにすることを目的とする。対象としてとりあげる分子は，放電，光分解，化学反応等によって生成する短寿命のもので，とくに不対電子をもつフリーラジカルや分子イオンに注目する。これらの分子の高分解能スペクトルは一般に微細および超微細構造を示すので，その解析を通じて電子構造に関する貴重な情報をえる。短寿命分子の高分解能スペクトルを観測することによって，化学反応論，環境科学，天文学から半導体工業に至る多くの関連分野において，これらの分子種を追跡する手がかりを与え，これらの分子がどのような役割を演じているかを明らかにする。光分解によって生成する短寿命分子の高分解能スペクトルを時間分解測定し，光化学反応機構解明に資する。以上の主要テーマの他に，分子科学上重要と判断される分子についての精密分光，新しい分光学的手法の開発等を行う。

2．研究手法・計算方法

実験手段は，マイクロ波およびラジオ波，固定波長赤外ガスレーザー（CO_2，N_2O，CO），CO_2レーザー励起遠赤外レーザー，可変波長赤外半導体レーザーを光源とした分子分光法，あるいはこれらの光源を2つ以上用いた二重（多重）共鳴法である。短寿命分子は放電により連続的に，あるいはエキシマレーザー光，水銀光分解によりパルス的に生成した。後者では反応生成物の非平衡分布を観測した。測定した高分解能スペクトルの解析は次のように行う。電子，振動，回転，微細および超微細相互作用をふくめた分子のハミルトニアンを作り，適当な基底関数系を用いてエネルギー行列をもとめ，その固有値を計算する。このプロセスを遷移の始状態と終状態について個別に行い，遷移周波数をもとめる。実験を開始する前に分子定数を用いてスペクトルを予想し，これに従って実測を行い順次分子定数を改善して行くのが一般的な方法である。充分な数の実測値がえられれば，最小二乗法（線型および非線型）によって分子定数を決定する。電場および磁場によるスペクトル変化（シュタルクおよびゼーマン効果）の解析も全く同様である。分解能が不充分でスペクトルが完全に分離解析できないときはシミュレーションによる解析を行うこともある。実験データは分光器附属のミニコンピュータによって一度フロッピィディスクに蓄積された後，計算センターに転送，格納，処理される。

3．研究成果

(1) 赤外半導体レーザー運動学的分光法によるフリーラジカルの構造とダイナミックス

昨年度にひきつづきCCHラジカルにおける振電相互作用を明らかにするため，CCDの$\nu_2+\nu_3$バンドを観測，解析した。また$CH_3I \rightarrow CH_3+I$，$Cl_2SO \rightarrow Cl+ClSO$あるいは$2Cl+SO$の光解離過程を$CH_3$，Clの赤外遷移をモニターすることによって追究した。

一方アレンあるいはジアセチレンを光分解し，C_3のν_3バンドを観測した。この分子は，とくにν_3状態において擬似直線的であることが予測されていたが，今回の結果はその予測とよく対応することを示した。非直線性についてさらに情報をえるため，変角振動の第1，第2励起状態からのホットバンドを観測，解析した。またハロゲン化ビニルを光分解し，ビニルラジカルを生成，CH_2縦ゆれ振動バンドの観測に成功した。この分子はCH面内変角振動が二極小ポテンシャルをもっているため，今回観測したバンドも2個のサブバンドから成立っていることを示した。しかし約0.05 cm^{-1}のバンドオリジンの差がトンネル効果による分裂とどのような関係にあるのか不明である。この他$N_2O \rightarrow N_2 + O$，$O + CH_4 \rightarrow CH_3 + OH$の反応，$SO_2 \rightarrow SO + O$，$O + C_2H_4 \rightarrow$ ....の反応の解析を行っている。前者ではCH_3，OHを赤外半導体レーザーにより，後者ではビニキシ，CHO等をマイクロ波分光により観測した。(2)分子イオンの分光　シアノアセチレンと水素の混合物を放電することによりHC_3NH^+を生成し，ν_3バンドを観測，解析した。前に報告されていたν_1バンドのJの帰属を確認した。(3)フリーラジカルの高分解能分光　昨年度にひきつづき，LiOの回転および振動回転スペクトルを測定した。KOについては$^2\Pi$基底状態と$^2\Sigma^+$励起状態両方の回転スペクトルを同時に解析している。新たにRbOの回転スペクトルを検出した。さらにAlOのマイクロ波スペクトルの観測に成功し，超微細構造定数を決定した。(4)シリレンおよび関連分子の分子構造　昨年度にひきつづき$SiCl_2$の回転スペクトル測定を$\nu_1=1$および$\nu_3=1$状態に拡張し，両者の間のコリオリ相互作用をとり入れて解析した。二つの振動状態の差を5.40 cm^{-1}と決定するとともに，分子構造，調和および非調和力場について詳細な情報をえた。基底状態のCl核四極子結合定数を決定し，Si－Cl結合がCl→Siのbackdonationのため軸対称から大きくずれた電荷分布をもっていることを示した。次いでジクロルカルベンについて同様の測定を行い，C-Clのbackdonationはさらに大きいこと，しかしイオン性はほとんどないことを示した。一方シランの放電プラズマ診断のため$SiH_2\nu_2$バンドを観測し，精密な分子定数をえた。(5)無極性分子の分子構造　シクロブタン1,1,3,3-d_4の回転スペクトルを観測し，各遷移が約70 MHzのパッカリング分裂を示すことを見出した。この分裂の回転依存性は小さく，その大部分はトンネル効果による分裂と考えられる。

4．発表および出版実績

後藤，板橋，加藤，西脇，山田，廣田，第35回応物講演会，1988.10，富山。西脇，板橋，加藤，後藤，山田，廣田，同上。板橋，加藤，西脇，後藤，山田，廣田，同上。加藤，板橋，西脇，後藤，山田，廣田，同上。山田，廣田，板橋，加藤，西脇，後藤，同上。松村，金森，川口，廣田，分子構造総合討論会，1988.10，調布。金森，廣田，同上。田中，藤竹，廣田，同上。藤竹，廣田，同上。山田，藤竹，廣田，同上。西脇，板橋，加藤，後藤，山田，廣田，第36回応物講演会，1989.4，千葉。板橋，加藤，西脇，後藤，山田，廣田，同上。藤竹，廣田，日化第58春季年会，1989.4，京都。山田，藤竹，廣田，同上。川口，松村，金森，廣田，同上。金森，廣田，同上。山田，板橋，加藤，西脇，後藤，金森，廣田同上。

Kajita,Kawaguchi,Hirota,J.Mol.Spectrosc.127,275(1988). Hirota,Phil.Trans.R.Soc.Lond.A 324,131(1988). Yamada,Hirota,Yamamoto,Saito,J.Chem.Phys.88,46(1988). Hirota,Endo,J.Mol.Spectrosc.127,527(1988). Endo,Hirota,J.Mol.Spectrosc.127,540(1988). Endo,Hirota,J.Mol.Spectrosc.127,535(1988). Tiemann, Kanamori,Hirota,J.Chem.Phys.88,2457(1988). Momose,Endo,Hirota,Shida,J.Chem.Phys.88,5338(1988). Kanamori,Hirota,J.Chem.Phys.88,6699(1988). Yamada,Hirota,J.Chem.Phys.88,6702(1988). Suzuki,Hirota, J.Chem.Phys.88,6778(1988). Itabashi,Kato,Nishiwaki,Goto,Yamada,Hirota,Jpn.J.Appl.Phys.27,L1565 (1988). Kanamori,Tiemann,Hirota,J.Chem.Phys.89,621(1988). Kawaguchi,Hirota,Ohishi,Suzuki,Takano, Yamamoto,Saito,J.Mol.Spectrosc.130,81(1988).

分 AA3 所内
実 53,816
許 54,000

遷移金属錯体の構造および反応機構に関する研究

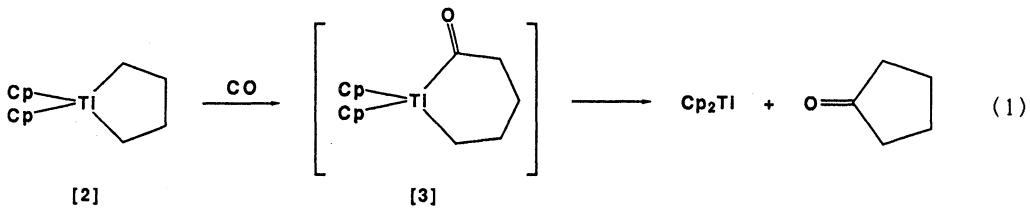
Structures and Reaction Mechanisms of Transition Metal Complexes

真島和志・○太田哲男・太田（前田）太恵子（化学試料室）

１．研究目的・内容

a) BINAP-Ru(Ⅱ) 錯体を用いると種々のオレフィンやケトンの不斉水素化を行うことができる。$Ru(binap)(OCOCH_3)_2$にHX（X=ハロゲン）を加えて合成される$RuX_2(binap)$の化学式で表される錯体は，β位に置換基をもつケトンを非常に高いエナンチオ選択性で不斉水素化することがわかった。X-線解析によって［１］$(X=Cl, Y=BF_4)$の分子構造を明らかにした。

b) ビス（シクロペンタジエン）チタナシクロペンタン［２］は一酸化炭素と反応しシクロペンタノンを高収率で与える（１式）。アシル錯体［３］がこの反応の中間体と考えられているが非常に不安定なためスペクトルによってさえ，検出されていない。われわれはα位の炭素の一つを酸素に置き換えることによって，安定なチタンアシル錯体を単離することに成功した。これまで，４属遷位金属のアルキルメタロセンと一酸化炭素の反応によって得られる錯体にはη^2-アシル錯体しか知られていないが，X線構造解析によりこの錯体はη^1-アシル構造を有することがわかった。そこで，η^1-アシル錯体の構造・反応性について非経験的分子軌道法を用いて考察した。



[2] [3]

２．研究方法・計算方法

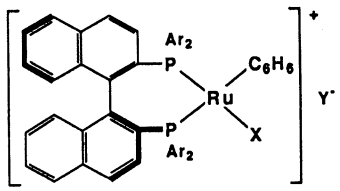
a) X線構造解析．新規に得られた［１］$(X=Cl, Y=BF_4)$の結晶解析をUNICS Ⅲ，CRYSTANシステムを利用して行なった。

b) ab initio MO 計算．

不安定反応中間体のシミュレーションモデルとして$TiCl_2(-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CO-)$の構造の最適化を行なった。このモデルではシクロペンタジエニルをClに置き換えた。プログラムは分子研ライブラリーのGAUSSIAN 82(RHF, energy gradient法，Murtaugh-Sargent法）を用いた。計算に使用した基底関数は，Ti,C,O,Hの価電子AOにsplit-valence quality のものを，各内殻電子AOとClにはminimal を用いた。

３．研究成果

a) 錯体［１］$(X=Cl, Y=BF_4)$の分子構造を図-1に示した。図-1からRuは４配位であり，ベンゼンが脱離することにより３配座空くことがわかる。P(1)－Ru－ClとP(2)－Ru－Clはいずれも約90°である。これは６配位 Ru(Ⅱ) の構造と類似している。



[1] X = Cl, Br, I　Y = Cl, Br, I, BF_4, BPh_4
Ar = C_6H_5, p-CH_3-C_6H_4

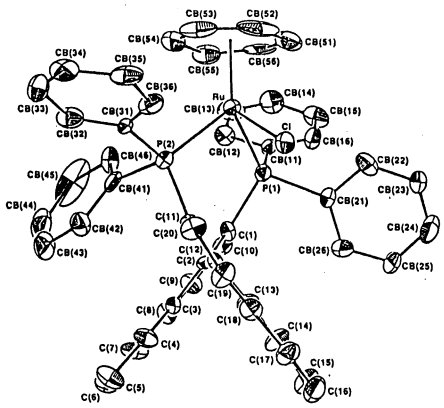


Figure 1.

b) これまでに，反応中間体［３］の構造シミュレーションモデルとして$TiCl_2(COCH_3)(CH_3)$［４］の構造の最適化を行なった（図-2）。　非環状分子の場合，実測でも計算でもη^2-アシル構造をとることがわかった。さらに，メチル基をOHに置き換えても配位様式は同じであった。

今回，環状構造がアシル基の配位様式に及ぼす効果について検討するため，中間体［３］のシクロペンタジエニル基をClで置き換えた環状モデル，$TiCl_2(-CH_2CH_2CH_2CH_2CO-)$［５］の構造の最適化を行なった。　［５］の構造最適化はgradient法では収束せず，Murtaugh-Sargent法によった。最適化した構造を図-3に示した。

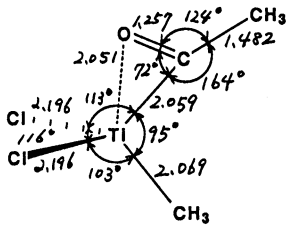


Figure 2. Optimized Structure of $TiCl_2(CH_3)(COCH_3)$ [4].

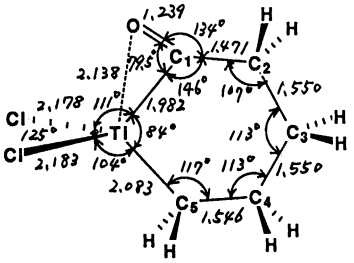


Figure 3. Optimized Structure of [5].

図-2と図-3を比較すると，［５］は環状構造によって角Ti－C_2－O は72° から79.5°，TiとO の距離は2.051 から2.138Åと大きくなっている。また，角Ti－C_1－C_2は 164° から 145.9° に小さくなり環状構造では張力が加わっていることがわかる。しかし，この結果は最初の予想とは異なり環状構造による張力は意外に小さく，［５］はη^2-アシル錯体となっていることが分かった。また，［５］では角C_1－Ti－C_5が84° と小さくなることにより，C_1とC_5が接近しシクロペンタノンの生成にいくらか有利になっていると考えられる。C_1炭素がカルベンの性格を持っているかについてはこの構造からは明らかでない。

４．発表・出版実績

太田・高谷・北村・永井・野依　第34回有機金属討論会，1987年11月京都．

投稿予定。

分 AA5 所内	
実	7,685
許	8,000

金属錯体の構造化学

Structural Study on Coordination Compounds

○磯邊 清（分子研），鳥海幸四郎（分子研），大塩寛紀（分子研），小澤芳樹（分子研）
林 宜仁（分子研），馬越啓介（分子研），海老原昌弘（分子研）

1．研究目的・内容

単結晶X線回折法，EXAFS法やESR，NMRスペクトロスコピー等の構造解析手段を用いて金属錯体の分子構造および結晶構造を明らかにし，金属錯体の化学的性質や固体物性との関連を調べることを主たる目的とする。

昨年度に引続き，金属と酸素原子あるいはイオウ原子より構成されるキュバン骨格が集積したクラスターの合成を行い，混合金属，原子価をもつ有機金属酸化物および硫化物クラスターを得た。これらの中には特異な置換反応，酸素原子交換反応，多電子移動，酸化触媒能を示すものがある。これらの反応性がクラスター中の異種あるいは同種金属間での相互作用，M-OやM-Sの結合の性質とどのように結びついているか解明している。一方金属錯体を基本単位とする新しいタイプの分子集合体の開発とその基礎研究を行っており，ハロゲン架橋M^{II}－X－M^{IV}混合原子価錯体のもつ電気的および光学的性質と構造との関連性，特にM-Xの結合についての正確な情報を得る。また多核金属錯体における混合原子価状態の安定化および金属間の磁気的相互作用の制御という基本的な問題解明のため，架橋有機配位子の設計とそれを用いた錯体の合成を行っている。

2．研究方法・計算方法

酸化物および硫化物クラスターは$[Cp^*MCl_2]_2$とそれぞれ$M'O_4^{2-}$，VO_3^-あるいは$M'S_4^{2-}$（M=Rh, Ir, M'=Mo, W, $Cp^*=C_5Me_5$）との反応より合成し，室温あるいは低温で結晶構造を決定する。とくに金属間距離，M-O, M'-O, M-S', M'-S距離と^1H, ^{13}C, ^{17}O, ^{51}V, ^{95}Mo, ^{103}Rh, ^{183}Wの化学シフトとの関連をみる。ハロゲン架橋一次元金属錯体などの興味ある物性を示す金属錯体を合成し，単結晶X線解析法により結晶構造および構造パラメータを決定する。光物性や磁気的性質と構造との相関を明らかにし，物性の本質を明らかにするとともに，分子設計の基礎データとする。また金属複核錯体における金属間相互作用を架橋配位子で制御する目的で，ピラジンを架橋配位子とする銅複核錯体を合成し，それらの構造磁気的，電気化学的性質，MO計算により銅1価－2価混合原子価状態の発現の可能性について検討した。

X線構造解析には，分子研ライブラリーに登録されている構造解析用のプログラムシステム，UNICSⅢ，MULTAN78，ORTEPなどを利用し，精密解析には，RADIEL等のプログラムを用いている。また分子軌道計算には拡張ヒュッケル近似法のICON・FORTプログラム，磁化率の計算にはSALSを用いた。

3．研究成果

Rh－VそしてIr－Vからなる酸化物クラスター$[(MCp^*)V_6O_{19}]$（M=Rh, Ir）を合成した。そのX線構造解析の結果，めずらしい四重立方体型のクラスターで，しかもV_6O_{19}骨格をもつ最初の例であることを明らかにした。またこのものはV=Ot, V-Ob, V-Oc（Ot：末端，Ob：架橋，Oc：八面体の中心に位置）の三種の結合をもち^{17}O NMRとの化学

シフト値との対応がついた．またO_bが選択的に水中の酸素原子と交換することも，クラスターの骨格構造と$V\text{-}O_b$結合が長くなっていることからうまく説明がついた．また以前に合成した三重立方体型$[RhCp^*Mo_3O_4]_4$がシクロヘキセンの酸化を触媒して選択的にエポキシシクロヘキサンを与えるが，反応条件下でクラスターが$[RhCp^*ClMo_6O_{19}]$に変化し，それが触媒活性となっていることを明らかにした．さらに$[MCp^*WO(\mu_2\text{-}S_2')(\mu_2\text{-}S')_2]_2$や関連するイオウクラスターの合成に成功し，その結晶構造を明らかにした．いずれも開殻構造をもつ金属イオンを用いたにもかかわらず，いくつかのクラスターではM-M'の距離の短いものが見つかった．

ハロゲン架橋一次元金属錯体については，シクロヘキサンジアミンを配位子として含むPt，Pd，Ni系の金属錯体を合成し，結晶解析によりその構造を決定した．この結果，一次元$Ni^{II}\text{-}Cl\text{-}Ni^{II}$錯体は一次元$Ni^{II}\text{-}Br\text{-}Ni^{II}$錯体と同様に，パイエルス歪みのないハロゲン架橋一次元金属錯体であることが明らかとなり，電気物性等と矛盾がないことが明らかになりつつある．また，X線カメラ法によるX線回折実験から，一次元$Pt^{II}\text{-}X\text{-}Pt^{IV}$や$Pd^{II}\text{-}X\text{-}Pd^{IV}$錯体における構造の二次元性が明らかになり，物性の次元性との相関が今後の問題となっている．

さらに合成したピラジン架橋銅複核錯体については，その構造，磁気的および電気的性質をX線構造解析，各種スペクトルスコピーにより明らかにした．またMO計算は，この系が，金属原子間に架橋ピラジン配位子を通した強い電子的，磁気的相互作用により混合原子価状態を安定化させるのに不適当な系であることを示唆した．しかしながらピラジンを化学修飾し，架橋配位子に2つの異なった配位環境を作ることにより銅1価－2価混合原子価状態を作り出し得ることを明らかにした．

4．発表・出版実績または予定

林・小澤・磯邊　Chem. Lett., 425 (1989).
張・小澤・林・磯邊　J. Organomet. Chem., 1989 印刷中
小澤・林・磯邊　錯塩化学討論会，1988年10月徳島
海老原・鳥海・磯邊・齋藤　錯塩化学討論会，1988年10月徳島
鳥海，金尾，梅津，大吉，山下，伊藤　J. Coord. Chem., 19, 209 (1988).
鳥海，和田，三谷，坂東，山下，藤井　J. Am. Chem. Soc., 111, 2341 (1989).
呉，鳥海，齋藤　Acta. Crystallogr., C45 (1989) 印刷中
金，伊藤，鳥海，山下　Acta Crystallogr., C45 (1989) 印刷中
鳥海，山下，金，伊藤　第38回錯塩化学討論会，1988年10月徳島
大塩，鳥海，坂東　Chem. Lett., 1713 (1988)
大塩，鳥海　錯塩化学討論会，1988年10月徳島

分 AAb 所内
実 139,054
許 162,000

量子化学プログラムの開発と金属錯体の電子構造の研究
Development of Programs for Quantum Chemistry and Investigation of Electronic Structure of Metal Complexes

○柏木　浩，長嶋雲兵，山本茂義，望月祐志，佐久間俊広（分子研）

1．研究目的・内容

このプロジェクトはａ．量子化学プログラムの開発とｂ．金属錯体の電子構造の理論的研究から成り立っている。

1ａ．開発またはレベルアップしながら使用している主なプログラムは次の４本である。

（イ）分子軌道計算のプログラムＪＡＭＯＬ４

（ロ）ＣＡＳＳＣＦ計算のプログラムＪＡＳＯＮ２

（ハ）原子のＣＩ計算のプログラムＡＴＯＭＣＩ

（ニ）分子のモデリングプログラムＫＯＲＩＮ

1ｂ．理論研究についてはＣｕO_2 錯体のＣＩ計算など３ｂ．で示す進展が見られた。

2．研究方法・計算方法

1ａ．に示すプログラムを主に用い、多種のシステムに適用する。詳しくは３．を参照。

3．研究成果

3ａ．プログラムのレベルアップ

（イ）ＪＡＭＯＬ４、ＪＡＳＯＮ２について新ＦＯＲＴＲＡＮコンパイラに適合させるための修正を行い、ライブラリに登録した。若干計算速度が上った。ＪＡＭＯＬ４について、数百軌道の計算の場合にファイル容量を減らす改良を行った。

（ロ）伊奈技官の協力でＫＯＲＩＮ／ＩＲＩＳプログラムの開発にとりかかった。これはグラフィック・ワークステーションＩＲＩＳの上で、分子軌道、電子密度

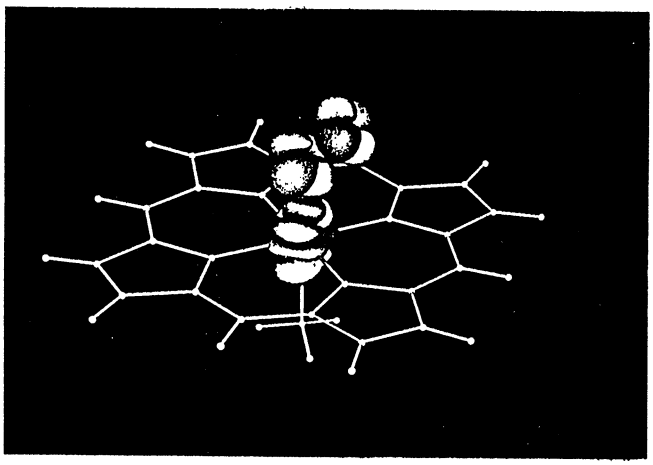


写真１　ＦｅＰ（NH_3）O_2 錯体のＣＡＳＳＣＦとＲＨＦの電子密度の差。

などの回転、縮小、拡大などを可能にするものである。従来のＫＯＲＩＮ／ＲＡＭＴＥＫと同様に多種の表現を組み合わせた上に運動を行わせるため、３次元曲面、断面などをポリゴンで構成する。３月末段階でサンプル画像が得られるようになっている。

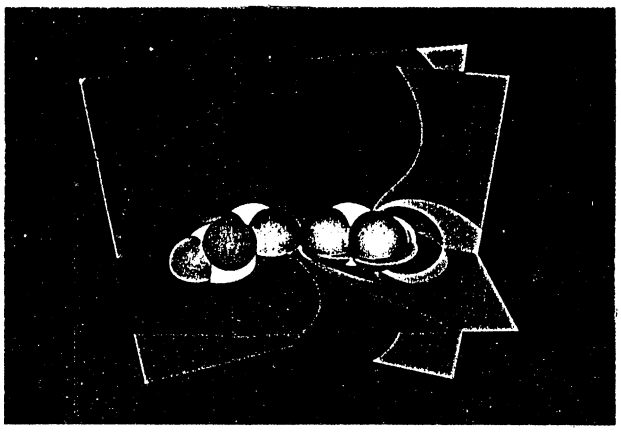


写真２　Ｍｇ－グリシン－グリシンエステル錯体と周囲の静電場。

３ｂ．理論研究の成果

今回は多種類の研究の中から次の３点について報告する。

（イ）ＦｅＰ（NH_3）O_2 錯体についてｍｉｎｉｍａｌ　ｂａｓｉｓのＣＡＳＳＣＦ計算を行いＲＨＦとは大幅に異なる解を得た。（写真１参照）この解の信憑性を確認するためｅｘｔｅｎｄｅｄ　ｂａｓｉｓによるＲＨＦ／ＣＡＳＳＣＦ計算を実行中である。

（ロ）CuO_2 錯体についてＶａｌｅｎｃｅ　Ｆｕｌｌ　ＣＩ／ＭＲＳＤＣＩによる基底状態の構造最適化と振動解析を行った。構造はｅｎｄ－ｏｎ型で伸縮振動の波数も実測と大変よく一致した。光吸収による励起状態はｓｉｄｅ－ｏｎ型から線型分子へ遷移していくことも明らかになった。これは北大からの受託学生の望月君を主とする研究の成果である。

（ハ）ＫＯＲＩＮを用いてグラフィカルに反応予測をすることを試みた。Ｍｇ－グリシン－グリシンエステル錯体ではエスティル基の根元の炭素をOH^-が求核的に攻撃して加水分解反応を起こす。錯体周辺の静電場の画像から攻撃可能な位置の選別が可能である。（写真２参照）これは中京大の秦野助教授との共同研究である。

４．発表・出版

*S.Yamamoto, U.Nagashima, T.Aoyama and H.Kashiwagi,
J. Compt. Chem. 9,627(1988).
*M. Saito and H.Kashiwagi, Chem. Phys. Lett. 155,557(1989).

分 AD4 所内
実 163,293
許 180,000

分子の動的諸過程の理論的研究

Theoretical Studies of Molecular Dynamic Processes

○中村宏樹，岩井正博，大峪明彦，染田清彦（分子研）

1．研究目的・内容

励起分子の関与する動的諸過程，原子分子過程における非断熱遷移，化学反応素過程の動力学等々分子の動的諸過程の理論的研究を行い、各種過程のメカニズムの解明，遷移確率，断面積，反応速度等の諸量の評価方法の開発及び具体的評価を行う事を目的とする。

2．研究方法・計算方法

(1)高励起分子の動的過程

超励起分子の関与する動的過程を多チャンネル量子欠損理論を用いて研究する．重要な物理量は電子相関に基づく電子結合とリードベルグ状態の遷移を特徴づける断熱的量子欠損である。光イオン化，自動イオン化，解離性再結合過程，結合性イオン化等々の諸過程が統一的に調べられる。プログラムはすべて我々自身で作成したものである．

(2)化学反応素過程の動力学

(i)共線系超球座標の利用による原子移行反応の研究

回転運動に関する瞬間近似及び断熱近似を用いる事により、重原子移行及び軽原子移行の3次元反応を2次元問題化し超球座標で有効に取扱う事が出来る．超球座標を固定した時の固有値問題は差分法で解き、超球半径に沿っての散乱問題はR-行列伝播法により緊束結合の式を解いて解明する。漸近領域では超球座標をヤコビ座標に接続して計算効率を高める．以上の取扱いにより、3次元反応の取扱いが容易になると同時にメカニズムの理解が進む．プログラムはすべて我々自身で作成している。

(ii)反応における回転状態分布の研究

回転遷移は振動遷移と異なり運動学的因子によって主に支配されていること，及び反応におけるポテンシャルエネルギー曲面の稜線の重要性に着目し、評しい動力学的計算をしないで回転分布を予測する理論を考案した。始・終両チャンネルにおける回転非弾性遷移に対してはIOS（Infinite Order Sudden）近似を適用し、粒子組替えによる遷移に対しては歪曲波近似を簡単化したものを用いる。IOS-DW近似と呼ぶ。プログラムは勿論我々独自に作成したものである。

(iii)反応自由度と振動自由度の分離による化学反応過程の解釈

自由度を分離する新しい手法を考案し反応遷移の新しい解釈を試みる。

(3)非断熱遷移の研究

2準位非断熱遷移に対する半古典論を用いて、各種非断熱遷移問題の研究を行っている。プログラムはすべて独自に作成したものである。

3．研究成果

(1)高励起状態の解析

NO分子の多光子イオン化実験を解析し、超励起状態に関する情報を求めた。これを用いて、解離性再結合過程の研究を行っている。原子の2電子励起状態を集団運動の立場から論じ分子モデルに対して微視的立場からの根拠づけを行った。

(2)反応素過程の動力学

(i)瞬間及び断熱近似に基づく超球座標の方法を $d\mu + t \rightarrow d + t\mu$（dはデューテロン，tはトリトン，$\mu$はミューオン），$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$，$O + HCl \rightarrow OH + Cl$等に適用し一部の結果をすでに発表した。$d\mu + t$系の場合のポテンシャル曲線図と3次元反応断面積，及び反応速度の結果を図1～3に示す。又、一般の化学反応に対しては遠心力ポテンシャル一定の近似を導入し、有効に断面積と反応速度定数が計算出来る事を示した。

(ii)IOS-DW近似を更に使い易くした独立事象近似を用いて回転遷移を研究した。$H + H_2$，$D + H_2$，$H + D_2$系に応用してその有効性を示した。

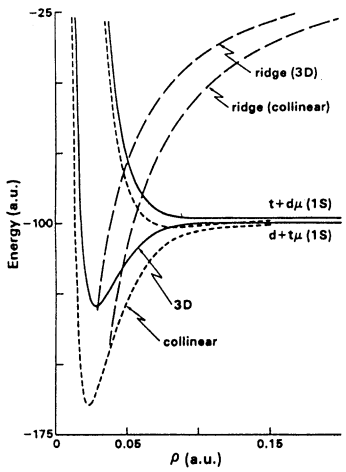


FIG. 1 Adiabatic potential curves for $d\mu(1s)+t \rightarrow d + t\mu(1s)$. ——, with the effect of hindered rotation. -----, without the effect of hindered rotation (potential curves for collinear configuration). — — —, potential ridge line.

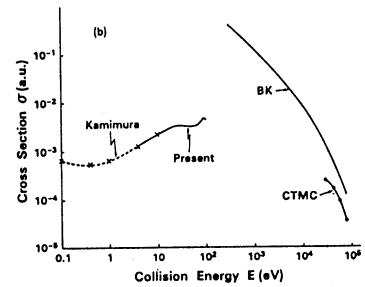


FIG. 2. Reaction cross section as a function of E. (a) Present result. (b) Comparison with other calculations. CTMC, classical trajectory Monte Carlo. BK, Brinkman-Kramers approximation. Kamimura (— —×— —), quantum mechanical.

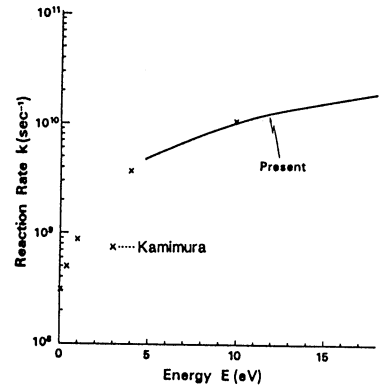


FIG. 3. Reaction rate as a function of incident energy.

4．発表・出版実績

1) A. Ohsaki, H. Nakamura and M. Baer, Phys. Rev. A38, 2798 (1988).

2) A. Ohsaki, H. Nakamura and S.C. Park, Comp. Phys. Commun. 52, 291 (1989).

3) M. Nakamura and H. Nakamura, J. Chem. Phys. 90, 4835 (1989).

分 AD6 所内
実 17,947
許 18,000

不安定分子種の理論的研究

Theoretical Studies of Unstable Species

Weston Thatcher Borden (University of Washington, Seattle, WA 98195, USA)

1. Research Objectives

Two different projects were pursued. The first involved recalculation of the singlet-triplet splitting in oxyallyl and determination of whether a pair of alkyl substituents would make the ground state a singlet. The second project investigated hydrogen bridging in C_2H_7 cation, radical, and anion and involved calculation of the C-C distance at which symmetrical hydrogen bridging becomes favorable in each of these species.

2. Research Methods and Programs Used

For the first project MCSCF and contracted CI calculations were performed using MOLPRO. For the second project MOLPRO was used to carry out MCSCF calculations, and Gaussian 86 was used to perform RHF, UHF, and MP2 calculations.

3. Research Results

Multi-reference SD-CI calculations on the parent oxyallyl found that the lowest singlet and triplet states lie within one kcal/mol of each other. CI calculations on dimethyloxyallyl, performed subsequently at the University of Washington, showed that the two alkyl groups confer a singlet ground state on the substituted diradical.

At the optimized D_{3d} geometry for symmetrically bridged $H_3C—H—CH_3$ the C-C distance was found to increase from about 2.5 Å for the cation to 2.7 Å for the radical to 2.9 Å for the anion. Only for the cation is this geometry an energy minimum; for the radical and anion it is a transition state. Both of these findings can be attributed to the population in the radical and anion of the $3a_{2u}$ orbital. This orbital is C-H non-bonding but C-C antibonding; so populating it increases the C-C distance. Additionally, mixing between this high-lying orbital and $4a_{1g}$ is responsible for making asymmetric distortion of the D_{3d} geometry energetically favorable in the radical and in the anion.

4. Publication

A manuscript describing the results on oxyallyl and dimethyloxyallyl is being prepared for submission. Additional calculations on C_2H_7 and

related systems are in progress in order to better define the circumstances under which symmetrical hydrogen bridging is likely to occur. When complete, this latter set of computational studies will also be submitted for publication.

分 AE6 所内
実 59,519
許 60,000

金属の相転移に関する理論的研究

Theoretical Studys for Phase Transition of Metals

○那須奎一郎，林秀光，滝本淳一（以上．分子研），鈴木正人（広島大理，分子研）

1．研究目的・内容

A)金属酸化物高温超伝導体に関する理論的研究

Cu－O型金属酸化物にみられる高温超伝導現象は、種々な角度から現在理論的な研究が行なわれているが、現段階では超伝導の機構解明を達成するまでにはいたっていない。本研究では、格子振動と一重項電荷揺ぎの協力効果という観点から、このCu－O型金属酸化物の転移温度Tcを試算する。

B)一次元ハロゲン架橋型混合原子価金属錯体に於ける，電荷移動励起子の非線型格子緩和とソリトン，ポーラロン生成。

一次元ハロゲン架橋型混合原子価金属錯体の光学的性質に関して，現在種々な実験的研究が国内外で行なわれている。これまでの実験結果を統合すると，この物質を光で励起すると，混合原子価状態を一部，単純原子価状態にもどす様な電荷移動型励起子が生成され、これが格子緩和の過程で、電荷密度波状態に固有の非線型励起であるソリトンやポーラロンに緩和すると考えられる。本研究では，これらの非線型格子緩和過程を解明する。

C)半導体表面に於ける非断熱的電荷移動の動力学

半導体に分子が衝突し、その結果として，電子又は正孔が，半導体の連続的準位に分子から移動するという動力学的プロセスは，ペニング・イオン化現象や表面色素失活等々の問題に関連して，実験的には種々な場合に登場する基本的な現象である。しかし，その理論的側面に関しては，今なお未解明な問題が多い。電荷移動の確率が何によって支配されているのかという事すら解明されていないのが現状である。我々は本研究で，半導体表面に分子が衝突する際に，分子から電子が半導体に移動する素過程を非断熱的効果も含めて，理論的に解明する。

2．研究方法・計算方法

A)に関しては，分配関数の計算が主であり、これは経路積分の形式に表現して、CPAでzero次グリーン関数を求め，残りの効果はRPAやラダー展開により計算を進める。

B)に関しては．平均場理論と変分法によるくり返し計算を行う．

C)に関しては、実時間表示に基づき，トロッター公式を用いて数値的な厳密解を時間の関数として求める。

3．研究成果

A)に関しては、CPA，RPA，ラダー座関等を用いて、三重項励起子二個を介した超伝導現象を記述する理論を作る事に成功した。これによれば、T_cは100K程度となり、又、フォノン機構と協力して s 波対を作りうる事が判った。

B)に関しては、この電荷密度波状態に於ける、電荷移動型励起子の特性、ソリトンやポーラロン対の特性等を解明する事ができた。更に励起子がソリトン対に非線型格子緩和を通して緩和していく経路を解明する事ができた。

C)に関しては、分子から半導体が非断熱的に電荷移動を起す際の確率が、如何なる性質をもつかに関して、極めて新しい概念を提出する事ができるようになった。特に固体の連続状態の巾が確率には大変重要な効果をおよぼす事が判明した。巾が小さいときは単に不可逆性をもたらすのみであるから、移動確率は増加するが、巾が大きくなるにしたがって電子の遍歴性が増加するために、半導体－分子間の相互作用自体が小さくなり、移動確率は減少する。この事は本研究ではじめて解明されたものである。

4．発表・出版実績または予定

鈴木正人，那須奎一郎　　日本物理学会発表予定

三嶋昭生，那須奎一郎　　日本物理学会発表予定

那須奎一郎　　日本物理学会発表予定

分 AE8 所内
実 282,164
許 324,000

溶液内化学反応の理論

A theoretical study of chemical reactions in solutions

○大峰　巖，青柳　睦，北尾　修，笹井理生（分子研）

我々は次の様な課題に対して研究を行った。

（１）水のダイナミックス（大峰）

（２）溶媒中でのエネルギー失活過程（北尾，大峰）

（３）ポリアセチレンの励起状態の緩和過程（笹井）

（４）電荷移動を含む気相反応（青柳）

この中で（１）に対して詳しく述べる。

水は最も一般的な溶媒であり、かつ電子的，動力学的に大きな溶媒効果を化学反応に及ぼす。水自身幾つかの特異的性質を持ち、多くの研究によりその物理化学的性質が明らかになってきている。しかし分子過程における水の運動の時間スケール、空間スケールを対象とすると一般的な平均化を行うことが出来ず、水の持つ多体系としての力学が陽に表れ、その記述は大変難しい。水素結合によって結ばれたある集団的な運動が、水の運動の基本となっており、この相関の強い運動の記述が最も重要である。

我々は水の多体の相互作用の様相を調べる為に、まずそのポテンシャル・エネルギー面の性質を解析した。このために、① Quenching 法を用いて水の局所的エネルギー最低状態の構造（Inherent Structures または Quenching Structures と呼ぶ）を求め、そこで② Normal Modes の解析を行い、③ Inherent Structures 間を結ぶ反応経路（Reaction Coordinate）とその遷移状態におけるエネルギーの山の高さの分布を調べた。

Q-structures

周期境界条件のもとにＭＤ計算を行い、トラジェクトリーを１０ｆｓ（または２ｆｓ）毎に時間分割し、各時刻に対する局所的最低エネルギー状態を求め、その構造（Q-structure）を解析した。水分子２１６個の系に対しては約１００の、また６４個の系に対しては約６００の Q-structures を求めた。また異なる温度に対しても同様の解析を行った。ここで Q-structure を求めるには Mass-weighted steepest descent法（Quenching法）を用いた。一回の Quenching に要する時間は２１６個の系で約１時間、６４個の系で２～４分である。図１に６４個の水分子の系に対する Q-structure，Q_i（iは時刻を表す）、の全系のポテンシャル・エネルギーがかかれている。全系のエネルギーは約20kcal/mole近く、揺らいでいる。すなわち、Reaction Coordinate に沿って非常に大きなエネルギーの揺らぎが Q-structure 同士の間でも存在している。１つのQ_iから次のQ_{i+1}への各水分子の変位の様子が図２に示されており、幾つかの水分子が集団的に運動しているのがわかる。この様な局所的な水分子の集団運動が水の骨格運動の基本であり、この上に振動エネルギーが乗っている。

Reaction Coordinates

ある２つのminima 状態 Q_iとQ_{i+1}の間を結ぶ経路で最低のエネルギーの山（Transition

State）を越えていくSteepest descent pass を Reaction Coordinate と呼ぶ。今取り扱っているような多自由度系（水分子２１６個の系で１２９６次元、６４個の系で３８４次元；１水分子当り６つの自由度）に対しては正確なＴＳ，ＲＣを高速に決定する方法はないが、我々は多少正確度を犠牲にする事に依ってＴＳ，ＲＣを決定した。ここで用いたアルゴリズムは、

$$E_{i,i+1}(q_1, q_2, \cdots, q_m) = \Sigma\, \varepsilon(q_i) + \lambda\, \Sigma\, (r_{j,j+1} - l/m)^2$$

ここで

$$q_0 = Q_i, \quad q_{m+1} = Q_{i+1}$$

すなわち、Q_iとQ_{i+1}を結ぶ経路を（長さｌ）をｍ個の点で等分割し、各分割点q_jでの系のポテンシャルエネルギー$\varepsilon(q_j)$の総和を最小にするように各q_jを決定する。求まった$q_1, q_2, \cdots, q_m$とその内挿により“ＲＣ”が定義されるこの経路上でのエネルギーの最高点を“ＴＳ”とする。これらは本当のＲＣ，ＴＳの近似解になっており“ＴＳ”のEnergyはＴＳよりも多少高い。この方法によって水分子の系に対して約５０の“ＲＣ”と“ＴＳ”を決定した。ここではｍ＝９又は１９を用いた。その１例が図３及び４に示してある。図３より分子よりにＱ-Ｑを結ぶ水分子の運動は Least Motion、すなわち等間隔の回転、直線最小運動ではなく周りの水分子の運動と強く coupleしている。この no least motion pass はleast motionよりもずっとエネルギーが低く（図４）、ＴＳの高さは後者のそれの約１／３以下である。ＲＣのポテンシャルエネルギーの形は非対称(Asymmetric)なものが一般的である。我々が調べた約５０個のＴＳのエネルギーの高さはほとんど約３～７kcal/mole位であるが、時には２０kcal/moleに達しているものがある。もし、各自由度に均等にエネルギーが分配されると仮定し単純な推量を行うと、この山を越していく頻度は、

$\nu e^{-E/kT}$で１００～２００cm^{-1}の運動、３８４自由度、室温とするとE=20kcal/moleに対して

$$\nu e^{-E/kT} \sim 3 \times 10^{-12} \text{回／psec}$$

しか起こらないはずであるが、現実にはピコ秒当り何回かおきている。よって水のこのようなBarrier crossing問題は単純なＲＲＫＭ的な考えでは説明できない。

Overall Q-Structures

トラジェクトリーのある時刻ｔにおける座標Ｒ（ｔ）（これを I-structure とよぶ）とそのＱ（ｔ）の間には大きな位置の差があり、そのエネルギーの差は Vibrations によるポテンシャルエネルギーの増加分と見なせる。もし調和近似が成立するとするとこれは運動エネルギーと同じオーダーである。Ｒ（ｔ）は時間とともになめらかに変化していくが対応するＱ（ｔ）が激しく変化することがあり、Ｑ（ｔ）は運動の記述に積極的に意味を持たないようにも見える。しかし、以下に述べるようにＱ（ｔ）の overall structure が不変である時間帯が多く存在し、その間の変化が水の運動の骨格運動の変化を示している。図６に I-structure の異なる時間t_i, t_jの間の distance matrix

$$\Delta R_{ij} = R(t_i) - R(t_j)$$

で　$|\Delta R_{ij}|^2 < 40A^2$

のものすなわち距離の近いものを黒丸で示している。ここでt_iは１０ｆｓごとに discretize したｉ番目の時刻、また図７には対応する Q-structures 間の distance matrix

$\Delta Q_{ij} = Q_i(t_i) - Q_j(t_j)$ で $|\Delta Q_{ij}|^2 < 40 A^2$

が黒丸で示してある。図５よりわかるように、I-structure は時間とともにスムースに変化していくある長さの時間帯でほぼ同じ構造を保っているが次の時間帯への間で大きな変化を起こす。この変化には図３のような分子の集団的運動がかかわっておるが、それにともなうエネルギーの変化量は大きくない（図４）。すなわち、ある phase のそろった所で大きな集団的変化が引き起こされていると考えられる。

Low T cases

ある時刻 t_{957}（i.e. t=1914fs）における Q structure では全系のポテンシャル・エネルギーが低い。ここで各水分子に $T_{kin.}$=400 Kの運動エネルギーをボルツマン分布的にばらまきトラジェクトリーを走らすと、しばらくしてエネルギーはポテンシャルエネルギーにもほぼ均等に分配されていく。ｔ＝数ｐｓ後の温度は約170 Kであり、その後徐々に上昇していく。このトラジェクトリーに沿った Q-structure, ＲＳ, ＴＳ, Normal Mode などを同様に解析した。このような低い温度でも系はゆっくりと変化していく（図６）。ＴＳの高さは室温の場合のＴＳの高さよりもずっと低い。即ち低い山を選びながら系は時間変化していく。またＲＣはいくつかの低い周波数の Normal Modes と大きく overlap する。Defectにそった Normal Mode の displacement にそって運動していく。このような運動は一般にＲＲＫＭ的にすべての自由度に等分的にエネルギーが分布されながら変化していくと考えられる。さらに Q_{957}に低い運動エネルギーを与えたトラジェクトリーでは available な minima が極度に少なくなり、$T_{kin.}$=100 Kでは２つの minima となる。これはＡｒでいわれている 2-state 状態と同様である。

結論

水のミクロなレベルでの運動に関するポテンシャル・エネルギー面の様相を Q-structures の時間変化、Reaction Coordinates, Transition State や Normal Modes Analysesを用いて調べた。ＴＳのエネルギーの高さの分布は多くは数kcal/moleであるが、時として 20kcal/mole 以上にも及ぶ、一般のＴＳ theory では水の運動は表せない。これは水の強い水素結合のために運動が集団的かつ非線形的に少数自由度エネルギーが集中するためであろうと考えられる。Reaction Coordinate は Nonleast Type であり強い mode 間の結合が存在する。

これらの水の運動の集団性は化学反応に大きな（溶媒）効果を及ぼすはずで、水の中での光励起分子のエネルギー散逸や Solvated Electron の熱緩和の異常な速さの原因となって考えられる。

発表

1) 大峰, 田中, Wolynes　J. Chem. Phys. 89, 5852 (1988).

2) 田中, 大峰　J. Chem. Phys. （投稿中）.

3) 滝本, 笹井　Phys. Rev. B (in press).

4) 笹井　Int. J. Quantum Chem. (in press).

5) 大峰　日本物理学会　1988年10月（広島）.

6) 大峰，田中　　分子構造総合討論会　　1988年10月（東京），

7) 大峰，田中　　ゴードン会議　　1988年7月（米国，ニューハンプシャー），

Fig 1

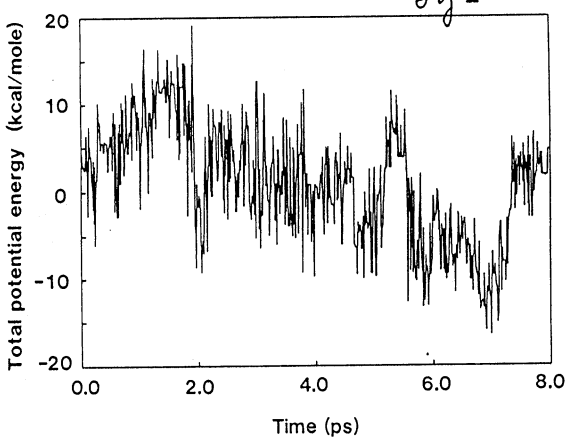


Fig. 2

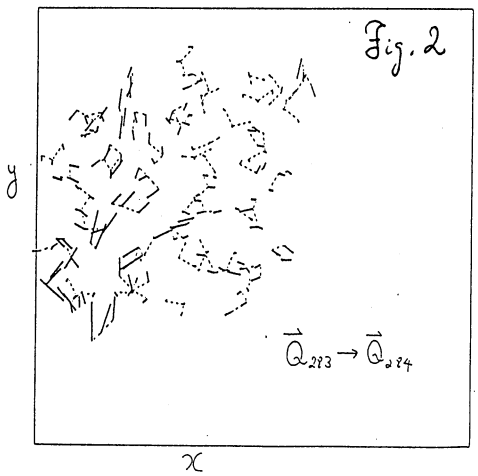
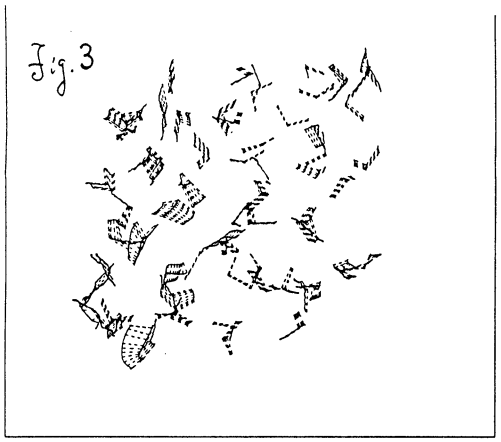


Fig. 3



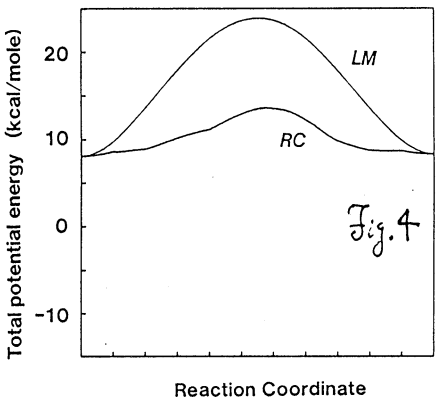


Fig. 4

Fig. 5

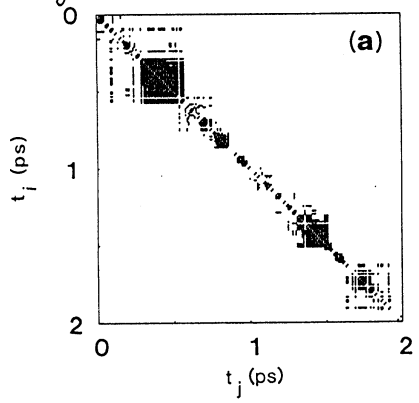
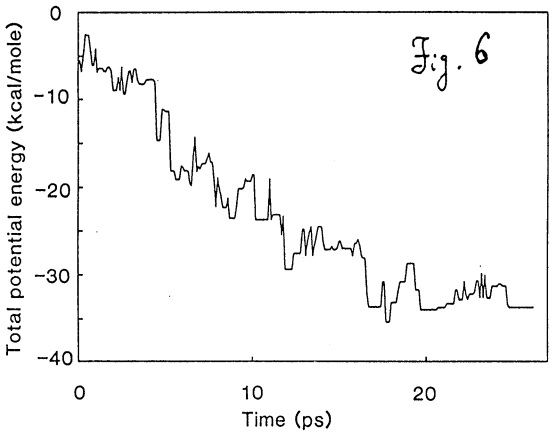


Fig. 6



分 A15 所内
実 28,832
許 28,800

炭化水素の熱的異性化過程の理論的研究

Theoretical Studies of Thermal Rearrangements of Hydrocarbons

P.N. Skancke (University of Tromsø)

1. The purpose of the reaearch project was to scrutinize parts of the potential surface for the thermal degenerate rearrangement of methylenecyclobutane, and for the thermal conversion of spiropentane to methylenecyclobutane. It was aimed at localization and description of all possible intermediates and transition states.

2. Geometry optimizations were performed at RHF and UHF levels using a split-valence basis. Energies were calculated using CASSCF calculations and Møller-Plesset perturbations to fourth order with extended basis sets (6-31G*). Programs applied were GAUSSIAN82 and GAMESS.

3. The thermal degenerate rearrangement of methylenecyclobutane is found to go through an intermediate stabilized by pi-electron delocalization in the allylic moiety. The transition state between methylenecyclobutane and the intermediate is predicted to have a CCCC dihedral angle of 67° and one CH_2 group perpendicular to the CCH_2 group within the allylic moiety. The CASSCF calculations suggest a barrier height of 49 kcal/mol. Exploratory calculations on the conversion of spiropentane to methylene-cyclobutane suggest that the process is initiated by a peripheral bond fission in spiropentane.

4. P.N. Skancke, N. Koga, and K. Morokuma,
J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 1559.

分 AJ3 所内
実 19,794
許 20,000

軽原子移行化学反応過程の研究

Study of light atom transfer reactions

Seung C. Park (Kangweon National University)

1. Research Objectives

Recently Nakamura et al. have developed new quantum mechanical method, the constant centrifugal potential approximation(CCPA), to evaluate reaction cross sections and rate constant for the atom-diatom chemical reactions and have shown to be a powerful method with cost of accuracy. In this work, we employed the adiabatic bend approximation and the CCPA to calculate quantum mechanical cross sections and rate constants for the O + HCl and O + DCl systems. The objectives of this work are followings. First, we evaluate quantum mechanical cross sections and rate constants for the systems which has not yet been reported although this system is very important in both theoretical and experimental point of view. Second, quantum effects and isotope effects are expected and these are very significant in light atom transfer reactions, we would like explain the phenomena in this study.

2. Research Methods and Programs Used

A) The adiabatic bend approximation

The adiabatic bend approximation in conventionally formulated into following single equation in the hyperspherical coordinates.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right)+W_{\ell_i}(\rho,\theta:n)-E_n\right]\Phi_n=0, \qquad (1)$$

where W_{ℓ_i} represents an effective potential including the centrifugal potential of angular momentum ℓ_i. The reaction cross sections and rate constants for the vibrational transitions $v_i \rightarrow v_f$ are expr-

essed as

$$\sigma(v_i \rightarrow v_f : E_t) = \frac{\pi}{\overline{k_i}^2} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \overline{P}^{\ell}_{v_i \rightarrow v_f}(E_t), \tag{2}$$

and

$$k(v_i \rightarrow v_f : T) = \frac{h^2}{(2\pi \mu_{A,BC} \kappa T)^{3/2} F_{rot}} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \int_0^{\infty} dE_t e^{-E_t/\kappa T} \overline{P}^{\ell}_{v_i \rightarrow v_f}(E_t), \tag{3}$$

B) The constant centrifugal potential approximation

Since a large number of ℓ's are required in order to obtain converged cross sections, the whole calculation in adiabatic bend approximation is still very time consuming. Therefore we employed the CCPA in which the centrifugal potential is replaced by the value at certain representative position on the so called potential ridge line. The transition probability at angular momentum ℓ is replaced by the s-wave probability with collision shifted:

$$P^{\ell}_{v_i \rightarrow v_f}(E_t) \approx P^{\ell=0}_{v_i \rightarrow v_f}(E_t - B^{\dagger} \ell(\ell + 1)), \tag{4}$$

where

$$B^{\dagger} = \hbar^2 / 2\mu R^{\dagger 2} \tag{5}$$

Replacing the summation over ℓ by the corresponding integral with respect to energy, $\epsilon = E_t - B^{\dagger} \ell(\ell + 1)$ we have

$$\sum_{\ell} (2\ell + 1) P^{\ell}(E_t) \approx \frac{1}{B^{\dagger}} \int_0^{E_t} d\epsilon P^{\ell=0}(\epsilon) \tag{6}$$

Similarly with use of equation (4), we can reach

$$\sum_{\ell}(2\ell+1)\int_0^{\infty} dE_t e^{-E_t/\kappa T} P^{\ell}(E_t) \approx \left[\sum_{\ell}(2\ell+1)e^{-B^{\dagger}\ell(\ell+1)/\kappa T}\right]\int_0^{\infty} d\epsilon e^{-\epsilon/\kappa T} P^{\ell=0}(\epsilon) \quad (7)$$

Insert these expressions into eqs.(2) and (3), we can get the expression of the CCPA cross section and rate constants.

3. Research Results

In this report, we present only brief feature of our results. Fig.1 and Fig.2 show the rate constants for the transition between the ground vibrational states in comparison with experimental results and quasiclassical trajectory calculations for the O + HCl and the O + DCl reactions, respectively. In Fig.1 and Fig.2 the experimental results are scattered wide range and it is very difficult to decide what are the correct rate constants at different temperature. However the adiabatic and the CCPA results are in good agreement with experimental results, especially high temperature region. At lower temperature region, the quasiclassical trajectory results is lower than our quantum mechanical results. This is mainly due to tunneling effect in light atom transfer reactions. More details of results and discussions for the tunneling and isotope effects as well as initial excited state contributions in rate constant will be published elsewhere soon.

4. Publication

i. S.C. Park, A. Ohsaki and H. Nakamura, (in preparation).

ii. A. Ohaski, H. Nakamura and S.C. Park, Com. Phys. Comm. **52**, 291 (1989).

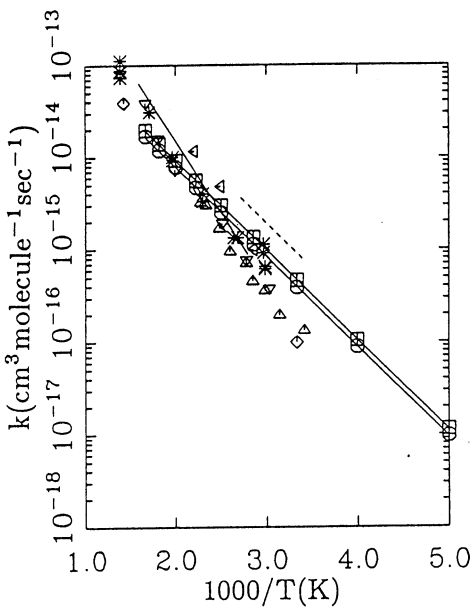


Fig. 1. Semilog plots for rate constants as a function of $10^3/T$ for O + HCl(0) → OH(0) + Cl. Present adiabatic results (□ – □) and the CCPA results (○ – ○) The experimental results of Brown and Smith (△), Hack *et al.* (∗), Ravishankara *et al.* (◁), Singleton and Cvetanovic (▽), Wong and Bells (——, without simbol), Balakhin *et al.* (– – –, with out simbol) and Quasiclassical trajectory results by Persky and Broida (◇).

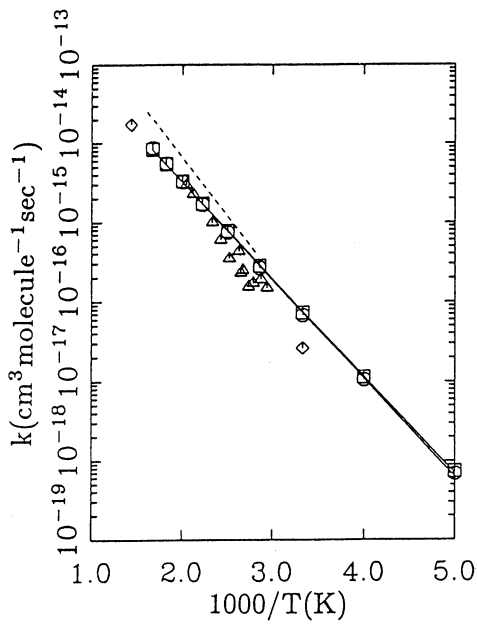


Fig. 2. Semilog plots for rate constants as a function of $10^3/T$ for O + DCl(0) → OD(0) + Cl. Present adiabatic results (□ – □) and the CCPA results (○ – ○) The experimental results of Brown and Smith (△), Wong and Bells (– – – , without simbol) and Quasiclassical trajectory results by Persky and Broida (◇).

分 AJ7 所内
実 28,612
許 28,800

フェニルナイトレンの電子状態の理論的研究

Theoretical Study of Phenyl Nitrene

○茅　幸二，小沢啓一郎（慶応大理工）

＜１＞研究目的

フェニルナイトレン（Ｐｈ－N̈）は芳香族ラジカルの中でも最も基本的な分子の一つであり、アジドの光分解過程の中間体として重要な役割を果していることが知られている。これまでの研究は低温マトリックス中によるものがほとんどであったが、我々は気相におけるT_1-T_0遷移に関する電子スペクトルを得ることに成功した。本研究では実験的に得られたフェニルナイトレンの超音速自由噴流中におけるＬＩＦスペクトルによる実験結果を解析する目的で、ab initio ＭＣＳＣＦ法により基底状態および最低励起三重項状態の構造を求め振動解析を行なうとともに、三重項状態間のＯ－Ｏ遷移エネルギーを求めた。

＜２＞研究方法・計算方法

理論計算は、ab initio ＭＣＳＣＦ法によりプログラム“ＧＡＭＥＳＳ”を用いて行なった。フェニルナイトレンの基底状態およびいくつかの励起状態における分子構造は、解析的エネルギー勾配法を用いて求めた。さらに、最も低い２つの三重項状態については振動解析も行なった。基底関数はＳＴＯ－３Ｇ及び３－２１Ｇを用い、ＭＣＳＣＦにおいては７個のπ軌道及びｎ軌道における全ての可能な電子配置を考慮した。

＜３＞研究成果

図１にフェニルナイトレンの基底状態（T_0）及び最低励起三重項状態（T_1）における最適化構造を示す。基底状態及び最低励起三重項状態ともに平面形が安定でC_{2v}対称を持っている。基底状態はわずかにキノイド形構造をとっているがほぼベンゼンの基底状態の構造とよく類似している。一方励起状態ではＣ－Ｃ結合距離にかなりの差がみられ、キノイド形構造へ大きく変形した構造をとっている。最低励起三重項状態は$\pi\pi^*$（$\pi_4 \rightarrow \pi_5$）によるもので、電子状態は基底状態と同じ$^3A_2$であり、エネルギー差は３－２１Ｇ基底で３．１３ｅＶ（ＳＴＯ－３Ｇでは３．０６ｅＶ）となった。両電子状態について振動解析を行ない零点振動エネルギーを補正するとＯ－Ｏ遷移エネルギーの計算値は３．０１ｅＶとなり実験で得た超音速自由噴流中のＬＩＦスペクトルの値３．３７ｅＶ（２７１４３ｃｍ$^{-1}$）と比較するとわずかに小さい値を示した。これはＭＣＳＣＦ法が励起状態のエネルギーを低く見積る傾向があるためであると考えられる。

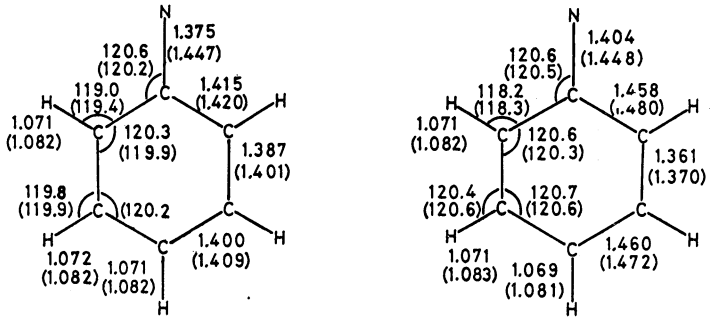
図２には基底状態及び最低励起三重項状態における基準振動を示す。実験で得られたいくつかの振電バンドのうち典型的な６員環振動モード（１、６ａ、６ｂ、７ａ、１２など）が低波数領域に観測され、計算によって得られた値が１０～２０％大きく見積ってしまうことを考慮にいれるとよく一致していると考えられる。さらにケイ光スペクトルにより計算値には表れていない強い発光が２２０２ｃｍ$^{-1}$に観測されておりこれが他の電子状態であるかどうかを確かめるためにより高い三重項状態や一重項状態のエネルギーをＭＣＳＣＦ法により計算したが該当するエネルギー領域には近い電子状態が存在しないことからフェニルナイトレン生成後異性化によって生じた化学種ではないかと予想される。

本研究において、理論計算では長村吉洋氏に大変お世話になり、また実験でも石田亨氏にお世話になった。ここで両氏に感謝の意を表します。

＜４＞発表・出版実績

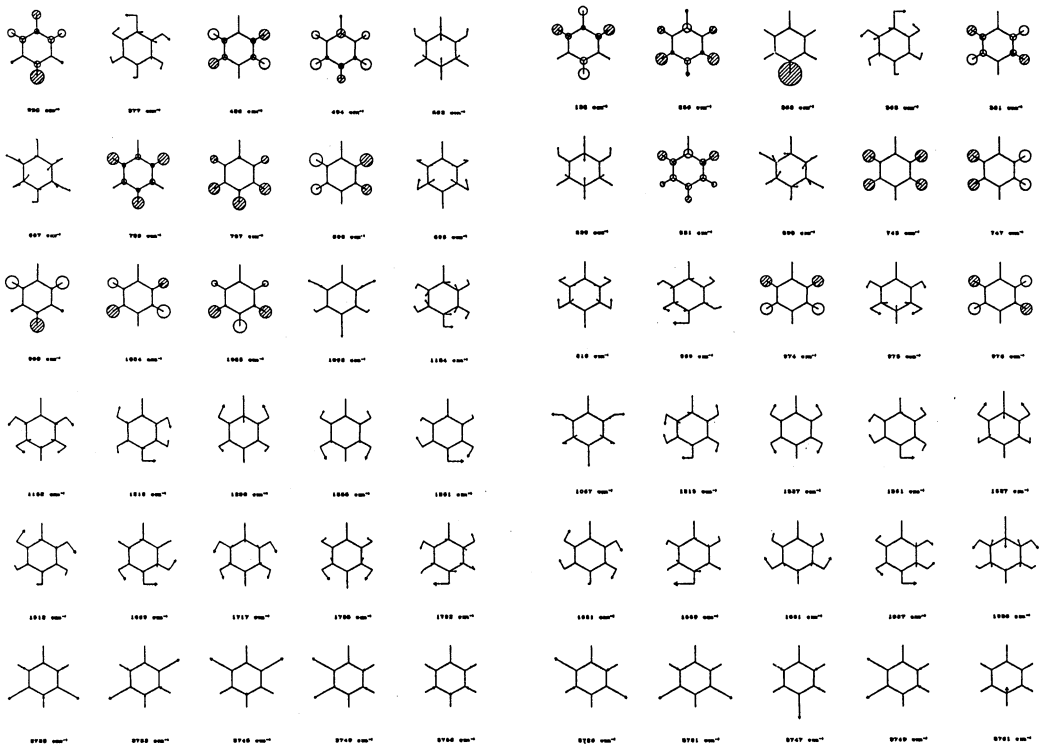
・小沢、石田、長村、富宅、茅、分子構造総合討論会　２Ｐ６６　１９８８年１０月東京

・K.Ozawa、T.Ishida、K.Fuke and K.Kaya Chem.Phys.Letters 150,249(1988)



1^3A_2(T_0 state)　　2^3A_2(T_1 state)

図１　フェニルナイトレンの最適化構造　　()内はSTO-3G



T_0 state　　T_1 state

図２　フェニルナイトレンの基準振動

分 AJ8 所内
実 23,367
許 23,600

価電した伝導性ポリマーのパイエルス不安定性の分子軌道法的研究

A Molecular Orbital Study on the Peierls Instability of Charged Conducting Polymers

○今村　詮（広島大理）

１．研究目的

分子のイオン化ポテンシャルや、電子親和力の大きさは、その分子が他の分子と相互作用したときの電子のやり取りのし易さを表わす尺度としてよく用いられる。これらの量が、分子の構造とどの様に関連するかを見るためには、Hoffmann や筆者によって提唱され、用いられているThrough Space/Bond相互作用による解析が有効であることが知られている。ここで、本研究においてはこの解析方法を用いて、高分子、特に導電性高分子のエネルギー帯構造が、高分子の構造のどの部分を反映して決定されるかを明らかにする。この構造と、エネルギー帯構造の関係が明らかになれば、次に、導電性を有するようなエネルギー帯を持つドープされた高分子の系を得るには、どの様な高分子－ドープ系を合成すればよいかについての指針が与えられる。すなわち、Through Space/Bond相互作用の概念を用いることによって、望ましい物性、特に導電性を有する高分子-ドープ系に対する分子設計の指針を与えることが本研究の目的である。

２．研究方法・計算方法

ab initio法（STO-3G）によりFockの行列要素と重なり積分を計算する。得られた行列要素の内、着目するThrough Space相互作用に該当するものを零として固有値問題を解けば、着目した相互作用をカットした場合のエネルギー値がもとまることになる。また、この変分計算により求められた行列要素の内、高分子と添加物の間のThrough Space相互作用をカットしたものを零次の解とし、そこへ今カットした特定のThrough Space相互作用に対する行列要素を摂動項として摂動エネルギーを求めた。なお、これらの計算にはPoly Gaussian74を用いた。

３．研究成果

これまで、ポリアセチレン、およびその誘導体のエネルギー帯構造と分子構造との関連を系統的に調べるために、ポリアセチレン、ポリフルオロアセチレン、ポリヒドロキシアセチレンを取上げた。そして、これらの高分子に Through Space/Bond相互作用解析を行ない、分子構造とエネルギー帯構造との関連を調べた。その結果、ポリアセチレンにおいて、エネルギーギャップが生じるのは、主鎖部分の直接結合していないＣ－Ｃ間のThrough Space相互作用と、やはり直接結合していないＣ－Ｈ間のThrough Space相互作用のCoupling項によることがわかった。このCoupling項の内容をより詳細に検討した結果、LUMO σ＊軌道の位相とNLUMO σ＊軌道の位相が密接に関連することがわかった。これは本質的に化学反応における Woodward-Hoffmann則の場合の位相の問題と同じであることがわかった。そこで、この位相の関係を巧みに用いて分子構造を変化させてエネルギーギャップを小さくすることを試みたが、置換基の変化、構造の変化で多少エネルギーギャップは小さくなるが、導電性を高めるような大きな変化はなかった。

そこで、ドーパントを加えた高分子の系に対して、エネルギー帯構造を計算し、より導電性の高い系を求めた。すなわち、ポリモノヒドロキシアセチレン、ポリジヒドロキシアセチレン、ポリモノフルオロアセチレン、およびポリジフルオロアセチレンにベリリウムをドープした構造を考えて、エネルギー帯構造を求めた。このいずれの系においても、エネルギーギャップは、ドープしていない系に比して著しく減少した。その結果をまとめて表１に示す。この表からもわかるように、ポリアセチレンに置換基を付けてもエネルギーギャップは少ししか減少しなかったのに対して、Ｂｅをドーパントとして加えると顕著に減少していることがわかる。特にポリジフルオロアセチレンにＢｅを２個ドープさせると、エネルギーギャップは 2.09 eVまで減少する。この2.09 eVという値はSTO-3G基底のab initio法によるＳＣＦ計算によって得られたものである。一方、ポリアセチレンに対してSuhaiらが非常によい基底を用いて、電子相関の効果も含めて計算し、エネルギーギャップが 3 eV まで小さくなることをみいだしている。したがって、このＢｅをドープした系において、よりよい基底を用い電子

表1　ドープした置換ポリアセチレンのエネルギーギャップ
（STO－3Gによるab-initio計算，単位ｅＶ）

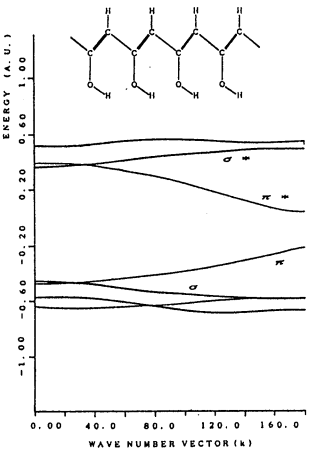
高分子	ドープなし	Ｂｅ1個	Ｂｅ2個
ポリアセチレン	8．33		
ポリモノヒドロキシアセチレン	7．31	3．26	
ポリジヒドロキシアセチレン	6．18	2．60	2．35
ポリモノフルオロアセチレン	8．18	3．04	
ポリジフルオロアセチレン	7．71	2．87	2．09

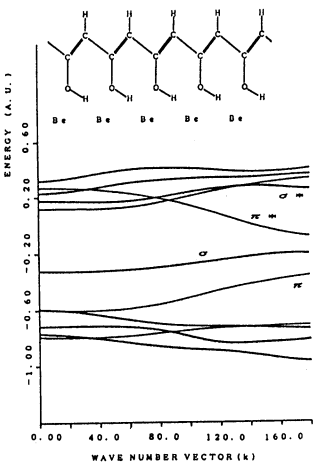
表2　Through Space 相互作用の寄与（ｋ＝１８０° ）

相互作用	HOMOエネルギー(in a.u.)	変化量(in a.u.)
Cut Be-COH	－0．340	0．000
Add Be-O	－0．354	－0．014
Add Be-H	－0．410	－0．070
Add Be-OH	－0．167	0．173
Full	－0．203	0．137

相関の効果も含めるとエネルギーギャップが消失すると考えられる。すなわち表１に示したドープした系は、導電性の高い金属的な高分子の系と考えられる。

そこで、ドープされた系のエネルギーギャップがどの様な因子によって小さくなったかをみるためにThrough Space/Bond相互作用解析を行なった。このドープした系の伝導帯は、主としてポリアセチレン主鎖部分にあるπ軌道の性質を有しており、そのバンド構造も、ドープされていない系のものと形はほとんど変わらず、単に平行移動して低くなっているだけであった。一方、価電子帯は主にＢｅの部分の寄与によってより、その位置はドープされていない高分子系のエネルギーギャップの真中付近に位置し、いわば半導体において不純物準位がエネルギー帯を作っている形になっていることがわかった。そこで、このドーピングの効果をみるために、系として最も簡単なポリモノヒドロキシアセチレン－Ｂｅ系をとりあげてThrough Space/Bond相互作用解析を行なった。この系に対するエネルギー帯構造をドープしていない系と比較して右図に示す。この系においてＢｅと高分子間の相互作用を全てカットして、ｋ＝180°におけるHOMOのエネルギーを求めた。ついでその系に順次、Ｂｅ－Ｏ間とＢｅ－Ｈ間の相作用を加え、更にＢｅ－Ｏ間とＢｅ－Ｈ間の相互作用を同時に加えた計算も行なった。その結果をまとめると表２の様になった。大変興味あることは、Ｂｅ－Ｏ間、Ｂｅ－Ｈ間相互作用を個々に加えるとエネルギーが低下し、バンドギャップを大きくするのに対して、両者を同時に加えるとエネルギーが上昇してバンドギャップを減少させることである。この原因をポリアセチレンの時と同様に摂動論を用いて解析したところ、この場合もやはり軌道の位相が大きい役割を果たしていることがわかり、またもや本質的にはWoodward-Hoffmann則の場合の位相の問題と同じであることがわかった。





今後、ポリアセチレン系にとどまらず、他に導電性を有する系に対してもドーパントを変えて同様の解析を進め、望ましいエネルギー帯構造を有する高分子－ドーパント系を探る。また、高分子の末端効果や、一部に格子欠陥のあるソリトンなどの系についての計算方法を確立して、その新しい方法による分子設計も試みる予定である。

４．発表・出版実績または予定

１）林慎一郎、青木百合子、今村　詮、分子構造総合討論会、東京　(1988)

２）林、青木、今村　Synthetic Metal に投稿準備中

分 AKØ 所内	
実	16,319
許	16,400

可視・紫外・真空紫外レーザー多光子励起による原子分子の高電子励起状態の研究

＜ 理論計算による原子の２電子高励起状態の解析 ＞

Study of highly excited electronic states of atoms and molecules by VIS/UV/VUV laser multiphoton excitation

° 森田紀夫　鈴木敏史　（分子研・分子構造学第一研究部門）

１．研究目的・内容

各種の近似が有効となる無限個数多体問題とは異なり、少数多体系の挙動の理解はその扱いの難しさ故に困難な問題のひとつである。　原子の２電子励起状態はクーロン力の結ぶ少数多体系の最も基本的なもののひとつでありその詳しい理解は、殻力の結ぶ少数多体系である原子核の挙動との比較という観点からも興味深い。ここ１０年程度の間に先達が行ってきた超球座標を用いたシュレジンガー方程式の近似解法や群論を用いた研究によって、少なくとも比較的低い２電子励起状態はＸ－Ｙ－Ｘ型（Ｘ：電子、Ｙ：殻またはコア）の対称直線３原子分子と同様の電子相関を保ち振動回転しているという描像が確立されてきている。また最近では、分子研の岩井氏等は配置間相互作用の場を第２量子化するという手法により、対称性の破れたエネルギーの低い状態が存在してそれを振動回転させることによってもとの原子のスペクトルを再現させることができるというエレガントな仕事をしている。この「対称性の破れた状態」こそが古典的な分子の構造であり、本当の分子も（Hamiltonianはやはり対称なので）本来ここから出発するべきものである。　またこの記述が超伝導状態の電子や光のコヒーレント状態の記述と数学的に一致していることも興味深い。　以上のような進展にも拘らず、これらの議論の多くは異なったシェルの間の相互作用を露には考慮していないものであり、より励起が高くなってその効果を取り入れなければならなくなるような場合については殆どわかっていない。　このような領域では、分子的な描像が乱れて行くだけなのか、より分子像が顕著になるのか、或は水分子のような非対称な構造が現れる可能性はないか等の興味がもたれる。本研究者らは最近レーザーの多段多光子励起によってＣａ原子の２電子高励起状態のスペクトルを観測してきている。本研究は、非経験的理論計算の結果がこのような領域に於て、まずどの程度実際のスペクトルを再現できるか、そして良い一致が得られた場合にはその電子状態がどのようになっているか等を上に述べた事柄を念頭において調べることを目的としている。

２．研究方法・計算方法

最も簡易な計算方法としては通常のＣＩ計算によるものが考えられるが、２電子励起状態のような自動電離状態ではその固有状態の真為に問題のある場合も多く、また自動電離幅の大きく違う準位が縮退している時にはその様子を正確に摑むことが難しい。自動電離幅自身もまた実験との比較に於いては重要な情報である。従って本研究ではＣＩ法は補助的に用い、主たる計算はＲ－行列法と多チャンネル量子欠損理論による方法を用いた。

多チャンネル量子欠損理論（ＭＱＤＴ）は束縛状態、自動電離状態、連続状態を通じて統一的に記述できる有用な理論として有名である。しかし、相互作用領域をブラックボックスとして扱うこの理論はそれ自身のみで非経験的計算を成すことはできない。それ故、固有量子欠損やその固有ベクトルなどのいわゆるＭＱＤＴのパラメーターを別の方法で求めてやる必要がある。この研究ではＲ－行列法によってこの相互作用領域の計算を行い、上のパラメーターを求めることとした。但し、Ｒ－行列法のなかでも、ある与えられたエネルギーに対して相互作用領域とクーロン領域との境界上の対数微分ｂについての変分法を実行してｂを求めるという、Ｕ．Ｆａｎｏ等によって始められた固有チャンネルＲ－行列法を用いている。この変分計算はｂについての一般化固有値問題に帰着される。

本研究者の周辺で、原子のこの種の計算にふさわしいプログラムコードを手にいれることが難しかったため、勉強も兼ねてこれを自作することにした。計算手順はＣ．Ｈ．Ｇｒｅｅｎｅ等にならい、およそ次の通りである。① 与えられたエネルギー領域に於いて適切な境界を定め、変分関数を構成する２電子基底関数を作る。この際、変分法の収束性と安定性を良くするため大部分の基底を境界で０になるものをとり、これに境界で０でない少数の関数を混ぜる。このため、基底全体は非直交系であり、これが計算時間を増大させるが収束性は極めて良い。尚、コアは分極効果を取り入れたｆｒｏｚｅｎ－ｃｏｒｅとし、そのパラメーターは実験値に合わせて決めた。② 対数微分ｂに関する一般化固有値問題を解いて固有値ｂと固有

ベクトルを求める。その固有関数と微分の境界面上の値をもとの基底関数で展開した係数を得る。これらは各開チャンネルごとにひとまとまりとなる（表面調和関数系を成す）。③ その展開係数を２種のクーロン関数とその微分の線形結合の境界上の値に一致させ、このときの結合定数の２組の行列を得る。この行列から多チャンネル量子欠損理論に於ける反応行列を得る。④ 反応行列を対角化して固有量子欠損と固有ベクトルを求める。⑤ 以上の計算（①を除く）をエネルギーを変える毎に行い、ＭＱＤＴパラメーターのエネルギー依存性を求める。⑥ 以下、通常のＭＱＤＴに則って、任意のエネルギー分解能で振動子強度や散乱行列などを求める。また、各共鳴エネルギーに於ける波動関数を求め、電子相関図を描いてみる。

以上が概略であるが、２電子原子と言えども実験で得られているようなｎ＝１０程度の高い励起状態を記述するためには相互作用領域を半径１００a.u.余りにとる必要があり、そこを張る２電子基底関数も１５００以上とる必要がある。尚、このプログラムコードでは名古屋大学数値演算パッケージ（ＮＵＭＰＡＣ）の中から１４のサブルーチンとそれらが参照する１０の孫サブルーチンを使用している。

３．研究成果

本年度はＣＰＵ時間の大半をプログラムコードの制作に費やしたため、本格的な計算は次年度以降に予定している。しかし、本年度内にも比較的低いエネルギー領域で予備的な計算を行っており良好な結果を得ている。図１(a)、(b)はその例であり４ｓ４ｐ状態から$^1S^e$状態への遷移断面積をＲ－行列法とＭＱＤＴによって計算したものである。図１(a)の方は実験の結果はないが、図１(b)に見える６ｓ９ｓ，６ｓ１０ｓ、６ｓ１１ｓは実験結果とエネルギー、線幅ともに実験結果とよい一致を示している。また、図２(a)、(b)はＣＩ計算によって求めた$9s^2$状態の電子相関図である。図２(a)はr_1-r_2相関を示すが、$r_1=r_2$に極めて大きなピークがある。このピークを通る$r_1^2+r_2^2=$一定 の円周上での $\tan^{-1}(r_1/r_2)$ $-\cos^{-1}(\hat{r}_1\cdot\hat{r}_2)$ の相関を図２(b)に示す。通常の直線３原子分子模型では $\cos^{-1}(\hat{r}_1\cdot\hat{r}_2)=180°$ にピークがあるはずであるが、この場合は１４６°にある。これは前述の非対称型３原子分子的構造の兆候かとも思われるがこの点については更に研究を進める必要がある。いずれにしても本格的な研究はこれからであり、今後の進展に期待したい。

４．発表・出版実績または予定

森田：４４回日本物理学会年会、シンポジウム「２電子励起状態－分子模型の周辺」；１９８９年３月

図1

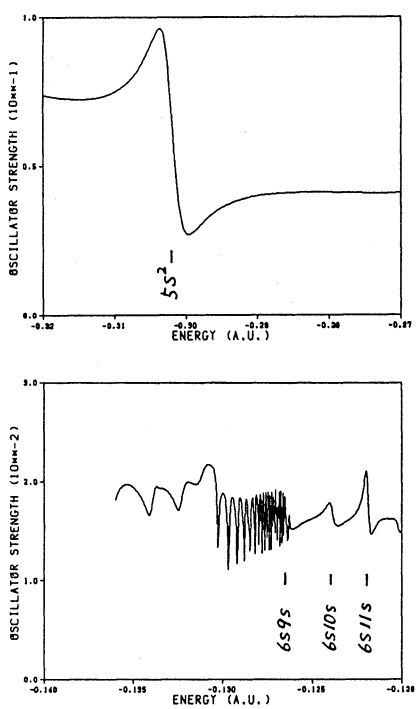
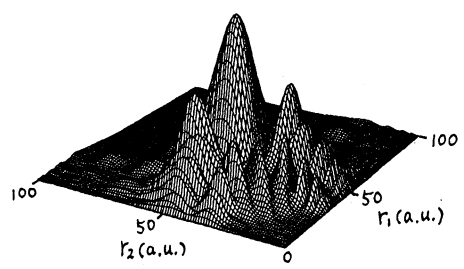
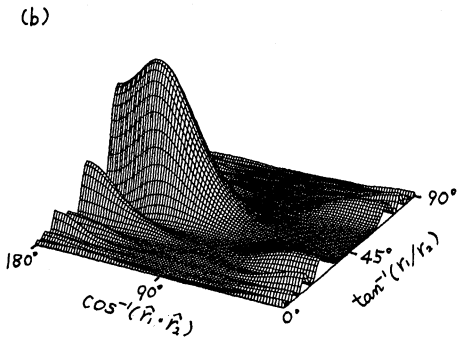


図2 (a)



(b)



分 AKI 所内
実 17,836
許 18,000

小さな分子の励起状態での振動ー回転エネルギー準位の計算

Vibration-Energy Level Calculations of small Molecules in Excited Electronic States

P. R. Bunker (National Research Council, Ottawa, Ontario, Canada)

1. Research Objectives

CCN^+ and CNC^+ might be important constituents of interstellar gas clouds, but their spectra have not yet been discovered in the laboratory. The isoelectronic neutral molecule CCC has a strong electronic band system, the $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ band system, in the 4050 Angstrom region, and CCN^+ and CNC^+ may have analogous band systems. We therefore wished to calculate the T_e values for these bands as an aid to their experimental discovery. We decided to perform calculations of the $T_e(\tilde{A})$ values for CCC, CCN^+ and CNC^+ in parallel; the comparison of the CCC results with experiment will enable us to judge the accuracy of the calculations.

2. Research Methods and Programs Used

We used the MELD program system with a double zeta plus polarization basis, and we performed a singles and doubles CI calculation at several linear geometries for each of the three molecules in each of the two ($\tilde{X}$ and $\tilde{A}$) electronic states. We also made the Davidson correction to account approximately for the effect of quadruple excitations. The points obtained for each electronic state of each molecule were fitted to an expansion of the potential function in Morse oscillator like coordinates $y_i = 1 - \exp(-2\Delta R_i)$ in order to obtain the equilibrium bond lengths and the energy at the minimum.

3. Research Results

Previous calculations of the ground electronic states of CCC, CCN^+ and CCN^+ have been performed by Kraemer and Yoshimine (Chem. Phys. Letters 90, 145 (1982) and J. Mol. Spectrosc. 107, 191 (1984)) and calculations on the excited ($\tilde{A}$) state of CCC have been performed by Chabalowski, Buenker and Peyerimhoff (J. Chem. Phys. 84, 268 (1986)). No previous calculations have been performed on

the excited ($\tilde{A}$) states of CCN^+ and CNC^+. The experimental results for the $\tilde{A}$-$\tilde{X}$ band system of CCC are in a paper by Gausset, Hertzberg, Lagerqvist and Rosen (Astrophys. J. 142, 45 (1965)).

For the CCC molecule we obtained $T_e(\tilde{A})$ values of 4.7 eV (SCF), 3.7 eV (SDCI) and 3.3 eV (SDCI + Davidson correction) to be compared with the experimental value of 3.1 eV. The equilibrium bond length in CCC was obtained for the ground ($\tilde{X}$) state as 1.285 Å (SCF), 1.301 Å (SDCI), and 1.308 Å (SDCI + Davidson correction), and for the $\tilde{A}$ state as 1.295 Å (SCF), 1.311 Å (SDCI) and 1.320 Å (SDCI + Davidson correction). The experimental R_e values for these states are unknown. Kraemer and Yoshimine obtain an R_e value for the ground state of 1.290 Å in their SDCI + Davidson correction calculation.

For CNC^+ the ground ($\tilde{X}$) state R_e values were calculated as 1.249 Å (SDCI) and 1.256 Å (SDCI + Davidson correction), and for the excited ($\tilde{A}$) state as 1.253 Å (SDCI) and 1.265 Å (SDCI + Davidson correction). The $T_e(\tilde{A})$ values were calculated as 4.8 eV (SDCI) and 4.4 eV (SDCI + Davidson correction). If these values follow the same trend as for CCC it would suggest an experimental $T_e(\tilde{A})$ value of 4.2 eV, and that this band system will have its origin around 3000 Å. We may perform more elaborate calculations to refine the accuracy of this prediction.

For CCN^+ the ground ($\tilde{X}$) state R_e values were obtained as $R_e(CC)$=1.395 Å (SDCI) and 1.399 Å (SDCI + Davidson correction) and $R_e(CN)$ = 1.184 Å (SDCI) and 1.197 Å (SDCI + Davidson correction).

4. Publication

K. Yamashita, P. R. Bunker and K. Morokuma, The A-X electronic band systems of the CCN^+ and CNC^+ molecules, to be published.

分 AK3 所内
実 38,403
許 39,600

溶液内化学反応の理論

A theoretical study on chemical reactions in solution

Young Sik Kong (IMS and Chonbuk National Univ.)

Introduction

Liquid Argon dynamics is investigated by using

1. Molecular dynamics
2. Quenching method
3. Transition state and reaction coordinate searching method

In order to understand the dynamical coupling of reacting system and solvent, we first analyse the liquid dynamical behavior by examing the potential energy surfaces. We choose the liquid Argon (Ar) as an simple example.

Method

Molecular dynamics calculation is performed by using the standard method for 108 atomic system. The periodic boundary condition used. The interaction potential is Lenard-Jones type up a certain distance, beyond which it is smothly truncated. This was necessarly to obtain the exact location of quenched structures. Quenching is performed by using the steepest descent method solving the first order differential equations. The trajectory is quenched in a certain intervals (10fs) to local minima, called inherent structures. Then the transition states and reaction coordinates connecting among the inherent structures successively visited by the system are determined by the new technique, which is obtained by modifying the Elber and Karplus method.

Results and Discussions

Fig.1 shows the total potential energies of the system at the inherent structures successively visited by the system. We can see there are essentially two energy domains; the higher energy domain at t=10.05∿10.5ps and t>10.8, and the low energy domain around t=10.5∿10.8ps. Energy fluctuation is about 0.2kJ/mole per particles (that is, about 5kcal/mole for the total system with 100 particles). The configuration at high energy inherent structure is shown in Fig.2a, which exhibits the rather random amorphous structure. On the other hand,

the low energy inherent structure yields the very ordered crystal like structure.

The atomic displacements associated with a distinct transition from an inherent structure to the next are rather small and localized in the high energy configurations. In the low energy region, the system is near crystalized and shrinks about 15% in the volume. The successive inherent structures in this region, are, thus, mutually distinctively different in translation but not in the structure from.

The transition state and reaction coordinates connecting these successive inherent structures are then determined by the newly developed method. Examples are shown in the Fig.4 for a transition in the higher energy region and in Fig.5 for that in lower energy region. We can see in Fig.4 that energy barrier heights are fairly low for the transition in the high energy region; they are less than 0.1kJ/atom. On ther other hand, the energy barriers in low energy region are larger than ∿0.3kJ/atom. This fact indicates that the dynamics must be a ballistic process.

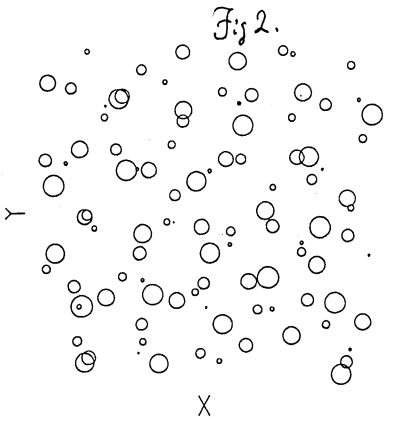


Fig.2.

Publication

In preparation.

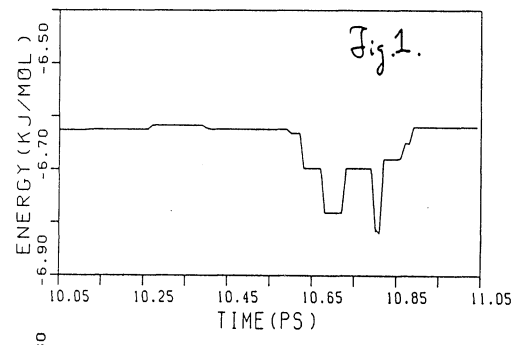


Fig.1.

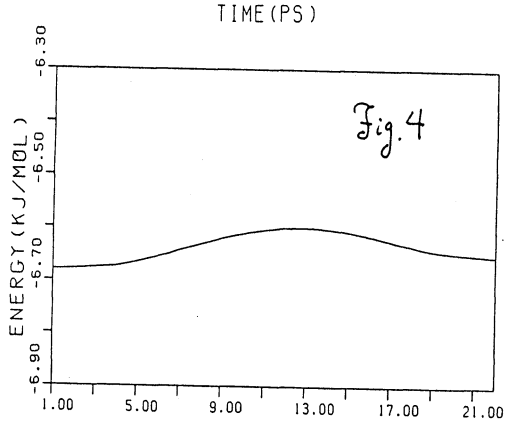


Fig.4

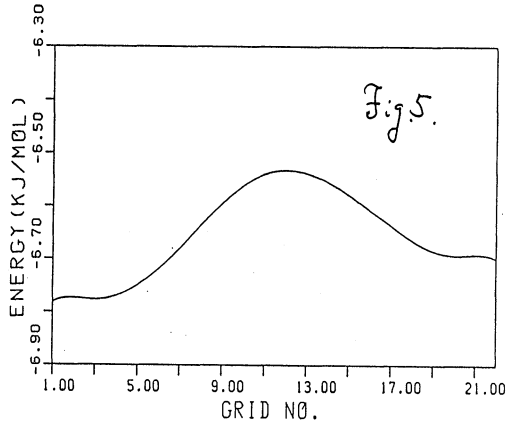


Fig.5.

分 AK8 所内
実 4,352
許 9,200

古典トラジェクトリー法による化学反応の動力学計算

Classical Trajectroy Study on Chemical Reaction Dynamics

Ying Xie (Fudan Univ., Shanghai, China)

1. 研究目的

反応物を選択励起した場合の反応確率や、生成物における内部エネルギー分布などの解析に基づいて化学反応の微視的過程を解明しようとする試みは大いに成功し、Polanyiが提唱した、反応の遷移状態の位置が振動、並進励起の動力学を決定するとする理論モデルは多くの実験結果を説明した。一方、回転励起の反応に及ぼす影響については回転状態を初期選択することが実験上困難であるため、研究例が少なく、その効果の一般性も明らかでない。本研究では、実際にPolanyiらが実験を行っている反応Na+HClについて、非経験的分子軌道計算により求めたポテンシャル面上で準古典軌道計算を行い、反応断面積に対する反応物HClの振動、回転及び並進状態の初期選択励起の効果を理論的に検討する。特に回転励起の影響とポテンシャル面の形状の関連について考察する。

2. 計算方法

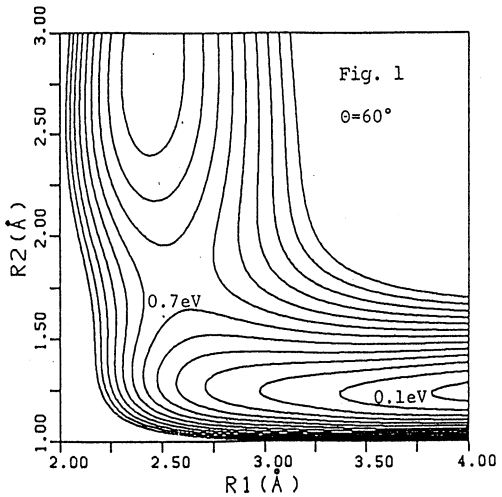
断熱ポテンシャル面としては、Wadt-HayのECPを用い、MR (multi-reference) SD-CI法によりNaCl(R1)、HCl(R2)結合距離及びNAClH結合角(θ)を変化させて500以上の幾何構造において基底状態のエネルギー値を計算し、それらをMurrell-Sorbie型関数に最適化したものを使った。準古典軌道計算に際して振動、回転状態および並進エネルギーとしてそれぞれ、v=2-4、J=0-40、Et=2.0-5.0kcal/molを初期選択し、各々の初期状態について5000トラジェクトリーをサンプルした。

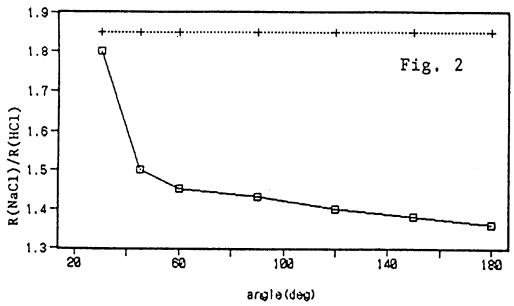
3. 研究結果

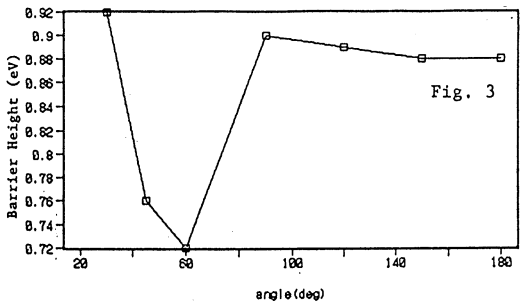
図1にθ=60°の場合のポテンシャル面を示し、図2、3にそれぞれ結合距離の比R1／R2とエネルギー障壁の値の角度依存性を示す。ほぼ全ての角度においてR1／R2は1.86(=Re(NaCl)／Re(HCl))より小さく、これらの幾何構造は生成物側に存在することを意味する。またθ=60°においてエネルギー障壁は最小(16.7kcal/mol)となり、θ=100°以上ではほぼ一定である。したがって、遷移状態は生成物側に位置し(late barrier),Polanyi則から反応性は反応物の振動励起により大いに高められるが、並進エネルギーには余り影響されないと予測される。また遷移状態が曲がった構造を持つことから反応に有利な配向があると考えられる。反応Na+HCl及び一般的なM+HX(M=Li,Na,K,Rb;X=F,Cl,Br,I)系については、ShapiroらによるVB法に基づいた半経験的なポテンシャル面の計算例がある。彼らによると反応Na+HClの遷移状態はほぼ直線型で反応物側に位置し(early barrier),ab initio 計算と全く異なった結果を与えている。他の反応Li+HF、Li+HClについても、ab initio 計算とShapiroらの遷移状態の構造は非常に異なっている。

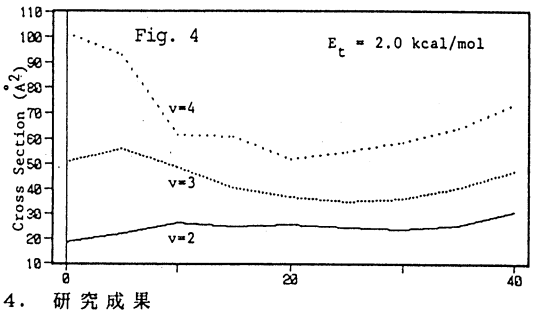
図4、5に断面積の初期振動、回転、並進状態依存性に関する準古典軌道計算の結果を示す。まず振動励起は予測どうり反応性を高め、Polanyiらの実験結果と一致する。並進エ

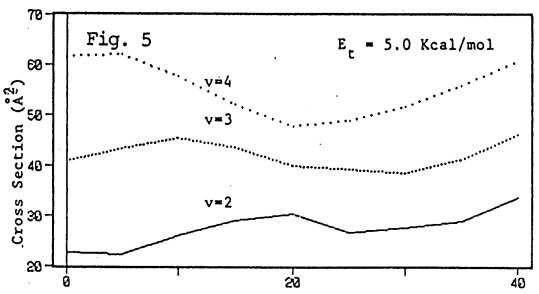
ネルギーについては逆に反応性が弱められるという結果が得られた。回転励起については、振動励起の程度が小さい場合、その反応性への影響が少ないが、V=4の場合、回転励起の影響が顕著に現れている。回転量子数Jを増加させると、まず断面積は減少し、次にJ=20付近で極小値をとった後、さらにJを増加させると断面積は増加する。これらの特徴的な傾向は回転の反応性に対する二種の異なった効果、即ち、配向の喪失とエネルギーの増加、として説明できる。反応に対して有利な配向がある場合(Na+KClの場合，θ=60°)、回転励起によりそれが失われ反応性が減少する。ある臨界値Jcを過ぎると今度は有利な配向に遭遇する確率がJに依存しなくなり、回転エネルギーは単に障壁を越えるためのエネルギーとして働く。従ってJの増加と共に反応性は増す。計算結果はほぼ定性的にPolanyiら[1]の実験結果を再現している。ただ実験的にはJc=11と得られており計算値Jc=20と異なる。これはエネルギー障壁の計算値が実験的に予測されている10kcal/molに対して過大評価していることによると考えられる。以上、動力学計算により ab initio ポテンシャル面の妥当性が検討できた。











4. 研究成果

1. 山下、謝、諸熊、化学反応討論会、１９８９（大阪）発表予定。
2. K. Yamashita, Ying Xie and K. Morokuma, Theoretical Study on the effect of Reagent Excitation in the Reaction Na + HCl, to be published.

（文責：山下）

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1988年度に限らず，初めて提出されたものはその年度の分として載せてある。またプロジェクト別の提出状況を2.2 項に掲載した。提出論文の管理はプロジェクト単位で行っているため，複数プロジェクトにまたがる論文の場合でも，明確にプロジェクト名が添付されずに提出されたものは提出者の所属するプロジェクトのみの成果と見なされる。

2.1 ユーザ論文一覧

今年度提出された論文別刷数は計211件である。以下にその標題，著者名，発表誌名を掲載する。掲載順序は原則として当センターへ提出受付された順に通し番号をふってある。

1: Correlation between Molecular Orbital Distributions in the Intermolecular Interaction: Diels-Alder Reaction Systems
Hideo KUBODERA and Hideaki UMEYAMA / J.Synth.Org.Chem., 45(1987)1073

2: Reproduction of Ab Initio Electrostatic Potential with Classical Fractional Point Charges
Hideo KUBODERA, Setsuko NAKAGAWA and Hideaki UMEYAMA / Chem.Pharm.Bull., 35(1987)1673

3: Electrostatic Interaction Energy and Solvent Accessibility in the Methotrexate-Reduced Nicotinamide Adenine Dinucleotide Phosphate-Dihydrofolate Reductase Ternary Complex
Katsuichiro KOMATSU, Setsuko NAKAGAWA, Hideaki UMEYAMA and Haruki NAKAMURA / Chem.Pharm.Bull., 35(1987)1880

4: Reproduction of Ab Initio Electrostatic Potential with Classical Fractional Point Charges for Biological Molecules: Dopamine, Gamma-Aminobutyric Acid, and Acetylcholine
Hideo KUBODERA and Hideaki UMEYAMA / Chem.Pharm.Bull., 35 (1987)3087

5: Correlation between Molecular Orbital Distributions in Drug-Receptor Interaction: Diels-Alder Reaction Systems and Dihydrofolate Reductase System

Hideo KUBODERA and Hideaki UMEYAMA / Chem.Pharm.Bull., 35 (1987)4377

6: Photo- and Radiation-Sensitive Materials in Microlithography
M.TSUDA / Mat.Sci.Rep., 2(1987)185

7: Ab Initio Calculations of Hydrogen Transfers. A Computational Test of Variations in the Transition-State Structure and the Coefficient of Rate-Equilibrium Correlation
Hiroshi YAMATAKA and Shigeru NAGASE / J.Org.Chem., 53(1988)3232

8: Monte Carlo Simulation of Phase Transition of a Spherical Latex System with Sogami's Potential
Mitsuhiro MATSUMOTO and Yosuke KATAOKA / "Ordering and Organization in Ionic Solutions", (1988)574

9: Temperature Variation of Nuclear Magnetic Resonance Line Shape in Solid CHD_3
Kenkichi OKADA, Yoshiaki OZAKI and Kazuo MAKI / Can.J.Chem., 66(1988)676

10: Determination of the Stabilities and Structures of $X^-(C_6H_6)$ Clusters (X=Cl, Br and I)
Kenzo HIRAOKA, Susumu MIZUSE and Shinichi YAMABE / Chem.Phys. Lett., 147(1988)174

11: Gas-Phase Clustering Reactions of CN^- and CH_2CN^- with CH_3CN
K.HIRAOKA, S.MIZUSE, S.YAMABE and Y.NAKATSUJI / Chem.Phys.Lett., 148(1988)497

12: Solvation of Halide Ions with H_2O and CH_3CN in the Gas Phase
Kenzo HIRAOKA, Susumu MIZUSE and Shinichi YAMABE / J.Phys.Chem., 92(1988)3943

13: Ab Initio Structures of Transition States in Electrophilic Addition Reactions of Molecular Halogens with Ethene
Shinichi YAMABE, Tsutomu MINATO and Satoshi INAGAKI / J.Chem.Soc., Chem.Commun., (1988)532

14: Comparative Study of E2 and S_N2 Reactions between Ethyl Halide and Halide Ion

Tsutomu MINATO and Shinichi YAMABE / J.Am.Chem.Soc., 110 (1988)4586

15: Reliability of AM1 in Conformational Analysis of Unionized Amino Acids
M.MASAMURA / J.Mol.Struct., Theochem, 168(1988)227

16: An Efficient Algorithm for Solving Eigenvalue Problems of the Type HC = SCe or FC = SCe
M.MASAMURA / J.Comput.Chem., 9(1988)257

17: Ab Initio Calculation for the Interaction Energy of He-H
Akira ICHIHARA, Kohtoku SASAGANE and Reikichi ITOH / Bull.Chem.Soc.Jpn., 61(1988)3141

18: Molecular Structure and Conformational Stability of Ethyl Methyl Disulfide: A Model of Cystine
Masaru OHSAKU and Norman L.ALLINGER / J.Phys.Chem., 92(1988)4591

19: Zigzag Collapse of Four-Membered Rings Generated by Additions of Halonium Ions to Cyclopropanes
Shinichi YAMABE, Tsutomu MINATO, Masahiro SEKI and Satoshi INAGAKI / J.Am.Chem.Soc., 110(1988)6047

20: A Theoretical Study on Bromochlorination
Shinichi YAMABE and Tsutomu MINATO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 61 (1988)4449

21: Stabilities of the $N_3^+(N_2)_n$ Cluster Ions with n=1-11
Kenzo HIRAOKA and Shinichi YAMABE / Chem.Phys.Lett., 154(1989)139

22: Photochemical Dimerization of a Benzoselenete Derivative
Shoko YAMAZAKI, Keijiro KOHGAMI, Megumi OKAZAKI, Shinichi YAMABE and Toshio ARAI / J.Org.Chem., 54(1989)240

23: How are Nitrogen Molecules Bound to NO_2^+ and NO^+?
Kenzo HIRAOKA and Shinichi YAMABE / J.Chem.Phys., 90(1989)3268

24: An MO Study of Fragmentation Mechanism of Ethane and Propane Radical Cations
Yoshihiro OSAMURA, Takae TAKEUCHI and Kichisuke NISHIMOTO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 61(1988)3387

25: Promotion of the Proton Transfer Reaction by the Intermolecular Stretching Mode: Application of the Two-Dimensional Finite Element Method to the Nuclear Schrödinger Equation

Nobuyuki SATO and Suehiro IWATA / J.Chem.Phys., 89(1988)2932

26: Application of the Higher Order Finite-Element Method to One-Dimensional Schrödinger Equation

Toshiyasu KIMURA, Nobuyuki SATO and Suehiro IWATA / J.Comput.Chem., 9(1988)827

27: A Theoretical Study of the Potential Energy Surface of Butadiene in the Excited States

Mutsumi AOYAGI and Yoshihiro OSAMURA / J.Am.Chem.Soc., 111 (1989)470

28: Ab Initio Self-Consistent-Field Molecular Orbital Study on the Hydration of Three Oxidation States of Beryllium in Aqueous Solution

Kenro HASHIMOTO and Suehiro IWATA / J.Phys.Chem., 93(1989)2165

29: Development of a Program for MCSCF Calculations with Large Basis Sets

Shigeyoshi YAMAMOTO, Umpei NAGASHIMA, Tomoo AOYAMA and Hiroshi KASHIWAGI / J.Comput.Chem., 9(1988)627

30: Ab Initio CAS SCF/MRSDCI Study of the $CuCH_2$ Cluster

Yuji MOCHIZUKI, Kiyoshi TANAKA, Kimio OHNO, Hiroshi TATEWAKI and Shigeyoshi YAMAMOTO / Chem.Phys.Lett., 152(1988)457

31: Interchain Effect ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shift and Electronic Structure of Polyoxymethylene Chains in the Solid State

Hiromichi KUROSU, Takeshi YAMANOBE and Isao ANDO / J.Chem.Phys., 89(1988)5216

32: Effect of Interchain Interactions on ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts and Electronic Structures of Polyacetylene in the Solid State as Studied by Tight-Binding Molecular Orbital Theory

Takahiro ISHII, Hiromichi KUROSU, Takeshi YAMANOBE and Isao ANDO / J.Chem.Phys., 89(1988)7315

33: Intermolecular Hydrogen-Bonding Effect on ^{13}C NMR Chemical Shifts of Glycine Residue Carbonyl Carbons of Peptides in the Solid State

Shinji ANDO, Isao ANDO, Akira SHOJI and Takuo OZAKI / J.Am.Chem.Soc., 110(1988)3380

34: Intramolecular Hydrogen Abstraction and Insertion of Singlet Ethylnitrene

Takayuki FUENO / J.Mol.Struct., Theochem, 170(1988)143

35: Mechanism of the Reaction $NH(^1\Delta)+NO \rightarrow N_2O+H$ in the Gas Phase

Takayuki FUENO, Masayuki FUKUDA and Keiichi YOKOYAMA / Chem. Phys., 124(1988)265

36: Ab Initio SCF Study of the Addition of the Methyl Radical to Vinyl Compounds

Takayuki FUENO and Mikiharu KAMACHI / Macromolecules, 21(1988)908

37: Dynamical Phase Transitions in Cluster Growth Processes Where Growth Sites Have a Finite Lifetime

Armin BUNDE and Sasuke MIYAZIMA / J.Phys.A: Math.Gen., 21 (1988)L345

38: A Generalized Diffusion-Limited Aggregation Where Aggregate Sites Have a Finite Radical Time

Sasuke MIYAZIMA, Yutaka HASEGAWA, Armin BUNDE and H.Eugene STANLEY / J.Phys.Soc.Jpn., 57(1988)3376

39: Ising Spin System on Penrose Tiling

Sasuke MIYAZIMA, Takashi ODAGAKI and Seiji MIYASHITA / Suppl. Trans.JIM, 29(1988)481

40: Diffusion-Limited Aggregation in Which Cluster Sites Have a Distribution of Reaction Times

Armin BUNDE and Sasuke MIYAZIMA / Phys.Rev.A, 38(1988)2099

41: Regioselectivity in the 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction of Unsymmetric Pyridinium Dicyanomethylides with Dimethyl Acetylenedicarboxylate and Methyl Propiolate: An Example of Dipole-Dipole Control of Regioselectivity?

Kiyoshi MATSUMOTO, Yukio IKEMI, Hideyuki KONISHI, Xiao-lan SHI,

Takane UCHIDA and Kinuyo AOYAMA / J.Heterocyclic Chem., 25 (1988)689

42: Elementary Process of the Thermal Decomposition of Alkyl Gallium
Setsuko OIKAWA, Minoru TSUDA, Mutsuo MORISHITA, Masao MASHITA and Yasuo KUNIYA / J.Cryst.Growth, 91(1988)471

43: Epitaxial Growth Mechanism of the (100) As Surface of GaAs — The Effect of Positive Holes —
Minoru TSUDA, Mutsuo MORISHITA, Setsuko OIKAWA and Masao MASHITA / Jpn.J.Appl.Phys., 27(1988)L960

44: Intermolecular Nuclear Overhauser Effect and Atomic Pair Potential Approaches to Wheat Germ Agglutinin - Sugar Binding
K.UMEMOTO, S.OIKAWA, M.AIDA and Y.SUGAWARA / J.Biomol.Struct. Dynam., 6(1988)593

45: Time-Resolved Resonance Raman Studies of the Photochromic Reaction of 6-Nitro-1',3',3'-Trimethylspiro[2H-1-Benzopyran-2,2'-Indoline]
Hiroaki TAKAHASHI, Hideki MURAKAWA, Yoshiki SAKAINO, Tomoyuki OHZEKI, Jiro ABE and Osamu YAMADA / J.Photochem.Photobiol., A: Chemistry, 45(1988)233

46: Resonance Raman Studies of the Structures and Vibrational Assignments of the Ground State the Triplet State and the Radical Cation of N,N,N',N'-Tetramethyl-p-Phenylenediamine
Hiroaki ISAKA, Jiro ABE, Tomoyuki OHZEKI, Yoshiki SAKAINO and Hiroaki TAKAHASHI / J.Mol.Struct., 178(1988)101

47: Medium Effects on the Molecular Electronic Structure
Part 2. The Application of the Theory of Medium Effects in the Framework of the CNDO and INDO Methods
H.HOSHI, M.SAKURAI, Y.INOUE and R.CHUJO / J.Mol.Struct., Theochem, 180(1988)267

48: A Molecular Orbital Study of Cyclodextrin Inclusion Complexes. I. The Calculation of the Dipole Moments of α-Cyclodextrin-Aromatic Guest Complexes
Masaki KITAGAWA, Hajime HOSHI, Minoru SAKURAI, Yoshio INOUE and

Riichiro CHUJO / Bull.Chem.Soc.Jpn., 61(1988)4225

49: A Possible Model of Aromatic-Guest Recognition in Paracyclophane-Guest Inclusion Processes

Norihito AOYAMA, Minoru SAKURAI, Masaki KITAGAWA, Yoshio INOUE and Riichiro CHUJO / Chem.Lett., (1988)949

50: Substituent Effects on the Reaction of 2-(Substituted phenyl)-4,5-dihydro-4,4,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl 3-Oxides with Nitric Oxide: An Experimental and MNDO Study

Osamu SHIMOMURA, Kazuhisa ABE and Minoru HIROTA / J.Chem.Soc. Perkin Trans.II, (1988)795

51: Ab Initio SCF-SDCI Prediction of Type II Spectra and Geometry of Hydrogen Dichloride Ion, $(ClHCl)^-$

Toshikazu SAITOH and Reikichi ITOH / J.Mol.Struct., 177(1988)449

52: Ab Initio Calculation for the Interaction Energy of $He-He^+$

Akira ICHIHARA and Reikichi ITOH / Bull.Chem.Soc.Jpn., 62 (1989)633

53: ESR Studies on Structures and Dynamics of Propane and n-Butane Radical Cations: Determination of the Activation Energies of Methyl Group Rotation and the Hyperfine Coupling Constants of the Out-of-Plane Methyl Protons

Kaoru MATSUURA, Keichi NUNOME, Kazumi TORIYAMA and Machio IWASAKI / J.Phys.Chem., 93(1989)149

54: An Ab Initio Study on the Intramolecular Hydrogen Bond of Protonated Ethylene Glycol and Ethylenediamine

Shigeru IKUTA and Okio NOMURA / Chem.Phys.Lett., 154(1989)71

55: Diode Laser Spectroscopy of the ν_3 (CN Stretch) Band of $HCNH^+$

Masatoshi KAJITA, Kentarou KAWAGUCHI and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc., 127(1988)275

56: Microwave Spectroscopy of HCO^+ and DCO^+ in Excited Vibrational States

Eizi HIROTA and Yasuki ENDO / J.Mol.Spectrosc., 127(1988)527

57: The Submillimeter-Wave Spectrum of the Deuterated Vinoxy Radical,

CD_2CDO

Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc., 127(1988)535

58: The Millimeter- and Submillimeter-Wave Spectrum of the DCO Radical

Yasuki ENDO and Eizi HIROTA / J.Mol.Spectrosc., 127(1988)540

59: Infrared Diode Laser Spectroscopy of the PS Radical

Kentarou KAWAGUCHI, Eizi HIROTA, Masatoshi OHISHI, Hiroko SUZUKI, Shuro TAKANO, Satoshi YAMAMOTO and Shuji SAITO / J.Mol. Spectrosc., 130(1988)81

60: The Vibrational Assignment for the $A^2\Pi$-$X^2\Sigma^+$ Band System of the SiN Radical: The 0-0 Bands of ^{29}SiN and ^{30}SiN

Chikashi YAMADA, Eizi HIROTA, Satoshi YAMAMOTO and Shuji SAITO / J.Chem.Phys., 88(1988)46

61: Diode Laser Spectroscopy for Monitoring the Yield of Metastable Cl from Photodissociation of Simple Molecules

Eberhard TIEMANN, Hideto KANAMORI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 88(1988)2457

62: The Submillimeter-Wave Spectrum of the $^{13}CH_3O$ Radical

Takamasa MOMOSE, Yasuki ENDO, Eizi HIROTA and Tadamasa SHIDA / J.Chem.Phys., 88(1988)5338

63: Infrared Diode Laser Kinetic Spectroscopy of the CCD Radical ν_3 Band

Hideto KANAMORI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 88(1988)6699

64: Infrared Diode Laser Spectroscopy of Lithium Hydride

Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 88(1988)6702

65: Optical-Optical Double Resonance (Stimulated Emission Pumping) Spectroscopy of HCF

Tetsuo SUZUKI and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 88(1988)6778

66: Infrared diode Laser Spectroscopy of SO in the $a^1\Delta$ State Generated by the Photolysis of Cl_2SO at 193 nm

Hideto KANAMORI, Eberhard TIEMANN and Eizi HIROTA / J.Chem.Phys., 89(1988)621

67: Measurement of the SiH_3 Radical Density in Silane Plasma using

Infrared Diode Laser Absorption Spectroscopy

Naoshi ITABASHI, Kozo KATO, Nobuki NISHIWAKI, Toshio GOTO, Chikashi YAMADA and Eizi HIROTA / Jpn.J.Appl.Phys., 27(1988)L1565

68: Infrared Diode Laser and Microwave Spectroscopy of Molecular Ions

E.HIROTA / Phil.Trans.R.Soc.Lond.A, 324(1988)131

69: Superlattice Structure of Superconducting Bi-Sr-Cu-O System

Masashige ONODA and Masatoshi SATO / Solid State Commun., 67 (1988)799

70: Atomic Structure of Quasicrystals. I. Structure Factor of Icosahedral Clusters

Tsuyoshi YAMAGUCHI and Nobuhisa FUJIMA / J.Phys.Soc.Jpn., 57 (1988)4206

71: Lattice Vibrations and Thermal Diffuse Scattering in Low-Energy-Electron-Diffraction of the Si(111)2×1 Structure

Tsuyoshi YAMAGUCHI and Kazuhiko HARADA / Appl.Surf.Sci., 33/34 (1988)31

72: Thermal Diffuse Low-Energy Electron Diffraction on the Si(111)2×1 Structure

Tsuyoshi YAMAGUCHI and Kazuhiko HARADA / Phys.Rev.B, 38(1988)3400

73: Electronic States of Reconstructed Structure of Si(111)2×1 Surface

Shogo MORITA and Tsuyoshi YAMAGUCHI / Shizuoka Daigaku Daigakuin Denshi Kagaku Kenkyuka Kenkyu Hokoku, (1988)15

74: The Lowest Metal-to-Bipyridine Charge-Transfer Excited State of [Cr(2,2'-Bipyridine)$(CO)_4$]

Hiroshi KOBAYASHI, Youkoh KAIZU, Hitoshi KIMURA, Hideyo MATSUZAWA and Hirohiko ADACHI / Mol.Phys., 64(1988)1009

75: X-Ray Crystal Structure and Electrochemical Property of a Novel Monohydroxo-Bridged Binuclear Cobalt(II) Complex with N,N',N",N'"-Tetrakis(2-aminoethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane

Masahiro MIKURIYA, Sigeo KIDA, Takamitsu KOHZUMA and Ichiro MURASE / Bull.Chem.Soc.Jpn., 61(1988)2666

76: Inversion of Stereoselectivity by Hydrophobic Interligand

Interactins. Preparation, Structure, and Stereoselectivity of {N,N'-Ethylenebis(1,1,1-trifluoro-4-amino-2-pentanonato)}(L-amino acidato)cobalt(III)

Yuki FUJII, Homare SHINOHARA, Masahiro MIKURIYA, Sigeo KIDA and Yoshie KONISHI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 61(1988)3511

77: Synthesis, Properties, and Crystal Structure of Binuclear Nickel(II) and Palladium(II) Complexes of Tridentate Thiolic Ligands with NNS-Donor Set

Makoto HANDA, Masahiro MIKURIYA, Zhuang Jin ZHONG, Hisashi OKAWA and Sigeo KIDA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 61(1988)3883

78: Thiolate-Bridged Binuclear Nickel(II) Complex with Thioether Pendant Groups

Makoto HANDA, Masahiro MIKURIYA, Hisashi OKAWA and Sigeo KIDA / Chem.Lett., (1988)1555

79: A Novel μ-Carbonato-Bridged Binuclear Nickel(II) Complex with N,N',N",N'"-Tetrakis(2-aminoethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane

Masahiro MIKURIYA, Ichiro MURASE, Eiji ASATO and Sigeo KIDA / Chem.Lett., (1989)497

80: First-Principles Study of the Coverage Dependence of the Electronic Structure of Alkali-Metal-Metal Surfaces: Na on Al(001)

H.ISHIDA and K.TERAKURA / Phys.Rev.B, 38(1988)5752

81: Theory of the Alkali-Metal Chemisorption on Metal Surfaces

H.ISHIDA / Phys.Rev.B, 38(1988)8006

82: Electronic Theory for Phase Stability of Nine AB Binary Alloys, with A = Ni, Pd, or Pt and B = Cu, Ag, or Au

Satoshi TAKIZAWA, Kiyoyuki TERAKURA and Tetsuo MOHRI / Phys.Rev. B, 39(1989)5792

83: Theoretical Evidence for a New Ultra-High-Pressure Phase of SiO_2

Key Taeck PARK, Kiyoyuki TERAKURA and Yoshito MATSUI / Nature, 336(1988)670

84: Implications of Band-Structure Calculations for High-T_c Related

Oxides

Key Taeck PARK, Kiyoyuki TERAKURA, Tamio OGUCHI, Akira YANASE and Minoru IKEDA / J.Phys.Soc.Jpn., 57(1988)3445

85: A Cooper Pairing Mechanism Mediated by the Virtual Exchange of the RVB Quanta

Yoshihiro ASAI / J.Phys.Soc.Jpn., 57(1988)3491

86: The Medelung Energy in Copper-Oxide-Based Ceramics

Jun KONDO, Yoshihiro ASAI and Sumiaki NAGAI / J.Phys.Soc.Jpn., 57(1988)4334

87: The Effect of Amino Acid Substitution on Protein-Folding and -Unfolding Transition Studied by Computer Simulation

Hiroshi TAKETOMI, Fumiaki KANO and Nobuhiro GO / Biopolymers, 27(1988)527

88: Normal Modes of Vibration in Bovine Pancreatic Trypsin Inhibitor and Its Mechanical Property

Tetsuo NISHIKAWA and Nobuhiro GO / PROTEINS: Struct.Funct.Gene., 2(1987)308

89: Selectivities of Aromatic Methyl Metalation. Unexpectedly Strong Interactions of Carbanions with Aromatic Rings

Satoshi INAGAKI, Takeo IMAI and Yoshio MORI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 62(1989)79

90: Thermoelectric Power of Organic Superconductors — Calculation on the Basis of the Tight-Binding Theory

Takehiko MORI and Hiroo INOKUCHI / J.Phys.Soc.Jpn., 57(1988)3674

91: Crystal and Electronic Structures and Physical Properties of Tc=10.4 K Superconductor, $(BEDT\text{-}TTF)_2Cu(NCS)_2$

H.URAYAMA, H.YAMOCHI, G.SAITO, S.SATO, T.SUGANO, M.KINOSHITA, A.KAWAMOTO, J.TANAKA, T.INABE, T.MORI, Y.MARUYAMA, H.INOKUCHI and K.OSHIMA / Synthetic Metals, 27(1988)A393

92: An Organic Superconductor, $(BEDT\text{-}TTF)_3Cl_2(H_2O)_2$, and Some Other BEDT-TTF Conductors

Takehiko MORI, Ping WANG, Kenichi IMAEDA, Toshiaki ENOKI, Hiroo

INOKUCHI, Fumiko SAKAI and Gunzi SAITO / Synthetic Metals, 27 (1988)A451

93: Electronic Properties of New Organic Conductors Based on 2,7-Bis(methylthio)-1,6-dithiapyrene (MTDTPY) with TCNQ and p-Benzoquinone Derivatives

Kenichi IMAEDA, Toshiaki ENOKI, Takehiko MORI, Hiroo INOKUCHI, Mitsuru SASAKI, Kazuhiro NAKASUJI and Ichiro MURATA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 62(1989)372

94: Structural Studies and Vibrational Analyses of Stable and Less Stable Conformers of 1,3,5-Hexatriene Based on Ab Initio MO Calculations

H.YOSHIDA, Y.FURUKAWA and M.TASUMI / J.Mol.Struct., 194(1989)279

95: Infrared and Raman Spectra of Trans, Trans-1,3,5,7-Octatetraene and Normal-Coordinate Analysis Based on Ab Initio Molecular Orbital Calculations

H.YOSHIDA and M.TASUMI / J.Chem.Phys., 89(1988)2803

96: Structure and Optical Properties of a Thermochromic Schiff Base. Thermally Induced Intramolecular Proton Transfer in the N,N'-Bis(salicylidene)-p-phenylenediamine Crystals

Naomi HOSHINO, Tamotsu INABE, Tadaoki MITANI and Yusei MARUYAMA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 61(1988)4207

97: Charge Transfer Complexes Based on the Twin-TCNQ-Type Acceptor 11,11,12,12,13,13,14,14-Octacyano-1,4:5,8-anthradiquinotetramethane (OCNAQ)

Tamotsu INABE, Tsutomu MITSUHASHI and Yusei MARUYAMA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 61(1988)4215

98: Crystal Structure of the Electrochemical Product of Potassium Dicyanophthalocyaninatocobalt(III). Novel Two-Dimensional Stacking Interaction of Phthalocyanine

Tamotsu INABE and Yusei MARUYAMA / Chem.Lett., (1989)55

99: SAC-CI Calculations of the Excited and Ionized States of Conjugated Molecules

H.NAKATSUJI, O.KITAO and M.KOMORI / "Aspects of Many-Body Effects in Molecules and Extended Systems", D.MUKHERJEE ed., Springer-Verlag, (1988)101

100: Cluster Expansion of the Wave Function. Valence Excitations and Ionizations of Pyridine
O.KITAO and H.NAKATSUJI / J.Chem.Phys., 88(1988)4913

101: Ab Initio Theoretical Study on the Reactions of a Hydrogen Molecule with Small Platinum Clusters: A Model for Chemisorption on a Pt Surface
H.NAKATSUJI, Y.MATSUZAKI and T.YONEZAWA / J.Chem.Phys., 88 (1988)5759

102: Calculation of Isotropic Hyperfine Coupling Constants by the Symmetry Adapted Cluster Expansion Configuration Interaction Theory
Takamasa MOMOSE, Hiroshi NAKATSUJI and Tadamasa SHIDA / J.Chem.Phys., 89(1988)4185

103: Structural Stability of Transition-Metal 13-Atom Clusters
Yukinori OHTA / J.Phys.Soc.Jpn., 57(1988)2609

104: Bond Energies and Defect Forces around Divacancies in Bcc Transition Metals
Yukinori OHTA / Physica B, 149(1988)11

105: Cluster Model Investigation of the Electronic State and Chemical Bond in Cuprous and Cupric Oxide
H.ADACHI and M.TAKANO / Physica C, 157(1989)169

106: Electronic Structure of Magnesium Containing Various Alloying Elements
M.MORINAGA, N.YUKAWA, H.ADACHI and S.KAMADO / J.Less-Common Metals, 141(1988)295

107: High Performance Single Crystal Superalloys Developed by the d-Electrons Concept
N.YUKAWA, M.MORINAGA, Y.MURATA, H.EZAKI and S.INOUE / Superalloys, (1988)225

108: Gas Kinetic Approach for Electron Mobility in Dense Media

Kazuyo KANEKO, Yoshiyuki USAMI and Kazuo KITAHARA / J.Chem.Phys., 89(1988)6420

109: Photoabsorption Spectra and Photodissociation of S_2Cl_2 in the Vacuum Ultraviolet

Ikuo TOKUE, Atsunari HIRAYA and Kosuke SHOBATAKE / Chem.Phys. Lett., 153(1988)346

110: Computer Assisted Structure-Taste Studies on Sulfamates by Pattern Recognition Method Using Graph Theoretical Invariants

Tohru OKUYAMA, Yoshikatsu MIYASHITA, Shigehiko KANAYA, Hiroyuki KATSUMI, Shin-ichi SASAKI and Milan RANDIC / J.Comput.Chem., 9(1988)636

111: Introduction of Two-Dimensional NMR Spectral Information to an Automated Structure Elucidation System, CHEMICS. Utilization of 2D-INADEQUATE Information

Kimito FUMATSU, Yutaka SUSUTA and Shin-ichi SASAKI / J.Chem.Inf. Comput.Sci., 29(1989)6

112: Molecular Dynamics Study of Homogeneous Nucleation and Growth in a Metal Liquid

K.TSUMURAYA, M.S.WATANABE and Sinai K.IKEDA / Transactions ISIJ, 28(1988)869

113: Electronic Structures in $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ and in La_2CuO_4

Tadao KASUYA and Katsuhiko TAKEGAHARA / JJAP Ser.1: Superconducting Materials, (1988)251

114: Electronic Band Structure of Nd_2CuO_4 Type Cu Oxide

Katsuhiko TAKEGAHARA and Tadao KASUYA / Solid State Commun., 70(1989)637

115: Electronic Band Structure of Paramagnetic and Antiferromagntic La_2NiO_4

Katsuhiko TAKEGAHARA and Tadao KASUYA / Solid State Commun., 70(1989)641

116: Theoretical Investigation of the Interaction Potential of Helium Trimer

Akira ICHIHARA and Reikichi ITOH / Bull.Chem.Soc.Jpn., 62 (1989)1410

117: X-Ray Structure of a Sterically Protected 1-aza-3-phospha-allene
Masaaki YOSHIFUJI, Takashi NIITSU, Kozo TOYOTA, Naoki INAMOTO, Ken HIROTSU, Yoshihiko ODAGAKI, Taiichi HIGUCHI and Shigeru NAGASE / Polyhedron, 7(1988)2213

118: Is Tetrasilatetrahedrane Kinetically Stable?
Shigeru NAGASE and Mari NAKANO / Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 27 (1988)1081

119: Ab Initio Calculations of Hydrogen Transfers. A Computational Test of Variations in the Transition-State Structue and the Coefficient of Rate-Equilibrium Correlation
Hiroshi YAMATAKA and Shigeru NAGASE / J.Org.Chem., 53(1988)3232

120: Interesting Bonding between the Inverted Germanium Atoms in Pentagerma[1.1.1]propellane and Derivatives. A Theoretical Study
Shigeru NAGASE and Takako KUDO / Organometallics, 7(1988)2534

121: Reaction of Dimesitylsilylene in a Cryogenic Oxygen Matrix: IR Spectroscopic Observation of a Silylene-Oxygen Adduct
Takeshi AKASAKA, Shigeru NAGASE, Akira YABE and Wataru ANDO / J.Am.Chem.Soc., 110(1988)6270

122: Unusually Short Phantom Bonds Containing Si and P Atoms. A Theoretical Study of 2,4,5-Trioxa-1,3-disilabicyclo[1.1.1]pentane and its Phosphorus Dication Analogue
Shigeru NAGASE, Takako KUDO and Toshiya KURAKAKE / J.Chem.Soc., Chem.Commun., (1988)1063

123: Bicyclo[1.1.0]tetragermane and Bicyclo[2.2.0]hexagermane; An Ab Initio Study of Bicyclic Germanium Compounds
Shigeru NAGASE and Mari NAKANO / J.Chem.Soc., Chem.Commun., (1988)1077

124: The GeH_4^+ Radical Cation. An Ab Initio Study of its Ground-State Structure and Kinetic Stability
Takako KUDO and Shigeru NAGASE / Chem.Phys.Lett., 148(1988)73

125: Jahn-Teller Distortions in SnH_4^+ and PbH_4^+

Takako KUDO and Shigeru NAGASE / Chem.Phys.Lett., 156(1989)289

126: Large Local Energy Fluctuations in Water. II. Cooperative Motions and Fluctuations

Iwao OHMINE, Hideki TANAKA and Peter G.WOLYNES / J.Chem.Phys., 89(1988)5852

127: A Modified Van der Waals One-Fluid Approximation Based on a Simple Perturbed Hard-Sphere Equation of State

Masaaki TAKAMIYA and Koichiro NAKANISHI / Fluid Phase Equilibria, 41(1988)215

128: Molecular Dynamics Simulations on the Hydration of Fluoroalcohols

Kenichi KINUGAWA and Koichiro NAKANISHI / J.Chem.Phys., 89 (1988)5834

129: Formation of Doubly Excited States of HCl in Collision with the He(2^3S_1) Atom: An SCF-CI Calculation of the Potential Energy Surfaces of the He-HCl System

Kiyohiko SOMEDA, Nobuhiro KOSUGI, Tamotsu KONDOW and Kozo KUCHITSU / J.Phys.Chem., 93(1989)35

130: Structure of an L-Tyrosyl-L-histidine-Copper Complex Involving an Axial Copper(II)-Phenol OH Bonding. Implication for Substrate Binding at the Active Site of Tyrosinase

Hideki MASUDA, Akira ODANI and Osamu YAMAUCHI / Inorg.Chem., 28(1989)624

131: Structure and Properties of a Pterin-Containing Ternary Copper(II) Complex, $[Cu(bpy)(PC)(H_2O)]\cdot 3H_2O$ (bpy = 2,2'-Bipyridine; PC = Pterin-6-carboxylate). Implications for the Active-Site Copper-Cofactor Bonding in Chromobacterium violaceum Phenylalanine Hydroxylase

Takamitsu KOHZUMA, Hideki MASUDA and Osamu YAMAUCHI / J.Am.Chem.Soc., 111(1989)3431

132: Sulfur Inversion in and Molecular Structure of meso-3,4-Diethyl-3,4-dimethyl-1-phenylthiolanium Tetrafluoroborate

Michinori OKI, Yasuhisa YAMADA and Shigeru MURATA / Bull.Chem. Soc.Jpn., 61(1988)707

133: Rotamer Populations and Molecular Structure of 9-Isobutyl-1,4-dimethoxytriptycene: Further Evidence for the Presence of $CH_3 \cdots O$ Hydrogen Bond

Michinori OKI, Naoyoshi TAKIGUCHI, Shinji TOYOTA, Gaku YAMAMOTO and Shigeru MURATA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 61(1988)4295

134: Orientation Distribution Function in Off-Angle Re-Drawing of Rolled High Density Polyethylene Film with the Plastic Slip Model

Takashi TORII, Sadao HIBI, Katsuhiko SUMITA, Hirofumi MAKINO, Matsuo MAEDA and Eiji NAKANISHI / Kobunshi Ronbunshu, 45(1988)371

135: Orientation Distribution Functions of Off-Angle Re-Drawing in Rolled High Density Polyethylene Films, Calculated with the Plastic Slip Model

Takashi TORII, Sadao HIBI, Katsuhiko SUMITA, Yoshito KURYU, Matsuo MAEDA and Eiji NAKANISHI / Kobunshi Ronbunshu, 45(1988)391

136: Crystal Structures of $[VO(sal\text{-}L\text{-}ala)(OCH_3)(CH_3OH)]$(sal-L-ala=N-salicylidene-L-alaninate) and $\{[VO(sal\text{-}L\text{-}ala)]_2O\}_2 \cdot 2CH_2Cl_2$, and the Catalytic Activity of These and Related Complexes on Asymmetric Oxidation of Methyl Phenyl Sulfide with t-Butyl Hydroperoxide

Kiyohiko NAKAJIMA, Masaaki KOJIMA, Koshiro TORIUMI, Kazuo SAITO and Junnosuke FUJITA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 62(1989)760

137: Synthesis and Structure of Completely Spin-Coupled Trinuclear Copper(II) Complex, $[Cu(dmg)_2\{Cu(bipy)(CH_3OH)\}_2](NO_3)_2$, Bridged by Bis(dimethylglyoximato)cuprate(II) Dianion

Dominique LUNEAU, Hiroki OSHIO, Hisashi OKAWA and Sigeo KIDA / Chem.Lett., (1989)443

138: Modified Oxidation Number As Applied to Carbon Compounds. Electron Number Analysis with Ab Initio Molecular Orbital Wave Functions

Keiko TAKANO, Mari OKAMOTO and Haruo HOSOYA / J.Phys.Chem., 92(1988)4869

139: Unimolecular Thermal Reaction of Formaldoxime at High

Temperatures: Experiments and Calculations

Ko SAITO, Koso MAKISHITA, Terumitsu KAKUMOTO, Takaharu SASAKI and Akira IMAMURA / J.Phys.Chem., 92(1988)4371

140: Application of Quantum Chemistry to Biology: Some New Currents

Akira IMAMURA, Seiji TANI and Hiroyuki TOH / Seibutsu Butsuri, 28(1988)260

141: Molecular Orbital Study on the Metabolic Pathway through the Diol Epoxide Form of Carcinogenic Benzene in Comparison with Benzo[a]pyrene

Akira IMAMURA, Seiji TANI and Katsuya KANDA / J.Theor.Biol., 135(1988)215

142: Whether Zn^{2+} for the Polymerase System was Selected Inevitably or by Historical Accident

Hiroyuki TOH, Akira IMAMURA and Katsuya KANDA / J.Theor.Biol., 136(1989)79

143: A Theoretical Study of the Ionized State of Polymers with the Localized Molecular Orbital Method

Akira IMAMURA, Kehong YE and Masahiro TAKETOSHI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 62(1989)979

144: Potential Energy Surfaces for the Reaction Si + H_2O

Shogo SAKAI, Mark S.GORDON and Kenneth D.JORDAN / J.Phys.Chem., 92(1988)7053

145: Theoretical Studies of the Insertion Reactions of Atomic Carbon and Silicon into Methane and Silane

Shogo SAKAI, John DEISZ and Mark S.GORDON / J.Phys.Chem., 93 (1989)1888

146: Triphenylmethane Dye Ethynologues with Absorption Bands in the Near Infrared

Shuzo AKIYAMA, Shinichi NAKATSUJI, Kenichiro NAKASHIMA, Mituaki WATANABE and Hiroyuki NAKAZUMI / J.Chem.Soc.Perkin Trans.I, (1988)3155

147: Topology and Spin Alignment in Model Compounds of Organic Ferro-

and Ferri-magnets

Koichi ITOH, Takeji TAKUI, Yoshio TEKI and Takamasa KINOSHITA / J.Mol.Electron., 4(1988)181

148: Low- and High-Temperature Structure of (E)-2,2'-Dimthylstilbene

Keiichiro OGAWA, Hiroshi SUZUKI, Tosio SAKURAI, Kimiko KOBAYASHI, Akira KIRA and Koshiro TORIUMI / Acta Cryst., C44(1988)505

149: Nonlinear Lattice Relaxation Process of Charge Transfer Exciton in Quasi One-Dimensional Halogen-Bridged Mixed-Valence Metal Complexes — Self-Trapped Excitons, Solitons and Polarons in CDW —

Keiichiro NASU and Akiomi MISHIMA / Rev.Solid State Sci., 2 (1988)539

150: Nonlinear Lattice Relaxation of Photogenerated Charge-Transfer Excitation in Halogen-Bridged Mixed-Valence Metal Complexes. I. Soliton and Self-Trapped Exciton

A.MISHIMA and K.NASU / Phys.Rev.B, 39(1989)5758

151: Nonlinear Lattice Relaxation of Photogenerated Charge-Transfer Excitation in Halogen-Bridged Mixed-Valence Metal Complexes. II. Polaron Channel

A.MISHIMA and K.NASU / Phys.Rev.B, 39(1989)5763

152: Time-Resolved Fluorescence Spectra of D-Amino Acid Oxidase: A New Fluorescent Species of the Coenzyme

F.TANAKA, N.TAMAI and I.YAMAZAKI / "Ultrafast Phenomena VI", T.YAJIMA, K.YOSHIHARA, C.B.HARRIS, S.SHIONOYA eds., Springer-Verlag, (1988)610

153: Dynamics of Proteins in the Picosecond Region

Fumio TANAKA / Rev.Laser Eng., 15(1987)992

154: Ab Initio Molecular Orbital and Resonance Raman Studies of the Structure of the Lowest Triplet State of N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine

Jiro ABE, Tomoo MIYAZAKI and Hiroaki TAKAHASHI / J.Chem.Phys., 90(1989)2317

155: Self-Exchange Velocities in Molten Equimolar Li(Cl, Br) Predicting

an Anion Chemla Effect

Shipra BALUJA, Akira ENDOH and Isao OKADA / Z.Naturforsch., 43a(1988)1065

156: The Effect of Lifetime of Elements in the Eden Model and DLA

Sasuke MIYAZIMA / Sci.Form, 3(1988)59

157: Cell Movements in the Pattern Formation of Dictyostelium Discoideum

Toshio SEKIMURA and Youichi KOBUCHI / Sci.Form, 3(1988)67

158: Density Functional Theory for Hidden High-T_c Superconductivity

Akitomo TACHIBANA / "High-Temperature Superconducting Materials", William E.HATFIELD, John H.MILLER,Jr. eds., Marcel Dekker, (1988)99

159: Shape Wave in Density Functional Theory

Akitomo TACHIBANA / Int.J.Quant.Chem., 34(1988)309

160: Application of the Mermin Entropy Principle to the "Apparatus" Density Functional Theory

Akitomo TACHIBANA / Int.J.Quant.Chem., 35(1989)361

161: Extended Orbital Vibronic Constant and Attractive Force for Superconductivity in a Molecular Model of Polyacetylene

Akitomo TACHIBANA, Shigeru ISHIKAWA, Takayuki INOUE and Tokio YAMABE / Chem.Phys.Lett., 154(1989)403

162: Theory of "Dynamic" Hydrogen Bonding: Vibronic Effect in Proton Dynamics

Akitomo TACHIBANA, Takayuki INOUE, Masataka NAGAOKA and Tokio YAMABE / J.Phys.Chem., 93(1989)220

163: Reaction Ergodography for a Model of Siloxane Bond Formation in Organosilane Polymers

Akitomo TACHIBANA, Hiroyuki FUENO, Yuzuru KUROSAKI and Tokio YAMABE / J.Am.Chem.Soc., 111(1989)806

164: A Study of the Applicability of the Renormalization Group Idea to Multichain Lattice Systems by Numerical Experiments

Hiroshi OKAMOTO / J.Chem.Phys., 88(1988)5095

165: Investigation of the Structure and Reactivity of Cobalt(III)

Carbonato Complexes by Using EHMO Calculation

Toshiaki TAURA / Inorg.Chim.Acta, 158(1989)33

166: Mechanism of the Wolff Rearrangement

Minoru TSUDA and Setsuko OIKAWA / Chem.Pharm.Bull., 37(1989)573

167: Synthesis and Conformation of 1,1,10,10-Tetramethyl[3.3]metacyclophane

Yoshimasa FUKAZAWA, Yoshiya TAKEDA, Shuji USUI and Mitsuaki KODAMA / J.Am.Chem.Soc., 110(1988)7842

168: Characteristic Features of CO_2 Insertion into a Cu-H Bond. An Ab Initio MO Study

Shigeyoshi SAKAKI and Katsutoshi OHKUBO / Inorg.Chem., 27 (1988)2020

169: Electronic Structure and Enhanced Reactivity of Carbon Dioxide Coordinated with a Rhodium(I) Complex. An Ab Initio MO Study

Shigeyoshi SAKAKI, Tetsuro AIZAWA, Nobuaki KOGA, Keiji MOROKUMA and Katsutoshi OHKUBO / Inorg.Chem., 28(1989)103

170: Potential Energy Surfaces for Rotational Excitation of CH_3 Product in Photodissociation on CH_3I

Satoshi YABUSHITA and Keiji MOROKUMA / Chem.Phys.Lett., 153 (1988)517

171: Self-Consistent-Field Iterative Transfer Perturbation Method and Its Application to the Interaction between a Polymer and a Small Molecule

Yuriko AOKI, Akira IMAMURA and Keiji MOROKUMA / J.Chem.Phys., 89(1988)1147

172: Chair and Boat Transition States for the Cope Rearrangement. A CASSCF Study

Keiji MOROKUMA, Weston Thatcher BORDEN and David A.HROVAT / J.Am.Chem.Soc., 110(1988)4474

173: A Theoretical Study of the Thermal Degenerate Rearrangement in Methylenecyclobutane

P.N.SKANCKE, N.KOGA and K.MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 111

(1989)1559

174: Rearrangement through Berry Pseudorotation and Olefin Insertion of d^8 Five-Coordinate $Rh(H)(C_2H_4)(CO)_2(PH_3)$. An Ab Initio MO Study
Nobuaki KOGA, Su Qian JIN and Keiji MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 110(1988)3417

175: Ab Initio MO Study of the Full Catalytic Cycle of Olefin Hydrogenation by the Wilkinson Catalyst $RhCl(PR_3)_3$
C.DANIEL, N.KOGA, J.HAN, X.Y.FU and K.MOROKUMA / J.Am.Chem.Soc., 110(1988)3773

176: An ESR Study on Solvated Electrons in Water and Alcohols: Difference in the g Factor and Related Analysis of the Electronic State by MO Calculation
Hirotsugu SHIRAISHI, Kenkichi ISHIGURE and Keiji MOROKUMA / J.Chem.Phys., 88(1988)4637

177: Theoretical Study of the Absorption Process during Chemical Reactions: Potential Surface and Classical Trajectory Study on K + NaCl
Koichi YAMASHITA and Keiji MOROKUMA / J.Phys.Chem., 92(1988)3109

178: Theoretical Investigation of the Platinum Ketene Complex $Pt(PR_3)_2(CH_2=C=O)$ and Carbene Complex $Pt(PR_3)_2(CH_2)(CO)$
Shinichiro NAKAMURA and Keiji MOROKUMA / Organometallics, 7 (1988)1904

179: Orthogonality Constrained Calculations of MC SCF Excited States in Non-Adiabatic Regions
S.MATSUMOTO, M.TOYAMA, Y.YASUDA, T.UCHIDE and R.UENO / Chem.Phys. Lett., 157(1989)142

180: Studies of Liquid Water by Computer Simulations. VI. Transport Properties of Carravetta-Clementi Water
Yosuke KATAOKA / Bull.Chem.Soc.Jpn., 62(1989)1421

181: Ab Initio Molecular Orbital Calculations of Effective Exchange Integrals for Transition Metal Oxides and Halides: Strong Superexchange Interactions and High Tc Superconductivity

Kizashi YAMAGUCHI, Yoichi TAKAHARA, Takayuki FUENO and Keiichiro NASU / Physica C, 153-155(1988)1213

182: Ab Initio MO Studies on Structure and Reactivity of Superoxo Transition-Metal Complexes

K.YAMAGUCHI, Y.TAKAHARA and T.FUENO / "The Role of Oxygen in Chemistry and Biochemistry", W.ANDO, Y.MOROOKA eds., Elsevier, (1988)263

183: Possible Organic Analogues to Copper Oxides: Applications of a J-Model

Kizashi YAMAGUCHI, Yoichi TAKAHARA, Takayuki FUENO, Kazuhiro NAKASUJI and Ichiro MURATA / Jpn.J.Appl.Phys., 27(1988)L766

184: Extended Hubbard Models for Transition Metal Oxides and Halides: Importance of Spin and Charge Fluctuations in Charge Transfer Metals

Kizashi YAMAGUCHI, Masayoshi NAKANO, Hideo NAMIMOTO and Takayuki FUENO / Jpn.J.Appl.Phys., 27(1988)L1835

185: A Two-Band Hubbard Model for Clusters of Doped Copper Oxides and Other Metal Oxides: Populations of Holes and Spin Densities by the Full VB CI Method

Kizashi YAMAGUCHI, Masayoshi NAKANO, Hideo NAMIMOTO and Takayuki FUENO / Jpn.J.Appl.Phys., 28(1989)L479

186: A Four-Band Hubbard Model for Doped CuO_5 and Related Clusters. Populations of Holes on Apex Oxygens Determined by the Full VB CI Method

Kizashi YAMAGUCHI, Hideo NAMIMOTO, Masayoshi NAKANO and Takayuki FUENO / Jpn.J.Appl.Phys., 28(1989)L672

187: Potential Energy Curves of Fluorine, Nitrogen and Ethylene Calculated by Approximately Projected Unrestricted Hartree-Fock and Møller-Plesset Perturbation Methods

Y.TAKAHARA, K.YAMAGUCHI and T.FUENO / Chem.Phys.Lett., 157 (1989)211

188: Elementary Process of the ALE Growth of a Gallium Layer in MOVPE

Minoru TSUDA, Mutsuo MORISHITA, Setsuko OIKAWA, Masao MASHITA and Yasuo KUNIYA / Eighth Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics Symposium, (1989)9

189: Growth Model with Phase Transition: Drift-Diffusion-Limited Aggregation

Takashi NAGATANI / Phys.Rev.A, 39(1989)438

190: Pattern Formation in Nonlinear Diffusion-Limited Aggregation

Takashi NAGATANI and Yoshiyuki USAMI / Phys.Rev.A, 39(1989)2169

191: Phase-Space Path Integrals in Terms of a Phase-Space Distribution Function

Kazuo TAKATSUKA / Phys.Rev.Lett., 61(1988)503

192: On the Electron Affinities of Hexafluorides CrF_6, MoF_6, and WF_6

Eisaku MIYOSHI, Yoshiko SAKAI, Akinori MURAKAMI, Hiroaki IWAKI, Hidemi TERASHIMA, Takayuki SHODA and Takashi KAWAGUCHI / J.Chem.Phys., 89(1988)4193

193: Theoretical Study of Geometries and Dipole Moments of AsX_3 and SbX_3 (X=F, Cl, Br, and I) Molecules

Yoshiko SAKAI and Eisaku MIYOSHI / J.Chem.Phys., 89(1988)4452

194: Theoretical Study on Electronic Structures of AuF_6 and Its Anions

Eisaku MIYOSHI and Yoshiko SAKAI / J.Chem.Phys., 89(1988)7363

195: Applications of the Model Potential Method to Transition Metal Compounds

Eisaku MIYOSHI and Yoshiko SAKAI / J.Comput.Chem., 9(1988)719

196: Infrared Spectrum of NH_2Cl: Amino Wagging and Inversion

Yoshiaki HAMADA, Satoru FUJIWARA and Henry BUIJS / J.Mol. Spectrosc., 129(1988)354

197: Infrared Spectrum of N-Chloromethylenimine

Yoshiaki AMATATSU, Yoshiaki HAMADA and Masamichi TSUBOI / J.Mol. Spectrosc., 129(1988)364

198: Infrared Spectrum of Cyclopropylamine

Yoshiaki HAMADA, Masamichi TSUBOI, Izuho IKEDA, Munetaka NAKATA and Mitsuo TASUMI / Chem.Phys., 125(1988)45

199: Infrared Spectrum of Isopropylamine

Yoshiaki HAMADA, Masamichi TSUBOI, Munetaka NAKATA and Mitsuo TASUMI / Chem.Phys., 125(1988)55

200: Superjacent and Subjacent Orbitals Participations for Kinetically-Controlled Cycloaddition Reactions of 2H-Cyclohepta[b]furan-2-ones and 8,8-Dicyanoheptafulvene to 2,3-Bis(methoxycarbonyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]heptadiene

Guan Rong TIAN, Shigeru SUGIYAMA, Akira MORI, Hitoshi TAKESHITA, Miwako HIGASHI and Hiroyuki YAMAGUCHI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 62 (1989)1136

201: Synthetic Photochemistry. XLIX. Synthesis and Photoisomerization of 2-Acetyl-2-azatricyclo[6.2.2.$0^{1,5}$]dodeca-4,6,9,11-tetraen-3-one. An MO Explanation of the Cycloaddition of Cyclohepta[b]pyrrol-2(1H)-ones

Guan Rong TIAN, Akira MORI, Hitoshi TAKESHITA, Miwako HIGASHI and Hiroyuki YAMAGUCHI / Bull.Chem.Soc.Jpn., 62(1989)1567

202: Optical Activities of Saturated Ketones: Nonplanarities of Carbonyl Chromophores and Chiral Perturbational Effects of Substituents

Hiroaki TOKIWA and Mamoru KAMIYA / J.Mol.Struct., Theochem, 181 (1988)25

203: Application of Thin Film Diffractometer to Structural Study of Amorphous Thin Films

Tokuro NANBA and Itaru YASUI / Anal.Sci., 5(1989)257

204: An Ab Initio MO Calculation on the Structures of Vanadium Oxide and Niobium Oxide Clusters Supported on Silica and Alumina

Hisayoshi KOBAYASHI, Masaru YAMAGUCHI, Tunehiro TANAKA, Yasuo NISHIMURA, Hiroshi KAWAKAMI and Satohiro YOSHIDA / Hyomen Kagaku, 8(1987)186

205: Geometrical and Electronic Structures of Ni/SiO_2 and Ni/TiO_2 Systems. Quantum Chemical Approach to Metal-Support Interactions

Hisayoshi KOBAYASHI and Masaru YAMAGUCHI / Proc.9th Int.Cong. Catal., (1988)1098

206: Quantum Chemical Study of Metal Oxide Catalysts. Structures of Vanadium Oxide and Niobium Oxide Clusters Supported on Silica and Alumina

Hisayoshi KOBAYASHI, Masaru YAMAGUCHI, Tsunehiro TANAKA, Yasuo NISHIMURA, Hiroshi KAWAKAMI and Satohiro YOSHIDA / J.Phys.Chem., 92(1988)2516

207: Ab Initio MO Study of Adsorption of CO Molecule on TiO_2 Surfaces

Hisayoshi KOBAYASHI and Masaru YAMAGUCHI / Surf.Sci., 214 (1989)466

208: An Ab Initio MO Study on the Structure Dependence of Mössbauer Spectra in Iron Porphyrin Complexes

Minoru SAITO and Hiroshi KASHIWAGI / Chem.Phys.Lett., 155 (1989)557

209: 薬物—受容体相互作用とコンピュータグラフィックス：ジヒドロ葉酸還元酵素—ＮＡＤＰＨ—メソトレキセート系

小松克一郎、梅山秀明

防菌防黴誌 15 (1987) 469

210: 触媒の量子化学—表面・分子相互作用系の視点から—

中辻 博

数理科学 (1988) 46

211: Ａｂ ｉｎｉｔｉｏ計算による銅酸化物クラスターの電子状態

山口 兆、山本茂義、那須奎一郎

固体物理 24 (1989) 350

2.2　プロジェクト別論文別刷提出状況（平成元年6月末現在）

〈コード〉	〈名　前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
AA0	諸熊奎治	(12)	10	169 170 171 172 173 174 175 176 177 178
AA2	廣田榮治	(12)	14	55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68
AA3	太田哲男	(2)	0	
AA5	磯邊清	(6)	3	136 137 148
AA6	柏木浩	(5)	4	29 30 208 211
AB0	木村啓作	(2)	0	
AB1	森健彦	(4)	4	90 91 92 93
AB2	小谷野猪之助	(4)	0	
AB8	正畠宏祐	(5)	1	109
AC1	福井一俊	(6)	0	
AC6	宇田川康夫	(4)	0	
AC7	花崎一郎	(6)	0	
AD4	中村宏樹	(4)	0	
AD6	W.BORDEN	(1)	1	172
AD7	吉原經太郎	(5)	0	
AD8	富宅喜代一	(2)	0	
AE6	那須奎一郎	(4)	5	149 150 151 181 211
AE8	大峰巖	(4)	1	126
AF0	北川禎三	(1)	0	
AG1	米原博人	(4)	0	
AG5	佐藤正俊	(5)	1	69
AH0	丸山有成	(3)	4	91 96 97 98
AH3	長岡伸一	(1)	0	
AH6	富宅喜代一	(2)	0	
AI5	P.SKANCKE	(1)	1	173
AJ0	西信之	(4)	0	
AJ2	中島清彦	(2)	2	136 137
AJ3	S.PARK	(1)	0	
AJ7	茅幸二	(2)	0	
AJ8	今村詮	(1)	6	139 140 141 142 143 171
AJ9	北原和夫	(1)	1	108
AK0	森田紀夫	(2)	0	
AK1	P.BUNKER	(1)	0	
AK2	池田龍一	(4)	2	130 131
AK3	Y.KONG	(1)	0	

〈コード〉	〈名　前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
AK4	P.KNOWLES	(1)	0	
AK5	H.SUN	(1)	0	
AK6	黒田玲子	(1)	0	
AK7	薬師久彌	(3)	0	
AK8	Y.XIE	(1)	0	
AK9	S.RAI	(1)	0	
AL0	E.NAGY	(1)	0	
AL1	木村栄一	(3)	0	
BA4	酒井章吾	(1)	2	144 145
BA5	榊茂好	(1)	2	168 169
BD0	加藤肇	(1)	0	
BG5	山口兆	(1)	8	181 182 183 184 185 186 187 211
BH6	藪下聡	(1)	1	170
BJ8	田中秀樹	(1)	1	126
BM5	関谷雅弘	(1)	0	
BO7	中島慶治	(1)	0	
BO9	伊藤澄子	(1)	0	
BP0	板垣弘昭	(1)	0	
BP3	大作勝	(1)	1	18
BP4	馬場正昭	(1)	0	
BP5	千田斉	(1)	0	
BP6	柏原和夫	(1)	0	
BP7	安達知浩	(1)	0	
BP8	久保健	(1)	0	
BP9	宇佐見義之	(1)	2	108 190
BQ0	芳信一朗	(1)	0	
BQ1	矢野重信	(1)	0	
BQ2	山口敏男	(1)	0	
BQ3	中村正人	(1)	0	
BQ4	青木百合子	(1)	1	171
BQ5	山村剛士	(1)	0	
BQ6	雨谷敬史	(1)	0	
CA4	郷信広	(5)	2	87 88
CA7	川村尚	(2)	0	
CA8	片岡洋右	(5)	3	8 9 180
CB0	佐々木教祐	(3)	0	

〈コード〉	〈名　前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
CB1	田仲二朗	(2)	0	
CB2	梅山秀明	(5)	6	1 2 3 4 5 209
CB4	妹尾康喜	(1)	0	
CB7	笛野高之	(7)	10	34 35 36 181 182 183 184 185 186 187
CB8	生田茂	(1)	1	54
CC0	藤本博	(6)	0	
CC1	津田穣	(3)	6	6 42 43 44 166 188
CC2	中辻博	(8)	5	99 100 101 102 210
CC7	浅田寿生	(4)	0	
CD0	中西浩一郎	(6)	2	127 128
CD1	岡田勲	(7)	1	155
CD5	西本吉助	(11)	1	24
CD7	小西英之	(7)	1	41
CE0	大野公男	(13)	2	30 192
CE1	野村興雄	(1)	1	54
CE3	楠勲	(4)	0	
CE6	平尾公彦	(5)	0	
CE9	前田松夫	(8)	2	134 135
CF2	足立裕彦	(1)	3	74 105 106
CF5	石田和弘	(1)	0	
CF6	石田義明	(5)	1	108
CF8	佐々木慎一	(12)	2	110 111
CG1	鈴木哲	(1)	0	
CH2	六田嘉明	(1)	0	
CH5	尾中証	(1)	0	
CH6	松本志郎	(5)	1	179
CH8	森永正彦	(4)	2	106 107
CJ1	尾形照彦	(1)	0	
CJ6	大沢映二	(6)	0	
CK0	櫻井実	(3)	3	47 48 49
CK1	斉藤昊	(6)	5	139 140 141 142 143
CK2	細矢治夫	(3)	1	138
CK6	高木達也	(4)	0	
CK9	伊藤礼吉	(6)	4	17 51 52 116
CL4	田中文夫	(1)	2	152 153
CL6	寺倉清之	(4)	5	80 81 82 83 84

〈コード〉	〈名　前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
CL7	志田忠正	(4)	2	62 102
CL8	山本正夫	(3)	1	24
CN1	竹中章郎	(3)	0	
CN3	石黒慎一	(4)	0	
CN5	山口豪	(3)	4	70 71 72 73
CN6	大里齊	(1)	0	
CO1	後藤良宣	(4)	0	
CO3	秦野甯世	(1)	0	
CO5	山辺信一	(1)	10	10 11 12 13 14 19 20 21 22 23
CO6	広田穣	(2)	1	50
CO7	永瀬茂	(5)	10	7 117 118 119 120 121 122 123 124 125
CP0	浜田嘉昭	(3)	4	196 197 198 199
CP7	高橋憲助	(2)	0	
CP9	吉川典彦	(5)	0	
CQ2	岡本宏	(4)	1	164
CQ3	垣谷俊昭	(2)	0	
CQ4	長谷川勘一	(3)	0	
CQ6	寺田幸正	(1)	0	
CR4	岩田末廣	(8)	5	24 25 26 27 28
CR7	本多満男	(1)	0	
CS1	山口克	(4)	4	204 205 206 207
CS3	山邊時雄	(8)	6	158 159 160 161 162 163
CS5	酒井嘉子	(2)	4	192 193 194 195
CT3	東美和子	(1)	2	200 201
CT5	影本彰弘	(8)	0	
CU5	稲垣都士	(4)	3	13 19 89
CU9	後藤正文	(2)	0	
CV4	植村允勝	(1)	0	
CV6	塚田捷	(4)	0	
CV8	友田修司	(1)	0	
CW0	蒲池幹治	(1)	1	36
CW1	海津洋行	(5)	1	74
CW7	小浦延幸	(2)	0	
CX1	尾崎芳昭	(1)	0	
CX9	吉森昭夫	(2)	0	
CY6	宇野文二	(2)	0	

〈コード〉	〈名　前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
CY7	中川邦明	(1)	0	
CZ0	徳江郁雄	(2)	1	109
CZ2	加藤征三	(4)	0	
CZ4	安藤勲	(3)	3	31 32 33
DA2	堀憲次	(2)	0	
DA8	能勢修一	(8)	0	
DB0	寺阪利孝	(2)	0	
DB1	山川仁	(1)	0	
DB2	小川桂一郎	(1)	1	148
DB4	深沢義正	(3)	1	167
DB7	吉藤正明	(1)	1	117
DB9	神沼二真	(3)	0	
DC4	井上博之	(1)	0	
DC6	村上幸夫	(3)	0	
DC7	持永純一	(6)	0	
DD3	輪湖博	(1)	0	
DD6	喜多雅一	(4)	0	
DD8	湊敏	(1)	4	13 14 19 20
DE2	阿知波一雄	(6)	1	202
DE3	正村眞佐雄	(1)	2	15 16
DE6	篠田裕之	(1)	0	
DE9	竹ケ原克彦	(3)	3	113 114 115
DF1	高田慧	(2)	0	
DF2	山本陽介	(1)	0	
DF6	田隅三生	(4)	4	94 95 198 199
DF8	市川恒樹	(4)	0	
DF9	関寿	(1)	0	
DG1	矢永誠人	(2)	0	
DG2	阿部康夫	(2)	0	
DG5	柳瀬章	(3)	1	84
DG7	佐佐木行美	(4)	0	
DH0	沢木泰彦	(3)	0	
DH2	中澄博行	(2)	1	146
DH3	大野稔彦	(1)	0	
DH9	太田幸則	(2)	2	103 104
DI0	塩谷優	(2)	0	

〈コード〉	〈名　前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
DI7	G.CIOCCA	(1)	0	
DI8	円谷和雄	(5)	1	112
DI9	加藤重樹	(2)	0	
DJ1	難波徳郎	(1)	1	203
DJ2	里子允敏	(2)	0	
DJ3	角本輝充	(3)	1	139
DJ5	田浦俊明	(1)	1	165
DJ6	柴原隆志	(4)	0	
DJ7	石田俊正	(1)	0	
DJ8	御厨正博	(1)	5	75 76 77 78 79
DJ9	中沢浩	(3)	0	
DK0	浅井美博	(1)	2	85 86
DK1	高塚和夫	(1)	1	191
DK2	手木芳男	(3)	1	147
DK3	和田靖	(11)	0	
DK4	高橋博彰	(2)	3	45 46 154
DK7	菅田宏	(1)	0	
DK8	齋藤俊和	(1)	1	51
DK9	園田高明	(2)	0	
DL0	高倍昭洋	(1)	0	
DL1	作道栄一	(4)	0	
DL2	藤井恒男	(2)	0	
DL3	村田滋	(1)	2	132 133
DL4	中川幸子	(1)	0	
DL5	富永圭介	(1)	0	
DL6	市川紘	(3)	0	
DL7	荒船次郎	(4)	0	
DL8	小堤和彦	(3)	0	
DL9	五百城義和	(1)	0	
DM0	山崎巌	(6)	0	
DM1	長谷隆	(1)	2	189 190
DM2	佐藤猛	(2)	0	
DM3	野村浩康	(2)	0	
DM4	佐藤博保	(2)	0	
DM5	大久保捷敏	(3)	2	168 169
DM6	岡邦雄	(2)	0	

〈コード〉	〈名　前〉	〈メンバ数〉	〈論文数〉	〈論文番号〉
DM7	関一彦	(4)	0	
DM8	神戸宣明	(4)	0	
KA4	品川泰子	(1)	0	
KA7	寺田弘	(3)	0	
OA5	三室守	(1)	0	
QA5	竹内康博	(1)	0	
QA6	関村利朗	(6)	6	37 38 39 40 156 157

編集後記

センターレポートも出し続けてとうとう10冊目になってしまいました。毎年センターレポートの発行準備をする段となると憂鬱になると同時にまた一年が過ぎたなという思いを強く抱きます。そして原稿が揃って面倒な校正が終わると最後にこの編集後記が悩みの種になります。毎年これを書いているとだんだん書く材料が無くなってくるからです。編集後記の無いセンターレポートを一度作ってみようかなと思ったりもしますが最後はやっぱり何か書かないと落ちつかなくて10回目となりました。こんな無駄話はこれくらいにしてと．．．．

5月に生まれて初めて九州にいきました。いままで岡山より西の土を踏んだことがなかったのでたいへん感激しました。遠くにきた実感を味わえるように（？）飛行機を避けて新幹線で往復し、太宰府、有田、佐世保、長崎、雲仙と回りました。太宰府ではもう少し頭が良くなるようにお守りを買い、有田では本物の（高価な）焼物の数々と製作の苦労を目にして認識を改めさせられました。佐世保では弓張岳から佐世保湾を一望し、長崎では一通りの観光地に足を運びました。しかし初めて目にした原爆資料センターの展示が重く心に焼き付いています。あとは島原の鯉、雲仙地獄の強烈な硫黄の臭いが印象的でした。雲仙から長崎への帰り、私一人しか乗っていない、夕暮れの中を走る湾岸バスからみた海の眺めが忘れられません。島鉄バス雲仙営業所の親切な女性とともに。

（伊奈　　諭）

岡崎国立共同研究機構

分子科学研究所電子計算機センター・センターレポート　　1989年8月発行

№10（1988年4月～1989年3月）

編集・発行　分子科学研究所電子計算機センター

〒444　愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38番地

電　話　〈0564〉　54－1111　（代表）