

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (特設分野研究)

研究期間：2017～2019

課題番号：17KT0093

研究課題名(和文) 化学反応遷移状態動力学観測の理論設計

研究課題名(英文) Theoretical study for the observation of transition state of chemical reaction

研究代表者

高柳 敏幸 (TAKAYANAGI, Toshiyuki)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：90354894

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：遷移状態は化学反応の起こりやすさを理解する上で重要な概念であるが、直接観測することが難しい。遷移状態を観測する方法はいくつか提唱されており、「遷移状態分光」と呼ばれている。その最も成功した例は、アニオンを利用する方法である。しかし、実験だけから遷移状態の情報を得るのは困難である。本課題では、精密なポテンシャル曲面の作成と量子波束ダイナミクス計算を行い、実験結果を定量的に解釈することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学反応の本質は、瞬間的な分子結合の解離や生成である。化学反応がどのような分子構造を変化を経て進行しているかを理解することは重要である。本研究課題では、理論と実験の共同作業によって、化学反応の鍵である「遷移状態構造」の情報を直接得ることができることを示すことができた。

研究成果の概要(英文)：The concept of “transition state” has been important to intuitively grasp the essence of the kinetics, mechanisms and dynamics of chemical reactions. It is generally difficult to directly observe the transition state due to its short lifetime. However, there have been a few experimental techniques that can obtain the information on the transition state region of the potential energy surface with spectroscopic methods. Such methods are called “transition state spectroscopy” and one of the successful methods is to employ a molecular anion. However, it is frequently difficult to interpret the measured spectrum only from the experimental information since the transition state structure is very different from that of the stable molecule and has a finite lifetime. In this project, we have been performing quantum wave packet dynamics calculations combined with ab initio electronic structure calculations to understand the measured transition state spectra at a quantitative level.

研究分野：理論化学

キーワード：遷移状態 反応動力学 量子波束法 非断熱遷移 ポテンシャルエネルギー曲面 量子化学 分子衝突

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

遷移状態は化学反応の起こりやすさや生成物の分岐を支配する基本的かつ重要な概念である。ボルン・オッペンハイマー近似のもとでは、遷移状態は核座標をパラメータとして得られる電子エネルギーの関数、すなわちポテンシャルエネルギー曲面上の鞍点として定義される。電子状態計算プログラムと計算機の発展によって、高精度ポテンシャルエネルギー曲面が比較的容易に得られるようになった。また、ポテンシャルエネルギー曲面上の鞍点を求めるアルゴリズムの発展によって、遷移状態構造も自動的に求めることができるようになってきている。しかしその一方、得られた遷移状態の妥当性を確認することは容易ではない。安定な分子と異なり、遷移状態は極めて短寿命なため、多くの場合反応速度やその温度依存性の結果と比較して、間接的にその妥当性を議論しているに過ぎない。

一方で遷移状態を分光学的に直接観測しようという実験的な試みは古くからあり、遷移状態分光と呼ばれている。その中で最も成功している例は、負イオンを利用する方法である。負イオンの安定構造が中性分子の遷移状態構造と近い場合、その光電子脱離スペクトルが遷移状態の情報を含むはずであるというアイデアをもとにしている。これまで、シクロオクタテトラエン(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)の異性化反応や、 $X + HY \rightarrow XH + Y$  (X, Y=Cl, Br, I)水素移動反応の遷移状態スペクトルが測定されている。得られたスペクトルは振動構造を示しており、これは、遷移状態付近に構造が留まる時間内に分子振動が起こっていることを意味している。つまり、過渡的なエネルギー状態である量子共鳴状態を観測したことに相当する。しかし、安定分子ではないため、得られたスペクトルの解釈は定性的なレベルにとどまっていた。

こうした背景のもと、最近我々は、精密な電子状態理論と量子力学理論を用いて、これまで測定された遷移状態スペクトルの定量的解釈を試み、理論計算が実験結果を定量的に再現できることを見出した。このことは、構築したポテンシャルエネルギー曲面が十分正確であることを意味する。本研究課題ではさらに一歩進んで、遷移状態構造の時間変化をリアルタイムに観測することを理論的なシミュレーションから提案する。近年、超高速レーザー実験技術が急速に発展しており、フェムト秒からアト秒の時間分解能で分子構造変化を観測できるようになりつつある。したがって、負イオンを初期状態として、短パルスポンプレーザーによって遷移状態付近に量子波束を発生させ、その後の時間発展を、プローブ光によるイオン化を介した時間分解光電子スペクトルあるいは角度分布の観測によって追跡できるはずである。つまり、遷移状態付近にある分子が、その後どのように構造変化していくか、まさにリアルタイムに追跡できることになる。

### 2. 研究の目的

負イオンを初期状態として、短パルスポンプレーザーによって遷移状態付近に初期波束を発生させることは十分可能であると考えられる。その後の波束の時間発展を、プローブ光を用いてイオン化させることによって、時間分解光電子スペクトルを観測すれば、遷移状態付近の初期波束が、その後どのような運動をしていくか、まさにリアルタイムに追跡できるはずである。このような過程についての理論シミュレーションを行うことを目的とした。

また、本研究課題では振動結合についての詳細な知見を得ることも目的とした。 $I + HI \rightarrow IH + I$ のような軽い水素原子が移行するような反応は、化学や生物分野で極めて重要な役割をしているが、ここで移行する原子をもっと軽くしたらどうなるだろうか。水素原子をミュオニウム(=Mu:正ミュオンと電子からなる原子)と呼ばれる水素原子の質量の約 1/9 の同位体に置き換えると、Mu 原子は反応の遷移状態付近に量子的な局在を示すのである。これは、質量を変えるだけで不安定な遷移状態が安定状態に変化することを意味する。この現象は振動結合とよばれ、その存在自身は 30 年ほど前から予言されていたが、我々は最近それが実在することを示すことができた。一般的に遷移状態では化学結合が弱くなるため、量子化された振動エネルギーが小さくなる。ミュオニウムのように極端に質量が小さくなると振動エネルギー変化が、遷移状態のバリアーの高さを凌駕して、このような現象が起こるのである。本研究課題では、振動結合状態にある分子のスペクトル等を理論予測することによって、遷移状態に関する情報を得る方法を確立することも目的とした。

### 3. 研究の方法

これまで当研究室で取り上げてきた化学反応について、時間分解光電子スペクトルや角度分布の精密な理論計算による実験予測を行う。また、振動結合現象によって遷移状態付近に安定化する分子の分光学的な検出方法について検討する。具体的には、反応に関わるポテンシャルエネルギー曲面を密度汎関数法や精密な分子軌道理論を用いて作成する。適切な核自由度を取り出して、時間に依存するシュレディンガー方程式を数値的に解く。これらの計算から、時間相関関数を計算して実験と比較しうる物理量を求める。

### 4. 研究成果

#### (1) $I + HI$ 反応の遷移状態スペクトル

まず典型的な水素原子移動反応である  $I + HI$  反応の遷移状態スペクトルの理論計算を行った。これまで、一枚のポテンシャルエネルギー曲面だけを用いた断熱力学の理論計算を行ってきたが、これを発展させ、スピン軌道相互作用による非断熱遷移を含めた新しいポテンシャルエネルギー曲面を新たに開発した。そのポテンシャルエネルギー曲面を用いて、非断熱力学計算

を行った結果、遷移状態付近における非断熱遷移の重要性を見出しただけでなく、ピコ秒オーダーという極めて長い寿命を有する遷移状態付近に局在化した共鳴状態を見出した。また、この共鳴状態が実験的に十分観測可能であることを示した。これらの結果は、*Physical Chemistry Chemical Physics* 誌に掲載され、2017 Hot Articles に採択された。

#### (2) スピン反転反応の経路探索

スピン軌道相互作用を含めた反応経路探索の簡便な方法論を開発した。スピン量子数が変化するスピン禁制反応では、非断熱遷移の場所が遷移状態として働く可能性がある。本研究で開発した有効ハミルトニアン行列法を用いると、そのような経路が簡単に見つけることができることが分かった。具体的な対象として、遷移金属の一価イオン(9種類の3d遷移金属原子: Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu)とOCSの反応について、自動反応経路探索計算を行い、スピン反転が起こる分子構造とエネルギー障壁について考察した。これらの反応はCS結合の活性化を含んでおり、生物学上でも重要な反応である。計算の結果、遷移金属イオンのスピン多重度の異なるエネルギー準位差とスピン反転エネルギー準位に強い相関があることを見出した。また、スピン反転を起こす分子構造は遷移金属の種類にほとんど依存しないことも分かった。

次に、より複雑な化学反応であるニオブ原子とエチレンの反応へと展開した。これは、金属原子によるCH結合活性化に関連した有機化学分野でも重要な反応である。計算の結果、複数のスピン反転経路を見出し、これまで提唱されていた反応経路とかなり異なることが分かった。

#### (3) シクロオクタテトラエンの遷移状態分光解析

これまで周波数領域、時間領域の遷移状態分光実験が適用されている系としてシクロオクタテトラエン(COT;  $C_8H_8$ )の単分子異性化反応がある。そこで本研究では、これらの実験のシミュレーションを行った。

はじめに周波数領域光電子脱離スペクトルのシミュレーションを行った。遷移状態は安定な状態でないため、スペクトル中のピークの定量的な解釈には精密な電子状態計算と量子力学計算が必要となる。しかしCOTは原子数が多く、全自由度で量子波束計算を行うことは困難である。そこで反応をよく記述できる自由度のみを考慮した3次元のポテンシャルエネルギー曲面を作成し、量子波束計算を行った。シミュレーションした光電子脱離スペクトルは実験結果をよく再現した。またスペクトル中のピークの解析を行い、各ピークがCOTの炭素-炭素結合交代方向の振動に関連していることが分かった。

次に時間分解分光実験のシミュレーションを行った。実験では、アニオンからポンプレーザーによって遷移状態付近に波束を発生させ、その後の波束発展をイオン化によって追跡している。そのため本研究では、中性状態におけるイオン化エネルギーからイオン化効率を計算した。さらに3次元モデルの有用性を確認するため全自由度の古典力学計算も行った。波束が発展する様子とトラジェクトリーの様子からイオン化効率の時間変化はCOTの環反転反応を示していることが分かった。

#### (4) 凝縮相反応経路の遷移状態考察

複雑系の科学反応の遷移状態を議論するため、水数個とNaClからなるクラスターについて反応経路探索を行い、イオン解離の遷移状態を200個以上求めることができた。得られた反応経路から自由度エネルギー面に相当する物理量を取り出し、過去の分子力学計算の結果と比較した。その結果、凝縮相反応の遷移状態概念を根本的に問い直すことができることが分かった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Ono, K. Yagi, T. Takayanagi, and T. Taketsugu	4. 巻 20
2. 論文標題 Fundamental peak disappears upon binding of noble gas: a case of vibrational spectrum of PtCO in argon matrix	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 3296-3302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CP06713E	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 K. Suzuki, T. Takayanagi, Y. Kita, M. Tachikawa, and T. Oyamada	4. 巻 1123
2. 論文標題 Quantum dynamics calculations for $e^+ + \text{LiH} \rightarrow \text{Li}^+ + [\text{H}^-; e^+]$ dissociative positron attachment using a pseudopotential model	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Comp. Theo. Chem.	6. 最初と最後の頁 135-141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.comptc.2017.11.023	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 T. Takayanagi and T. Nakatomi	4. 巻 39
2. 論文標題 Automated reaction path searches for spin-forbidden reactions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Comp. Chem.	6. 最初と最後の頁 1319-1326
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.25202	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 T. Takayanagi, T. Nakatomi, and Y. Yonetani	4. 巻 39
2. 論文標題 On the ion-pair dissociation mechanisms in the small $\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})_6$ cluster: a perspective from reaction path search calculations	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Comp. Chem.	6. 最初と最後の頁 1835-1842
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.25227	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 Y. Sugiura, K. Suzuki, T. Takayanagi, M. Tachikawa, and Y. Kita	4. 巻 39
2. 論文標題 Reduction of OH vibrational frequencies in amino acids by positron attachment	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Comp. Chem.	6. 最初と最後の頁 2060-2066
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.25387	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 E. Ozama, S. Adachi, T. Takayanagi, and M. Shiga	4. 巻 24
2. 論文標題 Quantum simulation verifies the stability of an 18 coordinated actinium-helium complex	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 12716-12721
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201802554	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 Y. Watabe, T. Miyazaki, E. Ozama, T. Takayanagi, and Y. Suzuki	4. 巻 1140
2. 論文標題 Theoretical calculations of photoelectron spectrum of (Au-CO <sub>2</sub> )- anion	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Comp. Theo. Chem.	6. 最初と最後の頁 56-62
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.comptc.2018.07.019	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 K. Suzuki, T. Miyazaki, T. Takayanagi, and M. Shiga	4. 巻 20
2. 論文標題 Nuclear quantum effects in direct ionization processes of pure helium clusters: path-integral and ring-polymer molecular dynamics simulations on the diatomics-in-molecule potential energy surfaces	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 26489-26499
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP05389H	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 Y. Sugiura, K. Suzuki, S. Koido, T. Takayanagi, Y. Kita, and M. Tachikawa	4. 巻 1147
2. 論文標題 Quantum dynamics calculation of the annihilation spectrum for positron-proline scattering	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Comp. Theo. Chem.	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.comptc.2018.11.013	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 K. Suzuki, Y. Sugiura, T. Takayanagi, Y. Kita, and M. Tachikawa	4. 巻 123
2. 論文標題 Hydration effect on positron binding ability for proline: Positron attachment induces proton-transfer to form zwitterionic structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. A	6. 最初と最後の頁 1217-1224
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.8b11653	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 M. Kawano, S. Koido, T. Nakatomi, Y. Watabe, and T. Takayanagi	4. 巻 1115
2. 論文標題 Automated reaction path search calculations of spin-inversion mechanisms in the 6,4,2Nb + C2H4 reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Comp. Theo. Chem.	6. 最初と最後の頁 31-37
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.comptc.2019.03.021	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 立川仁典, 北幸海, 小山田隆行, 高柳敏幸	4. 巻 15
2. 論文標題 原子・分子の陽電子束縛機構と対消滅機構解明のための高精度第一原理計算	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 しょうとつ (原子衝突学会)	6. 最初と最後の頁 113-126
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 T. Takayanagi	4. 巻 19
2. 論文標題 Nonadiabatic quantum dynamics calculations of transition state spectroscopy of I + HI and I + DI reactions: the existence of long life vibrational bonding resonances	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 29125-29133
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) dx.doi.org/10.1039/C7CP05478E	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 -

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 高柳敏幸
2. 発表標題 NaCl-(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> クラスター中のイオン解離過程の反応座標：GRRM法の応用
3. 学会等名 化学反応経路探索のニューフロンティア2018 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Takayanagi
2. 発表標題 Quantum dynamics calculations of transition state spectra of gas-phase chemical reactions
3. 学会等名 International Conference on Computational Methods in Science and Engineering (ICCMSE) Thessaloniki (Greece) (招待講演) (国際学会)
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
---------------------------	-----------------------	----