

## 3-2 理論研究系

### 分子基礎理論第一研究部門

岩 田 末 廣 (教授)

A-1) 専門領域：理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子構造理論における新しい方法と数値解析法の開発
- b) 水クラスターとその錯体
- c) 大気環境下の原子・分子過程の計算化学
- d) 分子軌道法と密度汎関数法による実験解析

A-3) 研究活動の概略と成果

- a) 状態普遍結合クラスター展開の形式を用いて、多参照線形応答理論を開発した。2電子物理量である静的構造因子を結合クラスター法によって計算し、電子相関の影響を見積もった。2変数2準位に現れる円錐交差付近でおきる非断熱遷移を古典論、半古典論、量子論を用いて解析した。固有値スペクトル分布を繰り返し法で求める方法により離散および連続スペクトルが混在する多準位へのフランク・コンドン因子を計算し、 $\text{CO}^+$ の ${}^2\Pi$ 準位へのZEKEスペクトルを解析した。
- b) 水クラスター負イオン $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ と1族金属M(Li, Na)と水クラスターの錯体 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ に共通して見いだされる(OH){e}(HO)結合とも呼べる電子雲と複数の(OH)結合の相互作用を理論的に調べた。OHの伸縮振動の低波数シフトとOH結合距離の伸張の相関は、通常の水素結合と同様であることが分かり、OHと電子雲{e}の相互作用は電子-水素結合と呼べるものであることを明らかにした。また、電子雲{e}の中心と水素原子間の距離もまたOHの伸縮振動の低波数シフトと強く相関していることも明らかになった。振動スペクトルのパターンから{e}周辺の構造を同定できることも判明し、振動スペクトルの観測実験の重要性を提唱した。電子スペクトルも構造特異であることを光励起・光電子脱離断面積の計算によって示した。 $\text{X}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ (X = F, Cl, Br)の分子内振動と分子間振動の相互作用を計算し、実験で観測されているスペクトルの中には内部エネルギーが高いクラスターからの寄与があることを示した。
- c) 大気環境で進行する様々な原子・分子過程を理論化学・計算化学の立場から研究する研究プロジェクトを新たに開始した(科学技術振興事業団・計算科学技術活用型研究開発推進事業)。もっとも基本的分子である $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ とそのイオン $\text{N}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{CO}^+$ の基底状態・励起状態のポテンシャルエネルギー、双極子モーメント、電子遷移モーメントを精密に計算し、電子・振動・回転スペクトルの絶対強度、放射寿命を見積もった。実験データがある場合は実験誤差範囲内で一致していることが分かり、計算で得られたこれらの量は、定量的計測・シミュレーションに用いることができることを示した。たとえば、人工衛星に搭載された分光器で測定された太陽のCO分子の赤外スペクトルの強度分布を、理論計算で得られた吸収強度を用いて解析することによって、太陽大気の温度分布を推定することができた。OHラジカルは、対流圏においても成層圏においても大気の化学反応で重要な役割を

果たしている。その生成機構と反応,特にVOCと呼ばれる植物起源の揮発性有機化合物との反応の機構と反応速度を量子化学的に研究した。

#### B-1) 学術論文

**P. BANDYOPADHYAY, S. TEN-NO and S. IWATA**, “Ab initio Monte Carlo simulation using multicanonical algorithm: temperature dependence of the average structure of water dimer,” *Mol. Phys.* **96**, 349-358 (1998).

**T. SUZUKI, T. IKEGAMI, M. FUJII and S. IWATA**, “Theoretical studies of internal methyl rotations in *m*-xylene: Comparison of Franck-Condon factors with the experimental spectra,” *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **461-462**, 79-90 (1999).

**S. TEN-NO, S. IWATA, S. PAL and D. MUKHERJEE**, “Generalization of the coupled-cluster response theory to multi-reference expansion spaces: an application of the coupled-cluster singles and doubles effective Hamiltonian,” *Theor. Chem. Acc.* **102**, 252 (1999).

**T. IKEGAMI and S. IWATA**, “Photodissociation dynamics of argon cluster ions,” *J. Chem. Phys.* **110**, 8492-8500 (1999).

**P. NACHTIGALL, J. HRUSAK, O. BLUDSKY and S. IWATA**, “Investigation of the potential energy surfaces for the ground  $X^1A_1$  and excited  $C^1B_2$  electronic states of  $SO_2$ ,” *Chem. Phys. Lett.* **303**, 441-446 (1999).

**K. K. BAECK, H. CHOI and S. IWATA**, “Theoretical study on spectroscopic properties of positive, neutral and negative species of  $BCl_2$  and  $AlCl_2$ : The stability of the negative species,” *J. Phys. Chem. A* **103**, 6772-6777 (1999).

**J. HRUSAK, Z. HERMAN and S. IWATA**, “The heat of formation of the  $SiF^{2++}$  dication: A theoretical prediction,” *Int. J. Mass Spectrom.* **192**, 165-171 (1999).

**N. WATANABE, S. TEN-NO, S. PAL, S. IWATA and Y. UDAGAWA**, “Size-extensive calculations of static structure factors from the coupled cluster singles and doubles model,” *J. Chem. Phys.* **111**, 827-832 (1999).

**P. BANDYOPADHYAY, S. TEN-NO and S. IWATA**, “Structures and photoelectron spectroscopies of  $Si_2C_2^-$  studied with ab initio multicanonical Monte Carlo simulation,” *J. Phys. Chem. A* **103**, 6442-6447 (1999).

**S. TEN-NO and S. IWATA**, “On connection between the reference interaction site model integral equation theory and the partial wave expansion of molecular Ornstein-Zernike equation,” *J. Chem. Phys.* **111**, 4865-4868 (1999).

**W.-N. WANG, H.-R. TANG, K.-N. FAN and S. IWATA**, “Theoretical studies of  $[Si_4NO]^-$  with ab initio MO and DFT methods,” *Chem. Phys. Lett.* **310**, 313-322 (1999).

**T. TSURUSAWA and S. IWATA**, “Theoretical studies of structures and ionization threshold energies of water cluster complexes with a group 1 metal,  $M(H_2O)_n$  ( $M = Li$  and  $Na$ ),” *J. Phys. Chem. A* **103**, 6134-6141 (1999).

**M. SAEKI, T. TSUKUDA, S. IWATA and T. NAGATA**, “Electronic Isomers in  $[(CO_2)_nROH]^-$  cluster anions. II. Ab initio calculations,” *J. Chem. Phys.* **111**, 6333-6343 (1999).

**K. SATOH and S. IWATA**, “Theoretical study of vibrational spectra for  $Cl^-(H_2O)$ : Temperature dependence and the influence of  $Ar_n$  ( $n = 1-3$ ),” *Chem. Phys. Lett.* **312**, 522-529 (1999).

#### B-3) 総説、著書

**T. IKEGAMI and S. IWATA**, “Intracluster Reaction Dynamics of  $Ar_4^+$ ,” *The Transition State, Theoretical Approach*, Fueno, Ed., Kodansha; Tokyo, pp. 115-128 (1999).

岩田末廣, 「定量的量子化学計算理論の開拓と確立 ポール教授とコーン教授の業績」, *現代化学* **20** (1998).

岩田末廣, 「化学結合論・量子化学・計算化学」, 学術月報 52, 570-576 (1999).

**K. FUKE, K. HASHIMOTO and S. IWATA**, “Structures, spectroscopies and reactions of atomic ions with water clusters,” *Adv. Chem. Phys.* **110**, 431 (1999).

#### B-4) 招待講演

岩田末廣、鶴澤武士, 「電子雲と相互作用している HO 結合の理論振動スペクトル: 電子 - 水素結合」, 高エネ機構研究会「水素結合誘電体 - 水素結合プロトンの振動スペクトルと同位体効果」, つくば, 1999 年 12 月.

**S. IWATA**, “The electron-hydrogen bond: structural and spectroscopic properties,” IMS COE Conference “Interplay of theories and experiments in structural analyses of molecular clusters,” Okazaki (Japan), December 1999.

岩田末廣, 「計算機で化学する」, 分子科学フォーラム, 岡崎, 1999 年 10 月.

岩田末廣, 「水クラスターとその錯体の量子化学」, 分子構造討論会, 大阪, 1999 年 9 月.

岩田末廣, 「大気環境における分子過程の理論化学」, 日本化学会第 77 秋季年会, 札幌, 1999 年 9 月.

岩田末廣, 「水クラスターの作る錯体の量子化学」, 超水分子の化学に関するワークショップ, つくば, 1999 年 9 月.

**S. IWATA, T. TSURUSAWA and F. CHEN**, “Theoretical studies of water cluster anions and water cluster complexes with a group 1 metal atom  $M(H_2O)_n$  ( $M = Li, Na$ ): The unique size dependence of ionization energy and spectroscopic properties,” Beijing International Conference on photoelectron spectroscopy: Molecules, ions and clusters, Beijing (China), September 1999.

**S. IWATA and T. TSURUSAWA**, “A new type of chemical interaction found in computational chemistry: Water cluster anions and the ion-pair state of  $M(H_2O)_n$  ( $M = Li, Na$ ),” 5th International Conference COMPUTERS IN CHEMISTRY '99, Szklarska Poreba (Poland), July 1999.

岩田末廣, 「水クラスターとその錯体: 量子化学計算で何ができるか」, 分子研研究会「大気イオンクラスターの化学とその応用」, 岡崎, 1999 年 6 月.

**S. HIRATA and S. IWATA**, “Development and application of analytical derivative methods in ab initio 1D crystal orbital theory,” 39 Sanibel Symposium, Florida (USA), March 1999.

**S. HIRATA and S. IWATA**, “Analytical derivative methods in ab initio 1D crystal orbital theory,” The 8th Korean-Japan Joint Symposium on Molecular Science, Taejon (Korea), January 1999.

#### B-6) 学会および社会的活動

##### 学会の組織委員

第三回世界理論有機化学会議 (豊橋) プログラム委員会委員長(1993.7).

Symposium “Computational Quantum Chemistry” in PacifiChem '95: (Hawaii) (1995.12).

Symposium “In the Frontier of Quantum Chemistry and Chemical Reactions,” Atlanta (1999.5).

Japan-US Information Exchange Seminar “Photoconversion and Photosynthesis: Past, Present and Perspective,” Okazaki (1999.11).

IMS COE International Conference “Interplay of Theories and Experiments in Structural Analysis of Molecular Clusters,” Okazaki (1999.12).

Symposium “Solvated Molecules and Ions: From Clusters to Condensed Phases” in PacifiChem 2000, Hawaii (2000.12).

#### 文部省、学術振興会等の役員等

- 日本化学会関東支部委員(1976-1978).
- 日本化学会学会賞等選考委員(1991-1992).
- 学術振興会特別研究員等審査会専門委員(1994-1995).
- 通産省産業技術部会・原子分子極限操作技術分科会委員(1992-1998).
- 慶應義塾大学大型研究助成審査委員(1994-).
- 東京工業大学総合情報処理センター外部評価委員(1995).
- 日本化学会学術賞等選考委員(1996-1997).
- 東京大学物性研究所運営協議会委員(1996-1998).
- 北海道大学理学研究科化学専攻外部評価委員(1998).

#### 学術雑誌編集委員

- 日本化学会関東支部委員(1976-1978).
- 「化学と工業」編集委員(1979-1981).
- Bulltin of Chemical Society of Japan* 編集委員(1981-1983).
- 日本化学会学会賞等選考委員(1991-1992).
- Bulltin of Chemical Society of Japan* 編集委員(1991-1993).
- Bulltin of Chemical Society of Japan* 副編集委員長(1994-1997).
- Computer Physics Communication*, Specialist editor (1986-1993).
- Theoretica Chimica Acta* (1994-1997).
- Theoretical Chemistry Accounts* (1997-).
- Molecular Physics* (1999-).

#### 科学研究費の研究代表者、班長等

- 重点領域研究「化学反応理論」領域代表者(1993-1996).
- 学術振興会産学協同研究支援事業「化学反応・分子設計の計算化学ネットワークの構築」世話役(1995).
- 科学技術振興偉業団・計算科学技術活用型特定研究開発推進事業 研究代表者(1998-).

#### B-7) 他大学での講義、客員

- 東京大学理学系大学院化学専攻, 客員教授, 1997年5月1日 - 1999年3月31日.
- 慶應義塾大学理工学研究科化学専攻, 非常勤講師, 1999年4月1日 - 1999年9月30日.

#### C) 研究活動の課題と展望

大気環境中では原子・分子過程に加えて, 中性クラスターおよび正・負イオンクラスターが関与する過程も重要である。基礎的分子については特別に高精度の理論計算を行い, 実験精度と同程度で分光学的諸量などの物理量を, 大気科学者に提供する。そのためには, 電子状態理論の高精度化と同時に核の運動の量子論的取り扱いの改良にも努める。分子クラスターの成長・崩壊にも研究の対象を広げ, そのための理論的手法の開発にも取り組む。