

3-9 研究施設

電子計算機センター

青 柳 睦 (助教授)

A-1) 専門領域:理論化学

A-2) 研究課題:

- a) 高振動励起状態の理論的研究
- b) 大気環境化学に関連する素反応の理論的研究
- c) 分子軌道並列計算手法の開発研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) OCSの紫外光解離に関与する電子基底及び励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を, 状態平均多参照配置SCF軌道を基底とした配置間相互作用法(MR-CI)により決定し, 非断熱遷移を含む解離ダイナミクスおよび生成物(CO)の内部状態分布を波束動力学法により解析した。その結果, 生成物S(1D_2)及びS($^3P_{0,1}$)の速度角度分布から解離過程には2つのチャネルが存在する可能性を示唆した分子研の鈴木グループらの光イオン化画像観測法による実験事実を明確に説明することができた。ホルムアルデヒド分子の高い振動励起エネルギー領域において, 固有値に対する摂動パラメタの2次微分(曲率)の分布を調べることで, 振動準位構造とコリオリ摂動に対する状態の安定性及びK-mixingの様相を理論的に解析した。ここで求めた曲率分布の結果を他の簡単な量子カオス系(スクジウムビリヤード, スタンダードマップ)と比較した結果, ホルムアルデヒド系は高励起状態においても比較的長周期の準周期軌道が混在し小曲率を持つ準位の割合が大きい点で, スタジアムビリヤード系の分布に近いことを示した。非可積分系における反交差の起源を明確に理解する目的で, 簡単なモデル系について半古典的手法を用いた解析を行った。非可積分系の反交差と実軌道との関係を調べるために, スタジアムビリヤード系に対するトレース公式を求め, フーリエ解析により量子力学的な結果との定量的な比較を行なった。次に, パラメターによる固有値変化に対して透熱変換を導入し, この結果, 短い周期軌道への依存性が増大することを示した。さらに, 周期軌道量子化を行ない, 反交差が半古典的に再現されることを確認した。これらの解析から非可積分式における反交差の起源は, 簡単な周期軌道の周囲に存在する長い周期を持つ複雑な軌道であることを示すことができた。
- b) フッ化炭化水素(HFC)とOHラジカルとの反応は, フロン地球温暖化への影響等に関与する大気化学における重要な素反応である。高精度の非経験的分子軌道計算によりメタン系及びエタン系HFCとOHとの反応経路を決定し, 変分的遷移状態理論により反応速度定数求めた。また, 1次元化した反応経路と他の自由度との相互作用の様相がそれぞれのHFCで異なるため, HFCから水素が脱離する過程でのトンネル確率の評価に大きく影響することが解った。シラン及びホスフィンの常温における自然発火のメカニズムには多くの未解決の課題が残されている。我々は非経験的分子軌道法によりシラン及びホスフィンの燃焼過程に関与する50以上の素反応について遷移状態の構造と活性化エネルギーを決定し, 反応の経路を探索した。その結果シランの反応では, 酸化の2段階目で $SiH_2 + O_2$ の反応経路に $OSiH_2O$ 及び $OSiHOH$ 中間体が重要な役割を果たしていることを示した。ホスフィンの酸化反応では, $PH_2 + O_2$ から高振動励起された PH_2O_2 が生成され, 環状の OPH_2O を経て OPH_2O に至る経路と, $HPOOH$ を経て $HPO + OH$ へと分解する経路が競合することを示した。この他, グリーン関数表現による確率演算子の固有値から多原子分子の全反応確率を効率よく求める方法を開発中である。

- c) 非経験的分子軌道計算を並列処理するための新たな手法を開発し, 生体関連分子, 金属クラスター等, 従来の理論では計算が困難な系に並列手法を応用した。ネットワークで結合された複数台の高速計算機を用い, レチナール分子, ベリリウム及びリチウム等のアルカリ金属クラスターの電子状態計算を行なった。現在, s及びp型のガウス型関数から構成される関数系を原子中心以外に配置する基底系(Floating Gaussian Basis)を用いたアルゴリズムを新規に開発し, 金属クラスターの計算に応用する研究を進めている。

B-1) 学術論文

S. NANBU, S. MINAMINO and M. AOYAGI, “Theoretical Study of the Potential Energy Surfaces and Dynamics of CaNC/CaCN,” *J. Chem. Phys.* **106**, 8073 (1997).

S. KONDO, K. TOKUHASHI, H. NAGAI, A. TAKAHASHI, M. AOYAGI and S. MINAMINO, “Ab Initio Energetics Calculation of Elementary Reactions Relevant to Low Temperature Silane Oxidation by Gaussian-2 Theory,” *J. Phys. Chem. A* **101**, 6015 (1997).

T. KODAMA, M. KATO, K. MOGI, M. AOYAGI and T. KATO, “ESR Measurements of C60- Anion Crystals,” *Molecular Physics Report* **18**, 121-126 (1997).

B-4) 招待講演

青柳睦, 「分散並列環境における大規模分子軌道計算」, 電総研研究会, 電子技術総合研究所, つくば市, 1997年3月26-27日.

青柳睦, 「分子軌道計算のための並列分散システムの開発」, 総合情報処理センターシンポジウム, 東京工業大学, 東京, 1997年5月8日.

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, 配置間相互作用法等の電子相関を記述する既存理論の検討と並列処理に適した新たな方法論の開発を行って行きたい。これによって化学的に興味のある大規模系への応用が可能となるだけでなく, 反応動力学の基礎となるポテンシャル曲面を精密計算できる範囲が拡張される。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, これまでと同様に現実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。