

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2022

課題番号：18K05022

研究課題名（和文）ナノ分子固体における光誘起機能発現の実時間・実空間シミュレーション

研究課題名（英文）Real-time and real-space simulation of photoinduced functionality in nanoscale molecular solids

研究代表者

菅野 学（KANNO, Manabu）

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：30598090

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：超多次元系であるナノ物質の分子運動や化学反応の機構解明を実現する手法を開拓した。まずは高速かつ数値的に安定な非断熱動力学法を開発し、小分子の反応（二酸化炭素二量体カチオンの可視光解離）に適用して有用性を確認した。これを使って人工分子モーターの光異性化経路を探索し、数ピコ秒という短時間で異性化が起こる経路が見出された。さらに、X線自由電子レーザーを用いたナノ分子のイメージング法も提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新規な動的機能を発現する分子の創製およびその制御はナノテクノロジーの中心的課題であり、人工分子マシンやフラレンは機能性ナノ分子の代表例と言える。特に、分子マシンの一種である分子モーターは実用化に向けた発展が望まれているが、既存の分子モーターは光異性化の量子収率（光のエネルギーを内部回転に変換する効率）が低い。本研究の成果は分子モーターの詳細な異性化反応機構を明らかにし、高収率かつ高速回転可能な分子モーターの設計に寄与するものである。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to provide methods for elucidating the mechanism of molecular motions and chemical reactions in nanosystems with numerous degrees of freedom. First, we developed a fast and robust nonadiabatic molecular dynamics method. The method was validated by applying it to a small-molecule reaction, specifically the visible photodissociation of a carbon dioxide dimer cation. We then utilized it to investigate the photoisomerization of a nano-sized artificial molecular motor and discovered a rapid photoisomerization pathway that occurs on a picosecond time scale. Additionally, we proposed a novel principle of imaging nanosystems with X-ray free electron lasers.

研究分野：化学

キーワード：理論化学 光化学 分子マシン ナノカーボン

1. 研究開始当初の背景

光は化学反応を誘起するための強力な道具である。化学的に興味ある多原子分子、特にナノ物質の光駆動ダイナミクスを原子・分子レベルで微視的に理解し、更には制御することを目的とした研究展開が期待されている。ナノ分子は単分子でも多数の自由度を有するが、凝縮相では隣接分子と互いに相関し、超多次元系を形成する。そのような超多次元空間においては、分子の断熱電子状態ポテンシャル曲面の間に無数の交差が存在し得る。故に、ナノ分子の光化学反応を理解するためには、光による電子状態の変化だけでなく、原子核の動き（振電相互作用）に起因する断熱ポテンシャル曲面間の乗り移り（非断熱遷移）を考慮することが不可欠である。

新規な動的機能を発現する分子の創製およびその制御はナノテクノロジーの中心的課題である。2016年ノーベル化学賞の受賞テーマとなった「人工分子マシン」は動的機能分子の代表例であり、実用化に向けた発展が望まれている。分子エレクトロニクスや分子フォトニクスなどへの応用に向けて、分子マシンの開発が世界中で進められている。分子マシンの一種である分子モーターは、可視・紫外光の照射により電子励起したアルケンの光異性化反応を利用し、キラリティーを生かして図1のように一方向回転させる[1]。しかし、既存の分子モーターは光異性化の量子収率が低く (<20%)、光のエネルギーを内部回転運動に変換する効率が実用化レベルには至っていない。量子収率向上に向けては、電子励起後に基底状態へ非断熱遷移して *cis* 体または *trans* 体に辿り着く過程（反応時間、収率を左右する自由度など）を詳しく調べる必要がある。

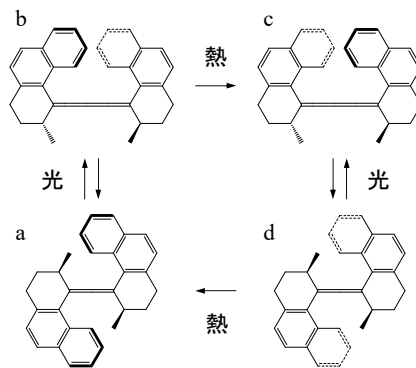


図1 分子モーターの一方向回転[1].

複雑なナノ分子が光照射下で起こす内部運動や化学反応の全体像を実験的測定のみから描くことは困難であり、理論計算（分子動力学シミュレーション）によるアプローチが不可欠である。ナノ分子が形成する超多次元空間の中から如何にして有効な反応座標を抽出し、それに沿った運動を誘起するかという問題は、分子の動的機能や化学反応を高効率で操作するための方法論と直結する。しかし、非断熱遷移に伴う核波動関数（核波束）の分岐や干渉の評価は難しく、これらの量子効果を適切に組み込んだ、大きなナノ分子に適用可能な理論が求められている。

2. 研究の目的

本研究は、少数の自由度だけで反応座標が定義できる小分子が中心だった従来の光反応ダイナミクス研究の枠を越えて、超多次元系であるナノ物質の分子運動や化学反応の機構解明・制御を実現する手法を提案するものである。具体的な対象として、代表的な機能性ナノ分子である分子マシンやフラーレンなどに注目し、主に次のような研究を遂行した。

- (1) 高速かつ数値的に安定な非断熱分子動力学法の開発と性能検証
- (2) 分子モーターの光駆動内部回転シミュレーション
- (3) 古典力学に基づく分子内・分子間エネルギー移動の解析
- (4) X線自由電子レーザー（XFEL）を用いた分子イメージング：C₆₀を対象とした原理検証

以下では、(1)~(3)の内容を報告する。

3. 研究の方法

多原子分子の実用的な動力学法では、原子核の運動自体は古典力学で記述される。代表的な非断熱分子動力学法である surface hopping 法[2]では、断熱ポテンシャル曲面を走る古典軌道（図2では○で表現）が他のポテンシャル曲面との交差領域に達したら、適切な遷移確率でホップ（遷移）が起こる。元のポテンシャル曲面に留まった軌道とホップした軌道の数、量子力学で評価した核波束の分岐比を再現する。遷移確率の推定には fewest switches アルゴリズム[3]が広く使われているが、計算負荷が高く収束も難しい非断熱結合ベクトルの評価を要するため、大きな系への適用は困難である。

これに対し、代表者らは、交差点における断熱ポテンシャル曲面の傾きと曲率の情報だけを利用する新しい遷移確率推定法を開発した。このような近似は、核波束の量子位相が決定的に重要で少数自由度が支配的な系を除いて有効である。本手法は高速かつ数値的に安定で、他の推定法では避けられない電子の時間依存 Schrödinger 方程式を解く必要も無く、更にはあらゆる電子状態計算法と組

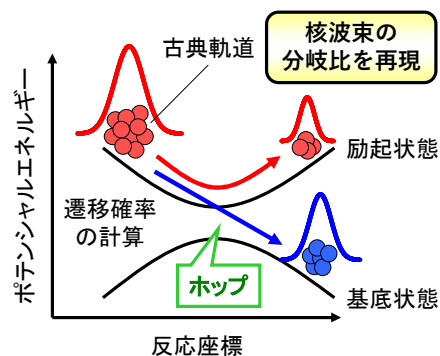


図2 surface hopping 法[2]の概念図.

み合わせることができる。実用性が高く、これまで困難だったナノ分子の光反応ダイナミクスの計算にも有効と言える。

4. 研究成果

(1) 上述の非断熱分子動力学法をナノ分子に適用する前に、まずは実験データとの詳細な比較が可能な小分子系、具体的には二酸化炭素二量体カチオン(CO_2) $_2^+$ の可視光解離を対象として、その有用性を検証した。 $(\text{CO}_2)_2^+$ の可視光解離実験[4,5]で得られた CO_2^+ フラグメントの速度分布は、図 3a のように 2 つの速度成分で構成されている。また、それらの解離方向を比較すると、遅い成分の方が速い成分より異方性が低い (励起波長 532 nm における異方性パラメーター β の値は $\beta_{\text{fast}} = 1.52 \pm 0.14$ に対して $\beta_{\text{slow}} = 0.46 \pm 0.10$ [5])。速い成分は斥力的な電子励起状態ポテンシャル曲面上の直接的な解離、遅い成分は電子励起状態上の統計的な解離に起因すると推測されているが、詳しい機構は明らかになっていない。この仮説では電子励起状態上のダイナミクスのみが考慮されている。そこで、非断熱遷移の効果をとり込んだ分子動力学シミュレーションを行い、実験結果の再現および光解離の機構解明を試みた。

電子基底状態 D_0 から第 3 電子励起状態 D_3 までの 4 状態を SA4-CASSCF(7,4)/cc-pVTZ レベルの計算により評価した。 D_0 の振動基底状態 (温度 0 K に相当) に対応する Wigner 分布から初期条件 (各原子の位置と速度) をサンプリングし、可視光の吸収に相当する D_3 へ垂直励起させた。

フラグメントの終端速度に関わらず、全てのトラジェクトリにおいて約 20 fs ほどで D_3 から D_0 への非断熱遷移が起こっていた。図 4 にプロットしたのは、非断熱遷移を考慮した場合 (図 4a) と無視した場合 (図 4b) の各トラジェクトリにおける C-C 間距離 R の時間変化である。非断熱遷移を考慮すると解離速度の遅いトラジェクトリも発生したが、非断熱遷移を無視すると遅いトラジェクトリが発生せず、実験結果を再現できなかった。図 3b は非断熱遷移を考慮した計算から得られたフラグメントの終端速度のヒストグラムであり、図 3a の実験結果と概ね合致した。

トラジェクトリの時間変化を有効 2 自由度モデルに基づいて解析し、2 つの速度成分をもたらす $(\text{CO}_2)_2^+$ の光解離ダイナミクスは光励起直後の構造に依存することが分かった。さらに、解離の過程で 2 つの CO_2 単量体がそれぞれ回転することも分かった。2 つの単量体の重心を結ぶ軸 (つまり、二量体全体) は、それによって生じる角運動量を打ち消す方向へ回転する (角運動量保存則)。実測された異方性パラメーター β_{fast} と β_{slow} の差は、遅い速度成分には $(\text{CO}_2)_2^+$ の回転方向や回転速度が大きく異なる経路が存在するために、速い成分と比べて解離方向が等方的になるとして説明できる。

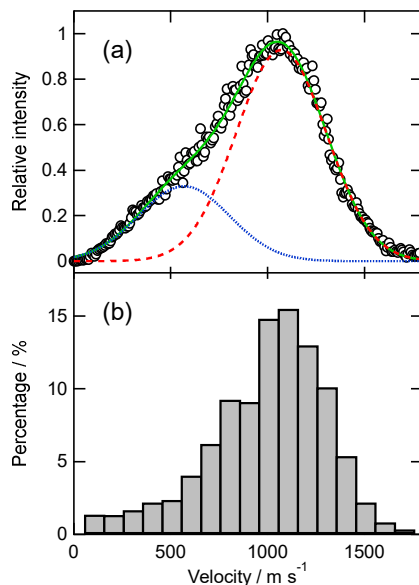


図 3 (a) 実測された CO_2^+ フラグメントの速度分布[5]. (b) 計算から得られたフラグメントの終端速度のヒストグラム。

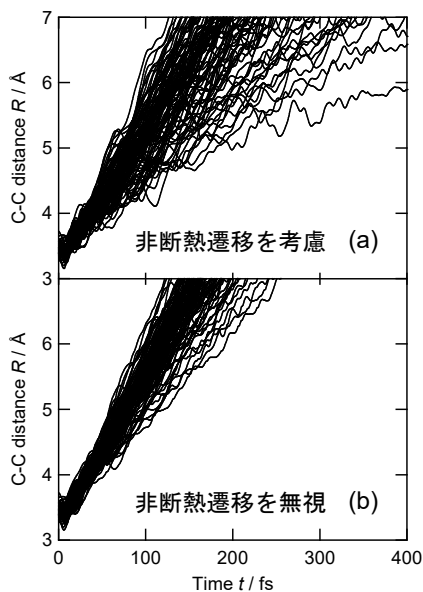


図 4 C-C 間距離 R の時間変化. (a) 非断熱遷移を考慮した場合. (b) 非断熱遷移を無視した場合.

(2) 代表者らが開発した非断熱分子動力学法の有用性を $(\text{CO}_2)_2^+$ の研究成果から確認できたので、機能性ナノ分子である分子モーターの光駆動内部回転シミュレーションに取り組む準備が整った。図 1 の 6 員環が二重結合で繋がった分子モーターは熱異性化が回転の律速段階であり、 $b \rightarrow c$ の過程ではナフタレン環同士、 $d \rightarrow a$ ではメチル基とナフタレン環の立体障害が大きいため回転速度が遅かった。これを改善するために、立体障害が小さくなるように上述の 6 員環を 5 員環で置き換えた改良型が合成され、従来型と比べて回転頻度が上昇したと報告されている[6,7]。

改良型の 4 つの異性体の絶対配置は既知であるものの、X 線結晶構造解析によって詳細な構造データが観測されているのは次頁の図 5 に示した (M,M) -*trans* のみである。そこで、まずは各異性体の構造を計算で求めた。 ω B97X-D/6-31G レベルの密度汎関数法 (DFT) を用いて得られた結果を図 5 に合わせて示す。内部回転の尺度として、黄色で表した 4 個の C 原子で定義される二面角 θ の値を比較した。なお、DFT に基づく半経験的手法である密度汎関数強束縛法 (特に DFTB3 と呼ばれる高次の手法) から得られた θ の値も併記した。 (M,M) -*trans* の DFT 最適構造および DFTB3 最適構造は、どちらも X 線結晶構造と良く合致している。 (M,M) -*trans* から (P,P) -*trans* までの一連の構造を見ると、合わせて約 360° にわたる *trans*-*cis* および *cis*-*trans* の構造変化、そして (M,M) - (P,P) および (P,P) - (M,M) のらせん反転を起こすことが視覚的に理解できる。

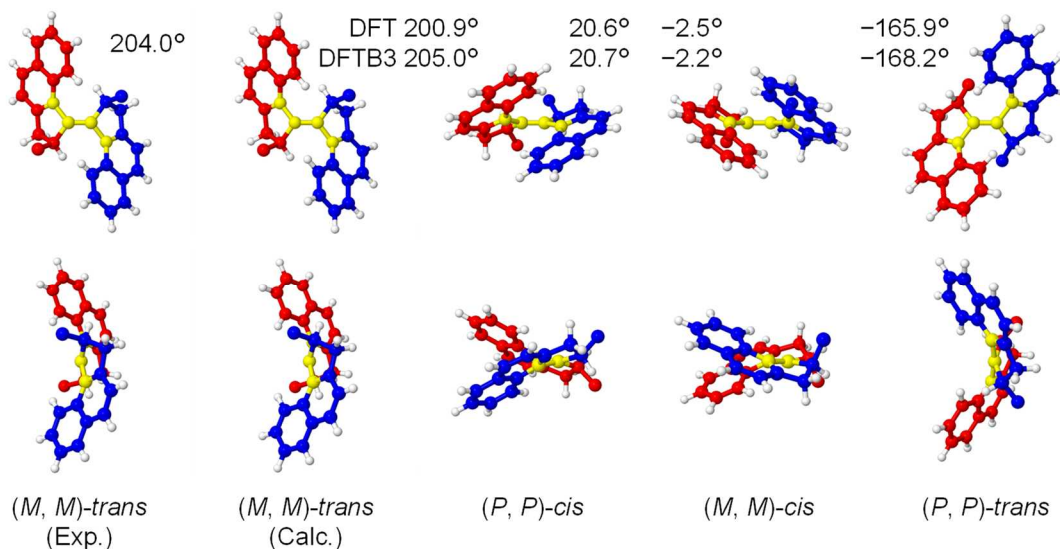


図5 改良型分子モーターの4つの異性体のDFT最適構造と(M,M)-transのX線結晶構造[6](上:正面図, 下:側面図). メチル基のH原子は省略し, 他のH原子は白色, C原子は3色(黄, 赤, 青)の球で描いた. 黄色で表した4個のC原子で定義される二面角 θ の値を併記した.

内部回転の第1段階である(M,M)-transから(P,P)-cisへの光異性化は, 光照射開始から20秒ほどで光平衡(反応物と生成物の比が6:94)に達したと報告されている[7]. 第3段階である(M,M)-cisから(P,P)-transへの光異性化も同様である. しかし, 詳細な回転機構は未だ知られていない. 代表者らの非断熱分子動力学法をこれらの反応に適用し, 異性化機構の解明を目指した. 電子状態計算には線形応答TD-DFTB3を用いた. 反応物の振動基底状態に対応するWigner分布から初期条件をサンプリングし, 電子基底状態 S_0 から第1電子励起状態 S_1 へ垂直励起させて, その後の時間発展を追跡した.

図6は(M,M)-transから(P,P)-cisへの異性化を起こした典型的なトラジェクトリの例である. 図6aにはトラジェクトリに沿った S_1 と S_0 の断熱ポテンシャル, 図6bには二面角 θ の時間変化を示した. 励起から3.62 ps後に S_1 から S_0 へ非断熱遷移が起こり, 追従するように θ が著しく減少して異性化する. 図6cは非断熱遷移に伴う構造変化を描いたスナップショットである. 遷移直前の3.50 psの時点では θ の値が155.3°であり(M,M)-transを形成しているが, 遷移を終えた4.76 psには2つのナフタレン環が近付いて(P,P)-cis(θ は-7.3°)になった. このように, 数psという極めて短い時間で異性化が起こる経路が見出された. 一方, 上述のように, 実験において光平衡に要する時間は秒の単位である. 凝縮相では様々な電子緩和経路が存在し, 大部分の分子を S_0 から S_1 へ励起するのに膨大な時間がかかると考えられる.

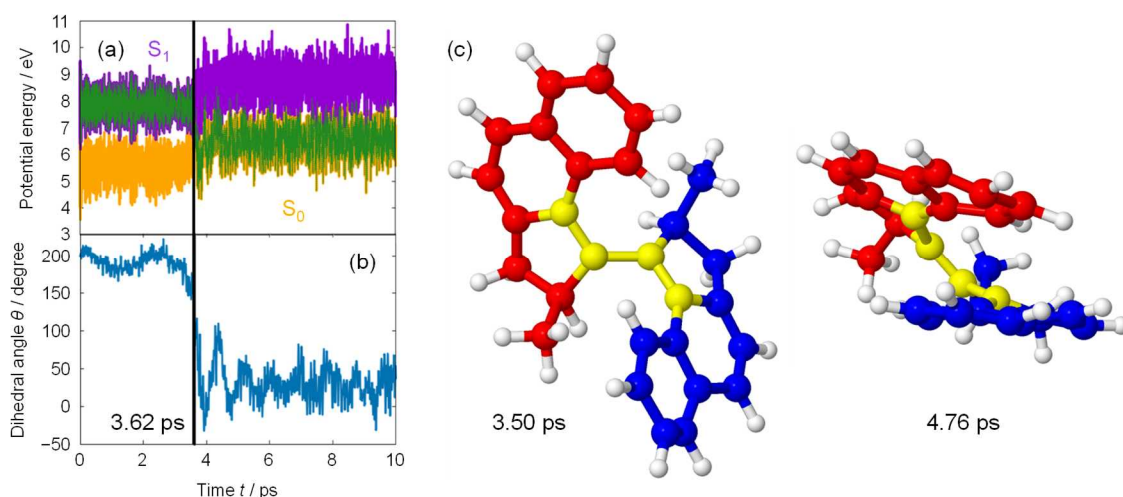


図6 (M,M)-transから(P,P)-cisへの異性化を起こした典型的なトラジェクトリ. (a) S_0 (黄線) と S_1 (紫線) の断熱ポテンシャルの時間変化. 緑線はトラジェクトリの時間発展に使ったポテンシャル. 黒縦線は遷移時刻. (b) 二面角 θ の時間変化. (c) 励起から3.50 psおよび4.76 ps後の構造.

線形応答TD-DFTB(およびその基になっている線形応答TD-DFT)は, 電子基底状態と電子励起状態の交差を記述する精度が十分ではないと指摘されている. 近年, この問題を解決するスピン反転TD-DFTBやDFTB/SSRが発表された. 今後, 計算プログラムを修正してこれらの新しい手法に適合させ, さらなる信頼性の向上を目指したい.

(3) 入射光のエネルギーを高効率で内部回転に生かす理想的な分子モーターを設計するためには、分子内および分子間のエネルギー移動を評価する必要がある。最近、分子動力学シミュレーションから得られる各原子の質量加重速度をフーリエ変換して、時刻 t における分子振動の振幅を反映した時間分解振動スペクトル $S(\omega, t)$ を計算する手法[8]が提案された (ω は振動数)。 $S(\omega, t)$ を特定の振動モードに相当する振動数領域 Ω で積分することで、各振動モードに分配されている (時間平均) 運動エネルギー $E^\Omega(t)$ を見積もることができる。

これを分子モーターに適用する前に、水クラスターの赤外光解離を対象として有用性を検証した。赤外光によって OH 伸縮振動が励起された $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{1,2}\text{-Ar}$ の解離過程 ($\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{1,2}\text{-Ar} + h\nu \rightarrow \text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{1,2} + \text{Ar}$) が調べられ、実測された解離フラグメントの並進エネルギー E_t (図 7 の紫線) は統計的な解離のモデルに基づく予想 (黒線) よりも小さいと報告されている[9]。これはフラグメントである $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$ の内部自由度にエネルギーが優先的に分配されることを示しているが、詳細な振動エネルギー緩和過程は明らかになっていない。

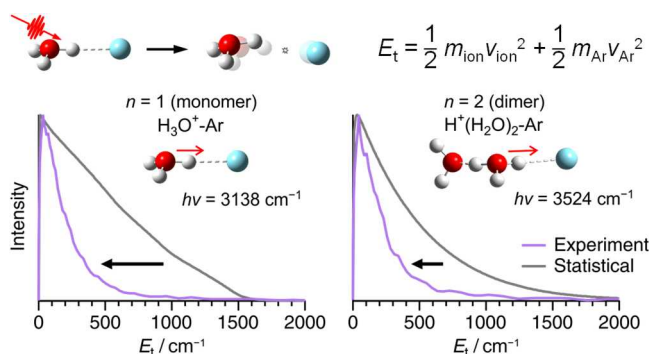


図 7 解離フラグメントの並進エネルギー分布[9].

Ar 原子に結合した OH の伸縮振動に対応する振動励起状態の Wigner 分布から初期条件をサンプリングし、M06-2X/cc-pVTZ レベルの DFT を用いて分子動力学シミュレーションを行った。得られたフラグメントの並進エネルギー分布は、 $\text{H}_3\text{O}^+\text{-Ar}$ と $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Ar}$ のいずれの場合も図 7 の実験結果と良く合致した。時間分解振動スペクトル $S(\omega, t)$ には 3 つのピークが見られ、それぞれ低波数振動 ($< 1000 \text{ cm}^{-1}$)、HOH 変角振動 ($1000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$)、および OH 伸縮振動 ($2000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$) と归属された。

各振動モードに分配されているエネルギー $E^\Omega(t)$ の時間変化を図 8 に示す。図 8 は $\text{H}_3\text{O}^+\text{-Ar}$ の振動エネルギー緩和が 2 段階の過程で進行することを示唆している。まず、初めに励起された OH 伸縮振動 (図 8 の赤線) から HOH 変角振動 (青線) へ速やかにエネルギーが移動し (時定数 $\sim 1 \text{ ps}$)、平衡状態となる。その後、OH 伸縮振動と HOH 変角振動から低波数振動 (紫線) へゆっくりとエネルギーが移動する (時定数 $\sim 10 \text{ ps}$)。

一方、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Ar}$ の振動エネルギー緩和は 1 段階である。OH 伸縮振動から HOH 変角振動と低波数振動へのエネルギー移動が同程度の時定数 ($\sim 2.5 \text{ ps}$) で進行する。水分子間の弱い結合が低波数振動へのエネルギー移動を促進しているとみなせる。

いずれの分子においても、低波数振動の 1 つである水-Ar 間伸縮振動 (黄緑線) へ移動するエネルギーは小さく、非統計的なエネルギー緩和が起こっていることが分かる。これが解離生成物の並進エネルギーが小さくなった要因と考えられる。

今後、この時間分解振動スペクトル $S(\omega, t)$ から各振動モードに分配されているエネルギー $E^\Omega(t)$ を算出する手法を用いて、分子モーターにおけるエネルギー移動の過程を解析していきたい。

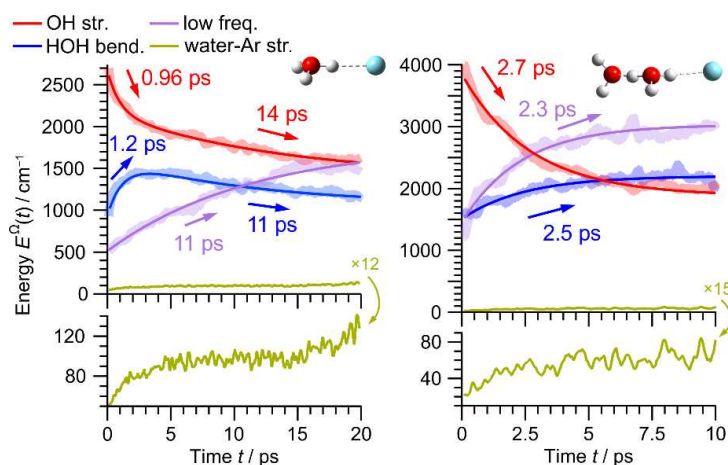


図 8 各振動モードに分配されているエネルギー $E^\Omega(t)$ の時間変化。

<引用文献>

- [1] N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, and B. L. Feringa, *Nature* **401**, 152 (1999).
- [2] J. C. Tully and R. K. Preston, *J. Chem. Phys.* **55**, 562 (1971).
- [3] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).
- [4] A. J. Illies, M. F. Jarrold, W. Wagner-Redeker, and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **88**, 5204 (1984).
- [5] Y. Nakashima, K. Okutsu, K. Fujimoto, Y. Ito, M. Kanno, M. Nakano, K. Ohshimo, H. Kono, and F. Misaizu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 3083 (2019).
- [6] T. Fujita, S. Kuwahara, and N. Harada, *Eur. J. Org. Chem.*, 4533 (2005).
- [7] S. Kuwahara, T. Fujita, and N. Harada, *Eur. J. Org. Chem.*, 4544 (2005).
- [8] R. M. Zhang, X. Xu, and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **126**, 3006 (2022).
- [9] Y. Ito, M. Kominato, Y. Nakashima, K. Ohshimo, and F. Misaizu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 9404 (2023).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Manabu Kanno, Toshiaki Maeda, Yuji Nakashima, Fuminori Misaizu, Hirohiko Kono	4. 巻 154
2. 論文標題 A fast and robust trajectory surface hopping method: Application to the intermolecular photodissociation of a carbon dioxide dimer cation (CO_2^+)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 164108 ~ 164108
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0045402	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kaoru Yamazaki, Naoyuki Niitsu, Manabu Kanno, Kiyoshi Ueda, Hirohiko Kono	4. 巻 151
2. 論文標題 Capturing the photo-induced dynamics of nano-molecules by X-ray free electron laser induced Coulomb explosion	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 124305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5115072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kota Hanasaki, Manabu Kanno, Thomas A. Niehaus, Hirohiko Kono	4. 巻 149
2. 論文標題 An efficient approximate algorithm for nonadiabatic molecular dynamics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 244117
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5046757	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 小柴 拓実, 小湊 瑞央, 伊藤 悠吏, 菅野 学, 大下 慶次郎, 美齊津 文典
2. 発表標題 分子動力学計算によるH+(H ₂ O)1,2-Arの振動エネルギー緩和過程の研究
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小柴 拓実, 小湊 瑞央, 伊藤 悠吏, 菅野 学, 大下 慶次郎, 美齊津 文典
2. 発表標題 Molecular dynamics study on vibrational energy redistribution in H30+Ar
3. 学会等名 令和4年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅野 学, 前田 憲哲, 中島 祐司, 美齊津 文典, 河野 裕彦
2. 発表標題 二酸化炭素二量体カチオン(CO2)2+の非断熱光解離動力学シミュレーション
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅野 学
2. 発表標題 Exploring internal conversion and reaction pathways of molecules by nonadiabatic dynamics simulations
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Manabu Kanno, Kazuma Suzuki, Toshiaki Maeda, Benoit Mignolet, Françoise Remacle, Hirohiko Kono, Yuichi Fujimura
2. 発表標題 Quantum molecular dynamics simulations for tunneling and nonadiabatic transition
3. 学会等名 環太平洋国際化学会議2021 (Pacifichem 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅野 学, 高橋 みなみ, 花崎 浩太, 原田 宣之, 河野 裕彦
2. 発表標題 分子モーター光異性化反応の非断熱動力学シミュレーション
3. 学会等名 第15回原子・分子・光科学 (AMO) 討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 菅野 学, 高橋 みなみ, 花崎 浩太, 原田 宣之, 河野 裕彦
2. 発表標題 複雑系に有効な surface hopping 法の開発と光駆動分子モーターへの適用
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
台湾	国立交通大学			
フランス	Claude Bernard University Lyon 1			