

Title	研究室紹介 : 基礎工学部化学工学科笛野研究室
Author(s)	笛野, 高之
Citation	大阪大学大型計算機センターニュース. 65 P.61-P.63
Issue Date	1987-05
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/65735
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

研究室紹介

基礎工学部化学工学科
笛野研究室

当研究室は、正式には、「工業有機化学講座」であるが、自称「有機分子工学」部門という意識のもとに、主として有機分子の電子構造と化学反応機構を一貫主題とした基礎研究を行っている。研究方法の多様性にかんがみ、次のような四種の課題を対象として、それぞれの特徴を活かすようにとめている。

- (1) 分子・分子集団の電子状態と化学反応性理論
- (2) 気相反応の速度と動力学機構
- (3) 液相酸塩基触媒有機反応の速度と機構
- (4) 電解酸化還元による有機反応の機構

研究室編成は、現在のところ、教授、助教授、助手 2 名に加えて、大学院博士過程後期生 1 名、前期生 6 名と学部生 6 名によっている。

大型計算機を日常的に使用しているのは、上記の課題(1)および(2)の活動においてである。これには笛野高之と山口兆（助手）とが直接関与し、大学院生 3 名が協力している。ここ数年来は、以下のようなことがらについて研究している。

1. 不安定分子の電子構造と物性

(A) 不安定中間体の電子構造解析

通常の Hartree-Fock 理論では正しく記述することができない不安定分子種の電子構造を高精度に算出するために、Projected Hartree-Fock 法を案出し、多数の分子系に応用して信頼性の高い結果を得てきた。現在では、未知分子の構造と安定性の予測にも高能率に役立っている。

(B) スピン状態の解析

開殻分子間の交換相互作用を検討し、とくに Heisenberg 模型による磁気相互作用の有効交換積分を、その符号も含めて先験的に評価する方法を確立し、多数の分子対に適用してその有用性を確認している。とくに、遷移金属錯体の分子内磁気相互作用の取扱いに成果を挙げている。

(C) 有機磁性体の分子設計

多スピン系間の磁気相互作用の検討を通して、有機分子ラジカルの集団が強磁性を示しうることを示し、これを具体的な磁性体の合成に役立てることを目指して、分子設計を試みている。

2. 化学反応の経路と動力学機構

(A) ジラジカル類の素反応経路

ジラジカル類の単分子反応ならびにそれらの関与する2分子反応の静的反応経路(エネルギー極小経路)を解析し、遷移状態構造をとらえた上で、いわゆる活性化エネルギーと反応熱とを化学的精度(1 kcal/mol 以内)で再現・予測するべく高精度計算を行っている。最近では、励起電子状態の化学反応に力点を移している。

(B) 気相反応速度定数の予測と反応設計

化学の理論的扱いは、究極的には測定可能な物理量との比較を通して評価されるべきである。この考えに基き、素反応の速度定数 $k = A e^{-E/RT}$ を先験的に算出することを重視し、その試みを行って、成果を挙げている。加えて、未知の反応を検討し、速度評価の観点から理論的な反応設計を行っている。

(C) 液相反応の経路

化学反応は溶媒によって大きく支配されるので、溶媒分子の共存下での有機イオン反応の経路の解析を行い、いわゆる溶媒効果を理論的に解明することを試みつつある。

上記の研究はすべて、ab initio 分子軌道(molecular orbital, MO)計算によっている。分子系の電子構造と反応経路の解析には、Popleら(米国)による Gaussian70, Gaussian 82 の SCF 計算プログラムを使用し、エネルギー勾配法を併用して最適構造(エネルギー極小構造)を探索することをもって常法としている。必要に応じて、電子相関の寄与を考慮するための配置間相互作用(configuration interaction, CI)計算を Møller-Plesset 摂動計算あるいは Buenker (西ドイツ)による multireference double-excitation (MRD) CI 計算プログラムを用いた大規模 CI 計算によって実施し、エネルギー計算の定量化に考慮している。これらの計算には多大のディスク領域が必要であり、まさに大型計算となる。たとえば、10原子でいどの分子の SCF 計算には、Gauss 型素関数に基づく多中心電子反応積分の総数は数百万個に及ぶので、そのために必要なファイルは数十MBとなるが常である。積分の計算には比較的長時間を要し、ことに遷移金属原子を含む系では、CPU時間1hrでも完了しないことが多い。通常の分子でも、エネルギー勾配の計算に時間がかかるので、構造最適化を完了するのにCPU時間10hrにも及ぶことがある。CI計算では、電子配置の総数が数十万個に達することがあるが、相互作用にあまり関与してこないものを捨てて、次数を10,000以下に抑えることを常としているので、SCF構造最適化ほどには長時間を要しない。

研究室には、現在、本学大型計算機センターの ACOS1000 および SX-1 用の TSS 利用端末

機として NEC PC-9801 2 台、Hazeltin + Vadic (1200 baud) 1 台のほかに、分子科学研究所大型計算機センターの HITAC M-680 および S-810 用の DDX 利用端末 (1200 baud) 2 回線用として、NEC PC-9801 2 台を設備している。

当研究室の理論化学 (計算化学) に関する活動の最大の特色は、とくに不安定ラジカル種の電子構造とスピン相互作用を精密に取扱うことと、気相反応実験との相補的連携に配慮して常に理論と実験の両輪を駆動させることとにある。本学大型計算機を利用させてもらい、このような理論化学の研究活動を経験して育った博士号取得者は約 10 名、修士は約 15 名に及び、現在も国内各所で一その活躍を見せている。その間、大型計算機センターの諸氏には技術上の面などでかなりお世話になった。この点も併せて、センターに対してここに厚くお礼を申し述べる次第である。

(笛之高之 記)