

平成9年度 卒業論文

ダイヤモンド(100)-(2×1)表面に  
おける反応ダイナミクス

名古屋大学工学部

応用化学及び物質化学科

分子設計学講座

木村敏幸

# 目次

## 第1章 はじめに

1.1. 背景.....	4
1.2. 本研究の目的.....	6

## 第2章 理論的背景

2.1. 量子力学の基本原理	
2.1.1. Schrödinger 方程式.....	7
2.1.2. ハミルトン演算子.....	8
2.1.3. 原子単位.....	9
2.1.4. Born-Oppenheimer 近似.....	10
2.1.5. 規格化条件.....	11
2.2. Hartree-Fock 理論	
2.2.1. 分子軌道.....	12
2.2.2. 電子スピン.....	13
2.2.3. 基底セット.....	14
2.2.4. 変分原理.....	15
2.2.5. SCF 法.....	16
2.2.6. 分子軌道法の基本式.....	17
2.2.7. Roothaan SCF 法.....	18
2.2.8. 開殻法.....	20
2.3. 半経験的手法	
2.3.1. 半経験的手法の基本原理.....	21
2.3.2. PM3.....	22

## 第3章 ダイヤモンド(100)-(2×1)表面における反応ダイナミクス

3.1. 序論	
3.1.1. ダイヤモンド(100)-(2×1)表面の特徴.....	23
3.1.2. クラスタモデルを使用する際の注意点.....	24
3.2. 計算方法	
3.2.1. 使用したクラスタモデルの種類及び構造.....	26
3.2.2. 使用した変数の設定.....	27
3.2.3. 計算方法.....	27
3.3. 計算結果及び考察	
3.3.1. C-H 結合長による影響.....	30
3.3.2. 表面の再構成による影響.....	33
3.4. まとめ.....	38
3.5. 今後の展望.....	39
参考文献.....	40
謝辞.....	41
図.....	42

# 第1章 はじめに

## 1.1. 背景

ダイヤモンドは物質中最大の硬度、熱伝導性を有する、化学的に安定であるなど他の物質には見られない優れた特性を多く有する魅力的な材料である。このため、近年から様々なダイヤモンドに関する研究が行われている。

ダイヤモンドを合成する上で最も有用な方法は化学気相法（Chemical Vapor Deposition、CVD）を用いた方法である。CVDとは目的の成分元素を含んだ気体を基板の上に吹き付けることによって気体分子の分解反応を経て目的成分の非晶質固体を基板の上に形成する方法のことである<sup>1)</sup>。この方法についての概略図が図1にある<sup>2)</sup>。現在ダイヤモンドを合成する時に用いられるプロセスはCVD（またはCVDから派生したもの）によるものがほとんどである。

通常ダイヤモンドをCVDによって合成する際には（正確に言うとダイヤモンドの薄膜を合成する）原料のガスとしてメタンと水素の混合ガスを用いる。この混合ガスを基板の上に吹き付けると分解反応を経てダイヤモンドが基板の上に合成される。

また、原料の混合ガスに更に酸素を添加すると合成ダイヤの質が向上し、生成速度が向上することが報告されているが<sup>3)</sup>、反応機構については不明のままである。酸素原子（もしくは分子）はダイヤモンドの結晶中ではなく表面上で作用しているのは容易に想像できるので、この反応機構を解明するためにはダイヤモンド表面上に注目する必要がある。

ダイヤモンド表面の特性についてはすでに様々な報告例がある。しかし、実験によって提案された反応機構はあくまで推測の段階であり、それを実証するための実験的な研究は未だに報告されていない。

以上が現在の時点でのダイヤモンド表面に関する研究である。ゆえに、これからはダイヤモンド表面上で起こる反応のメカニズムについての推論を実証するような更なる研究が必要であることは明白である。

反応のダイナミクスを研究するためには実験による研究のみならず、理論計算による研究も重要である。理論計算とは量子力学などの理論を用いて得られる微分方程式などを数学的に解くことによって化学的な特性を得ようとするも

のである。この方法では実験による研究とは全く違ったアプローチによる研究が出来る。例えば、実験による研究では困難（もしくは不可能）だとされている遷移状態や中間体に関する情報（構造、エネルギーなど）が理論計算によっていとも簡単に得ることができる。また、実験のように装置を開発し維持するために莫大な費用がかかるのと違って、理論計算を行うのに必要な装置はコンピューター一台だけで充分である。このように理論計算による研究は実験と違っていろいろな利点があるので、最近では様々な対象による研究が行われ、報告されている。

理論計算の方法には大きく分けて二種類ある。一つは先程述べた微分方程式を厳密に（といっても正確に解くのは不可能なので実際は近似解を用いて計算を行う）解こうとするものである。この方法は「*ab initio* 法」と呼ばれている。

（ラテン語で「始めから」という意）この方法では積分計算に手間がかかり、結果として計算時間が長くなってしまうので、一昔前までは小さな分子程度にしか用いられていなかった。

もう一つは積分計算の一部を省略して計算を行うものである。つまり実験値から算出した値（これをパラメータという）を積分計算の値として用いるのである。このような方法は全ての積分計算のうちの一部が実験値によって「経験的に」計算されるという意味で「半経験的手法」と呼ばれている。

半経験的手法は *ab initio* 法に比べるとその理論の曖昧さ（積分を全くしないで実験値を無理矢理当てはめているという点）ゆえに計算化学の専門家からは信頼性について批判を受けているのも事実である。しかし、*ab initio* 法よりも格段に計算時間が短いので（秒単位で二桁～四桁短くなる）、一昔前までは大きい分子に対しては圧倒的に用いられていた（というよりそれしか使えなかったといった方が正しいかもしれない）。

最近ではコンピューターの驚くべき進歩により *ab initio* 法でも大きい分子が計算できるようになっている。そのため計算方法の主流は半経験的手法から *ab initio* 法に徐々に移りつつあるが、ある程度信頼できる計算がパソコン程度の計算機ですぐにできるという利点がある限り半経験的手法は駆逐されずに存在し続けるであろう。

## 1.2. 本研究の目的

本研究の目的はダイヤモンド表面の中で一番化学的に活性であるダイヤモンド(100)-(2×1)表面上の様々な反応（水素や酸素の吸着反応、吸着質の脱離反応など）のダイナミクスを分子軌道計算によって理論的に解析することである。しかし、その反応を解析する前に、分子軌道計算をする際に母体となるモデルクラスターを形成することが必要となる。本研究ではダイヤモンド表面反応の中で最も簡単な水素分子吸着反応を例にとり、実際に反応のダイナミクスを解明するためにはどのようなモデルを設定するのがよいのかを研究している。

計算に用いたプログラムは Gaussian 94<sup>4)</sup>で、コンピューターには VT-Alpha 400AXP を用いた。また、計算としてはまず概要を探るために半経験的手法の中でも最も精度がよいとされている PM3(Parametric Method 3)を用いて計算を行い、それから標準的な基底セットである 6-31G\*を用いて Hartree-Fock 計算を行った。

## 第2章 理論的背景 5a,b,c,d

### 2.1. 量子力学の基本原則

分子軌道計算は量子力学の基本原則に基づいており、その基本方程式を解くために様々な数学的変形や近似を用いている。この節ではその基礎となる理論について説明する。

#### 2.1.1. Schrödinger 方程式

Schrödinger 方程式は粒子の運動を記述したものである。

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\Delta + V\right\}\psi(\vec{r},t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} \quad [1]$$

$\psi$  は波動関数、 $m$  は粒子の質量、 $\hbar$  はプランク定数、 $V$  は粒子が動いているポテンシャル場である。 $\psi\psi^*$  ( $|\psi|^2$ とも書く) は粒子の確率密度である。また、 $\Delta$  はラプラスの演算子で、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  の座標の場合には二次の偏微分で次のように定義される。

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

分子の場合も Schrödinger 方程式はほとんど同じである。この場合、 $\psi$  は時間及び全ての粒子の位置についての関数となる。

エネルギー及びその他の特性は適当な境界条件をつけて方程式を  $\psi$  について解くことによって得られる。それぞれの定常状態に相当する波動関数とその解である。

Schrödinger 方程式は変数分離という数学的テクニックを使うことによって単純化できる。波動関数を空間部分と時間部分に分離すると、

$$\psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})\tau(t) \quad [2]$$

この関数を[1]式に代入すると二つの方程式が得られる。一つは粒子の位置の

みに依存するものであり、もう一つは時間のみに依存するものである。これによって時間に依存しない **Schrödinger** 方程式が導出される。

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad [3]$$

$E$  は粒子のエネルギーで、 $H$  はハミルトン演算子と呼ばれる。

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + V \quad [4]$$

[3]式によるさまざまな解は粒子もしくは分子のそれぞれの定常状態に相当する。最も低いエネルギーを持った解は基底状態と呼ばれる。

また、[3]式は固有方程式というものである。固有方程式とは関数に演算子作用させると関数の定数倍になるというものである。一般形は下にある。

$$Of = cf$$

$O$  は演算子、 $f$  は関数、 $c$  は定数である。方程式より得られた関数は固有関数と呼ばれ、それぞれの関数に固有値が存在する。**Schrödinger** 方程式の場合、固有値はそれぞれの定常状態に相当するエネルギーである。

### 2.1.2. ハミルトン演算子

分子の場合、 $\psi$  は分子内の電子と核の位置の関数で、変数はそれぞれ  $\vec{r}$  と  $\vec{R}$  である。これらの変数はそれぞれの粒子の位置を示すベクトルをまとめたものである。特定の電子や核に相当するベクトルを示すためには添え字のついたもの ( $\vec{r}_i$  及び  $\vec{R}_i$ ) を使用する。

ハミルトン演算子は運動エネルギー及びポテンシャルエネルギー項より成り立っている。

$$H = T + V \quad [5]$$

運動エネルギー項は分子内の全ての粒子の  $\Delta$  の合計である。



$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \Delta_k$$

$$(\Delta_k = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}) \quad [6]$$

ポテンシャルエネルギー項はお互いに存在する電荷の間に生じるクーロン反発エネルギーの合計である。

$$V = \sum_j \sum_{k < j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \quad [7]$$

$\Delta r_{jk}$  は二つの粒子間の距離で、 $e_j$  と  $e_k$  は粒子  $j$ 、 $k$  の電荷である。電子の場合電荷は  $-e$  で、原子核の場合は  $Ze$  である。 $Z$  は原子の原子番号である。[7]式を展開すると、

$$V = - \sum_i^{electrons} \sum_I^{nuclei} \left( \frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i^{electrons} \sum_{j < i} \left( \frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_I^{nuclei} \sum_{J < I} \left( \frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta R_{IJ}} \right) \quad [8]$$

最初の項は電子-核相互作用、二番目の項は電子間反発、三番目の項は核間反発に相当する。

### 2.1.3. 原子単位

量子化学の基本方程式は普通は簡潔化するために定数を省略した単位を用いて表す。距離の原子単位はボーア半径である。座標も  $a_0$  で割ることによって単位を **bohr** に変形できる。

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529177249 \text{ \AA} \quad [9]$$

エネルギーは **hartree** で定義される。これは 1bohr の距離にある二つの電子が作用しあうクーロン反発エネルギーである。

$$1 \text{ hartree} = \frac{e^2}{a_0} \quad [10]$$

質量も電子の質量を単位として用いる。(すなわち  $m_e=1$ )  
以降の式ではこの単位を用いることにする。

#### 2.1.4. Born-Oppenheimer 近似

Born-Oppenheimer 近似は Schrödinger 方程式の解き方を簡単にするための近似の中で最初に用いるものである。それは核と電子の運動を分離することで一般の分子についての問題を簡略化することである。核の運動は電子の運動に比べると非常に遅い。ゆえに、分子内では電子は核の速度ではなく核の位置に依存している。別の見方をすれば、核は電子と比べると固定されているように見え、電子の運動は固定された核の場において起こっているように記述できる。

分子の場合のハミルトン演算子は以下のように記述できる。

$$H = T^{elec}(\vec{r}) + T^{nucl}(\vec{R}) + V^{nucl-elec}(\vec{R}, \vec{r}) + V^{elec}(\vec{r}) + V^{nucl}(\vec{R}) \quad [11]$$

Born-Oppenheimer 近似では電子と核のカップリング項を無視することで核の運動エネルギー項を省略した電子のハミルトン演算子が新たに記述できる。

(物理定数は原子単位で記述しているため省略している)

$$\begin{aligned} H^{elec} = & -\frac{1}{2} \sum_i^{elec} \Delta_i - \sum_i^{elec} \sum_I^{nucl} \left( \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \right) \\ & + \sum_i^{elec} \sum_{j<i}^{elec} \left( \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_I^{nucl} \sum_{J<I}^{nucl} \left( \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right) \end{aligned} \quad [12]$$

最初の項は電子の運動エネルギー、二番目の項は電子-核相互作用、三番目の項は電子間反発、最後の項は核間反発である。[12]式を[3]式に代入すると、電子の運動に対する Schrödinger 方程式が記述される。

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i^{elec} \Delta_i - \sum_i^{elec} \sum_I^{nucl} \left( \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \right) + \sum_i^{elec} \sum_{j<i} \left( \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \sum_I^{nucl} \sum_{J<I} \left( \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right) \right\} \psi(\vec{r}) = E(\vec{R}) \psi(\vec{r}) \quad [13]$$

核間反発は核の位置が特定されると電子の位置に依らず一定である。ゆえに、[13]式は以下のように書き換えることができる。

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i^{elec} \Delta_i - \sum_i^{elec} \sum_I^{nucl} \left( \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \right) + \sum_i^{elec} \sum_{j<i} \left( \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \right\} \psi(\vec{r}) = E_e(\vec{R}) \psi(\vec{r}) \quad [14]$$

この時のエネルギーは全エネルギーから核間反発を引いた値になる。

$$E_e(\vec{R}) = E(\vec{R}) - \sum_I^{nucl} \sum_{J<I} \left( \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right) \quad [15]$$

### 2.1.5. 規格化条件

$|\psi|^2$  が粒子の確率密度であることに注目すると、 $\psi$  を規格化する必要がある。全空間を積分した場合、確率は 1 になる（つまり粒子が必ずどこかに存在するということになる）。ゆえに、 $\psi$  に定数を掛けることによってその条件を満足させる必要がある。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |c\psi|^2 dv = 1 \quad [16]$$

**Schrödinger** 方程式は固有方程式なのでこれが使える。一般に  $f$  が固有方程式の解ならば  $cf$  もまた解である（ $c$  は任意の定数）。**Schrödinger** 方程式の場合、 $H(c\psi) = cH(\psi)$  及び  $E(c\psi) = c(E\psi)$  を示すのは容易である。ゆえに、 $\psi$  が **Schrödinger** 方程式の解ならば、 $c\psi$  もまた解である。

$\psi$  が電子のようなフェルミ粒子の波動関数の場合、 $\psi$  は反対称、つまり二つ

の粒子が入れ替わった場合に符号が反転しなければならない。単純な関数の場合、反対称性は以下のように表される。

$$f(i, j) = -f(j, i) \quad [17]$$

電子の波動関数の場合、この条件は全ての波動関数が以下の状況を満足しなくてはならないという事を意味している。

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_n) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n) \quad [18]$$

## 2.2. Hartree-Fock 理論

たいていのありふれた分子でさえも **Schrödinger** 方程式の正確な解を求めるのは不可能である。しかし、多くの近似や手順によって大きな分子でも（近似解ながら）解を求めることはできる。

### 2.2.1. 分子軌道

最初に考慮する近似は  $|\psi|^2$  を系内の電子の確率密度と解釈することに由来する。分子軌道理論では  $\psi$  を一粒子近似を用いて一電子近似関数 ( $\phi_1, \phi_2, \dots$ ) に分解する。先程述べた  $\psi$  に対するいくつかの条件を満たすため、規格化かつ直交化した空間軌道のセットを用意する。

$$\iiint \phi_i^* \phi_j dx dy dz = \delta_{ij} \quad [19]$$

これらの空間軌道を分子軌道として組み合わせて  $\psi$  を形成するのに最も簡単な方法は **Hartree** 積を作ることである。

$$\psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad [20]$$

しかしながら、**Hartree** 積は反対称な関数ではない。なぜなら二つの  $\vec{r}_i$  を入れ替えると（二つの電子軌道を入れ替えると）符号を変えた結果にならないからである（つまり[18]式を満たさない）。ゆえに、この **Hartree** 積は波動関数としては不適當である。

### 2.2.2. 電子スピン

最も簡単な反対称性関数は確立している。しかし、それを説明する前に今まで無視してきた要素、つまり電子スピンについて説明をする必要がある。電子は必ず上向き（スピン量子数が+1/2）か下向き（スピン量子数が-1/2）のどちらかのスピンを持っている。[20]式ではそれぞれの分子軌道では電子の座標としてスピン座標を考慮していない。しかし、電子にはスピン座標も考慮に入れた軌道関数を考える必要がある。当分は閉殻系の場合に説明を絞ることにする。

下のようなスピン関数を定義する。

$$\begin{aligned} \alpha(+1/2) &= 1 & \alpha(-1/2) &= 0 \\ \beta(+1/2) &= 0 & \beta(-1/2) &= 1 \end{aligned} \quad [21]$$

電子のスピンが上向きの時は $\alpha$ 関数は1になり、電子のスピンが下向きの時は $\beta$ 関数が1になる。 $\alpha(i)$ 及び $\beta(i)$ という表記は $\alpha$ 及び $\beta$ 関数に電子*i*が入っていることを示している。

空間軌道関数に $\alpha$ または $\beta$ を掛けるということはスピン関数を全体の電子の波動関数 $\psi$ の一部として含むということである。こうして出来たものは電子の空間座標とスピンの関数で、スピン軌道関数と呼ばれる。空間軌道が直交する時にはスピン軌道もまた直交する。

$n$ 個の電子の場合は  $n/2$  個のスピン軌道関数を分子軌道として定義することで閉殻波動関数を形成している。またその際これらの軌道に電子をスピン反対向きに割り当てている。

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_1(\vec{r}_1)\beta(1) & \phi_2(\vec{r}_1)\alpha(1) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_1(\vec{r}_2)\beta(2) & \phi_2(\vec{r}_2)\alpha(2) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_2)\beta(2) \\ \vdots & & & & & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_i)\alpha(i) & \phi_1(\vec{r}_i)\beta(i) & \phi_2(\vec{r}_i)\alpha(i) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_i)\alpha(i) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_i)\beta(i) \\ \phi_1(\vec{r}_j)\alpha(j) & \phi_1(\vec{r}_j)\beta(j) & \phi_2(\vec{r}_j)\alpha(j) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_j)\alpha(j) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_j)\beta(j) \\ \vdots & & & & & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n)\alpha(n) & \phi_1(\vec{r}_n)\beta(n) & \phi_2(\vec{r}_n)\alpha(n) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_n)\alpha(n) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{r}_n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad [22]$$

各行は電子  $i$  が全てのスピン軌道に対してあり得る割り当てによって形成されている。最初の係数は規格化定数である。2つの電子を入れ替えるということは行列の行を入れ替えることに相当する。そうすると符号が入れ替わる。

この行列式 (Slater 行列式という) は反対称な波動関数を作るために用いた数学的なトリックではない。量子力学では電子の位置は明確なものではなくむしろ確率によって成り立っているということが特定されている。この場合、電子はどこにでも存在していることになる。つまり分子の場合波動関数を形成するには全ての電子のすべての取り得る状態を混合させる必要があるということが言える。

### 2.2.3. 基底セット

次の近似は分子軌道を基底関数というあらかじめ定義した関数の線形結合とすることである。これらの基底関数はたいてい原子核に集中しているので、原子軌道といくつかの類似点がある。しかし、実際には軌道の歪みなどを表現できるような関数を使用することもあり、原子軌道と異なる場合もある。

個々の空間分子軌道は次のように定義される。

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad [23]$$

$c_{\mu}$  は分子軌道展開係数である。基底関数  $\chi_1 \dots \chi_N$  は規格直交化されている。これからは分子軌道関数の添え字にはアルファベットを、基底関数の添え字にはギリシャ文字を用いることにする。

ab initio 計算プログラムでは基底関数にガウス型関数を用いる。ガウス型関数の一般形は以下の通りである。

$$g(\alpha, r) = cx^n y^m z^l \exp(-\alpha r^2) \quad [24]$$

$\alpha$  は関数の大きさ (放射状の広がり) を決める定数である。ガウス型関数では  $\exp(-\alpha r^2)$  に  $x, y, z$  のべき乗 (たいていの場合 0) と規格化定数  $c$  を掛ける。下にあるのは3つの代表的なガウス型関数である。(それぞれ  $s, p_y, d_{xy}$  型のものである)

$$\begin{aligned}
g_s(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \exp(-\alpha r^2) \\
g_y(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} y \exp(-\alpha r^2) \\
g_{xy}(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xy \exp(-\alpha r^2)
\end{aligned} \tag{25}$$

このような原始ガウス型関数の線形結合は実際の基底関数を作るために用いられる。こうして作られた基底関数は短縮ガウス型関数と呼ばれ、次のような形を持つ。

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \tag{26}$$

$d_{\mu p}$  は原始関数  $g$  の短縮の定数である。ゆえに、分子軌道は以下のようになる。

$$\phi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \chi_\mu = \sum_\mu c_{\mu i} \left( \sum_p d_{\mu p} g_p \right) \tag{27}$$

#### 2.2.4. 変分法

先程分子軌道を定義したわけだが、実際に方程式を解く際の問題は分子軌道展開係数  $c_{\mu i}$  をどう導くかに係ってくる。Hartree-Fock 理論では変分法を利用している。これは電子の座標に関する反対称な規格化関数があった場合、これを  $\Xi$  とすると、 $\Xi$  に相当するエネルギーの期待値は正確な波動関数  $\Psi$  によるエネルギーよりも常に大きいことを示している。

$$\begin{aligned}
E(\Xi) &> E(\Psi) \quad (\Xi \neq \Psi) \\
E(\Xi) &= \int \Xi^* H \Xi d\tau / \int \Xi^* \Xi d\tau = \langle \Xi | H | \Xi \rangle / \langle \Xi | \Xi \rangle \\
E(\Psi) &= \int \Psi^* H \Psi d\tau / \int \Psi^* \Psi d\tau = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle
\end{aligned} \tag{28}$$

言い換えると、正確な波動関数によるエネルギー値は他の反対称な規格化関数によって計算されたエネルギー値の極小点に相当する。ゆえに、問題は得られた波動関数のエネルギー値を最小にするような係数を探し出すこととなる。

## 2.2.5. SCF 法

Hartree は Hartree 積を用いて変分法から軌道の近似解を求めるための方程式を導いた。ヘリウム原子を例にとって説明することにする。ヘリウム原子の波動関数は以下のように定義される。

$$\psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \quad [29]$$

変分法によって全体のエネルギーを最小にするためには次の連立方程式を満たさなければならないということが導かれる。

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z}{r_1} \right\} \phi_1(\vec{r}_1) + \left\{ \int \frac{\phi_2^*(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2 \right\} \phi_1(\vec{r}_1) = \varepsilon_1 \phi_1(\vec{r}_1) \quad [30.1]$$

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z}{r_2} \right\} \phi_2(\vec{r}_2) + \left\{ \int \frac{\phi_1^*(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_1)}{r_{12}} d\tau_1 \right\} \phi_2(\vec{r}_2) = \varepsilon_2 \phi_2(\vec{r}_2) \quad [30.2]$$

[30.1]及び[30.2]式の左辺の一番目の項の括弧内は、電子が他の電子の作用を受けずに核の引力のみを受けて運動するハミルトン演算子である。[30.1]式の二番目の項の括弧内は電子2によって電子1が受ける静電反発エネルギーである。[30.2]の場合はその逆である。つまり、 $\phi_1(\vec{r}_1)$ を決定するためには[30.1]の二番目の項にある要素すなわち $\phi_2(\vec{r}_2)$ を知る必要がある。逆もまた然りである。そこでこの二つの関数の間に矛盾が生じないようにするため、以下の手順で連立方程式を解くことになる。

- (1) 適当な試行関数  $\phi_1(\vec{r}_1)$ 、 $\phi_2(\vec{r}_2)$  を選ぶ。
- (2) [30.1]及び[30.2]の第二項の積分計算をそれぞれ行う。
- (3) 得られた値をもう一つの式に代入して、新しい  $\phi_1(\vec{r}_1)$ 、 $\phi_2(\vec{r}_2)$  を求める。
- (4) 新しい  $\phi_1(\vec{r}_1)$ 、 $\phi_2(\vec{r}_2)$  を用いて(2)の計算を行う。以下、(3)、(4)の手順を繰り返す。
- (5) 得られた  $\phi_1(\vec{r}_1)$ 、 $\phi_2(\vec{r}_2)$  が計算する前のものとほとんど変わらなくなったら計算を終了する。

この方法は自己無撞着場 (Self-consistent Field、SCF) 法と呼ばれる。この方法によって電子間相互作用に対する補正が手続きに組み込まれることになる。



更に Fock は Slater 行列式によって反対称化された波動関数を用いて、同じような手順を経て最良の一電子間数の集合が満たすべき方程式を導いた。この方程式は Hartree-Fock 方程式と呼ばれる。この方程式を SCF 法で解くことによって、系の近似的な波動関数を求めることができる。

## 2.2.6. 分子軌道法の基本式

$2n$  個の電子からなる閉殻系について考える。全体の波動関数は[22]式で表される。これを書き直すと[31]式のようにになる。但し、 $\varphi_i(n) = \phi_i(\vec{r}_n)\alpha(n)$ 、 $\bar{\varphi}_i(n) = \phi_i(\vec{r}_n)\beta(n)$ 、 $P$ は順列を入れ替えた回数である。

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \left[ \sum (-1)^P P \{ \varphi_1(1) \bar{\varphi}_1(2) \dots \bar{\varphi}_n(2n) \} \right] \quad [31]$$

電子が  $2n$  個で原子核が  $N$  個である系のハミルトニアンは以下のようにになる。

$$H = \sum_i^{2n} \left\{ -\frac{1}{2} \Delta_i + V(i) \right\} + \sum_i^{2n-1} \sum_{j>i}^{2n} \frac{1}{r_{ij}} \quad [32]$$

$$V(i) = \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{Ii}}$$

全電子エネルギーは次のようになる。

$$E_0 = \int \Psi^* H \Psi d\tau$$

$$= 2 \sum_i^n H_i + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad [33]$$

但し、 $H_i, J_{ij}, K_{ij}$  はそれぞれコア積分、クーロン積分、及び交換積分と呼ばれるものである。それぞれの定義は以下の通りである。

$$H_i = \int \phi_i^*(1) \left\{ -\frac{1}{2} \Delta_1 + V(1) \right\} \phi_i(1) d\tau_1 \quad [34]$$

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1)\phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad [35]$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2)\phi_j(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad [36]$$

### 2.2.7. Roothaan SCF 法

Roothaan は基底セットを用いることによって Hartree-Fock の SCF 法を分子に応用させた。

分子軌道  $\phi_i$  を基底関数  $\chi_\mu$  の線形結合の形で表すことは前に[23]式で述べた。[23]式を[34]、[35]、[36]式に代入すると以下のようなになる。

$$H_i = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N c_{i\mu} c_{i\nu} I_{\mu\nu} \quad [37]$$

$$J_{ij} = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N \sum_{\lambda}^N \sum_{\sigma}^N c_{i\mu} c_{i\nu} c_{j\lambda} c_{j\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad [38]$$

$$K_{ij} = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N \sum_{\lambda}^N \sum_{\sigma}^N c_{i\mu} c_{j\nu} c_{i\lambda} c_{j\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad [39]$$

但し、 $I_{\mu\nu}$  と  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  は次のように定義される。

$$I_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) \left\{ -\frac{1}{2} \Delta_1 + V(1) \right\} \chi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad [40]$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \chi_{\mu}^*(1)\chi_{\nu}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(1)\chi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad [41]$$

[37]、[38]、[39]式を[33]式に代入すると  $E_0$  は以下のようなになる。

$$E_0 = 2 \sum_i^n \sum_\mu^N \sum_\nu^N c_{i\mu} c_{i\nu} I_{\mu\nu} + \sum_i^n \sum_j^n \sum_\mu^N \sum_\nu^N \sum_\lambda^N \sum_\sigma^N (2c_{i\mu} c_{i\nu} c_{j\lambda} c_{j\sigma} - c_{i\mu} c_{j\nu} c_{i\lambda} c_{j\sigma}) (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad [42]$$

$E_0$ の値が最も低くなるような展開係数を定めるために、基底関数の規格直交性を考慮して変分法を適用すると、次のような連立方程式が導かれる。

$$\begin{cases} (F_{11} - \varepsilon_i) c_{i1} + (F_{12} - \varepsilon_i S_{12}) c_{i2} + \cdots + (F_{1N} - \varepsilon_i S_{1N}) c_{iN} = 0 \\ (F_{21} - \varepsilon_i) c_{i1} + (F_{22} - \varepsilon_i S_{22}) c_{i2} + \cdots + (F_{2N} - \varepsilon_i S_{2N}) c_{iN} = 0 \\ \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \\ (F_{N1} - \varepsilon_i) c_{i1} + (F_{N2} - \varepsilon_i S_{N2}) c_{i2} + \cdots + (F_{NN} - \varepsilon_i) c_{iN} = 0 \end{cases} \quad [43]$$

ここで $S_{\mu\nu}$ は重なり積分で、 $F_{\mu\nu}$ はFock行列である。それぞれの定義は以下の通りである。

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^*(1) \chi_\nu(1) d\tau_1 \quad [44]$$

$$F_{\mu\nu} = I_{\mu\nu} + \sum_\lambda^N \sum_\sigma^N \sum_i^n c_{i\lambda} c_{i\sigma} \{2(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\lambda | \nu\sigma)\} \quad [45]$$

[43]式の係数がすべて0以外の有意な解を持つための条件から、永年方程式が得られる。

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i & F_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \cdots & F_{1N} - \varepsilon_i S_{1N} \\ F_{21} - \varepsilon_i S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i & \cdots & F_{2N} - \varepsilon_i S_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{N1} - \varepsilon_i S_{N1} & F_{N2} - \varepsilon_i S_{N2} & \cdots & F_{NN} - \varepsilon_i \end{vmatrix} = 0 \quad [46]$$

[43]式の連立方程式を解く手順は次のようになる。

- (1)分子を構成する各原子の座標を定める。
- (2)各原子について基底関数（原子基底関数）を定め、 $S_{\mu\nu}$ 、 $I_{\mu\nu}$ 、 $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ の積分を計算する。
- (3)まず最初に一組の分子軌道の係数を仮定する。

- (4)この係数を基に Fock 行列の要素  $F_{\mu\nu}$  を計算し、(2)で求めた積分と合わせて[46]式に代入して永年方程式を解き、[43]式から新しい係数を求める。
- (5)この新しい係数を用いて再び(4)の操作を行う。
- (6)以下(4)と(5)の手続きを繰り返す。得られた係数の値が前回とほとんど変わらなくなったら計算を終了する。

### 2.2.8. 開殻法

今までは閉殻系しか考えていなかった。今までの理論では分子軌道  $\phi$  は  $\alpha$  と  $\beta$  の二つの電子が収容できると考えていた。しかし、開殻系の場合は  $\alpha$  電子と  $\beta$  電子の数が違うので、電子を一つしか収容しない分子軌道が存在することになる。ゆえに波動関数が形成できなくなってしまうので、開殻系を扱う場合には  $\alpha$  と  $\beta$  を違った軌道に収容する。結果、分子軌道展開係数が二セットできることになる。

$$\begin{aligned}\phi_i^\alpha &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^\alpha \chi_{\mu} \\ \phi_i^\beta &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^\beta \chi_{\mu}\end{aligned}\quad [47]$$

係数が二セットあるということは Fock 行列及び密度行列も二セットできることになる。最終的には解も二セットの軌道を形成するようになる。

### 2.3. 半経験的手法

2.2.7.のように[43]式の連立方程式を経験的な情報を全く取り入れずに解く方法は ab initio 法と呼ばれる。この方法では大きな分子を計算するには莫大な時間を費やしてしまう。そのため、一部の積分計算を無視したり、近似的なパラメータを導入することで計算時間を減らし、なおかつ真の分子軌道に近いものを得ようとする試みが行われてきた。

### 2.3.1. 半経験的手法の基本原理

閉殻構造の場合の半経験的手法も、[43]式の連立方程式を基本としている。価電子系を考慮する場合、Fock 行列 (式[45]) を便宜のため次のように書き直す。

$$\begin{cases} F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{B \neq A} (B|\mu\mu) + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\mu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\mu\sigma)] \\ F_{\mu\nu} = I_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)] \end{cases} \quad [48]$$

$P_{\lambda\sigma}$  は密度行列と呼ばれるもので、定義は以下の通りである。

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_i^n c_{i\lambda} c_{i\sigma} \quad [49]$$

[48]式で  $I_{\mu\mu}$  はポテンシャルエネルギー  $V(1)$  を各原子核 (各原子から価電子を除いたもので内殻電子と原子核から成る) からの寄与の和  $\sum U_B(1)$  として書き直してあり、これを原子軌道  $\chi_\mu$  の属する原子核 A とその他に分け、次のように積分を定義したものである。

$$\begin{cases} U_{\mu\mu} = \int \chi_\mu(1) \left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_1 + U_A(1) \right\} \chi_\mu(1) d\tau \\ (B|\mu\mu) = \int \chi_\mu(1) U_B(1) \chi_\mu(1) d\tau \end{cases} \quad [50]$$

$U_A$  は原子殻 A (原子 A から価電子を除いたもので、内殻電子と原子核とからなる) からのポテンシャルを示し、原子軌道  $\chi_\mu$  は原子 A に属するものとする。

[48]式及び[50]式に表われる積分をどのように評価し、どんなパラメータを用いるかによって各種の半経験的手法が提出されている。代表的な方法については CNDO、INDO、MINDO/3、MNDO、AM1<sup>6)</sup>、PM3<sup>7)</sup> などがあるのだが、本文では実際に計算に用いている PM3 について簡単に説明することにする。

### 2.3.2. PM3

PM3 (Parametric Method 3) は 1989 年に Stewart によって発表された半経験的手法の一種である。用いている Fock 行列や核間反発はその前 (1985 年) に Dewar によって発表された AM1 (Austin Model 1) と同じ式を用いている。

用いるパラメータの数は、AM1 の前のバージョンにあたる MNDO (Modified Neglect Differential Overlap) (1977 年に発表された) では 7 個であったが、AM1 では 9 ~ 15 個、PM3 では 18 個に増えている。

PM3 が前のものに比べて改良された点は AM1 及び MNDO では曖昧だったパラメータの決定法について厳密な設定が行われているということである。

その信頼性については、PM3 は AM1 や MNDO に比べると全体として性能がよくなっている。詳しい説明は参考文献 5c に書かれている。

## 第3章

# ダイヤモンド(100)-(2×1)表面における反応ダイナミクス

### 3.1. 序論

本題に入る前に今回の研究対象であるダイヤモンドの性質や計算の際にしなければならないことについて説明をする必要がある。この節ではそれらのことについて説明をすることにする。

#### 3.1.1. ダイヤモンド(100)-(2×1)表面の特徴

##### 1) ダイヤモンド結晶について

ダイヤモンド結晶は共有結合結晶の代表的な例の一つである。結晶中の炭素原子は周りの炭素原子と共有結合を生成している。この時炭素原子は4本の結合を持ち、その結合の向きは図2のような正四面体の形をしている。

##### 2) ダイヤモンド(100)-(2×1)表面について

ダイヤモンド結晶の単位格子は図3のような立方体の形をしており、(100)表面の炭素原子はダングリングボンド（図3ではローブの形で示している）を二本持っている。ダングリングボンドとは共有結合を持たない余った手であると考えてよい。このままでは表面としてはとても不安定なので、ダングリングボンドを持った炭素原子は同じような原子と結合を作って安定になろうとする。その時結合を作ろうとするのは同じ(100)面に存在し、かつ簡単に動くことが出来る方向（つまり下の炭素原子との距離を変えない方向）に最も近い距離に存在する炭素原子である。この時その位置のまま結合を作ったのでは結合した炭素原子同士の距離が遠すぎてまだ不安定なので、お互いに近づいて結合しようとする。こうして(100)表面は形成されることになる。その様子は図4で示されている。この時表面の縦の単位辺が変化する前（つまり下の層の単位辺）に比べて2倍になっている。このためこうしてできた表面のことを(2×1)表面（下の層に比べて縦が2倍、横が1倍という意味）という。

### 3) ダイヤモンド(100)-(2×1)表面の構造について

表面の炭素原子（以後これを **dimer** 原子と呼ぶ）はお互いに近づいて表面を形成しているが、この時ダングリングボンドを何本 **dimer** の結合に使用するかで表面の構造が大いに違って来る。

図5に考えられる二通りの表面構造を示す。一つは二本のダングリングボンドを両方とも結合に使用して二重結合を形成するというものである。もう一つは二本のダングリングボンドのうち一本だけを結合に使用して残りの一本はラジカル状態にするというものである。この状態のことを特にピラジカル状態と呼んでいる。

ダイヤモンド表面を研究するためにはこの表面構造がどちらに属するかを決めなければならないのだが、理論的には二重結合であると報告されたり<sup>8,9)</sup>、ピラジカルであるという報告がされたり<sup>10,11)</sup>、はっきりとした結論には至っていない。更にはその結論を導き出すための実験例も未だに報告されていないのが現状である。ゆえに本研究ではどちらの場合にも対応できるように二通りの場合（以後これらを一重項状態と三重項状態と呼ぶ）についての計算を行うことにする。

#### 3.1.2. クラスタモデルを使用する際の注意点

結晶は有機化合物と違ってある組成を持った無限に大きい化合物である。ゆえに実際に計算を行う場合は無限に大きい結晶を想定するのではなく、ある程度の大きさにとどめた部分（これをクラスタという）を取り出して計算を行う。

ここで一つの問題が生じる。イオン結合結晶の場合は一定の組成を保っているため、その組成に合わせた個数の原子を用意すればクラスタが形成できる。しかし、ダイヤモンドの場合は共有結合結晶であるため、クラスタの外側には何の原子も結合しておらず、ダングリングボンドとなっている。ダングリングボンドを残したままだと化学的に不安定な状態になるため、普通はダングリングボンドに末端水素原子を結合させて安定な状態にさせようとして計算を行う<sup>8-11)</sup>。

以上のことを踏まえてダイヤモンド(100)-(2×1)表面モデル（以後これをクラ



スターモデルと呼ぶ)を形成するわけだが、その際検証すべき点が二つ浮上してくる。

一つはダングリングボンドに水素を結合させた時の C-H 結合長が表面の dimer の結合長やエネルギーにどう影響を与えるかである。この長さを  $1.100\text{\AA}$  としたという報告も存在するが<sup>9)</sup>、この根拠については一切述べられていない。そこで実際に表面モデルを形成する時には C-H 結合長に依存しないようなクラスターモデルを検証する必要がある。

しかし、ダイヤモンドの表面構造は先にも述べた通りよく分かっていない。従って、表面のクラスターモデルを用いて検証することはできない。そこで、この問題点を検証するにはダイヤモンドの表面ではなく結晶そのものを再現するモデルを使う必要がある。

図6は結晶を再現するモデル(以後このモデルのことをバルクモデルという)の構造を示したものである。このモデルは一個の中心の炭素原子の周りを炭素原子で覆っているものである。炭素原子で囲まれた部分はダイヤモンドの結晶(バルク)の構造をとっている。そして一番外側のダングリングボンドに水素原子を結合させて安定な状態にしている。

このバルクモデルの C-H 結合長のみを PM3 で最適化して、C-H 結合長及び中心の炭素原子の電荷をバルクモデルの大きさに対してプロットしたものが図7にある。この二つのグラフを見てみると、バルクモデルが大きくなればなるほど、C-H 結合長は  $1.115\text{\AA}$  に収束し、中心の炭素原子の電荷は理想のダイヤモンド結晶の状態である 0 に近づいていることが分かる。また、中心電荷が 0 に近い値を取るモデルの中で一番小さいモデル( $\text{C}_{35}\text{H}_{36}$ )について C-H 結合長を変化させた時の中心電荷をプロットしたものが図8にある。図8を見ると、C-H 結合長を変化させてみても中心電荷はあまり変化していない。以上の結果から C-H 結合長に依存しないようなモデルを形成するためには  $\text{C}_{35}\text{H}_{36}$  程度の大きさを持ったモデルが必要だということになる。また、バルクモデルが大きくなると C-H 結合長が  $1.115\text{\AA}$  に収束するということから、C-H 結合長に  $1.1\text{\AA}$  付近を用いればダイヤモンドの結晶を再現できるのではという予測を立てることもできる。 $1.115\text{\AA}$  という値にしなかった理由としては、PM3 以外の他の計算方法を用いた時に同じ値が算出されるとは限らないからである。以後、C-H 結合長による影響を調べる時には  $1.1\text{\AA}$  という値を基準にして検証を行うことに

する。

もう一つの問題点とは表面を形成する際に（このことを表面の再構成という）生じる問題である。先程の説明では再構成する時には **dimer** 原子が動くということだったが、その際に下の層に存在する炭素原子も動いている可能性がある。仮にそうであるならばクラスターモデルを形成する時には **dimer** 原子だけでなくその下の層の炭素原子も動けるようにしなければならないだろう。ゆえにこの問題点も考慮する必要性が生じてくる。本研究ではこの二つの問題点についての検証を行った。

なお、ダイヤモンド結晶格子定数には  $3.5670\text{\AA}$  を用いた<sup>12)</sup>。この格子定数を用いると、ダイヤモンド結晶の C-C 結合長は  $1.545\text{\AA}$  となる。

## 3.2. 計算方法

この節では計算を行うに当たって用いられたクラスターモデルの種類及び構造や使用した変数、そして実際に実行した計算について説明する。

### 3.2.1. 使用したクラスターモデルの種類及び構造

本研究で用いたクラスターモデルとしては次の二種類である。一つはダイヤモンド(100)-(2×1)表面の理論的研究をする際に最もよく使用されている  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  クラスターモデルというもので<sup>8-11)</sup>、クラスターモデルの中で最も小さいものである。このモデルでは表面の **dimer** は一つしか存在しない。また、**dimer** 原子に結合している炭素原子（以下これを第2層と呼ぶことにする。これは表面の **dimer** を第1層とするとその下にある層という意味）の二つのダングリングボンドには水素原子が結合している。

もう一つは  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  クラスターモデルを少し拡張させたもので、 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}$  クラスターモデルというものである。このモデルも表面の **dimer** は先程の  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  クラスターモデルと同じく一つしか存在しないが、第2層の[110]方向のダングリングボンドにまた炭素原子を結合させたものである。

図 9 に二つのクラスターモデルの構造が示してある。これより以降、 $\text{C}_9\text{H}_{12}$  クラスターモデルは Model 1、 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}$  クラスターモデルは Model 2 と表記する

ことにする。

### 3.2.2. 使用した変数の設定

ダイヤモンド(100)-(2×1)表面は dimer 原子がお互いに近づきあって表面を形成している。そこで実際の計算においてこの動きを表現するためには独特の変数設定をする必要がある。

本研究で用いた変数は図 10 にある。第 2 層の炭素原子 4 個で生成する面（理想の結晶状態を保っている場合、この面は正方形になる）の対角線の交点を基準点とする。この点を  $X_1$  と呼ぶことにする。 $X_1$  から  $z$  軸の正の方向に伸ばした点を  $X_2$  と定める。 $X_1X_2$  間の距離を  $xx$  とする。更に  $X_2$  から  $x$  軸の正負それぞれの方向に伸ばした先の点に dimer 原子  $C_1$ 、 $C_2$  を配置する。この時、 $X_2$  から  $C_1$ 、 $C_2$  までの距離はクラスターモデルが理想の構造をとった時の対称性 ( $C_{2v}$ ) を保った状態にさせるためどちらも  $cx$  とする。

第 2 層や第 3 層を動かす場合には第 2 層の面が一定の位置にないので、第 2 層の面上に基準点  $X_1$  を定めるのが困難になる。この場合には先の基準点から  $z$  軸の負の方向に延ばした先に存在する第 4 層の炭素原子を基準点と定めて、後は同じような設定を施す。

実際に表面を形成する際には dimer 原子は  $xz$  平面上を動いている。変数  $xx$  及び  $cx$  を設定することでこの動きを全て表現することが出来る。

### 3.2.3. 計算方法

ここでは実際に行った計算について説明する。先程クラスターモデルを形成するには考慮しなくてはいけない二つの問題点があるということを説明した。以下にそれぞれの問題点を解決するための計算方法を説明する。

#### 1) C-H 結合長による影響

先のパルクモデルを用いた箇所、モデルの大きさとしてはある程度の大きさを持ったものである必要があるということを説明した。しかし、本研究で用いるクラスターモデルはその提案された大きさと比べると Model 2 の場合は若

干小さく、Model 1 においてはかなり小さい。ゆえに、この二つのクラスターモデルは C-H 結合長によって表面構造などが変化する可能性があるので、C-H 結合長を変化させてその影響を調べる必要がある。

そこで実際に以下のような計算を行った。計算内容は以下の通りである。

①C-H 結合長は全て同じ値に固定して **xx** 及び **cx** の最適化計算を行った。

②第 2 層より下の層の炭素原子は固定させた。

③計算に使用したクラスターモデルは Model 1、Model 2 で、それぞれのモデルにおいて一重項状態と三重項状態とで計算を行った。つまり四種類の計算を行ったことになる。

次に、クラスターモデルに H<sub>2</sub> を吸着させた時の C-H 結合長による影響を調べるための計算を行った。計算内容は以下の通りである。

①C-H 結合長は一定にし、**xx** 及び **cx** に加えて **dimer** 原子に吸着した水素原子の最適化計算を行った。この場合の変数の設定は図 10 にある。

②第 2 層より下の層の炭素原子は固定させたままである。

③Model 1、Model 2 を用いて二種類の計算を行った。

## 2) 表面の再構成による影響

表面の再構成による影響を調べるためには第 2 層以下の炭素原子も動けるようにして計算を行った場合の違いを見るのが望ましい。そこで実際に次のような計算を行った。

まず、クラスターモデルを形成する際の再構成による影響を調べるために次の計算を行った。計算内容は以下の通りである。

①クラスターモデルの **dimer** 原子に加えて第 2 層の炭素原子も動けるようにしたもの、それに加えて第 3 層の炭素原子も動けるようにしたものについての最適化計算を行った。但し、対称性 (C<sub>2v</sub>) を崩さないように変数を設定している。

②ダングリングボンドを埋めるための水素原子は固定させた。何故なら、水素原子も動けるようにすると拘束力がなくなってクラスターモデルが理想の結晶構造とかけ離れた構造をとってしまうため、せめて水素原子だけでも固定させてなるべく理想の結晶構造に近い状態にするためである。また、固定させた位置としては第 2 層を固定させた時のクラスターモデル上の水

素の位置 (C-H 結合長は 1.1Å) である。

③Model 1、Model 2 を用いてそれぞれ一重項状態及び三重項状態において計算した。

次に、クラスターモデルに H<sub>2</sub> を吸着させた時の影響を調べるため次の計算を行った。計算内容は先程の①、②と同じだが、③が少し違う。

③ Model 1、Model 2 を用いて二種類の計算を行った。

最後に、全ての原子を対象に最適化計算を行った。水素分子吸着前と吸着後の計算を一重項状態と三重項状態の場合で行った。

本研究では以上の計算を行った。今までの計算をそのまま記述すると見にくくなってしまうため、以下の文章ではそれぞれに略称をつけることにする。

まず、第 2 層以降の層を全て固定させて **dimer** 原子のみの最適化計算を **DIMER** とする。H<sub>2</sub> を吸着させた場合の計算でも第 2 層以降の層を全て固定させた計算は **DIMER** とする。

次に、表面 **dimer** に加えて第 2 層の炭素原子も動けるようにして行った最適化計算は **DIMER+2** とする。H<sub>2</sub> を吸着させた場合の計算でも同じ略称を用いることにする。

表面 **dimer** と第 2 層に加えて第 3 層の炭素原子も動けるようにした計算は **DIMER+2,3** とする。これも H<sub>2</sub> を吸着させた場合には同じ略称を用いることにする。

最後に、全ての原子を対象にした最適化計算は **ALL** と呼ぶことにする。

計算方法は **PM3** と **HF** の二種類を用い、また **HF** の中でも一重項状態の時には **RHF** を、三重項状態の時には **UHF** を用いた。

また、**HF** 計算の場合の基底セットは **6-31G\***を用いた。**PM3** 計算の場合には **VSTO-3G** が基底セットに設定される。

### 3.3. 計算結果及び考察

#### 3.3.1. C-H 結合長による影響

まず、C-H 結合長を 0.9~1.3Å まで変化させて (間隔は 0.1Å) 計算を行った。1.1Å の時の dimer 結合長 (これは変数  $cx$  の二倍に相当する) の値を基準にしてそこからの誤差を取ったものが表 1 である。

表 1 クラスタモデルの形成における dimer 結合長 (Å 単位)

#### PM3

Model 1 (一重項)=1.425, Model 2 (一重項)=1.427

Model 1 (三重項)=1.619, Model 2 (三重項)=1.622

C-H結合長	Model 1 (一重項)	Model 2 (一重項)	Model 1 (三重項)	Model 2 (三重項)
0.9	-0.009	-0.002	-0.017	-0.003
1	-0.005	-0.001	-0.010	-0.001
1.1	*****	*****	*****	*****
1.2	0.005	0.003	0.011	0.002
1.3	0.010	0.007	0.022	0.004

#### HF/6-31G\*

Model 1 (一重項)=1.384, Model 2 (一重項)=1.382

Model 1 (三重項)=1.681, Model 2 (三重項)=1.667

C-H結合長	Model 1 (一重項)	Model 2 (一重項)	Model 1 (三重項)	Model 2 (三重項)
0.9	-0.005	-0.002	-0.010	0.002
1	-0.003	-0.001	-0.005	0.001
1.1	*****	*****	*****	*****
1.2	0.004	0.002	0.008	-0.001
1.3	0.009	0.004	0.016	-0.003

モデル別に C-H 結合長の変化による dimer 結合長の影響について調べてみると、Model 1 の場合、誤差は PM3 の時大きくて 0.022Å、HF の時 0.016Å であ

る。また Model 2 の場合、誤差は PM3 の時大きくて 0.007Å、HF の時 0.004Å である。ゆえに Model 2 は C-H 結合長によって表面構造はほとんど変化しないが、Model 1 は変化することがありうるということを示している。

また、PM3 と HF/6-31G\*を比較すると、一重項状態の場合は PM3 は HF よりも dimer 結合長が長くなり、逆に三重項状態の場合は短くなっている。

次に、クラスターに水素を吸着させて前と同じ計算を行った。先程と同じようにして表にしたものが表 2 である。

表 2 水素分子吸着時における dimer 結合長 (Å 単位)

PM3		HF/6-31G*		
Model 1=1.706		Model 1=1.713		
Model 2=1.711		Model 2=1.696		
C-H結合長	Model 1	Model 2	Model 1	Model 2
0.9	-0.028	-0.005	-0.011	0.003
1	-0.016	-0.002	-0.007	0.002
1.1	*****	*****	*****	*****
1.2	0.017	0.002	0.009	0.000
1.3	0.034	0.005	0.017	-0.001

C-H 結合長による影響は Model 1 の場合 PM3 で誤差が 0.034Å、HF で 0.017Å である。Model 2 の場合 PM3 で 0.005Å、HF で 0.003Å である。ゆえにこの場合も Model 2 は変化していないと見る事が出来るが、Model 1 は変化していると見るべきだろう。

また、PM3 と HF/6-31G\*を比較すると、1.1Å の dimer 結合長の値はどちらも似たような値をとっていることが分かる。

水素分子吸着反応のエネルギーの結果を表 3 に示す。但し、反応エネルギーは以下のような式で算出している。

$$\Delta E = E(\text{cluster} + H_2) - E(\text{cluster}) - E(H_2)$$

表3 水素分子吸着反応による反応エネルギー (kcal/mol 単位)

PM3

Model 1 (一重項)=-83.61, Model 2 (一重項)=-84.22

Model 1 (三重項)=-71.47, Model 2 (三重項)=-71.27

C-H結合長	Model 1 (一重項)	Model 2 (一重項)	Model 1 (三重項)	Model 2 (三重項)
0.9	0.00	-0.34	-0.62	0.17
1	0.02	-0.14	-0.25	0.16
1.1	*****	*****	*****	*****
1.2	-0.08	0.10	0.08	-0.33
1.3	-0.15	0.19	-0.02	-0.79

HF/6-31G\*

Model 1 (一重項)=-112.44, Model 2 (一重項)=-110.84

Model 1 (三重項)=-91.33, Model 2 (三重項)=-91.38

C-H結合長	Model 1 (一重項)	Model 2 (一重項)	Model 1 (三重項)	Model 2 (三重項)
0.9	-1.68	-2.14	0.29	0.58
1	-0.86	-1.11	0.19	0.35
1.1	*****	*****	*****	*****
1.2	0.93	1.19	-0.25	-0.41
1.3	1.95	2.49	-0.47	-0.80

C-H結合長による影響をまず計算方法別に見てみると、PM3の場合はどんな時でも1kcal/mol以下の誤差しか生じていない。それに対して、HF/6-31G\*の一重項状態の場合はどちらのモデルも2~3kcal/mol程度の誤差が生じている。しかし、その誤差を相対誤差に換算してみると $2.49/110.84 \times 100 = 2.25\%$ である。この程度の相対誤差は実験でも十分ありうるので、計算による精度としては許容できる。



(考察)

まず最初に Model 2 について考察する。Model 2 の場合、C-H 結合長が変化してもクラスター形成時の dimer 結合長や吸着反応の dimer 結合長、反応エネルギーはほとんど変化しなかった。つまり、反応前の表面構造は C-H 結合長に依存しないし、反応後の表面構造も C-H 結合長に依らないということが言える。更にはポテンシャル曲線を描くようなエネルギー的な解析をする際も定量的な解析ができるということの意味している。

逆に Model 1 はどうだろうか。この場合、反応エネルギーは一定であったが、反応前と反応後の表面構造が共に C-H 結合長に依存している。つまりどこかしらで C-H 結合長に依存している部分があるということになる。これは Model 1 が Model 2 に比べて大きさが小さいため、末端水素原子による影響が大きくなるからと考えられる。

以上の結果から考察すると、Model 1 よりも Model 2 を使用する方が表面構造が C-H 結合長に依存しないので使い勝手がいいということが言える。

また、バルクモデルで予測した 1.1Å という値を用いてもクラスターモデルの表面構造を表現するには妥当であるということが言える。

### 3.3.2. 表面の再構成による影響

まず、Model 1,2 の DIMER+2、DIMER+2,3 及び ALL についての計算結果を示す。それぞれの構造を示した図が図 11~14 にある。

しかし、図 11~14 を見ただけではどの炭素原子がどれだけ理想の位置からずれているのか非常にわかりにくい。そこで評価のために次のパラメータを用いることにする。

$$D = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2}$$

このパラメータは理想の位置からの距離のずれを表したパラメータであり、単位は Å である。x,y,z は対象とする原子のデカルト座標で、x<sub>0</sub>,y<sub>0</sub>,z<sub>0</sub> は理想の位置のデカルト座標である。原点は第 4 層の炭素原子である。今回の場合、理想の位置には DIMER の結果 (第 2 層以降は全て理想の位置に収まっている)

を用いている。このようにしてパラメータを算出し、第2層以下の炭素原子についてプロットしたものが図15、16である。

図15、16をみると、まず全てのグラフにおいてALLの場合のずれが他の場合と比べて非常に大きい。特にこれはModel 2の時に顕著に表われる。また、Model 1のDIMER+2,3では第3層のずれがALLを除いた他の場合のずれと比べて非常に大きい。

次に、Model 1,2に水素を吸着させた時のDIMER+2、DIMER+2,3及びALLについての結果を示す。それぞれの構造を示した図は図17、18にある。また、算出したパラメータをプロットした図が図19にある。図19をしてみると、先程指摘した点と同じように起こっていることが分かる。

それでは水素分子の吸着前と吸着後では構造はどのように変化しているのだろうか。それを調べるため先程のパラメータをそのまま用いることにする。しかし、今回の場合 $x,y,z$ には反応後のデカルト座標を、 $x_0,y_0,z_0$ には反応前のデカルト座標を使用している。そのようにして算出しプロットしたものが図20、21にある。

図20、21を調べてみると、dimer原子は $0.06\text{\AA}$ 以上の非常に大きなずれが生じているが、第2層以下の炭素原子のずれはdimer原子に比べると小さくなっている。またdimer原子に注目すると、全ての場合で三重項状態の方が一重項状態よりもずれが小さい。これは三重項状態の方が反応によるdimer結合長の差が小さいからと考えることができる。。

図20、21を更に第2層以下について拡大したものが図22、23である。図22、23をみると、図15、16及び図19でも指摘された点がここでも起こっていることが分かる。

(考察)

最初にALLの結果について考察をする。図15,16,19,22,23ではALLのずれの値は他のDIMER,DIMER+2,DIMER+2,3に比べると非常に大きかった。これは二つのクラスターモデルの大きさがバルクモデルで提唱された大きさに比

べて小さいために、炭素原子の下の部分が安定なダイヤモンド結晶構造を保てなかったからと考えることができる。そこで、以降の考察では ALL の結果は正確なダイヤモンド結晶を再現していないとして考えることにする。

クラスター形成時と吸着反応時の構造のずれについて考察する。図 15、16 及び図 19 で第 3 層に注目してみると、Model 1 の DIMER+2,3 が他の場合に比べてずれが大きい。これはもともと Model 1 が小さいクラスターであるから、第 3 層まで動けるようにすると理想の結晶状態を保つために必要な炭素原子が残り一つとなってしまふ。そのため拘束力が小さくなってずれが大きくなっていると考えることが出来る。事実この場合のずれは ALL の時のずれに非常に近いし、クラスターモデルを Model 1 から Model 2 に大きくすると第 3 層のずれがほとんど無くなっていることから説明できる。

以上の理由から ALL 及び Model 1 の DIMER+2,3 を無視して考えると、第 3 層はほとんど動いていないことがわかる。しかし、第 2 層について調べてみると、最も小さなずれでも  $0.02\text{\AA}$  程度なのでほんの僅かながらずれていると見た方が良さそう。つまり、表面が形成される時には再構成は dimer 原子だけでなく、第 2 層の炭素原子までの二層に渡って起こっていると見ることができる。

次に吸着前と後での構造のずれについて考察する。先の理由から ALL 及び Model 1 の DIMER+2,3 を無視することにして図 22、23 を見ると、第 3 層の値は  $0.01\text{\AA}$  以下なのでほとんど動いていないことが分かる。また第 2 層についてみると、第 2 層の値は小さくても  $0.01\text{\AA}$  程度であるのでほんの少しずれていると見た方が良い。ゆえに、反応系を扱う時には DIMER+2、DIMER+2,3 のいずれを用いても結果は同じだが、DIMER の値は少し違うのではないかという予測を立てることが出来る。

それではこの予測を確認するために反応エネルギーを用いて議論することにする。それぞれの場合の反応エネルギー値は表 4 にある。

表 4 水素分子吸着反応エネルギーの再構成の影響 (kcal/mol 単位)

PM3

	Model 1 (一重項)	Model 2 (一重項)	Model 1 (三重項)	Model 2 (三重項)
NONE	-52.47	-53.07	-64.48	-64.24
DIMER	-83.61	-84.22	-71.47	-71.27
DIMER+2	-83.37	-84.55	-73.05	-72.31
DIMER+2, 3	-80.40	-84.99	-72.26	-72.54
ALL	-74.23	-73.00	-72.85	-70.63

HF/6-31G\*

	Model 1 (一重項)	Model 2 (一重項)	Model 1 (三重項)	Model 2 (三重項)
NONE	-69.74	-69.63	-88.74	-88.86
DIMER	-112.44	-110.84	-91.33	-91.38
DIMER+2	-110.91	-109.80	-93.02	-92.86
DIMER+2, 3	-106.90	-108.92	-92.87	-92.80
ALL	-97.75	-99.36	-95.17	-94.24

まず一重項状態の場合を考える。モデルによる違いはほとんどないとみていい。しかし、DIMER、DIMER+2、DIMER+2,3の違いはModel 2ではほとんどないが、Model 1では微妙にずれている。これは動かすことの出来る原子の数を増やした場合、Model 1がModel 2に比べて小さいため拘束力が小さくなり、結果としてエネルギーが変化したと考えることが出来る。しかし、DIMER+2,3は理想の結晶状態に程遠いので無視して考えることにすると違いはほとんどないといえる。ゆえにどちらのモデルも反応エネルギーがほぼ一定であるということがいえる。またALLと他の場合とで10kcal/mol以上もエネルギーが違うのは先程述べたALLが理想の結晶状態に程遠いからという理由による影響が大きいだろう。

次に三重項状態の場合を考える。この場合もモデルによる違いはほとんどない。しかもDIMER、DIMER+2、DIMER+2,3の値はどちらのモデルでもほとんど同じである。これは反応によるクラスターの構造変化が一重項状態の場合

より小さいのでその分だけ反応エネルギーの変化が小さくなっていると考えることができる。また、ALL と DIMER、 DIMER+2、 DIMER+2,3 とのエネルギー値の差が一重項状態よりも小さくなっている。これは ALL の場合の反応によるパラメータの値が一重項状態の時と比べて小さいからと考えることが出来る。

以上のことをふまえると、 DIMER、 DIMER+2、 DIMER+2,3 の相対エネルギー値がほぼ一定であるということが言える。そのため、先程立てた予測に加えて、第2層も動かさなくてもエネルギーの定量的な記述は充分可能だということも言える。

また、NONE と DIMER、 DIMER+2、 DIMER+2,3 との相対エネルギー値は全く違う。(NONE とはクラスター形成時の原子を全て固定させて、それに水素を吸着させて計算したものである) これは NONE は dimer 原子を動かしていないために起こると考えることができる。ゆえに反応系の場合でも dimer 原子を動かすべきだということと言える。

### 3.4. まとめ

今回クラスターモデルを形成する上で考慮しなければならない二つの問題点についての研究を行った。そして以下のような結論を得た。

- 1) C-H 結合長による影響は Model 2 では考えなくてもよいほど小さなものだった。しかし、Model 1 ではエネルギー的には小さいが表面構造が大いに影響を受けるということが分かった。また、C-H 結合長には  $1.1\text{\AA}$  を用いても妥当であるということが分かった。
- 2) 再構成による影響は反応前と後それぞれの場合では dimer 原子のみならず第 2 層も考慮する必要がある。また、反応による構造変化でも第 3 層はほとんど影響を受けていないが、第 2 層はわずかに影響を受けている。しかし、その時の反応エネルギー値が DIMER, DIMER+2, DIMER+2,3 で一定であったことから、反応系をエネルギー的に扱う場合は再構成による第 2 層及び第 3 層の影響は無視してもよいということが言える。

以上の結果から実際に計算に用いるべきクラスターモデルは表面構造や反応エネルギーが C-H 結合長に依存しない Model 2(C<sub>17</sub>H<sub>20</sub> クラスター)であり、ポテンシャル曲線を描くといったようなエネルギー的な計算をする時には dimer 原子のみを動かせるようにし、表面の構造を調べるというような計算をする時には dimer 原子に加えて第 2 層の炭素原子も動かせるようにした方がよいということが分かる。

### 3.5. 今後の展望

本研究の最終的な目標はダイヤモンド(100)-(2×1)表面の反応ダイナミクスを調べることである。今回はその研究に入る前の計算に用いるべきクラスターモデルを形成したに過ぎない。ゆえに、このクラスターモデルを用いて本格的に計算に入る必要があるのだが、実はダイヤモンド(100)-(2×1)表面の構造は PM3 や HF/6-31G\*程度では到底表すことができず、正確に表面構造を再現するには CASSCF 程度の CI 計算を用いなければならないということが報告されている<sup>11)</sup>。ここで CI とはいろいろな電子配置から得られる一群の波動関数の一次結合をとり、より正確な波動関数を求めようとする方法のことであり<sup>5d)</sup>、CASSCF とは CI 計算の際に原子価軌道群というものに価電子を配置したのもも状態関数として含める方法のことである<sup>13)</sup>。ゆえに、研究をする際には CASSCF を用いて計算を行う必要があるのだが、時間の都合上できなかつた。よって、これからの展望としては CASSCF 計算によって実際の表面反応の研究をすることが望まれる。

## 参考文献

本論文の記述をするにあたって以下の文献を参考にさせて頂いた。

- 1) 服部 英・多田旭男・菊池英一・瀬川幸一・射水雄三、新しい触媒化学、206、三共出版（1988）
- 2) 中西典彦・坂東尚周／編著、小菅皓二・曾我直弘・平野眞一・金丸文一／共著、無機ファイン材料の化学、196、三共出版（1988）
- 3) T. Kawato, and K. Kondo, *J. J. Appl. Phys.*, **26**, 1429 (1987)
- 4) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- 5a) James B. Foresmen, Aileen Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian, Gaussian, Inc. (1993)
- 5b) 藤永 茂、入門分子軌道法、講談社（1990）
- 5c) 大澤映二／編、木原 寛・内田 希・生田 茂／著、計算化学シリーズ分子軌道法、講談社（1994）
- 5d) 米沢貞次郎・永田親義・加藤博史・今村 詮・諸熊奎治、三訂量子化学入門（上）、化学同人（1983）
- 6) Michael J. S. Dewar, Eve G. Zoebisch, Eamonn F. Healy, and James J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985)
- 7) James J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **10**, 209, 221 (1989)
- 8) M. Tsuda, S. Oikawa, S. Furukawa, C. Sekine, and M. Hata, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1482 (1992)
- 9) T. I. Hukka, T. A. Pakkanen, and M. P. D'Evelyn, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4710 (1995)



- 10) S. Skokov, C. S. Carmer, B. Weiner, and M. Frenklach, *Phys. Rev.*, B **49**,5662 (1994)
- 11) B. Weiner, S. Skokov, and M. Frenklach, *J. Chem. Phys.*, **102**, 5486 (1995)
- 12) W. Parrish, *Acta. Crystallogr.*, **13**, 838 (1960)
- 13) 米沢貞次郎・永田親義・加藤博史・今村 詮・諸熊奎治、三訂量子化学入門（下）、405、化学同人（1983）

## 謝辞

本研究を進めていく上で度重なる有益なご指導を頂いた、名古屋大学工学部物質制御第六講座、正畠宏祐教授並びに沢邊恭一講師にこの場をお借りして深く感謝の言葉を申し上げます。

また、当研究室の愛知靖浩氏には日頃から数々のご指導を賜りましたことをこの場をお借りして厚く御礼申し上げます。

最後に、数々のご協力を頂きながらここに明記できなかった、名古屋大学工学部物質制御第六講座の皆様にごここでその失礼をお詫びすると共に深く感謝申し上げます。

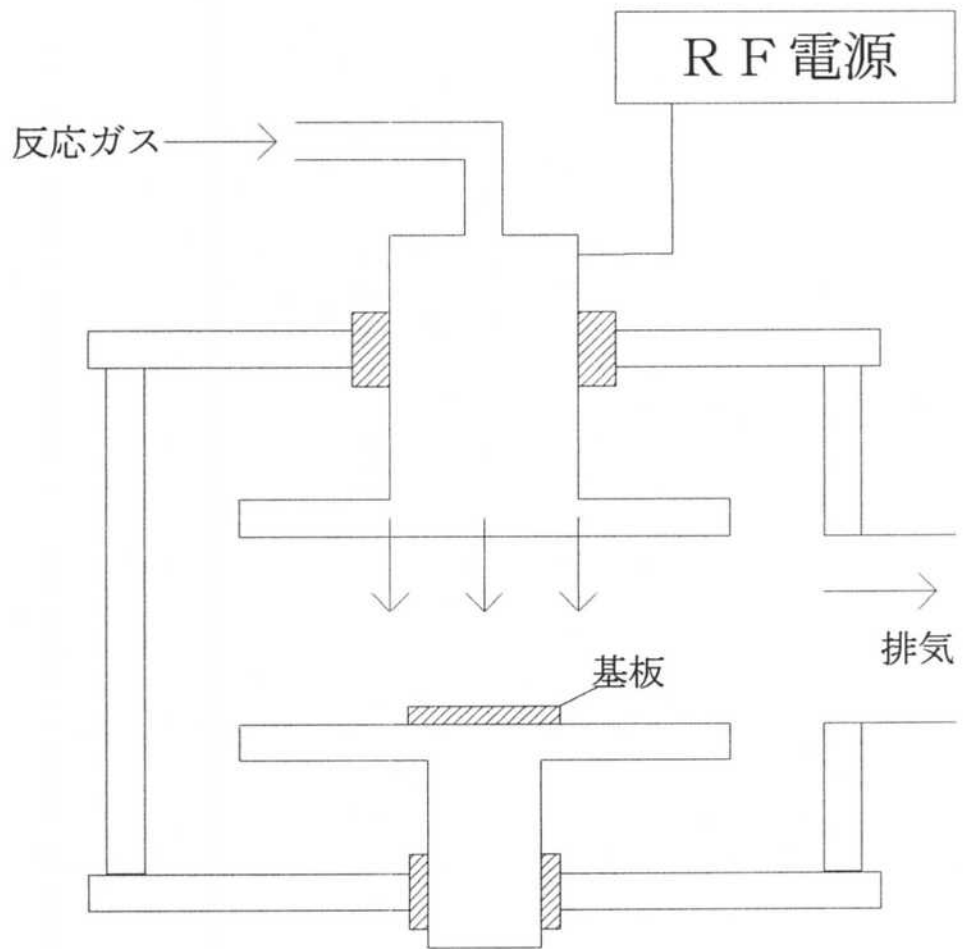


図1 CVD装置の概略図

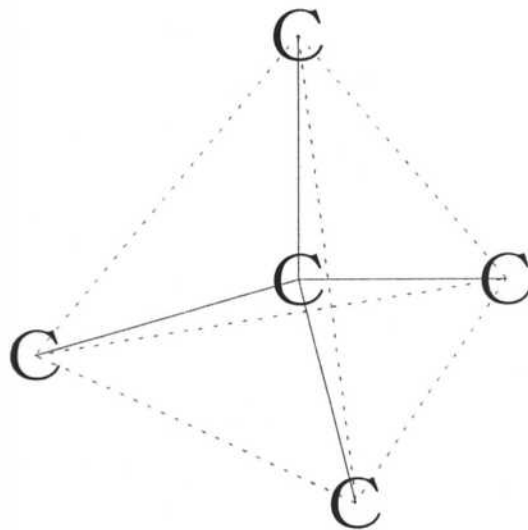


図2 ダイヤモンド結晶の正四面体構造

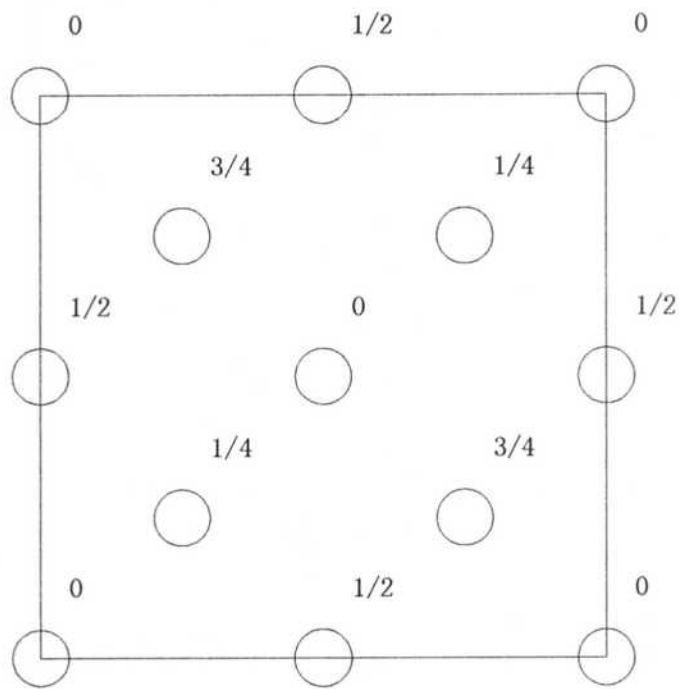
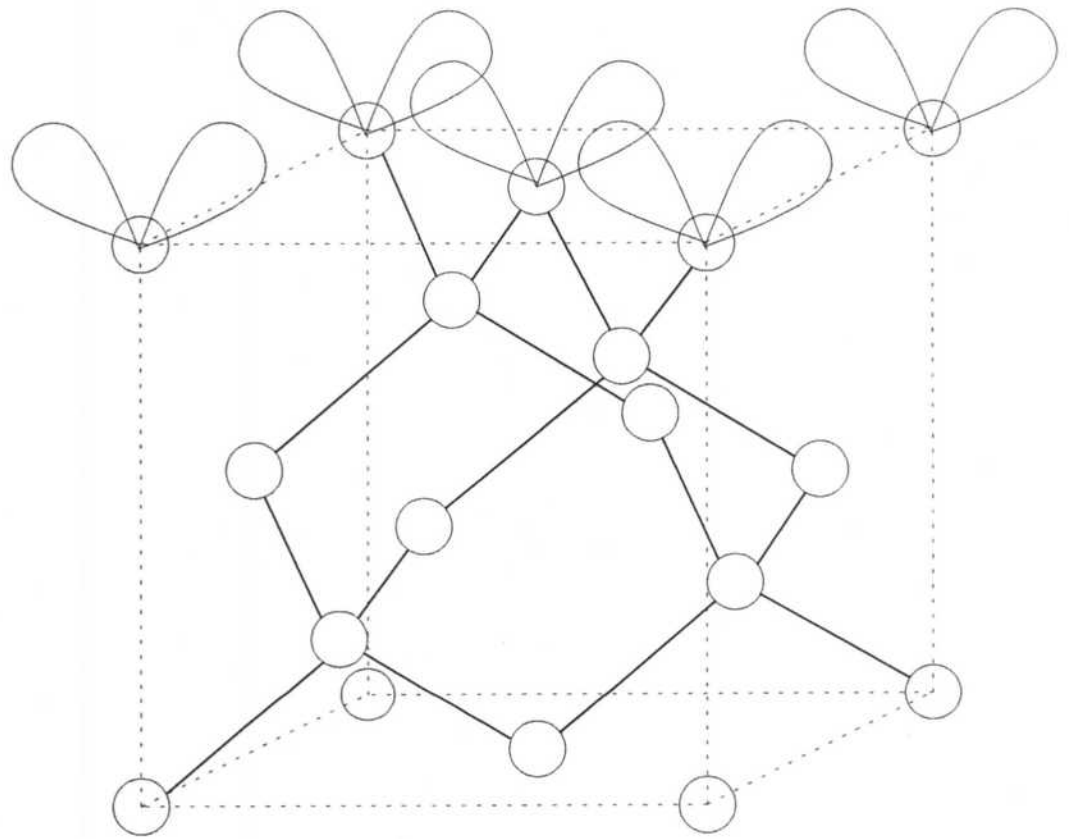


図3 ダイヤモンド結晶の単位格子

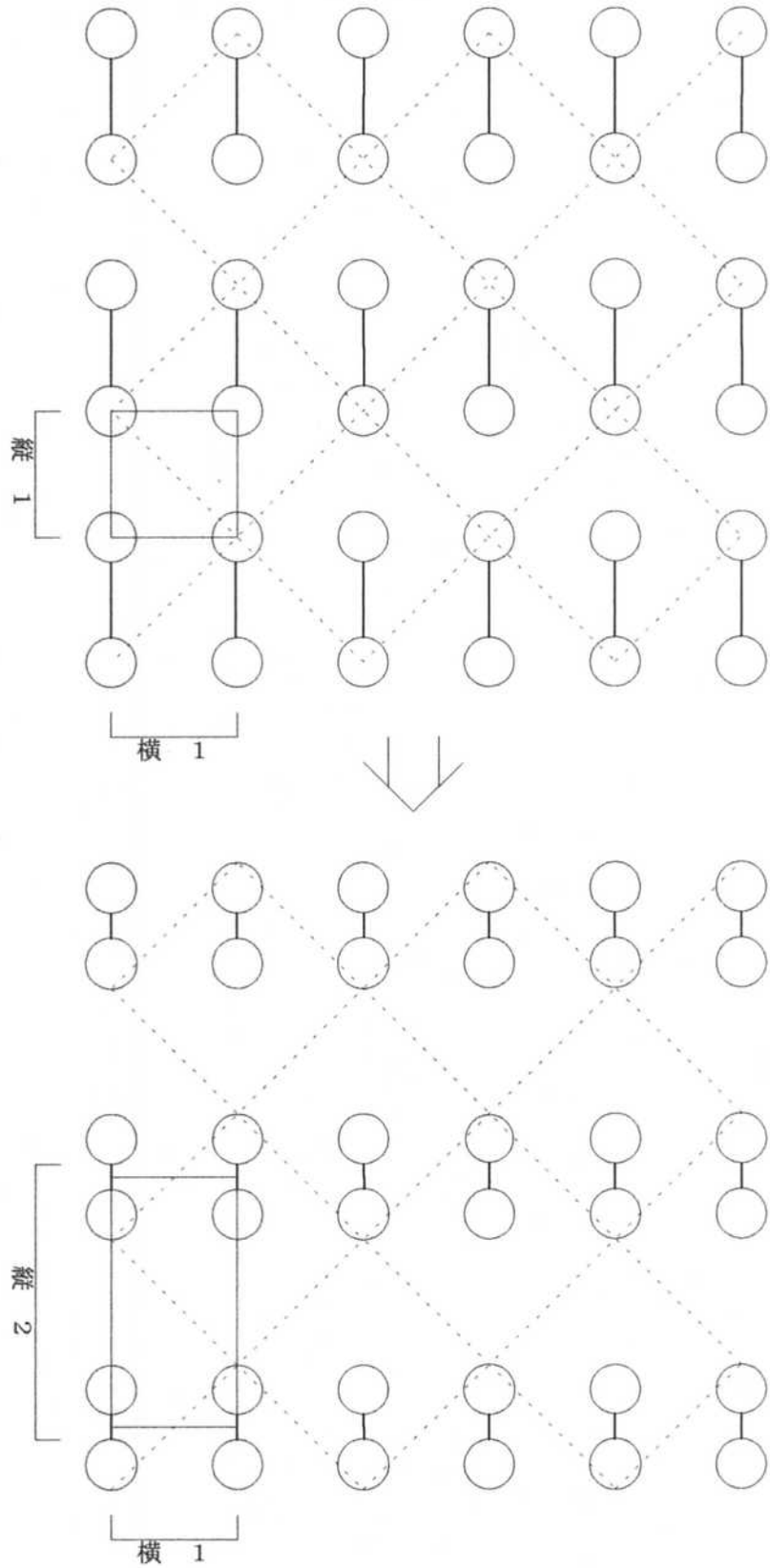
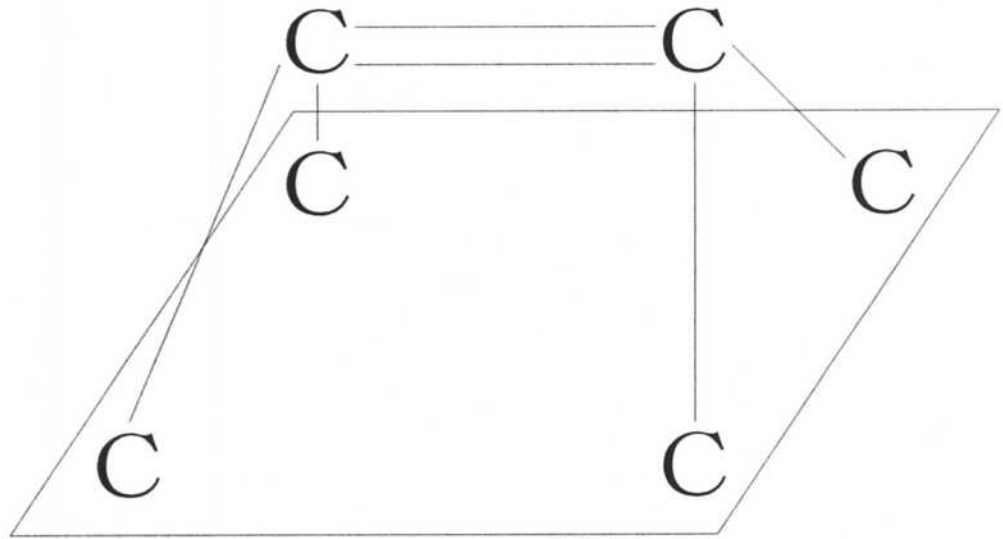


図4 ダイヤモンド(100)-(2×1)表面の再構成の様子

a) 二重結合 (一重項状態)



b) ビラジカル (三重項状態)

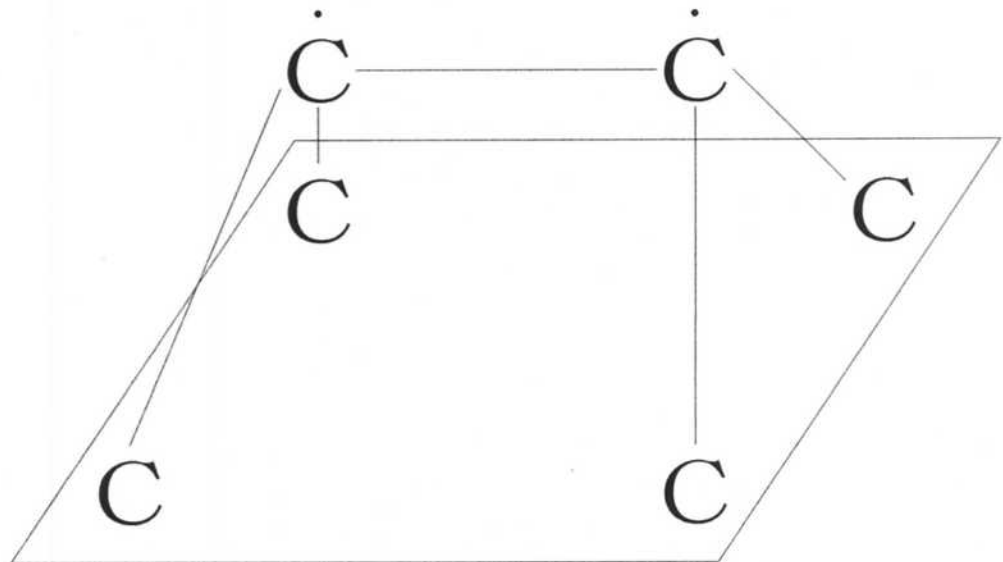
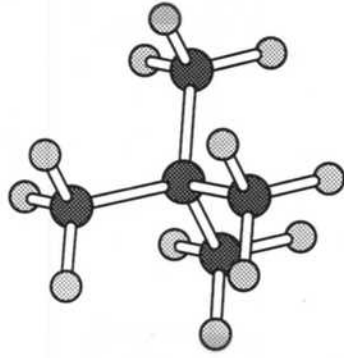
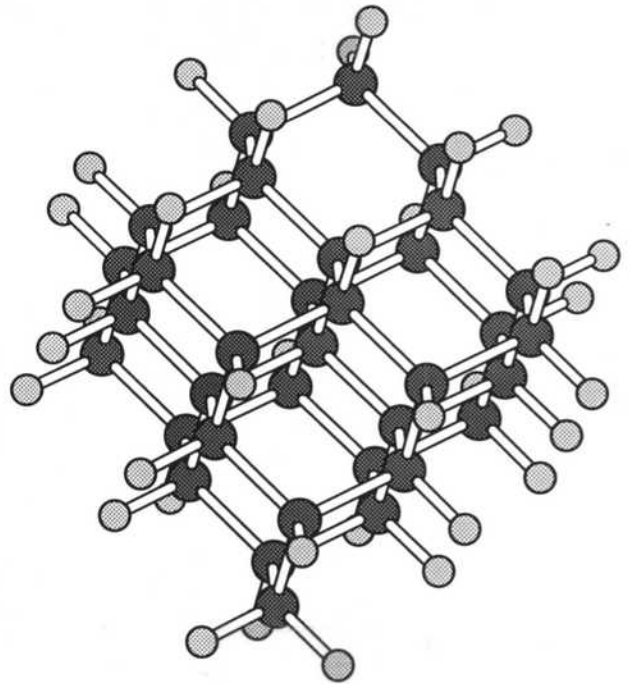


図5 ダイヤモンド(100)-(2×1)表面の二通りの構造

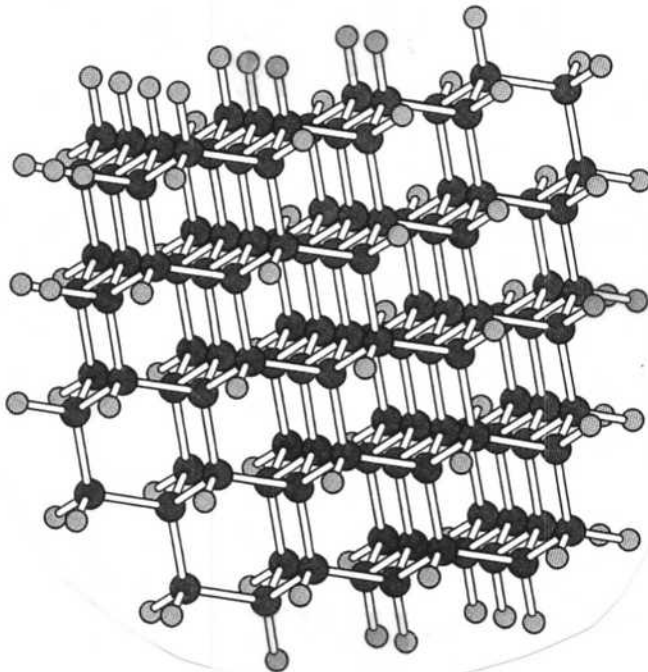
C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> モデル



C<sub>35</sub>H<sub>36</sub> モデル



C<sub>116</sub>H<sub>80</sub> モデル



C<sub>265</sub>H<sub>140</sub> モデル

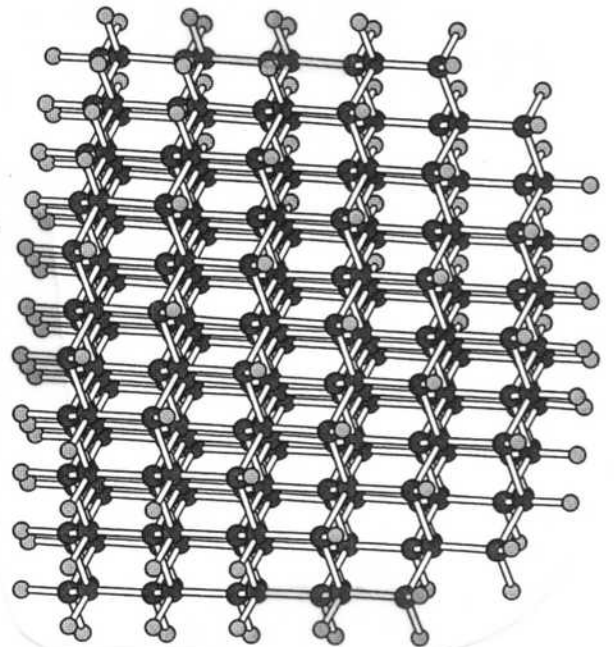


図6 バルクモデルの構造図

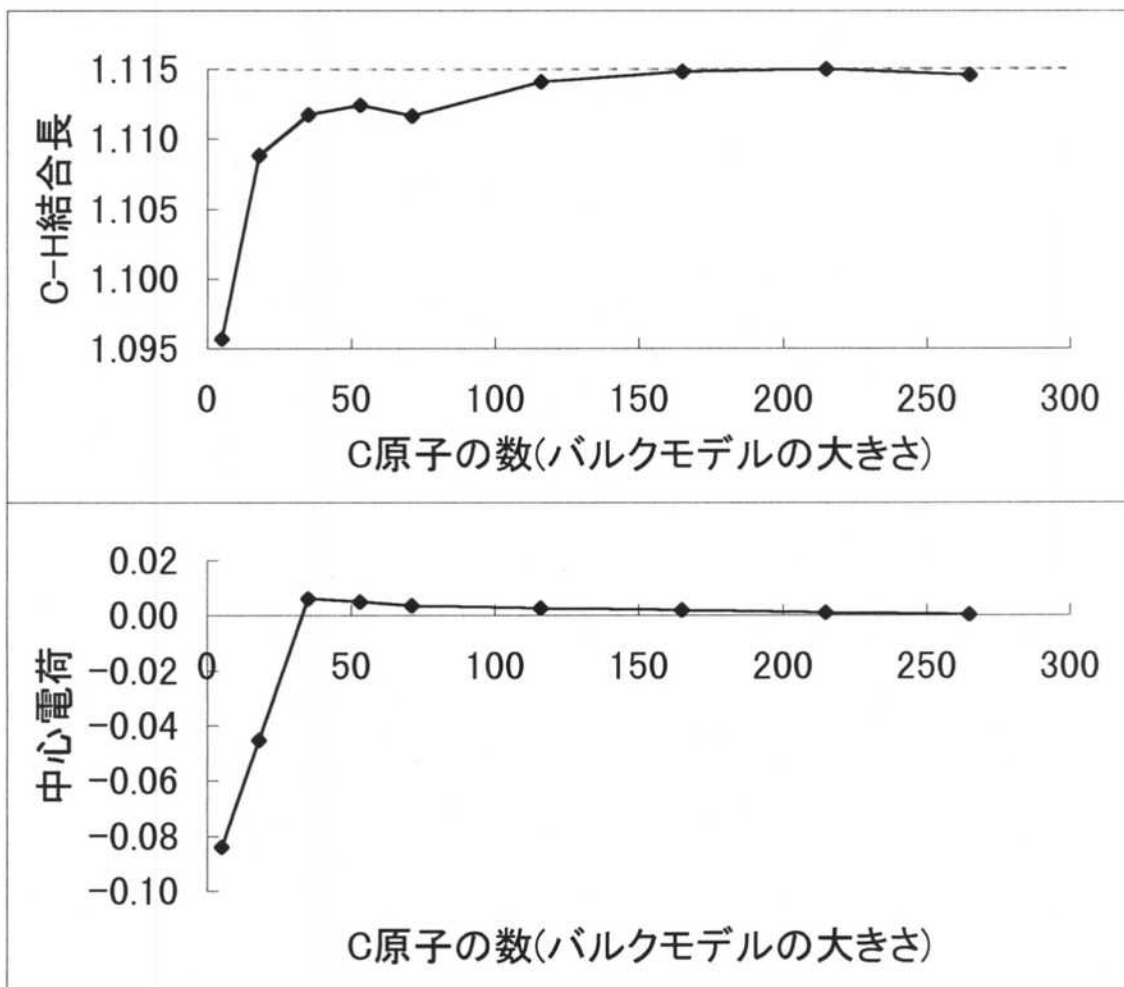


図7 バルクモデルの最適化によるプロット(PM3)

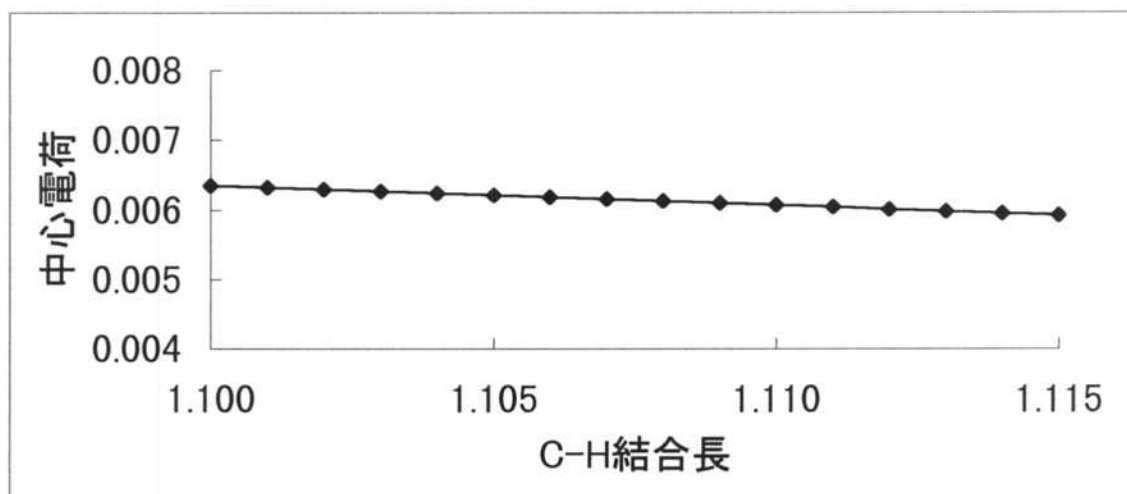
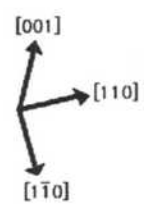
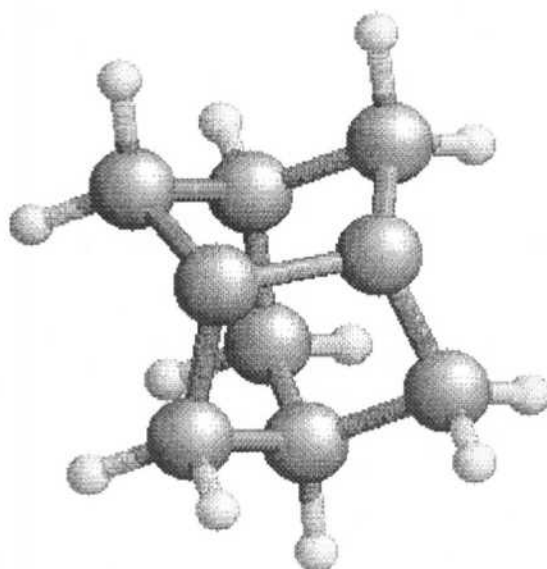


図8  $C_{35}H_{36}$ バルクモデルのC-H結合長による依存性(PM3)



Model 1



Model 2

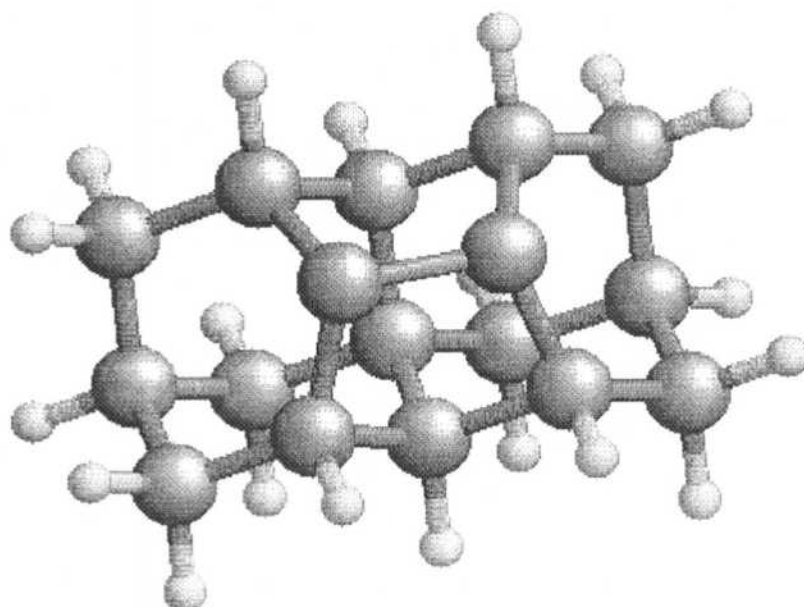
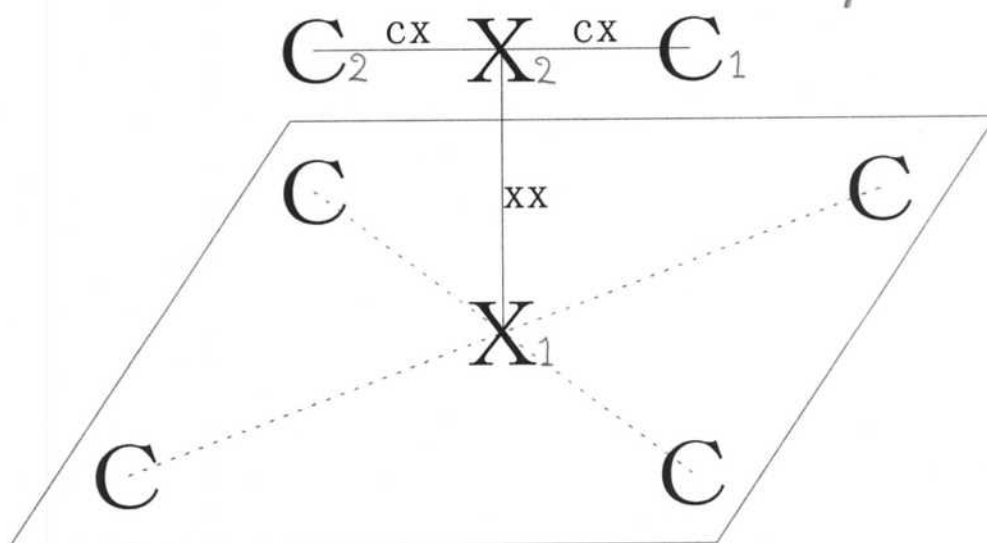
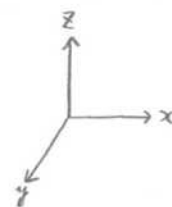


図9 クラスターモデルの構造図



a) クラスタ形成時の変数



b) 水素分子吸着時の変数

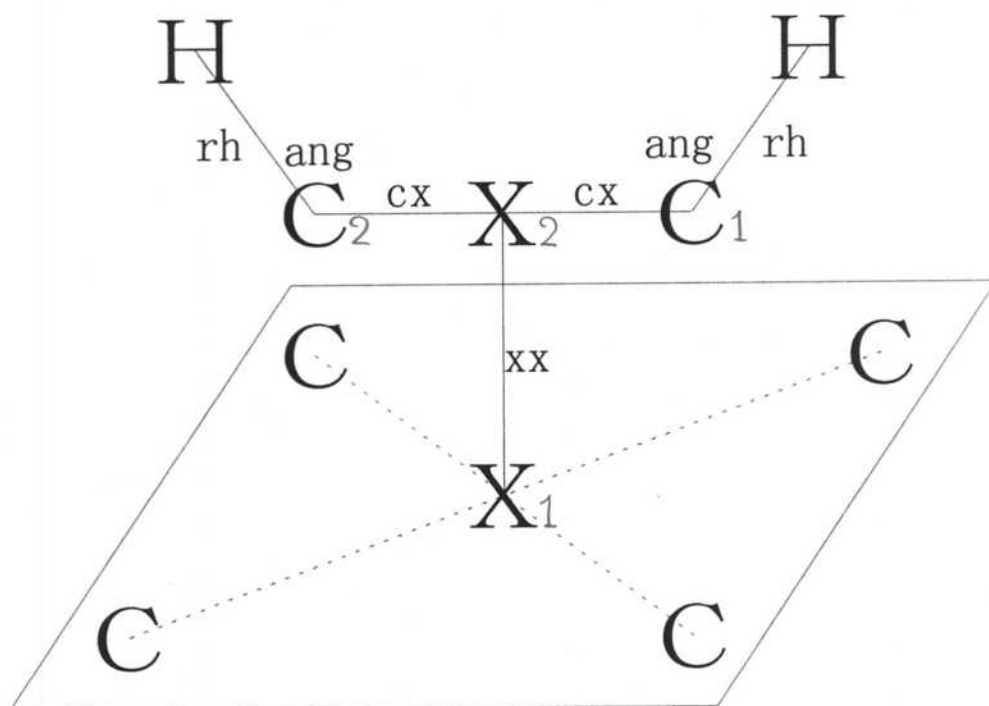
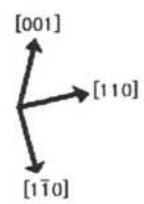


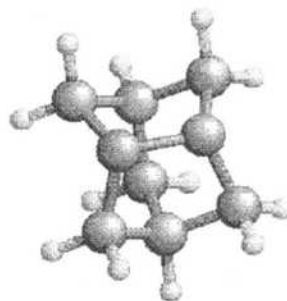
図10 使用した変数の設定図



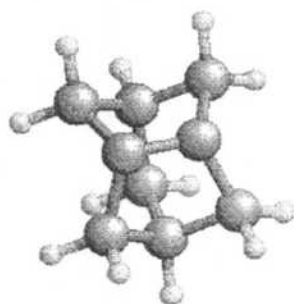
DIMER、一重項状態



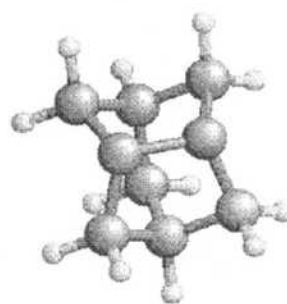
DIMER、三重項状態



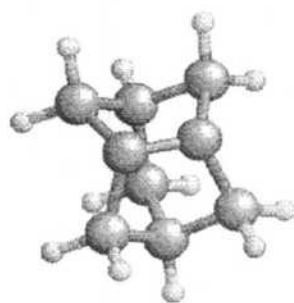
DIMER+2、一重項状態



DIMER+2、三重項状態



DIMER+2,3、一重項状態



DIMER+2,3、三重項状態



ALL、一重項状態



ALL、三重項状態



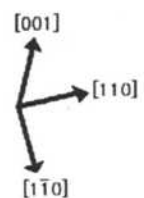
図 11A クラスタ形成時の構造 (Model 1、PM3)

DIMER、一重項状態				DIMER+2、一重項状態				DIMER+2,3、一重項状態				ALL、一重項状態			
	x	y	z		x	y	z		x	y	z		x	y	z
C	1.261125	1.261125	1.783500	C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000	C	-1.185446	1.260517	1.865572
C	-1.261125	1.261125	1.783500	C	0.000000	1.261125	0.891750	H	-0.898146	0.000000	-0.635085	C	-1.185446	-1.260517	1.865572
C	1.261125	-1.261125	1.783500	C	0.000000	-1.261125	0.891750	H	0.898146	0.000000	-0.635085	C	1.185446	1.260517	1.865572
C	-1.261125	-1.261125	1.783500	H	-0.898146	0.000000	-0.635085	H	0.000000	2.159271	0.256665	C	1.185446	-1.260517	1.865572
C	0.000000	1.261125	0.891750	H	0.898146	0.000000	-0.635085	H	0.000000	-2.159271	0.256665	C	0.000000	1.324987	0.839269
C	0.000000	-1.261125	0.891750	H	0.000000	-2.159271	0.256665	H	-2.159271	1.261125	1.148415	C	0.000000	-1.324987	0.839269
C	0.000000	0.000000	0.000000	H	0.000000	2.159271	0.256665	H	-2.159271	-1.261125	1.148415	C	0.000000	0.000000	0.000000
H	2.159271	1.261125	1.148414	H	-2.159271	1.261125	1.148415	H	2.159271	1.261125	1.148415	C	-0.691059	0.000000	2.527536
H	1.261125	2.159271	2.418585	H	-1.261125	2.159271	2.418586	H	2.159271	-1.261125	1.148415	C	0.691059	0.000000	2.527536
H	-2.159271	1.261125	1.148414	H	-2.159271	-1.261125	1.148415	H	-1.261125	2.159271	2.418586	H	0.887511	0.000000	-0.658987
H	1.261125	-2.159271	2.418585	H	-1.261125	-2.159271	2.418586	H	-1.261125	-2.159271	2.418586	H	-0.887511	0.000000	-0.658987
H	2.159271	-1.261125	1.148414	H	2.159271	1.261125	1.148415	H	1.261125	2.159271	2.418586	H	0.000000	-2.214185	0.183803
H	-2.159271	-1.261125	1.148414	H	1.261125	-2.159271	2.418586	H	1.261125	-2.159271	2.418586	H	0.000000	2.214185	0.183803
H	1.261125	2.159271	2.418585	H	2.159271	-1.261125	1.148415	C	0.000000	1.291844	0.834505	H	2.177720	-1.160684	1.395971
H	-2.159271	-1.261125	1.148414	H	-1.261125	-2.159271	2.418586	C	0.000000	-1.291844	0.834505	H	1.224396	-2.145346	2.522768
H	2.159271	1.261125	1.148414	C	1.222271	1.261125	1.807833	C	-1.215619	1.258883	1.785135	H	2.177720	1.160684	1.395971
H	-2.159271	-1.261125	1.148414	C	-1.222271	-1.261125	1.807833	C	1.215619	-1.258883	1.785135	H	1.224396	2.145346	2.522768
H	1.261125	2.159271	2.418585	C	-1.222271	-1.261125	1.807833	C	1.215619	1.258883	1.785135	H	-2.177720	-1.160684	1.395971
H	-2.159271	-1.261125	1.148414	C	1.222271	1.261125	1.807833	C	-1.215619	-1.258883	1.785135	H	-1.224396	-2.145346	2.522768
H	2.159271	1.261125	1.148414	C	0.707825	0.000000	2.507077	C	-0.703965	0.000000	2.466167	H	-2.177720	1.160684	1.395971
H	-2.159271	-1.261125	1.148414	C	-0.707825	0.000000	2.507077	C	0.703965	0.000000	2.466167	H	-1.224396	2.145346	2.522768

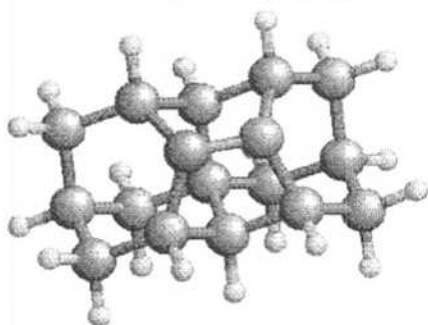
図11B クラスタ形成時のデカルト座標(Model 1、PM3)

DIMER、三重項状態				DIMER+2、三重項状態				DIMER+2,3、三重項状態				ALL、三重項状態			
	x	y	z		x	y	z		x	y	z		x	y	z
C	1.261125	1.261125	1.783500	C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000
C	-1.261125	1.261125	1.783500	C	0.000000	1.261125	0.891750	H	-0.898146	0.000000	-0.635085	C	0.000000	1.300376	0.855695
C	1.261125	-1.261125	1.783500	C	0.000000	-1.261125	0.891750	H	0.898146	0.000000	-0.635085	C	0.000000	-1.300376	0.855695
C	-1.261125	-1.261125	1.783500	H	-0.898146	0.000000	-0.635085	H	0.000000	2.159271	0.256665	H	-0.886909	0.000000	-0.660320
C	0.000000	1.261125	0.891750	H	0.898146	0.000000	-0.635085	H	0.000000	-2.159271	0.256665	H	0.886909	0.000000	-0.660320
C	0.000000	-1.261125	0.891750	H	0.000000	-2.159271	0.256665	H	-2.159271	1.261125	1.148415	H	0.000000	-2.203634	0.217113
C	0.000000	0.000000	0.000000	H	0.000000	2.159271	0.256665	H	-2.159271	-1.261125	1.148415	H	0.000000	2.203634	0.217113
H	2.159271	1.261125	1.148415	H	-2.159271	1.261125	1.148415	H	2.159271	1.261125	1.148415	H	-2.175226	1.168309	1.356085
H	1.261125	2.159271	2.418585	H	-1.261125	2.159271	2.418586	H	2.159271	-1.261125	1.148415	H	-1.230508	2.126145	2.511195
H	-2.159271	1.261125	1.148415	H	-2.159271	-1.261125	1.148415	H	-1.261125	2.159271	2.418586	H	-2.175226	-1.168309	1.356085
H	-1.261125	2.159271	2.418585	H	-1.261125	-2.159271	2.418586	H	1.261125	-2.159271	2.418586	H	-1.230508	-2.126145	2.511195
H	2.159271	-1.261125	1.148415	H	2.159271	1.261125	1.148415	H	1.261125	2.159271	2.418586	H	2.175226	1.168309	1.356085
H	-2.159271	1.261125	1.148415	H	1.261125	-1.261125	1.148415	H	1.261125	-2.159271	2.418586	H	1.230508	2.126145	2.511195
H	1.261125	-1.261125	1.148415	H	-1.261125	2.159271	2.418586	H	0.000000	1.280195	0.847351	H	2.175226	-1.168309	1.356085
H	-1.261125	2.159271	2.418585	H	1.261125	-2.159271	2.418586	C	0.000000	-1.280195	0.847351	H	1.230508	-2.126145	2.511195
H	2.159271	1.261125	1.148415	C	1.227093	1.261125	1.796698	C	-1.221266	1.250756	1.781879	C	1.192321	1.241497	1.851852
H	-2.159271	1.261125	1.148415	C	-1.227093	1.261125	1.796698	C	1.221266	-1.250756	1.781879	C	-1.192321	1.241497	1.851852
H	1.261125	-1.261125	1.148415	C	-1.227093	-1.261125	1.796698	C	1.221266	1.250756	1.781879	C	-1.192321	-1.241497	1.851852
H	-1.261125	2.159271	2.418585	C	1.227093	-1.261125	1.796698	C	-1.221266	-1.250756	1.781879	C	1.192321	-1.241497	1.851852
H	2.159271	-1.261125	1.148415	C	1.227093	1.261125	2.529105	C	-0.790691	0.000000	2.507581	C	0.765757	0.000000	2.575898
H	-2.159271	1.261125	1.148415	C	-0.799034	0.000000	2.529105	C	0.790691	0.000000	2.507581	C	-0.765757	0.000000	2.575898
H	1.261125	2.159271	2.418585	C	-0.799034	0.000000	2.529105	C	0.790691	0.000000	2.507581	C	0.765757	0.000000	2.575898
H	-1.261125	2.159271	2.418585												

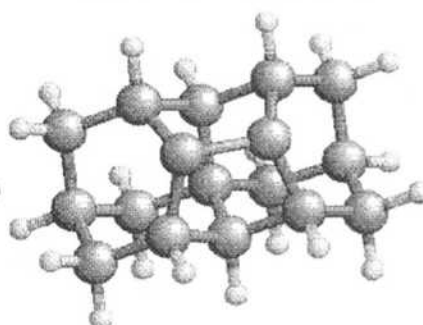
図11C クラスター形成時のデカルト座標(Model 1、PM3)



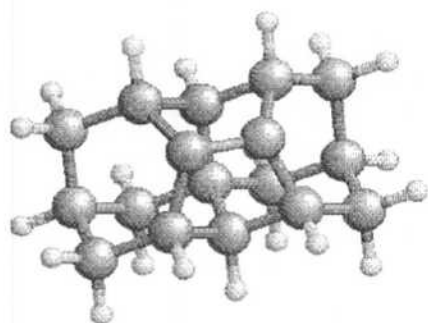
DIMER、一重項状態



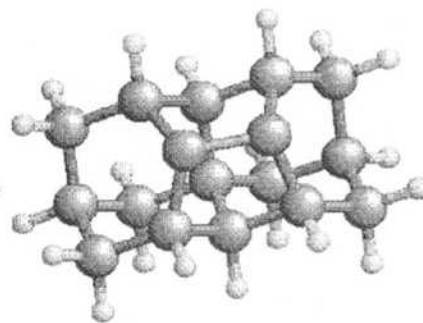
DIMER、三重項状態



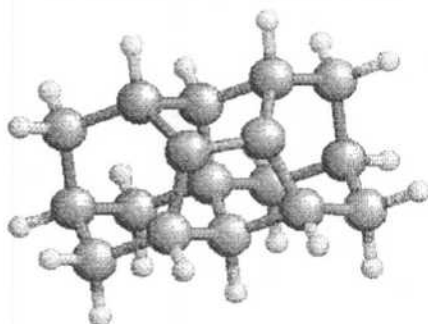
DIMER+2、一重項状態



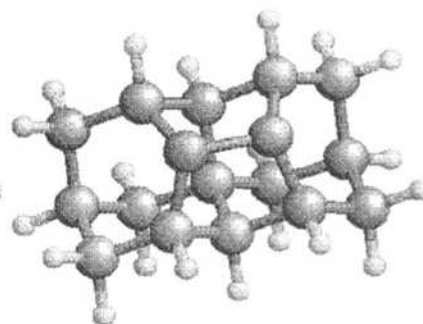
DIMER+2、三重項状態



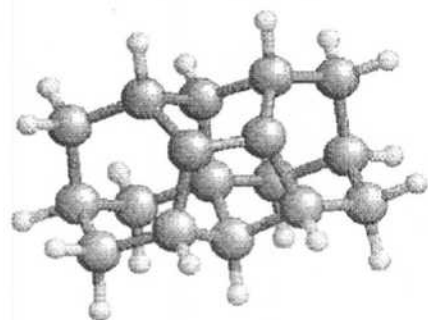
DIMER+2,3、一重項状態



DIMER+2,3、三重項状態



ALL、一重項状態



ALL、三重項状態

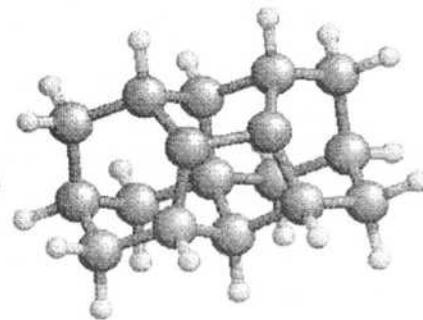


図 12A クラスタ形成時の構造 (Model 2、PM3)

DIMER、一重項状態			
	x	y	z
C	1.261125	-1.261125	1.783500
C	-1.261125	-1.261125	1.783500
C	1.261125	1.261125	1.783500
C	-1.261125	1.261125	1.783500
C	2.522250	-1.261125	0.891750
C	0.000000	-1.261125	0.891750
C	-2.522250	-1.261125	0.891750
C	2.522250	1.261125	0.891750
C	0.000000	1.261125	0.891750
C	-2.522250	1.261125	0.891750
C	2.522250	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	0.000000
C	-2.522250	0.000000	0.000000
C	2.522250	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	0.000000
C	-2.522250	0.000000	0.000000
C	1.261125	0.000000	-0.891750
C	-1.261125	0.000000	-0.891750
C	1.261125	0.000000	-0.891750
C	-1.261125	0.000000	-0.891750
H	1.261125	-2.159271	2.418586
H	-1.261125	-2.159271	2.418586
H	1.261125	2.159271	2.418586
H	-1.261125	2.159271	2.418586
H	3.420396	-1.261125	1.526836
H	-3.420396	-1.261125	1.526836
H	3.420396	1.261125	1.526836
H	-3.420396	1.261125	1.526836
H	0.000000	-2.159271	0.256665
H	-0.000000	-2.159271	0.256665
H	0.000000	2.159271	0.256665
H	-0.000000	2.159271	0.256665

DIMER+2、一重項状態			
	x	y	z
C	1.261125	0.000000	-0.891750
C	-1.261125	0.000000	-0.891750
C	2.522250	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	0.000000
C	-2.522250	0.000000	0.000000
C	2.522250	-1.261125	0.891750
C	0.000000	-1.261125	0.891750
C	-2.522250	-1.261125	0.891750
C	2.522250	1.261125	0.891750
C	0.000000	1.261125	0.891750
C	-2.522250	1.261125	0.891750
C	2.522250	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	0.000000
C	-2.522250	0.000000	0.000000
C	2.522250	0.000000	0.000000
H	-1.261125	0.898146	-1.526835
H	1.261125	0.898146	-1.526835
H	1.261125	-0.898146	-1.526835
H	-1.261125	-0.898146	-1.526835
H	3.420396	0.000000	-0.635085
H	-3.420396	0.000000	-0.635085
H	3.420396	0.000000	0.256665
H	-3.420396	0.000000	0.256665
H	0.000000	-2.159271	0.256665
H	-0.000000	-2.159271	0.256665
H	0.000000	2.159271	0.256665
H	-0.000000	2.159271	0.256665
H	3.420396	-1.261125	1.526835
H	-3.420396	-1.261125	1.526835
H	3.420396	1.261125	1.526835
H	-3.420396	1.261125	1.526835
H	1.261125	-2.159271	2.418585
H	-1.261125	-2.159271	2.418585
H	1.261125	2.159271	2.418585
H	-1.261125	2.159271	2.418585
C	1.239739	-1.261125	1.793200
C	-1.239739	-1.261125	1.793200
C	1.239739	1.261125	1.793200
C	-1.239739	1.261125	1.793200
C	0.711172	0.000000	2.493627
C	-0.711172	0.000000	2.493627

DIMER+2,3、一重項状態			
	x	y	z
C	1.261125	0.000000	-0.891750
C	-1.261125	0.000000	-0.891750
C	2.522250	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	0.000000
C	-2.522250	0.000000	0.000000
H	-1.261125	0.898146	-1.526835
H	1.261125	0.898146	-1.526835
H	1.261125	-0.898146	-1.526835
H	-1.261125	-0.898146	-1.526835
H	3.420396	0.000000	-0.635085
H	-3.420396	0.000000	-0.635085
H	3.420396	0.000000	0.256665
H	-3.420396	0.000000	0.256665
H	0.000000	-2.159271	0.256665
H	-0.000000	-2.159271	0.256665
H	0.000000	2.159271	0.256665
H	-0.000000	2.159271	0.256665
H	3.420396	-1.261125	1.526835
H	-3.420396	-1.261125	1.526835
H	3.420396	1.261125	1.526835
H	-3.420396	1.261125	1.526835
H	1.261125	-2.159271	2.418585
H	-1.261125	-2.159271	2.418585
H	1.261125	2.159271	2.418585
H	-1.261125	2.159271	2.418585
C	2.522250	1.249439	0.881344
C	-2.522250	1.249439	0.881344
C	0.000000	-1.258472	0.887716
C	0.000000	-1.258472	0.887716
C	-2.522250	1.249439	0.881344
C	2.522250	1.249439	0.881344
C	1.240294	1.255772	1.791295
C	-1.240294	1.255772	1.791295
C	1.240294	-1.255772	1.791295
C	-1.240294	-1.255772	1.791295
C	0.710967	0.000000	2.494345
C	-0.710967	0.000000	2.494345

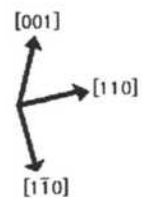
ALL、一重項状態			
	x	y	z
C	1.192641	-1.283272	1.850257
C	-1.192641	-1.283272	1.850257
C	1.192641	1.283272	1.850257
C	-1.192641	1.283272	1.850257
C	2.499224	-1.223208	1.081905
C	0.000000	-1.356565	0.842366
C	-2.499224	-1.223208	1.081905
C	2.499224	1.223208	1.081905
C	0.000000	1.356565	0.842366
C	-2.499224	1.223208	1.081905
C	2.511968	0.000000	0.165842
C	0.000000	0.000000	0.000000
C	-2.511968	0.000000	0.165842
C	1.306860	0.000000	-0.795797
C	-1.306860	0.000000	-0.795797
H	1.203316	-2.140371	2.559297
H	-1.203316	-2.140371	2.559297
H	1.203316	2.140371	2.559297
H	-1.203316	2.140371	2.559297
H	3.362330	-1.194138	1.774633
H	2.611868	-2.152396	0.489261
H	0.000000	-2.238978	0.174808
H	-3.362330	-1.194138	1.774633
H	2.611868	2.152396	0.489261
H	-2.611868	2.152396	0.489261
H	3.362330	1.194138	1.774633
H	0.000000	2.238978	0.174808
H	-3.362330	1.194138	1.774633
H	2.611868	-2.152396	-0.442139
H	-2.611868	-2.152396	-0.442139
H	3.362330	0.885298	-1.459165
H	1.353960	-0.885298	-1.459165
H	-1.353960	0.885298	-1.459165
H	1.353960	-0.885298	-1.459165
C	-0.694724	0.000000	2.487875
C	0.694724	0.000000	2.487875

図12B クラスタ一形成時のデカルト座標(Model 2、PM3)



DIMER、三重項状態				DIMER+2、三重項状態				DIMER+2,3、三重項状態				ALL、三重項状態			
	x	y	z		x	y	z		x	y	z		x	y	z
C	1.261125	-1.261125	1.783500	C	1.261125	0.000000	-0.891750	C	1.261125	0.000000	-0.891750	C	1.298931	0.000000	-0.810446
C	-1.261125	-1.261125	1.783500	C	-1.261125	0.000000	-0.891750	C	-1.261125	0.000000	-0.891750	C	-1.298931	0.000000	-0.810446
C	1.261125	1.261125	1.783500	C	2.522250	0.000000	0.000000	C	2.522250	0.000000	0.000000	C	2.512000	0.000000	0.137090
C	-1.261125	1.261125	1.783500	C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000
C	2.522250	-1.261125	0.891750	C	-2.522250	0.000000	0.000000	C	-2.522250	0.000000	0.000000	C	-2.512000	0.000000	0.137090
C	0.000000	-1.261125	0.891750	C	2.522250	-1.261125	0.891750	H	-1.261125	0.89146	-1.526835	C	2.499210	-1.224872	1.050657
C	-2.522250	-1.261125	0.891750	C	0.000000	-1.261125	0.891750	H	-1.261125	-0.898146	-1.526835	C	0.000000	-1.326547	0.859416
C	2.522250	1.261125	0.891750	C	-2.522250	-1.261125	0.891750	H	1.261125	0.898146	-1.526835	C	-2.499210	-1.224872	1.050657
C	0.000000	1.261125	0.891750	C	2.522250	1.261125	0.891750	H	1.261125	-0.898146	-1.526835	C	2.499210	1.224872	1.050657
C	-2.522250	1.261125	0.891750	C	0.000000	1.261125	0.891750	H	-3.420396	0.000000	-0.635085	C	0.000000	1.326547	0.859416
C	2.522250	0.000000	0.000000	C	-2.522250	1.261125	0.891750	H	3.420396	0.000000	-0.635085	C	-2.499210	1.224872	1.050657
C	0.000000	0.000000	0.000000	H	-1.261125	0.898146	-1.526835	H	-2.522250	-2.159271	0.256665	H	-1.336869	0.885619	-1.473931
C	-2.522250	0.000000	0.000000	H	-1.261125	-0.898146	-1.526835	H	0.000000	-2.159271	0.256665	H	-1.336869	-0.885619	-1.473931
C	2.522250	0.891750	0.891750	H	1.261125	0.898146	-1.526835	H	2.522250	-2.159271	0.256665	H	1.336869	0.885619	-1.473931
C	-2.522250	0.891750	0.891750	H	1.261125	-0.898146	-1.526835	H	-2.522250	2.159271	0.256665	H	1.336869	-0.885619	-1.473931
C	0.000000	0.891750	0.891750	H	-3.420396	0.000000	-0.635085	H	0.000000	2.159271	0.256665	H	-3.442514	0.000000	-0.476883
C	-2.522250	0.891750	0.891750	H	3.420396	0.000000	-0.635085	H	2.522250	2.159271	0.256665	H	3.442514	0.000000	-0.476883
C	0.000000	0.000000	0.000000	H	-2.522250	-2.159271	0.256665	H	-3.420396	-1.261125	1.526835	H	-2.593875	-2.154744	0.456403
C	-2.522250	0.000000	0.000000	H	0.000000	-2.159271	0.256665	H	3.420396	-1.261125	1.526835	H	0.000000	-2.223172	0.208616
C	2.522250	0.891750	0.891750	H	2.522250	2.159271	0.256665	H	-3.420396	1.261125	1.526835	H	2.593875	-2.154744	0.456403
C	-2.522250	0.891750	0.891750	H	-2.522250	2.159271	0.256665	H	3.420396	1.261125	1.526835	H	-2.593875	2.154744	0.456403
C	0.000000	0.891750	0.891750	H	0.000000	2.159271	0.256665	H	-1.261125	-2.159271	2.418585	H	0.000000	2.223172	0.208616
C	-2.522250	0.891750	0.891750	H	2.522250	2.159271	0.256665	H	1.261125	-2.159271	2.418585	H	2.593875	2.154744	0.456403
C	2.522250	0.000000	0.000000	H	-3.420396	-1.261125	1.526835	H	-1.261125	2.159271	2.418585	H	-3.370419	-1.205691	1.733094
C	-2.522250	0.000000	0.000000	H	3.420396	-1.261125	1.526835	H	1.261125	2.159271	2.418585	H	3.370419	-1.205691	1.733094
C	0.000000	0.000000	0.000000	H	0.000000	-2.159271	0.256665	C	2.522250	1.247685	0.883814	H	-3.370419	1.205691	1.733094
C	-2.522250	0.000000	0.000000	H	2.522250	-2.159271	0.256665	C	2.522250	-1.247685	0.883814	H	3.370419	1.205691	1.733094
C	2.522250	0.891750	0.891750	H	-1.261125	-2.159271	2.418585	C	0.000000	1.255332	0.889231	H	-1.210325	-2.121736	2.547010
C	-2.522250	0.891750	0.891750	H	1.261125	-2.159271	2.418585	C	0.000000	-1.255332	0.889231	H	1.210325	-2.121736	2.547010
C	0.000000	0.891750	0.891750	H	-1.261125	2.159271	2.418585	C	2.522250	1.247685	0.883814	H	-1.210325	2.121736	2.547010
C	-2.522250	0.891750	0.891750	H	1.261125	2.159271	2.418585	C	-2.522250	-1.247685	0.883814	H	1.210325	2.121736	2.547010
C	2.522250	0.000000	0.000000	C	1.245920	-1.261125	1.782519	C	1.246571	1.249506	1.783548	C	1.201735	-1.262834	1.838509
C	-2.522250	0.000000	0.000000	C	-1.245920	-1.261125	1.782519	C	-1.246571	1.249506	1.783548	C	-1.201735	-1.262834	1.838509
C	0.000000	0.000000	0.000000	C	-1.245920	1.261125	1.782519	C	-1.246571	-1.249506	1.783548	C	-1.201735	1.262834	1.838509
C	-2.522250	0.000000	0.000000	C	1.245920	1.261125	1.782519	C	1.246571	-1.249506	1.783548	C	1.201735	1.262834	1.838509
C	2.522250	0.891750	0.891750	C	0.807194	0.000000	2.514519	C	0.805798	0.000000	2.51985	C	0.773607	0.000000	2.538735
C	-2.522250	0.891750	0.891750	C	-0.807194	0.000000	2.514519	C	-0.805798	0.000000	2.521985	C	-0.773607	0.000000	2.538735

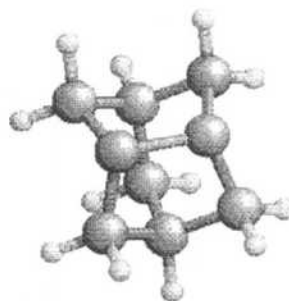
図12C クラスタ形成時のテカルト座標(Model 2、PM3)



DIMER、一重項状態



DIMER、三重項状態



DIMER+2、一重項状態



DIMER+2、三重項状態



DIMER+2,3、一重項状態



DIMER+2,3、三重項状態



ALL、一重項状態



ALL、三重項状態



図 13A クラスタ形成時の構造 (Model 1、HF/6-31G\*)

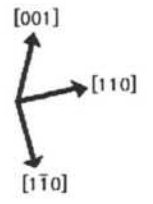


DIMER、一重項状態				DIMER+2、一重項状態				DIMER+2,3、一重項状態				ALL、一重項状態			
	x	y	z		x	y	z		x	y	z		x	y	z
C	1.261125	1.261125	1.783500	C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000	C	-1.167645	1.274052	1.869784
C	-1.261125	1.261125	1.783500	C	0.000000	1.261125	0.891750	H	-0.898146	0.000000	-0.635085	C	-1.167645	-1.274052	1.869784
C	1.261125	-1.261125	1.783500	C	0.000000	-1.261125	0.891750	H	0.898146	0.000000	-0.635085	C	1.167645	1.274052	1.869784
C	-1.261125	-1.261125	1.783500	H	-0.898146	0.000000	-0.635085	H	0.000000	2.159271	0.256665	C	1.167645	-1.274052	1.869784
C	0.000000	1.261125	0.891750	H	0.898146	0.000000	-0.635085	H	0.000000	-2.159271	0.256665	C	0.000000	1.327976	0.840597
C	0.000000	-1.261125	0.891750	H	0.000000	-2.159271	0.256665	H	-2.159271	1.261125	1.148415	C	0.000000	-1.327976	0.840597
C	0.000000	0.000000	0.000000	H	0.000000	2.159271	0.256665	H	-2.159271	-1.261125	1.148415	C	0.000000	0.000000	0.000000
H	2.159271	1.261125	1.148414	H	-2.159271	1.261125	1.148415	H	2.159271	1.261125	1.148415	C	-0.667588	0.000000	2.528769
H	1.261125	2.159271	2.418585	H	-1.261125	2.159271	2.418586	H	2.159271	-1.261125	1.148415	C	0.667588	0.000000	2.528769
H	-2.159271	1.261125	1.148414	H	-2.159271	-1.261125	1.148415	H	-1.261125	2.159271	2.418586	H	0.870716	0.000000	-0.652335
H	-1.261125	2.159271	2.418585	H	-1.261125	-2.159271	2.418586	H	-1.261125	-2.159271	2.418586	H	-0.870716	0.000000	-0.652335
H	1.261125	-2.159271	2.418585	H	2.159271	1.261125	1.148415	H	1.261125	2.159271	2.418586	H	0.000000	-2.188930	0.171155
H	-2.159271	-1.261125	1.148414	H	1.261125	2.159271	2.418586	H	1.261125	-2.159271	2.418586	H	0.000000	2.188930	0.171155
H	-1.261125	2.159271	2.418585	H	2.159271	-1.261125	1.148415	H	-2.159271	1.261125	1.148415	H	2.153124	-1.164844	1.431256
H	1.261125	-2.159271	2.418585	H	-1.261125	2.159271	2.418586	H	1.261125	-2.159271	2.418586	H	1.176656	-2.157251	2.500720
H	0.000000	2.159271	0.256664	C	1.217907	1.261125	1.799108	C	0.000000	-1.308615	0.840064	H	2.153124	1.164844	1.431256
H	0.000000	-2.159271	0.256664	C	-1.217907	1.261125	1.799108	C	-1.211137	1.283217	1.772118	H	1.176656	-2.157251	2.500720
H	-0.898146	0.000000	-0.635086	C	-1.217907	-1.261125	1.799108	C	1.211137	-1.283217	1.772118	H	1.76656	2.157251	2.500720
H	0.898146	0.000000	-0.635086	C	1.217907	-1.261125	1.799108	C	1.211137	1.283217	1.772118	H	-2.153124	-1.164844	1.431256
H	0.000000	0.000000	-0.635086	C	1.217907	1.261125	1.799108	C	-1.211137	-1.283217	1.772118	H	-1.176656	-2.157251	2.500720
C	-0.692218	0.000000	2.471210	C	0.686438	0.000000	2.491835	C	-0.682649	0.000000	2.441609	H	-2.153124	1.164844	1.431256
C	0.692218	0.000000	2.471210	C	-0.686438	0.000000	2.491835	C	0.682649	0.000000	2.441609	H	-1.176656	2.157251	2.500720

図13B クラスター形成時のデカルト座標(Model 1、HF/6-31G\*)

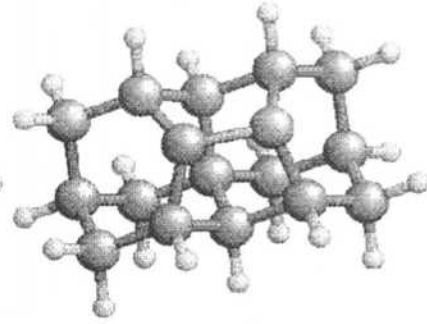
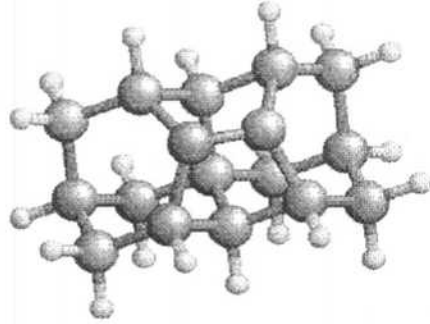
DIMER、三重項状態				DIMER+2、三重項状態				DIMER+2,3、三重項状態				ALL、三重項状態			
	x	y	z		x	y	z		x	y	z		x	y	z
C	1.261125	1.261125	1.783500	C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000	C	-1.183183	1.246526	1.856910
C	-1.261125	1.261125	1.783500	C	0.000000	1.261125	0.891750	H	-0.898146	0.000000	-0.635085	C	-1.183183	-1.246526	1.856910
C	1.261125	-1.261125	1.783500	C	0.000000	-1.261125	0.891750	H	0.898146	0.000000	-0.635085	C	1.183183	1.246526	1.856910
C	-1.261125	-1.261125	1.783500	H	-0.898146	0.000000	-0.635085	H	0.000000	2.159271	0.256665	C	1.183183	-1.246526	1.856910
C	0.000000	1.261125	0.891750	H	0.898146	0.000000	-0.635085	H	0.000000	-2.159271	0.256665	C	0.000000	1.291366	0.864188
C	0.000000	-1.261125	0.891750	H	0.000000	-2.159271	0.256665	H	-2.159271	1.261125	1.148415	C	0.000000	-1.291366	0.864188
C	0.000000	0.000000	0.000000	H	0.000000	2.159271	0.256665	H	-2.159271	-1.261125	1.148415	C	0.000000	0.000000	0.000000
H	2.159271	1.261125	1.148415	H	-2.159271	1.261125	1.148415	H	2.159271	1.261125	1.148415	C	-0.785242	0.000000	2.625741
H	1.261125	2.159271	2.418585	H	-1.261125	2.159271	2.418585	H	2.159271	-1.261125	1.148415	C	0.785242	0.000000	2.625741
H	-2.159271	1.261125	1.148415	H	-2.159271	-1.261125	1.148415	H	-1.261125	2.159271	2.418585	H	0.872643	0.000000	-0.649026
H	-1.261125	2.159271	2.418585	H	-1.261125	-2.159271	2.418585	H	-1.261125	-2.159271	2.418585	H	-0.872643	0.000000	-0.649026
H	1.261125	-2.159271	2.418585	H	2.159271	1.261125	1.148415	H	1.261125	2.159271	2.418585	H	0.000000	-2.174914	0.233649
H	-2.159271	-1.261125	1.148415	H	1.261125	2.159271	2.418585	H	1.261125	-2.159271	2.418585	H	0.000000	2.174914	0.233649
H	-1.261125	2.159271	2.418585	H	2.159271	-1.261125	1.148415	C	0.000000	1.294153	0.851074	H	2.153367	-1.159435	1.380272
H	1.261125	-2.159271	2.418585	H	1.261125	-2.159271	2.418585	C	0.000000	-1.294153	0.851074	H	1.189439	-2.140832	2.473611
H	0.000000	2.159271	0.256665	C	1.230468	1.261125	1.789404	C	-1.224507	1.272144	1.770191	H	2.153367	1.159435	1.380272
H	0.000000	-2.159271	0.256665	C	-1.230468	1.261125	1.789404	C	1.224507	-1.272144	1.770191	H	1.189439	2.140832	2.473611
H	-0.898146	0.000000	-0.635085	C	-1.230468	-1.261125	1.789404	C	1.224507	1.272144	1.770191	H	-2.153367	-1.159435	1.380272
H	0.898146	0.000000	-0.635085	C	1.230468	-1.261125	1.789404	C	-1.224507	-1.272144	1.770191	H	-1.189439	-2.140832	2.473611
H	0.000000	0.000000	-0.635085	C	0.829461	0.000000	2.559446	C	-0.820975	0.000000	2.524273	H	-2.153367	1.159435	1.380272
C	0.840493	0.000000	2.549122	C	-0.829461	0.000000	2.559446	C	0.820975	0.000000	2.524273	H	-1.189439	2.140832	2.473611

図13C クラスター形成時のデカルト座標(Model 1、HF/6-31G\*)



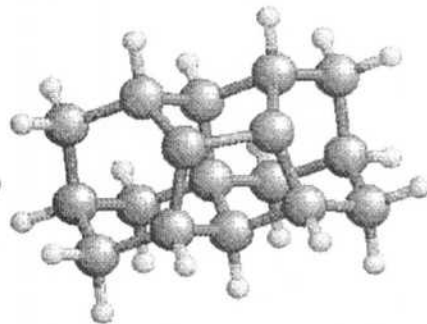
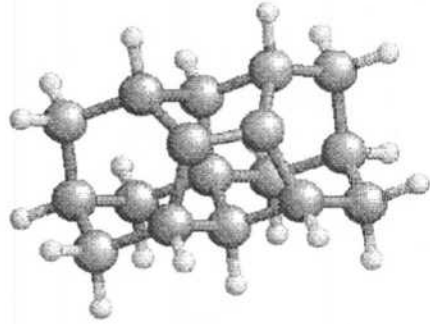
DIMER、一重項状態

DIMER、三重項状態



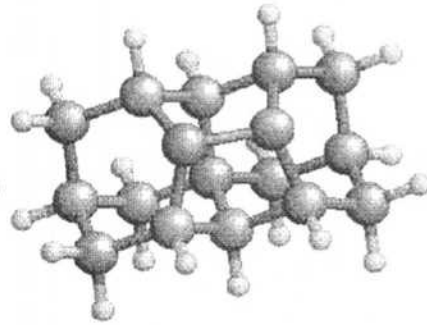
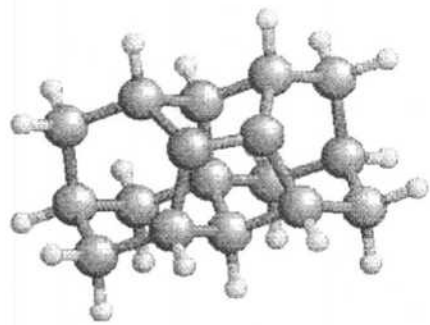
DIMER+2、一重項状態

DIMER+2、三重項状態



DIMER+2,3、一重項状態

DIMER+2,3、三重項状態



ALL、一重項状態

ALL、三重項状態

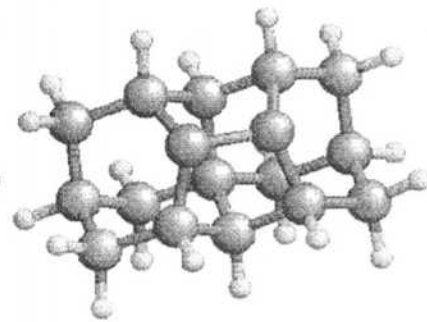
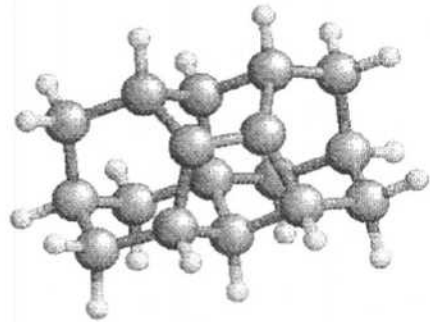


図 14A クラスタ形成時の構造 (Model 2、HF/6-31G\*)

DIMER、一重項状態				DIMER+2、一重項状態				DIMER+2.3、一重項状態				ALL、一重項状態			
	x	y	z		x	y	z		x	y	z		x	y	z
C	1.261125	-1.261125	1.783500	C	1.261125	0.000000	-0.891750	C	1.261125	0.000000	-0.891750	C	1.180224	-1.289195	1.846053
C	-1.261125	-1.261125	1.783500	C	-1.261125	0.000000	-0.891750	C	-1.261125	0.000000	-0.891750	C	-1.180224	-1.289195	1.846053
C	1.261125	1.261125	1.783500	C	2.522250	0.000000	0.000000	C	2.522250	0.000000	0.000000	C	1.180224	1.289195	1.846053
C	-1.261125	1.261125	1.783500	C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000	C	-1.180224	1.289195	1.846053
C	2.522250	-1.261125	0.891750	C	-2.522250	0.000000	0.000000	C	-2.522250	0.000000	0.000000	C	2.509986	-1.224715	1.099518
C	0.000000	-1.261125	0.891750	C	2.522250	-1.261125	0.891750	H	-1.261125	0.898146	-1.526835	C	0.000000	-1.337715	0.856313
C	-2.522250	-1.261125	0.891750	C	0.000000	-1.261125	0.891750	H	-1.261125	0.898146	-1.526835	C	-2.509986	-1.224715	1.099518
C	2.522250	1.261125	0.891750	C	-2.522250	-1.261125	0.891750	H	1.261125	0.898146	-1.526835	C	2.509986	1.224715	1.099518
C	0.000000	1.261125	0.891750	C	2.522250	1.261125	0.891750	H	1.261125	-0.898146	-1.526835	C	0.000000	1.337715	0.856313
C	-2.522250	1.261125	0.891750	C	0.000000	1.261125	0.891750	H	-3.420396	0.000000	-0.635085	C	-2.509986	1.224715	1.099518
C	2.522250	0.000000	0.000000	C	-2.522250	1.261125	0.891750	H	3.420396	0.000000	-0.635085	C	2.529839	0.000000	0.177182
C	0.000000	0.000000	0.000000	H	-1.261125	0.898146	-1.526835	H	-2.522250	-2.159271	0.256665	C	0.000000	0.000000	0.000000
C	-2.522250	0.000000	0.000000	H	1.261125	-0.898146	-1.526835	H	0.000000	-2.159271	0.256665	C	-2.529839	0.000000	0.177182
C	2.522250	-1.261125	0.891750	H	1.261125	0.898146	-1.526835	H	2.522250	-2.159271	0.256665	C	1.318181	0.000000	-0.795600
C	0.000000	1.261125	0.891750	H	-1.261125	-0.898146	-1.526835	H	-2.522250	2.159271	0.256665	C	-1.318181	0.000000	-0.795600
C	-2.522250	1.261125	0.891750	H	3.420396	0.000000	-0.635085	H	0.000000	2.159271	0.256665	H	1.162009	-2.151383	2.506670
C	2.522250	0.000000	0.000000	H	3.420396	0.000000	-0.635085	H	2.522250	2.159271	0.256665	H	-1.162009	-2.151383	2.506670
C	0.000000	0.000000	0.000000	H	-2.522250	-2.159271	0.256665	H	-3.420396	-1.261125	1.526835	H	1.162009	2.151383	2.506670
C	-2.522250	0.000000	0.000000	H	0.000000	-2.159271	0.256665	H	3.420396	-1.261125	1.526835	H	-1.162009	2.151383	2.506670
C	2.522250	-1.261125	0.891750	H	2.522250	-2.159271	0.256665	H	-3.420396	1.261125	1.526835	H	3.351240	-1.180505	1.786401
C	0.000000	1.261125	0.891750	H	-2.522250	2.159271	0.256665	H	3.420396	1.261125	1.526835	H	2.620820	-2.143240	0.526794
C	-2.522250	1.261125	0.891750	H	0.000000	2.159271	0.256665	H	-1.261125	-2.159271	2.418585	H	0.000000	-2.192802	0.173794
C	2.522250	0.000000	0.000000	H	2.522250	2.159271	0.256665	H	1.261125	-2.159271	2.418585	H	-3.351240	-1.180505	1.786401
C	0.000000	0.000000	0.000000	H	-2.522250	-2.159271	0.256665	H	-1.261125	2.159271	2.418585	H	2.620820	-2.143240	0.526794
C	-2.522250	1.261125	0.891750	H	3.420396	-1.261125	1.526835	H	1.261125	2.159271	2.418585	H	-2.620820	2.143240	0.526794
C	2.522250	0.000000	0.000000	H	-3.420396	1.261125	1.526835	H	-2.522250	2.159271	0.887787	H	3.351240	1.180505	1.786401
C	0.000000	0.000000	0.000000	H	3.420396	1.261125	1.526835	C	2.522250	1.258678	0.887787	H	0.000000	2.192802	0.173794
C	-2.522250	1.261125	0.891750	H	-1.261125	-2.159271	2.418585	C	0.000000	1.270857	0.896378	H	-3.351240	1.180505	1.786401
C	2.522250	-1.261125	0.891750	H	1.261125	-2.159271	2.418585	C	0.000000	-1.270857	0.896378	H	2.620820	2.143240	0.526794
C	0.000000	1.261125	0.891750	H	-1.261125	2.159271	2.418585	C	-2.522250	1.258678	0.887787	H	3.445347	0.000000	-0.408636
C	-2.522250	1.261125	0.891750	H	1.261125	2.159271	2.418585	C	-2.522250	-1.258678	0.887787	H	-3.445347	0.000000	-0.408636
C	2.522250	0.000000	0.000000	C	1.222208	-1.261125	1.796017	C	1.222682	1.280560	1.790094	H	1.372707	0.873077	-1.443048
C	0.000000	0.000000	0.000000	C	-1.222208	-1.261125	1.796017	C	-1.222682	1.280560	1.790094	H	1.372707	-0.873077	-1.443048
C	-2.522250	-1.261125	0.891750	C	1.222208	1.261125	1.796017	C	-1.222682	-1.280560	1.790094	H	-1.372707	0.873077	-1.443048
C	2.522250	1.261125	0.891750	C	-1.222208	1.261125	1.796017	C	1.222682	-1.280560	1.790094	H	-1.372707	-0.873077	-1.443048
C	0.000000	1.261125	0.891750	C	0.685962	0.000000	2.495956	C	0.685942	0.000000	2.486829	C	-0.671395	0.000000	2.500496
C	-2.522250	1.261125	0.891750	C	-0.685962	0.000000	2.495956	C	-0.685942	0.000000	2.486829	C	0.671395	0.000000	2.500496

図14B クラスター形成時のデカルト座標(Model 2, HF/6-31G\*)



DIMER、三重項状態			
	x	y	z
C	1.261125	-1.261125	1.783500
C	-1.261125	-1.261125	1.783500
C	1.261125	1.261125	1.783500
C	-1.261125	1.261125	1.783500
C	2.522250	-1.261125	0.891750
C	0.000000	-1.261125	0.891750
C	-2.522250	-1.261125	0.891750
C	2.522250	1.261125	0.891750
C	0.000000	1.261125	0.891750
C	-2.522250	1.261125	0.891750
C	2.522250	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	0.000000
C	-2.522250	0.000000	0.000000
C	1.261125	0.000000	-0.891750
H	1.261125	-2.159271	2.418585
H	-1.261125	-2.159271	2.418585
H	1.261125	2.159271	2.418585
H	-1.261125	2.159271	2.418585
H	3.420396	-1.261125	1.526835
H	-3.420396	-1.261125	1.526835
H	3.420396	1.261125	1.526835
H	-3.420396	1.261125	1.526835
H	0.000000	2.159271	0.256665
H	-0.000000	2.159271	0.256665
H	0.000000	-2.159271	0.256665
H	-0.000000	-2.159271	0.256665

DIMER+2、三重項状態			
	x	y	z
C	1.261125	0.000000	-0.891750
C	-1.261125	0.000000	-0.891750
C	2.522250	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	0.000000
C	-2.522250	0.000000	0.000000
C	2.522250	-1.261125	0.891750
C	0.000000	-1.261125	0.891750
C	-2.522250	-1.261125	0.891750
C	2.522250	1.261125	0.891750
C	0.000000	1.261125	0.891750
C	-2.522250	1.261125	0.891750
C	2.522250	0.000000	0.635085
C	0.000000	0.000000	0.635085
C	-2.522250	0.000000	0.635085
H	1.261125	0.898146	-1.526835
H	-1.261125	0.898146	-1.526835
H	1.261125	-0.898146	-1.526835
H	-1.261125	-0.898146	-1.526835
H	3.420396	0.000000	-0.635085
H	-3.420396	0.000000	-0.635085
H	3.420396	-2.159271	0.256665
H	-3.420396	-2.159271	0.256665
H	3.420396	2.159271	0.256665
H	-3.420396	2.159271	0.256665
H	0.000000	-2.159271	0.256665
H	-0.000000	-2.159271	0.256665
H	0.000000	2.159271	0.256665
H	-0.000000	2.159271	0.256665

DIMER+2.3、三重項状態			
	x	y	z
C	1.261125	0.000000	-0.891750
C	-1.261125	0.000000	-0.891750
C	2.522250	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	0.000000
C	-2.522250	0.000000	0.000000
H	-1.261125	0.898146	-1.526835
H	1.261125	-0.898146	-1.526835
H	1.261125	0.898146	-1.526835
H	-1.261125	-0.898146	-1.526835
H	-3.420396	0.000000	-0.635085
H	3.420396	0.000000	-0.635085
H	-2.522250	-2.159271	0.256665
H	0.000000	-2.159271	0.256665
H	2.522250	2.159271	0.256665
H	-2.522250	2.159271	0.256665
H	0.000000	2.159271	0.256665
H	-0.000000	2.159271	0.256665
H	3.420396	-2.61125	1.526835
H	-3.420396	-2.61125	1.526835
H	3.420396	2.61125	1.526835
H	-3.420396	2.61125	1.526835
H	3.420396	1.261125	1.526835
H	-3.420396	1.261125	1.526835
H	3.420396	-1.261125	1.526835
H	-3.420396	-1.261125	1.526835
H	0.000000	2.159271	0.256665
H	-0.000000	2.159271	0.256665
H	0.000000	-2.159271	0.256665
H	-0.000000	-2.159271	0.256665

ALL、三重項状態			
	x	y	z
C	1.196828	-1.262869	1.833513
C	-1.196828	-1.262869	1.833513
C	1.196828	1.262869	1.833513
C	-1.196828	1.262869	1.833513
C	2.513410	-1.225524	1.060015
C	0.000000	-1.225524	1.060015
C	-2.513410	-1.225524	1.060015
C	2.513410	1.225524	1.060015
C	0.000000	1.225524	1.060015
C	-2.513410	1.225524	1.060015
C	2.531145	0.000000	0.140337
C	0.000000	0.000000	0.000000
C	-2.531145	0.000000	0.140337
C	1.307541	0.000000	-0.810650
C	-1.307541	0.000000	-0.810650
H	1.169617	-2.134459	2.483150
H	-1.169617	-2.134459	2.483150
H	1.169617	2.134459	2.483150
H	-1.169617	2.134459	2.483150
H	3.364581	-1.190976	1.735435
H	2.605727	-2.145128	0.485924
H	0.000000	-2.173339	0.228267
H	-3.364581	-1.190976	1.735435
H	-2.605727	-2.145128	0.485924
H	2.605727	2.145128	0.485924
H	3.364581	1.190976	1.735435
H	0.000000	2.173339	0.228267
H	-3.364581	1.190976	1.735435
H	-2.605727	2.145128	0.485924
H	2.605727	-2.145128	0.485924
H	0.000000	-2.173339	0.228267
H	3.364581	-1.190976	1.735435
H	2.605727	-2.145128	0.485924
H	0.000000	2.173339	0.228267
H	-3.364581	-1.190976	1.735435
H	-2.605727	-2.145128	0.485924
H	2.605727	2.145128	0.485924
H	3.364581	1.190976	1.735435
H	0.000000	2.173339	0.228267

図14C クラスター形成時のモデル座標(Model 2、HF/6-31G\*)

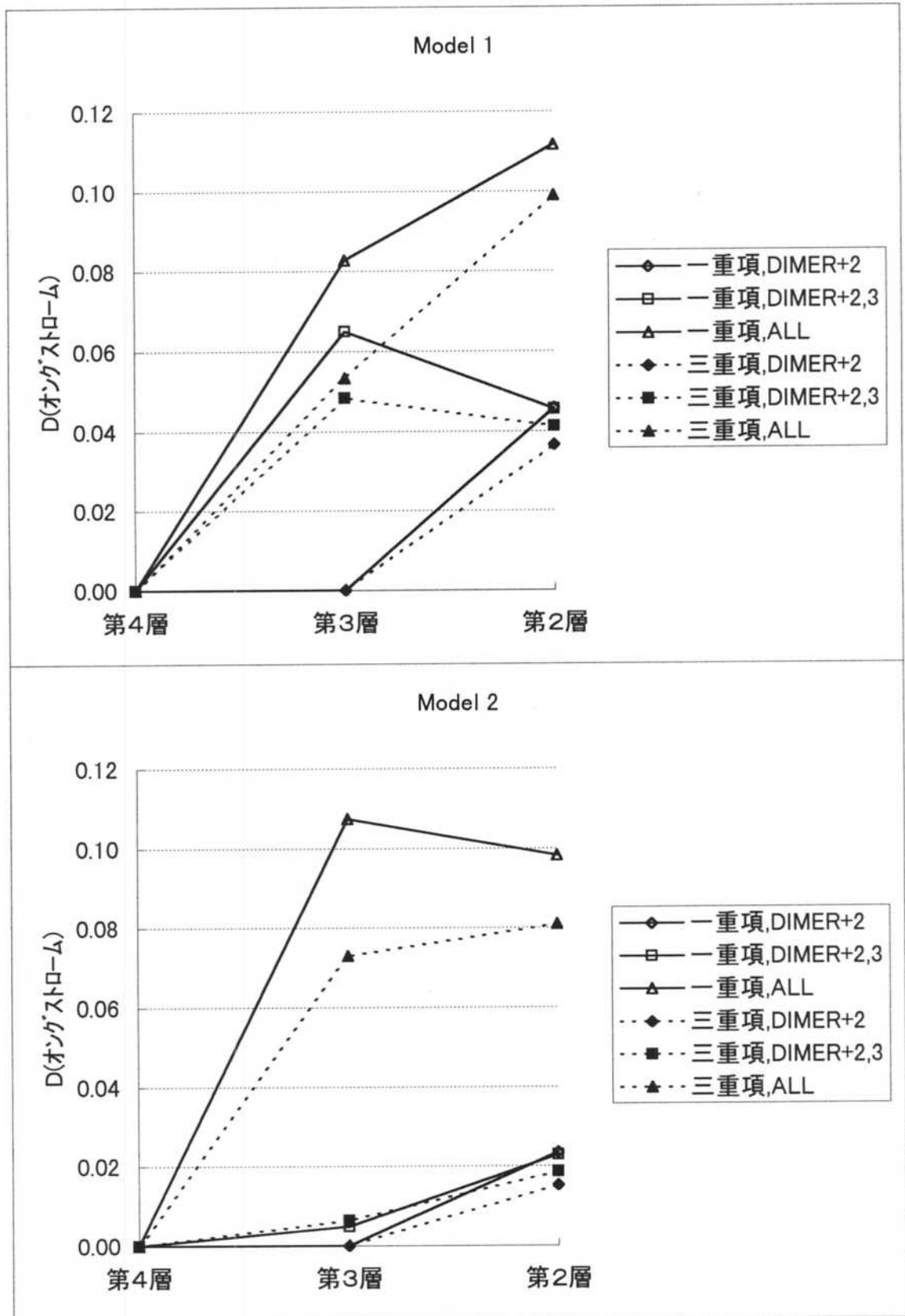


図15 クラスタ形成時のパラメータプロット(PM3)

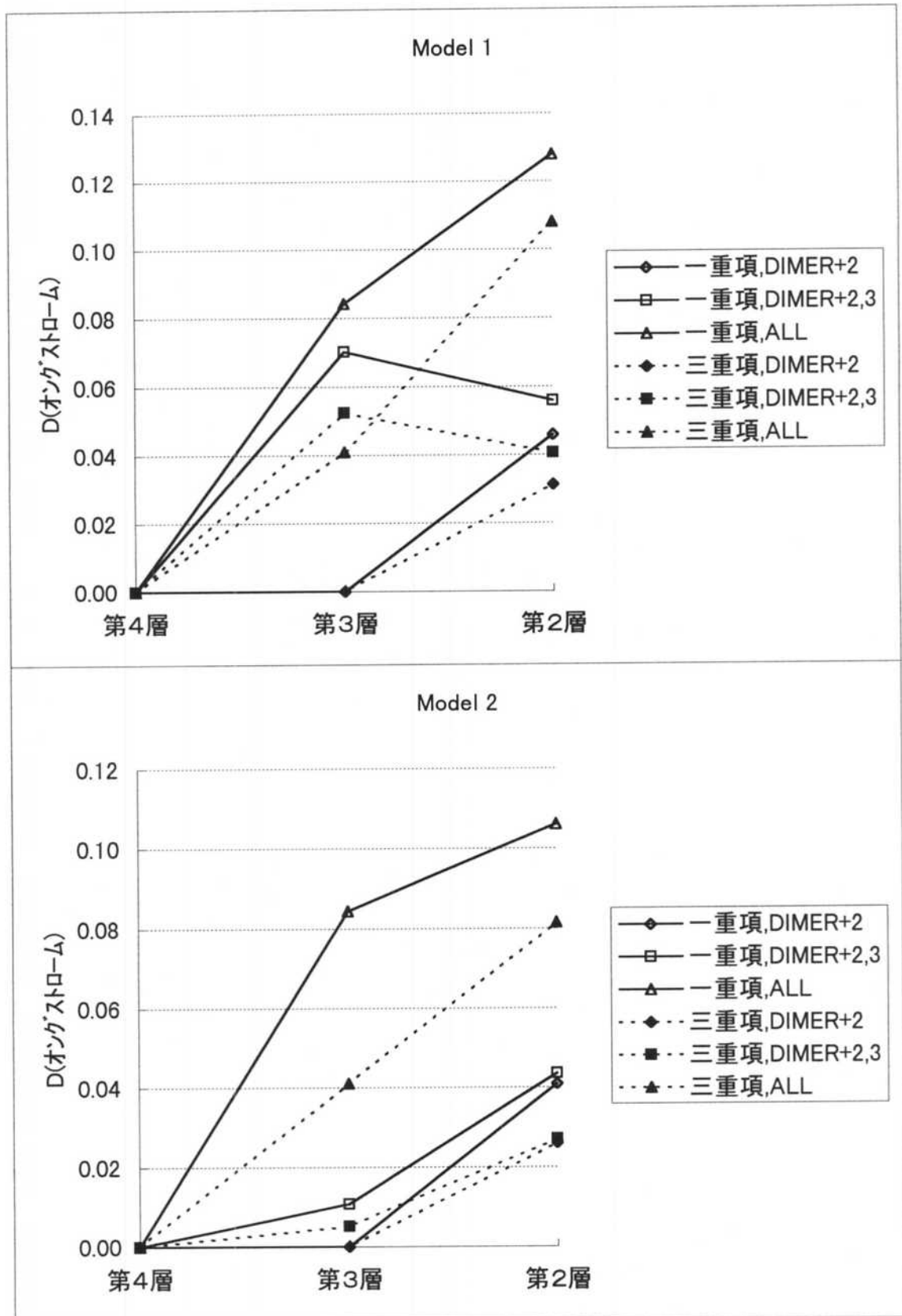
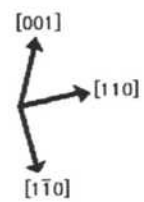
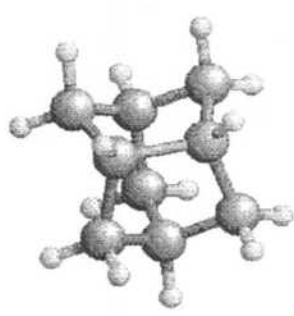


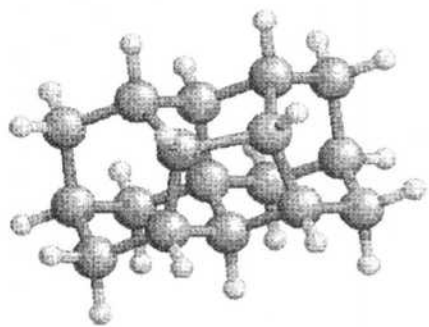
図16 クラスタ形成時のパラメータプロット(HF/6-31G\*)



Model 1、 DIMER



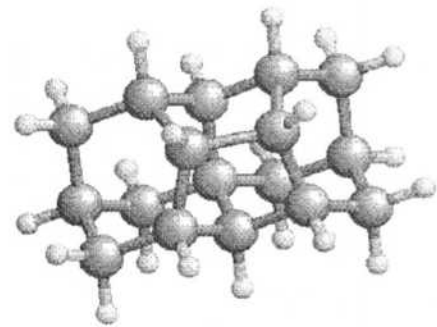
Model 2、 DIMER



Model 1、 DIMER+2



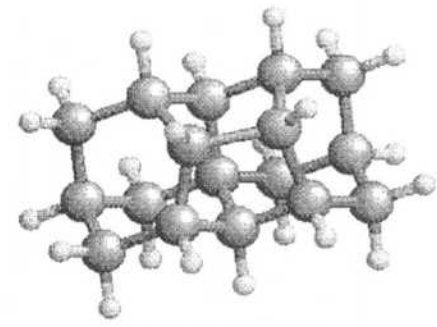
Model 2、 DIMER+2



Model 1、 DIMER+2,3



Model 2、 DIMER+2,3



Model 1、 ALL



Model 2、 ALL

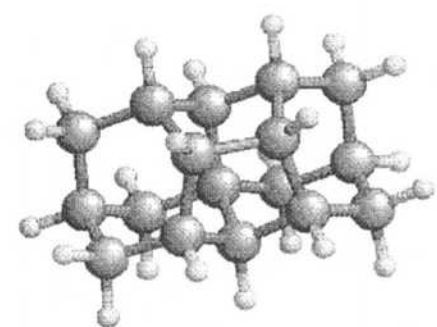


図 17A 水素分子吸着後の構造 (PM3)

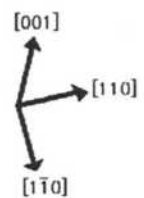


Model 1, DIMER				Model 1, DIMER+2				Model 1, DIMER+2,3				Model 1, ALL			
	x	y	z		x	y	z		x	y	z		x	y	z
C	-1.261125	1.261125	1.783500	C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000	C	-1.177853	1.226054	1.850404
C	1.261125	1.261125	1.783500	C	0.000000	-1.261125	0.891750	H	-0.898146	0.000000	-0.635085	C	1.177853	1.226054	1.850404
C	-1.261125	-1.261125	1.783500	C	0.000000	1.261125	0.891750	H	0.898146	0.000000	-0.635085	C	-1.177853	-1.226054	1.850404
C	1.261125	-1.261125	1.783500	H	-0.898146	0.000000	-0.635085	H	0.000000	2.159271	0.256665	C	1.177853	-1.226054	1.850404
C	0.000000	1.261125	0.891750	H	0.898146	0.000000	-0.635085	H	0.000000	-2.159271	0.256665	C	0.000000	1.279044	0.865288
C	0.000000	-1.261125	0.891750	H	0.000000	2.159271	0.256665	H	-2.159271	1.261125	1.148415	C	0.000000	-1.279044	0.865288
C	0.000000	0.000000	0.000000	H	0.000000	-2.159271	0.256665	H	-2.159271	-1.261125	1.148415	C	0.000000	0.000000	0.000000
H	-2.159271	1.261125	1.148415	H	-2.159271	-1.261125	1.148415	H	2.159271	1.261125	1.148415	H	-2.157585	1.113682	1.351158
H	-1.261125	2.159271	2.418585	H	-1.261125	-2.159271	2.418586	H	2.159271	-1.261125	1.148415	H	-1.243548	2.147497	2.455570
H	2.159271	1.261125	1.148415	H	-2.159271	1.261125	1.148415	H	-1.261125	2.159271	2.418586	H	2.157585	1.113682	1.351158
H	1.261125	2.159271	2.418585	H	-1.261125	2.159271	2.418586	H	-1.261125	-2.159271	2.418586	H	1.243548	2.147497	2.455570
H	-1.261125	-2.159271	2.418585	H	2.159271	-1.261125	1.148415	H	2.61125	-2.159271	2.418586	H	-1.243548	-2.147497	2.455570
H	-2.159271	-1.261125	1.148415	H	1.261125	-2.159271	2.418586	H	1.261125	-2.159271	2.418586	H	-2.157585	-1.113682	1.351158
H	2.159271	1.261125	1.148415	H	2.159271	1.261125	1.148415	H	0.000000	1.273103	0.852848	H	2.157585	-1.113682	1.351158
H	1.261125	-2.159271	2.418585	H	1.261125	2.159271	2.418586	C	0.000000	-1.273103	0.852848	H	1.243548	-2.147497	2.455570
H	-1.261125	2.159271	2.418585	C	1.217295	-1.261125	1.790331	C	-1.211504	1.247676	1.778667	H	0.000000	2.185843	0.228323
H	0.000000	2.159271	0.256665	C	-1.217295	1.261125	1.790331	C	1.211504	-1.247676	1.778667	H	0.000000	-2.185843	0.228323
H	0.000000	-2.159271	0.256665	C	1.217295	-1.261125	1.790331	C	1.211504	1.247676	1.778667	H	0.866817	0.000000	-0.661038
H	0.898146	0.000000	-0.635085	C	-1.217295	1.261125	1.790331	C	-1.211504	-1.247676	1.778667	H	-0.866817	0.000000	-0.661038
H	-0.898146	0.000000	-0.635085	C	1.217295	1.261125	1.790331	C	-0.824453	0.000000	2.600245	C	0.787663	0.000000	2.694343
C	0.852980	0.000000	2.597585	C	0.833234	0.000000	2.613787	C	0.824453	0.000000	2.600245	C	-0.787663	0.000000	2.694343
C	-0.852980	0.000000	2.597585	C	-0.833234	0.000000	2.613787	H	-1.232708	0.000000	3.626049	H	1.229242	0.000000	3.707930
H	1.230471	0.000000	3.633744	H	1.236646	0.000000	3.640400	H	1.232708	0.000000	3.626049	H	-1.229242	0.000000	3.707930
H	-1.230471	0.000000	3.633744	H	-1.236646	0.000000	3.640400	H	1.232708	0.000000	3.626049	H	-1.229242	0.000000	3.707930

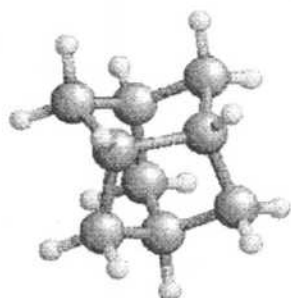
図17B 水素分子吸着後のデカルト座標(PM3)

Model 2, DIMER				Model 2, DIMER+2				Model 2, DIMER+2,3				Model 2, ALL			
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
C	1.261125	-1.261125	1.783500	1.261125	0.000000	-0.891750	1.261125	0.000000	-0.891750	1.261125	0.000000	-0.891750	1.185185	-1.256521	1.834949
C	-1.261125	-1.261125	1.783500	-1.261125	0.000000	-0.891750	-1.261125	0.000000	-0.891750	-1.261125	0.000000	-0.891750	-1.185185	-1.256521	1.834949
C	1.261125	1.261125	1.783500	2.522250	0.000000	0.000000	2.522250	0.000000	0.000000	2.522250	0.000000	0.000000	1.185185	1.256521	1.834949
C	-1.261125	1.261125	1.783500	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-1.185185	1.256521	1.834949
C	2.522250	-1.261125	0.891750	-2.522250	0.000000	0.000000	-2.522250	0.000000	0.000000	-2.522250	0.000000	0.000000	2.489821	-1.219817	1.057666
C	0.000000	-1.261125	0.891750	2.522250	-1.261125	0.891750	2.522250	-1.261125	0.891750	2.522250	-1.261125	0.891750	0.000000	-1.304770	0.863240
C	-2.522250	-1.261125	0.891750	0.000000	-1.261125	0.891750	0.000000	-1.261125	0.891750	0.000000	-1.261125	0.891750	-2.489821	-1.219817	1.057666
C	2.522250	-1.261125	0.891750	-2.522250	0.000000	0.891750	-2.522250	0.000000	0.891750	-2.522250	0.000000	0.891750	2.489821	1.219817	1.057666
C	0.000000	1.261125	0.891750	2.522250	1.261125	0.891750	2.522250	1.261125	0.891750	2.522250	1.261125	0.891750	0.000000	1.304770	0.863240
C	-2.522250	1.261125	0.891750	0.000000	1.261125	0.891750	0.000000	1.261125	0.891750	0.000000	1.261125	0.891750	-2.489821	1.219817	1.057666
C	2.522250	0.000000	0.000000	-2.522250	0.000000	0.000000	-2.522250	0.000000	0.000000	-2.522250	0.000000	0.000000	2.509631	0.000000	0.140101
C	0.000000	0.000000	0.000000	-1.261125	0.898146	-1.526835	-1.261125	0.898146	-1.526835	-1.261125	0.898146	-1.526835	0.000000	0.000000	0.000000
C	-2.522250	0.000000	0.000000	1.261125	-0.898146	-1.526835	1.261125	-0.898146	-1.526835	1.261125	-0.898146	-1.526835	-2.509631	0.000000	0.140101
C	1.261125	0.000000	-0.891750	1.261125	0.898146	-1.526835	1.261125	0.898146	-1.526835	1.261125	0.898146	-1.526835	0.000000	0.000000	0.000000
C	-1.261125	0.000000	-0.891750	-1.261125	0.898146	-1.526835	-1.261125	0.898146	-1.526835	-1.261125	0.898146	-1.526835	-2.489821	0.000000	-0.811545
H	1.261125	-2.159271	2.418585	3.420396	0.000000	-0.635085	3.420396	0.000000	-0.635085	3.420396	0.000000	-0.635085	1.193656	-2.152322	2.499976
H	-1.261125	-2.159271	2.418585	-3.420396	0.000000	-0.635085	-3.420396	0.000000	-0.635085	-3.420396	0.000000	-0.635085	-1.193656	-2.152322	2.499976
H	1.261125	2.159271	2.418585	3.420396	-1.261125	1.526835	3.420396	-1.261125	1.526835	3.420396	-1.261125	1.526835	1.193656	2.152322	2.499976
H	-1.261125	2.159271	2.418585	-3.420396	-1.261125	1.526835	-3.420396	-1.261125	1.526835	-3.420396	-1.261125	1.526835	-1.193656	2.152322	2.499976
H	1.261125	-1.261125	2.418585	3.420396	1.261125	1.526835	3.420396	1.261125	1.526835	3.420396	1.261125	1.526835	3.356199	-1.199633	1.746414
H	-1.261125	-1.261125	2.418585	-3.420396	-1.261125	1.526835	-3.420396	-1.261125	1.526835	-3.420396	-1.261125	1.526835	2.588607	-2.151185	0.466387
H	1.261125	2.159271	2.418585	3.420396	2.159271	2.418585	3.420396	2.159271	2.418585	3.420396	2.159271	2.418585	0.000000	-2.203723	0.209233
H	-1.261125	2.159271	2.418585	-3.420396	-2.159271	2.418585	-3.420396	-2.159271	2.418585	-3.420396	-2.159271	2.418585	-3.356199	-1.199633	1.746414
H	1.261125	-1.261125	2.418585	3.420396	-1.261125	1.526835	3.420396	-1.261125	1.526835	3.420396	-1.261125	1.526835	2.588607	-2.151185	0.466387
H	-1.261125	-1.261125	2.418585	-3.420396	-1.261125	1.526835	-3.420396	-1.261125	1.526835	-3.420396	-1.261125	1.526835	-2.588607	-2.151185	0.466387
H	1.261125	2.159271	2.418585	3.420396	1.261125	1.526835	3.420396	1.261125	1.526835	3.420396	1.261125	1.526835	3.356199	1.199633	1.746414
H	-1.261125	2.159271	2.418585	-3.420396	-1.261125	1.526835	-3.420396	-1.261125	1.526835	-3.420396	-1.261125	1.526835	0.000000	2.203723	0.209233
H	1.261125	-1.261125	2.418585	3.420396	1.261125	1.526835	3.420396	1.261125	1.526835	3.420396	1.261125	1.526835	-3.356199	-1.199633	1.746414
H	-1.261125	-1.261125	2.418585	-3.420396	-1.261125	1.526835	-3.420396	-1.261125	1.526835	-3.420396	-1.261125	1.526835	2.588607	-2.151185	0.466387
H	1.261125	2.159271	2.418585	3.420396	2.159271	2.418585	3.420396	2.159271	2.418585	3.420396	2.159271	2.418585	0.000000	0.000000	-0.468877
H	-1.261125	2.159271	2.418585	-3.420396	-2.159271	2.418585	-3.420396	-2.159271	2.418585	-3.420396	-2.159271	2.418585	-3.443471	0.000000	-0.468877
H	1.261125	-1.261125	2.418585	3.420396	-1.261125	1.526835	3.420396	-1.261125	1.526835	3.420396	-1.261125	1.526835	1.338943	0.885773	-1.474466
H	-1.261125	-1.261125	2.418585	-3.420396	-1.261125	1.526835	-3.420396	-1.261125	1.526835	-3.420396	-1.261125	1.526835	-1.338943	-0.885773	-1.474466
H	1.261125	2.159271	2.418585	3.420396	1.261125	1.526835	3.420396	1.261125	1.526835	3.420396	1.261125	1.526835	-1.338943	0.885773	-1.474466
H	-1.261125	2.159271	2.418585	-3.420396	-1.261125	1.526835	-3.420396	-1.261125	1.526835	-3.420396	-1.261125	1.526835	-1.338943	-0.885773	-1.474466
C	-0.855645	0.000000	2.599295	0.844430	0.000000	2.611334	0.844430	0.000000	2.611334	0.844430	0.000000	2.611334	-0.800812	0.000000	2.650230
C	0.855645	0.000000	2.599295	-0.844430	0.000000	2.611334	-0.844430	0.000000	2.611334	-0.844430	0.000000	2.611334	0.800812	0.000000	2.650230
H	-1.232116	0.000000	3.635757	1.237466	0.000000	3.630476	1.237466	0.000000	3.630476	1.237466	0.000000	3.630476	-1.228903	0.000000	3.669994
H	1.232116	0.000000	3.635757	-1.237466	0.000000	3.630476	-1.237466	0.000000	3.630476	-1.237466	0.000000	3.630476	1.228903	0.000000	3.669994

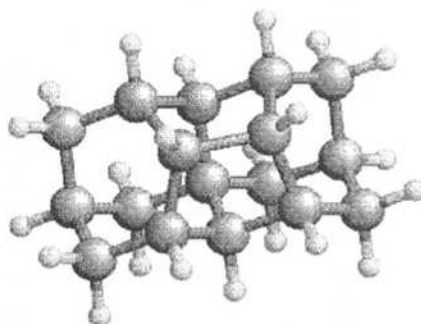
図17C 水素分子吸着後のテカルト座標(PM3)



Model 1、 DIMER



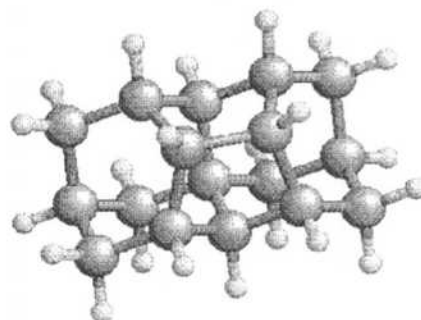
Model 2、 DIMER



Model 1、 DIMER+2



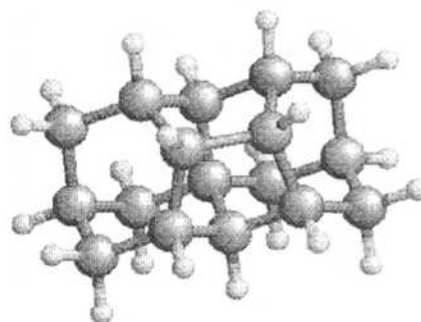
Model 2、 DIMER+2



Model 1、 DIMER+2,3



Model 2、 DIMER+2,3



Model 1、 ALL



Model 2、 ALL

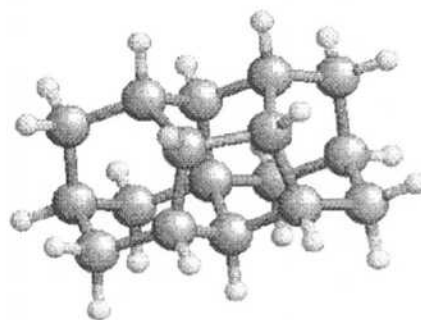


図 18A 水素分子吸着後の構造 (HF/6-31G\*)

Model 1, DIMER				Model 1, DIMER+2				Model 1, DIMER+2,3				Model 1, ALL			
	x	y	z		x	y	z		x	y	z		x	y	z
C	-1.261125	1.261125	1.783500	C	0.000000	0.000000	0.000000	C	0.000000	0.000000	0.000000	C	-1.169143	1.239996	1.857893
C	1.261125	1.261125	1.783500	C	0.000000	-1.261125	0.891750	H	-0.898146	0.000000	-0.635085	C	1.169143	1.239996	1.857893
C	-1.261125	-1.261125	1.783500	C	0.000000	1.261125	0.891750	H	0.898146	0.000000	-0.635085	C	-1.169143	-1.239996	1.857893
C	1.261125	-1.261125	1.783500	H	-0.898146	0.000000	-0.635085	H	0.000000	2.159271	0.256665	C	1.169143	-1.239996	1.857893
C	0.000000	1.261125	0.891750	H	0.898146	0.000000	-0.635085	H	0.000000	-2.159271	0.256665	C	0.000000	1.283635	0.866801
C	0.000000	-1.261125	0.891750	H	0.000000	2.159271	0.256665	H	-2.159271	1.261125	1.148415	C	0.000000	-1.283635	0.866801
C	0.000000	0.000000	0.000000	H	0.000000	-2.159271	0.256665	H	-2.159271	-1.261125	1.148415	C	0.000000	0.000000	0.000000
H	-2.159271	1.261125	1.148414	H	-2.159271	-1.261125	1.148415	H	2.159271	1.261125	1.148415	H	-2.143304	1.142744	1.389132
H	-1.261125	2.159271	2.418585	H	-1.261125	-2.159271	2.418586	H	2.159271	-1.261125	1.148415	H	-1.184508	2.144948	2.459215
H	2.159271	1.261125	1.148414	H	-2.159271	1.261125	1.148415	H	-1.261125	2.159271	2.418586	H	2.143304	1.142744	1.389132
H	1.261125	2.159271	2.418585	H	-1.261125	2.159271	2.418586	H	-1.261125	-2.159271	2.418586	H	1.184508	2.144948	2.459215
H	-1.261125	-2.159271	2.418585	H	2.159271	-1.261125	1.148415	H	1.261125	2.159271	2.418586	H	-1.184508	-2.144948	2.459215
H	-2.159271	-1.261125	1.148414	H	1.261125	-2.159271	2.418586	H	1.261125	-2.159271	2.418586	H	-2.143304	-1.142744	1.389132
H	2.159271	-1.261125	1.148414	H	2.159271	1.261125	1.148415	C	0.000000	1.293702	0.852027	H	2.143304	-1.142744	1.389132
H	1.261125	-2.159271	2.418585	H	1.261125	2.159271	2.418586	C	0.000000	-1.293702	0.852027	H	1.184508	-2.144948	2.459215
H	0.000000	2.159271	0.256664	C	1.221006	-1.261125	1.787674	C	-1.215201	1.270357	1.768905	H	0.000000	2.166685	0.235112
H	0.000000	-2.159271	0.256664	C	-1.221006	1.261125	1.787674	C	1.215201	-1.270357	1.768905	H	0.000000	-2.166685	0.235112
H	0.898146	0.000000	-0.635086	C	-1.221006	-1.261125	1.787674	C	1.215201	1.270357	1.768905	H	0.872785	0.000000	-0.649283
H	-0.898146	0.000000	-0.635086	C	1.221006	1.261125	1.787674	C	-1.215201	-1.270357	1.768905	H	-0.872785	0.000000	-0.649283
C	0.856331	0.000000	2.608985	C	0.840675	0.000000	2.617351	C	-0.831459	0.000000	2.584164	C	0.791357	0.000000	2.691327
C	-0.856331	0.000000	2.608985	C	-0.840675	0.000000	2.617351	C	0.831459	0.000000	2.584164	C	-0.791357	0.000000	2.691327
H	1.234851	0.000000	3.623872	H	1.236971	0.000000	3.624893	H	-1.228480	0.000000	3.591603	H	1.228257	0.000000	3.682686
H	-1.234851	0.000000	3.623872	H	-1.236971	0.000000	3.624893	H	1.228480	0.000000	3.591603	H	-1.228257	0.000000	3.682686

図18B 水素分子吸着後のデカルト座標(HF/6-31G\*)



Model 2, DIMER				Model 2, DIMER+2				Model 2, DIMER+2,3				Model 2, ALL			
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
C	1.261125	-1.261125	1.783500	1.261125	0.000000	-0.891750	1.261125	0.000000	-0.891750	1.261125	0.000000	-0.891750	1.182051	-1.259030	1.832742
C	-1.261125	-1.261125	1.783500	-1.261125	0.000000	-0.891750	-1.261125	0.000000	-0.891750	-1.261125	0.000000	-0.891750	-1.182051	-1.259030	1.832742
C	1.261125	1.261125	1.783500	2.522250	0.000000	0.000000	2.522250	0.000000	0.000000	2.522250	0.000000	0.000000	1.182051	1.259030	1.832742
C	-1.261125	1.261125	1.783500	-2.522250	0.000000	0.000000	-2.522250	0.000000	0.000000	-2.522250	0.000000	0.000000	-1.182051	1.259030	1.832742
C	0.000000	-1.261125	0.891750	2.522250	-1.261125	0.891750	2.522250	0.898146	-1.526835	2.522250	0.898146	-1.526835	0.000000	-1.292781	0.876208
C	-2.522250	-1.261125	0.891750	-2.522250	-1.261125	0.891750	-2.522250	-0.898146	1.526835	-2.522250	-0.898146	1.526835	-2.505263	-1.222635	1.069184
C	2.522250	1.261125	0.891750	2.522250	1.261125	0.891750	2.522250	1.261125	0.891750	2.522250	1.261125	0.891750	2.505263	1.222635	1.069184
C	-2.522250	1.261125	0.891750	-2.522250	1.261125	0.891750	-2.522250	1.261125	0.891750	-2.522250	1.261125	0.891750	-2.505263	1.222635	1.069184
C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
C	-2.522250	0.000000	0.000000	-2.522250	0.898146	-1.526835	-2.522250	0.898146	-1.526835	-2.522250	0.898146	-1.526835	-2.529084	0.000000	0.147157
C	2.522250	0.000000	0.000000	2.522250	-0.898146	1.526835	2.522250	-0.898146	1.526835	2.522250	-0.898146	1.526835	0.000000	0.000000	0.000000
C	-1.261125	0.000000	-0.891750	1.261125	0.898146	-1.526835	1.261125	0.898146	-1.526835	1.261125	0.898146	-1.526835	-1.308781	0.000000	-0.808909
C	1.261125	0.000000	-0.891750	-1.261125	0.898146	-1.526835	-1.261125	0.898146	-1.526835	-1.261125	0.898146	-1.526835	-1.308781	0.000000	-0.808909
H	1.261125	-2.159271	2.418585	3.420396	0.000000	-0.635085	3.420396	0.000000	-0.635085	3.420396	0.000000	-0.635085	1.157479	-2.139496	2.470509
H	-1.261125	-2.159271	2.418585	-3.420396	0.000000	-0.635085	-3.420396	0.000000	-0.635085	-3.420396	0.000000	-0.635085	-1.157479	-2.139496	2.470509
H	1.261125	2.159271	2.418585	2.522250	-2.159271	0.256665	2.522250	-2.159271	0.256665	2.522250	-2.159271	0.256665	1.157479	2.139496	2.470509
H	-1.261125	2.159271	2.418585	-2.522250	-2.159271	0.256665	-2.522250	-2.159271	0.256665	-2.522250	-2.159271	0.256665	-1.157479	2.139496	2.470509
H	3.420396	1.261125	1.526835	3.420396	1.261125	1.526835	3.420396	1.261125	1.526835	3.420396	1.261125	1.526835	-1.157479	2.139496	2.470509
H	-3.420396	-1.261125	-1.526835	-3.420396	-1.261125	-1.526835	-3.420396	-1.261125	-1.526835	-3.420396	-1.261125	-1.526835	1.157479	-2.139496	-2.470509
H	2.522250	-2.159271	0.256665	2.522250	2.159271	0.256665	2.522250	2.159271	0.256665	2.522250	2.159271	0.256665	3.354048	-1.186898	1.748569
H	-2.522250	2.159271	0.256665	-2.522250	-2.159271	0.256665	-2.522250	-2.159271	0.256665	-2.522250	-2.159271	0.256665	2.601358	-2.143873	0.497868
H	0.000000	-2.159271	0.256665	0.000000	2.159271	0.256665	0.000000	2.159271	0.256665	0.000000	2.159271	0.256665	0.000000	-2.164225	0.224078
H	-0.000000	2.159271	0.256665	-0.000000	-2.159271	0.256665	-0.000000	-2.159271	0.256665	-0.000000	-2.159271	0.256665	-3.354048	-1.186898	1.748569
H	3.420396	0.256665	0.256665	3.420396	-1.261125	1.526835	3.420396	-1.261125	1.526835	3.420396	-1.261125	1.526835	-2.601358	-2.143873	0.497868
H	-3.420396	0.256665	0.256665	-3.420396	1.261125	-1.526835	-3.420396	1.261125	-1.526835	-3.420396	1.261125	-1.526835	2.601358	2.143873	0.497868
H	2.522250	1.526835	0.890023	2.522250	1.526835	0.890023	2.522250	1.526835	0.890023	2.522250	1.526835	0.890023	3.354048	1.186898	1.748569
H	-2.522250	-1.526835	-0.890023	-2.522250	-1.526835	-0.890023	-2.522250	-1.526835	-0.890023	-2.522250	-1.526835	-0.890023	0.000000	2.164225	0.224078
H	0.000000	2.164372	0.895581	0.000000	-2.164372	0.895581	0.000000	-2.164372	0.895581	0.000000	-2.164372	0.895581	-3.354048	1.186898	1.748569
H	-0.000000	-2.164372	-0.895581	0.000000	2.164372	-0.895581	0.000000	2.164372	-0.895581	0.000000	2.164372	-0.895581	2.601358	2.143873	0.497868
H	2.522250	1.256526	0.890023	2.522250	1.256526	0.890023	2.522250	1.256526	0.890023	2.522250	1.256526	0.890023	3.441017	0.000000	-0.444505
H	-2.522250	-1.256526	-0.890023	-2.522250	-1.256526	-0.890023	-2.522250	-1.256526	-0.890023	-2.522250	-1.256526	-0.890023	-3.441017	0.000000	-0.444505
H	1.261125	0.898146	1.783117	1.261125	0.898146	1.783117	1.261125	0.898146	1.783117	1.261125	0.898146	1.783117	1.352539	0.873618	-1.457073
H	-1.261125	0.898146	1.783117	-1.261125	0.898146	1.783117	-1.261125	0.898146	1.783117	-1.261125	0.898146	1.783117	-1.352539	-0.873618	-1.457073
H	1.261125	-1.261125	1.783117	1.261125	-1.261125	1.783117	1.261125	-1.261125	1.783117	1.261125	-1.261125	1.783117	-1.352539	0.873618	-1.457073
H	-1.261125	-1.261125	1.783117	-1.261125	-1.261125	1.783117	-1.261125	-1.261125	1.783117	-1.261125	-1.261125	1.783117	-1.352539	-0.873618	-1.457073
C	0.835201	0.000000	2.616742	0.835201	0.000000	2.616742	0.835201	0.000000	2.616742	0.835201	0.000000	2.616742	-0.800257	0.000000	2.653980
C	-0.835201	0.000000	-2.616742	-0.835201	0.000000	-2.616742	-0.835201	0.000000	-2.616742	-0.835201	0.000000	-2.616742	0.800257	0.000000	2.653980
H	1.238840	0.000000	3.622569	1.238840	0.000000	3.622569	1.238840	0.000000	3.622569	1.238840	0.000000	3.622569	-1.230212	0.000000	3.649407
H	-1.238840	0.000000	-3.622569	-1.238840	0.000000	-3.622569	-1.238840	0.000000	-3.622569	-1.238840	0.000000	-3.622569	1.230212	0.000000	3.649407

図18C 水素分子吸着後のデカルト座標(HF/6-31G\*)

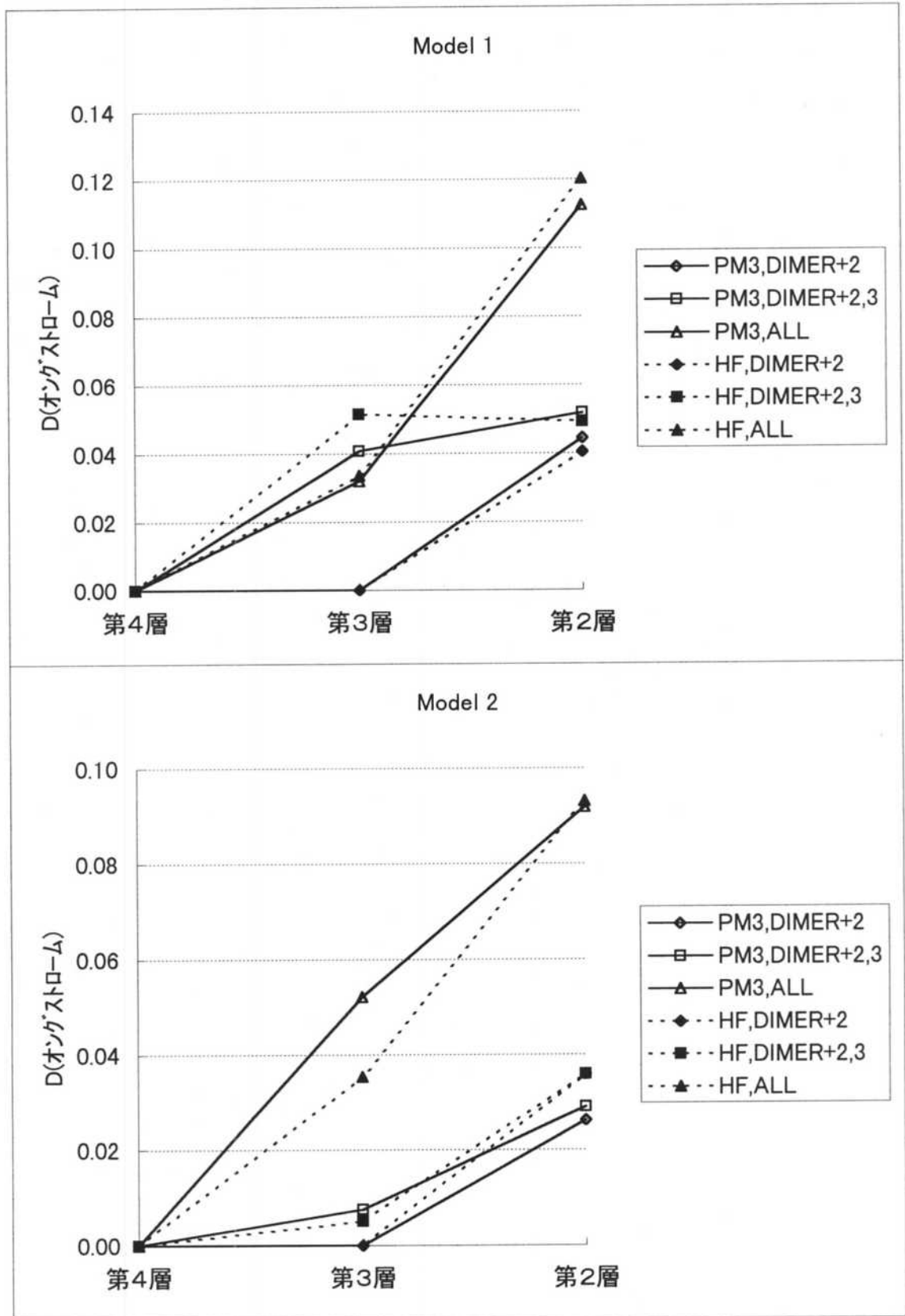


図19 水素分子吸着後のパラメータープロット

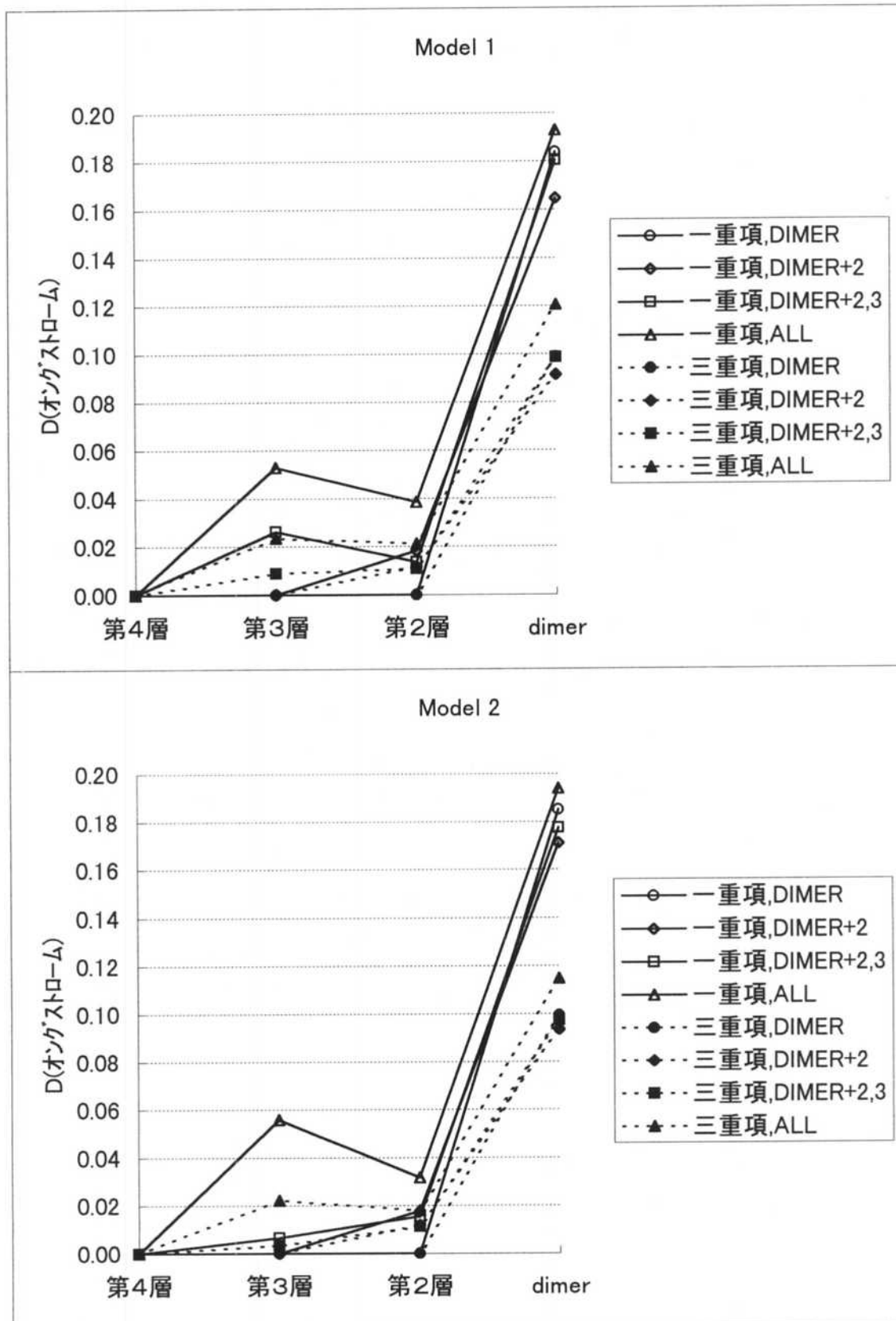


図20 反応によるパラメータプロット(PM3)

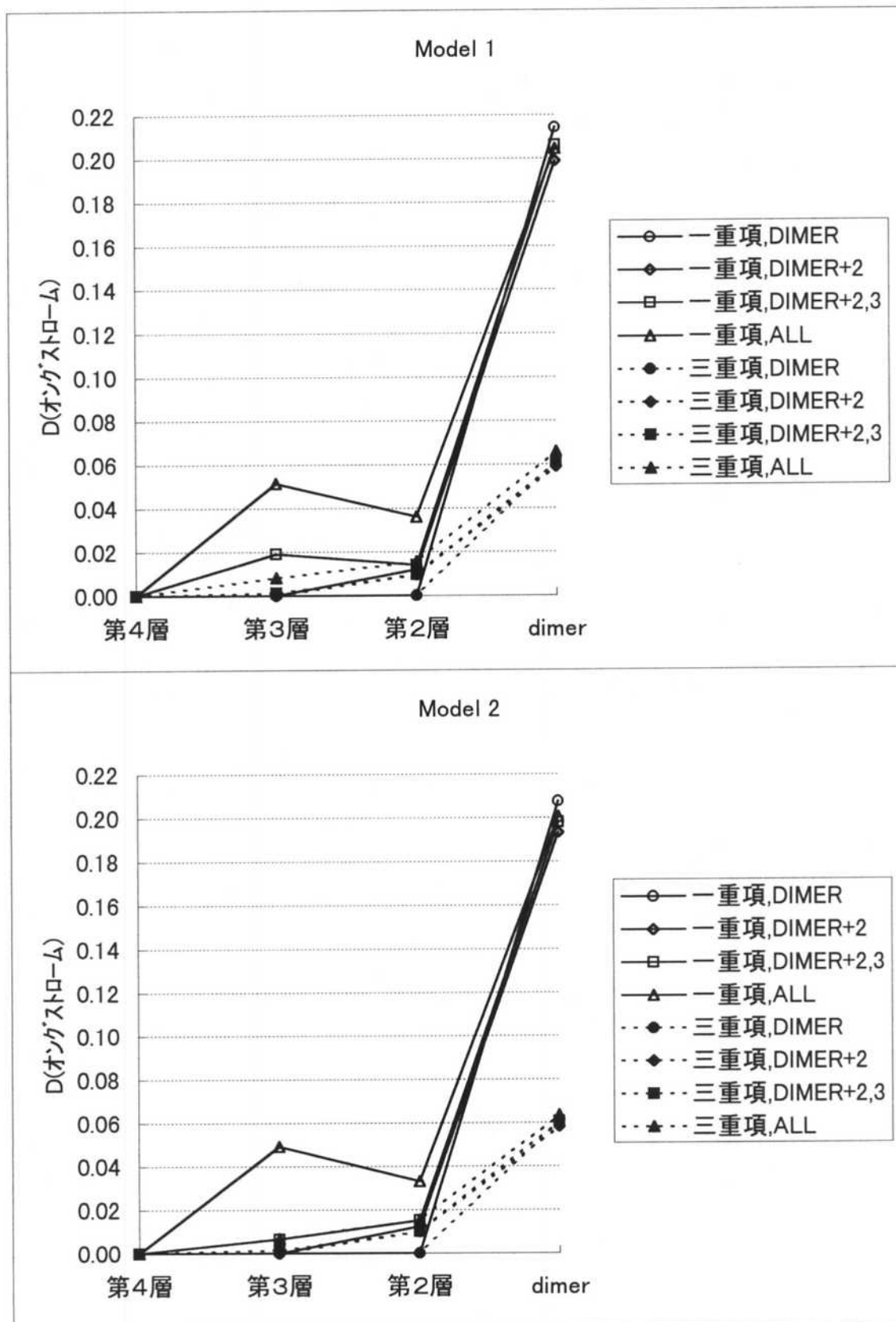


図21 反応によるパラメータープロット(HF/6-31G\*)



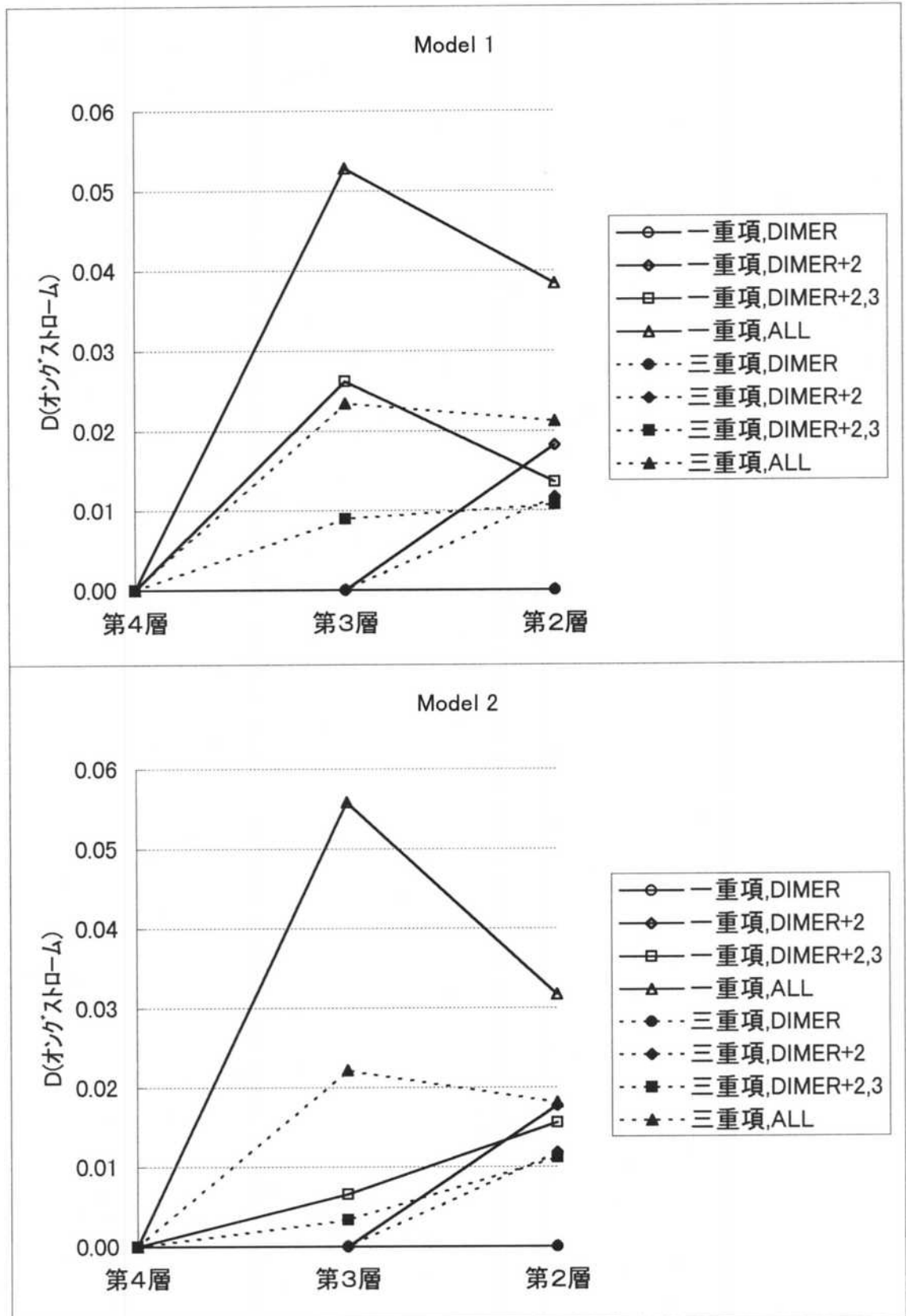


図22 反応によるパラメータプロットの拡大図(PM3)

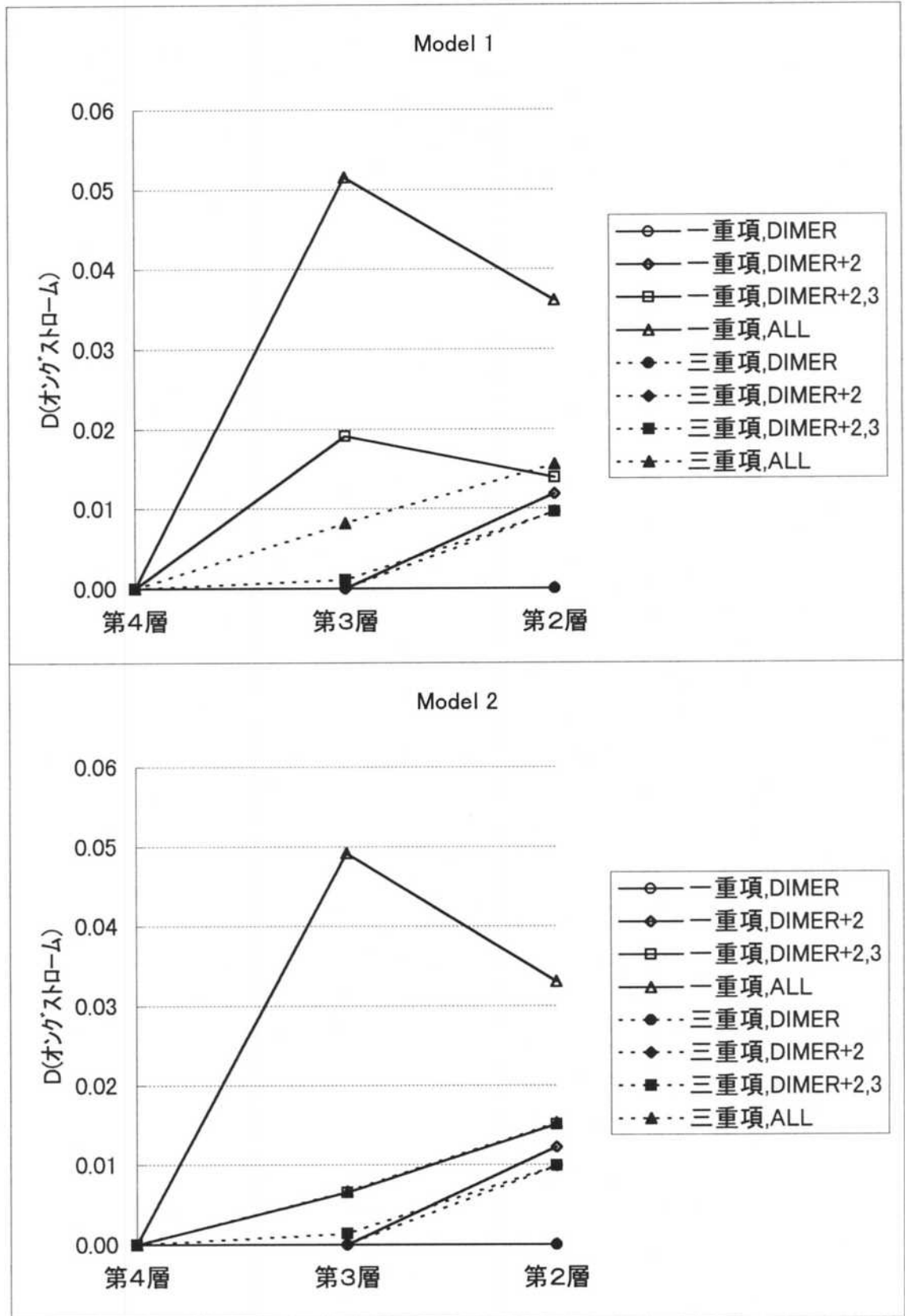


図23 反応によるパラメータプロットの拡大図(HF/6-31G\*)