

石田俊正(助教授)

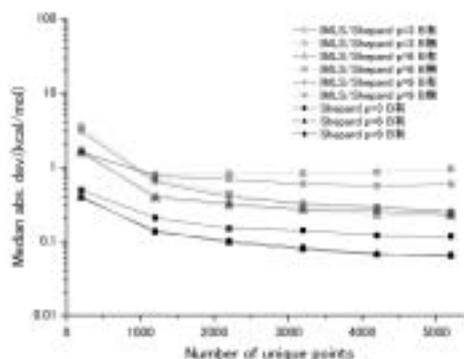
A-1) 専門領域：計算化学、理論化学

A-2) 研究課題：

- ab initio計算からのポテンシャル面の自動的・効率的生成
- 多環芳香族分子を触媒とする、星間空間での水素分子問題の解明
- 固体中で色変化を行う分子・アモルファスの量子化学的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 最新のab initio計算手法と組み合わせ可能なポテンシャル超曲面生成法としてIMLS/Shepard法を提案している。この方法とその応用した結果について、Bayesian解析の適用も行った。この系に対するOchoa de AspuruとClaryによる解析ポテンシャルを用いて、IMLS/Shepard法の誤差を検討した。図に、内挿点を増やしていったときのエネルギーの誤差(メジアン値からの偏差の絶対値)の変化を示す。パラメータ p は重み関数の広がり具合を表し、大きいほど広がりが小さくなっている。図から0.5 kcal/mol以下の誤差が達成可能であることがわかる。IMLS/Shepard法の



結果を見ると、この系では p の値にかかわらず、Bayesian解析を用いた方が精度が向上していることがわかる。これは、 $O+H_2$ 系での結果と異なっている。この系は、単純な遷移状態を持つ系に対して、 $O+H_2$ 系は深い井戸を持つ系であり、そのポテンシャル面の違いがBayesian解析を用いた結果の違いに反映していると考えられる。次に、重み関数を制御するパラメータ p について見ると、 $p=3, 4, 5$ のうちでは、 $p=6$ の結果が最も誤差が小さいが、この計算では、内挿点の数を数千取ったためであると考えられる。内挿点が多くなると、ある内挿点に着目した場合の周囲の内挿点が増え、近くのものみの値を使う方が精度が向上することを反映している。Shepard法と比較すると、この系の場合、内挿点数が同じ場合ではShepard法の精度がよい。ただし、Shepard法では、内挿点における2次微分までの情報を用いているので、数値計算でそれを賄おうとすると、 $6 \times 7/2 = 21$ 倍程度の点が必要になる。そのことを考慮すると、IMLS/Shepard法の方が優れていると考えられる。(Northwestern大学 Schatz 教授との共同研究)

また、 $Li + H_2 \rightarrow LiH + H$ およびその逆反応について、ab initio法と組み合わせて精度のよいポテンシャル面を生成した。[15s8p5d3f/7s3p2d]基底を用いたab initio計算を行い、7,000点についてエネルギーを評価し、3,400点を用いてポテンシャル面を構築した。反応前の分子の分光定数をよく再現することがわかった。そのポテンシャル面を用いて反応断面積を計算した。(KAIST Lee教授との共同研究)

- 水素分子の量が、単純な水素原子同士の反応速度では説明できないという、いわゆる水素分子問題とその関連反応について共同研究を行っている。具体的には、アントラセン、ピレンのような、現実に宇宙に存在すると考えられる大きな多環式芳香族炭化水素(PAH)を用いたab initio計算が可能となってきたので、このようなPAHやその他の多原子星間分子の分子イオン(陽イオン)を触媒とする水素分子や代表的な星間分子の生成過程を計算化学的に探索する。DFT、MP2、CCSD、CCSD(T)を用いての電子相関を考慮した分子軌道計算を行っている。 H_2 や星間分子は2段

階の素反応で生成すると想定した。すなわち， PAH陽イオンに水素原子が付加する， 第1段階で生じたモノヒドロPAH陽イオン(arenium ion)から ,もう1個の水素原子が水素を引き抜き 水素分子を生じるとした。分子の周辺の水素原子と結合した炭素原子を介する反応・水素原子と結合していない炭素原子を介する同様の反応経路の両方の探索を行った。また ,星間分子生成の際には ,第2段階でメチルラジカルやエチニルラジカルが水素を引き抜くことを想定した。これらの反応はいずれも活性化エネルギーが小さく ,その大小が遷移状態での電子相関の評価の仕方に大きく影響することがわかった。(静岡大学の相原教授との共同研究)

- c) アモルファス酸化タングステンのエレクトロクロミズムに伴う顕著な赤外スペクトル変化について研究した。今年 は着色過程を調べるため ,電荷移動モデルをW原子4個までを含むクラスターモデルを使ってTDDFT計算をして ,電圧印加による着色を再現する結果を得た。(静岡大学喜多尾助教授との共同研究)

B-1) 学術論文

T. ISHIDA, M. MURAKAMI, G. WATANABE, H. YOSHIKAWA and S. NISHIKIORI, “Theoretical Study on Photoinduced Color Change and Charge Transfer of Methylviologen,” *Internet Electronic J. Mol. Design* **2**, 14–23 (2003).

T. ISHIDA and G. C. SCHATZ, “A Local Interpolation Scheme Using No Derivatives in Potential Sampling: Application to $O(^1D) + H_2$ System,” *J. Comput. Chem.* **24**, 1077–1086 (2003).

M. HIRAMA, T. ISHIDA and J. AIHARA, “Possible Molecular Hydrogen Formation Mediated by the Radical Cations of Anthracene and Pyrene,” *J. Comput. Chem.* **24**, 1378–1382 (2003).

K. H. KIM, Y. S. LEE, G. -H. JEUNG and T. ISHIDA, “Potential Energy Surface Generation Using Ab Initio Calculations and IMLS/Shepard Interpolation for the $LiH + H \rightleftharpoons Li + H_2$ Reactions,” *J. Chem. Phys.* **119**, 4689–4694 (2003).

H. YOSHIKAWA, S. NISHIKIORI and T. ISHIDA, “Crystal Structure and Spectroscopic Properties of the CT Complex of Methyl Viologen Dication and *o*-Dimethoxybenzene Included in a Polycyano-Polycadmiate Host, and Theoretical Study on Its Red Shifted CT Absorption,” *J. Phys. Chem. B* **107**, 9261–9267 (2003).

B-4) 招待講演

T. ISHIDA, “Efficient generation of potential energy surfaces using a local interpolation scheme,” Stereo Dynamics and Time-Space Control of Chemical Reactions, Satellite Meetings for the 19th Symposium of Chemical Kinetics and Dynamics, Sendai, June 2003(「立体反応ダイナミクスと化学反応の時空制御」, 第19回化学反応討論会サテライト研究会, 仙台, 2003年6月.)

C) 研究活動の課題と展望

ポテンシャル面の生成については ,5原子以上の系への拡張を目指している。また ,計算機環境に恵まれた流動期間中に高精度のab initio計算と組み合わせてポテンシャル面生成を行いたいと考えている。一部は共同研究により進行中である。水素分子問題に関する反応エネルギー障壁について ,MP2計算を行うと ,総じてB3LYP法より活性化エネルギーが大きく見積られる。最近Turecekらが ,電子相関の過大評価と過小評価を相殺しあうB3-MP2法を提唱しているが ,その方法による解析も進めている。

エレクトロクロミズムについては ,電荷注入が逆方向に起こるニッケル錯体についても今後進めたい。また ,ab initio動力学的手法で動的な構造変化とスペクトルの関係も明らかにしたい。