

青 柳 睦（助教授）

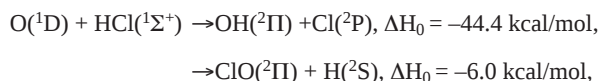
A-1) 専門領域：理論化学、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 素反応ダイナミクスの理論的研究
- b) 非断熱遷移の半古典論の理論的開発
- c) 大気環境化学に関連する化学反応の理論的研究
- d) 分子軌道並列計算手法の開発研究
- e) 超分子カリックスアレン誘導体の理論的研究
- f) 準安定励起 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子による HCl 分子のペニングイオン化過程の理論的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 素反応ダイナミクスの理論的研究: 励起酸素原子と塩酸の反応は長い間、実験と理論の研究における一つの興味の中心であった。



この反応は、大気化学のモデリングにおける一つの重要な反応であり、また、基礎的な反応ダイナミクスの視点からも次の様な点で興味深い系である。(i) 電子基底状態において HOCl と HClO 分子に対応する二つの深い井戸が存在することにより $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ 反応のように単純な挿入反応を想起させられるが、引き抜き反応の可能性も実験から示唆される。(ii) 二つの生成経路が存在する(上の反応式)。(iii) スピン対称性を保持した場合、5つの電子状態がこの反応には関与するが、今まで電子基底状態のみ理論研究が行われてきており、電子励起状態の役割については不明な点が多い。本研究では第一に、今まで基底状態の特徴のみで議論されてきた問題について新たに2つの電子励起状態を含めた3つの電子状態を考慮することにより、この反応の全体像をつかむための考察を行った。そこでまず、現在考えられる最高レベルの計算を行い、精密なポテンシャルエネルギー曲面を得た。電子構造計算の方法は、状態平均を行った多配置SCF (MCSCF) 計算を行い分子軌道(MO)を求め、得られたMOを基に多配置参照配置間相互作用計算(MRCI)を行い、最後にDavidsonの補正を行った。基底関数は、Dunningらの4重基底関数aug-cc-pVQZを用いた。これらの方法を用い、約5000核配置について $1^1\text{A}'$, $1^1\text{A}''$, $2^1\text{A}'$ 状態のポテンシャルエネルギーを求めた。行った計算の規模は例えば、ある一つの核配置において A' 状態に関するCl行列の大きさは、約450万次元程度であり、合計の計算時間がSGI Origin2800(64CPU)を用いて約1ヶ月半を要した。得られた計算精度は、実測のポテンシャルパラメーターに対して全域において0.1 kcal/mol以内で一致していることが確認された。相互作用ポテンシャルは、 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ と同様に、挿入型の基底状態ポテンシャルと引き抜き型の励起状態ポテンシャルからなり、引き抜き型のエネルギー障壁は0.09 eV(約2 kcal/mol)と極めて類似した結果となっている。そこで、得られたポテンシャルエネルギー曲面を用い量子波束計算を行い、反応の生成物の分岐比を衝突エネルギーの関数として評価した結果、ほぼ衝突エネルギーと無関係にOH + Clの収率がClO + Hの2倍であることが判明した。また、実験結果をほぼ再現する結果を得ている。さらにこの研究は、分子研基礎理論第二中村宏樹グループとの共同研究として実施している。

- b) 非断熱遷移の半古典論の理論的開発: 非断熱遷移が化学反応において重要であることは多くの例で明らかであるが、その基礎部分での理論的研究を、非可積分量子系の半古典論の立場から進めている。多レベルの時間依存非断熱遷

移系でSuperadiabatic基底を導入し、それによって多レベル非断熱遷移を半古典的に解析した。今後は同様の解析方法を時間非依存系へ拡張し、非断熱遷移過程を位相空間解析することを通じて化学反応系へ応用することを目指している。

- c) 分子軌道並列計算手法の開発研究: 非経験的MCSCF計算と分子動力学手法を組み合わせ、多原子分子のポテンシャルエネルギー曲面の情報を電子状態計算から直接取得するための新たな手法を開発し、モデル計算として、イオン分子反応 $C + H_3^+$ および CH_2^+ の放射再結合反応に応用した。MCSCF エネルギー勾配を古典軌道計算の時間ステップ毎に求める機能に加え今年度は、ポテンシャル擬交差領域で直接透熱変換を実行することにより励起電子状態との非断熱結合を扱うことが可能となり、共有結合の生成・解離、電子励起状態を含む多くの気相素反応過程の動力学研究に応用が可能となった。今後、並列計算手法を導入することにより、生体関連分子、金属クラスター、固体表面反応等、従来の理論では計算が困難な大規模系に応用する。
- d) 分子クラスターの分子間ポテンシャルとダイナミクス: 分子クラスターは分子間振動と呼ばれる大振幅振動を持つ。この大振幅振動を観測することは、分子間のポテンシャルエネルギー面の特徴を知ることが、分子間の相互作用運動を学ぶ上で基礎となる。我々は、九州大学理学部の田中助教授、原田助手らと共同研究を行い、実験と理論の両面から解析した。実験ではサブミリ波領域での超音速分子分光法を用い、HeHCN、NeHCN、ArHCNらの分子クラスターについて変角振動遷移を観測した。また、重水素置換による変化も観測した。一方、理論ではすでに様々なモデルポテンシャルが提案されていることから、それらの中で最新のものを選び、そのポテンシャルを歪めるパラメータを導入し、実験結果を再現するようにパラメータの最適化を行った。その結果、分子間の振動の特徴を示す波動関数の期待値 $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$ がかなり実験値を再現し、HeHCNにおいては、HCN分子が自由回転に近い運動をしているのに対し、ArHCNでは、変角振動に近いものとなっていた。現在、得られたポテンシャルを基に実験では観測されていない伸縮振動の予測と観測を行い、これら分子クラスターの特徴を総合的に理解したいと考えている。また、今年度からは H_2HCl 等の原子分子系における解析を進める予定である。
- e) 超分子カリックスアレン誘導体の理論的研究: 超分子カリックスアレンは、分子内に極性・非極性を示すサイトがあり、有機アンモニウム種と錯体を構成するときユニークな結合特性を示す。このことは、生化学において重要な役割を果たす。我々は、誘導体の一つである *p*-tert-Butylcalix[4]crown-6-ether を取り上げ、アルキルアンモニウムカチオンとの錯体形成における特徴を非経験的分子軌道法により解明した。また、理論結果は実験結果を再現するものとなった。引き続き、他の超分子誘導体の研究を行う。
- f) 準安定励起 $He^*(2^3S)$ 原子による HCl 分子のペニングイオン化過程の理論的研究: 準安定励起 $He^*(2^3S)$ 原子による HCl 分子のペニングイオン化により $HCl^+(A^2\Sigma^+)$ が主に生成されるが、生成される $HCl^+(A^2\Sigma^+)$ 分子の内部状態において回転励起を起こしている兆候が観測されている。我々は、新潟大学理学部の徳江教授とともに非経験的分子軌道計算によりポテンシャルエネルギー曲面を決定し、その上での波束動力学計算を行うことにより理論による原因解明を行っている。予備的な計算結果によると、準安定励起 $He^*(2^3S)$ 原子との錯合体を形成するときは T の字の分子形で安定化するが、ペニングイオン化の後、 $He + HCl^+(A^2\Sigma^+)$ のポテンシャル面においては、直線分子形付近に安定な井戸があることから回転起力 (トルク) を得て、 $HCl^+(A^2\Sigma^+)$ 分子の回転励起分布へつながっているものと思われる。

B-1) 学術論文

J. I. CHOE, S. K. CHANG, S. W. HAM, S. NANBU and M. AOYAGI, "Ab Initio Study of *p*-tert-Butylcalix[4]crown-6-ether Complexed with Alkyl Ammonium Cations," *Bull. Korean Chem. Soc.* 22, 1248 (2001).

C. MIRON, M. SIMON, P. MORIN, S. NANBU, N. KOSUGI, S. L. SORENSEN, A. NAVES DE BRITO, M. N. PIANCASTELLI, O. BJORNEHOLM, R. FEIFEL, M. BASSLER and S. SVENSSON, "Nuclear motion driven by Renner-Teller effect as observed in the resonant Auger decay to the $X^2\Pi$ electronic ground state of N_2O^+ ," *J. Chem. Phys.* **115**, 864 (2001).

C) 研究活動の課題と展望

分子の電子状態理論ポテンシャル曲面への応用および分子内ダイナミクスに関する重要な課題の一つである高振動励起状態の問題を主な研究テーマとしている。電子状態理論の分野では今後、MCSCF等の電子相関を記述する既存理論と並列処理に適した分子動力学手法を組み合わせたプログラム開発を引き続き行い、生体関連分子、金属クラスター、固体表面反応等、化学的に興味ある大規模系の動力学研究へ応用する。また、波束動力学計算とMCSCF直接法の併用により、4原子分子以上の反応系において、基礎となるポテンシャル曲面を解析関数として最適化することなく、電子励起状態を含む量子反応ダイナミクスの解析を行う。また反応のダイナミクスを理解する上で非常に重要なIVRの諸問題を、これまでと同様に実現的な系の特徴を中心に考察してゆく。さらに簡単な量子カオス系との比較を行うなど、より基本的な物理概念とも結び付けて発展させたい。